

مطالعه آزمایشگاهی بررسی اثر نرمال هپتان و زایلن روی نقطه ریزش (Pour Point) واکس نمونه‌های متفاوت نفتی

الناز خداپناه*، ساناز پورنقی، سیدعلیرضا طباطبائی نژاد^{\$}

دانشکده مهندسی شیمی - دانشگاه صنعتی سهند - تبریز

* ارائه دهنده ؛ \$ مکاتبه کننده

tabatabaei@sut.ac.ir

چکیده

نفت خام مخلوطی پیچیده از هیدروکربنهای متعلق به خانواده‌های مختلف می‌باشد که می‌تواند شامل پارافینها، آروماتیکها، نفتنها و اولفینها باشد. در عملیات تقطیر نفت خام، برشهای حاصل، از سبک به سنگین شامل برش نفتا، برش بنزین، نفت سفید، نفت گاز و ته‌مانده‌های سنگین است. ترکیبات مختلفی از هیدروکربنها در این برشهای نفتی یافت می‌شود که می‌توان به رزینها، آسفالتها و واکسها و ... اشاره کرد. در این تحقیق اثر افزودنیهای همچون هپتان، زایلن و کوپلیمر روی ریزش نقطه واکس برای پنج نمونه نفتی ایران (ته‌ماند مخازن پالایشگاه و نمونه سرچاهی) مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که افزودنی‌های فوق می‌توانند در جلوگیری از رسوب واکس بسیار مؤثر باشند. این مطالعه بیانگر این موضوع می‌باشد که زایلن نسبت به نرمال هپتان مؤثرتر بوده و با افزودن درصد کمتری از زایلن نقطه ریزش به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی: Pour Point, WAT، واکس، زایلن، هپتان

مقدمه

ترکیبات حلقوی و آروماتیک نیز می‌باشند. واکس زمانی تشکیل می‌شود که دما به زیر دمای تشکیل واکس یا WAT کاهش یابد. به عبارت دیگر، در یک فرآیند با کاهش دما، رسوبات از دمای WAT شروع به تشکیل شدن کرده و در نهایت رسوب می‌کنند. واکس می‌تواند ویسکوزیته نفت را تا نقطه‌ای افزایش دهد که نفت تشکیل gel بدهد و نقطه ریزش آن افزایش یابد. در چنین شرایطی نفت دیگر نمی‌تواند پمپ شود. در تولید

پارافینها هیدروکربنهایی هستند که شامل اتم‌های کربن با ماکزیمم تعداد ممکن اتم‌های هیدروژن می‌باشند. پارافینها شامل بیش از شانزده اتم کربن هستند که بصورت یک زنجیر مستقیم آرایش یافته‌اند و می‌توانند در دمای پایین‌تر از 68°F (18°C) تحت شرایطی جامد شوند. در واقع واکسها مخلوطی از نرمال آلکانهای با زنجیر طولانی هستند که شامل کمی از آلکانهای شاخه‌دار و

و با کاهش دما این رسوبات افزایش خواهند یافت.[4]

راههای جلوگیری از رسوب واکس

روشهای متعددی برای حذف مشکل رسوبات واکسی وجود دارد. [5] این روشها در دو دسته طبقه‌بندی می‌شوند که ذیلاً به آنها اشاره می‌شود:

۱- روشهای خارج کردن رسوبات واکس

اولین دسته شامل روشهای خارج کردن رسوبات واکسی است که می‌تواند به سه روش مکانیکی، حرارتی و شیمیایی صورت بگیرد.

۲- روشهای جلوگیری از تشکیل رسوبات واکس

واکس موجود در نفت خام بر روی نقطه ریزش نفت اثر می‌گذارد. به این ترتیب که محتوای واکس بالاتر دمای ریزش نفت را بالا می‌برد. بنابراین افزودنی استفاده شده برای کاهش نقطه ریزش نفت خام به کار می‌رود و لذا باید بتواند حالت کریستالی واکس را در طی عملیات سرد شدن نفت تغییر دهد، چرا که می‌دانیم برای تشکیل کریستالهای پارافینی، یک هسته پایدار به عنوان مرکز رشد عمل می‌کند و مولکولهای پارافین دیگر به آن می‌پیوندند.

