УДК 622.276

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ ОСАЖДЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭМПИРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ И МОДЕЛИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

© 2021 г. Syed Imran Ali^{1,*}, Javed Haneef¹, Syed Talha Tirmizi², Shaine Mohammadali Lalji¹, Anas Nabil Sallam Hezam¹

¹ Department of Petroleum Engineering, NED University o Engineering & Technology, Karachi, 75270 Pakistan
² Hildebrand Department of Petroleum and Geosystems Engineering, University of Texas at Austin, Texas, 78712 USA

*E-mail: engrimran@neduet.edu.pk

Поступила в редакцию 18 сентября 2020 г. После доработки 14 июля 2021 г. Принята к публикации 3 ноября 2021 г.

Целью данного исследования является оценка границы области осаждения асфальтенов (APE) с использованием эмпирических уравнений и модели уравнения состояния. Было обнаружено, что эмпирические модели ненадежны, потому что модель полностью не способна спрогнозировать реальные результаты, когда используются образцы нефти, состав и свойства которых не попадают в диапазон набора данных, используемых при разработке эмпирических уравнений. Более того, существует неопределенность в точности модели даже для тех образцов нефти, состав и свойства которых находятся в пределах применимости эмпирических уравнений. С другой стороны, было обнаружено, что модель уравнения состояния (EOS) позволяет с высокой или средней точностью рассчитать соответствующую границу области осаждения асфальтенов для всех использованных образцов нефти.

Ключевые слова: асфальтены, осаждение, граница области осаждения асфальтенов, эмпирические уравнения, уравнение состояния

DOI: 10.31857/S002824212106006X

Нефть обычно делится на четыре фракции, а именно: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены (SARA) [1]. Среди всех фракций нефти асфальтены являются самыми тяжелыми и высокополярными компонентами нефти [2]. Слово «асфальтен» было впервые введено французским химиком Ж.Б. Буссинго в 1837 г. [3], выделившим фракции некоторых битумов, обнаруженных в восточной части Франции и в Перу. Он назвал нерастворимое в спирте и растворимое в скипидаре твердое вещество, полученное из остатка перегонки, «асфальтеном» из-за его сходства с исходным асфальтом [3]. По определению, асфальтен компонент нефти, который выпадает в осадок при добавлении н-алканов (в частности н-гептана),

оставаясь при этом растворимым в ароматических растворителях, таких как бензол и толуол [4]. Асфальтены состоят из углерода, водорода и гетероатомов, таких как сера, кислород и азот [5]. Осаждение асфальтенов — одна из основных проблем в обеспечении стабильной добычи углеводородов, которая возникает из-за изменений в составе нефти и термобарических условиях [6]. Более того, проблема может возникнуть в любом месте системы добычи нефти [5, 6] и может создать серьезные технические проблемы и вызвать огромные экономические потери для компаний-операторов [6, 7].

Благодаря большому количеству исследований фазового поведения было доказано, что осаждение асфальтенов начинает проявляться при давлении выше давления насыщения, которое называется

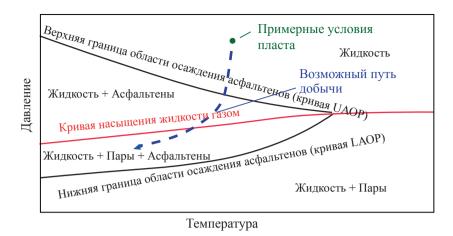


Рис. 1. Граница области осаждения асфальтенов [7].

верхним давлением начала осаждения асфальтенов (UAOP) [8, 9]. Затем по мере дальнейшего снижения пластового давления в результате добычи углеводородов количество осажденных асфальтенов увеличивается и достигает максимума при давлении насыщения нефти газом (ВРР). Дальнейшее снижение пластового давления ниже точки насыщения газом заставляет асфальтены снова растворяться в нефти. Давление, при котором осажденные асфальтены снова растворяются в нефти и которое становится постоянным, называется нижним давлением начала осаждения асфальтенов (LAOP) [8, 9]. На рис. 1 показана граница области осаждения асфальтенов. По сравнению с нижним давлением LAOP верхнее давление начала осаждения асфальтенов (UAOP) более четкое и определенное, поскольку растворение асфальтенов ниже давления насыщения происходит кинетически медленно [10, 11].

Термодинамическое моделирование — ценный инструмент, который позволяет оценить давление начала осаждения асфальтенов и может дополнять экспериментальные значения [12], полученные с помощью различных методов, таких как система обнаружения твердых частиц (SDS) [13], микроскопия при высоком давлении (HPM) [14], гравиметрический метод [15] и методы фильтрации [16]. Реализация этих экспериментальных методов моделирования высокого давления и высокой температуры (HPHT) требует много времени, затрат и

часто сопровождается значительными экспериментальными ошибками и погрешностями [12]. Например, проведение эксперимента по определению одного значения UAOP может занять около 24 ч или больше с приблизительной стоимостью около 30 тыс. долларов США [12]. Кроме того, чувствительность оборудования и порядок работы могут вызывать несоответствия в заявленных значениях точек начала осаждения асфальтенов [17–19].

