

بررسی اثر پراکنده‌کننده‌های دودسیل بنزن سولفونیک اسید و تولوئن بر روی میزان رسوب‌گذاری آسفالتین در نفت مرده و زنده

احسان زاهدی یامی^۱، محسن وفايي سفتی^{۱*}، محمدمهدی شادمان^۱ و حسن نادری^۲

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- بخش سیال مخزن، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۴/۲۷

چکیده

یکی از راه‌های مؤثر برای کاهش رسوب‌گذاری آسفالتین استفاده از پراکنده‌کننده‌ها در نفت است. در این مطالعه تأثیر دو پراکنده‌کننده تولوئن و دودسیل بنزن سولفونیک اسید بر روی رسوب‌گذاری نمونه‌های نفت مرده و زنده بررسی شد. در بررسی‌های انجام‌شده بر روی نفت مرده از آزمون استاندارد 143IP استفاده شد و برای مطالعه نفت زنده نیز بررسی میکروسکوپی فشار بالا به کار گرفته شد. مطابق نتایج به‌دست‌آمده، در نفت مرده افزودن این حلال‌ها نقطه حذاقلی برای رسوب آسفالتین پدید می‌آورد. در نفت زنده نیز استفاده از این پراکنده‌کننده‌ها منجر به کاهش میزان رسوب‌گذاری آسفالتین می‌شود که برای پراکنده‌کننده دودسیل بنزن سولفونیک اسید این میزان به بیش از ۷۰٪ می‌رسد. به‌علاوه مشاهده شد که در اثر تزریق پراکنده‌کننده‌ها، اندازه متوسط رسوبات آسفالتین کاهش می‌یافت که این کاهش برای دودسیل بنزن سولفونیک اسید بیشتر بود.

کلمات کلیدی: آستانه رسوب، رسوب آسفالتین، پراکنده‌کننده، دودسیل بنزن سولفونیک اسید، تولوئن.

مقدمه

تولوئن می‌شناسند [۱]. آسفالتین در حالت معمول و در شرایط مخزن در نفت به شکل حل‌شده و پایدار وجود دارد. در صورت تغییر شرایط هیدرودینامیکی یا ترمودینامیکی حاکم، می‌تواند از نفت جدا شده و در مخزن، ستون چاه، نزدیکی دهانه چاه، خطوط انتقال نفت و یا تأسیسات سرچاهی رسوب نماید و شرایط تولید و پالایش نفت را چالش‌برانگیز کند.

آسفالتین سنگین‌ترین و پیچیده‌ترین ترکیب در نفت خام است و در واقع ماکرو مولکول پیچیده‌ای است که توزیع وسیعی از گروه‌های قطبی را در ساختار خود دارد. مطابق تعریف، آسفالتین را به‌عنوان بخش نامحلول در نرمال هپتان و محلول در

از راه‌های ممانعت از رسوب آسفالتین استفاده از مدل‌های پیش‌بینی کننده به‌منظور طراحی فرآیند عملیاتی کارآمد است [۸]. علاوه بر مدل‌های پیش‌بینی کننده، از روش‌های مکانیکی و بیولوژیکی نیز می‌توان تحت شرایطی محدود به‌منظور کنترل رسوب آسفالتین، استفاده نمود. استفاده از روش‌های مکانیکی درون ساختار مخزن، به‌ویژه در انتهای چاه که بیشترین رسوب آسفالتین در آن ناحیه رخ می‌دهد، امکان‌پذیر نیست. برای روش‌های بیولوژیکی نیز به ماه‌ها یا سال‌ها زمان نیاز است که طی آن مقادیر قابل توجهی از آسفالتین تجزیه شود [۹]. علاوه بر روش‌های اشاره‌شده، افزودن مواد شیمیایی نظیر پراکنده‌کننده‌ها^۱ یکی از کارآمدترین روش‌ها به‌منظور کاهش رسوب آسفالتین است. پراکنده‌کننده‌های آسفالتین دسته‌ای از مواد شیمیایی هستند که می‌توانند به‌منظور کنترل رسوب آسفالتین به کار گرفته شوند [۱۰].

پراکنده‌کننده‌های آسفالتین اندازه ذرات لخته شده را کاهش می‌دهند و آن‌ها را در حالت سوسپانسیون نگه می‌دارند [۱۱ و ۱۲]. در کل پراکنده‌کننده‌های آسفالتین از یک گروه قطبی (به دلیل حضور اکسیژن، نیتروژن و فسفر) که به سطح آسفالتین‌ها متصل می‌شود و گروه‌های آلکیلی تشکیل شده‌اند که مانع از به هم چسبیدن لخته‌های آسفالتینی می‌شوند. این گروه‌ها از طریق اندرکنش با آسفالتین‌ها و به کمک دنباله آلکیلی بلندشان امکان تغییر قطبیت سطح خارجی لخته‌ها را فراهم می‌آورند. به‌این ترتیب لخته‌ها خواصی نزدیک به نفت خام داشته و در نفت به‌صورت پراکنده باقی می‌ماند. گزارش شده است که ویژگی‌های آسفالتین، حلال، ساختار و میزان افزودنی جذب‌شده بر روی آسفالتین بر کارایی افزودنی‌ها تأثیر می‌گذارند [۱۳-۱۶]. در رابطه با افزودنی‌های پراکنده‌ساز، مشاهده شده است که اندرکنش پراکنده‌ساز با آسفالتین اندازه

اگر هنگام برداشت نفت سیال مخزن در منحنی فازی رسوب آسفالتین^۱ (APE) قرار گیرد، در این شرایط نفت تبدیل به حلال ضعیفی برای آسفالتین می‌شود و فرآیند رسوب آسفالتین آغاز می‌شود. به‌این ترتیب مشکلات متعددی نظیر کاهش تراوایی مخزن، کاهش برداشت نفت و کاهش کارایی تجهیزات سطحی چاه و خطوط جریان، پیش می‌آیند که نهایتاً منجر به افزایش هزینه می‌شوند [۲].

به دلیل ماهیت قطبی ذرات آسفالتین، آسفالتین‌ها بر روی سطح سنگ مخزن رسوب می‌کنند [۳]. میزان این رسوب‌گذاری توسط عوامل مختلفی کنترل می‌شوند که مهم‌ترین آن‌ها طبیعت شیمیایی و ساختاری نفت خام، دما و فشار مخزن است [۴]. رسوب و ته‌نشینی آسفالتین می‌تواند ترشوندگی سنگ مخزن را از آب به نفت تغییر دهد. ترشوندگی عموماً تحت عنوان تمایل سیال به چسبیدن به سطح تعریف می‌شود. با تغییر ترشوندگی از آب به نفت، نفت به سطح سنگ مخزن چسبیده و در نتیجه بازدهی فرآیندهای تولید نفت و EOR را کاهش می‌یابد [۵]. علاوه بر تغییر ترشوندگی رسوبات آسفالتین سنگ مخزن را اشباع کرده و منجر به گرفتگی خلل و فرج آن می‌شوند. لخته‌های آسفالتینی رسوب کرده می‌توانند خلل و فرج سنگ مخزن را مسدود کرده و در نهایت منجر به کاهش بازدهی فرآیند EOR شوند. تشکیل شدن و رسوب آسفالتین نه تنها موجب گرفتگی می‌شود، بلکه ویسکوزیته نفت را هم بالا می‌برد و در نتیجه شرایط عملیاتی را چالش‌برانگیز می‌کند [۶]. از دیگر مشکلات ناشی از رسوب آسفالتین در چاه‌های نفتی می‌توان به طولانی شدن زمان به پایداری رسیدن امولسیون آب/نفت اشاره نمود [۷].

