

بررسی آزمایشگاهی و مدلسازی نقطه شروع رسوب آسفالتن نفت خام با معادله حالت پنگ رابینسون

محمد مهدی شادمان^۱، محسن وفایی سفتی، احمد رضا زنگنه، مهرداد سلیمانی

استان تهران - دانشگاه تربیت مدرس - گروه مهندسی شیمی
 m.shadman@modares.ac.ir

چکیده

مشکلات بسیاری ممکن است در حین تولید، پالایش، انتقال و ذخیره سازی سیالات نفتی به دلیل جداسازی مواد آلی سنگین (پارافین‌ها/موم‌ها، رزین‌ها و آسفالتن‌ها) پدید آید. بنابراین بسیار مهم است که بدانیم "چه زمانی" و "چه مقدار" مواد آلی سنگین از محلول به شکل فاز سنگین تر تحت مجموعه شرایط عملیاتی جدا می‌شوند. تعیین دقیق نقاط آستانه جداسازی مواد آلی سنگین از مایعات نفتی به منظور مشخص کردن مایعات نفتی، توسعه اقدامات پیشگیرانه جداسازی فاز رسوب و فرموله کردن روش‌های تئوری برای پیش بینی جداسازی فاز مورد نیاز است. بنابراین از لحاظ کاربردی در صنایع تولیدی نفت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. یکی از مهم‌ترین معضلات صنعت نفت در زمینه‌های استخراج و بهره برداری، انباشت نفت خام در مخازن سطح الارضی، و خطوط انتقال نفت تشکیل مواد ارگانیک سنگین (آسفالتن و واکس) و بدنبال آن ایجاد رسوب درون سازندهای نفتی، تاسیسات و خطوط انتقال نفت خام می‌باشد. علت این امر تغییر در شرایط ترمودینامیکی نظیر تغییر در ترکیب نفت خام، درجه حرارت و تغییر در فشار می‌باشد که بر اثر آن تعادل ظریف ترمودینامیکی. 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. به منظور پیش بینی شرایط تشکیل رسوب در هنگام استخراج نفت خام، مدل ریاضی با لحاظ نمودن پدیده ترمودینامیکی تشکیل رسوب آسفالتن لازم و ضروری است. از فرضیات این تحقیق بررسی قابلیت مدل ترمودینامیکی معادله حالت پنگ رابینسون در پیش بینی مقدار نقطه شروع می‌باشد. لذا در این تحقیق تلاش برای ارائه الگوئی است که قادر به پیش بینی میزان و نقطه تشکیل رسوب آسفالتن باشد. در این پروژه با استفاده از معادله حالت پنگ رابینسون و به کمک اطلاعات آزمایشگاهی نقطه شروع رسوب آسفالتن تعیین گردیده است. نتایج نشان با تنظیم پارامترهای مدل معادلات حالت میتوان تطبیق خوبی بین نتایج آزمایشگاهی و مدلسازی بدست آورد.

