

بررسی عملکرد بازدارنده های آسفالتن در نفت زنده و میادین نفتی

مهرداد سلیمانی^۱، محسن وفایی سفتی، ریاض خراط، محمد مهدی شادمان
استان تهران - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات - دانشکده مهندسی نفت
m.soleymani2010@yahoo.com

چکیده

رسوب آسفالتن یکی از مهم ترین مباحث در بحث ازدیاد برداشت از مخازن نفتی میباشد. یکی از تکنیک های متداول در پروسه ازدیاد برداشت، تزریق حلال می باشد. تزریق بعضی از حلال ها در مخازن، باعث به هم خوردگی تعادل ترمودینامیکی و تغییرات ترکیب درصد اجزای نفت مخزن شده و موجبات تشدید رسوب دهی آسفالتن و عواقب ناشی از آن را پدید می آورد. در پاره ای از میادین، پارامترهای مؤثر دیگر در تشکیل رسوب آسفالتن مانند دما، فشار می تواند عامل جابجایی تعادل ترمودینامیکی و مسبب تشکیل رسوب آسفالتن شناخته شوند. برای رفع مشکلات ناشی از رسوب آسفالتن که سبب انسداد مخازن نفتی، کاهش تراوایی، هزینه های عملیاتی و از دست دادن منابع نفتی می شود، کارهای تحقیقاتی و مطالعاتی متفاوتی انجام می گیرد. یکی از روش های عمده برای جلوگیری از رسوب آسفالتن استفاده از بازدارنده ها میباشد. در این مطالعه مروری بر مطالعات میدانی آسفالتن شده است و سپس تکنیک های رفع مشکل رسوب آسفالتن در مورد نفت زنده در مقیاس آزمایشگاهی و مخازن نفتی با استفاده از بازدارنده ها بررسی شده است. نتایج نشان با انتخاب غلظت های بهینه بازدارنده در شرایط اتمسفریک میتوان تا حدود خیلی زیادی به کاربرد بهینه بازدارنده در مخازن نفتی نزدیک شد. اگرچه آزمایش هایی که در مورد نفت زنده انجام میگیرد معمولاً دشوار و پرهزینه میباشد اما میتوان به مقدار خیلی زیادی رفتار بازدارنده در مخازن را پیش بینی نمود.

واژه های کلیدی: آسفالتن، رزین، رسوب، بازدارنده، نفت زنده، میدان نفتی

۱- مقدمه

یکی از مهمترین مشکلات صنعت نفت در زمینه‌های استخراج و بهره برداری تشکیل آسفالتن و به دنبال آن ایجاد رسوب درون سازندهای نفتی، تاسیسات و خطوط انتقال نفت خام می باشد. علت این امر تغییر در شرایط ترمودینامیکی نظیر تغییر در ترکیب نفت خام، درجه حرارت و تغییر در فشار می باشد که بر اثر آن تعادل ترمودینامیکی مواد سنگین آلی نظیر واکس و آسفالتن به هم ریخته و در نتیجه این مواد با مکانیزمهای مختلف تشکیل و در اثر حرکت در محیط متخلخل سازند یا داخل لوله در چاه تولیدی و یا تاسیسات سطح الارضی، رسوب می نمایند و زدودن آنها گاهی غیر ممکن و گاهی ممکن ولی با هزینه های زیاد همراه است. با توجه به موارد فوق، شناخت مشکل، شرایط جریان و پیش بینی تشکیل این گونه رسوبات دارای تأثیر بسزایی در موفقیت عملیات دراز مدت تولید و همچنین پایداری جریان و تولید اقتصادی است [۱-۴]. مطالعات محققان در زمینه جلوگیری از پدیده رسوب آسفالتن در دو گروه پیگیری می شود. گروه اول مربوط به توسعه روش های شیمیایی و فیزیکی جلوگیری و یا درمان مشکل رسوب آسفالتن و گروه دوم مربوط به توسعه مدل‌های ترمودینامیکی و سینتیکی پیش بینی تشکیل رسوب آسفالتن می باشد [۵-۸]. یکی از روش های عمده برای جلوگیری از رسوب آسفالتن استفاده از بازدارنده ها میباشد. سه نوع آزمایش برای انتخاب بازدارنده ها برای جلوگیری از رسوب آسفالتن از نفت خام انجام می شود:

۱-آزمایش های رسوب دهی آسفالتن با استفاده از نرمال هپتان.

۲-آزمایش های تعیین میزان آسفالتن رسوب کرده.

۳-آزمایش هایی که در مورد نفت زنده انجام می شود.

