

بررسی کاربرد روش کروماتوگرافی نفوذ در ژل برای تعیین توزیع جرم مولکولی آسفالتین های نفت خام

علیرضا فضلعلی
دانشجوی دکترا

حمید مدرس
استادیار

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

جرم مولکولی آسفالتین های سیالات نفتی (Petroleum Fluids)، یکی از مهمترین پارامترهای لازم در بررسی و مدلسازی رسوب مواد سنگین آلی در هنگام فرآوری سیالات نفتی می باشد. برای اندازه گیری جرم مولکولی بانوجه به خواص آسفالتین ها عموماً از همان روش های اندازه گیری جرم مولکولی پلیمرها استفاده می شود. در این تحقیق به بررسی علل بروز خطا در نتایج و روش های صحیح نتایج به دست آمده از روش کروماتوگرافی جدایش اندازه ذرات پرداخته شده است. عمده ترین علل بروز خطا مسئله قطبیت شدید ذرات آسفالتین و روش عملکرد سیستم کروماتوگرافی مورد بررسی است که این پدیده باعث مشاهده ذرات بسیار ریز (جرم مولکول های بسیار کمتر از حد انتظار) می گردد. بانوجه به چنین مشاهداتی و با استفاده از نتایج محققین قبلی برای تصحیح جرم مولکول های حاصل از این روش یک منحنی کالیبراسیون جدید ارائه شده است. رابطه ارائه شده، برای تصحیح جرم مولکولی آسفالتین های چهار نمونه از نفت خام های ایران که از روش کروماتوگرافی نفوذ در ژل به دست آمده اند، به کار برده شده است. نتایج تصحیح شده برای حذف جرم مولکولهای بسیار کم در توزیع جرم مولکولی آسفالتین ها قابل قبول هستند.

A Study on Application of Gelpermeation Chromatography for Determination of Molecular Mass Distribution of Crude Oil

H. Modarress
Assistant Professor

A.R. Fazlali
Ph. D. Student

Chemical Engineering Department,
Amirkabir University of Technology

Abstract

Molecular mass of asphaltenes in petroleum fluids is one of the important parameters to study and modeling of heavy organic depositions in petroleum fluids processing. Molecular mass of asphaltenes are measured by the same methods used for molecular mass determination of polymer compounds. In this work, size exclusion chromatography methods, which are used broadly for molecular mass measurements of asphaltenes, are described and the main factor involved in obtaining undesirable results due to observation of very low molecular mass in the measured molecular mass distribution are discussed and attributed to high polarity of asphaltenes particles and mechanism of SEC methods. A new method for correction of measured data for these undesirable effects is presented. This method is based on finding a new calibration curve (correlation) for molecular mass measurement by SEC. The experimental data of some asphaltenes samples deposited from four Iranian crude oils have been corrected. The corrected results show the effectiveness of required modification in molecular mass distribution of asphaltenes.

آسفالتین‌ها مهمترین بخش سنگین و انتهایی سیالات نفتی و منابع هیدروکربنی دیگر مثل قطران ذغالسنگ می‌باشند. اهمیت این ترکیبات در فرایندهای استخراج و فرآوری خصوصاً در مورد پدیده رسوب ترکیبات سنگین آلی همیشه مورد توجه و تأکید بوده و هست. علی‌رغم اهمیت آسفالتین‌ها و دامنه وسیع تحقیقاتی که در این زمینه صورت می‌گیرد، هنوز اطلاعات به دست آمده در مورد خواص و مشخصه‌های آنها کافی نبوده و نیاز به ادامه کار در زمینه یافتن روش‌های جدید و بررسی روش‌های قبلی می‌باشد. آسفالتین‌ها ترکیبات خالص و مشخصی نبوده و اصولاً براساس حلالیت متمایز می‌شوند. آسفالتین‌ها باتوجه به قطبیت شدید، بخش نامحلول در حلال‌های غیرقطبی (مثل آلکال‌های نرمال سبک) و محلول در حلال‌های قطبی (مثل تولوئن) تعریف می‌شوند [۱]. باتوجه به گستردگی ترکیبات تشکیل دهنده آسفالتین‌ها و همچنین عدم امکان تفکیک کامل آنها، یافتن مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی آنها به طور دقیق مشکل و در برخی موارد غیرممکن می‌باشد. علاوه بر این، بخش آسفالتینی هر سیال نفتی با انواع مشابه خود در منابع دیگر متفاوت بوده و همچنین آسفالتین‌ها بسته به روش‌های جداسازی آنها تفاوت‌های زیادی با یکدیگر دارند. به همین علت یافته‌های هر یک از محققین تا حدود زیادی منحصر به محدوده کاری آنها می‌باشد و تعمیم نتایج بایستی با احتیاط زیادی صورت گیرد. یکی دیگر از مشکلات بررسی خواص و مشخصه‌های آسفالتین‌ها، بخش بدون آسفالتین سیالات نفتی است که نقش حلال و یا پایدار را دارد. بخش بدون آسفالتین هم معمولاً طیف گسترده‌ای از مواد خیلی سبک تا رزین‌ها را شامل گردد. به همین علت استفاده از روابطی که ارتباط بین خواص یک مخلوط و خواص اجزاء آن را نشان می‌دهند، در مورد سیالات نفتی حاوی آسفالتین‌ها با دقت کمی قابل استفاده هستند. به طور کلی می‌توان گفت که به علت گستردگی طیف ترکیبات آسفالتینی و عدم امکان بررسی آنها در همان محیط اولیه و طبیعی، بدون ایجاد هیچگونه تغییری، یافتن خواص و مشخصه‌های آسفالتین‌ها مشکل بوده و با دقت کمی همراه است و در مواردی تا حدودی غیرممکن به نظر می‌رسد. از مشخصه‌های مهم آسفالتین‌ها که در بررسی و مدلسازی پدیده رسوب آنها خیلی مهم می‌باشد، ساختمان و جرم مولکولی آنها می‌باشد. از لحاظ

ساختمان مولکولی باتوجه به تجزیه‌های کمی و کیفی صورت گرفته بر روش آسفالتین‌ها، بخش عمده و اصلی این گونه ترکیبات هیدروژن و کربن می‌باشد. علاوه بر عناصر فوق عناصر ناهمگونی مثل نیتروژن، گوگرد، اکسیژن و عناصر فلزی در آسفالتین‌ها موجود می‌باشد. نکته جالب توجه این است که عمده عناصر ناهمگون موجود در سیالات نفتی در بخش آسفالتینی آنها می‌باشد. وجود عناصر همگون علی‌رغم اینکه درصد بسیار کمی از آسفالتین‌ها را تشکیل می‌دهند، تأثیر بسیار زیادی بر روی خواص فیزیکی آنها دارند. نتایج تجزیه عنصری نسبت مولی هیدروژن به کربن در آسفالتین‌های گوناگون را در محدوده $۱/۲ - ۰/۷$ نشان می‌دهد. علاوه بر این وجود اتصالات هیدروژن به کربن از انواع پارافینی، آروماتیکی و اولفینی دیده شده است [۲]. باتوجه به اطلاعات موجود، اکثر محققین ساختمان ملکولی آسفالتین‌ها را متشکل از هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیکی و غیرآروماتیکی متراکم در قسمت هسته مرکزی در نظر می‌گیرند که توسط حلقه‌های آروماتیکی و غیرآروماتیکی، زنجیره‌های خطی و غیرخطی اشباع شده و اشباع نشده احاطه شده‌اند [۲]. با داشتن چنین ساختمانی آسفالتین‌ها قادر به جذب فیزیکی و شیمیایی ترکیبات آروماتیکی بوده و حتی قابلیت خود - تجمعی هم دارند و می‌توانند طیف وسیعی از جرم مولکولی و یا به عبارت دیگر اندازه ذرات را تشکیل بدهند. به علاوه، نوع و محل قرارگیری عناصر ناهمگون در این ساختمان می‌تواند تأثیر بسیار زیادی بر روی خواص آنها داشته باشد. یکی دیگر از مسائلی که در ساختمان مولکولی آسفالتین‌ها مطرح شده است، مسئله شکل پلیمری آنها می‌باشد. مشاهدات زیادی نشان داده‌اند که می‌توان ذرات آسفالتینی را همانند یک پلیمر متراکم شده، حاصل از منومرهای فردی در نظر گرفت. این تراکم‌ها می‌تواند به صورت برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر و یا مجموعه‌ای از این دو حالت صورت گیرد. این تراکم‌ها به خاطر نوع ساختمان منومرها و به خصوص وجود عناصر ناهمگون و در اثر پیوندهای گوناگونی مثل پلیمریزاسیون گوگردی، واکنش‌های اسید و باز، پیوند هیدروژنی و امثال آنها صورت می‌گیرد [۲]. وجود چنین عواملی سبب ایجاد طیف وسیعی در اندازه‌های ملکولی آسفالتین‌ها می‌گردد. وجود همزمان گستردگی در نوع و اندازه ذرات آسفالتین‌ها بحث در مورد جرم

که در اثر انحلال مجدد تا حدودی قابل تجزیه می باشند. به همین علت در گستره جرم مولکولی آسفالتین ها، از منومرهای فرضی اولیه تا مایسل های خیلی بزرگ را می توان مشاهده کرد.

