

فهرست

۱- فصل اول: مقدمه	۳
۱-۱- نفت خام	۴
۱-۱-۱- ترکیبات شیمیایی نفت خام	۶
۱-۱-۲- آسفالتین ها: ساختار، خواص و رفتار ترمودینامیکی	۱۱
۱-۱-۳- حلالیت و رسوب آسفالتین در نفت خام	۱۵
۱-۱-۴- روشهای کنترل آسفالتین	۱۷
۱-۱-۵- روشهای بررسی آسفالتین	۱۸
۱-۱-۶- روشهای شناسایی حلالیت در آسفالتین	۲۳
۱-۱-۷- مفاهیم حلالیت و پارامتر حلالیت	۳۲
۲- فصل دوم: مروری بر تحقیقات پیشین	۳۳
۲-۱- ساختار و خصوصیات کلی آسفالتین	۳۴
۲-۲- ترمودینامیک آسفالتین	۳۶
۲-۲-۱- رویکرد حلالیت	۳۷
۲-۲-۲- رویکرد کلوئیدی	۴۳
۲-۳- تحقیقات انجام شده برای ارزیابی حلالیت و رسوب آسفالتین در نفت خام	۴۴
۲-۳-۲- ارزیابی حلالیت و رسوب آسفالتین در نفت خام با روشهای مختلف	۴۶
فهرست	۵۳

فهرست اشکال

شکل ۱-۱- ساختار شیمیایی نفت خام	۵
شکل ۲-۱- اجزای اصلی نفت خام معمولی	۷
شکل ۳-۱- انواع مختلف هیدروکربن های اشباع	۸
شکل ۴-۱- مدل ساختاری فرضی رزین ها	۹
شکل ۵-۱- ساختار شیمیایی ترکیبات آروماتیک	۱۱
شکل ۶-۱- مدل ین-مالینز و ساختار جزیره ای به عنوان معماری های غالب شناخته می شوند که در آن وزن مولکولی آسفالتین حدود ۷۵۰ گرم بر مول است.	۱۲
شکل ۷-۱- ارزیابی پایداری نفت خام با استفاده از نمودار استنکیویچ	۱۶

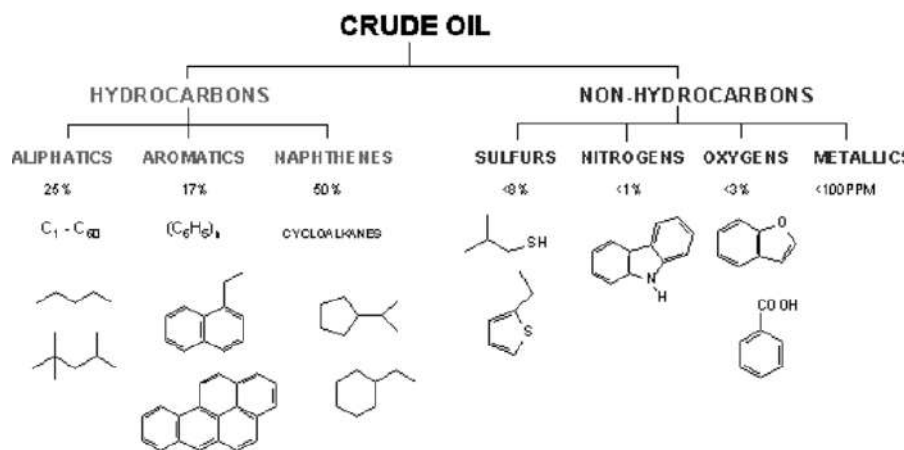
- شکل ۸-۱- مثالی از یک پروفایل حلالیت معمولی برای یک ماده خام و تفکیک سیگنال به پیک‌های EDA و DDA ۲۵
- شکل ۹-۱- یک شماتیک از دستگاه NIR ۲۶
- شکل ۱۰-۱- شماتیک روش فیلتراسیون در خط ۲۸
- شکل ۱۱-۱- تنظیمات آزمایشگاهی تکنیک فیلتراسیون ۲۹
- شکل ۱۲-۱- دستگاه تیتراسیون مجهز به طیف‌سنج فرابنفش-مرئی ۳۱
- شکل ۱-۲- ساختارهای مولکولی ایده‌آل برای اسفالتین‌ها که از پژوهش اقتباس شده‌اند؛ حلقه‌های آروماتیک با خطوط تیره‌تر و ضخیم‌تر نشان داده شده‌اند. ۳۴
- شکل ۲-۲- یک شماتیک از نظریه شبکه ۳۸
- شکل ۳-۲- شماتیک از طراحی آزمایش در پژوهش ۴۹

۱- فصل اول: مقدمه

۱-۱- نفت خام

تقاضای جهانی نفت طی دو دهه گذشته رشد قابل توجهی را تجربه کرده است. تنها در یک چهارم پایانی قرن بیستم، این تقاضا به طور میانگین سالانه حدود ۱ درصد افزایش داشت. با آغاز قرن بیست و یکم، این روند به دلیل افزایش نیاز کشورهای در حال توسعه‌ای همچون چین و هند، به شکل چشمگیری شتاب گرفت. حتی در سال ۲۰۰۹، با وجود رکود اقتصادی ناشی از بحران وام‌های مسکن، تقاضای جهانی نفت نسبت به سال قبل ۱٫۸ درصد رشد نشان داد. بر اساس پیش‌بینی‌های آژانس بین‌المللی انرژی (IEA) و شورای جهانی انرژی (WEC)، انتظار می‌رود تقاضای نفت تا سال ۲۰۳۰ حدود ۶۶ درصد افزایش یابد. همچنین، مطالعات بین‌المللی پیش‌بینی می‌کنند که طی ۲۰ سال آینده، حداقل ۸۰ درصد از نیازهای انرژی جهان همچنان از طریق نفت، گاز طبیعی و زغال‌سنگ تأمین خواهد شد. بنابراین، با وجود تلاش‌های مستمر برای توسعه منابع انرژی جایگزین، هیدروکربن‌ها همچنان نقشی محوری در تأمین نیازهای انرژی جهانی ایفا خواهند کرد [۱].

نفت خام یک سیال طبیعی و تصفیه‌نشده است که عمدتاً از ترکیبات هیدروکربنی و سایر مواد آلی تشکیل شده است. این ماده ممکن است در حالت‌های فیزیکی مختلفی از جمله مایع، گاز (گاز طبیعی) یا جامد (قیرهای طبیعی) وجود داشته باشد. ترکیبات تشکیل‌دهنده نفت خام علاوه بر هیدروکربن‌ها، شامل هترواتم‌هایی نظیر نیتروژن، اکسیژن و گوگرد و همچنین فلزات سنگینی مانند آهن، مس، نیکل و وانادیوم می‌باشد. ساختار شیمیایی پیچیده نفت خام در **Error! Reference source not found.** قابل مشاهده است. نفت خام به‌طور معمول در پالایشگاه‌ها فرآوری شده و به محصولات ارزشمندی نظیر بنزین، سوخت دیزل، نفت کوره، روغن‌های پایه روان‌کار، موم پارافین و طیف گسترده‌ای از مواد پتروشیمی تبدیل می‌شود. با این حال، نفت خام به عنوان یک منبع انرژی فسیلی، جزو منابع تجدیدناپذیر طبقه‌بندی می‌شود. این بدان معناست که نرخ تشکیل طبیعی آن در مقایسه با سرعت مصرف کنونی بسیار ناچیز است و بنابراین به عنوان یک منبع محدود شناخته می‌شود. بر اساس برآوردهای فعلی، ذخایر نفت خام جهان با نرخ تولید و مصرف کنونی، برای حدود ۵۰ سال دیگر کفایت خواهد کرد. نفت خام به عنوان یک منبع هیدروکربنی، در دسته‌بندی‌های مختلفی قرار می‌گیرد که شامل نفت خام سبک، نفت خام سنگین، نفت خام ترش (با محتوای گوگرد بالا) و نفت خام شیرین (با محتوای گوگرد پایین) می‌شود. هر یک از این انواع نفت خام، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متمایزی دارند که بر روش‌های استخراج، انتقال و فرآوری آن‌ها تأثیر می‌گذارد. برای مثال، نفت خام سنگین به دلیل گرانش بالا و چگالی بیشتر، نسبت به نفت خام سبک به روش‌های پیچیده‌تری برای استخراج و پالایش نیاز دارد. برای طبقه‌بندی دقیق نفت خام، تنها اتکا به یک پارامتر مانند گرانش کافی نیست؛ بلکه باید مجموعه‌ای از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نظیر چگالی، نقطه جوش، محتوای گوگرد، درصد مواد فرار و ترکیبات فلزی مورد بررسی قرار گیرد. این پارامترها نه تنها در تعیین کیفیت نفت خام نقش دارند، بلکه بر قیمت‌گذاری و انتخاب فرآیندهای پالایشی مناسب نیز تأثیرگذار هستند [۲].



شکل ۱-۱- ساختار شیمیایی نفت خام [۲]

تعریف نفت خام در طول دهه‌های گذشته دستخوش تغییرات و تنوع قابل توجهی بوده است و در بسیاری از موارد، تعاریف ارائه‌شده پراکنده، ناقص و مبتنی بر معیارهای قدیمی بوده‌اند. در برخی منابع، تعریف نفت خام و نفت سنگین صرفاً بر اساس یک پارامتر فیزیکی مانند چگالی یا گرانروی صورت گرفته است. این رویکرد نه تنها ناکافی است، بلکه قادر به بازتاب دقیق ماهیت پیچیده و چندبُعدی نفت خام و نفت سنگین نمی‌باشد. برای دستیابی به تعریفی جامع و کاربردی، لازم است پارامترهای متعددی نظیر ترکیب شیمیایی، گرانروی، محتوای آسفالتن، درصد مواد معدنی، و سایر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی به‌طور همزمان مورد بررسی قرار گیرند. این رویکرد چندمعیاری نه تنها به درک بهتر ماهیت نفت خام کمک می‌کند، بلکه در انتخاب روش‌های بهینه تولید و فرآوری نیز نقش کلیدی ایفا می‌نماید [۳].

نفت خام به عنوان یک ترکیب طبیعی پیچیده، عمدتاً از هیدروکربن‌ها تشکیل شده است و معمولاً در حالت مایع یافت می‌شود. با این حال، این ماده ممکن است حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات گوگرددار، نیتروژن‌دار، اکسیژن‌دار و همچنین فلزات سنگین باشد. در شرایط مخزن، بسته به دما و فشار محیط، اجزای نفت خام می‌توانند در فازهای گاز، مایع یا جامد وجود داشته باشند. به عنوان مثال، در فشارها و دمای بالا، هیدروکربن‌های سبک‌تر مانند متان، اتان، پروپان و بوتان در فاز گاز باقی می‌مانند، در حالی که با کاهش فشار و دما در سطح زمین، این ترکیبات از نفت خام جدا شده و هیدروکربن‌های سنگین‌تر در فاز مایع باقی می‌مانند [۳].

از نظر ترکیب شیمیایی، نفت خام عمدتاً شامل هیدروکربن‌های اشباع (آلکان‌ها)، هیدروکربن‌های حلقوی (سیکلوآلکان‌ها) و ترکیبات آروماتیک می‌باشد. علاوه بر این، مقادیر کمی از ترکیبات آلی حاوی هترواتم‌هایی مانند نیتروژن، اکسیژن و گوگرد و همچنین فلزات سنگینی نظیر آهن، مس، نیکل و وانادیوم نیز در ساختار نفت خام یافت می‌شوند. ترکیب شیمیایی نفت خام به شدت تحت تأثیر شرایط زمین‌شناسی و محیط تشکیل آن قرار دارد و از این رو، نفت‌های خام استخراج‌شده از مخازن مختلف، حتی در یک منطقه جغرافیایی، می‌توانند تفاوت‌های چشمگیری از نظر ترکیب و خواص داشته باشند. با این حال، نسبت کلی عناصر شیمیایی تشکیل‌دهنده نفت خام (کربن، هیدروژن، گوگرد، نیتروژن و اکسیژن) معمولاً در محدوده‌ای نسبتاً ثابت قرار دارد که در زیر این ترکیب آمده است [۳].

• کربن: ۸۳٪ تا ۸۵٪ وزنی

• هیدروژن: ۱۰٪ تا ۱۴٪ وزنی

- نیتروژن: ۰,۱٪ تا ۲٪ وزنی
- اکسیژن: ۰,۰۵٪ تا ۱,۵٪ وزنی
- گوگرد: ۰,۰۵٪ تا ۶٪ وزنی
- فلزات: ۱۰۰ تا ۵۰۰۰ ppm وزنی

۱-۱-۱- ترکیبات شیمیایی نفت خام

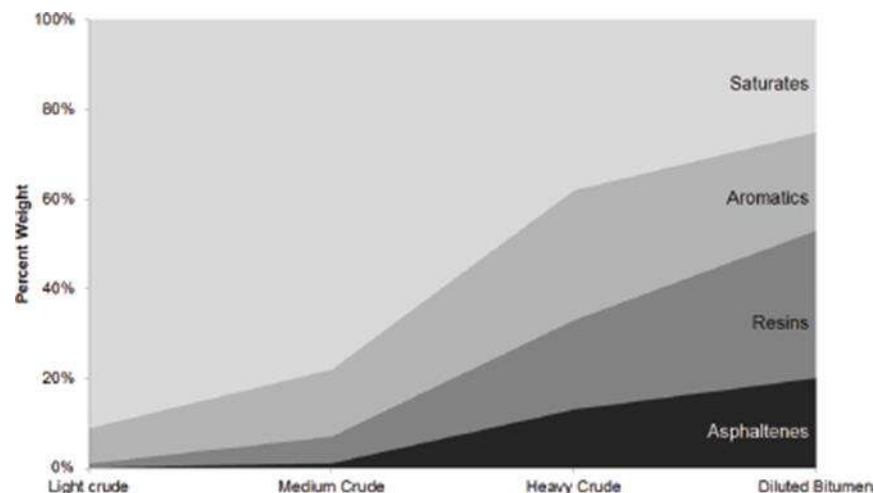
نفت خام ترکیبی پیچیده از انواع هیدروکربن‌ها است که رایج‌ترین آن‌ها شامل آلکان‌های خطی (پارافین‌ها)، سیکلوآلکان‌ها (نفتن‌ها) و هیدروکربن‌های آروماتیک (آرن‌ها) می‌شوند. علاوه بر این، نفت حاوی ترکیبات آسفالتی با ساختارهای پیچیده است که نقش مهمی در تعیین ویژگی‌های فیزیکی نفت، مانند رنگ و گرانروی، ایفا می‌کنند. ترکیب دقیق این ذرات در هر مخلوط نفتی منحصر به فرد است و خواص کلی آن را تعیین می‌کند [۴].

هیدروکربن‌ها را می‌توان بر اساس میزان اشباع دسته‌بندی کرد. آلکان‌ها (پارافین‌ها) هیدروکربن‌های اشباع‌شده‌ای هستند که تنها دارای پیوندهای یگانه‌اند و ساختار کربنی آن‌ها می‌تواند خطی یا شاخه‌ای باشد. تعداد اتم‌های کربن در این ترکیبات می‌تواند تا ۴۰ اتم در هر مولکول برسد. آلکان‌هایی با ۱ تا ۴ اتم کربن به صورت گاز (مانند متان، اتان، پروپان و بوتان) وجود دارند و بخشی از گاز طبیعی همراه نفت محسوب می‌شوند. این گازها ممکن است در پالایشگاه سوزانده شوند یا به صورت مایع (LPG) درآیند. آلکان‌های با ۵ تا ۸ اتم کربن (پنتان تا اوکتان) پس از پالایش به عنوان سوخت خودرو استفاده می‌شوند، در حالی که آلکان‌های سنگین‌تر (نونان تا هگزاডکان) به اجزای سوخت دیزل، نفت سفید و سوخت جت تبدیل می‌گردند. آلکان‌های با بیش از ۲۶ اتم کربن معمولاً به عنوان سوخت موتورهای بزرگ یا روان‌کننده‌ها پالایش می‌شوند. با افزایش تعداد اتم‌های کربن، فاز فیزیکی هیدروکربن‌ها از مایع به جامد تغییر می‌کند؛ برای مثال، آلکان‌های با بیش از ۲۵ اتم کربن به صورت موم پارافین و ترکیبات آسفالتی با بیش از ۳۵ اتم کربن یافت می‌شوند. این ترکیبات سنگین می‌توانند از طریق فرآیند کراکینگ کاتالیستی به هیدروکربن‌های کوچک‌تر و مفیدتر تجزیه یا برای تولید آسفالت جاده‌سازی استفاده شوند. سیکلوآلکان‌ها (نفتن‌ها) نیز هیدروکربن‌های اشباع‌شده‌ای هستند که ساختار کربنی آن‌ها به صورت حلقه‌ای بسته است و خواصی مشابه آلکان‌های خطی دارند. از سوی دیگر، هیدروکربن‌های آروماتیک ترکیبات حلقوی غیراشباعی هستند که واحد ساختاری آن‌ها شامل حلقه بنزن است. با افزایش تعداد حلقه‌ها و پیچیدگی ساختار، میزان غیراشباع بودن این ترکیبات تغییر می‌کند [۴].

در گذشته، گوگرد موجود در نفت سنگین از طریق اکسیداسیون به دی‌اکسید گوگرد (SO_2) و سپس تری‌اکسید گوگرد (SO_3) تبدیل و برای تولید اسید سولفوریک استفاده می‌شد. اما انتشار این گازهای اسیدی به محیط زیست منجر به بروز باران اسیدی و پیامدهای زیست‌محیطی مخرب شد. در نتیجه، فرآیندهای فنی مانند گوگردزدایی با هیدروژن (هیدروژناسیون) یا حذف گوگرد از گازهای خروجی به کار گرفته شد تا میزان گوگرد در مشتقات نفتی کاهش یابد [۴].

برای شناسایی مولکول‌های مختلف موجود در نفت، از روش‌های آزمایشگاهی پیشرفته استفاده می‌شود. این روش‌ها شامل استخراج برای کاهش پیچیدگی ساختار و تقسیم نفت بر اساس خواص شیمیایی و فیزیکی به بخش‌های مختلف است. اجزای نفت بر اساس خواص شیمیایی به چهار دسته اصلی تقسیم می‌شوند: ترکیبات اشباع، آروماتیک‌ها، رزین‌ها و آسفالتین‌ها (شکل ۱-۲).

این اجزا سپس با استفاده از روش‌های تحلیلی مانند کروماتوگرافی گازی (GC) یا کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)، همراه با آشکارسازهایی مانند آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (FID) یا طیف‌سنجی جرمی (MS)، مورد بررسی دقیق قرار می‌گیرند [۴].



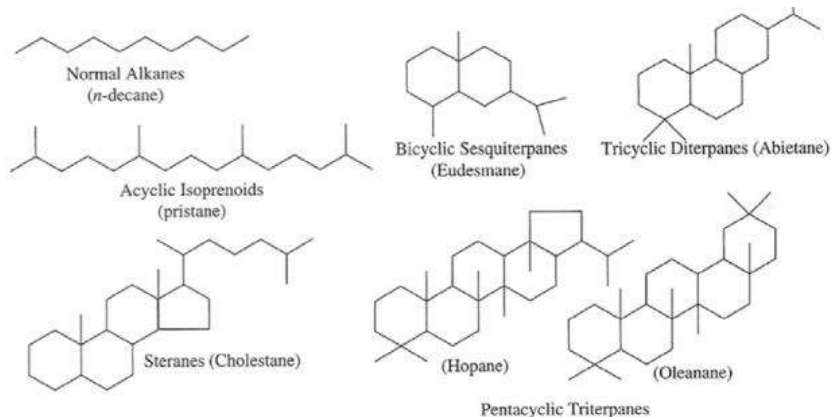
شکل ۱-۲- اجزای اصلی نفت خام معمولی [۵].

۱-۱-۱-۱- ترکیبات اشباع

هیدروکربن‌های اشباع ساده‌ترین نوع هیدروکربن‌ها محسوب می‌شوند، چرا که تنها شامل پیوندهای یگانه بین اتم‌های کربن بوده و هر اتم کربن با حداکثر تعداد ممکن اتم‌های هیدروژن پیوند دارد. این ویژگی، آن‌ها را از نظر شیمیایی به عنوان ترکیبات اشباع معرفی می‌کند (شکل ۱-۳). فرمول کلی این ترکیبات به صورت C_nH_{2n+2} است، که در آن n تعداد اتم‌های کربن و H تعداد اتم‌های هیدروژن را نشان می‌دهد. این هیدروکربن‌ها در نفت خام یافت شده و به گروه‌هایی نظیر آلکان‌های زنجیره مستقیم (مانند متان و اکتان)، آلکان‌های شاخه‌دار (مانند ایزواکتان) و سیکلوآلکان‌ها (مانند سیکلوهگزان) تقسیم می‌شوند. هیدروکربن‌های اشباع بسته به منشأ نفت خام، بین ۲۰ تا ۵۰ درصد از ترکیبات آن را تشکیل می‌دهند. در نفت‌های پارافینی، n -آلکان‌ها غالب هستند، در حالی که نفت‌های نفتنی و آروماتیک به ترتیب حاوی مقادیر بیشتری از سیکلوآلکان‌ها و ترکیبات آروماتیک می‌باشند [۶، ۷].

هیدروکربن‌های اشباع به دلیل ارزش حرارتی بالا، منبع انرژی مهمی به شمار می‌روند و در تولید سوخت‌هایی مانند بنزین، دیزل و گاز طبیعی کاربرد دارند. حضور پیوندهای یگانه بین اتم‌های کربن، این ترکیبات را کم‌واکنش‌تر کرده و پایداری حرارتی آن‌ها را افزایش می‌دهد. با افزایش طول زنجیره کربنی، ویسکوزیته و نقطه جوش این ترکیبات نیز افزایش می‌یابد. در فرآیند پالایش، این هیدروکربن‌ها از طریق تقطیر جز به جز جداسازی شده و به محصولات مختلف تبدیل می‌شوند. هیدروکربن‌های کوتاه‌زنجیر در بخش‌های سبک‌تر (مانند بنزین) و هیدروکربن‌های بلندزنجیر در بخش‌های سنگین‌تر (مانند روان‌کننده‌ها) قرار می‌گیرند. فرآیند کراکینگ، زنجیره‌های بلند را به مولکول‌های کوتاه‌تر و مفیدتر تجزیه می‌کند، در حالی که رفرمینگ، سیکلوآلکان‌ها را به ترکیبات آروماتیک تبدیل می‌نماید. هیدروکربن‌های اشباع در تولید انرژی (سوخت‌های گازی و مایع)، روان‌کننده‌ها، واکس‌ها، پلیمرها و مواد شیمیایی نقش کلیدی ایفا می‌کنند. با این حال، احتراق آن‌ها منجر به تولید دی‌اکسید کربن (CO_2)، یک گاز گلخانه‌ای مؤثر در گرمایش جهانی، می‌شود. همچنین، نشأت نفت خام می‌تواند آسیب‌های زیست‌محیطی قابل توجهی به همراه داشته باشد. از این رو، توسعه فناوری‌های پالایش پاک‌تر و جایگزین‌های تجدیدپذیر از اهمیت بالایی برخوردار است. هیدروکربن‌های اشباع به دلیل

پایداری، انرژی بالا و کاربرد گسترده، از اجزای اصلی نفت خام و صنایع پتروشیمی به شمار می‌روند. درک بهتر این ترکیبات و بهینه‌سازی فرایندهای مرتبط با آن‌ها می‌تواند به توسعه فناوری‌های پیشرفته و کاهش تأثیرات زیست‌محیطی کمک شایانی کند [۶].



شکل ۱-۳- انواع مختلف هیدروکربن‌های اشباع [۸]

۱-۱-۲- رزین‌ها

رزین‌ها از اجزای کلیدی نفت خام، به‌ویژه در نفت‌های سنگین با ویسکوزیته بالا، محسوب می‌شوند و نقش تعیین‌کننده‌ای در خواص فیزیکی و شیمیایی نفت ایفا می‌کنند. این ترکیبات به‌عنوان حلال آسفالتن‌ها عمل کرده و در حفظ پایداری سیستم کلونیدی نفت خام نقش اساسی دارند. نسبت رزین به آسفالتن (R/A) به عنوان شاخصی کلیدی برای ارزیابی پایداری سیستم نفتی شناخته می‌شود، به‌طوری که افزایش این نسبت، مقاومت نفت در برابر رسوب آسفالتن‌ها را به طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد. در نفت‌های سنگین که غلظت رزین‌ها و آسفالتن‌ها بالا است، تعادل کلونیدی از اهمیت حیاتی برخوردار است، زیرا رسوب آسفالتن‌ها می‌تواند تولید نفت را کاهش داده و چالش‌هایی در فرایندهای پالایش ایجاد کند [۹].

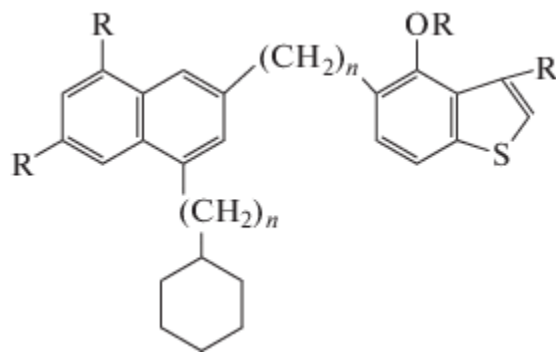
رزین‌ها از ترکیبات نفتن‌آروماتیک و هتروسیکلیک با جایگزین‌های آلکیلی تشکیل شده‌اند و ساختار آن‌ها شامل حلقه‌های آروماتیک، نفتنی و هترواتم‌هایی مانند گوگرد، نیتروژن و اکسیژن است (شکل ۱-۴). این ترکیبات نسبت به آسفالتن‌ها وزن مولکولی کمتری دارند و نسبت اتمی هیدروژن به کربن (H/C) در آن‌ها بالاتر است، که نشان‌دهنده حضور کمتر ساختارهای آروماتیک متراکم است. همچنین، رزین‌ها حاوی مقادیر قابل توجهی از هترواتم‌ها مانند گوگرد، نیتروژن و اکسیژن هستند. در حالی که نیتروژن و گوگرد بیشتر در آسفالتن‌ها متمرکز شده‌اند، رزین‌ها دارای محتوای اکسیژن بیشتری هستند. علاوه بر این، ترکیبات فلزی نظیر وانادیوم و نیکل نیز در ساختار رزین‌ها یافت می‌شوند که به‌صورت کمپلکس‌های متالوپورفیرین حضور دارند و تأثیر مهمی بر خواص رزین‌ها و پایداری آسفالتن‌ها می‌گذارند [۹].

به دلیل ساختار مولکولی پیچیده و وزن مولکولی نسبتاً بالا، رزین‌ها تأثیر قابل توجهی بر ویسکوزیته نفت خام دارند. در نفت‌های سنگین با غلظت بالای رزین‌ها و آسفالتن‌ها، ویسکوزیته نفت به طور محسوسی افزایش می‌یابد که می‌تواند چالش‌هایی در تولید و انتقال نفت ایجاد کند. علاوه بر این، رزین‌ها و آسفالتن‌ها در فرایندهای پالایش نقش مهمی ایفا می‌کنند و می‌توانند در تشکیل کک تأثیرگذار باشند. اگرچه آسفالتن‌ها به‌عنوان پیش‌ساز ذرات کک شناخته می‌شوند، رزین‌ها با تأثیر بر پایداری آسفالتن‌ها، بر فرآیند

تشکیل کک اثر می‌گذارند. درک بهتر تعاملات میان این دو ترکیب برای کنترل فرآیندهای پالایش و کاهش تشکیل کک از اهمیت بالایی برخوردار است [۹].

برای مطالعه ترکیب و خواص رزین‌ها در نفت خام، از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود. تکنیک‌هایی مانند طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، طیف‌سنجی جرمی (MS)، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و کروماتوگرافی، اطلاعات دقیقی درباره ساختار و توزیع اتم‌های کربن و هیدروژن در رزین‌ها ارائه می‌دهند. همچنین، روش‌های جداسازی نظیر کروماتوگرافی ستونی و استخراج با حلال‌های مختلف برای جداسازی رزین‌ها از نفت خام به کار می‌روند [۹].

رزین‌ها به‌عنوان یکی از اجزای کلیدی نفت خام، نقش مهمی در تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی نفت دارند و با تأثیرگذاری بر پایداری کلوئیدی، ویسکوزیته و فرآیندهای پالایش نفت، فرصت‌ها و چالش‌های متعددی را در صنعت نفت ایجاد می‌کنند. شناخت بهتر ویژگی‌های رزین‌ها و تعاملات آن‌ها با دیگر اجزای نفت خام می‌تواند به توسعه روش‌های مؤثرتری برای تولید و پالایش نفت‌های سنگین کمک کند [۹].



شکل ۱-۴- مدل ساختاری فرضی رزین‌ها [۹]

۱-۱-۳- آروماتیک

ترکیبات آروماتیک موجود در نفت خام، گروهی متنوع از مولکول‌های آلی هستند که نقش مهمی در درک ویژگی‌های ژئوشیمیایی نفت ایفا می‌کنند (شکل ۱-۵). این ترکیبات عمدتاً از تجزیه حرارتی مواد آلی به دست می‌آیند و به دلیل پایداری و مقاومت بالا در برابر تجزیه زیستی، از اهمیت بالایی برخوردارند. در این متن، به بررسی انواع ترکیبات آروماتیک، اهمیت ژئوشیمیایی آن‌ها، روش‌های تحلیلی مورد استفاده برای شناسایی و تجزیه این ترکیبات، و تأثیرات زیست‌محیطی آن‌ها پرداخته می‌شود [۱۰].

ترکیبات آروماتیک به دسته‌های مختلفی تقسیم می‌شوند که هر کدام ویژگی‌ها و کاربردهای خاص خود را دارند. هیدروکربن‌های آروماتیک تک‌حلقه‌ای (MAHs)، مانند بنزن، تولوئن و زایلن، از ساده‌ترین ترکیبات آروماتیک هستند که دارای یک حلقه بنزن می‌باشند. این ترکیبات معمولاً به عنوان حلال‌ها و در تولید مواد شیمیایی مختلف استفاده می‌شوند. از سوی دیگر، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs)، که شامل ترکیباتی مانند نفتالن، آنتراسن و فنانتین می‌شوند، از چندین حلقه آروماتیک به هم پیوسته تشکیل شده‌اند و به دلیل پایداری بالای خود در محیط، در مطالعات زیست‌محیطی اهمیت ویژه‌ای دارند. همچنین، ترکیبات

هتروآروماتیک شامل ترکیباتی هستند که اتم‌های هترو (مانند نیتروژن، اکسیژن یا گوگرد) در حلقه‌های آروماتیک خود دارند؛ نمونه‌هایی از این ترکیبات شامل پیریدین و فوران می‌باشند [۱۱].

از لحاظ ژئوشیمیایی، ترکیبات آروماتیک می‌توانند اطلاعات ارزشمندی در مورد منبع و شرایط رسوبی نفت خام فراهم کنند. ترکیب هیدروکربن‌های آروماتیک می‌تواند نشان‌دهنده نوع ماده آلی باشد که در تشکیل نفت دخالت داشته است. به‌عنوان مثال، نفت‌هایی که محتوای بالای نفتالن دارند معمولاً از مواد گیاهی زمینی به دست می‌آیند، در حالی که نفت‌های غنی از فنانتین ممکن است منبعی دریایی داشته باشند. از سوی دیگر، تحلیل نسبت‌های ترکیبات آروماتیک خاص می‌تواند به ارزیابی بلوغ حرارتی نفت خام کمک کند. به‌طور مثال، وجود نفتالن‌های آلکیل‌شده و فنانتین‌های آلکیل‌شده می‌تواند نشان‌دهنده درجه تکامل حرارتی نفت باشد. همچنین، نوع ترکیبات آروماتیک موجود در نفت می‌تواند نشان‌دهنده محیط رسوبی سنگ‌های منبع باشد؛ به‌طور مثال، نفت‌هایی که از محیط‌های ضعیف اکسیدکننده به دست می‌آیند ممکن است پروفایل آروماتیکی متفاوتی نسبت به نفت‌های حاصل از شرایط کاهشی داشته باشند [۱۲].

برای تحلیل ترکیبات آروماتیک در نفت خام، از روش‌های پیشرفته‌ای مانند کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) استفاده می‌شود که امکان جداسازی و شناسایی ترکیبات پیچیده آروماتیک را فراهم می‌آورد. این روش به طور گسترده‌ای برای تحلیل فراکسیون‌های آروماتیک نفت خام به کار می‌رود و اطلاعات مفیدی در مورد ترکیب و تأثیرات زیست‌محیطی این ترکیبات ارائه می‌دهد. علاوه بر این، کروماتوگرافی ستونی به منظور جداسازی فراکسیون آروماتیک از سایر اجزای نفت خام کاربرد دارد و تجزیه و تحلیل دقیق‌تری از ترکیبات خاص فراهم می‌آورد [۱۲].

