

بررسی رفتار آسفالتین با ساختار N6 در حلال‌های آروماتیک به‌وسیله شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

محمود رحمتی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۴/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۹/۳۰

چکیده

مولکول‌های آسفالتین در نفت خام نقش بسیار مهمی در برداشت از مخازن نفتی دارند. بنابراین در این مطالعه تجمع و رسوب‌گذاری آسفالتین با ساختار N6 در حلال‌های آروماتیک نظیر سیکلو هگزان، بنزن، تولوئن، کلروبنزن و برموبنزن توسط شبیه‌سازی دینامیکی مولکولی در دما و فشار محیط بررسی شد. خواص فیزیکی مانند دانسیته و پارامتر حلالیت برای آسفالتین و حلال‌های خالص محاسبه و با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شد. همخوانی خوب بین نتایج حاصل از شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی وجود دارد. به‌علاوه رفتار مولکول‌های آسفالتین در حالت خالص و همچنین محلول در حلال‌های آروماتیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مولکول‌های آسفالتین در حالت خالص به‌واسطه حلقه‌های آروماتیک خود و پیوند پای-پای بین آنها تجمع می‌کنند. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان داد که کلروبنزن مولکول‌های آسفالتین را بهتر از سایر حلال‌ها در خود حل می‌کند و از تولوئن بهتر است.

کلمات کلیدی: آسفالتین، تجمع، برهمکنش، حلال آروماتیک، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

مقدمه

پیچیده با ساختارهای چند حلقه‌ای است و همواره بررسی رفتار تجمع‌پذیری آنها برای محققان و صنعت نفت جذابیت خاصی دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که نوع ساختار آسفالتین و ترکیب درصد نفت، تاثیر زیادی در رفتار جمعی آنها دارد [۳ و ۴]. در واقع ساختار مولکولی آسفالتین‌ها را حلقه‌های آروماتیکی با زنجیرهای کربنی و هترواتم‌هایی^۱ از قبیل نیتروژن، اکسیژن و سولفور، تشکیل می‌دهند که نوع و مقدار آنها، رفتار جمعی مولکول‌های آسفالتین به‌وجود می‌آورد.

نفت خام از موادی نظیر اشباع‌ها، آروماتیک‌ها، رزین‌ها و آسفالتین‌ها تشکیل شده است [۱] که استخراج و بهره‌برداری از مخازن نفتی به شدت به ساختار شیمیایی و ترکیب درصد اجزاء آن بستگی دارد. از بین این مواد، آسفالتین‌ها به دلیل طبیعت پیچیده و رفتار جمعی خود، نقش مهمی در این زمینه دارند. آسفالتین قطبی‌ترین و سنگین‌ترین برش نفت خام است [۲] که به صورت مواد آلی

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی m.rahmati@kgut.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2018.3383.2554)

1. Hetroatom

آسفالتین N6 در حلال‌های آروماتیک متفاوت است. اما از آنجایی که رفتار مولکول‌های آسفالتین در حلال به شدت به برهمکنش بین مولکولی حلال-آسفالتین و همچنین ساختار آنها بستگی دارد، نیاز است با روش دقیق‌تر اثر ساختار حلال بر رفتار مولکول‌های آسفالتین بررسی شود. بنابراین در این مطالعه در نظر است که رفتار مولکول‌های آسفالتین با ساختار N6 در حلال‌های حلقوی نظیر سیکلو هگزان، تولوئن، بنزن، کلروبنزن و برموبنزن با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به طور دقیق بررسی شود. از آنالیزهای توزیع غلظت، تابع توزیع شعاعی (RDF) و متوسط مجذور جابه‌جایی (MSD) برای بررسی برهمکنش آسفالتین-حلال، مکانیسم انحلال و یا تجمع مولکول‌های آسفالتین در حلال‌های مختلف آنها استفاده می‌شود.

روش و جزئیات شبیه‌سازی

هدف از این مطالعه بررسی اثر ساختار حلال بر تجمع مولکول‌های آسفالتین N6 با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی است. که برای انجام شبیه‌سازی مولکولی باید مراحل ایجاد ساختار مولکولی مواد، ساخت جعبه شبیه‌سازی، اطلاعات اولیه، توابع برهمکنش، انتخاب روش مناسب شبیه‌سازی و تفسیر و بررسی نتایج به ترتیب اجرا شوند.

ایجاد ساختار مولکولی مواد

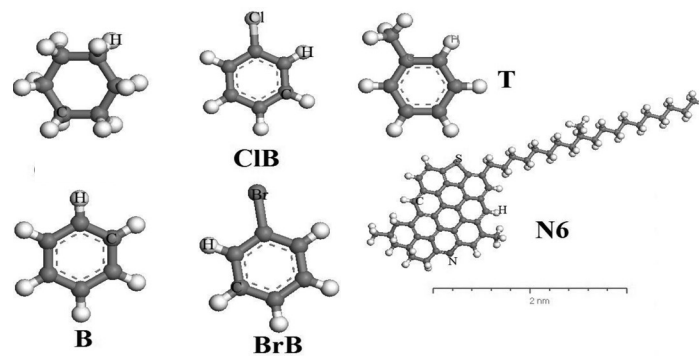
برای انجام شبیه‌سازی مولکولی بایستی ساختار مولکولی تمامی مولکول‌ها تعیین، ترسیم و بهینه شود. برای این منظور ساختار مولکولی آسفالتین N6 و حلال‌های سیکلو هگزان (C_6H_{12})، تولوئن (T)، بنزن (B)، کلروبنزن (ClB) و برموبنزن (BrB) ایجاد و از نظر ساختاری بهینه شد و در شکل ۱ شماتیکی از آنها مشاهده می‌شود. مولکول آسفالتین با ساختار N6 دارای جرم مولکولی (g/mol) ۷۹۴/۱۹ و فرمول شیمیایی $C_{57}H_{63}NS$ است.

