

بررسی عملکرد ترکیبات بازدارنده آلکیل بنزنی بر کنترل تشکیل لخته‌های آسفالتنی سه نمونه نفتی ایران

پژوهش نفت

سال بیستم
شماره ۶۱
صفحه ۲۸-۱۶، ۱۳۸۹

علیرضا سلیمانی نظر

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی

asolaimany@eng.ui.ac.ir

واژه‌های کلیدی: آسفالتن، ترکیبات بازدارنده، طیف سنجی مادون قرمز نزدیک، نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی

چکیده

اثر آمفیفیل‌های بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید (DBSA) و دودسیل رزورسینول (DR) از مشتقات آلکیل بنزنی برای کنترل نقطه شروع تشکیل فاز جامد بر سه نمونه نفت خام ایران مورد بررسی تجربی قرار گرفتند. در این بررسی تکنیک طیف سنجی مادون قرمز نزدیک در تعیین نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در حضور و یا غیاب ترکیبات بازدارنده، در غلظت‌های مختلف به روش تیتراسیون با عامل رسوب دهنده نرمال هپتان به کار گرفته شد. جابجایی نقطه تشکیل به دلیل حضور ترکیب بازدارنده به عنوان شاخصی در تأخیراندازی تشکیل آسفالتن و پایدارسازی نمونه‌ها به کار گرفته شد. ارتباط بین پارامترهای ساختاری آسفالتن و جابجایی نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در نمونه‌های نفتی در حضور ترکیبات بازدارنده برقرار شد. ترکیب دودسیل بنزن سولفونیک اسید مؤثرتر از دودسیل رزورسینول در کنترل نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی سه نمونه نفت خام ارزیابی شد. به کارگیری غلظت‌های ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm از ترکیب دودسیل بنزن سولفونیک اسید در هر سه نمونه نقش کنترلی مناسبی ایفا می‌کند. در غلظت‌های بالا از این دو بازدارنده، فرایند افزایش جابجایی نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی، روند کاهشی نشان می‌دهد.

مقدمه

در حین تولید نفت خام مشکلاتی می‌تواند رخ دهد که تشکیل رسوبات آسفالتنی یکی از سخت‌ترین موارد قابل کنترل آنست. عامل بروز چنین مشکلی، تمایل برش آسفالتن به تشکیل خوشه‌های بزرگ است. این خوشه‌ها می‌توانند تا مرحله رسوب رشد کنند. رسوب آسفالتن ممکن است خلل و فرج سنگ‌های مخازن را پر کند و لوله‌های حلقه چاه و دیگر تجهیزات را مسدود کند. تخریب مخازن، افت تولید و تخریب تجهیزات، برخی از نتایج رسوب آسفالتن می‌باشد.

از روش‌های متعددی برای فائق آمدن بر مشکل رسوب آسفالتن استفاده می‌شود. در بین این روش‌ها تزریق ترکیباتی که بتوانند از پدیده رسوب جلوگیری کنند، اخیراً متداول شده است. هرچند چگونگی تأثیر گذاری این ترکیبات به درستی روشن نیست ولی باور کلی بر این است که این مواد شیمیایی به روش مشابه با رزین‌ها، آسفالتن را تعلیق و آن‌ها را در محلول پایدار می‌کنند. آمفیفیل‌های متعددی

در این مقاله بررسی عملکرد ترکیبات بازدارنده با توجه به توانایی آنها در جابجا کردن نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتن در آزمایش تیتراسیون توسط عامل رسوب‌دهنده صورت می‌گیرد. سپس کارایی دو ترکیب بازدارنده بر سه نمونه نفت خام با استفاده از تکنیک طیف‌سنجی نوری توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز نزدیک انجام می‌شود.

مطالعات آزمایشگاهی

نمونه‌های نفتی و مواد شیمیایی

بررسی تجربی کنترل رسوب آسفالتن توسط بازدارنده‌های شیمیایی بر روی سه نمونه نفتی از چاه‌های میدین نفت خیز جنوب در شرایط اتمسفریک به عمل آمد. نمونه‌های نفت خام عبارتند از: ۱- اهواز بنگستان ۲- مارون ۳- منصوری. در جدول ۱ برخی از مشخصات نمونه‌های نفتی آورده شده است. جدول ۲ نیز مقادیر آروماتیسیته و تمایل تشکیل تجمع خوشه‌های آسفالتنی در آسفالتن‌های استخراج شده از سه نمونه نفتی مورد مطالعه را نشان می‌دهد [۱۵]. این نتایج از تابش پرتو ایکس بر آسفالتن‌های استخراج شده به دست آمده‌اند. کمیت‌های f_p و M به ترتیب مقادیر آروماتیسیته و تمایل به تشکیل خوشه‌های آسفالتنی را نشان می‌دهد. عامل رسوب‌دهنده در این تحقیق، نرمال هپتان با خلوص بالا است. در این تحقیق از ترکیبات شیمیایی بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید^۱ و دودسیل رزورسینول^۲ شرکت Aldrich استفاده شده است. ساختمان شیمیایی این دو ترکیب نیز در جدول ۳ آمده است.

مراحل تجربی

تعیین نقطه شروع تشکیل فاز جامد در حضور و یا عدم حضور ترکیبات بازدارنده در غلظت‌های مختلف به عنوان شاخص ارزیابی پایداری نمونه‌ها مورد نظر قرار گرفت. نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی با تیتراسیون نمونه‌های نفتی توسط عامل رسوب‌دهنده نرمال هپتان و اندازه‌گیری میزان جذب نوری با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز نزدیک، مورد ارزیابی قرار گرفت. با افزودن

در پایدارسازی آسفالتن مورد بررسی قرار گرفته‌اند. لیکن مشتقات آلکیل بنزنی آمفیفل‌ها بیشتر مورد مطالعه بوده‌اند.

چانگ و فاگلر مشتقات آلکیل بنزنی آمفیفل‌ها را به منظور بررسی برهمکنش‌های آسفالتن-آمفیفل مورد استفاده قرار دادند و ارتباطی بین تأثیرگذاری این ترکیبات در پایدار سازی آسفالتن در حلال‌های آلکانی برقرار کردند [۱]. آنها دریافتند که تأثیرگذاری یک آمفیفل به عنوان یک پایدار کننده، به استحکام برهم‌کنش‌های آسفالتن-آمفیفل و همچنین به طول دم آلکیلی آمفیفل بستگی دارد. بلندی طول دم، عاملی است که ظرفیت آمفیفل برای ایجاد لایه پایدار کننده اطراف ذرات آسفالتن را نشان می‌دهد. اخیراً لئون و همکارانش جذب سطحی دسته‌ای از مشتقات آلکیل بنزنی آمفیفل‌ها را بر ذرات آسفالتن مورد مطالعه قرار داده‌اند و مستقیماً جذب سطحی را به عملکرد آمفیفل‌ها به عنوان عوامل پایدار کننده، ارتباط داده‌اند [۲ و ۳]. مطالعات آنها نشان داد که فعالیت آمفیفل‌ها به حداکثر مقدار آمفیفل جذب شده بر روی سطح آسفالتن ارتباط دارد. همچنین آنها دریافتند که فرایند جذب سطحی آمفیفل‌ها از نرمال هپتان بر ذرات آسفالتن در دو مرحله رخ می‌دهد. در مرحله اول آمفیفل‌ها به‌طور مستقل بر سطح آسفالتن جذب سطحی می‌شوند و در مرحله دوم برهمکنش بین آمفیفل‌های جذب شده دائمی شده و توده‌های تجمع شده از این ترکیبات موسوم به مایسل‌های^۱ سطحی بر سطوح، شروع به تشکیل می‌کنند [۲ و ۳].

