

مدل سازی ترمودینامیکی فرآیند آسفالتین زدایی از نفت خام با استفاده از حلال های سبک آلکانی

ترانه جعفری بهبهانی*

عضو هیئت علمی (استادیار) پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری های پالایش و فراورش نفت، تهران، استان

تهران، ایران

دریافت: ۹۳/۵/۳۱ پذیرش: ۹۴/۷/۱

چکیده

یکی از فرآیندهایی که جهت استخراج آسفالتین از نفت خام و فرآورده های سنگین نفتی به کار می رود، فرآیند استخراج آسفالتین با حلال های سبک آلکانی می باشد. در این مقاله به بررسی پدیده رسوب آسفالتین در نفت خام در حین فرآیند تیتراسیون نفت با حلال های آلکانی پرداخته شده است. بدین منظور پس از معرفی مدل های موجود ترمودینامیکی، مدل سازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین ناشی از فرآیند تیتراسیون نفت با حلال های آلکانی توسط سه مدل ترمودینامیکی جامد، PC-SAFT و Flory-Huggins انجام شده است. نتایج مدل سازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین توسط مدل های مورد مطالعه نشان می دهد که مدل PC-SAFT با داشتن میزان انحراف ۴/۰۵ تا ۶/۱۷ درصد بالاترین دقت را در میان مدل ها در پیش بینی میزان رسوب آسفالتین دارا می باشد. همچنین مدل جامد با میزان انحراف ۱۰/۰۳ تا ۲۱/۳۰ پایین ترین دقت را در میان مدل های مورد مطالعه در پیش بینی رسوب آسفالتین دارا می باشد. دقت مدل Flory-Huggins در پیش بینی رسوب آسفالتین مابین مدل جامد و PC-SAFT می باشد.

کلمات کلیدی: رسوب آسفالتین، تیتراسیون با حلال های آلکانی، آسفالتین زدایی

مقدمه

آسفالتین از اجزاء سنگین نفت خام بوده که در شرایط فشار و دمای اولیه مخزن، به صورت محلول می باشد و در حضور آلکان های نرمال مانند نرمال پنتان و یا نرمال هپتان رسوب می کند. آسفالتین محلول در نفت، در اثر تغییرات فشار، دما و یا تغییرات در ساختار ترمودینامیکی نفت ناپایدار شده و شروع به رسوب گذاری می کند. رسوب آسفالتین ممکن است در داخل مخزن، حفره چاه و یا در تاسیسات سطحی به وجود آمده و

*jafarit@ripi.ir

مشکلات عملیاتی را ایجاد کند. مکانیسم رسوب آسفالتین بسیار پیچیده بوده و تحقیقات در این زمینه موضوع روز می‌باشد. معمول‌ترین مدل‌هایی که برای پیش‌بینی رسوب آسفالتین وجود دارد، در گروه مدل‌های ترمودینامیکی قرار می‌گیرند. از اواسط سال ۱۹۸۰ تاکنون مدل‌های زیادی برای پیشگویی نقطه تشکیل رسوب و مقدار رسوب آسفالتین پیشنهاد شده‌اند. با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی می‌توان میزان آسفالتین جدا شده از نفت تحت شرایط مختلف از جمله تغییر در فشار، دما و یا ترکیب اجزا سازنده نفت (همچون تزریق گاز) را پیش‌بینی نمود. این مدل‌ها را می‌توان به پنج گروه طبقه بندی کرد: مدل حلالیت، مدل جامد، مدل کلوئیدی، مدل مایسل، مدل‌های SAFT، مدل‌های ابعادی.

مدل‌های حلالیت

روش ترمودینامیکی بسیار رایج در توصیف حلالیت آسفالتین، به‌کارگیری پارامتر حلالیت یا مفهوم دانسیته انرژی پیوستگی می‌باشد. هیشبرگ^۱ و همکاران در سال ۱۹۸۴ اولین مدل ترمودینامیکی را برای توصیف رفتار آسفالتینها در سیالات مخزن در اثر تغییرات فشار دما یا ترکیب درصد ارائه دادند [۱]. این مدل براساس تئوری ساده شده فلوری هاگینز^۲ [۳و۲] است و پایداری آسفالتین را به صورت تعادل محلول برگشت پذیر توصیف می‌کند. به‌جای حل مدل تعادل سه فازی، هیشبرگ ترکیبی از مدل بخار - مایع و مدل مایع - مایع را به‌کار برد. ابتدا با استفاده از معادله حالت SRK محاسبات تعادلی مایع - بخار را انجام داده و ترکیب فاز مایع بدون در نظر گرفتن رسوب آسفالتین تعیین شد. سپس مقدار آسفالتین رسوب کرده از فاز مایع به‌وسیله تئوری فلوری - هاگینز محاسبه گردید. فرضیاتی که هیشبرگ و همکاران در توسعه مدل خود به‌کار بردند به شرح زیر است:

۱- آسفالتین رسوب کرده به‌عنوان فاز مایع در نظر گرفته می‌شود. بنابراین حالت‌های مرجع برای هر دو فاز آسفالتین رسوب کرده و آسفالتین حل شده یکسان انتخاب می‌شود.

۲- فاز رسوب کرده آسفالتین خالص است.

۳- تئوری فلوری - هاگینز با فرض این که کسر حجمی حلال در محلول واحد است، ساده می‌شود. در این مدل فرض شده است آسفالتین در نقطه آغاز تشکیل رسوب در تعادل با آسفالتین محلول قرار دارد یعنی پتانسیل شیمیائی آن در دو فاز با هم برابر است. اگرچه این مدل نتایج بعضاً قابل قبولی در صنعت نفت به دست داده است، اما توانایی آن در نشان دادن رفتار مشاهده شده، به‌طور کلی ضعیف بوده است. در سال ۱۹۸۵ گریفیت^۳ [۴] یک مدل ساده برای حلالیت آسفالتین ارائه دادند. در این روش تئوری محلول با قاعده در سیستم نفت خام به کار رفته است. بارزترین مزیت این روش محاسبه حلالیت از خواص اجزاء خالص است. پارامترهای ورودی مدل عبارتند از جرم مولکولی، دانسیته و حلالیت آسفالتین و مالتن یا حلال. در سال ۱۹۸۵ منصوری و همکاران^۴ [۵]، تئوری محلول پلیمر را برای توسعه یک مدل پیشگویی

¹ Hirschberg

² Huggins - Flory

³ Griffith

⁴ Mansoori

رسوب آسفالتین، به کار بردند. در سال ۱۹۹۰ بارک^۱ [۶] و همکاران رسوب آسفالتین را در چندین مخلوط نفت حلال در شرایط مخزن بررسی کردند. آن‌ها مدل هیشبرگ و همکاران را برای داده‌های آزمایشگاهی - شان به کار بردند. در این تحقیق مدل مذکور در پیشگویی نقطه شروع رسوب آسفالتین بر اثر تغییرات فشار، دما و ترکیب درصد دقت خوبی داشت؛ ولی در برازش مقدار آزمایشگاهی رسوب، ناتوان بوده است. در سال ۱۹۹۱ کواناکا^۲ [۷] مدل ترمودینامیکی منصور و همکاران [۵] را تعمیم دادند. در مدل پیشنهادی فرض شد که آسفالتین شامل اجزای مشابه با مولکول‌های پلیمری است به طوری که تابع پیوسته توزیع گاما را برای جرم مولکولی آن به کار بردند. این مدل برای پیشگویی رفتار فازی فشار بالا و ناحیه فشار - ترکیب درصد رسوب آسفالتین در مخلوط نفت - دی اکسید کربن به کار برده می‌شود. در سال ۱۹۹۵ سیمونو^۳ [۸] و همکاران مدل رسوب را بر اساس ترمودینامیک محلول پلیمری ارائه دادند. در این مدل فرض شد که در جداسازی فازی، فاز آسفالتین به صورت هسته در می‌آید که شامل آسفالتین و حلال می‌باشد. اعتقاد بر این است که این مدل تئوری محلول پلیمری را به خوبی به کار برده است و به این دلیل رفتار فازی آسفالتین را به شکل مناسبی بیان می‌کند. علی‌رغم این، مدل فوق به مجموعه‌ای از داده‌های آزمایشگاهی برای مشخص‌سازی پارامترهای موجود نیاز دارد و عدم قطعیت در داده‌های موجود می‌تواند سبب انحراف جواب شود. در سال ۱۹۹۶ رسام دانا^۴ [۹] مدل هیشبرگ و همکاران را برای پیشگویی نقطه شروع رسوب و مقدار رسوب در شرایط اتمسفریک به کار بردند. در سال ۱۹۹۹ یانگ^۵ [۱۰]، و همکاران مدل حلالیت هیشبرگ را با در نظر گرفتن ضریب متقابل بین اجزای سبک و آسفالتین به کار بردند. همچنین آن‌ها برای محاسبه پارامتر حلالیت رابطه جدیدی را به جای استفاده از معادله حالت ارائه کردند. این مدل برای محلول‌های خیلی رقیق و متوسط موفقیت آمیز نبوده است.