ترکیبات آروماتیک، به‌ویژه PAHs، از آلاینده‌های زیست‌محیطی مهمی هستند که به دلیل سمیت و اثرات سرطان‌زای بالقوه خود شناخته می‌شوند. این ترکیبات می‌توانند از طریق فرآیندهایی مانند احتراق سوخت‌های فسیلی و تجزیه مواد آلی وارد محیط شوند. به دلیل پایداری بالا در محیط زیست، این ترکیبات نگرانی‌هایی در خصوص سلامت انسان و تأثیرات اکولوژیکی به وجود می‌آورند [۱۲].

در نتیجه، ترکیبات آروماتیک در نفت خام اطلاعات حیاتی در مورد فرآیندهای ژئوشیمیایی درگیر در شکل‌گیری و بلوغ نفت به دست می‌دهند. تحلیل این ترکیبات نه تنها در اکتشاف نفت کمک‌کننده است، بلکه نگرانی‌های زیست‌محیطی مرتبط با حضور آن‌ها را نیز برجسته می‌سازد. تحقیقات بیشتر در این حوزه برای توسعه راهکارهای کاهش اثرات منفی زیست‌محیطی این ترکیبات ضروری است [۱۲].



شکل ۱-۵- ساختار شیمیایی ترکیبات آروماتیک [۱۲].

۱-۱-۴- آسفالتین‌ها

آسفالتین‌ها سنگین‌ترین و قطبی‌ترین جزء نفت خام محسوب می‌شوند. با وجود اطلاعات محدود درباره ساختار و رفتار آن‌ها، آسفالتین‌ها به‌عنوان یک کلاس از ترکیبات بر اساس حلالیت تعریف می‌شوند؛ به‌طوری که در حلال‌های آروماتیک (مانند تولوئن) محلول هستند، اما در آلکان‌های سبک (مانند هگزان یا هپتان) نامحلول باقی می‌مانند. این تعریف نه تنها بخش آروماتیک نفت خام را شامل می‌شود، بلکه ترکیباتی را نیز در بر می‌گیرد که تمایل به تجمع و تشکیل ساختارهای پیچیده دارند. با این حال، آسفالتین‌های مشتق‌شده از زغال‌سنگ چنین ویژگی‌هایی را نشان نمی‌دهند. پایداری آسفالتین‌ها در نفت خام به عواملی همچون دما، فشار، ترکیب نفت خام، خواص و مقدار مواد رسوب‌زا وابسته است. این عوامل می‌توانند منجر به جداسازی فاز و در نهایت رسوب‌گذاری آسفالتین‌ها شوند [۱۳].

در سال‌های اخیر، مطالعات مربوط به آسفالتین‌ها پیشرفت چشمگیری داشته و بسیاری از ابهامات مرتبط با وزن مولکولی و ساختار آن‌ها برطرف شده است. این ابهامات برای سال‌ها مانع توسعه مدل‌های دقیق آسفالتین برای کاربردهای مختلف بودند، اما با گسترش تکنیک‌های پیشرفته تحلیلی در دهه گذشته، این چالش‌ها تا حد زیادی رفع شده‌اند. این پیشرفت‌ها موجب توسعه کاربردهای نوین و گسترش حوزه‌های جدیدی در توصیف مخازن و دینامیک سیالات شده است [۱۳].

۱-۱-۲- آسفالتین‌ها: ساختار، خواص و رفتار ترمودینامیکی

۱-۲-۱- ترکیب شیمیایی آسفالتین

آسفالتین‌ها مولکول‌های پلی‌آروماتیکی هستند که شامل هترواتم‌ها و زنجیره‌های آلیفاتیک متصل به هسته آروماتیک می‌باشند. این ترکیبات ممکن است حاوی فلزاتی نظیر وانادیوم، نیکل و آهن باشند و ترکیب شیمیایی آن‌ها بسته به نوع نفت خام متغیر است. آسفالتین‌ها قابلیت تبلور ندارند و مقادیر هیدروژن و کربن در آن‌ها به ترتیب در محدوده‌های $۸۲ \pm ۳\%$ و $۸/۱ \pm ۰/۷\%$ متغیر است. نسبت هیدروژن به کربن (H/C) در نمونه‌های مختلف آسفالتین تقریباً ثابت و برابر با $۱/۲$ گزارش شده است. هترواتم‌هایی نظیر اکسیژن، گوگرد و نیتروژن نیز به ترتیب در غلظت‌های $۰/۳$ تا $۴/۹$ درصد، $۰/۳$ تا ۱۰ درصد و $۰/۶$ تا $۳/۳$ درصد در ساختار آسفالتین حضور دارند [۱۴].

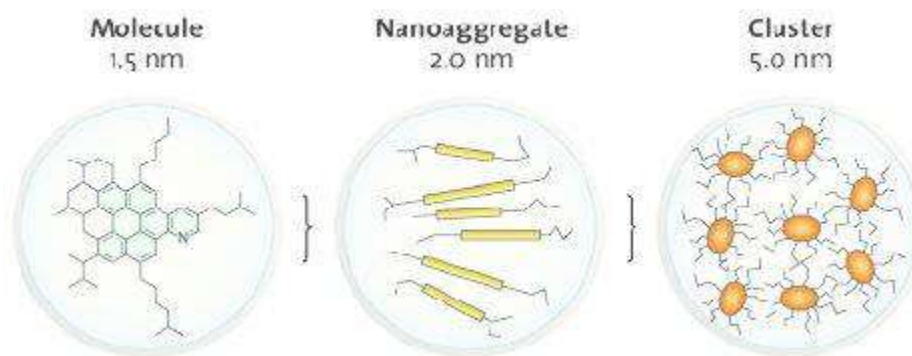
پایداری آسفالتین‌ها در نفت خام تحت تأثیر اجزای SARA (اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین) قرار دارد که این تأثیر ناشی از تفاوت در قطبیت آن‌هاست. همچنین، فرایندهای کراکینگ حرارتی و هیدروکراکینگ تغییرات قابل توجهی در خواص اجزای SARA ایجاد می‌کنند که بر رفتار و پایداری آسفالتین‌ها تأثیر مستقیم دارد.

۱-۲-۲-۱- وزن مولکولی و ساختار آسفالتین

ساختار مولکولی آسفالتین‌ها همواره یکی از موضوعات چالش‌برانگیز و مورد توجه در تحقیقات حوزه نفت بوده است. در مطالعات اولیه، دو مدل اصلی برای توصیف ساختار مولکولی آسفالتین‌ها پیشنهاد شد: مدل "جزیره‌ای" و مدل "مجمع‌الجزایری". هر دو مدل یک هسته هیدروکربنی آروماتیک متراکم را توصیف می‌کنند که توسط زنجیره‌های جانبی آلکیل احاطه شده است. تفاوت اصلی بین این دو مدل در این است که در مدل "مجمع‌الجزایری"، هسته از چندین حلقه آروماتیک تشکیل شده که توسط زنجیره‌های آلکیل به یکدیگر متصل‌اند. با این حال، مدل "جزیره‌ای" به‌طور گسترده‌تر به‌عنوان مدل مناسب‌تر برای توصیف ساختار آسفالتین پذیرفته شده است، اگرچه همچنان مورد بحث و بررسی است.

یکی از مدل‌های اولیه که به‌طور گسترده برای توصیف ساختار آسفالتین استفاده شد، مدل ین بود. با وجود کاربرد گسترده، این مدل قادر به رفع ابهامات مربوط به وزن مولکولی، ساختار و رفتار تجمعی آسفالتین‌ها نبود. به همین دلیل، مدل ین-مالینز معرفی شد که امروزه به‌عنوان یکی از معتبرترین مدل‌های ساختاری آسفالتین‌ها شناخته می‌شود (شکل ۶-۱). بر اساس این مدل، وزن مولکولی آسفالتین‌های نفتی حدود ۷۵۰ دالتون تعیین شده است که با ساختارهای مدل "جزیره‌ای" سازگار است. این مقدار همچنین توسط اندازه‌گیری‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) تأیید شده است [۱۵].

مدل ین-مالینز توانایی توصیف سلسله‌مراتب تشکیل خوشه‌ها را به‌خوبی نشان می‌دهد. بر اساس این مدل، مولکول آسفالتین در نفت سبک به‌صورت یک هیدروکربن آروماتیک پلی‌مری (PAH) بزرگ و منفرد با زنجیره‌های آلکیل محیطی در نظر گرفته می‌شود. همچنین پیشنهاد شده است که نانوذرات آسفالتین در نفت‌های سیاه می‌توانند به‌شکلی پایدار پراکنده شوند. این نانوذرات شامل شش مولکول آسفالتین هستند که توسط یک ساختار لایه‌ای بی‌نظم در بخش مرکزی و زنجیره‌های آلکیل محیطی در اطراف تشکیل می‌شوند. در مقابل، خوشه‌های موجود در نفت‌های سنگین که معمولاً ناپایدار هستند، می‌توانند از هشت نانوذره تشکیل شوند. این یافته‌ها پیشرفت مهمی در درک ساختار و رفتار آسفالتین‌ها به‌شمار می‌آید و به توسعه مدل‌های دقیق‌تر در این زمینه کمک شایانی کرده است [۱۵].



شکل ۶-۱- مدل ین-مالینز و ساختار جزیره‌ای به عنوان معماری‌های غالب شناخته می‌شوند که در آن وزن مولکولی آسفالتین حدود ۷۵۰ گرم بر مول است [۱۵].

۱-۲-۳- چالش‌های آسفالتین

آسفالتین‌ها یکی از پیچیده‌ترین و چالش‌برانگیزترین اجزای نفت خام هستند که تأثیرات قابل توجهی بر فرآیندهای تولید، حمل‌ونقل و پالایش نفت خام دارند. این ترکیبات سنگین و نامحلول در حلال‌های سبک، به دلیل ماهیت پیچیده و متغیر خود، مشکلات متعددی را در صنعت نفت و گاز ایجاد می‌کنند. آسفالتین‌ها عمدتاً به دلیل تغییرات فشار و دما در طول تولید و انتقال نفت خام رسوب می‌کنند. این رسوبات می‌توانند در دیواره‌های چاه‌های نفت، خطوط لوله و تجهیزات سطحی تشکیل شوند که نتیجه آن کاهش جریان نفت، انسداد تجهیزات و افزایش هزینه‌های عملیاتی است. علاوه بر این، رسوب آسفالتین‌ها می‌تواند خواص رئولوژیکی نفت را تغییر داده و ویسکوزیته آن را افزایش دهد، که این مسئله پمپاژ و حمل‌ونقل نفت خام را دشوارتر می‌سازد. همچنین، وجود مقادیر قابل توجهی از گوگرد، نیتروژن و فلزات سنگین در ترکیب آسفالتین‌ها باعث کاهش کیفیت نفت خام و پیچیدگی بیشتر فرآیندهای پالایش می‌شود [۱۶].

تزریق گاز یا آب برای افزایش برداشت نفت نیز می‌تواند منجر به رسوب آسفالتین‌ها شود. این فرآیندها تعادل ترمودینامیکی نفت خام را تغییر داده و شرایطی را ایجاد می‌کنند که آسفالتین از فاز نفت جدا شده و رسوب کند. این مسئله علاوه بر کاهش بهره‌وری مخزن، هزینه‌های پاکسازی را نیز افزایش می‌دهد. یکی دیگر از چالش‌های اساسی مرتبط با آسفالتین‌ها، پیش‌بینی رفتار آن‌ها در شرایط مختلف است. ساختار شیمیایی متنوع و پیچیده آسفالتین‌ها پیش‌بینی دقیق شرایط تشکیل رسوب را دشوار می‌سازد. برای مدیریت این مشکل، استفاده از شبیه‌سازی‌های پیشرفته و مدل‌های ریاضی ضروری است [۱۷].

هزینه‌های بالای مهار و پاکسازی رسوبات آسفالتین نیز از دیگر معضلات است. روش‌های معمول، شامل استفاده از حلال‌های شیمیایی و تکنیک‌های مکانیکی، هزینه‌بر بوده و در برخی موارد کارایی محدودی دارند. همچنین، دفع رسوبات آسفالتین و مواد شیمیایی مورد استفاده در مهار آن می‌تواند منجر به آلودگی محیط‌زیست شود. این امر نیازمند توسعه روش‌های پایدارتر و دوستدار محیط‌زیست است [۱۸].

رسوب آسفالتین‌ها ('Asphaltene drop-out') چالشی اساسی در تمامی مراحل زنجیره تأمین نفت ایجاد می‌کند. به‌عنوان مثال، در مرحله بازیابی بهبودیافته نفت (Enhanced Oil Recovery)، حل شدن گازهای سبک در نفت خام می‌تواند منجر به رسوب آسفالتین‌ها بر روی سازندهای متخلخل و دیواره‌های لوله‌ها شود. این پدیده علاوه بر کاهش تولید چاه‌های نفت، مشکلات زیست‌محیطی قابل توجهی نیز به همراه دارد. همچنین، در فرآیندهای پایین‌دستی نفت خام، استفاده از رقیق‌کننده‌ها گاهی اوقات باعث تغییر در حلالیت نفت و رسوب آسفالتین‌ها می‌شود که به گرفتگی تجهیزات منجر می‌گردد. در حوزه حمل‌ونقل سوخت نیز، ترکیب نفت خام با ترکیبات متنوع از منابع مختلف می‌تواند به دلیل رسوب آسفالتین‌ها، انسداد خطوط لوله را به دنبال داشته باشد [۱۹].

جدایش فازی آسفالتین‌ها در شرایط زیر رخ می‌دهد:

- تغییر در کیفیت حلال که کاهش پارامتر حلالیت هیلدبراند (δ) را به همراه دارد (مانند افزودن حلال‌های غنی از آلکان).
- تغییرات شدید دمایی.
- حل شدن گازهای آلکان سبک یا دی‌اکسید کربن در نفت خام.

اگرچه در بسیاری از موارد رسوب آسفالتین‌ها نامطلوب است، اما ویژگی‌های ویسکوالاستیک ناشی از ساختار پیچیده و کلوئیدی آسفالتین‌ها، به‌طور سنتی برای تولید مواد مفیدی در ساخت آسفالت مورد استفاده قرار گرفته است. در این کاربرد، آسفالتین‌ها و

سایر فراکسیون‌های نفت خام به‌عنوان عامل چسباننده ذرات شن و سنگ عمل می‌کنند و بخش عمده‌ای از فرمولاسیون «آسفالت» را تشکیل می‌دهند. درک دقیق فرآیند تجمع کلوئیدی آسفالتین‌ها نه‌تنها می‌تواند به جلوگیری از گرفتگی تجهیزات و انسداد خطوط لوله کمک کند، بلکه افق‌های جدیدی برای استفاده از این مواد در فناوری‌های نوظهور باز خواهد کرد [۱۹].

روش‌های نوینی برای مقابله با مشکلات ناشی از آسفالتین در حال توسعه هستند. استفاده از مواد بازدارنده شیمیایی، نانوذرات و فناوری‌های پیشرفته مانند لیزر و امواج مافوق صوت برای پاکسازی رسوبات از جمله این روش‌ها هستند. بهینه‌سازی شرایط عملیاتی مانند کنترل فشار و دما نیز می‌تواند نقش مؤثری در کاهش رسوب آسفالتین داشته باشد. علاوه بر این، تحقیقات بیشتر در زمینه ساختار مولکولی آسفالتین و توسعه مدل‌های پیشرفته برای پیش‌بینی رفتار آن می‌تواند به بهبود مدیریت این چالش‌ها کمک کند [۲۰].

به طور کلی، آسفالتین یکی از چالش‌های اساسی در صنعت نفت و گاز است که تأثیرات منفی زیادی بر بهره‌وری و هزینه‌های عملیاتی دارد. با این حال، با سرمایه‌گذاری در فناوری‌های نوین و تحقیقات پیشرفته، می‌توان راهکارهای کارآمد و مقرون‌به‌صرفه‌ای برای مقابله با این مشکل ارائه داد. آینده صنعت نفت وابسته به توانایی مدیریت پایدار و مؤثر چالش‌های ناشی از آسفالتین است [۲۱].

۱-۲-۴- کاربردهای آسفالتین

آسفالتین، به‌عنوان پیچیده‌ترین جزء نفت خام، از ساختارهای مولکولی متنوعی تشکیل شده و به دلیل چالش‌هایی که در فرآیندهای تولید و انتقال نفت ایجاد می‌کند، در گذشته اغلب به‌عنوان یک ماده زائد در نظر گرفته می‌شد. با این حال، پیشرفت‌های اخیر در تکنیک‌های تحلیلی، درک بهتری از ساختار فیزیکی و شیمیایی این ماده فراهم کرده و فرصت‌های نوینی را برای کاربردهای آن در صنایع مختلف ایجاد نموده است. امروزه، آسفالتین به‌عنوان یک منبع ارزشمند در صنایعی همچون پلیمر، سنتز نانومواد، الکترونیک و تثبیت‌کننده‌های امولسیون و رابط‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۲].

در صنعت پلیمر، آسفالتین به دلیل دسترسی آسان و هزینه پایین، به‌عنوان یک پرکننده مؤثر شناخته شده که به بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی پلیمرها کمک می‌کند. تحقیقات نشان داده‌اند که افزودن آسفالتین به پلیمرهایی نظیر پلی‌استایرن، پلی‌اتیلن با چگالی کم (LDPE)، پلی‌پروپیلن و اپوکسی، منجر به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، بهبود پایداری حرارتی و افزایش مدول ذخیره‌سازی این پلیمرها می‌شود. همچنین، استفاده از آسفالتین به‌عنوان پرکننده در کامپوزیت‌های پلیمری، علاوه بر بهبود خواص عملکردی، هزینه‌های تولید را نیز کاهش می‌دهد [۲۲].

آسفالتین به‌عنوان منبعی غنی از کربن، در تولید مواد کربنی پیشرفته مانند کربن فعال، میکرو حفره‌های کربنی، نانوصفحات گرافن و ابرخازن‌ها کاربرد دارد. این مواد به دلیل ساختار متخلخل و خواص الکتروشیمیایی برجسته، در حوزه‌هایی نظیر ذخیره‌سازی انرژی و جذب آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. به‌عنوان مثال، کربن فعال تولیدشده از آسفالتین، ظرفیت جذب بالایی برای آلاینده‌هایی مانند متیلن بلو داشته و در تصفیه آب و هوا بسیار مؤثر است [۲۲].

به دلیل ساختار شیمیایی منحصر به فرد و خواص الکتریکی ذاتی، آسفالتین در صنعت الکترونیک به‌عنوان ماده‌ای مناسب برای ذخیره‌سازی انرژی در ابرخازن‌ها و باتری‌های لیتیوم-یون استفاده می‌شود. مطالعات نشان داده‌اند که نانوصفحات کربنی تولیدشده از آسفالتین، عملکرد الکتروشیمیایی عالی داشته و می‌توانند به‌عنوان الکترود در ابرخازن‌ها به کار روند [۲۲].

یکی از ویژگی‌های منحصربه‌فرد اسفالتین، خواص سطح‌فعالی آن و ساختار دوگانه‌اش است که شامل هسته‌های آروماتیک قطبی و زنجیره‌های آلکیل غیرقطبی می‌شود. این ساختار باعث می‌شود اسفالتین به‌طور خودبه‌خودی در رابط‌های روغن/آب تجمع یافته و با تشکیل یک لایه محکم و الاستیک، به تثبیت امولسیون‌ها کمک کند. امولسیون‌های پایدارشده با اسفالتین می‌توانند در کاربردهایی نظیر چاپ سه‌بعدی مواد متخلخل و فرآیندهای بازیابی نفت بهبودیافته (EOR) به کار گرفته شوند [۲۲].

به‌طور کلی، اسفالتین که پیش‌تر به‌عنوان یک چالش در صنعت نفت شناخته می‌شد، اکنون به ماده‌ای ارزشمند با کاربردهای گسترده در صنایع مختلف تبدیل شده است. استفاده بهینه از این ماده نه تنها هزینه‌های تولید را کاهش می‌دهد، بلکه به کاهش مشکلات زیست‌محیطی ناشی از دفع آن نیز کمک می‌کند. با توجه به فراوانی و دسترسی آسان اسفالتین، این ماده پتانسیل بالایی برای توسعه کاربردهای پیشرفته در آینده دارد [۲۲].

۱-۱-۳- حلالیت و رسوب آسفالتین در نفت خام

۱-۳-۱-۱- اثر ترکیب شیمیایی

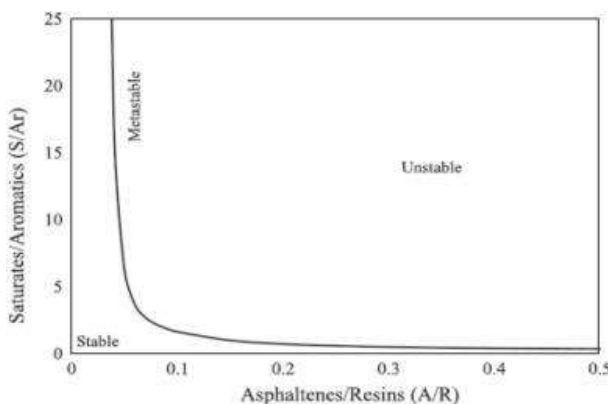
ترکیب شیمیایی نفت خام نقش کلیدی در ارزیابی پایداری آن ایفا می‌کند. اسفالتین‌های موجود در نفت خام پایدار معمولاً دارای آروماتیسیت پایین و محتوای هیدروژن بالا هستند؛ در حالی که در نفت خام ناپایدار، اسفالتین‌ها محتوای هیدروژن کم‌تری داشته و آروماتیسیت بالاتری از خود نشان می‌دهند. روش‌های ارزیابی پایداری نفت خام، مانند استفاده از نمودار استنکیویچ، این فرآیند را تسهیل می‌کنند (شکل ۱-۷). در این نمودار، نسبت سیرشده‌ها (اشباع‌شده‌ها) به آروماتیک‌ها در برابر نسبت اسفالتین‌ها به رزین‌ها ترسیم می‌شود تا تمایل نفت خام به رسوب اسفالتین مشخص شود. این نمودار دو ناحیه متمایز برای مناطق پایدار و ناپایدار را به وضوح نشان می‌دهد [۲۳].

اسفالتین‌ها در نفت خام به صورت کلوئیدی وجود دارند و توسط رزین‌های نفتی که دارای قطبیت متوسط هستند، تثبیت می‌شوند. رزین‌ها از نظر ساختاری به اسفالتین‌ها شباهت دارند، اما وزن مولکولی کم‌تری داشته و شامل حلقه‌های آروماتیک کوچک و زنجیره‌های آلکیل بلند هستند. تعداد هترواتم‌ها (مانند نیتروژن، اکسیژن و گوگرد) در رزین‌ها کمتر از اسفالتین‌ها است؛ بنابراین، تمایل به جذب روی سطح اسفالتین‌ها دارند. برهم‌کنش بین بخش‌های قطبی رزین‌ها و اسفالتین‌ها و همچنین بخش‌های غیرقطبی رزین‌ها با فاز نفتی، منجر به تشکیل یک لایه استریک در اطراف ذرات اسفالتین می‌شود که ساختاری به نام مایسل ایجاد می‌کند. این ساختار کلوئیدی نقش مهمی در پایداری نفت خام ایفا می‌کند [۲۳].

ترکیب سیال مخزن در طول بازیابی اولیه نفت و به دلیل تخلیه طبیعی تغییر می‌کند. این تغییرات شامل از دست رفتن اجزای سبک‌تر (مانند متان و اتان)، کاهش نسبت گاز به نفت (GOR) و افزایش چگالی سیال است که تمایل به کاهش رسوب اسفالتین دارد. با این حال، در بازیابی ثانویه و تزریق سیالات امتزاج‌پذیر مانند متان یا گاز طبیعی، شرایطی ایجاد می‌شود که رزین‌های طبیعی حل شده و اسفالتین‌ها از حالت پیتیزه‌شده خارج شده و رسوب می‌کنند. این پدیده به دلیل تغییر در تعادل ترمودینامیکی سیستم رخ می‌دهد. مطالعات انجام‌شده بر روی نفت خام عرب-دی از میدان غوار نشان داده است که رسوب اسفالتین در مقادیر نسبتاً کم نسبت گاز به نفت آغاز می‌شود. با افزایش این نسبت، مقدار اسفالتین رسوب‌کرده نیز افزایش می‌یابد؛ هرچند که در شرایط اولیه، مقدار رسوب ظاهری بسیار کم است. این رفتار نشان‌دهنده حساسیت سیستم به تغییرات ترکیبی و شرایط عملیاتی است [۲۳].

تزریق کربن دی‌اکسید به عنوان روشی امیدوارکننده برای بازیابی نفت، پیچیدگی‌های جدیدی در تشکیل رسوب اسفالتین ایجاد می‌کند. کربن دی‌اکسید به دلیل امتزاج‌پذیری با نفت خام می‌تواند باعث کاهش قطبیت فاز نفتی و در نتیجه رسوب اسفالتین در

مخزن شود. از طرفی، وجود آب در مخازن نفتی و شوری آن، بر پایداری اسفالتین‌ها تأثیر منفی دارد. شوری آب، از طریق جذب آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در نمک‌های محلول، می‌تواند پایداری اسفالتین‌ها را مختل کند. تأثیر شوری به شدت به محتوای فلزی اسفالتین‌ها (مانند نیکل و وانادیوم) و ترکیب یونی آب بستگی دارد. این عوامل در کنار هم، چالش‌های عملیاتی و مهندسی قابل توجهی در مدیریت رسوب اسفالتین ایجاد می‌کنند [۲۳].



شکل ۱-۷- ارزیابی پایداری نفت خام با استفاده از نمودار استنکیویچ [۲۴]

۱-۳-۲- اثر فشار

رسوب اسفالتین‌ها معمولاً در اثر کاهش فشار بالاتر از نقطه حباب (Bubble Point) رخ می‌دهد. این کاهش فشار باعث کاهش توان حلالیت نفت نسبت به اسفالتین‌ها شده و نفت را به یک حلال ضعیف برای این ترکیبات تبدیل می‌کند. در مقابل، زمانی که فشار به زیر نقطه حباب کاهش می‌یابد، ترکیب شیمیایی نفت به دلیل آزاد شدن گازهای حل‌شده تغییر می‌کند. این تغییر، حلالیت نفت را برای اسفالتین‌ها بهبود بخشیده و نفت به عنوان حلال مؤثرتری عمل می‌کند [۲۵].

بررسی چگالی و پارامتر حلالیت نفت خام طی آزمایش‌های تخلیه طبیعی در شرایط دمای مخزن نشان می‌دهد که کاهش فشار بالاتر از نقطه حباب، منجر به کاهش چگالی و پارامتر حلالیت نفت می‌شود. این پدیده باعث ناپایداری سیستم و در نهایت رسوب اسفالتین‌ها می‌گردد. از سوی دیگر، کاهش فشار زیر نقطه حباب، با آزاد شدن گازهای حل‌شده در نفت، افزایش چگالی و پارامتر حلالیت را به همراه دارد. در این شرایط، اسفالتین‌های رسوب‌کرده مجدداً در نفت حل شده و پایداری سیستم بهبود می‌یابد [۲۵].

۱-۳-۳- اثر دما

تأثیر دما بر پایداری اسفالتین‌ها پیچیده و وابسته به عوامل متعددی است. نخستین عامل، حلالیت اسفالتین‌ها است که با افزایش دما بهبود می‌یابد؛ در نتیجه، در دماهای بالاتر، میزان رسوب اسفالتین کاهش می‌یابد. عامل دوم، تغییر ترکیب نفت خام بر اثر گرمایش است. با گرم شدن نفت، اجزای سبک‌تر، به‌ویژه آلکان‌ها، منبسط شده و پارامتر حلالیت نفت خام را کاهش می‌دهند. این کاهش، حلالیت اسفالتین‌ها را نیز تحت تأثیر قرار داده و موجب کاهش آن می‌شود. در این شرایط، در دماهای بالا، حلالیت کمتر اسفالتین‌ها سبب تجمع سریع‌تر آن‌ها و کوتاه‌تر شدن زمان لازم برای تشکیل رسوب می‌گردد. عامل سوم، تأثیر دما بر ویسکوزیته نفت است. با افزایش دما، ویسکوزیته نفت کاهش می‌یابد که این امر بر نرخ تجمع اسفالتین‌ها تأثیر مستقیم می‌گذارد. به طور کلی، رفتار اسفالتین‌ها در برابر تغییرات دما به تعادل بین این عوامل بستگی دارد. درک این تعاملات برای مدیریت بهینه فرآیندهای تولید و جلوگیری از مشکلات ناشی از رسوب اسفالتین در مخازن نفتی ضروری است [۲۶].

۱-۱-۴- روش‌های کنترل آسفالتین

آسفالتین به‌عنوان یکی از چالش‌های اصلی در صنایع نفت و گاز شناخته می‌شود، چرا که تجمع و رسوب آن می‌تواند مشکلات عمده‌ای در تجهیزات و فرآیندهای تولید ایجاد کند. برای مقابله با این چالش، روش‌های متعددی توسعه یافته‌اند که به چند دسته کلی تقسیم‌بندی می‌شوند. در ادامه، این روش‌ها به‌صورت خلاصه مورد بررسی قرار می‌گیرند [۲۷].

۱-۴-۱-۱- روش مکانیکی

روش مکانیکی یکی از راهکارهای مؤثر برای مقابله با رسوبات آسفالتین محسوب می‌شود. در این روش، از ابزارهای متنوعی برای حذف فیزیکی رسوبات استفاده می‌شود که با اعمال تنش برشی، رسوبات را جدا کرده و از سیستم خارج می‌کنند. به‌عنوان مثال، در خطوط لوله از روش توپکرانی (Pigging) برای پاکسازی استفاده می‌شود. همچنین، در روش‌هایی مانند لوله‌مغزی سیار (Coiled Tubing) یا میلینگ (Milling)، ابزارهای ویژه‌ای روی لوله‌مغزی نصب شده و رسوبات را به‌طور مؤثر حذف می‌کنند. از مزایای این روش می‌توان به حذف کامل رسوبات، کاهش آسیب به تجهیزات و تأثیر حداقلی بر محیط زیست اشاره کرد. با این حال، این روش معایبی نیز دارد که شامل نیاز به توقف تولید، محدودیت در استفاده در برخی سازندها، احتمال تجمع مجدد رسوبات در نقاط دیگر، خطر خرابی ابزارها و هزینه‌های بالای نگهداری می‌شود. شایان ذکر است که روش‌های مکانیکی صرفاً برای حذف رسوبات کاربرد دارند و در جلوگیری از تشکیل مجدد آن‌ها نقشی ایفا نمی‌کنند. بنابراین، این روش‌ها معمولاً به‌عنوان راهکاری موقت و مکمل در کنار سایر روش‌های پیشگیرانه مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۸].

۱-۴-۱-۲- روش شیمیایی

روش شیمیایی یکی دیگر از راهکارهای مؤثر برای کنترل و پایداری سازی آسفالتین است که امکان استفاده در تمامی نقاط سیستم، از سازند مخزن تا خطوط لوله، را فراهم می‌کند. این روش مزایایی همچون کاربرد گسترده، امکان انتخاب بهینه مواد بازدارنده و سهولت اجرا را ارائه می‌دهد. با این حال، معایبی نیز دارد که شامل خطرناک بودن برخی مواد شیمیایی، افزایش هزینه‌های عملیاتی در صورت استفاده مداوم و احتمال تشکیل امولسیون نفت-آب می‌شود. در این روش، بازدارنده‌ها از طریق دو مکانیسم اصلی به پایداری آسفالتین کمک می‌کنند. در مکانیسم اول، بازدارنده‌ها با غلظت‌های بالا به‌عنوان رزین مصنوعی عمل کرده و آسفالتین را در نفت خام پایدار می‌کنند. در مکانیسم دوم، بازدارنده‌ها روی سطوح سنگ سازند جذب شده و از تجمع آسفالتین جلوگیری می‌کنند. هرچند بازدارنده‌های مناسب برای این مکانیسم هنوز به‌طور کامل توسعه نیافته‌اند، اما تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه در حال انجام است تا مواد شیمیایی مؤثرتر و سازگارتر با شرایط مختلف مخازن و فرآیندهای تولید طراحی شوند [۲۹].

۱-۴-۱-۳- روش‌های حرارتی

در روش‌های حرارتی، از افزایش دما برای حذف رسوبات آسفالتین استفاده می‌شود. یکی از این روش‌ها، بهره‌گیری از واکنش‌های شیمیایی گرمازا است که با تزریق موادی مانند نیترات سدیم و کلرید سدیم به درون چاه، حرارت تولید شده و رسوبات آسفالتین را حذف می‌کنند. با این حال، این روش به دلیل هزینه‌های بالای عملیاتی و عدم اطمینان از تکمیل کامل فرآیند، چندان مقرون‌به‌صرفه نیست. روش دیگر، استفاده از هیدروکربن‌های داغ است که در آن نفت گرم به درون چاه تزریق شده و رسوبات آسفالتین را حل می‌کند. این روش اگرچه مؤثر است، اما با ریسک آسیب به سازند مخزن همراه بوده و ممکن است بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سنگ مخزن تأثیر منفی بگذارد. همچنین، گرم‌کن‌های برقی درون چاهی نیز به دلیل هدررفت انرژی و هزینه‌های بالای نگهداری و اجرا، چندان مورد توجه قرار نمی‌گیرند [۳۰].

