

بررسی اثر ساختار مولکولی آسفالتین بر انباشتگی و ویژگی‌های سطح تماس نفت / آب به وسیله شبیه سازی مولکولی

سبحان بیگلری فر

دانشکده نفت و مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

امیرحسین سعیدی دهاقانی

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

ریاض خراط*+

گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

چکیده: همان گونه که می دانید مولکول های آسفالتین نقش مهمی در تثبیت امولسیون آب و نفت بازی می کند. در این مطالعه شبیه سازی دینامیکی مولکولی برای بررسی رفتارهای انباشتگی و جهت گیری مولکول های آسفالتین در حلال، تولوئن، و سطح تماس آب استفاده شد. چگالی و پارامتر حلالیت مولکول های آسفالتین، تولوئن و هپتان محاسبه شد و با داده های شبیه سازی پیشین مقایسه شد. نتیجه های شبیه سازی با داده های موجود توافق خوبی دارند. به منظور بررسی تأثیر ساختار آسفالتین بر رفتار انباشتگی آن ها، شش نوع گوناگون ساختارهای آسفالتین با وزن مولکولی، اندازه زنجیره کربن و هترو اتم گوناگون در ساختار مولکولی آسفالتین انتخاب شد. نخست رفتار مولکول های آسفالتین به طور خالص مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که پیوند هیدروژن نقش مهمی در انباشتگی مولکول های آسفالتین دارد. افزون بر این، نتیجه های آزمایش کشش سطحی نشان می دهد که حضور گروه های OH و NH و نیز هترو اتم در مولکول آسفالتین سبب ایجاد پیوند هیدروژن با مولکول های آب می شود و کاهش کشش سطحی در مقایسه با تولوئن خالص به همراه دارد. ولی از سوی دیگر، اگر مولکول های آسفالتین اتم O و N نداشته باشند، تمایل آن ها برای نزدیکی به سطح آب کم است و در داخل حلال تولوئن پراکنده می شوند.

کلمات کلیدی: آسفالتین؛ انباشتگی؛ برهمکنش؛ کشش سطحی؛ شبیه سازی دینامیک مولکولی.

KEYWORDS: Asphaltene; Aggregation; Interaction; Interfacial tension; Molecular Dynamics Simulation.

مقدمه

در حد دلخواه در طول زمان تلاش کرد. نفت خام در فشار جو و دمای محیط از مواد اشباع ها، آروماتیک ها، رزین ها و آسفالتین ها تشکیل شده است [۱]. در این بین آسفالتین ها و رزین ها قطبی می باشند و ممکن است تجمع یابند و مایسل ها را

استفاده ی درست از منابع نفتی، به منظور افزایش طول عمر آن ها و برخورداری نسل های آینده از این ذخیره های خدادادی، ایجاد می کند تا با مدیریت صحیح و اتخاذ روش هایی برای حفظ و صیانت مخزن، بالابردن بازده تولید و بر نگه داشتن آن

*E-mail: Kharrat@put.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

با برقراری پیوند هیدروژنی تجمع کرده و تشکیل رسوب دهند در صورتی که آسفالتین As-A از طریق برقراری پیوند $\pi - \pi$ بین حلقه های آروماتیک کربنی به یکدیگر نزدیک می شوند. سانتوس-سیلوا^(۴) و همکاران [۱۸] به بررسی نقش هترو اتم های N، O و S و همچنین گروه های کربوکسیلیک م متیل موجود در ساختار مولکول های آسفالتین CA22 و PA3 در تجمع و رسوب آن ها به وسیله روش دینامیک مولکولی پرداخته اند. نتیجه های آن ها نشان می دهد که اثر هترو اتم های مورد نظر در هسته مولکول های آسفالتین به مراتب بیش تر اثر آن ها در شاخه های متصل به مولکول آسفالتین است و تمایل هترو اتم ها به قرار گرفتن در کنار یکدیگر بیش تر از سایر مولکول ها است. رودریگز و همکاران [۱۹] رفتار انباشتگی آسفالتین در مخلوط آسفالتین-رزین درون حلال های گوناگون را بررسی کردند. آن ها از یک ساختار آسفالتین و رزین و محاسبه های شبیه سازی های دینامیک مولکولی و مکانیک مولکولی برای پیش بینی اثر برهمکنش های بین مولکولی بر فرایند تجمع، به صورت تابعی از ترکیب درصد و نوع حلال، استفاده کردند. رفتار رزین در نسبت های گوناگون آسفالتین به رزین و در حلال های گوناگون با محاسبه تابع توزیع شعاعی تحلیل شد. در همه موارد برای یک رسوب دهنده مانند هپتان، نتیجه های یک تمایل شدید آسفالتین به رسوب را نشان می داد و برای یک پخش کننده^(۵) مانند پیریدین مخلوط مانند یک محلول معمولی رفتار می کرد. همچنین آن ها نتیجه گرفتند که دینامیک مولکولی و مکانیک مولکولی یک ابزار تکمیل کننده برای بررسی رفتار مخلوط آسفالتین-رزین در حلال های گوناگون است. آری^(۶) و همکاران [۲۰] با استفاده از دینامیک مولکولی رابطه ی بین ساختار-حلالیت مدل های آسفالتین در تولوئن، هپتان و آمفیفل ها را بررسی کردند. نتیجه های آن ها نشان می دهد که یک رابطه بین پارامتر حلالیت و ساختار مولکولی آسفالتین ها وجود دارد که افزایش حلقه های متصل به هم و افزایش تعداد هترو اتم هایی مانند اکسیژن، نیتروژن و سولفور باعث افزایش پارامتر حلالیت می شود، در حالی که افزایش در تعداد و طول زنجیره های آلیفاتیک^(۷) باعث یک کاهش سیستمی در پارامتر حلالیت می شود. مولکول هایی با تعداد اتم کربن کلی زیاد در شاخه ها، nc، و تعداد اتم کربن

تشکیل دهند^(۲). پژوهش و بررسی بر روی ساختار شیمیایی جزءهای سنگین نفت، از مانند رزین ها و آسفالتین ها به دلیل طبیعت پیچیده آن ها سخت و مشکل است و به شدت رفتار نفت را تحت تأثیر قرار می دهد. آسفالتین برشی از یک نفت و یا دیگر منابع کربن دار می باشد که در حلال های پارافینی با نقطه جوش پائین مثل نرمال هپتان نامحلول و در بنزن محلول می باشد. به طور کلی آسفالتین ها مواد آلی پیچیده ای هستند که به صورت ساختارهای چند حلقه ای در نظر گرفته می شوند. این ترکیب ها از نظر مولکولی قطبی ترین و سنگین ترین مواد موجود در نفت هستند^(۳). آسفالتین ها شامل حلقه های فشرده ی آروماتیکی با زنجیرهای چربی دار کوتاه و هترو اتم هایی^(۱) از قبیل نیتروژن، اکسیژن، سولفور و فلزهای گوناگون می باشد. هنگام تولید نفت، امولسیون ناخواسته آب در نفت به طور معمول توسط مولکول های آسفالتین ثابت می شود و از پیوستگی آن ها جلوگیری می کند. برای درک بهتر از رفتار مولکول های آسفالتین و تحلیل رفتار آن ها در نفت و همچنین ویژگی های سطح تماس نفت/آب می بایست از دیدگاه مولکولی آن ها را بررسی نمود. برای این منظور از ابزار سودمند و پرکاربرد شبیه سازی مولکولی می توان استفاده کرد چرا که با در نظر گرفتن ساختار های مولکولی و برهمکنش های درون و بین مولکولی به بررسی و تحلیل دقیق رفتار آسفالتین ها با یکدیگر می پردازد [۴-۶]. بنابراین نوع ساختار مولکولی و برهمکنش مولکول های آسفالتین با یکدیگر و همچنین در تماس با آب و حلال، از اهمیت ویژه ای در بحث استخراج و ازدیاد برداشت نفت خواهد داشت که باید حتماً مورد بحث و بررسی قرار گیرد. بررسی مطالعه های گسترده انجام شده در این زمینه نشان می دهد که از روش شبیه سازی مولکولی می توان برای بررسی رفتار آسفالتین ها در نفت و حلال های گوناگون استفاده کرد [۷-۱۶]. به عنوان نمونه/کسین^(۲) و همکاران [۱۷] به از دو نوع ساختار آسفالتین متفاوت یکی با گروه های OH و اتم N ساختار As-B و دیگری بدون آن ها ساختار As-A استفاده کرده و رفتار انباشتگی آن ها را با استفاده از روش دینامیک مولکولی با استفاده از انسمبل NVT و میدان نیرو کمپس^(۳) مورد مطالعه قرار داده اند. نتیجه های آن ها نشان می دهد که میدان نیرو کمپس میدان نیروی مناسب در این زمینه است و آسفالتین As-B با اتم های قطبی N و گروه هیدروکسیل بیش تر تمایل دارند

(۱) Hetroatom

(۲) Xin

(۳) COMPASS

(۴) Santos-Silva transfer layer

(۵) Dispersive

(۶) Aray

(۷) Aliphatic

از نرم افزار متریاال استدیو ساختارهای مولکولی ترسیم و از نظر ساختاری بهینه سازی شد. در شکل ۱ ساختار مولکولی آسفالتین با ساختارهای M1، N6، N8، N3، N10 و N13 نشان داده شده است. اطلاعات ساختاری مربوط به مولکول های آسفالتین در جدول ۱ خلاصه شده است که در واقع این اطلاعات مشخص کننده ساختار فضایی مولکول ها در شبیه سازی می باشد.

ساخت جعبه شبیه سازی

باید در نظر داشت که در این مطالعه ویژگی‌های تعادلی مولکول‌های آسفالتین در سه شرایط گوناگون خالص، در محلول تولوئن و در سطح مشترک آب مد نظر است بنابراین باید سه جعبه شبیه سازی با شرایط گوناگون ساخته شود. برای بررسی رفتار مولکول های آسفالتین در حالت خالص ۵ مولکول آسفالتین با دانسیته اولیه 0.1 g/cm^3 به صورت تصادفی داخل جعبه شبیه سازی قرار داده می شود. برای تعیین دانسیته تعادلی مولکول های آسفالتین، جعبه شبیه سازی شامل مولکول های آسفالتین و تولوئن، با دانسیته اولیه 0.4 g/cm^3 و ۱۲ درصد وزنی آسفالتین در تولوئن در نظر گرفته شده است و برای بررسی ویژگی‌های سطح مشترک، محلول تولوئن - آسفالتین تعادلی در کنار مولکول های آب قرار گرفته اند. در شکل ۲ تصویر شمایی از جعبه شبیه سازی در حالت آسفالتین خالص، محلول در تولوئن و در تماس با آب دیده می شود.

