

استفاده از روش پایش گر انرژی برای مشخص کردن رفتار ترمودینامیکی آسفالتین به همراه مدل سازی با مدل اصلاح شده جامد

مهدی زینلی حسنونند^{۱،۲،۳*}، سیدعلی موسوی دهقانی^۱، فرزانه فیضی^۲، رضا مسیبی بهبهانی^۳

۱- گروه مدل سازی و توسعه نرم افزار، پردیس بالادستی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- گروه ترمودینامیک، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

۳- گروه گاز، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۴/۳/۲۳

چکیده

آسفالتین از مهم ترین رسوب های هیدروکربوری موجود در نفت خام است که در اثر تغییرات دما، فشار و یا ترکیب اجزا در مسیرهای مختلف خط تولید تشکیل می شود. رسوب آسفالتین سبب افزایش گر انرژی نفت، افت فشار خطوط تولید، کاهش بهره دهی چاه های تولیدی و حتی انسداد تولید می شود. تشخیص دقیق زمان و مکان تشکیل و مقدار رسوب از مهم ترین چالش های بهره برداری از میادین مستعد تشکیل رسوب است. تشخیص زمان و مکان تشکیل رسوب آسفالتین با مدل سازی ترمودینامیکی انجام می شود که شامل تعیین فشار شروع رسوب گذاری و اندازه گیری کمی مقدار رسوب تشکیل شده است. در این مطالعه ضمن معرفی استفاده از روش گر انرژی سنجی برای مشخصه سازی رفتار بخش آسفالتین نفت، کارایی آن در مقایسه با روش های متداول تشخیص نقطه رسوب و مقدار رسوب بررسی و در نهایت، با اصلاح مدل ترمودینامیکی جامد، از آن برای مدل سازی رفتار ترمودینامیکی آسفالتین استفاده می شود. برای جامع بودن نتایج از دو نمونه نفت سبک و سنگین یکی از میادین جنوب غرب کشور استفاده شده است. نتایج به دست آمده در دامنه ای وسیع از دما و فشار مخزن تا شرایط استاندارد دارای دقت اند.

کلمات کلیدی: آسفالتین، گر انرژی سنجی، فیلتراسیون، مدل اصلاح شده جامد، نقطه آغاز رسوب.

مقدمه و مرور منابع

می شود. تشکیل رسوب های آلی در نفت خام، ضمن انسداد خط لوله، سبب افزایش گر انرژی نفت و در نتیجه افزایش افت فشار جریان می شود [۱-۳]. طبق تعریف استاندارد، آسفالتین ها در اثر مقدار اضافی نرمال هپتان و نرمال پنتان در نفت خام ایجاد می شوند [۴-۶]. آسفالتین ها قطبی ترین جزء نفت خام هستند که در اثر تغییرات دما، فشار و ترکیب تغییر فاز از جامد به مایع ممکن می شود.

تشکیل رسوب های آلی بر اطمینان تولید تاثیر می گذارد. ایجاد رسوبات آسفالتینی در ستون چاه، خطوط لوله انتقال، مخازن نگهداری و ذخیره نفت خام سبب کاهش تولید، از بین رفتن ابزارهای مکانیکی و بالا رفتن هزینه های بهره برداری

دسته‌بندی می‌شوند [۱۳ و ۱۴]. در روش نوری یا از ابزار میکروسکوپ تحت فشار^۱ و دما استفاده می‌شود و یا با گذر نور مادون قرمز^۲ از محیط نفت، مقدار افت انرژی اشعه را اندازه می‌گیرند [۱۵]. در روش وزن‌سنجی با استفاده از فیلتراسیون تحت فشار نفت، درصد وزنی رسوب ایجاد شده نسبت به وزن نفت اندازه‌گیری می‌شود. در این روش علاوه بر تخمین مقدار فشار آغاز رسوب‌گذاری، مقدار رسوب تشکیل شده در شرایط مختلف ترمودینامیکی به صورت کمی قابل اندازه‌گیری است [۱۶].

در بین روش‌های تشخیص تشکیل جامد در نفت خام، روش گرانروی‌سنجی به دلیل ماهیت فیزیکی و امکان اندازه‌گیری در محدوده‌ای وسیع از فشار و دما جذاب‌تر است. اسکوبو و منصوری نشان دادند که روند تغییرات گرانروی نیوتنی نفت و رسوب‌دهنده‌های آلکانی مانند هپتان و نونان در اثر تشکیل آسفالتین از تخمین نیوتنی خارج می‌شود و رفتاری غیرنیوتنی به خود می‌گیرد؛ بنابراین اولین غلظتی که گرانروی مخلوط نفت و حلال آلی از حالت نیوتنی خارج می‌شد را نقطه شروع رسوب‌گذاری دانستند [۱۱]. علاوه بر آن نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهند که تغییرات گرانروی تابعی از غلظت جامد ایجاد شده در نفت می‌باشند. از دیدگاه رئولوژیک، انیشتین نشان داد که اثر ذرات پراکنده بر گرانروی یک سیال تنها به حجم مجموع ذرات بستگی دارد و وابسته به اندازه ذره نیست؛ اما این یافته درباره مخلوط‌هایی با غلظت بسیار کم و ذرات معلق سخت، کروی، هم‌اندازه و بدون جذب ذرات به هم نیز صادق است [۲۱]. شرم و روتگرز نشان دادند که حتی در غلظت‌های میانی غیرنیوتنی بودن جریان تابعی از اندازه ذرات است و اثر اندازه ذره، زمانی که ذره شکل نامتقارن و قابل تغییر به خود بگیرد، اهمیت بیشتری می‌یابد.

آسفالتین‌ها به صورت یک مولکول خاص در نفت حضور ندارند بلکه رسوب آنها بخشی گسترده از مولکول‌ها با جرم مولکولی ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ گرم بر مول را در بر می‌گیرند [۵ و ۷]. محققان عقیده دارند که با توجه به قطبیت ذرات آسفالتین، بخشی از آنها به صورت محلول و بخشی به صورت کلوییدی در نفت خام حضور دارند. در حالت کلوییدی ذرات آسفالتین با مولکول‌های رزین احاطه شده‌اند. وجود لایه‌ای از رزین در اطراف ذره آسفالتینی سبب ایجاد نیروی دافعه مناسب برای معلق ماندن آسفالتین در نفت خام می‌شود [۸-۱۰].

