استفاده از معادلات ابعادی برای پیش بینی نقطه شروع رسوب‌گذاری آسفالتین نفت خام در روند تغییر فشار

سیاوش عاشوری[1] ■ دانشگاه صنعت نفت
سید حجت الله طباطبایی[2]، محمد معصومی[3] ■ دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه
عباس خاکسار منشاد ■ دانشگاه خلیج فارس

چکیده

در این مطالعه با ارائه یک معادله ابعادی کاربردی و ساده سعی شده تا میزان رسوب آسفالتین نفت خام را در دمای ثابت به صورت تابعی از فشار، درصد حلال در نفت خام و جرم مولکولی حلال به کار رفته، پیش بینی نمود. اگر فشار نفت بالاتر از فشار اشباع باشد با افزایش فشار میزان رسوب آسفالتین کاهش می‌یابد؛ اما در فشارهای پایین‌تر از فشار اشباع، موضوع برعکس می‌باشد. پارامترهای معادله ابعادی ارائه شده با استفاده از فشار مخزن، به وسیله مدل‌های بهینه‌سازی الگوریتم ژنتیک به دست آورده شده است. بیشترین کاربرد این مدل محاسبه نقطه شروع رسوب‌گذاری آسفالتین (Onset) و پیش‌بینی میزان رسوب آسفالتین در شرایط مختلف می‌باشد.

واژه‌های کلیدی رسوب آسفالتین، شروع رسوب‌گذاری، معادله ابعادی، الگوریتم ژنتیک، فشار اشباع

◆ مقدمه

آسفالتین از اجزاء سنگین نفت خام بوده که در شرایط فشار و دمای اولیه مخزن، به صورت محلول می‌باشد و در حضور آلکان‌های نرمال مانند نرمال پنتان و یا نرمال هپتان رسوب می‌کند. آسفالتین محلول در نفت، در اثر تغییرات فشار، دما و یا تغییرات در ساختار ترمودینامیکی نفت ناپایدار شده و شروع به رسوب‌گذاری می‌کند. رسوب آسفالتین ممکن است در داخل مخزن، حفره چاه و یا در تأسیسات سطحی به وجود آمده و مشکلات عملیاتی عدیده‌ای را ایجاد کند.

در دوره تخلیه طبیعی از مخزن، به دلیل تغییرات شرایط ترمودینامیکی نفت مخزن، امکان رسوب آسفالتین وجود دارد. به طور کلی هر عملیاتی که روی چاه صورت گیرد و به نحوی باعث تغییر شرایط ترمودینامیکی نفت گردد، باعث تشکیل رسوب آسفالتین خواهد شد. به عنوان مثال در عملیات اسید زنی چاه که به منظور رفع آسیب سازند صورت می‌گیرد یا در عملیات تزریق گاز به مخازن نفت که به منظور ازدیاد برداشت انجام می‌شود، در هر دو مورد احتمال رسوب آسفالتین بسیار بالا خواهد بود. در این دو مثال تغییر ترکیب نفت که خود صورتی از تغییر شرایط ترمودینامیکی نفت مخزن است، عامل ایجاد رسوب می‌باشد.

به‌طور کلی دو نظریه علمی برای تشکیل رسوب آسفالتین وجود دارد. این دو نظریه عبارتند از مدل ترمودینامیکی[4] و مدل کلوئیدی[5]. براساس مدل ترمودینامیکی، رسوب آسفالتین یک پدیده برگشت پذیر می‌باشد؛ اما از دیدگاه کلوئیدی رسوب آسفالتین پدیده‌ای برگشت ناپذیر است.

مکانیسم رسوب آسفالتین بسیار پیچیده بوده و تحقیقات در این زمینه موضوع روز می‌باشد. معمول‌ترین مدل‌هایی که برای پیش‌بینی رسوب آسفالتین وجود دارد، در گروه مدل‌های ترمودینامیکی قرار می‌گیرند. علاوه بر مدل‌های ترمودینامیکی، مدل‌های معادله ابعادی نیز به منظور پیش‌بینی رسوب آسفالتین به کار برده می‌شوند. قابل ذکر اینکه استفاده از اینگونه مدل‌ها به مراتب ساده‌تر از استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی می‌باشد.

