



مدلسازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین بر اساس تنظیم کردن پارامترهای حجم مولی

فرشاد بتویی^۱، سعید اکبریور^۲، جمال دانشمند مقدم^۳، محمد رضا شیبانی راد^۴،

علی کریمی^۵

دانشگاه آزاد اسلامی واحد فیروزآباد، دانشکده مهندسی نفت، انجمن علمی مهندسی نفت
farshadbatooei@gmail.com

چکیده

رسوب آسفالتین در مخازن نفتی یکی از مشکلات بسیار مهم در تولید از مخازن می باشد و باعث کاهش نفوذ پذیری و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن و در نهایت کاهش تولید نفت از مخزن می گردد. با وجود این مشکل، فقدان اطلاعات دقیقی از ساختار و مکانیسم تشکیل و حتی جرم مولکولی دقیق آسفالتین که خود نیز به دلیل عدم وجود آگاهی از نیروهای بین مولکولی می باشد. شناخت این پدیده را دشوارتر و در عین حال حیاتی تر کرده است. بنابراین برای جلوگیری یا به حداقل رساندن وجود مشکل رسوب آسفالتین یک مدل جهت پیش بینی رسوب آسفالتین تحت شرایط مخزن ضروریست. در این مطالعه از تئوری فلوری هاگینز و معادله حالت (PR)، الگوریتمی جهت محاسبه جرم مولکولی آسفالتین ارائه شده است و برای بدست آوردن پارامتر حلالیت آسفالتین از یک معادله تجربی در مراجع استفاده شده است. پس از بررسی هایی که بر روی سه نمونه نفتی صورت گرفت نتایج نشان دادند که تطابق قابل قبولی بین داده های آزمایشگاهی و نتایج مدل وجود دارد.

کلمات کلیدی: آسفالتین، رسوب، مدل سازی، تخمین، حجم مولی

۱- دانشجوی کارشناسی مهندسی نفت گرایش مخازن هیدروکربنی نفت و گاز دانشگاه آزاد اسلامی واحد فیروزآباد

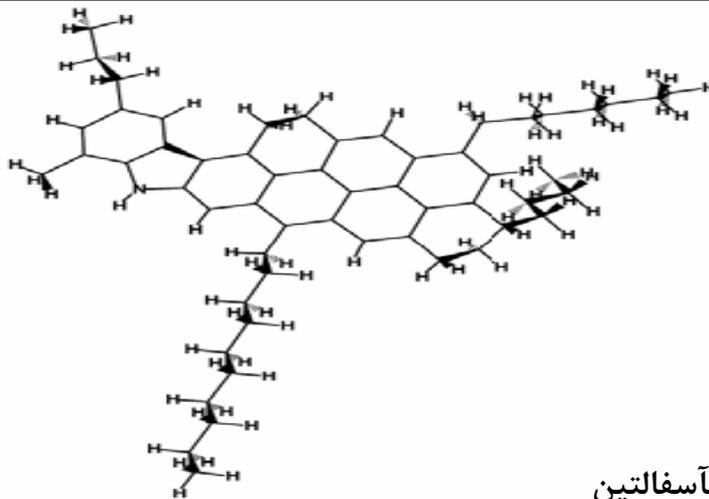
دبیرکل انجمن علمی مهندسی نفت دانشگاه آزاد اسلامی واحد فیروزآباد

۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی نفت، گرایش مخازن هیدروکربنی نفت و گاز

۳- دانشجوی کارشناسی مهندسی نفت، گرایش بهره برداری از مخازن نفت و گاز



علترنگسیاه نفت خام وجود آسفالتینها عنوان میشود . فرمول کلی آسفالتینها بصورت $C_{74} H_{87} N S_{20}$ در نظر گرفته میشود. [۸] آسفالتینها به طور کلیهیدروکربنها پلیاروماتیک هستند که تا ۸۹٪ جرمی حاوی آلیفاتیک و آروماتیک همراهم اسیدها تیوفنها و ... هستند که وجود اکسیژن، گوگرد و نیتروژن نیز فلزاتی مانند: آهن باعث افزایش قطبیت آن میشود. [۹] افزایش حلالها یغیر قطبیا سفا لتینها را از سیالات نفتی جدا کرد بستهبه نو عحلالکاررفته، هرچه حلال سنگینتر باشد، جرم مولکولی و قطبیت آسفالتینها یاستخراج شد هبیشتر میباشد . یکساختار پیشنهادی برای آسفالتینها ارائه شده است.



۲- تعریف رسوب آسفالتین

آسفالتینها به صورت تغییر قابل حلال در حلالهای غیر قطبیمانند: نرمالهگزانونر مالپیتانولیک قابل حلال در حلالهای یقطبینظیر بنزنوتولون تعریف می شوند. اساساً ترکیبات سنگین موجود در نفت خام را بر اساس افزایش قطبیت ، بههیدروکربن های اشباع شده، آروماتیک، رزینو آسفالتینها طبقه بندی میکنند و به صورت اختصار بیبها آنها SARA Fractions می گویند. [۷، ۳] با وجود این مشکلات ، فقدان اطلاعات دقیق ساز و کار و مکانیسم تشکیل و حتی جرم مولکولی دقیق آسفالتین که خود نیز بدلیل عدم وجود آگهیاز نیروهای بینمولکولی میباشد ، شناخت این پدیده را دشوار تر و در عین حال حیات تر کرده است. تنوع مواد و گوناگونی شیمیایی از خصوصیات نفت میباشد. از جهت دیگر مطالعه رسوب آسفالتینها نیازمند مواد می تواند بهبود گروه تقسیم شوند:

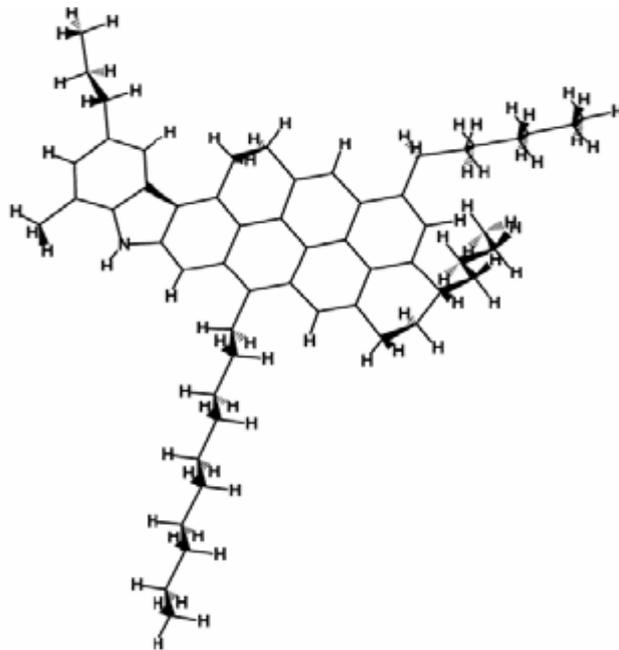
- ۱- هیدروکربن های غیر قطبیمثل پارافینها ، نفتنها و آروماتیکها با وزن مولکولی متوسط
- ۲- مواد پلیاروماتیکی

آروماتیکها یقطبیشامل فلزاتونیتروژن که قسمت آنها بیو غیر فرار نفت خام هستند و میتوانند به رزینها و آسفالتینها تقسیم گردند. رزینها از آسفالتینها دارا یقطبیت کمتر هستند و تحت شرایط خاص از نفت خام رسوب نمینمایند. ساختار شیمیایی و خواص شیمی، فیزیکی آسفالتینها و رزینها به خوبی قابل درکوفهم نمی باشند. محدودیتها بعملیات آسفالتینها و رزینها بر پایه حلالیت در رقیق



کننده‌ها می‌ختم می‌باشد. [۱۲] برای آسفالتینیک ساختار مشخص و معین وجود ندارد لذا برای آن ساختار مولکولیم توسط تعریف می‌شود.