روش های اندازه گیری توزیع اندازه ذرات، جرم مولکولی و مقادیر متوسط آنها

مفهوم جرم مولکولی در مورد آسفالتین ها دارای همان مفهوم متداول در مورد مخلوط های پلیمری می باشد و مقدار یست که از روش های گوناگون اندازه گیری جرم مولکولی به دست می آید. در اینجا به بررسی چند روش اندازه گیری اندازه ذرات و جرم مولکولی می پردازیم. باتوجه به اینکه آسفالتین ها دارای توزیع در جرم مولکولی و اندازه ذرات هستند، روش هایی را بیشتر بررسی می کنیم که در آنها علاوه بر مقادیر متوسط توزیع هم به دست می آید.

۱- روش های اندازه گیری جرم مولکولی بر اساس خواص کلیگاتیو (Colligative)

مبنای تئوری این روش ها، خواص کلیگاتیو می باشد که در آنها فرض بر این است که تعداد ذرات حل شونده عامل مؤثر در تغییر مشخصه های ترمودینامیکی سیستم می باشد و نوع ذرات حل شونده تأثیری بر روی مشخصه های سیستم مورد بررسی ندارد. از مهمترین مفروضات در این روش ها رقت بی نهایت در مخلوط های مورد بررسی می باشد.

الف- روش نزول نقطه انجماد

اساس این روش کاهش نقطه انجماد یک حلال در اثر افزایش یک حل شونده به آن می باشد. رابطه زیر برای ارتباط بین جرم مولکولی متوسط عددی حل شونده $(N_w)_n$ و کاهش نقطه انجماد ΔT_f ارائه شده است [۴]:

$$\frac{\Delta T_f}{C} = \frac{RT_f^2}{\rho \Delta H_f} \left(\frac{1}{(Mw)_n} + BC \right) \quad (1)$$

در این رابطه C غلظت محلول، ρ دانسیته حلال، T_f نقطه انجماد حلال، ΔH_f گرمای نهان ذوب حلال و B یک مقدار ثابت است که ضریب دوم ویریا نامیده می شود. در حالت حدی (محلول بی نهایت رقیق) رابطه مورد نظر به صورت زیر در می آید:

مولکولی آنها را خیلی مشکل می کند. جرم مولکولی آسفالتین ها با توجه به موارد بیان شده در بالا، دیگر معنی متعارفی که برای جرم مولکولی وجود دارد را شامل نمی گردد و در واقع بیشتر معنی یافتن یک مشخصه برای آسفالتین های موجود در یک سیال نفتی می باشد. گزارش اعدادی در محدوده ۵۰۰۰۰ - ۵۰۰ برای جرم مولکولی می تواند بیانگر مطالب فوق باشد [۲]. علت اصلی این امر خاصیت خود - تجمعی شدید این ترکیبات می باشد. از ترکیبات مهمی که در بررسی آسفالتین ها خیلی حائز اهمیت می باشند، رزین ها هستند. رزین ها از لحاظ ساختمانی شبیه آسفالتین ها هستند ولی دارای آروماتیسیته و جرم مولکولی و قطبیت کمتری می باشند [۲]. این ترکیبات قادرند با احاطه کردن آسفالتین ها آنها راحتی در اندازه های خیلی بزرگ به صورت معلق در سیالات نفتی پایدار کنند. از لحاظ منشأ پیدایش این مواد، اعتقاد بر این است که رزین ها از اکسیداسیون ترکیبات هیدروکربنی و سنگین سیالات نفتی بوجود آمده اند. در اثر ادامه فرایند اکسیداسیون رزین ها، آسفالتین ها بوجود می آیند [۲]. به همین علت در حالت طبیعی (مثل نفت خام موجود در مخازن نفتی) میزان رزین ها آسفالتین ها و دیگر ترکیبات موجود در نفت خام به حدی است که آسفالتی ها به صورت محلول و یا معلق (به صورت مایسل و یا کلوئیدی) در آمده اند. به همین علت وجود آسفالتین های نامحلول در مخازن نفتی قبل از عملیات استخراج و یا حتی تا زمانی که شرایط اولیه و طبیعی مخزن از لحاظ تغییر فاز دما و فشار تغییر چندانی نکرده است، گزارش نشده است. از جمله مشکلات مهم در عدم توفیق در اندازه گیری دقیق جرم مولکولی آسفالتین ها اینست که در روش های جداسازی آنها از محلول های اولیه تغییراتی در آنها صورت می گیرد که برگشت پذیری این تغییرات در اثر انحلال مجدد به طور کامل امکان پذیر نمی باشد. آزمایشات صورت گرفته زیادی بیانگر عدم یکسانی بین آسفالتین های رسوب داده شده و آسفالتین های اولیه در سیالات نفتی می باشد. در مواردی حتی سعی شده است رابطه ای بین مشخصه های آنها در دو حالت پیدا شود. در روش های جداسازی به صورت رسوب دهی آسفالتین ها به حالت مجتمع در می آیند. انرژی پیوندی این مجتمع ها حدود ۱۴ کالری بر مول گزارش شده است [۲]. باتوجه به اینکه این مقدار یک مقدار متوسط حاصل از چند نوع پیوند می باشد، بیانگر وجود پیوندهایی است

$$\left(\frac{\Delta T_f}{C}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT_f^2}{\rho \Delta H_f} \frac{1}{(Mw)_{,n}} \quad (2)$$

در صورتی که نمودار $\frac{\Delta T_f}{C}$ بر حسب غلظت رسم شود، محل تلاقی آن با محور عمودی در $C = 0$ مقدار $\left(\frac{\Delta T_f}{C}\right)_{c \rightarrow 0}$ را می‌دهد و در نهایت می‌توان مقدار $(Mw)_{,n}$ را به دست آورد.

ب- روش صعود نقطه جوش

اساس این روش هم همانند روش کاهش نقطه انجماد، براساس افزایش نقطه جوش یک حلال در اثر افزایش یک حل شونده به آن می‌باشد. روابط مورد استفاده در این روش به صورت زیر می‌باشند:

$$\frac{\Delta T_b}{C} = \frac{RT_b^2}{\rho \Delta H_v} \left(\frac{1}{(Mw)_{,n}} + BC \right) \quad (3)$$

$$\left(\frac{\Delta T_b}{C}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT_b^2}{\rho \Delta H_v} \frac{1}{(Mw)_{,n}} \quad (4)$$

در این روابط ΔT_b تغییر نقطه جوش و ΔH_v گرمای نهان تبخیر است [۴].

ج- روش اسمز سنجی فاز بخار (Vapor Phase Osmometry, VPO)

اساس این روش بر کاهش فشار بخار یک حلال در اثر افزایش یک حل شونده غیر فرار به آن می‌باشد که براساس خواص کیلیگاتیو می‌توان مقدار کاهش فشار بخار را به تعداد ذرات ایجاد شده در اثر انحلال ارتباط داد. روش کار به صورت زیر است: دو قطره یکی از حلال خالص و دیگری از محلول در محیطی اشباع از بخار حلال خالص قرار داده می‌شوند. به علت کم بودن فشار بخار محلول نسبت به فشار بخار حلال خالص، بخار اطراف محلول شروع به میعان می‌کند و در اثر مداومت میعان، گرمای نهان تبخیر حلال سبب افزایش دمای محلول می‌گردد. این عمل تا زمانی که فشار بخار محلول در دمای افزایش یافته جدید برابر با فشار بخار حلال گردد، ادامه می‌یابد. افزایش دمای نهایی در حالت تعادل مناسب با کسر مولی حل شونده خواهد بود و داریم:

$$\Delta T = \frac{RT^2 x}{\Delta H_v} \quad (5)$$

در این رابطه ΔH_v گرمای نهان تبخیر و X کسر مولی و T دمای محفظه بخار می‌باشند. در دستگاه اسمزسنج فاز بخار که اسمز سنج فشار بخار هم نامیده می‌شود، قطره‌های مورد اشاره بر روی دو ترمیستور که در یک مخزن حاوی بخار حلال قرار دارند و به یک مدار پل وتستون متصل هستند، قرار داده می‌شوند. در نتیجه می‌توان با دقت خوبی تغییرات دما را اندازه گرفت. رابطه بین پتانسیل خروجی برای ایجاد حالت تعادل در مدار پل وتستون در هنگام تعادل ترمودینامیکی ΔV و جرم مولکولی متوسط عددی $(Mw)_{,n}$ به صورت زیر در می‌آید:

$$\frac{\Delta V}{C} = \frac{K_1}{(Mw)_{,n}} + K_2 BC \quad (6)$$

K_1 و K_2 مقادیر ثابتی برای کالیبراسیون دستگاه هستند، در صورتی که نمودار $\frac{\Delta V}{C}$ بر حسب غلظت که حاصل آزمایش‌های متوالی در غلظت‌های مختلف می‌باشد، رسم شود محل تلاقی آن با محور عمودی در رقت بی نهایت مقدار $\frac{K_1}{(Mw)_{,n}}$ را می‌دهد و با توجه به اینکه مقدار ثابت K_1 با استفاده از یک نمونه استاندارد قبلاً محاسبه شده است، مقدار $(Mw)_{,n}$ محاسبه می‌شود [۴]:

۲- روش ویسکومتری

در این روش که جرم ملکولی متوسط ویسکوزیته ای $Mw \eta$ به دست می‌آید، اساس بر افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری در مقایسه با ویسکوزیته حلال می‌باشد. برای انجام محاسبات می‌توان از این معادله استفاده کرد:

$$[\eta] = K \overline{Mw \eta}^\alpha \quad (7)$$

در این رابطه $[\eta]$ ویسکوزیته ذاتی می‌باشد که از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{c \rightarrow 0} = \left(\frac{\eta_r - 1}{C}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (8)$$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} ; \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

η ویسکوزیته محلول و η_0 ویسکوزیته حلال می‌باشد. مقادیر ثابت‌های K و a برای سیستم‌های گوناگونی از پلیمر حلال در جداول داده شده اند [۴].

۳- روش پراکنش اشعه لیزر (Laser Scattering)

کاربرد روش پراکنش اشعه لیزر در اندازه گیری توزیع اندازه ذرات در یک مخلوط (یا محلول)، یکی از روش هایی است که اخیراً به شدت مورد توجه قرار گرفته است. اشعه لیزر قادر به عبور از هر محلول رنگی می باشد و تنها در اثر برخورد به ذرات بزرگ منحرف می گردد و میزان انحراف بستگی به اندازه ذرات دارد. باتوجه به این امر می توان با تجزیه و تحلیل یک شعاع لیزر عبور کرده از محلول حاوی ذرات جامد نمودار توزیع اندازه ذرات را برای محلول مورد آزمایش به دست آورد. این کار توسط دستگاه تحلیلی ذرات با لیزر (Laser Particle Analyzer) انجام می گردد. در تحقیقی که به منظور بررسی مکانیسم رشد ذرات آسفالتینی با استفاده از این روش صورت گرفته است، نتایج زیر به دست آمده است؛ (۱) ذرات جامد آسفالتینی قابل مشاهده توسط دستگاه در حداقل زمان قابل اندازه گیری پس از افزودن حلال رسوب دهنده بوجود می آیند و سرعت تشکیل و رشد ذرات خیلی زیاد می باشد. (۲) با افزایش حجم حلال رسوب دهنده قطر متوسط ذرات جامد تشکیل شده هم زیاد می گردد. میزان رسوب و قطر متوسط ذرات تا یک حد نهایی زیاد شده و سپس ثابت می گردد. (۳) توزیع اندازه ذرات در همه موارد با یک تابع توزیع لگاریتمی نرمال قابل بیان می باشد. (۴) نسبت مستقیم قطر متوسط ذرات در نمونه های مختلف با جرم مولکولی و همچنین میزان کل آسفالتین موجود در نفت اولیه. (۵) شکل ذرات آسفالتینی از فرم کروی خیلی دور هستند [۵].

علاوه بر اشعه لیزر از پراکنش پرتوهای دیگری مثل پرتو نوترونی با زاویه کم (SANS) [۶] و اشعه ایکس (SAXS) [۷] و غیره هم استفاده شده است.

۴- روش کروماتوگرافی جدایش اندازه ذرات (Size Exclusion Chromatography, SEC)

این روش برای جداسازی اجزاء یک مخلوط براساس اندازه آنها ابداع شده است و به دو صورت کروماتوگرافی نفوذ در ژل (Gel Permeation Chromatography, GPC) و کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) انجام می گیرد. باتوجه به اینکه این روش در اندازه گیری جرم مولکولی آسفالتین ها کاربرد وسیعی دارد [۸ و ۹]، به بررسی دقیقتر آن می پردازیم. اساس کلی در دو

روش مذکور یکسان می باشد، به طوری که برخی سازندگان تجهیزات آزمایشگاهی، یک سیستم را برای هر دو روش طراحی می کنند. در این روش، فرایند با عبور دادن یک مخلوط حاوی ذرات جامد در یک حلال، از یک ستون پر شده صورت می گیرد. عبور مخلوط متوسط یک حلال بی اثر انجام می شود [۱۰]. پراکنش های موجود در ستون دارای حفره هایی هستند که طول مشخصه آنها در محدوده خاصی می باشد. محدوده این مشخصه بیانگر قابلیت ستون در جداسازی ذرات با اندازه های مشخص می باشد. در اثر عبور مخلوط از ستون برای ذرات با اندازه های مختلف زمان های اقامت متفاوتی در ستون مشاهده می گردد. هر چه ذرات کوچکتر باشند، زمان اقامت بیشتری داشته و با تأخیر بیشتری از ستون خارج می شوند. در واقع فرض اصلی در این روش جداسازی، براین میبناست که هرچه ذرات کوچکتر باشند می توانند مسیر طولانی تری را در ستون طی کنند و علت آن امکان بیشتر برای ورود ذرات کوچکتر به داخل حفره های بیشتری در پراکنش های ستون می باشد. این امر سبب تأخیر بیشتر در خروج ذرات کوچکتر می گردد. در انتهای ستون، یک آشکارساز (معمولاً غلظتی و چون دارد که میزان مواد همراه مایع حمل کننده خروجی را در هر لحظه نشان می دهد. برای حالت یک آشکارساز غلظتی مثل آشکارساز ضریب شکستی (Refractive Index Detector) دو ستون مشابه به طور موازی استفاده می شود. در یکی از آنها مایع حمل کننده خالص (شاهد) و در دیگری مایع حمل کننده حاوی ذرات مورد بررسی عبور داده می شوند. تفاوت ضریب شکست های دو جریان خروجی بیانگر غلظت محلول عبوری اصلی نسبت به شاهد می باشد. با استفاده از غلظت و شدت جریان، می توان مقدار ماده خروجی را به دست آورد. در نهایت نتایج خروجی که شامل میزان مواد خروجی در مایع حمل کننده بر حسب زمان توقف (یا حجم خروجی) می باشد، ثبت می شود [۱۰].

در کل مبنای این روش بر اصول تئوری عبور سیالات از یک مجرای متخلخل می باشد و از اثرات احتمالی بر هم کنش های بین ذرات صرف نظر شده است. در صورتیکه بین پراکنشها و ذرات مورد بررسی هر گونه بر هم کنشی، اعم از جاذبه و یا دافعه وجود داشته باشد، دقت این روش در جداسازی ذرات را کم کرده و نتایج حاصله قابلیت اطمینان کمی خواهد داشت.

