

مدل ترمودینامیکی پیش بینی رسوب آسفالتین در مخازن زیر زمینی نفت

محسن وفايي سفتي ، حسين شيخ زاده

دانشگاه تربیت مدرس ، دانشکده فنی مهندسی ، بخش مهندسی شیمی ، تهران ، تقاطع بزرگراه

دکتر چمران و جلال آل احمد

hsheykhzadeh @ Yahoo.com

چکیده :

بازده چاههای نفت خام، توسط رسوب و انسداد آسفالتینها، کاهش پیدا می کند. رسوب آسفالتین معمولاً یک پروسس برگشت ناپذیر است . یک سؤال قابل توجه در صنعت نفت این است که کی و چه مقدار و تحت چه شرایطی مواد آلی سنگین مثل آسفالتین رسوب می کنند؟ در اثر تزریق گازهای مختلف در مخازن نفتی آسفالتین ها رسوب می کنند. در جلوگیری از رسوب گذاری، دانستن حلالیت آسفالتین به صورت تابعی از دما، فشار و اجزاء سازنده فاز مایع نفت ضروری است . بررسی ما شامل، انتخاب یک مدل ترمودینامیکی با استفاده از معادله حالت پینگ رابینسون وبر مبنای رفتار فازی مخلوطها و تئوری پلیمر چند توزیعی فلوری هاگینز در توصیف و پیش بینی تشکیل رسوب ، اجرای برنامه کامپیوتری جهت اندازه گیری رسوب آسفالتین و تست مدل با نتایج تجربی بدست آمده می باشد.

واژه های کلیدی : آسفالتین؛ رسوب آسفالتین؛ حلالیت آسفالتین ؛ مدل ترمودینامیکی

مقدمه:

کلاهی در بالاترین قسمت مخزن و بالای لایه نفت قرار دارد. وانسبسط آن باعث رانش طبیعی نفت به قسمت پائین مخزن و به طرف چاههای تولیدی می شود.

مخازن نفتی در بدو اکتشاف عموماً از نظر خواص

فیزیکی سیال درون مخزن به دو صورت:

در مخازن زیر اشباع ، با ادامه افت فشار، قسمت معتناهی از گاز محلول در نفت از آن جدا شده و به سمت بالای مخزن حرکت می کند و پس از تشکیل کلاهی گازی، مشابه مخزن اشباع عمل میکند. برای

اشباع شده (Saturated Reservoir) و زیر

اشباع (Under Saturated Reservoir) تقسیم

بندی می شوند. در مخزن اشباع شده ، گاز اضافی به صورت

مولکولی بوده و ساختمان آنها از چاهی به چاه دیگر مختلف می باشد.

اهمیت ساختار مولکولی آسفالتین ها در فرایند نفت شبیه به اهمیت ساختمان گسترول های موجود در خون شریانهای بیمار است.

بر اساس روشهای فیزیکی شامل NMR، VPO و اشعه ایکس، سانتریفوژ قوی و روشهای شیمیائی شامل اکسیداسیون، هیدروژناسیون و ...، ساختمان آسفالتین را می توان بصورت $C_{74}H_{87}NS_{20}$ نشان داد. [۲]

حل مشکل رسوب آسفالتین مستلزم آنالیز مفصل نفت، از نقطه نظر میکروسکوپی و مدلهای مولکولی است که بتواند رفتار آنها را در درون مخلوطهای هیدروکربنی توصیف نماید.

۱-مدل سازی رسوب آسفالتین از ترکیبات نفتی

۱-۱ -مدل سوسپانسیونی

عامل سوسپانسیون آسفالتین، رزین ها می باشند. رزینها جذب آسفالتین شده و آنها را شناور می سازند. استفاده از این مدل نیازمند محاسبه پتانسیل شیمیائی رزین های موجود در محلول ورزین جذب شده بر روی سطح ذره آسفالتین می باشد. از آنجائی که دمای مخزن بقدری بالاست که اجازه تعیین غلظت بحرانی رزین $(\Phi_R)_{crit}$ در نفت را با

افزایش انرژی رانش و بازیافتهای ثانویه نفت با توجه به خواص فیزیکی مخزن و ترکیبات آن و همچنین دسترسی به سیال، دانش و اقتصاد طرح از روشها و سیالات مختلفی از جمله روش تزریق گاز طبیعی استفاده می شود.