در این زمینه مطالعات زیاد آزمایشگاهی وجود دارد اما همواره در راستای درک صحیح و دقیق رفتار مولکول‌های آسفالتین و تحلیل رفتار آنها در نفت، ابهاماتی نیز وجود داشته است که نیازمند بررسی دقیق رفتار آسفالتین از دیدگاه مولکولی است. ابزار شبیه‌سازی مولکولی دسترسی به رفتار آسفالتین را در مقیاس مولکولی فراهم می‌کند. در زمینه استفاده از شبیه‌سازی مولکولی برای بررسی رفتار مولکول‌های آسفالتین، مطالعات شبیه‌سازی زیادی انجام شده است [۳، ۵ و ۱۴] که راه را برای دستیابی راحت‌تر و بهتر به این ابزار هموارتر می‌کند. به عنوان مثال صدقی و همکاران [۹] به بررسی اثر ساختار مولکولی آسفالتین بر روی خواص رسوب‌پذیری ۸ نوع مختلف مولکول آسفالتین با استفاده از روش شبیه‌سازی مولکولی پرداخته‌اند. نتایج آنها نشان می‌دهد که پیوند $\pi-\pi$ بین حلقه‌های آروماتیک در مرکز مولکول آسفالتین، عامل اصلی در تجمع مولکول‌های آسفالتین است. جین و همکاران [۱۵] اثر طول زنجیره کربنی متصل به هسته مولکول آسفالتین با ساختار VO را به‌وسیله شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و هنگرد NVT مورد مطالعه قرار داده‌اند. بررسی آنها نشان می‌دهد که مولکول‌های آسفالتینی که طول زنجیره کربنی بسیار کوتاه و یا بسیار بلندی دارند، تشکیل رسوب‌های چگال‌تری نسبت به سایر مولکول‌های آسفالتین را می‌دهند. هیدن و همکاران [۱۶] از تکنیک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای مطالعه نانو رسوب یک رزین و دو ساختار آسفالتین درون تولوئن و هپتان استفاده کردند. در کل مشاهده شد که آسفالتین‌ها به صورت دimer^۱ و trimer^۲ درون هر دو حلال هپتان و تولوئن وجود دارد. در مطالعه قبلی ما از شبیه‌سازی مولکولی برای محاسبه پارامتر حلالیت ۲۸ نوع ساختار مختلف مولکول آسفالتین و همچنین تعداد زیادی حلال استفاده و با استفاده از مقدار^۱ RED حلالیت و تجمع مولکول‌های آسفالتین در حلال‌های مختلف پیش‌بینی شد [۱۱]. نتایج به‌دست آمده بیان می‌کند که رفتار مولکول‌های

1. Dimer

2. Trimer

3. Relative Energy Difference



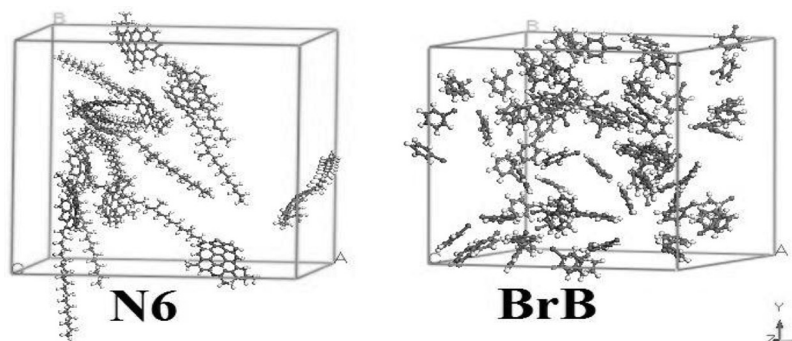
شکل ۱ ساختارهای مولکولی آسفالتین N6 و حلال‌های سیکلو هگزان (C_6H_{12})، تولوئن (T)، بنزن (B)، کلروبنزن (ClB) و برموبنزن (BrB).

ساخت جعبه شبیه‌سازی

پس از تعیین ساختار مولکولی آسفالتین و حلال‌ها، آنها با نسبت مشخص در داخل جعبه شبیه‌سازی به صورت تصادفی قرار داده می‌شوند. برای بررسی رفتار مولکول‌های آسفالتین N6 به صورت خالص، جعبه شبیه‌سازی با تعداد ۱۰ مولکول N6 و دانسیته اولیه 0.1 g/cm^3 و برای بررسی خواص حلال خالص، جعبه شبیه‌سازی با ۲۰۰ مولکول حلال و دانسیته اولیه 0.5 g/cm^3 ساخته شده است. اما برای بررسی رفتار تعادلی مولکول‌های آسفالتین N6 در حلال مختلف، از دانسیته اولیه 0.5 g/cm^3 و تعداد ۵ مولکول آسفالتین و درصد وزنی آسفالتین در حلال ۱۲ برای ساخت جعبه شبیه‌سازی استفاده شده است. به عنوان مثال شکل ۲ تصویر شماتیکی از جعبه شبیه‌سازی برای آسفالتین خالص با ساختار N6 و حلال برموبنزن مشاهده می‌شود.

اطلاعات اولیه

تمام محاسبات حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در شرایط دمایی 298 K و فشار یک اتمسفر و با استفاده از نرم‌افزار Materials Studio 6 انجام شده است و به منظور نزدیکی شرایط به واقعیت از شرایط مرزی متناوت استفاده شده است [۱۷-۲۰]. برای کاهش حجم محاسبات و افزایش سرعت شبیه‌سازی، شعاع قطع برای برهمکنش‌ها غیر پیوندی 15 \AA در نظر گرفته شده است [۱۶] و [۲۱]. از روش جمع‌والد به منظور در نظر گرفتن واکنش‌های بلند برد استفاده شده است [۶] و [۲۲]. از الگوریتم ورلت و هنگرد NVT برای بررسی رفتار مولکول‌های آسفالتین به صورت خالص و برای تعیین دانسیته تعادلی حلال خالص و محلول آسفالتین در حلال از هنگرد NPT در فشار 1 atm با گام زمانی 1 fs و مدت زمان 500 ps استفاده شده است [۱۷، ۱۸ و ۲۰].



شکل ۲ شماتیکی از جعبه شبیه‌سازی مولکولی برای آسفالتین خالص با ساختار N6 و حلال برموبنزن

توابع برهمکنش

در این مطالعه سه نوع برهمکنش مولکول‌های آسفالتین-آسفالتین، آسفالتین-حلال و حلال-حلال وجود دارد که باید به‌درستی همه آنها در زمان شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در نظر گرفته و محاسبه شوند. بررسی مطالعات قبلی در این زمینه نشان می‌دهد که برای مدل کردن برهمکنش‌های مولکول‌های آسفالتین و همچنین حلال می‌توان از میدان نیرو COMPASS استفاده کرد و این میدان نیرو خواص تعادلی آسفالتین‌ها را خوب پیش‌بینی می‌کند [۱۷، ۱۹، ۲۰، ۲۳ و ۲۴].

روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

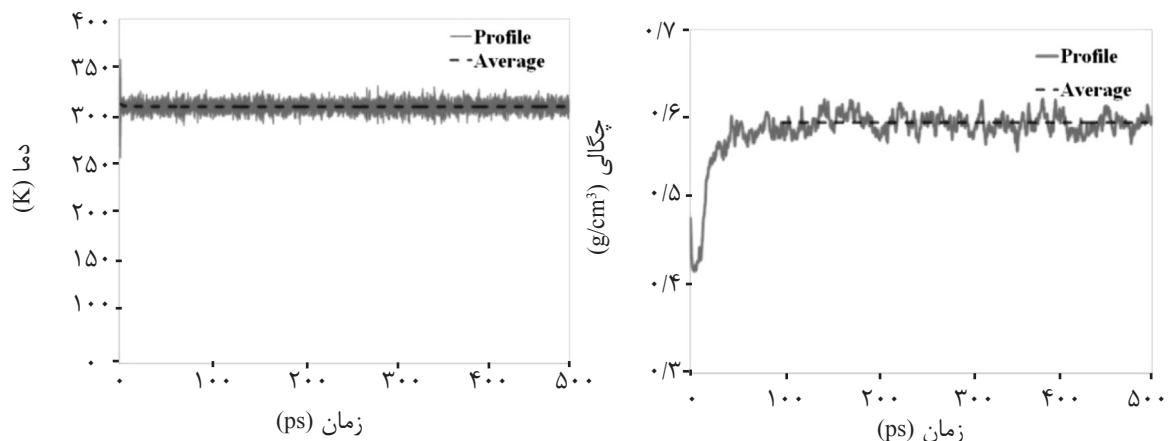
در روش دینامیک مولکولی، در ابتدا با استفاده از توابع برهمکنش، انرژی کل جعبه شبیه‌سازی محاسبه و سپس با اختصاص سرعت اولیه به مولکول‌های موجود در جعبه شبیه‌سازی، آنها جابجا می‌شود. بر اساس الگوریتم ولت و تغییرات انرژی جعبه شبیه‌سازی، در هر مرحله مقدار جابه‌جایی مولکول‌ها در مرحله بعدی مشخص می‌شود و این روند به تعداد مراحل تعیین شده شبیه‌سازی ادامه پیدا می‌کند. در نهایت پس از رسیدن جعبه شبیه‌سازی به تعادل، در هر مرحله موقعیت مکانی، سرعت، انرژی و کمیت‌های مورد بررسی محاسبه و ذخیره می‌شود. خواص مورد نظر توسط روابط ترمودینامیک آماری و با متوسط‌گیری عددی محاسبه و گزارش می‌شود [۲۵].