۱-۴-۴-۱- روش‌های فراصوتی

تکنیک فراصوت (اولتراسونیک) می‌تواند به‌عنوان یک روش مؤثر برای تمیز کردن بخش‌های مسدود شده چاه‌های نفت و مخازن در اثر رسوبات آسفالتین مورد استفاده قرار گیرد. تمیزکاری با امواج فراصوت با ایجاد اختلال در مالتن‌ها، که فاز پیوسته را تشکیل داده و خواص چسبندگی و انعطاف‌پذیری به آسفالتین‌های پراکنده می‌بخشند، همراه است. عملکرد امواج فراصوت به عواملی مانند زمان تابش، توان امواج، فرکانس و نوع تابش مورد نیاز برای حذف رسوبات آسفالتین وابسته است. این تکنیک به‌صورت آزمایشی روی خوشه‌های آسفالتین و همچنین آسیب‌های ناشی از رسوب آسفالتین بر نفوذپذیری سنگ مخزن در محیط‌های متخلخل کربناته اعمال شد. نتایج نشان داد که خوشه‌های آسفالتین در نفت خام به ذرات ریز تجزیه شده و آسیب نفوذپذیری سنگ مخزن پس از استفاده از تابش فراصوت به‌طور قابل توجهی بهبود یافت. این روش به‌عنوان یک راهکار نوین و غیرمخرب، پتانسیل بالایی برای بازیابی عملکرد مخازن و کاهش مشکلات ناشی از رسوب آسفالتین دارد [۱۸].

۱-۴-۵- استفاده از باکتری‌ها

در روش زیستی (بیولوژیکی)، از باکتری‌ها برای درمان رسوبات آسفالتین استفاده می‌شود. المهیدب و همکارانش در آزمایش‌های آزمایشگاهی خود، از باکتری‌های خاصی بهره گرفتند که تحمل بالایی در برابر شرایط دمایی شدید و شوری بالا در سنگ مخزن مورد مطالعه داشتند. در این آزمایش‌ها، نمونه‌های آسیب‌دیده که به دلیل رسوب آسفالتین، نفوذپذیری اولیه خود را از دست داده بودند، در معرض این باکتری‌ها قرار گرفتند. نتایج حاصل از تحریک با روش درمان بیولوژیکی نشان داد که نفوذپذیری نمونه‌های آسیب‌دیده به‌طور متوسط ۵۴ درصد بهبود یافت [۱۸].

۱-۵-۱- روش‌های بررسی آسفالتین

آسفالتین‌ها به‌عنوان پیچیده‌ترین مولکول‌های آلی موجود در نفت خام، موضوع مطالعات گسترده‌ای در حوزه‌های علمی و صنعتی بوده‌اند. شناسایی ساختار مولکولی، خواص شیمیایی و فیزیکی، و مکانیزم تجمع آسفالتین‌ها به دلیل تأثیرات قابل توجه آن‌ها بر فرآیندهای تولید، انتقال و پالایش نفت خام، از اهمیت بالایی برخوردار است. در این راستا، از تکنیک‌های پیشرفته‌ی تحلیلی و روش‌های آزمایشگاهی متعددی برای بررسی دقیق رفتار و ویژگی‌های آسفالتین‌ها استفاده می‌شود که در ادامه به‌طور تفصیلی به آن‌ها پرداخته خواهد شد [۳۱].

۱-۵-۱-۱- طیف‌سنجی جرمی (Mass Spectrometry - MS)

- طیف‌سنجی جرمی یونیزاسیون میدانی (FI MS)

این روش یکی از قدیمی‌ترین تکنیک‌ها برای تعیین وزن مولکولی آسفالتین‌ها است. در این روش، مولکول‌ها در یک میدان الکتریکی قوی یونیزه شده و سپس بر اساس نسبت جرم به بار (m/z) جدا می‌شوند. با این حال، این روش برای مولکول‌های سنگین آسفالتین محدودیت‌هایی دارد، زیرا ممکن است این مولکول‌ها به قطعات کوچک‌تر شکسته شوند. نتایج این روش نشان می‌دهد که وزن مولکولی متوسط آسفالتین‌ها حدود ۸۵۰ گرم بر مول است، اما این نتایج با انتقاداتی مواجه شده‌اند، زیرا ممکن است وزن مولکولی واقعی آسفالتین‌ها بسیار بیشتر باشد [۳۲].

- طیف‌سنجی جرمی واجذب لیزری (LD MS)

در این روش، نمونه اسفالتین با استفاده از لیزر تبخیر و یونیزه می‌شود. این تکنیک برای تعیین وزن مولکولی اسفالتین‌ها استفاده می‌شود، اما به دلیل اثرات ماتریکس و وابستگی به قدرت لیزر، ممکن است نتایج متفاوتی ارائه دهد. برای مثال، در قدرت‌های پایین لیزر، وزن مولکولی حدود ۸۵۰ amu گزارش شده است، اما با افزایش قدرت لیزر، وزن مولکولی بزرگ‌تری مشاهده می‌شود. این روش برای مطالعه توزیع وزن مولکولی اسفالتین‌ها مفید است، اما ممکن است نتواند تمام مولکول‌های سنگین را به‌طور کامل یونیزه کند [۳۳].

• طیف‌سنجی جرمی یونیزاسیون الکترواسپری (ESI MS)

این روش برای شناسایی ساختار شیمیایی اسفالتین‌ها و توزیع وزن مولکولی آن‌ها استفاده می‌شود. در این روش، نمونه اسفالتین در یک حلال حل شده و سپس با استفاده از یک میدان الکتریکی یونیزه می‌شود. این تکنیک قادر است مولکول‌های سنگین اسفالتین را بدون تبخیر مستقیم، یونیزه کند. برای مثال، در یک نمونه نفت خام سنگین ونزوئلا، بیش از ۱۷۰۰۰ ترکیب متمایز شناسایی شده‌اند. این روش به دلیل توانایی در شناسایی ترکیبات پیچیده اسفالتین‌ها، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳۴].

• طیف‌سنجی جرمی رزونانس سیکلوترون یونی با تبدیل فوریه (FT-ICR MS)

این روش با دقت بسیار بالا، ترکیبات مختلف اسفالتین را شناسایی می‌کند و قادر است بیش از ۱۷۰۰۰ ترکیب متمایز را در یک نمونه نفت خام تشخیص دهد. در این روش، یون‌ها در یک میدان مغناطیسی قوی قرار می‌گیرند و با استفاده از تبدیل فوریه، طیف جرمی با وضوح بسیار بالا تولید می‌شود. این تکنیک می‌تواند ترکیباتی مانند C, H, N, O, S را با دقت بالایی شناسایی کند. به دلیل دقت فوق‌العاده در شناسایی ترکیبات پیچیده اسفالتین‌ها، این روش به‌طور گسترده‌ای در تحقیقات نفت و گاز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۵].

۱-۵-۲- طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (Ultraviolet-Visible Spectrometry - UV-Vis)

این روش برای مطالعه تجمع اسفالتین‌ها با اندازه‌گیری میزان جذب کروموفورهای اسفالتین استفاده می‌شود. در غلظت‌های بسیار کم، اسفالتین‌ها به صورت مونومر وجود دارند، اما با افزایش غلظت، به صورت دایمر و تریمر تجمع یافته و در نهایت منجر به تشکیل رسوب می‌شوند. این روش به‌عنوان یک تکنیک ساده، سریع و مقرون‌به‌صرفه، اطلاعات ارزشمندی درباره شروع فرآیند تجمع اسفالتین‌ها ارائه می‌دهد. این روش به‌طور گسترده‌ای در تحقیقات مرتبط با پایداری نفت خام و پیش‌بینی رسوب اسفالتین مورد استفاده قرار می‌گیرد و به دلیل سهولت اجرا، ابزاری کاربردی برای مطالعات اولیه در این حوزه محسوب می‌شود [۳۶].

۱-۵-۳- طیف‌سنجی (Spectroscopy)

• طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR)

این روش برای شناسایی ساختار شیمیایی اسفالتین‌ها استفاده می‌شود. با استفاده از تکنیک‌های پیشرفته‌تر مانند NMR با وضوح بالا (HR NMR) و NMR انتشار نفوذ (DOSY NMR)، می‌توان توزیع کربن و هیدروژن و همچنین نسبت گروه‌های آلکیل به آروماتیک را در اسفالتین‌ها اندازه‌گیری کرد. این روش اطلاعات ارزشمندی درباره ساختار شیمیایی و پیکره‌بندی مولکولی اسفالتین‌ها ارائه می‌دهد. برای مثال، می‌تواند تعداد حلقه‌های آروماتیک و طول زنجیره‌های آلکیل را در اسفالتین‌ها تعیین کند [۳۷].

• طیف‌سنجی رزونانس پارامغناطیس الکترون (EPR) و رزونانس اسپین الکترون (ESR)

این روش‌ها برای شناسایی مراکز پارامغناطیس در اسفالتین‌ها، به ویژه یون‌های وانادیل در بخش پورفیرین، استفاده می‌شوند. این تکنیک‌ها بسیار حساس بوده و قادرند یون‌های وانادیل را حتی در غلظت‌های بسیار کم تشخیص دهند. این روش‌ها اطلاعاتی درباره اندازه مولکول‌های حاوی یون وانادیل و محیط شیمیایی اطراف آن‌ها ارائه می‌دهند [۳۸].

- طیف‌سنجی فلورسانس (FS)

این روش برای مطالعه خودتجمعی اسفالتین‌ها و تخمین اندازه هسته‌های آروماتیک استفاده می‌شود. تغییرات در طیف‌های جذب و نشر فلورسانس با تغییر غلظت اسفالتین‌ها، نشان‌دهنده شروع فرآیند تجمع است. برای مثال، وزن مولکولی متوسط ۷۵۰ دالتون برای اسفالتین‌ها با استفاده از این روش گزارش شده است. این روش می‌تواند اطلاعاتی درباره اندازه و شکل هسته‌های آروماتیک در اسفالتین‌ها ارائه دهد [۳۹].

- طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) و مادون قرمز نزدیک (NIR)

این روش‌ها برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی در اسفالتین‌ها استفاده می‌شوند. FT-IR به دلیل توانایی کار با نمونه‌های تیره اسفالتین، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش قادر است بیش از ۹۰٪ هیدروژن‌های موجود در گروه‌های آلکیل را تشخیص دهد. همچنین، برای شناسایی پیوندهای هیدروژنی و گروه‌های عاملی مانند OH، NH و SH در اسفالتین‌ها بسیار مفید است [۴۰].

- طیف‌سنجی رامان (Raman Spectroscopy)

این روش برای تشخیص کربن‌های آلیفاتیک از آروماتیک در اسفالتین‌ها استفاده می‌شود. طیف رامان اسفالتین‌ها شباهت زیادی به ترکیبات گرافیتی دارد، زیرا هر دو دارای ساختار آروماتیک حلقوی هستند. این روش می‌تواند اطلاعاتی درباره تعداد و اندازه حلقه‌های آروماتیک در اسفالتین‌ها ارائه دهد [۴۱].

- طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)

این روش برای تجزیه و تحلیل پیوندهای شیمیایی عناصری مانند کربن، هیدروژن، گوگرد و نیتروژن در اسفالتین‌ها استفاده می‌شود. این تکنیک اطلاعاتی درباره محیط شیمیایی و عملکردهای شیمیایی عناصر مختلف در اسفالتین‌ها ارائه می‌دهد. برای مثال، می‌تواند تشخیص دهد که گوگرد در اسفالتین‌ها به صورت تیوفن، سولفید یا سولفون وجود دارد [۴۲].

۱-۱-۴- پراش‌سنجی (Diffraction)

- طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)

این روش برای بررسی خواص کریستالی مواد و تعیین فاصله بین لایه‌های آروماتیک در اسفالتین‌ها استفاده می‌شود. نتایج XRD نشان می‌دهد که مولکول‌های اسفالتین از صفحات آروماتیک همراه با زنجیره‌های آلکیل تشکیل شده‌اند که به صورت لایه‌ای روی هم قرار گرفته‌اند. این روش می‌تواند اطلاعاتی درباره ساختار کریستالی یا نیمه‌کریستالی اسفالتین‌ها ارائه دهد [۴۳].

- پراش پرتو ایکس و نوترون در زوایای کوچک (SAXS و SANS)

این روش‌ها برای مطالعه خواص فیزیکی سیستم‌های کلئیدی و پدیده تجمع اسفالتین‌ها استفاده می‌شوند. این تکنیک‌ها قادرند شکل و اندازه تجمعات اسفالتین‌ها را با دقت بالایی تعیین کنند. برای مثال، اندازه نانوذرات اسفالتین حدود ۲ نانومتر و اندازه خوشه‌ها حدود ۵ نانومتر گزارش شده است. این روش‌ها به‌طور گسترده‌ای در تحقیقات مرتبط با رفتار کلئیدی اسفالتین‌ها و تشکیل رسوب در نفت خام مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴۴].

۱-۵-۵- کروماتوگرافی (Chromatography)

- کروماتوگرافی گازی (GC)

این روش برای شناسایی ترکیبات اسفالتین‌ها که حاوی اتم‌های هترو مانند نیتروژن، اکسیژن و گوگرد هستند، استفاده می‌شود. برای بهبود جداسازی ترکیبات، از کروماتوگرافی گازی دوبعدی (GC × GC) استفاده می‌شود. این تکنیک قادر است ترکیباتی مانند دیول‌ها، فنول‌ها و بنزوفران‌ها را در اسفالتین‌ها شناسایی کند [۴۵].

- کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)

این روش برای شناسایی ترکیبات سنگین و پیچیده اسفالتین‌ها در نفت خام استفاده می‌شود. HPLC می‌تواند ترکیباتی مانند دیول‌ها، فنول‌ها و بنزوفران‌ها را در اسفالتین‌ها تشخیص دهد. برای افزایش دقت شناسایی، این روش معمولاً با طیف‌سنجی جرمی (MS) ترکیب می‌شود تا امکان تجزیه و تحلیل دقیق‌تر ترکیبات فراهم شود [۴۶].

۱-۵-۶- میکروسکوپی (Microscopy)

- میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)

این روش برای مطالعه مورفولوژی و نیروهای سطحی اسفالتین‌ها در مقیاس میکرو و نانو استفاده می‌شود. AFM قادر است تصاویر مستقیم و با وضوح بالا از ساختار مولکولی اسفالتین‌ها ارائه دهد. برای مثال، می‌تواند گروه‌های جانبی و اوربیتال‌های مولکولی را در اسفالتین‌ها شناسایی کند [۴۷].

- میکروسکوپی تونل‌زنی روبشی (STM)

این روش برای مطالعه اوربیتال‌های مولکولی اسفالتین‌ها و تعیین اندازه هسته‌های آروماتیک استفاده می‌شود. STM می‌تواند اندازه‌های حدود ۱ نانومتر برای هسته‌های آروماتیک اسفالتین‌ها را تشخیص دهد [۴۸].

- میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)

این روش برای مطالعه ساختار کریستالی و تجمع اسفالتین‌ها استفاده می‌شود. TEM قادر است تجمع لایه‌های آروماتیک و فاصله بین آن‌ها را با دقت بالایی اندازه‌گیری کند [۴۹].

۱-۵-۷- سایر روش‌های دستگاهی

- اسمزی بخار (VPO)

این روش ساده‌ترین تکنیک برای اندازه‌گیری وزن مولکولی مواد است، اما به دلیل خاصیت خودتجمعی اسفالتین‌ها، نتایج آن ممکن است دقیق نباشد. این روش معمولاً وزن مولکولی نانوذرات تجمعی را به جای مونومرهای اسفالتین گزارش می‌کند [۵۰].

- پیرولیز (PY)

این روش با شکستن پیوندهای مولکولی، اطلاعات ارزشمندی درباره ساختار شیمیایی اسفالتین‌ها ارائه می‌دهد. پیرولیز قادر است ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک را در اسفالتین‌ها شناسایی کند [۵۱].

- اندازه‌گیری کشش سطحی (IFT)

این روش برای بررسی رفتار فیزیکی-شیمیایی اسفالتین‌ها در حلال‌های قطبی استفاده می‌شود. IFT می‌تواند نقطه شکست کشش سطحی را در غلظت‌های مختلف اسفالتین‌ها تشخیص دهد [۵۲].

- اندازه‌گیری ویسکوزیته (VIS)

این روش برای مطالعه اثر تجمع اسفالتین‌ها بر رئولوژی نفت خام و امولسیون‌های آب در نفت استفاده می‌شود. VIS قادر است تغییرات ویسکوزیته نفت خام را در حضور اسفالتین‌ها اندازه‌گیری کند [۵۳].

۱-۵-۸- روش‌های محاسباتی (Computational Methods)

- مدل‌سازی بر اساس نظریه حلالیت (Solubility Theory)

این مدل‌ها بر این اصل استوار هستند که اسفالتین‌ها در نفت خام حل شده و در صورت کاهش حلالیت، رسوب می‌کنند. مدل‌هایی مانند محلول منظم، فلوئوری-هاگینز و معادله حالت در این دسته قرار می‌گیرند. این مدل‌ها برای پیش‌بینی نقطه شروع تجمع اسفالتین‌ها استفاده می‌شوند [۵۴].

- مدل‌سازی بر اساس نظریه کلئیدی (Colloidal Theory)

این مدل‌ها، اسفالتین‌ها را به عنوان ذرات کلئیدی در نظر می‌گیرند که توسط رزین‌ها تثبیت می‌شوند. مدل‌هایی مانند پتانسیل شیمیایی و میسل‌سازی در این دسته قرار می‌گیرند. این مدل‌ها برای پیش‌بینی رفتار اسفالتین‌ها در شرایط مختلف استفاده می‌شوند [۵۵].

- دینامیک مولکولی (MD)

این روش برای شبیه‌سازی رفتار مولکول‌های اسفالتین در حلال‌های مختلف و مطالعه پدیده‌هایی مانند تجمع و رسوب استفاده می‌شود. این روش می‌تواند انرژی تجمع و پارامترهای حلالیت اسفالتین‌ها را محاسبه کند [۵۶].

- شبیه‌سازی مونت کارلو (MC)

این روش برای محاسبه خواص ترمودینامیکی و ساختاری سیستم‌های مولکولی بدون در نظر گرفتن زمان استفاده می‌شود. این روش قادر است خواص ترمودینامیکی سیستم‌های پیچیده اسفالتین‌ها را با دقت بالایی محاسبه کند [۵۷].

این روش‌ها به‌طور گسترده‌ای برای بررسی وزن مولکولی، ساختار شیمیایی، پیکره‌بندی مولکولی، پدیده‌های خودتجمعی و فعالیت سطحی اسفالتهای استفاده می‌شوند. هر یک از این روش‌ها مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند و اغلب به صورت ترکیبی برای دستیابی به نتایج دقیق‌تر و جامع‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۱].

۱-۶- روش‌های شناسایی حلالیت در اسفالتهای

آسفالت‌ها زمانی ناپایدار می‌شوند که حلالیت یا قدرت حلالیت محیط اطراف آن‌ها تغییر کند. این تغییر در قدرت حلالیت می‌تواند ناشی از عوامل مختلفی مانند تغییر در فشار و دما باشد، که معمولاً در طول فرآیندهای تخلیه و تولید از مخازن نفتی رخ می‌دهد. همچنین، تغییر در ترکیب نفت خام به دلیل تزریق حلال برای بازیابی بهبودیافته نفت (EOR)، انجام عملیات گاز-لیفت، یا اختلاط نفت‌های خام متفاوت در چاه‌ها، خطوط لوله و بخش‌های ابتدایی پالایشگاه‌ها نیز می‌تواند منجر به ناپایداری آسفالت‌ها شود. برای بهینه‌سازی جریان در شبکه تولید نفت، استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی که رفتار فازی آسفالت‌ها را به دقت توصیف می‌کنند، ضروری است. این مدل‌ها به شناسایی ریسک‌ها و جلوگیری از رسوب ناخواسته کمک می‌کنند. تحلیل حلالیت در صنعت نفت به‌عنوان یک ابزار راهنما برای ارزیابی پایداری و سازگاری اجزای نفت استفاده می‌شود، به‌ویژه زمانی که نمونه‌ها با رقیق‌کننده‌ها مخلوط می‌شوند یا با دیگر مخلوط‌های نفتی ترکیب می‌گردند [۵۸].

جزء آسفالت‌ها ابتدا با استفاده از تکنیک جداسازی حلالی تعریف شد، که توسط بوسینگالت در سال ۱۸۳۷ معرفی و توسط نلنستین در دهه‌های ۱۹۲۰ و ۱۹۳۰ اصلاح گردید [۵۹، ۶۰]. امروزه، آسفالت‌ها به‌طور متعارف به‌عنوان یک کلاس حلالیتی از مواد تعریف می‌شوند که در آلکان‌ها (مانند n-پنتان) به‌سختی حل می‌شوند، اما در حلال‌های آروماتیک (مانند تولوئن) به‌راحتی حل می‌گردند. پروفایل‌های حلالیت اندازه‌گیری‌شده آسفالت‌ها از رویکردهای مدل‌سازی ترمودینامیکی مبتنی بر نظریه محلول منظم، نظریه فلوری-هاگینز و نظریه سیالات همراه با معادلات حالت مکعبی (EOS) پشتیبانی می‌کنند. این رویکردها و مدل‌های ترمودینامیکی به توضیح رفتار آسفالت‌ها در مواجهه با تغییرات فیزیکی و شیمیایی نفت خام کمک می‌کنند. با این حال، از آنجا که ماهیت شیمیایی آسفالت‌ها هم نامشخص است و هم در بین مخازن مختلف به‌طور قابل توجهی متفاوت است، مدل‌های ترمودینامیکی باید با استفاده از حداقل چند اندازه‌گیری دقیق و خاص، برای سناریوها و مکان‌های تولید خاص کالیبره شوند. تکنیک‌های اندازه‌گیری سازگار و قابل اعتماد که پروفایل‌های حلالیت آسفالت‌ها را گزارش می‌کنند، برای مدیریت مسائل تضمین جریان و برنامه‌ریزی فرآیندهای تولید، مانند تزریق گاز و حلال، بسیار مهم هستند [۶۱].

تکنیک‌های جداسازی حلالی همراه با نظریه محلول منظم، حلالیت آسفالت‌ها را توصیف کرده و شرایط ناپایداری را از طریق کاربرد پارامتر حلالیت هیلدبراند مشخص می‌کنند. تعریف پارامتر حلالیت توسط هیلدبراند بر اساس انرژی درونی مایع و حجم مولی ارائه شده است. از نظر فیزیکی، میزان اختلاط دو جزء به نزدیکی پارامترهای حلالیت آن‌ها بستگی دارد. در دماهای پایین‌تر از نقطه جوش نرمال و فشارهای کم، عبارت پارامتر حلالیت به صورت زیر ارائه می‌شود [۶۱]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V}} \quad (1-1)$$

که در آن ΔH ، R ، T و V به ترتیب نشان‌دهنده آنتالپی تبخیر، ثابت جهانی گازها، دمای مطلق و حجم مولی هستند. برای یک ترکیب خالص، نظیر هیدروکربن‌های سبک، محاسبه پارامتر حلالیت به‌طور مستقیم امکان‌پذیر است، چرا که کلیه پارامترهای مورد نیاز در معادله ۱-۱ مشخص و در دسترس هستند. با این حال، در مورد مخلوط‌های پیچیده‌ای از ترکیبات سنگین با نقطه جوش

بالا، نظیر آسفالتن‌ها که شامل هزاران گونه مولکولی مختلف با قابلیت خود-تجمع‌پذیری هستند، اندازه‌گیری مستقیم آنتالپی تبخیر و حجم مولی با دشواری‌های قابل توجهی مواجه است. در چنین مواردی، روش‌های غیرمستقیم، نظیر تکنیک‌های تیتراسیون، می‌توانند برای تخمین پارامتر حلالیت آسفالتن‌ها با استفاده از برازش مدل‌های تئوریک به داده‌های تجربی به کار گرفته شوند. داده‌های حلالیت را می‌توان از طریق انجام یک سری آزمایش‌های تیتراسیون بر روی نمونه‌های نفت خام مخزن با استفاده از مخلوط‌های حلال-رسوب‌کننده به دست آورد. روش‌های مختلفی برای تشخیص حلالیت یا رسوب گزارش شده‌اند، از جمله بررسی چشمی (visual observation)، طیف‌سنجی جذب UV-Vis، طیف‌سنجی فلورسانس، طیف‌سنجی نزدیک به مادون قرمز، اندازه‌گیری پراکندگی نور یا کدورت، همراه با فیلتراسیون، رزونانس آکوستیک، هدایت الکتریکی، ویسکوزیته و روش‌های گراویمتری متعارف [۶۱].

در نقطه بحرانی پارامتر حلالیت، کم‌حلال‌ترین آسفالتن‌ها در یک مخلوط مشخص از رسوب‌کننده، حلال و نفت خام شروع به رسوب کردن می‌کنند. این پدیده معمولاً به عنوان نقطه شروع رسوب آسفالتن شناخته می‌شود. افزایش درصد رسوب‌دهنده در مخلوط منجر به رسوب بیشتر آسفالتین‌ها، از جمله زیرمجموعه‌های حلال‌پذیرتر آن‌ها، می‌شود. پارامتر حلالیت بحرانی (δ_{CR}) معمولاً برای ارزیابی نوع رقیق‌کننده‌ای که به نفت خام اضافه می‌شود، به منظور کاهش مشکلات ناشی از رسوب آسفالتن، مورد نیاز است. برای محاسبه پارامتر حلالیت مخلوط در نقطه شروع رسوب، از میانگین وزنی حجمی پارامترهای حلالیت فردی اجزاء استفاده می‌شود که در ادامه این معادله آمده است [۶۱]:

$$\delta_{CR} = \frac{V_p \delta_p + V_s \delta_s + V_o \delta_o}{V_p + V_s + V_o} \quad (۲-۱)$$

که در آن V_p ، V_s و V_o به ترتیب حجم‌های رسوب‌کننده، حلال و نفت مورد نیاز در نقطه شروع رسوب هستند و δ_p ، δ_s و δ_o پارامترهای حلالیت هیلدبراند مرتبط هستند.

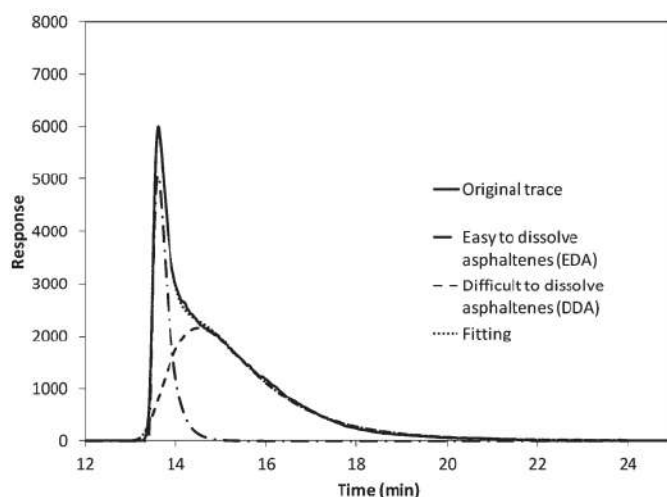
تعیین پروفایل حلالیت آسفالتین از طریق انجام آزمایش‌های متعدد برای اندازه‌گیری محتوای آن، همواره عملی یا اقتصادی نیست. تاکنون، استراتژی‌های متعارف متعددی برای دستیابی به این هدف توسعه یافته‌اند. آزمایش‌های رایج شامل آماده‌سازی دستی مخلوط‌های حلال/رسوب‌دهنده و ترکیب آن‌ها با نفت خام یا آسفالتین‌ها است. یکی از روش‌های معمول، رسوب‌دهی آسفالتین‌ها از نفت خام کامل با استفاده از یک حلال مخلوط (مانند هپتان-تولون) است. این روش مشابه استانداردهای اصلاح‌شده IP 143 یا ASTM D6560 برای تعیین محتوای آسفالتین است، با این تفاوت که به جای هپتان از حلال مخلوط استفاده می‌شود [۶۱].

جداسازی و فیلتراسیون آسفالتین‌های جامد و ثبت رسوب‌دهی جزئی (به روش‌های وزنی، اپتیکی و غیره) معمولاً به صورت دستی انجام می‌شود. فرآیند جداسازی و کمی‌سازی آسفالتین به شدت به روش اجرای آزمایش وابسته است. تفاوت‌های جزئی در متدولوژی، مانند نوع حلال‌ها، نسبت حلال به نفت، مدت زمان رسوب‌دهی و تجمع، و روش شستشو می‌تواند تأثیر قابل‌توجهی بر نتایج اندازه‌گیری داشته باشند. همچنین، اصلاحات خاصی در فرآیند شستشو ممکن است نیاز باشد که به دلیل تفاوت در نقاط جوش مخلوط‌های حلال/رسوب‌دهنده نمی‌توان آن را با استفاده از فلاکس انجام داد [۶۲].

ایجاد یک پروفایل رسوبدهی نسبت به ترکیب حلال، شامل ۱۰ تا ۲۰ نقطه داده، ممکن است چند روز یا حتی هفته‌ها زمان‌بر باشد. این فرآیند نیازمند بررسی کسری از حجم حلال از $\phi=1$ (حلال خالص) تا $\phi=0$ (رسوب‌دهنده خالص) است. علاوه بر این، این آزمایش‌ها به متخصصان با تجربه نیاز دارند و معمولاً مقادیر قابل توجهی حلال و نفت خام مصرف می‌کنند [۶۱].

اخیراً تکنیکی نوین برای تحلیل حلالیت آسفالتین‌ها توسعه یافته است که به‌طور خاص بر درک تأثیر توزیع آسفالتین‌ها با درجات مختلف حلالیت بر پایداری آن‌ها تمرکز دارد. برخلاف روش‌های سنتی که بر اساس کم‌حل‌شونده‌ترین آسفالتین موجود ارزیابی می‌شوند، این تکنیک جدید امکان ارائه توزیعی از آسفالتین‌ها بر اساس حلالیت‌های نسبی آن‌ها را فراهم می‌کند و دید جامعی از رفتار و تعامل مولکول‌های مختلف آسفالتین ارائه می‌دهد [۶۲].

این روش، که به عنوان پروفایل حلالیت شناخته می‌شود، با موفقیت در ارزیابی پایداری مواد اولیه و فرآوری‌شده به کار گرفته شده و در پیگیری تبدیل آسفالتین در فرآیندهای مختلف پتانسیل بالایی نشان داده است. در یک پروفایل حلالیت معمولی (مانند شکل ۸-۱)، دو ناحیه اصلی قابل تشخیص هستند که به آسفالتین‌های آسان برای حل شدن (EDA) و آسفالتین‌های دشوار برای حل شدن (DDA) معروف‌اند. فرض بر این است که حضور EDA نقش کلیدی در حفظ دیگر آسفالتین‌ها در محلول ایفا می‌کند. به‌طور کلی، توانایی یک ماده برای عمل به‌عنوان حلال برای ماده‌ای دیگر را می‌توان از طریق مقایسه پارامترهای حلالیت آن‌ها تخمین زد. هرچه پارامترهای حلالیت دو ماده به یکدیگر نزدیک‌تر باشد، احتمال اختلاط آن‌ها بیشتر است. در مواردی که دو ماده پارامترهای حلالیت بسیار متفاوتی دارند و غیرقابل اختلاط هستند، افزودن ماده سوم با پارامتر حلالیت میانی می‌تواند آن‌ها را قابل حل کند [۶۲].

