

بررسی آزمایشگاهی و مدل سازی اثر گازهای تزریقی دی اکسید کربن و گاز طبیعی غنی شده بر سینتیک رسوب آسفالتین از نفت زنده

احمدرضا زنگنه^۱، محسن وفايي سفتي^{۱*}، محمدمهدی شادمان^۱ و حسن نادری^۲

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۴/۴ تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۸

چکیده

رسوب آسفالتین از سیال مخزن یکی از مشکلات جدی در حین تولید نفت است که سبب مسدود شدن سازند، دهانه چاه و تاسیسات بهره برداری می شود. در مطالعه های پیشین عمدتاً رسوب آسفالتین تنها از نگاه ترمودینامیکی بررسی و فرض شده است که این رخداد نسبتاً سریع است و آثار سینتیکی وجود ندارند. بدون درک درست آثار سینتیکی همراه در حین رسوب آسفالتین، مدل های ترمودینامیکی پیش بینی ای گمراه کننده از پایداری آسفالتین به دست می دهند؛ بنابراین برای مطالعه این پدیده باید از دو منظر تعادل ترمودینامیکی و پایداری سینتیکی به موضوع نگاه کرد. در این مطالعه با روش تزریق مولی برنامه ریزی شده گاز طبیعی غنی شده و دی اکسید کربن در شرایط دما و فشار اولیه مخزن در سامانه تشخیص جامد به ارزیابی سینتیکی فرآیند رسوب ایجاد شده پرداخته شد و با فرض سینتیک پلیمری شدن برای واکنش گاز و مولکول آسفالتین، مشخصه های سینتیکی واکنش رخ داده محاسبه شدند. نتایج نشان می دهند که رسوب آسفالتین به ازای ۰/۹ مول گاز طبیعی غنی شده تزریقی و برای گاز CO₂ به ازای ۰/۳ مول تزریق به یک مول نفت مخزن رخ می دهد. هم چنین مرتبه واکنش نسبت به گاز طبیعی غنی شده تزریقی و CO₂ حدود ۲/۷ برابر مرتبه واکنش نسبت به آسفالتین است.

کلمات کلیدی: رسوب آسفالتین، تزریق گاز، سینتیک، سامانه تشخیص جامد، مدل توانی.

مقدمه

دیدن تجهیزات زیادی می شود [۱]. علاوه بر این، آسفالتین ها، مانند چسب، دیگر رسوب های آلی را سفت و یا به عنوان هسته در فرآیند کریستالیزاسیون مولکول های واکنش عمل می کنند. برای بررسی فرآیند تشکیل رسوب آسفالتین و اثر آن بر خواص سازند مخزن، مراحل زیر باید کامل مطالعه شوند: الف- در چه شرایط ترمودینامیکی رسوب آسفالتین تشکیل می شود؟

پدیده رسوب آسفالتین یکی از مهم ترین مشکلات تولید از مخازن نفتی است و باعث بروز مشکلات عملیاتی از جمله بسته شدن جزئی یا کلی خطوط لوله و مخازن، تغییر خاصیت ترشوندگی و خسارت

شروع رسوب آسفالتین می‌تواند چند دقیقه تا چندین ماه باشد. به گفته این محققان برای به‌دست آوردن مقادیر دقیق ترمودینامیکی باید آزمایش‌ها در دوره‌های طولانی انجام شوند و با این روی‌کرد، حلالیت آسفالتین در نفت خام به‌عنوان تابعی از غلظت رسوب‌دهنده به دست آمد [۵]. سیفرید و همکارانش، با استفاده از روش روبش میکروسکوپی لیزری هم‌کانون، به بررسی سینتیک تجمع آسفالتین پرداخته‌اند. آنها، با استفاده از نتایج اندازه‌گیری ضریب شکست، مشخصه حلالیت مربوط به نقطه شروع رسوب آسفالتین را برای سه مخلوط در نسبت‌های متفاوت نفت خام رسوب‌دهنده حلال پیدا کردند و با روش روبش لیزری با میکروسکوپ هم‌کانون نقطه شروع رسوب را نیز به دست آوردند که در هر دو روش جواب‌ها یکسان بود [۶]. سلیمانی نظر برای بررسی سینتیک پدیده تشکیل آسفالتین با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی نزدیک مادون قرمز از دو نمونه نفت خام مرده منطقه نفتی مارون و منصوری و نرمال هپتان با خلوص بالا، به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده آسفالتین، و حلال تولوئن برای انحلال ترکیبات استفاده و بیان کرد که سازوکار پدیده تشکیل رسوب در فرآیند تیترا کردن با گذشت زمان تغییر می‌کند و در زمان‌های اولیه افزودن عامل رسوب‌دهنده به نمونه نفت سازوکار ایجاد رسوب پدیده نفوذ مولکولی است [۷]. حامدی راد و همکارانش نمونه نفت خام را در معرض امواج فراصوت قرار دادند و سپس با میکروسکوپ هم‌کانون ساختار کلوییدی ذره‌های آسفالتین به‌وجودآمده از افزودن نرمال آلکان را ارزیابی کردند. مشاهده‌های آنها تایید کردند که پرتوهای فراصوت می‌توانند برگشت‌ناپذیری لخته‌های آسفالتین در نفت خام را تغییر دهند [۸]. نجفی و همکارانش زمان بهینه قرار گرفتن نفت خام سروک تحت امواج فراصوت و به کم‌ترین مقدار رسیدن کلوخه‌ای شدن و

ب- پس از تشکیل رسوب آسفالتین در شرایط ترمودینامیکی پیش‌بینی شده، سرعت تشکیل چگونه خواهد بود؟

ج- با توجه به مقدار و طبیعت ذرات آسفالتین، حرکت نفت در سازند چگونه و تاثیر آن بر بازیافت نهایی چه خواهد بود؟