Существуют две основные категории термодинамического моделирования осаждения асфальтенов: мицеллярный метод и метод растворимости [12]. Подход с использованием мицеллярной теории основан на концепции, согласно которой асфальтены должны существовать в виде взвешенных твердых частиц в нефти, которые стабилизируются молекулами смол [20]. Кроме того, полярные взаимодействия между асфальтенами и смолами играют жизненно важную роль в определении стабильности асфальтенов в нефти. Мицеллярная теория помогла понять поведение асфальтенов на ранних стадиях [17]. Недостаток мицеллярной теории состоит в том, что она не описывает обратимость осаждения асфальтенов, и то, что моделирование требует настройки различных параметров для прогнозирования [20]. Напротив, теория растворимости основана на идее, что молекулы асфальтенов предположительно присутствуют в составе нефтяной смеси как ее часть; при этом осаждение асфальтенов моделируется как равновесие между

твердым веществом и жидкостью или между двумя жидкостями [20]. Уравнение состояния (EOS) и теория растворимости — два основных подхода, в которых использовали теорию растворимости для моделирования осаждения асфальтенов [12].

Теперь подробно рассмотрим каждую категорию. Полимерная модель — одна из самых ранних моделей осаждения асфальтенов. Впервые она была введена в работе Флори—Хаггинса [21], а затем доработана другими исследователями, например, Хершбергом и др. [22]. Эта модель рассматривает фракцию асфальтенов как неидеальный раствор. Для выполнения необходимой вычислительной работы при моделировании осаждения асфальтенов используются и равновесие жидкость—жидкость (LLE), и равновесие пар—жидкость (VLE) в сочетании с теорией полимерных растворов [23]. Некоторые исследователи провели многочисленные эксперименты по повышению точности этих моделей [24—26].

Термодинамическая коллоидная модель также является одной из популярных моделей осаждения асфальтенов. Она была введена Леонтаритисом и Мансури в 1987 г. [27]. Модель работает при предположении, что асфальтены умеренно растворены в форме коллоидной суспензии в нефти и стабилизируются смолами, которые адсорбируются на поверхности частиц асфальтенов [27]. Используя теорию полимерных растворов Флори–Хаггинса, определяют критический потенциал смолы для оценки начала осаждения асфальтенов при различных термодинамических условиях [23].

Модель мицеллизации – еще одна модель, предложенная Викторовым и Фироозабади на основе концепции свободной энергии Гиббса [28]. Эта модель предполагает, что асфальтены присутствуют внутри нефти в мицеллах. Мицеллы состоят из асфальтенового ядра, окруженного защитной оболочкой из смол и других компонентов, не относящихся к асфальтенам. Асфальтены и смолы остаются в мицелле в термодинамическом равновесии со своими мономерами в нефти в стабильных условиях. Однако при нарушении термодинамического равновесия из-за физических и химических взаимодействий эта защитная оболочка диссоциирует, вызывая флокуляцию асфальтенов [30].

Осаждение асфальтенов также можно смоделировать с помощью кубического уравнения

состояний (EOS). К таким EOS относятся уравнения состояния Пенга-Робинсона (PR) и Соаве-Редлиха-Квонга (SRK) [6]. Подход к моделированию термодинамического поведения асфальтенов с использованием EOS был впервые введен Гуптой [29]. Позже Нгьем и др. разработали модель PR EOS и смоделировали осаждение асфальтенов, рассматривая их как осаждающиеся и не осаждающиеся псевдо-компоненты [31]. Тем не менее, кубические уравнения состояния широко используется для моделирования осаждения асфальтенов благодаря их простоте и приемлемой точности. Однако они не учитывают влияние водородной связи и ассоциации [6]. Для устранения этого ограничения предлагается модель EOS Cubic-Plus Association (CPA), которая учитывает влияние ассоциации. Модель СРА состоит из двух компонентов: физического компонента (не учитывающего ассоциацию) и компонента ассоциации [6]. Модель EOS, основанная на статистической теории ассоциации (SAFT), также является одной из широко используемых моделей осаждения асфальтенов. Модель SAFT была первоначально разработана Чапманом и др. [32]. Позже в 2004 г. они предложили модифицированную модель EOS, которая учитывает влияние межмолекулярной ассоциации, ван-дер-ваальсовых взаимодействий и формы молекул [33]. Эта модель EOS может предсказывать точное термодинамическое поведение сложных смесей [6]. На протяжении многих лет были предложены различные варианты модели SAFT, среди которых модель SAFT с возмущенной цепью (PC SAFT) является наиболее распространенной из-за ее превосходной точности [6]. При реализации модели PC SAFT EOS ван-дер-ваальсовые взаимодействия считаются доминирующими. Поэтому компоненты, учитывающие ассоциацию, в расчетах не участвуют [6].

В течение последних десятилетий моделирование осаждения асфальтенов широко выполнялось исследователями, использующими термодинамические модели, как коллоидные, так и основанные на растворимости. Преимущества, ограничения и их точность с точки зрения прогнозирования границы области осаждения асфальтенов (АРЕ) обсуждались в литературе. В то же время в литературе отсутствуют исследования по моделированию осаждения асфальтенов с использованием эмпири-

Значение	H ₂ S,	N ₂ , %	CO ₂ ,	C ₁ ,	C ₂ , %	C ₃ , %	C ₄ , %	C ₅ ,	C ₆ ,	C ₇ ,	С ₇ ⁺ , уд. вес	С ₇ ⁺ , мол. масса	Асф., мас.%	Смола, мас. %	$T_{\rm пласта}, \ m K$
Мин.	0	0	0.05	6.04	3.47	4.05	1.93	1.57	1.62	24.17	0.832	205.2	0.26	2.08	322
Макс.	3.22	0.97	11.37	51.02	14.4	9.46	6.2	4.92	4.69	73.56	0.959	368.9	15.8	18.8	433

Таблица 1. Переменные и их диапазоны, используемые при разработке эмпирических уравнений

