بسم الله
الرحمن
الرحيم

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود
دانشکده علوم پایه ، گروه مهندسی شیمی
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد"**M.Sc**"
گرایش: مهندسی شیمی

عنوان:
مدل سازی و پیش بینی رسوب آسفالتین در نفت خام با استفاده از شبکه‌های عصبی و الگوریتم ژنتیک

استاد راهنما:
دکتر عبدالرضا مقدسی

استاد مشاور:
دکتر عزت الله جودکی

نگارش:
مهدی عقیلی

تابستان ۱۳۹۰

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود
دانشکده علوم پایه ، گروه مهندسی شیمی
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد**"M.Sc"**
گرایش: مهندسی شیمی

عنوان:

مدل سازی و پیش بینی رسوب آسفالتین در نفت خام با استفاده از شبکه‌های عصبی و الگوریتم ژنتیک

نگارش:

مهدی عقیلی

تابستان ۱۳۹۰

هیات داوران:

۱. دکتر عبدالرضامقدسی

۲. دکتر عزت الله جودکی

۳. دکتر علی اصغر روحانی

۴. دکتر محمود ترابی انکجی

سپاس گزاری:
سپاس و ستایش خداوند عز و جل که به بنده خویش توفیق بندگی عطا فرمود و کسب علم و دانش را چراغ هدایت و معرفت او قرار داد.
بدینوسیله از صمیم قلب از زحمات استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر عبدالرضا مقدسی (استاد راهنما) که با راهنمایی‌های خود در به سرانجام رساندن تلاشم یاری نموده و نیز از استاد ارجمند جناب آقای دکتر عزت الله جودکی (استاد مشاور) و همچنین از کلیه کسانی که مرا در تهیه و تدوین پایان نامه یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

تقدیم:

به پیشگاه بلند و با عظمت ولایت کبری حضرت بقیه الله الاعظم امام زمان (عج) و روح پرفتوح احیاگر و مجدد عصر و بنیان گذار جمهوری اسلامی ایران امام(ره) و ارواح طیب و طاهر همه شهیدان راه حق و فضیلت و انسانیت و آزادی که استمرار ولایت و شکوفایی آن مرهون خون پاک آن‌هاست و تقدیم به همه معلمین و اندیشمندان شهید و اساتید بزرگوار که تعالی علمی و معرفتی ما مرهون فداکاری آن‌هاست. که با تحمل سختی‌ها و مرارت‌ها مرا در این مسیر مورد حمایت قرار داد و به پدر و مادرم که بعد از عبودیت خداوند احسان به آن‌ها بالاترین درجه معرفتی مقبول الهی است که حیات معنوی و حب اهل بیت را مرهون فطرت پاک آن‌ها می‌باشم

فهرست مطالب

عنوان..... صفحه
چکیده.....۱
فصل اول:مقدمه‌ای بر آسفالتین
۱-۱ مقدمه ۳
۱-۲ آسفالتین چیست ۵
۱-۳ ماهیت آسفالتین در نفت خام ۷
۱-۳-۱ کنترل رسوبات آسفالتین در چاه‌های نفتی..... ۹
۱-۳-۱-۱ تست‌های آزمایشگاهی ۱۰
۱-۳-۱-۲ روشهاي به كار رفته در ميدان نفتي براي رفع آسفالتين ها..... ۱۳
۱-۳-۱-۳ تدابير انجام شده براي چند ميدان مشكل دار ۱۳
۱-۴ مشکلات رسوب آسفالتین در مراحل مختلف صنعت نفت و بحث راجع به رفع آن‌ها ۱۶
فصل دوم: مقدمه‌ای بر شبکه‌های عصبی
۲-۲ شبکه عصبی چیست..... ۲۳
۲-۲-۱ شبکه‌های عصبی در مقابل کامپیوترهای معمولی ۲۵
۲-۲-۲ چرا از شبکه‌های عصبی استفاده می‌کنیم..... ۲۶
۲-۳ شبکه‌های عصبی بیولوژیکی..... ۲۵
۲-۴ساختار شبکه‌های عصبی مصنوعی ۳۰
۲-۴-۱ شبکه تک لایه..... ۳۲
۲-۴-۲ شبکه‌های چند لایه..... ۳۰
۲-۴-۳ لایه رقابتی..... ۳۳
۲-۴-۴ مقادیر وزن‌ها قبل از آموزش ۳۱
۲-۴-۵ آموزش با معلم ۳۲
۲-۴-۶ آموزش بدون معلم..... ۳۵
۲-۴-۷ توابع انتقال ۳٤
۲-۵ ویژگی‌های شبکه‌های عصبی مصنوعی ۴۰
۲-۶ مدل ریاضی نرون ۳۹
۲-۷ تاریخچه ٤۱
۲-۸ کاربرد شبکه‌های عصبی ۴۷
۲-۸-۱ قابلیت‌های شبکه‌های عصبی..... ۵۲