د- در چه شرایطی رسوب آسفالتین به حداقل یا حداکثر می‌رسد؟ [۲ و ۳]. بنابراین در مطالعه پدیده رسوب آسفالتین درک سینتیک فرآیند تشکیل رسوب، در کنار فرآیند تعادلی تشکیل رسوب، اهمیتی خاص دارد. از دیدگاه تعادل ترمودینامیکی، یکی از عوامل بروز پدیده رسوب آسفالتین بر هم خوردن شرایط تعادلی نفت خام در اثر تزریق گاز در فرآیندهای ازدیاد برداشت است. عدم انحلال آسفالتین در مایع‌های پارافینی سبک و بقیه سیال‌های ناسازگار مثل دی‌اکسیدکربن باعث مشکلاتی در عملیات تولید برخی از انواع نفت خام می‌شود [۱-۳]. شایان ذکر است که بر هم خوردن تعادل ترمودینامیکی در اثر تغییر هر عامل موثر بر رسوب آسفالتین (دما، فشار و ترکیب نفت خام) می‌تواند حالت تعلیق را از میان ببرد و سبب بروز پدیده تجمع، انعقاد و در نهایت رسوب ذره‌های آسفالتینی شود که محققان آن را از دیدگاه سینتیکی بررسی کرده‌اند. انگل و همکارانش، با استفاده از میکروسکوپ نوری، نتسجه گرفتند که نقطه شروع رسوب آسفالتین تابعی از زمان و غلظت رسوب‌دهنده است. آنها نشان دادند که رسوب آسفالتین پدیده‌ای آرام است و می‌تواند چندین ساعت به طول انجامد؛ در حالی بود که در اغلب کارهای قبلی محققان در زمینه رسوب آسفالتین، به‌علت این که مقیاس زمانی استفاده‌شده در آزمایش‌ها کم‌تر از یک ساعت بوده، اثر زمان بر رسوب آسفالتین لحاظ نمی‌شد [۴]. مقبول و همکارانش با بررسی داده‌های میکروسکوپی و سانتیفریوژ نشان دادند که بسته به غلظت رسوب‌دهنده زمان لازم برای

و هیدروکربن‌های سبک از سه نوع نفت خام مرده، اما در شرایط دما فشار مخزن در سیستم تشخیص جامد^۵، پرداختند. این محققان برای مدل سازی سینتیک رسوب آسفالتین، با توجه به وابستگی نرخ رسوب به دما، میزان حلال و مقادیر گاز و آسفالتین از مدل قانون توانی^۶ استفاده کردند [۱۴ و ۱۵].

اکثر محققان، به دلیل دردسترس بودن و سهولت بیش تر کار با نمونه نفت مرده، تزریق گاز به نمونه‌های نفت مرده را بررسی کرده‌اند. در این پژوهش برای اولین بار اثر تزریق گاز طبیعی غنی شده و گاز دی‌اکسیدکربن بر سینتیک تشکیل رسوب آسفالتین از نمونه نفت زنده (ته‌چاهی)، با استفاده از سیستم تشخیص جامد، بررسی شده است. این کار با در نظر گرفتن واکنش گاز و آسفالتین محلول در نفت زنده انجام شده و با استفاده از سینتیک پلیمریزاسیون مشخصه‌های سینتیکی این رابطه، واکنش در اثر تزریق دو گاز طبیعی غنی شده و گاز دی‌اکسیدکربن به دست آمده است. داشتن رابطه سرعت نشست آسفالتین در نفت زنده به طراحی موثر فرآیند تزریق گاز برای کاربردهای میدانی بسیار کمک می‌کند.

مراحل آزمایش

مشخصه سازی نمونه نفت استفاده شده

در این مطالعه از نمونه نفت زنده متعلق به مخازن جنوب ایران، که در شرایط تک‌فازی مخزن از ته چاه نمونه‌گیری شده، استفاده شده است. قبل از انجام آزمایش‌های مرتبط با آسفالتین باید آزمایش‌های مقدماتی را برای شناسایی ترکیب نفت خام و پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی سیال انجام داد. برای این نفت، نسبت گاز به نفت^۷ SCF/STB ۵۶۱ به دست آمد.

گرانروی را ده تا بیست دقیقه گزارش کردند [۹]. سینتیک جذب آسفالتین روی سطح را نیز محققان زیادی بررسی کرده‌اند: اکهلیم و همکارانش با استفاده از دستگاه QCM^۱ مقدار جذب آسفالتین و رزین را در محلول تولوئن، هپتان نرمال و مخلوطی از تولوئن- هپتان نرمال (۵۰:۵۰) روی سطح طلا آزمایش و مشاهده کردند که جذب آسفالتین روی سطح طلا بیش از رزین است. آنها همچنین تغییر فرکانس را به صورت تابعی از زمان برای جذب آسفالتین روی سطح برای سه محلول گفته شده اندازه‌گیری کردند [۱۰]. زی و کاران سینتیک و ترمودینامیک جذب آسفالتین روی سطح طلا در محلول تولوئن- هپتان و محلول تولوئن- پنتان را با استفاده از QCM در یک سیستم سلول جریان مطالعه کردند و نتایجی که به دست آوردند نشان دادند که نفوذ آسفالتین از مایع به سطح جاذب فرآیند جذب اولیه را کنترل می‌کند [۱۱]. میرزایی و همکارانش از نانوذرات مگمایت در فرآیند جذب آسفالتین استفاده کردند و نشان دادند که در زمانی کم‌تر از دو ساعت فرآیند جذب به تعادل می‌رسد. آنها همچنین، برای تعیین سازوکار سینتیکی این فرآیندها، تطابق خوبی بین داده‌های تجربی با مدل لاگرگن شبه مرتبه دو پیدا کردند [۱۲].

برخی از محققان نیز به بررسی سینتیک فرآیند تشکیل رسوب در اثر تزریق CO₂ پرداخته‌اند. ابراهیم و همکارانش ایجاد رسوب در اثر تزریق گاز را به صورت واکنشی بین ذره‌های آسفالتین موجود در محلول و گاز تزریقی در نظر گرفتند. برای این واکنش، سینتیک پلیمری شدن شامل مراحل آغاز، انتشار و اختتام مناسب است. این طرح واکنش هم مدل سرعت^۲ و هم پدیده فیزیکی رخ داده در حین رسوب آسفالتین ناشی از تزریق گاز را برآورده می‌کند [۱۳]. ایدم و همکارانش با تیتره کردن مولی CO₂ برنامه‌ریزی شده^۳ و ابراهیم و همکارانش با تیتره کردن مولی نرمال هپتان برنامه‌ریزی شده^۴ به بررسی سینتیک رسوب آسفالتین ایجاد شده در حین تزریق CO₂

