



DOI: 10.22034/ijche.2024.419344.1356

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

An Experimental Study of the Asphaltene Precipitation Inhibition Using Vitamin E and A Palmitate

A. Shokri¹, Z. Hosseini-Dastgerdi^{2*}, A. R. Behrooz-Sarand², A. Afghan³

1- M. Sc. in Chemical Engineering, Urmia University of Technology

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Urmia University of Technology

3- Assistant Professor of Chemistry, Urmia University of Technology

Email: Zeinab.hosseini@uut.ac.ir

Abstract

In this study, for the first time, the effect of vitamin E and vitamin A palmitate on the asphaltene precipitation inhibition was investigated. These compounds can be used as an option in the asphaltene stabilization due to their amphiphilic structure with a polar head and a long alkyl chain. After the addition of vitamin A palmitate and vitamin E in different concentrations to the asphaltene in toluene solution, precipitation tests were performed using normal heptane. According to the results, the phenolic structure and OH functional groups of vitamin E form π - π and hydrogen bonds with polar parts and polyaromatic core of the asphaltene which results in the inhibition of asphaltene. While vitamin A palmitate was recognized as an asphaltene precipitation agent due to its non-polar structure. The inhibition effect of the additive depends on the type of asphaltene. The results indicate that an increase in the asphaltene aromaticity increases the π - π interaction between vitamin E and asphaltene which increases the asphaltene stability.

Received: 5 October 2023

Accepted: 24 February 2024

Page Number: 52-61

Keywords:

Asphaltene,
Precipitation,
Vitamin A Palmitate,
Vitamin E.

Please Cite this Article Using:

Shokri, A., Hosseini-Dastgerdi, Z., Behrooz-Sarand, A. R., & Afghan, A. (2025). An Experimental Study of the Asphaltene Precipitation Inhibition Using Vitamin E and A Palmitate. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(137), 52-61, [In Persian].



بررسی آزمایشگاهی مهار رسوب آسفالتین با استفاده از ویتامین ای و آپالمیتات

عباس شکری پرکو^۱، زینب حسینی دستگردی^{۲*}، علیرضا بهروز سرند^۲، آرش افغان^۳

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

۳- استادیار شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

پیام‌نگار: Zeinab.hosseini@uut.ac.ir

چکیده

در این مطالعه برای نخستین بار تأثیر دو ترکیب ویتامین آپالمیتات و ویتامین ای در مهار رسوب آسفالتین بررسی شد. این ترکیبات به دلیل داشتن ساختار آمفیپاتیک با سر قطبی و زنجیره بلند آلکیلی می‌تواند به عنوان یک گزینه در پایدارسازی آسفالتین باشد. پس از افزودن ویتامین آپالمیتات و ویتامین ای در غلظت‌های مختلف به محلول آسفالتین در تولوئن، آزمایش‌های رسوب به وسیله نرمال هیتان انجام شد. نتایج نشان داد که پیوندهای $\pi-\pi$ و پیوندهای هیدروژنی بین ساختار فنولی ویتامین ای و بخش‌های قطبی و هسته پلی آروماتیک آسفالتین سبب مهار رسوب آسفالتین می‌شود؛ در حالی که ساختار غیرقطبی ویتامین آپالمیتات سبب افزایش رسوب آسفالتین شد. تأثیر مهارکنندگی افزودنی به نوع آسفالتین هم بستگی دارد. بر اساس نتایج، نوعی از آسفالتین با ساختار آروماتیکی غالب‌تر برهم‌کنش بیشتری با ویتامین ای داشته و پایداری بیشتری ایجاد شده است.

کلیدواژه‌ها:

آسفالتین،
رسوب،
ویتامین آپالمیتات،
ویتامین ای.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۱۳
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۰۵
شماره صفحات: ۵۲ تا ۶۱

* ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده انرژی‌های تجدید پذیر، گروه مهندسی شیمی
استناد به مقاله:

شکری پرکو، عباس، حسینی دستگردی، زینب، بهروز سرند، علیرضا، و افغان، آرش. (۱۴۰۳). بررسی آزمایشگاهی مهار رسوب آسفالتین با استفاده از ویتامین ای و آپالمیتات، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۷)، ۵۲-۶۱.

