

مدل سازی ترمودینامیکی و آنالیز حساسیت تشکیل رسوب آسفالتین در نفت خام

پژوهش نفت

سال بیست و چهارم
شماره ۷۸

صفحه ۱۸-۳۱ ۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۱/۱۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱۰/۲۷

عباس شهرآبادی^{۱*}، سید سعید معزی^۲، حسن محمودیان^۱، قربانعلی صبحی^۱ و محمد جامی الاحمدی^۲
۱- مرکز مطالعات ازدیاد برداشت، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت
۲- دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت

مقدمه

مشکلات ناشی از تجمع آسفالتین هر روز با ادامه روند تولید از میدان‌های نفتی، در حال افزایش است. رسوب آسفالتین ممکن است درحین تولید، فرآورش و یا فرآیند بازیافت نفت اتفاق بیفتد که اثرات آنرا می‌توان در ایجاد تغییراتی در رفتار جریان از مخزن به تأسیسات سرچاهی، کاهش کیفیت نفت خام و همچنین در عملیات بازیافت نفت خام مشاهده نمود. لذا با توجه به هزینه‌بر بودن فرآیند آسفالتین‌زدایی و توقف اجباری تولید از مخازن در طول زمان اجرای عملیات، می‌توان پیش‌گیری از رسوب آسفالتین را بهترین راه حل دانست. گرچه پروژه‌های زیادی برای مطالعه ترکیب و ساختار آسفالتین انجام شده، ولی ساختار واقعی آسفالتین هنوز به‌طور کامل شناسایی نشده است و در همه تحقیقات انجام شده، تلاش برای ارائه مدلی برای پیش‌بینی شرایط شروع رسوب و مقدار رسوب‌گذاری آسفالتین با تغییرات دما، فشار و ترکیب نفت خام صورت گرفته است. ولی از دیدگاه عملیاتی، هنوز پاسخ درستی به سؤالاتی مانند اینکه تحت چه شرایطی و چه مقدار آسفالتین رسوب می‌کند و خواص

چکیده

در این مقاله برای پیش‌بینی رسوب آسفالتین از دو روش استفاده گردید. در روش اول، تئوری پلیمری فلوری-هاگینز و در روش دوم مدل رسام‌دانا و همکاران به عنوان مدل پایه مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا پارامتر حلالیت آسفالتین، به صورت تابعی از فشار در نظر گرفته شد و سپس مقدار این پارامتر در فشارهای مختلف تعیین گردید. هدف، تطبیق منطقی نتایج حاصل از مدل با داده‌های رسوب آسفالتین حاصل از آزمایش می‌باشد. پارامتر حلالیت آسفالتین مورد استفاده در روش اول از مقادیر گزارش شده در مقالات، کمتر بود ولی نتایج حاصل از روش دیگر، مقادیر پارامتر حلالیت آسفالتین را در محدوده قابل قبولی ارائه داد. در نهایت یک رابطه تجربی برای پیش‌بینی پارامتر حلالیت آسفالتین در فشارهای مختلف برای دو نمونه نفتی به‌دست آمد که مقدار این پارامتر را با خطای کمتری محاسبه می‌نماید.

واژه‌های کلیدی: رسوب آسفالتین، نفت خام، مدل رسام دانا، تئوری فلوری-هاگینز، پارامتر حلالیت

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

shahrabadia@ripi.ir

www.SID.ir

این مدل‌ها است که بر اساس تئوری ساده شده فلوری-هاگینز [۲] پایداری آسفالتین را به صورت تعادل محلول برگشت‌پذیر توصیف می‌کند. بعدها محققین دیگر از جمله منصوری و جیانگ [۳]، پرک و همکاران [۴]، سیمینو و همکاران [۵] و رسام دانا و همکاران [۶] این مدل را با در نظر گرفتن فرضیات جدید، اصلاح کرده و مورد استفاده قرار دادند.

۲- مدل‌های کلئیدی: در این نوع مدل‌ها فرض بر این است که آسفالتین به صورت ذرات جامد معلق کلئیدی در نفت خام حضور دارد و توسط مولکول‌های رزین جذب شده بر روی سطح آن، پایدار می‌ماند. لئوتاریتی [۷] مدل ترمودینامیکی کلئیدی را فرموله نمود و پارامترهای موثر در پایداری سوسپانسیون کلئیدی آسفالتین را در نظر گرفت. در این مدل فرآیند رسوب، برگشت‌ناپذیر فرض شد.

۳- مدل‌های مایسلی: در این نوع مدل‌ها، مولکول‌های آسفالتین به هم چسبیده و یک هسته مایسلی تشکیل می‌دهند و به وسیله ملکول‌های رزین که در سطح هسته قرار می‌گیرند، به حالت پایدار می‌رسند. ویکتوروف و فیروزآبادی [۸] این مدل را به وسیله تعادل کلوخه شدن و انرژی آزاد گیبس فرموله نمودند و بعدها محققینی مثل سمیرناوا و همکاران [۹] و پِن و فیروزآبادی [۱۰] روش را اصلاح نموده و به کار گرفتند. نتایج حاصل از این مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت خوبی دارد، ولی لازم است یک سری پارامترهای ملکولی تخمین‌زده شوند.

۴- مدل‌های جامد: در این مدل‌ها رسوب آسفالتین به عنوان یک فاز جامد در نظر گرفته شده و فاز گاز و مایع با استفاده از معادلات حالت مدل می‌شوند. وُن [۱۱] تعادل جامد-مایع را برای پیش‌بینی رسوب واکس مورد استفاده قرار داد.

بعدها چانگ [۱۲] این مدل را برای رسوب آسفالتین به کاربرد و محققین دیگر از جمله نییم و همکاران [۱۳]-۱۵ آن را تکمیل نمودند که این کار پایه پیش‌بینی رسوب آسفالتین در نرم‌افزار CMG می‌باشد.

۵- مدل‌های SAFT: با توجه به اینکه معادلات حالت در پیش‌بینی رفتار مخلوط ملکول‌ها و همچنین خواص

فیزیکی آسفالتین و فاز غنی از نفت در این شرایط کدامند، داده نشده است.

با اینکه طی چندین دهه گذشته، مطالعات تئوری و آزمایشگاهی متعددی در این زمینه انجام شده و پیشرفت‌های چشم‌گیری در این زمینه صورت گرفته ولی به واسطه پیچیدگی موضوع، تا پاسخ نهایی فاصله زیادی وجود دارد. با این حال در این مطالعه سعی شده تا بر اساس روش‌های ترمودینامیکی ارائه شده، یک روش مناسب برای پیش‌بینی مقدار آسفالتین رسوب کرده، منطبق بر داده‌های رسوب در مخازن ایران پیشنهاد شود.

تئوری

یکی از ویژگی‌های ذاتی آسفالتین، عدم اطمینان از برگشت‌پذیری یا برگشت‌ناپذیری پدیده‌های تشکیل، رشد و رسوب آسفالتین‌ها می‌باشد. بسیاری از محققین، این پدیده را یک فرآیند برگشت‌پذیر می‌دانند و برای اثبات نظریه خود دلایل و مشاهدات آزمایشگاهی ارائه می‌دهند. در مقابل عده‌ای با تکیه بر کارها و مشاهدات آزمایشگاهی خود، این فرآیند را برگشت‌ناپذیر می‌دانند. با توجه به وجود نظریات متناقض، می‌توان اذعان داشت که برگشت‌پذیر بودن و یا برگشت‌ناپذیر بودن این پدیده، همانند دیگر رفتارهای غیرعادی آن، بستگی به ماهیت آسفالتین موجود در سیستم نفتی، ماهیت محیط اطراف آسفالتین (سبکی یا سنگینی نفت و ماهیت پارافینی و یا غیر پارافینی آن) و عوامل دیگر محیطی از جمله عوامل عملیاتی دارد. بنابراین هر دو نظریه قابل توجیه می‌باشد و به صورت آزمایشگاهی و بعضاً میدانی نیز مشاهده شده است.

