



کاربرد ضریب شکست در بررسی ناپایداری آسفالتین

سمیرا دولتی* • دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول

چکیده

آسفالتین‌ها با تغییر فشار، دما یا ترکیب نفت در شرایط مخزن رسوب می‌کنند. برای کاهش مشکلات مربوط به رسوب‌گذاری آسفالتین، بررسی عوامل کنترل‌کننده رفتار فازی و ناپایداری آسفالتین در شرایط مخزن و آزمایشگاه ضروری خواهد بود. در این مطالعه نمونه‌ای از نفت‌خام‌های ایران در ۱-متیل نفتالن (MN-1) رقیق و سپس با نرمال آلکان‌های منتخب تیتر شده است. سپس نمونه به صورت میکروسکوپی جهت تعیین شروع رسوب‌گذاری آسفالتین ارزیابی گردید. با هدف تعیین روند ناپایداری آسفالتین (ASIST)، ضریب شکست مخلوط‌های تیتر شده در دماهای مختلف کم و زیاد شرایط شروع رسوب‌گذاری اندازه‌گیری شده است. برای پیش‌بینی فشار شروع رسوب‌گذاری آسفالتین (AOP) در شرایط مخزن از روش ASIST استفاده شده است. به دلیل اثر سینتیکی بر رسوب‌گذاری آسفالتین، با استفاده از روش تیتراسیون آزمایش‌های رسوب آسفالتین در اثر کاهش فشار برای نمونه‌ی نفت سنگین انجام شد. نتایج نشان داد که برای نفت‌خام‌های سبک رقیق شده، شروع رسوب‌گذاری آسفالتین فرآیندی عمدتاً تدریجی و با شیب کاهشی نسبتاً ثابت ضریب شکست در اثر جدایش خوشه‌های آسفالتین از مخلوط است. این فرآیند تحت تأثیر سینتیک است. برای نمونه‌ی نفت سبک مطالعه شده پنج ساعت زمانی مناسب جهت انجام ASIST است که با روندهای گزارش شده‌ی قبلی هم‌خوانی دارد.

اطلاعات مقاله

* دریافت:

۹۴/۱۱/۶

* پذیرش:

۹۴/۱۱/۷

* ارسال برای چاپ:

۹۴/۱۱/۱۱

واژگان کلیدی

رسوب‌گذاری آسفالتین
انحلال‌پذیری
ضریب شکست
سینتیک
تیتراسیون

مقدمه

ذخایر هیدروکربنی به‌عنوان منبع اصلی انرژی اهمیت به‌سزایی دارند. در کشورهای تولیدکننده نفت، تولید مستمر جایگاه ویژه‌ای در تأمین منابع ارزی دارد. حصول اطمینان از تولید نفت به شناخت دقیق ویژگی‌های ترمودینامیکی سیالات نفتی در محیط مخازن و تأسیسات نفتی بستگی دارد [۱]. از مشکلاتی که در بسیاری از مخازن نفتی دنیا منجر به انسداد شریان‌های درون‌چاهی و تأسیساتی نفت می‌شود رسوب آسفالتین است.

ضریب شکست به‌صورت نسبت سرعت نور در خلأ به سرعت نور در محیط مدنظر تعریف می‌شود و بنابراین برای یک سیال همیشه بزرگ‌تر از یک است. ضریب شکست یک ویژگی ترمودینامیکی و یک تابع حالت است که برای یک سیال خالص به فشار و دما بستگی دارد. برای گازها ضریب شکست بسیار به یک نزدیک است؛ در حالی که این ضریب برای مایعات بیشتر از یک است [۲]. هنگامی که نور از محیطی به محیط دیگر عبور می‌کند تفاوت ضریب شکست دو محیط منجر به شکستن باریکه‌ی نور در محیط دوم می‌شود. نسبتی از نور تابیده‌شده نیز از سطح مشترک دو محیط با زاویه‌ی بازتابش (برابر با زاویه‌ی تاب) بازتابیده است. زاویه‌ی شکست به اندازه‌ی ضریب شکست دو محیط بستگی دارد. زاویه‌ی تابش (θ) و زاویه‌ی شکست از طریق قانون اسنل به ضریب شکست (n) دو محیط مرتبط می‌شوند. در ۱۹۶۴ هیلد براند و اسکات [۳] عنوان کردند که انحلال‌پذیری به‌طور تقریبی با چسبندگی

معادله‌ی حالت واندروالس مرتبط است:

$$\delta \approx \frac{a^{1/2}}{V} \quad (1)$$

که a چسبندگی معادله‌ی حالت واندروالس و V حجم مولی است. در ۱۹۹۱ اسرائیل اچوبلی عنوان کرد که چسبندگی واندروالس می‌تواند به‌صورت انرژی برهم‌کنش زوج بیان شود:

$$a = \frac{2\pi N_0^2 C}{3\sigma^3} \quad (2)$$

که σ قطر کره‌ی سخت است و مدول برهم‌کنش جفت (معادلات ۳ و ۴) برای متغیرهای معادله‌ی ۲- استفاده می‌شوند [۴]. δ انحلال‌پذیری، C ضریب وابسته به فاصله، N_0 عدد آووگادرو و n ضریب شکست است. این رابطه انحلال‌پذیری را به‌صورت تابعی از ضریب شکست بیان می‌کند.

