

Review Article



DOI: 10.22034/ijche.2021.254809.1065



DOR: 20.1001.1.17355400.1400.20.116.2.7

An Overview of Asphaltene Precipitation and Methods to Prevent its Formation

Z. Moeini¹, S. Ashoori^{2*}

1- B. Sc. Student of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology

2- Associate Professor of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology

Email: Ashoori@put.ac.ir

Abstract

Asphaltenes are heavy components in oil that do not dissolve in normal alkanes like normal heptane but can be soluble in aromatic compounds such as benzene and toluene. Usually changes in operating conditions such as temperature, pressure and fluid composition lead to asphaltene precipitation. Asphaltenes cause a lot of damage by depositing in porous media, wells, pipes and surface equipment. In order to prevent or postpone the formation of asphaltene precipitation in different conditions and places, it is very necessary and important to predict the onset point and the amount of precipitation. Temperature, pressure and flow rate are operating conditions that by changing each, the amount of precipitation can be reduced or intensified. The only solution in the industrial world to postpone asphaltene precipitation is to use chemicals and inhibitors, which is very important to know the mechanisms of deposition. In this review paper, the structure of asphaltene, deposition conditions, experiments of asphaltene precipitation, deposition mechanisms and inhibitors are discussed. The main purpose of this article is general acquaintance with asphaltene precipitation and the factors affecting deposition and applying knowledge to prevent the formation of asphaltene precipitation with the approach of using and applying inhibitors.

Received: 28 October 2020

Accepted: 11 February 2021

Page Number: 21-35

Keywords:

Asphaltene,
Asphaltene Onset Pressure,
Formation Damage,
Inhibitors

Please Cite this Article Using:

Moeini, Z., Ashoori, S., "An Overview of Asphaltene Precipitation and Methods to Prevent its Formation", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 20, No. 116, pp. 21-35, In Persian, (2021).

مروری بر رسوب آسفالتین و روش‌های جلوگیری از تشکیل آن

زهرا معینی^۱، سیاوش عاشوری^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی مهندسی نفت، دانشگاه صنعت نفت

۲- دانشیار مهندسی نفت، دانشگاه صنعت نفت

پیام نگار: Ashoori@put.ac.ir

چکیده

آسفالتین‌ها ترکیباتی سنگین در نفت هستند که در نرمال آلکان‌ها همانند نرمال هپتان حل نمی‌شوند ولی در ترکیبات آروماتیک همانند بنزن و تولوئن حل می‌شوند. معمولاً تغییر در شرایط عملیاتی مانند دما، فشار و ترکیب نفت مخزن منجر به رسوب آسفالتین می‌شود. آسفالتین‌ها با رسوب در محیط متخلخل، چاه، لوله‌ها و وسایل سطحی خسارت‌های بسیار زیادی به بار می‌آورند. به منظور جلوگیری و یا به تأخیر انداختن تشکیل رسوب آسفالتین در شرایط و محل‌های مختلف پیش‌بینی نقطه تشکیل رسوب و مقدار رسوب بسیار ضروری و حائز اهمیت است. دما و فشار و دبی شرایط عملیاتی هستند که با تغییر هر کدام، می‌توان میزان رسوب تشکیل شده را کم و یا تشدید کرد. تنها راه حل موجود در دنیای صنعتی امروز برای جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین استفاده از مواد شیمیایی و بازدارنده‌هاست که دانستن سازوکارهای رسوب نیز بسیار دارای اهمیت است. ما در این مقاله مروری، به ساختمان آسفالتین، شرایط تشکیل رسوب، آزمایش‌های مربوط به رسوب، سازوکارهای رسوب‌گذاری و بازدارنده‌ها پرداخته‌ایم. هدف اصلی مقاله آشنایی کلی با رسوب آسفالتین و عوامل تأثیرگذار بر تشکیل رسوب و به کارگیری دانش برای جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین با رویکرد استفاده از بازدارنده‌هاست.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۸/۰۷

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۲۳

شماره صفحات: ۲۱ تا ۳۵

کلیدواژه‌ها:

آسفالتین،

فشار تشکیل رسوب،

آسیب سازند،

بازدارنده‌ها

* اهواز، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت اهواز

استناد به مقاله:

معینی، ز.، عاشوری، س.، "مروری بر رسوب آسفالتین و روش‌های جلوگیری از تشکیل آن"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیستم، شماره ۱۱۶، صص. ۳۵-۲۱، (۱۴۰۰).

آسفالتین‌ها ترکیباتی سنگین با وزن مولکولی متفاوت‌اند و محققان مختلف با توجه به روش و شرایط جداسازی آسفالتین از نفت، وزن‌های مولکولی مختلفی را ارائه داده‌اند. ری و همکاران در سال ۱۹۵۷ برای آسفالتین وزن مولکولی را از طریق سانتیفریوژ بین ۱۳۰۰۰ تا ۳۰۰۰ گزارش کردند، سال و همکاران در سال ۱۹۴۰ وزن مولکولی آسفالتین را از طریق روش تک لایه بین ۸۰۰۰ تا ۱۴۰۰۰ و رینک در سال ۱۹۷۳ وزن مولکولی آسفالتین را از طریق روش گرانروی ۱۲۰۰ تا ۶۸۰۰ گزارش کردند اما اطلاعات به دست آمده از حلال‌هایی با قطبیت بالا وزن مولکولی در محدوده ۱۵۰۰ تا ۲۵۰۰ را برای آسفالتین پیشنهاد می‌دهند و در سال ۱۹۹۹ گرویزن وزن مولکولی آسفالتین را در محدوده ۵۰۰-۱۰۰۰ گزارش کرد [۱ و ۲]. عاشوری و همکارانش وزن مولکولی آسفالتین را ۷۵۰ به دست آوردند. ولی وزن مولکولی آسفالتین به علت ساختار پیچیده‌اش هم‌چنان دقیق نیست؛ آسفالتین شامل کربن، هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و مقداری وانادیم نیکل و دیگر فلزات با ساختار پیچیده است.

آسفالتین‌ها مولکول‌هایی به شدت قطبی هستند؛ به عبارتی قطبی‌ترین بخش نفت، آسفالتین‌ها هستند که در نرمال آلکان‌ها قابل حل نیستند و در تولوئن و بنزن محلول هستند [۳-۵]. نفت از دو بخش مالتینی و آسفالت ساخته شده است؛ مالتین قسمتی از نفت است که در نرمال آلکان‌ها (حلال‌های پارافینی) قابل حل و قابل تجزیه به روغن‌ها و واکس‌ها و رزین‌هاست. آسفالت در نرمال آلکان‌ها قابل حل نیست؛ ولی در آروماتیک‌ها همانند تولوئن و بنزن قابل حل است.

معمولاً برای رسوب آسفالتین دو سازوکار پیشنهاد شده است: در سازوکار اول آسفالتین‌ها به صورت زنجیرهای بسپاری محلول در نفت هستند که تحت شرایط خاص دما، فشار و ترکیب سیال رسوب می‌کنند. در این سازوکار، از دیدگاه ترمودینامیکی فرایند برگشت‌پذیر بوده است؛ بدین معنا که اگر شرایط به شرایط اولیه قبل از رسوب باز گردد آسفالتین رسوب شده مجدداً در نفت حل می‌شود [۶-۸]. در سازوکار دوم، آسفالتین‌ها به صورت ذرات معلق در نفت پخش شده‌اند و یک کلویید را تشکیل می‌دهند. در این دیدگاه رزین‌ها اطراف آسفالتین‌ها جذب شده، ذراتی را که از لحاظ بار

الکتریکی خنثی هستند تشکیل می‌دهند که به آن‌ها مایسل^۱ می‌گویند. در این دیدگاه آسفالتین‌ها به صورت کلوییدی هستند که به وسیله رزین‌ها ثبات یافته‌اند، رزین‌ها جاذب نفت و آسفالتین‌ها دافع نفت‌اند. در این سازوکار، رسوب آسفالتین فرایند برگشت‌ناپذیر ترمودینامیکی است [۹].

