مطالعه آزمایشگاهی کارایی کمک‌حلال‌های مختلف و حلال جایگزین برای کاهش استفاده از حلال‌های آروماتیکی در فرآیند آسفالتین‌زدایی از چاه‌های نفت

سعید حسن‌زاده[۱]، هادی باقرزاده[۲]، منصور جهانگیری[۱] و عباس شهرآبادی*[۲]

۱- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه سمنان، ایران

۲- مرکز ازدیاد برداشت از مخازن، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۲۲

چکیده

تشکیل و رسوب آسفالتین در نفت خام یکی از مشکلات جدی صنعت نفت است و توجه بسیاری از محققان را جلب کرده است. یکی از اصلی‌ترین راه‌های مقابله با این مشکل در صنعت نفت، و به‌خصوص در چاه‌های نفت، استفاده از حلال‌های شیمیایی است. مهم‌ترین حلالی که برای رفع رسوبات آسفالتین در چاه‌های نفت استفاده می‌شود زایلن است که اثرات مخرب زیست‌محیطی دارد و ایمنی را در مراحل استخراج کم می‌کند. با توجه به افزایش استفاده از زایلن و مضرات آن، نیاز کاهش استفاده از زایلن یا به‌کارگیری مواد دیگر به جای این ماده در صنعت نفت بیش از پیش احساس می‌شود. هدف از این پژوهش یافتن حلال جایگزین و یا کم کردن مصرف حلال‌های آروماتیکی به‌ویژه زایلن و تولوئن با استفاده از کمک‌حلال‌هاست، از این رو ابتدا آزمایش‌هایی برای بررسی عمل‌کرد زایلن در حضور کمک‌حلال‌های نفت سفید و گازوییل در چندین دما انجام شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که کارایی زایلن در حضور نفت سفید به‌مراتب بهتر از گازوییل است و برای تمام نمونه‌ها درصد حلالیت با افزایش دما افزایش می‌یابد. در ادامه ترپن به‌عنوان حلال جایگزین و سازگار با محیط زیست در دمای محیط و دمای ۸۰°C مطالعه شد و نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که ترپن‌ها نسبت به حلال‌های آروماتیکی حلالیتی قابل‌قبول را نشان می‌دهند ولی در حضور نفت سفید و گازوییل کارایی‌شان از زایلن و تولوئن کم‌تر است.

کلمات کلیدی: رسوب آسفالتین، حلال آروماتیکی، زایلن، تولوئن، کمک‌حلال، ترپن، نفت سفید، گازوییل.

مقدمه

تشکیل رسوب آسفالتین هنگام تولید و فرآورش هیدروکربن‌های طبیعی و سنتزی در سراسر دنیا یک مشکل اساسی است[۱]. نیاز صنعت نفت به منابع بیش‌تر هیدروکربنی و تولید از مخازن نفت سنگین و متعاقبا وجود مقدار بیش‌تر آسفالتین و کاربرد روزافزون روش‌های ازدیاد برداشت نفت برای تولید بیش‌تر، نقش آسفالتین و مشکلات ناشی از تشکیل رسوب آن را پراهمیت کرده است.

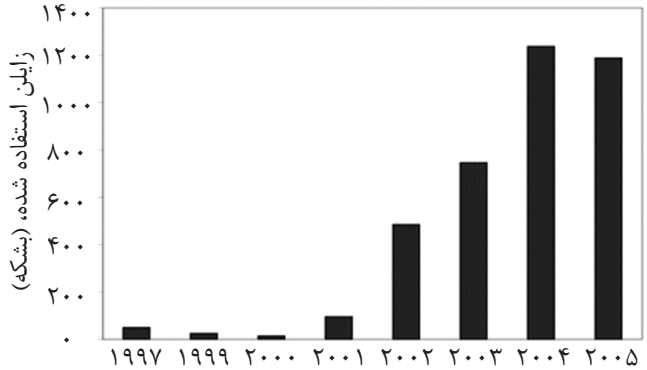
*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی shahrabadia@ripi.ir

در برخی میادین نفتی جهان، رسوب آسفالتین در خلال تولید و فرآورش نفت از مسائل بسیار جدی محسوب می‌شود. در بعضی از میادین چاه‌هایی بوده‌اند که در آغاز بهره‌برداری ۳۰۰۰ بشکه در روز دبی تولیدی داشته‌اند، اما در مدتی کوتاه پس از تولید، جریان نفت در آنها قطع شده است. هزینه تعمیر و رفع اشکال این چاه‌ها بسیار زیاد است[۲]. رسوب آسفالتین، به‌علت اثر بسیار شدید بر قابلیت ترکنندگی[1]، موجب کاهش نفوذپذیری[2] و در نتیجه کاهش تولید و افزایش هزینه‌های فرآیندی می‌شود. به‌طور کلی مشکل رسوب آسفالتین از مخازن نفت تا تجهیزات فرآیندی و پالایش وجود دارد که باعث تحمیل زمان‌های توقف طولانی تولید و هزینه‌های بالای پاک‌سازی و تعمیر و نگه‌داری می‌شود.