به‌عبارت دیگر انحلال‌پذیری، چگالی انرژی چسبندگی یا فشار داخلی است که مولکول‌ها به یک محلول وارد می‌کنند. مقدار انحلال‌پذیری، مولکول را متمایز می‌کند؛ یعنی اگر دو مایع با مولکول‌های مختلف مخلوط شوند، مایعی که فشار داخلی بیشتری (انحلال‌پذیری بیشتر) دارد مولکول‌های با فشار داخلی کمتر (انحلال‌پذیری کمتر) را فشرده کرده، به‌طرف خارج از زمینه‌ی محلول می‌راند و سبب بوجود آمدن دو فاز امتزاج‌ناپذیر می‌شود. اجزای اصلی نفت هیدروکربن‌های سبک‌تر، رزین‌ها و آسفالتین‌ها هستند. هیدروکربن‌های سبک‌تر نیز شامل آروماتیک‌ها و پارافین‌ها هستند که کوچک‌ترند و غیرقطبی. به‌غیر

*نویسنده‌ی عهده‌دار مکاتبات (Samira.dolati@gmail.com)

آنجا که مقدار اجزای قطبی نسبت به هیدروکربن های نفت خام کم هستند می توان تأثیر برهم کنش های قطبی در این تحلیل را نادیده گرفت. انرژی برهم کنش بین مولکول های آسفالتین در حلالی که فقط برهم کنش های پراکندگی لاندن دارد (با فرض اینکه فرکانس جذب آسفالتین و حلال یکسان باشند) طبق روابط ۳ و ۴ بیان می شود:

$$w(r) = -\frac{\sqrt{3}hv_e}{4} \frac{(n_a^2 - n_s^2)^2}{(n_a^2 + 2n_s^2)^{3/2}} \frac{a_a^6}{r^6} = -\frac{C}{r^6}, r > 2a_a \quad (3)$$

$$C = \frac{\sqrt{3}hv_e a_a^6}{4} \frac{(n_a^2 - n_s^2)^2}{(n_a^2 + 2n_s^2)^{3/2}} \quad (4)$$

که $w(r)$ انرژی برهم کنش در فاصله r ، h ثابت پلانک، v_e فرکانس جذب در فوق بنفش، n_s و n_a ضریب شکست برای آسفالتین و حلال، a_a شعاع اکی والان مولکول آسفالتین، r فاصله بین مراکز مولکول ها و C ضریب وابسته به فاصله است. انرژی برهم کنش به جای اختلاف بین انحلال پذیری آسفالتین و حلال، به صورت تابعی از اختلاف بین مربع ضریب شکست ها بیان می شود. حلال، خلاء در نظر گرفته شده (که $RI=1$) و آسفالتین گونه ای است که باید انحلال پذیری آنرا تعیین کرد. در نتیجه رابطه ی انحلال پذیری به شکل معادله ی ۵ خواهد بود:

$$\delta = \left(\frac{\sqrt{3}\pi hv_e}{384 \sigma^3}\right)^{1/2} \frac{\sigma^3}{V/N_o} \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)^{3/4}} \quad (5)$$

تلاش های انجام شده جهت استفاده ی کاربردی از اندازه گیری های ضریب شکست نفت خام عمدتاً توسط محققان دانشگاه صنعتی نیومکزیکو و دانشگاه رایس انجام شده است. در ۱۹۹۹ باکلی از ضریب شکست به عنوان معیاری برای تعیین شروع رسوب گذاری آسفالتین استفاده نمود و مسیرهای تغییرات ضریب شکست را در نفت خام مرده ی تیترا شده توسط نرمال هپتان به عنوان رسوب دهنده نشان داد. او به این نتیجه رسید که انحراف ناگهانی از مسیر خطی تغییرات RI (ضریب شکست) می تواند جهت تعیین نقطه ی شروع رسوب گذاری استفاده شود [۶]. ونگ و باکلی روش روند ناپایداری آسفالتین (ASIST) را برای پیش بینی شروع رسوب گذاری آسفالتین پیشنهاد کردند. آنها این کار را با اندازه گیری های RI انجام دادند؛ به طوری که اندازه گیری های مستقیم RI با انحلال پذیری مخلوط های نفتی رابطه ای خطی دارد. روش بیان شده برای بررسی ناپایداری آسفالتین در نفت خام مناسب است [۷]. گسترش داده های آزمایشگاهی تیتراسیون به شرایط مخازن نفتی علاوه بر مقرون به صرفه بودن از اهمیت ویژه ای نیز برخوردار است. با این وجود در ایران ارتباط داده های تیتراسیون به نحوی که به طور مستقیم پایداری آسفالتین را در مخازن روشن تر کند، کمتر مورد توجه واقع شده است. در این پژوهش اهداف زیر مدنظر قرار گرفته است:

- بررسی ناپایداری نمونه های نفت خام رقیق شده با استفاده از رسوب دهنده های منتخب، مشاهدات میکروسکوپی و اندازه گیری های ضریب شکست (RI)
- گسترش روند ناپایداری آسفالتین در نفت خام مرده به نفت خام زنده

از آسفالتین، نفت از مولکول های پیچیده ی نسبتاً قطبی بزرگ تشکیل شده است. با توجه به شباهت ساختمان شیمیایی رزین ها به آسفالتین ها، رزین ها نقش عمده ای در پایداری آسفالتین ها (باقی ماندن آنها در حالت محلول) ایفا می کنند [۵].

