

بررسی میزان برهم کنش اسیدهای تک عاملی و چندعاملی با آسفالتین به وسیله طیف سنجی فرابنفش - مرئی

ادریس مردانی^۱، بابک مختاری^{۱*} و بهرام سلطانی سولگانی^۲

۱- گروه شیمی دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲- دانشکده نفت، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۵/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۵/۹/۱۴

چکیده

رسوب آسفالتین یکی از مشکلات اساسی در تولید نفت خام می باشد. یکی از روش های مناسب برای جلوگیری از رسوب آسفالتین استفاده از ترکیبات شیمیایی مختلف به عنوان ممانعت کننده یا پخش کننده ذرات آسفالتین است. در این راستا به دلیل ماهیت قطبی آسفالتین، اسیدها دسته ای مهمی از ترکیبات شیمیایی هستند که می توانند جهت کاهش مشکل رسوب آسفالتین به کار روند. میزان کارایی اسیدها وابسته به برهم کنش آنها با تجمعات آسفالتین می باشد. در این تحقیق، میزان برهم کنش اسیدهای تک عاملی، چندعاملی و مخلوط دوتایی آنها با آسفالتین استخراج شده از یک نمونه نفت خام ایران با استفاده از طیف سنجی فرابنفش-مرئی بررسی شده است. کاهش میزان جذب محلول آسفالتین-تولوئن در حضور محلول آبی اسیدها، شاخصی از میزان برهم کنش اسیدها با آسفالتین می باشد. عملکرد این اسیدها و مخلوط دوتایی آنها جهت کاهش میزان رسوب آسفالتین در مقادیر مولی مختلف باهم مقایسه شد. نتایج آزمایش ها نشان داد با افزایش میزان مقادیر مولی، میزان برهم کنش اسیدها با آسفالتین افزایش می یابد. بین اسیدهای بررسی شده، میزان برهم کنش اگزالیک اسید و آدیپیک اسید با آسفالتین نسبت به اسیدهای دیگر بیشتر است. همچنین، اثر مخلوطهایی دوتایی اسیدها بر روی میزان رسوب آسفالتین بررسی شد نتایج نشان داد که مخلوطهای دوتایی حاوی پارا-تولوئن سولفونیک اسید نسبت به دیگر مخلوطهای دوتایی، بیشترین میزان برهم کنش را با تجمعات آسفالتین در جهت کاهش میزان رسوب دارند.

کلمات کلیدی: آسفالتین، اسیدهای تک عاملی و چندعاملی، تغییرات جذب، طیف سنجی فرابنفش-مرئی، رسوب آسفالتین.

مقدمه

یکی از مشکلات اصلی در تولید نفت خام، رسوب آسفالتین است. آسفالتین‌ها از جمله قطبی‌ترین و سنگین‌ترین اجزاء تشکیل دهنده‌ی نفت خام بوده که دارای جرم مولکولی بالا و ساختار آروماتیک پیچیده‌ای می‌باشند. [۱] آسفالتین‌ها در نفت خام به صورت محلول و یا به صورت سوسپانسیون‌های کلوئیدی هستند که به وسیله رزین‌ها پایدار شده‌اند و تمایل دارند که در دما و فشار مخزن محلول باشند. هرگونه تغییر در شرایط تعادلی نفت خام مانند تغییر در دما، فشار و ترکیب شیمیایی نفت خام منجر به خروج کلوئیدهای آسفالتین از نفت خام می‌شود. برخی از این ذرات کلوئیدهای به هم متصل می‌گردند و ذرات بزرگ‌تری را تشکیل می‌دهند این ذرات ممکن ته‌نشین گردند [۲].

ته‌نشینی آسفالتین‌ها در مراحل مختلف استخراج، انتقال و پالایش نفت خام می‌تواند سبب بروز مشکلات عمده‌ای شود که از آن جمله می‌توان به کاهش تراوایی و یا تغییر ترشوندگی سنگ مخزن، آسیب زدن به سازند، کاهش ظرفیت انتقال [۳ و ۴]، افزایش ویسکوزیته نفت خام، ایجاد امولسیون آب-نفت، تولید کک و مسمومیت کاتالیزگرهای فرآیند پالایش اشاره کرد [۵]. ته‌نشینی آسفالتین باعث افت شدید تولید و در نهایت توقف کامل تولید نفت می‌گردد که علاوه بر صدمات اقتصادی ناشی از کاهش تولید، هزینه‌های هنگفتی برای برطرف نمودن رسوب ته‌نشین شده آسفالتین به همراه دارد. بنابراین جلوگیری از رسوب آسفالتین و یا حتی کاهش میزان رسوب برای تولید بهینه الزامی است. برای رفع مشکلات ناشی از رسوب آسفالتین روش‌های شیمیایی و غیرشیمیایی مختلفی پیشنهاد شده است. به دلیل کارکرد مناسب‌تر، هزینه‌های پایین‌تر و اثر بخشی بهتر از ابتدای فرایند تولید از مخزن تا فرایند جداسازی در پالایشگاه‌ها، روش‌های شیمیایی نسبت به روش‌های غیرشیمیایی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶].

جهت جلوگیری از رسوب‌گذاری آسفالتین از

ترکیبات شیمیایی مختلفی مانند مشتقات آمفیفیلی آلکیل بنزن^۱ [۷]، پلی‌الکینیل تیو فسفونیک اسید یا استر^۲، رزین‌های فنول فرمالدئید مایع استخلاف شده با گروه‌های آلکیل به همراه پلیمرهای وینیلی آب دوست-آب‌گریز^۳ [۸]، مخلوط استرهای آلیفاتیک الیگومریک^۴ [۹]، کوپلیمرهای α -اولفین/ مالئیک انیدرید^۵ [۱۰]، رزین‌های فرمالدئیدی فنول-پلی اتیلن پلی آمین^۶ [۱۱]، اتر کربوکسیلیک اسید و مخلوط فسفریک استرها با کربوکسیلیک استرها [۱۲]، نمک هیدروکربیل استخلاف شده با ترکیبات آروماتیک دارای گروه هیدروکسیل^۷ [۱۰]، مخلوط رزین‌های آلکیل-فنول فرمالدئیدی با آمین‌های اکسوالکیل شده^۸ [۱۳]، آریل آمینو الکل‌ها^۹ [۱۴]، آلکیل سوکسینیمیدها^{۱۰} [۱۵]، مایعات یونی^{۱۱} [۱۶] و نانو ذرات [۱۷] استفاده می‌شود.