۲-۸-۲ **مسائل مناسب** برای یادگیری شبکه‌های عصبی ۵۳
۲-۸-۳ **تفاوت**‌هاي شبکه‌هاي عصبي با روش‌هاي محاسباتي متداول و سيستم‌هاي خبره ٤٩
فصل سوم: شبکه‌های عصبی چند لایه پیشخور
۳-۱ شبکه‌های عصبی چند لایه پیشخور ۵۶
۳-۱-۱ تاریخچه ۵۳
۳-۱-۲ شبکه‌های پرسپترون چندلایه (MLP) ۵۸
۳-۱-۳ الگوریتم پس انتشار خطا (Back Propagtion) ۵۹
۳-۱-۳-۱خلاصه الگوریتم BP ۵۹
۳-۱-۳-۲ محدودیت الگوریتم BP ۵٦
۳-۱-۳-۳ ملاحظاتی در مورد الگوریتم BP ۵۸
۳-۱-۳-۴ **الگ**وریتم آموزشی BP ۶۴
۳-۱-۴ تعداد نرون های لایه مخفی ۶۵
۳-۱-۵ **آموزش** شبکه‌های عصبی ۶۷
فصل چهارم : الگوریتم ژنتیک
۴-۱ مقدمه :..... ۷۱
۴-۲ اصول اساسی آلگوریتم ژنتیک: ۷۲
۴-۲-۱ تعیین عدد برازندگی دنباله‌ها : ۷۳
۴-۲-۲ مکانیزم انتخاب : ۷۴
۴-۲-۳ عملگرهای ژنتیکی:..... ۷۴
فصل پنجم: داده‌های تجربی
۵-۱ **داده**‌های مورد استفاده برای آموزش شبکه عصبی مورد..... ۷۸
فصل ششم : شبیه سازی و نتایج
۶-۱ شبیه سازی ۹۷
۶-۲ نتایج:..... ۱۰۱
۶-۳ نتیجه گیری:..... ۱۰۷
فهرست منابع ۱۰۹
چکیده انگلیسی..... ۱۱۰

فهرست جداول

عنوان..... صفحه
جدول(۲-۱): تفاوت‌های بنیادی بین دو روش محاسباتی ۶۲
جدول (۵-۱) : داده‌های رسوب جزئی آسفالتین Athabasca در حلال‌های ان-هپتان و تولوئن در دمای ۰ ، ۲۳ و ۵۰ درجه سانتی گرد با اقتباس از شکل ۱. ..... ۷۹
جدول (۵-۲) : داده‌های رسوب جزئی آسفالتین Athabasca در حلال‌های ان-هپتان/ آروماتیک و تولوئن/ اشباع در دمای ۲۳ و ۵۰ درجه سانتی گرد با اقتباس از شکل ۲. ..... ۸۱
جدول (۵-۳) : داده‌های بازده رسوب جزئی آسفالتین از نفت‌های مختلف رقیق شده بایان-هپتان (ان-پنتان برای نفت Indonesian) در دمای ۲۳ درجه سانتی گرد با اقتباس از شکل ۳. ..... ۸۳
جدول (۵.۴) : داده‌های جرم مولی مناسب آسفالتین در قیرهای مختلف نسبت رزین به آسفالتین با اقتباس از شکل ۴.. ۸۴
جدول(۵-۵): داده‌های اثر دما بر روی بازده رسوب قیرAt habasca ۸۶
جدول (۵-۶): داده‌های بازده رسوب جزئی قیرLloydmister ۸۷
جدول (۵-۷) : داده‌های پیش بینی بازده جزئی رسوب از قیر Athabasca ۸۸
جدول (۵-۸) : داده‌های پیش بینی بازده جزئی رسوب از قیر Cold Lake ۹۰
جدول (۵-۹) : داده‌های پیش بینی بازده جزئی رسوب از نفت سنگین Lloydminster ۹۲
جدول (۵-۱۰) : داده‌های پیش بینی بازده جزئی رسوب از قیر Venezuelaشماره ۱ ..... ۹۳
جدول (۵-۱۱) : داده‌های پیش بینی بازده جزئی رسوب از قیر Venezuelaشماره ۲ ..... ۹۴
جدول (۵-۱۲) : داده‌های پیش بینی بازده جزئی رسوب از نفت سنگین Russia ۹۵
جدول (۵-۱۳) : داده‌های پیش بینی بازده جزئی رسوب از نفت سنگین Indonesia ۹۶
جدول (۵-۱۴) : داده‌های پیش بینی بازده جزئی رسوب از نمونه Athabasca و Russia ۹۷
جدول (۶-۱) : پارامترهای مورد نیاز درشبیه سازی با ANN ۹۹

فهرست اشکال

عنوان..... صفحه

شکل (۱-۱) :ساختار مولکول یک رزین – آسفالتین ۱۳

شکل (۲-۱): ماهیت آسفالتین در نفت خام..... ۱۶

شکل (۲-۱) : ساختار شبکه عصبی ساده ۲٤

شکل (۲-۲) : نواحی اصلی یک سلول بیولوژی ۲٦

شکل (۲-۳) : نرون حسی ۳۸

شکل (۲-۴) : نرون حرکتی ۲۷

شکل (۲-۵) : نرون ارتباطی ۳۹

شکل (۲-۶) : ساختار یک شبکه عصبی ساده ۲۹

شکل (۲-۷) : شبکه عصبی تک لایه ۲۹

شکل (۲-۸) : شبکه عصبی چند لایه ۴۱

شکل (۲-۹) : یک نمونه از شبکه عصبی هاپفیلد ۴۲

شکل (۲-۱۰): شبکه عصبی رقابتی کاملا مرتبط ۴۳

شکل (۲-۱۱) : نمایی از شبکه‌های عصبی و لایه‌های تشکیل دهندگان ۴۶

شکل (۲-۱۲) : **انواع توابع انتقال** ۳۷

شکل (۲-۱۳) : مدل ریاضی نرون ٤۰

شکل (۲-۱۴) : نمایی از دو تابع انتقال ، (a) تابع انتقال خطی ، (b) تابع انتقال غیر خطی ۵۳

شکل (۳-۱) : **انواع** شبکه‌های عصبی و تقسیم بندی **آن**ها ۶۹

شکل (۵-۱) : رسوب جزئی آسفالتین **Athabasca در حلال**های **ان**-هپتان و تولوئن در دمای ۰ ، ۲۳ و ۵۰ درجه سانتی گرد. ۷۸