مدل‌های تعلیق کلوئیدی آسفالتین

روشی دیگر برای مدل کردن رسوب آسفالتین بر اساس این فرض استوار است که آسفالتین‌ها به صورت ذرات جامد معلق کلوئیدی در نفت خام حضور دارند و به وسیله رانش مولکول‌های رزین جذب شده پایدار می‌شوند. لئونتاریتیس^۶ [۱۰] مدل ترمودینامیکی کلوئیدی را فرموله کرد که در آن پارامترهای موثر در پایداری سوسپانسیون کلوئیدی آسفالتین، در نظر گرفته شد. فرآیند رسوب آسفالتین به عنوان فرآیند برگشت ناپذیر منظور گردید. این فرضیه بر اساس یافته‌های آزمایشگاهی اتخاذ شد که آسفالتین‌های رسوب کرده نتوانستند دوباره در تماس با حلال‌های مختلف، حل شوند. مدل لئونتاریتیس شامل دو قسمت اصلی است. مدل استاتیکی برای محاسبه پتانسیل شیمیایی رزین‌ها و مدل دینامیکی که شامل رسوب آسفالتین می‌باشد. برای رسوب آسفالتین تحت شرایط استاتیکی تغییر دما، فشار یا ترکیب درصد سیستم لازم است.

¹ Burke

² Kawanaka

⁷ Cimino

⁸ Rassamdana

⁹ Yang

⁶ Leontarritis

این بخش از مدل پایه و اساس ترمودینامیکی دارد. زمانی که غلظت رزین از یک مقدار بحرانی پائین تر برود، مولکول‌های آسفالتین به هم چسبیده و با رسیدن به پائین‌ترین سطح انرژی، رسوب می‌کنند. این مقدار بحرانی با محاسبه پتانسیل شیمیایی بحرانی رزین (با استفاده از تئوری فلوری-هاگینز) از مقدار حلالیت رزین و داده‌های حجمی که در تعیین آزمایشگاهی نقطه شروع رسوب آسفالتین به دست آمده‌اند، مشخص می‌گردد. این مقدار بحرانی با پتانسیل الکتریکی که در شرایط مخزن یا فرآیند برای تعیین ایجاد رسوب، مقایسه می‌شود. چنانچه پتانسیل محاسبه شده در شرایط مخزن کم‌تر از مقدار بحرانی باشد، رسوب ایجاد خواهد شد. دو شیوه ارائه شده در این مدل (استاتیکی و دینامیکی) قادر به پیشگویی شرایط رسوب آسفالتین هستند، اما تعیین مقدار رسوب آسفالتین به وسیله آن‌ها امکان پذیر نیست. مدل کلوئیدی در حالت‌هایی که گسستگی یا جدا شدگی^۱ آسفالتین‌ها رخ می‌دهد، بسیار کاربرد دارد.

مدل‌های تشکیل مایسل‌های آسفالتین

در این مدل مولکول‌های آسفالتین بهم چسبیده و یک هسته مایسل تشکیل می‌دهند و به وسیله مولکول‌های رزین که در سطح هسته قرار می‌گیرند به حالت پایدار می‌رسند. در سال ۱۹۹۵ فیروزآبادی و همکاران^۲ [۱۱] این مدل را به وسیله تعادل کلوخه شوندگی و انرژی استاندارد آزاد گیبس مایسل شدن، فرموله کردند. در سال ۱۹۹۸ ویکتوروف^۳ [۱۲]، چند پراکندگی^۴ کلوخه‌های آسفالتین را در نظر گرفتند. روش ایشان بعداً توسط فیروزآبادی و همکاران^۵ [۱۳]، اصلاح گردید و با توصیف بیش‌تر فاز رسوب کرده همراه شد. در این مدل غلظت آسفالتین با به‌کارگیری روش مینیمم کردن انرژی آزاد گیبس فاز نفت خام و فاز رسوب کرده، تعیین می‌شود. نتایج حاصل از این مدل به‌خوبی با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت دارد. علی‌رغم این، مدل ارائه شده نیاز به یک سری پارامترهای مولکولی دارد که باید تخمین زده شوند. مراحل تشکیل رسوب آسفالتین توسط این روش در شکل‌های ۱ و ۲ ارائه شده است.

مدل‌های جامد

این مدل‌ها رسوب آسفالتین را به عنوان یک فاز تنه‌ای جامد در نظر می‌گیرند و فازهای مایع و گاز با استفاده از معادلات حالت مدل می‌شوند. در سال ۱۹۸۶ ون^۶ [۱۴] تعادل جامد-مایع را برای پیشگویی تشکیل واکس از مخلوط‌های هیدروکربنی به‌کار برد و در سال ۱۹۹۲ توماس^۷ [۱۵] و همکاران مدل ون را برای پیش بینی رسوب آسفالتین استفاده کردند. آن‌ها پارامترهای حلالیت، حجم‌های مولی، گرمای ذوب و دمای ذوب را از روابط پیشنهادی ون محاسبه کردند.