1. Quartz Crystal Microbalance (QCM)

2. Rate model

3. Molar CO₂ Programmed Titration

4. Molar n-heptane Programmed Titration

5. Solid Detection System (SDS)

6. Power law

7. Gas to Oil Ratio (GOR)

مولکولی گاز به جرم مولکولی هوا) به دست می آید. چگالی هوا $0/01223$ کیلوگرم بر لیتر در نظر گرفته شد. با مشخص شدن ترکیب مرده و گاز همراه نفت، چگالی نفت و گاز و هم‌چنین وزن مولکولی نفت و گاز با انجام موازنه جرمی ترکیب نفت زنده مخزن به دست می آید (جدول ۲). با توجه به درصد ترکیب جدول ۲، وزن مولکولی نفت زنده 143 گرم بر مول است. به وزن مولکولی نفت زنده برای تعیین مقدار مول تزریقی به سامانه نیاز است. در جدول ۳، مشخصات نمونه نفتی آورده شده‌اند. مقدار جرم مولکولی متوسط آسفالتین طبق روش کروماتوگرافی ژل تراوا 3688 به دست آمد. در مرجع 16 به روش دستیابی به وزن مولکولی متوسط آسفالتین اشاره شده است. دانسیته آسفالتین به صورت غیرمستقیم، با اندازه‌گیری دانسیته محلول‌های با غلظت‌های مختلف آسفالتین با دستگاه DMA^۱ $[17]$ ، $1/1 \text{ gr/cm}^3$ به دست آمده است.

تعیین فشار آغازین^۲ تشکیل آسفالتین

در این مطالعه از روش سامانه تشخیص جامد برای تشخیص نقطه شروع رسوب آسفالتین استفاده شد.

در این مطالعه برای تعیین درصد مواد تشکیل دهنده نفت مرده از دستگاه تقطیر چندجزیی استفاده شد. ترکیب گاز همراه نفت مخزن ناشی از آزمایش تفکیک و هم‌چنین گاز طبیعی غنی‌شده برای تزریق به کمک دستگاه GC به دست آمد. درصد ترکیب اجزا این دو گاز در جدول ۱ ارایه شده است. با استفاده از دستگاه OSMOMETER 010 جرم مولکولی نفت مرده 316 گرم بر مول و، با انجام موازنه جرم مولکولی، ترکیب C_{12+} ، 495 گرم بر مول به دست آمد. جرم مولکولی گاز همراه را نیز می‌توان از نتایج داده‌های GC محاسبه کرد. دستگاه کروماتوگراف جرم مولکولی گاز همراه و گاز تزریق‌شده را به ترتیب $26/21$ و $30/654$ گرم بر مول نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری چگالی از ویسکومتر استابینگر^۱ آنتون پار مدل SVM3000 ساخت شرکت آنتون پار اتریش استفاده شد. دقت اندازه‌گیری این دستگاه برای چگالی $0/0005 \text{ g/cm}^3$ است. چگالی نفت مرده با استفاده از دستگاه تمام دیجیتال SVM 3000، $915/7 \text{ kg/m}^3$ به دست آمد. این چگالی معادل سنگینی $23/3$ °F API است. چگالی گاز با استفاده از مفهوم چگالی ویژه گازها (نسبت جرم

جدول ۲ درصد ترکیب نفت مخزن.

ترکیب	درصد مولی	ترکیب	درصد مولی
H ₂ S	۰	nC ₅	۰/۸۳
N ₂	۰/۱۳	C ₆	۵/۷۵
CO ₂	۰/۰۹	C ₇	۲/۶۴
C ₁	۳۹/۶۶	C ₈	۲/۴۹
C ₂	۷/۶۳	C ₉	۴/۲۳
C ₃	۵/۷	C ₁₀	۲/۱۴
iC ₄	۱/۰۲	C ₁₁	۲/۷۲
nC ₄	۲/۴۶	C ₁₂₊	۲۱/۶۲
iC ₅	۰/۸۹		

جدول ۱ ترکیب گاز تزریقی و گاز همراه.

ترکیب	گاز تزریقی	گاز همراه
N ₂	۰	۰/۲۱
CO ₂	۰	۰/۱۵
C ₁	۵۴/۴۴	۶۶/۴۲
C ₂	۱۲/۶۱	۱۲/۷۷
C ₃	۱۶/۱۱	۹/۵۴
iC ₄	۰	۱/۷۱
nC ₄	۱۰/۷	۴/۱۲
iC ₅	۲/۱۴	۱/۴۸
nC ₅	۲/۱۶	۱/۳۸
C ₆	۱/۲۳	۱/۱۸
C ₇	۰/۴۵	۰/۷۸
C ₈	۰/۰۹	۰/۲
C ₉₊	۰/۰۷	۰/۰۶

1. Stabinger Viscometer
2. Density Meter Analyzer
3. Onset pressure

جدول ۳ مشخصات نفت خام استفاده شده (mass%).

مواد اشباع	مواد آروماتیک	مواد رزین	آسفالتین
۵۴/۵	۳۰/۳	۱۲/۳	۲/۹

در این پژوهش از دو گاز مختلف استفاده شده است: گاز کربن دی اکسید خالص و گاز تزریقی به یکی از مخازن جنوب غربی ایران که ترکیبی از گاز طبیعی و مایع های گازی است. ترکیب گاز تزریقی به مخزن و وزن مولکولی آن با دستگاه GC تعیین شد. چگالی گاز کربن دی اکسید در دما و فشار تزریق که حالت فوق بحرانی^۱ دارد از رابطه تجربی اسپن و همکارانش به دست آمد [۱۸]. حداقل فشار امتزاجی گاز کربن دی اکسید در دمای مخزن نیز براساس رابطه تجربی لی و همکارانش (اصلاح شده رابطه آلستون) محاسبه شد [۱۹]. چگالی گاز تزریق به مخزن نیز با استفاده از دستگاه اندازه گیری چگالی فشار بالای DMA در پژوهشگاه صنعت نفت اندازه گیری شد.

حداقل فشار امتزاجی گاز طبیعی غنی شده از روش لوله قلمی به دست آمده است. جدول ۴ فشار امتزاجی برای ترکیب نفت و گازهای تزریقی را نشان می دهد. بعد از تعیین خواص گاز تزریقی در دما و فشار تزریق، برای بررسی اثر گازهای تزریقی از دستگاه تشخیص جامد استفاده شد. مطابق روش تعیین فشار آغازین رسوب، ابتدا سیلندر نفت ۴۸ ساعت تحت دما و فشار مخزن قرار گرفت و پیوسته هم زده شد تا نمونه نفت تک فاز بماند. سپس ۶۰ cc نمونه نفت زنده، مطابق روش گفته شده، برای تعیین فشار آغازین رسوب به کمک پمپ و تحت فشار بالای فشار آغازین رسوب از سیلندر نمونه گیری به سل خواص سیال منتقل شد.