بحث و نتایج

قبل از پرداختن به بررسی رفتار مولکول‌های آسفالتین N6 در حلال‌های مختلف، در ابتدا تعادل جعبه شبیه‌سازی و صحت نتایج تعیین و سپس به بررسی رفتار مولکول‌های آسفالتین در حلال‌های مختلف پرداخته می‌شود.

تعادل

برای بررسی تعادل جعبه شبیه‌سازی از تغییرات دما، دانسیته و پارامتر حلالیت که در حین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی محاسبه شده، استفاده می‌شود. به عنوان نمونه نمودارهای تغییرات دما و دانسیته برای حلال بنزن در شکل ۳ ترسیم شده است. همان‌طوری که نتایج نشان می‌دهند نوسانات دما نسبتاً کم و متوسط دما در داخل جعبه شبیه‌سازی همواره در ۲۹۸ K ثابت نگه داشته شده است که این نشان دهنده رسیدن به تعادل دمایی جعبه شبیه‌سازی است. به‌علاوه بررسی دقیق‌تر نمودار دانسیته نشان می‌دهد که تغییرات حجم جعبه شبیه‌سازی بعد از گذشت تقریباً ۱۰۰ ps تقریباً ثابت مانده و تغییر زیادی نکرده است و از این زمان به بعد مقدار دانسیته حول یک مقدار ثابت در نوسان است. بنابراین می‌توان گفت که جعبه شبیه‌سازی بعد از ۱۰۰ ps زمان به تعادل رسیده است و ۴۰۰ ps باقی‌مانده برای متوسط‌گیری نتایج مناسب است.



شکل ۳ نمودار تغییرات دما و دانسیته در حین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای حلال خالص بنزن

بررسی صحت نتایج

برای بررسی صحت نتایج حاصل از شبیه‌سازی، از خواص فیزیکی نظیر دانسیته و پارامتر حلالیت آسفالتین و حلال‌ها به‌صورت خالص، استفاده می‌شود. برای محاسبه پارامتر حلالیت (δ) از رابطه زیر استفاده می‌شود [۲۶]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V}} \quad (1)$$

که در این رابطه از دما (T)، ثابت گازها (R)، حجم (V) استفاده می‌شود. دانسیته و پارامتر حلالیت آسفالتین N6 و حلال‌های نظیر سیکلو هگزان (C_6H_{12})، تولوئن (T)، بنزن (B)، کلروبنزن (CIB) و برموبنزن (BrB) با استفاده از روش دینامیک مولکولی و هنگرد NPT در دما و فشار محیط محاسبه و در جدول ۱ خلاصه شده است. به‌علاوه برای بررسی صحت نتایج، از داده‌های آزمایشگاهی و مطالعات شبیه‌سازی قبلی در این زمینه استفاده می‌شود. همان‌طوری که نتایج در جدول ۱ نشان می‌دهند به‌عنوان مثال پارامتر حلالیت تولوئن $18/25 \text{ MPa}^{0.5}$ محاسبه شده است که همخوانی خوب و قابل قبولی با داده‌های ارائه شده توسط امجد و همکاران یعنی $18/30 \text{ MPa}^{0.5}$ دارد به دلیل اینکه جزئیات شبیه‌سازی به همراه روش و نرم‌افزار مورد استفاده یکسان است. از طرف دیگر دانسیته حاصل

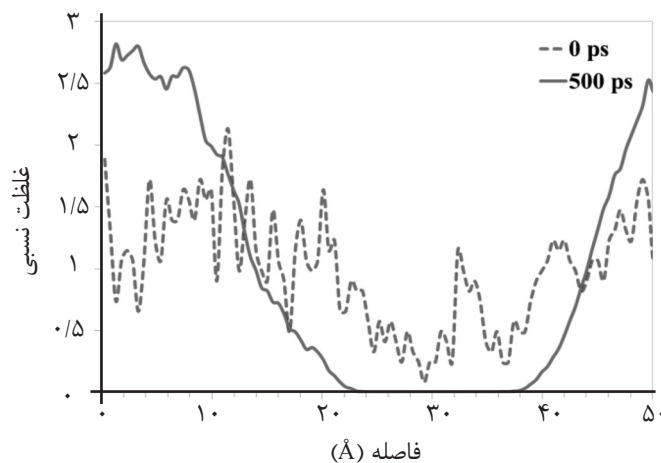
از شبیه‌سازی برای حلال‌های سیکلو هگزان، تولوئن و بنزن به ترتیب $0/77 \text{ g/cm}^3$ ، $0/86$ و $0/84$ به‌دست آمده است که با داده‌های آزمایشگاهی به ترتیب $0/773 \text{ g/cm}^3$ ، $0/862$ و $0/873$ هم‌خوانی خوب و قابل قبولی دارند. کمترین و بیشترین درصد خطای محاسبه شده برای داده‌های شبیه‌سازی به ترتیب $0/23$ و $4/33\%$ محاسبه شده است که نشانگر دقت بالای نتایج است. بنابراین می‌توان گفت که انتخاب میدان نیرو COMPASS و جزئیات شبیه‌سازی برای بررسی عملکرد مولکول‌های آسفالتین در حلال‌های مختلف، کاملاً درست و مناسب است.

آسفالتین خالص

قبل از بررسی عملکرد حلال‌های مختلف بر روی رفتار جمعی مولکول‌های آسفالتین N6 نیاز است، رفتار مولکول‌های آسفالتین به‌صورت خالص مورد بحث و بررسی قرار گیرد. برای این منظور جعبه شبیه‌سازی شامل ۱۰ مولکول N6 با دانسیته $0/1 \text{ g/cm}^3$ ساخته و با استفاده از روش دینامیک مولکولی و هنگرد NVT در دمای محیط و مدت زمان 500 ps جعبه شبیه‌سازی به تعادل می‌رسد. نمودار غلظت نسبی مولکول آسفالتین N6 در داخل جعبه شبیه‌سازی در جهت z قبل و بعد از شبیه‌سازی مولکولی در شکل ۴ ترسیم شده است.