تا کنون مدل‌های گوناگونی به منظور پیش‌بینی رسوب آسفالتین ارائه گردیده است. این مدل‌ها را به طور کلی می‌توان به ۵ دسته زیر تقسیم‌بندی نمود که در ادامه به آنها اشاره می‌شود:

۱- مدل‌های حلالیت: به کارگیری پارامترحلالیت و مفهوم دانسیته انرژی پیوستگی، اساس این نوع مدل‌ها می‌باشد. مدل ارائه‌شده توسط هیرشبرگ و همکاران [۱] نوعی از

۵- فاز آسفالتین رسوب شده بر روی محاسبات تعادلی بخار-مایع تأثیرگذار نیست.

رسام دانا روش اولیه هیرشبرگ را برای پیش‌بینی داده‌های آزمایشگاهی به کاربرد و از تئوری فلوری-هاگینز که با فرض تعادل بین یک پلیمر و یک حلال، حلالیت پلیمر در حلال را پیش‌بینی می‌کند، استفاده نمود. طبق این تئوری، پتانسیل شیمیایی پلیمر در دمای T به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\mu_p - \mu_0 = R_g T \left[\ln \phi_p + \left(1 - \frac{v_p}{v_s} \right) \phi_s \right] + v_p (\delta_p - \delta_s)^2 (\phi_s)^2 \quad (1)$$

در رابطه بالا ϕ_s و ϕ_p به ترتیب کسر حجمی پلیمر و حلال، v_p و v_s حجم مولی پلیمر و حلال، δ_p و δ_s پارامتر حلالیت پلیمر و حلال، R_g ثابت گازها و μ_0 پتانسیل شیمیایی مرجع می‌باشد. پارامتر حلالیت δ معمولاً با استفاده از معادله هیلدبراند^۱ به صورت زیر پیش‌بینی می‌شود:

$$\delta = \left(\frac{\Delta H - R_g T}{V} \right)^{1/2} \quad (2)$$

که در آن ΔH انرژی تبخیر و V حجم مولی است. برای استفاده از این تئوری باید آسفالتین را به عنوان یک پلیمر معرفی کرد که در آن نفت خام به عنوان حلال عمل کرده و رسوب آسفالتین یک فرآیند برگشت پذیر است. در ادامه، آسفالتین و حلال با اندیس‌های a و s و فازهای جامد و مایع با اندیس‌های بالایی S و L نشان داده می‌شوند. در حالت تعادل، پتانسیل‌های شیمیایی آسفالتین در فازهای جامد و مایع باید با هم برابر باشد یعنی:

$$\mu_a^L = \mu_a^S \quad (3)$$

حال می‌توان پتانسیل شیمیایی را برای جزء آسفالتین (پلیمر) با استفاده از معادله ۱ به صورت زیر نوشت. پتانسیل شیمیایی جزء آسفالتین در فاز جامد [۶]:

$$\mu_a^S - \mu_{a0}^S = R_g T \left[\ln \phi_a^S + \left(1 - \frac{V_a^S}{V_s^S} \right) \phi_s^S \right] + V_a^S (\delta_a - \delta_s)^2 (\phi_s^S)^2 \quad (4)$$

و پتانسیل شیمیایی جزء آسفالتین در فاز مایع:

$$\mu_a^L - \mu_{a0}^L = R_g T \left[\ln \phi_a^L + \left(1 - \frac{V_a^L}{V_s^L} \right) \phi_s^L \right] + V_a^L (\delta_a - \delta_s)^2 (\phi_s^L)^2 \quad (5)$$

با استفاده از رابطه ۳ و معادل ساختن پتانسیل شیمیایی فازهای جامد و مایع به رابطه زیر دست می‌یابیم:

آنها محدودیت‌هایی دارند، امروزه از معادلات حالت SAFT که از تکامل تئوری‌های اغتشاشی و رتھام منتج شده، استفاده می‌شود که به خوبی می‌تواند اثر دما، فشار و ترکیب را بر روی خواص فاز سیال در مواردی که مخلوط با اندازه‌های مختلف ملکولی نظیر آسفالتین وجود دارد، پیش‌بینی نماید. محققین مختلف مانند گراس و همکاران [۱۶] این معادلات را پس از اصلاح مورد استفاده قرار دادند.

انتخاب مدل ترمودینامیکی

در این مطالعه، با توجه به اینکه هدف اصلی انجام آنالیز حساسیت پارامترهای مؤثر بر میزان رسوب آسفالتین می‌باشد، سعی بر انتخاب یک مدل ترمودینامیکی ساده جهت رسیدن به این هدف است. از بین مدل‌های اشاره شده در بالا مدل‌های جامد و حلالیت از سادگی برخوردار می‌باشند. در مدل‌های جامد پارامترهای تنظیمی زیادی وجود دارد، بنابراین از مدل‌های حلالیت استفاده گردید. از بین مدل‌های ارائه شده حلالیت، مدل رسام دانا با وجود سادگی به خوبی در بیشتر موارد با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت دارد. لذا در این کار این مدل به عنوان مدل پایه انتخاب گردید. نظر به این که پارامتر حلالیت مقداری ثابت فرض شده، در این مقاله این پارامتر به صورت تابعی از فشار در نظر گرفته شد. فرضیات مورد استفاده در این مطالعه به شرح ذیل می‌باشد:

۱- رسوب آسفالتین فرآیندی برگشت‌پذیر است که این فرض امکان استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی حلالیت را فراهم می‌سازد.

۲- با استفاده از فرضیات ترمودینامیکی و نیز داشتن خواص ترمودینامیکی اجزاء مثل خواص بحرانی و ضریب بی‌مرکزی آنها، معادلات حالت برای شبیه‌سازی فاز آسفالتین قابل کاربرد می‌باشد [۱۷].

۳- آسفالتین‌های موجود در محلول، در تعادل ترمودینامیکی با فاز مایع هستند. بنابراین سیستم به عنوان یک سیستم اشباع در نظر گرفته می‌شود.

۴- مولکول‌های آسفالتین به عنوان مولکول‌های پلیمری رفتار می‌کنند و ترکیبات باقی‌مانده در نفت خام بسیار کوچک‌تر هستند و به عنوان حلال در نظر گرفته می‌شوند.

1. Hilderbrand

آزمایش اندازه گیری می شود و مقداری که به وسیله معادله ۱۳ پیش بینی می شود، مقدار ماده جامد رسوب کرده را مشخص خواهد کرد. در این تحقیق سعی می شود تا پارامتر حلالیت فاز مایع برای انجام مقایسه از دو روش محاسبه شود. در روش اول برای به دست آوردن پارامتر حلالیت فاز مایع، از معادله حالت و یکی از روابط موجود استفاده می شود که از آن جمله می توان به رابطه هیلدبراند در مدل رسام دانا و یا رابطه ارائه شده توسط پن و فیروزآبادی [۱۰] برای معادله حالت پنگ رابینسون اشاره نمود. در این مطالعه ترجیحا رابطه اول مورد استفاده قرار گرفته است که این رابطه به صورت زیر است:

$$\Delta H = \left[\frac{a}{b} - \frac{T}{b} \frac{da}{dT} \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V^L} \right) \quad (14)$$

$$\delta = \left(\frac{\Delta H - R_g T}{V^L} \right)^{1/2} \quad (15)$$

در رابطه بالا V^L حجم مولی فاز مایع است که از معادله حالت به دست می آید.

