

# بررسی اثر افزایش کوپلیمر اتیلن وینیل استات بر روی نقطه ریزش نفت خام

یعقوب منصوری<sup>۱</sup>، سیدعلیرضا طباطبائی نژاد<sup>۲</sup>

۱- شرکت پالایش نفت تبریز، اداره تحقیق و توسعه

۲- دانشگاه صنعتی سهند تبریز

E-mail: Mansoori52ya@yahoo.com

## چکیده

در این کار اثر افزایش کوپلیمر اتیلن وینیل استات در غلظت‌های مختلف بر روی نقطه ریزش بعضی از نمونه‌های نفت خام و نمونه‌های نفت خام پس از افزایش ۱۰٪ واکس بررسی گردیده است.

اندازه‌گیری نقاط ریزش بر اساس استاندارد ASTM D97 انجام می‌گیرد. حمام سرد مورد نیاز با استفاده از مخلوط‌های سردساز عمل می‌کند ولی بطور ابتکاری طوری تعبیه و آماده گردیده است که دارای سرعت بالا و دقت مناسب می‌باشد. کوپلیمر یاد شده اثر بسیار جالب توجهی روی کاهش نقطه ریزش نفت خام دارد و به طوری که به شدت نقطه ریزش را پایین می‌آورد. مولکول‌های این کوپلیمر در بین مولکول‌های واکس از نزدیک شدن و به هم چسبیدن آنها جلوگیری کرده و در نتیجه نقطه ریزش نفت خام پایین می‌آید.

اثر این کوپلیمر بر روی واکس نمونه با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) نیز مورد بررسی قرار گرفته است که تأییدی است بر اینکه کوپلیمر یاد شده اثر کاهندگی نقطه ریزش را داراست.

## کلمات کلیدی: رسوب واکس؛ نقطه ریزش؛ کوپلیمر

### مقدمه

روشهای متفاوتی برای کاهش نقطه ریزش نفت‌های خام با

محتوای واکس زیاد وجود دارد. از این روشها می توان

به روشهای حرارتی، مکانیکی، شیمیائی و یا ترکیبی از

این روشها اشاره کرد. استفاده از روشهای شیمیائی اخیراً

مورد توجه قرار گرفته و به نتایج خوبی رسیده‌اند.

نکته حائز اهمیت اینست که هنوز یک ترکیب شیمیائی

تشکیل رسوب واکس در مخلوط‌های هیدروکربنی به

خصوص نفت خام با نقطه ریزش بالا باعث می‌گردد

مشکلات عمده‌ای در تولید و انتقال و ذخیره‌سازی آنها

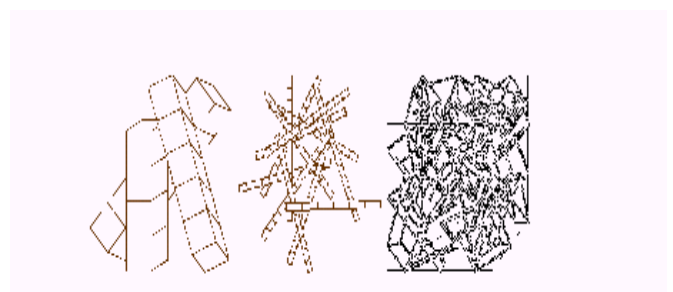
بوجود آید. این مشکلات هزینه‌های گزافی را بر صنعت

نفت وارد آورده و اتلاف زمان زیاد را سبب می‌گردد.

عمومی که بتواند در همه نفتهای خام اثر قابل توجه داشته باشد، بدست نیامده است. این کار با هدف بررسی اثر افزایش کوپلیمر اتیلن وینیل استات بر روی کاهش نقطه ریزش که با اندازه گیری نقطه ریزش نمونه ها که بر اساس استاندارد ASTM D97، انجام شده است و همچنین اثر افزایش این کوپلیمر به واکس نمونه از طریق طیف سنجی IR بررسی گردیده است، که اثر کاهش دگی نقطه ریزش کوپلیمر را تأیید می کند.

