

بررسی آزمایشگاهی تأثیر افزودنی‌های پلیمری بر نقطه ریزش دیزل و نفت کوره تولیدی شرکت پالایش نفت اصفهان

محمد رضا احسانی*⁺، سجاد فراز مند

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان

محمد مهدی شادمان

تهران، دانشگاه تربیت مدرس

چکیده: یکی از مشکل‌های صنعت، پدیده ایجاد رسوب‌های واکسی مواد نفتی می‌باشد. یکی از راه‌های جلوگیری از ایجاد رسوب‌های واکسی، استفاده از بازدارنده شیمیایی برای کاهش نقطه ریزش می‌باشد. با وجود مطالعه‌های انجام گرفته، یافتن افزودنی‌هایی که بتواند نقطه ریزش را کاهش دهد و از نظر اقتصادی به صرفه باشد و از نظر شیمیایی و زیست محیطی نیز در سطح بهینه و قابل قبولی باشد، مشکل است. در این مطالعه اثر افزودنی‌های پلیمری صنعتی که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد، بر کاهش دمای نقطه ریزش سه نمونه فرآورده نفتی دیزل سبک، دیزل سنگین و نفت کوره شرکت پالایش نفت اصفهان بررسی شد و افزودنی بهینه با غلظت بهینه انتخاب شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد غلظت ۵۰۰ ppm از هم‌پار اتیلن وینیل استات ۲۸ درصد، موجب کاهش دمای نقطه ریزش دیزل ترکیبی (مخلوط دیزل سبک و سنگین) به میزان ۱۲ درجه سلسیوس می‌شود. هم‌چنین، غلظت ۳۰۰ ppm از هم‌پار اتیلن وینیل استات ۱۹ درصد، دمای نقطه ریزش نفت کوره را ۹ درجه سلسیوس کاهش می‌دهد. بر طبق نتیجه‌های این مطالعه، استفاده از هم‌پار اتیلن وینیل استات با ویژگی‌های معین به جای استفاده از فرآورده‌های پالایشی همچون کروسین و بازدارنده‌های تجاری نقطه ریزش پیشنهاد شده است.

واژه‌های کلیدی: نقطه ریزش؛ هم‌پار اتیلن وینیل استات؛ دیزل؛ نفت کوره؛ واکس.

KEYWORDS: Pour point; Ethylene-vinyl acetate copolymer; Diesel; Fuel oil; Wax.

مقدمه

شاخه دار بوده و در حضور هیدروکربن‌های حلقوی به شکل حلقوی یا آروماتیک در می‌آید که تأثیر به‌سزایی در نقطه ذوب، نقطه جوش آن و حلالیت واکس در نفت خام دارد [۴ - ۲]. تشکیل بلورهای واکس زمانی رخ می‌دهد که دمای نفت خام تا زیر دمای ظهور واکس^(۱) که دمای نقطه ابری شدن^(۲) هم‌گامی

دیزل و نفت کوره از دسته فرآورده‌های سنگین نفتی به دست آمده از برج تقطیر و یکی از پرکاربردترین و مهم‌ترین حامل‌های انرژی در صنعت می‌باشند. این فرآورده‌ها که دارای مقدارهایی از پارافین‌ها و واکس‌ها می‌باشند با کاهش دما شروع به تشکیل بلورهایی می‌نمایند [۳ - ۲]. ساختار ملکول‌های واکس مستقیم یا

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: ehsanimr@cc.iut.ac.ir

(۱) Wax Appearance Temperature (WAT)

(۲) Cloud point

در کنار یک ساختار همانند پلیمر می‌تواند شامل یک بخش ساختاری باشد تا از اضافه شدن واکس بیش‌تر و رشد بلور جلوگیری به عمل آید [۱۷، ۱۶].

برخی از پژوهشگران پدیده بازدارندگی هسته‌زایی و کاهش دمای ریزش در حضور کو پلیمرهای اتیلن وینیل استات را بررسی کرده‌اند نتیجه‌ها نشان داده است که درصد وینیل استات است که مشخص می‌کند پلیمر در کند کردن روند رشد بلور واکس چقدر مؤثر است. افزودن وینیل استات موجب تداخل در فرایند بلوری شدن می‌شود و همچنین پلیمر را قطبی‌تر می‌کند که این امر حلالیت را افزایش خواهد داد. گرچه وینیل استات خیلی زیاد موجب محدود شدن هم‌بلوری شدن^(۵) با واکس می‌شود و بنابراین اثر منفی بر بازدارندگی واکس دارد [۱۸].

طبق مطالعه‌های اخیر پژوهشگران، اثر افزایش هم‌پار متا کریلات و آلکیل بنزن سولفونات‌های تجاری بر نمونه‌های روغنی نیز در برخی پژوهش‌ها مثبت ارزیابی شده است [۱۹]. مهربان و طباطبائی‌نژاد نیز اثر افزودنی‌های افزودنی زایلین، نرمال هپتان، پلیمر متیل متاکریلات و کوپلیمر اتیلن وینیل استات ۱۲ درصد بر روی دمای نقطه ریزش دیزل تولیدی پالایشگاه تبریز را بررسی نمودند. نتیجه‌ها نشان‌دهنده آن است که افزودنی‌های یاد شده در کاهش نقطه ریزش مؤثر می‌باشد. همچنین افزودنی‌های زایلین به‌عنوان حلال و نرمال هپتان به‌عنوان یکی از اجزا نفت خام تأثیر خوبی در کاهش نقطه ریزش ایجاد نمودند [۲۰]. سلیمانی نظر و شفیعیون اثر چند نمونه از بازدارنده‌های تجاری و غیر تجاری بر کنترل رسوب ترکیب‌های واکسی با اندازه گیری دمای ریزش و دمای ابری شدن مخلوط‌های نفتی ارزیابی کردند و قرار گرفتن این بازدارنده‌ها را در دسته‌ی پخش‌کننده‌ها اثبات نمودند [۲۱].

انتخاب ترکیب بازدارنده مناسب با نوع ماده‌ی نفتی، به‌دست آوردن غلظت بهینه، در کاهش دمای تشکیل رسوب واکس نیز از اهمیت خاصی برخوردار است. با استفاده از اندازه‌گیری نقطه ابری شدن و همچنین دمای نقطه ریزش، می‌توان به تأثیرگذاری ترکیب‌های بازدارنده بر تشکیل بلورهای واکس و ایجاد رسوب در مخلوط‌ها پی برد. از آنجایی‌که پیش‌بینی دمای ابری شدن توسط مدل ترمودینامیکی به تقریب غیر ممکن می‌باشد [۲۲]، بنابراین اندازه‌گیری دقیق و آزمایشگاهی دمای نقطه ریزش و نقطه ابری شدن

نامیده می‌شود، افت کند [۶، ۵]. بلورشدن این ملکول‌ها می‌تواند سبب توسعه ساختار منظم جامد واکس شود که نفت خام را به دام می‌اندازد و منجر به ژل شدن و کاهش سیالیت آن می‌شود [۸، ۷، ۴]. نقطه ریزش^(۱) مشتق‌های نفتی نیز یکی از مشخصه‌های اصلی مواد نفتی پایه پارافینی می‌باشد که به تضمین جریان کمک می‌نماید. تشکیل رسوب‌های واکسی در مواد نفتی با نقطه ریزش بالا باعث می‌شود مشکل‌های عمده‌ای در تولید، انتقال، ذخیره سازی این مواد بوجود آید [۹، ۳، ۲].