همان‌طور که اشاره شد، رسوب و ته‌نشینی آسفالتین یکی از پیچیده‌ترین مشکلات موجود بر سر راه تضمین جریان به شمار می‌رود. یکی

1. Asphaltene Precipitation Envelope
2. Dispersant

سولفونیک اسیدها، فنول‌ها و آمین‌ها را به عنوان بازدارنده رسوب آسفالتین به کار بردند. بر اساس یافته‌های ایشان سورفکتانت‌های غیر یونی عملکرد مناسبی در زمینه ممانعت از رسوب آسفالتین از خود نشان دادند [۲۵]. الصحاف و همکاران اثر بازدارندگی رزین، تولوئن، نفت بدون آسفالتین^۴ (DO) و سورفکتانت‌هایی نظیر دودسیل بنزن سولفونیک اسید (DBSA) و دودسیل رسورسینول^۵ (DR) را بررسی کردند. مطابق نتایج آن‌ها قطبیت سر قطبی نقش خیلی مهمی در پایداری ذرات آسفالتین ایفا می‌کند بر این اساس تولوئن با وجود اینکه حلال آسفالتین است اما اثر بازدارندگی مناسبی ندارد [۲۶]. جونیور و همکاران ظرفیت بازدارندگی چند بازدارنده را بر سه نمونه نفت خام برزیل بررسی کردند. براساس نتایج به دست آمده آن‌ها اتوکسیلات نونیل فنول با جرم مولکولی پایین، روغن‌های گیاهی و اسیدهای آلی اثر بسیار قوی بر جلوگیری از رسوب آسفالتین نشان می‌دهند [۲۷]. محمدی و همکاران نیز ظرفیت نانو ذرات SiO_2 و TiO_2 ، ZrO_2 در نانو سیال‌های پایه آلی را برای پایدار کردن ذرات آسفالتین در نفت مرده بررسی کردند [۲۸].

در مطالعه‌ای دیگر، بوخریسا و همکاران [۲۹] اثر مایعات یونی را به عنوان پراکنده کننده آسفالتین بررسی نمودند. آنها در این مطالعه اثر چند پراکنده کننده مختلف بر روی دو نمونه نفت مرده از میدان‌های نفتی آمریکای جنوبی را بررسی کردند و مطابق با یافته‌های آن‌ها پراکنده کننده‌هایی که طول زنجیره‌ی آلکیلی آن‌ها بیش از هشت اتم کربن بود، عملکرد بهتری داشتند. در مطالعه‌ای دیگر، گلوم و همکاران [۳۰] اثر سه نمونه بازدارنده غیر تجاری نظیر نفت سبک چرخه^۶ (LCO) و نفت

توده‌های آسفالتین رسوب کرده را کاهش می‌دهد و از تشکیل لخته‌های جدید نیز جلوگیری می‌نماید [۱۷]. البته در برخی موارد نیز مشاهده شده است که افزودن پراکنده کننده‌ها تشکیل لخته را بیشتر می‌کند [۱۶].

در کل مطالعات انجام شده بر روی افزودنی‌های پراکنده ساز آسفالتین نشان داده است که پراکنده کننده‌ها می‌توانند عملکرد مختلفی داشته باشند و به عنوان پایدار کننده و یا افزایش دهنده‌ی لخته عمل کنند و یا تأثیری نداشته باشند [۱۸]. پراکنده کننده‌های آسفالتین می‌توانند به هنگام استفاده در نفت‌های زنده و مرده نتیجه متفاوتی داشته باشند. که این موضوع به حضور رزین‌ها در محلول برای کارایی بهینه این مواد شیمیایی بستگی دارد. در واقع، آزمایش‌های انجام شده بر روی نفت مرده یا محلولی حاوی آسفالتین‌های حل شده در یک حلال آروماتیک، می‌تواند روش غربال‌گری مناسبی برای پراکنده کننده‌های آسفالتین به شمار رود [۱۰ و ۱۹-۲۱]. فرآیند غربال‌گری ثانویه و مورد اطمینان‌تر دوم تحت شرایط مخزن انجام می‌شود تا اثر شرایط ترمودینامیکی بر روی کارایی پراکنده کننده بررسی شود [۸].

در مقالات ترکیبات گوناگونی به عنوان بازدارنده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. چانگ و فاگلر اثر آلکیل فنول‌ها، هیدروکسی اتوکسی آلکیل بنزن^۱ و آلکیل بنزن سولفونیک اسید را بر پایداری آسفالتین در مخلوط‌های هپتان تولوئن مطالعه کرده‌اند. مطابق یافته‌های آن‌ها آلکیل بنزن سولفونیک اسید نسبت به دو مورد دیگر نتایج بهتری را حاصل کرد [۲۲ و ۲۳]. لئون و همکاران اثر بازدارندگی در برابر رسوب آسفالتین را برای دودسیل بنزن سولفونیک اسید^۲ (DBSA) و دودسیل تری متیل آمونیوم برومید^۳ (DTAB) بررسی نمودند. بر اساس نتایج به دست آمده DBSA نتایج بسیار خوبی را از خود نشان داد [۲۴]. دا سیلوا و همکاران موادی نظیر

1. Hydroxyethoxyalkylbenzene

2. Dodecyl Benzene Sulfonic Acid

3. Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide

4. Deasphalted Oil

5. Dodecyl Resorcinol

6. Light Cycle Oil

افزودند و با استفاده از روش طیف‌سنجی فرابنفش^۹ میزان رسوب‌گذاری آسفالتین در نمونه‌های نفتی را بررسی نمودند. مطابق یافته‌های آنها، با افزایش غلظت پراکنده‌کننده و همچنین با افزایش وزن مولکولی، آستانه رسوب‌گذاری افزایش می‌یافت. آنها به‌علاوه گزارش کردند که ممانعت‌کننده PDPF-b-POP عملکرد بهتری نسبت به PAFP داشت. در مطالعه انجام‌شده توسط ونگ و همکاران [۳۳] اثر دودسیل بنزن سولفونیک اسید و پنج پلیمر به‌عنوان بازدارنده رسوب آسفالتین در سه نمونه نفتی مورد بررسی قرار گرفت. آنها در این مطالعه نمونه‌های نفتی را با تولوئن رقیق کرده و از هپتان به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده استفاده نمودند در مرحله بعد بازدارنده‌ها نیز در تولوئن رقیق‌شده و به نمونه‌های نفتی اضافه شدند. در این بررسی از سنجش میزان نور عبوری از نمونه‌های نفتی به‌عنوان معیار اثربخشی بازدارنده‌ها استفاده شد. مطابق یافته‌های این بررسی، در غلظت‌های پایین (۲۵ تا ۲۰۰ ppm) با افزایش غلظت بازدارنده میزان رسوب کاهش می‌یافت و برای بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید بسته به نوع نفت، این میزان کاهش بین ۶۰ تا بیش از ۹۰٪ گزارش شده است. در یکی از مطالعات دیگر، فیروزی‌نیا و همکاران [۸] اثر چهار پراکنده‌کننده پلی‌ایزوبوتیلن سوکسینیمید (DB)، پلی‌ایزوبوتیلن سوکسینیک استر (DF)، رزین نونیل فنول فرمالدهید اصلاح‌شده با پلی‌آمین (DP) و آمید روغن کلزا (DR) را بر روی آستانه رسوب‌گذاری آسفالتین دو نمونه نفتی مرده و زنده از لایه‌های مختلف میدان نفتی اروندان، بررسی

