



## کلیات و مبانی آسفالتین: از ساختار تا مدل‌ها

مصیب کمبری<sup>۱</sup> شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، ارزیابی مخازن، مهندسی پتروفیزیک

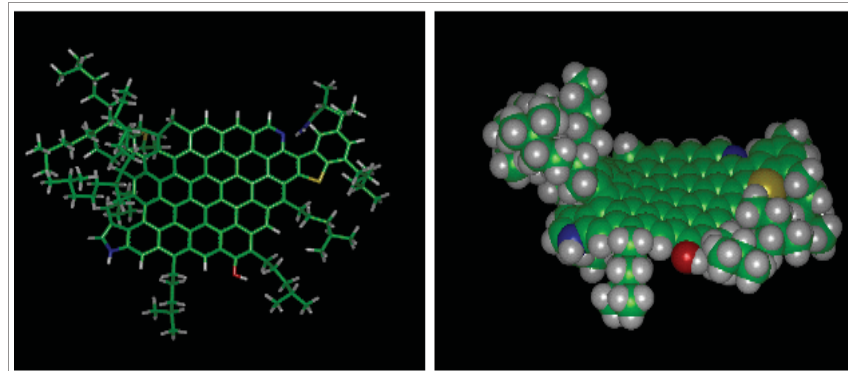
افشین تاناک<sup>۱\*</sup> دانشگاه صنعتی مهند، دانشجوی کارشناسی ارشد مخازن هیدروکربوری  
شاهین برجه‌خواری<sup>۲</sup> شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، ارزیابی مخازن، مهندسی پتروفیزیک

### مقدمه

ناخالصی‌هایی با وزن مولکولی بالا ممکن است در سیالات نفتی وجود داشته باشد. این ناخالصی‌ها موادی از قبیل آسفالتین‌ها، اسیدهای آسفالتوژنیک، دیاموندها و مشتقات آن‌ها، مرکاپتان‌ها، کاربن‌های فلزی، فلزهای زیستی، رزین‌های نفتی و واکس هستند [۱]. در این میان، آسفالت‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند؛ زیرا می‌توانند مشکلات متعددی را بوجود آورند. با وجود نزدیک به ۷۰ سال مطالعه و بررسی

به صورت غیرمحلول و در اسانس تورپنتاین<sup>۳</sup> محلول بودند را «آسفالتین» نامید؛ زیرا این مواد به آسفالت اولیه شباهت داشتند [۳]. مطالعه برش‌های سنگین نفت به نام آسفالتین و رزین ابتدا در دهه ۱۹۳۰ مورد توجه قرار گرفت؛ زیرا این باور وجود داشت که این مواد به صورت گسترده در طبیعت پراکنده شده‌اند [۴]. مارکوسن<sup>۴</sup> (Marcusson, 1919) در سال ۱۹۴۵ آسفالتین و رزین را به این صورت دسته‌بندی کرد که رزین‌های طبیعی، بخش‌های غیرمحلول در بازها و اسیدها بوده و به طور کامل با نفت‌های دارای برش‌های سبک، قابل امتزاج هستند. آسفالتین‌ها در حضور مقدار اضافه اتر ته‌نشین می‌شوند. اسید آسفالتوژنیک نیز به شکل بخش‌های محلول در محلول‌های بازی و در حلال‌هایی مانند بنزن تعریف می‌شوند [۳]. آسفالتین‌ها ترکیبات زیستی چند حلقه‌ای با وزن مولکولی بالا هستند که در ساختارشان نیتروژن، اکسیژن و گوگرد به همراه کربن و هیدروژن وجود دارد [۱]. برای آسفالتین تعریف‌های متعددی ارائه شده است؛ به طور کلی

آسفالتین، اطلاعات ما درباره این مواد هنوز در مراحل ابتدایی است. این امر تا حدودی به دلیل طبیعت پیچیده آسفالتین در محیط طبیعی مخزن است. واژه آسفالتین ابتدا در سال ۱۸۳۷ در فرانسه توسط بوسینگات<sup>۱</sup> به کار گرفته شد [۲]. او مواد تشکیل‌دهنده برخی از بیتومن‌ها<sup>۲</sup> (آسفالت‌ها) را که در آن زمان در بخش‌های شرقی فرانسه و پرو یافت شده بود، توصیف کرد. بوسینگات مواد حاصل از تقطیر باقیمانده‌ها که در الکل



شکل ۱ | شکل سه‌بعدی مولکول آسفالتین حاصل از نفت خام ونزونا [۳].

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات (jamshidnezhad.m@nisooc.ir)

می توان گفت که آسفالتین‌ها جزایی از نفت خام هستند که با برخی از تعریف‌های دستورالعملی قابل شناسایی هستند (Buckley, 2012). تعریف کلاسیک آسفالتین بر اساس خواص محلولیت باقیمانده‌های نفت در حلال‌های متعدد است. در تعریف جدیدی که توسط شیمیدان‌ها ارائه شده است، آسفالتین بخشی است که با افزودن پارافین‌هایی با نقطه جوش پایین مانند نرمال هپتان، رسوب می کند و در بنزن به صورت محلول است. این مواد ممکن است از هر منبع کربنی مانند نفت، زغال سنگ و یا شیل نفتی حاصل شوند [۳]. دستورالعمل مورد نظر، باید دمایی که در آن مخلوط کردن و جدایش رخ می دهد، مدت زمانی که برای جدا شدن آسفالتین از مخلوط نفت-آلکان مورد نیاز است و شیوه‌هایی که برای جداسازی استفاده شده است (اندازه فیلتر و سرعت فیلتر کردن) را نیز تعیین کند؛ زیرا تمامی این موارد بر نتایج تأثیر گذار است.

### ۱- اهمیت آسفالتین

اهمیت ساختار مولکولی آسفالتین‌ها و رزین‌ها برای مهندسان، همانند دانش متخصصان قلب در رابطه با ساختار کلسترول موجود در رگ‌های یک بیمار است [۳]. آسفالتین به دلیل آنکه با تغییرات دما، فشار و ترکیب نفت خام ممکن است رسوب نماید، «کلسترول نفت» نیز نامیده می شود. این رسوبات ممکن است که به سطوح بچسبد و یا خواص روانه‌شناسی<sup>۵</sup> نفت را تغییر دهد. تأثیرات اقتصادی رسوب آسفالتین از نفت خام، در تولیدات هیدروکربن و پالایش بسیار اهمیت دارد. انباشت و متعاقب آن جرم گرفتگی، انسداد و خسارات وارده در تمامی مراحل تولید هیدروکربن و فرآوری، از سازند تا دیواره‌های چاه و لوله مغزی و نیز خطوط لوله کشی واحدهای پالایشگاه، دیده شده است [۴].