جدول ۱ دانسیته و پارامتر حلالیت آسفالتین N6 و حلال‌های مختلف

حلال	دانسیته (g/cm^3)		پارامتر حلالیت ($\text{MPa}^{0.5}$)	
	شبه سازی	درصد خطا	شبه سازی	درصد خطا
N6	۱/۰۹	---	$([11]18/45)18/53$	۴/۳۳
C_6H_{12}	$([27]0/773)0/77$	۰/۳۹	۱۶/۵۲	---
B	$([28]0/873)0/84$	۳/۷۸	$([11]18/85)18/66$	۱/۰۰
T	$([29]0/862)0/86$	۰/۲۳	$([11]18/30)18/25$	۲/۷۳
BrB	۱/۴۵	---	$([11]19/58)18/74$	۴/۲۹
CIB	۱/۱۲	---	$([11]20/05)19/97$	۰/۴۰



شکل ۴ نمودار توزیع غلظت مولکول آسفالتین در راستای z جعبه شبیه‌سازی قبل و بعد از شبیه‌سازی

$$g_{A-B}(r) = \frac{\left(\frac{n_B}{4\pi r^2 \Delta r}\right)}{\left(\frac{N_B}{V}\right)} \quad [30-33]: \quad (2)$$

در شکل ۵ نمودار RDF مولکول‌های آسفالتین با یکدیگر در قبل و بعد از شبیه‌سازی ترسیم شده است. همان‌طوری که نتایج نشان می‌دهد قبل از شبیه‌سازی مولکول‌های آسفالتین از یکدیگر بسیار فاصله داشته و در داخل جعبه شبیه‌سازی پراکنده هستند اما با انجام شبیه‌سازی مولکولی مولکول‌های آسفالتین N6 به یکدیگر نزدیک می‌شوند و در فاصله ۵/۱ Å از یکدیگر قرار می‌گیرند. در واقع مولکول آسفالتین N6 به واسطه داشتن حلقه‌های آروماتیک کربنی و پیوند π - π به یکدیگر نزدیک می‌شوند اما وجود شاخه کربنی بلند در ساختار N6 ممکن است مانعتی در جهت نزدیکی بیشتر مولکول‌های آسفالتین به یکدیگر باشد. از آنجایی که مولکول آسفالتین N6 از اتم‌های C، N و S تشکیل شده است، با استفاده از آنالیز RDF به بررسی نقش آنها در تجمع مولکول‌های آسفالتین پرداخته می‌شود. همچنین در شکل ۵ نمودار RDF مربوط به اتم‌های C، N و S در مولکول‌های آسفالتین N6 با یکدیگر ترسیم شده است. همان‌طوری که نتایج نشان می‌دهند اولین پیک در ۳/۷ Å مربوط

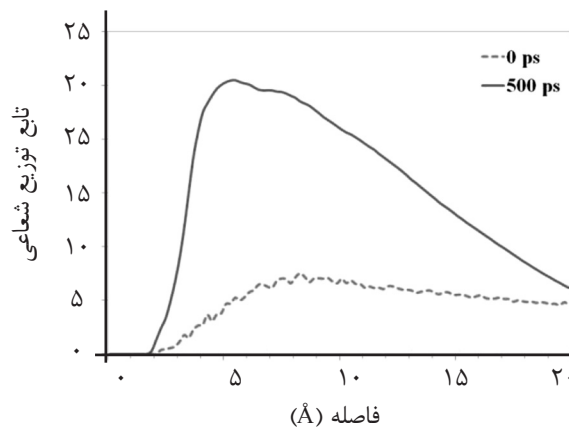
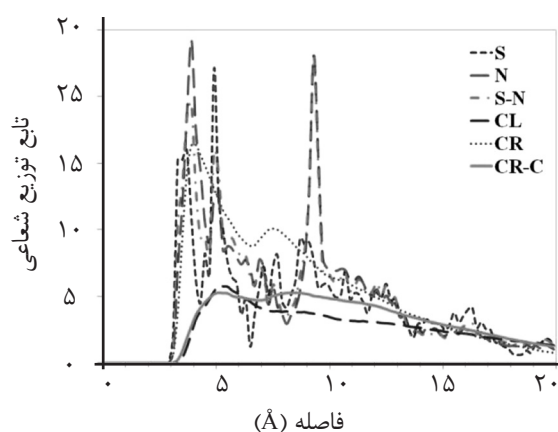
همان‌طوری که نتایج نشان می‌دهد با اعمال شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بر جعبه شبیه‌سازی، مولکول‌های آسفالتین N6 به آرامی به یکدیگر نزدیک می‌شوند و تجمع می‌کنند. در واقع نمودارهای قرمز رنگ مربوط به بعد از شبیه‌سازی نشان می‌دهد که غلظت نسبی در برخی فاصله‌ها صفر است و برای سایر فاصله‌ها به صورت پیوسته است که نشان‌گر تجمع مولکول‌ها در یک مکان است. بررسی دقیق نشان می‌دهد که علت اصلی تجمع مولکولی آسفالتین جاذبه پیوند π - π بین حلقه‌های بنزنی در ساختار مولکولی N6 است. در واقع مولکول‌های آسفالتین N6 در ابتدا گروه‌های دوتایی تشکیل می‌دهند و با پیوستن سایر مولکول‌ها به این گروه‌ها، گروه‌های سه تایی تشکیل می‌شود. در ادامه با نزدیکی گروه‌های سه تایی به یکدیگر تجمع اصلی به وجود می‌آید. البته ذکر این نکته اساسی است که شاخه‌دار بودن ساختار آسفالتین N6 قطعاً بر روی تجمع آنها نیز تاثیر خواهد داشت. برای بررسی بیشتر علت تجمع مولکول‌های آسفالتین و یافتن ارتباط بین ساختار مولکولی و تجمع آنها از آنالیز تابع توزیع شعاعی^۱ (RDF) استفاده می‌شود. در واقع برای مشخص نمودن توزیع فواصل بین دو نوع اتم A و B از تابع توزیع شعاعی استفاده می‌شود که بر اساس مکانیک آماری رابطه ریاضی آن به صورت زیر است

1. Radial Distribution Function

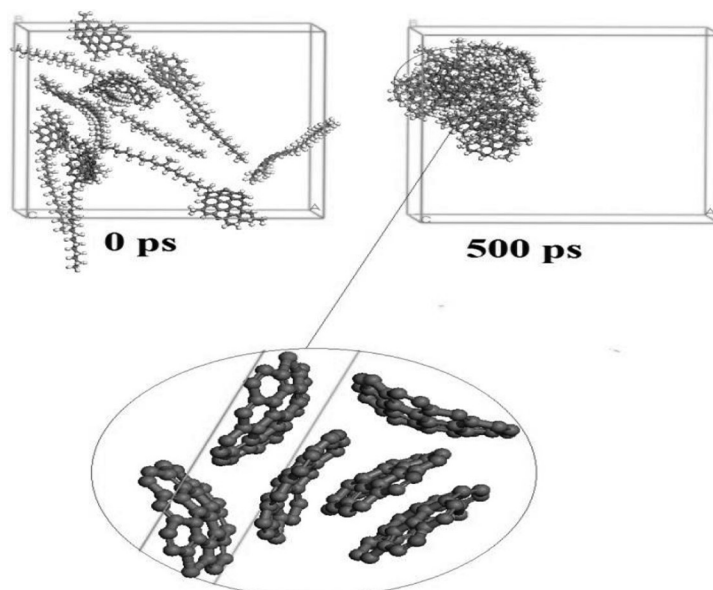
خود به یکدیگر نزدیک می‌شوند که وجود اتم‌های S و N در ساختار سبب تشدید نزدیکی بیشتر آنها می‌شود.