رسوب آسفالتین از ابتدای تشکیل و انباشت بر سطوح جامد و کاهش عبوردهی چند مرحله طی خواهد کرد: در مرحله اول پرسپیتیشن^۲ رخ می‌دهد که در آن ذرات محلول جدا شده‌اند و فاز جدیدی در محلول شروع به تشکیل شدن می‌کند [۱۰]. مرحله بعد فولوکولیشن^۳ است که ذرات ریز جدا شده آسفالتین به هم می‌چسبند و توده بزرگ‌تری تشکیل می‌دهند [۱۱]. مرحله بعد دیپازیشن^۴ است که توده به هم پیوسته قبلی، مجدداً تجمع می‌یابد و سنگین‌تر می‌شود و روی سطوح جامد مانند سنگ، لوله و مانند آن نشست خواهد کرد [۱۲]. اگر آسفالتین‌ها در محیط متخلخل رسوب نمایند باعث تغییر ترشوندگی و کاهش تراوایی سنگ خواهند شد و از این راه منجر به آسیب سازند می‌شوند. این رسوبات ممکن است حفره‌ها را مسدود کنند که پلاگینگ^۵ نام دارد و گاهی این حفره‌های مسدود شده می‌توانند به وسیله نیروی برشی حاصل از نرخ جریان بالا کنده شوند که به آن اینتریند^۶ گفته می‌شود.

۲. آزمایش‌های مرتبط با آسفالتین

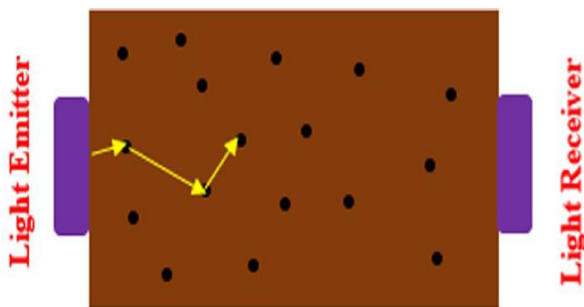
۲-۱ سنجش پایداری آسفالتین موجود در نفت

عبارت "پایداری"^۷ معمولاً برای بیان تمایل یک نمونه نفت خام در جهت تشکیل رسوبات آسفالتین و یا به عبارتی میزان حلالیت آسفالتین در نفت خام به کار برده می‌شود. تحقیقات نشان داده است که تشکیل رسوب آسفالتین صرفاً به میزان آسفالتین موجود در نفت بستگی ندارد؛ بلکه آنچه مهم است پایداری آسفالتین در ترکیبات نفتی است و اغلب نفت‌های سبک با محتوای کم آسفالتین، مشکلات بیشتری از نقطه نظر تشکیل رسوب، نسبت به نفت‌های سنگین‌تر با محتوای بیشتر آسفالتین، دارند [۱۳]. در بحث رسوب

1. Micell
2. Precipitation
3. Flocculation
4. Deposition
5. Plugging
6. Entrained
7. Stability

می‌شود و به‌منظور رعایت جنبه اختصار تنها به ذکر روش جذب نور می‌پردازیم.

در روش جذب نور، در محفظه‌ای که نور ورودی وارد می‌شود تغییرات نور ورودی و خروجی نسبت به افت فشار ضبط می‌شود. برای سامانه‌های نفت زنده، این روش در قالب طراحی سلول PVT بصری HPHT مجهز به منبع و آشکارساز NIR توسعه داده شد. طرح کلی آن یک سلول PVT معمولی با یک میکسر پروانه برای آوردن مایعات به شرایط تعادل در فشار و درجه حرارت هدف همراه با عینک دید برای قابلیت بصری، با یک عنصر اضافه شده از یک فرستنده و آشکارساز NIR است. شدت نور NIR، هنگام عبور از نفت زنده در فشار و دمای مد نظر، در ردیاب اندازه‌گیری می‌شود که بر اساس آن حضور ذرات جامد در سیال تعیین می‌شود. طرحواره این سامانه در شکل (۱) نشان داده شده است [۱۷].



شکل ۱. طرحواره یک HPHT PVT cell که با NIR کوپل شده برای روش جذب نوری [۱۷].

Figure 1. Schematic of HPHT PVT cell equipped with NIR source and detector for light scattering technique [17].

بوئروسترو- گونزالس و همکاران هم‌چنین از روش جذب نور برای اندازه‌گیری فشار AOP برای یک نمونه نفت زنده استفاده کردند (شکل (۲)) [۱۸]. قبل از افت ناگهانی شدت نور، آن را به‌صورت خطی با کاهش فشار (به‌عنوان مثال، خط ۱) افزایش دادند تا اینکه به بیشینه مقدار برسد (به‌عنوان مثال، خط ۲). تقاطع این دو خط مستقیم به‌عنوان شروع تشکیل رسوب آسفالتین (فشار AOP) برای این سامانه نفت زنده (نمونه نفت Y3) تعریف شده است. با افت فشار و رسیدن به فشار حباب، بیشترین مقدار رسوب و کمترین نور خروجی را شناسایی می‌کند و در فشارهای کمتر از فشار حباب

آسفالتین برای سنجش پایداربودن آسفالتین در نفت شاخص‌های AI، CII و RI^۳ تعریف می‌شود. ما در این مقاله به شاخص CII می‌پردازیم که متداول‌ترین شاخص سنجش پایداری آسفالتین موجود در نفت است.

برای بررسی احتمال پایدار بودن آسفالتین در یک نمونه نفت، CII آن نفت را حساب می‌کنیم که برای محاسبه این شاخص تجزیه SARA^۴ مورد نیاز است. با استفاده از سارا تست درصدهای ترکیبات اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین‌های نفت را حساب می‌کنیم، که در طی سال‌ها افراد مختلف انواع روش‌های تست سارا را ارائه داده‌اند [۱۴].

$$CII = \frac{\% \text{ترکیبات آسفالتین} + \% \text{ترکیبات اشباع}}{\% \text{ترکیبات آروماتیک} + \% \text{ترکیبات رزین}} \quad (1)$$

اگر CII بیشتر از ۰/۹ باشد نفت ناپایدار و اگر CII کمتر از ۰/۷ باشد آسفالتین موجود در نفت پایدار است اگر بین ۰/۷ تا ۰/۹ باشد ناپایداری آسفالتین محتمل است [۱۵].

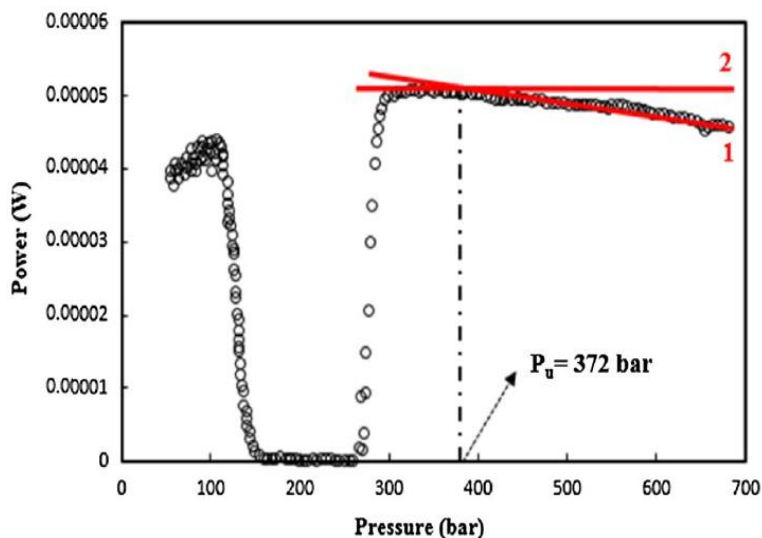
به‌منظور جلوگیری و یا به تأخیر انداختن تشکیل رسوب آسفالتین در شرایط و محل‌های مختلف پیش‌بینی نقطه تشکیل رسوب و مقدار رسوب بسیار ضروری و حائز اهمیت هستند.

۲-۲ اندازه‌گیری نقطه تشکیل رسوب آسفالتین (آن ست)

بعد از آگاهی درباره پایداری نفت، اگر آسفالتین موجود در نفت ما ناپایدار باشد به سراغ اندازه‌گیری فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین^۵ می‌رویم. نقطه شروع ته‌نشست (رسوب) آسفالتین به‌عنوان حداقل حجم رسوب مورد نیاز برای ته‌نشین شدن آسفالتین از محیط نفت خام تعریف شده است [۱۶].

با استفاده از روش‌های زیر می‌توان فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین را تشخیص داد: ۱. روش جذب نور ۲. روش ویسکومتری ۳. روش کشش سطحی ۴. روش وزن سنجی ۵. روش میکروسکوپی ۶. روش انتقال حرارت ۷. روش هدایت سنجی الکتریکی. با توجه به این‌که در صنعت نفت ایران عمدتاً از روش جذب نور استفاده

1. Aromaticity Index
2. Colloidal Instability Index
3. Refractive Index
4. Saturates, Aromatics, Resin, Asphaltene
5. Asphaltene onset pressure



شکل ۲. نتیجه روش جذب نوری بر روی نمونه نفت Y3 در دمای ۴۱۳ کلوین [۱۸].

