

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

## بررسی مدل‌های موجود برای پیش‌بینی پدیده رسوب آسفالتین در مخازن نفتی

سید علی رضا سراجیان اردستانی<sup>۱</sup>، محمد مهدی شادمان، محسن وفايي سفتي

استان تهران - دانشگاه تربیت مدرس - گروه مهندسی شیمی  
a.serajian@modares.ac.ir

### چکیده

نفت خام مخلوطی از ترکیبات مختلف آلی با نقاط جوش متفاوت است در طول فرایند استحصال نفت خام، از استخراج تا فرآوری، شرایط هیدرودینامیکی و نیز ترمودینامیکی تغییر می‌کند. این تغییرات در مواردی باعث بروز مشکلاتی در بخش‌های مختلف صنایع نفتی می‌گردد. یکی از شناخته شده ترین و مهم ترین این مشکلات، رسوب آسفالتین است که باعث تحمیل هزینه‌های فراوان در طول فرایند استحصال نفت خام می‌گردد. از این رو پیش‌بینی شرایط تشکیل رسوب آسفالتین، برای جلوگیری از این مشکل اهمیت فراوانی دارد. به دلیل ناشناخته بودن ساختار آسفالتین، روش مناسب برای از بین بردن مشکلات رسوب، پیش‌بینی و جلوگیری از تشکیل رسوب است. در این پژوهش به مطالعه مدل‌های ارائه شده برای پیش‌بینی مدل‌های تشکیل پدیده رسوب آسفالتین پرداخته شده است. نتایج نشان می‌دهند ترمودینامیک می‌تواند با معادلات حالت بر پایه مدل مولکولی در فهم بهتر مکانیزم رسوب به ما کمک کند، اگرچه باید آزمایشات تجربی بیشتری برای اضافه کردن جزئیات بیشتر به مدل‌های مختلف ترمودینامیکی انجام شود. همچنین به دلیل مشخص نبودن مکانیزم رسوب استفاده از معادلات و مدل‌های جدید همچنان ادامه دارد. استفاده از تئوری شبکه سیالات منظم، استفاده از معادلات مکعبی، معادلات بر پایه مدل مولکولی موید این مطلب است.

واژه‌های کلیدی: آسفالتین، رسوب، مدل‌سازی، معادلات حالت

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی

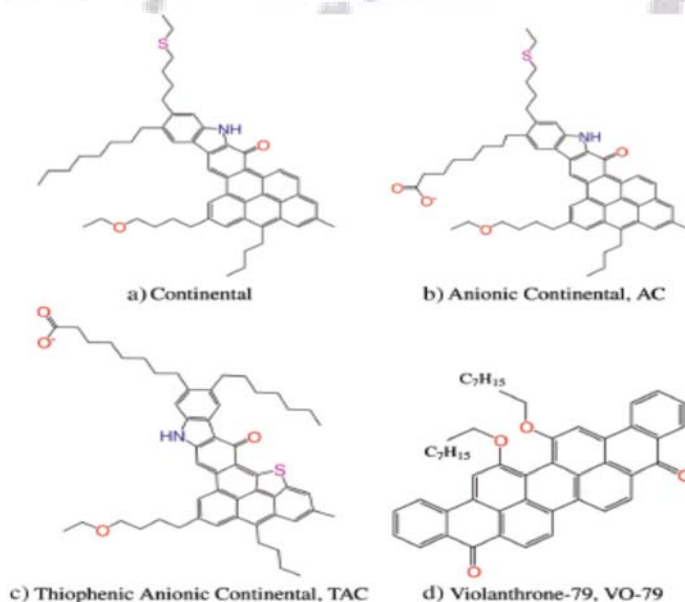
۷ خرداد ۱۳۹۴، ابران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: اهم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Reservoir.ir

## ۱- مقدمه

در طول فرایند استحصال نفت خام، از استخراج تا فرآوری، شرایط هیدرودینامیکی و نیز ترمودینامیکی تغییر می‌کند. این تغییرات در مواردی باعث بروز مشکلاتی در بخش‌های مختلف صنایع نفتی از قبیل تولید، فرآوری، انتقال و ذخیره می‌گردد. از جمله این مشکلات پدیده رسوب ترکیبات آلی سنگین است. عوامل بسیاری در این امر مؤثراند. بعنوان مثال میتوان از تغییر فشار، تغییر دما، تغییر رژیم جریان نام برد که هر کدام در مواقعی از اهمیت بیشتری نسبت به بقیه برخوردارند. بنابراین دانستن اینکه این ترکیبات سنگین "چه زمانی"، "به چه میزان" و "تحت چه شرایطی" رسوب می‌کنند بسیار مهم و حیاتی است. یکی از شناخته شده ترین و مهم ترین این ترکیبات آسفالتین است. آسفالتین‌ها سنگین ترین و قطبی ترین جزء نفت خام هستند که با اضافه کردن حلال‌های غیر قطبی به نفت از آن جدا می‌شوند. در میان ترکیبات نفت خام آسفالتین‌ها بیشترین وزن مولکولی را دارند که بسته به نوع نفت و شرایط آن از چند صد تا چند میلیون متغیر است. آسفالتین‌ها ترکیباتی تقطیر ناپذیر بوده و در طول فرایند تقطیر بدون تغییر مانده و در انتها در محصول پائین برج باقی می‌ماند. آسفالتین‌ها دلیل پیچیدگی ساختار و تا حد زیادی ناشناخته ماندن دارای تعاریف مختلفی است. آسفالتین به عنوان جزئی از نفت که در تولوئن محلول و در نرمال آلکانها نامحلول است، تعریف می‌گردد. در واقع آسفالتین یک گروه حلالیت است که حاوی دهها نوع جزء شیمیایی است. رزین به عنوان کسر نامحلول در پروپان و محلول در نرمال هپتان معرفی شده است که به مخلوط آن با آسفالتین، آسفالت گفته می‌شود [۱،۲]. مطابق با شکل ۱، آسفالتین‌ها مواد آروماتیکی چند هسته‌ای بوده و از جمله قطبی ترین مواد آروماتیکی و جزئی با بیشترین جرم مولکولی و دانسیته در نفت خام هستند.



