

# بررسی اثر بازدارنده‌های خطی و شاخه‌دار بر جلوگیری از تجمع ذرات آسفالتین در نفت خام با استفاده از روش ویسکومتری

پژوهش‌نفت

سال بیست و سوم

شماره ۷۵

صفحه ۳۹-۳۰ ۱۳۹۲

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۶/۲۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۳/۲۸

محمد مهدی شادمان، محسن وفايي سفتي\* و اميرحسين سعیدی دهقانی

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

vafaiesm@modares.ac.ir

مشابه رزین‌ها عمل می‌کنند، آسفالتین‌ها را به حالت کلوئیدی درآورده و آن‌ها را به حالت محلول نگه می‌دارند. کارایی یک بازدارنده عمدتاً به ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی آن بستگی دارد. همچنین توانایی بازدارنده برای پایدار کردن آسفالتین‌ها بستگی به حلال و محیط پراکندگی دارد. در این پژوهش، تأثیر بازدارنده‌های خطی و شاخه‌دار بر روی نقطه شروع رسوب با استفاده از روش ویسکومتری بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد کاهش طول زنجیر هیدروکربنی به واسطه شاخه‌دار شدن و ممانعت فضایی بین گروه‌های متیل، سبب کاهش قدرت بازدارندگی دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه‌دار نسبت به دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: آسفالتین، رزین، بازدارنده، نقطه شروع رسوب، مخزن

## مقدمه

تشکیل رسوبات آلی یک مسأله بسیار مهم است که با توجه به میزان این پدیده می‌تواند منجر به هزینه‌های اقتصادی جدی شود. آسفالتین‌ها به‌عنوان یکی از اجزای سنگین نفت

## چکیده

رسوب آسفالتین در مخازن نفتی، یکی از مشکلات بسیار مهم در تولید از مخازن می‌باشد. انسداد در محیط متخلخل سازند نفتی، دهانه چاه و تأسیسات فرآوری از مشکلات جدی تولید نفت‌های آسفالتینی است. آسفالتین‌ها به طور کلی ترکیبات سنگینی هستند که در نفت یافت می‌شوند. این ترکیب دارای ساختار مولکولی پیچیده‌ای است که می‌توان از آن به‌عنوان مجموعه مولکول‌های غیر هیدروکربنی قابل حل در بنزن و غیرقابل حل در حلال‌های با جرم مولکولی کم و نیز نرمال آلکان‌ها یاد کرد. بر اساس مطالعات آزمایشگاهی متعدد گمان می‌رود این ترکیبات به صورت پاره‌ای حل شده و به حالت کلوئیدی در نفت وجود دارند. عوامل تشکیل رسوب در مخازن، تغییرات فشار، دما و ترکیب نفت می‌باشد. این عوامل سبب به هم خوردن تعادل شیمیایی موجود در مخزن می‌گردد که نتیجه آن به صورت تشکیل رسوب خواهد بود. از این رو بررسی راه‌های ممکن در جلوگیری از رسوب آسفالتین با ارزش می‌باشد. یک راه ممکن برای جلوگیری از رسوب آسفالتین، اضافه کردن پایدار کننده‌های آسفالتین به عنوان بازدارنده به نفت است. بازدارنده‌های آسفالتین

به ترکیب نفت خام دارد. رزین‌ها تمایل زیادی به پیوستن به آسفالتین‌ها در نتیجه جذب بارهای مخالف دارند و یک لایه محافظ برای آسفالتین‌ها به وجود می‌آورند. هنگامی که این لایه محافظ رزین، از بین برود منجر به تشکیل رسوب آسفالتین می‌شود. ناپایداری نفت خام به شدت وابسته به موازنه نیرو بین رزین‌ها و آسفالتین‌ها می‌باشد [۶]. تشکیل رسوب آسفالتین طی فرآیندهای تولید، انتقال و پالایش در مورد سیالات نفتی، می‌تواند سبب کاهش تولید و افزایش هزینه‌های تولید و نگهداری شود. از این منظر مطالعه رفتار آسفالتین‌ها در نفت خام و بررسی فرآیندهای تجمع و تشکیل آسفالتین برای توسعه بازدارنده‌ها و پراکنده کننده‌ها، ضروری می‌باشد.

برای رفع مشکل رسوب آسفالتین، روش‌های متفاوتی پیشنهاد شده است که می‌توان به پاک‌سازی مکانیکی، استفاده از تکنیک‌های فراصوتی، پاک کردن با استفاده از حلال‌ها یا بخار آب و اضافه کردن بازدارنده‌ها (پراکنده‌سازها)، اشاره کرد [۷].

اخیراً مطالعات زیادی راجع به جلوگیری از رسوب آسفالتین با استفاده از بازدارنده‌ها شده است. آسفالتین‌ها بیشترین بخش قطبی نفت خام می‌باشند و ذرات آسفالتین به صورت توده کلئیدی در نفت خام پراکنده شده‌اند. تجمع بیشتر این توده‌ها منجر به لخته شدن کلئیدها و تشکیل رسوب می‌شود. اغلب مولکول‌های آمفیفیلک به‌عنوان پراکنده کننده و عامل جلوگیری از تجمع توده‌ها استفاده می‌شود. رزین‌های طبیعی به‌عنوان یک بازدارنده عمل می‌کنند که گروه‌های عاملی آن به‌عنوان یک عامل ارتباط بین دو محیط قطبی (آسفالتین‌ها) و محیط غیرقطبی (بالک نفت) می‌باشند. رزین‌ها به پایداری مایسل‌های آسفالتین‌ها کمک می‌کند، با اضافه شدن یک حلال پارافینی به نفت خام، تعادل بین رزین و آسفالتین به‌هم خورده و سبب افزایش آسفالتین‌های منومری در فاز توده می‌شود. در برخی مقادیر، غلظت آسفالتین‌ها به غلظت نقطه شروع رسوب کردن می‌رسد و فرآیند رسوب دادن اتفاق می‌افتد [۸].

