



## مدلسازی ترمودینامیکی رسوب آسفالتین در یکی از مخازن جنوبی ایران

◀ مدیقه مهدوی (عضو SPE)  
دکتر ریاض خراط، (استادیار دانشگاه صنعت نفت تهران)

### چکیده:

رسوب آسفالتین و نشست آن بر روی سنگ به عنوان یک مشکل جدی در تولید از مخازن نفتی مورد توجه است که این مشکل موجب هزینه های گزاف و خسارتهای جبران ناپذیری می شود. مدلسازی ترمودینامیکی به عنوان یک ابزار قدرتمند جهت پیش بینی رسوب آسفالتین تحت اثر هر یک از تغییرات دما، فشار و تغییر در اجزای نفت عمل می کند. با توجه به این نکته که اغلب مدل های ترمودینامیکی ساختار مایسلی آسفالتین و همچنین برآوردهای بین مولکولهای آسفالتین و رزین را در نظر نمی گیرند، یک سری آزمایش برای به دست آوردن نقاط آزمایشگاهی جهت ارزیابی مدل، با استفاده از تیتراسیون نمونه نفتی با نرمال آلکانها انجام شد و همچنین مدل انتخاب شده که مدل MICELLIZATION می باشد برای توصیف ساختار مایسل و همچنین مقدار رسوب در نمونه نفتی به کار گرفته شد. سپس از الگوریتم مینیمم سازی *FSQP (FEASIBLE SEQUENTIAL QUADRATIC PROGRAMMING)* برای محاسبات مقدار اجزاء در نمونه نفتی و مقدار هر یک از فازها جهت مینیمم سازی انرژی آزاد گیبس کل سیستم استفاده کردیم. نتایج نشان می دهد که مدل، نتایج بسیار نزدیکی در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی برای نمونه نفتی مختلف حاصل می کند. در این کار از دو نمونه نفتی یکی از مخازن ایران استفاده شده است.

**واژه های کلیدی:** آسفالتین، رزین، Micellization، ترمودینامیک، انرژی آزاد گیبس

### مقدمه

نشست ذرات رسوب بر روی سنگ در هنگام عملیات تولید از مخازن نفت سنگین به عنوان یک مشکل جدی در شمار زیادی از پروژه ها در سطح جهان مطرح می باشد. با توجه به اینکه مدل های ترمودینامیکی بسیاری پیشنهاد شده است، یک مدل ترمودینامیکی مطلوب که بتواند پیش بینی خوبی از مقدار رسوب در شرایط مختلف داشته باشد همواره به عنوان یک چالش

مطرح بوده است.

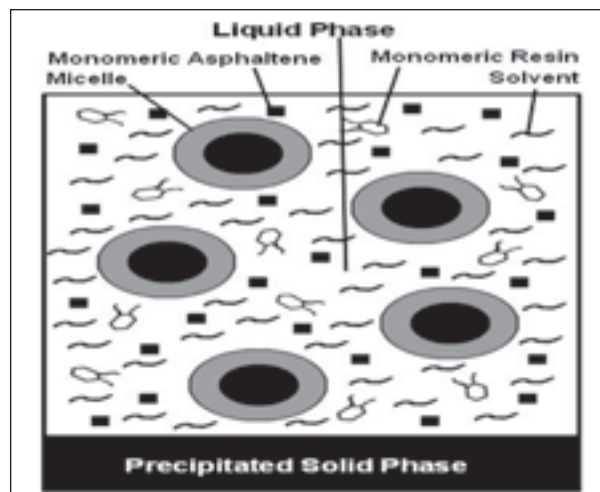
اخیرا مدل ترمودینامیکی Micellization به عنوان یک ابزار قدرتمند جهت پیش بینی مقدار رسوب آسفالتین پایه گذاری شده است. اغلب مولکولهای آسفالتین به صورت مایسل در فاز نفت وجود دارند. اولین نکته کلیدی این است که در سیالات نفتی، آسفالتینها با یکدیگر تجمع پذیری دارند. گستره جرم مولکولی (5000-1000 gr/mol) در سیالات مختلف



