

بررسی آزمایشگاهی اثر نانوذرات اکسید کبالت بر کمترین فشار امتزاجی و ترسیب آسفالتین در سیستم نفت سنتزی آسفالتینی و گاز دی اکسید کربن

صادق حسن پور^۱، سجاد ربانی فرد^۲، محمد رضا ملایری^۱، مسعود ریاضی^{۳*} و مینا سرانی^۱

۱- بخش مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، ایران

۲- شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب، ایران

۳- مرکز تحقیقات پیشرفته ازدیاد برداشت از مخازن نفتی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۵/۴/۱۲

چکیده

مطالعه آزمایشگاهی حاضر به بررسی اثر افزودن نانوذرات اکسید کبالت با درصد وزنی ۰/۱ درصد وزنی به نفت سنتز شده آسفالتینی (با درصدهای مختلف تولوئن و نرمال هپتان) بر کشش بین سطحی، ترسیب آسفالتین و فرآیند امتزاج پذیری با گاز دی اکسید کربن با استفاده از روش ناپدید شدن کشش بین سطحی در دمای ۵۰ °C و بازه فشاری مختلف پرداخته است. نتایج نشان می دهد که افزودن نانوذرات اکسید کبالت به نفت سنتز شده، سبب کاهش در کشش بین سطحی، کمترین فشار امتزاج پذیری و شدت فرآیند ترسیب آسفالتین شد. به عنوان مثال، کمترین فشار امتزاج پذیری به طور میانگین حدود ۳۲٪ و شدت ترسیب آسفالتین در سطح تماس بین سیالات، حدود ۱۳٪ در نفت های سنتزی آسفالتینی کاهش یافت. در این فرآیند نانوذرات به عنوان جاذب آسفالتین عمل کرده و افزودن آنها به نفت ها نقش موثری در کاهش ترسیب آسفالتین و افزایش انحلال پذیری گاز دی اکسید کربن در این نفت ها داشته است.

کلمات کلیدی: آسفالتین، کشش بین سطحی، امتزاج پذیری، نانوذرات اکسید کبالت، دی اکسید کربن

مقدمه

در حالت کلی آسفالتین‌ها بزرگ‌ترین، سنگین‌ترین و قطبی‌ترین جزء و بخش فعال سطحی نفت محسوب می‌شوند. از لحاظ رژیم حلالیت آسفالتین‌ها در آلکان‌هایی مانند نرمال پنتان (C₅) و نرمال هپتان (C₇) انحلال‌ناپذیر ولی در حلال‌های آروماتیک مانند تولوئن، بنزن یا پیریدین^۱ انحلال‌پذیر هستند. وجود آسفالتین چالش‌های زیادی در صنعت نفت ایجاد کرده است، از جمله می‌توان به تخلیه نفت‌های خام معمولی سبک‌تر در مخزن (به علت ترسیب) و یا تبدیل به مواد اولیه در ذخایر عظیم نفت سنگین، فوق سنگین و دیگر نفت‌های خام غیر متعارف در فرآیند پالایش نفت می‌توان اشاره کرد [۱-۲].

رسوب و ترسیب دو واژه‌ای است که برای توصیف آسفالتین در مخزن به کار می‌روند. اگرچه رسوب^۲ اغلب در توصیف فرایند ترسیب^۳ استفاده شده است ولی اختلاف بین این دو کاملاً مشخص است. تشکیل یک فاز جامد خارج از فاز مایع را ترسیب می‌گویند که البته این تشکیل، پایدار نیست و با گذشت زمان تغییر می‌کند. رسوب نیز تشکیل و رشد یک لایه جامد ترسیب کرده بر روی سطح تعریف می‌شود که این حالت پایدار است و به مرور زمان تغییر نمی‌کند [۳]. ترسیب آسفالتین‌ها^۴ در مخزن بیشتر به علت تغییر شرایط ترمودینامیکی به‌خصوص تزریق گاز می‌باشد. دی بوئر و همکاران به صورت تجربی نشان دادند که چگالی در جای پایین نفت و تفاوت‌های بزرگ ترکیب‌های نفت در مخزن و فشار نقطه حباب ممکن است سبب تشدید مشکلات مذکور شود. دلیل اساسی برای ترسیب آسفالتین، اثر متقابل بین مولکول‌های مختلف در سیال است. از آنجایی که رزین‌ها توانایی لازم برای پراکندگی مولکولی را ندارد، عدم پایداری نفت‌ها به علت ترسیب آسفالتین در یک میدان نفتی از جمله مواردی است که در مطالعات مورد بررسی قرار می‌گیرد [۴-۵].

در فرایند تزریق گاز به مخازن نفتی حداقل فشار امتزاج‌پذیری^۵ و حداقل فشار امتزاج‌پذیری در اولین تماس^۶ مهم‌ترین پارامترها برای ارزیابی شرایط امتزاج‌پذیری بین گاز تزریقی و نفت مخزن هستند. تحقیقات نشان داده شده است که در صورتی که حداقل فشار امتزاج‌پذیری^۷ گاز از فشار میانگین مخزن پایین‌تر باشد بیشترین بازیافت نفت در مخزن انجام می‌گیرد [۶]. کمترین فشاری که گاز تزریقی و نفت مخزن به هر نسبتی در فرآیند تزریق با هم مخلوط شوند و ناپدید شده کشش بین سطحی^۸ مشاهده گردد یک سیال تک فاز تشکیل دهند، حداقل فشار امتزاجی می‌گویند. اگر گاز تزریقی غنی از ترکیبات سنگین باشد یا در فشار خیلی زیاد تزریق صورت گیرد، معمولاً این اتفاق صورت می‌پذیرد [۷]. کشش بین سطحی^۹ یک پارامتر مهم برای فرآیندهای زیادی مانند ازدیاد برداشت نفت^{۱۰} توسط تزریق گاز در محیط متخلخل است. در حالی که اکثر خواص ترمودینامیکی به تک تک فازهای سیالات بستگی دارند کشش بین سطحی به عنوان یک خاصیت واحد در سطح بین فازها مطرح می‌شود و به شدت به ترکیبات سیال‌های در تماس و واکنش‌های انتقال جرم بین فازها بستگی دارد [۸]. مرور تحقیقات نشان می‌دهد که کشش بین سطحی صفر شرط لازم و ضروری برای رسیدن به حالت امتزاج‌پذیری سیالات است. صفر شدن کشش بین سطحی بین سیال تزریق شده و نفت خام به تله افتاده در مخزن به معنای به حداقل رسیدن نیروی موینگی و افزایش امتزاج‌پذیری بین سیال تزریقی و نفت مخزن و در نتیجه تولید بیشتر نفت می‌باشد [۹-۱۱]. بنابراین اهمیت شرایط امتزاج‌پذیری بین گاز تزریقی و نفت

1. Pyridine

2. Deposition

3. Precipitation

4. Asphaltene Precipitation

5. Minimum Miscibility Pressure (MMP)

6. First Contact Miscibility (FCM)

7. Miscibility

8. Vanishing Interfacial Tension (V.I.T)

9. Interfacial Tension (IFT)

10. Enhanced Oil Recovery (EOR)

کسرهای باقیمانده نفت جهت انجام فرآیندهای متداول بعد از تولید و دوم، استفاده از نانوذرات به عنوان کاتالیزورهایی برای تبدیل آسفالتین به فراورده‌های سبک قابل استفاده حاصل از شکست مولکولی [۱۴]. نصار و همکارانش دریافتند که نانوذرات اکسیدهای فلز فعالیت کاتالیزوری بالایی در تجزیه آسفالتین دارند. آنها در مطالعه خود از سه نانوذرات اکسید آهن، اکسید کبالت و اکسید نیکل استفاده نمودند. ترتیب اثر این نانوذرات در فرایند تجزیه آسفالتین به ترتیب مقابل است: $\text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4$. همچنین این مطالعه تاکید می‌کند که نانوذرات اکسید فلز می‌توانند تاثیر قابل توجهی در تجزیه حراراتی هیدروکربن‌های سنگین مانند آسفالتین داشته باشند [۱۵]. نوع آسفالتین و به طور ویژه جرم مولکولی آسفالتین بر روی میزان، نرخ جذب و تمایل آسفالتین به جذب بر روی سطح نانوذرات اثر گذار می‌باشد [۱۶]. آسفالتین‌ها با دارا بودن ویژگی فعالیت سطحی بالا بر روی سطوح اکسیدهای فلزی مانند آهن، تیتانیوم و آلومینیوم، جذب می‌شوند و به این ترتیب با تخلیه و استخراج آنها توسط نانوذرات، می‌توان از این ماهیت تخریبی در جهت حذف این ترکیب مشکل‌ساز از نفت خام استفاده نمود [۱۷-۱۸]. علی‌رغم مطالعات زیادی که در زمینه استفاده از نانوذرات برای مقابله با ترسیب آسفالتین با روش‌های مختلف انجام گرفته، بررسی اثر نانوذرات بر پدیده ترسیب آسفالتین با استفاده از کمیت کشش بین سطحی، به ندرت مورد مطالعه قرار گرفته است. از طرف دیگر، تمرکز این مطالعه بر روی ترکیب‌های مختلف نفت سنتزی برای مشاهده رفتار آسفالتین با استفاده از روش ناپدید شدن کشش بین سطحی می‌باشد که تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. بنابراین هدف این مطالعه بررسی اثر نانوذرات بر پدیده ترسیب آسفالتین و امتزاج‌پذیری در فرایند تزریق گاز به نفت‌های سنتزی مختلف با استفاده از اندازه‌گیری کمیت کشش بین سطحی می‌باشد.