ческих подходов. Это связано с тем, что с годами разработке и внедрению термодинамических моделей уделялось больше внимания по сравнению с эмпирическими моделями. Поэтому, зная важность предмета, в этом исследовании граница области осаждения асфальтенов трех образцов нефти была оценена как функция температуры с использованием термодинамической модели и эмпирического уравнения. Модель уравнения состояния (EOS) Редлиха-Квонга-Соаве (RKSA) была реализована с использованием широко известного программного обеспечения Multiflash для нефтяной промышленности. С другой стороны, в исследовании для моделирования АРЕ было использовано эмпирическое уравнение, предложенное Фахимом [35, 36]. Термодинамические модели обычно предполагают большие объемы вычислений и производят оценку с использованием больших объемов данных о составе, давлении, объеме и температуре, экспериментальную точку начала осаждения и настройку параметров модели [20, 34], в то время как эмпирическая модель Фахима требует гораздо меньшего объема вычислений и данных по сравнению с термодинамической моделью [35]. Наконец, были рассмотрены точность и ограничения моделей и проведено их сравнение с использованием статистических показателей.

ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В ДАННОМ ИССЛЕДОВАНИИ

Эмпирические уравнения. Для оценки границы области осаждения асфальтенов Фахим [35] разработал очень простую эмпирическую модель. Уравнения были разработаны с использованием экспериментальных данных, включая давление начала осаждения и давление насыщения, а также состав тридцати трех образцов нефти, в основном

принадлежащих региону Ближнего Востока, при различных температурах. Эмпирические уравнения (1)–(3) для расчета границы области осаждения асфальтенов имеют вид [35]:

$$\begin{split} \text{UAOP} &= -4.3243 \text{ H}_2\text{S} + 2.6047 \text{ N}_2 + 0.6890 \text{ CO}_2 \\ &+ 0.6503 \text{ C}_1 + 0.9273 \text{ C}_2 + 0.0086 \text{ C}_3 - 3.981 \text{ C}_4 - 0.5878 \text{ C}_5 \\ &+ 0.1817 \text{ C}_6 - 0.0811 \text{ C}_7^+ - 0.1305 \text{ MWC}_7^+ \\ &+ 210.89 \text{ YC}_7^+ + 0.908 \text{ Acф.} - 0.2003 \text{ Смола} - 0.8988 \text{ } T \\ &+ 0.001 \text{ } T^2 + 12.4148 \text{ LN}(T), \end{split}$$

PBB =
$$-1.1107H_2S + 1.5585N_2 + 0.5764CO_2 + 0.469C_1$$

+ $0.0751 C_2 + 0.7932 C_3 - 0.314 C_4 - 0.303 C_5$
- $0.763 C_6 - 0.0217 C_7^+ + 0.0284 \text{ MWC}_7^+$
- $20.41 \text{ YC}_7^+ + 0.011 \text{ Acp.} - 0.025 \text{ Смола} + 0.0296 T; (2)$

$$\begin{split} \text{LAOP} &= -7.115 \text{ H}_2\text{S} - 17.603 \text{ N}_2 - 6.706 \text{ CO}_2 - 4.842 \text{ C}_1 \\ &+ 8.098 \text{ C}_2 - 11.931 \text{ C}_3 - 0.600 \text{ C}_4 - 2.477 \text{ C}_5 \\ &- 37.166 \text{ C}_6 + 0.201 \text{ C}_7^+ + 0.569 \text{ MWC}_7^+ - 571.43 \text{ YC}_7^+ \\ &- 2.422 \text{ Acф.} - 0.052 \text{ Смола} - 0.333 \text{ } T + 139.32 \text{ LN}(T); (3) \end{split}$$

где UAOP — верхнее давление начала осаждения асфальтенов, МПа; LAOP — нижнее давление начала осаждения асфальтенов, МПа; BPP — давление насыщения нефти газом, МПа; N $_2$, CO $_2$, H $_2$ S, C $_1$ —С $_6$, С $_7^+$ — в мольных процентах; МWC $_7^+$ — молекулярная масса фракции гептана и более тяжелых компонентов; YC $_7^+$ — удельный вес фракции гептана и более тяжелых компонентов; Асф. — массовая доля асфальтенов, мас. %; Смола — массовая доля смолы, мас. %; T — температура пласта, K.

Свойства нефти, состав и диапазоны температур, использованные на этапе разработки эмпирических уравнений, приведены в табл. 1 [36].

Вещество, мол. %	Образец нефти А [38]	Образец нефти С1 [39]	Образец нефти ҮЗ [39]
$\overline{N_2}$	0.48	0.91	0.47
CO_2	0.92	1.57	1.59
H_2S	0.00	5.39	1.44
C_1	43.43	24.02	32.22
C_2	11.02	10.09	12.42
C_3	6.55	9.58	10.29
изо-С ₄	0.79	1.83	2.03
μ - C_4	3.70	4.83	4.87
н-С ₄ изо-С ₅	1.28	2.27	2.22
н-С ₅	2.25	2.74	2.71
C_6	2.70	4.77	4.12
C_7^+	26.88	32	25.62
Всего	100	100	100

Таблица 2. Состав и свойства трех образцов нефти, использованных в данном исследовании