شکل (۵-۲) : رسوب جزئی آسفالتین **Athabasca در حلال**های **ان**-هپتان/ آروماتیک و تولوئن/ **اشباع** در دمای ۲۳ و ۵۰ درجه سانتی گرد..... ۸۰

شکل (۵-۳) : بازده رسوب جزئی آسفالتین از **نفت**های مختلف رقیق شده بایان-هپتان (**ان**-پنتان برای نفت Indonesian) در دمای ۲۳ درجه سانتی گرد..... ۸۲

شکل (۵-۴) : جرم مولی مناسب آسفالتین در قیرهای مختلف نسبت رزین به آسفالتین. ۸۴

شکل (۵-۵) : اثر دما بر روی بازده رسوب قیر Athabasca ۸۵

شکل (۵-۶) : بازده رسوب جزئی قیر Lloydminster ۸۷

شکل (۵-۷) : پیش بینی بازده جزئی رسوب از قیر Athabasca ۸۸

شکل (۵-۸) : پیش بینی بازده جزئی رسوب از قیر Cold Lake ۸۹

شکل (۵-۹) : پیش بینی بازده جزئی رسوب از نفت سنگین Lloydminster..... ۹۱

شکل (۵-۱۰) : پیش بینی بازده جزئی رسوب از قیر Venezuela**شماره ۱**..... ۹۳

شکل (۵-۱۱) : یش بینی بازده جزئی رسوب از قیر Venezuela**شماره ۲** ۹۴

شکل (۵-۱۲) : پیش بینی بازده جزئی رسوب از نفت سنگین Russia ۹۵

شکل (۵-۱۳) : پیش بینی بازده جزئی رسوب از نفت سنگین Indonesia ۹۶

شکل (۵-۱۴) : پیش بینی بازده جزئی رسوب از نمونه Athabasca **و** Russia ۹۷

شکل (۶-۱) : نمایی از پنجره آموزش شبکه.....۱۰۰
شکل (۶-۲) : نمایی از شماتیک شکل آموزش شبکه..... ۱۰۱
شکل (۶-۳) : نمایی از پنجره روند آموزش شبکه.....۱۰۲
شکل (۶-۴) : نتایج شبیه سازی رسوب جزئی آسفالتین Athabasca در حلال های ان- هپتان و تولوئن در دمای۰ درجه سانتی گراد ۱۰۳
شکل (۶-۵) : نتایج شبیه سازی رسوب جزئی آسفالتین در حلال های ان-هپتان و تولوئن در دمای۲۳ درجه سانتی گرد.....۱۰۴
شکل (۶-۶) : نتایج شبیه سازی رسوب جزئی آسفالتین Athabasca در حلال های ان- هپتان و تولوئن در دمای ۲۳ درجه سانتی گراد.....۱۰۴
شکل(۶-۷) : نتایج شبیه سازی رسوب جزئی آسفالتین در حلال های ان- هپتان و تولوئن در دمای۲۳ درجه سانتی گرد ۱۰۵
شکل (۶-۸) : نتایج شبیه سازی رسوب جزئی آسفالتین در حلال های ان- هپتان و تولوئن در دمای۵۰ درجه سانتی گرد ۱۰۵
شکل (۶-۹) : نتایج شبیه سازی رسوب جزئی آسفالتین در حلال های ان-هپتان و تولوئن در دمای۲۳ درجه سانتی گرد ۱۰۶
شکل (۶-۱۰) : نتایج شبیه سازی رسوب جزئی آسفالتین در حلال‌های ان-هپتان و تولوئن.....۱۰۶
شکل(۶-۱۱) : نتایج شبیه سازی رسوب جزئی آسفالتین در حلال های ان- هپتان و تولوئن GA ۱۰۷
شکل(۶-۱۲) : نتایج شبیه سازی رسوب جزئی آسفالتین در حلال های ان- هپتان و تولوئن با GA..۱۰۷

چکیده:

آسفالتین ترکیباتی است سنگین الی که این ترکیبات سبب ایجاد مشکلاتی در فرایندهای نفتی می‌گردد. این رسوب از ترکیبات پیچیده و آلی سنگینی ، که در نفت خام وجود دارد تشکیل شده ، که می‌تواند سبب بسیاری از مشکلات شود. در این پروژه با استفاده از شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN) روشی را برای برآورد از رسوب آسفالتن مطرح‌شده است.

شبکه‌های عصبی در واقع مدل ساده‌ای از مغز انسان است که با قابلیت یادگیری و تخمین ، به کمک یک ساختار ریاضی ، توانایی نشان دادن فرایندها و ترکیبات دلخواه غیر خطی جهت ارتباط بین ورودی‌ها و خروجی‌های هر سیستم را دارا می‌باشد. این شبکه با داده‌های موجود طی فرایند یادگیری ، آموزش دیده و جهت پیش بینی داده‌های مجهول مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین قبلیت های تخمین شبکه‌های پرسپترون چند لایه با استفاده از قانون پس انتشار خطا ، این شبکه را به عنوان یک گزینه کلی و کاربردی برای مدل سازی سیستم‌های غیر خطی معرفی نموده است.

