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

رضا اکبری راد*، سیدوحید صمیمی و پرویز سلیمانی
پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده پالایش نفت
akbari400@yahoo.com

پژوهش نفت
سال هفدهم
شماره ۱-۵۶
صفحه ۱۸-۱۳

**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 به‌ترتیب برابر (۰/۲۵، ۰/۹۹)، (۰/۸۹، ۱) و (۰/۹۲، ۱/۲) می‌باشد.**

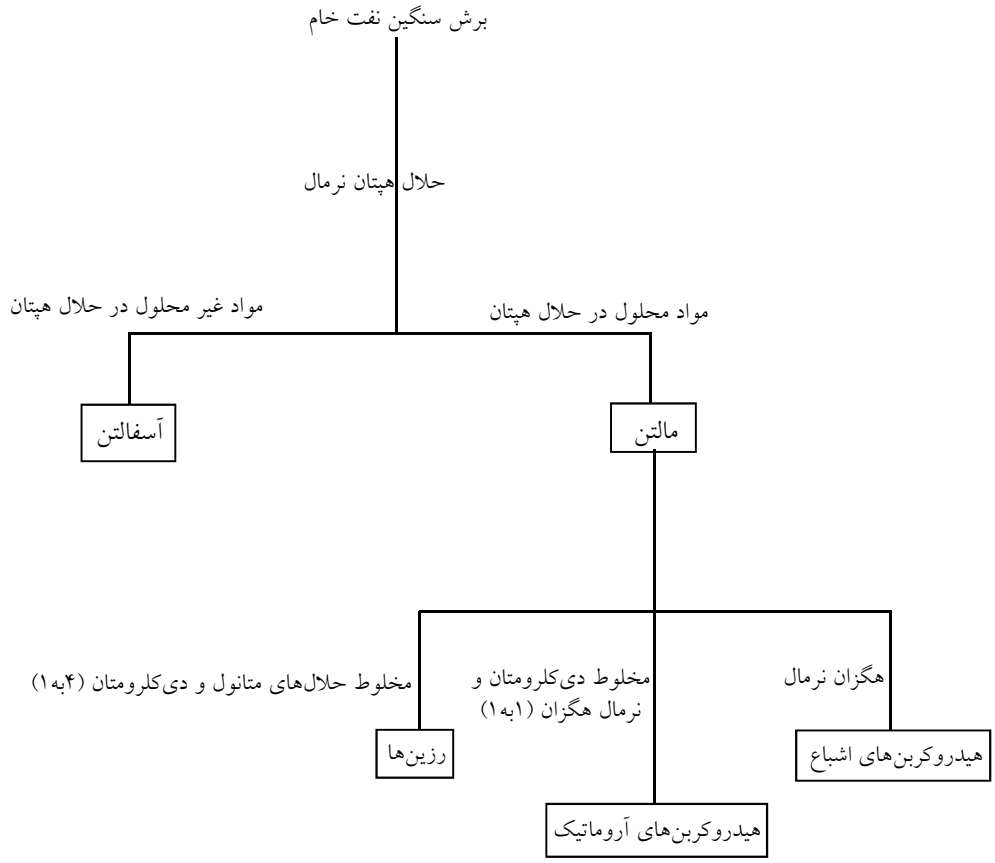
**واژه‌های کلیدی: آسفالتن، نفت سنگین، باقیمانده، حلال، انحراف معیار**

**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 به‌دلیل 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




**شکل ۱**- مراحل مختلف جداسازی اجزای برش‌های سنگین نفت خام

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 به‌کار 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 gr/mol ۵۰۰۰۰–۱۰۰۰) دارد که شامل مقادیر قابل توجهی از عناصر هتروواتم مانند عناصر نیتروژن، گوگرد و اکسیژن می‌باشد (شکل ۲).