اثر ترکیب اجزاء، فشار و دما بر روی رسوب های مختلف، متفاوت می باشد. بطور مثال اثر خواص فوق بر روی رسوب آسفالتین با رسوب واکس کاملا متمایز است این اختلافهای اساسی بین رسوبها، دلایل اصلی ما در جهت ارائه یک مدل ترمودینامیکی برای رسوب آسفالتین می باشد. [۱]

طبیعت و مشخصات آسفالتین و رزین

بررسی ساختار شیمیائی رزین ها و آسفالتین ها بعلا طبیعت پیچیده آنها، بسیار مشکل می باشد.

فرض بر این است که آسفالتین ها محصول اکسیداسیون رزینهای طبیعی بوده و برعکس رزینهای طبیعی نتیجه هیدروژناسیون ترکیبات آسفالتی می باشند. آسفالتین ها عامل تولید هیدروکربونهای سنگین نفتی هستند. و انواع آنها بعلا بر خورداری هیدروکربونهای آروماتیک چند حلقوی از مقادیر مختلف اکسیژن و سولفور، متنوع هستند.

در حرارت بالای $300 - 400^{\circ}C$ ، آسفالتین ها متلاشی شده و به کربن و محصولات فرار تبدیل می شوند. علت رنگ سیاه نفت خام بواسطه وجود آسفالتین هاست. مولکولهای آسفالتین دارای محدوده وسیع از اوزان

یک حلال خاص نمی دهد، رابطه زیر برای برون یابی

$(\Phi_R)_{crit}$ تا دمای مخزن بکار می رود:

$$\{(\Phi_R)_{crit}\}_{T_2} = \{(\Phi_R)_{crit}\}_{T_1} \alpha^{(T_2 - T_1)/T_2 T_1} \quad (1)$$

α ، ثابتی است که بطریق تجربی تعیین می شود.

۲-۱- مدل سنتیک تجمع آسفالتین ها (Fractal

Aggregation)

این مدل توانایی پیش بینی مقدار رسوب آسفالتین

در نفت خام را تحت نفوذ حلالهای امتزاج پذیر دارد. رزینها

مقدار انعقاد آسفالتین را کاهش می دهند. بکارگیری

تئوری سنتیک در تئوری محلولهای پلیمری غیرهمگن،

امکان توصیف مکانیزم مناسب رشد توده آسفالتین و جنبه

های هندسی توده آسفالتین در نفت به واسطه فاکتورهای

مختلف را فراهم می سازد.

۱-۳- مدل ته نشینی الکتروستاتیکی

در این مدل، انعقاد ذرات مواد آلی سنگین بدلیل

پتانسیل ایجاد شده از حرکت جریان نفتی که شامل ذرات

جامد باردار می باشد، بررسی می شود. اگر پتانسیل جریان

ایجاد شده در طول جریان نفت در تخلخل مخازن، یا چاهها

و یا لوله ها به اندازه کافی زیاد باشد، این امر می تواند به

انعقاد مضاعف ذرات آسفالتین و ذرات باردار دیگر کمک

کند. که باعث ایجاد دو فاز با بار مخالف می گردد (فاز

آسفالتین مثبت و فاز نفت منفی). [۳]

۱-۴- مدل مینیم سازی انرژی آزاد گپس

حالت فاز رسوب داده با استفاده از انرژی آزاد

گپس بیان میشود. در این مدل ۴ مرحله زیر بررسی

میشود: [۴]

الف- انرژی آزاد انتقال و تغییر شکل مولکولهای آسفالتین

ب- انرژی آزاد فصل مشترک تشکیل هسته - آسفالتین

ج- انرژی آزاد گپس فاز مایع

د- انرژی آزاد گپس فاز ته نشین شده

۱-۵- مدل پیشنهادی - مدل ترمودینامیک پیوسته

فرض می کنیم که دو عامل زیر باعث حلالیت

متقابل اجزاء در ترکیب پیچیده مخلوط نفت خام

می باشند:

الف - نسبت ذرات و مولکولهای قطبی به غیر قطبی

ب - نسبت وزن های مولکولی سنگین به سبک

اساساً ترکیبات قطبی و غیر قطبی درهم غیر قابل

حل می باشند و مولکولهای سنگین و سبک هممنوع،

بصورت جزئی در هم حل می شوند (بسته به اختلاف بین

وزن مولکولی آنها).

