

تعیین کمی هیدروکربن‌های آلیفاتیک، آروماتیک، رزین و آسفالتن در برش‌های گوناگون نفت خام

پژوهش‌نفت

سال هفدهم
شماره ۱-۵۶
صفحه ۸۳-۷۹

رضا اکبری راد* و وحید صمیمی

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده پالایش نفت

akbari400@yahoo.com

چکیده

جداسازی و تعیین کمی هیدروکربن‌های آلیفاتیک، آروماتیک، رزین و آسفالتن در برش‌های نفت خام، برای ارزیابی نفت‌های خام و تعیین سبکی و سنگینی آنها و تهیه بانک اطلاعاتی از نفت‌های خام ارزشمند می‌باشند. همچنین با کمک این مقادیر می‌توان انواع مختلف نفت‌های خام را با یکدیگر مقایسه کرد و مورد مطالعه قرار داد. در مقاله حاضر میزان خطا، دقت و تکرارپذیری عمل جداسازی و اندازه‌گیری کمی ترکیبات فوق در برش‌های بنزین، نفت سفید، گازوئیل، روغن‌ها و برش‌های سنگین به وسیله روش کروماتوگرافی ستونی مایع، پر شده از جاذب‌های سیلیکاژل و آلومینا و شوینده‌های هگزان نرمال، دی کلرومتان و متانول به عنوان حلال، اندازه‌گیری شده است. مقدار انحراف استاندارد این روش برای برش‌های نفت سفید، گازوئیل، روغن‌ها و برش‌های سنگین، به ترتیب برابر ۰/۲۰، ۰/۴۲، ۰/۵۹ و ۱/۱۵ می‌باشد. مقدار انحراف استاندارد برای برش بنزین بیش از ۸۰ درصد بوده که با توجه به نقطه جوش پایین آن طبیعی به نظر می‌رسد.

در برش‌های سنگین نفت خام، برای تعیین مقدار هیدروکربن‌های آلیفاتیک، آروماتیک، رزین و آسفالتن، ابتدا نمونه‌ها باید با استفاده از حلال نرمال هپتان، آسفالتن‌گیری شوند. البته، عمل رسوب‌گیری آسفالتن از نفت‌های خام و برش‌های سنگین با حلال‌های نرمال پنتان و نرمال هگزان نیز قابل انجام می‌باشد.

لطیف و خالد^۱، آسفالتن‌گیری از نفت‌های خام سنگین را با توجه به اثر دما به وسیله حلال‌های نرمال آلکان (پنتان، هگزان و هپتان) مورد بررسی قرار داده‌اند [۱].

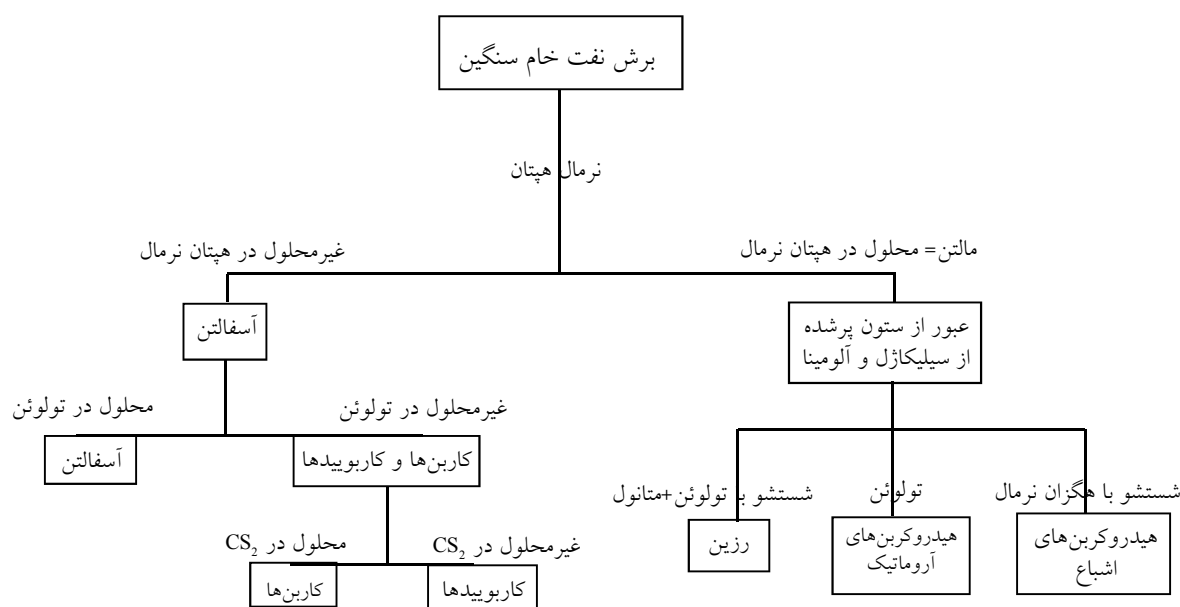
آسفالتن موجود در نفت خام سبب شدن منافذ چاه و رسوب کردن آنها در لوله‌های تاسیساتی و نقل و انتقال می‌شود و از قطبیت بالاتری نسبت به دیگر اجزای نفت خام برخوردار می‌باشد.

