

پیش‌بینی رسوب آسفالتین با استفاده از معادله حالت PC-SAFT در نفت خام رقیق شده با نرمال آلکان‌های مختلف

سید علی رضا سراجیان اردستانی • محسن وفایی سفتی* • محمد مهدی شادمان • صائب احمدی • دانشگاه تربیت مدرس

چکیده

پیش‌بینی شرایط تشکیل و میزان رسوب ترکیبات آلی، مانند آسفالتین‌ها، برای جلوگیری و کاهش صدمات ناشی از آنها بسیار ضروری و کاربردی است. یکی از مهم‌ترین ابرازها در شناخت پدیده رسوب آسفالتین، مدل‌های ترمودینامیکی پیش‌بینی رسوب آسفالتین است. در این پژوهش از معادله حالت PC-SAFT برای پیش‌بینی میزان رسوب آسفالتین دو نمونه نفت مُرده ایرانی استفاده شده است. مقدار آسفالتین نمونه‌های نفتی، با افزودن مقادیر مشخص از چند نرمال آلکان با روش فیلتراسیون، مشخص شده است. از یک تعادل مایع-مایع برای انجام محاسبات فازی و تقسیم‌بندی نمونه نفتی به یک فاز سنگین (آسفالتین) و یک فاز سبک (اشباع، آروماتیک و رزین) استفاده شده است. محاسبات نشان می‌دهد مدل نسبت به پارامتر برهم‌کنش بین اجزا حساسیت بالایی دارد. استفاده از نتایج آزمایش SARA در مشخصه‌سازی نفت خام به همراه معادله چو-پرازنیتس سبب بهبود نتایج پیش‌بینی شده می‌شود. هم‌چنین نتایج نشان‌دهنده توانایی مناسب معادله حالت PC-SAFT، در پیش‌بینی میزان رسوب آسفالتین نمونه‌های نفتی رقیق شده با نرمال آلکان‌های مختلف می‌باشد. میزان خطای مدل مورد استفاده کمتر از ۵ درصد است و با کاهش تعداد کربن نرمال آلکان، خطای مدل کاهش می‌یابد.

اطلاعات مقاله

تاریخ ارسال نویسنده:

۹۴/۱۱/۲۷

تاریخ ارسال به داور:

۹۴/۱۲/۱

تاریخ پذیرش داور:

۹۴/۱۲/۱۸

واژگان کلیدی:

منابع غیر متعارف هیدروکربوری، شیل نفتی، پیرولیز راک‌اول، آنالیز عنصری، عناصر کمیاب

مقدمه

هزینه‌بر بودن و عدم کارایی وجوه عملی و کنترلی در برخی از موارد، پیش‌بینی و پیشگیری از ایجاد رسوب آسفالتین از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. دو دیدگاه متفاوت در تعریف مکانیزم رسوب آسفالتین، دلیل اساسی تفاوت میان مدل‌های پایداری آسفالتین در طی سال‌ها بوده است. اولین دیدگاه در ارتباط با رفتار فازی آسفالتین بر پایه تئوری کلئیدی است که در آن، آسفالتین به‌عنوان فاز پراکنده شده در ساختار نفت در نظر گرفته می‌شود که توسط رزین با پیوستگی بیشتر با نفت خام، پایدار می‌شود. در این دیدگاه، رسوب آسفالتین در نتیجه‌ی کاهش اثر پایدارکنندگی مولکول‌های رزین رخ می‌دهد [۳]. دیدگاه دوم بر پایه تصور جامع‌تری از آسفالتین، به‌عنوان مولکول‌های حل شده در نفت بیان می‌شود که در آن، رسوب آسفالتین به‌عنوان نتیجه‌ی فرآیند جداسازی فازها در نظر گرفته می‌شود. در دیدگاه دوم، تمرکز اساسی بر مشخصات مولکول‌های اجزای مخلوط نفت است. رزین در این دیدگاه بر خلاف مدل کلئیدی تأثیر مشخصی نسبت به دیگر اجزا ندارد [۳]. یکی از مزایای استفاده از معادله حالت، تطابق‌پذیری بالای آن می‌باشد که منحصر به شرایط خاصی نیست. معادلات حالت را می‌توان به سه بخش معادلات مکعبی، معادلات مکعبی با

با افزایش روزافزون نیاز به فرآورش نفت، استحصال ترکیبات سبک نفتی و با توجه به وجود ترکیبات سنگین در نفت و دشواری شکست آنها، حل مشکلات ناشی از حضور آسفالتین‌ها و ترکیبات مشابه، بسیار حیاتی به‌نظر می‌رسد. رسوب آسفالتین سبب بروز مشکلات فراوانی در صنایع استخراج و انتقال و فرآورش نفت همانند رسوب و گرفتگی سطوح متخلخل سنگ بستر مخازن، ایجاد گرفتگی در تجهیزات سرچاهی، خطوط انتقال و تجهیزات فرآورش نفت می‌گردد [۱]. آسفالتین به‌عنوان جزئی از نفت خام معرفی می‌گردد که در حلال‌های کوتاه زنجیر نرمال آلکان، رسوب کرده ولی در حلال‌های آروماتیکی مانند بنزن و تولوئن محلول است [۲]. با توجه به مشکلات ناشی از رسوب آسفالتین، تحقیقات زیادی روی رسوب آسفالتین انجام گرفته است. بر این اساس، مدیریت رسوب ترکیبات آلی سنگین خصوصاً آسفالتین را می‌توان به دو بخش تقسیم کرد؛ بخش اول، مربوط به وجوه عملی کنترلی مسائل رسوب ترکیبات آلی سنگین با استفاده از تصفیه با حلال، تزریق پراکنده سازها و بازدارنده‌ها یا روش‌های مکانیکی است. بخش دوم، پیش‌بینی رسوب آسفالتین یا دیگر ترکیبات آلی سنگین با استفاده از مدل‌های تئوری و پیشگیری از ایجاد رسوب است. با توجه به