مدل‌های ترمودینامیکی بر اساس تئوری حلالیت مولکولی استوار بوده و به همین دلیل نیازمند داشتن مقادیری از قبیل دانسیته، جرم مولکولی و پارامتر حلالیت آسفالتین می‌باشند. اندازه‌گیری جرم مولکولی آسفالتین بسیار دشوار بوده و دلیل آن نیز طبیعت توزیع چندگانه آسفالتین در قطبیت و اندازه مولکول‌ها می‌باشد.

مدل‌سازی رسوب آسفالتین با معادلات ابعادی به خواص آسفالتین وابسته نیست. این مدل بسیار ساده بوده و برای مدل‌سازی نیازمند پارامترهای نسبت حلال به نفت، و جرم مولکولی حلال رسوب دهنده می‌باشد. رسام دانا و همکارانش عنوان کردند که تشکیل رسوب آسفالتین به پدیده تجمع و ژلی شدن شبیه است و

[1] ashoori39@yahoo.com
[2] tabatabaie_hojjat@yahoo.com
[3] masoumi85@gmail.com
[4] Thermodynamic Model
[5] Colloidal Model

تشکیل رسوب را با استفاده از تئوری فرکتال می‌توان توصیف نمود. بر اساس این ایده، نظریه ابعادی برای توصیف رسوب آسفالتین پیشنهاد شد [۱]. هو و همکارانش نیز کاربرد این مدل را برای رسوب آسفالتین بررسی کردند. نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل ابعادی ارائه شده آن‌ها، تطابق خوبی را با اطلاعات آزمایشگاهی نشان می‌دهد [۲]. عاشوری و همکارانش نیز به چنین نتایجی دست یافتند [۳].

۱- مروری بر مدل‌های ارائه شده در مقالات

نقطه شروع و میزان رسوب‌گذاری آسفالتین بستگی به ترکیب نفت خام، نوع حلال، دما و فشار سیستم دارد[۴]. بررسی‌های قبلی نشان می‌دهد که تغییرات دما، فشار، ترکیب نفت، و میدان الکتریکی می‌تواند سبب تشکیل رسوب آسفالتین در چاه‌ها، خطوط لوله، و تأسیسات سطحی شود[۵]. در مقابل اثر دما، نتایج متفاوتی مشاهده شده است. بعضی از این مشاهدات نشان می‌دهد که افزایش دما باعث افزایش تولید آسفالتین می‌گردد، درحالی که برخی از محققین بر این باورند که افزایش دما باعث کاهش میزان رسوب آسفالتین می‌گردد [۳-۷]. برای پیش‌بینی نقطه شروع و میزان رسوب آسفالتین مدل‌های ریاضی قابل اطمینان مورد نیاز است. مدل‌های موجود اصولاً به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱) مدل‌هایی که به خواص آسفالتین نیازمندند.

۲) مدل‌هایی که بر پایه معادلات ابعادی می‌باشند.

مدل‌های نوع یک، شامل مدل‌های ترمودینامیکی می‌باشند. بعضی از این مدل‌ها به داشتن خواص آسفالتین مانند دانسیته، جرم مولکولی و پارامتر حلالیت نیاز دارند. به دلیل رفتار تجمعی شیمیایی و ترکیبی پیچیده آسفالتین، تعیین میزان دقیق جرم مولکولی آسفالتین مشکل است. برای حل این مسأله در همه مدل‌ها فرض می‌شود که آسفالتین‌ها در یک شبه جزء تجمع یافته‌اند. این فرض ساده ممکن است باعث انحراف جدی رفتار PVT و محاسبات تعادلی مایع - بخار مخلوط سیالات مخزن شود. بررسی‌های جدید نشان می‌دهد که مدل‌های ترمودینامیکی بدون پارامترهای قابل تنظیم قادر به پیش‌بینی میزان رسوب آسفالتین نیستند [۸].