Figure 2. Results of LST on Y3 oil sample at 413 K[18].

بیشتر به پایین ظرف می‌روند و نمونه نفت بالای آن‌ها قرار می‌گیرد، سپس در مرحله بعد به اندازه‌گیری محتوای آسفالتین در نمونه نفت می‌پردازیم. از اختلاف میان محتوای اولیه آسفالتین در نفت و محتوای آسفالتین در نمونه نفت پس از رسوب آسفالتین، می‌توان مقدار آسفالتین رسوب‌یافته را حساب کرد. کاستی این روش این است که ممکن است به علت سوسپانسیون شدن آسفالتین‌ها در نفت، آسفالتین‌ها به پایین ظرف نرود و اندازه‌گیری مقدار آسفالتین رسوب‌یافته با خطا همراه باشد. شکل سه محتوای آسفالتین موجود در نمونه نفت را نشان می‌دهد. همان‌طور که شکل (۳) نشان می‌دهد در فشار حباب محتوای آسفالتین موجود در نفت کمترین و رسوب آسفالتین بیشترین مقدار را داراست.

در روش فیلتراسیون، ابتدا باید اندازه ذرات آسفالتین موجود در نمونه نفت مشخص شود تا بتوان فیلتر مناسب برای آزمایش انتخاب کرد. سپس در دمای ثابت و فشارهای مختلف (فشارهای کمتر از فشار حباب و فشارهای بیشتر از فشار حباب)، با قراردادن فیلتر بر سر راه یک لوله و عبور دادن نفت از آن می‌توان میزان آسفالتین رسوب‌یافته را حساب کرد؛ بدین گونه که نفت از فیلتر عبور می‌کند و آسفالتین رسوب‌یافته روی فیلتر می‌ماند. سپس با اندازه‌گیری محتوای آسفالتین موجود در نفت عبور یافته و اختلافش با مقدار اولیه، می‌توان میزان آسفالتین رسوب‌یافته دینامیک را حساب کرد.

به‌علت آزاد شدن گاز و سنگین شدن فاز مایع و آروماتیک‌تر شدن آن، نفت یک حلال بهتر برای آسفالتین‌ها می‌شود و مجدداً آسفالتین‌ها را در خود حل می‌کند.

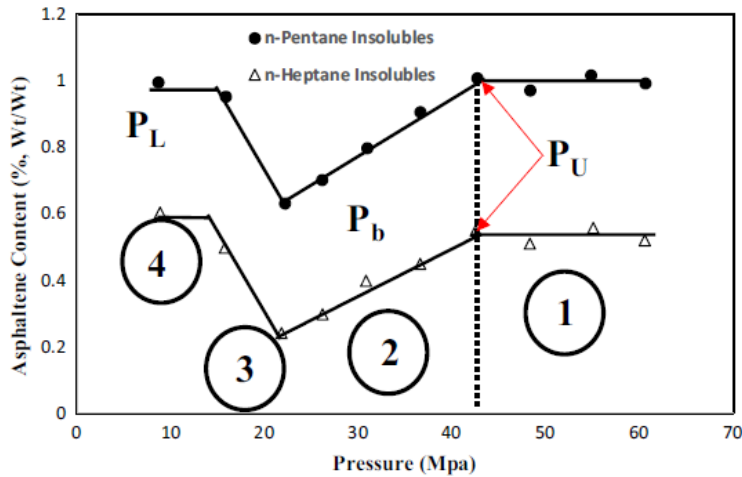
۳-۲ محاسبه مقدار رسوب آسفالتین در حالت استاتیک و

دینامیک

با استفاده از روش‌های گوناگونی می‌توان مقدار رسوب آسفالتین را به‌صورت کمی حساب کرد؛ که ما برای محاسبه مقدار رسوب آسفالتین به دو روش، برای دو حالت استاتیک و دینامیک، می‌پردازیم. روش ثقل‌سنجی^۱ برای محاسبه میزان رسوب در حالت استاتیک و روش فیلتراسیون^۲ برای محاسبه میزان رسوب در حالت دینامیک به کار می‌رود.

افراد بسیاری هم‌چون بورک در سال ۱۹۹۰ و جمال‌الدین در سال ۲۰۰۱ از روش ثقل‌سنجی برای آزمایش‌های خود استفاده کردند [۱۹]. با استفاده از این روش نه‌تنها می‌توان مقدار آسفالتین رسوب‌یافته را اندازه‌گیری کرد، بلکه می‌توان فشار تشکیل رسوب آسفالتین را نیز حساب کرد. در این روش ابتدا محتوای آسفالتین نمونه نفت زنده را اندازه‌گیری می‌کنیم؛ سپس در سل مخصوص شرایط فشار و دمای مخزن را اعمال می‌کنیم، سپس شروع به کاهش فشار می‌کنیم. آسفالتین‌ها پس از رسوب به‌علت چگالی

1. Gravimetric method
2. HPHT Filtration test



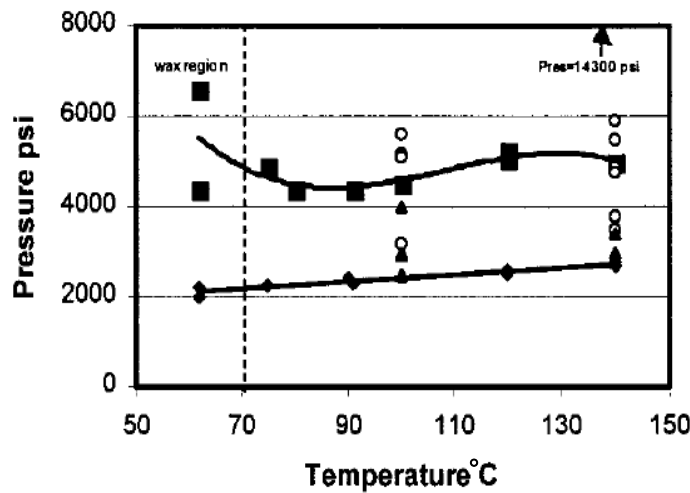
شکل ۳. محتوای آسفالتین موجود در نفت برحسب فشار [۱۹].

Figure 3. Asphaltene content versus pressure [19].

۲-۴ نمودار فازی آسفالتین

برای دانستن این که آسفالتین تحت شرایط عملیاتی مختلف چگونه رفتار می‌کند باید به نمودار فازی آسفالتین که منصوصی ارائه کرده است، مراجعه کرد [۲۰]. نمودار فازی آسفالتین تحت فشار و دمای بالا به وسیله تست فیلتراسیون^۱ انجام شد. همان‌طور که در شکل (۴) پیداست اکینوالیوس^۲ و همکاران با کوپل کردن سامانه تشخیص جامد و فیلتراسیون، نمودار فازی برای وکس و آسفالتین را به دست

آوردند [۲۱]. با توجه به شکل (۵) که اکبرزاده و همکاران ارائه کردند، در نفتی که در شرایط دما و فشار در میان مرز بالایی تجمع آسفالتین^۳ که بالای فشار حباب است و مرز پایینی تجمع آسفالتین^۴ که پایین فشار حباب است قرار بگیرد، احتمال رسوب آسفالتین و آسیب سازند وجود دارد و اگر مخزنی شرایط دما و فشار آن خارج از این منحنی فازی باشد مشکل تجمع و رسوب آسفالتین‌ها را نخواهد داشت [۲۲].

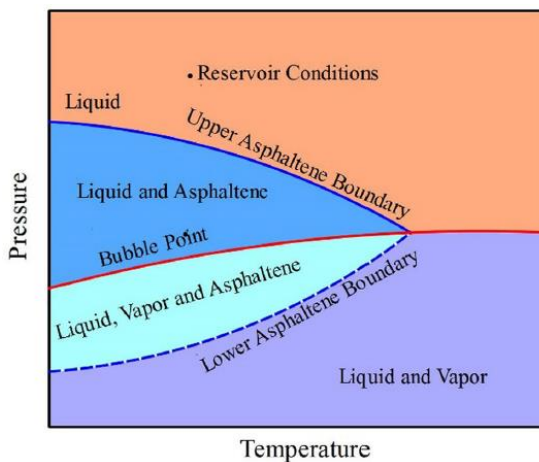


شکل ۴. نمودار فازی با استفاده از تست سامانه تشخیص جامد [۲۱].

