

بهینه‌سازی جداسازی آسفالتین از باقیمانده برج تقطیر در خلأ با استفاده از استخراج مایع-مایع به روش سطح-پاسخ

رضا عسگری^۱، وهب قلعه خندابی^۲، علیرضا فضلعلی^{۲*} و محمودرضا نیک خلق^۳، عبدالرضا مقدسی^۲

۱- مهندسی فرایند، شرکت پالایش نفت شازند، اراک، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

۳- گروه مهندسی شیمی، شرکت اکسیرپویان، اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۲

چکیده

در این پژوهش، بهینه‌سازی فرآیند جداسازی آسفالتین از باقی‌مانده برج تقطیر خلأ با استفاده از حلال‌های صنعتی نرمال پنتان، هگزان و هپتان انجام شده است. از طراحی مرکب مرکزی به عنوان یکی از روش‌های طراحی آزمایش سطح-پاسخ، برای بهینه‌سازی فرآیند استفاده شده است. درصد وزنی آسفالتین باقیمانده و درصد بازدهی نفت آسفالتین‌زدایی شده تحت شرایط بهینه اقتصادی (حلال نرمال هگزان، نسبت حلال به خوراک برابر با ۵/۹ mL/g و دمای استخراج ۲۵ °C) به ترتیب ۰/۴۴۷ و ۴۸٪ حاصل شدند. تحلیل نتایج نشان داد که مدل درجه دوم پاسخ برای پارامترهای مورد مطالعه قابل قبول است و مطابقت زیادی بین مدل ریاضی و داده‌های آزمایشگاهی وجود دارد. به‌علاوه، طبق آنالیز واریانس، دمای استخراج و برهم‌کنش درجه دوم پارامتر نسبت حلال به خوراک، تأثیر چشمگیری بر درصد وزنی آسفالتین دارند. علاوه بر این، نتایج نشان داد که رویکرد معرفی‌شده یک روش کارآمد و اقتصادی برای افزایش ظرفیت واحد شکست کاتالیستی باقیمانده‌ها و تولید قیر مرغوب می‌باشد.

کلمات کلیدی: آسفالتین‌زدایی توسط حلال، باقیمانده برج تقطیر خلأ، بهینه‌سازی، حلال‌های صنعتی، قیر.

مقدمه

توسعه داده است. از فرآیندهای رایج بهبود کیفیت، فرآیندهای کاتالیستی هستند، اما به دلیل وجود آسفالتین، فلزات سنگین، گوگرد و نیتروژن، لازم است که میزان این ترکیبات به حد قابل قبولی کاهش یابد. رسوب آسفالتین باعث ایجاد کک در مبدل‌های حرارتی، ستون‌های تقطیر، گرفتگی فیلترها و همچنین باعث غیرفعال شدن سطح کاتالیست می‌شود. به‌منظور جلوگیری از رسوب

قوانین زیست محیطی و بحران انرژی، کشورهای تولیدکننده فرآورده‌های نفتی را به بهبود کیفیت باقیمانده‌های سنگین پالایشگاهی ملزم ساخته است. ایران نیز با توجه به حجم زیاد باقیمانده‌های سنگین، واحدهای بهبود کیفیت این فرآورده‌ها را

*مسئول مکاتبات

a-fazlali@araku.ac.ir

آدرس الکترونیکی: شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2022.4733.3125)

و میکروسکوپی، ساختار آسفالتین را به شکل فرمول فرضی $C_{74}H_{87}NS_2O$ پیشنهاد کرد [۷]. بررسی‌ها توسط طیف‌سنجی جرمی تفکیک بالا چیزی نزدیک به ۷۲۰۰ مولکول مختلف را در ترکیب آسفالتین نشان داده‌اند [۸].

فرآیند استخراج آسفالتین با حلال به عنوان یک فناوری توسعه‌ای در زمینه حذف یا به حداقل رساندن تولید نفت کوره با آلودگی کاهش یافته محسوب می‌گردد. همچنین، استفاده از این فناوری به واسطه حذف محصولات سنگین باقیمانده تقطیری از جمله، باقیمانده برج تقطیر خلأ طی فرآیند اختلاط، ضمن به حداقل رساندن برش‌های میان تقطیری افزودنی^۲ از جمله نفت سفید، منتج به تولید نفت کوره با کیفیت بالا می‌شود [۹-۱۱]. محصولات پایینی برج تقطیر در خلأ شامل محصولات با ارزشی هستند. با انجام عملیاتی بر روی این برش از برج تقطیر، جریانی از محصولات اولیه شامل آسفالت (آسفالتین، رزین‌های نرم و سخت) و نفت آسفالتین‌زدایی شده^۴ (DAO)، را شامل می‌شود [۱۲]. در روش آسفالتین زدایی با حلال، حلال‌های هیدروکربنی سبک، در صورت نیاز در ابتدا متراکم شده و سپس در تماس با خوراک باقیمانده (حاوی آسفالتین) قرار می‌گیرد. فاز سبک شامل نفت آسفالتین زدایی شده و فاز سنگین‌تر که از پایین ستون قابل حصول است، شامل ترکیبات آسفالتی می‌باشد. در مرحله نهایی باید حلال مورد استفاده بازیابی گردد، از این‌رو هریک از جریان‌ها به‌طور جداگانه به ستون بازیابی حلال فرستاده می‌شوند [۱۲].

هدف از پژوهش حاضر، افزایش ظرفیت خوراک واحد شکست کاتالیستی بسترسیال باقیمانده‌ها^۵ (RFCC) شرکت پالایش نفت شازند بوده و چنانچه بتوان خوراکی با مشخصات طراحی واحد RFCC از سایر بخش‌های پالایشگاه تولید کرد، می‌توان از میزان

1. Solvent Deasphalting
2. Turpentine
3. Cutter
4. Deasphalted Oil
5. Residual Fluid Catalytic Cracking

آسفالتین در تجهیزات فرآیندی، لازم است قبل از ورود ته مانده برج تقطیر در خلأ (VB) به واحدهای پالایشگاهی، آسفالتین موجود در آن را با روش‌های مختلف، تا حد مطلوب کاهش داد، که یکی از این روش‌ها فرآیند آسفالتین زدایی با حلال‌های پارافینی^۱ (SDA) می‌باشد. محصول این فرآیند، خوراک واحدهای روغن‌سازی و شکست کاتالیستی با حضور هیدروژن یا بدون آن است [۱].

بر اساس آنالیز سارا، ترکیبات شیمیایی در نفت خام به چهار گروه اصلی تقسیم می‌شوند که عبارتند از: ترکیبات اشباع (S)، ترکیبات آروماتیکی (A)، رزین‌ها (R) و آسفالتین (A) [۲]. کلمه آسفالتین اولین بار توسط بوسینگالت بکار گرفته شد. بوسینگالت در بررسی آسفالت شرق فرانسه و پرو به اجزایی برخورد کرد، که در الکل نامحلول و در ترپنتین^۲ محلول بودند و شباهت زیادی نیز به آسفالت داشتند، که آسفالتین نامیده شدند [۳]. آسفالتین یک سیال نفتی را، مطابق گفته نلستین می‌توان به‌عنوان بخش غیرقابل حل در هیدروکربن‌های پارافینی دارای نقطه جوش پایین، اما قابل حل در تتراکلرید کربن و بنزن تعریف نمود. بعدها فایفر، آسفالتین را به‌عنوان بخش نامحلول در حلال‌های پارافینی سبک مثل نرمال هپتان اما محلول در حلال‌های آروماتیکی مثل تولوئن تعریف نمود [۴]. آسفالتین‌ها جامدهایی شکننده با رنگ قهوه‌ای تیره متمایل به سیاه هستند که نقطه ذوب معینی ندارند. خواص (وزن مولکولی، قطبیت و آروماتیسیته) آسفالتین رسوب شده، به طول زنجیر نرمال آلکان رسوب‌دهنده بستگی دارد [۵]. پیچیدگی‌های این جزء نفتی باعث شده تا ویژگی‌های آسفالتین از نفت‌های خام مختلف متفاوت باشد. میزان آسفالتین موجود در مخازن نفتی از ۰/۱ تا ۱۷ درصد وزنی با چگالی در حدود $1200-1100 \text{ kg/m}^3$ گزارش شده است [۶]. وزن مولکولی متعارف مونومرهای آسفالتین عموماً در محدوده بین $500-2000 \text{ g/mol}$ است و اندازه مونومرهای آسفالتین در محدوده 24 \AA -۱۲ قرار دارد [۲]. ین با استفاده از آنالیز میکروسکوپی

استاندارد خوراک واحد RFCC و استاندارد قیر ۶۰-۷۰ به ترتیب مقایسه شد.

مواد و روش‌ها

مواد

ماده اولیه برای انجام آزمایش‌ها، باقیمانده سنگین حاصل از تقطیر در خلأ منطقه الف فاز یک پالایشگاه شازند است که مشخصات آن در **جدول ۱** ارائه شده است. همچنین مشخصات حلال‌های مورد استفاده در **جدول ۲** بیان گردیده است.

طراحی آزمایش

طراحی آزمایش (DoE) به سلسله آزمون‌هایی اطلاق می‌شود که عوامل مؤثر بر یک فرآیند و میزان تأثیر آن‌ها را مشخص می‌کند [۱۳]. انواع طرح آزمایش را می‌توان به دو روش فاکتوریل کامل^۱ و فاکتوریل جزئی^۲ تقسیم کرد. روش تاگوچی و سطح پاسخ (RSM) جزء روش‌های فاکتوریل جزئی هستند. روش سطح پاسخ (ترکیبی از تکنیک‌های ریاضی و آماری) دارای چهار مرحله: طراحی آزمایش‌ها، پردازش مدل، بررسی صحت مدل و بهینه‌سازی می‌باشد [۱۴].