نتیجه‌ای از همین اثر تجمع پذیری مولکولهای آسفالتین می باشد. جرم مولکولی مونومرهای آسفالتین  $1000 \text{ gr/mol}$  در نظر گرفته می شود. مولکولهای آسفالتین هنگامیکه به شکل مایسل هستند در تعادل بازگشت پذیری با مونومرهای آسفالتین هستند که البته تعداد مونومرهای آسفالتین در مقایسه با آسفالتینهای موجود در مایسل بسیار کم می باشد. مدل Micellization دو فاکتور مهم را در معادلات خود وارد می کند. یکی تجمع پذیری آسفالتینها و دیگری اثر لخته زدایی رزینها می باشد. این مدل به محاسبه انرژی آزاد گیبس کل سیستم می پردازد، که تشکیل شده است از فاز مایع شامل نفت، آسفالتین، رزین و مایسل و یک فاز رسوب شامل رزین و آسفالتین. به طور کلی مایسل شامل یک مرکز آسفالتینی است که به وسیله پوسته ای شامل رزین و دیگر اجزاء نفت پوشیده شده است.

### ۱. تشریح مدل

مدل Micellization بر اساس مینیمم سازی انرژی کل سیستم پایه گذاری شده است. شکل (۱) فازهای کلی موجود در سیستم را نشان می دهد. این سیستم شامل فاز بالک مایع و فاز رسوب می باشد، اجزاء موجود در فاز مایع شامل مونومرهای آسفالتین، رزین، دیگر اجزاء نفت و مایسل به عنوان حل شونده، در این مطالعه مورد بررسی قرار می گیرند. فاز رسوب شامل مخلوطی از آسفالتین و رزین است. ساختار مایسل به صورت کروی می باشد و رزینها سطح کره تشکیل شده توسط آسفالتینها را پوشانده اند، باید توجه داشت که در پوسته تشکیل شده روی مرکز آسفالتینی هیچگونه آسفالتینی وجود ندارد، مایسلها هم اندازه و هم شکل بوده و آسفالتینهای موجود در هسته مایسل و رزینهای موجود در پوسته اطراف مرکز در تعادل با مونومرهای آسفالتین در فاز بالک هستند.



شکل ۱- فازهای تعادلی موجود در نفت حاوی آسفالتین شامل فاز مایع و رسوب

"انرژی آزاد گیبس کل سیستم" تشکیل شده است از فاز رسوب دهنده و رسوب کننده که با رابطه زیر بیان می شود:

$$G = G^P + G^L \quad (1)$$

انرژی آزاد گیبس فاز مایع از انرژی آزاد گیبس فاز مایع (شامل مونومرهای آسفالتین و رزین و دیگر اجزاء نفت) و انرژی تشکیل مایسلها، تشکیل شده است.

### ۱.۱ انرژی آزاد گیبس کلی فاز مایع

همانطور که گفته شد فاز مایع شامل دو محیط کلی است: مایسل و محیط دوم شامل دیگر اجزاء می باشد که به اختصار به معادلات حاکم بر آنها اشاره می گردد:

### الف- انرژی آزاد گیبس تشکیل مایسل

در این مدل آسفالتینها در نفت خام به ۳ جزء تقسیم می شوند: آسفالتین نوع اول آسفالتینهایی هستند که با  $nC10$  رسوب می کنند. آسفالتین نوع دوم شامل تفاوت مقدار آسفالتینهای رسوب کرده توسط  $nC7$  و  $nC10$  است. آسفالتینهای نوع سوم شامل تفاوت مقدار آسفالتینهای رسوب کرده  $nC7$  و  $nC5$  است. یک مولکول مایسل شامل  $n1, n2, n3$  مولکول آسفالتین و  $n4$  مولکول رزین در پوسته مایسل است،  $\Delta G_{m}^{00}$  نشان دهنده انرژی آزاد گیبس تشکیل مایسل است:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_m^{00}}{KT} = & n_1 \left[ \frac{\Delta g_a^0}{KT} + \ln \frac{\phi_a^j}{\phi_0^j} + \frac{1}{2} \left( \frac{R^2}{m_a L^2} + 2 \frac{m_a^{1/2} L}{R} - 3 \right) \right] \\ & + n_2 \left[ \sigma(a - a_0) / KT + \frac{(\Delta h_r^0)_{ads}}{KT} - \ln \left( 1 - \frac{a}{p} \right) + \right. \\ & \left. \ln \left( \frac{\phi_{r,sh}^a}{\phi_r^a} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{D^2}{m_r L^2} + 2 \frac{m_r^{1/2} L}{D} - 3 \right) \right] \quad (2) \end{aligned}$$

پارامترهای مورد نیاز جهت اندازه گیری انرژی آزاد گیبس تشکیل مایسل از مرجع ۹ استفاده شده است.