جدول ۴ حداقل فشار امتزاجی برای ترکیب نفت و گازهای تزریقی.

ترکیب	گاز طبیعی غنی شده	کربن دی اکسید
حداقل فشار امتزاجی MMP	۴۱۵۲ lb/in ²	۳۱۶۰ lb/in ²

1. Super Critical

کارکرد این وسیله بر مبنای قانون عبور نور برای تعیین ساختار مولکولی ذره های جامد است و در آن با عبور اشعه لیزری ضعیف (نزدیک مادون قرمز) از فیبر نوری نصب شده در مقطع سل، مخصوص مطالعه چشمی رفتارهای فازی، جریانی ایجاد می شود که یک آشکارساز مقدار آن را اندازه می گیرد. دستگاه برای اندازه گیری هم زمان رفتار فازی مایع ها و شرح ساختمان جامدها وسیله ای ایده آل است و از دو قسمت منبع و آشکارساز تشکیل شده که در قسمت اول، پرتوی لیزری عبوری از فیبر نوری، با هم گرا شدن به کمک عدسی های موازی ساز در مقابل صفحه شیشه ای سل PVT و پیمودن محتویات سل، و انرژی امواج الکترومغناطیسی حاصل در بخش دوم که آشکارساز اندازه گرفته می شود. قسمت آشکارساز متشکل از سری دوم عدسی های موازی کننده تعبیه شده در پشت صفحه شیشه ای سل، کابل فیبر نوری ثانویه و اندازه گیر جریان برق است. تمام این سامانه را یک بسته نرم افزاری تنظیم کننده پمپ کامپیوتری شده کنترل می کند. این پمپ کنترل فشار، افزودن حلال با نرخ مشخص در فشار برنامه ریزی شده و تغییر مرحله ای عیار را انجام می دهد و ضبط لحظه ای اطلاعات و نمایش نمودارهای فشار، زمان، حجم حلال، مقدار جریان و دمای سامانه را نیز برعهده دارد. در نقطه ای که ذره های جامد شروع به رسوب کنند، مقدار جریان انتقالی به شدت افت می کند که این کاهش روی نمودار ترسیم می شود.

آزمایش تزریق گاز

برای بررسی اثر تزریق گاز بر سینتیک رسوب آسفالتین ابتدا باید، در دما و فشار تزریق گاز، ترکیب گاز تزریقی و وزن مولکولی و چگالی آن را به دست آورد.

سینتیکی رابطه سرعت واکنش بین گاز و آسفالتین، ابتدا جرم مولکولی نفت زنده تعیین شد و سپس با روش سامانه تشخیص جامد فشار حباب و فشار آغازین رسوب به دست آمد. با توجه به فشار اولیه مخزن، حداقل فشار امتزاجی و تغییر فشار حباب در اثر تزریق گاز فشار تزریقی تعیین شد. در ادامه با تزریق مولی برنامه ریزی شده دو نوع گاز، مشخصه‌های سینتیکی محاسبه شدند.

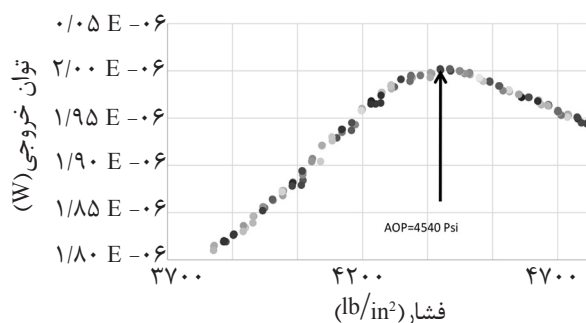
نتایج سامانه تشخیص جامد

برای تعیین فشار آغازین رسوب آسفالتین روش‌هایی مختلف در مقاله‌ها معرفی شده‌اند. در این پژوهش، با استفاده از سامانه تشخیص جامد، نقطه شروع رسوب‌گذاری آسفالتین تعیین شد. برای تعیین فشار آغازین تشکیل رسوب با استفاده از سامانه تشخیص جامد، تغییر توان دریافتی سامانه در دمای ثابت برحسب فشار رسم می‌شود. نتایج تغییر توان نوری گیرنده سامانه تشخیص جامد نسبت به فشار در دمای 200°F برای این نمونه نفت در شکل ۱ نشان داده شده‌اند و همان‌طور که مشخص است انحراف توان خروجی از خط راست در فشار 4540 lb/in^2 شروع می‌شود که این فشار، فشار آغازین تشکیل رسوب در نظر گرفته می‌شود. نتایج دستگاه سامانه تشخیص جامد نشان می‌دهند که توان عبوری از محیط نفت از فشار مخزن تا فشار 4540 lb/in^2 افزایش می‌یابد که علت آن کاهش چگالی نفت به علت کاهش فشار است و از این فشار به بعد توان عبوری، به دلیل تشکیل ذره‌های جامد آسفالتین، افت می‌کند.

سپس دمای حمام هوا و فشار سل به دما و فشار اولیه مخزن (200°F و حدود 5300 lb/in^2) رسید و اجازه داده شد مقدار نور جذب شده در شرایط مخزن ثابت شود. کپسول گاز تزریقی نیز یک شبانه‌روز در دما و فشار تزریق معادل 5300 lb/in^2 و 200°F قرار گرفت. در تمام این مراحل لاین‌ها عایق شده‌اند. گاز با نرخ 3 cc در ساعت در بازه‌های نیم‌ساعتی به نمونه نفت تزریق شد. در هر مرحله $1/5\text{ cc}$ گاز تزریق و اجازه داده می‌شد نور عبوری از سامانه ثابت شود و سپس $1/5\text{ cc}$ دیگر در مدت نیم‌ساعت تزریق می‌شد. در زمان تزریق و همچنین ثابت شدن نور عبوری همزن دستگاه روشن بود. در حین تزریق، فشار و دمای سل ثابت‌اند. در SDS با عبور اشعه لیزر از نفت می‌توان با ثبت مقدار عبور اشعه برحسب سیگنال توان خروجی مقدار جامد موجود در نمونه را که با توان خروجی رابطه معکوس دارد به دست آورد. قبل از تشکیل رسوب آسفالتین، به علت تزریق گاز نفت رقیق می‌شود و چگالی آن کاهش می‌یابد و دستگاه نور عبوری بیش‌تری را نشان می‌دهد. هنگامی که گاز تزریقی به سامانه به غلظت آستانه تشکیل رسوب آسفالتین برسد، به علت تشکیل ذره‌های آسفالتین، نور عبوری از سامانه کاهش می‌یابد تا حدی که گاز تزریقی تمام آسفالتین موجود در سامانه را رسوب دهد.

