

بررسی تجربی امکان کاهش عدد اسیدی نفت‌های خام سنگین ایران

پژوهش‌نفت

سال بیست و سوم

شماره ۷۷

صفحه ۸۸-۷۹ ۱۳۹۲

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱/۲۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۸/۱۴

علی اصغر پاسبان* و علی اکبر میران‌بیگی

پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش و فرآورش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، گروه پژوهش

ارزیابی‌های تخصصی و استاندارد نفت خام و فرآورده‌ها، تهران، ایران

pasbanaa@ripi.ir

واژه‌های کلیدی: عدد اسیدی، نفت خام، نمک، نفتنیک اسید، آب و رسوبات

مقدمه

با توجه به مشکلات ناشی از خوردگی در تجهیزات سرچاهی، پمپ‌ها و دیگر ادوات فرآیندی و همچنین لوله‌های انتقال نفت و واحدهای پالایشگاهی، مراقبت از خوردگی‌های ناشی از اسیدیته نفت خام ضروری است. از طرفی افزایش عدد اسیدی نفت‌های خام صادراتی، موجب کاهش قیمت آنها و کاهش درآمدهای شرکت ملی نفت خواهد شد.

اسیدهای شناخته شده موجود در نفت خام شامل ترکیبات نفتنیکی، تیول‌ها، فنل‌ها، تیوفن‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشند. عدد اسیدی کل نفت خام عبارتست از مجموع ترکیبات فوق به استثنای سولفید هیدروژن که به آنها اسیدهای نفتنیکی گفته می‌شود و با عبارت TAN^۱ نشان داده می‌شود. طبق تعریف به مقداری از هیدروکسید پتاسیم بر حسب میلی گرم که برای خنثی‌سازی ترکیبات اسیدی در یک گرم از نمونه نفتی مصرف می‌شود، عدد اسیدی کل گفته می‌شود [۱-۳].

1. Total Acid Number

چکیده

هدف از این تحقیق بررسی میزان عدد اسیدی نفت‌های خام سنگین ایران و ارائه روش‌هایی برای کاهش آن به مقدار حد مجاز مدنظر بوده است. به همین منظور ابتدا مقادیر عدد اسیدی در نفت‌های خام سنگین و صادراتی ایران اندازه‌گیری شده و سپس با توجه به نتایج حاصل از این آزمایش‌ها، دلایل بالا بودن عدد اسیدی از نظر وجود ترکیبات آلی اسیدی و یا عوامل مزاحم مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه دو روش برای تعیین عدد اسیدی واقعی نفت خام طراحی و اجرا گردید. در روش اول آب همزاد و نمک موجود در نفت خام حذف شد و سپس بر روی محصول به‌دست آمده آزمایش عدد اسیدی انجام گرفت. در روش دوم با استفاده از تقطیر جزء به جزء، برش‌های نفت خام بر اساس عدد کربنی جداسازی و سپس بر روی هر برش عدد اسیدی تعیین گردید. نتایج هر دو روش نشان می‌دهد که در حدود ۸۵٪ عدد اسیدی نفت‌های خام سنگین و فوق سنگین ایران مربوط به ترکیبات موجود در آب همزاد می‌باشد. همچنین در این پژوهش با بررسی توزیع غلظت ترکیبات اسیدی، روش جدیدی جهت کاهش عدد اسیدی نفت‌های خامی که مقدار آب و نمک آن به ترتیب در محدوده ۰/۰۵ تا ۲۰٪ حجمی و ۱۰ تا ۱۰۰۰۰ پوند بر هزار بشکه می‌باشد، ارائه شده است.

تحقیقات می‌باشد. مطابق معادله شماره ۱، کراکینک کاتالیستی سبب تبدیل اسیدهای نفتنیک به دی اکسید کربن و هیدرو کربن می‌گردد [۶-۱۰].



عدد اسیدی نفت‌های خام نوروز، جفیر، فروزان و ابوذر که از جمله نفت‌های خام سنگین ایران می‌باشند، در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفته است. توزیع عدد اسیدی آنها نشان دهنده بالا بودن مقدار اسیدهای محلول در آب همزاد آنها می‌باشد. اسیدیته این نفت‌های خام مانند نفت خام نوروز که توسط شرکت نفت فلات قاره در خلیج فارس تولید می‌گردد، با عدد اسیدی متوسط ۳/۵ ml هیدروکسید پتاسیم به ازای هر گرم نمونه که در برخی از چاه‌های آن مانند چاه شماره ۱۴ و ۵ تا ۷/۶ نیز می‌رسد، مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

تجهیزات، معرف‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز

تجهیزات سانتریفیوژ، تبخیر کننده روتاری، دستگاه‌های تقطیر جوء به‌جزء، دستگاه روغن‌گیری potstill، پتانسیومتر، مموتیتراتور، ظرف فشار بالای متصل به گرم‌کن، کنداکتور، همزن و سل‌های شیشه‌ای که شامل بالن واکنش و مخزن افزایش حلال است، در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است. لوازم و مواد مصرفی شامل موارد زیر می‌باشد:

- تولوئن با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪

- ایزو پروپانول با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪

- اسید کلریدریک غلیظ (۳۷٪ وزنی)

- پتاسیم هیدروکساید (مرک)

- پتاسیم هیدروژن فتالات

- کلروفرم با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪

- الکتروود شیشه‌ای مدل DG ۱۱۲

روش محاسبه

عدد اسیدی بر اساس معادله شماره ۲ محاسبه شده است.

Acid Number, (mg KOH/g) (۲)

$$= \frac{(A - B) * N * 56.1}{W}$$

W

1. Dehydration

محدوده TAN نفت‌های خام دنیا از حدود کمتر از ۰/۱ شروع شده و به ۱۶/۲ هیدروکسید پتاسیم در گرم نمونه نیز می‌رسد. همچنین غلظت آن بسته به سنگ مخزن و منطقه تولیدی نفت خام متغیر می‌باشد. نفت خام با عدد اسیدی بین ۰/۶ الی ۱ متوسط بوده و بزرگ‌تر از عدد ۱، جزء نفت خام، با عدد اسیدی بالا طبقه‌بندی می‌گردد [۴].