Figure 4. Asphaltene deposition envelope [21].

1. HPHT Filtration test
3. Upper Boundary of asphaltene precipitation

2. Aquino-Olivos
4. Lower Boundary of asphaltene precipitation



شکل ۵. نمودار فازی آسفالتین ارائه شده اکبرزاده [۲۲].

Figure 5. Schematic of asphaltene phase envelope [22].

سه ذره‌ای) تشکیل می‌دهد. اگر این ذره از یک طرف مستقیماً به دیواره گلوگاه بچسبد و از طرف دیگر به یک ذره که از قبل به دیواره چسبیده است متصل شود (پل دو ذره‌ای) تشکیل خواهد داد. هم‌چنین وقتی اندازه ذره از اندازه گلوگاه حفره بزرگتر باشد (پل تک‌ذره‌ای) تشکیل می‌شود. چنانچه چنین پلی شکل بگیرد و مستحکم شود ذراتی که بعد از آن به آنجا می‌رسند پشت آن تجمع می‌یابند که در این صورت کاهش شدید جریان را از این حفره به همراه خواهند داشت. این فاز بیشترین سهم را در کاهش تراوایی به همراه دارد.

۳-۳ تشکیل کیک داخلی

چنانچه پل تشکیل شده در گلوگاه‌ها به حد بحرانی خود برسد، در آن صورت دیگر حفره‌ها اتصال خود را از دست می‌دهند. در این فاز، همه ذراتی که به اینجا می‌رسند نه تنها در همان گلوگاه‌های حفره، بلکه در همه فضای خالی حفره‌هایی که هنوز قابلیت جریان را دارند تجمع می‌یابند و تشکیل یک فیلتراسیون داخلی می‌دهند. عمق این آسیب داخلی و کاهش تراوایی در این ناحیه، تراوایی یا گذردهی کل سامانه را کنترل می‌کند. نقطه تشکیل کیک داخلی با کاهش شدید غلظت ذرات در جریان خروجی از حفرات همراه است. میزان آسیب تراوایی در این سازوکار به غلظت و توزیع ذرات کوچکتر (شامل ذرات کلوییدی و در مقیاس رس) در جریان بستگی دارد.

۳. سازوکارهای رسوب‌گذاری و در نتیجه کاهش تراوایی

روک^۱ و همکارانش با انجام آزمایش‌های گسترده بر روی چند ماسه‌سنگ کوارتز با ساختار تخلخل خوب به بررسی این پدیده پرداختند. آن‌ها برای رسوب‌گذاری چهار سازوکار معرفی کردند که منجر به کاهش تراوایی سنگ مخزن می‌شوند. این سازوکارها به شرح زیراند [۲۳].

۳-۱ رسوب‌گذاری سطحی

در این سازوکار ذرات بر روی سطوح دانه‌های سنگ رسوب می‌کنند. شدت کاهش تراوایی در این فرایند به عواملی مانند هیدرودینامیک در مقیاس حفره، اختلاف بار الکترواستاتیکی بین ذرات و سطوح حفره، بافت سطوح حفره و ترکیب درصد ذرات بستگی دارد. اثر رسوب ذرات بر روی تراوایی زمانی بارز خواهد بود که رسوب در گلوگاه‌های حفره‌ها روی دهد. کاهش تراوایی ارتباطی با مقدار رسوب‌شده ندارد؛ اما با نسبتی از رسوب که در نواحی گلوگاه‌های حفره‌ها برجای مانده در ارتباط است. این نوع رسوب باعث ایجاد آسیب بسیار کمی به سازند می‌شود.

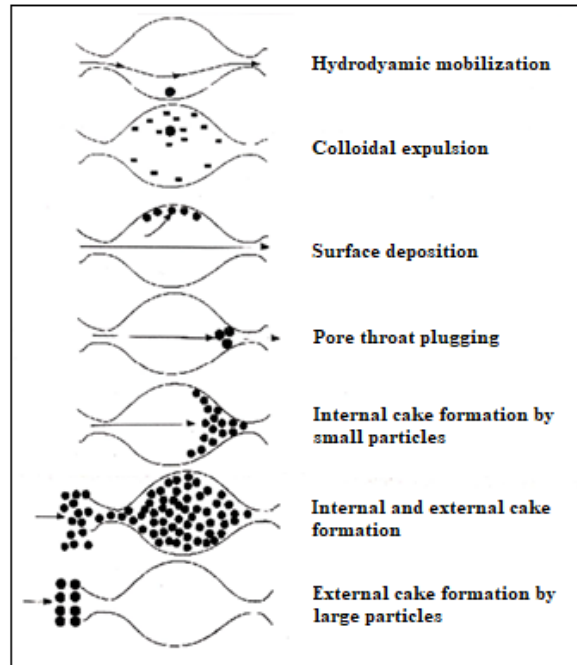
۳-۲ سازوکار ایجاد پل در گلوگاه‌ها

وقتی که یک ذره در میان گلوگاه حفره‌های سنگ همراه با جریان سیال حرکت می‌کند این سازوکار صورت می‌گیرد. اگر این ذره بین دو ذره‌ای که قبلاً به دیواره‌های گلوگاه چسبیده‌اند رسوب کند (پل

1. Rouqe

۳-۴ تشکیل کیک خارجی

در نقطه‌ای که کیک داخلی تشکیل می‌شود، ذرات در بالادست و در ورودی محیط متخلخل تجمع می‌نمایند که تشکیل یک کیک خارجی می‌دهند. فرایندهای مختلف پیش گفته به صورت طرحواره در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل ۶. فرایندهای مختلف حاکم بر حرکت ذرات در محیط متخلخل.

Figure 6. Different processes governing the motion of particles in a porous medium.

مینسیوکس اولین کسی بود که موضوع رسوب آسفالتین را در محیط متخلخل بررسی و بیان کرد که سازوکارهای غالب در رسوب‌گذاری آسفالتین را می‌توان با استفاده از مدل‌های تحلیلی و جتانوویکس^۱ و همکارانش مشخص کرد. وی با استفاده از نمونه‌های طبیعی سنگ مخزن با تراوایی‌های متفاوت و نفت مرده آزمایش‌های گسترده‌ای انجام داد و سازوکارهای مختلف کاهش تراوایی سنگ ناشی از رسوب آسفالتین را مشخص کرد [۲۴].

علی و اسلام اثر رسوب آسفالتین را بر روی تراوایی سنگ کربناته با استفاده از نمونه‌های مصنوعی محیط متخلخل و نفت زنده بررسی کردند. نتایج آزمایش‌های آن‌ها نیز بیانگر کاهش تراوایی محیط متخلخل در اثر گذشت زمان بود [۲۵].

۴. عوامل مؤثر در رسوب آسفالتین از نفت خام

از جمله عوامل مؤثر در رسوب آسفالتین از نفت خام می‌توان از فشار، دما، ترکیب نفت خام، میزان گاز تزریقی و نوع گاز تزریقی در مخزن به‌منظور ازدیاد برداشت، میزان گاز همراه نسبت به نفت، شکل و ساختمان سازند و اندازه خلل فرج نام برد. که ما در این بخش به‌علت عمومیت عامل دما، فشار و نسبت گاز به نفت در همه محل‌های رسوب‌گذاری به این سه عامل می‌پردازیم.

۴-۱ اثر دما

معمولاً دما در مقایسه با سایر عوامل اثر بسیار پیچیده‌تری در رسوب‌گذاری دارد؛ به‌طور کلی اثر دما برای هر مخزن بسته به متفاوت بودن گرادیان دمایی آن می‌تواند تأثیرهای متفاوتی در رسوب آسفالتین داشته باشد. در منابع مختلف مطالعاتی، نحوه اثرگذاری دما بر روی پایداری آسفالتین از دو دیدگاه بررسی شده است:

۱. نقطه ظهور (تشکیل) آسفالتین بر حسب دما

۲. میزان آسفالتین تشکیل شده بر حسب دما

مورد دوم به دلیل اندازه‌گیری راحت‌تر بیشتر مورد توجه بوده و با استفاده از نرمال آلکان‌ها در نقش رسوب‌دهنده انجام شده است. در جدول (۱) تعدادی از نتایج حاصل از بررسی عامل دما بر روی تشکیل رسوب آسفالتین در حضور نرمال آلکان‌ها برای نفت خام مُرده مخازن مختلف آورده شده است. محققان در مورد چگونگی تأثیر دما بر تشکیل آسفالتین در مخازن و چاه‌های بهره‌برداری نفت نظر متفاوتی دارند.