محدودیت‌ها عملیاتی آسفالتینها و زینها بر پایه حلالیت می‌باشد. [۱۲] نسبت و قطبیت زیاد باعث می‌شود که ساختار یار و ماتیک به همراه مقدار بر بهتر و اتمبرای آسفالتین پیشنهاد شود. تعداد H/C و نحوه قرارگیری ریلقه‌ها بینزیت تعیینکننده ساختار و خواص متفاوت برای مدل‌های مختلف آسفالتین می‌شود. در زیر ساختار پیشنهادی از طرف محققین برای آسفالتینها ارائه شده است.



شکل (۱-۱): ساختار پیشنهادی برای آسفالتین [۱۰]

همان طوریکه در ساختار آسفالتین دیده می‌شود ساختار دارای ملکولهای نیتروژن، اکسیژن و سولفور می‌باشد که این امر باعث می‌شود این مواد محدود و هوسیعی از خواص فیزیکی را کیرا شامل شود، این محدودده گسترده از خواص فیزیکی باعث می‌شود که بتوان از روشهای حذف فیزیکی متعدد بر روی سو با استفاده نماییم. مشکلات تجمع آسفالتین هر روز با افزایش تولید از میدانها نفتی، در حال افزایش است. صنعت نفت، یک صنعت پولساز است و هر تاخیر در تولید و پرداخت مضاغیرا تعمیر و نگهداری در این صنعت فاجعه محسوب می‌شود. امروزه، دیدن مهندسین در حال شناسایی و حل آنها چاهبرایز و دود آسفالتینر سو بکرده و یادربالبا کردن تشکیلات سرچاهبرایتمیز کردن آنها از آسفالتین به امری عادی تبدیل شده است. که این امر باعث می‌شود این مواد محدود و هوسیعی از خواص فیزیکی را کیرا شامل شود، این محدود به دلیل بالا بودن هزینه تعمیر از جمله ماشینآلات و خود حلال، مشکلات اساسی برای صاحب شرکت، متوقف ساختن تولید در حین تعمیر و آسفالتزدایی است. بنابراین بهترین راه حل جلوگیری از رسوب آسفالتین است تا اینکه بعد از تشکیل رسوب بفرچاره بیافتیم. رسوب آسفالتین ممکن است در حین تولید و پروسس نفت استفاده از فرایند recovery

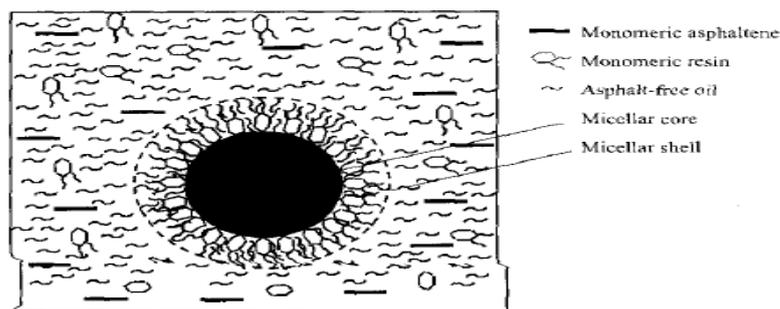
سومین همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا



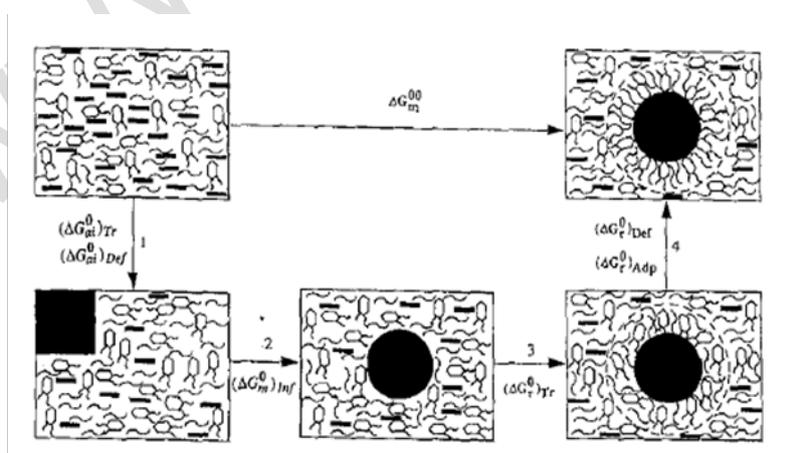
نفت، رخ دهد که مشکلات بسیار جدی را به همراه دارد. به طور کلی دایلیکتهبرایر سو با آسفالتینها بیان نشده است اعتبار تندانز: تزریق گاز، تغییرات pH، اختلاط چند جریان نفت خام، وجود ترکیبات آلی نامناسب، افت فشار، تحریک تنش، پتانسیل جریان، افت دما، سطوح فعال فلز و وجود گازها بویغیر هیدروکربنیمانند: CO₂. [۱۲]

۳- مدل ترمودینامیکی [۱۳]

در اولین قدم می خواهیم انرژی آزاد گیبس مایسل های آسفالتین را ارائه کرده سپس با مرور مختصری حالت فاز رسوب داده با استفاده از انرژی آزاد گیبس را برای مایع و فاز رسوب داده بیان کنیم. حل مسایل تعادل و بررسی نتایج حاصل از آن، پیش بینی مقدار آسفالتین را تکمیل خواهد کرد. طرح ساده مایسل که شامل یک هسته آسفالتین با تعدادی مولکول آسفالتین و تعدادی مولکول رزین جذب شده روی سطح آن است در زیر نشان داده شده است. علاوه بر رزین سایر گونه های آزاد نفت نیز در سطح حضور دارند.



شکل (۱-۳): یک هسته آسفالتین با تعدادی مولکول آسفالتین و رزین



شکل (۲-۳): هسته آسفالتینی با رزین جذب شده روی سطح آن

سومین همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا



تشکیل لایه ای از حلال در اطراف هسته آسفالتینی انرژی آزاد گیبس را کاهش می دهد. از آنجا که شرایط اولیه رسیدن به تعادل ترمودینامیکی است و در این نقطه تعادل انرژی آزاد گیبس مخلوط به حداقل می رسد، یک نقطه پایداری یا آستانه ناپایداری وجود دارد لذا شرط پایداری یا بعبارت دیگر حداقل بودن انرژی آزاد گیبس نوشته شد:

$$d^2G > 0 \quad (1-3)$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial X^2} = \frac{\partial^3 g}{\partial X^3} \quad (2-3)$$

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial X_i} = \frac{\partial^2 \ln a_i}{\partial X_i^2} = 0 \quad (3-3)$$

برای برآورد اکتیویته مخلوط و بدست آوردن شرایط حاکم بر این نقطه ضروریست از مدلهای ترمودینامیکی استفاده کرد. یعنی مقدار اختلاف پتانسیل شیمیایی را برآورد نمود.

$$\Delta \mu_i = RT \ln a_i \quad (4-3)$$

به این ترتیب با توجه به ارتباط میان انرژی اضافی گیبس و ضریب اکتیویته تئوری محلول های منظم Hidebrand-Scatchard، تئوری محلولهای Flory-Huggins Athermal با هم ترکیب شدند تا معادله ای برای برآورد پتانسیل شیمیایی اجزاء مخلوط بدست آید. مولکولهای سنگین آسفالتین در نفت در حضور رسوب دهنده به صورت یک مخلوط پلیمر فرض شدند.

