

بررسی تجربی اثر روش جداسازی بر مورفولوژی سطح و ساختار آسفالتین

سمیه کنعان پناه^۱، محمود بیات^{۲*} و محمد علی موسویان^۳

۱- پژوهشکده توسعه فرآیند و فناوری تجهیزات، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- پردیس پژوهش و توسعه صنایع پایین دستی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- دانشکده مهندسی شیمی، پردیس فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۳/۲۷

چکیده

با توجه به مشکلات ناشی از تجمع رسوبات آسفالتینی در مسیر استخراج و فرآوری نفت، شناسایی ساختار آسفالتین و مقابله با رسوبات آن از موضوعات مهم در صنعت نفت است. در این کار تجربی از حرارت به عنوان عامل رسوب‌دهنده آسفالتین استفاده و ساختار و مورفولوژی سطح آسفالتین جدا شده به روش ترسیب حرارتی با آسفالتین حاصل از ترسیب حرارتی-تبخیری در تولوئن در دو دمای متفاوت بررسی و مقایسه شده است. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهند که مورفولوژی سطح آسفالتین و نیز پارامترهای ساختاری آن به روش استحصال آسفالتین وابسته‌اند. به عبارت دیگر پارامترهای مشخصه‌ای آسفالتین همانند وجود حفرات ناشی از جدا شدن رزین‌ها از سطح آسفالتین و توده شدن ذرات آسفالتین در نتایج SEM برای تمام نمونه‌ها دیده شده‌اند، ولی ساختار میله‌ای آسفالتین‌های جدا شده به روش حرارتی پس از انحلال در تولوئن و ترسیب تبخیری به ساختار ورقه‌ای تغییر یافته است. طبق نتایج آنالیز پراش پرتوی ایکس مشخصه‌های ذاتی مانند فاصله بین لایه‌های آروماتیکی در چهار نمونه آسفالتین استخراج شده مشابه و در محدوده مقادیری است که دیگر محققان گزارش کرده‌اند، در حالی که اندازه هسته آروماتیکی ذرات و تعداد لایه‌های آروماتیکی ذرات در روش ترسیب حرارتی-تبخیری در تولوئن افزایش یافته است. افزایش اندک اندازه هسته آروماتیکی و تعداد لایه‌های آروماتیکی ذرات با افزایش دما نیز دیده شده است. تعداد بیش‌تر لایه‌های آروماتیکی نشان‌دهنده ساختار کریستالی یک‌نواخت‌تر و تمایل بیش‌تر ذرات آسفالتین به تجمع در شرایط مذکور است.

کلمات کلیدی: جداسازی حرارتی آسفالتین، ساختار آسفالتین، مورفولوژی سطح، پراش پرتوی ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی.

مقدمه

سنگین (آسفالتین، پارافین و واکس) و به‌دنبال آن ایجاد رسوب در سازندهای نفتی، تاسیسات و هم‌چنین خطوط لوله انتقال نفت است. حضور نفت خام فوق سنگین در دهه‌های اخیر موجب تشدید این مشکلات شده است.

یکی از مهم‌ترین معضلات صنعت نفت در زمینه بهره‌برداری، استخراج و ذخیره‌سازی نفت در مخازن و خطوط لوله انتقال نفت خام تشکیل مواد آلی

خالی نامنظم و سطوح صاف مشاهده شده‌اند. آنها مدعی شده‌اند که این مکان‌های خالی متعلق به رزین‌هایی هستند که طی ترسیب آسفالتین از اطراف مولکول‌های آسفالتین جدا شده‌اند. وجود توده‌ها نیز ناشی از توانایی به هم پیوستن ذرات آسفالتین در شرایط عدم حضور رزینها دانسته شده است. در نمونه آسفالتین ترسیب داده شده به کمک نرمال پنتان، توده‌های هم‌وزین و یک‌نواخت دیده شده‌اند. این محققان به‌طور کلی روش ترسیب آسفالتین و نوع عامل رسوب‌دهنده را در مورفولوژی سطح آسفالتین موثر دانسته‌اند.

پرز هرناندز و همکارانش با استفاده از SEM، مورفولوژی سطح دو نوع ذره آسفالتین خالص شده با متیلن کلراید و نیز آسفالتین ناخالص استخراج شده از ته‌مانده برج خلاء را بررسی کردند و دریافتند که در هر دو نوع آسفالتین با اندازه حفرات متفاوت، سطوح مایسلی نامنظم با تمایل به تشکیل توده متخلخل وجود دارند [۱۲]. درون حفره‌های آسفالتین ناخالص، برخی ذرات کروی و نیز سطوح صاف و صیقلی در هر دو نمونه آسفالتین دیده شده‌اند. در سطوح صاف و صیقلی عدم حضور ذرات کروی مشهود است. این تنوع در ساختار نشان می‌دهد که در زمان یکسان تشکیل رسوب، ترکیبات متفاوت در ته‌مانده برج خلاء سینتیک‌های رسوب‌دهی متفاوتی دارند و رسوبی با ساختار غیرهموزن تولید می‌کنند. جان شرکف و همکارانش از سه نوع آسفالتین استخراج شده از نفت‌های بسیار سبک، سبک و متوسط در محدوده درجه API از ۳۰/۴ تا ۳۸/۵ برای مطالعه ساختار آسفالتین به کمک پراش پرتوی ایکس استفاده کردند و دریافتند که می‌توان دو پیک متعلق به باند گاما و گرافن را برای آند مس در زاویه‌ای حدود ۲۰ و ۲۵ درجه در ترکیبات آسفالتین دید [۸].