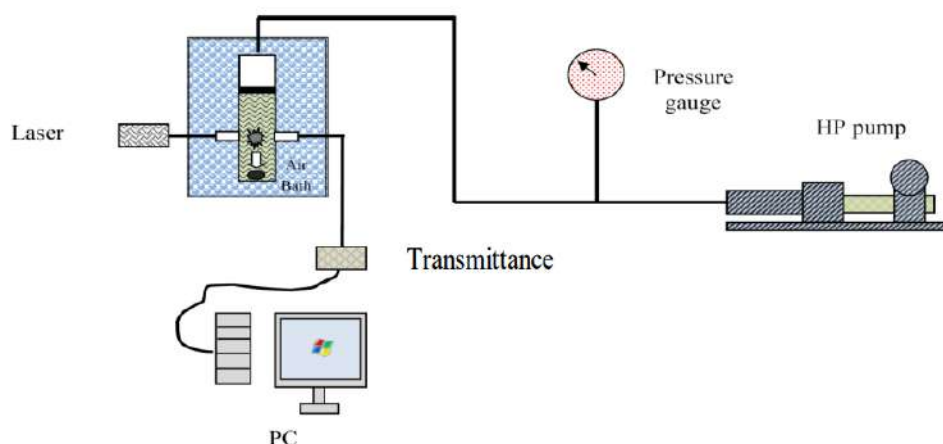


شکل ۸-۱- مثالی از یک پروفایل حلالیت معمولی برای یک ماده خام و تفکیک سیگنال به پیک‌های EDA و DDA [۶۲]

۱-۶-۱-۱- طیف‌سنجی نزدیک به مادون قرمز (NIR)

اصل اندازه‌گیری بر اساس عبور نور لیزر در محدوده طول‌موج نزدیک به مادون قرمز (NIR) از سیال تحت آزمایش است که تحت تأثیر تغییرات دما، فشار یا ترکیب سیال قرار می‌گیرد (شکل ۹-۱). محدوده طیفی NIR در طیف الکترومغناطیسی از ۷۸۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر (12820 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1}) گسترده شده است. در این محدوده، سیستم‌های حاوی تجمع‌های آسفالتین می‌توانند تحت انتقال‌های الکترونیکی و همچنین انتقال‌های اورتون ارتعاشی قرار گیرند. با این حال، محدوده معمولاً مورد استفاده برای تحلیل‌ها

بین ۱۱۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر (9090 cm^{-1} تا 4000) است. این محدوده برای تحلیل هیدروکربن‌ها جذاب است، زیرا بسیاری از باندهای جذبی مشاهده شده در آن ناشی از اورتون‌ها یا ترکیبات ارتعاشات کششی کربن-هیدروژن (C-H) هستند. گروه‌های عاملی مانند متیلن، اولفین یا آروماتیک C-H باعث ایجاد ارتعاشات کششی مختلف C-H می‌شوند که عمدتاً مستقل از ساختار کلی مولکول هستند. آسفالتین‌ها، به عنوان سیستم‌های حلقوی جوش خورده آروماتیک بزرگ، همچنین انتقال‌های الکترونیکی $\pi-\pi^*$ و $\pi-\pi$ را در محدوده NIR نمایش می‌دهند. علاوه بر تضعیف نور منتقل شده ناشی از جذب، پراکندگی نور توسط هسته‌های تجمع یافته آسفالتین در محلول‌های هیدروکربنی نیز به تضعیف نور کمک می‌کند. برای ذرات دی‌الکتریک با تلفات کم در حد پراکندگی رایلی، تضعیف نور مجموعی از جذب و پراکندگی است. نسبت پراکندگی به جذب با مکعب شعاع ذره (r^3) مقیاس‌دهی می‌شود، که نشان‌دهنده اهمیت اندازه ذره در تضعیف کلی نور است. تأثیر پراکندگی با افزایش قطر ذرات به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، که در این مورد ذرات تجمع‌های آسفالتین هستند. در محدوده NIR، ویژگی‌های عبور نور به رسوب جامدات (آسفالتین) مرتبط است. مشاهدات نشان می‌دهند که عبور نور (i) با کاهش چگالی سیال افزایش می‌یابد، (ii) با کاهش فشار به فشار حباب (Pb) افزایش می‌یابد (به شرطی که فشار شروع بالاتر از Pb باشد)، (iii) با افزایش اندازه ذرات کاهش می‌یابد، و (iv) با افزایش چگالی هسته‌زایی جامدات کاهش می‌یابد. متغیرهای فرآیند، شامل دما، فشار، حجم حلال، زمان و سطح توان نور منتقل شده، ثبت و از طریق آشکارساز نمایش داده می‌شوند. سیستم عبور نور فیبر نوری قادر به تشخیص شرایط شروع هسته‌زایی جامدات هیدروکربنی است، که به عنوان فناوری پراکندگی نور با استفاده از NIR شناخته می‌شود [۶۳].



شکل ۱-۹- یک شماتیک از دستگاه NIR [۶۳]

۱-۶-۲- میکروسکوپی فشار بالا (HPM)

سامانه HPM شامل یک سلول فشار و دمای بالا مجهز به دیواره‌های یاقوت کبود است که برای انجام اندازه‌گیری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. ضخامت سلول ۳۰۰ میکرومتر و قطر یاقوت کبود ۳ میلی‌متر است، البته ضخامت سلول قابلیت تنظیم بر اساس نیازهای آزمایشی را دارد. یک دوربین با قابلیت بزرگنمایی بالا (۱۰۰ برابر) به همراه سلول به کار گرفته می‌شود تا تغییرات ایجاد شده در سیال را به صورت چشمی رصد کند. دمای سلول توسط یک حمام سیرکولاسیون (Circulation Bath) کنترل می‌شود و فشار سیال داخل سلول نیز با استفاده از یک پمپ جابجایی (Displacement Pump) تنظیم می‌گردد.

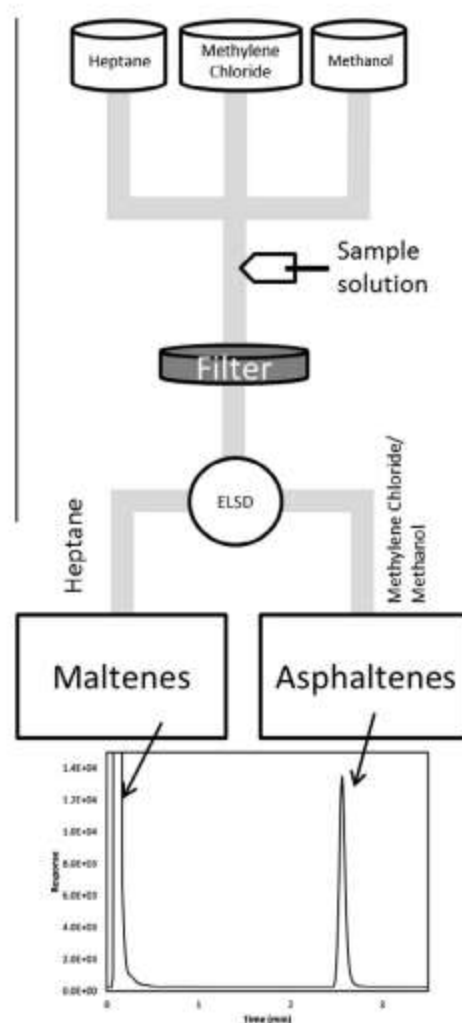
دوربین به صورت مداوم تغییرات سیال را در طول آزمایش‌های کاهش فشار ایزوترمال (Isothermal Depressurization) پایش می‌کند و در مراحل مختلف از سیال عکس‌برداری می‌نماید تا امکان مقایسه فراهم شود. این سیستم قادر است ذرات جامد با ابعاد تا ۰/۰۱ میکرومتر را که در طول آزمایش تشکیل می‌شوند، شناسایی کند [۶۳].

۱-۶-۳- روش فیلتراسیون درون خطی

شکل ۱-۱۰ نمای شماتیکی از روش مورد استفاده در این آزمایش را نشان می‌دهد. در یک آزمایش استاندارد، برای نمونه‌هایی با محتوای تخمینی آسفالتین (استخراج شده با هپتان) بیش از ۱ درصد وزنی، از محلولی با غلظت ۱ درصد وزنی نمونه در حلال دی‌کلرومتان یا تولوئن (در مواردی که نمونه حاوی مقادیر قابل توجهی پارافین باشد) استفاده می‌شود. برای نمونه‌هایی با محتوای آسفالتین کمتر از ۱ درصد وزنی، محلولی با غلظت ۱۰ درصد وزنی تهیه می‌گردد. در مورد آسفالتین‌های گرانشی، محلولی با غلظت ۰/۱ درصد وزنی آماده می‌شود. لازم به ذکر است که هیچ آماده‌سازی اضافی برای نمونه‌ها مورد نیاز نیست [۶۴].

در ادامه، این محلول به داخل جریانی از هپتان تزریق شده و از یک فیلتر عبور داده می‌شود. حجم تزریق معمولاً ۴ میکرولیتر در نظر گرفته می‌شود. هپتان به عنوان عامل رسوب‌دهنده آسفالتین‌ها عمل می‌کند، به طوری که بلافاصله پس از تماس نمونه با هپتان، آسفالتین‌ها رسوب می‌کنند. آسفالتین‌های رسوب کرده توسط فیلتر جدا شده و نگه داشته می‌شوند، در حالی که مالتین‌ها از فیلتر عبور کرده و به آشکارساز می‌رسند. سپس، فاز متحرک به یک حلال با قدرت حلالیت بالا (مانند مخلوط دی‌کلرومتان/متانول با نسبت حجمی ۱۰/۹۰) تغییر می‌کند. این مخلوط حلالی، آسفالتین‌ها را مجدداً حل کرده و با رسیدن به آشکارساز، مقدار آن‌ها اندازه‌گیری می‌شود [۶۴].

تجهیزات مورد استفاده در این روش شامل یک کروماتوگراف مدل HP Series 1100 و یک آشکارساز Alltech ELSD 2000 است. شکل ۱-۱۰ همچنین یک نتیجه معمولی برای آنالیز نفت خام را نشان می‌دهد. در این نمودار، پیک اول (در زمان ۰/۲ دقیقه) مربوط به شسته شدن مالتین‌ها و پیک دوم (در زمان ۲/۶ دقیقه) مربوط به شسته شدن آسفالتین‌ها است. با توجه به محدودیت‌های آشکارساز ELSD، تنها پیک دوم (آسفالتین‌ها) اندازه‌گیری و کمی‌سازی می‌شود [۶۴].



شکل ۱۰-۱- شماتیک روش فیلتراسیون در خط [۶۴]

۱-۶-۴- طیف‌سنج NMR

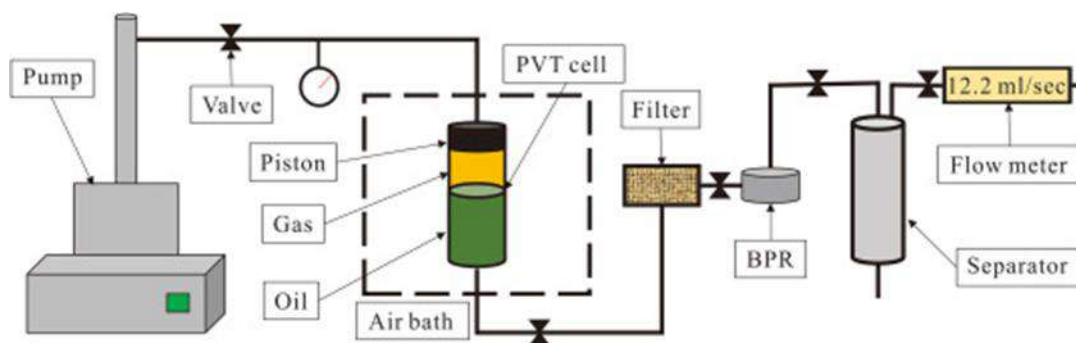
در حال حاضر، طیف‌سنج‌های NMR با میدان مغناطیسی بالا به‌طور گسترده‌ای برای مطالعه نانوتجمع‌های آسفالتین و بررسی‌های ساختاری با استفاده از توالی‌های پالس مختلف در هر دو حالت جامد و مایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. تحلیل واپاشی (Relaxation) با استفاده از هسته‌های ^1H و ^{13}C توانایی نظارت بر فرآیند تجمع آسفالتین‌ها را حتی در غلظت‌های بسیار پایین (حدود ۰/۲ گرم در لیتر) به اثبات رسانده است. با این حال، اخیراً استفاده از NMR در حوزه زمان (TD-NMR) با تجهیزات میدان پایین برای بررسی آسفالتین‌ها مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. این افزایش علاقه به TD-NMR عمدتاً به دلیل مزایایی همچون هزینه پایین، سادگی روش و سرعت بالای تحلیل است [۶۵].

در مورد طیف‌سنج‌های با فرکانس ۲/۲ مگاهرتز، حساسیت بسیار پایین این دستگاه‌ها، اندازه‌گیری و جداسازی سیگنال مربوط به بخش‌های سنگین رسوب‌کرده را از بخش‌های محلول آن‌ها در نفت به شدت دشوار می‌کند. بنابراین، مشاهده نانوتجمع‌های آسفالتین با استفاده از NMR میدان پایین چالش‌برانگیز است. با این وجود، ناپایداری کلی آسفالتین‌ها را می‌توان به‌طور غیرمستقیم از طریق تأثیر آن‌ها بر زمان واپاشی (Relaxation) فاز مایع مورد نظارت قرار داد [۶۵].

TD-NMR به عنوان یک تکنیک غیرمخرب و غیرتهاجمی، امکان انجام اندازه‌گیری‌های سریع را فراهم می‌کند و قابلیت استفاده به صورت آنالاین یا در محل را داراست. این روش می‌تواند اطلاعات ارزشمندی در مورد خواص فیزیکی، شیمیایی و رئولوژیکی نفت، مشتقات آن و سوخت ارائه دهد. در مطالعات پیشین، روشی برای تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتین‌ها با استفاده از TD-NMR توسعه داده شد. این روش نشان‌دهنده پتانسیل بالای TD-NMR در کاربردهای صنعتی و تحقیقاتی مرتبط با نفت و گاز است [65].

۱-۱-۶-۵- تکنیک فیلتراسیون

تکنیک فیلتراسیون بر پایه تشخیص بصری حضور آسفالتین‌ها در نفت از طریق عبور سیال از یک غشای فیلتر عمل می‌کند. در شکل ۱-۱، شماتیکی از دستگاه تعیین فشار شروع رسوب‌گذاری آسفالتین‌ها با استفاده از این تکنیک ارائه شده است. این دستگاه شامل یک سلول فشار است که نفت خام را تحت فشار بالا نگهداری می‌کند. سلول به یک غشای فیلتر متصل است که از سوی دیگر به یک تنظیم‌کننده فشار معکوس (BPR) مرتبط می‌شود. تنظیم‌کننده فشار معکوس (BPR) برای شبیه‌سازی شرایط مخزن و جلوگیری از خروج سریع سیالات با اعمال فشار مخالف استفاده می‌شود. سیالات باید بر فشار مخالف اعمال شده توسط BPR غلبه کنند تا امکان خروج از دستگاه فراهم شود. فشار در BPR معمولاً با استفاده از یک گاز بی‌اثر (مانند نیتروژن) یا آب مقطر تنظیم می‌گردد. در ادامه، یک جداکننده به خروجی BPR متصل می‌شود که همراه با یک جریان‌سنج، امکان اندازه‌گیری دقیق جریان سیال را فراهم می‌کند [۶۶].



شکل ۱-۱- تنظیمات آزمایشگاهی تکنیک فیلتراسیون [۶۶].

روش دقیق آزمایشی برای انجام تکنیک فیلتراسیون به منظور تعیین فشار شروع رسوب آسفالتین به شرح زیر است [۶۶]:

۱. **بارگذاری سلول فشار بالا:** ابتدا سلول فشار بالا با نفت خام زنده (Live Oil) بارگذاری می‌شود. در این مرحله، فشار نفت خام بالاتر از فشار اشباع (Bubble Point Pressure) است و گاز به‌طور کامل در نفت حل شده است.
۲. **کاهش تدریجی فشار:** فشار در سلول به تدریج و در مراحل کوچک کاهش می‌یابد. در هر مرحله فشار، حجم کمی از نفت خام از طریق خروجی سلول به جریان درمی‌آید.
۳. **عبور نفت از غشای فیلتر:** نفت استخراج‌شده از یک غشای فیلتر با حفره‌های بسیار ریز (ایده‌آل کمتر از ۱۰ نانومتر) عبور می‌کند. این اندازه حفره‌ها برای شناسایی ذرات آسفالتین مناسب است.

۴. **تنظیم‌کننده فشار برگشتی:** نفتی که از غشای فیلتر عبور می‌کند، از طریق یک تنظیم‌کننده فشار برگشتی (Back Pressure Regulator) عبور داده می‌شود تا فشار سیستم حفظ شود. تنظیم‌کننده فشار برگشتی با استفاده از یک گاز بی‌اثر (معمولاً نیتروژن یا آرگون) فشرده می‌شود.

۵. **جداکننده گاز و نفت:** پس از عبور از تنظیم‌کننده فشار برگشتی، نفت وارد یک جداکننده (Separator) می‌شود تا گاز آزاد شده از نفت جدا شود. نفت برای تحلیل‌های بیشتر جمع‌آوری می‌شود و گاز از طریق یک دی‌سنجبرای تعیین نرخ جریان اندازه‌گیری می‌شود.

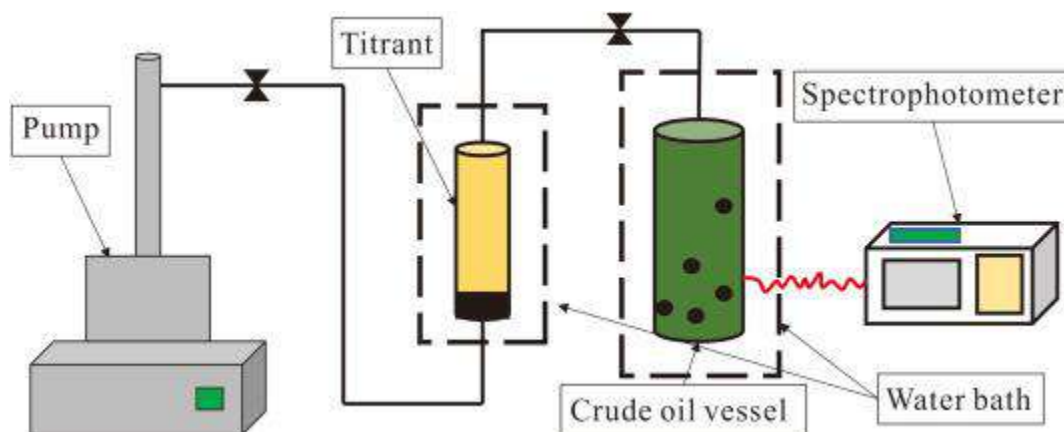
۶. **تحلیل غشای فیلتر:** غشای فیلتر پس از آزمایش استخراج شده و برای تعیین غلظت آسفالتین تحلیل می‌شود. این کار با حل کردن فیلترها در یک حلال سبک مانند n-هپتان انجام می‌شود. در صورت وجود آسفالتین، این ماده به صورت رسوب در ته ظرف ته‌نشین می‌شود.

۷. **تکرار مراحل تحت فشارهای مختلف:** این مراحل تحت فشارهای مختلف تکرار می‌شوند تا زمانی که تحلیل فیلترها حضور آسفالتین را نشان دهد. این نقطه به عنوان فشار شروع رسوب آسفالتین (Asphaltene Onset Pressure) در نظر گرفته می‌شود.

تکنیک فیلتراسیون مزایای زیادی دارد که شامل قابلیت تأیید بصری نتایج آزمایش از طریق مشاهده آسفالتین، انعطاف‌پذیری در تغییر اندازه غشای فیلتر، قابلیت اجرا در فشار و دمای بالا، و امکان استفاده برای انواع نفت خام بدون توجه به رنگ و تیرگی آن است. با این حال، این روش محدودیت‌هایی نیز دارد. اگر اندازه حفره‌های غشا نامناسب باشد، آسفالتین ممکن است از غشا عبور کند و منجر به اندازه‌گیری نادرست فشار شروع رسوب آسفالتین شود. این مشکل را می‌توان با تحلیل مایع جمع‌آوری شده از جداکننده برای شناسایی هرگونه غلظت آسفالتین که از غشا عبور کرده است، برطرف کرد. همچنین، غشاهای فیلتر، به‌ویژه اگر از جنس کاغذ باشند، ممکن است تحت فشارهای بالا پاره شوند. برای حل این مشکل، استفاده از غشاهای پلیمری با استحکام بالا یا غشاهای جامد توصیه می‌شود. علاوه بر این، قرار دادن یک صفحه‌نمایش جامد با اندازه مش بسیار بزرگ در پشت غشا می‌تواند از پارگی آن جلوگیری کند، بدون اینکه در جریان سیال اختلال ایجاد شود. یکی دیگر از محدودیت‌های این روش، حساسیت کمتر آن نسبت به روش‌های اپتیکی در تشخیص فلوکولاسیون آسفالتین با اندازه‌های کوچک است. با این وجود، تکنیک فیلتراسیون به عنوان یک روش مؤثر و انعطاف‌پذیر برای تعیین فشار شروع رسوب آسفالتین شناخته می‌شود، به شرطی که دقت لازم در انتخاب غشا و شرایط آزمایشی اعمال شود تا از خطاهای احتمالی جلوگیری گردد [۶۶].

۱-۶-۶-۱-۱- طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Visible Spectrophotometer)

روش رسوب‌گذاری آسفالتین مبتنی بر استفاده از یک تیرانت برای تحلیل فشار شروع رسوب است. اگرچه این روش می‌تواند بر اساس تحلیل بصری انجام شود، اما با افزودن یک طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis)، دقت و حساسیت آن به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در شکل ۱-۱۲، تصویری از دستگاه تیتراسیون مجهز به طیف‌سنج فرابنفش-مرئی نمایش داده شده است. این سیستم شامل یک سلول فشار بالا است که در آن از یک ماده رسوب‌دهنده (تیرانت) برای رقیق کردن نفت خام استفاده می‌شود. نفت خام در یک ظرف مجزا قرار گرفته و طیف‌سنج فرابنفش-مرئی به این ظرف متصل است تا تغییرات در خواص نفت خام، به ویژه تشکیل و رسوب آسفالتین‌ها، را به طور دقیق شناسایی و اندازه‌گیری کند. این ترکیب از تیتراسیون و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی امکان نظارت دقیق‌تر و کمی‌سازی بهتر فرآیند رسوب‌گذاری آسفالتین را فراهم می‌کند [۶۶].



شکل ۱-۱۲- دستگاه تیتراسیون مجهز به طیف‌سنج فرابنفش-مرئی [۶۶]

روش دقیق استفاده‌شده برای انجام تیتراسیون با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Visible Spectrophotometer) به منظور تعیین فشار شروع رسوب آسفالتین، مطابق با استاندارد ASTM D 6703 انجام می‌شود و مراحل آن به شرح زیر است [۶۶]:

۱. **آماده‌سازی محفظه ذخیره‌سازی:** ابتدا یک محفظه ذخیره‌سازی با یک ماده رسوب‌دهنده پر می‌شود. این ماده معمولاً یک مایع است که قابلیت ایجاد رسوب آسفالتین را دارد. متداول‌ترین رسوب‌دهنده‌ها شامل آلکان‌های نرمال مانند n-pentane و n-heptane هستند.

۲. **اتصال محفظه ذخیره‌سازی:** محفظه ذخیره‌سازی پر شده با رسوب‌دهنده از یک سمت به یک پمپ فشار بالا و از سمت دیگر به یک محفظه فشار بالا متصل می‌شود.

۳. **پر کردن محفظه فشار بالا:** محفظه فشار بالا با نفت خام مورد آزمایش پر می‌شود. در این مرحله، نفت خام در فشار بالاتر از فشار اشباع (Bubble Point Pressure) قرار می‌گیرد. از یک شیر برای جداسازی نفت خام و رسوب‌دهنده استفاده می‌شود تا از اختلاط پیش از موعد جلوگیری شود.

۴. **شروع تزریق تیترانت:** آزمایش با تزریق تیترانت (رسوب‌دهنده) به داخل محفظه حاوی نفت خام با سرعت تزریق از پیش تعیین‌شده آغاز می‌شود. با شروع تعامل رسوب‌دهنده با نفت خام، آسفالتین‌ها از محلول خارج شده و رسوب می‌کنند.

۵. **استفاده از طیف‌سنج فرابنفش-مرئی:** در طول آزمایش، از یک طیف‌سنج فرابنفش-مرئی برای ارسال سیگنال از طریق نمونه استفاده می‌شود. اگر نفت خام حاوی مقدار قابل توجهی آسفالتین باشد، نقطه انحنا در طیف‌سنجی ثبت می‌شود که نشان‌دهنده شروع رسوب آسفالتین است. این نقطه انحنا برای تعیین فشار شروع رسوب آسفالتین مورد استفاده قرار می‌گیرد.

روش رسوب‌گذاری آسفالتین یکی از متداول‌ترین روش‌ها در این حوزه است، زیرا فرآیندی واضح و شناخته‌شده دارد. این روش ساده بوده و می‌تواند در محدوده وسیعی از شرایط فشار و دما اعمال شود. با این حال، دو محدودیت اصلی در این روش وجود دارد [۶۶].

- **وجود گاز در نمونه:** اگر نمونه نفت خام مورد استفاده یک نمونه زنده (Live Oil) باشد، رسوب‌دهنده تزریق شده ممکن است با گاز موجود در نمونه واکنش دهد. این واکنش می‌تواند منجر به ایجاد نتایج نادرست در اندازه‌گیری فشار شروع رسوب آسفالتین شود.
 - **انتخاب تیترانت:** تغییر نوع تیترانت می‌تواند مکانیزم رفتار آسفالتین را تحت تأثیر قرار دهد. این موضوع ممکن است باعث شود که مقادیر متفاوتی از فشار شروع رسوب آسفالتین برای یک نمونه نفت خام یکسان به دست آید.
- به‌طور کلی، این روش به‌عنوان یک ابزار مؤثر و قابل اعتماد برای تعیین فشار شروع رسوب آسفالتین شناخته می‌شود، اما نیاز به دقت در انتخاب تیترانت و در نظر گرفتن شرایط نمونه (به ویژه حضور گاز) دارد تا از خطاهای احتمالی جلوگیری شود [۶۶].

۱-۷-۱- مفاهیم حلالیت و پارامتر حلالیت

حلالیت و پارامتر حلالیت دو مفهوم مرتبط اما متمایز در شیمی و مهندسی مواد هستند که در این مقاله به‌طور مفصل مورد بررسی قرار گرفته‌اند. پارامتر حلالیت یک کمیت ترمودینامیکی است که برای پیش‌بینی میزان حلالیت یک ماده در یک حلال استفاده می‌شود. این پارامتر بر اساس انرژی هم‌چسبی مواد تعریف شده و معمولاً با نماد δ نشان داده می‌شود. پارامتر حلالیت به صورت
$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}}$$
 تعریف می‌شود، که در آن E_{coh} انرژی درونی و V حجم مولی ماده است. این پارامتر به ما کمک می‌کند تا پیش‌بینی کنیم که آیا دو ماده می‌توانند با هم مخلوط شوند یا خیر. اگر پارامتر حلالیت دو ماده نزدیک به هم باشد، احتمال مخلوط شدن آن‌ها بیشتر است. پارامتر حلالیت هیلدبراند (Hildebrand Solubility Parameter) برای توصیف برهمکنش‌های غیرقطبی و ضعیف قطبی مناسب است [۶۷].

حلالیت به توانایی یک ماده برای حل شدن در یک حلال خاص اشاره دارد و معمولاً به صورت مقدار ماده‌ای که می‌تواند در یک حلال خاص حل شود، تعریف می‌شود. حلالیت آسفالتین‌ها به عوامل مختلفی مانند پارامتر حلالیت حلال و آسفالتین، خود-اجتماعی آسفالتین‌ها (تشکیل نانوذرات)، اثرات حجم آزاد بین مولکول‌های آسفالتین و حلال، و همچنین قطبیت و توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی حلال وابسته است. اگر آسفالتین و حلال در تمامی نسبت‌های ترکیبی با هم مخلوط شوند و یک فاز واحد تشکیل دهند، گفته می‌شود که این دو ماده با هم قابل امتزاج هستند [۶۷].

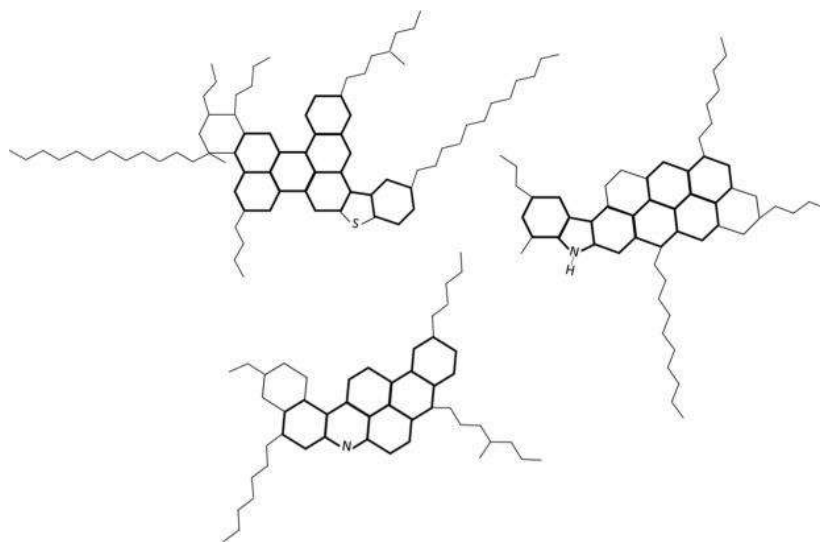
پارامتر حلالیت یک کمیت ترمودینامیکی است که برای پیش‌بینی حلالیت استفاده می‌شود و به انرژی هم‌چسبی مواد مربوط می‌شود. با این حال، این پارامتر به تنهایی نمی‌تواند حلالیت را به‌طور کامل توصیف کند، اما به عنوان یک ابزار پیش‌بینی‌کننده مفید عمل می‌کند. از سوی دیگر، حلالیت به توانایی واقعی یک ماده برای حل شدن در یک حلال خاص اشاره دارد و به عوامل مختلفی مانند پارامتر حلالیت، قطبیت، خود-اجتماعی و اثرات حجم آزاد بستگی دارد. حلالیت یک مفهوم عملی است که می‌تواند در آزمایشگاه اندازه‌گیری شود، در حالی که پارامتر حلالیت یک ابزار ترمودینامیکی برای پیش‌بینی حلالیت است. این دو مفهوم مکمل یکدیگر هستند و در کنار هم به درک بهتر رفتار حلالیت آسفالتین‌ها کمک می‌کنند. به‌طور کلی، پارامتر حلالیت به عنوان یک معیار ترمودینامیکی، امکان پیش‌بینی رفتار حلالیت را فراهم می‌کند، در حالی که حلالیت به عنوان یک ویژگی عملی، قابل اندازه‌گیری و مشاهده در شرایط آزمایشگاهی است. این دو مفهوم در کنار هم، ابزارهای قدرتمندی برای تحلیل و پیش‌بینی رفتار مواد پیچیده‌ای مانند آسفالتین‌ها در سیستم‌های نفتی فراهم می‌کنند [۶۷].

۲- فصل دوم: مروری بر تحقیقات پیشین

۱-۲- ساختار و خصوصیات کلی آسفالتین

در مورد وزن مولکولی، مک کی و همکاران [۶۸] و آنگل و همکاران [۶۹] شواهدی را ارائه کردند که نشان می‌دهد مقادیر مشاهده شده اغلب به تجمعات مولکولی مربوط می‌شوند و نه به مولکول‌های منفرد. آسفالتین‌ها تمایل بالایی به خودتجمعی و تشکیل تجمعات در حلال‌ها و همچنین در حالت طبیعی خود در محصولات نفتی نشان می‌دهند. بنابراین، وزن‌های مولکولی به دست آمده به شدت به روش‌های مورد استفاده وابسته هستند، زیرا پدیده‌های تجمعی به عواملی مانند قطبیت حلال، غلظت آسفالتین و دمای اندازه‌گیری بستگی دارند. این موضوع زمانی واضح‌تر می‌شود که به مروری بر روش‌های مختلف تعیین وزن مولکولی آسفالتین‌ها توجه شود، که در آن مقادیر گزارش شده بین ۳۰۰ تا ۳۰۰,۰۰۰ گرم بر مول متغیر است [۷۰, ۷۱].

تلاش‌هایی برای پایان دادن به اختلاف نظر طولانی مدت در مورد وزن‌های مولکولی آسفالتین‌ها توسط گروئنزین و همکاران [۷۲] و بدر و همکاران [۷۳] انجام شد. این پژوهش‌گران از تکنیک‌های قطبش فلورسانس برای بررسی آسفالتین‌های استخراج شده از نمونه‌های زغال سنگ و نفت استفاده کردند. نتایج این مطالعات نشان داد که اکثر آسفالتین‌های موجود در نمونه‌های بررسی شده تنها شامل یک سیستم حلقه آروماتیک هستند و وزن مولکولی آن‌ها بین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ گرم بر مول است. ساختار مولکولی آسفالتین‌ها بر اساس نتایج پژوهش [۷۲] در شکل ۱-۲ نمایش داده شده است.



شکل ۱-۲- ساختارهای مولکولی ایده‌آل برای آسفالتین‌ها که از پژوهش [۷۱] اقتباس شده‌اند؛ حلقه‌های آروماتیک با خطوط تیره‌تر و ضخیم‌تر نشان داده شده‌اند.

