

مدل سازی تشکیل رسوب آسفالتین نفت مخزن با معادله حالت CPA و رویکردی جدید بر مبنای ساختار مولکولی آسفالتین

امیر ورامش و نگهدار حسین پور*

انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۷/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۸/۲/۱۱

چکیده

در این مطالعه یک رویکرد جدید و منطبق بر ساختار مولکولی آسفالتین برای مدل سازی رسوب آسفالتین با معادله حالت CPA ارائه می‌شود. قابلیت‌های دیدگاه ارائه شده با پیاده‌سازی آن بر روی دو نمونه نفت زنده بررسی شده است. بر اساس آنالیزهای تعیین مشخصات آسفالتین که بیان می‌دارد تعداد سایت‌های بازی آسفالتین ۴/۵ برابر تعداد سایت‌های اسیدی آن است، پنج سایت فعال و مشابه برای آسفالتین در نظر گرفته شد. خودگردایی آسفالتین و گردآیی متقابل آسفالتین و جزء سنگین هیدروکربنی در مدل سازی لحاظ گردید. فشار بحرانی جزء سنگین به کمک داده‌های فشار حباب نفت در یک نقطه دمایی، برآزش شد. نتایج حاصل نشان دادند که دیدگاه ارائه شده می‌تواند منحنی فشار حباب هر دو نمونه نفت را با خطای کمتر از ۱/۵۴٪ پیش‌بینی نماید. به منظور مدل سازی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین، انرژی گردآیی متقابل بین آسفالتین و جزء سنگین هیدروکربنی به عنوان تنها پارامتر تنظیم معادله حالت در نظر گرفته شد. همچنین سه نوع تابعیت مختلف برای وابستگی دمایی انرژی گردآیی متقابل بین آسفالتین و جزء سنگین هیدروکربنی پیشنهاد و بررسی گردید که بهترین تابع وابستگی انرژی گردآیی متقابل به معکوس دما را بیان می‌کند. نتایج نشان می‌دهند که این مدل، با در نظر گرفتن بهترین تابع، می‌تواند منحنی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین برای هر دو نمونه نفت را با خطای کمتر از ۵/۵۰٪ پیش‌بینی نماید. مدل ارائه شده قادر است در دمای مخزن فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین برای نمونه نفت یک و دو را به ترتیب برابر با ۵۰۲/۵ و ۲۵۰/۴ bar پیش‌بینی کند که داده‌های آزمایشگاهی آن به ترتیب ۵۲۷ و ۲۶۲ bar است. بنابراین، دیدگاه معرفی شده در این مطالعه نه تنها دقیق‌تر از دیدگاه‌های قبلی است بلکه قادر است روند کلی تغییرات فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین با دما را بسیار بهتر و منطبق بر رفتار واقعی آسفالتین پیش‌بینی نماید.

کلمات کلیدی: مدل سازی رسوب آسفالتین، نفت زنده، فشار شروع رسوب آسفالتین، معادله حالت مکعبی به همراه گردآیی، CPA

مقدمه

هرگونه شکل‌گیری فاز جامد در فرآیند تولید، انتقال و فرآورش جریان نفت می‌تواند منجر به مسدود شدن خطوط جریان، انتقال و تجهیزات بهره‌برداری گردد و در نتیجه زیان‌های شدید اقتصادی در پی داشته باشد. تغییرات حجمی و فازی که در اثر تغییر دما، فشار و درصد ترکیب سیال از شرایط مخازن نفت تا انتقال و فرآورش اتفاق می‌افتد، می‌تواند منجر به تشکیل فاز جامد و ته‌نشست آن گردد. سیال مخزن از ترکیبات بسیار زیادی تشکیل شده است که تحت شرایط خاص برخی از این اجزا می‌توانند تشکیل فاز جامد دهند. مهم‌ترین فازهای جامدی که در صنعت نفت و گاز اهمیت دارند، هیدرات‌ها، واکس‌ها و آسفالتین‌ها هستند. برخلاف سایر جامدهایی که ممکن است تشکیل شوند، آسفالتین‌ها در مراحل مختلفی از قبیل درون حفرات سنگ، در حین تولید و انتقال و پالایش ممکن است رسوب کنند. تشکیل رسوب و ته‌نشست آسفالتین‌ها، نه تنها باعث انسداد مسیر جریان می‌شود بلکه منجر به افزایش ویسکوزیته سیال می‌گردد که چالش‌های متفاوتی در تولید از مخازن به دنبال دارد. برخلاف سایر اجزاء رسوبی، مطالعات آسفالتین‌ها به دلیل پیچیدگی ساختاری آنها و نبود دانش کافی از رفتار آنها در صنعت نفت از اهمیت بسیار بالایی برخوردار می‌باشند. آسفالتین‌ها به عنوان جزئی از نفت خام که در پارافین‌های سبک نظیر نرمال پنتان یا نرمال هپتان نامحلول ولی در حلال‌های آروماتیکی مثل تولوئن و پیریدین محلول است، تعریف می‌شوند [۱ و ۲]. ساختار مولکول‌های آسفالتینی شامل صفحات متشکل از هسته‌های آروماتیکی است که دارای شاخه‌های جانبی آلیفاتیکی و آلیسیکلیکی هستند. در این ساختارها مقدار کمی از هترواتم‌ها از قبیل اکسیژن، سولفور، نیتروژن، وانادیوم و نیکل نیز وجود دارد. بنابراین آسفالتین‌ها دارای صفحات آروماتیکی و گروه‌های عاملی هستند، پس قابلیت

خودگردآیی^۱ دارند و در نفت به صورت پلی‌دیسپرس پراکنده‌اند [۱].

به منظور کنترل کلوخه شونده‌گی آسفالتین و پیشگیری از تشکیل رسوب و خسارت‌های احتمالی آن، پیش‌بینی شرایط تشکیل رسوب و رفتار ترمودینامیکی آسفالتین امری ضروری است. خاصیت خودگردآیی در کنار ساختار مبهم و پیچیده مولکولی سبب پیچیدگی رفتار ترمودینامیکی تشکیل رسوب آسفالتین می‌گردد. به خاطر همین پیچیدگی رفتار، در طی سالیان گذشته مدل‌های مختلفی برای پیش‌بینی رفتار فازی آسفالتین‌ها ارائه شده است. یکی از مهم‌ترین و کاربردی‌ترین روش‌ها برای مدل‌سازی رفتار فازی رسوب آسفالتین، استفاده از معادله‌های حالت بر مبنای دیدگاه مولکولی است. از جمله معادله‌های حالت موفقی که مورد پذیرش است و توانایی مدل‌سازی رسوب آسفالتین با دقت بالایی را دارد، معادله حالت CPA^۲ است. این معادله دارای مزایایی از قبیل در نظر گرفتن ترکیب کامل سیال و همچنین توانایی مدل‌سازی همه فازهای موجود در سیستم از جمله مایع، بخار، جامد (واکس، هیدرات و آسفالتین) در قالب یک چارچوب یکپارچه است [۳].

معادله‌های حالت CPA که اولین بار توسط کنتگورگیس و همکاران [۴] معرفی شد، امروزه به عنوان یک معادله حالت کاربردی ساده و در عین حال بسیار دقیق، در مدل‌سازی رفتار ترمودینامیکی سیستم‌های مختلف به کار گرفته می‌شود. با توجه به توانایی معادله‌های حالت CPA در مدل‌سازی رفتار فازی اجزا سنگین و همچنین سیستم‌های شامل اجزاء با توانایی خودگردآیی و گردآیی، این مدل ترمودینامیکی جهت مطالعه رفتار فازی رسوب آسفالتین به کار گرفته شده است. اولین بار لی و فیروزآبادی [۵]، معادله CPA را برای مطالعه رسوب آسفالتین در نفت سنگین و بیتومن با اضافه کردن

1. Self-association

2. Cubic Plus Association

معادله حالت‌های CPA و PC-SAFT^۱ پرداختند. بخش فیزیکی CPA در آن مطالعه با معادله حالت مکعبی سواو-ردلیچ-کوانگ^۲ مدل شد. این محققین جهت مدل‌سازی تعادل فاز رسوب آسفالتین به عنوان تعادل مایع-مایع برای آسفالتین چهار سایت و برای جزء سنگین دو سایت فعال در نظر گرفتند. نتایج به دست آمده توسط این محققین نشان داد که CPA با دقت خوبی رفتار فاز رسوب آسفالتین در اثر افت فشار و تزریق گاز را پیش‌بینی می‌کند و همچنین عملکرد CPA بسیار دقیق‌تر از معادله حالت PC-SAFT است. آریا و همکاران [۷] به بررسی اثر تزریق گاز (نیترژن، دی اکسید کربن و متان) بر روی رسوب آسفالتین با معادله حالت CPA پرداختند. معادله حالت مکعبی SRK در بخش فیزیکی CPA به کار گرفته شد. نتایج آزمایشگاهی رسوب آسفالتین حاصل از پنج مخزن مختلف به منظور بررسی عملکرد CPA در پیش‌بینی رسوب آسفالتین با تزریق گازهای مختلف با نرخ تزریق مختلف، مورد مطالعه قرار گرفتند. همچنین اهمیت بخش گردایی CPA در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه نشان داده شده است که به حداقل داده آزمایشگاهی رسوب آسفالتین در دماهای مختلف نیاز است تا بتوان ناحیه فاز آسفالتین را با دقت خوبی مدل کرد. علاوه بر این در این مطالعه تاثیر وزن مولکولی آسفالتین بر نتایج حاصل از CPA مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده از این مطالعه حاکی از دقت بالای CPA در مدل‌سازی ناحیه فاز رسوب آسفالتین بوده است. آریا و همکاران [۸] در مطالعه دیگری به مدل‌سازی رسوب آسفالتین در اثر تزریق گاز با سه معادله حالت مختلف شامل CPA، سواو-ردلیچ-کوانگ (با قوانین اختلاط تصادفی) و سواو-ردلیچ-کوانگ (با قوانین اختلاط هورون-ویدال^۴) پرداختند. در آن