روشهای جلوگیری از تشکیل رسوب واکس می‌تواند توسط بازدارنده‌ها و نیز پراکنده سازها صورت گیرد. یک سری افزودنیها وجود دارند که از سرعت کریستالی شدن پارافینها و در نتیجه تشکیل رسوب واکس می‌کاهند که این عمل را به وسیله پوشش مولکولی واکس انجام

نفت، چنانچه نفت خام در محیطی در هوای سرد از خطوط لوله عبور کند، آلکانهای با جرم مولکولی بالا یا پارافینها تمایل به تشکیل رسوب واکس روی دیواره‌های لوله خواهند داشت، چرا که نقطه ذوب بالایی دارند کریستالهای واکس در دمای WAT شروع به تشکیل می‌نمایند. یعنی اگر سطح در دمای WAT باشد، کریستالهای واکس روی سطح تشکیل خواهند شد. در طی فرآیند کریستالیزاسیون، ساختمان جامد منظمی از یک فاز نامنظم تشکیل می‌گردد. این عمل شامل دو مرحله هسته‌ای شدن و رشد می‌باشد. فرایند رسوب واکس به این ترتیب است که وقتی دما به پایین تر از دمای WAT می‌رسد، انرژی جنبشی مولکولها کاهش می‌یابد. این موضوع سبب می‌شود مولکولها به هم نزدیک شده و بصورت زنجیرهای رشته‌ای کنار هم قرار گیرند. مولکولهای پارافینها مرتباً بهم چسبیده و از هم جدا می‌شوند و به این عمل ادامه می‌دهند تا سرانجام این زنجیرها به اندازه بحرانی رسیده و پایدار شوند. این عملیات هسته‌ای شدن نام دارد که به عنوان مرحله اول فرآیند کریستالیزاسیون در نظر گرفته می‌شود. این دسته‌های منظم پایدار شده و شروع به رشد می‌کنند که به این فرآیند، مکانیسم رشد گفته می‌شود که مرحله دوم فرآیند کریستالیزاسیون می‌باشد. پارامترهایی همچون دما، فشار و ترکیب نفت در رسوب واکس موثرند. در این میان، دما تأثیر زیادتری بر رسوب واکس دارد. به این ترتیب که با افزایش دما رسوبات واکسی کاهش

می‌دهند و آن را از محلول خارج می‌کنند. این افزودنیها می‌توانند پارافین را در حالت مایع نگاه دارند. پلیمرها و کوپلیمرها از جمله مواد شیمیایی اند که از تولید کریستالهای واکس جلوگیری می‌کنند و مانع رشد کریستالها می‌شوند. گروه دوم از مواد شیمیایی، surfactant ها هستند که در حضور آب بوسیله خیس کردن پارافین در خطوط جریان، بهتر عمل می‌کنند.

روش استاندارد اندازه‌گیری نقطه ریزش

از این تست، برای اندازه‌گیری نقطه ریزش مشتقات نفتی استفاده می‌شود. تجهیزات مورد استفاده برای انجام این تست عبارتند از: [6]
الف) دماسنج: حداکثر خطای قابل قبول برای دماسنجهای مورد استفاده $\pm 1^{\circ}\text{C}$ است.

ب) cork: وسیله‌ای است که به عنوان در پوش استفاده شده و دماسنج از میان آن عبور داده می‌شود.

ج) jacket: ظرفی استوانه‌ای از جنس فلز یا شیشه است که دارای کف تخت می‌باشد. ارتفاع آن 15mm و قطر داخلی آن 42-50mm است. Jacket باید در وضعیت کاملاً عمودی درون حمام خنک قرار داده شود، بطوریکه بیشتر از 25mm آن خارج از ظرف نباشد.