شکل ۱- ساختار پیشنهادی آسفالتین [۳].

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی

۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

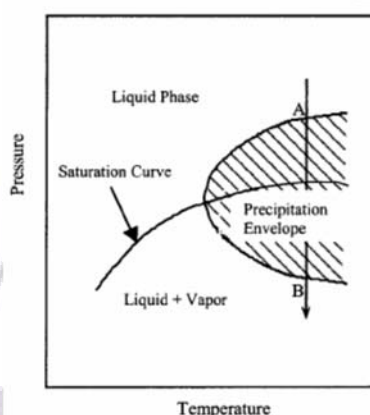
مجری: اهم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Reservoir.ir

علیرغم تردید در مورد وجود یک ساختار عمومی برای آسفالتین‌ها در میان مدل‌های محتمل موجود، توافقی عمومی بر سر یک ساختار مولکولی مسطح بشقابی شکل با هسته مرکزی آروماتیکی و زنجیره‌های آلیفاتیکی در اطراف، وجود دارد [۴].

## ۲- رسوب آسفالتین

در محدوده‌ای مشخص از دما و فشار، آسفالتین در مخازن رسوب می‌کند [۵]. بعنوان مثال در یک مخزن ایزوترمال (شکل ۲) با کاهش فشار از نقطه O به A یعنی آستانه رسوب آسفالتین می‌رسیم که با ادامه روند کاهشی فشار به نقطه B یعنی ناپدید شدن رسوب می‌رسیم. محدوده فشاری A تا B محدوده‌ای است که اگر مخزن در دمای T قرار داشته باشد، آسفالتین رسوب خواهد کرد.



شکل ۲- نمودار دما فشار برای رسوب آسفالتین [۵].

نفت خام یک سیستم چند فاز است که تعادل فازها تحت ثابت ماندن پارامترهای مختلف امکان پذیر است. تغییر پارامترهایی چون دما و فشار و نیز ساختار شیمیایی نفت با توجه به نوع نفت و شرایط مخزن باعث عدم پایداری اجزاء نفت و در نتیجه تشکیل رسوب آسفالتین می‌گردند. تغییر این عوامل در حقیقت تعادل موجود در مخزن را بر هم زده و باعث ایجاد رسوب آسفالتین می‌گردند [۶].

## ۳- مدل‌های رسوب آسفالتین

مدلسازی رسوب آسفالتین موضوع بسیاری از تحقیقات در سی سال گذشته بوده است و این موضوع همچنان مورد بررسی است چون آسفالتین مخلوطی از اجزا ناشناخته است که دارای غلظت‌های بسیار پایین می‌باشند و همچنین حالت آسفالتین در نفت خام (کلویدی یا مولکول بزرگ) ناشناخته است. داده‌های آزمایشگاهی برای نفت زنده (محللول گازدار در دما و فشار زیاد) معمولاً در شرایط مخزن و یا بازه دمای نزدیک شرایط مخزن گزارش شده است. برای نفت مرده (محللول بدون گاز در فشار اتمسفریک) مقادیر آزمایشگاهی معمولاً براساس بازه‌ای از غلظت اجزا گزارش می‌گردد. بر این اساس مدل‌های موجود برای رسوب آسفالتین را میتوان به صورت کلی به دو نوع کلویدی و ترمودینامیکی تقسیم بندی کرد.

همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری، علوم و صنایع مرتبط www.reservoir.ir

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

### ۱-۳ مدل‌های کلوییدی

Yen و Diki در سال (۱۹۶۷)، مدل‌های کلوییدی آسفالتین را به عنوان یک جز جامد پخش شده در نفت در نظر گرفتند. هر جز توده ای از آسفالتین است که توسط رزین‌های جذب شده روی سطح آسفالتین پایدار شده است [۷]. رزین‌ها به عنوان پایدارکننده و نگهدارنده آسفالتین به عنوان کلوییدی در نفت خام در نظر گرفته شده اند. Mansoori و Leontaritis در سال (۱۹۷۸)، رزین‌ها را به عنوان جز واسطه بین جز آسفالتین و حلال فرض کرده اند. رسوب نیز زمانی رخ می‌دهد که رزین‌ها از کلوییدها خارج شده و جداسازی فیزیکی رخ می‌دهد و در مدل‌های کلوییدی رسوب یک پدیده بازگشت ناپذیر در نظر گرفته می‌شود. در مدل رسوب، پایداری فازی سیستم به پتانسیل شیمیایی رزین در آسفالتین و نفت خام (حلال) وابسته است [۸]. در نقطه شروع رسوب، جایی که غلظت رزین در فاز مایع تنها برای پایداری آسفالتین کافیست، پتانسیل شیمیایی رزین، پتانسیل شیمیایی بحرانی نامیده می‌گردد که پتانسیل شیمیایی بحرانی رزین با استفاده از تئوری فلوری-هاگینز برای محلول‌های پلیمری محاسبه می‌گردد و مقادیر نقطه شروع محاسبه می‌گردد.

