

## ۳- خواص فیزیکی و شیمیایی و منشأ هیدروکربن‌ها

روش بهره برداری در مهندسی تولید و مهندسی مخزن به خواص فیزیکی و شیمیایی هیدروکربن‌های موجود در یک مخزن بستگی دارد. در این بخش از کتاب، خواص فیزیکی، شیمیایی و منشأ گازهای غیرهیدروکربنی، گازهای هیدروکربنی و نفت‌های خام مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ۱-۱-۳ گازهای زیرسطحی (Subsurface Gases)

در صنعت نفت، گاز طبیعی به مخلوط گازهای هیدروکربنی زیرسطحی گفته می‌شود که معمولاً دارای مقادیر متفاوتی از گازهای غیرهیدروکربنی هستند.

### ۱-۱-۳ گازهای غیرهیدروکربنی (Non-hydrocarbon Gases)

گازهای غیرهیدروکربنی مهم در صنعت نفت  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  هستند. این گازها ممکن است به صورت آلی یا غیر آلی تشکیل شوند. منشأ غیرآلی معمولاً با فرآیندهای زمین‌گرمایی و آتشفسانی همراه است.

دو راه مهم برای تولید  $\text{CO}_2$  وجود دارد. اولین راه، تشکیل  $\text{CO}_2$  از اکسیداسیون مواد آلی است. اکسیداسیون مواد آلی می‌تواند در اثر نفوذ آب‌های زیرزمینی، تجزیه باکتریایی و یا ترکیبی از هر دو باشد. این فرآیندها می‌توانند در مراحل اولیه، از تجزیه شدن مواد آلی قبل از تبدیل آنها به هیدروکربن و یا در مراحل بعدی در طی تجزیه نفت صورت گیرند. در دومین راه،  $\text{CO}_2$  ممکن است بعد از دفن، در اثر آزادشدن اکسیژن از مواد آلی بوجود آید. این فرآیند مقدم بر تولید نفت و گاز است.

دومین گاز غیر هیدروکربنی مهم  $\text{H}_2\text{S}$  است. یک گاز مضر است که به واسطه خاصیت خورنده‌اش، برای ابزارهای حفاری و تولید ایجاد مشکل می‌کند. ترش یا شیرین بودن گاز، بستگی به مقدار  $\text{H}_2\text{S}$  در آنها دارد.  $\text{H}_2\text{S}$  مانند  $\text{CO}_2$  می‌تواند از چندین روش آلی تشکیل شود. به سه روش در اینجا مختصراً اشاره می‌شود. روش اول حاصل از عمل باکتری‌های احیا کننده سولفات‌ها بر روی سولفات‌های فلزی است که می‌تواند در حضور ترکیبات کربنی و آب، کربنات‌فلزی به همراه گاز  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  تولید کند:

$$\text{MSO}_4 + 2\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$$

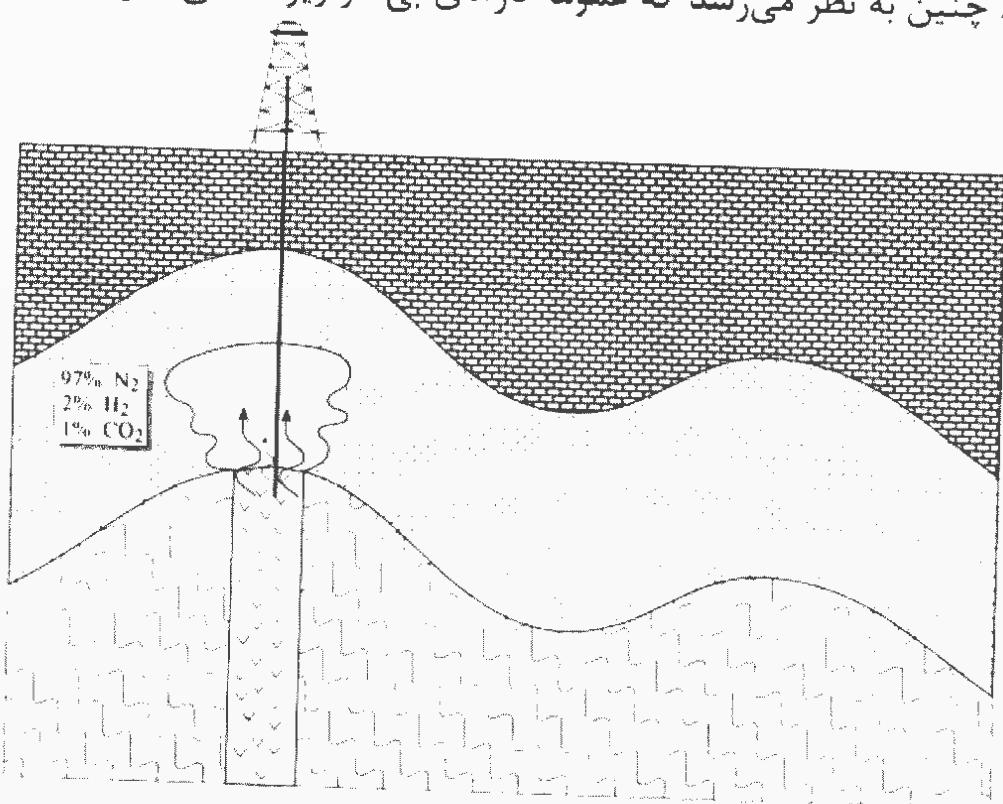
این فرآیند می‌تواند در آب‌های راکد یا لب‌شور قادر اکسیژن صورت گیرد. معمولاً "ترکیبات فلزی" در این فرآیند سولفات‌آهن است که کربنات‌آهن تولید می‌کند:



روش دوم، تشکیل  $\text{H}_2\text{S}$  در اثر تبدیل انیدریت است. گاز ترش غنی از  $\text{H}_2\text{S}$  عموماً در حوضه‌های هیدروکربنی دارای تبخیری‌های فراوان تشکیل می‌شود. در اثر حضور مواد آلی، انیدریت ممکن است به کلسیت تغییر یابد که در نتیجه  $\text{H}_2\text{S}$  تولید می‌شود:



در روش سوم،  $\text{H}_2\text{S}$  ممکن است در طول بلوغ حرارتی نفت خام با سولفور بالا ایجاد شود. از دیگر گازها غیرهیدروکربنی می‌توان گازهای بی‌اثر شامل  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Ra}$  و  $\text{N}_2$  را نام برد. این گازها اغلب به مقدار جزئی در چاههای حفاری با گازهای هیدروکربنی و نفت خام یافت می‌شوند. با وجود این، گاهی اوقات به صورت استثنایی، مقادیر متنابهی گاز نیتروژن با گازهای هیدروکربنی مشاهده می‌شود. در پاره‌ای اوقات، تجمع گازهای بی‌اثر به صورت مستقل در مخازن صورت می‌گیرد. برای مثال در یک چاه حفاری شده در غرب کانادا گازهای بی‌اثر در یک لایه سیلتستونی، که بر روی یک توده آتشفسانی مدفون شده است، تجمع یافته‌اند (شکل ۱-۳). همراه این گازها بی‌اثر هیچ‌گونه هیدروکربنی وجود ندارد و شامل ۹۷٪  $\text{N}_2$ ، ۲٪  $\text{H}_2$  و ۱٪  $\text{CO}_2$  است. نبود هیدروکربن و وجود توده آتشفسانی در زیر مخزن، کاملاً اشاره بر این موضوع دارد که این گازها دارای منشأ غیر آلی هستند و از پی‌سنگ‌ها نشأت گرفته‌اند. چنین به نظر می‌رسد که عموماً گازهای بی‌اثر زیر سطحی، دارای منشأ غیر آلی‌اند.



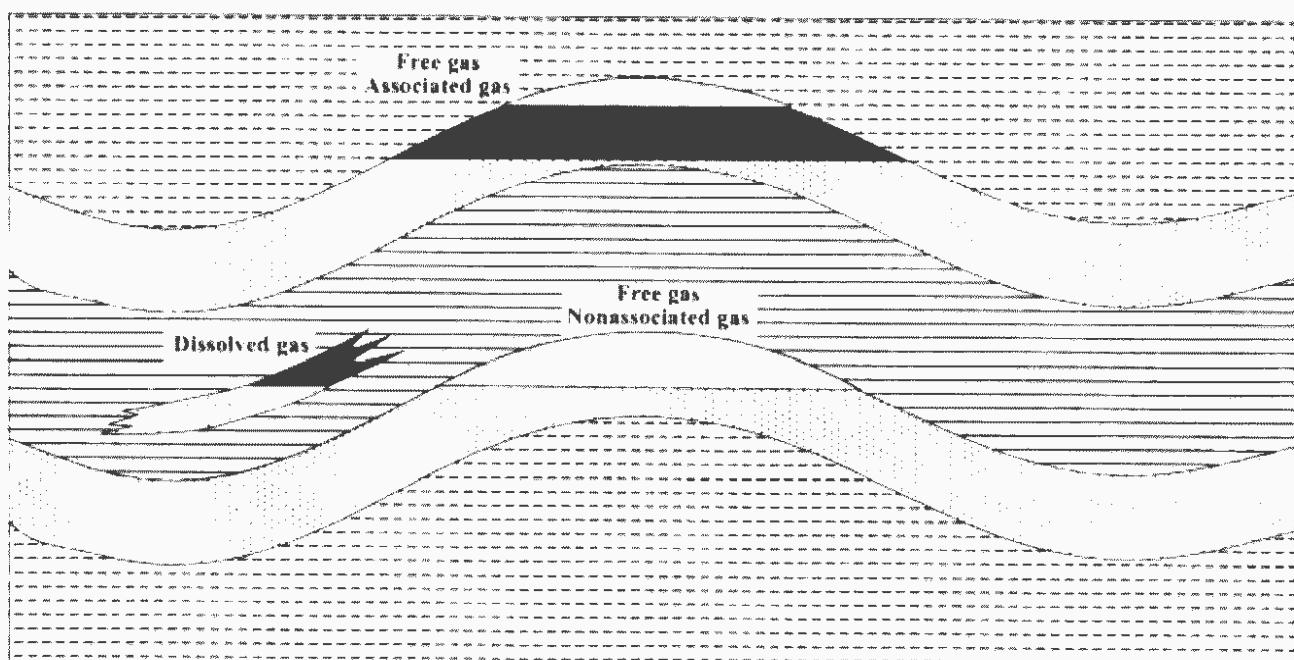
شکل ۱-۳ - تجمع نیتروژن در مخزنی در غرب کانادا که بر روی یک توده آتشفسانی قرار دارد

## ۲-۱-۳ گازهای هیدروکربنی (Hydrocarbon Gases)

در ابتدای این بخش تعریف چند واژه ضروری به نظر می‌رسد:

- گاز آزاد (free gas): یک گاز هیدروکربنی است که هم در مخزن و هم بعد از استخراج به صورت فاز گازی باقی (gaseous phase) می‌ماند.
- گاز محلول (dissolved gas): گاز طبیعی حل شده در نفت خام یک مخزن می‌باشد. هنگام بهره برداری نفت از یک مخزن اغلب در اثر کاهش فشار، گاز محلول از نفت جدا شده و به صورت گاز آزاد در می‌آید.
- گاز همراه (associated gas): گاز طبیعی است که به صورت کلاهک گازی (gas cap) در بالای ستون نفت خام یک مخزن قرار دارد.
- گاز غیرهمراه (non-associated gas): گاز طبیعی درون یک مخزن است که قادر نفت خام است.

شکل ۲-۳ تقسیم بندی گازها از نظر چگونگی قرارگیری را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳ - تقسیم بندی گازها از نظر وضعیت حضور در محارن

گازهای طبیعی همچنین بر اساس ترکیب هیدروکربنی شان طبقه‌بندی می‌شوند. متان ( $\text{CH}_4$ ) سبک‌ترین ترکیب هیدروکربنی بوده و تشکیل دهنده اغلب گازهای طبیعی می‌باشد. گاز خشک (dry gas) غالباً فقط از متان تشکیل شده است. گاز تر (wet gas) علاوه بر متان از ترکیبات هیدروکربنی گازی سنگین تری از قبیل اتان، پروپان و بوتان تشکیل شده است. بسیاری از هیدروکربن‌ها که در مخزن به صورت فاز گازی هستند، در سطح به علت تغییر در

دما و فشار ممکن است به صورت مایع درآیند و بر عکس ممکن است بعضی از هیدروکربن‌ها که در مخزن به صورت فاز مایع هستند، در سطح به فاز گازی تغییر حالت دهند.

LNG، LPG و NGL واژه‌هایی هستند که بیانگر انواع مختلف مایعات هیدروکربنی حاصل از گازهای طبیعی می‌باشند. NGL (Natural Gas Liquid) یا مایع گازی طبیعی، مایع هیدروکربنی جدا شده در جریان تولید گاز است که شامل نفت می‌عانی (condensate) می‌شود و عمدهاً دارای ترکیب پنتانی است. LPG (Liquefied Petroleum Gas) یا گاز نفتی مایع شده از هیدروکربن‌های گازی سنگین‌تر، نظیر پروپان و بوتان است که تحت تأثیر فشار به صورت مایع درآورده شده است. LNG (Liquefied Natural Gas) یا گاز طبیعی مایع شده که غالباً از متان تشکیل شده است و تحت تأثیر فشار به صورت مایع درآورده شده که برای حمل و نقل و نگهداری مناسب است.

### ۳-۱-۳ چگونگی زایش گازهای هیدروکربنی

بعضی از گازهای هیدروکربنی ممکن است به صورت غیرآلی تولید شوند. مقداری بسیار جزئی از گازهای هیدروکربنی در فعالیت‌های آتش‌فشانی و زمین‌گرمایی وجود دارد. اما اکثر گازهای هیدروکربنی از تغییر شکل مواد آلی تولید می‌شوند. یک گروه از آنها گاز مرداب (marsh gas) نامیده می‌شود که به طور بیولوژیکی دراثر تجزیه باکتریایی مواد آلی تشکیل می‌شود. این عمل فقط در سطح یا در نزدیک سطح اتفاق می‌افتد.

با وجود این، در اعمق بیشتر زمین، عمدهاً گازهای طبیعی از تغییر شکل حرارتی مواد آلی حاصل می‌شوند. سبک‌ترین گاز هیدروکربنی، متان است. این گاز ساختمان مولکولی تراهدری (tetrahedral) ساده‌ای دارد. در ضمن حفر چاه‌ها، اثراتی از گاز متان عموماً به شکل گاز شیل (shale gas) یا گاز زمینه (background gas) ثبت می‌شود. با این وجود حضور آن همیشه نشانگر وجود مخزن هیدروکربنی اقتصادی نیست. متان اولین ساختمان مولکولی هیدروکربن سری پارافین‌هاست که دارای فرمول پایه  $C_nH_{2n+2}$  می‌باشد. دیگر گازهای هیدروکربنی این سری اتان، پروپان و بوتان و گاهی پنتان است. بر خلاف متان، اعضای سنگین‌تر سری‌های گازی پارافین معمولاً از فرآیندهای بیولوژیکی حاصل نمی‌شوند. آنها به طور عمده از بلوغ حرارتی (thermal maturation) مواد آلی بوجود می‌آیند. این مولکول‌های سنگین در حین حفاری چاه به وسیله یابنده‌های گازی (gas detector) ثبت می‌شوند. وجود آنها در طی حفاری غالباً دلالت بر نزدیکی به سنگ منشأ یا مخزن هیدروکربنی دارد.