در روش دوم مقادیر جزء مولی و حجم مولی هر یک از اجزاء به عنوان داده به برنامه وارد شده و با روابط زیر پارامتر حلالیت فاز مایع محاسبه می گردد.

$$V_m = \sum x_i V_i \quad (16)$$

$$\phi_i = \frac{x_i V_i}{V_m} \quad (17)$$

$$\delta_L = \sum \phi_i \delta_i \quad (18)$$

که در آن x_i کسر مولی جزء i در فاز مایع است. بدیهی است که نتایج حاصل از روش دوم تا حدود زیادی به صحت و دقت مقادیر ورودی به مدل بستگی دارد. در کل، روش پیش بینی رسوب آسفالتین را می توان به شرح ذیل توضیح داد:

یک معادله حالت برای پیش بینی حجم مولی مایع V^L مخلوط نفت خام-آسفالت مورد استفاده قرار می گیرد که این امر شامل تعدادی مفروضات اولیه می باشد. زیرا نفت خام یک مخلوط چند جزئی شامل اجزاء بسیار زیادی است که یا باید یک محاسبه تعادل فازی با کل اجزاء صورت گیرد که کار بسیار مشکلی است یا نفت خام را با یک یا چند شبه-جزء معرفی نمود که ممکن است یک

$$\begin{aligned} \ln \phi_a^S + \left(1 - \frac{V_a^S}{V_S^S} \right) \phi_S^L + \frac{V_a^S}{R_g T} (\delta_a - \delta_S)^2 (\phi_S^S)^2 = \\ \ln \phi_a^L + \left(1 - \frac{V_a^L}{V_S^L} \right) \phi_S^S + \frac{V_a^L}{R_g T} (\delta_a - \delta_S)^2 (\phi_S^L)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

با فرض اینکه تشکیل یک فاز مجزا در مایع، اثری بر تعادل بخار-مایع نخواهد داشت و نیز آسفالتین به صورت خالص تشکیل می شود، لذا روابط ذیل را می توان نتیجه گیری نمود:

$$\phi_S^S = 0 \quad (7)$$

$$\ln \phi_a^S = \left[\ln \phi_a^L + \left(1 - \frac{V_a^L}{V_S^L} \right) \phi_S^S \right] + \frac{V_a^L}{R_g T} (\delta_a - \delta_S)^2 (\phi_S^L)^2 \quad (8)$$

$$\phi_a^L = \phi_a^S \exp \left[\phi_S^L \left(\frac{V_a^L}{V_S^L} - 1 \right) - \frac{V_a^L (\phi_S^L)^2}{R_g T} (\delta_a - \delta_S)^2 \right] \quad (9)$$

$$\delta^L = \phi_a^L \delta_a + \phi_S^L \delta_S \quad (10)$$

که با فرض $\phi_S = \frac{x_S V_S^L}{V^L}$ می توان نوشت:

$$V^L = x_a V_a^L + x_S V_S^L \quad (11)$$

که در آن V_L نمایشگر حجم مولی مخلوط مایع نفت خام-آسفالتین بوده و x_a و x_S به ترتیب کسر مولی آسفالتین و حلال را نشان می دهد. بنابراین:

$$\phi_S^L \left(\frac{V_a^L}{V_S^L} - 1 \right) = \frac{x_S V_S^L}{V^L} \left(\frac{V_a^L}{V_S^L} - 1 \right) =$$

$$\frac{x_S V_a^L}{V^L} - \frac{x_S V_S^L}{V^L} = \frac{(1 - x_a) V_a^L - x_S V_S^L}{V^L} \times$$

$$\phi_S^L \left(\frac{V_a^L}{V_S^L} - 1 \right) = \frac{V_a^L}{V^L} - \frac{x_S V_a^L + x_S V_S^L}{V^L} = \frac{V_a^L}{V^L} - 1 \quad (12)$$

و در نتیجه:

$$\phi_a^L = \phi_a^S \exp \left[\frac{V_a^L}{V^L} - 1 - \frac{V_a^L}{R_g T} (\delta_a - \delta_L)^2 \right] \quad (13)$$

اگر چنانچه فاز جامد، آسفالت خالص (یا آسفالتین) باشد، در این صورت $\phi_a^S = 1$ و معادله ۱۳ بیشترین مقدار آسفالت (یا آسفالتین) محلول در نفت خام را پیش بینی خواهد نمود. بنابراین، تفاوت میان بیشترین مقدار (به صورت درصد وزنی) آسفالت یا آسفالتین W_m که در یک

محاسبات تعادل بخار- مایع محاسبه می‌شود. ابتدا باید مشخص شود که کدام پارامتر تاثیر بیشتری بر رفتار فازی آسفالتین دارد. بنابراین آنالیز حساسیت بر روی پارامترهای حجم مولی آسفالتین و پارامتر حلالیت آسفالتین انجام شد.

آنالیز حساسیت بر روی پارامترهای مدل رسوب آسفالتین

برای انجام آنالیز حساسیت، با توجه به اینکه تمرکز بر روی دو پارامتر حجم مولی و پارامتر حلالیت آسفالتین می‌باشد و باید حساسیت این دو پارامتر بر روی مقدار رسوب سنجیده شود، لازم است یک نفت انتخاب شده و حساسیت‌سنجی صورت پذیرد. لذا از یک نمونه سیال مصنوعی^۳ که ترکیب آن در جدول ۱ آمده و همچنین از مفروضات اولیه برنامه که مقادیر منطقی هستند، استفاده می‌گردد. مفروضات اولیه برنامه از مقالات معتبر که برای مشخص‌سازی برش C_7^+ نگارش یافته‌اند، استخراج شده است. در ضمن آسفالتین موجود در سیال نمونه، ۱۵٪ وزنی در نظر گرفته شد.

جدول ۱- ترکیب سیال مصنوعی مورد استفاده در آنالیز حساسیت سنجی

اجزاء	کسر مولی
C_1	۰/۲
C_2	۰/۲
C_3	۰/۲
iC_5	۰/۲
C_7^+	۰/۲

همان‌گونه که قبلاً ذکر شد، در اکثر تحقیقات انجام شده حجم مولی آسفالتین در حدود $1000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ فرض شده است [۱]، لذا اثر تغییرات پارامتر حلالیت آسفالتین بر روی میزان رسوب آسفالتین بررسی گردید. همچنین به منظور مطالعه و بررسی تغییرات حجم مولی آسفالتین نیاز به انتخاب مقدار ثابت برای پارامتر حلالیت می‌باشد که در روش تئوری پلیمری فلوری-هاگینز مقدار این پارامتر $13/5$ و برای روش مدل رسام دانا ۱۸ در نظر گرفته شد. شکل ۱ اثر تغییر حجم مولی بر روی آسفالتین رسوب داده را برای

نمایش دقیق یا غیر دقیق از مخلوط را ارائه نماید.

