

بررسی اثر پراکنده‌سازها بر سینتیک نشست رسوب آسفالتین با استفاده از روش کدورت‌سنجی

محمد مهدی شادمان، محسن وفايي سفتي* و احمدرضا زنگنه

دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۱/۱ تاریخ پذیرش: ۹۴/۶/۲۴

چکیده

تشکیل رسوبات آلی، به‌ویژه آسفالتین‌ها در مخازن، چاه‌ها و تجهیزات اثراتی زیانبار بر اقتصاد تولید نفت دارد، زیرا سبب کاهش تولید نفت و بسته شدن تجهیزات تولید نفت می‌شود. به‌طور کلی برای کنترل شیمیایی رسوب آسفالتین از پراکنده‌سازها و بازدارنده‌های رسوب و یا از حلال‌های آسفالتین استفاده می‌شود. آسفالتین موجود در نفت خام در شرایطی خاص پایدار است، ولی هیچ اطمینانی نیست که سیستم بعداً ناپایدار نشود و آسفالتین در مقیاس زمانی بالاتر رسوب نکند. بنابراین مطالعه سینتیک نشست رسوب آسفالتین اهمیتی ویژه دارد. در این مطالعه به بررسی سینتیکی اثر سه نوع پراکنده‌ساز بر پایدارسازی توده‌های آسفالتین، با روش اندازه‌گیری کدورت و توزیع اندازه ذرات، پرداخته شده است. نتایج اندازه‌گیری کدورت نشان می‌دهند که هر چه پراکنده‌ساز قوی‌تر باشد، کدورت نمونه ناپایدار حاوی پراکنده‌ساز با گذشت زمان کم‌تر افت می‌کند. همچنین کونکات دی‌اتانول آمید به‌عنوان یک پراکنده‌ساز موثر شناخته شد. برای مطالعه بیش‌تر این پراکنده‌ساز، اثر آن بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین در غلظت‌های مختلف بررسی شد. نتایج اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات آسفالتین نشان می‌دهند که اضافه کردن پراکنده‌ساز باعث کاهش قطر متوسط ذرات آسفالتین می‌شود. همچنین، در این مطالعه مدل سینتیکی نشست رسوب آسفالتین، با استفاده از مدل پاورلا، و همچنین روابط مربوط به سوسپانسیون‌های رقیق توسعه یافتند. نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهند که با افزودن پراکنده‌سازها به نمونه نفتی، سرعت نشست کاهش یافته است.

کلمات کلیدی: رسوب آسفالتین، سینتیک، پراکنده‌ساز، کدورت‌سنجی، توزیع اندازه ذرات.

آسفالتین‌ها به ترکیباتی از نفت خام اطلاق می‌شوند که در آروماتیک‌ها محلول و در آلکان‌های سبک نامحلول‌اند [۲ و ۳]. بسیاری از مشکلات بروز کرده در تولید، انتقال و فرآورش نفت به آسفالتین‌های رسوب کرده در نفت خام مربوط‌اند [۱ و ۴]. برخی از پسمادهای نامطلوب رسوب آسفالتین آسیب

مقدمه
آسفالتین‌ها به‌علت ساختار و ترکیب شیمیایی پیچیده‌شان یکی از پرمسئله‌ترین و ناشناخته‌ترین رسوبات مواد آلی هستند [۱]. بر مبنای حلالیت،

حاوی ترکیباتی شبیه به آمفیفل‌ها هستند که در جلوگیری از رسوب آسفالتین موثراند. استفاده از روغن‌های گیاهی به‌عنوان بازدارنده به‌صرفه است، زیرا هزینه تولیدشان کم است و ارزان‌تر از بازدارنده‌های تجاری هستند که با جزییات زیادی تولید شده‌اند. هم‌چنین کار کردن با آنها آسان است و هیچ ضرر زیست‌محیطی نیز ندارند. اسانس‌ها و روغن‌های گیاهی ساختارها و گروه‌های عاملی دارند که در مقالات برای جلوگیری از رسوب آسفالتین موثر دانسته شده‌اند. علاوه بر این ترکیبات از نظر شیمیایی با نفت خام سازگار و طی فرآیندهای تولید قابل‌استفاده هستند، زیرا بر کیفیت نفت خام هیچ تاثیری ندارند [۷ و ۸].

یکی از مهم‌ترین زمینه‌ها در مطالعات آسفالتین شناسایی شرایطی است که ممکن است آسفالتین از نفت خام رسوب کند. در چند دهه گذشته محققان بر توسعه مدلی جامع از پایداری آسفالتین در نفت خام با استفاده از ابزارهای آزمایشگاهی تمرکز کرده‌اند. آنها با تمرکز بر پارامترهای کلیدی مانند دما، فشار و ترکیب تلاش کرده‌اند مدل‌های ترمودینامیکی را برای شناسایی شرایط منجر به رسوب آسفالتین توسعه دهند. در مقالات عمدتاً فرض شده که رسوب آسفالتین نسبتاً سریع است و اثرات سینتیکی وجود ندارند. باید توجه داشت که مدل‌های ترمودینامیکی محض در شبیه‌سازی‌های دقیق مخازن کافی نیستند و باید گفت که آسفالتین موجود در نفت خام در شرایطی خاص پایدار است، ولی هیچ اطمینانی نیست که سیستم بعداً ناپایدار نشود و آسفالتین در مقیاس زمانی بالاتر رسوب نکند. بدون درک درست اثرات سینتیکی همراه در حین رسوب آسفالتین، مدل‌های ترمودینامیکی پیش‌بینی‌هایی گمراه‌کننده از پایداری آسفالتین ارائه می‌دهند. محققان به داده‌های آزمایشگاهی و حتی مفاهیم تئوری کمی درباره سینتیک رسوب آسفالتین دسترسی دارند [۹]. ایجاد ذرات آسفالتین فرآیندی دومرحله‌ای شامل جدایش فازی و رشد ذره آسفالتین است.