این آزمایشات با غلظت های مختلف بازدارنده های مختلف انجام می شود. آزمایش های رسوب دهی آسفالتن با استفاده از نرمال هپتان در مورد نفت اتمسفریک توسط محققان مختلف بررسی شده است؛ چانگ و فوگلر برهم کنش آمفیفیل های مشتق شده از آلکیل بنزن با ذرات آسفالتن در حلال های آلیفاتیک را بررسی کردند و نشان دادند توانایی آمفیفیل ها برای پایداری ذرات آسفالتن به قدرت برهم کنش آمفیفیل با آسفالتن و تشکیل یک لایه پایدار فضایی در اطراف آسفالتن بستگی دارد [۸]. لئون و همکاران (۱۹۹۹)، جذب سطحی ایزوترم آمفیفیل های مشتق از آلکیل بنزن ها بر ذرات آسفالتن را بررسی کردند و نشان دادند جذب سطحی آمفیفیل ها بر سطح ذرات آسفالتن در دو مرحله انجام میشود: در مرحله اول آمفیفیل ها از طریق برهم کنش با ذرات آسفالتن، به طور جداگانه بر سطح ذرات آسفالتن جذب می شوند. در مرحله دوم برهمکنش بین آمفیفیل های جذب شده غالب میشود و توده هایی از آمفیفیل ها بر سطح ذرات آسفالتن تشکیل میشود. مطالعات آن ها نشان داد که ماکزیمم میزان جذب آمفیفیل بر سطح آسفالتن مرتبط با میزان فعالیت یک آمفیفیل به عنوان پایدار کننده میباشد [۹ و ۱۰]. چاوز-میاجی و همکاران (۲۰۱۲)، یک گروه جدید از N-آریل آمینو الکل ها به عنوان بازدارنده و پراکنده کننده رسوب آسفالتن سنتز و معرفی نمودند. ساختار این ترکیبات سنتز شده بوسیله اسپکتروسکوپی FTIR و اسپکتروسکوپی جرمی مورد تایید قرار گرفت [۱۱].

آزمایش هایی که در مورد نفت زنده در فشار بالا انجام میگیرند، نسبت به سایر آزمایش ها بهتر می توانند عملکرد بازدارنده را بررسی کنند. این آزمایش ها معمولاً دشوار و پرهزینه هستند به این دلیل که شرایط انجام آن ها به شرایط انجام شده در مخازن نفتی نزدیک است. در زیر ابتدا مروری بر مطالعات میدانی آسفالتن شده است و سپس تکنیک های رفع مشکل رسوب آسفالتن در مورد نفت زنده در مقیاس آزمایشگاهی و مخازن نفتی با استفاده از بازدارنده ها بررسی شده است.

۲- مشکلات رسوب آسفالتن در میدان های نفتی

همانگونه که اشاره گردید رسوب آسفالتن در برخی میداین نفتی نقاط مختلف جهان در خلال تولید و فراورش نفت از مسائل بسیار جدی محسوب می گردد. در بعضی از میداین چاه هایی وجود داشته است که در آغاز بهره برداری ۳۰۰۰ بشکه در روز دبی تولیدی داشته اند اما ظرف مدت کوتاهی پس از تولید، جریان نفت در آنها قطع شده است. هزینه تعمیر و رفع اشکال این چاه ها از لحاظ اقتصادی بسیار قابل ملاحظه است. اغلب مشاهده شده است که باعث بستن موقت چاه ها شده است. در برخی از موارد نیز رسوب آسفالتن در داخل لوله های مغزی مشکلات متعددی ایجاد نموده است که شستشو یا تراشیدن و تمیز کردن لوله های مغزی را جهت حفظ سطح تولید ایجاب کرده است. در یک حالت دیگر مشکلات ناشی از آسفالتن، از رسوب آن در خلال تولید اولیه گرفته تا رسوب و انعقاد آن در اثر اسید زنی به چاهها و تزریق کربن دی اکسید برای ازدیاد برداشت از نفت مشاهده شده است. حتی برای مخازنی که رسوب آسفالتن در خلال تولید طبیعی یا اولیه گزارش نشده بود، این رسوب در حین پروژه های ازدیاد برداشت در لوله های مغزی چاههای تولیدی مشاهده گردیده است. به عنوان مثال برخی میداین مشخص که با مشکل رسوب آسفالتن مواجه شده اند را بطور خلاصه معرفی می کنیم:

۲-۱ میدان Prinos، شمال دریای اژه یونان

این میدان نفتی در سال ۱۹۷۴ کشف و در سال ۱۹۸۱ مورد بهره برداری قرار گرفت. جنس سنگ مخزن آن از نوع ماسه سنگ میوسن، فشار مخزن در حدود ۵۷۳۰ Psig و دمای آن ۲۶۲ درجه ی فار نهایت، فشار نقطه حباب نفت در حدود ۱۲۵۰ Psig و GOR آن در حدود ۸۵۰ scf/BBL گزارش شده است. نفت این میدان دارای درصد بالایی از H_2S (در حدود ۴۰ درصد) است. از اولین روزهای بهره برداری از این مخزن مسئله رسوب مواد آسفالتنی در بخشهای مختلف از قبیل خطوط لوله، تفکیک گر ها و پمپ ها مشاهده گردید و ایجاد مشکل نمود. محتوای آسفالتن در این میدان ۵/۴ درصد وزنی بود اما مشکل تشکیل رسوب به اندازه ای شدید بود که می توانست از نظر اقتصادی پروژه را متوقف سازد. انجام عملیاتی مثل کاربرد لوله های دوگانه برای نمونه برداری و تزریق نفت برای چرخش مجدد توسعه تحقیقات آزمایشگاهی و نهایتاً کاربرد گزینن به عنوان حلال و متوقف کننده تشکیل رسوب آسفالتن مؤثر واقع گشت [۱۲].

