

**گزارش فاز مطالعاتی طرح فناورانه**

**تدوین دانش فنی ماده آسفالتین زدا**

**پژوهشکده/ واحد: پژوهشکده تکنولوژی تولید جهاد دانشگاهی خوزستان**

**گروه پژوهشی شیمی**

**مجری/مجریان طرح: محمد مهدی سراجی/سید جعفر سقانژاد**

**همکار/همکاران: مرضیه مدرس**

**1402**

فهرست مطالب

[فصل اول: مقدمه 5](#_Toc147573542)

[1-1- مقدمه 5](#_Toc147573543)

[1-2- عوامل موثر در رسوب آسفالتین 9](#_Toc147573544)

[**1-1-1-** اثر فشار 11](#_Toc147573545)

[**1-1-2-** اثر دما 11](#_Toc147573546)

[**1-1-3-** نوع و نسبت عامل رسوب دهنده 11](#_Toc147573547)

[**1-1-4-** اثر pH 12](#_Toc147573548)

[1-2- مشكلات ناشي از رسوب آسفالتین 13](#_Toc147573549)

[1-3- روش هاي ممانعت و درمان رسوب آسفالتین 14](#_Toc147573550)

[**1-3-1-** روش هاي جلوگیري از رسوب آسفالتین 14](#_Toc147573551)

[1-4- روش هاي درمان رسوبات آسفالتین 15](#_Toc147573552)

[**1-4-1-** روش هاي مكانیكي 15](#_Toc147573553)

[**1-4-2-** روش هاي شیمیایي 16](#_Toc147573554)

[**1-4-3-** روش هاي حرارتي 16](#_Toc147573555)

[**1-4-4-** روش بیولوژیكي 16](#_Toc147573556)

[**1-4-5-** روش ترکیبي 17](#_Toc147573557)

[**1-4-6-** روش نیروي خارجي 17](#_Toc147573558)

[1-5 کاربرد‌های آسفالتین 18](#_Toc147573559)

[1-5- آزمایش ‌های مرتبط با آسفالتین 20](#_Toc147573560)

[1-5-1 سنجش پایداری آسفالتین موجود در نفت: 20](#_Toc147573561)

[1-5-2 اندازه گیری نقطه تشکیل رسوب آسفالتین 21](#_Toc147573562)

[1-5-3 محاسبه مقدار رسوب آسفالتین در حالت استاتیک و دینامیک 23](#_Toc147573563)

[1-5-4 نمودار فازی آسفالتین: 24](#_Toc147573564)

[1-6- بررسی اثر بازدارنده‌هاي مختلف 26](#_Toc147573565)

[**1-6-1-** تولوئن 26](#_Toc147573566)

[**1-6-2- DBSA** (دو دسیل بنزن سولفونیک اسید) 27](#_Toc147573567)

[**1-6-3-** CDEA (دی اتانول آمین کوکونات) 28](#_Toc147573568)

**چکیده**

رسوب آسفالتين یکی از چالش برانگيزترين مشكلات توليد و ازدياد برداشت نفت به حساب مي‌آيد. آسفالتين‌ها به علت اينكه دسته‌ا‌ي از تركيبات قطبي جزء سنگين نفت خام مي‌باشند، شناسايي دقيق و جزء به جزء اين تركيبات عملاً غير ممكن است. لذا بر اساس حلاليت تعریف مي‌شوند. بر همين اساس عامل حلاليت یکی از مهمترين پارامترها براي توسعه و تحقيق بر روي ممانعت كننده‌هاي رسوب آسفالتين به شمار مي‌آيد. شناخت انواع ممانعت كننده ها و روش هاي برطرف كردن رسوب آسفالتين از اهداف اين مطالعه مي‌باشد. آسفالتین‌ها ترکیباتی سنگین در نفت هستند که در نرمال الکان‌ها همانند نرمال هپتان حل نمی‌شوند ولی در ترکیبات آروماتیک همانند بنزن و تولوئن حل می‌شوند. معمولا تغییر در شرایط عملیاتی مانند دما، فشار و ترکیب نفت مخزن منجر به رسوب آسفالتین می‌شود. آسفالتین‌ها با رسوب در محیط متخلخل، چاه، لوله‌ها و وسایل سطحی خسارت‌های بسیار زیادی به‌ بار می‌آورند. به منظور جلوگیری و یا به تاخیر انداختن تشکیل رسوب آسفالتین در شرایط و محل‌های مختلف پیش‌بینی نقطه تشکیل رسوب و مقدار رسوب بسیار ضروری و حائز اهمیت است. دما و فشار و دبی شرایط عملیاتی هستند که با تغییر هر کدام می‌توان میزان رسوب تشکیل شده را کم و یا تشدید کرد. به منظور کنترل رسوب آسفالتین از مواد شیمیایی و بازدارنده ها استفاده می‌شود که در بخش های بعدی به سازوکار این رسوب و بازدارنده‌های آن پرداخته می‌شود.

# فصل اول: مقدمه

## مقدمه

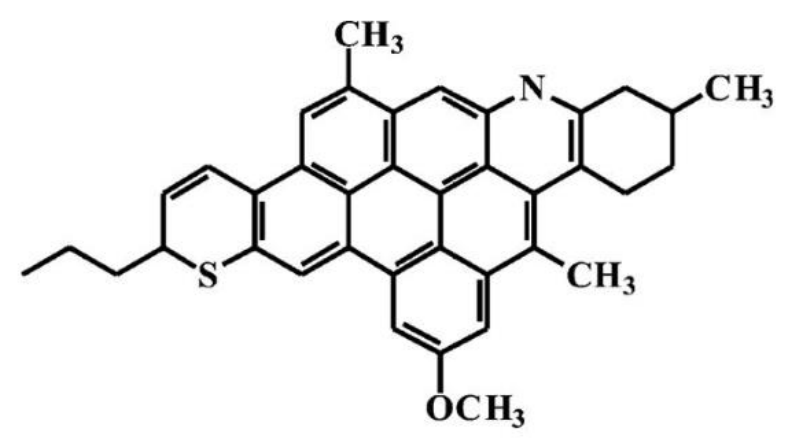
نفت خام يكی از پیچیده ترين ترکیباتی است که در طبیعت يافت می شود. نفت عموما از ترکیبات هیدروکربنی تشكیل شده و گاهی ترکیبات نیتروژن، گوگرد و اکسیژن و به ندرت عناصر فلزي مانند نیكل و واناديوم در آن يافت می شوند. هیدروکربن هاي تشكیل دهنده ي نفت عمدتا از نوع اشباع بوده و از سبکترين هیدروکربن با يک اتم کربن تا ترکیبات سنگین 30 و 40 کربنه و حتی بیشتر در آن ديده می شود. آسفالتین يكی از سنگین ترين و قطبی ترين بخش هاي نفت مخزن می باشد، بنابراين آسفالتین داراي نقطه ذوب بالا بوده و همیشه بخشی از باقیمانده ي تقطیر است. هرچه نفتی سنگین تر باشد مقدار آسفالتین بیشتري دارد و به عنوان يک ترکیب محلول در حلال های آروماتیكی مانند تولوئن و زايلین شناخته شده است. اما در آلكان هاي سبک مانند نرمال پنتان و نرمال هپتان نامحلول می باشد. آسفالتین با سایر اجزاي نفت خام در شرايط مخزن در حالت تعادل می باشد که هر تغییري در شرايط تعادلی مانند دما، فشار و ترکیب نفتی می تواند منجر به خارج شدن و انباشت آسفالتین از درون نفت خام شود. رسوب آسفالتين در خلال توليد، فرايند و ازياد برداشت نفت، مشكل بسيار جدي براي صنعت بالادستي نفت به وجود می‌آورد. انتقال جريان چندفازي آب، گاز و نفت از مخزن تا پالايشگاه بايد در يك شرايط پايدار تضمين شود. امكان ایجاد رسوب آسفالتين از سازند نفتي شروع شده به چاه و تسهيلات سر چاهي و خطوط انتقال جريان و همه تجهيزات پايين دستي مي رسد. تسهيلات سر چاهي و خطوط خط لوله انتقال نفت و همچنين ادوات و ابزارات در پالايشگاههاي نفت نيز در معرض اين مشكل قرار دارند. آسفالتين تمايل دارد تا در تمامي تجهيزات سطحي نشست كند.. از جمله مهمترين مشكلات رسوب آسفالتين در دستگاه‌هاي سر چاهي بر هم زدن شرايط ايمن براي توليد نفت است. در مواردي امكان مسدود شدن شيرهاي اطمينان فشار و خرابي و حتي گاهی باعث انفجار در اثر افزايش فشار پشت اين شيرها می‌شود. لذا شناخت اين ماده نفتي و بررسي روشهاي جلـوگيري و يـا درمان رسوب از ضروريات صنايع بالادستي توليد نفت مي‌باشد.