فرض شده که انرژی برهم کنش بین مولکولی غالب حاکم بر رسوب گذاری آسفالتین، اثر پراکندگی لاندن بر نیروهای واندروالسی است. برهم کنش های پراکندگی لاندن بین همه ی مولکول ها (مثل مولکول های غیرقطبی) اتفاق می افتد که وقوع آنها ناشی از قطبیت القایی است. خواص پراکندگی لاندن یک ماده با وابستگی طول موج به ضریب شکست (RI) یا پراکندگی نور مرئی شناسایی می شود. به طور متداول برهم کنش های قطبی (دوقطبی، یونی، انتقال بار، پیوند هیدورژنی و...)، برای توصیف برهم کنش های آسفالتین-رزین استفاده می شوند. به طور حتم فرض غالب بودن نیروهای پراکندگی لاندن درست نیست. اگر مقدار زیادی از مواد قطبی به ترکیب نفت خام اضافه شوند از

ترکیب شیمیایی، وزن مولکولی و وزن مخصوص نمونه ی نفت مطالعه شده	
Composition	mol (%)
N ₂	-
CO ₂	-
H ₂ S	-
C ₁	-
C ₂	-
C ₃	0.235
i-C ₄	0.405
n-C ₄	2.088
i-C ₅	2.230
n-C ₅	3.702
C ₆	7.812
C ₇	8.971
C ₈	9.333
C ₉	8.681
C ₁₀	7.391
C ₁₁	5.859
C ₁₂₊	42.801
MW measured	189
°API (STO)	33.6
Saturate	7.62 wt%
Aromatic	72.75 wt%
Resin	14.43 wt%
Asphaltene	5.21 wt%
Specific gravity 15.56 °C	0.8381 (g/cm ³)



(ASIST) ارائه گردید [۷]. پیش‌بینی پایداری آسفالتین در شرایط مخزن از روی اندازه‌گیری‌های شروع رسوب‌گذاری آسفالتین در شرایط آزمایشگاه نیازمند انجام مراحل زیر است:

- بررسی ویژگی‌های نفت خام به‌صورت تابعی از دما و فشار جهت محاسبه‌ی ضریب شکست
- انطباق PRI با شرایط درجه حرارت مخزن
- محاسبه‌ی رابطه‌ی V_p و انحلال‌پذیری

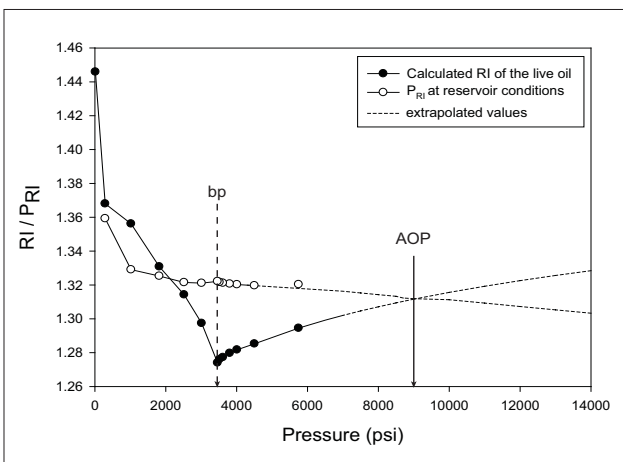
ویژگی‌های نفت خام مستقیماً از رویدادهای متداول فشار/حجم/دما محاسبه می‌گردد. مقادیر RI در شرایط مخزن، با استفاده از داده‌های PVT شامل نسبت گاز به نفت (GOR یا Rs)، ضریب حجمی نفت (Bo)، ترکیب شیمیایی نفت زنده و RI نفت مرده به‌دست می‌آید. PRI با استفاده از تیتراسیون تخمینی بر اساس رابطه‌ی خطی بین PRI و ریشته‌ی دوم حجم مولی رسوب‌دهنده ($V_p^{0.5}$) برون‌یابی می‌شود. در شرایط مخزن V_p از حجم اجزای سبک (V_{gas}) محاسبه می‌گردد. جزئیات محاسبات RI و PRI از داده‌های PVT را می‌توان به‌صورتی که در ادامه بیان می‌شود به‌دست آورد [۷و۹]:

۱-۲- محاسبه‌ی RI از داده‌های PVT

RI نفت زنده با استفاده از معادله‌ی -۶، از داده‌های PVT محاسبه می‌شود [۷و۹]:

$$\delta = \left(\frac{\sqrt{3}\pi h v_e}{384 \sigma^3} \right)^{1/2} \frac{\sigma^3}{V/N_o} \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)^{3/4}} \quad (6)$$