برش‌های سنگین نفت خام که دارای نقطه جوش بالای $500\ ^{o}C$ می‌باشند، مقادیر زیادی آسفالتن دارند به‌طوری‌که 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 N، S و O در ساختمان خود دارند و لذا قطبی می‌باشند و در حلال‌هایی که کمی

**شکل ۲**- ساختمان مولکولی آسفالتن

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 ۱/۲ تا ۱/۷ است ولی این نسبت در مولکول آسفالتن بین ۰/۹ تا ۱/۲ 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 gr/mol ۱۰۰۰ می‌باشند.

اسپیت[1] 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[2] 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 منصوری[3] 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 به‌کار 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 به‌دست 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 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 $^{+}$۵۶۰) 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 $^{o}$C ۶۰ وزن می‌کنیم. البته رسوب روی کاغذ صافی را باید ۳ مرتبه با حلال داغ هگزان نرمال شستشو دهیم، تا رزین‌ها و هیدروکربن‌های اشباع سنگین[4] 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 $^{+}$۵۶۰ انجام می‌دهیم. در این مرحله دمای آزمایش، همان نقطه جوش حلال در حال رفلاکس می‌باشد. در ادامه کار، تمام مراحل فوق را در دمای $^{o}$C ۱۵ نیز روی نمونه نفت خام برش $^{+}$۵۶۰، حل شده در حلال‌های قبلی تکرار می‌کنیم و رسوب‌های این مرحله

1. Speight
2. Latif and Khalid
3. Vazquez and Mansori
4. Wax

**جدول۱**- مقایسه مقادیر آسفالتن جداسازی شده به‌وسیله حلال‌های 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 به‌دست 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 حلال‌های سرد مربوطه و سپس خشک کردن آن‌ها در آون، توزین می‌کنیم. در جدول ۱ نتایج به‌دست آمده از این آزمایش‌ها درج شده است.

**بررسی اثر نوع حلال روی مقدار آسفالتن**

با مشاهده نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌های مرحله اول به این نتیجه می‌رسیم که نوع حلال نیز در مقدار رسوب به‌دست آمده مؤثر است، زیرا اگر نتایج حاصل از رسوب آسفالتن در دمای ۱۵ °C را با توجه به نوع حلال به‌کار برده شده با هم مقایسه کنیم، مشاهده می‌شود که هر چه وزن مولکولی حلال سنگین‌تر باشد، مقدار آسفالتن رسوب کرده کاهش می‌یابد (جدول ۱). بدین ترتیب مقدار رسوب آسفالتن به‌دست آمده از پنتان تا هپتان کاهش می‌یابد.

**بررسی اثر مقدار حلال روی مقدار آسفالتن**

در سه بالن تقطیر با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر، به‌ترتیب مقدار مشخصی از نفت خام برش $^{+}$۵۶۰ وزن شده را می‌ریزیم و پس از آن در یکی از بالن‌ها به ازای هر گرم نفت خام، ۲۰ میلی‌لیتر از حلال نرمال هگزان و در دیگری به‌ازای هر گرم نفت خام، ۴۰ میلی‌لیتر حلال و در سومی به‌ازای هر گرم نفت خام، ۶۰ میلی‌لیتر حلال هگزان نرمال اضافه می‌کنیم. لازم به یادآوری است که به جای حلال هگزان، می‌توان 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 می‌باشد دمای ۱۵ °C همان دمای محیط می‌باشد). نمونه و حلال موجود در بالن با هم‌زن به‌مدت 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 می‌شوییم و پس از خشک کردن رسوب در آون (دمای ۶۰ °C) آن‌را توزین می‌کنیم. نتایج حاصل از این آزمایش در جدول ۲ آمده است.