جدول ۱ مشخصات ته‌مانده برج تقطیر در خلأ پالایشگاه شازند

مشخصات	مقدار	روش استاندارد
چگالی (Sp.Gr) در °C ۱۵/۵۶ (g/cm ³)	۱	ASTM D ۴۰۵۲ [۲۹]
گرانروی در °C ۱۰۰ (cSt)	۳۶۰	ASTM D ۴۴۵ [۳۰]
آسفالتین (%wt)	۶	UOP ۶۱۴ [۳۱]
کربن باقیمانده ^۳ (CCR) (%wt)	۲۰	ASTM D ۱۸۹ [۳۲]
کل گوگرد (T.S) (%wt)	۴	ASTM D ۴۲۹۴ [۳۳]
نیکل (ppm)	۳۵	UOP ۸۰۰ [۳۴]
وانادیوم (ppm)	۱۱۰	UOP ۸۰۰ [۳۴]

جدول ۲ مشخصات حلال‌های صنعتی مصرفی

نوع حلال	فرمول مولکولی	جرم مولی (g/mol)	چگالی (g/cm ³)	نقطه جوش (°C)	پالایشگاه تولیدکننده
پنتان	C ₅ H ₁₂	۷۲/۱۵	۰/۶۲۶۰	۳۶/۱۰	کرمانشاه
هگزان	C ₆ H ₁₄	۸۶/۱۸	۰/۶۵۵۰	۶۸/۷۳	شازند
هپتان	C ₇ H ₁₆	۱۰۰/۲۱	۰/۶۷۹۵	۹۸/۴۲	تهران

1. General Factorial Design
2. Fractional Factorial Design
3. Conradson Carbon Residue

(پاسخ) در نظر گرفته شد و عملکرد فرآیند استخراج به وسیله آنالیز آن ارزیابی شد. در این بین فشار استخراج (فشار اتمسفری) و سرعت هم زدن محلول، به جهت عدم امکان تغییر فشار در شرایط آزمایشگاهی و دیگری به دلیل تأثیرگذاری کمتر ثابت نگه داشته شدند. سه متغیر وابسته به پارامترهای بی بعد تبدیل شدند. سطوح پایین، مرکز و بالای هریک از متغیرها بر اساس طراحی مرکب مرکزی از روش های طراحی سطح-پاسخ، به ترتیب مقادیر -۱، ۰ و +۱ تعریف شدند. برای محاسبات آماری، متغیرهای مستقل انتخاب شده به کدهای بی بعد تبدیل شدند، که این حالت امکان مقایسه پارامترهای مختلف با ابعاد متفاوت را به ما می دهد و سبب کاهش خطا در مدل چندجمله ای می شود. **جدول ۳** متغیرهای وابسته و کدهای استفاده شده آن ها در طراحی مرکب مرکزی را نشان می دهد. تعداد آزمایش ها (N) برای طراحی مرکب مرکزی از رابطه $N=2^k+2k+C_0$ محاسبه می شود که در آن k تعداد فاکتورها و C_0 تعداد نقاط مرکزی است که معمولاً ۳ در نظر گرفته می شود [۱۹]. بر اساس آنالیز آماری توسط نرم افزار، آزمایش ها بایستی در ۸ نقطه فاکتوریل (2^k) ، ۶ نقطه محوری $(2k)$ و ۳ نقطه مرکزی (C) و در مجموع ۱۷ نقطه انجام گیرد (**جدول ۴**).

شرح آزمایش

مقدار ۲۰ g از نمونه (باقیمانده برج تقطیر در خلأ) را با نسبت های مختلف (۵-۱۵ mL/g) از حلال (C_5-C_7) به یک بشر با حجم ۵۰۰ mL اضافه می کنیم و سپس به مدت یک ساعت نمونه ها را به منظور یکنواخت شدن بر روی همزن مغناطیسی در فشار اتمسفر و دماهای متفاوت (۳۵-۱۵ °C) قرار می دهیم.

مدل درجه ۲ برای فرآیندهای صنعتی مناسب است و دارای نقاط قوتی همچون انعطاف پذیری بسیار بالا، عملکرد مناسب در تقریب صحیح از پاسخ و سهولت در تخمین زدن عامل های β می باشد [۱۵]. با توجه به مزیت های مدل درجه ۲ و همچنین عملیاتی بودن اطلاعات، از این نوع مدل برای بررسی تأثیر متغیرهای ورودی بر متغیرهای خروجی در فرآیند استخراج استفاده شد. در واقع از آنجایی که شرایط عملیاتی ممکن است با تغییرات غیراصولی همراه باشد مدل درجه ۲ غیرخطی قابلیت توصیف آن را دارد. مدل چندجمله ای درجه ۲ را می توان به شکل رابطه زیر در نظر گرفت [۱۶]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (1)$$

در این معادله Y پاسخ، x_i و x_j متغیرهای مستقل، β_0 عدد ثابت و β_i ، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب ضرایب جملات خطی، درجه ۲ و برهم کنش دوتایی هستند. ϵ هم به عنوان خطا در نظر گرفته می شود. سه طرح کاربردی مرکب مرکزی (CCD)، باکس بنکن (BBD) و دهلرت در برآزش مدل مرتبه دوم در روش سطح پاسخ به کار می رود. هر سه روش فوق بر پایه ترکیبی از طرح های فاکتوریل کامل و فاکتوریل جزئی ساخته شده اند [۱۷].

در این مطالعه برای طراحی، مدل سازی ریاضی و بهینه سازی از نرم افزار طراحی آزمایش Design-Expert software (version 13.0.1.0, Stat-Ease Inc., USA) بهره گرفتیم [۱۸]. متغیرهای مستقل عبارتند از: نوع حلال (X_1)، نسبت حلال به خوراک (X_2) و دمای استخراج (X_3). درصد وزنی آسفالتین در نمونه آسفالتین زدایی شده (Y) به عنوان پارامتر وابسته

جدول ۳ متغیرهای مستقل و مقادیر کد آن ها در طراحی مرکب مرکزی

نماد	پارامتر	واحد	مقادیر کد شده		
			-۱	۰	+۱
X_1	نوع حلال	-	C_5	C_6	C_7
X_2	نسبت حلال به خوراک	mL/g	۵	۱۰	۱۵
X_3	دمای استخراج	°C	۱۵	۲۵	۳۵

جدول ۴ طراحی ماتریکس آزمایشگاهی جهت بهینه‌سازی

پاسخ	پارامترهای مستقل			نوع	آزمایش	استاندارد
	درصد وزنی آسفالتین باقیمانده	دمای استخراج	نسبت حلال به خوراک			
۱/۱۰	۱۵	۵	C ₅	فاکتوریل	۷	۱
۱/۷۹	۱۵	۵	C ₇		۲	۲
۱/۲۲	۱۵	۱۵	C ₅		۹	۳
۱/۹۶	۱۵	۱۵	C ₇		۱۷	۴
۰/۷۶	۳۵	۵	C ₅		۱۲	۵
۱/۱۵	۳۵	۵	C ₇		۸	۶
۰/۱۶	۳۵	۱۵	C ₅		۱۳	۷
۰/۴۰	۳۵	۱۵	C ₇		۱۵	۸
۰/۲۱	۲۵	۱۰	C ₅	محوری	۱۴	۹
۰/۵۲	۲۵	۱۰	C ₇		۶	۱۰
۱/۳۱	۲۵	۵	C ₆		۱	۱۱
۰/۵۳	۲۵	۱۵	C ₆		۳	۱۲
۰/۹۵	۱۵	۱۰	C ₆		۵	۱۳
۰/۲۹	۳۵	۱۰	C ₆		۴	۱۴
۰/۳۹	۲۵	۱۰	C ₆	مرکزی	۱۰	۱۵
۰/۳۹	۲۵	۱۰	C ₆		۱۶	۱۶
۰/۳۹	۲۵	۱۰	C ₆		۱۱	۱۷

مایر ریخته و به آن ۲۵۰ mL حلال اضافه می‌کنیم و آن را به مدت ۳۰-۵۰ s با همزن مکانیکی هم زده تا مخلوط کاملاً یکنواخت گردد. سپس محتویات ارلن را روی حمام آب گرم که دمای آن در ۸۰ °C تنظیم شده قرار می‌دهیم و با یک شیب ملایمی دمای محتویات ظرف را تا نزدیک نقطه جوش حلال افزایش می‌دهیم، به طوری که به مدت ۳ h در این دما ثابت نگه داشته شود. بعد از گذشت مدت زمانی کوتاه، رسوبات تشکیل شده آسفالتن مشاهده می‌گردد. سپس محلول به دست آمده از فیلتری با قطر ۳۵ mm (با قطر روزه‌های ۵ μm) عبور داده می‌شود. رسوب تشکیل شده روی کاغذ صافی را با حلال تمیز شستشو داده تا در صورت باقی ماندن هیدروکربن‌های اشباع سنگین در خلل و فرج رسوب، شسته شده و از کاغذ صافی عبور کنند. در نهایت رسوب را در جای تمیز و خشک قرار داده تا رطوبت آن از بین برود.