واژه‌های کلیدی: آسفالتن، رزین، تشکیل، لخته شدن، کلوخه شدن، نشست

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس

۱- مقدمه

مشکل رسوب آسفالتن در مخازن نفتی سبب هزینه های زیادی میشود. همگام با روش های شیمیایی و فیزیکی، پیش بینی های حاصل از مدل های ترمودینامیکی توسط محققان پیگیری شده است. از سال ۱۹۸۰ تاکنون مدل های بسیاری جهت پیش بینی مقدار و نقطه onset رسوب آسفالتن بررسی شده است. این مدل ها می توانند به پنج دسته تقسیم بندی شوند. (۱) حلالیت (solubility) (۲) مدل ترمودینامیک مولکولی (۳) مدل معادله حالت (۴) کلوئیدی (colloidal) (۵) Micellization [۱]. گروه تحقیقاتی هیشربرگ مدل حلالیت پلیمری را برای بررسی اثر دما و فشار بر فرآیند توده شدگی (flocculation) آسفالتن ارائه کردند. این مدل فرایند رسوب را برگشت پذیر در نظر می گیرد که استفاده از ترمودینامیک مولکولی را برای انجام محاسبات فازی مجاز می داند. این مدل برای محاسبات نقطه شروع تجمع آسفالتن خوب است ولی برای میزان رسوب پیش بینی ضعیفی دارد خصوصاً در فشارهای بالا [۲]. سیمینو و همکاران این مدل را با لحاظ کردن این فرضیات که آسفالتن رسوب کرده تشکیل یک فاز ناخالص می دهد بهبود دادند. نیم و همکاران مدلی برای کمی کردن رسوب آسفالتن در نفت ارائه کردند. در این مدل آسفالتن به عنوان فاز جامد مدل می شود [۳]. اخیراً وو و همکاران یک مدل ترمودینامیکی بر مبنای تئوری کلوئیدال و مدل SAFT ارائه داده اند. این مدل برازش خوبی از داده های آزمایشگاهی رسوب از نفت دارد. از آنجا که این مدل آسفالتن را به عنوان یک شبه جزء معرفی می کند نمی تواند پدیده های مربوط به پلی دیسپرسیته را توضیح دهد [۴]. آندرسون و اسپایت اخیراً یک بازنگری بر روی مدل های ترمودینامیک مولکولی منودیسپرس بر مبنای ایده های پارامتر حلالیت انجام داده اند. آن ها نتیجه گرفتند که هیچکدام از آن ها قادر نیستند رسوب آسفالتن را به صورت کمی مدل کنند. مشکل اصلی مدل های منودیسپرس این است که آن ها پدیده اگریگیت شدن آسفالتن را به حساب نمی آورند [۵ و ۶]. لئونتاریتس و منصوره مدل کلوئیدی را بر اساس ترمودینامیک کلوئیدها ارائه کردند. آن ها فرض کردند که ذرات نامحلول جامد آسفالتن در نفت خام معلق هستند و از طریق جذب رزین ها بر روی سطحشان پایدار شده اند. در این مدل فرایند رسوب برگشت ناپذیر در نظر گرفته می شود [۷]. مدل Micellization توسط ویکتروف و فیروزآبادی ارائه گردید. این مدل بیان می کند که بیشتر مولکول های آسفالتن به صورت ذرات قطبی (micelle) در درون نفت خام وجود دارند که به صورت یک هسته مایسلی به وسیله مولکول های رزین جذب روی سطح این هسته، پایدار شده اند [۸]. مدل معادله حالت توسط نقیم (Nghiem) و همکاران ارائه شد. آن ها سنگین ترین جزء نفت را به دو بخش رسوب کننده و رسوب نکننده تقسیم کردند. برای محاسبه مقدار رسوب آسفالتن از معادله حالت PR استفاده شد و به کمک تخصیص مقادیر مختلفی از ضریب تقابل دوتایی بین شبه ترکیب های رسوب کننده و رسوب نکننده با اجزاء سبک نفت مقدار رسوب محاسبه گردید. ساده ترین مدل برای پیش بینی رسوب مدل single-component Solid model است. آسفالتن رسوب کرده به عنوان یک جزء منفرد در حالت جامد مدل شده است. در حالیکه فازهای نفت و گاز با معادلات درجه سه مدل می شود. مدل حالت جامد برای match شدن با داده های آزمایشگاهی به تعداد زیادی پارامتر تجربی و قابل تنظیم احتیاج دارد. نقیم و همکاران مدلی ارائه کردند در آن آسفالتن به عنوان یک فاز خالص متراکم (چگال) در نظر گرفته شد، حال آنکه سنگین ترین جزء در نفت می تواند به دو قسمت تقسیم شود؛ غیر رسوب کننده و رسوب کننده. جزء رسوب کننده آسفالتن در نظر گرفته می شود. مقدار آسفالتن رسوب کرده می تواند به وسیله برابری فوگاسیته آسفالتن در فازهای مایع و جامد بدست آید. این مدل از لحاظ کاربرد آسان است، اما برای بدست آوردن یکی از پارامترهایش به داده های آزمایشگاهی و همچنین یک محاسبه فلش سه فازی احتیاج دارد. چانگ با در نظر گرفتن آسفالتن به عنوان یک جزء مجازی (pseudo component) و دیگر ترکیبات به عنوان حلال، مدلی پیش بینی رسوب خود را ارائه کرد. آسفالتن موجود در نفت به وسیله تیتراسیون نرمال پنتان اندازه گیری می شود و سپس آزمایشاتی جهت محاسبه پارامتر حلالیت آسفالتن انجام می شود. این یک مدل ساده می باشد، زیرا حلالیت آسفالتن در نفت خام می تواند به طور مستقیم محاسبه شود [۹، ۱۰].

بهبهانی و همکاران با استفاده از معادله حالت PC-SAFT، Solid model و Flory-Huggins model توانستند میزان رسوب

آسفالتن را در فشارهای مختلف برای یک نمونه نفت خام مرده و زنده ایرانی محاسبه کنند. مدل PC-SAFT نسبت به دو مدل دیگر تطابق بسیار خوبی با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد [۱۱]. از فرضیات این تحقیق بررسی قابلیت مدل ترمودینامیکی معادله حالت پنگ رابینسون در پیش بینی مقدار نقطه شروع می باشد. لذا در این تحقیق تلاش برای ارائه الگویی است که قادر به پیش بینی میزان و نقطه تشکیل رسوب آسفالتن باشد.

