

مطالعه آزمایشگاهی تأثیر بازدارنده‌ها بر میزان جذب آسفالتین بر روی سنگ مخزن به روش طراحی آزمایش

حسین نجفی^۱، امیرحسین سعیدی دهقانی^{۲*} و محسن وفايي سفتی^۱

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۷/۷/۴

چکیده

یکی از مشکلات عمده صنعت نفت جذب آسفالتین روی سطوح مختلف از جمله سطح سنگ مخزن است. جذب آسفالتین روی سطح سنگ مخزن باعث تغییر ترشوندگی، مسدود شدن حفرات و در نتیجه کاهش تولید نفت خام می‌شود. در این تحقیق از افزودن بازدارنده به عنوان عاملی برای کاهش میزان جذب آسفالتین استفاده شده است. برای مشاهده این تأثیر از دو بازدارنده کوکونات دی اتانول آمید و دودسیل بنزن سولفونیک اسید استفاده شده است. برای بررسی آماری این موضوع و بهینه کردن آزمایش‌ها نرم افزار Design Expert و روش D-Optimal Surface Design به کار گرفته شد. نتایج مدل میزان اعتبار بالایی دارد. فاکتورهای طراحی آزمایش شامل غلظت اولیه آسفالتین در بازه ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ mg.L⁻¹، نسبت وزنی آسفالتین به بازدارنده ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱ و ۴:۱ (بدون حضور بازدارنده‌ها) و دو نوع بازدارنده کوکونات دی اتانول آمید و دودسیل بنزن سولفونیک اسید است. بر طبق نتایج خروجی نرم افزار نسبت وزنی ۲:۱ کمترین میزان جذب آسفالتین را دارد. همچنین بازدارنده کوکونات دی اتانول آمید بیشترین تأثیر را در کاهش جذب آسفالتین دارد. بازه جذب آسفالتین در عدم حضور بازدارنده در محدوده غلظت اولیه آسفالتین تعیین شده بین ۵/۸۳ - ۱۳/۶۳ mg.g⁻¹ است و افزودن بازدارنده در بهترین حالت می‌تواند تا ۳۵٪ از جذب آسفالتین بکاهد.

کلمات کلیدی: جذب آسفالتین، سنگ مخزن، طراحی آزمایش، کوکونات دی اتانول آمید، دودسیل بنزن سولفونیک اسید

مقدمه

پارافینی با وزن مولکولی کم مانند نرمال هپتان و نرمال پنتان نامحلول و در حلال‌های آروماتیکی مانند بنزن و تولوئن حل می‌شود [۱]. ساختار آسفالتین شامل هسته‌های پلی آروماتیکی متصل به زنجیره‌های آلیفاتیکی است که در ساختار خود

آسفالتین بخشی از نفت خام، قیر و یا ته‌مانده‌های برج تقطیر نفت خام است که در حلال‌های

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: asaeeedi@modares.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2018.3143.2450)

آسفالتین هستند [۱۵]. در مطالعه‌ای دیگر روی سطوح سنگ مدل نشان داد که مینرال‌هایی که از ترکیب سنگ‌آهک ($2/77 \text{ mg.m}^{-2}$) و ماسه‌سنگ ($2/06 \text{ mg.m}^{-2}$) به صورت قابل توجهی بیشتر از ترکیبات آلومینا و سیلیکا ($0/538$ و $0/638 \text{ mg.m}^{-2}$) آسفالتین را به خود جذب می‌کنند [۱۶]. مطالعات دیگر روی سنگ مخزن نشان از ظرفیت جذب بالای آسفالتین 100 mg.m^{-2} در غلظت 30000 mg/L دارد [۱۶]. آلکافیف و همکارانش جذب آسفالتین روی سطوح متخلخل سنگ مخزن را مورد مطالعه قرار دادند. داده‌های جذب با استفاده از اندازه‌گیری پتانسیل الکتروسینتیکی روی چندین سنگ مخزن ماسه‌ای محاسبه شده است و نشان داده شده است که مدل لانگ مویر مطابقت مناسبی با داده‌های جذب دارد [۱۷].

فرانکو و همکارانش به مطالعه سینتیک و ترمودینامیک جذب آسفالتین روی سطح پودر سنگ مخزن در دماها، غلظت‌ها و زمان‌های متفاوت پرداخته‌اند. بر طبق نتایج به دست آمده مدل ایزوترم لانگ‌مویر مطابقت خوبی با داده‌های جذب آسفالتین روی سطح دارد [۱۸]. مندوزا و همکارانش به بررسی مکانیسم جذب آسفالتین شامل تعامل میان فاز آسفالتین/سطح سنگ مخزن در غلظت‌های آسفالتین پرداخته است. بر طبق نتایج آن‌ها در غلظت‌های پایین مدل ایزوترم لانگ‌مویر مدل II و در غلظت‌های بالاتر ایزوترم‌های پله‌ای داده‌های جذب را مدل می‌کنند [۱۶]. در این مطالعه به بررسی تأثیر دو بازدارنده دودسیل‌بنزن سولفونیک‌اسید و کوکونات‌دی‌اتانول‌آمید روی میزان جذب آسفالتین روی سنگ مخزن پرداخته می‌شود. شادمان و همکارانش در مطالعات قبل نشان داده‌اند که این دو بازدارنده تأثیر مناسبی در بازدارندگی آسفالتین در نفت خام داشته‌اند [۱۹]. به همین دلیل در این تحقیق از این دو بازدارنده استفاده شده است.

هترواتم‌هایی مانند نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و فلزات دیگر مانند وانادیوم، آهن و نیکل را دارد [۲]. آسفالتین‌ها گروه‌های قطبی و غیر قطبی را در خود دارند و تمایل به ایجاد توده‌های کلوئیدی را دارند. همچنین نشان داده شده است که ویسکوزیته نفت سنگین با افزایش میزان آسفالتین به صورت چشم‌گیری افزایش می‌یابد [۳ و ۴]. آسفالتین به دلیل خاصیت ذاتی خود که شامل گروه‌های عاملی زیادی است توانایی جذب روی سطوح مختلف را دارد. جاذب‌ها نیز سایت‌های فعال مختلفی برای ایجاد پیوند با آسفالتین را دارند. میزان جذب آسفالتین نیز با قدرت این پیوندهای ایجاد شده ارتباط مستقیم دارد [۵]. جذب آسفالتین روی سطوح مختلف همواره باعث ایجاد مشکلاتی شده است. جذب روی سطوح فلزی لوله‌ها و سطوح مخازن باعث ایجاد گرفتگی در مسیر انتقال نفت و افزایش هزینه‌ها می‌شود. جذب روی سنگ مخزن نیز باعث تغییر در ترشوندگی و گرفتگی حفرات آن می‌شود که باعث کاهش تولید نفت خام می‌شود. مطالعاتی که انجام شده است نشان می‌دهد که ترشوندگی سنگ مخزن عامل اساسی کنترل مکان و توزیع سیال و همچنین خواص جریان سیستم است. علاوه بر آن شرایط ترشوندگی روی فشار موینگی و رفتار نفوذپذیری نسبی، خواص الکتریکی و میزان ترکیبات اشباع نفت تأثیرگذار است. ترشوندگی سطوح معدنی که ذاتاً آب‌دوست هستند با جذب ترکیبات قطبی موجود در نفت مانند آسفالتین برعکس می‌شود [۶].

