

سنتز بازدارنده پلیمری جهت جلوگیری از تشکیل آسفالتین با استفاده از ساختار مولکولی آسفالتین در یکی از میادین جنوب غربی ایران

امین ملکی، حسن نادری*، عباس شهرآبادی و تورج بهروز
پردیس توسعه صنایع بالادستی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۲۵

چکیده

نفت ناپایدار تولیدی همواره چاه و تاسیسات بهره‌برداری را در معرض رسوب آسفالتین قرار می‌دهد. در این مقاله یکی از میادین نفتی در جنوب غربی ایران که از سال ۱۹۷۳ راه‌اندازی شده است و در حال حاضر تقریباً ۳۰۰۰ بشکه در روز نفت ناپایدار تولید می‌کند و دچار رسوب آسفالتین است را انتخاب و شرایط تشکیل آسفالتین و طراحی بازدارنده مناسب بر روی آن را مورد مطالعه قرار داده‌ایم. بدین منظور، ابتدا تلاش گردید خواص نفت و شرایط تشکیل رسوب آسفالتین و تا حد امکان ساختار مولکولی آن شناسایی گردد. سپس بازدارنده مناسب که قابلیت عملیاتی شدن را داشته باشد، سنتز و عملکرد آن مورد ارزیابی قرار گرفت. با استفاده از نمونه‌های ته چاهی اخذ شده از مخزن، خواص نفت تولیدی، نسبت گاز به نفت، فشار نقطه حباب، اجزای سیال مخزن و شرایط تشکیل رسوب آسفالتین و مقادیر آن در محدوده شرایط مخزن تا واحد بهره‌برداری اندازه‌گیری شد. رسوبات آسفالتین با استفاده از فیلتر ۰/۵ میکرون جدا گردید و با استفاده از نتایج آزمایش SARA و طیف‌های FT-IR، NMR از رسوبات، ساختار قاره‌ای برای آن پیش‌بینی شد. در ادامه یک پلیمر با استفاده از سه منومر ACN-AMPS-N،NDMA مورد سنتز قرار گرفت و پایدار حرارتی و عملکرد آن بر روی نفت اتمسفریک با استفاده از گرانروی نفت و تصاویر میکروسکوپی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزودن ۱۰۰۰ ppm از بازدارنده به نفت، نقطه ظهور آسفالتین در نسبت ۵۰٪ از حلال nC7 در شرایط بدون بازدارنده تا ۷۰٪ به تأخیر افتاده است.

کلمات کلیدی: نفت ناپایدار، آسفالتین، بازدارنده، ترپلیمر، ساختار مولکولی

*مسئول مکاتبات

naderih@ripi.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5559.3466)

مقدمه

آسفالتین‌ها مولکول‌های پیچیده پلی‌آروماتیک شامل اتم‌های کربن، هیدروژن، اکسیژن، سولفور و نیتروژن هستند که جرم مولکولی بالایی دارند. این ترکیبات ماهیت قطبی دارند و با مقادیر و فرم‌های متفاوتی در ترکیب نفت خام وجود دارند. در شرایط معمول مخزن، آسفالتین‌ها به صورت ذرات کلوئیدی پایدار شده با سایر اجزای موجود در نفت خام نظیر رزین‌ها وجود دارند. در واقع رزین‌ها در برهم‌کنش با مولکول‌های آسفالتین آنها را به شکل پراکنش یافته نگه می‌دارند و مانع از تجمع و رسوب این ترکیبات سنگین می‌شوند. تغییر در شرایط ترمودینامیکی سیال مخزن نظیر فشار، دما و ترکیب سیالات مخزن منجر به ناپایداری ذرات آسفالتین و خروج آنها از محلول نفت خام و ایجاد رسوب‌های آسفالتینی می‌گردد. رسوب آسفالتین‌ها منجر به بروز مشکلاتی از قبیل آسیب‌سازندی، انسداد و گرفتگی دیواره چاه و لوله‌های تولیدی و در نتیجه کاهش تولید یا توقف آن، انسداد خطوط جریان و کاهش کارایی تجهیزات بهره‌برداری می‌شود. این مشکلات در تمام مراحل تولید نفت یعنی برداشت اولیه، برداشت ثانویه و ازدیاد برداشت مشاهده می‌شود. به همین جهت به حداقل رساندن مشکلات ناشی از رسوب آسفالتین‌ها از مهمترین چالش‌های شرکت‌های نفتی است. از طرفی، ماهیت پیچیده ذرات آسفالتین و داده‌های محدود موجود، توسعه و پیاده‌سازی یک راهکار میدانی کامل را که از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه باشد، چالش برانگیز می‌کند. امروزه روش‌های مختلفی برای جلوگیری از رسوب آسفالتین‌ها، رفع رسوب‌های تشکیل شده و کاهش مشکلات ناشی از آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. حلال‌ها، بازدارنده‌ها و پخش‌کننده‌های آسفالتین هر کدام نقش متفاوتی در کنترل و مدیریت رسوبات آسفالتین در صنعت نفت و گاز ایفا می‌کنند. در زیر تفاوت عملکردی آنها آورده شده است.

حلال‌های آسفالتین

حلال‌های آسفالتین موادی هستند که برای حل کردن رسوبات آسفالتین موجود در سیستم‌های نفتی استفاده می‌شوند. این مواد با شکستن ساختار مولکولی آسفالتین، آن را به حالت محلول در می‌آورند و از تشکیل رسوب جلوگیری می‌کنند. متداول‌ترین رویکرد واکنشی برای مقابله با چالش آسفالتین، انجام عملیات پاک‌سازی آسفالتین می‌باشد که مستلزم مسدودسازی چاه‌های تولیدی است. در نتیجه این رویکردها اغلب منجر به توقف نسبتاً طولانی مدت عملیات تولید می‌شوند و لذا هزینه‌های ناشی از مداخله در چاه‌های تولیدی در چنین رویکردهایی قابل توجه می‌باشد. استفاده از حلال‌های آلی برای تمیز کردن چاه‌ها در زمانی که انسداد شدید چاه روی می‌دهد راهکاری مرسوم و موفق است، اگرچه این روش به دلیل زمان‌بندی جهت اجرای برنامه تمیزسازی، منجر به کاهش قابل توجهی از تولید چاه می‌شود [۱].

بازدارنده‌های آسفالتین

بازدارنده‌های آسفالتین موادی هستند که از تشکیل رسوبات آسفالتین جلوگیری می‌کنند. این مواد با جذب شدن روی سطح مولکول‌های آسفالتین، از تجمع و رسوب آنها جلوگیری می‌کنند. معمولاً به صورت پیشگیرانه نظیر تزریق پیوسته بازدارنده‌های آسفالتین به داخل چاه از طریق لوله‌های موئین به چاه تزریق می‌شوند تا از تشکیل رسوبات آسفالتین در طول فرآیند تولید نفت جلوگیری کنند. این کار باعث کاهش مشکلات ناشی از رسوبات در چاه‌ها و خطوط لوله می‌شود [۲].

پخش‌کننده‌های آسفالتین

پخش‌کننده‌های آسفالتین موادی هستند که باعث پراکندگی ذرات آسفالتین در فاز مایع می‌شوند و از تجمع آنها جلوگیری می‌کنند. این مواد با ایجاد یک لایه محافظ بر روی ذرات آسفالتین، مانع از

رسوب آسفالتین استفاده می‌شوند. این پلیمرها با جذب روی سطح ذرات آسفالتین، از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کنند.

بازدارنده‌های بر پایه فعال کننده سطحی

فعال کننده‌های سطحی با کاهش کشش سطحی بین آسفالتین و فاز مایع، از تشکیل رسوب جلوگیری می‌کنند. انواع فعال کننده‌های سطحی شامل آنیونی، کاتیونی و غیر یونی هستند.

بازدارنده‌های مبتنی بر نانوذرات

نانوذراتی مانند سیلیکا، اکسید آهن یا نانوذرات کربنی می‌توانند به عنوان بازدارنده‌های مؤثر عمل کنند. این نانوذرات با ایجاد سد فیزیکی یا شیمیایی، از تجمع آسفالتین‌ها جلوگیری می‌کنند.

بازدارنده‌های ترکیبی

ترکیبی از حلال‌ها، پلیمرها و فعال کننده‌های سطحی برای افزایش کارایی بازدارندگی استفاده می‌شود. این ترکیبات با استفاده از سازوکارهای مختلف، اثر بازدارندگی قوی‌تری ایجاد می‌کنند.

بازدارنده‌های طبیعی

برخی مواد طبیعی مانند عصاره‌های گیاهی یا ترکیبات زیست‌تخریب‌پذیر نیز به عنوان بازدارنده‌های رسوب آسفالتین مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این مواد به دلیل سازگاری با محیط زیست، گزینه‌های مناسبی برای استفاده در صنعت نفت هستند.

استفاده از بازدارنده‌ها با توجه به میزان مصرف پایین آن‌ها از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد و در مقایسه با سایر روش‌ها، هزینه‌های عملیات تولید کمتری را به همراه دارند [۷]. از طرف دیگر بکارگیری این ترکیبات با جلوگیری از کاهش یا توقف تولید ناشی از تشکیل رسوب‌های آسفالتینی و حفظ توان تولیدی مخزن در حد مطلوب، ارزش افزوده بالایی را نیز به همراه دارد. در این مطالعه با توجه به شرایط عملیاتی، نوع نفت و نیروهای بین مولکولی شکل گرفته در ساختار

چسبیدن آن‌ها به یکدیگر و تشکیل رسوب می‌شوند. این مواد معمولاً در سیستم‌هایی استفاده می‌شوند که احتمال تشکیل رسوبات آسفالتین وجود دارد اما هنوز رسوبی تشکیل نشده است. پخش‌کننده‌ها به حفظ تعادل آسفالتین در فاز مایع کمک می‌کنند. برای این منظور از خطوط تزریق شیمیایی حلقوی با دریچه‌های تزریق استفاده می‌شود [۳].