نرمال‌الکان‌های مختلف به کار بردند. در آن مطالعه از معادله حالت مکعبی پنگ-رابینسون^۱ در بخش فیزیکی CPA استفاده شد. علاوه بر این، خودگردایی بین مولکول‌های آسفالتین و گردآیی متقابل آسفالتین با آروماتیک‌ها-رزین‌ها (یا تولوئن) در نظر گرفته شد. همچنین برای آسفالتین چهار سایت فعال و برای آروماتیک‌ها-رزین‌ها (یا تولوئن) نیز چهار سایت در نظر گرفته شد و پارامتر برهم‌کنش دوجزیی بین همه اجزا صفر در نظر گرفته شد. لی و فیروزآبادی [۵] رفتار فاز رسوب آسفالتین به عنوان تعادل مایع-مایع در نظر گرفتند و مدل توسعه یافته دارای یک پارامتر تنظیم وابسته به دما (مستقل از فشار) بود. نتایج حاصل نشان دادند که معادله توسعه یافته CPA توانایی مدل کردن دقیق رفتار فاز رسوب آسفالتین در محدوده گسترده‌ای از دما، فشار و ترکیب سیال را داراست. لی و فیروزآبادی [۶] از معادله CPA توسعه یافته برای پیش‌بینی رفتار فاز رسوب آسفالتین در نفت سنگین و بیتیومن به منظور بررسی تشکیل رسوب آسفالتین در اثر افت فشار و همچنین تزریق امتزاجی گاز کربن دی اکسید استفاده کردند. لی و فیروزآبادی [۶] برش سنگین نفتی را به دو جزء آسفالتین و جزء سنگین تقسیم کردند و خودگردایی بین مولکول‌های آسفالتین و گردآیی متقابل بین آسفالتین و جزء سنگین را در مدل‌سازی لحاظ کردند. همچنین این محققین رسوب آسفالتین در فشارهای بالای فشار حباب را به عنوان تعادل مایع-مایع و در زیر فشار حباب به عنوان تعادل بخار-مایع-مایع در نظر گرفتند. این محققین با در نظر گرفتن انرژی گردآیی متقابل بین آسفالتین و جزء سنگین به عنوان تابع خطی از دما و همچنین انرژی گردآیی متقابل بین آسفالتین و جزء سنگین به صورت تابعی خطی از دما، رسوب آسفالتین در چندین نمونه نفت زنده مختلف را با موفقیت مدل کردند. ژانگ و همکاران [۳] به مدل‌سازی رفتار فاز شش نمونه نفت زنده مختلف با استفاده از

1. Peng-robinson

2. Perturbed-chain Statistical Association Fluid Theory

3. Soave-redlich-kwong

4. Huron-vidal

نیز از تئوری ارائه شده در SAFT توسط چپمن و همکاران [۹] و هوانگ و رادوسز [۱۰] به دست آورد. با در نظر گرفتن یک مخلوط با تعداد کل مول برابر با n و حجم V و دمای T ، معادله حالت CPA را می‌توان به صورت زیر براساس فشار بیان کرد [۱۱]:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \times \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho}\right) \sum_i n_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (1)$$

که واضح است برای اجزای غیر گردآیی، بخش گردآیی معادله حالت مساوی صفر می‌گردد و CPA به معادله حالت سواو-ردلیچ-کوانگ تقلیل می‌یابد. در این معادله، V_m حجم مولی مخلوط، n_i بیانگر کسر مولی جز i ام در مخلوط و ρ برابر با چگالی مولی مخلوط است. X_{A_i} مهم‌ترین پارامتر بخش گردآیی معادله حالت CPA است. در واقع X_{A_i} ، بیانگر بخشی از سایت A بر روی مولکول i است که با هیچ کدام از سایر سایت‌های فعال، پیوندی تشکیل نداده است (به صورت مونومر باقی مانده است) و با استفاده از معادله ۲ محاسبه می‌گردد.

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j n_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (2)$$

در این معادله $\Delta^{A_i B_j}$ قدرت گردآیی^۱ بین سایت A بر روی مولکول i و سایت B بر روی مولکول j است و به دما، حجم و ترکیب مولی وابسته است و از طریق معادله ۳ محاسبه می‌گردد.

$$\Delta^{A_i B_j} = g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (3)$$

در این معادله $g(\rho)$ تابع توزیع شعاعی می‌باشد و $\epsilon^{A_i B_j}$ و $\beta^{A_i B_j}$ به ترتیب بیانگر انرژی گردآیی^۲ و حجم گردآیی^۳ هستند. اطلاعات مورد نیاز در خصوص نحوه محاسبه این توابع و همچنین سایر پارامترهای مورد نیاز معادله حالت CPA در منابع موجود است [۱۲].

مطالعه، تشکیل رسوب آسفالتین در اثر تزریق امتزاجی نیتروژن، کربن دی‌اکسید و مخلوط گازهای هیدروکربنی به شش نمونه سیال مخزن مختلف بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان دادند که هر سه معادله حالت توانایی پیش‌بینی رفتار فازی رسوب آسفالتین را دارند ولی پیش‌بینی CPA بهتر و دقیق‌تر است.

در مطالعات قبلی برای مدل‌سازی تشکیل رسوب آسفالتین با معادله حالت CPA برای آسفالتین چهار سایت فعال در نظر گرفته شده است [۳، ۵، ۶، ۸]. همان‌گونه که توسط لی و فیروزآبادی [۵] بدان اشاره شده است، در نظر گرفتن چهار سایت فعال برای آسفالتین از روی داده‌های ساختاری آسفالتین نبوده است و ممکن است چهار سایت فعال برای آسفالتین بر خلاف واقعیت ساختار مولکولی آن باشد. علاوه بر این در مطالعات قبلی انجام شده [۳، ۵، ۶ و ۸]، واضح است که دیدگاه‌های ارائه شده نتوانسته‌اند تغییرات فشار تشکیل شروع رسوب آسفالتین با دما را به درستی مدل و پیش‌بینی کنند. بنابراین، هدف از انجام این مطالعه، ارائه یک رویکرد ساده و دقیق و منطبق بر ساختار مولکولی آسفالتین برای مدل‌سازی رسوب آسفالتین بر مبنای معادله حالت CPA در نمونه‌های نفت زنده است. توانایی دیدگاه ارائه شده بر اساس داده‌های آزمایشگاهی دو نمونه نفت زنده سنجیده شده و نتایج حاصل نیز با نتایج مطالعات پیشین مقایسه شده است.

مدل‌سازی

معادله حالت مکعبی به اضافه گردآیی

معادله حالت CPA از یک بخشی فیزیکی و یک بخش گردآیی تشکیل شده است. آنگونه که توسط کنتوگتورگیس و همکارانش [۴] بیان شده است می‌توان بخش فیزیکی را از طریق معادله حالت سواو-ردلیچ-کوانگ محاسبه کرد و بخش گردآیی را

1. Association Strength
2. Association Energy
3. Association Volume

مطالعه قرار گرفته است. ترکیب نمونه‌های نفت بررسی شده در جدول ۱ لیست شده است. نمونه نفت یک، با وجود اینکه نمونه نفت تقریباً پارافینی با مقدار کم آسفالتین (۵/۰ درصد وزنی) می‌باشد، باعث بروز مشکلات شدید ناشی از تشکیل رسوب آسفالتین از قبیل مسدود کردن خطوط انتقال و جداسازها شده است [۱۳]. کبیر و جمال الدین [۱۳] به منظور تعیین شرایط عملیاتی مناسب برای پیشگیری از تشکیل رسوب آسفالتین، با استفاده از روش ثقل سنجی، فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین در دماهای مختلف و در نتیجه شرایط ترمودینامیکی تشکیل رسوب آسفالتین را برای این نمونه نفتی به صورت آزمایشگاهی تعیین کردند. نمونه نفت دو مربوط به مخزنی است که دچار مشکلات عملیاتی به دلیل تشکیل رسوب آسفالتین شده است [۱۴]. جمال الدین و همکاران [۱۴] با استفاده از روش آشکارساز جامد با طول موج در محدوده نزدیک مادون قرمز به اندازه‌گیری آزمایشگاهی فشار تشکیل شروع رسوب آسفالتین در دماهای مختلف برای نمونه نفت دو پرداختند. به منظور مشخصه‌سازی نمونه‌های بررسی شده، از درصد ترکیب و اطلاعات تست سارا استفاده شده است.