۲- روش‌های آزمایشگاهی

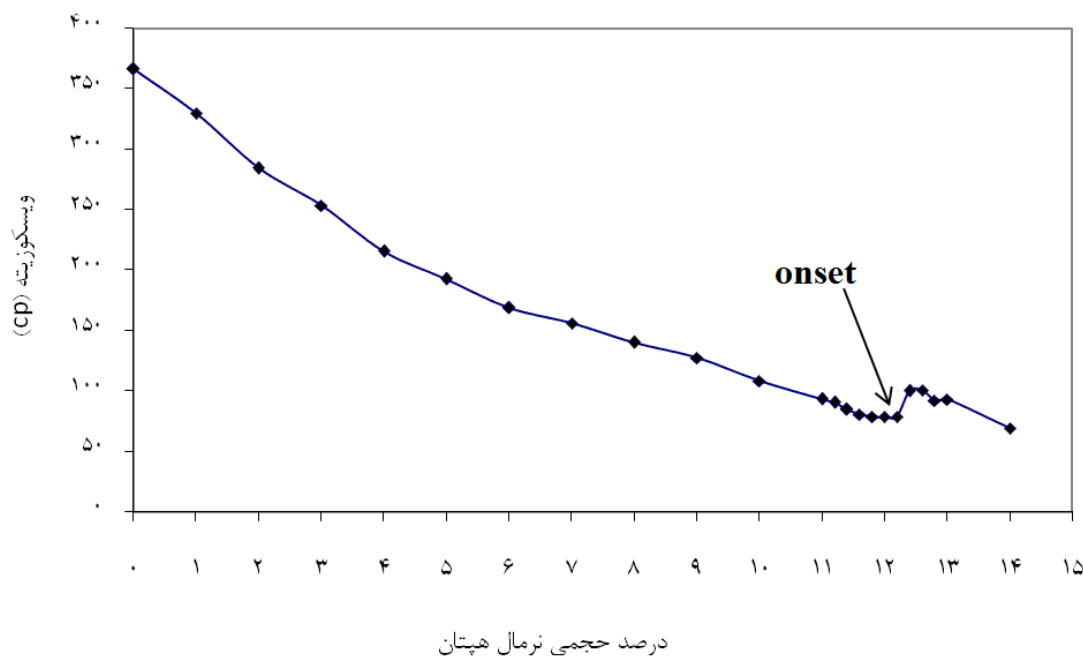
نمونه نفت خام استفاده شده در این پروژه، شامل یک نمونه نفت خام مرده سنگین است که متعلق به مخازن هیدروکربوری ایران می‌باشند. مقدار آسفالتن نمونه‌ها از روش آزمایشی IP143 با نسبت ۱:۳۰ نرمال هپتان به نفت تعیین برابر ۱۳،۷۵ درصد وزنی شده است. در جدول ۱ ترکیب درصد مولی اجزای نفت مورد استفاده ذکر شده است.

جدول ۱- ترکیب بر حسب درصد مولی و وزن مولکولی اجزای نمونه نفتی

شماره	اجزا	درصد مولی	وزن مولکولی
۱	C7	۴/۲	۹۸/۰۲۲
۲	C8	۲۰/۳۵	۱۱۱/۵۲۲
۳	C9	۱۶/۴۶	۱۲۵/۲
۴	C10	۱۳/۵۶	۱۳۹/۸
۵	C11	۹/۷۸	۱۶۵/۱۳
۶	CP1	۲۰/۴۰	۱۹۵/۱
۷	CP2	۷/۰	۲۵۹/۷
۸	CP3	۴/۳۳۵	۳۲۵/۲۴
۹	CP4	۱/۵۰۲	۴۲۳/۷۵
۱۰	رزین	۱/۰	۷۵۰
۱۱	آسفالتن	۱/۴۱۵	۱۰۰۰

در این تحقیق براساس روش ویسکومتری به عنوان یک روش دقیق و جدید، از نرمال هپتان با درصد خلوص ۹۹٪ و دانسیته (دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد) (gr/cm^3) ۰/۶۸۳ استفاده شده است. ویسکومتر استابینگر آنتون پار مدل SVM3000 ساخت شرکت آنتون پار اتریش مورد استفاده قرار گرفته است. این ویسکومتر، ویسکوزیته دینامیک و دانسیته نمونه‌های نفتی و سوخت را بر طبق ASTM D7042 اندازه می‌گیرد. غلظت‌های مختلف نرمال هپتان در نفت به کمک میکروپیپت تهیه شد. پس از افزودن نرمال هپتان باید به نمونه زمان کافی داد تا به تعادل حرارتی و شیمیایی برسد. بنابراین نمونه شامل حلال رسوب‌دهنده نرمال هپتان در ظرف‌های در بسته، به مدت ۱ ساعت داخل شیکر قرار گرفت تا ضمن اختلاط کافی نمونه به تعادل برسد. نقطه شروع رسوب آسفالتن نمونه نفتی مورد مطالعه با دقت ۰/۲ درصد حجمی نرمال هپتان در نفت به دست آمده است. شکل ۱ نتایج حاصل از روش ویسکومتری در تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتن نمونه نفت خام را نشان می‌دهد. مطابق با شکل ۱ نقطه ۱۲/۲ درصد حجمی نرمال هپتان $(n-C_7 / gr\ oil)$ ۰/۲ به عنوان نقطه شروع رسوب نمونه نفت خام در نمودار در نظر گرفته می‌شود. از این نقطه به بعد، افزایش تشکیل ذرات معلق در نمونه مشاهده شده و با افزایش نرمال هپتان بیشتر به

نمونه، مقدار رسوب آسفالتن بعد از نقطه ته نشینی به سرعت افزایش پیدا می‌کند و مقدار ذرات معلق موجود در نمونه به بیشترین مقدار خود می‌رسد [۱۲ و ۱۳].