که در آن $K = 7/52 \times 10^{-6}$ ، $STO =$ مخزن ذخیره‌سازی نفت، بالاوند شرایط استاندارد ($60^\circ F$ و 1 atm) را بیان می‌کند. تابع ضریب شکست نفت زنده با تابع ضریب شکست نفت مرده رابطه‌ای مستقیم دارد. N



۱- تعیین شروع رسوب‌گذاری آسفالتین با استفاده از داده‌های RI

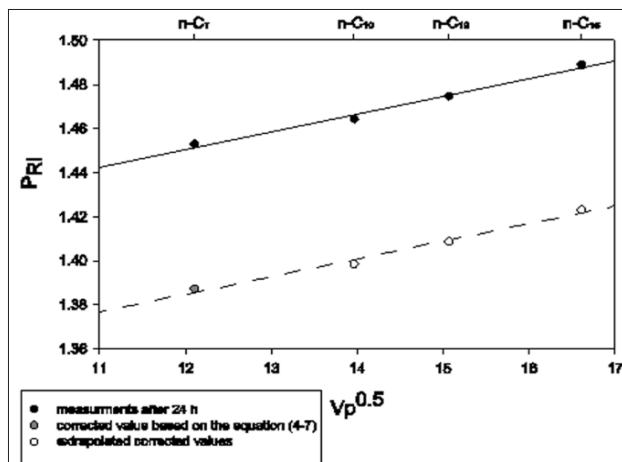
روش کار برای تعیین شروع رسوب‌گذاری آسفالتین با استفاده از داده‌های ضریب شکست به‌صورت زیر است [۸]:

ابتدا برای هر نمونه‌ی نفت خام مرده نسبت حجمی ۱:۱ نفت با ۱- متیل نفتالین (MN-۱) تهیه می‌شود. استفاده از MN-۱ به‌جای تولوئن به‌دلیل تأثیر کمتر بر RI (ضریب شکست) است. مخلوط نفت و حلال در یک بالن ۲۵۰ CC ریخته شده و به‌مدت ۲۴-۴۸ ساعت و با دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد رفلکس شده است.

سپس این مخلوط با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان با بزرگ‌نمایی X400 مشاهده می‌شود تا از نبود هرگونه ذره‌ی جامدی اطمینان حاصل شود. سپس رسوب‌دهنده‌ها اضافه و شروع رسوب‌گذاری آسفالتین تعیین گردیده است. بدین منظور از نرمال آلکان‌های منتخب مثل n-C12، n-C10، n-C7، n-C15 استفاده شده است. هر یک از این مخلوط‌ها را در یک لوله‌ی آزمایش ریخته شده، درب آن محکم بسته و خوب تکان داده شده و پس از زمان‌های مختلف مشاهده گردیده است. پس از تشخیص بازه‌ی شروع رسوب‌گذاری، در محدوده‌ی موردنظر ترکیب درصد‌های مختلف با فواصل یک درصد تهیه و بررسی میکروسکوپی انجام شد. با استفاده از رفرکتومتر اتوماتیک Anton-paar-Abbemat 500 در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد ضریب شکست (RI) اندازه‌گیری شده است. مقادیر RI بلافاصله پس از تثبیت دما در هر اندازه‌گیری، ثبت می‌شود. RI مخلوط‌ها در شرایط رسوب‌گذاری آسفالتین (PRI) برای نمونه‌های نفت اندازه‌گیری گردیده است.

۲- تعمیم مشاهدات تیتراسیون نفت مرده به شرایط مخزن

رابطه‌ی خطی PRI با $V_p^{0.5}$ توسط گروه شیمی سطح و پتروفیزیک دانشگاه صنعتی نیومکزیکو استفاده شد و روند ناپایداری آسفالتین



پیش‌بینی شروع رسوب‌گذاری آسفالتین برای نمونه‌ی نفت مورد مطالعه در $237^\circ F$ (۲۴ ساعت) [۱۳]

۱ | برای نمونه‌ی نفت مورد مطالعه در شرایط آزمایشگاهی [۱۳]

$$B_o(P) = \frac{\rho_o}{\rho} + (B_o(1) - 1) + V_{gas} \quad (9)$$

$$V_{gas} = B_o(P) - \frac{\rho_o}{\rho_o + (P - P_o)dp/dP} - (B_o(1) - 1) \quad (10)$$

از آنجا که یک بشکه (STB) برابر با $10^6 \times 1/58.9 \text{ ml}$ است و یک scf برابر با $1/1957 \text{ mol}$ گاز است، مقدار تقریبی حجم مولی گاز حل شده در شرایط مخزن از معادله ۱۱- به دست می آید:

$$v(\text{ml/mol}) = \frac{V_{gas} \times 1.5890 \times 10^5}{R_s \times 1.1957} \quad (11)$$