* vafaiesm@modares.ac.ir

تزریق حلال نرمال آلکان با معادله حالت PC-SAFT پرداختند. در این مطالعه نفت به دو بخش سنگین که شامل آسفالتین و بخش سبک شامل اشباع، آروماتیک و رزین می‌باشد، تفکیک می‌گردد که برای بهبود سرعت همگرایی معادلات، از روش نیوتن-رابسون برای حل معادلات استفاده شده است. گوال^{۱۳} و صادقی (۲۰۱۴) [۱۱] نیز به مطالعه و پیش‌بینی رسوب آسفالتین در حضور پخش‌کننده‌های^{۱۴} غیریونی با معادله حالت PC-SAFT پرداختند که شامل روش جدیدی برای مشخصه‌سازی با در نظر گرفتن تأثیر پخش‌کننده‌های غیریونی بر پدیده ترمودینامیکی رسوب آسفالتین می‌باشد که با داده‌های میکروسکوپی محاسبه شده با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ترکیب شده است. مدل، توانایی خوبی برای پیش‌بینی میزان رسوب آسفالتین در حضور پخش‌کننده‌های غیر یونی را نشان می‌دهد. ثابتی و همکارانش (۲۰۱۵) [۵] به مطالعه بر روی رسوب آسفالتین با استفاده از معادله حالت PC-SAFT پرداختند. یان^{۱۵} و همکارانش (۲۰۱۵) [۱۲] به مطالعه و مقایسه مدل‌سازی رفتار فازی سیالات مخزن با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و معادله حالت SRK پرداختند که نتایج، نشان‌دهنده پاسخگویی مناسب و دقیق‌تر معادله حالت PC-SAFT نسبت به معادله حالت SRK می‌باشد. با توجه به پژوهش‌های انجام گرفته توسط محققان، معادله حالت PC-SAFT برای مدل‌سازی آسفالتین از نفت خام مُرده رقیق شده با نرمال آلکان‌های مختلف استفاده شده است. در این پژوهش بر خلاف پژوهش‌های گذشته که آسفالتین به چند جزء تفکیک می‌شد، از نتایج آزمایش‌های SARA به صورت مستقیم برای مشخصه‌سازی نفت استفاده شده است. همچنین در این مدل از معادله چو-پرازنیتس برای محاسبه ضریب برهمکنش بین اجزا به جای برازش مقادیر ضریب برهمکنش موجود بر حسب میزان حلال استفاده شده است.

۱- مدل‌سازی

فرضیات مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: (۱) مولکول‌ها به صورت زنجیره ای از کرات متصل به هم فرض شده است. (۲) رسوب آسفالتین از نظر ترمودینامیکی برگشت پذیر بوده و می‌توان از تعادل مایع-مایع برای حل معادلات تعادلی آن استفاده نمود. (۳) آسفالتین به عنوان یک فاز مایع سنگین در نظر گرفته می‌شود که می‌تواند شامل دیگر مواد نیز باشد. (۴) برای سادگی معادلات مدل، از ترم تجمعی صرف نظر