د) Disk: دیسک می‌تواند از جنس نمد باشد. این وسیله با ضخامت 6mm در کف jacket قرار می‌گیرد.

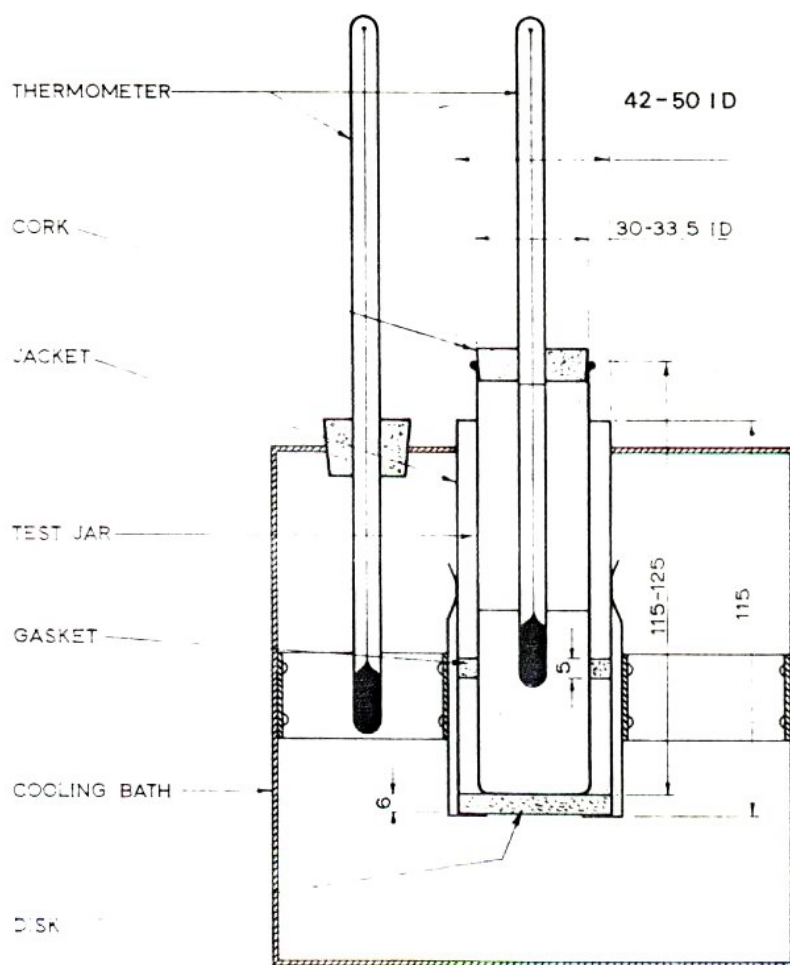
هـ) واشر: برای قرار دادن در اطراف testjar و مایع آن و jacket استفاده می‌شود. واشر ممکن است پلاستیکی، چرمی و یا از مواد دیگری باشد ولی باید به حد کافی برای محکم شدن در اطراف testjar الاستیک و به حد کافی برای حفظ شکلش سفت باشد. هدف از قرار دادن واشر، جلوگیری از تماس testjar با jacket است.

و) حمام: دستگاه اندازه‌گیری نقطه ریزش نفت، از چند حمام ... و 34°C ، 17°C ، 0°C تشکیل شده است. این حمامها باید بدنه محکمی برای عمودی نگه داشتن jacket داشته باشند. دمای مورد نیاز حمامها ممکن است توسط یخچالهایی با دماهای پایین تأمین شود. مخلوطهای فریز شده‌ای نیز برای تهیه دماهای خاصی استفاده می‌شوند.