رسوب آسفالتین یک چالش بزرگ در صنعت نفت است. تغییر در مشخصه‌های عملیاتی فشار، دما و ترکیب نفت خام، مشکل رسوب آسفالتین را با پیچیدگی‌های زیادی روبه‌رو کرده‌است. استفاده از افزودنی‌های شیمیایی یک روش معمول برای جلوگیری از رسوب آسفالتین یا کاهش این مشکل است؛ اگرچه چالش‌های حل‌نشده متعددی در استفاده از مواد شیمیایی هم‌چنان وجود دارد [۴-۱]. در مطالعه‌ای دو مهارکننده دودسیل بنزن سولفونیک اسید خطی (LDBSA) و دودسیل بنزن سولفونیک اسید شاخه‌دار (BDBSA) برای پایدارسازی آسفالتین استفاده شد. به‌طور کلی دودسیل بنزن سولفونیک اسید (DBSA) با داشتن سولفونیل-هیدروکساید در ساختار خود، سبب ایجاد برهم‌کنش‌های اسیدوباز بین افزودنی و آسفالتین شده، با اتصال به هسته‌های آسفالتین مانع تجمع و رسوب آن می‌شود. BDBSA و LDBSA، اندازه توده‌های آسفالتین را کم و از رشد آن‌ها جلوگیری می‌کند؛ بدین ترتیب تشکیل رسوب آسفالتین به تعویق می‌افتد. هم‌چنین شاخه‌دار بودن BDBSA موجب افزایش عملکرد این ترکیب در کاهش میزان رسوب درمقایسه با LDBSA شده‌است [۵]. در مطالعه‌ای دیگر DBSA به‌عنوان تثبیت‌کننده آسفالتین و دو ماده تجاری که به ترتیب شامل ۵-۱ درصد اسید سولفوریک و ۵-۱ درصد مایع چربی آمین بود، به‌منظور بررسی پایدارسازی آسفالتین دو نمونه نفت خام بررسی شد. اگرچه هر سه ماده شیمیایی توان پراکنده‌کنندگی خوبی داشت؛ اما از آن‌جایی که دو ماده تجاری C₀ و C₁ در نسبت کمتر از ۱٪ حجمی قادر به پراکنده‌سازی نبود، DBSA به‌عنوان پراکنده‌کننده، نتیجه بهتری نسبت به دو ماده شیمیایی دیگر از خود نشان داد [۶]. در مطالعه‌ای به بررسی تأثیر روغن نارگیل و آندیروبا و هم‌چنین رزین نانیل‌فل‌فرمالدئید (NP) در مهار رسوب آسفالتین پرداخته شده‌است. نتایج نشان داد که اسیدهای چرب طبیعی می‌تواند با کاهش اندازه توده‌های آسفالتین از ۱۰ میکرومتر به ۱ تا ۲ میکرومتر مانع از رسوب آسفالتین شود و توده‌های آسفالتین را پراکنده کند. علاوه بر این، اسید چرب توانسته شروع رسوب آسفالتین را از ۳۳٪ به ۵۵٪ حجمی افزایش دهد که در حضور NP، نقطه شروع رسوب از ۳۳٪ به ۶۱٪ حجمی رسیده‌است. نتیجه کلی اثر مهارکنندگی اسیدهای چرب آزمایش شده بر آسفالتین و

کاهش تمایل آسفالتین به‌سمت خودتجمعی را تأیید می‌کند. پراکنده‌سازی آسفالتین به طول و شکل زنجیره‌های جانبی آلیفاتیک در ساختار افزودنی بستگی دارد [۷]. محققان رفتار کopolymerها را بر پایدارسازی آسفالتین بررسی و به این نتیجه رسیدند که نوع عملکرد افزودنی در پایدارسازی و یا رسوب‌زایی آسفالتین به عواملی مانند جرم مولکولی، گروه‌های سولفونیک، زنجیره‌های بلند آلیفاتیک و مقدار پلیمر بستگی دارد. نتایج نشان داد که افزایش درصد سولفوناسیون و غلظت افزودنی به بالاتر از مقادیر آستانه آسفالتین، محلول را به‌سمت توده‌ای شدن پیش می‌برد. هم‌چنین در این پژوهش دیده‌شد که هرچه محتوای آروماتیک کopolymer بیشتر باشد، محلول آسفالتین سریع‌تر به‌سمت توده‌ای شدن پیش می‌رود [۸]. در مطالعه‌ای از پلیمر پلی‌آمید آمین (PAMAM G3) و سایر پلیمرها به‌عنوان پایدارکننده استفاده شده‌است. پلی‌آمید آمین (PAMAM G3) اثرگذاری بهتری نسبت به سایر پلیمرها از خود نشان داده‌است. این پلیمر با توانایی خود در واکنش با آسفالتین‌های نانوسایز، در مرحله جدایی فازی تأثیر مهارکنندگی خود را می‌گذارد [۹]. در مطالعه‌ای، تأثیر ساختار شیمیایی سیلیکا پلی‌اکریل آمید، بر مهارکنندگی رسوب آسفالتین بررسی شده‌است. طبق نتایج، این ترکیب قادر است که نقطه شروع رسوب آسفالتین را به‌میزان ۱۳٪ حجمی نرمال هپتان افزایش دهد. نوع و ساختار گروه‌های عاملی در ساختار نانوکامپوزیت در برهم‌کنش با گروه‌های قطبی آسفالتین‌ها مؤثر است و می‌تواند باعث مهار رسوب شود. هرچه برهم‌کنش پلیمر-آسفالتین بیشتر شود، برهم‌کنش آسفالتین-آسفالتین کمتر می‌شود. افزایش تعاملات پلیمر-آسفالتین از تجمع توده‌های آسفالتین جلوگیری می‌کند [۱۰]. باوجود مطالعات فراوانی که در حوزه افزودنی‌ها برای بازدارندگی رسوب آسفالتین انجام شده‌است، هم‌چنان یافتن یک افزودنی که علاوه بر توان بالای بازدارندگی رسوب آسفالتین، دارای قیمت مناسب و سازگار با محیط زیست باشد، یکی از دغدغه‌های مهم در زمینه مطالعات آسفالتین است. از این‌رو، در این مطالعه برای اولین بار از دو ترکیب ساده و سازگار با محیط زیست با نام ویتامین آ پالمیتات و ویتامین ای برای بررسی تأثیر آن‌ها بر بازدارندگی رسوب آسفالتین استفاده شده‌است. این دو ترکیب با داشتن زنجیره آلیفاتیکی بلند و حلقه‌های بنزنی گزینه مناسب برای برهم‌کنش با

آسفالتین به نظر می‌رسند. از این‌رو، دو نمونه آسفالتین از نفت مخازن نفتی جنوب ایران استخراج شد و پس از تعیین ساختار در تهیه نفت مدل به کار رفت. سپس دو ترکیب ویتامین آپالمیتات و ویتامین ای در غلظت‌های متعدد به نفت مدل اضافه شد و برای بررسی تأثیر این ترکیبات بر رسوب آسفالتین، نقطه شروع رسوب آسفالتین با استفاده از نرمال هپتان به عنوان رسوب‌دهنده تعیین شد.