مطالعات زیادی روی جذب آسفالتین روی انواع سطوح جامد برای شناخت شرایط جذب آسفالتین و عوامل مؤثر روی میزان جذب پرداخته‌اند [۷-۱۴]. مینرال‌های خاک رس به صورت گسترده به عنوان جاذب آسفالتین مورد مطالعه قرار می‌گیرند؛ زیرا آن‌ها پیوند قوی با مولکول آسفالتین برقرار می‌کند. آن‌ها از ذرات اصلی مواد ریز همراه نفت هستند که منشائی از سطح سنگ مخزن یا ماسه‌های همراه نفت دارند. آن‌ها اغلب ترکیبات فعال برای جذب

۴- تداخل و اضافه شدن رزین‌ها به توده آسفالتین و بزرگ‌تر شدن آن. نتایج نشان می‌دهد مکانیسم دوم برای برهم‌کنش آسفالتین- رزین غالب در سطح جاذب غالب است. تاکنون به بررسی اثر بازدارنده‌ها بر روی میزان جذب آسفالتین پرداخته نشده است. با توجه به موارد اشاره‌شده انتظار می‌رود که بازدارنده‌ها که عملکردی شبیه به رزین‌ها در پایداری آسفالتین دارند، می‌توانند مانع جذب آسفالتین روی سطح شوند و به این طریق بتوان تا حدی از مشکلات جذب آسفالتین روی سنگ مخزن کاست. در ادامه به بررسی این موضوع پرداخته می‌شود.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از نفت و سنگ مخزن از میدان نفت خیز جنوب استفاده می‌شود. جدول ۱ اطلاعات نفت مورد استفاده را نشان می‌دهد. جدول ۲ نتایج تست XRF برای شناسایی ترکیبات سنگ را گزارش می‌کند. سنگ مخزن براساس اطلاعات گزارش شده تخلخل سنگ ۷/۸۲٪، نفوذپذیری ۰/۶۱ md و تراکم دانه‌ای ۲/۷۰ g.cm⁻³ است. به‌منظور استخراج آسفالتین از نمونه نفتی از تولوئن با خلوص ۹۹/۹٪ و از هپتان با خلوص ۹۹/۹٪ استفاده شده است. بازدارنده‌ها کوکونات دی اتانول آمید و دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی هستند و خصوصیات آن‌ها در جدول ۳ و ساختار شیمیایی آن‌ها در جدول ۴ آورده شده است.

این مطالعه به تلفیق دو موضوع جذب آسفالتین و تأثیر بازدارنده‌ها روی آسفالتین به‌طور هم‌زمان می‌پردازد. در مطالعات گذشته تأثیر رزین‌ها (عامل پایداری آسفالتین در نفت) بر میزان جذب آسفالتین، موضوع تحقیقات عده فراوانی قرار گرفته است. در مطالعه‌ای که جذب هم‌زمان آسفالتین و رزین در حلال آروماتیکی مورد بررسی قرار گرفته است نشان داده شده است که رزین‌ها نسبت به آسفالتین جذب بسیار کمتری روی سطوح دارند [۲۰ و ۲۱]. و همچنین زمانی که آسفالتین جذب سطح می‌شوند برهم‌کنش آسفالتین- آسفالتین بسیار قوی‌تر از برهم‌کنش آسفالتین- رزین است [۲۲]. بسیاری از محققان برخلاف نتایج گفته‌شده نشان دادند که افزودن رزین به آسفالتین باعث کاهش اندازه توده‌های آسفالتین می‌شود و در نتیجه جذب توده‌ها روی سطح کاهش می‌یابد. تأکید شده است که هنگام اضافه شدن آسفالتین به محلول نفت مقدار جذب نسبت به نفت تنها افزایش می‌یابد و اضافه کردن مالتن‌ها (بدون رزین) به نفت میزان جذب کل را کاهش می‌دهد [۸]. می‌توان طبق تحقیقات انجام شده تأثیر رزین‌ها روی جذب آسفالتین‌ها را با چهار مکانیسم زیر شرح داد [۵]:

- ۱- رقابت برای سایت‌های جاذب
- ۲- جلوگیری از رشد توده‌ها در محلول که منجر به کوچک شدن توده‌های جذب‌شده روی سطح می‌شود.
- ۳- جلوگیری از جذب آسفالتین روی آسفالتین‌های جذب شده روی سطح

جدول ۱ مشخصات نمونه نفتی

خصوصیات	دانسیتته (°API)	اشباع (/wt)	آروماتیک (/wt)	رزین (/wt)	آسفالتین (/wt)	نسبت آسفالتین به رزین	شاخص ناپایداری (CHI)
نفت خام	۳۰/۱۸	۴۲/۶۲	۳۷/۲۳	۱۴/۰۵	۶/۰۹	۲	۰/۹۴

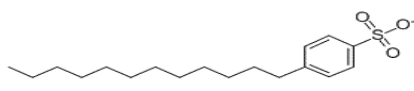
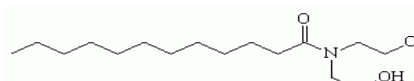
جدول ۲ نتایج تست XRF از نمونه سنگ مخزن

ترکیبات	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	CaO	Fe ₂ O ₃	As	Sr	Pb
درصد جرمی	۳/۰۹۱	۰/۴۳۵	۱/۶۸۱	۰/۲۷۷	۰/۱۱۹	۹۳/۸۵۵	۰/۱۹۹	۰/۱۸۳	۰/۰۷۸	۰/۰۸

جدول ۳ خصوصیات بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید و کوکونات دی اتانول آمید

بازدارنده غیر یونی	اسید چرب آزاد (%)	آمین آزاد (%)	مواد چربی آزاد (%)	محتوای آمید (%)	گلیسرین (%)	درصد آب (%)
کوکونات دی اتانول آمید	۰	۲/۶۶	۵/۱	۸۲/۶۳	۹/۲۶	۰/۱
روش آزمون	ISIRI2053	ISIRI2053	ISIRI2053	ISIRI2053	ISIRI2053	ISIRI2053
بازدارنده آنیونی	اکتیو آنیونیک	اسیدیته	روغن آزاد	سولفوریک آزاد	جرم مولکولی	درصد آب
دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی	۹۶/۳۵	۱۸۴/۱	۱/۷۹	۱/۴۹	۳۲۴	۰/۲۵
روش آزمون	ISIRI3178/3	ISIRI3178/23	ISIRI3513	ISIRI3514	-	ISO4317

جدول ۴ مشخصات شیمیایی دو بازدارنده

	Linear DBSA	دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی
	Coco DEA	کوکونات دی اتانول آمید