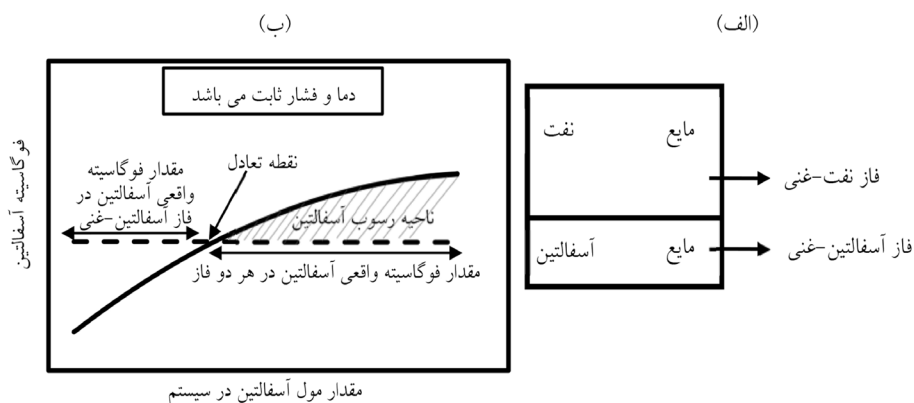
رویکرد به کار گرفته شده برای مدل‌سازی تشکیل رسوب آسفالتین

در این مطالعه فرآیند رسوب آسفالتین از نفت زنده به صورت یک تعادل مایع-مایع در نظر گرفته شده است. این تعادل مایع-مایع بین فاز نفت-غنی که شامل همه اجزا سیستم است و فاز آسفالتین-غنی که به صورت آسفالتین خالص است، در نظر گرفته شده است. به منظور بررسی شرایط نقطه تشکیل رسوب آسفالتین، فوگاسیته آسفالتین در فاز نفت-غنی با فوگاسیته آسفالتین در فاز آسفالتین-غنی مقایسه شده است. آسفالتین زمانی شروع به تشکیل رسوب خواهد کرد که فوگاسیته آسفالتین در فاز آسفالتین-غنی با فوگاسیته آسفالتین در فاز نفت-غنی برابر شود. شرط رسوب آسفالتین در معادله زیر بیان شده است:

$$f_{\text{asphaltene}}^{OR} \geq f_{\text{asphaltene}}^{AR} \quad (4)$$

در این معادله AR بیانگر فاز آسفالتین-غنی و OR نشان دهنده فاز نفت-غنی هستند. تعادل مایع-مایع در نظر گرفته شده در این مطالعه برای مدل‌سازی تشکیل رسوب آسفالتین و شرط تشکیل رسوب آسفالتین در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این مطالعه توانایی معادله حالت CPA در پیش بینی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین و همچنین فشار حباب دو نمونه نفت زنده مورد



شکل ۱ الف) تعادل مایع-مایع در نظر گرفته شده و ب) شرط رسوب آسفالتین. خط ممتد: فوگاسیته آسفالتین در فاز نفت-غنی، خط چین: فوگاسیته آسفالتین در فاز آسفالتین-غنی

جدول ۱ ترکیب درصد نمونه های نفتی

جزء	نمونه نفت یک [۱۳] (درصد مولی)	نمونه نفت دو [۱۴] (درصد مولی)
نیترژن	۰/۰۸۸	۰/۴۹
هیدروژن سولفید	۰/۰۴۸	۳/۲۲
دی اکسید کربن	۱/۰۲۲	۱۱/۳۷
متان	۴۲/۴۲	۲۷/۳۶
اتان	۱۰/۸	۹/۴۱
پروپان	۶/۹۱۸	۶/۷
ایزو بوتان	۰/۹۵۷	۰/۸۱
نرمال بوتان	۳/۵۱۸	۳/۱۷
ایزو پنتان	۱/۲۱۳	۱/۲۲
نرمال پنتان	۲/۰۸۶	۱/۹۸
C ₆₊	۳۰/۹۳	۳۴/۲۷
وزن مولکولی C ₆₊	۲۰۴/۴۳	۲۳۶/۳
وزن مخصوص C ₆₊	۰/۸۴	۰/۸۷۳
اطلاعات تست سارا	نمونه نفت یک [۱۳] (درصد وزنی)	نمونه نفت دو [۱۴] (درصد وزنی)
اشباع ها	۶۳/۳	۵۷/۴
آروماتیک ها	۲۴/۹	۳۰/۸
رزین ها	۱۱/۳	۱۰/۴
آسفالتین ها	۰/۵	۱/۴

بیان کرده است که محتمل ترین مقدار برای وزن مولکولی آسفالتین حدوداً ۷۵۰ دالتون است [۱۷]. در این مطالعه نیز مولکول های آسفالتین در نفت به صورت مونومرهایی با وزن مولکولی ۷۵۰ دالتون در نظر گرفته شده اند. همچنین وزن مخصوص آسفالتین مساوی ۱/۰۳۵ لحاظ شده است [۷].

در مطالعه انجام شده توسط توسط حسین پور و همکاران [۱۸]، با انجام تیتراسیون پتانسیومتریکی برای بررسی اعداد اسیدی و بازی آسفالتین ها، نشان داده شده است که تعداد سایت های بازی آسفالتین ها ۴/۵ برابر تعداد سایت های اسیدی آنها است. در واقع مونومرهای آسفالتین به ازای هر یک سایت اسیدی، ۴/۵ سایت بازی دارند. با توجه به

به منظور کاهش پیچیدگی معادله حالت CPA و همچنین کاهش تعداد پارامترهای تنظیم، اجزا اشباع و آروماتیک و رزینی همگی در هم ادغام شده اند و به عنوان یک جز سنگین هیدروکربنی (HC)^۱ در نظر گرفته شده اند. برای مشخص کردن ترکیب مخزن نیز اجزا سنگین تر از پنتان در هم ادغام شده اند و به صورت جزء C₆₊ در نظر گرفته شده اند. همچنین فرض شده است که مقدار ترکیبات سبک تر از نرمال هگزان در نفت تانک ذخیره ناچیز باشد. بوچ و همکاران [۱۵] و بدره و همکاران [۱۶] آزمایش های متعددی با روش های دیپولاریزه کردن فلورسانس^۲ برای تعیین وزن مولکولی آسفالتین انجام دادند و نتیجه گرفتند که مولکول های آسفالتین در حالت مونومری در نفت، همواره وزن مولکولی تقریباً مساوی ۷۵۰ دالتون دارند. همچنین مولینز^۳ نیز

1. Heavy Component (HC)
2. Fluorescence Depolarization
3. Mullins

دست آوردن خواص بحرانی و دمای جوش نرمال جزء سنگین هیدروکربنی از روابط ارائه شده توسط ورامش و همکاران [۲۵ و ۲۶] و برای به دست آوردن ضریب بی مرکزی جزء سنگین هیدروکربنی از رابطه ارائه شده توسط همتی و همکاران [۲۷] استفاده شده است. همچنین بررسی انجام شده توسط این محققین نشان داده است که دقت معادله‌های ارائه شده برای پیش بینی دمای بحرانی اجزا خالص بیشتر از دقت آنها در پیش بینی فشار بحرانی این اجزا است. به همین منظور، مقادیر فشار بحرانی به دست آمده طوری اصلاح شده‌اند که معادله حالت CPA بهترین پیش بینی را برای فشار حباب نمونه‌های نفتی داشته باشد. یعنی در مطالعه حاضر، فشار بحرانی جزء سنگین هیدروکربنی به عنوان پارامتر تنظیم در نظر گرفته می‌شود که به کمک داده‌های آزمایشگاهی فشار حباب نمونه‌های نفت در یک نقطه دمایی برآزش می‌گردد. به طور خلاصه جدول ۲ دمای نقطه جوش، خواص بحرانی، وزن مولکولی و ضریب بی مرکزی را برای آسفالتین و جزء سنگین نمونه نفت‌های بررسی شده نمایش می‌دهد.

در این مطالعه فرض شده است پارامترهای برهم کنش دو جزیی بین همه اجزاء مساوی صفر باشد. علاوه بر این فرض شده است که خود گردآیی فقط بین مولکول‌های آسفالتین اتفاق می‌افتد و جزء سنگین خود گرآیی ندارد، در حالیکه بین مولکول‌های آسفالتین و جزء سنگین هیدروکربنی گردآیی متقابل رخ می‌دهد. علاوه بر این، ادموندز و همکاران [۲۸] بیان کرده‌اند که با ثابت فرض کردن انرژی گردآیی و حجم گردآیی بین مولکول‌های آسفالتین و در نظر گرفتن مقادیر مساوی، می‌توان رفتار فازی رسوب آسفالتین را با دقت قابل قبولی پیش بینی کرد. در این مطالعه نیز از این مقادیر برای انرژی خود گردآیی و حجم خود گردآیی بین مولکول‌های آسفالتین استفاده شده است.

نتیجه به دست آمده توسط این محققین، در این مطالعه تعداد سایت‌های فعال آسفالتین برابر پنج لحاظ شده است که مطابق با ساختار مولکولی آسفالتین است. همچنین فرض شده است که رفتار این سایت‌های فعال با هم مشابه باشد و قدرت گردآیی تشکیل شده ناشی از پیوند هر سایتی با سایت‌های دیگر بر روی آسفالتین (و جزء سنگین) مساوی هم هستند.