شکل ۱، شمای جداسازی تعدادی از ترکیبات هیدروکربنی برش‌های نفت خام به همراه حلال‌های به کار برده شده برای عمل جداسازی را نشان می‌دهد [۲].

کولین و ویون^۲، در برش‌های سبک نفت خام که نقطه جوش آن‌ها پایین‌تر از ۳۱۵°C بودند، اجزای هیدروکربن‌های آلیفاتیک، آروماتیک و ترکیبات اولفینی را با استفاده از

واژه‌های کلیدی: نفت خام، انحراف معیار، رزین، آسفالتن، نفت سفید، گازوئیل

1. Latif and Khalid
2. Colin and Voin



شکل ۱- جداسازی هیدروکربن های آلیفاتیک، آروماتیک، رزین و آسفالتن از برش های سنگین نفت خام

قدرت بالا تفکیک کرده و به اجزای هیدروکربن های آلیفاتیک و آروماتیک تقسیم کردند. آن ها همچنین توانستند هیدروکربن های پارافینی، سیکلوفارافین، هیدروکربن های آروماتیک مانند الکیل بنزن ها، نفتالن ها و فناترن ها را مورد اندازه گیری کمی قرار دهند [۵].

ویلیام نیز توانست اجزای برش های سنگین نفت خام با نقطه جوش بالاتر از 250°C را با استفاده از کروماتوگرافی ستونی مایع پر شده از جاذب آلومینا همراه با آشکارگر ماوراء بنفش جداسازی کند و مقدار هیدروکربن های اشباع، ترکیبات آروماتیک تک حلقه ای، دو حلقه ای، سه حلقه ای، مقدار رزین نرم و مقدار رزین سخت را اندازه گیری کمی کند و با استفاده از مقدار کل نمونه مصرف شده مقدار آسفالتن را نیز به دست آورد. او به ترتیب از حلال های هگزان نرمال، اتیل اتر، کلروفرم، بنزن و متانول برای خارج سازی و شستشوی مواد مختلف از ستون استفاده کرد [۶].

مواد شیمیایی استفاده شده

مواد مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از: نرمال پنتان، نرمال هگزان و نرمال هپتان با درجه خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک، حلال دی کلرومتان از شرکت آکروز با درجه

دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) همراه با آشکارگر فلورسانس و حلال ایزوپروپانول از یکدیگر جداسازی کردند. این عمل به وسیله ستون پر شده از سیلیکاژل انجام پذیرفته است. البته این روش وقت گیر و غیر صحیح می باشد. زیرا ممکن است اجزای برش ها به صورت مخلوط از ستون خارج شوند [۳].

واسکوئز و منصور^۱ نیز به کمک کروماتوگرافی ستونی مایع تحت فشار اتمسفر، اجزای برش های نفت خام را از یکدیگر جدا کردند. آن ها ابتدا مقدار مشخصی از نفت خام یا برش سنگین را در پنتان مایع حل کرده و آسفالتن آن را جداسازی کردند و باقی مانده را پس از عمل رسوب گیری که مالتن نامیده می شود، پس از تبخیر حلال، وارد ستون کروماتوگرافی کردند. این ستون حاوی سیلیکاژل و آلومینای فعال شده بود. سپس به کمک حلال های هپتان یا هگزان نرمال، هیدروکربن های آلیفاتیک و با استفاده از حلال تولوئن، هیدروکربن های آروماتیک و با حلال تولوئن و متانول به نسبت ۹۰ به ۱۰، ترکیبات باقی مانده در ستون را که رزین نامیده می شوند از آن خارج ساختند و پس از تبخیر حلال ها، درصد وزنی آن ها را با توجه به مقدار مالتن اولیه محاسبه کردند [۴].

