

## ساختار و مکانیزمهای رسوب اجزای کلوئیدی نفت خام

رایا مطوریان؛ دانشجوی کارشناسی ارشد اکتشاف معدن دانشگاه شهید باهنر کرمان  
 محمدرضا ملایری؛ دانشجوی کارشناسی ارشد اکتشاف معدن دانشگاه شهید باهنر کرمان

### ساختار نفت خام

نفت خام ترکیبی از دهها تا هزاران مولکول هیدروکربنی و مقادیر خیلی کمی نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و عناصری چون نیکل و وانادیوم است [5]. به دلیل وجود ترکیبات پیچیده در نفت خام تشخیص جزء به جزء گونه های مولکولی آن امکان پذیر نیست و آنالیز عنصری، اطلاعات محدودی در مورد اجزای تشکیل دهنده نفت می دهد. برای شناخت خصوصیات ساختاری هیدروکربن های نفت خام، به اطلاعات میدانی مختلفی مانند مطالعه مراحل تشکیل سنگ مخزن، مهاجرت، پختگی و اثرات محیطی دیگر نیاز است.

آنالیز 'SARA روش مناسبی برای تفکیک گونه های مولکولی موجود در نفت خام است. در این روش اجزای نفت خام براساس درجه حلالیت به چهار گروه عمده شامل: سیر شده، آروماتیک، رزین و آسفالتین تقسیم می شوند [6]. تفاوت های این اجزا از نظر وزن مولکولی و قطبیت در شکل ۱ آورده شده است. در شکل ۲ نیز ساختار کلوئیدی نفت خام به نمایش درآمده است.

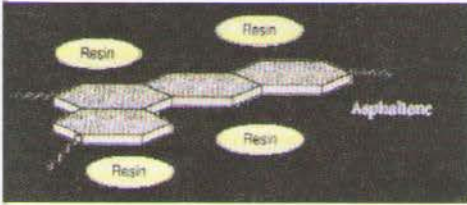
### چکیده

در این تحقیق به تفکیک گونه های کلوئیدی موجود در نفت خام توسط آنالیز SARA پرداخته می شود که اجزای نفت خام را براساس درجه حلالیت به چهار گروه عمده سیر شده، آروماتیک، رزین و آسفالتین تقسیم می کند. سپس اثرات یا مکانیزم هایی که بر رسوب این ذرات موثراند شامل Aggregation, Steric, Polydispersivity و Electrokinetic مورد بررسی قرار می گیرند.

### مقدمه

نفت خام دارای سیستم کلوئیدی پیچیده ای است که تشریح کمی و کیفی کلیه اجزاء آن با استفاده از روش های شناخته شده موجود کاملاً میسر نیست. پایداری مهمترین اجزاء کلوئیدی نفت به ویژه آسفالتین، واکس ها و پارافین ها به عوامل متعدد فیزیکی و شیمیایی بستگی دارد که مبنای تئوری آنها تا حدودی شناخته شده است. رسوب اجزاء کلوئیدی نفت به ویژه آسفالتین نیز در نتیجه خارج شدن سیستم کلوئیدی از حالت پایدار در اثر تغییرات فیزیکی (دما، فشار و دبی)، جذب بر روی مینرال های سازند و تغییر توزیع اجزاء سازنده نفت به دلیل برداشت نفت یا تزریق گازها به صورت امتزاجی و غیره است [1]. رسوب اجزای سنگین نفت خام مانند پارافین (واکس)، رزین، آسفالتین و ترکیبات هیدروکربنی دیگر، عامل اصلی بروز مشکلات در برداشت، انتقال و پالایش نفت است [2]. شناخت دقیق این اجزا و بررسی مکانیزمهای رسوب آنها در ارایه راهکارهای کنترل فرآیند می تواند مفید باشد.

قسمت هایی که فاقد پوشش رزین هستند به هم متصل شده و تشکیل انبوهه دهند و به صورت لخته از محلول جدا شوند [1].