میدان نیرو

در واقع میدان نیرو توابع برهمکنش‌های پیوندی و غیر پیوندی است که با استفاده از آن می توان انرژی برهمکنش مولکول های آسفالتین، تولوئن و آب را در جعبه شبیه سازی محاسبه کرد. در این مطالعه برای برهمکنش مولکول های آسفالتین با یکدیگر باید از میدان نیرو مناسب استفاده کرد چرا که نتیجه‌های به دست آمده از شبیه سازی را بسیار تحت تأثیر قرار می‌دهد. بررسی مطالعه‌های پیشین در این زمینه نشان می دهد که برای مدل نمودن برهمکنش های مولکول های آسفالتین از میدان نیرو کمپس استفاده می‌شود [۲۹، ۲۳، ۲۱، ۱۷] که میدان نیرو کمپس در زیر دیده می‌شود [۳۱، ۳۰].

در حلقه‌های آروماتیکی کم، π بیش‌ترین مقدار پارامتر حلالیت را نشان می‌دهند.

در پایان می‌توان گفت که ساختار مولکول های آسفالتین نقش اصلی را در تجمع و رسوب آن‌ها بازی می کنند، به طوری که به واسطه حلقه های آروماتیک کربنی، زنجیره کربنی و اتم هایی که قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی را در ساختار مولکولی آسفالتین رفتارهای متفاوتی را از خود نشان می دهند. در نتیجه ۶ نوع گوناگون آسفالتین با ساختارهای M1، N6، N8، N3، N10 و N13 انتخاب و توسط روش شبیه سازی دینامیک مولکولی به بررسی و بحث تجمع و برهمکنش آن‌ها با یکدیگر پرداخته شد که برای این منظور آنالیزهای غلظت، تابع توزیع شعاعی به کار گرفته شد.

بخش نظری

روش و جزئیات شبیه سازی

هدف از این مطالعه بررسی اثر نوع ساختار مولکولی آسفالتین‌ها بر ویژگی‌های تجمعی و برهمکنش آن‌ها با یکدیگر در تولوئن و همچنین تماس محلول آنها در تولوئن با آب است که باید از دیدگاه مولکولی و اتمی با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بحث و بررسی قرار گیرد.

همه محاسبه‌های شبیه سازی دینامیک مولکولی توسط الگوریتم ورتل و با استفاده از نرم افزار متریاال استدیو ۶ (۱) انجام شد [۲۳ - ۲۱، ۱۷]. به منظور نزدیکی شرایط به واقعیت از شرایط مرزی متناوت استفاده شده است [۲۲، ۱۲]. برای کاهش حجم محاسبه‌ها و افزایش سرعت شبیه سازی، شعاع قطع برای برهمکنش‌ها غیر پیوندی ۱۵ آنگستروم در نظر گرفته شده است [۲۴، ۲۵]. از روش جمع اوالد به منظور در نظر گرفتن واکنش‌های بلند برد استفاده شده است [۲۷، ۲۶، ۸]. برای انجام محاسبه‌ها از مرکز محاسبه‌های سریع دانشگاه صنعتی امیرکبیر و به کار گیری سامانه‌های ۱۶ هسته‌ای، استفاده شده است [۲۸].

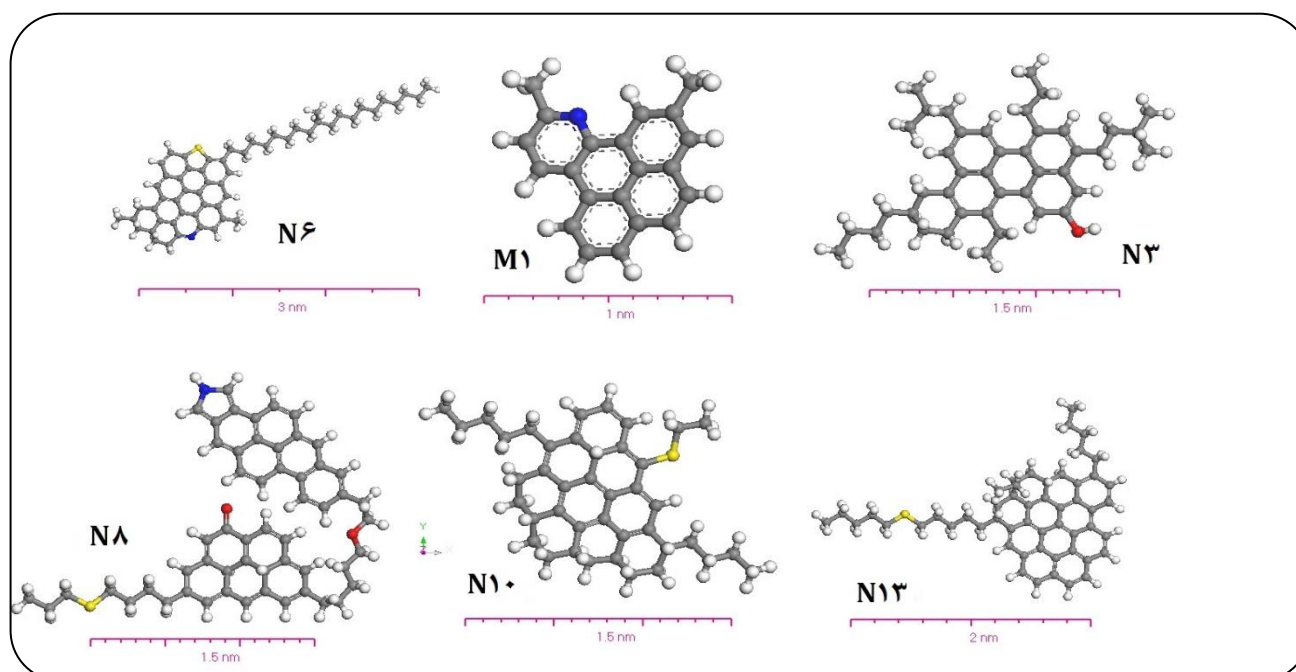
ایجاد ساختار مولکولی مواد

نخست ساختار مولکولی آسفالتین و سایر مولکول‌ها ایجاد و از نظر ساختاری بهینه شوند. برای تعیین ساختار آسفالتین از مطالعه‌های پیش در این زمینه استفاده شد [۱۳]. سپس با استفاده

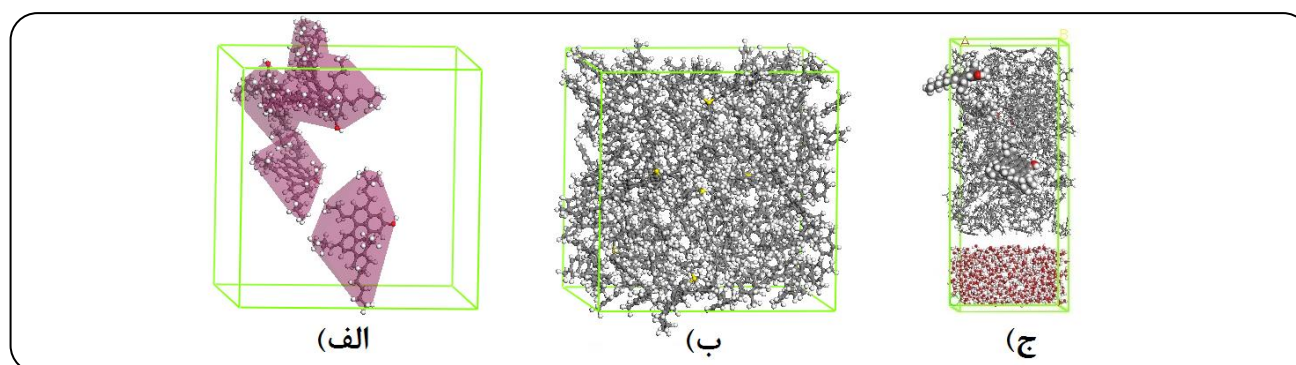
(۱) Materials Studio 6

جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری مولکول‌های آسفالتین.

جرم مولکولی (g/mol)	فرمول شیمیایی	ساختار
۲۸۱/۳۵	$C_{21}H_{15}N$	M۱
۵۷۴/۸۹	$C_{42}H_{34}O$	N۳
۷۹۴/۱۹	$C_{57}H_{63}NS$	N۶
۷۹۰/۰۷	$C_{55}H_{51}NO_2S$	N۸
۵۷۲/۸۹	$C_{41}H_{48}S$	N۱۰
۷۱۳/۰۷	$C_{52}H_{56}S$	N۱۳



شکل ۱ - ساختارهای مولکول‌های آسفالتین.



شکل ۲ - شمایی از جعبه شبیه سازی مولکولی برای (الف) آسفالتین خالص، (ب) محلول آسفالتین در تولوئن و (ج) محلول آسفالتین در تولوئن در تماس با آب.

برای هپتان، تولوئن، آسفالتین با ساختار N2 و M1 به ترتیب $1.562 \text{ MPa}^{0.5}$ ، 18.30 ، 17.42 و 21.43 پارامتر حلالیت توسط شبیه سازی مولکولی و میدان نیرو کمپس گزارش کرده اند. همچنین دانسیته آسفالتین خالص به ترتیب 0.995 و 1.214 گرم بر میلی لیتر برای ساختارهای N2 و M1 محاسبه کرده‌اند. با استفاده از نرم افزار مترپال استدیو و میدان نیرو کمپس در شرایط به‌طور کامل یکسان مقادیر پارامتر حلالیت به‌دست آمده برای هپتان، تولوئن، آسفالتین با ساختار N2 و M1 به ترتیب $1.560 \text{ MPa}^{0.5}$ ، 18.33 ، 17.45 و 21.40 به‌دست آمده است. همچنین دانسیته آسفالتین خالص به ترتیب 0.997 و 1.219 گرم بر میلی لیتر برای ساختارهای N2 و M1 محاسبه شده است. بنابراین مقایسه انجام شده بین نتیجه‌های شبیه سازی با نتیجه‌های آرایه شده توسط /مجد و همکاران بیان کننده انطباق خیلی خوب آن‌ها با یک‌دیگر است، چون جزئیات شبیه سازی به همراه روش و نرم افزار مورد استفاده یکسان است. بنابراین می‌توان گفت که انتخاب میدان نیرو کمپس و جزئیات شبیه سازی برای بررسی عملکرد مولکول های آسفالتین در تماس با آب به طور کامل درست و مناسب است.