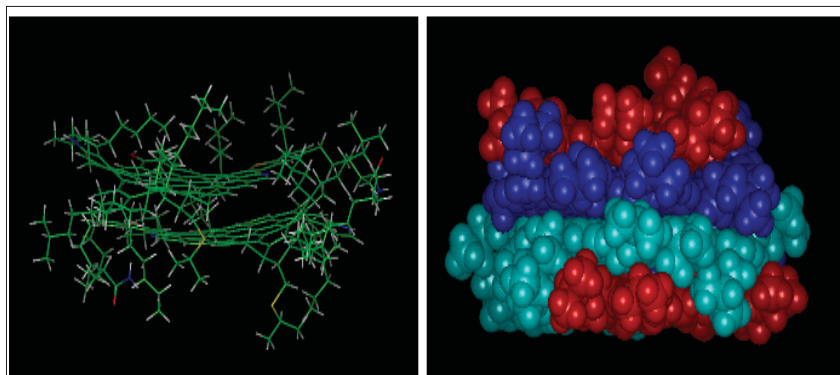
### ۲- ساختار و شیمی آسفالتین‌ها و رزین‌ها

دانش فعلی ما در رابطه با آسفالتین بسیار محدود است. آسفالتین‌ها متبلور نمی شوند و نمی توان آنها را به بخش‌های مجزا و یا برش‌های کوچک تفکیک کرد. به‌ویژه آنکه رزین‌های خنثی به شدت توسط آسفالتین‌ها جذب می شوند و نمی توان آنها را به صورت کمی از هم جدا کرد. از خواص شیمیایی آسفالتین اطلاعات زیادی در دست نیست. آسفالتین‌ها نسبت به آروماتیک‌ها نفت دوست هستند و در آن‌ها، محلول‌های کلوییدی به شدت پراکنده را ایجاد می کنند. آسفالتین‌ها به‌ویژه آنهایی که وزن مولکولی کمی دارند، نسبت به پارافین‌هایی مانند پنتان و نفت‌های خام نفت گریز هستند. تلاش‌های بسیاری توسط شیمیدان‌ها برای دسته‌بندی آسفالتین‌ها بر اساس ساختار شیمیایی و تحلیل‌های عنصری انجام گرفته است. برای این کار از شیوه‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی استفاده می شود. شیوه‌های فیزیکی شامل ESR، IR، NMR و طیف‌سنجی جرمی، اشعه ایکس، فراسانتریفیوژ<sup>۶</sup>، ریزنگاری الکترونی<sup>۷</sup>، پراش زاویه کوچک نوترون<sup>۸</sup>، پراش زاویه کوچک اشعه ایکس، طیف‌سنجی پراش الاستیک نور کاوسی<sup>۹</sup>، HPLC، GPC، VPO و موارد دیگر است. شیوه‌های شیمیایی نیز با اکسید شدن و هیدروژن دار شدن سروکار دارد [۱].

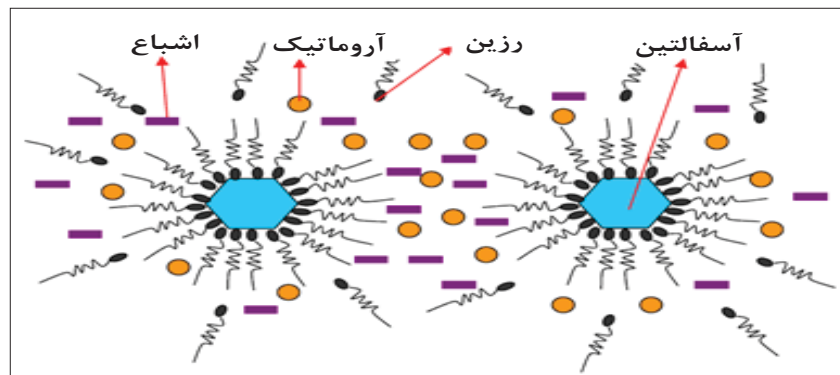
آسفالتین‌ها مولکول‌های هیدروکربنی سنگین هستند که در نفت به صورت معلق و کلوییدی بوده، با جذب رزین‌ها در سطحشان پایدار می شوند [۵]. تصویری از نیروهای تعادلی در شکل ۳ آمده است.

### ۳- ترکیب عنصری آسفالتین

اختلافات موجود در ترکیب آسفالتین در کارهایی که در گذشته انجام گرفته است، با جزئیات کامل ارائه نشده است. طبیعت مواد، منشأ و تغییرات ظریف منطقه‌ای در شرایط بلوغ، باعث تفاوت نفت‌های خام



شکل ۲ | لخته شدن- تجمع مولکول‌های آسفالتین حاصل از نفت خام و وزنونا [۳].



شکل ۳ | نیروهای تعادلی وارد بر آسفالتین [۶].



(و به تبع آن آسفالتین) می‌شود. مطالعه ترکیب عنصری آسفالتین‌های رسوب کرده با استفاده از افزودن نرمال هپتان نشان می‌دهد که میزان کربن و هیدروژن تنها در بازه کوچکی متغیر است (Speight, 1999). این مقادیر در جدول ۱ نشان داده شده است. مقادیر مذکور با نسبت اتمی هیدروژن به کربن برابر با  $1/15 \pm 0/5$  درصد مرتبط است.

#### ۴- خواص عمومی آسفالتین

غلظت  $C_7$ -آسفالتین در نفت‌های خام با دانسیته بسیار کم، تنها می‌تواند در حدود یک درصد باشد. این در حالی است که غلظت آن در بیتومین‌های پُرچگال، حتی می‌تواند بیشتر از ۲۰ درصد جرم کلی باشد. آسفالتین به دلیل انحلال کم در تولید و فرآوری نفت، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در مقایسه با کل نفت یا بیتومین، آسفالتین مقدار کمتری هیدروژن (8-4.8) و مقدار بیشتری گوگرد، نیتروژن، نیکل، وانادیوم و اکسیژن دارد. آسفالتین، به دلیل مقدار کم هیدروژن، دانسیته بالایی دارد. دانسیته آسفالتین توسط بیشتر محققین با استفاده از شیوه ارشمیدس  $1.13 \text{ g/cm}^3$  تا  $1.20 \text{ g/cm}^3$  از تخمین زده شده است. اکثر این محققین، دانسیته آسفالتین را نزدیک به

$1/20 \text{ g/cm}^3$  گزارش کرده‌اند [۴].