حلال‌های شیمیایی تقریبا از اواخر دهه ۱۹۶۰ میلادی برای چاه‌های با عمق کم استفاده شدند[۳]. زایلن[3] یکی از قدیمی‌ترین حلال‌هایی است که برای حذف رسوبات آلی به کار می‌رود و در چاه‌های نفتی ایران نیز به‌عنوان سیال انگیزشی کاربرد بسیار دارد. مقدار استفاده از زایلن در یکی از بزرگ‌ترین شرکت‌های نفت و گاز ایران به ۹۲۰۰ بشکه در سال رسیده است. شکل ۱ استفاده از زایلن در ۱۱ حلقه چاه را به‌مدت هشت سال در یکی از میادین نفتی ایران نشان می‌دهد[۴].

به‌دلیل فرّار بودن زایلن، قسمت اعظم آن به اتمسفر وارد می‌شود. این ماده در برابر تجزیه نور مقاوم است. با افزایش آگاهی و شناخت از تاثیر حلال‌های آروماتیکی بر محیط زیست و سلامت انسان، تدوین قوانین و مقررات نظارت بر استفاده از این مواد شیمیایی سیر فزونی داشته است. از طرف دیگر زایلن قابلیت ترشوندگی سطح سنگ را تغییر نمی‌دهد و تاثیر آن اغلب کوتاه‌مدت است. علاوه بر این، زایلن نقطه اشتعال پایینی دارد(۲۵ تا ۲۹°C) که این خود باعث به وجود آمدن خطرات عملیاتی مختلف مانند آتش گرفتن مخزن و آتش‌سوزی در محیط نیز می‌شود و اجزای نامطلوب زیست‌محیطی مانند بنزن، اتیل بنزن و تولوئن[4] نیز در آن وجود دارند[۵].

در اغلب کشورها و هم‌چنین در مرکز و جنوب آمریکا، سازمان‌های دولتی مصرف و تولید زایلن را به‌شدت کنترل می‌کنند[۶]. اداره کل بهداشت و ایمنی شغلی امریکا ترازهایی معین از زایلن را در محیط کار به‌شکل قانونی مدون کرده و بیش‌ترین مقدار مجاز زایلن در هوای کارگاه در خلال hr ۸ کار در روز و در مدت hr ۴۰ کار در هفته ۱۰۰ قسمت در میلیون تعیین شده است[۶]. متاسفانه در ایران هیچ گونه تحقیقی که مقدار خطرات استفاده زایلن را نشان دهد انجام نشده است.



شکل ۱ مقدار استفاده از زایلن در ۱۱ حلقه چاه نفت ایران به‌مدت ۸ سال[۴].

1. Wettability
2. Permeability
3. Xylene
4. Toluene

از همان ابتدا به‌دلیل مضررات زیست‌محیطی، تلاش‌های زیادی برای جای‌گزینی این مواد(تولوئن و زایلن) آغاز شدند. در سال ۱۹۹۱ تربویچ و کینگ با استفاده از کمک‌حلال‌های آب‌دوست توانستند در چندین چاه در کانادا مانند آلبرتا و وایومینگ به نتایج مطلوبی برسند. در بعضی از چاه‌ها درصد پیشرفت کار تا ۱۰درصد افزایش یافت و در بعضی دیگر نتایج تغییر خاصی نکرده بودند[۳]. در سال ۱۹۹۵، دی‌بوییر و همکارانش استفاده از دیزل برای بهبود عمل‌کرد را بررسی کردند که نتایج نشان دادند استفاده از دیزل در شستشوی چاه باعث افزایش کارایی کل فرآیند شد[۷]. در سال ۱۹۹۶ جمال‌الدین و همکارانش از نفت فاقد آسفالتین به‌عنوان کمک‌حلال استفاده کردند؛ مقدار حلالیت از حلال‌های آروماتیکی کم‌تر بود، اما استفاده از حلال آروماتیکی به‌شدت کاهش یافت[۸]. در سال ۱۹۹۸، مینیسویس و همکارانش، در یک تحقیق جامع و کلی درباره کمک‌حلال‌های موجود برای بهبود عمل‌کرد آسفالتین، فهرستی از این مواد را ارایه کردند. این مواد براساس تئوری مشخصه حلالیت و ساختار مولکولی آن انتخاب شدند و موادی مانند الکل‌ها، آمین‌ها و کتون‌ها را در بر می‌گرفتند[۲]. در دهه اول قرن بیست و یکم تحقیقات درباره کمک‌حلال‌ها به سمت استفاده از مدل‌های ریاضی برای دست‌یابی به حلال مناسب پیش رفتند. در این سال کبیر و همکارانش مدلی کامپیوتری را برای انتخاب حلال براساس مشخصه ترمودینامیکی حلالیت هیلدبرانت ارایه کردند. در این تحقیق ماده‌هایی که براساس خواص آسفالتین موردنظر توانایی انحلال آن را داشتند معرفی شدند[۹]. در سال ۲۰۰۳، جیمز کرتیس و همکارانش، به‌دنبال کاهش استفاده از حلال زایلن در مخازن، از ماده‌ای طبیعی به نام ترپن[1] استفاده کردند که معمولا از صمغ درختان به دست می‌آید و یک حلال با ساختار آروماتیکی است که در صنایع مختلف رنگ و غذا به‌عنوان حلال یا اسانس به کار می‌رود. با این تحقیق جای‌گزینی مناسب برای زایلن به‌منظور از بین بردن رسوبات آلی در مخازن نفتی معرفی شد[۱۰]. در سال ۲۰۰۷ بری و همکارانش از یک نوع حلال زیست‌تجدیدپذیر برای از بین بردن رسوبات آسفالتینی استفاده کردند. این نوع حلال‌ها معمولا در صنایع الکترونیک و ساخت رنگ و کف‌پوش استفاده می‌شوند و قابلیت رقابت با زایلن را دارد و می‌تواند جای‌گزین آن شود[۱۱]. از میان حلال‌های معرفی‌شده، در سال‌های اخیر به ترپن‌ها به‌عنوان یک حلال و تمیزکننده قوی بیش‌تر توجه شده است. ترپن‌ها حلالیت بالایی دارند و سرعت تجدیدپذیری‌شان بیش از زایلن و خواص سمی و قابلیت اشتعال‌شان کم‌تر از آن است[۴]. این حلال گیاهی از واحدهای ایزوپرن با فرمول مولکولی $(C_5H_8)_n$ تشکیل شده است که n تعداد واحدهای ایزوپرن را نشان می‌دهد. یکی دیگر از برتری‌های ترپن به زایلن قابلیت انتشار آن در آب، آب‌نمک رقیق یا حلال‌های اسیدی بدون احتیاج به صرف مقدار زیادی انرژی برشی اختلاط است[۱۰]. از چالش‌های استفاده از زایلن می‌توان به مشکل به دست آوردن یک مخلوط همگن از آب و زایلن، به‌دلیل تمایل آن به جدا شدن از آب به‌دلیل تفاوت چگالی، اشاره کرد. این مشکل هم در مخزن اختلاط روزمینی و هم در چاه به وجود می‌آید. جیمز کرتیس و همکارانش قابلیت ترشوندگی حلال ترپن را با دیگر حلال‌ها مقایسه کردند و مشخص شد که حلال ترپن شرایط آب‌دوست را کاملا مهیا می‌کند و باعث افزایش نفوذپذیری نسبی نفت می‌شود که خود به عدم‌جذب آسفالتین در سطح سازند می‌انجامد[۴].