دیدن مخزن، کاهش بهره‌دهی چاه و مسدود شدن لوله مغزه و تجهیزات بهره‌برداری هستند. فرآورش نفت آسفالتینی در عملیات پالایشی سبب کاهش ظرفیت ذخیره‌سازی، جرم‌گرفتگی تجهیزات و غیرفعال شدن کاتالیست همراه با مشکلات متنوع در فرآیند و کنترل می‌شود [۱]. محتوا و ترکیب آسفالتین‌ها عمدتاً به ماهیت نفت خام، زمان تماس، دما، فشار، نوع حلال رسوب‌دهنده و نسبت حلال به نفت خام بستگی دارند. این عوامل سبب به هم خوردن تعادل شیمیایی مخزن و در نتیجه تشکیل رسوب آسفالتین خواهند شد، از این رو بررسی راه‌های ممکن جلوگیری از مشکل رسوب آسفالتین با ارزش است. به‌طور کلی برای کنترل شیمیایی رسوب آسفالتین از پراکنده‌سازها و بازدارنده‌های رسوب و یا حلال‌های آسفالتین استفاده می‌شود. پراکنده‌سازها و بازدارنده‌ها دو دسته از افزودنی‌ها برای جلوگیری از رسوب آسفالتین هستند. بازدارنده‌ها اغلب پلیمر(رزین) و پراکنده‌سازها مواد فعال سطحی غیرپلیمری‌اند. بازدارنده‌های فعال سطحی پلیمری می‌توانند نقش پراکنده‌ساز را برعهده گیرند، اما پراکنده‌سازها نمی‌توانند بازدارنده باشند [۵]. این دو گروه متفاوت عمل می‌کنند: بازدارنده‌ها با جلوگیری از کلوخه شدن مولکول‌های آسفالتین، با افزایش پایداری، اجازه می‌دهند عملیات در شرایط سخت‌تر هم انجام شود در حالی که پراکنده‌سازها اندازه ذرات و رفتار توده‌ای شدن را کم می‌کنند؛ بنابراین پراکنده‌سازها هر گونه جامد رسوب‌کرده در نفت را به‌حالت محلول نگه می‌دارند [۵ و ۶].

از جمله ترکیبات مهم پراکنده‌ساز روغن‌های گیاهی هستند که در این مطالعه نیز استفاده شده‌اند. روغن‌های گیاهی مخلوط‌هایی هستند که به‌دلیل ماهیت شیمیایی‌شان به مقدار زیادی در نفت‌های خام محلول‌اند. در مقالات کم دیده شده که از روغن‌های گیاهی برای جلوگیری از رسوب آسفالتین استفاده شده باشد. علاوه بر این، روغن‌های گیاهی

اضافه کردن هپتان مشاهده کردند که مولکول‌های آمفیفیلی اسیدی‌تر در پایدارسازی محلول موثرتراند و با گذشت زمان، جذب نور در آنها کم‌تر تغییر می‌کند [۱۲]. رستگاری و همکارانش، با استفاده از یک آنالیزکننده اندازه ذرات، سینتیک رشد ذرات آسفالتین را در سیستم آسفالتین، نرمال هپتان و تولوئن بررسی کردند [۱۳]. به گفته مقبول و همکارانش نسبت (نفت خام/ رسوب‌دهنده) زمان لازم برای شروع رسوب آسفالتین را معین می‌کند که می‌تواند از چند دقیقه تا چند ماه باشد [۱۴]. سفید و همکارانش با استفاده از روش اسکن لیزری با میکروسکوپ کونفکال سینتیک تجمع آسفالتین را بررسی و مشاهده کردند که سینتیک تجمع ذرات آسفالتین به شدت به مشخصه حلالیت هیلدبراند بستگی دارد [۱۵]. محمدشاهی و سلیمانی نظر سینتیک کلوخه‌ای شدن آسفالتین را با انجام اسپکتوفوتومتری با اشعه نزدیک مادون قرمز برای دو نوع نفت خام ایران بررسی و بیان کردند که حضور بازدارنده در نمونه سبب کاهش جذب نور نمونه نفت خام می‌شود [۱۶ و ۱۷]. هم‌چنین برخی از محققان از روش‌های معمول مانند روش آزمایشی IP 143، برای انتخاب بازدارنده‌ها استفاده کرده‌اند [۱۸ و ۱۹].

در این مطالعه اثر سینتیک سه نوع پراکنده‌ساز بر فرآیند نشست توده‌های آسفالتین با روش اندازه‌گیری کدورت و توزیع اندازه ذرات بررسی شده است. یکی از مطالب مهم در پدیده رسوب آسفالتین تفاوت قائل شدن بین واژه‌های تشکیل، کلوخه شدن و نشست رسوب آسفالتین است. «تشکیل» به ایجاد فازی شبه‌جامد شامل ذرات گفته می‌شود. از ابتدای فرآیند، تشکیل لخته شدن آغاز می‌شود تا اندازه ذرات (لخته‌ها) به حدود یک میکرومتر برسد که از آن پس «کلوخه شدن» نام می‌گیرد. «نشست» به معنی نشست آسفالتین تشکیل شده روی سطح است. اکثر محققان به اثرات سینتیک تجمع ذرات آسفالتین پرداخته‌اند و به سینتیک فرآیند نشست ذرات آسفالتین کمتر توجه شده است.

هنگامی که ذرات آسفالتین با اندازه نانو در نفت خام رسوب می‌کنند، جدایش فازی رخ می‌دهد و این ذرات به کلوخه‌های درشت‌تر تبدیل می‌شوند. یک سازوکار برای کنترل آسفالتین این است که با اضافه کردن مقدار کمی مواد شیمیایی مقابله‌کننده با جدایش فازی، به‌طور سینتیک از جدایش فازی جلوگیری شود. سازوکار دیگر برای کنترل آسفالتین پایدار کردن ذرات آسفالتین (در حد کم‌تر از میکرون) در سوسپانسیون کلوییدی و ممانعت از رشدشان است که به‌شکلی قابل‌ملاحظه فرآیند لخته شدن و نشست را کند می‌کند. اگر بازدارنده‌های آسفالتین بتوانند به‌طور سینتیک از فرآیند جدایش فازی جلوگیری کنند و یا آن را به تاخیر بیندازند، می‌توان نفت خام را بدون رسوب آسفالتین فرآوری و منتقل کرد. حتی اگر بازدارنده‌ها نتوانند به‌طور کامل مانع جدایش فازی و یا به افتادن تاخیر آن شوند، می‌توانند به‌عنوان پراکنده‌ساز عمل و ذرات کوچک آسفالتین (کوچک‌تر از مقیاس میکرون) را پایدار و آنها را در نفت خام پراکنده کنند [۱۰ و ۱۱]. کرایواتانوانگ و همکارانش، با انجام چهار دسته آزمایش تیتراسیون، میکروسکوپ نوری، کدورت‌سنجی و توزیع اندازه ذرات، اثر پراکنده‌سازهای آسفالتین بر توزیع اندازه کلوخه آسفالتین و رشد آنها را بررسی و با اندازه‌گیری کدورت و براساس عمل‌کرد پراکنده‌سازها، آنها را به سه دسته بسیار موثر، تا حدی موثر و غیرموثر دسته‌بندی کردند. آنها با اندازه‌گیری‌های توزیع اندازه ذرات نشان دادند که براساس اندازه کلوخه سه گونه آسفالتین وجود دارند: آسفالتین‌های پایدار، آسفالتین‌های کلوییدی و لخته‌های آسفالتین [۱۱]. استلند و همکارانش با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری ماورای بنفش اثر بازدارنده‌ها بر سینتیک رسوب آسفالتین را بررسی کردند. آنها با اضافه کردن مولکول‌های آمفیفیل متفاوت به نفت خام و اندازه‌گیری مقدار نور جذب‌شده به آسفالتین‌های رسوب‌کرده در اثر