آسفالتین در دماهای بالای  $300-400^\circ\text{C}$  ذوب نمی‌شود، بلکه به کربن و محصولات فرار تجزیه می‌شود. آسفالتین‌ها با واکنش با اسید سولفوریک به اسیدهای سولفونیک تبدیل می‌شوند؛ زیرا این مواد اساساً ساختار چند آروماتیکی<sup>۱</sup> دارند. رنگ آسفالتین محلول در آروماتیک‌ها (مانند تولوئن)، بین زرد در غلظت‌های کم و قرمز سیر در غلظت‌های بالا (میسِل)<sup>۱۱</sup>، متغیر است [۱]. رنگ نفت خام و باقیمانده‌ها نیز تحت تأثیر رزین‌های خنثی و آسفالتین است. رنگ سیاه برخی از نفت‌های خام و باقیمانده‌ها به دلیل وجود آسفالتین‌هایی است که به خوبی به کلوئید تبدیل نشده‌اند [۳]. ذرات آسفالتین با ترکیب شدن با مولکول‌های دیگر، بسته به اندازه‌های نسبی و قطبیت ذرات حاضر، به شکل‌های متعددی در می‌آیند. آسفالتین‌ها نسبت به آروماتیک‌ها نفت دوست هستند، یعنی در آنها محلول‌های به شدت پراکنده میسل معکوس ایجاد می‌کنند. از طرف دیگر، آسفالتین‌ها نسبت به پارافین‌های با وزن مولکولی کم، نفت‌گریز هستند؛ یعنی در آن، لخته‌های پراکنده ایجاد می‌کنند که ممکن است به دلیل حضور رزین‌ها در محلول، کلوئیدهای فضایی<sup>۱۲</sup> تشکیل دهند.

ذرات آسفالتینی که اندازه کوچکی دارند، ممکن است در سیالات نفتی حل شوند، این در حالی است که ذرات نسبتاً بزرگ آسفالتین می‌توانند به دلیل وجود میزان بالای پارافین‌ها در نفت، از سیالات نفتی جدا شوند و توده‌هایی تصادفی ایجاد نمایند. این توده‌ها را می‌توان با اضافه کردن آروماتیک‌ها، به میسل تبدیل کرد و یا اینکه می‌توان آنها را به صورت کلوئیدی در حضور رزین‌های مناسب جدا کرد [۱].

آسفالتین‌هایی که با نرمال هپتان جدا می‌شوند، معمولاً مواد جامد سیاه و درخشان هستند. به همین دلیل، با اینکه بی شکل<sup>۱۳</sup> هستند، به نظر می‌رسد که متبلورند. آسفالتین‌ها با سرد شدن، متبلور نمی‌شوند و بیشتر بخش‌های آن نقطه انجماد معینی ندارند [۱]. محلول‌های دارای توده‌های آسفالتین مرئی، هیچ گونه نوری را از میان فیلترهای قطبی شده متقاطع، عبور نمی‌دهند، مگر اینکه کریستال‌های واکس نیز داشته باشند.

#### ۵- اندازه ذرات آسفالتین

با کار دقیق ریزنگاری الکترونی و نفت دوست‌سازی سریع، دیکی<sup>۱۴</sup> و همکارانش [۸] اندازه ذرات آسفالتین را بین ۲۰ تا ۳۰ نانگستروم برآورد کردند. براساس یافته‌های دوینگز [۹] و پولاک و یین [۱۰] در نفت‌ها و ترکیبات بومی، اندازه ذرات آسفالتین می‌تواند دو برابر این میزان باشد [۳].

مولکول‌های آسفالتین می‌توانند به طور میانگین، قطری در حدود ۵ نانومتر داشته باشند. اندازه میسل‌های آسفالتین نیز می‌تواند به طور میانگین در حدود ۲۵ نانومتر باشد. این در حالی است که توده‌های میسلی می‌توانند اندازه‌های بزرگ‌تر از ۲۵ نانومتر داشته باشند [۱۱].

#### ۶- وزن مولکولی آسفالتین

وزن مولکولی آسفالتین بسیار بالا است و بین هزار تا دو میلیون متغیر است. مقادیر گزارش شده برای وزن مولکولی آسفالتین‌ها، بسته به

۱ | ترکیب عنصری آسفالتین از نقاط مختلف دنیا [۷]

منبع	ترکیب (%wt)								
	S/C	O/C	N/C	H/C	S	O	N	H	C
کانادا	۰.۰۳۸	۰.۰۳۷	۰.۰۱۱	۱.۲۱	۸.۱	۳.۹	۱.۰	۸.۰	۷۹.۰
ایران	۰.۰۲۶	۰.۰۰۹	۰.۰۱۷	۱.۱۹	۵.۸	۱.۰	۱.۷	۷.۸	۸۳.۷
عراق	۰.۰۴۵	۰.۰۰۳	۰.۰۰۹	۱.۱۵	۹.۷	۰.۳	۰.۸	۷.۷	۸۰.۶
کویت	۰.۰۳۵	۰.۰۰۵	۰.۰۱۷	۱.۱۷	۷.۶	۰.۶	۱.۷	۸.۰	۸۲.۲
مکزیک	۰.۰۳۸	۰.۰۱۶	۰.۰۰۶	۱.۱۸	۸.۳	۱.۷	۰.۶	۸.۰	۸۱.۴
سیسیل	۰.۰۲۹	۰.۰۱۷	۰.۰۱۶	۱.۲۹	۶.۳	۱.۸	۱.۵	۸.۸	۸۱.۷
ایالات متحده	۰.۰۲۵	۰.۰۱۵	۰.۰۰۸	۱.۰۵	۵.۶	۱.۷	۰.۸	۷.۴	۸۴.۵
ونزوئلا	۰.۰۲۰	۰.۰۱۴	۰.۰۲۰	۱.۱۳	۴.۵	۱.۶	۲.۰	۷.۹	۸۴.۲

شرایط، بسیار متفاوت است. مهمترین مشکلی که در گزارش وزن مولکولی آسفالتین وجود دارد، این است که اجتماع آسفالتین‌ها در شرایط و شیوه خاص اندازه‌گیری ممکن است، رخ دهد [۳]. در صورت استفاده از شیوه‌های مختلف، مقادیر مختلفی برای وزن مولکولی آسفالتین به دست می‌آید. برای مثال، در شیوه فراساتریفیوژ، جرم مولی آسفالتین در حدود سیصد هزار به دست می‌آید و شیوه فشار اسمزی، جرم مولی را در حدود هشتاد هزار نشان می‌دهد و با استفاده از شیوه فیلم مولکولی، مقادیری بین هشتاد هزار تا یکصد و چهل هزار حاصل می‌شود (Speight, 1999). با این وجود، با استفاده از دیگر شیوه‌ها، مقادیر کمتری نیز به دست آمده است. در جدول ۲، به طور خلاصه، به این روش‌ها اشاره شده است.