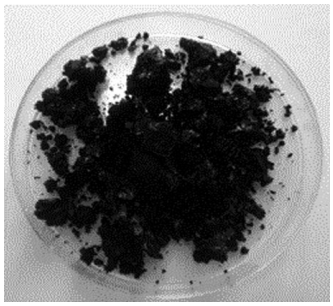
متاسفانه تاکنون در کشور ما در زمینه اثرات استفاده از کمک‌حلال‌هایی مانند گازوییل و نفت سفید بر کارایی زایلن و حلال‌هایی جای‌گزین مانند ترپن‌ها، که با محیط زیست نیز سازگاراند، تحقیقات خاصی انجام نشده‌اند.

1. Terpene

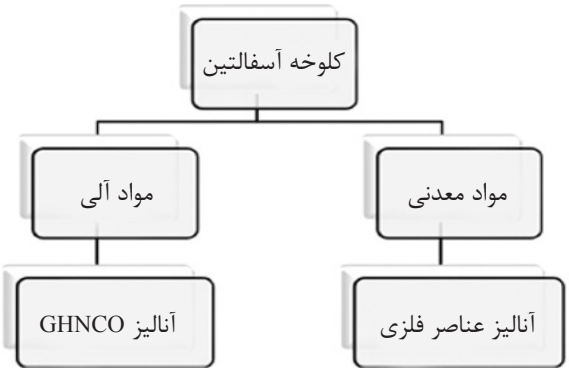
از این رو در این مقاله سعی شده اثر نوعی متفاوت از ترپن یعنی "دی-لیمونن"[1] بر چاه‌های نفت ایران، با مشخصات و شرایط متفاوت، و عمل‌کرد زایلن در حضور کمک‌حلال‌ها بررسی شود و این مواد با ترپن مقایسه شوند. امید است در آینده و با انجام مطالعات بیش‌تر این تحقیقات در سطح میدانی شود و شرایط برای استفاده بیش‌تر از این ماده به‌جای حلال‌هایی مضر مانند زایلن فراهم شوند.