ترم تجمعی و معادلات SAFT تقسیم کرد. معادلات حالت مکعبی تاریخچه طولانی در استفاده در صنایع مختلف دارند. از زمان اولین معادله حالت مکعبی، وان‌در‌والس، در سال ۱۸۹۴، معادلات حالت مکعبی فراوانی ایجاد شده که معروف‌ترین آنها، پنگ‌رابینسون و SRK است. البته این مدل‌ها توانایی لازم برای پیش‌بینی سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی و یا دارای مولکول‌های نامتقارن را ندارد. در واقع معادلات حالت مکعبی با ترم تجمعی^۱ در تلاش برای گسترش معادلات حالت مکعبی برای سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی در ترکیب با ترم تجمعی ایجاد شده‌اند [۳]. برای اولین بار معادلات حالت مکعبی با ترم تجمعی، با ترکیب معادله حالت SRK با تئوری اغتشاش ترمودینامیکی^۲ توسط کنتوگیورگیس^۳ و همکارانش (۱۹۹۶) [۴] به وجود آمد. معادله حالت SAFT^۴ نیز در ترمودینامیک آماری بر پایه‌ی تئوری اغتشاش ورتهم^۵ بنا نهاده شده است. در معادله حالت SAFT مولکول‌ها به شکل زنجیره‌های تجمعی از اجزا لنارد-جونز^۶ در نظر گرفته می‌شوند [۳]. با توجه به اینکه بسیاری از اجزای نفت سنگین به صورت مولکولی است، محاسبه چگالی و رفتار فازی که در معادلات مکعبی مورد نیاز است، بسیار دشوار می‌گردد در حالی که معادلات حالت بر پایه SAFT توانایی بیشتری در محاسبه چگالی سیالات مولکولی نشان می‌دهند [۵]. جعفری بهبهانی و همکارانش (۲۰۱۱) [۶] به مطالعه پیش‌بینی رسوب آسفالتین در فشارهای مختلف یک نمونه نفت ایران با استفاده از ترکیب معادله حالت PC-SAFT^۷، مدل جامد و تئوری فلوری-هاگینز پرداختند. نتایج تحقیقات آنها نشان‌دهنده پاسخگویی مناسب این مدل در پدیده رسوب آسفالتین در فشارهای مختلف است. آرتولا^۸ و همکارانش (۲۰۱۱) [۷] نیز به مطالعه بر روی رسوب آسفالتین با استفاده از معادله حالت SAFT-VR^۹ و تعادل مایع-مایع پرداختند که نتایج، نشان‌دهنده تطبیق مناسب مقادیر پیش‌بینی شده با نتایج آزمایشگاهی است. پنوگانتی^{۱۰} و همکارانش (۲۰۱۲) [۸] روشی برای مشخصه‌سازی نفت خام و پیش‌بینی رسوب آسفالتین بر پایه معادله حالت PC-SAFT ارائه کردند که تطابق بهتری نسبت به معادلات مکعبی مورد استفاده را نشان می‌دهد. همچنین پنوناپالا^{۱۱} (۲۰۱۳) [۹] روش جدیدی را برای مشخصه‌سازی رسوب آسفالتین بر پایه معادله حالت PC-SAFT ارائه کردند که در آن، تعداد پارامترهای تطبیقی به یک و یا دو پارامتر کاهش می‌یابد. گارسیا هیناجوسا^{۱۲} و همکارانش (۲۰۱۴) [۱۰] به مطالعه رسوب آسفالتین در اثر

قطر وابسته به دمای جزء i ، d_i نیز به شکل زیر تعریف می شود:

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (7)$$

که در آن k ثابت بولتزمن 19 و T دمای مطلق می باشد. بخش اغتشاش انرژی هلموتس به شکل زیر محاسبه می گردد:

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho \times I_1(\eta, \langle m \rangle) \times \langle m^2 \xi \sigma^3 \rangle - \pi\rho \times \langle m \rangle C_1 \times I_2(\eta, \langle m \rangle) \times \langle m^2 \xi^2 \sigma^3 \rangle \quad (8)$$

که در آن C_1 مخففی از ضریب تراکم پذیری است:

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} \quad (9)$$

$$= \left(1 + \langle m \rangle \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \langle m \rangle) \frac{20\eta - 27\eta^2}{[(1 - \eta)]} \right)$$

و در آن Z^{hc} ضریب تراکم پذیری برای بخش زنجیره سخت و η چگالی کاهیده می باشد:

$$\langle m^2 \xi \sigma^3 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (10)$$

$$\langle m^2 \xi^2 \sigma^3 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (11)$$

برای ارتباط اجزای ناهمگون از قواعد ترکیبی قراردادی زیر استفاده می شود:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (12)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (13)$$

که در آن K_{ij} ضرایب برهم کنش دوتایی بوده که نشان دهنده برهمکنش میان اجزای ناهمگون می باشد. در این مطالعه با استفاده از رابطه چو-پرازنیتس^{۲۰}، معادله-۱۴، به دست آمده که مقدار مناسب پارامتر θ برحسب داده های تجربی محاسبه می گردد.

$$k_{ij} = \wp \left(1 - \left[\frac{v_{c_i}^{1/6} v_{c_j}^{1/6}}{v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3}} \right]^{\theta} \right) \quad \wp = 1.0 \quad (14)$$

می شود. همچنین برای پیش بینی میزان رسوب آسفالتین از تعادل مایع-مایع استفاده شده است.

۱-۱- معادلات استفاده شده برای معادله حالت PC-SAFT

معادلات معادله حالت PC-SAFT بر پایه انرژی آزاد هلموتس^{۱۶} برای اجزای زنجیره ای غیرتجمعی بیان می گردد که شامل دو بخش زنجیره سخت^{۱۷} و بخش اغتشاش^{۱۸} است (شکل-۱). برای مقادیر باقیمانده، معادلات به شکل زیر بیان می گردد:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad (1)$$

که بخش زنجیره سخت نیز به این شکل محاسبه می گردد:

$$\tilde{a}^{hc} = m \tilde{a}^{hs} - \sum_{i=1}^N x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(d_{ii}) \quad (2)$$

و در آن، میانگین تعداد اجزا $\langle m \rangle$ به صورت زیر به دست می آید:

$$m = \sum_{i=1}^N x_i m_i \quad (3)$$

همچنین میزان انرژی هلموتس برای سیال گره سخت نیز از معادله-۴ محاسبه می گردد:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1 \xi_2}{(1 - \xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3 (1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_0) \right] \quad (4)$$