کارایی یک بازدارنده عمدتاً به ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی آن بستگی دارد. از این نظر ترکیبات زیادی به‌عنوان

خام دارای خاصیت تجمعی هستند که از نفت خام رسوب می‌کنند. رسوب آسفالتین در مخازن نفتی یکی از مشکلات مهم تولید است. آسفالتین به‌عنوان یکی از رسوباتی است که می‌تواند در چاه نفت، تجهیزات تولیدی و خطوط لوله تشکیل شود [۱]. تشکیل رسوبات آسفالتین سبب مشکلات عملیاتی زیادی از جمله بسته شدن جزئی یا کلی خطوط لوله و مخازن، تغییر در خاصیت ترشوندگی و خسارت رساندن به تجهیزات می‌شود [۲]. این ترکیبات جامد عمدتاً از عناصری همچون کربن، هیدروژن، اکسیژن، گوگرد و نیتروژن تشکیل شده‌اند. این ترکیبات در شرایط دما و فشار مخزن محلول هستند. هنگامی که دما و فشار از شرایط نقطه شروع رسوب کمتر شود، شروع به رسوب کردن می‌کنند. عواملی مانند تغییر در فشار، دما و ترکیب شیمیایی نفت خام سبب تشکیل رسوب آسفالتین می‌شود [۳].

آسفالتین‌ها عموماً به جزئی از نفت خام گفته می‌شود که در حضور مقدار اضافی از نرمال آلکان‌های با جرم مولکولی پایین، به‌صورت رسوب از نفت خام جدا می‌شوند. البته این تعریف تقریباً کلی و فرضی می‌باشد، زیرا مقدار و طبیعت رسوب تشکیل شده به نوع حلال بستگی دارد. به همین دلیل اخیراً برای تعریف آسفالتین‌ها از واژه‌هایی نظیر ذرات قابل فیلتر و غیر قابل فیلتر (به ترتیب به جای قابل حل شدن و غیر قابل حل شدن) استفاده شده است. همچنین در بعضی از تعریف‌های اخیر از آسفالتین‌ها به‌عنوان اولین اجزایی که از نفت خام رسوب می‌کنند، یاد شده است.

در بعضی از مراجع نیز آسفالتین‌ها بر اساس نوع حلالی که باعث ایجاد رسوب آن‌ها شده است، دسته‌بندی شده‌اند. به‌طور کلی آسفالتین‌ها به‌عنوان بخشی از نفت خام تلقی می‌شوند که در نرمال آلکان‌ها مثل n-پنتان و n-هپتان نامحلول هستند ولی در بنزن و تولوئن محلولند. نفت خام به‌عنوان یک سیستم کلئیدی در نظر گرفته می‌شود که آسفالتین‌ها، فاز پراکنده هستند. آسفالتین‌ها تمایل دارند به صورت سوسپانسیون‌های کلئیدی که به وسیله رزین‌ها پایدار شده‌اند، در دما و فشار مخزن، در حالت محلول باشند [۱، ۴ و ۵].

آسفالتین‌ها دارای بار ذاتی مثبت یا منفی هستند که بستگی

با استفاده از محلول‌های یونی را بررسی کردند. در مطالعه آن‌ها، انتخاب محلول‌های یونی برای جلوگیری از رسوب آسفالتین نه تنها به دلیل حلالیت خوب این مواد در محیط‌های نفت خام، بلکه پیچیدگی بر هم کنش این ترکیبات منجر به داشتن خاصیت گیرنده و دهنده الکترونی نیز شده است. در مطالعه این متخصصین خواص دهنده -گیرنده الکترون به وسیله معرفی بخش اسیدی (اسید لویس) در یک زنجیر جانبی آلکیل تنظیم شده است. برنیک اسید  $R-B(OH)_2$  یک اسید ضعیف است اما به عنوان یک اسید لویس مؤثر می‌باشد. استفاده از این بخش منجر به واکنش‌های افزایشی می‌شود. با این وجود باید به تشکیل کاتیون آسفالتین که به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی با آنیون محلول‌های یونی پایدار می‌شود، توجه نمود [۱۳].

کوم و همکاران اثر سه نمونه بازدارنده‌های غیر تجاری شامل  $(HCO)Heavy\ Cycle\ Oil, Light\ Cycle\ Oil (LCO)$  و دیزل که جزء محصولات جانبی فرآیند پالایش می‌باشد را با سه نمونه بازدارنده‌های تجاری برای جلوگیری از رسوب آسفالتین در مخازن مارات کویت<sup>۷</sup> مقایسه کردند [۱۴].

محمدی و همکاران ظرفیت نانوذررات  $ZrO_2, TiO_2$  و  $SiO_2$  در نانو سیال‌های بر پایه آلی برای پایدار کردن ذرات آسفالتین در نفت را بررسی نمودند. برای تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتین، از میکروسکوپ نور قطبیده استفاده کرده و نمونه نفت خام مرده<sup>۸</sup> به همراه نانو سیال را با نرمال هپتان به عنوان عامل رسوب دهنده تیتیر نمودند [۱۵].

اثر بازدارنده‌ها بر جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین با استفاده از مقایسه نقطه شروع رسوب در حضور و عدم حضور بازدارنده انجام می‌شود. پیش‌بینی نقطه رسوب و به تأخیر انداختن آن با استفاده از یک نرمال آلکان سبک مسأله مهمی در جلوگیری از رسوب آسفالتین می‌باشد.

پراکنده‌ساز مورد مطالعه محققان بوده است.

آمفیفل‌های حلال در نفت، نسبت به آروماتیک‌ها اثر بیشتری بر جلوگیری از رسوب آسفالتین دارد. گنزالز و مدیا بر روی آمفیفل‌های حلال در نفت تحقیقاتی انجام داده‌اند که شامل آلکیل بنزن‌ها، آلکیل الکل‌ها، آلکیل آمین و آلکیل فنول می‌باشد. آنها دریافتند که قطبیت سر قطبی یک نقش کلیدی در پایدار کردن آسفالتین‌ها دارد، برای مثال پارا -آلکیل فنول‌ها<sup>۹</sup> از این نظر ترکیبات شیمیایی قوی می‌باشند [۹].