افزایش تعداد داده‌های جانبی در طول آموزش شبکه باعث آموزش دقیق‌تر شبکه و حصول به نتایج نزدیکتر به واقعیت می‌گردد. در انجام این پروژه با توجه به سرعت بالای الگوریتم trainlm در اموزش شبکه عصبی در نگارش برنامه مربوط به این پروژه نیز از الگوریتم لونبرورگ – مارکوارت در آموزش شبکه عصبی برای پیش بینی رسوب اسفالتین استفاده شده است. اما الگوریتم ژنتیک از دقت بالایی برخوردار است ولی صحت کار آن مورد تردید است

فصل اول

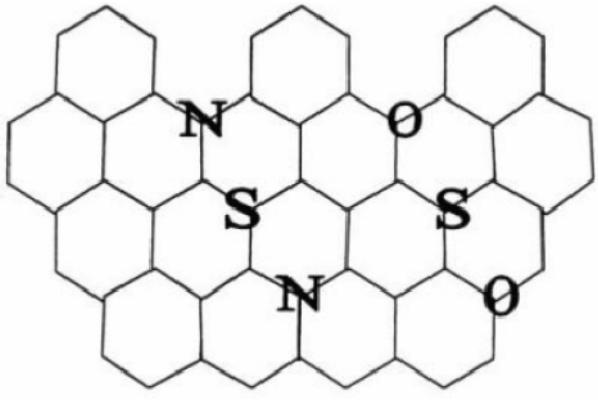
مقدمه‌ای بر آسفالتین

۱-۱ مقدمه:

آسفالتین ها ترکیبات پیچیده‌ای هستند. این ترکیبات به دلیل اینکه ماهیت ترکیبي آن‌ها از یك مخزن به مخزن دیگر تغییر می‌کند ، داراي وزن مولکولي معیني نمی باشند. از طرف دیگر مواد آسفالتیني به دلیل دارا بودن ساختار حلقوي ، در حلال‌های آروماتیکي و حلقوي مانند تولوئن ، بنزن و غیره به خوبي حل می‌شوند. اما در حلال‌های شیمیایي نرمال آلکانها مانند نرمال هگزان یا نرمال هپتان حل نمی‌شوند پس به منظور خارج کردن مواد آسفالتیني از فاز نفت خام ، آلکان اضافه می‌کنیم.

آسفالتین ها اغلب به ترکیبات NSO معروفند ، زیرا حاوي اتمهاي O، S و N می باشند که بعضي از آن‌ها جانشین کربن حلقه آروماتیک‌ها می‌شوند . ترکیبات NSO بالاترین وزن مولکولي را دارند و سنگین‌ترین اجزاي تشکیل دهنده نفت‌های خام می‌باشند. عموماً آسفالتین ها همراه با نفت خام‌های آروماتیك سنگین یافت می‌شوند.

شکل زیر مثالي از ساختمان یك رزین – آسفالتین را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱).ساختار مولکول یک رزین – آسفالتین [۳]

آسفاتینها در اصل داراي هیدروژن و کربن همراه با یك تا سه اتم از نیتروژن ، اکسیژن یا گوگرد در هر مولکول هستند. ساختمان اولیه آن‌ها داراي حلقه‌های هیدروکربني آروماتیکي با سه تا ده و حتي بیشتر براي هر مولکول است. اتم‌های غیر هیدروکربني احتمال دارد که بخشي از حلقه هیدروکربني یا چسبیده به حلقه باشد. دوگانگی‌های چشمگیري میان رزین ها و آسفالتین ها دیده می‌شود. آسفالتین ها

در نفت حل نمی‌شوند بلکه به شکل کلوئیدي پخش می‌شوند اما رزین ها به آساني در نفت حل می‌شوند. آسفالتین ها ي خالص به گونه جامد ، خشك ، پودرهاي سیاه و غیره ، فرار هستند اما رزین هاي خالص به شکل مایعات سنگین یا جامدات چسبنده و به فراریت هیدروکربن‌ها با داشتن یك اندازه مولکولي یافت می‌شوند. رزین ها با وزن مولکولي بالا ، قرمز رنگ هستند و رزین هاي سبکتر رنگ بسیار کمي دارند. از اینرو هنگامي که به کمك تقطیر ، نفت به بخش‌های جدا از هم تفکیك می‌شود آسفالتین ها در سنگین‌ترین بخش به نام پسمان می‌مانند ولي رزین ها بر پایه فراریتشان در بخش‌های گوناگون بخش می‌شوند. رنگ این بخش‌ها تا اندازه بالایي بستگي به بودن رزین ها دارد. رنگ پسمان به نسبت زیادي بستگي به بودن آسفالتین ها دارد.

یکي از مهمترین مسائلي که به هنگام به کارگیري مراحل بازیافت نفت ایجاد می‌شود ، شکل رسوب آسفالتین می‌باشد. آسفالتین ها در نفت به وسیله رزین ها تحت شرایط مطلوب به صورت معلق نگاه داشته می‌شوند. در واقع می توان پدیده تعلیق و یا حلالیت ذرات آسفالتین در نفت خام را یك پدیده ترمودینامیکي تعادلي عنوان نمود و تغییر در هر عاملي که این تعادل را بر هم زند می‌تواند حالت تعلیق را از میان برده و سبب بروز پدیده تجمع ذرات آسفالتین به یکدیگر و نهایتاً رسوب آن‌ها شود. استخراج نفت به خصوص شیوه‌های به کار رفته در مراحل دوم و سوم بازیافت نفت اغلب باعث ایجاد برخي تغییرات در رفتار جریان ، خواص تعادلي فازها و خواص سنگ مخزن می‌شوند که این تغییرات می‌توانند تعادل ترمودینامیکي را بر هم زنند و سبب تشکیل رسوب آسفالتین در سنگ مخزن شوند.

آسفالتین ترکیبي است آروماتیك با چند حلقه بنزني با وزن مولکولي بالا که در نرمال هپتان ، نامحلول اما در تولوئن محلول می باشد. پارامترهاي مؤثر در تشکیل رسوب آسفالتین شامل ترکیب درصد یا غلظت ، دما ، فشار ، حلال تشکیل دهنده رسوب و مشخصه‌های هیدرودینامیکي و پتانسیل جریان و ... می‌باشد.