### ساختمان واکس

واکس ها اساساً مخلوط هایی از هیدروکربن های بازنجیر طولانی (نرمال پارافین ها) می باشد. البته مقادیر کمی از پارافین های شاخه دار و ترکیبات آروماتیکی و هیدروکربن های نفتنی یا سیکلوپارافین ها نیز در ترکیبات واکس موجود می باشد. این ترکیبات در طبیعت بصورت کریستال می باشند [1]. زمانیکه واکس منجمد می گردد کریستال ها تشکیل می شوند. کریستال هایی که از پارافین ها تشکیل می گردند معروف به ماکروکریستال ها و آنهایی که از نفتن ها تشکیل می گردند معروف به میکروکریستال می باشند. شمایی از این کریستال ها در شکل (۱) به تصویر کشیده شده است.



شکل ۱: شبکه کریستالی کریستال رسوب (a)، میکرو کریستال (b) و ماکرو کریستال (c)

کریستالیزه شدن عملی است که در طی آن یک ساختمان جامد منظم از یک فاز نامنظم همچون محلول آبی یا مایع ذوب، تشکیل می گردد. این عمل (کریستالیزه شدن) مستلزم دو مرحله متفاوت است که عبارت از هسته ای شدن و رشد، که بصورت جدا از هم در نظر گرفته می شود.

هسته ای شدن هم می تواند بصورت هموژن باشد به این معنی که نمونه خالص می باشد و رشد جوانب هسته فقط وابسته به زمان هستند و یا بصورت هتروژن که در این حالت همه جوانب هسته بطور همزمان فعال می باشند.

### تئوری کاهش نقطه ریزش (Pour Point)

برای تشکیل کریستال های پارافینی، بایستی یک هسته پایدار بعنوان مرکز رشد عمل کند و مولکول های پارافینی دیگر به آن بپیوندند. ماده افزودنی استفاده شده برای کاهش نقطه ریزش (Pour Point) نفت خام بایستی توانایی تغییر در حالت کریستالی واکس را در طول عملیات سرد شدن (cooling) نفت خام داشته باشد.

مولکول های معینی در جلوگیری از رشد کریستال بوسیله کوکریستالیزه شدن یا تغییر کریستال یا شکستن دسته مولکول ها مؤثر هستند و یک سری از افزودنی ها از سرعت کریستالی شدن پارافین ها می کاهند که این عمل بوسیله پوشش مولکولی واکس انجام می گیرد، بطوریکه مولکول واکس عملاً تحت تاثیر مولکول های دیگر جهت کریستالیزه شدن و تشکیل رسوب قرار نمی گیرد. بنابراین این افزودنی ها می توانند پارافین را در حالت مایع نگاه بدارند. اولین گروه شیمیایی عمل کننده پلیمرهای به شکل کوپلیمر هستند که از تشکیل کریستال های واکس

## تغییر دهنده‌های کریستال ها ( Crystal Modifiers)

بطور کلی نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که نفت‌هایی که بدون افزودنی هستند، تشکیل توده‌های واکس زیاد و قوی کرده و باعث بسته شدن بسترهای جریان می‌شوند ولی پس از افزایش افزودنی، دسته‌های تولید شده دارای پیوندهای ضعیف شده، که سبب انتقال آسان آنها در مسیرهای جریان می‌شوند.