خواص بحرانی (دما و فشار بحرانی) و ضریب بی مرکزی آسفالتین از مطالعات پیشین [۱۹ و ۲۰] بر مبنای این فرض که پارامتر انحلال آسفالتین در محدوده $19-23 \text{ MPa}^{1/2}$ است [۲۱]، به دست آمده‌اند ($T_c = 15/4 = K$, $P_c = 15/4 \text{ bar}$, $\omega = 0.54$). محدوده گزارش شده برای پارامتر انحلال آسفالتین ($19-23 \text{ MPa}^{1/2}$) مربوط به نفت زنده است و مطمئناً پارامتر انحلال آسفالتین در نفت مرده بیشتر از این محدوده خواهد بود، زیرا حلالیت آسفالتین در نفت مرده به دلیل شباهت مولکولی بسیار بیشتر است. لازم به ذکر است که با کاهش فشار از فشار اولیه مخزن تا فشار نقطه حباب، پارامتر حلالیت آسفالتین در نفت کاهش می‌یابد و در نتیجه احتمال تشکیل رسوب آسفالتین نیز افزایش می‌یابد [۱]. علاوه بر این، طبق موارد مطرح شده در مراجع [۲۲-۲۴]، اتفاق نظری در مورد چگونگی تاثیر دما بر تشکیل رسوب آسفالتین وجود ندارد. اما به طور عمده بیان شده است که در دماهای بالاتر از دمای مخازن نفتی، افزایش دما منجر به غلبه انرژی جنبشی اعمال شده به سیستم بر تمایل خودگردایی نانوکلوخه‌های آسفالتین می‌شود و در نتیجه حلالیت آسفالتین افزایش می‌یابد. ولی در دماهای پایین به دلیل همزمانی تشکیل رسوب آسفالتین و تشکیل رسوب واکس و عدم امکان تمایز دقیق بین این رسوبات با روش‌های اندازه‌گیری موجود، اختلاف نظر بسیاری در مورد تاثیر دما بر تشکیل رسوب آسفالتین وجود دارد. برای به

جدول ۲ خواص تعیین شده برای آسفالتین و جزء سنگین نمونه نفت های بررسی شده

ضریب بی مرکزی [۲۷]	دمای بحرانی [۲۶] (K)	فشار بحرانی [۲۶] (bar)	دمای نقطه جوش [۲۵] (K)	وزن مولکولی	درصد مولی		
۱/۵۴	۱۰۵۴	۱۵/۴	---	۷۵۰	۰/۰۰۰۴۲۱۵	آسفالتین	نمونه نفت یک [۱۳]
۰/۵۳۳۹	۷۳۴/۰۴	۱۷/۵۶	۵۴۲/۷۳	۲۰۳/۴۰	۰/۳۰۸۹	جزء سنگین	
۱/۵۴	۱۰۵۴	۱۵/۴	---	۷۵۰	۰/۰۰۱۵	آسفالتین	نمونه نفت دو [۱۴]
۰/۶۲۲۴	۷۷۸/۴۷	۱۵/۶۴	۵۸۸/۵۷	۲۳۴/۰۲	۰/۳۴۱۲	جزء سنگین	

$$\frac{\varepsilon^{AH}}{R} = A + BT + \frac{C}{T} \quad (7)$$

در معادله های بالا ثوابت A ، B و C با برازش پیش بینی های معادله حالت CPA و داده های آزمایشگاهی به دست می آیند.

بحث و نتایج

همان طور که در بخش قبل اشاره شد، بر مبنای رویکرد ارائه شده در این مطالعه، برای محاسبه فشار حباب، فشار بحرانی جزء سنگین هیدروکربنی با استفاده از داده های آزمایشگاهی فشار حباب نمونه های نفت در یک دما، برازش شده است. در واقع فشار بحرانی جزء سنگین طوری اصلاح شده است که خطا در پیش بینی فشار حباب هر نمونه نفت (در یک دما) با استفاده از معادله حالت CPA کمینه شود. بعد از به دست آوردن فشار بحرانی برازش شده جزء سنگین هیدروکربنی، فشار حباب نمونه در کل بازه دمایی پیش بینی شده است و نتایج حاصل با داده های آزمایشگاهی مقایسه شده است. مقدار میانگین خطای نسبی مطلق^۱ در محاسبه فشار حباب در کنار مقدار فشار بحرانی برازش شده در جدول ۳ ارائه شده است.

همچنین حجم گردآیی متقابل بین آسفالتین و جزء سنگین مساوی ۰/۰۵ فرض شده است ($\beta^{AH} = 0.05$) [۸، ۱۹، ۲۰]. انرژی گردآیی متقابل بین آسفالتین و جزء سنگین هیدروکربنی (ε^{AH}) نیز به عنوان پارامتر تنظیم در نظر گرفته شده است و تابعیت دمایی آن با کمک مقادیر آزمایشگاهی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین به دست آمده است. به منظور یافتن وابستگی دمایی انرژی گردآیی متقابل بین آسفالتین و جزء سنگین هیدروکربنی سه معادله ۵، ۶ و ۷ در نظر گرفته شده است. برای محاسبه مقادیر این انرژی، در صورتی که از معادله ۵ یا ۶ استفاده گردد نیاز به حداقل دو داده آزمایشگاهی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین است و در صورتی که از معادله ۷ استفاده گردد نیاز به حداقل سه داده آزمایشگاهی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین است. پارامتر ε^{AH} طوری تنظیم شده است که پیش بینی های معادله حالت CPA در مقایسه با داده های آزمایشگاهی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین دارای کمترین خطا باشد.

$$\frac{\varepsilon^{AH}}{R} = A + BT \quad (5)$$

$$\frac{\varepsilon^{AH}}{R} = A + \frac{B}{T} \quad (6)$$

جدول ۳ فشار بحرانی برازش شده و میانگین خطای نسبی مطلق در محاسبه فشار حباب نمونه های نفت

AARE (%)	فشار بحرانی برازش شده جزء سنگین (bar)	
۱/۵۴	۲۱/۹۸	نمونه نفت ۱
۰/۹۳	۲۰/۳۶	نمونه نفت ۲

تابعی از دما و به صورت معادله‌های ۵ تا ۷ در نظر گرفته شده است. بعد از محاسبه مقدار برآزش شده انرژی گردآیی متقابل آسفالتین و جزء سنگین در تعداد نقاط دمایی محدود (دو دما در استفاده از معادله‌های ۵ و ۶ و سه دما در استفاده از معادله ۷)، معادله حالت CPA برای پیش‌بینی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین در محدوده وسیعی از دمای مخزن به کار گرفته شده است و دقت آن با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده است. جدول ۴ مقادیر برآزش شده انرژی گردآیی متقابل آسفالتین و جزء سنگین (ϵ^{AH}/R) و همچنین مقادیر میانگین خطای نسبی مطلق در پیش‌بینی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین را برای نمونه نفت‌های بررسی شده نشان می‌دهد. لازم به توضیح است که در جدول ۳، برای نمونه نفت یک، معادله $A+BT+C/T$ با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین در دماهای ۳۲۲، ۳۸۹ و ۴۲۴ K برآزش شده‌اند. همچنین در استفاده از معادله‌های $A+BT$ و $A+B/T$ برای نمونه نفت یک از داده‌های آزمایشگاهی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین در دماهای ۳۳۸ و ۳۵۶ K استفاده شده است. برای نمونه نفت دو نیز معادله با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین در دماهای ۳۶۱، ۳۸۳ و ۴۲۲ K برآزش شده‌اند. همچنین در استفاده از معادله‌های $A+BT$ و $A+B/T$ برای نمونه نفت دو از داده‌های آزمایشگاهی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین در دماهای ۳۶۱ و ۴۲۲ K استفاده شده است.

شایان ذکر است که مقدار فشار بحرانی جز سنگین قبل از برآزش با رابطه ارائه شده توسط ورامش و همکاران [۲۶] برای نمونه نفت ۱ و ۲ به ترتیب برابر با ۱۷/۵۶ و ۱۵/۶۴ bar بار به دست آمده بود. همین‌طور لازم به ذکر است که در این مطالعه برای جزء سنگین در ابتدا یک، دو، سه و چهار سایت فعال در نظر گرفته شد و نتایج حاصل نشان دادند که تعداد سایت‌های مختلف برای جزء سنگین تأثیری بر دقت محاسبات ندارد. علاوه بر این، طبق مطالعه انجام شده توسط فرانکو و همکاران [۲۹] نشان داده شده است که تعداد سایت‌های جزء سنگین در نفت تقریباً نصف تعداد سایت‌های آسفالتین آن نفت است، بنابراین با توجه به اینکه در این مطالعه تعداد پنج سایت برای آسفالتین در نظر گرفته شده است، می‌توان گفت که تعداد سایت‌های جزء سنگین باید تقریباً مساوی دو باشد. با توجه به این موضوع، کلیه نتایج ارائه شده در این مطالعه بر مبنای دو سایت فعال برای جزء سنگین هیدروکربنی است.