و تابع توزیع شعاعی سیال گره سخت نیز برابر است با:

$$g_{ii}^{hs}(d_{ii}) = \frac{1}{(1 - \xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \quad (5)$$

ξ_n به شکل زیر تعریف می گردد:

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \left(\sum_{i=1}^N x_i m_i d_i^n \right) \quad n = 0, 1, 2, 3 \quad (6)$$

خالص را نیز به دست آورد که در اینجا اگر ضریب فوگاسیته آسفالتین در محلول (φ_{Asph}^{mix}) کمتر از ضریب فوگاسیته آسفالتین خالص (φ_{Asph}^{pure}) باشد، پدیده رسوب آسفالتین رخ نمی‌دهد ولی اگر ضریب فوگاسیته آسفالتین در محلول بیش از فوگاسیته خالص باشد (معادله-۲۰)، پدیده رسوب رخ می‌دهد. برای حل معادلات بالا از تعادل مایع-مایع مذکور در مرجع [۱۴] استفاده شده است. معادلات تعادل بین دو مایع سنگین و سبک محاسبه می‌گردد؛ مایع سنگین آسفالتین بوده که جزء رسوب کننده است اما بخش مایع سبک شامل دیگر اجزا یعنی اشباع، آروماتیک، رزین می‌باشد و رسوب نمی‌کند.

$$\varphi_{Asph}^{mix} > \varphi_{Asph}^{pure} \quad (20)$$

۲- روش‌های آزمایشی

۲-۱- مشخصات مواد

در این پژوهش از دو نمونه نفت مُرده متعلق به شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب ایران استفاده شده است. هر دو نمونه نفت متعلق به مخزن بنگستان از میدان کوپال می‌باشد که در طی دوره تولید نفت همواره با مشکل رسوب آسفالتین روبه‌رو بوده است [۱۵]. مشخصات نمونه‌های نفت مورد بررسی با استفاده از تست SARA در جداول ۱- و ۲ درج شده است. مقادیر رسوب نمونه‌های نفتی با استفاده از سه حلال نرمال پنتان، نرمال هگزان و نرمال هپتان با خلوص ۹۹/۹ درصد به روش فیلتراسیون استخراج گردیده است.

۲-۲- روش فیلتراسیون

روش مورد استفاده بر طبق روشی که توسط موسسه ملی استاندارد آمریکا^{۲۲} برای جداسازی آسفالتین از نفت خام ارائه شده، با انجام چند اصلاح برای ایجاد تکرارپذیری و قابل قیاس نمودن نتایج آزمایشگاه‌های مختلف ایجاد شده است. در این روش از نرمال هپتان به عنوان رسوب‌دهنده استاندارد استفاده شده است. در بیشتر نمونه‌های نفت خام حدود یک تا ده گرم آسفالتین جدا شده توسط نرمال هپتان به ازای ۲۵ گرم نفت می‌باشد. برای اطمینان از صحت میزان آسفالتین، مقدار نفت تا حد امکان باید زیاد باشد. در بسیاری از نمونه‌ها، ۵ گرم نفت می‌تواند مناسب باشد. پس از اندازه‌گیری دقیق نفت باید مقادیر متناسب و مشخص از حلال رسوب‌دهنده با نمونه مخلوط گردد و برای رسیدن به تعادل، یک روز در شرایط محیط قرار گیرد. پس از برقراری تعادل، برای

ترم‌های I_1 و I_2 در معادله-۸ به شکل زیر محاسبه می‌گردد:

$$I_1(\eta, \langle m \rangle) = \sum_{i=1}^6 a_i \times \eta^i \quad (15)$$

$$I_2(\eta, \langle m \rangle) = \sum_{i=0}^6 b_i \times \eta^i \quad (16)$$

که در آن ضرایب a_i و b_i که به طول زنجیر وابسته‌اند را می‌توان از پژوهش گراس و سادوسکی^{۲۱} استخراج نمود [۱۳]. چگالی را در فشار سیستم P_{sys} می‌توان از محاسبه پارامتر چگالی کاهیده η با روش تکرار تا برقراری رابطه $P_{cal} = P_{sys}$ به دست آورد. برای مقدار صحیح η محاسبه شده، رابطه چگالی مولکولی به شکل معادله-۱۷ است:

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left(\sum_{i=1}^N x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \quad (17)$$

با استفاده از عدد آوگادرو و انجام تبدیل واحدهای لازم برای محاسبه چگالی در واحد kmole/m^3 ، رابطه‌ی فشار محاسبه شده P^{cal} در واحد پاسکال به این صورت است:

$$P = ZkT\rho \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{\text{m}} \right)^3 \quad (18)$$

و در آخر، رابطه‌ی ضریب فوگاسیته برای هر جزء به شکل زیر می‌باشد:

$$\ln \varphi_i = \bar{a}^{res} + \left(\frac{\partial \bar{a}^{res}}{\partial x_i} \right)_{T,V,x_{j \neq i}} - \sum_{k=1}^N \left[x_k \left(\frac{\partial \bar{a}^{res}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{k \neq i}} \right] + (Z-1) - \ln Z \quad (19)$$

که در آن، تمام مشتق‌ها نسبت به جزء مولی با در نظر گرفتن رابطه $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ به دست آمده است. همچنین معادله حالت PC-SAFT دارای سه پارامتر (ϵ/k ، σ ، m) بوده که معادلاتی براساس جرم مولکولی برای محاسبه آنها گزارش شده است [۱۰].