خام در فرایند ازدیاد برداشت، تولید نفت خام به تله افتاده و بهبود بازیافت نفت به طور موثر از مخزن، می‌باشد. همان‌طور که در ابتدای مقدمه گفته شد اگرچه روش تزریق گاز به عنوان یکی از روش‌های ازدیاد برداشت از مخازن نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرد، ولی ترسیب آسفالتین در نتیجه این روش به عنوان یک معضل جدی در مهندسی مخزن مطرح است. بنابراین یافتن روش‌های نوین جهت رفع این مشکل و تلاش در جهت کسب دانش فنی لازم برای توسعه و شناخت فن‌آوری تولید نفت‌های سنگین به صورت پیگیر و مستمر در آینده نزدیک امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. در سال‌های اخیر فناوری نانو در صنعت نفت مانند همه علوم و رشته‌ها، جایگاه ویژه‌ای پیدا نموده است. کاربرد فناوری نانو در بعضی بخش‌های این صنعت مانند حفاری، بیش از ۵۰ سال قدمت دارد. با این وجود مدت زیادی از بررسی عملکرد این فناوری در سایر زمینه‌های صنعت نفت مانند ازدیاد برداشت نفت نمی‌گذرد. در این مدت مشکلاتی نظیر برداشت از مخازن دور از دسترس، شرایط دشوار مخزنی (مخازن پرفشار با دمای بالا) و همین‌طور مخازن غیر معمول موجود (مانند نفت سنگین و فوق سنگین) با استفاده از فناوری نانو بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۲]. کاظم زاده و همکاران اثر افزودن نانوذرات اکسید آهن^۱ به نفت‌های مختلف (خام و سنتز شده آسفالتینی) بر ترسیب آسفالتین را با استفاده از اندازه‌گیری کشش بین سطحی مورد بررسی قرار داده‌اند. مطالعه آنها نشان می‌دهد که حضور اکسید آهن سبب افزایش شیب کاهشی نمودار کشش بین سطحی - فشار در بازه دوم (فشار های بالا) نسب به حالت بدون نانوذرات می‌شود که نشان‌دهنده کاهش شدت ترسیب آسفالتین می‌باشد [۱۳]. جذب آسفالتین بر روی نانوذرات به دو دلیل مهم موضوع جذابی برای صنعت نفت به ویژه در بخش نفت‌های سنگین است. اول، تخلیه سریع آسفالتین از نفت‌های سنگین و بنابراین انتقال

۱. Fe_3O_4

روش تحقیق

این مطالعه با استفاده از اندازه‌گیری پارامتر کشش بین سطحی به روش ناپدید شدن کشش بین سطحی انجام می‌گیرد. با وجود این که روش ناپدید شدن کشش بین سطحی، یک روش ساده و مستقیم برای محاسبه امتزاج‌پذیری بر پایه تعریف بنیادی امتزاج‌پذیری در کشش بین سطحی صفر است، عدم مشاهده ترکیب سیالات و عدم وجود مسیر مخصوص، همراه با مشاهده‌های ضعیف در فعل و انفعال‌های سیال و فاز تعادلی به عنوان انتقادهایی از این روش مطرح است [۱۹-۲۰]. نمونه نفتی استفاده شده در این مطالعه آزمایشگاهی، از یکی از مخازن جنوب ایران استخراج شده است که خواص نمونه نفتی مورد استفاده در ادامه آورده شده است. در این مطالعه از نفت سنتز شده با ترکیب‌های مختلف استفاده شده است که با استخراج آسفالتین از نفت خام و تهیه نفت سنتز شده آسفالتینی، بررسی دقیق تری از رفتار آسفالتین انجام گرفته است. نفت سنتزی مورد استفاده در این پژوهش شامل تولوئن، نرمال هپتان و آسفالتین می‌باشد. تولوئن با انحلال آسفالتین در خود می‌تواند به نوعی نقش رزین (پایدار کننده آسفالتین در نفت خام) ایفا کند و مانع از رسوب آسفالتین در نفت شود. از طرف دیگر نرمال هپتان نیز به عنوان نماینده‌ای از نرمال آلکان‌ها می‌باشد و همچنین ترکیب نفت سنتزی می‌تواند رفتار ترسیب آسفالتین را با تغییرات فشار و دما بهتر نشان دهد. در ادامه ابتدا نحوه استخراج آسفالتین و تهیه نمونه‌های نفتی سنتزی شرح داده می‌شود، مواد و تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده و اندازه‌گیری‌های اولیه جهت انجام آزمایش‌های اصلی در ادامه معرفی شده و در نهایت بررسی نتایج آزمایشگاهی و تفسیر این نتایج انجام صورت می‌گیرد.

استخراج آسفالتین و تهیه نفت‌های سنتز شده

جداسازی آسفالتین از نمونه نفتی مورد آزمایش به روش استاندارد (ASTM (D2007-80) انجام شد. در این

روش ابتدا نرمال هپتان با نسبت ۴۰ به ۱ به نفت خام اضافه گردید و سپس مخلوط نرمال هپتان و نفت خام به مدت دو روز و در هر روز به مدت ۴ hr به وسیله دستگاه همزن مغناطیسی^۱، مخلوط شده تا همگن شود. سپس بعد از همگن نمودن مخلوط نفت خام و نرمال هپتان، رسوب آسفالتین با استفاده از کاغذ صافی از مخلوط جدا می‌شود. کاغذ صافی واتمن^۲ شماره ۴۲ با اندازه ۱۲۵ mm با تخلخل $2/5 \mu\text{m}$ که برای جدا کردن آسفالتین استفاده می‌شود باید دارای چنان بافتی باشد که کوچک‌ترین ذرات رسوب را از خود عبور ندهد و در عین حال سیال را سریع صاف کند. برای به دست آوردن نمونه خالص‌تر، آسفالتین در تولوئن حل می‌شود و این بار در دستگاه سوکسوله با عمل بازگردانی^۳ توسط نرمال هپتان رسوب داده می‌شود. این فرآیند آن قدر تکرار می‌شود تا محلول جمع شده در مخزن سوکسوله، شفاف شود و در نهایت آسفالتین بر روی کاغذ صافی پس از خشک کردن و اندازه‌گیری با ترازو مقدار آسفالتین به دست آمده از نمونه نفتی مشخص خواهد شد. بعد از چند بار تکرار این فرآیند مشخص گردید که مقدار آسفالتین به دست آمده از این نمونه نفتی، حدود ۵ درصد وزنی می‌باشد.

محلول‌های نفت سنتزی آسفالتینی مورد استفاده در این پژوهش در ۶ مرحله ساخته و مورد آزمایش قرار می‌گیرند. در مرحله اول محلول نفت سنتزی حاوی ۶۰ درصد حجمی تولوئن - ۴۰ درصد حجمی نرمال هپتان است. در نهایت ۵ درصد وزنی آسفالتین نیز به این محلول سنتز شده اضافه می‌شود. در مرحله دوم و سوم محلول سنتزی به ترتیب حاوی ۷۰ درصد حجمی تولوئن - ۳۰ درصد حجمی نرمال هپتان و ۸۰٪ تولوئن - ۲۰ درصد حجمی نرمال هپتان می‌باشد. در ادامه مقاله این محلول‌ها به ترتیب به صورت H-20-A و H-40-A، A-H-30 در