آسفالتین خالص

به منظور بررسی تمایل مولکول های آسفالتین به یک‌دیگر و همچنین بررسی اثر نوع ساختار بر پدیده تجمع مولکول های آسفالتین با ساختارهای M1، N6، N8، N3، N10 و N13 و نیز برهمکنش آن‌ها با یک‌دیگر، پس از ساخت جعبه شبیه سازی با استفاده از روش دینامیک مولکولی و انسمبل NVT در دمای محیط به مدت 500 ps جعبه شبیه سازی به تعادل رسیده است. نمودار غلظت نسبی مولکول آسفالتین با ساختارهای M1، N6، N8، N3، N10 و N13 در داخل جعبه شبیه سازی در جهت z پیش و پس از شبیه سازی مولکولی در شکل ۳ کشیده شده است. همان‌گونه که نتیجه‌های به دست آمده از شبیه سازی برای همه ساختارهای آسفالتین نشان می‌دهد پس از پایان شبیه سازی، مولکول‌های آسفالتین به یک‌دیگر نزدیک شده و تجمع کرده اند در واقع نمودارهای قرمز رنگ مربوط به پس از شبیه سازی نشان می‌دهد که غلظت نسبی در برخی فاصله‌ها صفر است و برای سایر فاصله‌ها به‌صورت پیوسته مقدار دارد که نشانگر انباشتگی مولکول‌ها در یک مکان است. بررسی دقیق ساختارهای مولکولی آسفالتین‌ها نشان می‌دهد که علت انباشتگی دو دلیل اساسی دارد یکی جاذبه پیوند پای بین حلقه‌های بنزنی و دیگری پیوند هیدروژنی است.

$$E_{\text{total}} = \left\{ \begin{aligned} & \sum_b \left[k_2 (b-b_0)^2 + k_3 (b-b_0)^3 + k_3 (b-b_0)^3 \right] \\ & + \sum_{\theta} \left[k_2 (\theta-\theta_0)^2 + k_3 (\theta-\theta_0)^3 + k_3 (\theta-\theta_0)^3 \right] \\ & + \sum_{\phi} \left[k_1 (1-\cos\phi) + k_2 (1-\cos 2\phi) + k_3 (1-\cos 3\phi) \right] \\ & + \sum_{\chi} k_2 \chi^2 + \sum_{b,b'} k (b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{b,\theta} k (b-b_0)(\theta-\theta_0) \\ & + \sum_{b,\phi} k (b-b_0) [k_1 \cos\phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi] \\ & + \sum_{b,\phi} k (\theta-\theta_0) [k_1 \cos\phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi] \\ & + \sum_{b,\phi} k (\theta'-\theta'_0)(\theta-\theta_0) + \sum_{b,\phi} k (\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) \cos\phi \\ & + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^{\circ}}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^{\circ}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \end{aligned} \right\}$$

$$r_{ij}^{\circ} = \left(\frac{(r_i^{\circ})^6 + (r_j^{\circ})^6}{2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad \varepsilon_{ij} = 2 \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \left(\frac{(r_i^{\circ})^3 \cdot (r_j^{\circ})^3}{(r_i^{\circ})^6 \cdot (r_j^{\circ})^6} \right)$$

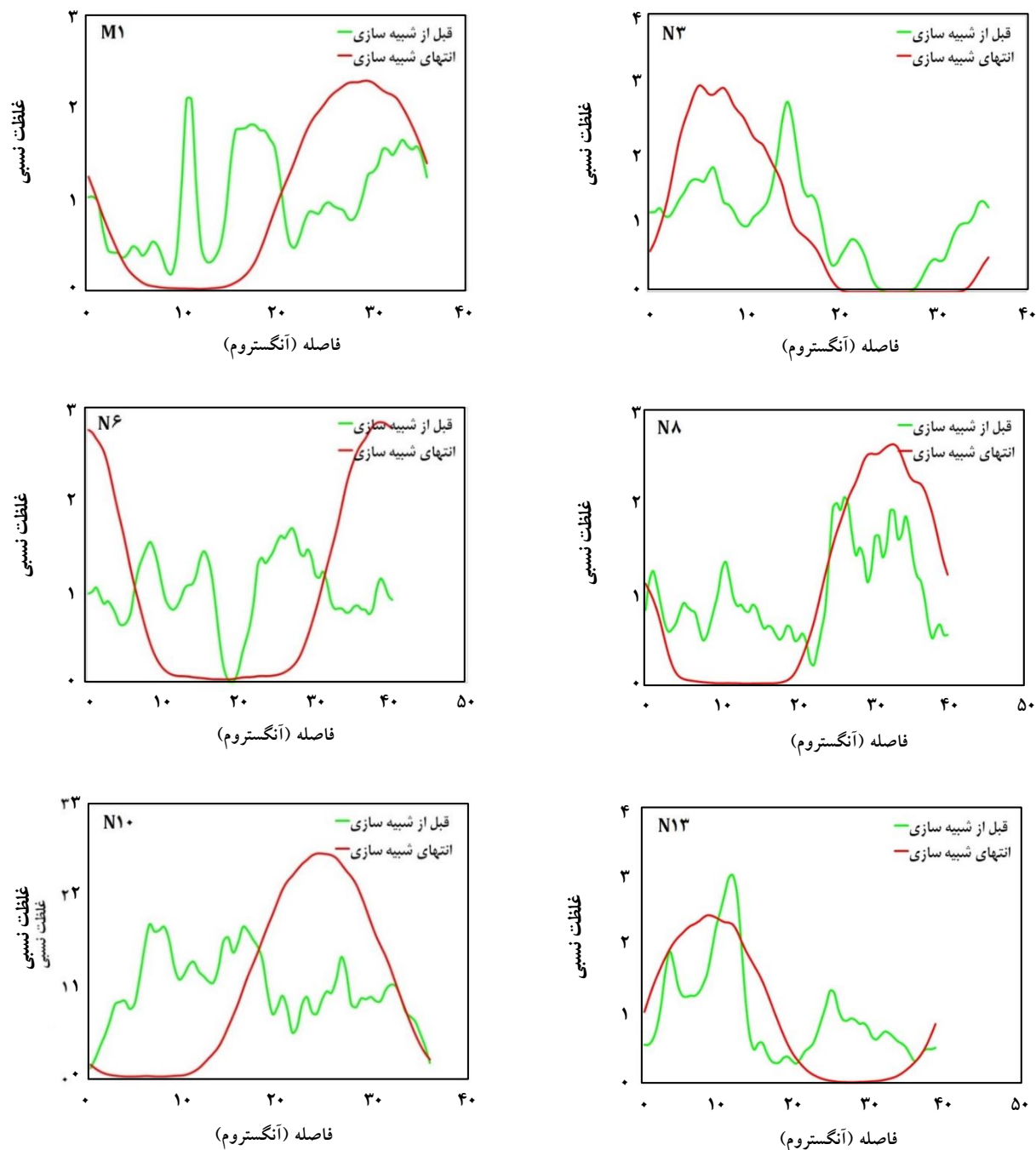
که در معادله بالا r فاصله بین اتم‌ها، θ زاویه پیوندی، b طول پیوند، q بار جزئی اتم و سایر پارامترها ثوابت برهمکنش های پیوندی، کششی و پیچشی هستند.

نتیجه‌ها و بحث

نخست به منظور بررسی صحت نتیجه‌های به دست آمده از شبیه سازی، نتیجه‌های به‌دست آمده را با نتیجه‌های موجود در مقاله‌های پیشین مقایسه می‌شود. پس از این که از روش کار و نتیجه‌های اطمینان به دست آمد، به بررسی اثر ساختار مولکولی آسفالتین بر ویژگی‌های انباشتگی مولکول های آسفالتین در سه حالت خالص، محلول در تولوئن و در سطح مشترک آب مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

صحت نتیجه‌ها

برای بررسی صحت نتیجه‌های شبیه سازی از مقاله آرایه شده /مجد و همکاران [۳۲] استفاده شد. در این مقاله نخست پارامتر حلالیت برای حلال نرمال هپتان و تولوئن محاسبه و سپس رسوب آسفالتین در نزدیکی با آن‌ها بررسی شده است. /مجد و همکاران

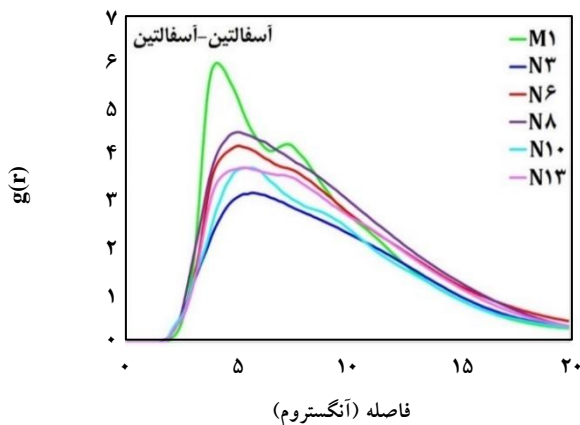


شکل ۳- نمودار توزیع غلظت مولکول آسفالتین با ساختارهای گوناگون به صورت خالص در جعبه شبیه سازی.

استفاده می شود. در واقع برای مشخص نمودن توزیع فاصله‌ها بین دو نوع اتم A و B از تابع توزیع شعاعی استفاده می شود که بر اساس مکانیک آماری رابطه ریاضی آن معادله ۱ به صورت زیر است [۳۴، ۳۳، ۴]:

البته ذکر این نکته اساسی است که شاخه دار بودن ساختارهای آسفالتین نیز به طور قطع بر روی تجمع آن‌ها نیز تأثیر خواهد داشت. برای بررسی بیشتر علت تجمع مولکول‌های آسفالتین و یافتن ارتباطی بین نوع ساختار مولکولی و پدیده تجمع از آنالیز تابع توزیع شعاعی^(۱)

(۱) Radial Distribution Function



شکل ۴- نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به مولکول آسفالتین با یکدیگر به صورت خالص.

این نمودار به تقریب همانند با نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به کل مولکول آسفالتین با یکدیگر است با این تفاوت که شدت پیک نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به ساختار N6 از ساختار N8 بیش تر است. که این رفتار به دلیل شاخه کربنی بلند در مولکول N6 است که این می تواند به دلیل نزدیکی زنجیره کربنی به نسبت بلند موجود در ساختار به سمت مولکول های آسفالتین باشد. ولی نکته چشمگیر نبود رفتار همانند برای ساختار N13 است چرا که این ساختار نیز دارای زنجیره کربنی بلند است. در واقع می توان به صورت بیان کرد که طول زنجیره کربنی در ساختار N6 از ساختار N13 بلندتر است بنابراین زنجیره کربنی در ساختار N6 می تواند سایر مولکول های آسفالتین را در بر بگیرد ولی ساختار N13 طول زنجیره به قدر کافی بلند نیست بنابراین می تواند تنها خود را در برگیرد.