طبق گزارش کمپانی شلمبرژه در سال ۲۰۰۶ اکثر منابع نفت در جهان سنگین و ویسکوز می‌باشند و در مجموع نفت سنگین، فوق سنگین و بیتومن حدود ۷۰ درصد از کل منابع نفتی جهان را تشکیل می‌دهند. تولید و پالایش این گونه منابع سخت و هزینه‌بر است [۱]؛ بنابراین جداسازی آسفالتین از نفت خام سنگین می‌تواند باعث ارتقای کیفیت نفت خام و کاهش هزینه‌های بهره‌برداری، استخراج، ذخیره‌سازی نفت در مخازن، تجهیزات فرآیندی و لوله‌های انتقال شود [۲ و ۳]. نفت خام از چهار جزء آسفالتین، رزین، آروماتیک و ترکیبات اشباع تشکیل شده است. آسفالتین‌ها جامدهایی بسیار ریز هستند که بیش‌ترین و بزرگ‌ترین مولکول‌های آروماتیکی را در ساختار نفت دارند و همراه رزین‌ها (دیگر گروه آروماتیکی) در نفت پراکنده شده‌اند [۴-۶].

با توجه به مشکلات ناشی از وجود رسوبات آسفالتینی در مسیر استخراج و فرآوری نفت، شناسایی دقیق ساختار آسفالتین یکی از موضوعات مهمی است که محققان پیوسته به آن توجه داشته‌اند و بسیاری از آنها ساختار مولکول‌های آسفالتین را مطالعه و به این منظور از روش‌های دستگاهی مانند SEM^۱، XRD^۲، NMR^۳ و FTIR^۴ و نیز روش‌های شیمیایی مانند روش‌های حرارتی و هیدرولیز و اکسیداسیون آسفالتین برای شناخت هر چه بهتر ساختار آسفالتین استفاده کرده‌اند. محققان بر این باوراند که نوع عامل رسوب‌دهنده و روش جداسازی استفاده شده بر ساختار و مورفولوژی آسفالتین استخراج شده تاثیر می‌گذارد. نتایج حاکی از تغییر ساختار آسفالتین در حضور عوامل و روش‌های مختلف جداسازی آسفالتین از نفت خام بوده‌اند [۷-۱۴]. داورپناه و همکارانش مورفولوژی سطح آسفالتین استخراج شده از نفت سرش را با استفاده از دو عامل رسوب‌دهنده نرمال پنتان و نرمال هپتان به کمک SEM مقایسه کرده‌اند [۷]. در این تحقیق نیز همانند تحقیقات دیگر توده‌های متخلخل یا به‌عبارت دیگر توده‌هایی همراه با مکان‌های

1. Scanning Electron Microscopy

2. X Ray Diffraction

3. Nuclear Magnetic Resonance

4. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

انتقال و فرآیند نفت خام منجر می‌شود. با توجه به مطالب مطرح‌شده در بررسی اثر روش جداسازی بر ساختار و مورفولوژی سطح آسفالتین، در این کار از حرارت به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده آسفالتین استفاده شده است. چون تاکنون ساختار و مورفولوژی آسفالتین استخراج‌شده به‌کمک حرارت بدون استفاده از نرمال آلکان‌ها برای نفت سنگین سروش گزارش نشده است، در این کار تجربی از روش ترسیب حرارتی در دو دمای متفاوت، به‌عنوان روشی نوین برای جداسازی آسفالتین، استفاده و ساختار و شکل ظاهری آسفالتین‌های استخراج‌شده بررسی شده است. برای بررسی و مقایسه اثر روش فرآیند جداسازی بر ساختار و شکل ظاهری رسوبات آسفالتین نیز دو روش ترسیب حرارتی بدون انحلال و شستشوی ذرات در تولوئن و نیز روش ترسیب حرارتی-تبخیری همراه با انحلال و شستشوی ذرات آسفالتین در تولوئن در دو دمای متفاوت به کار رفته‌اند. برای بررسی ساختاری از آنالیز پراش پرتوی ایکس XRD و برای بررسی شکل ظاهری از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM استفاده شده است.

مواد، آزمایش‌ها و روش‌ها مواد

در این مطالعه از نفت خام مرده سنگین سروش، با مشخصات آمده در جدول ۱، استفاده شده است. حلال استفاده‌شده تولوئن مرک است و هپتان مرک نیز برای شستشوی آسفالتین به کار رفته است.

این زوایا با آند کبالت حدود ۴ درجه شیفت خواهند داشت و در زوایای حدود ۲۴ و ۲۹ درجه رویت می‌شوند. نتایج نشان می‌دهند که متوسط فاصله لایه‌های آروماتیکی حدود ۳/۶ آنگستروم اندازه‌گیری شده است. متوسط فاصله لایه‌های داخلی آلیفاتیکی حدود ۴/۴ و ۴/۵ آنگستروم و ارتفاع متوسط خوشه‌های لایه‌های آروماتیکی عمود بر صفحه لایه‌ها، $L(c)$ ، ۲۲/۷ تا ۲۴/۷ اندازه‌گیری شده است. در نهایت تعداد لایه‌های آروماتیکی موجود در خوشه آروماتیکی ۷/۴ تا ۸ به دست آمد. نتایج، تمایز ساختار آسفالتین در انواع مختلف نفت را تایید می‌کنند. عواملی مختلف در تشکیل و رسوب مواد آلی سنگین از نفت خام موثراند که از آن جمله می‌توان به پارامترهایی مانند مشخصات و ترکیب درصد نفت خام، فشار، دما و نوع عامل رسوب‌دهنده اشاره کرد که تغییر هر کدام بر ماهیت رسوب، ساختمان شیمیایی و اندازه ذرات رسوب تاثیر می‌گذارد. در تعریف، آسفالتین ترکیب رسوب‌کننده در نرمال آلکان‌ها و حل‌شونده در آروماتیک‌ها در نظر گرفته می‌شود. اخیراً محققان نشان داده‌اند که می‌توان از دما، بدون حضور نرمال آلکان‌ها، برای رسوب‌دهی آسفالتین در نفت خام استفاده کرد [۱۵-۱۷]. دما از عوامل موثر بر پایداری آسفالتین در نفت خام است. در فرآیندهای بالادست و پایین‌دست صنعت نفت، تغییرات دما می‌توانند باعث رسوب آسفالتین شوند که این نیز به مشکلات نشست و رسوب‌گذاری در طول تولید،