شکل ۱- تعیین نقطه شروع آسفالتن نمونه نفت خام.

۳- روش انجام مدل‌سازی

در این بخش ابتدا مروری بر معادله پنگ رابینسون انجام می‌شود. Peng و Robinson (۱۹۷۵)، مطالعه جامعی برای ارزیابی استفاده از معادله حالت SRK برای پیش‌بینی رفتار سیستم‌های هیدروکربنی، انجام دادند. آن‌ها نشان دادند که توانایی این معادله حالت در پیش‌بینی جرم ویژه مایع و دیگر خواص سیال مخصوصاً در حوالی ناحیه بحرانی باید بهبود یابد. پنگ-رابینسون رابطه زیر را به‌عنوان مبنا برای ایجاد مدل بهبود یافته پیشنهاد کردند:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{(V+b)^2 - cb^2} \quad (1)$$

a ، b و c دارای همان مفهوم مدل SRK بوده و c یک عدد صحیح بهینه می‌باشد که از تحلیل Z_c و مقادیر b/V_c حاصل از این معادله به دست می‌آید. به طور کلی پذیرفته شده است که Z_c باید نزدیک به 0.28 و b/V_c باید تقریباً برابر 0.26 باشد. از مقدار بهینه $c=2$ پارامترهای $Z_c=0.307$ و $b/V_c=0.253$ نتیجه می‌گردند. بر مبنای $c=2$ ، پنگ و رابینسون معادله حالت زیر را پیشنهاد کردند:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2)$$

با اعمال شرایط کلاسیک نقطه بحرانی و حل آن برای پارامترهای a و b ، نتیجه می‌شود:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (۳)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (۴)$$

که در این معادله:

$$\Omega_a = 0.45724$$

$$\Omega_b = 0.07780$$

این معادله ضریب تراکم‌پذیری عمومی گاز را برابر 0.۳۰۷ در مقایسه با 0.۳۳۳ برای مدل SRK، پیش‌بینی می‌کند. همچنین پنگ و رابینسون، روش Soave را برای محاسبه پارامتر α پذیرفتند:

$$\alpha = \left(1 + m(1 - T_r^{0.5})\right)^2 \quad (۵)$$

$$m = 0.3746 + 1.5432\omega - 0.2699\omega^2 \quad (۶)$$

این رابطه بعداً توسط برخی محققین دیگر به صورت زیر بسط داده شد:

$$m = 0.37942 + 1.48503\omega - 1.1644\omega^2 + 0.016667\omega^3 \quad (۷)$$

با مرتب کردن معادله حالت نسبت به ضریب تراکم‌پذیری، نتیجه می‌شود:

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (۸)$$

برای بدست آوردن پارامترهای a و b ، از روابط زیر استفاده می‌شود:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_i a_j (1 - k_{ij}) \quad (۹)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i$$

در این پروژه، از اطلاعات مربوط به محاسبه فشار نقطه حباب، (P_{Bubble}) مقادیر ضرایب برهم کنش اجزا (k_{ij}) را به‌دست آوریم، که تمامی این ضرایب با بهینه کردن مقدار پارامتر θ که در رابطه زیر از آن استفاده می‌شود، به‌دست می‌آید.

$$k_{ij} = \theta \left(1 - \left[\frac{v_{C_i}^{1/6} v_{C_j}^{1/6}}{v_{C_i}^{1/3} + v_{C_j}^{1/3}} \right]^\theta \right), \quad \theta = 1.0 \quad (10)$$

رابطه بالا رابطه چو- پرازنیتس (Chueh- Prausnitz) می‌باشد.

۳-۱ الگوریتم محاسبه مقادیر ضرایب برهم کنش دوتایی (k_{ij})

برای پیدا کردن مقدار بهینه پارامتر θ از الگوریتم بهینه سازی استفاده می‌شود. بنابراین در نرم افزار مطلب یک تابع هدف (OF) بر حسب پارامتر θ در نظر گرفته شد، مراحل این تابع به صورت زیر است.
 الف) در ابتدا مقادیر فشار حباب آزمایشگاهی در دمای مخزن، دمای بخار و دمای بحرانی، فشار بحرانی و ضریب اسنتریک و مقادیر درصد مولی اجزای موجود در نمونه نفتی وارد می‌شود. ب) با استفاده از رابطه ویلسون مقادیر فشار نقطه حباب و مقدار ضریب توزیع هر جز حدس زده می‌شود. ج) با استفاده از مقادیر حدسی ضریب توزیع، مقادیر حدسی جزء مولی هر یک از اجزا در بخار بدست می‌آید. د) با استفاده از داده‌های مراحل الف تا ج مقدار فشار نقطه حباب برآورد می‌گردد. (الگوریتم محاسبه فشار حباب در ادامه ذکر شده است) ه) مقدار تابع هدف به صورت تفاضل مقدار فشار حباب آزمایشگاهی و فشار حباب محاسباتی تعیین می‌گردد.
 به این ترتیب با نوشتن برنامه بهینه‌سازی fminsearch پارامتر θ ، که برای به دست آوردن (k_{ij}) به کار می‌رود با محاسبات بهینه‌سازی به دست می‌آید.