اگرچه در سال‌های اخیر منابع کمی به موضوع کاهش نقطه ریزش پرداخته اند اما به طور کلی می‌توان گفت پژوهشگران روش‌های حل مشکل رسوب واکس را در دو دسته پیگیری نموده‌اند؛ روش‌های از بین بردن واکس نشست کرده و روش‌های پیشگیری از آن. معمول ترین روش‌ها برای از بین بردن واکس رسوب کرده روش مکانیکی، استفاده از گرما، و از بین بردن شیمیایی با حلال است [۱۳ - ۱۰]. مواد شیمیایی برای جلوگیری از فرایند تشکیل رسوب واکس به طور عمده شامل پراکنده سازهای واکس^(۲)، اصلاح‌کننده‌های بلورهای واکس^(۳) (بازدارنده‌ها) و کاهنده‌های نقطه ریزش^(۴) می‌باشند [۱۴]. پراکنده سازهای واکس هرچند به تنهایی به عنوان یک روش پیشگیرانه، به ندرت در میدان‌های نفتی استفاده می‌شوند، با این حال در مقایسه با سایر روش‌های پیشگیری، نتیجه‌های بهتری نشان داده است. پراکنده سازهای واکس که به‌طور عمده مواد فعال سطحی هستند که به رسوب‌های واکسی اجازه می‌دهند تا با جداره لوله یک پیوند ضعیف تشکیل دهند به گونه‌ای که این پیوندها با جریان آشفته سیال به راحتی شکسته شده و از تجمع آن‌ها در خط‌های جلوگیری به عمل آید. همچنین پراکنده سازهای واکس می‌توانند به بلورهای واکس در حال رشد جذب شده و از تجمع بیش‌تر آن‌ها جلوگیری کنند [۱۶، ۱۵]. بازدارنده‌های واکس و کاهنده‌های نقطه ریزش به طور معمول پلیمرهایی با زنجیره‌های بلند آلکیلی هستند که برای فرایند رشد و بلور شدن واکس مزاحمت ایجاد می‌نمایند. مکانیسم مشخصی برای این گروه از مواد به طور کامل تعریف نشده است، ولی مکانیسم کلی بدین گونه می‌باشد که پلیمرهای بازدارنده واکس که دارای یک ساختار شبیه به ساختار واکس می‌باشند، اجازه پیدا خواهند کرد تا در رشد بلورهای واکس مشارکت کنند.

(۱) Pour Point

(۲) Wax dispersants

(۳) Inhibitors or wax crystal modifiers

(۴) Pour-point depressants (PPDs)

(۵) Co-crystallization

آسفالتین دیزل و نفت کوره مورد بررسی بسیار ناچیز است. ویژگی‌های این سه نمونه نفتی در جدول ۲ نشان داده شده است.

آماده سازی نمونه ها

بازهی غلظت‌های مورد بررسی در این مطالعه، غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۵۰۰۰ ppm وزنی به حجمی از افزودنی در نمونه نفتی می‌باشد. با توجه به این‌که بیش‌تر پلیمرهای مورد استفاده دارای یک زنجیره طولانی با وزن مولکولی بالا هستند، از حلال بسیار قوی زایلن برای انحلال این پلیمرها استفاده شده است. پلیمرهای هم‌پار اتیلن ونیل استات، هم‌پار آلفا اولفین، پلی اتیلن گلیکول با نسبت ۱ گرم جامد به ۲۰ میلی لیتر زایلن استفاده شده است. پلی استایرن به طور مستقیم و محلول پلی اتیلن گلیکول توسط اولئیک اسید (به نسبت ۰/۵ درصد حجمی در نمونه نفتی) برای پایداری، تا غلظت ۱۰۰۰ ppm به نمونه های نفتی افزوده شده است. با توجه به تفاوت بودن میزان حلالیت این پلیمرها، از گرم‌کن همزن مغناطیسی برای تنظیم دما استفاده شد. بنابراین اختلاط پلیمرها در بازه‌ی دمایی ۷۰ تا ۱۱۰ درجه سلسیوس صورت گرفت. سپس محلول پلیمری در غلظت‌های گوناگون به نمونه نفتی اضافه شد.

اندازه‌گیری نقطه ریزش

در این آزمایش از دستگاه خودکار Mini Pour/Cloud Point Tester مدل MPC-602 ساخت شرکت TANAKA ژاپن، برای اندازه‌گیری دمای نقطه ریزش و دمای نقطه ابری شدن نمونه‌های نفتی استفاده شده است. این دستگاه با استفاده از نمونه‌های کوچک‌تر، در زمان کوتاه‌تر و البته با دقت بیش‌تر نسبت به دستگاه‌های سنتی و دستی عمل می‌نماید. در این دستگاه، دمای نقطه ریزش نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D6749 و دمای نقطه ابری شدن طبق استاندارد ASTM D7683 اندازه‌گیری می‌شوند. در این دستگاه دمای ابری شدن در زمان‌هایی که درجه دمایی مضرری از ۱ درجه سلسیوس می‌باشد و دمای نقطه ریزش در زمان‌هایی که درجه گرمای مضرری از ۱، ۲، ۳ درجه سلسیوس می‌باشد، می‌تواند گزارش شود. در این پژوهش دمای ریزش به صورت مضرری‌هایی از سه درجه سلسیوس گزارش شده است تا با دمای ریزش خوانده شده توسط روش‌های دستی قابل مقایسه کردن باشد. پس از برداشت ۴/۵ میلی لیتر

به منظور بررسی مشکل‌های احتمالی تشکیل واکس و افزودنی مناسب از اهمیت ویژه ای برخوردار است. بیش‌تر پژوهشگران به بررسی کاهش نقطه ریزش نفت خام‌های گوناگون پرداخته‌اند و بیش‌تر افزودنی‌های مورد استفاده در مطالعه‌های پیشین، از خلوص بالایی برخوردار بوده است که باید برای کاربردهای صنعتی به صرفه اقتصادی آن توجه نمود.