سنگین چرخه^۱ (HCO) و دیزل که جزء محصولات جانبی فرآیند پالایش هستند را با سه نمونه بازدارنده تجاری به منظور ممانعت از رسوب آسفالتین در مخازن مارات کویت^۲ مقایسه کردند و بر اساس یافته‌های آنها این افزودنی‌ها تا میزان ۷۰٪ رسوب‌گذاری آسفالتین را کاهش می‌دادند. آنها به‌علاوه برای بازدارنده‌ای که بهترین عملکرد را داشت غلظت بهینه ۱۰۰۰۰ ppm را گزارش کردند که در این غلظت تا ۸۵٪ میزان رسوب آسفالتین کاهش می‌یافت. در مطالعه انجام‌شده توسط شادمان و همکاران [۳۱] اثر بازدارنده‌های تولوئن، DBSA خطی و شاخه‌دار، تری اتانول آمین لوریل اتر سولفات^۳، سدیم لوریل اتر سولفات^۴ و الکل چرب اتوکسیله^۵ بر روی یک نمونه نفتی مورد بررسی قرار گرفت. مطابق یافته‌های آنها، غلظت‌های بالای تولوئن (از ۲۰۰۰۰ ppm) از خود اثر بازدارندگی نشان می‌دهد اما اثر بازدارندگی این ماده در کل پایین گزارش شده است. با افزودن ۱۰۰۰ ppm DBSA خطی و شاخه‌دار، آستانه رسوب‌گذاری آسفالتین از ۱۲/۲ (درصد حجمی نرمال هپتان) به ترتیب به ۱۳/۸ و ۱۳/۶ می‌رسید. مطابق یافته‌های آنها، به ترتیب DBSA خطی، DBSA شاخه‌دار، تری اتانول آمین لوریل اتر سولفات، تولوئن و الکل چرب اتوکسیله بیشترین اثر بازدارندگی را داشتند. آنها مشاهده کردند که اثر بازدارندگی تا غلظت‌های ۱۰۰۰۰ ppm افزایش می‌یافت که این رفتار نشان‌گر این است که با افزایش میزان بازدارنده، جذب بازدارنده بر روی سطح مایسل‌های آسفالتینی افزایش می‌یابد. غفار و همکاران [۳۲] نیز در این راستا اثر ممانعت‌کننده‌ها بر روی آستانه رسوب‌گذاری آسفالتین یک نمونه نفتی از میدان حوسیا^۶ واقع در مصر را بررسی نمودند. آنها در این مطالعه غلظت‌های مختلف صفر تا ۱۰۰۰ ppm از دو پراکنده‌کننده رزین پلی دودسیل فنول فرمالدهید^۷ (PAFP) و پلی دودسیل فنول فرمالدهید پروپوکسیله شده^۸ (PDPF-b-POP) با وزن‌های مولکولی مختلف، را به نفت

1. Heavy Cycle Oil

2. Marrat Kuwaiti Reservoirs

3. Triethanolamine Lauryl Ether Sulfate

4. Sodium Lauryl Ether Sulfate

5. Ethoxylated Fatty Alcohol

6. Hossia

7. Poly(dodecyl phenol formaldehyde)

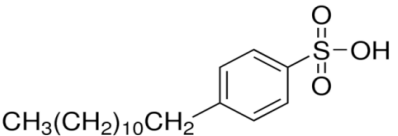
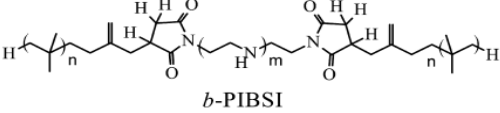
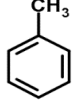
8. Propoxylated Dodecyl Phenol Formaldehyde

9. UV- Spectroscopy

عاملی اندرکنش بهتری را با مولکول های آسفالتین دارند. در مطالعه انجام شده توسط اوالس و همکاران [۳۵]، اثر دما و افزودنی رزین نونیل فنول فرمالدهید (NPFR) بر روی یک نمونه نفتی از مکزیک بررسی شده است. آنها در این مطالعه غلظت های مختلف صفر تا ۱۶۰۰ ppm از پراکنده کننده را به نفت تزریق کردند و جزء آسفالتین نمونه های نفتی حاوی و فاقد پراکنده کننده را به روش استاندارد ASTM D-6560، بررسی کرده و از طریق محاسبه درصد کاهش رسوب آسفالتین در مورد اثربخشی آن قضاوت نمودند. بر اساس یافته های آنها، با افزایش غلظت پراکنده کننده، میزان رسوب گذاری آسفالتین کاهش می یافت و در بیشترین مقدار این میزان کاهش به حدود ۵۷٪ می رسید که در صورت افزایش دما از ۳۰ به ۱۹۵ °C، این رقم به بیش از ۷۰٪ می رسید. که این موضوع با حلالیت بیشتر آسفالتین در دماهای بالاتر که پیش تر توسط همین محقق گزارش شده است، سازگار است [۳۶]. جدول ۱ چند مورد از پراکنده کننده های استفاده شده در مطالعات پیشین به همراه ساختار و عملکرد آنها را نشان می دهد.

نمودند. مطابق یافته های آنها، پراکنده کننده های DP و DB نسبت به دو پراکنده کننده دیگر عملکرد بهتری داشتند و در نفت مرده نسبت حجم هیتان مورد نیاز برای رسوب دادن آسفالتین به حجم نمونه نفت را تا حدود ۴۰٪ افزایش می دادند. در نفت زنده نیز در اثر تزریق این دو پراکنده کننده، آستانه رسوب گذاری آسفالتین از ۴۳۰۰ psi به ترتیب به ۳۶۰۰ و ۴۰۰۰ psi می رسید. در مطالعه ای دیگر کرم بیگی و همکاران [۳۴] اثر پنج بازدارنده غیر تجاری نونیل فنول^۱، بنزوئیک اسید^۲، فتالیک اسید^۳، سالیسیلیک اسید^۴ و فناترن^۵ به همراه یک بازدارنده تجاری تحت عنوان IR ۹۵، را بر روی میزان رسوب گذاری یک نمونه نفتی بررسی نمودند. آنها در این مطالعه غلظت های مختلف ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm از این بازدارنده ها را به نمونه های نفت تزریق کرده و با استفاده از آزمون استاندارد IP ۱۴۳، میزان رسوب آسفالتین هر یک از نمونه ها را مشخص نمودند. مطابق نتایج گزارش شده در این مطالعه، در اثر تزریق ممانعت کننده های مختلف بین ۲۰ تا ۵۰٪ کاهش در رسوب آسفالتین مشاهده می شد. به علاوه در این مطالعه گزارش شده است که ترکیبات دارای گروه های عاملی -COOH نسبت به دیگر گروه های

جدول ۱ ساختار و عملکرد چند پراکنده کننده استفاده شده در مطالعات پیشین.