در ترکیبات پیچیده نفت خام، اجزاء ممکن است تا یک

نسبت معینی از هر نوع مولکول متقابلاً در همدیگر حل

شوند. و با وارد شدن یک حلال، این نسبت ممکن است

تغییر کرده، سپس مولکولهای سنگین و یا قطبی بصورت

یک فاز مایع دیگر و یا بصورت فاز جامد از مخلوط

جداشوند. در اینجا از تئوری محلولهای پلیمری برای

مدلسازی (نقطه شروع شکل گیری فاز جامد و مقدار جامد) استفاده می شود. بدلیل دامنه وسیع اندازه و وزن مولکولی، آنها را بصورت پلیمرهای پخش شده غیرهمگن در نظر می گیریم

شیوه محاسبه خواص آسفالتین

در محاسبه خواص حلالیت آسفالتین، نفت را یک مخلوط مایع دوتایی شامل آسفالت a و حلال S در نظر می گیریم. در مرحله شروع لخته شدن، کسر حجمی آسفالتین از آسفالت نامحلول Φ_a ، درست برابر با ماگزیمم مقدار کسر حجمی حلالیت آن در حلال $(\Phi_a)_{max}$ می باشد. با استفاده از خواص حلال، حجم مولی V_s و پارامتر حلالیت δ_s ، حجم مولی آسفالتین V_a و از روی $(\Phi_a)_{max}$ ، پارامتر حلالیت δ_a را محاسبه می کنیم.

حجم مولی آسفالتین ها V_a بین ۱ تا $10 \frac{m^3}{Kmol}$ و مقادیر پارامتر حلالیت آسفالتین بصورت تابعی از دما محاسبه شده است [۵]

$$\frac{1}{\delta_a} \left(\frac{d\delta_a}{dT} \right) = 1.07 \times 10^{-3} K^{-1} \quad (2)$$

از آنجائیکه مقدار آسفالت لخته شده بطریق تجربی مشخص است. مدل ما بجای رسوب، آسفالتین محلول را پیش بینی می کند

تئوری فلوری - هاگینز (Flory-Huggins)

در این تئوری ابتدا دو فاز مایع و گاز محاسبه می شوند، سپس رسوب آسفالتین را با استفاده از یک تئوری فلوری - هاگینز اصلاح شده محاسبه می کنیم. در حالت تعادل، پتانسیل شیمیایی آسفالتین بین فاز جامد A و فاز مایع B بصورت زیر خواهد بود. [۶]

$$\mu_i^A = \mu_i^B \quad (3)$$

در رابطه فلوری هاگینز، پتانسیل شیمیایی جزء i بصورت زیر آمده است:

$$\frac{\mu_i - (\mu_i)_{ref}}{RT} = \ln(\Phi_i) + 1 - \frac{V_i}{V_m} + x_i \quad (4)$$

$(\mu_i)_{ref}$ = پتانسیل شیمیایی جزء مایع خالص i در شرایط استاندارد

$$\Phi_i = \text{کسر حجمی جزء } i$$

$$\Phi_i = \frac{x_i V_i}{V_m} \quad (5)$$

V_m = حجم مولی و X_i پارامتر برهم کنش متقابل که توسط رابطه هیلدبراند (Hilde Brand) محاسبه می شوند:

$$V_m = \sum x_i V_i \quad (6)$$

$$x_i = \frac{V_i}{RT} (\delta_m - \delta_i)^2 \quad (7)$$

$$x_i = \text{کسر مولی جزء } i$$

δ_m و δ_i توسط رابطه زیر داده شده است:

$$\delta_m = \sum \Phi_i \delta_i \quad (8)$$

T دمای مطلق و R ثابت جهانی گازها می باشد.

وقتی که فاز ته نشین شده را آسفالتین خالص در نظر بگیریم با فرض فوق و از نتیجه مجموعه روابط اخیر رابطه زیر بدست می آید:

$$(\Phi_a)_{\max} = EXP \left\{ \frac{V_a}{V_L} \left[1 - \frac{V_L}{V_a} - \frac{V_L}{R_T} (\delta_a - \delta_L)^2 \right] \right\} \quad (9)$$

تئوری فوق مقدار کسر حجمی آسفالتین محلول در نفت را بیان می کند. [7]

تعیین ثابت های تعادل

شکل (۱) نشان دهنده روش تعیین ثابتهای تعادل

مخلوط هیدروکربنی می باشد. برای این محاسبه، باید فشار (P)، دمای سیستم (T) و ترکیب کلی مخلوط (Z_i) معلوم باشد. روش انجام محاسبه در مراحل زیر خلاصه می گردد: مرحله (۱) برای هر جزء موجود در مخلوط، یک ثابت تعادل اولیه در شرایط فشار و دمای سیستم فرض می شود.