مطالعات گرانروی نفت‌های مختلف نشان می‌دهند که نفت به عنوان یک ماده تک‌فاز جزو سیال‌های نیوتنی تقسیم‌بندی می‌شود. تغییر فاز از حالت تک‌فازی به دو یا چندفازی (تشکیل ذرات جامد یا حباب گاز) سبب تغییر خواص نفت به یک سیال غیرنیوتنی می‌شود. مهم‌ترین عوامل غیرنیوتنی شدن سیال برهم‌کنش ذرات، عدم تقارن و جهت‌گیری ذرات معلق است. برهم‌کنش سیال ذره و ذره‌ذره عمدتاً تابع اندازه، شکل و غلظت ذره و همچنین خصوصیت سطحی ذره است. به طور کلی وجود ذرات معلق در سیال مادر سبب اثرگذاری بر خواص رئولوژیک از جمله افزایش گرانروی می‌شود [۱۱ و ۱۲]. اندازه ذره شاخصی از ذات ماده و نیروهای بین مولکولی است که خواص رئولوژیک و رفتار هیدرودینامیکی ذره معلق را تعیین می‌کنند، در حالی که غلظت ذرات مقدار برهم‌کنش (برخورد) اجزا را نشان می‌دهد. ذرات با شکل غیرکروی (نامتقارن) در غلظت‌های کم نیز می‌توانند سبب ایجاد رفتار غیرنیوتنی در سیال شوند [۱۳ و ۱۴]. در حالی که در ذرات کروی تنها در غلظت‌های بالا امکان تغییر رفتار به سیال غیرنیوتنی هست.

روش‌هایی مختلف برای تعیین نقطه آغاز تشکیل رسوب آسفالتین در نفت خام وجود دارند که به سه دسته اصلی نوری، وزن‌سنجی و گرانروی‌سنجی

1. High Pressure Microscopy (HPM)

2. Near Infra-Red (NIR)

با رابطه کیگر می‌توان مقدار رسوب ایجادشده را اندازه گرفت. تاکنون مدل‌هایی مختلف برای تخمین رفتار ترمودینامیکی آسفالتین ارائه شده‌اند. در مدل جامد که متداول‌ترین روش است، از تساوی فوگاسیته‌های برش شبه‌جامد در دو فاز مایع و جامد استفاده می‌شود. در این مدل برای تعریف بخش آسفالتینی شکست برش سنگین نفت (nC_7) به کار می‌رود که این برش تا C_{33+} تفکیک می‌شود. چون جرم مولکولی آسفالتین بیش از ۱۲۰۰ گرم بر مول تخمین زده می‌شود، نسبت دادن رفتار C_{33+} ، با جرم مولکولی کم‌تر از ۸۰۰ گرم بر مول، سبب می‌شود خواص فیزیکی مانند حجم مولی، چگالی و برهم‌کنش بخش جامد با دیگر اجزای نفت به‌درستی تخمین زده نشوند. علاوه بر آن تنظیم رفتار فشار-حجم سیال با مشکل و واگرایی همراه می‌شود. از این رو در این مقاله سعی شده خواص آسفالتین ابتدا مستقیماً وارد مدل شوند و رفتار ترمودینامیکی جامد به کمک خود برش آسفالتین، و نه شبه‌جامد (روش ارائه‌شده در نرم‌افزار WinProp)، تعریف شود. در این مقاله سعی شده با استفاده از روش گرانیوی-سنجی و رابطه کریگر (۱۹۷۲) نقطه تشکیل جامد و مقدار جامد ایجادشده اندازه‌گیری شود. در مرحله بعد برای مدل‌سازی رفتار آسفالتین در شرایط مختلف ترمودینامیکی از مدل جامد خالص اصلاح استفاده شود. این مدل در حال حاضر در نرم‌افزار WinProp استفاده می‌شود که نتایج آن به لحاظ فیزیکی محدودیت‌هایی دارند. در ادامه کار ضمن اصلاح نقص فیزیکی این روش، مدل اصلاح‌شده به‌عنوان مدل مطلوب در مدل‌سازی نتایج دو نمونه نفت سبک و سنگین استفاده می‌شود.

روش کار

برای انجام مطالعات مربوط به تشکیل رسوب‌های هیدروکربنی،

آنها در مطالعه خود تنها اثر ذره سیال را در نظر گرفتند و از اثر برهم‌کنش ذرات چشم‌پوشی کردند [۱۳ و ۱۴]. گلیسپ اثر خود تجمعی شدن و توزیع ذرات را بر گرانیوی سوسپانسیون‌های نیوتنی بررسی کرد و به این نتیجه رسید که تجمع ذرات سبب افزایش گرانیوی در این سیالات می‌شود [۲۲]. برای تخمین مقدار گرانیوی سیالات چندجزیی تاکنون رابطه تجربی دقیقی ارائه نشده است. اسکوبو و منصوره نشان دادند که رابطه لوب می‌تواند با دقتی مناسب تغییرات گرانیوی یک ماده دوجزیبی را نشان دهد [۱۱]. رابطه لوب برای یک مخلوط چندجزیی گرانیوی مخلوط را به صورت زیر نشان می‌دهد:

$$v_m = \sum_{i=1}^n \left(x_i v_i e^{\frac{\sum_{j=1}^n \alpha_j x_j}{RT}} \right), i \neq j \quad (1)$$

α_j متغیر گرانیوی مشخصه برای جز j ام؛ x_j نسبت حجمی جزء j ام و v_i و v_m به ترتیب گرانیوی سینماتیک جزء j ام و مخلوط است [۱۶]. روابطی مختلف برای تخمین تغییرات گرانیوی نسبت به حجم سوسپانسیون موجود در سیال نیوتنی ارائه شده‌اند که انتظار می‌رود بتوانند مقدار آسفالتین رسوب‌کرده را تعیین کنند. گلیسپ رابطه زیر را برای گرانیوی نسبی یک مخلوط سوسپانسیون ارائه داد [۲۲]:

$$v_r = \frac{v_s}{v_o} = \frac{1 + x_{eff}/2}{(1 - x_{eff})^2} \quad (2)$$

x_{eff} نسبت حجمی موثر برای ذرات معلق سوسپانسیون و v_o و v_s به ترتیب گرانیوی سوسپانسیون (نفت دارای کلویید آسفالتین) و نفت بدون آسفالتین است. کیگر نیز رابطه‌ای را برای بیان تغییرات گرانیوی نسبی نسبت به حجم کلی اجزای معلق ارائه داد [۲۳]:

$$v_r = \left(1 + \frac{x_p}{x_m} \right)^{-2.5x_m} \quad (3)$$

به ترتیب نسبت حجمی ذره و نسبت جورشدهگی^۱ حداکثر و برای تنش برشی کم ۰/۶۳ هستند. نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهند که

1. Packing fraction

2. Splitting

نفت و فیلتراسیون ذرات تحت فشار. چون فشار عامل اصلی تغییر فاز آسفالتین است، در مورد ذرات آسفالتین عملیات تخلیه طبیعی شامل افت فشار از فشار مخزن تا فشار اتمسفر در دمای مخزن انجام شد. در روش اندازه‌گیری گرانبوی، بزرگی ذره مستقیماً در اندازه‌گیری دخالت ندارد، بلکه اثر تغییر فاز در خواص فیزیکی مانند گرانبوی موثر است. به این خاطر از دستگاه گرانبوی سنج تحت فشار گوی غلطان^۲ استفاده شد.