این یافته‌ها توسط سایر پژوهشگران از جمله صباح و همکاران [۷۴] تأیید شدند. آن‌ها با استفاده از طیف‌سنجی جرمی و اجذب لیزری و یونیزاسیون لیزری، ۲۳ ترکیب مدل و دو نمونه آسفالتین را مورد بررسی قرار دادند. اگرچه اجماع عمومی بر این است که آسفالتین‌ها از حلقه‌های آروماتیک پلی‌سیکلیک و نفتنی تشکیل شده‌اند، اما در مورد ساختار دقیق آن‌ها اختلاف نظر وجود دارد. برخی معتقدند که آسفالتین‌ها از هسته‌های آروماتیک منفرد (پیکره‌بندی جزیره‌ای) تشکیل شده‌اند، در حالی که دیگران بر این باورند که ساختار آن‌ها شامل چندین هسته آروماتیک متصل توسط پل‌های آلیفاتیک (پیکره‌بندی مجمع‌الجزایری) است. در مطالعه صباح [۷۴]، ترکیبات مدل با بیش از یک هسته آروماتیک به عنوان نماینده‌هایی از پیکره‌بندی مجمع‌الجزایری و ترکیبات با یک هسته آروماتیک منفرد به عنوان نماینده‌هایی از پیکره‌بندی جزیره‌ای در نظر گرفته شدند. دو نمونه آسفالتین مورد بررسی تجزیه قابل توجهی

نشان ندادند و رفتار آن‌ها به‌طور نزدیکی توسط ترکیبات مدل با پیکره‌بندی جزیره‌ی تکرار شد. نتایج نشان داد که حد بالایی وزن مولکولی اسفالتین‌ها حدود ۱۵۰۰ گرم بر مول با میانگین عددی ۶۰۰ گرم بر مول است و اسفالتین‌های بررسی‌شده عمدتاً پیکره‌بندی جزیره‌ی را نشان دادند. این یافته‌ها توسط سایر محققان [۷۵] نیز تأیید شده‌اند که ساختار اسفالتین‌ها را عمدتاً شامل هسته‌های آروماتیک منفرد و پیکره‌بندی جزیره‌ی می‌دانند. با این حال، برخی مطالعات ساختار متفاوتی را برای اسفالتین‌ها پیشنهاد کرده‌اند [۷۶].

روگر و همکاران [۷۷] با استفاده از تجزیه و تحلیل حرارتی همراه با طیف‌سنجی جرمی، اسفالتین‌ها و نفت‌های خام را بررسی کردند و مقادیر قابل توجهی از آلکان‌ها، آلکن‌ها، سولفید هیدروژن و هیدروکربن‌های آروماتیک پلی‌سیکلیک را شناسایی کردند. همچنین غلظت‌های کمی از ترکیبات آروماتیک حاوی نیتروژن، مانند آکریدین یا کاربازول، مشاهده شد. بر اساس این نتایج، نویسندگان پیشنهاد کردند که نمونه اسفالتین مورد بررسی احتمالاً ساختاری از نوع مجمع‌الجزایر دارد. نویمان و همکاران [۷۸] نیز شواهدی قوی‌تر برای وجود و حتی تسلط ساختار مجمع‌الجزایر در اسفالتین‌ها ارائه کردند. آن‌ها دریافتند که الگوی مولکولی جزیره و مجمع‌الجزایر به‌طور همزمان در اسفالتین‌های نفتی وجود دارند. همچنین، آن‌ها اشاره کردند که سوگیری در روش‌های طیف‌سنجی جرمی به سمت یونیزاسیون و تشخیص ترجیحی الگوی مولکولی جزیره می‌تواند دلیل اصلی گرایش بیشتر پژوهش‌ها به مدل جزیره باشد. ساختار اسفالتین‌ها به‌عنوان ترکیبی پیوسته از واحدهای ساختاری جزیره‌ای و مجمع‌الجزایری در نظر گرفته شده است، که در آن نوع ساختار غالب به ویژگی‌های نمونه اسفالتین مورد بررسی وابسته است. این یافته‌ها با نتایج ارائه‌شده در پژوهش [۴۸] که نشان‌دهنده اختلاف نظر مداوم در مورد معماری مولکولی اسفالتین‌ها در نفت‌های خام و قیر است، در تناقض قرار می‌گیرد.

بررسی خواص عمومی و ساختار اسفالتین‌ها موضوع مطالعات متعددی در طول سال‌ها بوده است. شوکر و همکاران [۷۹] اسفالتین‌های کولد لیک را در دماهای ۳۳۵ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت واکنش‌های حرارتی قرار دادند و مواد واکنش‌داده شده را با تجزیه و تحلیل عنصری، تعیین وزن‌های مولکولی و طیف‌سنجی NMR بررسی کردند. نتایج نشان داد که ساختار اسفالتین‌ها شامل هسته‌های بزرگ کم‌هیدروژن است که به مولکول‌های کوچک‌تر غنی از هیدروژن متصل هستند. همچنین مشخص شد که گوگرد به‌طور یکنواخت بین موقعیت‌های هسته و بخش‌های پیرامونی توزیع شده است، در حالی که نیتروژن عمدتاً در ساختارهای هتروسیکلیک چگال‌شده درون هسته‌ها متمرکز است. شواهد حمایتی برای این موضوع در مطالعات دیگر نیز یافت شده است [۸۰]. داده‌های محدود در مورد شکل اکسیژن در اسفالتین‌ها نشان می‌دهد که ممکن است به‌صورت گروه‌های هیدروکسیل فنلی غیرمتصل به هیدروژن، کتون‌ها و/یا کینون‌ها و خوشه‌هایی از دو یا چند گروه هیدروکسیل بر روی همان حلقه آروماتیک وجود داشته باشد [۸۰].

برخی پژوهشگران ساختار اسفالتین‌ها را با استفاده از رویکردهای چندرشته‌ای بررسی کرده‌اند. کالمما و همکاران [۸۱] از NMR، FTIR و EPR برای بررسی هفت نمونه مختلف اسفالتین استفاده کردند. نتایج نشان‌دهنده تفاوت‌هایی در محتوای کربن آروماتیک، هترو اتم‌های، طول زنجیره جانبی آلکیل و وزن مولکولی بود. یک نمونه شاخص از یک مولکول اسفالتین با اندازه متوسط، شامل خوشه‌های مجزایی از ساختارهای پلی‌چگال‌شده با ۵ تا ۷ حلقه آروماتیک است که از طریق پل‌های آلیفاتیک به یکدیگر متصل شده‌اند. کیونگ و همکاران [۸۲] نیز از FTIR، NMR و طیف‌سنجی جرمی برای تجزیه و تحلیل اسفالتین‌های نفت سنگین استفاده کردند. آن‌ها ترکیبات نیتروژن پایه و غیرپایه/اسیدی، اترها، سولفیدها، آمیدها و سولفاکسیدها را در شبکه آروماتیک شناسایی کردند. ساختارها عمدتاً پیکره‌بندی جزیره و برخی مولکول‌های متصل به آریل را نشان دادند. ساختار هسته متصل به آریل به‌عنوان یک نوع سوم از پیکره‌بندی مولکولی اسفالتین‌ها معرفی شده است که با یک شبکه کربن sp^2 -هیبریدشده پیوسته با یک یا چند اتصال آریل مشخص می‌شود. در مقابل، ساختار جزیره سنتی نیز شامل یک شبکه پیوسته از کربن‌های sp^2 -هیبریدشده است که در آن حلقه‌های

آروماتیک به‌طور مستقیم و بدون اتصالات آریل به یکدیگر جوش‌خورده‌اند. بر اساس این مطالعه، ساختار جزیره که شامل یک هیدروکربن آروماتیک پلی‌سیکلیک (PAH) منفرد است، در ۱۰ نمونه مختلف اسفالتین با منابع و فرایندهای شیمیایی متنوع، به‌عنوان ساختار غالب شناسایی شده است. اگرچه ساختارهای متصل به آریل نیز در برخی موارد مشاهده شده‌اند، اما ساختار مجمع‌الجزایر، که با اتصال PAH های متقاطع‌شده به زنجیره‌های آلکان مشخص می‌شود، به نظر می‌رسد نقش کم‌رنگ‌تری در اسفالتین‌ها ایفا می‌کند یا حتی ممکن است وجود نداشته باشد. یکی دیگر از روش‌های کاربردی برای توصیف ساختار اسفالتین‌ها، تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) است که توسط ین و همکاران [۸۳] بر روی چندین نمونه مختلف اسفالتین مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج نشان داد که الگوهای پرتو ایکس اسفالتین‌ها با مخلوطی از پلی‌اتیلن و کربن سیاه بازتولید می‌شود، که نشان‌دهنده ترکیب زنجیره‌های هیدروکربنی بلند و صفحات آروماتیک چگال‌شده است. کریستوفر و همکاران [۸۴] نیز از پراش پرتو ایکس، NMR و IR برای بررسی نمونه‌های اسفالتین استفاده کردند و تفاوت‌های قابل توجهی در یکی از نمونه‌ها مشاهده کردند. آکینیفسی و همکاران [۸۵] نیز تفاوت‌های جزئی در فاصله بین زنجیره‌های آلیفاتیک و صفحات آروماتیک در پنج نمونه اسفالتین قیر نیجر به گزارش کردند. تفاوت‌های جزئی در فاصله بین زنجیره‌های آلیفاتیک و صفحات آروماتیک در سه نمونه مشاهده شد، در حالی که دو نمونه باقی‌مانده تغییرات قابل توجهی در پارامترهای ساختاری نشان دادند.

دوران و همکاران [۸۶] از DOSY-NMR برای بررسی اسفالتین‌های دیزل استفاده کردند و هسته‌های هیدروکربن پلی‌سیکلیک متصل توسط زنجیره‌های آلکیل بلند و ساختارهای آروماتیک جایگزین‌شده را شناسایی کردند. روش کروماتوگرافی تبادل یونی نیز توسط بودوسزینسکی و همکاران [۸۷] برای بررسی قطبیت اسفالتین‌ها استفاده شد. آن‌ها دریافتند که ۳۸,۶ درصد وزنی نمونه‌ها اسیدی، ۱۶,۶ درصد بازی و ۴۱,۳ درصد خنثی هستند. حذف بخش‌های اسیدی و بازی منجر به کاهش محتوای نیترژن و وزن مولکولی شد، که نشان‌دهنده حضور ساختارهای مولکولی بزرگ با محتوای بالای اتم‌های هترو در این بخش‌ها است. مطالعه مشابهی توسط مک‌کی و همکاران [۶۸] انجام شد، که اسفالتین‌های به‌دست‌آمده از یک نفت خام کالیفرنیا را به اسیدها، بازها، ترکیبات نیترژن خنثی، هیدروکربن‌های اشباع و هیدروکربن‌های آروماتیک جدا کردند. کروماتوگرافی تبادل آنیونی برای بازیابی بخش اسیدی استفاده شد، که حدود ۸۱ درصد از ماده اولیه را تشکیل می‌داد. کروماتوگرافی تبادل کاتیونی برای بازیابی بخش بازی استفاده شد، که منجر به ۱۲ درصد از ماده اولیه شد. اختلافات قابل توجه مشاهده‌شده در درصد بخش‌های بازی و اسیدی در مقایسه با مطالعه قبلی توسط بودوسزینسکی می‌تواند یا به این دلیل باشد که اسفالتین‌های از دو منبع مختلف برای آزمایش‌ها استفاده شده‌اند یا می‌تواند به این دلیل باشد که فازهای ثابت مختلفی برای کروماتوگرافی استفاده شده است. این موضوع فرضیه منطقی را تأیید می‌کند که تفاوت‌ها در فرایندهای جداسازی (حلال‌ها، فازهای ثابت، دما، مدت زمان و غیره) تأثیر قوی‌ای بر نتایج دارند.

۲-۲- ترمودینامیک آسفالتین

دو رویکرد اساسی برای توصیف رفتار فازی آسفالتین‌ها در نفت خام وجود دارد: رویکرد کلوئیدی و رویکرد حلالیت. این دو دیدگاه در تعریف و رفتار آسفالتین در محیط نفت خام با یکدیگر تفاوت‌های بنیادینی دارند. در رویکرد حلالیت، آسفالتین به‌عنوان یک ترکیب حل‌شده در نفت خام در نظر گرفته می‌شود. طبق این دیدگاه، زمانی که حلالیت آسفالتین به زیر یک حد آستانه مشخص کاهش می‌یابد، فرآیند رسوب‌گذاری آغاز می‌شود. این رویکرد از مدل‌های مختلفی برای توضیح رفتار آسفالتین استفاده می‌کند، از جمله معادلات حالت (EOS) و نظریه محلول منظم یا نظریه سیال شبکه‌ای. در مقابل، رویکرد کلوئیدی آسفالتین را به‌عنوان ذرات معلق کلوئیدی در نفت خام توصیف می‌کند. این ذرات توسط لایه‌ای از رزین‌های جذب‌شده روی سطحشان پایدار می‌مانند. بر اساس این دیدگاه، فرآیند رسوب آسفالتین به دلیل واجذب رزین‌ها از سطح آسفالتین رخ می‌دهد. با کاهش جذب رزین‌ها، پایداری ذرات

کلوئیدی مختل شده و رسوب آسفالتین شکل می‌گیرد. در این حالت، ذرات کوچک آسفالتین به صورت محلول باقی می‌مانند، اما مولکول‌های بزرگ‌تر در حضور ترکیبات آلیفاتیک و رزین‌ها کلوئیدهای استریک تشکیل می‌دهند. سوغالی و همکاران در تحقیقات خود تأثیر رزین‌ها بر رسوب آسفالتین و نقش آن در تغییر ترشوندگی سطح سنگ را بررسی کرده‌اند. یافته‌های آن‌ها نشان می‌دهد که با افزایش نسبت رزین به آسفالتین، میزان رسوب آسفالتین به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. این نتایج بر اهمیت تعامل رزین و آسفالتین در مدیریت مشکلات مربوط به رسوب آسفالتین تأکید دارد [۱۴].

سوبرامانیان و همکاران [۸۸] طی مطالعه‌ای جامع، تمامی مدل‌های موجود برای پیش‌بینی و تحلیل رسوب آسفالتین را بررسی کرده و با هدف مقایسه، مفروضات اساسی، مبانی نظری و کاربردپذیری این مدل‌ها را تحلیل کردند. در این مطالعه، رویکردهای مدل‌سازی آسفالتین به دو دسته اصلی رویکرد حلالیت و رویکرد کلوئیدی تقسیم شدند. در رویکرد حلالیت، برخی از مدل‌های تحلیل شده شامل نظریه محلول منظم، نظریه فلوری-هاگینز، نظریه اسکات-ماگات و انواع مدل‌های مبتنی بر معادلات حالت (EOS) بودند. این مدل‌ها عمدتاً به رفتار ترمودینامیکی آسفالتین و تغییرات حلالیت آن تحت شرایط مختلف پرداخته‌اند. همچنین، در این دسته، مدل‌های پیشرفته‌تری مانند معادلات حالت مکعبی، مدل سیال آماری مرتبط (SAFT) و معادله حالت مکعبی اصلاح‌شده نیز مورد بررسی قرار گرفتند. از سوی دیگر، در رویکرد کلوئیدی، آسفالتین به عنوان ذرات کلوئیدی معلق در نظر گرفته می‌شود که پایداری آن‌ها تحت تأثیر تعامل با رزین‌ها و سایر اجزای موجود در نفت خام است. در این بخش، مدل‌های متنوعی مانند مدل لئونتاریتیس و منصوری، مدل ویکتوروف و فیروزآبادی و مدل پان و فیروزآبادی تحلیل شدند. این مدل‌ها بر مکانیزم‌های واجذب رزین‌ها و تغییرات پایداری کلوئیدها در شرایط مختلف تمرکز دارند.

در این مطالعه، ضمن ارائه طبقه‌بندی جامع از مدل‌های موجود، عملکرد، محدودیت‌ها و قابلیت‌های هر یک از مدل‌ها در توصیف رفتار رسوب آسفالتین بررسی و تحلیل شد. به زودی، در ادامه، جزئیات دقیق‌تری از این رویکردها و مدل‌های متناظر آن‌ها ارائه خواهد شد.

۲-۲-۱- رویکرد حلالیت

رویکرد حلالیت نفت خام را به دو دسته اجزای آسفالتینی و غیرآسفالتینی تقسیم کرده و رسوب آسفالتین را به عنوان یک فرآیند ترمودینامیکی برگشت‌پذیر در نظر می‌گیرد [۸۹]. در این دیدگاه، رسوب آسفالتین ناشی از تغییرات شرایط ترمودینامیکی نظیر فشار، ترکیب شیمیایی و دمای سیستم است. همچنین، تزریق گازها و مایعات به مخزن می‌تواند به تغییر در حلالیت آسفالتین منجر شود و پایداری آن را تحت تأثیر قرار دهد. مدل‌های مبتنی بر این رویکرد عمدتاً بر اساس پارامتر حلالیت طراحی می‌شوند. این پارامتر یا از طریق معادلات هیلدبراند و اسکاچارد محاسبه می‌گردد یا با استفاده از پارامترهای تعامل به دست می‌آید. مدل‌های اصلی در این حوزه شامل نظریه محلول فلوری-هاگینز، نظریه اسکات-ماگات، نظریه محلول منظم و معادلات حالت (EOS) هستند [۸۸].

مدل‌های مبتنی بر نظریه فلوری-هاگینز و نظریه محلول منظم فرض می‌کنند که آسفالتین دارای ویژگی‌ها و ساختاری همگن است. در مقابل، نظریه اسکات-ماگات با در نظر گرفتن پراکندگی مولکولی آسفالتین، تأثیر تغییرات وزن مولکولی بر رفتار این ترکیب را مدل‌سازی می‌کند. این پراکندگی مولکولی بیانگر تنوع در اندازه و ساختار مولکول‌های آسفالتین است. توکلی و همکاران تأکید کرده‌اند که برای بررسی دقیق‌تر پراکندگی مولکولی آسفالتین، باید سینتیک کند تجمع مولکول‌ها در نظر گرفته شود. آن‌ها استدلال می‌کنند که در چنین شرایطی، تنظیم معادلات حالت صرفاً بر اساس داده‌های اولیه رسوب نمی‌تواند نتایج دقیقی ارائه دهد [۹۰].

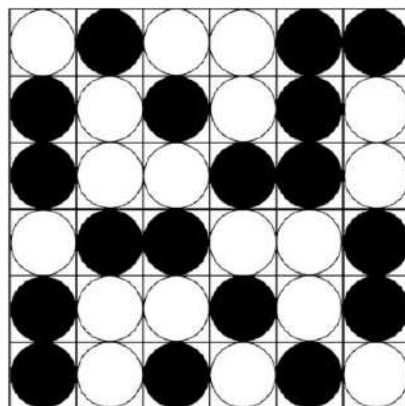
۲-۱-۲- نظریه محلول منظم

یکی از ساده‌ترین مدل‌های تئوری محلول‌ها، نظریه محلول منظم است که در آن آنتروپی تشکیل محلول، ایده‌آل و آنتالپی تشکیل آن، غیرایده‌آل در نظر گرفته می‌شود. این نظریه بر این فرض استوار است که اجزای آنتالپی و آنتروپی انرژی گیبس را می‌توان به صورت افزودنی و مستقل از یکدیگر، بر اساس تئوری سیال شبکه‌ای مورد تحلیل قرار داد [۹۱]. این مدل یکی از ابتدایی‌ترین رویکردها در بررسی رسوب آسفالتین محسوب می‌شود که در آن توزیع مولکول‌ها به صورت تصادفی و مشابه با توپ‌های سیاه و سفید در نظر گرفته می‌شود (۲-۲- شکل ۲-۲). این مولکول‌ها قادرند در فاز مایع سیستم، جایگاه خود را با یکدیگر تعویض کنند. بر این اساس، نفت به عنوان یک مخلوط چندجزئی تعریف می‌شود که با حجم مولی و پارامتر حلالیت مشخص می‌گردد. این پارامترها از طریق محاسبه انرژی آزاد گیبس مخلوط به صورت زیر تعیین می‌شوند:

$$\Delta G_{mix} = RT [n_s \ln \phi_s + n_a \ln \phi_a + n_a \phi_n \frac{v_s}{RT} (\partial_a - \partial_s)^2] \quad (۱-۲)$$

$$\partial_a = \left(\frac{\Delta v_a^v}{v_a} \right)^{1/2} \quad (۲-۲)$$

که در آن $G, R, T, \phi, n, \partial_a, \Delta v_a^v$ و v_a به ترتیب نشان‌دهنده انرژی آزاد گیبس مخلوط، ثابت جهانی گازها، دما، تعداد مول‌ها، کسر حجمی، پارامتر حلالیت، آنتالپی تبخیر و حجم مولی هستند. بسیار حائز اهمیت است که در نظر گرفته شود که پارامتر حلالیت هیلدبراند سهم قطبیت مولکول‌های آسفالتین و همچنین اثر پیوندهای هیدروژنی را در محاسبات خود لحاظ نمی‌کند. از این رو، در این مدل، فرض میانگین هندسی تنها برای مولکول‌های غیرقطبی در محاسبه انرژی برهم‌کنش مولکولی بین مولکول‌ها به کار گرفته می‌شود. این محدودیت می‌تواند باعث کاهش دقت پیش‌بینی‌ها در سیستم‌های حاوی ترکیبات قطبی یا دارای پیوند هیدروژنی شود [۹۲]. در ادامه، کشمیری‌زاده و همکاران با توسعه یک مدل نظری بر پایه محدودیت‌های کره سخت برای سیستم‌های مخلوط دوتایی پلیمر و حلال‌ها، موفق به ارائه رویکردی نوین شدند. این مدل با در نظر گرفتن اثرات حجمی و برهم‌کنش‌های مولکولی، نتایجی قابل قبول در مقایسه با نظریه کلاسیک فلوری-هاگینز ارائه داد [۹۳].



شکل ۲-۲- یک شماتیک از نظریه شبکه [۱۵]

۲-۱-۲-۲- نظریه فلوری-هاگینز

فلوری و هاگینز با استفاده از فرضیات اصلی نظریه محلول منظم، معادله‌ای برای انرژی آزاد گیبس در مخلوط‌های پلیمری توسعه دادند. در این مدل، پلیمرها به عنوان زنجیره‌های انعطاف‌پذیری در نظر گرفته می‌شوند که از بخش‌های متعدد تشکیل شده‌اند، به طوری که اندازه هر بخش با اندازه یک مولکول حلال برابر است [۹۳، ۹۴]. این مدل یک چارچوب ساده اما قدرتمند برای تحلیل رفتار ترمودینامیکی مخلوط‌های پلیمری ارائه می‌دهد. هرچند نظریه فلوری-هاگینز و نظریه محلول منظم به خوبی تعادل فازی در مخلوط‌ها را توصیف می‌کنند، اما هر دو تأثیر فشار را در تحلیل خود نادیده می‌گیرند. برای جبران این محدودیت، از معادلات حالت (EOS) استفاده می‌شود تا جنبه‌های مربوط به تعادل فاز مایع-بخار در سیستم‌های نفتی و مخازن بررسی گردد. نسخه اصلی معادله فلوری-هاگینز تک‌پاشیدگی مولکولی را فرض می‌کند و در نتیجه، دینامیک و پراکندگی مولکولی آسفالتین را به درستی مدل‌سازی نمی‌کند. به همین دلیل، اصلاحاتی در این مدل اعمال شده است تا تغییرات ناشی از پراکندگی مولکولی آسفالتین و تنوع در وزن مولکولی آن در نظر گرفته شود. این اصلاحات به مدل‌سازی دقیق‌تر و کاربردپذیری بیشتر این نظریه در تحلیل رفتار آسفالتین کمک کرده‌اند. انرژی آزاد گیبس پیشنهادی بر اساس نظریه فلوری-هاگینز توسط یک معادله مشخص تعریف می‌شود. در عین حال، معادلات پیشرفته‌تری مانند معادله حالت دینامیکی فلوری-هاگینز-زو نیز توسعه یافته‌اند که برای تحلیل جامع‌تر سیستم‌های نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹۵]:

$$\Delta G_{mix} = RT [x_a \ln \phi_a + x_b \ln \phi_b + x_a \phi_b \chi_{ab}] \quad (۳-۲)$$

که در آن x_a و x_b کسرهای مولی حلال و پلیمر، ϕ_a و ϕ_b کسرهای حجمی حلال و پلیمر و χ_{ab} پارامتر تعامل هستند و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\chi_{ab} = \frac{V_r}{RT} (\partial_a - \partial_b)^2 \quad (۴-۲)$$

که در آن V_r حجم مولی حلال یا پلیمر است.

اخیراً، سانتوس و همکاران [۹۵] با استفاده از نفت خام برزیل نشان دادند که اصلاح کیکچ از جمله ترکیبی فلوری-هاگینز و جایگزینی پارامتر حلالیت هیلدبراند با پارامتر حلالیت هانسن در بخش انرژی، توانایی پیش‌بینی بیشتری در محاسبات حلالیت آسفالتین دارد.

۲-۱-۲-۳- نظریه اسکات-ماگات

فرضیه زنجیره پلیمری همگن با وزن مولکولی یکنواخت در یک حلال یکنواخت که توسط مدل فلوری-هاگینز ارائه شد، منجر به محدودیت‌هایی در کاربرد این نظریه برای مخلوط‌هایی با پراکندگی مولکولی شد. این محدودیت‌ها نیاز به توسعه مدل‌هایی داشت که بتوانند مخلوط‌های پلیمری با طول زنجیره متغیر و پراکندگی وزنی را توصیف کنند. در این راستا، اسکات و ماگات مدل خود را برای اصلاح و تکمیل نظریه فلوری-هاگینز ارائه کردند [۹۶]. برای این منظور، انرژی آزاد مولی جزئی مخلوط به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\overline{\Delta F}_0 = RT \left[\ln \phi_0 + (1 + \phi_0) \left(1 - \frac{1}{mn} \right) + \mu (1 - \phi_0)^2 \right] \quad (۵-۲)$$

که در آن ΔF_0 ، ϕ_0 ، $\overline{mn}$ و μ به ترتیب نشان‌دهنده انرژی آزاد مولی جزئی حلال، کسر حجمی حلال، تابع وزن مولکولی متوسط و ثابت مخلوط پلیمر-حلال هستند.

به‌طور کلی، سادگی نظریه محلول منظم آن را به‌عنوان یک مبنای اولیه برای توسعه سایر نظریه‌های ترمودینامیکی قرار داده است. با این حال، این نظریه دارای محدودیت‌های قابل‌توجهی است. به‌ویژه، اثرات تعاملات مولکولی ناشی از قطبیت، حجم آزاد مولکولی و تأثیر فشار را به‌طور مستقیم در نظر نمی‌گیرد. تنها در صورتی که اثر فشار از طریق معادلات حالت (EOS) وارد تحلیل شود، این کاستی تا حدی جبران می‌گردد. این نواقص می‌توانند به رفتار برگشت‌پذیر رسوب آسفالتین و چالش‌های مرتبط با شناسایی ترکیبات C_7^+ نسبت داده شوند. علاوه بر این، در این نظریه، از همبستگی‌های تجربی برای لحاظ کردن اثرات دما بر متغیرهایی مانند چگالی، پارامتر حلالیت و توزیع جرم مولکولی استفاده می‌شود. یکی دیگر از محدودیت‌های مهم این نظریه، نیاز به تنظیم مدل بر اساس داده‌های تجربی است. در این راستا، پارامترهای حلالیت اجزا به‌جای اینکه مستقیماً قابل‌اندازه‌گیری باشند، به‌عنوان مقادیر استخراج‌شده از تحلیل‌های تجربی به‌دست می‌آیند. این وابستگی به داده‌های تجربی، قابلیت تعمیم و پیش‌بینی مدل را در شرایط خاص مخزنی محدود می‌کند و نیازمند کالیبراسیون مداوم است [۹۶].

۲-۱-۴-۲- مدل‌های معادله حالت

مدل‌های مبتنی بر معادلات حالت (Equations of State - EOS)، شامل معادله حالت مکعبی (Cubic Equation of State)، معادله حالت مکعبی به همراه تئوری مرتبط (Cubic Plus Association - CPA)، و نظریه سیال آماری مرتبط (Statistical Associating Fluid Theory - SAFT)، به عنوان ابزارهای کلیدی در تحلیل رفتار ترمودینامیکی سیستم‌های نفتی و آسفالتین‌ها شناخته می‌شوند. این مدل‌ها به دلیل توانایی در تطبیق با طیف وسیعی از شرایط ترمودینامیکی و قابلیت پیش‌بینی رفتار خارج از مرزهای رسوب، از مزایای قابل‌توجهی برخوردارند. در میان معادلات حالت مکعبی، معادله پنگ-رابینسون (PR) و سوآوه-ردلیش-کوانگ (SRK) پرکاربردترین هستند. این معادلات به دلیل ساختار ساده، پیچیدگی ریاضی پایین و دقت قابل‌قبول در پیش‌بینی خواص سیستم‌های چندفازی، به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند. با این وجود، این معادلات محدودیت‌هایی نیز دارند، از جمله ناتوانی در در نظر گرفتن اثرات پیوند هیدروژنی و قطبیت مولکولی آسفالتین‌ها، که ممکن است دقت پیش‌بینی‌ها را در برخی سیستم‌ها کاهش دهد. یکی دیگر از مدل‌های این دسته، مدل جامد است که رفتار سیستم را به دو بخش تقسیم می‌کند [۹۷]:

۱. فاز جامد شامل آسفالتین رسوب‌شده،

۲. فاز باقی‌مانده شامل اجزای محلول، که این بخش با استفاده از معادلات حالت مکعبی مدل‌سازی می‌شود.

فرم‌های کلی معادلات پنگ-رابینسون و سوآوه-ردلیش-کوانگ به شرح زیر است:

معادله حالت پنگ-رابینسون [۹۸]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (۲-۶)$$

معادله حالت سوآوه-ردلیش-کوانگ [۹۷]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (7-2)$$

که در آن a و b به ترتیب نشان‌دهنده پارامتر جاذبه و حجم هم‌حجم هستند P ، T ، R و v معانی معمول خود را دارند.

معادله حالت مکعبی به همراه تئوری مرتبط (CPA) که توسط کونتوجورجیس و همکاران [۹۹] توسعه یافته است، به‌منظور مدل‌سازی خاصیت پیوندی سیالات مانند پیوندهای هیدروژنی طراحی شده است. این معادله از دو بخش اصلی تشکیل شده است:

۱. بخش فیزیکی: که تعاملات فیزیکی مولکول‌ها را توصیف می‌کند و معمولاً با استفاده از معادلات حالت مکعبی مانند پنگ-رابینسون (PR) یا سوآوه-ردلیش-کوانگ (SRK) مدل‌سازی می‌شود.

۲. بخش مرتبط: که بر اساس نظریه ترمودینامیک اختلال (Association Thermodynamics) توسعه یافته است و تعاملات پیوند هیدروژنی را در سیستم در نظر می‌گیرد.

لازم به ذکر است که در صورت حذف بخش مرتبط، معادله CPA به‌طور کامل به معادلات حالت مکعبی استاندارد مانند PR یا SRK تقلیل می‌یابد.

از سوی دیگر، نظریه سیال آماری مرتبط (SAFT) که توسط چاپمن و همکاران [۱۰۰] معرفی شده است، به‌عنوان دقیق‌ترین و قابل‌اعتمادترین روش برای پیش‌بینی رسوب آسفالتین شناخته می‌شود. این نظریه با توسعه مدل‌های ترمودینامیکی، قابلیت در نظر گرفتن خاصیت پیوندی مولکول‌ها و شکل غیرکروی آن‌ها را دارد. یکی از نسخه‌های پیشرفته این نظریه، مدل زنجیره مختل است که توانایی بیشتری در مدل‌سازی سیستم‌های پیچیده از جمله مخلوط‌های نفتی دارد. این مدل به‌صورت انرژی آزاد هلمهولتز بیان می‌شود که در زیر آمده است:

$$A = A^{ideal} + A^{mono} + A^{chain} + A^{association} \quad (8-2)$$

که در آن A^{ideal} ، A^{mono} ، A^{chain} و $A^{association}$ به ترتیب نشان‌دهنده انرژی آزاد ایده‌آل، تک‌بخشی، تشکیل زنجیره و ارتباط بین مولکولی هستند.

به دلیل انعطاف‌پذیری و تطبیق‌پذیری نظریه سیال آماری مرتبط (SAFT)، چندین نسخه از این مدل توسعه یافته است، از جمله SAFT-VR، PC-SAFT و SAFT-HS [۱۰۱]. این نسخه‌ها با هدف ارتقاء قابلیت مدل‌سازی سیستم‌های پیچیده و در نظر گرفتن جزئیات دقیق‌تر تعاملات مولکولی طراحی شده‌اند. به‌طور کلی، مدل‌های مبتنی بر معادلات حالت از قابلیت پیش‌بینی ذاتی بالایی برخوردار نیستند و به حجم زیادی از داده‌های تجربی برای کالیبراسیون پارامترهای تنظیمی (مانند پارامترهای تعامل مولکولی) نیاز دارند. هر بار که ترکیب حلال یا شرایط عملیاتی تغییر کند، اجرای آزمایش‌های تجربی جدید برای تنظیم مدل ضروری می‌شود. این محدودیت، نیاز به توسعه مدل‌هایی با قابلیت پیش‌بینی بالا را برجسته می‌کند؛ مدل‌هایی که بدون اتکا به آزمایش‌های مکرر، توانایی تطبیق با تغییرات ترکیب و شرایط تولید را داشته باشند [۱۰۲].