اصطلاح محلول منظم به محلولی داده شده که در تشکیل آن $H \neq 0$ و در آن مولکولهای اجزای مخلوط شونده شبیه یک محلول ایده آل منظم می شوند، یعنی تصادفی بدین معنی که آنتروپی مخلوط کردن برابر است با آنتروپی مخلوط کردن ایده آل ($\Delta S_{mix} = \Delta S_{id}$) همچنین فرض می شود که انرژی برهم کنش مولکولها در مایع متناسب باشد با انرژی تبخیر مایع. برای محلولهای منظم $V^E S^E = 0$ است، یعنی:

$$G^E = H^E - TS^E = U^E + PV^E - TS^E \quad (5-3)$$

$$G^E = U^E \quad (6-3)$$

$$U^E = \sum X_i V_i C_i \left(\sum_i^N \sum_j^N X_i X_j V_i V_j C_{ij} \right) \quad (7-3)$$

$$C_{ij} = (C_i C_j)^{0.5}, \delta_i = C_i (\lambda - 3) G^E = \sum X_i V_i \delta_i^2 - \left(\sum_i^N X_i V_i \delta_i \right)^2 \div \sum_i^N X_i V_i \quad (\lambda - 3)$$

$$\Phi_i = \frac{X_i V_i}{\sum_i^N X_i V_i} \quad (9-3)$$

$$R_g T \ln \gamma_i = \frac{\partial}{\partial n_i} (n_i G^E) \quad (10-3)$$

$$R_g T \ln \gamma_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum n_i v_i \delta_i^2 - \frac{(\sum n_i v_i \delta_i)^2}{\sum n_i v_i} \right] \quad (11-3)$$

$$R_g T \ln \gamma_i = V_i (\delta_i - \sum \Phi_j \delta_j)^2 \quad (12-3)$$

تمامی معادلات داده شده در بالا از نظر تجربی ثابت شدنی می باشند چون انرژی تبخیر را می توان به آسانی تعیین کرد. به هر حال تئوری محلولهای منظم خود براساس فرضیه نادرستی که می گوید نظم و ترتیب سومین همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا



مولکولها در یک محلول مستقل از تاثیر گرمای رقیق شدن می باشد. تنها در صورتی توزیع تصادفی مولکولها ممکن خواهد بود که اثر گرمای رقیق شدن صفر باشد.

تولید یا جذب گرما همیشه همراه است با گروه بندی مولکولها در محلول که شامل توزیع تصادفی نمی باشد در صورت تاثیر گرما، آنتروپی مخلوط کردن بایستی متفاوت از آنتروپی مخلوط کردن ایده آل باشد. کاربرد تئوری محلولهای منظم محدود است چون تنها برای مولکولهای با قطبیت بسیار ضعیف و یا ناقص که دارای تقارن کروی هستند با ارزش می باشند. محاسبه فلوری و هاگینز برای مخلوط کردن ایزترمال انجام شده است. مولفان این تئوری معتقدند که معادله آنتروپی مخلوط کردن آنها برای فرآیندهای مخلوط کردن غیر ایزترمال نیز قابل استفاده است. در محلولهای ایزترمال مقدار $H^E=0$ است، یعنی:

$$G^E = H^E \quad (13-3)$$

اختلاف برای یک مخلوط عبارتست از:

$$S^M = -R_g \sum X_i \ln \Phi_i \quad (14-3)$$

$$\varphi_i = \frac{X_i m_i}{\sum X_i m_i} \quad (15-3)$$

$$S^E = \sum X_i (\bar{S}_i - \bar{S}_i^{id}) \quad (16-3)$$

$$\bar{S}_i^{id} - \bar{S}_i = -R_g \ln x_i \quad (17-3)$$

$$\Rightarrow S^M = \sum x_i (\bar{S}_i - \bar{S}_i^{id} - R \ln x_i) \quad (18-3)$$

$$S^M = \sum x_i (\bar{S}_i - S_i) \quad (19-3)$$

$$-R_g \sum x_i \ln \Phi_i = \sum x_i (\bar{S}_i - \bar{S}_i^{id} - R \ln x_i) \quad (20-3)$$

$$S^E = -R_g \sum X_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (21-3)$$

$$G^E = +R_g \sum X_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (22-3)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n_i c_i^E}{R_g T} \right) = \frac{\partial}{\partial n} \left(\sum n_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} \right) \quad (23-3)$$

و در نهایت به معادله زیر رسیده ایم.

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (24-3)$$

۱-۳- بررسی پارامتر حلالیت [۱۳]

مهمترین سوال که قبل از ارائه هر مدل ترمودینامیکی ذهن محققین را به خود مشغول می کند این است که طبیعت آسفالتین در نفت چگونه است؟ آیا تفاوتی بین خواص فیزیکی آسفالتین محلول در نفت و رسوب آن وجود دارد یا خیر؟ علیرغم تلاشهای انجام شده در چند دهه اخیر هنوز ساختار و طبیعت آسفالتین در نفت بخوبی شناخته نشده است و عقاید متفاوتی در این خصوص وجود دارد. مدل‌های ترمودینامیکی نیز براساس همین نظریات توسعه یافته اند. مشخص نمودن ماهیت آسفالتین در نفت نقش بسیار مهمی در توسعه مدل ترمودینامیکی مناسب دارد. در کلیه مدل‌های ترمودینامیکی بر نقش موثر

سومین همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا



پارامتر حلالیت فاز غنی از رسوب دهنده و حساسیت نتایج مدلها نسبت به مقدار آن تاکید شده است و به طور مستقیم یا غیر مستقیم (برآورد کشش سطحی، ویسکوزیته، ...) در محاسبات مدلها بکار رفته است. بهر حال پارامتر حلالیت فاز مایع از کاربرد معادله حالت مناسب در ترکیب فاز مایع، در شرایط معین و برآمده از دانسیته انرژی پیوستگی بدست آورده و برای نفتهای مختلف بین $16-21 \text{ mpa}^{0.5}$ گزارش شده است. آنچه مسلم است ترکیبات مختلف آثار متفاوت بر پارامتر حلالیت مخلوط نفت دارند پیشگویی آن به تنهایی توسط تغییر در انرژی داخلی آن کار بسیار مشکلی است. حضور آسفالتین در نفت به صورت محلول یا حتی رسوب اثر قابل توجهی را بر پارامتر حلالیت فاز مایع نشان داد. بر این اساس پارامتر حلالیت فاز مایع متشکل از سهم گروه منظم و نامنظم ارائه شد که گروه نامنظم بخاطر نشان دادن اثر خروج مولکولهای آسفالتین از فاز مایع بود. نظریه پارامتر حلالیت اولین بار توسط Hildebrand با کاربرد تئوری محلولهای منظم ارائه شد و سپس توسط Scatchard توسعه پیدا کرد. نظریه پارامتر حلالیت Hildebrand بر اساس تغییر در انرژی آزاد گیبس استوار است. از نظر ترمودینامیکی زمانی دو ترکیب با یکدیگر مخلوط می شوند که تغییر در انرژی آزاد گیبس آنها منفی باشد:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (25-3)$$

که در آن ΔG انرژی آزاد اختلاط، ΔH آنتالپی اختلاط و ΔS آنتروپی اختلاط می باشند. بنابراین برای حل شدن یک حل شونده باید، ΔH کوچکتر از $T\Delta S$ باشد. از آنجا که ΔH به دانسیته انرژی بستگی دارد، لذا:

$$\Delta H = V_i \left[\sqrt{\frac{E_i}{V_{m1}}} - \sqrt{\frac{E_2}{V_{m2}}} \right]^2 \phi_1 \quad (26-3)$$