روش کار به این صورت است که ابتدا باید نمونه نفتی را که می‌خواهیم نقطه ریزش آن را اندازه‌گیری کنیم درون testjar بریزیم، بطوریکه ارتفاع نفت داخل این لوله‌ها، 54 mm- باشد. درب این لوله‌ها را توسط cork که دماسنجی در میان آن تعبیه شده است بسته و محکم می‌کنیم. دماسنج باید طوری در میان cork جای گذاری شود که تقریباً سه میلی متر آن در داخل نفت فرو رفته باشد. این ظرف را درون حمام 46°C قرار می‌دهیم تا دماسنج دمای 46°C را برای نمونه نفتی مورد آزمایش نشان

دهد. دمای 46°C به این علت استاندارد شده است که کریستالهای ریز تمام نمونه‌های نفتی در این دما حل می‌شوند. پس از اینکه دمای نمونه به 46°C رسید، آن را در آب قرار می‌دهیم تا دمای آن به 27°C کاهش یابد. اینکار برای این است که اگر نمونه نفتی 46°C درون حمام اول که 0°C است قرار داده شود، سرعت انتقال حرارت بسیار بالاتر است و لذا فرصت کافی به کریستالها داده نمی‌شود که بتوانند شکل بگیرند، در نتیجه تست درست جواب نخواهد داد. پس از اینکه دمای نمونه در آب سرد به 27°C رسید آن را برداشته، سریع خشک کرده و واشری را تقریباً در فاصله $2/5$ سانتی متری از پایین testjar یا ظرف حاوی نمونه قرار می‌دهیم. ظرف حاوی نمونه درون jacket قرار داده می‌شود. از آنجا که هر گونه حرکت ممکن است باعث از بین رفتن کریستالهایی شود که در نفت در حال شکل گیری هستند، لذا باید دقت کنیم که واشر، ظرف حاوی نمونه و jacket کاملاً خشک باشند تا هر بار که

می‌خواهیم برای انجام تست نمونه را از jacket بیرون آوریم حرکت زیادی ایجاد نشود. شکل ۱ ساختمان شرح داده شده فوق را نشان می‌دهد. وقتی ظرف حاوی نمونه بطور کاملاً عمودی داخل jacket در حمام 0°C قرار داده شد، به ازای هر 3°C کاهش دمای نمونه که از روی دماسنج آن خوانده می‌شود، ظرف نمونه را خیلی آرام بیرون آورده و به آرامی خم می‌کنیم و به محض مشاهده کوچکترین حرکتی در نفت، نمونه را آرام سر جای خود بر می‌گردانیم. دقت کنیم که عمل خارج کردن نمونه و خم کردن آن و گذاشتن دوباره آن در jacket نباید بیشتر از سه ثانیه به طول بینجامد. حرکت اضافی می‌تواند کریستالهایی را که در حال تشکیل شدن هستند، بهم زده و آزمایش را دچار خطا کند. همچنین دقت کنیم که ظرف نمونه را بطور عمودی سر جای خود قرار دهیم. به خصوص وقتی کریستالها در حال شکل گیری‌اند باید مراقب باشیم که ظرف نمونه تکان نخورد.



شکل ۱- دستگاه اندازه گیری نقطه ریزش

نمونه به دلیل کاهش سرعت انتقال حرارت یخ بزند که این جواب درستی نمی باشد. آنرا به حمام 17°C منتقل می کنیم و دوباره به ازای هر 3°C کاهش دما، عملیات فوق را تکرار می کنیم. اگر نمونه را خارج کردیم و حرکتی در نفت در اثر خم کردن مشاهده نشد، ظرف نمونه را بصورت کاملاً افقی درآورده و آنرا به مدت پنج ثانیه به همین حالت نگاه می داریم. اگر حرکتی دیده شد،