مولکول‌های ماده افزوده شده در بین مولکول‌های پارافینی قرار می‌گیرند و در اثر تاثیرهای متقابل از تشکیل و رشد کریستال‌های واکس جلوگیری می‌کنند و گرمای کریستالیزه شدن پارافین را تغییر می‌دهند و بدنبال آن نقطه ریزش نفت خام کاهش می‌یابد چرا که نقطه ریزش از شکل و اندازه کریستال‌های واکس تأثیرپذیر است. شکل (۲)

نمونه‌هایی از انواع مواد شیمیایی که بعنوان کاهنده نقطه ریزش (Pour Point) استفاده می‌شود شامل کوپلیمرهای اتیلن وینیل استات و کوپلیمرهای وینیل استات اولفین، کوپلیمرهای آلکیل استرهای استایرن، آلکیل استر کوپلیمرهای استایرن مالیک انیدرید و آلکیل استرهای غیر اشباع کربوکسیلیک اسیدها، پلی آلکیل اکریلیت‌ها، پلی آلکیل متا اکریلیت‌ها، آلکیل فنل‌ها و کوپلیمرهای آلفا اولفین می‌باشد.

جلوگیری می‌کنند و یا تغییر داده و مانع رشد کریستال می‌گردند. این گروه مواد شیمیایی در نفت‌های بدون آب یا با محتوای آب کمتر بهتر ظاهر می‌شوند. دومین گروه شیمیایی عمل کننده‌های سطحی (surfactants) هستند که در حضور آب بوسیله خیس سازی پارافین در خطوط جریان بهتر عمل می‌کنند.

نقطه ریزش (Pour Point) به شکل و اندازه کریستال بستگی دارد. هر عملی که قبل از تشکیل کریستال‌های واکس در اندازه و شکل کریستال‌ها اثر کند، در کاهش نقطه ریزش (Pour Point) اثر خواهد گذاشت.

کاهش (Pour Point) با استفاده از دوسری عمل کننده‌ها انجام می‌گیرد.

### ۱- پراکنده سازها (Dispersants)

### ۲- تغییر دهنده‌های کریستال‌ها

### پراکنده سازها (Dispersants)

مطالعات نشان می‌دهد که رسوبات پارافینی بوسیله استفاده از افزودنی‌هایی که معروف به پراکنده سازها (Dispersants) می‌باشند، جلوگیری شده و یا بطور قابل ملاحظه‌ای کند می‌شوند.

نتایج تحقیقات نشان می‌دهد، این مواد در نفت خام‌هایی که دارای آب می‌باشند نتایج بهتر و قابل ملاحظه‌ای دارند.

از جمله مواد پراکنده‌ساز، مواد فعال‌ساز سطحی (Surfactant) می‌باشند. اثرات Surfactant عبارت از پراکنده کردن رسوب به ذرات کوچکتر و خیس خوردگی شبکه‌ها تشکیل شده واکسی توسط آب می‌باشد.

نفتی مورد بررسی اضافه می‌گردد. پس از افزایش کوپلیمر به نمونه های نفتی نقطه ریزش آنها را مطابق استاندارد اندازه گیری می‌شود.

البته لازم به یادآوری است که قبل از افزایش محلول کوپلیمر و زایلن جهت اطمینان از اینکه اثر کاهش نقطه ریزش مختص کوپلیمر است اثر افزایش ۲ گرم زایلن به کلیه نمونه‌ها تست گردید و مشاهده شد که افزایش زایلن به میزان یاد شده تأثیر چندانی در کاهش نقطه ریزش نمونه‌های یاد شده ندارد.

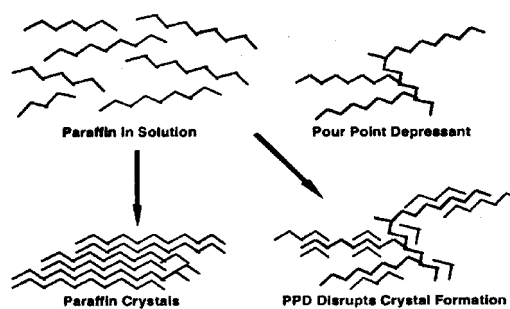
### نتایج آزمایش

نتایج آزمایش در جداول (۳) و (۴) آورده شده‌است.