به منظور مطالعه ي رسوب آسفالتین اين مواد به دو گروه دسته بندي می شوند:

• هیدروکربن هاي غیرقطبی شامل پارافین ها، نفتن ها، آروماتیک هاي با جرم مولكولی متوسط

• مواد پلی آروماتیک قطبی که ممكن است شامل نیتروژن يا فلزات باشند. اين مواد فاز نهايی مواد غیرفرار سنگین نفت خام هستند و می توانند به دو دسته ي رزين ها و آسفالتین ها تقسیم بندي شوند. رزين ها نسبت به نفت خام کمتر قطبی هستند. تحت شرايط مشخصی رزين ها وآسفالتین ها از نفت خام رسوب می کنند. ساختار شیمیايی و خواص شیمی فیزيكی آسفالتین ها و رزين ها به خوبی شناخته نشده اند. آسفالتین ها عموما به جزئی از نفت خام اطلاق می‌گردند که در حضور مقدار اضافی از نرمال آلكان‌هاي با جرم مولكولی پايین، به صورت رسوب از نفت خام جدا می‌گردند. البته مقدار و طبیعت رسوب تشكیل شده به نوع حلال رسوب دهنده بستگی دارد. به همین دلیل اخیرا براي تعريف آسفالتین‌ها از واژه‎هايی نظیر ذرات قابل فیلتر و ذرات غیرقابل فیلتر ) به ترتیب به جاي قابل حل و نامحلول استفاده شده است. همچنین در بعضی از تعريف‌هاي اخیر از آسفالتین‌ها به عنوان اولین اجزايی که از نفت خام رسوب می‌کنند ياد شده است. در بعضی از مراجع نیز آسفالتین‌ها براساس نوع حلالی که باعث ايجاد رسوب آن‌ها شده است، دسته‎بندي شده‌اند. به طورکلی آسفالتین‌ها به عنوان بخشی از نفت خام تلقی می‌شوند که در نرمال آلكانها مثل نرمال پنتان و نرمال هپتان نامحلول هستند ولی در بنزن و تولوئن محلول هستند. نفت خام به عنوان يک سیستم کلويیدي در نظر گرفته می‌شود که آسفالتین‌ها فاز پراکنده هستند. آسفالتین ها تمايل دارند به صورت سوسپانسیون هاي کلويیدي، که به وسیله ي رزين‌ها پايدار شده اند در دما و فشار مخزن به حالت محلول باشند. در شكل 1 ساختار آسفالتین رسم شده است.

علي رغم توسعه قابل توجه دستگاه‌ها و روش‌هاي آزمايشگاهي شناسايي و مشخصه‌سازي سيالات نفتي و همچنين توسعه روزافزون مدل‌هاي ترموديناميكي اين سيالات، هنوز خواص دقيق فيزيكي و شيميايي و همچنين ساختار مولكولي آسفالتين‌ها به خوبي مشخص نشده است. دانش بدست آمده از آسفالتين‌ها بسيار محدود اسـت. آسفالتين هـا كريستاله نمي شوند، بـه تركيبات منفرد جدا نمي‌شوند و به كسرهاي كوچكتر نيز تبديل نمي‌شوند. بنابراين آنـاليز نهايي ايـن دسته تركيبات خيلي معنادار نيست. بخصوص با در نظر گرفتن رزين‌ها كه به شدت به آسفالتين‌ها مي‌چسبند و به اين راحتي از آسفالتين ها قابل جدا شدن نيستند . امروزه آسفالتين را به عنوان ماده نامحلول در پنتان و هپتان و محلول در حلالهاي آروماتيكي ماننـد تولوئن تعريف مي‌كنند.



شکل1: ساختار شیمیایی آسفالتین

تاريخچه كشف و نامگذاري آسفالتين نشان مي‌دهد كه تعاريف متفاوتي براي آسفالتين‌ها در نظر گرفته شده است. آسفالتين براي اولين بار توسط يك شيميدان فرانسوي به نام بوسين‌گيلت نامگذاري شد . وي در سال 1873 در بررسي اجزاي بيتومن شرق فرانسه و پرو به اجزايي برخورد كرد كه در الكل نامحلول و در ترپينتن محلول بودند و چون شباهت زيادي به آسفالت واقعي داشت آن را آسفالتين نام‌گذاري كرد. در سال 1924 نلنستين آسفالتين را دسته‌اي که از آسفالتين را به عنوان ماده‌اي كه نامحلول در پارافين‌هاي سبك و حل‌شونده در تتراكلريدكربن و بنزن بود تعريف كرد. ماركوسن آسفالتین را تركيبات معرفي كرد كه در بنزن حل شوند؛ اما در اتر و گازوئيلهاي سبك حل نشوند . به هرحال نقطه مشترك همه تعاريف آسفالتين اين است كه اين تركيب پيچيده نفتي بر اساس پارامترحلاليت تعريف مي‌شود. در واقع آسفالتين‌ها يك تركيب با ساختار و خواص فيزيكي-شيميايي مشخص نمي‌باشند، بلكه دسته‌اي از تركيبات قطبي آروماتيكي نفت خام است

آسفالتین ها ترکیباتی سنگین با وزن مولکولی متفاوت‌اند و محققان مختلف با توجه به روش و شرایط جداسازی آسفالتین از نفت، وزن‌ها مولکولی مختلفی را ارائه داده اند. ری و همکارا در سال 1957 برای آسفاتین وزن مولکولی را از طریق سانتریفیوژ بین 13000 تا 3000 گزارش کرده‌اند، سال و همکاران در سال 1940 وزن مولکولی آسفالتین را از طریق روش تک لایه بین 8000 تا 14000 و رینک در سال 1973 وزن مولکولی آسفالتین را از طریق روش گرانروی 1200 تا 6800 گزارش کردند اما اطلاعات به دست آمده از حلال‌هایی با قطبیت بالا وزن مولکولی در محدوده 500-1000 گزارش کردند. عاشوری و همکارانش وزن مولکولی آسفالتین به علت ساختار پیچیده‌اش همچنان دقیق نیست. آسفالتین شامل کربن، هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و مقداری وانادیم نیکل و دیگر فلزات با ساختار پیچیده است.

آسفالتین‌ها مولکول هایی به شدت قطبی هستند، به عبارتی قطبی ترین بخش نفت ،آسفالتین ها هستند. نفت از دو بخش مالتینی و آسفالت ساخته شده است؛مالتین قسمتی از نفت است که در نرمال آلکالن‌ها(حلال‌های پارافینی ) قابل حل و قابل تجزیه به روغن‌ها و واکس‌ها و رزین‌هاست. آسفالت در نرمال آلکان‌ها قابل حل نیست ولی در آروماتیک‌ها مانند تولوئن و بنزن قابل حل است.

معمولاً برای رسوب آسفالتین دو سازوکار پیشنهاد شده است. در سازوکار اول آسفالتین ها به ‌صورت زنجیره‌های بسیاری در نفت محلول هستند که تحت شرایط خاص دما، فشار و ترکیب سیال رسوب می‌کنند. در این سازوکار، از دیدگاه ترمودینامیکی فرآیند برگشت‌پذیر بوده است؛ بدین معنا که اگر شرایط به شرایط اولیه قبل رسوب بازگردد آسفالتین رسوب شده مجددا در نفت حل می‌شود. در سازوکار دوم، آسفالتین ها ببه صورت ذرات معلق در نفت پخش شده‌اند و یک کلوئید را تشکیل می‌دهند. در این دیدگاه رزین‌ها اطراف آسفالتین‌ها جذب شده، ذراتی را که از لحاظ بار الکتریکی خنثی هستند، تشکیل می‌دهند که به انها مایسل می‌گویند. در این دیدگاه آسفالتین‌ها به صورت کلوئیدی هستند که به وسیله رزین‌ها ثبات یافته‌اند، رزین‌ها جاذب نفت و آسفالتین‌ها دافع نفت اند. در این سازوکار، رسوب آسفالتین فرآیند برگشت ناپذیر ترمودینامیکی است.

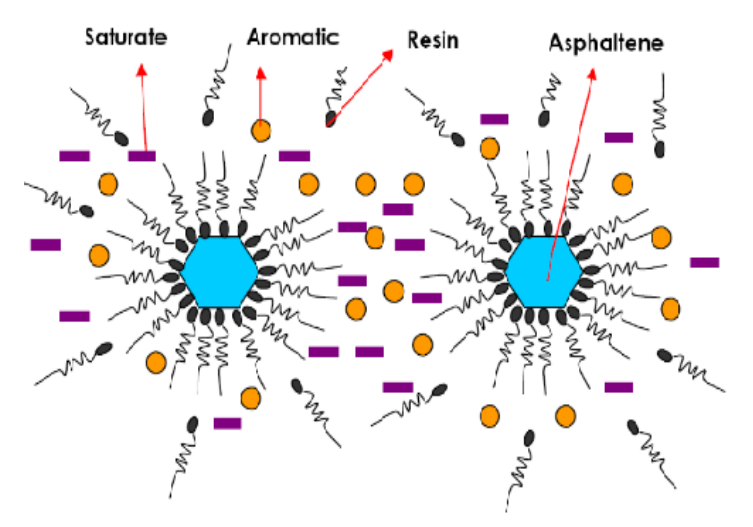
رسوب آسفالتین از ابتدای تشکیل و انباشتش برسطوح جامد و کاهش عبوردهی چند مرحله را طی خواهد کرد:

* در مرحله اول پرسیپیتیشن رخ می‌دهد که در آن ذرات محلول جدا‌شده اند و فاز جدیدی در محلول شروع به تشکیل شدن می‌کند.
* در مرحله دوم فولوکولیشن است که ذرات ریز جدا شده آسفالتین به هم می‌چسبند و توده بزرگتری تشکیل می‌دهند.
* در مرحله سوم دیپازیشن است که توده به هم پیوسته قبلی، مجددا تجمع می‌یابد و سنگین تر می‌شود و روی سطوح جامد مانند سنگ، لوله و مانند آن رسوب خواهد کرد.