۳-۲ الگوریتم محاسبه فشار حباب

مراحل این الگوریتم به صورت زیر می‌باشد:

الف) مقادیر فشار نقطه حباب حدسی، جزء مولی اجزا در فاز بخار، دما، دمای بحرانی اجزا، فشار بحرانی اجزا، ضریب اسنتریک اجزا و درصد مولی اجزای موجود در نمونه نفتی و مقدار پارامتر θ وارد می‌شود. ب) مقدار Y_{lt} محاسبه می‌گردد.

ج) ضرایب فیوگاسیته اجزا در فاز مایع (ϕ_i^L) محاسبه می‌گردد. د) مقدار ضرایب فیوگاسیته اجزا در فاز

بخار (ϕ_i^V) محاسبه می‌گردد. ه) مقدار ضریب توزیع (K_i)، طبق رابطه $K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}$ محاسبه می‌گردد. و) مقدار y_i'

طبق رابطه $y_i' = K_i \times x_i$ محاسبه می‌گردد. ز) مقدار Y_{2t} محاسبه می‌گردد. ح) در این مرحله

چک می‌شود که آیا $|Y_{1t} - Y_{2t}| < \varepsilon$ است؟ در صورت برقرار بودن شرط به مرحله "ل" می‌رویم و در صورت عدم برقراری به مرحله بعدی می‌رویم. ط) در این مرحله $Y_{1t} = Y_{2t}$ قرار داده می‌شود. ی) مقادیر کسر مولی اجزا در فاز بخار نرمالیزه

می‌شود. ک) الگوریتم در این مرحله به مرحله "د" بازمی‌گردد. ل) در این مرحله چک می‌شود که آیا

$|Y_{2t} - 1| < \varepsilon$ است؟ در صورت برقرار بودن شرط، مقدار فشار حباب محاسبه شده در خروجی نمایش داده می‌شود (پایان) و در صورت عدم برقراری به مرحله بعد می‌رویم. م) در این مرحله فشار حدس جدید باید تنظیم شود:

$$\text{if } Y_{2t} < 1 \rightarrow P_{\text{new}} = 0.999 \times P_{\text{old}}$$

$$\text{if } Y_{2t} > 1 \rightarrow P_{\text{new}} = 1.001 \times P_{\text{old}}$$

ن) الگوریتم در این مرحله به مرحله "ج" بازمی‌گردد.

۳-۳ الگوریتم محاسبه تعادلات مایع-مایع

به منظور مدل‌سازی نقطه شروع رسوب آسفالتن با معادله حالت پنگ رابینسون از تعادلات فازی مایع-مایع استفاده می‌کنیم. بدین صورت که بالک نفت خام را به دو فاز (l_1, l_2) تقسیم بندی می‌کنیم. فاز l_1 شامل همه اجزای موجود در نفت به همراه آسفالتن و رزین حل شده و فاز l_2 شامل آسفالتن و رزین رسوب کرده به عنوان یک یک فاز سنگین مایع در نظر گرفته می‌شود. به علت این که در شرایط اتمسفریک داده‌های آزمایشگاهی بدست آمده است، از فاز بخار صرف‌نظر می‌کنیم. معادلات حاکم بر تعادل LLE مورد بحث به صورت زیر می‌باشد.

$$K_i = \frac{x_i^{l_2}}{x_i^{l_1}} = \frac{\phi_i^{l_1}}{\phi_i^{l_2}} \quad (11)$$

$$x_i^{l_1}(1-l_2) + x_i^{l_2}(l_2) = z_i \quad (12)$$

$$x_i^{l_1} = \frac{z_i}{1+l_2(K_i-1)} \quad (13)$$

$$x_i^{l_2} = \frac{z_i K_i}{1+l_2(K_i-1)} \quad (14)$$

مراحل این الگوریتم به صورت زیر است:

الف) مقادیر فشار (اتمسفیک)، جزء مولی اجزا در فاز بخار، دما(دمای محیط)، دمای بحرانی اجزا، فشار بحرانی اجزا، ضریب و مقادیر حدس اولیه برای ضریب توزیع اجزا در θ استریک اجزا و درصد مولی اجزای موجود در نمونه نفتی و مقدار پارامتر

محاسبه $x_i^{l_1} = \frac{z_i}{1+l_2(K_i-1)}$ با استفاده از رابطه $x_i^{l_1}$ وارد می‌شود. ب) l_2 و مقدار حدس اولیه برای (K_i) دو فاز

، طبق رابطه (K_i) محاسبه می‌گردد. د) مقدار ضریب توزیع $x_i^{l_2} = K_i \times x_i^{l_1}$ با استفاده از رابطه $x_i^{l_2}$ می‌گردد. ج)