جدول ۱ مشخصات نفت خام سروش.

روش	مقدار	مشخصه
۴۰۵۲ ASTM D	۰/۹۴۰۸	وزن مخصوص @ ۱۵/۵۶/۱۵/۵۶ °C
۱۲۹۸ ASTM D	۱۸/۹	API
۴۴۵ ASTM D	۲۸۷۸	ویسکوزیته سینماتیک @ ۱۰ °C /mm ²
۴۴۵ ASTM D	۹۷۹/۴	ویسکوزیته سینماتیک @ ۲۰ °C /mm ²
۴۴۵ ASTM D	۲۶۱/۷	ویسکوزیته سینماتیک @ ۴۰ °C /mm ²
۱۴۳ IP	۱۰/۹	آسفالتین %Wt

جداسازی آسفالتین به روش حرارتی

برای جداسازی آسفالتین از نفت خام به روش حرارتی، از سیستمی مطابق شکل ۱، حاوی راکتور دوجداره، فیلتر سینتر گلس با اندازه ۴، پمپ خلاء و حمام برای گرم کردن راکتور استفاده شده است. در این جا عامل به هم پیوستن ذرات آسفالتین حرارت دادن نفت خام و افزایش دمای نفت است. راکتور دوجداره مجهز به همزن است و برای گرم کردن نفت خام به کار رفته است. جداره راکتور را حمام روغن با دمای کنترل شده گرم می کند. پس از ۳۰ دقیقه نگهداری نفت خام در دمای معین، فیلتراسیون نفت خام روی فیلتر سینتر گلس انجام می شود. رسوبات ابتدا در داخل منافذ فیلتر و سپس روی سطح فیلتر انباشته می شوند. برای جداسازی کامل رزین ها و دیگر ترکیبات نفتی، رسوبات روی فیلتر با استفاده از هیپتان مرک سه بار شسته می شوند. عملیات جداسازی رسوبات در دو دمای ۶۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد رخ می دهد. مقداری از آسفالتین جمع شده روی سطح فیلتر به روش مستقیم جمع آوری می شود (ترسیب حرارتی) و بقیه رسوبات جمع شده درون حفرات فیلتر در تولوئن حل و با روش ترسیب تبخیری بازیافت می شود (ترسیب حرارتی - تبخیری). رسوبات جمع آوری شده، برای تبخیر حلال، تا رسیدن به وزن ثابت در آون قرار می گیرند. برای بررسی و مقایسه ساختار و شکل ظاهری این رسوبات در دو دما و با دو روش جداسازی

مختلف از پراش پرتوی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است. برای تایید صحت آزمایش های انجام شده هر آزمایش دو بار تکرار شده است.

میکروسکوپ الکترونی روبشی

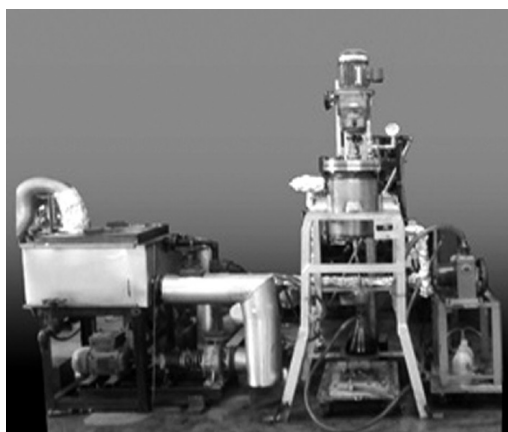
نمونه های آسفالتین با لایه نازک طلا در شرایط خلاء پوشانده شده اند و سپس به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل CamScanMV ۲۳۰۰ شکل ظاهری آنها بررسی شده است. میکروگراف های دیجیتالی با بزرگنمایی X ۵۰۰۰ و X ۳۰۰۰ تهیه شده اند.

پراش پرتوی ایکس

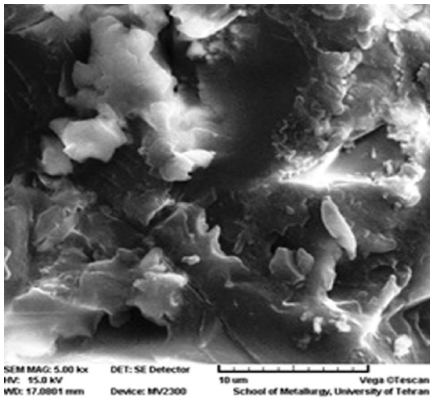
برای بررسی ساختار، آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل PW ۱۸۴۰ دارای آند کبالت با عمل کرد ۴۰ kV و ۲۵ mA مستقیماً روی نمونه های پودری آسفالتین و اندازه گیری در فاصله ۱ تا ۴۰ درجه انجام شده است.