1. Stirrer Magnet
2. Whatman Filter Paper
3. Reflux

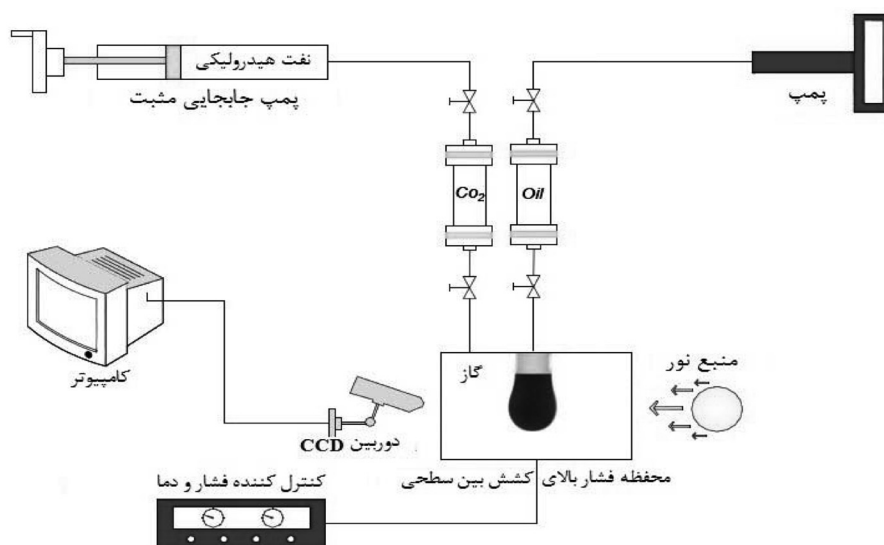
و سیستم محاسباتی و آنالیزر تصویری می‌باشد. این دستگاه امکان اندازه‌گیری کشش سطحی بین سیستم سیالات مختلف (مانند گاز-مایع و مایع-مایع) را در شرایط محیطی و مخزن و همچنین قابلیت اندازه‌گیری زاویه تماس بین یک سیال و نمونه جامد (سنگ) را فراهم می‌سازد. تامین سیال محفظه و قطره توسط سیستم تزریق انجام می‌گیرد که شامل دو سیستم سیلندر- پیستون می‌باشد. سیالات تزریق شده در محفظه‌ای از جنس فولاد قرار گرفته که می‌تواند در برابر بسیاری از حلال‌ها مقاومت کرده و شرایط ایمنی را برای انجام آزمایشات ایجاد کند. علاوه بر این، قسمت دیداری این محفظه از جنس کوارتز است که اجازه ی دیده شدن محتویات درون محفظه بدون شکست نور را امکان‌پذیر می‌سازد. تصویر قطره توسط دوربین CCD Monochrome ثبت می‌شود و در انتها نرم‌افزار آنالیز و پردازش تصویر مقدار عددی کشش بین سطحی بین سیالات را در یک دما و فشار مشخص اندازه‌گیری می‌کند. مهم‌ترین ویژگی این دستگاه، دقت اندازه‌گیری بسیار بالای آن می‌باشد. تمیز بودن دستگاه در هر تست در نتایج به‌دست آمده بسیار موثر می‌باشد.

اشکال و جداول نمایش داده شده‌اند. در مراحل چهارم تا ششم، نانوذرات با غلظت ۰/۱ درصد وزنی به مراحل اول تا سوم (حاوی تولوئن، نرمال هپتان و آسفالتین) اضافه می‌شوند. جهت توزیع ذرات آسفالتین و همگن نمودن محلول، محلول سنتزی را به ترتیب به مدت ۵ hr روی دستگاه همزن مغناطیسی، ۲۴ hr درون دستگاه لرزاننده^۱ با سرعت ۱۵۰ rpm قرار داده شد. همچنین جهت توزیع نانوذرات در محلول سنتزی آسفالتینی به مدت ۳۰ تا ۴۵ min به جهت توزیع نانوذرات در محلول، از دستگاه فراصوتی^۲ استفاده شده است.

مواد و تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در این مطالعه

اندازه‌گیری کمیت کشش بین سطحی با استفاده از دستگاه IFT700 (Vinci فرانسه) انجام گرفت. این دستگاه یکی از دقیق‌ترین دستگاه‌های اندازه‌گیری کشش بین سطحی و زاویه تماس سیالات با سطح، در فشار بالاست (شکل ۱).

مهم‌ترین تجهیزات به کار رفته در این دستگاه شامل سیستم تزریق با دقت مناسب، محفظه دید مکعبی جهت قرار گرفتن سیالات در آن، دوربین‌های آزمایشگاهی با سرعت فریم مناسب



شکل ۱ شماتیک دستگاه IFT700 برای اندازه‌گیری کشش بین سطحی

1. Shaker
2. Sonic

سیالات و اتصالات) اشاره کرد، همچنین با توجه به تراکم‌پذیر بودن گاز دی‌اکسیدکربن، پس از ورود گاز به محفظه اندازه‌گیری ناپایدار بوده که باید مدت زمانی را فرصت داد تا گاز به حالت پایدار برسد. همچنین نفت خام مورد استفاده از یکی از مخازن نفتی جنوب ایران با خواص زیر (جدول ۱) تهیه شد. نانوذرات استفاده شده در این پژوهش (با غلظت ۰/۱ درصد وزنی) از یک شرکت معتبر [۲۱] تهیه شده که مشخصات آن در جدول ۲ آورده شده است.

همچنین تصویر آنالیز TEM گرفته شده از نانوذرات اکسید کبالت در شکل ۲ مشاهده می‌شود. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود اندازه قطر نانوذرات مورد نظر حدود ۱۵ nm می‌باشد.

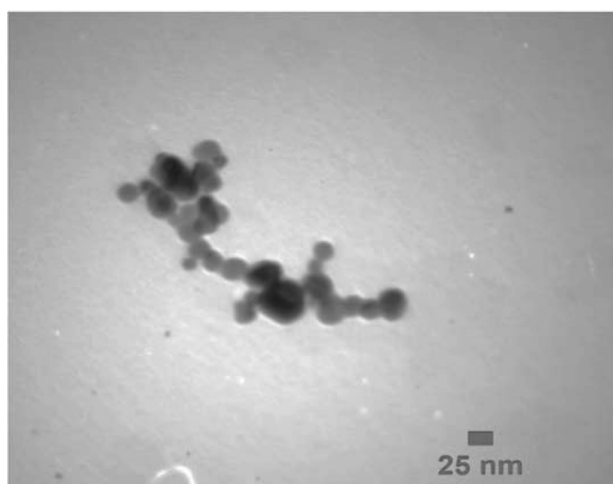
در صورت وجود کوچکترین آلودگی، گرد و غبار، اثر انگشت یا سیال باقی مانده از مرحله قبل در محفظه، نتایج با خطای چشم‌گیری همراه می‌شود. بنابراین باید قبل از انجام هر آزمایش، از تمیز بودن سوزن تزریق، محفظه سیال و کلیه مسیرهای سیستم باید اطمینان حاصل کرد. برای این منظور قبل از شروع هر آزمایش دستگاه IFT700 چندین بار با تزریق تولوئن و استون خوب تمیز شده و با استفاده از گاز نیتروژن کاملاً خشک می‌گردند. از آنجایی که تزریق گاز در دستگاه کشش بین سطحی در فشار بالا انجام می‌گیرد، از جمله چالش‌های کار با گاز در این دستگاه می‌توان به ضرورت حفظ موارد ایمنی از جمله بررسی اتصالات مسیر حرکت گاز و همچنین مسیرهای احتمالی خروج گاز در محفظه اندازه‌گیری (شامل محفظه

جدول ۱ ترکیب نفت خام مورد استفاده در این مطالعه

جزء	N ₂	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₊₁₂
درصد مولی	۰/۲۹۳	۰/۹۰۲	۱۸/۴۶	۵/۷۰۷	۴/۱۵۹	۰/۷۴	۲/۳۲۶	۱/۴۰۲	۱/۸۱۱	۰/۱۸۹	۳/۳۹۳	۴/۰۲۷	۴/۱۹۶	۳/۷۰۱	۲/۴۵۳	۴۳/۲۴۱

جدول ۲ مشخصات نانوذرات اکسید کبالت (Co₃O₄) استفاده شده در این مطالعه

درجه خلوص (%)	اندازه (nm)	سطح مخصوص (m ² /g)(SSA)	رنگ	دانسیته (g/m ³)
۹۹	۳۰۱۰ -	۱۵۰ -۵۰	قهوه ای تاریک	۱۱/۶



شکل ۲ تصویر TEM نانوذرات اکسید کبالت (Co₃O₄) استفاده در این مطالعه

ارزیابی دانسیته نفت‌های مورد استفاده

چگالی نفت‌های سنتزی آسفالتینی اندازه‌گیری شده توسط دستگاه Anton paar) DMA HPM (استرالیا) در بازه فشاری مختلف و دمای 50°C و همچنین علائم اختصاری استفاده شده در تحقیق حاضر در جدول ۳ نشان داده شده است.

این مقادیر دانسیته به عنوان مقادیر ورودی دستگاه IFT700 برای اندازه‌گیری کمیت کشش بین سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ادامه در بخش نتایج آزمایشگاهی اثر تغییرات کمیت دانسیته بر کشش بین سطحی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

نتایج آزمایشگاهی

در ابتدا شروع آزمایش‌های کشش بین سطحی، گاز دی‌اکسیدکربن در فشار دلخواه به محفظه تزریق می‌شود. سپس با توجه به ویژگی تراکم‌پذیری گازها تا رسیدن به تعادل کامل (ثابت ماندن فشار و دمای محفظه قابل مشاهده) وقت کافی داده می‌شود. سیال نفتی که دمای آن در مخزن به تعادل رسیده به آرامی با باز کردن شیر از بالای

محفظه به صورت قطره تزریق می‌شود. به جهت برقراری تعادل ترمودینامیکی بین گاز و نفت چندین قطره (۲۰ تا ۳۰ قطره) نفت به درون محفظه تزریق می‌شود. پس از دقایقی انتقال جرم بین نفت و گاز در سیستم، تعادل برقرار شده و سپس قطره نفتی را از بالای محفظه آویزان کرده و نتایج کشش بین سطحی را می‌توان مشاهده کرد. در این آزمایش‌ها تعادل زمانی در نظر گرفته خواهد شد که کشش بین سطحی با گذشت زمان تغییری نداشته باشد. این کار بعد از هر بار که از ترکیب نفت جدید استفاده شده، تکرار گردیده است. نتایج آزمایشگاهی در چهار بخش ارائه می‌گردد. ابتدا مقایسه کمیت کشش بین سطحی نفت‌های مختلف سنتزی و گاز دی‌اکسیدکربن در حالت بدون نانوذرات ارزیابی شده و سپس این مقایسه با اضافه کردن نانوذرات به محلول‌های مختلف به صورت جداگانه مورد بررسی قرار می‌گیرند. در بخش سوم اثر افزودن نانوذرات بر کمترین فشار امتزاج‌پذیری و کاهش ترسیب آسفالتین ارزیابی شده و در بخش چهارم تکرارپذیری آزمایش‌ها (آنالیز خطا) مورد بررسی قرار می‌گیرد.