### ۴-۱-۳ خواص هیدروکربن‌های گازی

خواص هیدروکربن‌های گازی وقتی که پارامترهای فشار، حجم و درجه حرارت (PVT) می‌توانند به صورت ساده به هم مرتبط شوند، نسبتاً ساده می‌شود. این قانون به صورت زیر است:

$$\text{قانون گاز ایده‌آل} \quad PV = nRT$$

$P$  = فشار مطلق (psi)

$V$  = حجم (پای مکعب)

$n$  = تعداد مولکول‌های گاز

$T$  = درجه حرارت مطلق

$R$  = ثابت کلی گاز

این معادله، که به معادله حالت معروف است، برای گاز ایده‌آل (ideal gas) می‌باشد که نیروهای جاذبه و دافعه بین مولکول‌ها در نظر گرفته نمی‌شود و مولکول‌ها وقتی با هم برخورد می‌کنند انرژیشان ثابت نگه داشته می‌شود.

معادله بالا در جایی که فشار کم و ثابت فرض شود، با ارزش می‌باشد. ولی در مخازن هیدروکربنی واقعی که درجه حرارت و فشار بالاست، رفتار گازها از قانون گاز ایده‌آل منحرف می‌شود. در چنین حالتی رفتار این گازهای حقیقی (real gas)، با فاکتور تراکم‌پذیری (compressibility factor) یا فاکتور  $Z$  تصحیح می‌شود:

$$\text{قانون گاز حقیقی} \quad PV = ZnRT$$

فاکتور  $Z$  به ترکیب گاز، فشار و درجه حرارت وابسته است. همچنان که فشار به صفر نزدیک می‌شود تأثیر متقابل مولکولی کم شده و رفتار گاز به گاز ایده‌آل نزدیک شده و  $Z$  به ۱ نزدیک می‌شود. فاکتور  $Z$  یا در آزمایشگاه به صورت تجربی تعیین می‌شود و یا به صورت محاسباتی با استفاده از چارت‌های مخصوص به دست می‌آید.

### ۴-۱-۴ ارتباط بین حجم گازهای زیرسطحی و سطحی

کاربرد مهم قانون گاز حقیقی، برای محاسبه حجم گاز زیرسطحی در شرایط سطحی است. چرا که خرید و فروش گاز بر حسب حجم آن در شرایط استاندارد (standard conditions)، در درجه حرارت ( $T_{sc}$ ) و فشار استاندارد ( $P_{sc}$ ) محاسبه می‌شود. برای پی بردن به تغییرات حجمی گاز از شرایط فشار و درجه حرارت مخزن به فشار و درجه حرارت استاندارد در سطح زمین از فاکتور انبساط گازی (Expansion factor,  $E$ ) می‌توان استفاده کرد:

$$\text{حجم گاز در شرایط مخزن} / \text{حجم گاز در شرایط استاندارد} = E$$

مقدار  $E$  می‌تواند برای گاز یک مخزن با فشار ( $P$ ) و درجه حرارت ( $T$ ) نیز به صورت زیر محاسبه شود:

$$E = \frac{1}{Z} \cdot \frac{T_{\text{sc}}}{T} \cdot \frac{P}{P_{\text{st}}}$$

ارزش  $E$  بنا به فشار و درجه حرارت مخزن می‌تواند بسیار متغیر باشد، ولی به صورت معمول مقدار آن ۲۰۰ می‌باشد. به عبارت دیگر، گاز وقتی از شرایط زیر سطحی به شرایط سطحی آوردده می‌شود حجم آن ۲۰۰ برابر می‌شود. مقدار واقعی این فاکتور به ترکیب گاز و درجه حرارت و فشار مخزن مربوط می‌باشد. شرایط استاندارد درجه حرارت و فشار معمولاً ۶۰ درجه فارنهایت و یک اتمسفر (۱۴.۷psi) می‌باشد، اما ممکن است از مکان دیگر و بین قراردادهای فروش گاز، متفاوت باشد.

### ۲-۱-۳ چگالی و گرانروی گاز

چگالی گاز ( $\rho_g$ ) می‌تواند در هر فشار و درجه حرارتی برای قانون گاز حقیقی محاسبه شود:

$$\rho_g = \frac{MP}{ZRT}$$

که در آن  $M$  وزن مولکولی گاز می‌باشد.

چگالی گاز در شرایط مخزن برای محاسبه شبیه فشار گاز مفید است.

موقعی که جریان سیال در مخزن بررسی می‌شود تخمین گرانروی نیز لازم است. زمانی که درجه حرارت و فشار گاز افزایش می‌یابد، گرانروی با حرکت کمتر مولکول‌ها با هم و تصادف آزادانه بیشتر آنها، افزایش می‌یابد. گرانروی بر حسب پوآز (Poise) یا سانتی‌پوآز (یکصدم پوآز) اندازه گیری می‌شود. یک سانتی‌پوآز گرانروی آب در دمای  $20^{\circ}\text{C}$  است. دامنه تغییرات گرانروی گاز در مخزن  $1/0.05$  تا  $0.05/0$  سانتی‌پوآز می‌باشد. در مقایسه گرانروی آب  $1$  تا  $5/0$  سانتی‌پوآز است.

اندازه گیری گرانروی گاز در فشار و درجه حرارت مخزن، یک روش پیچیده است و اغلب به صورت تقریبی به کار می‌رود.

### ۲-۳ نفت خام (Crude Oil)

نفت خام، مخلوطی طبیعی از هیدروکربن‌های مایع است که هم در مخازن زیرزمینی و هم در سطح. بعد از گذر از تفکیک کننده‌های مختلف به صورت مایع باقی می‌ماند. خواص فیزیکی و شیمیایی هیدروکربن برای مهندسین مخزن و تولید بسیار مهم است زیرا خواص فیزیکی و

شیمیایی هیدروکربن، بر روی حرکت سیالات درون مخزن و مقدار واقعی تولید هیدروکربن تأثیر خواهد گذاشت.

### ۱-۲-۳ منشا نفت (Origin of the Oil)

به طور کلی دو تئوری مختلف در مورد منشا نفت وجود دارد که عبارتند از منشا غیر الی (organic origin) و منشا آلی (inorganic origin).

### ۱-۱-۳ منشا غیرآلی نفت

طرفداران منشا غیرآلی نفت، معتقدند که هیدروکربن‌ها در دما و فشار بالای قسمت‌های عمیق پوسته زمین و یا حتی گوشه‌های شده‌اند و سپس به طرف قسمت‌های کم عمق پوسته مهاجرت کرده‌اند. وجود متان در اتمسفر بعضی از سیارات و همچنین وجود هیدروکربن در شهاب‌سنگ‌ها (متئوریت‌ها) پایه اصلی این نظریه است. بر طبق نظر یکی از طرفداران نظریه غیر آلی، آب، کربن، سولفور و آهن در اعمق پوسته و گوشه وجود دارند. در دمای بالا آب می‌تواند به H و O شکسته شود. H تولید شده می‌تواند در دمای بالا با کربن واکنش انجام داده و در نتیجه هیدروکربن‌ها را بوجود آورد. سپس هیدروکربن‌های تولید شده می‌توانند از طریق شکستگی‌های عمیق به سمت بالا مهاجرت نمایند.

خروج متان از مجاری آتشفشن‌های فعال و همچنین همراهی میادین نفتی عظیم با کمرندهای آتشفشنی (نظیر کشورهای اندونزی، مکزیک و زاگرس ایران) ممکن است از منشا غیر آلی نفت حمایت نماید. بر طبق نظریه توماس گولد (Thomas Gold) بعد از تشکیل زمین از گازها، متان به مقدار فراوان در داخل زمین به دام افتاده و به مرور از آن خارج می‌شود. مقدار این خروج حدود  $10^{10}$  تن در هر سال می‌باشد. بنابراین همراهی متان با فعالیت‌های آتشفشنی می‌تواند ناشی از این پدیده باشد و ارتباطی با منشا غیرآلی نفت در زیر زمین نداشته باشد. در عین حال وقتی که مواد آتشفشنی در حال بالا آمدن هستند می‌توانند با رسوبات غنی از مواد آلی پوسته مخلوط شده و متان را جذب و در سطح رها نمایند. همراهی میدان‌های نفتی با کمرندهای آتشفشنی می‌تواند چنین پاسخ داده شود که در واقع کمرندهای آتشفشنی، معمولاً در نواحی با فازهای فشارشی بالا در نواحی فرورانش (subduction) شکل گرفته‌اند. بدین معنی که در این نواحی عموماً چین خوردگی حاصل می‌شود. همان‌طور که بعداً توضیح داده خواهد شد چین‌ها مهم‌ترین تله‌های نفتی هستند.

وجود نفت در ادخال‌های سنگ‌های آذرین عامل دیگر حمایت از منشأ غیر آلی نفت است. این پدیده می‌تواند صرفاً ناشی از آلوده شدن ماقما با رسوبات حاوی مواد آلی در طی حرکت رو به بالای ماقما باشد و ربطی به منشأ غیر آلی نفت نداشته باشد.

### ۲-۱-۲ منشأ آلی نفت

طرفداران منشأ آلی نفت معتقدند که هیدروکربن از مواد آلی بوجود می‌آید. تا دهه ۱۹۳۰ نظریه آنها فقط بر اساس شباهت‌هایی بود که بین هیدروکربن‌ها و مواد آلی وجود داشت. این شباهت‌ها به قرار زیر است:

- ترکیب هیدروکربن بسیار شبیه ترکیب پروتئین‌ها و چربیها و اسیدهای چرب است،
- مهمترین قسمت چرخه کربن در طبیعت، در گیاهان و جانوران قرار دارد،
- همراهی هیدروکربن‌ها با سنگ‌های رسوبی و تجمعات فسیلی آنها.

از سال ۱۹۳۰ به بعد با توسعه علوم و تکنولوژی، مدارک مستندی در حمایت از منشأ آلی نفت بدست آمد. بکارگیری ایزوتوب‌های پایدار، تأیید کننده اصلی این تئوری است. میزان ایزوتوب پایدار کربن سیزده ( $\delta^{13}\text{C}$ ) در نفت خام حدود -۳۶ تا -۲۲ است. این مقدار بسیار نزدیک به میزان آن در گیاهان و جانوران است (برای موجودات دریایی به طور متوسط -۲۳ تا -۲۰ می‌باشد). میزان  $\delta^{13}\text{C}$  در سنگ‌های کربناته بسیار زیاد است (+۴ تا +۶) و برای کربن‌های حاصل از سنگ‌های ماقمایی حدود (-۲۰ تا -۲۰) می‌باشد. این موضوع ثابت می‌کند که منشأ هیدروکربن‌ها باید از موجودات باشد.

حضور هیدروکربن‌ها در فواصل زغال‌سنگی (نظیر حوضه کوپر در استرالیا)، حضور پورفیرین در نفت‌ها که ترکیبی خیلی شبیه به هموگلوبین است از مدارک دیگری اند که منشأ آلی نفت را تأیید می‌کنند.

حضور هیدروکربن در بدن و بافت بعضی موجودات نیز تأییدی بر منشأ آلی نفت است.

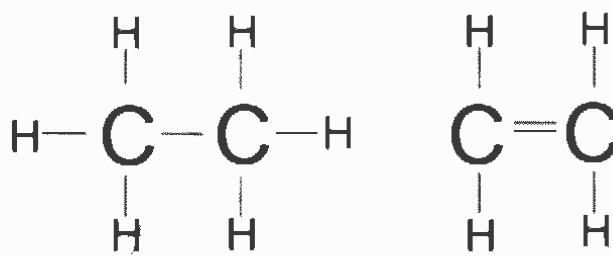
مثال‌های زیر انواعی از آنهاست:

- درخت *Euphorbia* نوعی شیره از خود ترشح می‌کند که ترکیبی بسیار شبیه هیدروکربن‌ها است.
- در قسمت شمالی مکزیک بعضی از دانه‌های لوبيا حدود ۴۰٪ مواد روغنی دارند که به منظور روغن‌های روان کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند.
- جلبک‌های آبهای شیرین *Botryococcus* دارای روغن، چربی و هیدروکربن‌های مایع‌اند.
- در داخل سلول دیاتومیت و بعضی از انواع فرامینیفرها قطرات ریز نفت وجود دارد.

### ۳-۲-۳ انواع عمدۀ نفت خام

نفت خام عمدتاً شامل هیدروژن (H) و کربن (C) است، ولی علاوه بر آن، مقادیر کمی N, S, O و مقادیر بسیار کمتری فلزات غیر معمول، مانند وانادیوم (V) و نیکل (N) می‌باشد. اگرچه ترکیب نفت خام نسبتاً ساده است اما تعداد ترکیبات هیدروکربنی که در نفت ممکن است موجود باشد، بسیار زیاد است.

عموماً چهار گروه ترکیبات عمدۀ در نفت خام وجود دارند که شامل پارافین‌ها، نفت‌ها، آروماتیک‌ها و رزین‌ها - آسفالتین‌ها می‌باشند. رزین‌ها و آسفالتین‌ها، هیدروکربن خالص نیستند و دارای عناصر دیگری علاوه بر H و C می‌باشند. پارافین‌ها، نفت‌ها و آروماتیک‌ها، هیدروکربن‌های واقعی هستند. در مجموع پارافین‌ها و نفت‌ها هیدروکربن‌های اشباع شده هستند، به طوریکه هیدروژن کافی برای اشباع کردن ظرفیت الکترونی اتم‌های کربن دارند. هیدروکربن‌های آروماتیک از نظر هیدروژن غیر اشباع هستند. در شکل ۳-۳، تفاوت بین هیدروکربن‌های اشباع و غیراشباع را می‌توان مشاهده کرد. بطور مثال اتان که یک هیدروکربن اشباع شده است، دارای ۲ اتم کربن و ۶ اتم هیدروژن است، در صورتی که اتیلن که غیر اشباع می‌باشد، مانند اتان ۲ اتم کربن دارد ولی فقط دارای ۴ اتم هیدروژن است.