¹ Dissociation

² Victorov & Firoozabadi

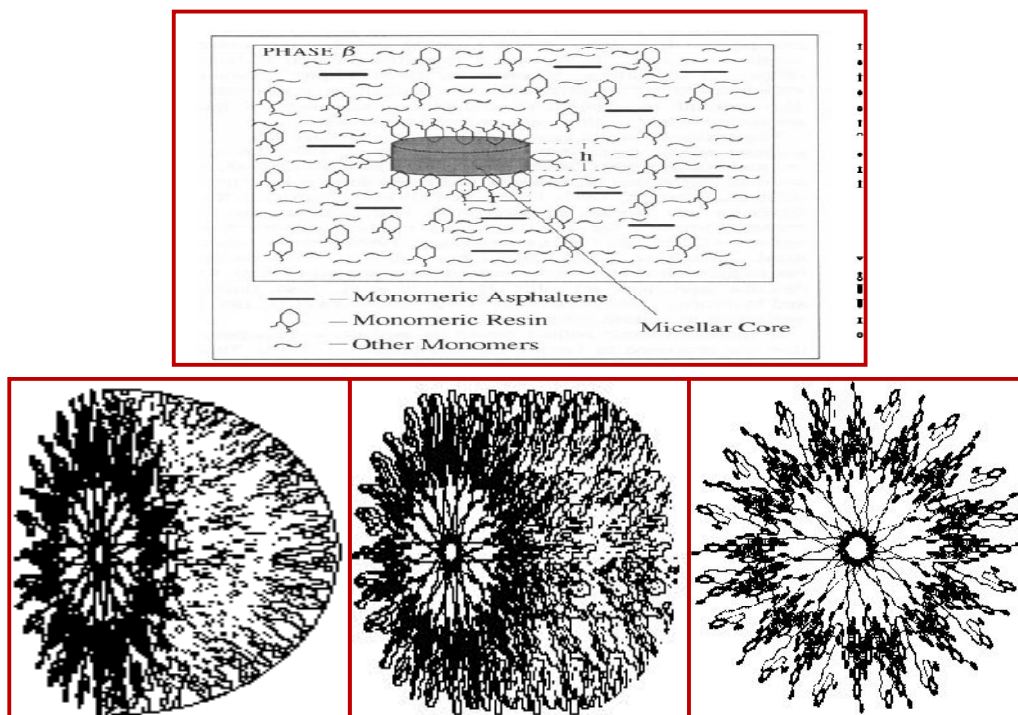
³ Victorov & Smimova

⁴ Polydispersity

⁵ Pan & Firoozabadi

⁶ Won

⁷ Thomas



شکل ۱. تشکیل آسفالتین مطابق مدل مایسل

در سال ۱۹۹۲ چانگ^۱ [۱۶]، مدل ون را با فرض این که آسفالتین رسوب کرده به صورت یک فاز خالص باشد، ساده کرد و رابطه ای را برای حلالیت آسفالتین جامد در حلال ارائه داد. در سال ۱۹۹۳ نیم^۲ [۱۷] و همکاران، مدلی را با فرض این که آسفالتین های رسوب کرده به عنوان یک فاز چگال خالص باشند ارائه دادند. سنگین ترین جزء در نفت می تواند به دو قسمت تقسیم شود: جزء رسوب کرده و جزء رسوب نکرده. جزء رسوب کرده به عنوان آسفالتین ها شناخته می شوند. مقدار آسفالتین رسوب کرده با مساوی قرار دادن فوگاسیته های جزء آسفالتین در فازهای مایع و جامد قابل محاسبه است. این مدل جهت استفاده بسیار ساده است اما نیاز به یک سری داده های آزمایشگاهی برای مشخص کردن یکی از پارامترهای خود دارد. همچنین نیازمند محاسبات فلاش سه فازی می باشد. در سال ۲۰۰۰، نیم^۳ [۱۸] و همکاران مدل قبلی خود را برای محاسبات رفتار فازی و شبیه سازی ترکیبی رسوب آسفالتین در مخازن به کار بردند. آن ها فرض کردند که گرمای ذوب و ظرفیت گرمایی ذوب، پارامترهای قابل تنظیم هستند. فوگاسیته آسفالتین های خالص مایع و حجم مولی مایع از معادله حالت محاسبه می شوند. دمای نقطه ذوب از رابطه توسعه یافته ون به دست می آید. خوزه^۴ و همکاران در سال ۲۰۰۰ [۱۹]، مدل جامد نیم و همکاران را برای مدلسازی رفتار فازی شامل اثر فشار و دما در رسوب آسفالتین در نفت های خام به کار بردند. آن ها مدل جامد خود را با استفاده از

¹ Chung

² Nghiem

³ Nghiem

⁴ Kohse

داده‌های آزمایشگاهی فشار نقطه شروع رسوب آسفالتین تنظیم کردند. سپس با پیشگویی دیاگرام فازی رسوب آسفالتین، مقدار رسوب را در داخل آن محاسبه کردند. کیم^۱ [۲۰]، مدل نیم را برای پیشگویی اثرات رسوب آسفالتین در جریان سیال داخل محیط متخلخل به کار بردند.

مدل‌های SAFT

محدودیت معادلات حالت در این است که نمی‌توانند به خوبی رفتار مخلوط مولکول‌ها با اندازه‌های متفاوت را پیش بینی نمایند. همچنین در محاسبه دانسیته مایعات دقت کمی دارند. دلیل دقت کم، تنظیم این معادلات با نقطه بحرانی است. تاکنون تلاش‌های زیادی برای مدلسازی آثار هم پیوندی، در مدل سازی سیالات صورت گرفته است. اخیراً، پیشرفت‌های قابل توجهی در تئوری ملکولی سیالات هم پیوندی، انجام شده است که قابلیت پیش بینی رفتار این گونه مواد را افزایش داده است. چکیده‌ی همه‌ی این‌ها، استفاده از روش‌های مکانیک آماری، مانند تئوری اغتشاش، و تلاش برای کمی سازی ارتباط جایگاه به جایگاه^۲ و رفتار سیال است. ورتهایم^۳ [۲۱] تئوری خود را از بسط انرژی آزاد هلموتز به صورت یک سری از انتگرال‌های توابع توزیع ملکولی^۴ و پتانسیل هم‌پیوندی^۵، به دست آورد. یکی از معادلات حالت جدید که می‌تواند به خوبی اثر درجه حرارت، فشار و ترکیب را روی خواص فاز سیال در مواردی که مخلوط با اندازه‌های مختلف مولکولی نظیر آسفالتین وجود دارد، پیش بینی نماید SAFT است. معادلات حالت SAFT از تکامل تئوری اغتشاشی ورتهایم حاصل شده است. برخلاف معادلات درجه سوم که عموماً برای ملکول‌های نسبتاً ساده توسعه داده شده‌اند، یعنی ملکول‌هایی که اندرکنش غالب بین آن‌ها از نوع دافعه و پراکندگی (جاذبه و اندروالسی) توأم با نیروهای الکترواستاتیکی ضعیف حاصل از دوقطبی‌ها و غیره است. به واسطه لحاظ شدن جزئیات اندرکنشی مهم در تئوری معادله‌ی حالت SAFT، این معادله برای طیف وسیعی از ترکیبات خالص و مخلوط‌ها را در محدوده‌ی وسیعی از فشار و دما، کارایی دارد. گستره‌ای که شامل ملکول‌های ساده و نیز سیالات پیچیده‌ای از قبیل الکترولیت‌ها، حلال‌های قطبی، سیالات هم‌پیوندی، پلیمرها، کریستال‌های مایع، پلاσμα و مانند آن می‌گردد. در چارچوب این تئوری اغتشاشی، معادله‌ی حالت به صورت بسط انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده بیان می‌گردد (یا به عبارت دیگر انرژی آزاد هلموتز حول گاز ایده آل بسط داده می‌شود). مشخصه‌ی اصلی معادله، لحاظ کردن محل‌هایی برای اندرکنش هم پیوندی (تشکیل کمپلکس) با ملکول‌های دیگر است. در این مدل فرض می‌شود که پتانسیل اندرکنش ملکولی (و به تبع آن انرژی آزاد سیستم) از سه بخش عمده تشکیل یافته است: اندرکنش‌های جاذبه‌ای (پراکندگی و اندروالسی) یا دافعه بین اجزای ملکولی در یک سیال مبنا^۶ (مونومرهای فرضی که بعداً تشکیل یک ملکول زنجیره‌ای می‌دهند)،

¹ Qin

² Site to site

³ Werthim

⁴ Molecular distribution function

⁵ Association potential

⁶ Reference fluid

اندرکنش‌های منجر به تشکیل یک ملکول زنجیره‌ای از اجزای ملکولی^۱، و اندرکنش‌های مربوط به ایجاد کمپلکس‌های هم پیوندی^۲ توسط برخی از اجزای ملکولی با ملکول‌های دیگر (البته به این سه بخش می‌توان به تناسب موارد دیگری را نیز اضافه کرد مانند اندرکنش‌های دوقطبی قوی و امثالهم). شکل ۳ شمای کلی از فرآیند تشکیل یک سیال را با قابلیت هم پیوندی، همراه با جزئیات آن از دیدگاه مدل SAFT، نشان می‌دهد. در چارچوب SAFT، هر ملکول می‌تواند تعدادی محل جهت اندرکنش هم پیوندی با دیگر ملکول‌ها داشته باشد که خارج از مرکز و معمولاً در نزدیکی محیط ملکول (یا مونومر) قرار داده می‌شوند. این محل‌ها نامحدود است، هرچند، عملاً بیش از ۴ محل قابل توجه نیست، اما از لحاظ عملکرد مدل، بعضاً استفاده از تعداد بیشتری از این محل‌ها ضروری است. این محل‌ها می‌تواند انواع مختلفی را شامل شوند به طوری که هر نوع توانایی اندرکنش با نوعی خاص از محل‌های اندرکنشی روی ملکول‌های دیگر را داشته باشند. ساده ترین و در عین حال پرکاربردترین فرمولاسیون، اندرکنش هم پیوندی ورتهایم تئوری مرتبه اول است.^۳ بدین معنی که محل استقرار مکان‌های هم پیوندی روی اجزای منومری (یا زاویه آن‌ها نسبت به یکدیگر) مشخص نمی‌گردد. بارزترین مشخصه SAFT عبارت هم پیوندی و تشکیل زنجیره‌ی منتج از تئوری ورتهایم می‌باشد. یکی از علل موفقیت تئوری ورتهایم از آن جا ناشی می‌شود که می‌توان در همان چارچوب هم پیوندی اجزای ملکولی، تشکیل زنجیره ملکولی یا به عبارتی دیگر پلیمریزاسیون مونومرهای تشکیل دهنده‌ی یک ملکول را با روابطی ساده و در عین حال دقیق تحلیل نمود. این کار با قرار دادن یک یا دو (یا در موارد پیچیده تر چند) محل را برای هم پیوندی روی هر مونومر و میل دادن پتانسیل هم پیوندی به سمت بی نهایت و همچنین میل دادن محل‌های ابعاد محل‌های هم پیوندی به مقادیر بی نهایت کوچک صورت می‌گیرد. به عنوان مثال، اگر مونومرها را کرات صلب، با یک یا حداکثر دو محل هم پیوندی، فرض نماییم، می‌توانیم ملکول‌های زنجیره‌ای خطی (دی مری یا پلیمری) تشکیل دهیم.

