

بررسی تاثیر شرایط عملیاتی بر استخراج برش‌های هیدروکربنی از نفت خام با دی اکسید کربن فوق بحرانی

سید محمد ارزیده^۱، ایرج گودرزنی^{۲*}

۱. تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت (آدرس پست الکترونیک sm_arzideh@yahoo.com)
۲. تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت (آدرس پست الکترونیک goodarznia@sharif.edu)

چکیده

در این تحقیق، استخراج برش‌های نفتی از نفت خام بوسیله دی اکسید کربن فوق بحرانی انجام و تاثیر فشار، دما و نرخ جرمی حلال بر روی راندمان استخراج و کیفیت برش‌های استخراجی بررسی شد. کار آزمایشگاهی بوسیله سیستم استخراج نیمه پیوسته انجام و متغیرهای عملیاتی شامل دما، فشار و نرخ جرمی حلال در محدوده‌ی شرایط عملیاتی ۳۵-۵۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰-۱۶۰ بار، ۱-۲/۶ گرم بر دقیقه تعیین شدند. نمونه‌های استخراج شده بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) آنالیز شدند و محتوای هیدروکربنی آنها اندازه گیری گردید. نتایج نشان دادند که افزایش فشار و کاهش دما در بالای نقطه بحرانی با افزایش دانسیته حلال موجب افزایش راندمان استخراج برش‌های نفتی و افزایش راندمان کلی استخراج می شوند. همچنین مشاهده شد که در فشارهای پایین وقتی دما افزایش می یابد نمونه‌های سنگین‌تری استخراج شده و در مقابل در فشارهای بالا این افزایش موجب کاهش استخراج برش‌های سنگین‌تر شده و نمونه‌های سبک‌تری حاصل شد.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۰ آذر ۸۹

دریافت پس از اصلاح: ۱۴ تیر ۹۰

پذیرش نهایی: ۵ مرداد ۹۰

کلمات کلیدی:

استخراج فوق بحرانی

پالایش نفت خام

دی اکسید کربن

دستگاه نیمه پیوسته

برش‌های هیدروکربنی

کروماتوگرافی گازی

* عهده دار مکاتبات

حقوق ناشر محفوظ است.

با رشد روز افزون جامعه‌ی صنعتی میزان مصرف انرژی در جهان افزایش یافته که افزایش تقاضا برای سوخت‌های ارزان و دارای کیفیت بالا را به دنبال داشته است. این موضوع محققین حوزه‌ی انرژی را بر آن داشته تا تحقیقات خود را بر روی بهینه کردن مصرف سوخت‌های فسیلی به خصوص نفت خام متمرکز کنند. در این راستا محققین حوزه‌ی پالایش تحقیقات خود را بر روی فرایند استخراج فوق بحرانی^۱ جهت استخراج هیدروکربن‌ها از سیالات نفتی شروع کردند. استخراج فوق بحرانی یکی از روش‌های استخراج است که کاربردهای متنوعی دارد. کاربردهای فرایند فوق بحرانی در صنایع شیمیایی عبارتند از: استخراج اسانس‌های دارویی از گیاهان و روغن‌های خوراکی از دانه‌های روغنی، ساخت پلیمرها، فراوری لجن، واکنش‌های کاتالیزتی [۱-۴].

هنگامی که دما و فشار یک مخلوط دو فازی تک جزئی بر روی منحنی تبخیر بالا برده شود، ماده به نقطه‌ای می‌رسد که دیگر تعادل دو فازی مایع-بخار ندارد که این نقطه را نقطه‌ی بحرانی گویند. اگر دما و فشار از این نقطه بالاتر رود ماده به حالتی میرسد که محدوده‌ی فوق بحرانی نامیده می‌شود و به ماده در این محدوده سیال فوق بحرانی گفته می‌شود. خصوصیات سیال فوق بحرانی در نزدیکی نقطه بحرانی کاملاً وابسته به دما و فشار است. در نزدیکی این نقطه چگالی ماده با افزایش ناچیز فشار تغییرات زیادی می‌کند به طوریکه تراکم پذیری همدمما برای سیال فوق بحرانی در نزدیکی نقطه‌ی بحرانی دارای مقادیر بزرگی است. توانایی یک حلال برای استخراج اجزای یک مخلوط مایع تابع عواملی چون اختلاف چگالی حلال با مخلوط مایع، ضریب نفوذ^۲ سیال در مخلوط مایع، نفوذ پذیری اجزای استخراج شونده در حلال، ویسکوزیته حلال و کشش سطحی بین دو فاز می‌باشد. هنگامی که سیال به حالت فوق بحرانی میرسد خصوصیات فیزیکی آن بین خصوصیات فیزیکی مایع و گاز می‌شود. چگالی سیال فوق بحرانی نزدیک چگالی مایعات است و اختلاف کم چگالی سیال فوق بحرانی و مخلوط مایع موجب می‌شود حلالیت آن بالا برود. در بالای نقطه‌ی بحرانی با افزایش فشار و کاهش دما چگالی سیال فوق بحرانی افزایش یافته که از این ویژگی می‌توان جهت افزایش یا کاهش حلالیت سیال فوق بحرانی استفاده نمود [۲، ۴، ۵، ۶].