۲-۲ میداین Boscan و MataAcema، ونزوئلا

عمق میدان Mata Acema حدود ۳۵۰۵ متر و دمای مخزن آن ۱۳۵ درجه سانتیگراد بود. جنس سنگ مخزن آن از نوع ماسه سنگ میوسن بوده و ۲۵٪ حجمی نفت موجود در مخزن شامل مواد سبک و باقیمانده آنرا C7 تشکیل می داده است. مشکل رسوب آسفالتن در این میدان بسیار شدید بود اما میدان نفتی Boscan که جنس سنگ مخزن آن از نوع ماسه سنگ میوسن نفت آن سنگین و دارای API در حدود ۹ - ۱۲ بوده است و در عمق ۲۵۹۱ متری با دمای ۸۲ درجه سانتیگراد قرار دارد، با مشکل تولید آسفالتن مواجه نبود. اهمیت این مخزن نفتی در آن است که یکی از بزرگترین میداین تولید نفت سنگین می باشد. بسیار قابل توجه است که محتوای آسفالتن در میدان نفتی Mata Acema بین ۰/۴ تا ۹/۸ درصد وزنی است در حالی که محتوای آسفالتن در میدان نفتی Boscan، ۱۷/۲ درصد وزنی می باشد. تاکنون مسئله رسوب آسفالتن در آن مشاهده نگردیده است [۱۲].

۲-۳ میدان HassiMessaoud، الجزایر

اعماق چاههای این میدان ۱۱۰۰۰ فوت و از جنس ماسه سنگ میوسن می باشد. فشار مخزن ۶۸۲۵ Psi و فشار نقطه حباب ۲۸۸۰ Psig و میزان GOR در حدود ۱۲۰۰ scf/BBI می باشد. نفت این میدان دارای API حدود ۲/۳ و میزان آسفالتن موجود در آن در حدود ۰/۲ درصد وزنی می باشد. نفت حاصل از میدان حاوی ۴۰ درصد وزنی Gasoline بود. از آغاز بهره برداری از این میدان مسئله رسوب آسفالتن در لوله های جریانی چاههای تولیدی مشاهده و باعث ایجاد اشکالات عمده ای در بهره برداری از این مخزن گردید. بطوری که چاه حدود ۲۰ تا ۲۵ درصد فشار اولیه خود را در ۱۵ تا ۲۰ روز اول تولید از دست داده و به این ترتیب کاهش قابل توجهی در تولید به وجود آمد. روش بکار برده شده برای تمیز سازی لوله های جریانی از آسفالتنها، استفاده از حلالهای مناسب بوده است. بطوریکه در طی سال ۱۹۶۱ - ۱۹۶۲ در حدود ۴۰۰ بار تمیز سازی خطوط لوله جریانی گزارش شده است. در حالی که مشاهده گردید رسوب آسفالتن پس از رسیدن فشار به زیر نقطه حباب تشکیل نمی شود و رسوبات قبلی مجدداً در نفت حل می شود. همچنین اگر بتوان یک شوک مکانیکی در عمق کافی بوجود آورد جریان دو فلزی با حداقل رسوب آسفالتن بوجود می آید که نیازی به شستن لوله ها ندارد. این عمل در پنج چاه مختلف در این میدان انجام شد. به این ترتیب اعمال شوک و کاهش فشار ستونک سر چاه منجر به افزایش تولید گشت [۱۲].

۲-۴ میدان Ventura Avenue، کالیفرنیا

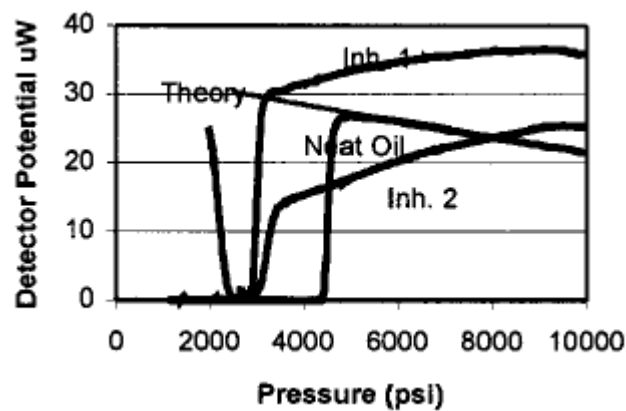
رسوب آسفالتن در میدان نفتی Ventura Avenue در تولید اولیه، ثانویه و کاربرد روشهای ازدیاد برداشت مشاهده گردید. این مخزن در عمق ۲۵۹۰ متری قرار دارد. فشار مخزن این میدان حدوداً ۸۵۰۰ Psig و دمای آن در حدود ۲۱۲ تا ۳۵۰ درجه فارنهایت بوده است. فشار نقطه حباب در حدود ۴۵۰۰ Psig گزارش شده است. در این مخزن جهت جلوگیری و کاهش میزان رسوب آسفالتن از بازگردانی نفت استفاده شده است که در این میدان نفتی پس از کاهش فشار مخزن به فشار نقطه حباب از میزان رسوب این مواد کاسته شده است. در آغاز عملیات چرخش مجدد نفت با هدف کاهش رسوب آسفالتن به کار رفت. در این مرحله، عملیات با حلال (عموماً آروماتیکها) موفق نبود. مشکل این میدان نفتی پس از رسیدن فشار به فشار پایینتر از نقطه حباب، کاملاً از بین رفت و چاههای آبی بدون داشتن مشکل، تولید کردند. به هر حال حفر چاههای زیاد در ابتدای برداشت از این میدان مسائل اقتصادی فراوان به این پروژه تحمیل کرد. همچنین آزمایش تطابق سیالات تزریقی EOR و تخریب چاه با سیال مخزن، بخصوص در نفتهای آسفالتنی تأیید شده است [۱۲].