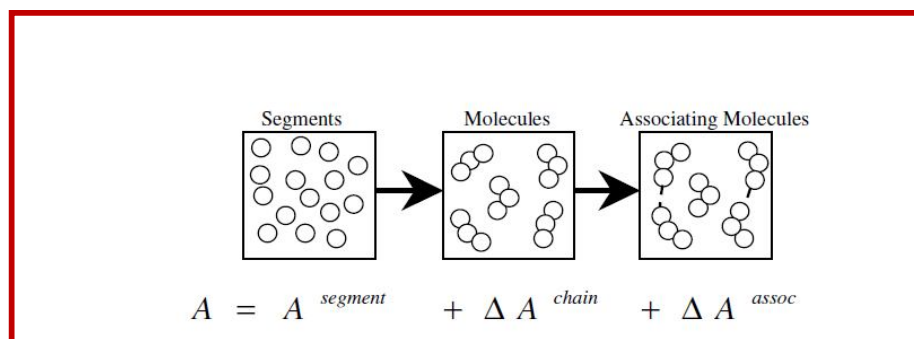
مدل PC-SAFT: این معادله توسط سادوسکی^۴ [۲۲] در سال ۲۰۰۱ معرفی گردیده و از آن موقع تاکنون، با موفقیت برای محدوده‌ی زیادی از مواد قطبی و غیرقطبی به کار گرفته شده است (شکل ۳). ولی از مهم ترین کاربردهای آن، برای مواد پلیمری و هیدروکربن‌های درشت ملکول نظیر آسفالتین می‌باشد. ساختار شیمیایی پلیمرها، به خوبی تعریف نشده است، بلکه یک توزیع از ملکول‌های زنجیره‌ای با وزن ملکولی متفاوت دارند. یک پلیمر می‌تواند با چند جزء مختلف نشان داده شود که هر کدام از آن‌ها ساختار پلیمری یکسانی دارند ولی دارای طول متفاوتی می‌باشند، مانند آن چه در شبه جزءها در نفت داریم. اگر یک پلیمر همگن باشد و سگمنت‌های آن مثل هم باشند، آن گاه پارامترهای ماده خالص در SAFT باید برای آن‌ها یکسان باشند. پارامتری که به تعداد سگمنت‌های هر زنجیر ربط دارد، می‌تواند از وزن ملکولی مورد محاسبه قرار گیرد.

¹ Chain interaction

² Association interaction

³ First order

⁴ Gross & Sadowski



شکل ۳. مراحل تشکیل ملکول‌های هم پیوندی A: سیستم مینا متشکل از ذرات فرضی مونومر B: تشکیل ملکول‌های زنجیره‌ای C: اضافه شدن محل‌هایی برای اندرکنش منجر به هم پیوندی برخی از ملکول‌ها

در این مدل یک عبارت پراکندگی با استفاده از تئوری اغتشاش در زنجیرها به دست می‌آید و ثابت‌های مدل، برای مواد خالص نرمال آلکان تنظیم می‌شود. عبارت زنجیر، همانند معادله اولیه SAFT خواهد بود و به خاطر این که زنجیره‌های صلب به جای کرات صلب به عنوان مینا در تئوری اغتشاش در نظر گرفته شده‌اند، نام معادله‌ی جدید PC-SAFT^۱ قرار داده شده است. به خاطر این که عبارت پراکندگی مورد مطالعه بوده است، سعی شده در ماده مورد مطالعه هم پیوندی نباشد. در معادله پیشنهادی سادوسکی، زنجیره‌ها از قسمت‌های مختلفی تشکیل شده‌اند که پتانسیل برای هر دو قسمت توسط یک نمونه‌ی اصلاح شده پتانسیل چاه مربعی توصیف می‌گردد.

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - s1) \\ 3\varepsilon & (\sigma - s1) \leq 4 < \sigma \\ -\varepsilon & (\sigma) \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (1)$$

بنابراین یک معادله غیرهم پیوندی^۲ می‌تواند با سه پارامتر (m, σ, ε) مشخص گردد که m تعداد سگمنت‌ها در هر زنجیر است. هر چند مدل پتانسیل در نظر گرفته شده بسیار ساده است، ولی حالت پله‌ای که در دیواره دافعه در نظر گرفته شده است، کمک می‌کند که به رفتار واقعی مواد نزدیک تر شویم. برای به کارگیری معادله PC-SAFT برای ترسیب آسفالتین، بایستی پارامترهای ورودی معادله را برای اجزای مختلف تعیین کنیم. از C_6 به بعد دیگر اجزاء، ماده خالص نیستند. به علت این که در هر برش اجزای پارافینی، نفتنی و آروماتیکی وجود دارد، نمی‌توان یک رابطه خاص را برای تعیین پارامترهای PC-SAFT معین کرد. تنها تلاش انجام شده در متون علمی یافت شده، این است که با داشتن توزیع پارافینی و آروماتیکی برای یک برش در یک نمونه‌ی نفتی و سرایت دادن آن به دیگر برش‌ها، پارامترهای ورودی معادله

^۱Perturbed chain SAFT

^۲Non associative

را برای آن به دست آورده‌اند. در تئوری SAFT، حتی اگر نام ملکول را هم ندانیم، با داشتن وزن ملکولی و دانستن خانواده آن، می‌توان از طریق روابط موجود و با دقت خوبی، به خواص آن دست یافت. به عنوان مثال سادوسکی روابط زیر را برای خانواده‌ی پارافین‌ها به دست آورده‌اند:

$$m \left(\frac{\varepsilon}{k} \right) = 6.5446 MW + 177.92 \quad (۲)$$

$$m \sigma^3 = 1.6947 MW + 23.27 \quad (۳)$$

$$m = 0.0249 MW + 0.9711 \quad (۴)$$

ترسیم مقادیر پارامترها در مقابل وزن ملکولی این مطلب است که برای هر خانواده‌ی هیدروکربنی باید نمودار مخصوص خود را به کار برد. بنابراین برای یافتن پارامترهای معادله SAFT برای هر برش، از وزن ملکولی و دمای جوش نرمال آن می‌توان استفاده کرد. این معادله برای رسوب آسفالتین توسط چپمن^۱ [۲۳-۲۴] و همکاران به کار برده شد.

مدل‌های ارائه شده بر اساس معادلات حالت درجه سه

به‌کارگیری معادلات حالت درجه سه مانند SRK و PR در محاسبات تعادل فاز بسیار مرسوم است. این مدل‌ها در محاسبات تعادلی بخار - مایع و مایع - مایع نتایج خیلی خوبی ارائه می‌دهند. در سال ۱۹۸۶، گاپتا^۲ [۲۵] ترکیبی از معادلات PR و SRK را برای محاسبه حلالیت آسفالتین به کار برد. معادله حالت SRK به منظور محاسبه خواص بحرانی و ضریب بی مرکزی آسفالتین به کار برده شد. این خواص به عنوان ورودی معادله حالت PR برای محاسبه تعادل فاز جامد - مایع داده شد.