بحث و نتیجه‌گیری

در این بخش با هدف تعیین مشخصه‌های

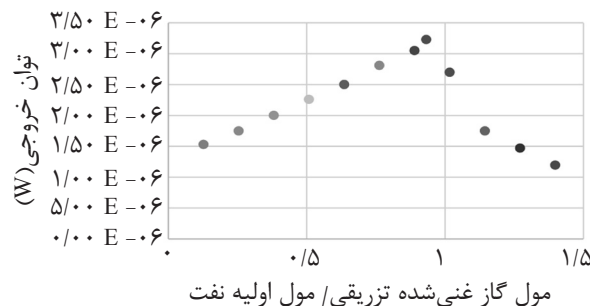


شکل ۱ تعیین نقطه شروع رسوب با SDS بدون تزریق گاز.

آن ترکیب برابر شود، کلوخه‌های آسفالتین تشکیل و از سامانه جدا می‌شوند. به علت روشن بودن همزن، این کلوخه‌ها ته‌نشین نمی‌شوند و در مسیر نور لیزر عبوری از نمونه قرار می‌گیرند و سبب کاهش توان دریافتی می‌شوند؛ بنابراین غلظتی از تزریق گاز که در فشار و دمای تزریق بیشینه توان دریافتی را داشته باشد به عنوان حداقل مول (حجم) گاز تزریقی برای شروع رسوب آسفالتین در نظر گرفته می‌شود. با افزایش تزریق گاز این کلوخه‌ها رشد می‌کنند و به هم می‌چسبند و باعث کاهش بیش‌تر توان دریافتی می‌شوند. با ادامه تزریق تمام آسفالتین از نمونه خارج می‌شود و احتمالاً پس از آن دوباره گاز سبب رقیق شدن ترکیب می‌شود. این غلظت آستانه برای تشکیل کلوخه‌های آسفالتین با اندازه حداقل $0.5/5$ میکرون $[20]$ برای گاز طبیعی غنی شده 0.9 مول به‌ازای یک مول نفت مخزن است. در این مطالعه بحث درباره سینتیک رسوب آسفالتین بعد از رسیدن به غلظت آستانه رسوب معتبر است که بدین معناست که قبل از آستانه رسوب فرآیند هسته‌زایی و رشد ذرات رخ می‌دهد، اما با توجه به روش آزمایش به‌کاررفته، سینتیک هسته‌زایی و رشد تا رسیدن به نقطه شروع با سامانه تشخیص جامد (اندازه ذرات $0.5 \mu m$) بررسی نمی‌شود.

تعیین غلظت آستانه رسوب آسفالتین در اثر تزریق گاز CO_2

شکل ۳ روند تغییر توان خروجی SDS برحسب مول گاز CO_2 تزریقی به یک مول نفت را در فشار 5300 lb/in^2 و دمای $200^\circ F$ نشان می‌دهد.



شکل ۲ تغییر توان خروجی SDS برحسب مول گاز طبیعی غنی شده تزریقی به یک مول نفت در فشار 5300 lb/in^2 و دمای $200^\circ F$.

تعیین غلظت آستانه رسوب آسفالتین در اثر تزریق گاز گاز طبیعی غنی شده

با توجه به جدول ۴، فشار 5300 lb/in^2 و دمای $200^\circ F$ برای تزریق این گاز به نمونه نفتی در نظر گرفته شدند.

جدول ۴ حداقل فشار امتزاجی برای ترکیب نفت و گازهای تزریقی.

ترکیب	گاز طبیعی غنی شده	کربن دی‌اکسید
حداقل فشار امتزاجی MMP	4152 lb/in^2	3160 lb/in^2

این فشار از فشار امتزاجی بالاتر و نزدیک به فشار اولیه مخزن است. برای بررسی اثر گاز تزریقی از سامانه تشخیص جامد استفاده شد. نتایج تغییر توان دریافتی سامانه به‌ازای گام‌های مولی گاز غنی شده تزریقی در شکل ۲ آمده‌اند. همان‌طور که نمودار شکل ۲ نشان می‌دهد، در اثر تزریق گاز در بالای فشار آغازین رسوب آسفالتین در حجم‌های گاز تزریقی اولیه، گاز به رقیق شدن نفت و کاهش چگالی آن کمک می‌کند که این امر توان دریافتی در نرم‌افزار متصل به سامانه تشخیص جامد را افزایش می‌دهد. با افزایش مقدار گاز تزریقی، فشار حباب و فشار آغازین رسوب آسفالتین نیز افزایش می‌یابند، زیرا حلالیت نفت کم می‌شود و تفاوت مشخصه حلالیت آسفالتین و نفت افزایش می‌یابد که این خود باعث رسوب آسفالتین می‌شود. از طرف دیگر افزایش گاز موجود در نفت سبب می‌شود در فشارهای بالاتر، سامانه سریع‌تر دوفازی شود و به فشار حباب برسد. پس از این که گاز تزریقی به غلظتی رسید که فشار تزریقی با فشار آغازین رسوب آسفالتین در

$$\frac{1}{N_o} \frac{dN_{Ap}}{dt} = KC_{As}^m C_{gas}^n \quad (4)$$

$$N_{As} = N_{At} - N_{Ap} \quad (5)$$

نقطه بیشینه در نمودار توان خروجی برحسب مول گاز تزریقی بیانگر نقطه شروع رسوب آسفالتین است که مقدار رسوب را صفر نشان می‌دهد. N_{Ap} مقدار مول رسوب آسفالتین در پایان هر مرحله تزریق گاز به نفت، N_{As} مقدار آسفالتین باقی مانده در فاز نفت پس از هر مرحله تزریق و N_{At} مقدار مول کل آسفالتین موجود در نفت خام است که از آزمون SARA به دست می‌آید. با استفاده از سیستم فیلتر یا میکروسکوپ می‌توان مقادیر دقیق تر آسفالتین رسوب کرده را مستقیماً نسبت به سیستم تشخیص جامد به دست آورد. در این مطالعه برای به دست آوردن مقادیر آسفالتین رسوب کرده در دیگر نقاط از رابطه زیر استفاده شده است [۱۵]:

$$N_{Ap} = N_{At}$$

$$\left(\frac{\text{output power signal at that point}}{\text{قاع کف لاغ گم مگم گم وک}} \right) \quad (6)$$