شکل ۵ پایداری آسفالتین توسط رزین [1]

### مبانی و عوامل رسوب کلونیدهای نفتی

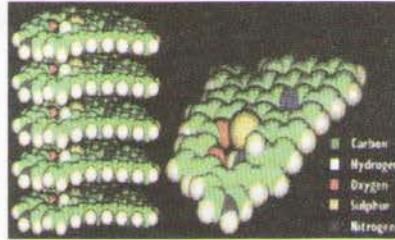
بر مبنای تعاریف ترمودینامیکی، نفت خام یک سیستم چند فاز است که تعادل فازها تحت شرایط تعریف شده فیزیکی و شیمیایی (دما، فشار، ترکیب اجزاء و...) میسر است. تغییر پارامترهای فیزیکی یا ساختار شیمیایی نفت می تواند بسته به نوع نفت و شرایط مخزن، عدم پایداری اجزاء نفت را به همراه داشته باشد. با توجه به وابستگی ماهیت به شرایط فیزیکی و شیمیایی تفاوت های بنیادین بین خصوصیات اجزاء نفت های نواحی مختلف و پایداری آنها ملاحظه می شود. از جمله مهمترین عواملی که بر رسوب اجزاء نفت مخصوصاً آسفالتین در مخازن نفتی تاثیر دارند تغییر دما، فشار و ترکیبات نفت است. این عوامل در حقیقت می توانند فازهای موجود در مخزن را از تعادل خارج کند و عاملی برای تشکیل رسوب باشند [1].

### مکانیزم رسوب ذرات کلونیدی نفت خام [7]

درک مکانیزم رسوب ارگانیک های سنگین و کنترل این فرآیند اثرات مثبتی در خصوص برداشت، انتقال و پالایش بهتر نفت خواهد داشت. نوع و مقدار رسوب این ذرات به هیدروکربن های موجود در نفت و مقادیر نسبی هر دسته از ذرات بستگی دارد. چهار اثر یا مکانیزم مختلف برای چنین فرآیندی پیشنهاد شده است:

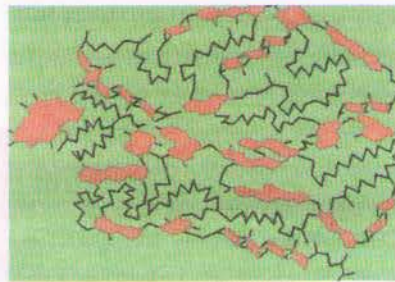
۱. **Polydispersivity** <sup>۲</sup>  
درجه پراکندگی ارگانیک های سنگین در

ساختار میکروسکوپی آسفالتین به وسیله پیوندهای هیدروژنی، پایداری خود را در محلول به دست می آورد. ساختار هیدروکربنی مولکولهای آسفالتین از حلقه های پلی آروماتیک و پلی سایکلیک تشکیل شده که حاوی هترواتمهایی چون N, S, O و فلزاتی مانند Ni, V است [1]. (شکل ۳)



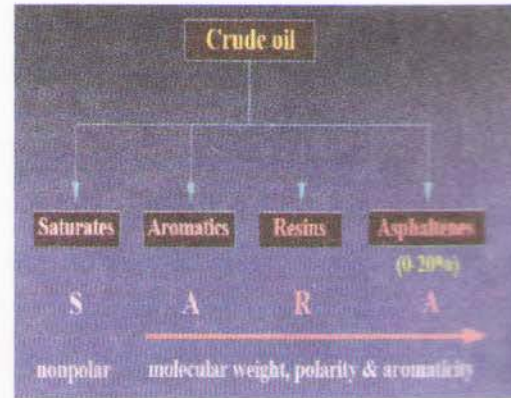
شکل ۳. ساختار مولکولی و کلونیدی آسفالتین [10]

در نفت، آسفالتین به عنوان ماده ای که منشأ کلونیدی یا میسلی دارند و شامل خوشه هایی از اجزاء سنگینی که اصولاً با نیروی جاذبه به هم متصل هستند شناخته می شوند. این اجزاء توسط مولکول های رزین که در سطح آنها جذب شده است پایدار شده اند و بنابراین به صورت معلق (Suspension) در نفت باقی می مانند.



شکل ۴. ساختار شیمیایی آسفالتین [9]

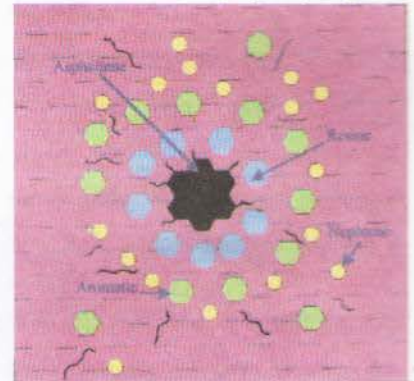
می توان چنین فرض نمود که نیروهای دافعه میان رزین ها در محلول و رزین های جذب شده بر روی آسفالتین مانع تجمع آسفالتین می شوند. افزودن یک حلال قابل امتزاج به یک ترکیب نفتی باعث تغییر غلظت رزین در آن می شود. کاهش غلظت رزین ممکن است به دفع مولکول های رزین از سطح اجزاء آسفالتین بینجامد. این امر ممکن است موجب شود که خوشه های آسفالتین از



