

آسفالتین، علل بروز و تشکیل آن در مخازن

سید مصطفی طباطبایی قمشه^۱، محمد صفیرزاده^۲

^۱ هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی بندر ماهشهر

^۲ کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه غیرانتفاعی مهر اروند آبادان

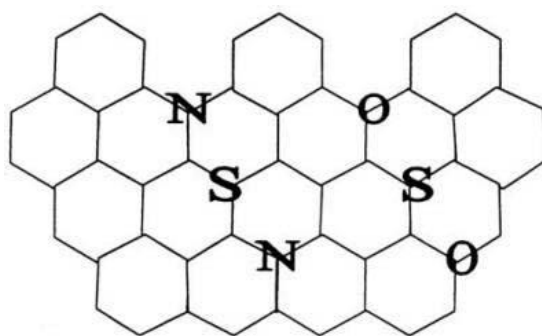
چکیده

تولید نفت از مخازن نفتی با مشکلاتی همراه است که ممکن است بعد از مدتی این مشکل خود را نشان دهد. تشکیل آسفالتین در مخازن یکی از مشکلات عمده مخازن است که باعث افت بهره‌دهی مخازن شده. این پروژه به بررسی علل و عوامل تشکیل آسفالتین در مخازن و روش‌ها و راهکارهای پیشگیری و از بین بردن آن در مخازن می‌پردازد. آسفالتین‌ها ترکیبات پیچیده‌ای هستند. این ترکیبات به دلیل اینکه ماهیت ترکیبی آن‌ها از یک مخزن به مخزن دیگر تغییر می‌کند، دارای وزن مولکولی معینی نمی‌باشند. از طرف دیگر مواد آسفالتینی به دلیل دارا بودن ساختار حلقوی، در حلال‌های آروماتیکی و حلقوی مانند تولوئن، بنزن و غیره به خوبی حل می‌شوند؛ اما در حلال‌های شیمیایی نرمال آلکانها مانند نرمال هگزان یا نرمال هپتان حل نمی‌شوند پس به منظور خارج کردن مواد آسفالتینی از فاز نفت خام، آلکان اضافه می‌کنیم. آسفالتین‌ها اغلب به ترکیبات NSO معروفند، زیرا حاوی اتم‌های O، S و N می‌باشند که بعضی از آن‌ها جانشین کربن حلقه آروماتیک‌ها می‌شوند. ترکیبات NSO بالاترین وزن مولکولی را دارند و سنگین‌ترین اجزای تشکیل‌دهنده نفت‌های خام می‌باشند. عموماً آسفالتین‌ها همراه با نفت خام‌های آروماتیک سنگین یافت می‌شوند. آسفالتین‌های خالص به گونه جامد، خشک، پودرهای سیاه و غیره، فرار هستند اما رزین‌های خالص به شکل مایعات سنگین یا جامدات چسبنده و به فراریت هیدروکربن‌ها با داشتن یک اندازه مولکولی یافت می‌شوند. رزین‌ها با وزن مولکولی بالا، قرمز رنگ هستند و رزین‌های سبک‌تر رنگ بسیار کمی دارند. از این رو هنگامی که به کمک تقطیر، نفت به بخش‌های جدا از هم تفکیک می‌شود آسفالتین‌ها در سنگین‌ترین بخش به نام پسمان می‌مانند ولی رزین‌ها بر پایه فراریتشان در بخش‌های گوناگون پخش می‌شوند. رنگ این بخش‌ها تا اندازه بالایی بستگی به بودن رزین‌ها دارد. رنگ پسمان به نسبت زیادی بستگی به بودن آسفالتین‌ها دارد.

واژه‌های کلیدی: آسفالتین، نفت، مخازن، هیدروکربنی

۱- مقدمه

آسفالتین ها ترکیبات پیچیده‌ای هستند. این ترکیبات به دلیل اینکه ماهیت ترکیبی آن‌ها از یک مخزن به مخزن دیگر تغییر می‌کند، دارای وزن مولکولی معینی نمی‌باشند. از طرف دیگر مواد آسفالتینی به دلیل دارا بودن ساختار حلقوی، در حلال‌های آروماتیکی و حلقوی مانند تولوئن، بنزن و غیره به خوبی حل می‌شوند؛ اما در حلال‌های شیمیایی نرمال آلکانها مانند نرمال هگزان یا نرمال هپتان حل نمی‌شوند پس به منظور خارج کردن مواد آسفالتینی از فاز نفت خام، آلکان اضافه می‌کنیم. آسفالتین ها اغلب به ترکیبات NSO معروفند، زیرا حاوی اتم‌های S، O و N می‌باشند که بعضی از آن‌ها جانشین کربن حلقه آروماتیک‌ها می‌شوند. ترکیبات NSO بالاترین وزن مولکولی را دارند و سنگین‌ترین اجزای تشکیل‌دهنده نفت‌های خام می‌باشند. عموماً آسفالتین ها همراه با نفت خام‌های آروماتیک سنگین یافت می‌شوند. شکل زیر مثالی از ساختمان یک رزین - آسفالتین را نشان می‌دهد.



شکل ۱: ساختمان یک رزین - آسفالتین

آسفالتینها در اصل دارای هیدروژن و کربن همراه با یک تا سه اتم از نیتروژن، اکسیژن یا گوگرد در هر مولکول هستند. ساختمان اولیه آن‌ها دارای حلقه های هیدروکربنی آروماتیکی با سه تا ده و حتی بیشتر برای هر مولکول است. اتم‌های غیر هیدروکربنی احتمال دارد که بخشی از حلقه هیدروکربنی یا چسبیده به حلقه باشد. دوگانگی های چشمگیری میان رزین‌ها و آسفالتین ها دیده می‌شود. آسفالتین ها در نفت حل نمی‌شوند بلکه به شکل کلوئیدی پخش می‌شوند اما رزین‌ها به آسانی در نفت حل می‌شوند. آسفالتین های خالص به گونه جامد، خشک، پودرهای سیاه و غیره، فرار هستند اما رزین‌های خالص به شکل مایعات سنگین یا جامدات چسبنده و به فراریت هیدروکربن‌ها با داشتن یک اندازه مولکولی یافت می‌شوند. رزین‌ها با وزن مولکولی بالا، قرمز رنگ هستند و رزین‌های سبک‌تر رنگ بسیار کمی دارند. از این رو هنگامی که به کمک تقطیر، نفت به بخش‌های جدا از هم تفکیک می‌شود آسفالتین ها در سنگین‌ترین بخش به نام پسمان می‌مانند ولی رزین‌ها بر پایه فراریتشان در بخش‌های گوناگون پخش می‌شوند. رنگ این بخش‌ها تا اندازه بالایی بستگی به بودن رزین‌ها دارد. رنگ پسمان به نسبت زیادی بستگی به بودن آسفالتین ها دارد.

مکانیزم رسوب آسفالتین

نشریات بسیاری راجع به شیمی آسفالتین با جزئیات مختلف برای ساختمان شیمیائی و خواص آن وجود دارد، در حالیکه هنوز روی مکانیزم های ممکن برای تشکیل رسوب و اثر متقابل نفت و آسفالتین بحث فراوان وجود دارد.

مکانیزم رسوب آسفالتین فرآیند پیچیده ای است که بخوبی درک نشده است. نتایج حاصل از اندازه گیری ویسکوزیته سیال نشان داده است که مکانیزم رسوب حتی در مقادیر اندک رسوب دهنده، پیچیده تر از آن است که قابل تصور باشد؛ اما براینکه تغییر دما، فشار و ترکیب اجزاء یا اثرات الکتروسینتیک منجر به تشکیل رسوب آسفالتین می شود، توافق وجود دارد. از آنجا که در شرایط معمولی تولید، دمای مخزن تغییر قابل توجهی نمی کند و افت فشار هم معمولاً در جهت ممانعت از تشکیل رسوب است لذا دو عامل مشخص برای بوجود آوردن شرایط تشکیل رسوب آسفالتین باقی می ماند.

آسفالتین

به طور کلی آسفالتین به جامدات رسوب کرده حاصل از افزودن هیدروکربنهای سبک نظیر نرمال پنتان و نرمال هپتان به نفت اطلاق می شود. به عبارت دیگر آسفالتین یک مولکول پیچیده و غیر قابل حل در نرمال آلکانهای سبک و قابل حل در بنزن می باشد و می تواند از نفت یا زغال سنگ مشتق شود. رزین به عنوان کسر نامحلول در پروپان و محلول در نرمال هپتان معرفی شده است که به مخلوط آن با آسفالتین، آسفالت گفته می شود. مشخص شده که عناصر تشکیل دهنده رسوب آسفالتین به توجه به عامل رسوب دهنده و مخزن نفت متغیر است. نسبت H/C بین ۰.۱ - ۱.۱۵ درصد و مقدار اکسیژن بین ۰.۰۳ - ۰.۰۴ درصد و مقدار نیتروژن بین ۰.۰۶ - ۰.۰۳ درصد و مقدار گوگرد بین ۰.۰۳ - ۰.۱۰ درصد تغییر می کند.