طراحی اکثر پالایشگاه‌های دنیا براساس پالایش نفت‌های خام با عدد اسیدی کمتر از ۰/۵ هیدروکسید پتاسیم بر گرم نفت خام می‌باشد. تنها بعضی از پالایشگاه‌های آمریکای شمالی و کشور چین قادرند نفت‌های خام با عدد اسیدی بالا را پالایش نمایند. مقدار تولید نفت‌های خام با عدد اسیدی بالا در آمریکای شمالی، شمال اروپا، شرق آفریقا و خاور دور در حدود ۲۲۹۰۰۰۰ بشکه بوده که در سال ۲۰۰۴ این مقدار به ۳۹۵۵۰۰۰ بشکه در روز افزایش یافته است [۵].

زمان زیادی است که پالایشگران در برج‌های تقطیر پالایشگاه‌ها با خوردگی ناشی از اسیدهای نفتنیک مواجه می‌شوند. شدت خوردگی ناشی از اسیدهای نفتنیک در دماهای مختلف بر روی ادوات و تجهیزات فرآیندی متفاوت می‌باشد. همچنین با تغییرات غلظت آنها نوع خوردگی تغییر می‌نماید. کنترل تأثیر خوردگی ناشی از ترکیبات نفتنیک اسید در پالایشگاه‌ها با ترکیبی از مواد ضد خوردگی و تقویت جنس ادوات با توجه به کاهش هزینه‌ها انجام می‌گیرد. معمولاً خوردگی ناشی از اسیدهای نفتنیک در دماهای ۲۳۰ الی ۴۰۰ °C رخ می‌دهد و اثر آنها بر ادوات فرآیندی در دماهای ۲۷۰ تا ۲۸۰ °C، شدید گزارش شده است.

با خنثی‌سازی اسیدهای همزاد نفت با محلول‌های بازی پایه آبی، می‌توان عدد اسیدی را کاهش داد. این فرآیند به دلیل ایجاد امولسیون پایدار بین آب و هیدروکربن‌های نفتی، موجب کاهش بازدهی سیستم‌های نمک‌زدایی و آب‌زدایی^۱ تاسیسات فرآورش نفت خام می‌گردد.

کارهای جدیدی با استفاده از شکست کاتالیستی مولکول‌های اسیدی و جذب شیمیایی جهت کاهش ترکیبات اسیدی نفت خام انجام شده است که در حد

روش کار

با توجه به موجود بودن روش استاندارد برای اندازه‌گیری دقیق عدد اسیدی نفت خام و برش‌های نفتی، در این مطالعه جهت تعیین عدد اسیدی نمونه‌های نفت خام از روش استاندارد UOP 565 استفاده شده است [۱۱]. در این روش، مقداری از نمونه وزن شده و در حلالی شامل تولوئن، ایزوپروپیل الکل و کلروفرم حل می‌گردد. سپس با دستگاه پتانسیومتر مجهز به الکتروده شیشه‌ای مدل DG 112، عدد اسیدی اندازه‌گیری می‌شود. همچنین جهت اندازه‌گیری عدد اسیدی برش‌ها از روش ASTM D 664 استفاده شده است که مخصوص تعیین عدد اسیدی برش‌ها می‌باشد. این روش مشابه روش UOP بوده و فقط در حلال تیتراسیون به جای کلروفرم، از ۱٪ آب مقطر خالص و عاری از یون استفاده می‌گردد [۱۲].

ارائه روش جداسازی اسیدهای غیر آلی از نفت‌های خام سنگین

در این مطالعه ابتدا به روش تبخیر و با استفاده از دستگاه تبخیر روتاری، آب نفت خام جداسازی گردید. در این روش نفت خام در فشار اتمسفریک تا دمای 130°C گرم شده و آب موجود در نفت خام به همراه هیدروکربن‌های سبک از نفت خام خارج می‌گردد. نمونه‌های سبک همراه آب در ظرف دردار ریخته شده و سپس به مدت یک شبانه روز در فریزر قرار داده شده است. با استفاده از این روش، آب به شکل بلور یخ از هیدروکربن‌ها جدا شده و هیدروکربن‌های سبک دوباره به باقی مانده نفت خام اضافه شده است. بعد از عملیات فوق مشاهده گردید که عدد اسیدی نفت خام به علت عدم خروج ترکیبات اسیدی محلول در آب در روش تبخیر، کاهش نیافته است. همچنین در این روش، اتلاف منابع سبک نیز وجود داشته است. به همین دلیل، روش دیگری برای جداسازی مؤثر مواد محلول در آب همزاد طراحی گردید که ادامه شرح داده می‌شود.

روش مورد استفاده در این پژوهش جهت کاهش عدد اسیدی

در این تحقیق در ابتدا مقداری از نمونه نفت خام مورد نظر وزن شده و پس از اضافه نمودن دمولسیفایر مناسب، درون یک ظرف 200 ml/lit با قابلیت تحمل فشار ۵ بار وارد گردید.

سپس در ظرف کاملاً ایزوله شده و به مدت نیم ساعت با دستگاه مدل VX8 ساخت شرکت Jank & Kunkel انگلستان هم‌زده شد. آنگاه ظرف محتوی نفت خام در داخل حمامی با توانایی ایجاد دمای 150°C ، قرار گرفت. پس از ۱ ساعت نمونه از سیستم خارج و به مدت نیم ساعت مجدداً با دستگاه مدل VX8 هم‌زده شده است. در این زمان، علاوه بر هم زدن نمونه، دمای نفت خام به دمای اتاق رسانده شده است. سپس 100 cc از نمونه نفت خام در داخل ظرف مخصوص دستگاه سانتریفیوژ ریخته شده و با استفاده از سانتریفیوژ Hermle مدل ZK510 ساخت شرکت Carlowitz آلمان در سرعت‌های مختلف، عمل جداسازی انجام شده است. پس از جداسازی فاز هیدروکربنی، آزمایش تعیین عدد اسیدی بر روی آن انجام شده است.