مواد آزمایش و روش انجام آزمایش‌ها

در این پژوهش عمل‌کرد حلال‌های آروماتیکی شامل زایلن و تولوئن در حضور کمک‌حلال‌های نفت سفید و گازوییل در دمای محیط و دماهای ۴۰°C و ۸۰°C برای از بین بردن رسوبات آسفالتینی بررسی شده است. ترپن نیز به‌عنوان یک حلال جای‌گزین مطالعه و عمل‌کرد آن با حلال‌های آروماتیکی مقایسه شده است. ترپن استفاده‌شده در این پژوهش از نوع دی-لیمونن است؛ یکی از رایج‌ترین مونوترپن‌های شناخته‌شده که در پوسته مرکبات(مثل پرتقال)(۹۵ درصد روغن پوست پرتقال) و برگ و تنه درختان(مثل کاج) وجود دارد. نام آیوپاک آن متیل-۴ ایزوپروپنیل-سیکلوهگزن است. دی-لیمونن یک مایع شفاف است و از دو واحد ایزوپرن ساخته شده. مطالعات نشان داده‌اند که این ماده خاصیت ضدسرطان دارد و شامل تعدادی آنزیم زیستی است که سرطان‌ها را دفع می‌کنند. عمل‌کرد این حلال‌ها بر یک نمونه آسفالتین یکی از چاه‌های جنوب غربی ایران بررسی شد. چگالی نمونه نفت این چاه ۲۸ API و درصد وزنی آسفالتین در آن ۲/۶ درصد است. در شکل ۲ نمونه کلوخه‌های آسفالتینی گرفته‌شده از سر چاه نشان داده شده است. ابتدا برای تعیین اجزای کلوخه‌های آسفالتین، این کلوخه‌ها براساس مراحل شکل ۳ آنالیز شدند. همان‌طور که از نمودار برمی‌آید، کلوخه‌های آسفالتینی ابتدا به دو جزء مواد آلی و معدنی تقسیم‌بندی می‌شوند که مقدار مواد آلی و معدنی کلوخه‌ها با دو روش سوزاندن[2] مقداری مشخص از کلوخه و یا استخراج به‌کمک حلال[3] تعیین می‌شود.



شکل ۲ نمونه کلوخه آسفالتین.



شکل ۳ آنالیز اجزای کلوخه آسفالتین.

مقدار عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن با روش‌های احتراقی و آنالیز CHNSO تعیین می‌شود. برای تعیین مقدار عناصر فلزی نیز روش‌های نشر اتمی به کار می‌روند. در کلوخه‌های آسفالتینی، شن و ماسه و ترکیبات غیرآلی وجود دارند که حلال‌های آروماتیکی بر آنها بی‌تاثیرانند و می‌توانند بر وزن نمونه کلوخه‌ای که برای ارزیابی انتخاب می‌شود تاثیر بگذارند؛ بنابراین در آزمایش‌های بررسی عمل‌کرد حلال‌ها، ابتدا کلوخه‌های آسفالتین در مقدار کافی از حلال تولوئن ریخته و به‌کمک دستگاه تکان‌دهنده ۱۵ دقیقه کاملا هم زده می‌شوند. سپس با استفاده از قیف بوخنر و پمپ خلاء با فیلتر شماره ۴۱ واتمن، محلول صاف می‌شود.

1. D-limonene
2. Ashing Method
3. Soxhlet Extraction

محلول پس از صاف کردن در زیر هود قرار می‌گیرد تا حلال تولوئن آن تبخیر شود. پس از جدا شدن تولوئن، کلوخه آسفالتین تنها از مواد آلی تشکیل شده و برای شروع آزمایش آماده است.

ابتدا باید مقدار آسفالتین برای انجام آزمایش‌ها تعیین شود. با توجه به این که آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی انجام می‌شوند و با توجه به اطلاعات مقالات دیگر، ۰/۴ gr آسفالتین برای همه آزمایش‌های مقایسه‌ای انتخاب شد. با توجه به رقابتی بودن آزمایش‌ها و هدف پیدا کردن بهترین عمل‌کرد حلال، از ۳۰ cc حلال استفاده شد. علت این انتخاب آن است این مقدار توانایی حل کردن ۰/۴ gr آسفالتین را با حلال‌هایی مشخص دارد و این مقدار می‌تواند معیاری مناسب برای پیدا کردن حلال مناسب باشد(با توجه به مقالات گذشته این مقدار حلال برای این مقدار آسفالتین مناسب است). مراحل انجام آزمایش در شرایط اتمسفریک به این شرح‌اند: ابتدا ۰/۴ gr از آسفالتین وزن می‌شود و درون ظرف نمونه آزمایش قرار می‌گیرد. ۳۰ cc از حلال موردنظر با پیپت جدا و درون ظرف نمونه روی آسفالتین ریخته می‌شود. همان طور که در بالا توضیح داده شد، این مقدار با توجه به مقالات گذشته و هم‌چنین آزمایش‌های اولیه روی نمونه‌ها و حلال‌های مختلف انتخاب شده است. ظرف نمونه آزمایش ۱ تا ۲ min مدام تکان داده می‌شود تا، بسته به توانایی حلال، آسفالتین حل شود. ۲۰ min زمان ماند به محلول داده می‌شود. فیلتر شماره ۴۲ واتمن(۲/۷ میکرومتر) با ترازو وزن می‌شود و درون قیف بوخنر قرار می‌گیرد. با اتصال ارلن خلاء به پمپ مکنده هوا، محلول روی فیلتر ریخته می‌شود. بعد از انجام مرحله فیلتر کردن، فیلتر از قیف جدا می‌شود و ۱۸۰ min در آون[1] در دمای ۷۵°C قرار می‌گیرد تا کاملا خشک شود. پس از خشک شدن، فیلتر دوباره وزن می‌شود. اختلاف وزن اولیه فیلتر و وزن نهایی آن مقدار آسفالتین نامحلول را مشخص می‌کند. به این ترتیب می‌توان درصد حلالیت را از فرمول زیر به دست آورد[۱، ۵، ۱۰ و ۱۱]:

$$\text{درصد حلالیت} = 100 - \left(\frac{\text{وزن ابتدایی فیلتر} - \text{وزن نهایی فیلتر}}{\text{وزن آسفالتین}}\right) \times 100 \quad (1)$$