به همین ترتیب به ازای هر 3°C ظرف نمونه را آرام بیرون می آوریم و اگر حرکتی در نفت مشاهده شد، آن را بطور عمودی سر جای خود قرار می دهیم. اگر دمای نمونه به 9°C رسید و نفت همچنان حرکت داشته باشد، باید نمونه را سریع و بدون حرکت زیاد به حمام بعدی که 17°C است، منتقل کنیم. چرا که حمام قبلی توانایی لازم برای کاهش دمای نفت را ندارد، لذا سرعت انتقال حرارت کند شده و ممکن است

باید نمونه را مجدداً در جای خود قرار دهیم، ولی اگر پس از پنج ثانیه هم حرکتی دیده نشد آن دما را یادداشت کرده و گزارش می‌کنیم. البته برای گزارش استاندارد نقطه ریزش، این دما را به علاوه سه کرده و به عنوان دمای ریزش نمونه نفتی گزارش می‌کنند.

اگر در حمام 17°C هم دما به 6°C برسد و حرکتی در نفت مشاهده نشود، باید نمونه را به حمام 34°C منتقل کنیم. در این حمام هم تست را تا 24°C ادامه می‌دهیم و در صورت مشاهده حرکت نمونه را به حمام بعدی منتقل می‌کنیم و به همین ترتیب کار را ادامه می‌دهیم. به این ترتیب می‌توان نقطه ریزش نفت را به دست آورد.

شرح دستگاه آزمایش

این دستگاه شامل یک یخچال است و ما مجبوریم یخچالهای با دماهای مختلف را هر بار خودمان تهیه کنیم. برای خنک شدن این یخچال از کلرید کلسیم استفاده می‌شود که کلرید کلسیم توانایی کاهش دما تا 27°C را دارد. ولی اگر از یخ

خشک استفاده کنیم می‌توانیم به دماهای پایین‌تر تا 34°C برسیم. استفاده از الکل خالص، دما را تا 78°C هم پایین می‌برد که به دلیل فرار بودن آن، استفاده از الکل مقرون به صرفه نیست. یخچال دارای صفحه‌ای جهت نمایش دما می‌باشد و اگر چنانچه دمای آن بالا باشد، تقریباً یک روز وقت لازم است تا دمای آن به 27°C برسد. داخل این یخچال پمپی وجود دارد که با باز کردن شیر مربوط به آن، قادر است کلرید کلسیم سرد را به داخل حمام مورد استفاده پمپ کند. حمام مورد استفاده، که در شکل ۲ نشان داده شده است، یک حلبی با گنجایش حدوداً پنج لیتر است که دور تا دور آن توسط یونولیت عایق‌بندی شده است و روی آن در چهار گوشه اطراف چهار سوراخ به قطر $4/7\text{cm}$ برای قرار دادن jacket ها تعبیه شده است. در مرکز ظرف، یک سوراخ برای قرار دادن همزن برقی ایجاد شده است. یک سوراخ هم در گوشه ظرف جهت قرار دادن دماسنج وجود دارد.



شکل ۲- نمایش حمام برای قرار دادن jacket

ظرف می‌ریزیم. اگر دستگاه، دمای 17°C یا 9°C را نشان بدهد، مستقیماً از همین محلول به عنوان یخچال دوم استفاده می‌کنیم، اما اگر دما پایین‌تر باشد، سریع مقداری از این محلول را گرم می‌کنیم و در ظرف می‌ریزیم. همزن را روشن می‌کنیم تا محلول یکنواخت شود. پس از آماده شدن حمام 17°C ، باز روند کار را ادامه می‌دهیم تا نقطه ریزش نمونه نفتی به دست آید.

دقیق این نفتها در دست نیست ولی برای اینکه بتوانیم نقطه ریزش نمونه‌های نفتی و اثر افزودنیهای مختلف را بر آنها تست کنیم، به نمونه‌های فوق مقادیر مشخصی واکس می‌افزاییم تا نقطه ریزش آنها را بالاتر برده و نتایج تست در

مطابق آنچه که در روش کار توضیح داده شد، آزمایشها را انجام می‌دهیم.