اگر آسفالتین‌ها در محیط متخلخل رسوب نمایند باعث تغییر تر شوندگی و کاهش تراوایی سنگ خواهد شد و از این راه منجر به آسیب سازند می‌شوند. این رسوبات ممکن است حفره ها ا مسدود کنند که پلاگین نام دارند و گاهی این حفره‌های مسدود شده می‌توانند به وسیله نیروی برشی حاصل از نرخ جریان بالا کنده شوند که به آن اینتریند گفته می‌شود.

## عوامل موثر در رسوب آسفالتین

آسفالتین‌ها داراي بار یونی مثبت و منفی هستند. رزين‌ها تمايل زيادي به پیوستن به آسفالتین‌ها در نتیجه جذب بارهاي مخالف دارند و يک لایه محافظ براي آسفالتین‌ها به وجود می آورند. هنگامیکه اين لایه محافظ رزين از بین برود، رسوب آسفالتین تشكیل می‌شود. ناپايداري نفت خام به شدت به موازنه ي نیروها بین رزين ها و آسفالتین ها بستگی دارد. يک بیان تصويري از رزين ها در شكل2 نشان داده شده است که نشان می‌دهد مولكول‌هاي رزين از سر قطبی به آسفالتین ها چسبیده اند. پارامترهايی که در رسوب مواد سنگین از نفت خام تاثیر دارند عبارتند از: مشخصات ترکیبی نفت خام و سیال تزريق شده، فشار، دما، مشخصات جريانی و مشخصات کانال ها )لوله هاي انتقال، چاهها و غیره (که سیال مخزن در آن جريان می يابد و با تغییر اين پارامترها ماهیت رسوب هاي تشكیل شده تغییر خواهد کرد. در شكل 2-1 شماتیک نیروهاي بین آسفالتین و رزين که باعث می شود آسفالتین در نفت پراکنده باقی بماند آورده شده است.



شکل 2: شماتیک نیروهاي بین آسفالتین و رزين

تولید از مخازن نفتی سنگین حاصل از آن معمولاً نیازمند تغییر در ويسكوزيته، دما و فشار در مخزن، چاه و تجهیزات فرايندي است. امروزه غالب نفت تولید شده در دنیا حاصل کاربرد روش هاي اولیه و ثانويه می باشد. در اين روش ها از انرژي طبیعی مخزن يا تزريق گاز و آب به عنوان منبع انرژي ثانويه استفاده می شود. کاربرد روش هاي ازدياد برداشت نفت عموماً تغییراتی در رفتار انتقالی و تعادلی نفت و خصوصیات سنگ مخزن به وجود می آورد که علت اصلی تشكیل رسوب آسفالتین و ساير ترکیبات در مخزن، ستون چاه و نواحی نزديک به آن می باشد. با توجه به نیاز صنعت نفت به مخازن با عمق بیشتر و با نفت سنگین و درنتیجه محتواي آسفالتین بیشتر، کاربرد روزافزون روش‌هاي ازدياد برداشت نفت براي تولید بیشتر، نقش آسفالتین و مشکلات ناشی از ته نشست آن بسیار مهم و قابل توجه می نمايد. با توجه به مشکلات فوق ضروري است بدانیم چگونه و چه وقت آسفالتین در نقاط مختلف رسوب می کند. به عبارت ديگر دانستن شرايط عملیاتی براي تشكیل رسوب آسفالتین و میزان آسفالتین رسوب شده از اهمیت زیادی برخوردار است. تقريباً هر تغییر فیزيكی يا شیمیايی در تعادل نفت می تواند باعث به وجود آمدن رسوب آسفالتین شود. در ادامه عوامل موثری که بر تشکیل رسوب آسفالتین اثر گذار هستند آورده شده است.

### اثر فشار

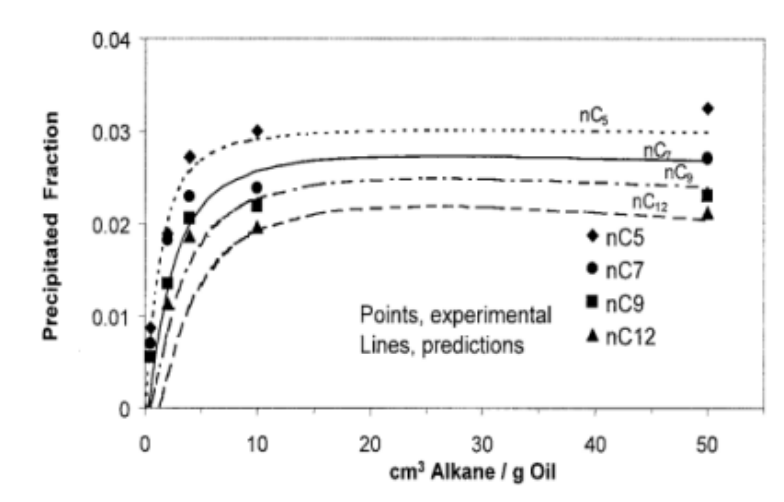
کاهش فشار می تواند باعث ناپايداري آسفالتین گردد و عامل اصلی رسوب آسفالتین در مسیر حلقه چاه است. اولین مطالعه‌ي آزمایشگاهی بر روي تاثیر فشار بر رسوب آسفالتین توسط بیلهمر و همكارانش انجام شده است. آنها نتیجه گرفتند با افزايش فشار میزان رسوبات کاهش می يابد. محققین در تحقیقات خود گزارش کرده اند با کاهش فشار در فشار بالاتر از نقطه‌ي حباب، رسوب آسفالتین افزايش می‌يابد. مقدار رسوبات در فشار اشباع به حداکثر میرسد و پس از آن کاهش فشار منجر به انحلال لخته‌هاي آسفالتین می‌شود. در بالاتر از فشار اشباع تغییرات فشار مهمترين عامل تشكیل رسوبات آسفالتین است. در پايین‌تر از فشار اشباع ترکیب درصد اجزا نفت خام و فشار هردو بر میزان تشكیل رسوب آسفالتین موثر می‌باشد. فشار اشباع نقش مهمی در تشكیل رسوب آسفالتین دارد. با افزايش فشار در بالاتر از فشار اشباع نفت چگالی آن افزايش می‌يابد و در نتیجه باعث افزايش پارامتر حلالیت نفت می‌شود. اختلاف پارامتر حلالیت آسفالتین و نفت با افزايش فشار بیشتر می‌شود و میزان رسوبات کاهش می‌يابد.

### اثر دما

دما در مطالعات مختلف با توجه به محدوده دمايی که در آزمايش‌ها انتخاب شده است متفاوت بررسی گرديده است. هیرشبرگ و همكارانش گزارش کرده‌اند با افزايش دما رزين‌هاي متصل به آسفالتین تجزيه می‌شوند و باعث افزايش رسوب می‌گردد. از طرفی افزايش دما باعث افزايش حرکت مولكول‌هاي نفت می‌شود و احتمال برخورد ذرات به يكديگر افزايش می‌يابد. اين امر منجر به تجمع ذرات آسفالتین و در نهايت رسوب آن می‌شود. نتايج يک تحقیق در سال 2000 نشان می‌دهد که کاهش دما باعث افزايش جرم مولكولی لخته‌هاي آسفالتین می‌شود و میزان رسوب افزايش می‌يابد.

### نوع و نسبت عامل رسوب دهنده

محیطی که آسفالتین در آن رسوب می‌کند بر خواص فیزيكی و طبیعت آسفالتین تاثیر می‌گذارد. قطبیت آسفالتین رسوب داده شده با نرمال‌هاي سنگین بیشتر از نرمال آلكانهاي سبکتر است. همانطور که در شكل 3-1 نشان داده شده است، با افزايش عدد کربنی نرمال آلكانه میزان رسوب آسفالتین کاهش می‌يابد. در نسبت‌های بالای عامل رسوب دهنده، رسوب آسفالتین کريستالی تر شده و تمايل به تجمع ناگهانی دارد. اين روند تا مقدار مشخصی پیش می‌رود و پس از آن افزايش عامل رسوب دهنده تاثیري در میزان رسوب نخواهد داشت. اين نسبت معمولا بین 10 تا 30 میلی لیتر رسوب دهنده بر گرم نفت است. در شكل 3-1 میزان رسوب آسفالتین با بكارگیري رسوب دهنده هاي متفاوت آورده شده است.



شكل 3: میزان رسوب آسفالتین با بكارگیري رسوب دهنده هاي متفاوت

ترکیب نفت خام از آنجايی که ترکیبات نفتی از منبعی به منبع دیگر متفاوت است، محتواي آسفالتین و میزان رسوب آن نیز متفاوت خواهد بود. يكی از عواملی که باعث افزايش انحلال آسفالتین و تعلیق آن‌ها در نفت خام می‌گردد وجود رزين و مواد فعال سطحی است. آسفالتین و رزين ذرات باردار با بارهاي مخالف هستند. اگر سطح ذرات آسفالتین از رزين خالی شود عدم تعادل بین بارها به وجود می آید و اين امر سبب رسوب ذرات آسفالتین می‌شود. محتواي آروماتیكی نفت خام نیز فاکتور اقتصادي مهم در طول عملیات برداشت و پالايش نفت می‌باشد. هرچه محتواي آروماتیكی نفت خام کمتر باشد، مشكل رسوب آسفالتین بیشتر می‌شود.