مطالعات تجربی هیرشبرگ و همکاران نشان می‌دهد که پارامتر حلالیت آسفالت δ_a نزدیک به پارامتر حلالیت نفتالین است و حجم مولی آسفالت V_a^L در فاز مایع بین ۱ تا $1 \text{ m}^3/\text{kmol}$ تغییر می‌کند. بنابراین می‌توان با V_a^L به صورت یک پارامتر قابل تنظیم رفتار کرد یا آن را در یک مقدار منطقی ثابت نگه داشت و محاسبات را ادامه داد. از آنجایی که نتایج خیلی به V_a^L حساس نیست، این کمیت را می‌توان بدون خطای زیادی در یک مقدار ثابت نگه داشت. در این مطالعه پارامترهای V_a^L و δ_a به عنوان پارامترهای قابل تنظیم در نظر گرفته شده است. وقتی پارامترهای V_a^L ، δ_a و δ_L تعیین شدند، می‌توان معادله ۱۳ را برای پیش بینی ϕ_a^L به کار بسته و به میزان جامد رسوب داده دست یافت.

$$W = W_m - \phi_a^L \quad (19)$$

الگوریتم برنامه

در ابتدا، برای رسیدن به نتایج دقیق‌تر و تسهیل در انجام محاسبات، در صورت داده‌های نمونه نفت انتخاب شده برای انجام آزمایش تغییراتی ایجاد می‌گردد. به بیان دیگر برش C_7^+ یا برش C_{12}^+ را تا C_{45}^+ ، به روش ویتسون^۱ شکسته (تفکیک‌سازی) و بعد خواص بحرانی و ضریب بی‌مرکزی جزء C_{45}^+ به وسیله روابط تجربی پیش‌بینی می‌شود (خواص بقیه اجزاء به صورت جدول وارد برنامه می‌گردد). سپس عملیات یکپارچه‌سازی با استفاده از روش یکپارچه‌سازی ویتسون و قوانین اختلاط هانگ^۲ بر روی آن انجام می‌گیرد تا نفت خام ترکیبی از شبه‌جزء‌ها و اجزاء خالص شود. سپس با استفاده از معادله حالت پنگ رابینسون عملیات تبخیر آبی انجام می‌گیرد [۱۸ و ۱۹].

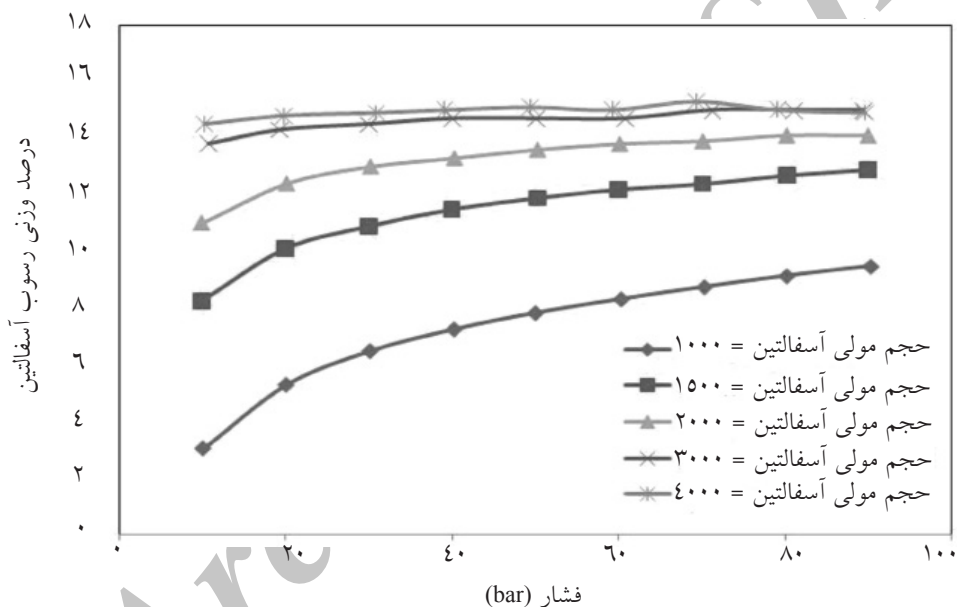
نتایج حاصل از مدل رسوب آسفالتین

همان‌گونه که قبلاً ذکر شد در این تحقیق از مدل محلول پلیمری همگن برای پیش‌بینی رفتار فازی آسفالتین استفاده گردید که پارامترهای مجهول حجم مولی آسفالتین و پارامتر حلالیت آسفالتین می‌باشد. مقادیر سایر پارامترها، توسط

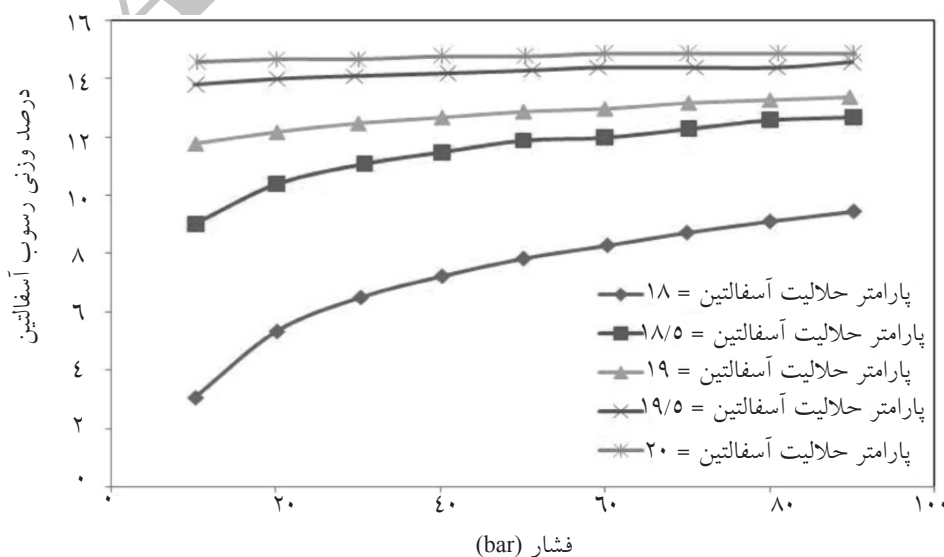
1. Whitson
2. Hong
3. Synthetic

همان‌گونه‌که در دو شکل فوق مشاهده می‌شود، تغییر حجم مولی به میزان ۳۰۰٪ در مقایسه با تغییرات به ترتیب تا ۱۴٪ و ۱۱٪ در پارامتر حلالیت آسفالتین نتیجه تقریباً یکسانی در مقدار آسفالتین رسوب داده شده ایجاد می‌کند. بنابراین واضح است که تغییر جزئی در پارامتر حلالیت، تأثیر زیادی در مقدار رسوب آسفالتین دارد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش حجم مولی آسفالتین، رسوب آسفالتین افزایش می‌یابد. این نتیجه منطقی می‌باشد، زیرا افزایش حجم مولی آسفالتین باعث کاهش دانسیته مولی آسفالتین می‌شود که متعاقباً باعث کاهش برهم‌کنش آسفالتین با اجزاء سبک‌تر می‌گردد.

روش مدل رسام دانا نشان می‌دهد. در مرحله بعد مقادیر پارامتر حلالیت آسفالتین تغییر داده شد و تأثیر آن بر روی میزان رسوب مطالعه گردید. بسیاری از محققان بر اساس مشاهدات و نتایج آزمایشگاهی بر این عقیده‌اند که حجم مولی آسفالتین را می‌توان ثابت فرض کرد و بر همین اساس مقدار آن را در بسیاری از موارد حدود $1000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ در نظر می‌گیرند. شکل ۲ تأثیر تغییر پارامتر حلالیت آسفالتین بر روی آسفالتین رسوب داده شده را نشان می‌دهد. ترکیب نمونه نفت خام، مشخصات C_7^+ و میزان آسفالتین نفت همانند حالت قبل است.