۲-۱- تعادل مایع - مایع

با استفاده از معادلات بالا می‌توان ضریب فوگاسیته تمام اجزا را محاسبه کرد. همچنین می‌توان ضریب فوگاسیته آسفالتین

ارائه کرده‌اند. همچنین از شکل‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود که میزان رسوب آسفالتین با کاهش تعداد کربن‌های حلال رسوب‌دهنده افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند ناشی از رسوب کردن دیگر اجزا مانند رزین به همراه آسفالتین باشد؛ البته تغییر حلال باعث تغییر خواص آسفالتین نیز می‌شود؛ اگرچه میزان رسوب با نرمال پنتان بیشتر است، آسفالتین جدا شده با نرمال هپتان سنگین‌تر و قطبی‌تر از آسفالتین جدا شده با نرمال پنتان است [۱۷]. جدول ۳- مقایسه نتایج آزمایشگاهی رسوب آسفالتین از نفت خام مُرده رقیق شده با حلال‌های مختلف با پیش‌بینی مدل را نشان می‌دهد که بر اساس میزان خطای متوسط درجه دوم نرمالایز شده (NRMSE^{۲۴}) بیان گردیده و از معادلات ۲۲ و ۲۳ محاسبه می‌شود.

$$NRMSE = \frac{RMSE}{(x_{max} - x_{min})} \quad (22)$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_1^n \left(\frac{(x_{exp} - x_{model})^2}{n} \right)} \quad (23)$$

مطابق با جدول ۳، مقادیر NRMSE نیز تطبیق مناسب مقادیر پیش‌بینی شده را با داده‌های تجربی نشان می‌دهد؛ همچنین مشاهده می‌شود که مقدار خطای نمونه نفت-۱ که دارای مقدار آسفالتین بیشتری بوده است کمتر از نمونه-۲ می‌باشد. این به علت کاهش خطاهای اندازه‌گیری در مقادیر بیشتر آسفالتین می‌باشد. همچنین جدول ۳- نشان می‌دهد با کاهش تعداد کربن حلال رسوب‌دهنده، خطای مدل در هر دو نمونه کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، مدلی بر پایه تئوری اغتشاش زنجیره سفت، برای پیش‌بینی میزان رسوب آسفالتین از دو نمونه نفت از مناطق جنوب ایران که دارای مشکل رسوب بوده در اثر تزریق نرمال آلکان‌های مختلف ارائه گردید، نتایج، نشان‌دهنده پاسخگویی مناسب این معادله حالت در پیش‌بینی پدیده رسوب آسفالتین می‌باشد که در ادامه به نتایج اشاره شده است.

- پاسخگویی این مدل دارای حساسیت فراوانی نسبت به پارامتر برهمکنش می‌باشد به طوری که استفاده از معادله چو-پرازنیس در این مدل باعث بهبود نتایج مدل گردیده است.
- آزمایش‌ها و مدل ارائه شده نشان می‌دهد میزان رسوب آسفالتین با کاهش تعداد کربن‌های حلال رسوب‌دهنده افزایش می‌یابد.

جداسازی، از سیستم فیلتراسیون (شکل-۲) و کاغذ واتمن^{۲۳} به عنوان فیلتر استفاده می‌گردد. پس از خشک شدن رسوب روی فیلتر، مقدار آسفالتین از اختلاف توزین فیلتر در ابتدا و انتها مشخص می‌گردد. درصد آسفالتین از معادله ۲۱- محاسبه می‌گردد [۱۶]:

$$\%Asph = \frac{gr_{Dry\ Asph}}{gr_{Oil}} * 100 \quad (21)$$

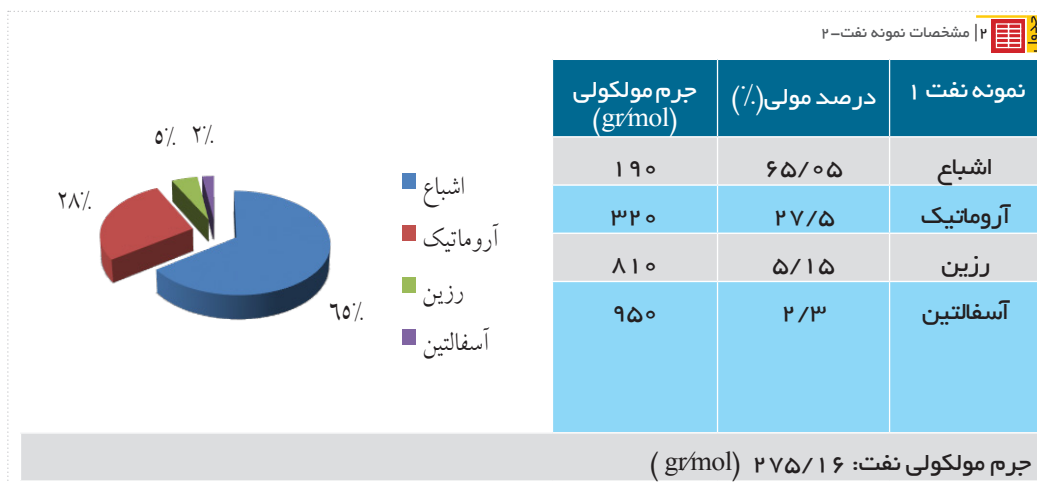
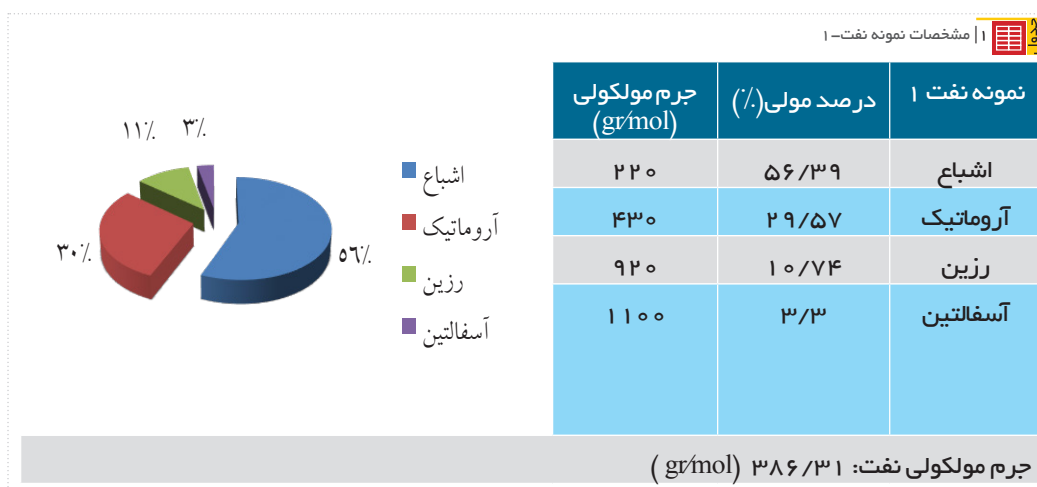
۳- بحث و نتایج

۳-۱- محاسبه رسوب آسفالتین برای نمونه‌های مورد بررسی

برای تطابق بهتر برای هر دو نمونه، ضریب آروماتیسیته همانند پژوهش هیناجوسا [۱۰] برابر با ۰/۰۱ در نظر گرفته شده است. پارامتر تطبیقی Θ نیز با توجه داده‌های درصد وزنی رسوب آسفالتین برای نمونه-۱ برابر ۲/۱ و برای نمونه دوم ۱/۶ تنظیم شده است. شکل‌های ۳ و ۴ مقادیر رسوب آسفالتین از روش فیلتراسیون و مقادیر پیش‌بینی شده توسط معادله حالت PC-SAFT در غلظت‌های مختلف از حلال‌های رسوب‌دهنده نرمال پنتان، نرمال هگزان و نرمال هپتان برای نمونه نفت‌های ۱- و ۲ را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل ۳ و ۴ مشاهده می‌شود، مدل، تطبیق مناسبی با داده‌های آزمایشگاهی هر دو نمونه نفتی دارد. میزان رسوب پیش‌بینی شده برای نمونه‌های نفتی با کاهش تعداد کربن حلال رسوب‌دهنده بهبود می‌یابد. هرچند میزان خطای مشاهده شده کمتر از ۵ درصد می‌باشد، ولی بیشترین میزان خطا مربوط به مقادیر کم حلال پنتان بوده که می‌تواند ناشی از موارد زیر باشد: ۱) مدل رزین را در فاز رسوب‌کننده در نظر نمی‌گیرد در حالی که وجود رزین در فاز رسوب محتمل است. ۲) امکان عدم رسوب کامل آسفالتین در مقادیر کم حلال در نتایج آزمایشگاهی، به دلیل خطای آزمایش وجود دارد. ۳) امکان تشکیل فازهای جامد یا مایع که در مدل در نظر گرفته نشده باشد که باعث اختلاف نتایج با تعادل مایع-مایع می‌گردد. ۴) خطای ناشی از تغییر جرم مولکولی آسفالتین حین رسوب، که به دلیل خاصیت خودتجمعی آسفالتین ایجاد می‌گردد. ۵) امکان به‌دام افتادن مقداری از دیگر اجزا در میان فاز رسوب‌کرده نیز وجود ندارد. نتایج مشابهی توسط هیناجوسا و همکارانش [۱۰] ارائه گردیده که به مطالعه رسوب آسفالتین با تزریق نرمال آلکان با استفاده از معادله حالت PC-SAFT پرداخته‌اند. همچنین ثابتی و همکارانش [۵] که رفتار فازی آسفالتین را مورد بررسی قرار دادند نیز نتایج مشابهی را برای پیش‌بینی رسوب آسفالتین با معادله حالت PC-SAFT