در اغلب موارد از این روش برای تعیین توزیع جرم مولکولی استفاده می‌شود. برای انجام این اندازه‌گیری، بایستی یک منحنی کالیبراسیون تهیه شود. منحنی کالیبراسیون ارتباط بین جرم مولکولی و زمان تأخیر (یا حجم تخلیه) می‌باشد. برای به دست آوردن منحنی کالیبراسیون، از موادی با جرم مولکولی مشخص استفاده می‌شود و برای هر جرم مولکولی زمان تأخیر متناظر به دست آورده می‌شود. منحنی کالیبراسیون بهترین نمودار است که ارتباط بین جرم مولکولی و زمان‌های تأخیر را برای مواد استاندارد نشان می‌دهد. معمولاً سعی می‌شود از موادی برای منحنی کالیبراسیون استفاده شود که فقط اثرات اندازه‌ای ذرات در آنها مهم باشد و بقیه اثرات قابل صرفنظر کردن باشند. عموماً برای منحنی کالیبراسیون در جرم مولکولی‌های بالا از پلی استایرن با جرم مولکولی‌های مشخص استفاده می‌گردد. علت این امر وجود پلیمرهای با جرم مولکولی بالا و مشخص از پلی استایرن می‌باشد. در نهایت با استفاده از منحنی کالیبراسیون و نتایج کروماتوگرافی می‌توان توزیع جرم مولکولی برای یک مخلوط چند اندازه‌ای را به دست آورد. چنانچه مخلوط مورد بررسی رفتاری شبیه مواد بکار رفته برای کالیبراسیون را نداشته باشد، هم از لحاظ جدایش کامل ذرات بر اساس اندازه آنها و هم از لحاظ تبدیل مقادیر تأخیر زمانی به جرم مولکولی، در نتایج خروجی خطا وارد می‌گردد. به اثراتی از قبیل بر هم کنش‌های میان مولکولی، اثرات غیر اندازه‌ای (non-size effect) گفته می‌شود.

کاربرد این نوع کروماتوگرافی برای تجزیه و تحلیل آسفالتین‌ها، به خصوص در اندازه‌گیری توزیع جرم مولکولی آنها، یکی از روش‌هایی است که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. ولی باتوجه به استفاده از استانداردهای پلی استایرن در روش کروماتوگرافی نفوذ در ژل (GPC) که یکی از روش‌های کروماتوگرافی جدایش اندازه ذرات می‌باشد و عدم تطبیق میان رفتارهای آسفالتین‌ها و پلی استایرن، وجود خطا در اندازه‌گیری زیاد می‌باشد. به حدی که در اغلب موارد از این روش به طور مقایسه‌ای استفاده می‌شود و نتایج حاصل به طور مطلق قابل استفاده نیستند. تصحیح این نتایج نکته مهمی است و می‌تواند باعث کاربرد این روش با دقت بیشتر و حتی به طور مطلق در اندازه‌گیری و محاسبات شود.

علاوه بر موارد ذکر شده، عوامل دیگری هم مثل غلظت و دمای عملیاتی، بر روی جداسازی مخلوط ذرات و اندازه‌گیری جرم مولکولی در روش GPC مؤثر هستند. بررسی تأثیر این عوامل هم به نوبه خود می‌تواند مهم باشد، ولی در این تحقیق تأکید اصلی بر روی اثرات بر هم کنش‌های بین ذره‌ای بر نتایج این روش اندازه‌گیری جرم مولکولی می‌باشد.

تصحیح نتایج حاصل از GPC و روش‌های انجام آن

چنانچه قبلاً هم بیان شد، اساس کار در روش GPC بر این است که مخلوط ذرات برحسب اندازه آنها از یکدیگر جدا می‌شوند. ولی با توجه به اینکه در مورد ترکیبات آسفالتینی اثرات غیر اندازه‌ای قابل اغماض نمی‌باشند [11]، نیاز به تصحیح نتایج مربوط به توزیع اندازه ذرات می‌باشد. علاوه بر این در مدل‌های ترمودینامیکی برای پیش‌بینی پدیده رسوب آسفالتین‌ها اغلب از جرم مولکولی متوسط و یا توزیع آن استفاده می‌شود و کمتر مدلی بر اساس توزیع اندازه ذرات بنا نهاده شده است. بنابراین این بایستی نتایج تجربی صحیحی از توزیع جرم مولکولی آسفالتین‌ها داشته باشیم.

باتوجه به اینکه در واقع توزیع جرم مولکولی به دست آمده از آزمایش GPC یک مقدار مقایسه‌ای با جرم مولکولی مواد استاندارد می‌باشد، به نظر می‌رسد برای تصحیح این نتایج رسم منحنی کالیبراسیون با استفاده از ترکیبات استاندارد که از لحاظ ساختمان شیمیایی شبیه ترکیبات آسفالتینی هستند، روش مناسبی باشد. جداسازی و تفکیک اجزاء آسفالتین‌ها و استفاده از آنها برای رسم منحنی کالیبراسیون و یا استفاده از ترکیبات خالص با جرم مولکولی‌های مشخص و دارای ساختمانی شبیه آسفالتین‌ها برای کالیبراسیون از این نوع روش‌ها می‌باشد. این دو روش و نتایج آنها در زیر آورده شده است.

الف- کاربرد اجزاء اکتیل شده آسفالتین‌ها برای کالیبراسیون دستگاه GPC

Acevedo و همکاران [۱۲] برای یافتن نتایج دقیقتر در اندازه‌گیری جرم مولکولی به روش GPC، کالیبراسیون آن را با استفاده از اجزاء تفکیک شده از بخش آسفالتینی که دارای پراکندگی بسیار کمی بوده‌اند، انجام داده‌اند.

این اجزاء به صورت اکتیل شده (اتصال زنجیره خطی اکتیل - C_8H_{17} به آسفالتین ها از طریق گوگردهای موجود در آنها) مورد استفاده قرار گرفته اند. رابطه به دست آمده بین جرم مولکولی براساس استانداردهای پلی استایرن و آسفالتین های اکتیل شده به صورت زیر ارائه شده است:

$$\log Mw_{,OA} = 1.218 \log Mw_{,PS} - 0.857 \quad (9)$$

در این رابطه $Mw_{,PS}$ و $Mw_{,OA}$ به ترتیب جرم مولکولی براساس استانداردهای آسفالتین های اکتیل شده و پلی استایرن می باشند. باتوجه به اینکه تعداد گروه های اکتیل متصل شده به ازای هر یک از صد اتم کربن ۵ بوده و با استفاده از نسبت مولی هیدروژن به کربن در آسفالتین های مورد بررسی و فرض اینکه آسفالتین ها تقریباً هیدروکربن خالص هستند، رابطه بین جرم مولکولی آسفالتین های اکتیل شده و آسفالتین ها به صورت زیر به دست می آید:

$$Mw_{,A} = 0.72 Mw_{,OA} \quad (10)$$

حال باتوجه به دو رابطه اخیر می توان رابطه بین جرم مولکولی براساس استاندارد پلی استایرن و جرم مولکولی واقعی آسفالتین ها را به صورت زیر به دست آورد:

$$\log Mw_{,A} = 1.218 \log Mw_{,PS} - 0.9997 \quad (11)$$

با استفاده از این رابطه می توان نتایج به دست آمده براساس استاندارد پلی استایرن را که عموماً براین مبنا اندازه گیری می شود، تصحیح نموده و مقدار واقعی جرم مولکولی آسفالتین ها را به دست آورد.

نشان داده شده است که مقادیر جرم مولکولی متوسط عددی تصحیح شده با این روش با مقادیر به دست آمده به روش VPO برای آسفالتین های اکتیل شده مطابقت خوبی دارند [۱۲].

مشاهدات این محققین نشان می دهد که در توزیع های به دست آمده براساس پلی استایرن برای خود آسفالتین ها و آسفالتین های اکتیل شده در جرم مولکول های پایین، مقادیر به دست آمده برای آسفالتین های اکتیل شده مقادیر دقیقتری می باشند. مشخصاً در مورد آسفالتین ها می توان مشاهده کرد که

تأثیر اثرات غیراندازه ای خیلی شدیدتر از آسفالتین های اکتیل شده می باشد. به طور مثال برای نقطه شروع توزیع جرم مولکولی آسفالتین های اکتیل شده بر اساس استاندارد پلی استایرن، مقدار ۶۸۰ به دست آمده و جرم مولکولی آسفالتین های متناظر با آن بعد از کاهش مقدار مربوط به اکتیل های متصل شده به آن بایستی ۴۸۰ باشد در حالیکه براساس استاندارد پلی استایرن مقدار ۲۰۰ از طریق اندازه گیری به دست آمده است [۱۲]. وجود تطابق خوب بین مقادیر جرم مولکولی براساس استاندارد آسفالتین های اکتیل شده و روش VPO بیانگر این امر است که با توجه به اتصال گروه های اکتیل، اثرات غیر اندازه ای در این مواد به شدت کاهش یافته است و دیگر مشابهت چندانی بین این مواد و آسفالتین های اولیه وجود ندارد. به همین دلیل نمی توان از این روش برای تصحیح نتایج روش GPC براساس استاندارد پلی استایرن استفاده کرد. لیکن این نتایج می تواند بیانگر این نکته باشد که در صورت اکتیل کردن مواد آسفالتینی می توان نتایج دقیقتری برای جرم مولکولی واقعی آنها را با اندازه گیری به روش های معمولی GPC و VPO به دست آورد.

