

بررسی اثر دما، نوع حلال و مقدار آن در جداسازی و تعیین مقدار آسفالتن برش‌های نفت خام

پژوهش‌نفت

سال هفدهم
شماره ۱-۵۶
صفحه ۱۸-۱۳

رضا اکبری راد*، سیدوحید صمیمی و پرویز سلیمانی

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده پالایش نفت

akbari400@yahoo.com

مقدمه

رسوب آسفالتن در مخازن نفت خام در طی مراحل تولید، لوله‌های انتقال نفت خام و مخازن ذخیره نفت خام یکی از مشکلات مهم صنایع نفت می‌باشد، زیرا منجر به گرفتگی لوله‌ها و بروز مشکلات در منابع ذخیره نفت خام می‌شوند. همچنین برای شناسایی ساختمان مولکولی نفت خام ابتدا باید به کمک حلال‌های مناسب ترکیب آسفالتن را از آن جداسازی کرد و سپس باقی‌مانده را که مالتن نامیده می‌شود با کروماتوگرافی ستونی و حلال‌های شوینده مناسب، ترکیبات مشابه را به صورت گروهی جداسازی کرد. شکل ۱ مراحل مختلف جداسازی اجزای نفت خام را نشان می‌دهد.

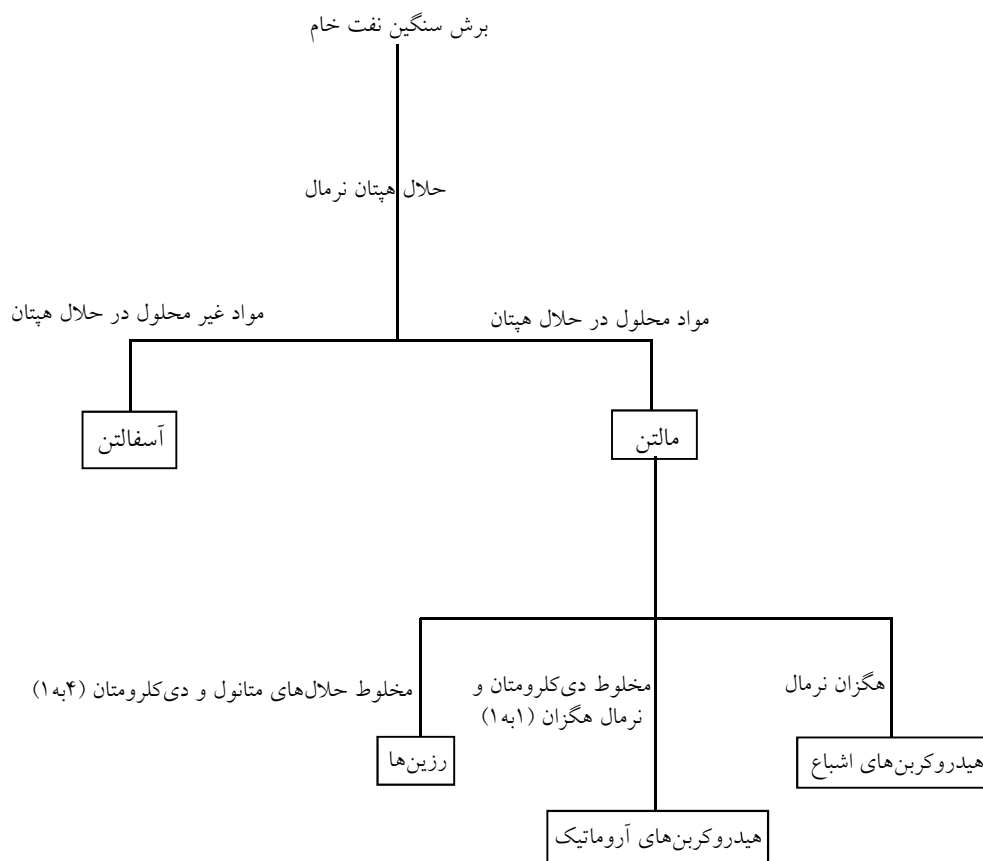
آسفالتن موجود در نفت خام در اغلب فرایندهای پالایشگاهی ایجاد مشکل می‌کند زیرا این ترکیب به دلیل قطبی بودن و سنگینی مولکول‌های آن، خیلی سریع رسوب می‌کند. در فرایندهای صنعتی، آسفالتن را با حلال پروپان مایع که یک روش استاندارد می‌باشد از نفت خام جداسازی می‌کنند.