#### ۷- تفاوت آسفالتین با واکس و رزین

در حالت کلی، تفاوت بین آسفالتین و واکس در این است که برخلاف واکس، آسفالتین در هپتان نامحلول بوده و متبلور نمی‌شود [12]. با وجود اینکه وزن مولکولی رزین‌ها نسبت به آسفالتین بسیار کمتر است، رابطه بسیار نزدیکی بین ساختار مولکولی رزین‌ها و آسفالتین‌ها وجود دارد. نظریه‌ای مبنی بر اکسید شدن رزین‌ها به عنوان پیش‌نشان‌های برای شکل‌گیری آسفالتین در طبیعت وجود دارد. خواص فیزیکی و شیمیایی رزین‌ها نسبت به آسفالتین‌ها متفاوت است.

هنگامی که میزان آروماتیکی بودن نفت پایین است، وجود رزین مهم‌ترین عامل در پراکنده باقی ماندن آسفالتین در محیط نفت به‌شمار می‌رود.

رزین نفتی به‌طور کامل با برش‌های سبک سیالات نفتی شامل بنزین سبک و اتر نفتی، قابل امتزاج است. این درحالی است که آسفالتین‌ها در این برش‌های سبک نامحلول هستند و رسوب می‌کنند [۱].

#### ۸- دلایل ایجاد آسفالتین

لخته شدن آسفالتین، با تغییر در ترکیب سیالات نفتی، طی تزریق دیگر سیالات و تغییر در فشار و دما ایجاد می‌شود [۱].

رسوب آسفالتین به‌طور مکرر در فرآیندهای ازدیاد برداشت نفت و تزریق گاز رخ می‌دهد و باعث کاهش محسوس بهره‌وری می‌شود. مشخص شده است که اسیدهای آلوده به آهن، هنگام اسیدزنی نواحی بهره‌ده، میزان رسوب آسفالتین را افزایش می‌دهد. این پدیده باعث وارد شدن آسیب جدی به سازند می‌شود [۵].

#### ۹- رسوب کردن، لخته شدن و انباشت آسفالتین

بین فرآیند رسوب کردن و انباشت، فرق اساسی وجود دارد و نباید این دو را به جای یکدیگر به کار برد. رسوب کردن به مفهوم خروج مواد جامد (ریز) از فاز سیال است، ولی انباشت، به معنی ایجاد فاز جامد رسوبات در سطح است. در حالت کلی می‌توان گفت،

رسوب کردن لزوماً به فرآیند انباشت منجر نمی‌شود ولی انباشت تحت تأثیر رسوب کردن است. فرآیند رسوب کردن در درجه اول، تابعی است از فشار، دما و ترکیب نفت، ولی انباشت که پس از رسوب کردن رخ می‌دهد، به جذب ذرات جامد ریز بر روی سطح بستگی دارد. فرآیند تجمع ذرات ریز و تشکیل ذرات بزرگ‌تر، لخته شدن<sup>۱۸</sup> نامیده می‌شود. در طی انباشت شدن، لخته‌های حاصل از محلول (فاز نفتی)، به سطح سنگ جذب می‌شود. لخته‌های آسفالت می‌تواند به صورت انباشته‌های ایستا بر روی سطح سنگ جذب شود، مجرای منافذ را مسدود کند و یا اینکه به دلیل نیروهای بُرشی بالا، دوباره به ذرات ریز تبدیل شود (در فاز نفتی حل شود) [۲].

#### ۱۰- مشکلات رسوب آسفالتین

آسفالتین می‌تواند در تولید، جابه‌جایی و فرآوری نفت، مشکل ایجاد کند. اینکه آیا آسفالتین باعث ایجاد مشکل می‌شود یا خیر، به مقدار آسفالتین موجود در نفت بستگی ندارد. چیزی که مهم است، پایداری آسفالتین است که نه تنها به خواص بُرش آسفالتین، بلکه به میزان قابلیت انحلال آن در نفت، وابسته است. دیوئر<sup>۱۹</sup> و همکارانش [۱۳] در سال ۱۹۹۵ به این نتیجه رسیدند که احتمال ایجاد مشکل آسفالتین در نفت‌های سبک حاوی مقادیر کمتر آسفالتین، نسبت به نفت‌های سنگین با مقادیر بالای آسفالتین، بیشتر است. رسوب آسفالتین حتی در میدان‌هایی که مقادیر بسیار کمی آسفالتین دارند، امکان‌پذیر است. آسفالتین‌های موجود در نفت‌های سنگین نیز در صورت ناپایدار شدن، طی ترکیب با نفت خام دیگر یا در طول جابه‌جایی و دیگر مراحل فرآوری، ممکن است مشکلاتی را ایجاد کند (Buckley, 2012). علاوه بر این، مشکل آسفالتین هیچ‌گونه مرز و محدوده جغرافیایی را نشان نمی‌دهد. مشکل ایجاد آسفالتین در تمام نقاط جهان مشاهده شده است. البته در مراحل نهایی با تخلیه اولیه،

۲ تخمین جرم مولکولی آسفالتین با استفاده از شیوه‌های مختلف.

نام شیوه	جرم مولکولی به دست آمده
شیوه غلیان‌نمایی <sup>۱۵</sup>	۲۵۰۰-۴۰۰۰
شیوه انجمادسنجی <sup>۱۶</sup>	۶۰۰-۶۰۰۰
شیوه تعیین گرانشی	۹۰۰-۲۰۰۰
شیوه ضرب جذب نور	۱۰۰۰-۴۰۰۰
شیوه تعیین فشار بخار اسمزی	۱۰۰۰-۵۰۰۰
شیوه فشار بخار هم‌تنش یا برابر <sup>۱۷</sup>	۱۰۰۰-۵۰۰۰



ممکن است مشکل رسوب آسفالتین حل شود. زیرا با تولید نرمال در ابتدا برش های سبک تولید می شوند (به دلیل حرکت پذیری بالاتر) و برش های باقی مانده آسفالتین به تدریج به حالت پایدار در می آیند [۴].