جدول ۳ اختلاف چگالی بین محلول‌های نفت سنتزی در بازه فشاری مختلف و دمای 50°C ، (g/cm^3)

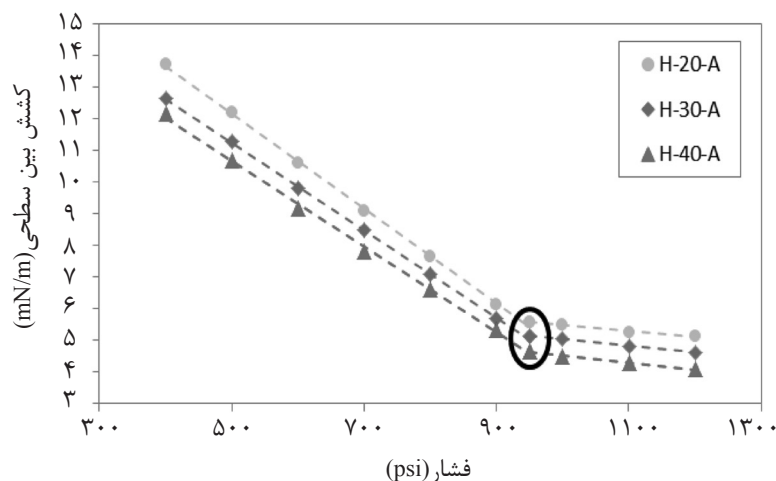
فشار (psi)	H-40-A	H-30-A	H-20-A
۴۰۰	۰/۷۷۷۸	۰/۷۹۱۶	۰/۸۳۸۹
۵۰۰	۰/۷۷۸۵	۰/۷۹۲۳	۰/۸۳۹۵
۶۰۰	۰/۷۷۹۲	۰/۷۹۳	۰/۸۴۰۱
۷۰۰	۰/۷۷۹۹	۰/۷۹۳۷	۰/۸۴۰۷
۸۰۰	۰/۷۸۰۶	۰/۷۹۴۴	۰/۸۴۱۳
۹۰۰	۰/۷۸۱۳	۰/۷۹۵۱	۰/۸۴۱۹
۱۰۰۰	۰/۷۸۲	۰/۷۹۵۸	۰/۸۴۲۵
۱۱۰۰	۰/۷۸۲۷	۰/۷۹۶۵	۰/۸۴۳۱
۱۲۰۰	۰/۷۸۳۴	۰/۷۹۷۲	۰/۸۴۳۷
درصد های حجمی نرمال هپتان ۲۰، ۳۰، ۴۰			

با دو شیب مختلف کاهش می‌یابد. در نمودار کشش بین‌سطحی نفت سنتزی - دی‌اکسیدکربن، بازه اول (فشارهای پایین) مربوط به انحلال فاز گازی در فاز نفتی می‌باشد. با افزایش فشار، نفوذ و انحلال گاز دی‌اکسیدکربن در فاز نفتی بیشتر می‌شود از این رو فاز نفتی تورم می‌کند. بنابراین امتزاج‌پذیری گاز در نفت افزایش می‌یابد و کشش بین‌سطحی کاهش می‌یابد. اما بعد از یک فشار مشخص به علت ترسیب آسفالتین در سطح بین دو سیال، افزایش فشار گاز تاثیر کمتری بر انحلال گاز در نفت می‌گذارد. در این حالت به علت ناسازگاری آسفالتین با نفت، متورم و تجمع ذرات آسفالتین و پیوستن این ذرات به هم در فاز نفتی، این ذرات از فاز نفتی به سطح بین دو سیال جابه‌جا می‌شوند. ترسیب آسفالتین در سطح بین دو سیال به عنوان عامل مزاحم در نفوذ و انحلال گاز در نفت عمل می‌کند و بنابراین کشش بین‌سطحی گاز و نفت افزایش می‌یابد. انحلال گاز در نفت کاهش یافته و ترکیبات سنگین هم چون آسفالتین در سطح تماس دو سیال (گاز و نفت) ترسیب می‌کند، و در نتیجه باعث تغییر (کاهش) روند نمودار کشش بین‌سطحی بر حسب فشار شده و بازه دوم آغاز می‌شود. در بازه دوم سرعت رسیدن به امتزاج‌پذیری نسب به فشار، در اطراف نقطه آغاز ترسیب آسفالتین، کاهش می‌یابد.

بررسی کشش بین‌سطحی نفت‌های سنتزی آسفالتینی و گاز دی‌اکسیدکربن

نتایج آزمایش‌های اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی بین نفت‌های سنتزی آسفالتینی و گاز دی‌اکسیدکربن در بازه فشاری مختلف (۴۰۰ تا ۱۲۰۰ psi) و در دمای 50°C در شکل ۳ نشان داده شده است.

در حالت کلی روند تغییرات نمودار کشش بین‌سطحی بین نفت و گاز با افزایش فشار، کاهش می‌یابد. در مخازن نفتی در فشارهای زیاد، در اغلب موارد فشار بخار بالای سطح مایع، باعث رسیدن تعدادی از مولکول‌های گازی به سطح مایع شده و در نتیجه مقدار کشش بین‌سطحی کم خواهد بود. جذب این مولکول‌ها توسط مولکول‌های سطح مایع انجام می‌شود که این امر باعث کاهش کشش بین‌سطحی می‌شود. اگر گاز بالای مایع پرفشار باشد حضور این گاز مانند حضور یک فاز مایع دیگر در بالای فاز اصلی بوده و جذب مولکول‌ها در سطح، به مراتب بیشتر از حضور گاز کم‌فشار می‌باشد. به عبارت دیگر فاز گاز پر فشار تمایل به افزایش امتزاج‌پذیری با فاز مایع دارد و بنابراین با افزایش فشار، کشش بین‌سطحی گاز-مایع کاهش می‌یابد [۲۲-۲۳]. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، نمودار کشش بین‌سطحی - فشار برای نفت‌های سنتزی آسفالتینی



شکل ۳ نمودار کشش بین‌سطحی نمونه‌های نفت سنتزی آسفالتینی و گاز دی‌اکسیدکربن در بازه فشاری مختلف و دمای 50°C

دو فرایند و مکانیزم متفاوت بر روی آسفالتین، بر کمیت کشش بین سطحی اثر می‌گذارد. بنابراین با توجه به یکسان بودن دیگر شرایط آزمایشگاهی (مانند دما، فشار و گاز مورد استفاده و غیره)، به دلیل انحلال پذیری ذرات آسفالتین در تولوئن، هرچه حجم تولوئن در محلول نفت سنتزی آسفالتینی بیشتر باشد (حجم نرمال هپتان کمتر باشد) توزیع ذرات آسفالتین در نفت سنتزی بیشتر شده و محلول همگن تری به دست می‌آید که با افزایش فشار گاز و شروع بازه دوم میزان آسفالتینی که از فاز قطره نفتی به سمت مرز بین دو سیال حرکت و ترسیب می‌کند، افزایش می‌یابد که سبب افزایش کشش بین سطحی گاز دی‌اکسیدکربن و نفت سنتزی آسفالتینی می‌شود. بنابراین اثر افزایش تولوئن با افزایش چگالی محلول نفت سنتزی و انحلال بیشتر آسفالتین در محلول نفت سنتزی و در نتیجه افزایش کشش بین سطحی گاز-نفت در همه فشارها همراه است. همچنین در شکل ۳ مشاهده می‌شود که نقطه شروع رسوب گذاری در نفت‌های سنتزی آسفالتینی یکسان است.

از آنجایی سیال نفت سنتزی مورد استفاده تنها شامل تولوئن و نرمال هپتان و آسفالتین می‌باشد، افزایش مقدار نرمال هپتان (کاهش مقدار تولوئن) سبب کاهش وزن مولکولی محلول سنتزی شده و اختلاف وزن مولکولی نفت و گاز به مراتب کمتر می‌گردد و نفوذ دی‌اکسیدکربن در این محلول به مراتب راحت صورت می‌گیرد بنابراین کشش بین سطحی کاهش یافته و انتظار نمی‌رود که ترسیب آسفالتین در فشار کمتر (زودتر) اتفاق بیفتد. از سوی دیگر تغییر ترکیب نفت سنتزی در سه محلول مورد آزمایش (افزایش مقدار نرمال هپتان از ۲۰٪ حجمی به ۴۰٪ حجمی) به میزانی نیست که تاثیرگذار بر بر نقطه شروع ترسیب آسفالتین به لحاظ تاخیر در این اتفاق، باشد، به عبارت دیگر ترسیب آسفالتین در فشار بالاتر اتفاق نمی‌افتد.