ایجاد فشار ناحیه ایمن

اخیراً محافظت از چاه‌ها در برابر رسوب از طریق ایجاد فشار ناحیه ایمن با موفقیت آزمایش شده است [۴] در این روش مطابق با نظر کوکال و ساق [۵]، یکی از روش‌های جلوگیری یا کاهش رسوب آسفالتین در چاه‌ها، کنترل فشار، دما و سرعت جریان است تا از ایجاد شرایطی که آسفالتین رسوب می‌کند اجتناب شود.

استفاده از بازدارنده‌ها جهت به تأخیر انداختن و یا جلوگیری از تجمع و تشکیل رسوبات آسفالتین می‌تواند با ممانعت از توقف عملیات تولید، منجر به تولید پایدار چاه‌های نفت شود و میلیون‌ها دلار صرفه‌جویی اقتصادی به همراه داشته باشد [۶]. گرایش به استفاده از روش‌های پیشگیرانه شیمیایی برای جلوگیری از رسوب آسفالتین در سال‌های اخیر، توسعه روزافزون بازدارنده‌ها را موجب شده است. بازدارنده‌ها به چند دسته اصلی تقسیم می‌شوند:

بازدارنده‌های مبتنی بر حلال

این بازدارنده‌ها معمولاً از حلال‌های آروماتیک مانند تولوئن یا زایلن تشکیل شده‌اند که قادر به حل کردن آسفالتین‌ها هستند. این مواد با کاهش ویسکوزیته نفت خام، از تشکیل رسوب آسفالتین جلوگیری می‌کنند.

بازدارنده‌های پلیمری

پلیمرهایی مانند پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) یا پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) به عنوان بازدارنده‌های

نفت خام محاسبه شده است. نتایج در **جدول ۱** آورده شده است.

علی و الغنم بیان کردند که آسفالتین‌ها عموماً به‌عنوان موادی با وزن مولکولی بالا در محدوده ۱۰۰۰-۵۰۰۰۰ amu در نظر گرفته می‌شوند [۹]. وزن مولکولی آسفالتین‌ها متغیر بوده و معمولاً در محدوده ۵۰۰-۲۰۰۰ amu قرار می‌گیرد [۸، ۱۲]. وزن مولکولی و جرم مخصوص اجزای آزمایش سارا در **جدول ۱** آورده شده است. وزن مولکولی برش‌ها با استفاده از دستگاه Agilent GPC^۲ اندازه‌گیری گردید. وزن مخصوص برش‌ها براساس روش (ASTM D1298) و با استفاده از دستگاه SVM3000 اندازه‌گیری گردید، شاخص ناپایداری کلئیدی^۳ CII نفت تولیدی برابر ۳/۲۹ می‌باشد که بیانگر ناپایداری شدید می‌باشد [۱۵، ۱۰] فشار اشباع نفت مخزن در دمای ۲۶۰ °F برابر ۳۸۶۸ psia و ضریب حجمی سیال در فشار اشباع برابر ۱/۸۴۵۷ می‌باشد. همچنین، شاخص ناپایداری کلئیدی از طریق معادله ذیل بدست می‌آید:

$$CII = \frac{(Asphaltene\ s\ in\ wt\ \%) + (Saturates\ in\ wt\ \%)}{(Resins\ in\ wt\ \%) + (Aromatics\ in\ wt\ \%)}$$

خلاصه خواص فیزیکی و ترمودینامیکی سیال مخزن در **جدول ۲** آورده شده است.

مولکول آسفالتین نوع بازدارنده طراحی می‌گردد تا بیشترین بازدهی را در عملیات داشته باشد.

مواد و روش‌ها

خواص عمومی سیال

نفت خام حاوی مواد مختلف با ساختار شیمیایی و وزن مولکولی متفاوت است [۸]. ترکیب نفت خام بسته به منبع آن بسیار متفاوت است. برای اهداف عملیاتی، نفت خام اغلب با چهار بخش عمده برش‌های اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین نشان داده می‌شود (SARA). مقدار آسفالتین موجود در نفت با استفاده از روش IP143 اندازه‌گیری می‌شود که مقدار آن در نمونه ۰/۲۳ درصد جرمی می‌باشد. مقادیر سایر برش‌های SARA با استفاده از روش ASTM D6560 اصلاح شده بر روی نفت اتمسفریک انجام شده است.

با توجه به اینکه روش D6560 برای بخش سنگین نفت با دمای جوش بیش از ۲۰۰ °C درجه تعریف شده است. ابتدا نفت تا دمای تثبیت سیال گرم و بخش سبک آن جدا شده است. بخش جدا شده با استفاده از روش (DHA)^۱ آنالیز شده و اجزای اشباع و آروماتیک آن تعیین شد. بخش سنگین نیز با استفاده از روش D6560 آنالیز و سپس نتایج برای

جدول ۱ نتایج آزمایش SARA

D6560 Modified ASTM				روش آزمایش
درصد جرمی				واحد
آسفالتین	رزین	آروماتیک	اشباع	برش
		۴/۱	۹۵/۹	بخش فرار (۰/۲۷/۷۵)
۰/۳۲	۸/۰۵	۲۲/۶۲	۶۹	بخش سنگین (۰/۷۲/۲۵)
۰/۲۳	۵/۸۲	۱۷/۴۸	۷۶/۴۷	نفت خام
۲۱۵۲	۱۵۰۴	۴۱۵	۳۲۳	جرم مولکولی (g/mol)
N/A	N/A	۰/۸۴۳	۰/۷۸۱	وزن مخصوص (γ)

1. Detailed Hydrocarbon Analysis
2. Gel Performance Chromatography
3. Colloid Index

جدول ۲ خلاصه نتایج آزمایش PVT

°F	۲۶۰	دمای آزمایش
psia	۳۸۶۸	فشار اشباع
SCF/STB	۱۴۲۹	نسبت گاز به نفت (SCF/STB)
Rbbl/Stb	۱/۷۵۱۴	ضریب حجمی سازند در فشار ۷۵۰۰ Pam
Rbbl/Stb	۱/۸۴۵۷	ضریب حجمی سازند در فشار اشباع
g/lit	۱/۵۱۳۵	دانسیته گاز آزاد شده در آزمایش انبساط آبی
°API	۳۰/۹۳	دانسیته سیال تفکیک شده
--	۰/۸۷۱۲	وزن مخصوص سیال در شرایط استاندارد ۶۰ درجه فارنهایت

اتمسفریک به دست آورده شده است. در ادامه به منظور تعیین اجزای نفت مخزن، گاز و نفت تفکیک شده به نسبت $10.36^{SCF/STB}$ ترکیب مجدد گردید. آنالیز سیال مخزن در جدول ۳ آورده شده است.

با استفاده از تقطیر جزء به جزء نفت و آنالیز گاز همراه با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (Technologies 7890B, Agilent) و ترکیب این روش با نتایج حاصل از آنالیز SIMDIS^۱ اجزای نفت

جدول ۳ آنالیز نفت مخزن

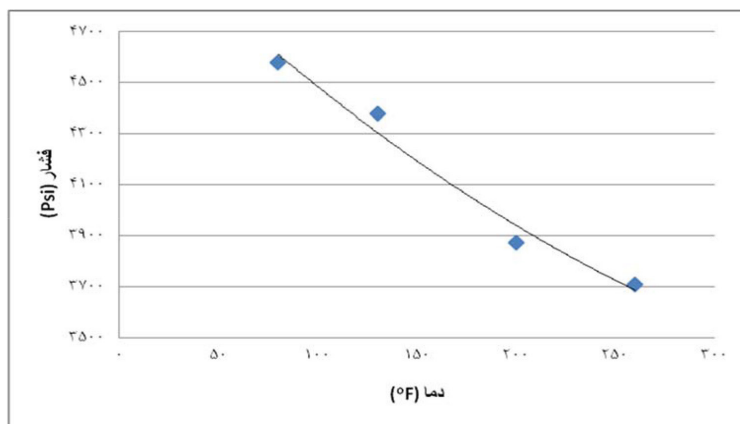
وزن مخصوص	جرم مولکولی	درصد مولی نفت مخزن	درصد مولی نفت اتمسفریک	اجزا	شماره
		۰/۱۱		N _۲	۱
		۳/۴۴		CO _۲	۲
		۱/۸۹		H _۲ S	۳
		۰/۴۱/۷۳		C1	۴
۰/۳۷۴۰	۳۰	۹/۰۷	۰/۰۸	C2	۵
۰/۵۰۸۰	۴۴	۴/۶۹	۰/۱۱	C3	۶
۰/۵۶۳۰	۵۸	۰/۵۶	۰/۰۸	iC4	۷
۰/۵۸۷۸	۵۸	۱/۴۸	۰/۸۲	nC4	۸
۰/۶۲۸۴	۷۲	۰/۶۶	۱/۰۶	iC5	۹
۰/۶۳۶۰	۷۲	۰/۷۹	۱/۴۰	nC5	۱۰
۰/۶۷۸۱	۸۱	۳/۹۸	۱۰/۲۹	C6	۱۱
۰/۷۱۳۷	۹۴	۳/۱۲	۷/۷۸	C7	۱۲
۰/۷۳۷۳	۱۰۸	۲/۷۴	۷/۱۰	C8	۱۳
۰/۷۶۰۱	۱۲۱	۳/۲۱	۸/۷۹	C9	۱۴
۰/۷۷۳۰	۱۳۵	۲/۷۶	۷/۶۵	C10	۱۵
۰/۷۸۱۷	۱۴۹	۱/۹۷	۵/۴۶	C11	۱۶
۰/۸۸۶۷	۳۷۳	۱۷/۸۰	۴۹/۳۸	C12+	۱۷
		۱۰۰/۰۰		مجموع	
۱۰۱/۸۷				سیال	
		SCF/STB		GOR نسبت گاز به نفت	

فشار تشکیل رسوب آسفالتین

نمونه در فشار ۸۰۰۰ psi و تحت دمای مخزن به سل DBR- PVT-JEFRI تزریق و طی افت فشار ۷۰ psi و زمان تعادلی ۲ min در هر مرحله شدت انرژی رسیده به جمع‌کننده لیزر اندازه‌گیری و ثبت گردیده است. فشار تشکیل ذرات آسفالتین AOP با استفاده از سل PVT-JEFRI با لیزر مادون قرمز NIR در دماهای ۸۰، ۱۴۰، ۲۰۰ و ۲۶۰ °F اندازه‌گیری گردید. روند تغییرات در شکل ۱ آورده شده است. روند تغییرات نشان دهنده کاهش فشار AOP با افزایش دما می باشد [۱۱، ۱۲].