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد

در این آزمایش از دو نمونه نفت خام مخازن جنوب ایران استفاده شد. درصد وزنی آسفالتین در نفت یک، $0/2$ (wt%) و درصد وزنی آسفالتین در نفت دو، $0/4$ (wt%) به دست آمد. تولوئن با درصد خلوص $99/9$ ، چگالی $0/87$ g/cm³ و نرمال هپتان با درصد خلوص $98/9$ و چگالی $0/69$ - $0/68$ g/cm³، به ترتیب از شرکت قطران شیمی و دای‌جونگ تهیه شد.

ویتامین ای با فرمول شیمیایی C₃₆H₆₀O₂ و ویتامین آپالمیتات با فرمول شیمیایی C₂₉H₅₀O₂ به ترتیب با وزن مولکولی $430/7$ g/mol و $524/9$ g/mol از شرکت داروسازی رشد دانه گیاهان ایران خریداری شد. از دستگاه نورطیف‌سنج (UV-Vis) با مدل Photonix Ar 2015 برای اندازه‌گیری میزان رسوب آسفالتین استفاده شد. روش رزونانس مغناطیس هسته (NMR) با دستگاه مدل Ultrashield 500 و روش طیف‌سنج فروسرخ (FT-IR) با دستگاه مدل PerkinElmer به منظور شناسایی ساختار آسفالتین و تعیین گروه‌های عاملی استفاده شد.

۲-۲ استخراج آسفالتین از نفت خام

پس از اضافه کردن ۱ گرم نفت خام به ۴۰ سی‌سی نرمال هپتان، مخلوط در حمام آب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت هم‌زده شد. آن‌گاه مخلوط در دمای ۸۵ درجه سلسیوس در مدت زمان ۲۴ ساعت رفلکس شد. سپس محلول سرریز و رسوب تشکیل شده صاف شد. برای خالص کردن رسوب، رسوب تشکیل شده دوباره با نرمال هپتان مخلوط، محلول بالایی سرریز و رسوب صاف شد. مرحله آخر سه بار انجام شد. برای آن که رنگ رسوب آسفالتین تشکیل شده سیاه و درخشان شود، بارها با نرمال هپتان شست‌وشو

داده شد. با قراردادن آسفالتین خالص در دمای آزمایشگاه به مدت ۲۴ ساعت آسفالتین خشک و در نهایت داخل هاون پودر شد.

۲-۳ آزمایش‌های پایدارسازی

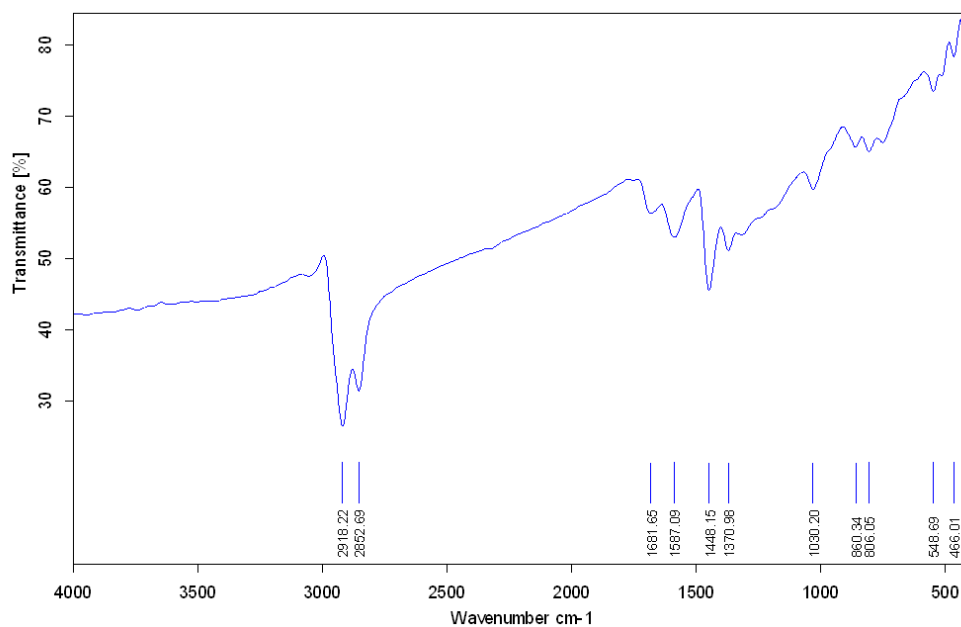
برای آماده‌سازی محلول مدل آسفالتین با غلظت ۴۰۰ mg/l، مقداری آسفالتین به تولوئن اضافه شد. سپس به ۸ ویال آزمایشگاهی حاوی یک سی‌سی محلول آسفالتین، افزودنی (ویتامین ای- ویتامین آپالمیتات) اضافه شد تا غلظت نهایی افزودنی در محلول به ۵۰۰۰ ppm برسد. مواد با یکدیگر آمیخته، سپس ۲۴ ساعت رها شد. سپس، محلول‌هایی با نسبت حجمی مختلف نرمال هپتان به تولوئن (۱۰:۹۰، ۲۰:۸۰، ۳۰:۷۰، ۴۰:۶۰، ۵۰:۵۰، ۶۰:۴۰، ۸۰:۲۰، ۱۰:۹۰) به هر ۸ لوله آزمایش اضافه شد. این آزمایش برای غلظت‌های ۲۰۰۰۰ ppm، ۱۰۰۰۰ ppm و ۱۰۰۰۰ ppm از ویتامین ای و ویتامین آپالمیتات برای هر دو نوع آسفالتین تکرار شد. اضافه کردن نرمال هپتان به هر لوله آزمایش برای این‌که آسفالتین به درستی رسوب کند به آرامی انجام گرفت، سپس برای ۲۴ ساعت رها شد. برای ته‌نشینی کامل آسفالتین حل‌نشده، از سانتریفیوژ استفاده شد. پس از مشاهده تطابق جذب پرتوی فرابنفش به وسیله آسفالتین‌های موجود با قانون بیرلامبرت میزان جذب پرتوی فرابنفش محلول صاف شده در دستگاه نورطیف‌سنج UV-VIS اندازه‌گیری شد.