در واقع شروع ترسیب آسفالتین بر مرز بین دو سیال در سطح تماس نفت خام - گاز، بر روند شیب نمودار ناپدید شدن کشش بین سطحی در حرکت به سمت شرایط امتزاج پذیری، اثر منفی گذاشته و سبب کاهش شیب نمودار ناپدید شدن کشش بین سطحی شده و دستیابی به شرایط امتزاج پذیری را سخت تر می‌کند. کشش بین سطحی محلول نفت سنتزی - گاز دی‌اکسیدکربن از یک طرف متاثر از چگالی نفت سنتزی می‌باشد. با نگاهی به جدول ۳ مشاهده می‌شود که درصد حجمی متفاوتی از تولوئن و نرمال هپتان در نفت‌های سنتزی آسفالتینی دیده می‌شود. مشاهده می‌شود که به علت بالاتر بودن چگالی تولوئن نسبت به نرمال هپتان و همچنین بیشتر بودن درصد حجمی تولوئن نسبت به نرمال هپتان در محلول‌های نفت سنتزی، هرچه میزان نرمال هپتان کمتر باشد چگالی محلول نفت سنتزی افزایش می‌یابد.

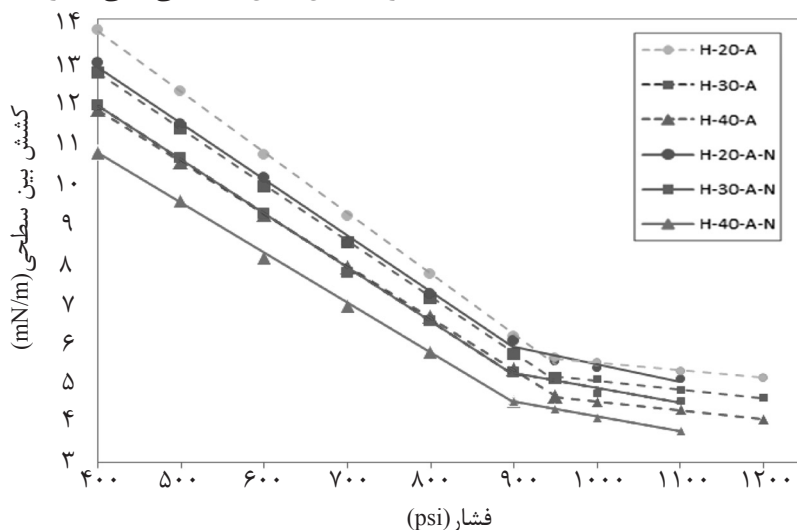
پس چگالی محلول‌های نفت سنتزی آسفالتینی به ترتیب مقابل است: $H-40-A < H-30-A < H-20-A$. همان‌طور که انتظار می‌رفت و در شکل ۳ نشان داده شده است با کاهش حجم نرمال هپتان، اختلاف چگالی محلول نفت سنتزی و گاز افزایش می‌یابد که سبب افزایش کشش بین سطحی می‌شود. از طرف دیگر حضور نرمال پارافین (نرمال هپتان) به علت عدم انحلال آسفالتین در آن، سبب ترسیب آسفالتین و تولوئن سبب انحلال آسفالتین در خود می‌شوند. در عمل نرمال پارافین به عنوان عامل ناپایدار کننده ذرات آسفالتین در فاز نفتی عمل می‌کند و حضور آن در نفت به معنای انتقال آسفالتین به سطح بین سیالات است که موجب افزایش کشش بین سطحی سیالات و کاهش انحلال پذیری دی‌اکسیدکربن می‌شود. بنابراین از یک سو وجود نرمال پارافین به معنای افزایش استحکام ذرات آسفالتین در سطح بین دو سیال است اما از طرف دیگر تولوئن در ترکیب نفت سنتزی آسفالتینی سبب انحلال آسفالتین در ترکیب نفتی می‌شود. حال برآیند اثر این

در این معادله γ کشش بین سطحی بین سیالات، $\rho\Delta$ اختلاف دانسیته نفت و گاز، D_e بزرگترین قطر قطره، g شتاب جاذبه، H ضریب تصحیح^۱ که برابر است با نسبت قطر افقی اندازه‌گیری شده در فاصله عمودی به اندازه بزرگترین قطر قطره از راس^۲ قطره (D_s) به بزرگترین قطر قطره (D_e) می‌باشد. با ثابت ماندن اختلاف چگالی‌های سیالات و شتاب جاذبه در دو حالت بدون و با نانوذرات، دو کمیت بزرگترین قطر قطره آویزان (D_e) و ضریب تصحیح (H) با اضافه شدن نانوذرات تغییر می‌کنند. شکل‌های ۵ و ۶ تغییرات این دو پارامتر (D_e و H) را به صورت ستونی نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل‌های بالا نشان داده می‌شود در هر دو حالت با و بدون نانوذرات با افزایش فشار، بزرگترین قطر قطره آویزان (D_e) کاهش و ضریب تصحیح (H) افزایش می‌یابد که تغییرات هر دو کمیت در راستای کاهش کشش بین سطحی می‌باشد که شکل ۴ نیز موید این قضیه می‌باشد. همچنین در یک فشار ثابت با افزودن نانوذرات به محلول نفتی بزرگترین قطر قطره، کاهش (سبب کاهش کشش بین سطحی) و ضریب تصحیح نیز کاهش (سبب افزایش کشش بین سطحی) می‌یابد. این تغییرات نتایج معکوسی بر کشش بین سطحی می‌گذارند (معادله ۱).

بررسی اثر افزودن نانوذرات بر کشش بین سطحی نفت‌های سنتزی- گاز دی‌اکسیدکربن

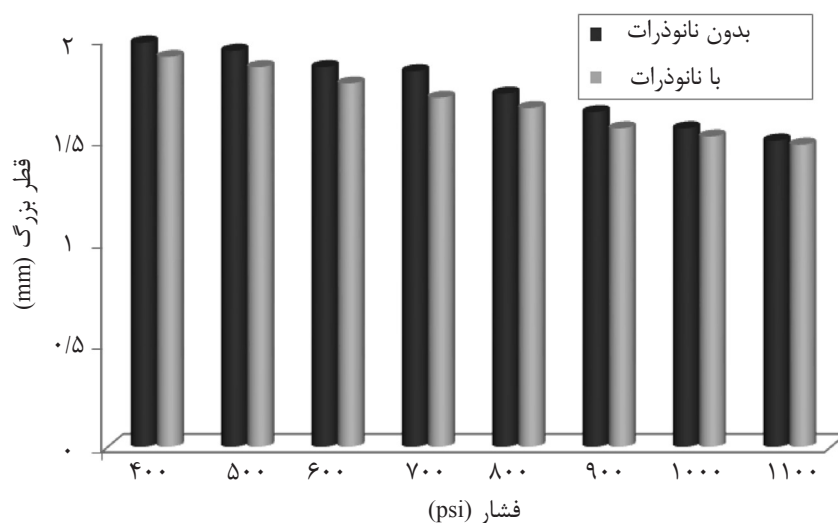
در این بخش از مطالعه با اضافه نمودن ۱/۰٪ وزنی نانوذرات اکسید کبالت به ترکیب‌های مختلف سنتزی در بخش قبل، تاثیر نانوذرات مذکور مورد ارزیابی قرار گرفته است. شکل ۴ اثر کشش بین سطحی بین ترکیبات نفت سنتزی آسفالتینی و گاز دی‌اکسیدکربن در بازه فشاری مختلف و دمای 50°C نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل فوق نشان داده شده است، اضافه شدن نانوذرات اکسید کبالت (Co_3O_4) به نفت‌های سنتزی آسفالتینی سبب کاهش کشش بین سطحی در همه فشارها می‌شود. با توجه به اینکه افزودن نانو ذرات با غلظت ۱/۰ درصد وزنی تغییرات بسیار ناچیزی در چگالی نفت‌های سنتزی ایجاد می‌کند که قابل صرفه نظر کردن می‌باشد، بنابراین مقادیر چگالی نفت سنتزی در دو حالت با و بدون نانوذرات به عنوان داده‌های ورودی به دستگاه IFT700 یکسان در نظر گرفته شده است. رابطه محاسبه کشش بین سطحی که اساس محاسبات دستگاه IFT700 می‌باشد در معادله ۱ نشان داده شده است.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g D_e^2}{H} \quad (1)$$

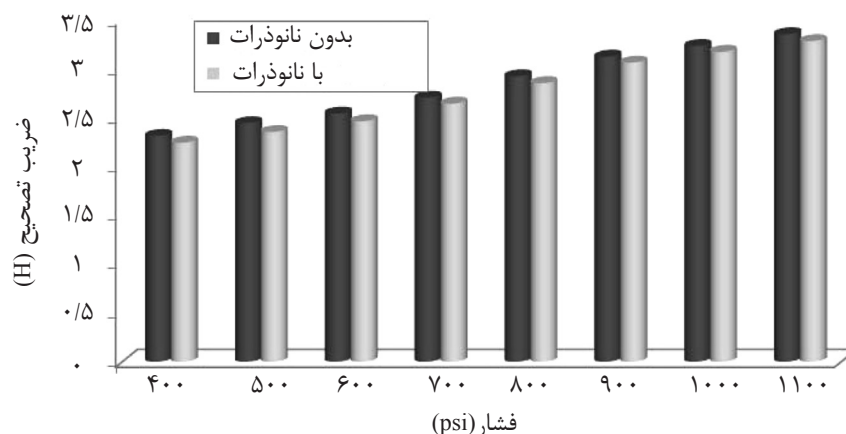


شکل ۴ نمودار کشش بین سطحی نمونه‌های نفت سنتزی آسفالتینی حاوی نانوذرات و گاز دی‌اکسیدکربن در بازه فشاری مختلف و دمای 50°C

1. Correction Factor
2. Apex



شکل ۵ تغییرات بزرگترین قطر قطره نفتی (De) با افزایش فشار و افزودن نانوذرات به محلول نفت سنتزی آسفالتینی.