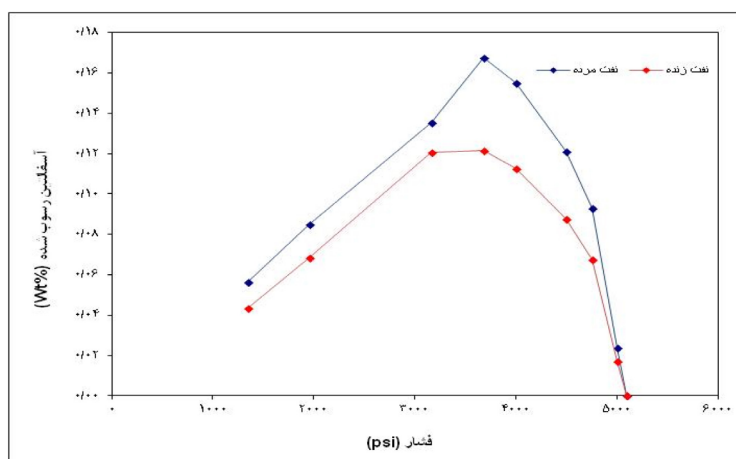
مقادیر رسوب آسفالتین در دمای مخزن ۲۶۰ °F در محدوده های فشارهای ۶۰۰۰ psi تا ۱۳۵۰ و با استفاده از فیلتر ۰/۵ μ سلولزی اندازه‌گیری گردید. به منظور تعیین مقادیر جدا شده آسفالتین ابتدا نمونه در دما و فشار بالاتر از شرایط تشکیل رسوب گرم و همگن گردید. سپس در هر مرحله مقدار آسفالتین جدا شده براساس آسفالتین محلول در نفت فیلتر شده به دست آمد. نتایج بیانگر جدا شدن ۰/۱۲ درصد جرمی آسفالتین در فشار اشباع می باشد. نتایج در شکل ۲ آورده شده است. براساس نتایج به دست آمده فشار تشکیل ذرات آسفالتین در دمای مخزن برابر ۵۳۰۰ Pam می باشد [۲۱ و ۱۴].

از ذرات آسفالتین جدا شده بر روی کاغذ صافی آنالیز طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) به منظور شناسایی گروه‌های عاملی آسفالتین گرفته شد. طیف FTIR با استفاده از دستگاه FT-IR VERTX70 به دست آمد. طیف در بازه $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با ۱۲۸ برداشت و مقدار رزولوشن 2 cm^{-1} تهیه گردید. از روش قرص KBr برای ثبت طیف نمونه‌های جامد استفاده شد. در این روش ماده مورد نظر ابتدا با KBr خشک مخلوط و همگن شد، سپس از ترکیب آنها قرص تهیه و در ادامه از قرص‌های تهیه شده طیف گرفته شد و نتایج نرمالیزه گردید. شکل ۳ طیف FTIR رسوبات آسفالتین جدا شده بر روی فیلتر نمونه را در دمای ۲۶۰ °F نشان می‌دهد. در طیف FTIR آسفالتین بازه فرکانس $3700 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ تحت عنوان ناحیه پیوندهای هیدروژنی^۱ شناخته می‌شود. اکسیژن، نیتروژن و گوگرد به عنوان عناصر غیر کربنی آسفالتین شناخته می‌شوند. اکسیژن در قالب گروه عاملی اسیدی کربوکسیلی^۲ دارای پیوند O-H در ساختار مولکولی خود می‌باشد. پیوند O-H به دلیل عدم وجود تقارن در ابر الکترونی اطراف پیوند، با پیوند O-H مولکول‌های مجاور تشکیل پیوند هیدروژنی می‌دهد. پیک متناظر با پیوند کششی^۳ O-H به صورت تیز و پهن عموماً در بازه فرکانس $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود.

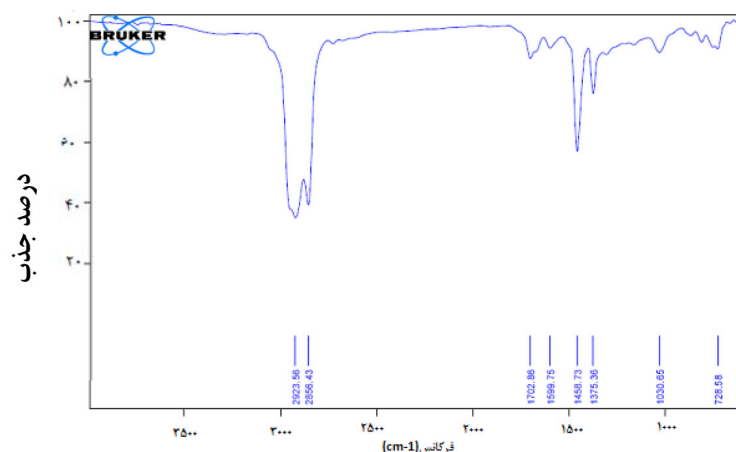


شکل ۱ نمودار تغییرات فشار ظهور آسفالتین نسبت به دما

1. Hydrogen Bonding Region
2. Carboxylic Acid
3. O-H Stretching



شکل ۲ نمودار مقدار آسفالتین رسوب شده با فشار برای نمونه نفت زنده در دمای ۲۶۰ (°F)



شکل ۳ نمودار FTIR رسوبات آسفالتین جدا شده بر روی فیلتر در دمای ۲۶۰ °F

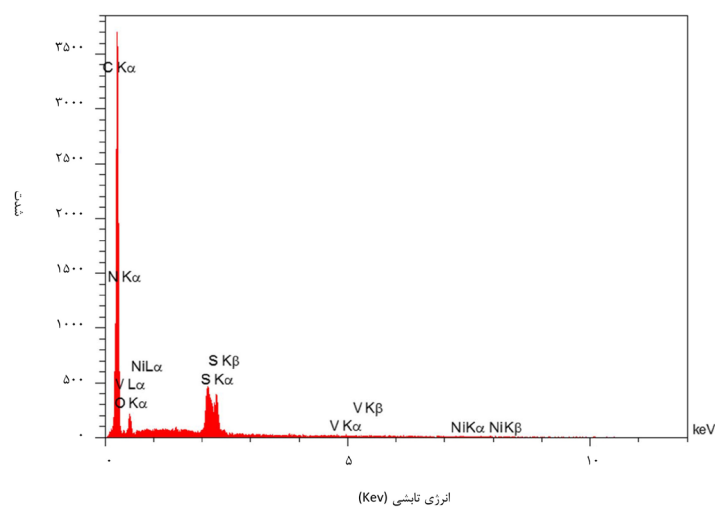
هر یک از گروه‌های مذکور نقش منحصر به فردی در واکنش‌پذیری مولکول آسفالتین بر عهده دارند. [۱۶-۱۸]. عناصر موجود در آسفالتین با استفاده از طیف EDX مورد شناسایی قرار گرفتند. شکل ۴ این نمودار نشان می‌دهد. جدول ۴ مقادیر عناصر اصلی شامل کربن، نیتروژن، اکسیژن، گوگرد، وانادیوم و نیکل را در آسفالتین نشان می‌دهد [۱۹ و ۲۰].

مولکول آسفالتین از هسته پلی آروماتیک پیچیده‌ای تشکیل شده است که گروه‌های عاملی نظیر الکیل به صورت زنجیره‌های جانبی به جای هیدروژن در ساختار آن جایگزین شده‌اند. طیف FTIR به صورت کلی تنها قادر به تعیین نوع گروه‌های عاملی موجود در مولکول است.

نمونه آسفالتین مورد مطالعه فاقد هرگونه پیک در فرکانس مذکور می‌باشد. بنابراین می‌توان ادعان کرد که این نمونه آسفالتین اولاً دارای گروه عاملی هیدروکسیل در ساختار مولکولی خود نیست، ثانیاً توانایی برقراری پیوند هیدروژنی با مولکول‌های مجاور را ندارد.

مولکول آسفالتین در ساختار مولکولی خود سه قسمت اصلی دارد. قسمت اول ترکیبات هتراتمیک و قطبی می‌باشد. قسمت دوم متعلق به هسته‌های پلی آروماتیکی^۱ می‌باشد. این هسته از حلقه‌های آروماتیکی متراکم شده به یکدیگر تشکیل شده است. قسمت سوم شامل زنجیره جانبی آلکیل^۲ متصل به هسته آروماتیکی مرکزی می‌باشند که عموماً زنجیره‌های پارافینی متشکل از گروه‌های متیل و متیلن هستند.