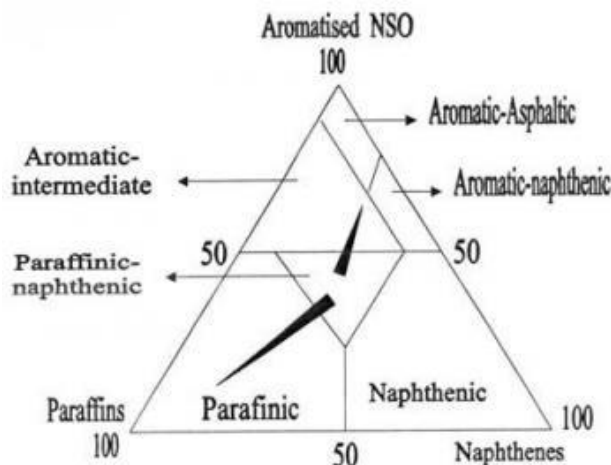
آسفالتین معمولاً به عنوان سنگین ترین و قطبی ترین ترکیب نفت معرفی می شود. آسفالتین دارای مولکولی آماروف است که ذوب نمی شود و در دمای بالاتر از ۳۰۰ - ۴۰۰ درجه سانتیگراد تجزیه می شود، به طوری که هیچ نقطه ذوبی مشاهده نمی شود. نتایج تحقیقات برخی از محققین نشان داده که آسفالتین نتیجه اکسیداسیون رزین می باشد که خود آن ها از اکسیداسیون آروماتیک های سنگین بدست آمده اند. هیدروژناسیون رزین و آسفالتین منجر به تولید هیدروکربنهای سنگین می شود. به طور کلی دو نوع رسوب آسفالتین در میادین نفتی گزارش شده است. رسوب جامد سخت و درخشنده که احتمالاً ناشی از تجمع آسفالتین روی سطح محلول می باشد و لجنهای تیره که به خاطر تشکیل مقادیر بزرگ آسفالتین در داخل محلول می باشد. در حقیقت محیطی که آسفالتین در آن رسوب می کند مستقیماً بر طبیعت آسفالتین تأثیر می گذارد. به طوری که در نسبتهای بالا از رسوب دهنده، رسوب آسفالتین کریستالی تر بوده و تمایل به تجمع ناگهانی دارد. همچنین هر چه عدد کربنی این رسوب دهنده کوچکتر باشد، رسوب کریستالی تر است. موقعی که آسفالتین توسط تزریق عوامل رسوب دهنده از نفت جدا می شود رنگ قهوه ای تیره دارد. پس از جدا کردن اجزای سبکتر، آسفالتین ها رنگ سیاه تیره به خود می گیرند که شدت آن به غلظت آسفالتین بستگی دارد.

مهمترین سؤال اذهان اغلب محققین در این زمینه این است که حالت حقیقی آسفالتین در مخزن اصلی آن چیست؟ به عبارت دیگر حالت وجودی آسفالتین قبل از هر گونه اقدام برای جداسازی آن چگونه است؟

لذا پیشگویی ماهیت آسفالتین در مخزن همواره مودر توجه بوده است. علیرغم تلاشهای فراوان انجام شده در ۶۰ سال اخیر، اختلاف نظر قابل ملاحظه ای در مورد ساختار و طبیعت آسفالتین در تعادل با نفت، وجود دارد. توسعه مدل‌های ترمودینامیکی، حلال‌های آسفالتین، متوقف کننده های تشکیل رسوب آن و به طور کلی یافتن راهکارهای مناسب برای رفع مشکل تشکیل رسوب آسفالتین در مخازن نفتی مستلزم دانش کافی و دقیق از ماهیت حقیقی آن می باشد که هنوز نیاز به تحقیق و مطالعه بیشتر در این خصوص احساس می شود.

ماهیت آسفالتین در نفت

همانطور که از شکل زیر پیداست، آسفالتین ها جایگاه ویژه ای را در نفت خام اشغال کرده اند.



شکل ۲: آسفالتین در نفت خام

مشخص نمودن ماهیت آسفالتین در نفت، هدف مطالعات بسیاری از محققین در چند دهه ی اخیر بوده است. گروهی از محققین معتقدند که آسفالتین به صورت یک ساختار کلئیدی در نفت وجود دارد که توسط عوامل پایدار کننده به صورت معلق در آمده است. افزودن حلال باعث جدا شدن این عوامل از سطح آسفالتین و در نتیجه بر هم خوردن این پایداری می گردد. این عوامل همان رزینها هستند که به صورت ترکیبات قطبی با وزن مولکولی بین ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ گرم بر مول می باشند. این حالت آسفالتین توسط روشهای میکروسکوپی تأیید شده است که در آن آسفالتین همراه با مولکولهای بزرگ زرین، مایسلهایی را تشکیل می دهد که در نفت به صورت معلق و پراکنده در می آید. دسته دیگر از مطالعات بر اساس تشکیل مایسلهای آسفالتین در نفت و انجام واکنشهای پلیمریزاسیون به هنگام تشکیل رسوب انجام شده است. آزمایشات تجربی فراوانی برای مشخص نمودن غلظت بحرانی مایسلها انجام گرفته است که عمدتاً برای مخلوط آسفالتین و حلالهایی نظیر تولوئن بوده است. از روشهای اندازه گیری کشش سطحی برای تأیید این وضعیت آسفالتین استفاده شده است.

روشهای به کار رفته در میدان نفتی برای رفع آسفالتین ها

وقتی تولید چاه در اثر رسوبات آسفالتین کاهش می یابد، رایجترین کار اجرای یک درمان با پاکسازی آسفالتین ها با استفاده از یک حلال دارای ظرفیت آروماتیکی بالا می باشد. برای نتیجه بخش بودن کار، حلال مورد استفاده باید قادر باشد که آسفالتین را در خود حل کرده و آن ها را در سراسر محلول سیستم تولیدی نگه دارد. اگر آسفالتین ها در محلول نگه داشته نشوند، آنگاه رسوب کردن در هر جایی که فاکتورهای ضعیف کننده آمایش شده اند، ممکن است اتفاق بیفتد. هرگاه رسوب آسفالتین اتفاق می افتد، در ترمهای زمان تکمیل کار، تولید به تأخیر افتاده و جایگزینی پمپها، ممکن است خیلی زیان وارد شود، به همان میزان نیز رفع علاج بخش آسفالتین و یا درمان توسط شبیه سازی پرهزینه می باشد. بنابراین حداکثر استفاده از برنامه درمان با مواد شیمیایی، برای کاهش تکرار کارها در هر چاه مشکل دار، مهم است.

معالجات انجام شده برای چند میدان مشکل دار

نمونه ۱

یک چاه جریانی در منطقه جنوب شرقی مکزیک در عمق ۱۹۶۰۰ فوتی، به این مشکل (رسوبات آسفالتین) دچار شده بود؛ و این چاه در عمق ۱۹۰۲۹ فوتی تکمیل شده بود. دمای ته چاه این چاه در حالت بسته بود. مشخص شده بود که رسوبات آسفالتین در لوله ها به خاطر کمتر شدن تولید، مشکل زا بود. معالجات اولیه در درجه اول شامل استفاده از گزیلین و دیگر افزودنی ها بود. معالجات در دوره های زمانی مختلف انجام گرفته و معمولاً شش ماه طول کشیده است. وقتی که معالجات شروع شد، چاه با دبی ۴۳۶ بشکه نفت در روز تولید می کرد ولی بعد از چند بار معالجه، تولید چاه به ۴۷۰۰ بشکه نفت در روز رسید.

مطالعات درباره عامل پخش کننده و تست core flow در آزمایشگاهی که نمونه های نفت خام و رسوبات درون لوله ها را مورد استفاده قرار می دهد، نشان می دهد که استفاده از ماده شیمیایی شماره ۱ (product) رسوبات آسفالتین را از درون لوله ها حذف می کند و ماده شیمیایی شماره ۳ (product 3) آسیب سازند را برطرف نموده و تراوایی را به حالت اول بر می گرداند.

آسفالتین های درون لوله ها پاکسازی شد. با رفع همه آسیبها، سازند معالجه د و کارهایی صورت گرفت تا رسوب گذاری در آینده کاهش پیدا کند. با انجام این کارها معالجه چاه موفقیت آمیز بود. لوله های ماریپیچ شده که برای اضافه کردن دیزل برای سوخت چاه استفاده می شود، تا محل شعله کشیده شده است. وقتی لوله های ماریپیچ شده به محدوده آسفالتین ها در ۱۵۷۴۸ فوتی رسیدند، مخلوطی شامل ۹۰ درصد گزیلین و ۱۰ درصد ماده شیمیایی (حدود ۲۷۵ بشکه) شماره ۱ توسط یک سوخت پاش فشار بالا به سمت انتهای لوله های ماریپیچ، پمپ می شود.

با رفع رسوبات آسفالتین درون لوله ها با یک بار گذشتن مخلوط از درون این لوله ها، معالجه موفقیت آمیز خواهد بود. بعد از محدوده لوله های ماریپیچ که از رسوبات آسفالتین رفع شده اند، سازند با استفاده از لوله های ماریپیچ، تحت فشار ۱۱۰۰ بشکه از یک سیال متقابل که به دنبال آن ۱۱۰۰ بشکه از ماده شیمیایی شماره ۳ (product 3) که به صورت مخلوط ۱۰ درصد در گزیلین قرار دارد، معالجه می گردد. نیتروژن برای تحت فشار قرار دادن سیالات درون سازند برای یک فاصله شعاعی ۸ فوتی از دهانه چاه مورد استفاده قرار می گیرد. در این حالت چاه بسته خواهد بود و برای نفوذ حلال های تزریقی به مدت چهار ساعت فرصت داده می شود.

بعد از چهار ساعت، چاه دوباره شروع به تولید خواهد کرد و دبی تولیدی اینبار به ۴۸۰۰ بشکه نفت در روز رسید. بررسی های دوره ای روی ۲۱ ماه آینده نشان داده است که تولید به تدریج به ۳۵۰۰ بشکه نفت در روز افت خواهد کرد.