مرجع	عملکرد	ساختار	پراکنده کننده
[۳۳]	کاهش بین ۶۰ تا ۹۰٪ رسوبات		دودسیل بنزن سولفونیک اسید
[۸]	افزایش هیتان مورد نیاز برای رسوب آسفالتین در نفت مرده تا ۴۰٪. تغییر آستانه ی رسوب گذاری آسفالتین در نفت زنده از ۴۳۰۰ psi به ۴۰۰۰ psi		پلی ایزوبوتیلن سوکسینیمید
[۳۱]	دارای اثر بازدارندگی در غلظت های بالا (تا ۲۰۰۰۰ ppm)، بازدارندگی کلی پایین		تولوئن

1. Nonyl Phenol
2. Benzoic Acid
3. Phthalic Acid
4. Salicylic Acid
5. Phenanthrene

روش کار به این ترتیب بود که هر یک از این پراکنده کننده‌ها، به نفت اضافه شده و با افزودن نفت رقیق شدند تا نمونه‌های مختلفی با غلظت‌ها صفر تا ۱۷۲۰۰ ppm از تولوئن و صفر تا ۴۲۰۰ ppm از دودسیل بنزن سولفونیک اسید تهیه شود. سپس هر یک از نمونه‌های حاصله به مدت ۱۰ min و در دمای ۴۰ °C در همزن اولتراسونیک قرار داده شدند تا مخلوطی همگن حاصل شود. به منظور تعیین درصد وزنی رسوب آسفالتین، از روش استاندارد IP143 استفاده شد. مطابق نتایج گزارش شده در مطالعات پیشین، در اثر افزودن پراکنده کننده‌ها به نمونه نفت، انتظار وجود نقطه‌ای بهینه با حداقل رسوب گذاری آسفالتین می‌رود که پس از این نقطه و در صورت افزایش غلظت پراکنده کننده‌ها، در اثر پدیده خود تجمعی بین مولکول‌های پراکنده کننده میزان رسوب گذاری آسفالتین افزایش خواهد یافت [۱۳-۱۶ و ۳۱].

به منظور بررسی رسوب گذاری آسفالتین در نفت زنده، ابتدا اثر رسوب دهنده نرمال هپتان بر روی رسوب گذاری نفت زنده از گذر زمان مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ۳۷٪ حجمی از نرمال هپتان به سیلندر حاوی نفت زنده تزریق شد و در بازه زمانی صفر تا ۶۵ min میزان رسوبات آسفالتین مورد بررسی قرار گرفتند. این آزمایش‌ها به منظور یافتن زمان به پایداری رسیدن تشکیل رسوبات آسفالتین در حضور نرمال هپتان انجام شدند.

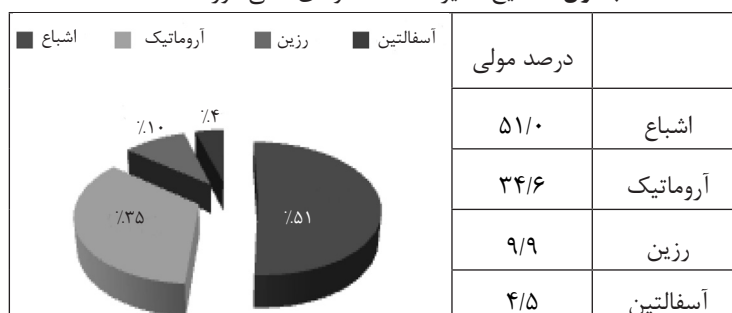
با توجه به مطالعات و پژوهش‌های انجام شده، استفاده از پراکنده کننده‌ها تأثیر قابل توجهی در کاهش میزان رسوب گذاری آسفالتین داشته است. همان‌طور که بیان شد، بیشتر مطالعات انجام شده بر روی نفت مرده انجام شده‌اند. در صورت نیاز به استفاده از پراکنده کننده‌ها در مخزن بایستی عملکرد آن‌ها در شرایط مخزن مورد مطالعه قرار گیرد. از این رو در این پژوهش پس از بررسی دو پراکنده کننده تولوئن و دودسیل بنزن سولفونیک اسید بر روی نفت مرده، به بررسی عملکرد آن بر نفت زنده پرداخته شده است. همچنین در این مطالعه میزان کاهش رسوبات در نفت مرده و زنده به ترتیب با استفاده از روش IP143 و میکروسکوپ فشار بالا به شکل کمی محاسبه شده‌اند.

روش کار

در این مطالعه از یک نمونه نفت مرده و یک نمونه نفت زنده از میدان آزادگان با فشار و دمای مخزن به ترتیب ۵۶۰۰ psi و ۲۳۸ °F استفاده شد. جدول ۲ نتایج SARA این نمونه‌ی نفتی را نشان می‌دهد. پراکنده کننده‌های مورد استفاده عبارت بودند از تولوئن و دودسیل بنزن سولفونیک اسید. تولوئن با خلوص بیش از ۹۹٪ از شرکت مرک تهیه شد. دودسیل بنزن سولفونیک اسید نیز به صورت محلول ۷۰٪ وزنی در ایزوپروپانول از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد.

برای بررسی‌های اتمسفریک بر روی نفت مرده،

جدول ۲ نتایج آنالیز SARA نمونه‌ی نفتی مورد استفاده.



بهبتری در کاهش میزان رسوبات آسفالتینی داشته است، نقطه بهینه عملکرد آن نیز به مراتب پایین تر از نقطه عملکرد بهینه DBSA است. این امر خود می تواند عامل برتری دیگری برای DBSA نسبت به تولوئن باشد، چراکه ضمن استفاده از مقدار ماده کمتری می توان به کارایی بیشتری دست یافت که این امر در بررسی های اقتصادی اهمیت ویژه ای دارد.

به منظور بررسی تأثیر رسوب دهنده نرمال هپتان بر روی رسوب گذاری نفت زنده، به نمونه ی نفت زنده ۳۷٪ حجمی نرمال هپتان اضافه شد و با ورود نمونه به سل HPM، در بازه های زمانی ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۵ min میزان رسوب مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ تا تصویر میکروسکوپی به دست آمده و تحلیل نرم افزاری نفت زنده در حضور نرمال هپتان را پس از گذشت ۱ min نشان می دهد. در شکل ۳ نیز تحلیل کمی این نتایج به صورت درصد مساحت اشغال شده از تصویر میکروسکوپی توسط رسوبات، بر حسب مدت زمان پس از تزریق نرمال هپتان نشان داده شده است.

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، نرخ رسوب گذاری در گذر زمان کاهش یافته و پس از مدتی و با رسیدن به حالت پایدار، میزان رسوبات تقریباً ثابت می ماند. بنابراین، به منظور کم شدن خطای آزمایش، پس از تزریق نرمال هپتان و پیش از تزریق پراکنده کننده، می بایست نمونه برای مدت زمانی در دما و فشار مخزن باقی بماند. این زمان ۴۰ min انتخاب شد. در سری بعد از آزمایش ها، ابتدا نرمال هپتان به نفت زنده تزریق شد و پس از مدت چهار دقیقه، پراکنده کننده ها در غلظت های مورد نظر به نمونه ی نفت تزریق شدند. برای تولوئن، علاوه بر غلظت بهینه ۱۰۰۰۰ ppm، غلظت های ۷۶۰۰ و ۱۲۳۰۰ ppm به نمونه نفت تزریق شدند. شکل ۴ نتایج به دست آمده از بررسی میکروسکوپی فشار بالا را در حضور ۷۶۰۰ ppm از پراکنده کننده تولوئن نشان می دهد.