بحث و بررسی نتایج

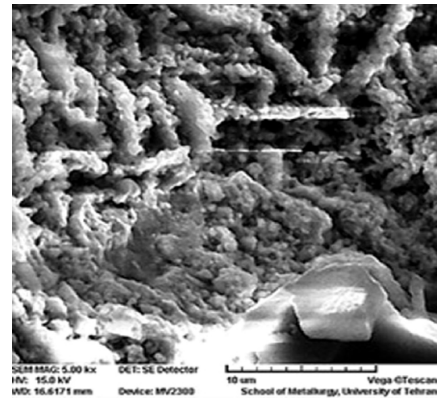
نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل های ۲ تا ۵ آورده شده اند. از این روش برای بررسی شکل ظاهری آسفالتین استفاده شده است. با توجه به نتایجی که محققان به دست آورده اند، روش ترسیب در مورفولوژی سطح آسفالتین تاثیر می گذارد [۷ و ۹].



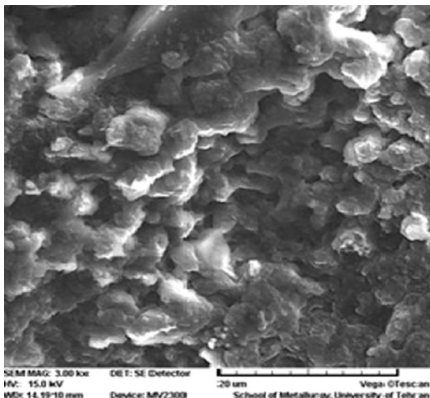
شکل ۱ سیستم جداسازی آسفالتین از نفت خام به روش حرارتی.



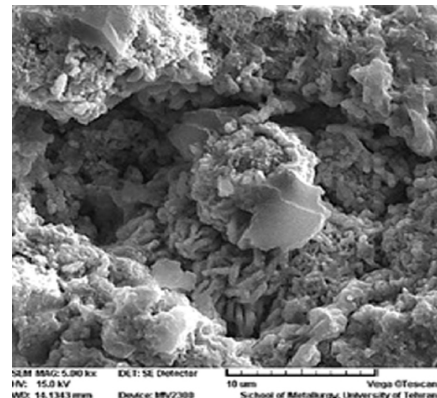
شکل ۳ رسوبات آسفالتین حاصل از ترسیب حرارتی - تبخیری در تولوئن در دمای 60°C .



شکل ۲ رسوبات آسفالتین حاصل از ترسیب حرارتی در دمای 60°C .



شکل ۵ رسوبات آسفالتین حاصل از ترسیب حرارتی - تبخیری در تولوئن در دمای 100°C .



شکل ۴ رسوبات آسفالتین حاصل از ترسیب حرارتی در دمای 100°C .

دلیل حضور این مکان‌های خالی می‌تواند نبود رزین‌های نگه‌دارنده آسفالتین باشد، زیرا با افزایش دما، رزین‌های اطراف آسفالتین جدا و آسفالتین‌ها به یکدیگر متصل می‌شوند [۷] و [۹]. برخی محققان بر این باورند که آسفالتین به صورت یک ساختار کلوییدی در نفت وجود دارد که عوامل پایدارکننده آن را معلق می‌کنند که از رزین‌ها به‌عنوان این عوامل پایدارکننده نام برده می‌شود. با تغییر شرایط ترمودینامیکی مانند تغییر دما، فشار و ترکیب نفت، ذرات آسفالتینی از محلول نفتی خارج می‌شوند و به عبارت دیگر پایداری ذرات بر هم می‌خورد و فازی جدید به نام آسفالتین تشکیل می‌شود. رزین‌ها با تغییر شرایط ترمودینامیکی از سطح آسفالتین جدا می‌شوند و آسفالتین‌ها، به دلیل کاهش انرژی آزاد سطح، به یکدیگر

از این رو در ادامه نتایج بررسی مورفولوژی سطح آسفالتین به دو روش ترسیب حرارتی و ترسیب حرارتی - تبخیری در دو دمای جداسازی 60°C و 100°C درجه سانتی‌گراد آورده شده‌اند.

شکل ۲ نمایانگر ذرات آسفالتین حاصل از آسفالتین‌زدایی حرارتی در دمای 60°C است. در این شکل، ساختار میله‌ای ذرات به وضوح مشخص است. این موضوع به هم پیوستن ذرات آسفالتین را حین حرارت‌دهی نفت خام، در اثر تجمع الکترواستاتیکی ذرات آسفالتین هم‌زمان با جدایش رزین‌ها از اطراف آنها، تایید می‌کند. در این شکل ذرات آسفالتین عموماً به صورت میله‌ای و تا حدودی به شکل توده‌ای دیده می‌شوند و بخش‌هایی نیز صاف و یا به شکل مکان‌های خالی‌اند.

توده شدن با افزایش دما باشد و چون با افزایش دما حرکت براونی ذرات افزایش می‌یابد، برخورد ذرات و تشکیل توده آسفالتین- آسفالتین بیش‌تر می‌شود و ذرات بیش‌تری از حالت مایسلی به شکل توده‌ای در می‌آیند.