برای اندازه‌گیری گرانبوی تحت فشار از دستگاه گوی غلطان استفاده شد. اساس کار دستگاه بر سرعت سقوط گوی سربی در ستون ۵۰ cm نفت است. مدت زمان افت گوی به‌عنوان شاخصی از گرانبوی نفت استفاده می‌شود. برای افزایش دقت محاسبات، می‌توان زمان سقوط را تا ۰/۰۱ ثانیه اندازه گرفت و به‌ازای سه زاویه ۷۰، ۴۵ و ۲۳ درجه نیز آزمایش تکرار شده است (شکل ۱).

بحث و بررسی

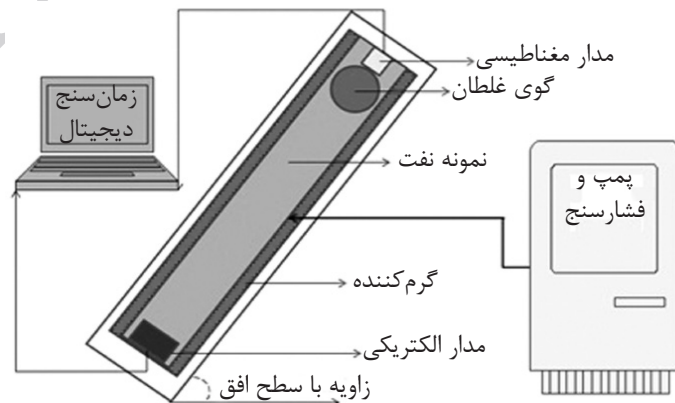
مطالعات نشان می‌دهند که تغییرات دما، فشار و ترکیب نقشی موثر در تغییر فاز آسفالتین از مایع به جامد دارند، اما فشار موثرترین عامل برای تشکیل ذرات جامد آسفالتینی است.

طیفی گسترده از آزمایش‌ها باید انجام شوند که شامل الف) آزمایش‌های شناسایی ترکیبات نفت خام؛ ب) آزمایش‌های مربوط به تعیین خواص نفت خام و ج) آزمایش‌های مربوط به تعیین خواص رسوب آسفالتین هستند.

الف) برای شناسایی درصد برش‌های اصلی نفت، آزمایش تفکیک SARA روی نمونه نفت سنگین و سبک انجام شد. روش استفاده‌شده در این مقاله براساس روش وسکوئیز و منصوری است [۱۶]. علاوه بر تعیین چهار برش اصلی نفت خام، مقدار غلظت اجزای مختلف نفت با استفاده از دستگاه تقطیر میکرو و کروماتوگراف گازی و موازنه مولی اجزا تعیین شد.

ب) برای شناسایی رفتار ترمودینامیکی نفت‌های سبک و سنگین شامل تغییرات حجم-فشار و دما، آزمایش‌های انبساط در جرم ثابت و انبساط در حجم ثابت انجام و رفتار خواص نفت مانند فشار حباب، نسبت گاز به نفت، تورم گاز و نفت، درصد ترکیبات، گرانبوی و چگالی فازهای گاز و نفت محاسبه شده‌اند.

ج) برای شناسایی نقطه تشکیل آسفالتین سه گروه آزمایش روی نفت‌های سبک و سنگین انجام شدند: استفاده از نور نزدیک به مادون قرمز به کمک سیستم تشخیص ذرات جامد^۱؛ اندازه‌گیری گرانبوی



شکل ۱. نمایی از دستگاه اندازه‌گیری گرانبوی در فشار و دمای بالا به کمک گوی غلطان.

1. Solid Detector System
2. Rolling Ball Viscometer

تغییر فاز دهند، اگر چه این ناپایداری برای نفت سبک بیش تر خواهد بود.

برای تعیین فشار اولیه تشکیل رسوب، با استفاده از سیستم تشخیص جامد و نمونه نفت سبک به شرایط اولیه مخزن رسیدند (۶۵/۹۰ mPa و ۴۰۸/۴ k). با توجه به عامل فشار در تشکیل رسوب آسفالتین، مقدار انرژی گذر کرده از محیط نفت نسبت به فشار در دمای ثابت ثبت شد. نتایج تغییرات توان نوری گیرنده سیستم تشخیص جامد نسبت به فشار برای نمونه نفت سبک در شکل ۲ نشان داده شده‌اند: تغییرات توان نسبت به فشار در فشار ۴۲/۳۲ mPa شروع می‌شوند که این فشار به‌عنوان فشار آغاز تشکیل رسوب در نظر گرفته می‌شود. متأسفانه به‌دلیل کدر بودن زیاد نمونه نفت سنگین و عدم دسترسی به سل شیشه‌ای با قطر نازک‌تر، انجام آزمایش تشخیص جامد روی این نفت ممکن نبود.

برای آزمایش روش گرانی سنجی دو نمونه نفت سبک و سنگین با خصوصیات ارایه‌شده در جدول ۱ انتخاب شده‌اند. این داده‌ها نتیجه انجام آزمایش‌های انبساط نفت زنده شامل انبساط در جرم ثابت و انبساط در حجم ثابت‌اند.

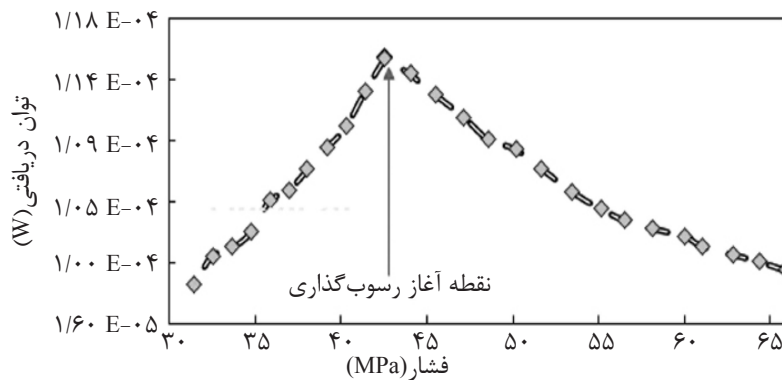
این دو نمونه نفت مربوط به لایه‌های مختلف یکی از میدان‌های جنوب غربی کشوراند. نتایج آزمایش تفکیک برش‌های اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین به تفکیک در جدول ۲ ارایه شده‌اند که نشان می‌دهند درصد رزین و آسفالتین در نفت سبک بسیار کم‌تر از مقدار مشابه در نفت سنگین است، اگر چه برخلاف انتظار، ناپایداری مولکول آسفالتین در نفت سبک بیش تر است. شاخص ناپایداری کلوییدی [۲۱]، نشان می‌دهد که هر دو نمونه نفت مطالعه‌شده از نظر تشکیل رسوب‌های آسفالتینی ناپایداراند و انتظار می‌رود با انجام آزمایش تخلیه طبیعی مولکول‌های آسفالتین

جدول ۱ خصوصیات اصلی نفت‌های سبک و سنگین مطالعه‌شده.