چانگ و فاگلر اثر آلکیل فنول‌ها، هیدروکسی اتوکسی آلکیل بنزن<sup>۱۰</sup> و آلکیل بنزن سولفونیک اسید بر پایداری آسفالتین در مخلوط‌های هپتان - تولوئن را مطالعه کردند. آلکیل بنزن سولفونیک اسید از آلکیل فنول‌ها و آلکیل فنول‌ها از هیدروکسی اتوکسی آلکیل بنزن‌ها قوی‌تر می‌باشند. آنها همچنین قدرت برهم کنش مابین آسفالتین و گروه  $HSO_3$  آلکیل بنزن سولفونیک اسید را، به وسیله اسپکتروسکوپی مادون قرمز و انحراف زاویه ای اشعه ایکس<sup>۱۱</sup> مطالعه کردند [۱۰ و ۱۱].

الصحاف و همکاران اثر بازدارندگی رزین، تولوئن، نفت بدون آسفالتین (DO)<sup>۴</sup> و سورفکتانت‌های انتخابی را آزمایش کرده‌اند. سورفکتانت‌های مورد استفاده عبارتند از: نونیل فنول (NP)، دودسیل بنزن سولفونیک اسید (DBSA)<sup>۵</sup> و دودسیل رسورسینول (DR)<sup>۶</sup>. مشاهده کلی این بود که قطبیت سر قطبی نقش خیلی مهمی در پایداری مایسل‌های آسفالتین ایفا می‌کند. اگر چه تولوئن آسفالتین‌ها را حل می‌کند ولی برای بازدارندگی رسوب اثر ضعیفی دارد [۸].

راچا جونر و همکاران ظرفیت بازدارندگی رسوب آسفالتین تعدادی از افزودنی‌های شیمیایی جدید، بر سه نمونه نفت خام برزیلی را بررسی کردند. اتوکسیلات نونیل فنول با جرم مولکولی پایین، روغن‌های گیاهی (روغن نارگیل، بادام شیرین، روغن andiroba، روغن صندل) و اسیدهای آلی (palmytic و linoleic، caprylic) اثر بسیار قوی بر جلوگیری از رسوب آسفالتین نشان می‌دهند [۱۲].

بوکرسیا و همکاران مکانیزم بازدارندگی رسوب آسفالتین

1. P-alkylphenol
2. Hydroxyethoxyalkylbenzene
3. Small-angle X-ray Scattering
4. Deasphalted Oil
5. Dodecyl Benzene Sulfonic Acid
6. Dodecyl Resorcinol
7. Marrat Kuwaiti Reservoirs
8. Dead Oil

ویسکوزیته در نقطه شروع به تشکیل توده‌های آسفالتین مربوط می‌شود. از نقطه شروع به بعد بیشترین افزایش را برای ذرات معلق شاهد هستیم. باید توجه داشت که قبل از شروع نقطه تجمع کسر حجمی ذرات معلق با افزایش حلال ته نشین‌کننده افزایش می‌یابد [۱۶ و ۱۷].

### بخش آزمایشی

#### مواد و دستگاه

برای استفاده از روش ویسکومتری در این پژوهش، حلال رسوب‌دهنده مورد استفاده نرمال هپتان با خلوص ۹۹٪ و دانسیته  $0.683 \text{ gr/cm}^3$  در دمای  $20^\circ \text{C}$  می‌باشد. برای اندازه‌گیری ویسکوزیته از ویسکومتر استابینگر<sup>۲</sup> آنتون پار مدل SVM ۳۰۰۰ استفاده شده است. دقت این ویسکومتر برای ویسکوزیته سینماتیک  $0.2$  تا  $20000 \text{ (mm}^2/\text{s)}$  و برای ویسکوزیته دینامیک  $0.2$  تا  $20000 \text{ (mPa.s)}$  است. نفت مورد مطالعه دارای  $14/3$ ٪ وزنی آسفالتین، طبق روش IP143 و درجه API  $17/62$  می‌باشد. در شکل ۱ و ۲ تغییرات ویسکوزیته و دانسیته نمونه نفت مورد نظر نشان داده شده است. بازدارنده‌های مورد مطالعه شامل تولوئن، دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی (Linear DBSA) و دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه دار (Branched DBSA) می‌باشد. جدول ۱ ساختار شیمیایی بازدارنده‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. در جدول ۲، خصوصیات بازدارنده‌های مورد مطالعه ذکر شده است. برای تعیین نقطه شروع رسوب نمونه نفت مورد مطالعه، بازه دمایی  $20$  تا  $65^\circ \text{C}$  در نظر گرفته شده است. با اضافه کردن تدریجی نرمال هپتان به نمونه و اندازه‌گیری ویسکوزیته، شکل ۳ به دست می‌آید.

### بحث و نتایج

#### تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتین

مطابق با شکل ۳، نقطه  $9/09$ ٪ حجمی نرمال هپتان یا  $0/11 \text{ (cc nc}_7/\text{gr oil)}$  به عنوان نقطه شروع رسوب در نمودار در نظر گرفته می‌شود.