### اثر pH

تغییر pH در نفت خام به طور طبیعی و يا در اثر تزريق دي اکسید کربن و اسید به منظور سیلاب زنی و افزايش برداشت نفت خام ممكن است اتفاق افتاده و منجر به تغییر در تعادل آسفالتین و نفت خام شود. با افزايش pH از 0 تا 7 رسوب آسفالتین کاهش می‌يابد و از 7 تا 14 رسوبات افزايش می‌يابد. بسیاری از مخازن سبک تا متوسط پس از تولید اولیه از نظر اقتصادي محدوديت پیدا می‌کنند و مخزن تحت عملیات با گازهاي محلول و نیمه محلول قرار می‌گیرد که منجر به تغییر خواص نفت و رسوب آسفالتین می‌گردد. میادين بسیاري وجود دارند که تحت تزريق هیدروکربن‌هاي گازي براي بهبود بازيابی نفت قرارگرفته‌اند و با مشكل رسوب و ته نشست آسفالتین و انسداد در مخزن مواجه شده‌اند. عملیات با اسید نیز در برخی از میادين نفتی باعث تشكیل رسوب آسفالتین شده است. ته نشست آسفالتین به هنگام تولید طبیعی چاه نیز گزارش شده است که باعث خرابی سازند و انسداد در نقاط مختلف شده است. در تولید گاز طبیعی نیز تشكیل رسوب آسفالتین مشاهده شده است. رسوب آسفالتین معمولا در مخازنی با مشخصات زير اتفاق می‌افتد

* سیال مخزن از نفت سبک تا متوسط با مقدار اندك آسفالتین تشكیل شده باشد
* فشار اولیه چاه خیلی بزرگتر از فشار اشباع باشد

نفت‌هاي سنگین‌تر که داراي مقادير بزرگتر آسفالتین هستند با مشكلات کمتري مواجه اند زيرا مقادير بیشتري از آسفالتین را در خود حل می‌کنند. تمام نفت به هنگام تولید، تغییراتی را در ترکیب سیال مخزن تجربه می‌کنند.

## مشكلات ناشي از رسوب آسفالتین

رسوب این ترکيبات در مراحل مختلف استخراج، انتقال، پالایش نفت مي‌تواند باعث مشکلات بسياری شود. رسوب آلي اجزای سنگین نظير آسفالتین ، سبب افزایش فشار تزریق، افزایش گرانروی و کاهش بسيار شدید تراوایی خلل و فرج، مسدود شدن محيط مخلخل، تغيير خاصيت ترشوندگي سنگ مخزن در نهایت کاهش توليد مي‌شود. به طور عمده رسوب آسفالتین سبب افزایش دو تا سه برابری گرانروی نفت خام در لوله‌ها، و افزایش افت فشار لوله‌ها مي‌گردد. از جمله عوامل مهم مشکلات رسوب آسفالتین تغيير خاصيت ترشوندگي آن است. این خاصيت نقش مهمي بر روی ميزان بازدهي عمليات سیلاب زني دارد. برای تشریح بيشتر این موضوع هنگامي که سنگ مخزني نسبت به آب ترشونده باشد به این صورت که پس از عمليات سیلاب زني در ابتدا که پدیده تخليه رخ مي‌دهد، سیال غيرترشونده سبب جابجایي سیال ترشونده مي‌گردد بعد از آن که پدیده آشام در زماني رخ مي‌دهد که سنگ توسط سيال غيرترشونده (در اینجا نفت) اشباع شده باشد. چون در این زمان سنگ مخزن از سيال ترکننده (در اینجا آب) خالی است، نيروی مویينگي باعث جذب آب شده و نفت خارج شده و برداشت صورت مي‌گيرد. در این حالت سیال‌ ترکننده سبب جابجایي سیال غيرترکننده مي‌شود. حال فرض شود بر اثر رسوب آسفالتین سنگ مخزن نسبت به نفت ترشونده باشد که در ای حالت نيز نیروی مویينگي مانع خروج نفت از فضای ماتريس شود در نتيجه رسوب گذاری آسفالتین باعث کاهش بازیابي نفت خواهد شد. رزین‌ها مانند یک لایه محافظ، آسفالتین‌ها را در برابر رسوب محافظت مي‌کنند. با به هم‌خوردن مشخصات نفت، با اضافه شدن حلال جهت کم کردن گرانروی نفت در پروژه ازدیاد برداشت، مولکول‌های رزین برای برقراری مجدد حالت درون خل و فرج ریخته بقيه توسط جریان سیال حمل مي‌شود تا این که به طور همزمان به دهانه‌ای از خلل و فرج رسيده تراوایي موثر را کاهش دهند. ميزان این کاهش تراوایي بسته به طبيعت سنگ و خواص اصلي مغزه می‌باشد.

## روش هاي ممانعت و درمان رسوب آسفالتین

هنوز نگراني‌هایي در مورد پيشگيری درمان ته نشيني رسوب آسفالتین در دهانه‌ی چاه، تجهيزات توليد بخش‌های انتقال وجود دارد. به طورکلي دو رویکرد در مدیریت رسوبات آسفالتین وجود دارد؛ پيشگيری و درمان. که در ادامه به بررسی آنها پرداخته خواهد شد.

### روش هاي جلوگیري از رسوب آسفالتین

#### **روش هاي شیمیایي**

دو نمونه از افزودنی‌هاي شیمیايی که جهت جلوگیري از ته نشینی آسفالتین می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند پخش کننده‌ها و بازدارنده‎ها می‌باشند. پخش‌کننده‌ها سرعت شکستن و انحلال لخته‌هاي آسفالتین را افزايش می‌دهد و ذرات آسفالتین را در نفت معلق نگه میدارد. اين مواد با تغییر قطبیت لایه‌های بیرونی توده‌ي آسفالتین و واکنش با اين آسفالتین‌هاي متراکم شده، آن‌ها را درون نفت به‌صورت پراکنده نگه میدارند. ماده‌ي شیمیايی دیگر در اين حوزه، ممانعت کننده‌ها با عملكردي مشابه رزين‌هاي طبیعی هستن. آن‌ها ذرات آسفالتین را محاصره می‌کنند و انتظار می‌رود که انحلال‌پذيري خوبی در ترکیب نفتی داشته باشند تا بتوانند بطور کامل با آسفالتین واکنش داده و از ته‌نشینی و رسوب آسفالتین جلوگیري کنند.

از لحاظ تئوري دو مكانیزم براي چگونگی عملكرد ممانعت کننده تشكیل آسفالتین‌ها پیشنهاد شده است. در شیوه اول، ممانعت کننده تشكیل آسفالتین در داخل نفت خام را متوقف می‌کند. يعنی هنگامی که بالاتر از يک غلظت خاص، غلظت بحرانی حل شونده در نفت حل شود مانند رزين‌ها عمل کرده و آسفالتین را محلول نگه می‌دارد. اين راه معمول‌تر و اقتصادي‌تر است و اکثر ممانعت کننده تشكیل آسفالتین‌ها در اين مقوله قرار دارند. در شیوه دوم، ممانعت کننده تشكیل آسفالتین بر روي سطح سنگ جذب می‌شود و از اين طريق جذب آسفالتین به سنگ را محدود می‌کند. معمولاً ممانعت‌کننده تشكیل آسفالتینی که اقتصادي باشد تاکنون براي اين روش ساخته نشده است ولی می توان بررسی‌هاي کیفی بسیار خوبی براي اين ممانعت کننده تشكیل آسفالتین ذکر کرد. دانش فنی اين بازدارنده‌ها هم اکنون تنها در اختیار شرکت‌هاي معدودي در دنیا است. در ايران نیز مطالعاتی در زمینه‌ي نانو بازدانده ها انجام شده است. البته قراردادهاي مربوط به تزريق بازدارنده‌ها با کشورهاي داراي اين فناوري مانند انگلستان، فرانسه و ايتالیا به دلایل زيادي از جمله تحريم ها انگشت شمار بوده است. بنابراين وجود ترکیب بازدارنده که قابلیت رقابت با نمونه‌هاي خارجی را داشته باشد و دانش فنی آن متعلق به متخصصان داخلی باشد با محدودیت مواجه شده است. وجود ترکیب بازدارنده مذکور در داخل کشور نه تنها کشور ايران را از لحاظ در اختیار داشتن اين تكنولوژي بی نیاز ساخته، بلكه می تواند میلیون‌ها دلار صرفه‌جويی ارزي براي کشور در برداشته باشد.

## روش هاي درمان رسوبات آسفالتین

### روش هاي مكانیكي

یکی از روش‌های مدیریت رسوب آسفالتین روش مکانیکی است که شامل استفاده از coil tubing، scraper wireline ,stripping مي‌ باشد. هرکدام از این روش‌ها مزایا معایب خاص خود را دارد. به‌ عنوان مثال پاك کننده‌های خوب پاک‌کننده‌های با کمتری ميزان آسیب به سازند مي‌باشند. اما با این حال گران، و زمان بر هستند و از نظر عملياتي سخت مي‌باشند.

### روش هاي شیمیایي

روش دیگر درمان آسفالتین استفاده از حلال‌های شیمیايی است که غالبا آروماتیک می‌باشند. اين حلال‌ها آسفالتین را به بخش‌هاي کوچکتر شكسته و اين توده‌ي رسوبات را حل می‌کند. حلال‌های هیدروکربنی مانند هپتان، هگزان، اتیل بنزن، تولوئن و زايلن (متانول و پارافین) در تحقیقات زيادي مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در مقايسه با ديگر حلال‌ها، از زايلن و تولوئن به طور گسترده در درمان رسوبات آسفالتین استفاده شده است. زايلن به دلیل فراريت کمتر، بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از روش شیمیايی به دلیل ايمنی و سلامت شخصی و محیط زيستی مناسب ارزيابی نشده است. همچنین احتمال خوردگی نیز وجود دارد.