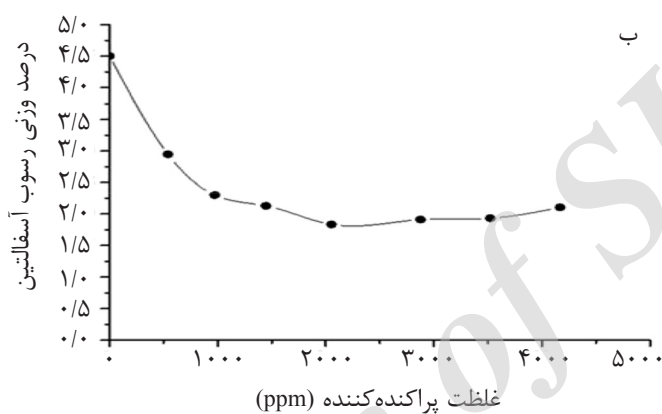
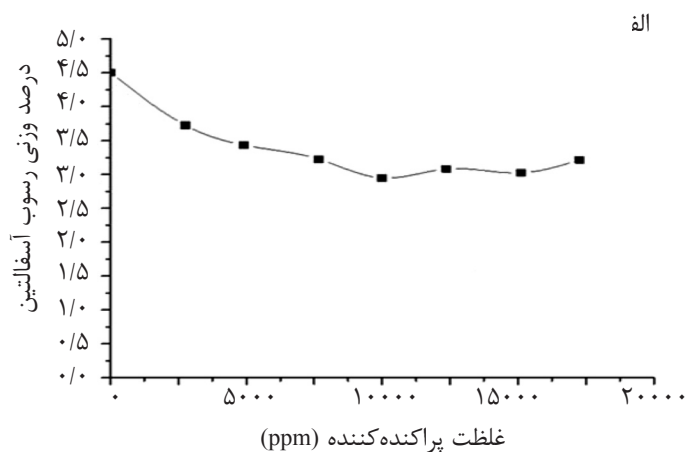
برای بررسی اثر پراکنده کننده های مورد استفاده در حضور رسوب دهنده نرمال هپتان و در نفت زنده، در این پژوهش نمونه هایی از نفت زنده در غلظت های حول غلظت های بهینه به دست آمده از بررسی های اتمسفریک تهیه شده و با قرار گرفتن در شرایط دمایی و فشاری مخزن، با استفاده از بررسی میکروسکوپی فشار بالا رفتار رسوبات آسفالتین در آن ها مورد مطالعه قرار گرفت. تصاویر حاصله از بررسی های میکروسکوپی فشار بالا به استفاده از نرم افزارهای پردازش تصویر مورد تحلیل قرار گرفتند و نتایج به دست آمده به صورت درصد مساحت اشغال شده از شکل توسط رسوبات آسفالتین نشان داده شده اند.

بحث و نتایج

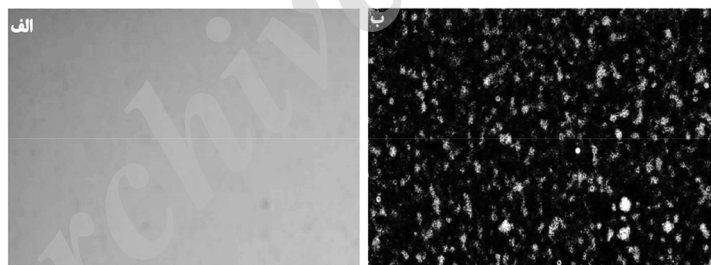
همان طور که پیش تر نیز اشاره شد، در اثر افزودن پراکنده کننده به نفت، مولکول های ماده پراکنده کننده در اثر اندرکنش با مولکول های قطبی آسفالتین، آنها را در نفت به صورت پراکنده نگه می دارند. اما این اثر تا غلظت مشخصی ادامه خواهد یافت و پس از آن در اثر پدیده خود تجمعی مولکول های پراکنده کننده، روندی صعودی در میزان رسوب آسفالتین را شاهد خواهیم بود. بنابراین انتظار به دست آمدن نقطه ای بهینه برای هر پراکنده کننده وجود دارد. این غلظت بهینه به عوامل مختلفی نظیر نوع نفت، نوع پراکنده کننده و ساختار آن بستگی دارد [۱۳-۱۶ و ۳۱].

نتایج به دست آمده برای بررسی های اتمسفریک در حضور پراکنده کننده های تولوئن و دودسیل بنزن سولفونیک اسید به ترتیب در شکل ۱ الف و ب، نشان داده شده است.

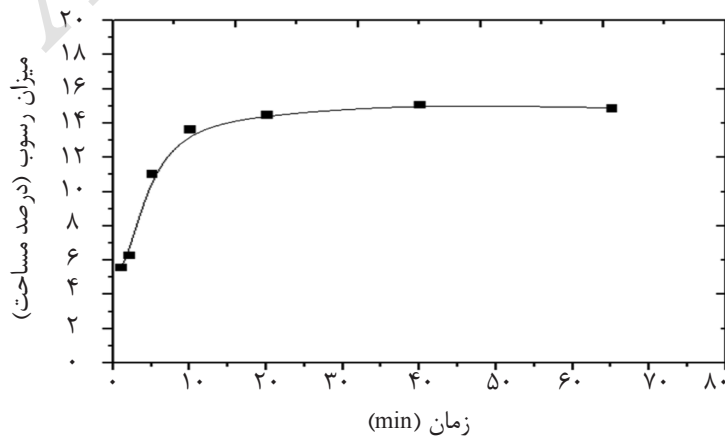
با توجه به شکل ۱، نقطه ی عملکرد بهینه این پراکنده کننده ها در نمونه نفتی مورد استفاده مشخص می شوند. همان طور که مشخص است، پراکنده کننده ی DBSA علاوه بر اینکه عملکرد



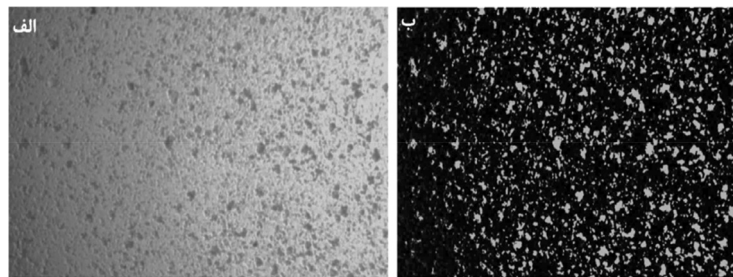
شکل ۱ نتایج حاصله از آزمون IP۱۴۳ برای نمونه‌های نفتی حاوی غلظت‌های مختلف از الف) تولوئن، ب) DBSA.



شکل ۲ الف- تصویر میکروسکوپی ب- تحلیل نرم‌افزاری برای نفت زنده به همراه ۳۷٪ نورمال هپتان پس از گذشت ۱ min.



شکل ۳ درصد مساحت اشغال شده توسط رسوبات برحسب زمان.