۲- نظریه معادله ابعادی برای محاسبه نقطه شروع رسوب‌گذاری آسفالتین (اثبات معادله ابعادی)

در معادله ابعادی درصد حلال در نقطه شروع رسوب‌گذاری(onset)، درصد حلال بحرانی (R_c) نامیده می‌شود. مقدار R_c می‌تواند با استفاده از مقادیر رسوب آسفالتین به ازاء مقادیر مختلف درصد حلال و برون یابی اطلاعات در نقطه‌ای که مقدار رسوب (W) صفر است، تعیین گردد. این نقطه با روش ترسیمی و یا استفاده از روش‌های ریاضی مشخص می‌شود.

روش ریاضی، یک معادله ویژه را پیشنهاد می‌دهد که توانایی پیش‌بینی نقطه شروع رسوب‌گذاری و تعیین مقدار رسوب به ازاء مقادیر مختلف درصد حلال را داشته باشد. در مقالات مختلف نشان داده شده که معادله ابعادی زیر برای این کار کافی است[۱]:

$$Y = A_1 + A_2X + A_3X^2 + A_4X^3 \qquad (۱)$$

که A_i (i=۱ - ۴) نشان دهنده ضرایب معادله ابعادی است. در اثبات معادله ابعادی برای تعیین نقطه شروع رسوب‌گذاری و میزان رسوب آسفالتین، درصد میزان رسوب بر حسب وزن نفت خام اولی (W)، نسبت حجم حلال تزریقی به وزن نفت خام (R) و جرم مولکولی حلال یا عامل رسوب‌دهنده(MW) به کار می‌روند. از ترکیب این سه متغیر، دو متغیر معادله ابعادی به شکل زیر به دست می‌آید:

$$X = \frac{R}{M^{z}} \qquad (۲)$$

$$Y = \frac{W}{R^{z'}} \qquad (۳)$$

و $z' = -۲$ به عنوان نمای جهانی معرفی می‌شود که به نوع نفت خام و حلال رسوب‌دهنده وابسته نیست. پارامتر z به عنوان یک پارامتر تطبیق عمل می‌کند و برای حلال‌های مختلف، متفاوت خواهد بود. مقدار z بین ۰٫۲۵ تا ۰٫۶، بسته به نوع نفت خام و حلال تغییر می‌کند. در دما و فشار ثابت همه نمودارها برروی یک نمودار ابعادی قرار می‌گیرند و در نتیجه تابع Y برحسب X به شکل یک نمودار جهانی تعریف می‌شود:

$$Y = f(X) \qquad (۴)$$

$f(X)$ تابع ابعادی بوده و از چند جمله‌ای زیر به دست می‌آید:

$$f(X) = \Sigma_{i=0}^{n} a_i X^i \qquad (۵)$$

ضرایب a_i از اطلاعات رسوب برای سیستم حلال خاص به دست آمده و قابل تعمیم به سایر حلال‌ها نیز می‌باشد. در مطالعات قبلی، از اطلاعات نفت مرده استفاده شده و از تأثیر فشار صرف نظر شده است. اما در این مطالعه اثر فشار بر نقطه شروع رسوب‌گذاری و مقدار رسوب مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین یک معادله ابعادی جدید با سه متغیری که قبلاً توضیح داده شد به همراه برخی پارامترهای تنظیم که با استفاده از روش بهینه‌سازی کلی ژنتیک الگوریتم به دست آورده می‌شوند، معرفی می‌شود.

۲-۱- معادله ابعادی به شکل تابعی از فشار

به دلیل خاصیت فرآیند تجمع مولکول‌های آسفالتین، برای گونه‌های مختلف رسوب آسفالتین می‌توان به یک نمودار ابعادی واحد دست یافت

و به کمک آن می‌توان سه یا چند متغیر را به دو متغیر ابعادی تبدیل کرد. در این جا آن سه متغیر، X، Y و P می‌باشند که به دو متغیر x و y به صورت زیر تبدیل می‌شوند:

$$x = \frac{X}{P^{c_1}} = \frac{R}{Mw^{z}\, P^{c_1}} \qquad (۶)$$

$$y = \frac{Y}{X^{C_z}} = \frac{WMw^{z'C_z}}{R^{C_z - Z}} \qquad (۷)$$

در معادلات بالا، ź=-۲ به عنوان نمای جهانی در نظر گرفته شده و مستقل از نوع نفت خام و عامل رسوب‌دهنده است. از جایگزینی مقدار x و y در معادله ابعادی که یک معادله درجه سه می‌باشد (معادله ۱)، معادله ذیل به دست می‌آید. در این معادله W بیانگر درصد وزنی رسوب آسفالتین می‌باشد.