شکل ۶ تغییرات ضریب تصحیح (H) با افزایش فشار و افزودن نانوذرات به محلول نفت سنتزی آسفالتینی

کردن نانوذرات به نفت سبب افزایش انحلال پذیری گاز در نفت شده است. دلیل آن را باید در اثر متقابل نانوذرات و آسفالتین جستجو کرد. به این صورت که نانوذرات در فاز نفتی سبب جابه‌جایی و دور شدن ذرات آسفالتین از حوالی بین سطوح سیالات به طرف فاز نفتی می‌شود و در نتیجه انحلال گاز در نفت سبب جابه‌جایی مرز اولیه بین گاز - نفت به سمت بالا (داخل فاز نفتی) می‌شود. بنابراین حجم قطره نفتی (یا بزرگترین قطر قطره نفتی) در این حالت کوچک می‌شود (شکل ۴ و شکل ۵). در بازه دوم، از آنجایی که ترکیب نفت سنتزی شامل تولوئن، هپتان و آسفالتین هست، در بازه دوم ترسیب آسفالتین و حرکت ذرات آسفالتین از

حال با توجه به شکل‌های ۵ و ۶ و معادله ۱، کاهش مقادیر کشش بین سطحی سیالات با افزودن نانوذرات (شکل ۴)، می‌توان نتیجه گرفت که اثر کاهش بزرگترین قطر قطره بیشتر از افزایش ضریب تصحیح می‌باشد که در نتیجه سبب کاهش کشش بین سطحی می‌شود. حال باید دید چه اتفاقی سبب این تغییرات در شکل ظاهری یک قطره و در نتیجه مقادیر کشش بین سطحی سیالات می‌شود. همان طور که در بخش قبل اشاره شد مکانیزم اتفاق افتاده در بازه اول نمودار کشش بین سطحی - فشار، انحلال دی‌اکسید کربن در نفت می‌باشد. بررسی کاهش کشش بین سطحی با اضافه شدن نانوذرات از دیدگاه فنی نشان می‌دهد که در بازه اول، اضافه

چند گانه امتزاجی^۲ را اندازه گیری می کند. بنابراین با برون یابی از هر کدام از این نواحی تا کشش بین سطحی صفر دو مقدار برای کمترین فشار امتزاجی به دست آمد. حداقل فشار امتزاجی ناشی از شیب اول را MMP و کمترین فشار امتزاجی ناشی از شیب دوم را فشار ماکزیمم (Pmax) یا فشار امتزاج پذیر در اولین تماس (FCM) معرفی شده است [۲۴]. بعد از بررسی رفتار نانوذرات بر داده های کشش بین سطحی در بازه فشاری مختلف در نفت های سنتزی مختلف و گاز دی اکسید کربن، در این بخش اثر نانوذرات بر کمترین فشار امتزاجی و ترسیب آسفالتین مورد ارزیابی قرار گرفته است. جدول ۴ روابط مربوط به کشش بین سطحی بر حسب فشار در هر دو بازه، کمترین فشار امتزاج پذیر، تغییر شیب بازه دوم به بازه اول و کاهش شدت ترسیب آسفالتین با اضافه شدن نانوذرات را در نفت های سنتزی مختلف نشان می دهد.

مقایسه مقادیر کمترین فشار امتزاج پذیر گاز در نفت در جدول بالا نشان می دهد که اضافه شدن نانوذرات به نفت های سنتزی مختلف سبب کاهش این کمیت در بازه اول اغلب نفت های مورد استفاده و بازه دوم همه نفت ها شده است. بازه دوم در نفت سنتزی آسفالتینی مربوط به ترسیب آسفالتین (موضوع اصلی این مطالعه) می باشد. برای بهتر نشان دادن تغییرات مقادیر کمترین فشار امتزاج پذیر در بازه های دوم برای نفت سنتزی آسفالتینی شکل ۷ نشان داده شده است. شکل فوق نشان می دهد که نفت سنتزی آسفالتینی با افزایش حجم نرمال هپتان از ۲۰٪ محلول نفت سنتزی به ۴۰٪، مقدار کمترین فشار امتزاج پذیر در بازه دوم کاهش محسوسی دارد. این کاهش نیز با شیب کمتر در محلول های نفت سنتزی حاوی نانوذرات نیز اتفاق می افتد.

فاز نفتی به سمت مرز بین گاز و قطره نفتی سبب سنگینی این مرز و جابه جایی آن به سمت پایین و اطراف (فاز گازی) و افزایش فشار سبب جابه جایی این مرز به سمت بالا (درون فاز نفتی) می شود. تقابل جابه جایی مرز بین دو سیال بر اثر ترسیب آسفالتین از یک طرف و افزایش فشار از طرف دیگر باعث کم شدن روند کاهش حجم قطره نفتی (یا بزرگترین قطر قطره نفتی) در بازه دوم (فشارهای بالا) نسبت به بازه اول و در نتیجه تغییر (کاهش) شیب نمودار کشش بین سطحی - فشار در بازه دوم شده است. از سوی دیگر اضافه شدن نانوذرات به محلول نفت سنتزی آسفالتینی سبب جذب آسفالتین از سطح بین سیالات و حرکت آسفالتین از مرز بین سیالات به سمت فاز نفتی می شود. این حرکت آسفالتین به سمت فاز نفتی سبب کاهش حجم (یا کاهش بزرگترین قطر قطره نفتی) می شود. روند داده های شکل ۵ (کاهش De در فشارهای انتهایی ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ پام نسبت به فشارهای ابتدایی) و شکل ۴ (کاهش کشش بین سطحی در نفت سنتزی آسفالتینی در حالت با نانوذرات (N-H-40-A) نسبت به حالت بدون نانوذرات (H-40-A) در همه فشارهای بازه دوم) نیز شواهدی بر این ادعا می باشند.

بررسی اثر نانوذرات بر کمترین فشار امتزاجی و ترسیب آسفالتین

در روش ناپدید شدن کشش بین سطحی، کشش بین سطحی بین گاز و نفت در دمای مخزن و فشارهای مختلف یا سطوح متفاوت غنی شدگی^۱ از فاز گاز، اندازه گیری می شود. سپس شرایط امتزاج پذیر گاز یا نفت با برون یابی نمودار کشش بین سطحی در مقابل فشار یا غنی شدگی تا صفر شدن کشش بین سطحی، تعیین می شود. کشش های بین سطحی اندازه گیری شده بین نفت و گاز در اولین تماس آنها در روش ناپدید شدن کشش سطحی، اولین تماس امتزاجی^۲ را نشان می دهد، در حالی که کشش های بین سطحی گاز یا نفت بعد از دستیابی به تعادل کامل بین فازهای سیال، تماس

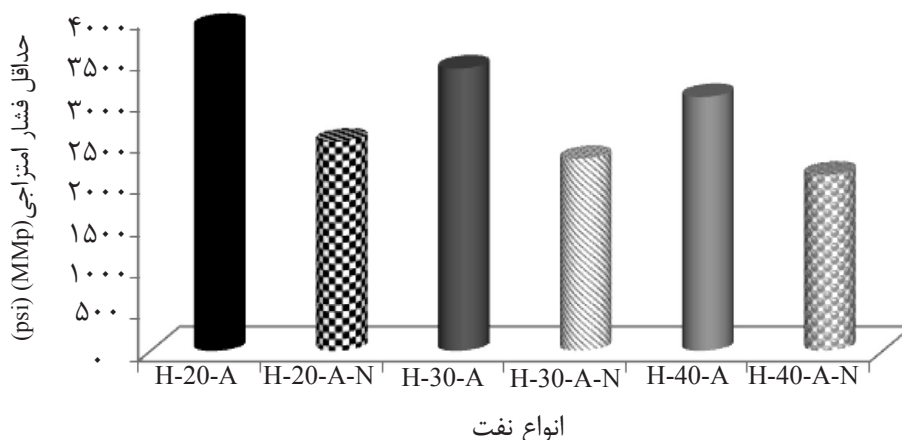
1. Enrichment

2. First Contact Miscibility (FCM)

3. Multi Contact Miscibility (MCM)

جدول ۴ معادلات نمودارهای کشش بین سطحی- فشار، مقادیر کمترین فشار امتزاج‌پذیر، درصد تغییر شیب‌ها و درصد کاهش شدت ترسیب آسفالتین

