

بررسی اثر افزایش واکس بر روی نقطه ریزش نفت خام و اثر وجود ترکیبات آسفالتینی در واکس

یعقوب منصوری^۱، سیدعلیرضا طباطبائی نژاد^۲

۱- شرکت پالایش نفت تبریز، اداره تحقیق و توسعه

۲- دانشگاه صنعتی سهند تبریز

E-mail: Mansoori52ya@yahoo.com

چکیده

در این کار مقداری از رسوبات نفتی یکی از مخازن ذخیره نفت خام پالایشگاه تبریز تهیه گردید و پس از آنالیز مقدماتی منحنی سرد شدن (Cooling curve) رسوب مخزن (پس از فیلتراسیون اولیه) و واکس بدست آمده از آن بر اساس استاندارد ASTM D87 تهیه گردید و مورد مطالعه قرار گرفت.

در بخش بعدی مقداری واکس از برش واکسی برج تقطیر در خلاء تهیه و اثر افزایش آن با درصدهای مختلف به پنج نمونه نفت خام مختلف مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این کار بررسی اثر ترکیب نفت خام بر روی نقطه ریزش می باشد. چرا که نفت خام های مختلف دارای ترکیب متفاوت بوده و رفتارهای متفاوتی در برابر این افزایش از خود نشان می دهند.

برای اندازه گیری نقطه ریزش از استاندارد ASTM D97 استفاده گردید. بر اساس این استاندارد حمام سرد نیاز است که برای تهیه حمام، به شکل ابتکاری از یک یخچال معمولی و مخلوطهای سردساز استفاده شده است. با استفاده از این دستگاه نقطه ریزش پنج نمونه نفت خام و نقطه ریزش نمونه های نفت خام پس از افزایش واکس اندازه گیری شده است.

کلمات کلیدی: رسوبات مخزن؛ واکس؛ نقطه ریزش

مقدمه

مخلوطهای هیدروکربنی به خصوص نفت خامهای با نقطه ریزش بالا باعث می گردد مشکلات عمده ای در تولید و انتقال و ذخیره سازی آنها بوجود آید. افزایش واکس به نفت خام سبب می گردد محتوای واکس نفت خام بالا رفته و نهایتاً نتیجه به شکل افزایش نقطه

واکس ها اساساً مخلوطهایی از هیدروکربن های بازنجیر طولانی (نرمال پارافین ها) می باشد این ترکیبات در طبیعت بصورت کریستال بوده و در نفت خام در شرایطی کریستالیزه شده و رسوب می کنند. تشکیل رسوب در

ریزش خود را نمایان سازد و مطلب قابل توجه اینست که به علت تفاوت در ترکیب نفت خام این افزایش مختلف می‌باشد. وجود بعضی از مواد سبب افزایش کریستالیزه شدن ترکیبات واکسی شده و برخی کاهش آنرا سبب می‌گردند. بعلاوه حفظ پایداری ترکیب هر نفت خامی با توجه به ترکیب خود رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهد. افزایش واکس به نفت خامی که مواد پارافینی زیاد دارد سبب می‌گردد در دمای بالاتری رسوب مواد پارافینی (واکسی) آغاز گردد و بر عکس وجود مواد آروماتیکی زیاد در نفت خام عکس حالت قبل را سبب می‌گردد. در این کار اثر افزایش واکس به پنج نمونه نفت خام ایران جهت مشاهده اثر ترکیب بر روی نقطه ریزش انجام گرفته‌است. نقطه ریزش نمونه‌ها که با استفاده از حمام سردیکه به شکل ابتکاری تهیه شده‌است، انجام شده‌است.

در این کار با توجه به اینکه ترکیبات آسفالتینی در نرمال هپتان غیر محلول و ترکیبات پارافینی در آن محلول می‌باشند رسوب حاصل از مخزن نفت خام مورد آنالیز مقدماتی قرار گرفته و برای رسوب اولیه و واکس جدا شده منحنی سرد شدن (Cooling curve) بدست آمده و مقایسه گردیده‌است.