### روش هاي حرارتي

اين روش درمان آسفالتین شامل احتراق درجا، تزريق سیال بخار، گاز/نفت/آب داغ (واکنش‌هاي شیمیايی گرمازا) مانند مواد شیمیايی گرمازا و استفاده از امواج مايكروويو می‌باشد. اين روش درمان بخیار موار و با سرعت واکنش باال میباشد. هرچند احتمال نشست سازند وجود دارد که اين خود نشان می‌دهد به يک درمان مكرر نیاز است. تزريق سیال داغ به داخل چاه جهت حل کردن رسوبات انجام می‌شود. در اين روش مهم است که از ته نشین شدن رسوبات حل شده جلوگیري شود.

### روش بیولوژیكي

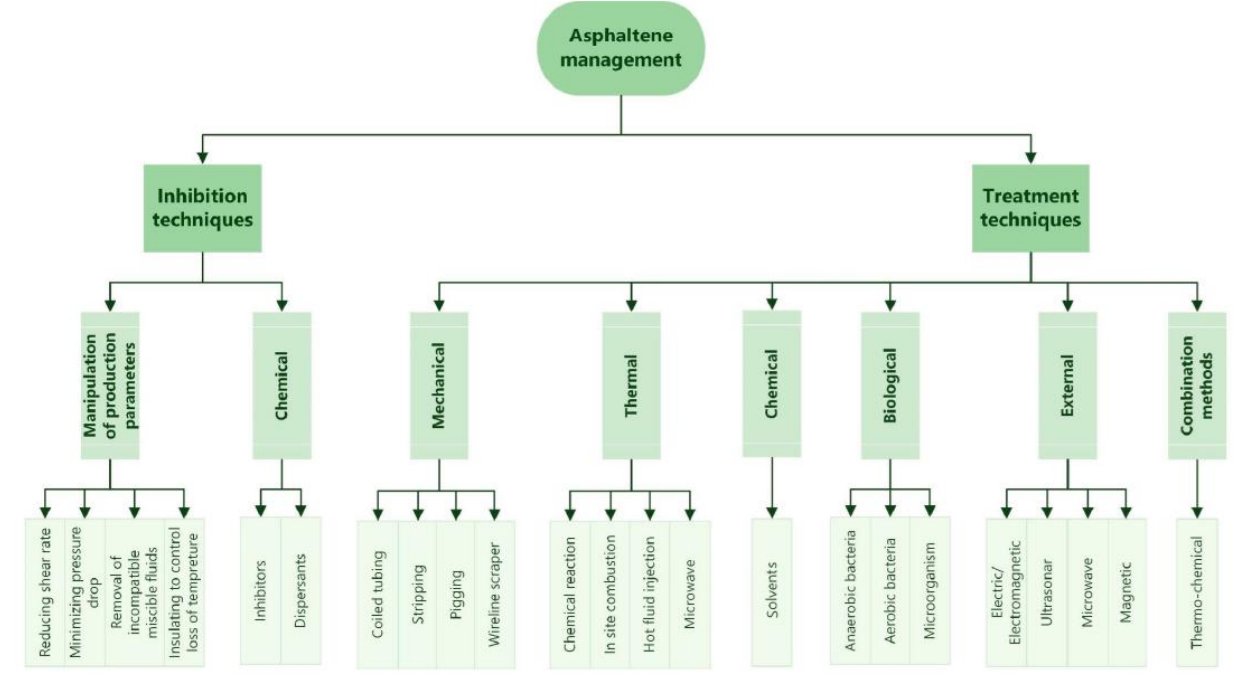
استفاده از باکتري‌هاي هوازي/بی‌هوازي يا میكرو ارگانیسم‌ها مثل قارچ به عنوان يک روش بیولوژيكی جهت درمان رسوبات شناخته شده است. يكی از روش‌هاي بیولوژيكی، تجزيه‌ي بیولوژيكی است که آسفالتین را به هیدروکربن‌هاي سبکتر تبديل می‌کند. اين فرايند بسیار زمان بر است و ممكن است تا چند ماه و يا حتی يک سال طول بكشد. اين باکتري‌ها آسفالتین رسوب کرده را مصرف می‌کنند تا کربن، انرژي و ترکیب‌هاي مختلفی مانند آب و دی اکسیدکربن تولید کنند. درمان بیولوژيكی به دلایلی مانند غیربیماريزا بودن، غیرسمی، غیر سرطانزا، غیر قابل احتراق و اشتعال بودن و همچنین سازگار بودن با محیط زيست، روش سودمندي می‌باشد. البته معايبی مانند سختی کنترل فرايند و خوردگی هم دارند. علاوه بر اين فقط در چاه‌هاي تولیدی قابل استفاده اند.

### روش ترکیبي

حذف رسوبات نفتی می‌تواند با ادغام روش‌هاي حرارتی و شیمیايی انجام شود. (درمان حرارتی- شیمیايی). در اين روش انحلال و جداسازي رسوبات توسط حرارت تولید شده از واکنش گرمازا رخ می‌دهد. به دلیل انحلال و پراکندگی رسوبات نفتی، مخلوطی از استر و سورفاکتانت تشكیل می‌شود. این امكان وجود دارد که واکنش در منطقه‌ي سازند با استفاده از مواد افزودنی به تاخیر بیافتد.

### روش نیروي خارجي

نیروهاي خارجی شامل نیروي میدان الكترواستاتیک/ الكترودينامیک، مافوق صوت، مايكروويو و میدان مغناطیسی جهت درمان رسوبات آسفالتین مورد استفاده قرار گرفته اند. اين روش‌ها غالباً در مقیاس‌هاي کوچک قابل استفاده است.



شکل 4: کلیه روش های مدیریت و رفع مشکلات آسفالتین

## 1-5 کاربرد‌های آسفالتین

ماهیت مشکل ساز آسفالتین چالش های علمی و مهندسی قابل توجهی را ایجاد می کند، به عنوان مثال، باعث مسدود شدن چاه ها و خطوط جریان برای صنعت نفت و گاز می‌شود. علاوه بر این، روغن های سنگین حاوی مقدار قابل توجهی آسفالتین هستند که منجر به تولید مقدار زیادی آسفالتین می شود که بیشتر در استخرهای بی استفاده دفع می شود. این همچنین منجر به پیامدهای زیست محیطی مضر می شود که آسفالتین را به یک ماده غیر مطلوب تبدیل می کند. از این رو، یافتن کاربردهای نوآورانه برای آسفالتین مزایای اقتصادی و زیست محیطی خواهد داشت. فراوانی و در دسترس بودن آسفالتین همراه با ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن، اخیراً محققان را در زمینه‌های مختلف (به عنوان مثال، صنعت پلیمر، سنتز نانومواد، امولسیون‌ها، رابط‌ها و الکترونیک) برای استفاده از آسفالتین برای اهداف مختلف مهندسی برانگیخته است. تقاضای قابل توجه برای تولید در مقیاس بزرگ نانوکامپوزیت های پلیمری، دانشمندان را به جستجوی پرکننده های کم هزینه ترغیب می کند. در این راستا، چندین محقق آسفالتین را به عنوان یک اصلاح کننده در ماتریس های پلیمری وارد کردند. از تجزیه و تحلیل کامپوزیت های پلیمری مبتنی بر آسفالتین تولید شده، این نتیجه حاصل شد که آسفالتین می تواند خواص مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی پلیمرها را در غلظت های پایین بهبود بخشد. با این حال، در غلظت های بالاتر آسفالتین، برخی از اثرات منفی بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت پلیمری با پایه آسفالتین مشاهده شد که به تشکیل آگلومره آسفالتین از طریق محیط پلیمری نسبت داده می شود. به عنوان مثال، سنگدانه های آسفالتین با اندازه بزرگ باعث کاهش استحکام کششی و ازدیاد طول می‌شود. این مشکل را می توان با بهبود تعامل سطحی بین زنجیره های آسفالتین و پلیمر از طریق عامل‌دار کردن مولکولی آسفالتین (یعنی پیوند گروه های عاملی مناسب یا زنجیره های پلیمری بر اساس محیط پلیمری) برطرف کرد. این رویکرد می تواند هزینه کلی و پیچیدگی پردازش را افزایش دهد. با این حال، با توجه به فراوانی مواد خام، هزینه و پیچیدگی اصلاح سطح آسفالتین در مقایسه با سنتز نانومواد ناچیز است.