از معادله Wilson می توان مقادیر k_i را برای

شروع بدست آورد.

$$k_i^A = \frac{P_{C_i}}{P} EXP[5.37(1 + \omega_i)(1 - \frac{T_{C_i}}{T})] \quad (10)$$

$k_i^A =$ برای جزء i (ثابت تعادل فرض شده)

مرحله (۲) با استفاده از ترکیب کلی و ثابتهای تعادل

حدس زده شده، محاسبات تبخیر آبی بشرح نمودار انجام

می گیرد.

مرحله (۳) به کمک ترکیب فازهای مایع (X_i) و گاز (Y_i) محاسبه شده، ضرایب فوگاسیته (ϕ_i^l) و (ϕ_i^v) برای هر جزء در این فازها محاسبه می گردند. مرحله (۴) مجموعه ثابتهای تعادل جدید به کمک معادله زیر تعیین می شوند:

$$k_i = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} \quad (11)$$

مرحله (۵) رسیدن به جواب توسط شرط زیر

بررسی می گردد:

$$\sum_{i=1}^n [(k_i / k_i^A) - 1]^2 \leq \varepsilon \quad (12)$$

پس از اطمینان از K_i محاسبه شده، ترکیب نفت مایع X_i محاسبه و به کمک شکل تغییر یافته معادله پینگ راینسون حجم نفت مایع V_L ، بدست می آید سپس کسر حجمی اجزا نفت و متعاقب آن مقدار کل آسفالتین محلول در نفت محاسبه و با تفاضل از کل آسفالتین موجود در نفت، مقدار کل رسوب آسفالتین حاصل خواهد شد.

با به بکارگیری روش Katz و whitson نسبت به

تفکیک و گروه بندی برش اجزاء C_{7+} اقدام می کنیم.

۲- داده های نفتی مورد استفاده

الف- نوع و ترکیب گاز تزریقی عبارتست از متان، اتان،

پروپان، بوتان و چند گاز دیگر به شرح جدول (۱) می باشد.

ب- نوع و ترکیب نفت خام مورد استفاده متشکل از چهار

نوع نفت به شرح جدول (۲) می باشد

۳- نتایج

این نتایج بر دو دسته تقسیم می شوند:

۱-۳- نتایجی که بر اساس تاثیر فشار و دماهای مختلف روی

حلالیت آسفالتین و نفت بدست آمده است. این نتایج در

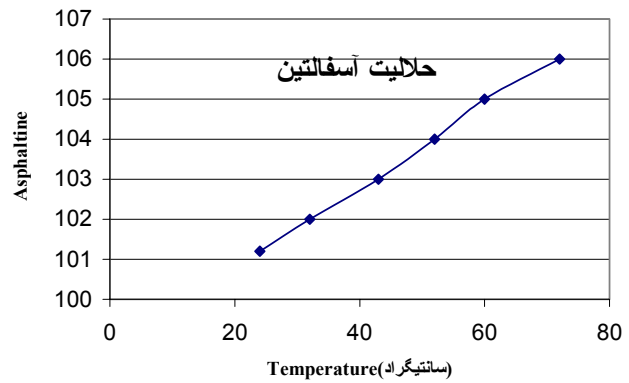
شکلهای (۲) و (۳) نشان داده شده است

۲-۳- نتایجی که بر اساس میزان تاثیر فشار و نسبت گازهای تزریقی روی حلالیت و رسوب آسفالتین در مخازن نفتی حاصل شده است. این نتایج در شکل های (۴) الی (۶) نشان داده شده است و میزان انحراف نتایج حاصل از برنامه با نتایج آزمایشگاهی در جداول (۳) و (۴) آورده شده است.