### ۱۱- آسیب ها

بارسوب آسفالتین به طور معمول تولید نفت کاهش می یابد، زیرا این ذرات نه تنها منافذ سنگ های مخزن را مسدود می کنند، بلکه می توانند باعث مسدود شدن لوله مغزی درون چاه، خطوط لوله، تفکیک گر ها، پمپ ها، تانک ها و دیگر

تجهیزات شوند. در شرایط مخزن، جذب آسفالتین به سطوح کانی ها باعث تغییر ترشوندگی مخزن از آب دوست به نفت دوست می شود و همچنین ممکن است تراوایی درجا نیز کاهش یابد. جدا از افت تولید، هزینه از بین بردن آسفالتین های رسوب کرده بر تجهیزات و خطوط جریان، می تواند بسیار سنگین باشد و به شکل قابل توجهی بر اقتصاد پروژه تأثیر بگذارد [۷].

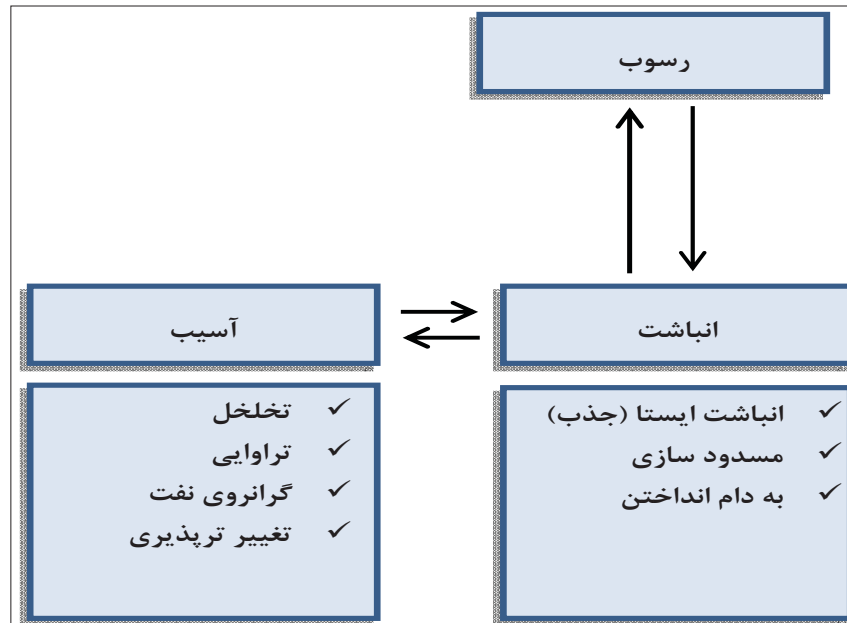
### ۱۲- رفتار فازی

تغییر فاز به طور کلی به تغییرات درجه اول، تغییرات درجه دوم و تغییرات درجه بی نهایت

تقسیم بندی می شود [۱۴]. تغییر فاز درجه اول، آن است که با گرمای نهان قابل توجهی مرتبط باشد. به عبارت دیگر، یک ماده خالص در طول تغییر فاز درجه اول، مقدار ثابت و قابل توجهی از انرژی را به صورت گرما مبادله می کند. از آنجایی که گرمای نهان نمی تواند به صورت لحظه ای بین ماده و محیط جابه جا شود، تغییرات فاز درجه اول با «رژیم های مخلوط فاز» مرتبط هستند که در آن، بخش هایی از سیستم، تغییر را تکمیل کرده اند و برخی دیگر خیر. آن دسته از تغییرات فاز سیالات نفتی که در این گروه قرار دارند، شامل جدایش گاز از سیالات نفتی و تشکیل واکس متبلور می باشد. ذکر این نکته نیز ضروری است که تغییر درجه اول گاز-مایع در سیالات نفتی و دیگر مخلوط ها، در دمای ثابت و در محدوده ای از فشار رخ می دهد.

تغییر فاز درجه دوم که تغییرات فاز پیوسته نیز نامیده می شود، با هیچ گونه تبادل گرمای نهانی با محیط اطراف همراه نیست. مثال های تغییرات فاز درجه دوم در سیالات نفتی شامل رسوب آسفالتین از سیال نفتی، تشکیل کلوئید آسفالتین فضایی، انباشت آسفالتین از سیال نفتی به دلیل محدودیت در اندازه ذرات براونی<sup>۲۰</sup> و میسلی شدن آسفالتین است.

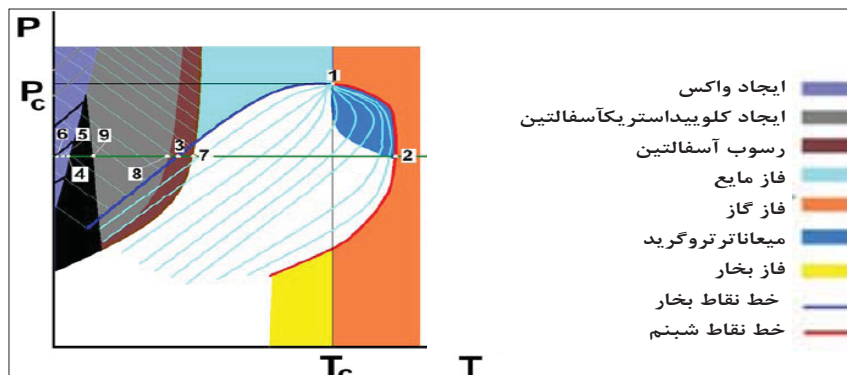
دسته سوم از تغییرات فاز، تغییرات فاز درجه بی نهایت نامیده می شود. این تغییرات فاز، پیوسته هستند، ولی هیچ تقارنی ندارند. در سیالات نفتی، تغییرات فاز از آسفالتین به انباشته میسل های آسفالتین، به این گروه تعلق دارد.



شکل ۴ | مکانیسم ایجاد آسیب سازندگی فرآیندهای رسوب و انباشت [۶].

### ۱۳- منحنی انباشت آسفالتین

شکل ۶، منحنی انباشت آسفالتین را نشان می دهد. کارایی نمودارهای ترمودینامیکی در این است که هیچ گونه لخته شدن آسفالتین در شرایط خارج از منحنی انباشت آسفالتین اتفاق نمی افتد. بنابراین، اگر دما و فشار پروفایل سیال تولید بالای منحنی انباشت منطبق شود و پروفایل تولید از منحنی انباشت آسفالتین عبور کند، لخته شدن



شکل ۵ | نمودار PT سیالات نفتی و انواع تغییرات فاز [۱].

و انباشت آسفالتین در تجهیزات که در شرایط داخل منحنی در حال کار هستند، قابل انتظار است. شدت مشکل، تنها مسأله‌ای است که در این نمودار نشان داده نشده است. [۱۵].