به طور کلی، رویکرد فرایند ساده و مطلوب برای بهبود حرارتی-مکانیکی رضایت‌بخش کامپوزیت‌های پلیمری، مواد هیبرید آسفالتین/پلیمر را به عنوان یک کامپوزیت با کارایی بالا در صنعت پلاستیک تضمین می‌کند. آسفالتین همچنین به عنوان یک اصلاح کننده سطوح یا به عنوان منبع غنی از کربن برای سنتز مواد کربنی استفاده شده است. اخیرا، آسفالتین برای اصلاح سطح خاک رس و نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی و همچنین سنتز صفحات گرافن، کره‌های در اندازه میکرو و غیره برای طیف وسیعی از کاربردها مانند جذب آلاینده ها و کاربردهای الکتریکی استفاده شده است. با توجه به ساختار شیمیایی آسفالتین ها، اتم هایی مانند N، S و O موجود در آسفالتین ها، امکان دوپینگ و اصلاح آسان این ماده را فراهم می کنند. از این رو، به دلیل ساختارهای هیدروکربنی پلی آروماتیک آسفالتین که مشابه نانوگرافن ها است، سنتز این نانوورق های ساده و نسبت به سایر روش های دوپینگ گرافن ارزان است. علاوه بر این، به دلیل وجود هترواتم ها در مواد کربنی حاصل، معرفی گروه های شیمیایی بر روی سطح نانومواد مشتق شده از آسفالتین نیز آسان است. این ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیک و شیمیایی آسفالتین به آنها قابلیت تغییر شیمیایی عالی می‌دهد که می‌تواند کاربردهای آسفالتین را از الکترونیک به جذب آلاینده (گاز یا مایع) گسترش دهد. به عنوان مثال، کامپوزیت های پلیمری ترکیب شده با پرکننده‌های نیتروژنی پتانسیل استفاده برای کاربردهای ذخیره بار، مانند خازن های تعبیه شده را دارند، و جاذب ساخته شده از آسفالتن می تواند برای حذف فاز گاز در ترکیبات آلی فرار مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین، قابلیت تنظیم فیزیکی و شیمیایی بالقوه این پیش ماده مولکولی غنی از کربن، استفاده قابل توجهی از این ماده را در صنایع مختلف، به ویژه در الکترونیک، در آینده نزدیک تضمین می کند. با این حال، علیرغم عملکرد عالی آسفالتین به عنوان یک بستر برجسته برای سنتز مواد پیشرفته، مخلوط پیچیده و توزیع وزن مولکولی گسترده آسفالتین ها (به طور کلی، مگاوات آسفالتین از 5 × 102 تا 2 × 103 با مقدار متوسط حدود 700 Da) تغییر می کند. تفکیک آسفالتین به صورت گام به گام می تواند به عنوان یک راه حل مناسب برای حل این مشکل در نظر گرفته شود. آسفالتین نیز به دلیل خواص فیزیک وشیمیایی به عنوان یک ماده فعال سطحی در نظر گرفته می شود.

به طور کلی با توجه به جذب سطحی آسفالتین، هنوز بحث هایی در مورد عملکرد آسفالتین در رابط های گاز/نفت وجود دارد. انتظار می رود با توجه به افزایش علاقه به فوم های مبتنی بر روغن، مطالعات بیشتری در این زمینه انجام شود.

## آزمایش ‌های مرتبط با آسفالتین

### 1-5-1 سنجش پایداری آسفالتین موجود در نفت:

عبارت "پایداری"معمولا برای بیان تمایل یک نمونه نفت خام در جهت تشکیل رسوبات آسفالتین و یا به عبارتی میزان حلالیت آسفالتین در نفت خام به کار برده می‌شود. تحقیقات نشان داده است که تشکیل رسوب آسفالتین صرفا به میران اسفالتین موجود در نفت بستگی ندارد؛ بلکه آنچه مهم است پایداری آسفالتین در ترکیبات نفتی است و اغلب نفت‌های سبک با محتوی کم آسفالتین، مشکلات بیشتری از نظر تشکیل رسوبف نسبت به نفت ‌های سنگین ‌تر دارند. [1]

بحث در رسوب آسفالتین برای سنجش پایدار بودن آسفالتین در نفت شاخص‌های AI[[1]](#footnote-1),CII[[2]](#footnote-2),RI[[3]](#footnote-3) تعریف می‌شود. CIIمتداول ترین شاخص سنجش پایداری آسفالتین است.

برای بررسی احتمال پایدار بودن آسفالتین در یک نمونه نفت CII آن را حساب می‌کنیم که برای محاسبه این شاخص تجزیSARA[[4]](#footnote-4) مورد نیاز است. با استفاده از سارا تست درصد های ترکیبات اشباع، اروماتیکف رزین و آسفالتین های نفت را حساب می‌کنیم:[2]

CII=

اگر CII بیشتر از 0.9 باشد نفت ناپایدار و اگر کمتر از 0.7 باشد آسفالتین موجود در نفت پایدار است و اگر بین 0.9 و 0.7 باشد ناپایداری آسفالتین محتمل است.

### 1-5-2 اندازه گیری نقطه تشکیل رسوب آسفالتین

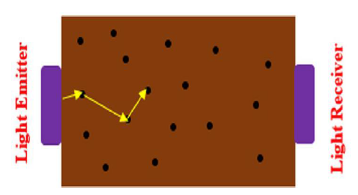
بعد از آگاهی درباره پایداری نفت، اگر آسفالتین موجود در نفت ما ناپایدار باشدبه سراغ اندازه‌گیری فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین می‌رویم. نقطه شروع تشکیل رسوب آسفالتین[[5]](#footnote-5) به عنوان حداقل حجم رسوب مورد نیاز برای ته‌نشین شدن آسفالتین از محیط نفت خام تعریف شده است.

با استفاده از روش‌های زیر می‌توان فشار شروع تشکیل رسوب آسفالتین را تشخیص داد:

1. روش جذب نور
2. روش ویسکومتری
3. روش کشش سطحی
4. روش وزن سنجی
5. روش میکروسکوپی
6. روش انتقال حرارت
7. روش هدایت سنجی الکتریکی

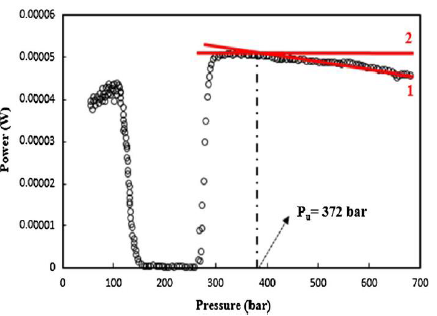
با توجه به اینکه در صنعت نفت عمدتا از روش جذب نور استفاده می‌شود در اینجا به این روش اشاره می‌شود.

در روش جذب نور، در محفظه‌ای که نور ورودی وارد می‌شود تغییرات نور ورودی و خروجی نسبت به افت فشار ضبط می‌شود. برای سامانه‌های نفت زنده، این روش در قالب طراحی سلول PVT بصری HPHT مجهز به منبع و آشکارساز NIR توسعه داده شد. طرح کلی آن یک سلول PVT معمولی با یک میکسر پروانه‌ای برای آوردن مایعات به شرایط تعادل در فشار و درجه حرارت هدف همراه با عینک دید برای قابلیت بصری، با یک عنصر اضافه شده از یک فرستنده و آشکارساز NIR است. شدت نور NIR، هنگام عبور از نفت زنده در فشار و دمای مد نظر در ردیاب اندازه‌گیری می‌شود که بر اساس آن حضور ذرات جامد در سیال تعیین می‌شود. طرح این سامانه در شکل زیر نشان داده شده است. [3]



شکل5 : طرحواره یک HPHT cell که با NIR کوپل شده برای روش جذب نوری

بوئنرو-گونزالس و همکاران همچنین از روش جذب نور برای اندازه‌گیری فشار AOP یک نمونه نفت زنده استفاده کردند[4] که نمودار جذب نوری آن در شکل زیر آمده است. قبل از افت ناگهانی شدت نور، آن را به صورت خطی با کاهش فشار( به عنوان مثال خط1) افزایش دادند تا اینکه به بیشینه مقدار خود برسد( به عنوان مثال خط 2). تقاطع این دو خط مستقیم به عنوان شروع تشکیل رسوب آسفالتین (فشار AOP) برای این سامانه نفت زنده ( نمونه نفت Y3) تعریف شده است. با افت فشار و رسیدن به فشار حباب، بیشترین مقدار رسوب و کمترین نور خروجی را شناسایی می‌کند و در فشار‌های کمتر از فشار حباب، بیشترین مقدار رسوب و کمترین نور خروجی را شناسایی می‌کند و در فشار‌های کمتر از فشار حباب به علت آزاد شدن گاز و سنگین شدن فاز مایع و آروماتیک‌تر شدن آن، نفت یک حلال بهتر برای آسفالتین‌ها می‌شود و مجددا آسفالتین‌ها را در خود حل می‌کند.



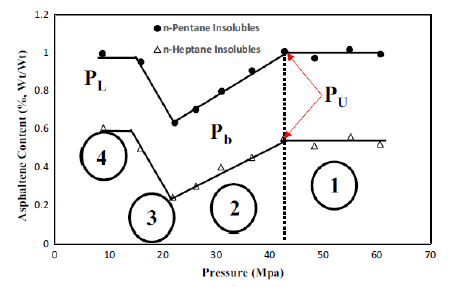
شکل 6: نتیجه روش جذب نوری بر روی نمونه نفت Y3 در دمای 413 کلوین[4]

### 1-5-3 محاسبه مقدار رسوب آسفالتین در حالت استاتیک و دینامیک

با استفاده از روش‌های گوناگونی می‌توان مقدار رسوب آسفالتین را به صورت کمی حساب کرد: که ما برای محاسبه مقدار رسوب آسفالتین به دو روش ، برای دو حالت استاتیک و دینامیک می‌پردازیم. روش ثقل سنجی[[6]](#footnote-6) برای محاسبه میزان رسوب در حالت استاتیک و روش فیلتراسیون[[7]](#footnote-7) برای محاسبه میزان رسوب در حالت دینامیک به کار می‌رود.