**جدول۲**- نتایج حاصل از تغییر حجم حلال به‌کار رفته در جداسازی آسفالتن از نمونه برش نفت خام $^{+}$۵۶۰ در دمای ۱۵ °C

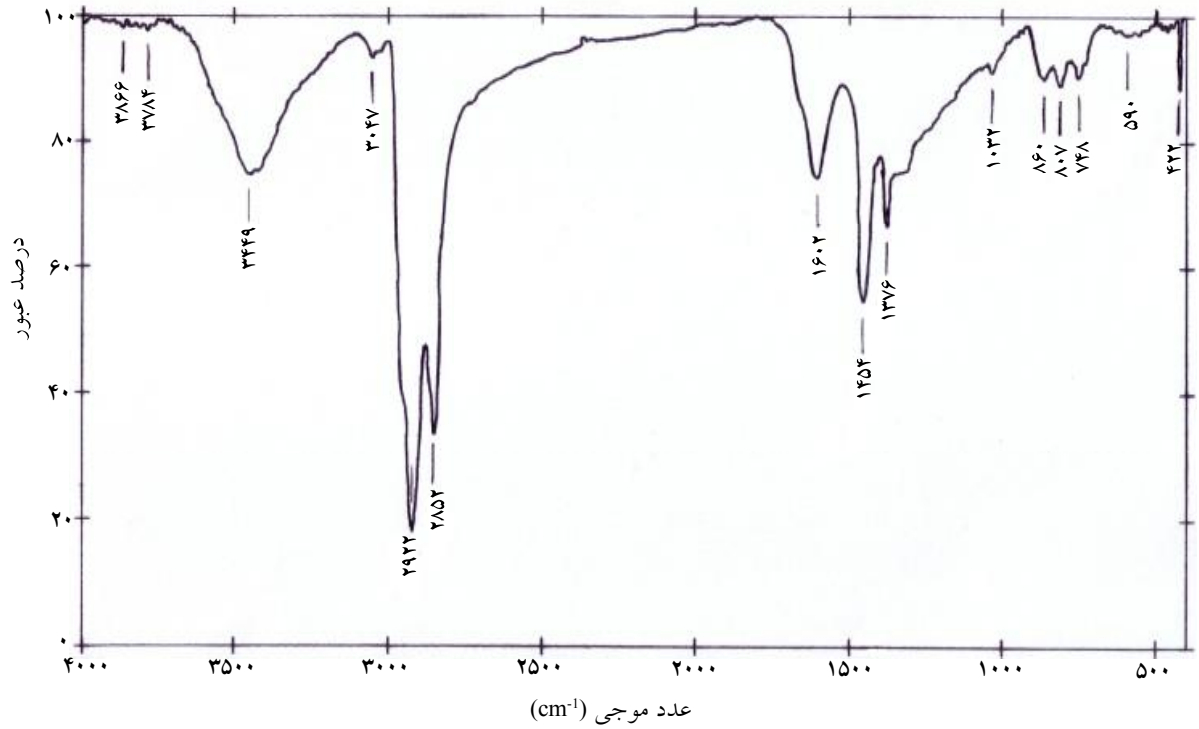
| حجم هگزان مصرفی برحسب میلی‌لیتر به‌ازای هر گرم نفت خام مصرف شده | درصد آسفالتن به‌دست آمده |
|---|---|
| ۲۰ میلی لیتر | ۲۸/۷ |
| ۴۰ میلی لیتر | ۲۵/۵ |
| ۶۰ میلی لیتر | ۲۴/۷۴ |

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

در ادامه آزمایش‌ها، دو نمونه از برش‌های $^{+}$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 به‌ازای هر گرم نفت خام مصرفی، ۴۰ میلی‌لیتر می‌باشد. نتایج به‌دست آمده از این آزمایش نیز در جدول ۳ درج شده است.

**جدول۳**- مقایسه مقادیر رسوب آسفالتن جداسازی شده به‌وسیله حلال هگزان نرمال در دمای ۱۵ °C و دمای نقطه جوش حلال مصرف شده برای نمونه برش‌های $^{+}$۵۰۰ و $^{+}$۴۱۰

| نقطه جوش برش | درصد مقدار آسفالتن به‌دست آمده با حلال هگزان در دمای ۱۵ °C | درصد آسفالتن حاصل از حلال هگزان در دمای نقطه جوش آن |
|---|---|---|
| $^{+}$۴۱۰ | ۲۰/۵ | ۱۶ |
| $^{+}$۵۰۰ | ۲۳/۵ | ۱۸/۷۲ |