چاه دوم در منطقه ای مشابه در جنوب شرقی مکزیک، با عمق ۱۷۰۰۰ فوت و منطقه بهره برداری ۵۰ فوتی، در فاصله زمانی مشخصی توسط آسفالتین ها بر روی ستونک سر چاه کاملاً بسته شده بود. استفاده از عاملهای پخش کننده و core flow test در تستهای آزمایشگاهی نشان می دهد که مواد شیمیایی مشابه استفاده شده برای چاه قبلی می تواند برای رفع مشکل این چاه نیز استفاده شود. از آنجایی که لوله ها کاملاً بسته شده بودند، لوله های ماریپیچ شده نمی توانست برای معالجه چاه مورد استفاده قرار گیرد. یک کامیون نفت داغ به چاه متصل می باشد و مخلوط گزیلین و ۱۰ درصد ماده شیمیایی شماره ۱

(product 1) به صورتی مواج از بالای ستونک سر چاه به داخل فرستاده می‌شود. بعد از چندین ساعت آسفالتین ها تا عمق ۱۱۵۰۰ فوتی رفع شدند و معالجه چاه با نفوذ این مواد به داخل برای مدت ۲۴ ساعت ادامه داشت.

چاه دوباره شروع به تولید کرد و تولید نفت از صفر به ۳۴۰۰ بشکه در روز رسید. تولید این چاه پس از ۲۱ ماه به ۲۹۰۰ بشکه در روز کاهش یافته بود.

چاه سوم در منطقه ای مشابه در جنوب شرقی مکزیک با عمق مشابه چاه دوم، مورد بحث می باشد. در این مورد نیز رسوبات آسفالتین در محدوده لوله ها باعث شده بود که تولید از ۲۶۰۰ بشکه در روز به ۲۸۰ بشکه در روز برسد. تستهای آزمایشگاهی بر روی رسوبات بدست آمده از این چاه نشان داد که معالجه ای شبیه آنچه در چاه قبلی انجام شد می تواند در این مورد نیز مؤثر واقع شود. به همان صورتی که برای چاه اول جهت رفع رسوبات از لوله ها و برگشت تراوایی به حالت اولیه شرح داده شد، این چاه نیز معالجه شد.

بعد از معالجه، تولید این چاه به ۱۴۰۰ بشکه در روز رسید، این نرخ بعد از یک سال تولید متناوب نهایتاً به ۱۳۰۰ بشکه در روز رسید.

نمونه ۲

چاهی در لویی زینای جنوبی نشان داد که کاهشی سریع در تولید از ۴۰۶ بشکه نفت در روز به ۵۳ بشکه نفت در روز، مشاهده می‌شود. معالجات با گزین تولید را دوباره برای یک دوره زمانی کوتاه به ۱۰۱ بشکه در روز رساند، با توجه به اینکه این نرخ به صورت پیوسته به ۶۶ بشکه در روز کاهش یافت. تست آزمایشگاهی ای که در آن از آزمایش عامل پخش کننده استفاده شده است نشان داده است که ماده شیمیایی شماره ۲ (product 2) می تواند معالجه مناسبی را ارائه دهد. معالجه با استفاده از ۴۴۰ گالن از ماده شیمیایی شماره ۲ (product 2) همراه ۴۴۰ گالن از یک حلال متقابل بر روی چاه صورت گرفت. لوله های ماریپیچ شده واحد نیز، برای این مورد استفاده قرار گرفت که معالجه در محل مورد نظر در بالای perforation صورت گیرد و نیترژن مورد نیاز نیز جابجا شود. چاه در شب قبل بسته شده بود. تولید اولیه پس از اینکه چاه دوباره باز شده بود به ۱۵۲ بشکه در روز افزایش یافت. نرخ تولید چاه در ۹۱ بشکه نفت در روز برای پنج ماه ثابت ماند

نمونه ۳

جریان CO₂ در Permian Basin area نتیجه مسدود شدن پارافین و آسفالتین در محدوده نزدیک چاه و لوله های چاههای جریانی می باشد. رسوب از چاهها شامل مقدار تقریباً برابری از هر دو مورد پارافین و آسفالتین می باشد. معالجات سنتی که در آن از نفت داغ، اسید یا آب داغ استفاده می‌شود نیز برای بعضی مواقع به کار برده می‌شود. تأثیر این گونه معالجات کمتر شده است به گونه ای که منجر به نرخهای تولید خاصی، درست ۶ بشکه در روز می شد. آزمایشات انجام شده ماده شیمیایی شماره ۳ (product 3) را برای استفاده مناسب دانست.

بدنبال این معالجات تولید چاه به نرخ تولید قبل از رسوب، در حدود ۸۳ بشکه در روز برگشت. این معالجه برای حدود شش هفته، به صورت مداوم ادامه داشت. هزینه معالجه شیمیایی کمتر از \$ ۷۰۰۰ بود، مقایسه شود با هزینه معالجه اسیدی که \$ ۲۰۰۰۰ هزینه در برداشت. با توجه به اینکه این \$ ۷۰۰۰ در کمتر از یک هفته برگشت داده می‌شود.

نتایج بدست آمده با روش جدید شرح داده شده

نفت خام Maya سنگین است و دارای دانسیته 0.9164 g/cm^3 در 25°C و ظرفیت آسفالتین آن 12.38 wt% می باشد و نفت خام Isthmus سبک بوده، در دمای 25°C دارای دانسیته 0.8357 g/cm^3 هست و ظرفیت آسفالتین آن 1.9 wt% می باشد. برای نفت خام Maya، سه عامل ته نشین کننده مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. این سه عامل n-pentane، n-nonane و n-heptane می باشد.

تجزیه و تحلیل تئوریک برای روش جدید پیشنهاد شده

ثابت شده است که روش جدید پیشنهاد شده برای مشخص کردن نقطه شروع تجمع آسفالتین، به یک میزان برای هر دو نفت خام سبک و سنگین موفقیت آمیز است. این روش جدید نسبت به روشهای ارائه شده در قبل، برتری دارد. بنابراین این موضوع برای انجام دادن تجزیه و تحلیل تئوریک، جهت توضیح نقش ویسکوزیته در تعیین نمودن نقطه شروع تجمع آسفالتین، ارزشمند می باشد.

چندین تعریف در نوشته ها ارائه شده است که از همه آنها می توان جهت تجزیه و تحلیل تأثیر ذرات معلق روی ویسکوزیته سوسپانسیونها، استفاده کرد. این تعاریف در زیر آمده است:

$$\mu_r = \mu_s / \mu_o, \quad (1a)$$

$$(1b)$$

$$\mu_{sp} = (\mu_s - \mu_o) / \mu_o, \quad (1c)$$

در این روابط، μ_r ویسکوزیته نسبی، μ_s ویسکوزیته سوسپانسیون، μ_o ویسکوزیته متوسط ذرات معلق، μ_{sp} ویسکوزیته مخصوص، μ_{red} ویسکوزیته کاهش یافته و C غلظت ذرات در سوسپانسیون می باشد.

درتعمیم این روش جدید برای تعیین نقطه شروع تجمع آسفالتین، THF-S و toluene به عنوان حلالهای مرجع مورد استفاده قرار می گیرند. زیرا آنها اثر بی نظمی ندارند و محلولهای آنها به فرم نفتهای خام، نیوتنی هستند. علاوه بر این آسفالتین ها کاملاً در این گونه حلالها قابل حل می باشند.

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 نقطه حباب در حدود ۵۷۳۰ Psig، دمای آن ۲۶۲ درجه فارنهایت، 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 آسفالتینی در بخشهای مختلف از قبیل خطوط لوله، تفکیک گرها و پمپها مشاهده گردید و ایجاد مشکل نمود. محتوای آسفالتین در این میدان ۰.۴٪ 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 گزین به عنوان حلال و متوقف کننده تشکیل رسوب آسفالتین مؤثر واقع گشت.

میادین **Boscan و Mata Acema** و نزوئلا

عمق میدان **Mata Acema** حدود ۳۵۰۵ 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 آسفالتین 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 آسفالتین مواجه نبود. اهمیت این مخزن نفتی در آن است که یکی از بزرگترین میادین تولید نفت سنگین می باشد. بسیار قابل توجه است که محتوای آسفالتین در میدان نفتی **Mata Acema** بین ۰.۴ تا ۰.۹ درصد وزنی است در حالی که محتوای آسفالتین در میدان نفتی **Boscan** ۱۷.۲ درصد وزنی می باشد. تاکنون مسئله رسوب آسفالتین در آن مشاهده نگردیده است.

میدان **Hassi Messaoud**، الجزایر

اعماق چاههای این میدان ۱۱۰۰۰ فوت و از جنس ماسه سنگ میوسن می باشد. فشار مخزن **6825 Psi** و فشار نقطه حباب **2880 Psig** و میزان **GOR** در حدود **1200 scf/BBI** می باشد. نفت این میدان دارای **API** حدود ۳۰.۴۲ و میزان آسفالتین موجود در آن در حدود ۲۰ درصد وزنی می باشد. نفت حاصل از میدان حاوی ۴۰ درصد وزنی **Gasoline** بود. از آغاز بهره برداری از این میدان مسئله رسوب آسفالتین 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 آسفالتین ها، استفاده از حلال های 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 آسفالتین 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 آسفالتین 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.