سپس محلول را درون قیف جداکننده ریخته که بعد از گذشت یک ساعت دو فاز حلال-روغن (DAO) و حلال-آسفالتین (Pitch) به وجود می‌آیند که براساس اختلاف چگالی از هم جدا می‌شوند. سپس جداسازی حلال از هر دو فاز با افزایش دما انجام می‌گیرد. در مرحله بعد بر روی نفت آسفالتین زدایی شده جداسازی با تقطیر در خلأ انجام داده تا به نفت آسفالتین زدایی شده نهایی دست یابیم. در آخر به ترکیب باقیمانده آسفالتنی به دست آمده از قیف جداکننده و تقطیر در خلأ، ته مانده برج تقطیر اضافه کرده تا قیر استاندارد حاصل شود. در شکل ۱ نمایی از آزمایش نمایش داده شده است. آنالیز نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری مقدار آسفالتین موجود در نمونه از روش استاندارد UOP ۶۱۴ استفاده شد [۲۰]. مقدار ۱ g از نمونه خوراک را وزن کرده و در داخل ارلن

جدول ۵ آنالیز واریانس برای پاسخ سطح‌ترم های مدل چند جمله‌ای مرتبه ۲

مقدار P	مقدار F	منبع	
<۰/۰۰۰۱	۹۵/۳۴	مدل	
۰/۰۰۰۳	۶۱/۹۱	X_1	خطی
۰/۰۰۰۴	۷۳/۸۳	X_2	
<۰/۰۰۰۱	۳۹۵/۷۶	X_3	
۰/۰۱۳۰	۱۱/۷۰	X_1X_2	برهم کنش
۰/۰۱۴۱	۱۱/۲۴	X_1X_3	
۰/۰۰۰۴	۷۳/۳۲	X_2X_3	
۰/۰۰۰۱	۱۵۰/۳۸	X_2^2	درجه ۲
۰/۰۰۴۱	۲۵/۱۱	X_3^2	
۰/۰۰۷۶	عدم برازش ^۲	۰/۰۰۴۶	باقیمانده ^۱
۴/۸۳	کل اصلاحیه ^۴	۰/۰۰۰۰	خطای خالص ^۳
۰/۹۹۵۳	R^2	۰/۰۶۷۷	انحراف معیار
۰/۹۸۴۸	R^2 تطبیقی ^۵	۰/۷۹۵۳	میانگین
۰/۹۰۴۷	R^2 پیش بینی شده ^۶	۸/۵۱	ضریب واریانس
۳۱/۶۱۴۵	دقت کافی	۰/۴۶۰۵	باقیمانده مجموع مربعات ^۷

مقادیر F و P به ترتیب ۹۵/۳۴ و <۰/۰۰۰۱ گزارش گردید که نشان‌دهنده معنادار بودن مدل تطبیقی می‌باشد. مقدار بالای F نشانگر آن است که بیشترین تغییرات پاسخ را می‌توان با مدل رگرسیون شرح داد [۲۷]. در این مدل جمله‌هایی که مقدار P آن‌ها کوچک‌تر از ۰/۰۵ است، در مدل رگرسیون اهمیت بیشتری دارند و در مقابل جملاتی که مقدار P آن‌ها بیشتر از ۰/۱۰۰۰ باشد، پارامترهای بی‌اهمیتی در مدل هستند [۱۵]. با توجه به جدول ۵ تمامی جمله‌های خطی، درجه دوم و برهم‌کنش دارای چنین شرایطی هستند. از طرفی دمای استخراج و برهم‌کنش درجه دوم نسبت حلال به خوراک دارای $P < 0/0001$ هستند که گویای آن است که این پارامترها برای مدل درصد وزنی آسفالتین دارای اهمیت بیشتری هستند. کیفیت برازش مدل توسط ضرایب همگرایی R^2 و R^2_{adj} تعیین می‌گردد که به ترتیب نشان‌دهنده میزان نوسان در مقدار پاسخ و کسری از نوسانات پاسخ است که توسط مدل تفسیر می‌شوند. R^2

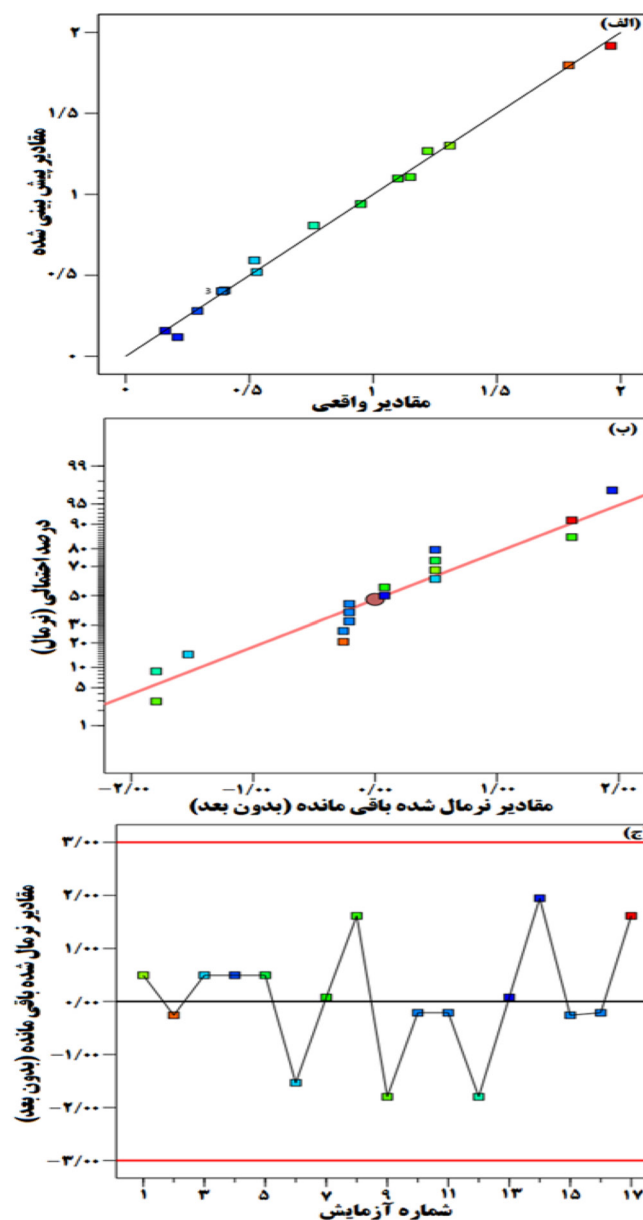
1. Residual
2. Lack of Fit
3. Pure Error
4. Cor Total
4. Adjusted
5. Predicted
6. Predicted Residual Sum of Squares
7. Adequate Precision
8. Standard Deviation
9. Coefficient of Variance

و R^2_{adj} برای مدل به ترتیب ۰/۹۹۵۳ و ۰/۹۸۴۸ به دست آمد و همچنین مقدار R^2_{Pred} (۰/۹۰۴۷) به R^2_{adj} نزدیک است. بنابراین، مقدار R^2 برای معادله (۳) به ۱ نزدیک بوده که نشان‌دهنده تطابق نتایج مدل با مقادیر تجربی می‌باشد [۲۸]. دقت کافی^۷ (AP) نسبت سیگنال به نویز را اندازه‌گیری می‌کند که نسبت ۳۱/۶۱۴۵ (بزرگ‌تر از ۴) نشانگر یک سیگنال مناسب است. بنابراین، این مدل می‌تواند به‌عنوان هدایت‌گر فضای طراحی مورد استفاده قرار گیرد. انحراف معیار^۸ (Std. Dev) اختلاف میان داده‌های پیش‌بینی‌شده و تجربی را نشان می‌دهد. مقدار پائین آن (۰/۰۶۷۷) به‌طور معمول برای یک مدل مناسب می‌باشد. ضریب واریانس^۹ (%C.V) به‌عنوان

۲ (ب) داده‌های مشاهده شده دارای توزیع نرمال هستند و الگوی خط راست $y=x$ وجود دارد. بنابراین، مدل چندجمله‌ای درجه دوم برای پیش‌بینی مقادیر درصد وزنی آسفالتین محصول نفت آسفالتین زدایی شده استخراج مناسب می‌باشد [۳۰]. همچنین از شکل ۲ (ج) مشاهده می‌شود که مقادیر خطا برای همه آزمایش‌ها به صورت تصادفی بوده است یا به عبارت دیگر، تولید خطای یکسان در آزمایش‌ها مشاهده نمی‌شود [۳۱].

نسبت خطای استاندارد داده‌های تخمینی به میانگین مقدار پاسخ مشاهده شده تعریف می‌شود که معیاری از تکرارپذیری مدل است. مقدار آن برای یک مدل مناسب بایستی کمتر از ۱۰ (۸/۵۱) باشد [۲۹].