V_t حجم کل و ϕ_1, ϕ_2 کسرهای حجمی می باشند. Hildebrand پارامتر حلالیت را به صورت ریشه دوم دانسیته انرژی پیوستگی تعریف کرد. یعنی:

$$\delta = \sqrt{\frac{-E}{V_m}} \quad (27-3)$$

بنابراین اگر پارامتر حلالیت حل شونده و حلال به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک باشند اختلاط کامل است. این بیانگر یکی از قدیمی ترین قوانین برای کاربرد حلال است که مشابه، مشابه را حل می کند. در حقیقت پارامتر حلالیت یک مایع بیانگر قدرت حلالیت آن است. در برآورد پارامتر حلالیت، بدست آوردن مقدار V_m ، حجم مولی مایع، کار دشواری نیست. اما بدست آوردن دانسیته انرژی پیوستگی یکی از مسائل بسیار مهم می باشد. بطور کلی روشهای زیر برای برآورد آن ارائه شده است:

محاسبه از گرمای نهان تبخیر:

$$-E = \Delta E = \Delta H^v - P\Delta V = \Delta H - R_g T \quad (28-3)$$

در فشارهای بالا $P\Delta V$ برابر $R_g T$ نیست و باید تصمیمات لازم انجام گیرد.

محاسبه از راه فشار بخار و معادله کلازیوس - کلاپیرون:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^v}{PT\Delta V^v} = \frac{\Delta H_{app}^v}{R_g T} \quad (29-3)$$

$$\Delta E = \Delta H^v - P\Delta V^v \quad (30-3)$$

۲-۲- بحث و بررسی درباره مدل های ارائه شده [۱۳]

سومین همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا



بررسی مدل ها و نتایج آنها نشان می دهد در همه آنها تعدادی پارامتر وجود دارند که برای بدست آوردن بهترین پیشگویی اطلاعات تجربی مقادیر آنها بهینه شده است. پارامتر حلالیت مخلوط نفت مهمترین پارامتری است که اهمیت آن در کلیه مدل‌های ارائه شده مشخص است و مدلها نسبت به تغییرات اختلاف پارامتر حلالیت مخلوط نفت و آسفالتین بسیار حساسند. علیرغم این حساسیت بسیار بالا هیچ گونه بحث و تغییری در فعالیت موجود برای پیشگویی مقدار آن انجام نشده است. در چند مدل پارامترهای اثر متقابل برای بهبود آن پیشنهاد شده است که نتایج قابل قبولی بوجود نیامده است. بررسی مدل ها نشان می دهد که معادلات حالت مختلفی برای پیشگویی خواص مخلوط نفت بکار رفته اند که هر یک تغییرات اندکی در نتایج مدل بوجود آورده است. همچنین تقسیم فاز C7+ یا C6+ به شبه ترکیبها یا تعریف آن به صورت پیوسته بهبودی در نتایج مدل ها بوجود نیاورده است و بنظر می رسد پیچیده شدن مدل باعث افزایش تعداد مجهولات شده است. قابل توجه است که خواص فیزیکی بکار رفته برای آسفالتین در تمام مدل ها یکسان است که همان نتایج تجربی بدست آمده از روشهای تیتراسیون با حلال است و در اغلب مدل ها به صورت یک فاز خالص فرض شده است. مهمترین نقص مدل‌های کلونیدی در نظر گرفتن مولکولهای رزین بعنوان عامل اصلی در پایداری آسفالتین است. به این ترتیب ناشناخته های خواص فیزیکی آسفالتین به مولکولهای رزین انتقال یافته است، ضمن اینکه در خیلی از موارد آسفالتین توسط عوامل دیگر (بغیر از رزین) پایدار شده است. از طرفی نحوه حضور مولکولهای رزین در پوسته احاطه کننده آسفالتین و تعادل ترمودینامیکی آن روی سطح آسفالتین بدرستی شناخته نشده است. از آنجا که دمای نفت در مخازن یا چاههای نفتی بالاتر از دمایی است که منجر به تجمع ترکیبات شود. لذا توسعه مدل های ترمودینامیکی تجمع ترکیبات سنگین آسفالتینی غیر واقعی بنظر می رسد و بطور کلی مدل‌های توسعه یافته بر این اساس مستلزم فرضیات فراوان و کاربرد معادلات و ابزارهایی است. که پیچیدگی مدل را بسیار زیاد می کند از طرفی باز هم لازم است خواص فیزیکی آسفالتین که نقش اساسی در پیشگیری مدل دارد از اطلاعات تجربی جایگزین شود. بطور کلی نتایج این مدلها بیشتر به توصیف کیفی تشکیل رسوب آسفالتین می پردازد سایر روشهای پیشگویی رفتار فازی آسفالتین یا نیاز به انجام آزمایشات تجربی فراوان برای پیدا کردن ارتباط بین نسبت رسوب دهنده، میزان رسوب و جرم ملکولی دارد. بنظر می رسد مدل‌های ترمودینامیکی که براساس حلالیت مولکولی آسفالتین و تئوری محلولهای پلیمری (F-H) توسعه یافته اند در عین سادگی نتایج قابل قبولی را به وجود می آورند. در نظر گرفتن اثر متقابل اجزاء در پارامتر حلالیت فاز مایع مخلوط نفت و رسوب دهنده همچنین نیروهای قطبی و پیوندهای هیدروژنی و بطور کلی توسعه نظریه پارامتر حلالیت و برآورد حلالیت فاز مایع از آن می تواند کمک بسیار بزرگی در بهبود پیشگویی مدل‌های ترمودینامیکی بنماید.

۴-مدل ارائه شده

۴-۱-معادله حالت Peng – Rabinson

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (۳۱-۴)$$

ثابت رابطه فوق یعنی a و b برابرند با:

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} (۳۱-۴)$$

سومین همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا



$$b=0.778 \frac{RTc}{Pc} \quad (۳۲-۴)$$

$$\alpha = (1 + m(1 - Tr^{0.5}))^2, Tr = \frac{T}{Tc} \quad (۳۳-۴)$$

$$m=0.379642+1.48503w -0.1644w^2 +0.016667w^3 \quad (۳۴-۴)$$

$$w = \frac{3}{7} \left\{ \left[\text{Log} \left(\frac{Pc}{14.695} \right) \div \left[\left(\frac{Tc}{Tb} \right) - 1 \right] \right] - 1 \right\} \quad (۳۵-۴)$$

در حالت مخلوطهای چند تایی داریم:

$$P = \frac{RT}{v-b_m} - \frac{(aa)_m}{v(v+b_m)+b_m(v-b_m)} \quad (۳۶-۴)$$

$$(aa)_m = \sum_i \sum_j [x_i x_j (a_i a_j \cdot \alpha_i \alpha_j)^{0.5} (1 - kij)] \quad (۳۷-۴)$$

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (۳۸-۴)$$

و حال اگر معادله حالت PR را بر اساس ضریب تراکم پذیری یعنی Z بسط خواهیم داشت:

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (۳۹-۴)$$

که در این معادله خواهیم داشت:

$$A = \frac{(aa)_m P}{(RT)^2} \quad (۴۰-۴)$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad (۴۱-۴)$$

با حل معادله بالا ۳ ریشه برای Z بدست آمده که ریشه حقیقی کوچکتر را در معادله زیر قرار داده و بدین شکل حجم مولی فاز مایع بدست می آید.

$$V = ZRT/P \quad (۴۲-۴)$$

۲-۴-۲- مدلفلور یهاگینز (Flory-Huggins)

یکی از مرسومترین مدلها یارائه شده برای پیشبینی سوآسفالترین، مدلفلور یهاگینز (Flory-Huggins) میباشد که بر اساس ترمودینامیک آماری بنا شده است و رفتار پلیمرها را با خوبی پیشبینی میکند. در این تحقیق نیز از مدلفلوری -هاگینز (F-H) و معادله حالت (PR) برای محاسبه حلالیت حجم مولی فاز مایع استفاده شده است. بر اساس مدل (F-H) پتانسیل شیمیایی کمتر کیپلیمری به صورت زیر محاسبه میگردد:

$$\frac{\mu_p - \mu_p^0}{RT} = \ln \phi_p + \left(1 - \frac{v_p}{v_s} \right) \phi_s + \frac{v_p}{RT} (\delta_p - \delta_s)^2 \phi_s^2 \quad (۴۳-۴)$$

شرط اینکه یک سیستم در تعادل ترمودینامیکی باشد این است که انرژی گیبس مجموع (total) سیستم مقدار مینیمم را دارا باشد. وقتی که مجموع انرژی گیبس به صفر تغییر کند، سیستم در یک حالت پایدار خواهد بود.