اثر ترکیب نفت خام بر رسوب واکس از نفت خام

نقطه شروع رسوب واکس به ترکیب نفت خام وابسته است. دانستن خواص و مشخصات چهار کسر مهم، پارافین‌ها، نفتن‌ها، آروماتیک‌ها و مواد قطبی (رزین‌ها و یا آسفالتن‌ها) بسیار مهم است. نرمال پارافین‌ها مثل ایزوپارافین‌ها قابلیت انعطاف بیشتری دارند و لیکن جامد

کریستالی تشکیل شده از پارافین‌های نرمال پایداتراز جامدهای تشکیل شده از ایزوپارافین‌ها می‌باشند. از طرف دیگر آروماتیک‌ها معروف به حلالهای واکس‌های پارافینی می‌باشند. نفتن‌ها که مشهور به پارافین‌های حلقوی هستند و سبب شکسته شدن هسته‌های واکس تشکیل d یافته، گردیده و در نهایت عمل رشد کریستال‌های واکس را کند می‌کنند. بر خلاف رسوبات آسفالتینی، رزین‌ها اثر مستقیم در رسوب پارافینی ندارند. حضور آسفالتن بسته به غلظت و اندازه و مختصاتش ممکن است بعنوان ممانعت کننده رسوبات پارافینی، از رسوب آن جلوگیری بعمل آورد. [1]

تهیه واکس نمونه

برای بررسی اثر افزایش واکس که جهت بررسی اثر ترکیب نفت خام انجام می‌گرفت، لازم بود که واکس نمونه تهیه گردد. برای اینکار مقداری از برش واکسی برج تقطیر در خلاء پالایشگاه تبریز تهیه گردید. برای اطمینان از اینکه نمونه واکس عاری از ترکیبات آسفالتینی است، مقداری از نمونه واکس تهیه شده در نرمال هپتان حل گردید و از صافی ریزی عبور داده شد. عدم اختلاف در وزن صافی قبل از فیلتر و بعد از فیلتر و خشک کردن نشان داد که نمونه واکس عاری از مواد آسفالتینی است.

با استفاده از استاندارد ASTM D 87 منحنی سرد شدن (Cooling Curve) آن که در شکل (۱) آورده شده است و نقطه ذوب مربوطه بدست آمد.

بودن آن نسبت به حمامهای اتوماتیک و سرعت و دقت
بالا نسبت به مخلوطهای سردساز می‌باشد.

نتایج آزمایش

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

۱- نفت خام ورودی به پالایشگاه تبریز (A)

۲- نفت خام مخلوط اهواز (B)

۳- نفت خام آغاچاری (C)

۴- نفت خام کرنج (D)

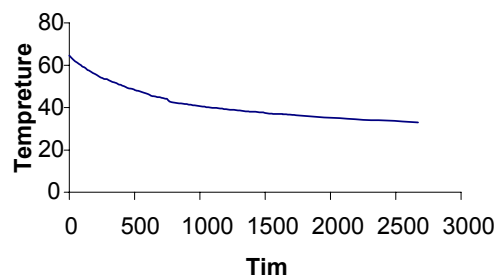
۵- نفت خام رگ سفید (E)

اندازه‌گیری نقطه ریزش نمونه‌های آماده شده اندازه‌گیری
گردید. این نتایج در جدول (۱) آورده شده‌است.

جدول ۱- نقطه ریزش نمونه های نفتی

نفت خام	A	B	C	D	E
نقطه ریزش (°C)	-۳	-۱۵	۰	-۱۸	-۱۵

نقطه ریزش (Pour Point) رابطه مستقیمی با وجود
ترکیبات واکسی در نفت خام دارد به عبارت دیگر هر
چه مقدار این ترکیبات در نفت خام بیشتر باشد نفت خام
نقطه ریزش بالایی خواهد داشت. هر چند وجود
ترکیبات مختلف در نفت خام می‌تواند اثر ترکیبات
واکسی را بر نقطه ریزش تضعیف یا تقویت نماید.



شکل ۱ - منحنی سرد شدن نمونه واکس

از روی این منحنی نقطه ذوب نمونه واکس 49°C
بدست آمد.