$$W = a_0 \frac{R^{C_2 - 2}}{Mw^{C_2 Z}} + a_1 \frac{R^{C_2 - 1}}{Mw^{Z(C_2+1)} p^{c_1}} + a_2 \frac{R^{C_2}}{Mw^{Z(C_2+2)} p^{2c_1}} + a_3 \frac{R^{C_2+1}}{Mw^{Z(C_2+3)} p^{3c_1}} \qquad (۸)$$

از معادله بالا می‌توان میزان رسوب آسفالتین را با داشتن مقدار حلال و فشار به دست آورد. مقادیر عددی هفت مجهول $a_0, a_1, a_2, a_3, C_1, C_2, Z$ در معادله ابعادی بالا با استفاده از اطلاعات آزمایشگاهی و روش بهینه‌سازی الگوریتم ژنتیک به دست می‌آید (جدول ۱).

اگر مقادیر به دست آمده مندرج در جدول فوق را در معادله ۸ جایگزین کنیم، روابط زیر برای دو متغیر x و y به دست می‌آیند:

$$x = \frac{R}{Mw^{0.321811} p^{0.023622}} \qquad (۹)$$

$$y = \frac{WMw^{3.16714}}{R^{7.84164}} \qquad (۱۰)$$

از جایگزینی دو معادله بالا در معادله ۱، معادله ابعادی برای وزن رسوب به شکل زیر قابل بازنویسی است:

$$W = \frac{-622.04R^{7.84164}}{Mw^{8.16714}} + \frac{-2433.39R^{8.84164}}{Mw^{8.4889} p^{0.023622}} + \frac{5905.51R^{9.84164}}{Mw^{3.8107} p^{0.04724}} + \frac{2533.72R^{10.84164}}{Mw^{4.1325} p^{0.07086}} \qquad (۱۱)$$

از معادله بالا می‌توان نقطه شروع رسوب‌گذاری (onset) و میزان رسوب آسفالتین را در هر فشار برای حلال‌های مختلف با وزن مولکولی متفاوت MW و به هر میزان از نسبت حجم حلال به وزن نفت (R) به دست آورد.

۲-۲- نقطه شروع رسوب‌گذاری آسفالتین

سؤالات مطرح شده در این بررسی عبارتند از: تحت چه شرایطی و به چه میزانی رسوب آسفالتین تشکیل خواهد شد؟ همچنین خواص فیزیکی آسفالتین و نفت خام کدامند؟ اگر برای نقطه شروع رسوب‌گذاری آسفالتین یک مفهوم تجربی در نظر بگیریم، در این صورت این مفهوم در پروژه‌های تزریق گاز بسیار پر اهمیت و کاربردی خواهد شد. آنچه بیشتر در مدل‌سازی برای پیش بینی تشکیل رسوب آسفالتین حائز اهمیت است، در نظر گرفتن صحیح اثر تغییرات فشار است که اکثر مدل‌های حاضر در بسیاری از نقاط قادر به لحاظ کردن این مسأله نمی‌باشند.

در این بخش از پروژه حاضر، یک معادله ابعادی برای پیش‌بینی مقدار رسوب آسفالتین و نقطه شروع آن، به عنوان یک پارامتر بحرانی در نظر گرفته شده است. از این دیدگاه زمانی که W<۰ است هنوز هیچ رسوبی تشکیل نشده و اگر W≥۰ رسوب آسفالتین حادث می‌شود. علامت مساوی نشان‌دهنده نقطه بحرانی شروع رسوب‌گذاری می‌باشد. بنابراین باید معادله ۱۱ به ازاء W=۰ حل شود. با حل این معادله مقدار x_C در نقطه شروع رسوب‌گذاری به دست می‌آید. x_c از حل معادله زیر که در اصل همان معادله ۱۱ به ازاء W=۰ می‌باشد و از جایگزینی معادلات ۹ و ۱۰ در معادله ۱ به دست آمده به دست می‌آید.