قبلی مطالعه کرده‌اند [۸ و ۱۹]. با توجه به این که پراکنده‌سازهای استفاده‌شده مواد صنعتی پرکاربرد و نسبتاً ارزان در صنایع شیمیایی هستند، استفاده از این غلظت مقرون به صرفه است. نمونه‌ها به مدت کافی در شیکر قرار گرفتند. سپس برای خروج فاز آسفالتین، هر نمونه مخلوط به نسبت حجمی نرمال هپتان به نفت ۱۲۰ به ۱ با نرمال هپتان رقیق شد. این نسبت به گونه‌ای انتخاب شد که دستگاه کدورت‌سنج و دستگاه توزیع اندازه ذرات (بخش بعد) بتوانند کدورت و توزیع اندازه ذرات نمونه را نشان دهند. مطابق روش آزمایش کدورت‌سنجی، محلول سوسپانسیون شامل ذرات آسفالتین در داخل سل موردنظر ریخته شد و برای اطمینان از توزیع یک‌نواخت ذرات، محلول به خوبی هم زده شد و سپس در سل‌های دستگاه کدورت‌سنج قرار گرفت و یک ساعت، در بازه زمانی یک دقیقه، کدورت نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. در این مطالعه دستگاه کدورت‌سنج مدل TURB 430 IR به کار رفته که به کمک امواج مادون قرمز با طول موج ۸۷۵ نانومتر، از ظرف نمونه حاوی مخلوط کدورت محلول را مشخص می‌کند. برای کالیبره کردن دستگاه، نمونه‌های با کدورت مشخص ۱، ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ NTU^۴ (معرف تفرق نور تابیده‌شده) تعیین شده‌اند. پس از کالیبراسیون، مطابق با دستورالعمل ارائه‌شده در بروشور، دستگاه برای سنجش نمونه‌های تهیه‌شده آماده شد. بازه کدورت‌سنجی این دستگاه ۱ تا ۲۰۰۰ NTU است.

در این مطالعه پس از اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی با استفاده از محاسبات تهنشینی و مدل پاورلا به مدل‌سازی سینتیک نشست آسفالتین پرداخته شده است.

شرح آزمایش

مشخصات نمونه‌های نفتی و مواد

نمونه نفت خام استفاده‌شده در این مطالعه یک نمونه نفت خام مرده سنگین متعلق به مخازن هیدروکربوری ایران است. مقدار آسفالتین نمونه با روش آزمایشی IP143 با نسبت ۱:۳۰ نرمال هپتان به نفت تعیین شده است. مقدار آسفالتین به دست آمده از این روش با مقدار آسفالتین آنالیز SARA در دسترس برای این نمونه یکسان بود. در جدول ۱ مشخصات نفت خام آورده شده است. پراکنده‌سازهای مطالعه‌شده شامل دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی^۱ و دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه‌دار^۲ و کوکونات دی‌اتانول آمید هستند.

اندازه‌گیری کدورت^۳

برای بررسی اثر زمان بر قدرت پایدارسازی توده‌های آسفالتین به کمک پراکنده‌سازهای موثر، از اندازه‌گیری کدورت استفاده شد. نمونه نفت خام حاوی پراکنده‌ساز در غلظت ۱۰/۰۰۰ ppm، شامل پراکنده‌سازهای دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی، دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه‌دار و کوکونات دی‌اتانول آمید، تهیه شد. مقدار غلظت‌ها در محدوده‌ای بوده که محققان

جدول ۱ مشخصات نفت خام مورد استفاده.

نمونه نفت خام	دانسیته (درجه API)	اشباع	آروماتیک	رزین	آسفالتین	آسفالتین
نفت خام	۱۷/۶۲	۴۶/۶۳	۳۴/۳	۴/۷۷	۱۴/۳	۱۴/۳
روش آزمون	ویسکومتر	SARA	SARA	SARA	SARA	IP143

1. Linear DBSA

2. Branched DBSA

3. Turbidity

4. Nephelometric Turbidity Unit

اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات آسفالتین

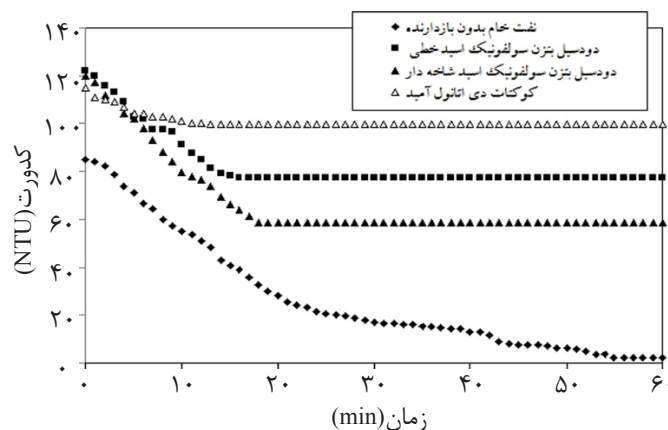
برای مطالعه بیش‌تر کوکونات دی‌اتانول آمید به‌عنوان یک پراکنده‌ساز موثر، با استفاده از دستگاه مسترسایزر ۲۰۰۰ ورژن ۵/۲۲^۱، اثر آن بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین بررسی شد. این دستگاه توزیع اندازه ذرات را در محدوده ۰/۰۲ تا ۲۰۰۰ میکرومتر اندازه می‌گیرد. نمونه‌های نفت خام شامل پراکنده‌ساز کوکونات دی‌اتانول آمید در غلظت‌های ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۱۰/۰۰۰ و ۲۰/۰۰۰ ppm تهیه و برای خروج فاز آسفالتین، هر نمونه مخلوط به نسبت حجمی (نرمال هپتان به نفت ۵۰ به ۱) با نرمال هپتان رقیق شد. ضریب شکست نور ۱/۳۸۷ نرمال هپتان پارامتر ورودی دستگاه است.