محاسبه می‌گردد. ه) مقدار خطا طبق رابطه زیر محاسبه می‌گردد. $K_i = \frac{\phi_i^{l_1}}{\phi_i^{l_2}}$

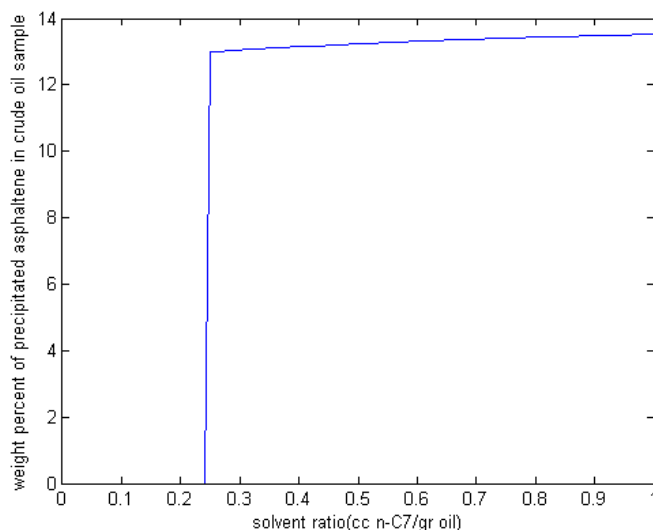
$$Error = \sum_i x_i^{l_2} - \sum_i x_i^{l_1} = \sum_i \frac{z_i(K_i-1)}{1+l_2(K_i-1)}$$

و) در این مرحله چک می‌شود که آیا $|Error| < \epsilon$ است؟ در صورت برقراربودن شرط مقدار l_2 قابل قبول است و در صورت عدم برقراری به مرحله بعدی می‌رویم. (ز) مقدار حدس جدید برای مقدار l_2 در نظر گرفته می‌شود و الگوریتم به مرحله "ب" بازمی‌گردد. این الگوریتم در صفحه بعد رسم شده است.

۴- مقایسه نتایج مدل‌سازی نمونه نفتی با مقادیر آزمایشگاهی

نتایج حاصل از روش ویسکومتری در تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتن نمونه نفت خام نشان می‌دهد که نقطه $12/2$ درصد حجمی نرمال هپتان ($0/2 \text{ cm}^3 \text{ n-C}_7 / \text{gr oil}$) به عنوان نقطه شروع رسوب نمونه نفت خام می‌باشد.

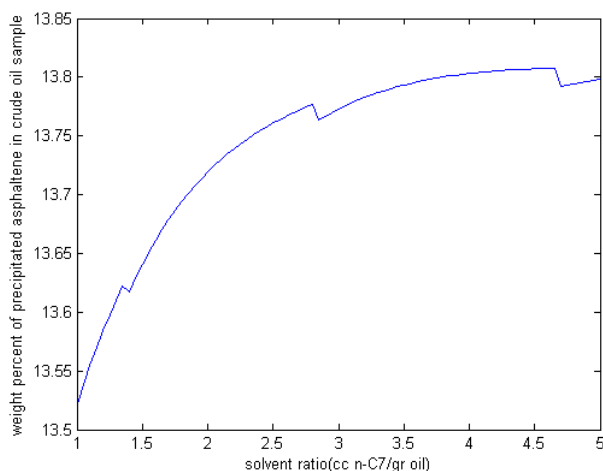
با استفاده از فشار آزمایشگاهی نقطه حباب نمونه نفت مرده (فشار آزمایشگاهی)، با استفاده از الگوریتم بهینه سازی مذکور در قسمت ۳-۱ مقدار θ برابر $1/475$ بدست می آید. با استفاده از الگوریتم تعادلات مایع-مایع مقادیر ضریب توزیع (K_i) برای آسفالتن ورزین زیاد (خیلی بیشتر از یک) و برای بقیه اجزا کم (خیلی کمتر از یک) در نظر گرفته میشود. شکل ۲ درصد وزنی رسوب آسفالتن در نمونه نفتی را بر حسب نسبت حلال رسوب دهنده به نفت خام را نشان میدهد. مطابق شکل نقطه $0.23 \text{ cm}^3 \text{ n-C}_7 / \text{gr oil}$ به عنوان نقطه شروع رسوب حاصل از مدل بدست می آید. (۲۵ درصد خطا)



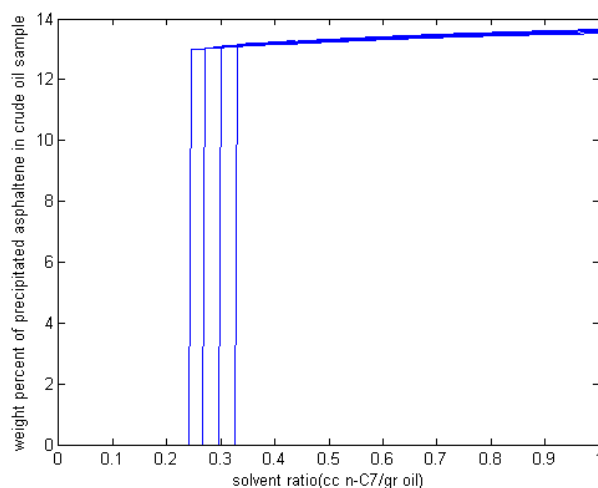
شکل ۲- درصد رسوب آسفالتن نمونه بر حسب نسبت حلال رسوب دهنده به گرم نفت.