### ب- انرژی آزاد گیبس فاز مایع

انرژی آزاد گیبس فاز مایع با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\begin{aligned} G^L = & \sum_{i=1}^{n_c} n_i \mu_i^0(T) + kT \sum_{i=1}^{n_c-4} \frac{n_i}{n_i^1} \ln f_i + \\ & kT \left( \sum_{i=1}^3 n_{lai} \ln x_{lai} + n_{lr} \ln x_{lr} + n_m \ln x_m \right) \quad (3) \end{aligned}$$

### ۲.۱ انرژی آزاد گیبس فاز جامد

فاز جامد فقط شامل آسفالتین و رزین می باشد که البته آسفالتینها شامل انواع اول و دوم و سوم هستند:

$$\begin{aligned} G^P = & \sum n_{ai}^P [\mu_{ai}^0(T) + kT \ln(x_{ai}^P f_{ai}^P)] \\ & + n_r^P [\mu_r^0(T) + kT \ln(x_r^P f_r^P)] \quad (4) \end{aligned}$$

زیر نویس  $n$  و  $f^P$  و  $f^L$  به ترتیب اشاره به فاز رسوب و تعداد مولکولها و فوگاسیته آسفالتین و رزین در فاز رسوب دارد. با جایگذاری معادله ۳ و ۴ در معادله ۱ انرژی آزاد کل سیستم به دست می آید که به عنوان مهمترین معادله جهت محاسبات رسوب عمل می کند:

$$P = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (8)$$

$$\delta_s = \left[ \frac{1}{2\sqrt{2}bv_s} \left( a - T \frac{da}{dT} \right) \ln \frac{v_s + (\sqrt{2}+1)b}{v_s - (\sqrt{2}-1)b} \right]^{1/2} \quad (9)$$

به طوریکه پارامتر حلالیت آسفالتینهای نوع اول و دوم و سوم یکسان فرض می شود.

انرژی تجمع پذیری آسفالتینها در هسته مایسل یک پارامتر مهم در معادله (۲) است که با توجه به کار Pan و Firoozabadi برابر 15kT و  $i=1,2,3$  می باشد. مقدار بزرگ منفی این پارامتر نشان می دهد که تمایل به تشکیل مایسل بسیار بالاست. باید توجه داشت که کل سیستم به این پارامتر حساس است. خصوصیات رزین و آسفالتینهای مختلف که در این کار استفاده شده در جدول زیر آمده است، پارامترهای باقیمانده مورد نیاز در این مدل از مرجع [۹] گرفته شده اند.

جدول ۱ - خصوصیات آسفالتین و رزین

رزین	اسفالتین نوع ۳	اسفالتین نوع ۲	اسفالتین نوع ۱	خصوصیات
800	900	950	1000	$M_i$ , gr/mol
1	1.2	1.15	1.10	$\rho_i$ , gr/cm <sup>3</sup>
953	1003	1027	1045	$T_{ci}$ , K
8.8	8.0	8.1	8.2	$P_{ci}$ , bar
1.8	1.9	2.0	2.1	$\omega$
483	583	633	683	$T_{fi}$ , K
5000	8500	9500	11500	$\Delta H_{fi}$ , cal/mol

جدول ۲ - ترکیب درصد اجزاء در نفت شماره ۱

Component	Composition n, mol%	MW, gr/mol
IC4	0.0442	58.124
NC4	0.2873	58.124
IC5	0.7735	72.151
NC5	1.2597	72.151
C6	7.4033	84
C7	6.1436	96
C8	2.674	107
C9	2.1657	121
C10	4.6851	134
C11	7.1382	147
G1	29.883	187.84
G2	16.751	265.7
G3	11.527	363.12
G4	8.3122	552.73
r	0.6075	800
a1	0.081	900
a2	0.1137	950
a3	0.15	1000

$$G = \sum_{i=1}^c n_i^l \mu_i^0(T) + kT \sum_{i=1}^{c-2} n_i^l f_i^{\wedge l} + kT \left[ \sum_{i=1}^3 n_{lai}^l \ln x_{lai} + n_{lrr}^l \ln x_{lrr} + n_m \ln x_m \right] + n_m \Delta G_M^{00} + kT \left( \sum_{i=1}^3 n_{ai}^l \ln \phi_{ai}^{\wedge l} P + n_r^l \ln \phi_r^{\wedge l} P \right) + kT \left( \sum_{i=1}^3 n_{ai}^p \ln f_{ai}^p + n_r^p \ln f_r^p \right) \quad (5)$$