همچنین ویسکوزیته‌ی سیال فوق بحرانی نزدیک ویسکوزیته‌ی گازها است و موجب می‌شود که همانند گازها به راحتی جریان یابد. علاوه بر این ضریب نفوذ مولکولی سیال فوق بحرانی نزدیک ضریب نفوذ مولکولی گازها می‌باشد و این سبب می‌شود که با توجه به چگالی شبه-مایع آن میزان استخراج در حالت فوق بحرانی چندین برابر شود. کشش سطحی سیال فوق بحرانی خیلی پایین است به طوری افزایش سطح تماس بین فازها در فرایندهای جداسازی و افزایش میزان انتقال جرم شود [۷، ۸]. چگالی شبه-مایع و ویسکوزیته‌ی شبه-گاز گونه‌ی سیال فوق بحرانی و همچنین ضریب نفوذ مناسب و کشش سطحی پایین آن سبب شده تا قدرت حلالیت سیال فوق بحرانی نسبت به سیالات معمولی بسیار افزایش یابد. حلالیت سیال فوق بحرانی تابعی از دما و فشار است که موجب می‌شود بتوان با تغییر دما و فشار شرایط لازم برای استخراج با حلال و جداسازی استخراج شونده از حلال را فراهم نمود [۹-۱۱]. در فرایند استخراج فوق بحرانی ابتدا حلال را در فشار بالا به شرایط فوق بحرانی می‌رساند تا قابلیت استخراج آن افزایش یابد. سپس با تزریق آن به درون سیستم تماس لازم را با مخلوط اجزای قابل استخراج فراهم می‌شود تا این اجزا با نفوذ در فاز فوق بحرانی از مخلوط جدا شده و فاز فوق بحرانی از این اجزاء غنی شود. پس از استخراج با کاهش فشار حلالیت سیال فوق بحرانی کم شده و می‌توان ترکیبات مورد نظر را در جداساز جمع‌آوری نمود.

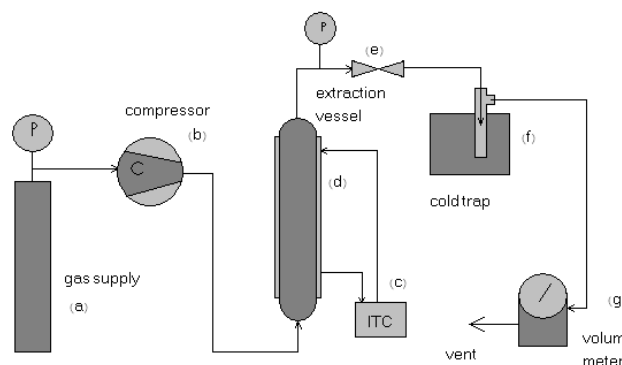
رفتار فازی مخلوط‌های نفتی و حلال فوق بحرانی توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است. هانسن و همکاران بر روی استخراج فوق بحرانی نفت خام و ته مانده‌ی برج خلا با استفاده از دی‌اکسید کربن و پروپان تحقیق نموده‌اند. آنها دریافتند که بازدهی کلی استخراج بوسیله حلال توسط دو عامل کارایی حلال و فراریت اجزاء کنترل می‌شود. میزان استخراج و به تبع آن قدرت حلال در نزدیکی دمای بحرانی افزایش یافته و با افزایش فشار زیاد می‌شود. [۱۲] شی و همکاران از روش استخراج فوق بحرانی برای پالایش ته مانده ستون تقطیر در خلاء استفاده نمودند.

^۱ Supercritical extraction

^۲ Diffusion coefficient

جدول (۱) مشخصه نفت خام

مشخصه نفت خام		
۰/۸۶۰۴	دانسیته ویژه در ۱۵/۶ سانتیگراد	
۳۲/۹	API	
۱/۵۵	%wt	گوگرد
۰/۰۵	%vol	ذرات جامد و آب
ویسکوزیته سینماتیکی		
۲۴/۷۸	cst	۱۰ C
۱۱/۳۷	cst	۲۰ C
۶/۳۳	cst	۴۰ C
۸/۲۵	psi	فشار بخار رید
۰/۲	%wt	آسفالتن
۶/۵۲	%wt	واکس
۳/۷۹	%wt	کربن باقیمانده کنرادسون
۲۸۴	g/mol	جرم مولکولی



شکل (۱) نمودار فرایند آزمایش

کیفیتشان مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شرایط بحرانی حلال محدوده های دما و فشار به ترتیب $35-50^{\circ}\text{C}$ و $100-$ بار انتخاب گردید. همچنین دبی جریان جرمی حلال در محدوده $1/4-2/6\text{g/min}$ انتخاب شد تا سرعت عبور حلال از نفت خام پایین باشد (1mm/s).