### ۲-۳ مدل‌های ترمودینامیکی

مدل‌های ترمودینامیکی آسفالتین را جزیی از یک مخلوط غیرایده آل فرض کرده و رفتار آن را تابع ترمودینامیک مرسوم می‌دانند. آسفالتین به عنوان یک ماکرومولکول که توانایی به خودتجمعی (Association) را دارد فرض می‌گردد و رسوب به عنوان یک انتقال مایع-مایع یا مایع-جامد در نظر گرفته می‌شود. مدل‌های ترمودینامیکی رسوب را یک فرآیند بازگشت پذیر فرض می‌کنند. برای رسوب آسفالتین دو نوع مدل معرفی شده است: انحلال معمولی و مدل‌های معادلات حالت. مدل‌های بر پایه ی تئوری انحلال معمولی معمولاً نیمه تجربی بوده و بر پایه تاثیرات اضافه کردن حلال در رسوب آسفالتین دارای پاسخ‌های مناسب هستند. مدل‌های بر پایه ی معادلات حالت به سادگی توانایی شبیه سازی تاثیرات دما و فشار را دارا هستند.

### ۱-۲-۳ مدل‌های بر پایه انحلال معمولی

تئوری انحلال معمولی یکی از حالات شبیه به مدل سیستم‌های پلیمری است که یکی از فرضیات آن عدم تغییر حجم در اثر اختلاط می‌باشد. تئوری انحلال معمولی اصلاح شده تا بتواند سهم آنتروپی را برای مولکول‌ها با اندازه مختلف همانند سهم آنتالپی دربرگیرد [۱۲,۹]. همچنین Masliyah و Yarranton در سال (۱۹۹۶)، توانستند با موفقیت انحلال آسفالتین در سیستم‌های انحلال آسفالتین را با این مدل تخمین بزنند [۱۳] پارامترهای این مدل، جز مولی، حجم مولی و پارامترهای انحلال برای هر جز سیستم می‌باشند. Hirschberg و همکارانش در سال (۱۹۸۴)، برای اولین بار از این مدل برای رسوب آسفالتین استفاده کردند با این فرض که جز آسفالتین و جز بدون آسفالتین در نفت خام زنده قرار دارند. برای نفت خام حاوی گاز، تعادل مایع-بخار در ابتدا نشان دهنده میزان و اطلاعات هر دو فاز مایع و گاز می‌باشد سپس با محاسبات تعادل مایع-مایع مشخص شد که فاز مایع که از فاز مایع که از فرضیات تیوری انحلال طبیعی پیروی می‌کند تاثیری در فاز رسوب آسفالتین در محاسبات قبلی VLE ندارد [۱۴]. Kavana Ka و همکارانش در سال (۱۹۹۱)، مدلی برای پراکنده کردن محلول پلیمری و توزیع جرم مولکولی آسفالتین ارائه کردند که پارامترهای برهمکنش برای منطبق کردن مدل انحلال معمولی و داده‌های رسوب آسفالتین در کار Anderson و Speight در سال (۱۹۹۹) و Yang و همکارانش در سال (۱۹۹۹)، مورد استفاده قرار گرفت. همچنین این تقریب برای پیش بینی

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

نقطه شروع رسوب و میزان رسوب در نفت خام توسط Cimino و همکارانش در سال (۱۹۹۵)، Alboudwaraj و همکارانش در سال (۲۰۰۳)، Wang و همکارانش در سال (۲۰۰۴)، Merino Garcia و Correra در سال (۲۰۰۷) و Greek و همکارانش در سال (۲۰۰۹) مورد استفاده قرار گرفت. Buckley و Wang در سال (۲۰۰۱)، از تئوری انحلال معمولی برای گسترش مدل انحلال دو جزئی استفاده کردند که در آن نفت خام به دو جز آسفالتین و غیر آسفالتین تفکیک شد [۱۵]. پارامترهای ورودی موردنیاز آن شامل حجم مولی و پارامترهای انحلال هر دو جز می باشند. اطلاعات جز غیر آسفالتین با استفاده از ارتباطات با جداول اطلاعات ویابرون یابی بدست می آید [۱۶، ۱۷]. اطلاعات مربوط به جز آسفالتین را به عنوان پارامترهای انطباقی مدل انتخاب می گردد. سپس مدل انرژی آزاد اختلاط و پیش بینی های ترمودینامیک مربوط به فاز آسفالتین را انجام می دهد. این مدل انحلال به صورت خاص برای رسوب در نفت خام رقیق شده با نرمال آلکان در شرایط محیط ارائه شده است. Buckley و همکارانش در سال (۲۰۰۷)، مدل های مختلف را برای رسوب در نقطه شروع برای نفت رقیق شده با نرمال آلکان خالص بر پایه پارامترهای انحلال مخلوط نفت - حلال و نفت و حلال برای رقیق سازی ارائه کردند [۱۸]. این مدل به داده های تیتراسیون و اطلاعات جداول مرتبط به مخلوط نفت - حلال نیازمند است. به علاوه کاراکترایز کردن دو جزئی سیال ممکن است دارای پاسخگویی مناسب در شبیه ساز ترکیبات مخزن نباشد. Wang و همکارانش در سال (۲۰۰۴)، یک روش تجربی بر پایه تئوری انحلال معمولی برای پیش بینی نقطه شروع ناپایداری آسفالتین در نفت زنده ارائه کردند [۱۹]. اساس این روش وجود رابطه میان پارامتر انحلال و جدول اطلاعات موجود است و می توان از اطلاعات اندازه گیری شده برای محاسبه پارامتر انحلال استفاده کرد. ابتدا پارامتر انحلال نفت مرده با توجه به جدول داده ها محاسبه می گردد. سپس پارامتر انحلال نفت زنده با توجه به جدول داده های نفت مرده و داده های PVT و رابطه بین پارامتر انحلال نقطه شروع حجم مولی برای نرمال آلکان یا آسفالتین ناپایدار محاسبه می گردد [۲۰]. در حالی که پارامتر انحلال نفت زنده با پارامتر انحلال در نقطه شروع رسوب برای محاسبه پایداری نفت مقایسه می گردد. مدل ارائه شده توسط Wang برای استفاده از جرم مولی آسفالتین کاربرد ندارد. در حالی که پیش بینی ها براساس محاسبات پارامترهای انحلال می باشد. میزان کارایی مدل به جدول داده های اندازه گیری شده وابسته است. مشخصات جزئی بیشتر در مورد نفت خام و اطلاعات مربوط توزیع اطلاعات اجزا برای توجیه درستی پیش بینی ارائه شده مورد نیاز است. برای توضیح بهتر رفتار رسوب در نظر گرفتن خود تجمعی لازم است. Buckley و همکارانش در سال (۲۰۰۷)، همچنین مدلی برای پایداری آسفالتین در مخلوط نفت خام پیشنهاد کرده اند. که پیش بینی آنها تکرار پذیری ندارد چون محلول رقیق شده خالص نبوده و کاربرد آن محدود به معادله شیب ناپایداری آسفالتین می باشد [۲۱]. Kraiwattanawong و همکارانش در سال (۲۰۰۷)، مدل ارائه شده توسط Wang را با در نظر گرفتن گاز حل شده، اصلاح کردند. در مدل پیشنهادی پارامتر انحلال نفت زنده را با ترکیب پارامتر انحلال نفت مرده با پارامتر انحلال گاز حل شده بر اساس حجم میانگین مخلوط در شرایط مخزن محاسبه می گردد. پارامتر انحلال گاز حل شده براساس درصد ترکیب و پارامتر انحلال ویژه جز خالص تخمین زده می شود. برای تخمین حجم مولی و ترکیب درصد اجزا نفت زنده داخل مخزن از معادله حالت پنگ - رابینسون با تصحیح حجم استفاده می گردد [۲۲]. با بروزرسانی جدول اطلاعات موجود دیگر به محاسبه مستقل پارامتر انحلال نفت و توزیع پراکندگی جرم مولکولی خود تجمعی (association) آسفالتین نیازی نیست. با این حال این مدل پاسخگویی مناسبی در پیش بینی آسفالتین نداشته و با تغییر ترکیب درصد نفت مشکل ساز می گردد. Alboudwarej و همکارانش در سال (۲۰۰۳) و Akbarzadeh و همکارانش در سال (۲۰۰۵)، مدل کلی انحلال معمولی را برای پیش بینی رسوب آسفالتین در نفت سنگین رقیق شده توسط نرمال آلکان ارائه دادند. مشخصات نفت خام توسط تست تفکیک SARA انجام شده است. آسفالتین موجود توسط تفکیک اشعه گاما به ۳۰ زیر دسته تقسیم شد که بر اثر خود تجمعی آسفالتین ایجاد شده اند. جزئیات تصحیح برای