شکل ۱- آنالیز حساسیت‌سنجی پارامتر حجم مولی آسفالتین با استفاده از روش مدل رسام دانا



شکل ۲- آنالیز حساسیت‌سنجی پارامتر حلالیت آسفالتین با استفاده از روش رسام دانا

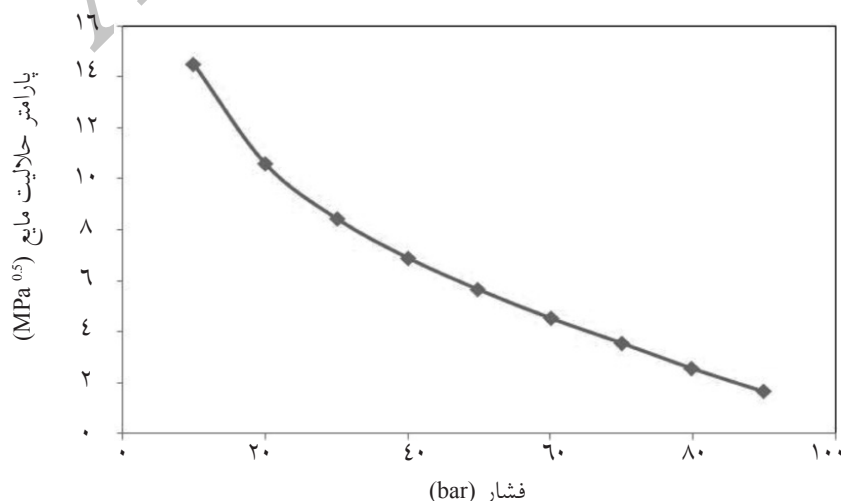
به ترتیب از مراجع [۴] و [۲۰] انتخاب شده‌اند، نشان داده شده است و در ادامه به نتایج حاصل از دو مدل برای هر مورد اشاره خواهد شد. همچنین در جدول ۴ مقادیر رسوب آسفالتین به ازاء فشارهای مختلف داده شده است. همان‌گونه که در قسمت‌های قبل مشاهده شد، پارامتر حلالیت آسفالتین با فشار متغیر است. در این قسمت مقدار ثابت $1000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ برای حجم مولی آسفالتین در نظر گرفته شد و با استفاده از مقادیر رسوب آسفالتین برای هر نمونه نفتی، پارامتر حلالیت آسفالتین به منظور تطبیق با مقادیر تجربی در هر فشار تغییر داده شد.

شکل ۴ مقایسه بین مقادیر آزمایشگاهی رسوب آسفالتین موجود در مقالات و مقدار رسوب آسفالتین حاصل از پیش‌بینی مدل را برای نفت شماره ۱ نشان می‌دهد. در شکل‌های ۵ و ۶ نیز مقدار تنظیم شده پارامتر حلالیت آسفالتین با استفاده از روش‌های تئوری-فلوری-هاگینز و مدل رسام دانا رسم شده است. همچنین پارامترهای محاسبه شده برای نفت شماره ۱ و ۲ با استفاده از دو روش در جداول ۵ تا ۸ آمده است. شیوه محاسبه آسفالتین رسوب داده شده برای نمونه دو نیز همانند نمونه یک است. شکل ۷ مقایسه بین داده‌های تجربی رسوب آسفالتین و داده‌های تطبیق داده‌شده رسوب آسفالتین را برای نفت شماره ۲ نشان می‌دهد. در شکل‌های ۸ و ۹ نیز پارامتر تنظیم شده حلالیت آسفالتین برای نفت شماره دو با استفاده از دو روش رسم شده است

از شکل ۲ به‌طور منطقی می‌توان چنین استنباط کرد که افزایش در پارامتر حلالیت آسفالتین باعث افزایش در مقدار رسوب می‌شود. در واقع از خروجی‌های مدل به‌وضوح مشاهده می‌شود که با افزایش اختلاف بین پارامتر حلالیت آسفالتین و فاز مایع، مقدار آسفالتین رسوب داده‌شده افزایش می‌یابد. همچنین از شکل‌های ۱ و ۲ می‌توان به این حقیقت پی برد که نمی‌توان پارامتر حلالیت آسفالتین را در تمام فشارها ثابت در نظر گرفت. برای درک بهتر نقش پارامتر حلالیت آسفالتین، لازم است رفتار پارامتر حلالیت مایع در قبال تغییرات فشار، مورد ارزیابی قرار گیرد. شکل ۳ نحوه عملکرد پارامتر حلالیت مایع را برای روش مدل رسام دانا، در مقابل فشار نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود پارامترهای حلالیت مایع کمتر از مقادیر گزارش شده برای پارامتر حلالیت آسفالتین هستند و این بدان علت است که پارامتر حلالیت، در واقع اندازه‌گیری انرژی تبخیر عناصر است که باید برای مایع سبک‌تر یک و برای آسفالتین سنگین و مواد جامد کمتر از یک باشد. همچنین مشاهده می‌شود که بعد از فشار اشباع، کاهش پارامتر حلالیت با شیب کمتری صورت می‌پذیرد که به دلیل تغییر ترکیب در پایین فشار اشباع است.

محاسبه رسوب آسفالتین برای نمونه‌های مورد استفاده

در جداول ۲ و ۳ خصوصیات نفت‌های مورد استفاده که



شکل ۳- تغییرات پارامتر حلالیت مایع بر حسب فشار برای نمونه نفت مصنوعی با استفاده از روش رسام دانا

جدول ۲- ترکیب نفت های مورد استفاده

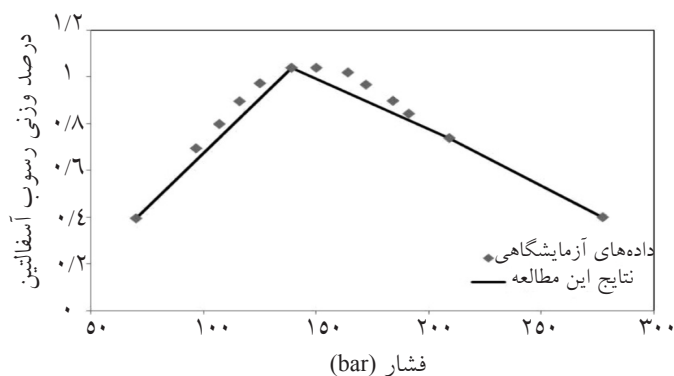
اجزا	نفت شماره ۱ (% مولی)	نفت شماره ۲ (% مولی)
H ₂ S	۰/۰	۰/۰۳
N ₂	۰/۵۷	۰/۲۷
CO ₂	۲/۴۸	۱/۶۶
C ₁	۳۶/۳۷	۳۰/۴۴
C ₂	۳/۴۷	۷/۹۲
C ₃	۴/۰۵	۵/۵۳
i-C ₄	۰/۵۹	۰/۸۷
n-C ₄	۱/۳۴	۲/۵۱
i-C ₅	۰/۷۴	۱/۰۳
n-C ₅	۰/۸۳	۱/۴۹
C ₆	۱/۶۲	۷/۴۳
C ₇ ⁺	۴۷/۹۸	۴۰/۸۲

جدول ۳- خصوصیات جزء سنگین و میزان آسفالتین

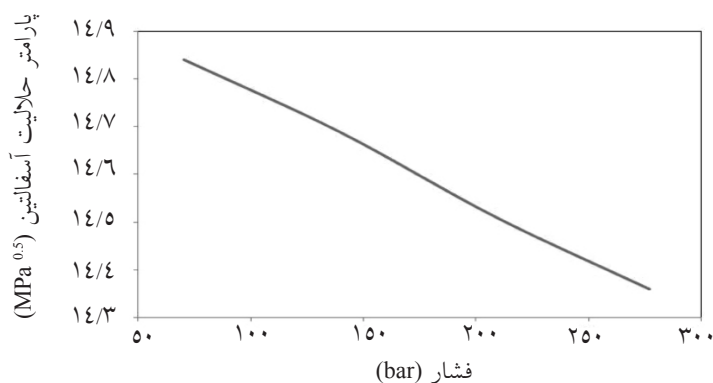
	نفت شماره ۱	نفت شماره ۲
جرم ملکولی C ₇ ⁺	۳۲۹	۲۸۹/۲۲
وزن مخصوص C ₇ ⁺	۰/۹۵۹۴	۰/۹۲
میزان آسفالتین (% وزنی)	۱۶/۸	۶/۶۴