گالیوس، گرین و لیندمن^۲ برش های نفتی با نقطه جوش 850°F - 800°F را به وسیله دستگاه طیف سنجی جرمی با

1. Vazquez and Mansori

2. Galleyos, Green and Lindeman

به‌عنوان جاذب آب در بالای ستون اضافه می‌شود، سپس مقداری حلال هگزان به ستون اضافه شد، تا مواد درون آن آغشته و مرطوب شوند بعد از آن مقدار مشخصی از هریک از برش‌های نفت سفید، گازیول، روغن موتور و برش‌های سنگین نفت خام را توزین کرده (حدود ۱۰۰ میلی گرم) و به‌طور جداگانه وارد ستون کروماتوگرافی شدند. ابتدا شستشو با ۲۵ میلی‌لیتر نرمال هگزان یا نرمال پنتان آغاز شد. در این مرحله هیدروکربن‌های اشباع از ستون خارج شدند و در یک فلاسک ۱۰۰ میلی‌لیتر جمع آوری شدند. سپس حدود ۳۵ میلی‌لیتر از حلال‌های دی کلرومتان و نرمال هگزان به نسبت برابر به ستون اضافه شد. در این مرحله ترکیبات آروماتیک از ستون خارج و در یک فلاسک جمع آوری شدند. می‌توان حلال‌های این دو فلاسک را با دستگاه تبخیر کننده دوار تبخیر کرد و باقی‌مانده را به شیشه کوچک نمونه انتقال داد و با وزن کردن آن‌ها درصد ترکیبات هیدروکربنی اشباع و آروماتیک در برش‌های ذکر شده در فوق را به‌دست آورد. آزمایش‌های فوق روی نمونه برش‌های نفت سفید، گازیول و روغن موتور پنج بار انجام شد و نتایج آن در جدول‌های ۱، ۲ و ۳ آورده شده است.

خلوص ۹۹/۹۹ درصد، متانول از شرکت آلدریچ با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد، حلال تولوئن از شرکت بی دی اچ با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد، جاذب سیلیکاژل از شرکت آلدریچ با مش ۲۰۰-۱۰۰ و آلومینا از شرکت مرک با مش ۲۳۰-۷۰.

شرح آزمایش

در این تحقیق، هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک برش‌های نفت سفید، گازیول و روغن موتور جداسازی و اندازه‌گیری کمی شده‌اند. همچنین در نمونه‌های برش‌های سنگین (500°C)، علاوه بر هیدروکربن‌های ذکر شده ترکیبات هیدروکربنی، رزین و آسفالتن که دارای ملکول‌های بزرگ می‌باشند و در ساختمان خود عناصری مانند N و O دارند، جداسازی و اندازه‌گیری کمی شده‌اند. شرح کار بدین‌صورت است که ابتدا جاذب‌های سیلیکاژل و آلومینا را در یک گرم‌کن در دمای 130°C قرار داده تا سطح آن‌ها فعال شود، این عمل به مدت ۲۴ ساعت ادامه می‌یابد. بعد از خنک شدن جاذب‌ها، نمونه‌ها به دسیکاتور انتقال داده شد. در ادامه کار در یک ستون شیشه‌ای حبابدار به طول ۴۰ و قطر ۱ سانتیمتر، ۲۰ سانتیمتر از آن را سیلیکاژل و ۵ سانتیمتر از آن را با آلومینا پر کرده و کمی سولفات سدیم

جدول ۱- نتایج حاصل از جداسازی کمی در پنج نمونه از برش نفت سفید

شماره نمونه	وزن نمونه (گرم)	مقدار درصد وزنی هیدروکربن‌های آلیفاتیک	مقدار درصد وزنی هیدروکربن‌های آروماتیک
۱	۰/۱۷۲۷	۶۳/۴۰	۱۹/۵
۲	۰/۱۷۳۴	۶۳	۱۹/۳
۳	۰/۱۷۲۵	۶۳/۳۵	۱۹/۱
۴	۰/۱۷۴۱	۶۳/۶۰	۱۹/۶
۵	۰/۱۷۴۶	۶۳/۵۵	۱۹/۲۵