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

حجم مولی و پارامتر انحلال از تفکیک SARA استفاده شده است. تعادل مایع - مایع بین دو فاز مایع سنگین (نفت شامل آسفالتین و رزین) و فاز مایع سبک (نفت شامل دیگر اجزا) نوشته شده است. تنها پارامتر ناشناخته در این مدل جرم مولی میانگین آسفالتین است که با تطبیق داده‌های رسوب نرمال هپتان بدست می‌آید. در این مدل رسوب در اثر ترکیب نفت و کاهش فشار را شامل نمی‌گردد [۲۴،۲۳].

### ۳-۲-۲ مدل‌های برپایه معادله حالت مکعبی

در حال حاضر شبیه‌سازی‌های ترکیبی مخازن بر اساس انواع معادلات حالت مکعبی EOS برای انجام محاسبات تعادل فازی سیالات هیدروکربنی استفاده می‌گردد. مدل EOS به صورت کلی دارای مزایایی در مدلسازی رسوب آسفالتین نسبت به مدل انحلال معمولی می‌باشد. معادلات حالت Soave-Redlich-Kwong (SRK) و Peng-Robinson (PR) به صورت گسترده‌ای برای مدلسازی رفتار آسفالتین استفاده شده است. مدل‌های کمی برای پیش‌بینی خودتجمعی آسفالتین به صورت مستقیم و غیرمستقیم وجود دارد. به صورت کلی مدل‌های EOS برای بررسی فاز رسوب بسیار مناسب است و فقط به رسوب در اثر رقیق‌سازی محدود است. در ابتدا در مدل‌های EOS مکعبی آسفالتین نیز همانند دیگر اجزا تک و یا چندگانه در نظر گرفته می‌شد. اطلاعات مورد نیاز برای مشخصات نفت خام نیز با روش‌های قبلی محاسبه و یا در نظر گرفته می‌شد. پارامترهای برهمکنش دوگانه نیز در محاسبات جداسازی مایع - مایع در نقطه شروع رسوب آسفالتین در نظر گرفته می‌شود. در چند مورد نیز از معادلات فوگاسیته فاز جامد برای اصلاح مدل EOS مکعبی استفاده شده است چون امکان پیوند بین گازهای آزاد شده و آسفالتین وجود دارد. یکی از بزرگترین مشکلات معادلات EOS تخمین اطلاعات بحرانی اجزا سنگین نفت خام و آسفالتین است چون این مواد قبل از نقطه جوش تغییر شکل می‌دهند. تخمین این اطلاعات بر اساس ساختار معادلات حاکم Gupta در سال (۱۹۹۶) و Akbarzadeh و همکارانش در سال (۲۰۰۴) [۲۶،۲۵]، که با تنظیم مدل با داده‌های آزمایشگاهی Nghiem و Coombe در سال (۱۹۹۶) [۲۷] و با استفاده از اطلاعات بحرانی مشابه هیدروکربن‌های سنگین خالص Qin و همکارانش در سال (۲۰۰۰) است. اگرچه مقادیر اطلاعات غیر مرتبط با آسفالتین و دیگر اجزا سنگین می‌باشد [۲۸]. Zhang و Du در سال (۲۰۰۴) مدلی را براساس معادله حالت PR ارائه کردند که آسفالتین به عنوان فاز رسوب جامد می‌باشد و شامل محاسبات تعادلی برای پیش‌بینی رفتار فاز نفت خام می‌باشد. نفت به اجزا خالص و ۴ یا ۵ جز موهومی مشخص می‌گردد. یکی از اجزا موهومی آسفالتین است. آسفالتین به عنوان حجمی از مونومرها فرض شده است که توانایی پیوند با دیگر اجزا را داراست. رسوب نیز به عنوان نتیجه به هم پیوستن اجزا فرض شده است. که عامل پیوندی به عنوان یک ترم به معادلات فوگاسیته جز خالص اضافه می‌گردد. ترم اضافه شده برای تمام اجزا که پذیرای آسفالتین می‌باشند مناسب می‌باشد. که این ترم را براساس تطبیق نقطه شروع و یا میزان رسوب محاسبه می‌گردد. در حالی که میزان رسوب بر اساس شرایط دما و فشار داده شده محاسبه می‌گردد. مشکل اساسی این مدل مشخص کردن آسفالتین و روش در نظر گرفتن پیوندها می‌باشد. که باعث در نظر نگرفتن اجزا مختلف آسفالتین با اندازه‌های مختلف می‌گردد. و ترم پیوند نیز به عنوان چند واکنش پلیمری و ثوابت تعادل در یک پارامتر تطبیقی قرار گرفته است [۲۹]. Sabbagh و همکارانش در سال (۲۰۰۶)، یک روش با گروه معادلات PR-EOS برای مدل‌سازی رسوب آسفالتین در محلولی از تولوئن و نرمال آلکان و نفت سنگین رقیق شده با نرمال آلکان ارائه کرد [۳۰]. این مدل خودتجمعی آسفالتین را به عنوان یک پارامتر اضافی خارجی در نظر می‌گیرد. اگرچه این مدل از مقادیر غیر دقیق برای پارامترهای برهمکنش دوگانه و EOS استفاده میکند. Castellanos Díaz و همکارانش در سال (۲۰۱۱)، مدل PR EOS را برای رفتار فازی مخلوط ترکیبات هیدروکربنی و حلال استفاده کرد و به صورت ویژه برای مشخصات سیال نفتی سنگین از برون‌یابی داده‌های SIMDIST داده‌های پیوندی امتحان گردید. مدل توانست به

همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری، علوم و صنایع مرتبط www.reservoir.ir