تهیه حمام سرد

برای اندازه‌گیری نقطه ریزش بر اساس استاندارد

ASTM D97 نیاز به یک حمام سرد می‌باشد.

حمامهای سرد اتوماتیک بسیار گران قیمت بوده و در

آزمایشگاههای مجهز می‌باشد، از مخلوطهای سردساز

نیز می‌توان استفاده نمود ولی استفاده از آنها سبب

می‌گردد، سرعت پایین آمده و دقت نیز پایین بیاید. در

این کار به شکل ابتکاری از یک یخچال مایع که مجهز

به سیستم گردش مایع می‌باشد استفاده گردیده‌است،

البته از مخلوطهای سردساز جهت سردسازی استفاده شده

است و برای جلوگیری از یخ‌زدگی مایع از مخلوطهای با

نقطه انجماد پایین همچون مخلوط آب و کلرور کلسیم

استفاده گردیده‌است. مزیت استفاده از این حمام ارزان

وجود ترکیبات آسفالتینی و آروماتیکی و پارافینی و غیره میتواند بر نقطه ریزش تأثیر گذار باشد. وجود این ترکیبات به سبب تأثیری که روی هسته تشکیل شده واکس میگذارند رشد هسته واکسی را تسریع و یا کند می کنند که اثر آن مستقیماً در نقطه ریزش نفت خام ظاهر می گردد.

پس از آنکه نقطه ریزش پنج نمونه نفت خام بدست آمد برای بررسی اثر افزایش واکس به ترتیب ۳ و ۶ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی به نفت خامهای نمونه اشاره شده در بالا از نمونه واکسی تهیه شده اضافه گردید. سپس با استفاده از دستگاه اندازه گیری نقطه ریزش، نقاط ریزش نمونه ها بدست آمد، نتایج حاصل در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲- نقطه ریزش نمونه ها قبل و بعد از افزایش ۳ و ۶ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ درصد واکس

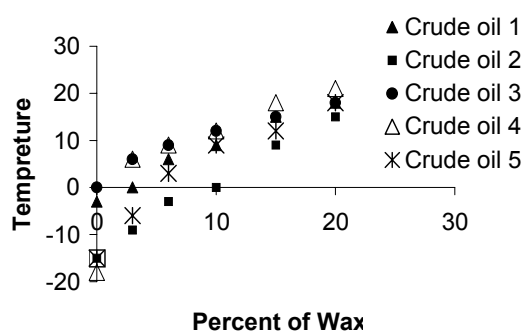
نقطه ریزش (°C)	۰٪	۳٪	۶٪	۱۰٪	۱۵٪	۲۰٪
نفت خام						
A	-۳	۰	۶	۹	۱۵	۱۸
B	-۱۵	-۹	-۴	۰	۹	۱۵
C	۰	۶	۹	۱۲	۱۵	۱۸
D	-۱۸	۶	۹	۱۲	۱۸	۲۱
E	-۱۵	-۶	۳	۹	۱۲	۱۸

همان طوری که ملاحظه می گردد اثر افزایش یک مقدار ثابت از واکس در هر کدام از نمونه های نفتی نتایج

متفاوتی داده است. شدت این اختلاف در افزایش مقادیر کم زیاد است و بتدریج با افزایش این مقدار این اختلاف کمتر می گردد.

علت این رفتار نمونه های نفتی را می توان چنین تفسیر نمود:

با توجه به اینکه هر کدام از این نمونه های نفتی دارای ترکیب های متفاوتی هستند در نتیجه اثر این ترکیبات روی واکس اضافه شده و در نهایت روی نقطه ریزش متفاوت خواهد بود و لذا مشاهده می شود که افزایش ۳ درصد واکس نقطه ریزش نفت خام ۱ °C ۳ و نفت خام ۲ را °C ۶ و نفت خام ۳ را °C ۶ و نفت خام ۴ را °C ۲۴ و نفت خام ۵ را °C ۹ بالا برده است. با توجه به اینکه ترکیب این نفت های خام تغییر نمی کند در نتیجه با افزایش بیشتر واکس اثر ترکیب بر روی واکس اضافه شده و در نهایت بر روی نقطه ریزش کاهش می یابد به طوری که آخرین مرحله از افزایش نقطه ریزش نفت خام ۱ را نسبت به مرحله ماقبل آخر به اندازه °C ۳ و برای نفت خام ۲ به اندازه °C ۶ و برای نفت خام ۳ به اندازه