در شکل ۶ تصویر شماتیک از جعبه شبیه‌سازی قبل و بعد از شبیه‌سازی مربوط به آسفالتین با ساختار N6 مشاهده می‌شود. تصاویر به‌وضوح نشان می‌دهند که مولکول‌های آسفالتین تمایل زیادی به نزدیکی به یکدیگر دارند و از طریق حلقه‌های آروماتیک در مرکز ساختار به یکدیگر نزدیک می‌شوند و نتایج ارائه شده در شکل ۵ را کاملاً تایید می‌کنند.

به RDF اتم‌های S با یکدیگر و دومین پیک شارپ در $3/9$ مربوط به RDF اتم‌های N در ساختار مولکولی آسفالتین با یکدیگر است. که این نتایج تایید کننده نزدیکی مولکول‌های آسفالتین از طریق حلقه‌های آروماتیک به یکدیگر است که اتم‌های N و S نقش زیادی در این جازبه دارند. از سوی دیگر بررسی RDF اتم‌های کربن موجود در حلقه‌های آروماتیک ساختار (CR) نشان‌دهنده یک پیک با شدت کمتر در فاصله $3/9 \text{ \AA}$ است که با این پیک نزدیکی حلقه‌های آروماتیک ساختار آسفالتین به یکدیگر را ثابت می‌کند. بنابراین می‌توان گفت که مولکول‌های آسفالتین از طریق حلقه‌های آروماتیک



شکل ۵ نمودار RDF مربوط به مولکول آسفالتین و همچنین اتم‌های C، N و S موجود در ساختار آسفالتین N6 با یکدیگر به صورت خالص



شکل ۶ تصاویر جعبه شبیه‌سازی مربوط به ساختار آسفالتین N6 در حالت خالص قبل و بعد از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

RDF مولکول‌های آسفالتین در حلال‌های حلقوی مختلف در شکل ۷ مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که RDF دارای یک پیک شارپ در $4/5 \text{ \AA}$ است که مشخص کننده فاصله تعادلی مولکول‌های آسفالتین در حلال سیکلو هگزان است و تایید می‌کند که مولکول‌های آسفالتین به یکدیگر نزدیک شده و تجمع کرده‌اند. مشابه چنین پیک، در RDF مولکول‌های آسفالتین در حلال بنزن نیز مشاهده می‌شود اما شدت آن نیز کمتر است. بنابراین می‌توان دریافت که مولکول‌های آسفالتین به دلیل وجود حلقه‌های بنزنی در ساختار خود تمایل بسیاری به مولکول‌های بنزن به واسطه برقراری پیوند $\pi-\pi$ دارند. همچنین نتایج RDF نشان می‌دهد که با افزوده شدن ماده‌ای به حلقه بنزنی، تمایل مولکول‌های آسفالتین برای قرارگیری در کنار یکدیگر کم می‌شود، به طوری که کلروبنزن مولکول‌های ترفتالیک اسید را به طور کامل در حلال پراکنده می‌کند و حتی عملکرد آن از تولوئن که یک حلال خوب برای آسفالتین است، بهتر است.

RDF مولکول‌های حلال نسبت به یکدیگر در محلول ۱۲ درصدوزنی از آسفالتین N6 در شکل (۸-الف) مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که مولکول‌های حلال رفتار تقریباً مشابهی نسبت به یکدیگر دارند و نمودار RDF هیچ پیک شارپی که بیان کننده نزدیکی و تمایل آنها به یکدیگر باشد ندارد فقط تمایل مولکول‌های سیکلو هگزان نسبت به سایر حلال‌ها به یکدیگر کمتر است.

RDF مولکول‌های حلال نسبت به یکدیگر در محلول ۱۲ درصدوزنی از آسفالتین N6 در شکل (۸-الف) مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که مولکول‌های حلال رفتار تقریباً مشابهی نسبت به یکدیگر دارند و نمودار RDF هیچ پیک شارپی که بیان کننده نزدیکی و تمایل آنها به یکدیگر باشد ندارد فقط تمایل مولکول‌های سیکلو هگزان نسبت به سایر حلال‌ها به یکدیگر کمتر است.

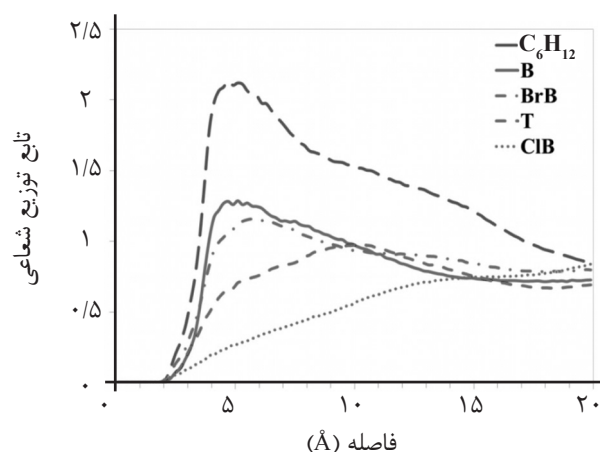
لازم به ذکر است که در طبیعت وجود مولکول‌های آسفالتین به صورت خالص امکان پذیر نیست و اکثراً همراه با ترکیبات هیدروکربنی دیگر هستند. بنابراین نقش تجمع پذیری مولکول‌های N6 در حلال‌های آروماتیکی با استفاده از روش دینامیک مولکولی مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است که درصد وزنی آسفالتین در محلول برای همه حلال‌ها ۱۲٪ در نظر گرفته شده است.