پس از پایان هر آزمایش عدد اسیدی از فاز هیدروکربنی نیز انجام شده است که مشروح آن در زیر آمده است.

بحث و نتایج

انتخاب نفت خام با اسیدیته بالا

شرکت ملی نفت ایران در حال حاضر ۸ نمونه نفت خام تولیدی خود را صادر می‌نماید. بیشتر نفت‌های خام صادراتی ایران از مخلوط نفت چند چاه یا میداین مستقل به دست می‌آید. در جدول شماره ۱ عدد اسیدی این نفت‌های خام به همراه چند فاکتور مهم دیگر ارائه شده است.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، نفت‌های خام نوروز و مخلوط فروزان نسبت به سایر نفت‌های خام ایران، عدد اسیدی بالاتری دارند. عدد اسیدی بالاتر از یک، مربوط به نفت خام نوروز است. به همین دلیل این نفت خام در حال حاضر تنها نفت خام ایران می‌باشد که در زمره نفت‌های خام با عدد اسیدی بالا قرار گرفته است. همچنین عدد اسیدی نفت خام مخلوط فروزان صادراتی نیز با عدد اسیدی بالاتر از $0/5$ و کمتر از ۱ در رده متوسط قرار دارد. برای انتخاب نفت‌های خام با عدد اسیدیته بالا از بانک اطلاعات موجود در واحد ارزیابی نفت خام پژوهشگاه صنعت نفت استفاده شده است. نفت‌های خام در جدول شماره ۲ ارائه شده است.

جدول ۱- عدد اسیدی و خصوصیات مهم نفت‌های خام صادراتی کشور

نام نفت خام صادراتی	درجه API	نمک (ptb)	آب (vol/%)	عدد اسیدی mg KOH/g of oil
نفت سنگین	۲۹/۶	۱۲	<۰/۰۵	۰/۱۶
نفت سبک	۳۳/۷	۱۰	<۰/۰۵	۰/۱۲
مخلوط فروزان	۲۹/۷	۱۶	۰/۲	۰/۶۵
بهرگان	۲۷/۲	۴	<۰/۰۵	۰/۲۳
سروش	۱۸/۶	۱۱	۰/۵	۰/۳۸
نوروز	۲۰/۳	۲۰	۰/۵	۱/۳۵
لاوان	۳۵/۹	۱۲	<۰/۰۵	۰/۱۶
سیری	۳۳/۲	۸	<۰/۰۵	۰/۰۶

جدول ۲- عدد اسیدی و خصوصیات مهم نفت‌های مورد مطالعه

نام نفت خام	درجه API	نمک (ptb)	آب (vol/%)	عدد اسیدی mg KOH/g of oil
چاه شماره ۱۴ نوروز	۱۲/۷	>۷۰۰۰	۲۰	۷/۶
ابوذر	۲۴/۸	۵۸۰۰	۱۲	۶/۲
رگ سفید شماره ۲	۲۷/۱	۳۸۰۰	۷	۳/۵
جفیر	۱۸/۷۴	۴۲۰۰	۱۰	۴/۲

اسیدهای محلول در آب همزاد نفت‌های خام مورد بررسی، رسم شده است.

مطابق شکل، پس از دمای 100°C ، روند کاهش عدد اسیدی نفت‌های خام سنگین تقریباً ثابت می‌ماند. به منظور مشابهت بیشتر کارهای انجام شده در این پژوهش با عملیات واقعی در صنعت، عملیات جداسازی آب همزاد و اندازه‌گیری عدد اسیدی تا دمای 120°C انجام شده است. با توجه به شکل شماره ۱، افزایش دما در کاهش عدد اسیدی نفت‌های خام ابوذر و نوروز تأثیر بیشتری داشته است. دلیل این امر می‌تواند ناشی از ماهیت آسفالتینی نفت‌های خام باشد که افزایش دمای فرآیند باعث کاهش ویسکوزیته آنها شده و در نتیجه عملیات جداسازی فازهای آلی و آبی بهتر انجام شده است.

اثر آب همزاد نفت خام

برخلاف روش اول که با تبخیر کننده دوار یا گردان^۱ آب همزاد نفت خام جداسازی گردید و این عمل تأثیر چندانی در کاهش عدد اسیدی نفت‌های خام نداشت، در این روش در مراحل مختلف جداسازی، مقدار آب اندازه‌گیری شده و عدد اسیدی فاز هیدرو کربنی نیز تعیین شده است. نتایج حاصل بر روی نفت‌های خام مورد مطالعه در شکل ۲ آمده است.

نفت‌های خام چاه شماره ۱۴ نوروز و ابوذر به ترتیب از سازنده‌های نفت‌های خام صادراتی نوروز و مخلوط فروزان است که از طرف شرکت نفت فلات قاره صادر می‌شوند. همچنین نفت‌های خام رگ سفید شماره ۲ در مناطق نفت‌خیز و نفت خام جفیر در شرکت نفت اروندان تولید می‌گردد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، عدد اسیدی این نفت‌ها بالا می‌باشد و با استفاده از روش‌های فعلی جداسازی آب همزاد، عدد اسیدی آنها در محدوده بالایی قرار دارد.