برای انجام آزمایش در شرایط دمایی، تمام مراحل بالا تکرار می‌شوند با یک تفاوت: پس از اضافه کردن حلال به آسفالتین و ۱ تا ۲ min تکان دادن، ظرف نمونه‌گیری ۱ hr درون حمام آب در دمای موردنظر قرار می‌گیرد و پس از این مدت دوباره مراحل فیلتر کردن محلول و خشک کردن فیلتر کاملا انجام می‌شوند.

نتایج و بحث

در این تحقیق، مقدار مواد آلی و معدنی موجود در کلوخه به روش سوزاندن تعیین و نتایج در جدول ۱ ارایه شده‌اند. طبق انتظار، بخش عمده کلوخه مواد آلی است و تنها حدود ۲/۵٪ آن را مواد معدنی تشکیل داده است. نتایج آنالیز CHNS در جدول ۲ گزارش شده‌اند. در بین عناصر شناسایی‌شده، کربن و هیدروژن عناصر اصلی کلوخه هستند و چون بخش عمده رسوبات آلی‌اند، این نتیجه دور از انتظار نیست. هم‌چنین وجود گوگرد و نیتروژن در ساختار ترکیبات نشان‌دهنده گروه‌های عاملی مانند پترولیوم تیواسید، نفتنیک تیواسید، تیوفنل، تیوالکل و ... است. با توجه به نتایج آنالیز عناصر فلزی کلوخه(جدول ۳)، مقدار عناصر کلسیم، منیزیم، سدیم و آهن در کلوخه‌ها بالاست که دلیل بالا بودن آهن در کلوخه‌ها می‌تواند خوردگی اسیدی دیواره چاه در حین فرآیند اسیدزنی باشد. هم‌چنین اکسید آهن ناشی از یون‌های آهن موجود در آب سازند یا نفت خام می‌تواند منشا تشکیل آهن باشد.

جدول ۱ مقدار مواد آلی و معدنی موجود در کلوخه آسفالتین.

محتوی معدنی(%wt)	مقدار مواد آلی(%wt)
۲/۵	۹۷/۵

1.Oven

جدول ۲ مقدار کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد در کلوخه آسفالتین.

وزن نمونه(gr)	کربن(wt٪)	هیدروژن(wt٪)	نیتروژن(wt٪)	گوگرد(wt٪)	بقیه عناصر(wt٪)
۰/۰۹۲۱	۷۹/۴۵	۸/۸۶۳	۱/۶۹۲	۷/۳۵	۲/۶۴۵

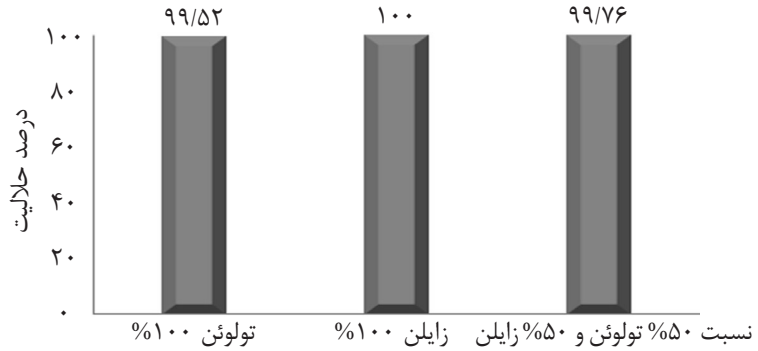
جدول ۳ عناصر فلزی موجود در کلوخه آسفالتین برحسب ppm.

Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Ni	V	Zn
۲۲۵۷	۱۰۵۵۷	۱۲/۷	۴۹۴۴	۹۷۰	۲۲۹۲	۱۱۲۴۸	۱۲۴/۴	۳۳۰/۸	۲۵/۸

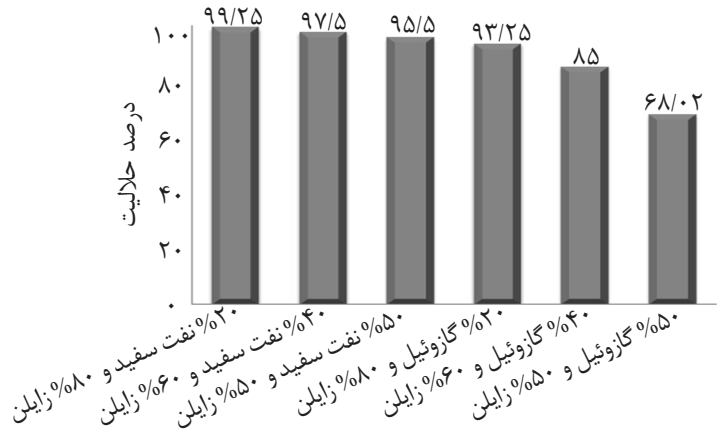
علت بالا بودن مقدار کلسیم، منیزیم و سدیم می‌تواند تشکیل کلرایدها، کربنات‌ها و سولفات‌ها در آب سازند باشد که در طول استخراج نفت خود را نشان می‌دهد. در بررسی عمل‌کرد حلال‌ها، ابتدا درصد حلالیت حلال‌های آروماتیکی زایلن و تولوئن و مخلوط تولوئن- زایلن(نسبت حجمی ۵۰:۵۰) روی کلوخه‌ها بررسی شد. این حلال‌ها توان انحلال کامل رسوبات آسفالتینی را دارند(شکل ۴).

