

# بررسی آزمایشگاهی قدرت بازدارنده‌های آسفالتین در پایدارسازی توده‌های آسفالتین با روش ویسکومتری

محمد مهدی شادمان<sup>۱</sup>، محسن وفایی سفتی\*<sup>۱</sup>، امیرحسین سعیدی دهقانی<sup>۱</sup> و مصطفی دهقانی‌زاده<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۸/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۲۰

## چکیده

آسفالتین یکی از مهم‌ترین مشکلاتی است که در مبحث ازدیاد برداشت نفت خام روی می‌دهد. آسفالتین در نفت خام به صورت جزئی حل می‌شود. بخشی به صورت کلوییدی و بخشی به صورت مایسل که نوع انحلال به ترکیب نفت خام بستگی دارد. اضافه کردن عوامل پراکنده کننده به نفت خام که عملکردی مشابه رزین‌های طبیعی دارد، از تجمع توده‌های آسفالتین در نفت خام جلوگیری می‌نماید. قدرت بازدارندگی، توانایی بازدارنده در به تأخیر انداختن تشکیل لخته‌های آسفالتین می‌باشد که مربوط به برهم کنش بازدارنده و ذرات آسفالتین می‌باشد. در این مطالعه، نقطه شروع رسوب آسفالتین با استفاده از روش ویسکومتری در حضور سه نوع بازدارنده اندازه‌گیری شده است. به منظور تعیین قدرت پایدارسازی بازدارنده (قدرت پراکنده‌سازی)، مفهوم نقطه جذب موثر با استفاده از اثرات برشی توده‌های آسفالتین معرفی شده است. نتایج مطالعات نشان می‌دهد هر چه میزان بازدارنده افزایش می‌یابد، جذب بازدارنده بر سطح مایسل‌های آسفالتین و قدرت پایدارسازی بازدارنده بیشتر می‌شود. همچنین قدرت بازدارندگی بازدارنده نیز افزایش می‌یابد. مقایسه نمودار شاخص ناپایداری کلوییدی با قدرت پایدارسازی بازدارنده، نشان می‌دهد قدرت بازدارندگی و هم چنین پایدارسازی بازدارنده‌های مورد مطالعه از رزین‌های طبیعی بسیار بیشتر است.

**کلمات کلیدی:** آسفالتین، رزین، بازدارنده، شاخص ناپایداری کلوییدی و نقطه شروع رسوب

## مقدمه

جزء نفت خام محسوب می‌شوند که در حلال‌های آروماتیک محلول هستند، اما در نرمال آلکان‌ها غیر محلول می‌باشند [۱].

مشکلات رسوب آسفالتین از ساختار کلوییدی نفت خام ناشی می‌شود. طبق نظریه کلوییدی، آسفالتین‌ها در نفت خام به صورت کلوییدی هستند

یکی از مشکلات عمده ای که به تولید نفت خام مربوط می‌شود، مشکل رسوب آسفالتین می‌باشد. آسفالتین‌ها به عنوان سنگین‌ترین و قطبی‌ترین

\*مسئول مکاتبات

مقدار شاخص ناپایداری کلوییدی می‌باشد. شاخص ناپایداری کلوییدی به صورت مجموع آسفالتین‌ها و ترکیبات اشباع به مجموع آروماتیک‌ها و رزین‌ها تعریف می‌شود [۵]:

$$CII = \frac{Asphaltene + Saturate}{Aromatic + Resins} \quad (1)$$

محدوده مقادیر CII بر طبق شواهد تجربی به سه بخش تقسیم‌بندی می‌شود.

هنگامی که این شاخص ۰/۹ یا بیشتر باشد، نمونه دارای آسفالتین‌های ناپایدار است. مقادیر کمتر از ۰/۷ پایداری نمونه نفتی را نشان می‌دهد و مقادیر بین ۰/۷ تا ۰/۹ مشخص نمی‌باشد [۶].

استفاده از بازدارنده‌ها به منظور پایداری توده‌های کلوییدی و جلوگیری از رسوب در نفت به طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته است. اضافه کردن عامل پراکننده کننده به نفت خام که عملکردی مشابه رزین‌های طبیعی دارد، از فرآیند تجمع توده‌های آسفالتین در نفت خام جلوگیری می‌نماید. ویژگی ساختاری بازدارنده‌ها سبب می‌شود که آنها به صورتی پلی مابین محیط قطبی (آسفالتین‌ها) و محیط غیر قطبی (توده نفت خام) عمل کنند و با اتصال گروه آب دوست به آسفالتین و گروه نفت دوست به بالک نفت از تجمع ذرات آسفالتین جلوگیری کنند. اغلب ترکیبات آلی آمفیفل‌ها به عنوان پایدار کننده به کار می‌رود [۷-۹].

چانگ و فوگلر برهم کنش آمفیفل‌های مشتق شده از آلکیل بنزن با ذرات آسفالتین در حلال‌های آلیفاتیک را بررسی کردند و نشان دادند توانایی آمفیفل‌ها برای پایداری ذرات آسفالتین، به قدرت برهم‌کنش آمفیفل با آسفالتین و تشکیل یک لایه پایدار فضایی در اطراف آسفالتین بستگی دارد [۹].

لئون و همکاران، جذب سطحی ایزوترم آمفیفل‌های مشتق از آلکیل بنزن‌ها بر ذرات آسفالتین را بررسی کردند و نشان دادند جذب سطحی آمفیفل‌ها بر

که به‌وسیله رزین‌های طبیعی پایدار شده‌اند. هرگونه تغییر در شرایط تعادلی نفت خام مانند تغییر در فشار، دما و ترکیب نفت خام می‌تواند منجر به تجمع کلئیدهای آسفالتینی و رسوب ذرات آسفالتین از نفت خام شود [۲]. مشکل رسوب آسفالتین در حین تولید، انتقال و پالایش نفت سبب کاهش تولید و افزایش هزینه‌های نگهداری می‌شود. به همین دلیل روش‌های فیزیکی و شیمیایی به منظور برطرف کردن مشکلات در زمینه نفت‌های آسفالتینی و افزایش بازده فرآیندهای ازدیاد برداشت توسعه داده شده‌اند [۳].