۳. بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱ مشخصه‌سازی آسفالتین با روش طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه FTIR و روش رزونانس مغناطیسی هسته‌ای

C-NMR و H-NMR

طیف فروسرخ آسفالتین دو در شکل (۱) نشان داده شده است؛ باند ایجاد شده در 3060 cm⁻¹ نشان‌دهنده ارتعاشات کششی CH مربوط به حلقه‌های آروماتیک است. دو باند آشکار شده در 2920 cm⁻¹ و 2854 cm⁻¹ ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن CH آلیفاتیک را نشان می‌دهد. باند جذبی در 1601 cm⁻¹ به ارتعاشات حلقه‌های آروماتیک آسفالتین مرتبط است. ارتعاشات خمشی گروه‌های متیلن و متیل پیک‌های جذبی در 1452 cm⁻¹ و 1373 cm⁻¹ را نشان می‌دهد. جذب دیده شده در 3441 cm⁻¹ به ارتعاشات کششی گروه OH مرتبط است و حضور مولکول‌های آب را تأیید می‌کند.

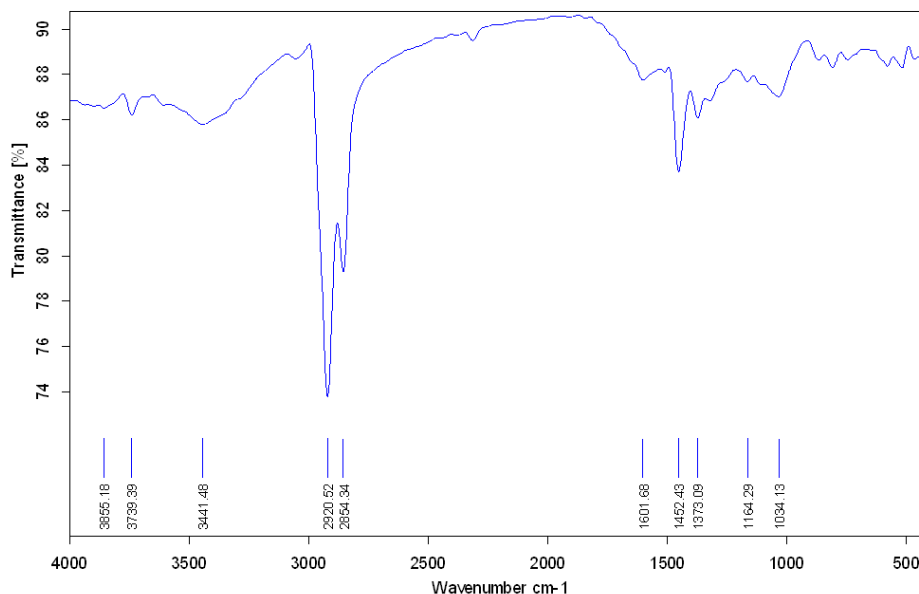


شکل ۱. طیف فرسرخ آسفالتین دو.

Figure 1. The FTIR spectra of asphaltene 2.

باندهای دیده شده در 681 cm^{-1} و 1587 cm^{-1} به ارتعاشات حلقه های آروماتیک آسفالتین مرتبط است. ارتعاشات خمشی گروه های متیلن و متیل در باندهای جذبی 1448 cm^{-1} و 1370 cm^{-1} آشکار شده است.

طیف فرسرخ آسفالتین یک در شکل (۲) نشان داده شده است. پیک مشاهده شده در 3060 cm^{-1} ارتعاشات کششی CH مربوط به حلقه های آروماتیکی را نشان می دهد. دو پیک در 2918 cm^{-1} و 2852 cm^{-1} ارتعاشات کششی گروه های آلیفاتیک را آشکار می سازد.

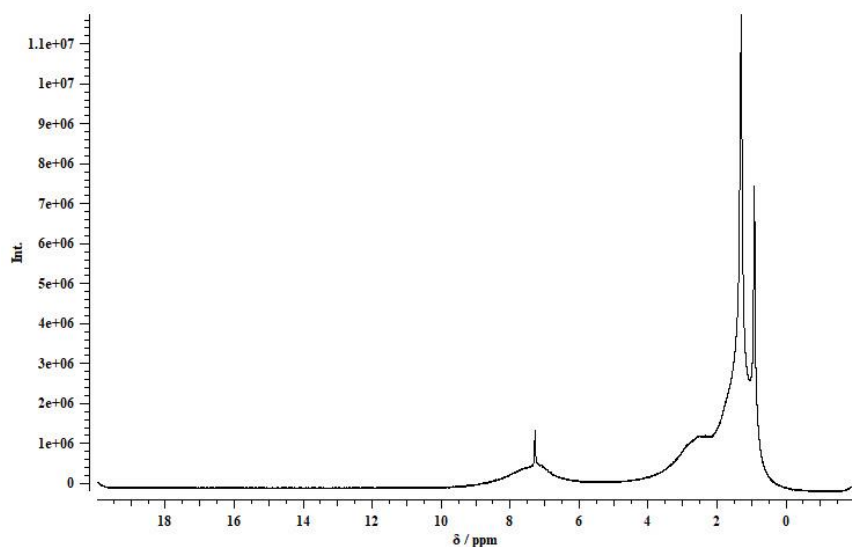


شکل ۲. طیف فرسرخ آسفالتین یک.