آماده سازی پودر سنگ مخزن

پلاگ سنگ مخزن که از مناطق نفت خیز جنوب تهیه شده است حاوی مقادیر زیادی نفت خام در ساختار خود هستند. به منظور شسته شدن ترکیبات آلی از پلاگ سنگ مخزن، به مدت دو هفته به وسیله سوکسله با تولوئن شسته می شود. و سپس برای از شسته شدن ترکیبات معدنی مانند نمک ها به مدت دو روز با متانول شسته می شوند. پلاگ شسته شده در هاون خرد می شوند و با مجموعه الک ها در اندازه های مختلف جدا سایز بندی خواهند شد. سپس پودر سنگ مخزن با آب مقطر چندین بار شسته می شوند تا تمامی منافذ آن آزاد شوند. سپس به مدت ۲۴ hr درون آون در دمای $100^{\circ}C$ قرار داده می شوند تا تمامی آب آن تبخیر شود. مجموعه ذرات سنگ مخزن مورد استفاده در آزمایش ها بدین شرح است: ۷۰٪ ذرات ابعاد بین $300-500 \mu m$ و ۳۰٪ آن ها بین $180-300 \mu m$ هستند.

روش انجام آزمایش

برای تهیه نفت سنتزی ابتدا آسفالتین از نمونه نفت با روش IP-143 استخراج می شود. بر اساس

مراجع تست IP-143 روشی استاندارد برای استخراج آسفالتین از نفت خام است [۲۳]. سپس محلول پایه با غلظت معین با حل کردن مقدار مشخصی از آسفالتین درون حجم معینی از تولوئن تهیه می شود. برای اطمینان از انحلال کامل آسفالتین درون محلول پس از حل شدن به وسیله مگنت و همزن مغناطیسی، محلول به مدت ۵ min به صورت ایزوله تحت اولتراسونیک قرار می گیرد. سپس برای تهیه نمونه ها آن ها را با نسبت های معینی رقیق کرده تا غلظت دلخواه برسد. در صورت وجود بازدارنده درون محلول، بازدارنده انتخاب شده با وزن معین به محلول اضافه می شود تا به نسبت وزنی دلخواه بازدارنده درون محلول رسیده شود. پس از تهیه محلول ها، پودر سنگ مخزن با نسبت وزنی ۱۰/۱ (یک پودر سنگ به ده محلول) به محلول اضافه می شود. محلول به مدت ۲۴ hr به وسیله همزن مغناطیسی مخلوط می شوند. سپس محلول رویی به منظور خارج شدن جاذب ها از محلول با دور ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ می شود. غلظت اولیه آسفالتین در محلول مشخص است و غلظت نهایی به وسیله دستگاه UV-Vis مشخص می شود.

آسفالتین محلول ۱۰۰۰ تا 3000 mg.L^{-1} در ۵ سطح، نسبت وزنی آسفالتین به بازدارنده در چهار سطح ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱ و ۴:۱ (بدون بازدارنده) و دو نوع بازدارنده کوکونات دی اتانول آمید و دودسیل بنزن سولفونیک اسید هستند. این تحقیق برای شناسایی رفتار جذب آسفالتین روی سنگ مخزن در حضور بازدارنده‌ها طراحی شده است. به همین دلیل غلظت آسفالتین به نحوی انتخاب شده است که از غلظت بحرانی مایسلی (CMC) کمتر باشد. برای اندازه‌گیری مقدار CMC آسفالتین در تولوئن از روش محاسبه مقدار کشش سطحی براساس مطالعه پیشین استفاده شده است [۲۴]. بر این اساس محلول‌هایی از آسفالتین در تولوئن با غلظت‌های مختلف تهیه می‌شود و کشش سطحی این محلول‌ها اندازه‌گیری می‌شود. در نمودار کشش سطحی براساس $\ln(c)$ نقطه شکست نمودار CMC آسفالتین است. براساس مقادیر اندازه‌گیری شده مقدار CMC آسفالتین بین ۳/۵ تا ۴ g/L است. نمودار مقادیر به دست آمده در شکل ۲ نشان داده شده است. پاسخ ورودی به نرم‌افزار میزان جذب آسفالتین است که از رابطه ۱ محاسبه می‌شود. جدول طراحی آزمایش و میزان جذب به دست آمده از هر آزمایش در جدول ۵ نشان داده شده است.

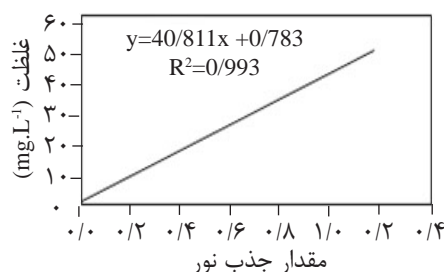
نتایج و بحث

آنالیز واریانس پاسخ^۱

برای آنالیز عوامل مؤثر از آنالیز ANOVA استفاده شد. نتایج خروجی از نرم‌افزار برای جدول ANOVA در جدول ۶ نشان داده شده است. مدلی که در این آزمون به کار گرفته می‌شود براساس پیشنهاد نرم‌افزار مدل 2FI است. با توجه به مقدار ۱۰۲/۸ برای مقدار F آنالیز ANOVA می‌توان نتیجه گرفت که مدل مورد نظر معنی‌دار است و تنها ۰/۰۱٪ احتمال وجود دارد که مدل براساس اختلال^۲ معنی‌دار شده باشد.

1. ANOVA for Response Surface
2. Noise

در مطالعات گذشته برای اندازه‌گیری غلظت آسفالتین به وسیله این دستگاه طول‌موج‌های مختلفی به کار گرفته شده‌اند. در این تحقیق طول‌موج ۴۰۰ nm به کار گرفته شده است [۱۱]. نمودار کالیبراسیون برای محلول‌های با غلظت استاندارد در طول موج ذکر شده رسم شده است و غلظت نهایی به کمک این نمودار مشخص می‌شود. براساس مطالعه پیشین محدوده مناسب برای نمونه‌های استاندارد غلظت‌های کمتر از 50 mg.L^{-1} است [۱۰]. در این محدوده نمودار کالیبراسیون با نمونه‌های استاندارد رسم شد و ضریب همبستگی این نمودار ۰/۹۹۳ است. شکل ۱ نمودار کالیبراسیون را نشان می‌دهد. پس از تعیین غلظت نهایی، میزان جذب آسفالتین روی سطح با استفاده از رابطه ۱ مشخص می‌شود. در این رابطه q_e (mg.g⁻¹) میزان جذب تعادلی آسفالتین، C_0 (mg.L⁻¹) و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی آسفالتین درون محلول، V (L) حجم محلول و m (g) جرم جاذب است.