#### ۱۴- مدل سازی رفتار آسفالتین

تحلیل رفتار فازی مخلوط‌های نفتی، به دلیل تنوع بالای مولکول‌های آسفالتین حاضر در آن، بسیار مشکل است. مولکول‌های آسفالتین ممکن است برخی از خواص تعلیق کلوییدی و برخی از خواص یک محلول را داشته باشد. نتیجه این ساختار پیچیده آسفالتین این است که مدل سازی تئوری آن هنوز یک چالش اساسی برای صنعت نفت محسوب می‌شود. در طی سال‌ها، شیوه‌های تئوری و مدل‌های بسیاری برای آسفالتین ارائه شده است. در حالت کلی، در کارهایی که در گذشته انجام شده، پنج مدل به صورت مکرر گزارش شده و از آن‌ها استفاده شده است که عبارتند از:

■ مدل‌های حل پذیری<sup>۲۱</sup>

■ مدل‌های جامد<sup>۲۲</sup>

■ مدل‌های کلوییدی<sup>۲۳</sup>

■ مدل میسلی شدن ترمودینامیکی<sup>۲۴</sup>

مدل‌های مرتبط با معادله حالت<sup>۲۵</sup>

#### ۱۴-۱- مدل‌های حل پذیری

اولین مفهوم مدل حل پذیری توسط فلوری<sup>۲۶</sup> عنوان شد و توسط هرشبرگ<sup>۲۷</sup> با

توصیف پایداری آسفالتین و با در نظر گرفتن معکوس پذیری تعادل محلول ادامه یافت. این مدل بر اساس تئوری ساده شده فلوری-هاگینز<sup>۲۸</sup> تعریف شده و به متداولترین شیوه پیش‌بینی رسوب آسفالتین تبدیل شده است. برخی از محققان با در نظر گرفتن فاز گاز و پیشنهاد تعادل سه فازی، این مدل را بهبود داده‌اند.

#### ۱۴-۲- مدل‌های جامد

مدل جامد، ساده‌ترین مدل است، زیرا که آسفالتین رسوب کرده را به صورت یک جزء (فاز جامد) در نظر می‌گیرد، در حالی که فازهای نفت و گاز، با یک معادله حالت مکعبی تعیین می‌شوند. در این مدل‌ها، ممکن است تعداد بسیاری از پارامترهای تجربی و تنظیمات اضافی پارامترها، برای مطابقت دادن داده‌های آزمایشگاهی نیاز باشد [۱۷]. مدل جامد، این گونه در نظر می‌گیرد که بخش‌های سنگین نفت به دو گروه تقسیم می‌شوند: رسوب کننده (آسفالتین) و غیر رسوب کننده (رزین).

#### ۱۴-۳- مدل کلوییدی ترمودینامیکی

لئونتاریتیس<sup>۲۹</sup> و منصوری [۱۸]، بر اساس ترمودینامیک آماری و علم کلویید، مدل کلوییدی ترمودینامیکی را پیشنهاد دادند. بعدها این مدل توسط پارک<sup>۳۰</sup> و منصوری [۱۹]

تکمیل شد. در این مدل، فرض بر این است که آسفالتین در نفت به صورت ذرات جامد و در حالت تعلیق کلوییدی وجود دارد که با رزین‌های جذب شده بر سطحشان پایدار شده‌اند. این مدل بر اساس شیوه‌های زیر است:

■ پتانسیل شیمیایی رزین و تئوری ترمودینامیک آماری محلول‌های پلیمر

■ جذب رزین و منحنی همدمای لانگمیر<sup>۳۱</sup>

■ پدیده الکتروستاتیک<sup>۳۲</sup> طی انباشت

آسفالتین

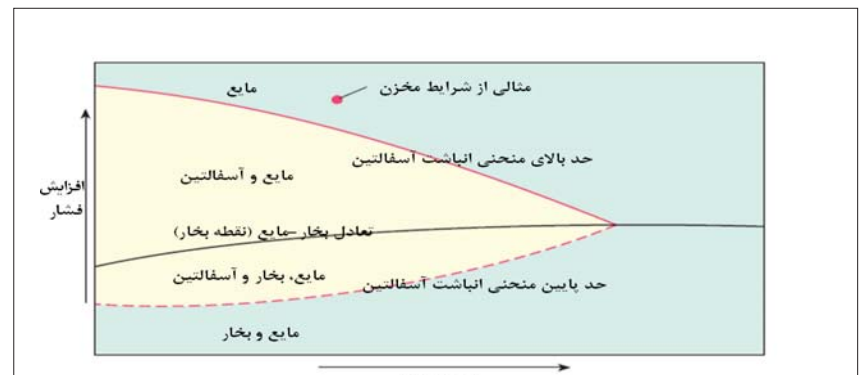
#### ۱۴-۴- مدل میسلی شدن ترمودینامیکی

این مدل یک چارجوب ترمودینامیکی بر اساس فرآیند میسلی شدن و کمینه کردن مستقیم انرژی آزاد گیبس است و برای توصیف تجمع آسفالتین و رسوب آن در نفت خام توسعه یافت. تمامی پیش‌بینی‌های این مدل، روندهای مشاهده شده آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. از این مدل می‌توان برای محاسبه اندازه ذرات آسفالتین در نفت خام استفاده کرد که نتایج حاصل با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت خوبی را نشان داده است.

#### ۱۴-۵- مدل‌های مرتبط با معادله حالت

معادلات حالت از آنجایی که به صورت مستقیم تأثیر فشردگی را در نظر می‌گیرد، نتایج بهتری را حاصل می‌کند. معادلات حالت مکعبی<sup>۳۳</sup> (CEOS)، مدل‌های ساده‌ای هستند که به طور گسترده در صنعت به کار گرفته می‌شوند. از CEOS برای مدل کردن رفتار آسفالتین نیز استفاده شده است.

با این وجود، معادلات حالت مکعبی محدودیتهایی دارند؛ این معادلات نمی‌توانند رفتار فازی مخلوط‌هایی از مولکول‌ها که اختلاف اندازه ذرات در آن‌ها زیاد است را به خوبی توصیف کنند. همچنین، قادر به محاسبه دقیق دانسیته‌های مایع نیستند. دلیل این محدودیت در این است که به طور معمول با نقطه بحرانی



شکل ۶ | منحنی انباشت آسفالتین [۱۶].