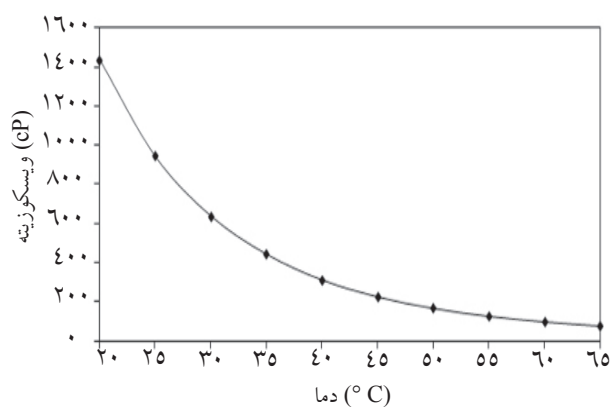
تأثیر بازدارنده‌ها بر روی نقطه شروع رسوب آسفالتین با استفاده از روش ویسکومتری مطلوبی است که در این پژوهش به آن پرداخته شده است. استفاده از روش ویسکومتری برای بررسی اثر بازدارنده‌ها، یکی از جدیدترین مباحث در زمینه بازدارنده‌های آسفالتین می‌باشد. شرایط نقطه شروع رسوب می‌تواند با استفاده از میکروسکوپ (روش میکروسکوپی) یا حتی عدم استفاده از میکروسکوپ توسط روش‌هایی مانند پراش نور<sup>۱</sup>، هدایت سنجی الکتریکی، روش‌های فیلتراسیون و روش ویسکومتری انجام شود. لازم به ذکر است که منظور از تشکیل رسوب آسفالتین، تشکیل یک فاز شبیه به جامد است و در این جا تکنیک‌های ذکر شده ظهور چنین فازی را ارائه می‌دهند. برخلاف آنچه تصور می‌شود، لخته شدن، یک حالتی از تجمع است که آسفالتین‌ها هنوز در فاز محلول هستند. در روش‌های بالا از تغییرات برخی خواص فیزیکی در به دست آوردن نقطه شروع رسوب استفاده شده است.

روش انتخابی در این پژوهش، روش ویسکومتری می‌باشد. در این پژوهش در نظر است مقادیر مختلف از بازدارنده‌های تولوئن را به نمونه نفت اضافه نموده و با استفاده از روش ویسکومتری تأثیر بازدارنده‌های مختلف را مشاهده نماییم. در اینجا تغییرات ویسکوزیته نمونه نفت آسفالتینی با عامل رسوب‌دهنده نرمال هپتان اندازه‌گیری می‌شود. روش ویسکوزیته در تعیین نقطه شروع برای نفت‌های سبک و سنگین قابل کاربرد می‌باشد، در صورتی که روش‌های دیگر را نمی‌توان برای هر دو نمونه نفت سبک و سنگین به کاربرد [۱۶]. روش ویسکوزیته بر اساس رفتار کلوئیدی آسفالتین‌ها در نفت خام استوار است.

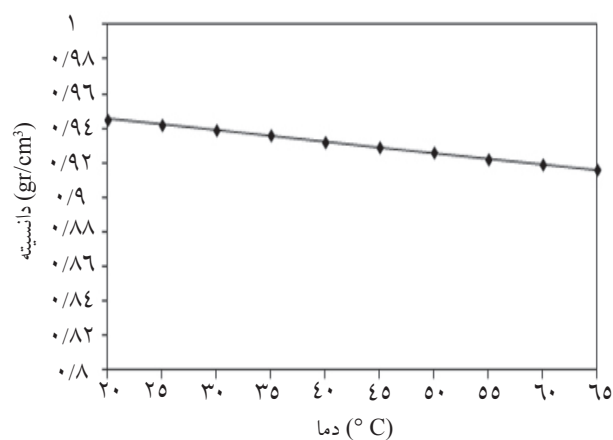
اسکوبیدو و منصوری تغییرات ویسکوزیته نفت خام را در اثر افزایش حلال رسوب‌دهنده مورد مطالعه قرار داده و در تحقیق خود به این نتیجه رسیدند که نقطه‌ای بر روی این منحنی وجود دارد که تغییرات ویسکوزیته به شکل شدیدی افزایش می‌یابد. این نقطه به عنوان شروع رسوب در نظر گرفته می‌شود [۱۶].

مقدار حلال رسوب‌دهنده برای تعیین نقطه شروع آسفالتین، به نوع نفت خام و میزان رزین بستگی دارد. علت افزایش

1. Light Scattering  
2. Stabinger Viscometer



شکل ۱- تغییرات ویسکوزیته نمونه نفتی با دما



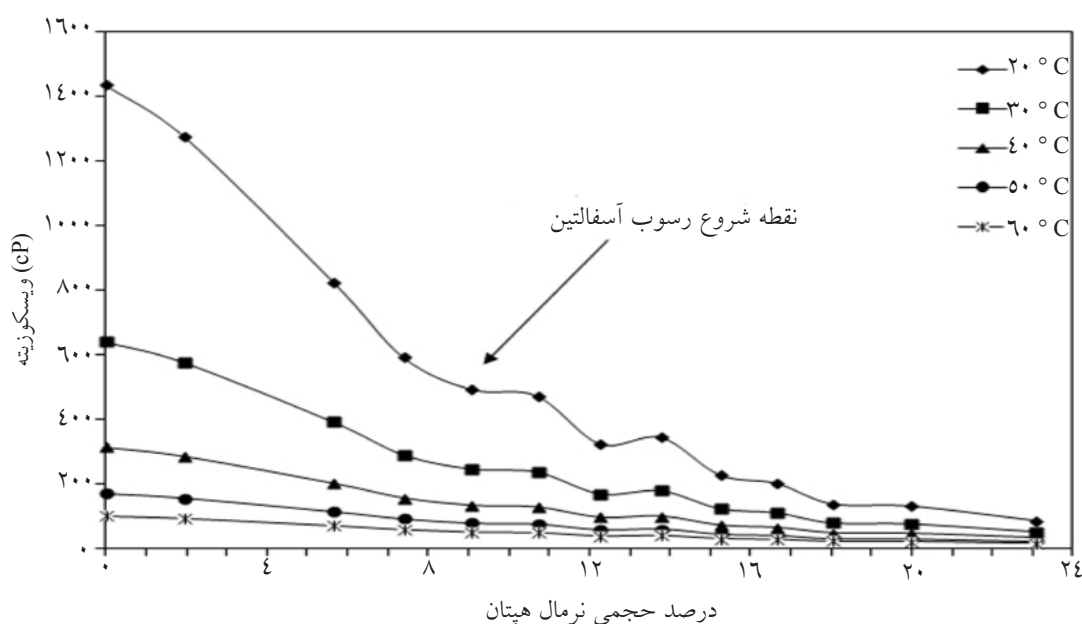
شکل ۲- تغییرات دانسیته نمونه نفتی با دما