بحث و نتیجه‌گیری

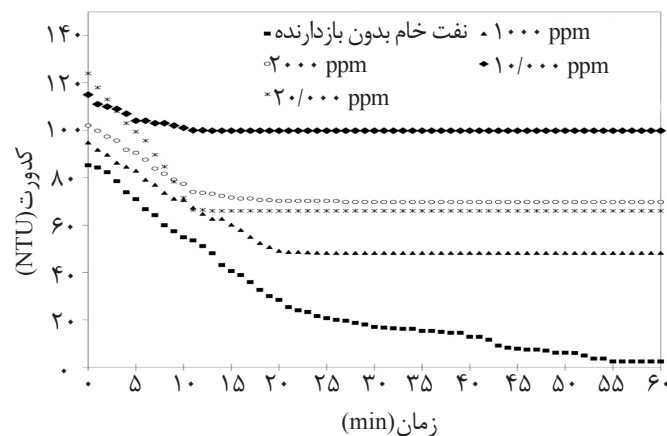
اثر زمان بر قدرت پایدارسازی پراکنده‌سازها

مواد معلق باعث کدورت یک نمونه می‌شوند. کدورت یک خاصیت فیزیکی است: نور تابیده‌شده به نمونه متفرق و یا جذب شود، ولی از آن عبور نکند. با اندازه‌گیری کدورت نمونه‌های ناپایدار نفتی (مخلوط "نفت و پراکنده‌ساز با غلظت معین" و "نرمال هپتان" به نسبت حجمی نرمال هپتان به نفت ۱۲۰ به ۱) می‌توان قدرت پراکنده‌سازها را در پراکنده نگه داشتن ذرات در طول زمان مشاهده

کرد. شکل ۱ اثر زمان بر کدورت نمونه شامل پراکنده‌سازهای موثر در غلظت ۱۰/۰۰۰ ppm را نشان می‌دهد. شکل ۱ نشان می‌دهد که کدورت نمونه پراکنده‌ساز کوکونات دی‌اتانول آمید کم‌تر از پراکنده‌ساز دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی و شاخه‌دار کاهش یافته است. این مشاهده نشان می‌دهد که قدرت پراکنده‌ساز کوکونات دی‌اتانول آمید در پایدارسازی و معلق نگه داشتن ذرات آسفالتین از دو پراکنده‌ساز دیگر بیش‌تر بوده است؛ هم‌چنین هر قدر پراکنده‌ساز قوی‌تر باشد، در زمان کم‌تری توده‌های آسفالتین را پایدار می‌کند. برای بررسی بیش‌تر کوکونات دی‌اتانول آمید، کدورت نمونه ناپایدار شامل این پراکنده‌ساز در غلظت‌های مختلف اندازه‌گیری شد. شکل ۲ نشان می‌دهد که قبل از غلظت ۱۰/۰۰۰ ppm، هر چه غلظت پراکنده‌ساز کوکونات دی‌اتانول آمید بیش‌تر باشد، سرعت کاهش کدورت نمونه کم‌تر است. در غلظت ۲۰/۰۰۰ ppm، کدورت نمونه نسبت به غلظت‌های دیگر کاهش می‌یابد که دلیل آن در واقع ماهیت خودتجمعی کوکونات دی‌اتانول آمید در غلظت‌های بیش از ۱۰/۰۰۰ ppm است که نشان می‌دهد این پراکنده‌ساز در این محدوده غلظت به‌همراه ذرات آسفالتین رسوب می‌کند. این رفتار در زمینه قدرت بازدارندگی این پراکنده‌ساز نیز مشاهده شد.



شکل ۱ کدورت نمونه نفت خام به همراه پراکنده‌سازهای مؤثر در غلظت ۱۰/۰۰۰ ppm.



شکل ۲ کدورت نمونه نفت خام به همراه کوکونات دی اتانول آمید در غلظت های مختلف.

اثر پراکنده‌سازها بر پایداری نمونه نفتی

با استفاده از مفهوم انحراف معیار^۱ می‌توان پایداری نمونه نفتی را بررسی کرد. هر چه انحراف داده‌های کدورت برحسب زمان از مقدار میانگین کم‌تر باشد، پایداری نمونه بیش‌تر است (شکل ۱). بر این اساس شاخص ناپایداری به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ((ZRC)_i - (ZRC)_{mean})^2}{n-1}} \quad (1)$$

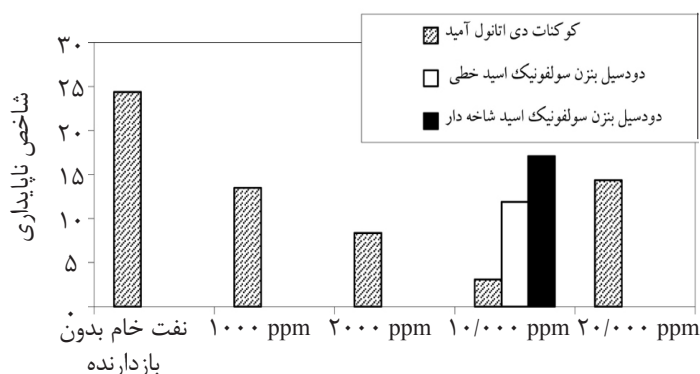
$(NTU)_{ap}$ ، کدورت اندازه‌گیری شده محلول و n ، تعداد اندازه‌گیری کدورت است (در این مطالعه ۶۱ بار). چون مقادیر کدورت براساس مقدار نورپراکنده‌شده اندازه‌گیری شده است، هر قدر شاخص ناپایداری کم‌تر باشد، نمونه حاوی ذرات آسفالتین پایدارتر خواهد بود. شکل ۳ نمودار شاخص ناپایداری نمونه‌های مطالعه‌شده را نشان می‌دهد؛ بنابراین قدرت پایداری کوکونات دی اتانول آمید در غلظت‌های کم‌تر از ۱۰/۰۰۰ ppm بیش از دیگر پراکنده‌سازهاست.