تطبیق مدل تجمعی با دانش قبلی درباره طبیعت آسفالتین:

معادله ضریب تراکم پذیری شیمیایی مورد استفاده در این کار با فرض تجمع خطی بینهایت به دست آمده است. اگر یک مولکول فرضی آسفالتین طبق کار استراس و همکاران چنانچه در شکل ۱ نشان داده شده در نظر بگیریم، ساختار اصلی مولکول از تعداد زیادی خوشه های زنجیری پلی آروماتیک با زنجیرهای جانبی آلیفاتیک تشکیل شده است. همچنین این مولکول اتم های نیتروژن، اکسیژن و سولفور را نیز در گروه های عاملی مانند اسیدها، کتونها و... دارد. لذا به نظر می رسد

راههای زیادی وجود دارد که این مولکول می تواند به مولکولهای مشابه متصل شود، از جمله تجمع آروماتیکی، برهم کنش اسید-باز، پیوند هیدروژنی یا برهم کنشهای ندروالس از آنجا که آسفالتین مخلوطی از هزاران گونه شیمیایی با گروههای عاملی متنوع می باشد، قدرت پیوندها ممکن است از یک مولکول تا مولکول دیگر و از یک سایت تا سایت دیگر متفاوت باشد. همچنین تعداد پیوندهایی که می تواند تشکیل شود به حلال و شرایط دمایی بستگی دارد. شاید فرض پلی مریزاسیون خطی برای آسفالتین به نظر خیلی ساده کننده برسد و هر چند برای اگرگیتهای دارای تعداد بالای مولکول نادرست است ولی برای اگرگیتهای کوچک فرض درستی است. آگراوالا و یارانتون مدلی برای تجمع آسفالتین شبیه به پلیمریزاسیون خطی پیشنهاد کردند. آنها دلیل این انتخاب را به صورت زیر بیان کرده اند: برای آسفالتین در تولوئن یا اورتو - دی کلرو بنزن نشان می دهند که خودتجمعی VPO اندازه گیریهای آسفالتین با غلظت آن افزایش می یابد تا به یک غلظت حدی برسد. این غلظت حدی به حلال، دما و فشار بستگی دارد. طبیعت نتایج نشان می دهد که تجمع آسفالتین می تواند تقریباً شبیه پلیمریزاسیون خطی مدل شود.

ترم شیمیایی معادله حالت تجمعی:

معادله اصلی که در این کار استفاده می شود همان معادله (۱) است. بخش فیزیکی این معادله از معادله (۳) به دست می آید ولی برای بخش شیمیایی همانطور که گفته شد از مدل تجمع خطی بی نهایت استفاده میکنیم. برای ماده خالص طبق مرجع [۲۰] معادله نهایی به صورت زیر به دست می آید:

(۶)

$$Z^{ch} = \frac{1}{1 + \frac{K}{P^0} \frac{RT}{v}}$$

K فشار استاندارد معادل یک اتمسفر است و ثابت تجمع P^0 حجم مولی، v ثابت گازها، R دمای مطلق، T که از رابطه زیر به دست می آید:

$$\ln K = \left[\Delta H^0(T^0) + \Delta C_p^0 T^0 \right] / RT + 1/R \left[\Delta S^0(T^0) - \Delta C_p^0 - \Delta C_p^0 \ln T^0 \right] + (\Delta C_p^0 / R) \ln T$$

تغییر انتروپی استاندارد واکنش تجمعی در $\Delta S^0 T$ تغییر انتالپی استاندارد و $\Delta H^0(T)$ که

ظرفیت حرارتی واکنش تجمعی است که مستقل از دما فرض می شود. ΔC_p^0 است و

[۲۱] جزء غیر تجمعی روش کلی همانطور که در مرجع N برای مخلوط یک ماده تجمعی با بیان شده مانند ماده خالص است. در اینجا برای جمعیت گونه های تجمعی خواهیم داشت.

(۸)

$$n = n_{A1} / \left[1 - (K_y / n) n_{A1} \right] + \sum_{j=1}^N n_{Bj}$$

و جمعیت گونه های منومری به صورت زیر خواهد بود

(۹)

در n جمعیت مولهای ماده تجمعی برابر است با مجموع کل گونه

های تجمعی موجود و مانند

$$n_0 = n_{A1} / \left[1 - (K_y / n) n_{A1} \right]^2 + \sum_{j=1}^N n_{Bj}$$

مورد ماده خالص تجمعی نوشته می شود

(۱۰)

$$n_A = \sum_{i=1}^{\infty} i n_{Ai} = \sum_{i=1}^{\infty} i (K_y / n)^{i-1} n_{A1}^i$$

با استفاده از معادلات (۱۰) و (۹) کسر مولی ماده تجمعی را به صورت زیر تعریف میکنیم:

$$x_A = n_A/n_0 = \left\{ n_{A1} / \left[1 - (K_y/n) n_{A1} \right]^2 \right\} / \left\{ n_{A1} / \left[\left(1 - (K_y/n) n_{A1} \right)^2 + \sum_{j=1}^N n_{Bj} \right] \right\} \quad (11)$$

با استفاده از معادلات (۸) و (۹) و (۱۱) عبارت زیر برای نسبت مولها در حالت تجمعی به حالت فرضی که در آن ماده تجمعی

به صورت منومری وجود داشته باشد

$$n/n_0 = x_A \left[1 - (K_y/n) n_{A1} \right] + \sum_{j=1}^N x_{Bj} = 1 - K_y x_A (n_{A1}/n) \quad \text{به دست می آید:} \quad (12)$$

رابطه فوق تابع جمعیت گونه منومری ماده تجمعی است. با استفاده از رابطه (۸) می توان عبارت زیر را نتیجه گرفت:

با جایگذاری رابطه فوق در معادله

$$\frac{n_{A1}}{n} = \left[n/n_0 - \sum_{j=1}^N x_{Bj} \right] / \left[n/n_0 + K_y (n/n_0 - \sum_{j=1}^N x_{Bj}) \right] \quad (12) \text{ معادله درجه دویی برای محاسبه ضریب تراکم پذیری شیمیایی به دست می آید که}$$

حل

آن عبارت نهایی زیر را برای ضریب تراکم پذیری شیمیایی مخلوطی حاوی یک جزء تجمعی به دست می دهد:

$$Z^{ch} = \left\{ 1 + 2(K/P^0)(RT/v)(1-x_A) + \left[4(K/P^0)(RT/v)x_A(1-x_A) + 1 \right]^{1/2} \right\} / \left\{ 2 \left[1 + (K/P^0)(RT/v) \right] \right\} \quad (14)$$

عبارت فوق بسیار پیچیده است و نمی توان یک معادله تحلیلی برای مقدار ر دهی فوگاسیته به دست آورد که شرح این مطلب در مرجع [۲۱] آمده است. با توجه به اینکه مقدار آسفالتین در مخزن نفتی معمولاً بسیار نا چیز است ما به جای معادله فوق معادله تقریبی زیر را پیشنهاد می کنیم:

(۱۵)

معادلات (۱۴) و (۱۵)

$$Z^{ch} = \left[1 + (K/P^0)(RT/v)(1-x_A) \right] / \left[1 + (K/P^0)(RT/v) \right] \quad \text{تابع کسر مولی ماده تجمعی و عبارت حاوی ثابت تجمع شیمیایی است.}$$

در نمودار ۱ برای کسرهای مولی ۰/۱ و ۰/۴ مقدار تحلیلی به دست آمده با مقدار تقریبی پیشنهاد شده مقایسه شده است. اختلاف بسیار کم این دو رابطه خصوصاً در مقادیر ثابت تجمع بالا که برای آسفالتین که طبق مراجع [۹] و [۱۰] پیشنهاد شده است استفاده از رابطه تقریبی (۱۵) را به جای معادله (۱۴) توجیه می کند.

محاسبات:

در مورد آسفالتین نمی توان مانند دیگر مواد تجمعی متداول مثل آب و الکلها عمل کرد. زیرا داده های آسفالتین خالص در دسترس نیست تا بتوانیم پارامترهای معادله حالت را از آن‌ها به دست آوریم. در مورد ثوابت بحرانی می توان از روابطی که قبلاً پیشنهاد شده استفاده کرد یا اینکه مانند پارامترهای معادله ثابت تجمع آن‌ها را به دست آوریم. از آنجا که ثوابت بحرانی برای آسفالتین تعریف فیزیکی ندارد و روابطی که پیشنهاد شده همه تجربی هستند استفاده از روابطی که برای ثوابت بحرانی پیشنهاد شده ارجحیتی ندارد، بلکه از آنجا که تئوری AEOS مبتنی بر ثوابت بحرانی فرضی است، معقول تر است که آن‌ها نیز مانند بقیه پارامترها به دست آیند. مناسب ترین راه این است که پارامترهای مورد نیاز را از داده های مخلوط یعنی نمونه نفتی به دست آوریم. مدل می تواند با استفاده از چند نقطه تجربی رسوب را در سایر نقاط به دست دهد. نکته مهمی که باید در نظر داشته باشیم این است که ما از رفتار آسفالتین در مخازن نفتی فقط میزان رسوب آن‌ها در شرایط گوناگون را داریم و از تعداد فازهایی که تشکیل می‌شود و ترکیب سایر فازها اطلاعی نداریم. بنابراین این محاسبات باید با معادله حالت انجام گیرد. به هر حال لازم است یا محاسبات کاملی بر اساس روشهای بهینه سازی کلی (یعنی به دست آوردن تغییر انرژی گیبس مینیمم مطلق) انجام شود و به طور کامل رفتار نفت تشریح شود و یا اینکه مدلی برای تشکیل رسوب آسفالتین پیشنهاد شود که تعداد فازها مشخص باشد. هر چند راه اول مطمئن تر است با

شش پارامتر قابل تنظیم دارد که مقداردهی نشده اند و نیز هیچکدام از ضرائب AEOS توجه به اینکه معادله برهم کنش مشخص نیستند محاسبات با این روش دشوار است. بنابراین مدلی را پیشنهاد می کنیم که با فرضیات معقولی مسأله را ساده تر کند. طبق کارهای انجام شده بر روی آسفالتین با تقریب خوبی می توانیم خالص بودن آن را بپذیریم [۱۲] و همچنین به گفته فیروزآبادی (همان مرجع) تصور مایع بودن آسفالتین در دمای مخزن معقول تر از جامد بودن آن است و نیز با دقت خوبی می توانیم فرض کنیم در فاز بخار آسفالتین وجود ندارد. علاوه بر این فرضیات ما فرض می کنیم واکسها رسوب نکنند. این فرض همیشه درست نیست، چون طبق تعریف آسفالتین بعید است بتوانیم همه رسوبی را که از نمونه نفتی تشکیل می‌شود آسفالتین بنامیم. علاوه بر آن چون ما معادلات را برای یک جزء تجمعی فرض کرده ایم، رزین را تجمعی نمی دانیم و برای سادگی فرض کرده ایم که رزین هم رسوب نمی کند. هر چند این فرضیات چندان جالب نیستند به عنوان شروع مدلسازی برای راحت تر شدن مدل آن‌ها را اعمال می کنیم بدین ترتیب فرضهای مدل را به صورت زیر خلاصه می کنیم:

۱- فاز بخار عاری از آسفالتین فرض می‌شود.