عوامل فیزیکی و شیمیایی متعددی وجود دارد که در جداسازی آسفالتن با حلال‌های به‌کاربرده شده مؤثر می‌باشند

چکیده

اندازه‌گیری مقدار آسفالتن و بررسی چگونگی رسوب آن در حلال‌های مختلف، در ارزیابی نفت خام قبل از عملیات پالایش و فرایندهای رسوب آسفالتن در مخازن نفت خام از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا بیشترین بخش برش‌های سنگین و باقی‌مانده حاصل از تقطیر نفت خام، ترکیب آسفالتن می‌باشد. در این تحقیق، اثر حلال‌های مختلف پنتان، هگزان و هپتان نرمال در میزان رسوب آسفالتن در دماها و حجم‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. انحراف معیار برای جداسازی آسفالتن از نفت خام با حلال‌های هپتان نرمال، هگزان نرمال و پنتان نرمال در دماهای نقطه جوش و محیط آزمایشگاه تعیین شدند که این مقادیر به ترتیب برابر (۰/۲۵، ۰/۹۹)، (۰/۸۹، ۱) و (۰/۹۲، ۱/۲) می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آسفالتن، نفت سنگین، باقیمانده، حلال، انحراف معیار



شکل ۱- مراحل مختلف جداسازی اجزای برش‌های سنگین نفت خام

برش‌های سنگین نفت خام که دارای نقطه جوش بالای 500°C می‌باشند، مقادیر زیادی آسفالتن دارند به طوری که در بعضی از موارد میزان آن به ۳۷ درصد می‌رسد. مولکول‌های آسفالتن دارای گروه‌های عامل فنلی و کربوکسیلیک و کربونیل بوده و نیز عناصری مانند S، N و O در ساختمان خود دارند و لذا قطبی می‌باشند و در حلال‌هایی که کمی



شکل ۲- ساختمان مولکولی آسفالتن

که اهم این عوامل عبارتند از:

- ۱- طبیعت حلال که بستگی به نوع مولکول‌های حلال دارد.
 - ۲- نسبت حجمی حلال مصرف شده (برحسب میلی لیتر) به مقدار نفت خام برداشته شده (برحسب گرم)
 - ۳- ترکیب نفت خام که بستگی به نوع نفت خام و مولکول‌های موجود در آن دارد.
 - ۴- دمای حلالی که برای عمل رسوب دادن آسفالتن به کار می‌رود.
 - ۵- درجه آروماتیکی مولکول‌های آسفالتن موجود در نفت خام
 - ۶- وزن مولکولی و مولکول‌های آسفالتن نفت خام
 - ۷- ساختمان سه بعدی مولکول‌های آسفالتن (شکل ۲).
- آسفالتن ترکیبی است که وزن مولکولی بالایی (در حدود $50000-10000$ gr/mol) دارد که شامل مقادیر قابل توجهی از عناصر هترواتم مانند عناصر نیتروژن، گوگرد و اکسیژن می‌باشد (شکل ۲).

قهوه‌ای سیاه و یا به رنگ سیاه تیره می‌باشد و یک ترکیب جامد خرد شونده بوده و نقطه ذوب مشخصی نیز ندارد. برای شناسایی نفت خام، جداسازی آسفالتن ضروری می‌باشد.