نوع نفت	بازه	معادلات IFT (mN/m), P (Psi)	کمترین فشار امتزاج‌پذیری (Psi)	تغییر شیب بازه ابتدایی به شیب بازه ی انتهایی (%)	کاهش شدت ترسیب آسفالتین (%)
H40-A	اول	$IFT = -0.0136 P + 17.45$	۶/۱۳۰۷	۸۴	
	دوم	$IFT = -0.0022 P + 6.7076$	۹/۳۰۴۸		
H30-A	اول	$IFT = -0.0139 P + 18.181$	۱۳۰۸	۸۵	
	دوم	$IFT = -0.0021 P + 7.1192$	۱/۳۳۹۰		
H20-A	اول	$IFT = -0.015 P + 19.67$	۳/۱۳۱۱	۸۷	
	دوم	$IFT = -0.0019 P + 7.3916$	۳/۳۸۹۰		
H40-A-N	اول	$IFT = -0.0124 P + 15.609$	۸/۱۲۵۸	۷۰	۱۴
	دوم	$IFT = -0.0037 P + 7.8303$	۳/۲۱۱۶		
H30-A-N	اول	$IFT = -0.0134 P + 17.174$	۶/۱۲۸۱	۷۲	۱۳
	دوم	$IFT = -0.0037 P + 8.5334$	۶/۲۳۰۶		
H20-A-N	اول	$IFT = -0.0139 P + 18.361$	۹/۱۳۲۰	۷۴	۱۳
	دوم	$IFT = -0.0036 P + 9.0442$	۳/۲۵۱۲		



شکل ۷ نمایش تغییرات کمترین فشار امتزاجی (MMP) در بازه دوم نمونه‌های نفتی سنتزی آسفالتینی

کاهش این کمیت در همه محلول‌ها شده است به طوری که افزودن یک دهم درصدی نانوذرات اکسید کبالت به محلول‌های نفتی حاوی ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد حجمی نرمال هپتان، به ترتیب سبب کاهش ۳۵، ۳۲ و ۳۱ درصدی مقدار این فشار نسبت به حالت بدون نانوذرات آن شده است. دلیل این کاهش در نفت‌های مختلف حاوی نانوذرات به دلیل توانایی اکسید کبالت در جذب آسفالتین و جلوگیری از ترسیب آن در سطح بین دو سیال می‌باشد که رسیدن به شرایط امتزاج‌پذیری گاز

از آنجایی که چگالی تولوئن نسبت به نرمال هپتان بالاتر می‌باشد، با افزایش مقدار نرمال هپتان (کاهش مقدار تولوئن) در محلول‌های نفتی آسفالتینی بدون و با نانوذرات، به دلیل کمتر شدن اختلاف چگالی نفت و گاز، رسیدن به شرایط امتزاج‌پذیری دو سیال تسهیل شده و امتزاج‌پذیری در فشار کمتری اتفاق می‌افتد. نکته دیگر در شکل بالا مقایسه کمترین فشار امتزاج‌پذیری در دو حالت بدون و با نانوذرات می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اضافه کردن نانوذرات به محلول‌های نفت سنتزی سبب

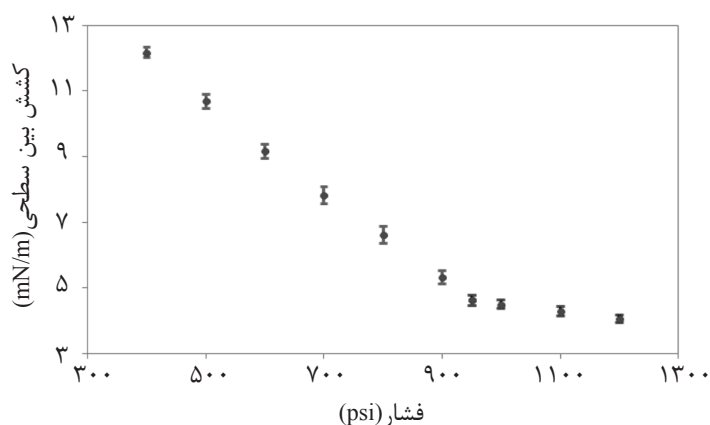
تکرارپذیری آزمایش‌ها (آنالیز خطا)

در انجام تست‌های آزمایشگاهی رعایت دو مورد اهمیت فراوان دارد. مورد اول، دقت زیاد در شرایط قبل از شروع آزمایش می‌باشد. ضرورت دارد که جهت گرفتن نتایج دقیق‌تر قبل از شروع آزمایش‌ها در مواردی مانند تمییز بودن دستگاه‌ها، کیفیت مواد و لوازم مورد استفاده و ساخت محلول‌های مورد آزمایش دقت زیاد شود. مورد دوم، تمرکز در فرایند انجام آزمایش و گرفتن نتایج می‌باشد که در این مورد نیز بهتر است توجه کافی صورت گیرد. پس از رعایت موارد فوق، برای اطمینان از نتایج به‌دست آمده، چنانچه آزمایش‌های انجام گرفته مورد راستی آزمایشی قرار گیرند با درصد بالایی می‌توان به نتایج آنها اعتماد کرد. در این مطالعه تلاش شد همه موارد گفته شده انجام بگیرد. در ضمن اینکه عدد کشش بین سطحی به‌دست آمده در هر فشار گاز در سیستم گاز - نفت میانگین حدود ۱۰۰ ثانیه آخر نتایج به‌دست آمده می‌باشد، هرکدام از آزمایش‌ها چندین مرتبه تکرار شد تا با درصد بالایی از اطمینان نسبت به این نتایج بتوان اظهار نظر کرد. به عنوان مثال شکل ۸ نمودار کشش بین سطحی گاز دی‌اکسیدکربن و یکی از نفت‌های سنتزی استفاده شده در این مطالعه (با ترکیب ۶۰ درصد حجمی تولوئن، ۴۰ درصد حجمی نرمال هپتان و ۵ درصد وزنی آسفالتین) را با سه مرتبه تکرار نشان می‌دهد. یادآور می‌شود که مقادیر کشش بین سطحی در فشارهای مختلف در ترکیب‌های نفت سنتزی، میانگین سه مقدار به‌دست آمده در تکرار آزمایش‌ها می‌باشد.

محاسبات نشان می‌دهد که میانگین مقدار مثبت و منفی خطای مقادیر کشش بین سطحی در شکل بالا، $0/18 \text{ mN/m}$ می‌باشد. همچنین جدول ۵ مقادیر کمترین فشار امتزاجی در نفتی سنتزی آسفالتینی را (با همان ترکیب درصد) با سه مرتبه تکرار، نشان می‌دهد.

و نفت را تسهیل می‌بخشد [۲۵]. همچنین ستون پنجم از سمت راست در جدول ۴، تغییر (کاهش) شیب بازه انتهایی نسبت به بازه ابتدایی را در هر دو نوع نفت (سنتزی و خام) نشان داده شده است. همان‌طور که داده‌ها نشان می‌دهند، با افزودن یک دهم درصد وزنی نانو ذرات اکسید کبالت به نفت‌های مختلف با ترکیب یکسان، این تغییر (کاهش) شیب بازه انتهایی نسبت به بازه ابتدایی در مقایسه با حالت بدون نانو ذرات کمتر می‌شود. به عبارت دیگر شیب بازه انتهایی نمودارها در حالت نفت حاوی نانوذرات نسبت به همین شیب در نفت بدون نانوذرات، افزایش بیشتری را نشان می‌دهد. حال اگر تفاضل این تغییر شیب‌ها (به علت آغاز ترسیب آسفالتین) در حالت‌های با و بدون نانو ذرات معادل با کاهش شدت ترسیب آسفالتین در نظر گرفته شود، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن یک درصد از نانو ذرات اکسید کبالت به محلول‌های نفت سنتزی آسفالتینی حاوی ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد حجمی نرمال هپتان به ترتیب حدود ۱۳، ۱۴ و ۱۳ درصد از شدت ترسیب آسفالتین می‌کاهد. اگرچه این موضوع در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است ولی در مقیاس مخزن پیشنهاد می‌شود جهت تزریق نانوذرات به مخازن نفتی، از گاز دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی اشباع با نانوذرات اکسید فلز استفاده گردد.

سیال فوق بحرانی سیالی است تحت شرایط دما و فشاری بالاتر از نقطه بحرانی. این سیال‌ها از نظر خواص انتقالی مانند گازها نفوذپذیری بالا و ویسکوزیته پایینی دارند و از نظر قدرت حلالیت، شبیه به حلال‌های مایع هستند. در منطقه بالاتر از نقطه بحرانی که در آن سیال، فوق بحرانی نامیده می‌شود، مرحله‌ای است که تمایز بین فاز گاز و مایع وجود ندارد و دانسیته مایع با دانسیته گاز برابر می‌گردد. به این ترتیب می‌توان این موضوع را در مقیاس میدانی نیز مورد ارزیابی و بررسی قرار داد.