فرض شده بود که آسفالترین در نقطه آغاز تشکیل رسوب در حالت تعادل با آسفالترین محلول قرار دارد یعنی پتانسیل شیمیایی آن در دو فازم ایو جوامد با هم برابر میباشد:

$$\mu_a^{sol} = \mu_a^{liq} \quad (۴۴-۴)$$

$$\mu_a(T) - \mu_a(ref) = RT \left[\ln \phi_a^L + \left(1 - \frac{v_a}{v_s} \right) \phi_s^L \right] + v_a (\delta_a - \delta_s)^2 \quad (۴۵-۴)$$

سومین همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا



φ_a : کسر حجمی ماده حل شده (آسفالتین)

φ_s : کسر حجمی حلال (نفت مایع)

v_a و v_s : حجم مولی ماده حل شده (solute) و حلال (solvent)

δ_s و δ_a : به ترتیب پارامتر حلالیت solute و solvent هستند.

ضریب فعالیت آسفالتین (α_a) را می توان از معادله (۴۶-۴) محاسبه کرد. با فرض اینکه، رسوب آسفالتین

VLE را تغییر نمی دهد، $\alpha_a \geq \varphi_a \varphi_s = 1$ در معادله (۴۶-۴) و (۴۷-۴) ماکزیمم حجمی

آسفالتین (volume fraction) قابل حل (soluble) در فاز نفت را می توان از رابطه (۴۷-۴) محاسبه کرد.

$$\ln \alpha_a = \ln \varphi_a + \left(1 - \frac{v_a}{v_s}\right) \varphi_s + \frac{v_a}{RT} \varphi_s^2 (\delta_a - \delta_s)^2 \quad (۴۶-۴)$$

$$\varphi_{a,Max}^L = \text{Exp} \left[\left(\frac{v_a}{v_s} - 1 \right) \varphi_s^L - \frac{v_a}{RT} (\delta_a - \delta_s)^2 (\varphi_s^L)^2 \right] \quad (۴۷-۴)$$

رابطه فوق بیانگر درصد حجمی آسفالتین محلول در فاز مایع می باشد. با قراردادن $\varphi_s^L = 1$ در رابطه

فوق می توان حد اکثر آسفالتین محلول در فاز مایع را بدست آورد.

$$\varphi_a^L = \text{exp} \left[-1 + \frac{v_a}{v_m} - \frac{v_a}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2 \right] \quad (۴۸-۴)$$

۳-۴- پارامتر حلالیت مایع [۱۳]

Hildebrand پارامتر حلالیت را به صورت ریشه دوم دانسیته انرژی پیوستگی تعریف کرد. یعنی:

$$\delta_L = \sqrt{\frac{H-RT}{v}} \quad (۴۹-۴)$$

V حجم مولی فاز مایع که با استفاده از معادله حالت Peng-Robinson محاسبه می شوند.

۴-۴- پارامتر حلالیت آسفالتین

Hirschberg با انجام تیتراسیون نفت خام توسط حلال n-آلکان در دماهای مختلف برای پارامتر حلالیت آسفالتین رابطه تجربی زیر را ارائه نمود. که از آن در مدل استفاده شده است.

$$= 20.04 \left[1 - 1.07 \times 10^{-3} (T - 273.15) \right] \delta_a \quad (۵۰-۴)$$

T بر حسب کلوین، δ_a بر حسب (Mpa) می باشد.

۴-۵- مدل سازی انجام شده

در این مدل ارائه شده، موارد فرضیات شده به صورت زیر می باشد:

۱- فرایند رسوب فرایندی بر گشت پذیر است.



۲- رسوب آسفالتین هیچ تاثیری بر روی تعادل مایع بخار ندارد .
۳- نفت خام به عنوان یک مخلوط همگن دو جزئی آسفالتین و حلال در نظر گرفته می شود.
۴- فرض می کنیم مولکولهای آسفالتین مانند مولکولهای پلی مریک رفتار می کنند و اجزای باقیمانده در نفت خام بسیار کوچکترند و به عنوان حلال دیده می شوند و مولکولهای آسفالتین در حلال یا حل شده اند یا معلق هستند. ابتدا خصوصیات نمونه نفتی را از قبیل: مقدار هر جزء ، ضریب بی مرکزی، جرم مولکولی هر جزء، دمای و فشار بحرانی، مقدار رسوب در فشار حباب و مقدار فشار حباب و... به عنوان ورودی به برنامه وارد می کنیم و با معادله حالت PR، حجم مولی فاز مایع را توسط معادلات (۴-۳۹) و (۴-۴۲) محاسبه کرده و سپس به راحتی پارامتر حلالیت مایع و آسفالتین از معادلات (۴-۴۹) و (۴-۵۰) زیر محاسبه می شود.
در مرحله پنجم یک حلقه تشکیل داده شده که با حدس برای حجم مولی آسفالتین و قرار دادن آن در معادله (۴-۴۸) کسر حجمی آسفالتین بدست آمده بامقدار بدست آمده، معادله (۴-۵۲) حل شده و جرم مولکولی آسفالتین بدست می آید.

$$Mw_a = \frac{(1-\phi_a^L)(Mw_L)v_a}{v_L(\phi_a^L)} + \frac{(1-\phi_a^L) \times 100 \times (Mw_L)v_a}{v_L(\phi_a^L)} \quad (۴-۵۲)$$

مقدار جرم مولکولی آسفالتین و حجم مولی آسفالتین در رابطه (۴-۱۱۳) قرار گرفته و مقدار رسوب آسفالتین بدست آمده، تا با مقدار رسوب در شرایط حباب مقایسه شود و این حلقه تا رسیدن به کمترین اختلاف بین مقدار در صد رسوب در شرایط حباب و مقدار در صد رسوب محاسبه شده از معادله (۴-۱۱۳) ادامه پیدا خواهد کرد و در نتیجه مقدار جرم مولکولی آسفالتین و حجم مولی آسفالتین در نقطه حباب بدست می آید.