از عوامل مهمی که بر میزان کارایی ترکیبات ذکر شده تأثیرگذار است، میزان برهم‌کنش آن‌ها با مولکول‌های آسفالتین می‌باشد که به وجود گروه‌های قطبی موجود در ساختار آن‌ها وابسته است [۱۸]. به دلیل ماهیت قطبی مولکول‌های آسفالتین، یکی از گروه‌های قطبی که می‌تواند نقش به‌سزایی در افزایش عملکرد پایدار کننده‌های آسفالتینی داشته باشد گروه‌های اسیدی هستند [۱۹]. با توجه به آنچه اشاره شد، تحقیقات بسیار محدودی در زمینه بررسی میزان برهم‌کنش اسیدهای تک‌عاملی و چندعاملی دارای زنجیره کوتاه آلکیلی با تجمعات آسفالتینی انجام شده است. از این رو این پژوهش سعی در بررسی جامع میزان برهم‌کنش

1. Alkyl-benzene-derived Amphiphiles
2. Polyalkenylthiophosphonic Acid or Ester
3. Alkyl-substituted Phenol-formaldehyde Liquid Resin with a Hydrophilic-lipophilic Vinylic Polymer
4. Mixture of Oligomeric Aliphatic Ethers
5. α -olefin/maleic Anhydride co-polymer
6. Alkylsubstituted Phenol-polyethylenepolyamine-formaldehyde resins
7. Salt of Hydrocarbyl-substituted Linked Hydroxyl Aromatic Compound
8. Alkylphenol-formaldehyde Resins with Oxalkylated Amines
9. Aryl Amino Alcohols
10. Alkylsuccinimides
11. Ionic liquids

روش انجام آزمایش

برهم‌کنش اسیدها با آسفالتین موجود در محلول

آسفالتین-تولوئن

بررسی برهم‌کنش اسیدها به صورت مجزا با آسفالتین

موجود در محلول آسفالتین-تولوئن

جهت استخراج آسفالتین از نفت خام از دستور العمل موجود در مرجع شماره [۲۵] استفاده شد. نمودار کالیبراسیون با استفاده از محلول‌های آسفالتین-تولوئن با غلظت‌های مختلف رسم شد و محلول ppm ۲۰ آسفالتین-تولوئن جهت بررسی میزان برهم‌کنش اسیدها با آسفالتین مورد استفاده قرار گرفت. جهت انجام آزمایش، میزان ۱۰ mL محلول آسفالتین-تولوئن به محلول‌های آبی اسیدهای مورد مطالعه (۵/۰، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ میلی مول اسید در ۱۰ mL آب) اضافه گردید و مخلوط به مدت یک ساعت در دمای اتاق هم زده شد. در ادامه به وسیله قیف جداکننده، فاز آلی استخراج شد و میزان جذب آن در طول موج بیشینه nm ۳۱۰ اندازه‌گیری شد.

بررسی برهم‌کنش مخلوط‌های دوتایی اسیدها با

آسفالتین موجود در محلول آسفالتین-تولوئن

اسیدهای مورد مطالعه با نسبت‌های مولی ۱:۱، ۲:۱، ۱:۲، ۲:۲ با هم ترکیب شدند و روش انجام آزمایش‌ها مانند قسمت قبل (بررسی برهم‌کنش اسیدها به صورت مجزا با آسفالتین موجود در محلول آسفالتین-تولوئن) (۳-۱-۱) بوده است. لازم به ذکر است هر نسبت مولی معادل نیم میلی مول از اسیدهای مورد مطالعه است. مخلوط‌های دوتایی استفاده شده در این پژوهش شامل آدیپیک اسید/ تارتاریک اسید، پیریدین-۳-کربوکسیلیک اسید، پیریدین-۴-کربوکسیلیک اسید/ اگزالیک اسید، اگزالیک اسید، آدیپیک اسید/ اگزالیک اسید، پیریدین-۴-کربوکسیلیک اسید/ پارا-تولوئن سولفونیک اسید، پارا-تولوئن سولفونیک اسید، پیریدین-۴-کربوکسیلیک اسید/ پارا-تولوئن سولفونیک اسید، آدیپیک اسید، پارا-

این دسته از اسیدها و مخلوط دوتایی آنها با تجمعات آسفالتینی دارد.

روش به کار گرفته شده در این پژوهش، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی^۱ است که در مطالعه جذب آسفالتین بر روی سطوح مختلف [۲۰ و ۲۱]، شناسایی اجزاء تشکیل‌دهنده نفت خام و مطالعه تجمع مولکول‌های آسفالتین [۲۲ و ۲۳] به کار می‌رود. روش طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی روشی مناسب برای تعیین میزان برهم‌کنش اسیدهای مختلف با تجمعات آسفالتین می‌باشد. در این پژوهش در نظر است مقادیر مختلفی از محلول آبی این اسیدها و مخلوط دوتایی آنها به محلول آسفالتین-تولوئن اضافه نموده و با استفاده از میزان تغییرات جذب فاز آلی، میزان برهم‌کنش این اسیدها و مخلوط دوتایی آنها با آسفالتین بررسی شود.