از شکل ۲ مشاهده می شود که قبل از نقطه شروع مقدار رسوب آسفالتن برابر صفر می باشد و بعد از نقطه شروع با شیب زیادی مقدار رسوب افزایش می یابد. قبل از نقطه $(0.23 \text{ cm}^3 \text{ n-C}_7 / \text{gr oil})$ در شکل ۲ هیچگونه رسوبی نداریم. این نتیجه مدل با اطلاعات آزمایشگاهی همخوانی دارد زیرا مطابق شکل ۱ نقطه شروع برابر $(0.2 \text{ cm}^3 \text{ n-C}_7 / \text{gr oil})$ می باشد. این تفاوت نقطه شروع آزمایشگاهی و پیش بینی مدل ناشی از این است که مقادیر ضرایب برهم کنش در معادله حالت پنگ رابینسون با اطلاعات فشار اشباع نفت، تنظیم شده است که روند آن طبق رابطه چو-پرازنیتس در بخش ۳-۱ بحث شده است. از بعد از نقطه شروع در شکل ۲ شیب افزایش شدیدی می یابد و سپس ثابت میشود. این روند طبق انتظار می باشد زیرا با افزودن حلال رسوب دهنده مقدار رسوب آسفالتن در حدود کمی بعد از نقطه شروع به شدت افزایش می یابد، زیرا نرمال هپتان رزین های که عامل پایداری آسفالتن ها هستند در خود حل کرده و باعث ناپایداری آسفالتن شده است. اضافه کردن حلال بیشتر اثری بر مقدار رسوب نداشته است و مقدار رسوب ثابت باقی مانده است که این نشان میدهند نرمال هپتان به اندازه کافی رزین ها را در خود حل کرده است و به اشباع رسیده است. نقاط آزمایشگاهی برای مقایسه این شیب و روند ثابت شدن آن در دسترس نبوده است زیرا هدف این پژوهش تعیین نقطه شروع با معادله پنگ رابینسون بوده است و همه مدل سازی ها که در بخش های قبل توضیح داده شده است در نهایت به یک نقطه شروع منتهی میشوند.

شکل ۳ رفتار مدل در مقادیر حلال بیشتر از نقطه شروع را نشان می دهد که رفتاری نامنظم می باشد. در این شکل مدل در مقادیر حلال بیشتر از $(1 \text{ cm}^3 \text{ n-C}_7 / \text{gr oil})$ شکستگی هایی را نشان میدهد. که این رفتار نامنظم قبلاً در شکل ۱ در نسبت های حلال بیشتر از نقطه شروع نیز مشاهده میشود. اگرچه نقاط آزمایشگاهی برای مقایسه در دسترس نبوده است اما میتوان این رفتار نامنظم را با ناپایداری خوشه های آسفالتن تشکیل شده نسبت داد چرا که همانگونه که بیان شد این ناپایداری ها را در شکل ۱ بعد از نقطه شروع مشاهده میکنیم.



شکل ۳- درصد رسوب آسفالتن نمونه بر حسب نسبت حلال رسوب دهنده به گرم نفت در محدوده بیستر از نقطه شروع رسوب.



شکل ۴- اثر دما بر نقطه شروع رسوب آسفالتن در دماهای ۲۰، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتی گراد.

از شکل ۲ مشاهده میشود که قبل از نقطه شروع مقدار رسوب آسفالتن برابر صفر میباشد و بعد از نقطه شروع با شیب زیادی مقدار رسوب افزایش می یابد. شکل ۴ رفتار مدل در مقادیر حلال بیشتر از نقطه شروع را نشان میدهد که رفتاری نامنظم میباشد. شکل ۴ پیش بینی مدل از اثر دما بر نقطه شروع رسوب آسفالتن را نشان میدهد. مشاهده میشود که نقطه شروع با افزایش دما افزایش می یابد.

۵- نتایج

در این پژوهشی که انجام گرفت قابلیت مدل ترمودینامیکی معادله حالت پنگ رابینسون، در پیش بینی مقادیر رسوب آسفالتن و نقطه شروع رسوب آسفالتن بررسی گردید. نقطه $0.23 \text{ cm}^3 \text{ n-C}_7 / \text{gr oil}$ به عنوان نقطه شروع رسوب حاصل از مدل بدست می آید. پیش بینی های مدل پنگ رابینسون نشان میدهد که قبل از نقطه شروع مقدار رسوب آسفالتن برابر صفر می باشد و بعد از نقطه شروع با شیب زیادی مقدار رسوب افزایش می یابد. قبل از نقطه $(0.23 \text{ cm}^3 \text{ n-C}_7 / \text{gr oil})$ هیچگونه