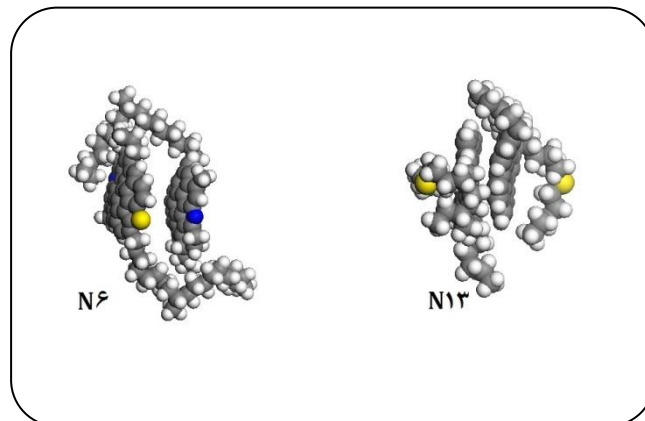
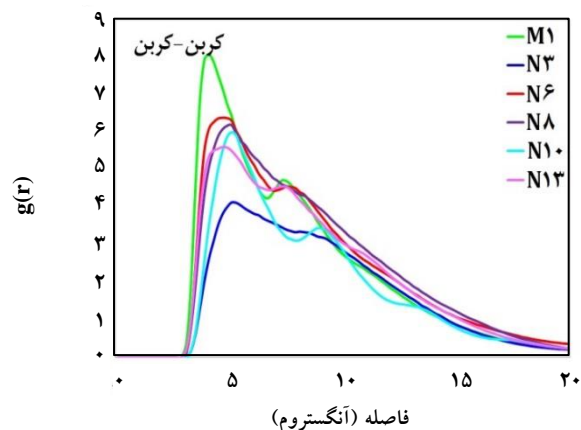
حلقه های آروماتیک کربنی موجود در ساختار آسفالتین به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفته اند و نمودار تابع توزیع شعاعی آن ها در حین شبیه سازی دینامیک مولکولی محاسبه و در شکل ۶ قابل دیدن است. همان گونه که نتیجه ها به روشنی نشان می دهند حذف کردن کربن های غیر حلقوی نتیجه های تابع توزیع شعاعی را بسیار تغییر داده است به طوری که اولین پیک شارپ نمودار در فاصله ۳.۹ Å مربوط به ساختار آسفالتین N6 است و پس از آن به ترتیب N13 و M1 قرار دارند. برای سایر ساختارهای آسفالتین محتمل ترین فاصله بین حلقه های آروماتیک کربنی بیش از ۵ Å است. بررسی ساختار مولکول های آسفالتین نشان می دهد که ساختار N6 و N13

$$g_{A-B}(r) = \frac{\left(\frac{n_B}{4\pi r^2 \Delta r}\right)}{\left(\frac{N_B}{V}\right)} \quad (1)$$

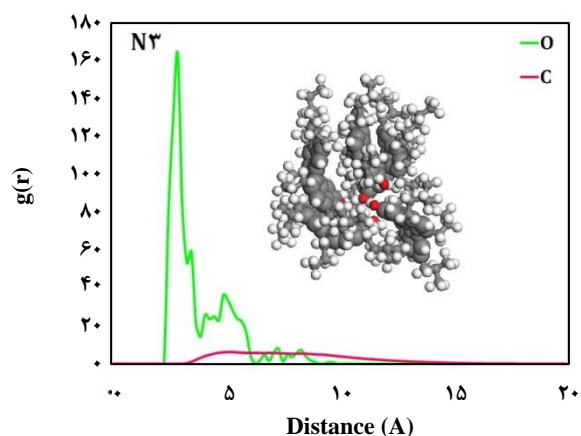
در واقع تابع توزیع شعاعی تمایل بین اتم ها برای قرار گرفتن در کنار یکدیگر را مشخص می کند. چنانچه مولکول هایی به یکدیگر نزدیک شوند شدت پیک تابع توزیع شعاعی بیش تر و در صورتی که از هم فاصله بگیرند از شدت پیک های نمودار تابع توزیع شعاعی کاسته می شود.

در شکل ۴ نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به مولکول های آسفالتین با یکدیگر ترسیم شده است. همان گونه که نتیجه های به دست آمده از شبیه سازی نشان می دهد به غیر از آسفالتین با ساختار M1 سایر ساختار های مولکولی آسفالتین در فاصله به تقریب ۵ Å از یکدیگر قرار دارند اما برای آسفالتین با ساختار M1 این فاصله به تقریب ۴ Å است که این به دلیل ساختار کوچک مولکول M1 است که اجازه می دهد مولکول ها به حد کافی به یکدیگر نزدیک شوند. همچنین نتیجه ها نشان می دهد که از شدت پیک نمودار تابع توزیع شعاعی به ترتیب برای ساختارهای N3 > N10 > N13 > N6 > N8 > M1 می شود. بررسی بیش تر ساختارهای مولکولی آسفالتین نشان می دهد که کوچک ترین ساختار M1 و ساختار N3 دارای تعداد حلقه بنزنی (۵ حلقه) کم تر نسبت به سایر ساختارهای N و ۵ شاخه کربنی کوتاه است که آن را در بر گرفته اند. پس از ساختار N3، ساختار مولکولی آسفالتین N10 دارای سه شاخه کربنی در اطراف خود است. مقایسه دو ساختار مولکولی آسفالتین N10 و N6 نشان می دهد که تقریباً یکسان هستند ولی ساختار N6 دارای یک شاخه کربنی بزرگ تر است. بنابراین به طور کلی می توان گفت که هر چه تعداد حلقه های بنزنی بیش تر و تعداد شاخه های کربنی اطراف ساختار کم تر و کوتاه تر باشد مولکول های آسفالتین بیشتر به یکدیگر نزدیک می شوند و چنانچه شاخه های کربنی به صورت نامتقارن مولکول آسفالتین را در بر گیرند و تعداد کربن های آن ها بیش تر باشد باعث نزدیکی بیش تر مولکول های آسفالتین به یکدیگر می شود.

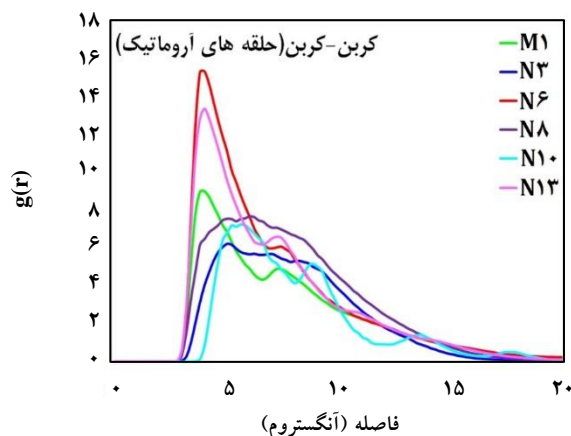
از آنجایی که بخش بزرگی از مولکول های آسفالتین را اتم C تشکیل می دهد با استفاده از آنالیز تابع توزیع شعاعی به بررسی نقش اتم کربن در تجمع مولکول های آسفالتین پرداخته می شود. در شکل ۵ نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به اتم کربن در مولکول های آسفالتین ترسیم شده است. همان گونه که نتیجه ها نشان می دهند



شکل ۵ - نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به اتم های کربن موجود در مولکول های آسفالتین با یکدیگر به صورت خالص.



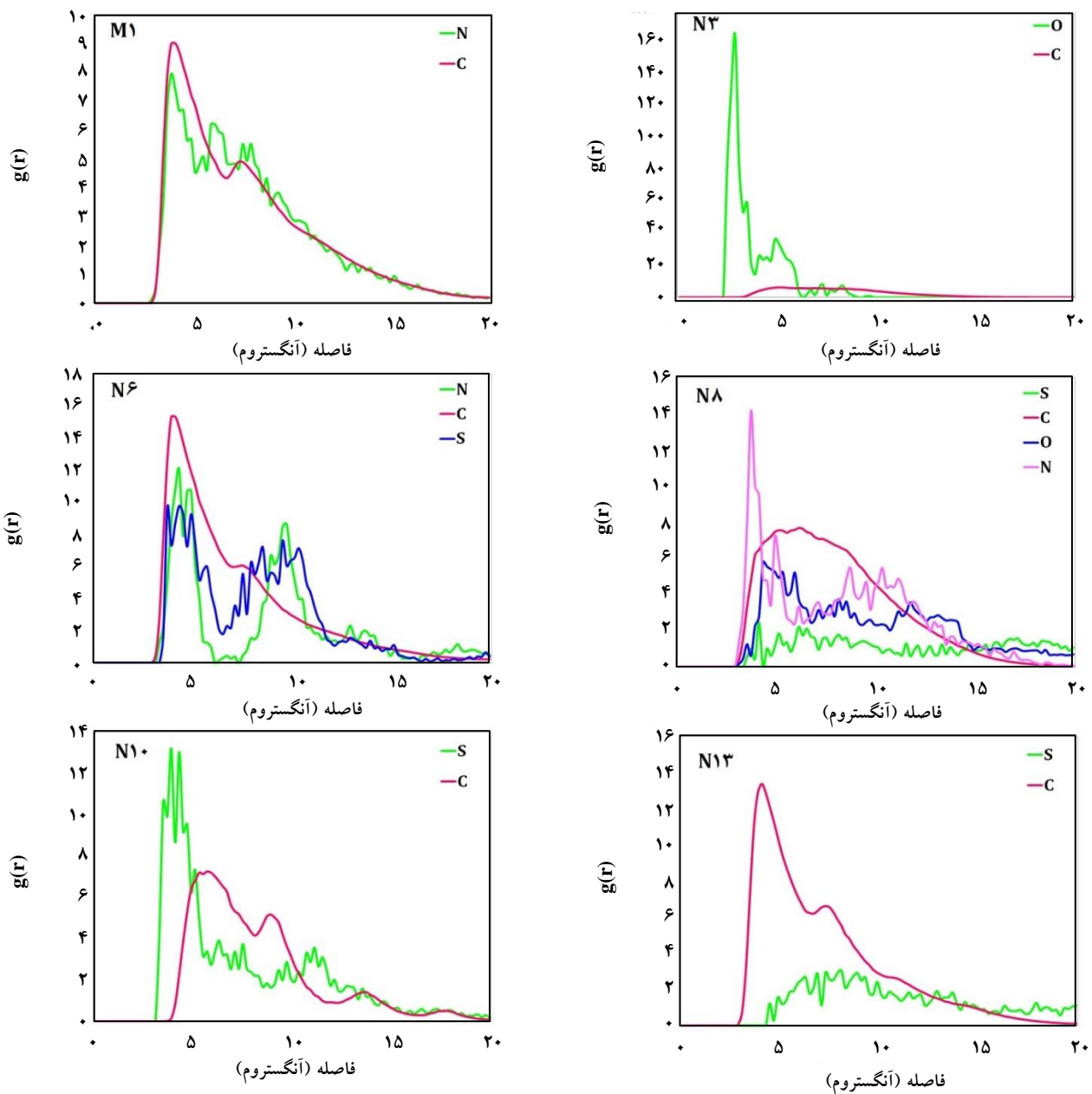
شکل ۷ نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به اتم های O و C مولکول آسفالتین N3 با یکدیگر به صورت خالص



شکل ۶ - نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به اتم های کربن موجود در حلقه های آروماتیک مولکول آسفالتین با یکدیگر به صورت خالص.