مروری بر معرفی و مکانیزم تأثیرگذاری ترکیبات بازدارنده بر پدیده تشکیل رسوب آسفالتن و یا کنترل ته‌نشینی آن توسط محققین قبلی به‌کار گرفته شده است [۴]. روش طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک، توسط محققینی برای ارزیابی فعالیت بازدارنده‌ها بر سطح آسفالتن، پدیده خوشه شدن آسفالتن و تعیین نقطه شروع تشکیل رسوب مورد استفاده قرار گرفته شده است [۱۴-۵]. این روش برای مطالعه پدیده خوشه شدن آسفالتن و ارزیابی فشار شروع تشکیل لخته‌های آسفالتن در نمونه‌های نفت خام زنده و مدل در نتیجه کاهش فشار نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰].

1. Micelles
2. Dodecylbenzenesulfonic Acid
3. Dodecylresorcinol

جدول ۱- برخی از مشخصات نمونه‌های نفتی [۱۵]

نفت خام	°API	عدد اسیدی (mg KOH/gr) مطابق استاندارد ASTM D-2896	عدد بازی (mg KOH/gr) مطابق استاندارد ASTM D-2896
(نمونه شماره ۱) بنگستان اهواز	۲۳/۸	۰/۱۳	<۰/۰۵
(نمونه شماره ۲) مارون	۳۲/۳	۰/۱	<۰/۰۵
(نمونه شماره ۳) منصور	۲۶/۶	۰/۱۲	<۰/۰۵

جدول ۲- آروماتیسیت و پارامتر تمایل به تشکیل خوشه آسفالتن استخراج شده سه نمونه نفت خام ایران [۱۵]

پارامتر	آسفالتن نمونه شماره ۱	آسفالتن نمونه شماره ۲	آسفالتن نمونه شماره ۳
f_a	۰/۱۶	۰/۲	۰/۱۱
M	۹/۰	۶/۶	۸/۳

جدول ۳- ترکیبات بازدارنده مورد استفاده در این تحقیق

ترکیب شیمیایی بازدارنده	مخفف	ساختمان شیمیایی
دودسیل بنزن سولفونیک اسید	DBSA	$n-C_{12}H_{25}SO_3H$
دودسیل رزورسینول	DR	$n-C_{12}H_{25}OH$

حاوی ترکیبات سنگین آسفالتنی در طول موج حدود ۱۶۰۰ نانومتر به دست آورد، زیرا جذب هیدروکربن‌ها در این ناحیه حداقل است و در این منطقه از طیف مادون قرمز نزدیک، کمترین اغتشاش در اندازه‌گیری وجود دارد [۱۴]. بنابراین تغییرات مقادیر جذب نور در طول موج ۱۶۰۰ نانومتر در تیتراسیون توسط عامل رسوب دهنده، مبنای اندازه‌گیری نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتن قرار گرفت.

آماده سازی محلول

محدوده نسبتاً وسیعی از نسبت نرمال هپتان به هر گرم نمونه نفت خام برای یافتن نقطه دقیق شروع تشکیل رسوب، بایستی مورد بررسی قرار گیرند. با توجه به مراحل شستشوی سل دستگاه و انجام تنظیمات دستگاه، انجام هر آزمایش بر روی نمونه‌های آماده شده حداقل به ۲۰ دقیقه زمان نیاز دارد. همچنین مراحل تهیه نمونه‌های رقیق سازی، اختلاط و ... نیز بسیار وقت گیر است بنابراین انجام

ترکیبات نرمال آلکانی سبک نظیر نرمال هپتان به نمونه نفتی، بخشی از ترکیبات سنگین آسفالتنی رسوب میکنند. افزایش بیشتر نرمال هپتان سبب خروج بیشتر ترکیبات آسفالتنی از فاز مایع و حضور آن به صورت فاز جامد می‌شود.

دستگاه و شرایط آزمایش

طیف مادون قرمز نزدیک در محدوده‌ی طول موج ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ نانومتر توسط دستگاه طیف سنج مادون قرمز نزدیک با مارک Jasco ژاپن مدل ۵۷۰-۷ با اندازه سل کوچک با طول مسیر پرتو نور ۰/۵ سانتیمتر در آزمایش‌ها صورت گرفت. آزمایش‌ها در شرایط دمایی محیط (۲۵ °C) انجام شدند. طیف‌های نوری بسیار زیادی در غلظت‌های مختلف از عامل رسوب دهنده و در حضور غلظت‌های متفاوتی از ترکیبات شیمیایی بازدارنده از رسوب آسفالتن برای هر سه نمونه نفت خام اندازه‌گیری شدند. اطلاعات مهمی را می‌توان با مطالعه مقادیر جذب یک مخلوط نفتی



شکل ۲- نحوه فیلتراسیون توسط فیلترهای سرنگی

نتایج و بحث

ارزیابی نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی

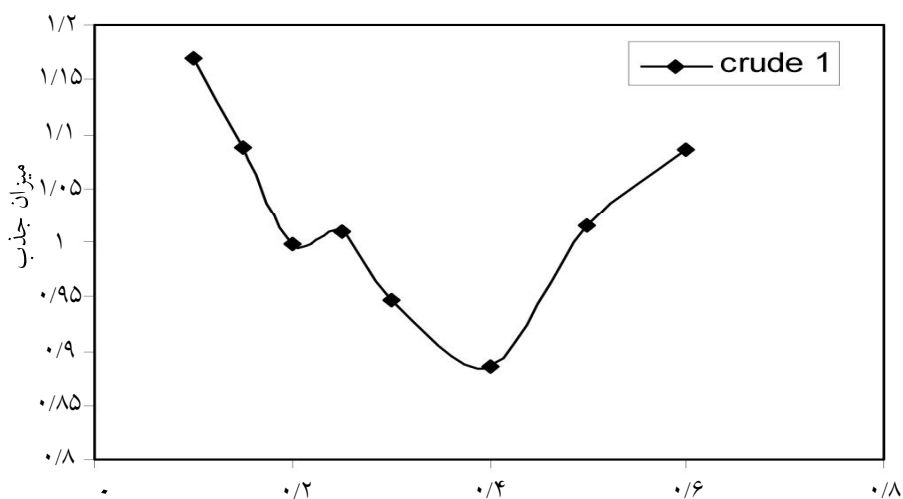
میزان جذب نمونه‌ها در مقایسه با محلول شاهد نرمال هپتان در طول موج 1600 nm ارائه شده‌اند. شکل‌های ۳ تا ۵ به ترتیب روند تغییرات میزان جذب نمونه‌های شماره ۱ تا ۳ را بدون استفاده از ترکیب بازدارنده در تیتراسیون توسط نرمال هپتان نشان می‌دهند. با افزایش نرمال هپتان به نمونه‌ها در ابتدا به دلیل رقیق شدن محلول، میزان جذب نمونه‌ها کاهش می‌یابد. در این محدوده رسوب آسفالتنی وجود ندارد. افزایش بیشتر حجم نرمال هپتان به نمونه‌ها باعث افزایش ناگهانی جذب مخلوط می‌شود. این افزایش در اثر ظاهر شدن فاز جامد آسفالتن در مخلوط می‌باشد. در واقع نقطه مینیمم منحنی بیانگر نقطه شروع تشکیل رسوب آسفالتن در هر یک از نمونه‌ها است (۷، ۱۰ و ۱۴). نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی به ترتیب برای نمونه‌های شماره ۱، ۲ و ۳ در نسبت حجمی ۰/۴، ۰/۱۵ و ۰/۸ سی سی نرمال هپتان به ازای یک گرم از نفت خام ظاهر می‌شود. در شکل‌های ۳ و ۵، نقطه مینیمم اولیه نشان دهنده وضعیت مخلوط در شرایط وجود خوشه‌های آسفالتنی به صورت دایمر محلول می‌باشد. به عبارت دیگر ترکیبات آسفالتنی از حالت مولکولی بدون خوشه به حالت تشکیل خوشه دو تایی محلول جابجا می‌شوند [۱۳]. از این رو عمق کاهش میزان جذب، بسیار کم است. با افزایش نرمال هپتان بیشتر به محلول، غلظت آسفالتن کاهش می‌یابد. در این شرایط مکانیزم اتصال ترکیبات آسفالتنی در محلول به صورت نفوذ مولکولی می‌باشد. نظر به اینکه نرمال هپتان باعث خروج آسفالتن از فاز محلول به فاز جامد می‌شود، جذب در نمونه با تشکیل اولین ذرات خارج از محلول به صورت فاز جامد به‌طور ناگهانی افزایش می‌یابد و تغییرات جذب