در بیش‌تر مطالعه‌های انجام شده، پژوهشگران به بررسی اثر افزودنی‌های پلیمری بر روی نفت های خام یا مخلوط آن‌ها پرداخته‌اند که در بالا به آن‌ها پرداخته شد. در منابع موارد کمی یافت می‌شود که به کاهش نقطه ریزش دیزل سبک و نفت کوره پرداخته شده باشد. این امر از این جهت چشمگیر است که بیش‌تر نفت های خام ایران از نوع پارافینی است و مشکل‌های به‌وجود آمده به دلیل حضور واکس نه تنها نفت خام، بلکه فرآورده‌های به دست آمده از آن را نیز در بر می‌گیرد که حل این مشکل برای فرآورده‌های سنگین و نیمه سنگین نفت خام؛ از جمله دیزل و نفت کوره ضرورت بیش‌تری دارد. در این مطالعه برای نخستین بار تأثیر افزودنی‌های پلیمری صنعتی بر دمای نقطه‌ریزش سه نمونه نفتی دیزل سبک، دیزل سنگین و نفت کوره شرکت پالایش نفت اصفهان در غلظت‌های گوناگون بررسی شده و کارایی افزودنی‌های گوناگون با یکدیگر مقایسه شده است. همچنین پس از تعیین غلظت بهینه از افزودنی مناسب، اثر آن بر روی سایر ویژگی‌های مهم دیزل نهایی (از جمله شاخص ستان^(۱)، دمای نقطه اشتعال) و ویسکوزیته نفت کوره (پارامتر مهم در ارزیابی نفت کوره) مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

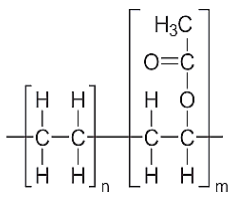
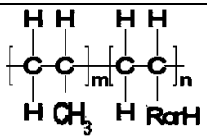
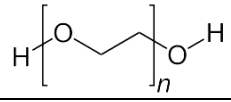
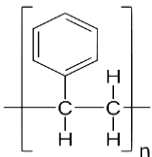
مواد

پلیمرهای استفاده شده شامل هم‌پار اتیلن ونیل استات، هم‌پار آلفا - اولفین، پلی اتیلن گلیکول گرید ۶۰۰۰ و پلی استایرن می‌باشند. ساختار شیمیایی این افزودنی‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

نمونه‌های نفتی استفاده شده شامل دیزل سبک و سنگین واحد تقطیر، نفت کوره سبک تولیدی و دیزل ترکیبی شرکت پالایش نفت اصفهان می‌باشد. شایان گفتن است که اگرچه میزان واکس و آسفالتین یکی از موردهای مهم که بر رفتار رئولوژیکی برش‌های نفت خام موثر است، اما میزان واکس و

(۱) Cetane Index

جدول ۱- ساختار شیمیایی افزودنی‌های مورد استفاده.

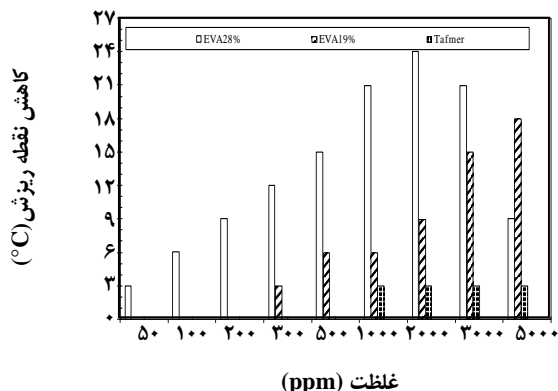
ساختار	ویژگی‌ها	فرمول شیمیایی	نام تجاری	مواد مورد استفاده
پلیمرها				
	جرم مولکولی متوسط: 10×10^4 چگالی: $0.94 \frac{g}{cm^3}$	$(C_2H_4)_n(C_4H_6O_2)_m$	EVA 1316	هم‌پار اتیلن - ونیل استات ۱۹ درصد ^(۱)
	جرم مولکولی متوسط: 14×10^4 چگالی: $0.946 \frac{g}{cm^3}$		EVA 1528	هم‌پار اتیلن - ونیل استات ۲۸ درصد
	دمای ذوب: $55^\circ C$ چگالی: $0.87 \frac{g}{cm^3}$	$(RC_2H_3)_n(C_3H_6)_m$	TAFMER D740	هم‌پار آلفا - اولفین
	جرم مولکولی متوسط: ۵۴۰۰ دمای ذوب: $60-55^\circ C$	$H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$	PEG 6000	پلی اتیلن گلیکول
	دمای انتقال شیشه: $100^\circ C$ چگالی: $0.16 \frac{g}{cm^3}$	$(C_8H_8)_n$	EPS	پلی استایرن

(۱) محتوی ونیل استات برابر ۱۹ درصد می‌باشد.

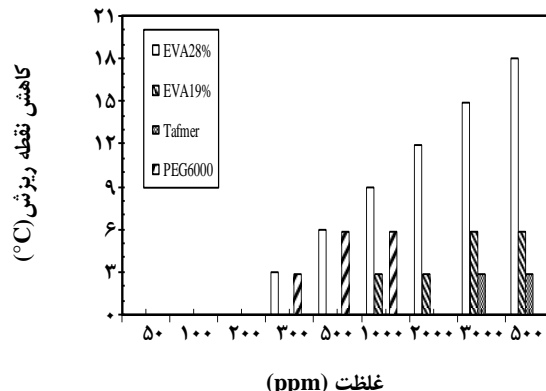
جدول ۲- ویژگی‌های نمونه‌های نفتی مورد استفاده (دماها بر حسب $^\circ C$).

نفت کوره	دیزل ترکیبی	دیزل سنگین	دیزل سبک	ویژگی‌های
--	۲۲۰	۲۱۹	۲۱۷	دمای جوش اولیه ^(۱)
-	۳۰۶	۳۱۸	۲۹۸	دمای ۵۰٪ حجمی کندانس شده
-	۳۸۱	۳۸۲	۳۷۰	دمای جوش نهایی ^(۲)
۹	۰	۳	-۳	دمای نقطه ریزش
-	۴	۸	۲	دمای نقطه ابری شدن
-	۱۰۴	۱۰۸	۱۰۲	دمای نقطه اشتعال
-	۰/۸۶۰۸	۰/۸۷۲۰	۰/۸۵۲۰	چگالی در دمای $15^\circ C$ (g/cm^3)
-	۵۰/۵	-	-	شاخص ستان
۳۸۰	۴/۰۹۶۲	۴/۲۰۱۹	۳/۸۳۱۲	گرانروی در دمای $50^\circ C$ (C.St)
۶/۵	-	-	-	کربن باقیمانده (درصد وزنی)

(۱) Initial Boiling Point (IBP), (۲) Final Boiling Point (FBP)



شکل ۲- منحنی میزان کاهش دمای نقطه ریزش دیزل سنگین در اثر تغییر غلظت انواع افزودنی.