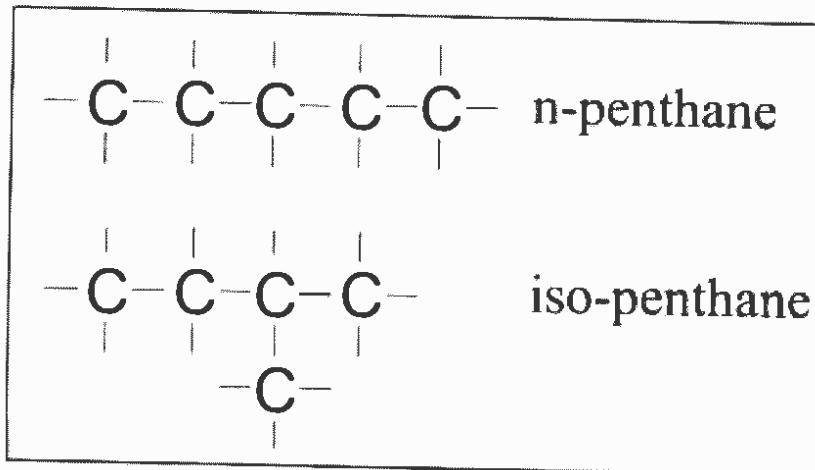


شکل ۳-۳ - تفاوت بین هیدروکربن‌های اشباع (چپ) و غیراشباع (راست)

#### ۳-۲-۳-۱ پارافین‌ها (Paraffins)

اولین نوع عمدۀ نفت خام، پارافین‌ها هستند که آلکینز (alkanes) نیز نامیده می‌شوند. فرمول کلی پارافین‌ها  $C_nH_{2n+2}$  می‌باشد. ساده‌ترین و سبک‌ترین مولکول سری پارافین‌ها، متان با فرمول  $CH_4$  است. پارافین‌های با کمتر از پنج اتم کربن، در فشار و حرارت عادی به شکل گازی هستند. علاوه بر متان، دیگر پارافین‌های گازی عبارتند از اتان، پروپان و بوتان. برای سادگی اینها گاهی اوقات  $C_1$  تا  $C_4$  نیز نامیده می‌شوند. از  $C_5$  تا  $C_{15}$  پارافین‌ها در حرارت و فشار عادی مایع هستند. هیدروکربن‌های با بیشتر از ۱۵ اتم کربن ( $C_{15}$ )، به شدت گرانرو یا ویسکوز هستند و حالت واکس‌های جامد را به خود می‌گیرند. انواع پارافین‌ها تا  $C_{40}$  و بالاتر از آن مشاهده شده‌اند.

دو نوع اساسی از مولکولهای پارافینی وجود دارد که هر دوی آنها دارای ترکیب یکسانی هستند و در طول یک سری با افزایش یک اتم کربن و دو اتم هیدروژن پدید می‌آیند. یک سری از آنها شامل مولکول با زنجیره مستقیم یا عادی بوده (n-paraffin) و دیگری مولکولهای با زنجیره شاخه‌دار است که ایزوپارافین (iso-paraffin) نامیده می‌شوند. در شکل ۴-۲، نوع نرمال یا ان-پنتان (n-Pentane) و نوع شاخه‌ای آن یا ایزو-پنتان را می‌توان دید. در نفت‌های خام، انواع نرمال پارافین‌ها از نوع شاخه‌دار معمول‌تر می‌باشند. اگرچه از نظر شیمیایی این دو کاملاً یکسان‌اند، ولی شکل ساختمانی آنها بر روی ویژگی‌های فیزیکی تأثیر می‌گذارد. برای مثال، پارافین‌های نرمال با زنجیره مستقیم، نقطه جوش بالاتری نسبت به ایزوپارافین‌های شاخه‌دار معادل خود دارند.



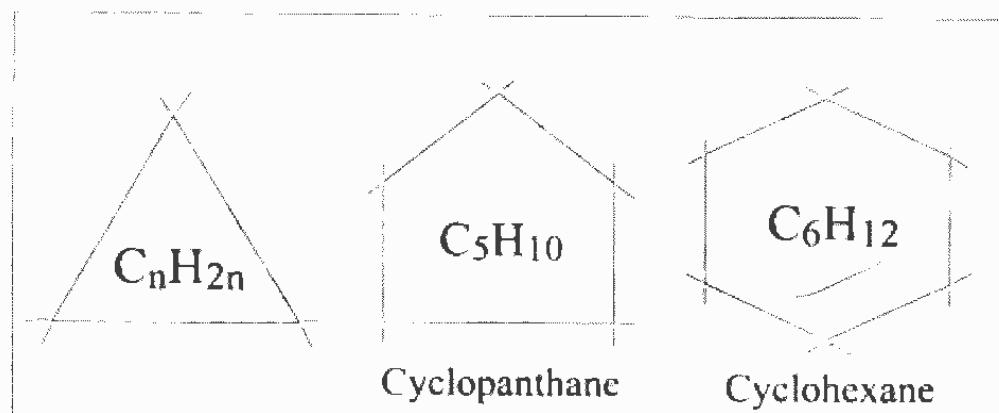
شکل ۴-۳ - شکل پنتان نرمال یا ان-پنتان (n-Pentane) و پنتان شاخه‌ای یا ایزو-پنتان

پارافین‌ها تشکیل دهنده اصلی هیدروکربن‌های گازی هستند. آنها همچنین در نفت سفید (gasoline) و گازولین (kerosene oils) که بیش از ۳۰٪ نفت خام را تشکیل می‌دهند، فراوانند.

### ۲-۲-۲-۳ نفت‌های نفت (Naphthenes)

دومین هیدروکربن عمده در نفت خام، نفت‌های سیکلواکتان (cycloalkanes) نیز نامیده می‌شوند. فرمول عمومی نفت‌های سیکلواکتان  $C_nH_{2n}$  است. مانند پارافین‌ها، نفت‌های سیکلواکتان اشباع شده هستند، ولی نفت‌های ساختمان مولکولی حلقوی بسته می‌باشند. نفت‌های حداقل ۳ تا بیش از ۳۰ اتم کربن را در حلقه‌هایشان قرار داده‌اند. سیکلوبنتان ( $C_5H_{10}$ ) با یک حلقه پنج اتم کربنی و سیکلوهگزان ( $C_6H_{12}$ ) با یک حلقه شش اتم کربنی، نفت‌های متداول در نفت‌های خام هستند (شکل ۴-۵).

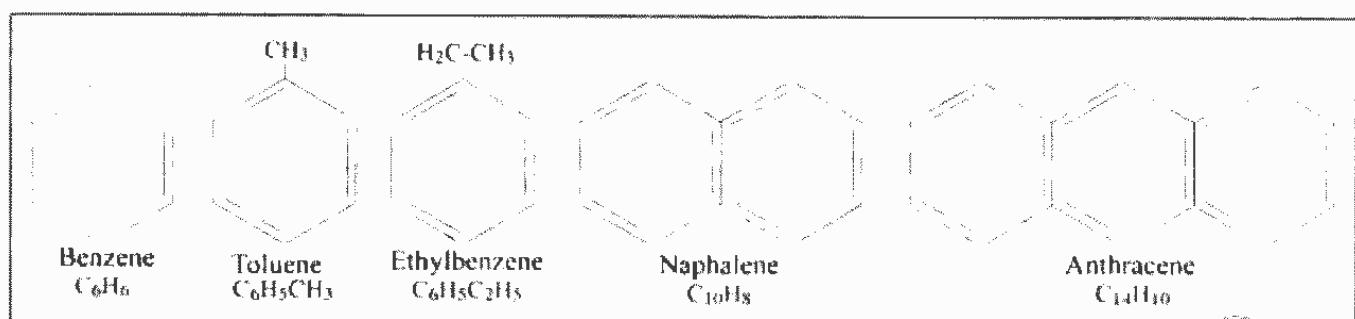
بیشتر نفت‌های خام، مقادیر مشابهی از نفت‌های پارافینی را دارا هستند. مجموعاً هیدروکربن‌های اشباع شده ۶۰٪ اغلب نفت‌های خام را تشکیل می‌دهند.



شکل ۳-۵ - ساختمان شیمیایی نفت‌های متداوول در نفت‌های خام که شامل سیکلوپینتان و سیکلوهگزان است

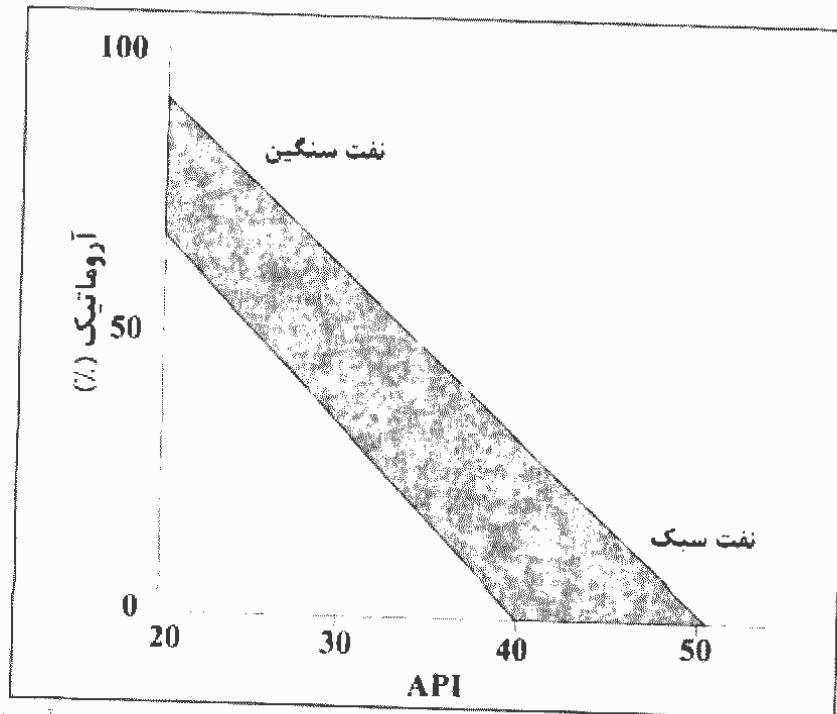
### ۳-۲-۳ آروماتیک‌ها (Aromatics)

سومین گروه اصلی ترکیبات هیدروکربنی موجود در نفت‌های خام، آروماتیک‌ها هستند. برخلاف نفت‌ها و پارافین‌ها، آروماتیک‌ها نسبت به هیدروژن غیر اشباع هستند. ساختمان آنها بر پایه یک حلقه شش اتم کربنی است که با توجه به ساده‌ترین عضو این خانواده یعنی بنزن ( $C_6H_6$ ) (شکل ۳-۶)، حلقه بنزنی نامیده می‌شود. در بنزن، تنها اتم اتصال یافته به حلقه کربن، هیدروژن است. گروه عمده آروماتیک‌ها از جانشین شدن مولکول‌های پارافینی به جای اتم هیدروژن در حلقه بنزنی بدست می‌آیند. این سری‌ها شامل تولوئن  $C_6H_5-CH_3$  و اتیل بنزن  $C_6H_5C_2H_5$ ، نافالن  $C_{10}H_8$  و آنتراسن  $C_{14}H_{10}$  می‌باشند (شکل ۳-۶).



شکل ۳-۶ - مثال‌هایی از چند سری آروماتیک که با بنزن  $C_6H_6$  شروع شده است

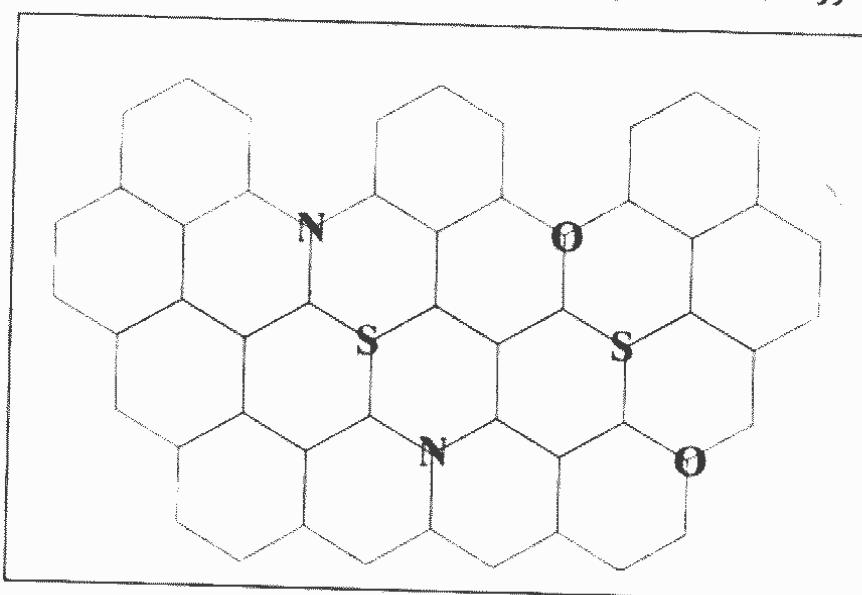
هیدروکربن‌های آروماتیک در فشار و حرارت عادی مایع هستند. آن‌ها در نفت سبک نسبتاً به مقدار کمتری وجود دارند، ولی در نفت‌های سنگین فراوانند (شکل ۳-۷). تولوئن معمولی‌ترین آروماتیک‌ها در نفت‌های خام می‌باشد. دیگر آروماتیک‌های مهم گزیلن و بنزن می‌باشند.



شکل ۷-۳ - ارتباط بین هیدروکربن‌های آромاتیک و درجه API نفت خام، هیدروکربن‌های آромاتیک در نفت‌های سنگین فراوان‌ترند

### ۷-۳-۲-۳ رزین‌ها - آسفالتین‌ها (Resins & Asphaltines)

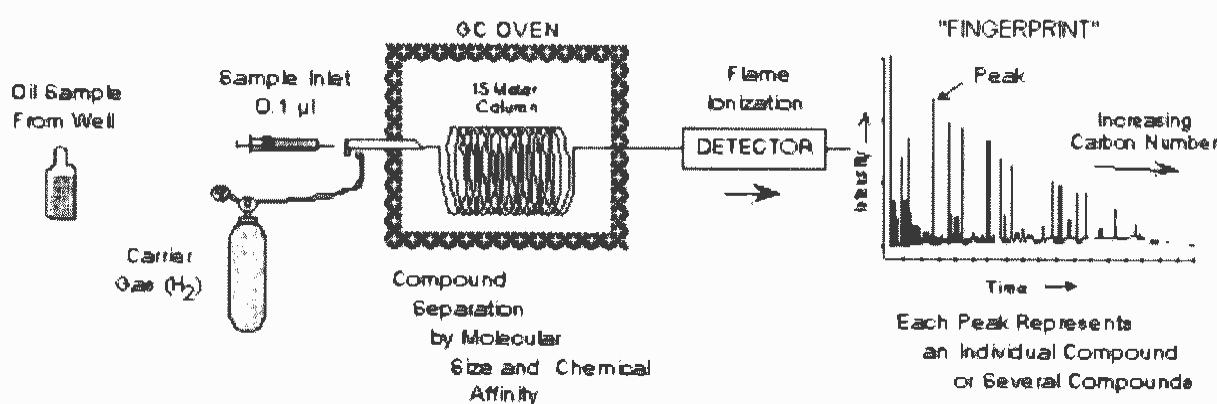
چهارمین گروه مهم ترکیبات نفت‌های خام، رزین‌ها و آسفالتین‌ها می‌باشند. رزین‌ها و آسفالتین‌ها ترکیبات پیچیده‌ای هستند. این هیدروکربن‌های ناخالص، اغلب به ترکیبات NSO معروفند زیرا حاوی اتم‌های O, S, N می‌باشند که بعضی از آن‌ها جانشین کربن حلقه آromatیک‌ها می‌شوند (شکل ۸-۳). ترکیبات NSO بالاترین وزن مولکولی را دارند و سنگین‌ترین احرازی تشکیل دهنده نفت‌های خام می‌باشند. عموماً رزین و آسفالتین همراه با نفت خام‌های آromatیک سنگین یافت می‌شوند.