مقادیر برآزش شده فشار بحرانی جزء سنگین برای مدل‌سازی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین به کار گرفته می‌شوند. برای پیش‌بینی فشار تشکیل رسوب آسفالتین نیاز به برآزش مقدار انرژی گردآیی متقابل آسفالتین و جزء سنگین با داده‌های آزمایشگاهی است که بدین منظور نیاز است حداقل دو داده آزمایشگاهی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین در دو دمای متفاوت به کار گرفته شود. مقدار انرژی گردآیی متقابل آسفالتین و جزء سنگین به صورت

جدول ۴ مقدار ϵ^{AH}/R و خطای معادله حالت CPA در پیش‌بینی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین

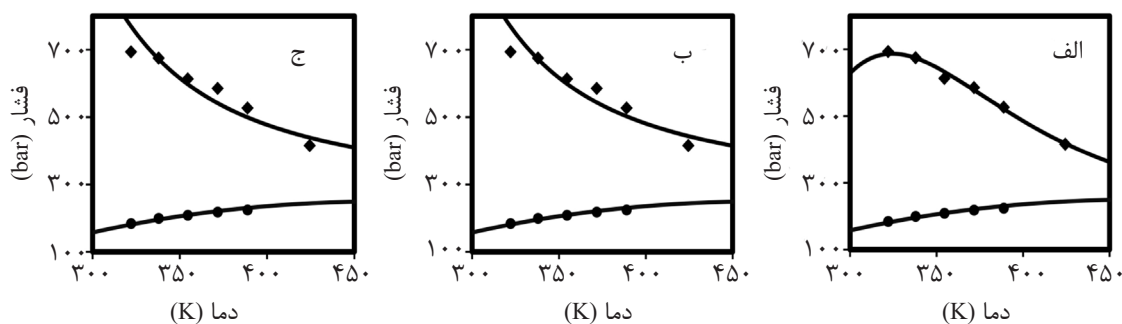
(%) AARE	C	B	A	ϵ^{AH}/R	
۱/۲۳	۳۲۷۶۰۰	۲/۴۵۸	-۲۹۸	$A + BT + C/T$	نمونه نفت ۱
۵/۳۷	---	-۶۹۷۰	۱۵۲۳	$A + B/T$	
۵/۴۱	---	۰/۰۶۹۳۴	۱۴۷۹	$A + BT$	
۰/۹۹	-۷۸۰۱۰۰	-۴/۶۳۱	۵۳۸۵	$A + BT + C/T$	نمونه نفت ۲
۵/۵۰	---	-۷۶۱۶۰	۱۷۶۸	$A + B/T$	
۶/۱۱	---	۰/۴۸۸۵	۱۳۸۲	$A + BT$	

قسمت (الف) شکل‌های ۲ و ۳ مشخص است، در نظر گرفتن تابع انرژی گردایی بین آسفالتین و جزء سنگین به صورت $\varepsilon^{Ah}/R = A + BT + C/T$ بهترین پیش‌بینی را برای فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین ارائه می‌دهد. با این وجود در شکل ۲-الف برای نمونه نفت یک در محدوده دمایی کمتر از ۳۲۵ K و در شکل ۳-الف برای نمونه نفت دو در محدوده دمایی بالاتر از ۴۲۵ K با افزایش دما فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین نیز افزایش می‌یابد. چنین رفتاری نمی‌تواند توجیه فیزیکی داشته باشد زیرا انتظار می‌رود در منحنی ناحیه فازی تشکیل رسوب آسفالتین همواره با افزایش دما فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین نیز کاهش یابد. مطالعات آزمایشگاهی اخیر انجام شده توسط همتی و همکاران [۳۰] نشان داده است که با افزایش دما اندازه کلوخه‌های آسفالتین در تولوئن کاهش می‌یابد که ناشی از افزایش انحلال‌پذیری آسفالتین است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، با وجود اینکه در نظر گرفتن $\varepsilon^{Ah}/R = A + BT + C/T$ دقت بسیار بالایی در پیش‌بینی فشار شروع رسوب آسفالتین می‌دهد، اما روند کلی فشار شروع رسوب را برحسب دما به درستی پیش‌بینی نمی‌کند زیرا همواره انتظار است با افزایش دما، پایداری آسفالتین‌ها بیشتر شود و فشار رسوب کاهش یابد. در بعضی از منابع مشاهده شده است که در دماهای پایین (زیر ۳۰۰ K) معمولاً با افزایش دما، فشار رسوب نیز بیشتر شده است که می‌تواند به این دلیل باشد که رسوبات شامل رسوب واکس‌ها باشد و نه آسفالتین. چون روش‌های آزمایشگاهی حضور جامد در نفت را شناسایی می‌کنند و نمی‌توانند بین آسفالتین و واکس تمایزی قائل شوند. بنابراین می‌توان گفت که انتخاب $\varepsilon^{Ah}/R = A + BT + C/T$ نمی‌تواند انتخاب درستی باشد. از بخش (ب) و

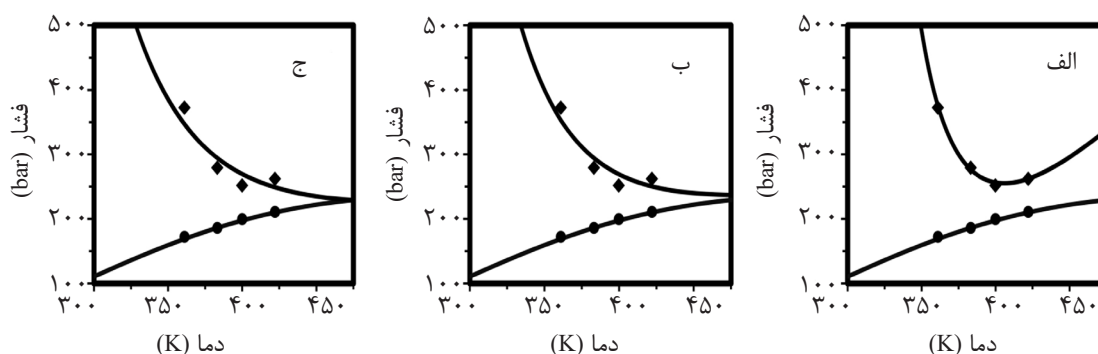
همان‌گونه که در جدول ۴ مشخص است، در نظر گرفتن تابع انرژی گردایی متقابل آسفالتین و جزء سنگین به صورت $\varepsilon^{Ah}/R = A + BT + C/T$ دقیق‌ترین پیش‌بینی و کمترین میزان خطای میانگین نسبی مطلق را برای پیش‌بینی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین با معادله حالت CPA ارائه می‌کند به نحوی که میزان خطا در مدل‌سازی فشار شروع رسوب آسفالتین برای نمونه‌های نفت یک و دو به ترتیب برابر با ۱/۲۳٪ و ۰/۹۹٪ است. این مقادیر خطای بسیار کم نشان‌دهنده دقت بالای معادله حالت CPA و دیدگاه مدل‌سازی ارائه شده در این مطالعه در پیش‌بینی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین است. از جدول ۴ همچنین مشخص است که بعد از معادله $\varepsilon^{Ah}/R = A + BT + C/T$ به ترتیب توابع $\varepsilon^{Ah}/R = A + B/T$ و $\varepsilon^{Ah}/R = A + BT$ کمترین خطا را در پیش‌بینی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین ارائه می‌کنند. می‌توان گفت که خطای کمتر تابع $\varepsilon^{Ah}/R = A + BT + C/T$ نسبت به دو تابع دیگر به دلیل این است که در این تابع از سه نقطه برای برازش ε^{Ah}/R استفاده شده است و منطقی است که خطای کمتری را نیز ارائه نماید. به منظور بررسی بیشتر دقت معادله حالت CPA در مدل‌سازی رفتار فازی تشکیل رسوب آسفالتین، نمودار فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین و فشار حباب نفت بر حسب دما برای نمونه‌های نفت یک و دو به ترتیب در شکل ۲ و شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که واضح است، با در نظر گرفتن توابع مختلف برای ε^{Ah}/R معادله حالت CPA فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین را با دقت بسیار خوبی در محدوده دمایی وسیعی برای هر دو نمونه نفت مدل کرده است. علاوه بر این معادله CPA فشار حباب نمونه‌ها را نیز با دقت کافی پیش‌بینی کرده است. همان‌گونه که از

مناسب‌ترین انتخاب برای پیش‌بینی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین است. لازم به توضیح است که با در نظر گرفتن $\varepsilon^{AH}/R = A + B/T$ ، معادله حالت CPA قادر است در دمای مخزن فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین برای نمونه نفت یک و دو را به ترتیب برابر با $5.2/5$ و $25.0/4$ bar پیش‌بینی کند که در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین که برای نمونه نفت یک مساوی 527 bar و برای نمونه نفت دو مساوی 262 bar می‌باشد، دقت بسیار خوبی را ارائه می‌کند.

بخش (ج) شکل‌های ۲ و ۳ مشخص است که در نظر گرفتن $\varepsilon^{AH}/R = A + B/T$ و $\varepsilon^{AH}/R = A + BT$ می‌تواند علاوه بر اینکه فشار شروع رسوب آسفالتین را با دقت خوبی پیش‌بینی کند، قادر است روند تغییرات فشار شروع رسوب آسفالتین با دما را نیز در نمونه‌های بررسی شده به درستی پیش‌بینی نماید. با توجه به اینکه انتخاب $\varepsilon^{AH}/R = A + B/T$ نسبت به $\varepsilon^{AH}/R = A + BT$ طبق جدول ۳ خطای کمتری را ارائه می‌دهد، می‌توان گفت که $\varepsilon^{AH}/R = A + B/T$ بهترین و