برای بررسی وجود پیوند هیدروژنی از آنالیز تابع توزیع شعاعی اتم های اکسیژن موجود در ساختار استفاده می شود. در شکل ۷ نمودار تابع توزیع شعاعی اتم های O موجود در ساختار N3 محاسبه و با تابع توزیع شعاعی اتم های حلقه کربنی مقایسه شده است. همان گونه که نتیجه ها نشان می دهند یک پیک بسیار تیز در 2.9 \AA دیده می شود که وجود پیوند هیدروژنی قوی را در این ساختار نیز تایید می کند که از پیوند π بین حلقه های آروماتیک کربنی بسیار قوی تر است. تصویر شمایی از مولکول های آسفالتین با ساختار N3 پس از شبیه سازی در شکل ۷ نشان می دهد که شاخه های کربنی در اطراف هر مولکول اجازه دسترسی بهتر حلقه های آروماتیک کربنی به یکدیگر را نمی دهد و دقت بیش تر در این زمینه نشان می دهد که مولکول های آسفالتین طوری نسبت به یکدیگر قرار گرفته اند که همه اتم های O ساختار

دارای یک زنجیره کربنی به نسبت طولانی هستند که طول زنجیره کربنی در ساختار N6 بیش تر است بنابراین می توان گفت هر چه طول زنجیره کربنی موجود در ساختار آسفالتین بزرگ تر باشد پیوند پای قوی تری بین حلقه های آروماتیک کربنی موجود در ساختار آسفالتین بوجود می آید و به یکدیگر نزدیک تر می شود و با کاهش اندازه زنجیره کربنی ساختار آسفالتین به دلیل برهمکنش و دافعه بین زنجیره ها، حلقه های آروماتیک کربنی از یکدیگر فاصله می گیرند. که تایید کنند این موضوع، نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به ساختار آسفالتین N3 است که دارای تعداد شاخه های کربنی زیاد و کوتاه است که برهمکنش دافعه بین مولکول ها را زیاد می کند و اجازه نزدیک شدن بیش از حد حلقه های آروماتیک کربنی به یکدیگر را نمی دهد.



شکل ۸ - نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به اتم‌های تشکیل دهنده آسفالتین‌های گوناگون با یکدیگر در حالت خالص.

باید نقش آن‌ها نیز در انباشتگی مولکول‌های آسفالتین نیز تعیین شود. برای این منظور از آنالیز تابع توزیع شعاعی بین اتم‌های تشکیل دهنده مولکول‌های آسفالتین استفاده می‌شود و در شکل ۸ نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی قابل دیدن است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نقش اتم‌های تشکیل دهنده آسفالتین‌های M1 و N6 در تجمع آن‌ها نزدیک به یکدیگر است و با اختلاف کم، اثر اتم‌های C در تجمع

در مرکز باشد و کم‌ترین فاصله را نسبت به یکدیگر داشته باشند. بنابراین می‌توان بیان کرد که افزون بر پیوند پای بین حلقه‌های آروماتیک کربنی، نیز پیوند هیدروژنی در رسوب و تجمع مولکول‌های آسفالتین می‌تواند اثر گذار باشد.

از آنجایی که در ساختار مولکولی آسفالتین‌های مورد بررسی در این مطالعه افزون بر اتم کربن، اتم‌هایی مانند O، N و S وجود دارد،

جدول ۲- مقدار دانسیته متوسط محلول تولوئن با آسفالتین های گوناگون.

نوع ساختار	دانسیته (g/cm ³)
M ₁	۰/۸۷۶
N _۳	۰/۸۷۴
N _۶	۰/۸۷۹
N _۸	۰/۸۷۵
N _{۱۰}	۰/۸۶۱
N _{۱۳}	۰/۸۷۲

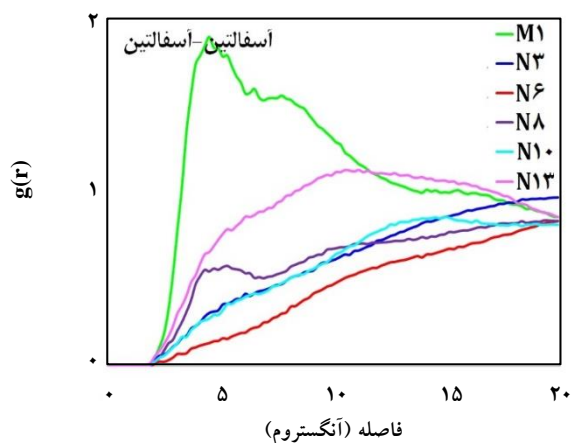
پس از تعیین دانسیته تعادلی محلول تولوئن با آسفالتین های گوناگون باید پایداری آن ها در تولوئن مورد بحث و بررسی قرار گیرد که وقتی در تماس با آب قرار گرفتند بتوان رفتار آن ها را نیز با یکدیگر مقایسه نمود. برای این منظور پس از این که محلول های به تعادل رسیدند، به وسیله شبیه سازی دینامیک مولکولی با انسمبل NVT به مدت ۵۰۰ ps مولکول ها در داخل جعبه شبیه سازی به حرکت در آمده اند که به بهترین و پایدار ترین حالت خود دست یابند. نتیجه های پیشین نشان داده که مولکول های آسفالتین به واسطه پیوند π و پیوند هیدروژنی تمایل زیادی به حضور در کنار یکدیگر و انباشتگی دارند و این رفتار زمانی رخ می داد که تنها مولکول های آسفالتین به صورت خالص در جعبه شبیه سازی وجود داشته باشند. به عنوان نمونه نتیجه های به دست آمده از شبیه سازی مولکول های خالص آسفالتین N_۳ در قسمت قبل نشان داد که عامل انباشتگی مولکول های آسفالتین پیوند هیدروژنی است ولی زمانی که این ساختار آسفالتین با مولکول های تولوئن مخلوط می شود به دلیل تعداد زیاد مولکول های تولوئن و تمایل حلقه های آروماتیک تولوئن و آسفالتین به یکدیگر به واسطه پیوند π - π بسیار قوی تر از پیوند هیدروژنی است. به طوری که نمودار تابع توزیع شعاعی اتم های اکسیژن موجود در ساختار آسفالتین N_۳ نیز این مهم را تأیید می کند و همان گونه که در شکل ۹ قابل دیدن است هیچ پیک شاری در نمودار تابع توزیع شعاعی دیده نمی شود و کمترین فاصله بین اتم های O برابر با ۸ آنگستروم خواهد بود که نشان می دهد هیچ پیوند هیدروژنی در سامانه وجود ندارد.

از آنجایی که تولوئن یک حلال خوب برای مولکول های آسفالتین است انتظار می رود مولکول های آسفالتین را به صورت کامل درون خود حل کند و مولکول های آسفالتین به صورت کامل یکنواخت و با فاصله زیاد از یکدیگر در محلول تولوئن قرار گیرند

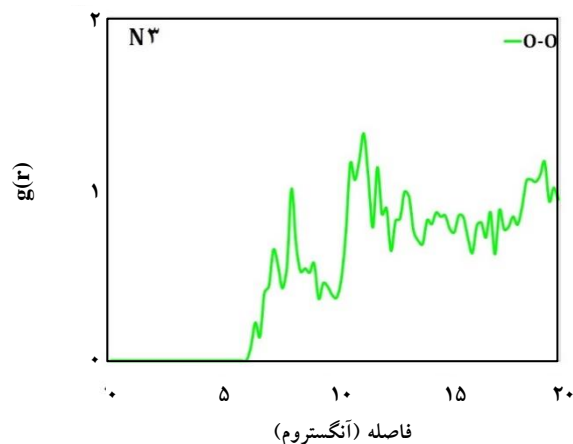
آن ها بیش تر است. اما برای آسفالتین با ساختارهای N_۳، N_۸ و N_{۱۰} سایر اتم های تشکیل دهنده به غیر از کربن تمایل بیش تری به حضور در یکدیگر دارند به طوری که به ترتیب اتم های O، N و S نقش کلیدی در انباشتگی مولکول های آسفالتین دارند به طوری که اتم O به واسطه تشکیل پیوند هیدروژنی بسیار قوی نقش بسیار مهمی در تجمع مولکول های آسفالتین خواهد داشت. بنابراین می توان گفت اگر در ساختار مولکولی آسفالتین اتم O متصل به H وجود داشته باشد مولکول های آسفالتین ترجیح می دهند از سر OH به یکدیگر نزدیک شوند که این پیوند هیدروژنی در بررسی ویژگی های سطح تماس با آب می تواند نقش بسیار مهمی را نیز بازی کند که در ادامه مورد بررسی قرار می گیرد. نکته چشمگیر دیگر وجود اتم O در ساختار آسفالتین N_۸ است که نقش چندانی در انباشتگی این آسفالتین ندارد به این دلیل که اکسیژن موجود در ساختار دارای پیوند با H نمی باشد بنابراین نمی تواند پیوند هیدروژنی با یکدیگر برقرار کنند ولی در تماس با مولکول های آب می تواند رفتار متفاوتی از خود نیز نشان دهد. همچنین نتیجه ها نشان می دهند که وجود اتم S در ساختار مولکولی آسفالتین تأثیر چندانی در تجمع مولکول های آسفالتین ندارد و وجود پیک شارپ در نمودار تابع توزیع شعاعی آن ها در مولکول های N_۶ و N_{۱۰} به خاطر حضور این اتم در حلقه کربنی ساختار آسفالتین است که با نزدیک شدن حلقه های آروماتیک کربنی به یکدیگر در عمل اتم های S نیز به یکدیگر نزدیک می شوند.

محلول آسفالتین/تولوئن

بررسی های انجام شده در این زمینه نشان می دهد که در شبیه سازی های مولکولی از فرض های ساده کننده ای برای بررسی نقش مولکول های آسفالتین در نفت استفاده می شود، به طوری که نقش مولکول های آسفالتین تنها در حلال تولوئن مورد بررسی قرار خواهد گرفت. بنابراین مولکول های آسفالتین را در حلال تولوئن حل می کنند و ویژگی های عملکردی آن ها بررسی می شود. مقدار دانسیته محاسبه شده توسط شبیه سازی مولکولی و انسمبل NPT در دمای محیط و مدت زمان ۵۰۰ ps در جدول ۲ خلاصه شده است. نتیجه ها نشان می دهد که تقریباً مقدار متوسط دانسیته برای همه محلول ها با ساختارهای آسفالتین متفاوت نزدیک به یکدیگر است. از آنجای که ساختارهای آسفالتین انتخاب شده از نظر ساختاری و جرم مولکولی به یکدیگر نزدیک هستند انتظار می رفت که مقدار دانسیته نزدیک به یکدیگر داشته باشند.



شکل ۹ نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به مولکول آسفالتین با یکدیگر در محلول تولوئن



شکل ۱۰- نمودار تابع توزیع شعاعی اتم O موجود در ساختار آسفالتین N3 محلول در تولوئن با یکدیگر.

به این صورت که با استفاده از دانسیته تعادلی محلول های آسفالتین گوناگون موجود در جدول ۳، جعبه شبیه سازی ساخته می شود. پس از این که جعبه شبیه سازی از نظر انرژی کمینه شد، توسط روش دینامیک مولکولی با انسمبل NVT در دمای ۲۹۸ K با گام زمانی ۱ fs به مدت ۵۰۰ ps جعبه شبیه سازی به تعادل می رسد. پس پایان شبیه سازی دینامیک مولکولی، با استفاده از اطلاعات ذخیره شده به بررسی و آنالیز آن‌ها پرداخته می شد.