برازش می‌شوند. به منظور پیش‌بینی تعادل‌های مایع-مایع و پارامترهای مرتبط با آن، مانند پارامترهای حل‌پذیری، مدل‌سازی دقیق دانسیته مایع برای معادله حالت ضروری است. مشاهده شده است که معادلات حالت مکعبی که با دانسیته فاز مایع برازش می‌شوند، در پیش‌بینی داده‌های رفتار فازی، عملکرد بهتری دارند. خانواده مدل‌های SAFT معادلات حالت جدیدی هستند که در این زمینه مورد استفاده قرار می‌گیرند [20]. دو مدل معمول به نام‌های مکعبی به همراه تصحیحات<sup>۳۴</sup> (CPA) و زنجیر آشفته، با در نظر گرفتن تئوری سیالات آماری<sup>۳۵</sup> (PC-SAFT) شناخته می‌شوند. در این شیوه، آسفالتین به صورت محلول واقعی با اجزای تشکیل دهنده نفت در نظر گرفته می‌شود. با تغییرات دما، فشار و ترکیب سیستم و در نتیجه، کاهش میزان حل‌پذیری، رسوب آسفالتین بوجود می‌آید. در این حالت، فاز آسفالتین رسوب کننده، یا به عنوان فاز مایعی که دارای ذرات خالص آسفالتین است، در نظر گرفته می‌شود و یا به صورت فاز مایعی که حاوی تمامی اجزای تشکیل دهنده نفت و آسفالتین بوده و در آن آسفالتین جزء غالب باشد. در میان تمام مدل‌های تئوری، شیوه‌های عملی و پذیرفته شده که پتانسیل بسیاری دارند، عبارتند از: معادلات حالت CPA و PC-SAFT، زیرا این مدل‌ها به طور کامل، ترکیبی بوده و می‌توانند محدودیت شیوه‌های دیگر را برطرف نمایند. همچنین، به صورت همزمان، تمام فازهای مایع و دیگر فازهای جامد (واکس‌ها و هیدرات‌های گازی) را به همراه فاز آسفالتین در یک چارچوب یکپارچه مدل نمایند.

### نتیجه‌گیری

با وجود حدود ۷۰ سال مطالعه و بررسی آسفالتین، اطلاعات ما درباره این مواد هنوز در مراحل ابتدایی است. این امر تا حدودی به دلیل طبیعت پیچیده آسفالتین در محیط طبیعی مخزن است.

آسفالتین‌ها ترکیبات زیستی چند حلقه‌ای با

وزن مولکولی بالا هستند که در ساختارشان نیتروژن، اکسیژن و گوگرد به همراه کربن و هیدروژن وجود دارد. طبق تعریف، آسفالتین با افزودن پارافین‌هایی با نقطه جوش پایین مانند نرمال هپتان، رسوب می‌کند و در بنزن به صورت محلول است. این مواد ممکن است از هر منبع کربنی مانند نفت، زغال‌سنگ و یا شیل نفتی حاصل شوند.

انباشت و متعاقب آن جرم گرفتگی، انسداد و خسارات وارده در تمامی مراحل تولید هیدروکربن و فرآوری، از سازند تا دیواره‌های چاه و لوله مغزی و نیز خطوط لوله کشی واحدهای پالایشگاه، قسمتی از مشکلات رسوب آسفالت است.

آسفالتین‌ها متبلور نمی‌شوند و نمی‌توان آن‌ها را به بخش‌های مجزا و یا برش‌های کوچک تفکیک کرد. آسفالتین‌هایی که با نرمال هپتان جدا می‌شوند، به صورت معمول جامد‌های سیاه درخشان هستند. به دلیل این ظاهر، این گونه تصور می‌شود که این جامدها متبلور هستند، ولی در حقیقت بی‌شکل هستند.

از خواص شیمیایی آسفالتین اطلاعات زیادی در دست نیست. آسفالتین‌ها نسبت به آروماتیک‌ها نفت دوست هستند و در آن‌ها، محلول‌های کلوییدی به شدت پراکنده را ایجاد می‌کنند. آسفالتین‌ها به ویژه آن‌هایی که وزن مولکولی کمی دارند، نسبت به پارافین‌هایی مانند پنتان و نفت‌های خام، نفت‌گریز هستند.

در مقایسه با کل نفت یا بیتومین، آسفالتین مقدار کمتری هیدروژن (%۸-۴) و مقدار بیشتری گوگرد، نیتروژن، نیکل، و انادیوم و اکسیژن دارد. به دلیل مقدار کم هیدروژن، آسفالتین، دانسیته بالایی برابر با  $1200 \text{ kg/m}^3$  دارد. وزن مولکولی آسفالتین بسیار بالا است و بین ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ متغیر است.

در دماهای بالای  $300-400^\circ\text{C}$  آسفالتین ذوب نمی‌شود، بلکه تجزیه می‌شود و به

کربن و محصولات فرار تبدیل می‌شود. آن‌ها با واکنش با اسید سولفوریک به اسیدهای سولفونیک تبدیل می‌شوند.

رنگ آسفالتین محلول در آروماتیک‌ها (مانند تولوئن)، بین زرد در غلظت‌های کم و قرمز سیر در غلظت‌های بالا که میسل را شکل می‌دهند، متغیر است. رنگ نفت خام و باقیمانده‌ها نیز تحت تأثیر رزین‌های خنثی و آسفالتین‌ها است. رنگ سیاه برخی از نفت‌های خام و باقیمانده‌ها به دلیل وجود آسفالتین‌هایی است که به خوبی به کلویید تبدیل نشده‌اند.

مولکول‌های آسفالتین می‌توانند به صورت میانگین قطری در حدود ۵ نانومتر داشته باشند. اندازه میسل‌های آسفالتین نیز می‌تواند به صورت میانگین در حدود ۲۵ نانومتر باشد. این درحالی است که توده‌های میسلی می‌توانند اندازه‌های بزرگتر از ۲۵ نانومتر داشته باشند.

در حالت کلی، تفاوت بین آسفالتین و واکس در این است که برخلاف واکس، آسفالتین در هپتان، نامحلول بوده و متبلور نمی‌شود. رزین نفتی به صورت کامل با برش‌های سبک سیالات نفتی شامل بنزین سبک و اتر نفتی، قابل امتزاج است. این درحالی است که آسفالتین‌ها در این برش‌های سبک نامحلول هستند و رسوب می‌کنند.

لخته شدن آسفالتین با تغییر در ترکیب سیالات نفتی طی تزریق دیگر سیالات و تغییر در فشار و دما ایجاد می‌شود. رسوب آسفالتین به صورت مکرر در فرآیندهای ازدیاد برداشت نفت و با تزریق گاز رخ می‌دهد که میزان بهره‌وری را به شدت کاهش می‌دهد.

اینکه آیا آسفالتین باعث ایجاد مشکل می‌شود یا خیر، به مقدار آسفالتین موجود در نفت بستگی ندارد. چیزی که مهم است، پایداری آسفالتین‌ها است که نه تنها به خواص برش آسفالتین، بلکه به میزان قابلیت انحلال آسفالتین در نفت، وابسته است.