نفت سنگین	نفت سبک	واحد	خصوصیت
۳۶۸/۴	۴۰۸/۴	K	دمای مخزن
۳۴/۷۲	۶۵/۹۰	MPa	فشار مخزن
۱۱/۳۹	۲۵/۶۶	MPa	فشار حباب
۶۸/۶۹	۲۵۵/۹۲	m ³ /m ³	نسبت گاز به نفت
۱/۲۷۸۱	۱/۹۵۳۹	Rm ³ /Sm ³	ضریب حجمی سازند نفت
۲۰/۴۲	۳۳/۷۹	°API	درجه سنگینی نفت مرده
۲/۴۱×۱۰ ^{-۴}	۲/۲۳×۱۰ ^{-۴}	(K) ⁻¹	ضریب انبساط گرمایی
۱/۰۲×۱۰ ^{-۶}	۲/۰۱×۱۰ ^{-۶}	(kPa) ⁻¹	ضریب تراکم‌پذیری
۳/۰۲۷۶	۰/۲۴۰۹	MPa.s	گرانروی نفت در فشار حباب
۴/۰۸۴۳	۰/۳۵۴۵	MPa.s	گرانروی نفت در فشار مخزن

جدول ۲ نتایج آزمایش تعیین برش‌های SARA به‌همراه مقدار شاخص ناپایداری کلوییدی برای دو نمونه نفت سبک و سنگین.

نوع نفت	اشباع	آروماتیک	رزین	آسفالتین	شاخص ناپایداری کلوییدی
سبک	۶۴/۹	۲۹/۱	۵/۱	۰/۹	۱/۹۲
سنگین	۴۴/۷	۳۱/۹	۱۲/۲	۱۱/۲	۱/۲۶



شکل ۲ نتایج گذردهی نور مادون قرمز از نفت سبک و تغییرات توان عبوری نسبت به فشار در این نفت.

کار رفت. تغییرات گرانیوی نسبت به فشار در هر یک از دو نمونه نفت در جدول ۴ ارائه شده‌اند. نتایج، تغییر گرانیوی در نقطه‌ای مشابه با نقطه تشکیل آسفالتین را نشان می‌دهند (شکل‌های ۴ و ۵). تغییرات گرانیوی و خروج از حالت خطی برای نفت سبک در فشار $42/74$ MPa و برای نفت سنگین در فشار $24/13$ MPa رخ داده‌اند. این نتیجه مشابه نتایج حاصل از سیستم تشخیص جامد و آزمایش فیلتراسیون تحت فشار است و این مطالعه اثر تشکیل رسوب بر گرانیوی را در شرایط تحت فشار و دما اثبات می‌کند. در واقع با توجه به خطی بودن رابطه گرانیوی و فشار در مایعات نیوتنی، کلویدهای آسفالتینی به‌عنوان عامل تغییر ماهیت نفت از حالت سیال نیوتنی به سیال غیرنیوتنی عمل می‌کنند. عواملی مختلف مانند غلظت ذرات جامد، اندازه ذرات جامد و شکل ذرات می‌توانند در این تغییر ماهیت موثر باشند [۴، ۸، ۱۱]. برای تعیین دقیق نقطه آغاز تغییرات می‌توان نمودار گرانیوی نسبی را نسبت به فشار برای هر دو نمونه نفت سبک و سنگین ترسیم کرد. از آنجا که روند تغییرات درصد وزنی رسوب آسفالتین نسبت به فشار تا نقطه حباب همانند تغییرات گرانیوی نسبی به فشار است و با توجه به رابطه کیگر (رابطه ۳)، می‌توان رابطه‌ای بین گرانیوی نسبی نسبت به نسبت حجمی آسفالتین ارائه داد. با فرض ثابت بودن دانسیته آسفالتین، نسبت حجمی را می‌توان به نسبت جرمی تبدیل کرد.

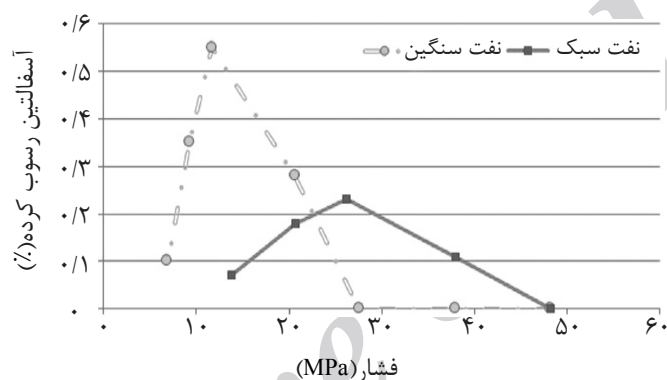
برای راستی‌آزمایی نتایج حاصل از روش نوری، مقدار وزنی رسوب ایجادشده در نفت‌ها با استفاده از روش فیلتراسیون اندازه‌گیری شد. نتایج آزمایش فیلتراسیون برای دو نمونه نفت سبک و سنگین در دمای مخزن در جدول ۳ و شکل ۳ ارائه شده‌اند. نقاطی از جدول که با خط تیره مشخص شده‌اند در واقع اندازه‌گیری نشده‌اند. نتایج آزمایش فیلتراسیون نشان می‌دهند که رسوب آسفالتین در نفت سبک در فشاری بالاتر رخ می‌دهد و به‌دلیل ناپایداری بیش‌تر آسفالتین‌ها در نفت سبک از نفت سنگین است که با شاخص ناپایداری کلوییدی نشان داده شد. در هر دو نمونه نفت مقدار بیشینه رسوب در نزدیکی فشار حباب رخ می‌دهد. از سوی دیگر مقدار بیشینه درصد وزنی رسوب در نفت سبک بیش از نفت سنگین است [۲۱].