روش کار

مواد و دستگاه

در این تحقیق، آسفالتین مورد مطالعه، از نفت خام حاصل از میدان نفتی مارون استخراج شد. نتایج آزمون سارا^۲ نمونه نفت خام مورد استفاده نشان می‌دهد که درصد وزنی آسفالتین در این نمونه نفت خام برابر ۱۱/۵۱ و نسبت رزین به آسفالتین برابر ۳/۰۱ می‌باشد [۲۴].

اسیدهای استفاده شده در این پژوهش که شامل آدیپیک اسید، سیتریک اسید، تارتاریک اسید، اگزالیک اسید، مالئیک اسید، پارا-تولوئن سولفونیک اسید، پیریدین-۳-کربوکسیلیک اسید، پیریدین-۴-کربوکسیلیک اسید، بوریک اسید می‌باشند از شرکت مرک^۳ خریداری شده‌اند. اندازه‌گیری جذب نوری نمونه‌ها در پرتو تک‌فام با طول موج ثابت nm ۳۱۰ صورت گرفت. طیف‌سنج فرابنفش-مرئی با مارک جن وی^۴ مدل Y6705 با اندازه سل کوچک با طول مسیر عبور نور یک سانتی‌متر در آزمایش‌ها به کار گرفته شد.

1. UV-Visible Spectroscopy

2. SARA Analysis

3. Merck

4. Jenway

ناپایداری شبکه چسبناکی^۲ را ایجاد می‌کنند که مانع از عبور آنها از کاغذ صافی می‌شود شکل (۲). برهم‌کنش اسیدها به صورت مجزا با آسفالتین موجود در محلول آسفالتین-تولوئن در این مطالعه برای بررسی بهتر، نتایج به سه دسته اسیدهای چندعاملی، اسیدهای دارای حلقه آروماتیک و اسید معدنی بوریک اسید تقسیم شده‌اند.

بررسی میزان برهم‌کنش اسیدهای چندعاملی به صورت مجزا با آسفالتین موجود در محلول آسفالتین-تولوئن نتایج به دست آمده از اسیدهای چندعاملی، در جدول ۱ نشان داده شده است همان گونه که می‌بینیم با افزایش مقادیر مولی اسیدهای مورد مطالعه، میزان تغییرات جذب محلول آسفالتین-تولوئن نسبت به نمونه شاهد کاهش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد با افزایش میزان مقادیر مولی اسیدها در فاز آبی تعداد برهم‌کنش‌ها بین اسیدها و تجمعات آسفالتین افزایش یافته که در نتیجه این رویداد، میزان غلظت آسفالتین در فاز آلی کم شده و غلظت آن در فاز آبی افزایش می‌یابد.

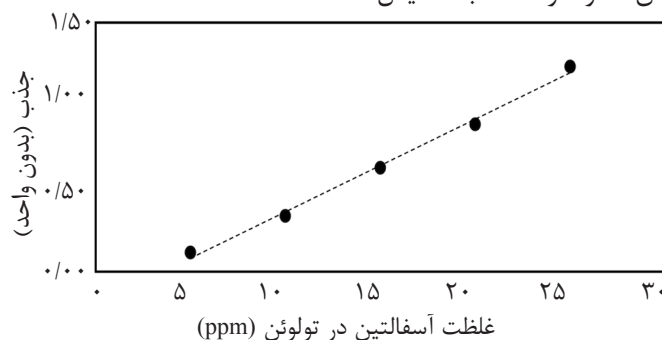
تولوئن سولفونیک اسید/ تارتاریک اسید، بوریک اسید/ سیتریک اسید، آدیپیک اسید/ سیتریک اسید، تارتاریک اسید/ اگزالیک اسید، مالیک اسید/ پارا-تولوئن سولفونیک اسید، پارا-تولوئن سولفونیک اسید می‌باشند.

نتایج و بحث

منحنی کالیبراسیون

پس از تعیین طول موج بیشینه (۳۱۰ nm)، منحنی کالیبراسیون مربوط به محلول‌های ۵ تا ۲۵ ppm آسفالتین-تولوئن رسم شد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش میزان غلظت آسفالتین در محلول‌های آسفالتین-تولوئن میزان جذب نمونه افزایش می‌یابد. (شکل ۱) منحنی کالیبراسیون مربوط به محلول‌های آسفالتین دارای شکل خطی با ضریب همبستگی ۰/۹۹۴۴ است.

در بررسی انجام شده به وسیله کاغذ صافی ۰/۲۲ میکرو متری مشخص شد احتمالاً آسفالتین‌های موجود در این محلول به صورت نانوتجمعات آسفالتینی می‌باشند که به تشکیل نانوخوشه‌های آسفالتینی تمایل دارند. این نانو خوشه‌ها به دلیل



شکل ۱ منحنی کالیبراسیون محلول‌های استاندارد.



شکل ۲ ساختارهای احتمالی آسفالتین موجود در محلول آسفالتین-تولوئن.

1. Cluster
2. Viscoelastic network

جدول ۱ مقایسه میزان جذب نمونه شاهد* با میزان تغییرات جذب محلول آسفالتین-تولوئن در حضور مقادیر مولی مختلف از اسیدهای چندعاملی.

۲					۱					ردیف
سیتریک اسید					آدیپیک اسید					اسید
۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵	۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵	میلی مول اسید
۰/۶۶۸	۰/۶۷۴	۰/۶۸۰	۰/۶۸۷	۰/۶۹۳	۰/۵۳۸	۰/۵۷۲	۰/۶۰۶	۰/۶۵۴	۰/۶۸۹	جذب
۴					۳					ردیف
تارتاریک اسید					مالئیک اسید					اسید
۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵	۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵	میلی مول اسید
۰/۶۹۸	۰/۷۰۳	۰/۷۱۴	۰/۷۳۸	۰/۸۰۳	۰/۶۶۳	۰/۶۹۵	۰/۷۲۷	۰/۷۵۴	۰/۷۷۱	جذب
۵					۶					ردیف
اگزالیک اسید					اگزالیک اسید					اسید
۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵	۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵	میلی مول اسید
۰/۵۲۸	۰/۵۵۱	۰/۵۷۴	۰/۵۹۲	۰/۷۸۶						جذب

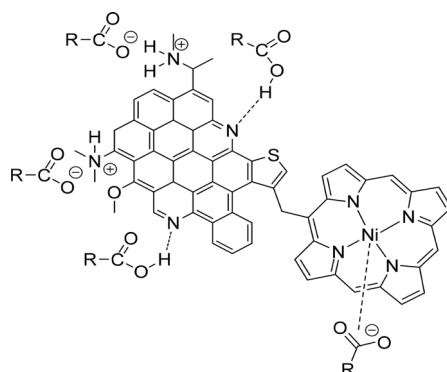
* میزان جذب نمونه شاهد برابر ۰/۸۷۸ است.