در شکل ۱۰ نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به مولکول های آسفالتین با یکدیگر محلول در تولوئن در تماس با سطح آب دیده می شود. همان گونه که نتیجه‌ها نشان می دهد مولکول های آسفالتین M1 در داخل محلول تولوئن به یکدیگر نزدیک هستند به طوری که نمودار تابع توزیع شعاعی آن یک پیک شارپ در ۴/۱ آنگستروم دارد و مقایسه آن با زمانی که در سطح تماس با آب نباشند نشان می دهد که حضور مولکول های آب باعث شده است که مولکول های آسفالتین M1 به یکدیگر نزدیک تر شده اند. مقایسه کلی تابع توزیع شعاعی مولکول های آسفالتین محلول در تولوئن با یکدیگر زمانی که در تماس با آب نباشند (شکل ۹) نشان می دهد که به طور کلی حضور مولکول های آب باعث شده است که مولکول های آسفالتین به غیر از ساختار N3 به یکدیگر نزدیک تر می شوند و نمودار تابع توزیع شعاعی آن‌ها یک پیک در ۵/۵ آنگستروم خواهد داشت. در واقع مولکول آسفالتین N3 به دلیل داشتن گروه OH در داخل ساختار خود تمایل بسیاری به مولکول های آب خواهد داشت بنابراین تا حد امکان از یکدیگر فاصله گرفته و مولکول های آب نزدیک می شوند بنابراین رفتار نمودار تابع توزیع شعاعی آن منطقی و درست است.

که این رفتار آن‌ها نیز تحت تأثیر ساختار مولکولی آسفالتین ها خواهد بود. بنابراین از آنالیز تابع توزیع شعاعی بین مولکول های آسفالتین برای بررسی انباشگی آن‌ها در حلال تولوئن استفاده شده است و در شکل ۹ نمودارهای آن‌ها قابل دیدن است. همان گونه که نتیجه‌ها نشان می دهد مولکول های آسفالتین به غیر از ساختار M1 هیچ تمایلی به حضور در کنار یکدیگر ندارند و در واقع در نمودار تابع توزیع شعاعی آن‌ها هیچ پیک شارپی اصلا مشاهده نمی شود و شدت نمودار تابع توزیع شعاعی حتی تا ۲۰ آنگستروم به یک هم نمی رسد. ولی از آنجایی که ساختار آسفالتین M1 فقط از ۵ حلقه کربنی بدون هیچ شاخه تشکیل شده است به تقریب مانند حلقه های آروماتیک کربنی تولوئن رفتار می کند و فضای کافی برای این که مولکول های تولوئن بین مولکول های آسفالتین M1 قرار گیرد وجود ندارد بنابراین خود مولکول های آسفالتین ترجیح می دهند به یکدیگر نزدیک تر باشند. البته مقایسه نمودار تابع توزیع شعاعی مولکول های آسفالتین M1 با حالت خالص نشان می دهد که از شدت تمایل حضور مولکول های آسفالتین در کنار یکدیگر بسیار کاسته شده است و آن‌ها به صورت کلونی‌های چند تایی کوچک در درون تولوئن پخش شده‌اند. همچنین نتیجه‌ها نشان می دهد که ساختار های N3 و N10 که از نظر تعداد حلقه‌های و شاخه‌های کربنی همانند هم‌دیگر هستند رفتار همانند نیز در نمودار تابع توزیع شعاعی آن‌ها نیز دیده می شود.

محلول آسفالتین/ آب

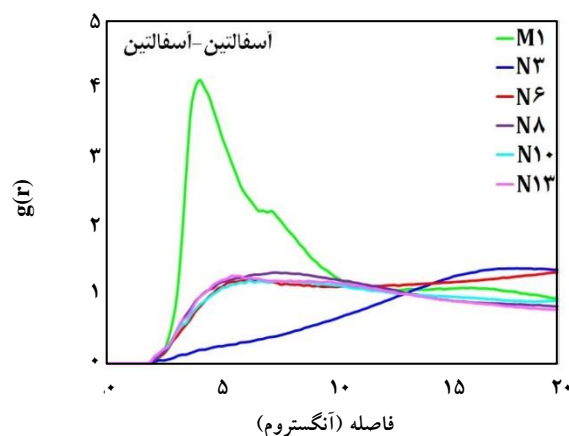
به منظور بررسی ویژگی‌های سطح تماس محلول آسفالتین در تولوئن با آب باید از اطلاعات تعادلی مرحله پیش نیز استفاده نمود.

جدول ۳- ویژگی‌های ساختاری جعبه شبیه سازی مربوط به محلول‌های آسفالتین در سطح تماس با آب.

نوع ساختار	حجم (nm ³)	تعداد مولکول	
		آسفالتین	آب
M _۱	۵/۴×۳/۵×۳/۵	۱۰	۵۰۰
N _۳	۷/۳۳×۳×۳	۵	۵۰۰
N _۶	۹/۳۲×۳×۳	۵	۵۰۰
N _۸	۹/۲۴×۳×۳	۵	۵۰۰
N _{۱۰}	۷/۳۱×۳×۳	۵	۵۰۰
N _{۱۳}	۸/۶۷×۳×۳	۵	۵۰۰

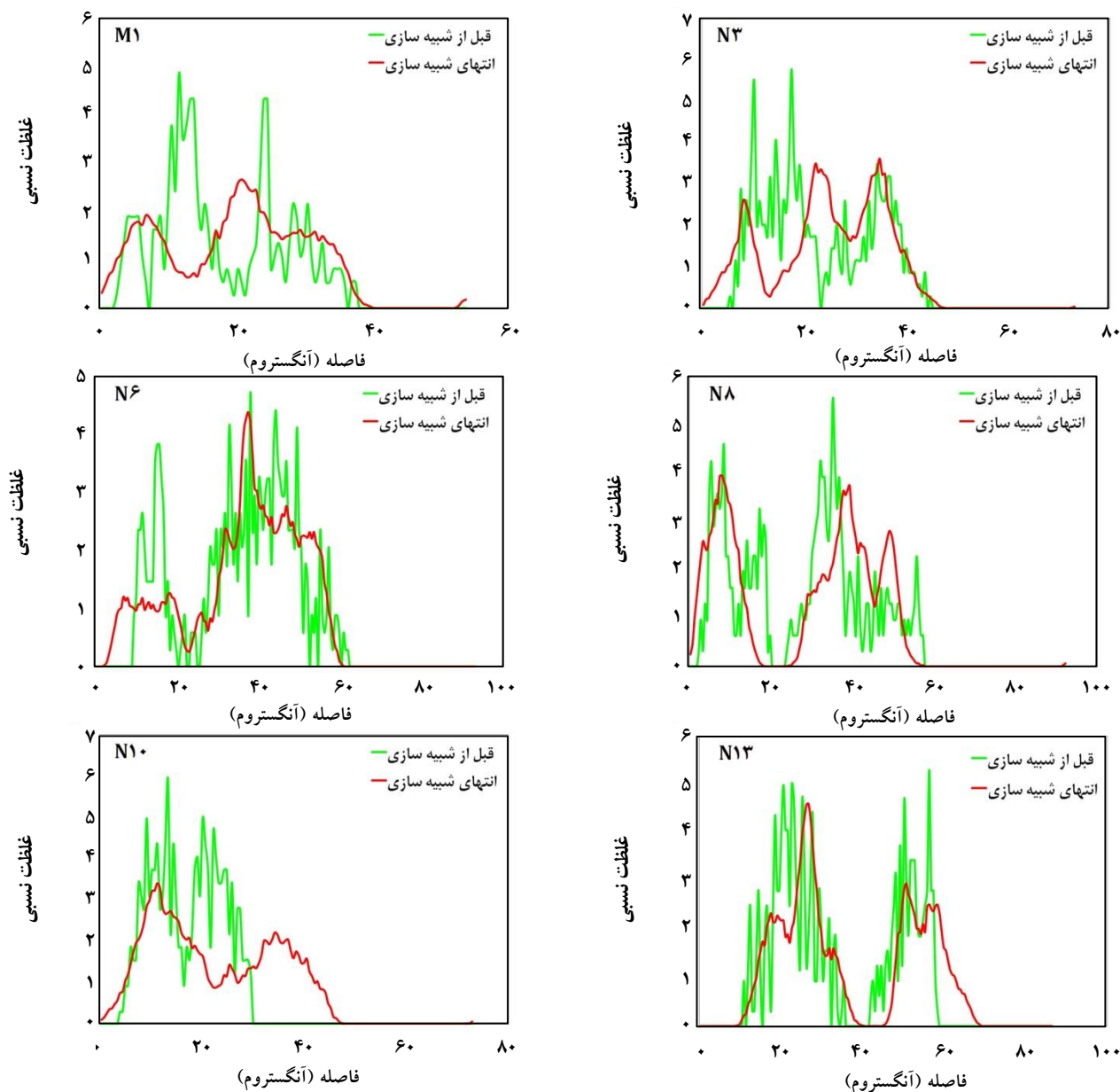
تماس آب نزدیک شده اند. میکامی و همکاران [۵] از ساختار همانند آسفالتین N_{۱۳} در خود استفاده کرده‌اند و گزارش کرده‌اند که مولکول‌های آسفالتین به‌طور کامل در تولوئن حل و پخش شده‌اند و از سطح تماس آب فاصله دارند که با نتیجه‌های شکل ۱۲ هم خوانی خوبی دارد.

برای بررسی دقیق‌تر، نمودار توزیع اتم O پیش و پس از شبیه‌سازی برای محلول آسفالتین N_۳ در شکل ۱۲ ترسیم شده است. همان‌گونه که نتیجه‌های شبیه‌سازی نشان می‌دهد پیش از شبیه‌سازی ۵ پیک سبز رنگ کوچک در فاصله‌های گوناگون وجود دارد که پس از شبیه‌سازی پیک موجود در فاصله ۹/۲ آنگسترومی دیگر وجود ندارد و به‌طور کامل نزدیک شده است که این به دلیل پیوند هیدروژنی گروه OH آسفالتین N_۳ با مولکول‌های سطحی آب است. نمودار توزیع غلظت مولکول‌های آسفالتین N_۶ پیش و پس از شبیه‌سازی نیز در شکل ۱۲ نشان می‌دهد که یکی از مولکول‌های آسفالتین N_۶ به سطح آب نزدیک می‌شود که شاید به دلیل وجود اتم N در ساختار آن‌ها است. نمودار توزیع غلظت اتم N برای محلول آسفالتین N_۶ در تماس با آب قبل و پس از شبیه‌سازی نشان می‌دهد که یک مولکول آسفالتین از شبیه‌سازی نشان می‌دهد که یک مولکول آسفالتین از سر اتم N به سطح آب نزدیک می‌شود که می‌تواند به دلیل پیوند هیدروژنی بین آن‌ها باشد. همچنین نتیجه‌های شکل ۱۱ نشان می‌دهد که سایر ساختارهای آسفالتین نیز پس از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مولکول آسفالتین به سطح آب نزدیک می‌شوند که این رفتار برای مولکول‌های آسفالتین N_۸ از شدت بیش‌تری برخوردار است چراکه هترو اتم‌های O و N در ساختار آن موجود است.