منحنی مقادیر احتمال نرمال باقیمانده و داده‌های پیش‌بینی‌شده در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲ نشان می‌دهد که تطابق خوبی میان داده‌های واقعی و مدل وجود دارد (شکل ۲ الف)). بنابراین شکل

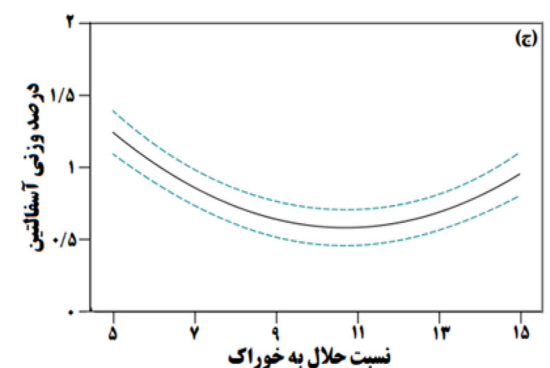
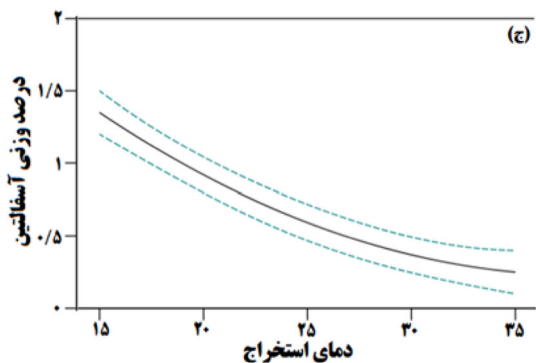
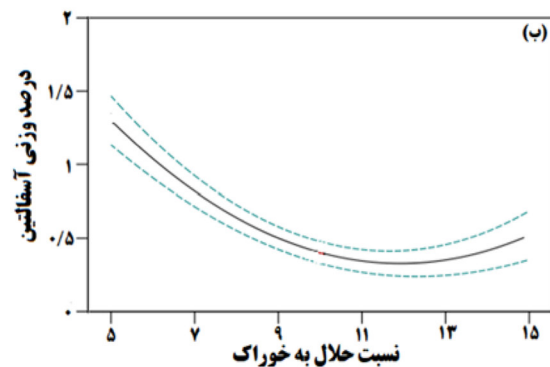
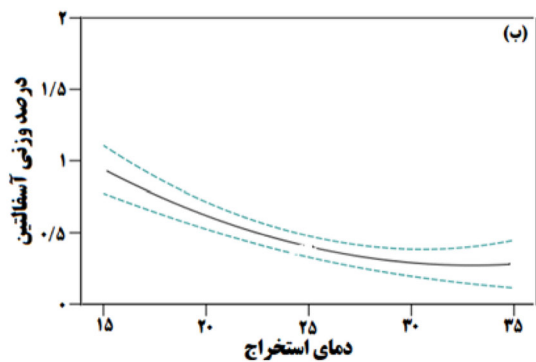
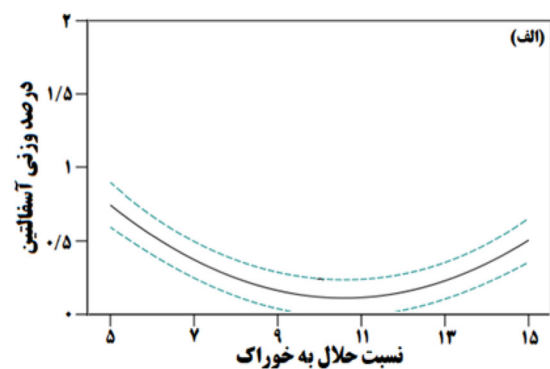
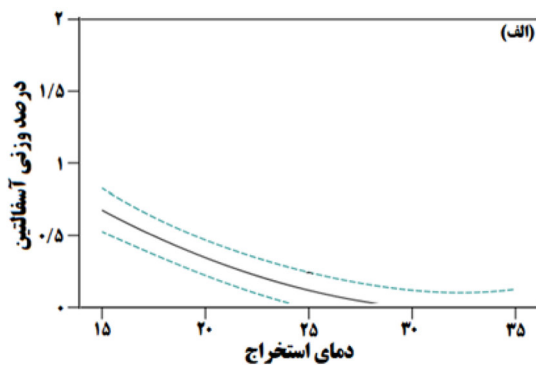


شکل ۲ الف) مقادیر واقعی در برابر مقادیر پیش‌بینی شده، ب) نمودار احتمال نرمال و ج) نمودار مقادیر خطا در هر آزمایش

مستقل آزمایشگاهی بر روی درصد وزنی آسفالتین محصول استخراج شده استفاده گردید. منحنی‌های سطح پاسخ از معادله (۳) به دست آمدند که در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ به تصویر کشیده شده‌اند. این شکل‌ها تأثیر متغیرهای فرآیندی همچون نوع حلال، نسبت حلال به خوراک و دمای استخراج را بر روی درصد وزنی آسفالتین محصول استخراج را نشان می‌دهند.

تأثیر پارامترهای عملیاتی بر روی عملکرد فرآیند استخراج

زمانی که باقیمانده‌های سنگین، تحت فرآیند استخراج با حلال قرار می‌گیرد، برخی خواص آن در جهت مطلوب کاهش و برخی دیگر افزایش می‌یابد که میزان کاهش یا افزایش بستگی به شرایط استخراج خواهد داشت. از منحنی‌های دو بعدی (تک فاکتور) برای توصیف گرافیکی تأثیر متغیرهای

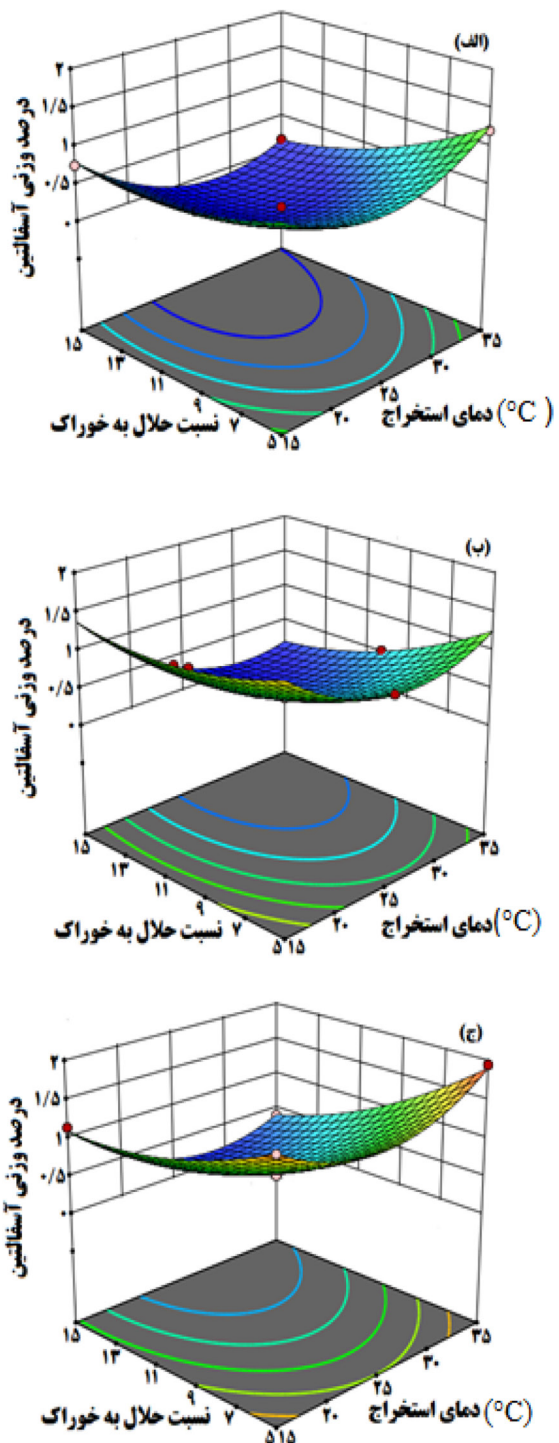


شکل ۴ تأثیر دما بر روی درصد وزنی آسفالتین باقیمانده برای حلال (الف) پنتان، (ب) هگزان و (ج) هپتان

شکل ۳ تأثیر نسبت حلال به خوراک بر روی درصد وزنی آسفالتین (الف) پنتان، (ب) هگزان و (ج) هپتان

یابد، این متغیر اصلی طراحی است که کیفیت روغن استخراج شده را بهبود می بخشد. در دمای ثابت با افزایش نسبت حلال به خوراک، میزان روغن استخراج شده، گرانی و روغن، میزان کربن باقیمانده، فلزات، گوگرد و نیتروژن روغن استحصالی افزایش می یابد و در عوض شاخص گرانی و دانسیته API کاهش می یابد [۳۲]. در رسوب آسفالتین، افزایش نسبت حلال به خوراک موجب انحلال رزین های بیشتر و همچنین افزایش درصد رسوب آسفالتین می گردد. افزایش نسبت حلال به خوراک، باعث برهم خوردن تعادل میان ترکیبات خوراک و انحلال بیشتر رزین ها در حلال می شود. زیرا با افزایش نسبت حلال، نیروی جاذبه میان حلال و رزین به حدی قوی می گردد که تعادل جزئی میان آسفالتین و رزین برهم خورده و ذرات آسفالتین آزاد می گردد. همین اتفاق را می توان با پارامتر حلالیت نیز توجیه کرد زیرا پارامتر حلالیت رزین به حلال نزدیک تر بوده و با افزایش میزان حلال، رزین های بیشتری از آسفالتین جدا می شود و در کل موجب افزایش درصد رسوب آسفالتین می گردد [۳۳].

با افزایش نسبت حلال، درصد وزنی آسفالتین تا یک مقدار، مطابق با مرحله ته نشینی کاهش می یابد، سپس افزایش می یابد (شکل ۳). شکل ۳ نشان می دهد که افزایش نسبت حلال به خوراک تا نقطه بهینه تأثیر مثبتی بر روی فرآیند می گذارد به طوری که با افزایش این نسبت از ۵ mL/g تا ۱۰ mL/g درصد وزنی آسفالتین در مورد حلال های پنتان، هگزان و هپتان در دمای ۲۵ °C به ترتیب از ۰/۷۴۶، ۱/۳۰۰ و ۱/۲۴۵ تا ۰/۱۱۸، ۰/۴۰۳ و ۰/۵۹۲ کاهش یافته و این مقادیر در نسبت ۱۵ mL/g به ترتیب به ۰/۵۰۶، ۰/۵۲۰ و ۰/۹۵۵ رسیدند. تحقیقات انجام شده شاهد همین مدعاست که با افزایش نسبت حلال به خوراک، پارامتر حلالیت کاهش و میزان رسوب آسفالتین افزایش یافته و در نتیجه مقدار آسفالتین موجود در نفت آسفالتین زدایی شده کاهش می یابد [۳۴ و ۳۵].