در معادله حاصل شده متغیر  $n_i$  شامل آسفالتینها در مرکز مایسل  $i=1,2,3$  هستند. و  $n_4$  تعداد مولکولهای رزین در پوسته مایسل،  $D$  ضخامت پوسته یک مایسل،  $n_{lr}$  مولکولهای مونومر رزین و  $n_{lai}$  مولکولهای آسفالتینی مختلف  $i=1,2,3$  و  $n_m$  تعداد مایسلها و  $n_{ai}^p$  تعداد مولکولهای آسفالتین در فاز رسوب  $i=1,2,3$  و  $n_r^p$  تعداد مولکولهای رزین در فاز رسوب می باشند.

مینیمم سازی انرژی آزاد گیبس با ۱۴ متغیر در شرایط اتمسفریک (نفت مرده) با دو شرط مرزی زیر انجام می گیرد:

$$n_{ai} = n_{ai}^l + n_{ai}^p = n_{lai} + n_l n_m + n_{ai}^p \quad (i=1,2,3) \quad (6)$$

$$n_r = n_{lr}^l + n_r^p = n_{lr} + n_4 n_m + n_r^p$$

مینیمم سازی انرژی آزاد گیبس کل سیستم منجر به برآورد ساختار مایسل و غلظت آن در فاز مایع و مقدار آسفالتین و رزین رسوب کرده در فاز جامد می باشد.

### ۳.۱ پارامترهای مدل

تعداد پارامترهای ترمودینامیکی در انرژی آزاد گیبس تشکیل مایسل (فرمول ۲) بسیار زیاد هستند. تعدادی از این پارامترها می تواند با استفاده از دانش شیمی تخمین زده شوند. یک پارامتر مهم در فرمول ۲ برخورد بین مولکولی است که مابین هسته آسفالتین فاز مایع وجود دارد. Pan و Firoozabadi فرمول زیر را برای برآورد کشش سطحی مابین هسته مایسل و محیط نفت بدست آوردند:

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{0.35} \left( \frac{L_{oil0}}{L_{oil}} \right)^2 \left( \frac{\delta_a - \delta_{oil}}{\delta_{a0} - \delta_{oil0}} \right)^{1.3} \quad (7)$$

به طوریکه  $\sigma_0$  کشش سطحی مابین هسته مایسل و محیط نفت است که برابر با مقدار  $N/m \cdot 0.2$  می باشد،  $\delta_a$ ،  $\delta_{ao}$  پارامترهای حلالیت آسفالتین در  $T_0$  (دمای نفت در شرایط اتمسفریک) و  $T$  می باشند.  $\delta_{oil}$  پارامتر حلالیت نفت بدن آسفالتین و رزین در  $T$ ،  $T_0$  هستند. اگر نفت مرده داشته باشیم و عمل تیتراسیون انجام دهیم، باید جزء مولی حلال را هم از ابتدا در محاسبات پارامتر حلالیت وارد نماییم، رابطه پارامتر حلالیت نفت خام (بدون آسفالتین و رزین) با استفاده از معادله حالت Peng-Robinson به شکل زیر خواهد بود:





جدول ۳- ترکیب در صد اجزاء در نفت شماره ۲

Component	Composition, mol%	MW, gr/mol
C2	0.27	30.07
C3	1.6	44.097
IC4	0.68	58.124
NC4	3.25	58.124
IC5	2.75	72.151
NC5	3.46	72.151
C6	4.91	84
C7	4.85	96
C8	2.57	107
C9	1.3	121
C10	2.69	134
C11	4.23	147
G1	23.837	201.84
G2	19.313	319.31
G3	10.3	630.86
r	7.32	800
a1	1.95	900
a2	2.241	950
a3	2.479	1000