جدول ۳- میزان انحراف مقدار پیش بینی شده با مقدار

تجربی در نفت (۴) در اثر گاز Scrubber

رسوب آسفالتین (درصد حجم مخزن)			
Solvent mole% (گاز)	پیش بینی	تجربی	میزان خطا %
۰,۰	۱۵,۵	۱۵,۰۶	۲,۹
۴۰	۱۵,۸۶	۱۵,۶۱	۱,۶
۵۰	۱۶,۵	۱۵,۷	۵,۱
۶۰	۱۶,۰۵	۱۴,۵۲	۱۰,۵

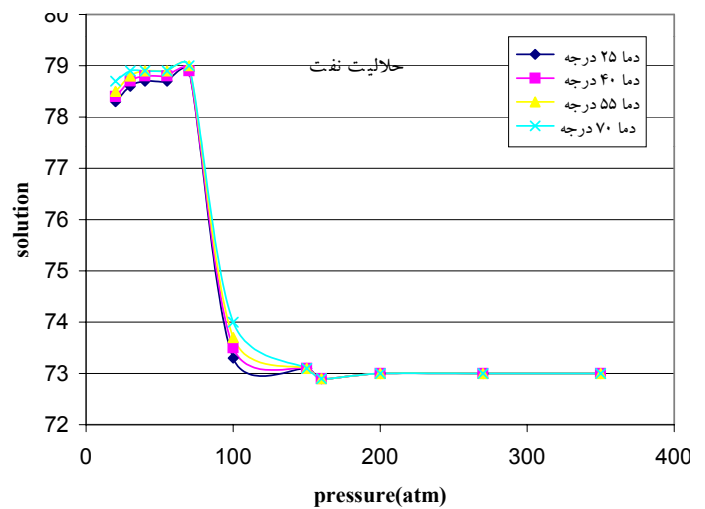


شکل ۲- اثر دما روی پارامتر حلالیت آسفالتین

جدول ۴- میزان انحراف مقدار پیش بینی شده با مقدار

تجربی (نفت ۴) - تاثیر فشار

رسوب آسفالتین (درصد حجم مخزن)			
فشار (atm)	پیش بینی	تجربی	میزان خطا %
۷۰	۱۶,۳۵	۱۵,۷۳	۳,۹
۱۳۷	۱۵,۸۶	۱۴,۶۸	۵,۹
۲۰۶	۱۵,۸۱	۱۵,۰۶	۵,۰
۲۷۲	۱۵,۷	۱۴,۸۶	۵,۷



شکل ۳- اثر دما روی پارامتر حلالیت نفت

۴- نتیجه گیری

تعداد کربن گاز تزریقی بیشتر شود مخلوط امتزاج پذیرتر

شده و کمتر موجب تشکیل دو فاز سبک و سنگین می

گردد و در نتیجه مقادیر رسوب کاهش می یابد.

۴-۶- افزایش دما باعث افزایش پارامتر و میزان حلالیت

آسفالتین می شود در حالیکه افزایش دما باعث کاهش

پارامتر حلالیت نفت می گردد.

۴-۷- بهره برداری ثانویه در دمای بالاتر از شرایط حاکم بر

مخزن و نوع گاز تزریقی با تعداد کربن بیشتر دارای بازده

بیشتر خواهد بود.

۴-۸- با عنایت بر اینکه در نقطه حباب بیشترین رسوب را

داریم و رسوب آسفالتین بیشتر یک فرایند برگشت ناپذیر

است، شرایط حاکم بر مخزن بگونه ای تنظیم گردد که

فشار همواره پایین تر یا بالاتر از نقطه حباب باشد.

۴-۱- روش ترمودینامیکی حاضر با عنایت به کارائی آن در

گستره بالائی از دما، فشار و انواع گاز مورد استفاده و

نزدیک بودن نتایج حاصل از آن با داده های آزمایشگاهی

یک روش مناسب برای پیش بینی مقدار رسوب آسفالتین

می باشد.

۴-۲- هرچه برش هپتان و سنگینتر نفت، به تعداد کربن و

برشهای یکپارچه بیشتر تفکیک گردد نتایج حاصله از

محاسبات دقیق تر خواهد بود.

۴-۳- افزایش دما، باعث افزایش فشار نقطه حباب خواهد

شد.