مواد و دستگاه‌ها

- حلال نرمال پنتان، نرمال هگزان و نرمال هپتان با درجه خلوص ۹۷ درصد از شرکت ریدل
- دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (IR) ساخت شرکت بروکه با شماره سریال IFS-88

شرح آزمایش

بررسی اثر دمای حلال در میزان رسوب آسفالتن

ابتدا مقدار مشخصی از نفت خام (برش 560^+) را وزن کرده و سپس آن را درون یک بالن تقطیر با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر می‌ریزیم و سپس به ازای هر گرم نفت خام، ۴۰ میلی‌لیتر از حلال هگزان نرمال به درون بالن اضافه می‌کنیم. پس از آن یک سیستم سرد کننده (مبرد) را در قسمت بالای بالن قرار می‌دهیم و یک مگنت درون بالن قرار می‌دهیم تا ضمن حرارت دادن، محتویات بالن به خوبی مخلوط شوند.

انجام آزمایش رفلاکس، به مدت ۲ ساعت ادامه دارد و در پایان پس از آن که بالن و محتویات آن خنک شد، مخلوط حلال و رسوب آسفالتن را به کمک کاغذ صافی، صاف می‌کنیم و آسفالتن آن را پس از خشک کردن در آون با دمای 60°C وزن می‌کنیم. البته رسوب روی کاغذ صافی را باید ۳ مرتبه با حلال داغ هگزان نرمال شستشو دهیم، تا رزین‌ها و هیدروکربن‌های اشباع سنگین^۴ باقی‌مانده روی رسوب، شسته شده و به ظرف زیر قیف منتقل شوند. این آزمایش را با حلال پنتان نرمال و هپتان نرمال نیز روی نمونه برش نفت خام 560^+ انجام می‌دهیم. در این مرحله دمای آزمایش، همان نقطه جوش حلال در حال رفلاکس می‌باشد. در ادامه کار، تمام مراحل فوق را در دمای 15°C نیز روی نمونه نفت خام برش 560^+ حل شده در حلال‌های قبلی تکرار می‌کنیم و رسوب‌های این مرحله

قطبی هستند مانند بنزن، تولوئن، دی‌کلرومتان و کلروفرم، محلول هستند. علاوه بر مولکول‌های آسفالتن که قطبی هستند مولکول‌های رزین نیز قطبی‌اند. نسبت اتمی H/C در رزین‌ها حدود $1/2$ تا $1/7$ است ولی این نسبت در مولکول آسفالتن بین $0/9$ تا $1/2$ می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که در مولکول آسفالتن تعداد حلقه‌های آروماتیک به هم چسبیده، بیشتر از رزین‌ها است که بعضی دارای درجه آروماتیستی بالا می‌باشند. وزن مولکولی رزین‌ها کمتر از آسفالتن است و حدود 1000 gr/mol می‌باشند. اسپیت^۱ حلالیت آسفالتن و رزین را در پنتان و هپتان بررسی و مشاهده کرد که آسفالتن در این دو حلال، حل نشده و رسوب می‌کند ولی رزین‌ها حل می‌شوند و رزین نیز در پروپان مایع نامحلول می‌باشد [۱].

لطیف و کالید^۲ نیز آسفالتن نفت‌های خام را با حلال‌های پنتان، هگزان و هپتان نرمال رسوب دادند و اثر دما را در این مورد بررسی کردند [۲].

وازکویز و منصور^۳ نیز برش‌های سنگین نفتی را مورد تجزیه قرار دادند و به کمک حلال‌های نرمال پنتان و نرمال هپتان و نرمال نونان، آسفالتن را از نفت خام جداسازی کردند و درصد مواد محلول و غیرمحلول را محاسبه کردند [۳].