با نوشتن مشتق زنجیره‌ای، می‌توان رابطه را به صورت زیر ساده کرد:

$$\frac{1}{N_o} \frac{dN_{Ap}}{dN_{gas}} \frac{dN_{gas}}{dt} = KC_{As}^m C_{gas}^n \quad (7)$$

بیانگر شیب نمودار آسفالتین رسوب کرده برحسب مقدار گاز تیترا شده و $\frac{dN_{Gas}}{dt}$ ، نیز نرخ مولی تیترا کردن گاز است. با گذاردن β به جای $\frac{dN_{Gas}}{dt}$:

$$\frac{\beta}{N_o} \frac{dN_{gas}}{dt} = KC_{As}^m C_{gas}^n \quad (8)$$

دیده می‌شود که تا تزریق ۰/۳ مول گاز CO_2 به یک مول نفت زنده، توان خروجی سامانه تشخیص جامد به علت رقیق شدن نفت افزایش می‌یابد. با تزریق بیش تر گاز CO_2 به علت تشکیل کلوخه‌های آسفالتین توان خروجی نیز کاهش یافته است. با به هم چسبیدن این کلوخه‌ها و رشد آنها مقدار نور عبوری کم تر و کم تر خواهد شد.

مدل سازی

سینتیک رسوب آسفالتین در اثر تزریق گاز

برای مدل سازی سینتیک رسوب آسفالتین با توجه به وابستگی نرخ رسوب به دما و مقدار گاز تیترا شده و آسفالتین می‌توان از مدل قانون توانی استفاده کرد. برای رسوب آسفالتین این مدل به صورت زیر است:

$$\frac{dC_{Ap}}{dt} = k \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} C_{As}^m C_{gas}^n \quad (1)$$

برای تبدیل غلظت آسفالتین رسوب کرده به صورت نسبت مول به حجم، از تعریف چگالی و وزن مولکولی استفاده می‌شود:

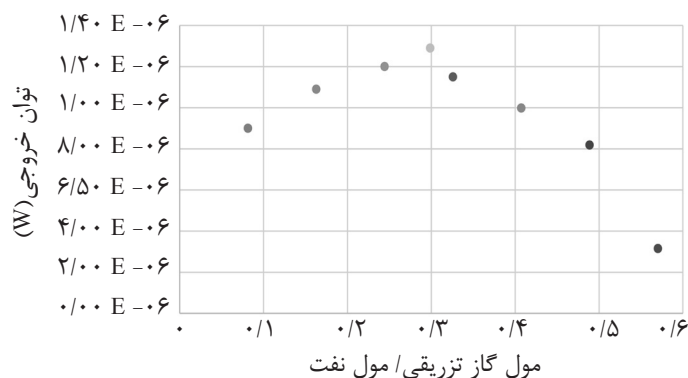
$$\frac{dC_{Ap}}{dt} = \frac{dN_{Ap}}{V dt} = \frac{\rho_{oil} dN_{Ap}}{N_{oil} MW_{oil} dt} \quad (2)$$

$$k \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} C_{As}^m C_{gas}^n$$

در رابطه بالا K به صورت زیر است:

$$K = \frac{k \cdot MW_{oil}}{\rho_{oil}} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3)$$

رابطه (۲)، با توجه به رابطه (۳)، به شکل زیر در می‌آید:



شکل ۳ تغییر توان خروجی SDS برحسب مول گاز CO_2 تزریقی به یک مول نفت در فشار 5300 lb/in^2 و دمای $200^\circ F$.

تزریق گاز سرعت رسوب آسفالتین بیش تر به مقدار گاز وابسته است. مرتبه کل واکنش در فرآیند تزریق گاز طبیعی غنی شده بیش از ۱۸ است؛ بنابراین این واکنش فرآیندی ابتدایی نیست. لگاریتم طبیعی ثابت این واکنش نیز ۱۱۵/۵۱۹ است که عددی بزرگ است. درباره واکنش رخ داده در فرآیند تزریق گاز کربن دی اکسید می توان گفت که ثابت واکنش بین صفر و یک است. توان های به دست آمده در این واکنش کم تر از دو هستند و مرتبه کلی این واکنش ۲/۴۸۳ است. با مقایسه رابطه سرعت واکنش برای این دو گاز می توان گفت که کلوخه های آسفالتین در نسبت مولی ای بالاتر از گاز طبیعی غنی شده به یک مول نفت ایجاد می شوند، ولی رسوب گذاری در این فرآیند سریع تر است در حالی که در فرآیند تزریق گاز کربن دی اکسید در غلظتی پایین تر از گاز تزریقی رخ می دهد، ولی سرعت آن کم تر است.

تعیین مشخصه های سینتیکی واکنش حین تزریق گاز طبیعی غنی شده و CO₂

برای به دست آوردن مشخصه های سینتیکی نفت خام استفاده شده پس از تزریق گاز، رابطه (۸) به صورت رابطه زیر خطی شد:

$$\ln\left(\frac{\beta}{N_o} \frac{dN_{gas}}{dt}\right) = \ln(K) + m \ln(C_{As}) + \ln(C_{gas}) \quad (9)$$

سپس با استفاده از رگرسیون حداقل مربعات خطی چندگانه^۱ در نرم افزار اکسل ضرایب رابطه خطی این معادله به دست آمدند. برای گاز طبیعی غنی شده و گاز کربن دی اکسید، مقادیر سینتیکی در جدول ۵ آمده اند. با توجه به داده های سینتیکی جدول ۵، ضرایب رابطه واکنش برای این دو گاز در جدول ۶ آورده شده اند. با توجه به مقدار به دست آمده در جدول ۶ می توان گفت که مرتبه واکنش نسبت به گاز طبیعی غنی شده تزریقی و CO₂ حدود ۲/۷ برابر مرتبه واکنش نسبت به آسفالتین است؛ بنابراین در