شکل ۱۰ - نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به مولکول آسفالتین با یک‌دیگر محلول تولوئن در تماس با آب

نمودار توزیع غلظت مولکول‌های آسفالتین محلول در تولوئن و در تماس با مولکول‌های آب در راستای z جعبه شبیه‌سازی در شکل ۱۱ قابل دیدن است. نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی نشان می‌دهد که مولکول‌های آسفالتین M_۱ به یک‌دیگر تمایل دارند و در داخل حلال تولوئن به یک‌دیگر نزدیک می‌شوند و بخشی از آن‌ها در درون تولوئن پخش بوده و تعدادی از آن‌ها به یک‌دیگر چسبیده و به سطح آب نزدیک می‌شوند. از یک سو ساختار کوچک آسفالتین M_۱ و از سوی دیگر نزدیکی آن به ساختار تولوئن سبب می‌شود جاذبه بین مولکولی در محلول آن با تولوئن بیش‌تر شود. نمودار توزیع غلظت مولکول‌های آسفالتین N_۳ در شکل ۱۱ نشان می‌دهند که بخش زیادی از مولکول‌های آسفالتین در درون تولوئن پخش هستند و بخشی کوچکی از آن‌ها به سطح



شکل ۱۱ نمودار توزیع غلظت مولکول‌های آسفالتین محلول در تولوئن و در تماس با مولکول‌های آب در راستای Z جعبه شبیه‌سازی

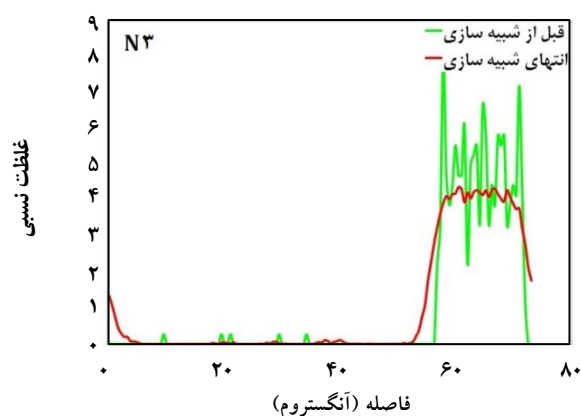
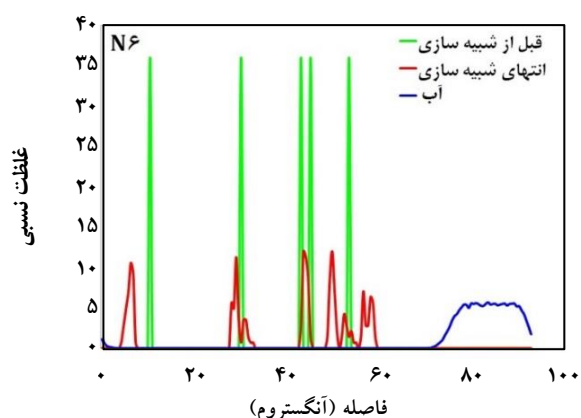
کشش سطحی

برای توصیف ویژگی‌های سطح مشترک نفت-آب استفاده کرد. برای محاسبه کشش سطحی γ از تنسورهای فشار و معادله ۲ به صورت زیر استفاده می‌شود [۳۵، ۳۳، ۵]:

$$\gamma = \frac{1}{2} (P_z - (P_x + P_y) / 2) L_z \quad (2)$$

برای بررسی درستی نتیجه‌های شبیه‌سازی می‌توان نخست به بررسی ویژگی‌های سطح تماس تولوئن - آب پرداخت و سپس با مقدارهای آزمایشگاهی موجود مقایسه نمود. برای این منظور تعداد

همان‌گونه که نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی نشان دادند، به سادگی نمی‌توان علت رفتار آسفالتین را در سطح تماس نفت - آب مشخص کرد چرا که علل و برهمکنش‌های بسیاری دست به دست یک‌دیگر داده‌اند. بنابراین می‌توان از پارامتری استفاده کرد که افزون بر در نظر گرفتن تمامی برهمکنش‌های بین مولکولی در درون خود، به صورت یک عدد بیان شود که بتوان مقایسه‌ای بین ساختارهای گوناگون آسفالتین داشت. کشش سطحی پارامتری است که می‌توان



شکل ۱۲- نمودار توزیع غلظت اتم O موجود در محلول آسفالتین N۳ و اتم N موجود در آسفالتین ۶ در تماس با آب در پیش و پس از شبیه سازی.

به عبارت دیگر برای جابه‌جایی آن‌ها باید نیروی بیش‌تری صرف شود و در نتیجه کشش سطحی افزایش می‌یابد. از آنجایی که آسفالتین با ساختارهای N۱۰ و N۱۳ دارای شاخه کربنی هستند مقدار کشش سطحی آن‌ها از تولوئن - آب خالص به مراتب بیشتر است.

همچنین نتیجه‌های موجود در جدول ۴ نشان می‌دهد که افزوده شدن آسفالتین های N۳ و N۸ به حلال تولوئن باعث کاهش کشش سطحی آن با آب می‌شود که بررسی دقیق ساختار مولکولی آن‌ها نشان می‌دهد که در ساختار مولکولی این دو نوع آسفالتین، هترو اتم‌ها وجود دارد به طوری که آسفالتین N۳ تنها یگ گروه OH دارد و با رساندن خود به سطح تماس با آب تمایل به برقراری پیوند هیدروژنی دارد و باعث می‌شود انسجام بین مولکول‌های تولوئن برهم بریزد و در نتیجه کشش سطحی را کاهش می‌دهد. ساختار آسفالتین N۸ دارای یک گروه NH و دو هترو اتم O است بنابراین انگیزه و جاذبه بیش‌تری برای قرار گرفتن در کنار مولکول‌های آب را دارد و باعث می‌شود جاذبه بین مولکول‌های آب با یک‌دیگر و همچنین مولکول‌های تولوئن با یک‌دیگر، دچار تغییر و تضعیف شود و کاهش بیشتر کشش سطحی نسبت به تولوئن خالص را به همراه خواهد داشت. در مطالعه مشابه انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد [۵] که با افزایش تعداد کربن در مولکول آسفالتین، کشش سطحی کاهش می‌یابد که مقدار کاهش آن تحت تاثیر نوع ساختار مولکولی آسفالتین است و این رفتار به روشنی در نتیجه‌های جدول ۴ دیده می‌شود.

نتیجه گیری

برای بررسی اثر ساختار آسفالتین بر ویژگی‌های انباشتگی آن‌ها در شرایط گوناگون، ۶ نوع ساختار متفاوت آسفالتین که

۱۲۵۶ مولکول آب و تعداد ۱۴۸۸ مولکول تولوئن به صورت جدا از هم در نظر گرفته شده است. لازم به ذکر است که اندازه جعبه شبیه‌سازی به گونه در نظر گرفته شده است که دانسیته آب و تولوئن مطابق دانسیته آن‌ها در دمای محیط باشد.

مقدار کشش سطحی محاسبه شده با استفاده از معادله (۲) برای تولوئن - آب $33/10 \text{ dyne/cm}$ به دست آمده است که مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی موجود، هم خوانی قابل پذیرشی دارند [۳۶، ۳۷]. بنابراین با استفاده از شبیه سازی مولکولی می‌توان کشش سطحی آسفالتین های محلول در تولوئن-آب را نیز تعیین کرد. نتیجه‌های کشش سطحی محاسبه شده توسط روش دینامیک مولکولی برای آسفالتین های گوناگون محلول در تولوئن در تماس با آب در جدول ۴ خلاصه شده است. همان‌گونه که نتیجه‌ها نشان می‌دهند با افزوده شدن مولکول‌های آسفالتین به حلال تولوئن مقدار کشش سطحی آن نیز تغییر می‌کند به طوری که افزودن آسفالتین M۱ بیش‌ترین افزایش کشش سطحی را خواهد داشت. از آنجایی که مولکول‌های آسفالتین M۱ از پیوستن چندین حلقه آروماتیک کربنی به یک‌دیگر تشکیل شده است، تمایل بسیار زیادی به مولکول‌های تولوئن دارد بنابراین وجود مولکول‌های بزرگ‌تر M۱ در بین مولکول‌های تولوئن سبب می‌شود که پیوند $\pi-\pi$ بین مولکول‌های محلول افزایش یابد و در پایان موجب افزایش کشش سطحی محلول با آب می‌شود. پس از آن محلول دارای آسفالتین N۶ بیش‌ترین کشش سطحی را دارد که بررسی ساختار مولکولی آن نشان می‌دهد که در این ساختار یک شاخه کربنی بسیار بلند موجود است که در عمل حرکت مولکول‌ها را در کنار مولکول‌های تولوئن بسیار کند می‌کند

جدول ۴- کشش سطحی محلول های آسفالتین با آب.

نوع ساختار آسفالتین	کشش سطحی (dyne/cm)
M ₁	۶۳/۴۲
N _۳	۲۸/۸۱
N _۶	۴۵/۹۶
N _۸	۲۶/۷۷
N _{۱۰}	۳۷/۳۵
N _{۱۲}	۴۰/۷۰

دیگر دیده می شود که رفتار مولکول های آسفالتین در حلال تولوئن در مجاورت با مولکول های آب قرار تغییر می کند و نتیجه های تابع توزیع شعاعی تایید می کنند که مولکول های آسفالتین تمایل بیش تری برای نزدیکی به یکدیگر نسبت به زمانی دارند که در تماس با آب نبوده اند. نتیجه های کشش سطحی محاسبه شده نشان می دهد که وجود گروه های OH و NH و همچنین هترو اتم های سبب می شوند که مولکول های آسفالتین تمایل بسیاری به برقراری پیوند هیدروژنی با مولکول های آب داشته باشند. بنابراین، خود را به سطح تماس آب رسانده و کاهش کشش سطحی را نسبت به تولوئن خالص را به همراه خواهند داشت که هرچه تعداد هترو اتم در ساختار مولکولی آسفالتین بیش تر باشد مقدار کشش سطحی محاسبه شده کم تر خواهد بود. ولی از سوی دیگر در صورتی که مولکول آسفالتین هیچ اتم O و N در ساختار خود نداشته باشد تمایل چندانی به حضور در سطح آب نداشته و در داخل حلال تولوئن پراکنده هستند و متناسب با این که چه تعداد حلقه های آروماتیکی و شاخه های کربنی داشته باشد، باعث تقویت جاذبه بین مولکول ها شده و افزایش کشش سطحی را به همراه خواهد داشت هر چه شکل مولکولی آسفالتین دارای زنجیره کربنی بلند تر و یا در اصل بدون زنجیره کربنی با شکل متقارن باشد، برهمکنش های بین مولکولی قوی تری خواهد داشت و در نتیجه کشش سطحی افزایش بیش تری خواهد داشت.