شکل ۲- مقایسه اثر افزایش واکس به نمونه های

نفت خام

۳°C و برای نفت خام ۴ به اندازه ۳°C و برای نفت خام ۵ به اندازه ۶°C بالا برده است. این تغییرات را بخوبی در نمودار شکل (۲) می توان مشاهده کرد.

غیر آلی (شن و ماسه و خورده فلزات و...) می باشد. پس از توزین و محاسبه آنالیز رسوب مخزن بصورت مندرج در جدول (۳) بدست می آید

آنالیز رسوب مخزن ذخیره نفت خام

در رسوبات نفتی موادی که امکان حضور دارند عبارت از رسوبات پارافینی و رسوبات آسفالتینی و رزینی و مواد جامد غیر آلی (شن و ماسه و فلزات و غیره) می باشد. در این مرحله مقداری از رسوب آماده شده در نرمال هپتان حل شده و مخلوط بدست آمده از صافی نمره ۴۲ (مخصوص فیلتر کردن کریستال های بسیار ریز) عبور داده می شود. مواد جمع شده در پشت صافی مجدداً در نرمال هپتان حل نموده و مرحله قبل تکرار می شود. مواد جمع شده در پشت صافی پس از خشک کردن وزن می شود.

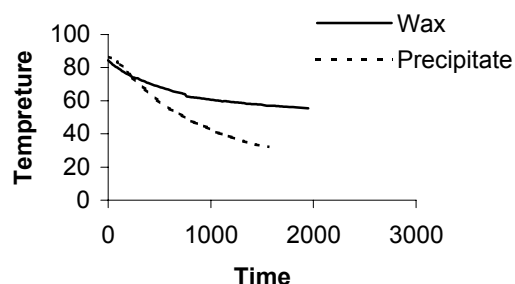
به دلیل اینکه مواد آسفالتینی و رزینی در نرمال هپتان رسوب می کنند و جهت اطمینان از اینکه مواد جمع شده در پشت صافی مواد آسفالتینی و یا رزینی می باشند، این مواد در حلال بنزن حل گردیده و از صافی نمره ۴۲ عبور داده شده و پس از خشک شدن توزین می گردد. بدلیل اینکه مواد آسفالتینی و رزینی در حلال بنزن حل می گردند، لذا مواد جمع شده در پشت صافی مواد جامد

جدول ۳- درصد های مواد موجود در رسوب پالایشگاه تبریز

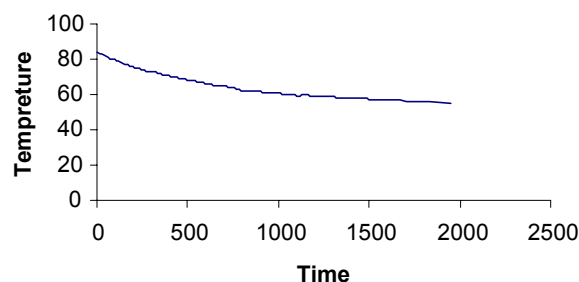
مواد جامد غیر آلی	مواد آسفالتینی و رزینی	مواد پارافینی	
۱۱/۷	۱۰/۵	۷۷/۸	درصد در کل رسوب
—	۱۱/۸۹	۸۸/۱۱	درصد در رسوب آلی

در مرحله بعد واکس حل شده در نرمال هپتان با استفاده از دستگاه تقطیر در خلاء در حالت گردشی (Vacuum Rotary) و سپس سرد کردن، جدا شده و نقطه ذوب ریزشی بر اساس استاندارد ASTM D127 و منحنی سرد شدن (Cooling curve) بر اساس استاندارد ASTM D87 بدست می آید.