پرامانو و همکاران با استفاده از دستگاهی که افت فشار درون یک فیلتر را اندازه‌گیری می‌کند به مطالعه اثر افزایش دما بر روی رسوب آسفالتین در دو نوع بیتومن^۳ مختلف پرداختند [۲۷]. آن‌ها در آزمایش‌های خود از نرمال هپتان به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده استفاده کردند و دامنه تغییرات دما را از ۶۰°C تا ۱۲۰°C در نظر گرفتند. شکل (۷) نسبت عامل رسوب‌دهنده به نفت را در آغاز رسوب بر حسب دما نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود با افزایش دما نسبت عامل رسوب‌دهنده به نفت در نقطه شروع تشکیل آسفالتین افزایش می‌یابد و پس از عبور از یک

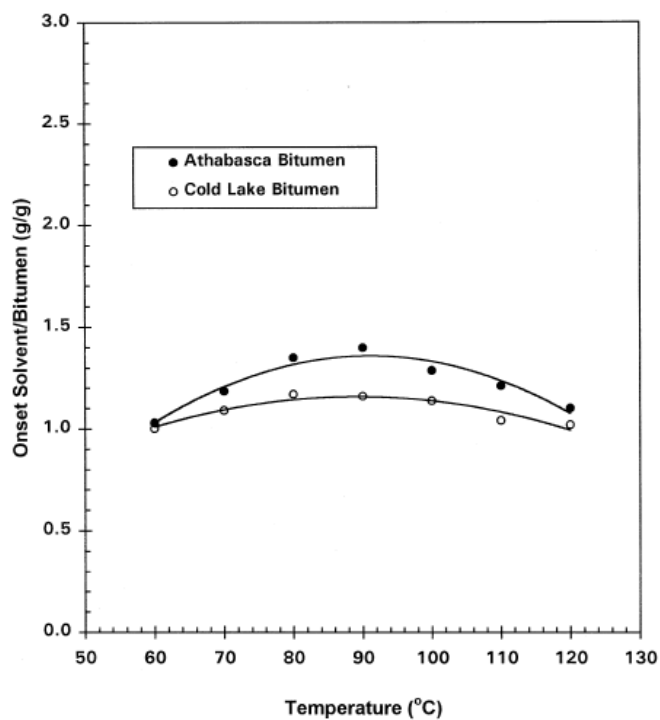
2. GOR
3. Bitumen

1. Wojtanowicz

جدول ۱. اثر دما بر روی رسوب آسفالتین.

Table 1. . Effect of temperature on asphaltene deposition.

Method	Precipitant	Range of temperature changes	Effect of temperature on asphaltene stability	Reference
Chemical deasphating	Propane	43-94	Increasing	[26]
In line filtration	n-heptane	60-120	Increasing and decreasing	[27]
U.V. spectroscopy, elemental analysis, 1H-nmr	n-pentane to n-octane	4-100	Increasing and decreasing	[28]
NMR spectroscopy, elemental analysis	n-pentane to n-heptane	0 to Solvent reflux temperature	Increasing and decreasing for heavy oil; decreasing for light oil	[29]
Infrared spectroscopy, HPLC chromatography, UV- vis	n-heptane	(-2)-80	Decreasing	[30]
IP143, spectroscopy	n-heptane	40-200	Decreasing	[31]
IP143, light scattering	n-pentane to C12	20-65	Decreasing	[32]



شکل ۷. تأثیر دما بر پایداری دو نوع بیتومن مختلف [۲۷].

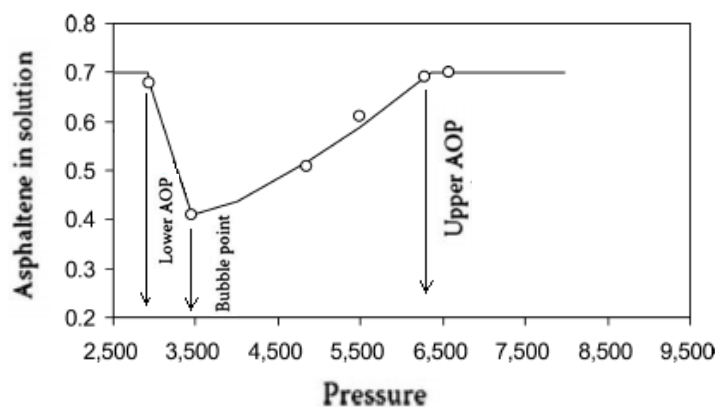
Figure 7. Effect of temperature on the precipitation onset for Athabasca and Cold Lake bitumen with n-heptane solvent [27].

مقدار بیشینه در ادامه کاهش می‌یابد. توجه این نتایج بدین ترتیب است که در دمای پایین با افزایش دما پایداری سامانه بیشتر شده، در نتیجه برای تشکیل آسفالتین به رسوب‌دهنده بیشتری نیاز است، آن‌ها این رفتار را با تئوری حلالیت و ساختار کلوییدی نفت خام هماهنگ دانستند؛ بر این مبنا در دماهای پایین پدیده حلالیت آسفالتین و در دماهای بالا حالت کلوییدی آن غالب است. بنابراین در دماهای پایین طبق تئوری حلالیت وقتی که دما افزایش می‌یابد انرژی جنبشی بالا می‌رود و مانع از به هم چسبیدن آسفالتین‌ها می‌شود، در نتیجه حلالیت آسفالتین افزایش می‌یابد؛ اما در دماهای بالا بر مبنای تئوری ذرات کلوییدی با افزایش دما پیوندهای بین آسفالتین و رزین از بین می‌رود و در نتیجه ناپایداری آسفالتین در نفت را به همراه دارد. به طور خلاصه می‌توان بیان کرد که عامل دما هر دو اثر پایدارکنندگی را در حضور هر نوع رسوب‌دهنده‌ای می‌تواند داشته باشد.

۴-۲ اثر فشار

تغییرات فشار نسبت به تغییرات دما شدیدتر است؛ در نتیجه تا حدودی فرایندها به صورت هم‌دما بررسی می‌شوند. کاهش فشار در حین تولید از مخزن باعث ناپایداری ذرات آسفالتین می‌شود. در واقع، این مسئله مهم‌ترین دلیل مطالعه آسفالتین‌ها در سال‌های اخیر بوده است. مطالعات جوشی و همایی و همکارانشان

نشان می‌دهند که با کاهش فشار، امکان تشکیل رسوب آسفالتین وجود دارد [۳۴ و ۳۳]. همان‌طور که فشار سامانه به صورت هم‌دما کاهش می‌یابد، حجم مولی جزئی مولکول‌های تراکم‌پذیر (مانند متان) به طور قابل ملاحظه‌ای در مقایسه با پنتان تغییر می‌کند، در حالی که برای محدوده C₇-C₁₂ این تغییرات کمتر است. بنابراین انتظار می‌رود که اجزای نفتی سنگین‌تر (همانند رزین‌ها و آسفالتین‌ها) در دمای ثابت تغییرات حجم مولی جزئی کمتری با کاهش فشار داشته باشند. بنا بر این با کاهش فشار در بالای نقطه اشباع ذرات آسفالتین در فشاری خاص شروع به تشکیل می‌کنند که این نقطه "فشار بالای ظهور آسفالتین" نامیده می‌شود. در نقطه اشباع، نفت حاوی بیشترین درصد حجمی گاز محلول است؛ بنا بر این بیشینه مقدار تشکیل آسفالتین رخ می‌دهد [۳۵]. در زیر نقطه اشباع هیدروکربن‌های سبک به صورت گاز از نفت خارج شده که این فرایند موجب افزایش چگالی فاز مایع می‌شود. اجزای سبک باقی‌مانده با آسفالتین برای حلالیت در نفت رقابت می‌کنند. مقدار کم اجزای سبک باقی‌مانده باعث حلالیت بهتر آسفالتین‌ها در نفت خام می‌شود. در نتیجه، آسفالتین تشکیل شده مجدداً شروع به حل شدن در نفت می‌کند. نقطه فشاری که در آن آخرین ذره آسفالتین تشکیل شده مجدداً در نفت حل می‌شود "فشار پایین ظهور آسفالتین" نامیده می‌شود (شکل ۸).



شکل ۸. طرحواره روند حلالیت آسفالتین برحسب فشار [۳۶].

Figure 8. Schematic of asphaltene solubility in crude oil versus pressure [36].

