

key words

Asphaltene Precipitation

Industrial solvents

Residence time

Precipitation percentage

Statistical Modeling and Optimization of the Effective Parameters in Precipitation of Asphaltene from Vacuum Residue by Industrial Solvents

Elahe Dehghani Kazerouni¹, Ramin Karimzadeh², Fatemeh Eslami^{3*}

1,2,3 Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: Asphaltenes behave like blood cholesterol. They may affect the downstream industries by deposition on the transportation pipes, causing coke in heat exchangers, clogging of filters, and deactivation of the catalyst surface or may affect the upstream industries by clogging the pore throats of reservoir rock and lead to enormous operational problems. The use of inexpensive high-performance solvents is one of the industry's major concerns.

Research approach: In this research, the possibility of asphaltene separation from the vacuum tower residue using the low-cost industrial solvents such as 406, 404, 402, and 410 was investigated. In order to separate asphaltene the IP01/143 and ASTM D 07-3279 separation methods were utilized. In order to find the optimal state of asphaltene precipitation, Design of Experiments software with three factors of residence time, the solvent-to-feed ratio and the volume percent of 406 solvent to the total solvent of 406 and 410 were used.

Main results: The results showed that the effectiveness of each parameter in precipitating the asphaltene attributed to the ratio of solvent to feed, the ratio of solvent 406 to total solvent, and the residence time, respectively and there was a significant interaction between the basic parameters. The best asphaltene precipitation of 5.06% of 7.5 happens at the residence time of 36.97 hours, the ratio of solvent to feed of 35.95 ml/gr and the volume percent of 406 solvent to the total solvent of 27.20%. Asphaltene precipitation percentage for the optimal mixture of industrial solvents was 22.5% lower than the precipitated asphaltene from normal heptane solvent. However, according to the solvents price, industrial solvents (410 and 406) were approximately 50% cheaper than normal heptane, and hence on overall, there was a cost savings of more than 20%.

*To whom correspondence should be addressed:

f_eslami@modares.ac.ir

مدل سازی آماری و بهینه سازی اثر پارامترهای موثر در رسوب گذاری آسفالتین از ته‌ماند برج خلأ با استفاده از حلال های صنعتی

الهه دهقانی کازرونی^۱، رامین کریم زاده^۲، فاطمه اسلامی^{۳*}

۱ و ۲ - مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال چهارم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۳۹۹، صفحه ۲۱-۳

چکیده

آسفالتین مانند کلسترول خون رفتار می کند و در صنایع پایین دستی با ایجاد رسوب بر روی دیوارهای لوله های انتقال نفت خام، ایجاد کک در مبدل های حرارتی، گرفتگی صافی ها و غیرفعال کردن سطح کاتالیزور یا در صنایع بالادستی با ایجاد رسوب و بستن گلوگاه حفرات سنگ مخزن مشکلات عملیاتی بسیاری ایجاد می کند. استفاده از حلال های با کارایی بالا و ارزان قیمت یکی از دغدغه های مهم این صنعت است. در این پژوهش امکان جداسازی آسفالتین از باقی مانده برج خلأ با استفاده از حلال های صنعتی ارزان قیمت مانند ۴۰۲، ۴۰۴، ۴۰۶ و ۴۱۰ بررسی شد. برای رسوب آسفالتین از روش های جداسازی IP143/01 و ASTM D 3279-07 استفاده شد. به منظور یافتن بیشترین میزان رسوب آسفالتین از طراحی آزمایش با سه فاکتور زمان ماند، نسبت حجم حلال به جرم خوراک و درصد حجمی حلال ۴۰۶ به مجموع حلال ۴۰۶ و ۴۱۰ استفاده شد. نتایج نشان داد که بیش ترین اثر میان پارامتر های اساسی به ترتیب مربوط به نسبت حلال به خوراک، درصد حجمی حلال ۴۰۶ به کل حلال و زمان ماند بوده است و بین پارامتر های اساسی برهم کنش شدیدی وجود دارد. بهترین درصد رسوب آسفالتین در زمان ماند ۳۶/۹۷ ساعت، نسبت حلال به خوراک ۳۵/۹۵ ml/gr و درصد حجمی حلال ۴۰۶ به حلال کل ۲۰/۲۷٪ حاصل شد که توانست ۵/۰۶٪ از ۷/۵٪ آسفالتین موجود در خوراک (طبق جدول ۱) را رسوب دهد. اگرچه درصد رسوب آسفالتین در حالت بهینه استفاده از مخلوط حلال های صنعتی، ۲۲/۵٪ کم تر از نرمال هپتان شد؛ ولی با توجه به قیمت کم تر حلال های صنعتی، بیش از ۲۰٪ در هزینه صرفه جویی شده است.

کلمات کلیدی

رسوب آسفالتین

حلال های صنعتی

طراحی آزمایش

باقی مانده خلأ

*مسئول مکاتبات:

f_eslami@modares.ac.ir

۱ مقدمه

باوجود تحقیقات زیادی که در زمینه خواص شیمیایی و فیزیکی آسفالتین در سال های اخیر صورت گرفته است، اما هنوز فرمول شیمیایی دقیقی از آن ارائه نشده است. آسفالتین های نفتی، ترکیباتی پیچیده با وزن مولکولی بالا و متغیر هستند که دارای ساختار شیمیایی متفاوتند. از لحاظ ساختاری، آسفالتین ها حلقه های آروماتیکی چنداتمی متراکم شده ای هستند که غالباً شاخه های جانبی آلکیلی دارند. تعداد حلقه ها در آسفالتین های نفتی می تواند بین ۶ تا ۱۵ حلقه متغیر باشد [۱]. تعریف عمومی آسفالتین ها بر مبنای حلالیت آن ها در حلال های مختلف صورت می گیرد: به این ترکیبات سنگین به عنوان مجموعه مولکول های قابل حل در ترکیبات آروماتیکی مانند بنزن، زایلن و تولوئن و غیرقابل حل در حلال های نرمال آلکان با وزن مولکولی کم نظیر نرمال هپتان، نرمال هگزان و نرمال پنتان یاد می کنند [۲].

بر اساس ترکیب عنصری، آسفالتین ها به دسته ای از ترکیبات هتروآتمی تعلق دارند که شامل مواد آلی با محتوای کربن، هیدروژن و اتم هایی مانند اکسیژن، گوگرد، نیتروژن و فلزاتی نظیر نیکل و وانادیوم هستند. مجموعه اطلاعات به دست آمده از ساختار و خواص آسفالتین ها نشان می دهد که آن ها را می توان به عنوان سامانه ای از مولکول های چندهسته ای مورد توجه قرار داد. از سازوکار های شناخته شده برای تشکیل رسوب آسفالتین می توان به سازوکار کلونیدی، سازوکار حلالیت، اثر توده یا انعقاد و اثر الکتروستاتیک اشاره کرد. عوامل تشکیل رسوب آسفالتین در مخازن نفت، عمدتاً تغییرات فشار، دما و ترکیب نفت است. این عوامل سبب به هم خوردن تعادل شیمیایی موجود در مخزن می شوند که نتیجه آن تشکیل رسوب خواهد بود. افزودن حلال امتزاج پذیر به نفت، می تواند نفت را ناپایدار کند. به عنوان مثال، با افزایش هیدروکربن های آروماتیکی نفت خام، ذرات آسفالتین می توانند توده میسلی را تشکیل دهند که در نتیجه آن آسفالتین به صورت توده و فاز جامد جدا می شود [۳]. به منظور شناسایی و مشاهده تجمع های آسفالتین در نفت از روش های مختلفی از جمله میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ نیروی اتمی، میکروسکوپ الکترونی یا روش های پراکندگی مانند پراکندگی کوچک زاویه پرتوی ایکس (SAXS) و پراکندگی کوچک زاویه نوترون (SANS) استفاده می شود [۴].

تقریباً هر تغییر فیزیکی و شیمیایی در تعادل نفت، می تواند باعث تشکیل رسوب آسفالتین در نفت شود. سالانه هزینه های صنعتی مرتبط با مشکلات رسوب آسفالتین از جمله خسارت های اقتصادی وارد شده به چاه های نفتی، تجهیزات بالادستی و هزینه های کلان در

زمینه راهکارهای جلوگیری از رفع رسوب آسفالتین به میلیاردها دلار می رسد [۵]. رسوب آسفالتین مشکلات عمده ای در صنعت نفت ایجاد می کند. در مخازن نفتی باعث کاهش نفوذپذیری و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن و در نهایت کاهش تولید نفت از مخزن و افزایش هزینه های فرایندی می شود. رسوب گذاری و ته نشینی آسفالتین روی تجهیزات فرایندی، از دیگر مشکلات عمده در این صنعت است که تأثیر آن بر عملکرد دستگاه ها بسیار حائز اهمیت است. آسفالتین باعث ایجاد کک در مبدل های حرارتی و ستون های تقطیر و گرفتگی صافی ها و همچنین باعث غیرفعال شدن سطح کاتالیزور می شود [۲]. این مشکلات باعث ایجاد انگیزه ای در محققان می شود که به منظور جلوگیری از رسوب آسفالتین در تجهیزات فرایندی صنایع پایین دستی، قبل از ورود باقی مانده ی برج تقطیر خلأ به واحد های پالایشگاهی، آسفالتین موجود در آن را با روش های مختلف استخراج کنند [۶]. تعدادی از این روش ها عبارتند از: اکسایش آسفالت، استخراج فوق بحرانی، آسفالتین زدایی توسط حلال و امولسیون آسفالت.