از آنجایی که سیلاب زنی امتزاجی دارای پتانسیل بازیابی نفت بیشتری نسبت به روشهای معمول تزریق آب می باشد، در ایران به دلیل دارا بودن بیش از ۱۳ درصد کل مخازن گاز دنیا اکثراً به منظور ازدیاد برداشت از روش تزریق گاز طبیعی استفاده می شود. به عنوان مثال می توان به واحدهای تزریق گاز در منطقه جایزان، تزریق گاز خروجی کارخانه NGL 1000 آغاچار و تزریق گاز پازنان توسط کارخانه NGL 900 گچساران جهت تحریک میادین نفتی اشاره کرد. نفت با جذب گاز به مانند هیدروکربنی مایع با کشش سطحی پایین عمل می کند که با رزین ها قابل امتزاج است. بدین ترتیب اجسام حافظ (رزین ها) از آسفالتنها جدا شده و آسفالتنها پس از انعقاد بعنوان یک فاز سنگین رسوب می کنند. در واقع گاز به عنوان حلال تشکیل دهنده رسوب، عامل بر هم زنده تعادل ترمودینامیکی شناخته می شود.

۳- بررسی عملکرد بازدارنده ها در مورد نفت زنده در مقیاس آزمایشگاهی

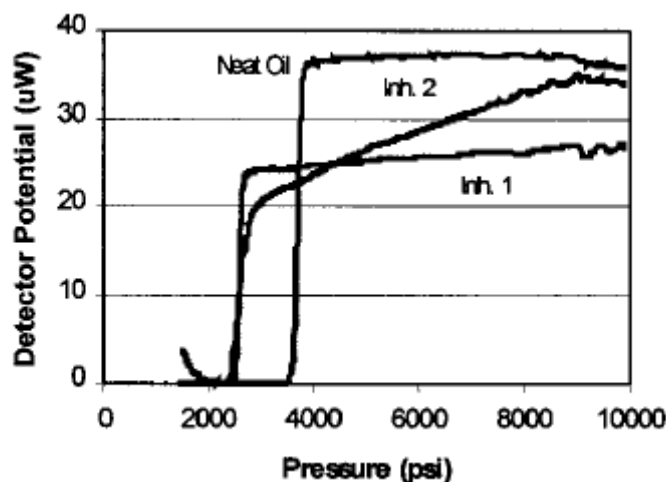
هنگامیکه عملکرد بازدارنده ها در مورد نفت زنده مورد بررسی قرار می گیرد فشار عامل مهمی می باشد. اثر فشار بر پارامتر حلالیت و رسوب آسفالتن در مطالعات زیادی مورد بررسی قرار گرفته است. در همه موارد افزایش فشار در دما و ترکیب ثابت، حلالیت آسفالتن را افزایش داده و میزان رسوب را کم می کند. غلظت بازدارنده ها در شرایط آزمایشگاهی معمولاً ۱۰ تا ۱۰۰ مرتبه بیش تر از مقادیری است که در میادین نفتی مورد استفاده قرار می گیرد که این مقادیر بستگی به ابعاد مشکل

رسوب آسفالتن میدان دارد. آزمایش‌های انتخاب بازدارنده‌ها برای مخازن نفتی معمولاً ابتدا در شرایط آزمایشگاهی با استفاده از تکنیک‌های تعیین نقطه ظهور آسفالتن با استفاده از حلال‌های رسوب‌دهنده می‌باشد. در برخی از آزمایش‌های آزمایشگاهی مقادیر مشخص از آسفالتن‌های به دست آمده در نرمال آلکان‌ها همراه با آسفالتن‌ها دوباره حل می‌کنند و قدرت بازدارندگی را بررسی می‌نمایند. در مطالعه‌ای که در مورد یک نمونه نفت زنده از مخازن مکزیک توسط اکینو-الیوس و همکاران (۲۰۰۰)، انجام گرفت اثر دو نمونه از بازدارنده‌های تجاری بر فشار نقطه شروع آسفالتن به عنوان تابعی از دما با استفاده از تکنیک عبور نور لیزر چشمیدر مورد نمونه‌های نفت ته چاهی بررسی شد. یکی از دلایل ایجاد رسوب آسفالتن در مخازن نفت مکزیک به اختلاف بین فشار اصلی مخزن و فشار اشباع نفت نسبت داده شده است. هم‌چنین وجود رزین‌هایی با دنباله کوتاه در این نمونه نفت‌ها حاکی از آن است که این رزین‌ها نمی‌توانند همانند مولکول سورفاکتنت‌های با دنباله بزرگ هیدروکربنی عمل کنند. در مطالعات بر روی نمونه نفت زنده مکزیک، تزریق بازدارنده به روش جدیدی با استفاده از دو مخزن انجام شد که ابتدا در یک مخزن فشار بالا نمونه با غلظت بیشتر بازدارنده تهیه شد و با استفاده از یک مخزن دیگر نمونه نفت زنده به مخزن اول اضافه شد تا مقادیر مورد نظر بازدارنده در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ ppm وزنی تهیه شود. شکل ۱ و شکل ۲ به ترتیب پتانسیل آشکارساز لیزر بر حسب فشار را در دمای ۱۴۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد را همراه و بدون بازدارنده در غلظت ۱۰۰۰ ppm را نشان می‌دهد. این شکلها با استفاده از یک سل لیزری فشار بالا که کدورت را به عنوان تابعی از فشار در دمای ثابت اندازه‌گیری می‌کند، به دست آمده است. در شکل ۱ و ۲ نقاطی که کاهش شدید عبور نور مشاهده می‌شود به عنوان فشار نقطه شروع رسوب آسفالتن در نظر گرفته شده است.