شکل ۵ تأثیر برهم کنش متغیرها بر روی درصد وزنی آسفالتین باقیمانده برای حلال (الف) پنتان، (ب) هگزان و (ج) هپتان
تأثیر نسبت حلال به خوراک بر روی درصد وزنی آسفالتین در نفت آسفالتین زدایی شده
انتخاب پذیری عمل آسفالتین زدایی به طور قابل توجهی می تواند با افزایش نسبت حلال بهبود

کردن روغن افزایش می‌دهند، این ظرفیت عموماً به حلالیت برمی‌گردد. در نتیجه کاهش دما منجر به افزایش دانسیته حلال شده و این خود باعث افزایش بازده روغن آسفالت‌گیری شده می‌شود. روابط دما-حلالیت برای برش‌های سنگین نفت در حلال‌های پارافینی سبک برخلاف انتظار عکس هم می‌باشد. چنانچه خلوص نفت آسفالتین‌زدایی شده مدنظر باشد می‌توان با افزایش دما خلوص آن را افزایش داد اما باید توجه داشت که افزایش دما، کاهش نفت آسفالتین‌زدایی شده را نیز به همراه دارد. برای جبران کاهش نفت آسفالتین‌زدایی شده می‌توان نسبت حلال به خوراک را افزایش داد. نتیجه کلی این است که انتخاب‌پذیری بسیار خوبی ایجاد شده و جداسازی بین نفت آسفالتین‌زدایی شده و آسفالت تقویت می‌شود [۳۸].

بنابر شکل ۴ افزایش دمای استخراج در محدوده مطالعاتی تأثیر مثبتی بر روی فرآیند می‌گذارد به طوری که با افزایش دمای استخراج از 15°C تا 25°C درصد وزنی آسفالتین در خصوص حلال‌های پنتان، هگزان و هپتان در نسبت حلال به خوراک 10 mL/g به ترتیب از 0.676 ، 0.940 و 1.350 تا 0.403 ، 0.118 و 0.592 mL/g کاهش یافته، در حالی که با افزایش بیشتر دمای استخراج از دمای محیط تا 35°C روند نامحسوس کاهش به ترتیب تا 0.24 ، 0.28 و 0.25°C ادامه می‌یابد. در گزارش‌های موجود نیز مشاهده می‌شود که با افزایش دما درصد رسوب آسفالتین افزایش می‌یابد. یا به عبارتی، میزان آسفالتین موجود در نفت آسفالتین‌زدایی شده کاهش یافته که این حداقل میزان آسفالتین با افزایش تعداد کربن از حلال نرمال پنتان تا نرمال هپتان افزایش می‌یابد [۳۹].

تأثیر برهم‌کنش متغیرها بر روی درصد وزنی آسفالتین باقیمانده در نفت آسفالتین‌زدایی شده رفتار برهم‌کنشی متغیرهای مستقل و اثر هم‌زمان آن‌ها بر روی میزان درصد وزنی آسفالتین، در

تأثیر دما بر روی درصد وزنی آسفالتین باقیمانده در نفت آسفالتین‌زدایی شده

اثر دمای عملیات بر روی انتخاب‌پذیری استخراج، باعث تغییر توان حلال می‌شود. اگرچه تأثیر نوع خوراک‌ها و حلال‌ها ممکن است قابل توجه باشد اما دمای عملیاتی بالاتر منجر به کاهش کشش سطحی حلال و قدرت حلالیت آن می‌شود. برای حلال و خوراک داده‌شده با افزایش دمای عملیاتی، آسفالت نرم‌تر و بیشتر و بازده روغن آسفالت‌گیری شده کمتر خواهد شد. هنگامی که به حد فوق بحرانی می‌رسیم ممکن است ته‌نشینی کامل روغن صورت گیرد. در نتیجه، شرایط بحرانی حداکثر دمای عملیاتی ممکن را برای یک سیال داده‌شده فراهم می‌کند. بهینه کردن انتخاب‌پذیری استخراج به معنی در نظر گرفتن گرادیان دما است. در صورتی که نسبت حلال به خوراک ثابت باشد، با افزایش دما، میزان روغن استخراج‌شده، گرانیروی، کربن باقیمانده، فلزات، گوگرد و نیتروژن کاهش و دانسیته API و شاخص گرانیروی افزایش می‌یابد [۳۶]. با افزایش دمای استخراج، بازده نفت آسفالتین‌زدایی شده به مقدار کمی کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش دمای استخراج، انتخاب‌پذیری افزایش می‌یابد، در نتیجه ناخالصی نفت بدون آسفالتین نیز کاهش می‌یابد. علت تغییرات بسیار ناچیز نفت آسفالتین‌زدایی شده با دما این است که آلکان‌ها و هیدروکربن‌های اشباع‌شده تقریباً مستقل از دما هستند در نتیجه ضرایب اکتیویته آن‌ها نیز تقریباً مستقل از دماست. همچنین داده‌های تجربی برای ضرایب اکتیویته این گونه مخلوط‌ها وجود دارد که تغییرات بسیار ناچیزی را با دما نشان می‌دهد و این خود نتیجه وابستگی بسیار کم ضرایب برهم‌کنش دوتایی هیدروکربن‌ها به دماست. اما حلالیت اجزاء سنگین‌تر مثل آسفالتین‌ها تا حدودی به دما وابسته است و این وابستگی نسبت عکس دارد [۳۷]. به طور کلی فاکتورهایی که باعث افزایش دانسیته حلال شوند، ظرفیت حلال را برای حل

نقطه جوش آن‌ها افزایش یافته و باعث حل شدن بیشتر آسفالتین در خود شده و در نتیجه رسوب آسفالتین کمتری تشکیل می‌شود. به‌طور کلی هرچه حلال سبک‌تر باشد میزان آسفالتین جدا شده افزایش می‌یابد. مطالعات صورت گرفته نیز این نتیجه به دست آمده را تایید می‌کنند که با افزایش تعداد کربن‌های نرمال آلکان و یا در واقع افزایش وزن مولکولی آن‌ها، درصد رسوب آسفالتین کاهش یافته و مقدار آسفالتین موجود در نفت آسفالتین‌زدایی شده افزایش می‌یابد [۴۱-۴۴].

در شرایط بهینه اقتصادی که شامل در نظر گرفتن صرفه‌جویی در مواد شیمیایی (کمینه مقدار نسبت حلال به خوراک)، حداقل مصرف انرژی (نزدیکترین دما به محیط) و همچنین تأمین کردن شرط حداقل میزان درصد وزنی آسفالتین در نفت آسفالتین‌زدایی شده با توجه به استاندارد خوراک ورودی به واحد RFCC ($< 0/5$) می‌باشد؛ درصد وزنی آسفالتین برای حلال‌های نرمال پنتان، هگزان و هپتان به ترتیب ۰/۴۵۱، ۰/۴۴۷ و ۰/۵۸۴ در نسبت حلال به خوراک ۶/۵، ۹/۵ و ۱۱ mL/g و دمای استخراج 25°C (دمای محیط) به دست آمد. از آنجا که حلال نرمال هگزان از محصولات پالایشگاه شازند است ادامه تحقیق با این حلال پیش برده شده است.

تأمین الزامات مشخصات خوراک ورودی به واحد شکست کاتالیستی باقیمانده‌ها و تولید قیر با استاندارد ۶۰-۷۰

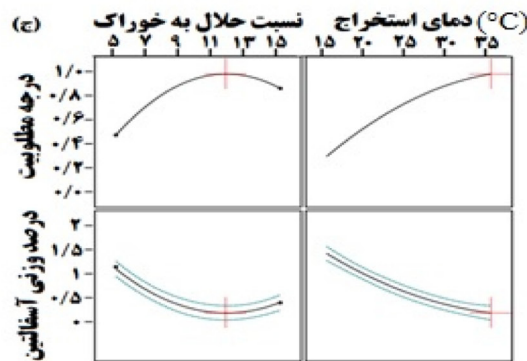
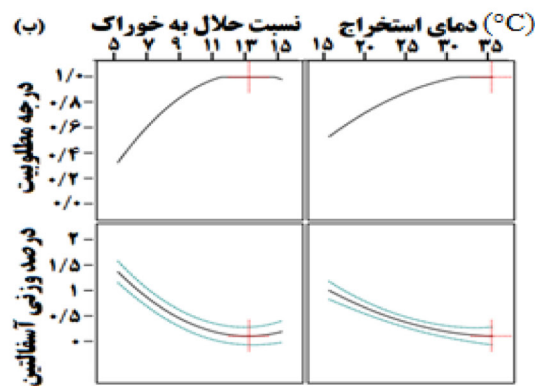
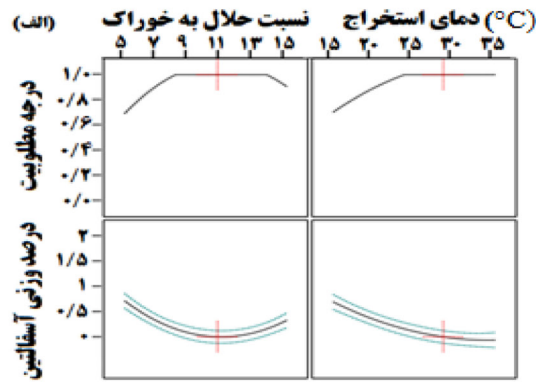
مقدار درصد وزنی آسفالتین در نفت آسفالتین‌زدایی شده، به دست آمده از حلال نرمال هگزان (در دمای 25°C و نسبت حلال به خوراک ۹/۵ mL/g) بعد از استخراج، متناسب با خوراک واحد RFCC می‌باشد. اما برای اینکه بقیه مشخصات این محصول متناسب با خوراک RFCC باشد، از تقطیر در خلأ استفاده کرده‌ایم، که در این مرحله جداسازی بازدهی تولید محصول نفت آسفالتین‌زدایی شده از خوراک تقطیر ۹۰٪ می‌باشد و ۱۰٪ آن نیز به باقیمانده آسفالتنی تبدیل می‌گردد.