فهرست نمادها

r	شعاع
nB	تعداد اتم B اطراف اتم A در فاصله از یک کره به شعاع r
V	حجم کل
NB	تعداد کل اتم B
L _z	طول جعبه شبیه سازی در جهت z
P	تنسور فشار در جهت های گوناگون x, y و z

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۴/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۱۶

جرم مولکولی، اندازه زنجیره کربنی و هترو اتم های موجود در ساختار، با یکدیگر تفاوت دارند، انتخاب شده است. با استفاده از روش دینامیک مولکولی رفتار آن ها با یکدیگر مورد بحث و بررسی قرار گرفت. نتیجه ها نشان داد که پیوند هیدروژنی قوی تر از پیوند $\pi - \pi$ واقع شده و باعث تجمع مولکول های آسفالتین می شود. مولکول های آسفالتین ذاتا به واسطه پیوند پیوند $\pi - \pi$ بین حلقه های آروماتیک کربنی موجود در خود، تمایل به قرار گرفتن در نزدیکی هم و تجمع را دارند و وجود هترو اتم ها در ساختار آسفالتین سبب می شود جاذبه بین آن ها قوی تر باشد. که این رفتارها زمانی که طول زنجیره کربن متصل به مولکول آسفالتین کوچک است صادق می باشد. زمانی که طول زنجیره کربنی افزایش یابد جلوگیری های فضایی بین شاخه های کربنی باعث تغییر رفتار جذبی آن ها می شود و زمانی که طول زنجیره کربنی خیلی بلند باشد، به جاذبه بین مولکول های آسفالتین کمک می کند و این فرایند را تسریع می نماید. همچنین بررسی رفتار مولکول های آسفالتین درون حلال تولوئن، نشان می دهد که به واسطه پیوند $\pi - \pi$ بین حلقه آروماتیک کربنی موجود در مولکول آسفالتین با مولکول های تولوئن، دیگر خبری از تجمع مولکول های آسفالتین در کنار یکدیگر نیست و داخل تولوئن پراکنده می شوند. که این رفتار برای همه ساختارهای آسفالتین دیده می شود و تنها مولکول های آسفالتین M₁ به دلیل ساختار کوچک و همانند با تولوئن، به صورت گروه های دوتایی بعضا در حلال تولوئن در کنار هم قرار می گیرند. از سوی

مراجع

- [1] Jian C., Poopari M.R., Liu Q., Zerpa N., Zeng H., Tang T., Reduction of Water/Oil Interfacial Tension by Model Asphaltenes: the Governing Role of Surface Concentration, *The Journal of Physical Chemistry B*, (2016).

- [2] Chen Z., Zhang L., Zhao S., Shi Q., Xu C., "Molecular Structure and Association Behavior of Petroleum Asphaltene, in Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures", pp. 1-38 (2015).
- [3] Priyanto S., Mansoori G.A., Suwono A., "Structure & Properties of Micelles and Micelle Coacervates of Asphaltene Macromolecule", *Nanotechnology Proceeding of AIChE Annual Meeting*, (2001).
- [4] Liu J., Zhao Y., 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*, **29**: 1233-1242 (2015).
- [5] Mikami Y., Liang Y., Matsuoka T., Boek E.S., Molecular Dynamics Simulations of Asphaltenes at the Oil-Water Interface: from Nanoaggregation to Thin-Film Formation, *Energy & Fuels*, **27**:1838-1845 (2013).
- [6] Yang F., Tchoukov P., Dettman H., Teklebrhan R.B., Liu L., Dabros T., Czarnecki J., Masliyah J., Xu Z., Asphaltene Subfractions Responsible for Stabilizing Water-in-Crude Oil Emulsions. Part 2: Molecular Representations and Molecular Dynamics Simulations, *Energy & Fuels*, **29**: 4783-4794 (2015).
- [7] Boek E.S., Yakovlev D.S., Headen T.F., Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation, *Energy Fuels*, **23**: 1209-1219 (2009).
- [8] Headen T.F., Boek E.S., Molecular Dynamics Simulations of Asphaltene Aggregation in Supercritical Carbon Dioxide with and without Limonene, *Energy & Fuels*, **25**: 503-508 (2010).
- [9] Jian C., Tang T., Bhattacharjee S., Molecular Dynamics Investigation on the Aggregation of Violanthrone 78-Based Model Asphaltenes In Toluene, *Energy & Fuels*, **28**: 3604-3613 (2014).
- [10] Kuznicki T., Masliyah J.H., Bhattacharjee S., Molecular Dynamics Study of Model Molecules Resembling Asphaltene-Like Structures in Aqueous Organic Solvent Systems, *Energy & Fuels*, **22**: 2379-2389 (2008).
- [11] Sedghi M., Goual L., Welch W., Kubelka J., Effect of Asphaltene Structure on Association and Aggregation Using Molecular Dynamics, *The Journal of Physical Chemistry B*, **117**: 5765-5776 (2013).
- [12] Zhu X., Chen D., Wu G., Molecular Dynamic Simulation of Asphaltene co-Aggregation with Humic Acid During Oil Spill, *Chemosphere*, **138**: 412-421 (2015).
- [13] Amjad-Iranagh S., Rahmati M., Haghi M., Hoseinzadeh M., Modarress H., Asphaltene Solubility in Common Solvents: a Molecular Dynamics Simulation Study, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **93**: 2222-2232 (2015).
- [14] Silva H.S., Sodero A.C., Bouyssiere B., Carrier H., Korb J.-P., Alfara A., Vallverdu G., Bégué D., Baraille I., Molecular Dynamics Study of Nanoaggregation in Asphaltene Mixtures: Effects of the N, O, and S Heteroatoms, *Energy & Fuels*, **30**: 5664-5656 (2016).

- [15] Dong Z., Liu Z., Wang P., Gong X., Nanostructure characterization of Asphalt-Aggregate Interface Through Molecular Dynamics Simulation and Atomic Force Microscopy, *Fuel*, **189**: 155-163 (2017).
- [16] Jover J.F., Müller E.A., Haslam A.J., Galindo A., Jackson G., Toulhoat H., Nieto-Draghi C., Aspects of Asphaltene Aggregation Obtained from Coarse-Grained Molecular Modeling, *Energy & Fuels*, **29**: 556-566 (2015).
- [17] Xin S.-M., Liu Q.-K., Wang K., Chen Y., Yuan P.-Q., Cheng Z.-M., Yuan W.-K., Solvation of Asphaltenes in Supercritical Water: a Molecular Dynamics Study, *Chemical Engineering Science*, **146**: 115-125 (2016).
- [18] Silva H.S., Sodero A.C., Bouyssiére B., Carrier H., Korb J.-P., Alfara A., Vallverdu G., Bégué D., Baraille I., Molecular Dynamics Study of Nanoaggregation in Asphaltene Mixtures: Effects of the N, O, and S Heteroatoms, *Energy & Fuels*, **30**: 5656-5664 (2016).
- [19] Ortega-Rodríguez A., Cruz S., Gil-Villegas A., Guevara-Rodríguez F., Lira-Galeana C., Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene-Resin Mixtures, *Energy & Fuels*, **17**: 1100-1108 (2003).
- [20] Aray Y., Hernández-Bravo R., Parra J.G., Rodríguez J., 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*, **115**: 11495-11507 (2011).
- [21] Guo M., Tan Y., Wang L., Hou Y., Diffusion of Asphaltene, Resin, Aromatic and Saturate Components of Asphalt on Mineral Aggregates Surface: Molecular Dynamics Simulation, *Road Materials and Pavement Design*, : 1-10 (2017).
- [22] Yao H., Dai Q., You Z., Molecular Dynamics Simulation of Physicochemical Properties of the Asphalt Model, *Fuel*, **164**: 83-93 (2016).
- [23] Li C., Li Z., Choi P., Stability of Water/Toluene Interfaces Saturated with Adsorbed Naphthenic Acids—A Molecular Dynamics Study, *Chemical Engineering Science*, **62**: 6709-6715 (2007).
- [24] Kuznicki T., Masliyah J.H., Bhattacharjee S., Aggregation and Partitioning of Model Asphaltenes at Toluene–Water Interfaces: Molecular Dynamics Simulations, *Energy & Fuels*, **23**: 5027-5035 (2009).
- [25] Headen T.F., Boek E.S., Skipper N.T., Evidence for Asphaltene Nanoaggregation in Toluene and Heptane from Molecular Dynamics Simulations†, *Energy & Fuels*, **23**: 1220-1229 (2009).
- [26] Frigerio F., Molinari D., A Multiscale Approach to the Simulation of Asphaltenes, *Computational and Theoretical Chemistry*, **975**: 76-82 (2011).
- [27] Uozumi K., Kawamura K., Sugihara K., Koyama T., Terai T., Molecular Dynamics Study on Absorption Characteristics of Anions (Br⁻ and I⁻) in Type-A Zeolite in Molten LiCl–KCl Eutectic Salt, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**: 5440-5446 (2015).
- [28] <http://hpcrc.aut.ac.ir/>

- [29] Demir B., Ahunbay M.G., Molecular Simulation of Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and NH_4^+ Ion-Exchange in Clinoptilolite, *Desalination and Water Treatment*, : 1-11 (2015).
- [30] Skoulidas A.I., Sholl D.S., Johnson J.K., Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide and Nitrogen Through Single-Walled Carbon Nanotube Membranes, *The Journal of Chemical Physics*, **124**: 054708 (2006).
- [31] Sun H., COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *J. Phys. Chem. C*, **102**: 7338-7364 (1998).
- [32] Dong J., Xu Z., Yang S., Murad S., Hinkle K.R., Zeolite Membranes for Ion Separations from Aqueous Solutions, *Current Opinion in Chemical Engineering*, **8**: 15-20 (2015).
- [33] Chen Y.-J., Xu G.-Y., Yuan S.-L., Sun H.-Y., Molecular Dynamics Simulations of AOT at Isooctane/Water Interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **273**: 174-178 (2006).
- [34] Yaseen S., Mansoori G.A., Molecular Dynamics Studies of Interaction Between Asphaltenes and Solvents, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, (2017).
- [35] van Buuren A.R., Marrink S.J., Berendsen H.J., A Molecular Dynamics Study of the Decane/Water Interface, *The Journal of Physical Chemistry*, **97**: 9206-9212 (1993).
- [36] Bąk A., Podgórska W., Interfacial and Surface Tensions of Toluene/Water and Air/Water Systems with Nonionic Surfactants Tween 20 and Tween 80, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **504**: 414-425 (2016).
- [37] Sztukowski D.M., Yarranton H.W., Rheology of Asphaltene– Toluene/Water Interfaces, *Langmuir*, **21**: 11651-11658 (2005).