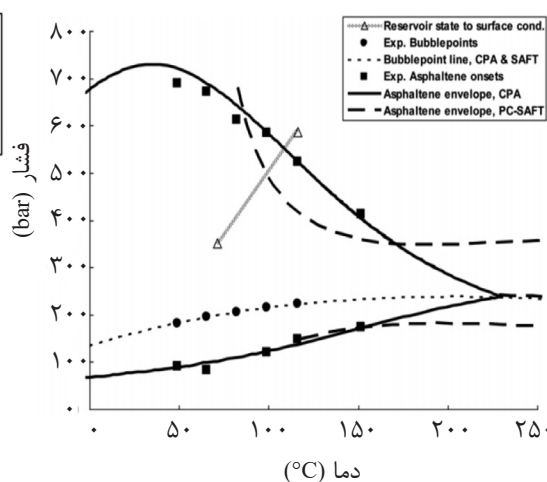
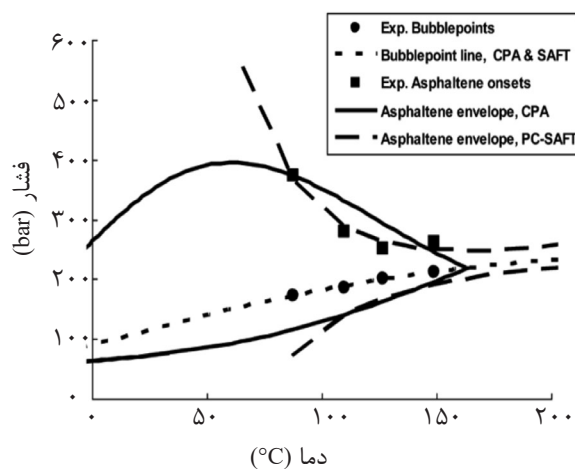


شکل ۲ فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین و فشار حباب برای نمونه نفت ۱، (الف) $\varepsilon^{AH}/R = A + BT + C/T$ ، (ب) $\varepsilon^{AH}/R = A + B/T$ و (ج) $\varepsilon^{AH}/R = A + BT$. نقاط دایره: فشار حباب آزمایشگاهی، نقاط لوزی: فشار آزمایشگاهی شروع تشکیل رسوب آسفالتین، خطوط ممتد: پیش‌بینی فشار حباب و فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین توسط معادله حالت CPA، داده‌های آزمایشگاهی برگرفته شده از منبع [۱۳] هستند.



شکل ۳ فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین و فشار حباب برای نمونه نفت ۲، (الف) $\varepsilon^{AH}/R = A + BT + C/T$ و (ب) $\varepsilon^{AH}/R = A + B/T$ و (ج) $\varepsilon^{AH}/R = A + BT$. نقاط دایره: فشار حباب آزمایشگاهی، نقاط لوزی: فشار آزمایشگاهی شروع تشکیل رسوب آسفالتین، خطوط ممتد: پیش‌بینی فشار حباب و فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین توسط معادله حالت CPA، داده‌های آزمایشگاهی برگرفته شده از منبع [۱۴] هستند.

آسفالتین و جزء سنگین (β^{AH} و ε^{AH}/R) به صورت مستقل از دما و به عنوان پارامترهای برازش در نظر گرفته شده‌اند. سایر فرضیات انجام شده توسط این محققین در مقاله آنها گزارش شده است [۳]. پارامترهای برازش شده توسط ژانگ و همکاران [۳] برای نمونه نفت یک به صورت $\varepsilon^{AH}/R = 2124 K$ و $\beta^{AH} = 0.16$ و برای نمونه نفت دو به صورت $\varepsilon^{AH}/R = 2032 K$ و $\beta^{AH} = 0.32$ محاسبه شده‌اند.



شکل ۴ مدل‌سازی فشار نقطه حباب و فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین توسط ژانگ و همکاران [۳، الف]: نمونه نفت یک (میانگین خطای نسبی مطلق CPA = ۰.۹/۵) و ب): نمونه نفت دو (میانگین خطای نسبی مطلق CPA = ۰.۲/۵)

باعث افزایش انرژی جنبشی کلوخه‌های آسفالتین می‌شود، باعث افزایش انرژی جنبشی ترکیبات پایدار کننده آسفالتین مانند رزین‌ها نیز می‌گردد. بنابراین افزایش دما در دماهای پایین و افزایش دما در دماهای بالا نمی‌تواند اثرات بسیار متفاوتی در پایداری آسفالتین در نفت زنده داشته باشد. در دماهای پایین رسوباتی که تشکیل می‌شوند می‌تواند شامل هم واکس‌ها و هم آسفالتین‌ها باشند. با توجه به سیستم‌های اندازه‌گیری آزمایشگاهی نقطه تشکیل رسوب آسفالتین که معمولاً آشکارساز جامد (SDS) یا میکروسکوپ فشار بالا (HPM) می‌باشند، امکان تمایز بین آسفالتین

همان‌طور که از شکل ۴-الف مشخص است، CPA توسعه یافته توسط ژانگ و همکاران [۳] توانسته است با دقت خوبی فشار حباب و فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین را برای نمونه نفت یک مدل کند. به نحوی که میانگین خطای نسبی مطلق در پیش‌بینی فشار شروع رسوب آسفالتین برابر با ۰.۲/۵ است. با وجود که میزان خطای مدل ژانگ و همکاران [۳] برای نمونه نفت یک، از میزان خطای بهترین مدل توسعه یافته در این مطالعه (۰.۵/۳۷) کمتر است، مدل ژانگ و همکاران [۳] در دماهای پایین با افزایش دما فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین افزایش یافته است که نمی‌تواند توجیح فیزیکی و منطقی داشته باشد. لازم به توضیح است که افزایش دما همان‌طور که

آسفالتین نسبت به دما را نیز صحیح پیش‌بینی می‌کند.

علاوه بر این، نمونه‌های نفت بررسی شده در این مطالعه توسط آریا و همکاران [۱۹] با معادله‌های حالت PC-SAFT، CPA با در نظر گرفتن بخش گردآبی و با PC-SAFT بدون در نظر گرفتن بخش گردآبی، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج حاصل از مطالعه آریا و همکاران [۱۹] در جدول ۵ با نتایج حاصل از مطالعه حاضر مقایسه شده است. همانگونه که از جدول ۵ مشخص است، CPA توسعه یافته در مطالعه حاضر خطای بسیار کمتری نسبت به CPA و PC-SAFT پیاده‌سازی شده توسط آریا و همکاران [۱۹] دارد. به نحوی که CPA توسعه یافته در مطالعه حاضر، در پیش‌بینی فشار حباب نسبت به تمامی معادلات حالت پیاده‌سازی شده توسط آریا و همکاران [۱۹] خطای کمتری ارائه می‌کند. علاوه بر این، CPA توسعه یافته در مطالعه حاضر خطای کمتری نسبت به مدل‌های ارائه شده توسط آریا و همکاران در پیش‌بینی فشار شروع رسوب آسفالتین دارد.

و ذرات واکس به طور دقیق وجود ندارد. همچنین از شکل ۴-ب مشخص است که دیدگاه ارائه شده برای CPA توسط ژانگ و همکاران، فاقد دقت لازم در مدل‌سازی فشار شروع رسوب آسفالتین برای نمونه نفت دو است به نحوی که میزان میانگین خطای نسبی مطلق آن در پیش‌بینی فشار شروع رسوب آسفالتین برابر با ۹/۵٪ است که بسیار بیشتر از میزان خطای بهترین مدل توسعه یافته در این مطالعه (۵/۵٪) است. علاوه بر این مدل ژانگ و همکاران [۳] و نتوانسته است روند کلی تشکیل رسوب آسفالتین را صحیح مدل‌سازی نماید. همچنین از شکل ۴ مشخص است که معادله PC-SAFT فاقد دقت لازم در پیش‌بینی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین برای نمونه نفت یک است در حالی که برای نمونه نفت دو دارای دقت خوبی است. این در حالی است که مدل CPA ارائه شده در این مطالعه (شکل‌های ۳-ب و ۲-ب)، برای هر دو نمونه نفت بررسی شده علاوه بر اینکه فشار حباب و فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین را دقیق مدل می‌کند، روند کلی فشار شروع تشکیل رسوب

جدول ۵ مقایسه مقادیر ε^{Ah}/R و خطای معادله حالت CPA در پیش‌بینی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین در مطالعه حاضر با مطالعه آریا و همکاران [۱۷].

AARE (%) در محاسبه فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین		AARE (%) در محاسبه فشار حباب		مدل
نمونه نفت ۱	نمونه نفت ۲	نمونه نفت ۱	نمونه نفت ۲	
۲/۰۵	۲/۰۵	۱/۲۱	۱/۶۲	CPA توسط آریا و همکاران [۱۷]
۲/۵۴	۲/۵۴	۲/۲۸	۴/۷۲	PC-SAFT با بخش گردآبی توسط آریا و همکاران [۱۷]
۲۱/۳۵	۲۱/۳۵	۱/۸۶	۴/۰۶	PC-SAFT بدون بخش گردآبی توسط آریا و همکاران [۱۷]
۰/۹۹	۱/۲۳	۰/۹۳	۱/۵۴	دقیقترین مدل CPA در این مطالعه*
۵/۵۰	۵/۳۷	۰/۹۳	۱/۵۴	بهترین مدل CPA در این مطالعه**
* مدل CPA با در نظر گرفتن $\varepsilon^{Ah}/R = A + BT + C/T$				
** مدل CPA با در نظر گرفتن $\varepsilon^{Ah}/R = A + B/T$				

نتیجه‌گیری

گرفته شد و نتایج نشان دادند که بدون نیاز به پارامتر برهم‌کنش دو جزیی، معادله حالت CPA این توانایی را دارد که رفتار فازی تشکیل رسوب آسفالتین را با دقت بالا پیش‌بینی کند. سه تابع مختلف برای آنالیز وابستگی دمایی انرژی گردآیی متقابل آسفالتین و جزء سنگین ε^{AH}/R بررسی گردید. نتایج حاصل نشان دادند که در نظر گرفتن تابع دمایی انرژی گردآیی متقابل آسفالتین و جزء سنگین به صورت $\varepsilon^{AH}/R = A + B/T$ بهترین نتایج را در مدل‌سازی فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین نمونه‌ها ارائه می‌کند به نحوی که نه تنها خطا پیش‌بینی ناچیز است بلکه مدل‌سازی روند کلی تغییرات فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین با دما را نیز درست پیش‌بینی می‌کند. طبق مدل ارائه شده در این مطالعه، می‌توان با در اختیار داشتن دو نقطه فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین و یک نقطه فشار حباب، منحنی ناحیه فازی تشکیل رسوب آسفالتین را در محدوده دمایی وسیعی با دقت بسیار خوب پیش‌بینی کرد. علاوه بر این، نتایج حاصل نشان دادند که CPA توسعه یافته در این مطالعه پیش‌بینی دقیق‌تری نسبت به مدل‌های قبلی CPA و PC-SAFT ارائه می‌دهد.