Figure 2. The FTIR spectra of asphaltene 1.

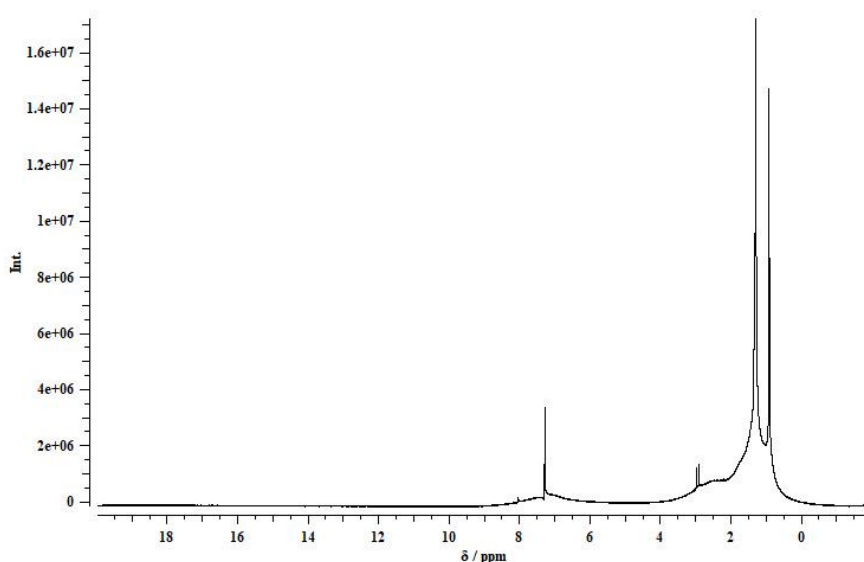
پروتون‌های آلیفاتیک و ناحیه ۶-۸ ppm سیگنال‌های رزونانسی آروماتیک را آشکار می‌سازد. از بررسی سطح زیر منحنی هر دو ناحیه می‌توان دریافت که ساختار آلیفاتیکی آسفالتین یک در مقایسه با آسفالتین دو غالب‌تر است؛ یا به عبارتی آروماتیسیت آسفالتین دو بیشتر از آسفالتین یک است. به همین سبب ویتامین ای به دلیل برهم‌کنش‌های $\pi - \pi$ قوی‌تر با آسفالتین دو اثر مهارکنندگی بیشتری دارد.

شکل (۳) طیف HNMR آسفالتین دو را نشان می‌دهد. سیگنال‌های رزونانسی پروتون‌های آلیفاتیک در محدوده ۱-۳ ppm و سیگنال‌های رزونانسی آروماتیک در ناحیه ۶-۸ ppm نشان داده شده‌است. مساحت زیر منحنی دو ناحیه به وضوح نشان می‌دهد که ساختار آلیفاتیکی آسفالتین نسبت به ساختار آروماتیکی آن برتری دارد. طیف HNMR آسفالتین یک در شکل (۴) شباهت زیادی به طیف آسفالتین دو دارد. محدوده ۱-۳ ppm سیگنال‌های رزونانسی



شکل ۳. طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای HNMR آسفالتین دو.

Figure 3. The HNMR spectra of asphaltene 2.



شکل ۴. طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای HNMR آسفالتین یک.

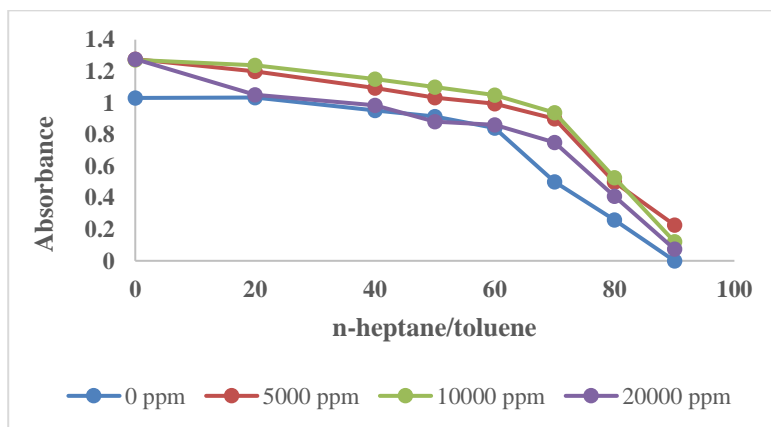
Figure 4. The HNMR spectra of asphaltene 1.