در سال ۱۹۹۰ بورک و همکاران [۷] گزارش داده اند که عامل انحلال یا تعلیق ذرات آسفالتین در نفت خام به رزین های موجود در نفت بستگی دارد. رزین ها روی سطح ذرات آسفالتین تجمع کرده و ذرات آسفالتین را باردار می کنند. به علت بار الکتریکی یکسان ذرات در اثر نیروهای الکتریکی دافعه، این ذرات در حلال معلق و پایدار باقی می ماند. اگر قسمتی از سطح ذرات خالی از رزین باشد به دلیل عدم موازنه بار الکتریکی، ذرات کوچک تر آسفالتین می توانند در محلول نفوذ کرده و خود را به ذرات بزرگ تر رسانده و به آن ها متصل و سبب رسوب ذرات آسفالتین شوند. هانگ و همکاران [۸] در سال ۲۰۰۴ اثر ترکیب درصد رقیق کننده های هپتان، دکان و دودکان در نسبت های مختلف رقیق کننده به پسماند در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد را برای دو نمونه نفتی بررسی کردند که برای هر دو نمونه، درصد پسماند رسوبی با افزایش جرم مولکولی رقیق کننده کاهش می یافت. در سال ۲۰۱۴ ان وادینیگو و همکاران [۹] به بررسی حذف آسفالتین از سه نفت خام نیجریه به نام های Bonny Export، Mogho و Bodo پرداختند که پارامترهای بررسی شده جهت حذف آسفالتین شامل: ۱- حلال خالص نرمال هپتان، ۲- ترکیب ۱:۱ حلال نرمال پنتان با نرمال هپتان و ۳- زمان مخلوط شدن حلال و خوراک بودند. هر سه نفت در حالتی که از مخلوط حلال ها استفاده شد نسبت به حالتی که حلال خالص نرمال هپتان بود آسفالتین بیشتری را رسوب دادند. ان وادینیگو و همکاران این مسأله را به حضور هیدروکربن با طول زنجیره کوتاه پنتان در حلال های ترکیبی نسبت

میزان افزایش رسوب آسفالتین صرفاً در حلال خالص و در نرمال آلکان ها با تعداد کربن کم ضروری نیست. ارزیابی مقایسه ای میان رسوب آسفالتین به دست آمده از باقیمانده نفت خام نیجریه با استفاده از مخلوط حلال های دوتایی و حلال های خالص نرمال آلکان توسط توبریس و همکاران [۱۲] در سال ۲۰۱۶ مورد بحث قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که تحت شرایط مشابه درصد وزنی رسوب جامدات آلی حاصل از حلال های نرمال اکتان، نرمال دودکان و نرمال هگزادکان به ترتیب ۳/۲۸، ۱/۲۸ و ۱۵/۲۷ است و در حالت ترکیب دوتایی با نسبت حجمی ۱:۱، درصد وزنی رسوب حاصل نرمال اکتان با نرمال دودکان، نرمال اکتان با نرمال هگزادکان و نرمال دودکان با نرمال هگزادکان به ترتیب ۲/۳۱، ۵/۵۸ و ۶/۶۳ است. میزان رسوب حاصل از نرمال هگزا دکان خالص با اصل کلی پذیرفته شده - کاهش رسوب آسفالتین با افزایش تعداد کربن نرمال آلکان - مطابقت نداشت. توبریس و همکاران این اصل کلی را تعدیل کردند به این صورت که این اصل یک قاعده کلی نیست و کاهش رسوب آسفالتین با افزایش تعداد کربن نرمال آلکان تنها تا حدود یک یا دو اتم کربن بعد از دکان صادق است.

به طور کلی، پژوهش های گسترده ای در راستای استخراج آسفالتین از محصولات هیدروکربنی توسط حلال های نرمال آلکان صورت گرفته است؛ اما تاکنون اثر حلال های صنعتی پالایشگاهی نظیر حلال های ارزان قیمت ۴۰۲، ۴۰۴، ۴۰۶ و ۴۱۰ بررسی نشده است. انتخاب حلال های ۴۱۰ و ۴۰۶ در ابتدا با بررسی و تحلیل آنالیزهای این حلال ها، در دسترس بودن، قیمت ارزان تر نسبت به نرمال هپتان و سایر پارافین ها و داشتن جنبه نوآوری صورت گرفت. در این پژوهش تأثیر متقابل فاکتورهای اساسی در میزان رسوب آسفالتین در نتیجه افزودن این حلال ها توسط روش تحلیل سطح پاسخ، مورد بررسی قرار گرفته است. بهینه سازی درصد رسوب آسفالتین استخراج شده از باقی مانده ی برج تقطیر خلأ پالایشگاه شهید تندگویان تهران (پاسخ مدل) با فاکتورهای اساسی و مستقل زمان ماند (زمانی که حلال و خوراک پس از هم زدن در محل تاریکی نگه داشته شدند)، نسبت حلال به خوراک و درصد حجمی حلال ۴۰۶ به مجموع حلال های ۴۰۶ و ۴۱۰ با روش طراحی مرکب مرکزی (GCD) توسط نرم افزار Design Expert Version ۷,۳ انجام شد. در نتیجه مجموعه آزمایش های انجام شده، مدل ارزیابی درجه سوم برای میزان رسوب آسفالتین بر حسب فاکتورهای اساسی پیشنهاد شد. جهت بررسی معنادار بودن مدل و پارامترها، تحلیل آماری ANOVA صورت گرفت و پس از پیش بینی حالت بهینه توسط نرم افزار، آزمایش راستی آزمایی مدل انجام شد.

دادند بر این مینا که کم شدن تعداد کربن زنجیره هیدروکربنی بر میزان رسوب آسفالتین می افزاید. آن ها مشاهده کردند که با افزایش زمان مخلوط شدن حلال با نفت Bonney Export رسوب آسفالتین افزایش می یابد، در حالی که میزان رسوب دو نفت دیگر سیر مشخصی را پیش نگرفت. در حقیقت از آنجایی که این سه نفت منشأ متفاوتی دارند و میزان هیدروکربن های اشباع، آروماتیک و رزین متفاوتی دارند و از طرفی این عوامل هم در میزان رسوب دهی موثر هستند به نتیجه مشخصی برای تأثیر پارامتر هم زدن در میزان رسوب نرسیدند. آن ها نتیجه گیری کردند که هر چه نسبت آروماتیک به اشباع و رزین به آسفالتین در نمونه ها افزایش یابد ریسک رسوب آسفالتین در آن ها کاهش می یابد.

بررسی مقایسه میان رسوبات آلی سنگین حاصل از نفت خام با استفاده از حلال های نرمال آلکان خالص و مخلوط دوتایی آن ها توسط ادوریو گودوین و همکاران [۱۰] در سال ۲۰۱۴ صورت گرفت. نتایج حاصل نشان داد که در شرایط یکسان بازده رسوبات حاصل از حلال های نرمال پنتان، نرمال هگزان و نرمال هپتان به ترتیب $0.9 \pm 0.11/19$ ، $0.32 \pm 0.05/24$ و $0.05 \pm 0.09/9$ ، و برای مخلوط حلال های دوتایی با نسبت ۱:۱ نرمال پنتان به نرمال هگزان، نرمال پنتان به نرمال هپتان و نرمال هگزان به نرمال هپتان به ترتیب $0.8 \pm 0.8/53$ ، $0.65 \pm 0.4/51$ و $0.59 \pm 0.3/39$ است. حلال های خالص نرمال آلکان نشان می دهند که هرگاه تعداد اتم کربن ها افزایش می یابد مقدار رسوب به دست آمده کاهش می یابد. مخلوط دو تایی حلال ها هم نیز نشان می دهد که میزان رسوب با افزایش مقدار حلال با کربن بالاتر در مخلوط کاهش می یابد. بیشینه رسوب به دست آمده در ۳۰ میلی لیتر بر گرم حلال های خالص است و فراتر از این حجم، درصد مقدار رسوب ثابت می ماند. برای مخلوط حلال ها حداکثر رسوب در ۳۰ میلی لیتر حجم کل بر گرم نفت بوده و بعد از آن تا ۷۰ میلی لیتر بر گرم کاهش می یابد و فراتر از این حجم، میزان رسوب ثابت می ماند.

آچوگاسیم و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۱۵ بر روی رسوب آسفالتین حاصل از باقی مانده نفت خام با استفاده از مخلوط دوتایی حلال های نرمال آلکان بحث کردند. آن ها از مخلوط حلال های دوتایی نرمال پنتان به نرمال هگزان و نرمال هپتان به نرمال اکتان در ده نسبت مختلف، برای حل کردن ۲/۵ گرم از باقی مانده تحت خلأ نفت خام آنتان استفاده کردند. بیش ترین مقدار رسوب در ۱۰۰ درصد نرمال پنتان به دست آمده است، همچنین میزان رسوب آسفالتین در نسبت ۴۰:۶۰ پنتان به هگزان و نسبت ۳۰:۷۰ هپتان به اکتان افزایش شدیدی داشته است. این امر بیانگر این است که

۱۵۰ میلی لیتری، رابط شیشه ای، مگنت، پمپ خلأ و قیف بوختری، آون مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳ روش انجام آزمایش

حدود 3 ± 0.5 گرم از باقی مانده خلأ با دقت در بالن ۲۵۰ میلی لیتری با ترازو وزن شد. مقادیر مختلف از چهار حلال صنعتی ۴۰۶، ۴۰۲، ۴۰۴ و ۴۱۰ به همراه باقی مانده خلأ به بالن اضافه شد. دهانه بالن به کندانسور وصل و دهانه دیگر آن با چوب پنبه یا دماسنج مسدود شد. نمونه ها به منظور یکنواخت شدن به مدت یک ساعت بر روی هم زن مغناطیسی در دمای محیط و فشار اتمسفر قرار داده شدند. سپس، محلول به درون بشر ریخته و با فویل آلومینیومی سر آن پوشانده شد و به منظور تشکیل و رشد خوشه های آسفالتین، نمونه ها در مدت زمان تعیین شده در محل تاریک قرار داده شدند. پس از گذشت مدت زمان تعیین شده، از

در این پژوهش از روش آسفالتین زدایی توسط حلال استفاده شد [۱۳]. در حقیقت، جداسازی یا حذف آسفالتین از محصولات سنگین نفتی، چالش انتخاب از میان طیف گسترده ای از حلال ها را در پی داشته است و حلال های صنعتی هم یکی از گزینه های مورد بررسی بوده است.

۲ بخش تجربی

۱-۲ مواد

باقی مانده خلأ از پالایشگاه شهید تندگویان تهران با مشخصات موجود در جدول ۱ [۱۴] تهیه شد، مطابق با جدول ۱ میزان رسوب آسفالتین ۷/۵ درصد است که در سال ۹۰ توسط گروه تحقیقاتی دکتر کریم زاده در آزمایشگاه با همان خوراک مشابه (شهید تندگویان) با کمک حلال نرمال هپتان به دست آمده است. حلال های صنعتی ۴۰۲، ۴۰۴، ۴۱۰ از پالایشگاه شیراز،

جدول ۱ مشخصات خوراک باقی مانده خلأ پالایشگاه شهید تندگویان تهران

Table 1 Specification of residual feed vacuum of the Shahid Tondguyan Tehran refinery

Specification	Value
Density at °15.56C (gr/cm ³)	0.998
API°	10.28
Viscosity at °37.8C (cp)	352
Insoluble in normal heptane (%wt)	7.5
Test CCR (%wt)	17.4
Sulfur (%w)	3.83
Nitrogen (ppmw)	2870
Vanadium (ppmw)	60
Nickel (ppmw)	20

سامانه صافش تحت خلأ و کاغذ صافی برای جداسازی آسفالتین های تجمع یافته از مخلوط باقی مانده/رسوب دهنده استفاده شد. در فرایند جداسازی آسفالتین، ابتدا با استفاده از نرمال هپتان رزین ها و واکس حل شده از رسوب خارج می شود و سپس باقی مانده رسوب که تنها از آسفالتین تشکیل شده در تولوئن حل می شود. بدین منظور 1 ± 50 میلی لیتر حلال نرمال هپتان درون بالن ریخته شد و رابط شیشه ای بر روی بالن سوار شد و این مجموعه به کندانسور وصل و بر روی هم زن گذاشته شد تا حلال به نقطه جوش برسد و در تماس با کاغذ صافی قرار گیرد تا رزین ها و مواد واکسی را شستشو و به بالن برگرداند. این فرایند رفلکس حدود دو ساعت به طول انجامید. در مرحله بعد 1 ± 50 میلی لیتر حلال تولوئن درون بالن ریخته و رابط شیشه ای

حلال صنعتی ۴۰۶ و حلال صنعتی نرمال هپتان از پالایشگاه شهید تندگویان تهران و حلال صنعتی تولوئن از پالایشگاه اصفهان تهیه شدند.