آزمایش بیش از ۵ تا ۸ نمونه در روز ممکن نبود. نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش تهیه می‌شدند. نمونه‌ها فرصت کافی و یکسانی یافتند تا وضعیت تعادلی بر آنها حاکم شود. تمامی نمونه‌های نفت خام مورد استفاده با روش تلفیقی سانتریفوژ و فیلتراسیون توسط فیلترهای سرنگی ویژه عاری از ذرات جامد انجام شد. در این روش ابتدا نمونه‌ها در شرایط 20000 rpm به مدت ۵ دقیقه برای جداسازی ذرات جامد موجود سانتریفوژ و سپس محلول جدا شده از ذرات جامد ته‌نشین شده با استفاده از فیلتر سرنگی مناسب، تحت عمل فیلتراسیون قرار گرفت. مهم‌ترین عامل در به‌کارگیری اینگونه فیلترها، انتخاب جنس مناسب فیلتر می‌باشد. وجود ترکیبات آروماتیکی در نفت، تأثیر شدیدی بر انحلال فیلترها دارند. بنابراین جنس فیلتر در مقابل این ترکیبات بایستی مقاوم باشد و حین فیلتراسیون در نفت خام حل نشود. در این تحقیق از فیلترهای سلولزی احیاء شده با اندازه خلل و فرج $0/45$ میکرون ساخت شرکت Chromafil و با نام تجاری RC $25/45$ استفاده شد. با توجه به مشخصات ارائه شده توسط سازنده، این فیلترها در برابر ترکیبات نفتی و حلال‌های آروماتیکی مقاوم می‌باشند. شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب تصاویری از نمونه‌های فیلتر و نحوه فیلتراسیون را نشان می‌دهند.

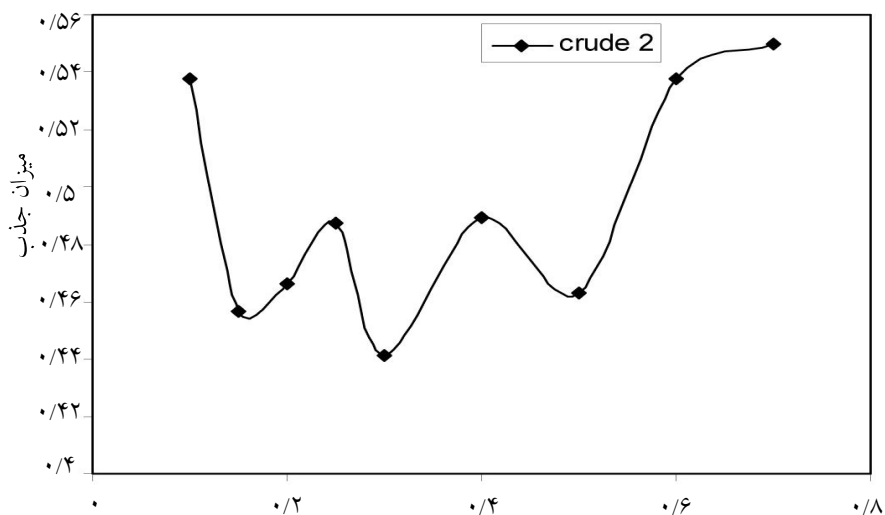
ترکیبات بازدارنده جامد حلالیت خوبی در نرمال هپتان ندارند و به همین دلیل ابتدا مقدار مورد نیاز بازدارنده (برای تهیه غلظت مورد نظر در محلول نسبت به یک گرم از نمونه نفت خام) در یک صد میکرولیتر از تولوئن حل و سپس به نمونه‌ها اضافه شدند.



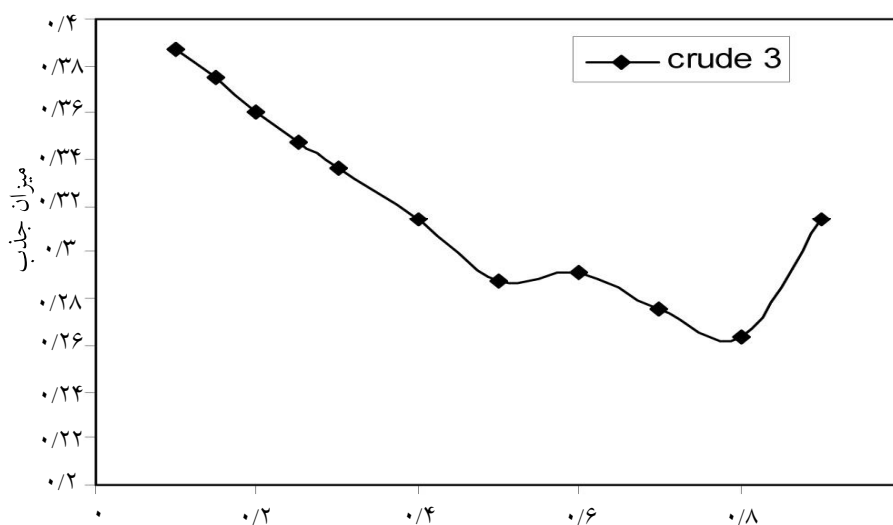
شکل ۱- فیلترهای سرنگی برای فیلتراسیون نمونه‌های نفتی محتوی ذرات جامد



شکل ۳- تغییرات میزان جذب حین تیتراسیون بر حسب حجم هپتان اضافه شده به ازای گرم نفت خام یک در طول موج ۱۶۰۰ nm نسبت حجم هپتان (cc) به گرم نفت خام



شکل ۴- تغییرات میزان جذب حین تیتراسیون بر حسب حجم هپتان اضافه شده به ازای گرم نفت خام دو در طول موج ۱۶۰۰ nm نسبت حجم هپتان (cc) به گرم نفت خام