۲-۳ تأثیر ویتامین ای بر پایداری سازی آسفالتین

شکل (۵) نمودار تغییرات جذب پرتوی فرابنفش به وسیلهٔ محلول آسفالتین یک را در غلظت‌های متفاوت از افزودنی ویتامین ای در حضور عامل رسوب نشان می‌دهد. زمانی که غلظت افزودنی در محلول صفر است، میزان جذب تا ۴۰٪ حجمی از نرمال هپتان تقریباً بدون تغییر و برابر ۱ است. هنگامی که مقدار نرمال هپتان تا ۶۰٪ حجمی افزایش می‌یابد، جذب کاهش می‌شود. با افزایش بیشتر حجم نرمال هپتان، میزان جذب به شدت کاهش می‌یابد. بدین ترتیب، نسبت ۶۰٪ حجمی نرمال هپتان به تولوئن نقطهٔ شروع رسوب آسفالتین را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت ویتامین ای به ۵۰۰۰ ppm، مقدار جذب ۲۰٪ بیشتر شده است. این پدیده قدرت مهارکنندگی ویتامین ای را بر رسوب آسفالتین نشان می‌دهد. با افزایش غلظت افزودنی به ۵۰۰۰ ppm، نقطهٔ شروع رسوب آسفالتین به ۷۰٪ حجمی نرمال هپتان ارتقا یافته است. با بیشتر شدن غلظت افزودنی به ۱۰۰۰۰ ppm مقدار جذب کمی بیشتر شده است. با این حال نقطهٔ شروع رسوب در مقایسه با حالت غلظت ۵۰۰۰ ppm از افزودنی تفاوتی را نشان نمی‌دهد. با افزایش مقدار افزودنی به ۲۰۰۰۰ ppm، کاهش محسوس در میزان جذب مشاهده می‌شود. این در حالی است که نقطهٔ شروع رسوب در ۷۰٪ باقی می‌ماند، در نتیجه ۱۰۰۰۰ ppm به عنوان غلظت بهینه ویتامین ای برگزیده می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که ویتامین ای می‌تواند یک مهارکنندهٔ رسوب آسفالتین شناخته شود؛ زیرا ساختار فنولی ویتامین ای شامل حلقه‌های بنزنی است که می‌تواند تعاملات

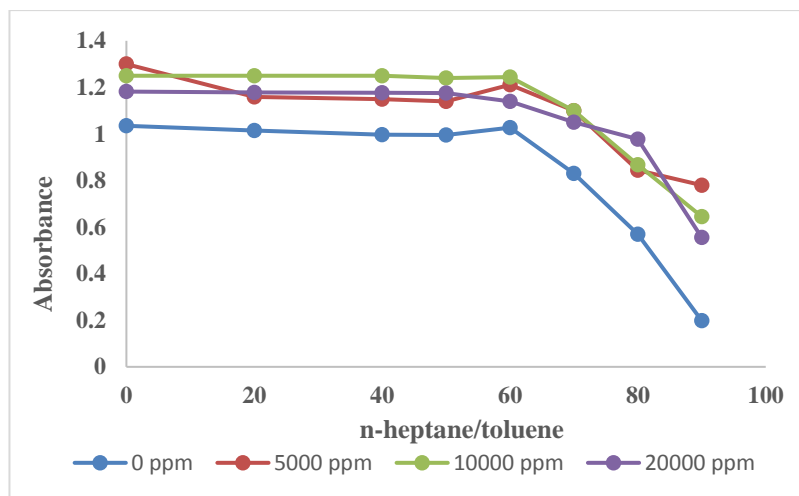
$\pi - \pi$ مؤثری با ساختار آروماتیکی آسفالتین داشته باشد. از سوی دیگر، گروه‌های عاملی OH فنولی عامل برقراری پیوند هیدروژنی با بخش‌های قطبی ساختار آسفالتین شامل گروه‌های عاملی الکلی، فنلی و اسیدی است. افزایش بیش از حد غلظت ویتامین ای تعاملات مؤثر را میان افزودنی و آسفالتین با ایجاد ممانعت فضایی کاهش می‌دهد. وجود زنجیره‌های بلند آلیفاتیک در ساختار افزودنی‌ها در کاهش تعاملات مؤثر است.

شکل (۶) اثر غلظت افزودنی ویتامین ای، بر مهارکنندگی رسوب آسفالتین دو در حضور نسبت‌های حجمی مختلف نرمال هپتان را نشان می‌دهد. در غلظت صفر از افزودنی مقدار جذب تا ۶۰٪ حجمی نرمال هپتان پایدار بوده و تشکیل رسوب از ۶۰٪ شروع شده است. با بیشتر شدن غلظت افزودنی مقدار جذب به میزان ۳۰٪ حجمی از نرمال هپتان افزایش می‌یابد. بیشتر کردن غلظت افزودنی از ۵۰۰۰ ppm تا ۲۰۰۰۰ ppm تغییر زیادی در مقدار جذب نشان نمی‌دهد. افزایش ویتامین ای نقطهٔ شروع رسوب آسفالتین دو را تغییر نداده است. ساختار مولکولی این نوع از آسفالتین می‌تواند در این پدیده مؤثر باشد. غلظت ۱۰۰۰۰ ppm به عنوان غلظت بهینهٔ افزودنی در مهارسازی رسوب آسفالتین دو برگزیده شد. با افزایش بیشتر غلظت ویتامین ای، وجود ممانعت فضایی برخاسته از زنجیره‌های بلند آلیفاتیک تعاملات میان افزودنی و آسفالتین را کم می‌کند و نتیجهٔ وارونه ایجاد می‌شود. در مجموع می‌توان دریافت که افزودنی ویتامین ای عامل مهارکنندهٔ رسوب آسفالتین است.



شکل ۵. میزان جذب محلول آسفالتین یک حاوی غلظت‌های مختلف ویتامین ای در درصد‌های مختلف نرمال هپتان به تولوئن (بیشینه خطا ۲/۸٪).

Figure 5. Absorbance response of asphaltene solution 1 at different vitamin E concentrations as a function of n-heptane/toluene ratio (maximum error 2.8%).