در جدول ۲ مشخصات حلال های مصرفی مشاهده می شود. به منظور جداسازی آسفالتین از روش های جداسازی IP143/01 یا ASTM D6560-00 [۱۵] و ASTM D 3279-07 [۱۶] استفاده شد.

۲-۲ تجهیزات مورد نیاز

در این پژوهش بالن حجمی دو دهانه ۲۵۰ میلی لیتر، بشر ۱۵۰ میلی لیتر، ارلن، کاغذ صافی انگلیسی Edu-Lab با شماره ۴۲ میکرون و قطر ۱۲/۵ سانتی متر، فویل آلومینیوم، دماسنج جیوه ای، همزن مغناطیسی، کندانسور، بورت و پیپت، چوب پنبه، ترازو، بوتله چینی

جدول ۲ مقایسه نمودار TGA نمونه سنتز شده و تجاری

Fig 3. Comparison of TGA curves of the synthesized and commercial samples

Solvent	molecular formula	Distillation range (° C) ASTM D86-	% Aromatics ASTM D1319-	Density (kg / m3) ASTM D1289-	Price per liter (Rials)	Refinery
402	C-5C8	218-156	20	795-785	2200	Shiraz
404	C-5C8	179-94	15.3	756.5	2200	Shiraz
410	C-5C8	112-46	2.5	680-670	2500	Shiraz
406	C-5C8	80-62	7	-	2200	Tehran
n-heptane	C7H16	94.4	0.1	679.5	45000	Tehran
toluene	C7H8	110.6	99.9	873-869	70000	Esfahan

جدید روی بالن گذاشته شد و مجدداً به کندانسور وصل و روی هم زن قرار گرفت تا رسوبات آسفالتین را شستشو دهد و به بالن برگرداند. این عمل تا زمانی که کاغذ صافی بی رنگ شود ادامه داشت. در نهایت محلول تولوئن/آسفالتین به درون بوته چینی ۱۵۰ میلی لیتر ریخته شد و در آن در دمای ۱۰۷ درجه سانتی گراد به مدت 0.83 ± 5 ساعت قرار گرفت. با توزین بوته چینی قبل و بعد از قرارگرفتن در آن درصد وزنی آسفالتین مشخص شد. برای تعیین میزان آسفالتین در باقی مانده خلأ از رابطه (۱) استفاده شد. [۱۵]:

جدید روی بالن گذاشته شد و مجدداً به کندانسور وصل و روی هم زن قرار گرفت تا رسوبات آسفالتین را شستشو دهد و به بالن برگرداند. این عمل تا زمانی که کاغذ صافی بی رنگ شود ادامه داشت. در نهایت محلول تولوئن/آسفالتین به درون بوته چینی ۱۵۰ میلی لیتر ریخته شد و در آن در دمای ۱۰۷ درجه سانتی گراد به مدت 0.83 ± 5 ساعت قرار گرفت. با توزین بوته چینی قبل و بعد از قرارگرفتن در آن درصد وزنی آسفالتین مشخص شد. برای تعیین میزان آسفالتین در باقی مانده خلأ از رابطه (۱) استفاده شد. [۱۵]:

$$\text{Asphaltene (wt\%)} = \frac{\text{Weight of dried asphaltene (gr)}}{\text{Weight of Vacuum Residue (gr)}} \times 100 \quad (1)$$

۲-۴ طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی

هدف از طراحی آزمایش در این تحقیق، بررسی اثر مهم ترین متغیرهای عملیاتی است. همچنین با روش طراحی آزمایش، بررسی هم زمان اثر متغیرهای مؤثر و تأثیر متقابلی که احتمالاً بر روی همدیگر دارند و نیز بهینه سازی مقادیر آن ها با انجام حداقل آزمایش ها، امکان پذیر است. ضمن اینکه از نظر زمان و هزینه انجام آزمایش ها، نسبت به روش بررسی اثر هر متغیر به طور جداگانه، به صرفه است و درک بهتری از فرایند حاصل می شود [۱۷].

جدول ۳ مقادیر حداقل و حداکثر فاکتورهای اساسی

Table 3 Minimum and Maximum Basic Factors

Factor	Unit	Level 1.68	Level -1	Level 0	Level 1	Level 1.68
Residence time	hrs	24	28.86	36	43.14	48
Solvent/Feed	ml/gr	20	24.05	30	35.95	40
Solvent volume percent $406/(406+410)*100$	-	0	20.27	50	79.73	100

آن‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ تعیین و بررسی پارامتر های موثر بر رسوب آسفالتین

در آزمایش های اولیه، همه حلال های صنعتی ۴۰۲، ۴۰۴، ۴۰۶ و ۴۱۰ مورد بررسی قرار گرفتند. طبق جدول ۲ حلال های ۴۰۲ و ۴۰۴ به دلیل داشتن درصد

D 3279-97 [۱۸] دمای مخلوط شدن حلال و خوراک در محدوده ۳۸ تا ۴۹ درجه سانتی گراد است، یکی از دماهای مورد بررسی در ۴۲ درجه سانتی گراد انتخاب شد. در ضمن در روش ASTM D6560-00 [۱۵] ذکر شده است که دمای مخلوط شدن حلال و خوراک نباید بیش تر از ۸۰ درجه سانتی گراد باشد، در نتیجه با توجه به نقاط جوش حلال ۴۰۶ (۶۲ °C) و ۴۱۰ (۴۲ °C)، دیگر دمای مورد بررسی در ۶۰ درجه سانتی گراد

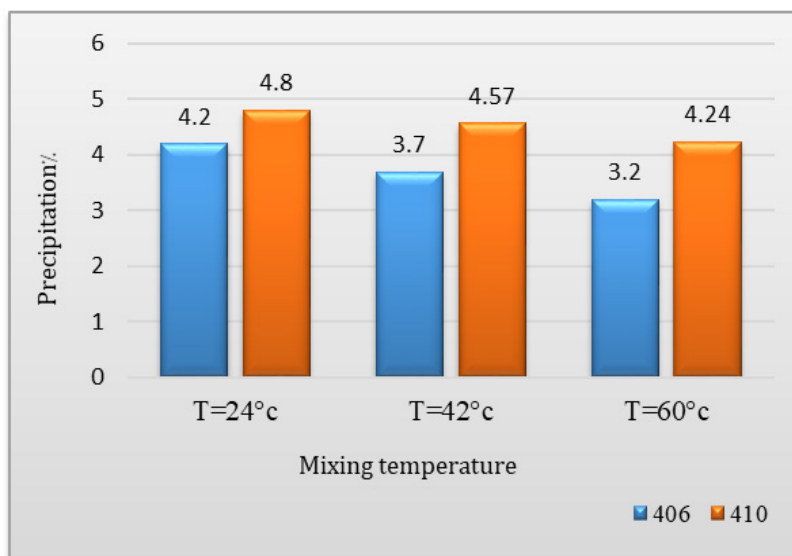
جدول ۴ نتایج آزمایش های رسوب آسفالتین در شرایط مختلف تعادلی (دمای محیط ۲۵ و دمای یخچال ۶ درجه سانتی گراد) برای حلال های مختلف در نسبت حلال به خوراک ۳۰ ml/gr و دمای اختلاط حلال با باقی مانده حلال ۴۲ درجه سانتی گراد

Table -4 The results of experiments on asphaltene precipitation at different equilibrium conditions (ambient temperature 25 °C -Tamb- and refrigerated temperature 6 °C -Trfg-) for different solvents in the ratio of solvent to feed of 30 ml / gr and mixing temperature of solvent with residual vacuum of 42 ° C

NO. Test	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Solvent	402	404	406	406	406	406	410	410	410	410	n-C7	n-C7	n-C7	n-C7
Equilibrium Conditions @ Tmixing=42c S/F=30 ml/gr	Tamb/ Trfg 24hr, 48hr	Tamb / Trfg 24hr, 48hr	Tamb, 24hr	Tamb, 48hr	Trfg, 24hr	Trfg, 48hr	Tamb, 24hr	Tamb, 48hr	Trfg, 24hr	Trfg, 48hr	Tamb, 24hr	Tamb, 48hr	Trfg, 24hr	Trfg, 48hr
% Asphaltene Precipitation	0	0	4.22	3.98	5.3	4.67	4.35	4.33	5.66	5.05	6	6.33	4.33	5.67

انتخاب شد. سومین دمای مورد بررسی نیز، دمای محیط یعنی ۲۴ درجه سانتی گراد انتخاب شد. در شکل ۱ میزان رسوبات حاصل از این سه دمای مختلف با هم مقایسه شده اند. با توجه به شکل ۱ مشاهده شد که دمای محیط، قابلیت بیش ترین رسوب را دارد به همین دلیل آزمایش‌ها بر اساس دمای ثابت

آروماتیکی بالا، مطابق با جدول ۴ هیچ رسوبی تشکیل ندادند و این پژوهش با دو حلال صنعتی ۴۰۶ و ۴۱۰ که قابلیت رسوب دادن آسفالتین را داشتند ادامه یافت. فرایند اختلاط باقی مانده حلال و حلال های صنعتی در سه دمای ۲۴، ۴۲ و ۶۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه در روش استاندارد



شکل ۱ نمودار درصد رسوب آسفالتین در دمای اختلاط مختلف برای حلال های مختلف در نسبت حلال به خوراک ۳۰ ml/gr و دمای تعادلی محیط