مایسل‌های آسفالتین، توده‌هایی از مولکول‌های آسفالتین هستند که به‌وسیله رزین‌ها احاطه شده‌اند. رزین به عنوان عامل پایدار کننده آسفالتین، سبب می‌شود آسفالتین‌ها به حالت کلوییدی در نفت خام موجود باشند. رزین‌ها و آسفالتین‌ها به‌وسیله پیوندهای هیدروژنی از طریق اتم‌های غیر آروماتیک و برهم کنش‌های دوقطبی- دو قطبی مابین گروه‌های قطبی آسفالتین‌ها و رزین‌ها، جذب می‌شوند. آسفالتین‌ها ذاتاً قطبی هستند و به همین دلیل هنگامی که ذرات کلوییدی آسفالتین‌ها در یک مایع غیر قطبی مانند نفت خام پراکنده می‌شوند، در صورت عدم حضور عامل پایدار کننده، ذرات لخته شده و منجر به رسوب آسفالتین می‌شوند. نسبت رزین‌ها به آسفالتین‌ها هنگامی که بیشتر از یک باشد، به عنوان یک عامل تعیین کننده پایداری در نظر گرفته می‌شود. گنزالز و همکاران، بیان کردند که این نسبت، یک معیار کامل نمی‌باشد زیرا پایداری نفت خام علاوه بر نسبت رزین به آسفالتین، به محتوای مواد اشباع نفت خام نیز بستگی دارد. اگر محتوای مواد اشباع خیلی زیاد باشد، ماهیت محیط با آسفالتین‌ها در تناقض می‌باشد و فرآیند رسوب آسفالتین‌ها علی‌رغم نسبت بالای رزین به آسفالتین رخ خواهد داد [۴].

یک روش برای شناسایی نفت‌های خامی که با مشکل رسوب آسفالتین روبرو هستند، تعیین

دقیق قابل کاربرد برای نفت‌های سبک و سنگین استفاده شده است. با استفاده از اثرات برشی<sup>۱</sup> توده‌های آسفالتین در محلول‌های ناپایدار، به معرفی نقطه جذب موثر بازدارنده و ارتباط قدرت پایدارسازی با قدرت بازدارندگی و شاخص ناپایداری کلوییدی پرداخته شده است.

### مواد و روش‌ها

#### ویژگی‌های نفت خام

نفت خام به کار رفته در این مطالعه، دارای ۱۴/۳٪ وزنی آسفالتین، مطابق روش آزمایشی SARA با نسبت ۴۰:۱ نرمال هپتان به نفت می‌باشد. در جدول ۱، ویژگی‌های این نفت خام بیان شده است. در شکل ۱ تغییرات ویسکوزیته نفت خام مورد استفاده نسبت به دما رسم شده است.

#### بازدارنده‌های آسفالتین

بازدارنده‌های مورد استفاده شامل دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی<sup>۲</sup>، دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه‌دار<sup>۳</sup> و کوکونات دی اتانول آمید<sup>۴</sup> می‌باشند که ویژگی‌های آنها در جدول ۲ ذکر شده‌اند.

#### روش ویسکومتری در تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتین

قدرت بازدارندگی بازدارنده‌های مورد مطالعه به وسیله اندازه‌گیری نقطه شروع رسوب آسفالتین در حضور بازدارنده بررسی شده است. روش‌های متعددی برای تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتین وجود دارد. در این مطالعه برای تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتین، از روش ویسکومتری استفاده شده است. در این روش، تغییرات ویسکوزیته نمونه نفتی با عامل رسوب‌دهنده نرمال هپتان اندازه‌گیری می‌شود. در نقطه شروع به علت تشکیل توده‌های آسفالتین و افزایش شدید ذرات معلق آسفالتین، ویسکوزیته نمونه افزایش می‌یابد.

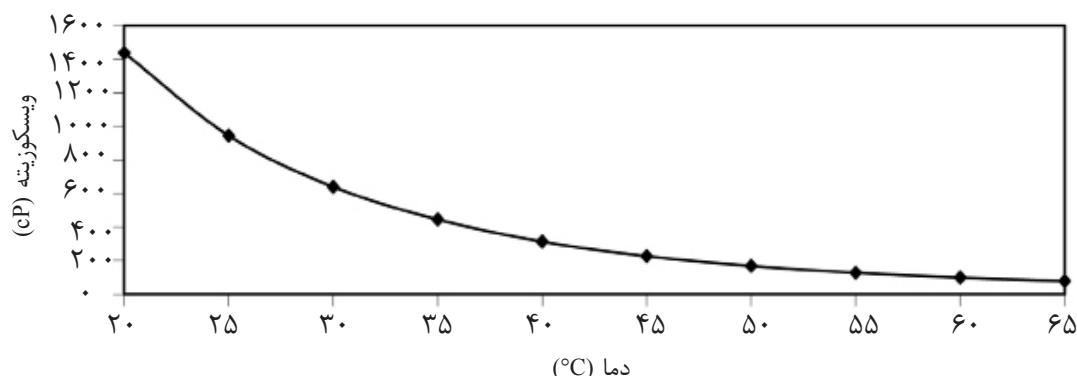
سطح ذرات آسفالتین در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول آمفیفل‌ها از طریق برهم‌کنش با ذرات آسفالتین، به طور جداگانه بر سطح ذرات آسفالتین جذب می‌شوند. در مرحله دوم برهم‌کنش بین آمفیفل‌های جذب شده غالب شده و توده‌هایی از آمفیفل‌ها بر سطح ذرات آسفالتین تشکیل می‌گردد. مطالعات ایشان نشان داد ماکزیمم میزان جذب آمفیفل بر سطح آسفالتین مرتبط با میزان فعالیت یک آمفیفل به عنوان پایدار کننده می‌باشد [۱۰ و ۱۱].