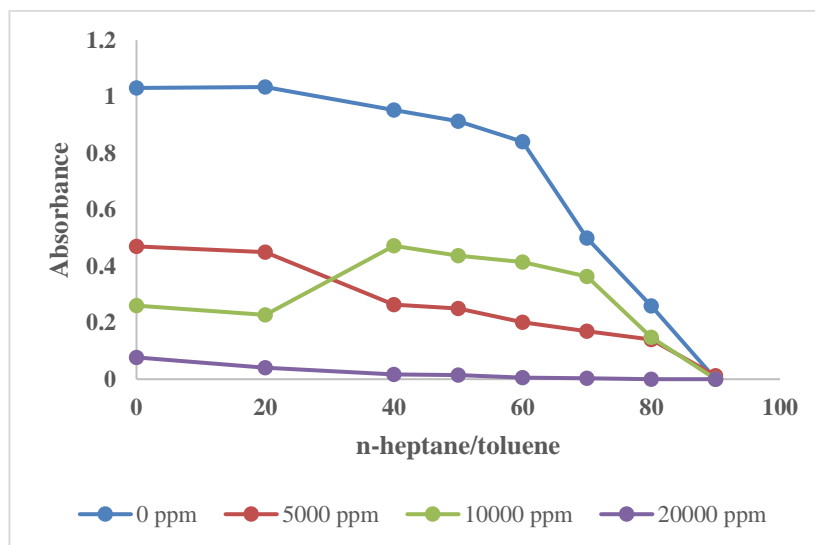
شکل ۶. میزان جذب محلول آسفالتین دو شامل غلظت‌های مختلف ویتامین ای در درصد‌های حجمی مختلف از نرمال هپتان به تولوئن (بیشینه خطا ۳٪).

Figure 6. Absorbance response of asphaltene solution 2 at different vitamin E concentrations as a function of n-heptane/toluene volume ratio (maximum error 3%)

شده است؛ به طوری که در غلظت ۲۰۰۰۰ ppm از افزودنی مقدار جذب به ۹۰٪ تنزل یافته است. در غلظت ۵۰۰۰ ppm کاهش شدیدی نقطه شروع رسوب به میزان ۲۰٪ مشهود است، زیرا افزودنی آپالمیتات خود میزان رسوب را تشدید می‌کند و نقطه تشکیل رسوب را کاهش می‌دهد. از آنجایی که ویتامین آپالمیتات به شکل عمده دارای گروه‌های غیرقطبی است، تعاملات مؤثر را با هسته پلی‌آروماتیکی آسفالتین با مشکل مواجه می‌کند.

۳-۳ تأثیر ویتامین آپالمیتات بر پایداری آسفالتین

شکل (۷) اثر ترکیب ویتامین آپالمیتات را بر مهارسازی رسوب آسفالتین یک نشان می‌دهد. مشهود است که با افزایش غلظت افزودنی از صفر به ۵۰۰۰ ppm مقدار جذب به میزان ۵۰٪ حجمی نرمال هپتان کم می‌شود. بدین معنی که افزودنی آپالمیتات نه فقط سبب مهار آسفالتین نشده که باعث تشکیل توده نیز شده است. هرچه غلظت افزودنی آپالمیتات بیشتر شده، مقدار جذب بیشتر کم



شکل ۷. میزان جذب محلول آسفالتین یک شامل غلظت‌های متفاوت ویتامین آپالمیتات در درصد‌های حجمی مختلف نرمال هپتان به تولوئن (بیشینه خطا ۴٪/۲).

Figure 7. Absorbance response of asphaltene solution 1 at different vitamin A palmitate concentrations

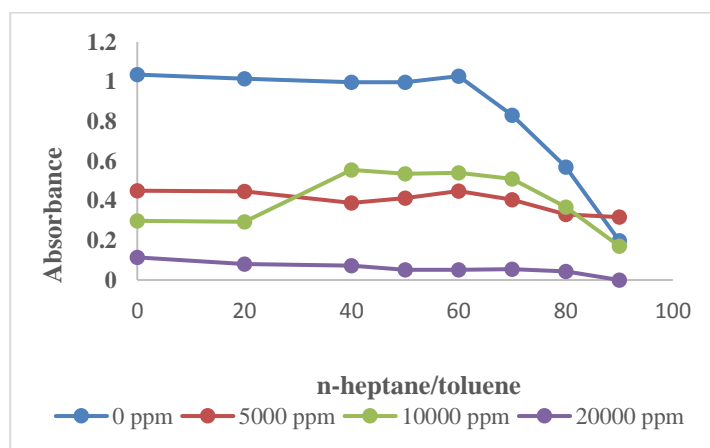
as a function of n-heptane/toluene volume ratio (maximum error 2.4%)

نرمال هپتان به عنوان عامل رسوب دهنده به محلول آسفالتین در تولوئن حاوی مقادیر متفاوت از افزودنی (ویتامین آپالمیتات و ویتامین ای) اضافه شد. قبل از انجام آزمایش های پایداری، مشخصات آسفالتین ها تعیین شد. بررسی طیف NMR آسفالتین ها نشان داد که آسفالتین دو، آروماتیسیته بالاتری در مقایسه با آسفالتین یک دارد. طیف FTIR نشان داد که آسفالتین دو حاوی گروه های عاملی فنولی است. این گروه های عاملی می تواند در تعاملات بین آسفالتین و ویتامین ها تأثیر گذار باشد. براساس نتایج، توانایی افزودنی در مهار رسوب کاملاً به ساختار مولکولی آن بستگی دارد. نتایج نشان داد که ویتامین ای، مهار کننده مناسب رسوب آسفالتین است. ساختار فنولی ویتامین ای شامل حلقه های بنزنی و گروه های عاملی OH است که می تواند تعاملات $\pi - \pi$ و پیوندهای هیدروژنی مؤثری با ساختار آروماتیکی آسفالتین داشته باشد. این عوامل به همراه ممانعت فضایی ناشی از زنجیره های بلند آلکیلی باعث مهار رسوب آسفالتین می شود. افزودنی آپالمیتات نه تنها باعث مهار رسوب آسفالتین نشده، بلکه باعث افزایش رسوب آسفالتین نیز شده است؛ زیرا این ترکیب دارای ساختار غیرقطبی است که تعاملات بین آسفالتین و آپالمیتات را محدود می کند. مهارکنندگی به ساختار آسفالتین نیز بستگی دارد. نتایج نشان داد که قدرت مهارکنندگی ویتامین ای برای محلول آسفالتین دو با خاصیت آروماتیکی بالاتر بیشتر است؛ زیرا تعاملات مؤثر بخش آروماتیکی آسفالتین و ویتامین ای از رسوب آسفالتین جلوگیری می کند.