اثر پراکنده‌سازها بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین

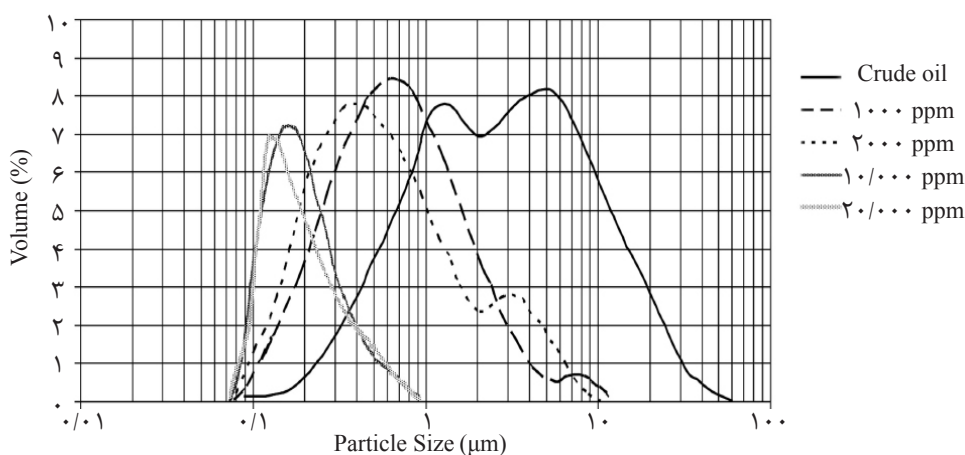
قبلاً اشاره شد که خاصیت پراکنده‌سازها به توانایی پراکنده‌ساز برای پایدار کردن ذرات آسفالتین کلوییدی (ذرات با قطر کم‌تر از یک میکرومتر) و جلوگیری از تشکیل آسفالتین‌های لخته‌شده (ذرات با قطر بیش از یک میکرومتر) مربوط است. برای بررسی اثر پراکنده‌سازها بر

توزیع اندازه ذرات آسفالتین، پراکنده‌ساز کوکونات دی اتانول آمید بررسی شد. شکل ۴ اثر این پراکنده‌ساز را بر قطر ذرات آسفالتین و شکل ۵ اثر پراکنده‌ساز کوکونات دی اتانول آمید را بر قطر متوسط ذرات نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، قطر ذرات آسفالتین نمونه نفت خام بدون پراکنده‌ساز در محدوده ۰/۱ تا ۱۰۰ میکرومتر است. در محدوده قطر متوسط ۱۴/۱۳ میکرومتر، نمونه نفت دارای لخته‌های آسفالتین (با قطر بیش از یک میکرومتر) است. اضافه کردن پراکنده‌ساز با غلظت ۱۰۰۰ ppm قطر متوسط ذرات را از ۱۴/۱۳ (آسفالتین‌های لخته‌شده) به ۳/۱۹ میکرومتر می‌رساند و علی‌رغم اضافه کردن پراکنده‌ساز و کاهش قطر متوسط ذرات، درصد حجمی ذرات با قطر متوسط ثابت می‌ماند (شکل ۵). بنابراین پراکنده‌ساز در غلظت ۱۰۰۰ ppm توانسته است به‌طور یک‌نواخت اندازه ذرات را کاهش دهد. هم‌چنین شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهند که اضافه کردن پراکنده‌ساز قطر متوسط ذرات را کم‌تر و توزیع اندازه ذرات را نزدیک‌تر می‌کند و سبب کاهش درصد حجمی ذرات با قطر متوسط می‌شود. این مشاهدات نشان می‌دهند که اضافه کردن پراکنده‌ساز سبب برهم‌کنش کم‌تر ذرات آسفالتین و لخته شدن کم‌تر آنها می‌شود. نتایج توزیع اندازه ذرات آسفالتین با نتایج کدورت‌سنجی هم‌خوانی دارند.

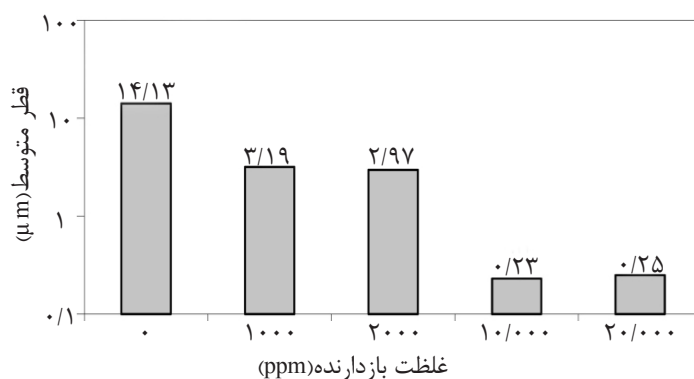
1. Standard deviation



شکل ۳ شاخص ناپایداری بر حسب غلظت‌های مختلف پراکنده سازها



شکل ۴ توزیع ذرات آسفالتین در غلظت‌های مختلف پراکنده ساز کوکونات دی اتانول آمید.



شکل ۵ اثر پراکنده ساز کوکونات دی اتانول آمید بر قطر متوسط ذرات آسفالتین.

بیش از ۱۰/۰۰۰ ppm، به دلیل ته‌نشینی کوکونات دی‌اتانول آمید موندوری به همراه آسفالتین، قطر ذرات آسفالتین در محلول ثابت می‌ماند اما تعدادشان، به دلیل ته‌نشینی شدن، کم می‌شود، در نتیجه کدورت افت می‌کند. در بقیه غلظت‌ها، با افزایش مقدار این پراکنده‌ساز، ذرات آسفالتینی کوچک‌تر می‌شوند و باید تعدادشان و در نتیجه کدورت افزایش یابد.

به عبارتی با افزایش مقدار پراکنده‌ساز در غلظت‌های کم‌تر از ۱۰/۰۰۰ ppm، ذرات آسفالتینی کوچک‌تر می‌شوند و تعداد آنها و در نتیجه کدورت افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت پراکنده‌ساز از ۱۰/۰۰۰ ppm به ۲۰/۰۰۰ ppm قطر متوسط تقریباً ثابت می‌ماند (شکل ۵). این رفتار مویید ماهیت خودتجمعی کوکونات دی‌اتانول آمید در غلظت‌های بیش از ۱۰/۰۰۰ ppm است. در واقع با افزایش غلظت

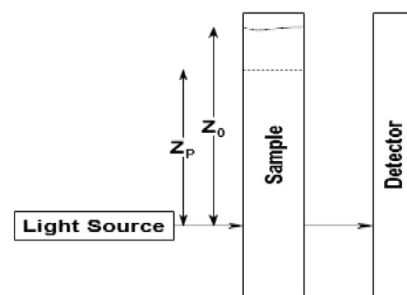
مدل‌سازی

در این مطالعه با استفاده از روابط مربوط به ته‌نشینی ذرات در سوسپانسیون‌های رقیق، رفتار سینتیکی ذرات آسفالتین بررسی شده است. روش استفاده‌شده یک روش غیرمستقیم برای اندازه‌گیری سرعت‌های ته‌نشینی ذرات در محلول سوسپانسیون‌های رقیق و نیز تعیین خواص ته‌نشینی یک محلول سوسپانسیون است که کمپ^۱ آن را ابداع کرده است [۲۰].