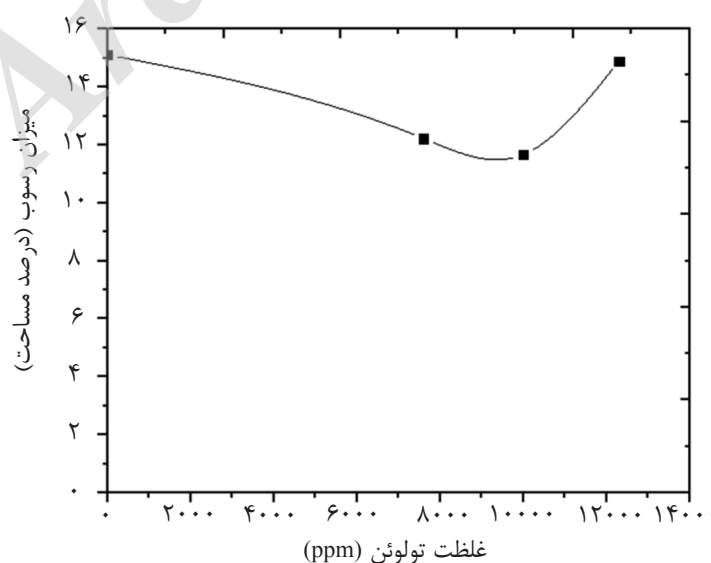
شکل ۴ الف- تصویر میکروسکوپی ب- تحلیل نرم افزاری برای نفت زنده به همراه ۳۷٪ نرمال هپتان و ۷۶۰۰ ppm تولوئن.

است که میزان عملکرد کلی پراکنده کننده تولوئن، حتی در نمونه نفت زنده، رضایت بخش نیست. این عملکرد ضعیف را می توان ناشی از خاصیت قطبی ضعیف تولوئن و همچنین ناشی از عدم توانایی این ماده در برقراری پیوند هیدروژنی با مولکول های آسفالتین دانست. چراکه این دو عامل نقش مهمی در عملکرد پراکنده کننده ها دارند.

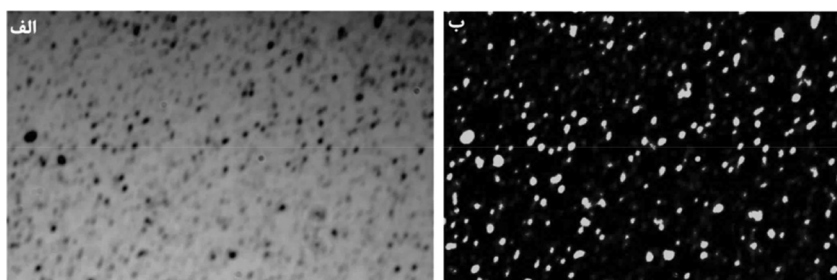
برای DBSA، علاوه بر غلظت بهینه ۲۰۰۰ ppm، غلظت های ۱۴۰۰ و ۲۹۰۰ ppm به نمونه نفت تزریق شدند. شکل ۶ نتایج به دست آمده از بررسی میکروسکوپی فشار بالا را در حضور ۱۴۰۰ ppm DBSA نشان می دهد. شکل ۷ نتایج فوق را به صورت نموداری از درصد مساحت اشغال شده برحسب غلظت های مختلف پراکنده کننده DBSA تزریق شده، نشان می دهد.

شکل ۵ نتایج فوق را به صورت نموداری از درصد مساحت اشغال شده توسط رسوبات برحسب غلظت های مختلف پراکنده ای تولوئن تزریق شده، نشان می دهد.

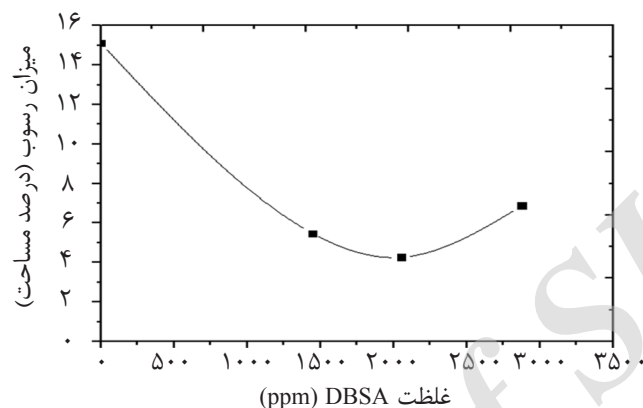
همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، با تزریق تولوئن به نمونه نفتی، نسبت به حالت اولیه میزان رسوبات آسفالتین کاهش یافته و در غلظت ۱۰۰۰۰ ppm میزان این رسوبات به حداقل می رسند. پس از عبور از این غلظت، به دلیل پدیده خود تجمعی بین مولکول های پراکنده کننده، اثر پراکنده کنندگی کاهش یافته و میزان رسوب گذاری شروع به بیشتر شدن می کند. با توجه به شکل ۵، غلظت بهینه ۱۰۰۰۰ ppm که از نمونه نفت مرده به دست آمد، در نمونه نفت زنده هم به عنوان غلظت بهینه مشاهده می شود. البته لازم به ذکر



شکل ۵ درصد مساحت اشغال شده از شکل توسط رسوبات برحسب غلظت های مختلف پراکنده کننده ای تولوئن.



شکل ۶ الف- تصویر میکروسکوپی ب- تحلیل نرم‌افزاری برای نفت زنده به همراه ۳۷٪ نرمال هپتان و ۱۴۰۰ ppm BDSA.

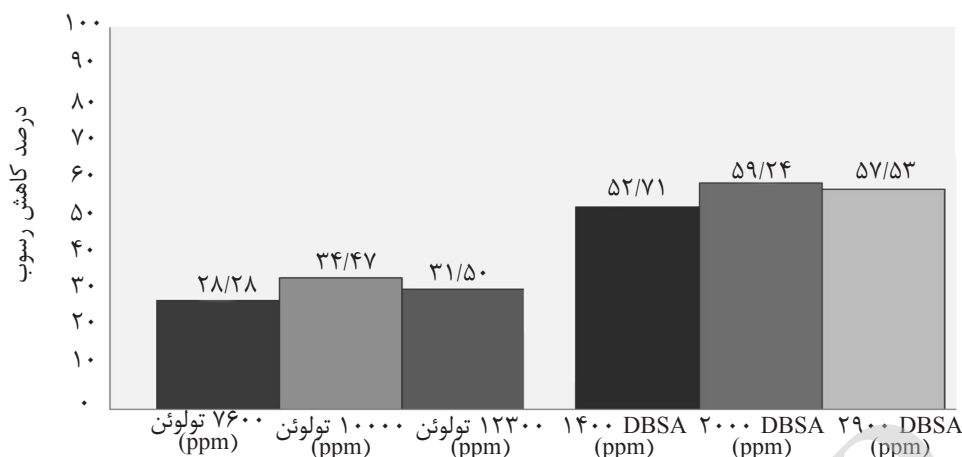


شکل ۷ درصد مساحت اشغال‌شده از شکل توسط رسوبات برحسب غلظت‌های مختلف پراکنده‌کننده BDSA.