جدول ۴- آسفالتین رسوب شده در فشارهای مختلف

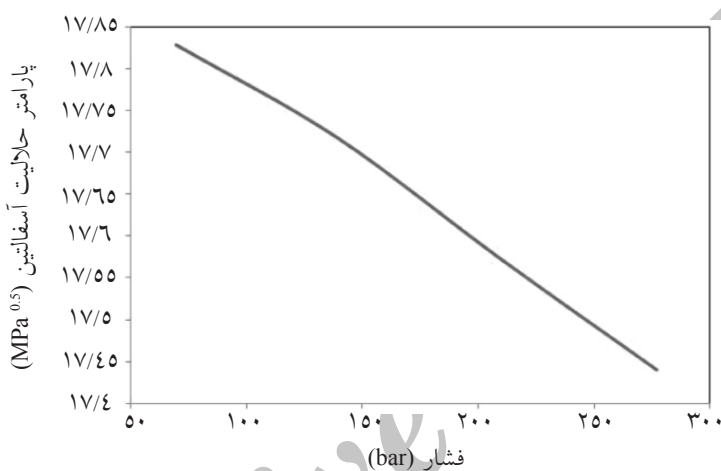
نفت شماره یک در دمای (۳۷۳/۱۵ K)		نفت شماره دو در دمای (۳۶۹/۲۶ K)	
فشار (bar)	درصد رسوب (%wt)	فشار (bar)	درصد رسوب (%wt)
۶۹/۹۶	۰/۴۰۳	۱۰۳/۴۲	۰/۰۲۱۷
۱۳۸/۹	۱/۰۳۷	۱۳۱	۰/۰۶
۲۰۹/۲۳	۰/۷۴۲	۳۷/۱۷۲	۰/۰۵۵۲
۲۷۶/۸	۰/۴۰۲	۳۱۰/۲۶	۰/۰۴۲



شکل ۴- مقایسه بین مقادیر رسوب آسفالتین تجربی و پیش بینی شده برای نفت شماره یک



شکل ۵- پارامتر حلالیت آسفالتین برای نفت شماره یک، به دست آمده از روش فلوری-هاگینز



شکل ۶- پارامتر حلالیت آسفالتین برای نفت شماره یک به دست آمده از مدل رسام دانا

جدول ۵- پارامترهای محاسبه شده مدل برای نفت شماره یک با استفاده از روش فلوری-هاگینز

فشار (bar)	پارامتر حلالیت آسفالتین (MPa ^{0.5})	حجم مولی آسفالتین (cm ³ /mol)	پارامتر حلالیت مایع (MPa ^{0.5})	آسفالتین رسوب داده (%wt)
۶۹/۹۶	۱۴/۸۳۸۳	۱۰۰۰	۱۳/۲۵۱۴	۰/۴۰۳
۱۳۸/۹۱	۱۴/۶۸۴۷	۱۰۰۰	۱۳/۰۵۹۳	۱/۰۳۷
۲۰۹/۲۴	۱۴/۵۰۷	۱۰۰۰	۱۲/۸۹۸۶	۰/۷۴۲
۲۷۶/۸۰	۱۴/۳۵۴۳	۱۰۰۰	۱۲/۷۶۶۲	۰/۴۰۲

جدول ۶- پارامترهای محاسبه شده مدل برای نفت شماره یک با استفاده از روش مدل رسام دانا

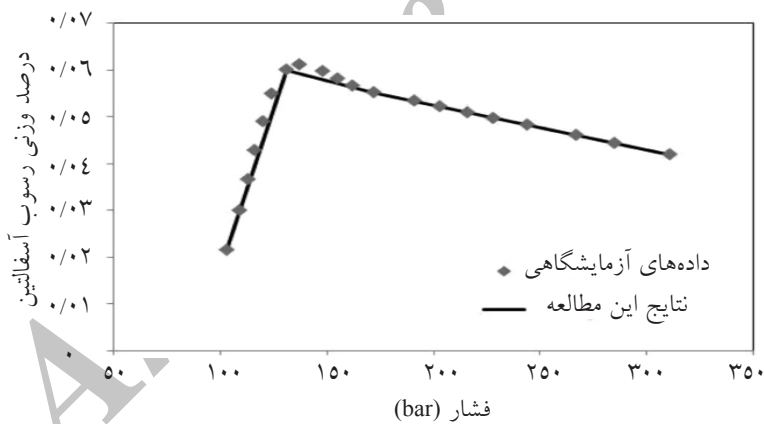
فشار (bar)	پارامتر حلالیت آسفالتین (MPa ^{0.5})	حجم مولی آسفالتین (cm ³ /mol)	پارامتر حلالیت مایع (MPa ^{0.5})	آسفالتین رسوب داده (%wt)
۶۹/۹۶	۱۷/۸۲۹	۱۰۰۰	۱۶/۲۴۲۱	۰/۴۰۳
۱۳۸/۹۱	۱۷/۷۱۷۵	۱۰۰۰	۱۶/۰۹۲۱	۱/۰۳۷
۲۰۹/۲۴	۱۷/۵۷۱	۱۰۰۰	۱۵/۹۶۲۷	۰/۷۴۲
۲۷۶/۸۰	۱۷/۴۳۹۵	۱۰۰۰	۱۵/۸۵۱۴	۰/۴۰۲

جدول ۷- پارامترهای محاسبه شده مدل برای نفت شماره دو با استفاده از روش فلوری-هاگینز

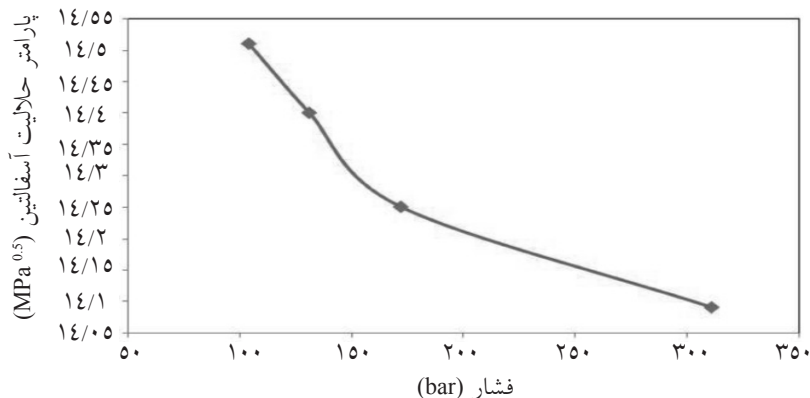
فشار (bar)	پارامتر حلالیت آسفالتین (MPa ^{0.5})	حجم مولی آسفالتین (cm ³ /mol)	پارامتر حلالیت مایع (MPa ^{0.5})	آسفالتین رسوب داده (%wt)
۱۰۳/۴۲	۱۴/۵۱۱۹	۱۰۰۰	۱۲/۲۱۳۹	۰/۰۲۱۷
۱۳۱	۱۴/۴۰۲	۱۰۰۰	۱۲/۰۹۹۹	۰/۰۶
۱۷۲/۳۷	۱۴/۲۴۴۷	۱۰۰۰	۱۲/۹۴۲۹	۰/۰۵۵۲
۳۱۰/۲۶	۱۴/۰۸۵۴	۱۰۰۰	۱۱/۷۸۴۵	۰/۰۴۲