ب- استفاده از جرم مولکولی ترکیبات چند حلقه ای آروماتیکی خالص - Polycyclic Aromatic Compounds, PAC) استاندارد پلی استایرن

باتوجه به مطالعاتی که تاکنون انجام شده است، ترکیبات آسفالتینی علی رغم گستردگی زیاد در نوع و جرم مولکولی از لحاظ ساختمانی از خانواده ترکیبات چند حلقه ای آروماتیکی دار نظر گرفته می شوند [۱۱]. به همین علت سعی شده است با بررسی نتایج حاصل از آزمایش GPC این گونه ترکیبات به صورت خالص رابطه ای بین جرم مولکولی واقعی و جرم مولکولی براساس استاندارد پلی استایرن به دست آورده شد. در یک تحقیق پس از کالیبراسیون دستگاه GPC با موادی که به طور معمول استفاده می شوند، (پلی استایرن و چند ماده مشابه دیگر با جرم مولکولی های مشخص) آزمایش GPC بر روی ترکیبات آروماتیکی چند حلقه ای که به سه گروه زیر تقسیم شده اند، انجام گرفته است: ۱- ترکیبات آروماتیکی چند حلقه ای که استخلاف نشده اند و فقط حلقه های آروماتیکی دارند. ۲- ترکیبات آروماتیکی چند حلقه ای که شاخه های استخلافی آلکیلی و فنیلی دارند. ۳- ترکیبات آروماتیکی چند حلقه ای که استخلاف های

هالوژنی و غیره دارند. نتایج به دست آمده در خور توجه است و نشان می‌دهد که در موارد زیادی نتایج به دست آمده از این روش تا حد زیادی با مقادیر واقعی تفاوت دارند [۱۱]. براساس روش کار در GPC، جداسازی ذرات بر حسب اندازه آنهاست و مبنای جدایش ذرات بر حسب زمان توقف آنها در ستون پر شده صورت می‌گیرد و هر چه ذرات کوچکتر باشند زمان توقف بیشتری دارند و این فرض فقط در صورتی که اثرات جانبی دیگری نباشد درست است. در حالی که این تحقیق نشان می‌دهد، اثرات دیگری نظیر بر هم کنش‌های بین ذرات مورد آزمایش و مواد موجود در ستون و احتمالاً ایجاد پیوندهایی مثل پیوند هیدروژنی می‌توانند بر این فرایند اثر بگذارند و زمان توقف فقط تابعی از اندازه ذرات نباشد. نکته دیگر شکل ذرات می‌باشد. در واقع اندازه متوسط ذرات همواره تابعیت مستقیم با جرم مولکولی ندارد بیان عامل هم می‌تواند باعث ایجاد خطا در محاسبات گردد. بررسی نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان می‌دهد که اگر مقادیر به دست آمده از همه گونه‌های این نوع ترکیبات در نظر گرفته شوند، نمی‌توان ارتباط حاصل بین جرم مولکولی واقعی و جرم مولکولی اندازه‌گیری شده به روش GPC براساس استاندارد پلی‌استایرن به دست آورد، در واقع همبستگی چندانی بین جرم مولکولی واقعی و جرم مولکولی اندازه‌گیری شده به روش GPC وجود ندارد. در حالی که اگر نتایج مربوط به تعدادی از اینگونه ترکیبات را که از لحاظ ساختمانی شباهت بیشتری به آسفالتین‌ها دارند، مثلاً نتایج مربوط به ترکیبات چند حلقه‌ای آروماتیکی با شاخه‌های هیدروکربن‌های حلقوی و یا خطی، مورد بررسی قرار گیرد، بین جرم مولکولی اندازه‌گیری شده براساس استاندارد پلی‌استایرن و جرم مولکولی واقعی برای این گونه خاص از ترکیبات چند حلقه‌ای آروماتیکی (شبه آسفالتین‌ها)، طبق آنچه در جدول (۱) آمده است، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$M_w = 1.2812 M_{w,ps} + 117.37 \quad (12)$$

در این رابطه M_w و $M_{w,ps}$ به ترتیب جرم مولکولی براساس استاندارد پلی‌استایرن و جرم مولکولی واقعی می‌باشند. مزیت این روش در این است که علاوه بر حذف خطاهای ناشی از اثرات عوامل غیراندازه‌ای بر روی میزان جدایش ذرات، می‌توان تأثیر یکسان نبودن

مواد استاندارد و مواد مورد آزمایش بر روی دقت اندازه‌گیری جرم مولکولی را هم حذف کرد. البته لازم به ذکر است، اگر کلیه پارامترهای مهم در هنگام اندازه‌گیری توزیع جرم مولکولی به روش GPC مثل نوع حلال، پرکن‌های ستون و دما مشابه شرایط مورد نظر در به دست آوردن معادله فوق باشد، دقت نتایج حاصله پس از تصحیح هم زیادتر خواهد بود.

نتایج آزمایشگاهی

در تحقیق حاضر آزمایشات مربوط به رسوب و جداسازی آسفالتین‌ها، براساس روش IP-143 بر روی پنج نمونه از نفت‌های خام ایران صورت گرفته است. باتوجه به اینکه مقدار آسفالتین در یکی از نمونه‌ها بسیار کم بود ($0.01\% <$) و تهیه نمونه آسفالتین برای اندازه‌گیری جرم مولکولی آن امکان‌پذیر نبود، تنها بر روی چهار نمونه از آسفالتین‌های حاصل از رسوب دهی به وسیله نرمال هگزان آزمایش GPC انجام گرفته است. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها که شامل درصد آسفالتین و جرم مولکولی‌های متوسط عددی می‌باشد، در جدول (۲) آورده شده است [۱۳]. برای بررسی اثر نوع حلال رسوب‌دهنده بر روی جرم مولکولی و توزیع آن، برای نمونه "A" از چهار حلال رسوب‌دهنده استفاده شده است. نتایج مربوط به این نمونه‌ها هم در جدول (۲) آورده شده است. در شکل (۱) نمودار درصد آسفالتین‌های رسوب داده شده در نمونه "A" بر حسب تعداد کربن‌های حلال‌های رسوب‌دهنده رسم شده است. این نمودار بیانگر کاهش میزان رسوب با افزایش جرم مولکولی حلال رسوب‌دهنده می‌باشد. چنین نتایجی توسط محققین دیگر هم مشاهده شده است [۹]. علت رسوب آسفالتین‌ها در اثر افزایش حلال‌های رسوب‌دهنده را می‌توان با استفاده نظریه محلول‌های پلیمری، کاهش حلالیت محلول دانست. باتوجه به این مسئله، با افزایش حجم مولکولی حلال‌های رسوب‌دهنده (افزایش پارامتر حلالیت آنها) و به عبارت دیگر کاهش اختلاف پارامترهای حلالیت حلال و آسفالتین‌ها قدرت حلالیت افزایش یافته و مقدار بیشتری از بخش آسفالتینی به صورت محلول در حلال باقی می‌ماند. از طرف دیگر با پذیرش فرضیه کلونیدی بودن آسفالتین‌ها در سیالات نفتی، کاهش میزان رسوب با افزایش جرم مولکولی حلال رسوب‌دهنده باتوجه به حلالیت بیشتر رزین‌ها در حلال‌های سنگین‌تر قابل بیان است. در نهایت به علت

کاهش میزان رزین رسوب کرده کل رسوب هم کاهش می‌یابد. البته این بیان در صورت پذیرش همراه بودن رزین‌ها و آسفالتین‌ها (آسفالت‌ها) در رسوب ایجاد شده قابل قبول است. در صورتی که در روش IP-143 برای جداسازی آسفالتین‌ها فرض می‌شود، رزین‌ها در اثر جوشانیدن محلول در آن حل می‌شوند. به همین علت فرضیه نخست را می‌توان بیان بهتری دانست. به علاوه این پدیده با توجه به اینکه پارامتر حلالیت برای آسفالتین‌ها یک مقدار نبوده و یک محدوده را شامل می‌شود بهتر قابل بیان است.