اسپیت همچنین مولکول آسفالتن را براساس نوع حلالی که برای تهیه آن به کار می‌بردند، مورد بررسی قرار داد و در این مورد از مخلوط حلال‌هایی مانند مخلوط تولوئن-پنتان و تولوئن-متانول استفاده کرد و متوجه شد که آسفالتن به دست آمده با این روش دارای درجات متفاوتی از میزان آروماتیستی و مقادیری هترواتم می‌باشد [۴].

آسفالتن موجود در نفت خام باعث بسته شدن منافذ چاه و رسوب کردن در لوله‌های اکتشافی و نقل و انتقال می‌شود، این ترکیب باعث تشکیل امولسیون نفت در آب و آلودگی آب‌ها می‌شود. در اثر حرارت دادن نفت خام، مولکول آن دچار تحول و دگرگونی می‌شود و بیشتر ساختمان آروماتیکی پیدا می‌کند و شاخه‌های جانبی آن که هیدروکربن‌های اشباع شده هستند، کم می‌شوند. آسفالتن در فرایند کراکینگ، تولید کک می‌کند. این ترکیب به رنگ

1. Speight

2. Latif and Khalid

3. Vazquez and Mansori

4. Wax

هر گرم نفت خام، ۶۰ میلی لیتر حلال هگزان نرمال اضافه می کنیم. لازم به یادآوری است که به جای حلال هگزان، می توان پنتان نرمال یا هپتان نرمال یا هر حلال دیگری را اضافه کرد به شرط آن که نوع حلال برای هر سه نمونه ثابت باشد. این آزمایش نیز در دمای ۱۵ °C انجام شد (چون هوای آزمایشگاه در زمستان سرد می باشد دمای ۱۵ °C همان دمای محیط می باشد). نمونه و حلال موجود در بالن با همزن به مدت ۱۰-۸ ساعت به خوبی مخلوط شدند. پس از انجام آزمایش، رسوب آسفالتن را روی کاغذ صافی، صاف کرده و آنرا سه مرتبه با حلال مربوطه می شویم و پس از خشک کردن رسوب در آون (دمای ۶۰ °C) آنرا توزین می کنیم. نتایج حاصل از این آزمایش در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- نتایج حاصل از تغییر حجم حلال به کار رفته در جداسازی آسفالتن از نمونه برش نفت خام +۵۶۰ در دمای ۱۵ °C

درصد آسفالتن به دست آمده	حجم هگزان مصرفی بر حسب میلی لیتر به ازای هر گرم نفت خام مصرف شده
۲۸/۷	۲۰ میلی لیتر
۲۵/۵	۴۰ میلی لیتر
۲۴/۷۴	۶۰ میلی لیتر

طیف IR نمونه آسفالتن به دست آمده با حلال هگزان در شکل ۳ نشان داده شده است.

در ادامه آزمایش ها، دو نمونه از برش های +۵۰۰ و +۴۱۰ نیز با حلال هگزان نرمال در دمای ۱۵ °C و دمای نقطه جوش حلال (رفلاکس) مورد آزمایش قرار گرفتند. مقدار حلال مصرفی به ازای هر گرم نفت خام مصرفی، ۴۰ میلی لیتر می باشد. نتایج به دست آمده از این آزمایش نیز در جدول ۳ درج شده است.

جدول ۳- مقایسه مقادیر رسوب آسفالتن جداسازی شده به وسیله حلال هگزان نرمال در دمای ۱۵ °C و دمای نقطه جوش حلال مصرف شده برای نمونه برش های +۵۰۰ و +۴۱۰

درصد مقدار آسفالتن به دست آمده با حلال هگزان در دمای ۱۵ °C	درصد آسفالتن حاصل از حلال هگزان در دمای نقطه جوش آن	نقطه جوش برش
۲۰/۵	۱۶	۴۱۰+
۲۳/۵	۱۸/۷۲	۵۰۰+