قالب نمودارهای سه‌بعدی (شکل ۵) نشان داده شده است. منحنی‌های سطح پاسخ از معادله (۳) به دست آمدند که در شکل ۵ به تصویر کشیده شده‌اند. در نمودارهای سه‌بعدی میزان انحنای سطح به‌عنوان معیاری برای تعیین شدت برهم‌کنش بین دو متغیر در نظر گرفته می‌شود. انحنای بیشتر یک سطح، نشان‌دهنده برهم‌کنش شدیدتر بین دو متغیر خواهد بود. منحنی‌های سه‌بعدی نشان‌دهنده یک برهم‌کنش قوی بین دمای استخراج و نسبت حلال به خوراک ($P = 0/0004$) هستند.

بهینه‌سازی و اعتبار سنجی آزمایشات

نرم‌افزار طراحی آزمایش می‌تواند شرایط بهینه پارامترها برای رسیدن به کمترین میزان درصد وزنی آسفالتین در محصول نفت آسفالتین‌زدایی شده به عنوان تابع هدف را، تعیین کند. بدین صورت که تمامی متغیرها در حالت بین محدوده عملیاتی و مقدار پاسخ در حالت کمینه قرار داده شده‌اند و درصد وزنی آسفالتین محصول استخراج، با درجه مطلوبیت ۱ به دست می‌آید [۴۰]. درصد وزنی آسفالتین بهینه‌شده آماری برای حلال‌های نرمال پنتان، هگزان و هپتان به ترتیب ۰/۰۰۲، ۰/۱۰۷ و ۰/۱۸۹ در نسبت حلال به خوراک ۱۰/۷، ۱۳ و ۱۱/۶ mL/g و دمای استخراج ۲۸/۵، ۳۴/۸ و 35°C به دست آمد (شکل ۶). به‌منظور تایید درستی مدل پیش‌بینی شده، یک آزمایش دیگر در شرایط بهینه پیشنهادی توسط نرم‌افزار انجام شد و درصد وزنی آسفالتین بهینه آزمایشگاهی در شرایط مشابه عملیاتی به ترتیب ۰/۰۲۴، ۰/۱ و ۰/۲۱ حاصل شد که با خطای ۱۶٪، ۷٪ و ۱۰٪ تطابق خوبی میان داده آزمایشگاهی و مدل آماری وجود دارد.

همان‌طور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود مقدار آسفالتین موجود در نفت آسفالتین‌زدایی شده استخراج شده توسط نرمال پنتان از بقیه کمتر است. مشاهدات نشان می‌دهد که هرچقدر تعداد اتم‌های کربن نرمال آلکان‌ها بیشتر باشد



شکل ۶ شرایط عملیاتی بهینه بر اساس تابع مطلوبیت (الف) پنتان، (ب) هگزان و (ج) هپتان

تست درجه نفوذ، بقیه تست‌های گرفته‌شده کاملاً متناسب با قیر ۷۰-۶۰ است (جدول ۷). برای حل این مشکل می‌توان از برش‌های مختلف نفتی استفاده کرد که در اینجا از خود باقیمانده برج تقطیر در خلأ استفاده شد، این کار نه تنها مشکل درجه نفوذ قیر تولیدی را حل می‌کند بلکه منجر به کوچک‌تر شدن واحد صنعتی تولید نفت آسفالت‌زدایی شده می‌شود (شکل ۱).

با استفاده از تقطیر در خلأ مشاهده شد که مشخصات نفت آسفالتین‌زدایی شده متناسب با خوراک واحد RFCC است. بجز درصد وزنی گوگرد، که این مشکل را هم می‌توان در مخازن خوراک این واحد با اضافه کردن ترکیبات کم گوگرد پالایشگاه برطرف نمود. همچنین بازدهی نفت آسفالتین‌زدایی شده نهایی به‌دست آمده ۴۸٪ می‌باشد (جدول ۶). نتایج تست‌های قیر از باقیمانده آسفالتینی حاصل از استخراج و تقطیر در خلأ نشان می‌دهد به‌جز

جدول ۶ مقایسه مشخصات نفت آسفالتین زدایی شده و خوراک RFCC

مشخصات	نفت آسفالتین زدایی شده بعد از استخراج	نفت آسفالتین زدایی شده بعد از تقطیر	خوراک RFCC
چگالی (g/cm ³)	۰/۹۶۱۰	۰/۹۴۱۳	۰/۹۴۰۱
آسفالتین (%wt)	۰/۴۴۷	<۰/۵	<۰/۵
کربن باقیمانده (%wt)	۱۳/۶	<۱	۴/۴۵
گوگرد (%wt)	۲/۹۵	۱/۹۵	۱/۰۱
نیکل (ppm)	۱۷	۵	۵/۹
وانادیوم (ppm)	۳۵	۷	۸/۷

جدول ۷ مقایسه مشخصات باقیمانده آسفالتینی و قیر استاندارد ۶۰-۷۰

مشخصات	باقیمانده آسفالتینی	اختلاط باقیمانده آسفالتینی و قیر		
		VB %۱۰۰	VB %۵۰	VB %۳۰
چگالی (kg/m ³)	۱۰۴۵	۱۰۳۰	۱۰۳۶	۱۰۴۲
درجه نفوذ (mm/10)	۹	۶۱	۳۳	۲۲
نقطه نرم شدن (°C)	۵۹/۷	۵۵/۵	۵۷/۳	۵۹/۸
کشش پذیری (cms)	۱۳۴	+۱۵۰	+۱۵۰	+۱۵۰
اتلاف به دلیل حرارت (%wt)	-۰/۱۰۱	۰/۰۱۹	-۰/۰۱۵	-۰/۰۱۲
کاهش نفوذ پس از حرارت دهی (%)	۵/۳۷	۷/۸۵	۶/۷۰	۵/۸۲
نقطه اشتعال (°C)	۳۵۵	۳۴۰	۳۴۶	۳۵۲
حلالیت در کربن دی سولفید (%wt)	۹۹/۸۶	۹۹/۷۵	۹۹/۸۰	۹۹/۸۲
تست لکه	-	-	-	-

• درصد وزنی آسفالتین بهینه شده آماری برای حلال‌های نرمال پنتان، هگزان و هپتان به ترتیب ۰/۰۰۲، ۰/۱۰۷ و ۰/۱۸۹ در نسبت حلال به خوراک ۱۰/۷، ۱۳ و ۱۱/۶ mL/g و دمای استخراج ۲۸/۵، ۳۴/۸ و ۳۵ °C به دست آمد.

• درصد وزنی آسفالتین باقیمانده بهینه آزمایشگاهی در شرایط مشابه عملیاتی به ترتیب ۰/۰۰۲۴، ۰/۱ و ۰/۲۱ حاصل شد که با خطای ۰/۱۶، ۰/۷ و ۰/۱۰ تطابق خوبی میان داده آزمایشگاهی و مدل آماری وجود دارد.

• مطالعه آماری نشان داد که مدل درجه دوم پاسخ برای پارامترهای مورد مطالعه قابل قبول هستند (P-value < ۰/۰۰۰۱) و مطابقت زیادی (R² = ۰/۹۹۵۳) بین مدل آماری (طراحی آزمایش) و داده‌های

برای رفع مشکل درجه نفوذ باقیمانده آسفالتینی، ابتدا از اختلاط ۳۰ درصد وزنی باقیمانده برج تقطیر در خلأ با باقیمانده آسفالتینی استفاده شد که عدد درجه نفوذ قیر به ۲۲ mm افزایش پیدا کرد، سپس اختلاط ۶۰ درصد وزنی و در نهایت اختلاط ۱۰۰ درصد وزنی باقیمانده برج تقطیر در خلأ با باقیمانده آسفالتینی تست شد که عدد درجه نفوذ قیر به ۶۱ mm افزایش یافت.

نتیجه گیری

در این کار جداسازی آسفالتین از باقیمانده برج تقطیر در خلأ با استفاده از حلال‌های صنعتی پنتان، هگزان و هپتان بررسی شد که نتایج زیر حاصل شد:

گوگردی و فلزات نیکل و وانادیوم به ترتیب کمتر از ۱٪ و ۱/۹۵ درصد وزنی، ۵ ppm و ۷ ppm به دست آمدند که متناسب با خوراک واحد RFCC می‌باشد. • از اختلاط باقیمانده آسفالتینی به دست آمده با نسبت ۱۰۰ درصد وزنی باقیمانده برج تقطیر در خلأ، قیر استاندارد ۶۰-۷۰ حاصل شد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از واحد تحقیق و توسعه، اداره مهندسی فرآیند و آزمایشگاه شرکت پالایش نفت شازند به دلیل تامین اعتبار مالی و همکاری در انجام این پژوهش بسیار سپاسگزارند.