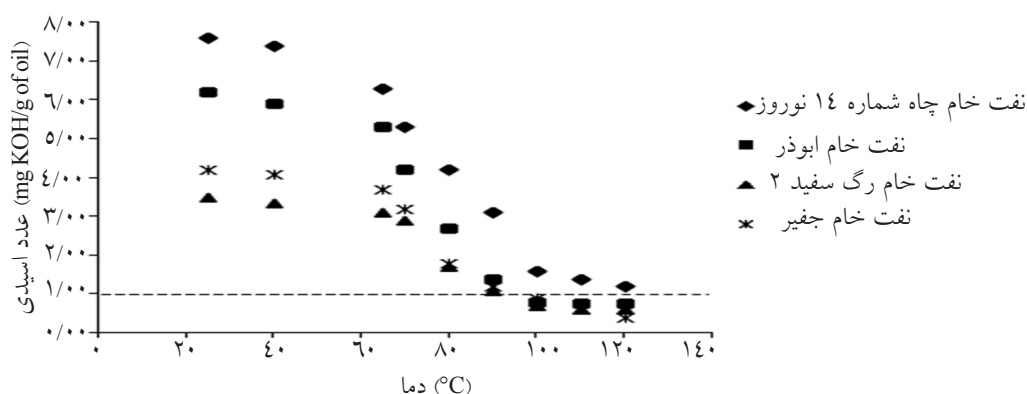
انتخاب دمولسیفایر

در این مرحله با توجه به پارامترهایی مانند API، مقدار آسفالتین و جرم مولکولی نفت‌های خام سه نوع دمولسیفایر انتخاب شد و کارایی آنها بر روی نفت‌های خام مورد مطالعه، بررسی گردید. بهترین نتیجه مربوط به دمولسیفایر Kemelix 3346x ساخت شرکت Uniqema می‌باشد که در این مطالعه از آن استفاده شده است.

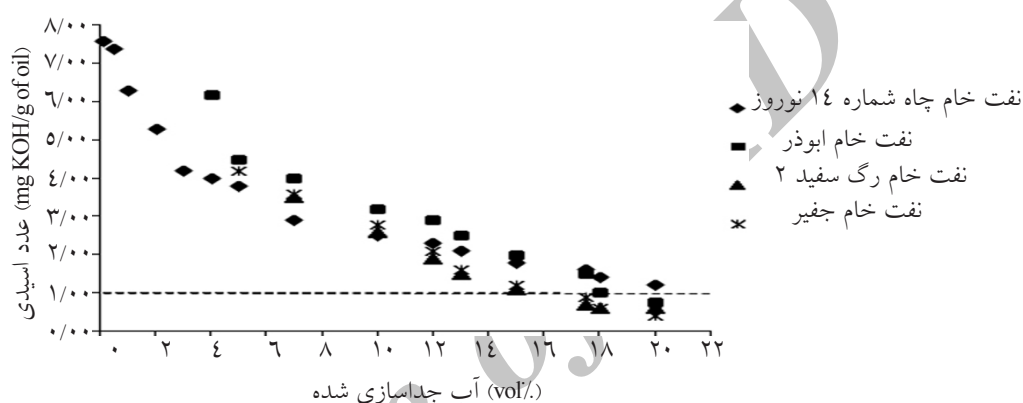
ارزیابی پارامترهای موثر جهت کاهش عدد اسیدی

اثر دما با توجه به شیوه‌های کار در صنعت نفت و بررسی نقشه‌های فرآیند در تأسیسات فرآورش، کل فرآیند تحقیق در دماهای ۲۵ تا 120°C مورد بررسی قرار گرفت. در شکل شماره ۱ تأثیر افزایش دما بر روی جداسازی

1. Rotary Evaporator



شکل ۱- روند تغییرات عدد اسیدی نفت‌های خام سنگین با افزایش دمای فرآیند



شکل ۲- روند تغییرات عدد اسیدی نفت‌های خام سنگین با کاهش آب همزاد

در فاز هیدروکربنی در شکل شماره ۳ رسم شده است. مطابق شکل ۳، عدد اسیدی هر چهار نفت خام مورد مطالعه با افزایش نیروی گریز از مرکز کاهش یافته است. نتیجه به دست آمده نشان می‌دهد که در سرعت‌های بالاتر از ۲۵۰۰ دور در دقیقه تغییرات عدد اسیدی تقریباً ثابت مانده است. در مورد نفت‌های خام نوروز و ابوزر تقریباً خطی و همچنین در مورد نفت‌های خام رگ سفید ۲ و جفیر نیز حدوداً خطی می‌باشد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که سرعت ۲۵۰۰ دور در دقیقه برای استفاده از سانتریفیوژ در این فرآیند بهینه بوده و بیشترین جداسازی در این دور، انجام شده است.

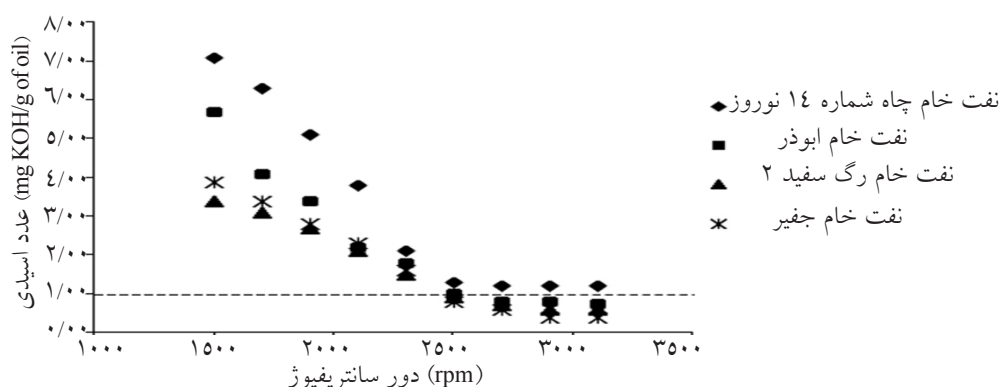
آزمون روش

نتایج حاصل از فرآیندهای انجام گرفته بر روی نفت‌های خام مورد مطالعه نشان می‌دهد که در حدود ۸۰ الی ۹۰٪ از مواد اسیدی در آب همزاد نفت خام محلول بوده‌اند که با استفاده از روش به کار رفته در این پژوهش، از فاز هیدروکربنی حذف شدند.