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

خوبی تعادلات مایع - بخار و مایع - مایع را برای رفتار سیستم پروپان - CO<sub>2</sub> - مخلوط هیدروکربنی پیش بینی کرد. درحالی که مدل نتوانست رفتار رسوب آسفالتین در مخلوط خیلی رقیق با نرمال هپتان را به خوبی پیش بینی کند. محققان معتقدند که این مدل توانایی استفاده از قوانین اختلاط و پارامترهای برهمکنش متقارن را برای اجزا آسفالتین ندارد [۳۱].

### ۳-۲-۳ مدل های براساس معادلات حالت تجمعی

معادلات حالت برای سیالات تجمعی نیز برای مدل سازی رسوب آسفالتین مورد استفاده قرار گرفته است. دو نوع از مدل های شناخته شده از این معادلات حالت تئوری مکعبی تجمعی افزوده (CPA) و تئوری آماری سیالات تجمعی (SAFT) می باشد که ابتدا به مدل CPA می پردازیم. معادلات حالت CPA در واقع معادلات حالت کلاسیک PR و SRK به علاوه ترم تجمعی می باشند. در ابتدا ترم تجمعی اضافه شده تنها برای در نظر گرفتن پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار گرفت. بعدها ترم اضافه شده برای مدل سازی اجزا خاص مخلوط نیز استفاده شد. معادلات حالت CPA نیاز به پنج پارامتر برای هر جز دارای خود تجمعی دارد. و برای اجزا بدون خود تجمعی معمولاً سه پارامتر دمای بحرانی و فشار بحرانی و فاکتور بی مرکزی مناسب است. که برای محاسبات تمام پارامترها داده های آزمایشگاهی مورد نیاز است. برای اولین بار استفاده از معادلات CPA EOS برای مدلسازی رسوب آسفالتین در نفت خام توسط Edmonds و همکارانش در سال (۱۹۹۹) انجام شد [۳۲]. که به صورت خاص استفاده از معادلات SRK-EOS به همراه یک ترم اضافی برای توضیح پیوند آسفالتین با حلال موجود و مولکول های رزین بود. نفت به اجزا خالص اجزا موهومی و تک جز رزین و تک جز آسفالتین تفکیک شده بود. برای اطلاعات بحرانی مربوط به اجزا موهومی از داده های نقطه جوش نفت استفاده شده است. ترم اضافه شده تجمعی دارای دو ضریب وابسته به دما می باشد. که این ضرایب با تطبیق اطلاعات نقطه شروع رسوب محاسبه می گردد. اطلاعات مورد نیاز ورودی این مدل ترکیب درصد نفت خام و میزان کل نفت خام رسوب داده شده توسط نرمال هپتان و نسبت آسفالتین به رزین بر اساس درصد جرمی که معمولاً بر اساس تست SARA محاسبه می گردد و یکی از دو مورد نقطه شروع رسوب و یا مقادیر داده ها در حالت اشباع و یا در نقطه جوش می باشد. Yonebayashi و همکارانش در سال (۲۰۱۱)، در ادامه مدل Edmonds پیشرفت های زیادی بر روی معادلات CPA EOS برای بهبود پیش بینی رفتار رسوب آسفالتین انجام گرفت [۳۳]. Li و Firoozabadi در سال (۲۰۱۰)، روشی برای تشخیص نفت خام ارائه کردند که در آن نفت خام به جز مجازی هیدروکربن سبک و جز مجازی هیدروکربن سنگین و جز آسفالتین تقسیم می گردد. رسوب نیز با تعادل مایع - مایع در بالای نقطه جوش و با تعادل بخار - مایع در پایین نقطه جوش مشخص می گردد. خود تجمعی ولکول ها و پیوند بین مولکول های آسفالتین و دیگر هیدروکربن های سنگین نیز با استفاده از تئوری بی نظمی تعریف می گردد [۳۴]. اگرچه ترم تجمعی در نظر گرفته می شود ولی آسفالتین به عنوان یک تک جز در نظر گرفته می شود و از یک جرم مولکولی تنها برای آن استفاده می گردد. پنج پارامتر تجمعی براساس فرضیات انجام شده در نظر گرفته نمی شوند و یک پارامتر تجمعی باقیمانده به عنوان پارامتر تطبیقی مدل مورد استفاده قرار می گیرد. معادله حالت SAFT بر پایه کارایی گسترده و تعاریف اساسی اولین تئوری بی نظمی برای سیالات تجمعی توسط Wertheim می باشد. SAFT به صورت گسترده برای هر دو حالت مواد قطبی و غیر قطبی که شامل پلیمرها نیز می گردد استفاده شده است. در معادلات SAFT مولکول ها به صورت زنجیره از اجزا کروی شکل مدل می شوند. حالت های مختلفی از معادله SAFT ارائه گردیده است. که این حالت تنها ترم جذب را برای در نظر گرفتن نیروی جاذبه بین مولکول ها داراست. تمام حالت ها دارای ترم زنجیره و ترم تجمعی همانند معادله SAFT - EOS اصلی توسط Chapman و همکارانش در سال (۱۹۹۰) ارائه شده می باشد [۳۵]. مدل زنجیره های نامنظم SAFT (PC-SAFT) معمولاً برای رسوب آسفالتین از نفت خام در نظر گرفته می شود. به صورت خلاصه مدلسازی رسوب آسفالتین بر اساس اندازه مولکولی و برهمکنش وان در والس انجام می گیرد. برای حالات

همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری، علوم و صنایع مرتبط www.reservoir.ir

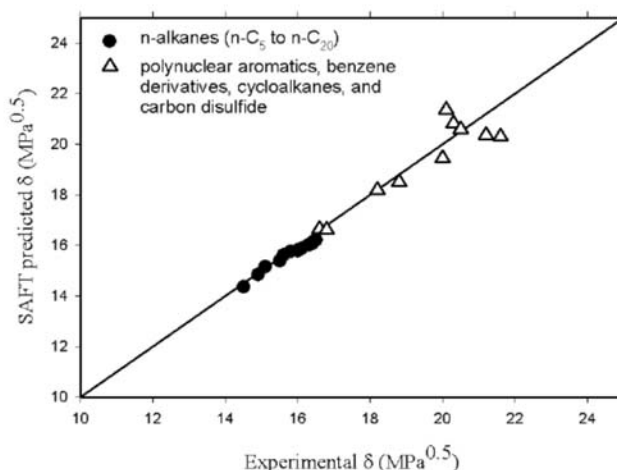
مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی

۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: اهم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Reservoir.ir

غیر تجمعی SAFT معادله حالت نیاز به سه پارامتر  $\sigma$  قطر هر یک از اجزا مولکول و  $m$  تعداد هر جز در مولکول و  $k/\epsilon$  انرژی برهمکنش (برهمکنش وان در والس) بین هر جز مولکول می باشد. دو ترم اضافی برای در نظر گرفتن تجمع استفاده می گردد: انرژی تجمع و حجم تجمع. بسیاری از پارامترهای اجزا خالص در مقالات ارائه شده است و یا از تطبیق چگالی اجزا مایع اشباع و فشار بخار بدست می آیند. پارامترهای مربوط به هیدروکربن های سنگین یا اجزا مجازی شامل آسفالتین از جرم مولکولی متوسط تخمین زده می شود و یا با توجه به جداول مربوط به نقطه شروع رسوب استخراج می گردد. رسوب آسفالتین در اثر رقیق سازی و کاهش فشار در مقالات مدل سازی ارائه شده است. اگرچه معادلات PC-SAFT دارای انعطاف پذیری فراوانی برای مطابقت رفتارهای وابسته به دما را داراست ولی به ترم هایی برای تبیین انرژی تجمعی نیازمند است [۳۶]. برای نمونه یک مقایسه بین پیشگویی SAFT و حجم های مایع تجربی هگزا دکان (n-C16)، تتراکزان (n-C24) و هگزا تریا کنتان (n-C36) در فشار یک اتمسفر نیز یک سازش خوب را نشان می دهد (شکل ۳). در مقایسه، یک معادله حالت مکعبی مثل معادلات Peng-Robinson حجم های صحیح برای نرمال-آلکانهای طویل را پیشگویی نمیکند به این دلیل که تاثیرات سایز مولکولها را در نظر نمی گیرد [۳۷].