1. Upper asphaltene onset pressure

2. Lower asphaltene onset pressure

۵. روش‌های جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین

با استفاده از روش‌های ذیل می‌توان رسوب تشکیل شده را دفع کرد و یا در تشکیل آن تأخیر به وجود آورد: ۱. روش‌های مکانیکی ۲. تغییر شرایط عملیاتی ۳. تمیز کردن با حلال ۴. استفاده از فنون فراصوتی ۵. از بین بردن رسوب با سیال داغ یا بخار آب ۶. به کارگیری بازدارنده‌های رسوب آسفالتین. که ما در این بخش به مطالعاتی که درباره بازدارنده‌ها انجام شده است می‌پردازیم.

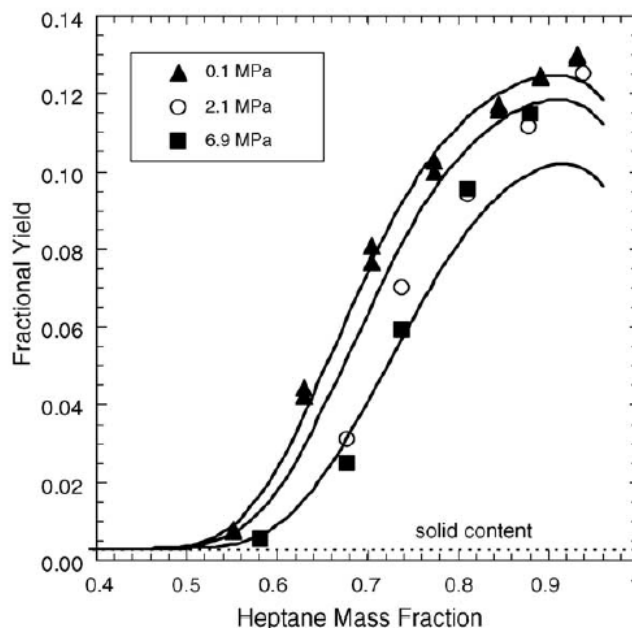
۱-۵ بازدارنده‌ها

بازدارنده‌ها به دو گونه می‌توانند عمل کنند: ۱. همانند رزین‌ها عمل کنند و آسفالتین‌ها را در نفت پایدار نگه دارند ۲. از جذب آسفالتین‌ها بر روی سطح سنگ جلوگیری کنند که در روش دوم این بازدارنده‌ها در اختیار شرکت‌های با فناوری بالا هستند؛ همانند نمونه ۱۱۰-Flow Solve که ساخت شرکت JD Horizons و بازدارنده‌ای با نام تجاری PI-7269 که ساخت شرکت Mi SWACO است و در سال‌های اخیر برای اولین بار یک بازدارنده برای نفت‌های ایران به شماره اختراع ۷۰۶۸۰ و نام تجاری IR95 به ثبت رسیده است.

اکبرزاده و همکاران به بررسی اثر تغییرات فشار بر روی پایداری ذرات آسفالتین در حضور نرمال هپتان به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده پرداختند (شکل (۹)) [۳۷]. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که مقدار رسوب با افزایش فشار کاهش می‌یابد. به‌عبارتی، ذرات آسفالتین در فشارهای بالاتر پایدارتر هستند. از این رو، عامل فشار تنها یک اثر در حضور گاز و نیز رسوب‌دهنده‌ها (مانند نرمال هپتان) دارد.

۳-۴ نسبت گاز به نفت

از دیگر عوامل مؤثر در تشکیل رسوب آسفالتین می‌توان به نسبت گاز به نفت اشاره کرد. با فرایندهای ازدیاد برداشتی هم‌چون تزریق امتزاجی گاز مخصوصاً کربن دی‌اکسید، نسبت گاز به نفت افزایش می‌یابد؛ متعاقباً به‌علت بر هم خوردن تعادل بین رزین‌ها و آسفالتین، آسفالتین موجود در نفت ناپایدار می‌شود که در نهایت منجر به افزایش رسوب آسفالتین می‌شوند [۷]. هم‌چنین همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود نوع عامل رسوب‌دهنده و حلال تزریقی نیز در میزان رسوب آسفالتین تأثیرگذار است.



شکل ۹. اثر فشار بر رسوب حاصل از نرمال هپتان [۳۷].

Figure 9. The effect of pressure on the predicted fractional yield of precipitate from Cold Lake bitumen diluted with n-heptane at 23°C [37].

آسفالتین‌ها به علت داشتن بسیاری از گروه‌های عاملی، توانایی جذب روی سطوح مختلف را دارند. جاذب‌ها نیز محل‌های فعال مختلفی برای ایجاد پیوند با آسفالتین‌ها دارند. میزان جذب با قدرت این پیوندهای ایجاد شده رابطه مستقیم دارد. رسوبات با اضافه کردن بنزن و تترا کلرید کربن و یا هر واسطه پخش‌کننده دیگری که حد واسطی بین واسطه‌های منعقدکننده و کلویید کننده باشد، می‌تواند دوباره به صورت کلوییدی شوند. کانی‌های رس جاذب آسفالتین است؛ زیرا آن‌ها پیوند قوی با آسفالتین‌ها برقرار می‌کنند، آن‌ها از ذرات اصلی مواد ریز همراه نفت هستند که منشائی از سطح سنگ مخزن یا ماسه‌های همراه نفت دارند، آن‌ها اغلب ترکیبات فعال برای جذب آسفالتین هستند [۳۸]. در تحقیقاتی دیگر کانی‌هایی که از ترکیب آهک و ماسه سنگ هستند بیشتر از ترکیبات آلومین و سیلیکا، آسفالتین را به خود جذب می‌کنند [۳۹] افزودن مالتن‌ها (بدون رزین) جذب کل را کاهش می‌دهد [۴۰].

چونگ اثر آلکیل فنول‌های هیدروکسی اتوکسی آلکیل بنزن، آلکیل بنزن سولفونیک اسید را در مخلوط‌های هپتان تولوئن بررسی کرد که آلکیل بنزن سولفونیک اسید تأثیر بازدارندگی بهتری داشت [۴۱ و ۴۲].

لئون دودسیل، بنزن سولفونیک اسید (DBSA) و دو دسیل تری متیل آمونیوم برمید (DTAB) را بررسی کرد که DTAB مؤثرتر واقع شد [۴۳].

سیلوا و همکارانش بازدارندگی سولفونیک اسیدهای فنول‌ها و آمین‌ها را بررسی کردند و سورفکتانت‌های غیر یونی عملکرد مناسبی در زمینه ممانعت از رسوب آسفالتین از خود نشان دادند [۴۴].

الصحاف و همکاران رزین، تولوئن، نفت بدون آسفالتین DO، سورفکتانت‌های دودسیل بنزن سولفونیک اسید DBSA و دودسیل رسورسینول DR را بررسی کردند؛ در نتایج آن‌ها سر قطبی نقش خیلی مهمی را در پایداری از خود نشان داد. تولوئن با این که حلال آسفالتین است؛ اما اثر بازدارندگی مناسب ندارد [۴۵] و شادمان و همکاران بررسی کردند که غلظت‌های بالای تولوئن ppm ۲۰۰۰ اثر بازدارندگی از خود نشان می‌دهد. زاهدی و همکاران غلظت‌های بالای ppm ۱۰۰۰۰ را برای تولوئن گزارش کردند. علت این اختلاف غلظت بهینه گزارش شده برای تولوئن به علت متفاوت بودن نفت

آنهاست. زاهدی و همکاران دودسیل بنزن سولفونیک اسید و تولوئن را بررسی کردند، دودسیل بنزن سولفونیک اسید در غلظت بهینه ppm ۲۰۰۰ اثر بازدارندگی از خود نشان داد که نسبت به تولوئن نه تنها عملکرد بهتری داشت، بلکه غلظت بهینه پایین تری را هم دارا بود. بهتر بودن نقش بازدارنده ای دودسیل بنزن سولفونیک اسید نسبت به تولوئن، خاصیت قطبی ضعیف تولوئن و هم‌چنین ناتوانایی تولوئن برای برقراری پیوند هیدروژنی با آسفالتین است [۴۶]. محمدشاهی و همکاران به بررسی اثر روغن‌های فندق، روغن‌های جوانه گندم، روغن گردو، روغن کنجد، روغن بادام تلخ، روغن بادام شیرین پرداختند که بهترین بازدارنده از میان آنان، روغن فندق و جوانه گندم بود که اسید اولئیک و اسید لینولئیک موجود در این روغن‌ها، عوامل کنترل‌کننده نشینی بودند. محمدشاهی و همکارانش تأثیر روغن فندق را در حل شونده‌ی رسوب آسفالتین در شرایط محیطی بررسی کردند و نتایج را با درصد بازیابی نشان دادند که بالاتر از غلظت ppm ۱۸۰۰۰ به صورت صد در صد نفت و بدون هیچ رسوبی در دو نمونه نفت خام گزارش داده‌اند. علت آن تأثیر آمفیفیل به‌عنوان یک پایدارکننده مرتبط با استحکام برهم‌کنش‌های (آسفالتین - آمفیفیل) و هم‌چنین ظرفیت آمفیفیل برای ایجاد لایه پایدارکننده اطراف ذرات آسفالتین است [۴۷].