بین ۱۰-۱۳ کربن باشد [۲۶]. از آنجایی که ترکیبات اسیدی به کار رفته در این پژوهش دارای زنجیره کوتاه آلکیلی (زیر ۷ کربن) هستند دم هیدروکربنی این ترکیبات اثر چندانی بر میزان برهم کنش آنها با تجمعات آسفالتین ندارد از این رو برهم کنش این ترکیبات با تجمعات آسفالتین بیشتر از طریق برهم کنش‌های اسید-باز، پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش‌های دوقطبی-دوقطبی صورت می‌گیرد شکل (۳).

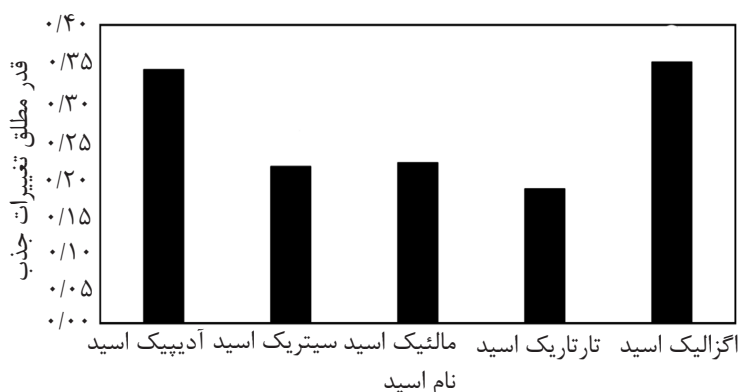
با توجه به قدر مطلق تغییرات جذب اسیدهای چندعاملی (شکل ۴)، از میان این اسیدها اگزالیک اسید و آدیپیک اسید با قدرت مطلق تغییرات جذب ۰/۳۵ و ۰/۳۴ بیشترین میزان برهم کنش با تجمعات آسفالتین را دارند. میزان برهم کنش سیتریک اسید و مالئیک اسید به ترتیب ۰/۶۱ و ۰/۶۳٪ میزان برهم کنش اگزالیک اسید می‌باشد. در صورتی که این میزان برهم کنش برای تارتاریک اسید تقریباً معادل ۰/۵۰٪ برهم کنش اگزالیک اسید است که نشان دهنده عملکرد ضعیف‌تر تارتاریک اسید نسبت به دیگر اسیدهای چندعاملی است.

در بررسی سازوکار عملکرد اسیدها در برهم کنش با تجمعات آسفالتین، می‌توان گفت با توجه به امتزاج‌ناپذیری فاز آلی و فاز آبی، امکان برهم کنش اسیدها با تجمعات آسفالتین تنها در مرز این دو فاز امکان پذیر می‌باشد. از این رو با توجه به قطبیت اسیدها و تجمعات آسفالتینی، برهم کنش این دو در مرز دو فاز، امکان خروج آسفالتین از فاز آلی و ورود آن را به فاز آبی فراهم می‌آورد. که این امر سبب کاهش غلظت آسفالتین در فاز آلی می‌شود.

برهم کنش پایدارکننده‌های با تجمعات آسفالتین از طریق سر قطبی و دم هیدروکربنی این ترکیبات صورت می‌گیرد. با توجه به قطبیت آسفالتین‌ها و همچنین وجود هترواتم‌های موجود در ساختمان آنها که عموماً به صورت ساختارهای تیولی، پیرولی، اسیدی، آمینی و... می‌باشند برهم کنش سر قطبی این ترکیبات با تجمعات آسفالتین بیشتر از طریق برهم کنش‌های اسید-باز، پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش‌های دوقطبی-دوقطبی انجام می‌پذیرد. برای برهم کنش مؤثر با تجمعات آسفالتین طول زنجیره هیدروکربنی پایدارکننده‌ها بایستی



شکل ۳ برهم کنش‌های بین مولکولی مؤثر بین اسیدها و مولکول آسفالتین.



شکل ۴ قدر مطلق تغییرات جذب محلول آسفالتین-تولوئن در حضور اسیدهای چندعاملی.

درون مولکولی می‌شود این امر می‌تواند بر میزان برهم کنش این اسید با تجمعات آسفالتین تأثیرگذار باشد [۲۹ و ۳۰].

مطالعات طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای^۳ (NMR) نشان می‌دهد که پایدارترین صورت‌بندی‌های تارتاریک اسید، مالئیک اسید و سیتریک اسید توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی را دارند. با بررسی صورت‌بندی این اسیدهای می‌توان دریافت که میزان خود-تجمعی مولکولی در سیتریک اسید نسبت به دو اسید دیگر کمتر است که این عامل سبب افزایش عملکرد این اسید در برهم کنش با تجمعات آسفالتین می‌شود [۳۱-۳۳].