جدول ۵ مقادیر سینتیکی در اثر تزریق گاز طبیعی غنی شده و CO₂.

dN _{Ap} /dN _{Gas}	C _{gas} (mol/cc)	C _{As} (mol/cc)	β(mol/hr)	N _o (mol)	نوع گاز	لگاریتم طبیعی نرخ رسوب آسفالتین	
						Exp	مدل
۱۰×۱/۸۶۷۵ ^{-۵}	۰/۰۰۴۴	۱۰×۵/۳۶۰۲ ^{-۶}	۰/۰۸۵۱۴	۰/۳۳۴۸	گاز غنی شده	-۱۲/۲۵۸	-۱۲/۰۶۵
۱۰×۲/۲۳۱۷ ^{-۵}	۰/۰۰۴۷	۱۰×۴/۳۴۳۳ ^{-۶}	۰/۰۸۵۱۴	۰/۳۳۴۸	گاز غنی شده	-۱۲/۰۸	-۱۲/۳۴۵
۱۰×۶/۵۷۷۵ ^{-۶}	۰/۰۰۵۲	۱۰×۲/۷۵۸ ^{-۶}	۰/۰۸۵۱۴	۰/۳۳۴۸	گاز غنی شده	-۱۳/۳۰۱	-۱۳/۲۶۷
۱۰×۹/۱۲۴۶ ^{-۶}	۰/۰۰۵۷	۱۰×۲/۲۸۸ ^{-۶}	۰/۰۸۵۱۴	۰/۳۳۴۸	گاز غنی شده	-۱۲/۹۷۴	-۱۲/۹۳۴
۱۰×۱/۵۴ ^{-۷}	۰/۰۰۱۵۶	۱۰×۵/۸۸ ^{-۶}	۰/۰۵۴۵۴	۰/۳۳۴۸	CO ₂	-۱۷/۵۰۱	-۱۸/۰۷۹
۱۰×۵/۵۵۵ ^{-۷}	۰/۰۰۱۶۸	۱۰×۵/۱۷۲ ^{-۶}	۰/۰۵۴۵۴	۰/۳۳۴۸	CO ₂	-۱۸/۵۲۱	۱۸/۰۵۱
۱۰×۶/۶۰۳۷ ^{-۷}	۰/۰۰۲۰۵	۱۰×۴/۳۹۳۲ ^{-۶}	۰/۰۵۴۵۴	۰/۳۳۴۸	CO ₂	-۱۸/۳۴۸	-۱۸/۸۲۸
۱۰×۱/۸۴۶۱ ^{-۷}	۰/۰۰۲۴۰	۱۰×۳/۵۰۸۹ ^{-۶}	۰/۰۵۴۵۴	۰/۳۳۴۸	CO ₂	-۱۷/۳۲	-۱۷/۷۲۹

جدول ۶ ضرایب رابطه واکنش گاز تزریقی و آسفالتین.

	n	m	(Ln(k exp(-E/RT))
CO ₂	۱/۷۲۳	۰/۷۶	-۲/۹۷۸
گاز غنی شده	۱۳/۴۸۹	۴/۹۲۰	۱۱۵/۵۱۹

نتیجه گیری

پژوهشگاه صنعت نفت و مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب که با همکاری، حمایت و راهنمایی در به ثمر رساندن این مطالعه بسیار کمک کردند قدردانی کنند.

در این پژوهش با هدف بررسی اثر دو نوع گاز تزریقی بر سینتیک رسوب آسفالتین نتایج زیر به دست آمدند:

۱- به ازای تزریق ۰/۹ مول گاز طبیعی غنی شده به یک مول نفت زنده رسوب آسفالتین رخ داد ولی برای گاز CO₂ این عدد به ۰/۳ مول به ازای یک مول نفت رسید؛ بنابراین تزریق گاز طبیعی غنی شده به مخزن این نمونه نفت، برای ازدیاد برداشت، دیرتر با مشکل رسوب آسفالتین مواجه خواهد شد. هم چنین سرعت رسوب تشکیل آسفالتین در اثر تزریق گاز غنی شده از CO₂ بیش تر است؛ ۲- مرتبه واکنش نسبت به گاز طبیعی غنی شده تزریقی و CO₂ حدود ۲/۷ برابر مرتبه واکنش نسبت به آسفالتین است، بنابراین در تزریق گاز سرعت رسوب آسفالتین بیش تر به مقدار گاز وابسته است؛ ۳- مرتبه کل واکنش در فرآیند تزریق گاز غنی شده ۱۸/۴۱ است؛ بنابراین این فرآیند ابتدایی نیست و چندمرحله ای است. با توجه به مقدار مول تزریقی گاز طبیعی غنی شده و گاز دی اکسید کربن پیشنهاد می شود در صنعت، برای فرآیندهای زیاد برداشت، ترجیحاً از گاز طبیعی استفاده شود. هم چنین با استفاده از معادله سینتیک می توان نرخ رسوب آسفالتین را به دست آورد و مقدار آسفالتین رسوب یافته در زمان های بالاتر را پیش بینی کرد.