نحوه تزریق حلال‌های رسوب آسفالتین به چاه به این ترتیب است که ابتدا حدود ۲۵۰ گالن گازوییل برای تمیز کردن چاه تزریق می‌شود. بعد از تزریق گازوییل، ۹۰ گالن حلال آروماتیکی برای از بین بردن آسفالتین به چاه تزریق می‌شود. بیش‌تر گازوییل تزریق‌شده از چاه خارج می‌شود، ولی مقدار باقی‌مانده نیز بر عمل‌کرد زایلن تزریقی تاثیری بسزا دارد. بدین ترتیب برای مشخص شدن مقدار تاثیر گازوییل بر حلال‌های آروماتیکی، باید آزمایش‌هایی را با درصدهای حجمی مختلف گازوییل و زایلن انجام داد. در این کار علاوه بر گازوییل، نفت سفید نیز در نسبت‌های حجمی مختلف برای کم‌تر کردن استفاده از حلال‌های آروماتیکی به‌منظور حذف رسوبات در شرایط اتمسفریک بررسی شد. این آزمایش‌ها در سه نسبت حجمی حلال: کمک‌حلال ۸۰ :۲۰، ۶۰ :۴۰ و ۵۰ :۵۰ انجام شدند. شکل‌های ۵ و ۶ حلالیت این کمک‌حلال‌ها را به‌ترتیب با زایلن و تولوئن نشان می‌دهند. با توجه به نتایج، در تمام نسبت‌ها، گازوییل کارایی زایلن و تولوئن را بسیار بیش از نفت سفید کاهش می‌دهد. هم‌چنین عمل‌کرد گازوییل در حضور تولوئن از زایلن بهتر است، ولی نفت سفید در حضور زایلن عمل‌کردی بهتر دارد. از این رو با توجه به ماهیت مشابه این دو کمک‌حلال، بهتر است از نفت سفید به‌عنوان تمیزکننده چاه استفاده شود تا هم کارایی زایلن افزایش یابد و هم بتوان از مقدار استفاده از آن کاست. با انجام آزمایش در نسبت‌های پایین‌تر، این مقدار حلالیت کاهشی چشم‌گیر داشته است. بهینه‌ترین نسبتی که هم مقداری قابل‌توجه از زایلن را کاهش می‌دهد و هم درصد حلالیت بالایی دارد نسبت ۵۰:۵۰ زایلن به نفت سفید است.

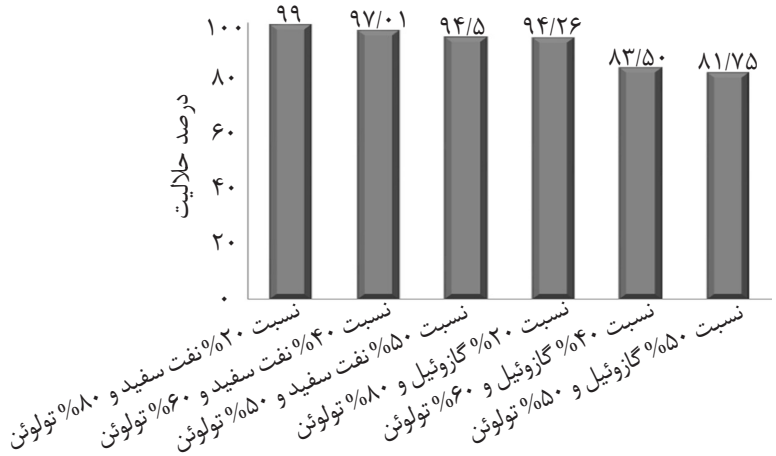
برای تعیین اثر دما بر کارایی مخلوط کمک‌حلال‌ها و حلال‌های آروماتیکی، آزمایش‌ها در دو دمای سر چاه(۴۰°C) و ته چاه(۸۰°C)، برای نسبت ۵۰٪ کمک‌حلال به ۵۰٪ حلال آروماتیکی تکرار شدند که نتایج آنها در شکل ۷ نمایش داده شده‌اند. اثر تغییر دما بر انحلال‌پذیری یک ماده به جذب شدن یا آزاد شدن گرما هنگام تهیه محلول اشباع‌شده آن ماده بستگی دارد. با استفاده از اصل لوشاتلیه می‌توان اثر تغییر دما بر انحلال‌پذیری یک ماده را پیش‌بینی کرد. اگر فرآیند انحلال ماده حل‌شونده گرماگیر باشد، انحلال‌پذیری آن ماده با افزایش دما افزایش و اگر انحلال ماده حل‌شونده فرآیندی گرماده باشد، با افزایش دما، انحلال‌پذیری ماده حل‌شونده کاهش می‌یابد. انحلال آسفالتین در حلال موردنظر گرماگیر است و مشخصاً درصد حلالیت با افزایش دما، برای تمام نمونه‌های حلال، افزایش یافته است.