### جدول ۳- نقاط ریزش نمونه‌های نفت خام بعد

#### از افزایش ۱۰۰ppm کوپلیمر

نمونه نفتی	نقطه ریزش پس از افزایش ۱۰۰ppm کوپلیمر
A	پایین تر از $-18^{\circ}\text{C}$
B	پایین تر از $-18^{\circ}\text{C}$
C	$-18^{\circ}\text{C}$
D	$-15^{\circ}\text{C}$
E	$-18^{\circ}\text{C}$
F	$-15^{\circ}\text{C}$
G	$-12^{\circ}\text{C}$



شکل ۲- مکانیسم کاهش نقطه ریزش [2]

### نحوه آزمایش و نتایج آن

در این کار هفت نمونه نفتی مورد استفاده قرار گرفته است که در زیر آورده شده‌است.

۱- نفت خام ورودی به پالایشگاه تبریز (A)

۳- نفت خام آغا جاری (B)

۱- نفت خام ورودی به پالایشگاه تبریز + ۱۰٪ واکس (C)

۲- نفت خام مخلوط اهواز + ۱۰٪ واکس (D)

۳- نفت خام آغا جاری + ۱۰٪ واکس (E)

۴- نفت خام کرنج + ۱۰٪ واکس (F)

۵- نفت خام رگ سفید + ۱۰٪ واکس (G)

### نحوه افزایش کوپلیمر به نمونه های نفتی

در ابتدا مقدار مورد نظر از کوپلیمر برای اضافه نمودن به ۴۰ گرم نمونه نفتی را با استفاده از یک ترازوی با دقت ۰/۰۰۰۰۱ وزن شده و در یک بشر یا یک बोته چینی کوچک قرار داده می‌شود و سپس مقدار یک و نیم گرم زایلن روی آن اضافه شده و تا دمای ۹۰ الی ۱۰۰ درجه سانتیگراد گرم می‌شود و آنقدر با همزن بهم زده می‌شود تا اینکه در نهایت کوپلیمر در زایلن بصورت کامل حل شود. در ادامه، محلول حاصل به ۴۰ گرم از نمونه‌های

بود که در یک حلال مناسب حل گردد که برای این کار از حلال زایلن استفاده شده است.

در وهله اول مقدار مشخصی از کوپلیمر توزین و سپس ۱/۲ گرم حلال زایلن در داخل بوتله چینی اضافه آماده شده و کوپلیمر به آن اضافه می گردد. مشاهدات نشان می دهد که کوپلیمر حل نمی گردد. برای حل کردن کوپلیمر بوتله چینی را همراه محتویات درون آن تا دمای  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $90^{\circ}\text{C}$  گرم نموده که در نتیجه این عمل کوپلیمر حل می شود.

در مرحله بعدی حلال نرمال هپتان به نمونه واکسی اضافه شده و پس از اینکه خوب بهم زده شد، کوپلیمر حل شده در زایلن که از مرحله قبل بدست آمده است به آن اضافه شده و دوباره بطور کامل بهم زده می شود.

در ادامه کار لازم است جهت طیف سنجی مادون قرمز حلال های اضافه شده جدا گردد. برای انجام این کار مخلوط بدست آمده بمدت ۲۰ دقیقه در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  قرار داده و سپس حلال های باقیمانده از طریق ایجاد خلاء بطور کامل جداسازی می شود.

**بررسی اثر افزایش کوپلیمر به نمونه واکس با اسپکتروسکپی مادون قرمز (IR)**  
در این بررسی هدف مطالعه اثر افزایش کوپلیمر به نفت خام و کاهش نقطه ریزش آن از طریق اسپکتروسکپی مادون قرمز (IR) می باشد.