بررسي و مطالعه مقالات مختلف در مورد مسائل مربوط به رسوب آسفالتین در میادین نفتي بیانگر برخورد عمده با این مسئله در بخش‌های عملیات بهره برداري از نفت و همینطور در روش‌های ازدیاد برداشت از مخازن نفت و غالباً در تزریق‌های امتزاجي است.

۱-۲ آسفالتین چیست :

به طور کلي آسفالتین به جامدات رسوب کرده حاصل از افزودن هیدروکربن‌های سبك نظیر نرمال پنتان و نرمال هپتان به نفت اطلاق می‌شود. به عبارت دیگر آسفالتین یك مولکول پیچیده و غیر قابل حل در نرمال آلکانهاي سبك و قابل حل در بنزن می‌باشد و می تواند از نفت یا زغال سنگ مشتق شود. رزین به عنوان کسر نامحلول در پروپان و محلول در نرمال هپتان معرفي شده است که به مخلوط آن با

آسفالتین ، آسفالت گفته می‌شود. مشخص شده که عناصر تشکیل دهنده رسوب آسفالتین به توجه به عامل رسوب دهنده و مخزن نفت متغیر است. نسبت H/C بین ۱.۰۵ – ۱.۱۵ درصد و مقدار اکسیژن بین ۰.۳ – ۴.۹ درصد و مقدار نیتروژن بین ۰.۶ – ۳.۳ درصد و مقدار گوگرد بین ۰.۳ – ۱۰.۳ درصد تغییر می‌کند.

آسفالتین معمولاً به عنوان سنگین‌ترین و قطبی‌ترین ترکیب نفت معرفي می‌شود. آسفالتین داراي مولکولي آماروف است که ذوب نمی‌شود و در دماي بالاتر از ۳۰۰ – ۴۰۰ درجه سانتیگراد تجزیه می‌شود ، به طوري که هیچ نقطه ذوبي مشاهده نمی‌شود. نتایج تحقیقات برخي از محققین نشان داده که آسفالتین نتیجه اکسیداسیون رزین می‌باشد که خود آن‌ها از اکسیداسیون آروماتیک‌های سنگین بدست آمده‌اند. هیدروژناسیون رزین و آسفالتین منجر به تولید هیدروکربن‌های سنگین می‌شود. به طور کلي دو نوع رسوب آسفالتین در میادین نفتي گزارش شده است. رسوب جامد سخت و درخشنده که احتمالاً ناشي از تجمع آسفالیتن روي سطح محلول می‌باشد و لجن‌های تیره که به خاطر تشکیل مقادیر بزرگ آسفالتین در داخل محلول می‌باشد. در حقیقت محیطي که آسفالتین در آن رسوب می‌کند مستقیماً بر طبیعت آسفالتین تأثیر می‌گذارد. به طوري که در نسبت‌های بالا از رسوب دهنده ، رسوب آسفالتین کریستالی‌تر بوده و تمایل به تجمع ناگهاني دارد. همچنین هر چه عدد کربني این رسوب دهنده کوچک‌تر باشد ، رسوب کریستالی‌تر است. موقعي که آسفالتین توسط تزریق عوامل رسوب دهنده از نفت جدا می‌شود رنگ قهوه‌ای تیره دارد. پس از جدا کردن اجزاي سبک‌تر ، آسفالتین ها رنگ سیاه تیره به خود می‌گیرند که شدت آن به غلظت آسفالتین بستگي دارد .

مهم‌ترین سؤال اذهان اغلب محققین در این زمینه این است که حالت حقیقي آسفالتین در مخزن اصلي آن چیست ؟ به عبارت دیگر حالت وجودي آسفالتین قبل از هر گونه اقدام براي جداسازي آن چگونه است ؟ لذا پیشگویي ماهیت آسفالتین در مخزن همواره مودر توجه بوده است . علیرغم تلاش‌های فراوان انجام‌شده در ۶۰ سال اخیر ، اختلاف نظر قابل ملاحظه‌ای در مورد ساختار و طبیعت آسفالتین در تعادل با نفت ، وجود دارد. توسعه مدل‌های ترمودینامیکي ، حلال‌های آسفالتین ، متوقف کننده‌های تشکیل رسوب آن و به طور کلي یافتن راهکارهاي مناسب براي رفع مشکل تشکیل رسوب آسفالتین در مخازن نفتي مستلزم دانش کافي و دقیق از ماهیت حقیقي آن می‌باشد که هنوز نیاز به تحقیق و مطالعه بیشتر در این خصوص احساس می‌شود.

تلاش‌های فراواني براي مشخص نمودن ساختمان شیمیایي آسفالتین و توسعه یك شکل ساختماني انجام گرفته است. تعیین اندازه‌های ذرات یا مولکول‌های آسفالتین همواره مورد مطالعه محققین بوده است و اثر عوامل مختلف بر آن مورد توجه و اهمیت قرار گرفته است. کاربرد روش‌های دستگاهي , sasx

esr , nmr , sans ftir ، روش‌های تخریب حرارتي و هیدرولیز و اکسیداسیون آسفالتین نشان داده است که آسفالتین از حلقه‌های آروماتیك و بنزن تشکیل شده است که زنجیره جانبي متصل به آن هستند. این آروماتیک‌های کوچك با پیوندهاي پلي متین همراه با اتم‌های گوگرد فراوان به یکدیگر متصل هستند. بر این اساس اشکال ساختماني متفاوت براي آسفالتین ها ارائه شده است. اما استفاده از مکانیك مولکولي که از توابع تحلیلي براي کشش پیوند استفاده می‌کند و انرژي ساختماني را به حداقل می رساند ،پس از انجام چهارهزار مرحله مختلف ، ساختمان مولکولی‌ای را تأیید کرد که به صورت سه بعدي نشان داده می‌شود. بدین ترتیب نشان داده شد که بر خلاف نظرات قبل آسفالتین یك مولکول سه بعدي است. وقتي مولکول ساده است ، چند پارامتر براي توصیف شکل هندسي آن کافي است. اما اگر مولکول بزرگ و پیچیده باشد نظیر آسفالتین ، چون قطبیت در تمام سطح توزیع می‌شود ، نمی‌توان اینگونه عمل کرد.