اردمان و همکارانش نشان دادند که یون‌های فلزی موجود در ساختار آسفالتین توانایی تشکیل کمپلکس

با بررسی ساختار شیمیایی این اسیدها می‌توان دریافت که احتمالاً میزان خود-تجمعی مولکولی^۱ در این اسیدها تأثیر زیادی بر عملکرد آنها دارد. با کاهش میزان خود-تجمعی مولکولی در این اسیدها، میزان برهم کنش آنها با تجمعات آسفالتینی افزایش می‌یابد [۲۷]. پیوند هیدروژنی عامل مهمی در ایجاد خود-تجمعی-مولکولی است. هر چه تعداد دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی در یک مولکول بیشتر باشد امکان خود-تجمعی مولکولی افزایش می‌یابد به شرطی که این دهنده‌ها و پذیرنده‌ها جهت‌گیری مناسب را برای تشکیل پیوند هیدروژنی داشته باشند [۲۸].

اگزالیک اسید با تشکیل حلقه‌های پنج عضوی از طریق پل‌های هیدروژنی درون مولکولی پایدارترین صورت‌بندی خود را ایجاد می‌کند. بررسی‌های طیف‌سنجی مادون قرمز^۲ انجام‌شده نشان می‌دهد که برهم کنش مولکول‌های اگزالیک اسید با مولکول‌های آب سبب تضعیف پل‌های هیدروژنی

1. Molecular self- association
2. IR Spectroscopy
3. Nuclear Magnetic Resonance

آسفالتین به ترتیب ۰.۸۲٪ و ۰.۶۹٪ پارا-تولوئن سولفونیک اسید می‌باشد.

بر اساس مشاهدات چانگ و فاگلر دودسیل بنزن سولفونیک اسید^۱ می‌تواند موجب پروتونه شدن گروه‌های بازی در ساختار آسفالتین شده یا به پیوندهای دوگانه موجود در این ساختار اضافه شود. بر این اساس احتمالاً علاوه بر برهم کنش اسید-باز و پیوندهای هیدروژنی، واکنش جانشینی الکتروفیلی بین گروه SO_3H و مولکول‌های آسفالتین می‌تواند عامل تعیین‌کننده دیگری در افزایش میزان برهم کنش پارا-تولوئن سولفونیک اسید با تجمعات آسفالتینی باشد [۱۸ و ۳۷]. علاوه بر این برهم کنش‌های $\pi-\pi$ مؤثر پارا-تولوئن سولفونیک با آسفالتین‌ها می‌تواند بر عملکرد این اسید تأثیرگذار باشد [۳۸].

جدول ۲ مقایسه میزان جذب نمونه شاهد* با میزان تغییرات جذب محلول آسفالتین-تولوئن در حضور مقادیر مولی مختلف از اسیدهای دارای حلقه آروماتیک.

۲					۱					ردیف
پیریدین-۴-کربوکسیلیک اسید					پارا-تولوئن سولفونیک اسید					اسید
۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵	۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵	میلی مول اسید
۰/۶۱۰	۰/۶۲۲	۰/۶۳۴	۰/۷۷۱	۰/۸۲۵	۰/۵۵۴	۰/۵۷۸	۰/۶۰۲	۰/۶۸۰	۰/۷۴۱	جذب
۳										ردیف
پیریدین-۳-کربوکسیلیک اسید										اسید
۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵						میلی مول اسید
۰/۶۵۳	۰/۷۱۶	۰/۷۷۹	۰/۸۳۹	۰/۸۶۳						جذب

* میزان جذب نمونه شاهد برابر ۰/۸۷۸ است.



شکل ۵ قدر مطلق تغییرات جذب محلول آسفالتین-تولوئن در حضور اسیدهای دارای حلقه آروماتیک.

برهم‌کنش مخلوط‌های دوتایی اسیدها با آسفالتین موجود در محلول آسفالتین-تولوئن
در این قسمت جهت بررسی میزان برهم‌کنش مخلوط دوتایی اسیدها با تجمعات آسفالتین و مقایسه عملکرد این مخلوط‌ها با اسیدها به صورت مجزا از مخلوط‌های دوتایی اسیدهای چندعاملی و مخلوط‌های دوتایی حاوی پارا-تولوئن سولفونیک اسید استفاده شده است.

بررسی میزان برهم‌کنش مخلوط‌های دوتایی اسیدهای چندعاملی با آسفالتین موجود در محلول آسفالتین-تولوئن

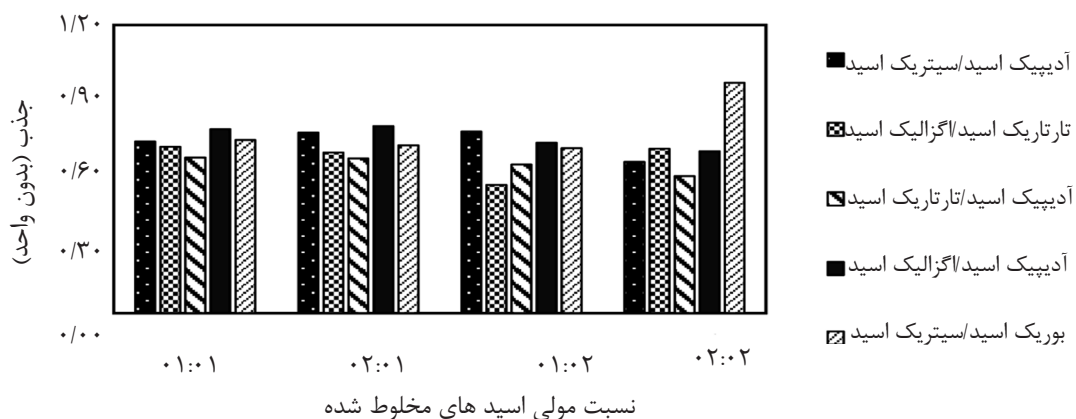
در بررسی میزان برهم‌کنش‌های مخلوط‌های دوتایی اسیدهای چندعاملی (شکل ۶)، به‌طور میانگین میزان کاهش تغییرات جذب محلول آسفالتین-تولوئن در حضور مخلوط آدیپیک اسید/تارتاریک اسید نسبت به دیگر مخلوط‌های دوتایی بیشتر است، این امر نشان‌دهنده میزان برهم‌کنش بالای این مخلوط نسبت به دیگر مخلوط‌های دوتایی حاوی اسیدهای چندعاملی با تجمعات آسفالتین است. با بررسی دقیق نتایج موجود در این نمودار می‌توان دریافت مخلوط آدیپیک اسید/تارتاریک اسید (۲:۲) با قدر مطلق تغییرات جذب ۰/۳۰۴ و مخلوط تارتاریک اسید/اگزالیک اسید (۱:۲) با قدر مطلق تغییرات جذب ۰/۳۴۴ در مقایسه با دیگر نسبت‌های ترکیبی، میزان برهم‌کنش بیشتری با تجمعات آسفالتینی دارند.