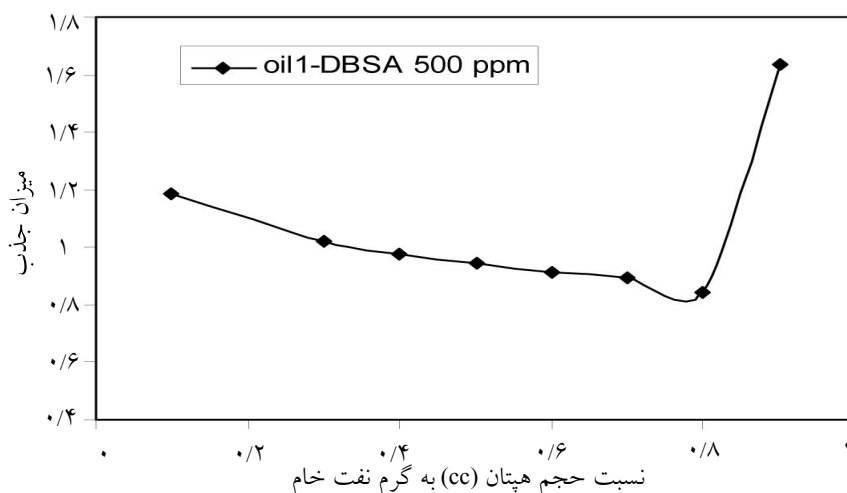
شکل ۵- تغییرات میزان جذب حین تیتراسیون بر حسب حجم هپتان اضافه شده به ازای گرم نفت خام سه در طول موج ۱۶۰۰ nm نسبت حجم هپتان (cc) به گرم نفت خام

در مخلوط با نرمال هپتان، ابتدا به دلیل رقیق شدن، میزان جذب روندی نزولی خواهد داشت. با افزایش حجم عامل رسوب دهنده، منحنی تغییرات میزان جذب بر حسب حجم نرمال هپتان روندی صعودی خواهد یافت. ظاهر شدن ترکیبات آسفالتنی جامد در حضور غلظت معینی از نرمال هپتان در مخلوط، سبب افزایش میزان جذب مخلوط خواهد شد. با افزایش بیشتر حجم نرمال هپتان، ترکیبات آسفالتنی بیشتری از فاز مایع به صورت جامد رسوب می‌کند و بنابراین روند جذب، روندی افزایشی خواهد بود. منحنی جذب ممکن است پس از یک مرحله صعودی مجدداً به صورت کاهشی تغییر کند. دلیل این موضوع افزایش خوشه‌های سنگین آسفالتن و پتانسیل رسوب آنها در محلول می‌باشد که سبب کاهش مقدار جذب مخلوط می‌شود. نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در مخلوط با حضور ppm ۵۰۰ از ترکیب بازدارنده برابر ۰/۸ سی سی هپتان به ازای یک گرم نفت خام می‌باشد (شکل ۶). افزایش غلظت ترکیب بازدارنده به ppm ۲۰۰۰ در مخلوط، نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی را به ۰/۵ سی سی هپتان به ازای یک گرم از نمونه نفت رسانده است (شکل ۷). همچنین تغییرات میزان جذب در غلظت‌های پایین‌تری از نرمال هپتان اضافه شده روندی کاهشی پس از مرحله افزایش از خود نشان داده است. به نظر می‌آید حضور بیشتر غلظت بازدارنده در مخلوط، سبب افزایش اندازه خوشه‌های آسفالتن تشکیل شده در مقایسه با حضور غلظت کمتر از ترکیب بازدارنده شده است. افزایش اندازه خوشه‌های آسفالتن عامل تغییرات کاهشی میزان جذب پس از مرحله افزایشی در مخلوط می‌شود. مکانیزم اصلی در کارایی خوب این ترکیب بازدارنده برهمکنش قوی از نوع اسیدی-بازی بین بخش گروه عاملی اسید سولفونیک بازدارنده و عوامل بازی موجود در ترکیب آسفالتن می‌باشد [۵]. همچنین بخش آلکیل مولکول بازدارنده به قدر کافی طویل است که بتواند ذرات کلئیدی آسفالتن را به صورت فضایی پایدار کند. افزایش غلظت ترکیب بازدارنده در مخلوط سبب کاهش میزان جذب در مرحله اولیه (منطقه کاهشی منحنی) در مقایسه با حضور غلظت‌های کمتر از ترکیب بازدارنده شده است. دلیل این تغییرات قابلیت

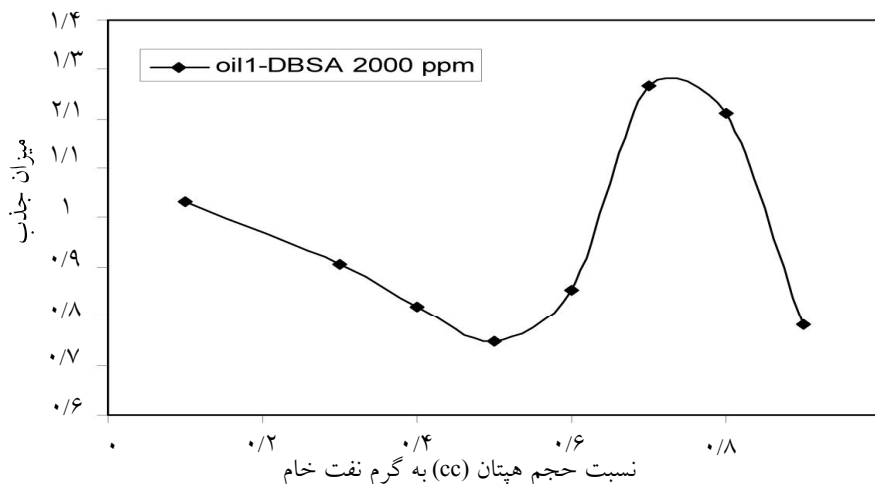
نیز قابل ملاحظه می‌باشد. پس از افزایش اولیه در میزان جذب، ممکن است با افزایش بیشتر نرمال هپتان نوساناتی در منحنی جذب مخلوط دیده شود. وجود هر مینیمم بعدی در صورتی که فرض بر این باشد که کلیه ذرات به صورت معلق در سیستم وجود دارند و مقدار بسیار ناچیزی از آنها در ته ظرف ته‌نشین شده‌اند، بیان‌کننده تشکیل خوشه‌های جامد دو تایی، سه تایی و چندتایی از ترکیبات آسفالتنی خارج از محلول می‌باشد. در واقع در اثر افزایش نرمال هپتان دو مکانیزم افزایش میزان جذب به دلیل ظاهر شدن ذرات بیشتر آسفالتن در مخلوط و کاهش میزان جذب به دلیل تشکیل خوشه جامد با یکدیگر رقابت می‌کنند. داده‌های جذب مادون قرمز نزدیک، فرایندهای متوالی تشکیل لخته‌های آسفالتین و تشکیل خوشه‌های بزرگتر و در نهایت پدیده ته‌نشینی فاز جامد سنگین شده را به خوبی نشان می‌دهد. مراحل تشکیل خوشه‌های متشکل از منورهای اولیه به صورت نوسانات نه چندان شدید در مقدار منحنی جذب و همچنین فرایند ته‌نشین شدن ذرات درشت فاز جامد به صورت کاهش شدید در مقدار جذب مخلوط قابل مشاهده است. به دلیل تفاوت در محتوای آسفالتن سه نمونه و همچنین نقش سه مکانیزم ظهور ذرات اولیه جامد، تشکیل خوشه و ته‌نشینی خوشه‌های درشت در ته سل با افزایش میزان نرمال هپتان به نمونه در شرایط بالاتر از نقطه شروع تشکیل رسوب، نتایج میزان جذب سه نمونه نفت خام با یکدیگر قابل مقایسه هستند. به هر حال نتایج به دست آمده از تحلیل‌های ساختاری آسفالتن سه نمونه نشان می‌دهد که تمایل بر تشکیل خوشه‌های درشت‌تر در نمونه‌های شماره ۱ و ۳ بیشتر از نمونه شماره ۲ می‌باشد [۱۵].