به هر حال وجود پلي آروماتیک‌ها در ساختمان مولکولي آسفالتین توسط بسیاري از محققین تأیید شده است.

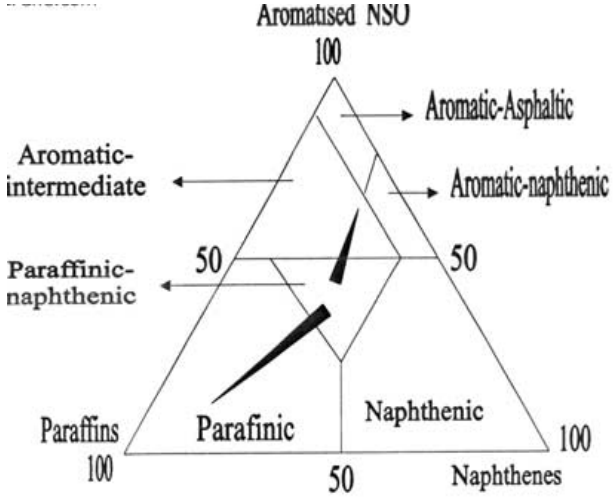
مطالعات انجام‌شده روي اندازه ذرات یا مولکول‌های آسفالتین نشان داده است که عوامل بسیاري در اندازه ذرات یا توزیع آن‌ها مؤثرند. ملاحظه شده است که افزایش جرم مولکولي حلال ، باعث کوچک‌ترشدن اندازه متوسط ذرات‌شده است. مطالعات درباره نسبت رسوب دهنده نشان داده است که اندازه متوسط ذرات براي نسبت‌های کوچك رسوب دهنده بزرگ‌تر است. در حقیقت ثابت دي الکتریك رسوب دهنده که بیانگر توانایي آن براي شکستن نیروهاي جاذبه قطبي بین ذرات آسفالتین است ، نقش مهمي دارد. به طوري که بزرگ‌تر شدن این ثابت می‌تواند منجر به حل کردن کامل آسفالتین شود.طول زنجیر پارافیني نیز توزیع اندازه ذرات را کنترل می‌کند. افزایش دما با کاهش قدرت حلالیت نفت ، بر رسوب آسفالیت اثر می‌گذارد. بنابراین مولکول‌های بزرگ‌تر زودتر رسوب می‌کنند. نتایج ، نشان داده که اندازه ذرات آسفالتین از یك توزیع نرمال لگاریتمي پیروي می‌کند. تغییرات دما بین صفر تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد ، اثر قابل توجهي را نشان می‌دهد. افزایش فشار موجب افزایش اندازه ذرات آسفالتین می‌شود. به طور کلي اندازه متوسط آن بین ۲۶۶ تا ۴۹۵ میکرون محاسبه شده است.

گروهي از محققین با کاربرد روش SANS براي ساختمان مولکولي آسفالتین و براي حلالیت آن در تولوئن نشان دادند که اندازه ذرات از تابع توزیع SCHULTZ پیروي می‌کند و افزایش دما موجب تجزیه شدن ذرات بزرگ‌تر می‌شود. به طوری که اندازه متوسط این ذرات تقریبا مستقل از دما است. در این شرایط تابع توزیع SCHULTZ به تابع توزیع GAUSSLAN تبدیل می‌شود. آزمایشات هدایت الکتریکي نیز این تابع توزیع را تأیید کرده است به طوري که عدم وجود مکان‌های بار در سطح آسفالتین باعث عدم دستیابي به اجزاي دیگر نفت شده است.

تلاش زيادي براي يافتن وزن مولكولي آسفالتين انجام گرفته و روش‌های متفاوت نظير VPU , , SEC GPC HPLC براي انجام محاسبات به كار رفته‌اند اما وجود آروماتيک‌های متراكم باعث به وجود آمدن تمايل شديد آسفالتين به جذب سطحي روي ژل می‌گردد كه باعث می‌شود روش‌های GPC نامعتبر شود. از سويي فراريت بسيار كم آن باعث ضعف روش‌های تراكم بخار – جرمي می‌شود. در حقيقت VPO بهترين و مناسب‌ترين روش براي برآورد جرم مولكولي آسفالتين است.

۱-۳ ماهيت آسفالتين در نفت خام :

همانطور كه از شكل زير پيداست ، آسفالتين ها جايگاه ويژه‌ای را در نفت خام اشغال كرده‌اند



شكل (۲-۱). ماهيت آسفالتين در نفت خام

مشخص نمودن ماهيت آسفالتين در نفت ، هدف مطالعات بسياري از محققين در چند دهه‌ی اخير بوده است.

گروهي از محققين معتقدند كه آسفالتين به صورت يك ساختار كلوئيدي در نفت وجود دارد كه توسط عوامل پايدار كننده به صورت معلق در آمده است. افزودن حلال باعث جدا شدن اين عوامل از سطح آسفالتين و در نتيجه بر هم خوردن اين پايداري می‌گردد. اين عوامل همان رزينها هستند كه به صورت تركيبات قطبي با وزن مولكولي بين ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ گرم بر مول می باشند. اين حالت آسفالتين توسط روش‌های ميكروسكوپي تأييد شده است كه در آن آسفالتين همراه با مولكول‌های بزرگ زرين ، مايسلهايي را تشكيل می‌دهد كه در نفت به صورت معلق و پراكنده در می‌آيد.