توزیع به دست آمده به روش GPC شامل درصد وزنی برحسب زمان تأخیر برای برش‌های فرضی که از تقسیم کردن کل نمودار توزیع به دست آمده است، می‌باشد. برای هر یک از این برش‌های فرضی با استفاده از رابطه کالیبراسیون و زمان تأخیر آن جرم ملکولی محاسبه می‌گردد. توزیع نهایی به صورت درصد وزنی برحسب جرم مولکولی می‌باشد. برای به دست آوردن توزیع مولی از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$X_i = \frac{\frac{W_i}{Mw_i}}{\sum \frac{W_i}{Mw_i}} \quad (12)$$

در این رابطه W_i و X_i به ترتیب کسر مولی، کسر وزنی و Mw_i جرم ملکولی یک برش فرضی می‌باشند. توزیع جرم ملکولی به دست آمده از روش GPC براساس استاندارد پلی استایرن برحسب کسر مولی برای کلیه آسفالتین‌های استخراج شده از نفت خام‌های مورد بررسی توسط حلال هگزان نرمال در شکل‌های (۲-۵) آورده شده است. این آزمایشات توسط آزمایش‌های پژوهشکده پلیمر در پژوهشگاه صنعت نفت انجام گرفته است. چنانچه ملاحظه می‌گردد توزیع‌ها کلاً دارای یک قله بوده و نمی‌توان برای آنها حالت دو قله‌ای را در نظر گرفت. از لحاظ صحت نتایج، مقایسه‌ای بین جرم ملکولی آسفالتین‌ها و جرم ملکولی نفت خام‌های اولیه صورت گرفته است. این نتایج در جدول (۲) آورده شده است. برای بررسی اثر نوع حلال رسوب دهنده بر روی توزیع جرم ملکولی از چهار حلال مختلف برای استخراج آسفالتین‌های نفت خام "A" استفاده شده است. شکل (۶) نمودار توزیع جرم ملکولی‌های به دست آمده از روش GPC برای کلیه آسفالتین‌های استخراج شده از

نفت خام "A" توسط حلال‌های پنتان، هگزان، هپتان و دکان نرمال می‌باشد. جرم ملکولی متوسط متوسط عددی آسفالتین‌ها با توجه به توزیع مولی آنها از طریق رابطه زیر به دست می‌آید:

$$(Mw)_{,n} = \sum X_i Mw_i \quad (14)$$

در این رابطه جرم ملکولی متوسط عددی آسفالتین‌ها می‌باشد. نتایج به دست آمده از این روش برای کلیه نمونه‌ها در جدول (۲) آورده شده است. در شکل (۷) نمودار جرم ملکولی متوسط متوسط عددی آسفالتین‌های استخراج شده از نفت خام "A" بر حسب تعداد کربن‌های حلال‌های رسوب دهنده رسم شده است. مشاهده می‌گردد که با افزایش جرم ملکولی حلال رسوب دهنده جرم ملکولی متوسط آسفالتین‌ها هم کاهش یافته است. مشابه نتایج فوق برای دو نمونه نفت دیگر هم قبلاً مشاهده شده است [۹].

در مورد کاهش جرم ملکولی متوسط رسوب آسفالتین‌ها در مقابل افزایش جرم ملکولی حلال رسوب دهنده، هیچیک از فرضیات محلول‌های پلیمری و کلوئیدی بودن آسفالتین‌ها در سیالات نفتی، قابل استفاده نیستند. در اصل طبق هر دو فرضیه نخست بایستی این نتیجه به دست آید. یعنی طبق فرضیه نخست با افزایش جرم ملکولی حلال رسوب دهنده، بایستی پارامتر حلالیت رسوب افزایش یابد و با توجه به اینکه اصولاً رابطه مستقیمی بین پارامتر حلالیت و جرم ملکولی وجود دارد، جرم ملکولی رسوب هم افزایش یابد. چنین نظریه‌ای قبلاً هم مورد استفاده قرار گرفته است. طبق فرضیه کلوئیدی بودن آسفالتین‌ها هم با کاهش میزان رزین‌ها در رسوب (که جرم ملکولی کمتری در مقایسه با آسفالتین‌ها دارند) جرم ملکولی رسوب باقیمانده (به علت افزایش نسبی میزان آسفالتین‌ها در آن)، بایستی افزایش یابد. در بیان این تضاد می‌توان به چند مورد اشاره کرد. نخست اینکه این نتایج از روش GPC به دست آمده است و بایستی بتوان با توجه به مکانیسم این روش توضیحی برای آن یافت. دوم اینکه ممکن است فرضیات مورد اشاره جامعیت نداشته و نیاز به تصحیح و تعمیم بیشتری داشته باشند تا بتوان از آنها در بیان همه موارد استفاده کرد. براساس تئوری آسفالتین‌های کلوئیدی این پدیده به تفاوت در مکانیسم تجمع در حین فرایند رسوب دهی و اثر خواص حلال بر

در شکل (۹) مقایسه بین جرم ملکولی های متوسط عددی اندازه گیری شده به روش های GPC و VPO نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می گردد روند تغییرات در هر دو روش یکسان است ولی مقادیر به دست آمده از دو روش متفاوت است.

پیشنهادهات

در نهایت به نظر می رسد که بهترین روش برای کالیبراسیون دستگاه GPC، استفاده از خود آسفالتین های مورد نظر برای کالیبراسیون می باشد. چون تنها این عمل می تواند هم در برگیرنده اثرات جانبی مثل اثرات نوع حلال، سیال حمل کننده و هم اینکه اثرات برهم کنش های بین پرکن های ستون و مواد آسفالتینی را حذف کند. حتی در این صورت هم جرم ملکولی متوسط و توزیع به دست آمده آن مربوط به رسول حل شده در حلال می باشد. برای انجام این کار هم بهترین کار استفاده از روش های GPC و HPLC برای تفکیک آسفالتین ها به بخش هایی با توزیع جرم مولکولی های بسیار باریک و اندازه گیری جرم مولکولی متوسط آنها توسط روش هایی مثل اسمز سنجی فاز بخار (Vapor Phase Osmometry) و یا GPC و در نهایت به دست آوردن یک منحنی کالیبراسیون حقیقی برای روش GPC می باشد.

بررسی اثرات عوامل دیگر مثل اثرات غلظت [۱۵] و دمای کاری بر روی نتایج حاصله، هم به نوبه خود می تواند در تصحیح داده ها مؤثر باشد، که در تحقیق به آنها پرداخته نشده است.

تشکر و قدردانی

در پایان نویسنندگان لازم می دانند از راهنمایی ها و اطلاعات داده شده مربوط به برخی نمونه ها توسط دکتر منصوری و همکارانشان در آزمایشگاه ترمودینامیک دانشگاه ایلی نویز در شیکاگو بخصوص Dr. J. Escobe-do و همچنین از مسئولین آزمایشگاه پلیمر پژوهشگاه نفت برای برای اندازه گیری جرم ملکولی های مورد بررسی نهایت تشکر را نمایند.

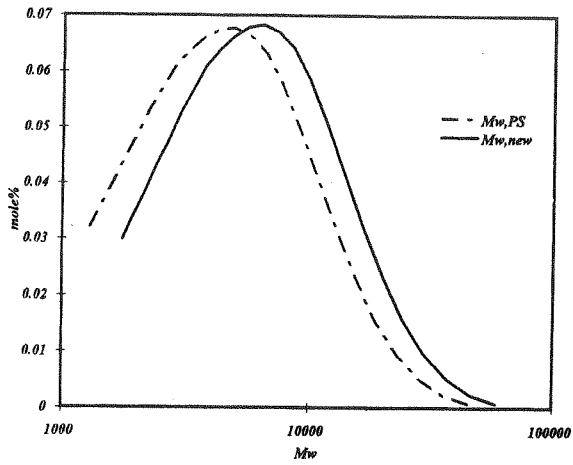
روی این پدیده بیان شده است. فرض شده است که با افزایش جرم ملکولی حلال رسوب دهنده مجتمع های آسفالتینی ریزتر شده و در نهایت مقدار متوسط جرم ملکولی کوچکتری برای آسفالتین ها نتیجه می گردد [۹]. براساس فرضیه محلول های پلیمری می توان گفت چون حلال های رسوب دهنده سبکتر طیف گسترده تری از مواد آسفالتینی از لحاظ قطبیت (پارامتر حلالیت) و اندازه ذرات (جرم ملکولی) را رسوب می دهند، در این حالت احتمال تجمع و فشردگی مجتمع ها بیشتر می گردد و در نتایج آزمایش GPC جرم ملکولی بیشتری را می توان مشاهده کرد. توضیح جامعتری که در مورد این پدیده قابل بیان است باتوجه به قطبیت رسوب های آسفالتینی می باشد. از لحاظ قطبیت رسوب ها، حلال های رسوب دهنده سبکتر (پارامتر حلالیت کمتر) مواد آسفالتینی سبکتر و با قطبیت کمتر را هم رسوب می دهند و برعکس حلال های سنگین، مواد آسفالتینی سنگین و با قطبیت بیشتر را فقط رسوب می دهند. احتمال جذب مواد با قطبیت کمتر توسط پرکن های ستون دستگاه GPC کمتر بوده و با زمان اقامت کمتری از ستون خارج می شوند که طبق اصول روش GPC بیانگر جرم ملکولی بیشتر می باشد. به همین علت هرچه قطبیت مواد آسفالتینی بیشتر باشد، جرم ملکولی حاصل از روش GPC مقدار کمتری خواهد بود. چنین پدیده ای را می توان در نتایج محققین دیگری هم مشاهده کرد [۱۱]. به طور مثال، در مواردی مواد آسفالتینی با جرم ملکولی های کم و خصوصاً وجود مواد با جرم ملکولی های بسیار کم در توزیع های به دست آمده آنها مشاهده شده است. نمونه هایی از این توزیع ها در شکل (۸) آورده شده است [۱۴]. از این شکل می توان موادی با جرم مولکولی های در حدود ۵۰ را هم مشاهده کرد. این امر مگر در موارد استثنایی (مثل وجود فنل که احتمال رسوب در اثر افزایش حلال های رسوب دهنده را دارد و جرم مولکولی آن هم کم می باشد) و یا عدم شستشوی کامل نمونه ها، به طور معمول قابل توجیه نمی باشد. باتوجه به اینکه نمونه ها معمولاً چندین بار شسته می شوند و در نهایت هم در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک می شوند احتمال وجود مواد بسیار سبک همراه رسوب منتفی می گردد. چنانچه قبلاً هم بیان شد این پدیده در مورد برخی مواد خالص هم گزارش شده است و اختلاف بین جرم ملکولی واقعی و مقدار مشاهده شده از روش GPC بسیار زیاد می باشد.