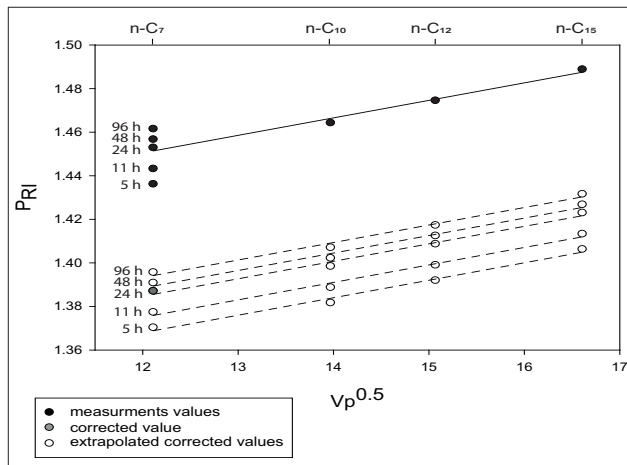
بالتر از نقطه‌ی حباب، گاز حل شده به عنوان رسوب دهنده فرض می شود. بنابراین مقدار V_p از معادله ۸- به دست می آید. برای انعکاس شرایط مخزن مقادیر P_{RI} در فشارهای مختلف به دست می آید و سپس برای دمای مخزن تصحیح می گردد. برای نمونه‌های مطالعه شده به ازای افزایش هر درجه‌ی سانتی گراد دما، RI به اندازه‌ی 0.0004 کاهش می یابد [۱۰].

۳- مطالعه‌ی موردی (نمونه‌ی نفت سبک ایران)

نمونه‌ی نفت مرده از یک میدان نفتی ایران انتخاب شده است. خلاصه خواص کلی این نفت در جدول ۱- ارائه شده است.

۳-۱- روند ناپایداری آسفالتین برای نفت مورد مطالعه

شکل ۱- ضریب شکست را در شروع رسوب گذاری آسفالتین برای مخلوط‌های رقیق شده (۵۰:۵۰) ناشی از افزایش برای نفت بدون حلال که با $n-C_7$ تیتیر می شود، مقادیر PRI مخلوط‌ها که با نرمال آلکان‌های دیگر تیتیر می شوند برون یابی شده است. فرض شده که در نسبت‌های مختلف نفت به حلال، ناپایداری آسفالتین روندی



۴ | کسر حجمی نفت و PRI برای نمونه‌ی نفت مورد مطالعه آسفالتین) در شرایط آزمایشگاهی [۱۳]

ضریب شکست، B_o ضریب حجمی نفت، R_s یا GOR نسبت گاز به نفت، X_i کسر مولی جزء i و R_i شکست مولی جزء i است.

۲-۲- محاسبه‌ی V_p

انبساط گرمایی هر STB نفت از دمای اتاق به دمای مخزن $(B_o(1)-1)$ است، که $B_o(1)$ مقدار B_o در $P=P_0=1 \text{ atm}$ است. این تغییر حجم، مستقل از فشار فرض می شود. تغییر حجم ناشی از فشار، از داده‌های PVT تخمین زده می شود.

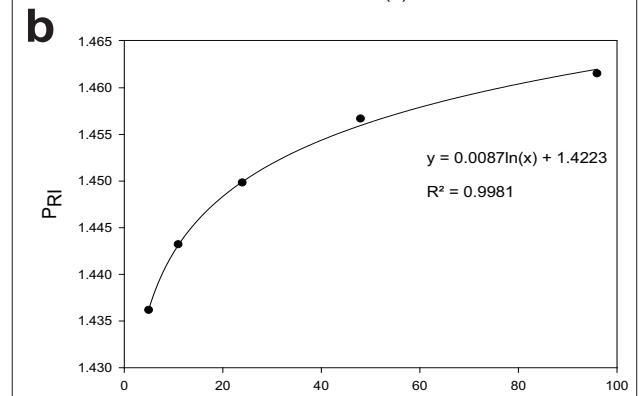
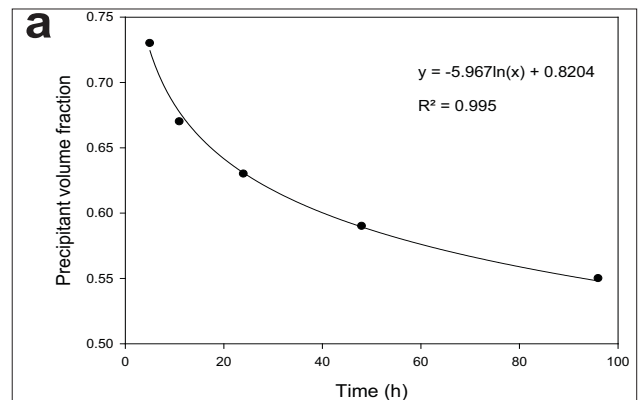
ونگ و باکلی چگالی در فشار را از معادله ۷- محاسبه کردند:

$$\rho = \rho_o + (P - P_o) \times dp/dP \quad (7)$$

که ρ چگالی، P فشار، dp/dP برابر با $4 \times 10^{-6} \text{ g/ml/psi}$ و ρ_o چگالی در P_0 است. حجم در فشار مخزن بدون در نظر گرفتن انبساط گرمایی طبق رابطه ۸- خواهد بود:

$$V = \rho_o / \rho \quad (8)$$

V_{gas} (حجم گاز حل شده در دما و فشار مخزن به ازای یک STB) از رابطه ۸- به دست می آید:



۳ | (a) کسر حجمی رسوب دهنده‌ی لازم (نرمال هپتان) جهت شروع رسوب گذاری آسفالتین در شرایط آزمایشگاه با گذشت زمان‌های مختلف برای نمونه‌ی نفت مورد مطالعه (۵۰:۲۱ wt% آسفالتین) و (b) PRI نمونه‌ی نفت مورد مطالعه تیتیر شده با نرمال هپتان در نقطه‌ی شروع رسوب گذاری در شرایط آزمایشگاه با گذشت زمان‌های مختلف (۵۰:۲۱ wt% آسفالتین) [۱۳]



و همکاران از میکروسکوپ با فشار زیاد (HPM) و طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک (NIR) بهره گرفتند. صرف‌نظر از روش‌های مختلف و مقدار آسفالتین در نمونه‌ها هر دو گروه پنج ساعت را برای نشان دادن روش ASIST مناسب دانستند.

بحث و نتیجه‌گیری

تجمع آسفالتین به نیروهای واندروالس بین اجزای غیرقطبی بستگی دارد. RI نمونه‌ی نفت‌خام نیز برای تعیین شرایط شروع رسوب‌گذاری استفاده می‌شود. ترکیبات پارافینی نفت‌خام موادی با کمترین مقدار RI هستند. ترکیبات حلقوی نسبت به ترکیبات خطی با وزن مولکولی مشابه، بیشترین مقدار RI را دارند [۱۵ و ۱۴ و ۶] به گسترده‌گی پذیرفته شده که در نقطه‌ی شروع رسوب‌گذاری آسفالتین، به هم پیوستن نانو تجمعات حاضر در نفت، دسته‌های آسفالتین با اندازه‌ی میکرون را تشکیل می‌دهند [۱۹-۱۶]. در ۲۰۱۲ منصور و همکاران [۲۰] نشان دادند که در نفت‌خام‌های رقیق شده با تولوئن که با رسوب‌دهنده‌ی نرمال هپتان تیتیر می‌شوند قبل از نقطه‌ی شروع رسوب‌گذاری تجمعات نانو با قطر ۸۰۰۰-۱۰۰۰۰ نانومتر حضور دارند.

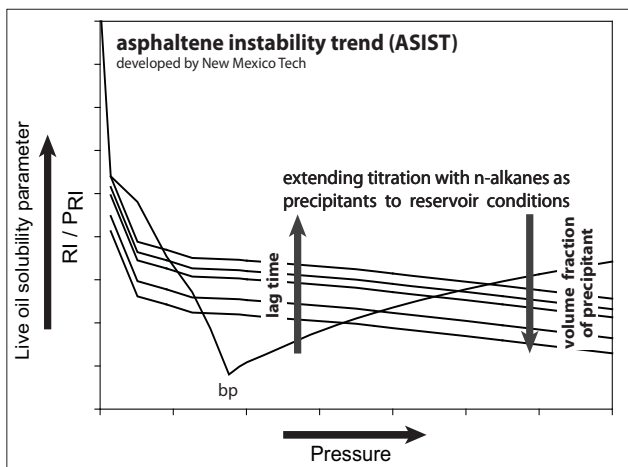
افزایش حلال به نفت مرده سبب افزایش RI مخلوط می‌شود. این افزایش بسته به نسبت نفت به حلال انجام می‌شود و روند تغییرات آن از خط RIoil-RI solvent تبعیت می‌کند. در هنگام اضافه کردن رسوب‌دهنده بسته به نسبت اولیه‌ی نفت به حلال (در اینجا ۵۰:۵۰) RI از نقطه‌ای روی خط RIoil-RI solvent به سمت RI آلکان کاهش می‌یابد. این بدان معناست که RI مخلوط برای حلال و رسوب‌دهنده به ترتیب تحت تأثیر مقادیر بیشینه و کمینه‌ی RI قرار دارد که این موضوع می‌تواند به تأثیر رسوب‌گذاری آسفالتین روی RI کمک کند. هدف این پروژه تمرکز روی یک منطقه‌ی نزدیک به شروع رسوب‌گذاری آسفالتین

موازی داشته باشد. این روند در منابع [۱۱ و ۱۲] نیز گزارش شده است (شکل-۱).