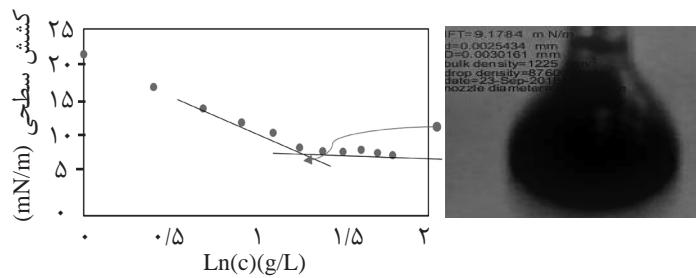
شکل ۱ نمودار کالیبراسیون آسفالتین

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

دما در طول آزمایش‌ها ثابت و برابر با دمای محیط است.

طراحی آزمایش

جهت انجام این تحقیق برای کاهش تعداد آزمایش‌ها و انجام بررسی آماری از روش طراحی آزمایش استفاده شده است. در این مطالعه برای طراحی آزمایش از روش D-Optimal surface design استفاده شده است. در این روش متغیرهای طراحی آزمایش شامل: غلظت اولیه



شکل ۲- نمودار کشش سطحی براساس Ln(c) برای محلول آسفالتین در تولوئن

جدول ۵ جدول طراحی آزمایش و نتایج حاصل از آزمایش‌ها

Std	آزمایش	غلظت اولیه آسفالتین (mg.L ⁻¹)	نسبت وزنی آسفالتین به بازدارنده	بازدارنده	میزان جذب آسفالتین (mg.g ⁻¹)
۲	۱	۱۱۵۶/۵۴	۱:۱	کوکونات‌دی اتانول آمید	۵/۳۱
۲۴	۲	۳۰۰۰	۳:۱	کوکونات‌دی اتانول آمید	۹/۹۱
۷	۳	۳۰۰۰	۲:۱	دودسیل بنزن سولفونیک اسید	۱۲/۱۷
۱۳	۴	۲۸۳۲/۲	-	-	۱۳/۴۵
۱	۵	۲۴۷۳/۵۶	-	-	۱۲/۵۱
۱۸	۶	۳۰۰۰	۳:۱	کوکونات‌دی اتانول آمید	۱۰/۴۹
۱۶	۷	۱۹۲۳/۰۸	۱:۱	کوکونات‌دی اتانول آمید	۷/۸۷
۱۲	۸	۱۶۸۰/۱۵	۳:۱	کوکونات‌دی اتانول آمید	۶/۷۳
۴	۹	۱۰۰۰	۳:۱	کوکونات‌دی اتانول آمید	۴/۲۲
۱۹	۱۰	۱۰۰۰	-	-	۵/۱۲
۲۰	۱۱	۳۰۰۰	۲:۱	دودسیل بنزن سولفونیک اسید	۱۲/۷۱
۵	۱۲	۲۲۷۶/۸	-	-	۱۱/۱۷
۹	۱۳	۲۲۴۰/۸۹	-	-	۱۱/۱۵
۲۲	۱۴	۱۰۰۰	۲:۱	کوکونات‌دی اتانول آمید	۴/۴۴
۱۴	۱۵	۲۰۸۵/۳۱	۱:۱	دودسیل بنزن سولفونیک اسید	۱۱/۰۸
۶	۱۶	۱۸۸۱/۶۸	۱:۱	دودسیل بنزن سولفونیک اسید	۱۰/۰۰
۳	۱۷	۲۱۷۵/۴۴	۲:۱	کوکونات‌دی اتانول آمید	۷/۳۱
۲۳	۱۸	۱۰۰۰	-	-	۵/۷۲
۱۵	۱۹	۱۰۸۲/۸۴	-	-	۶/۴۵
۱۷	۲۰	۱۰۰۰	۲:۱	کوکونات‌دی اتانول آمید	۴/۱۰
۲۱	۲۱	۱۴۸۵/۶	۳:۱	دودسیل بنزن سولفونیک اسید	۷/۶۲
۱۱	۲۲	۲۰۱۰/۳۱	۲:۱	کوکونات‌دی اتانول آمید	۶/۵۶
۱۰	۲۳	۲۶۴۵/۳۷	۱:۱	کوکونات‌دی اتانول آمید	۹/۹۴
۸	۲۴	۱۴۸۵/۶	۳:۱	دودسیل بنزن سولفونیک اسید	۷/۳۲

جدول ۶ آنالیز ANOVA براساس مدل انتخاب شده

منبع	مجموع مربعات	میانگین مربع	مقدار F	مقدار p	معنی دار
مدل	۱۸۸/۱۸	۱۵/۶۸	۱۰۲/۸۱	<۰۰۰۱	معنی دار
پارامتر A- غلظت اولیه آسفالتین	۱۰۲/۰۴	۱۰۲/۰۴	۶۶۹/۰۲	<۰۰۰۱	-
پارامتر B- نسبت وزنی بازدارنده به آسفالتین	۱۳/۲۱	۴/۴	۲۸/۸۷	<۰۰۰۱	-
پارامتر C- نوع بازدارنده	۹/۱۲	۹/۱۲	۵۹/۷۶	<۰۰۰۱	-
برهم کنش AB	۰/۵۱	۰/۱۷	۱/۱۱	۰/۳۸۶۷	-
برهم کنش AC	۰/۹۲	۰/۹۲	۶	۰/۰۳۲۳	-
برهم کنش BC	۵/۰۵	۱/۶۸	۱۱/۰۴	۰/۰۰۱۲	-
باقی مانده	۱/۶۸	۰/۱۵	-	-	-
نقص تناسب	۰/۸۱	۰/۱۸	۱/۵۱	۰/۳۳۴۷	بی معنی
خطا خالص	۰/۶	۰/۱۲	-	-	-
مجموع کل	۱۸۹/۸۶	-	-	-	-

وزنی و هر بازدارنده به صورت جداگانه ارائه شده است. نتایج در جدول ۸ نشان داده شده است.

= جذب آسفالتین

$$84/8+51/3 \times A-023/0 \times B[1]+24/0 \times B[2]+160/4E-003 \times B[3]+85/0 \times C-353/8E-003 \times AB[1]+15/0 \times AB[2]+091/2E-003 \times AB[3]+54/0 \times AC+013/0 \times B[1]C-25/0 \times B[2]C+159/2E-003 \times B[3]C \quad (2)$$

اعتبار مدل به کار گرفته شده

کیفیت برآزش مدل پیشنهاد شده با استفاده از ضریب همبستگی R^2 ارزیابی می شود. هرچه قدر مقدار R^2 به یک نزدیک تر باشد، مدل انتخاب شده اعتبار بیشتری دارد. برای مدل به کار برده شده مقدار ضریب همبستگی از جدول ۶ برابر ۰/۹۹۱۲ که نشان دهنده برآزش مناسب این مدل دارد. نمودار مقادیر پیش بینی شده توسط مدل بر حسب مقادیر واقعی حاصل از آزمایش نیز در شکل ۳ آورده شده است. این نمودار نیز تأیید می کند که مدل انتخاب شده مقادیر تجربی را تشریح می کند زیرا نقاط حول خطی با شیب واحد قرار دارند.