افراد بسیاری هم‌چون در بورک در سال 1990 و جمال الدین در سال 2001 از روش ثقل سنجی برای آزمایش‌های خود استفاده کردند[5]. با استفاده از این روش نه تنها می‌توان مقدار آسفالتین رسوب یافته را اندازه‌گیری کرد، بلکه می‌توان فشار تشکیل رسوب آسفالتین را نیز حساب کرد. در این روش ابتدا محتوی آسفالتین نمونه نفت زنده را اندازه‌گیری می‌کنیم؛ سپس در سل مخصوص شرایط فشار و دمای مخزن را اعمال می‌کنیم، سپس شروع بع کاهش فشار می‌کنیم. آسفالتین‌ها پس از رسوب به علت چگالی بیشتر به طرف پایین ظرف می‌روند و نمونه نفت بالای آن قرار می‌گیرند، سپس در مرحله بعد به اندازه گیری محتوی آسفالتین در نمونه نفت می‌پردازیم. از اختلاف میان محتوی اولیه آسفالتین در نفت پس از رسوب آسفالتین، می‌توان مقدار آسفالتین رسوب یافته را حساب کرد. کاستی این روش این است که ممکن است به خاطر سوسپانسیون شدن آسفالتین‌ها در نفت، آسفالتین ها به پایین ظرف نرود و اندازه‌گیری مقدار آسفالتین رسوب‌یافته با خطا همراه باشد. شکل زیر محتوی آسفالتین موجود در نمونه نفت را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، در فشار حباب محتوی آسفالتین موجود در نفت کمترین و رسوب آسفالتین بیشترین مقدار را داراست.

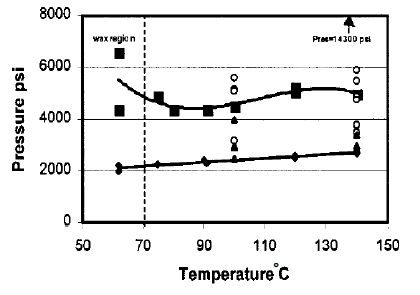
در روش فیلتراسیون، ابتدا باید اندازه ذرات آسفالتین موجود در نمونه نفت مشخص شود تا بتوان فیلتر مناسب برای آزمایش انتخاب کرد. سپس در دمای ثابت و فشار‌های مختلف (فشار‌های کمتر از فشار حباب و فشار‌های بیشتر از فشار حباب )، با قرار دادن فیلتر بر سر راه یک لوله و عبود دادن نفت از آن می‌توان میزان آسفالتین رسوب‌ یافته را حساب کرد؛ بدین گونه که نفت از فیلتر عبور می‌کند و آسفالتین رسوب‌یافته روی فیلتر می‌ماند. سپس با اندازه‌گیری محتوی آسفالتین موجود در نفت عبور یافته و اختلافش با مقدار اولیه، می‌توان میزان آسفالتین رسوب یافته دینامیک را حساب کرد.



شکل 7: محتوی اسفالتین موجود در نفت بر حسب فشار[5]

### 1-5-4 نمودار فازی آسفالتین:

برای دانستن این که آسفالتین تحت شرایط عملیاتی مختلف چگونه رفتار می‌کند باید به نمودار فازی آسفالتین که منصوری ارائه کرده است، مراجعه کرد[6]. نمودار فازی آسفالتین تحت فشار و دمای بالا به وسیله تست فیلتراسیون[[8]](#footnote-8) انجام شد. همانطور که در شکل زیر پیداست اکینوالیوس[[9]](#footnote-9) و همکاران با کوپل کردن سامانه تشخیص جامد و فیلتراسیون، نمودار فازی برای وکس و آسفالتین را به دست آوردند[7]. با توجه به شکل 9 که اکبر زاده و همکاران ارائه کردند در نفتی که در شرایط دما و فشار در میان مرز بالایی تجمع آسفالتین[[10]](#footnote-10) که بالای فشار حباب است و مرز پایینی تجمع آسفالتین که پایین فشار حباب است قرار بگیرد، احتمال رسوب آسفالتین و آسیب سازند وجود دارد و اگر مخزنی شرایط دما و فشار آن خارج این منحنی فازی باشد مشکل تجمع و رسوب آسفالتین‌ها را نخواهد داشت[8].



شکل8: نمودار فازی با استفاده از تست سامانه تشخیص جامد



شکل 9: نمودار فازی آسفالتین ارائه شده اکبر زاده

## بررسی اثر بازدارنده‌هاي مختلف

### تولوئن

اگرچه تولوئن یک حلال مرسوم برای آسفالتین است، اما فاقد بخش‌های قطبی برای ساختن برهمکنش قوی با ذرات آسفالتین می‌باشد. طاهر و همکارانش برای نفت کویت بازدارندگی با تولوئن و نفت بدون آسفالتین را بررسی کردند و دریافتند که تأثیر بازدارندگی تولوئن با رقیق سازی ناگهانی در کمتر از 36 درصد وزنی، قابل توجه می‌گردد و با استفاده از غلظت ppm 500000 از تولوئن، پایدار شدن آسفالتین مشاهده می‌گردد. بطور قطعی، غلظت غیرعادی در آزمایشات انجام شده مورد استفاده قرار گرفته است. پایدارسازی آسفالتین به وسیله‌ی تولوئن تنها بعلت آروماتیکی بودن آن است که به مولکول‌های تولوئن اجازه می‌دهد تا به وسیله‌ی پیوند سبب جلوگیری از ته نشین شدن آسفالتین گردند. از اینرو، نقش تولوئن بطور اساسی با عامل‌های آمفی فیلیک متفاوت است که در قسمت‌های بعدی مورد بحث قرار گرفته است. بطور کلی نقش آروماتیک نسبت به برهمکنش اسید–باز، خیلی ضعیف‌تر است که بطور مستقیم با میزان تولوئن مورد استفاده برای رقیق سازی متناسب است. از دید اقتصادی، یک اضافه شونده‌ی سودمند می‌بایست آسفالتین را در کمترین غلظت ممکن به پایداری برساند و از این منظر، استفاده از تولوئن توصیه نمی‌گردد.

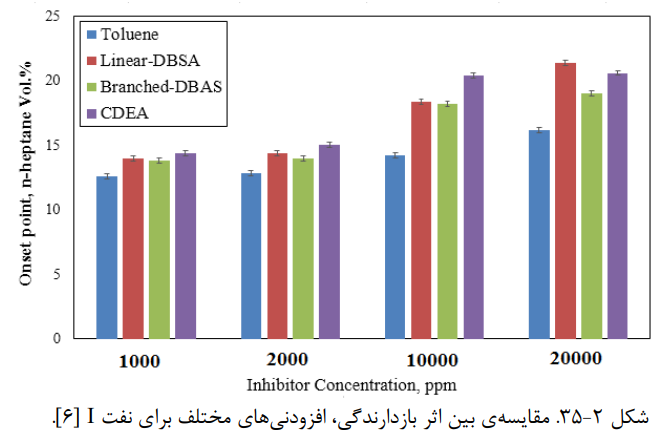
### **DBSA** (دو دسیل بنزن سولفونیک اسید)

DBSA می‌تواند بصورت مؤثری پایداری آسفالتین را بهبود بخشد و به ترتیب میزان بیشتر از 21/2 و 22 درصد حجمی از نرمال هپتان برای ته‌نشین شدن آسفالتین موجود در نفت‌های خام I و II مورد نیاز است. سولفونیل هیدروکسید، خاصیت اسیدی قوی به DBSA می‌دهد که سبب می‌شود بطور غیر قابل بازگشتی به مغزه‌ی آسفالتین بچسبد. همچنین از این شکل‌ها می‌توان مشاهده کرد که شکل‌های خطی و شاخه‌دار از DBSA نقطه‌ی هجوم ته‌نشین شدن مختلفی را ارائه می‌دهند. با توجه به مدل کلوییدی ترمودینامیک، آسفالتین وابسته به ذرات قطبی پراکنده شده در یک ساختار غیرقطبی که عمدتا از اجزاء آمفی‌فیلیک ساخته شده است، وابسته می‌باشد. از اینرو، بعلت لیوفوبیک طبیعی، آسفالتین تمایل دارد به‌وسیله‌ی خود تجمعی انباشته گردد. در این حالت، مشابه با فعالیت رزین، آمفیفیلیک (در اینجا DBSA) می‌تواند پایداری آسفالتین را به وسیله‌ی تشکیل لایه مربوط به طرز استقرار اتم‌ها در اطراف مایسل‌های آسفالتین را بالاتر ببرد. بعضی از محققان به برهمکنش اسید – باز اشاره داشته‌اند ( بین گروه‌های سر آن‎ها با عامل‌های قطبی آسفالتین)، چسبیده می‌شود. زنجیره‌ی آلکیل آمفیفیل خطی‌ یا شاخه‌ دار با بخش‌های غیرقطبی فاز هیدروکربن تماس برقرار می‌کنند و آسفالتین را به وسیله‌ی به تأخیر انداختن آمیزش از طریق خنثی نمودن برهمکنش کششی، پایدار نگه می‌دارد. Leon و همکارانش [1] دریافتند که اثر آمفیفیلک در ارتباط مستقیم با میزان حداکثر جذب شیمیایی روی مغزه‌ی آسفالتین می‌باشد. از اینرو، یک بازدارنده‌ی کارا می‌بایست‌ یک لایه‌ی محافظ پیرامون ذرات آسفالتین به وسیله‌ی پوشاندن تمام بخش‌های فعال قطبی، مربوط به مولکول‌های آسفالتین ایجاد کند. همانگونه که از شکل‌های زیر مشهود است، DBSA شاخه‌دار دارای میزان ثابت و کمی از اثر بازدارندگی با توجه به نقطه‌ی هجوم پایین در مقایسه با نوع خطی DBSA دارا می‌باشد. به علاوه، این اختلاف در غلظت‌های بالاتر از بازدارنده نمایان‌تر است. شاخه‌ها، طول زنجیره‌ی هیدروکربنی را کاهش می‌دهند که بخش لیپوفیلیک مولکول DBSA نزدیکی یا وابستگی هیدروکربنی مربوط به مولکول سورفاکتنت را تضعیف می‌کند. بنابراین DBSA شاخه دار حمایت ضعیف‌تری نسبت به نوع بی شاخه آن و پیرامون ذرات آسفالتین ایجاد می‌کند و نیروی سر قطبی و زنجیر آلکیل تعیین کننده‌ی کارایی بازدارنده هستند. مواد شیمیایی با زنجیر آلکیل کوتاه دارای قدرت بازدارندگی ناچیزی می‌باشند. بنابراین، توصیه شده است که تنها آمفیفیلک‌هایی با دنباله‌ی متشکل از تعداد کربن بیشتر می‌توانند به آسفالتین نیروی نگهدارنده‌ی قابل توجهی را اعمال کنند.