شکل ۳- مقایسه پیش بینی SAFT و داده های آزمایشگاهی برای پارامتر انحلال در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و فشار ۱ بار [۳۷]

با توجه به عامل رسوب و پارامتر مورد پیش بینی مدل های گوناگون دارای کاربرد های متفاوتی هستند که در جدول ۱ به بیان برخی از این اختلافات می پردازیم:

جدول ۱- مقایسه توانایی پیش بینی مدل های مختلف

نام مدل	مدل های بر پایه انحلال معمولی	مدل های بر پایه معادله حالت مکعبی	مدل های بر پایه معادله حالت تجمعی
---------	-------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری، علوم و صنایع مرتبط www.reservoir.ir



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

مزایا	پاسخگویی مناسب برای انحلال آسفالتین	استفاده برای مدل سازی در شبیه سازهای مخزن	اثر دما فشار و ترکیب را در فاز بااندازه مولکول متفاوت بخوبی پیش بینی می کند
معایب	مدل رسوب در اثر ترکیب نفت و کاهش فشار را شامل نمی گردد.	مدل توانایی استفاده از قوانین اختلاط و پارامترهای برهمکنش متقارن را برای اجزا آسفالتین ندارد	برای سیالات تجمعی به ترم هایی برای تبیین انرژی تجمعی نیازمند است

#### ۴- نتیجه گیری

یکی از مهمترین معضلات صنعت نفت در زمینه های استخراج و بهره برداری، انباشت نفت خام در مخازن سطح الارضی و خطوط انتقال نفت تشکیل مواد ارگانیک سنگین (آسفالتین و واکس) 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 آسفالتین به هم می خورد. به همین جهت برای جلوگیری از بروز مشکلات پیش بینی شرایط رسوب دارای اهمیت فراوانی است و به دلیل ناشناخته بودن ساختار آسفالتین بهترین روش برای ازبین بردن مشکلات رسوب پیش بینی و جلوگیری از تشکیل رسوب است همچنین به دلیل مشخص نبودن مکانیزم رسوب استفاده از معادلات و مدل های جدید همچنان ادامه دارد. استفاده از تئوری شبکه سیالات منظم به همراه تئوری انحلال ساده به عنوان یکی از پر کاربرد ترین دیدگاه ها مورد توجه قرار گرفته است. از دلایل ایجاد کننده انگیزه برای استفاده از این دیدگاه می تواند سطح بالای تجربی گرابی و محدوده تطبیق پذیری زیاد اشاره کرد. استفاده از معادلات مکعبی برای توصیف پدیده رسوب آسفالتین به طور کلی شامل استفاده از تعداد زیادی از اجزا و اجزای مجازی می باشد درستی این امر باید در آینده مورد ارزیابی کامل قرار گیرد. ترمودینامیک نیز می تواند با معادلات حالت بر پایه مدل مولکول در فهم بهتر مکانیزم رسوب به ما کمک کند اگرچه آزمایشات تجربی بیشتری باید برای اضافه کردن جزئیات بیشتر به مدل های مولکولی انجام شود. افزایش پراکندگی داده های رفتار فازی در حال حاضر باعث پوشش محدوده وسیع تری از شرایط خواهد بود و یکسان کردن شرایط مدل مولکولی و پارامترهای مدل باعث سازگاری بیشتر مدل می گردد. در انتها معادلات بر پایه مدل مولکولی دارای تعریف مناسبی با انرژی پتانسیل بوده و توانایی جفت شدن با شبیه ساز های کامپیوتری مانند دینامیک مولکولی و مونت کارلو را داراست که این امر می تواند سبب محاسبه پارامتر نیروهای بین مولکولی مدل گردد که می تواند به شبیه سازی جزئیات ساختار، سطح و دینامیک کمک کند. معادله حالت SAFT به عنوان یکی از این معادلات حالت توانایی ارتباط مستقیم و مطمئن با شبیه ساز را داراست. بنابراین روش جفت کردن معادلات حالت مولکولی و شبیه ساز ها در زمینه رسوب آسفالتین برای درک بهتر از این سیستم بسیار امیدوار کننده است.

#### مراجع

[1] Ferwon, k. A. ,Mehrotra, A. K. ,Svrcek, W. Y. , "Measurement of asphaltenes agglomeration from cold lake bitumen diluted with n-alkanes", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 71, October ,pp. 699-703, 1993.