۲- مواد و تجهیزات

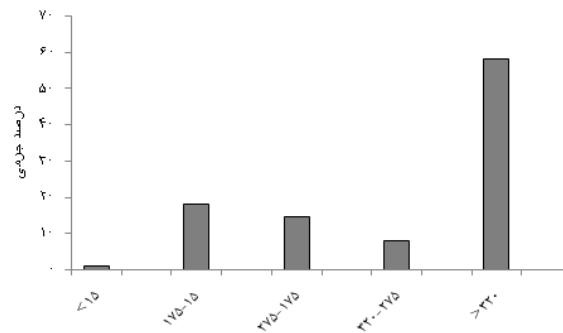
۲-۱- مواد خام

در این کار پس از تهیه مواد خام و نصب تجهیزات هر آزمایش در شرایط ثابت دما و فشار انجام شد. دی اکسید کربن مورد استفاده در این آزمایش که دارای خلوص $99/99\%$ بود که از شرکت رهام گاز (واقع در کیلومتر ۱۷ بزرگراه تهران

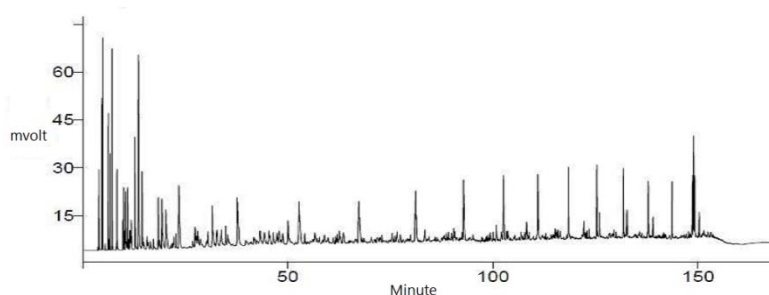
آنها این روش را به علت دمای پایین و استخراج بالا مناسب دانستند. همچنین خصوصیات فیزیکی برش‌های استخراج شده را از جمله چگالی، جرم مولکولی، ویسکوزیته‌ی سینماتیکی^۳ و کربن باقیمانده اندازه‌گیری نمودند و مشاهده نمودند که کیفیت برش‌های استخراج شده در مقایسه با برش‌های استاندارد مطلوب است و این روش را برای پالایش ته مانده ستون خلاء پیشنهاد نمودند [۱۳].

در این مطالعه استخراج فوق بحرانی برش‌های نفتی از نفت خام با استفاده از دی اکسید کربن توسط فرایند استخراج نیمه پیوسته تحقیق شد و اثر فشار، دما، جرم حلال مصرفی، و دبی جرمی حلال بر روی مقادیر نمونه‌های استخراجی و

بررسی تاثیر شرایط عملیاتی بر استخراج برش های هیدروکربنی از نفت خام با دی اکسید کربن فوق بحرانی



شکل (۲) نمودار غلظت جرمی برش های نفتی موجود در نفت خام استفاده شده.



شکل (۳) نمودار آنالیز کروماتوگرافی نفت خام

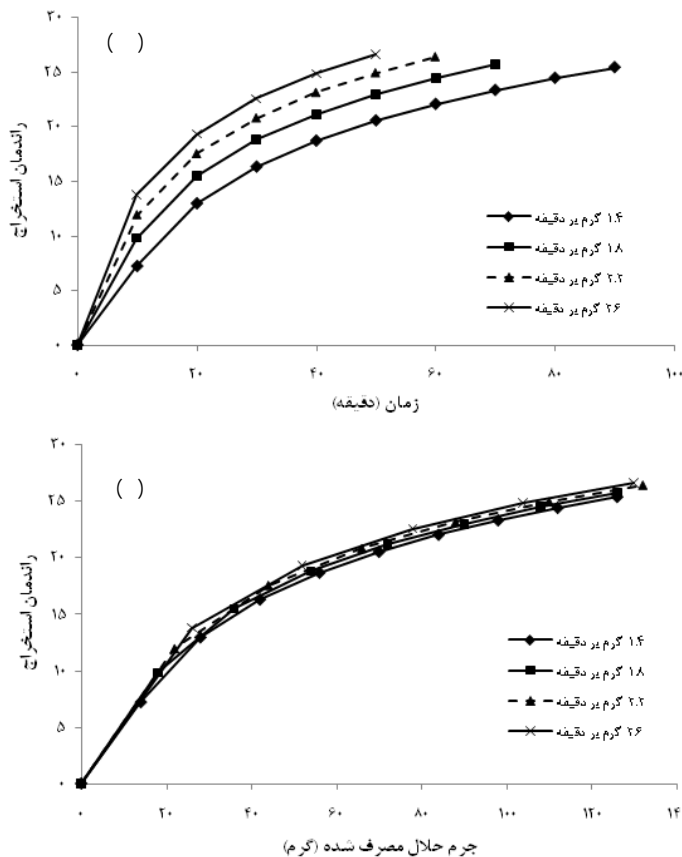
سپس گاز در اتمسفر رها می شود. برای انجام آزمایش لازم است تا نفت خام را در ستون استخراج (d) ریخته و پس از آب بندی مجدد دستگاه به کل سیستم وصل شود. شیر های بعد از کمپرسور تا ورودی استخراج کننده را باز کرده و سپس شیر ورودی استخراج کننده (d) را آهسته باز کرده و اجازه داده می شود سیستم به فشار کپسول برسد. به کمک دسته ی مکانیکی فشار سیستم را با نرخ ۱۰ بار بر دقیقه بالا برده و روی فشار مورد نظر تنظیم می شود. برای شروع آزمایش لازم است که شیر فشار شکن را باز نموده و دقت شود تا دبی حجمی خروجی از ۰/۵ لیتر بر دقیقه کمتر و از ۲ لیتر بر دقیقه نیز بیشتر نباشد. سپس مشاهده می شود که قطرات مایعات استخراج شده با رنگ روشن از شیر خروجی به درون جدا کننده می چکند و در قسمت مدرج آن جمع آوری می شوند. حجم استخراج شده و حجم دی اکسید کربن عبوری یادداشت می شود.