شکل ۱- منحنی میزان کاهش دمای نقطه ریزش دیزل سبک در اثر تغییر غلظت انواع افزودنی.

Open Cup Tester و Pensky-Martens مطابق با استانداردهای ASTM D92-93 استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

در این بخش به مقایسه عملکرد انواع افزودنی‌ها با یکدیگر پرداخته می‌شود. همچنین تأثیرپذیری انواع مواد نفتی دیزل سبک، دیزل سنگین و نفت کوره از یک افزودنی خاص بررسی می‌شود.

دیزل سبک

شکل ۱ تأثیر انواع مواد افزودنی به دیزل سبک بر میزان کاهش دمای نقطه ریزش آن، در غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد. شکل ۱ نشان می‌دهد که بیش‌ترین میزان کاهش در دمای ریزش دیزل سبک در غلظت ۵۰۰۰ ppm از هم‌پار اتیلن وینیل استات ۲۸٪ و به میزان ۱۸°C اتفاق می‌افتد که در همین غلظت دمای ریزش با استفاده از هم‌پار دیگر تنها ۶°C کاهش می‌یابد. این نتیجه می‌تواند بیانگر تأثیر درصد وینیل استات موجود در این هم‌پار باشد که در مقادیرهای بیش‌تر از ۱۹٪ و نزدیک به ۲۸٪، در ایجاد جلوگیری از تشکیل بلورهای واکسی موجود در دیزل سبک بهتر عمل نموده است. سرانجام و مطابق با شکل ۱ می‌توان هم‌پار اتیلن وینیل استات ۲۸٪ را مؤثرترین افزودنی به کار رفته در کاهش دمای ریزش دیزل سبک معرفی نمود.

دیزل سنگین

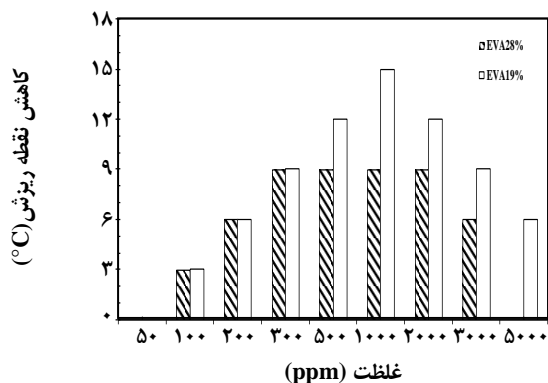
شکل ۲ تأثیر انواع افزودنی به کار رفته در دیزل سنگین بر میزان کاهش دمای نقطه ریزش، در غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد.

از نمونه نفتی مورد نظر با استفاده از ظرف‌های ویژه دستگاه و انجام تنظیم‌های اولیه بر روی آن (همچون تعیین نوع نمونه نفتی و مضرب دمایی مورد نظر برای گزارش دمای نقطه ریزش) دستگاه راه‌اندازی و سرانجام اعداد گزارش شده خوانده می‌شود. توجه شود که دمای نقطه ریزش اندازه‌گیری شده برای هر نمونه و هر غلظت سه بار تکرار شد که در تمام موارد تکرار پذیری خوب و بیش‌تر نتیجه‌ها یکسان به دست آمد. نتیجه‌ها در ادامه به صورت شکل ارائه شده است، همچنین اثر حلال‌ها بر نقطه ریزش لحاظ شده است.

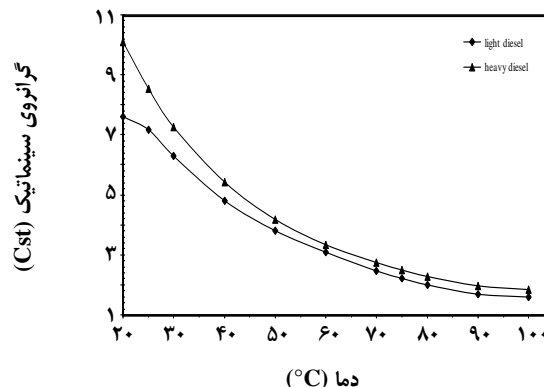
اندازه‌گیری گرانروی، شاخص ستان، نقطه اشتعال

در این مطالعه پس از انتخاب افزودنی بهینه، ویژگی‌هایی مانند گرانروی، شاخص ستان، نقطه اشتعال و رنگ مخلوط دیزل ترکیبی و ویسکوزیته نفت کوره اندازه‌گیری شده است. دیزل ترکیبی، مخلوطی از دیزل سبک و دیزل سنگین و بدون هرگونه افزودنی به منظور کاهش دمای نقطه ریزش می‌باشد.

برای اندازه‌گیری گرانروی دیزل، دستگاه خودکار SVM 3000/G2 مورد استفاده قرار گرفت. در این دستگاه گرانروی سینماتیکی و دینامیکی دیزل بر طبق استاندارد ASTM D7042 و در دمای مورد نظر اندازه‌گیری و گزارش می‌شود. همچنین برای اندازه‌گیری گرانروی نفت کوره از لوله‌های شیشه‌ای موین و استاندارد ASTM D445 استفاده می‌شود، که در این روش با اندازه‌گیری زمان لازم برای عبور حجم معینی از یک مایع در اثر نیروی ثقل و در درجه گرمای ثابت و با در نظر گرفتن عامل مناسب، مقدار گرانروی به دست می‌آید. برای اندازه‌گیری شاخص ستان از روش ASTM D976 استفاده شد. همچنین برای اندازه‌گیری دمای نقطه اشتعال از دو دستگاه Cleveland



شکل ۴- منحنی میزان کاهش دمای نقطه ریزش نفت کوره در اثر تغییر غلظت انواع افزودنی.



شکل ۳- تغییر گرانی دو نمونه دیزل سبک و سنگین با دما.

اختلاف گرانی مربوط به اختلاف مقادیر واکس دو نمونه می‌باشد. در نتیجه مطابق انتظار افزودنی‌های مورد مطالعه بر روی دمای نقطه ریزش دیزل سنگین اثر بیش‌تری نسبت به دیزل سبک دارد.

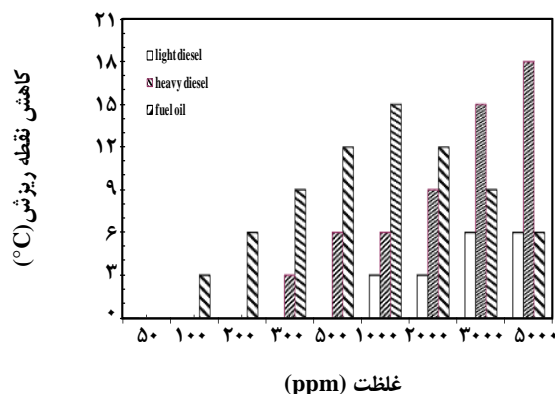
نفت کوره

شکل ۴ تاثیر انواع مواد افزوده شده به نفت کوره بر میزان کاهش دمای نقطه ریزش را نشان می‌دهد. در این شکل، نتیجه متفاوت از دو حالت پیش می‌باشد، به گونه‌ای که تأثیر درصد وینیل استات موجود در این هم‌پار بر خلاف دو حالت پیشین در مقادیر کم‌تر از ۲۸٪ و نزدیک به ۱۹٪، در ایجاد جلوگیری از تشکیل بلورهای واکسی، بهتر عمل نموده است. سرانجام و مطابق با شکل می‌توان هم‌پار اتیلن وینیل استات با وینیل استات ۱۹٪ را مؤثرترین افزودنی به کار رفته در کاهش دمای ریزش نفت کوره معرفی نمود.