اگر نمونه یا نمونه‌هایی به 9°C برسند ولی همچنان حرکت در آنها مشاهده شود، لازم است که حمام را سریع تعویض کرده و دمای آنرا به 17°C برسانیم. برای این منظور، مخلوط آب و یخ موجود در ظرف را سریعاً تخلیه کرده و با باز کردن شیرهای مربوط، محلول کلرید کلسیم را در داخل

اثر افزودنیها بر نمونه‌های نفتی

نمونه‌های نفتی که در اختیار داریم شامل نفت

اهواز، نفت آغاچاری، نفت رگ سفید، نفت کرنج، و نفت پالایشگاه تبریز می‌باشد. آنالیز

حمامهای 0°C و یا 17°C ، حتی الامکان قابل رؤیت باشد. پس در تمام تست‌ها، ابتدا نقطه ریزش این نمونه‌ها را به دست می‌آوریم و بعد مقادیر مشخصی از افزودنی را به این نمونه‌ها اضافه کرده و اثر آن را در نقطه ریزش نفت، ارزیابی می‌کنیم. افزودنی‌های مورد استفاده در طی این سری از آزمایش‌ها شامل کوپلیمر اتیلن وینیل استات، نرمال هپتان و زایلن می‌باشد. این تست‌ها معمولاً از مقادیر کم افزودنی شروع شده و تا گرفتن جواب مورد نظر ادامه یافته‌اند.

اثر کوپلیمر اتیلن وینیل استات

به نمونه‌های نفتی فوق که حاوی ۱۰٪ واکس بوده‌اند، مقدار ۲۵۰ PPM از کوپلیمر اتیلن وینیل استات اضافه کرده و نمونه‌ها را خوب هم زدیم. پس از آماده شدن نمونه‌ها، آنها را به روش همیشگی تست کرده و در روز بعد تست‌ها را تکرار کردیم. هیچ یک از این نمونه‌ها در حمام 0°C و 17°C به حالت جامد درنیامدند. پس نتیجه می‌گیریم که این ماده افزودنی، نقش مؤثری در

کاهش نقطه ریزش همه نمونه‌های نفتی مورد آزمایش داشته است. چرا که تمام این نمونه‌ها در 6°C کاملاً روان به نظر می‌رسیدند. گرچه به دلیل در دست نداشتن یخ خشک، حمام 34°C در اختیار نداشتیم و در نتیجه دمای دقیق نقطه ریزش این نمونه‌ها به دست نیامد، ولی جواب ندادن نمونه‌ها تا 6°C حاکی از تأثیر بسزای کوپلیمر اضافه شده روی نمونه‌های نفتی است.

اثر نرمال هپتان

نفت‌هایی با نقطه ریزش زیر در دست است. از آنجاییکه درصد واکس در این نمونه‌ها را دقیقاً نمی‌دانیم آنها را براساس نقطه ریزششان گزارش می‌کنیم: می‌خواهیم اثر نرمال هپتان بر این نمونه‌های نفتی را آزمایش کنیم. نتایج کلی افزودن نرمال هپتان به نمونه‌های نفتی براساس درصد نرمال هپتان در کل نمونه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- نتایج کلی افزایش درصدهای مختلف نرمال هپتان بر نقطه ریزش نمونه‌های نفتی

نوع نفت	نقطه ریزش نمونه اولیه	۰/۹ %	۲/۶۵ %	۴/۳۵ %	۷/۵۶ %	۱۲ %	۱۴/۷۲ %
کرنج	18°C	18°C	18°C	18°C	15°C	12°C	12°C
پالایشگاه تبریز	15°C	15°C	15°C	12°C	9°C	6°C	6°C
آغاچاری	12°C	12°C	12°C	12°C	12°C	12°C	9°C
رگ سفید	9°C	9°C	6°C	6°C	0°C	$<-6^{\circ}\text{C}$	$<-6^{\circ}\text{C}$
پالایشگاه تبریز	9°C	9°C	9°C	9°C	9°C	6°C	6°C