جدول ۱- مقایسه مقادیر آسفالتن جداسازی شده به وسیله حلال های مختلف در دماهای ۱۵ °C و دمای جوش حلال از نمونه برش +۵۶۰ نفت خام

نوع حلال	درصد آسفالتن جداسازی شده در دمای ۱۵ °C	درصد آسفالتن به دست آمده در دمای نقطه جوش حلال مصرف شده
نرمال پنتان	۳۰/۵	۲۷/۴
نرمال هگزان	۲۵/۵	۱۹/۹۵
نرمال هپتان	۱۹/۸۹	۱۴/۵

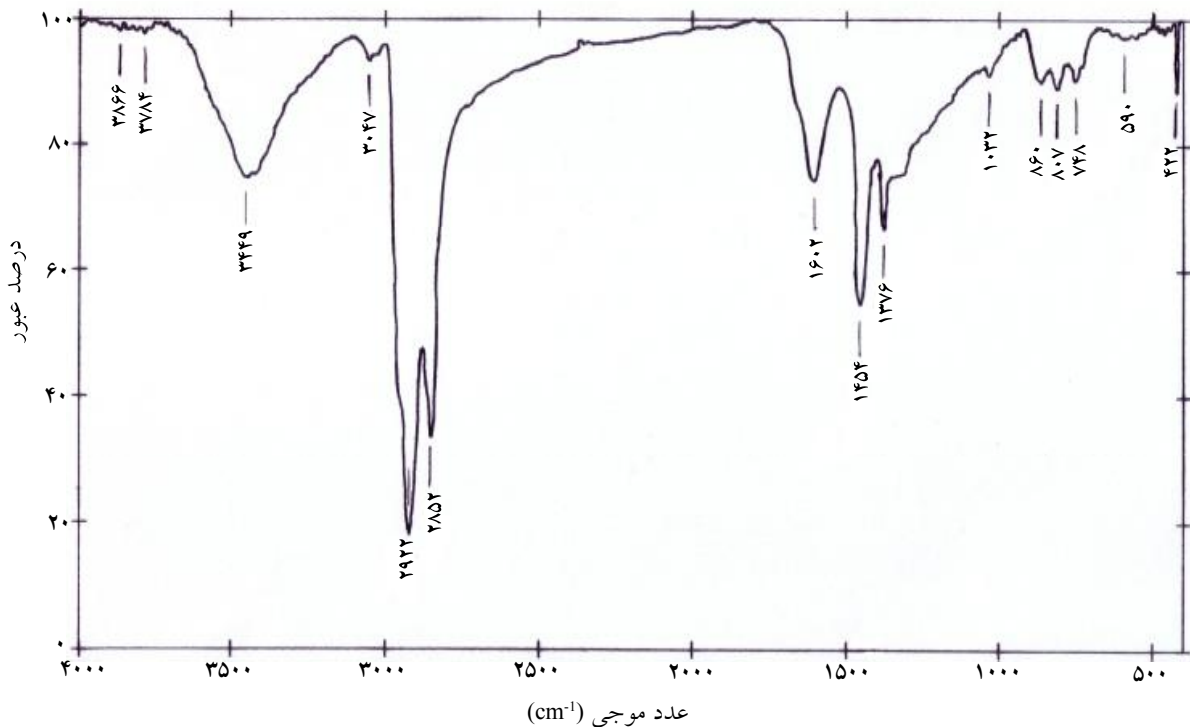
را نیز پس از شستشو با حلال های سرد مربوطه و سپس خشک کردن آن ها در آون، توزین می کنیم. در جدول ۱ نتایج به دست آمده از این آزمایش ها درج شده است.