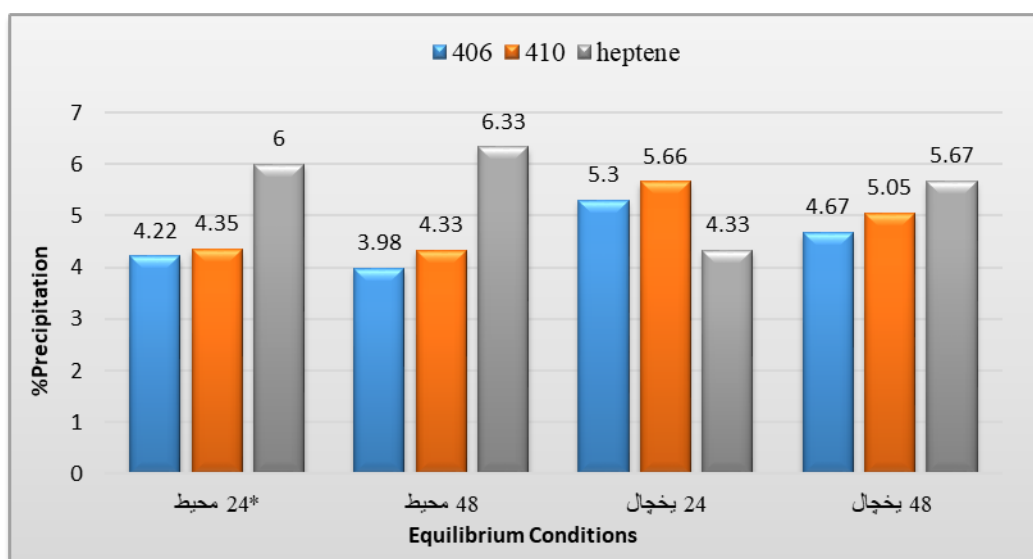
Fig. 1 Diagram of the percentage of asphaltene precipitation at different mixing temperatures for different solvents in the ratio of solvent to feed of 30 ml/gr and ambient equilibrium temperature

استفاده شده کمی تفاوت داشتند. از تطبیق این قله ها با کربن سیاه (لایه های آروماتیکی مجتمع) و پلی اتیلن (زنجیر آلیفاتیکی اشباع) می توان نتیجه گرفت که قله اول مربوط به قسمت اشباع آسفالتین و قله دوم مربوط به قسمت آروماتیکی آسفالتین است [۲۰].

با توجه به شکل ۳ تفاوت آزمون پراش پرتوی ایکس آسفالتین استخراج شده از هپتان با دو حلال ۴۰۶ و ۴۱۰ در قله دوم یعنی قسمت آروماتیکی آسفالتین است که به دلیل وجود آروماتیک در حلال های صنعتی ۴۰۶ و ۴۱۰ همین انتظار نیز می رفت. بیشترین شدت قله دوم برای حلال نرمال هپتان است که آروماتیک ندارد. حلال صنعتی ۴۱۰ با ۲/۵ درصد آروماتیک و حلال ۴۰۶ با ۷/۰ درصد آروماتیک شدت قله کم تری دارند زیرا مقداری از آروماتیک ها را در خود حل کرده اند.

محیط و فشار اتمسفر صورت گرفت و همچنین با توجه به جدول ۲، میزان درصد آروماتیک حلال ۴۰۶ بیشتر از حلال ۴۱۰ است و در دماهای بالاتر از محیط باعث بر هم خوردن تعادل میان حلال و رسوب آسفالتین و موجب کاهش رسوب آسفالتین می شود. در حقیقت در پژوهش هایی که از هپتان خالص نیز استفاده شده است، مشاهده شده که با کاهش نسبت هپتان برخلاف روند کلی - که با افزایش دما میزان رسوب کاهش می یابد - در دماهای پایین با رسوب بیشتری مواجه شده اند [۱۹].

شرایط دمایی نگه داشتن محلول در محیط تاریک (شرایط تعادلی) در دو حالت دمای محیط (۲۵ درجه سانتی گراد) و دمای یخچال (۶ درجه سانتی گراد) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به جدول ۴ و شکل



شکل ۲ نمودار درصد رسوب آسفالتین در شرایط تعادلی (دمای محیط ۲۵ و دمای یخچال ۶ درجه سانتی گراد) *۲۴ ساعت در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی گراد)

Fig. 2 Diagram of the percentage of asphaltene precipitation in equilibrium conditions (ambient temperature °25C and refrigerated temperature 6 °C) * 24 hours at ambient temperature (25 °C)

۳-۳ تحلیل آماری

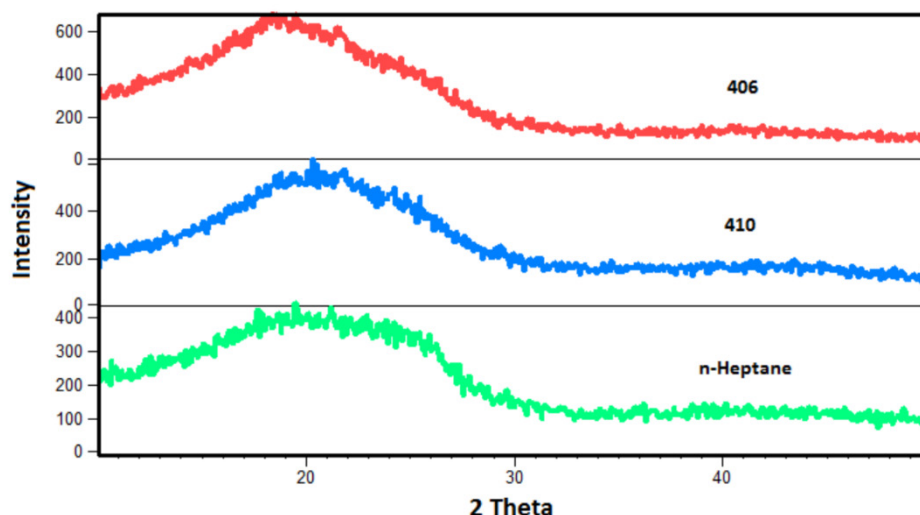
برای بررسی هدفمند اثر سه پارامتر زمان تماس خوراک با حلال، نسبت حلال به خوراک و درصد حجمی حلال ۴۰۶ به مجموع حلال ۴۰۶ و ۴۱۰ بر پاسخ درصد رسوب آسفالتین، طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی با هدف صرفه جویی در وقت و هزینه انجام آزمایش ها و امکان بررسی هم زمان اثر متغیرها و تأثیر متقابل آن ها، انجام شد. این طرح شامل ۱۸ آزمایش است که به کمک نرم افزار طراحی آزمایش صورت گرفته است. سطوح کدگذاری شده متغیرها در هر آزمایش و متغیرهای اصلی به همراه درصد رسوب آسفالتین از نتایج آزمایشگاهی به دست آمده و در جدول ۵ گزارش شد. میزان دقت داده ها برای زمان ماند (± ۰/۰۸۴ hr)، نسبت حلال به خوراک (± ۱ ml/gr)

۲ رسوبات حاصل از شرایط یخچال نسبت به شرایط محیطی برای حلال های صنعتی بیش تر بوده است، اما به دلیل صرفه اقتصادی و جلوگیری از هدر دادن انرژی، شرایط محیطی انتخاب شد.

۲-۳ تحلیل آزمون پراش پرتوی ایکس

در این بخش به تحلیل آزمون پراش پرتوی ایکس آسفالتین حاصل از حلال های ۴۰۶، ۴۱۰ و نرمال هپتان از خوراک یکسان پرداخته می شود. مشخصات فیزیکی آسفالتین مانند جرم مولکولی شدیداً به نوع حلال استخراج کننده بستگی دارد.

اندازه گیری در فاصله ۴۰-۱۰ درجه سه نمونه آسفالتین موجود انجام شد. مشاهده شد که فاز نمونه ها کاملاً آریخت هستند. نمونه ها دارای دو قله در زوایای ۲۱-۲۰ و ۲۵-۲۶ درجه بودند که با توجه به نوع حلال



شکل ۳ الگوهای آزمون پراش پرتوی ایکس آسفالتین استخراج شده از نرمال هپتان و حلال های صنعتی ۴۰۶ و ۴۱۰
 Fig. 3 Asphaltene X-ray diffraction analysis patterns extracted from normal heptane and 406 and 410 industrial solvents

نسبت حلال ۴۰۶ به مجموع حلال ۴۰۶ و ۴۱۰، (± 1) و درصد رسوب آسفالتین (± 0.1) است. است. بر اساس جدول ۶ مشاهده می شود در مدل پیشنهادی برای درصد رسوب آسفالتین مقدار F برابر با ۱۲/۵۹ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۵۸ است که این نشان از دقت بالای مدل برای پیش بینی پاسخ است. در این مدل، اطلاعات جدول ANOVA به صورت کامل گزارش شده است و مدل استفاده شده، مدل مکعبی در نمودار شکل ۴ داده های آزمایشگاهی با مقادیر پیش بینی شده توسط مدل مقایسه شده اند، و میزان R^2

۳-۴ ارزیابی مدل آماری پیشنهاد شده برای پاسخ

جدول ۵ طراحی آزمایش با روش ترکیب مرکزی

Table 5 Experimental design with central composition method

Standard Row	Residence time (hr.)	Solvent-to-feed ratio (ml/gr)	+ 406)/406 100*(410	Response: %Asphaltene Precipitation
4.28	20.27	24.05	28.86	1
4.48	20.27	24.05	43.14	2
4.08	20.27	35.95	28.86	3
4.39	20.27	35.95	43.14	4
3.38	79.73	24.05	28.86	5
3.69	79.73	24.05	43.14	6
4.89	79.73	35.95	28.86	7
2.17	79.73	35.95	43.14	8
4.16	50	30	24	9
3.15	50	30	48	10
2.5	50	20	36	11
4.58	50	40	36	12
4.33	0	30	36	13
3.3	100	30	36	14
3.95	50	30	36	15
3.93	50	30	36	16
3.65	50	30	36	17
3.77	50	30	36	18

جدول ۶ تحلیل واریانس مدل آماری پیش‌بینی پاسخ
Table 6 ANOVA statistical model to predict response

Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	8.32	12	0.69	12.59	0.0058
A- Time (hr.)	0.51	1	0.51	9.27	0.0286
B- Solvent/Feed	2.16	1	2.16	39.30	0.0015
C-406/ (406+410)*100	0.53	1	0.53	9.64	0.0267
AB	1.07	1	1.07	19.36	0.0070
AC	1.07	1	1.07	19.36	0.0070
BC	0.0098	1	0.0098	0.18	0.6906
A2	0.000387	1	0.000387	0.001273	0.9722
B2	0.025	1	0.025	0.46	0.5275
C2	0.038	1	0.038	0.69	0.4450
ABC	1.23	1	1.23	22.39	0.0052
A2B	1.43	1	1.43	25.90	0.0038
A2C	0.022	1	0.022	0.4	0.5560
AB2	0.013	1	0.013	0.24	0.6468
AC2	0	0			
B2C	0	0			
BC2	0	0			
A3	0	0			
B3	0	0			
C3	0	0			
Residual	0.28	5	0.055		
Lack of fit	0.21	2	0.11	5.35	0.2026

در این رابطه A,B,C به ترتیب متغیرهای کد شده زمان ماند، نسبت حلال به خوراک و درصد حجمی حلال ۴۰۶ به مخلوط حلال‌ها است که بین سطوح ۱/۶۸- و ۱/۶۸ قرار دارند.