## ۲. تحلیل نتایج

دو نمونه نفتی متفاوت از مخازن ایران در کار آزمایشگاهی مورد آزمایش قرار گرفتند که این آزمایشگاه در مرکز تحقیقات نفت انجام شده است. ابتدا نمونه نفتی جهت جدا کردن ذرات ناخالصی فیلتر شدند، سپس از روش فیلتراسیون و گراوی متری برای اندازه گیری مقدار آسفالتین رسوب کرده توسط نرمال آلکانها استفاده گردید. در این کار از nC5 و nC7 و nC10 جهت مطالعه اثر تیراسیون نمونه نفتی با نرمال آلکانها جهت تشکیل رسوب آسفالتین استفاده شد. دوبار آزمایش برای هر نقطه جهت کاهش خطای آزمایشگاهی انجام شد و دمای آزمایشگاه در ۲۲ °C تثبیت شد. نفت شماره ۲ از نظر کمی، آسفالتین بیشتری (۱۶ wt%) نسبت به نفت شماره ۱ داشت که این امر منجر به چسبندگی تر بودن رسوب ناشی از آن داشته و مشکلاتی از جهت شستن نفت به وجود می آورد.

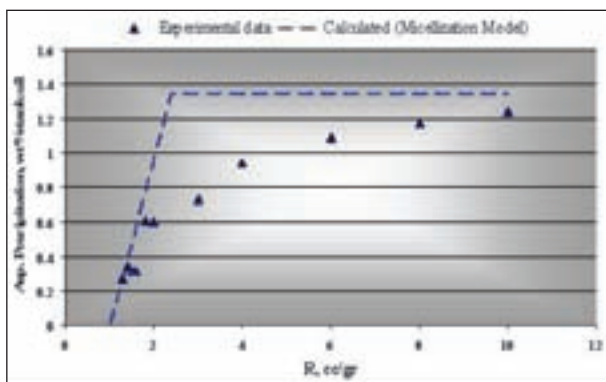
با توجه به اینکه nC10 رسوب دهنده قوی نیست و همچنین شستن نفت سنگین یک فرآیند مشکل است، از این رو نتایج قابل قبولی برای رسوب با nC10 برای نفت شماره ۲ به دست نیامد و مقدار ۵ wt% فرض شد. از آنجایی که داده ای برای مقدار رزین وجود نداشت، نسبت رزین به آسفالتین برای نفت شماره ۱ و ۲ به ترتیب ۵، ۱ و ۵، ۰ فرض نمودیم. نتایج قابل قبولی از مدلسازی به دست آمد که صحت فرضیات فوق را تأیید می نماید.

جدول ۲ و ۳ ترکیبات نفت شماره ۱ و ۲ را نشان می دهد. در همه محاسبات، از رابطه Cavett ۱۸ برای تخمین خواص شبه اجزاء و از Peng-Robinson برای محاسبه ضرایب فوگاسیته استفاده شد. ضریب برخورد دو تایی مابین هیدروکربنها با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود،

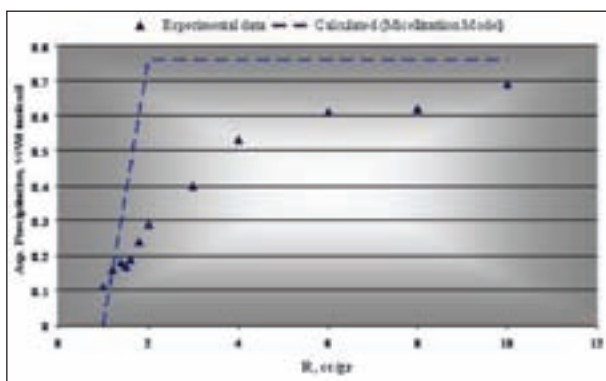
$$K_{ij} = 1.0 - \left( \frac{2V_i^{1/6}V_j^{1/6}}{V_i^{1/3} + V_j^{1/3}} \right)^6$$

که  $\theta$  برابر ۱ در نظر گرفته می شود.