#### جدول ۴- نقاط ریزش نمونه های نفت خام بعد

##### از افزایش ۲۵۰ ppm کوپلیمر

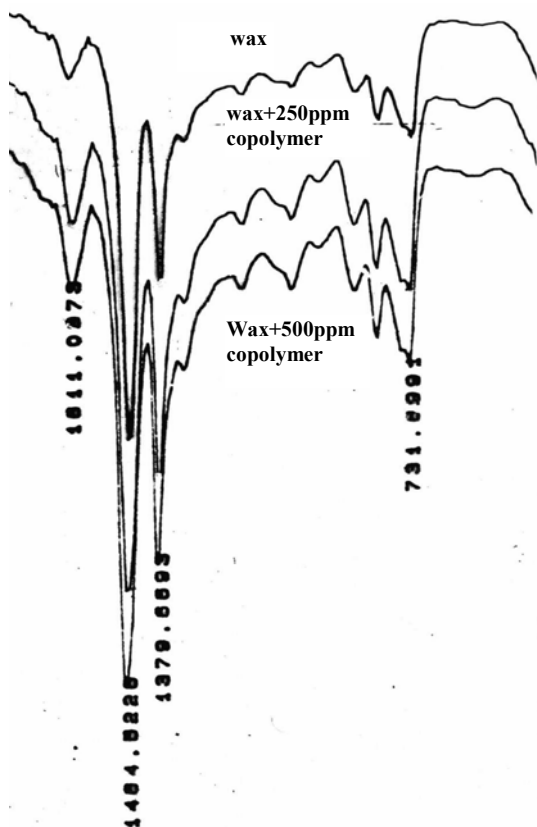
نمونه نفتی	نقطه ریزش پس از افزایش ۲۵۰ ppm کوپلیمر
A	پایین تر از $-18^{\circ}\text{C}$
B	پایین تر از $-18^{\circ}\text{C}$
C	پایین تر از $-18^{\circ}\text{C}$
D	پایین تر از $-18^{\circ}\text{C}$
E	پایین تر از $-18^{\circ}\text{C}$
F	پایین تر از $-18^{\circ}\text{C}$
G	پایین تر از $-18^{\circ}\text{C}$

#### طرز تهیه واکس بهبود یافته

با توجه به اینکه افزایش کوپلیمر اتیلن وینیل استات نقطه ریزش نمونه های موجود را پایین می آورد، در این قسمت اثر افزایش کوپلیمر اتیلن وینیل استات را بر ساختمان کریستالی نمونه واکس بررسی گردیده است. برای انجام این کار مقدار مشخصی از کوپلیمر به مقدار مشخصی از نمونه واکس اضافه گردید. نحوه عمل به صورت زیر می باشد.

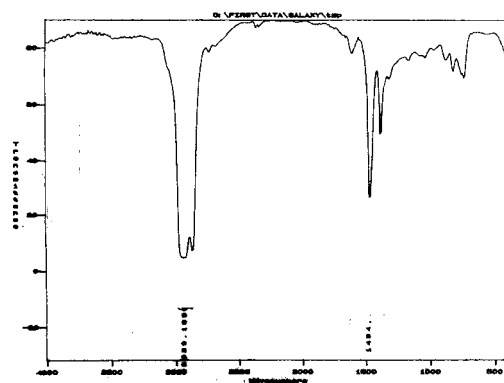
با توجه به اینکه کوپلیمر یاد شده در شرایط عادی بصورت جامد می باشد برای افزایش آن به واکس لازم

(-CH<sub>3</sub>-) و خمشی خارج از صفحه‌ای می‌باشد و مؤید ترکیبات پارافینی می‌باشد [4]. با مقایسه طیف‌های شکل‌های (۴) و (۵) مشخص می‌گردد که افزایش کوپلیمر سبب افزایش در جذب‌ها شده‌است که مؤید این واقعیت است که مولکول‌های کوپلیمر با مولکول‌های واکس کوکریستالیزه شده و سبب شکستن حالت کریستالی شده‌است. بلرزترین تغییرات در جذب‌های فرکانسهای  $1464(\text{cm}^{-1})$  و  $1379(\text{cm}^{-1})$  و  $731(\text{cm}^{-1})$  اتفاق افتاده‌است که نشان می‌دهد مولکول کوپلیمر با مولکول واکس کوکریستالیزه شده و حالت کریستالی واکس و آرایش زنجیر آلیفاتیک را تغییر داده‌است [3]. تغییرات در شکل (۵) نشان داده شده‌است.