۴-۴- میزان حلالیت آسفالتین در فشارهای پایین بیشتر بوده

و با افزایش فشار، کاهش یافته بطوریکه در نقطه حباب به

حداقل مقدار ممکن می رسد و پس از این نقطه میزان

حلالیت مجدداً افزایش می یابد و این با رابطه فلوری - هاگینز

قابل توجیه می باشد بعلت اینکه با توجه به ثابت ماندن حجم

مولی و پارامتر حلالیت آسفالتین، میزان حلالیت نفت

کاهش پیدا می کند علی ایحال با توجه بر اینکه پس از نقطه

حباب هیچگونه تغییری در ترکیب درصد نفت ایجاد

نمی شود بنابراین از این نقطه به بعد پارامتر حلالیت نفت

تغییر نمی یابد.

۴-۵- با افزایش اجزاء سنگین نفت (برش C_7+) و همچنین

افزایش تعداد کربن گاز تزریقی میزان حلالیت افزایش یافته

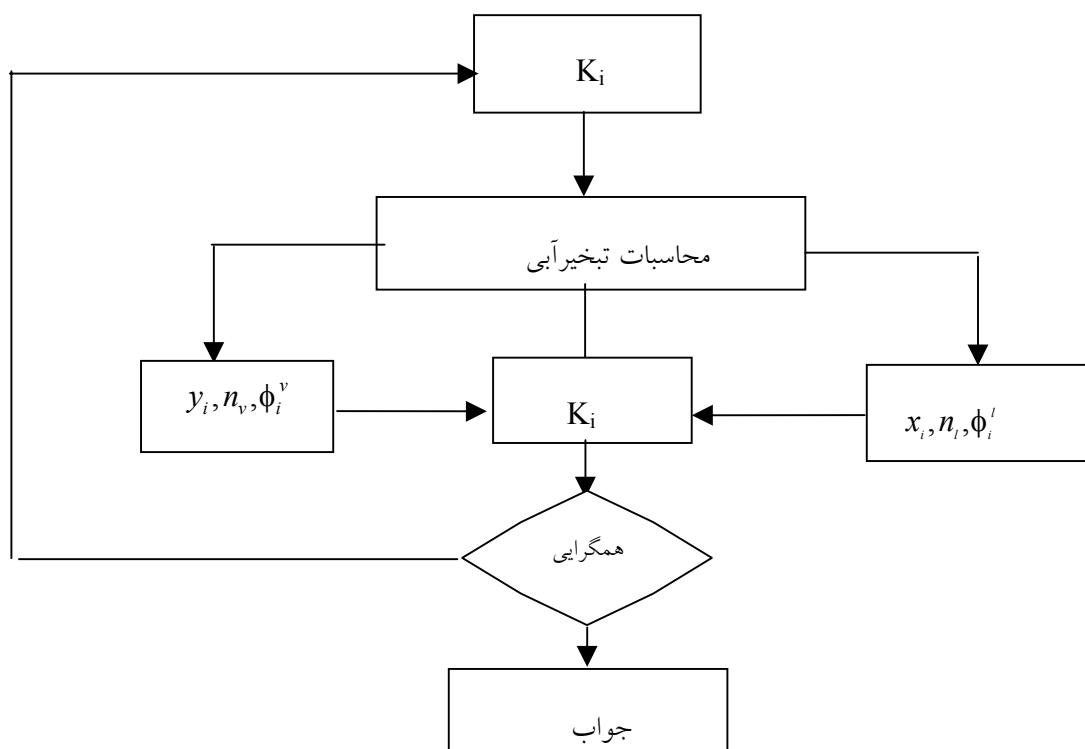
و متعاقباً میزان رسوب کاهش می یابد بعلت اینکه هرچه