نتایج فیلتراسیون نشان می‌دهند که محدوده تشکیل رسوب برای نفت سبک، فشار $48/26$ تا $37/92$ MPa است. برای نمونه نفت سنگین این فشار $27/56$ تا $20/67$ MPa خواهد بود. برای نفت سبک، این نتیجه با نتیجه آزمون سیستم تشخیص جامد (فشار $42/32$ MPa) مطابق است.

با اطمینان از نتایج به‌دست‌آمده از دو روش نوری و فیلتراسیون، تاثیر تشکیل رسوب آسفالتین بر خواص رئولوژیک نفت بررسی شد. با توجه به فشار و دمای بالای آزمایش، ابزار گرانیوی-سنج گوی غلطان برای اندازه‌گیری گرانیوی نفت‌ها به

جدول ۳ تغییرات درصد وزنی آسفالتین رسوب کرده در دو نمونه نفت سبک و سنگین (نتایج روش فیلتراسیون).

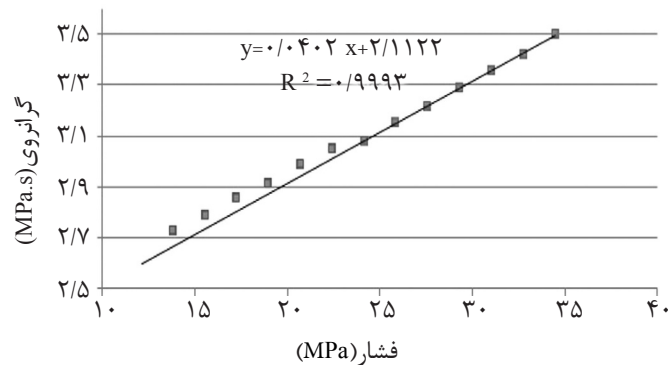
فشار (MPa)	آسفالتین در نفت سنگین (%wt)	آسفالتین در نفت سبک (%wt)
۴۸/۲۶	۰/۰۰	۰/۰۰
۳۷/۹۲	۰/۰۰	۰/۱۱
۲۷/۵۸	۰/۰۰	-
۲۶/۲۰	-	۰/۲۳
۲۰/۶۸	۰/۲۸	۰/۱۸
۱۳/۷۹	-	۰/۰۷
۱۱/۷۲	۰/۵۵	-
۹/۳۱	۰/۳۵	-
۶/۸۹	۰/۱۰	-



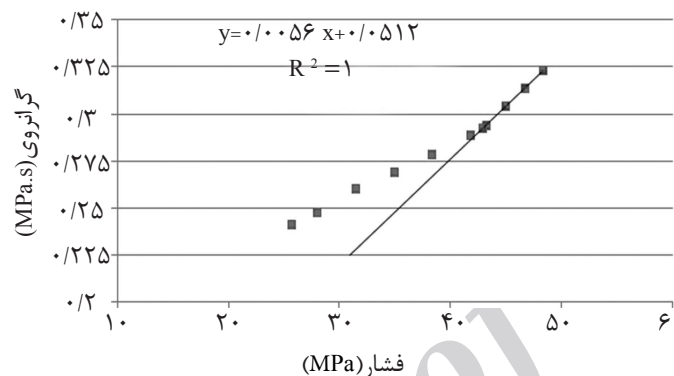
شکل ۳ تغییرات درصد وزنی رسوب آسفالتین نسبت به فشار در دمای مخزن.

جدول ۴ تغییرات گرانیوی نسبت به فشار در دو نمونه نفت سبک و سنگین در دمای ثابت مخزن.

نفت سنگین		نفت سبک	
فشار (MPa)	گرانیوی (MPa.s)	فشار (MPa)	گرانیوی (MPa.s)
۳۴/۴۶	۳/۴۹۸۹	۴۸/۴۱	۰/۳۲۳۳
۳۲/۷۲	۳/۴۲۲	۴۶/۶۹	۰/۳۱۳۵
۳۱/۰۱	۳/۳۵۸۴	۴۴/۹۶	۰/۳۰۳۸
۲۹/۲۹	۳/۲۹۱۸	۴۳/۲۳	۰/۲۹۴۱
۲۷/۵۶	۳/۲۱۴۹	۴۲/۸۸	۰/۲۹۲۲
۲۵/۸۴	۳/۱۵۵۱	۴۱/۸۱	۰/۲۸۸۳
۲۴/۱۲	۳/۰۷۸۷	۳۸/۳۷	۰/۲۷۸۴
۲۲/۴	۳/۰۵۳۱	۳۴/۹۳	۰/۲۶۸۸
۲۰/۶۷	۲/۹۸۸۴	۳۱/۴۸	۰/۲۶۰۳
۱۸/۹۵	۲/۹۱۴۷	۲۸/۰۱	۰/۲۴۷۶
۱۷/۲۳	۲/۸۵۷۴	۲۵/۷۵	۰/۲۴۱۱
۱۵/۵۱	۲/۷۹۴۵		
۱۳/۷۸	۲/۷۳۰۸		



شکل ۴ نمودار تغییرات گرانروی نفت سنگین نسبت به فشار.



شکل ۵ نمودار تغییرات گرانروی نفت سبک نسبت به فشار.

خواص ذوب، پتانسیل شیمیایی فاز جامد را به پتانسیل شیمیایی فاز مایع ارتباط داد. $\mu_{Pure\ i}^S(P, T)$ نمایانگر پتانسیل شیمیایی برای جزء خالص i در فاز جامد در فشار P و دمای T و $\mu_{Pure\ i}^L(P, T)$ نمایانگر پتانسیل شیمیایی برای جزء خالص i در فاز مایع در فشار P و دمای T است. قصد این مقاله یافتن رابطه‌ای برای اختلاف پتانسیل شیمیایی در دو فاز مایع و جامد است. در شکل ۷، $\Delta\mu_i$ بیان‌کننده اختلاف پتانسیل شیمیایی جزء خالص i از نقطه ۱ تا نقطه ۶ است. چون دما در این مسیر ثابت است:

$$\Delta\mu_i = \Delta h_i - T \Delta S_i \quad (4)$$

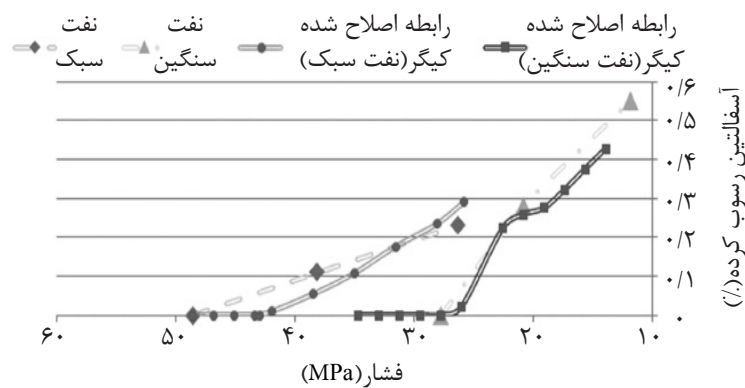
با استفاده از روابط ترمودینامیکی برای تغییرات مقدار آنتالپی و آنتروپی در طول مسیر ۱-۶ مقدار تغییرات پتانسیل شیمیایی جزء i بین فاز مایع و جامد برابر است با:

$$\frac{\mu_{Pure\ i}^L(P, T) - \mu_{Pure\ i}^S(P, T)}{RT} = \frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_{p_i}}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_{p_i}}{R} \left[\ln \frac{T_i^f}{T} \right] + \frac{1}{RT} \int_{p_i^f}^P \Delta v_i dp \quad (5)$$