جدول ۲- نتایج حاصل از جداسازی کمی هیدروکربن‌ها در پنج نمونه از برش گازیول

شماره نمونه	وزن نمونه (گرم)	مقدار درصد وزنی هیدروکربن‌های آلیفاتیک	مقدار درصد وزنی هیدروکربن‌های آروماتیک
۱	۰/۱۶۴۵	۶۱/۵۰	۳۷/۴۰
۲	۰/۱۶۵۳	۶۱/۶۰	۳۷/۰
۳	۰/۱۶۲۵	۶۱/۳۰	۳۶/۵۰
۴	۰/۱۶۳۰	۶۲	۳۶/۸۰
۵	۰/۱۶۱۵	۶۱/۷	۳۷/۵۰

جدول ۳- نتایج حاصل از جداسازی و اندازه‌گیری کمی هیدروکربن‌ها در برش روغن

شماره نمونه	وزن نمونه (گرم)	مقدار درصد وزنی هیدروکربن‌های آلیفاتیک	مقدار درصد وزنی هیدروکربن‌های آروماتیک
۱	۰/۱۳۸۸	۷۰/۷۰	۲۷/۹۰
۲	۰/۱۳۸۵	۷۰/۶۱	۲۶/۵۰
۳	۰/۱۳۹۳	۷۰/۰۰	۲۸
۴	۰/۱۳۸۰	۷۰/۵۰	۲۷/۶۰
۵	۰/۱۳۹۸	۷۱/۰۰	۲۷/۵۰

جدول ۴- نتایج حاصل از جداسازی و اندازه‌گیری کمی هیدروکربن‌ها در برش 50°C

شماره نمونه	وزن نمونه (گرم)	مقدار درصد وزنی هیدروکربن‌های آلیفاتیک	مقدار درصد وزنی هیدروکربن‌های آروماتیک	مقدار درصد وزنی رزین‌ها	مقدار درصد وزنی آسفالتن‌ها
۱	۰/۱۲۸۲	۱۹	۵۲	۱۸/۵	۱۰/۵۰
۲	۰/۱۱۱۶	۲۰/۰	۵۰/۵	۱۹/۰	۹/۵۰
۳	۰/۱۳۹۰	۱۸/۵	۵۱	۱۸/۵۰	۱۰
۴	۰/۱۳۵۸	۱۹/۵	۴۹/۰	۲۰	۱۱
۵	۰/۱۳۲۰	۱۹/۰	۵۱/۵۰	۱۸/۵۰	۱۰/۵۰

برای شستشوی رزین از ستون، به آن حدود ۳۰ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان و متانول به نسبت ۳ به ۱ اضافه شد. پس از تبخیر حلال، مقدار رزین‌ها را نیز به دست آورده و از روی مقدار کل نمونه اولیه، درصد ترکیبات آلیفاتیک، آروماتیک و رزین محاسبه خواهد شد.

مراحل بیان شده در این روش برای پنج نمونه با وزن‌های تقریباً برابر تکرار شد و نتایج حاصل در جدول ۴ آورده شده است.

همان‌طورکه مشاهده می‌شود، مجموع مقدار درصد هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک برای هر نمونه از صد کمتر است زیرا که دامنه نقطه جوش برش نفت سفید کمتر از ۲۵۰ درجه سانتیگراد بوده و هنگام عمل تبخیر حلال (هگزان) مقداری از برش نفت سفید همراه حلال، تبخیر شده است.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از جداسازی هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک از برش‌های بنزین و نفت سفید و اندازه‌گیری کمی آن‌ها نشان می‌دهد که روش کروماتوگرافی ستونی برای جداسازی اجزای این برش‌ها مناسب نمی‌باشد. زیرا