محلول آسفالتین N6 در حلال‌های آروماتیک

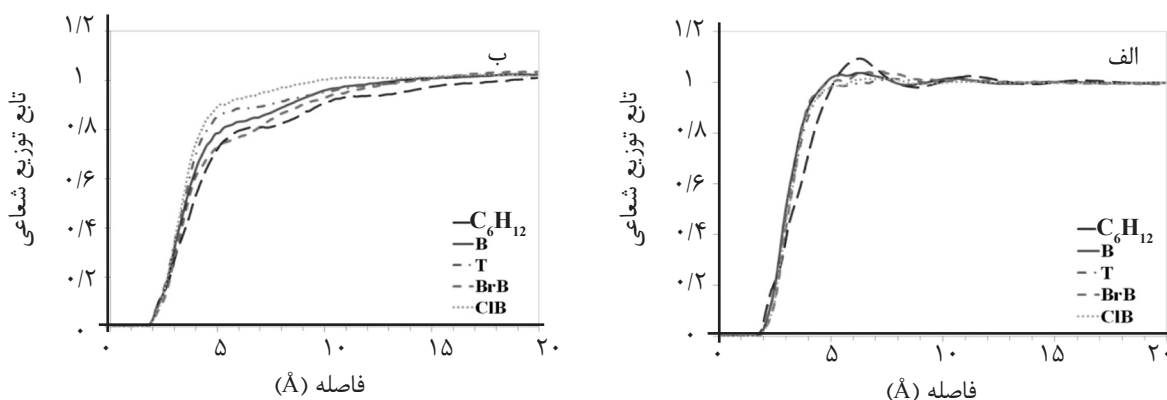
از آنجایی که مولکول‌های آسفالتین از حلقه‌های آروماتیک تشکیل شده‌اند علاقه بسیاری به برقراری پیوند $\pi-\pi$ با یکدیگر دارند، لذا انتظار می‌رود چنانچه حلال نیز ساختار حلقوی داشته باشد، با کاهش پیوند $\pi-\pi$ بین مولکول‌های آسفالتین، از تجمع و رسوب آنها جلوگیری کند و مولکول‌های آسفالتین در خود پراکنده کند. برای بررسی این موضوع حلال‌های سیکلو هگزان، تولوئن، بنزن، کلروبنزن و برموبنزن انتخاب و محلول‌های ۱۲٪ جرمی از آسفالتین N6 در دما و فشار محیط توسط روش دینامیک مولکولی بررسی شده است. مقدار دانسیته تعادلی محلول آسفالتین N6 و حلال‌های حلقوی توسط روش دینامیک مولکولی محاسبه و در جدول ۲ خلاصه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با اضافه شدن مولکول آسفالتین N6 به حلال‌ها افزایش دانسیته و کاهش پارامتر حلالیت را به همراه دارد.

جدول ۲ دانسیته تعادلی محلول‌های ۱۲ درصد وزنی از آسفالتین N6 و حلال‌های مختلف

حلال	دانسیته (g/cm^3)	پارامتر حلالیت ($\text{MPa}^{0.5}$)
C_6H_{12}	۰/۷۹	۱۶/۴۷
B	۰/۸۸	۱۸/۳۸
T	۰/۸۹	۱۸/۲۴
BrB	۱/۴۰	۱۹/۱۳
CIB	۱/۱۲	۱۹/۵۶



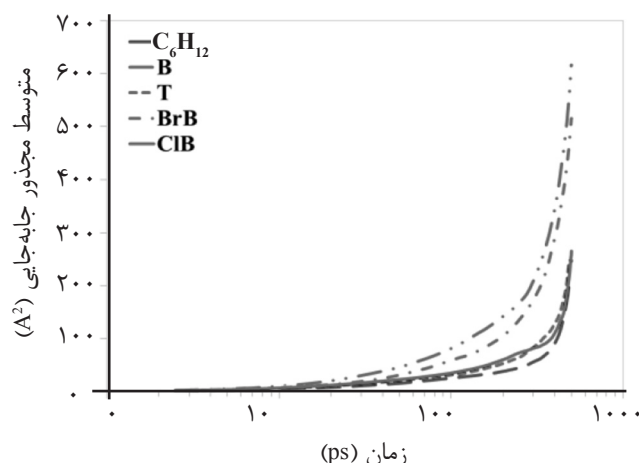
شکل ۷ RDF مربوط به مولکول‌های آسفالتین N6 در حلال‌های حلقوی



شکل ۸ RDF مولکول‌های حلال با الف) یکدیگر و ب) با مولکول‌های آسفالتین در محلول ۱۲ درصدی از آسفالتین N6

آسفالتین زیاد است بنابراین می‌توان گفت بهتر مولکول‌های آسفالتین را در درون خود حل می‌کند. MSD مولکول‌های آسفالتین در حلال‌های مختلف در دما و فشار محیط در شکل ۹ ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهند که مولکول‌های آسفالتین در حلال سیکلو هگزان کمترین و در حلال بنزن بیشترین جابه‌جایی را دارند و با اضافه شدن یک عامل به حلقه بنزنی، جابه‌جایی مولکول‌های آسفالتین کاهش می‌یابد. در واقع با اضافه شدن گروه CH_3 و یا اتم‌های Cl و Br به مولکول بنزن تمایل آنها به حضور در کنار مولکول‌های آسفالتین افزایش می‌یابد و کاهش MSD آسفالتین را به همراه خواهد داشت. از آنجایی که اتم Cl الکترونگاتیویته بیشتری نسبت به Br دارد باعث کاهش شدید MSD مولکول‌های آسفالتین شده است.

RDF مولکول‌های حلال نسبت به یکدیگر در محلول ۱۲ درصدی از آسفالتین N6 در شکل ۸-الف) مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که مولکول‌های حلال رفتار تقریباً مشابهی نسبت به یکدیگر دارند و نمودار RDF هیچ پیک شاری که بیان‌کننده نزدیکی و تمایل آنها به یکدیگر باشد ندارد فقط تمایل مولکول‌های سیکلو هگزان نسبت به سایر حلال‌ها به یکدیگر کمتر است. در شکل ۸-ب) RDF مولکول‌های حلال نسبت به مولکول‌های آسفالتین N6 ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهد که نمودار RDF هیچ پیک شاری ندارد بنابراین می‌توان گفت که مولکول‌های حلال، مولکول‌های آسفالتین را در بر گرفته‌اند و تمایل حلال‌ها به آسفالتین N6 به صورت $\text{ClB} > \text{T} > \text{B} > \text{BrB} > \text{C}_6\text{H}_{12}$ است. از آنجایی که تمایل کلرو بنزن به مولکول‌های



شکل ۹ MSD مولکول‌های آسفالتین N6 در حلال‌های آروماتیک در دما و فشار محیط

هترو اتم‌های S و N در هسته خود، تمایل زیادی به تجمع و رسوب دارند و زمانی که به آنها حلال‌های آروماتیک اضافه می‌شود، با قرارگیری مولکول‌های حلال در کنار هسته مولکول‌های آسفالتین از تجمع آنها جلوگیری می‌کنند و آسفالتین به صورت محلول در حلال پراکنده می‌شود. تولوئن به عنوان یک حلال خوب برای مولکول‌های آسفالتین شناخته می‌شود اما بررسی‌های این مطالعه نشان داد که حلال کلروبنزن بهتر از تولوئن مولکول‌های آسفالتین را در خود حل می‌کند.