علائم و نشانه ها

$$\begin{aligned} & \frac{dC_{Ap}}{dt}: \text{نرخ رسوب آسفالتین از نفت خام} \left(\frac{\text{mol}}{\text{cc} \cdot \text{دقیقه}}\right) \\ & \frac{dN_{Ap}}{dt}: \text{نرخ رسوب آسفالتین از نفت خام} \left(\frac{\text{mol}}{\text{cc} \cdot \text{دقیقه}}\right) \\ & K: \text{ثابت آرنیوس} \left(\frac{\text{mol} \cdot \text{دقیقه}}{\text{cc} \cdot \text{دقیقه}}\right) \\ & V: \text{حجم نفت موجود در سل} (\text{cc}) \\ & E_a: \text{انرژی فعال سازی} \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right) \\ & P_{oil}: \text{چگالی نفت در فشار اولیه} \left(\frac{\text{g}}{\text{cc}}\right) \\ & R: \text{ثابت جهانی گازها} \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \\ & N_{oil}: \text{مول اولیه نفت موجود در سل} (\text{mol}) \\ & T: \text{دما} (k) \\ & M_{woil}: \text{وزن مولکولی نفت} \left(\frac{\text{g}}{\text{cc}}\right) \\ & C_{As}: \text{غلظت آسفالتین محلول در نفت در هر زمان} \left(\frac{\text{mol}}{\text{cc}}\right) \\ & K: \text{ثابت معادله (۸)} \left(\frac{\text{cc} \cdot \text{دقیقه} \cdot \text{mol}^{m+n}}{\text{دقیقه}}\right) \\ & C_{gas}: \text{غلظت گاز تزریقی به نفت در هر زمان} \left(\frac{\text{mol}}{\text{cc}}\right) \\ & N_{As}: \text{مول آسفالتین محلول در نفت در پایان هر مرحله تزریق} (\text{mol}) \\ & n: \text{توان واکنش نسبت به گاز تزریقی (بدون بعد)} \\ & N_{Ap}: \text{مول آسفالتین رسوب کرده محلول در نفت در پایان هر مرحله تزریق} (\text{mol}) \\ & m: \text{توان واکنش نسبت به آسفالتین محلول در نفت (بدون بعد)} \\ & N_A: \text{کل مول آسفالتین موجود در نفت} (\text{mol}) \end{aligned}$$

تشکر و قدردانی

نویسندگان لازم می دانند از واحد خواص سیال

مراجع

- [1]. Hammami A., Ratulowski J., Mullins O., Sheu E. and Marshall A., "Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics," New York, Springer, 2007.
- [2]. Islam M. R. "Role of asphaltene on oil recovery and mathematical modeling of asphaltene properties," In: T. F. Yen & G. V. Chilingarian(eds.), Asphaltene and Asphalts, Amsterdam, Elsevier Science BV, pp. 249-298, 1994.
- [3]. Kokal S. L. and Sayegh S. G., "Asphaltenes: the cholesterol of petroleum," SPE 29787, Middle East Oil Show, Bahrain, 1995.

- [4]. Angle C. W., Long Y., Hamza H. and Lue L., "Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions," Fuel, Vol. 85, No. 4, pp. 492-506, 2006.
- [5]. Maqbool T., Balgoa A. T. and Fogler H. S., "Revisiting asphaltene precipitation from crude oils: a case of neglected kinetic effects," Energy Fuels, Vol. 23, No. 7, pp. 3681-3686, 2009.
- [6]. Seifried C. M., Crawshaw J. and Boek E. S., "Kinetics of asphaltene aggregation in crude oil studied by confocal laser-scanning microscopy," Energy Fuels, Vol. 27, No. 4, pp. 1865-1872, 2013.
- [۷]. سلیمانی نظر، ع. "بررسی سینتیکی پدیده تشکیل آسفالتین با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی مادون قرمز نزدیک،" یازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ۱۳۸۵.
- [8]. Hamed Rad M., Tavakolian M., Najafi I., Ghazanfari M. H., Taghikhani V. and Amani M., "Modeling the kinetics of asphaltene flocculation in toluene- pentane systems for the case of sonicated crude oils," Scientia Iranica, Vol. 20, No. 3, pp. 611-616, 2013.
- [9]. Najafi I., Mousavi S. M. R., Ghazanfari M. H., Ghotbi C., Ramazani A., Kharrat R. and Amani M., "Quantifying the role of ultrasonic wave radiation on kinetics of asphaltene aggregation in a toluene- pentane mixture," Pet. Sci. Technol., Vol. 29, No. 9, pp. 966-974, 2011.
- [10]. Ekholm P., Blomberg E., Claesson P., Auflem I. H., Sjoblom J. and Kornfeldt A., "A quartz crystal microbalance study of the adsorption of asphaltenes and resins onto a hydrophilic surface," J. Colloid and Interface Sci., Vol. 247, pp. 342-350, 2002.
- [11]. Xie K. and Karan K., "Kinetics and thermodynamics of asphaltene adsorption on metal surfaces: a preliminary study," Energy & Fuels, Vol. 19, pp. 1252-1260, 2005.
- [۱۲]. میرزایی، ب.، نقدی شایان ن. و موسوی دهقانی س. ع. "بررسی آزمایشگاهی و مدل سازی سینتیک جذب آسفالتین روی نانوذره اکسید آهن سنتز شده،" فصلنامه پژوهش نفت، شماره ۸۲، صفحات ۱۳۲-۱۴۱، ۱۳۹۴.
- [13]. Ibrahim H. H. and Idem R. O., "Correlations of characteristics of saskatchewan crude oils/asphaltenes with their asphaltene precipitation behavior and inhibition mechanisms: differences between CO₂- and n-heptane-induced asphaltene precipitation," Energy Fuels, Vol. 18, No. 5, pp. 1354-1369, 2004.
- [14]. Idem R. O. and Ibrahim H. H., "Kinetics of CO₂-induced asphaltene precipitation from various saskatchewan crude oils during CO₂ miscible flooding," J. Pet. Sci. Eng., Vol. 35, No. 3-4, pp. 233-246, 2002.
- [15]. Ibrahim H. H. and Idem R. O., "A method for evaluating the kinetics of n-heptane-induced asphaltene precipitation from various saskatchewan crude oils during light hydrocarbon flooding," Fuel, Vol. 84, No. 2-3, pp. 311-314, 2005.
- [16]. Sato S. and Takanohashi T., "Comparison of the average molecular weights of heavy hydrocarbons determined using GPC, LD/MS, and LC/MS," Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Vol. 49 No. 2, pp. 485-486, 2004.
- [17]. Yarranton H. W. and Masliyah J. H., "Molar mass distribution and solubility modeling introduction of asphaltenes," AIChE Journal, Vol. 42, No. 12, pp. 3533-3543, 1996.
- [18]. Span R. and Wagner W., "A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100K at pressures up to 800 MPa," J. Phys. Chem. Ref. Data., Vol. 25, No. 6, pp.

1509-1596 1996.

[19]. Li, H., J. Qin & D. Yang. "An Improved CO₂-Oil Minimum Miscibility Pressure Correlation for Live and Dead Crude Oils," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 51, No. 8, pp. 3516-3523, 2012.

[20]. Muhammad, M., J. McFadden & J. Creek. "Asphaltene Precipitation from Reservoir Fluids: Asphaltene Solubility and Particle Size vs. Pressure," SPE 80263, International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 2003.