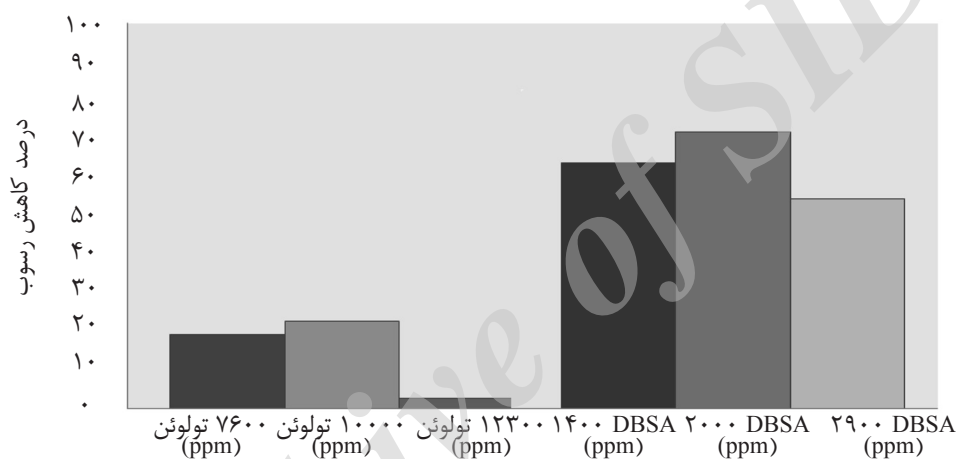
حاکی از این موضوع هستند.

همان‌طور که از نتایج بررسی میکروسکوپی فشار بالا و تحلیل‌های نرم‌افزاری برمی‌آید، در بین غلظت‌های بررسی‌شده برای تولوئن غلظت ۱۰۰۰۰ ppm و برای دودسیل بنزن سولفونیک اسید، غلظت ۲۰۰۰ ppm از پراکنده‌کننده تزریقی، بیشترین اثر ممانعت‌کنندگی در برابر تشکیل رسوبات آسفالتین را از خود نشان می‌دهند؛ که این نتایج با داده‌های به‌دست‌آمده از بررسی‌های فشار پایین تطابق دارد. شکل‌های ۸ و ۹ درصد کاهش رسوب حول نقطه بهینه را به ترتیب برای نفت مرده و زنده نشان می‌دهند. همان‌طور که از نتایج فوق مشخص است، پراکنده‌کننده دودسیل بنزن سولفونیک اسید در نفت مرده و زنده عملکرد بهتری نسبت به تولوئن داشته که این عملکرد در نفت زنده بسیار بیشتر است و به بیش از ۷۰٪ می‌رسد که با مطالعات پیشین مطابقت دارد [۵۸، ۶۰، ۶۵ و ۷۴]. به‌علاوه لازم به ذکر است که با کوچک‌تر کردن بازه‌های غلظتی مورد بررسی شاید بتوان نقطه بهینه دیگر با عملکردی بهتر را یافت.

با توجه به شکل ۷، مشاهده می‌شود که با تزریق BDSA به نمونه نفت زنده، میزان رسوب‌گذاری در ابتدا کاهش و با عبور از غلظت ۲۰۰۰ ppm به دلیل پدیده‌ی خود تجمع‌ی، شروع به افزایش یافتن می‌کنند. در اینجا نیز غلظت بهینه با غلظت بهینه مشاهده‌شده در نمونه نفت مرده منطبق است. در مقایسه با نتایج به‌دست‌آمده برای تزریق تولوئن به نمونه نفتی، عملکرد BDSA هم به لحاظ میزان ماده مورد استفاده و هم به لحاظ کاهش میزان رسوبات بسیار بهتر بوده و عملکرد این ماده در کل رضایت‌بخش بوده است. دلیل این امر می‌تواند اختلاف الکترون‌گاتیویته بیشتر بین اتم‌های اکسیژن و گوگرد نسبت به اختلاف الکترون‌گاتیویته بین اتم‌های کربن و هیدروژن باشد که خاصیت قطبی بیشتری به BDSA نسبت به تولوئن می‌بخشد. علاوه بر موضوع اشاره‌شده، مولکول BDSA به دلیل وجود گروه انتهایی -OH توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آسفالتین را نیز دارد. که این موضوع می‌تواند عملکرد این ماده را به میزان قابل توجهی بهبود بخشد؛ که نتایج حاصله نیز



شکل ۸ میزان کاهش رسوبات آسفالتین در اثر افزودن پراکنده کننده برای نمونه ی نفت مرده.



شکل ۹ میزان کاهش رسوبات آسفالتین در اثر افزودن پراکنده کننده برای نمونه نفت زنده (ppm).

مرده و در غلظت بهینه اثر بازدارندگی پراکنده کننده دودسیل بنزن سولفونیک اسید نسبت به تولوئن بیشتر بود که مطابق با نتایج حاصله، این پراکنده کننده ها نسبت به حالت بدون تزریق پراکنده کننده، به ترتیب ۵۹/۲۴ و ۳۴/۴۷٪ رسوبات را کاهش می دادند. به جز غلظت بهینه در دیگر غلظت ها نیز DBSA عملکرد بهتری نسبت به تولوئن داشت. در نمونه نفت زنده و در غلظت بهینه اثر بازدارندگی پراکنده کننده دودسیل بنزن سولفونیک اسید نسبت به تولوئن بسیار بیشتر بود که مطابق با نتایج حاصله، این پراکنده کننده ها نسبت به حالت بدون تزریق پراکنده کننده، به ترتیب ۷۱/۸۷ و ۲۲/۷۷ درصد رسوبات را کاهش می دادند. به جز غلظت بهینه در دیگر غلظت ها نیز DBSA عملکرد بسیار بهتری نسبت به تولوئن داشت.

نتیجه گیری

در این مطالعه به بررسی اثر پراکنده کننده های تولوئن و دودسیل بنزن سولفونیک اسید بر روی نمونه مرده و زنده نفت میدان آزادگان که دارای مشکل رسوب آسفالتین است پرداخته شد. مطابق نتایج به دست آمده، پراکنده کننده های دودسیل بنزن سولفونیک اسید و تولوئن در کاهش میزان رسوب گذاری هم در نفت مرده و هم در نفت زنده موفق بودند. در جستجوی نقطه بهینه عملکرد پراکنده کننده ها، برای دودسیل بنزن سولفونیک اسید و تولوئن، به ترتیب غلظت های ۲۰۰۰ ppm و ۱۰۰۰۰ ppm به عنوان غلظت های بهینه مشخص شدند؛ با توجه به اینکه DBSA غلظت بهینه ی پایین تری دارد، می توان این موضوع را یک عامل برتری نسبت به تولوئن دانست. در نمونه ی نفت