1. Poly-aromatic Nuclei
2. Side Alkyl Chain



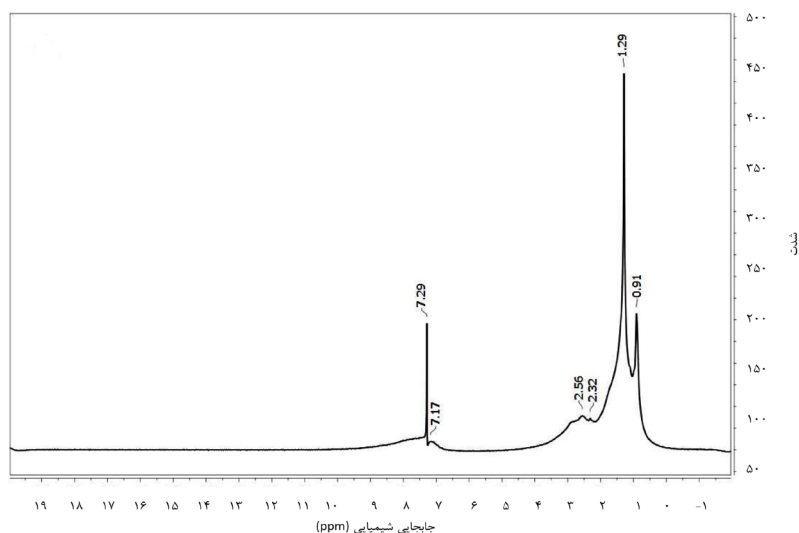
شکل ۴ عناصر موجود در نمونه آسفالتین با استفاده از طیف EDX

جدول ۴ درصد وزنی عناصر اصلی تشکیل دهنده رسوب آسفالتین

نیکل	وانادیوم	گوگرد	اکسیژن	نیتروژن	کربن
۰/۱۸	۰/۰۷	۳/۶۵	۱۴/۰۰	۱۳/۳۵	۶۸/۷۵

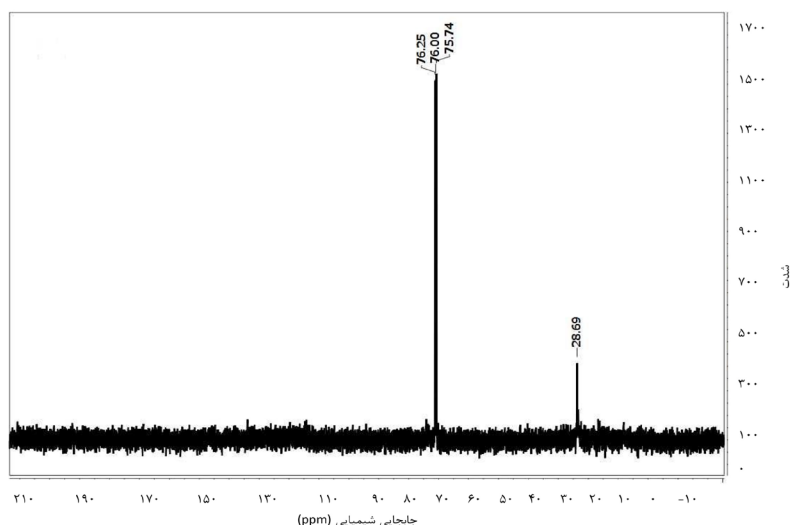
و هیدروژن در ساختار مولکولی آسفالتین، رزونانس مغناطیسی هسته در دو نوع H-NMR و C-NMR از نمونه آسفالتین تهیه شد که در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شوند [۲۲].

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته^۱ (NMR) توانایی درک بهتر نوع ساختارهای موجود در مولکول آسفالتین و مقدار کمی آنها را از طریق محاسبه متوسط پارمترهای مولکولی^۲ (AMP) را به ما می‌دهد. در این مطالعه برای درک بهتر نحوه آرایش کربن



شکل ۵ نمودار H-NMR

1. Proton Nuclear Magnetic Resonance
2. Average Molecular Parameter



شکل ۶ نمودار C-NMR

گروه عاملی کربوکسیلیک اسید حضور ندارد. کربن حاضر در کربوکسیلیک اسید در بازه ۱۶۰-۱۷۸ ppm در طیف C-NMR ظاهر می‌شود که می‌توان با انتگرال‌گیری به مقدار نسبی آن در مولکول پی برد. طبق نتایج جدول ۶، کربن کربوکسیلیک اسید در نمونه آسفالتین ناچیز است. همچنین در نمونه آسفالتین، کربن عمدتاً به فرم‌های CH و CH₂ در ترکیبات پارافینی یا نفتنی مشاهده می‌شود.

میزان آروماتیستی مولکول آسفالتین (f_a) در جدول ۷ برای نمونه آسفالتین ارایه شده است. آروماتیستی نمونه آسفالتین مورد مطالعه نسبت به میانگین آروماتیستی نمونه‌های آسفالتین پایین‌تر است. طول متوسط زنجیره‌های الکیل^۱ (n) به تعداد متوسط کربن موجود در هر گروه پارافینی گفته می‌شود. طبق جدول ۷، با در نظر گرفتن تمام ساختارهای پارافینی حاضر در آسفالتین (اعم از پیوند های آزاد یا آروماتیکی)، آسفالتین مورد مطالعه عدد کربنی بالاتری نسبت به حد متوسط دارا است. شاخص درهم تنیدگی حلقه‌های آروماتیکی^۲ (9)، شاخصی است که به وسیله آن میزان ترکیبات آروماتیک تک حلقه‌ای، دو حلقه‌ای و چند حلقه‌ای حاضر در آسفالتین تعیین می‌شوند.

طبق جدول ۵، نمونه آسفالتین عمدتاً (بیش از ۹۰٪) از هیدروژن آلیفاتیک تشکیل شده است. حال تقریباً ۲۵٪ دارای هیدروژن آلفا است. بنابراین نمونه آسفالتین بیشترین شباهت را به ساختار قاره‌ای خواهد داشت. در ساختار قاره‌ای، آسفالتین از حلقه‌های آروماتیکی فشرده بیشتری تشکیل شده است و نسبت هیدروژن های آروماتیکی به حلقه کاهش خواهد یافت.

جدول ۵ نواحی در طیف H-NMR نمونه آسفالتین

نواحی در نمونه آسفالتین (%)	ناحیه شیمیایی (ppm)	نوع پیوند کربنی
۹۰/۴۱	۰/۱-۴/۵	H _{al}
۹/۵۸	۶-۹	H _{ar}
۰	۴/۵-۶	H _{ole}
۲۵/۸۷	۲-۴/۵	H _α
۴۰/۱	۱-۱/۵	H _β ^{par}
۱۸/۸۶	۱/۵-۲	H _β ^{nap}
۹۰/۴۱	۰/۱-۱	H _γ

طبق نتایج جدول‌های ۵ و ۶، میزان ترکیبات آلدئید و کتون در نمونه اندک است و بیشتر درصد کربن و هیدروژن درون ساختارهای آلیفاتیک، آروماتیکی و کربوکسیلیک اسید قرار گرفته است. گروه عاملی کربوکسیلیک اسید در آسفالتین معمولاً حضور دارد. با این حال طبق نمودار FTIR، در نمونه آسفالتین

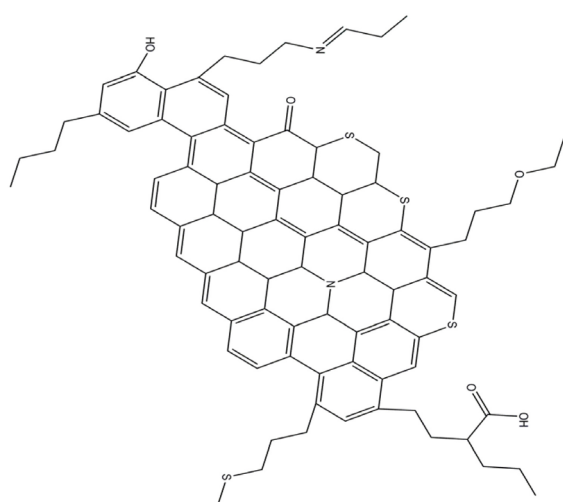
1. Average Length of Alkyl Chain (n)
2. Aromatic Condensation Index (9)

بیشتر از نمونه‌های مشابه است، بنابراین تعداد حلقه‌های جایگزین بالاتر، سایز مولکول بزرگتر و وزن مولکولی آن بیشتر خواهد بود.

ساختار تخمین زده شده برای مولکول آسفالتین براساس شاخص‌های عددی محاسبه شده از طیف‌های FT-IR و NMR و جرم مولکولی متوسط آسفالتین با استفاده از نرم‌افزار Chem.-3D در شکل ۷ قابل مشاهده است.