وو^۳ [۲۶] و همکاران برای محاسبه تعادل فاز آسفالتین- نفت از اصل ترمودینامیکی مولکولی استفاده کردند. در این مدل، آسفالتین‌ها و رزین‌ها به صورت اجزاء خالص مجازی در نظر گرفته شدند؛ در صورتی که دیگر اجزاء در محلول به صورت یک محیط پیوسته که اثرات متقابل آسفالتین و رزین را تحت تاثیر قرار می‌دهند، در نظر گرفته شدند. اثر محیط پیوسته بر اثر متقابل ذرات آسفالتین - آسفالتین، رزین - آسفالتین و رزین - رزین با در نظر گرفتن دانسیته محیط و نیروی پراکندگی، منظور می‌شود. برای به دست آوردن روابط مربوط به پتانسیل شیمیایی آسفالتین و فشار اسمزی محلول شامل آسفالتین، مدل SAFT در چارچوب تئوری مک میلیان مایر^۴ که اثرات نیروی دافعه کره سخت، تجمع شونده‌گی و نیروی پراکندگی را شامل می‌شود، به کار گرفته شده است. در سال ۲۰۰۲، اکبرزاده^۵ [۲۷] و همکاران مدل ترمودینامیکی

¹ Chapman

² Gupta

³ Wu

⁴ McMillan-Mayer

⁵ Akbarzadeh



جدیدی را برای پیش‌گویی رسوب آسفالتین در شرایط مختلف بر اساس معادله حالت SRK که با روش‌های سهم گروهی^۱ ترکیب شده بود، ارائه دادند.

مدل ترمودینامیکی ابعادی

یکی از روش‌ها مدل‌سازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین استفاده از روش ابعادی می‌باشد. این روش ابتدا توسط دبیر و همکارانش بر مبنای فرآیند به هم پیوسته شدن ارائه شده است [۲۸]. آن‌ها وزن رسوب آسفالتین را در اثر چندین نرمال آلکان از جمله پنتان، هگزان، هپتان، اکتان و دکان در نسبت‌های متفاوت اندازه‌گیری نمودند. با افزایش میزان حجم نرمال آلکان میزان رسوب آسفالتین افزایش می‌یابد. ولی در تمامی نرمال آلکان‌ها یک رفتار و دسته نمودارهای شبیه به هم وجود دارد. دبیر و همکارانش با تعریف پارامترهایی سعی در به دست آوردن یک معادله برای بیان رفتار تمامی نمودارها نمودند. پارامترهایی به کار رفته در روش ابعادی عبارتند از:

$$X = \frac{R}{M^Z} \quad (۵)$$

$$Y = \frac{W}{R^{Z'}} \quad (۶)$$

که R نسبت حجم نرمال آلکان به وزن نمونه نفت می‌باشد. همچنین M وزن مولکولی نرمال آلکان و W میزان درصد آسفالتین رسوب کرده و Z و Z' دو پارامتر برای تطابق می‌باشند. سپس با قرار دادن Z و Z' برابر با ۰/۲۵ و ۲- همه داده‌های نمودارهای بالا در یک نمودار کلی در کنار یکدیگر قرار گرفتند. با گذراندن یک معادله درجه سوم به‌خوبی می‌توان وزن رسوب آسفالتین را در نسبت‌های متفاوت از آلکان نرمال محاسبه و پیش‌بینی نمود.

$$Y = A_1 X^3 + A_2 X^2 + A_3 X + A_4 \quad (۷)$$

در صورتی که مقدار نرمال آلکان به میزان بحرانی خود برسد (Rc) در آن صورت به نقطه شروع رسوب نمودن آسفالتین خواهیم رسید. معادله ابعادی از این جهت دارای اهمیت می‌باشد که می‌تواند نقطه شروع رسوب آسفالتین را محاسبه کند.

دبیر و همکارانش معادله ابعادی زیر را پیشنهاد داده‌اند:

$$Y = 1.24X^3 + 38.77X^2 - 12.66X + 54 \quad (۸)$$

^۱ group Contribution

حال با قرار دادن $y = 0$ که در این حالت وزن رسوب آسفالتین صفر خواهد بود نقطه شروع آسفالتین بدین صورت به دست آمده است:

$$R_C = 0.275 M^{1/4} \quad (9)$$

هو و همکارانش^۱ [۲۹] دو پارامتر Z و Z' را بررسی کردند و دریافتند که مقدار Z به نوع ترکیب درصد نفت بستگی دارد و مقدار آن بین $0/۲$ تا $0/۵$ تغییر می‌کند و مقدار Z' برای نفت‌های متفاوت مقدار یکسانی به دست می‌آید. در سال‌های اخیر درستی و اعتبار مدل ابعادی توسط دیگر محققین تحت شرایط همدم و به‌وسیله افزودن نرمال آلکان مورد تأیید قرار گرفته است. دبیر و همکارانش معادله ابعادی بالا را برای شرایط غیر همدم توسعه داده و عبارت دما را نیز وارد معادله کردند و پارامتر X و Y جدید را بدین صورت تعریف نمودند.

$$X = \frac{R}{M^Z T^{C_2}}, Y = \frac{W}{R^{Z'} T^{C_2}} \quad (10)$$

آنها برای شرایط غیر همدم دو ثابت C_1 و C_2 را با تطابق داده‌ها برابر $0/۲۵$ و $۱/۶$ به دست آوردند. هو و همکارانش نیز آزمایش‌های بسیاری را در شرایط متفاوت دمایی انجام دادند و دو مقدار C_1 و C_2 را به ترتیب $0/۱۵$ و $۱/۶$ به دست آوردند.

روش تحقیق

مدل‌سازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین در اثر افزودن حلال‌های آلکانی

در این بخش مدل‌سازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین در نفت خام در اثر افزودن حلال‌های آلکانی نظیر پنتان، هپتان و توسط مدل‌های جامد، PC-SAFT و فلوری-هاگینز انجام شد. برای مدل‌سازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین با استفاده از مدل جامد مراحل زیر انجام شده است. ابتدا ترکیب اجزاء تشکیل دهنده نفت که تا C_{12}^+ اندازه‌گیری شده تا جزء C_{30}^+ شکسته شد و برای بیان رفتار فازی سیالات از معادله حالت پینگ-رابینسون برای مدل‌سازی سیال استفاده شد. پارامترهای معادله حالت پینگ-رابینسون^۲ برای سیال تنظیم گردید. در این مرحله خصوصیات سیال محاسبه شد. برای انجام تطابق مناسب پارامترهای فشار بحرانی، دمای بحرانی، وزن مولکولی و جابجایی حجمی^۳ برای اجزاء سنگین بعنوان پارامتر رگراسیون انتخاب شدند.

¹ Hu

² Peng Robinson

³ Volume shift



برای مدل سازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین سنگین ترین جزء یعنی C_{30+} به دو جز C_{30A+} و C_{30B+} شکسته می شود که C_{30B+} جزء رسوب ناشونده و C_{30A+} جز رسوب کننده است مقدار C_{30B+} از رابطه زیر به دست می آید.

$$Z_{C_{28B+}} = \frac{Z_{oil+} \times W_{W_{oil}}}{Mw_{C_{28B+}}} \quad (11)$$

همچنین میزان ضریب برهم کنش^۱ اجزاء سبک همچون C_1 تا C_5 و همچنین دی اکسیدکربن و H_2S به همراه حجم مولی آسفالتین چنان تغییر داده شد تا میزان رسوب تطابق گرفته شود. فوگاسیته فاز جامد از روشی که در زیر آورده می شود محاسبه می شود. فاز رسوب کرده به عنوان یک ترکیب ایده آل از جزء جامد در نظر گرفته می شود. فوگاسیته جزء رسوب کننده در فاز جامد از رابطه زیر به دست می آید.

$$\ln f_s = \ln f_s^* + \frac{v_s(P_1 - P_0)}{RT_0} + \frac{C_{ps}}{R} \left[1 - \frac{T_0}{T_1} + \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right) \right] + \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (12)$$

در این رابطه f_s فوگاسیته در فشار P_1 و دمای T_1 میباشد؛ f_s^* فوگاسیته در فشار P_0 و دمای T_0 می باشد. v_s حجم مولی فاز جامد C_{ps} ظرفیت حرارتی فاز جامد و ΔH_f آنتالپی ذوب فاز جامد می باشد. برای انجام محاسبات نیاز به داشتن f_s^* یعنی فوگاسیته مرجع می باشد. برای این کار در دما و فشار مرجع (T_0 و P_0) باید یک داده آزمایشگاهی از میزان رسوب در دما و فشار مرجع داشته باشد تا بتوانیم فوگاسیته در شرایط مرجع را به دست آوریم. در این نرم افزار توصیه شده است که دمای مرجع همان دمای انجام آزمایشها باشد؛ به عبارتی این نرم افزار فوگاسیته مرجع را در همان دمای آزمایش (همان دمای مرجع) محاسبه می کند. در این محاسبات دمای ۹۶ درجه سانتی گراد و فشار ۲۸۵ بار به عنوان مرجع در نظر گرفته شده اند. به منظور مدل سازی رسوب آسفالتین با استفاده از مدل SAFT از معادله انرژی آزاد هلمهولتز یک مخلوط به صورت زیر استفاده می شود:

$$\frac{A^{res}}{RT} = \frac{A^{seg}}{RT} + \frac{A^{chain}}{RT} = m \left(\frac{A_0^{hs}}{RT} \frac{A_0^{disp}}{RT} \right) + \frac{A^{chain}}{RT} + \frac{A^{assoc}}{RT} \quad (13)$$