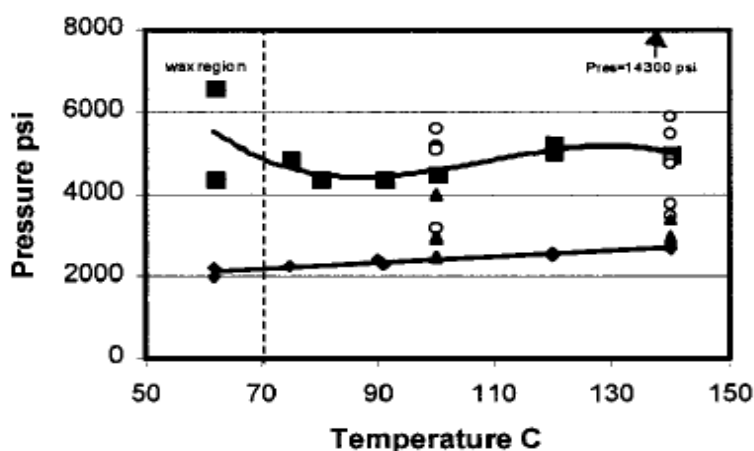
شکل ۱- پتانسیل آشکارساز لیزر بر حسب فشار را در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد را همراه و بدون بازدارنده در غلظت ۱۰۰۰ ppm [۱۳].

¹ Laser detector potential



شکل ۲ - پتانسیل آشکارساز لیزر بر حسب فشار را در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد را همراه و بدون بازدارنده در غلظت ۱۰۰۰ ppm [۱۳].

بررسی نمودار فشار - دما برای نمونه نفت زنده اطلاعات مفیدی از اثر دما و فشار و هم چنین مکانیزم رسوب می دهد. در شکل ۳ نمودار رسوب آسفالتن، نمودار فشار نقطه اشباع نفت خام از اطلاعات آزمایشگاهی به دست آمده است.



شکل ۳- نمودار رسوب آسفالتن (مربع های توپر)، خط اشباع (لوزی های توپر)، اثر بازدارنده ۱ (مثلث های توپر) و اثر بازدارنده ۲ (دایره های توخالی) [۱۳].

نمودار S شکل رسوب آسفالتن در شکل ۳ نمایانگر وجود دو مکانیزم برای رسوب آسفالتن در دماهای بالا و پایین می باشد. در دماهای بالا افزایش دما منجر به افزایش فشار نقطه شروع آسفالتن می شود که این به دلیل کاهش در حلالیت آسفالتن است. در شکل ۳ مشاهده می شود که بازدارنده ۲ در برخی غلظت ها دارای فشار نقطه شروع بیش تر از فشار اشباع است. مطالعه اکینو-الیوس و همکارانشان از این جهت ارزشمند بود که شرایط تشکیل رسوب آسفالتن به شرایط واقعی نزدیک است و آن ها معتقد بودند رفتار بازدارنده ها با آسفالتن رسوب داده شده از نرمال هپتان و آسفالتن های حاصل از کاهش فشار یکسان نیست [۱۳].

غلام و همکاران (۲۰۱۰)، اثر سه نمونه بازدارنده های غیرتجاری شامل light cycle oil (LCO) ، heavy cycle oil (HCO) و دیزل که جزو محصولات جانبی فرآیند پالایش می باشد را با سه نمونه بازدارنده های تجاری برای جلوگیری از رسوب آسفالتن در مخازن مارات کویت ۱ مقایسه کردند. بازدارنده های تجاری مخلوط هایی با ویژگی های متفاوت هستند که بر اساس هیچ نوع معیار علمی تولید می شوند و آن ها در مورد نفت هایی که قبلاً آزمایش شده اند مورد استفاده قرار می گیرند. در مطالعه آن ها اثر بازدارنده ها در جلوگیری از رسوب بوسیله بررسی چهار نمونه از نفت خام بوسیله آزمایش تیتراسیون بوسیله PVT cell و تکنیک لیزر انجام شده است. خواص فیزیکی و ترکیب شیمیایی چهار نمونه نفت و بازدارنده ها و هم چنین آنالیز عنصری آسفالتن ها و رزین ها مورد بررسی قرار گرفته است. آن ها به این نتیجه رسیدند که اجزای آسفالتن که نسبت کم H/C داشته باشند باعث ناپایداری میشوند [۱۴]. برای تعیین ناپایداری آسفالتن ها از شاخص ناپایداری کلوییدی استفاده کردند و بیان کردند که بیشتر بودن میزان این شاخص از ۰/۹ بیانگر ناپایداری نمونه نفت است. عدد PH برای هر سه نمونه بازدارنده تجاری A, B, C اندازه گیری شد. بازدارنده A دارای بیشترین مقدار PH می باشد در حالیکه بازدارنده B و C به ترتیب دارای عدد به ترتیب دارای عدد PH، ۵/۱ و ۵/۵ میباشد، این در حالی است که بازدارنده LCO دارای عدد PH، ۷ می باشد. بازدارنده A بیشتر بازی می باشد و به علت بالا بودن میزان رزین آن (۷۵ درصد) بر سه نمونه نفت MG-144, MN-39, MN-33 (دارای عدد بازی کم) اثر بسیار خوبی دارد. (بازدارنده B و C میزان رزین برابر با ۱۸ و ۷ درصد به ترتیب است). بازدارنده B که بسیار اسیدی است دارای بازدارندگی ۷۰ درصد برای نمونه MG-130 (دارای عدد اسیدی کم) می باشد که این به دلیل قطبیت زیاد (۶۵ درصد آروماتیک) و سازگار بودن با محتوای نفت آروماتیکی می باشد. (جدول ۱)