اثر بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید

دودسیل بنزن سولفونیک اسید در پایداری آسفالتن و تشکیل یک مخلوط پایدار نفتی به کار گرفته می‌شود [۵، ۸، ۱، ۱۶، ۱۷ و ۱۹]. نتیجه حاصل از تأثیر این ترکیب بازدارنده به عنوان نمونه در غلظت ppm ۵۰۰ بر کنترل رسوب آسفالتن نمونه شماره ۱، حین تیتراسیون با نرمال هپتان در شکل ۶ آمده است. هر غلظت مشخص از ترکیب بازدارنده



شکل ۶- منحنی تغییرات میزان جذب نمونه شماره ۱ برحسب حجم نرمال هپتان مورد استفاده برای تیتراسیون در حضور غلظت ۵۰۰ ppm از ترکیب بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید در طول موج ۱۶۰۰ نانومتر



شکل ۷- منحنی تغییرات میزان جذب نمونه شماره ۱ برحسب حجم نرمال هپتان مورد استفاده برای تیتراسیون در حضور غلظت ۲۰۰۰ ppm از ترکیب بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید در طول موج ۱۶۰۰ نانومتر

فعال موجود بر ساختمان آسفالتن را اشغال کنند و سبب تعلیق ذرات اولیه آسفالتن در مخلوط شوند. افزایش بیشتر غلظت ترکیب بازدارنده، پتانسیل خود خوشه شدن ترکیب بازدارنده با مکانیزم پیوند هیدروژنی را در مخلوط و بر سطح ذرات آسفالتن جامد موجود افزایش می دهد [۲۰]. در واقع در غلظت های بالاتر بازدارنده، تمایل بیشتر ترکیب بازدارنده به خود خوشه شدن به مراتب بالاتر از برهمکنش با ترکیب آسفالتن می باشد.

جدول ۲ نشان می دهد که قابلیت نمونه شماره ۱ برای خوشه شدن بسیار بالا است. بنابراین تمایل بالای آسفالتن نمونه شماره ۱ به خود خوشه شدن به همراه مکانیزم خود خوشه شدن ترکیب بازدارنده در غلظت بالا سبب می شود

نقش پراکندگی بیشتر بازدارنده در مخلوط با افزایش غلظت می باشد.

شکل ۸ تغییرات میزان غلظت ترکیب بازدارنده بر حسب نقطه شروع تشکیل لخته های آسفالتن اندازه گیری شده برای نمونه شماره ۱ را نشان می دهد. منحنی تغییرات نشان می دهد، افزایش ترکیب بازدارنده به مخلوط سبب جابجایی نقطه شروع تشکیل لخته های آسفالتنی شده است. در غلظت های بالاتر از ترکیب بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید، میزان جابجایی نقطه شروع تشکیل رسوب کاهش می یابد. در غلظت های پایین تر ترکیب بازدارنده، منومرهای آزاد از ترکیب بازدارنده در مخلوط وجود دارند. منومرهای آزاد به راحتی می توانند مکان های

تأثیر یک آمفیفل از نوع جذب سطحی است که بسته به تعداد نقاط فعال موجود بر سطح آسفالتن و غلظت ترکیب بازدارنده قابلیت تعلیق کنندگی آن افزایش می‌یابد. کمیت آروماتیسیته را می‌توان به نوعی نشان دهنده سطح آزاد خارجی آسفالتن بیان کرد.

افزایش عدد اسیدی مخلوط نیز توانایی خنثی سازی عوامل بازی موجود بر سطح آسفالتن را افزایش می‌دهد. بنابراین می‌توان در نگاه کلی برای مقایسه نمونه‌های نفت خام، تغییرات میزان جابجایی نقطه‌ی شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی را در یک غلظت مشخص از ترکیب بازدارنده در مخلوط بر حسب مقدار حاصل ضرب دو کمیت آروماتیسیته و عدد اسیدی مخلوط ترسیم کرد (شکل ۱۱). با افزایش مقدار این حاصل ضرب، نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در حجم‌های بالاتری از هپتان اتفاق می‌افتد. اثر پدیده خود خوشه شدن بالا در برخی از نمونه‌های آسفالتن به همراه خود خوشه شدن ترکیب بازدارنده می‌تواند سبب کاهش جابجایی نقطه شروع در غلظت‌های بالای ترکیب بازدارنده در مخلوط شود. روند نتایج نشان می‌دهند به کارگیری غلظت‌های ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm از این ترکیب در هر سه نمونه نقش کنترلی مناسبی ایفا می‌کند. غلظت‌های بالاتر ممکن است از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نباشد اگرچه نقش بازدارندگی خوبی در نمونه‌های شماره ۲ و ۳ وجود دارد.

اثر بازدارنده دودسیل رزورسینول

اثر بازدارنده دودسیل رزورسینول در سه غلظت ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۰۰۰۰ ppm بر نمونه‌های شماره ۱ و ۲ و همچنین در دو غلظت ۵۰۰ و ۲۰۰۰۰ ppm بر نمونه شماره ۳ در تیتراسیون توسط نرمال هپتان برای ارزیابی نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی مورد بررسی قرار گرفت. شدت تأثیر غلظت‌های مختلف این ترکیب در جابجایی نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در نمونه‌های نفتی در شکل‌های ۱۲ تا ۱۴ ارائه شده است. مقایسه سه شکل اخیر نشان می‌دهد که در یک غلظت مشخص از این ترکیب در مخلوط، تأخیر بیشتری در نقطه شروع تشکیل لخته‌های

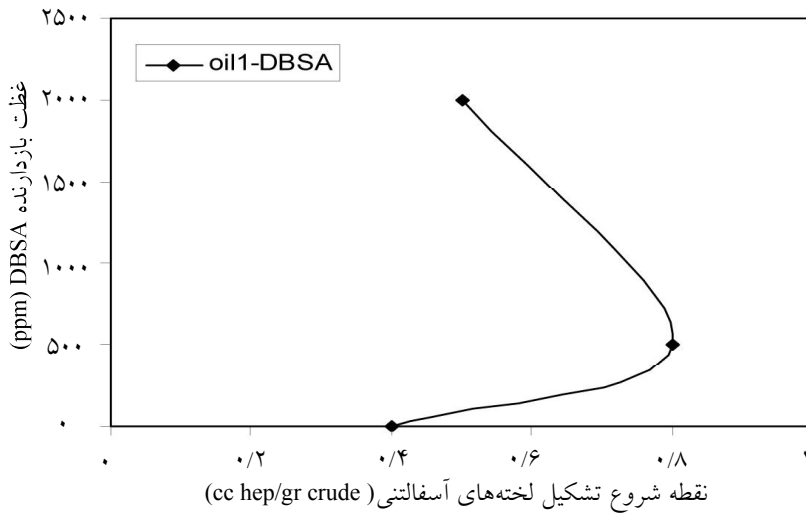
نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتن در غلظت ۲۰۰۰ ppm از بازدارنده، کوچکتر از غلظت ۵۰۰ ppm باشد.