کرایوتاناوانگ و همکاران، با تکنیک‌های مختلف مانند تیتراسیون خودکار، اندازه‌گیری کدورت و اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات به بررسی پخش کننده‌های آسفالتین‌ها پرداختند. ایشان از طریق اندازه‌گیری کدورت، پخش کننده‌های مورد مطالعه را به گروه‌های موثر، بیشتر موثر و کمتر موثر تقسیم بندی کردند و با بررسی اندازه ذرات نشان دادند پخش کننده‌های آسفالتین موادی هستند که آسفالتین‌های کلوییدی را پایدار کرده و از تشکیل لخته‌های آسفالتین جلوگیری می‌کنند [۱۲].

مقایسه بازدارنده‌های تجاری با بازدارنده‌های متعارف و ترکیبات دیگر، موضوع بررسی پژوهشگران بوده است. میزان مؤثر بودن بازدارنده‌های تجاری به ویژگی‌های نفت مورد بررسی بستگی دارد. غلوم و همکاران، سه نوع بازدارنده تجاری را با بازدارنده‌های غیرتجاری که عمدتاً محصولات جانبی فرآیندهای پالایش بودند، مقایسه کرده و به این نتیجه رسیدند که بازدارنده‌های تجاری بازی در مورد نفت خام با محتوای قطبیت کم و رزین زیاد و بازدارنده‌های اسیدی در مورد نفت‌های خام دارای محتوای قطبیت زیاد مؤثر می‌باشند [۱۳].

در این مطالعه عملکرد سه نوع بازدارنده در پایدارسازی توده‌های آسفالتین مورد بررسی قرار گرفته است. برای تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتین از روش ویسکومتری به عنوان یک روش

1. Shearing Effects  
2. Linear DBSA  
3. Branched DBSA  
4. Coconut Diethanol Amide



شکل ۱- تغییرات ویسکوزیته نمونه نفتی با دما

جدول ۱- ویژگی‌های نفت خام مورد استفاده

اشباع (%)	آروماتیک (%)	رزین (%)	آسفالتین (%)	درجه (API)
۴۶/۶۳	۳۴/۳	۴/۷۷	۱۴/۳	۱۷/۶۲

جدول ۲- خصوصیات بازدارنده های مورد مطالعه

بازدارنده های آنیونی	اکتیو آنیونیک (%)	اسیدیته $mgr(KOH)/gr$	روغن آزاد (%)	سولفوریک اسید آزاد (%)	جرم ملکولی ( $gr/gmol$ )	درصد آب
Linear DBSA	۹۶/۴	۱۸۳/۹	۱/۸۹	۱/۳۵	۳۲۲	۰/۴۱
Branched DBSA	۹۶	۱۸۰	۲/۲	۱/۸	۳۲۱	-
روش آزمون	ISO2271	ISIRI3178/23	ISRI3513	-	-	ISO4317
بازدارنده غیر یونی	دانسیتته در دمای ۲۰ درجه ( $gr/cm^3$ )	اسید چرب آزاد (%)	آمین آزاد (%)	مواد چربی آزاد (%)	محتوای آمید (%)	درصد آب (%)
کوکونات دی اتانول آمید	۰/۹۹۷۱	۰/۲۱	۳/۲۴	۰/۷۵	۶۸/۸۲	۰/۱۶
روش آزمون	-	ISIRI2053	ISIRI2053	ISIRI2053	ISIRI2053	ISIRI2053

و ویسکوزیته دینامیک ۰/۲ - ۲۰۰۰۰ mPa.s به کار رفته است.

#### منحنی‌های قدرت پایدارسازی بازدارنده

برای تعیین قدرت پایدارسازی بازدارنده‌های مورد مطالعه، یک مخلوط ناپایدار از ذرات آسفالتین مورد نیاز می‌باشد. بدین منظور محلول ۸/۱۶٪ وزنی نرمال هپتان در نفت خام تهیه شد. پس از به تعادل رسیدن محلول، مقادیر بازدارنده در محدوده

روش ویسکوزیته در تعیین نقطه شروع برای نفت‌های سبک و سنگین قابل کاربرد می‌باشد، در صورتی که روش‌های دیگر برای هر دو نمونه نفت سبک و سنگین مناسب نیست [۱۴ و ۱۵]. در این مطالعه از نرمال هپتان با خلوص ۹۹٪ و دانسیته  $0/683 \text{ gr/cm}^3$  در دمای  $20^\circ \text{C}$ ، به عنوان حلال رسوب‌دهنده استفاده شده است. ویسکومتر استابینگر<sup>۱</sup> آنتون پار مدل SVM3000 با محدوده دقتی، ویسکوزیته سینماتیک ۰/۲ تا  $20000 \text{ (mm}^2/\text{s)}$  برای

1. Stabinger Viscometer

نمونه ناپایدار CII برابر با ۱/۸ به عنوان یک معیار ناپایداری در تمام تست‌های تعیین قدرت پایدارسازی بازدارنده‌ها به کار رفته است.