شکل ۸-۳ - مثالی از ساختمان یک رزین-آسفالتین

برای تشخیص ترکیب نفت می‌توان از کروماتوگراف گاز (gas chromatograph) استفاده کرد. شکل ۹-۳ منحنی حاصل از یک کروماتوگراف گاز را نشان می‌دهد. در این آزمایش نفت در یک حلal حل شده و سپس در یک وسیلهٔ خاص به نمونهٔ حرارت داده می‌شود. چون نقطهٔ جوش ترکیبات مختلف نفتی موجود در نمونهٔ مختلف است، ابتدا نفت‌های با درجهٔ جوش پایین و سپس با درجهٔ جوش بالا بخار می‌شوند. پدیدهٔ بخار شدن هر ترکیب به صورت پیک‌های مشخص در روی منحنی ظاهر می‌شود. هر پیک با توجه به درجهٔ حرارت‌ش بیانگر یک ترکیب خاص هیدروکربنی است.

Analytical Method: ROF Gas Chromatography

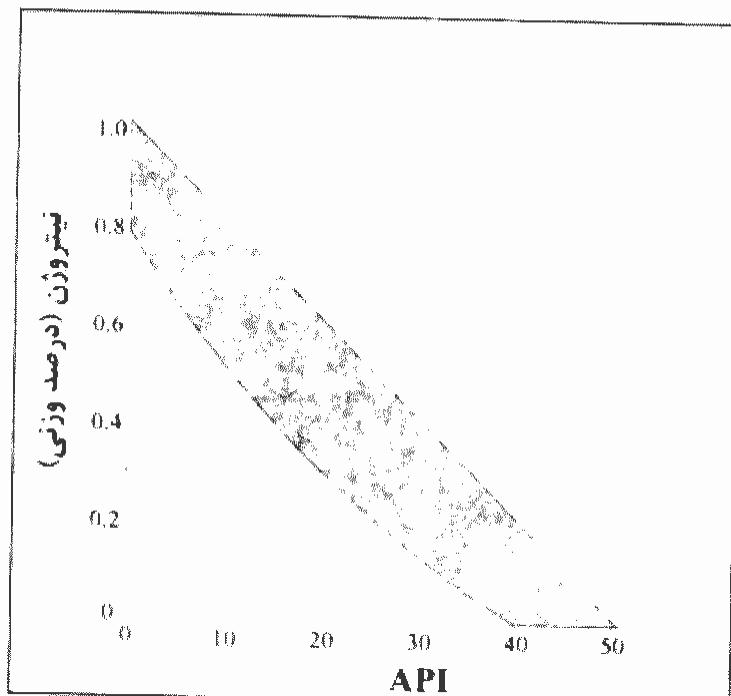


شکل ۹-۳ تصویر شماتیک از یک کروماتوگراف گاز و منحنی حاصل از آن

### ۳-۲-۳ عناصر فرعی در نفت خام

نفت‌های خام همچنین حاوی عناصری نظیر گوگرد، اکسیژن و نیتروژن نیز می‌باشند. گوگرد سومین عنصر فراوان در نفت خام پس از C و H است که به طور متوسط حدود ۶۵/۰٪ وزنی را تشکیل می‌دهد. گوگرد می‌تواند به شکل گوگرد آزاد (S)،  $H_2S$  و انواع متعدد ترکیبات آلی گوگرددار در نفت‌های خام یافت شود. نفت‌های خامی که کمتر از ۱٪ گوگرد دارند به نفت‌های کم گوگرد و آن‌هایی که بیشتر از ۱٪ گوگرد دارند به نفت‌های پر گوگرد معروفند.

محتوای اکسیژن اغلب نفت‌های خام حدود ۵/۰٪ وزنی است. اکسیژن عمدهاً در ترکیبات آلی که شامل اسیدها و الکل‌هاست دیده می‌شود. اسیدها به خصوص در نفت‌های جوان و نابالغ فراوان هستند. برخی از این ترکیبات معرف بسیار خوبی، جهت شناسایی نوع موجودات زنده وجود آورند نفت‌های خام هستند.



تقریباً تمام نفت‌های خام مقداری کمی نیتروژن بین ۰/۱ تا ۰/۹ درصد دارند. نیتروژن در ترکیبات NSO نفت‌های سنگین اغلب فراوان می‌باشد و مقدار آن در ترکیبات سبکتر کاهش می‌یابد (شکل ۱۰-۳).

شکل ۱۰-۳ - ارتباط بین مقدار نیتروژن و درجه API نفت خام در نفت‌های سنگین میزان نیتروژن بیشتر است

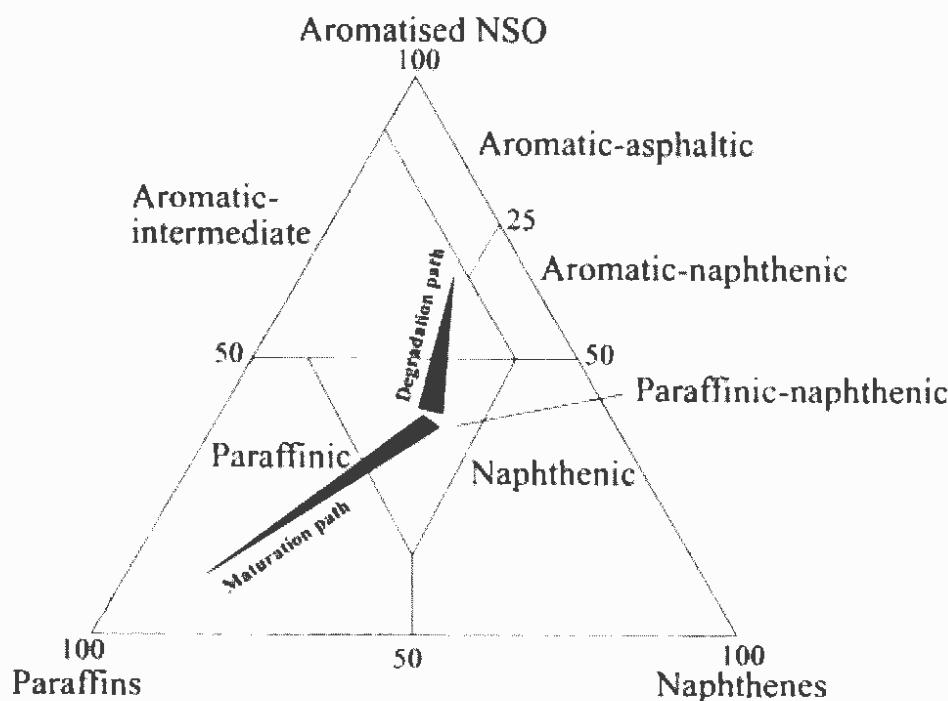
نفت‌های خام همچنین شامل مقداری کمتری ترکیبات آلی-فلزی (organo-metallic) هستند که مهمترین آن‌ها وانادیوم و نیکل می‌باشد. غلظت این عناصر در محدوده‌ای بین کمتر از یک تا بیش از ۱۲۰ ppm قرار دارد.

#### ۲-۴ تقسیم بندی نفت‌های خام

نمودارهای متنوعی برای طبقه‌بندی نفت‌های خام پیشنهاد شده است. شکل ۱۱-۳ دیاگرام مثلثی ارائه شده توسط تیسوت و ولته برای طبقه‌بندی نفت‌های خام را نشان می‌دهد. این نمودار بر پایه فراوانی پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها با ترکیبات NSO می‌باشد. این طبقه‌بندی عموماً بر دیگر طبقه‌بندی‌ها ترجیح داده می‌شود، زیرا علاوه بر اینکه می‌تواند برای تفکیک نفت‌های خام بکار رود، مسیر دگرسانی نفت به وسیله بلوغ حرارتی و یا تجزیه باکتریایی را نیز نشان می‌دهد.

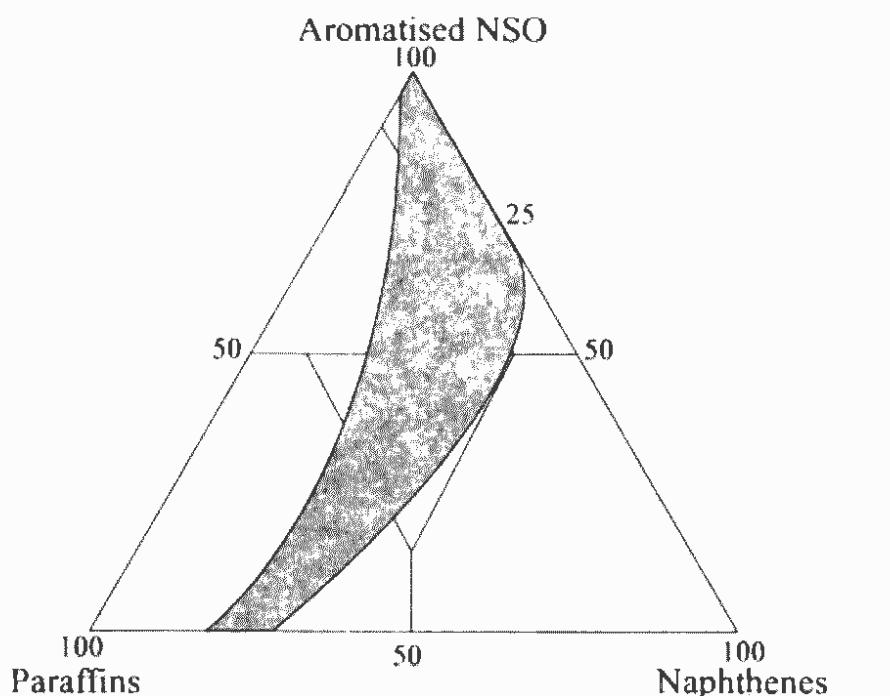
نفت‌های پارافینی عموماً سبک هستند، اگرچه آن‌ها اغلب موسمی (waxy) و گرانرو (viscous) می‌باشند. محتوای گوگرد آن‌ها معمولاً کم بوده و نفت‌های بالغی محسوب می‌شوند. مثال نفت پارافینی، نفت خام پالئوزوئیک امریکا، قطب شمال و نفت ترشیری آفریقای غربی، لیبی و اندونزی است. نفت‌های پارافینی-نفتی که بخش میانی نمودار را اشغال می‌کنند، معمولاً دارای چگالی متوسط بوده، حاوی نفت گرانرو با مقدار گوگرد پایین هستند. مثال‌های این نوع نفت دونین، کرتاسه و ترشیری شمال و غرب آفریقاست. نفت‌های آروماتیک-حدواسط (aromatic-intermediate)، نسبتاً سنگین بوده و حاوی گوگرد زیادی می‌باشند. مثال‌های این

نوع نفت در حوضه زاگرس ایران، نفت پرموکربونیفر تگزاس غربی و برحی از چاههای ونزوئلا و کالیفرنیا یافت می‌شود.



شکل ۱۱-۳ - دیاگرام مثلثی برای طبقه‌بندی نفت‌های خام

عمده نفت‌های خام دنیا از نوع پارافینی-نفتی یا آروماتیک-حدواسط هستند. نفت‌های نفتی خیلی نادر می‌باشند (شکل ۱۲-۳). با توجه به ذخایر نفت خام موجود، نوع آروماتیک-حدواسط مهمترین آن‌هاست که ذخایر عظیم کرتاسه و ژوراسیک خاورمیانه را شامل می‌شود.



شکل ۱۲-۳ - در این تصویر، منطقهٔ خاکستری بیانگر ترکیب عمده نفت‌های خام دنیا می‌باشد

تعداد گونه‌های هیدروکربن در نفت خام می‌تواند بسیار متنوع باشد. عمل پالایش نفت خام در پالایشگاه نیز به منظور تفکیک بخش‌های مختلف هیدروکربنی است که موارد استفاده مختلف دارند. اساس کار پالایشگاه، در واقع تقطیر یا تفکیک مواد هیدروکربنی با استفاده از حرارت است. حرارت سبب می‌شود که اجزای هیدروکربنی جوشیده و تبدیل به بخار شوند. به واسطه این امر می‌توان بخش‌های مختلف هیدروکربنی را که نقطه جوش متفاوت دارند از یکدیگر تفکیک نمود. با افزایش وزن مولکولی هیدروکربن و لذا افزایش چگالی و گرانسروی، درجه حرارت جوش آن افزایش می‌یابد. تقطیر نفت خام، نشان می‌دهد که حدود ۷۰° الی ۸۰° درصد آن‌ها از هیدروکربن‌های سنگین‌تر از C<sub>10</sub> تشکیل شده‌اند. در طی تقطیر نفت خام مواد هیدروکربنی زیر به ترتیب حاصل می‌گردند:

- گازولین و نفتا (gasoline & naphta)، همراه با بنزن و دیگر نفت‌های فرار (مواد هیدروکربنی با تعداد اتم کربن ۴ تا ۱۰).
- نفت چراغ (kerosene) (با تعداد اتم کربن ۱۱ تا ۱۳).
- نفت گاز (gas oil) سبک (با تعداد اتم کربن ۱۴ تا ۱۸).
- گازوئیل سنگین (heavy gas oil) و نفت‌هایی که در مصارف گرمایی خانه‌ها استفاده می‌شوند (با تعداد اتم کربن‌های ۱۹ تا ۲۵).
- روغن‌های روان کننده (lubricating oil) (با تعداد اتم کربن ۲۶ تا ۴۰).
- مواد باقیمانده و نفت‌های سوختی سنگین (با تعداد اتم کربن بیش از ۴۰).