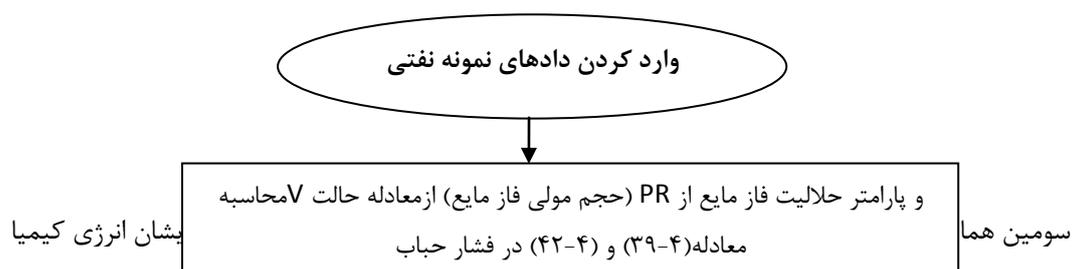
$$\%WR = \frac{(1-\phi_a^L)(Mw_L/v_L)}{(1-\phi_a^L)(Mw_L/v_L) + \phi_a^L(Mw_a/v_a)} \quad (۴-۵۳)$$

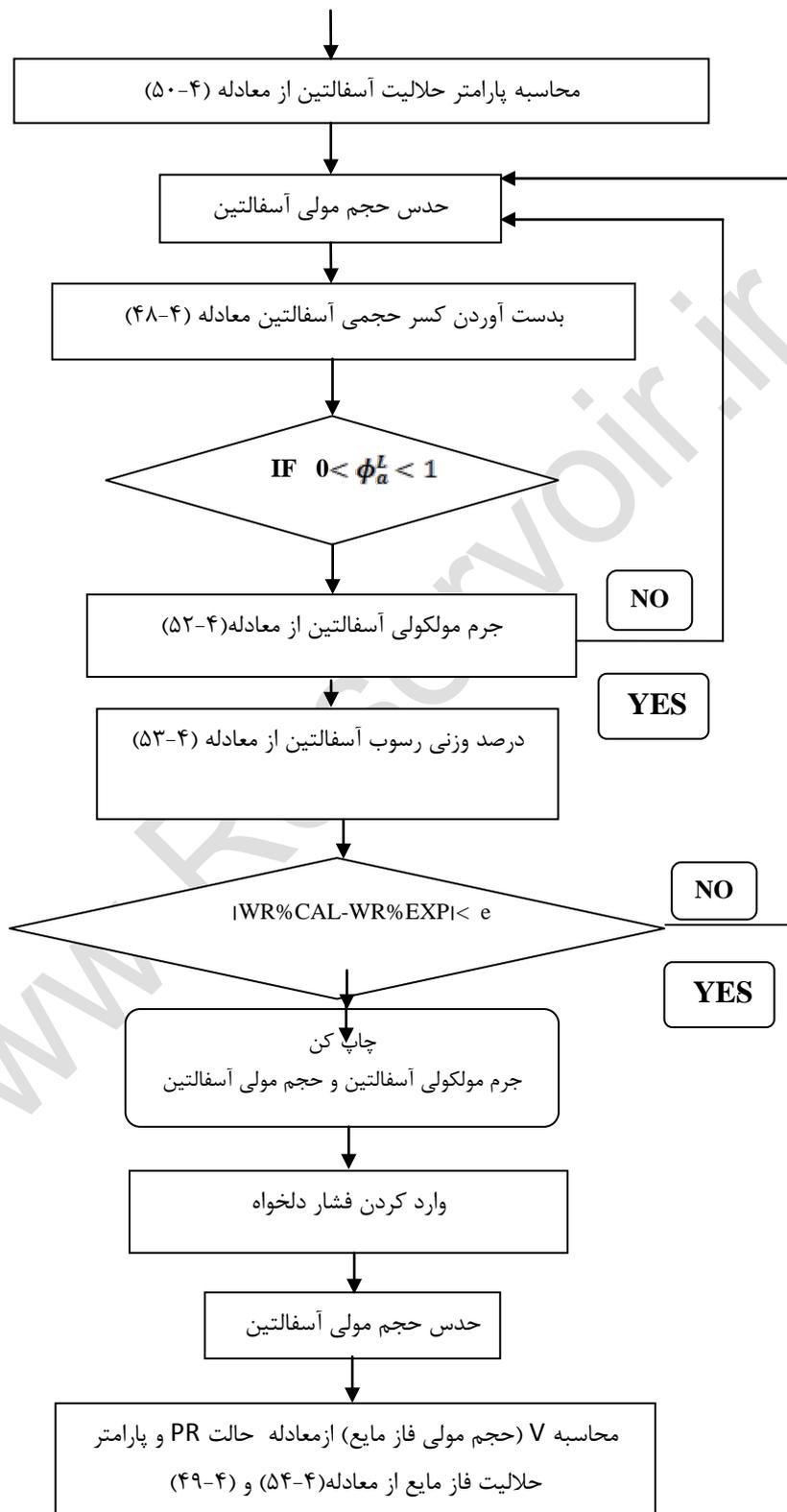
پس ما در مراحل قبل با حدس برای حجم مولی آسفالتین و میزان سازی آن (Tuning)، با توجه به مقدار رسوب در شرایط حباب، جرم مولکولی آسفالتین را بدست آورده ایم. با مجهولاتی که اکنون برای ما معلوم شده اند مثل: جرم مولکولی آسفالتین و حجم مولی آسفالتین، باعث شده که در مرحله بعد ما بتوانیم در دیگر فشارها، درصد رسوب را با دقت قابل قبولی پیش بینی کنیم. با این تفاوت که برای پارامتر حلالیت آسفالتین از معادله (۴-۵۰) استفاده نکرده و از رابطه تجربی حسن جعفری و مهدی دیانت پور که به صورت تابعی از دما ، حجم مولی آسفالتین، حجم مولی فاز مایع می باشد استفاده می شود.

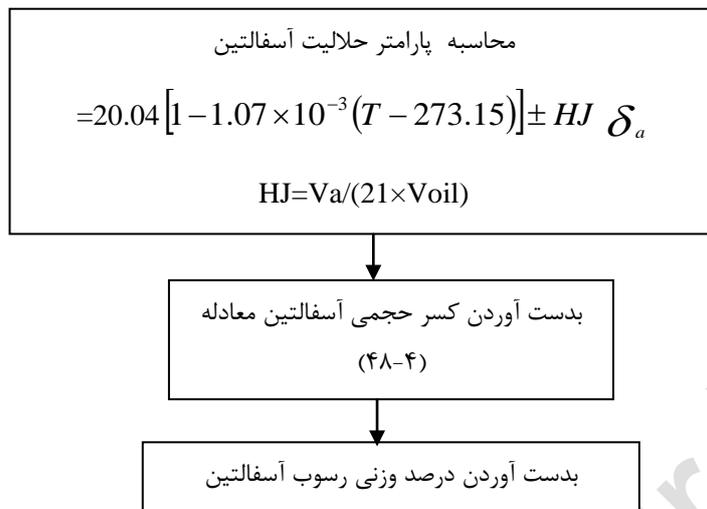
$$= 20.04 \left[1 - 1.07 \times 10^{-3} (T - 273.15) \right] \delta_a + \frac{v_a}{v_L} [0.047619] \quad (۴-۵۴)$$

حدس اولیه حجم مولی آسفالتین (cm^3/mol) ۱۰۰۰ می باشد. در دیگر فشارها با حدس برای حجم مولی آسفالتین به طریق دستی می توانیم با تغییر دادن حجم مولی آسفالتین مقدار در صد رسوب را میزان سازی کرده و مقادیر رسوب را با خطایی کمتر از 0.1% پیش بینی نمود.

۵- الگوریتم برنامه







۶- محاسبه رسوب آسفالتین برای نمونه های مورد استفاده

۶-۱- نمونه نفت شماره ۱

ابتدا خصوصیات نفت های مورد استفاده در مدل را نمایش می دهیم.