همان‌گونه که در شکل شماره ۲ مشاهده می‌شود، کاهش عدد اسیدی در نفت‌های خام جفیر و نفت خام رگ سفید با کاهش درصد حجمی آب همزاد نفت بهتر انجام شده است. مقدار عدد اسیدی نفت خام جفیر از ۴/۲ به ۰/۴ میلی‌گرم هیدروکسید پتاسیم در هر گرم نفت خام کاهش یافته است که حدوداً ۱۰ برابر کمتر از نفت خام قبل از فرآیند می‌باشد. ضمناً پس از فرآیند، نفت خام از گروه اسیدیته بالا به طبقه نفت‌های خام با عدد اسیدی پایین ارتقای کیفیت یافته است. شکل ۲ نتایج جداسازی اسیدهای محلول در آب از نفت خام در روش مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد.

اثر دور سانتریفیوژ در کاهش عدد اسیدی

به منظور جداسازی فازی در این فرآیند علاوه بر استفاده از دمولسیفایر (تعلیق‌شکن) مناسب و انتخاب دمای مناسب، اثر دور سانتریفیوژ نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج تعیین دور سانتریفیوژ جهت تأمین نیروی مناسب گریز از مرکز در جداسازی فازها و در نتیجه کاهش اسیدهای غیرآلی



شکل ۳- روند تغییرات عدد اسیدی نفت‌های خام سنگین با افزایش دور سانتریفیوژ

نتایج توزیع عدد اسیدی در برش‌ها بر اساس نقاط جوش هر برش در شکل شماره ۴ به صورت نمودار میله‌ای رسم شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، عدد اسیدی برش‌ها از کربن شماره ۱۵ به بعد از مقادیر کم به بالاتر از ۰/۵ میلی‌گرم هیدروکسید پتاسیم در هر گرم نمونه افزایش یافته و این روند از برش با عدد کربنی ۱۹ به سمت عدد اسیدی بالاتر از ۱ افزایش داشته است. این افزایش در برش با عدد کربنی ۳۴ به بالاترین مقدار و به حدود ۲/۷ می‌رسد. عدد اسیدی پس از این برش کاهش می‌یابد، ولی تا برش با عدد کربنی ۴۴، عدد اسیدی بین مقادیر ۱ تا ۲ قرار داشته است. این نتایج نشان می‌دهد که اسیدهای نفتیک در برش‌های میان تقطیر و روغنی این نفت خام وجود داشته و قابل جداسازی نمی‌باشد.

از آنجایی که عدد اسیدی نفت‌های خام و برش‌های نفتی یک خاصیت خطی بوده و مجموع ضرب عدد اسیدی برش‌ها در درصد وزنی آنها باید با عدد اسیدی کل یک نفت خام عاری از آب مطابقت داشته باشد، با استفاده از این خاصیت و اطلاعات موجود در جدول شماره ۳ و شکل شماره ۱ در حدود ۸۵٪ از عدد اسیدی نفت خام نوروز با عدد اسیدی کل ۱/۲ در برش‌ها و حدوداً ۱۵٪ آن در باقی‌مانده سنگین توزیع شده است. بدین ترتیب این آزمایش‌ها نشان دهنده صحت ادعای مطرح شده در این تحقیق می‌باشد که برخلاف تصور موجود، بیشتر اسیدهای موجود در نفت‌های خام استحصالی از میادین سنگین، محلول در آب می‌باشد.

به همین دلیل به منظور اطمینان از صحت اقدامات صورت گرفته و تأیید ادعای مطرح شده در مقاله حاضر، فرض گردید که ثابت شدن عدد اسیدی در نفت خام پس از فرآیند، مربوط به اسیدهای نفتیک موجود در فاز هیدروکربنی است که به ماهیت آنها بستگی دارد و در آب همزاد به راحتی حل نشده و با روش‌های فیزیکی نیز قابل جداسازی نمی‌باشد.

بررسی شکل‌های ۱ تا ۳ نشان می‌دهد که نفت خام نوروز با عدد اسیدی در حدود ۱/۲ بالاترین عدد اسیدی را در بین چهار نفت خام مورد مطالعه و حتی در نفت‌های خام ایران دارا می‌باشد. بدین منظور این نفت خام در فاز پایانی جهت آزمون روش انتخاب شده است.

جهت آزمون روش ابتدا برش‌های این نفت خام با استفاده از تقطیر جزء به جزء و بر اساس عدد کربنی جداسازی گردیده است. نتایج به دست آمده در جدول شماره ۳ ارائه شده است. همچنین توزیع عدد اسیدی در برش‌های این نفت خام در شکل شماره ۴ رسم شده است.