$$2533.72x^3 + 5905.5x^2 - 2433.39x + 622.047 = 0 \qquad (۱۲)$$

با جایگذاری مقدار x_c در معادله ۹ خواهیم داشت:

$$x_c = \frac{R_c}{Mw^{0.321811} p^{0.023622}} \qquad (۱۳)$$

که R_C مقدار بحرانی نسبت حلال در نقطه شروع رسوب‌گذاری است. معادله ۱۳ می‌تواند به شکل زیر برای محاسبه میزان R_C بازنویسی شود:

$$R_c = x_C\, Mw^{0.321811} p^{0.023622} \qquad (۱۴)$$

که P_c فشار بحرانی در نقطه شروع رسوب‌گذاری است. برای سیستم‌های نرمال آلکان و نفت خام در یک دمای مشخص، R_C به ترکیب درصد اجزا نفت خام، نوع رسوب دهنده و فشار بستگی خواهد داشت.نتایج محاسبات انجام شده بر روی یک نفت خام مشخص و حلال‌های رسوب دهنده ($n\text{-}C_6$, $n\text{-}C_7$) در جداول ۲ و ۳ آورده شده است.

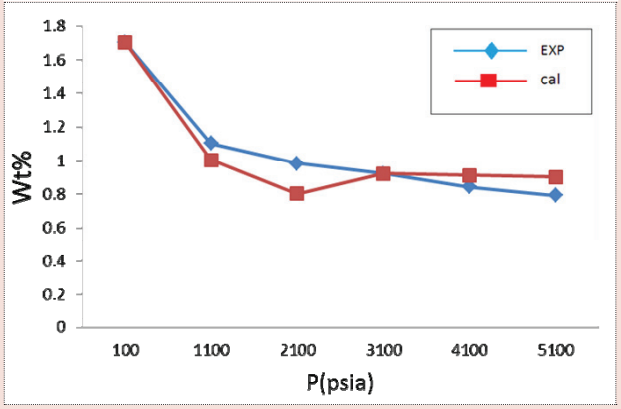
این جداول نشان می‌دهند که با کاهش فشار سیستم، درصد وزنی رسوب آسفالتین بیشتر می‌شود. به عبارت دیگر برای تشکیل رسوب به مقدار کمتری از R نیاز خواهد بود. این رفتار طبیعی رسوب آسفالتین

جدول ۱ | مقادیر محاسبه شده در معادله ابعادی

Parameter	Value
c_1	۰/۰۲۳۶۲۲
c_2	۹/۸۴۱۶۴
a_0	-۶۲۲/۰۴۷
a_1	-۲۴۳۳/۳۹
a_2	۵۹۰۵/۵۱
a_3	۲۵۳۳/۷۲
z	۰/۳۲۱۸۱۱

جدول ۲ | نسبت‌های متفاوت حلال نرمال هگزان به نفت برای نقاط شروع رسوب‌گذاری آسفالتین [۹]

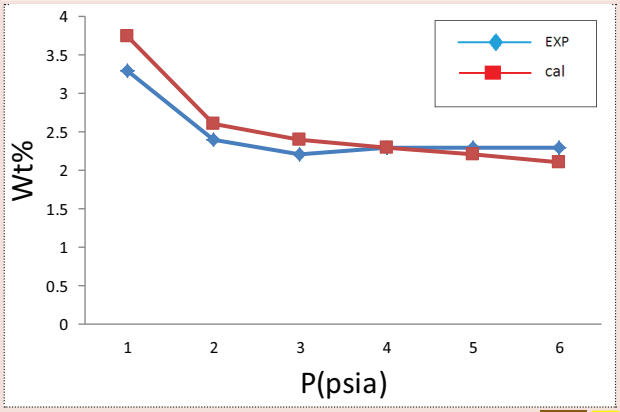
P (Psia)	Rc (Solvent cm²/oil.gr)
۱۰۰	۰/۰۹۲۰۷۸
۱۱۰۰	۰/۰۹۷۳۸۱
۲۱۰۰	۰/۰۹۸۸۸
۳۱۰۰	۰/۰۹۹۷۹۳
۴۱۰۰	۰/۱۰۰۴۵۵
۵۱۰۰	۰/۱۰۰۹۷۴