شکل ۵ بیانگر مورفولوژی سطح ذرات آسفالتین حاصل از ترسیب حرارتی- تبخیری در تولوئن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است. در این شکل نیز ساختار ذرات نشان داده شده در شکل ۴ با انحلال در تولوئن یک‌نواخت‌تر و نیمه‌جامد شده است. وجود حفرات، همانند دیگر شکل‌ها، نشان‌دهنده عدم حضور رزین‌هاست. در ترسیب تبخیری در دمای ۱۰۰ °C، وجود اکثریت توده‌ای حاصل در شکل ۴ تایید می‌شود و برخی سطوح صاف و صیقلی نیز قابل‌رویت‌اند. نتایج بررسی پراش پرتوی ایکس نیز تغییر ساختار آسفالتین را با تغییر دما و روش جداسازی شرح می‌دهند. در این کار تجربی برای دستیابی به پارامترهای بلورینگی ذرات آسفالتین از پراش پرتوی ایکس استفاده شده است. به کمک این پراش می‌توان به پارامترهای ساختاری ذرات آسفالتین دست یافت. فاصله لایه‌های آروماتیکی، dm را می‌توان با استفاده از حداکثر منحنی گرافن به کمک رابطه براگ^۱ محاسبه کرد:

$$dm = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

λ ، طول موج تابش و θ ، زاویه براگ است. رابطه‌ای مشابه برای پیک گاما وجود دارد که فاصله قسمت‌های اشباع و یا فاصله بین‌لایه‌های داخلی، $d\gamma$ نام دارد:

$$d\gamma = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

با استفاده از منحنی گرافن به کمک رابطه شرر می‌توان ارتفاع متوسط خوشه‌های لایه‌های آروماتیکی عمود بر صفحه لایه‌ها، Lc را محاسبه کرد:

$$Lc = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3)$$

1. Bragg equation

می‌چسبند. در واقع اگر غلظت رزین‌ها به اندازه‌ای کاهش یابد که دیگر نتوانند مانع از به هم چسبیدن ذرات آسفالتین شوند، ذرات آسفالتین- آسفالتین به جای ذرات آسفالتین- رزین به یکدیگر خواهند چسبید و ذراتی بزرگ‌تر را تشکیل خواهند داد. در نهایت رشد این ذرات ادامه می‌یابد و از لحاظ وزن و اندازه به حدی می‌رسند که پتانسیل تشکیل رسوب را خواهند داشت. در این شرایط حرارت و افزایش دمای نفت خام برهم‌زننده پایداری ذرات در نفت است و با افزایش دما، رزین‌ها از سطح آسفالتین جدا و باعث به هم پیوستن ذرات آسفالتین می‌شوند [۱۸ و ۱۹].

تغییر ساختار آسفالتین حاصل از آسفالتین‌زدایی حرارتی، در مقایسه با آسفالتین حاصل از ترسیب حرارتی- تبخیری در ۶۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳)، کاملاً قابل‌تشخیص است. ذرات آسفالتین حاصل از ترسیب حرارتی- تبخیری شکلی کاملاً متفاوت با ذرات آسفالتین در ترسیب حرارتی جمع‌یافته دارند. شکل ۳ نشان می‌دهد که ذرات به شکلی ظاهراً نیمه‌جامد در فازی پیوسته در آمده و سطحی صاف و صیقلی را تشکیل داده‌اند و تقریباً دیگر اثری از ذرات میله‌ای نیست. حفرات نیز در این شکل قابل‌رویت هستند که جدا شدن رزین‌ها و اتصال ذرات آسفالتین به یکدیگر در این حالت را تایید می‌کنند. با انحلال ذرات در تولوئن، مورفولوژی سطحی یک‌نواخت‌تر و صیقلی‌تر شده است. ذرات آسفالتین حاصل از آسفالتین‌زدایی حرارتی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۴ آورده شده‌اند. این شکل نیز همانند شکل ۲ سه ساختار توده‌ای، میله‌ای و سطوح صیقلی را نشان می‌دهد و در آن نیز وجود حفرات ناشی از عدم حضور رزین‌ها مشهود است. این شکل حاکی از تغییر ساختار میله‌ای ذرات آسفالتین جدا شده در دمای ۶۰ °C به توده‌ای در دمای ۱۰۰ °C است. در شکل ۴ تعداد بیش‌تری ذره توده‌ای در کنار ذرات میله‌ای وجود دارد که می‌تواند ناشی از تمایل بیش‌تر ذرات به

طبق نتایج پراش پرتوی ایکس، ذرات آسفالتین استخراج شده به هر دو روش ترسیب داده شده اند و در هر دو دمای جداسازی ۶۰ °C و ۱۰۰ °C دارای پیک گاما و گرافن، به ترتیب در زاوایای حدود ۲۴ و ۲۹ (۲θ°)، هستند. طبق نتایجی که محققان به دست آورده اند [۹، ۹، ۱۱ و ۲۰-۲۶]، نمونه های آسفالتین در فاصله ۱ تا ۴۰ درجه دو پیک اصلی دارند: پیک اول برای آند کبالت متعلق به باند گاماست و در زاویه حدود ۲۴ درجه ایجاد شده و پیک دوم برای آند کبالت متعلق به باند گرافن است و در زاویه ای حدود ۲۹ درجه به وجود آمده است. به عبارت دیگر، پیک نخست مربوط به قسمت آلیفاتیکی اشباع آسفالتین و پیک دوم مربوط به قسمت آروماتیکی آن است.

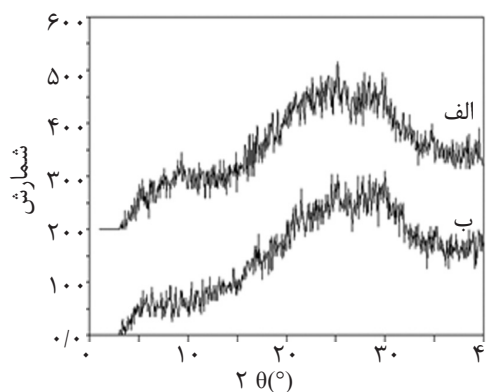
λ، طول موج تابش CoKα و B، عرض منحنی گرافن در فاصله نصف حداکثر ارتفاع منحنی است و با کاهش مقدار استاندارد از عرض منحنی گرافن در فاصله نصف حداکثر ارتفاع منحنی پراش پرتوی ایکس به دست می آید.