نجفی و همکارانش پی بردند که کوکونات دی اتانول امید بیشترین تأثیر بازدارندگی را نسبت به دودسیل بنزن سولفونیک اسید دارد که شادمان و همکارانش قدرت بازدارندگی کوکونات دی اتانول امید را این‌گونه بیان می‌کنند که به علت شبیه‌بودن ماهیت آن به روغن نارگیل است؛ زیرا روغن نارگیل به علت حلالیت بسیار زیاد آن در نفت و هم‌چنین داشتن گروه‌های آمفیفیلی قدرت بازدارندگی بالایی دارد [۴۸]. علاوه بر این موضوع وجود گروه‌های اسیدی OH بر قدرت بازدارندگی کوکونات دی اتانول امید افزوده است [۴۹].

در بازدارنده‌ها میزان غلظت آن‌ها شاخصه بسیار مهمی است؛ زیرا اگر بازدارنده از غلظت بهینه فراتر رود به علت اثر پدیده‌های خودتجمعی مولکول‌های پراکنده‌کننده روند معکوس دارد و رسوب آسفالتین تشدید می‌شود و بسته به این که چه نوع بازدارنده‌ای در چه نمونه نفتی استفاده می‌کنیم غلظت متفاوت خواهد بود. به صرفه‌ترین بازدارنده‌ها آن‌هایی هستند که در نقطه غلظت بهینه پایین، میزان کاهش رسوب آسفالتین بیشتری داشته باشند.

۸. برای بازدارنده‌ها غلظت بهینه تعریف می‌شود؛ بدین صورت که بیشتر از این غلظت، بازدارنده‌ها نتیجه معکوس می‌دهند و به‌علت پدیده خودتجمعی رسوب آسفالتین را تشدید می‌کنند. با استفاده از روش‌های گفته‌شده می‌توان پایداری نفت مخازن مختلف را به دست آورد و با به دست آوردن فشار آنست می‌توان روش‌های مناسب را به کار برد تا بتوان از افت فشار درون مخزن جلوگیری کرد و فشار آنست را به درون چاه و یا سطح العرض به تعویق انداخت تا خسارات وارده حاصل از رسوب آسفالتین به حداقل برسد.

مراجع

- [1] Long, R. B., "The concept of asphaltene", in chemistry of asphaltene, (eds. J.W. Bunger and N.C. Li) American chemical society, Advances in chemistry series, 195, pp. 77-27, (1981).
- [2] Speight, J. G., Long, R. G., Moschopedis, S. E., "On the Molecular Nature of petroleum Asphaltenes", in chemistry of asphaltenes, (eds. J.W. Bunger and N.C. Li), American chemical society, Advances in chemistry series, 195, pp. 1-15, (1981).
- [3] Andersen, S. I., Speight, J. G., "Petroleum Resins: Separation, Character, and Role in Petroleum", Petroleum Science and Technology, (2001).
- [4] Chang, C. L., Fogler, H. S., "Asphaltene stabilization in alkyl solvents using oil-soluble amphiphiles", Paper SPE 25185 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, LA, March (1993).
- [5] Bouhadda, Y., Bormann, D., Sheu, E., Bendedouch, D., Krallafa, A., Daou, M., "Characterization of Algerian hassi-messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction", Fuel, Vol. 12, pp. 1855-1864, (2007).
- [6] Kawanaka, S., Park, S. J., Mansoori, G. A., "The role of asphaltene deposition in gas flooding: a predictive technique", SPE/DOE, Vol. 17376, pp. 17-20, (1988).
- [7] Hirshberg, A., Dejong, L. N. J., Schipper, B. A., Meijer, J. G., "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation", SPE J., pp. 283-293, June (1984).
- [8] Fussell, L. T., "A Technique for Calculating Multiphase Equilibria (includes associated papers 8734 and 8746)", Society of Petroleum Engineers Journal, Vol. 19, No. 04, pp. 203-210, (1979).
- [9] Leontaritis, K. J., Mansoori, G. A., "Asphaltene deposition: a survey of field experiences and research approaches", Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 1, No. 3, pp. 229-239, (1988).

غلظت بازدارنده‌ها در شرایط آزمایشگاهی معمولاً ۱۰ تا ۱۰۰ مرتبه بیشتر از مقادیری است که در میداین نفتی مورد استفاده است. توانایی بازدارنده‌ها به حلال و محیط پراکندگی بستگی دارد؛ رفتار بازدارنده‌ها با آسفالتین رسوب داده شده حاصل از نرمال هپتان و آسفالتین حاصل از کاهش فشار یکسان نیست [۵۰]. در نتیجه عملکرد بازدارنده‌ها در هر مخزن متفاوت خواهد بود و نمی‌توان از اطلاعات به دست آمده نتیجه‌گیری کلی کرد و باید برای هر مخزن، بازدارنده مناسب خود را شناسایی کرد.

۶. خلاصه

۱. با روش‌های گفته‌شده نقطه شروع تشکیل آسفالتین را می‌توان تخمین زد و از تشکیل آسفالتین جلوگیری کرد و با رسم منحنی فازی رسوب آسفالتین برای هر نفت می‌توان متوجه شد که نفت مخزن مورد نظر مشکل رسوب آسفالتین دارد یا خیر.
۲. رابطه دما با آسفالتین مشخص نیست؛ گاهی در یک نمونه نفت، افزایش دما باعث کاهش رسوب و در نمونه نفتی دیگر با افزایش دما میزان رسوب افزایش می‌یابد. رابطه دما با رسوب آسفالتین برای هر نفت و موقعیتی متفاوت است.
۳. با کاهش فشار تا فشار حباب رسوب آسفالتین افزایش می‌یابد و طبق سازوکارهای گفته‌شده احتمال مسدود شدن گلوگاه‌ها و در نتیجه کاهش تراوایی وجود دارد. در فشارهای پایین تر از فشار حباب به‌علت سنگین شدن فاز مایع، مقداری از آسفالتین مجدداً حل می‌شود و رسوب کاهش می‌یابد.
۴. تحقیقات نشان داده است که هرچقدر فشار بیشتر باشد ذرات آسفالتین پایدارتر هستند.
۵. در طی تزریق امتزاجی گاز نسبت گاز به نفت افزایش می‌یابد و به‌علت سبک‌تر شدن فاز مایع تعادل بین رزین‌ها و آسفالتین از بین می‌رود و باعث افزایش رسوب آسفالتین می‌شود.
۶. باتوجه به نوع حلال میزان رسوب آسفالتین از یک نمونه نفت می‌تواند متفاوت باشد؛ مثلاً n-هپتان نسبت به n-پنتان در یک نمونه نفت، میزان رسوب بیشتری تولید می‌کند.
۷. بازدارنده‌ها برای هر نمونه نفت و متناسب با شرایط آن مخزن متفاوت است.