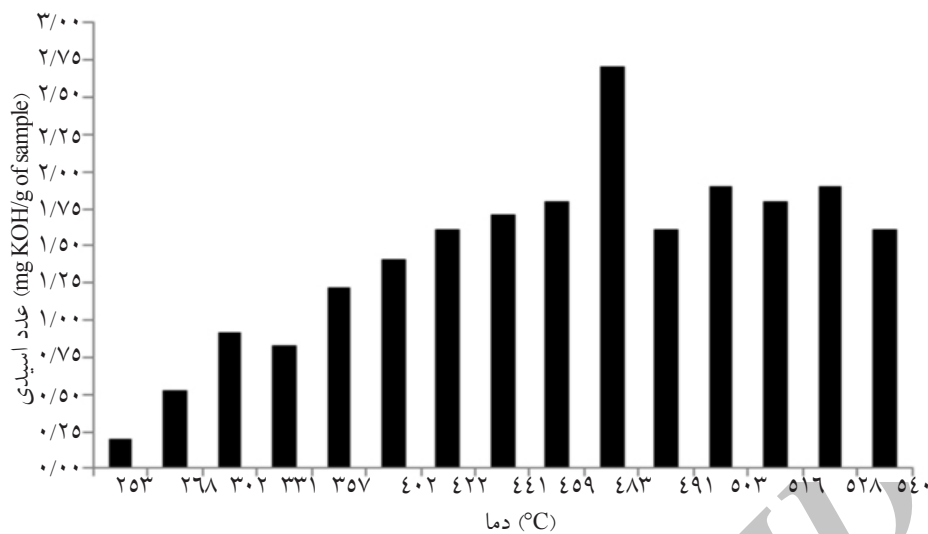
نتایج جداسازی و مقادیر هر برش بر اساس عدد کربنی در جدول شماره ۳ برای نفت خام نوروز آمده است. به دلیل عدم وجود گاز متان، اولین برش جداسازی شده گاز اتان می‌باشد. عمل جداسازی تا کربن شماره ۴۴ انجام شده که معادل دمای انتهای تقطیر و 545°C بوده است. همچنین درصد وزنی، حجمی، مولی، وزن مولکولی و وزن مخصوص هر برش نیز محاسبه گردیده که نتایج آنها در جدول شماره ۳ مشاهده می‌شود. پس از جداسازی کامل برش‌ها، عدد اسیدی آنها با استفاده از استاندارد ASTM D 664 اندازه‌گیری شده است.

جدول ۳- توزیع محصولات در نفت خام نوروز بر اساس عدد کرینی

شماره کرینی	نقاط جوش برش در فشار ۷۶۰ mmHg	درصد وزنی	مجموع درصد وزنی	مجموع درصد	وزن مخصوص در دمای ۱۵/۵۶ °C / ۱۵/۵۶ °C	درصد حجمی	مجموع درصد حجمی	g/mol	وزن مولکولی	درصد مولی	مجموع درصد مولی
C ₂	-----	۸/۰	۸/۰	۸/۰	۸۰۳/۴۰	۸۱/۰	۸۱/۰	۳۰	۶۰	۶۰	۶۰
C ₃	-----	۱۴/۰	۱۴/۰	۱۴/۰	۸۰۷/۵۰	۵۸/۰	۱۳۹/۰	۳۳	۷۵	۱۳/۸	۲۶/۸
iC ₄	-----	۲۲/۰	۲۲/۰	۲۲/۰	۶۳۵/۵۰	۶۳/۰	۶۳/۰	۷۵	۷۵	۷۵/۰	۷۵/۰
nC ₄	-----	۶/۰	۶/۰	۶/۰	۷۸۷/۵۰	۵۲/۰	۳۵/۰	۷۵	۷۵	۸/۰	۸/۰
iC ₅	-----	۴۰/۰	۴۰/۰	۴۰/۰	۳۷۲/۰	۶۰/۰	۶۰/۰	۲۸	۲۸	۳۱/۰	۳۱/۰
nC ₅	۱/۶۳-۵۱	۵۸/۰	۵۸/۰	۵۸/۰	۳۳۸/۰	۰/۱	۰/۱	۲۸	۲۸	۰/۸	۰/۸
C ₆	۸/۷۶-۱/۶۳	۳۳/۱	۳۳/۱	۳۳/۱	۸۵۵/۰	۵۰/۸	۵۸/۳	۵۷	۵۷	۰/۳	۰/۳
C ₇	۳/۷۶-۸/۷۶	۳/۸	۳/۸	۳/۸	۵۸۸/۰	۶/۸	۳/۸	۵۶	۵۶	۰/۶	۰/۶
C ₈	۸/۵۱-۳/۷۶	۱/۸	۱/۸	۱/۸	۳۰۸/۰	۷/۸	۲۳/۰	۱۱	۱۱	۰/۳	۰/۳
C ₉	۷/۰۱-۸/۵۱	۱/۸	۱/۸	۱/۸	۶۵۸/۰	۰/۲	۰/۲	۲۱	۲۱	۲/۳	۲/۳
C ₁₀	۱/۳۸۱-۷/۰۱	۲/۸	۲/۸	۲/۸	۱۳۸/۰	۵/۲	۸/۵	۲۱	۲۱	۲/۳	۲/۳
C ₁₁	۶/۵۶۱-۱/۳۸۱	۰/۶	۰/۶	۰/۶	۸۱۶/۰	۶/۳	۳۸/۷	۲۱	۲۱	۰/۳	۰/۳
C ₁₂	۳/۶۱۱-۶/۵۶۱	۰/۰/۸	۰/۰/۸	۰/۰/۸	۲۸۶/۰	۳/۳	۸/۱	۲۱	۲۱	۶/۸	۶/۸
C ₁₃	۳/۵۱۱-۳/۶۱۱	۰/۰/۸	۰/۰/۸	۰/۰/۸	۲۸۰/۰	۱۳/۸	۶/۸	۲۱	۲۱	۵/۸	۵/۸
C ₁₄	۵/۲۵۲-۳/۵۱۱	۶/۱	۶/۱	۶/۱	۷۶۱/۰	۲/۱	۲/۱	۲۱	۲۱	۲/۸	۲/۸
C ₁₅	۶/۰۲۱-۵/۲۵۲	۳/۱	۳/۱	۳/۱	۸۳۸/۰	۲/۱	۲/۱	۲۱	۲۱	۲/۸	۲/۸
C ₁₆	۷/۱۶۶-۶/۰۲۱	۵/۱	۵/۱	۵/۱	۵۶۳/۰	۲/۱	۲/۱	۲۱	۲۱	۲/۸	۲/۸
C ₁₇	۲/۰۲۰-۷/۱۶۶	۱۳/۱	۱۳/۱	۱۳/۱	۷۵۷/۰	۲/۱	۲/۱	۲۱	۲۱	۲/۸	۲/۸
C ₁₈	۸/۱۶۱-۲/۰۲۰	۸/۱	۸/۱	۸/۱	۶۳۰/۰	۲/۱	۲/۱	۲۱	۲۱	۲/۸	۲/۸
C ₁₉	۶/۰۲۰-۸/۱۶۱	۱/۸	۱/۸	۱/۸	۱۰۸۷/۰	۲/۱	۲/۱	۲۱	۲۱	۲/۸	۲/۸
C ₂₀	۳۳۰/۶-۳۴۳/۷	۷/۱	۳۰/۸	۳۰/۸	۸۳۲/۰	۲/۱	۲/۱	۲۱	۲۱	۲/۸	۲/۸