در شکل‌های ۳ تا ۵، منحنی تغییرات ویسکوزیته سینماتیک بر حسب غلظت بازدارنده‌های مورد استفاده، رسم شده است. در به‌دست آوردن این منحنی‌ها از خاصیت هیدرودینامیکی خوشه‌های آسفالتین در نسبت‌های نرمال هپتان به نفت بیشتر از نقطه شروع رسوب آسفالتین، استفاده شده است. مطالعات نشان می‌دهد در نسبت‌های بالای رقیق شوندگی نرمال هپتان، قطر خوشه‌های آسفالتین، بسته به نوع نفت خام بیشتر از ۳۰۰ μm می‌باشد. قطر این ذرات خارج از محدوده حرکت بروانی می‌باشد، لذا اثرات هیدرودینامیکی مؤثر می‌باشد [۱۶]. همچنین مشاهدات تجربی نشان می‌دهد خوشه‌های آسفالتین تشکیل شده شکننده می‌باشد بنابراین انتظار می‌رود طی اندازه‌گیری ویسکوزیته نمونه، خوشه‌های با قطر زیاد شکسته شوند و خوشه‌های شکسته شده مجدداً بر اثر تنش‌های برشی به هم متصل شوند. این پدیده‌ها می‌تواند سبب کاهش یا افزایش جزء حجمی مؤثر ذرات معلق [۱۷] و نیز سبب افزایش یا کاهش ویسکوزیته دینامیک گردد. مطابق رابطه ۲ ارائه شده توسط ژیلسپی<sup>۱</sup>، ویسکوزیته دینامیک یک مخلوط نفت خام و نرمال هپتان به جزء حجمی مؤثر ذرات آسفالتین مربوط می‌باشد. رابطه ۲، ماهیت تجمعی و توزیع اندازه ذرات آسفالتین را نشان می‌دهد:

$$\mu_s / \mu_0 = \frac{1 + \phi_{eff} / 2}{(1 - \phi_{eff})^2} \quad (2)$$

در این رابطه،  $\phi_{eff}$  کسر حجمی مؤثر ذرات معلق،  $\mu_s$  ویسکوزیته مخلوط معلق و  $\mu_0$  ویسکوزیته محیط پراکنده<sup>۲</sup> (نمونه نفت بدون آسفالتین) می‌باشد [۱۷].

صفر تا ۵٪ وزنی به محلول مورد نظر اضافه شد و پس از رسیدن به تعادل، ویسکوزیته نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. برای رسیدن به تعادل نمونه‌ها از اختلاط به مدت ۲ hr در شیکر و هم‌چنین برای انحلال بازدارنده‌ها، اختلاط نمونه در دمای ۵۰ °C استفاده شده است. لازم به ذکر است که انحلال بازدارنده‌ها در دماهای بالا بهتر انجام می‌شود.

## بحث و نتایج

### تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتین

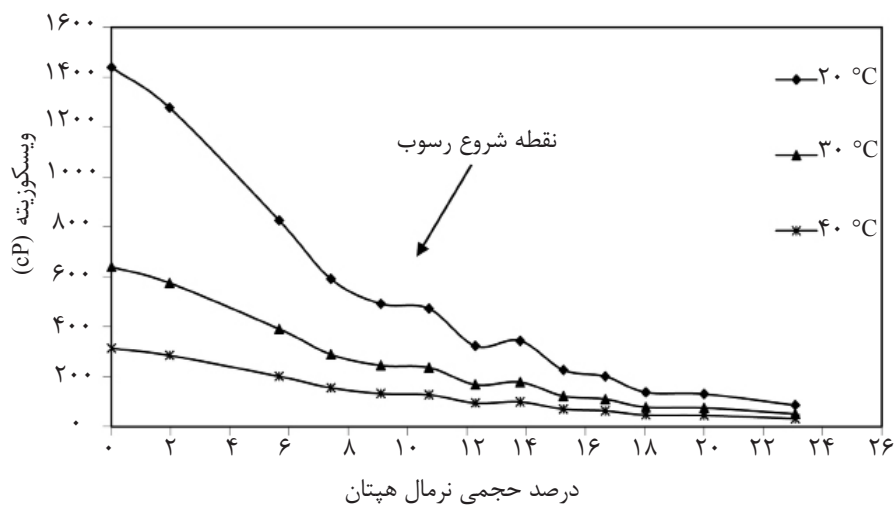
نقطه شروع با استفاده از روش ویسکومتری در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ °C به دست آمده است. با اضافه کردن تدریجی نرمال هپتان به نمونه و اندازه‌گیری ویسکوزیته دینامیک، شکل ۲ به دست می‌آید. مطابق این شکل، نقطه ۰/۹/۰۹٪ حجمی نرمال هپتان یا ۰/۱۱ cc n-C<sub>7</sub>/gr oil به عنوان نقطه شروع رسوب ثبت شده است. از این نقطه به بعد، افزایش تشکیل ذرات معلق در نمونه مشاهده شده است و با افزایش نرمال هپتان بیشتر به نمونه، مقدار رسوب آسفالتین پس از نقطه ته نشینی به سرعت افزایش می‌یابد و میزان ذرات معلق موجود در نمونه به بیشترین مقدار خود می‌رسد. با افزایش غلظت نرمال هپتان، قطر ذرات افزایش یافته و اثرات هیدرودینامیک اهمیت پیدا می‌کند و تنش‌های برشی دستگاه ویسکومتر در طول اندازه‌گیری ویسکوزیته، سبب تجزیه لخته‌های با قطر بزرگ می‌شود. این موضوع رفتار نامنظم ویسکوزیته بعد از نقطه شروع رسوب را توجیه می‌نماید. همچنین شکل ۲ نشان می‌دهد که نقطه شکست در دماهای بالاتر از ۲۰ °C نیز به ازای ۰/۱۱ cc n-C<sub>7</sub>/gr oil اتفاق می‌افتد.

### منحنی‌های قدرت پایدارسازی بازدارنده‌ها

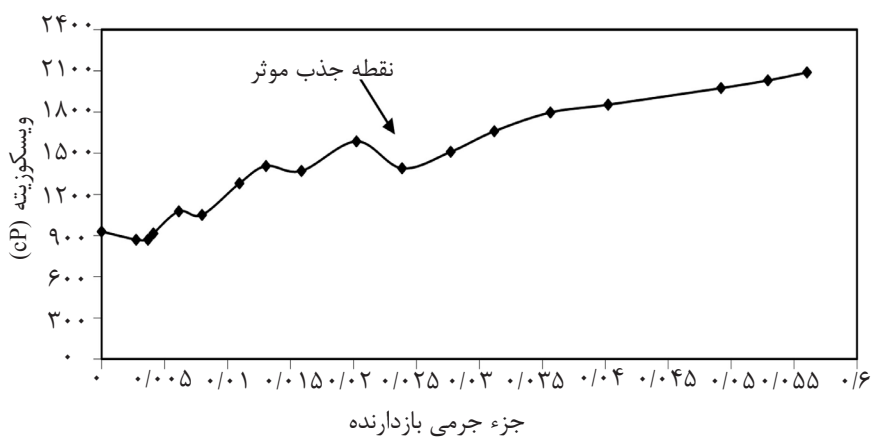
با توجه به جدول ۱، مقدار CCI برای نمونه نفت مورد مطالعه برابر با ۱/۶ به‌دست می‌آید. نمونه نفت حاوی ۸/۱۶٪ وزنی نرمال هپتان دارای مقدار CII برابر با ۱/۸ می‌باشد. در این مطالعه