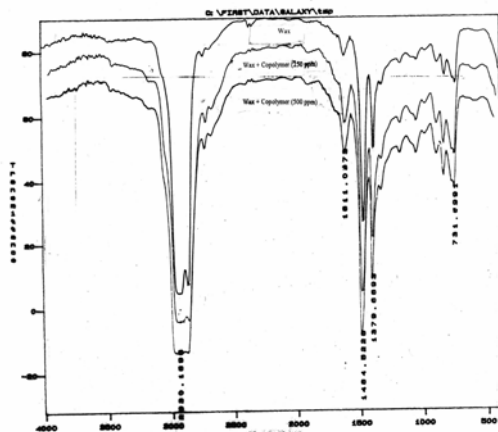


شکل ۵- جذب‌های مربوط به فرکانسهای  $(\text{cm}^{-1})$   $1464$  و  $1379(\text{cm}^{-1})$  و  $731(\text{cm}^{-1})$  قبل و بعد از افزایش کوپلیمر

پس از آماده کردن نمونه‌ها، طیف‌های (IR) آنها تهیه گردید. (IR) مربوط به نمونه واکس در شکل (۳) و (IR) مربوط به نمونه مخلوط واکس و کوپلیمر در شکل (۴) نشان داده شده‌است.



شکل ۳- طیف (IR) نمونه واکس



شکل ۴- طیف (IR) نمونه مخلوط واکس و کوپلیمر

با بررسی طیف حاصل از نمونه واکس مشاهده می‌گردد که جذب‌هایی در فرکانس‌های  $2860(\text{cm}^{-1})$  و  $1464(\text{cm}^{-1})$  و  $1379(\text{cm}^{-1})$  و  $731(\text{cm}^{-1})$  صورت گرفته‌است. این فرکانس‌ها به ترتیب مربوط ارتعاش‌های کششی (H - C) و خمشی ( $-\text{CH}_2-$ ) و خمشی

## نتیجه گیری

۱- افزایش کوپلیمر اتیلن وینیل استات سبب می گردد نقطه ریزش هر هفت نمونه نفتخام به شدت کاهش یابد.

۲- غلظت کوپلیمر افزوده شده به نفت خام تأثیر مستقیم بر کاهش نقطه ریزش نفت خام دارد.

۳- وجود کوپلیمر یاد شده در نمونه واکس سبب می گردد شدت جذب طیف مادون قرمز نمونه حاصل از طیف سنجی مادون قرمز (IR) تغییر یابد. بعبارت دیگر حالت کریستالی واکس تغییر کند.

۴- در مطالعه مکانیسم کاهش نقطه ریزش استفاده از تکنیک طیف سنجی (IR) تکنیک مناسبی می باشد.

## مراجع

1-Gibly G.w. (1983) ,”The use of Ethylen-vinyl-Acetate copolymers as Flou Improves in waxy crude oil ” ,Chemical in the oil industry, special publication , proceedings , Manchester .

2-John S. Manka and Kim L. Ziegler, “ Factors Affecting the Performance of Crude Oil Wax-Control Additives” SPE 67326.

3-Nguyen P.T. and Nguyen T.P.P and Bui Q.K.L. and Phung D.T. and Tong C.S (2001)”Studying the Mechanisms of Crude Oil Pour Point and Viscosity Reductions When Deve loping Chemical Additives Whit the Use of Advanced Analytical Tools” SPE 65024.

۴-پاویا، لمپن، کریز، ترجمه دکتر برهمن موثق (۱۹۸۷)، “نگرشی بر طیف سنجی”، انتشارات علمی و فنی، چاپ