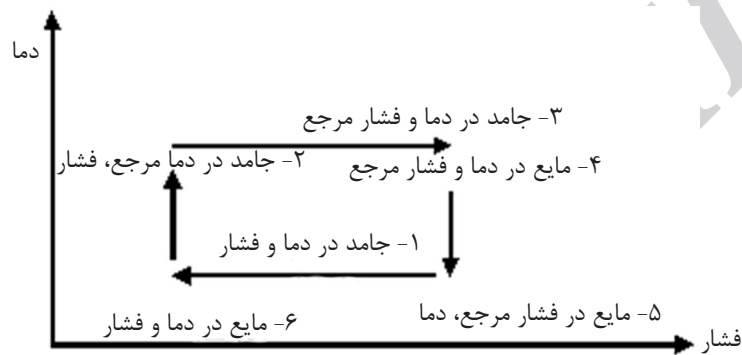
نتایج برآزش و میان‌یابی این نتیجه‌گیری را پیشنهاد می‌کنند (شکل ۶). با فرض استفاده از رابطه کلی کیگر، ضریب جورشدگی حداکثر، برای دو نمونه نفت از رابطه پیروی می‌کند؛ در نتیجه مقدار برای دو نمونه نفت سبک و سنگین با درصد وزنی آسفالتین ۰/۹ و ۱۱/۲ (از آزمون SARA) برابر است با ۰/۳۸ و ۰/۳۱. نتایج دقیقی مناسب در تخمین فشار تشکیل رسوب آسفالتین و تعیین درصد وزنی رسوب آسفالتین دارند. طبق استاندارد، نتایج به‌دست‌آمده از آزمون IP-143، که مبنای محاسبات درصد وزنی آسفالتین است، حداکثر ۱۰٪ دامنه خطا دارند؛ لذا به‌نظر می‌رسد با توجه به دقت بالای محاسبه گرانروی، می‌توان نتایج گرانروی را با اطمینانی بیش‌تر در محاسبات به کار برد.

مدل‌سازی

چون معادله حالتی برای بیان رفتار حجمی فاز جامد وجود ندارد، می‌توان به‌کمک بعضی از



شکل ۶ نمودار تغییرات درصد وزنی آسفالتین رسوب کرده نسبت به فشار و تخمین این مقدار با مدل گرانی برای هر دو نوع نفت.



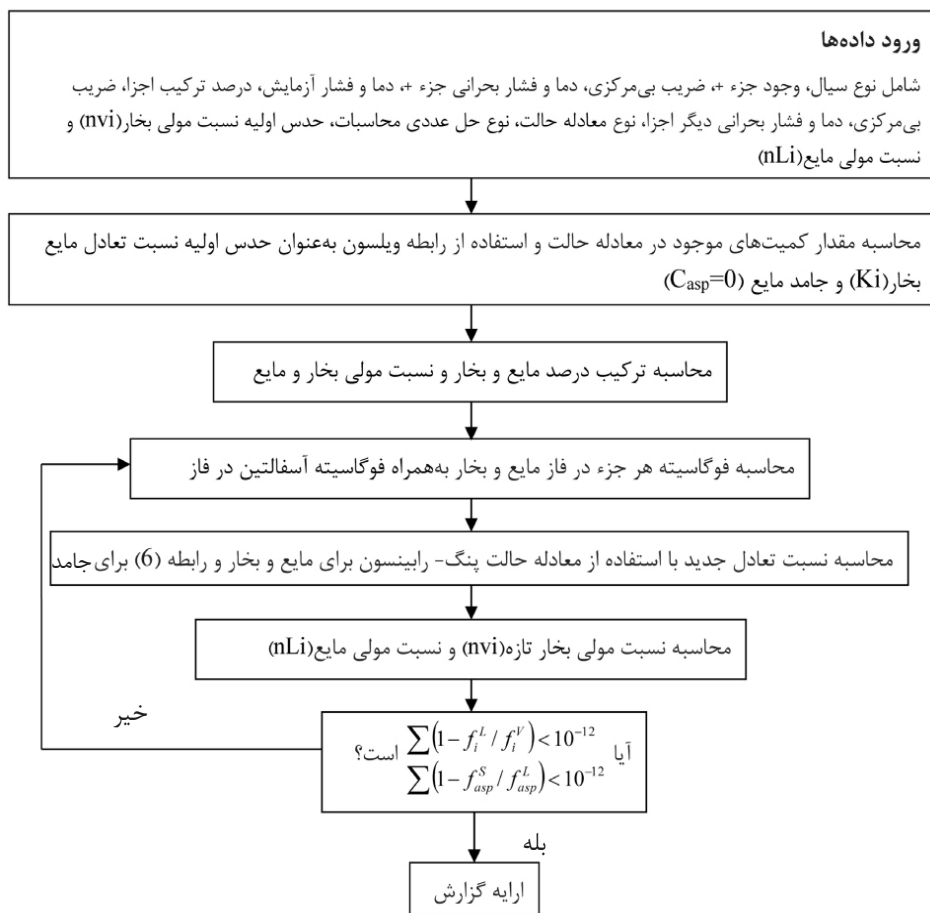
شکل ۷ مسیر ترمودینامیکی برای مدل سازی رفتار جامد.