Модель уравнения состояния (EOS) Редлиха— Квонга—Соаве (RKSA). Данную модель использовали совместно с программным обеспечением Multiflash от компании KBC Advanced Technology Ltd для оценки давления начала осаждения асфальтенов. Модель RKSA EOS была предложена Соаве и описана уравнениями (4)—(10) [37]:

$$P = \frac{NRT}{V - b} + \frac{a}{V(V + b)},\tag{4}$$

$$a = \sum_{ij} \sqrt{a_i a_j} \left(1 - K_{ij} \right) n_i n_j, \tag{5}$$

$$b = \sum_{i} b_i n_i, \tag{6}$$

$$a_i = a_{ci} \{ 1 + K_i [1 - \sqrt{(T/T_{ci})}] \}^2,$$
 (7)

$$K_{i} = C_{o} + C_{i}W_{i} - C_{2}W_{i}^{2}, \tag{8}$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}},\tag{9}$$

$$a_{ci} = 0.42748 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \pi r^2, \tag{10}$$

где P_{ci} , T_{ci} , n_{ij} , R, W и K_{ij} представляют, соответственно, критическое давление, температуру,

компонент молярной доли, газовую постоянную, ацентрический фактор и бинарное взаимодействие между компонентами *i* и *j*. Основные этапы работы программного обеспечения включают: (i) ввод данных о составе, разделение состава и перегруппировку данных; (ii) выбор модели; (iii) ввод экспериментальных данных и (iv) построение фазовой диаграммы [23].

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МОДЕЛЕЙ

Качество моделей оценивалось с использованием трех статистических показателей, а именно средней относительной ошибки (ARE), максимальной ошибки (Max Err) и минимальной ошибки (Min Err). Эти параметры можно рассчитать с помощью уравнений (11)—(13):

ARE =
$$\frac{1}{N} \sum_{1}^{n} (|P_{\text{exp}} - P_{\text{mod}}|) / P_{\text{exp}},$$
 (11)

Max Err = max
$$\left| P_{\text{exp}} - P_{\text{mod}} \right|$$
, (12)

$$Min Err = min \Big| P_{exp} - P_{mod} \Big|, \tag{13}$$

где $P_{\rm exp}$ — значение переменной, определенное экспериментальным методом; $P_{\rm mod}$ — значение, рассчитанное с помощью эмпирического уравнения или модели EOS; N — количество наблюдений.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

Параметры	Образец нефти А [38]	Образец нефти С1 [39]	Образец нефти Y3 [39]
Мол. масса $(M_{\rm w})$ ${\rm C_7^+}$	228.07	334.66	284.36
Удельный вес C_7^+ , кг/м 3	0.865	0.882	0.804
Насыщенные углеводороды, мас. %	68.30	54.76	55.14
Ароматические углеводороды, мас. %	11.60	28.89	30.73
Смолы, мас. %	18.80	12.66	10.88
Асфальтены, мас. %	1.30	3.8	3.25
Температура пласта, °F	240	247.73	278.33
Давление в пласте, psia (фунт/дюйм ² , абс.)	13000	8006.08	6193.11

Таблица 3. Свойства трех образцов нефти, использованных в данном исследовании

Таблица 4. Экспериментально определенные UAOP, BPP и LAOP трех образцов нефти, использованных в данном исследовании

	О	бразец н	ефти А [3	38]	Об	разец не	фти С1 [39]	Об	разец нес	рти Y3 [3	39]
Показатели, psia	температура, °F											
Pol	210	220	230	240	284	248	194	167	284	248	177.8	143.6
UAOP	6858.1	6591	6422.7	6228.3	5005.2	5227.8	5509.2	5598.7	5398	6007.3	6883.9	8705
BPP	3223	3285.4	3278.1	3291.1	2691.9	2480	2377.4	2027.4	2940.4	2849.5	2619.9	2435.0
LAOP	1689.1	1808.1	1892.3	1960.5	_	_	_	_	_	_	_	_

ДАННЫЕ ОБРАЗЦОВ НЕФТИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ИССЛЕДОВАНИИ

В настоящем исследовании рассматриваются три образца нефти [38, 39]. Подробная информация о составе и свойствах образцов нефти представлена в табл. 2 и 3, соответственно. Информация о границе области осаждения асфальтенов (АРЕ), полученная экспериментально для всех образцов нефти, представлена в табл. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образец нефти А. На рис. 2 представлена диаграмма АРЕ образца нефти А, полученная из уравнения состояния, а в табл. 5 показаны результаты, спрогнозированные обеими применяемыми моделями. Согласно табл. 5, эмпирическая модель дает гораздо более точные результаты для UAOP, ВРР и LAOP по сравнению с моделью EOS. Это вытекает из низких значений ARE, Мах Егг и Міп Егг, оцененных для эмпирической модели в сравнении с моделью EOS, как показано в табл. 6 и 7. С точки зрения ARE, точности обеих моделей в прогнозировании UAOP, ВРР и LAOP располагаются в следующем порядке: UAOP>ВРР>LAOP. Важно

отметить, что данные о составе образца нефти A, использованные в этом исследовании, находятся в диапазоне переменных (табл. 1), применяемых для разработки эмпирической модели. Это может быть подтверждением того, что в данном случае эмпирическая модель дает достаточно точные результаты.

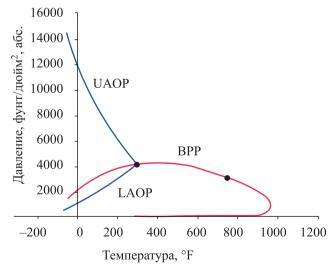


Рис. 2. Граница области осаждения асфальтенов (APE) нефти A, рассчитанная с использованием уравнения состояния.