بازدارنده های غیر تجاری در غلظت ۲۰ درصد وزنی نفت خام مورد بررسی قرار گرفته است و بازدارندگی LCO ۴۰ تا ۵۷ درصد بیشتر از بقیه می باشد. در کل آن ها برای نمونه نفت های مورد نظر، بازدارنده های بازی دارای محتوای رزین بالا را توصیه کردند (جدول ۲) [۱۴].

جدول ۱- مقایسه بازدارندگی بازدارنده های تجاری A, B, C در غلظت ۵ / ۰ درصد وزنی نفت خام [۱۴].

Crude oil name	Inhibition efficiency (%)		
	Inhibitor A	Inhibitor B	Inhibitor C
MG-130	39.3	70	37
MG-144	51.4	25.7	34.9
MN-39	43	25	11
MN-33	53.6	34.2	22.1

جدول ۲- مقایسه بازدارندگی بازدارنده های غیرتجاری مورد نظر در غلظت ۲۰ درصد وزنی نفت خام [۱۴].

¹Marrat Kuwaiti reservoirs

Crude oil name	Inhibition efficiency (%)		
	Diesel	LCO	HCO
MG-130	27.2	56.8	No AOP
MG-144	42.2	50.5	No AOP
MN-33	34.2	37.8	No AOP

۴- بررسی عملکرد بازدارنده ها در میدان نفتی

در مطالعه ای که توسط Andrew Yen و همکاران (۲۰۰۱)، بر روی یکی از چاههای مخازن offshore آلاسکا انجام گرفت، نتایج آزمایشگاهی یک نمونه بازدارنده تجاری (A) با نتایج میدانی تطابق داده شد. نمونه نفت خام این مخزن نفت سیاه با درجه API ۳۲/۵ بوده است. آنالیز رسوبات این مخزن نشان داد که رسوبات این مخزن دارای ۷۶/۱۵ درصد کربن، ۸/۳۵ درصد هیدروژن و ۱/۰۸ درصد نیتروژن است. این آنالیز نشان داد نسبت H/C برابر ۱/۳۲ که نشان دهنده رسوبات آسفالتن است. آزمایشات پایداری شامل تعیین شاخص ناپایداری کلئیدی، تعیین عدد واحد آشکارساز آسفالتن ۱ و آزمایش Oliensis spot انجام گرفت. جدول ۳ این نتایج را نشان می دهد.

جدول ۳- داده های پایداری برای نمونه نفت آلاسکا [۱۲].