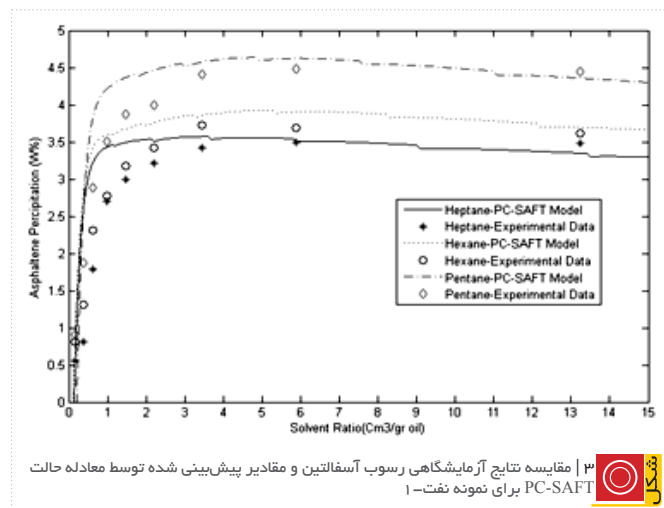
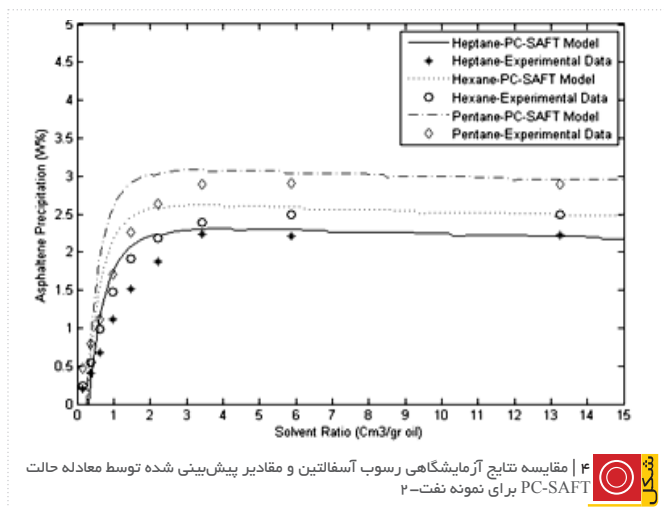
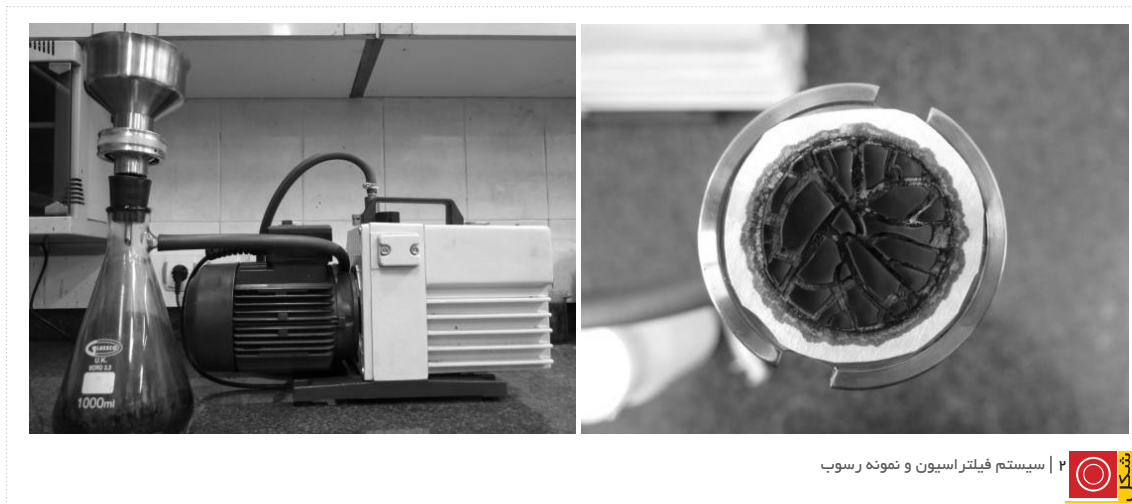
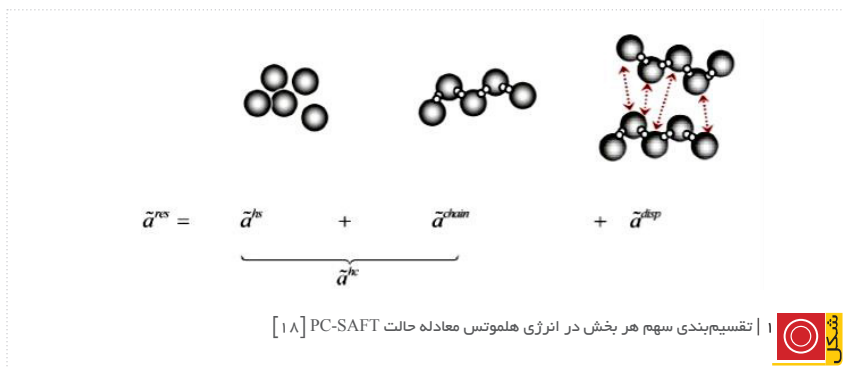
• میزان رسوب پیش‌بینی شده برای نمونه‌ی نفتی با آسفالتین دقیق‌تر است.