مدل سینتیکی نشست رسوب آسفالتین

مطابق با روش آزمایش، در بخش اندازه‌گیری کدورت، سوسپانسیون پس از هم زدن به حالت ساکن رها می‌شود تا به‌خوبی ته‌نشین شود. فرض می‌شود که یک ذره آسفالتین به قطر d_0 ابتدا در زمان صفر در سطح ستون (ارتفاع Z_0) قرار دارد و سرعت ته‌نشینی آن به گونه‌ای است که پس از سپری شدن زمان معین t_0 به قسمت نمونه‌گیری سل (محل برخورد موج عبوری با سل شیشه‌ای) می‌رسد (شکل ۶). در این حالت سرعت ته‌نشینی متوسط (v_0) این ذره را می‌توان به دست آورد:

$$v_0 = \frac{Z_0}{t_0} \quad (2)$$



شکل ۶ دستگاه کدورت سنج به‌عنوان ستون ته‌نشینی

فرض می‌شود ذره آسفالتین دیگری به قطر d_p در ارتفاع Z_p ، بالاتر از قسمت نمونه‌گیری، معلق و سرعت ته‌نشینی آن کمتر از v_0 است و مانند ذره قبلی، در زمان مشابه به محل نمونه‌گیری می‌رسد. با توجه به این نکته که زمان‌های رسیدن هر دو ذره به قسمت نمونه‌گیری برابراند، رابطه ۳ به

دست می‌آید:

$$\frac{v_0}{v_p} = \frac{Z_0}{Z_p} \quad (3)$$

از رابطه ۳ استنباط می‌شود که همه ذرات با قطر برابر یا بزرگ‌تر از d_0 سرعت ته‌نشینی برابر یا بزرگ‌تر از v_0 دارند، بنابراین در زمان d_0 به قسمت نمونه‌گیری می‌رسند یا از آن عبور می‌کنند. ذره آسفالتین با قطر d_p (کم‌تر از d_0) دارای سرعت ته‌نشینی کم‌تر از v_0 است، بنابراین در صورتی می‌تواند به محل نمونه‌گیری برسد که مبدا حرکت آن Z_p یا پایین‌تر از آن باشد. بنابراین هنگامی که سوسپانسیون هم زده می‌شود و ذرات آسفالتین به‌صورت تصادفی از بالا تا پایین ستون توزیع می‌شوند، جزء جرمی ذرات دارای قطر d_p و سرعت ته‌نشینی v_p ، که در زمان t_0 به قسمت نمونه‌گیری می‌رسند و یا از آن عبور می‌کنند، یا $\frac{Z_p}{Z_0}$ خواهد بود. این اصول را می‌توان به هر نوع سوسپانسونی تعمیم داد. بدین ترتیب راندمان جداسازی ذره آسفالتین با هر اندازه متناسب با سرعت ته‌نشینی آن ذره است. برای نمونه ناپایدار حاوی ذرات آسفالتین در ابتدای آزمایش مقدار کدورت (NTU) است و پس از زمان t_i ، سوسپانسون به حالت ته‌نشینی رها می‌شود و کدورت نمونه $(NTU)_i$ خواهد بود. همه ذرات آسفالتین موثر در به دست آمدن کدورت $(NTU)_i$ باید سرعت‌های ته‌نشینی کم‌تر از $\frac{Z_0}{t_i}$ و جزء جرمی $x_i = \frac{(NTU)_i}{(NTU)}$ داشته باشند. بنابراین اجزای جرمی $(1-x_i)$ از ذرات آسفالتین با سرعت ته‌نشینی v_i بزرگ‌تر از $\frac{Z_0}{t_i}$ پس از گذشت زمان t_i از نمونه کاملاً جدا خواهند شد و ذرات باقی‌مانده مطابق نسبت سرعت ته‌نشینی‌شان جدا می‌شوند. در شکل ۷ نمودار راندمان حذف ذرات آسفالتین به‌صورت تابعی از سرعت ته‌نشینی ذرات آسفالتین رسم شده است. جزء جرمی ذراتی که ته‌نشین شده‌اند (x_i) از رابطه ۴ به دست می‌آید:

$$X_i = 1 - x_i + \left(\frac{1}{v_i}\right) \int_0^{x_i} v_i dx_i \quad (4)$$

می‌آیند. برای تخمین این مشخصه‌ها از پکیج دیتا فیتینگ نرم‌افزار MATLAB و الگوریتم تراست-رژینون^۱ برای مدل توانی استفاده شده است. جدول ۲ مشخصه‌های تخمین زده شده مدل را با توجه به داده‌های سینتیکی با ۹۵ درصد اطمینان نشان می‌دهد. با توجه به این جدول، مشاهده می‌شود که مقدار ثابت سرعت سینتیک نشست با افزودن پراکنده‌سازها به نمونه نفتی کاهش یافته است. در واقع سرعت نشست رسوب آسفالتین با افزودن پراکنده‌ساز کاهش یافته است. مقایسه مقدار ثابت سرعت در غلظت ۱۰/۰۰۰ ppm نشان می‌دهد هر چه پراکنده‌ساز قوی‌تر باشد، ثابت سرعت بیش‌تر کاهش یافته است که این نتایج شکل ۱ را تایید می‌کند. بررسی ثابت سرعت در غلظت‌های مختلف پراکنده‌ساز کوکونات دی‌اتانول آمید نشان می‌دهد که افزایش غلظت تا ۱۰/۰۰۰ ppm مقدار ثابت سرعت را کاهش می‌دهد، اما در غلظت ۲۰/۰۰۰ ppm مقدار ثابت سرعت نسبت به غلظت ۱۰/۰۰۰ ppm افزایش داشته که نشان می‌دهد در غلظت ۲۰/۰۰۰ ppm سرعت ته‌نشین شدن نسبت به غلظت ۱۰/۰۰۰ ppm افزایش داشته است. این مشاهده ماهیت خودتجمعی کوکونات دی‌اتانول آمید را در غلظت‌های بیش از ۱۰/۰۰۰ ppm تایید می‌کند که در شکل‌های ۲ تا ۶ نیز نشان داده شده است. مقایسه توان n در جدول ۲ در نگاه اول نشان می‌دهد که فرآیند نشست رسوب آسفالتین یک فرآیند ابتدایی نیست. مقایسه مقدار توان n در غلظت ۱۰/۰۰۰ ppm پراکنده‌ساز نشان می‌دهد که با افزایش قدرت پراکنده‌ساز، توان n افزایش می‌یابد. در واقع، با افزایش قدرت پراکنده‌ساز و کاهش سرعت نشست رسوب آسفالتین، کدورت نمونه افزایش می‌یابد که با افزایش توان n آشکار می‌شود. همچنین توان n در غلظت‌های مختلف پراکنده‌ساز کوکونات دی‌اتانول آمید رفتاری مشابه با قدرت پراکنده‌ساز را نشان می‌دهد.