جدول ۷ شاخص‌های مبتنی بر جرم مولکولی متوسط محاسبه شده برای نمونه آسفالتین از روی طیف H & C NMR

آسفالتین	ایندکس	آسفالتین	ایندکس
۰/۲۸	۹	۰/۶۹	f_a
۲/۱۹	۱۰	۳/۸۶	n_1
۰/۵۳۶	۱۱	۰/۰۶	n_2



شکل ۷ ساختار تخمین زده از مولکول آسفالتین مبتنی بر طیف‌های FTIR، NMR و جرم مولکولی متوسط

ترکیب بازدارنده از لحاظ ساختار مولکولی می‌بایست مشابه آسفالتین بوده و از طریق پیوند مولکولی قوی با آسفالتین، برهم‌کنش آسفالتین-آسفالتین را تضعیف کرده و سبب پراکنده شدن تجمعات آسفالتین درون نفت خام شود. این ترکیبات بدین صورت عمل می‌کنند که برش‌های قطبی و آروماتیکی آن‌ها با آسفالتین‌های تجمع‌یافته پیوند می‌دهند و زنجیرهای آلکیلی دراز موجود در حاشیه

جدول ۶ شرح نواحی و مقادیر در طیف C-NMR نمونه آسفالتین.

نواحی در نمونه آسفالتین (%)	ناحیه شیمیایی (ppm)	نوع پیوند کربنی
۲۹/۵۹	۱۰-۶	C_{al}
۶۶/۵۸	۱۱۰-۱۶۰	C_{ar}
۳/۸۲	۱۶۰-۱۷۸	C_{car}
۴۲/۶۶	۱۳۷-۱۶۰	C_{Ar-Sat}
۳۷/۸	۱۲۹/۲-۱۳۷	$C_{AR}^{CH_3-AA}$
۱۹/۵۳	۸۵-۱۲۹/۲	C_{AR}^{H-AAA}
۰	۶۰-۷۵	$C_{par}^{\alpha-OH}$
۰	۵۰-۶۰	C_{par-q}
۸۳/۶۸	۵۰-۱۲۱/۵	C_{CH_2-CH}
۱۶/۳۱	۱۸-۲۱/۵	$C_{par-CH_3}^{\alpha-AR}$
۰	۳-۱۸	C_{Par-CH_3}

نمونه آسفالتین مورد مطالعه دارای آروماتیک‌های تک حلقه‌ای در ساختار خود نیست؛ چراکه میزان انتگرال در بازه ۷/۲-۶ ppm متعلق به ساختارهای تک حلقه‌ای طیف H-NMR تقریباً برابر صفر می‌باشد. بنابراین نمونه آسفالتین از مولکول‌های چند حلقه‌ای متراکم تشکیل شده است. شاخص ۹ در بازه ۰-۰/۷ متغیر است.

شاخص تراکم آروماتیک (ω)^۱، شاخص دیگری است که به نحوه و مورفولوژی تراکم حلقه‌های آروماتیکی می‌پردازد.

شاخص حلقه‌های جایگزین (τ)^۲، شاخصی است که رابطه بین حلقه‌های آروماتیکی و موقعیت پارا، متا، و اورتو را نسبت به هم نشان می‌دهد. طبق **جدول ۷**، نمونه آسفالتین مورد مطالعه میزان شاخص τ بالایی نسبت به نمونه‌های مشابه دارد. به همین دلیل، می‌توان گفت این نمونه آسفالتین چون تعداد هیدروژن بالاتری در موقعیت گاما یا جلوتر داشته و تعداد هیدروژن یا کربن متوسط آن در هر شاخه جانبی متصل به هسته‌های پلی آروماتیک

1. Aromatic Condensation Degree (ω)
2. Substituent Rings (τ)

ارزیابی و بهینه‌سازی

تست‌های عملکردی: پس از اختلاط آسفالتین و پلیمر، خواص فیزیکی و شیمیایی سیستم باید ارزیابی شود که شامل تست‌هایی مانند اندازه‌گیری ویسکوزیته، پایداری حرارتی و مقاومت مکانیکی است.

بهینه‌سازی فرمولاسیون: نسبت آسفالتین به پلیمر، نوع حلال و شرایط فرآیند باید بهینه‌سازی شود تا به خواص مطلوب برسد [۲۵، ۳۱ و ۳۰].

ترپلیمر، نوعی پلیمر است که از سه نوع واحد ساختاری مختلف تشکیل شده‌است. این نوع پلیمرها معمولاً ویژگی‌های منحصر به فردی دارند که آنها را برای کاربردهای خاصی مناسب می‌سازد. ترپلیمرها می‌توانند بهبودهای قابل توجهی در خواص فیزیکی و شیمیایی محصولات ایجاد کنند. خواص مناسب ترپلیمرها مانند انعطاف‌پذیری، استحکام، پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی کاربرد آنها را در صنایع مختلف ارزشمند می‌کند. ترپلیمرها را می‌توان با استفاده از روش‌های مختلفی سنتز کرد که رایج‌ترین آنها روش‌های کوپلیمریزاسیون است. برای ساخت ترکیب مورد نظر ابتدا مونومرها به ترتیب AMPS، ACN و در انتها N,NMDA درون راکتور مجهز به همزن قرار داده شد. سپس، ۲۰۰ mL آب به آن اضافه شده و محلول سود با غلظت وزنی/حجمی معلوم تا تنظیم pH=8 اضافه شد. پس از افزودن ۵ gr EDTA و عبور گاز آرگون از مخلوط واکنش، دما تا ۱۰۰ °C افزایش داده شده و در اینجا مقدار کمی آغازگر پتاسیم پرسولفات به آرامی به مخلوط درون راکتور اضافه شد. پس از گذشت ۵ h از زمان واکنش، مقدار دوم آغازگر به آرامی به محتویات راکتور اضافه شد. پس از گذشت دو ساعت دیگر از زمان واکنش، دما تا ۹۰ °C افزایش داده شد. مراقبت گردید که دما از حد مورد نظر بالاتر نرود زیرا در این صورت ژل شدگی صورت می‌گیرد و مخلوط به حالت چسبنده و ژله‌ای در می‌آید.

تجمعات آسفالتین به تغییر قطبیت نقاط بیرونی تجمعات کمک می‌کنند. وقوع این پدیده منجر به کاهش ویسکوزیته نفت شده و ذرات آسفالتین هرچه بیشتر پراکنده می‌شوند [۲۵ و ۲۴].

ترپلیمر به عنوان بازدارنده

انتخاب پایه پلیمری برای کاربردهای مرتبط با آسفالتین نیازمند درک عمیق از ساختار و رفتار آسفالتین، سازگاری با پلیمرهای انتخابی و بهینه‌سازی فرآیند اختلاط است. این فرآیند معمولاً شامل آزمایش‌های گسترده و ارزیابی دقیق خواص فیزیکی و شیمیایی سیستم به شرح ذیل است:

شناخت ساختار و خواص آسفالتین

ساختار شیمیایی: آسفالتین‌ها ترکیبات هتروآتمیک (حاوی نیتروژن، گوگرد و اکسیژن) با ساختارهای آروماتیک و آلیفاتیک پیچیده هستند. این ترکیبات وزن مولکولی بالا و حلالیت پایینی در حلال‌های سبک دارند.

رفتار فیزیکی: آسفالتین‌ها تمایل به تجمع و تشکیل ساختارهای کلوییدی دارند که می‌تواند منجر به رسوب‌گذاری شود.

واکنش‌پذیری: آسفالتین‌ها می‌توانند در واکنش‌های شیمیایی مانند اکسیداسیون، سولفوراسیون یا پلیمریزاسیون شرکت کنند [۲۹].

انتخاب پایه پلیمری

برای جلوگیری از رسوب آسفالتین در خطوط لوله نفت، می‌توان از پلیمرهایی مانند پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) یا پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) استفاده کرد. این پلیمرها با تشکیل کمپلکس با آسفالتین، از تجمع و رسوب آن جلوگیری می‌کنند.

حلالیت: پلیمر باید در حلال‌های مناسب (مانند تولوئن یا بنزن) حل شود تا بتواند به‌خوبی با آسفالتین مخلوط شود.

پایداری حرارتی: پلیمر باید در دما و فشارهای بالا پایدار باشد.

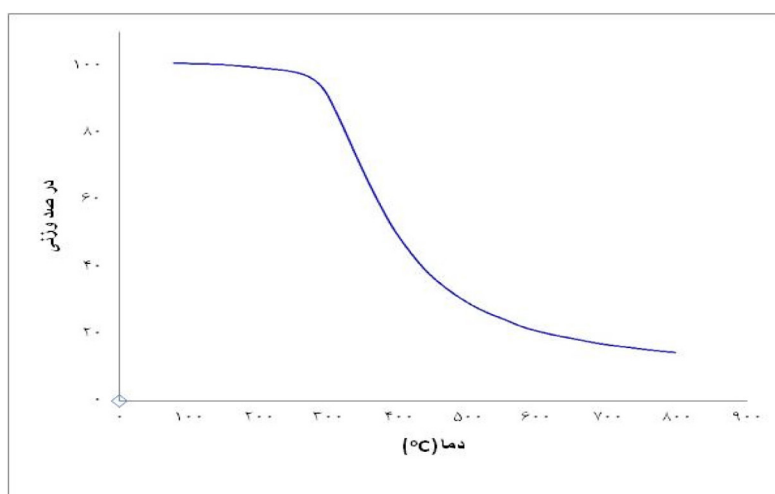
آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) ترپلیمر

به منظور بررسی پایداری حرارتی محصول به دست آمده از طیف سنجی حرارتی^۱ (TGA) استفاده شد. تغییرات وزن نمونه نسبت حرارت در **شکل ۹** آورده شده است. در مرحله اول کاهش وزن، وزن کاهش یافته مربوط به رطوبت نمونه‌ها می‌باشد. در مرحله دوم، کاهش وزن‌ها مربوط به از دست دادن گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید می‌باشد. وزن نهایی ۴۴٪ نمونه می‌باشد که شکل نمودار بیانگر استحکام حرارتی مناسب است. نتایج در **جدول ۸** آورده شده است [۲۶].