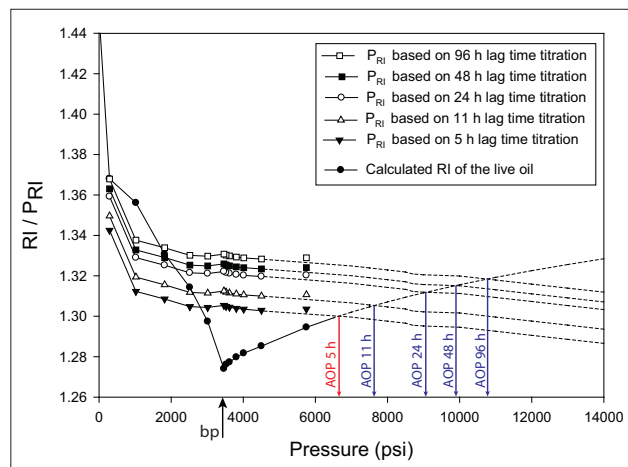
مقایسه‌ی مستقیم مقادیر RI با روند PRI یک معیار مستقیم ناپایداری فراهم می‌کند. مقادیر RI بیشتر از PRI، نشان‌دهنده‌ی پایداری آسفالتین هستند. در حالی که مقادیر RI کمتر از PRI، معرف رسوب‌گذاری آسفالتین است. شرایط شروع رسوب‌گذاری آسفالتین بیان شده بر اساس آزمایش‌های تیتراسیون ۲۴ ساعت برای نفت مورد مطالعه، در شکل-۲ نشان داده شده است. در زمان‌های کمتر مقدار رسوب‌دهنده‌ی بیشتری برای رسوب‌گذاری لازم است. از آنجا که رسوب‌دهنده‌ها RI کمی دارند با افزایش رسوب‌دهنده مقادیر RI و PRI مخلوط‌های تیتیر شده کاهش می‌یابد (شکل-۳).

مقادیر PRI برای اثر حلال تصحیح شدند. با به کار بردن PRI تصحیح شده در ۲۴ ساعت، روند PRI در مقابل $Vp^{0.5}$ در زمان‌های متفاوت برای زمان‌های دیگر موازی فرض شده است (شکل-۴). نسبت PRI به $Vp^{0.5}$ به دست آمده برای تعیین روند ناپایداری آسفالتین در زمان‌های مختلف به کار می‌رود.

مقایسه‌ی مستقیم AOP حاصل از مدل‌های ناپایداری ترمودینامیکی با مقدار حاصل از ASIST در پنج ساعت برای نمونه‌ی نفت مورد مطالعه هم‌خوانی مناسبی دارد (شکل-۵). این موضوع با نتایج گزارش شده توسط کریک و همکاران [۱۲] و گنزالز و همکاران [۱۱] هم‌خوانی دارد. کریک و همکاران، ASIST نمونه‌ی نفت‌خام خلیج مکزیکو با API° برابر ۲۹/۲ و مقدار آسفالتین ۵/۹wt% (که با n-C7 جدا شده) را بررسی کردند [۱۲]. گنزالز و همکاران ASIST را برای دو نمونه نفت‌خام از خلیج مکزیکو با API° برابر ۲۲/۵ و ۲۸/۴ و با درصد وزنی آسفالتین ۱۵/۵۲ و ۳/۷wt% بررسی نمودند [۱۱]. کریک و همکاران داده‌های SDS را به‌عنوان اندازه‌گیری مستقیم AOP استفاده کردند؛ در حالی که گنزالز



شکل ۶ نمودار RI/PRI-P با استفاده از ASIST در زمان‌های مختلف. در نقطه‌ی AOP، PRI محاسبه شده و RI محاسبه شده برابرند [۱۳]



شکل ۵ پیش‌بینی AOP برای نمونه‌ی نفت مورد مطالعه (۵/۲ wt% آسفالتین) با استفاده از ASIST در زمان‌های مختلف [۱۳]

شروع رسوب گذاری (δ_{onset}) آسفالتین حاصل شود.

بررسی سینتیکی رسوب گذاری آسفالتین در شرایط مخزن

به طور کلی شکل ۶- رابطه‌ی ضریب شکست یا انحلال پذیری محاسبه شده از آن را با فشار نشان می‌دهد. با توجه به اینکه ضریب شکست یا انحلال پذیری در لحظه‌ی رسوب گذاری بر پایه‌ی مشاهدات آزمایشگاهی استوار است، تأثیر سینتیک بر آن کاملاً مشهود می‌باشد. به طور کلی در زمان‌های کمتر انحلال پذیری یا PRI مقادیر کمتری دارد. با توجه به اینکه محل برخورد خط ناپایداری (PRI) با منحنی RI یا δ معرف فشار شروع رسوب گذاری آسفالتین است، با گذشت زمان، محدوده‌ی ناپایداری آسفالتین افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر در زمان‌های کمتر، خط ناپایداری، منحنی ضریب شکست یا انحلال پذیری را در فشارهای کمتر قطع می‌کند. بر این اساس می‌توان سطح بین خط ناپایداری و منحنی ضریب شکست یا انحلال پذیری را به عنوان معیاری جهت ارزیابی مقدار ناپایداری آسفالتین در نظر گرفت که با گذشت زمان، سطح آن افزایش می‌یابد. در مورد هر یک از خطوط ناپایداری بیشترین فاصله از منحنی ضریب شکست یا انحلال پذیری در نقطه‌ی حباب است. این مطلب با این واقعیت که در نقطه‌ی حباب بیشترین مقدار رسوب آسفالتین مشاهده می‌شود هم خوانی دارد. ■

جهت درک بهتر تغییرات جزئی RI قبل و بعد از شروع رسوب گذاری بود. در غلظت‌های بسیار زیاد رسوب دهنده، افت RI تحت تأثیر افزایش رسوب دهنده و ظاهراً مستقل از رسوب گذاری آسفالتین است. از آنجا که این پدیده در هر دو نمونه قابل مشاهده است به نظر می‌رسد عمدتاً غالب بودن مقادیر کم RI نرمال آلکان در مخلوط می‌تواند کاهش کمتر RI در اثر جدایش لخته‌های آسفالتین بزرگ تر را بی‌اثر کند.