مطالعه طیف‌سنجی فرابنفش پیریدین-۳-کربوکسیلیک اسید و پیریدین-۴-کربوکسیلیک اسید نشان داد که اثر هیپوکرومیک^۱ مشاهده‌شده در طیف جذبی این ترکیبات ناشی از خود-تجمعی مولکولی است. برهم‌کنش‌های آب‌گریز بین بخش آروماتیک این اسیدها و مولکول‌های آب عامل مهمی در ایجاد خود-تجمعی مولکولی این ترکیبات می‌باشد [۳۹].

تمایل زیاد این اسیدها به خود-تجمعی سبب کاهش میزان برهم‌کنش آنها با تجمعات آسفالتین می‌شود. اثر القایی^۲ نیتروژن موجود در ساختار پیریدین سبب افزایش میزان خود-تجمعی پیریدین-۳-کربوکسیلیک اسید و پیریدین-۴-کربوکسیلیک اسید نسبت به پارا-تولوئن سولفونیک اسید شده است.

بررسی میزان برهم‌کنش بوریک اسید با آسفالتین موجود در محلول آسفالتین-تولوئن

نتایج نشان می‌دهد که اسید معدنی بوریک اسید در برهم‌کنش با تجمعات آسفالتین عملکرد مناسبی از خود نشان می‌دهد. و میزان تغییرات جذب محلول آسفالتین-تولوئن در حضور این اسید از ۰/۷۳۱ به ۰/۶۶۲ کاهش یافته است. بوریک اسید در برهم‌کنش با تجمعات آسفالتین می‌تواند به‌عنوان پذیرنده زوج الکترون‌های ناپیوندی هترو اتم‌های موجود در ساختار آسفالتین عمل کند. این اسید علاوه بر برهم‌کنش اسید-باز از طریق پیوند هیدروژنی می‌تواند با تجمعات آسفالتین برهم‌کنش داشته باشد [۱۶].



شکل ۶ میزان برهم‌کنش مخلوط دوتایی اسیدهای چندعاملی.

1. Hypochro Sic Effect
2. Inductive Effect

بهینه، مخلوط‌های پارا-تولوئن سولفونیک اسید/سیتریک اسید و پارا-تولوئن سولفونیک اسید/تارتاریک اسید نسبت به اجزاء سازنده خود عملکرد بهتری نشان می‌دهد. در صورتی که مخلوط‌های دوتایی پارا-تولوئن سولفونیک اسید/پیریدین-۴-کربوکسیلیک و پارا-تولوئن سولفونیک اسید/مالئیک اسید نسبت به پارا-تولوئن سولفونیک اسید عملکرد ضعیفتر و نسبت به جزء دیگر دارای عملکرد بهتری می‌باشند.

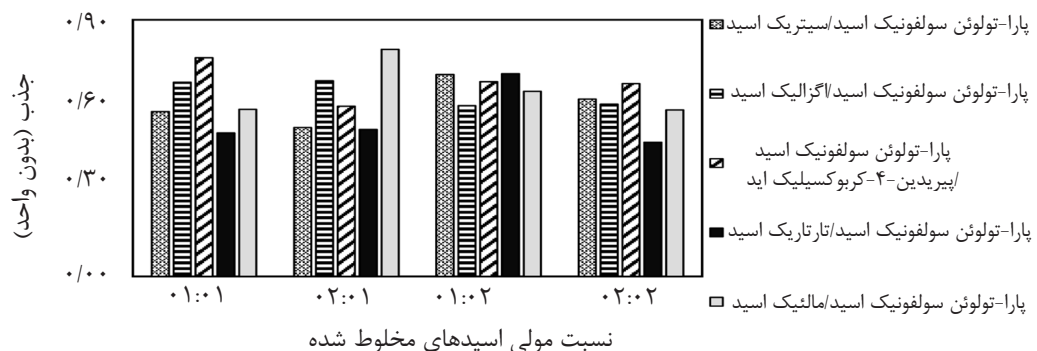
بررسی نتایج مخلوط دوتایی اسیدها نشان می‌دهد باوجود اینکه تارتاریک اسید به‌تنهایی در برهم‌کنش با تجمعات آسفالتین عملکرد ضعیفی دارد ولی حضور این اسید در مخلوط‌های دوتایی، در افزایش میزان برهم‌کنش با تجمعات آسفالتین مؤثر بوده است. همچنین به‌طور نسبی مخلوط‌های دوتایی حاوی پارا-تولوئن سولفونیک اسید در مقایسه با مخلوط‌های دوتایی حاوی اسیدهای چندعاملی عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهند. این موضوع می‌تواند به نقش کاتالیزگری پارا-تولوئن سولفونیک اسید در واکنش جانشینی نوکلئوفیلی اسید بر روی پیوندهای دوگانه مولکول‌های آسفالتین مرتبط باشد [۴۰]. با توجه به تأثیرگذار بودن دما و فشار بر عملکرد اسیدها، بررسی اثر دما، فشار و میزان برهم‌کنش این اسیدها با آسفالتین‌ها استخراج‌شده از نفت خام‌های مختلف می‌تواند زمینه کاری برای تحقیقات آینده باشد.