بر طبق نتایج جدول ۶ پارامترهای A (غلظت اولیه آسفالتین)، B (نسبت وزنی بازدارنده به آسفالتین درون محلول)، C (نوع بازدارنده) و برهم کنش های AC و BC معنی دار هستند. جدول ۷ مقادیر توابع آماری مربوط به مدل را نشان می دهد. بر طبق این جدول ضریب همبستگی R^2 برابر ۰/۹۹۱۲ است که نشان می دهد که مدل به درستی انتخاب شده است. دقت Adeq در جدول ۴ نشان دهنده نسبت سیگنال به اغتشاش است که مقدار ۳۲/۲۵۴ مقدار مناسبی برای این پارامتر است (مقادیر بزرگ تر از ۴ مطلوب است).

مدل 2FI برای پیش بینی رفتار جذب

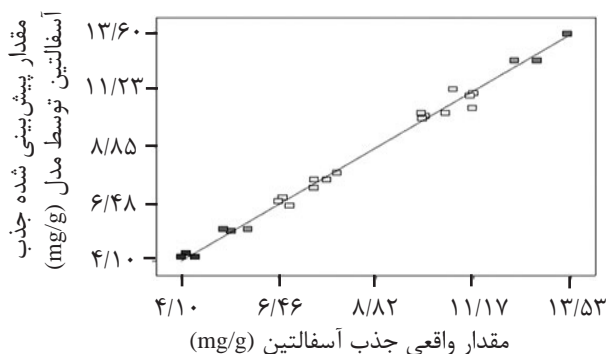
مدل ارائه شده برای کدهای دستوری نرم افزار در رابطه ۲ آورده شده است. جدول Anova برای مدل در جدول ۶ نشان داده شده است. اهمیت هر ضریب در مدل توسط مقادیر F و P سنجیده می شود. هر چه قدر F بزرگ تر یا P کوچک تر باشد در این صورت تأثیر آن پارامتر در مدل بیشتر است. در این رابطه غلظت اولیه آسفالتین (A)، نسبت وزنی بازدارنده به آسفالتین (B) و نوع بازدارنده (C) است. مدل ارائه شده جذب آسفالتین برای هر نسبت

جدول ۷ مقادیر توابع آماری پارامترهای مدل

انحراف معیار	۰/۳۹	ضریب تعیین	۰/۹۹۱۲
میانگین	۸/۴	ضریب تعیین تنظیم شده	۰/۹۸۱۵
C.V.٪	۴/۶۵	ضریب تعیین پیش‌بینی شده	۰/۸۴۵۱
پرس	۲۹/۴۲	دقت Adeq	۳۲/۲۵۴

جدول ۸ نتایج حاصل از مدل‌های ارائه شده توسط نرم‌افزار برای جذب آسفالتین

(آسفالتین: بازدارنده) نسبت وزنی	DBSA	Coco DEA
۱:۱	$0.0420506 + 2.20253 \times \text{غلظت اولیه آسفالتین}$	$0.0313243 + 1.72823 \times \text{غلظت اولیه آسفالتین}$
۱:۲	$0.0353199 + 1.84195 \times \text{غلظت اولیه آسفالتین}$	$0.0245936 + 1.79824 \times \text{غلظت اولیه آسفالتین}$
۱:۰.۳	$0.0398662 + 1.5462 \times \text{غلظت اولیه آسفالتین}$	$0.0291398 + 1.51322 \times \text{غلظت اولیه آسفالتین}$
آسفالتین	$0.0334784 + 2.957 \times \text{غلظت اولیه آسفالتین}$	



شکل ۳ نمودار مقادیر واقعی جذب آسفالتین (mg/g) برحسب مقادیر جذب به‌دست‌آمده از مدل

تا مقدار $13/63 \text{ mg.g}^{-1}$ در غلظت اولیه 3000 mg.L^{-1} متغیر است. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش غلظت بازدارنده‌ها به دلیل افزایش گرادیان غلظت بین سطح و محلول که موجب افزایش انتقال جرم به سطح می‌رود، میزان جذب آسفالتین روی سطح سنگ مخزن افزایش می‌یابد. در مطالعه پیشین نیز این موضوع به تأیید رسیده است [۲۵].

جذب آسفالتین در حضور بازدارنده‌ها

جذب آسفالتین در حضور دو بازدارنده کوکونات دی اتانول آمید و دودسیل بنزن سولفونیک اسید در سه نسبت وزنی آسفالتین به بازدارنده ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱ مورد بررسی قرار می‌گیرد.

با بهینه‌سازی جذب آسفالتین برای مینیمم کردن جذب آن روی سطح سنگ مخزن عدد بهینه غلظت آسفالتین و نوع بازدارنده و نسبت وزنی بهینه به ترتیب در غلظت اولیه آسفالتین 1000 mg.L^{-1} ، بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید و نسبت وزنی آسفالتین: بازدارنده (۱:۲) کم‌ترین میزان جذب آسفالتین را دارد.

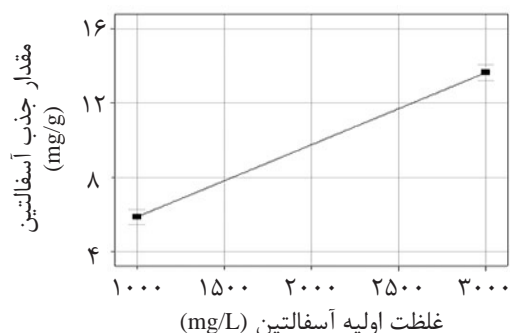
جذب آسفالتین بدون حضور بازدارنده‌ها

میزان جذب آسفالتین در صورت عدم وجود بازدارنده‌ها برحسب غلظت اولیه آسفالتین در محلول برای داده‌های میانگین در شکل ۴ رسم شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود میزان جذب آسفالتین در صورت عدم وجود بازدارنده‌ها از مقدار $5/86 \text{ mg.g}^{-1}$ در غلظت اولیه 1000 mg.L^{-1}

تا حدی مسائل مربوط به جذب و رسوب آسفالتین روی سطح را تا حد ممکن کاهش دهد.