جدول ۱- ساختار شیمیایی بازدارنده‌های مورد مطالعه

نام باز دارنده	ساختار شیمیایی
تولوئن	<chem>Cc1ccccc1</chem>
دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCCc1ccc(cc1)S(=O)(=O)O</chem>
دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه دار	<chem>CCCC(C)CCCC(C)CCCC(C)c1ccc(cc1)S(=O)(=O)O</chem>

جدول ۲- خصوصیات بازدارنده‌های مورد مطالعه

بازدارنده	درصد اکتیو آنیونیک	اسیدیته mgr (KOH)/gr	درصد روغن آزاد	درصد سولفوریک اسید آزاد	جرم مولکولی (gr/grmol)	درصد آب
Linear DBSA	۹۶/۴	۹/۱۸۳	۱/۸۹	۱/۳۵	۳۲۲	۰/۴۱
Branched DBSA	۹۶	۱۸۰	۲/۲	۱/۸	۳۲۱	-
تولوئن	-	-	-	-	۹۲/۱۴	-
روش آزمون	ISO2271	ISIRI3178/23	ISRI3513	-	-	ISO4317



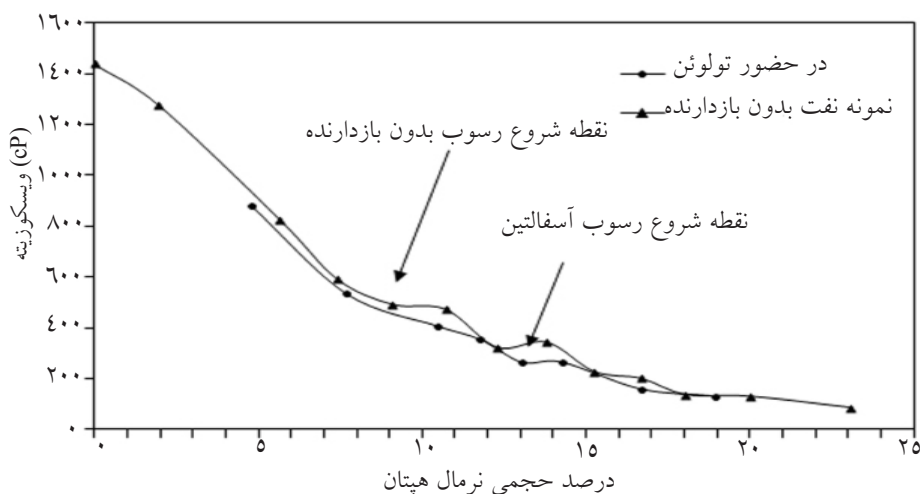
شکل ۳- تعیین نقطه شروع آسفالتین نمونه نفت اصلی در دماهای مختلف

#### اثر حلال‌های آروماتیک

آسفالتین‌ها ذاتاً قطبی هستند و به‌همین دلیل هنگامی که ذرات کلوئیدی آسفالتین‌ها در یک مایع غیر قطبی همانند نفت خام پراکنده می‌شوند، در صورت عدم حضور عامل پایدارکننده، ذرات لخته می‌شوند و رسوب آسفالتین تشکیل می‌گردد. بنابراین، طبیعی است که انتظار داشته باشیم پایداری آسفالتین‌ها با اضافه کردن حلال‌های آروماتیک مانند تولوئن، بنزن و زایلن تحت تأثیر قرار گرفته و باعث پایداری بیشتر مایسل‌های آسفالتین و جلوگیری از فرآیند رسوب کردن آسفالتین‌ها شود.

اگر چه تولوئن آسفالتین‌ها را حل می‌کند، ولی برای بازدارندگی رسوب اثر ضعیفی دارد. دلیل این امر آن است که تولوئن گروه‌های قطبی ندارد و تأثیر هر بازدارنده توسط برهم کنش‌های اسید-باز آن که باعث جذب بازدارنده روی سطح مولکول آسفالتین می‌شود، تعیین می‌گردد [۸، ۱۰ و ۱۱]. به این منظور تعدادی آزمایش برای تعیین اثر تولوئن بر جلوگیری از رسوب آسفالتین نمونه نفتی انجام گرفت. همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، میزان ۲/۰۲ درصد وزنی تولوئن، نقطه شروع رسوب آسفالتین را از ۹/۰۹ درصد حجمی نرمال هپتان (۰/۱۱ cc n C<sub>7</sub>/gr oil) به ۱۳/۰۴ درصد حجمی نرمال هپتان (۰/۱۵ cc n C<sub>7</sub>/gr oil) تغییر می‌دهد.

از این نقطه به بعد افزایش تشکیل ذرات معلق در نمونه مشاهده می‌شود که با افزایش نرمال هپتان به نمونه، مقدار رسوب آسفالتین پس از نقطه ته‌نشینی به سرعت افزایش پیدا می‌کند و میزان ذرات معلق موجود در نمونه به بیشترین مقدار خود می‌رسد. با افزایش غلظت نرمال هپتان، قطر کلوئیدها افزایش یافته و اثرات هیدرودینامیک اهمیت پیدا می‌کند. تنش‌های برشی دستگاه ویسکومتر در طول اندازه‌گیری ویسکوزیته، سبب تجزیه کلوئیدهایی با قطر بزرگ می‌شود. این موضوع رفتار نامنظم ویسکوزیته بعد از نقطه شروع رسوب را توجیه می‌کند. همچنین همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، نقطه شکست در دماهای بالاتر از ۲۰°C نیز به ازای ۰/۱۱ cc n C<sub>7</sub>/gr oil اتفاق می‌افتد. بنابراین چنین استنباط می‌شود که با تغییر دما، در محدوده دمایی ۲۰ تا ۶۰°C نقطه شروع رسوب، تغییر نمی‌کند. ویو و همکاران پیشنهاد کردند که با افزایش دما به علت کاهش دانسیته، پارامتر حلالیت آسفالتین کاهش یافته و تمایل برای رسوب کردن افزایش می‌یابد [۱۸]. در مورد نمونه نفت مورد مطالعه در این پژوهش، مشاهده گردید که با افزایش دما، دانسیته نمونه نفتی به میزان کمی کاهش می‌یابد، (شکل ۲). بنابراین انتظار داریم که پارامتر حلالیت آسفالتین‌ها در محدوده ۲۰ تا ۶۰°C ثابت بماند و نقطه شروع با افزایش دما تغییر نکند.