جدول ۱- ترکیب انواع گاز مورد استفاده

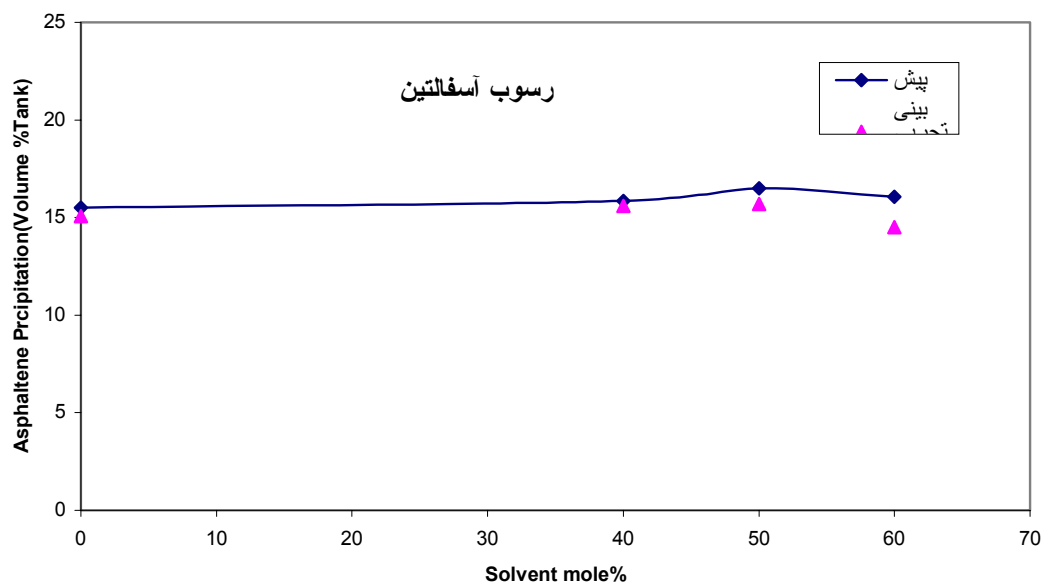
جزء ترکیبی	گاز (۴) Separator ترکیب درصد اجزاء	گاز (۳) Scrubber ترکیب درصد اجزاء	گاز (۲) فلات ایران ترکیب درصد اجزاء	گاز (۱) HCG ترکیب درصد اجزاء
C_1	۷۸,۹۵	۰	۸۵,۸۴	۳۰,۳۳
C_2	۹,۹۹	۰	۵,۸۵	۲۶,۹۲
C_3	۵,۶۶	۰	۲,۸۲	۱۳,۰۹
nC_4	۰,۷۵	۰	۰,۴۷	۱,۲۶
iC_4	۱,۵۷	۰	۱	۴,۶۶
nC_5	۰,۴	۰	۰,۳۷	۰,۷۷
iC_5	۰,۳۷	۰	۰,۴	۱,۲۶
C_6	۰,۱۹	۰	۰,۰	۰,۷۸
C_{7+}	۰,۰۶	۰	۰,۰	۰
CO_2	۱,۸۶	۸۵	۲,۷۶	۱۷,۷۶
N_2	۰,۲	۰	۰	۳,۱۷
H_2S	۰	۱۵	۰	۰
$MW_{Solvent}$	۰	۴۲,۵	۰	۳۳
γ_{C7+}	-	-	-	-

جدول ۲- ترکیب درصد یک مول نفت

جزء ترکیبی	نفت (۷) ترکیب درصد اجزاء	نفت (۶) ترکیب درصد اجزاء	نفت (۵) ترکیب درصد اجزاء	نفت (۴) [۷] ترکیب درصد اجزاء
C_1	۳۸,۲۵	۹,۵۸	۶,۰۴	۳۶,۳۷
C_2	۶,۱۶	۱۲	۷	۳,۴۷
C_3	۵,۰۷	۶,۸۳	۶,۸۶	۴,۰۵
nC_4	۱	۰,۸۷	۰,۸۳	۰,۵۹
iC_4	۲,۸۴	۳,۷۸	۳,۴۵	۱,۳۴
nC_5	۱,۳۲	۱,۴۲	۰,۷	۰,۷۴
iC_5	۱,۶۲	۲,۶۲	۳,۴۶	۰,۸۳
iC_5	۱,۶۲	۲,۶۲	۳,۴۶	۰,۸۳
C_6	۲,۳۱	۴,۹۵	۳,۱۶	۱,۶۲
C_{7+}	۴۰,۴۶	۵۱,۴۳	۶۶,۶۸	۴۷,۹۵
CO_2	۰,۹۷	۶,۴۷	۱,۴۲	۲,۴۶
N_2	۰	۰,۰۵	۰,۵۱	۰,۵۷
H_2S	۰	۰	۰	۰
MW_{C7+}	۲۴۵	۲۷۱	۲۸۱	۳۲۹
γ_{C7+}	۰,۸۷۳	۰,۹۱۵۱	۰,۹۰۲۰	۰,۹۵۹۴