05	T OF		UAOP			BPP			LAOP	
Образец	T, °F	Exp	Emp	EOS	Exp	Emp	EOS	Exp	Emp	EOS
	210	6858.1	6721.3	5690.5	3223	3180.1	3830.9	1689.1	1726.8	3267.7
Образец	220	6591	6627.8	5486.8	3285.4	3204.0	3874.7	1808.1	1758.0	3372.3
нефти А	230	6422.7	6542.8	5292.3	3278.1	3227.8	3915.9	1892.3	1784.8	3474.9
	240	6228.3	6466.5	5211.0	3291.1	3251.7	3954.3	1960.5	1807.4	3575.4
	284	5005.2	-1247.2	4201.2	2691.9	1664	2698.1	_	-3131.7	2117.5
Образец	248	5227.8	-1068.2	4338.5	2480	1578.1	2536.1	_	-3168.4	1995.6
нефти С1	194	5509.2	-591.1	3286.4	2377.4	1449.3	2258.2	_	-3323.3	2150.9
1										Без
	167	5598.7	-259.1	2269.4	2027.4	1384.9	2102.6	_	-3451.2	осадков
	284	5398	625.3	5724.9	2940.4	2981.2	2706.5	_	3463.8	1659.6
Образец	248	6607.3	804.2	5973.1	2849.5	2895.3	2550	_	3427.1	1478.6
нефти Ү3	177.8	6883.9	1473.1	5285.0	2619.9	2727.9	2174.4	_	3199.8	1309.6
	143.6	8705	1951.1	4373.3	2435.0	2646.3	1959.6	_	3003.2	1303.7

Таблица 5. Значения UAOP, BPP и LAOP, psia, полученные с помощью экспериментального метода (Exp), эмпирического уравнения (Emp) и уравнения состояния (EOS) для трех образцов нефти

Образец нефти С1. На рис. 3 и в табл. 5 показана граница области осаждения асфальтенов и результаты, полученные для образца нефти С1 с использованием двух моделей, соответственно. Из табл. 5 видно, что эмпирическая модель дает отрицательные значения UAOP и LAOP и низкие

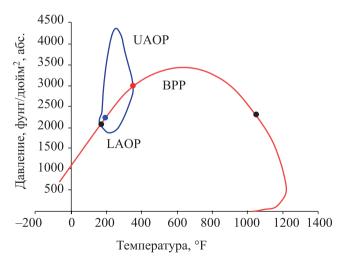


Рис. 3. Граница области осаждения асфальтенов (APE) образца нефти C1, рассчитанная с использованием уравнения состояния.

значения ВРР при разных температурах. Эти неоднозначные значения возникают из-за высокого содержания H_2S в нефти C1, так как член, содержащий мольную долю H_2S , имеет отрицательный коэффициент в эмпирических уравнениях. Кроме того, снова обращаясь к табл. 1, можно заметить, что содержание H_2S выходит за пределы диапазона данных эмпирической модели. Сравнивая данные в табл. 6 и 7, можно сказать, что в этом случае модель EOS полностью превзошла эмпирическую модель.

Образец нефти Y3. На рис. 4 и в табл. 5 показаны результаты, полученные для образца нефти Y3. Согласно табл. 5 эмпирическая модель недооценивает UAOP, потому что, во-первых, эта нефть имеет очень низкий удельный вес и, во-вторых, она не попадает в диапазон данных эмпирической модели (табл. 1). В табл. 6 и 7 показаны статистические характеристики обеих моделей применительно к образцу нефти Y3. Видно, что UAOP более приемлемо прогнозируется моделью EOS, чем эмпирической моделью. С другой стороны, эмпирическая модель показывает более высокую точность оценки ВРР, чем модель EOS. Это связано с наличием низкого значения коэффициента в члене, учитывающем удельный вес, что незначительно влияет

Помоложени	Об	разец нефт	и А	Обр	азец нефти	т С1	Образец нефти ҮЗ		
Показатель	UAOP	BPP	LAOP	UAOP	BPP	LAOP	UAOP	BPP	LAOP
ARE	0.02	0.016	0.046	-	0.36	_	0.83	0.039	-
Макс. ошибка	0.038	0.024	0.078	_	0.39	_	0.88	0.086	_
Мин. ошибка	0.005	0.011	0.02	_	0.31	_	0.77	0.013	_

Таблица 6. Статистическая характеристика эмпирической модели

Таблица 7. Статистическая характеристика уравнения состояния

Показатель	Об	разец нефт	и А	Обр	азец нефти	ı C1	Образец нефти ҮЗ		
	UAOP	BPP	LAOP	UAOP	BPP	LAOP	UAOP	BPP	LAOP
ARE	0.16	0.19	0.86	0.33	0.028	_	0.22	0.13	_
Макс. ошибка	0.17	0.2	0.94	0.59	0.05	_	0.49	0.19	_
Мин. ошибка	0.16	0.17	0.83	0.16	0.002	_	0.06	0.07	_

на результаты определения ВРР. Кроме того, полученные из эмпирического уравнения значения LAOP оказались более высокими, даже выше, чем значения UAOP. Это происходит потому, что эмпирическое уравнение LAOP имеет более высокий отрицательный коэффициент в члене, учитывающем удельный вес. Следовательно, низкое значение удельного веса вызывает меньшее снижение значения LAOP. Статистические характеристики моделей для LAOP не исследуются, поскольку отсутствуют его экспериментальные данные.