در رفتار فازی آسفالتین سهم نیروهای پراکندگی (نیروی واندوالس) و نیروی قطبیت ناچیز در نظر گرفته می شود. ترکیبات آروماتیکی مانند آسفالتینها دارای قابلیت پلاریزاسیون زیادی هستند، لذا پلاریزاسیون توانایی هیدروکربن ها را به عنوان رسوب دهنده و یا یک حلال تعیین می نماید. با توجه به این فرضیات عبارت تجمع در این معادله به کار برده نمی شود. این مدل نیاز به پارامترهای زیر را دارد:

²Interaction coefficient

- تعداد اجزاء در یک مولکول زنجیره (m)
- قطر یک جز مولکول (σ)
- نیروی پراگندگی بین اجزا (ε/k)

مراحل مدل سازی یک سیال توسط معادله SAFT شامل مراحل زیر است:

چهار جز در فاز گاز در نظر می‌گیریم: نیتروژن، دی‌اکسیدکربن، متان و شبه جز C_2^+ این تقسیم بندی بر اساس اطلاعات فاز گاز خواهد بود. پارامترهای این معادله برای نیتروژن، دی‌اکسیدکربن، متان و شبه جز C_2^+ در مراجع موجود می‌باشد. وزن مولکولی متوسط شبه جز جهت تخمین پارامترهای معادله از میان داده‌های سری نرمال آلکان استفاده می‌شود. معادله زیر مقادیر این پارامترها را به ما می‌دهد:

$$\begin{aligned} m &= 0.0253MW + 0.9263 \\ \sigma &= (0.1037MW + 2.7985) \times 10^{-10} / m \\ \varepsilon/k &= 32.8 \ln(MW) + 80.398 \end{aligned} \quad (14)$$

سه شبه‌جزء رفتار فاز مایع را نشان می‌دهند:

ترکیبات اشباع، رزین‌ها - آروماتیک‌ها و آسفالتین‌ها.

مشخص سازی این فاز براساس اطلاعات ترکیب سیال مایع (برای مثال C_{30}^+) و آنالیز SARA می‌باشد. از نتایج این آنالیز، برش C_{10} به عنوان کسر ترکیبات اشباع در نظر گرفته می‌شود. برش $C_{10} - C_{29}$ برش آروماتیک - رزین در نظر گرفته می‌شود. کلیه آسفالتین‌ها در سنگین‌ترین برش در نظر گرفته خواهد شد. پارامترهای این معادله برای ترکیبات اشباع و آروماتیک‌ها - رزین‌ها توسط وزن مولکولی متوسط محاسبه می‌شوند.

مواد اشباع مانند نرمال آلکان‌ها رفتار می‌کنند، لذا پارامترهای معادله از روابط زیر محاسبه خواهد شد:

$$\begin{aligned} m &= 0.0253MW + 0.9263 \\ \sigma &= (0.1037MW + 2.7985) \times 10^{-10} / m \\ \varepsilon/k &= 32.8 \ln(MW) + 80.398 \end{aligned} \quad (15)$$

شبه اجزا آروماتیک‌ها - رزین‌ها توسط پارامتر آروماتیسیته^۱ به عنوان آروماتیک چند هسته توسط معادلات زیر تخمین زده می‌شوند:

$$\begin{aligned} m &= 0.0139MW + 1.2988 \\ \sigma &= (0.0597MW + 4.2015) \times 10^{-10} / m \\ \varepsilon/k &= 119.4 \ln(MW) - 230.21 \end{aligned} \quad (16)$$

پارامتر آروماتیسیته تمایل به رفتار به عنوان یک آروماتیک چند هسته‌ای^۱ و یا یک مشتق بنزن را بیان می‌نماید. این پارامتر برای آروماتیک‌های چند هسته‌ای برابر یک و برای مشتقات بنزن صفر خواهد بود. این

¹ Aromaticity

پارامتر برای سیالات توسط مقادیر تجربی دانسیته نفت خام داخل تانک، ضریب شکست^۲ و نقطه حباب برای نفت داخل مخزن تنظیم می‌شود.

بحث و نتیجه گیری

به منظور بررسی و مطالعه مدل‌های مورد نظر و تنظیم پارامترهای این مدل‌ها از داده‌های آزمایشگاهی ارائه شده در مراجع [۳۵-۳۰] استفاده شده است. پارامترهای تنظیم شونده مدل PC-SAFT در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. پارامترهای تنظیم شونده مدل PC-SAFT

$\epsilon/k(k)$	$\sigma (^{\circ}A)$	m	حلال
۲۳۱/۲۰	۳/۷۷۲۹	۲/۶۸۹۶	نرمال پنتان
۲۳۶/۷۷	۳/۷۹۸۳	۳/۰۵۷۶	نرمال هگزان
۲۳۸/۴	۳/۸۰۴۹	۳/۴۸۳۱	نرمال هپتان
۲۴۴/۵۱	۳/۸۴۴۸	۴/۲۰۷۹	نرمال نونان
۲۴۹/۲۱	۳/۸۹۵۹	۵/۳۰۶۰	نرمال دودکان
۲۶۱/۲	۳/۹۵۴	۶/۷۴۷	اشباع
۲۹۱/۲	۳/۸۵۹	۶/۵۴	آروماتیک+رزین
۳۹۸/۴	۴/۳۳۴	۲۹/۵	آسفالتین

همچنین جدول ۲ مدلسازی نسبت حلال برای تشکیل فاز آسفالتین با استفاده از سه مدل جامد، PC-SAFT و Flory- Huggins و همچنین انحراف این مدل‌ها را نسبت به نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد. همان گونه که از نتایج جدول ۲ مشخص است مدل PC-SAFT مقادیر نسبت حلال را برای حلال‌های مورد مطالعه با دقت بیش‌تری پیش‌بینی می‌نماید. میزان انحراف نتایج به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی برای مدل PC-SAFT ۶/۲۵ درصد می‌باشد که در مقایسه با مدل‌های دیگر کم‌ترین مقدار است. مدل جامد با میزان انحراف ۱۴/۵۰ درصد پایین‌ترین دقت را در میان مدل‌های مورد مطالعه در مدلسازی مقادیر نسبت حلال دارد.

نتایج مدلسازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین در نسبت‌های مختلف حلال به همراه میزان انحراف مدل‌های مورد مطالعه در جدول ۳ و در شکل‌های ۴ تا ۶ آمده است.

¹ Poly Nuclear Aromatic (PNA)

² Refractive index

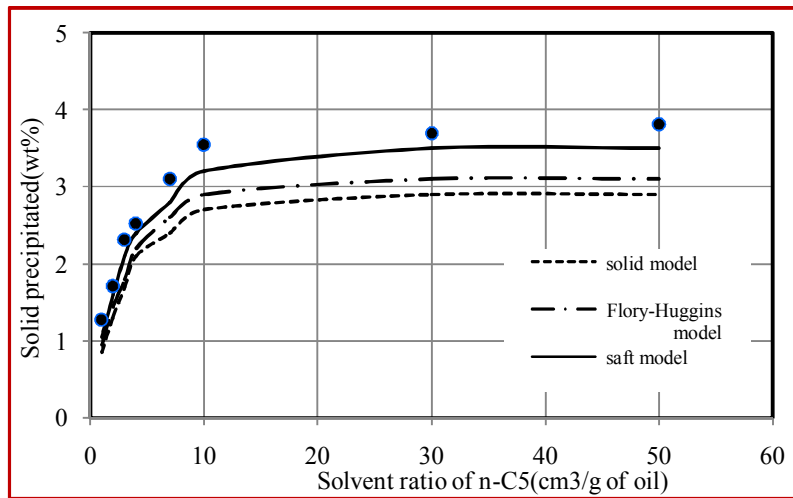
جدول ۲. نتایج نسبت حلال در نقطه شروع ترسیب