ارزش یک نفت خام، بستگی به مقدار درصد هر کدام از بخش‌های فوق دارد و هر چه نفت سبک‌تر باشد دارای ارزش بیشتری است.

شکل ۱۳-۳ فراوانی مواد هیدروکربنی فوق را در انواع نفت خام نشان می‌دهد.

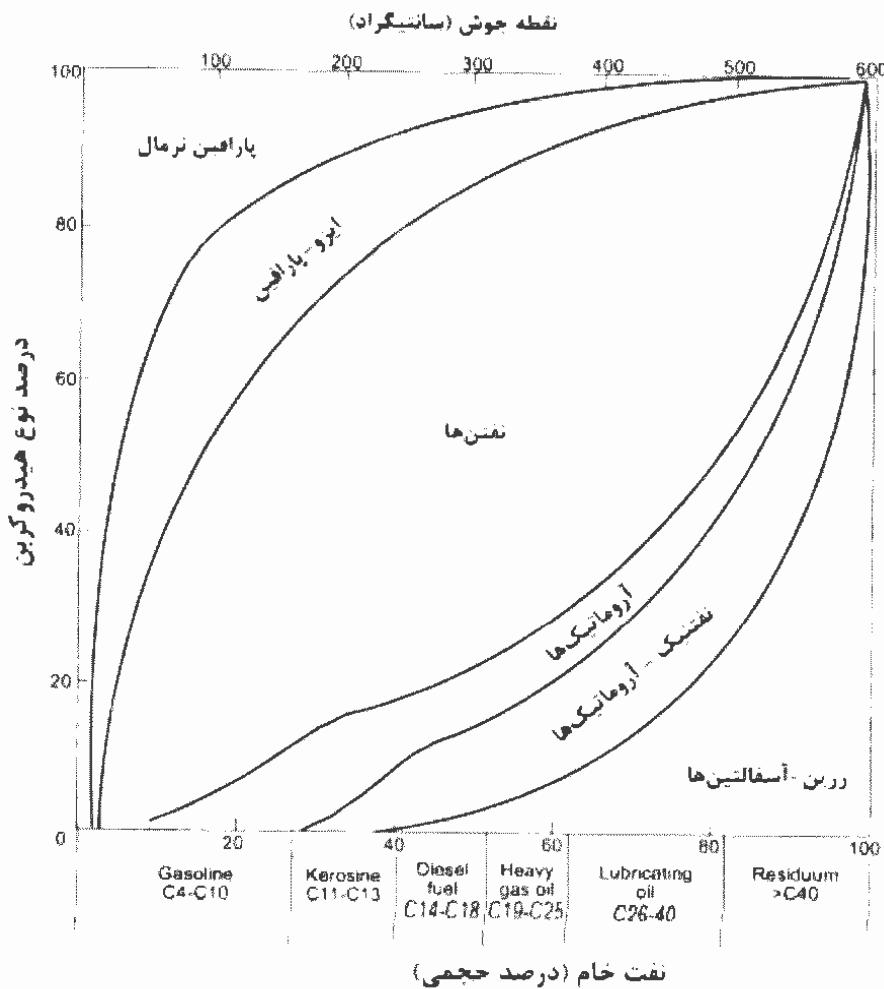
### ۱۳-۵ خواص فیزیکی نفت خام

خواص فیزیکی نفت خام، توسط ساختمان شیمیایی آن کنترل می‌شود.

#### ۱۳-۵-۱ رنگ

نفت به رنگ‌های مختلف از جمله زرد، سبز، قهوه‌ای، قهوه‌ای تیره و یا سیاه دیده می‌شود. نفت‌های پارافینی معمولاً دارای رنگ روشن تا قهوه‌ای در نور عبوری و به رنگ سبز در نور انعکاسی اند. نفت‌های آسفالتیک غالباً قهوه‌ای تا سیاه هستند که به عنوان نفت سیاه (black oil) شناخته می‌شوند.

هیدروکربن‌ها وقتی در معرض تابش اشعه ماوراء بنفش قرار گیرند تحریک می‌شوند و از خود خاصیت فلورسانس نشان می‌دهند. رنگ فلورسانس ساطع شده با نوع نفت تغییر می‌کند.



شکل ۱۳-۲ - ترکیب شیمیایی نفت خام

### ۲-۵-۲-۳ گرانروی (Viscosity)

ویسکوزیته (viscosity) یا گرانروی، اصطکاک درونی یک سیال است که در مقابل جریان یافتن آن سیال مقاومت می‌کند. گرانروی پارامتر مهمی است که برای پیش‌بینی جریان سیال در مخزن و در سطح نیاز است. گرانروی نفت به دانسیته یا تعداد اتم‌های کربن و همچنین به گازهای حل شده در آن بستگی دارد. هر چه تعداد اتم‌های کربن نفت زیادتر شود، گرانروی آن بالاتر می‌رود و هر چه میزان گاز حل شده در نفت بیشتر شود گرانروی آن کمتر می‌شود. گرانروی نفت، دامنه بسیار وسیعی دارد و به طور معمول بین  $2/0$  تا  $50$  سانتی پواز است. بعضی از نفت‌های خام با گرانروی بسیار بالا قادر نیستند که در خطوط لوله پمپاژ شوند (مثل نفت خام Boscan در ونزوئلا). نفت خام در سطح زمین گرانروی بالاتری نسبت به وقتی که در زیرزمین است نشان می‌دهد.

برخلاف گازها، گرانزوی مایع با افزایش حرارت، کاهش می‌باید به صورتی که مولکول‌ها بیشتر به صورت مجزا حرکت می‌کنند و اصطکاک درونی‌شان کاهش می‌باید. مثل گازها، گرانزوی نفت با افزایش فشار تا رسیدن به نقطه‌جوش، افزایش می‌باید. زیر نقطه‌جوش، موقعی که گاز محلول آزاد می‌شود، گرانزوی نفت افزایش می‌باید چون گاز از نفت جدا می‌شود.

### ۳-۵-۳ نقطه ریزش (Pour Point)

نقطه ریزش یک راهنمای خوب برای تعیین گرانزوی است. نقطه ریزش یک نفت کمترین دمایی است که نفت می‌تواند تحت شرایط استاندارد جریان پیدا کند. نقطه ریزش برای نفت خام با محتویات واکسی پارافینیک بالا در حدود  $40^{\circ}\text{C}$  است. نقطه ریزش برای نفت‌های سبک خاورمیانه و آفریقا به  $26^{\circ}\text{C}$ -هم می‌رسد که پمپاژ آن را حتی در شرایط سرد قطبی نیز امکان پذیر می‌کند. نفت‌های خام با نقطه ریزش بالا به علت محتوی واکس زیاد ظاهری درخششده دارند. این نوع نفت‌ها ممکن است محتوای واکس خود را در طی مهاجرت رسوب دهند و به تدریج سبک‌تر شوند.

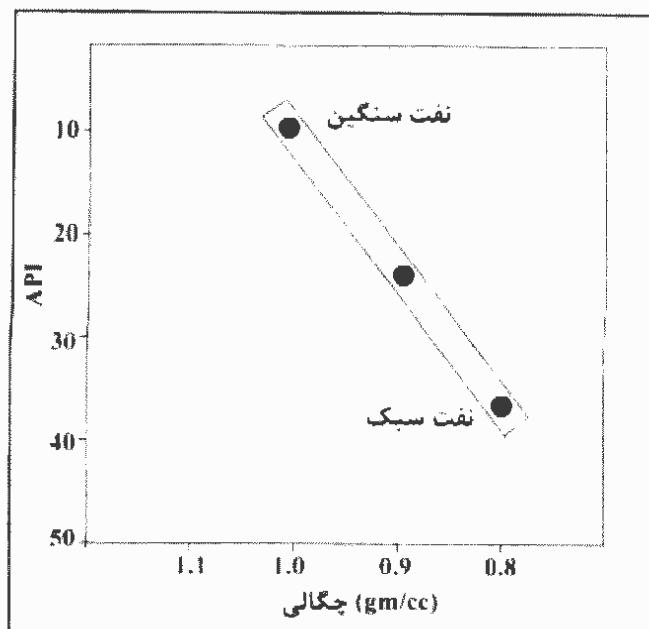
### ۴-۵-۳ چگالی (Density)

چگالی نفت در سطح، به وسیله قراردادن نمونه در یک تنگ استوانه‌ای با استفاده از یک هیدرومتر اندازه گرفته می‌شود. چگالی نفت معمولاً در واحد API که به وسیله موسسه نفت امریکا (American Petroleum Institute) تعریف شده بیان می‌گردد:

$$API = \frac{141.5}{Specific\ Gravity\ at\ 60^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

API نمونه نفت خام تحت تأثیر درجه حرارت است، چون انبساط حرارتی مایعات هیدروکربنی، به خصوص برای بیشتر نفت‌های فرار مهم می‌باشد. بنابراین ثبت درجه حرارت در نمونه‌ای که اندازه گرفته می‌شود، مهم است.

این نکته قابل توجه است که درجه API نسبت معکوس با چگالی دارد. نفت‌های سبک درجه API بالا تا حدود  $40^{\circ}$  را دارند که معادل با وزن مخصوص  $83^{\circ}/\text{o}$  است، در حالی که نفت‌های سنگین دارای API پایین می‌باشند (شکل ۱۴-۳). معمولاً نفت‌های سنگین، نفت‌هایی می‌باشند که دارای API کمتر از  $25^{\circ}$  هستند که معادل با وزن مخصوص  $9^{\circ}/\text{o}$  است. وقتی که درجه API نفت به  $10^{\circ}$  درجه برسد، دارای وزن مخصوص یک است که همان چگالی آب شیرین می‌باشد. بنابراین نفت سنگین‌تر از آب است، هر چند که



شکل ۱۴-۲ - ارتباط بین چگالی و درجه API نفت

غلب نفتها از آب سبک‌ترند. تغییرات چگالی نفت در رابطه با عمق و سن بعداً مورد بحث قرار خواهد گرفت. به طور کلی، نفتهای با API بیشتر از ۳۰ درجه به عنوان نفت سبک، با API ۳۰ تا ۲۲ درجه به عنوان نفت متوسط و با API کمتر از ۲۲ درجه به عنوان نفت سنگین در نظر گرفته می‌شوند. بهترین نفتهای دارای API در حدود ۳۷ درجه هستند که در خاورمیانه، آپالاچیان، آلبرتا، لیبی و دریای شمال یافت می‌شوند.

نفت خام‌های خیلی سبک در الجزایر،

استرالیا و اندونزی وجود دارند. نفتهای خام سنگین در کالیفرنیا، مکزیک و ونزوئلا یافت می‌شوند. برخی نفتهای خام، نظیر نفت سنگین و خیلی سنگین (heavy and ultra heavy) کوه موند ایران و میوسن کالیفرنیا دارای درجه API کمتر از ۸ درجه می‌باشند و بنابراین باید برای بهره برداری رقیق شوند.

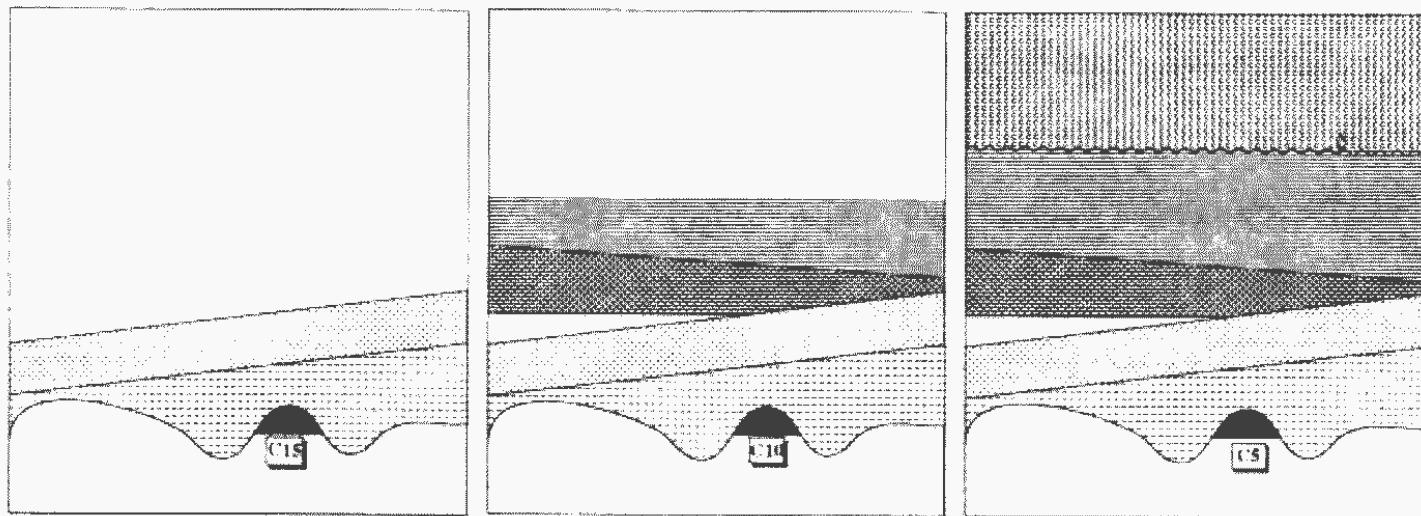
نفت خام لزوماً فقط هیدروکربن مایعی که ممکن است از یک مخزن زیرزمینی تولید شود، نیست. غالباً همراه با تولید گاز طبیعی، یک هیدروکربن سبک و روشن با API بالا بدست می‌آید که نفت میعانی (condensate) نامیده می‌شود. نفت میعانی، شامل گازهای هیدروکربنی سنگین است که در شرایط فشار و دمای مخزن به صورت فاز گازی وجود دارند. وقتی که این گازها به سطح می‌رسند میعان یافته و به شکل فاز مایع در می‌آیند و به همین دلیل آن را نفت میعانی می‌نامند. تولید نفت میعانی از برخی مخازن گاز طبیعی می‌تواند قابل توجه باشد و حتی مقدار آن به چندین صد بشکه در روز برسد.

### ۱۴-۵-۳ قابلیت تراکم پذیری نفت (Compressibility)

قابلیت تراکم پذیری نفت، بستگی به مقدار گاز حل شده در آن دارد. تراکم پذیری نفت در حدود  $10 \times 10^{-6}$  psi می‌باشد و برای آب و گاز به ترتیب  $4 \times 10^{-6}$  و  $500 \times 10^{-6}$  است. نفتهای با قابلیت تراکم کم که مقدار گاز محلول کمی دارند، در هنگام تولید فشار آن‌ها به زودی پایین می‌آید. اگر انبساط نفت، تنها عامل رانش نفت از مخزن به چاه باشد، تولید در سطح احتمالاً به کمتر از ۵٪ نفت اولیه خواهد رسید.