با آسفالتین ندارد. به عنوان مثال در آزمایشگاه با استفاده از دستگاه اندازه گیری جرم مولکولی OSMOMETER-010 جرم مولکولی بخش آسفالتین نفت سبک و سنگین به ترتیب ۲۰۵۱ و ۲۴۹۵ گرم بر مول اندازه گیری شد که اختلاف زیادی با مقادیر استفاده شده در مدل جامد دارند. از این رو در مدل تازه، آسفالتین از ابتدا به عنوان یکی از اجزای نفت استفاده شد. با این اصلاح ترکیب اولیه نفت سبک و سنگین به صورت جدول ۵ خواهد بود. با استفاده از نرم افزار MATLAB و تهیه فلوجارت لازم برای تعادل جامد-مایع-گاز محاسبات مربوط به تعادل ترمودینامیکی انجام شدند. نتایج برنامه براساس فلوجارت زیر در شکل ۸ ارایه شده اند. با استفاده از این الگوریتم و تعریف اولیه آسفالتین به عنوان یک جزء مستقل، مقدار درصد وزنی آسفالتین در فشارهای مختلف برای دو نمونه نفت سبک و سنگین در فشار مخزن مطابق با شکل ۸ است.

با فرض همدمای انجام شدن فرآیند رسوب که در آزمایش های این تحقیق به کار رفته و استفاده از تعریف فوگاسیته، مقدار فوگاسیته جزء i در فاز جامد برابر است با:

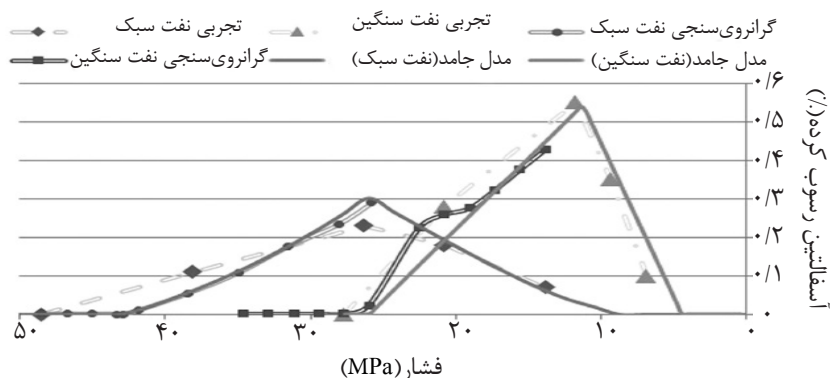
$$f_i^s(P, T) = f_i^L(P_{ref}, T) \exp\left[\frac{V_i(P_{ref} - P)}{RT}\right] \quad (6)$$

P_{ref} ، فشار مینا (فشار آغاز رسوب گذاری)؛ V_i ، حجم مولی جزء i و f_i^s ، فوگاسیته جزء i در فاز جامد است. روابط (۴) و (۵) مبنای محاسبه مقدار رسوب در فاز جامدند. روش به کار رفته در نرم افزار WinProp با فرض خالص بودن فاز جامد و تفکیک برش باقی مانده نفت (مانند C_{7+} یا C_{12+}) تا C_{33+} است. سپس با تنظیم حجم مولی و ضریب برهم کنش متفاوت برای جزء C_{33+} ، سعی می شود نتایج مدل به نتایج آزمایشگاهی شبیه سازی شوند. نقص عمده این مدل آن است که جزء C_{33+} ، با جرم مولکولی حدود ۵۰۰ گرم بر مول، خواص فیزیکی مشابه



جدول ۵ درصد مولی اجزای مختلف در دو نمونه نفت سبک و سنگین.

درصد مولی اجزای نفت سنگین	درصد مولی اجزای نفت سبک	اجزا
۰/۰۴	۰/۴۲	H ₂ S
۰/۳۴	۰/۰۷	N ₂
۳/۲۷	۲/۰۲	CO ₂
۲۷/۱۲	۴۸/۹۱	C ₁
۷/۵۶	۹/۱۴	C ₂
۴/۴۶	۶/۱۹	C ₃
۰/۶۹	۱/۲۲	iC ₄
۱/۸۷	۳/۲۲	nC ₄
۱/۵۹	۱/۰۲	iC ₅
۱/۹۱	۱/۰۵	nC ₅
۸/۷۸	۳/۲۳	C ₆
۴/۸۵	۲/۸۳	C ₇
۳/۷۴	۲/۷۹	C ₈
۳/۷۲	۳/۰۶	C ₉
۲/۹۹	۲/۱۷	C ₁₀
۳/۳۲	۱/۵۸	C ₁₁
۲۳/۵۳	۱۱/۰۱	C ₁₂₊
۰/۲۴	۰/۰۵	Asp
۵۸۸	۳۹۰	Mw _{C₁₂₊} (gr/Mole)
۲۴۹۵	۲۰۵۱	Mw _{Asp} (g/gmole)



شکل ۸ تغییرات درصد وزنی آسفالتین به دو روش گرانروی سنجی و فیلتراسیون و نتایج مدل سازی با مدل جامد اصلاح شده.

می‌توانند معرفی مناسب برای رفتار ترمودینامیکی آن در نفت باشند.

نتیجه‌گیری

طی این مطالعه، مدل جامد اصلاح شده برای مدل سازی رفتار آسفالتین شامل تخمین فشار آغاز رسوب گذاری و درصد وزنی آسفالتین طی یک فرآیند هم‌دما با تغییر فشار معرفی و به کار گرفته و نقطه تشکیل رسوب آسفالتین برای دو نمونه نفت سبک و سنگین به روش‌های نوری، فیلتراسیون (جرمی) و گرانروی سنجی اندازه‌گیری شد. در روش پایش گرانروی با استفاده از دستگاه گوی غلظان، مقدار دقیق فشار تشکیل رسوب و درصد وزنی آسفالتین رسوب کرده در نفت برای هر دو نمونه نفت سبک و سنگین اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهند که استخراج داده‌های وزنی از نتایج گرانروی امکان پذیر است. به همین منظور از رابطه کیگر برای محاسبه درصد وزنی رسوب آسفالتین و نشان دادن اثر غلظت جامد کلوییدی بر تغییرات گرانروی استفاده شد. به دلیل ماهیت پیچیده رسوب آسفالتین و غیرکروی بودن ذرات تشکیل شده ثابت جورشدگی حداکثر، x_m ، در این رابطه به صورت $x_m = 0.45 / (\text{Asphaltene content})$ تغییر کرد. نتایج مدل سازی ترمودینامیکی آسفالتین با استفاده از قانون تساوی فوگاسیته‌ها و با لحاظ کردن

فشار آغاز رسوب گذاری در دمای مخزن برای نفت سبک ۴۲/۷۴ مگاپاسکال و برای نفت سنگین ۲۴/۱۳ MPa به معادله وارد شد. نتایج رگرسیون نشان می‌دهند که مقدار حجم مولی آسفالتین در نمونه‌های نفت سبک و سنگین به ترتیب ۶۰۰ سی‌سی بر مول و ۱۱۹۵ سی‌سی بر مول است. از سوی دیگر مقدار ضریب برهم‌کنش آسفالتین و هیدروکربن‌های سبک مانند متان، اتان و پروپان به ترتیب برای نمونه سبک ۰/۱، ۰/۰۷ و صفر و برای نمونه سنگین ۰/۲۵، ۰/۲۳ و ۰/۲۳ است. انتقال حجم^۱ در مدل اخیر صفر است، در حالی که برای مدل متداول جامد تا ۰/۲، مقدار انتقال حجم باید تغییر کند. علاوه بر این مقدار ضرایب برهم‌کنش در مدل متداول جامد تا ۰/۳ باید تغییر کند که برای نمونه نفت‌های اخیر این تغییرات اندک‌اند. نکته دیگر که باید به‌عنوان مزیت روش اصلاح شده در نظر گرفت مقدار جرم مولکولی آسفالتین است که در محاسبات، مقدار واقعی آزمایشگاهی آن لحاظ شده است.