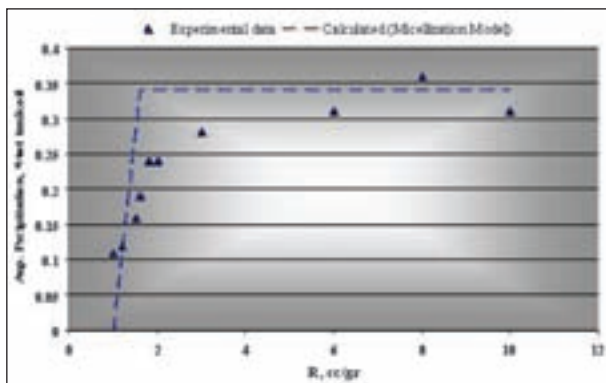
از الگوریتم (Feasible Sequential Quadratic Programming) FSQP جهت مینیمم سازی انرژی آزاد گیبس و به دست آوردن متغیرهای مشخص شده در معادلات قبلی استفاده شد. مقدار به دست آمده شامل مقدار ترکیب در صد اجزاء (شامل رزین و آسفالتین در فاز رسوب) می باشند. شکل ۲ تا ۴ مقدار رسوب آسفالتین را بر حسب نسبت حلال به نفت برای نمونه نفتی اول و حلالهای nC5 و nC7 و nC10 نشان می دهد. در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی، نتایج بدست آمده از مدل برای نسبتهای پائین از حلال بسیار قابل قبول هستند. در حالیکه در نسبتهای میانی از حلال (از ۳ تا ۸) نتایج به دست آمده چندان قابل قبول نیستند همچنین با توجه به نمودارها دیده می شود که برای نسبتهای بالای حلال به نفت (بیش از ۱۰) نتایج در مقایسه با نقاط آزمایشگاهی بسیار قابل قبول می باشند. باید توجه داشت که



شکل ۲- مقدار رسوب بر حسب نسبت nC5 به نفت شماره ۱ در فشار ۱ بار و دمای ۲۲ °C



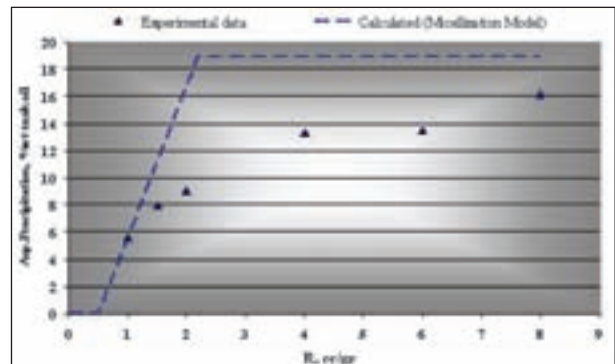
شکل ۳- مقدار رسوب بر حسب نسبت nC7 به نفت شماره ۱ در فشار ۱ بار و دمای ۲۲ °C



شکل ۴- مقدار رسوب بر حسب نسبت nC10 به نفت شماره ۱ در فشار ۱ بار و دمای ۲۲ °C

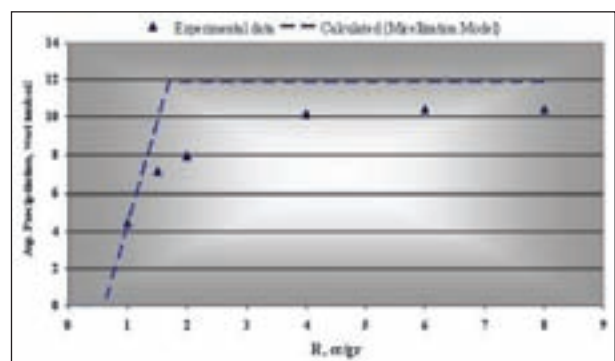


خطی بودن فرآیند در ابتدای شروع رسوب گذاری (نسبتهای حلال کم) با افزایش شماره آلکان در شکل های ۲ و ۳ و افزایش می یابد. از آنجایی که nC10 در مقایسه با دیگر نرمال آلکانهای یک رسوب دهنده ضعیف است، پیش بینی خطی را بهتر پوشش می دهد. علاوه بر این، مدل مشخصاً قابلیت پیش بینی غیر خطی برای نسبتهای میانی از حلال به نفت ندارد. همچنین می توان گفت صحت پیش بینی های مدل با افزایش عدد کربنی کاهش می یابد. شکل ۵ نتایج حاصل شده از تیتراسیون بانرمال آلکانهای مختلف را در کنار یکدیگر نشان می دهد. این حقیقت کاملاً قابل مشاهده است که نرمال آلکانهای سنگین تر مقدار رسوب کمتری حاصل می کنند.