شکل ۸ نمایش خطای اندازه‌گیری داده‌های کشش بین سطحی این مطالعه در نفت سنتزی آسفالتینی (H-40-A) به عنوان نمونه با سه بار تکرار جدول ۵ معادلات نمودارهای کشش بین سطحی - فشار، مقادیر کمترین فشار امتزاج‌پذیر در نمونه نفتی سنتزی آسفالتینی (H-40-A) به عنوان نمونه با سه بار تکرار

شماره آزمایش	بازه	معادلات IFT (mN/m), P (Psi)	کمترین فشار امتزاج‌پذیری (Psi)
1	اول	IFT = -0.0136 P + 17.666	۱۳۰۷/۶
	دوم	IFT = -0.0024 P + 7.0361	۳۰۴۸/۹
2	اول	IFT = -0.0135 P + 17.417	۱۲۹۰/۱
	دوم	IFT = -0.0021 P + 6.5676	۳۱۲۷/۷
3	اول	IFT = -0.0136 P + 17.265	۱۲۶۵/۴
	دوم	IFT = -0.0022 P + 6.5417	۲۹۷۳/۵

نتیجه‌گیری

با بررسی اثر نانوذرات در فرآیند کشش بین سطحی نفت سنتزی آسفالتینی و گاز دی‌اکسیدکربن به روش ناپدید شدن کشش بین سطحی در یک مطالعه آزمایشگاهی با شرایط عملیاتی ذکر شده، نتایج زیر حاصل شد:

- آسفالتین‌ها با دارا بودن ویژگی فعالیت سطحی بالا بر روی سطوح اکسیدهای فلزی جذب می‌شوند.
- نانوذرات اکسید کبالت به دلیل جذب سطحی بالا توانایی زیادی در جذب آسفالتین دارند.
- جذب آسفالتین در سیستم گاز - نفت توسط نانوذرات اکسید کبالت با افزایش فشار گاز، سبب انتقال آسفالتین از سطح مشترک دو سیال به سمت فاز نفتی شده و بنابراین کشش بین سطحی گاز - نفت را کاهش و امتزاج‌پذیری گاز در نفت افزایش

جدول بالا نشان می‌دهد میانگین مقدار مثبت و منفی خطای مقادیر کمترین فشار امتزاج‌پذیر در بازه اول ۲۱ پام و در بازه دوم ۷۷ پام می‌باشد. بنابراین با توجه به مقادیر خطای اندازه‌گیری در داده‌های کشش بین سطحی و کمترین فشار امتزاجی می‌توان نتیجه گرفت که نتایج تجربی این آزمایش‌ها قابل اعتماد هستند و نتایج این مطالعه تحت تاثیر خطای آزمایشگاهی قرار نمی‌گیرد. در ضمن یادآوری می‌شود که مقادیر کمترین فشار امتزاجی در هر دو بازه در ترکیب‌های مختلف نفتی و گاز دی‌اکسیدکربن با استفاده از نموداری که مقادیر نهایی کشش بین سطحی آن در همه فشارها، میانگین مقادیر کشش بین سطحی به‌دست آمده از هر سه مرتبه آزمایش می‌باشد، به‌دست آمده است.

خیز جنوب به خاطر در اختیار گذاشتن نمونه‌های نفت خام، کارشناسان آزمایشگاه مرکزی دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه شیراز به خاطر همکاری در انجام آزمایش‌ها، استخراج آسفالتین صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

علائم و نشانه‌ها

H : نرمال هپتان

T : تولوئن

A : آسفالتین (با درصد وزنی ثابت ۵)

N : نانوذرات (با درصد وزنی ۰/۱)

می‌دهد و به این ترتیب مانع از ترسیب آسفالتین در سطح بین دو سیال می‌شود.

- کمترین فشار امتزاج‌پذیری با افزودن یک دهم درصدی نانوذرات به محلول‌های نفت سنتزی آسفالتینی به طور میانگین حدود ۳۲٪ کاهش می‌یابد.
- کاهش شدت ترسیب آسفالتین در محلول‌های نفت سنتزی آسفالتینی با افزودن یک دهم درصد وزنی نانوذرات به طور میانگین حدود ۱۳٪ کاهش می‌یابد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از شرکت ملی مناطق نفت

مراجع

- [1]. Adams J. J., "Asphaltene adsorption, a literature review", Energy and Fuels, Vol. 28, pp. 2831-2856, 2014.
- [2]. Rana M. S., Samano V., Ancheyta J. and Diaz J. A. I., "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua", Fuel, Vol. 86, pp. 1216-1231, 2014.
- [3]. Mullins O. C., Sheue E. Y., Hammami A. and Marshall A. G., "Asphaltenes, heavy oils and petroleomics", Springer Science+Business Media, LLC, pp. 624-625, 2007.
- [4]. Aquino Olivos M. A., Andersen S. I. and Lira Galeana C., "Comparisons between asphaltenes from the dead and live-oil samples of the same crude oils", Petroleum Science and Technology, Vol. 21, pp. 1017-1041, 2003.
- [5]. De Boer R. B., Leerlooyer K., Eigner M. R. P. and van Bergen A. R. D., "Screening of crude oils for asphaltene precipitation: Theory and practice and the selection of inhibitors", SPE Production and Facilities, pp. 55-61, 1995.
- [6]. Yellig W. F. and Metcalfe R. S., "Determination and prediction of CO₂ minimum miscibility pressure", Petroleum Technology, pp. 120-128, January 1980.
- [7]. Danesh A., "PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluid", Elsevier, Technology & Engineering, p. 270, 1998.
- [8]. Ayirala S. C. and Rao D. N., "A new mechanistic Parachor model to predict dynamic IFT-Miscibility in multicomponent hydrocarbon systems", Colloid and Interface Science, Vol. 299, pp. 321-331, 2006.
- [9]. Holm L. W., "Miscible displacement", in Petroleum Engineering Hand Book, H. Bradley, ed., Society of Petroleum Engineers, pp. 1-45, 1987.
- [10]. Lake W. L., "Enhanced oil recovery", Prentice-Hall Englewood Cliffs, p. 234, 1989.
- [11]. Benham A. L., Dowden W. E. and Kunzman W. J., "Miscible fluid displacement prediction of miscibility pressure", J. Pet. Tech, Vol. 219, pp. 229-237, 1960.
- [12]. Kong X. and Ohadi M. M., "Applications of micro and nano technologies in the oil and gas industry - overview of the recent progress", Proceedings of the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition Conference, in SPE 138241, 2010.
- [13]. Kazemzadeh Y., Malayeri M. R., Riazi M. and Parsaei R., "Impact of Fe₃O₄ nanoparticles on asphaltene

- precipitation during CO₂ injection*", Natural Gas Science and Engineering, Vol. 22, pp. 227-234, 2015.
- [14]. Nassar N. N., "Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: Kinetics and thermodynamic studies", Energy and Fuels, Vol. 24, pp. 4116-4122, 2010.
- [15]. Nassar N. N., Hassan A. and Pereira Almaso P., "Thermogravimetric studies on catalytic effect of metal oxide nanoparticles on asphaltene pyrolysis under inert conditions", Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 110, pp. 1327-32, 2011.
- [16]. Nassar N. N., Hassan A., Carbognani L., Lopez-Linares F. and Pereira Almaso P., "Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes", Energy & Fuel, vol. 95, pp. 257-262, 2012.
- [17]. Marczewski A. W. and Szymula M., "Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface", Colloids and Surfaces, Vol. 208, pp. 259-266, 2002.
- [18] Abu Tarboush J. B. and Husein M. M., "Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles", Colloid and Interface Science, Vol. 378, pp. 64-69, 2012.
- [19] Orr F.M. J. and K. Jessen K., "An analysis of the vanishing interfacial tension technique for determination of minimum miscibility pressure", Fluid Phase Equilibria, vol. 255, pp. 99-109, 2007.
- [20] Jessen K. and Orr F. M. J., "On interfacial-tension measurements to estimate minimum miscibility pressures", SPE Res Eval & Eng, Vol. 11, pp. 933-939, 2008.
- [21]. Iranian Nanomaterials Pioneers Company, Iran, Mashhad, <http://www.irananotech.com>.
- [22]. Dandekar A. Y., "Petroleum reservoir rock and fluid properties", CRC Press (Taylor and Francis Group) Publishing Co., 2006.
- [23]. Hassanpour S., Malayeri M. R. and Riazi M., "Experimental comparative study of miscibility between CO₂ and crude and synthetic oils-Case study: one of Iranian south reservoir", Petroleum Research, Vol. 25, pp. 88-99, 2016.
- [24]. Ayirala S. C. and Rao D. N., "Comparative evaluation of a new gas & oil miscibility - determination technique", Canadian Petroleum Technology, Vol. 50, pp. 71-81, 2011.
- [25]. Hassanpour S., Malayeri M. R. and Riazi M., "Utilization of Co₃O₄ nanoparticles for reducing precipitation of asphaltene during CO₂ injection", Natural Gas Science and Engineering, Vol. 31, pp. 39-47, 2016.