اجزا	در صد مولی
N ₂	0.57

سومین همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا



CO ₂	2.47
C ₁	36.37
C ₂	3.47
C ₃	4.05
i-C ₄	0.59
n-C ₄	1.34
i-C ₅	0.74
n-C ₅	0.83
C ₆	1.62
C ₇₊	47.98

جدول (۱-۶): خصوصیات نفت شماره ۱

Reservoir Temperature K	373/15
C ₇₊ Specific Gravity	0/9594
C ₇₊ Molecular Weight	329

P (bar)	Wt% (cal)	Wt% (exp)	پارامتر حلالیت آسفالتین (MPa ⁻⁵)	پارامتر حلالیت مایع (MPa ⁻⁵)	V _L (CM ³ /MOL)	V _a (CM ³ /MOL)
۶۹,۹	۰,۴۰۳	۰,۴۰۳	۱۸,۰۵۵	۱۶,۲۴۲	۲۸۰,۲۳	۹۴۳
۱۳۸,۹	۱,۰۳۷	۱,۰۳۷	۱۷,۸۹۷	۱۶,۰۹۲	۲۴۷,۳۵	۱۰۰۰
۲۰۹,۲۳	۰,۷۳۲۲	۰,۷۴۲	۱۷,۶۶	۱۵,۹۶۲	۲۲۳,۲۸	۱۱۰۵
۲۷۶,۸	۰,۴۲۶	۰,۴۰۲	۱۷,۶۸	۱۵,۸۵۱	۲۰۵,۸	۹۳۰

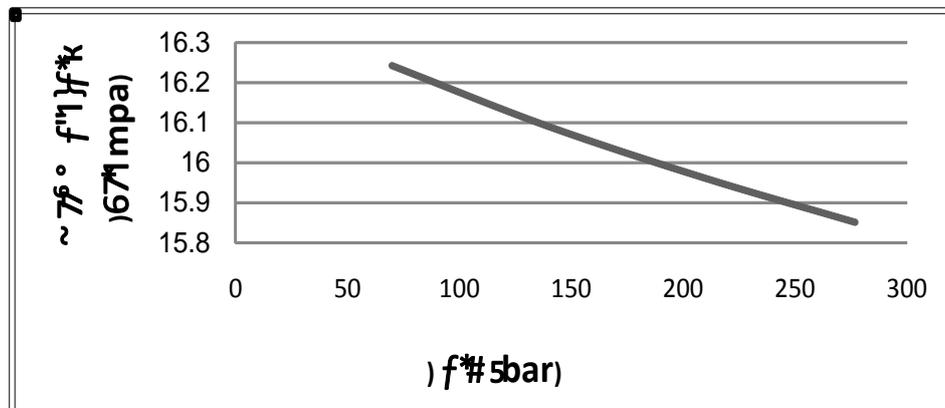
جدول (۲-۶): پارامترهای محاسبه شده توسط مدل برای نفت شماره ۱

بسیاری از محققین بر اساس مشاهدات تجربی و نتایج آزمایشگاهی بر این عقیده اند که مقدار حجم مولی آسفالتین در بسیاری از موارد در بازه مقداری (cm³/mol) تا ۱۰۰۰ (cm³/mol) قرار می گیرد. پارامتر حلالیت مایع کمتر از مقادیر گزارش شده برای پارامتر حلالیت آسفالتین می باشد. این بدان علت است

سومین همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا



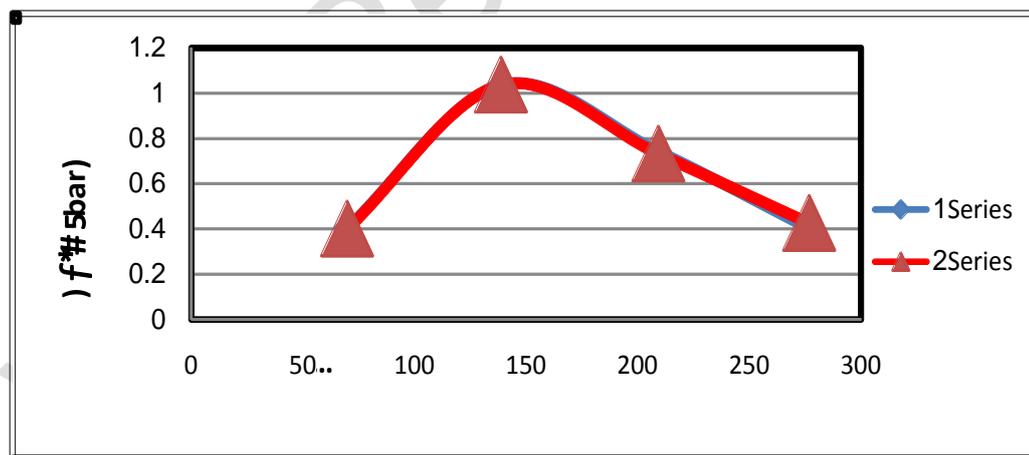
که پارامتر حلالیت یک واحد انرژی تبخیر عناصر است که باید برای یک مایع سبک تر کمتر از یک آسفالتین



سنگین جامد می باشد.

نمودار (۶-۱): تغییرات پارامتر حلالیت مایع با فشار

لازم به ذکر است پارامتر حلالیت آسفالتین در فشارهای مختلف تغییر می کند. روند کاهش پارامتر حلالیت با فشار می توان نتیجه گرفت که رفتار کلی پارامتر حلالیت صحیح می باشد. با استفاده از مقادیر آزمایشگاهی رسوب آسفالتین برای هر فشار در نمونه نفتی، ما شروع به تغییر دادن حجم مولی آسفالتین کرده تا بتوانیم به صورت دستی آن را با مقادیر تجربی میچ می کنیم. که در نمودار زیر مقایسه ای بین مقادیر رسوب آسفالتین حاصل از پیش بینی مدلمان را نشان می دهد.



نمودار (۶-۲): مقایسه نتایج مدل با مقادیر آزمایشگاهی رسوب آسفالتین



۶-۱- نمونه نفت شماره ۲

اجزا	در صد مولی
N ₂	0.31
CO ₂	3.37
C ₁	43.6
C ₂	8.58
C ₃	6.27
i-C ₄	1.64
n-C ₄	4.89
i-C ₅	2.2
H ₂ S	1.87
n-C ₅	2.49
C ₆	1.91
C ₇	0.89
C ₈	3.01
C ₉	2.05
C ₁₀	1.84
C ₁₁	1.39
C ₁₂₊	13.69

Reservoir Temperature C ⁰	126.66
C ₁₂₊ Specific Gravity	0/9025
C ₁₂₊ Molecular	300