۳-۵-۳ تحلیل نتایج طراحی آزمایش‌ها و تأثیر متغیرها
در این بخش نتایج و نمودارهای تأثیر متقابل پارامترها بررسی می‌شود.

۳-۵-۱ تأثیر متقابل پارامترها
در این بخش به تحلیل و بررسی اثر متقابل و سه تایی هم‌زمان پارامترهای اساسی زمان ماند، نسبت حلال به خوراک و درصد حجمی حلال ۴۰۶ به کل حلال در دو حالت نمودارهای برهم‌کنش و کانتوری پرداخته شده است.

برابر با ۰/۹۶۸۰ بوده که نشان از همبستگی مناسب میان داده‌های آزمایشگاهی و مدل پیش‌بینی شده دارد. اختلاف میان R^2 و $Adj R^2$ ۰/۰۷۶۹ است که از ۰/۲ کم تر بوده و نشان از مورد قبول بودن مدل پیشنهادی دارد.

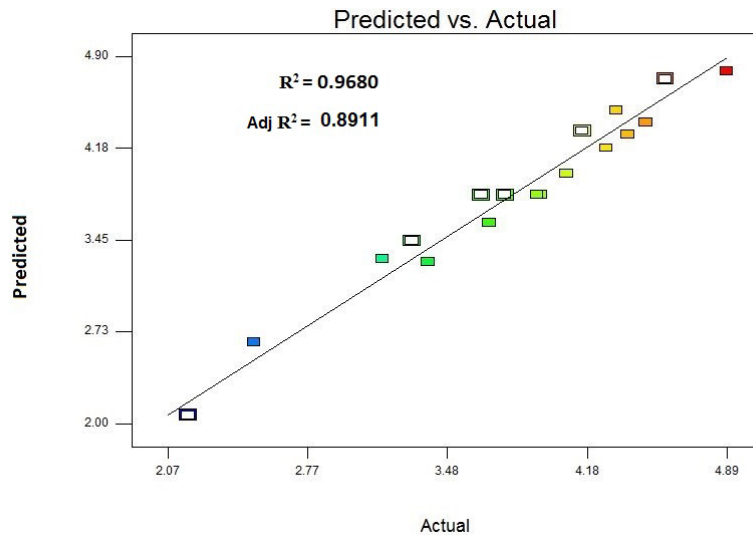
بر مبنای نتایج ANOVA مدل چندجمله‌ای مکعبی از لحاظ آماری معنادار به دست می‌آید که برای پیش‌بینی درصد رسوب آسفالتین مدل رابطه (۲) ارائه می‌شود.

(۲)

$$Y=3.81-0.3A+0.62B-0.31C-0.37AB-0.36AC+0.035BC-0.044B^2+0.053C^2-0.39ABC-0.66A^2B-0.081A^2C+0.063AB^2$$

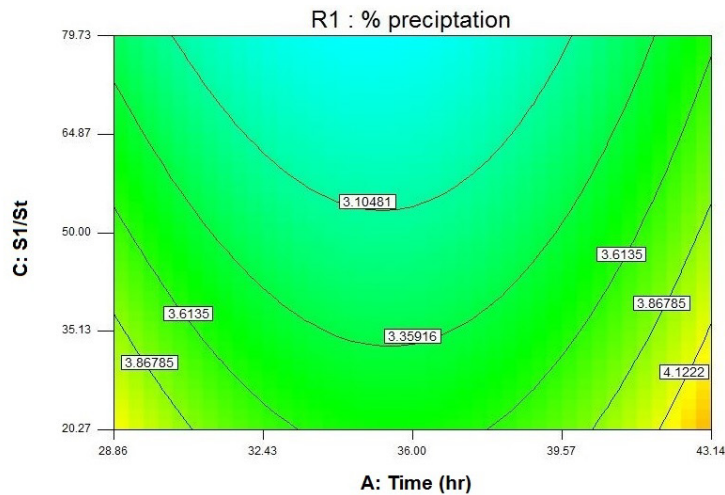
Design-Expert® Software
R1 : % precipitation

Color points by value of
R1 : % precipitation:
4.89
2.17

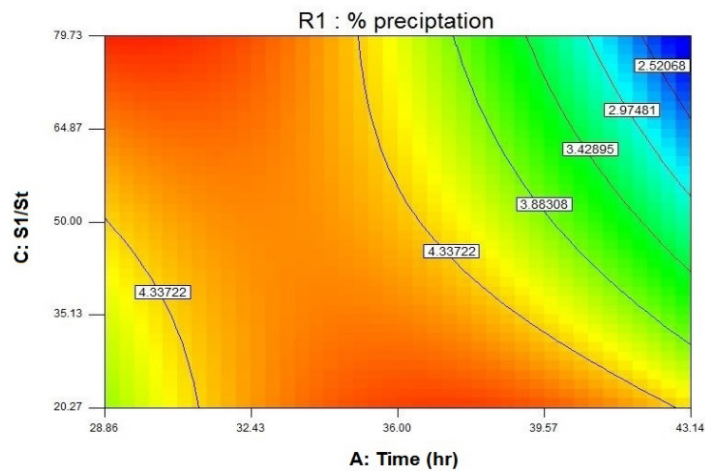


شکل ۴ مقایسه مقادیر تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده مدل برای درصد رسوب آسفالتین
Fig. 4 Comparison of experimental values with predicted model values for asphaltene precipitation percentage

(a) Design-Expert® Software
R1 : % precipitation
4.89
2.17
X1= A: Time
X2= C: 406/406+410
Actual Factor
B: Solvent/Feed= 24.05 ml/gr

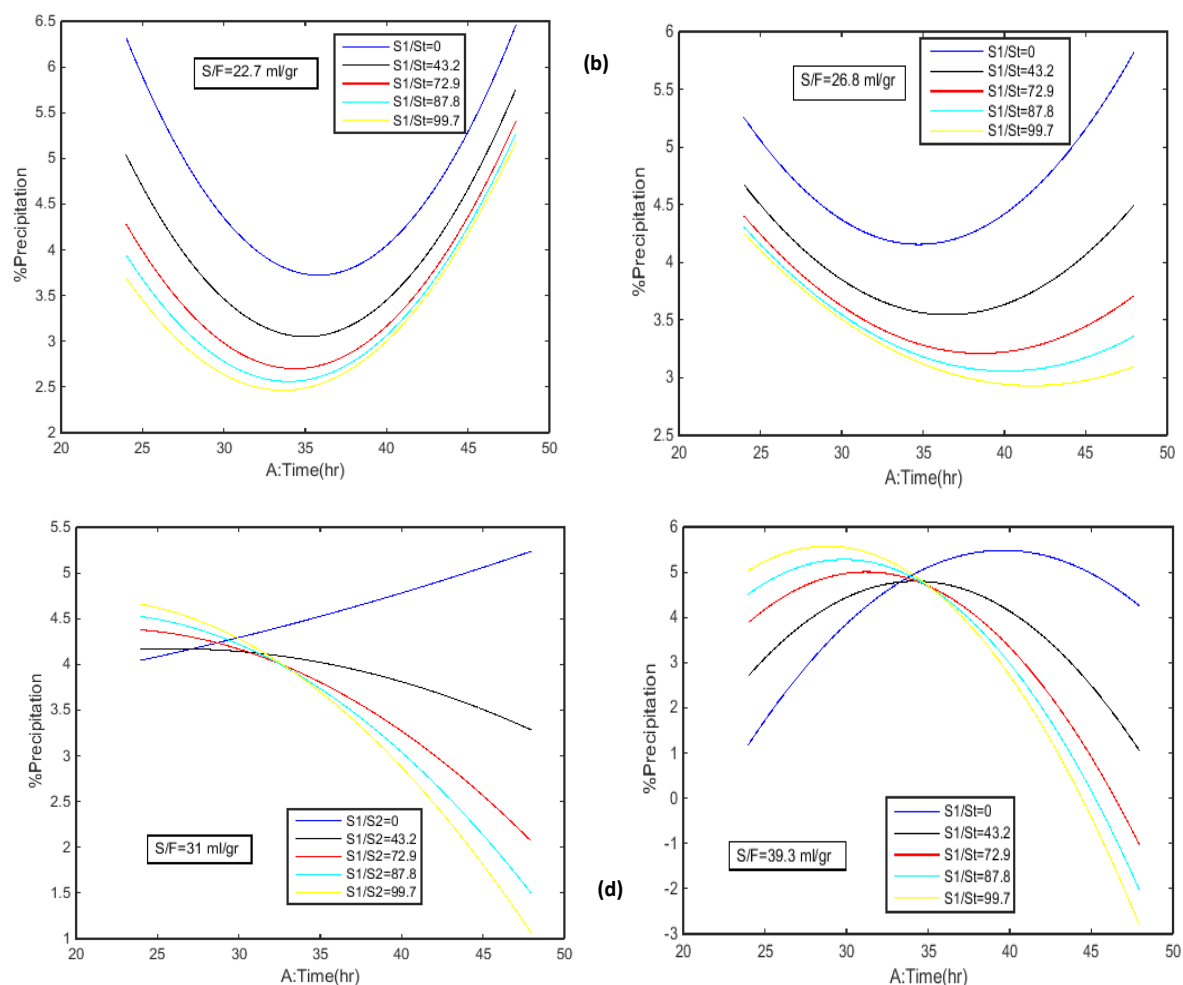


(b) Design-Expert® Software
R1 : % precipitation
4.89
2.17
X1= A: Time
X2= C: 406/406+410
Actual Factor
B: Solvent/Feed= 39.95 ml/gr



شکل ۵ نمودار های دو بعدی تأثیر پارامترهای زمان ماند و $S1/St$ در دو حالت a: $S/F=24/0.5$ (ml/gr) و b: $S/F=39.95$ ml/gr بر درصد رسوب آسفالتین

Fig. 5 Two-dimensional graphs of the effect of the residence time parameters and $S1/St$ in two states of a: $S/F=24.05$ (ml/gr) and b: $S/F=39.95$ ml/gr on the percentage of asphaltene precipitation



شکل ۶ نمودارهای درصد رسوب بر حسب زمان ماند و $S1/St = 0, 43.2, 72.9, 87.8, 99.7$ در حالت های $S/F = 22.7, 26.8, 31, 39.3$ ml/gr
 a: $S/F = 22.7$ ml/gr b: $S/F = 26.8$ ml/gr c: $S/F = 31$ ml/gr d: $S/F = 39.3$ ml/gr