مقایسه عملکرد مخلوط دوتایی اسیدهای چندعاملی در نسبت‌های ترکیبی بهینه با اجزاء سازنده آنها نشان می‌دهد که مخلوط‌های دوتایی آدیپیک اسید/سیتریک اسید و آدیپیک اسید/تارتاریک نسبت به آدیپیک اسید عملکرد ضعیفتر و نسبت به جزء دیگر عملکرد بهتری از خود نشان داده‌اند. در مقایسه عملکرد مخلوط‌های دوتایی تارتاریک اسید/اگزالیک اسید و اگزالیک اسید/آدیپیک اسید با اجزاء سازنده‌شان اگزالیک اسید نسبت به مخلوط‌ها عملکرد بهتری دارد.

بررسی میزان برهم‌کنش مخلوط‌های دوتایی اسیدهای حاوی پارا-تولوئن سولفونیک اسید با آسفالتین موجود در محلول آسفالتین-تولوئن

نتایج به‌دست‌آمده از مخلوط‌های دوتایی حاوی پارا-تولوئن سولفونیک اسید (شکل ۷)، نشان می‌دهد که مخلوط دوتایی پارا-تولوئن سولفونیک اسید/ تارتاریک اسید و پارا-تولوئن سولفونیک اسید/ سیتریک اسید به‌طور میانگین نسبت به بقیه مخلوط‌ها عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهند. مخلوط دوتایی پارا-تولوئن سولفونیک اسید/ تارتاریک اسید (۲:۴) با قدر مطلق تغییرات جذب ۰/۴۰۸ دارای بیشترین میزان برهم‌کنش با تجمعات آسفالتینی است.

در مقایسه عملکرد مخلوط‌های دوتایی حاوی پارا-تولوئن سولفونیک اسید با اجزاء سازنده‌شان، نتایج نشان می‌دهد که در نسبت‌های ترکیبی



شکل ۷ میزان برهم‌کنش مخلوط دوتایی اسیدهای حاوی پارا-تولوئن سولفونیک اسید.

نتیجه گیری

میزان برهم کنش با تجمعات آسفالتین می باشند. در بررسی اثر مخلوط‌های دوتایی اسیدها، نتایج نشان داد که مخلوط‌های دوتایی حاوی پارا-تولوئن سولفونیک اسید نسبت به مخلوط‌های دوتایی اسیدهای چندعاملی به‌طور نسبی عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهند. در مقایسه عملکرد مخلوط‌های دوتایی اسیدها در نسبت ترکیبی بهینه با اجزاء سازنده خود نتایج نشان داد که این مخلوط‌ها گاهاً نسبت به یک جزء عملکرد بهتر و نسبت به جزء دیگر عملکرد ضعیف‌تر از خود نشان می‌دهد.

در این پژوهش عملکرد اسیدهای تک‌عاملی و چند عاملی در برهم کنش با تجمعات آسفالتین بررسی شد. ساختار شیمیایی و مقادیر مولی اسیدهای مورد مطالعه تأثیر زیادی بر عملکرد آنها دارند. هر چه میزان خود-تجمعی مولکولی در این اسیدها کمتر و مقادیر مولی استفاده‌شده بیشتر باشد میزان برهم کنش آنها با تجمعات آسفالتین بیشتر می‌گردد. اگزالیک اسید، آدیپیک اسید و پارا-تولوئن سولفونیک اسید دارای بیشترین

مراجع

- [1]. Speight J. G., "The chemistry and technology of petroleum," 2nd ed., Marcel Dekker., 1991.
- [2]. Kokal S. L. and Sayegh S. G., "Asphaltenes: the cholesterol of petroleum," SPE: Society of Petroleum Engineers, 1995.
- [3]. Towler B. F. and Rebbapragada. S., "Mitigation of paraffin wax deposition in cretaceous crude oils of Wyoming," Journal of Petroleum Science and Engineering., Vol. 45, No. 1, pp. 9-11, 2004.
- [4]. Misra S., Baruah S. and Singh K., "Paraffin problems in crude oil production and transportation: A review," SPE Production and Facilities., Vol. 10, pp. 50-54, 1995.
- [5]. Marino F., "Biodegradation of paraffin wax," M. E. C., McGill University., 1998.
- [6]. Kelland M. A., "Production chemicals for the oil and gas industry," CRC Press ., 2009.
- [7]. González G. and Middea A, "Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles," Colloids and Surfaces, Vol. 52, pp. 207-217, 1991.
- [8]. Stephenson W. K., Mercer B. D. and Comer D. G., "Refinery anti-foulant - asphaltene dispersant," US Patent 5100531, 1992.
- [9]. Sung R. L., Derosa T. F., Storm D. A. and Kaufman B. J., "Composition of matter for oligomeric aliphatic ethers as asphaltene dispersants," US Patent 5202056, 1993.
- [10]. Gochin R. J. and Smith A., "Method of controlling asphaltene precipitation in a fluid," US Patent 6270653, 2001.
- [11]. Manek M. B., Sawhney K. N., "Alkyl substituted phenol-polyethylenepolyamine-formaldehyde resins as asphaltene dispersants," US Patent 5494607, 1996.
- [12]. Miller D., "Ethercarboxylic acids as asphaltene dispersants in crude oils," Google Patents, 2000.
- [13]. Miller D., "Synergistic mixtures of alkylphenol-formaldehyde resins with oxalkylated amines as asphaltene dispersants," Google Patents, 2001.
- [14]. Chávez-Miyauchi T. E., Zamudio-Rivera L. S. and Barba-López V., Buenrostro-Gonzalez E. and Martínez-Magadán J. M., "N-aryl amino-alcohols as stabilizers of asphaltenes," Fuel., Vol. 110, pp. 302-309, 2013.