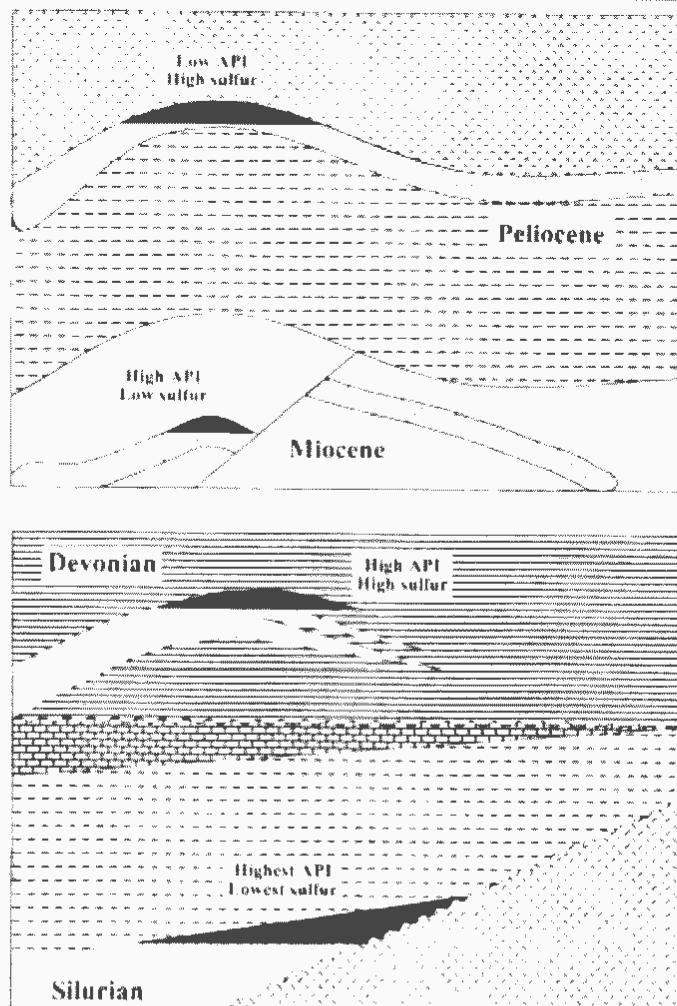
### ۳-۲-۳ دگر سانی نفت (Alteration of Oil)

نفت خام ممکن است با افزایش حرارت و فعالیت‌های باکتریایی دگرسان شود. دیاگرام مثلثی پیشنهاد شده توسط تیسوت و ولته علاوه بر طبقه بندی نفت‌های خام، می‌تواند مسیر دگرسانی آن را در طی بلوغ حرارتی (thermal maturation) و یا تجزیه باکتریایی (bacterial degradation) نشان دهد. دگرسانی نفت‌های خام بوسیله بلوغ حرارتی با افزایش عمق تدفین و زمان رخ می‌دهد. اجزای سنگین‌تر نفت‌های خام در اثر فرآیند شکست مولکولی (cracking)، سبک‌تر و پارافینی‌تر می‌شوند (شکل ۱۵-۳). در اثر این فرآیند محتوای گازی نفت افزایش و محتوای گوگرد آن کاهش می‌یابد. نهایتاً با افزایش عمق و حرارت، نفت‌های خام ممکن است تخریب شده و به گاز و باقیمانده غیر قابل حل (کربن باقی مانده) تبدیل شوند.



شکل ۱۵-۳ - دگرسانی حرارتی هیدروکربن با افزایش عمق تدفین

نفت‌های خام را می‌توان از نظر سن و عمق تدفین تقسیم‌بندی نمود. در این تقسیم‌بندی، نفت‌ها به چهار گروه کم عمق جوان، عمیق جوان، کم عمق قدیمی و عمیق قدیمی تقسیم می‌شوند (شکل ۱۶-۳). نفت‌های کم عمق جوان معمولاً سنگین و گرانرو هستند. آنها معمولاً دارای گوگرد زیاد و پارافین نسبتاً کم و غنی از آروماتیک‌ها هستند. از طرف دیگر، نفت‌های عمیق جوان دارای گرانروی کم و API بالاتری اند. آن‌ها پارافینی و حاوی گوگرد کمی هستند. نفت‌های کم عمق قدیمی به علت بلوغ شان از نظر چگالی، گرانروی و محتوای پارافین، قابل مقایسه با نفت‌های عمیق جوان می‌باشند. با این وجود آن‌ها مانند نفت‌های کم عمق جوان ممکن است محتوای گوگرد نسبتاً بالایی داشته باشند. نفت‌های عمیق قدیمی نسبتاً کمترین گرانروی، چگالی و محتوای گوگرد را دارند (شکل ۱۶-۳).

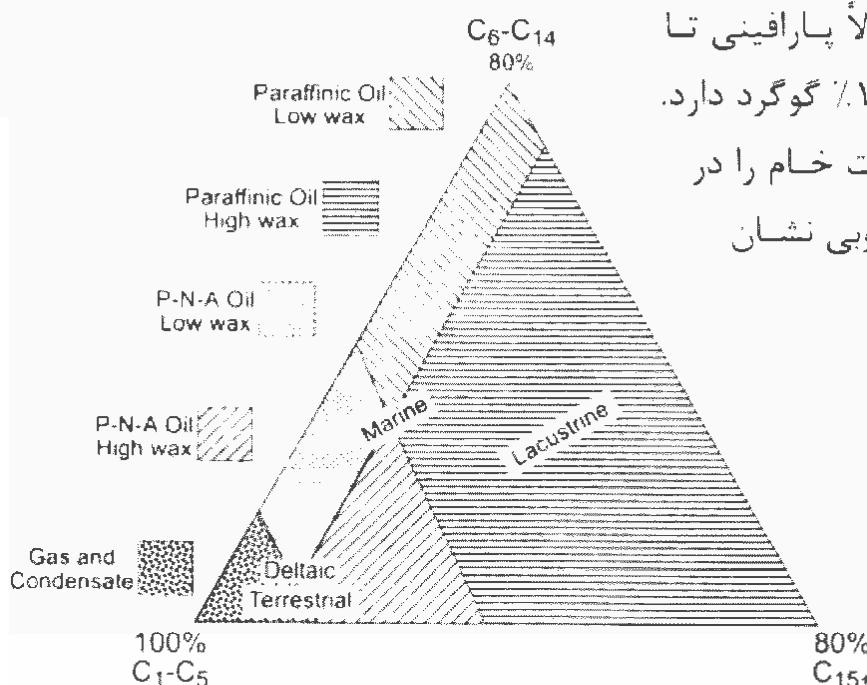


شکل ۲ - انواع نفت خام و ویژگی آن‌ها بر اساس سن و عمق تدفین

به هر حال این ویژگی‌ها بسیار کلی هستند و در اثر فرآیندهای زمین‌شناسی می‌تواند تغییرات زیادی در انواع نفت خام حاصل شود. در این خصوص تغییرات نفت نه تنها به عمق و سن بستگی دارد، بلکه نوع سنگ منشأ نیز مهم است. نفت تولید شده از رسوبات احیایی دریایی معمولاً نفت نوع آروماتیک-حدواسط با محتوی گوگرد بالا است. در حالی که نفت

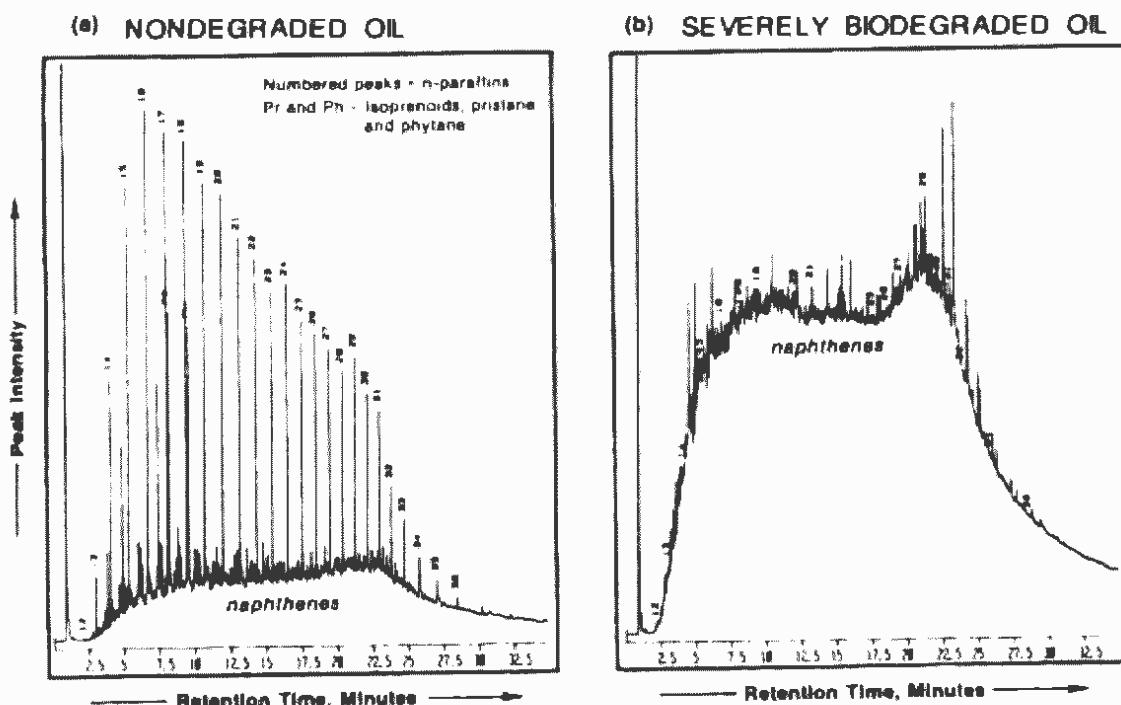
رسوبات دلتایی یا ساحلی معمولاً پارافینی تا پارافینی-نفتی است و کمتر از ۱٪ گوگرد دارد.

شکل ۱۷-۳ تغییرات انواع نفت خام را در رابطه با محیط‌های مختلف رسوبی نشان می‌دهد.



شکل ۱۷-۳ - رابطه بین محیط رسوبی با نوع نفت خام حاصل از آن

علاوه بر بلوغ حرارتی، نفت ممکن است بوسیله تجزیه باکتریایی دگرسان شود. تجزیه باکتریایی سبب سنگین‌تر شدن و گرانروی بیشتر نفت می‌شود. جریان آب‌های زیرزمینی معمولاً سبب تجزیه نفت می‌شود، زیرا جریان آب با خود ترکیبات سبک‌تر و فرارتر نفت را می‌شوید که به این پدیده، آبشویی (water washing) گفته می‌شود. در مجموع، نفت در سطح و اعماق خیلی کم به علت فعالیت باکتریایی، سنگین‌تر و گرانروتر است. شکل ۱۸-۳ تجزیه دو نمونه مختلف توسط کروماتوگراف گاز (gas chromatograph) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، گراف نفت به شدت تجزیه شده (b) فاقد پیک و دارای زمینه ضخیم است، در صورتی که نفت تجزیه نشده دارای پیک‌های مشخص و فاقد زمینه ضخیم است.



شکل ۱۸-۳ - تأثیر تجزیه بیولوژیکی بر روی نفت خام

جریان آب‌های زیرزمینی و فعالیت باکتریایی باعث تشکیل نفت سنگین و نهشته‌های ماسه قیری (tar sand) می‌شود. در غرب کانادا، ماسه‌های قیری کرتاسه از نوع آروماتیک-آسفالتیک غنی از گوگرد هستند که به طور تخمینی حدود ۳ تریلیون بشکه ذخیره درجای نفت (oil in place) آن‌ها می‌باشد. نفت‌های موجود در این ماسه‌ها در محیط‌های دلتایی یا آبرفتی ته نشین شده‌اند.

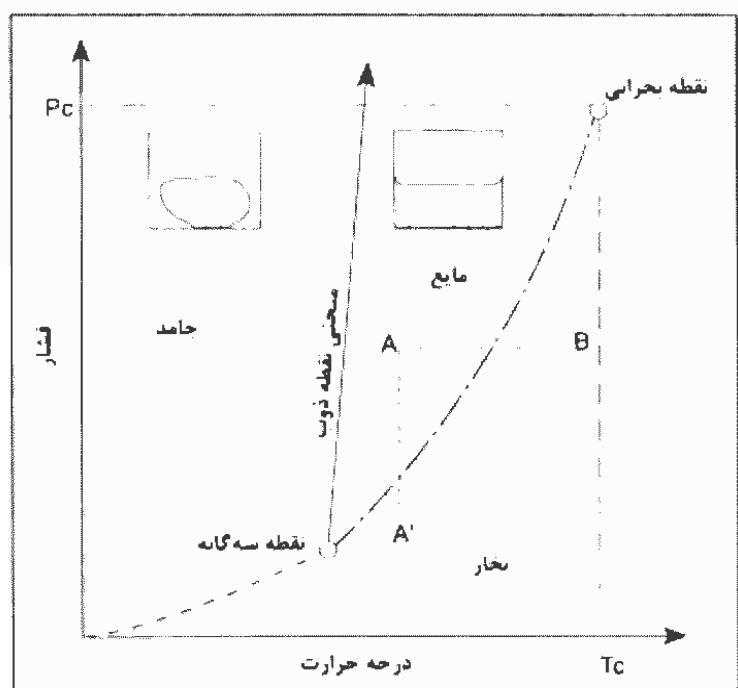
منشأ ماسه‌های قیری هنوز مورد بحث است. سؤال این است که آیا این نفت نابالغ است یا اینکه نفت بالغی بوده که بعداً تجزیه شده است. طرفداران منشأ نابالغ، اعتقاد دارند که ترکیب شیمیایی نفت نشانگر عدم تحمل بلوغ حرارتی است. از طرف دیگر، طرفداران تئوری تجزیه، اعتقاد دارند که ماسه‌های قیری در اثر تجزیه نفت سبک در مخزن حاصل آمده است.

### ۷-۳ رفتار فازی هیدروکربن‌ها

در کل کیفی ارتباط بین دما ( $T$ )، فشار ( $P$ ) و حجم ( $V$ ) در مورد یک ترکیب می‌تواند پایه‌ای قوی برای درک رفتار فازی ترکیبات پیچیده نفتی باشد. این ارتباط به راحتی در آزمایشگاه با اندازه‌گیری تغییرات فشار و حجم ترکیب در دمای ثابت به دست می‌آید.