نکته مشهود دیگر در شکل ۸ آن است که نتایج مدل سازی به نتایج آزمایشگاهی حاصل از روش گرانروی سنجی نزدیک‌تراند که علت آن می‌تواند وجود خطا در محاسبات وزنی آسفالتین به روش IP-143 باشد. به صورت کلی می‌توان نشان داد که مدل جامد توانایی خوبی در مدل سازی جزء سنگین آسفالتین دارد و تغییرات گرانروی آسفالتین نیز

علائم و نشانه‌ها

a : ثابت رابطه	آسفالتین به‌عنوان یک جزء مستقل در محاسبات
x_m : نسبت حداکثر جورشدگی	تعادل جامد-مایع-گاز نشان دادند که با مدل
b : ثابت رابطه	جامد شبیه‌سازی رفتار آسفالتین با دقت بالا و
x_p : نسبت حجمی ذرات	با استفاده از خواص واقعی آسفالتین، مانند جرم
CH : شاخص ناپایداری کلوییدی	مولکولی و حجم مولی واقعی، امکان‌پذیر است. این
ρ_b : چگالی گوی، kg/m^3	مدل هم در تعیین مقدار فشار آغازین رسوب‌گذاری
t : زمان، s	و هم در تخمین مقدار رسوب در شرایط مختلف
ρ_o : چگالی نفت، kg/m^3	ترمودینامیکی به‌خوبی عمل می‌کند. همچنین
v : گرانروی، cP	تطابق داده‌های به‌دست‌آمده از گرانروی‌سنجی با
μ : پتانسیل شیمیایی	مدل ترمودینامیکی از داده‌های فیلتراسیون بیش‌تر
v_r : گرانروی نسبی	است.
f : فوگاسیته، فشار	

مراجع

- [1]. Yen T. F. and Chilingarian G. V., "Introduction to asphaltenes and asphalts," Vol. 2, in Asphaltenes and Asphalts, D.i.P. Science, Editor, Elsevier Science, 2000.
- [2]. Akbarzadeh K., Ratulowski J., Taylor S., "Asphaltene deposition measurement and modeling for flow assurance of subsea tubings and pipelines," in Offshore Technology Conference Brasil, OTC: Rio de Janeiro. p. 22316, 2011.
- [3]. Thawer R. and Graeme Dick D. N., "Asphaltene deposition in production facilities," SPE Production Engineering, pp. 475-480, 1990.
- [4]. Mansoori G. A. "A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids," International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, Vol. 2, Issue 2, pp. 141-167, 2009.
- [5]. Andersen S. I. and Speight J. G., "Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum," Petroleum Science and Technology, Vol. 19, Issue 1&2, pp. 1-34, 2001.
- [6]. Andersen S. I. and Kulbir S. B., "Influence of temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes," Fuel Science and Technology International, Vol. 8, Issue 6, pp. 593-615, 1990.
- [7]. Simon I. and Andersen J. G. S., "Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 22, Issues 1-3, pp. 53-66, 1999.
- [8]. Mousavi-Dehghani S. A., Vafaie-Sefti M., and Mansoori G. A., "An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 42, Issues 2-4, pp. 145-156, Apr. 2004.
- [9]. Firoozabadi, A. "Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs," New York, McGraw-Hill, 1999.
- [10]. Priyanto S., Mansoori G. A. and Suwono A., "Structure and properties of micelles and micelle coacervates of asphaltene macromolecule," AIChE, Nanotechnology Proceed, 2001.

- [11]. Mansoori G. A. and Escobedo J., "Theory of viscosity as a criterion for determination of onset of asphaltene flocculation," SPE 28729, 1996.
- [12]. Van de Ven, Hulin J. P., Guyon C. E. and Carmona F., "Microrheological aspects of particle interactions flowing suspensions," in Hydrodynamic of Dispersed Media, Amsterdam, Elsevier, 1988.
- [13]. Sherman P. "The flow properties of emulsions," J. Pharm. Pharmacology, Vol. 16, Issue 1, pp. 1-25, 1964.
- [14]. Rutgers, R. "Relative Viscosity and Concentration," Rheol. Acts, 2: p. 305-348, 1962.
- [15]. Paso H. Kallevik J. Sjoblom. "Measurement of Wax Appearance Temperature Using Near-Infrared (NIR) Scattering". Energy & Fuels, 23: pp. 4988-4994, 2009.
- [16]. Vazquez D. and Mansoori G. A., "Identification and measurement of petroleum precipitates," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 26, pp. 49-55, 2000.
- [17]. Sanchez-Minero F., Guadalupe Silva-Oliver J. A., and Flores-Valle S., "Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR," Fuel, 110: p. 318-321, 2013.
- [18]. Meleńdez Lesly V. A. L., Orrego-Ruiz J. A., Pachon Z. and Mejia-Ospino E., "Prediction of the SARA analysis of colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods," Journal of Petroleum Science and Engineering, 90-91 p. 56-60, 2012.
- [۱۹]. ناصری، ع. "مطالعه آزمایشگاهی و نظری عمل کرد بازدارنده‌های تشکیل رسوب آسفالتین بر سیال مخزن در شرایط دما و فشار بالا"، پایان‌نامه دکترای مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۸.
- [20]. Burke N. E., Hobbs R. E. and Kashou S. F., "Measurement and modeling of asphaltene precipitation," J. Petrol Technol, Vol. 42, Issue 11, 1990.
- [21]. Einstein, A. "Investigation on the theory of brownian movement," New York, Dover, 1956.
- [22]. Gillespie T. "The effect of aggregation and particle size distribution on the viscosity of newtonian suspensions," J. Colloid Inter. Sci., Vol. 94, Issue 1, pp. 166-173, 1983.
- [23]. Krieger I. M. "Rheology of monodisperse lattices," Adv. Colloid Inter. Sci., 3, p. 111, 1972.