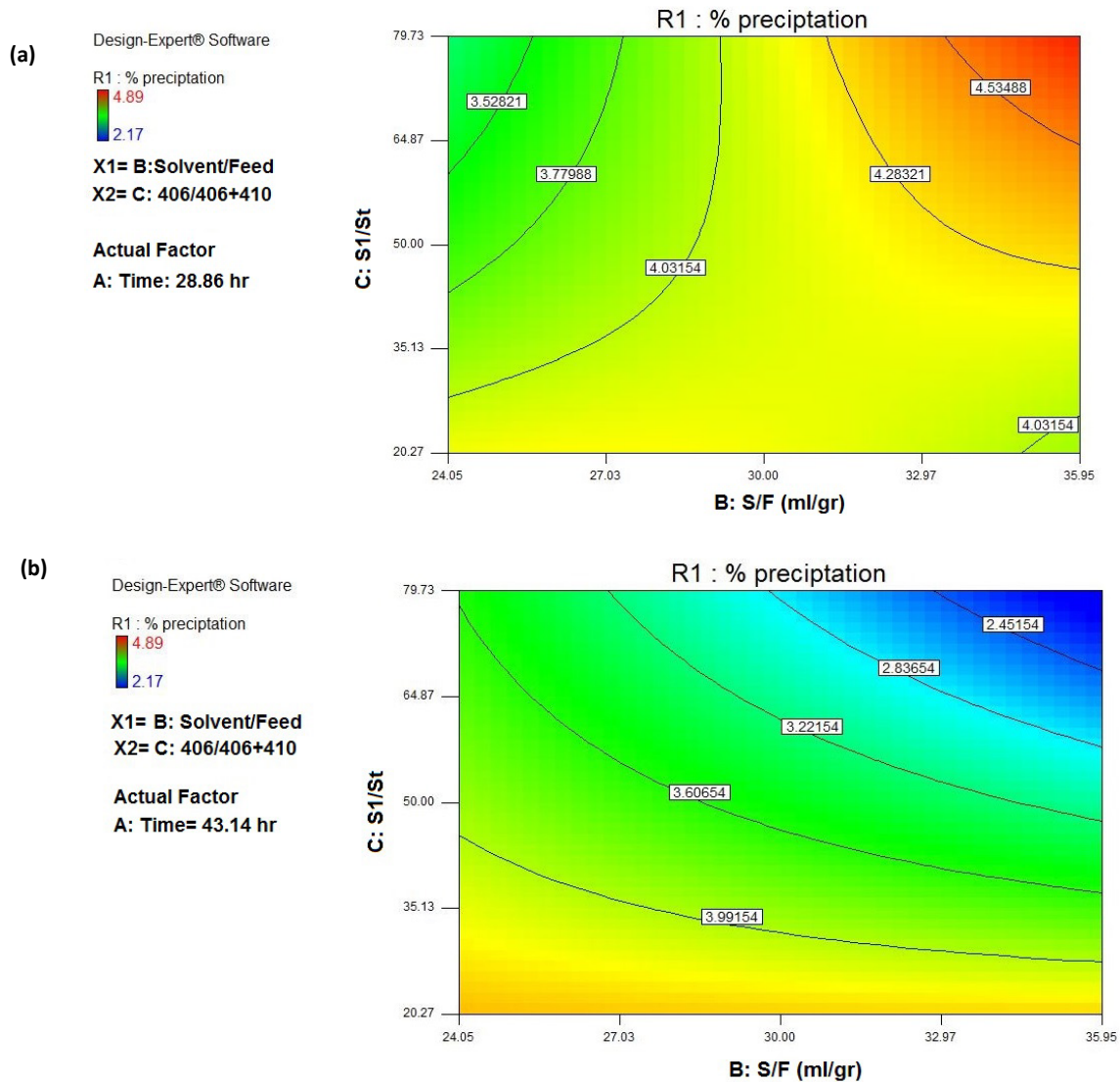
حلالی که بیشترین $(S1/St)$ را دارد، بیشترین رسوب را می‌دهد. از نمودارهای شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که در تمامی حالت‌های نسبت حلال به خوراک، بعد از حدود ۳۵ ساعت، بیشترین میزان $(S1/St)$ ، کمترین رسوب را داشته است چون با گذشت زمان مولکول‌های آروماتیکی شروع به انحلال آسفالتین می‌کنند و همین امر موجب کاهش رسوب آسفالتین در زمان‌های بیش‌تر می‌شود.

۳-۵-۳ تأثیر متقابل تغییرات پارامتر های S/F و $S1/St$ در زمان ماند ثابت

با توجه به نمودارهای دو بعدی اشکال ۷ و ۸ تأثیر هم‌زمان پارامتر های نسبت حلال به خوراک و درصد حجمی حلال ۴۰۶ به مجموع حلال ۴۱۰ و ۴۰۶ در زمان ماند ثابت مورد تحلیل قرار گرفته است. بر اساس شکل ۸-a در مدت زمان‌های کم‌تر از حدود ۳۷ ساعت، برهم‌کنش شدیدی میان $(S1/St)$ و (S/F) وجود دارد. اما در زمان ماند بالای ۳۷ ساعت برهم

۳-۵-۲ تأثیر متقابل تغییرات پارامتر های زمان ماند و $S1/St$ در S/F ثابت

با توجه به نمودارهای دو بعدی اشکال ۵ و ۶ تأثیر هم‌زمان پارامتر های زمان ماند و درصد حجمی حلال ۴۰۶ به مجموع حلال ۴۱۰ و ۴۰۶ در نسبت حلال به خوراک ثابت مورد تحلیل قرار گرفته است. برای نسبت حلال به خوراک کم‌تر از حدود ۲۷ ml/gr، در زمان‌های ماند کم‌تر از حدود ۳۵ ساعت، با افزایش $(S1/St)$ ، درصد رسوب آسفالتین مطابق با شکل ۶-a و ۶-b کاهش می‌یابد اما در نسبت حلال به خوراک بیش از ۲۷ ml/gr، با افزایش $(S1/St)$ رسوب آسفالتین افزایش می‌یابد. دلیل این تفاوت را می‌توان در غلبه اثر مثبت افزایش نسبت حلال به خوراک بر $(S1/St)$ دانست. حلال ۴۰۶ به دلیل داشتن آروماتیک بیش‌تر در نسبت حلال به خوراک کم رسوب کم‌تری نسبت به حلال ۴۱۰ از خود نشان می‌دهد اما با افزایش نسبت حلال به خوراک در زمان‌های اولیه



شکل ۷ نمودار های دوبعدی تأثیر پارامترهای S/F و S1/St در دو حالت a: Time=28.86 (hr) و b: Time=43.14 (hr) بر درصد رسوب آسفالتین
 Fig. 7 Two-dimensional graphs of the effect of the solvent/feed parameters and S1/St in two states a: Time=28.86 (hr) and b: Time=43.14 (hr) on the percentage of asphaltene precipitation

به نظر می رسد که رزین ها در حلال ها حل و آسفالتین از رزین جدا می شود ولی به مرور که زمان ماند افزایش می یابد مقداری از آسفالتین رسوب شده به دلیل نزدیک بودن حلالیت آن به مخلوط، مجدداً در حلال، حل شده و موجب برگشت پذیری آسفالتین می شود.

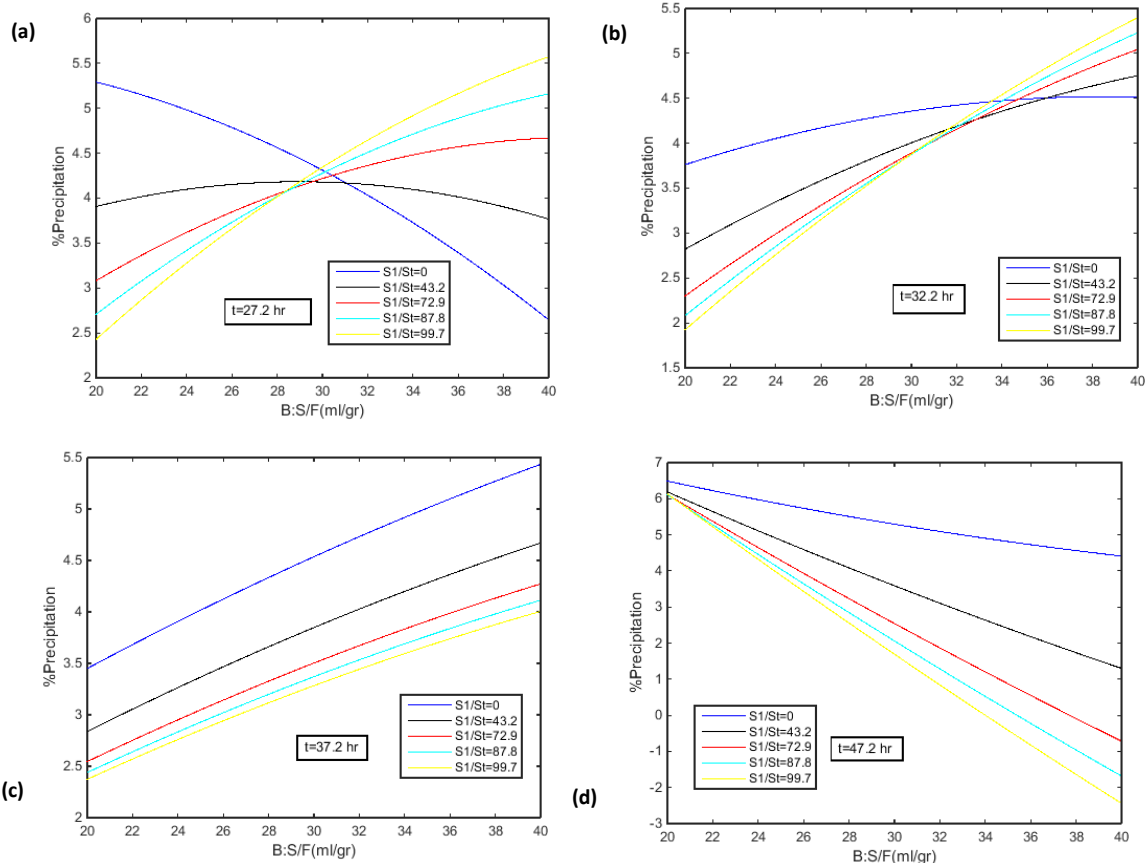
۳-۶ بررسی حالت بهینه

نتایج حاصل از تحلیل مدل در عنوان های قبلی مورد بررسی قرار گرفت. در همین راستا توسط نرم افزار طراحی آزمایش حالت بهینه درصد رسوب آسفالتین با شروط جدول ۷ به دست آمد. این بهینه سازی بین سطوح ۱- تا ۱ برای تمامی پارامترهای اساسی انجام شد که در آن هدف بیشینه کردن درصد رسوب آسفالتین است. همان طور که در شکل های ۸، ۶ و ۱۰

کنشی میان پارامترهای (S/F) و (S1/St) بر اساس اشکال a-d و ۸- وجود ندارد. در زمان های بالای ۳۷ ساعت با افزایش (S1/St) همواره رسوب کاهش می یابد اما در زمان های اولیه به طور مثال بر اساس شکل ۸-a در (S/F) کم تر از ۳۰ ml/gr با افزایش (S1/St) رسوب کاهش، اما در (S/F) بیش تر از ۳۰ ml/gr با افزایش (S1/St) رسوب افزایش می یابد.