۰۰/۰۰۱	۸۰/۷۱	۲۵۵	۰۰/۰۰۱	۱۷/۲۳	۸۳۶/۱	۰۰/۰۰۱	۲۵/۷۸	+ ۵۳۵	C ₄₄₊
۳۶/۱۷	۳۵/۰	۶۱۳	۶۱/۸۶	۰/۷۰	۱۳۶۶/۰	۷۳/۱۶	۵۷/۰	۰/۵۳۵-۰/۰۳۵	C ₄₄
۰۳/۱۷	۲۳/۰	۱۱۳	۰۳/۶۶	۲۶/۰	۵۱۶۶/۰	۳۶/۰۶	۶۶/۰	۰/۰۳۵-۰/۳۵۵	C ₄₃
۷۶/۰۷	۵۵/۰	۵۰۳	۷۸/۵۶	۱۷/۰	۳۶۷۶/۰	۸۶/۶۵	۶۷/۰	۰/۳۳۵-۰/۷۲۵	C ₄₂
۳۳/۰۷	۱۵/۰	۶۶۳	۸۶/۳۶	۳۸/۰	۳۷۷۶/۰	۱۱/۶۵	۷۷/۰	۰/۷۲۵-۰/۲۵۵	C ₄₁
۳۶/۶۸	۸۳/۰	۳۶۳	۳۶/۳۶	۷۶/۰	۷۶۷۶/۰	۳۳/۷۵	۲۷/۰	۰/۲۵۵-۰/۶۱۵	C ₄₀
۵۳/۶۷	۶۵/۰	۶۷۳	۵۵/۳۶	۷۸/۰	۷۵۷۶/۰	۱۶/۸۵	۳۷/۰	۰/۶۱۵-۰/۶۰۵	C ₃₉
۶۷/۷۸	۵۵/۰	۰/۲۳	۸۸/۳۶	۶۸/۰	۶۳۷۶/۰	۷۸/۶۵	۰/۷/۰	۰/۶۰۵-۰/۳۰۵	C ₃₈
۳۳/۷۸	۰/۷/۰	۳۸۳	۱۰/۲۶	۶۰/۱	۵۱۷۶/۰	۷۶/۵۵	۵/۱/۱	۰/۳۰۵-۰/۶۶۳	C ₃₇
۳۵/۸۸	۳۷/۰	۷۶۳	۲۶/۰۶	۳۱/۱	۳۶۸۶/۰	۳۷/۳۵	۰/۲/۱	۰/۶۶۳-۰/۱۶۳	C ₃₆
۰/۸۶۸	۷۸/۰	۳۶۳	۷۸/۶۵	۵۰/۱	۳۳۸۶/۰	۳۶/۳۵	۰/۱/۱	۰/۱۶۳-۰/۳۷۳	C ₃₅
۲۶/۵۸	۳۷/۰	۶۵۳	۳۷/۷۵	۳۱/۱	۳۶۶۶/۰	۳۵/۲۵	۸/۱/۱	۰/۳۷۳-۱/۸۳۳	C ₃₄
۷۰/۵۸	۲۰/۱	۳۵۳	۰/۶/۸۵	۵۳/۱	۵۰۶۶/۰	۶۳/۱۵	۶۳/۱	۱/۸۳۳-۷/۷۶۳	C ₃₃
۶۰/۳۸	۵۰/۱	۸۳۳	۵۲/۶۵	۷۳/۱	۵۳۵۶/۰	۸۶/۶۳	۱۳/۱	۷/۷۶۳-۰/۶۵۳	C ₃₂
۱۰/۳۸	۱۱/۱	۶۳۳	۸۷/۳۵	۲۳/۱	۳۰۵۶/۰	۶۵/۷۳	۵۳/۱	۰/۶۵۳-۰/۰۵۳	C ₃₁
۰/۶/۸	۰/۱/۱	۱۳۳	۵۳/۳۵	۶۳/۱	۱۶۳۶/۰	۱۱/۸۳	۱۳/۱	۰/۰۵۳-۳/۱۳۳	C ₃₀
۰/۷/۰۸	۶۱/۱	۳۳۳	۶۰/۲۵	۳۳/۱	۳۱۳۶/۰	۰/۸۵۳	۵۳/۱	۳/۱۳۳-۷/۱۳۳	C ₂₉
۳۶/۶۶	۶۱/۱	۵۱۳	۳۶/۰۵	۰۳/۱	۷۸۳۶/۰	۵۲/۳۳	۱۳/۱	۷/۱۳۳-۷/۱۳۳	C ₂₈
۷۳/۷۶	۳۲/۱	۸۰۳	۳۲/۶۳	۶۳/۱	۵۳۳۶/۰	۳۷/۲۳	۶۳/۱	۷/۱۳۳-۳/۲۱۳	C ₂₇
۵۲/۸۶	۵۲/۱	۶۶۳	۸۸/۸۳	۵۳/۱	۵۷۲۶/۰	۷۳/۱۳	۵۳/۱	۳/۲۱۳-۶/۱۰۳	C ₂₆
۰۰/۶۶	۵۳/۱	۳۶۳	۳۳/۶۳	۶۶/۱	۱۷۱۶/۰	۳۶/۶۳	۳۶/۱	۶/۱۰۳-۳/۱۶۳	C ₂₅
۵۵/۳۶	۳۲/۱	۳۷۳	۶۶/۳۳	۶۳/۱	۵۵۱۶/۰	۶۲/۷۳	۳۳/۱	۳/۱۶۳-۵/۰۷۳	C ₂₄
۳۳/۳۶	۷۲/۱	۳۸۳	۰/۳۳/۳۳	۶۳/۱	۱۶۰۶/۰	۵۶/۶۳	۶۳/۱	۵/۰۷۳-۱/۷۶۳	C ₂₃
۳۰/۲۶	۳۳/۲	۶۶۳	۱۶/۱۳	۷۵/۲	۱۲۰۶/۰	۶۵/۵۳	۰/۵/۲	۱/۷۶۳-۷/۶۵۳	C ₂₂
۰/۶/۵	۳۳/۲	۶۵۳	۳۳/۶۳	۶۳/۲	۱۶۶۷/۰	۶۰/۳۳	۰/۳/۲	۷/۶۵۳-۷/۳۳۳	C ₂₁