بررسی اثر نوع حلال روی مقدار آسفالتن

با مشاهده نتایج به دست آمده از آزمایش های مرحله اول به این نتیجه می رسیم که نوع حلال نیز در مقدار رسوب به دست آمده مؤثر است، زیرا اگر نتایج حاصل از رسوب آسفالتن در دمای ۱۵ °C را با توجه به نوع حلال به کار برده شده با هم مقایسه کنیم، مشاهده می شود که هر چه وزن مولکولی حلال سنگین تر باشد، مقدار آسفالتن رسوب کرده کاهش می یابد (جدول ۱). بدین ترتیب مقدار رسوب آسفالتن به دست آمده از پنتان تا هپتان کاهش می یابد.

بررسی اثر مقدار حلال روی مقدار آسفالتن

در سه بالن تقطیر با حجم ۲۵۰ میلی لیتر، به ترتیب مقدار مشخصی از نفت خام برش +۵۶۰ وزن شده را می ریزیم و پس از آن در یکی از بالن ها به ازای هر گرم نفت خام، ۲۰ میلی لیتر از حلال نرمال هگزان و در دیگری به ازای هر گرم نفت خام، ۴۰ میلی لیتر حلال و در سومی به ازای



شکل ۳- طیف IR از نمونه آسفالتن به دست آمده با حلال هگزان نرمال

و در یک بشر می ریزیم و به ازای هر گرم نمونه، ۴۰ میلی لیتر از حلال هپتان نرمال به آن اضافه می کنیم و محلول حاصل را بعد از ۱۲ ساعت صاف می کنیم و رسوب های به دست آمده در دمای محیط آزمایشگاه را توزین می کنیم. جدول ۴، نتایج حاصل از تهیه آسفالتن با روش های فوق را نشان می دهد. در ادامه انجام آزمایش ها، تمام مراحل انجام شده در فوق با حلال هگزان نرمال نیز در دمای نقطه جوش آن و دمای محیط آزمایشگاه انجام شد و نتایج حاصل از آن در جدول ۵ درج شده است.

بررسی تکرارپذیری جداسازی آسفالتن از نفت خام با حلال های مختلف

از یک برش نفت خام با دمای جوش 56.0° ، حدود پنج نمونه با وزن های یکسان تهیه می کنیم و سپس به ازای هر گرم نمونه، ۴۰ میلی لیتر حلال هپتان نرمال در یک فلاکس تقطیر به آن اضافه می کنیم. پس از انجام آزمایش، رسوب های آسفالتن را روی کاغذ صافی جداسازی کرده و پس از خشک کردن، آن ها را توزین می کنیم. در ادامه کار پنج نمونه دیگر از برش 56.0° را با وزن یکسان تهیه کرده

جدول ۴- نتایج حاصل از رسوب گیری آسفالتن با حلال هپتان نرمال با دمای نقطه جوش و دمای محیط آزمایشگاه

تهیه آسفالتن با حلال هپتان نرمال در دمای آزمایشگاه		تهیه آسفالتن با حلال هپتان نرمال در دمای جوش		ردیف
درصد وزن رسوب آسفالتن	وزن نمونه (گرم)	درصد وزن رسوب آسفالتن	وزن نمونه (گرم)	
۲۱/۹	۱/۳۵۳۰	۱۴/۴۴	۱/۳۶۴۷	۱
۲۱/۷۹	۱/۳۵۵۵	۱۴/۳۸	۱/۳۶۵۲	۲
۱۹/۹۰	۱/۳۵۱۴	۱۴/۶۳	۱/۳۶۵۶	۳
۲۰/۴۵	۱/۳۵۵۰	۱۴/۵۰	۱/۳۶۴۰	۴
۲۲/۳۰	۱/۳۳۵۴۰	۱۵	۱/۳۶۷۰	۵

جدول ۵- نتایج حاصل از رسوب‌گیری آسفالتن با حلال هگزان نرمال با دمای نقطه جوش و دمای محیط آزمایشگاه