با استفاده از روابط (۲) و (۳) می توان تعداد لایه های آروماتیکی در خوشه آروماتیکی را به دست آورد:

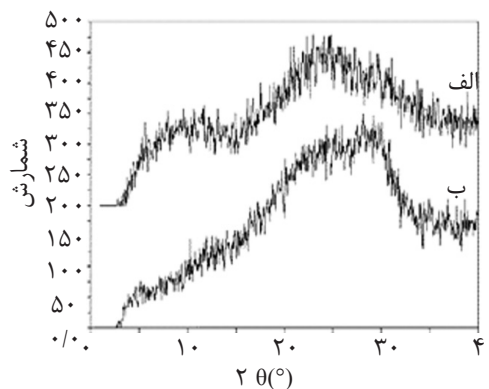
$$M = \frac{L(c)}{d(m)} + 1 \quad (4)$$

در این کار برای محاسبه دقیق پارامترهای بلورینگی از نرم افزار X'Pert HighScore تولید شده در کمپانی PAN'alytical B.V استفاده شده است.

نمودارهای XRD حاصل از ذرات آسفالتین استخراج شده در دو دمای ۶۰ °C و ۱۰۰ °C به روش ترسیب حرارتی و ترسیب حرارتی- تبخیری به ترتیب در شکل های ۶ و ۷ آورده شده اند.



شکل ۶ الگوهای پراش پرتوی ایکس رسوبات آسفالتین حاصل از: (الف) ترسیب حرارتی در دمای ۶۰°C و (ب) ترسیب حرارتی- تبخیری در تولون در دمای ۶۰°C.



شکل ۷ الگوهای پراش پرتوی ایکس رسوبات آسفالتین حاصل از: (الف) ترسیب حرارتی در دمای ۱۰۰°C و (ب) ترسیب حرارتی- تبخیری در تولون در دمای ۱۰۰°C.

تبخیری در تولوئن \AA ۳۴ است. تعداد لایه‌های آروماتیکی مجتمع در ذرات بنیادین آسفالتین را می‌توان از لایه‌های بهم‌پیوسته به‌کمک پارامترهای dm و Lc محاسبه کرد [۸]. تعداد لایه‌های آروماتیکی ذرات حاصل از ترسیب حرارتی - تبخیری در تولوئن در دمای 60°C ، $10/68$ لایه و برای ذرات حاصل از آسفالتین‌زدایی حرارتی $8/71$ لایه است. در جدول ۳ پارامترهای بلورینگی با استفاده از نتایج پراش پرتوی ایکس در دمای جداسازی 100°C آورده شده‌اند.

نتایج نشان می‌دهند که مقادیر متوسط فاصله لایه‌های آروماتیکی، dm ، به‌روش ترسیب حرارتی در دمای 100°C چندان با مقادیر به‌دست‌آمده از روش ترسیب حرارتی در دمای 60°C متفاوت نیستند و این مقدار برای ترسیب حرارتی - تبخیری در دو دمای مذکور نیز تقریباً ثابت مانده است. باید گفت که محدوده ثابت مقدار dm نشان‌دهنده مشخصه ذاتی آسفالتین در این نمونه‌هاست. جداول ۲ و ۳ مقادیر $\text{d}\gamma$ را در دو دمای جداسازی نشان می‌دهند. با افزایش دما از 60°C به 100°C این مقدار از $4/3$ به $4/55$ افزایش یافته است. به‌علاوه در هر دو دمای جداسازی روش ترسیب حرارتی - تبخیری $\text{d}\gamma$ کوچک‌تر و Lc و M بزرگ‌تر دارد.

فاصله لایه‌های آروماتیکی dm برای ذرات آسفالتین جداشده با روش حرارتی در دمای 60°C ، $3/49$ \AA و مقدار آن برای آسفالتین جداشده به روش ترسیب حرارتی - تبخیری در تولوئن $3/5$ \AA است (جدول ۲). این پارامتر از مشخصه‌های ذاتی آسفالتین است و تمام نمونه‌های آسفالتین در مراجع محدوده‌ای مشابه این نتایج دارند. در نتایجی که دیگر محققان به دست آورده‌اند [۸ و ۲۱-۲۷] نیز زوایای دو پیک متعلق به باند گاما و گرافن و نیز مقادیر متوسط فاصله لایه‌های آروماتیکی، dm ، با مقادیر اندازه‌گیری‌شده در این کار، به‌عنوان یک مشخصه آسفالتین، هم‌خوانی دارند. مقادیر پارامترهای بلورینگی با استفاده از پراش پرتوی ایکس و روابط گفته‌شده در جداول ۲ و ۳ آورده شده‌اند.

نتایج نشان می‌دهند که متوسط فاصله لایه‌های داخلی آلیفاتیک، $\text{d}\gamma$ ، در دمای 60°C برای ذرات آسفالتین جداشده با روش حرارتی $4/3$ \AA و برای آسفالتین جداشده با ترسیب حرارتی - تبخیری $4/28$ \AA است. قطر هسته آروماتیکی، Lc ، با استفاده از منحنی گرافن محاسبه می‌شود. این قطر در ذرات آسفالتین جداشده با روش حرارتی کم‌تر از ذرات آسفالتین حاصل از ترسیب تبخیری در تولوئن است. قطر هسته آروماتیکی در ذرات بنیادی آسفالتین حاصل از آسفالتین‌زدایی حرارتی در دمای 60°C ، 27 انگستروم و در آسفالتین حاصل از ترسیب حرارتی -

جدول ۲ پارامترهای بلورینگی ذرات آسفالتین به‌دست‌آمده از پراش پرتوی ایکس در دمای 60°C درجه سانتی‌گراد.