شکل ۷ راندنمان شماتیک حذف بر حسب سرعت ته نشینی

x_i جزء جرمی از ذرات آسفالتین با سرعت ته‌نشینی کم‌تر از $\frac{Z_0}{t_i}$ است. کدورت معادل با ذرات آسفالتینی که ته‌نشین شده‌اند با استفاده از رابطه (۵) به دست می‌آید:

$$(NTU)_{ad} = \left(1 - x_i + \left(\frac{1}{v_i} \right) \int_0^{x_i} v_i dx_i \right) (NTU)_0 \quad (5)$$

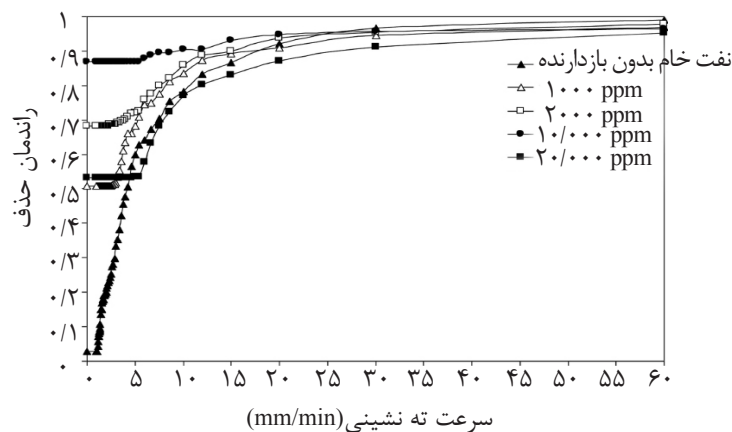
در شکل ۸ نمودار راندنمان حذف بر حسب سرعت ته‌نشینی برای غلظت‌های مختلف پراکنده‌ساز کوکونات دی‌اتانول آمید رسم شده است. برای مدل‌سازی اثر پراکنده‌سازها بر سینتیک نشست رسوب آسفالتین از مدل پاورلا استفاده شد. این مدل برای رسوب آسفالتین به صورت رابطه زیر است:

$$\frac{d(NTU)_{ad}}{dt} = k (NTU)_{ap}^n \quad (6)$$

$(NTU)_{ad}$ ، کدورت معادل با آسفالتین ته‌نشین شده؛ $(NTU)_{ad}$ ، کدورت اندازه‌گیری شده محلول؛ k، ثابت سرعت نشست رسوب و n، مرتبه واکنش نسبت به آسفالتین‌های معلق نمونه است. در رابطه (۶)، $\frac{d(NTU)_{ad}}{dt}$ نرخ نشست رسوب آسفالتین را نشان می‌دهد که تابعی از آسفالتین‌های تشکیل شده است.

تخمین مشخصه‌های مدل

مشخصه‌های مدل سینتیکی نشست رسوب آسفالتین طبق رابطه (۶) شامل k، ثابت سرعت نشست رسوب، و n، مرتبه واکنش نسبت به آسفالتین‌های معلق نمونه، هستند که با استفاده از برازش داده‌های $\frac{d(NTU)_{ad}}{dt}$ بر حسب $(NTU)_{ad}$ به دست



شکل ۸ راندنمان حذف بر حسب سرعت ته نشینی برای غلظت‌های مختلف پراکنده‌ساز کوکونات دی اتانول آمید

جدول ۲ تخمین پارامترهای مدل سینتیکی نشست رسوب آسفالتین

R-square	n	k	غلظت (ppm)	نمونه
۰/۹۸۲۴	۲/۵۵۶	$۹/۴۴۸ \times ۱۰^{-۵}$	۰	نفث خام بدون بازدارنده
۰/۹۷۹۸	۸/۶۲۸	$۸/۶۶۶ \times ۱۰^{-۱۸}$	۱۰/۰۰۰	دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی
۰/۹۸۸	۵/۶۶۹	$۱/۶۵۵ \times ۱۰^{-۱۱}$	۱۰/۰۰۰	دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه دار
۰/۹۸۷۲	۶/۰۳۷	$۸/۳۹۸ \times ۱۰^{-۱۲}$	۱۰۰۰	کوکونات دی اتانول آمید
۰/۹۷۹۹	۱۰/۴۹	$۵/۸۷۵ \times ۱۰^{-۲۱}$	۲۰۰۰	
۰/۹۷۲۴	۳۵/۹۷	$۶/۸۷ \times ۱۰^{-۷۴}$	۱۰/۰۰۰	
۰/۹۸۰۶	۶/۶۲۵	$۱/۹۱۴ \times ۱۰^{-۱۳}$	۲۰/۰۰۰	

نتیجه‌گیری

توزیع اندازه ذرات آسفالتین نشان می‌دهند که اضافه کردن پراکنده‌ساز قطر متوسط ذرات را کم‌تر و توزیع اندازه ذرات را نزدیک‌تر می‌کند و سبب کاهش درصد حجمی ذرات با قطر متوسط می‌شود؛ ۳- رفتار خودتجمعی کوکونات دی اتانول آمید در غلظت‌های بیش از ۱۰/۰۰۰ ppm به کمک کدورت‌سنجی مشاهده و با توزیع اندازه ذرات تایید شد؛

۴- با استفاده از روابط مربوط به ته‌نشینی ذرات در سوسپانسیون‌های رقیق، رفتار سینتیکی نشست ذرات آسفالتین بررسی شد. برای مدل‌سازی اثر پراکنده‌سازها بر سینتیک نشست رسوب آسفالتین از مدل پاورلا استفاده شد. نتایج نشان دادند که با افزودن پراکنده‌سازها به نمونه نفتی، مقدار ثابت سرعت سینتیک نشست و در واقع سرعت نشست رسوب آسفالتین با افزودن پراکنده‌ساز کاهش یافت.