صباغی و همکاران [۱۰۳] در راستای بهبود این چالش، معادلات مدلی را برای تخمین چگالی آسفالتین، پارامتر حلالیت و ضریب تصحیح اثرات ساختاری آسفالتین با استفاده از رویکرد ترمودینامیک آماری توسعه دادند. این مدل‌ها با هدف ارائه بینشی عمیق‌تر در مورد تعاملات مولکولی آسفالتین و تخمین چگالی آن از طریق محاسبات نانو طراحی شده‌اند.

نویسندگان در مطالعات خود به توافق قابل قبولی با معادله حالت سوآوه-ردلیش-کوانگ (SRK) دست یافتند. با این حال، برخی محدودیت‌ها وجود داشت، از جمله عدم لحاظ پتانسیل خودتجمعی آسفالتین‌ها در مدل‌سازی. علاوه بر این، ساختار مولکولی و وزن مولکولی آسفالتین مورد استفاده در محاسبات با مقادیر پذیرفته‌شده فعلی اختلاف داشت، که این مسئله باعث ایجاد سوالاتی در مورد تکرارپذیری نتایج در مواجهه با دانش جدید درباره ساختار آسفالتین شده است. معادلات مدل توسعه‌یافته توسط صباغی و همکاران برای تخمین این پارامترها به شرح زیر هستند:

$$\rho = 1.1767(MW)^{0.00398}(T)^{-0.0035} \quad (9-2)$$

$$\delta = 32.02(MW)^{0.0041}(T)^{-0.0991} \quad (10-2)$$

$$C_f = 182.74(MW)^{-1.1677}(T)^{1.13}\left(\frac{\bar{H}}{rpm}\right)^{0.125} \quad (11-2)$$

$$\bar{H} = \frac{\sum_{i=1}^N H_i}{N} \quad (12-2)$$

که در آن $\bar{H}$ زبری متوسط، MW جرم مولکولی آسفالتین، T دما، C_f ضریب تصحیح اثر ساختاری آسفالتین، δ پارامتر حلالیت، r فاصله، p فشار و m ثابت بی‌بعد هستند.

گونزالس و همکاران [۱۰۴] به بررسی پدیده رسوب آسفالتین ناشی از تزریق گاز (Gas-Induced Asphaltene Deposition) پرداختند و مفهوم دمای متقاطع (Crossover Temperature) را معرفی کردند. این دما به عنوان نقطه‌ای تعریف می‌شود که در بالا و پایین آن، حلالیت آسفالتین به دلیل تفاوت در پراکندگی متقابل به طور قابل توجهی تغییر می‌کند. از سوی دیگر، ژانگ و همکاران [۱۰۵] با استفاده از معادله حالت مکعبی به همراه تئوری مرتبط (Cubic Plus Association - CPA) و نظریه سیال آماری مرتبط زنجیره‌ای مختل (Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules - SAFT-CM)، به مدل‌سازی رفتار فازی آسفالتین پرداختند. این پژوهش‌ها بر این واقعیت تأکید دارند که درک و نمایش دقیق منحنی رسوب آسفالتین (Asphaltene Deposition Envelope) برای تدوین استراتژی‌های مؤثر در کاهش رسوب، امری حیاتی است. در این مطالعه، شش نمونه نفت خام به منظور ارزیابی کاربردپذیری مدل‌ها در پیش‌بینی و مدل‌سازی منحنی‌های فازی در شرایط تولید طبیعی و تزریق سیال مورد بررسی قرار گرفتند. اعمال دو مدل بر روی نفت خام ۱ از منطقه ماگوا در جنوب کویت نشان داد که پیش‌بینی‌های مبتنی بر معادله حالت مکعبی به همراه تئوری مرتبط، با داده‌های تجربی در محدوده دمایی مورد مطالعه، همخوانی مناسبی دارد. با این حال، مدل نظریه سیال آماری مرتبط زنجیره‌ای مختل در پیش‌بینی مرز بالایی منحنی رسوب، عملکرد ضعیف‌تری از خود نشان داد. تفاوت در منحنی‌های فازی پیش‌بینی‌شده توسط این دو مدل، ناشی از اختلاف در مکانیسم‌های رسوب در نظر گرفته‌شده توسط هر یک از آن‌ها بود. در مورد نفت خام ۲ با تزریق نیترژن، هر دو مدل نقطه حباب (Bubble Point) را به صورت جزئی بیش‌ازحد پیش‌بینی کردند. با این حال، مدل نظریه سیال آماری مرتبط زنجیره‌ای مختل در پیش‌بینی مرزهای فازی، عملکرد بهتری نسبت به معادله حالت مکعبی به همراه تئوری مرتبط داشت، در حالی که معادله حالت مکعبی به همراه تئوری مرتبط، پیش‌بینی دقیق‌تری از نقطه حباب ارائه داد. در نتیجه، مدل معادله حالت مکعبی به همراه تئوری مرتبط می‌تواند به عنوان ابزاری قابل اعتماد برای پیش‌بینی رسوب آسفالتین در شرایط تزریق و بدون تزریق مورد استفاده قرار گیرد. با این حال، مدل نظریه سیال آماری مرتبط زنجیره‌ای مختل نیازمند بهبود در بخش پیش‌بینی شرایط تزریق است تا قابلیت اطمینان و کاربردپذیری آن در صنعت نفت و گاز افزایش یابد.

پانوگنتی و همکاران [۱۰۶] روشی نوین برای مشخصه‌سازی نفت خام ارائه کردند تا انعطاف‌پذیری محاسبه پارامتر تعامل دوتایی را افزایش داده و زمان اجرای معادله حالت نظریه سیال آماری مرتبط زنجیره‌ای مختل را برای محاسبه رفتار فازی کاهش دهند. آن‌ها همچنین معادله حالت SAFT-CM را با معادله حالت مکعبی با استفاده از پارامترهای تنظیم‌شده تک‌گانه مقایسه کردند تا رفتار فازی در ترکیبات مختلف گاز تزریقی را مدل‌سازی کنند. نتایج نشان داد که معادله حالت مکعبی در پیش‌بینی‌ها به دلیل حساسیت به ترکیب گاز تزریقی و عملکرد ضعیف در مواردی که اندازه مولکول‌ها به طور قابل توجهی متفاوت است، با شکست مواجه می‌شود. در مقابل، معادله حالت SAFT-CM توافق خوبی با داده‌های تجربی داشت که نشان‌دهنده قابلیت اطمینان روش مشخصه‌سازی جدید و برتری این معادله حالت در محاسبه رفتار فازی بود.

پوناپالا و وارگاس [۱۰۷]، روش مشخصه‌سازی را اصلاح کردند و از آروماتیسیته (Aromaticity) و وزن‌های مولکولی به عنوان پارامترهای تنظیم‌شده استفاده کردند، در حالی که پانوگنتی و همکاران از وزن مولکولی ثابت بهره برده بودند. این اصلاح منجر به کاهش تعداد پارامترهای قابل تنظیم بدون کاهش دقت پیش‌بینی شد. با این حال، همان فرضیه تک‌پاشیدگی آسفالتین (Monodisperse Asphaltene) مورد استفاده قرار گرفت که سوالاتی در مورد کاربرد این روش در سیستم‌های چندپاشیده آسفالتین (Polydisperse Asphaltene) ایجاد می‌کند. پوناپالا و وارگاس و پانوگنتی و همکاران، روش مشخصه‌سازی آسفالتین را برای معادله حالت SAFT ارائه و بهبود بخشیدند تا تعداد پارامترهای قابل تنظیم مورد نیاز برای دستیابی به دقت مناسب در پیش‌بینی‌ها کاهش یابد. علاوه بر این، معادله حالت SAFT-CM برای مدل‌سازی سیستم‌های آسفالتین در نفت‌های خام مختلف، از جمله نفت خام برزیل و سیستم‌های فشار بالا، به کار گرفته شد [۱۰۸].

توکلی و همکاران [۱۰۹] نشان دادند که تفاوت قابل توجهی در مدل‌سازی آسفالتین به صورت تک‌پاشیده و چندپاشیده وجود دارد و روشی برای کاهش تعداد پارامترهای قابل تنظیم توسعه دادند. اخیراً، ابراهیمی و همکاران [۱۰۹] از معادله حالت SAFT-CM و معادله مدل جامد برای پیش‌بینی فشار شروع بالای آسفالتین (Upper Asphaltene Onset Pressure) با استفاده از سیال آروماتیک بهره بردند. آن‌ها حساسیت هر دو مدل به غلظت و نوع سیال را گزارش کردند و توافق خوبی بین پیش‌بینی‌های هر دو مدل و داده‌های تجربی مشاهده شد. با این حال، آن‌ها به توانایی معادله حالت SAFT-CM در دستیابی به توافق بهتر با داده‌های تجربی اشاره کردند.

۲-۲-۲- رویکرد کلوئیدی

رویکرد کلوئیدی، آسفالتین را به عنوان یک کلوئید در نظر می‌گیرد که توسط رزین‌های موجود در مخلوط نفت تثبیت شده و فرآیند رسوب‌گیری را به عنوان یک فرآیند غیرقابل بازگشت مدل‌سازی می‌کند [۱۱۰]. مفهوم وجود کلوئیدی آسفالتین طی سال‌ها با استفاده از ابزارهای مختلف به طور گسترده‌ای مورد تحقیق قرار گرفته است. این رویکرد برای اولین بار توسط نلستین [۱۱۱] و سپس توسط فایفر و سال [۱۱۲] معرفی شد. این مدل فرض می‌کند که برای حفظ پایداری مولکول‌های آسفالتین در نفت خام، باید مقدار مشخصی از رزین وجود داشته باشد، بنابراین مفهوم غلظت بحرانی میسل معرفی می‌شود. میسل‌ها به عنوان نتیجه‌ای از تجمع یا جذب متقابل کلوئیدها به دلیل کمبود رزین در مخلوط، شکل می‌گیرند. مدل‌های این دسته شامل مدل لئونتاریتیس و منصوری [۱۱۳]، مدل ویکتوروف و فیروزآبادی [۱۱۴] و مدل پان و فیروزآبادی [۱۱۵] هستند. از میان این مدل‌ها، مدل ویکتوروف و فیروزآبادی در پیش‌بینی رسوب آسفالتین تحت شرایط تیتراسیون عملکرد ضعیفی دارد، اما این نقص توسط توکلی و رویکرد کلوئیدی، آسفالتین را به عنوان یک کلوئید در نظر می‌گیرد که توسط رزین‌های موجود در مخلوط نفت تثبیت شده و فرآیند

رسوب‌گیری را به عنوان یک فرآیند غیرقابل بازگشت مدل‌سازی می‌کند. منصوری سهم قابل توجهی در توسعه نظریه کلوئیدی داشته است، از جمله توسعه مدل‌ها، پیش‌بینی نقطه شروع رسوب و کنترل آسفالتین.

پکرار و همکاران [۱۱۶] در مطالعه‌ای بر روی آسفالتین‌های Cerro Negro و Furrial با استفاده از NMR حالت مایع و جامد پیشنهاد کردند که آسفالتین‌های فاقد رزین سریع‌تر از آسفالتین‌های حاوی رزین به حالت تعادل ترمودینامیکی خود می‌رسند. این یافته از نظریه کلوئیدی آسفالتین که بر اساس آن، آسفالتین‌ها توسط رزین‌ها تثبیت شده و در نتیجه در نفت خام تحرک پیدا می‌کنند، پشتیبانی می‌کند. در مقابل، گونزالس و همکاران [۱۱۷] اخیراً خواص الکتروفوریتیک آسفالتین را در حضور یک عامل تجاری پراکنده‌کننده مورد بررسی قرار دادند تا وضعیت آسفالتین را به عنوان یک کلوئید یا یک مایع واقعی در نفت خام تعیین کنند. نویسندگان مشاهده کردند که حتی در صورتی که رزین بر روی مولکول‌های آسفالتین جذب شود، این امر تغییر قابل توجهی در تحرک الکتروفوریتیک مولکول‌های آسفالتین ایجاد نمی‌کند. نتیجه‌گیری آن‌ها این بود که فرضیه حالت کلوئیدی آسفالتین با مشاهدات تجربی هم‌خوانی ندارد.

۲-۳- تحقیقات انجام شده برای ارزیابی حلالیت و رسوب آسفالتین در نفت خام

۲-۳-۱- تأثیر دما بر رسوب و حلالیت آسفالتین

علاوه بر تأثیر عامل رسوب‌دهنده، دما نقش قابل توجهی در پایداری آسفالتین‌ها ایفا می‌کند و اثرات تأثیرگذار قابل توجهی بر فرآیند رسوب‌گذاری آسفالتین‌ها دارد. با افزایش دما، حلالیت آسفالتین‌ها افزایش یافته و در نتیجه جرم آسفالتین‌های رسوب‌کرده کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، کاهش ویسکوزیته مخلوط نفت و عامل رسوب‌دهنده با افزایش دما موجب افزایش نفوذپذیری مؤثر ذرات و تسریع فرآیند تجمع آسفالتین‌ها می‌شود. بنابراین، تأثیر دما بر رسوب‌گذاری آسفالتین‌ها همچنان موضوعی پیچیده و بحث‌برانگیز است [۱۱۸].

ماقبول و همکاران [۱۱۸] نشان دادند که در دماهای بالاتر، جرم آسفالتین‌های رسوب‌کرده کاهش یافته، اما زمان شروع رسوب‌گذاری کاهش می‌یابد که این امر ناشی از تأثیر ویسکوزیته بر تجمع آسفالتین‌ها است. در مقابل، بیوری [۱۱۹] و همکاران به این نتیجه رسیدند که افزایش دما منجر به افزایش نقطه شروع رسوب‌گذاری آسفالتین‌ها می‌شود، اگرچه در مورد کاهش بازده رسوب‌گذاری اجماع وجود دارد.

یانگ و همکاران [۱۲۰] اخیراً پیشنهاد کردند که بخش سنگین آسفالتین‌ها با افزایش دما نامحلول‌تر شده و رسوب‌گذاری آن‌ها افزایش می‌یابد. در مقابل، بخش سبک آسفالتین که وزن مولکولی متوسط کمتری دارد، با افزایش دما محلول‌تر شده و در نتیجه رسوب‌گذاری کمتری دارد. این نکته اهمیت تعیین ویژگی‌های دقیق آسفالتین‌ها را برای درک تأثیر دما بر فرآیند رسوب‌گذاری آن‌ها برجسته می‌سازد.

روش‌های مختلفی برای ارزیابی اثرات دما بر رسوب‌گذاری آسفالتین‌ها در تحقیقات علمی وجود دارد که شامل روش‌های آزمایشگاهی متنوعی می‌شود. به طور معمول، بیشتر این مطالعات منحنی‌های حلالیت آسفالتین‌ها را با استفاده از روش‌های مستقیم رسوب‌گذاری بررسی می‌کنند. این روش‌ها شامل تحلیل تدریجی رسوب‌گذاری آسفالتین‌ها و بررسی بازده مواد رسوب‌کرده است. از سوی دیگر، برخی مطالعات بر محتوای باقیمانده آسفالتین‌ها در محلول پس از فرآیند رسوب‌گذاری تمرکز کرده‌اند که به عنوان یک روش

غیرمستقیم برای بررسی حلالیت آسفالتین‌ها شناخته می‌شود و مزایای قابل توجهی در حساسیت و تطبیق پذیری در شرایط فشار بالا دارد [۱۱۸].

جالب توجه است که با وجود آنکه رسوب گذاری آسفالتین‌ها به عنوان فرآیندی کند و سینتیکی شناخته می‌شود، بسیاری از مطالعات تعادل فازی، با فرض زمان استاندارد ۲۴ ساعت برای رسیدن به تعادل، انجام شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که بازده رسوب گذاری آسفالتین‌ها در زمان‌های بیش از ۱۶ ساعت نیز تقریباً ثابت باقی می‌ماند، در حالی که اثرات سینتیکی در غلظت‌های بالاتر عامل رسوب‌دهنده به حداقل می‌رسد [۱۲۱].

الوز و همکاران تأثیر دما بر رسوب آسفالتین را با استفاده از n-هپتان به عنوان عامل رسوب‌دهنده مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها سه نفت خام برزیلی BR1، BR2 و BR3 را در دماهای ۵، ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد از طریق روش‌های مستقیم و غیرمستقیم آزمایش کردند. نتایج این مطالعه نشان داد که افزایش دما میزان رسوب آسفالتین را کاهش می‌دهد و آستانه رسوب را به دلیل افزایش حلالیت آسفالتین افزایش می‌یابد. مدل سازی‌ها، توزیع آسفالتین‌های با وزن مولکولی پایین و تجمع ترکیبات سنگین در شرایط اضافی n-هپتان را نشان داند [۱۲۲].

وزن مولکولی، چگالی و پارامتر حلالیت محیط نفت خام به عنوان ورودی‌های مدل‌های مبتنی بر محلول منظم برای رسوب آسفالتین‌ها در نظر گرفته می‌شوند. این ویژگی‌ها برای نفت‌های خام اولیه از آنالیز SARA (اشباع، آروماتیک، رزین، آسفالتین) و روابط موجود برای هر جزء SARA استخراج می‌شوند. با این حال، فرآیندهای ترمو- و هیدروکریکنگ می‌توانند این ویژگی‌ها را تغییر دهند و این تغییرات باید در مدل سازی حلالیت نفت‌های واکنش یافته لحاظ شوند. یارانتون و همکاران در مطالعه‌ای، وزن مولکولی و چگالی بخش‌های مختلف نفت خام را اندازه‌گیری کرده و تأثیر فرآیندهای ترمو- و هیدروکریکنگ بر ویژگی‌های بخش‌های SARA را مورد بحث قرار دادند. این ویژگی‌ها و روابط گام‌های اساسی در گسترش مدل‌های محلول منظم برای پیش‌بینی رسوب آسفالتین در جریان‌های پالایشگاهی به شمار می‌روند [۱۲۳].

مرزهای فازی مخلوط‌های n-پنتان و بیتومن در بازه دمایی ۲۱ تا ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد و فشارهایی تا ۱۴ مگاپاسکال تعیین شدند. در این مخلوط‌ها، تعادل‌های بخار-مایع و مایع-مایع شامل فاز غنی از حلال و فاز غنی از آسفالتین مشاهده گردید. فشارهای اشباع (مرز بخار-مایع) توسط جانستون و همکاران، با استفاده از یک سلول PVT و دستگاه سلول کور (Blind Cell)، در دماهای ۹۰ تا ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. همچنین، نقاط شروع رسوب آسفالتین یا مرزهای مایع-مایع، با میکروسکوپ فشار بالا در محدوده دمایی ۲۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد تعیین و داده‌های آن برای دماهای تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد برون‌یابی شدند. در دماهای پایین، فاز سنگین غنی از آسفالتین به شکل ذرات کریستالی پراکنده ظاهر می‌شود، اما با افزایش دما به بالاتر از حدود ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، این فاز به حالت مایع پیوسته در می‌آید که می‌توان نمونه‌هایی از آن را جمع‌آوری کرد. روش PVT برای جمع‌آوری و تحلیل فازهای مایع سنگین توسعه یافت تا میزان و ترکیب آسفالتین‌ها بر اساس حلال، مالتین و C5-آسفالتین (آسفالتین‌های نامحلول در n-پنتان) مشخص شود. دستگاه سلول کور نیز برای اندازه‌گیری هم‌زمان مقدار C5-آسفالتین در نمونه‌های مختلف طراحی شد. میزان رسوب آسفالتین (جرم C5-آسفالتین جدا شده در فاز سنگین) برای مخلوط‌های بیتومن و n-پنتان با ترکیب‌های اولیه ۵۰ تا ۹۰ درصد جرمی n-پنتان در دماهای ۲۱ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشارهایی تا ۱۳٫۸ مگاپاسکال اندازه‌گیری شد. ترکیبات فاز سنگین نیز برای مخلوط‌های اولیه ۵۹ تا ۷۲ درصد جرمی n-پنتان در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۴٫۸ مگاپاسکال تحلیل شدند. در نهایت، توانایی مدل حالت‌معادله مکعبی Peng-Robinson اصلاح شده در پیش‌بینی مرزهای فازی، میزان رسوب آسفالتین و ترکیب‌های فازی مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۲۴].

۲-۳-۲- ارزیابی حلایت و رسوب آسفالتین در نفت خام با روش‌های مختلف

چندین روش پیشرفته برای شناسایی نقطه آغاز رسوب آسفالتین در سیستم‌های نفتی مورد استفاده قرار گرفته است، از جمله فیلتراسیون، استخراج و گراویمتری، ویسکوزیمتری، میکروسکوپی نوری و رفراکتومتری [۱۲۵]. روش گراویمتری مبتنی بر اندازه‌گیری میزان آسفالتین باقی‌مانده در فاز نفتی پس از کاهش فشار است. زنده‌بودی و همکاران [۱۲۶] این روش را به کار گرفته و طی مجموعه‌ای از آزمایش‌ها، متغیرهایی نظیر وزن مولکولی، نسبت گاز به نفت و چگالی را در شرایط دما و فشار مختلف در یک سلول فشار-حجم-دما (PVT) مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعات، یک پوشش رسوب آسفالتین توسعه یافت که به عنوان مدلی ترمودینامیکی برای پیش‌بینی رفتار تعادلی فاز در نفت‌های سبک عمل کرده و به تعیین فشار نقطه حباب و میزان رسوب کمک می‌کند. دقت این روش به صحت تکنیک تحلیلی و فاصله بین مراحل فشار بستگی دارد که انجام این آزمایشات را بسیار زمان‌بر، پرهزینه و مستلزم حجم بالای نمونه می‌کند.

میکروسکوپی نوری نیز به طور گسترده برای بررسی سینتیک رسوب آسفالتین به کار رفته است. مقبول و همکاران [۱۱۸] تأثیر دما بر سینتیک رسوب آسفالتین را برای ترکیب‌های مختلف نفت خام مطالعه کردند. آنها نشان دادند که آسفالتین‌ها حتی پیش از رسیدن به دمای حداقل حلایت تخمینی شروع به رسوب می‌کنند، هرچند حلایت آنها در ترکیبات آروماتیک بالاتر است. این رفتار به کاهش ویسکوزیته سیستم نسبت داده شده که برخورد میان ذرات را افزایش داده و زمان شروع رسوب را تسریع می‌کند. با این حال، روش میکروسکوپی محدودیت‌هایی دارد؛ از جمله دشواری در تشخیص آغاز تجمع ذرات به دلیل اندازه بسیار کوچک آنها (حدود 0.2 میکرومتر) و کدر بودن نمونه که فرآیند تحلیل را پیچیده می‌سازد. علاوه بر این، حجم کم نمونه مورد بررسی ممکن است منجر به برآورد نادرست زمان آغاز رسوب آسفالتین شود.

شاخص شکست (RI) به عنوان ابزاری مفید برای تشخیص شروع رسوب آسفالتین شناخته می‌شود. این شاخص رابطه مستقیمی با قطبیت و قطبی شدن مولکول‌ها در نفت خام دارد. نفت‌های خام سنگین، به دلیل ساختار مولکولی پیچیده‌تر، شاخص شکست بالاتری نسبت به نفت‌های سبک‌تر دارند. افزودن عوامل رسوب‌دهنده‌ای مانند n -هیپتان به نفت خام، منجر به کاهش تدریجی مقدار RI می‌شود تا زمانی که رسوب آسفالتین آغاز شود و در این مرحله انحراف از روند خطی مشاهده می‌گردد. دقت اندازه‌گیری‌های RI به شفافیت نمونه بستگی دارد، بنابراین هرچه محیط کدرتر باشد، احتمال خطا در نتایج افزایش می‌یابد [۱۲۵].

همچنین، اندازه‌گیری ویسکوزیته برای ذرات معلق آسفالتین با توزیع اندازه‌های مختلف نیز مورد توجه قرار گرفته است. ویسکوزیمتری توسط فیروزینیا و همکاران [۱۲۷] به منظور بررسی تأثیر بازدارنده‌های رسوب آسفالتین به کار گرفته شد. با این حال، گرفتگی لوله‌های کلاهدک در ویسکومتر می‌تواند تعیین نقطه شروع رسوب را با مشکل مواجه کند.

روش‌های ذکر شده تاکنون ابزارهای مناسبی برای تعیین زمان شروع رسوب آسفالتین ارائه می‌دهند. با این حال، این روش‌ها معمولاً تنها یک پارامتر یا اطلاعات محدودی در مورد سیستم فراهم می‌کنند. در مقابل، تکنیک NMR میدان پایین به عنوان یک روش تحلیلی غیرمخرب و بسیار معتبر در صنعت نفت، اطلاعات گسترده‌ای در مورد ویسکوزیته، پروفایل نفت، منشأ هیدروکربن‌ها، محتوای آب، امولسیون‌ها، نفوذپذیری، تخلخل سنگ‌ها و رفتار مولکولی و ساختاری بخش‌های مختلف نفت خام ارائه می‌دهد. بنابراین، استفاده از NMR میدان پایین در مطالعات نفتی می‌تواند به صرفه‌جویی در انرژی، زمان و هزینه‌ها کمک کند [۱۲۸].

در مطالعات آسفالتین با استفاده از NMR میدان پایین، پرونلت و همکاران [۱۲۹] فلوکولاسیون آسفالتین را تشخیص داده و نشان دادند که تجمع‌های آسفالتین دارای الگوی مشخصی هستند که زمان‌های واپاشی (Relaxation Times) آن‌ها حدود ۱ میلی ثانیه

است. نرخ‌های واپاشی حلال به طور خطی با غلظت آسفالتین تغییر می‌کند و این تغییرات ناشی از تغییرات ویسکوزیته است. ایودوکیموف و همکاران [۱۳۰] نیز تجمع آسفالتین را از طریق اندازه‌گیری‌های واپاشی و ویسکوزیته دینامیکی در محلول‌های رقیق تولوئن مورد مطالعه قرار دادند. زیلینسکی و همکاران [۱۳۱] نیز تجمع آسفالتین در نفت خام را با استفاده از آزمایش‌های واپاشی و پخش NMR میدان پایین بررسی کردند. آن‌ها یک مدل نظری برای توضیح تقویت واپاشی توسط محتوای آسفالتین پیشنهاد دادند و نشان دادند که اثر واپاشی به اندازه خوشه‌های آسفالتین بستگی دارد.

یک روش تحلیلی نوآورانه برای ارزیابی پروفایل حلالیت آسفالتین‌ها توسط روگل و همکاران [۱۳۲] ارائه شده است. این روش از کروماتوگرافی مایع با فشار بالا (HPLC) بهره می‌گیرد اما به جای استفاده از ستون‌های معمولی، از فیلترهای تجاری برای نگهداری آسفالتین‌های رسوب‌یافته استفاده می‌کند. در این فرآیند، آسفالتین‌ها به تدریج، بر اساس پارامتر حلالیت خود، از حلالیت پایین‌تر به بالاتر حل می‌شوند و با کمک آشکارساز کروماتوگرافی، مقدار آنها اندازه‌گیری می‌گردد. داده‌های به‌دست‌آمده با پایداری آسفالتین‌ها مرتبط بوده و برای پیش‌بینی تمایل به رسوب و تعیین ویژگی‌های حلالیتی آنها قابل استفاده است. جایگزینی ستون‌های مرسوم با فیلترهای تجاری در این روش، تکرارپذیری را بهبود بخشیده، هزینه‌ها را کاهش داده و روش را برای تحلیل‌های روزمره ساده‌تر می‌کند. روش فیلتراسیون درون خطی نتایج قابل مقایسه‌ای با روش تیتراسیون کلاسیک ارائه می‌دهد اما به دلیل سرعت بالاتر، سادگی بیشتر و نیاز به حجم کمتر نمونه، ارجحیت دارد. علاوه بر این، این روش امکان توزیع‌بندی حلالیت آسفالتین‌ها را بدون نیاز به جداسازی اولیه نمونه فراهم می‌آورد. این ویژگی‌ها روش فیلتراسیون درون خطی را به ابزاری ارزشمند برای نظارت بر پایداری خوراک‌ها و محصولات در فرآیندهای پالایشگاهی تبدیل کرده است [۱۳۲].

در پژوهشی دیگر توسط روگل و همکاران، نسخه بهبودیافته‌ای از این روش توسعه یافت. در این نسخه نیز از HPLC استفاده شده اما فیلترهای تجاری جایگزین ستون‌های معمولی گردیدند. این تغییر منجر به تکرارپذیری و حساسیت بالاتر، کاهش حد تشخیص و امکان استفاده از جریان‌های پایین‌تر شده است. این ویژگی، سازگاری روش را با آشکارسازهای متنوع HPLC و تکنیک‌های تحلیلی مکمل نظیر GPC، MS و ICP که به جریان‌های پایین نیاز دارند، افزایش داده است. فیلترهای تجاری نه تنها مقرون‌به‌صرفه‌تر و با تغییرات کمتر هستند، بلکه عملکرد پایداری نسبت به ستون‌های دستی یا پر شده ارائه می‌دهند. این روش فیلتراسیون درون خطی به مقادیر کمی از نمونه نیاز داشته و تحلیل را در زمانی کمتر از ۱۰ دقیقه انجام می‌دهد. چنین مزایایی، این روش را به گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای صنعتی، به‌ویژه در نظارت بر فرآیندهای مرتبط با آسفالتین در صنعت نفت، تبدیل کرده است [۶۴].

در یک مطالعه، تأثیر دما بر تحلیل آسفالتین‌ها با استفاده از روش فیلتراسیون/حل دوباره در ستون بررسی شد. هدف این پژوهش، پیش‌بینی و شناسایی زود هنگام رسوب آسفالتین‌ها و جامدات در شرایط مخزن و فرآیندهای پالایشی با به‌کارگیری تکنیک‌های تحلیلی ساده، سریع و قابل اعتماد بود. در این تحقیق، یک روش تجربی نوین معرفی شد و نتایج تحلیل آسفالتین‌های n-هپتان و نمونه‌های نفتی شامل باقی‌مانده وکیوم (VR)، شکست حرارتی ویسکوزیته‌کاه (ویس‌بروکن) و فراوری شده با هیدروژن (هیدروپروسس شده) در محدوده دمایی ۳۵ تا ۱۹۵ درجه سانتی‌گراد ارائه گردید. تعادل‌های گرمی به‌طور مؤثر انجام شدند و حضور گونه‌های جذب‌شده روی سطح ستون شناسایی شد. مطابق با نتایج حاصل از روش وزنی، روش جدید نشان داد که محتوای آسفالتین‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد، در حالی که محتوای مالتن‌ها افزایش می‌یابد. رفتار مشابهی برای آسفالتین‌های جدا شده و نمونه‌های کامل نفتی شامل VR یا نمونه‌های فراوری شده با هیدروژن (هیدروپروسس شده) مشاهده شد. به‌طور کلی، مشخص شد که مقدار گونه‌های جذب‌شده با افزایش دما افزایش می‌یابد [۱۳۳].

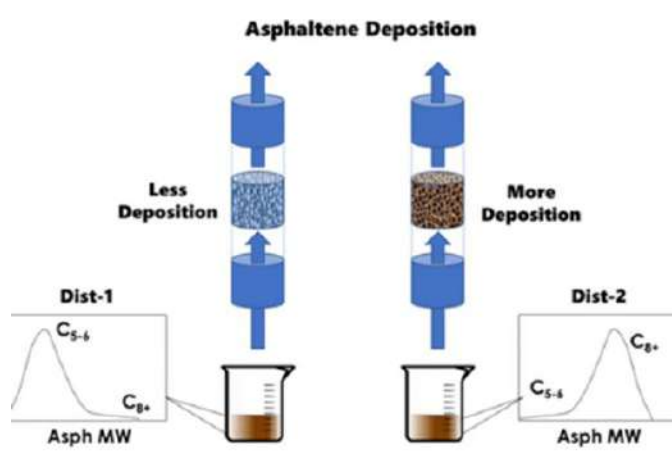
نگونه و همکاران تأثیر پارامترهای ساختاری آسفالتین‌ها بر حل‌پذیری آن‌ها، از جمله قطر ورق آروماتیک (La) و آروماتیسیته را بررسی کردند. قطر ورق آروماتیک با تجزیه و تحلیل باندهای D1 و G در طیف‌سنجی رامان تعیین شد، در حالی که آروماتیسیته از طریق نسبت قله‌های فرابنفش فرکانسی کربن آلیفاتیک به کربن آروماتیک محاسبه گردید. آسفالتین‌ها از پنج نمونه نفت خام مرده استخراج شدند. دو نوع آزمایش حل‌پذیری انجام شد: در آزمایش اول، آسفالتین‌ها در حلال‌های غیرقطبی (هیدروکربن‌های آروماتیک) و قطبی (اترهای حلقوی و آمین‌های آروماتیک) حل شده و با استفاده از پنتان دوباره رسوب کردند؛ در آزمایش دوم، آسفالتین‌ها در تولوئن حل شده و با استفاده از رسوب‌دهنده‌های غیرقطبی (آلکان‌ها) و قطبی (استرها) دوباره رسوب کردند. بزرگ‌ترین مقدار La معادل ۷/۳۴ نانومتر برآورد شد، در حالی که سایر آسفالتین‌ها دارای La در محدوده ۱/۵۲ تا ۲/۳۵ نانومتر بودند. La به‌طور یکنواخت با آروماتیسیته افزایش یافت که به‌طور معکوس با قابلیت پیوند هیدروژنی مرتبط بود. در مورد حلال‌های قطبی، تعاملات π - π غالب بودند که با افزایش اندازه هسته آروماتیک، پایداری آسفالتین بهبود یافت. در مقابل، برای رسوب‌دهنده‌های غیرقطبی، پیوند هیدروژنی عامل اصلی بود. این مطالعه نتیجه‌گیری کرد که برای جلوگیری از تجمع آسفالتین‌های با La بزرگ، استفاده از بازدارنده‌های قطبی ضروری است [۱۳۴].