• خطای مدل استفاده شده در پیش‌بینی میزان رسوب برای نمونه‌های نفتی با کاهش تعداد کربن حلال رسوب‌دهنده بهبود می‌یابد.



جدول ۳ | میزان خطای متوسط درجه دوم برای نمونه‌های-۱ و ۲ و حلال‌های مختلف

پنتان	هگزان	هیپتان	
۰/۳۰۰	۰/۳۵۴	۰/۴۹۹	نمونه نفت-۱
۰/۳۲۵	۰/۶۲۲	۰/۸۳۲	نمونه نفت-۲



پانویس ها

1. Cubic Plus Association
2. Perturbation Theory of Wertheim
3. Kontogeorgis
4. Statistical Associating Fluid Theory
5. Wertheim
6. Lennard-Jones
7. Perturbed Chain form of the Statistical Associating Fluid Theory
8. Artola
9. Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range
10. Panuganti
11. Punnapala
12. Hinojosa
13. Goual
14. Dispersant
15. Yan
16. Helmholtz
17. Hard-Chain
18. Perturbation
19. Boltzmann
20. Chueh- Prausnitz
21. Gross & Sadowski
22. ASTM D2007-80
23. Whattman 42 Ashless
24. Normalized Root Mean Square Error

منابع

- [1] Maqbool T, Srikiratiwong P, Fogler H.S, Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes. *Energy and Fuels*, 2011, vol 25(2), pp 694-700.
- [2] Zhang X, Pedrosa N, Moorwood T, Modeling asphaltene phase behavior: comparison of methods for flow assurance studies. *Energy & Fuels*, 2012, vol 26(5), pp 2611-2620.
- [3] Forte E, Taylor S.E, Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, vol 217, pp 1-12.
- [4] Kontogeorgis G, Voutsas E, Yakoumis I, Tassios D, An equation of state for associating fluids, *Ind Eng Chem Res*, 1996, vol 35(11), pp 4310-8.
- [5] Sabeti M, Rahimbakhsh A, Nikookar M, Mohammadi A.H, Estimation of asphaltene precipitation and equilibrium properties of hydrocarbon fluid phases using the PC-SAFT equation of state, *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol 209, pp 447-460.
- [6] Jafari Behbahani T, Ghotbi C, Taghikhani V, Shahrabadi A, Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation, *Scientia Iranica C (Chemistry and Chemical Engineering)*, 2011, vol 18 No 6, pp 1384-1390.
- [7] Artola P.A, Pereira F.E, Adjiman C.S, Galindo A, Müller E.A, Jackson G, Haslam A.J, Understanding the fluid phase behaviour of crude oil: Asphaltene precipitation, *Fluid Phase Equilibria*, 2011, vol 306, pp 129-136.
- [8] Panuganti S.R, Vargas F.M, Gonzalez D.L, Kurup A.S, Chapman W.G, PC-SAFT characterization of crude oils and modeling of asphaltene phase behavior, *Fuel*, 2012, vol 93, pp 658-669.
- [9] Punnapala S, Vargas F.M, Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction, *Fuel*, 2013, vol 108, pp 417-429.
- [10] Zúñiga-Hinojosa M.A, Justo-García D.N, Aquino-Olivos M.A, Román-Ramírez L.A, García-Sánchez, Modeling of asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens using the PC-SAFT equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 2014, vol 376, pp 210-224.
- [11] Sedghi M, Goual L, PC-SAFT modeling of asphaltene phase behavior in the presence of nonionic dispersants, *Fluid Phase Equilibria*, 2014, vol 369, pp 86-94.
- [12] Yan W, Varzandeh F, Stenby E.H, PVT modeling of reservoir fluids using PC-SAFT EoS and Soave-BWREoS, *Fluid Phase Equilibria*, 2015, vol 386, pp 96-124.
- [13] Gross J, Sadowski G, Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Ind. Eng. Chem. Res*, 2001, vol 40 (4), pp 1244-1260.
- [14] Sabbagh O, Akbarzadeh K, Badamchi-Zadeh A, Svrcek W, Yarranton H, Applying the PR-EOS to asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens, *Energy Fuel*, 2006, vol 20(2), pp 625-34.
- [15] خراط، ریاض، آسفالتین و واکس، ۱۳۹۱ ویرایش اول، انتشارات ستایش.
- [16] Buenrostro-Gonzalez E, Lira-Galeana C, Gil-Villegas A, Wu J, Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments, *AIChE J*, 2004, vol 50, pp 2552-2570.
- [17] Andersen S.I, Association of petroleum asphaltenes and related molecular—study on interactions and phase equilibria, PhD thesis, 1990, Technical University of Denmark.
- [18] Mohebbinia S, Sepehrnoori K, Kazemi Nia.K A, T.Johns R, Simulatin of Asphaltene Percipitation during Gas injection Using PC-SAFT EOS, SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Amsterdam, The Netherlands, 27-29 October, 2014.