سپس در دمای 90°C یک ساعت دیگر واکنش ادامه داده شده و پس از پایین آوردن دما، سدیم متا بی سولفیت برابر با مقدار کل آغازگر استفاده شده جهت پایان دادن به واکنش کوپلیمریزاسیون اضافه شد. محصول به دست آمده به صورت یک محلول با ویسکوزیته بالا، با رنگ متمایل به زرد کمرنگ و بی بو است که مقدار pH آن با افزودن محلول سود تا رسیدن به مقادیر خنثی تا کمی قلیایی تنظیم گردید. سپس این محصول در درون آون قرار داده شد تا خشک گردد و پس از خرد کردن، فرآورده نهایی به دست آمد [۲۵]. **شکل ۸** مراحل ساخت پلیمر و محصولات هر مرحله را نشان می‌دهد.



شکل ۸ نمودار مراحل سنتز بازدارنده



شکل ۹ آنالیز وزن سنجی حرارتی نمونه تر پلیمر

جدول ۸ نتایج وزن سنجی حرارتی نمونه‌های CAN-AMPS-N,NMDA

نمونه	کاهش وزن (%wt)	مراحل تخریبی (°C)	نمونه باقی مانده (درصد وزنی در ۷۵۰ °C)
ACN-AMPS-N,NMDA	۱۰	۲۵-۲۷۰	۴۴
	۴۱	۲۷۰-۴۰۰	
	۵	۴۴۰-۷۵۰	
	۴۰	۳۰۰-۴۵۰	
	۸	۴۵۰-۶۵۰	

بررسی گردید. نسبت‌های حجمی نفت به نرمال هپتان در **جدول ۹** و تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها در حضور رسوب دهنده برای نفت خام در **شکل ۱۰** نشان داده شده است.

بررسی اثر بخشی بازدارنده در نقطه ظهور آسفالتین ویسکوزیته نفت خام با افزودن رسوب‌دهنده، تا زمانی که به یک نقطه انحراف برسد، کاهش می‌یابد؛ نقطه انحراف نشان دهنده رسوب آسفالتین می‌باشد (**۲۸ و ۲۷**) ویسکوزیته ۱۵ نمونه تهیه شده با نسبت‌های متفاوت از نرمال هپتان و نفت خام بیان شده در **جدول ۸**، توسط ویسکومتر SVM ۳۰۰۰ در دمای ۲۵ °C اندازه‌گیری شد. با بررسی نتایج حاصله می‌توان استنباط کرد که با افزایش حجم رسوب دهنده آسفالتین (nC7) ویسکوزیته محلول کاهش می‌یابد. با توجه به مقدار و به ساختار ملکولی بازدارنده ACN-AMPS-N,NMDA (حضور ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک)، تغییری در ویسکوزیته محلول‌ها ایجاد نگردید. ویسکوزیته ۱۵ نمونه تهیه شده [با / بدون] افزودن ۱۰۰۰ ppm از ACN-AMPS-N,NMDA و غلظت‌های متفاوت از nC7 در **شکل ۱۱** نشان داده شده است.

اثر بخشی بازدارنده بر اساس تشکیل نقطه ظهور آسفالتین Onset

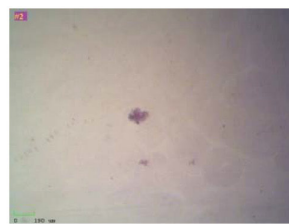
به منظور بررسی اثر بازدارنده سنتز شده و بهینه نمودن آن از شاخص تشکیل ذرات آسفالتین در مجاورت رسوب دهنده نرمال هپتان استفاده شد. یک نمونه نفت مربوط به لایه سروک اتمسفریک با نقطه شروع رسوب^۱ ۵۰:۵۰ (حجم نرمال هپتان/ حجم نفت) به عنوان نمونه پایه استفاده شد. جهت ارزیابی بازدارنده با انجام پانزده آزمایش با درصدهای وزنی متفاوتی از نفت، نرمال هپتان و بازدارنده تهیه گردید و نقطه ظهور آسفالتین مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. ترکیب ACN-AMPS-N,NMDA تغییر محسوسی در نسبت حجم نفت به نرمال هپتان ایجاد نکرد. ترکیب ACN-AMPS-N,NMDA با غلظت ۱۰۰۰ ppm باعث به تعویق افتادن تشکیل نقطه تشکیل رسوب نمونه‌ها گردید، طوری که تشکیل نقطه رسوب از نسبت ۵۰:۵۰ (حجم نرمال هپتان/ حجم نفت) به ۳۰:۷۰ (حجم نرمال هپتان/ حجم نفت) تغییر یافته و اولین انباشتگی آسفالتین در نمونه شماره ۹ مشاهده شد. تشکیل نقطه ظهور آسفالتین توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی

جدول ۹ نسبت‌های حجم مصرفی نفت به نرمال هپتان

نمونه	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
نسبت حجمی نفت به C7	۹۰/۱۰	۸۵/۱۵	۸۰/۲۰	۷۵/۲۵	۷۰/۳۰	۶۵/۳۵	۶۰/۴۰	۵۵/۴۵
نمونه	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	-
نسبت حجمی نفت به C7	۵۰/۵۰	۴۵/۵۵	۴۰/۶۰	۳۵/۶۵	۳۰/۷۰	۲۵/۷۵	۲۰/۸۰	-



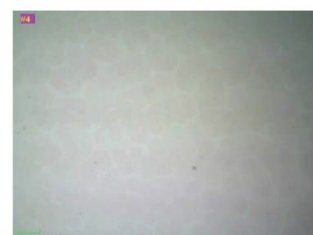
تصویر ۱



تصویر ۲



تصویر ۳



تصویر ۴



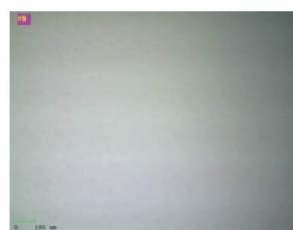
تصویر ۵



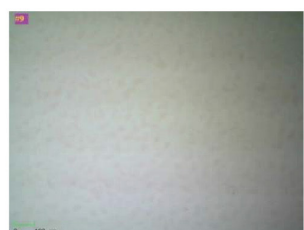
تصویر ۶



تصویر ۷



تصویر ۸



تصویر ۹



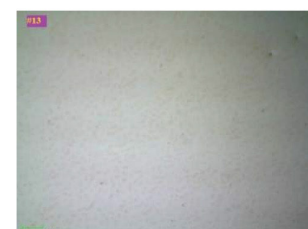
تصویر ۱۰



تصویر ۱۱



تصویر ۱۲



تصویر ۱۳

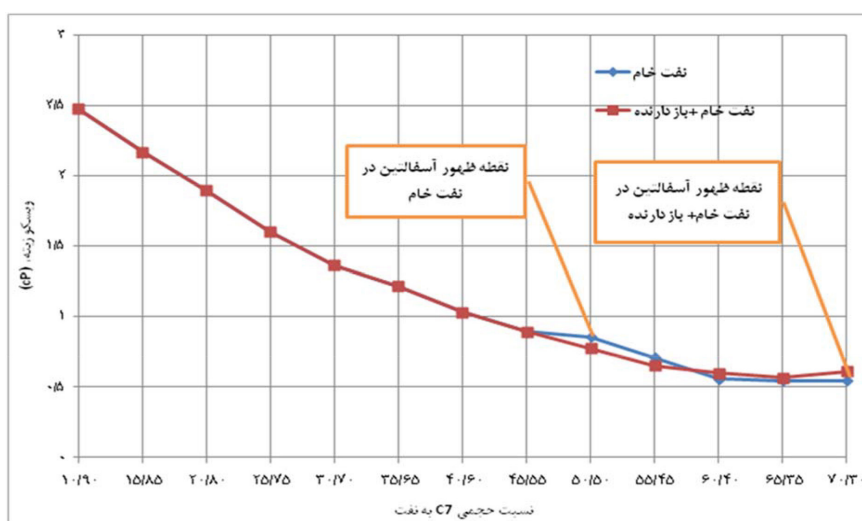


تصویر ۱۴



تصویر ۱۵

شکل ۱۰ تصاویر الکترونی نمونه‌های نفت + نرمال هپتان در حضور بازدارنده ۳ جزیی.



شکل ۱۱ ویسکوزیته نفت + نرمال هپتان + بازدارنده سه جزیی (۱۰۰۰ ppm).

آسفالتین اخذ و در صد عناصر کربن، هیدروژن، گوگرد، اکسیژن، نیکل و وانادیوم تعیین گردید. ساختار مولکول‌های آسفالتین بر اساس خواص فیزیکی و طیف‌های مولکولی آن با استفاده از نرم‌افزار Chem-3D مبتنی بر انرژی باندهای مولکولی و خواص متوسط مولکول‌های آسفالتین ساختار مولکول آسفالتین به شکل قاره‌ای شناسایی شد.

تر پلیمرها به عنوان مولکول‌هایی با قابلیت جذب و پراکنده نمودن مولکول‌های آسفالتین شناسایی شدند. بدین منظور براساس خواص مولکول آسفالتین شناسایی شده، گروه‌های عاملی متناسب روی پلیمر قرارداد شد.