پس از بررسی نتایج جذب و تغییرات نقطه شروع رسوب آسفالتین تحت تأثیر افزودنی های ویتامین ای و ویتامین آپالمیتات، می توان دریافت که ویتامین ای مهارکننده مؤثری برای آسفالتین است، در حالی که افزودنی آپالمیتات باعث افزایش توده ها و کاهش نقطه شروع رسوب شده است. همان گونه که در شکل (۸) پیدا است، با بیشتر شدن غلظت آپالمیتات در محلول حاوی آسفالتین دو، مقدار جذب کم شده است؛ زیرا افزودنی آپالمیتات تعاملات ذرات آسفالتین را بیشتر کرده و باعث افزایش اندازه توده های آسفالتین شده است. در نتیجه، میزان رسوب بیشتر و میزان جذب کاهش شده است. ویتامین آپالمیتات با داشتن ساختار غیرقطبی امکان ایجاد تعامل مؤثر را با ساختارهای پلی آروماتیکی آسفالتین ندارد. تنها عامل برهم کنش میان افزودنی آپالمیتات و آسفالتین پیوند هیدروژنی ضعیف بین گروه کربونیل در عامل استری پالمیتات و عامل های فنولی موجود در آسفالتین است. مقایسه ساختار مولکولی آسفالتین ها نشان می دهد که آسفالتین دو نسبت به آسفالتین یک آروماتیکی تر است. این عامل برهم کنش های مولکولی بین آسفالتین دو و افزودنی را افزایش می دهد و سبب مهارسازی بیشتر آسفالتین دو نسبت به آسفالتین یک می شود.

۴. نتیجه گیری

در این مطالعه، به بررسی تأثیر دو ترکیب ویتامین آپالمیتات و ویتامین ای در جلوگیری از رسوب دو نمونه آسفالتین از محلول تولوئن پرداخته شده است. در این راستا درصدهای مختلف حجمی از



شکل ۸. میزان جذب آسفالتین دو در غلظت های متفاوت از ویتامین آپالمیتات و درصدهای حجمی مختلف نرمال هپتان به تولوئن (بیشینه خطا ۳٪).

Figure 8. Absorbance response of asphaltene solution 2 at different vitamin A palmitate concentrations as a function of n-heptane/toluene volume ratio (maximum error 3%).

مراجع

- [1] Alizadeh, A., Fazelpour, F., Mousavi, S. M., Mansourian, R., and Meng, S. , S. Abdallah, D., and Qajar, J. (2021). A comparative experimental evaluation of the performance of additive compounds for inhibition of asphaltene precipitation from crude. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-19.
- [2] Hasannezhad, O., Sotudeh-Gharebagh, R., Bagherzadeh Homaei, E. (2023). Mitigation of Fouling in Refinery Heat Exchanger. *Iranian chemical engineering journal*, 128(22): 97-109.
- [3] Ahmadbaygi, A., Bayati, B., Mansouri, M., Rezaei, H., and Riazi, M. (2020). Chemical study of asphaltene inhibitors effects on asphaltene precipitation of an Iranian oil field. *Oil & Gas Science and Technology*, 6(75): 1-10.
- [4] Dong, H., Wu, ZH., Li, X., Guo, X., and Xu, J. (2022). Inhibition of Asphaltene Precipitation by Ionic Liquid Polymers Containing Imidazole Pendants and Alkyl Branches. *Energy & Fuels*, 13(36): 6831-6842.
- [5] Salimi, F., Salimi, J., and Abdollahifar, M. (2016). Investigation of asphaltene deposition under dynamic flow conditions. *Petroleum Science*, 13(2): 340-346.
- [6] Marcano, F., Moura, L., Cardoso, F., and Rosa, P. (2015) 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*, 29(5):2813-2822
- [7] Alrashidi, H., Afra, S., and Nasr-El-Din, H. A. (2019). Application of natural fatty acids as asphaltene solvents with inhibition and dispersion effects: A mechanistic study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 172: 724-730.
- [8] Palermo, L. C. and Lucas, E. F. (2016) Asphaltene aggregation: influence of composition of copolymers based on styrene-stearyl methacrylate and styrene-stearyl cinnamate containing sulfate groups. *Energy & Fuels*, 30(5):3941-3946.
- [9] Kabel, K. I., M. Abdelghaffar, A., K. Farag, R., E. Maysour M., and A. H. Zahranl., M. (2015). Synthesis and evaluation of PAMAM dendrimer and PDPF-b-POP block copolymer as asphaltene inhibitor/dispersant. *Research on Chemical Intermediates*, 41(1):457-474.
- [10] Hosseini-Dastgerdi, Z., Maleki, A., Elyassi, E., Rashidi, A. (2022). Silica/polyacrylamide nanocomposite for inhibition of asphaltene precipitation from unstable crude oils. *Petroleum Science and Technology*, 1-19.