جدول (۱) مقایسه جرم ملکولی واقعی و مقادیر به دست آمده از روش GPC برای شبه آسفالتین ها.

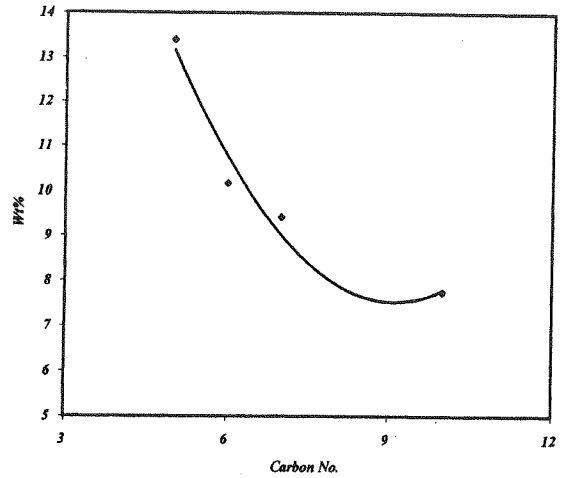
Name	Mw	Ve(ml)	Mw,ps
Benzene	۷۸/۱	۲۴/۰۲۰	۲۸/۱۸
Toluene	۹۲/۱	۲۳/۰۵۲	۳۶/۶۱
n-Octylbenzene	۱۹۰/۳	۲۱/۳۸	۱۱۲/۲۰
2-methylnaphtalene	۱۴۲/۲	۲۳/۳۳	۴۰/۴۴
2,6 -Dimethylnaphtalene	۱۵۶/۲	۲۲/۸۵	۵۱/۹۹
1,4 -Dimethylnaphtalene	۱۵۶/۲	۲۳/۱۳	۴۴/۹۰
2,3 -Dimethylnaphtalene	۱۵۶/۲	۲۲/۹۷	۴۸/۸۲
2-Methylantracene	۱۹۲/۳	۲۳/۳۴	۴۰/۲۳
9-Methylantracene	۱۹۲/۳	۲۳/۵۷	۳۵/۶۷
3, 6 -Dimethylphenanthrene	۲۰۶/۳	۲۲/۵۸	۵۹/۸۸
2,6-di-tert-butlnaphtalene	۲۴۰/۴	۲۰/۹۷	۱۴۱/۲۵
1,4-dicyclohexylbenzene	۲۴۲/۴	۲۱/۵۴	۱۰۳/۱۹
7,12 -dimethylbenze [a] anthracene	۲۵۶/۴	۲۳/۰۹۰	۴۵/۸۵
biphenyl	۱۵۴/۲	۲۳/۰۹۰	۴۵/۸۵
diphenylacetylene	۱۷۸/۲	۲۲/۳۸	۶۶/۴۹
1,4-diphenylbutadiyne	۲۰۲/۳	۲۲/۱۳	۷۵/۷۸
9-phenylantracene	۲۵۴/۳	۲۲/۴۹	۶۲/۷۷
m-Terphenyl	۲۳۰/۳	۲۲/۰۴۰	۷۹/۴۳
p-Terphenyl	۲۳۰/۳	۲۱/۷۸	۹۱/۰۱
m-Quaterphenyl	۳۰۶/۴	۲۱/۱۷	۱۲۵/۲۴
p-Quaterphenyl	۳۰۶/۴	۲۰/۹۰	۱۴۴/۲۴
1,3,5- triphenylbenzene	۳۰۶/۴	۲۰/۹۰	۱۴۴/۲۴
9,10 -didiphenylantracene	۳۳۰/۴	۲۱/۷۱	۹۴/۴۱
m-quinquephenyl	۳۸۲/۵	۲۰/۴۶	۱۸۱/۵۹
1,3,6,8-tetraphenylpyrene	۵۰۶/۶	۲۰/۳۳	۱۹۴/۳۷
Hexaphenylbenzene	۵۳۴/۷	۱۹/۰۴۰	۳۸۱/۷۸

جدول (۲) درصد آسفالتین و جرم ملکولی های نفت خام و متوسط های عددی و وزنی آنها بر اساس استاندارد پلی استایرن.

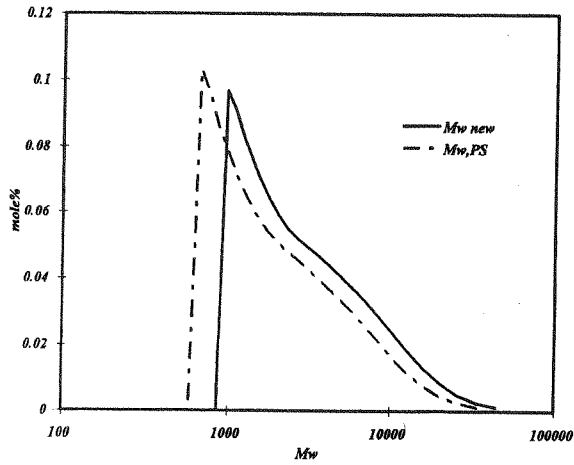
نام نمونه	حلال رسوب دهنده	(Mw)n.,ps	(Mw)oil	درصد آسفالتین
A	n-C5	۴۶۳۴	۳۸۸	۱۳/۳۹۵۰
A	n-C6	۱۸۸۷	۳۸۸	۱۰/۱۶۹۵
A	n-C7	۳۷۱۷	۳۸۸	۹/۴۱۷۸
A	n-C10	۲۸۵۸	۳۸۸	۷/۷۵۸۶
A	n-C6	۱۸۸۷	۳۸۸	۱۰/۱۶۹۵
M	n-C6	۵۴۵۲	۴۰۰	۵/۴۳۳
S	n-C6	۳۳۹۶	۲۸۳	۴/۱۱۰۰
G	n-C6	۲۶۵۱	۳۲۷	۲/۹۶۰۰



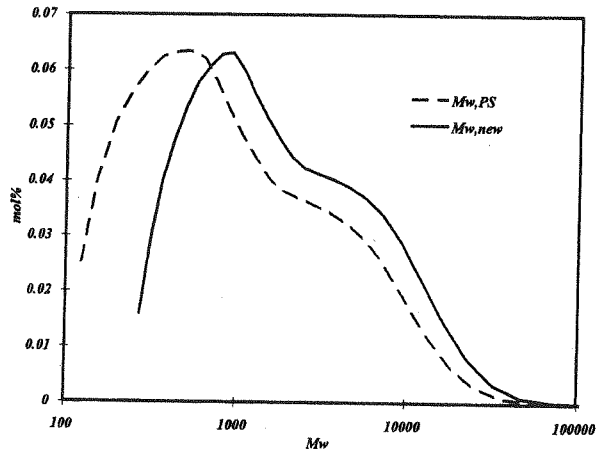
شکل (۲) توزیع جرم ملکولی آسفالتین های n-C6 به روش GPC و مقادیر تصحیح شده آنها در نمونه "M".