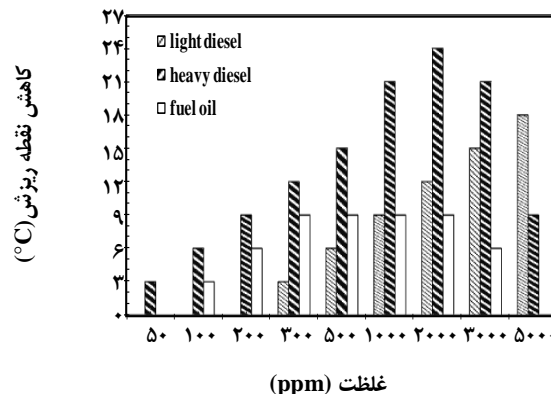
توجه شود که در تمامی مواد و غلظت‌ها دمای نقطه ابری شدن اندازه‌گیری شد و دیده شد که روند تغییرهای دمای نقطه ابری شدن همواره مستقل از تغییرها دمای ریزش عمل می‌کند. دمای ابری شدن در اثر تغییرهای غلظت افزودنی‌های به کار رفته در این پژوهش تغییرهای چندانی نداشت و تنها اثر حلال زایلین در پلیمرهای به کار رفته بر کاهش چند درجه‌ای دمای ابری شدن قابل دیدن بود. همچنین در مواردی نظیر هم‌پار اتیلن وینیل استات، افزودنی به کار رفته در نمونه نفتی هرچند در غلظت‌های پایین در دمای ابری شدن تغییری ایجاد نکرده، ولی در غلظت‌های بالاتر افزایش چند درجه‌ای این دما را موجب شده است.

تفاوت عمده‌ی این شکل ۲ با شکل ۱ در رفتار پلیمر تافر می‌باشد که در غلظت پایین‌تری، اثرهای آن بر دمای ریزش نمایان گشته است. هرچند این اثرها همچون پیش، از ۳ °C تجاوز نکرده است. و اما بیش‌ترین میزان کاهش در دمای ریزش دیزل سنگین در غلظت ۲۰۰۰ ppm از هم‌پار اتیلن وینیل استات ۲۸٪ و به میزان ۲۴ °C اتفاق می‌افتد که این میزان برای گرید با وینیل استات ۱۹٪، ۹ °C می‌باشد. این نتیجه می‌تواند بیانگر تأثیر درصد وینیل استات موجود در این هم‌پار نیز باشد که در مقادیر نزدیک به ۲۸٪، در ایجاد جلوگیری از تشکیل بلورهای واکسی موجود در دیزل سنگین بهتر عمل نموده است. توجه شود که با افزایش غلظت این دو هم‌پار پاسخی متفاوت در کاهش دمای ریزش دیزل سنگین را خواهیم دید به گونه‌ای که در غلظت ۵۰۰۰ ppm از هم‌پار با درصد وینیل استات ۱۹٪ شاهد کاهش بیش‌تری در دمای ریزش و به میزان ۱۸ °C می‌باشیم در حالی که برای گرید دیگر با وینیل استات ۲۸٪، این میزان به ۹ °C کاهش یافته است. سرانجام و مطابق با شکل ۲ می‌توان همچنان هم‌پار اتیلن وینیل استات ۲۸٪ را مؤثرترین افزودنی به کار رفته در کاهش دمای ریزش دیزل سنگین معرفی نمود. همچنین توجه شود که محلول پلی اتیلن گلاکول در دیزل سنگین پایدار نشده و به همین دلیل مورد آزمایش قرار نگرفته است. همچنین مؤثر نبودن افزودنی پلی استایرن در کاهش دمای ریزش دیزل سنگین از دیگر نتیجه‌ها می‌باشد.

شکل ۳ تأثیر دما بر گرانی دیزل سبک و سنگین را نشان می‌دهد. مطابق با این شکل، با افزایش دما اختلاف گرانی دو نمونه کاهش می‌یابد. این رفتار نشان می‌دهد در دماهای پایین‌تر



شکل ۶ - منحنی میزان کاهش دمای نقطه ریزش در اثر تغییر غلظت هم‌پار اتیلن ونیل استات ۱۹٪.



شکل ۵ - منحنی میزان کاهش دمای نقطه ریزش در اثر تغییر غلظت هم‌پار اتیلن ونیل استات ۲۸٪.

شباهت ساختار هم‌پار استفاده شده با مولکول‌های واکس موجود در دیزل سنگین، هم‌پار توانسته در بلورهای در حال تشکیل مشارکت کرده و به دلیل وجود سر قطبی وینیل استات از رشد بیش‌تر آن جلوگیری به عمل آورده است.

باتوجه شکل ۶ می‌توان میزان تأثیرهای هم‌پار اتیلن ونیل استات ۱۹٪ را دید. با مقایسه میزان اثرپذیری این سه ماده می‌توان به این نکته‌های زیر رسید:

- بیش‌ترین میزان کاهش دمای ریزش برای دیزل سنگین و در غلظت ۵۰۰۰ ppm روی داده است در حالی که در این غلظت برای دیزل سبک و نفت کوره این اثرپذیری، یک سوم می‌باشد. توجه شود که در غلظت‌های ۲۰۰۰ ppm و پایین‌تر از آن، همواره بهترین اثرپذیری مربوط به نفت کوره بوده و میزان کاهش در دمای نقطه ریزش آن از دو ماده نفتی دیگر بیش‌تر می‌باشد.

استفاده از بهترین افزودنی و بررسی اثرهای آن بر دیگر ویژگی‌های ماده نفتی

در این بخش بهترین افزودنی با توجه به شکل‌های ۱ تا ۶ انتخاب شده و پس از افزودن به ماده نفتی، تأثیر ماده افزوده شده بر سایر ویژگی‌های آن اندازه‌گیری و مطالعه شد. در ابتدا باید به این نکته توجه نمود که دیزل مورد استفاده در این قسمت، مخلوطی از دیزل سنگین و دیزل سبک تولید شده در واحد تقطیر شرکت پالایش نفت اصفهان می‌باشد که با نسبت‌های داده شده توسط واحد برنامه‌ریزی و اختلاط تهیه شده است، بدین گونه که دیزل ترکیبی به طور متوسط مخلوطی از ۴۵ درصد حجمی دیزل سنگین و ۵۵ درصد حجمی دیزل سبک واحد تقطیر می‌باشد.