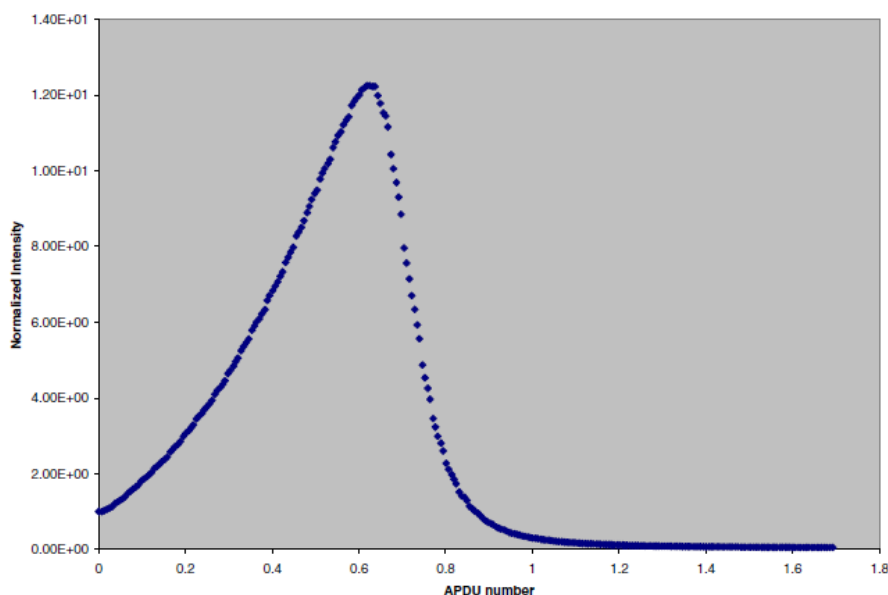
CH	APDU	Spot Test
1.03	0.62	4

عدد شاخص ناپایداری ۱/۰۳، نشان می دهد آسفالتن ها در نمونه نفت ناپایدار هستند. آزمایش Oliensis spot برداشت سریعی از پایداری آسفالتن های نمونه می دهد. این آزمایش مقدار ستان مورد نیاز برای ناپایداری کردن آسفالتن ها در ۵ گرم از نمونه نفت خام را می دهد. برای نفت های ناپایدار مقدار آزمایش نقطه ۲ کمتر از ۳ است. نفت های با مقادیر آزمایش نقطه کمتر از ۹ با مشکلات رسوب آسفالتن همراه هستند. بنابراین عدد ۴ نیز برای آزمایش نقطه این نفت حاکی از آسفالتن های ناپایدار است. واحد آشکارساز رسوب آسفالتن یک سیستم آشکارساز جامدات^۱ است که از لیزر NIR برای تعیین نقطه شروع لخته شدن در حین فرایند تیتراسیون با هپتان استفاده میکند. در ابتدای فرایند تیتراسیون دانسیته نفت خام با افزایش هپتان کم می شود بنابراین قدرت نور عبوری تا نقطه شروع آسفالتن افزایش می یابد و پس از نقطه شروع قدرت نور عبوری کاهش میابد. بنابراین میزان هپتان لازم برای رسیدن به نقطه شروع لختگی را نشان می دهد. شکل ۴ شدت نرمال شده لیزر NIR به عنوان تابعی از هپتان اضافه شده نشان می دهد. مقادیر APDU بین صفر و یک در نقطه انحنای نمودار ناپایداری زیاد، مقادیر ۲/۵ و بیشتر پایداری و مقادیر بین ۱ تا ۲/۵ ناپایداری متوسط را نشان می دهد. بنابراین مقدار APDU برابر ۰/۶۲ برای نفت آلاسکا نشان دهنده ناپایداری زیادی می باشد. بنابراین مجموع آزمایش های پایداری نشان دهنده پتانسیل مشکل رسوب برای این نمونه نفت آلاسکا می باشد [۱۲].

¹ Asphaltene Precipitation Detection Unit(APDU)

² Spot test

³ Solid Detection System(SDS)



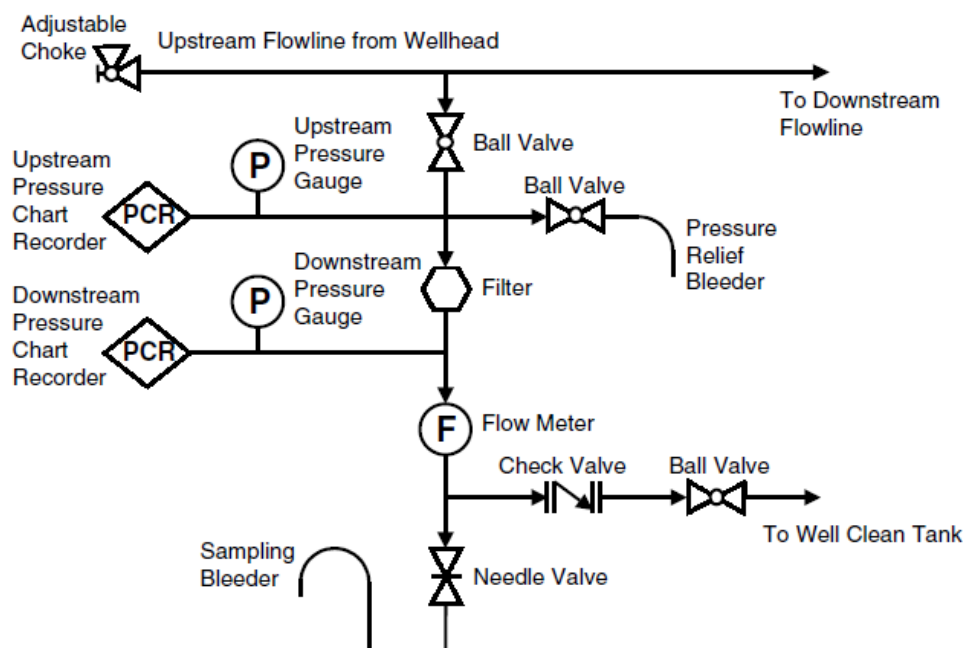
شکل ۴- نمودار APDU برای نمونه نفت آلاسکا در دمای ۴۰ درجه و فشار محیط

آزمایش‌های غربالگری در مورد نفت خام مرده و زنده انجام شد. آزمایشات غربالگری در مورد نفت خام مرده چهار نوع بازدارنده تجاری با استفاده از اسپکترومتر چشمی UV انجام شد. بهترین بازدارنده بیشترین میزان جذب را نشان می‌دهد و بازدارنده A انتخاب شد. آزمایشات غربالگری در مورد نفت خام زنده با استفاده از سل PVT فشار بالا که مجهز به SDS می‌باشد انجام گرفت. این سل تحت فشار عملکرد بازدارنده را در شرایط نزدیک به شرایط چاه نفت اندازه می‌گیرد. داده‌های خروجی این سل فشار نقطه شروع، فشار اشباع نمونه و میزان آسفالتن رسوب کرده می‌باشد. مطابق جدول ۴، بازدارنده A عملکرد بهتری نسبت به بازدارنده B در غلظت ۲۰۰۰ ppm دارد.

جدول ۴- آزمایشات رسوب در مورد نفت زنده آلاسکا [۱۲].

Run (40 ml sample)	Asphaltenes Deposited (g)	Asphaltenes Inhibited (%)
Blank Crude	0.43	-
Inhibitor B	0.24	44
Inhibitor A	0.08	81

به منظور بررسی اثر بازدارنده A در شرایط میدان نفتی حلقه فیلتر کنار گذر در سر چاه نصب شد. این حلقه آزمایشی شامل لوله‌هایی با اندازه ۳ بر ۸ اینچ از جنس فولاد ضد زنگ شامل دو گیج فشار، دو نمودار ثبت کننده و یک فیلتر در مدار، یک فلومتر می‌باشد که در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- طرح حلقه فیلتر کنار گذر [۱۲].