پایداری حرارتی و توانایی تاخیر در نقطه ظهور آسفالتین به عنوان شاخص بازدارنده طراحی شده مورد ارزیابی قرار گرفت. نقطه ظهور آسفالتین به روش مشاهده‌ای با میکروسوپ و تغییرات ویسکوزیته نفت تعیین شد. پایداری حرارتی نیز با استفاده از طیف TGA مورد ارزیابی قرار داده شد. نتایج بیانگر پایداری مناسب بازدارنده طراحی شده و همچنین شرایط ظهور آسفالتین در تغییر نسبت حلال nC7 به نفت از ۵۰/۵۰ در نفت خام به ۳۰/۷۰ در مخلوط نفت و بازدارنده در شرایط اتمسفریک می‌باشد.

با توجه به شکل ۱۱ نقطه ظهور آسفالتین در نسبت ۵۰/۵۰ نفت خام و رسوب دهنده دیده شد. در ادامه با افزودن ۱۰۰۰ ppm از بازدارنده نسبت رسوب‌دهنده nC7 برای نفت خام از نسبت حجمی ۵۰/۵۰ به ۳۰/۷۰ افزایش یافته است. این امر بیانگر عملکرد مناسب بازدارنده می‌باشد.

نتیجه‌گیری

استفاده از روش‌های شیمیایی بازدارنده که به صورت پیوسته یا گسسته به چاه تزریق می‌شوند، یکی از روش‌های موثر جهت جلوگیری از ظهور آسفالتین در هنگام تولید می‌باشد.

بررسی شرایط نقطه ظهور آسفالتین در دماهای مختلف بیانگر کاهش فشار نقطه ظهور با افزایش دما می‌باشد.

به منظور شناسایی ساختار رسوب آسفالتین براساس انرژی بین مولکولی ابتدا رسوبات آسفالتین با فیلتر کردن نفت در فشارهای مختلف اندازه‌گیری و جدا گردید، جرم مولکولی متوسط آسفالتین جدا شده با استفاده از دستگاه ژل کروماتوگرافی اندازه‌گیری و گروه‌های عاملی مولکول آسفالتین با استفاده از طیف‌های FT-IR، C&H NMR شناسایی گردید، سپس به منظور تکمیل شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده آسفالتین نمودار EDX از ذرات

مراجع

- [1]. Misra, S., Abdallah, D., & Nuimi, S. (2013, March). Successful asphaltene cleanout field trial in on-shore abu Dhabi oil fields. In SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference (pp. SPE-164175). SPE. doi.org/10.2118/164175-MS.
- [2]. Grutters., M., Punnapala, S., Abdallah, D.S., Cristea, Z., El Nagger, H.M., Anbumani, S., Sennad, R. Bakri. H.J. (2021). December). Asphaltene mitigation in giant carbonate abu Dhabi fields: a techno-economic comparison between continuous injection and formation squeeze. In Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference (p. D031S100R001). SPE. doi.org/10.2118/207993-MS.
- [3]. Abdallah, D., Grutters, M., Igogo, A., & Singh, M. K. (2022, October). Dynamic mitigation strategy to flow assurance challenges associated with CO₂ EOR in an Onshore Abu Dhabi Field. In Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference (p. D022S168R005). SPE. doi.org/10.2118/211228-MS.
- [4]. Punnapala, S., Abdallah, S.D., Grutters, M., Cristea, Z., El Naggar, H.M., Bahamish, F.J., Senaad, R., Bakri, H.J., Abbas, Z. (2023). Preventing asphaltene deposition by inhibitor squeeze injection: case studies from giant carbonate Abu Dhabi Fields. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition? (p. D031S053R003). SPE. doi.org/10.2118/206319-MS.
- [5]. Kokal, S. L., & Sayegh, S. G. (1995, March). Asphaltenes: the cholesterol of petroleum. In SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference (pp. SPE-29787). Spe. doi.org/10.2118/29787-MS.
- [6]. Lullo, A. G. D., Lockhart, T. P., Carniani, C., & Tambini, M. (1998, October). A techno-economic feasibility study of asphaltene inhibition squeeze treatments. In SPE Europec featured at EAGE Conference and Exhibition? (pp. SPE-50656). SPE. doi.org/10.2118/50656-MS.
- [7]. Leonard, G. C., Ponnappati, R. R., Rivers, G. T., & Wiggett, A. J. (2013, October). Novel asphaltene inhibitor for direct application to reservoir. In SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference (pp. SPE-167294). SPE. doi.org/10.2118/167294-MS.
- [8]. Wu, J., Prausnitz, J. M., & Firoozabadi, A. (1998). Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria. AIChE journal, 44(5), 1188-1199.
- [9]. Ali, L.H. and K.A. Al-Ghannam (2017), Investigations into asphaltenes in heavy crude oils. I. Effect of temperature on precipitation by alkane solvents. Fuel, 1981. 60(11): p. 1043-1046. doi.org/10.1016/0016-2361(81)90047-8.
- [10]. Guzmán, R., Ancheyta, J., Trejo, F., & Rodríguez, S. (2017). Methods for determining asphaltene stability in crude oils. Fuel, 188, 530-543. doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.012.
- [11]. Jamaluddin, A.K.M., Creek, J., Kabir, C.S., McFadden, J.D., D>cruz, D., Manakalathil, J., Joshi, N. and Ross, B., 2002. Laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability. Journal of Canadian Petroleum Technology, 41(07). doi.org/10.2118/02-07-04.
- [12]. Fan, T., Wang, J., & Buckley, J. S. (2002, April). Evaluating crude oils by SARA analysis. In SPE Improved Oil Recovery Conference? (pp. SPE-75228). SPE. doi.org/10.2118/75228-MS.
- [13]. Afshari, S., Kharrat, R., & Ghazanfari, M. H. (2010, June). Asphaltene precipitation study during natural depletion at reservoir conditions. In SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition in China (pp. SPE-130071). SPE. doi.org/10.2118/130071-MS.
- [14]. Maqbool, T., Srikratiwong, P., & Fogler, H. S. (2011). Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes. Energy & Fuels, 25(2), 694-700. doi.org/10.1021/ef101112r.
- [15]. Gaona, J. A. S., Manrique, J. P. B., & Majé, Y. M. (2010). Predicción de la estabilidad de los asfaltenos mediante la utilización del análisis SARA para petróleos puros. Ingeniería y Región, 7, 103-110. ISSN: 1657-6985.
- [16]. Salou, M., Siffert, B., & Jada, A. (1998). Relationship between the chemical properties of bitumens and their colloidal properties in water. Fuel, 77(4), 339-341. doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00208-1.
- [17]. Salou, M., Siffert, B., & Jada, A. (1998). Interfacial characteristics of petroleum bitumens in contact with acid water. Fuel, 77(4), 343-346. doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00207-X.
- [18]. Amin, J. S., Nikooee, E., Ghatee, M. H., Ayatollahi, S., Alamdari, A., & Sedghamiz, T. (2011). Investigating the effect of different asphaltene structures on surface topography and wettability alteration. Applied Surface Science, 257(20), 8341-8349. doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.123.
- [19]. Trejo, F., Ancheyta, J., & Rana, M. S. (2009). Structural characterization of asphaltenes obtained from hydroprocessed crude oils by SEM and TEM. Energy & Fuels, 23(1), 429-439. doi.org/10.1021/ef8005405.
- [20]. Syunyaev, R. Z., Balabin, R. M., Akhatov, I. S., & Safieva, J. O. (2009). Adsorption of petroleum asphaltenes onto reservoir rock sands studied by near-infrared (NIR) spectroscopy. Energy & Fuels, 23(3), 1230-1236. doi.org/10.1021/ef8006068.
- [21]. Bjorøy, Ø., Fotland, P., Gilje, E., & Høiland, H. (2012). Asphaltene precipitation from Athabasca Bitumen using an aromatic diluent: a comparison to standard n-Alkane liquid precipitants at different temperatures.

- Energy & fuels, 26(5), 2648-2654. doi.org/10.1021/ef201395x.
- [22]. Smith, D. F., Klein, G. C., Yen, A. T., Squicciarini, M. P., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2008). Crude oil polar chemical composition derived from FT-ICR mass spectrometry accounts for asphaltene inhibitor specificity. *Energy & Fuels*, 22(5), 3112-3117. doi.org/10.1021/ef800036a.
- [23]. Abdullah, M. M., & Al-Lohedan, H. A. (2021). Synthesis and characterization of tannic acid esters and their performances as asphaltenes dispersants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 201, 108389. doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108389.
- [24]. Shi, L., Liu, C., Chen, M., Hua, Z., Ye, Z., & Zhang, J. (2021). Synthesis and evaluation of a hyper-branched copolymer as viscosity reducer for offshore heavy oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 108011. doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108011.
- [25]. Alemi, F. M., Dehghani, S. A. M., Rashidi, A., Hosseinpour, N., & Mohammadi, S. (2021). Synthesis of MWCNT-Fe₂O₃ nanocomposite for controlling formation and growth of asphaltene particles in unstable crude oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 615, 126295. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126295.
- [26]. Ghanem, A., Alharthy, R. D., Desouky, S. M., & El-Nagar, R. A. (2022). Synthesis and characterization of imidazolium-based ionic liquids and evaluating their performance as asphaltene dispersants. *Materials*, 15(4), 1600. doi.org/10.3390/ma15041600.
- [27]. Escobedo, J., & Mansoori, G. A. (1995). Viscometric determination of the onset of asphaltene flocculation: A novel method. *SPE Production & Facilities*, 10(02), 115-118. doi.org/10.2118/28018-PA.
- [28]. Soleymanzadeh, A., Yousefi, M., Kord, S., & Mohammadzadeh, O. (2019). A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(2), 1375-1396.
- [29]. Ancheyta, J., Trejo, F., & Rana, M. S. (2010). *Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils*. CRC Press. doi.org/10.1201/9781420066319.
- [30]. Oliver C. Mullins, (2020). *Petroleum Asphaltenes: Part 1*, Springer.
- [31]. Francisco M. Vargas, Tavakkoli M. (2021). *Asphaltene deposition fundamentals, Prediction, Prevention, and Remediation*, Published March 31, by CRC Press, ISBN