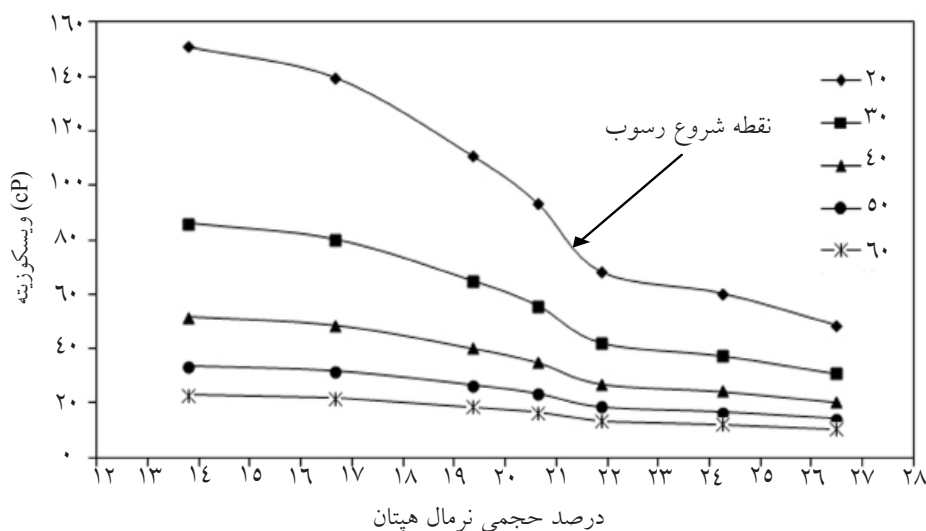


شکل ۴- تغییر نقطه شروع رسوب آسفالتین توسط تولوئن با غلظت ۲/۰۲ درصد وزنی در دمای ۲۰°C

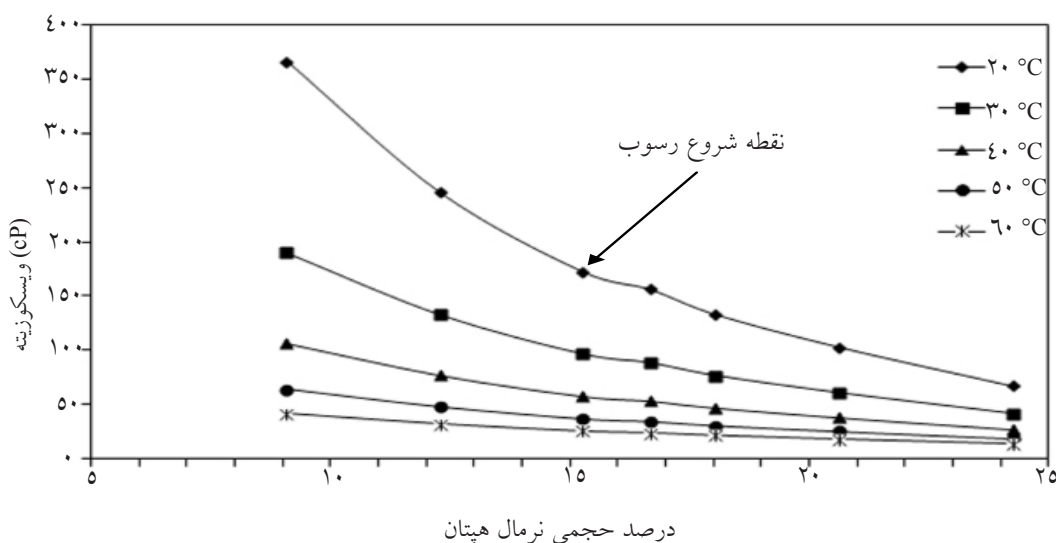
#### تأثیر بازدارنده‌های آمفیفیل<sup>۱</sup>

آمفیفیل‌های حلال در نفت به علت داشتن گروه‌های قطبی و هم‌چنین زنجیر هیدروکربنی (غیرقطبی)، نسبت به آروماتیک‌ها اثر بیشتری بر جلوگیری از رسوب آسفالتین دارد. بنابراین بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی و دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه دار به دلیل قطبیت گروه  $(SO_3H)$  تأثیر ویژه‌ای بر جلوگیری از رسوب آسفالتین دارد. شکل ۷، تأثیر بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی را بر جلوگیری از رسوب آسفالتین نشان می‌دهد. آزمایش‌های تعیین معیار مقایسه ۱۰۰٪، نشان می‌دهد غلظت ۰/۴۹٪ وزنی دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی، معیار مقایسه بازدارندگی را به ۱۰۰٪ می‌رساند (جدول ۳).

به منظور مقایسه قدرت بازدارندگی بازدارنده، معیاری به صورت تفاضل نقطه شروع در حضور بازدارنده و نقطه شروع در غیاب بازدارنده تقسیم بر نقطه شروع در غیاب بازدارنده تعریف می‌شود. معیار مقایسه برای بازدارنده‌های مختلف را عدد ۱۰۰٪ در نظر می‌گیریم. در این مطالعه از این معیار برای مقایسه قدرت بازدارندگی استفاده شده است. بنابراین یک سری آزمایش برای تعیین معیار مقایسه ۱۰۰ انجام شده که نتایج آن در شکل‌های ۵ و ۶ و هم‌چنین جدول ۳ مشاهده می‌شود. بنابراین استفاده از تولوئن با غلظت ۲/۷۷٪، معیار مقایسه بازدارندگی را به ۱۰۰٪ می‌رساند. جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت تولوئن، میزان بازدارندگی افزایش پیدا می‌کند.