جدول ۸- پارامترهای محاسبه شده مدل برای نفت شماره دو با استفاده از روش مدل رسام دانا

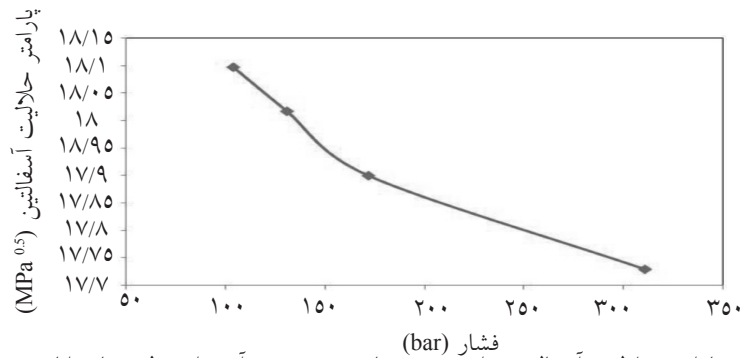
فشار (bar)	پارامتر حلالیت آسفالتین (MPa ^{0.5})	حجم مولی آسفالتین (cm ³ /mol)	پارامتر حلالیت مایع (J/cm ³) ^{0.5}	آسفالتین رسوب داده (%wt)
۱۰۳/۴۲	۱۸/۰۹۵۷	۱۰۰۰	۱۵/۷۹۷۷	۰/۰۲۱۷
۱۳۱	۱۸/۰۱۵۴	۱۰۰۰	۱۵/۷۱۳۳	۰/۰۶
۱۷۲/۳۷	۱۷/۸۹۷۹	۱۰۰۰	۱۵/۵۹۶۰	۰/۰۵۵۲
۳۱۰/۲۶	۱۷/۷۲۹۴	۱۰۰۰	۱۵/۴۲۸۵	۰/۰۴۲



شکل ۷- مقایسه بین مقادیر رسوب آسفالتین تجربی و پیش‌بینی شده برای نفت شماره دو



شکل ۸- پارامتر حلالیت آسفالتین برای نفت شماره دو به دست آمده از روش فلوری-هاگینز



شکل ۹- پارامتر حلالیت آسفالتین برای نفت شماره دو به دست آمده از مدل رسام دانا

پارامتر حلالیت آسفالتین در روش تئوری فلوری-هاگینز کمتر از حد انتظار بود، از این پس، کار با نتایج حاصل از مدل رسام دانا کار پیگیری خواهد شد.

پیشنهاد یک رابطه تجربی برای پیش‌بینی پارامتر حلالیت آسفالتین

برای به دست آوردن رابطه مورد نظر یک معادله چند جمله‌ای غیر خطی، به داده‌های موجود پارامتر حلالیت آسفالتین در مقابل فشار، برازش گردید. این رابطه به صورت زیر به دست آمد:

$$\delta = 2 \times 10^{-8} p^3 - 6 \times 10^{-6} p^2 - 0.0014 p + 18.139 \quad (20)$$

نتایج حاصل از این رابطه کاملاً رضایت بخش بود و خطاها در حد قابل قبول به دست آمد. نتایج به تفصیل در جداول ۹ و ۱۰ آمده است.

همان‌طور که در بخش آنالیز حساسیت مشاهده شد، رسوب آسفالتین به پارامتر حلالیت آسفالتین بسیار حساس است و گاهی اوقات این حساسیت، باعث خطایی برابر با ۱۰٪ در پیش‌بینی رسوب آسفالتین می‌گردد. بنابراین پیشنهاد می‌شود برای پارامتر حلالیت آسفالتین به جای یک راه حل تجربی یک راه حل تحلیلی یا نیمه تحلیلی ارائه گردد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، به طور کلی مدل ارائه شده در پیش‌بینی رسوب آسفالتین دارای نتایج قابل قبولی است. با این وجود هنوز مشکل محاسبه پارامترهای حلالیت در فشارهای مختلف یا برجاست که برای حل آن باید رابطه‌ای میان آنها تدوین نمود. نکته دیگری که باید ذکر شود مقادیر کم پارامتر حلالیت آسفالتین در روش تئوری فلوری-هاگینز در مقایسه با مقادیر پارامتر حلالیت آسفالتین گزارش شده در مقالات است. این مشکل در مدل رسام دانا کمتر می‌باشد. به طوری که مقادیر پارامتر حلالیت آسفالتین در مدل رسام دانا به مقادیر گزارش شده در مقالات نزدیک‌تر است. این مدل بر اساس تئوری محلول پلیمری است و از آنجایی که آسفالتین یک پلیمر نیست، نتایج به دست آمده به اندازه کافی رضایت بخش نیستند. به هر حال، از روند کاهش پارامتر حلالیت با فشار می‌توان نتیجه گرفت که رفتار کلی پارامتر حلالیت آسفالتین صحیح است. مشکل دیگر لزوم تنظیم مدل در هر مرحله از فشار است. به عبارت دیگر در هر مرحله از فشار، پارامتر حلالیت آسفالتین باید تنظیم شود. بنابراین برای اینکه بتوان تعداد پارامترهای تنظیم شونده را تغییر داد، باید روشی برای یافتن رابطه‌ای بین پارامتر حلالیت آسفالتین و دیگر پارامترها ارائه نمود. به دلیل اینکه مقادیر

جدول ۹- مقایسه نتایج حاصل از مدل و رابطه به دست آمده برای پارامتر حلالیت آسفالتین در نفت شماره یک

خطا	رسوب حاصل از رابطه (%wt)	رسوب حاصل از مدل (%wt)	پارامتر حلالیت آسفالتین حاصل از رابطه، [۲۰] $(J/cm^3)^{0.5}$	پارامتر حلالیت آسفالتین حاصل از مدل، $(J/cm^3)^{0.5}$	فشار (bar)
۰/۰۶	۰/۴۰۳	۰/۴۰۳	۱۷/۸۲۹	۱۷/۸۲۹	۶۹/۹۶
۰/۰۸	۱/۰۳۰۲	۱/۰۳۷	۱۷/۷۱۷۱	۱۷/۷۱۷۵	۱۳۸/۹۱
۰/۱۱	۰/۷۴۸	۰/۷۴۲	۱۷/۵۷۱۱	۱۷/۵۷۱	۲۰۹/۲۴
۰/۱۳	۰/۳۹۸	۰/۴۰۲	۱۷/۴۳۹۳	۱۷/۴۳۹۵	۲۷۶/۸۰

جدول ۱۰- مقایسه نتایج حاصل از مدل و رابطه به دست آمده برای پارامتر حلالیت آسفالتین در نفت شماره دو

خطا	رسوب حاصل از رابطه (%wt)	رسوب حاصل از مدل (%wt)	پارامتر حلالیت آسفالتین حاصل از رابطه، [۲۰] $(J/cm^3)^{0.5}$	پارامتر حلالیت آسفالتین حاصل از مدل، $(J/cm^3)^{0.5}$	فشار (bar)
۰/۰۴	۰/۰۲۰۸	۰/۰۲۱۷	۱۸/۰۹۵۶	۱۸/۰۹۵۷	۱۰۳/۴۲
۰/۰۵	۰/۰۶۰۰	۰/۰۶۰۰	۱۸/۰۱۵۴	۱۸/۰۱۵۴	۱۳۱
۰/۰۷	۰/۰۵۴۷	۰/۰۵۵۲	۱۷/۸۹۷۸	۱۷/۸۹۷۹	۱۷۲/۳۷
۰/۰۹	۰/۰۴۲۰	۰/۰۴۲۰	۱۷/۷۲۹۴	۱۷/۷۲۹۴	۳۱۰/۲۶

نتیجه گیری

دیگر این خطا بیشتر می شود و همان طور که قبلاً نیز ذکر شد، گاهی اوقات خطایی برابر با ۱۰٪ در پیش بینی رسوب آسفالتین مشاهده می گردد. بنابراین پیشنهاد می شود برای پارامتر حلالیت آسفالتین به جای یک راه حل تجربی یک راه حل تحلیلی یا نیمه تحلیلی ارائه شود.