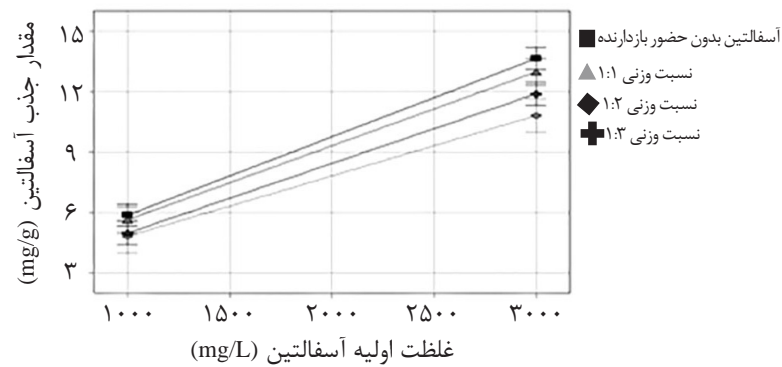
قدرت بازدارنده

بازدارنده‌ها با توجه به خواص شیمیایی و ترکیب شیمیایی آن، قدرت بازدارندگی متفاوتی دارند. نمودار تأثیر بازدارنده غیر یونی کوکونات دی اتانول آمید و بازدارنده آنیونی دودسیل بنزن سولفونیک اسید در سه نسبت وزنی ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱ بر حسب غلظت اولیه آسفالتین درون محلول در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود در هر سه نسبت وزنی ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱ بازدارنده کوکونات دی اتانول آمید قدرت بیشتری در کاهش جذب آسفالتین روی سطح سنگ مخزن دارد. این بازدارنده بر طبق این نمودار در تمامی غلظت‌ها بازدارنده کوکونات دی اتانول آمید باعث جذب کمتر آسفالتین روی سطح سنگ می‌شود. بر طبق مطالعات شادمان و همکارانش قدرت بازدارندگی کوکونات دی اتانول آمید از دودسیل بنزن سولفونیک اسید بیشتر است. کوکونات دی اتانول آمید به فرم کلی $R-CO-N(CH_2CH_2OH)_2$ بوده و ماهیتی شبیه به روغن اساسی نارگیل^۱ دارد. در این بررسی بیان شده است که روغن اساسی نارگیل به دلیل حلالیت زیاد آن در نفت و وجود گروه‌های آمفیفیلی توانایی زیادی در بازدارندگی آسفالتین دارد. همچنین هزینه تولید آن‌ها نیز نسبت به بازدارنده‌های تجاری کمتر است و ضرری به محیط زیست نمی‌رسانند [۲۷]. وجود گروه‌های اسیدی OH و ماهیت روغن نارگیل سبب افزایش قدرت بازدارندگی کوکونات دی اتانول آمید نسبت به دودسیل بنزن سولفونیک اسید شده است. مورد دیگر که در شکل مشاهده می‌شود در غلظت‌های پایین بین دو بازدارنده تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود؛ اما با افزایش غلظت تفاوت بین دو بازدارنده بیشتر نمایان می‌شود.

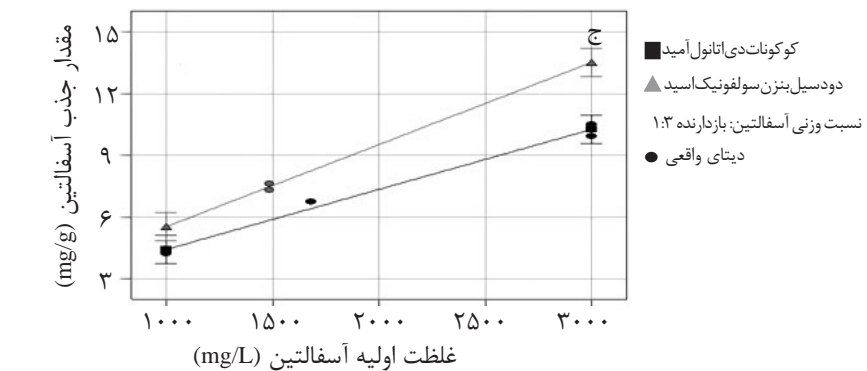
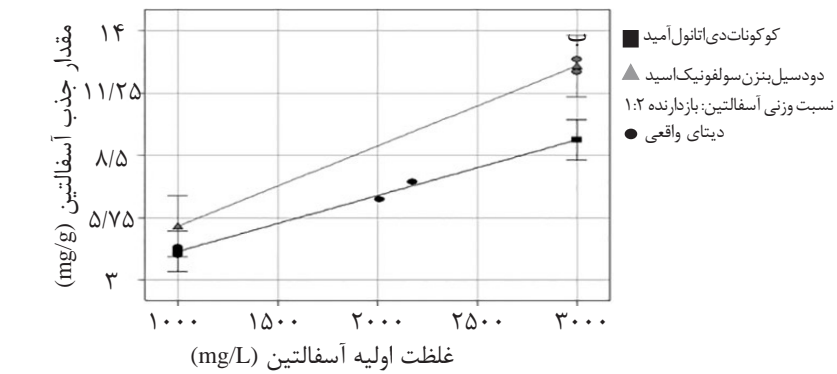
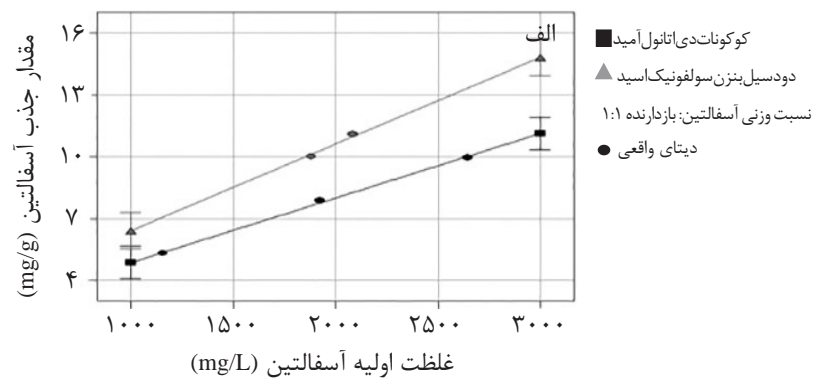


شکل ۴ نمودار جذب آسفالتین بدون حضور بازدارنده‌ها

شکل ۵ تأثیر عامل نسبت وزنی بازدارنده به آسفالتین بر حسب غلظت‌های اولیه آسفالتین برای داده‌های میانگین دو بازدارنده را نشان می‌دهد. بر طبق این شکل می‌تواند نتیجه گرفت که برای هر دو بازدارنده نسبت وزنی بازدارنده به آسفالتین ۲:۱ (میزان بازدارنده دو برابر آسفالتین) برای هر دو بازدارنده کم‌ترین میزان جذب آسفالتین را دارد. برای بازدارنده کوکونات دی اتانول آمید میزان جذب آسفالتین روی سطح سنگ مخزن به ترتیب ۲:۱، ۳:۱، ۱:۱ و ۰:۱ (بدون بازدارنده) است. برای بازدارنده دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی ترتیب افزایش جذب به شرح زیر است: ۲:۱، ۳:۱، ۰:۱ و ۱:۱. بنابراین میزان بهینه استفاده از بازدارنده برای کاهش جذب آسفالتین روی سطح سنگ مخزن نسبت وزنی آسفالتین به بازدارنده ۲:۱ برای هر دو بازدارنده است. با افزایش میزان بازدارنده از نسبت وزنی ۲:۱ به ۳:۱ میزان جذب آسفالتین برخلاف انتظار کاهش می‌یابد. بر اساس مطالعات پیشین میزان استفاده از بازدارنده‌ها حالت بهینه دارد و افزایش غلظت بازدارنده‌ها باعث خود تجمعی بازدارنده‌ها می‌شوند. این خود تجمعی باعث پوشیده شدن آسفالتین با یک توده بزرگ از بازدارنده‌ها می‌شود و در نتیجه با سنگین‌تر شدن سائز توده میزان جذب آن افزایش می‌یابد [۲۶]. مورد دیگر میزان کاهش جذب آسفالتین در حضور بازدارنده‌ها است که می‌تواند تا حدود ۳۰-۴۰٪ کاهش جذب یابد. انتظار می‌رود که با افزودن بازدارنده‌ها می‌تواند