دسته ديگر از مطالعات بر اساس تشكيل مايسلهاي آسفالتين در نفت و انجام واكنش‌های پليمريزاسيون به هنگام تشكيل رسوب انجام‌شده است.

آزمایشات تجربي فراواني براي مشخص نمودن غلظت بحراني مایسل ها انجام گرفته است که عمدتاً براي مخلوط آسفالتین و حلال هایی نظیر تولوئن بوده است. از روش‌های اندازه گیري کشش سطحي براي تأیید این وضعیت آسفالتین استفاده شده است.

آسفالتین ها ترکیبات پیچیده ناجور اتم و درشت حلقه‌ای شامل کربن ، هیدروژن ، سولفور و اکسیژن هستند. آن‌ها در طبیعت به صورت درشت بوده و به شدت آروماتیکي هستند و در نفت‌های خام به صورت مایسلهاي به هم چسبیده یافت می‌شوند. رزینها و مالتینها که پیشنیازهاي مولکولي آسفالتین ها هستند ، ذرات آسفالتین منتشر شده را به هم می چسبانند. در حالي که آسفالتین ها توسط سرهاي قطبي مالتین ها و رزین ها احاطه شده‌اند ، دنباله‌های آلیفاتیکي آن‌ها به طور فزاینده‌ای در فازهاي نفت هیدروکربن‌ها در حال افزایش است. وقتي نیروهاي شیمیایي یا مکانیکي به اندازه کافي بزرگ شوند ، این گونه‌های به هم چسبیده و محکم شکسته می‌شوند و ذرات آسفالتین براي واکنش با آسفالتین ناپایدار اصلي و تشکیل توده‌های بزرگ و نهایتاً ته نشیني آماده می‌شوند .

این عامل‌های ناپایدار داراي یك پتانسیل جریاني هستند که این پتانسیل جریاني باعث جریان سیال در محیط‌های متخلخل سازند می‌شوند. این توده‌های آسفالتین توسط پتانسیل‌های الکتریکي ، عامل‌های مکانیکي و یا توسط عامل‌های خارجي دیگر به وجود آمده اند که این عامل‌ها می توانند اسید یا دیگر محرک‌ها یا سیال‌های سخت یا گازهایي که براي کمك کردن به بازیافت استفاده می‌شوند مانند CO_2 و دیگر گازهاي امتزاجي باشند. این مواد با تغییر PH یا دیگر مشخصات نفت خام می توانند آسفالتین ها را ناپایدار کنند.

چون ذرات آسفالتین ها قطبي هستند ، ممکن است این ذرات در اثر خاصیت‌های القایي در توده‌های ثانویه ، باردار شوند. همانطور که تجمع ادامه پیدا کرد ، توده‌های ذرات درشت آسفالتین پیدا خواهند شد. تأثیرات نقطه حباب مهم است ، زیرا این تأثیرات مکانیسم دفع مواد شیمیایي از توده‌های ناپایدار توده با سرهاي آلیفاتیکي رزینها و مالتین ها باعث می‌شود که یك بي تعادلي لحظه‌ای در ماهیت محیط اطراف ایجاد شود. این عدم تعادل لحظه‌ای براي دفع رزینها و مالتینها و ایجاد ناپایداري کافي می باشد. فرایندهاي مکانیکي با چندمین راه حل این کار را آسان نموده اند ، اما مهمترین این راه حل‌ها جابجایي اولیه از یك نقطه با فشار مشخص به یك نقطه با فشار کمتر می باشد. جریان‌های امتزاجي با ایجاد غلظت بیشتر سرهاي ناپایدار توده آسفالتین ، مشکل را شدت می‌بخشند .

بسیاري از محققین هم معتقدند که آسفالتین به صورت مولکولي در نفت حل می‌شود که می تواند داراي ساختمان مشابه و یکسان براي تمام مولکول‌ها باشد تا توزیعي از اندازه و وزن مولکولي داشته باشد. این مولکول‌ها اساسا کروي هستند که تمایل به خوشه‌ای شدن دارند. حضور آسفالتین در نفت به

صورت مولکولي به شدت به حضور ساير اجزاي نفت بستگي دارد. از آنجا که حلاليت مولکولي پايه و اساس تعادل ترموديناميکي است ، نتايج حاصل از مدل‌های ترموديناميکي بر اين اساس و بازگشت پذيري فرايند تشکيل رسوب آسفالتين ، ماهيت مولکولي آن را در نفت تأييد کرده است.

برخي از محققين هم معتقدند که مولکول‌ها يا ذرات آسفالتين در نفت می‌توانند به صورت حلاليت تلفيقي از حلال هاي کلوئيدي وجود داشته باشند. نتايج تجربي نشان داده است که رسوب آسفالتين حاصل از دو بخش کلوئيدي و مولکولي است که هريك به طور مجزا عمل می‌کنند. [۱]

۱-۳-۱ کنترل رسوبات آسفالتين در چاه‌های نفتي :