نسبت حلال در نقطه شروع ترسیب				حلال
Solid	Flory-Huggins	PC-SAFT EOS	آزمایشگاهی	
۰/۷۶	۰/۷۴	۰/۶۸	۰/۶۵	نرمال پنتان
۰/۸۶	۰/۸۰	۰/۷۲	۰/۷	نرمال هگزان
۰/۸۳	۰/۸۶	۰/۷۵	۰/۷۲	نرمال هپتان
۰/۸۴	۰/۸۸	۰/۸۰	۰/۷۸	نرمال نونان
۰/۹۲	۰/۸۴	۰/۸۳	۰/۸۴	نرمال دودکان
۱۴/۵۰	۱۲/۰۱	۶/۲۵	---	AAD%

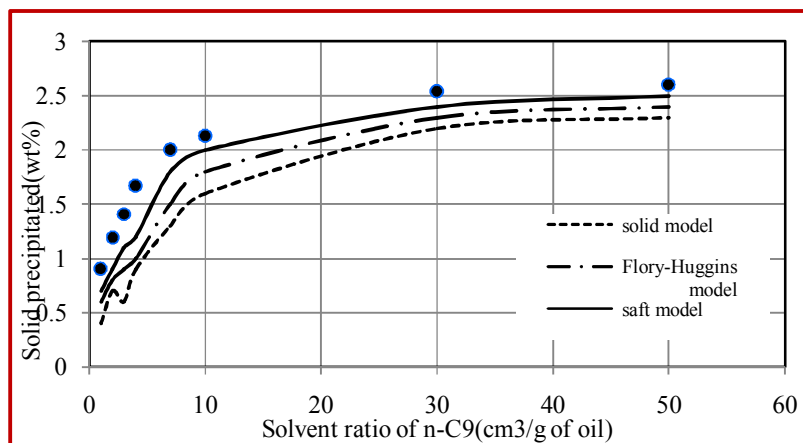
جدول ۳. نتایج مدل‌سازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین

%AD (نرمال دودکان)			%AD (نرمال نونان)			%AD (نرمال هگزان)			%AD ^۱ (نرمال پنتان)			نسبت حلال
FLORY-HUGGINS	Solid	PC-SAFT	FLORY-HUGGINS	Solid	PC-SAFT	FLORY-HUGGINS	Solid	PC-SAFT	FLORY-HUGGINS	Solid	PC-SAFT	
۸/۰۰	۲۰/۰۰	۶/۶۷	۱۱/۱۴	۲۲/۴۲	۵/۵۶	۶/۸۶	۱۱/۷۶	۷/۸۴	۱۰/۱۲	۱۴/۲۳	۱/۸۷	۱
۷/۴۱	۱۱/۱۱	۶/۱۷	۳۱/۳۷	۲۴/۳۷	۷/۵۶	۷/۸۹	۱۴/۴۷	۲/۶۳	۱۵/۲۰	۲۲/۸۱	۶/۴۳	۲
۱۲/۲۸	۲۹/۸۲	۳/۵۱	۲۳/۰۸	۲۹/۰۸	۷/۸۰	۵/۴۷	۵/۴۷	۴/۴۸	۲۲/۰۸	۲۶/۴۱	۹/۰۹	۳
۷/۷۶	۲۸/۵۷	۵/۵۶	۱۰/۱۸	۱۶/۱۷	۴/۱۹	۶/۱۰	۱۰/۸۰	۴/۲۳	۱۲/۷۰	۱۶/۶۷	۴/۷۶	۴
۱۲/۵۰	۲۵/۰۰	۶/۲۵	۱۰/۰۲	۲۰/۹۱	۵/۰۰	۱۰/۵۱	۱۰/۵۱	۵/۰۶	۱۰/۳۴	۱۷/۲۴	۳/۴۵	۷
۵/۴۱	۳۵/۶۷	۳/۵۱	۷/۹۸	۱۳/۲۹	۶/۱۰	۴/۹۳	۱۱/۹۷	۵/۶۳	۱۸/۰۸	۲۳/۷۳	۹/۶۰	۱۰
۷/۱۰	۱۲/۵۷	۳/۸۳	۷/۵۱	۹/۴۵	۵/۵۱	۳/۸۵	۷/۰۵	۰/۶۴	۱۵/۹۹	۲۱/۴۱	۵/۱۵	۳۰
۵/۱۳	۷/۶۹	۲/۵۶	۹/۶۹	۱۱/۵۴	۷/۶۹	۵/۰۶	۸/۲۳	۱/۹۰	۱۸/۶۴	۲۳/۸۸	۸/۱۴	۵۰
۸/۱۹	۲۱/۳۰	۴/۷۵	۱۲/۶۲	۱۸/۴۰	۶/۱۷	۶/۳۳	۱۰/۰۳	۴/۰۵	۱۵/۳۹	۲۰/۷۹	۶/۰۶	%AA

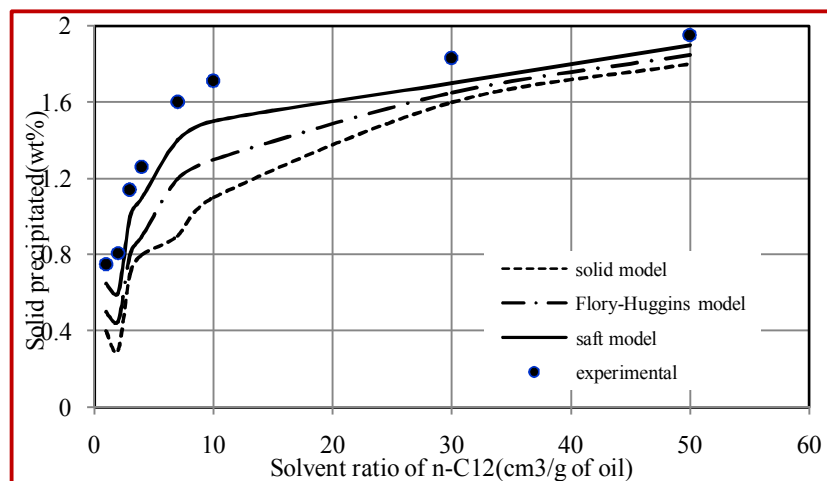
^۱AD = (precipitated asphaltene value (experimental) - precipitated asphaltene value (calculated)) / precipitated asphaltene value (experimental)



شکل ۴. نتایج مدل‌سازی میزان رسوب آسفالتین توسط حلال نرمال پنتان



شکل ۵. نتایج مدل‌سازی میزان رسوب آسفالتین توسط حلال نرمال نونان



شکل ۶. نتایج مدل‌سازی میزان رسوب آسفالتین توسط حلال نرمال دودکان

مدلسازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین توسط مدل‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که مدل PC-SAFT با داشتن میزان انحراف ۴/۰۵ تا ۶/۱۷ درصد بالاترین دقت را در میان مدل‌ها در پیش بینی میزان رسوب آسفالتین دارا می‌باشد. همچنین مدل جامد با میزان انحراف ۱۰/۰۳ تا ۲۱/۳۰ پایین ترین دقت را در میان مدل‌های مورد مطالعه در پیش‌بینی رسوب آسفالتین دارا می‌باشد. دقت مدل فلوری هاگینز در پیش بینی رسوب آسفالتین مابین مدل جامد و PC-SAFT می‌باشد.

مدل‌های ترمودینامیکی بر اساس تئوری حلالیت نیازمند داشتن مقادیری از قبیل دانسیته، جرم مولکولی و پارامتر حلالیت آسفالتین می‌باشند. اندازه‌گیری جرم مولکولی آسفالتین بسیار دشوار بوده و دلیل آن نیز طبیعت توزیع چندگانه آسفالتین در قطبیت و اندازه مولکول‌ها می‌باشد. همچنین معادلات ترمودینامیکی نیازمند خواص بحرانی، ضریب برخورد دوتایی و ضریب بی مرکزی می‌باشند که برای اجزایی با جرم مولکولی بالا شناخته شده نمی‌باشند. همچنین در همه مدل‌های ترمودینامیکی فرض می‌شود که آسفالتین‌ها در یک شبه جزء تجمع یافته‌اند که این فرض ساده باعث انحراف جدی رفتار PVT و محاسبات تعادلی مایع-بخار مخلوط سیالات هیدروکربنی می‌شود.