نتیجه‌گیری

به منظور بررسی اثر ساختار حلال بر خواص تجمعی مولکول‌های آسفالتین با ساختار N6، محلول‌های ۱۲٪ جرمی آسفالتین با حلال‌های سیکلو هگزان، بنزن، تولوئن، کلروبنزن و برمبنزن در نظر گرفته شد و با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در دما و فشار محیط، رفتار مولکول‌های آسفالتین در آنها مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان دادند که مولکول‌های آسفالتین به واسطه حلقه‌های آروماتیک و پیوند $\pi-\pi$ و همچنین

منابع

- [1]. Jian C., Poopari M. R., Liu Q., Zerpa N. and Zeng H. Tang T., "Reduction of water/oil interfacial tension by model asphaltene: the governing role of surface concentration", The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 120, pp. 5646-5654, 2016.
- [2]. Priyanto S., Mansoori G. A. and Suwono A., "Structure & properties of micelles and micelle coacervates of asphaltene macromolecule", American Institute of Chemical Engineers, 2001.
- [3]. Chen Z., Zhang L., Zhao S., Shi Q. and Xu C., "Molecular structure and association behavior of petroleum asphaltene", Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures, pp. 1-38, 2015.
- [4]. Amin J. S., Nikooee E., Ghatee M., Ayatollahi S., Alamdari A. and Sedghamiz T., "Investigating the effect of different asphaltene structures on surface topography and wettability alteration", Applied Surface Science, Vol. 257, pp. 8341-8349, 2011.
- [5]. Boek E. S., Yakovlev D. S. and Headen T. F., "Quantitative molecular representation of asphaltene and molecular dynamics simulation of their aggregation", Energy Fuels, Vol. 23, pp. 1209-1219, 2009.
- [6]. Headen T. F. and Boek E. S., "Molecular dynamics simulations of asphaltene aggregation in supercritical car-

- bon dioxide with and without limonene*", Energy & Fuels, Vol. 25, pp. 503-508, 2010.
- [7]. Jian C., Tang T. and Bhattacharjee S., "*Molecular dynamics investigation on the aggregation of violanthrone78-based model asphaltenes in toluene*", Energy & Fuels, Vol. 28, pp. 3604-3613, 2014.
- [8]. Kuznicki T., Masliyah J. H. and Bhattacharjee S., "*Molecular dynamics study of model molecules resembling asphaltene-like structures in aqueous organic solvent systems*", Energy & Fuels, Vol. 22, pp. 2379-2389, 2008.
- [9]. Sedghi M., Goual L., Welch W. and Kubelka J., "*Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics*", The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 117, pp. 5765-5776, 2013.
- [10]. Zhu X., Chen D. and Wu G., "*Molecular dynamic simulation of asphaltene co-aggregation with humic acid during oil spill*", Chemosphere, Vol. 138, pp. 412-421, 2015.
- [11]. Amjad-Iranagh S., Rahmati M., Hagi M., Hoseinzadeh M. and Modarress H., "*Asphaltene solubility in common solvents: A molecular dynamics simulation study*", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 93, pp. 2222-2232, 2015.
- [12]. Silva H. S., Sodero A. C., Bouyssiere B., Carrier H., Korb J. P., Alfarra A., Vallverdu G., and Bégué D. Baraille I., "*Molecular dynamics study of nanoaggregation in asphaltene mixtures: effects of the N, O, and S heteroatoms*", Energy & Fuels, Vol. 30, pp. 5656-5664, 2016.
- [13]. Dong Z., Liu Z., Wang P. and Gong X., "*Nanostructure characterization of asphalt-aggregate interface through molecular dynamics simulation and atomic force microscopy*", Fuel, Vol. 189, pp. 155-163, 2017.
- [14]. Jover J. F., Müller E. A., Haslam A. J., Galindo A., Jackson G., Toulhoat H. and Nieto-Draghi C., "*Aspects of asphaltene aggregation obtained from coarse-grained molecular modeling*", Energy & Fuels, Vol. 29, pp. 556-566, 2015.
- [15]. Jian C., Tang T. and Bhattacharjee S., "*Probing the effect of side-chain length on the aggregation of a model asphaltene using molecular dynamics simulations*", Energy & Fuels, Vol. 27, pp. 2057-2067, 2013.
- [16]. Headen T. F., Boek E. S. and Skipper N. T., "*Evidence for asphaltene nanoaggregation in toluene and heptane from molecular dynamics simulations*", Energy & Fuels, Vol. 23, pp. 1220-1229, 2009.
- [17]. Guo M., Tan Y., Wang L. and Hou Y., "*Diffusion of asphaltene, resin, aromatic and saturate components of asphalt on mineral aggregates surface: molecular dynamics simulation*", Road Materials and Pavement Design, Vol. pp. 1-10, 2017.
- [18]. Yao H., Dai Q. and You Z., "*Molecular dynamics simulation of physicochemical properties of the asphalt model*", Fuel, Vol. 164, pp. 83-93, 2016.
- [19]. Xin S. M., Liu Q. K., Wang K., Chen Y., Yuan P. Q., Cheng Z. M. and Yuan W. K., "*Solvation of asphaltenes in supercritical water: A molecular dynamics study*", Chemical Engineering Science, Vol. 146, pp. 115-125, 2016.
- [20]. Li C., Li Z. and Choi P., "*Stability of water/toluene interfaces saturated with adsorbed naphthenic acids—A molecular dynamics study*", Chemical Engineering Science, Vol. 62, pp. 6709-6715, 2007.
- [21]. Kuznicki T., Masliyah J. H. and Bhattacharjee S., "*Aggregation and partitioning of model asphaltenes at toluene-water interfaces: molecular dynamics simulations*", Energy & Fuels, Vol. 23, pp. 5027-5035, 2009.
- [22]. Frigerio F. and Molinari D., "*A multiscale approach to the simulation of asphaltenes*", Computational and

Theoretical Chemistry, Vol. 975, pp. 76-82, 2011.

[23]. Aray Y., Hernández Bravo R., Parra J. G., Rodríguez J. and Coll D. S., "Exploring the structure-solubility relationship of asphaltene models in toluene, heptane, and amphiphiles using a molecular dynamic atomistic methodology", The Journal of Physical Chemistry A, Vol. 115, pp. 11495-11507, 2011.

[24]. Vicente L., Soto C., Pacheco Sánchez H., Hernández Trujillo J. and Martínez Magadán J. M., "Application of molecular simulation to calculate miscibility of a model asphaltene molecule", Fluid Phase Equilibria, Vol. 239, pp. 100-106, 2006.

[25]. Leach A. R., "Molecular modelling: principles and applications", Singapore: Longman, 1999.

[26]. Wei Q., Wang Y., Chai W., Wang T. and Zhang Y., "Effects of composition ratio on the properties of poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) blend membrane: A molecular dynamics simulation study", Materials & Design, Vol. 89, pp. 848-855, 2016.

[27]. Kashiwagi H., Fukunaga T., Tanaka Y., Kubota H. and Makita T., "Dielectric constant and density of cyclohexane-benzene mixtures under high pressure", Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. pp. 1980.

[28]. Deul R., Rosenzweig S. and Franck E., "The dielectric constant and density of benzene to 400 C and 3000 bar", Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Vol. 95, pp. 515-519, 1991.

[29]. Muringer M., Trappeniers N. and Biswas S., "The effect of pressure on the sound velocity and density of toluene and n-heptane up to 2600 bar", Physics and Chemistry of Liquids an International Journal, Vol. 14, pp. 273-296, 1985.

[30]. Chen Y. J., Xu G. Y., Yuan S. L. and Sun H. Y., "Molecular dynamics simulations of AOT at isooctane/water interface", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 273, pp. 174-178, 2006.