فاز در تعریف، یعنی ناحیه‌ای مجزا و همگن از نظر خواص فیزیکی که از نواحی دیگر به وسیله مرزهای مشخص جدا می‌شود. برای مثال یک لیوان آب با مقداری یخ، یک تشکیل دهنده (آب) دارد که دارای سه فاز مایع (liquid)، جامد (solid) و گاز (gas) است. در صنعت نفت دو فاز مایع (آب و نفت) و گاز بسیار اهمیت دارند و فاز جامد از اهمیت کمتری برخوردار است. در شرایط دما و فشار متفاوت، فازهای هیدروکربنی تغییر می‌کنند. پیش‌گویی تغییرات فازی با تغییرات درجه حرارت و فشار در مخزن از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. سه فاکتور فشار، حجم و درجه حرارت (PVT) کنترل کننده نوع فاز می‌باشند. ساده‌ترین راه فهمیدن این ارتباط، آن است که یک تشکیل دهنده ساده مثل آب را در نظر بگیریم و رفتار آن را در تغییرات فشار و درجه حرارت بررسی کنیم. شکل ۱۹-۳ مرزهای فازی بین حالت‌های جامد، مایع و گاز (بخار) را نشان می‌دهد. اگر نقطه A را نقطه شروع بگیریم، که مایع (آب) در آنجا وجود دارد، با افزایش دما به نقطه جوش نزدیک می‌شود تا اینکه منحنی نقطه جوش (bubble point curve) را قطع می‌کند. در این نقطه آب به جوش می‌آید و به بخار (گاز) تبدیل می‌شود. اگر از نقطه B که فاز گازی وجود دارد شروع کنیم، در صورت کاهش درجه حرارت به

منحنی نقطه شبنم (dew point curve) نزدیک می‌شود و موقعی که به نقطه شبنم رسید، از فاز گازی به فاز مایع تبدیل می‌شود. برای یک تشکیل دهنده ساده، منحنی نقطه جوش و منحنی نقطه شبنم بر هم منطبق می‌باشند و به صورت منحنی فشار بخار، نشان داده می‌شود. البته مرز فازی بین فارهای مایع و جامد، منحنی نقطه ذوب (melting point curve) می‌باشد.

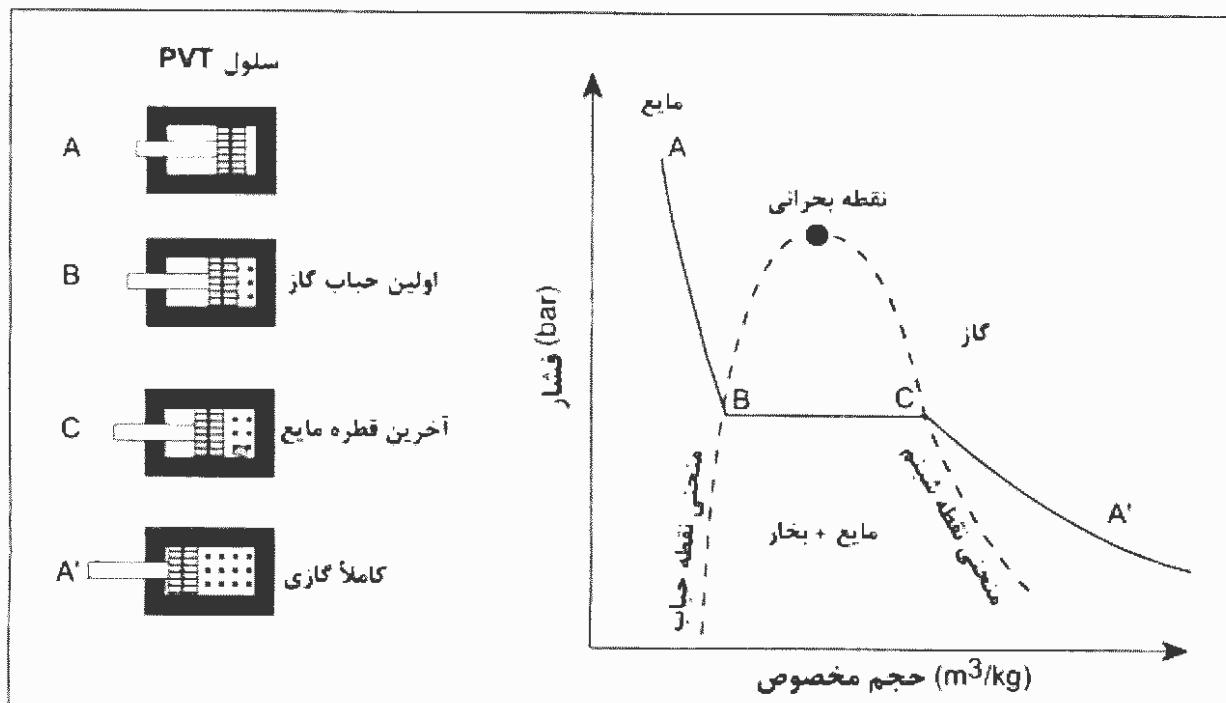


شکل ۱۹-۳ - دیاگرام فازی فشار - درجه حرارت

در نقطه سه‌گانه (triple point)، هر سه فاز باهم وجود دارند و این نقطه برای مواد خالص، خواص غیرعادی دارد. در نقطه بحرانی (critical point) که درجه حرارت ( $T_c$ ) و فشار ( $P_c$ ) بحرانی وجود دارد، تشخیص بین فازهای مایع و گازی غیر ممکن است. در نقطه بحرانی گاز متراکم شده، چگالی مشابه مایع دارد و به صورت مایع با درجه حرارت بالا، ظاهر می‌شود. به خاطر افزایش فشار و نیروهای جاذبه بین مولکولی، مولکول‌ها با هم حرکت می‌کنند که باعث افزایش چگالی می‌شود (موقعی که گاز به مایع تبدیل می‌شود) اما افزایش درجه حرارت، همان افزایش انرژی سینتیک مولکول‌ها است و باعث می‌شود مولکول‌ها به صورت مجزا حرکت کنند، بنابراین باعث کاهش چگالی می‌شود (موقعی که مایع به گاز تبدیل می‌شود). در نقطه بحرانی، فازها غیرقابل تشخیص می‌شوند و آن‌سوی نقطه بحرانی فقط یک حالت وجود دارد و معمولاً به صورت سیال فوق بحرانی نامیده می‌شود.

در هنگام بهره‌برداری از مخازن هیدروکربنی، در صورت عدم کاهش درجه حرارت، که بدان تخلیه ایزوترمال اطلاق می‌شود، کاهش فشار در مقابل دمای ثابت فرض می‌شود. از این رو حرکت بروی نمودار فشار - درجه حرارت، از نقطه A به A' است.

در اینجا با استفاده از یک تشکیل دهنده هیدروکربنی، مثل اتان، پارامترهای دیگر حجم را بررسی می‌کنیم. برای این منظور از دیاگرام فشار در مقابل حجم مخصوص استفاده می‌شود. فرآیند توصیف شده به صورت فیزیکی به وسیله قراردادن نمونه مایع در داخل سلول بسته (سلول PVT) انجام می‌شود و سپس با عقب کشیدن پیستون سلول، فشار نمونه کاهش یافته و حجم محتوی نمونه افزایش می‌یابد (شکل ۲۰-۳).



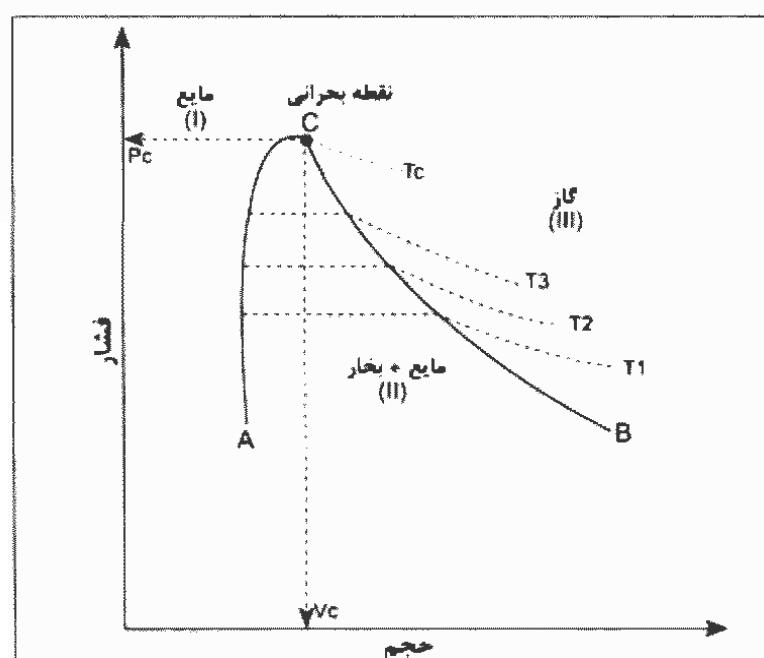
شکل ۲۰-۳ - فشار در مقابل حجم مخصوص

با شروع، در شرایط A با اتان در فاز مایع و فرض تخلیه ایزوترم‌ال، فشار کاهش می‌یابد به طوری که حجم مخصوص به خاطر حرکت بیشتر مولکول‌های مجزا، افزایش می‌یابد. ارتباط بین فشار و حجم، به وسیله اتان مایع تراکم‌پذیر در نظر گرفته می‌شود (شکل ۲۰-۳). به محض رسیدن به نقطه حباب (در نقطه B)، اولین حباب اتان به صورت گاز، آزاد می‌شود. از نقطه B تا C، مایع و گاز با هم در سلول وجود دارند و فشار ثابت نگه داشته می‌شود، به صورتی که حالت مایع به گاز تغییر می‌کند. سیستم به صورت نامحدودی تا آخرین قطره مایع تا رسیدن به نقطه شبنم (نقطه C)، قابل تراکم می‌باشد. حالا اگر آزمایش بر عکس شود، شروع از A و افزایش فشار داشته باشیم، اولین قطره مایع در نقطه C، نقطه شبنم گاز، ظاهر می‌شود. به خاطر بیاوریم که از میان این فرآیندها شرایط هم دمایی حفظ شده است.

### ۳-۲-۷-۱ رفتار فازی انواع سیالات مخزن

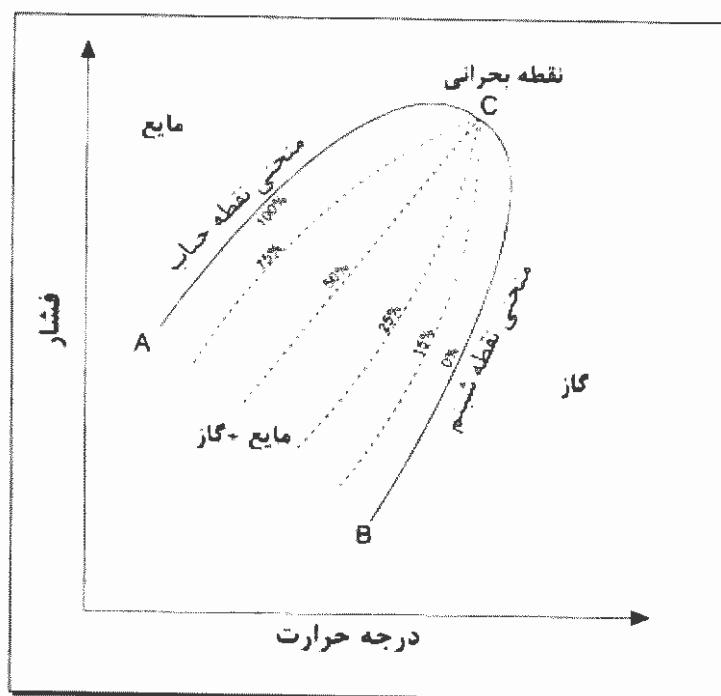
در یک نمودار فشار- حجم (P-V) می‌توان نواحی زیر را مشخص نمود (شکل ۲۱-۳). ناحیه I بیانگر خواص مایع متر acum است. منحنی AC یا منحنی نقطه حباب (bubble point curve)، مکان هندسی نقاطی از فشار و حجم است که در آنجا اولین حباب‌های گاز تشکیل می‌شود. ناحیه II منطقه دو فازی (two phase region) است. منحنی BC یا منحنی نقطه شبنم (dew point curve)، مکان هندسی نقاطی از فشار و حجم که در آن‌ها اولین قطرات مایع تشکیل شده است را توصیف می‌کند. ناحیه III بیانگر خواص گاز است. دو منحنی نقطه شبنم و نقطه حباب در نقطه C یا نقطه بحرانی (critical point) به هم

می‌رسند. فشار، دما و حجم بحرانی به ترتیب با  $P_c$ ،  $T_c$  و  $V_c$  نشان داده شده‌اند. در نقطه بحرانی، فازهای مایع و گاز را نمی‌توان از یکدیگر تشخیص داد زیرا خواص آن‌ها مشابه است.



شکل ۲۱-۳ - نواحی مختلف در یک نمودار فشار- حجم (P-V)

اگر فشار نقطه حباب و فشار نقطه شبنم موجود روی نمودار P-V برای ایزوترم‌های مختلف، به عنوان تابعی از دما رسم شود، یک نمودار فشار-دما (P-T) بدست می‌آید (شکل ۲۲-۳). خطوط خطر چین داخل منحنی خطوط کیفیت نام دارند و بیانگر شرایط دما و فشار در حجم‌های مساوی مایع است. توجه کنید که همگرایی خطوط کیفیت در نقطه بحرانی است. منحنی نقطه حباب، (منحنی AC) به عنوان خط جدا کننده منطقه فاز مایع از منطقه دو فازی است. منحنی نقطه شبنم، (منحنی BC) به عنوان خط جدا کننده منطقه فاز گاز از منطقه دو فازی است. منحنی نقطه حباب و منحنی نقطه شبنم به ترتیب ۱۰۰٪ و ۰٪ مایع را نشان می‌دهند.

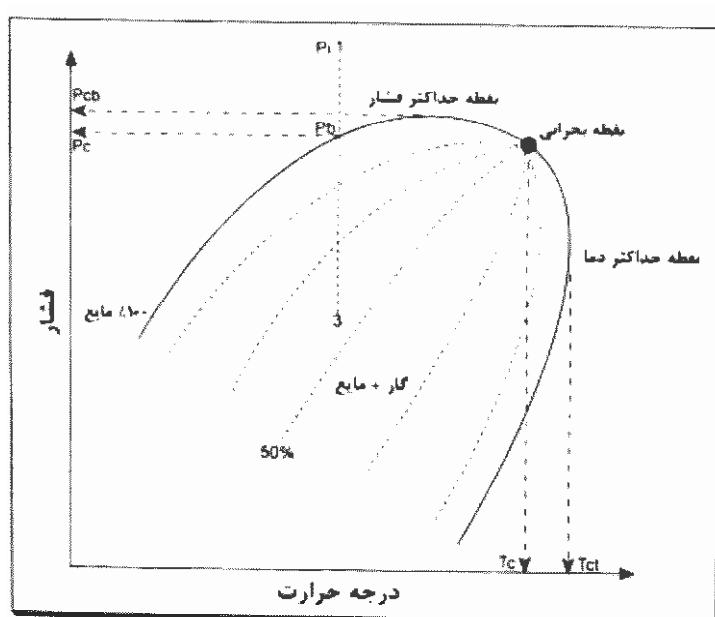


شکل ۲۲-۳ - بخش‌های مختلف در یک نمودار فشار- دما

رفتار فازی سیستم‌های هیدروکربنی چند جزئی، در محدوده مایع- گاز، بسیار شبیه به

سیستم‌های دو تایی است. شکل ۳-

۲۳ نمودار فشار- دمای یک سیستم چند جزئی را نشان می‌دهد. اگر چه سیستم‌های هیدروکربنی مختلف، نمودارهای فازی متفاوتی دارند، ولی نمای عمومی آن‌ها مشابه است.