در حین آزمایش دقت می شود که دمای شیر فشار شکن که بوسیله ی شعله ی حرارتی گرم می شود ثابت بماند زیرا کاهش دمای آن موجب یخ زدگی و افزایش زیاد آن موجب می شود تا حلال بیش از حد گرم شده و در جدا کننده به خوبی خنک نشده و استخراج شده را با خود به بیرون منتقل کنند. حجم استخراج شده را بر حسب حجم گاز رسم کرده و

نفت خام مورد نیاز از خوراک ورودی پالایشگاه تهران تهیه گردید. چگالی نفت خام ۸۶۳ کیلوگرم بر مترمکعب اندازه گیری شده است. خواص نفت خام در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۲- دستگاه استخراج و روش آزمایش

نمای کلی دستگاه آزمایش در شکل ۱ مشاهده می شود. دستگاه مورد استفاده دارای چندین بخش است که به شرح زیر می باشد: دی اکسید کربن در فشار بالای ۵۰ بار و دمای محیط در مخزن (a) نگهداری می شود. پس از آن حلال وارد کمپرسور (b) شده و بعد از تقویت فشار با عبور از شیر ورودی وارد ستون استخراج (d) می شود که در دمای ثابت قرار دارد. دمای ستون استخراج بوسیله ی یک گرم کننده ی الکتریکی قابل تنظیم (c) با دقت ± 0.5 درجه سانتیگراد گرم می شود. حلال پس از طی این قسمت از شیر فشار شکن^۴ که توسط یک شعله حرارتی گرم شده (e) عبور کرده منبسط می شود و ترکیبات استخراج شده را در جداکننده^۵ (f) بر جا می گذارد. دمای جدا کننده در صفر درجه ی سلسیوس ثابت نگه داشته می شود. حلال پس از خروج از جدا کننده وارد حجم سنج (g) می شود. در این دستگاه حجم گاز عبوری نشان داده می شود و



شکل (۴) نمودار اثر جرمی حلال بر روی راندمان استخراج الف- بر حسب زمان ب- بر حسب جرم حلال مصرفی.

۲-۳- آنالیز نمونه ها

نمونه‌های بدست آمده با دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز می‌شود. محلول استاندارد این دستگاه برای نمونه‌های نفتی ۲،۳،۴ تری متیل پنتان^۶ است. ۱۰ میکرولیتر از استاندارد را در ۰/۳۵ g از نمونه حل نموده و یک میکرولیتر از محلول تهیه شده بوسیله سرنگ تزریق به داخل دستگاه تزریق می‌شود. دمای دستگاه طی چند مرحله از ۳۵ °C به ۲۸۰ °C میرسد که به این شرح است: ابتدا ۱۰ min در دمای ۳۵ °C و سپس با نرخ ۱/۱ °C/min تا دمای ۱۱۰ °C گرم شد و بعد از آن با نرخ ۱/۷ °C/min تا ۲۸۰ °C گرم می‌شود. در انتها دمای دستگاه به مدت یک ساعت و ۳۲ دقیقه در ۲۸۰ °C ثابت می‌ماند.

خروجی دستگاه به صورت یک نمودار است که ولتاژ عبوری را بر حسب زمان نشان می‌دهد و شامل پیک‌های متعددی است که هر پیک نمایانگر یک ترکیب خاص است و سطح زیر هر پیک با غلظت آن جز در نمونه متناسب است.