از آنجا که برش‌های سنگین حاوی رزین و آسفالتن نیز می‌باشند، این نوع نمونه‌ها ابتدا باید مورد جداسازی آسفالتن قرار گیرند. برای این جداسازی حدود ۵ گرم نمونه را وزن کرده و در یک بالن تقطیر ۲۰۰ میلی‌لیتری ریخته و به ازای هر گرم نمونه، ۲۰ میلی‌لیتر حلال هپتان نرمال به آن اضافه شد. مخلوط حاصل، به مدت ۲ ساعت تحت عمل رفلاکس قرار گرفت. بعد از حرارت دادن (به مدت ۹۰ دقیقه)، اجازه داده می‌شود تا نمونه خنک و سرد شود. پس از آن با کمک کاغذ صافی عمل رسوب‌گیری انجام گرفت. محلول باقی‌مانده را تغلیظ و از مواد به دست آمده که مالتن نامیده می‌شود در مرحله کروماتوگرافی ستونی استفاده می‌شود. رسوب آسفالتن را برای خالص سازی، ابتدا در مقداری حلال تولوئن حل کرده و عمل صاف کردن روی کاغذ صافی انجام می‌گیرد تا ناخالصی‌های غیر محلول در تولوئن جدا شوند. محلول تولوئن و آسفالتن را تغلیظ کرده و وزن رسوب آسفالتن را می‌توان به دست آورد و از روی مقدار کل نمونه اولیه، درصد آسفالتن محاسبه می‌شود.

در مرحله کروماتوگرافی ستونی پس از استخراج هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک، طبق روش فوق

به‌طور کلی نتیجه‌گیری کرد که روش کروماتوگرافی ستونی مایع برای برش‌های بالاتر از 250°C (گازوئیل، روغن، برش‌های سنگین و غیره) مناسب می‌باشد، زیرا مقدار خطا در این موارد حداکثر به ۱ تا ۵ درصد می‌رسد و اغلب موارد این مقدار خطا به کمتر از ۲ درصد نیز می‌رسد.

میزان دقت و تکرار پذیری نتایج در مورد تمام برش‌ها بجز برش بنزین، خوب و مناسب بود. مقدار انحراف استاندارد برای روش جداسازی اجزای برش‌های نفت سفید، گازوئیل، روغن موتور و برش‌های سنگین به ترتیب برابر $0/20$ ، $0/42$ ، $0/59$ و $1/15$ می‌باشد.

مقدار خطا در نتایج حاصل از تجزیه کمی بنزین به بیش از ۸۰ درصد می‌رسد، و مقدار خطا برای جداسازی اجزای برش نفت سفید نیز طبق جدول ۱، حدود ۱۷ درصد می‌باشد. علت اصلی این امر پایین بودن نقطه جوش این دو برش نفتی می‌باشد که در مرحله توزین نمونه‌های مورد آزمایش و تبخیر حلال پنتان یا هگزان از اجزای برش‌های جداسازی شده هنگام تغلیظ سبب تبخیر نمونه نیز می‌شود.

همان‌طور که نتایج موجود در جدول ۱ نشان می‌دهد، جواب‌ها از دقت و تکرار پذیری خوبی برخوردار می‌باشند. همچنین با توجه به نتایج جدول‌های ۲، ۳ و ۴، می‌توان

منابع

- [1] Latif A. & Khalid A.Gh., "Investigations into asphaltenes in heavy crude oil. I: effect of temperature on precipitation by alkane solvents", *fuel*, Vol. 60, pp. 1043-1046, 1981.
- [2] Speight J.G., "petroleum asphaltenes (Part 1) asphaltenes, resins and the structure of petroleum", *oil and gas science and technology RCV IFP*, Vol. 59, No. 5, pp. 467-477, 2004.
- [3] Colin J.M. & Voin G., "routine hydrocarbone group-type analysis in refinery laboratories by high performance liquid chromatography", *journal of chromatography*, Vol. 280, pp. 152-158, 1983.
- [4] Vazquez D. & mansori G.A., "Base on identification and measurment of petroleum precipitates", *J. petrol. Sci and engineering*, Vol. 26, Nos. 1-4, pp. 49-56, 2000.
- [5] Galle yos E.J., Green J.w. & lindeman L.P., "petroleum group-type analysis by high resolution mass spectrometry", *anal.chem.*, Vol. 39, No. 14, pp. 1833-1838, 1967.
- [6] Middelton W.R., "gradient elution chromatography using ultraviolet monitors in the analytical, fractionation of heavy petroleum", *anal-chem*, Vol. 39, No. 14, pp. 1839-1846, 1967.