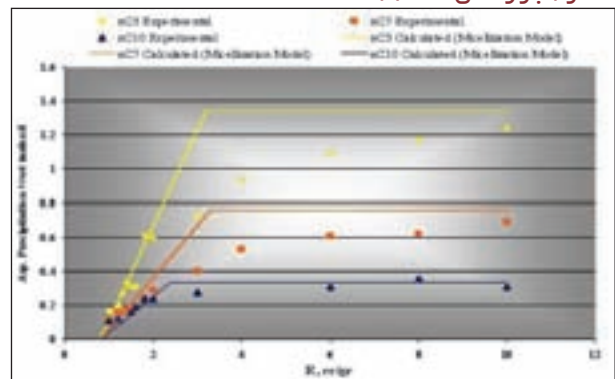


شکل ۵- مقدار رسوب بر حسب نسبت nC۵ به نفت شماره ۲ در فشار ۱ بار و دمای ۲۲ °C

شکل های ۶ تا ۸ اشاره به مقدار رسوب بر حسب نسبت نرمال آلکان به نفت شماره ۲ دارد. برای این نمونه نفتی، مقدار رزین کم است (نسبت رزین به آسفالتین کم است) بنابراین نقطه شروع رسوب گذاری در نسبتهای کمتری از حلال به نفت اتفاق می افتد.

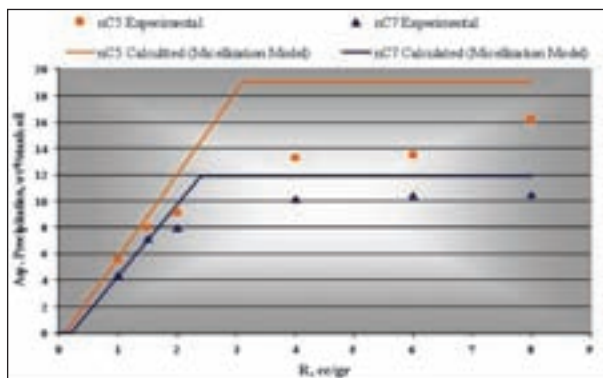


شکل ۶- مقدار رسوب بر حسب نسبت nC۷ به نفت شماره ۲ در فشار ۱ بار و دمای ۲۲ °C



شکل ۷- مقایسه مابین مقدار رسوب بر حسب نرمال آلکانهای مختلف برای نفت شماره ۱ در فشار ۱ بار و دمای ۲۲ °C

خطوط به دست آمده از مدلسازی در غلظتهای بالای حلال به تدریج از شیب آنها کاسته می شود و در نهایت پایدار می شوند که با توجه به نقاط آزمایشگاهی همین نتایج قابل انتظار است.



شکل ۸- مقایسه مابین مقدار رسوب بر حسب نرمال آلکانهای مختلف برای نفت شماره ۲ در فشار ۱ بار و دمای ۲۲ °C

### نتیجه گیری:

- اولین نتیجه بسیار مهم این است که در غلظتهای بالا از حلال به نفت، شیب نمودار رسوب کاهش نمی یابد و این یعنی فرایند تشکیل رسوب یک فرایند برگشت پذیر است، که در واقع این اتفاق فرض اولیه این مدل (برگشت پذیری) را کاملاً پوشش می دهد.
- این مدل می تواند فرایند کاهش تشکیل رسوب را بر حسب افزایش تعداد کربن نرمال آلکان کاملاً دنبال کند. به این معنی که مقدار رسوب با nC5 بیشتر از nC7 و nC10 می باشد. و همینطور مقدار رسوب با nC7 بیش از nC10 است.
- پیش بینی مدل در نسبتهای پایین و بالا از حلال بسیار قابل قبول می باشد.
- با توجه به اینکه در این کار از ۲ نمونه نفت مختلف با مقدار آسفالتین متفاوت (۱۶ و ۰.۷ wt %) که بسیار متفاوتند استفاده کردیم، می توان نتیجه گرفت که مدل می تواند برای نمونه نفتهای مختلف، پیش بینی مطلوبی ارائه دهد.
- این مدل نمی تواند در نسبتهای میانی از حلال به نفت پیش بینی غیر خطی و مطلوبی ارائه دهد.
- شایان ذکر است که این مدل قابلیت پیش بینی مقدار رسوب را در شرایط مخزن دارد، که در کار بعدی مورد توجه قرار گرفته است. همچنین با به کارگیری یک سری تصحیحات در رابطه اختلاط نتایج بسیار بهتری نسبت به مدل اصلی گرفته شده است.