۳-۵-۴ تأثیر متقابل تغییرات پارامتر های S1/St و S/F در زمان ماند ثابت

نتایج حاصل از این قسمت مشابه قسمت های قبل است. با افزایش S1/St و S/F در زمان های کم تر از حدود ۳۷ ساعت رسوب افزایش و در مدت زمان های بیش تر از زمان ذکر شده رسوب کاهش می یابد. در زمان های اولیه و حالتی که S1/St و S/F زیاد است؛



شکل ۸ نمودارهای درصد رسوب بر حسب S/F و $S_1/St = 0, 43.2, 72.9, 87.8, 99.7$ در حالت های a: Time=27.2 hr, b: Time=32.2 hr, c: Time=37.2 hr, d: Time=47.2 hr

با توجه به مشخصات خوراک در جدول ۱، درصد رسوب آسفالتین توسط حلال نرمال هپتان، ۷/۵ درصد گزارش شده است. در این پژوهش آسفالتین زدایی از خوراک باقی مانده‌ی تحت خلأ توسط حلال های صنعتی انجام شد، طبق نتایج جدول ۱۰ مشاهده شد که حالت بهینه استفاده از مخلوط حلال های صنعتی، آسفالتین را به میزان ۵/۰۶ — که معادل با ۰/۶۷۵ میزان رسوب نسبت به حالت استفاده از نرمال هپتان است — رسوب داد. قیمت حلال ها در جدول ۳ گزارش شده است. حلال ۴۰۶ و ۴۱۰ تقریباً ۵۰٪ ارزان تر از نرمال هپتان بوده که در حالت کلی حدوداً بیش از ۲۰٪ در هزینه تهیه حلال صرفه جویی می شود.

۴ نتیجه گیری

برای بررسی هدفمند اثر سه پارامتر زمان تماس خوراک با حلال، نسبت حلال به خوراک و درصد حجمی حلال ۴۰۶ به مجموع حلال ۴۰۶ و ۴۱۰ بر پاسخ درصد رسوب آسفالتین، طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی با هدف صرفه جویی در وقت و هزینه انجام آزمایش ها و امکان بررسی هم زمان اثر متغیرها و تأثیر

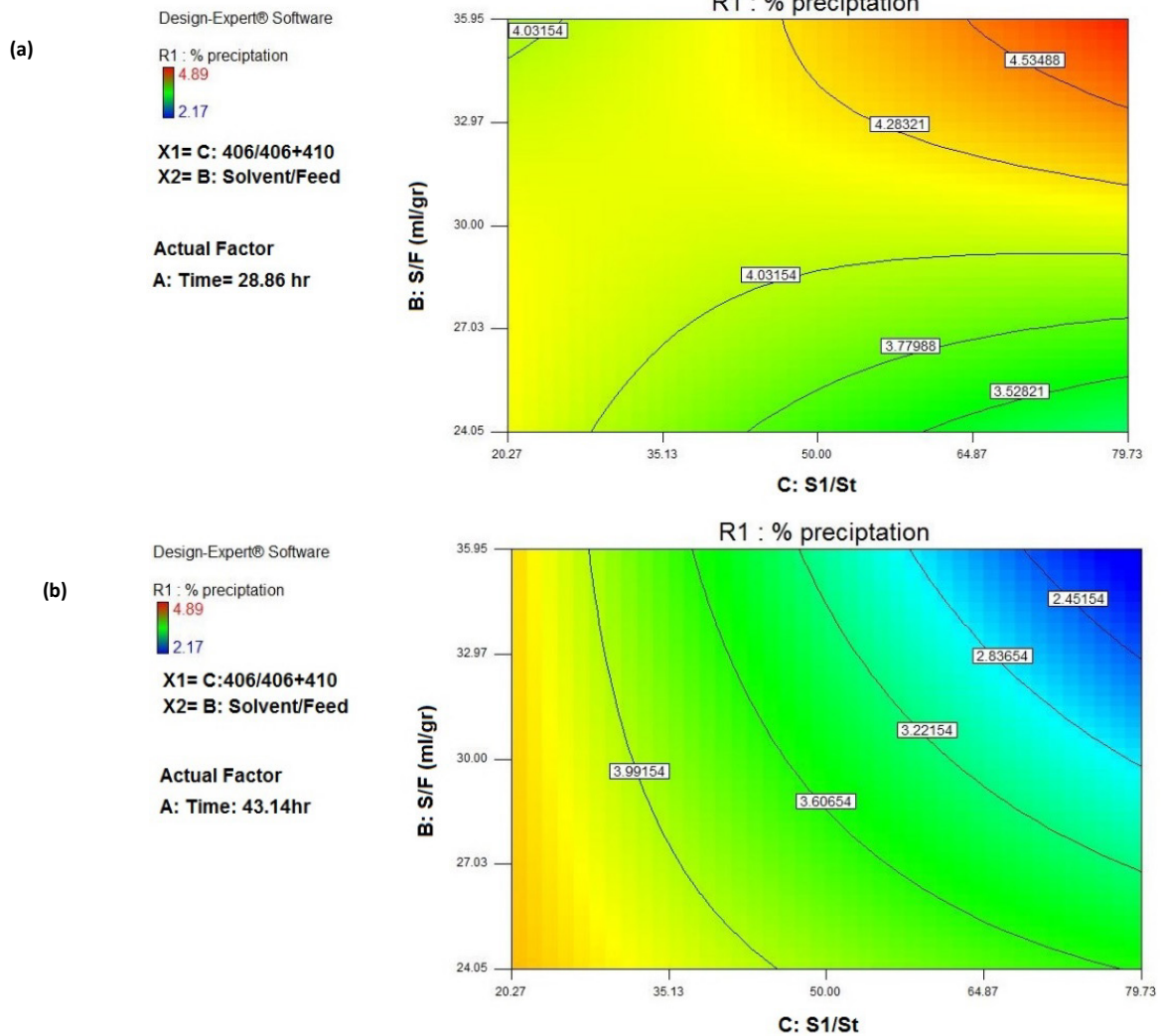
دیده می شود در سطوح بین ۱/۶۸- تا ۱- و ۱ تا ۱/۶۸ مقادیر رسوب بالاتر یا حتی خیلی پایین تر (حتی منفی) دیده می شود. با توجه به اینکه مدل مرکزی بوده نتایج مدل تنها بین محدوده ۱- تا ۱ قابل قبول است.

پس از عمل بهینه سازی نتایج جدول ۸ حاصل شد که در آن به ترتیب ۴ حالت بهینه گزارش شده است، در بهترین شرایط نرم افزار برای میزان رسوب آسفالتین ۴/۷۹۲ درصد، زمان ماند ۳۶/۹۷ ساعت، نسبت حلال به خوراک ۳۵/۹۵ گرم بر میلی لیتر و درصد حجمی حلال ۴۰۶ به کل حلال ۲۰/۲۷ را پیش بینی کرد.

۳-۷ راستی آزمایی مدل طراحی آزمایش

برای راستی آزمایی مدل، آزمایش راستی آزمایی نرم افزار دوباره با شرایط مربوطه جدول ۹ در آزمایشگاه انجام شد. طبق جدول در صورتی که میزان درصد رسوب بین ۴/۲۴ و ۵/۳۴ باشد مدل با ضریب اطمینان ۹۵ درصد توانسته است میزان رسوب را پیش بینی کند.

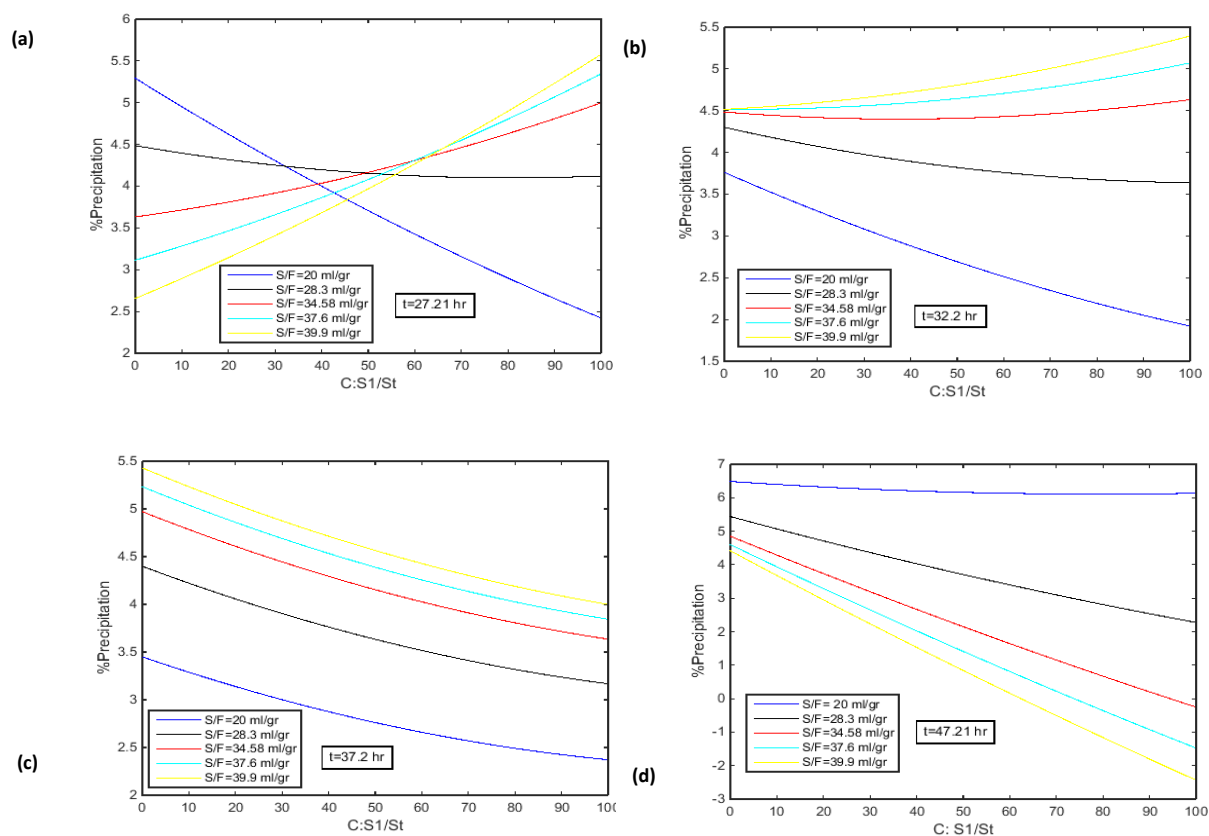
۳-۸ مقایسه نتایج حالت بهینه درصد رسوب آسفالتین توسط حلال های صنعتی و نرمال هپتان