سومین همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا



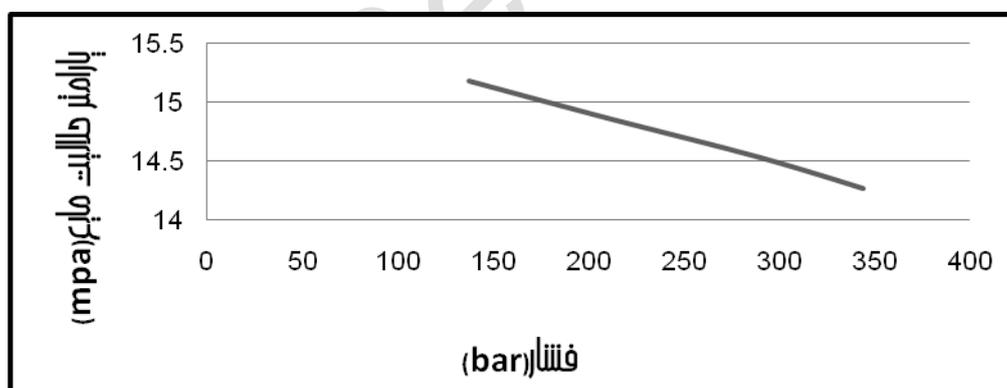
نفت شماره ۲

Weight

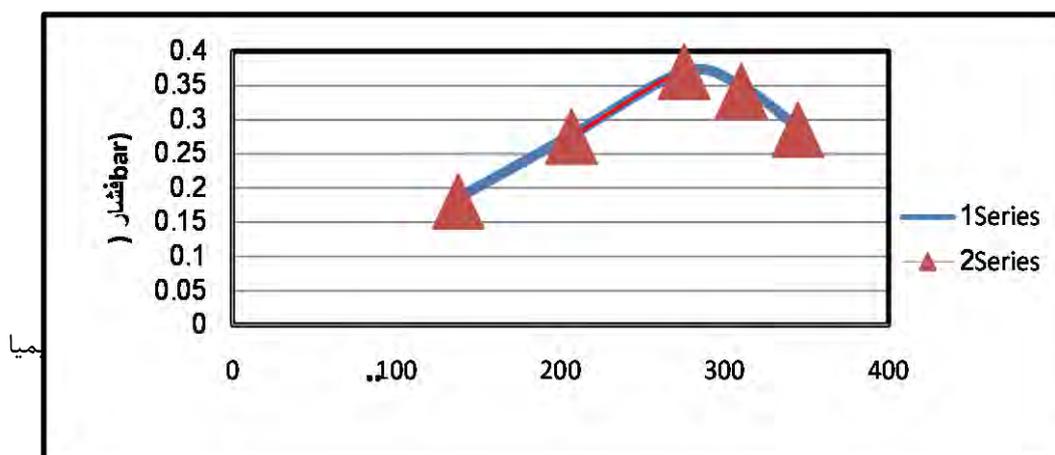
جدول (۳-۶): خصوصیات

P (bar)	Wt% (cal)	Wt% (exp)	پارامتر حلالیت آسفالتین (MPA ⁻⁵)	پارامتر حلالیت مایع (MPA ⁻⁵)	V _L (CM ³ /MOL)	V _a (CM ³ /MOL)
۱۳۷/۸۵۷	۰,۱۸۰۵	۰,۱۸۶۱	۱۷,۶۵	۱۵,۱۷۹۵۹	۱۷۴,۰۰۹	۱۱۹۴
۲۰۶/۷۸۶	۰,۲۷۵۴	۰,۲۷۷۸	۱۷,۶۳۲	۱۴,۸۸	۱۵۰,۰۸	۹۷۸
۲۷۵/۴۱۷	۰,۳۶۹۹	۰,۳۶۹۹	۱۷,۳۲۳۸	۱۴,۵۹۵۴	۱۳۲,۳۷۵۸	۱۰۰۰
۳۱۰/۱۷۹	۰,۳۴۱۸	۰,۳۴۹۳	۱۶,۸۲	۱۴,۴۳۸	۱۲۴,۱۱	۱۳۰۹
۳۴۴/۶۴۳	۰,۲۸۵۴	۰,۲۸۹۲	۱۶,۸۸	۱۴,۲۶۶	۱۱۶,۲۲۶۸	۱۰۸۰

جدول (۴-۶): پارامتر های محاسبه شده توسط مدل برای نفت شماره ۲



نمودار (۳-۶): تغییرات پارامتر حلالیت مایع با فشار





نمودار (۴-۶): مقایسه نتایج مدل با مقادیر آزمایشگاهی رسوب آسفالتین

۷- نتایج :

۱- تغییر فشار یکی از مهمترین عواملی است که باعث ایجاد ناپایداری در تعادل اجزاء مختلف در محلول ترکیبات نفتی است. علت افزایش میزان رسوب بر اثر افزایش فشار می توان ناشی از حل شدن اجزاء سبک هیدروکربنی از فاز گاز به فاز مایع بر اثر افزایش فشار دانست. وقتی که فشار سیال از فشار اشباع پایین تر باشد، افزایش فشار باعث افزایش غلظت هیدروکربنهای سبک در فاز مایع و در نتیجه افزایش قدرت غیر قطبی بودن آن ترکیب می گردد.

جمشیدنژاد در مطالعه خود در مورد نفتها یا ایران، عنوان کرد که به بیشترین میزان رسوب در نزدیکی نقطه حباب

مشاهده میشود. [۱۴-۱۵] با کاهش فشار پارامتر حلالیت نفت خام، کاهش مییابد تا اینکه به فشار نقطه حباب برسیم. علت این امر اینست که با کاهش دانسیته نفت خام، حلالیت نفت خام کاهش می یابد. در فشار زیر نقطه حباب با کاهش فشار حلالیت، در نفت خام افزایش می یابد و علت این امر این است که، کاهش فشار باعث افزایش میزان مواد گازی سبک جدا شده از فاز مایع می باشد. در نتیجه فاز مایع بتدریج از اجزا سنگین می شود و در نتیجه حلالیت بالا می رود که این مطلب با مشاهده شاهدات جمشیدنژاد سازگار دارد.

۲- این مدل سازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین فقط بر اساس تنظیم کردن پارامتر حجم مولی آسفالتین انجام می گیرد. در این صورت می توان گفت که پارامترهای مدل جهت tuning به یک پارامتر کاهش یافته که از انجام آزمایشات متعدد، که بسیار وقتگیر بوده و باعث افزایش هزینه ها می شود جلوگیری کرده و این مدل سازی روشی مناسب برای پیش بینی رسوب آسفالتین بوده است

۳- این مدل سازی با توجه به مقدار فشار حباب و مقدار رسوب آن مقادیر قابل قبولی برای نفت خام، برای حجم مولی آسفالتین و جرم مولکولی آسفالتین پیش بینی می کند.



منابع :

- ۱- سعیدی دهقانی، الف.، وفا بیسفتی، م.، ۱۳۸۵، حذف رسوب آسفالتین توسط روش **Ultrasonic Cavitations**. مجله مهندسی شیمی، ص ۸ تا ۴
- ۲- شمالی، ع.، ۱۳۸۳، پیشبینی رسوب آسفالتین در نفت خام با استفاده از یک مدل ترمودینامیکی جدید، پایان نامه کارشناسی ارشد، ص ۷۸-۹۲-۹۴-۱۰۶-۱۳۴-۱۳۷-۱۴۱-۱۴۲-۱۴۵-۱۴۶-۱۴۷-۱۵۳-۱۵۴-۱۵۵
- ۳- محمد جعفری، ح.، ۱۳۸۸، پیشبینی رسوب آسفالتین در نفت خام با استفاده از یک مدل ترمودینامیکی، پایان نامه کارشناسی ارشد، ص ۱۹ تا ۳
- 4-Aguilera-Mercadou, B., 2005, " Mesoscopic Simulation of Aggregation of Asphaltene and ResinMolecules in Crude Oils ", PP. 34-36
- 5-Firoozabadi, A., 2005, "Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs", PP. 24-44
- 6-Mansoori, G.A., 2005, " Modeling and Prevention of Asphaltene and Other Organic Deposition", PP. 14-18
- 7-Mansoori, G.H., 1993, "Modeling and Prevention of Asphaltene and Other Organic Deposition in Oil Wells", PP. 14-15.
- 8-Nikookar, M., 2006, "modified Flory - Huggins model for prediction of Asphaltenes", PP. 4-9
- 9- Groenzin, O.C., 2006, "Modeling and Prevention of Asphalten", PP. 8-9
- 10- Nikookar, M., 2006, "Mesoscopic Simulation of Aggregation of Asphaltene and ResinMolecules in Crude Oils ", PP. 157-162.
- 11- Kawanaka, S., 2003, " Asphaltene deposition and it's rule in petroleum production", PP. 157-162
- 12- Mansoori, G.H., 1993, " Estimation of the SARA fraction ", PP. 287-88.
- 13 -Southern, U., 2007, " Asphaltene and Asphalt Molecular Thermodynamis", PP. 41-49
- 14- California, U., 2002, "Asphaltene Thermodynamic and Asphalts", PP. 283-295
- 15- Yenya, G.V., (2006)" Asphaltene and Asphalts", PP. 283-295
- 16- www.iran-eng.com