مراجع

- [1]. Priyanto S., Mansoori G. A. and Suwono A., "Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent," *Chemical Engineering Science*, Vol. 56, No.24, pp. 6933-6939. 2001.
- [2]. Hasanvand M. Z., Ahmadi M. A., and Behbahani R. M., "Solving asphaltene precipitation issue in vertical wells via redesigning of production facilities," *Petroleum*, Vol. 1, No. 2, pp.139-145, 2015.
- [3]. Collins S. and Melrose J., "Adsorption of asphaltenes and water on reservoir rock minerals," In SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, Society of Petroleum Engineers, 1983.
- [4]. Dubey S. and Waxman M., "Asphaltene adsorption and desorption from mineral surfaces," *SPE Reservoir Engineering*, Vol. 6(03): pp. 389-395., 1991.
- [5]. Soorghali F., Zolghadr A. and Ayatollahi S., "Effect of resins on asphaltene deposition and the changes of surface properties at different pressures: a microstructure study," *Energy & Fuels*, Vol. 28, No. 4, pp. 2415-2421., 2014.
- [6]. Zhang X., Pedrosa N., and Moorwood T., "Modeling asphaltene phase behavior: comparison of methods for flow assurance studies," *Energy & Fuels*, Vol. 26, No. 5, pp. 2611-2620., 2012.
- [7]. Doryani H., Kazemzadeh Y., Parsaei R., Malayeri M. R. and Riazi M., "Impact of asphaltene and normal paraffins on methane-synthetic oil interfacial tension: An experimental study," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015. Vol. 26: pp. 538-548., Sept. 2015.
- [8]. Firoozinia H., Abad K. F. H. and Varamesh A., "A comprehensive experimental evaluation of asphaltene dispersants for injection under reservoir conditions," *Petroleum Science*,. Vol. 13, Issue 2, pp. 280-291, 2016.
- [9]. Mansoori G. A., "Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil wells and in pipelines," *SOCAR Proceedings*, Vol. 4, pp. 12-23, 2010
- [10]. Oschmann H. J., "New methods for the selection of asphaltene inhibitors in the field, *Special Publication-royal Society of Chemistry*," Vol. 280: pp. 254-263, 2002.
- [11]. Smith D. F., Geoffrey C., Klein, Yen A. T., Squicciarini M. P., Rodgers R. P. and Marshall A. G., "Crude oil polar chemical composition derived from FT-ICR mass spectrometry accounts for asphaltene inhibitor specificity," *Energy & Fuels*, Vol. 22, No. 5, pp. 3112-3117, 2008.
- [12]. Marques L. C., Gonzalez G. and Monteiro J. B., "A Chemical Approach to Prevent Asphaltenes Flocculation in Light Crude Oils: State-of-the-art," In SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, 2004.
- [13]. González G. and Middea A., "Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles," *Colloids and Surfaces*, Vol. 52: pp. 207-217, 1991.
- [14]. Wang J., Li Ch. , Zhang L. , Que G. and Li Zh., "The properties of asphaltenes and their interaction with amphiphiles," *Energy Fuels*, Vol. 23, No. 7, pp. 3625-3631, 2009.
- [15]. Yen A., Yin Y. R. and Asomaning S., "Evaluating asphaltene inhibitors: laboratory tests and field studies," In SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers, 2001.

- [16]. Barcenás M., Orea P., Buenrostro-González E., Zamudio-Rivera L. S. and Duda Y., "Study of medium effect on asphaltene agglomeration inhibitor efficiency," *Energy & Fuels*, Vol. 22(3): pp. 1917-1922, 2008.
- [17]. Kraiwattanawong K., Scott Fogler H., Gharfeh S. G., Singh P., Thomason W. H. and Chavadej S., "Effect of asphaltene dispersants on aggregate size distribution and growth," *Energy & Fuels*, Vol. 23(3), pp. 1575-1582, 2009.
- [18]. Rogel E., "Effect of inhibitors on asphaltene aggregation a theoretical framework," *Energy & Fuels*, Vol. 25(2), pp. 472-481, 2010.
- [19]. Borchardt J. K., "Chemicals used in oil-field operations," American Chemical Society, pp 3-54, 1989.
- [20]. Bouts M., Wiersma R. J., Muijs H. M. and Samuel A. J., "An evaluation of new asphaltene inhibitors," Laboratory Study and Field Testing. *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 47, Issue 09, pp. 782-787, 1995.
- [21]. Manek M. "Asphaltene dispersants as demulsification aids," In SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers, 1995.
- [22]. Chang C. L. and Fogler H. S., "Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization," *Langmuir*, Vol. 10, (6): pp. 1749-1757, 1994.
- [23]. Chang C. L. and Fogler H. S., "Stabilization of asphaltenes 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(6), pp. 1758-1766, 1994.
- [24]. León O., Rogel E., Urbina A., Andújar A. and Lucas A., "Study of the adsorption of alkyl benzene-derived amphiphiles on asphaltene particles," *Langmuir*, Vol. 15(22), pp. 7653-7657, 1999.
- [25]. da Silva Ramos A. C., Haraguchi L. R. Notrispe F., Loh W. and S Mohamed R., "Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 32, Issues 2-4, pp. 201-216, 2001.
- [26]. Al-Sahhaf T. A., Fahim M. A., and 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.
- [27]. Junior L. C. R., Ferreira M. S. and da Silva Ramos A. C., "Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 51, Issues 1-2, pp. 26-36., 2006.
- [28]. Mohammadi M., Akbari M., Fakhroueian Z., Bahramian A. R., Azin R. and Arya Sh., "Inhibition of asphaltene precipitation by TiO_2 , SiO_2 , and ZrO_2 nanofluids," *Energy & Fuels*, Vol. 25(7), pp. 3150-3156, 2011.
- [29]. Boukherissa M., Mutelet F., Modarressi A., Dicko A., Dafri D. and Rogalski M., "Ionic liquids as dispersants of petroleum asphaltenes," *Energy & Fuels*, Vol. 23(5): pp. 2557-2564, 2009.
- [30]. Ghloum E. F., Al-Qahtani M. and Al-Rashid A., "Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 70, No. 1, pp. 99-106, 2010.
- [31]. Shadman M. M., Dehghanizadeh M., Saeedi Dehaghani A. H., Vafaie Sefti M. and Mokhtarian N., "An investigation of the effect of aromatic, anionic and nonionic inhibitors on the onset of asphaltene precipitation,"

Journal of Oil, Gas and Petrochemical Technology, Vol. 1, No. 1, pp. 17-28, 2014.

[32]. Ghaffar A. M. A., Kabel Kh. I., Farag R., Maysour N. E. and Zahran M. A. H., "Synthesis of poly (dodecyl phenol formaldehyde)-b-poly (oxypropylene) block copolymer, and evaluation as asphaltene inhibitor and dispersant," Research on Chemical Intermediates, Vol. 41, Issue 1, pp. 443-455, 2015.

[33]. Wang, M. and Chen X., "Development and evaluation of non-ionic polymeric surfactants as asphaltene inhibitors," In SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers., 2015.

[34]. Karambeigi M.A., Nikazar M. and Kharrat R., "*Experimental evaluation of asphaltene inhibitors selection for standard and reservoir conditions*," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 137, pp. 74-86., 2016.

[35]. Ovalles C., Rogel E. , Morazan H. , Chen K. and Moir M. E. , "The use of nonylphenol formaldehyde resins for preventing asphaltene precipitation in vacuum residues and hydroprocessed petroleum samples," Petroleum Science and Technology, Vol. 34, Issue 4, pp. 379-385, 2016.

[36]. Ovalles, C., Rogel E., Morazan H., Moir M. E. and Dickakian Gh., "*Method for determining the effectiveness of asphaltene antifoulants at high temperature: application to residue hydroprocessing and comparison to the thermal fouling test*," Energy & Fuels, Vol. 29(8), pp. 4956-4965, 2015.

Archive of SID