برخی از نتایج تجربی نشان می‌دهند که درصد‌های پایین از دودسیل بنزن سولفونیک اسید فعالیت منفی از خود نشان می‌دهند. به عبارت دیگر میزان رسوب، افزایش می‌یابد. در غلظت‌های پایین، DBSA با عوامل بازی آسفالتن واکنش داده و تشکیل نمک‌هایی را می‌دهد که به مراتب نامحلول‌تر از آسفالتن به تنهایی می‌باشد [۵ و ۱۸]. به این دلیل در برخی از نمونه‌های نفتی ممکن است در غلظت‌های پایین رسوب آسفالتن سریع‌تر آغاز شود. در غلظت‌های بالاتر آمفیفل به اندازه کافی وجود دارد تا واکنش‌های خنثی سازی عوامل بازی را خنثی و آسفالتن را پایدار کند.

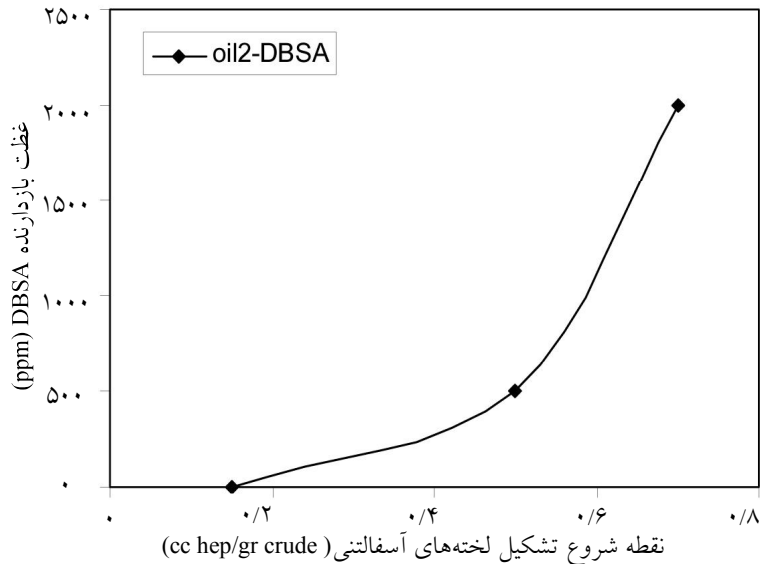
روند تغییرات غلظت ترکیب بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید بر نمونه شماره ۲ در دو غلظت مختلف بر حسب مقدار حجم هپتان مورد نیاز در نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتن در طول موج ۱۶۰۰ نانومتر در شکل ۹ آمده است. افزایش غلظت این ترکیب در مخلوط سبب افزایش نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی به مقدار بالاتری شده است. قابلیت خود خوشه شدن آسفالتن نمونه شماره ۲ به مراتب کمتر از نمونه شماره ۱ می‌باشد. لذا بدیهی است که مقادیر بالاتر از ترکیب بازدارنده نیز قابلیت جابجایی نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی را داشته باشند.

تیتراسیون نمونه شماره ۳ با نرمال هپتان بر اساس اندازه‌گیری میزان جذب مخلوط در طول موج ۱۶۰۰ نانومتر در دو غلظت به کار گرفته شده از ترکیب بازدارنده از دودسیل بنزن سولفونیک اسید نشان می‌دهد که افزایش غلظت ترکیب بازدارنده سبب افزایش جابجایی نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در مخلوط شده است. نتایج غلظت بازدارنده بر حسب نقاط شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در شکل ۱۰ نمایش داده شده است.

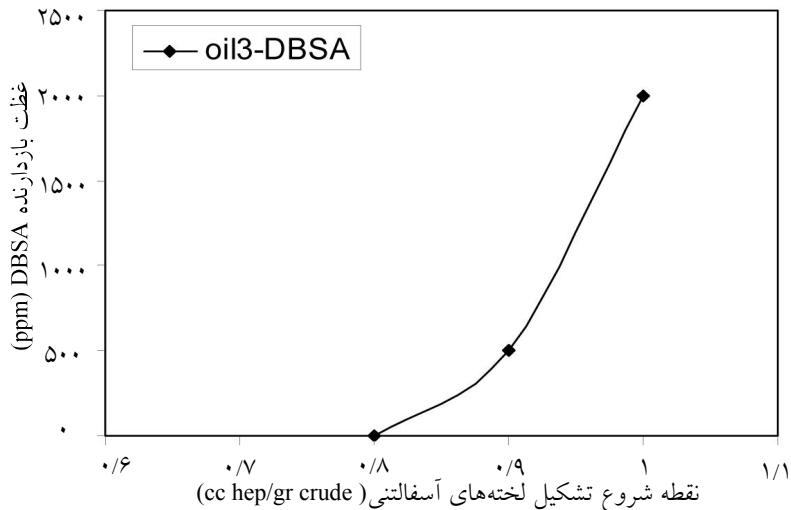
روگل^۱ و همکارانش نشان دادند که کارایی بازدارنده در جلوگیری از رسوب آسفالتن با افزایش عدد بازی مخلوط کاهش می‌یابد [۵]. نمونه‌های نفت خام مورد مطالعه درجه بازی کمتر از ۰/۰۵ را دارند. همانگونه که اشاره شد پدیده



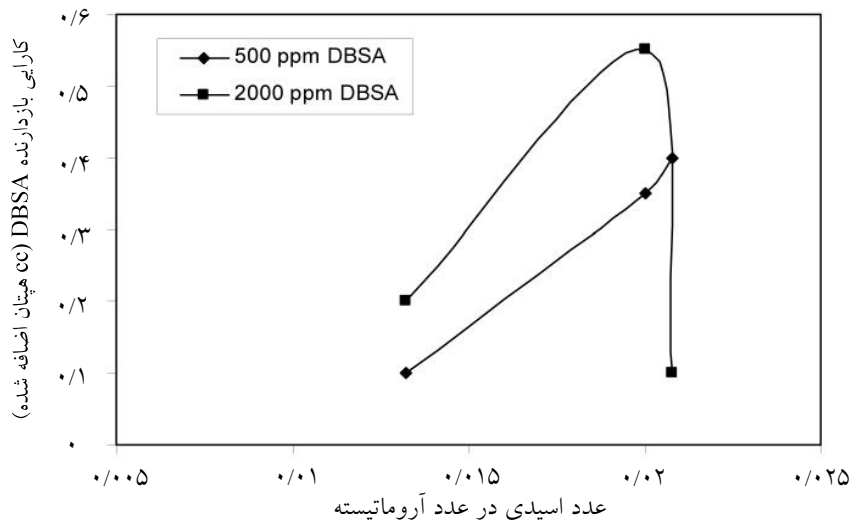
شکل ۸- تغییرات غلظت بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید برحسب نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در نمونه شماره ۱



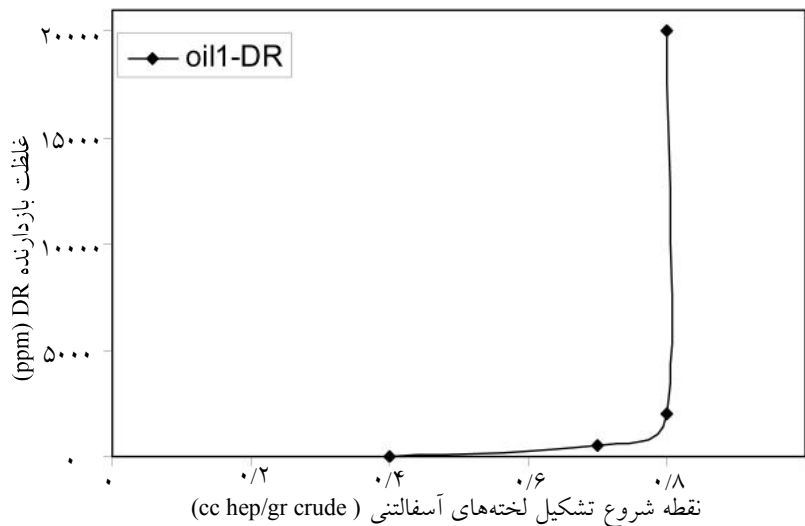
شکل ۹- تغییرات غلظت بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید برحسب نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در نمونه شماره ۲