Synthesis of a Polymeric Inhibitor to Mitigate Asphaltene Formation Using the Molecular Structure of Asphaltene in One of Iranian Field

Amin Maleki, Hassan Naderi*, Abbas Shaharabdi and Turaj Behruz

Upstream Section (RIPI), Tehran, Iran

DOI: 10.22078/pr.2025.5559.3466

Received: October 27, 2024

Accepted: April 14, 2025

Introduction

Asphaltenes are complex polyaromatic molecules containing carbon, hydrogen, oxygen, sulfur, and nitrogen atoms with high molecular weight. These compounds are polar in nature, and they are present in different amounts and forms in the composition of crude oil. Under normal reservoir conditions, asphaltenes exist as colloidal particles stabilized by other components in crude oil, such as resins. In fact, resins interact with asphaltene molecules to keep them dispersed and prevent the accumulation and precipitation of these heavy compounds. Changes in the thermodynamic conditions of the reservoir fluid, such as pressure, temperature, and composition of the reservoir fluids, lead to the instability of asphaltene particles and their release from the crude oil solution, creating asphaltene precipitates. Asphaltene deposition leads to problems such as formation damage, blockage and clogging of the well wall and production pipes, resulting in reduced or stopped production, blocked flow lines and reduced efficiency of production equipment. Moreover, these problems are observed in all stages of oil production, namely primary recovery, secondary recovery and increased recovery. Therefore, minimizing the problems caused by asphaltene deposition is one of the most important challenges for oil companies. On the other hand, the complex nature of asphaltene particles and the limited data available make it challenging to develop and implement a complete field solution that is also economically

viable. Today, various methods are used to prevent asphaltene deposition, remove the formed deposits and reduce the problems caused by it. Furthermore, solvents, inhibitors and asphaltene dispersants each play a different role in controlling and managing asphaltene deposits in the oil and gas industry.

Materials and Methods

Crude oil contains various substances with different chemical structures and molecular weights [1]. The composition of crude oil varies greatly depending on its source. For operational purposes, crude oil is often represented by four major fractions: saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA). The amount of asphaltene in the oil is measured using the IP143 method, which is 0.23% by mass in the sample. The other SARA cuts are determined using the modified ASTM D6560 method on atmospheric oil.

The sample was injected into the DBR-PVT-JEFRI cell at 8000 psi and at reservoir temperature, and the energy intensity reaching the laser collector was measured and recorded during a 70 psi pressure drop and a 2-minute equilibration time at each stage. The formation pressure of asphaltene AOP particles was measured using the PVT-JEFRI cell with an NIR laser at temperatures of 80, 140, 200, and 260°F. The trend of changes is shown in Fig. 1. The trend of changes shows a decrease in AOP pressure with increasing temperature [2,3].

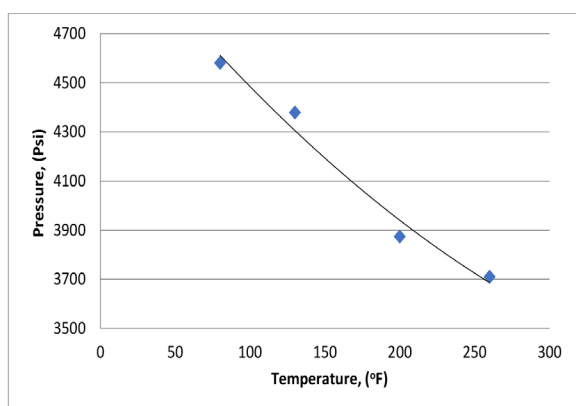


Fig 1 Onset pressure Vs. temperature.

Sediment values Asphaltene was measured at a tank temperature of 260 °F in the pressure range of 6000 to 1350 psi using a 0.5 micron cellulose filter. In order to determine the amount of asphaltene separated, the sample was first heated and homogenized at a temperature and pressure above the sediment formation conditions. Then, at each stage, the amount of asphaltene separated was obtained based on the asphaltene dissolved in the filtered oil. The results indicate that 0.12 mass percent of asphaltene was separated at saturated pressure. The results are shown in Fig. 2. Based on the results, the pressure of asphaltene particle formation at tank temperature is 5300 Pa [4,5].

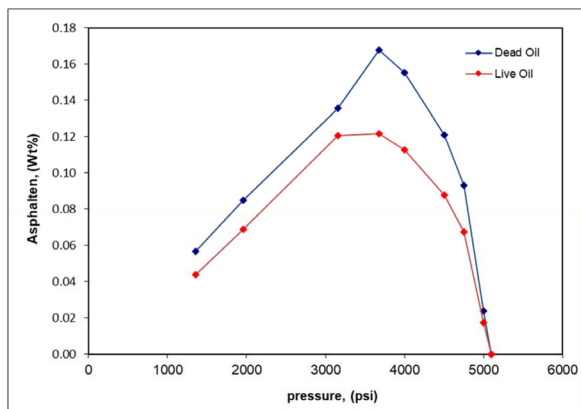


Fig. 2 Pressure dependency of Asphaltene aggregated for dead and live oil

Results and Discussion

In order to investigate the effect of the synthesized inhibitor and optimize it, the asphaltene particle formation index in the vicinity of the normal heptane precipitator was used. An oil sample from the atmospheric turbidity layer with a precipitation starting point of 50:50 (normal heptane volume/oil volume) was used as a base sample. In order to evaluate the inhibitor, fifteen experiments were conducted with different weight percentages of oil, normal heptane, and inhibitor, and the asphaltene emergence point was measured. The AMPS-N,NMDA-AA polymer combination did not cause a noticeable change in the

oil to normal heptane volume ratio. The ACN-AMPS-N,NMDA polymer combination with a concentration of 1000 ppm delayed the formation of the precipitation point of the samples, so that the precipitation point formation ratio changed from 50:50 (normal heptane volume/oil volume) to 30:70 (normal heptane volume/oil volume), Fig. 3.

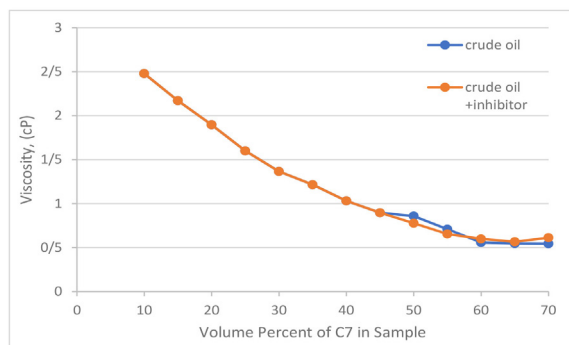


Fig. 3 Variation of viscosity of crude oil plus inhibitor.

Conclusions

The use of inhibitory chemical methods that are injected continuously or intermittently into the well is one of the effective methods to prevent the appearance of asphaltene during production.

Investigating the conditions of the asphaltene appearance point at different temperatures indicates a decrease in the appearance point pressure with increasing temperature.

In order to identify the structure of asphaltene deposits based on intermolecular energy, first the asphaltene deposits were measured and separated by filtering oil at different pressures, the average molecular mass of the separated asphaltene was measured using a gel chromatography device and the functional groups of the asphaltene molecule were identified using FT-IR and C&H NMR spectra, then in order to complete the identification of asphaltene constituents, an EDX chart was obtained from asphaltene particles and the percentage of carbon, hydrogen, sulfur, oxygen, nickel and vanadium elements was determined. became

The structure of asphaltene molecules was identified based on its physical properties and molecular spectra using Chem-3D software based on the energy of molecular bonds and the average properties of asphaltene molecules.

Terpolymers were identified as molecules with the ability to absorb and disperse asphaltene molecules. For this purpose, based on the properties of the identified asphaltene molecule, appropriate functional groups were placed on the polymer.

Thermal stability and the ability to delay the asphaltene appearance point were evaluated as an indicator of the designed inhibitor. The asphaltene appearance point was determined by observation with a microscope and changes in oil viscosity. Thermal stability

was also evaluated using TGA spectrum. The results indicate the appropriate stability of the designed inhibitor and also the conditions for asphaltene appearance in changing the ratio of nC7 solvent to oil from 50/50 in crude oil to 70/30 in the oil and inhibitor mixture under atmospheric conditions.

References

1. Wu, J., J.M. Prausnitz, and A. Firoozabadi, (1998). Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria. *AIChE journal*, 44(5): 1188-1199.
2. A.K.M. Jamaluddin, J. Creek, C.S. Kabir, J.D. McFadden, D. D'Cruz, J. Manakalathil, N. Joshi, B. Ross,(2002). Laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability. *Journal of Canadian Petroleum Technology*. 41(07), p. 152-160, DOI: 10.2118/02-07-04
3. Fan, T., J. Wang, and J.S. Buckley.(2002). Evaluating crude oils by SARA analysis. in *SPE/DOE improved oil recovery symposium*. OnePetro.
4. Maqbool, T., P. Srikiratiwong, and H.S. Fogler, (2011). Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes. *Energy & fuels*, 25(2): p. 694-700
5. Ørjan Bjørøy, Per Fotland, Eimund Gilje, Harald Høiland, (2012). Asphaltene precipitation from Athabasca Bitumen using an aromatic diluent: a comparison to standard n-Alkane liquid precipitants at different temperatures. *Energy & fuels*, 26(5): p. 2648-2654. doi.org/10.1021/ef201395x.