در این مطالعه یک دیدگاه جدید برای مدل‌سازی تشکیل رسوب آسفالتین در نفت زنده با استفاده از معادله حالت CPA ارائه شد. رسوب آسفالتین به عنوان یک تعادل مایع-مایع بررسی گردید. با توجه به داده‌های آزمایشگاهی ساختار مولکولی آسفالتین، برای مونومرهای آسفالتین پنج سایت فعال تعریف شد. تعداد سایت‌های فعال جزء سنگین هیدروکربنی نیز بین یک تا چهار در نظر گرفته شد و نتایج نشان دادند که تعداد سایت‌های جزء سنگین تأثیری بر دقت معادله حالت CPA ندارد. با این وجود، بر مبنای اطلاعات ساختاری جزء سنگین و آسفالتین، تعداد دو سایت برای جزء سنگین به عنوان بهترین حالت انتخاب شد. فشار بحرانی جزء سنگین به عنوان پارامتر تنظیم در محاسبه فشار حباب نفت زنده در نظر گرفته شد و انرژی گردآیی متقابل بین آسفالتین و جزء سنگین نیز به عنوان تنها پارامتر تنظیم معادله حالت CPA برای پیش‌بینی فشار شروع رسوب آسفالتین انتخاب گردید. در این مطالعه تمامی پارامتر برهم‌کنش دو جزیی بین اجزا صفر در نظر

مراجع

- [1]. Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A. and Marshall A. G., "Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics," Springer Science & Business Media, 2007.
- [2]. Vargas F. M., Garcia-Bermudes M., Boggara M., Punnapala S., Abutaqiya M., Mathew N., Prasad S., Khaleel A., Al Rashed M. and Al Asafen H., "On the development of an enhanced method to predict asphaltene precipitation," in Offshore Technology Conference, Offshore Technology Conference, 2014.
- [3]. Zhang X., Pedrosa N. and Moorwood T., "Modeling asphaltene phase behavior: comparison of methods for flow assurance studies," Energy & Fuels, Vol. 26, No. 5, pp. 2611-2620, 2012.
- [4]. Kontogeorgis G. M., Voutsas E. C., Yakoumis I. V. and Tassios D. P., "An equation of state for associating fluids," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 35, No. 11, pp. 4310-4318, 1996.
- [5]. Li Z. and Firoozabadi A., "Modeling asphaltene precipitation by n-alkanes from heavy oils and bitumens using cubic-plus-association equation of state," Energy & Fuels, Vol. 24, No. 2, pp. 1106-1113, 2010.
- [6]. Li Z. and Firoozabadi A., "Cubic-plus-association equation of state for asphaltene precipitation in live oils,"

- Energy & Fuels, Vol. 24, No. 5, pp. 2956-2963, 2010.
- [7]. Arya A., von Solms N. and Kontogeorgis G. M., "Investigation of the gas Injection effect on asphaltene onset precipitation using the cubic-plus-association equation of state," Energy & Fuels, Vol. 30, No. 5, pp. 3560-3574, 2015.
- [8]. Arya A., Liang X., von Solms N. and Kontogeorgis G. M., "Prediction of Gas Injection Effect on Asphaltene Precipitation Onset Using the Cubic and Cubic-Plus-Association Equations of State," Energy & Fuels, Vol. 31, No. 3, pp. 3313-3328, 2017.
- [9]. Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G. and Radosz M., "New reference equation of state for associating liquids," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 29, No. 8, pp. 1709-1721, 1990.
- [10]. Huang S. H. and Radosz M., "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 29, No. 11, pp. 2284-2294, 1990.
- [11]. Michelsen M. L. and Hendriks E. M., "Physical properties from association models," Fluid Phase Equilibria, Vol. 180, No. 1, pp. 165-174, 2001.
- [12]. Kontogeorgis G. M. and Folas G. K., "Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories," John Wiley & Sons, 2009.
- [13]. Kabir C. and Jamaluddin A., "Asphaltene characterization and mitigation in south Kuwait's Marrat reservoir," in Middle East Oil Show and Conference, Society of Petroleum Engineers, 1999.
- [14]. Jamaluddin A., Joshi N., Iwere F. and Gurpinar O., "An investigation of asphaltene instability under nitrogen injection," in SPE, Society of Petroleum Engineers, 2002.
- [15]. Buch L., Groenzin H., Buenrostro-Gonzalez E., Andersen S. I., Lira-Galeana C. and Mullins O. C., "Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment," Fuel, Vol. 82, No. 9, pp. 1075-1084, 2003.
- [16]. Badre S., Goncalves C. C., Norinaga K., Gustavson G. and Mullins O. C., "Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen," Fuel, Vol. 85, No. 1, pp. 1-11, 2006.
- [17]. Mullins O. C., "The modified Yen model," Energy & Fuels, Vol. 24, No. 4, pp. 2179-2207, 2010.
- [18]. Hosseinpour N., Khodadadi A. A., Bahramian A. and Mortazavi Y., "Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology," Langmuir, Vol. 29, No. 46, pp. 14135-14146, 2013.
- [19]. Arya A., Liang X., von Solms N. and Kontogeorgis G. M., "Modeling of Asphaltene Onset Precipitation Conditions with Cubic Plus Association (CPA) and Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equations of State," Energy & Fuels, Vol. 30, No. 8, pp. 6835-6852, 2016.
- [20]. Arya A., von Solms N. and Kontogeorgis G. M., "Determination of asphaltene onset conditions using the cubic plus association equation of state," Fluid Phase Equilibria, Vol. 400, No. Supplement C., pp. 8-19, 2015.
- [21]. Acevedo S., Castro A., Vásquez E., Marcano F. and Ranaudo M. a. A., "Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 and A2," Energy & Fuels, Vol. 24, No. 11, pp. 5921-5933, 2010.

- [22]. Ali L. H. and Al-Ghannam K. A., "Investigations into asphaltenes in heavy crude oils. I. Effect of temperature on precipitation by alkane solvents," Fuel, Vol. 60, No. 11, pp. 1043-1046, 1981.
- [23]. Andersen S. I. and Birdi K. S., "Influence of temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes," Petroleum Science and Technology, Vol. 8, No. 6, pp. 593-615, 1990.
- [24]. Rogacheva O., Gubaidullin V., Gimaev R. and Dailyan T., "Factors determining the phase state of asphaltenes in petroleum dispersed systems," Vol. 46, ed: Plenum Publ Corp Consultants Bureau 233 Spring St, New York, Ny 10013, pp. 715-717, 1984.
- [25]. Varamesh A., Hemmati-Sarapardeh A., Dabir B. and Mohammadi A. H., "Development of robust generalized models for estimating the normal boiling points of pure chemical compounds," Journal of Molecular Liquids, Vol. 242, No. Supplement C, pp. 59-69, 2017/09/01/ 2017.
- [26]. Varamesh A., Hemmati-Sarapardeh A., Moraveji M. K. and Mohammadi A. H., "Generalized models for predicting the critical properties of pure chemical compounds," Journal of Molecular Liquids, Vol. 240, No. Supplement C, pp. 777-793, 2017/08/01/ 2017.
- [27]. Hemmati-Sarapardeh A., Ameli F., Varamesh A., Shamshirband S., Mohammadi A. H. and Dabir B., "Toward generalized models for estimating molecular weights and acentric factors of pure chemical compounds," International Journal of Hydrogen Energy, 2017.
- [28]. Edmonds B., Moorwood R., Szczepanski R., Zhang X., Heyward M. and Hurle R., "Measurement and prediction of asphaltene precipitation from live oils," 1999.
- [29]. Franco C. A., Lozano M. M., Acevedo S., Nassar N. N. and Cortés F. B., "Effects of resin I on Asphaltene adsorption onto nanoparticles: a novel method for obtaining asphaltenes/resin isotherms," Energy & Fuels, Vol. 30, No. 1, pp. 264-272, 2015.
- [30]. Hemmati-Sarapardeh A., Dabir B., Ahmadi M., Mohammadi A. H. and Husein M. M., "Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: The roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation," Journal of Molecular Liquids, Vol. 264, pp. 410-424, 2018.