اثر زایلن

نتایج کلی افزایش زایلن براساس درصد اضافه شده آن نسبت به جرم کل، در جدول ۲ آورده شده است:

جدول ۲- نتایج کلی افزایش درصدهای مختلف زایلن بر نقطه ریزش نمونه‌های نفتی

نوع نفت	نقطه ریزش نمونه اولیه	زایلن ۱ %	زایلن ۴ %	زایلن ۷/۷ %
کرنج	°C۱۵	°C۱۵	°C۱۲	°C۱۲
رگ سفید	°C۱۲	°C۱۲	°C۱۲	°C۹
آغاجاری	°C۱۲	°C۱۲	°C۱۲	°C۹
اهواز	°C۹	°C۹	°C۶	°C۶

نتیجه گیری:

رسوبات پارافینی (واکسها) یک دسته از رسوبات نفتی در مخازن است که در دماهای پایین، می‌تواند با رسوب گذاری در خطوط انتقال نفت و سایر تجهیزات، مشکلات فنی و اقتصادی چشم گیری به بار آورد. لذا اهمیت از بین بردن این رسوبات و به خصوص جلوگیری از تشکیل آنها، بر کسی پوشیده نیست. یک راه جلوگیری از این رسوبات استفاده از افزودنی‌هایی مثل کوپلیمرها و حلالها است که این مواد با مکانیسم خاصی مانع تشکیل کریستالهای واکس می‌شوند و نقطه ریزش نفت را کاهش می‌دهند. تستهای انجام شده در آزمایشگاه نشان داد که برخی افزودنیها اثر چشم گیری در کاهش نقطه ریزش نفت دارند که این حاکی از اثر مثبت این افزودنیها در جلوگیری از تشکیل رسوبات واکسی است. استفاده از این نوع افزودنیها با مقدار مناسب

که توسط تستهای آزمایشگاهی بر روی نمونه‌های نفتی می‌توان به این مقدار پی برد، می‌تواند مشکلات رسوب گذاری در خطوط انتقال و تجهیزات تولید و تصفیه نفت خام را به حداقل برساند و از آسیبهای بزرگ فنی و اقتصادی حاصل از تشکیل این رسوبات جلوگیری کند. در این میان، افزودنی‌هایی که در مقادیر کمتر جوابهای بهتری داده و کاهش موثری در نقطه ریزش نفت ایجاد می‌کنند از اهمیت بالاتری برخوردارند. چرا که علاوه بر کمتر شدن مشکل جدا سازیهای ثانویه، هزینه مواد شیمیایی نیز به حداقل می‌رسد. لذا از میان کوپلیمرها و حلالها می‌توان تستهای مختلفی بر روی نمونه‌های نفتی انجام داده و افزودنیهای مناسب تری را برگزید تا بدین وسیله بتوان راههای مناسبی برای جلوگیری از تشکیل این نوع رسوبات و مشکلات حاصل از تشکیل آنها پیشنهاد کرد.

References:

1. George W. Mushrush, James G. Speight, **Petroleum Products: Instability and Incompatibility**, Taylor and Francis, USA, 1995.
2. Pedersen K.S., P. Skovborg, "Wax Precipitation From North Sea Crude Oils.4.Thermodynamic Modeling", Energy and Fuels 5, 924, 1991.
3. Volle J.L., "Operational Aspects of Wax Deposition From Fluid Discovery to the Cleaning of a Plugged Line", 1996.
4. Mansoori G.A., "Asphaltene, Resin, and Wax Deposition from petroleum Fluids: Mechanisms and Modeling", Chemical Engineering Department, University of Illinois at Chicago, 1996.
5. Yun Hee Jang, Mario Blanco, W.A. Goddard, " Molecular Modeling of Wax Inbibition", California Institute of Technology, Pasadena, 1997.
6. **Annual Book of ASTM Standards**, Volume 05.01, 1993.