- [15]. Mena-Cervantes V. Y., Hernández-Altamirano R., Buenrostro-González E., Beltrán H.I and Zamudio-Rivera L. S., "Development of oxazolidines derived from polyisobutylene succinimides as multifunctional stabilizers of asphaltenes in oil industry", *Fuel.*, Vol. 110, pp. 302-301, 2013.
- [16]. 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, 2013.
- [17]. Mohammadi M., Akbari M., Fakhroueian Z., Bahramian A., Azin R. and Arya S., "Inhibition of asphaltene precipitation by TiO_2 , SiO_2 , and ZrO_2 nanofluids", *Energy & Fuels.*, Vol. 25, pp. 3150-3156, 2011.
- [18]. 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, 1994.
- [19]. Östlund J. A., Nydén M., Scott Fogler H. and Holmberg K., "Functional groups in fractionated asphaltenes and the adsorption of amphiphilic molecules," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 234, pp. 95-102, 2004.
- [20]. Marczewski A. W. and Szymula M., "Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, Vol. 208, pp. 259-266, 2002.
- [21]. Evdokimov I. N. and Losev A. P., "On the nature of UV/Vis absorption spectra of asphaltenes," *Petroleum Science and Technology.*, Vol. 25, pp. 55-66, 2007.
- [22]. Marcano F., Moura L. G. M., Cardoso F. M. R. and Rosa P. T. V., "Evaluation of the chemical additive effect on asphaltene aggregation in dead oils: a comparative study between ultraviolet-visible and near-infrared-laser light scattering techniques," *Energy & Fuels.*, Vol. 29, pp. 2813-2822, 2015.
- [23]. Wang S., Yang C., Xu C., Zhao S. and Shi Q., "Separation and characterization of petroleum asphaltene fractions by ESI FT-ICR MS and UV-vis spectrometer," *Sci. China Chem.*, Vol. 56 pp. 856-862, 2013.
- [24]. Rezaee Nezhad E., Heidarzadeh F., Sajjadifar S. and Abbasi Z., "Dispersing of petroleum asphaltenes by acidic ionic liquid and determination by uv-visible spectroscopy," *Journal of Petroleum Engineering.*, Vol. 2013, p. 5, 2013.
- [25]. Pereira J. C., Delgado Linares J., Briones A., Guevara M., Scorzza C. and Salager J. L., "The effect of solvent nature and dispersant performance on asphaltene precipitation from diluted solutions of instable crude oil," *Petroleum Science and Technology*, Vol. 29, pp. 2432-2440, 2011.
- [26]. Auflem I., Havre T. and Sjöblom J., "Near-IR study on the dispersive effects of amphiphiles and naphthenic acids on asphaltenes in model heptane-toluene mixtures," *Colloid Polym Sci.*, Vol. 280, pp. 695-700, 2002.
- [27]. Karambeigi M. A., Kharrat R. and Mahdavi S., "Investigation of inhibitors' performance on different asphaltenic crude oils," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.*, Vol. 37, pp. 1715-1722, 2015.
- [28]. Vaillancourt L., Simard M. and Wuest J. D., "Synthesis and self-association of 4-pyrimidinones", *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 63, pp. 9746-90752, 1998.
- [29]. Weber K. H., Morales F.J. and Tao F. M., "Theoretical study on the structure and stabilities of molecular

- clusters of oxalic acid with water*”, The Journal of Physical Chemistry A., Vol. 116, pp. 11601-11617, 2012.
- [30]. Buemi G., “*DFT study of the hydrogen bond strength and IR spectra of formic, oxalic, glyoxylic and pyruvic acids in vacuum, acetone and water solution*,” Journal of Physical Organic Chemistry., Vol. 22, pp. 933-947, 2009.
- [31]. Bodor A., “*Multi-nuclear NMR spectroscopy studies of some aluminium complexes in solution*”, PhD Thesis, University of Debrecen, pp. 62-64, 2000.
- [32]. Stouten P. F. W., Leeftang B. R., Van Eijck B. P., Kroon J. and Mellema J. R., “*Conformational aspects of malic acid: A multidisciplinary approach*,” Journal of Molecular Structure., Vol. 189, pp. 65-80, 1988.
- [33]. Ascenso J. and Gil V. M. S., “*The conformations of tartaric acids in aqueous solution studied by 1H and 13C nuclear magnetic resonance*,” Canadian Journal of Chemistry., Vol. 58, pp. 1376-1379, 1980.
- [34]. Erdman J. G. and Harju P. H., “*Capacity of petroleum asphaltenes to complex heavy metals*,” Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 8, pp. 252-258, 1963.
- [35]. Astuti W., Hirajima T., Sasaki K. and Okibe N., “*Comparison of effectiveness of citric acid and other acids in leaching of low-grade Indonesian saprolitic ores*,” Minerals Engineering, Vol. 85, pp. 1-16, 2016.
- [36]. Field T. B., McCourt J. L. and McBryde W. A. E., “*Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solution*,” Canadian Journal of Chemistry, Vol. 52, pp. 3119-3124, 1974. 1974
- [37]. Hu Y. F. and Guo T. M., “*Effect of the structures of ionic liquids and Alkylbenzene-derived amphiphiles on the inhibition of asphaltene precipitation from CO₂-Injected reservoir oils*”, Langmuir Vol. 21, pp. 8168-8174, 2005.
- [38]. Chang C. L. and Fogler H. S., “*Asphaltene stabilization in alkyl solvents using oil-soluble amphiphiles*”, SPE Society of Petroleum Engineers, 1993.
- [39]. Peral F., Gallego E. and Morcillo J., “*Self-association of pyridine carboxylic acids and orotic acid in aqueous solution. An ultraviolet study*,” Journal of Molecular Structure., Vol. 219, pp. 251-256, 1990.
- [40]. Li Z., Zhang J., Brouwer C., Yang C. G., Reich N.W. and He C., “*Bronsted acid catalyzed addition of phenols, carboxylic acids, and tosylamides to simple olefins*”, Organic Letters, Vol. 8, pp. 4175-4178, 2006.