هنگامیکه سیال تولیدی از فیلتر عبور میکند، با گذشت زمان اختلاف فشار دو طرف فیلتر زیاد می شود و فیلتر بسته می شود. زمان مورد نیاز برای گرفته شدن فیلترها بوسیله دیتاهای فشار اندازه گیری می شود. این آزمایش برای دوفیلتر با سایزهای ۱۵ و ۴۰ میکرومتر انجام شد نتایج نشان می دهد با استفاده از غلظت ۲۵۰ ppm بازدارنده A زمان لازم برای پلاگ شدن تقریباً دوبرابر زمان لازم برای پلاگ شدن فیلترهای نفت خام بدون بازدارنده است. بنابراین بازدارنده A می تواند در جلوگیری از رسوب در شرایط میدان موثر واقع شود که این با مقادیر آزمایشگاهی هماهنگ است [۱۲].

۵- نتیجه گیری

از مطالعات بالا این نکته قابل استخراج است سه نوع آزمایش برای انتخاب بازدارنده ها برای جلوگیری از رسوب آسفالتن از نفت خام انجام می شود: ۱-آزمایش های رسوب دهی آسفالتن با استفاده از نرمال هپتان. ۲-آزمایش های تعیین میزان آسفالتن رسوب کرده. ۳-آزمایش هایی که در مورد نفت زنده انجام می شود. قدرت بازدارنده ها برای جلوگیری از رسوب آسفالتین به گروههای عاملی مختلف آن ها بستگی دارد. اگرچه توانایی بازدارنده برای پایدار کردن آسفالتین ها بستگی به حلال و محیط پراکندگی نیز دارد. اثر بازدارنده ها بر جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین با استفاده از مقایسه نقطه شروع در حضور و عدم حضور بازدارنده انجام می شود. غلظت بازدارنده ها در شرایط آزمایشگاهی معمولاً ۱۰ تا ۱۰۰ مرتبه بیش تر از مقادیری است که در میداین نفتی مورد استفاده قرار می گیرد که این مقادیر بستگی به ابعاد مشکل رسوب آسفالتن میدان دارد. آزمایش های انتخاب بازدارنده ها برای مخازن نفتی معمولاً ابتدا در شرایط آزمایشگاهی با استفاده از تکنیک های تعیین نقطه ظهور آسفالتن با استفاده از حلال های رسوب دهنده می باشد. در برخی از آزمایش های آزمایشگاهی مقادیر مشخص از آسفالتن های به دست آمده در نرمال آلکان ها را در تولوئن دوباره حل می کنند و قدرت بازدارندگی را بررسی می نمایند. نکته

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی
 ۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 مجری: اهم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱
 www.Reservoir.ir

مهم این است که رفتار بازدارنده‌ها با آسفالتن رسوب داده شده از نرمال هپتان و آسفالتن‌های حاصل از کاهش فشار یکسان نیست.

مراجع

- [1]Merdrignac, I. and Espinat, D. Physicochemical characterization of petroleum fractions: The state of the art . Oil Gas Sci. Tech. – Rev. IFP 62 (1), 7–32. (2007).
- [2]Martinez, M. T. , Benito, A. M. , and Callejas, M. A. , Thermal cracking of coal residues: Kinetics of asphaltene decomposition , Fuel 76 (9), 871–877,(1997).
- [3]Carbognani, L. , Orea, M. , and Fonseca, M. , Complex nature of separated solid phases from crude oils , Energy Fuels 13 (2), 351–358,(1999).
- [4]Firoozabadi. Abbas, Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs , McGraw- Hill, USA, (1999).
- [5]Leontaritis, K. J. and G. A. Mansoori, Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model , in SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. 1987, 1987 Copyright 1987 Society of Petroleum Engineers, Inc. : San Antonio, Texas.
- [6]Yadollah Maham, Martin G. Chodakowski, Diaohui Zhang, John M. Shaw, Asphaltene phase behavior: prediction at a crossroads , Fluid Phase Equilibria, 228-229 , 21–26, (2005)
- [7]Mullins, O. C. , et al. , Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics , NY: Springer ,New York, (2007).
- [8]Hammami, A. et. al, Asphaltene Precipitation from Live Oils , Energy & Fuels, 14, 14-18, (2000).
- [8]Chang, C. L. , 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, 10, 1749-1757,(1994a)
- [9]Boer, De. , et. al. , Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors , SPE , 55,(1995).
- [10]Shadman M. M., Dehghani zadeh M., Saeedi Dehaghani A. H, Vafaie Sefti M., 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, 1(1) , pp.17-28., 2014.
- [11]Chavez–Miyachi, T. E. et al. , N-aryl amino-alcohols as stabilizers of asphaltenes , Fuel (2012).
- [12]YEN, A. et al. , Evaluating Asphaltene Inhibitors: Laboratory Tests and Field Studies, SPE, (2001).
- [13]Aquino-Olivos et. al. , Investigations of Inhibition of Asphaltene Precipitation at High Pressure Using Bottomhole Samples , Energy & Fuels, 15, 236–240,(2001).
- [14]Ghloum, E. F. et al. , Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs, J. Pet. Sci. Eng, 70, 99-106,(2010).