M	Lc(\AA)	$\text{d}\gamma(\text{\AA})$	$\text{dm}(\text{\AA})$	روش ترسیب
8/71	27	4/30	3/49	ترسیب حرارتی
10/68	34	4/28	3/50	ترسیب حرارتی - تبخیری

جدول ۳ پارامترهای بلورینگی ذرات آسفالتین حاصل از پراش پرتوی ایکس در دمای 100°C درجه سانتی‌گراد.

M	Lc(\AA)	$\text{d}\gamma(\text{\AA})$	$\text{dm}(\text{\AA})$	روش ترسیب
7/60	23	4/55	3/48	ترسیب حرارتی
9/38	30	4/19	3/57	ترسیب حرارتی - تبخیری

و ترسیب حرارتی- تبخیری در تولوئن، در دو دمای جداسازی ۶۰ و ۱۰۰°C، بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند که ساختار و نیز مورفولوژی سطح ذرات آسفالتین تحت تاثیر دمای جداسازی و نیز روش جداسازی است و تغییر این دو می‌تواند ساختار و مورفولوژی سطح آسفالتین را تغییر دهد. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختارهای میله‌ای، توده‌ای و صیقلی ذرات آسفالتین را نشان می‌دهند. وجود حفرات، که نشانگر خروج رزین‌ها از سطح آسفالتین‌هاست، در شکل‌ها مشهود است و همین موجب به هم پیوستن ذرات آسفالتین به هم شده است.

بررسی ساختار هر چهار نمونه آسفالتین بیانگر مطابقت مشخصه ذاتی جایگاه زاویه گاما و گرافن در طیف XRD و نیز متوسط فاصله لایه‌های آروماتیکی، dm، با ساختارهایی است که دیگر محققان گزارش کرده‌اند. این امر نشان‌دهنده ذات آسفالتینی نمونه‌های استخراج‌شده با حرارت بدون افزودن نرمال آلکان‌هاست. بررسی قطر هسته آروماتیکی و تعداد لایه‌های آروماتیکی نیز نشان می‌دهد که ذرات بنیادین آسفالتین حاصل چند لایه شدن مولکول‌های آسفالتین هستند که به صورت صفحه‌ای روی یکدیگر تجمع یافته‌اند. نتیجه این تحقیق لایه‌های ۷ تا ۱۰ تایی را برای تشکیل یک ذره بنیادین نشان می‌دهد. براساس نتایج این مطالعه، تعداد لایه‌های آروماتیکی ذرات بنیادین آسفالتین با کاهش دما از ۶۰ به ۱۰۰°C تغییری اندک داشته است، ولی در روش ترسیب حرارتی- تبخیری تعداد لایه‌های آروماتیکی ذرات بنیادین آسفالتین افزایش یافته و ساختار بلوری منظم‌تری، با تمایل بیشتر به مجتمع شدن ذرات آسفالتین، به دست آمده است.

به عبارت دیگر، با انحلال ذرات آسفالتین در تولوئن، این ذرات تغییر ساختار می‌دهند و راحت‌تر به یکدیگر متصل می‌شوند و لایه‌های بیش‌تری را در ذره بنیادین آسفالتین می‌سازند. تعداد لایه‌های آروماتیکی ذرات حاصل از ترسیب حرارتی- تبخیری در تولوئن در هر دو دمای جداسازی بیش از روش ترسیب حرارتی است. وجود شاخه‌های جانبی روی زنجیره‌های پارافینی باعث زیاد شدن متوسط فاصله لایه‌های داخلی آلیفاتیکی می‌شود؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در روش جداسازی حرارتی، شاخه‌های جانبی روی زنجیره‌های پارافینی بیش از روش جداسازی حرارتی- تبخیری افزایش داشته‌اند. افزایش زنجیره‌های جانبی از به هم پیوستن ذرات جلوگیری می‌کند و باعث کاهش قطر هسته آروماتیکی Lc و به تبع آن M می‌شود. مقدار M نشان‌دهنده خاصیت بلوری مواد است و به نظر می‌آید آسفالتین‌های جداشده به روش ترسیب حرارتی- تبخیری یک ساختار کریستالی منظم‌تر دارند. با افزایش M، تمایل به مجتمع شدن لایه‌های آروماتیکی بیش‌تر می‌شود. افزایش دما از ۶۰ به ۱۰۰°C این ساختار منظم بلوری را اندکی کاهش داده است. نتایج نشان می‌دهند که ذرات بنیادی آسفالتین حاصل از چند لایه مولکول آسفالتین‌اند که به صورت صفحه‌ای روی یکدیگر جمع شده‌اند. با کاهش دمای جداسازی از ۶۰ به ۱۰۰°C، تعداد لایه‌های آروماتیکی تغییر چندانی نداشته هر چند انحلال ذرات در تولوئن تمایل ذرات به مجتمع شدن را افزایش داده است.

نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی ساختار و شکل ظاهری آسفالتین حاصل از دو روش آسفالتین‌زدایی حرارتی

مراجع

- [1]. Houssein Alboudwarej, J. J. F., S. Taylor, Badry R., Bremner C. and Brough B., "Highlighting heavy oil," Oilfield Review, Schlumberger, Vol. 18, Issue 2, pp. 34-53, 2006.
- [2]. Saniere A., Hénaut I. and Argillier J., "Transport en conduite des bruts lourds, un Défi stratégique, économique et technologique," Oil & Gas Sci. and Tech. Rev. IFP, Vol. 59, No. 5, pp. 455-466, September-October 2004.
- [3]. Speight J. G. "Chemical and physical studies of petroleum asphaltenes," in Developments in Petroleum Science, T. F. Yen & G. V. Chilingarian(Eds.), London, Elsevier. pp. 7-65, 1994.
- [4]. Wiehe I. A. "Asphaltene solubility and fluid compatibility," Energy & Fuels, 26(7), pp. 4004-4016, 2012.
- [5]. Speight J. G. "Petroleum asphaltenes; part 1: asphaltenes, resins and the structure of petroleum," Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 59, No. 5, pp. 467-477, 2004.
- [6]. Speight J. G. "Petroleum asphaltenes; part 2: the effect of asphaltenes and resin constituents on recovery and refining processes," Oil & Gas Sci. and Tech. Rev., IFP, Vol. 59, No. 5, pp. 479-488, 2004.
- [7]. Davarpanah L., F. Vahabzadeh and Dermanaki A., "Structural study of asphaltenes from Iranian heavy crude oil," Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies Nouvelles, 2013.
- [8]. Shirokoff J. W., Siddiqui M. N. and Ali M. F., "Characterization of the structure of saudi crude asphaltenes by X-ray diffraction," Energy & Fuels, Vol. 11, No. 3, pp. 561-565, 1997.
- [9]. Trejo F., Ancheyta J. and Rana M. S., "Structural characterization of asphaltenes obtained from hydroprocessed crude oils by SEM and TEM," Energy & Fuels, Vol. 23, No. 1, pp. 429-439, 2009.
- [10]. Speight J. G. "Chemical and physical studies of petroleum asphaltenes," Asphaltenes and Asphalts, Vol. 1. Amsterdam, Elsevier Science, 1994.
- [11]. Hasan M. U., Ali M. F. and Bukhari A., "Structural characterization of saudi Arabian heavy crude oil by NMR spectroscopy," Fuel, Vol. 62, No. 5, pp. 518-523, 1983.
- [12]. Pérez-Hernández R., Mendoza-Anaya D., Mondragón-Galicia G., Espinosaa M. E, Rodríguez-Lugo V., Lozadad M., Arenas-Alatorrea J., "Microstructural Study of Asphaltene Precipitated with Methylene Chloride and N-hexane," Fuel, Vol. 82, Issue 8, pp. 977-982, 2003.
- [13]. Sánchez Berna A. C., Camacho Moran V., Romero Guzmán E. T., and José Yacamán M. "Asphaltene aggregation from vacuum residue and its content of inorganic particles," Petroleum Science and Technology, 24(9): p. 1055-1066, 2006.
- [14]. Hosseini Dastgerdi Z., Tabatabaei Nejad S. A. R., Sahraei E., and Nowroozi H. "Morphology and size distribution characterization of precipitated asphaltene from live oil during pressure depletion," Journal of Dispersion Science and Technology, Vol. 36, Issu 3, pp. 363-368, 2014.
- [15]. Ashtari M., Ashrafizadeh S. N. and Bayat M. "Asphaltene removal from crude oil by means of ceramic membranes," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 82-83, pp. 44-49, February-March 2012.
- [16]. Ashtari M., Bayat M. and Sattarin M. "Investigation on asphaltene and heavy metal removal from crude oil using a thermal effect," Energy & Fuels, 25(1): pp. 300-306, 2010.
- [17]. Bayat M., Sattarin M. and Teymouri M. "Prediction of asphaltene self-precipitation in dead crude oil," Energy

& Fuels, 22(1): pp. 583-586, 2007.

[18]. Ali Mansoori, G. "Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 17, Issues 1-2, pp. 101-111, Febr. 1997.[20]. Yen T. F., J. G. Erdman & S. S. Pollack. "Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction," Analytical Chemistry, 33(11): pp. 1587-1594, 1961.

[21]. Andersen S. I., Jensen J. O. and J. Speight G. "X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes," Energy & Fuels, 19(6): pp. 2371-2377, 2005.

[22]. Sharma A., Kyotani T. and Tomita A. "Comparison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM techniques," Carbon, 38(14): pp. 1977-1984, 2000.

[23]. Trejo F. A., Morgan J., Herod T. J. and Kandiyoti A. A. "Characterization of asphaltenes from hydrotreated products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD," Energy & Fuels, 21(4): pp. 2121-2128, 2007.

[24]. Manoj, B. K. "Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique," International Journal of Electrochemical Science, 7(4): pp. 3127 - 3134, 2012.

[25]. Tanaka R. S., E. Hunt J. E., Winans R. E., Sato E. and Takanohashi T. "Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering", Energy & Fuels, 18(4): pp. 1118-1125, 2004.

[۲۶]. سلیمانی نظر ع. ر. و بایندری ل. "توصیف ساختار مولکولی آسفالتین سه نمونه از نفت‌های خام ایران با استفاده از پراش پرتو ایکس"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۲۷، صص ۱۱-۱۹، ۱۳۸۷.

[27]. Wenpo R., Chaohe Y. and Honghong Sh. "Characterization of Average Molecular Structure of Heavy Oil Fractions by ¹H Nuclear Magnetic Resonance and X-ray Diffraction," China Petrol. Proc. & Petrochem. Techn., 13(3): pp. 1-7, 2011.