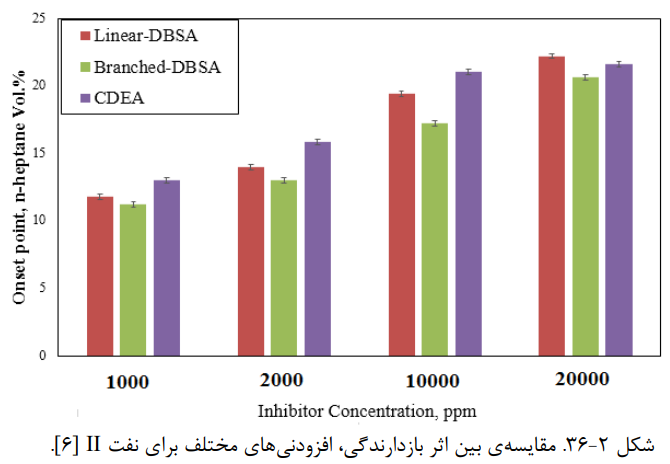
### CDEA (دی اتانول آمین کوکونات)

این ماده دارای دو سرگروه قطبی به منظور برهمکنش با آسفالتین در نفت خام می باشد. مطالعات قبلی نشان داده‌اند که نونیل فنول قدرت بازدارندگی کمتری (دارای یک گروه OH تنها، در مقایسه با DBSA می‌باشد. در حقیقت، آنچه که توسط Sahhaf-Al و همکارانش [1] استنتاج شده است، سولفونیل هیدروکسید ، دارای قدرت اسیدی بیشتری نسبت به هیدروکسیل OH می‌باشد و می‌تواند چسبندگی قویتری را روی سطح آسفالتین ایجاد کند. با توجه به این مشاهدات، این امر قابل درک است که CDEA بدلیل دارا بودن 2 گروه هیدروکسیل و این عامل‌های دوگانه قدرت بازدارندگی بیشتری در CDEA نسبت به DBSA ایجاد می‌کنند. همانطور که در شکل‌های 5 و 6 قابل مشاهده است، تا غلظت ppm،10000 CDEA دارای قدرت بازدارندگی بیشتری برای هر دو نفت خام مورد تحقیق قرار گرفته، می‌باشد. هرچند که خارج از این غلظت، CDEA قدرت بازدارندگی خود را از دست داده و DBSA خطی جایگزین آن می‌گردد. با توجه به این شکل‌ها، مشخص است که CDEA دارای اثر بازدارندگی برابری در دو غلظت 10000 و ppm 20000 می‌‌باشد. در این ارتباط، ممکن است این نتیجه‌گیری بعمل آید که CDEA نتواند در غلظت‌های بالاتر از ppm10000 قدرت بازدارندگی خود را نگه دارد. در طرف مقابل، DBSA و به ویژه نوع خطی آن، هنوز تمایل به بالاتر بردن نقطه‌ی هجوم دارند. این یک پدیده‌ی اتفاقی نمی‌باشد، بلکه بیان می‌کند که حالت بدون تغییر می‌تواند به میزان CDEA جذب شده روی آسفالتین مربوط باشد. از طرف دیگر، به این امر پی برده شده است که سورفاکتنت ناشی از فنول تمایل به قرار گرفتن بصورت موازی روی سطح آسفالتین دارد که یک توده‌ی متراکم از تک لایه‌ها را ایجاد می‌کند. به عبارت دیگر، برهمکنش قطبی قوی از طریق گروه‌های دو گانه‌ی هیدروکسیل می‌تواند پوشش مکان‌های قطبی روی آسفالتین، به وسیله ی مولکول‌های CDEA را تسریع بخشد. فراتر از یک نقطه ای که نقطه‌ی اشباع نامیده می‌شود، اضافه نمودن مقدار بیشتری از CDEA درون نفت، ضخامت لایه‌ی آمفیفیلک مونومری، بصورت محوری جذب شده روی سطح آسفالتین را بیشتر می‌کند. در این شرایط مولکول‌های جذب شده‌ی CDEA نمی‌توانند زنجیره‌ی آلکیلی متعلق به خود را منبسط کنند و لایه محافظ پیرامون مایسل آسفالتین به ماکزیمم میزان چربی گرایی می‌رسد. برای ساختن یک لایه‌ی پیرامونی پایدار مربوط به طرز استقرار اتم، الزام است CDEA هردوی گروه‌های هیدروکسیل خود را از طریق چسبیدن روی مایسل آسفالتین، بیشتر ارضا کند، در غیر اینصورت هیدروکسیل جذب نشده تمایل دارد قطبیت مایسل را، به وسیله ی فعالیت مشابه با مکان‌های قطبی اصلی روی مولکول‌های آسفالتین، حفظ کند. در این روش، یک موازات و همسانی بین عامل تأخیر فضایی مربوط به زنجیره‌ی آلکیل در DBSA شاخه‌دار و گروه OH دوگانه در CDEA، وجود

دارد. با توجه به مباحث قبلی، با نگاه به ساختار مولکول‌ها در آمفیفیلیک، ماوراء غلظت بهینه که تاثیر نامحسوس بازدارنده جایگزین گردد، وجود دارد. در این تحقیق، DBSA و CDEA ماکزیمم قدرت بازدارندگی خود را در ppm 10000 نشان می‌دهند. برای اجتناب از ته نشین شدن آسفالتین در طول تزریق حلال به درون مخازن هیدروکربنی، استفاده از عوامل ایجاد کننده‌ی نیروهای نگهدارنده یک موضوع برگزیده است، اما بدلیل جایگزین شدن پراکندگی و جذب در ساختارهای متخلخل رسوبات زیرزمینی، آمفیفیلیک در معرض رقت شدید قرار دارد و در حالی که در سرتاسر مخازن تکثیر شده است کارایی خود را از دست می دهد.



شکل 10: مقایسه بین اثر بازدارندگی افزودنی های مختلف برای نفت



شکل 11: مقایسه بین اثر بازدارندگی افزودنی های مختلف برای نفت

**منابع**

[1] Mousavi Dehghani, A.," Comparison of mmfh performance and solid model to predict the effect of type and amount of sour gas injection" Petroleum Research J., pp.105-113, In Persian, (2014).

[2] Fan, T., Wang, J., Buckley. J., "Evaluating crude oils by SARA analysis", society of petroleum engineers, (2002).

[3] Jamaluddin, A., Creek, J., Kabir, C. S., McFadden, J. D., Cruz, D., Manakalathil, J., Joshi, N., Ross, B., "Laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability", J Can Pet Technol, Vol. 41, No. 7, pp. 44–52, (2002).

[4] Buenrostro-Gonzalez, E., Lira-Galeana, C., Gil-Villegas, A., Wu, J., "Asphaltene precipitation in crude oils: theory and experiments", AIChE J, Vol. 50, No. 10, pp. 2552–2570, (2004).

[5] Jamaluddin A., Creek, J., Kabir, C. S., McFadden, J. D., D’Cruz, D., Joseph M. T., Joshi, N., Ross, B., "A comparison of various laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability", Presented in SPE Asia Pacific improved oil recovery conference, SPE 72154, Society of Petroleum Engineers, (2001).

[6] Escobedo, J., Mansoori, G., "Viscometric determination of the onset of asphaltene flocculation: a novel method", SPE Prod Facil Vol. 10, No. 2, pp. 115–118, (1995).

[7] Aquino-Olivos, A., Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S. I., Lira-Galeana, C., "Investigations of inhibition of asphaltene precipitation at high pressure using bottomhole samples", Energy Fuels, Vol. 15, pp. 236-240, (2001).

[8] Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat. A., Zhang, D., Allenson S,Creek, J., Kabir. S., Jamaluddin, A., Marshall, A., Rodgers, R., "Asphaltenes—problematic but rich in potential", Oilfield Rev, Vol. 19, No. 2, pp. 22–43, (2007).

1. Aromaticity Index [↑](#footnote-ref-1)
2. Colloidal Instability Index [↑](#footnote-ref-2)
3. Refractive Index [↑](#footnote-ref-3)
4. Saturates, Aromatics, Resin, Asphaltene [↑](#footnote-ref-4)
5. Asphaltene onset pressure [↑](#footnote-ref-5)
6. Gravimetric method [↑](#footnote-ref-6)
7. HPHT Filtration test [↑](#footnote-ref-7)
8. HPHT Filtration test [↑](#footnote-ref-8)
9. Aquino-Olivos [↑](#footnote-ref-9)
10. Upper Boundary of asphaltene precipitation [↑](#footnote-ref-10)