1. Gillespie

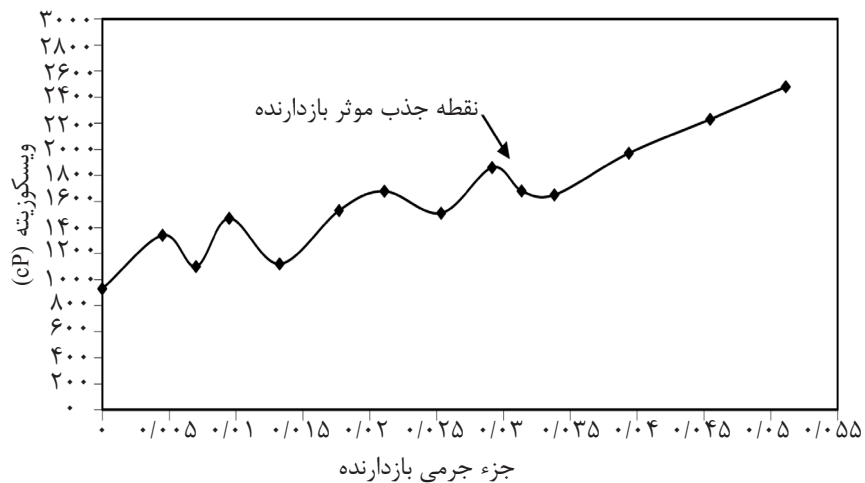
2. Suspending Medium



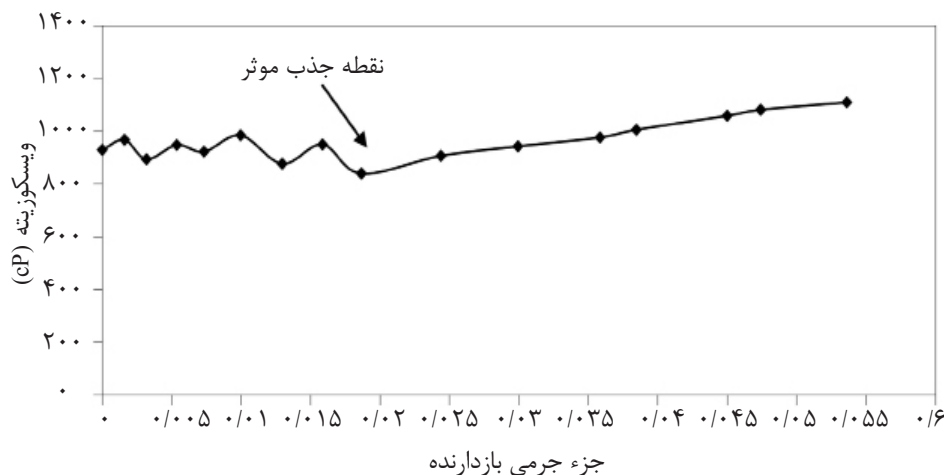
شکل ۲- تعیین نقطه شروع آسفالتین نمونه نفت اصلی در دماهای مختلف



شکل ۳- تغییرات ویسکوزیته بر حسب جزء جرمی بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی در نمونه ناپایدار  $CII = 1/8$



شکل ۴- تغییرات ویسکوزیته بر حسب جزء جرمی بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه دار در نمونه ناپایدار  $CII = 1/8$



شکل ۵- تغییرات ویسکوزیته بر حسب جزء جرمی بازدارنده کوکونات دی اتانول آمید در نمونه ناپایدار  $CH = 1/8$

است [۱۲]. هرچه نقطه جذب موثر جذب یک بازدارنده کمتر باشد، غلظت‌های کمتری از این بازدارنده برای جلوگیری از لخته شدن ذرات، مورد نیاز می‌باشد.

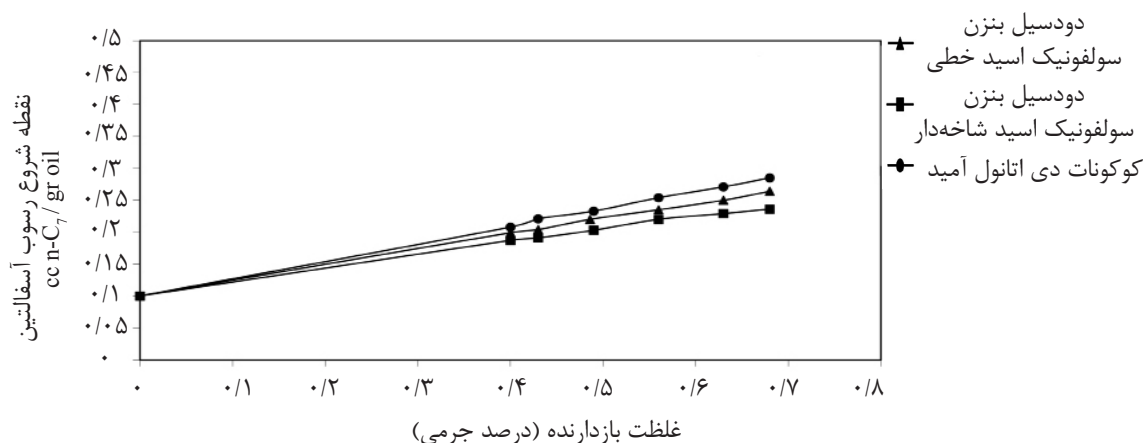
شکل‌های ۴ و ۵ منحنی‌های قدرت پایدارسازی توده‌های آسفالتین توسط بازدارنده‌های دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه‌دار و کوکونات دی اتانول آمید را نشان می‌دهد. مطابق با این شکل‌ها، نقطه موثر جذب بازدارنده برای بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه‌دار و کوکونات دی اتانول آمید به ترتیب برابر با ۰/۰۳۳۸ و ۰/۰۱۸۷ می‌باشد.