به‌دلیل ساختار شیمیایی پیچیده، شناسایی و توصیف آسفالتین‌ها همچنان یک چالش بزرگ در صنعت نفت محسوب می‌شود. در مطالعه‌ای که توسط اوکی و همکاران انجام شد، طیف‌های دو بعدی NMR (^1H - ^1H و ^1H - ^{13}C هتروسته‌ای و ^1H - ^1H هومون هسته‌ای) برای بررسی ساختارهای شیمیایی آسفالتین‌ها در سطح مولکولی به‌کار گرفته شدند. این روش به‌ویژه برای تمایز بین محیط‌های ساختاری مختلف که سیگنال‌های آن‌ها در طیف‌های ^{13}C یک‌بعدی همپوشانی دارند، بسیار مفید است. طیف‌های NMR دو بعدی، تعاملات کوتاه‌برد و بلندبرد بین گروه‌های عملکردی مختلف در نمونه‌های آسفالتین را نشان دادند. بر اساس همبستگی‌های NMR بین پروتون‌ها و کربن‌ها، ساختارهای شیمیایی مختلفی از جمله هسته‌های پلی‌آروماتیک با زنجیره‌های آلیفاتیک، مشتقات پورفیرین و نمک‌های آلی پیشنهاد شد. علاوه بر این، با استفاده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، پارامترهای حلالیت هیلدبراند برای حلال‌های مختلف و دو ساختار آسفالتین بازبایی شده محاسبه شدند. نتایج حلالیت محاسبه‌شده با داده‌های تجربی و شبیه‌سازی‌های قبلی همخوانی داشت [۱۳۵].

پیش‌بینی پایداری آسفالتین‌ها در نفت خام‌های مختلف از جریان‌های تولیدی در صنعت نفت از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا این پیش‌بینی می‌تواند از مشکلات جدی ناشی از تشکیل رسوبات جامد در حین جریان نفت جلوگیری کند. این پیش‌بینی با استفاده از پارامتر حلالیت (δ) هر نفت خام، که از نقطه شروع رسوب آسفالتین‌ها به‌دست آمده از تیتراسیون با n-هپتان محاسبه می‌شود، امکان‌پذیر است. با این حال، بسیاری از نفت خام‌ها فاقد نقطه شروع رسوب مشخصی هستند، که این مشکل با افزودن یک نفت خام استاندارد قابل حل است. در یک تحقیق تأثیر نفت خام APS را بر شروع رسوب دو نمونه نفتی دیگر به نام‌های APA و APB بررسی شد. برای این منظور، بخش‌های آسفالتین C3I و C5I از APS استخراج شدند و تأثیر افزودن این نفت خام و بخش‌های آسفالتین آن به نمونه‌های نفتی APA و APB با انجام آزمایش‌هایی شامل تیتراسیون n-هپتان و تشخیص با طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک (NIR) ارزیابی شد. محاسبه پارامترهای حلالیت نفت خام‌هایی که نقطه شروع رسوب مشخصی ندارند، با افزودن نفت خام با نقطه شروع رسوب مشخص، منجر به خطاهای مختلفی بر اساس نوع نفت می‌شود. کوچک‌ترین خطاها زمانی به‌دست آمد که از پارامتر حلالیت سیستم حلال در نقطه شروع رسوب آسفالتین C3I (استخراج شده از نفت خام استاندارد) در تولوئن به‌عنوان پارامتر حلالیت مخلوط (δM) استفاده شد که با تیتراسیون n-هپتان تعیین شده بود [۱۳۶].

آسفالتین‌ها و مشکلات مرتبط با آن‌ها موضوع بسیاری از تحقیقات علمی بوده‌اند. با این حال، تجزیه و تحلیل عمیق ساختار آسفالتین‌ها و ارتباط آن با پایداری آسفالتین‌ها توسط مطالعات کمتری مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق جدید، تجزیه و تحلیل گسترده‌ای از ساختار آسفالتین‌های استخراج شده از نفت‌های سبک، متوسط و سنگین ارائه شده است برای این منظور، نتایج آنالیز عنصری، EDX، طیف‌سنجی جرمی، FTIR، NMR، XRD و SEM جمع‌آوری شد. در آسفالتین‌های نفت سنگین و همچنین زیرمجموعه با بیشترین حلالیت، محتوای هیدروژن و نسبت اتمی هیدروژن به کربن بالاتر، ماهیت آروماتیک پایین‌تر و حضور اولفین‌ها مشاهده شد. علاوه بر این، ساختار مولکولی آسفالتین‌های نفت سنگین و زیرمجموعه با بیشترین حلالیت دارای دامنه وسیع‌تری از توزیع جرم به بار (m/z)، زنجیره‌های جانبی آلکیل بلندتر و همچنین تعداد بیشتری از ورق‌های آروماتیک انباشته در نانوخوشه‌ها خود بودند. به طور کلی، آسفالتین‌های نفت سنگین ساختار مولکولی مشابه‌تری با زیرمجموعه‌های با بیشترین حلالیت داشتند، در حالی که آسفالتین‌های نفت سبک ساختاری مشابه با زیرمجموعه‌های کم‌حل‌پذیر داشتند. رسوب‌ابی ثباتی آسفالتین‌ها عمدتاً به تعاملات جذبی π - π بیشتر همراه با مانع فضایی کمتر نسبت داده شد [۱۳۷].

این واقعیت که آسفالتین‌ها یک بخش چندپراکندگی (پلی‌دیسپرس) هستند که در نفت خام وجود دارند و دارای توزیع گسترده‌ای از اندازه‌ها و ویژگی‌های مولکولی می‌باشند، به‌خوبی شناخته شده است. با این حال، در عمل، آسفالتین‌ها معمولاً هم در آزمایشگاه و هم در کارهای مدل‌سازی به‌عنوان یک بخش تک‌پراکندگی (مونودیسپرس) مورد بررسی قرار می‌گیرند. در تحقیقی که توسط خالل و همکاران انجام شد، آزمایش‌های رسوب آسفالتین با استفاده از دو مدل نفت با همان میزان کلی آسفالتین‌ها اما با توزیع‌های بخش چندپراکندگی (پلی‌دیسپرس) آسفالتین متفاوت، با استفاده از یک ستون رسوب‌گذاری پر از فشار و دمای بالا انجام شد (شکل ۳-۲). اگرچه آسفالتین‌های استفاده شده برای تهیه دو نفت از یک منبع استخراج شده بودند، اختلاف شدیدی در میزان رسوب آسفالتین مشاهده شد که به تفاوت در بخش چندپراکندگی (پلی‌دیسپرس) آسفالتین‌ها بین دو نمونه نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، با استفاده از طیف‌سنجی UV-vis، می‌توان برخی شباهت‌ها بین آروماتیسیت زیرمجموعه‌های آسفالتین به‌دست‌آمده از مکان‌های جغرافیایی مختلف مشاهده کرد. نتایج مدل‌سازی بینش‌های بیشتری در مورد تأثیر بخش چندپراکندگی (پلی‌دیسپرس) آسفالتین بر آغاز و میزان رسوب آسفالتین ارائه می‌دهند. نتایج ارائه شده در این تحقیق نشان می‌دهند که بخش چندپراکندگی (پلی‌دیسپرس) آسفالتین نقش عمده‌ای در تعیین تمایلات رسوب و رسوب‌گذاری آسفالتین‌ها در نفت‌های مختلف ایفا می‌کند [۱۳۸].



شکل ۳-۲- شماتیک از طراحی آزمایش در پژوهش [138]

آسفالت‌ها به عنوان ترکیبات سنگین نفت خام، تأثیر قابل توجهی بر جریان‌پذیری و ویسکوزیته نفت خام دارند. این ترکیبات همچنین امولسیون‌های آب در نفت را تثبیت می‌کنند، که فرآیند جداسازی آب از نفت در مراحل اولیه تصفیه نفت خام را پیچیده‌تر و پرهزینه‌تر می‌سازد. اندازه‌گیری آسفالت‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است، به‌ویژه برای شرکت‌های تولید نفت خام. روش‌های وزنی و طیف‌سنجی به عنوان تکنیک‌های پایه‌ای توسط استانداردهای بین‌المللی مانند ASTM و IP مورد استفاده قرار می‌گیرند. روشی جدید به عنوان اصلاحی از روش وزنی ASTM D6560 با استفاده از سانتریفوژ برای جداسازی آسفالت‌ها در نمونه‌های مختلف نفتی توسط ناگی و همکاران معرفی شده است. مزایای این روش جدید شامل زمان کم، قابلیت پردازش چندین نمونه و امکان اجرا در میدان‌های نفتی و آزمایشگاه است. علاوه بر این، این روش از تکرارپذیری، بازتولیدپذیری و دامنه کاری مناسبی نسبت به روش‌های مرجع وزنی ASTM و IP برخوردار است. بیشترین مقدار تکرارپذیری برای نمونه S1 (با کمترین محتوای آسفالت) ۸ درصد و کمترین مقدار آن برای نمونه S10 (با بیشترین محتوای آسفالت) ۳/۷۵ درصد بود. همچنین، بیشترین مقدار بازتولیدپذیری برای نمونه S1 معادل ۰/۱۷ درصد و کمترین مقدار آن برای نمونه‌های S9 و S10 برابر با ۰ درصد بود [۱۳۹].

چندین مطالعه آزمایشگاهی در تحقیقات علمی گزارش شده‌اند که برخی از آن‌ها از سیستم‌های رسوب‌گذاری ایستا و برخی دیگر از سیستم‌های پویا استفاده می‌کنند. عوامل رسوب‌دهنده متعددی مانند CO₂ در تحقیقات علمی بررسی شده‌اند که مکانیسم‌های منحصر به فردی داشته و با عوامل رسوب‌دهنده سبک‌تر متفاوت هستند. مونگر و تروگیلو [۱۴۰] رسوب‌گذاری مواد آلی جامد ناشی از تزریق CO₂ را بررسی کردند و تأکید کردند که رسوب‌گذاری نه تنها به ماهیت و نوع عوامل رسوب‌دهنده، بلکه به سیستم نفت خام-نمک-سنگ نیز بستگی دارد. ارتباط بین ترکیب نفت خام و میزان رسوب، مستقل از ویژگی‌های فیزیکی که نشان‌دهنده سنگینی نفت خام هستند، بوده و به محتوای آسفالتین مرتبط است [۱۴۱].

فوتلند و همکاران [۱۴۲] یک بررسی آزمایشگاهی برای کمی‌سازی رسوب‌گذاری آسفالتین با استفاده از هدایت الکتریکی نفت خام انجام دادند، زیرا هدایت الکتریکی به دلیل حضور عوامل رسوب‌دهنده به طور ناگهانی تغییر می‌کند. رویکرد آن‌ها بر اساس محدودیت‌های روش‌های شناخته‌شده مانند تحلیل گراویمتری، اندازه‌گیری کشش سطحی و روش‌های انتشار نور در پیش‌بینی و کمی‌سازی رسوب‌گذاری آسفالتین بود. این تکنیک از یک سلول هدایت الکتریکی استفاده کرد و یافته‌های آن با استفاده از تحلیل گراویمتری تأیید شد که نتایج آن با پیش‌بینی‌ها مطابقت نزدیکی داشت. با این حال، این تکنیک دارای محدودیت‌هایی در روش القایی (Induction Method) است. علاوه بر این، هگزان و هپتان به عنوان عوامل رسوب‌دهنده استفاده شدند، اما هیچ ارتباطی در مورد تأثیر سایر عوامل سبک‌تر اعمال نشد.

زنگنه و همکاران [۱۴۳] با استفاده از یک میکروسکوپ با وضوح بالا و نرم‌افزار پردازش تصویر، رفتار دینامیکی آسفالتین را تحلیل کردند تا میزان رسوب و توزیع اندازه ذرات آسفالتین را کمی‌سازی کنند. آن‌ها از آسفالتین استخراج‌شده از یک میدان نفتی در ایران برای ایجاد نمونه‌های نفت خام سنتزی استفاده کردند و آزمایش‌ها را در دو مرحله، با و بدون تزریق CO₂، انجام دادند. نتایج نشان داد که با افزایش درصد مولی CO₂ تزریق‌شده، رسوب آسفالتین افزایش می‌یابد و حداقل درصد مولی CO₂ مورد نیاز برای شروع رسوب‌گذاری ۱۰ درصد بود.

جوپال و همکاران [۱۴۴] با استفاده از طیف‌سنجی جرمی سیکلوترون یونی با تبدیل فوریه (FT-ICR MS)، رسوب‌گذاری آسفالتین را در یک چاه که دچار مشکل رسوب‌گذاری بود، در وایومینگ بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند که فرآیند رسوب‌گذاری در

شرایط میدانی به طور قابل توجهی کندتر از رسوب گذاری سریع که در پروتکل استاندارد آزمایشگاهی آماده سازی آسفالتین رخ می دهد، انجام می شود.

سیفرید و همکاران [۱۴۵] با گسترش تحقیق بوک و همکاران [۱۴۶]، رسوب گذاری آسفالتین در جریان مویرگی را مطالعه کردند. آن ها از یک مجموعه جریان مویرگی استفاده کردند و ضخامت هیدرودینامیکی رسوب آسفالتین را با استفاده از معادله هاگن-پوازوی مدل سازی کردند. تأثیر جزء عامل رسوب دهنده و سرعت جریان بر نرخ و سینتیک رسوب گذاری آسفالتین بررسی شد و نتایج نشان داد که این پارامترها به طور مستقیم بر نرخ رسوب گذاری تأثیر می گذارند. این یافته با گزارش نابزار و آگیلا [۱۴۷] در تضاد است که احتمالاً به دلیل تفاوت در سرعت های جریان استفاده شده است. چایسونتریوتین و همکاران [۱۴۸] در مطالعه ای بر روی تجمع و رسوب گذاری آسفالتین با استفاده از دستگاه مویرگی، مشاهده کردند که نرخ رسوب گذاری با کارایی برخورد آسفالتین همبستگی ندارد و نتیجه گرفتند که دستگاه محدودیتی برای انتقال جرم در سیستم ایجاد می کند.

ژوانگ و همکاران [۱۴۹] افزایش ضخامت رسوب های آسفالتین را با استفاده از یک میکروکانال شفاف مجهز به میکروسکوپ سه بعدی گزارش کردند. آن ها مشاهده کردند که ضخامت رسوب با حجم کل تزریق عامل رسوب دهنده افزایش می یابد و بینشی بصری از رسوب گذاری در سطح میکرو ارائه می دهد. همچنین، نسبت n -هپتان/تولون مورد استفاده در تهیه نمونه بر رسوب گذاری آسفالتین تأثیر گذاشت. افزایش این نسبت منجر به لخته شدن در تمام محدوده های فشار شد، در حالی که کاهش آن باعث تشکیل ذرات تجمعی کوچک تر شد که لخته نمی شدند. بنابراین، تعیین حداقل نسبت n -هپتان/تولون ضروری است. ساختارهای مولکولی مختلف مشاهده شده در دو نمونه نفت خام نشان داد که هرچه تعداد زنجیره ها در ساختار بیشتر باشد، تمایل به تشکیل تجمعات و رسوب ها بیشتر است. علاوه بر این، نویسندگان [۱۵۰] استدلال کردند که تأثیر دما بر رسوب گذاری آسفالتین به اندازه ترکیب شیمیایی و فشار مشهود نیست، در حالی که برخی دیگر ادعا می کنند که در مورد تزریق CO_2 ، افزایش دما باعث تشدید لخته شدن ذرات آسفالتین و تشکیل ذرات بزرگ تر می شود که با نتایج نیلسن و همکاران [۱۵۱] مطابقت دارد.

سراجی و همکاران [۱۵۲] جذب آسفالتین در شرایط جریان پویا را با استفاده از سه نمونه مختلف آسفالتین نفت خام و محیط های مختلف (کلسیت، کوارتز و دولومیت) و طیف سنجی UV-Vis بررسی کردند. آن ها یافته های خود را با داده های آزمایشگاهی تطبیق دادند و از تئوری جذب/واجذب فعال برای مدل سازی فرآیند جذب استفاده کردند. این مدل سازی شامل دو مکانیسم بود: جذب کنترل شده با سینتیک و جذب کنترل شده با تعادل لانگمویر. نتایج نشان داد که جذب آسفالتین عمده توسط سینتیک کنترل می شود و نه توسط تعادل، که این یافته با تحقیقات پیشین در تضاد است. علاوه بر این، وابستگی سینتیک جذب به غلظت آسفالتین و سرعت جریان به وضوح مشخص شد. با افزایش سرعت جریان، نرخ جذب کاهش یافت، اما مکانیسم دقیق کنترل کننده این پدیده، که می تواند ناشی از اثر برشی، جداسازی منطقه یا زمان اقامت باشد، مورد بررسی قرار نگرفت.

کالینز و ملروز [۱۵۳] تأیید کردند که وجود یک لایه نازک آب بر سطح سنگ، جذب آسفالتین را کاهش می دهد، اما نمی تواند به طور کامل از جذب آن بر سطح جلوگیری کند. آسفالتین ترجیحاً بر روی کانی های رسی جذب می شود [۱۵۴]. دویی و واکسمن [۱۵۵] جذب آسفالتین بر روی کانی های رسی، کربنات و سیلیس را با استفاده از مخلوط های تولون/دودکان، کلروفرم و تولون به عنوان حلال ها بررسی کردند. آزمایش های جذب، واجذب و ترشوندگی نشان دادند که آسفالتین در غلظت های پایین در مخلوط تولون/دودکان بهتر از سایر حلال ها حل می شود. ایزوترم لانگمویر نوع I برای مخلوط تولون/دودکان مشاهده شد، در حالی که نوع II برای نیتروبنزن ثبت گردید. این نتایج نشان دهنده جذب تک لایه و چند لایه برای هر دو سیال است. علاوه بر این، برخلاف هیستریزیس جذب بخار و گاز، روند واجذب به سمت چپ منحنی جذب جابه جا شد. در حالی که هیستریزیس آسفالتین بر روی کائولین در سمت

راست منحنی جذب قرار داشت، که نشان‌دهنده وابستگی روند به غلظت محلول آسفالتین است. انحراف از خطی بودن نمودار غلظت آسفالتین در برابر لگاریتم کشش سطحی نشان می‌دهد که مولکول‌های آسفالتین آمفیفیل‌های فعال سطحی هستند، که این موضوع برای حلال‌هایی مانند پیریدین صادق است [۱۵۶]. خرملی و همکاران [۱۵۷] کارایی استفاده از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیش را در مدل‌سازی جذب آسفالتین بر روی سنگ‌های مخزن کربناته و ماسه‌ای گزارش کردند. با این حال، همان‌طور که سراجی و همکاران [۱۵۱] اشاره کردند، هیچ یک از این دو مدل به‌طور دقیق سینتیک جذب را نشان نمی‌دهند.

کرد و همکاران [۱۵۸] رسوب‌گذاری آسفالتین در سنگ‌های کربناته را با استفاده از آزمایش‌های سیلاب‌زنی هسته و نمونه‌های هسته با توزیع اندازه منافذ مختلف بررسی کردند تا مکانیسم‌های حاکم بر رسوب‌گذاری آسفالتین را مشخص کنند. آزمایش‌ها برای ارائه بینشی در مورد مکانیسم غالب در رسوب‌گذاری آسفالتین در سنگ‌های کربناته انجام شدند، با در نظر گرفتن مکانیسم‌های ذکر شده در تحقیق که شامل رسوب‌گذاری سطحی، گرفتگی ذرات و گرفتگی گلوگاه منافذ هستند. نویسندگان نتیجه گرفتند که مکانیسم رسوب‌گذاری سطحی مسئول ۵۰ تا ۷۵ درصد آسیب به نفوذپذیری است و از رفتار نمایی پیروی می‌کند. همچنین، یک مکانیسم جدید (باز شدن گلوگاه منافذ) مشاهده شد که مسئول افزایش نفوذپذیری به دلیل سرعت بالای سیال است. اگرچه تأثیر آن از نظر کمی کوچک است، اما گلوگاه منافذ را برای جریان باز نگه می‌دارد. علاوه بر این، مشاهده شد که رسوب‌گذاری به شدت به سرعت سیال وابسته است، به عبارت دیگر، کاهش سرعت سیال پیش‌نیاز رسوب‌گذاری آسفالتین است. با شناسایی این مکانیسم جدید توسط نویسندگان، یک آزمایش طراحی‌شده مناسب برای پیاده‌سازی این مکانیسم جدید در مدل‌های مورد استفاده برای پیش‌بینی رسوب‌گذاری آسفالتین مورد نیاز است.

توکلی و همکاران [۱۵۹] رسوب‌گذاری آسفالتین را در محیط‌های رسوبی مختلف با استفاده از میکروبالانس کریستال کوارتز با پراکندگی برای بررسی جذب آسفالتین بر روی سه سطح (طلا، اکسید آهن و فولاد کربنی) مطالعه کردند. برای شبیه‌سازی تغییر در محیط رسوبی، نویسندگان سطوح رسوب‌دهنده سیستم، دما، پلی‌دیسپرسیته آسفالتین، سرعت جریان و حلال مورد استفاده را تغییر دادند. مشاهده شد که فرآیند جذب توسط سینتیک جذب کنترل می‌شود و برای زمان‌های اولیه و طولانی، ثابت نرخ جذب به ترتیب کاهش و افزایش یافت. علاوه بر این، سطوح مختلف ترتیب رسوب‌گذاری را به صورت فولاد کربنی، اکسید آهن و طلا نشان دادند. به همین ترتیب، توکلی و همکاران [۱۶۰] مطالعه‌ای بر روی رسوب‌گذاری آسفالتین با استفاده از تکنیک مشابه مقاله قبلی خود [۱۵۹] انجام دادند، اما این بار از نفت خام واقعی استفاده کردند. یافته‌ها تفاوتی نداشتند، زیرا تغییرات فرکانس و پراکندگی رفتار ویسکوالاستیک را همان‌طور که در مورد نفت مدل بود، نشان دادند. یافته‌ها همچنین نشان داد که فرآیند جذب اولیه و طولانی‌مدت به ترتیب توسط سینتیک جذب، انتشار و انتقال همرفتی کنترل می‌شود. این با نتیجه‌گیری قبلی نویسندگان هنگام استفاده از نفت سنتزی مطابقت دارد. علاوه بر این، تحلیل حساسیت نشان داد که پارامترهای سینتیکی تأثیر قابل توجهی بر فرآیند رسوب‌گذاری دارند و اثر ثابت تجمع پس از مدت طولانی آشکار می‌شود.

لین و همکاران [۱۶۱] مکانیسم غالب رسوب‌گذاری آسفالتین را با استفاده از یک دستگاه میکروسیال بررسی کردند. به همین ترتیب، توکلی و همکاران [۱۶۲] رسوب‌گذاری آسفالتین را با استفاده از یک مجموعه آزمایشی نوآورانه، دستگاه میکروسیال و شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) مطالعه کردند این مجموعه نوآورانه امکان مطالعه مقرون به صرفه‌تر و قابل اعتمادتر فرآیند رسوب‌گذاری را فراهم می‌کند. علاوه بر این، دستگاه میکروسیال بینشی بصری و دقیق از عامل کنترل‌کننده فرآیند رسوب‌گذاری ارائه می‌دهد. نویسندگان از دو نمونه سنگ ماسه‌ای (با نفوذپذیری متفاوت)، دو نمونه نفت خام، دو سرعت جریان (۶ و ۶۰ فوت در روز) و دو عامل رسوب‌دهنده (n-پنتان و n-پنتان) برای شبیه‌سازی جریان سیال از طریق محیط متخلخل

استفاده کردند و آزمایش‌ها در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شدند. نتایج حاصل از آزمایش‌های سیلاب‌زنی هسته نشان داد که در مورد آسفالتین C5، رسوب‌گذاری قابل توجهی رخ نمی‌دهد. با این حال، بر اساس افت فشار مشاهده‌شده، آسفالتین C7 (شبه جامد) به احتمال بیشتری نسبت به آسفالتین C5 رسوب کرده و فضای منافذ را مسدود می‌کند، به‌ویژه در تشکیلات با نفوذپذیری کم. این به این دلیل است که آسفالتین C7 در مقایسه با آسفالتین C5 که شبه مایع است و می‌تواند با نیروهای برشی یا سرعت جریان بالا کاهش یابد، به سختی با نیروهای برشی حذف می‌شود. این همچنین تأثیر خود-جذبی قوی آسفالتین را به عنوان یک عامل اصلی در رسوب‌گذاری برجسته کرد و نشان داد که تجمعات کوچک و بزرگ منجر به مکانیسم‌های مختلف رسوب‌گذاری و آسیب به تجهیزات در محیط‌های متخلخل می‌شوند. با این حال، نویسندگان مکانیسم گرفتگی گلوگاه منافذ را در مدل خود در نظر نگرفتند و فقط رسوب‌گذاری سطحی و گرفتگی ذرات را در نظر گرفتند. علاوه بر این، مدل‌سازی کاهش نفوذپذیری با استفاده از آزمایش میکروکانال به وضوح ارائه نشد، زیرا روندها رابطه خطی بین حجم تزریق‌شده منافذ و کاهش نفوذپذیری را نشان دادند، که تأیید نشد.

فهرست

- [۱] I. Santos, P. Oliveira, and C. Mansur, "Factors that affect crude oil viscosity and techniques to reduce it: A review," *Brazilian Journal of Petroleum and gas*, vol. 11, no. 2, 2017, doi: 10.5419/bjpg2017-0010.
- [۲] A. I. Neamah, "Separation of the petroleum system," *The Hilltop Review*, vol. 7, no. 1, p. 11, 2014.
- [۳] J. S. Chapter, "1-Heavy Oil, Extra Heavy Oil, and Tar Sand Bitumen," *Heavy oil recovery and upgrading*, pp. 3-47, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813025-4.00001-5>.
- [۴] N. M. Aljamali and N. S. Salih, "Review on chemical separation of crude oil and analysis of its components," *Journal of Petroleum Engineering & Technology*, vol. 11, no. 2, pp. 35-49p, 2021.
- [۵] N. A. o. Sciences, D. o. Earth, L. Studies, B. o. C. Sciences, and C. o. t. E. o. D. B. o. t. Environment, *Spills of diluted bitumen from pipelines: A comparative study of environmental fate, effects, and response*. National Academies Press, 2016.
- [۶] M. Riazi, *Characterization and properties of petroleum fractions*. ASTM international, 2005.
- [۷] J. G. Speight, *The chemistry and technology of petroleum*. CRC press, 2006.
- [۸] E. B. Overton, T. L. Wade, J. R. Radović, B. M. Meyer, M. S. Miles, and S. R. Larter, "Chemical composition of Macondo and other crude oils and compositional alterations during oil spills," *Oceanography*, vol. 29, no. 3, pp. 50-63, 2016.
- [۹] M. Yakubov, G. Abilova, S. Yakubova, and N. Mironov, "Composition and properties of heavy oil resins," *Petroleum Chemistry*, vol. 60, no. 6, pp. 637-647, 2020, doi: <https://doi.org/10.1134/S0965544120060109>.
- [۱۰] Y. Li, D. Hou, X. Cheng, X. Han, and C. Niu, "Geochemical characteristics and significance of aromatic hydrocarbons in crude oil from the East Fukang Sag, Junggar Basin, NW China,"

- Frontiers in Earth Science*, vol. 10, p. 1031367, 2023, doi: <https://doi.org/10.3389/feart.2022.1031367>.
- [١١] A. T. Lawal, "Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review," *Cogent Environmental Science*, vol. 3, no. 1, p. 1339841, 2017, doi: <https://doi.org/10.1080/23311843.2017.1339841>.
- [١٢] D. Stratiev, I. Shishkova, I. Tankov, and A. Pavlova, "Challenges in characterization of residual oils. A review," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 178, pp. 227-250, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.026>.
- [١٣] S. Fakher, M. Ahdaya, M. Elturki, and A. Imqam, "Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil," *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, vol. 10, pp. 1183-1200, 2020, doi: <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00811-5>.
- [١٤] I. Mohammed, M. Mahmoud, D. Al Shehri, A. El-Husseiny, and O. Alade, "Asphaltene precipitation and deposition: A critical review," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 197, p. 107956, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107956>.
- [١٥] S. Alimohammadi, S. Zendeheboudi, and L. James, "A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips," *Fuel*, vol. 252, pp. 753-791, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016>.
- [١٦] F. M. Adebisi, "An insight into asphaltene precipitation, deposition and management stratagems in petroleum industry," *Journal of Pipeline Science and Engineering*, vol. 1, no. 4, pp. 419-427, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpse.2021.08.006>.
- [١٧] S. Fakher and A. Imqam, "Asphaltene precipitation and deposition during CO₂ injection in nano shale pore structure and its impact on oil recovery," *Fuel*, vol. 237, pp. 1029-1039, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.039>.
- [١٨] K. Gharbi, K. Benyounes, and M. Khodja, "Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 158, pp. 351-360, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.062>.
- [١٩] J. Jennings, D. Growney, H. Brice, O. Mykhaylyk, and S. Armes, "Application of scattering and diffraction techniques for the morphological characterization of asphaltenes," *Fuel*, vol. 327, p. 125042, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125042>.
- [٢٠] S. Enayat, M. Tavakkoli, A. Yen, S. Misra, and F. M. Vargas, "Review of the current laboratory methods to select asphaltene inhibitors," *Energy & Fuels*, vol. 34, no. 12, pp. 15488-15501, 2020, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02504>.
- [٢١] Z. Rashid, C. D. Wilfred, N. Gnanasundaram, A. Arunagiri, and T. Murugesan, "A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 176, pp. 249-268, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.004>.
- [٢٢] M. Kamkar and G. Natale, "A review on novel applications of asphaltenes: A valuable waste," *Fuel*, vol. 285, p. 119272, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119272>.
- [٢٣] M. A. Ahmed, G. H. Abdul-Majeed, and A. K. Alhuraishawy, "An integrated review on asphaltene: definition, chemical composition, properties, and methods for determining onset precipitation," *SPE Production & Operations*, vol. 38, no. 02, pp. 215-242, 2023, doi: <https://doi.org/10.21-212310/18PA>.
- [٢٤] A. B. Stankiewicz, *Prediction of asphaltene deposition risk in E&P operations*. American Institute of Chemical Engineers, 2002.
- [٢٥] F. Soorghali, A. Zolghadr, and S. Ayatollahi, "Effect of resins on asphaltene deposition and the changes of surface properties at different pressures: a microstructure study," *Energy & fuels*, vol. 28, no. 4, pp. 2415-2421, 2014, doi: <https://doi.org/10.1021/ef500020n>.