مقایسه اثر هم‌پار اتیلن ونیل استات

در ادامه تأثیرپذیری متفاوت سه نمونه نفتی، از افزودنی‌های هم‌پار اتیلن ونیل استات ۱۹٪ و ۲۸٪ مورد بررسی و مقایسه قرار داده شده است.

با توجه به شکل ۵ می‌توان میزان تأثیرهای هم‌پار اتیلن ونیل استات ۲۸٪ را مشاهده نمود. با مقایسه میزان اثرپذیری این سه ماده می‌توان نکته‌های زیر رسید:

- در غلظت ۵۰ ppm فقط دیزل سنگین به افزودنی‌های مورد استفاده پاسخ مثبت داده است و بر روی دو ماده نفتی دیگر هیچ اثری نداشته است.

- بیش‌ترین میزان کاهش دمای ریزش برای دیزل سنگین و در غلظت ۲۰۰۰ ppm روی داده است در حالی که در این غلظت برای دیزل سبک و نفت کوره این اثرپذیری به نصف کاهش یافته است.

- در هر سه نمونه از مواد نفتی میزان اثرپذیری در غلظت‌های پایین بیش‌تر است و با افزایش غلظت هم‌پار این روند با شیب ملایم‌تری طی می‌شود و حتی برای دیزل سنگین و نفت کوره متوقف و جهت عکس به خود گرفته است. به عنوان نمونه در غلظت ۵۰۰۰ ppm نفت کوره هیچ گونه ممانعتی بر تشکیل بلورهای واکسی برای خود نمی‌بیند و دمای ریزش همچون حالت فاقد افزودنی نمایان می‌شود.

- هم‌پار اتیلن ونیل استات ۲۸٪ بیش‌ترین اثر گذاری را در جلوگیری از تشکیل بلورهای واکس و در نتیجه کاهش دمای نقطه ریزش، بر روی دیزل سنگین دارد. این اثرگذاری را می‌توان در ساختار دیزل سنگین جستجو کرد. بدین گونه که به دلیل

جدول ۳- تأثیر هم‌پار اتیلن ونیل استات ۲۸٪ بر روی دمای نقطه ریزش دیزل ترکیبی.

۱۰۰۰	۵۰۰	۳۰۰	۰	غلظت افزودنی (ppm)
-۱۸	-۱۲	-۶	۰	دمای نقطه ریزش (°C)

جدول ۴- تأثیر درصدهای حجمی متفاوت از کروسین بر روی دمای نقطه ریزش دیزل ترکیبی (°C).

۴۰	۳۵	۳۰	۲۵	۲۰	۱۵	۱۰	۵	۰	غلظت افزودنی (درصد حجمی)
-۱۲	-۹	-۹	-۶	-۶	-۳	-۳	۰	۰	دمای نقطه ریزش
-۸	-۷	-۶	-۴	-۲	۱	۲	۳	۴	دمای نقطه ابری شدن

جدول ۵ - مقایسه دمای اشتعال سه نمونه دیزل ترکیبی.

دمای نقطه اشتعال (°C)	نمونه تهیه شده
۱۰۴	دیزل ترکیبی بدون افزودنی
۹۸	دیزل ترکیبی به همراه ۰/۵ درصد حجمی از محلول هم‌پار ۲۸٪
۵۰	دیزل به همراه ۴۰ درصد حجمی کروسین

از هم‌پار اتیلن ونیل استات ۲۸٪ به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. این غلظت بهینه با کروسین تولیدی پالایشگاه (که به طور معمول در شرکت پالایش نفت اصفهان، برای کاهش نقطه ریزش استفاده می‌شود)، مقایسه شد (جدول ۴).

با توجه به جدول ۴ دیده می‌شود که برای کاهش دمای ریزش به میزان ۱۲ درجه سلسیوس، بایستی به دیزل نهایی به میزان ۴۰ درصد حجمی کروسین افزود در حالی که برای همین میزان کاهش دما، تنها نیاز به افزودن ۰/۵ درصد حجمی از محلول هم‌پار (۵۰۰ ppm) می‌باشد. همچنین باید به این نکته توجه نمود که افزون بر در دسترس نبودن این میزان کروسین در تمامی زمان‌ها، چنانچه این مقدار به دیزل نهایی افزوده شود کاهش چشمگیر دمای نقطه اشتعال تا ۵۰°C دیده می‌شود که مطابق با استانداردهای شرکت پالایش و پخش که کمینه دمای ۵۶°C است، نمی‌باشد (جدول ۵).

مطابق با جدول ۵، در اثر افزودن ۰/۵ درصد حجمی از محلول هم‌پار تنها کاهش اندکی را در دمای اشتعال خواهیم داشت. همچنین می‌توان اثرهای این افزودنی بهینه را بر دمای تقطیر، چگالی، شاخص ستان دیزل بررسی نمود (جدول ۶).

شایان ذکر است به منظور کاهش نقطه ریزش در شرکت پالایش نفت اصفهان، افزون بر کروسین از بازدانه های تجاری

این مخلوط تهیه و در آزمایش‌های این بخش استفاده شده است. برای انتخاب افزودنی بهینه مهم‌ترین مبنا کاهش دمای ریزش ماده نفتی می‌باشد و این میزان کاهش دما باید به گونه‌ای باشد که مطابق با استانداردهای شرکت پالایش و پخش ایران، بیش‌ترین دمای نقطه ریزش دیزل و نفت‌کوره در شش ماهه اول سال به ترتیب ۳°C- و ۱۲°C و در شش ماهه دوم سال به ترتیب ۱۲°C- و ۰°C باشد. با توجه به پایین‌تر بودن این دما در فصل سرما، نیمه دوم سال مبنا قرار داده شده است.

انتخاب افزودنی بهینه - دیزل

با توجه به این که دیزل ترکیبی، مخلوطی از دیزل سبک و سنگین می‌باشد، باید به شکل‌های ۱ و ۲ توجه نمود. مطابق با شکل‌های ۱ و ۲، هم‌پار اتیلن ونیل استات ۲۸٪ بیش‌ترین تأثیر را در کاهش دمای نقطه ریزش برای هر دو حالت داشته است و به‌عنوان افزودنی بهینه مورد استفاده قرار می‌گیرد. حال برای انتخاب غلظت بهینه از این هم‌پار و با توجه به شکل‌های هر دو بخش، سه غلظت ۳۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm از هم‌پار را به دیزل ترکیبی افزوده شد. نتیجه‌ها در جدول ۳ ارایه شده است.