- [10] Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami A., Marshall A. G., "Asphaltenes, Heavy Oils, and petroleomics. Asphaltenes, Heavy Oils", and Petroleomics. Series, Springer Science & Business Media, (2007).
- [11] Cimino, R., Corraera, S., Del Bianco, A., Lockhart, T. P., "Solubility and phase behavior of asphaltene in hydrocarbon media", in: Asphaltenes, Springer, p. 97e130, (1995).
- [12] Sheu, E. Y., "Petroleum asphaltene properties, characterization, and issues", Energy Fuels 16 74e82. (2002).
- [13] Mousavi Dehghani, A., " Comparison of mmfh performance and solid model to predict the effect of type and amount of sour gas injection" Petroleum Research J., pp.105-113, In Persian, (2014).
- [14] Fan, T., Wang, J., Buckley, J., "Evaluating crude oils by SARA analysis", society of petroleum engineers, (2002).
- [15] Yen, A., Yin, R., Asomaning, S., "Evaluation Asphaltene Inhibitors: Laboratory Tests and Field Studies", 2001 SPE International Symposium on Oilfield. Texas: SPE, (2001).
- [16] Oh, K., Deo, M. D., "Effect of organic additives on the onset of asphaltene precipitation", Energy & Fuels, pp. 694-99, (2002).
- [17] Jamaluddin, A., Creek, J., Kabir, C. S., McFadden, J. D., Cruz, D., Manakalathil, J., Joshi, N., Ross, B., "Laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability", J Can Pet Technol, Vol. 41, No. 7, pp. 44-52, (2002).
- [18] Buenrostro-Gonzalez, E., Lira-Galeana, C., Gil-Villegas, A., Wu, J., "Asphaltene precipitation in crude oils: theory and experiments", AIChE J, Vol. 50, No. 10, pp. 2552-2570, (2004).
- [19] Jamaluddin A., Creek, J., Kabir, C. S., McFadden, J. D., D'Cruz, D., Joseph M. T., Joshi, N., Ross, B., "A comparison of various laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability", Presented in SPE Asia Pacific improved oil recovery conference, SPE 72154, Society of Petroleum Engineers, (2001).
- [20] Escobedo, J., Mansoori, G., "Viscometric determination of the onset of asphaltene flocculation: a novel method", SPE Prod Facil Vol. 10, No. 2, pp. 115-118, (1995).
- [21] Aquino-Olivos, A., Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S. I., Lira-Galeana, C., "Investigations of inhibition of asphaltene precipitation at high pressure using bottomhole samples", Energy Fuels, Vol. 15, pp. 236-240, (2001).
- [22] Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson S, Creek, J., Kabir, S., Jamaluddin, A., Marshall, A., Rodgers, R., "Asphaltenes—problematic but rich in potential", Oilfield Rev, Vol. 19, No. 2, pp. 22-43, (2007).
- [23] Roque, C., Chauveteau, G., Renard, M., Thibault, G., Bouteca, M., Rochon, J., "Mechanism of Formation Damage by Retention of Particles Suspended in Injection Water", SPE Paper No. 30110, European Formation Damage Control Meeting, The Hague, 15-16 May, (1995).
- [24] Minssieux, L., "Core Damage from Crude Asphaltene Deposition", SPE 37250, (1997).
- [25] Ali, M. A., Islam, M. R., "The Effect of Asphaltene Precipitation on Carbonate-Rock Permeability: An Experimental and Numerical Approach", SPE Production & Facilities, 50968, (1998).
- [26] Bushnell, J. D., Ryan, D. G., "Deasphalting Process", United States Patent, 3975396, (1976).
- [27] Peramanu, S., Clarke, P. F., Pruden, B. B., "Flow Loop Apparatus to Study the Effect of Solvent, Temperature and Additives on Asphaltene Precipitation", Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 23, No. 2, pp. 133-143, (1999).
- [28] Andersen, S. I., Birdi, K. S., "Influence of Temperature and Solvent on The Precipitation of Asphaltenes", Fuel Science and Technology International, Vol. 8, No. 6, pp. 593-615, (1990).
- [29] Ali, L. H., Al-Ghannam, K. A., "Investigations into Asphaltenes in Heavy Crude Oil. I. Effect of Temperature on Precipitation by Alkane Solvents", Fuel, Vol. 60, No. 11, pp. 1043-1046, (1981).
- [30] Andersen, S. I., "Effect of Precipitation Temperature on The Composition of n-Heptane Asphaltenes", Fuel Science and Technology International, Vol. 12, No. 1, pp. 51-74, (1994).
- [31] Andersen, S. I., "Flocculation Onset Titration of Petroleum Asphaltenes", Energy Fuels, Vol. 13, No. 2, pp. 315-322, (1999).
- [32] Hu, Y. F., Guo, T. M., "Effect of Temperature and Molecular Weight of n-Alkane Precipitants on Asphaltene Precipitation", Fluid Phase Equilibria, Vol. 192, Issues. 1-2, pp. 13-25, (2001).
- [33] Hammami, A., Phelps, C. H., Monger-McClure, T., Little, T. M., "An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility", Energy Fuels, Vol. 14, No. 1, pp. 14-18, (2000).
- [34] Joshi, N. B., Mullins, O. O., Jamaluddin, A., Creek, J., McFadden, J., "Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil. Energy Fuels", Vol. 15, No. 4, pp. 979-986. (2001).
- [35] Fotland, P., "Precipitation of Asphaltenes at High-Pressures; Experimental Technique and Results", Fuel Science and Technology International, Vol. 14, Issues. 1-2, pp. 313-325, (1996).
- [36] Kabir, C. S., Jamaluddin, A. K. M., "Asphaltene Characterization and Mitigation in South Kuwait's Marrat Reservoir", SPE Paper 53155, SPE Middle East Oil Show, Manama, Bahrain, 20-23 February, (1999).

- [37] Akbarzadeh, K., Albudwarej, H., Svrcek, W. Y., "A Generalized Regular Solution Model for Asphaltene Precipitation from n-Alkane Diluted Heavy Oils and Bitumens", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 232, Issues. 1-2, pp. 159-170, (2005).
- [38] Jada A., Debih, H., "Hydrophobation of clay particles by asphaltene adsorption", *Composite Interfaces*, pp. 219-235, (2009).
- [39] Curtis, C. W., Jeon Y. W., Clapp, D. J., "Adsorption of asphalt functionalities and oxidized asphalts on aggregate surfaces", *Fuel Science & Technology International*, Vol. 9, pp. 1225-1268, (1989).
- [40] Ekholm, P., Blomberg E., Claesson, P., Auflem, I. H., Sjoblom, J., Kornfeldt, A., "A quartz crystal microbalance study of the adsorption of asphaltene and resins onto a hydrophilic surface", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 2, pp. 342-50, (2002).
- [41] Chang C. L., Fogler, H. S., "Stabilization of asphaltene in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 2. Study of the asphaltene-amphiphile interactions and structures using Fourier transform infrared spectroscopy and small-angle X-ray scattering techniques", *Langmuir*, Vol. 10, No. 6, pp. 1758-1766, (1994).
- [42] Chang C. L., Fogler, H. S., "Stabilization of asphaltene in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization", *Langmuir*, Vol. 10, No. 6, pp. 1749-1757, (1994).
- [43] León, O., Rogel, E., Urbina, A., Andújar, A., Lucas, A., "Study of the adsorption of alkyl benzene-derived amphiphiles on asphaltene particles", *Langmuir*, Vol. 15, No. 22, pp. 7653-7657, (1999).
- [44] da Silva Ramos, A. C., Haraguchi, L. R., Notrispe, F., Loh, W., Mohamed, R. S., "Interfacial and colloidal behavior of asphaltene obtained from Brazilian crude oils", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 32, Issues 2-4, pp. 201-216, (2001).
- [45] Al-Sahhaf, T. A., Fahim, M. A., Elkilani, A. S., "Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 194, pp. 1045-1057, (2002).
- [46] Zahedi Yami, E., Vafaei, M., Shadman, M. M., Naderi, H., "Investigation of the effect of dodecyl benzene sulfonic acid and toluene fillers on sedimentation of dead and living oil", *Petroleum Research J*, Vol.27, NO.96, pp.113-126, In Persian, (2017).
- [47] Mohammad Shahi, N., Soleimani Nazar, A., Ahmadi Golestan, M., "Experimental study of vegetable oil performance on the control of asphaltene sedimentation of two samples of Iranian crude oil" *Iranian Chemical Engineering Journal*. Vol. 11 - No. 61, pp.13-21, In Persian (2012).
- [48] Vafaei, S. M., Shadman, M. M., Saeedi, D. A. H., Dehghanizadeh, M., "Laboratory investigation of the power of asphaltene inhibitors in stabilizing asphaltene masses by means of viscometry", *Oil Research*, Vol. 82, pp. 71-81, (2015).
- [49] Najafi, H., Saeidi dehghan, A. M., Vafaei, M., "Laboratory study of the effect of inhibitors on asphaltene uptake on reservoir rock by experimental design method", *Petroleum Research J.*, Vol.29, NO.104, pp.108-120, In Persian, (2015).
- [50] Soleimani, M. Vafaei, M., Kharat, R., Shadman, M. M., "Study of the performance of asphaltene inhibitors in live oil and oil fields" *Proceedings of the Fourth National Conference on Hydrocarbon Reservoir Engineering and Upstream Industries*, In Persian, (2015).