#### قدرت بازدارندگی بازدارنده‌های مورد مطالعه

قدرت بازدارنده معیاری از توانایی تغییر نقطه شروع رسوب آسفالتین می‌باشد. یک بازدارنده از تشکیل لخته‌ها جلوگیری می‌نماید. مطابق با شکل ۶، هرچه غلظت بازدارنده بیشتر می‌شود، مقدار بیشتری از بازدارنده بر روی سطح مایسل‌های آسفالتین قرار می‌گیرد بنابراین میزان نرمال هپتان بیشتری برای ناپایدار کردن مایسل‌های آسفالتین نیاز می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده، قدرت بازدارندگی به ترتیب زیر است:

دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه‌دار > دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی > کوکونات دی اتانول آمید

در شکل ۳ تاثیر بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی بر تغییرات ویسکوزیته دینامیک محلول ۸/۱۶٪ وزنی نرمال هپتان در نفت خام بررسی شده است. افت و خیزهای نمودار، نشان دهنده خوشه‌های ناپایدار آسفالتین در نفت خام می‌باشد. مشاهده می‌شود که با افزایش میزان بازدارنده، در شکل ۳ کاهش می‌یابد. کاهش این افت و خیز مربوط به برهم کنش بازدارنده بر روی خوشه آسفالتین، کاهش قطر خوشه‌های آسفالتین و در نتیجه کاهش اثرات هیدرودینامیکی خوشه‌های آسفالتین می‌باشد. در شکل ۳، نقطه‌ای وجود دارد که پس از آن با افزایش غلظت بازدارنده، تغییرات نوسانی ویسکوزیته مشاهده نمی‌شود. این نقطه (غلظت ۰/۰۲۳۹) متناظر با نقطه پایداری محلول و بیشترین میزان جذب رزین بر سطح آسفالتین‌ها است که «نقطه موثر جذب بازدارنده» نام دارد. شکل ۳، در واقع نمایان‌گر قدرت پایدارسازی توده‌های آسفالتین توسط بازدارنده می‌باشد. نقطه موثر جذب بازدارنده بر روی سطح ذرات آسفالتین مربوط به خاصیت پراکندگی بازدارنده‌ها است. خاصیت پراکندگی بازدارنده‌ها مربوط به توانایی بازدارنده برای پایدار کردن ذرات آسفالتین کلوییدی (ذرات با قطر کمتر از  $1 \mu m$ ) و جلوگیری از تشکیل آسفالتین‌های لخته شده (ذرات با قطر بیش از  $1 \mu m$ )



شکل ۶- قدرت بازدارنده‌ها به صورت تابعی از غلظت

بازدارنده و ذرات آسفالتین ارتباط دارد. از سوی دیگر نقطه جذب موثر یک بازدارنده به جذب مولکول‌های بازدارنده بر سطح ذرات آسفالتین و قدرت پایدارسازی بازدارنده مربوط می‌باشد. بدین ترتیب هرچه نقطه جذب موثر یک بازدارنده بیشتر باشد، میزان کمتری از بازدارنده بر سطح ذرات آسفالتین جذب می‌شود. شکل ۷ ارتباط بین قدرت پایدارسازی و قدرت بازدارندگی سه نمونه بازدارنده مورد مطالعه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، هرچه میزان جذب بازدارنده بر سطح ذرات آسفالتین بیشتر باشد، مقدار نرمال هپتان بیشتری برای ناپایدار کردن ذرات مورد نیاز است. در واقع نقطه شروع رسوب آسفالتین نقطه‌ای است که بازدارنده و رزین‌ها برای پوشاندن سطح ذرات کافی نیستند.

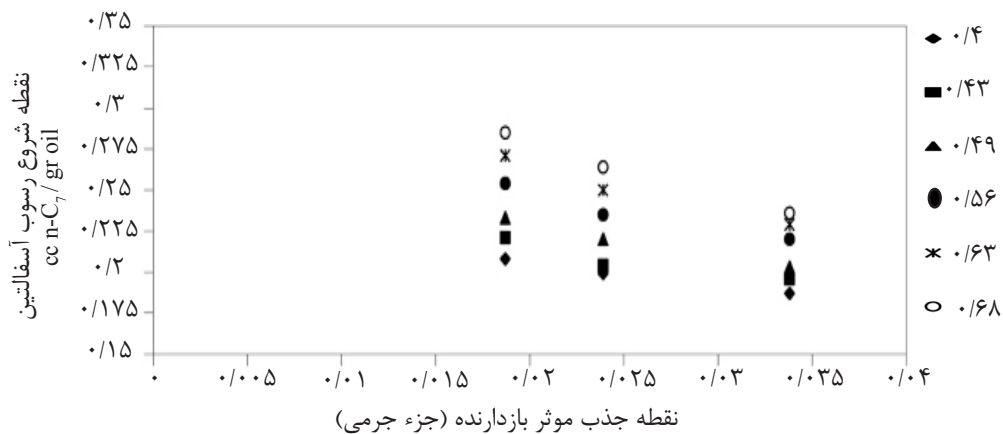
#### ارتباط نمودار شاخص ناپایداری کلوییدی با قدرت پایدارسازی بازدارنده

رزین‌ها به عنوان بازدارنده‌های طبیعی شناخته می‌شوند و عامل ارتباط بین محیط قطبی و غیر قطبی نفت خام می‌باشند. بازدارنده‌ها نیز موادی هستند که عملکردی مشابه با رزین‌ها دارند. شاخص ناپایداری کلوییدی معیاری از تعادل بین چهار گروه آسفالتین، رزین، اشباع و آروماتیک‌ها است. میزان بازدارنده مشابه با رزین‌ها در شاخص ناپایداری کلوییدی به سهم رزین‌های طبیعی اضافه شد. شکل ۸ تغییرات شاخص ناپایداری کلوییدی نمونه نفت حاوی ۸/۱۶ درصد وزنی نرمال هپتان (۱/۸= CII) با غلظت بازدارنده را نشان می‌دهد.