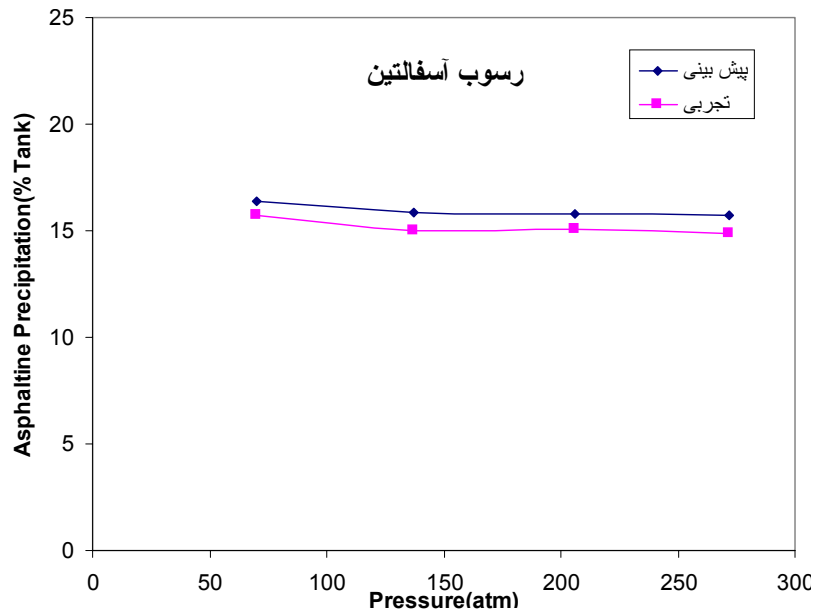


شکل ۱- نمودار جریان‌ی تعیین ثوابت تعادل توسط معادله حالت P.R

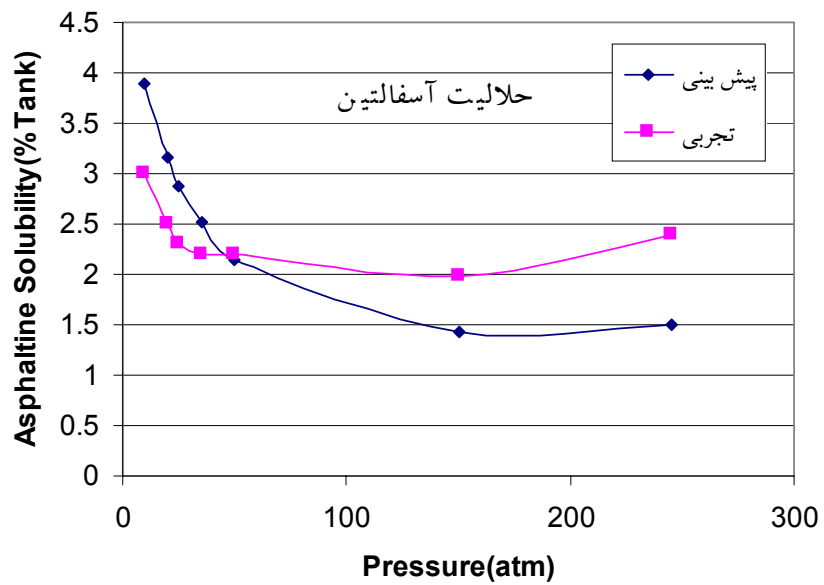


شکل ۴- میزان رسوب آسفالتین در نفت (۴) در اثر تزریق گاز Scrubber در دمای ثابت ۱۰۰ درجه سانتیگراد و

فشار (atm) ۲۰۶



شکل ۵- میزان رسوب آسفالتین در نفت (۴) در اثر اعمال فشارهای مختلف در دمای ثابت ۱۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۶- اثر فشار روی میزان حلالیت آسفالتین در نفت شماره (۷) در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد

منابع و مراجع

1. Alexey,I.,Victoro,"Thermodynamic Micellization Model of Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids" AichE Journal , Vol.42,No.6,June 1996
2. Yen,T.F."Structural Differences Between Asphaltene Isolated" Chem. Asph.199
3. Mansoori,G.A."Asphaltene Deposition and Its Control" UIS December 27,1998
4. Firoozabadi, A. "Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs" McGraw Hill,1999.
5. Hirschberg , A.and Meijer , J.G."Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation"Society of Petroleum Eng.Journal, June. 1984 P 283-293
6. Tager,A."Physical Chemistry of Polymers" Mir Publishers,1978
7. Nancy,E. and Samir , F. "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation"J.P.T.,November 1990