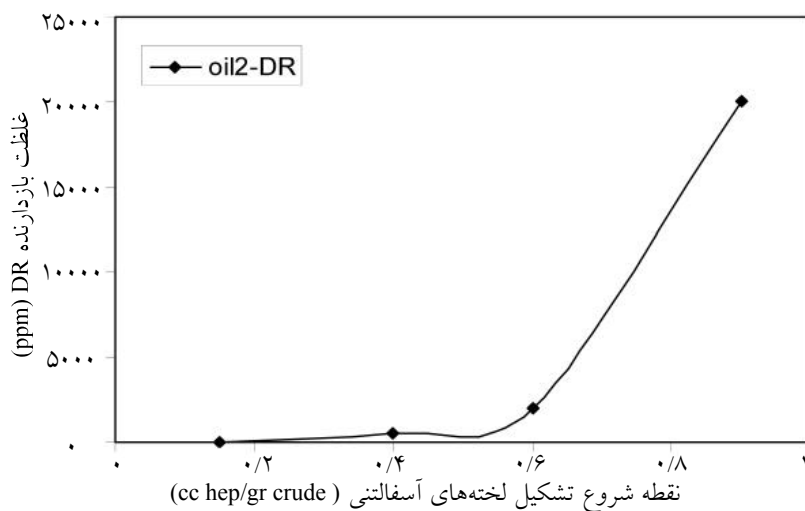
شکل ۱۰- تغییرات غلظت بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید برحسب نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در نمونه شماره ۳



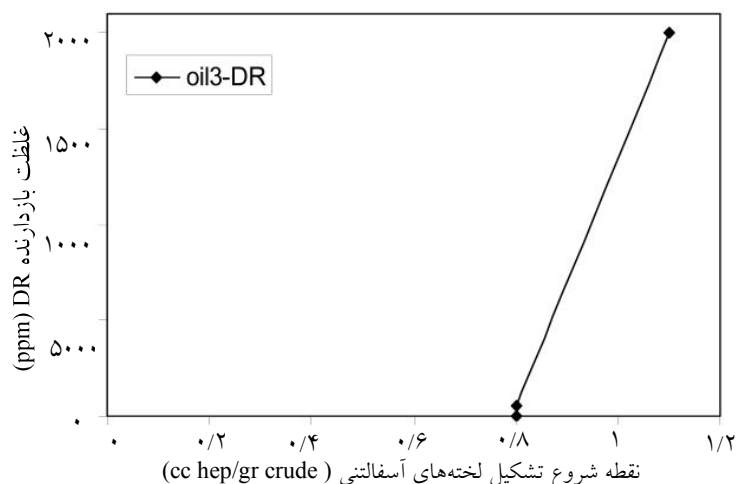
شکل ۱۱- تغییرات کارایی بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید برای نمونه‌های نفت مورد مطالعه در غلظت‌های مختلف



شکل ۱۲- تغییرات غلظت بازدارنده دودسیل رزورسینول برحسب نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در نمونه شماره ۱



شکل ۱۳- تغییرات غلظت بازدارنده دودسیل رزورسینول برحسب نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در نمونه شماره ۲



شکل ۱۴- تغییرات غلظت بازدارنده دودسیل رزورسینول برحسب نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در نمونه شماره ۲

توانایی این گروه در برقراری پیوند هیدروژنی با آسفالتن بیشتر است. هرچند مطالعات این تحقیق در شرایط فشار اتمسفریک انجام شده است، روش طیف سنجی مادون قرمز نزدیک، قابلیت به‌کارگیری در مطالعات خوشه شدن آسفالتن نمونه‌های نفت خام زنده تحت شرایط فشار بالا و همچنین نمونه‌های نفتی سنگین را دارد. ارزیابی عملکرد ترکیبات بازدارنده از تشکیل لخته‌های آسفالتن در نمونه‌های نفت خام زنده موضوعی با اهمیت است که در مطالعات آتی باید دنبال شود.

نتیجه‌گیری

اثر دو ماده فعال سطحی آنیونی دودسیل بنزن سولفونیک اسید و دودسیل رزورسینول در غلظت‌های مختلف، بر نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی سه نمونه نفتی ایران مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان می‌دهند که این مواد قادر به جابجایی نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در تیتراسیون توسط نرمال هپتان شده‌اند. گروه اسیدی بنزن سولفونیک اسید قطبیتی بیشتر از گروه هیدروکسیل (-OH) دارد بنابراین توانایی آن در برقراری پیوند هیدروژنی با آسفالتن بیشتر است. بنابراین ترکیب DBSA مؤثرتر از DR بر هر سه نمونه نفت خام عمل کرده است. تغییرات میزان جابجایی نقطه شروع تشکیل لخته‌های آسفالتنی در نمونه‌های نفت خام در یک غلظت مشخص از ترکیب بازدارنده در مخلوط وابسته به مقدار

آسفالتنی در نمونه شماره ۲ رخ داده است. بنابراین تأثیرگذاری دودسیل رزورسینول بر نمونه شماره ۲ بیشتر از دو نمونه دیگر می‌باشد. در شکل ۱۵ ارتباط بین عملکرد ترکیب بازدارنده با مشخصات هویتی نفت و ساختاری محتوای آسفالتن آنها برقرار شده است. با افزایش حاصل ضرب کمیت عدد اسیدی و عدد آروماتیسیته، میزان عملکرد ترکیب بازدارنده افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالا (۲۰۰۰۰ ppm) روند تأثیرگذاری ممکن است در برخی از نمونه‌ها عکس شود. علت این امر در بررسی عملکرد دودسیل بنزن سولفونیک اسید ارائه شد. با استفاده از نتایج به‌دست آمده، غلظت ۵۰۰ ppm از ترکیب بازدارنده دودسیل رزورسینول در هر سه نمونه نفتی برای تأخیر در وقوع نقطه شروع تشکیل رسوب پیشنهاد می‌شود.