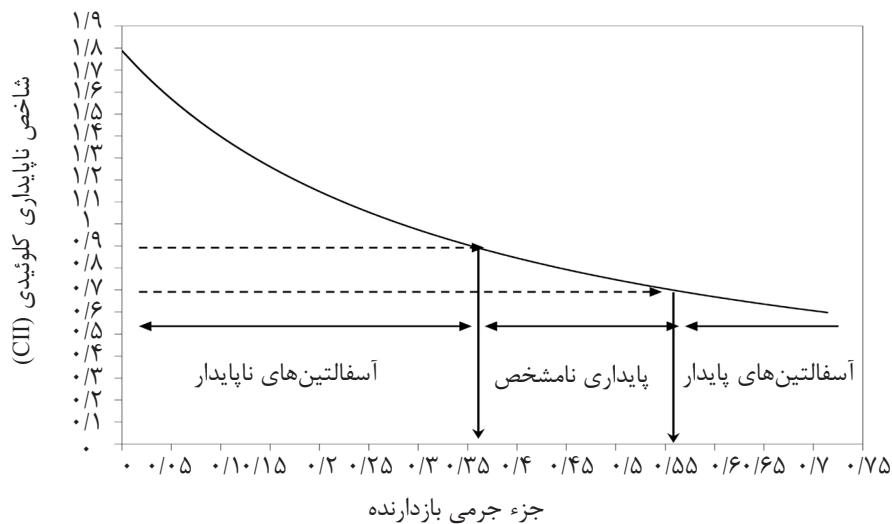
کوکونات دی اتانول آمید به فرم کلی  $R-CO-N(CH_2CH_2OH)_2$  بوده و ماهیتی شبیه به روغن اساسی نارگیل<sup>۱</sup> دارد. راچا جونر و همکاران، مشاهده کردند روغن اساسی نارگیل نقش بسیار موثری در جلوگیری از رسوب آسفالتین دارد. روغن‌های گیاهی مخلوط‌هایی هستند که به دلیل ماهیت شیمیایی‌شان در نفت خام به مقدار زیادی محلول هستند. روغن‌های گیاهی حاوی ترکیباتی شبیه به آمفی‌فیل‌ها هستند که در جلوگیری از رسوب آسفالتین مؤثر می‌باشند. استفاده از روغن‌های گیاهی به عنوان بازدارنده‌ها از لحاظ اقتصادی قابل قبول است. زیرا هزینه تولید این ترکیبات کم است و نسبت به بازدارنده‌های تجاری که با جزییات زیادی تولید می‌شوند، ارزان بوده و کارکردن با آنها آسان است. همچنین هیچ ضرر زیست محیطی نیز ندارند. علاوه بر این از نظر شیمیایی با نفت خام سازگار بوده و به دلیل عدم تأثیر روی کیفیت نفت خام، طی فرآیندهای تولید قابل استفاده هستند [۱۸]. وجود گروه‌های اسیدی هیدروکسیل (OH) و ماهیت روغن نارگیل، سبب افزایش قدرت بازدارندگی کوکونات دی اتانول آمید نسبت به دودسیل بنزن سولفونیک اسید می‌شود. 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 نوع خطی آن می‌شود.

ارتباط قدرت پایدارسازی با قدرت بازدارندگی بازدارنده‌ها قدرت بازدارندگی، توانایی بازدارنده در به تاخیر انداختن تشکیل لخته‌های آسفالتین است که به برهم کنش





شکل ۷- نقطه شروع رسوب تابعی از میزان جذب مؤثر بازدارنده‌های مورد استفاده در غلظت‌های مختلف



شکل ۸- تغییرات شاخص ناپایداری کلوییدی به عنوان تابعی از جزء وزنی بازدارنده

نشان می‌دهد قدرت بازدارندگی و هم چنین پایدارسازی بازدارنده‌های مورد مطالعه از رزین‌های طبیعی بسیار بیشتر است. هم چنین می‌توان گفت مرز پایداری برای بازدارنده‌ها، نقطه جذب مؤثر آنها می‌باشد که در مورد رزین‌های طبیعی برابر با ۰/۵۶ است (جدول ۳).

مطابق شکل برای رسیدن به مرز پایداری ۰/۷، بازدارنده با غلظت ۰/۵۶ جزء جرمی مورد نیاز است. غلظت مورد نیاز بازدارنده‌های مورد مطالعه برای رسیدن به پایداری مطابق شکل‌های ۳ تا ۵ حداکثر ۰/۳۳۸ برای دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه‌دار می‌باشد. این مقایسه در نگاه اول

جدول ۳- مقایسه نقطه جذب مؤثر جزء جرمی بازدارنده‌ها

بازدارنده	دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی	دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه‌دار	کوکونات دی اتانول آمید	رزین طبیعی
نقطه جذب مؤثر	۰/۲۳۹	۰/۳۲۸	۰/۱۸۷	۰/۵۶