Modeling Asphaltene Precipitation in Reservoir Oils by CPA EoS via a new Approach based on the Asphaltene Molecular Structure

Amir Varamesh and Negahdar Hosseinpour*

Institute of Petroleum Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

nhosseinpour@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3541.2617

Received: October/20/2018

Accepted: March/02/2019

INTRODUCTION

Asphaltenes are the most complex constituent of a crude oil. Moreover, they are defined as a solubility fraction which is insoluble in n-pentane or n-heptane but soluble in toluene [1]. Asphaltenes strong self-association tendency causes asphaltenes aggregation, flocculation and finally precipitation. In order to control and prevent asphaltene precipitation and its subsequent deleterious effects, it is crucial to model and predict asphaltene phase behavior. Over the past years, a large variety of models have been proposed for modeling thermodynamic behavior of asphaltene precipitation. Among the proposed methods, cubic plus association equation of state (CPA EoS) has gained a lot of application and attention through its high accuracy and lower complexity in comparison with the other methods. Considering the high

capability of the CPA EoS in modeling the phase behavior of complex systems including heavy components, self-associating and cross-associating components, it has been applied for modeling asphaltene phase behavior [2, 3]. The aim of this study is to introduce a new simple and easily applicable approach according to asphaltene molecular structure for modeling the asphaltene phase behavior in live oils. Finally, the accuracy of the model is analyzed by applying it to two different live oil samples and comparing the results with other available models.

MODELING

In order to model asphaltene precipitation, a liquid-liquid phase separation between two liquid phases, the asphaltene-rich phase which is a pure liquid-dense phase and the oil-rich phase which behaves as a solvent for asphaltenes is

assumed. In order to characterize the investigated live oil samples [4, 5], the composition of reservoir oils and SARA test results are used. In the reservoir fluid compositions, those components heavier than pentane are lumped as a C_{6+} . Then it is assumed that the quantity of the components lighter than hexane in the stock tank oil is negligible. In order to reduce the complexity and number of tuning parameters of the model, the saturates, aromatics and resins fractions are lumped into a pseudo-component termed as heavy component (HC) or maltene. Moreover, in this study, all binary interaction coefficients are assumed to be equal to zero. Experimental investigation by Hosseinpour et al [6] revealed that in the asphaltene structure, the concentration of basic functional groups is 4.5 times of that of the acidic functional groups. In other words, for each acidic site of asphaltene, there are four basic sites. Therefore, it is assumed by us that each asphaltene molecule has five association sites, which is consistent with its molecular structure. Also, two association sites are assigned for the heavy component. In our approach, self-association between asphaltene molecules and cross-association between asphaltene and heavy component are taken into account. The critical pressure of the heavy component is tuned with respect to one experimental point to match the bubble point pressure of the asphaltene. The cross-association energy between asphaltene and heavy component (ε^{AH}/R) is considered as the only tuning parameter for modeling asphaltene onset point. Moreover, it is assumed to be temperature dependent and obtained by using at least two experimental data of onset pressure. Three different forms of temperature-dependency are considered for the ε^{AH}/R

(Equations 1-3).

$$\varepsilon^{AH}/R = A + BT \quad (1)$$

$$\varepsilon^{AH}/R = A + B/T \quad (2)$$

$$\varepsilon^{AH}/R = A + BT + C/T \quad (3)$$

where, in the above equations, A, B and C are constants obtained by regressing of experimental data.

RESULTS AND DISCUSSION

As it was mentioned in previous section, in this study, the critical properties of the heavy component are tuned based on a single experimental bubble point pressure. Our obtained results show that the tuned values of the critical pressure for the sample 1 [4] and sample 2 [5] are equal to 21.98 bar and 20.36 bar respectively. These tuned values are used to predict the bubble point pressure of the samples over the whole range of the temperature, and the results are compared with the experimental data. The obtained results indicate that the proposed approach is able to predict the bubble point pressure of the sample 1 [4] and sample 2 [5] with an average absolute relative error (AARE) equal to 1.54% and 0.93%, respectively, demonstrating the high accuracy of the proposed approach.

In order to apply the CPA EoS to model asphaltene onset point, the ε^{AH}/R is considered as the only tuning parameter of the model and adjusted with respect to two experimental data point (using Equations 1 and 2) and three experimental data point (using Equation 3). After tuning the ε^{AH}/R , the CPA EoS is applied to predict the onset point over the broad range of temperature. Figures 1 and 2 show the precipitation envelope

(APE) for the sample 1 [4] and sample 2 [5] respectively. These findings indicate that $\epsilon^{AH}/R=A+BT+C/T$ although gives the lowest AARE, it cannot predict the actual trend of the asphaltene precipitation with respect to temperature. The asphaltene aggregate size decreases with temperature since the asphaltene solubility increases, as stated by Hemmati et al [1]. Therefore, from Figures 1 and 2, it can be concluded that $\epsilon^{AH}/R=A+B/T$ is the best choice, which models the asphaltene onset point of the sample 1 [4] and sample 2 [5] with AARE of 5.37% and 5.50% respectively. As well as

providing precise prediction of asphaltene onset point, the actual trend of asphaltene onset point with variation of temperature can be accurately predicted by considering the $\epsilon^{AH}/R=A+B/T$. Comparison of the results of the developed approach in this work with previously available one, e.g. the Zhang et al [3], verifies more the accuracy of the proposed approach. Both of the investigated samples in this study were studied by Zhang et al [3]. Their obtained results indicate that with increasing the temperature, asphaltene stability decreases and then increases, which is beyond the actual phase behavior of asphaltene.

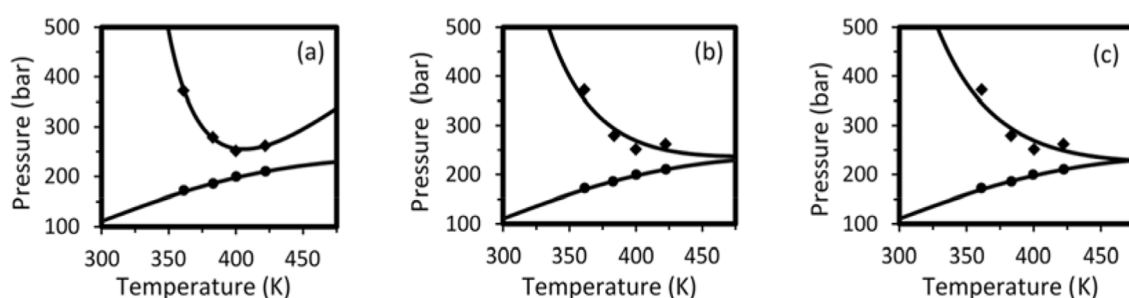


Figure 1: APE for the sample 1 [4], (a): $\epsilon^{AH}/R=A+BT+C/T$ (b): $\epsilon^{AH}/R=A+B/T$ (c): $\epsilon^{AH}/R=A+BT$.

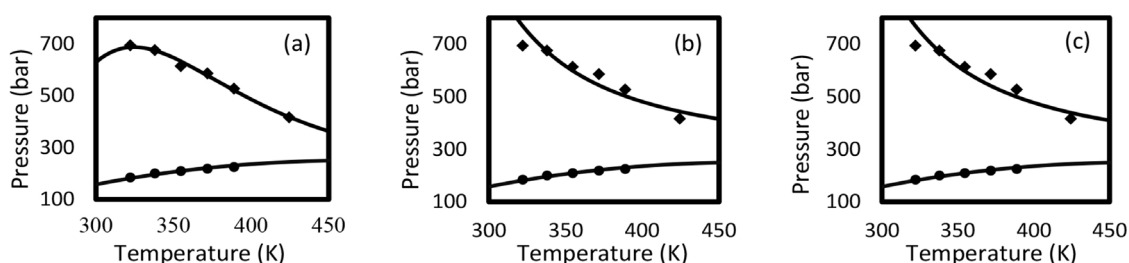


Figure 2: APE for the sample 2 [5], (a): $\epsilon^{AH}/R=A+BT+C/T$ (b): $\epsilon^{AH}/R=A+B/T$ (c): $\epsilon^{AH}/R=A+BT$.

CONCLUSIONS

The CPA EoS was applied to model the asphaltene precipitation in live oil samples with a new modeling approach based on the asphaltene molecular structure. Five association sites were assigned to the asphaltene molecules, while two association sites were considered for the heavy component. The dependency of the asphaltene-heavy component cross-association energy (ε^{AH}/R) was modeled with three different equations. It is found out that considering $\varepsilon^{AH}/R = A + BT + C/T$ provides the best results.

The model predicts not only the bubble point pressure curve with a high accuracy but also the asphaltene precipitation onset with temperature. Finally, the trend of the asphaltene onset curve with temperature is consistent with the natural behavior of asphaltene.

REFERENCES

- [1]. Hemmati-Sarapardeh A., Ameli F., Varamesh A., Shamshirband S., Mohammadi A. H. and Dabir B., "Toward generalized models for estimating molecular weights and acentric factors of pure chemical compounds," International Journal of Hydrogen Energy, 2017.
- [2]. Arya A., Liang X., von Solms N. and Kontogeorgis G. M., "Modeling of Asphaltene Onset Precipitation Conditions with Cubic Plus Association (CPA) and Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equations of State," Energy & Fuels, Vol. 30, No. 8, pp. 6835-6852, 2016.
- [3]. Zhang X., Pedrosa N. and Moorwood T., "Modeling asphaltene phase behavior: comparison of methods for flow assurance studies," Energy & Fuels, Vol. 26, No. 5, pp. 2611-2620, 2012.
- [4]. Kabir C. and Jamaluddin A., "Asphaltene characterization and mitigation in south Kuwait's Marrat reservoir," in Middle East Oil Show and Conference, Society of Petroleum Engineers, 1999.
- [5]. Hosseinpour N., Khodadadi A. A., Bahramian A. and Mortazavi Y., "Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology," Langmuir, Vol. 29, No. 46, pp. 14135-14146, 2013.