تأثیر سینتیک بر رسوب گذاری آسفالتین سبب می‌شود در محیط آزمایشگاه با کاهش زمان، نیازمند مقدار رسوب دهنده‌ی بیشتری جهت آغاز رسوب گذاری باشیم. همان طور که در این پژوهش نیز تأیید شد این مقدار به صورت نمایی با زمان افزایش می‌یابد. بر این اساس نمونه‌ی پنج ساعته به مراتب مقدار آلکان بیشتری نیاز دارد تا به نقطه‌ی ناپایداری آسفالتین برسد و نمونه‌ی ۹۶ ساعته با مقدار آلکان (نرمال هپتان) کمتری به نقطه‌ی شروع رسوب گذاری آسفالتین رسیده است. با توجه به تأثیر آلکان بر ضریب شکست مخلوط می‌توان انتظار داشت که برای زمان‌های کوتاه‌تر، PRI مقادیر کمتری نشان دهد. این امر سبب می‌شود هنگام محاسبه‌ی روند ناپایداری جهت تعمیم مشاهدات آزمایشگاهی به شرایط مخزن، PRI های کمتر و در نتیجه انحلال پذیری کمتری برای لحظه‌ی

منابع

- [1] Firoozabadi, A., Thermodynamics of hydrocarbon reservoir. 1999, New York: McGraw-Hill.
- [2] Riazi, M.R. and Y.R. Roomi, Use of the Refractive Index in the Estimation of Thermophysical Properties of Hydrocarbons and Petroleum Mixtures. Ind. Eng. Chem. Res., 2001. 40: p. 1975-1984.
- [3] Hildebrand, J.H. and R.L. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes. 3rd ed. 1950, New York Reinhold.
- [4] Buckley, J.S., et al., Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oils. Pet. Sci. Technol., 1998. 16(34): p. 251-285.
- [5] Burke, N.E., R.E. Hobbs, and S.E. Kashou, Measurement and modeling of asphaltene precipitation. J. Petrol. Technol., 1990. 42: p. 14401447-.
- [6] Buckley, J.S., Predicting the onset of asphaltene precipitation from refractive index measurements. Energy Fuels, 1999. 13(2): p. 328332-.
- [7] Wang, J. and J. Buckley. An experimental approach to prediction of asphaltene flocculation. in SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. 2001.
- [8] Wang, J. and J. Buckley, Procedure for Measuring the Onset of Asphaltene Flocculation. PRRC Report, 2001: p. 0118-.
- [9] Buckley, J., J. Wang, and J. Creek, Solubility of the Least-Soluble Asphaltenes, in Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, O. Mullins, et al., Editors. 2007, Springer New York. p. 401437-.
- [10] Dolati, S., H. Zarei, and R. Kharrat, Asphaltene Instability Trends of Light and Heavy Crude Oils. J. Dispersion Sci. Technol., 2013. 35: p. 970983-.
- [11] Gonzalez, D.L., et al., Asphaltene Stability Prediction Based on Dead Oil Properties: Experimental Evaluation. Energy Fuels, 2012. 26(10): p. 62186227-.
- [12] Creek, J.L., J. Wang, and J.S. Buckley, Verification of asphaltene-Instability-trend (asist) predictions for low-molecular-weight alkanes, in SPE Production and Operations. 2009. p. 360367-.
- [13] Dolati, S., H. Zarei, and R. Kharrat, Asphaltene Instability Trends to Predict Asphaltene Precipitation Onset Pressure: Constrained for Light and Heavy Crude Oils. J. Dispersion Sci. Technol., 2015. 36: p. 103-110.
- [14] Wang, J., J.S. Buckley, and J.L. Creek, Asphaltene deposition on metallic surfaces. J. Dispersion Sci. Technol., 2004. 25(3): p. 287298-.
- [15] Wattana, P., et al., Study of Asphaltene Precipitation Using Refractive Index Measurement. J. Pet. Sci. Technol., 2003. 21(3-4): p. 591613-.
- [16] Andreatta, G., et al., Nanoaggregates and Structure-Function Relations in Asphaltenes. Energy Fuels 2005. 19: p. 12821289-.
- [17] Mullins, O.C., The Modified Yen Model. Energy Fuels, 2010. 24(4): p. 21792207-.
- [18] Mullins, O.C., et al., Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model. Energy Fuels, 2012. 26(7): p. 39864003-.
- [19] Sheu, E., Y. Long, and H. H. Asphaltene Self-Association and Precipitation in Solvents—AC Conductivity Measurements, in Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, O.C. Mullins, et al., Editors. 2007, Springer New York. p. 259277-.
- [20] Mansur, C.R.E., A.R. de Melo, and E.F. Lucas, Determination of Asphaltene Particle Size: Influence of Flocculant, Additive, and Temperature. Energy Fuels, 2012. 26: p. 49884994-.