رسوبی نداریم. این نتیجه مدل با اطلاعات آزمایشگاهی همخوانی دارد زیرا نقطه شروع آزمایشگاهی برابر ($0.2 \text{ cm}^3 \text{ n-C}_7 / \text{gr oil}$) می باشد. این تفاوت نقطه شروع آزمایشگاهی و پیش بینی مدل، ناشی از این است که مقادیر ضرایب برهم کنش در معادله حالت پنگ رایبسون با اطلاعات فشار اشباع نفت، تنظیم شده است. از بعد از نقطه شروع شیب افزایش شدیدی می یابد و سپس ثابت میشود. این روند طبق انتظار می باشد زیرا با افزودن حلال رسوب دهنده مقدار رسوب آسفالتن در حدود کمی بعد از نقطه شروع به شدت افزایش می یابد، زیرا نرمال هپتان رزین های که عامل پایداری آسفالتن ها هستند در خود حل کرده و باعث ناپایداری آسفالتن شده است. اضافه کردن حلال بیشتر اثری بر مقدار رسوب نداشته است و مقدار رسوب ثابت باقی مانده است که این نشان میدهند نرمال هپتان به اندازه کافی رزین ها را در خود حل کرده است و به اشباع رسیده است. نقاط آزمایشگاهی برای مقایسه این شیب و روند ثابت شدن آن در دسترس نبوده است زیرا هدف این پژوهش تعیین نقطه شروع با معادله پنگ رایبسون بوده است و همه مدل سازی ها که در بخش های قبل توضیح داده شده است در نهایت به یک نقطه شروع منتهی میشوند. مدل در مقادیر حلال بیشتر از ($1 \text{ cm}^3 \text{ n-C}_7 / \text{gr oil}$) شکستگی هایی را نشان میدهد. اگرچه نقاط آزمایشگاهی برای مقایسه در دسترس نبوده است اما میتوان این رفتار نامنظم را با ناپایداری خوشه های آسفالتن تشکیل شده نسبت داد چرا که همانگونه که بیان شد این ناپایداری ها را در نمودار ویسکومتری بعد از نقطه شروع مشاهده میکنیم. پیش بینی های مدل نشان میدهد نقطه شروع با افزایش دما افزایش می یابد. نتایج ارائه شده در ارتباط با تأثیر دما بر رسوب آسفالتن در مخازن و چاههای بهره برداری نفت متفاوت است. نتایج بخشی از تحقیقات حاکی از کاهش میزان رسوب با افزایش دما است در حالیکه بخش دیگری از نتایج نشان دهنده افزایش رسوب با افزایش دما است. این مشاهده نشان میدهد با افزایش دما تمایل خوشه های آسفالتن برای رسوب کردن، کاهش می یابد که این رفتار را میتوان به حلالیت آسفالتن ارتباط داد. در واقع در مورد این نمونه نفتی پیش بینی های مدل حاکی از آن است که با افزایش دما حلالیت آسفالتن در نفت افزایش می یابد.

مراجع

- [1]Firoozabadi. Abbas, "Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs", McGraw-Hill, USA, (1999).
- [2]Hirschberg, A. et al., Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene flocculation, SPE, 283-293, (1984).
- [3]Nghiem, L.X. et al., "Efficient Modelling of Asphaltene Precipitation", SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 3-6 October 1993, Houston, Texas.
- [4]Chapman, W.G., et al., "SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids", Fluid Phase Equilibria, 52, 31-38, (1989).
- [5]Paricaud, P., A. Galindo, and G. Jackson, "Recent Advances in the Use of the SAFT Approach in Describing Electrolytes, Interfaces, Liquid Crystals and Polymers", Fluid Phase Equilibria, 194-197, 87-96, (2002).
- [6]Andersen, S.I., "Dissolution of solid Boscan asphaltenes in mixed solvents", Fuel Sci. Tech. Int, 12(11-12), 1551-1577, (1994).
- [7]Leontaritis, K.J. and Mansoori, G.A., "Asphaltene Flocculation during Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model", SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 4-6 February 1987, San Antonio, Texas.
- [8]Pan, H., and Firoozabadi, A., "Thermodynamic Micellization Model for Asphaltene Precipitation Inhibition", AIChE Journal, 46, 416-426, (2000).
- [9]M. Sedghi, L. Goual, "PC-SAFT modeling of asphaltene phase behavior in the presence of nonionic dispersants", Fluid Phase Equilibria, 369, 86-94, (2014).
- [10]N.A.E. da Silva et al. "New method to detect asphaltene precipitation onset induced by CO₂ injection", Fluid Phase Equilibria, 362, 355-364, (2014)
- [11]T. Jafari Behbahani et al. Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation, Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering, 18, 1384-1390, (2011).
- [12]Shadman M. M., Vafaie Sefti M., Saedi Dehaghani A. H, Dehghani zadeh M., "Effect of Inhibitors on Asphaltene Precipitation in Crude Oil Using Viscometric Method", Energy Sources, Part A, 34, pp. 827- 838, 2012.
- [13]Shadman M. M., Dehghani zadeh M., Saedi 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.