۲- اثر آسفالتین بر روی تعادل بخار- مایع نادیده گرفته می‌شود.

۳- فاز رسوب آسفالتین خالص و در حالت مایع فرض می‌شود.

فرض دوم براین دلالت دارد که محاسبات نقطه حباب و تبخیر آبی با استفاده از معادله حالت معمولی انجام شود. البته در موازنه های جرم مربوط حضور آسفالتین را لحاظ می کنیم. واضح است که در فشارهای بیشتر از فشار حباب به دست آمده، فاز بخاری وجود ندارد و طبیعتاً محاسبات تبخیر آبی هم نیاز نیست. به این ترتیب مانند کارهای قبلی اگر فشار کمتر از فشار حباب بود ابتدا محاسبات دو فاز تبخیر آبی را انجام می دهیم و پس از به دست آمدن فاز مایع در حال تعادل با رسوب،

محاسبه دوفازی بین رسوب مایع خالص آسفالتین و فاز مایع حاوی همه اجزاء، یعنی محاسبه فازی مایع- مایع، انجام می دهیم.

برای اینکه مطمئن شویم رسوبی تشکیل می شود باید محاسبات تحلیل پایداری فازی طبق مرجع [۱۳] انجام شود. یعنی همانطور که در مرجع ذکر شده اثبات شده است، باید ثابت شود رابطه زیر برقرار است:

(۱۶)

$$\hat{f}_A^{L1}(T, P, z_i, s) - f_A^{L2}(T, P) \geq 0 \quad \text{از } L21 \text{ بالانویسهای ها ترکیب خوراک بعد از محاسبات تبخیر آنی است. } z_i \text{ در رابطه فوق منظور از}$$

نشانگر آسفالتین است. اگر فرض کنیم جزء اول آسفالتین است و A مایع در حال تعادل با رسوب و زیر نویس جزء غیر تجمعی باشد، برای محاسبات تبخیر آنی معادلات تعادلی یعنی N علاوه بر آسفالتین نمونه نفتی حاوی شرط تساوی فوگاسیته ها به صورت زیر باید برقرار باشد

$$\hat{f}_j^V(T, P, y_j, s) = \hat{f}_j^L(T, P, x_j, s) \quad j = 1, \dots, N \quad (17)$$

در معادله فوق اجزاء غیر تجمعی (غیر

آسفالتینی) است. موازنه های جرم به صورت زیر نوشته [منظور از

می شوند:

$$F = V + L \quad (18)$$

$$z_j = \frac{V}{F} y_j + \frac{L}{F} x_j \quad (19)$$

(۲۰)

به ترتیب ترکیب خوراک، بخار x, y ، Z کل خوراک است F مقدار مول مایع و L ، مقدار مول در فاز گاز V که

: و مایع می باشند. همچنین می دانیم که

(۲۱)

$$\sum_{i=1}^{N+1} x_i - \sum_{j=1}^N y_j = 0$$

می توان معادله زیر را $K_j = y_j/x_j$ اجزاء غیر آسفالتینی است. با تعریف j نمایانگر همه

اجزاء و i که

$$\frac{z_A}{1 - \frac{V}{F}} + \sum_{j=1}^N \frac{z_j(1 - K_j)}{1 + (K_j - 1)\frac{V}{F}} = 0 \quad \text{برای فاز بخار نتیجه گرفت:} \quad (22)$$

زیر زیرنویس A به معنی

تبخیر آنی - برای شرایط نقطه حباب - و یا بدون انجام این محاسبات - در بالای نقطه حباب - دو فاز مایع در تعادل با هم خواهیم داشت که فاز دوم آسفالتین خالص است. برای این مرحله از محاسبات، محاسبات تعادل فازی فقط شامل عبارت

فوگاسیته برای آسفالتین است:

$$\hat{f}_A^{L1}(T, P, x_i, s) = f_A^{L2}(T, P)$$

(۲۳)

فاز مایع حاوی L فوگاسیته ماده خالص است. بالا نویس f فوگاسیته جزء در مخلوط و f^* که

فاز رسوب را نشان می‌دهد. موازنه جرم نتایج زیر را به دست می‌دهد: L همه اجزاء و بالانویس ۲

$$F = L1 + L2 \quad (24)$$

$$(25)$$

$$x_A^{L1} = \frac{z_A - \frac{L2}{F}}{1 - \frac{L2}{F}} \quad (26)$$

با این تفاسیر الگوریتم به دست آوردن رسوب پس از تعیین پارامترها به صورت زیر می‌باشد:
 ۱. ابتدا با صرف نظر از وجود آسفالتین فشار حباب را در دمای داده شده محاسبه می‌کنیم.
 ۲. صرف نظر از وجود آسفالتین همانطور که گفته شد خطای زیادی ایجاد نمی‌کند، زیرا آن در نفت بسیار کم است. حذف آسفالتین به ما اجازه می‌دهد از معادله حالت معمولی به تجمعی استفاده کنیم. البته پس از حذف آسفالتین باید ترکیب نفت را نرمالیزه کنیم. در اینجا از معادله پنگ-رابینسون معمولی بدون ضرائب برهم کنش دوتایی استفاده می‌شود.

۳. فشار مورد نظر را با فشار به دست آمده برای نقطه حباب مقایسه می‌کنیم. اگر فشار کمتر از فشار حباب بود محاسبات تبخیر آبی انجام می‌شود و در غیر این صورت لزومی به این مرحله نیست. محاسبات تبخیر آبی فقط به منظور به دست آوردن ترکیب فاز مایع در حال تعادل با رسوب آسفالتین انجام می‌شود.

۴. با به دست آمدن ترکیب در حال تعادل با رسوب باید محاسبات دو فازی مایع-مایع انجام شود. معادلات مورد نیاز برای این کار معادلات (۲۳) تا (۲۶) هستند. البته شرط تعادل فقط معادله (۲۳) می‌باشد و پارامتری که می‌تواند تغییر کند تا شرط تعادل برقرار شود، ترکیب آسفالتین در فاز مایع اول است. می‌توانیم برای رسیدن به مقدار مورد نظر الگوریتم زیر را استفاده کنیم:

ابتدا مقدار رسوب را بسیار کم (در حد صفر) فرض می‌کنیم، با استفاده از معادلات جرم ترکیب فاز مایع در حال تعادل با رسوب را به دست می‌آوریم و سپس فوگاسیته های آسفالتین در دو فاز را محاسبه کرده شرط تعادل یعنی معادله (۲۳) را بررسی می‌کنیم اگر شرط برقرار نبود مقدار رسوب را بیشتر در نظر گرفته و این روند را تا جایی ادامه می‌دهیم که شرط برقرار شود. مقدار رسوبی که شرط تعادل را ارضاء کند جواب مورد نظر خواهد بود. برای تعیین پارامترها باید از داده های تجربی رسوب استفاده شود. روش کار مثل روش شرح داده شده در بالا است با این تفاوت که در اینجا مجهولات پارامترهای معادلات هستند و تابع هدف اختلاف رسوب واقعی با رسوبی است که مدل پیش بینی می‌کند. ولی در مورد تعداد نقاط مورد استفاده پیشنهاد خاصی وجود ندارد.

نمونه های مورد استفاده:

هستند جزء واکس در همه نمونه live oil برای تست مدل از سه نمونه نفتی استفاده می‌کنیم. همه نمونه ها با روش مشخص سازی ویسکوزیته طبق مرجع [۲۲] به چند جزء تفکیک شده است که آن‌ها را با PS نشان داده ایم. از آنجا که در محاسبات همواره جزء تجمعی را جزء اول فرض کرده ایم، در اینجا هم برای همه نمونه ها آسفالتین را به عنوان جزء اول می‌آوریم.

ترکیب و وزن مولکولی اجزاء سنگین نمونه اول در جدول ۱ نشان داده شده است. این نمونه از کار برکه و همکاران [۱۵] اقتباس شده است. دمای مخزن 212°F است.

ترکیب و وزن مولکولی نمونه دوم در جدول ۲ آمده است. این نمونه نفت ته چاهی یکی از چاههای موجود در مناطق نفت خیز جنوب کشور می باشد که بعضاً در این میدان مشکل رسوب آسفالتین گزارش شده است. داده های تجربی از مرجع [۱۹] اقتباس شده است. دمای مخزن K ۳۶۸ می باشد. نمونه سوم یک نفت زنده از مرجع [۱۶] است که ترکیب آن در جدول ۳ نشان داده شده است. فشار مخزن ۱۶۰ بار و دمای آن K ۳۳۲ می باشد.

روش های حذف رسوب آسفالتین

۱- روش های شیمیایی

در روش شیمیایی می توان از حلال هایی همچون زایلن و تولوئن برای حل رسوب آسفالتین در نفت خام استفاده نماییم.