### منابع:

- [1] Nellensten, F.I.: The Colloidal Structure of Bitumens. The Science of Petroleum, Oxford U. Press, London, 1938, Chap. 4.
- [2] Storm D.A., Sheu E. Y. Characterization of the Asphaltenic Colloidal Particle in Heavy Oil. Fuel 1995; 74: 1140
- [3] Sheu, E. Y. and Storm, D.A.: Colloidal Properties of Asphaltenes in organic Solvents. Asphaltenes: Fundamentals and Applications, E. Y. Sheu and O.C. Mullins (eds.), Plenum Press, New York City, 1995, Chap. 1.
- [4] Andersen S.I., Speight J.G. Observations on the Critical Micelle Concentration of Asphaltenes. Fuel 1993; 72: 1343.
- [5] Andersen S.I., Birdi K.S. Aggregation of Asphaltenes as Determined by Calorimetry. J. Colloid Interface Science 1991; 142: 497.



## علائم اختصاری:

$a$	surface area of one unit of the micellar core
$a_0$	Cross-sectional area of the polar head of a resin molecule
$a_p$	effective cross-sectional area of a resin molecule attached to the polar head
$D$	thickness of the solvated shell
$k$	Boltzman constant
$f$	fugacity
$K_{ij}$	interaction coefficient
$L$	characteristic length of the solvent
$n$	ratio of asphaltene or resin to solvent molecular volumes
$n_1$	C10 asphaltene fraction aggregation number
$n_2$	C7 to C10 asphaltene fraction aggregation number
$n_3$	C5 to C7 asphaltene fraction aggregation number
$n_4$	resin aggregation number
$n_c$	number of components
$n_i$	molecular (or mole) number
$F$	pressure
$R$	Micellar radius
$T$	temperature
$T_f$	melting-point temperature
$x$	Molecular/molar fraction
$\Delta G_m^{00}$	standard Gibbs free energy of micellization of a micelle
$(\Delta g_{ai}^0)_{as}$	association free energy of an asphaltene ai molecule in the micellar core
$(\Delta h_r^0)_{adp}$	adsorption enthalpy of a resin molecule on the surface of the micellar core
$\Delta H_f$	fusion enthalpy

$\phi$	fugacity coefficient
$\sigma$	asphaltene core/crude interfacial tension
$\mu$	chemical potential
$\delta$	solubility parameter
$v$	molecular/molar volume

$ai$	( $i = 1, 2, 3$ ) overall asphaltene fractions
$lai$	( $i = 1, 2, 3$ ) monomeric asphaltene fractions
$m$	Micelle
$r$	Resin
$lr$	monomeric resin fractions
$s$	Solvent
$sh$	Shell

- [6] Storm, D.A., Barresi, R.J. and Sheu, E.Y. Evidence for the Micellization of Asphaltenic Molecules in Vacuum Residue. PREPR, ACS, Div. Of Petroleum Chemistry 1995; 40: 776.
- [7] Wiehe L.A, Liang K.S. Asphaltenes, Resins, and Other Petroleum Macromolecules. Fluid Phase Equilibria 1996; 117: 201.
- [8] Firoozabadi, A.: Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs. McGraw-Hill, New York, 1999.
- [9] Pan H, Firoozabadi A. Thermodynamic Micellization Model for Asphaltene Aggregation and Precipitation in Petroleum Fluids. SPE Production and Facilities 1998; 13, 2: 118-127.
- [10] Hirschberg A. et al. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. SPEJ 1984; 24, 3: Cavett R.H. Physical Data for Distillation Calculations- Vapor-Liquid Equilibrium. Proc., 27th API Meeting, San Francisco California. 1964; 1: 351-366.
- [12] Zhou J.L, Tits A.L, Lawrence C.T. User's Guide for FFSQP Version 3.6: A FORTRAN Code for Solving Constrained Nonlinear (Minimax) Optimization Problems, Generating Iterates Satisfying All Inequality and Linear Constraints, Electrical Engineering Dept., U. of Maryland. 1996.