شکل ۵ نمودار تأثیر نسبت وزنی های مختلف بازدارنده به آسفالتین برای داده های میانگین بازدارنده ها



شکل ۶ نمودار مقایسه میزان جذب آسفالتین در حضور دو بازدارنده کوکونات دی اتانول آمید و دودسیل بنزن سولفونیک اسید در سه نسبت وزنی بازدارنده به آسفالتین (الف) ۱:۱، (ب) ۲:۱ و (ج) ۳:۱

نتیجه گیری

ارائه شده از ضریب همبستگی بالایی برخوردار بود که نشان از پیش‌بینی مناسب داده‌های جذب آسفالتین بر روی سنگ مخزن دارد. جذب آسفالتین در عدم حضور بازدارنده‌ها مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب آسفالتین در بازه غلظت مشخص شده بین $۵/۱۳ - ۸۶/۶۳ \text{ mg.g}^{-1}$ متغیر است. نتایج نشان می‌داد که در صورت حضور بازدارنده در محلول نفت سنتزی، استفاده از بازدارنده در نسبت وزنی ۲:۱ بیشترین تأثیر را در کاهش جذب آسفالتین روی سطح سنگ مخزن دارد. از میان دو بازدارنده کوکونات‌دی‌اتانول‌آمید بیشترین تأثیر را در پایداری آسفالتین در نفت سنتزی داشت و در نتیجه باعث کاهش بیشتر جذب آسفالتین بر سطح سنگ مخزن شده است.

در این مطالعه به بررسی آماری تأثیر بازدارنده‌ها بر فرآیند جذب آسفالتین پرداخته شد. جهت بررسی عملکرد نوع بازدارنده در میزان جذب آسفالتین از دو نوع بازدارنده آنیونی دودسیل‌بنزن‌سولفونیک‌اسید و بازدارنده غیر یونی کوکونات‌دی‌اتانول‌آمید استفاده شد همچنین برای بررسی تأثیر عملکرد میزان بازدارنده از هر کدام در چهار نسبت وزنی آسفالتین به بازدارنده ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱ و ۴:۱ (بدون حضور بازدارنده) و برای مشخص شدن تأثیر میزان آسفالتین موجود، غلظت اولیه آن بین ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ mg.g^{-1} انتخاب شد. با استفاده از روش D-Optimal surface design طراحی آزمایش شد و بهترین مدل خروجی پیشنهادی نرم‌افزار مورد بررسی قرار گرفت. مدل

مراجع

- [1]. Bouhadda Y., Bormann D., Sheu E., Bendedouch D., Krallafa A., and Daaou M., "Characterization of algerian hassi-messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction," Fuel, Vol.12, pp.1855-1864, 2007.
- [2]. Groenzin H. and Mullins O. C., "Molecular size and structure of asphaltenes from various sources," Energy & Fuels, Vol.3, pp.677-684, 2000.
- [3]. Mousavi-Dehghani S., Riazi M., Vafaie-Sefti M. and Mansoori G., "An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol.2, pp.145-156, 2004.
- [4]. Xing C., Hilts R. and Shaw J., "Sorption of athabasca vacuum residue constituents on synthetic mineral and process equipment surfaces from mixtures with pentane," Energy & Fuels, Vol. 4, pp. 2500-2513, 2010.
- [5]. Adams J. J., "Asphaltene adsorption, a literature review," Energy & Fuels, Vol. 5, pp. 2831-2856, 2014.
- [6]. de la Cruz J. L.M., Castellanos-Ramírez I. V., Ortiz-Tapia A., Buenrostro-González E., Durán-Valencia C. d. I. A. and López-Ramírez S., "Study of monolayer to multilayer adsorption of asphaltenes on reservoir rock minerals," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 1, pp. 149-154, 2009.
- [7]. Alboudwarej H., Pole D., Svrcek W. Y. and Yarranton H. W., "Adsorption of asphaltenes on metals," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 15, pp. 5585-5592, 2005.
- [8]. Ekholm P., Blomberg E., Claesson P., Auflem I. H., Sjoblom J. and Kornfeldt A., "A quartz crystal microbalance study of the adsorption of asphaltenes and resins onto a hydrophilic surface," J. Colloid Interface Sci., Vol. 2, pp. 342-50, 2002.
- [9]. Evdokimov I., Eliseev N. Y. and Akhmetov B., "Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by

near-UV/visible spectroscopy: I. structure of the absorbance spectrum, Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 3, pp. 135-143, 2003.

[10]. Marczewski A. W. and Szymula M., "Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 1, pp. 259-266, 2002.

[11]. Östlund J. A., Wattana P., Nydén M. and H. Fogler S., "Characterization of fractionated asphaltenes by UV-vis and NMR self-diffusion spectroscopy," Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 2, pp. 372-380, 2004.

[12]. Rudrake A., Karan K. and Horton J. H., "A combined QCM and XPS investigation of asphaltene adsorption on metal surfaces," J. Colloid Interface Sci., Vol. 1, pp. 22-31, 2009.

[13]. Saraji S., Goual L. and Piri M., "Dynamic adsorption of asphaltenes on quartz and calcite packs in the presence of brine films," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, pp. 260-267, 2013.

[14]. Szymula M. and A. Marczewski W., "Adsorption of asphaltenes from toluene on typical soils of Lublin region," Applied Surface Science, Vol. 1, pp. 301-311, 2002.

[15]. Jada A. and Debih H., "Hydrophobation of clay particles by asphaltenes adsorption," Composite Interfaces, Vol. 2-3, pp. 219-235, 2009.

[16]. Curtis C. W., Jeon Y. W. and Clapp D. J., "Adsorption of asphalt functionalities and oxidized asphalts on aggregate surfaces," Fuel Science & Technology International, Vol. 9, pp. 1225-1268, 1989.

[17]. Alkafeef S., Gochin R. and Smith A., "Surface potential and permeability of rock cores under asphaltenic oil flow conditions," in SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers. 1995.

[18]. Franco C. A., J. Giraldo M. A. Ruiz B. A. Rojano and Cortes F. B., "Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto formation rock: evaluation of the wash in the adsorptive properties," Dyna, Vol. 176, pp. 81-89, 2012.