شکل ۱. تقسیم بندی اجزاء نفت خام بر مبنای حلالیت [6]

رزینها و آسفالتیت ها، شاخص ترین اجزاء سنگین نفت خام هستند. رزین ها از مولکولهای قطبی حاوی هترواتم هایی چون نیتروژن، اکسیژن و گوگرد تشکیل شده اند. رزین ها اجزای محلول در آلکانهای سبکی چون پنتان و هپتان و نامحلول در پروپان مایع هستند. رزین ها در مقایسه با آسفالتین ها از نسبت H/C بالاتری برخوردارند. رزینها، ساختاری مشابه با آسفالتین ها دارند اما دارای وزن مولکولی کمتری هستند [4,5].

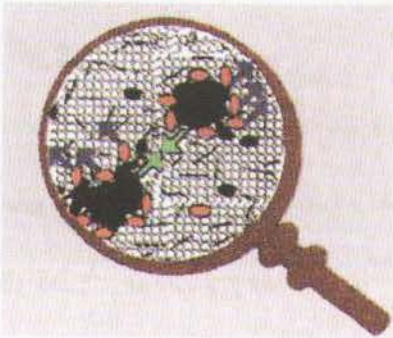
آسفالتین ها سنگین ترین و قطبی ترین و در عین حال مهمترین ترکیب نفت خام هستند که بر اساس حلالیت، بدین صورت تعریف می شوند: اجزایی از نفت خام که در آلکانهای نرمال مانند پنتان و هپتان رسوب می کنند و در حلالهای آروماتیک همچون تولوئن و بنزن حل می شوند [1].



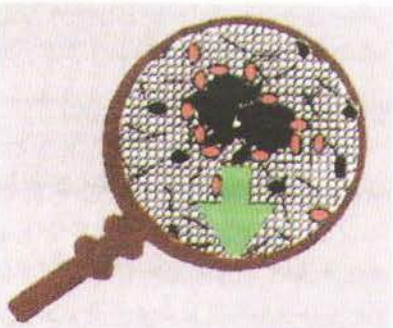
شکل ۲. تصویری از ساختار کلونیدی نفت خام [8]

آسفالتین، کلونید یکپارچه ای است که در اثر تجمع مولکولها به شکل جامد در می آید.

برگشت ناپذیر آسفالتین به صورت تابعی از الگوی رشد انبوهه در شکل ۱۰ به نمایش در آمده است.



شکل ۸. مهاجرت مولکولهای پیبتیزه کننده (پیکانهای آبی رنگ) از سطح ذرات ارگانیک سنگین و انبوهگی (پیکانهای سبز رنگ) ذرات در اثر افزایش مکانهای آزاد بر روی سطح و لختگی تدریجی آنها [۷]



شکل ۹. لختگی و رسوب (پیکان) ذرات ارگانیک خیلی سنگین [7]

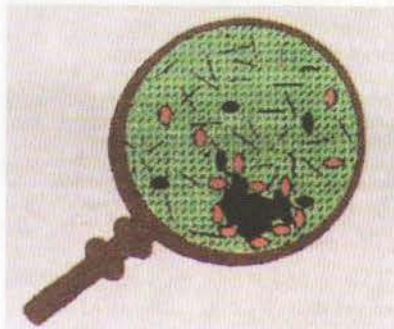


شکل ۱۰. الگوی احتمالی رشد انبوهه های آسفالتینی [7]

#### ۴. Electrokineticity

زمانی که نفت در یک مجرا (محیط متخلخل، چاه، خط لوله و غیره) در جریان است عامل دیگری نیز در رسوب ارگانیک های سنگین کلونیدی نقش دارد که اثر الکتروستاتیکی نامیده می شود. این عامل در اثر افزایش اختلاف پتانسیل الکتریکی در طول مجرا توسط حرکت ذرات کلونیدی باردار به وجود می آید. این اختلاف پتانسیل الکتریکی می تواند موجب بروز تغییراتی در ذرات کلونیدی و باردار گردد و آنها را در مجرا گیر بیندازد و در نهایت،

خام، اکثر ارگانیک های سنگین و بالاخص آسفالتین به شکل کلونیدی در خواهند آمد و به صورت یک انبوهه - ذرات بزرگ - از فاز نفتی جدا می شوند و سپس توسط بیشتر عوامل پیبتیزه کننده، مانند رزین به صورت معلق در نفت باقی می ماند. رزین بر روی سطح آسفالتین جذب شده و آن را به صورت شناور نگه می دارد (شکل ۷).