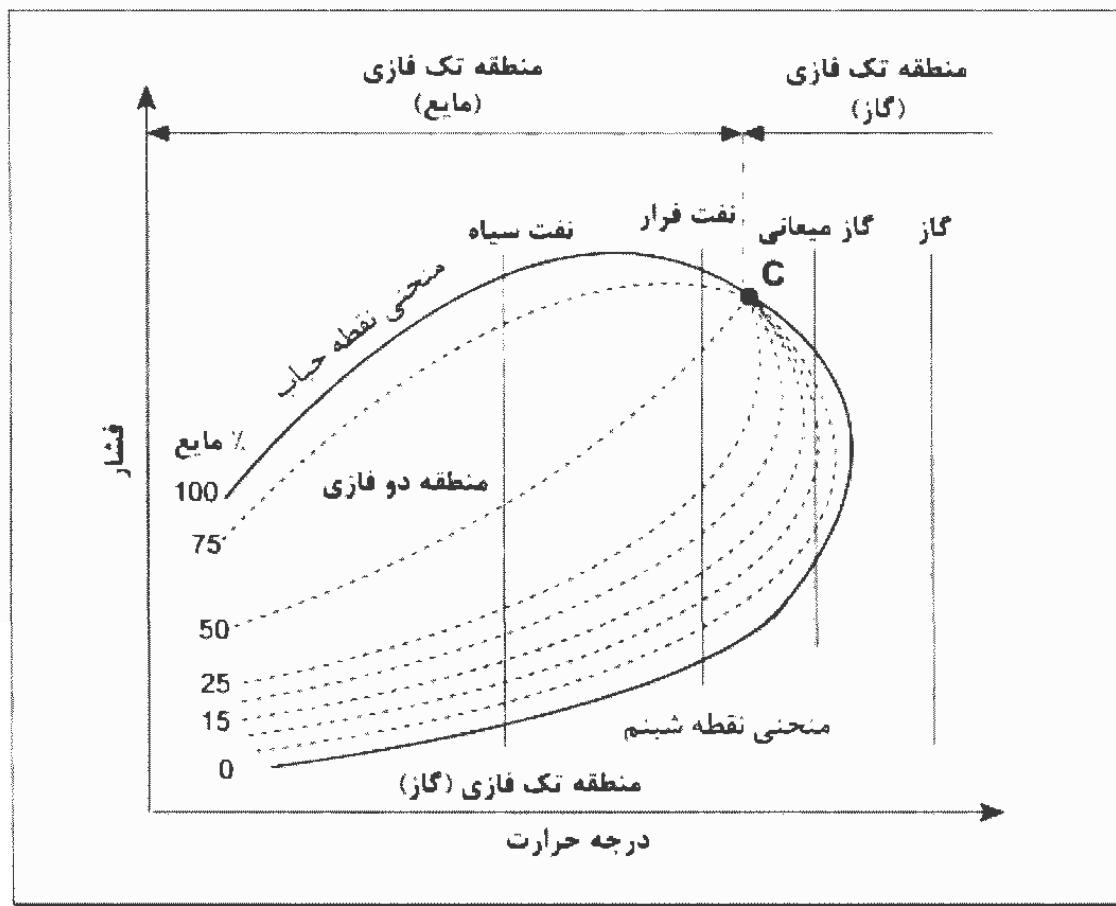


شکل ۲۲-۲ - نمودار فشار- دمای یک سیستم چند جزئی

نمودارهای P-T چند جزئی کاربردهای متعددی دارند از جمله: تقسیم بندی مخازن، تقسیم بندی سیستم‌های هیدروکربنی طبیعی موجود و توصیف رفتار فازی سیال مخزن. نقاط اصلی در روی نمودارهای P-T به شرح زیر است:

نقطه حداکثر دما ( $T_{c1}$ ), بیشترین دمایی است که بالاتر از آن، با هر فشاری، مایع نمی‌تواند تشکیل شود. فشار متناظر به آن، فشار نقطه حداکثر دما ( $P_{c1}$ ) نامیده می‌شود. نقطه حداکثر فشار ( $P_{c2}$ ), بیشترین فشاری است که بالاتر از آن، هیچ گازی بدون توجه به دما نمی‌تواند تشکیل شود. دمای متناظر به آن، دمای نقطه حداکثر فشار ( $T_{c2}$ ) نامیده می‌شود. نقطه بحرانی (critical point, C)، که برای یک مخلوط چند جزئی به فشار و دمایی که در آن تمامی مشخصات فازهای گاز و مایع مساوی است، اطلاق می‌شود.

شکل ۲۴-۳ به توصیف فاز دیاگرام‌های انواع اصلی سیالات مخازن، کمک می‌کند که برای پیش‌گویی رفتار سیالات در طول تولید، استفاده می‌شود. باید توجه شود که مقیاس محورها، برای هر نوع سیال متفاوت می‌باشد.

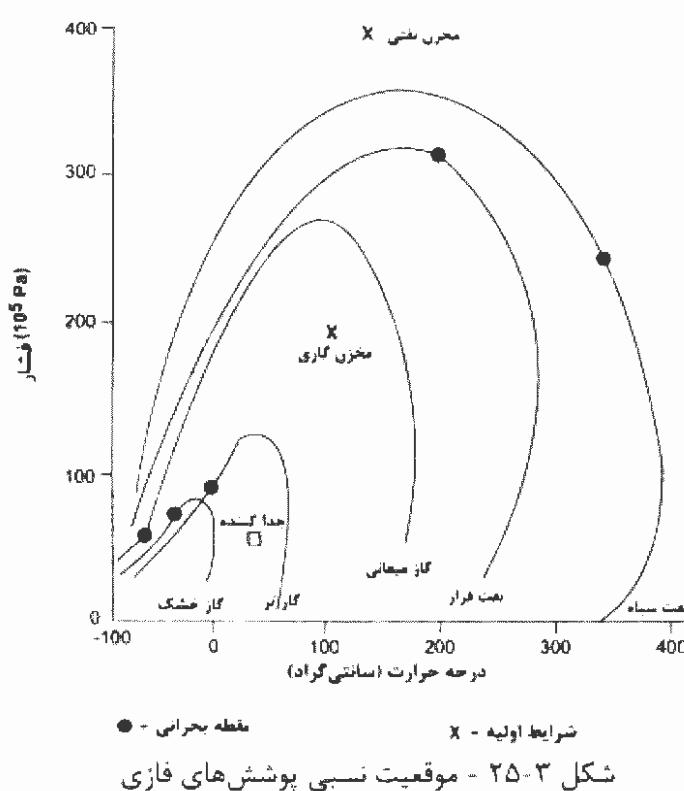


شکل ۲۴-۳ - پوشش‌های فازی فشار- درجه حرارت برای انواع هیدروکربن‌های اصلی

چهار خط قائم در دیاگرام، تخلیه ایزووترمال را برای انواع اصلی هیدروکربن‌ها نشان می‌دهد: گاز (ترکیبی از گاز خشک و گاز مرطوب)، گاز معانی، نفت فرار و نفت سیاه. نقطه شروع یا شرایط اولیه درجه حرارت و فشار با پوشش دوفازی برای هر نوع سیال نسبتاً متفاوت می‌باشد.

### ۱-۱-۷-۲-۳ گاز خشک

شرایط اولیه برای گاز خشک، خارج از پوشش دوفازی و در سمت راست نقطه بحرانی وجود دارد که وجود سیال اولیه را به صورت فاز گازی منفرد تأیید می‌کند (شکل ۲۵-۳). از زمانی که دمای اولیه بیشتر از دمای ماکزیمم پوشش دوفازی می‌شود (درجه حرارتی که در آن دوفاز بخار و مایع با هم وجود دارند که به طور تیپیک برای گاز خشک کمتر از صفر درجه سانتیگراد می‌باشد) درجه حرارت و فشار مخزن، هرگز به داخل ناحیه دوفازی فرو نمی‌افتد. بعلاوه درجه حرارت و فشار دستگاه جداگانه (separator) در سطح، در خارج پوشش دوفازی وجود دارد و هیچ مایعی در طول جدایش تشکیل نمی‌شود. این موضوع پیش‌بینی تولید سیالات را در طول توسعه، خیلی ساده می‌کند و در قراردادهای فروش گاز می‌توان با اطمینان توافق کرد که ترکیب سیالات در طول عمر میدان در مورد گاز خشک ثابت باقی خواهد ماند.



شکل ۲۵-۳ - موقعیت نسبی پوشش‌های فازی

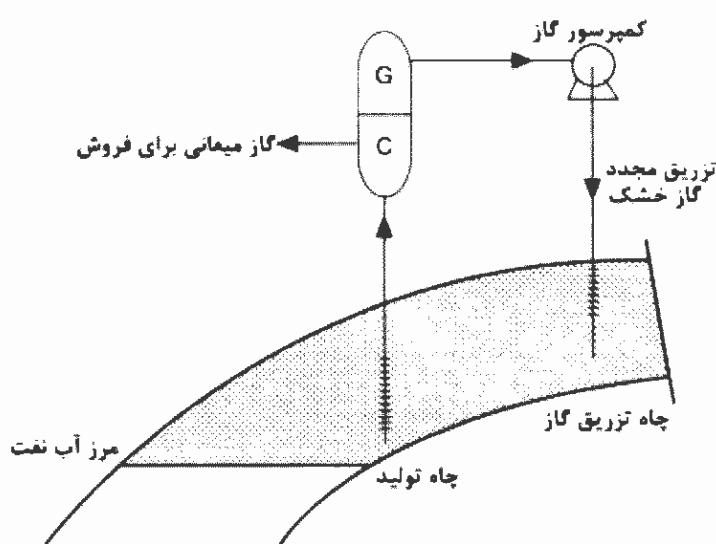
### ۲-۱-۷-۲-۳ گاز مرطوب

در مقایسه با گاز خشک، گاز مرطوب، جدایش بیشتری بین تشکیل دهنده‌های  $C_6-C_{12}$  دارد و از این‌رو، فاز پوششی آن به سمت پایین و راست حرکت می‌کند (شکل ۲۵-۳). وقتی شرایط مخزن

خارج از پوشش دوفازی باقی می‌ماند، ترکیب سیالات مخزنی ثابت مانده و فاز گازی حفظ می‌شود، ولی شرایط دستگاه جداکننده در داخل پوشش دوفازی می‌باشد. چنانچه نقطه شبنم قطع شود، تشکیل دهنده‌های سنگین‌تر، در دستگاه تفکیک کننده، به مایع متراکم می‌شوند. درصد حجمی دقیق مایعاتی که متراکم می‌شوند بستگی به شرایط دستگاه تفکیک کننده و فضای خطوط هم‌فراز برای مخلوط دارد (خطوط درصدی مایعات ثابت که روی دیاگرام نشان داده می‌شود). این تشکیل دهنده‌های سنگین، در انتهای بازه تفکیک نفت، سبک می‌شوند و با قیمت خوبی به فروش می‌رسند.

### ۳-۱-۷-۲-۳ گاز معیانی

درجه حرارت یک گاز معیانی، بین درجه حرارت بحرانی و درجه حرارت ماکزیممی است که در آن دو فاز مایع و بخار، با هم وجود دارند (cricondotherm). بنابراین سیال در شرایط اولیه به صورت گاز در مخزن وجود دارند، اما در شرایط تخلیه، فشار مخزن به خط نقطه شبنم می‌رسد که در این نقطه به مایعات معیانی تبدیل می‌شوند. در چنین حالتی درصد حجمی سیالات کم شده و به صورت فاز غیرمتحرک به تله می‌افتد و باقی می‌مانند. زمانی این مایعات برای تولید با ارزش می‌شوند که یک محرک وجود داشته باشد تا فشار مخزن را در بالای نقطه شبنم نگه دارد. این دلیلی برای به چرخه درآوردن گاز در این نوع مخازن است (شکل ۲۶-۳).



شکل ۲۶-۳ - فرایندهای دوباره به چرخه درآوردن گاز

در جداکننده‌های سطحی، گاز خشک از تشکیل دهنده‌های سنگین‌تر جدا شده و سپس متراکم می‌شود و دوباره برای نگهداری فشار در بالای نقطه شبنم، به داخل مخزن تزریق می‌شود.

۲۴-۱-۷-۷-۷-۲

برای هر دو نفت فرار و نفت سیاه درجه حرارت اولیه مخزن، زیر نقطه بحرانی است و بنابراین سیال، به حالت مایع در مخزن می‌باشد (شکل ۲-۵۲). چنانچه فشار پایین بیفتد، عاقبت به نقطه جوش می‌رسد و گاز از مایع جدا می‌شود. ترکیب این گاز بیشتر مخلوطی از تشکیل دهنده‌های فرار خواهد بود. در هر دو نفت فرار و نفت سیاه، در دستگاه جداکننده، که فرار به طور وسیعی از تشکیل دهنده‌های سبکتر و متواتر، که به آسانی تبخیر می‌شوند، مشکل شده که با افتادن فشار به زیر نقطه جوش، مقدار نسبی مایع به گاز در مخلوط دو فاز به طور وسیعی کاهاش می‌یابد. در فشار زیر نقطه جوش، گاز در مخزن جدا می‌شود و بعضی از این گازهای آزاد شده به طرف چاههای تولید جریان می‌یابند و مقداری که در مخزن باقی می‌مانند به طرف قله ساختمانی، برای تشکیل کلاهک گازی ثانویه، مهاجرت می‌کنند. نفت‌های سیاه یک نوع معمولی از سیالات مخزن هستند و تقریباً مانند نفت‌های فرار رفتار می‌کنند. نفت‌های فرار، نفت‌های با انقباض بلا شناخته می‌شوند، چون نسبتاً مقدار زیادتری گاز با آنها در مخزن یا دستگاه جداکننده آزاد می‌شود و نسبتاً مقدار کمتری نفت پایدار در مقایسه با نفت‌های سیاه به دست می‌آید. لذا نفت‌های سیاه، نفت‌های با درصد انقباض کمتر نامیده می‌شوند.