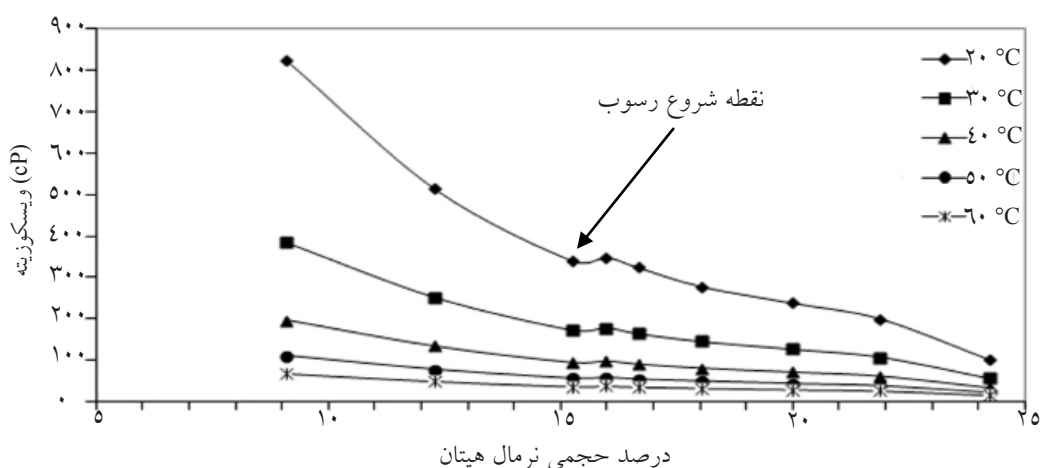
شکل ۵- تعیین نقطه شروع نمونه نفت به همراه تولوئن با غلظت ۴ درصد وزنی در دماهای مختلف



شکل ۶- تعیین نقطه شروع نمونه نفت به همراه تولوئن با غلظت ۲/۷۳ درصد وزنی در دماهای مختلف

جدول ۳- مقایسه بین قدرت بازدارنده‌های مورد مطالعه

بازدارنده	غلظت	نقطه شروع رسوب آسفالتین cc nc <sub>7</sub> /gr oil	معیار مقایسه بازدارندگی بر حسب درصد
تولوئن	۲/۰۲	۰/۱۶۶	۵۱
	۲/۷۳	۰/۲۱۲	۹۲/۷
	۲/۷۷	۰/۲۲	۱۰۰
	۴	۰/۳۱۷	۱۸۸
دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی	۰/۴	۰/۱۹۹	۸۰
	۰/۴۹	۰/۲۲	۱۰۰
	۰/۶۳	۰/۲۵	۱۲۷/۳
دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه دار	۰/۴۳	۰/۱۹۶	۷۴/۸
	۰/۵۶	۰/۲۲	۱۰۰
	۰/۶۸	۰/۲۴	۱۱۸/۲

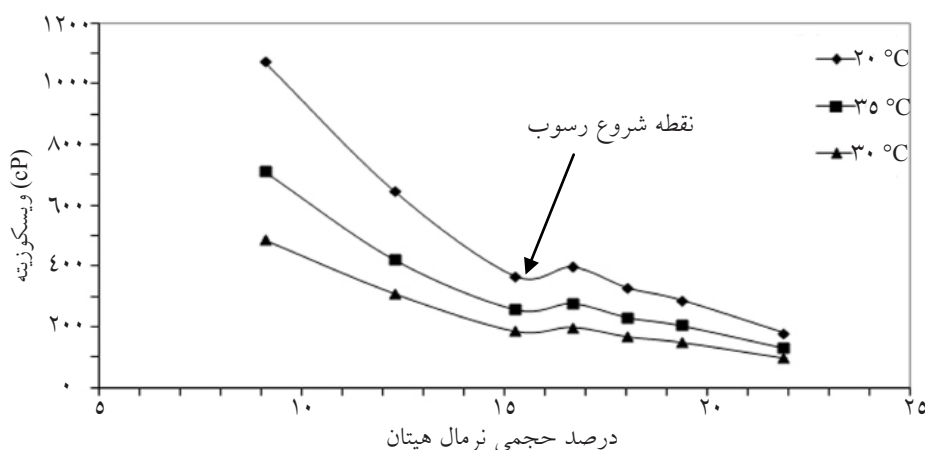


شکل ۷- تعیین نقطه شروع نمونه نفت به همراه دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی با غلظت ۰/۴ درصد وزنی در دماهای مختلف

هیدروکربنی در بازدارنده‌ها، بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه‌دار مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۸، این موضوع را نشان می‌دهد.

قرار گرفتن زنجیر هیدروکربنی به همراه گروه اسیدی قطبی SO<sub>3</sub>H، قدرت بازدارنده را به میزان زیادی نسبت به تولوئن افزایش می‌دهد [۸-۱۱]. برای بررسی اثر شاخه‌دار شدن زنجیر





شکل ۸- تعیین نقطه شروع نمونه نفت به همراه دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه دار با غلظت ۰/۴۳ درصد وزنی در دماهای مختلف

### نتیجه گیری

دو عامل مهم در پایدار کردن آسفالتین ها به وسیله آمفیفیل ها وجود دارد:

- ۱- جذب سطحی آمفیفیل بر سطح آسفالتین
- ۲- استقرار یک لایه پایدار آلکیل در اطراف مولکول های آسفالتین. انحلال آسفالتین ها توسط حلال های آروماتیکی سبب کاهش قدرت بازدارندگی آروماتیکی ها می شود. آمفیفیل های حلال در نفت به علت داشتن گروه های قطبی و هم چنین زنجیر هیدروکربنی (غیر قطبی)، نسبت به آروماتیکی ها اثر بیشتری بر جلوگیری از رسوب آسفالتین دارد. قدرت اسیدی گروه  $SO_3H$  در بازدارنده های دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی و شاخه دار، سبب افزایش بازدارندگی نسبت به تولوئن می شود که این امر به دلیل برهم کنش اسید - باز،  $H^+$  و آسفالتین ها می باشد. هم چنین قرار گرفتن زنجیر هیدروکربنی بر این ترکیبات، سبب می شود بازدارنده به صورت پلی مابین محیط قطبی (مایسل های آسفالتین) و محیط غیر قطبی (بالک نفت) عمل کند. این مسأله سبب می شود غلظت های بیشتری از نرمال هپتان برای ناپایداری مورد نیاز باشد. هم چنین کاهش طول زنجیر هیدروکربنی به واسطه شاخه دار شدن و ممانعت فضایی بین گروه های متیل، سبب کاهش قدرت بازدارندگی دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه دار، سبب کاهش میزان بازدارنده مؤثر در نفت خام شده و بازدارنده به صورت منومری در فاز توده نفت افزایش می یابد و کمتر جذب مولکول های آسفالتین می شود.