**شکل۳**- طیف IR از نمونه آسفالتن به‌دست آمده با حلال هگزان نرمال

**بررسی تکرارپذیری جداسازی آسفالتن از نفت خام با حلال‌های مختلف**

از یک برش نفت خام با دمای جوش $^{+}$۵۶۰، حدود پنج نمونه با وزن‌های یکسان تهیه می‌کنیم و سپس به‌ازای هر گرم نمونه، ۴۰ میلی‌لیتر حلال هپتان نرمال در یک فلاکس تقطیر به آن اضافه می‌کنیم. پس از انجام آزمایش، رسوب‌های آسفالتن را روی کاغذ صافی جداسازی کرده و پس از خشک کردن، آن‌ها را توزین می‌کنیم. در ادامه کار پنج نمونه دیگر از برش $^{+}$۵۶۰ را با وزن یکسان تهیه کرده و در یک بشر می‌ریزیم و به‌ازای هر گرم نمونه، ۴۰ میلی‌لیتر از حلال هپتان نرمال به آن اضافه می‌کنیم و محلول حاصل را بعد از ۱۲ ساعت صاف می‌کنیم و رسوب‌های به‌دست آمده در دمای محیط آزمایشگاه را توزین می‌کنیم. جدول ۴، نتایج حاصل از تهیه آسفالتن با روش‌های فوق را نشان می‌دهد.

در ادامه انجام آزمایش‌ها، 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.

**جدول۴**- نتایج حاصل از رسوب‌گیری آسفالتن با حلال هپتان نرمال با دمای نقطه جوش و دمای محیط آزمایشگاه

| ردیف | تهیه آسفالتن با حلال هپتان نرمال در دمای جوش | | تهیه آسفالتن با حلال هپتان نرمال در دمای آزمایشگاه | |
|---|---|---|---|---|
| | وزن نمونه (گرم) | درصد وزن رسوب آسفالتن | وزن نمونه (گرم) | درصد وزن رسوب آسفالتن |
| ۱ | ۱/۳۶۴۷ | ۱۴/۴۴ | ۱/۳۵۳۰ | ۲۱/۹ |
| ۲ | ۱/۳۶۵۲ | ۱۴/۳۸ | ۱/۳۵۵۵ | ۲۱/۷۹ |
| ۳ | ۱/۳۶۵۶ | ۱۴/۶۳ | ۱/۳۵۱۴ | ۱۹/۹۰ |
| ۴ | ۱/۳۶۴۰ | ۱۴/۵۰ | ۱/۳۵۵۰ | ۲۰/۴۵ |
| ۵ | ۱/۳۶۷۰ | ۱۵ | ۱۳/۳۵۴۰ | ۲۲/۳۰ |

**جدول۵**- نتایج حاصل از رسوب‌گیری آسفالتن با حلال هگزان نرمال با دمای نقطه جوش و دمای محیط آزمایشگاه

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

## نتیجه‌گیری

مهمترین نکته‌ای که با انجام این آزمایش‌ها بر روی آسفالتن به‌دست آمد، نشان می‌دهد که در رسوب‌گیری آسفالتن از نمونه‌های نفت خام، هنگام بررسی وزن رسوب‌های به‌دست آمده، نوع حلال به‌کار 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 به‌دست آمده، بیشتر خواهد بود و از حلال پنتان نرمان تا هپتان به‌ترتیب 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 به‌کار رفته و دمای آزمایش رسوب‌گیری و مقدار حلال مصرف شده به‌ازای هر گرم نفت خام، باید مشخص باشد تا بتوان از روی مقدار رسوب آسفالتن به‌دست 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 $۳۰۴۷\ cm^{-1}$) خیلی کوچکتر از پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک که در ناحیه $۲۹۲۲-۲۸۵۲\ cm^{-1}$ هستند، می‌باشند و این امر نشان می‌دهد که مولکول آسفالتن دارای حلقه‌های آروماتیک به‌هم چسبیده و متراکم است یعنی درجه آروماتیسیتی 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 به‌کار برده شده در دمای نقطه جوش با دقت بهتری نسبت به دمای پایین، آسفالتن را جداسازی می‌کنند.

## 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.