رفع رسوبات آسفالتين درسازنده‌ای توليد کننده نفت و سيستم‌های توليدي طي سال‌ها يکي از مشکلات اصلي در صنعت نفت بوده است. انتخاب عامل‌های کنترل کننده شيميايي در گذشته به بررسي انحلال توده‌ای آسفالتين در نمونه هاي بازيافت شده از سيستم‌های توليدي محدود شده بود. اخيراً روش مورد قبول براي حل اين مشکلات استفاده از حلال‌های آروماتيکي نظيرگزيلن ، تولوئن و غيره می باشد. اين روش به استفاده از مقادير زياد اين حلال‌ها نياز دارد. همچنين اين روش به تعداد دفعات زياد بايد انجام شود. اين نتايج آزمايشات بر روي ميدان‌های نفتي و کاربرد مواد شيميايي کنترل کننده آسفالتين و استفاده از تست‌های آزمايشگاهي براي از بين بردن رسوبات آسفالتين و استفاده از مواد شيميايي بازدارنده رسوبات آسفالتين را شرح می‌دهد. آزمايشات اوليه قدرت پراکنده سازي ، با آزمايش پخش کردن آسفالتين در هگزان آغاز شده است . برخي مواد شيميايي که نتايج اميدوار کننده‌ای در انحلال و پراش آسفالتين ها در محيط‌های نامحلول حاوي هگزان ارائه کرده‌اند ، برای استفاده در ميدان‌های نفتي يا براي تست اضافي در آزمايش رفع رسوبات جاري سنگ انتخاب شده‌اند. دستگاه آزمايش جريان درون نمونه[1] روشي را براي آشنا شدن با تشکيل رسوب آسفالتين و مطالعه در رابطه با رفع آن با استفاده از عامل‌های شيميايي ارائه کرده است. استفاده از نمونه هاي سنگ و آسفالتين هاي بدست آمده از منابع توليدي ، اين فرصت را به ما می‌دهد که بهترين مواد شيميايي رفع کننده رسوبات آسفالتين را انتخاب کنيم.

۱-۳-۱-۱ تست‌های آزمايشگاهی:

تست‌های آزمايشگاهي ارائه شده براي آشکار کردن طرز عمل مؤثر مواد شيميايي و انتخاب اين مواد جهت استعمال در ميدان‌های نفتي، شامل سه گونه تست می‌باشند. براي انتخاب مواد شيميايی‌ای که در درجه اول براي پراکندگي و پخش آسفالتين کاربرد دارند ، از نوع تست انتخاب مواد شيميايي پراکنده ساز استفاده می‌شود. هدف اين آزمايش تهيه يك محلول خام اوليه حاوي ۵ گرم رسوب حل‌شده در ۱۰۰

[1] - Core flow test apparatusf

ميليليتر گزيلن می‌باشد. سپس ۱۰۰ ميليليتر هگزان را در تعدادي استوانه مدرج ۱۰۰ ميليليتري ريخته و مقاديري مشخص از مواد شيميايي پخش كننده را در هر استوانه اضافه می‌كنيم. يك ميليليتر از محلول خام شامل آسفالتين را به هر كدام از استوانه‌ها اضافه كرده و محتوي آن‌ها را خوب به هم می‌زنيم. بعد از مدت يك ساعت ، يك نمونه ده ميليليتري از سطح ۷۰ ميليليتري برداشته و با ۳۰ ميليليتر گزيلن مخلوط می‌كنيم. مقدار نفوذ اين مواد شيميايي تا ۶۴۰ نانومتر محاسبه شده و با نتايج عملكرد ديگر مواد شيميايي با كم‌ترين مقدار نفوذ براي معلق كردن هرچه بيشتر آسفالتين ها در گزيلن مطلوب است. بيشتر نسخه‌های آزمايش پراكنده سازي توده‌های آسفالتين می‌تواند براي انتخاب حلال‌ها و عامل‌های پراكندگي اين توده‌ها مورد استفاده قرار گيرد. در اين تست، يك قرص از رسوب آسفالتين با قرار دادن ۲ گرم آسفالتين تحت فشار[2] و شكل گيري قرص در فشار بالا، تشكيل می‌شود. درساخت اين قرص ناهمواري‌های سطح و شكاف‌ها در نظر گرفته نمی‌شود كه ممكن است اين ناهمواري‌ها در قسمت‌هايی از رسوب آسفالتين مورد استفاده براي آزمايش ، خود را نشان دهند. اين فاكتورها ممكن است نتايج اين آزمايش را تحت تأثر قرار دهند. ۱۰۰ ميليليتر هگزان را همراه مواد شيميايي درخواست شده در يك استوانه ۱۰۰ ميليليتري رخته و خوب مخلوط می‌كنيم. قرص آسفالتين ساخته شده را در استوانه قرار داده و اجازه داده می‌شود تا محتوي استوانه براي يك دوره زماني راكد باشد. مقدار آسفالتين هاي پخش شده در هگزان كه به صورت يك قسمت تيره پيدا است از روي مخلوط می‌كنيم. قرص آسفالتين ساخته شده را در استوانه قرار داده و اجازه داده مي شود تا محتوي استوانه براي يك دوره زماني راكد باشد. مقدار آسفالتين هاي پخش شده در هگزان كه به صورت يك قسمت تيره پيداست از روي استوانه مدرج خوانده می‌شود. مواد شيميايي كه بيشترين مقدار آسفالتين هاي پخش شده را در كوتاه‌ترين زمان تهيه كرده اند ، انتخاب می‌شوند. اين آزمايش به انتخاب يك سري مواد شيميايي كمك مي كنند كه اين مواد می‌توانند رسوبات آسفالتين را تحت تأثير قرار داده و باعث پخش‌شدن آن‌ها شوند. اين آزمايش می تواند براي انتخاب يك سري مواد شيميايي براي آزمايش جريان درون نمونه نيز استفاده شود.

آزمايش جريان درون نمونه براي انتخاب مناسب‌ترين مواد شيميايي بدست آمده براي رفع رسوبات آسفالتين از مواد اوليه سازند و كمك به احياي تراوايي نسبي استفاده می‌شود. اين دستگاه شامل يك Hastler core holder ، پمپ گراديانی كروماتوگرافي مايعات فشار بالا، طيف سنج فوتوالكتريكي بدون توقف جريان ، ترانس ديوسر فشار و يك سيستم كامپيوتري جهت ثبت داده‌ها می باشد. براي

[2] - pellet press