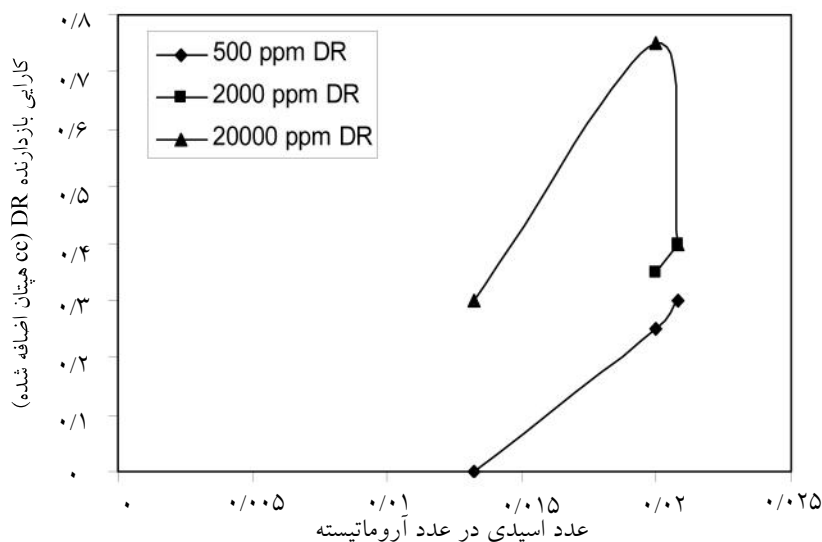
آن چه مسلم است قدرت گروه‌های سر آمفیفیل‌ها در برقراری پیوند و اتصال به مایسل‌های آسفالتن متفاوت است و در حقیقت میزان قطبیت سرمولکول‌های آمفیفیلی تعیین‌کننده قدرت تشکیل این پیوند است. رزورسینول یک گروه اضافی هیدروکسیل (-OH) متصل به حلقه بنزنی دارد. این گروه‌های اضافی باعث واکنش و تماس گروه‌های قطبی در مولکول‌های آمفیفیلی با آسفالتن می‌شود. بنابراین با وجود گروه‌های قطبی در زنجیره آمفیفیل‌ها، گروه‌های قطبی قوی جانبی اثر آمفیفیل‌ها را در پایداری آسفالتن افزایش می‌دهند. قطبیت گروه اسیدی بنزن سولفونیک اسید بیشتر از گروه هیدروکسیل (-OH) است. بنابراین

پتانسیلی در خنثی سازی عوامل قلیایی موجود در ترکیبات آسفالتی تلقی می شود. تلفیق این دو پارامتر شاخصی برای مقایسه بررسی اثر ترکیبات اسیدی بازدارنده در برقراری برهمکنش عامل قطبی آن با سطح آسفالتن در سه نمونه مختلف نفت برقرار می کند.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از تحقیق و توسعه شرکت ملی نفت ایران دلیل پشتیبانی و حمایت مالی از این تحقیق، صمیمانه تشکر و قدردانی می شود.

حاصل ضرب دو کمیت آروماتیسیته و عدد اسیدی مخلوط می باشد. با افزایش مقدار این حاصل ضرب، میزان نقطه شروع تشکیل لخته های آسفالتنی در حجم های بالاتری از هپتان اتفاق می افتد. اثر پدیده خود خوشه شدن در برخی از نمونه های آسفالتن به همراه خود خوشه شدن ترکیب بازدارنده، می تواند سبب کاهش جابجایی نقطه شروع در غلظت های بالای ترکیب بازدارنده در مخلوط شود. افزایش کمیت آروماتیسیته آسفالتن بیان کننده سطح و نقاط فعال بالای هسته آروماتیکی آسفالتن برای فرایند جذب سطحی ترکیبات بازدارنده است. عدد اسیدی مخلوط نیز به عنوان



شکل ۱۵- تغییرات کارایی بازدارنده دودسیل رزورسینول برای نمونه های نفت مورد مطالعه در غلظت های مختلف

منابع

- [1] Chang C.L. & Fogler H.S., Paper SPE 25185 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, LA, Asphaltene stabilization in alkyl solvents using oil-soluble amphiphiles, SPE 25185, pp. 339-349, 1993.
- [2] León O., Rogel E., Urbina A., Andujar A. & Lucas A., "Study of the adsorption of alkyl benzene-derived amphiphiles on asphaltene particles", Langmuir, Vol. 15, pp. 7653-7657, 1999.
- [3] León O., Contreras E., Rogel E., Dambakli G., Acevedo S., Carbognani L & Espidel J., "Adsorption of native resins on asphaltene particles: a correlation between adsorption and activity", Langmuir, Vol. 18, pp. 5106-5112, 2002.
- [4] Kraiwattanawong K., Fogler H.S., Gharfeh S.G., Singh P., Thomason, W.H. & Chavadej S., "Effect of asphaltene dispersants on aggregate size distribution and growth, Energy & Fuels", Vol. 23, pp. 1575-1582, 2009.
- [5] Rogel E., León O., Espidel J. & Gonzalez J., "Asphaltene stability in crude oils", SPE Prod. Facil., Vol. 16, No. 2, pp. 84-88, 2001.

- [6] Leontaritis K.J., "Asphaltene destabilization by drilling/completion fluids, *World Oil*", pp. 101-104, November, 1997.
- [7] Oh K. & Deo M.D., "Effect of organic additives on the onset of asphaltene precipitation, *Energy & Fuels*", Vol. 16, pp. 694-699, 2002.
- [8] Auflem I.H., Havre T.E. & Syoblom J., "Near-IR study on the dispersive effects of amphiphiles and naphthenic acids on asphaltenes in model heptane-toluene mixtures", *Colloid Polym. Sci.*, Vol. 2, No. 80, pp. 695-700, 2002.
- [9] Ostlund J., Nyden M., Auflem I.H. & Sjoblom J., "Interactions between asphaltenes and naphthenic acids", *Energy & Fuels*, Vol. 17, pp. 113-119, 2003.
- [10] Aske N., Kallevik H., Johnsen E.E. & Sjoblom J., "Asphaltene aggregation from crude oils and model systems studied by high-pressure NIR spectroscopy", *Energy & Fuels*, Vol. 16, pp. 1287-1295, 2002.
- [11] Andersen S.I., "Flocculation onset titration of petroleum asphaltenes", *Energy & Fuels*, Vol. 13, pp. 315-322, 1999.
- [12] Joshi N.B., Mullins O.C., Jamaluddin A. Creek J. & McFadden J., "Asphaltene precipitation from live crude oil", *Energy & Fuels*, Vol. 15, pp. 979-986, 2001.
- [13] Evdokimov I.N., Eliseev N.Y. & Akhmetov B.R., "Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/Visible spectroscopy. II. Concentration dependencies of absorptivities", *J. Pet. Sci. Eng.*, Vol. 37, pp. 145-152, 2003.
- [14] Jamaluddin A.K.M., Nazarko T.W., Sils S. & Fuhr B.J., Asphaltene-compatible fluid design for workover operations, *Proceedings UNITAR 6th International Conference Heavy Crude and Tar Sand*, Meyer, R.F., Ed. 2, pp. 579-586, 1995.
- [15] سلیمانی نظر ع.، بایندری ل.، توصیف ساختاری آسفالتن های نفت های خام ایران با استفاده از تکنیک پراش اشعه ایکس، نشریه علمی پژوهشی شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۲۷، شماره ۲، صفحات ۱۹-۱۱، ۱۳۸۷.
- [16] Pillon L.Z., "Effect of dispersants and flocculants on the colloidal stability of asphaltene constituents", *Pet. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 7&8, pp. 863-873, 2001.
- [17] Ibrahim H.H. & Idem, R.O., "CO₂-miscible flooding for three Saskatchewan crude oils: interrelationships between asphaltene precipitation inhibitor effectiveness, asphaltenes characteristics, and precipitation behavior", *Energy & Fuels*, Vol. 18, pp. 743-754, 2004.
- [18] Chang C.L. & Fogler H.S., "Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization", *Langmuir*, Vol. 10, pp. 1749-1757, 1994.
- [19] Rogel E. & León O., "Study of the adsorption of alkyl-benzene-derived amphiphiles on an asphaltene surface using molecular dynamics simulations", *Energy & Fuels*, Vol. 15, pp. 1077-1086, 2001.
- [20] León O., Contreras E., Rogel E., Dambakli G., Espidel J. & Acevedo S., "The influence of the adsorption of amphiphiles and resins in controlling asphaltene flocculation", *Energy & Fuels*, Vol. 15, pp. 1028-1032, 2001.