از آن‌ها استفاده شده است که عبارتند از: مدل‌های حل‌پذیری، مدل‌های جامد، مدل‌های کلوییدی، مدل میسلی شدن ترمودینامیکی، مدل‌های مرتبط با معادله حالت. ■

آسفالتین به انباشته میسلی‌های آسفالتین، به این گروه تعلق دارد. ■ در طی سال‌ها، شیوه‌های تئوری و مدل‌های بسیاری برای آسفالتین ارائه شده است. ۵ مدل به صورت مکرر گزارش شده و

تغییر فاز به‌طور کلی به تغییرات درجه اول، تغییرات درجه دوم و تغییرات درجه بی نهایت تقسیم‌بندی می‌شوند. تغییرات فاز درجه بی نهایت پیوسته هستند ولی هیچ تقارنی ندارند. در سیالات نفتی، تغییرات فاز از

#### پانویس‌ها

- |  |   |  |
|--|---|--|
| <sup>1</sup> J.B. Boussingault                           | <sup>13</sup> Amorphous                               | <sup>25</sup> Association Equations Of State (EOS) Models          |
| <sup>2</sup> Bitumens                                    | <sup>14</sup> Dickie                                  | <sup>26</sup> Flory  |
| <sup>3</sup> Turpentine                                  | <sup>15</sup> Ebullioscopic Method                    | <sup>27</sup> Hirschberg   |
| <sup>4</sup> Marcusson                                   | <sup>16</sup> Cryoscopic Method                       | <sup>28</sup> Flory-Huggins  |
| <sup>5</sup> Rheology                                    | <sup>17</sup> Isotonic Or Equal Vapor Pressure Method | <sup>29</sup> Leontaritis  |
| <sup>6</sup> Ultracentrifugation                         | <sup>18</sup> Flocculation                            | <sup>30</sup> Park   |
| <sup>7</sup> Electron Microscopy                         | <sup>19</sup> De Boer                                 | <sup>31</sup> Langmuir   |
| <sup>8</sup> Small Angle Neutron Scattering              | <sup>20</sup> Brownian                                | <sup>32</sup> Electrokinetic Phenomena                             |
| <sup>9</sup> Quasi Elastic Light Scattering Spectroscopy | <sup>21</sup> Solubility Models                       | <sup>33</sup> Cubic Equations Of State                             |
| <sup>10</sup> Polyaromatic                               | <sup>22</sup> Solid Models                            | <sup>34</sup> Cubic-Plus-Association                               |
| <sup>11</sup> Micelles                                   | <sup>23</sup> Colloidal Models                        | <sup>35</sup> Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory |
| <sup>12</sup> Steric Colloids                            | <sup>24</sup> Thermodynamic Micellization Model       |  |

#### منابع

- [1]. Mansoori, G. A. (2009). A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology* 2, 141-167.
- [2]. Boussingault, M. (1837). On the composition of Bitumen. *J. Franklin Inst* 24, 138-139.
- [3]. Mansoori, G. A. (2005). Nanoscale structures of asphaltene molecule, asphaltene steric-colloid and asphaltene micelles & vesicles.
- [4]. Ting, P. D. (2003). Thermodynamic stability and phase behavior of asphaltenes in oil and of other highly asymmetric mixtures. Houston, Texas: RICE UNIVERSITY, 1-277.
- [5]. Fazelipour, W. (2005). Development of a Fully Implicit, Parallel, Equation-of-State Compositional Simulator to Model Asphaltene Precipitation in Petroleum Reservoirs. *Petroleum and Geosystems Engineering: The University of Texas at Austin*, 1-658.
- [6]. Choiri, M. (2011). Study of CO<sub>2</sub> Effect on Asphaltene Precipitation and Compositional Simulation of Asphaltic Oil Reservoir. Faculty of Science and Technology: University of Stavanger, 1-115.
- [7]. Agrawala, M. (2001). Measurement and modeling of asphaltene association. *Chemical & Petroleum Engineering: University of Calgary*, 1-137.
- [8]. Dickie, J. P. & Yen, T. F. (1968). High resolution mass spectral examination of the resin fraction of petroleum asphaltics. *Joint Symposium on Oil Shale, Tar Sands, and Related Material*. San Francisco: American Chemical Society.
- [9]. Dwiggin, C. W. (1965). A Small Angle X-Ray Scattering Study of the Colloidal Nature of Petroleum. *The Journal of Physical Chemistry* 69, 3500-3506.
- [10]. Pollack, S. S. & Yen, T. F. (1970). Structural studies of asphaltics by x-ray small angle scattering. *Analytical Chemistry* 42, 623-629.
- [11]. Mousavi-Dehghani, S. A., Riazi, M. R., Vafaie-Sefti, M. & Mansoori, G. A. (2004). An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 42, 145-156.
- [12]. Wang, J. (2000). Asphaltene: A General Introduction. P & Sc Group PRRC, New Mexico Tech, 1-30.
- [13]. de Boer, R. B., Leerlooyer, K., Eigner, M. R. P. & Bergen, A. R. D. v. (1995). Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors. *SPE Production & Operations* 10, 55-61.
- [14]. Papon, P., Leblond, J. & Meijer, P. H. E. (2006). The physics of phase transitions: concepts and applications: Springer.
- [15]. Leontaritis, K. J. (1998). PVT phase behavior and the asphaltene deposition envelope. *Offshore*.
- [16]. Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., Kabir, S., Jamaluddin, A. J., Marshall, A. G., Rodgers, R. P., Mullins, O. C. & Solbakken, T. (2007). Asphaltenes—Problematic but Rich in Potential. *Oilfield Review* 19, 22-43.
- [17]. Qin, X., Wang, P., Sepehrmoori, K. & Pope, G. A. (2000). Modeling asphaltene precipitation in reservoir simulation. *Industrial & engineering chemistry research* 39, 2644-2654.
- [18]. Leontaritis, K. J. & Mansoori, G. A. (1987). Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. San Antonio, Texas: Society of Petroleum Engineers, Inc.
- [19]. Kawanaka, S., Leontaritis, K. J., Park, S. J. & Mansoori, G. A. (1989). Thermodynamic and Colloidal Models of Asphaltene Flocculation. *Oil-Field Chemistry: American Chemical Society*, 443-458.
- [20]. Vargas, F. M., Gonzalez, D. L., Hirasaki, G. J. & Chapman, W. G. (2009). Modeling Asphaltene Phase Behavior in Crude Oil Systems Using the Perturbed Chain Form of the Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equation of State†. *Energy & Fuels* 23, 1140-1146.