همان‌گونه که ذکر شد، غلظت مورد نظر باید به گونه‌ای باشد تا دمای ریزش دیزل ۱۲°C- شود. با این تفسیر غلظت ۵۰۰ ppm

جدول ۶ - مقایسه دمای تقطیر، چگالی و شاخص ستان دو نمونه دیزل ترکیبی.

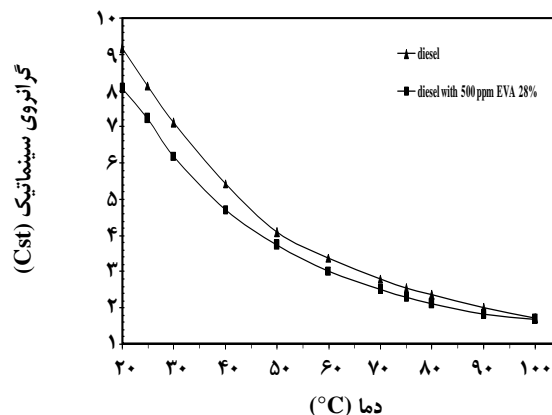
آزمایش	متغیر اندازه‌گیری شده	دیزل بدون افزودنی	دیزل به‌مراه ۰/۵ درصد حجمی از محلول هم‌پار ۲۸٪
تقطیر	دمای جوش اولیه (°C)	۲۲۰	۲۰۸
	۵۰٪ حجمی چگالش یافته (°C)	۳۰۶	۳۰۵
	دمای جوش نهایی (°C)	۳۸۱	۳۸۰
	درصد حجمی باقیمانده	۱/۴	۱/۴
چگالی در دمای ۱۵ °C (g/cm ³)		۰/۸۶۰۸۲	۰/۸۶۰۸۶
شاخص ستان		۵۰/۵	۵۰/۵

گرانروی نمونه دیزل دارای افزودنی در دماهای گوناگون کم‌تر و در مواردی برابر با نمونه بدون افزودنی می‌باشد. که این میزان کاهش گرانروی در بازه‌های دمایی پایین‌تر و نزدیک به دمای ۲۰ درجه سلسیوس بیش‌تر نمایان شده است و می‌توان از دیگر تأثیرهای مثبت این افزودنی بر دیزل، کاهش گرانروی را نیز برشمرد.

انتخاب افزودنی بهینه - نفت کوره

همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود، هم‌پار اتیلن - وینیل استات ۱۹٪ بیش‌ترین تأثیر را در کاهش دمای ریزش داشته است و می‌تواند به‌عنوان افزودنی بهینه مورد استفاده قرار گیرد ولی همان‌گونه که گفته شد، غلظت بهینه باید به گونه‌ای باشد تا دمای ریزش نفت کوره تنها به ۰ °C کاهش یابد و نه بیش‌تر. که با این تفسیر غلظت ۳۰۰ ppm (۰/۳ درصد حجمی از هم‌پار اتیلن وینیل استات) برای کاهش ۹ درجه‌ای دمای ریزش کفایت می‌کند و این میزان کاهش برای هر دو گرید هم‌پار ۲۸٪ و ۱۹٪ در این غلظت قابل دسترس می‌باشد. همچنین توجه شود که مهم‌ترین مشخصه برای نفت کوره تهیه شده گرانروی آن می‌باشد که نمی‌بایست از بازه تعریف شده خیلی فراتر رود. به همین دلیل پس از افزودن دو هم‌پار ذکر شده، گرانروی نفت کوره اندازه‌گیری شده و نتیجه‌ها در جدول ۷ ارائه شده است.

همان‌گونه که در جدول ۷ دیده می‌شود، گرانروی نفت کوره در اثر افزودن ۰/۳ درصد حجمی از محلول هم‌پار ۱۹٪، افزون بر کاهش دمای نقطه ریزش، گرانروی نفت کوره را به میزان بیش‌تری نسبت به هم‌پار ۲۸٪ کاهش داده است که این کاهش گرانروی به معنای صرف انرژی کم‌تر برای انتقال و استفاده راحت‌تر از این ماده نفتی می‌باشد. در نتیجه می‌توان



شکل ۷ - تغییرهای گرانروی دیزل ترکیبی با دما.

استفاده می‌شود که غلظت‌های ۱۰۰ ppm تا ۲۵۰ ppm آن نقطه ریزش را تا ۱۲ درجه سلسیوس کاهش می‌دهد. بنابراین برای کاربردهای عملی استفاده از غلظت ۵۰۰ ppm هم‌پار اتیلن وینیل استات ۲۸٪ صنعتی که همان میزان کاهش در نقطه ریزش را ایجاد می‌کند به صرفه می‌باشد که در منابع به آن اشاره‌ای نشده است.

همان‌گونه که در جدول ۶ دیده می‌شود دمای تقطیر دیزل دارای افزودنی بهینه تنها در حالت I. B. P دارای کاهش بوده و در سایر حالت‌ها تغییر محسوسی نکرده است به گونه‌ای که شاخص ستان که متأثر از دمای تقطیر در ۵۰٪ حجمی کندانس شده و چگالی می‌باشد، هیچ‌گونه تغییری را از خود نشان نداده است. که این نتیجه‌ها با توجه به غلظت بسیار کم افزودنی قابل توجیه می‌باشد.

در ادامه تغییر گرانروی دو نمونه دیزل نسبت به دما در شکل ۷ نشان داده شده است. مطابق با شکل ۷، همواره

جدول ۷- مقایسه گرانیروی و دمای ریزش نفت کوره در دو حالت با افزودنی و بدون افزودنی.

نمونه تهیه شده	دمای نقطه ریزش (°C)	ویسکوزیته در دمای ۵۰ (°C) (C.St)
نفت کوره بدون افزودنی	۹	۳۸۰
نفت کوره به همراه ۰/۳ درصد حجمی از محلول همپار ۱۹٪	۰	۳۴۵
نفت کوره به همراه ۰/۳ درصد حجمی از محلول همپار ۲۸٪	۰	۳۶۷

(۴) در مورد نفت کوره، همپار اتیلن ونیل استات با ونیل استات ۱۹٪ موثرترین افزودنی به کار رفته در کاهش دمای نقطه ریزش نفت کوره می باشد. مواد فعال سطحی همچون اولئیک اسید و کوکونات فتی اسید دی اتانول آمید در کاهش دمای نقطه ریزش نفت کوره موثر واقع نشدند.

(۵) در مورد سه نمونه نفتی، میزان اثرگذاری همپار اتیلن ونیل استات در غلظت های پایین بیش تر است و با افزایش غلظت همپار این روند با شیب ملایم تری طی می شود.