زمانی که شیب نمودار به حالت افقی نزدیک شد آزمایش را قطع می‌نماییم. وزن نمونه بدست آمده با دقت ± 10 میلی گرم اندازه گیری نموده و سپس نمونه جهت آنالیز به آزمایشگاه آنالیز برده می‌شود.

مقدار نفت خام مورد استفاده در این آزمایش ۲۵ سی سی (۲۱/۵۷۵ گرم) بود. نفت خام مورد استفاده آنالیز شده و غلظت برش های نفتی موجود در آن در نمودار ۲ نشان داده شده است. آزمایشات در محدوده دمایی ۳۵-۵۰ درجه سانتیگراد، محدوده فشاری ۱۰۰-۱۶۰ بار و محدوده نرخ حلال مصرفی ۱/۴-۲/۶ گرم بر دقیقه انجام شده و نمونه برداری در این آزمایش به صورت تجمعی بوده که در ۱۳۰ گرم حلال مصرفی انجام شد. تمامی آزمایش‌ها حداقل دو بار انجام شده و آزمایش‌های تجربی تا دارای خطای $\pm 6/35\%$ می‌باشند. همچنین جزئیات بیشتر توسط ارزیده و همکاران ارائه شده است [۱۴].

جدول (۲) شرایط عملیاتی استخراج، راندمان استخراج، حلالیت اولیه نفت خام، دانسیته نمونه

شماره آزمایش	دما (سلسیوس)	فشار (بار)	دانسیته حلال (کیلوگرم بر متر مکعب)	راندمان استخراج (%)	حلالیت اولیه	دانسیته نمونه (کیلوگرم بر متر مکعب)
۱	۳۵	۱۰۰	۷۱۲/۱۶	۲۸/۵۴	۱۳۱/۶	۸۰۸/۱
۲	۳۵	۱۲۰	۷۶۶/۷۵	۲۹/۶۴	۱۰۶/۴	۸۲۸/۹
۳	۳۵	۱۴۰	۸۰۱/۱۵	۳۴/۰۴	۱۵۸/۵	۸۶۲/۹
۴	۳۵	۱۶۰	۸۲۶/۹۳	۳۳/۰۵	۱۵۱/۳	۸۳۶/۲
۵	۴۰	۱۰۰	۶۲۸/۴۵	۲۴/۲۸	۱۱۱/۹	۸۲۶/۶
۶	۴۰	۱۲۰	۷۱۷/۶	۲۶/۰۳	۱۱۹/۲	۸۱۶/۲
۷	۴۰	۱۴۰	۷۶۶/۹۲	۳۵/۱۳	۱۱۸/۲	۸۵۳/۷
۸	۴۰	۱۶۰	۷۹۴/۷۲	۳۶/۱۳	۱۶۵/۳	۸۲۴/۷
۹	۴۵	۱۰۰	۴۹۸/۱۲	۱۷/۱۸	۷۹/۷	۸۷۳/۵
۱۰	۴۵	۱۲۰	۶۵۷/۵۸	۲۶/۵۶	۱۲۲/۴	۸۳۷/۱
۱۱	۴۵	۱۴۰	۷۲۰/۳۲	۳۱/۲۹	۱۴۴/۹	۸۴۰
۱۲	۴۵	۱۶۰	۷۵۹/۷۹	۳۲/۳۸	۱۴۸/۲	۸۱۰
۱۳	۵۰	۱۰۰	۳۸۴/۲۴	۱۳/۱۳	۶۶/۱	۸۹۶/۴
۱۴	۵۰	۱۲۰	۵۸۴/۵۸	۲۰/۳۴	۹۳/۰۷	۸۶۴
۱۵	۵۰	۱۴۰	۶۷۲/۰۱	۲۹/۰۴	۱۳۳/۴	۸۰۶/۶
۱۶	۵۰	۱۶۰	۷۲۱/۹	۳۷/۰۷	۱۶۹/۶	۷۹۳/۷

قرار گرفتن نمودارهایی با نرخ حلال متفاوت بر روی هم در نمودار ۴-ب نشان از دقت در آزمایشات بوده و توافق داده‌های آزمایشگاهی را می‌رساند.