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

- [2] Hirschberg, A. , De Jong, L. , Schipper, B. A. , Meijer, J. G. , "Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation", Soc. Pet. Eng. J. , June ,pp. 1948
- [3] Johan Sjöbloma, Sébastien Simon a , Zhenghe Xub , "Model molecules mimicking asphaltenes", Advances in Colloid and Interface Science ,2015.
- [4] Speight, J. G. , "Structure of petroleum Asphaltenes dash current concepts", Alberta Research Council. Information Series, N. 81, pp. 32, 1978.
- [5] Xiangjun Qin. , "Modeling Asphaltene Precipitation in Reservoir Simulation ", Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 2644- 2654.
- [6] Speight, J. G. , "The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations", SPE 22, pp. 15-30,1999.
- [7] Dickie, J. P. , Yen, T. F. , "Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods", Analytical Chemistry, 39 (14), 1847-1852, 1967.
- [8] Leontaritis, K. J. , Mansoori, G. A. , Asphaltene flocculation during oil production and processing: a thermodynamic colloidal model, Paper SPE 16258, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, TX, 1987.
- [9] Flory, P. J. "Thermodynamics of high polymer solutions", J. Chemical Physics, 9, 660-661, 1941.
- [10] Huggins, M. L. , "Solutions of long chain compounds", J. Chemical Physics, 9, 440, 1941.
- [11] Scatchard, G. , "Equilibrium in non-electrolyte mixtures". Chem. Rev. , 44 (1), 7-35, 1949.
- [12] Hildebrand, J. H. , "A critique of the theory of solubility of non-electrolytes", Chem. Rev. , 44 (1), 37-45, 1949.
- [13] Yarranton, H. W. , Masliyah, J. H. , "Molar mass distribution and solubility modeling of asphaltenes" AIChE J. , 42 (12), 3533-3543, 1996.
- [14] Hirschberg, A. , deJong, L. N. J. , Schipper, B. A. , Meijer, J. G. , "Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation", Soc. Pet. Eng. J. , 24, 283-291, 1984.
- [15] Wang, J. X. , Buckley, J. S. , "A two-component solubility model of the onset of asphaltene flocculation in crude oils", Energy Fuels, 15 (5), 1004-1012, 2001.
- [16] Buckley, J. S. , Hirasaki, G. J. , Liu, Y. , von Drasek, S. , Wang, J-X. , Gill, B. S. , "Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oils", Pet. Sci. Technol. , 16 (3&4), 251-285, 1998.
- [17] Buckley, J. S. , Wang, J. X. , "Crude oil and asphaltene characterization for prediction of wetting alteration", J. Pet. Sci. Eng. , 33 (1-3), 195-202, 2002
- [18] Buckley, J. S. , Wang, J. , Creek, J. L. , "Solubility of the Least-Soluble Asphaltenes", Chapter 16, Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, Editors: Mullins, O. C. , Sheu, E. Y. , Hammami, A. , Marshall, A. G. , Springer Science + Business Media, LLC, New York, 2007.
- [19] Wang, J. X. , Buckley, J. S. , Burke, N. E. , Creek, J. L. , "A practical method for anticipating asphaltene problems", SPE Production & Facilities, 19, 152-160, August 2004.
- [20] Buckley, J. S. , "Predicting the onset of asphaltene precipitation from refractive index measurements", Energy Fuels, 13 (2), 328-332, 1999.
- [21] Buckley, J. S. , Wang, J. , Creek, J. L. , "Solubility of the Least-Soluble Asphaltenes", Chapter 16, Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, Editors: Mullins, O. C. , Sheu, E. Y. , Hammami, A. , Marshall, A. G. , Springer Science + Business Media, LLC, New York, 2007.
- [22] Kraiwattanawong, K. , Fogler, H. S. , Gharfeh, S. G. , Singh, P. , Thomason, W. H. , Chavadej, S. , "Thermodynamic solubility models to predict asphaltene instability in live crude oils", Energy Fuels, 21 (3), 1248-1255, 2007.
- [23] Alboudwarej, H. , Akbarzadeh, K. , Beck, J. , Svrcek, W. Y. , Yarranton, H. W. , "Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents", AIChE J. , 49 (11), 2948-2956, 2003.
- [24] Akbarzadeh, K. , Alboudwarej, H. , Svrcek, W. Y. , Yarranton, H. W. , "A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens", Fluid Phase Equilibria, 232 (1-2), 159-170, 2005.
- [25] Gupta, A. K. , A Model for Asphaltene Flocculation, M. Sc. Thesis, Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada, 1986.
- [26] Akbarzadeh, K. , Moshfeghian, M. , Ayatollahi, S. , Alboudwarej, H. , Yarranton, H. W. , "Estimation of SARA fraction properties with the SRK EOS", J. Can. Pet. Tech. , 43 (9), 31-39, 2004.
- [27] Nghiem, L. X. , Coombe, D. A. , "Modeling asphaltene precipitation during primary depletion", Paper SPE 36106, SPE Fourth Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Trinidad, Tobago, 1996.
- [28] Qin, X. , Wang, P. , Sepehrnoori, K. , Pope, G. A. , "Modeling asphaltene precipitation in reservoir simulation", Ind. Eng. Chem. Res. , 39 (8), 2644-2654, 2000.
- [29] Du, J. L. , Zhang, D. , "A Thermodynamic model for the prediction of asphaltene precipitation", Pet. Sci. Technol. , 22 (7 & 8), 1023-1033, 2004.
- [30] Sabbagh, O. , Akbarzadeh, K. , Badamchi-Zadeh, A. , Svrcek, W. Y. , Yarranton, H. W. , "Applying the PR-EoS to asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens", Energy Fuels, 20 (2), 625-634, 2006.

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی

۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: اهم اندیشانه انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Reservoir.ir

- [31]Castellanos Díaz, O. , Modaresghazani, J. , Satyro, M. A. , Yarranton, H. W. , “Modeling the phase behavior of heavy oil and solvent mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, 304 (1-2), 74-85, 2011.
- [32]Edmonds, B. , Moorwood, R. A. S. , Szczepanski, R. , Zhang, X. , Heyward, M. , Hurle, R. , “Measurement and prediction of asphaltene precipitation from live oils”, *Proceedings of the Third International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production, Asphaltene and Wax Deposition Session, Huatulco, Mexico, 14-17 November 1999*.
- [33]Yonebayashi, H. , Masuzawa, T. , Dabbouk, C. , Urasaki, D. , “Ready for gas injection: asphaltene risk evaluation by mathematical modeling of asphaltene-precipitation envelope (APE) with integration of all laboratory deliverables”, *SPE Projects, Facilities & Construction*, June 2011.
- [34]Li, Z. , Firoozabadi, A. , “Modeling asphaltene precipitation by n-alkanes from heavy oils and bitumens using cubic-plus-association equation of state”, *Energy Fuels*, 24 (2), 1106-1113, 2010.
- [35]Chapman, W. G. , Gubbins, K. E. , Jackson, G. , Radosz, M. , “New reference equation of state for associating liquids”, *Ind. Eng. Chem. Res.* , 29 (8), 1709-1721, 1990.
- [36]Vargas, F. M. , Gonzalez, D. L. , Creek, J. L. , Wang, J. , Buckley, J. S. , Hirasaki, G. J. , Chapman, W. G. , “Development of a general method for modeling asphaltene stability”, *Energy Fuels*, 23 (3), 1147-1154, 2009.
- [37]Ting, P. D., Joyce, P. C., Jog, P. K., Chapman, W. G., and Thies, M. C., *Fluid Phase Equil.* (2002).