نقطه ذوب ریزشی ۶۸°C بدست آمد و منحنی سرد شدن (Cooling curve) در شکل (۳) آورده شده است.



شکل ۵- مقایسه منحنی سرد شدن (Cooling Curve) واکس حاصل از رسوب پالایشگاه و رسوب پالایشگاه



شکل ۳- منحنی سرد شدن (Cooling Curve) واکس حاصل از رسوب مخزن پالایشگاه

همانطوریکه در شکل مشاهده می‌گردد وجود ترکیبات آسفالتین در رسوب واکس سبب گردیده‌است که منحنی سرد شدن به حالت ملایم نرسیده و نتوان نقطه ذوب آنرا تعیین نمود. این پدیده گویای این واقعیت است که وجود ترکیبات آسفالتینی از تشکیل کریستالهای واکس جلوگیری می‌کنند. بعبارت دیگر در صورت بالا بودن محتوای آسفالتین نفت خام نقطه ریزش نفت خام در مقایسه با نفت خام با ترکیب مشابه ولی محتوای آسفالتین کم پایین خواهد بود.

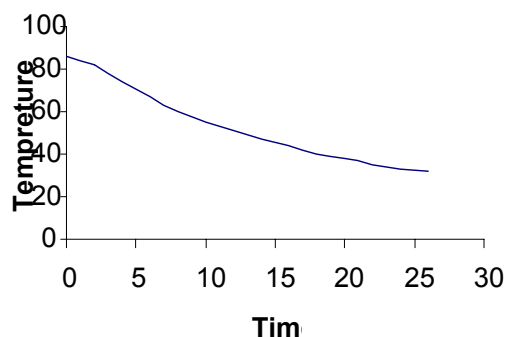
نتیجه‌گیری

۱- افزایش واکس به نفت خام سبب افزایش نقطه ریزش می‌گردد.

۲- با توجه به ترکیب نفت خام مقدار افزایش نقطه ریزش با افزایش مقدار ثابتی از واکس متفاوت می‌باشد.

۳- حمام سرد استفاده شده در این کار نسبت به فریزرهای مجهز ارزان و نسبت حمام سرد حاصل از مخلوطهای سردساز دقیق و سریع می‌باشد.

جهت مشاهده اثر ترکیبات آسفالتینی بر رسوب واکس منحنی سرد شدن (Cooling curve) مخلوط واکس و آسفالتین ترسیم شده‌است. شکل (۴)



شکل ۴- منحنی سرد شدن (Cooling Curve) رسوب مخزن پالایشگاه تبریز

همانطوریکه در شکل (۴) مشاهده می‌گردد شیب منحنی زیاد می‌باشد بعبارت دیگر نمی‌توان نقطه ذوب را بر اساس استاندارد اعلام نمود.

در شکل (۵) منحنی سرد شدن واکس جدا شده و مخلوط واکس و آسفالتین مقایسه شده‌است.

۴-آنالیز رسوب مخزن نفت خام پپالایشگاه تبریز نشان می‌دهد رسوبات آسفالتینی در مخزن ذخیره نیز رسوب می‌کنند.

۵-وجود ترکیبات آسفالتینی در رسوب واکس سبب می‌گردد کرستالیزه شدن واکس در دمای پایین اتفاق بیفتد، عبارت دیگر ترکیبات آسفالتینی سبب کاهش نقطه ریزش می‌گردند.

مراجع

- 1-Ahmad Hammami,SPE,DB Robinson Research Ltd.,Michuel A.Raines, SPE, Amerada Hess Corp.,”*Paraffine Deposition From Crude Oils:Comparison of Labortory Results to Field Data*”, SPE 3877
- 2-Alex Hunt ,”*Uncertainties Remain in Predicting Paraffin Deposition*”, Oil & Gas J.(July 29, 1996) 94,no.31,96.
- 3-Firoozabadi A. and Pan H. (1996) ,”*Pressure and composition effect on wax precipitation :Experimental data and model results*” , SPE 367440 .