(۶) بررسی های اثر همپار اتیلن ونیل استات بر روی دیزل ترکیبی نشان می دهد غلظت بهینه ۵۰۰ ppm از همپار اتیلن ونیل استات ۲۸ درصد، موجب کاهش دمای نقطه ریزش به میزان ۱۲ درجه سلسیوس از دیزل ترکیبی شد. هم چنین غلظت بهینه ۳۰۰ ppm از همپار اتیلن ونیل استات ۱۹ درصد، دمای نقطه ریزش نفت کوره را ۹ درجه سلیوس کاهش داد.

(۷) بررسی اثر همپار اتیلن ونیل استات بر روی گرانیروی نفت کوره نشان داد افزون بر کاهش دمای نقطه ریزش، بر کاهش گرانیروی نیز موثر بوده است.

همپار با درصد ونیل استات کمتر را به عنوان افزودنی بهینه برای نفت کوره معرفی نمود.

نتیجه گیری

با توجه به مطالعه های صورت گرفته بر روی دیزل و نفت کوره موارد زیر نتیجه می شود:

(۱) در مورد دیزل سبک، همپار اتیلن ونیل استات ۲۸٪ موثرترین افزودنی به کار رفته در کاهش دمای نقطه ریزش دیزل سبک می باشد.

(۲) در مورد دیزل سنگین نیز، همپار اتیلن ونیل استات ۲۸٪، موثرترین افزودنی به کار رفته در کاهش دمای نقطه ریزش دیزل سنگین می باشد.

(۳) مطالعه اثر دما بر گرانیروی دیزل سبک و سنگین، نشان می دهد در دماهای پایین تر، ویسکوزیته دونمونه اختلاف بیش تری دارد که مربوط به اختلاف مقدارهای واکس دو نمونه می باشد. در نتیجه مطابق انتظار، افزودنی های مورد مطالعه، بر روی دمای نقطه ریزش دیزل سنگین اثر بیش تری نسبت به دیزل سبک دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۷/۱۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۲۱

مراجع

- [1] Marques L.C., Machado A. L., Garcia R.L., Soldan A.L., Campagnolo E.A., [Organic Deposition Presents Challenges in Brazil's Offshore Fields](#), *World Oil*, **218**(9): 125-133, (1997).
- [2] Misra S., Baruah S., Singh K., [Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation, A Review.](#), *SPE Production & Operations*, pp. 50-54, (1995).
- [3] Kelland M.A., ["Production Chemicals for the Oil and Gas Industry"](#), CRC Press (2014).
- [4] Dobbs J.B., [A Unique Method of Paraffin Control in Production Operations](#), in "SPE Rocky Mountain Regional Meeting", 15-18 May, Gillette, Wyoming, (1999).
- [5] Machado A.L., Elizabete F.L., [Poly \(ethylene-co-vinyl acetate\) \(EVA\) as Wax Inhibitor of a Brazilian Crude Oil](#), *J. of Pet. Sci. & Eng.*, **32**: 159-165 (2001).

- [6] Todi S., "Wax Deposition in Crude Oil Carrying Pipeline", PhD Dissertation, Utah, (2003).
- [7] Hammami A., Raines M.A., Paraffin Deposition from Crude Oils, Comparison of Laboratory Results With Field Data, *SPE Journal*, **4**(1): 9-18 (1999).
- [8] Carnahan N.F., Paraffin Deposition in Petroleum Production, *SPE Journal of Petroleum Technology*, **41**(10): 1024-1025 (1989).
- [9] Al-Yaari M., Paraffin Wax Deposition: Mitigation and Removal Techniques", in: "SPE Saudi Arabia Section Young Professionals Technical Symposium", Society of Petroleum Engineers: Dhahran, Saudi Arabia, (2011).
- [10] Mokhatab S., Wax Prevention and Remediation in Subsea Pipelines and Flow Lines, *World Oil*, **230** (2009).
- [11] Thant M.M., Sallehud-Din M.T., Mitigating Flow Assurance Challenges in Deepwater Fields Using Active Heating Methods, in: "SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference 2011", Society of Petroleum Engineers: Manama, Bahrain, (2011).
- [12] Ferworn K.A., Hammami A., Ellis H., Control of Wax Deposition: An Experimental Investigation of Crystal Morphology and an Evaluation of Various Chemical Solvents, in: "International Symposium on Oilfield Chemistry", Society of Petroleum Engineers Inc. Houston, Texas (1997).
- [13] Barker K.M., Newberry M.E., Yin Y.R., Paraffin Solvation in the Oilfield, in: "SPE International Symposium on Oilfield Chemistry", Society of Petroleum Engineers Inc.: Houston, Texas, (2001).
- [14] Pedersen K.S., Rønningsen H.P., Influence of Wax Inhibitors on Wax Appearance Temperature, Pour Point, and Viscosity of Waxy Crude Oils, *Energy Fuels*, **17**: 321-328 (2003).
- [15] Ahn S., Wang K.S., Shuler P.J., Creek J.L., Tang Y., Paraffin Crystal and Deposition Control By Emulsification, in: "SPE International Symposium on Oilfield Chemistry 2005", Society of Petroleum Engineers Inc. The Woodlands, Texas, (2005).
- [16] Jennings D.W., Newberry M.E., Paraffin Inhibitor Applications, in: Deepwater Offshore Developments, in "International Petroleum Technology Conference", Kuala Lumpur, Malaysia, (2008).
- [17] Manka J. S. and Ziegler K. L., Factors Affecting the Performance of Crude Oil Wax-Control Additives, in: "SPE Production and Operations Symposium", Society of Petroleum Engineers: Oklahoma City, Oklahoma, (2001).
- [18] Lindeman O.E., Allenson S.J., Theoretical Modeling of Tertiary Structure of Paraffin Inhibitors, in: "SPE International Symposium on Oilfield Chemistry", Society of Petroleum Engineers Inc. The Woodlands, Texas, (2005).
- [19] Li S., Blackmon J., Demange A., Jao T.C., Linear Sulfonate Detergents as Pour Point Depressants, *Lubr. Sci.*, **16**(2): 16-127 (2004).

- [۲۰] مهربان، فرید؛ طباطبایی نژاد، سید علیرضا؛ بررسی اثر افزودنی‌های متفاوت بر روی نقطه ریزش دیزل تولیدی پالایشگاه تبریز، "دوازدهمین کنگره‌ی مهندسی شیمی ایران"، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، (۱۳۸۷).
- [۲۱] سلیمانی نظر، علیرضا؛ شفیع‌یون، ولی؛ کنعانی، مسعود؛ بررسی تجربی عملکرد ترکیبات بازدارنده از تشکیل و رسوب واکس در چند مخلوط نفتی، "دوازدهمین کنگره‌ی مهندسی شیمی ایران"، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، (۱۳۸۷).

[22] Coutinho J.A.P., Daridon J.L., *The Limitations of the Cloud Point Measurement Techniques and the Influence of the Oil Composition on its Detection*, *Pet. Sci. Technol.*, **23**(9): 1113-1128 (2005).