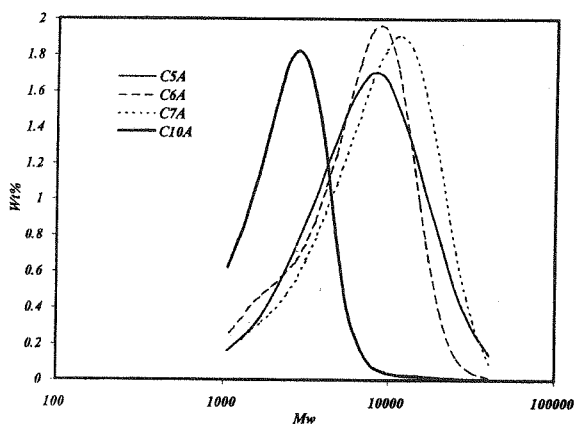
شکل (۱) نمودار تغییرات درصد رسوب آسفالتین ها بر حسب تعداد اتم های کربن حلال رسوب دهنده در نمونه "A".



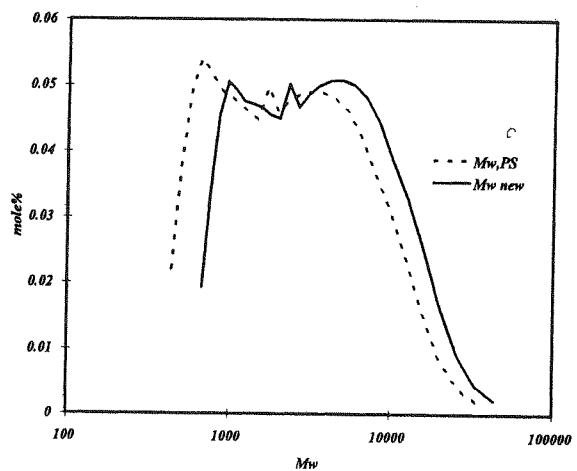
شکل (۵) توزیع جرم ملکولی آسفالتین های n-C6 به روش GPC و مقادیر تصحیح شده آنها در نمونه "G".



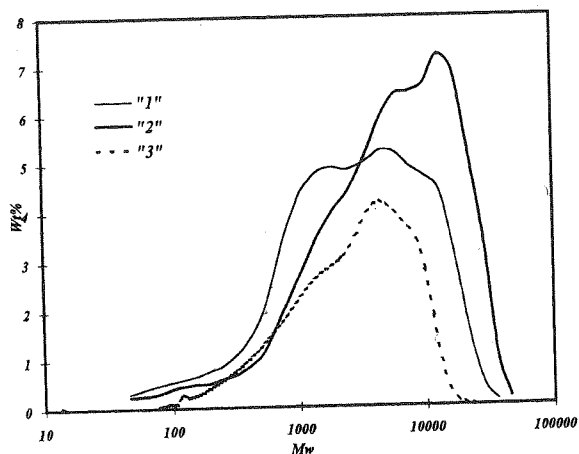
شکل (۲) توزیع جرم مولکولی آسفالتین های n-C6 به روش GPC و مقادیر تصحیح شده آنها در نمونه "A".



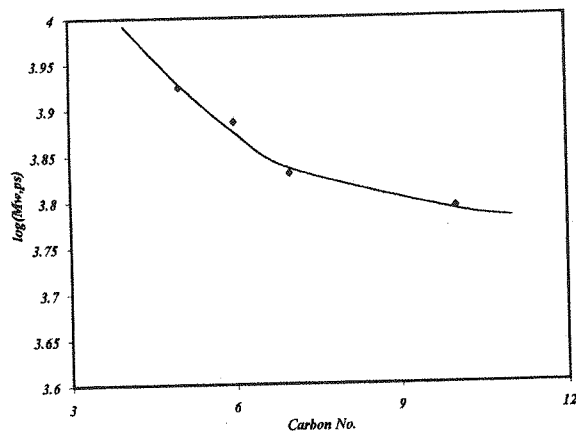
شکل (۶) توزیع جرم ملکولی آسفالتین های n-C5, n-C6, n-C7, n-C10 به روش GPC در نمونه "A".



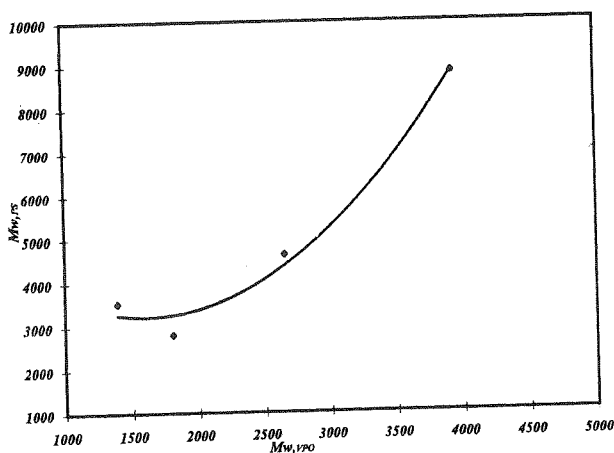
شکل (۳) توزیع جرم ملکولی آسفالتین های n-C6 به روش GPC و مقادیر تصحیح شده آنها در نمونه "S".



شکل (۸) توزیع جرم ملکولی آسفالتین n-C7 به روش GPC در نمونه های "1" و "2" و "3".



شکل (۷) نمودار تغییرات جرم ملکولی متوسط عددی آسفالتین ها بر حسب تعداد اتم های کربن حلال رسوب دهنده در نمونه "A".



شکل (۹) مقایسه جرم ملکولی های متوسط عددی اندازه گیری شده به روش های GPC و VPO.

مراجع

- [1] H. W. Yarranton, and J. H. Masliyah, Molar Mass Distribution and Solubility Modeling of Asphaltenes, *AICHE J.*, 42, 12, 3533-3543 (1996).
- [2] R. B. Long, The Concept of Asphaltenes, in *Chemistry of Asphaltenes*, J. W. Bunger and N. C. Li, Editors, American Chemical Society, Washington D. C. (1981).
- [3] *Standard Methods for Testing Petroleum and its Products*, 36th Edn. Institute of Petroleum, London, (1977).
- [4] O. Olabisi, *Polymer-Polymer Miscibility* Academic Press. (1985).
- [5] K. A. Ferworm, W. Y. Svrcek and A. K. Mehrotra, Measurement of Asphaltene Particle Size Distributions in Crude Oils Diluted with n - Heptane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 955-959 (1993).
- [6] B. Dabir, m. Nematy, H. Rasam-Dana, M. Farhani and M. Sahimi, Asphalt Flocculation and Deposition, III. The Molecular Weight Distribution, *Fuel*, 75, 14, 1633-1645 (1996).
- [7] N. F. Carnahan, A Small Angle X-ray Scattering study of the Effect of Pressure on the Aggregation of Asphaltene Fractions in Petroleum Fluids Under Near-Critical Solvent Conditions, *Langmuir*, 9, 2035-2044 (1993).
- [8] R. R. Davison, et al, Size Exclusion Chromatography of Asphalts, in *Handbook of Size Exclusion*

- sion Chromatography, Chi-san Wu, Editor Marcel Dekker, Inc. (1995).
- [9] k. J. Leontarities, and G. A. Mansoori, Fast Crude-Oil Heavy-Component Characterization Using Combination of ASTM, HPLC and GPC Methods, *J. Petroleum Science and Engineering*, 2, 1-12 (1989).
- [10] A. Husain, A. E. Hamielec and J. Vlachopoulos, Particle Size Analysis Using Size Exclusion Chromatography, in *Size Exclusion Chromatography (GPC)*, Theodore Provder, Editor, American Chemical Society (1980).
- [11] A. L. Lafleur and M. J. Wornat, Multimode Separation of Polycyclic Aromatic Compounds by Size Exclusion Chromatography with Poly (divinylbenzene), *Anal. Chem.*, 60, 1096-1102 (1988).
- [12] S. Acevedo, G. Escobar, M. A. Ranaudo and A. Rizzo, Molecular Weight Properties of Asphaltenes Calculated from GPC Data for Octylated Asphaltenes, *Fuel*, 77, 3,853-858 (1998).
- [13] A. R. Fazlali, H. Modaress, G. A. Mansoori, Characterization of Iranian Crude Oils for Research on Asphaltene Deposition, (accepted), *Fluid Phase Equilib* (2000) J. (1999).
- [14] J. Escobedo, personal communication.
- [15] S. I. Andersen, Concentration Effect in HPLC-SEC Analysis of Petroleum Asphaltenes, *J. of Liquid Chromatography*, 17, 19, 4055-4079 (1994).