[31]. Yaseen S. and Mansoori G. A., "Molecular dynamics studies of interaction between asphaltenes and solvents", Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 156, pp. 118-124, 2017.

[32]. Liu J., Zhao Y. and Ren S., "Molecular dynamics simulation of self-aggregation of asphaltenes at an oil/water interface: formation and destruction of the asphaltene protective film", Energy & Fuels, Vol. 29, pp. 1233-1242, 2015.



Petroleum Research

Petroleum Research 2019 (June-July), Vol. 29, No. 105, 44-46

DOI: 10.22078/pr.2018.3383.2554

Study of Asphaltene Behavior with N6 Structure in Aromatic Solvents by Molecular Dynamics Simulation

Mahmoud Rahmati

Department of Chemical Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

m.rahmati@kgut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.3383.2554

Received: July/02/2018

Accepted: December/21/2018

INTRODUCTION

Crude oil is composed of materials such as saturated, aromatic, resin and asphaltenes, and the extraction and utilization of oil reservoirs will depend heavily on the chemical structure and composition of the percentage of crude oil components. Among these materials, asphaltenes play an important role in this field because of their complex nature and cumulative behavior. The effect of asphaltene molecular structure on the sedimentation properties of 8 different types of asphaltene molecules using molecular simulations have been investigated by Sedghi et al [1]. In addition, their results show that the interaction between aromatic carbon-bearing rings π - π in the center of the asphaltene molecule is the main factor in the accumulation of asphaltene molecules. Therefore, in this

study, the solubility of asphaltene molecules with N6 structure in solvent solvents such as cyclohexane, toluene, benzene, chlorobenzene and bromobenzene is considered accurately by using molecular dynamics simulation. From analysis of concentration, the radial distribution function (RDF) is used to examine the dissolution mechanism or the accumulation of asphaltene molecules in different solvents as well as the interaction between them.

METHOD AND SIMULATION DETAILS

To perform molecular simulations, steps must be taken to create the molecular structure of the material, construct the simulation box, provide basic information, force fields, select the appropriate simulation method, and interpret

and test the results accordingly. To perform molecular simulations, the molecular structure of all molecules should be determined, drawn and optimized. To this end, the molecular structure of the asphaltenes N6 and all solvent molecules such as cyclohexane (C₆H₆), toluene (T), benzene (B), chlorobenzene (ClB), and bromonazene (BrB) solvent are optimized and structurally optimized. The molecular mass and the chemical formula of asphaltene molecule N6 structure is 79.49 g/mol and C₅₇H₆₃NS respectively. A review of previous studies in this field suggests that the COMPASS force field be used to model the interactions of asphaltene molecules as well as different solvents, and this force field can predict good equilibrium properties of asphaltene.

RESULTS AND DISCUSSION

The physical properties such as density and the solubility parameter of asphaltene and solvents are calculated to verify the validity of the simulation results. Therefore, the density and solubility parameter of asphaltene N6 and solvents such as cyclohexane (C₆H₆), toluene (T), benzene (B), chlorobenzene (ClB) and boronbenzene (BrB) by using the molecular dynamics and the ensemble of NPT at ambient temperature and pressure are calculated. The solubility parameter of toluene 18.25 MPa^{0.5} is calculated, which it has a good and acceptable consistency with the data which have been reported by Amjad et al [2], i.e. 18.30 MPa^{0.5} because the simulation details, method and software used are the same. On the other hand, the simulation densities of cyclohexane, toluene and benzene solvents was 0.77, 0.86, and 0.84 g/cm³ respectively, with the experimental data of 0.773, 0.862 and 0.873 g/cm³ are good and

acceptable. The lowest and maximum error rates calculated for simulation data were calculated to be 0.23 % and 4.33 % respectively, which the calculated rates indicate the high accuracy of the results.

Therefore, it can be said that the selection of the COMPASS force field and the simulation details for the investigation of the asphaltene molecules in various solvents is quite correct. Also, the comparison between the simulation results and the results presented by Amjad et al suggests that they be very well adapted to each other. In Figure 1, the RDF of asphaltene molecules is plotted before and after the simulation. As the results show, before the simulation of asphaltene molecules are very distant from each other, and they are dispersed within the simulation box, but after the molecular dynamics simulations, the asphaltene N6 molecules approach each other and they are located at the distance of 5.1 Å from each other.

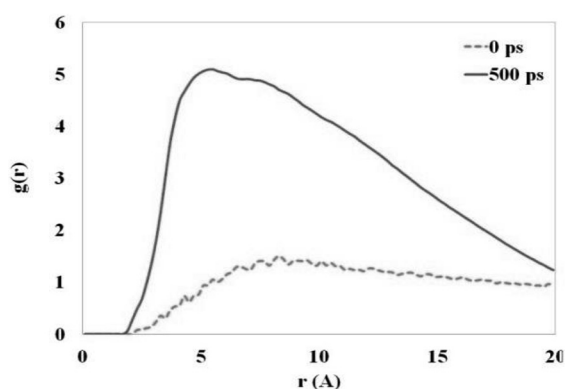


Figure 1: The RDF of the asphaltene molecules.

The behavior of 12 wt.% solution of asphaltenes N6 in the Cyclohexane, toluene, benzene, chlorobenzene and bromobenzene solvents at ambient temperature and pressure is investigated by molecular dynamics method. RDF of asphaltene molecules in different solvents are shown in Figure 2. The results show that the RDF of asphal

tene molecules in a solvent has a sharp peak of 4.5 Å, which indicates the equilibrium distance of the asphaltene molecules in the cyclohexane solvent, and confirms that the asphaltene molecules are aggregating.

Similar to this, in RDF, asphaltene molecules are also found in the benzene solvent, but its intensity is also lower.

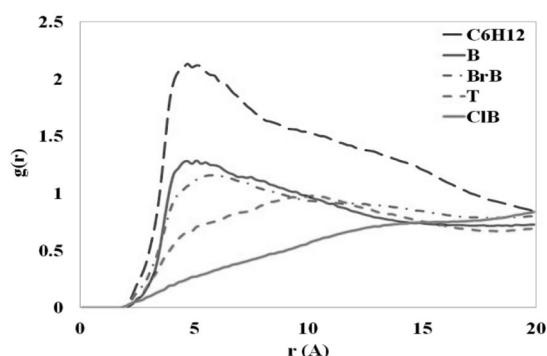


Figure 2: The RDF of the asphaltene molecules in different solvents.

CONCLUSIONS

The results showed that asphaltene molecules, due to the aromatic rings and the π - π interaction, as well as the heteroatoms S and N in their core, tend to accumulate and precipitate, and when they are added aromatic solvents, solvent molecules along with the nucleus of asphaltene molecules prevent their accumulation, and they dissolve solvent in solvent.

REFERENCES

- [1]. Sedghi M., Goual L., Welch W. and Kubelka J., "Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 117, pp. 5765-5776, 2013.
- [2]. Amjad-Iranagh S., Rahmati M., Hagi M., Hoseinzadeh M. and Modarress H., "Asphaltene solubility in common solvents: A molecular dynamics simulation study", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 93, pp. 2222-2232, 2015.