همچنین با استفاده از حساسیت سنجی انجام شده در این مطالعه می توان به این نتیجه رسید که تغییر جزئی در پارامتر حلالیت آسفالتین، می تواند تغییرات زیادی در مقدار رسوب ایجاد نماید. در حالی که تاثیر حجم مولی آسفالتین بسیار کمتر از پارامتر حلالیت می باشد. از طرفی با افزایش حجم مولی آسفالتین، مقدار رسوب کاهش می یابد، زیرا افزایش حجم مولی آسفالتین باعث کاهش دانسیته مولی آسفالتین می شود که متعاقباً منجر به کاهش برهم کنش آسفالتین با اجزاء سبک تر می گردد.

علائم و نشانه ها

H : آنتالپی (J/mol)

R : ثابت گازها (J/mol.K)

T : دما (K)

W : درصد وزنی (بدون بعد)

x : درصد مولی (بدون بعد)

حروف یونانی

μ : پتانسیل شیمیایی (J/mol)

ϕ : کسر حجمی (بدون بعد)

v : حجم مولی (m^3/mol)

همان گونه که مشاهده شد در روش فلوری-هاگینز با محاسبه پارامتر حلالیت فاز مایع، مقادیر به دست آمده برای پارامتر حلالیت آسفالتین از مقدار قابل انتظار کمتر بود، در صورتی که مقادیر حاصل از محاسبه پارامتر حلالیت آسفالتین در روش مدل رسام دانا (با وجود اینکه تا حدودی کمتر از مقادیر گزارش شده در مقالات مرجع بود)، قابل قبول تر می باشد. با ارزیابی های انجام شده مشخص گردید که در صورت استفاده از مدل رسام دانا، برنامه به صحت و دقت مقادیر پارامتر حلالیت و حجم مولی اجزای ورودی بسیار حساس می باشد. لذا در این برنامه سعی شد که با استفاده از منابع معتبر، مقادیر ورودی به برنامه حتی الامکان دقت بالایی داشته باشد. با این وجود در بعضی موارد، حدس و تخمین بعضی از مقادیر اجتناب ناپذیر است. به بیانی دیگر پارامترهای حلالیت اجزای خالص و گروه های SCN مستقیم از یکی از منابع گرفته شد، ولی متأسفانه مقدار دقیق و مشخصی برای پارامتر حلالیت جزء سنگین وجود ندارد، پس به ناچار از روش های حدس و تخمین برای برآورد مقدار آن پارامتر استفاده گردید. لازم به یادآوری است اگر در بعضی از حالات پارامتر حلالیت به عنوان یک پارامتر تنظیم در نظر گرفته شود، در آن صورت تعداد پارامترهای تنظیمی افزایش خواهد یافت که ممکن است کار را تا حدودی سخت تر نماید. بنابراین یک رابطه تجربی برای پیش بینی پارامتر حلالیت آسفالتین در فشارهای مختلف ارائه گردید که با استفاده از این رابطه مقادیر به دست آمده رسوب خطای کمتری را نشان دادند. ولی باید در نظر داشت برای نمونه های

α : آسفالتین
 δ : پارامتر حلالیت (MPa^{0.5})
 θ : حالت مرجع

بالانویس
 L : فاز مایع
 S : فاز جامد

زیرنویس
 g : گاز
 s : جامد
 p : پلیمر

منابع

- [1]. Hirschberg A., Dejong L. N. J., Schipper B. A. and Meijer J. G., *Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation*, Soc Petrol Eng J 1984:283B2
- [2] Flory, P., Huggins, M., J.Chem. Phys. 9. PP. 440, 660
- [3]. Mansoori G. A., and Jiang T. S., *Asphaltene deposition and its role on enhanced oil recovery*, Proceeding of the 3rd European Conference on Enhanced oil Recovery, Rome, Italy, 1985.
- [4]. Burke N. E., Hobbs R. D., Kashou S. F., "Measurement and modeling of asphaltene precipitation", J. Pet. Technol. , 42 (11), 1440-1446., 1990.
- [5]. Cimino R., Corraera S., Del Bianco A., Lockhart T. P., "Solubility and phase behavior of asphaltenes in hydrocarbon media", In Asphaltenes: Fundamentals and Applications; Sheu, E. Y., Mullins, O. C., Eds.; Plenum Press: New York, 1995; pp 97-130.
- [6]. Rassamdana H., Dabir B., Nematy M., Farhani F. and Sahimi M., "Asphalt flocculation and deposition: I. the onset of precipitation", AIChE J. 1996, 42, pp 10-22.
- [7]. Leotaritis K. J., "Asphaltene near-wellbore formation damage modelling", SPE Formation Damage Control Conference, Louisiana, SPE 39444, 1998.
- [8]. Victorov A. I., and Firoozabadi A., "Thermodynamic of asphaltene precipitation in petroleum fluids by micellization model", AIChE Journal, 42, pp. 1753, 1996.
- [9]. Smirnova N. A., Victorov A. I., and Kuranov G. L., "New application of equation of state in molecular models of complex fluid mixtures", Fluid Phase Equilibria, 150-151, pp161, (1998)
- [10]. Pan H., and Firoozabadi A., "Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation: micellar growth and precipitation", SPE Production and Facilities Journal, May 1998, 118-127.
- [11]. Won K. W., "Thermodynamics for solid-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures", Fluid Phase Equilibria, Vol. 30, 265-279, 1986.
- [12]. Chung T. H., "Thermodynamic modeling for organic solid precipitation", Paper SPE 24851, Presented at 1992 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Washinton, DC, Oct. 4-7, pp. 869-878.
- [13]. Nghiem, L.X., Hassam, M.S. and Nutakki, R., "Efficient modelling of asphaltene precipitation", SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, TX, SPE 26642, 1993.
- [14]. Nghiem L. X., Coombe D. A., and Ali F., "Compositional simulation of asphaltene deposition and plugging",

SPE 73rd Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, SPE 48996, 1998.

[15]. Kohse B. F., Nghiem L. X., Maeda H., and Ohno K., "Modelling phase behavior including the effect of pressure and temperature on asphaltene precipitation", Proceeding SPE Asia Pasific Oil and Gas Conference and Exhibition, Brisbane, Australia, SPE 64465, 2000.

[16]. Gross J., Sadowski G., "Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules", Ind. Eng.Chem.Res,40, pp1244, 2001.

[17]. Akbarzadeh K., *A new thermodynamic model for prediction of asphaltene precipitation at different conditions*, PhD Thesis, University of Shiraz, 1380.

[18]. Danesh A, *PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids (developments in petroleum science)*, 47, Elsevier, 1998.

[19]. Riazi M. R, *Characterization and properties of petroleum fractions*, First Edition, ASTM, Philadelphia, 2005.

[20]. Mousavi-Dehghani S. A., Mirzayi B. and Vafaie-Sefti M. "Polymer solution and lattice theory applications for modeling of asphaltene precipitation in petroleum mixtures", Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 25, No. 03, pp. 523 - 534, July - September, 2008.

Archive of SID