شکل ۹ نمودارهای دو بعدی تأثیر پارامترهای S/F و St/S₁ در دو حالت a: Time=۲۸/۸۶(hr) و b: Time=۴۳/۱۴ (hr) بر درصد رسوب آسفالتین
 Fig. 9 Two-dimensional graphs of the effect of the S1/St parameters and S/F in two states a: Time=28.86 (hr) and b: Time=43.14 (hr) on the percentage of asphaltene precipitation

بعد از حدود ۳۵ ساعت، بیشترین میزان حلال ۴۰۶ به کل حلال، کمترین رسوب را داشته است؛ چون با گذشت زمان مولکولهای آروماتیکی شروع به انحلال آسفالتین می‌کنند و همین امر موجب کاهش رسوب آسفالتین در زمان‌های بیش‌تر می‌شود. بهترین درصد رسوب آسفالتین در زمان ماند ۳۶/۹۷ ساعت، نسبت حلال به خوراک ۳۵/۹۵ و درصد حجمی حلال ۴۰۶ به حلال کل ۲۰/۲۷ حاصل شد که توانست ۵/۰۶٪ آسفالتین را رسوب دهد. همچنین مدل پیشنهادی توانست با دقت ۹۵٪ برای حالت بهینه درصد رسوب آسفالتین را پیش‌بینی کند. درصد رسوب آسفالتین حالت بهینه مخلوط حلال‌های صنعتی ۲۲/۵٪ کم‌تر از رسوب حاصل از نرمال هپتان شد که با توجه به قیمت حلال‌ها، حلال‌های صنعتی ۴۱۰ و ۴۰۶ تقریباً ۵۰٪ ارزان‌تر از نرمال هپتان بوده و در کل تقریباً بیش از ۲۰٪ در هزینه صرفه جویی شد. به طور کلی با توجه به ساختار پیچیده آسفالتین،

متقابل آن‌ها، انجام شده است که بیشترین اثر میان پارامترهای اساسی به ترتیب مربوط به نسبت حلال به خوراک، درصد حجمی حلال ۴۰۶ به کل حلال و زمان ماند بوده است. بین پارامترهای اساسی برهم‌کنش شدیدی وجود دارد که در زمان‌های اولیه و حالتی که نسبت حلال به خوراک و درصد حجمی حلال ۴۰۶ زیاد است، به نظر می‌رسد که رزین‌ها در حلال‌ها حل و آسفالتین از رزین جدا می‌شود و میزان رسوب نسبتاً بالاست ولی به مرور که زمان ماند افزایش می‌یابد مقداری از آسفالتین رسوب شده به دلیل نزدیک بودن حلالیت آن به مخلوط، مجدداً در حلال حل شده و موجب برگشت پذیری آسفالتین و کاهش رسوب می‌شود. وقتی میزان حلال به خوراک کم باشد با هر نسبتی از حلال ۴۰۶ به کل حلال، مقدار رسوب نسبت به زمان دارای کمینه است و با افزایش میزان حلال به خوراک این کمینه رسوب نسبت به زمان دارای بیشینه می‌شود. در تمامی حالت‌های نسبت حلال به خوراک،



شکل ۱۰ نمودارهای درصد رسوب بر حسب S_1/St و $S/F=20, 28/3, 34/58, 37/6, 39/9$ ml/gr در حالت های a: Time=۲۷/۲ hr و b: Time=۳۲/۲ hr و c: Time=۳۷/۲ hr و d: Time=۴۷/۲ hr

Fig. 10 Precipitation percentage graphs are based on S_1/St and $S/F=39.9, 37.6, 34.58, 28.3, 20$ ml/gr in a: time=27.2 hr, b: time=32.2 hr, c: time=37.2 hr d: time=47.2 hr

جدول ۷ قیود بهینه سازی پارامتر های عملیاتی و پاسخ

Table 7 Constraints Optimization Of Operational Parameters and Response

Name	Goal	Low Limit	High limit	Importance
Residence Time (hr)	inside the interval	28.86	43.14	3
Solvent/Feed	inside the interval	24.05	35.95	3
Solvent Volume percent: $100*(410+406)/406$	inside the interval	20.27	79.73	3
% Precipitation	Maximum	2.17	4.89	5

جدول ۸ شرایط عملیاتی بهینه رسوب آسفالتین
Table -8 Optimal Operating Conditions for Asphaltene Precipitation

Row	Time (hr.)	Solvent/Feed	Solvent 406/406+410	Response % Precipitation	Desirability
1	36.97	35.95	20.27	4.79232	1.000
2	37.19	35.95	20.27	4.79227	1.000
3	37.32	35.95	20.27	4.79224	1.000
4	36.78	35.95	20.27	4.79165	1.000

جدول ۹ راستی آزمایی مدل پیش بینی شده
Table 9 Verification of the predicted model

Basic Parameters	Time (hr.)	Solvent/Feed	Solvent 410+406/406	-	-
Optimum State	36.97	35.95	20.27	-	-
Response	prediction	SE Mean	%95 Cl low	%95 Cl high	SE Pred
% Precipitation	4.79	0.23	4.24	5.34	0.33

جدول ۱۰ مقایسه حالت بهینه رسوب آسفالتین توسط حلال های صنعتی و نرمال هپتان
Table 10 Comparison of optimal precipitation of asphaltene by industrial and normal heptane solvents

State	% Precipitation by n-heptane	% Precipitation by Industrial solvent	Precipitation ratio of Industrial solvent per n-heptane
Optimum	7.5	5.06	0.675

مطالعات گذشته توانستند روند مشخصی برای میزان رسوب آسفالتین در نتیجه افزودن حلال های خالص یا حلال های ترکیبی دوتایی با ترکیب مشخص بیان کنند. در این پژوهش علاوه بر پیچیدگی ساختار آسفالتین، ترکیب نامشخص حلال های صنعتی ۴۱۰ و ۴۰۶ و برهم کنش آن ها بر هم نیز بر ابهام مسأله افزوده است و همچنان نمی توان نتیجه قطعی در مورد روند رسوب آسفالتین بیان کرد.

ASTM: American Society for Testing and Materials

CCR: Conradson Carbon Residue

ANOVA: Analysis of Variance

API: American Petroleum institute

CCD: Central Composite Design

S/F: Solvent/Feed

S1/S2: Solvent 406/Solvent (410+406)

K: تعداد متغیرها در طراحی آزمایش

CP: تعداد تکرارها در نقطه مرکزی

N: تعداد آزمایش

%wt: درصد وزنی

R²: مجموع مربعات خطا

Trfg: دمای یخچال (°C)

Tamb: دمای محیط (°C)

Tmixing: دمای اختلاط (°C)

مراجع

- [1] A. Demirbas, "Petroleum Science and Technology Physical And Chemical Characterizations Of Asphaltenes From Different Sources," no. November 2014, pp. -37 2007 ,41.
- [2] E. Joonaki, A. Hassanpouryouzband, R. Burgass, A. Hase, and B. Tohidi, "Effects of Waxes and the Related Chemicals on Asphaltene Aggregation and Deposition Phenomena: Experimental and Modeling Studies," ACS Omega, vol. 5, no. 13, pp. 2020 ,7134-7124.
- [3] M. P. Hoepfner, V. Limsakoune, V. Chuenmeechao, and T. Maqbool, "A Fundamental Study of Asphaltene Deposition," Energy Fuels , 27 , pp. 2013 735-725.
- [4] L. B. D. S. Balestrin, R. D. Francisco, C. A. Bertran, M. B. Cardoso, and W. Loh, "Direct assessment of inhibitor and solvent effects on the deposition mechanism of asphaltenes in a brazilian crude oil," Energy and Fuels, vol. 33, no. 6, pp. 2019 ,4757-4748.
- [5] J. Kuang, J. Yarbrough, S. Enayat, N. Edward, J. Wang, and F. M. Vargas, "Evaluation of solvents for in-situ asphaltene deposition remediation," Fuel, vol. 241, pp. 1084-1076, Apr. 2019.
- [6] S. C. Roland, E. Halfdan, and S. Ivar, Experimental Study and Modelling of Asphaltene Precipitation Caused by Gas Injection».IVC-SEP-Center for phase Equilibria and separation Processes PhD Thesis, April 2006.
- [7] N. E. Burke and R. E. Hobbs, "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation," no. November, 1990.
- [8] E. Hong and P. Watkinson, "A study of asphaltene solubility and precipitation," vol. 83, pp. 2004 ,1887-1881.
- [9] C. A. Nwadinigwe, I. V Anigbogu, and O. T. Ujam, "Studies on precipitation performance of n -heptane and n -pentane / n -heptane on C 7 and C 5 / C 7 asphaltenes and maltenes from 350 °C atmospheric residuum of three Nigerian light crudes," no. Auflem 2014 ,2002.
- [10] I. Chemistry, "Comparative investigation of heavy organics precipitation from crude oil using binary mixtures and single N-alkane organic solvents," vol. 4, no. 2014 ,3.
- [11] O. Achugasim and I. E. Ekpo, "Precipitation of Heavy Organics (Asphaltenes) from Crude Oil Residue Using Binary Mixtures of n-Alkanes," Adv. Chem. Eng. Sci., vol. 5, no. January, pp. 2015 ,101-96.
- [12] O.O Tobrise; S.E. Ofodile, C. Osu and O. Achugasim, "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(IOSR-JAC) volume 9, Issue 5 Ver, I(May.2016) pp. 86-82.
- [13] M. Street, "Study Of Selected Petroleum Refining Residuals," Petroleum Refining Industry Study . August, 1996.
- [14] R. A. Shishavan, M. Ghashghaee, and R. Karimzadeh, "Investigation of kinetics and cracked oil structural changes in thermal cracking of Iranian vacuum residues," Fuel Process. Technol., vol. 92, no. 12, pp. -2226 2011 ,2234.
- [15] America Petroleum Institute, "Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products," pp. 2001 ,7-1.
- [16] ASTM International, "ASTM D-3279 07, Standard Test Method for n-Heptane Insolubles," 2007.
- [17] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, and L. A. Escaleira, "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry," Talanta, vol. 76, no. 5, pp. 977-965, Sep. 2008.
- [18] ASTM International, "ASTM D-3279 07, Standard Test Method for n-Heptane Insolubles," 2007.
- [19] C. A. Alves, J. F. Romero Yanes, F. X. Feitosa, and H. B. De Sant'Ana, "Effect of Temperature on Asphaltenes Precipitation: Direct and Indirect Analyses and Phase Equilibrium Study," Energy and Fuels, vol. 33, no. 8, pp. 2019 ,6928-6921.
- [20] S. A. Nazar, "Structural Characterization Of Three Iranian Petroleum Asphaltenes By X-ray Diffraction Technique," Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Jan. PP.1387 ,15-11.