آزمایشگاهی وجود دارد. به علاوه، طبق آنالیز واریانس، دمای استخراج و برهم‌کنش درجه دوم پارامتر نسبت حلال به خوراک، تأثیر چشمگیری بر درصد وزنی آسفالتین دارند.

• در شرایط بهینه اقتصادی، درصد وزنی آسفالتین برای حلال‌های نرمال پنتان، هگزان و هپتان به ترتیب ۰/۴۵۱، ۰/۴۴۷ و ۰/۵۸۴ در نسبت حلال به خوراک ۶/۵، ۹/۵ و ۱۱ mL/g و دمای استخراج ۲۵ °C (دمای محیط) به دست آمد.

• بر روی نفت آسفالتین زدایی شده حاصل از استخراج حلال نرمال هگزان، تقطیر در خلأ انجام گرفت و میزان باقیمانده کربنی کنرادسون، ترکیبات

مراجع

- [1]. Jafari Behbahani T, Talachi H, Taymori M (2009) Study of liquid solvent deasphalting of heavy residues, *International Journal of Industrial Engineering and Production Management*, 19: 33-39.
- [2]. Aske N (2002) Characterisation of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis, *Norwegian University of Science and Technology*, 49.
- [3]. Fakher S, Ahdaya M, Elturki M, Imqam A (2019) Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 1-18.
- [4]. Priyanto S, Mansoori G A, Suwono A (2001) Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent, *Chemical Engineering Science*, 56: 6933-6939.
- [5]. Speight J. (2004) *Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum*, *Oil and Gas Science and Technology*, 59: 467-477.
- [6]. Ancheyta J, Trejo F, Rana M S (2010) *Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils*, CRC press.
- [7]. Andersen S I, Speight J G (2001) *Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum*, *Petroleum Science and Technology*, 19: 1-34.
- [8]. Klein G C, Kim S, Rodgers R P, Marshall A G, Yen A (2006) Mass spectral analysis of asphaltenes. II. Detailed compositional comparison of asphaltenes deposit to its crude oil counterpart for two geographically different crude oils by ESI FT-ICR MS, *Energy and Fuels*, 20: 1973-1979.
- [9]. Processing H (2004) *Refining processes handbook*, Houston, TX: Gulf Publishing Company.
- [10]. Motaghi M, Shree K, Krishnamurthy S (2010) Consider new methods for bottom of the barrel processing: Part 1: CLEAN FUELS, *Hydrocarbon Processing (International ed.)*, 89: 35-40.
- [11]. Iqbal R, Khan A, Eng O, Floyd R (2008) Unlocking current refinery constraints, *Petroleum technology quarterly*, 13.
- [12]. Agency U S E P (2013) *Study of Selected Petroleum Refining Residuals: Industry Study*, BiblioGov.
- [13]. Anderson M J, Whitcomb P J (2016) *DOE simplified: practical tools for effective experimentation*, CRC press.
- [14]. Maqbool T, Srikiratiwong P, Fogler H S (2011) Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes, *Energy and Fuels*, 25: 694-700.
- [15]. Aske N, Kallevik H, Johnsen E E, Sjöblom J (2002) Asphaltene aggregation from crude oils and model systems studied by high-pressure NIR spectroscopy, *Energy and Fuels*, 16: 1287-1295.
- [16]. Z Zhang, Peng J, Srinivasakannan C, Zhang Z, Zhang L, Fernández Y, Menéndez J (2010) Leaching zinc from spent catalyst: Process optimization using response surface methodology, *Journal Of Hazardous Materials*, 176: 1113-1117.
- [17]. Junior L C R, Ferreira M S, da Silva Ramos A C (2006) Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 51: 26-36.
- [18]. Pandu R G (2016) *Multi-objective optimization: techniques and applications in chemical engineering*, World Scientific.

- [19]. Duan X, Zhang Z, Srinivasakannan C, Wang F, Liang J (2014) Regeneration of spent catalyst from vinyl acetate synthesis as porous carbon: Process optimization using RSM, *Chemical Engineering Research and Design*, 92: 1249-1256.
- [20]. Hou X, Xiao F, Wang J, Amirkhani S (2018) Identification of asphalt aging characterization by spectrophotometry technique, *Fuel*, 226: 230-239.
- [21]. Nadkarni R, Nadkarni R (2007) Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products and lubricants, ASTM International West Conshohocken.
- [22]. ASTM D (2013) Standard test method for penetration of bituminous materials, USA, ASTM International.
- [23]. ASTM D (2014) Standard test method for softening point of bitumen (ring-and-ball apparatus), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA.
- [24]. ASTM D (2017) Standard test method for ductility of asphalt materials, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA.
- [25]. Hassan N A, Ruzi N A, Shukry N A M, Jaya R P, Hainin M R, Kamaruddin N H M, Abdullah M E (2019) Physical properties of bitumen containing diatomite and waste engine oil, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 15: 528-531.
- [26]. ASTM D (2002) Standard test method for flash and fire points by Cleveland open cup tester, *Annual Book of Standards*.
- [27]. George E, Hunter J S, Hunter W G, Bins R, Kirlin K IV, Carroll D (2005) *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery*, Wiley New York, NY, USA.
- [28]. Tarpey T (2000) A note on the prediction sum of squares statistic for restricted least squares, *The American Statistician*, 54: 116-118.
- [29]. Bingham N H, Fry J M (2010) *Regression: Linear models in statistics*, Springer Science and Business Media.
- [30]. Draper N, Smith H (2014) *Applied Regression Analysis*, Hoboken; Somerset, in, NJ: John Wiley and Sons.
- [31]. Bezerra M A, Santelli R E, Oliveira E P, Villar L S, Escalera L A (2008) Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 76, 965-977.
- [32]. Telmadarreie A, Trivedi J (2017) Dynamic behavior of asphaltene deposition and distribution pattern in fractured porous media during hydrocarbon solvent injection: pore-level observations, *Energy and Fuels*, 31: 9067-9079.
- [33]. Long J, Shen B, Ling H, Zhao J, Lu J (2011) Novel solvent deasphalting process by vacuum residue blending with coal tar, *Industrial and engineering chemistry research*, 50, 11259-11269.
- [34]. Zendejboudi S, Shafiei A, Bahadori A, James L A, Elkamel A, Lohi A (2014) Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs—Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools, *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 857-875.
- [35]. Verdier S, Carrier H, Andersen S I, Daridon J L (2006) Study of pressure and temperature effects on asphaltene stability in presence of CO₂, *Energy and Fuels*, 20: 1584-1590.
- [36]. Hussain H K, Ali S M, Ali Y M (2011) Upgrading sharky baghdad heavy crude oil, *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 7: 19-29.
- [37]. Wang Y, Chen Z, Shen B (2012) The Dual-purpose of solvent deasphalting integrated with FCC for production of qualified pavement asphalt and FCC feedstock to realize its maximum potential, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 34: 1187-1195.
- [38]. Rezaei N, Mohammadzadeh O, Chatzis I (2010) Warm VAPEX: a thermally improved vapor extraction process for recovery of heavy oil and bitumen, *Energy and Fuels*, 24: 5934-5946.
- [39]. Myers R H, Montgomery D C, Anderson-Cook C M (2016) *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, John Wiley and Sons.
- [40]. Candiotti L V, De Zan M M, Cámara M S, Goicoechea H C (2014) Experimental design and multiple response optimization, using the desirability function in analytical methods development, *Talanta*, 124: 123-138.
- [41]. Gafonova O V, Yarranton H W (2001) The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins, *Journal of Colloid and Interface Science*, 241: 469-478.
- [42]. Hu Y F, Guo T M (2001) Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation, *Fluid Phase Equilibria*, 192: 13-25.
- [43]. Udourioh G A, Ibezim-Ezeani M I, Ofodile S E (2014) Comparative investigation of heavy organics precipitation from crude oil using binary mixtures and single n-alkane organic solvents, *Journal of Petroleum and Gas Exploration Research*, 4: 53-59.
- [44]. Tobrise O O, Ofodile S E, Osu C, Achugasim O (2016) Comparative evaluation of asphaltene precipitation from nigerian crude oil residue using intermediate and long chain single and binary n-alkane solvent mixtures, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 9: 82-86.



Petroleum Research

Petroleum Research, 2022(October-November), Vol. 32, No. 125, 28-30

DOI: 10.22078/pr.2020.4018.2829

Optimization of Asphaltenes Separation from Vacuum Distillation Residue using Liquid-Liquid Extraction by Response-surface Method

Reza Asgari¹, Vahab Ghalekhondabi², Alireza Fazlali^{2,*}, Mahmoodreza Nikkholgh³ and Abdoreza Moghadassi²

1. Process Engineer, Shazand Oil Refinery Co., Arak, Iran

2. Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Arak University, Iran

3. Process Engineer, Exir Pooyan Co., Arak, Iran

a-fazlali@araku.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2022.4733.3125

Received: February/08/2021

Accepted: June/12/2022

Introduction

Environmental laws and the energy crisis have required petroleum producers to improve the quality of refinery's heavy residues. Iran has also developed quality improvement units for these products due to the large volume of heavy waste. Catalytic processes are a common quality improvement process. However, due to asphaltene, heavy metals, sulfur, and nitrogen, it is necessary to reduce the amount of these compounds to an acceptable level [1]. Asphaltene deposition causes coke in heat exchangers, distillation columns, and clogged filters and deactivates the catalyst surface. In order to prevent the deposition of asphaltene in process equipment, it is necessary to extract the asphaltene in the vacuum distillation tower (VB) before entering the refinery units by different methods. One of these methods is asphaltene with paraffin solvents (SDA). The product of this process is the feeding of lubrication units and catalytic failure with or without hydrogen [2]. According to SARA's analysis, chemical compounds in crude oil are divided into four main groups: saturated compounds (S), aromatic compounds (A), resins (R), and asphaltene (A)[3]. The word asphaltene was first used by Bossingalt. In the study of asphalt in eastern France and Peru, Bossingalt encountered insoluble components in the alcohol and soluble in turpentine and bore a strong resemblance to asphalt, called asphaltene [4]. The bottom products of the vacuum distillation tower include valuable products. Operating

on this section of the distillation tower involves a flow of primary products, including asphalt (asphaltene, soft and hard resins) and de-asphalted oil (DAO) [5].