۳-۲- راندمان استخراج

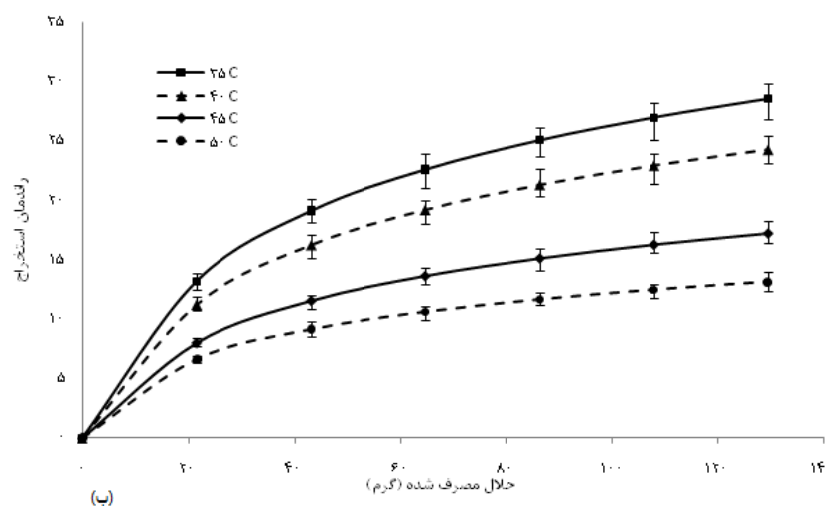
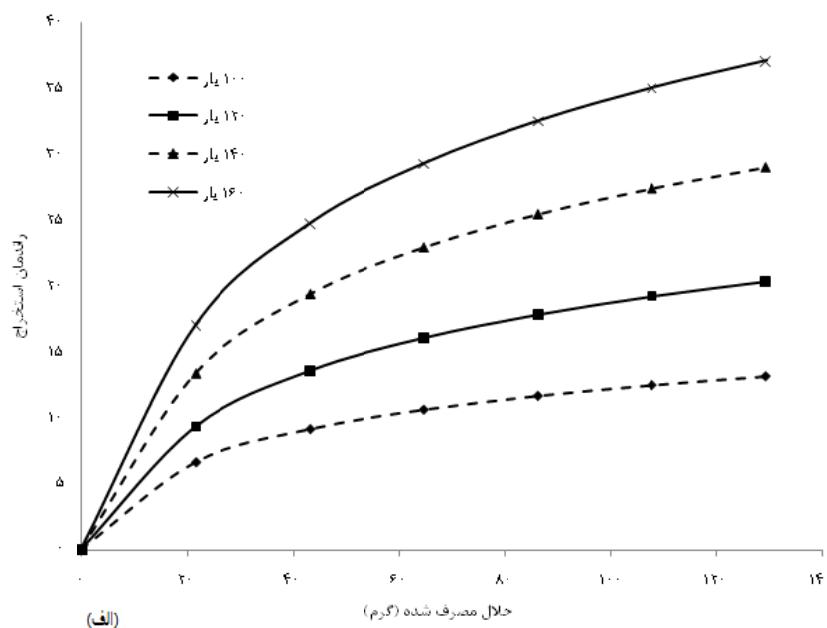
فشار عملیاتی^۷ بر روی راندمان استخراج در دمای ۵۰°C در نمودار ۵-الف ارائه شده است. با افزایش فشار از ۱۰۰ بار به ۱۶۰ بار راندمان استخراج افزایش می‌یابد. همانطوری که در جدول ۲ مشاهده می‌کنید با افزایش فشار از ۱۰۰ تا ۱۶۰ بار (آزمایشات شماره ۱۳ تا ۱۶) راندمان نهایی استخراج از ۱۳/۱۳٪ تا ۳۷/۰۷٪ افزایش یافته و حلالیت اولیه نفت خام در حلال (مقدار حلالیت در ابتدای هر آزمایش) از ۶۶/۱۱ به ۱۶۹/۶ میلی گرم به ازای گرم حلال مصرفی افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه حلالیت اجزای هیدروکربنی در حلال دی‌اکسید کربن فوق بحرانی وابستگی مستقیم با دانسیته و قدرت نفوذ حلال داشته و افزایش این دو متغیر در اثر افزایش فشار موجب افزایش حلالیت هیدروکربن‌ها در سیال فوق بحرانی می‌

این نمودار برای نفت خام در شکل ۳ ارائه شده است. با محاسبه این سطح می‌توان به غلظت هر جزء در نمونه مورد آنالیز پی برد. آنالیز نمونه‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی با خطای میانگین ۳/۴۶٪ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر جرم حلال مصرفی

اثر نرخ جرمی حلال بر روی مقدار استخراج شده در نمودارهای ۴-الف و ۴-ب نشان داده شده است. شکل ۵-الف نمودار راندمان استخراج بر حسب زمان بوده و شکل ۵-ب نمودار راندمان استخراج بر حسب جرم حلال مصرفی می‌باشد. مشاهده می‌شود که افزایش نرخ جرمی حلال سبب افزایش راندمان استخراج در نمودار ۴-الف شده در حالی که در نمودار ۴-ب افزایش قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود. دیده می‌شود افزایش نرخ حلال بر روی نمودار راندمان استخراج بر حسب جرم حلال تاثیر کمی دارد. در مقابل در نمودار راندمان استخراج بر حسب زمان مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ حلال راندمان استخراج افزایش می‌یابد. همچنین



شکل (۵) نمودار اثر دما و فشار بر روی راندمان استخراج الف- تاثیر فشار ب- تاثیر دما.