شکل ۷. پدیده کلونیدی Steric در اثر افزایش غلظت هیدروکربن های پارافینی در نفت خام [7]

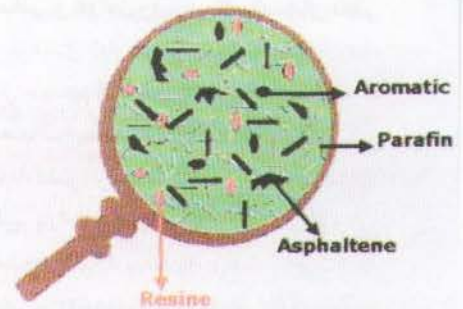
پایداری کلونیدهای Steric به عوامل زیر بستگی دارد:

- الف) غلظت عوامل پیبتیزه کننده موجود در محلول
- ب) سطح ذرات ارگانیک سنگین که توسط عوامل پیبتیزه کننده اشغال می شود
- ج) شرایط تعادلی میان عوامل پیبتیزه کننده و سطح ذرات ارگانیک سنگین

#### ۳. Aggregation

اختلاف غلظت یک عامل پیبتیزه کننده مانند رزین موجب خواهد شد که مقدار جذب آن بر روی سطح ذرات ارگانیک های سنگین تغییر کند. غلظت عوامل پیبتیزه کننده در نقطه ای که مقادیر جذبش برای پوشش کامل سطح ذرات ارگانیک سنگین کافی نباشد کاهش می یابد (شکل ۸). این امر به ذرات ارگانیک سنگین اجازه می دهد که به سمت یکدیگر حرکت کرده و به هم بچسبند (انبوهگی برگشت ناپذیر)، اندازه آنها رشد یابد (شکل ۹) و لخته شوند. ماهیت و شکل انبوهه های حاصله، تعیین کننده اثر آنها بر روی رفتار سیالات نفتی است. مثلاً تراکم

نفت به ترکیب شیمیایی نفت بستگی دارد. نسبت مولکولها و اجزای قطبی به غیر قطبی و مولکولهای سبک به سنگین موجود در نفت (شکل ۶) از فاکتورهای اساسی در پایداری Polydisperse های موجود در ترکیبات نفتی است. رسوب ارگانیک های سنگین را می توان با ایجاد اغتشاش در توازن Polydisperse ترکیبات نفتی تشریح کرد. تغییر در دما، فشار و ترکیب، می تواند موجب برهم خوردن این نوع پایداری در نفت و تشکیل رسوبات ارگانیک گردد.



شکل ۶. نمایش میکروسکوپی ترکیب نفت خام حاوی ارگانیک های سنگین [7]

به عنوان مثال با افزایش محتوای آروماتیکی نفت خام (یک حلال امتزاج پذیر قطبی)، اجزای آسفالتین توده هایی از نوع میسلی تشکیل می دهند که با افزایش غلظت، اندازه آنها بزرگ نخواهد شد. این پدیده در اثر انقباض حاصل از ساختار مولکولی آسفالتین به وجود می آید. از طرف دیگر، با افزایش محتوای پارافینی نفت خام، اجزای آسفالتین ممکن است به صورت یک فاز توده ای جامد (aggregate) در آیند.

اجزاء جدا شده که حاوی گوگرد، نیتروژن، اکسیژن و یابوندهای هیدروژنی هستند می توانند به صورت لخته در آیند و رسوب برگشت ناپذیر ارگانیک های سنگین را که ممکن است در حلالها نامحلول باشند، تشکیل دهند.

#### ۲. Steric colloidal

اکثر ترکیبات نفتی مخصوصاً آسفالتین ها دارای خاصیت خود تجمعی (Self-association) قوی هستند. با افزایش محتوای پارافینی نفت

شوند ولی توسط بیشتر عوامل پیتیزه کننده مانند رزین به صورت معلق در نفت باقی می ماند.

۴. اختلاف غلظت یک عامل پیتیزه کننده به ذرات ارگانیکی سنگین اجازه می دهد که به سمت یکدیگر حرکت کرده به هم بچسبند، اندازه آنها رشد یابد و لخته شوند.