جدول ۳- توزیع محصولات در نفت خام نوروز بر اساس عدد کرنی (ادامه)



شکل ۴- توزیع مقدار عدد اسیدی در برش‌های نفت خام نوروز

نتیجه‌گیری

تا حدود ۸۰ درصد کاهش خواهد یافت. همچنین در این پژوهش توزیع غلظت اسیدیته در برش‌های نفت خام نوروز که در حال حاضر بالاترین عدد اسیدی در میدین کشور را دارا می‌باشد بر اساس عدد کربن مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد کاهش عدد اسیدی بیشتر در نفت خام پس از جداسازی فاز آبی میسر نمی‌باشد زیرا مابقی ترکیبات اسیدی مربوط به اسیدهای نفتتیک بوده که به روش فیزیکی براحتی قابل جداسازی نبوده و در برش‌های میان تقطیر و روغنی متمرکز می‌گردد.

علائم و نشانه‌ها

A: حجم مصرفی هیدروکسید پتاسیم الکلی ۰/۱ N برای نمونه
 B: حجم مصرفی هیدروکسید پتاسیم ۰/۱ N برای حلال شاهد
 N: نرمالیت هیدروکسید پتاسیم الکلی ۰/۱ N
 W: وزن نمونه مورد آزمایش

در این مطالعه عدد اسیدی، آب همزاد، نمک و درجه API ۱۲ نمونه نفت خام کشور مورد بررسی قرار گرفته است. پژوهش صورت گرفته بروی نمونه‌های انتخابی مخصوصاً نفت‌های خام سنگین نشان داده است که وجود آب همزاد در آنها باعث افزایش عدد اسیدی کل می‌گردد. از این رو جهت رفع مشکل روشی برای جداسازی آب همزاد و کاهش تأثیرات آن بروی نفت خام ارائه شده است. روش مورد استفاده در این مطالعه نشان می‌دهد که بهترین شرایط جهت جدایش آب همزاد در دمای بالای ۱۰۰ °C با سرعت بالاتر از ۲۵۰۰ دور در دقیقه قابل حصول می‌باشد. در صورت استفاده از این روش غلظت واقعی اسیدیته یک نفت خام گزارش می‌گردد. از لحاظ اقتصادی این کار علاوه بر کمک به بازاریابی نفت خام جهت صادرات می‌تواند به مهندسین نیز در کاهش هزینه در طراحی، انتخاب سازه‌ها و ادوات فرآیندی در واحدهای پایین دستی نقش مؤثری ایفا نماید. نتایج این پژوهش نشان داده است در صورت کاهش آب همزاد نفت‌های خام سنگین، عدد اسیدی آنها

مراجع

- [۱]. طلاچی ح، محمودی س، اسیدهای موجود در نفت، نشریه انجمن نفت ایران، شماره ۲۹، بهار ۱۳۷۱.
- [۲]. ابوالحمد گ، مبنای پالایش نفت، چاپ سوم، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۸۴.

- [3]. Wauquir J. P., *Crude oil, petroleum products, process hlow sheets*, Editions Technip, 1995.
- [4]. Li M., Cheng D., Pan X. and Dou L., "Characterization of petroleum acids using combined FT-IR, FT-ICR-MS and GC-MS: Implications for the origin of high acidity oils in the Muglad Basin, Sudan", *Organic Geochem.*, Vol. 41, pp. 959-965, 2010.
- [5]. Mathers R., "Management and mitigation of the issues associated with processing high acid crudes using a cheistry based approach with a focus on Doba processing at chevron Texaco Pembroke, High TAN Crude", Meritus Mandarin Singapore, pp. 9-10 May 2005.
- [6]. Lou S., Zhao D., Wang H. and Du J. "Decreasing the acid content in high-acid crude oil" *Petroleum Science and Technology*, Vol. 27, pp.111-121, 2009.
- [7]. Derungs W. A., *Naphthenic acid corrosion old enemy of petroleum industry*, *Corrosion*, 14 Dec. 1956.
- [8]. Greaney M. A., *Method for reduction the naphthenic acid content of crude oil and fractions USP 6,531,055*, 2003.
- [9]. Scinta J. and Veters E., "Refining of high TAN crudes, High TAN crude", Meritus Mandarin Singapore, pp. 9-10 May 2005.
- [10]. Trachte K. L. and Robbins W. K., "Process for selectively removing lower molecular weight naphthenic acids from acidic crudes" , U.S. patent 5, pp. 897,769, 1999.
- [11]. *UOP 565, Laboratory Test Methods for Petroleum and Its Products*, Universal Oil Products, Des Plaines, IL, 2002.
- [12]. ASTM D664(05.01), *Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric, Titration*, ASTM, Philadelphia, PA, 2012.

Archive of SID