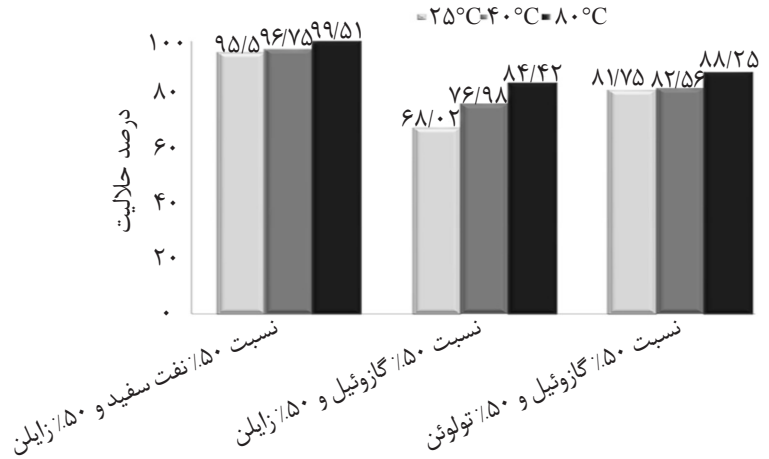
شکل ۴ درصد حلالیت حلال آروماتیکی زایلن و تولوئن.



شکل ۵ درصد حلالیت زایلن با درصدهای مختلف کمک‌حلال‌های نفت سفید و گازوییل.



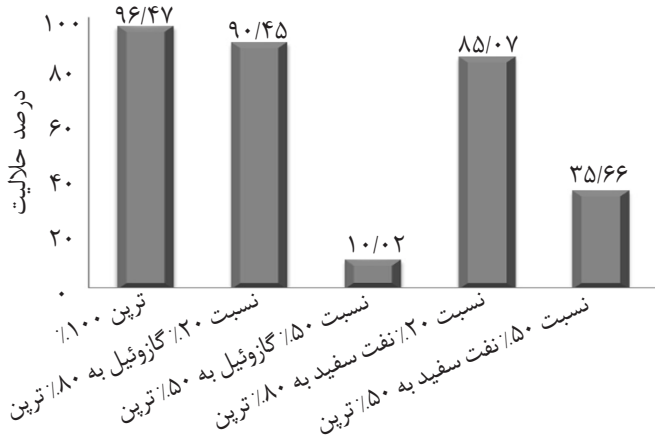
شکل ۶ درصد حلالیت تولوئن با درصدهای مختلف کمک‌حلال‌های نفت سفید و گازوییل.



شکل ۷ درصد حلالیت ۵۰٪ زایلن وتولوئن با نفت سفید و گازوییل در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۸۰ °C.

افزایش درصد حلالیت مخلوط‌هایی با درصد حلالیت کم‌تر بیش‌تر بوده است؛ به‌عبارت دیگر برای نسبت ۵۰:۵۰ نفت سفید به زایلن، افزایش دما تاثیر کمی بر درصد حلالیت داشته است، در حالی که برای نسبت ۵۰:۵۰ گازوییل به زایلن، درصد حلالیت ۱۶٪ افزایش یافته است. همان طور که در مقدمه نیز گفته شد، ترپن‌ها حلال‌هایی آروماتیکی بر پایه گیاهی‌اند که سرعت تجدیدپذیری‌شان بیش از زایلن و خواص سمی و قابلیت اشتعال‌شان کم‌تر از آن است. عمل‌کرد ترپن به‌تنهایی و هم‌چنین در حضور گازوییل و نفت سفید آزمایش شد و نتایج در شکل ۸ ارایه شده‌اند. درصد حلالیت ترپن ۹۶/۴۷٪ است که بسیار به حلال‌های آروماتیکی زایلن و تولوئن نزدیک است و نشان می‌دهد که می‌تواند جای‌گزینی مناسب برای حلال‌های آروماتیکی باشد. کارایی ترپن در حضور کمک‌حلال‌ها، به‌خصوص در نسبت ۵۰:۵۰، به‌شدت کاهش می‌یابد؛ از این رو در آزمایش‌های میدانی باید این مسئله را نیز در نظر گرفت که حضور گازوییل می‌تواند کارایی ترپن‌ها را برای حذف رسوبات آسفالتین بسیار کاهش دهد.

برای بررسی عمل‌کرد ترپن به‌تنهایی و در حضور کمک‌حلال‌ها، آزمایش‌ها در دمای ۸۰°C دوباره تکرار شدند(شکل ۹). با توجه به این نتایج، در دمای ۸۰°C، ترپن توانست تمام کلوخه آسفالتینی را حل کند، اما افزایش دما نمی‌تواند درصد حلالیت مخلوط ترپن و کمک‌حلال‌ها را چندان افزایش دهد.



شکل ۸ درصد حلالیت ترپن و کمک‌حلال‌های نفت سفید و گازوییل.