تهیه آسفالتن با حلال هگزان نرمال در دمای آزمایشگاه		تهیه آسفالتن با هگزان نرمال در دمای جوش		ردیف
وزن نمونه (گرم)	درصد وزن رسوب	وزن نمونه (گرم)	درصد وزن رسوب	
۱/۷۳۹۲	۲۴/۳۷	۱/۳۳۴۲	۲۰/۶۵	۱
۱/۷۳۲۰	۲۴/۲۰	۱/۳۳۵۰	۱۹/۹۵	۲
۱/۷۳۸۰	۲۲/۵	۱/۳۳۳۰	۲۰/۲۵	۳
۱/۷۳۴۵	۲۲/۱۶	۱/۳۳۲۰	۱۹	۴
۱/۷۳۶۰	۲۲/۶۳	۱/۳۳۱۵	۱۸/۵	۵

نتیجه‌گیری

هر گرم نفت خام، باید مشخص باشد تا بتوان از روی مقدار رسوب آسفالتن به دست آمده برش‌های گوناگون نفت خام را مورد بررسی و ارزیابی علمی قرار داد. شکل ۳، طیف IR مولکول آسفالتن را نشان می‌دهد در این طیف، پیک مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک (ناحیه 3047 cm^{-1}) خیلی کوچکتر از پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک که در ناحیه $2922-2852 \text{ cm}^{-1}$ هستند، می‌باشند و این امر نشان می‌دهد که مولکول آسفالتن دارای حلقه‌های آروماتیک به هم چسبیده و متراکم است یعنی درجه آروماتیسیته آن بالا می‌باشد.

مقایسه نتایج جدول‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهد که حلال هپتان در دمای نقطه جوش برای جداسازی آسفالتن از نفت خام نسبت به همین حلال در دمای آزمایشگاه و حلال هگزان در دمای نقطه جوش و دمای آزمایشگاه، تکرارپذیری بهتری دارد. این مقایسه همچنین نشان می‌دهد که حلال‌های به کار برده شده در دمای نقطه جوش با دقت بهتری نسبت به دمای پایین، آسفالتن را جداسازی می‌کنند.

مهمترین نکته‌ای که با انجام این آزمایش‌ها بر روی آسفالتن به دست آمد، نشان می‌دهد که در رسوب‌گیری آسفالتن از نمونه‌های نفت خام، هنگام بررسی وزن رسوب‌های به دست آمده، نوع حلال به کار رفته بایستی مد نظر باشد. از مشاهده نتایج جدول ۳ این موضوع آشکار می‌شود که هرچه حلال مصرف شده برای رسوب‌گیری آسفالتن، دارای مولکول‌های سبک‌تری باشد، مقدار رسوب به دست آمده، بیشتر خواهد بود و از حلال پنتان نرمال تا هپتان به ترتیب مقدار رسوب کاهش می‌یابد.

موضوع دیگری که هنگام رسوب‌گیری باید رعایت شود، نسبت حجم حلال مصرف شده برحسب میلی‌لیتر به‌ازای هر گرم نفت خام است که بایستی در مورد تمام نمونه‌ها ثابت باشد، زیرا هرچه مقدار مصرفی حلال بیشتر باشد مقدار آسفالتن حاصل کمتر می‌شود. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که نوع حلال به کار رفته و دمای آزمایش رسوب‌گیری و مقدار حلال مصرف شده به‌ازای

منابع

- [1] Speight J., "Asphaltenes, Resins and the structure of petroleum oil and Gas", *Science and Technology*, Vol. 59, No. 5, pp. 467-477, 2004.
- [2] Latif A. & Khalid A., "Investigation into asphaltenes in heavy crude oils Fuel", Vol. 60, pp. 1043-1046, 1981.
- [3] Vazquez D. & Mansori G., "Analysis of Heavy Organic Oil", *Depsit. J. Petrol Sci. and Engineering*, Vol. 26, Nos. 1-4, pp. 49-56, 2000.
- [4] Speight J., "studies on Bitumen fractionation information series Alberta Research Council", Endmonton, Alberta, Canada, No. 84, 1981.