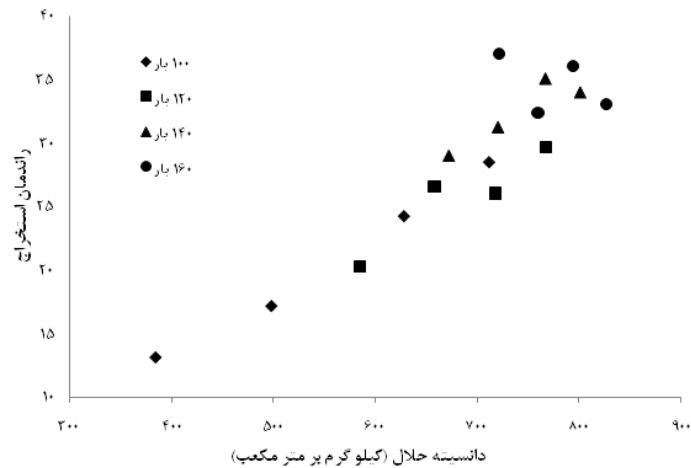
اثر چگالی حلال^۸ بر روی راندمان استخراج (در محدوده ۳۸۴/۲ تا ۸۲۵/۹ کیلوگرم بر متر مکعب از دانسیته حلال) در نمودار ۶ نشان داده شده است. افزایش چگالی حلال در اثر افزایش فشار و کاهش دما موجب افزایش راندمان استخراج می شود. همچنین همانطوری که در جدول ۲ مشاهده می کنید با افزایش چگالی از ۳۸۴/۲ تا ۷۲۱/۹ کیلوگرم بر متر مکعب سبب افزایش حلالیت اولیه حلال از ۶۶/۱۱ به ۱۶۹/۶ mg/gCO₂ می شود.

با توجه به روند کلی مشاهده شده افزایش چگالی حلال در یک دمای ثابت سبب افزایش راندمان استخراج در تمامی محدوده‌ها نمی شود. به عنوان مثال، در ۳۵°C راندمان

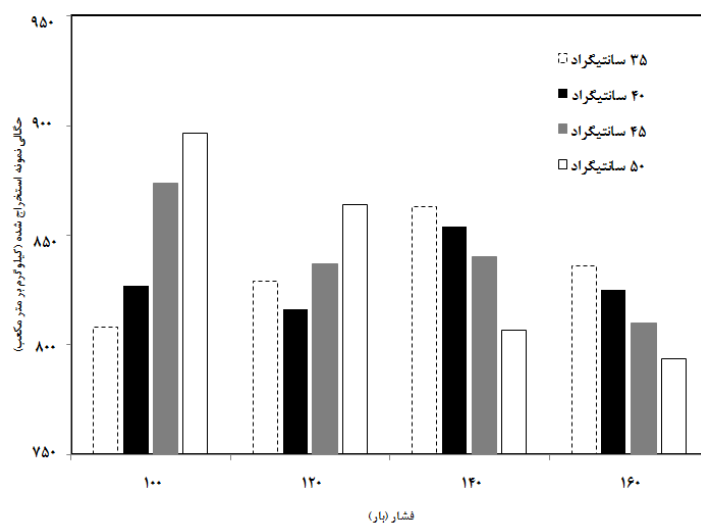
شود و همچنین می توان اثر فشار را بر روی قدرت نفوذ سیال فوق بحرانی در نظر گرفت به طوری که با افزایش فشار افزایش این دو متغیر (دانسیته و قدرت نفوذ حلال) سبب افزایش راندمان استخراج می شوند.

اثر دما بر روی راندمان استخراج در نمودار ۵-ب نشان داده شده است. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می کنید با افزایش دما از ۳۵°C تا ۵۰°C (آزمایشات ۱، ۵، ۹، ۱۳) راندمان کلی استخراج از ۲۸/۵۴ تا ۱۳/۱۳ کاهش یافته و همچنین حلالیت اولیه نفت خام در حلال از ۱۳۶/۱ به ۶۶/۱ کاهش یافت. کاهش دانسیته حلال ناشی از افزایش دما موجب کاهش جداسازی هیدروکربن ها و راندمان استخراج می شود.

بررسی تاثیر شرایط عملیاتی بر استخراج برش‌های هیدروکربنی از نفت خام با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی



شکل (۶) اثر چگالی حلال بر راندمان استخراج



شکل (۷) نمودار تغییرات دانسیته نمونه استخراجی به ازای دماها و فشارهای متفاوت

افزایش راندمان می‌شوند. این رقابت موجب می‌شود که اثر دما و فشار در محدوده‌های مختلف متفاوت باشند.