Для дальнейшего исследования результатов эмпирической модели используются данные еще четырех образцов нефти из [18, 40, 41]. Состав и свойства этих образцов нефти представлены в табл. 8. Результаты экспериментального и эмпирического моделирования приведены в табл. 9, из которой видно, что образец нефти в работе [40] имеет низкий удельный вес (ниже диапазона разработки эмпирической модели), из-за чего наблюдается такое же его поведение, что и у образца нефти Y3. Хотя для ВРР получены соответствующие значения, значения LAOP оказались выше, чем значения UAOP, что невозможно. Согласно результатам исследования образца нефти из скважины 25 [41], эмпирическая модель не смогла полностью спрогно-

зировать значения APE из-за высокого содержания H_2S в образце нефти и дала отрицательные значения UAOP и LAOP, аналогичные тем, которые были получены с ее использованием для образца нефти C1. Для образца нефти из скважины D [18] были оценены значения UAOP, BPP и LAOP. Значения

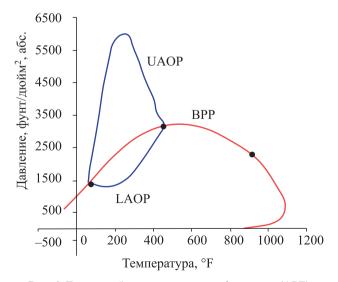


Рис. 4. Граница области осаждения асфальтенов (APE) образца нефти Y3, рассчитанная с использованием уравнения состояния.

		1	1		
Компонент	Образец нефти [40]	Образец нефти из скважины 25 [41]	Образец нефти из скважины D [18]	Образец нефти из скважины А [18]	
H ₂ S	0.37	9.81	0.00	1.63	
N_2	0.07	0.30	0.13	0.16	
CO_2	1.44	3.19	0.96	1.78	
C_1	50.68	28.95	35.72	21.34	
C_2	9.26	7.89	8.91	9.51	
C_3	6.11	6.27	6.75	8.13	
C_4	4.08	5.10	5.39	6.05	
C_5	2.21	3.90	4.27	4.78	
C_6	2.82	4.07	3.63	4.19	
C ₇ +	22.95 ^a	30.50	34.24	42.43	
Всего	100.00	100.00	100.0	100.0	
·	Свойс	тва образцов нефти	•	•	
C_7^+ (плотность, γ)	0.74^{a}	0.8518	0.845	0.855	
C ₇ (мол. масса, MW)	250.94 ^a	209	204.6	222	
Асф., мас. %	0.9	0.59	0.1	3.63	
CMOHA MAC %	5.1	4	7 72	6.48	

Таблица 8. Состав и свойства образцов нефти из различных скважин, мол. %

$$XC_{7}^{+} = \sum X_{i}, i = 7, 8, ..., n;$$

$$MWC_{7}^{+} = \sum X_{i} \frac{MW_{i}}{XC_{7}^{+}}, i = 7, 8, ..., n;$$

$$\gamma C_{7}^{+} = \frac{XC_{7}^{+} \cdot MWC_{7}^{+}}{\sum \frac{XC_{i} \cdot MWC_{i}}{Y}}, i = 7, 8, ..., n.$$

ВРР прогнозируются данной моделью с достаточно хорошей точностью, а вот значения UAOP и LAOP являются заниженными. Похоже, что причиной более низких значений UAOP и LAOP могут быть чуть более низкие значения молекулярной массы С⁺ и асфальтенов, а также выход за пределы диапазона параметров разработки модели. Наконец, по последнему образцу нефти из скважины А [18]: все параметры, характеризующие состав и свойства нефти, находятся в пределах диапазона параметров разработки модели. Для этого образца нефти эмпирическая модель спрогнозировала значение UAOP с превосходной точностью, но, что интересно, значение ВРР оказалось в этом случае ниже значения LAOP, что невозможно. Возможная причина этого несоответствия – высокое содержание C_7^+ . Этот вывод очень важен, потому что он может вызвать сомнения относительно надежности модели даже для тех данных, к которым она применима.

Таким образом, в данном исследовании было обнаружено, что эмпирические уравнения недействительны для образцов нефти, переменные которых выходят за пределы диапазона переменных, используемых при разработке эмпирических уравнений. Удивительно, но когда используются образцы нефти, имеющие переменные в пределах диапазона применимости, эмпирические уравнения в некоторых случаях позволяют получить высокоточные результаты, даже лучше, чем модель EOS, но в некоторых случаях дают абсолютно неприемлемые данные. Следовательно, данное наблюдение явно вызывает вопросы о надежности использования эмпирических уравнений для прогнозирования АРЕ. В качестве альтернативы, по модели

Смола, мас. % | а Рассчитано по формуле [42].

Таблица 9. Результаты экспериментального и эмпирического моделирования АРЕ для образцов нефти из различных скважин

Экспериментальные результаты												
Параметр		Образец ғ	нефти [40]		Образец нефти из скважины 25 [41]	Образец нефти из скважины D [18]	Образец нефти из скважины А [18]					
	274.73	195.53	154.13	114.53	245	220	150					
Exp. UAOP, psia	7498.45	7193.87	7005.32	6802.27	Нет данных	7491.19	3392.43					
Exp. BPP, psia	3727.47	3408.38	3190.83	2900.75	16.97	2546.86	_					
Exp. LAOP, psia	_	_	_	_	_	_	_					

Результаты применения эмпирической модели

Параметр		Образец ғ	нефти [40]		Образец нефти из скважины 25 [41]	Образец нефти из скважины D [18]	Образец нефти из скважины А [18]
<i>T</i> , °F	274.73	195.53	154.13	114.53	245	220	150
Emp. UAOP, psia	2867.3	3470.75	4000.14	4641.21	-1446.026	4839.90	3441.74
Emp. BPP, psia	4238.00	2619.38	2520.75	2425.03	587.4028	2404.72	1150.14
Emp. LAOP, psia	7855.24	7675.39	7466.54	7182.26	-10690.73	285.72	2182.81