نتیجه گیری

بررسی رسوب آسفالتین در اثر حلال‌های سبک آلکانی نشان می‌دهد که مدل PC-SAFT با داشتن میزان انحراف ۴/۰۵ تا ۶/۱۷ درصد بالاترین دقت را در میان مدل‌ها در پیش بینی میزان رسوب آسفالتین دارا می‌باشد. همچنین مدل جامد با میزان انحراف ۱۰/۰۳ تا ۲۱/۳۰ پایین ترین دقت را در میان مدل‌های مورد مطالعه در پیش‌بینی رسوب آسفالتین دارا می‌باشد. دقت مدل فلوری هاگینز در پیش بینی رسوب آسفالتین مابین مدل جامد و PC-SAFT می‌باشد.

فهرست علائم و نشانه‌ها

AAD	average absolute deviation
A^{seg}	Segment contribution to the mixture Helmholtz free energy
A^{chain}	chain contribution to the mixture Helmholtz free energy
A^{hs}	hard-sphere contribution to the mixture Helmholtz free energy
A^{disp}	dispersion contribution to the mixture Helmholtz free energy
d_{ij}	temperature-dependent segment diameter of species
f	fugacity
k_{ij}	binary interaction parameter
m	average of the pure species segment number
P	pressure
P^*	reference pressure



R	gas constant
T	temperature
u	internal energy
v	molar volume
W	mass fraction
x	mole fraction of species

Subscripts

a	asphaltene
L	liquid phase
n_c	nth component
v	vapor

Greek Symbols

η	package fraction
σ	segment diameter, Å
ε	depth of pair potential
ρ	total number density of molecules
ξ	abbreviation ($n=0, \dots, 3$) defined by Eq. 13

منابع

- Hirschberg A., deJong L., Schipper, B., and Meijer, J., "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation", Soc. Petrol. Eng., 24, pp.283, 1984.
- Flory P. J. "Thermodynamics of high polymer solutions", Journal of Chemical Physics, 1942, 10, 51-61.
- Huggins M. J. "Solutions of long chain compounds", J. Chem. Phys., 9, pp. 440-448, 1941.
- Griffith MG, and Siegmund CW, Controlling Compatibility of Residual Fuel Oils, Paper ID: STP35281S, Committee/Subcommittee, 1985.
- Mansoori G. A., and Jiang, T.S., Asphaltene Deposition and its role on Enhanced Oil Recovery," Proc. of the 3rd European Conference on Enhanced Oil recovery, Rome, Italy, 1985.
- Burke, N.E., Hobbs R.E. and Kashou S.F., Measurement and modeling of asphaltene precipitation, J. Pet. Tech.42(11), pp. 1440-1446, 1990.
- Kawanaka S., Park S., Mansoori G. Organic deposition from reservoir fluids: A thermodynamic predictive technique, SPE Reservoir Engineering J., pp.185-192, 1991.
- Cimino, R., Corraera S. and Sacomani P.A., Thermodynamic modeling for prediction of asphaltene deposition in live oil, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, SPE 28993, 1995.
- Rassamdana, H., Dabir, B., Nematy, M., Farhani, M. and Sahimi, M., Asphalt Flocculation and Deposition. I. Then Onset of Precipitation, AIChE Journal 42, pp.10-23, 1996.
- Leontaritis, K.J., The asphaltene and wax deposition envelopes, Fuel Science and Technology International, 14, 1& 2, Marcel Dekker, Inc., New York, pp.13-39, 1996.



11. Victorov, A. I., and Firoozabadi, A., Thermodynamic of Asphaltene Precipitation in Petroleum Fluids by Micellization Model, *AICHE J*, 42, pp.1753, 1996.
12. Smirnova, N. A., Victorov A. I. and Kuranov, G. L. ,New applications of equations of state in molecular models of complex fluid mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 150-151, pp. 161-17, 1998.
13. Pan, H., Firoozabadi, A., Thermodynamic Micellization Model for Asphaltene Precipitation Inhibition, *AICHE J*, 46, 2, pp.416-426, 2000.
14. Won, K. W., Thermodynamics for Solid Solution-liquid-vapor equilibrium, wax phase formation from heavy hydrocarbon mixture, *Fluid Phase Equilib.*, 265, pp.30, 1986.
15. Thomas, F.B., Bennion D.B., Bennion D.W. and Hunter B.E., Efficient modeling of asphaltene precipitation, *J. Can. Pet. Technol.*, 31, pp. 22, 1992.
16. Chung, T.H., Thermodynamic modeling for organic solid precipitation, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Washington, DC, SPE 24851, 1992.
17. Nghiem, L.X., Hassam M.S. and Nutakki R., Efficient modeling of asphaltene precipitation, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Houston, Texas, SPE 26642, 1993.
18. Nghiem, L. X., Coombe, D. A., Ali, F., Compositional Simulation of Asphaltene Deposition and Plugging, *SPE 73rd Annual Technical Conference and Exhibition*, New Orleans, Louisiana, SPE 48996, 1998.
19. Kohse, B.F., Nghiem, L.X., Maeda, H., Ohno, K., Modeling Phase Behavior Including the Effect of Pressure and Temperature on Asphaltene Precipitation, *Proceedings, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, Brisbane, Australia, SPE 64465, 2000.
20. Qin X., Wang P., Sepehrnoori K., Pope G. Modeling asphaltene precipitation in reservoir simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, pp. 2644-2654, 2000.
21. Wertheim, M.S., Fluids with highly directional attractive forces: IV. Equilibrium polymerization, *J. Stat. Phys.*, 42, pp. 477–482, 1986.
22. Gross, J. and Sadowski, G., Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, pp. 1244–1260, 2001.
23. Doris L. Gonzalez, George J. Hirasaki, Jeff Creek, and Walter G. Chapman, Modeling of Asphaltene Precipitation Due to Changes in Composition Using the Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State, *Energy & Fuels*, 21, pp. 1231-1242, 2007.
24. Gonzalez, D.L., George J. Hirasaki, Jeff Creek, and Walter G. Chapman, Prediction of asphaltene instability under gas injection with the PC-SAFT equation of state, *Energy Fuels*, 19, pp. 1230–1234, 2005.
25. Gupta A., Model for asphaltene flocculation using an equation of state, M. Sc. thesis, Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, 1986.
26. Vargas, F., et al. Modeling asphaltene phase behavior in crude oil systems using the perturbed chain form of the statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation of state, *Energy Fuels*, 23(3), pp. 1140–1146 , 2009.
27. Wu, X., Laroche, I., Masliyah, J., Czarnecki, J., Dabros T., Applications of colloidal force measurements using a micro collider apparatus to oil sand studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 174, pp. 133-146, 2000
28. Akbarzadeh, K., Ayatollahi, Sh., Nasrifar, Kh., Yarranton, H.W., Moshfeghian, M., Equations Lead to Asphaltene Deposition Predictions, *Oil and Gas Journal*, 2002.
29. Rassamdana, H., Dabir, B., Nematy, M., Farahani and Sahimi, M., Asphalt Flocculation and Deposition: I. The Onset of Precipitation *AICHE J*, 42, pp.10, 1996.
30. Hu, Y.F., Guo, T.M., Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation, *Fluid Phase Equilib.*, 192, pp.13–25, 2001.



31. Jafari Behbahani T., Ghotbi C., Taghikhani V., Shahrabadi A. Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation, *J. Sci. Iran. C*, 18(6), pp.1384–1390. 2011.
32. Hu, Y.F., Lib, S., Liu, N., Chu, Y.P., Park, S.J., Mansoori, G.A., Guo T.M., *J. Petrol. Sci. Eng.*; 41,pp. 169–182, 2004.
33. Moradi, S., Rashtchian, D., Ghazvini, G., Emadi, M., Dabir, B., *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*; 31, pp.89-98, 2012.
34. Soltani Soulgani, B., Rashtchian, D., Tohidi, B., Jamialahmadi, M., () *Iran. J.Chem. Chem. Eng.*; 29,pp. 753-761, 2010.
35. Kord, S., Ayatollahi, S., () *Fluid Phase Equilib.*; 336, pp. 63–70 ,2012.