[۱۹]. وفایی سفتی م.، شادمان م. م.، سعیدی دهقانی ا. م. و دهقانی زاده م.، "بررسی آزمایشگاهی قدرت بازدارنده‌های آسفالتین در پایدارسازی توده‌های آسفالتین با روش ویسکومتری"، پژوهش نفت، دوره ۲۵، شماره ۸۲، صفحات ۷۱-۸۱، ۱۳۹۲.

[20]. Kumar K., Dao E. and Mohanty K., "AFM study of mineral wettability with reservoir oils," Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 1, pp. 206-217, 2005.

[21]. TU Y., WOODS J., KUNG J., Mccracken T., Kotlyar L., Sparks B. and Dong M., "Adsorption of SARA Fractions from Heavy oil and Bitumen on Kaolinite," Clay Science, Vol. 2 Supplement, pp. 183-187, 2006.

[22]. Acevedo S., Ranaudo M. A., Escobar G., Gutiérrez L. and Ortega P., "Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing," Fuel, Vol. 4, pp. 595-598, 1995.

[23]. Petroleum I. O., "IP standards for petroleum and its products: methods for analysis and testing," Vol. 1. 1985.

[24]. Rogel E., Leon O., Torres G. and Espidel J., "Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements," Fuel, Vol. 11, pp. 1389-1394, 2000.

[۲۵]. ویسی س.، وفایی سفتی م.، شادمان م. م. و احمدی ص.، "بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب آسفالتین از

تولون روی سطح مواد معدنی لیکا، پرلیت و بنتونیت، "پژوهش نفت، دوره ۲۷، شماره ۹۶-۲، صفحات ۱۴۵-۱۳۴، ۱۳۹۶.

[۲۶]. شادمان م. م، وفایی سفتی م، سلیمانی م. و سراجیان اردستانی س. ع، "بررسی آزمایشگاهی اثر بازدارنده‌ها بر پایداری نمونه‌های نفت خام شامل آسفالتین به روش طراحی آزمایش،" اکتشاف و تولید نفت و گاز، شماره ۱۲۸، صفحات ۵۶-۵۱، ۱۳۹۴.

[27]. Vafaei S. M., Shadman M. M., Saeedi D. A. H. and Dehaghanizadeh M., "Laboratory investigation of the power of asphaltene inhibitors in stabilizing asphaltene masses by means of viscometry," Oil Research, Vol. 82, pp. 71-81, 2015.

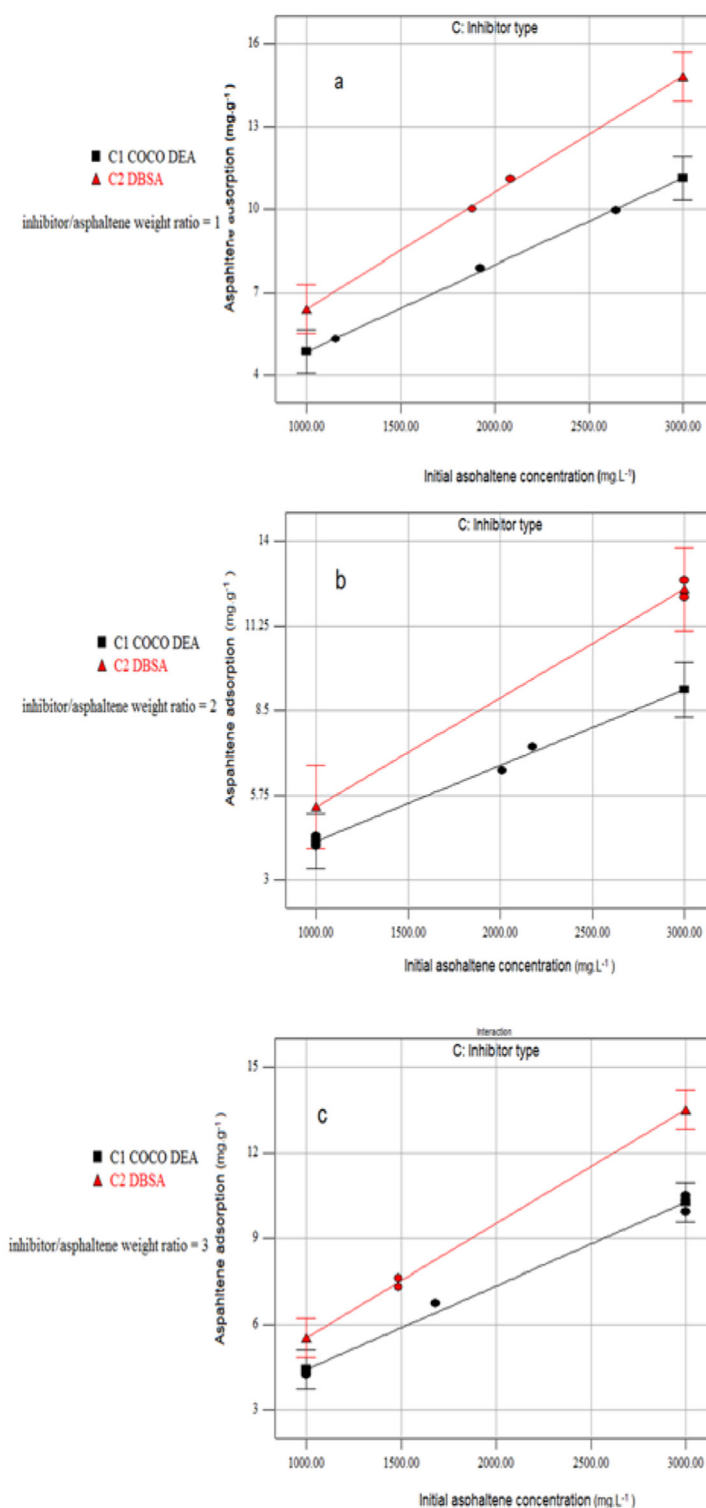


Figure 2: Graph of comparison of asphaltene adsorption in the presence of coconut diethanol amide and dodecyl benzyl benzene sulfonic acid in three weight ratio inhibitor to asphaltenes 1:1, 2:1, and 3:1.

REFERENCES

- [1]. Groenzin H. and Mullins O. C., "*Molecular size and structure of asphaltenes from various sources,*" Energy & Fuels, Vol.3, pp.677-684, 2000.
- [2]. Mousavi-Dehghani S., Riazi M., Vafaie-Sefti M. and Mansoori G., "*An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations,*" Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 2, pp. 145-156, 2004.
- [3]. Xing C., Hiltz R. and Shaw J., "*Sorption of athabasca vacuum residue constituents on synthetic mineral and process equipment surfaces from mixtures with pentane,*" Energy & Fuels, Vol. 4, pp. 2500-2513, 2010.
- [4]. Bouhadda Y., Bormann D., Sheu E., Bendedouch D., Krallafa A., and Daaou M., "*Characterization of algerian hassi-messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction,*" Fuel, Vol.12, pp.1855-1864, 2007.
- [5]. Adams J. J., "*Asphaltene adsorption, a literature review,*" Energy & Fuels, Vol. 5, pp. 2831-2856, 2014.