EOS были получены приемлемые результаты определения границы области осаждения асфальтенов для всех образцов нефти, использованных в этом исследовании, что означает, что модель EOS применима для более разнообразного набора данных.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Syed Imran Ali, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0133-9455

Javed Haneef, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8901-2267

Syed Talha Tirmizi, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0721-8400

Shaine Mohammadali Lalji, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0253-8248

Anas Nabil Sallam Hezam, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6403-8361

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной статье.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ashoori S., Sharifi M., Masoumi M., Salehi M.M.* The relationship between SARA fractions and crude oil stability // Egypt. J. Pet. 2017. V. 26. P. 209–213. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.002
- 2. Fakher S., Ahdaya M., Elturki M., Imqam A., Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2020. V. 10. P. 1183–1200. https://doi.org/10.1007/s13202-019-00811-5
- 3. *Boussingault J.B.* Mémoire sur l'influence des défrichements dans la diminution des cours d'eau // Ann. Chim. 1837. V. 64. P. 113–141.
- Dehaghani A.H.S., Badizad M.H. Inhibiting asphaltene precipitation from Iranian crude oil using various dispersants: Experimental investigation through viscometry and thermodynamic modelling // Fluid Phase Equilibria. 2017. V. 442. P. 104–118. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.020
- Gharbi K., Benyounes K., Khodja M. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production:
 A literature review // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 158.
 P. 351–360. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.062
- 6. Alimohammadi S., Zendehboudi S., James L. A comprehensive review of asphaltene deposition in petro-

- leum reservoirs: Theory, challenges, and tips // Fuel. 2019. V. 252.P. 753–791. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016
- 7. Melendez-Alvarez A.A., Garcia-Bermudes M., Tavak-koli M., Doherty R.H., Meng S., Abdallah D.S., Vargas F.M. On the evaluation of the performance of asphaltene dispersants // Fuel. 2016. V. 179. P. 210–220. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.056
- Shoukry A.E., El-Banbi A.H., Sayyouh H. Enhancing asphaltene precipitation modeling by cubic-PR solid model using thermodynamic correlations and averaging techniques // Pet. Sci. 2020. V. 17. P. 232–241. https:// doi.org/10.1007/s12182-019-00377-1
- 9. *Tabzar A., Fathinasab M., Salehi A., Bahrami B., Mohammadi A.H.* Multiphase flow modeling of asphaltene precipitation and deposition // Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies nouvelles. 2018. V. 73. Art. № 51. 17 p. https://doi.org/10.2516/ogst/2018039
- Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A.G., Rodgers R.P., Mullins O.C., Solbakken T. Multiphase flow modeling of asphaltene precipitation and deposition // Oilfield Review. 2007. V. 19. P. 22–43.
- 11. *Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G.*Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics. New York:
 Springer, 2007. https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6
- 12. Abutaqiya M.I.L., Sisco C.J., Vargas F.M. A Linear Extrapolation of Normalized Cohesive Energy (LENCE) for fast and accurate prediction of the asphaltene onset pressure // Fluid Phase Equilibria. 2019. V. 483. P. 52–69. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.10.025
- 13. Hammani A., Phelps C.H., Monger-McClure T., Little T.M. Asphaltene precipitation from live oils: An experimental investigation of onset conditions and reversibility // Energy Fuels. 2000. V. 14. P. 14–18. https://doi.org/10.1021/ef990104z
- Karan K., Hammami A., Flannery M., Stankiewicz B.A. Evaluation of asphaltene instability and a chemical control during production of live oils // Petrol. Sci. Tech. 2003. V. 21. P. 629–645. https://doi.org/10.1081/LFT-120018543
- Soleymanzadeh A., Yousefi M., Kord S., Mohammadzadeh O. A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2019. V. 9. P. 1375–1396. https://doi.org/10.1007/s13202-018-0533-5
- Firoozinia H., Abad K.F.H., Varamesh A. A comprehensive experimental evaluation of asphaltene dispersants for injection under reservoir conditions // Pet. Sci. 2016.
 V. 13. P. 280–291. https://doi.org/10.1007/s12182-016-0078-5
- 17. *Dolati S., Zarei H., Kharrat R.* Asphaltene instability trends to predict asphaltene precipitation onset pressure:

- constrained for light and heavy crude oils // J. Dispers. Sci. Technol. 2015. V. 36. P. 103–110. https://doi.org/10.1080/01932691.2014.881261
- Yonebayashi H., Urasaki D., Uetani T. Contribution from laboratory to field: Case studies of asphaltene precipitation risk evaluation // Energy Fuels. 2017.
 V. 31. P. 3358-3369. https://doi.org/10.1021/ acs.energyfuels.6b02152
- Yonebayashi H., Miyagawa Y., Ikarashi M., Watanabe T., Maeda H., Yazawa N. Determination of asphaltene-onset pressure using multiple techniques in parallel // SPE Prod. & Oper. 2018. V. 33. P. 486–497. https://doi. org/10.2118/181278-PA
- Subramanian S., Simon S., Sjöblom J. Asphaltene precipitation models: A review // J. Dispers. Sci. Technol. 2016. V. 37. P. 1027–1049. https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1065418
- Flory P.J. Thermodynamics of high polymer solutions // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 51–61. https://doi. org/10.1063/1.1723621
- 22. *Hirscherg A., DeJong L.N.J., Schipper B.A., Meijer J.G.*Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation // SPE J. 1984. V. 24. P. 283–293. https://doi.org/10.2118/11202-PA
- 23. Zendehboudi S., Shafiei A., Bahadori A., James L.A., Elkamel A., Lohi A. Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs—Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools // Chem. Eng. Res. Des. 2014. V. 92. P. 857–875. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.001
- 24. Burke N.E., Hobbs R.D., Kashou S.F. Measurement and modeling of asphaltene precipitation // J. Pet. Technol. 1990. V. 42. P. 1440–1446. https://doi.org/10.2118/18273-PA
- Novosad Z., Costain T.G. Experimental and modeling studies of asphaltene equilibria for a reservoir under CO₂ injection. In: 65th SPE Ann. Tech. Conf. and Exh. 23–28 September New Orleans. LA. 1990. https://doi.org/10.2118/20530-MS
- 26. Kokal S.L., Najman J., Sayegh S.G., George A.E. Measurement and correlation of asphaltene precipitation from heavy oils by gas injection // J. Can. Pet. Technol. 1992. V. 31. № 04. Paper Number: PETSOC-92-04-01. https://doi.org/10.2118/92-04-01
- 27. *Leontaritis K.J., Mansoori G.A.* Asphaltene flocculation during oil production and processing: A thermodynamic colloidal model. In: Paper SPE # 16258 presented at the SPE Int. Symp. Oil field Chem., 4–5th February 1987, San Antonio, Texas, USA (1987). https://doi.org/10.2118/16258-MS
- 28. Victorov A.I., Firoozabadi A. Thermodynamic micellizatin model of asphaltene precipitation from petroleum

- fluids // AIChE J. 1996. V. 42. P. 1753–1764. https://doi.org/10.1002/aic.690420626
- Ameli F., Hemmati-Sarapardeh A., Dabir B., Mohammadi A.H. Determination of asphaltene precipitation conditions during natural depletion of oil reservoirs: A robust compositional approach // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 412. P. 235–248. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.11.013
- Mohebbinia S., Sepehrnoori K., Johns R.T., Korrani A.K.N. Simulation of asphaltene precipitation during gas injection using PC-SAFT EOS // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 158. P. 693–706. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.008
- 31. *Nghiem L.X., Coombe D.A., Ali S.F.* Compositional simulation of asphaltene deposition and plugging. In: SPE Annual Technical Conf., 1998. Paper № SPE-48996-MS. https://doi.org/10.2118/48996-MS
- 32. Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids // Fluid Phase Equilibria. 1989. V. 52. P. 31–38. https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80308-5
- 33. *Chapman W.G., Sauer S.G., Ting D., Ghosh A.* Phase behavior applications of SAFT based equations of state–from associating fluids to polydisperse, polar copolymers // Fluid Phase Equilibria. 2004. V. 217. P. 137–143. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.05.001
- 34. *Mahmoudvand S., Shahsavani B., Parsaei R., Malayeri M.R.* Prediction of asphaltene precipitation upon injection of various gases at near-wellbore conditions: A simulation study using PC-SAFT EOS // Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies nouvelles. 2019. V. 74. Art. № 63. 11 p. https://doi.org/10.2516/ogst/2019037
- Fahim M.A. Prediction of asphaltene precipitation from empirical models // Pet. Sci. Technol. 2007. V. 25. P. 1605–1612. https://doi.org/10.1080/10916460600695504

- 36. *Fahim M.A.* Empirical equations for estimating ADE of crude oils // Pet. Sci. Technol. 2007. V. 25. P. 949–965. https://doi.org/10.1080/10916460500526981
- 37. Ahmadi Y., Aminshahidy B. Effects of hydrophobic CaO and SiO₂ nanoparticles on Asphaltene Precipitation Envelope (APE): an experimental and modeling approach // Oil Gas Sci. Technol. Revue IFP Energies nouvelles. 2018. V. 73. Art. № 56. 11 p. https://doi.org/10.2516/ogst/2018052
- 38. *Abedini A., Abedini R.* Investigation of splitting and lumping of oil composition on the simulation of asphaltene precipitation, Pet. Sci. Technol. 2012. V. 30. P. 1–8. https://doi.org/10.1080/10916461003735137
- 39. Buenrostro-Gonzalez E., Lira-Galeana C., Gil-Villegas A., Wu J. Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments // AIChE J. 2004. V. 50. P. 2552–2570. https://doi.org/10.1002/aic.10243
- 40. Mohammadi S., Rashidi F., Mousavi-Dehghani S.A., Ghazanfari M.H. On the effect of temperature on precipitation and aggregation of asphaltenes in light live oils // Can. J. Chem. Eng. 2016. V. 94. P. 1820–1829. https://doi.org/10.1002/cjce.22555
- 41. *Yonebayashi H., Masuzawa T., Dabbouk C., Urasaki D.*Ready for gas injection: Asphaltene risk evaluation by mathematical modeling of Asphaltene Precipitation Envelope (APE) with integration of all laboratory deliverables // In: SPE/EAGE Reservoir Characterization and Simulation Conference held on Abu Dhabi UAE 19–21 October. 2009. https://doi.org/10.2118/125643-MS
- 42. Silva N.A.E., da R. Oliveira V.R., Souza M.M.S., Guerrieri Y., Costa G.M.N. New method to detect asphaltene precipitation onset induced by CO₂ injection // Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 362. P. 355–364. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.10.053