۵. افزایش اختلاف پتانسیل الکتریکی در طول مجرای حرکت نفت خام توسط حرکت ذرات کلونیدی باردار موجب بروز تغییراتی در آنها گردیده و آنها را در مجرا گیر می اندازد. در نهایت شرایطی برای تشکیل رسوب و مسدود شدن مجرا فراهم می سازد.

۶. بسته به عملیات و نوع ارگانیک های سنگین موجود در نفت ترکیبی از اثرات الکتروسینتیکی و دینامیکی موجب رسوب ارگانیک های سنگین می شود.

### نتیجه گیری

۱. نسبت مولکولها و اجزای قطبی به غیر قطبی و مولکولهای سبک به سنگین موجود در نفت از فاکتورهای اساسی در پایداری polydisperse های موجود در ترکیبات نفتی است.

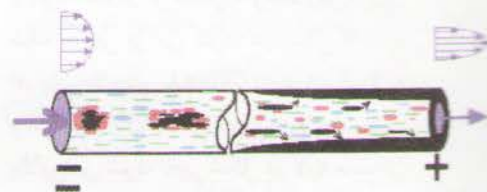
۲. تغییر دما، فشار و ترکیب (شامل افزودن یک حلال قطبی یا غیر قطبی امتزاج پذیر) می تواند موجب برهم خوردن پایداری polydisperse ها و جدا شدن ترکیبات SNO و یا پیوندهای هیدروژنی و تشکیل رسوب برگشت ناپذیر ارگانیک های سنگین شود.

۳. با افزایش محتوای پارافینی نفت خام اکثر ارگانیک های سنگین به ویژه آسفالتین، دارای خاصیت خود تجمعی و بالاخص آسفالتین به شکل کلونیدی در خواهند آمد و به صورت یک انبوه از فاز نفتی جدا می

شرایطی برای تشکیل رسوب و مسدود شدن مجرا فراهم سازد (شکل ۱۱). عواملی که می تواند بر این پدیده موثر باشند عبارتند از:

ویژگیهای الکتریکی، گرمایی و ترشوندگی مجرا، رژیم جریانی، دما، فشار، خصوصیات جریانی نفت، ویژگیهای ذرات ارگانیکی قطبی سنگین و کلونیدی و ترکیب نفت.

نفتهای حاوی مولکولهای درشت قطبی مانند آسفالتین غیر قطبی مانند پارافین به وسیله ترکیبی از اثرات الکتروسینتیکی و دینامیکی مشکلات مربوط به مسدود شدن را به وجود می آورند. بسته به عملیات و نوع ارگانیک های سنگین موجود در نفت، یک یا چند عامل فوق الذکر موجب رسوب ارگانیک های سنگین می شود. (شکل ۱۱)



شکل ۱۱. رسوب الکتروسینتیکی و مسدود شدن لوله [۷]

این مقاله چکیده ای از تحقیقی است که زیر نظر دکتر محمد رنجبر در دانشگاه شهید باهنر کرمان در حال انجام است.

۱. Saturate, Aromatic, Resin, Asphaltene

۲. اثر پاشیدگی: وجود چندین توزیع وزن مولکولی در یک سیستم کلونیدی که در آن ذرات معلق دارای اندازه و شکلهای متفاوت هستند.

منابع:

- 1-Speight J.G., "The chemical and physical structure of petroleum: effect on recovery operation", SPE, 22(1999), P.3-15
- 2-Mansoori .G.A., " physicochemical basis of arterial blockage/fouling prediction and prevention " , Department of Chemical Engineering University of Illinois at Chicago, 2001
- 3-Musser, B.j., Kilpatrick, P.K. Energy & Fuels 1998, 12, 715-725
- 4-Lee, R.F. Spill Science and Technology Bulletin 1999, 5, 117-126
- 5- Speight, J.G., The chemistry and technology of petroleum. Marcel Dekker: New York, 1999
- 6-Aske, N., Characterisation of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis, Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology Trondheim , June 2002
- 7-Mansoori, G.A., "Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions", Journal of petroleum Science and Engineering, 1996
- 8-Spieght, J.G., et. Al., " On The molecular nature of petroleum asphaltenes", Advances In Chemistry Series 195, American Chemical Society, 1981
- 9-Behar, F., et. al., "Hydrogen-Transfer reaction in thermal cracking of asphaltenes", Energy & Fuels, 2(1988), p.259-264
- 10-http://www.lloydminsterheavyoil.com/asphaltene.html