## نتیجه گیری

از سوی دیگر، نقطه جذب موثر یک بازدارنده در ارتباط با جذب مولکول‌های بازدارنده بر سطح ذرات آسفالتین و قدرت پایدارسازی بازدارنده می‌باشد. بدین مفهوم که هرچه نقطه جذب موثر یک بازدارنده بیشتر باشد، میزان کمتری از بازدارنده بر سطح ذرات آسفالتین جذب می‌شود. هرچه میزان جذب بازدارنده بر سطح ذرات آسفالتین بیشتر باشد، مقدار نرمال هپتان بیشتری برای ناپایدار کردن ذرات مورد نیاز است. در واقع نقطه شروع رسوب آسفالتین نقطه‌ای است که بازدارنده و رزین‌ها برای پوشاندن سطح ذرات کافی نیستند. وجود گروه‌های اسیدی هیدروکسیل (OH) و ماهیت روغن نارگیل، سبب افزایش قدرت بازدارندگی کوکونات دی‌اتانول آمین نسبت به دودسیل بنزن سولفونیک اسید می‌شود. 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 نوع خطی آن می‌گردد. مقایسه نمودار شاخص ناپایداری کلوییدی با قدرت پایدارسازی بازدارنده نشان می‌دهد قدرت بازدارندگی و همچنین پایدارسازی بازدارنده‌های مورد مطالعه از رزین‌های طبیعی بیشتر است. همچنین می‌توان گفت مرز پایداری برای بازدارنده‌ها، نقطه جذب موثر آنها می‌باشد که در مورد رزین‌های طبیعی برابر با ۰/۵۶ گزارش شده است.

استفاده از روش ویسکومتری در تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتین نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نرمال هپتان، قطر کلویدها افزایش یافته و اثرات هیدرودینامیک اهمیت پیدا می‌کند و تنش‌های برشی دستگاه ویسکومتر در طول اندازه‌گیری ویسکوزیته، سبب تجزیه لخته‌های با قطر بزرگ می‌شود. این موضوع رفتار نامنظم ویسکوزیته پس از نقطه شروع رسوب را توجیه می‌کند. با توجه به اثرات برشی توده‌های آسفالتین، قدرت پایدارسازی این توده‌ها توسط بازدارنده‌های مختلف بررسی شده است. تغییرات نوسانی در نمودار ویسکوزیته دینامیک بر حسب غلظت بازدارنده، نشان‌دهنده خوشه‌های ناپایدار آسفالتین در نفت خام می‌باشد. مطابق نتایج با افزایش میزان بازدارنده، تغییرات نوسانی ویسکوزیته دینامیک کاهش می‌یابد. کاهش این افت و خیز به برهم کنش بازدارنده بر روی خوشه آسفالتین، کاهش قطر خوشه‌های آسفالتین و در نتیجه کاهش اثرات هیدرودینامیکی خوشه‌های آسفالتین مربوط می‌گردد. نقطه موثر جذب بازدارنده نقطه‌ای است که پس از آن دیگر اثرات برشی در منحنی قدرت پایدارسازی بازدارنده‌ها مشاهده نمی‌شود. قدرت بازدارندگی، توانایی بازدارنده در به تاخیر انداختن تشکیل لخته‌های آسفالتین می‌باشد، که به برهم کنش بازدارنده و ذرات آسفالتین مرتبط می‌باشد.

## مراجع

- [1]. Speight J. G., "The chemistry and technology of petroleum", 3<sup>rd</sup> ed., Marcel Dekker, New York, 1999.
- [2]. Pedersen K. S. and Christensen P. L. *Phase behavior of petroleum reservoir Fluids*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- [3]. Escobedo J. and Mansoori G., "Heavy organic deposition and plugging of wells (analysis of Mexico's experience)", Proc. II LACPEC, (SPE) 23694. Soc. Pet. Eng., Richardson, TX, 1992.
- [4]. Buenrostro-Gonzalez E., Groenzin H., Lira-Galeana C., and Mullins O. C. "The overriding chemical principles that define asphaltenes", Energy Fuels, Vol. 15, No. 4, pp. 972-978, 2001.

- [5]. Yen A., Yin Y. R. and Asomaning S., "Evaluating asphaltene inhibitors: laboratory tests and field studies", in SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 2001.
- [6]. Gaestel C., Smadja R., and Lamminan K. A., "Contribution a laconnaissance des proprietes des bitumes routiers", Rev Gen Routes Circ Rout, 466, pp. 85–97, 1971.
- [7]. 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.
- [8]. 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. 1758–1766, 1994b.
- [9]. Leontaritis K., Mansoori G., Asphaltene Deposition: Flocculation during oil production and processing: A thermodynamic colloidal model, SPE 16285, San Antonio, TX. 4–6 Feb., 1989.
- [10]. Leon O., Rogel E., Urbina A., Andujar A., and Lucas A., "Study of the adsorption of alkyl benzene-derived amphiphiles on asphaltene particles", Langmuir, Vol. 15, pp. 7653–7657, 1999.
- [11]. Leon O., Contreras E., Rogel E., Dambakli G., Acevedo S., Carbogani L., and Espidel J., "Adsorption of native resins on asphaltene particles: A correlation between adsorption and activity", Langmuir, Vol. 18, pp. 5106–5112, 2002.
- [12]. Kraiwattanawong K., Scott Fogler H., Gharfeh S. G., Singh P., Thomason W. H., and Chavadej S., "Effect of asphaltene dispersants on aggregate size distribution and growth", Energy Fuels, Vol. 23, No. 3, pp. 1575–1582, 2009.
- [13]. 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.
- [14]. Escobedo J. and Mansoori G. A., "Theory of viscosity as a criterion for determination of onset of asphaltene flocculation", SPE 28729, Texas, 20–26 August 1996.
- [15]. 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.
- [16]. Kruif C. G., *The rheology of colloidal suspension in relation to their micro structure*, In: Hydrodynamics of Dispersed Media. Edited by Hulin. J. P., Caznba~ A.M. Guyon, E. and Carmona. F. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1988.
- [17]. Gillespie T., "The Effect of aggregation and particle size distribution on the viscosity of newtonmrr suspensions", J. Ccdloid Inter. Sci., Vol. 94, No. 1, pp. 166-173, 1993.
- [18]. 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.