- [۲۶] J. Kuang *et al.*, "Investigation of asphaltene deposition at high temperature and under dynamic conditions," *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 12, pp. 12405-12415, 2018, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03318>.
- [۲۷] M. A. Buriro and M. T. Shuker, "Asphaltene prediction and prevention: A strategy to control asphaltene precipitation ",in *SPE/PAPG Pakistan Section Annual Technical Conference*, 2012: SPE, pp. SPE-163129-MS, doi: <https://doi.org/10.2118/163129-MS> .
- [۲۸] H. Xue *et al.*, "Asphaltene precipitation trend and controlling its deposition mechanism," *Natural Gas Industry B*, vol. 9, no. 1, pp. 84-95, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2021.12.001>.
- [۲۹] S. I. Ali, Z. Awan, and S. M. Lalji, "Laboratory evaluation experimental techniques of asphaltene precipitation and deposition controlling chemical additives," *Fuel*, vol. 310 ,p. 122194, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122194>.
- [۳۰] M. Ashtari, M. Bayat, and M. Sattarin, "Investigation on asphaltene and heavy metal removal from crude oil using a thermal effect," *Energy & fuels*, vol. 25, no. 1, pp. 300-306, 2011 ,doi: <https://doi.org/10.1021/ef100986m>.
- [۳۱] M. Hassanzadeh and M. Abdouss, "A comprehensive review on the significant tools of asphaltene investigation. Analysis and characterization techniques and computational methods," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 208, p. 109611, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109611>.
- [۳۲] L. Nyadong *et al.*, "High-field orbitrap mass spectrometry and tandem mass spectrometry for molecular characterization of asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 3 ,no. 1, pp. 294-305, 2018, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03177>.
- [۳۳] F. Trejo, J. Ancheyta, T. Morgan, A. Herod, and R. Kandiyoti, "Characterization of asphaltenes from hydrotreated products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD," *Energy & fuels*, vol. 21, no. 4, pp. 2121-2128, 2007, doi: <https://doi.org/10.1021/ef060621z>.
- [۳۴] D. F. Smith, G. C. Klein, A. T. Yen, M. P. Squicciarini, R. P. Rodgers, and A. G. Marshall, "Crude oil polar chemical composition derived from FT– ICR mass spectrometry accounts for asphaltene inhibitor specificity," *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 5, pp. 3112-3117, 2008, doi: <https://doi.org/10.1021/ef800036a>.
- [۳۵] T. M. Pereira *et al.*, "FT-ICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out," *Fuel*, vol. 131, pp. 49-58, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.049>.
- [۳۶] E. Rezaee Nezhad, F. Heidarizadeh, S. Sajjadifar, and Z. Abbasi, "Dispersing of Petroleum Asphaltenes by Acidic Ionic Liquid and Determination by UV-Visible Spectroscopy," *Journal of Petroleum Engineering*, vol. 2013, no. 1, p. 203036, 2013, doi: <https://doi.org/10.1155/2013/203036>.
- [۳۷] S. Ok and T. K. Mal, "NMR spectroscopy analysis of asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 33, no. 11, pp. 10391-10414, 2019, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02240>.
- [۳۸] Y. M. Ganeeva, T. Yusupova, E. Barskaya, E. Okhotnikova, and V. Morozov, "ESR Spectroscopy in Geochemical Studies of Asphaltenes of Crude Oils from Tatarstan Oil Fields," *Petroleum Chemistry*, vol. 63, no. 4, pp. 403-404, 2023, doi: <https://doi.org/10.1134/S0965544123030179>.
- [۳۹] F. Ahmadinouri, P. Parvin, and A. R. Rabbani, "Assessment of asphaltene and resin fractions in crude oil using laser-induced fluorescence spectroscopy based on modified Beer-Lambert (LIFS-MBL) ",*Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 304, p. 123314, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123314>.
- [۴۰] I. Zojaji, A. Esfandiaran, and J. Taheri-Shakib, "Toward molecular characterization of asphaltene from different origins under different conditions by means of FT-IR spectroscopy," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 289, p. 102314, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102314>.

- [٤١] J. S. Riedeman, N. R. Kadasala, A. Wei, and H. I. Kenttämä, "Characterization of asphaltene deposits by using mass spectrometry and Raman spectroscopy," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 2, pp. 805-809, 2016, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02002>.
- [٤٢] H. J. Guzmán, F. Isquierdo, L. Carbognani, G. Vitale, C. E. Scott, and P. Pereira-Almao, "X-ray photoelectron spectroscopy analysis of hydrotreated athabasca asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 10, pp. 10706-10717, 2017, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01863>.
- [٤٣] V. Bansal, M. Patel, and A. Sarpal, "Structural aspects of crude oil derived asphaltenes by NMR and XRD and spectroscopic techniques," *Petroleum science and technology*, vol. 22, no. 11-12, pp. 1401-1426, 2004, doi: <https://doi.org/10.1081/LFT-200027776>.
- [٤٤] J. Jestin and L. Barré, "Application of NMR solvent relaxation and SAXS to asphaltenes solutions characterization," *Journal of dispersion science and technology*, vol. 25, no. 3, pp. 341-347, 2004, doi: <https://doi.org/10.1081/DIS-120037682>.
- [٤٥] J. C. Forsythe *et al.*, "A geological model for the origin of fluid compositional gradients in a large Saudi Arabian oilfield: An investigation by two-dimensional gas chromatography (GC×GC) and asphaltene chemistry," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 9, pp. 5666-5680, 2015, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01192>.
- [٤٦] A. Karevan, H. Sadeghi Yamchi, M. Aghajamali, M. Zirrahi, and H. Hassanzadeh, "Automated high-performance liquid chromatography for SARA analysis (SARA-HPLC)," *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 21, pp. ٢٠٢١, ١٧٦٥٠-١٧٦٤٢, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02837>.
- [٤٧] C. Shi, L. Xie, L. Zhang, X. Lu, and H. Zeng, "Probing the interaction mechanism between oil droplets with asphaltenes and solid surfaces using AFM," *Journal of colloid and interface science*, vol. 558, pp. 173-181, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.092>.
- [٤٨] B. Schuler *et al.*, "Overview of asphaltene nanostructures and thermodynamic applications," *Energy & Fuels*, vol. 34, no. 12, pp. 15082-15105, 2020, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00874>.
- [٤٩] F. Trejo, J. Ancheyta, and M. S. Rana, "Structural characterization of asphaltenes obtained from hydroprocessed crude oils by SEM and TEM," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 1, pp. 429-439, 2009, doi: <https://doi.org/10.1021/ef8005405>.
- [٥٠] S. Acevedo, K. Guzman, and O. Ocanto, "Determination of the number average molecular mass of asphaltenes (M_n) using their soluble A2 fraction and the vapor pressure osmometry (VPO) technique," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 3, pp. 1809-1812, 2010, doi: <https://doi.org/10.1021/ef9012714>.
- [٥١] Y. Liu, Q. Yao, M. Sun, and X. Ma, "Catalytic fast pyrolysis of coal tar asphaltene over zeolite catalysts to produce high-grade coal tar: An analytical Py-GC/MS study," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 156, p. 105127, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105127>.
- [٥٢] A. Soleymanzadeh, A. Rahmati, M. Yousefi, and B. Roshani, "Theoretical and experimental investigation of effect of salinity and asphaltene on IFT of brine and live oil samples," *Journal of Petroleum Exploration and Production*, vol. 11, pp. 769-781, 2021, doi: <https://doi.org/10.1007/s13202-020-01020-1>.
- [٥٣] A. K. Ghosh, P. Chaudhuri, B. Kumar, and S. S. Panja, "Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies," *Fuel*, vol. 185, pp. 541-554, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.031>.
- [٥٤] K. Mannistu, H. Yarranton, and J. Masliyah, "Solubility modeling of asphaltenes in organic solvents," *Energy & fuels*, vol. 11, no. 3, pp. 615-622, 1997, doi: <https://doi.org/10.1021/ef9601879>.
- [٥٥] M. P. Santos, M. L. Paredes, and E. R. Lima, "Effect of temperature on the appearance of flocculated asphaltene in an unperturbed unstable American shale oil: Insights from a colloidal

- modeling," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 679, p. 132467, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132467>.
- [٥٦] M. Sedghi, L. Goual, W. Welch, and J. Kubelka, "Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 18, pp. 5765-5776, 2013, doi: <https://doi.org/10.1021/jp401584u>.
- [٥٧] M. Faraji and A. R. Solaimany Nazar, "A study of the dynamic evolution of asphaltene aggregate size distribution using Monte Carlo simulation," *Energy & fuels*, vol. 24, no. 9, pp. 4952-4960, 2010, doi: <https://doi.org/10.1021/ef100123x>.
- [٥٨] I. A. Wiehe, "Asphaltene solubility and fluid compatibility," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 7, pp. 4004-4016, ٢٠١٢, doi: <https://doi.org/10.1021/ef300276x>.
- [٥٩] F. Nellensteyn, "The constitution of asphalt," *J. Inst. Pet. Technol*, vol. 10, pp. 311-323, 1924.
- [٦٠] F. Nellensteyn, "The colloidal structure of bitumens," *The Science of Petroleum*, vol. 4, no. s 2760, p. 401, 1938.
- [٦١] V. J. Sieben, A. K. Tharanivasan, S. I. Andersen, and F. Mostowfi, "Microfluidic approach for evaluating the solubility of crude oil asphaltenes," *Energy & fuels*, vol. 30, no. 3, pp. 1933-1946, 2016, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02216>.
- [٦٢] E. Rogel, C. Ovalles, and M. Moir, "Asphaltene chemical characterization as a function of solubility: effects on stability and aggregation," *Energy & fuels*, vol. 26, no. 5, pp. 2655-2662, 2012, doi: <https://doi.org/10.1021/ef2013979>.
- [٦٣] M. Hassanvand, B. Shahsavani, and A. Anooshe, "Study of temperature effect on asphaltene precipitation by visual and quantitative methods," *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, vol. 3, no. 2, pp. 8-18, 2012.
- [٦٤] E. Rogel, C. Ovalles, J. Vien, and M. Moir, "Asphaltene content by the in-line filtration method," *Fuel*, vol. 171, pp. 203-209, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.064>.
- [٦٥] V. G. Morgan, C. M. Sad, J. S. Leite, E. R. Castro, and L. L. Barbosa, "Time domain NMR: An alternative for study of the asphaltenes precipitated in petroleum," *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 60, no. 10, pp. 996-1004, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/mrc.5301>.
- [٦٦] S. Fakher, A. Yousef, A. Al-Sakkaf, and S. Eldakar, "Asphaltene onset pressure measurement and calculation techniques: A review," *Petroleum*, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2023.04.001>.
- [٦٧] P. Painter, B. Veytsman, and J. Youtcheff, "Guide to asphaltene solubility," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 5, pp. 2951, ٢٠١٥, ٢٩٦١-doi: <https://doi.org/10.1021/ef502918t>.
- [٦٨] J. McKay, P. Amend, T. Cogswell, P. Harnsberger, R. Erickson, and D. Latham, "Petroleum asphaltenes: chemistry and composition," ACS Publications, 1978.
- [٦٩] C. W. Angle and Y. Hua, "Dilational interfacial rheology for increasingly deasphalted bitumens and n-C5 asphaltenes in toluene/NaHCO₃ solution," *Energy & fuels*, vol. 26, no. 10, pp. 6228-6239, 2012, doi: <https://doi.org/10.1021/ef300846z>.
- [٧٠] A. Grin'ko and A. Golovko, "Fractionation of resins and asphaltenes and investigation of their composition and structure using heavy oil from the Usa field as an example," *Petroleum chemistry*, vol. 51, pp. 192-202, 2011, doi: <https://doi.org/10.1134/S0965544111030066>.
- [٧١] P. G. Redelius, "The structure of asphaltenes in bitumen," *Road Materials and Pavement Design*, vol. 7, no. sup1, pp. 143-162, 2006, doi: <https://doi.org/10.1080/14680629.2006.9690062>.
- [٧٢] H. Groenzin and O. C. Mullins, "Molecular size and structure of asphaltenes from various sources ", *Energy & Fuels*, vol. 14, no. 3, pp. 677-684, 2000, doi: <https://doi.org/10.1021/ef990225z>.

- [٧٣] S. Badre, C. C. Goncalves, K. Norinaga, G. Gustavson, and O. C. Mullins, "Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen," *Fuel*, vol. 85, no. 1, pp. 1-11, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.05.021>.
- [٧٤] H. Sabbah, A. L. Morrow, A. E. Pomerantz, and R. N. Zare, "Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes ",*Energy & Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1597-1604, 2011, doi: <https://doi.org/10.1021/ef101522w>.
- [٧٥] !!!INVALID CITATION.[٦٧-٦٥] !!!
- [٧٦] N. Burdelnaya, L. Borisova, D. Bushnev, and A. Ilchenko, "Geochemical significance of the molecular and supramolecular structures of asphaltenes (a review)," *Petroleum Chemistry*, vol. 63, no. 1, pp. 31-51, 2023, doi: <https://doi.org/10.1134/S0965544123020172>.
- [٧٧] C. P. Rüger, C. Grimmer, M. Sklorz, A. Neumann, T. Streibel, and R. Zimmermann, "Combination of different thermal analysis methods coupled to mass spectrometry for the analysis of asphaltenes and their parent crude oils: Comprehensive characterization of the molecular pyrolysis pattern," *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 3, pp. 2699-2711, 2017, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02762>.
- [٧٨] A. Neumann, M. L. Chacon-Patino, R. P. Rodgers, C. P. Ruger, and R. Zimmermann, "Investigation of island/single-core-and archipelago/multicore-enriched asphaltenes and their solubility fractions by thermal analysis coupled with high-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry," *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 5, pp. 3808-3824, 2020, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03751>.
- [٧٩] R. Schucker and C. Keweshan, "The reactivity of cold lake asphaltenes," ACS Publications, 1980.
- [٨٠] J. G. Speight, "Chemical and physical studies of petroleum asphaltenes," in *Developments in petroleum science*, vol. 40: Elsevier, 1994, pp. 7-65.
- [٨١] V. Calemma, P. Iwanski, M. Nali, R. Scotti, and L. Montanari, "Structural characterization of asphaltenes of different origins," *Energy & Fuels*, vol. 9, no. 2, pp. 225-230, 1995, doi: <https://doi.org/10.1021/ef00050a004>.
- [٨٢] X. Qiyong *et al.*, "Analysis of Xinjiang asphaltenes using high precision spectroscopy," *RSC advances*, vol. 10, no. 65, pp. 39425-39433, 2020, doi: <https://doi.org/10.1039/D0RA07278H>.
- [٨٣] T. F. Yen, J. G. Erdman, and S. S. Pollack, "Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction," *Analytical chemistry*, vol. ,٣٣ .no. 11, pp. 1587-1594, 1961, doi: <https://doi.org/10.1021/ac60179a039>.
- [٨٤] J. Christopher *et al.*, "Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry," *Fuel*, vol. 75, no. 8, pp. 999 ,١٩٩٦ ,١٠٠٨-doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00023-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00023-3).
- [٨٥] J. Akinnifesi, F. Adebisi, and K. Olafisan, "Structural characterization of asphaltenes derived from nigerian bitumen using the x-ray diffraction technique," *Petroleum Science and Technology*, vol. 35, no. 16, pp. 1667-1672, 2017, doi: <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1356849>.
- [٨٦] E. Durand, M. Clemancey, A.-A. Quoineaud, J. Verstraete, D. Espinat, and J.-M. Lancelin, "1H diffusion-ordered spectroscopy (DOSY) nuclear magnetic resonance (NMR) as a powerful tool for the analysis of hydrocarbon mixtures and asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 4, pp. 2604-2610, 2008, doi: <https://doi.org/10.1021/ef700775z>.
- [٨٧] M. Boduszyński, B. R. Chadha, and T. Szkuta-Pochopień, "Investigations on Romashkino asphaltic bitumen. 3. Fractionation of asphaltenes using ion-exchange chromatography," *Fuel*, vol. 56, no. 4, pp. 432-436, 1977, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(77\)90072-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(77)90072-2).
- [٨٨] S. Subramanian, S. Simon, and J. Sjöblom, "Asphaltene precipitation models: a review," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 37, no. 7, pp. 1027-1049, 2016, doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1065418>.

- [^{٨٩}] M. A. Ali, S. Kholosy, and A. Al-Haddad, "Laboratory investigation of dynamic growth of asphaltene deposition and formation damage on sandstone cores," in *SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition*, 2012: SPE, pp. SPE-163274-MS, doi: <https://doi.org/10.2118/163274-MS>.
- [^{٩٠}] M. Tavakkoli, A. Chen, and F. M. Vargas, "Rethinking the modeling approach for asphaltene precipitation using the PC-SAFT Equation of State," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 416, pp. 120-129, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.11.003>.
- [^{٩١}] S. Mousavi-Dehghani, B. Mirzayi, and M. Vafaie-Sefti, "Polymer solution and lattice theory applications for modeling of asphaltene precipitation in petroleum mixtures," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, pp. 523-534, 2008, doi: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000300010>.
- [^{٩٢}] E. Keshmirizadeh, H. Modarress, A. Eliassi, and G. Mansoori, "A new theory for polymer/solvent mixtures based on hard-sphere limit," *European polymer journal*, vol. 39, no. 6, pp. 1141-1150, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00373-7](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00373-7).
- [^{٩٣}] P. J. Flory, "Thermodynamics of high polymer solutions," *The Journal of chemical physics*, vol. 10, no. 1, pp. 51-61, 1942, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1723621>.
- [^{٩٤}] M. L. Huggins, "Solutions of long chain compounds," *The Journal of chemical physics*, vol. 9, no. 1, pp. 440-440, 1941, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1750930>.
- [^{٩٥}] K. Wang, J. Y. Zuo, Y. Chen, and O. C. Mullins, "The dynamic Flory-Huggins-Zuo equation of state," *Energy*, vol. 91, pp. 430-440, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.063>.
- [^{٩٦}] R. L. Scott and M. Magat, "The thermodynamics of high-polymer solutions: I. The free energy of mixing of solvents and polymers of heterogeneous distribution," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 13, no. 5, pp. 172-177, 1945, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1724018>.
- [^{٩٧}] G. Soave, "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state," *Chemical engineering science*, vol. 27, no. 6, pp. 1197-1203, 1972, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).
- [^{٩٨}] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, "A new two-constant equation of state," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 15, no. 1, pp. 59-64, 1976, doi: <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
- [^{٩٩}] G. M. Kontogeorgis, E. C. Voutsas, I. V. Yakoumis, and D. P. Tassios, "An equation of state for associating fluids," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 35, no. 11, pp. 4310-4318, 1996, doi: <https://doi.org/10.1021/ie9600203>.
- [^{١٠٠}] W. G. Chapman, G. Jackson, and K. E. Gubbins, "Phase equilibria of associating fluids: chain molecules with multiple bonding sites," *Molecular Physics*, vol. 65, no. 5, pp. 1057-1079, 1988, doi: <https://doi.org/10.1080/00268978800101601>.
- [^{١٠١}] S. R. Panuganti, M. Tavakkoli, F. M. Vargas, D. L. Gonzalez, and W. G. Chapman, "SAFT model for upstream asphaltene applications," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 359, pp. 2-16, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.05.010>.
- [^{١٠٢}] P. David Ting, G. J. Hirasaki, and W. G. Chapman, "Modeling of asphaltene phase behavior with the SAFT equation of state", *Petroleum Science and Technology*, vol. 21, no. 3-4, pp. 647-661, 2003, doi: <https://doi.org/10.1081/LFT-120018544>.
- [^{١٠٣}] S. SABAGHI, A. JAHANMIRI, E. S. AYAT, N. M. SHARIATI, and G. A. MANSOURI, "Characterization of asphaltene using potential energy and nanocalculation," 2008.
- [^{١٠٤}] D. L. Gonzalez, F. M. Vargas, G. J. Hirasaki, and W. G. Chapman, "Modeling study of CO₂-induced asphaltene precipitation," *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 2, pp. 757-762, 2008, doi: <https://doi.org/10.1021/ef700369u>.

- [١٠٥] X. Zhang, N. Pedrosa, and T. Moorwood, "Modeling asphaltene phase behavior: comparison of methods for flow assurance studies," *Energy & fuels*, vol. 26, no. 5, pp. 2611-2620, 2012, doi: <https://doi.org/10.1021/ef201383r>.
- [١٠٦] S. R. Panuganti, F. M. Vargas, D. L. Gonzalez, A. S. Kurup, and W. G. Chapman, "PC-SAFT characterization of crude oils and modeling of asphaltene phase behavior," *Fuel*, vol. 93, pp. 658-669, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.028>.
- [١٠٧] S. Punnapala and F. M. Vargas, "Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction," *Fuel*, vol. 108, pp. 417-429, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.058>.
- [١٠٨] N. Neuhaus, P. T. Nascimento, I. Moreira, A. P. Scheer, A. F. Santos, and M. L. Corazza, "Thermodynamic analysis and modeling of brazilian crude oil and asphaltene systems: an experimental measurement and a pc-saft application," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 36, pp. 557-571, 2019.
- [١٠٩] M. Ebrahimi, S. Mousavi-Dehghani, B. Dabir, and A. Shahrabadi, "The effect of aromatic solvents on the onset and amount of asphaltene precipitation at reservoir conditions: Experimental and modeling studies," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 223, pp. 119-127, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.010>.
- [١١٠] A. Aali, N. Pourmahmoud, and V. Zare, "Exergoeconomic analysis and multi-objective optimization of a novel combined flash-binary cycle for Sabalan geothermal power plant in Iran," *Energy Conversion and Management*, vol. 143, pp. 377-390, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.025>.
- [١١١] F. Nellensteyn, "Theoretical Aspect of the Relation of Bitumen to Solid Matter," in *World Petroleum Congress*, 1933: WPC, pp. WPC-219 .
- [١١٢] J. P. Pfeiffer and R. Saal, "Asphaltic bitumen as colloid system," *The Journal of physical chemistry*, vol. 44, no. 2, pp. 139-149, 1940, doi: <https://doi.org/10.1021/j150398a001>.
- [١١٣] K. Leontaritis and G. Mansoori, "A colloidal model for asphaltene flocculation from petroleum fluids," *Iran. J. Sci. Technol*, vol. 16, no. 2, pp. 249-267, 1992.
- [١١٤] A. I. Victorov and A. Firoozabadi, "Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids," *AIChE journal*, vol. 42, no. 6, pp. 1753-1764, 1996, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690420626>.
- [١١٥] H. Pan and A. Firoozabadi, "Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation inhibition," *AIChE journal*, vol. 46, no. 2, pp. 416-426, 2000, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690460219>.
- [١١٦] S. Pekerar, T. Lehmann, B. Méndez, and S. Acevedo, "Mobility of asphaltene samples studied by ¹³C NMR spectroscopy," *Energy & fuels*, vol. 13, no. 2, pp. 305-308, 1999, doi: <https://doi.org/10.1021/ef980095e>.
- [١١٧] G. González, G. B. Neves, S. M. Saraiva, E. F. Lucas, and M. dos Anjos de Sousa, "Electrokinetic characterization of asphaltenes and the asphaltenes– resins interaction," *Energy & Fuels*, vol. 17, no. 4, pp. 879-886, 2003, doi: <https://doi.org/10.1021/ef020249x>.
- [١١٨] T. Maqbool, P. Srikiratiwong, and H. S. Fogler, "Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes," *Energy & fuels*, vol. 25, no. 2, pp. 694-700, 2011, doi: <https://doi.org/10.1021/ef101112r>.
- [١١٩] Ø. Bjørøy, P. Fotland, E. Gilje, and H. Høiland, "Asphaltene precipitation from Athabasca Bitumen using an aromatic diluent: a comparison to standard n-Alkane liquid precipitants at different temperatures," *Energy & fuels*, vol. 26, no. 5, pp. 2648-2654, 2012, doi: <https://doi.org/10.1021/ef201395x>.

- [١٢٠] Z. Yang *et al*" ,Effect of precipitating environment on asphaltene precipitation: precipitant, concentration, and temperature," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 497, pp. 327-335, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.0.٢,٠٢٣>
- [١٢١] M. Tavakkoli, S. R. Panuganti, V. Taghikhani, M. R. Pishvaie, and W. G. Chapman, "Precipitated asphaltene amount at high-pressure and high-temperature conditions," *Energy & fuels*, vol. 28, no. 3, pp. 1596-1610, 2014, doi: <https://doi.org/10.1/٠٢١ef401074e>.
- [١٢٢] C. A. j. Alves, J. F. Romero Yanes, F. X. Feitosa, and H. B. de Sant'Ana, "Effect of temperature on asphaltenes precipitation: direct and indirect analyses and phase equilibrium study," *Energy & Fuels*, vol. 33, no. 8, pp. 6921-6928, 2٠١٩, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00408>.
- [١٢٣] H. Yarranton, D. Powers, J. Okafor, and F. Van Den Berg, "Regular solution based approach to modeling asphaltene precipitation from native and reacted oils: Part 2, molecular weight, density , and solubility parameter of saturates, aromatics, and resins," *Fuel*, vol. 215, pp. 766-777, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.071>.
- [١٢٤] K. Johnston, F. Schoeggl, M. Satyro, S. Taylor, and H. Yarranton, "Phase behavior of bitumen and n-pentane," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 442, pp. 1-19, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.001>.
- [١٢٥] A. Soleymanzadeh, M. Yousefi, S. Kord, and O. Mohammadzadeh, "A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation," *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, vol. 9, pp. 1375-1396, 2019, doi: <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0533-5>.
- [١٢٦] S. Zendejboudi, M. A. Ahmadi, O. Mohammadzadeh, A. Bahadori, and I. Chatzis, "Thermodynamic investigation of asphaltene precipitation during primary oil production: laboratory and smart technique," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 17, pp. 6009-6031, 2013, doi: <https://doi.org/10.1021/ie301949c>.
- [١٢٧] H. Firoozinia, K. Fouladi Hossein Abad, and A .Varamesh, "A comprehensive experimental evaluation of asphaltene dispersants for injection under reservoir conditions," *Petroleum Science*, vol. 13, pp. 280-291, 2016, doi: <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0078-5>.
- [١٢٨] V. G. Morgan, T. M. Bastos, C. M .Sad, J. S. Leite, E. R. Castro, and L. L. Barbosa, "Application of low-field nuclear magnetic resonance to assess the onset of asphaltene precipitation in petroleum," *Fuel*, vol. 265, p. 116955, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116955>.
- [١٢٩] A. Prunelet, M. Fleury, and J.-P. Cohen-Addad, "Detection of asphaltene flocculation using NMR relaxometry," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, no. 3-4, pp. 283-289, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.11.011>.
- [١٣٠] I. N. Evdokimov, N. Y. Eliseev, and B. R. Akhmetov, "Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation☆," *Fuel*, vol. 82, no. 7, pp. 817-823, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00336-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00336-8).
- [١٣١] L. Zielinski, I. Saha, D. E. Freed, M. D. Hürlimann, and Y. Liu, "Probing asphaltene aggregation in native crude oils with low-field NMR," *Langmuir*, vol. 26, no. 7, pp. 5014-5021, 2010, doi: <https://doi.org/10.1021/la904309k>.
- [١٣٢] E. Rogel, C. Ovalles, J. Vien, and M. Moir" ,Asphaltene solubility properties by the in-line filtration method," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 10, pp. 6363-6369, 2015, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01682>.
- [١٣٣] C. Ovalles, E. Rogel, M. E. Moir, and H. Morazan, "Effect of temperature on the analysis of asphaltenes by the on-column filtration/redissolution method," *Fuel*, vol. 146, pp. 20-27, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.082>.
- [١٣٤] R. Nguele, A. B. M. Poupi, G. A. M. Anombogo, O. S. Alade, and H. Saibi, "Influence of asphaltene structural parameters on solubility," *Fuel*, vol. 311, p. 122559, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122559>.

- [١٣٥] S. Ok *et al.*, "Molecular structure and solubility determination of asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 33, no. 9, pp. 8259-8270, 2019, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01737>.
- [١٣٦] R. C. Nunes, M. R. Valle, W. R. Reis, T. M. Aversa, S. D. Filipakis, and E. F. Lucas, "Model molecules for evaluating asphaltene precipitation onset of crude oils," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 30, no. 6, pp. 1241-1251, 2019, doi: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190019>.
- [١٣٧] M. Salehzadeh, M. M. Husein, C. Ghotbi, B. Dabir, and V. Taghikhani, "In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions," *Fuel*, vol. 324, p. 124525, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525>.
- [١٣٨] A. T. Khaleel, C. J. Sisco, M. Tavakkoli, and F. M. Vargas, "An Investigation of the effect of asphaltene polydispersity on asphaltene precipitation and deposition tendencies," *Energy & Fuels*, vol. 36, no. 16, pp. 8799-8808, 2022, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01064>.
- [١٣٩] H. A. El Nagy, E. S. H. El Tamany, O. A. Abbas, A. Z. Ibrahim, and M. A. Mahmoud, "Rapid and simple method for measuring petroleum asphaltenes by the centrifugation technique," *ACS omega*, vol. 7, no. 50, pp. 47078-47083, 2022, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06225>.
- [١٤٠] T. Monger and D. Trujillo, "Organic deposition during CO₂ and rich-gas flooding," *SPE Reservoir Engineering*, vol. 6, no. 01, pp. 17-24, 1991, doi: <https://doi.org/10.2118/18063-PA>.
- [١٤١] S. Yeh, R. Ehrlich, and A. Emanuel, "Miscible-Gasflood-Induced Wettability Alteration: Experimental Observations and Oil Recovery Implications," *SPE formation evaluation*, vol. 7, no. 02, pp. 167-172, 1992, doi: <https://doi.org/10.2118/20186-PA>.
- [١٤٢] P. Fotland, H. Anfindsen, and F. H. Fadnes, "Detection of asphaltene precipitation and amounts precipitated by measurement of electrical conductivity," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 82, pp. 157-164, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)87139-R](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87139-R).
- [١٤٣] P. Zanganeh, S. Ayatollahi, A. Alamdari, A. Zolghadr, H. Dashti, and S. Kord, "Asphaltene deposition during CO₂ injection and pressure depletion: a visual study," *Energy & fuels*, vol. 26, no. 2, pp. 1412-1419, 2012, doi: <https://doi.org/10.1021/ef2012744>.
- [١٤٤] P. Juyal *et al.*, "Joint industrial case study for asphaltene deposition," *Energy & fuels*, vol. 27, no. 4, pp. 1899-1913, 2013, doi: <https://doi.org/10.1021/ef301956x>.
- [١٤٥] C. M. Seifried, S. Al Lawati, J. P. Crawshaw, and E. S. Boek, "Asphaltene deposition in capillary flow," in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2013: SPE, p. D031S040R005, doi: <https://doi.org/10.2118/166289-MS>.
- [١٤٦] E. S. Boek, H. K. Ladva, J. P. Crawshaw, and J. T. Padding, "Deposition of colloidal asphaltene in capillary flow: experiments and mesoscopic simulation," *Energy & fuels*, vol. 22, no. 2, pp. 805-813, 2008, doi: <https://doi.org/10.1021/ef700670f>.
- [١٤٧] L. Nabzar and M. Aguilera, "The colloidal approach. A promising route for asphaltene deposition modelling," *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, vol. 63, no. 1, pp. 21-35, 2008.
- [١٤٨] W. Chaisoonpornyotin, N. Haji-Akbari, H. S. Fogler, and M. P. Hoepfner, "Combined asphaltene aggregation and deposition investigation," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 3, pp. 1979-1986, 2016, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02427>.
- [١٤٩] !!!INVALID CITATION !!! [150, 1.]
- [١٥٠] G. A. Mansoori, "A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids," *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, vol. 2, no. 2, pp. 141-167, 2009, doi: <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2009.024884>.
- [١٥١] B. B. Nielsen, W. Y. Svrcek, and A. K. Mehrotra, "Effects of temperature and pressure on asphaltene particle size distributions in crude oils diluted with n-pentane," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 33, no. 5, pp. 1324-1330, 1994, doi: <https://doi.org/10.1021/ie00029a031>.

- [١٥٢] S. Saraji, L. Goual, and M. Piri, "Adsorption of asphaltenes in porous media under flow conditions," *Energy & fuels*, vol. 24, no. 11, pp. 6009-6017, 2010, doi: <https://doi.org/10.1021/ef100881k>.
- [١٥٣] S. Collins and J. Melrose, "Adsorption of asphaltenes and water on reservoir rock minerals," in *SPE International Conference on Oilfield Chemistry?*, 1983: SPE, pp. SPE-11800-MS, doi: <https://doi.org/10.2118/11800-MS>.
- [١٥٤] T. Pernyeszi, Á. Patzkó, O. Berkesi, and I. Dékány, "Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 137, no. 1-3, pp. 373-384, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00214-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00214-3).
- [١٥٥] S. Dubey and M. Waxman, I, "Asphaltene adsorption and desorption from mineral surfaces," *SPE Reservoir Engineering*, vol. 6, no. 03, pp. 389-395, 1991, doi: <https://doi.org/10.2118/18462-PA>.
- [١٥٦] H. W. Yarranton, "Asphaltene self-association," *Journal of dispersion science and technology*, vol. 26, no. 1, pp. 5-8, 2005, doi: <https://doi.org/10.1081/DIS-200040234>.
- [١٥٧] A. Khormali, A. R. Sharifov, and D. I. Torba, "Experimental and modeling study of asphaltene adsorption onto the reservoir rocks," *Petroleum Science and Technology*, vol. 36, no. 18, pp. 1482-1489, 2018, doi: <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1496116>.
- [١٥٨] S. Kord, R. Miri, S. Ayatollahi, and M. Escrochi, "Asphaltene deposition in carbonate rocks: experimental investigation and numerical simulation," *Energy & fuels*, vol. 2, no. 10, pp. 6186-6199, 2012, doi: <https://doi.org/10.1021/ef300692e>.
- [١٥٩] M. Tavakkoli, S. R. Panuganti, F. M. Vargas, V. Taghikhani, M. R. Pishvaie, and W. G. Chapman, "Asphaltene deposition in different depositing environments: Part 1. Model oil," *Energy & fuels*, vol. 28, no. 3, pp. 1617-1628, 2014, doi: <https://doi.org/10.1021/ef401857t>.
- [١٦٠] M. Tavakkoli, S. R. Panuganti, V. Taghikhani, M. R. Pishvaie, and W. G. Chapman, "Understanding the polydisperse behavior of asphaltenes during precipitation ", *Fuel*, vol. 117, pp. 206-217, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.069>.
- [١٦١] Y.-J. Lin *et al.*, "Examining asphaltene solubility on deposition in model porous media," *Langmuir*, vol. 32, no. 34, pp. 8729-8734, 2016, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02376>.
- [١٦٢] M. Tavakkoli *et al.*, "Asphaltene deposition and fouling in reservoirs," in *Offshore Technology Conference*, 2017: OTC, p. D021S024R002, doi: <https://doi.org/10.4043/27933-MS>.