۲ - استفاده از شوینده های آسفالتین

این شوینده ها یک نوع از عوامل فعال سطحی هستند که باعث شکستن رسوب آسفالتین شده و مانع چسبیدن دوباره ذرات آسفالتین به همدیگر می شود.

۳ - Crystal modifiers

پلیمرهایی هستند که باعث کاهش رشد کریستالی واکس و آسفالتین می شوند. موقع استفاده از روشهای شیمیایی باید به کلیه مشکلات زیست محیطی، سمی بودن و خطرات آنها بر چاه ها و خطوط لوله دقت کافی اعمال گردد.

۴- روش های مکانیکی

در این روش ها از برس ها و تیغه ها برای از بین بردن رسوب آسفالتین استفاده می گردد. در روش های مکانیکی برس یا تیغه بوسیله کابل هایی با خطوط لوله فرستاده شده و رسوب آسفالتین را از بین می برند. از محدودیت های این روش این است که امکان استفاده از آن در مخازن نمی باشد و دیگر اینکه به علت تماس برس با دیواره لوله باعث افزایش سریع خوردگی لوله می گردد.

۵- روش های حرارتی (thermal methods)

الف) Hot Oiling

این روش شامل تزریق نفت داغ به مخزن برای از بین بردن رسوب آسفالتین می باشد. در صورتی که میزان رسوب زیاد باشد این روش نه تنها باعث کاهش میزان رسوب آسفالتین نمی شود بلکه باعث افزایش رسوب نیز می گردد.

ب) استفاده از هیترهای ته چاهی

از معایب این روش ها هزینه زیاد و نگهداری از این هیترها می باشد. همچنین مصرف الکتریسیته این دستگاه ها خیلی بالا می باشد.

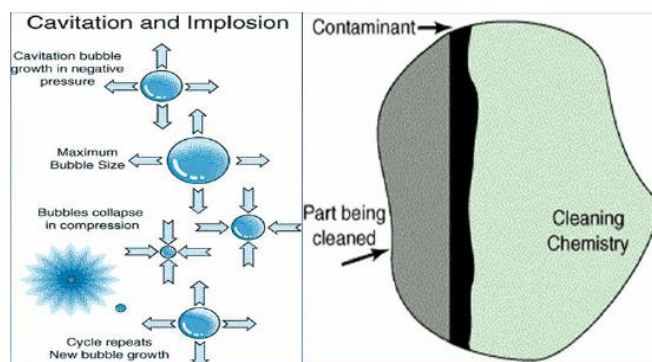
ج) استفاده از مواد شیمیایی که انرژی گرمایی آزاد می کنند

این فرآیند شامل تزریق کلرید آمونیم و نیترات سدیم است. برای به تاخیر انداختن واکنش گرمازا از نیتروژن استفاده می گردد. از معایب این روش گران بودن استفاده از این روش نسبت به روشهای دیگر و عدم کنترل بر واکنش می باشد

د) استفاده از بخار آب یا آب داغ**استفاده از پدیده مافوق صوت**

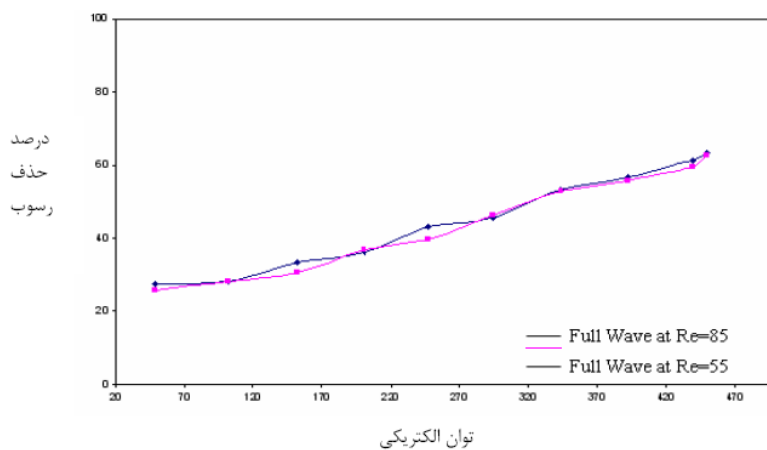
دلیل فیزیکی بودن این روش به این دلیل است که از روشهای شیم یایی، فیزیکی، حرارت دادن یا استفاده از بازدارنده ها استفاده نمی‌شود، هیچ تغییر شیمیایی در سیال به وجود نمی‌آید، تغییر شیمیایی در فرایند کریستالیزاسیون به وجود می‌آید و در نهایت از نیروی فرکانس خارجی برای شکستن رسوب استفاده می‌شود.

پدیده مافوق صوت پدیده ای است که در آن امواج صوتی بالاتر از حد شنوایی انسان ایجاد می‌گردد؛ که این صوت توسط انسان شنیده نمی‌شود. این آستانه از 20000 سیکل بر ثانیه شروع شده و تا 100000 سیکل بر ثانیه ادامه دارد. فرکانس معمول مورد استفاده در آزمایشات بین 20000 تا 50000 سیکل بر ثانیه می‌باشد. زمانی که دامنه صوت افزایش پیدا می‌کند در مایع این صدا غیر قابل انعطاف می‌باشد که در مایعات باعث پدیده گسستن پیوند ها می‌شود، که این امر باعث به وجود آمدن فشار منفی می‌شود و منجر به اتفاق پدیده ای به نام کاویتاسیون می‌گردد. در این روش با استفاده از پدیده مافوق صوت ذرات حباب در درون لوله های دارای رسوب ایجاد می‌گردد، به گونه ای که انرژی انتقال داده شده از این پدیده باعث می‌شود که ذرات نفت خام درون لوله بصورت حباب در آمده یا به عبارت دیگر پدیده کاویتاسیون صورت گیرد. این حباب ها هنگام تشکیل شدن به سطح لوله رسیده و ناگهان می‌ترکند که این پدیده در مقیاس بالا مقدار انرژی بالایی تولید می‌نماید این انرژی باعث کندن شدن ذرات رسوب از جایی که رسوب تشکیل شده است می‌شود. بدین ترتیب می‌توان رسوب را حذف کرد ولی این پدیده، پدیده‌های قابل برگشت بوده و باعث می‌گردد که ذرات بسیار ریز رسوب دوباره با آرام شدن جریان، مثلاً در مخازن نگهداری دوباره رسوب تشکیل گردد، ولی روشی مناسب برای حذف موضعی رسوب از محل انسداد می‌باشد. همانطوری که صوت در مایع پیش می‌رود حباب های پدید آمده از کاویتاسیون در مایع نوسان کرده و رشد می‌کنند تا اینکه به یک حد غیر قابل پایدار می‌رسند و در نهایت حباب ها با قدرت و شدت بالا متلاشی می‌شوند و مکانیسم این فرآیند در شکل زیر نشان داده شده است:



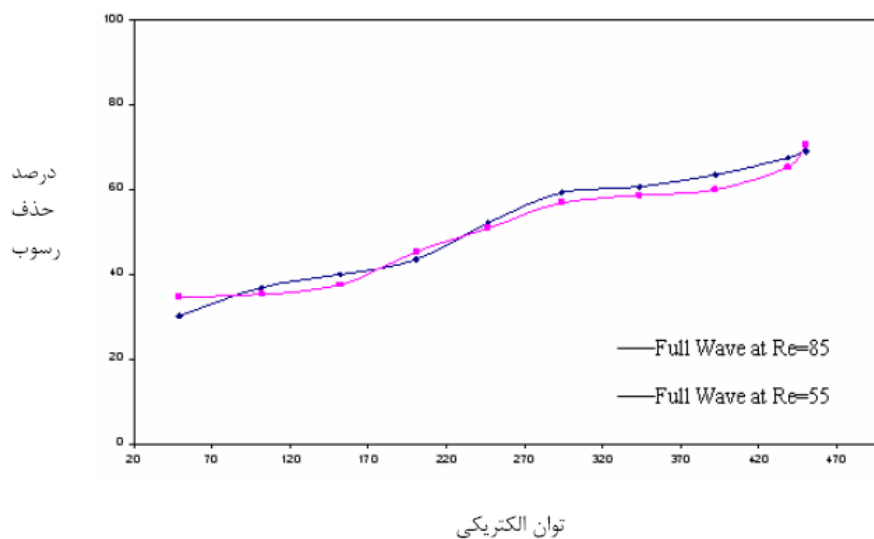
شکل ۳: پدیده کاویتاسیون و اثر آن بر روی تمیز سازی رسوب از سطح

میزان حذف رسوب در نمودار های زیر با توجه به فرکانس صوت و نوع جریان و مدت زمان قرار گرفتن در معرض پدیده آلتراسونیک مورد بررسی قرار می‌گیرد:



نمودار ۱

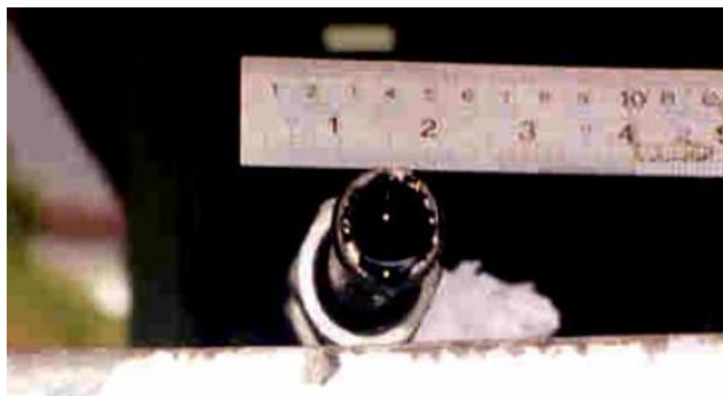
درصد حذف رسوب بر حسب توان الکتریکی بکار برده شده در آلتراسونیک (در $Re=55$ and 80) برای مدت زمان ۰,۵ ساعت در فرکانس ۲۵۰۰۰ سیکل بر ثانیه



نمودار ۲

درصد حذف رسوب بر حسب توان الکتریکی بکار برده شده در آلتراسونیک (در $Re=55$ and 80) برای مدت زمان یک ساعت در فرکانس ۲۵۰۰۰ سیکل بر ثانیه

تصاویر زیر که قبل و بعد از پدیده آلتراسونیک گرفته شده میزان حذف رسوب را در دمای ۵ درجه سانتیگراد از نفت خام نشان می‌دهد.