غلظت ۰/۴۳ از این بازدارنده نقطه شروع را به  $0.196 \text{ cc nc/gr oil}$  افزایش می دهد. معیار مقایسه بازدارندگی، در این غلظت ۰/۷۴/۸ می باشد و براساس آزمایش های تعیین معیار مقایسه، در غلظت ۰/۵۶ درصد وزنی، معیار مقایسه بازدارندگی به ۱۰۰٪ می رسد. جدول ۳ میزان بازدارندگی بازدارنده های مختلف را بر اساس معیار مقایسه بازدارندگی نشان می دهد. براساس این جدول، کاهش قدرت بازدارندگی دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه دار نسبت به دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی، در نگاه اول به کاهش طول زنجیر هیدروکربنی در اثر شاخه دار شدن مربوط می باشد. چانگ و فاگلر مشاهده کردند که با کاهش طول زنجیر هیدروکربنی آمفیفیل ها، کارایی آن ها در پایدار کردن آسفالتین ها کمتر می شود و آمفیفیل ها با زنجیر کوتاه نمی توانند مولکول های آسفالتین را به حالت کلئیدی در آورند. زیرا یک لایه پایدار فضایی تشکیل می دهند که می تواند به همراه آسفالتین ها ته نشین شود [۱۰]. اثر اصلی شاخه دار شدن زنجیر هیدروکربنی، ممانعت گروه های فضایی متیل در جذب بازدارنده ها بر روی مایسل های آسفالتین می باشد. ممانعت فضایی گروه متیل در زنجیر هیدروکربنی دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه دار، سبب کاهش میزان بازدارنده مؤثر در نفت خام شده و بازدارنده به صورت منومری در فاز توده نفت افزایش می یابد و کمتر جذب مولکول های آسفالتین می شود.

### مراجع

- [1]. Firoozabadi A., *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*, McGraw-Hill, USA, 1999.
- [2]. Islam M. R., "Role of asphaltene on oil recovery and mathematical modeling of asphaltene properties", In: Yen,

pp. 249–298, 1994.

T.F., Chilingarian, G.V. (Eds.), *Asphaltene and Asphalts*, 1. Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands,

[3]. Kokal S. L. & Sayegh S. G., “*Asphaltenes: The Cholesterol Of Petroleum*”. SPE 29787, Middle East Oil Show, 11-14 March, Bahrain, 1995.

[4]. Leontaritis K. J. & Mansoori G. A., “*Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model*”, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 4-6 February 1987, San Antonio, Texas.

[5]. Yadollah M., Martin G. C, Zhang X. and Shaw J. M., “*Asphaltene phase behavior: prediction at a crossroads*”, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 228-229, pp. 21–26, 2005.

[6]. Mullins O. C, Sheu E. Y, Hammami A. and Marshall A. G., *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, NY: Springer, New York, 2007.

[7]. Ramos A. C. S., *Asfaltenos em petroleos brasileiros : agregação em solventes aromaticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões*, Campinas, 275p. Tese (Doutorado) -Faculdade de Engenharia Qui'mica. Universidade Estadual de Campinas, 2001.

[8]. Al Sahhaf T. A., Fahim M. A., & Elkilani, A. S., “*Retardation of Asphaltene Precipitation by Addition of Toluene, Resins, deasphalted oil and surfactant*”, *Fluid Phase Equilibria*, pp. 194-197, 1045-1057, 2002.

[9]. Gonzalez G. and Middea A., “*Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles*”, *Colloids and Surfaces*, Vol. 52, pp. 207-217, 1991.

[10]. Chang C. L. and Fogler H. S., “*Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles: 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization*”, *Langmuir*, Vol. 10, pp. 1749-1757, 1994a.

[11]. Chang C. L. and Fogler H. S., “*Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 2. Study of the Asphaltene-Amphiphile Interactions and Structures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering Techniques*”, *Langmuir*, Vol. 10, pp. 1749-1757, 1994b.

[12]. 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.

[13]. Boukherissa M., Mutelet F., Modarressi A, Dicko A., Dafri D. and Rogalski M., “*Ionic Liquids as Dispersants of Petroleum Asphaltenes*”, *Energy & Fuels*, Vol. 23, pp. 2557–2564, 2009.

[14]. Ghouloum E. F., Al-Qahtani M. and Al-Rashid A., “*Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs*”, *J. Pet. Sci. Eng*, Vol. 70, pp.99-106, 2010.

[15]. Mohammadi M., Akbari M., Fakhroueian Z., Bahramian A., Azin R. and Arya SH., “*Inhibition of Asphaltene Precipitation by,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  and  $ZrO_2$  Nanofluids*”, *Energy & Fuels*, Vol. 25, pp. 3150–3156, 2011.

[16]. Escobedo J. and Mansoori G. A., “*Theory of viscosity as a criterion for determination of onset of asphaltene flocculation*”, SPE 28729, Texas, 20–26 Aug. 1996.

[17]. Mousavi-Dehghani S. A., Riazi M. R., Vafaie-Sefti M. and Mansoori G. A., “*An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations*”, *J. Petrol. Sci. Eng.*, Vol. 42, pp. 145–156, 2004.

[18] Wu J., Prausnitz J. M. and Firoozabadi A., “*Molecular thermodynamics of asphaltene precipitation in reservoir fluids*”, *AIChEJ*, Vol. 44(1), pp. 197-209, 2000.