شکل ۹ درصد حلالیت ترپن و کمک‌حلال‌های نفت سفید و گازوییل در دمای ۲۵ و ۸۰°C.

نتیجه‌گیری

هدف این پژوهش کاهش مقدار مصرف حلال‌های آروماتیکی و استفاده از حلال‌های کم‌خطرتر به جای آنها بود. نتایج این پژوهش را می‌توان به شکل زیر خلاصه کرد:

- عمل‌کرد درصدهای مختلف نفت سفید به‌همراه زایلن در حذف رسوبات آسفالتینی بسیار عالی است. با استفاده از این کمک‌حلال به‌جای گازوییل در عملیات‌های درمان چاه می‌توان استفاده از حلال آروماتیکی را بسیار کاهش داد؛
- در تمام نمونه‌های حلال مطالعه‌شده در این تحقیق، افزایش دما سبب افزایش درصد حلالیت نمونه‌ها شد و اثر افزایش دما بر نمونه‌های با درصد حلالیت کم‌تر بیش‌تر بود؛
- نتایج آزمایش‌های انجام‌شده روی ترپن نشان دادند که ترپن به‌تنهایی کارایی نسبتا بالایی دارد که قابل‌مقایسه با حلال‌های آروماتیکی مانند زایلن و تولوئن است در حالی که در حضور کمک‌حلال‌ها کارایی آن بیش از زایلن و تولوئن کاهش می‌یابد؛
- ترپن‌ها نسبت به حلال‌های آروماتیکی رسوبات آسفالتینی مزایای بسیاری دارند: درصد حلالیت مناسب، نقطه اشتعال بالاتر، سرعت تجدیدپذیری بیش‌تر، خواص سمی کم‌تر و در نهایت قیمت مناسب‌تر؛ در نتیجه با استفاده از این حلال به جای زایلن می‌توان به‌طور کلی تمام مضرات زایلن را حذف کرد؛
- ترپن‌ها می‌توانند در آینده جانشین حلال‌های آروماتیکی مضر در صنعت نفت شوند و اثرات مخرب آنها را کاهش دهند که این موضوع نیازمند مطالعات بیش‌تر و دقیق‌تر است.

بنابراین نتایج، در میدان موردنظر برای برطرف کردن مشکل آسفالتین در چاه می‌توان نسبت ۵۰:۵۰ زایلن و نفت سفید را برای کاهش استفاده از حلال‌های آروماتیکی به کار برد. هم‌چنین ترپن(دی-لیمونن) می‌تواند جای‌گزینی مناسب برای زایلن در فرآیند آسفالتین‌زدایی از چاه باشد.

مراجع

[1]. Lightford S., Pitoni E. Armesi F. and Mauri L., *"Development and field use of novel solvent-water emulsion for the removal of asphaltene deposits in fracture carbonate formations,"* Paper SPE 101022 presented at The SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, USA, 2006.

[2]. Minssieux L. *"Core damage from crude asphaltene deposition,"* Paper SPE 37250 presented in The SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA,1997.

[3]. Trbovich M. G. and King G. E., *"Asphaltene deposit removal: long lasting treatment with a co-solvent,"* Paper SPE 21038 presented at The SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Anaheim, California,1991.

[۴]. زویداویان‌پور م.، ر. شادی‌زاده و الف. هاشمی، "عملیات انگیزش چاه‌های نفت و گاز به‌وسیله حلال زایلن،" ماه‌نامه اکتشاف و تولید، شماره ۹۴، مهرماه ۱۳۹۱.

[5]. Salgaonkar L. and Danait A., *"Environmentally acceptable emulsion system: an effective approach for removal of asphaltene deposits,"* Paper SPE 160877 presented at The SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition Held in Al-Khobar, Saudi Arabia, 2012.

[6]. Zoveidavianpoor, M., A. Samsuri & S. R. Shadizadeh. *"Health, Safety, and Environmental Challenges of Xylene in Upstream Petroleum Industry,"* Energy & Environment, Vol. 23, No. 8, 2012.

[7]. De Boer, R. B., K. Leerlooyer, M. R. P. Eigner & A. R. D. Van Bergen. *"Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation:Theory, Practice and the Selection of Inhibitors,"* SPE Journal, Vol. 10, pp. 55–61, 1995.

[8]. Jamaluddin, A. K. M., T. W. Nazarko. S. Sills & B. J. Fuhr. *"Deasphalted Oil: A Natural Asphaltene Solvent,"* SPE Journal, Vol.11, pages 161–165, 1996.

[9]. Kabir, C. S. & A. K. M. Jamaluddin. *"Asphaltene Characterization and Mitigation in South Kuwait's Marrat Reservoir,"* SPE Journal, Vol. 17, pages 251–258, 2002.

[10]. Curtis, J. *"Environmentally Favorable Terpene Solvents Find Diverse Applications in Stimulation, Sand Control and Cementing Operations,"* Paper SPE 84124 presented at The SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 2003.

[11]. Berry, S. L., J. L. Boles & K. E. Cawiezel. *"Evaluation of a Renewable, Environmentally Benign Green Solvent for Wellbore and Formation Cleaning Applications,"* Peper SPE 106067 presented at The SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA, 2007.