شکل ۱ | مقایسه بین داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های پیش‌بینی شده به وسیله معادله ابعادی، برای حلال نرمال هپتان به مقدار R=۳ [۹]

جدول ۳ | نسبت‌های متفاوت حلال نرمال هپتان به نفت برای نقاط شروع رسوب‌گذاری آسفالتین [۹]

P (Psia)	Rc (Solvent cm²/oil.gr)
۱۰۰	۰/۰۹۶۶۰۱۳۹۱
۱۱۰۰	۰/۱۰۲۲۳۱۵۵۸
۲۱۰۰	۰/۱۰۳۸۰۵۱۹۶
۳۱۰۰	۰/۱۰۴۷۶۴۵۰۴
۴۱۰۰	۰/۱۰۵۴۵۸۷۹۶
۵۱۰۰	۰/۱۰۶۰۰۳۹۰۲



شکل ۲ | مقایسه بین داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های پیش‌بینی شده به وسیله معادله ابعادی، برای حلال نرمال هگزان به مقدار R=۳ [۹]

است که با معادله ابعادی مدل می‌شود.

◆ نتیجه‌گیری

در این مطالعه، دقت معادله ابعادی اثباتی برای پیش‌بینی میزان رسوب آسفالتین توسط حلال‌های نرمال هگزان و نرمال هپتان با نسبت حجمی حلال به نفت برابر با ۳ برای فشارهای مختلف مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت که نتایج آن در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. این نمودارها تطابق خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی تزریق گاز و داده‌های پیش‌بینی شده توسط معادله ابعادی را نشان می‌دهند. معادلات ۱۱ تا ۱۴ توانایی پیش‌بینی میزان رسوب آسفالتین بدون داشتن خواص فیزیکی آسفالتین را دارند. استفاده از این معادله ابعادی ساده، نیازی به دانستن پارامترهای پیچیده رسوب آسفالتین ندارد.

◆ منابع

[1] Rassamdana et al. Asphalt Flocculation and Deposition: I. The onset of precipitation. AICHE Journal, Vol. 42, No. 1, Page 10-21, 1996.

[2] Y. F. Hu, G.-J. Chen, J.-T. Yang, T.-M. Guo. A study on the application of scaling equation for asphaltene precipitation. Fluid Phase Equilibria 171, 181–195, 2000.

[3]Ashoori, S., Jamialahmadi, M., Muller-Steinhagen, H., Ahmadi, K., "A New Scaling Equation for Modeling of Asphaltene Precipitation", paper SPE 85673 Presented at the 2003 SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition (NAICE) held in Abuja, Nigeria, August 4-6, 2003.

[4]Burke, N. E., Hobbs, R. E., Kashov, S. F. Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation. JPT (NOV.1990), 1440-46. (SPE 18273).

[5] Mac Millan, D. J., Tackett, J. E., Jesee, M. A., Monger, T. G. A Unified Approach to Asphaltene Precipitation: Laboratory Measurement and Modeling. JPT. 788-793, Sep. 1995.

[6]Andersen, S. I., Stenby, E. H., Fuel Sci. Technol. Int., 14,261 (1996).

[7]Ashoori, S., Jamialahmadi, M., Muller-Steinhagen, H., Ahmadi, K., "Investigation of Reversibility of Asphaltene Precipitation and Deposition for an Iranian Crude Oil" Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering Vol. 25, No.3, 2006.

[8] Khaksar Manshad, Abbas. Investigation of Thermodynamic Modeling of Asphaltene Precipitation. M.Sc. dissertation. Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran, 2004.

[9] Khaksar Manshad, A., Edalat, M., "Developing Scaling Equation With Function of Pressure to Determine Onset of Asphaltene Precipitation. ", Journal of the Japan Petroleum Institute, 51, (2), 102–106, (2008).