شکل ۴: لوله حاوی رسوب در دمای ۵ درجه سانتیگراد قبل از در معرض قرار دادن پدیده آلتراسونیک



شکل ۵

آزمایشات تجربی

۱- نمونه های نفت و مواد شیمیایی

دو نمونه نفت خام از مناطق نفتی جنوب ایران در تمام بخش تجربی مورد استفاده قرار گرفته شده است. این نمونه ها شامل نفت خام مرده منطقه نفتی مارون و نفت خام م رده منطقه نفتی منصوری می باشد. درجدول ۱ برخی از مشخصات نمونه های نفت خام مورد استفاده در این تحقیق آورده شده است. از نرمال هپتان با خلوص بسیار بالا جهت عامل رسوب دهنده آسفالتین و حلال تولوئن با خلوص آزمایشگاهی برای انحلال ترکیبات استفاده شده است. هر دو ترکیب از شرکت Merck تهیه شده اند. جهت مطالعات سینتیک در حضور ترکیبات بازدارنده تشکیل رسوب از دو ترکیب در این تحقیق استفاده شده است. ترکیب تجاری Flowsolve 110 بازدارنده از تشکیل و پخش کننده رسوبات آسفالتینی از شرکت JD Horizons تهیه گردید. این بازدارنده ترکیبی پلیمری در حلال آروماتیکی هیدروکربنی می باشد. همچنین ترکیب بازدارنده دوم نمک سدیم

دودسیل بنزن سولفونیک اسید (DBSA) با خلوص بالا یکی از ترکیبات مؤثر در کنترل رسوب بوده و از شرکت Alderich تهیه شده است.

جدول ۱: مشخصات نمونه های نفت خام مورد استفاده

نفت خام	API	محتوای آسفالتین نامحلول در هگزان نرمال %	محتوای آسفالتین نامحلول در هپتان نرمال %
نفت خام مرده مارون	۳۲/۳	۱۰/۴	۲/۸۹۴۲
نفت خام مرده منصوری	۲۶/۶	۱۵/۲	۳/۱۳۴۴

۲ - دستگاه و شرایط تست

اندازه گیری جذب نوری نمونه ها در پرتو تکفام با طول موج ثابت 1600 nm صورت گرفت. دستگاه اسپکتروسکوپی مادون قرمز نزدیک با مارک Jasco مدل V-570 با اندازه سل کوچک با طول مسیر عبور پرتو نور 0.5 سانتی متر در آزمایشات بکار گرفته شد. اطلاعات بسیار مهمی را می توان با مطالعه ی مقادیر جذب یک مخلوط نفتی حاوی ترکیبات سنگین آسفالتینی در طول موج حدود 1600 نانومتر بدست آورد. دلیل این موضوع در جذب حداقل هیدروکربن ها در این ناحیه است. بنابراین در این منطقه از طیف مادون قرمز نزدیک حداقل اغتشاش در اندازه گیری وجود دارد.

اندازه گیری میزان جذب نمونه ها با گذشت زمان با مرحله زمانی دو ثانیه در طول زمان یک ساعت صورت می گیرد. نمونه نفت خام به تنهایی و یا مخلوط با ترکیب بازدارنده پس از مراحل محلول سازی (فیلتراسیون ذرات جامد موجود در نفت خام، تهیه غلظت مشخص از ترکیب بازدارنده، اختلاط کافی نفت و بازدارنده) به صورت وزنی در سرنگ های میکرولیتری به دقت توزین می شوند. حجم مورد نظر از نرمال هپتان نیز توسط سرنگ و یا میکرو پیپت دقیقاً اندازه گیری می شود. پس از آماده سازی دستگاه (انجام تنظیمات، اندازه گیری خط پایه) سرنگ های محتوی نمونه نفت و نرمال هپتان بطور همزمان و در زمان کوتاهی درون سل دستگاه تزریق می شوند. چند حباب هوای از قبل کشیده شده به درون سرنگ ها عملیات اختلاط درون سل را تکمیل می نماید. زمان تخلیه نمونه ها به درون سل قبل از شروع اندازه گیری معمولاً 20 ثانیه طول می کشد. محتویات دو

سرنگ به صورت قطرات ریز درون سل تزریق می شوند. محتویات سل نیز قبل از شروع تست جهت اطمینان از اختلاط کامل به مدت چند ثانیه با همزن بهم زده می شود. آزمایشات در دمای ثابت 25°C انجام می شوند.

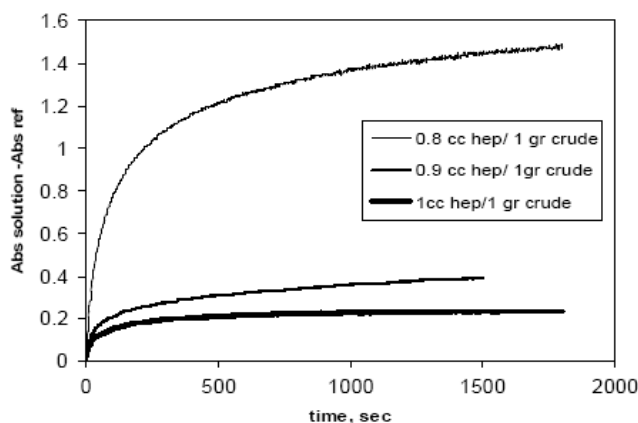
نظر به اینکه در این تحقیق مطالعات سینتیکی پدیده تشکیل رسوبات آسفالتینی در حضور عامل رسوب دهنده صورت پذیرفته است بنابراین نمونه های مورد مطالعه در نسبت های بالاتر از نقطه ی آستانه رسوب بررسی شده اند. اندازه گیری جذب نوری مخلوط در تیتراسیون توسط نرمال هپتان با استفاده از دستگاه طیف سنجی نوری مادون قرمز نزدیک به عنوان شاخصی فیزیکی در ارزیابی نقطه ی وقوع تشکیل آسفالتین جامد در یک نمونه نفت مورد نظر قرار می گیرد. نتایج اندازه گیری شده با این تکنیک نشان می دهد که نقطه ی آستانه تشکیل رسوب آسفالتین به ترتیب در نسبت های 0.15 و 0.8 از سی سی نرمال هپتان به گرم برای نفت های خام مارون و منصوری اتفاق می افتد.

پیش بینی میزان رسوب آسفالتین بر حسب زمان در حین تأثیرگذاری عامل رسوب دهنده می تواند سینتیک تشکیل رسوب را بیان نماید. اندازه گیری مستقیم میزان آسفالتین خارج از محلول بر حسب زمان در یک نمونه مقدور نمی باشد. مقایسه رفتار

جذبی یک نمونه با رفتار جذبی محلول هایی با غلظت های مختلفی از آسفالتین در تولوئن و در حضور عامل رسوب دهنده بطور غیر مستقیم نتایج سینتیکی را حاصل خواهد نمود. بنابراین منحنی های کالیبراسیون با استفاده از آسفالتین استخراج شده از هر نمونه نفت مورد نظر به کمک اندازه گیری جذب پرتوهای مادون قرمز نزدیک تهیه می شود. مقایسه نتایج جذبی در شرایط سینتیکی (تغییرات جذب بر حسب زمان) نمونه های نفت خام در حضور و یا غیاب ترکیبات بازدارنده با نتایج منحنی کالیبراسیون متناظر با آن نفت خام تغییرات میزان رسوب تشکیل شده بر حسب زمان را پیش بینی خواهد نمود.

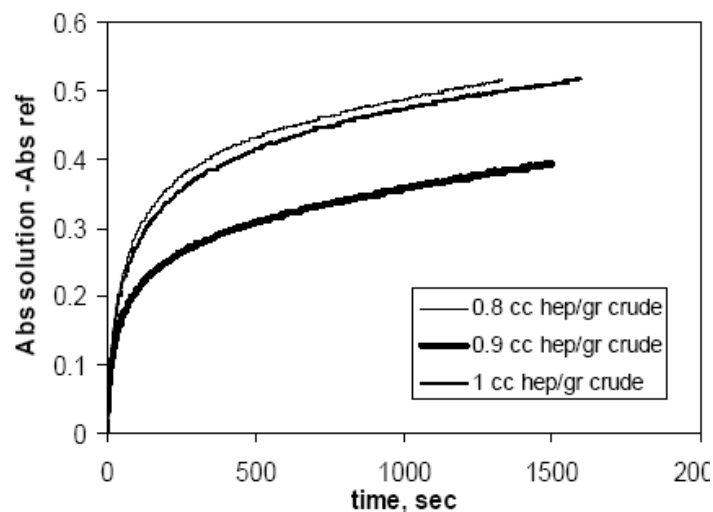
بررسی سینتیکی رسوب آسفالتین در حضور ترکیبات بازدارنده

حضور ترکیبات بازدارنده در محلول سبب کاهش میزان جذب محلول نسبت به محلول متناظر بدون ترکیب بازدارنده می شود. تأخیر زمانی در ظهور ذرات آسفالتین و همچنین پایدار نمودن نسبی نمونه نفت به واسطه خصوصیت تعلیق کنندگی آسفالتین توسط این ترکیبات سبب می شود تعداد ذرات موجود در محلول های شامل ترکیبات بازدارنده مؤثر کمتر از تعداد ذرات آسفالتینی جامد در محلول های بدون ترکیب بازدارنده باشد. بنابراین بدیهی است که میزان جذب در حضور ترکیب بازدارنده کاهش می یابد. روند تغییرات منحنی جذب نیز شامل دو بخش با شیب تند و کند می باشد و به دلیل تشکیل خوشه های بزرگ آسفالتین منحنی های جذبی در نسبت های مختلف نرمال هپتان اضافه شده ممکن است در مقایسه ی با یکدیگر روندی افزایشی - کاهشی داشته باشند. شکل های ۳ تا ۴ به ترتیب اثر ترکیب بازدارنده تجاری ۱۱۰ در غلظت های ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۵۰۰۰ ppm را بر روی نفت خام مارون در بررسی سینتیکی تیتراسیون در سه نسبت ۰/۹، ۰/۸ و ۱ سی سی نرمال هپتان به گرم نفت خام نشان می دهد. افزایش غلظت بازدارنده در هر نسبت عامل رسوب دهنده سبب افزایش مدت زمانی است که نفوذ مولکولی بر پدیده رسوب حاکم است.