Materials and Methods

This study used solvents, such as C_5H_{12} , C_6H_{14} , and C_7H_{16} . The raw material for the experiments is the heavy residue from vacuum distillation at the Shazand refinery, the characteristics of which are presented in Table 1.

Table 1 The vacuum specifications of the distillation tower in the vacuum of the Shazand refinery.

specifications	value	Standard method
Specific gravity(g/cm^3)	1	ASTM D 4052
Viscosity(cst)	360	ASTM D 445
Asphaltenes (Wt.%)	6	UOP 614
Conradson Carbon Residue (Wt.%)	20	ASTM D 189
Total Sulfur (Wt.%)	4	ASTM D 4294
Nickel (ppm)	35	UOP 800
Vanadium (ppm)	110	UOP 800

Fig.1 represents the schematic diagram of solvent de-asphalting from the vacuum bottom and the production of high-quality bitumen. Design-Expert software (version 13.0.1.0, Stat-Ease Inc., USA) was applied for modeling and optimization. The parameters (independent variables) used in this study were the

type of solvent (x_1) (C_5 - C_7), solvent/feed volume ratio (x_2) (5-15 ml/g), the temperature of extraction (x_3) (15-35 °C). The weight percentage of asphaltene in the DAO was considered the dependent factor (response). Pressure and agitation speed were fixed to reduce the number of variables and simplify the experimental design. The BBD was applied for statistical calculations and the selected independent variables were converted into the dimensionless codified data.

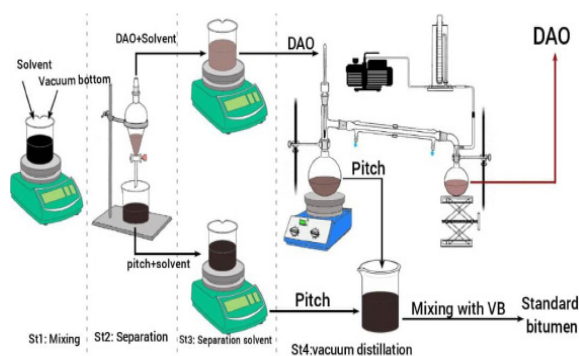


Fig. 1 Schematic of the experimental procedure.

Results and Discussion

A quadratic polynomial model based on the least-squares method was used to predict the system response and estimate the coefficients by correlating the interactions between the process variables and the response. Eq.1 (output of experimental design software) presents the central composite design model for the weight percentage of asphaltene of the de-asphalted degraded oil product of the extraction stage:

$$Y = +0.3712 + 0.0318X_1 - 0.2183X_2 - 0.4100X_3 - 0.1717X_1X_2 + 0.0800X_1X_3 - 0.2050X_2X_3 + 0.5073X_2^2 + 0.2073X_3^2 \quad (1)$$

The above equation indicates that the independent variable of extraction temperature and the order of interaction of 2 times the ratio of solvent to feed has a greater effect on the weight percentage of asphaltene. Table 2 shows the analysis of variance (ANOVA) data obtained from the DoE for solvent extraction processes.

Table 2 Analysis of variance for response surface quadratic model terms.

Variable	Value	Variable	Value
Std. Dev.	0.0677	R ²	0.9953
C.V.%	0.85	R ² _{Adj}	0.9848
Lack of Fit	0.0076	R ² _{Pred}	0.9047
F-value	95.34	Pure Error	0.000
P-value	<0.0001	Cor Total	4.83

According to Table 2, R², R2Adj (adjusted), and R2Pred (predicted) are close to one and the R2Pred of 0.9047 is in reasonable agreement with the R²_{Adj} of 0.9848. High amounts of correlation coefficients indicate that the regression model data are properly fitted to the experimental ones. The adequate precision

(AP) more than four is desirable and the signal to noise ratio of 31.6145 indicates an adequate signal and this model can be used to navigate the design space. The coefficient of variance percentage (CV%) represents the error between experimental and predicted data. It cannot be more than 10% for a proper model (0.85%). Table 2 demonstrates that the response surface quadratic model for our parameters was significant.

Experimental design software can optimize the parameters to achieve the lowest weight percentage of asphaltene in the DAO as the target function. Thus, all variables are placed between the operating range and the amount of response in the minimum state. The weight percentage of asphaltene of the DAO is obtained with a degree of desirability of 1.

The statistically optimized weight percentage of asphaltene for solvents C5H12, C6H14 and C7H16, respectively 0.002, 0.107 and 0.189 at solvent to feed ratio 10.7, 13 and 11.6 ml/gr and temperature of extraction 28.5, 34.8 and 35 °C in Fig. 2 were obtained. In order to confirm the accuracy of the predicted model, another experiment was performed by the software in the proposed optimal conditions and the weight percentage of optimal laboratory asphaltene in the same operating conditions was 0.0024, 0.1, and 0.21, respectively, with an error of 16%, 7%, and 10%, there is a good agreement between laboratory data and statistical model.

Conclusions

This investigation studied the separation of asphaltenes from the vacuum bottom, using industrial solvents such as normal pentane, hexane, and heptane. The following results were obtained: Statistical study showed that the quadratic response model is acceptable for the studied parameters (P-value <0.0001) and there is a large correlation (R2 = 0.9953) between the statistical model (experimental design) and laboratory data. In addition, according to the analysis of variance, the extraction temperature and the quadratic interaction of the solvent to feed ratio parameter have a significant effect on the weight percentage of asphaltene.

Under optimal economic conditions, the weight percentages of asphaltene for solvents of normal pentane, hexane, and heptane are 0.451, 0.447, and 0.584, respectively, in the ratio of solvent to feed 6.5, 9.5, and 11 ml/g and extraction temperature 25 °C (ambient temperature) was obtained. The de-asphalted oil from the extraction of normal hexane was distilled in vacuum and the residual carbon content of Conradson, sulfur compounds and nickel and vanadium were less than 1% and 1.95% by weight, 5 ppm, and 7 ppm, respectively. It were found to be the same as the RFCC unit feed. Standard 60-70 bitumen was obtained from the mixture of asphaltene residue obtained with 100% by weight ratio of the vacuum bottom.

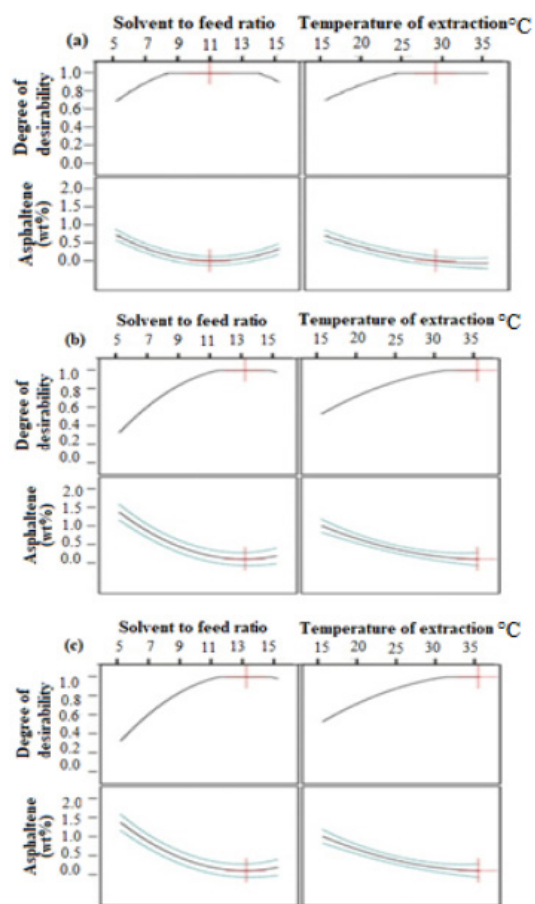


Fig. 2 Optimal operating conditions based on function of desirability.

References

1. Hassan N A, Ruzi N A, Shukry N A M, Jaya R P, Hainin M R, Kamaruddin N H M, Abdullah M E (2019) Physical properties of bitumen containing diatomite and waste engine oil, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 15: 528-531.
2. Jafari Behbahani T, Talachi H, Taymori M (2009) Study of liquid solvent deasphalting heavy residues, *International Journal of Industrial Engineering and Production Management*, 19: 33-39.
3. Aske N (2002) Characterisation of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis, PhD Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Norway.
4. Fakher S, Ahdaya M, Elturki M, Imqam A (2019) Critical Review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 1-18.
5. U S E P Agency (2013) Study of Selected Petroleum Refining Residuals. Industry Study, BiblioGov.