۱- در این مطالعه اثر پراکنده‌سازها بر جلوگیری از رسوب آسفالتین و سینتیک آن با روش‌های مختلف مانند اندازه‌گیری کدورت و توزیع اندازه ذرات بررسی شد. برای بررسی اثر زمان بر قدرت پایدارسازی توده‌های آسفالتین به کمک پراکنده‌سازهای موثر کدورت اندازه گرفته شد. روش کدورت‌سنجی از دیگر روش‌های ارزیابی کنترل ته‌نشینی رسوب آسفالتین مانند رسوب‌سنجی جرمی کم‌هزینه‌تر و زمان انجام آزمایش آن کم‌تر است. نتایج اندازه‌گیری کدورت نشان می‌دهند که هر چه پراکنده‌ساز قوی‌تر باشد، کدورت نمونه ناپایدار حاوی پراکنده‌ساز با زمان کم‌تر افت می‌کند؛ ۲- برای مطالعه بیش‌تر کوکونات دی اتانول آمید به‌عنوان یک پراکنده‌ساز موثر، اثر آن بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین بررسی شد. نتایج اندازه‌گیری

مختلف پراکنده‌ساز کوکونات دی‌اتانول آمید رفتاری مشابه با پراکنده‌ساز بودن را نشان می‌دهد؛

۵- مطالعه و مدل‌سازی اثر پراکنده‌سازها بر سینتیک نشست رسوب آسفالتین می‌تواند به درک پدیده نشست رسوب آسفالتین در مخازن نفتی بسیار کمک کند چون همان‌گونه که اشاره شد هیچ تضمینی وجود ندارد که آسفالتین در مقیاس‌های زمانی بیش‌تر رسوب نکند. از این منظر سینتیک نشست رسوب آسفالتین را می‌توان در نفت زنده در شرایط میدان نفتی مطالعه و مشخصه‌های مدل را در شرایط فشار پایین (نفت مرده) و فشار بالا (نفت زنده) بررسی کرد.

با قوی‌تر شدن پراکنده‌ساز، ثابت سرعت بیش‌تر کاهش یافت که این نتایج آزمایش‌های کدورت‌سنجی و نیز مدل سینتیکی ماهیت خودتجمعی کوکونات دی‌اتانول آمید در غلظت‌های بیش از ۱۰/۰۰۰ ppm را تایید می‌کند. مقایسه توان n در مدل استفاده‌شده در نگاه اول نشان می‌دهد که فرآیند نشست رسوب آسفالتین یک فرآیند ابتدایی نیست و با افزایش قدرت پراکنده‌ساز مقدار توان n افزایش می‌یابد. در واقع، با افزایش قدرت پراکنده‌ساز و کاهش سرعت نشست رسوب آسفالتین، کدورت نمونه بیش‌تر می‌شود که با افزایش توان n آشکار شده است. هم‌چنین توان n در غلظت‌های

مراجع

- [1]. Wattana P. "Precipitation and characterization of asphaltenes," Ph.D. Thesis in Chemical Engineering, College of Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, 2004.
- [2]. Bestougeff M. A. and Byramjee R. J., "Chemical constitution of asphaltenes; asphaltenes and asphalts 1," Amsterdam, Elsevier, 40A, 67, 1994.
- [3]. Speight J. G., "The chemistry and technology of petroleum," New York, Marcel Dekker, Inc., 1999.
- [4]. Hammami A. and J. Ratulowski., "Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics," New York, Springer, pp. 617-660, 2007.
- [5]. Kelland M. A., "Production chemicals for the oil and gas industry," Boca Raton, FL, CRC Press, 2009.
- [6]. Oschmann H. J., "New methods for the selection of asphaltene inhibitors in the field," Royal Society of Chemistry, Special Publication, 280, pp. 254-263, 2002.
- [7]. Shadman M. M., Vafaie Sefti M., Saeedi Dehaghani A. H. and Dehghani Zadeh M., "Effect of inhibitors on asphaltene precipitation in crude oil using viscometric method," Energy Sources, Part A, 34, pp. 827- 838, 2012.
- [8]. Rocha Junior L. C., Ferreira M. S. and da Silva Ramos A. C., "Inhibition of asphaltene precipitation in brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles," J. Pet. Sci. Eng., Vol. 51, pp. 26-36, 2006.
- [9]. Maqbool T. "Understanding the kinetics of asphaltene precipitation from crude oils," Ph. D. Thesis in Chemical Engineering, The University of Michigan, 2011.
- [10]. Joshi N. B., Mullins O. C., Jamaluddin A., Creek J. and McFadden J., "Asphaltene precipitation from live crude oil," Energy Fuels, Vol. 15, No. 4, pp. 979-986, 2001.
- [11]. Kraiwattanawong K., Scott Fogler H., Gharfeh S. G., Singh P., Thomason W. H. and Chavadej S., "Effect of asphaltene dispersants on aggregate size distribution and growth," Energy Fuels, Vol. 23, No. 3, pp. 1575-1582, 2009.

- [12]. Ostlund J. A., Wattana P., Nyden M. and Fogler H. S., "Functional groups in fractionated asphaltenes and the adsorption of amphiphilic molecules," *Colloids and Surfaces*, Vol. 234, No. 1, pp. 95-102, 2004.
- [13]. Rastegari K., Svrcek W. Y. and Yarranton H. W., "Kinetics of asphaltene flocculation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, pp. 6861-6870, 2004.
- [14]. Maqbool T., Balgoa A. T. and Fogler H. S., "Revisiting asphaltene precipitation from crude oils: a case of neglected kinetic effects," *Energy & Fuels*, Vol. 23, No. 7, pp. 3681-3686, 2009.
- [15]. Seifried C. M., Crawshaw J. and Boek E. S., "Kinetics of asphaltene aggregation in crude oil studied by confocal Laser-scanning microscopy," *Energy & Fuels*, Vol. 27, No. 4, pp. 1865-1872, 2013.
- [16]. Mohamadshahi N. and Solaimany Nazar A. R., "Experimental evaluation of the inhibitors performance on the kinetics of asphaltene flocculation," *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 34, No. 4, pp. 590-595, 2013.
- [۱۷]. صفایی ک. و سلیمانی نظر ع. ر. "ارزیابی عمل‌کرد بازدارنده‌های فعال سطحی در جلوگیری از رسوب آسفالتین با روش کدورت‌سنجی،" دومین همایش علوم و فناوری مواد فعال سطحی و صنایع شوینده، ۱۳۸۹. تهران.
- [۱۸]. کرم‌بیگی م. ع. و خراط ر. "بررسی آزمایشگاهی اثر بازدارنده‌های رسوب آسفالتین روی سه نمونه نفتی ایران،" اولین همایش ملی توسعه تکنولوژی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، ۱۳۸۹. اهواز، موسسه علمی نفت پژوهان جنوب.
- [19]. Ghloum E. F., M. Al-Qahtani and Al-Rashid A., "Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for marrat Kuwaiti reservoirs," *J. Pet. Sci. Eng.*, Vol. 70, pp. 99-106, 2010.
- [20]. Camp T. R., "Sedimentation and the design of settling tanks," *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.*, 111, pp. 895-952, 1946.