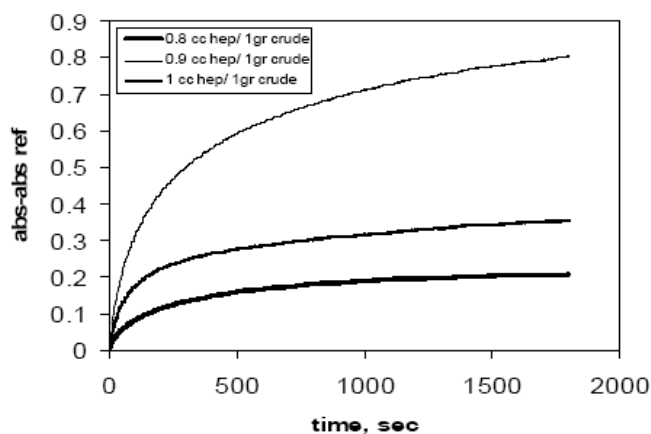


شکل ۶: تأثیر بازدارنده تجاری ۱۱۰ در غلظت ppm ۱۰۰۰ بر سینتیک

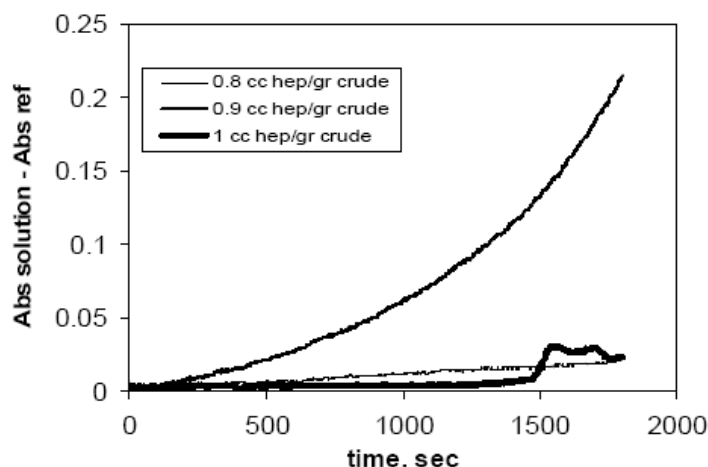
تشکیل رسوبات آسفالتینی در نفت خام مارون



شکل ۷: تأثیر بازدارنده تجاری ۱۱۰ در غلظت ppm ۲۰۰۰ بر سینتیک تشکیل رسوبات آسفالتینی در نفت خام مارون



شکل ۸: تأثیر بازدارنده تجاری ۱۱۰ در غلظت ppm ۵۰۰۰ بر سینتیک تشکیل رسوبات آسفالتینی در نفت خام مارون



شکل ۹: تأثیر بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید در غلظت ۵۰۰ ppm بر داده های سینتیکی نمونه نفت خام مارون

بحث و نتیجه گیری:

در این مقاله مطالعات سینتیکی تشکیل رسوب در نمونه های نفت خام م ناطق نفتی مارون و منصوری از مناطق نفتی جنوب ایران صورت گرفت. مکانیزم پدیده تشکیل رسوب در فرآیند تیتراسیون با گذشت زمان تغییر می کند. در زمان های اولیه افزایش عامل رسوب دهنده به نمونه نفت مکانیزم ایجاد رسوب پدیده نفوذ مولکولی می باشد. این در حالی است که در زمان های طولانی تر پدیده خوشه شدن ذرات خارج از محلول آسفالتین عامل اصلی فرایند تشکیل رسوب می باشد. حضور ترکیبات بازدارنده در محلول سبب کاهش میزان جذب محلول نسبت به محلول متناظر بدون ترکیب بازدارنده می شود. تأخیر زمانی در ظهور ذرات آسفالتین و همچنین پایدار نمودن نسبی نمونه نفت به واسطه خصوصیت تعلیق کنندگی آسفالتین توسط این ترکیبات سبب می شود تعداد ذرات موجود در محلول های شامل ترکیبات بازدارنده مؤثر کمتر از تعداد ذرات آسفالتینی جامد در محلول های بدون ترکیب بازدارنده باشد. بنابراین بدیهی است که میزان جذب در حضور ترکیب بازدارنده کاهش می یابد. روند تغییرات منحنی جذب نیز شامل دو بخش با شیب تند و کند می باشد و به دلیل تشکیل خوشه های بزرگ آسفالتین منحنی های جذبی در نسبت های مختلف نرمال هپتان اضافه شده ممکن است در مقایسه ی با یکدیگر روندی افزایشی -کاهشی داشته باشند.

منابع:

- [1] Anderko, A. , “phase equilibria in aqueous systems from an equation of state based on the chemical approach”, Fluid phase equilibria, 65, 89-110 (1991).
- [2] Anderko, A. , ”Association and semiempirical equations of state”, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 86 (16), 2823-2830 (1990).
- [3] Shinta, A. and Firoozabadi, A. , “Equation of state representation of aqueous mixtures using an association model”, Can. J. Chem. Eng. , 73, 367-379 (1995).
- [4] Anderko, A. , “A simple equation of state incorporating association”, Fluid phase equilibria, 45, 39-67 (1989).
- [5] Peng, D. Y. , Robinson, D. B. “A new two-constant equation of state”, Ind. Eng. Chem. Fundam. , 15, 59-64 (1976a).
- [6] Walas, S. M. , Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth Publishers, USA (1984).
- [7] Hu, Y. , Azevedo, E. , Ludecke, D. , Prausnitz, J. , “Thermodynamics of associated solutions: Henry’s constants for nonpolar solute in water”, Fluid phase equilibria, 17, 303-321 (1984).
- [8] Anderko, A. , "Modeling phase equilibria using an equation of state incorporating association", Fluid Phase Equilibria, 75, 89-103 (1992).
- [9] Ghosh, A. K. , "Spectrophotometric study of molecular complexformation of asphaltene with two isomeric chloranils", Fuel, 84, 153-157(2005).
- [10] Agrawala, M. , Yarranton, H. -W. , "An asphaltene model analogous to linear polymerization", Ind. Eng. Chem. Res. , 40, 4664-4672 (2001).
- [11] Strausz, O. P. , Mojelsky, T. W. , Lown, E. M. , “The molecular structure of asphaltene: An unfolding story”, Fuel, 71, 1335 (1992).
- [12] Firoozabadi, A. , Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs, McGraw-Hill, USA (1999).
- [13] Vafaie-Sefti, M. , Mousavi-Dehghani, S. A. , Mohammad-zadeh, M. , "A simple model for asphaltene deposition in petroleum mixtures", Fluid Phase Equilibria, 206, 1–11 (2003).
- [14] Bazaraa, M. S. , Sherali, H. D. , Shetty, C. M. , Nonlinear programming: theory and algorithms, 2nd ed. , John Wiley & sons. Inc. , USA (1993).
- [15] Burke, N. E. , Hobbs, R. E. , Kashou, S. F. , "Measurement and modeling of asphaltene precipitation", JPT Trans. AIME 1440 289 (1990).
- [16] Srivastava, R. K. , Huang, S. S. , “Asphaltene deposition during CO₂ Flooding: A laboratory assessment”, paper SPE 37468 presented at the 1997 POS, Oklahoma City, 9-11 Mar.
- [17] Victorov, A. I. , Firoozabadi, A. , “Thermodynamic of asphaltene precipitation in petroleum fluids by micellization model”, AIChE J. , 42, 1753 (1996).
- [18] Pan, H. , Firoozabadi, A. , “Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation inhibition”, AIChE J. , 46, 416-426 (2000).

- [۱۹] موسوی دهقانی، سید علی، "بررسی تجربی و ارائه مدل میزان رسوب آسفالتین در مخازن نفتی در اثر تغییر فشار و تزریق گاز"، رساله دکترای مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۳.
- [۲۰] وفایی سفتی، محسن؛ مدرس، حمید؛ امامی میبیدی، مجید؛ موسوی ده قانی، سید علی، "معادله حالت سیال تجمعی برای ماده خالص"، نهمین کنگره مهندسی شیمی ایران، دانشگاه علم و صنعت، پاییز ۱۳۸۳.
- [۲۱] امامی میبیدی، مجید، "مدل سازی رسوب آسفالتین در مخازن نفتی با استفاده از تئوری AEOS"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تربیت مدرس، زمستان ۱۳۸۳.
- [۲۲] موسوی دهقانی، سید علی، "ارائه یک مدل کامپیوتری برای پیش بینی تشکیل واکس در ترکیبات نفتی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، رشته مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۷۷.