ترکیب درصد استخراج شده

استخراج از نفت خام جهت تولید فراورده‌های نفتی مستلزم استخراج با کمیت و کیفیت بالا می‌باشد که ایجاب می‌کند محصول استخراج شده غنی از فراورده‌های با ارزش تجاری بیشتر باشد. می‌توان چگالی نمونه استخراجی را به عنوان پارامتر تعیین کننده میزان هیدروکربن‌های سبک در نظر گرفت بدین معنی که دانسیته پایین نمونه‌های استخراجی حاکی از غنای نمونه از برش‌های سبک‌تر می‌باشد. از نمودار ۷ مشاهده می‌شود که چگالی نمونه‌ها با افزایش دما در فشارهای پایین افزایش یافته اما در فشارهای بالا افزایش دما موجب کاهش آن می‌شود. به عنوان مثال در ۱۰۰ بار چگالی

استخراج برای ۱۴۰ بار (دانسیته برابر $801/1 \text{ Kg/m}^3$) $34/04\%$ بوده در حالی که برای ۱۶۰ بار (دانسیته برابر $826/9 \text{ Kg/m}^3$) $33/05\%$ می‌باشد که نشان می‌دهد علاوه بر چگالی حلال پارامتر دیگری بر روی راندمان استخراج تاثیرگذار است. همچنین افزایش چگالی حلال در یک فشار ثابت سبب افزایش راندمان استخراج در تمامی محدوده‌ها نمی‌شود. به عنوان مثال، در ۱۴۰ بار راندمان استخراج برای 40°C (دانسیته برابر $766/9 \text{ Kg/m}^3$) $35/13\%$ بوده در حالی که برای 35°C (دانسیته برابر $801/1 \text{ Kg/m}^3$) $34/04\%$ می‌باشد. مشاهده شده است افزایش فشار و کاهش دما در محدوده‌های خاصی موجب کاهش فراریت هیدروکربن‌ها و به تبع آن غلظت آنها در فاز فوق بحرانی کاهش می‌یابد. در مقابل این تغییرات موجب افزایش دانسیته حلال شده که سبب

این نتایج نشان می دهند که در فشارهای پایین و دماهای بالا استخراج برش‌های سنگین افزایش می‌یابد. به عبارتی با کاهش فشار و افزایش دما فراریت برش‌های سنگین‌تر در مقایسه با برش‌های سبک‌تر افزایش داشته که

محصول برای 35°C و 40°C به ترتیب $808/1$ و $826/2\text{Kg/m}^3$ بوده اما در 160 بار چگالی محصول برای 35°C و 40°C به ترتیب $836/2$ و $824/7\text{Kg/m}^3$ می‌باشد (جدول ۲).

جدول (۳) ترکیب درصد جرمی نفت خام، استخراج شده، و ته مانده در فشارهای مختلف و دمای 50°C

۱۶۰ بار		۱۴۰ بار		۱۲۰ بار		۱۰۰ بار		نفت خام	دمای جوش
ته مانده	جدا شده	ته مانده	جدا شده	ته مانده	جدا شده	ته مانده	جدا شده		
۱/۰۶	۰/۸۱	۱/۰۷	۰/۷۱	۰/۹۶	۱	۰/۹۸	۰/۸۹	۰/۹۷	IBP-۱۵
۲/۷۵	۴۴/۲۹	۴/۸	۵۰/۷۶	۱۱/۹۶	۴۲/۲۴	۱۳/۷۸	۴۶/۸۱	۱۸/۱	۱۵-۱۷۵
۱۰/۱۳	۲۲/۷۷	۹/۷۹	۲۷/۱	۱۳/۶۹	۱۹/۱۷	۱۳/۹۹	۲۰/۱۷	۱۴/۸	۱۷۵-۲۷۵
۹/۷	۴/۸۴	۹/۱۱	۴/۹۴	۹/۲۱	۲/۷۵	۸/۴۹	۳/۹۸	۷/۹	۲۷۵-۳۲۰
۷۶/۳۶	۲۷/۲۹	۷۵/۲۳	۱۶/۴۹	۶۴/۱۸	۳۴/۸۴	۶۲/۷۶	۲۸/۱۵	۵۸/۲	>۳۲۰

جدول (۴) ترکیب درصد جرمی نفت خام، استخراج شده، و ته مانده در دماهای مختلف و فشار ۱۰۰ بار

۵۰		۴۵		۴۰		۳۵		نفت خام	دمای جوش
ته مانده	جدا شده	ته مانده	جدا شده	ته مانده	جدا شده	ته مانده	جدا شده		
۰/۹۸	۰/۸۹	۰/۹۹	۰/۸۴	۱/۲۲	۰/۱۶	۰/۶۶	۱/۷۵	۰/۹۷	IBP-۱۵
۱۳/۷۸	۴۶/۸۲	۱۱/۴۴	۵۰/۳۴	۷/۸۶	۵۰/۱۸	۸/۱	۴۳/۲۶	۱۸/۱	۱۵-۱۷۵
۱۳/۹۹	۲۰/۱۷	۱۳/۷	۲۰/۱۴	۱۱/۰۱	۲۶/۷	۱۱/۵۹	۲۲/۸۸	۱۴/۸	۱۷۵-۲۷۵
۸/۴۹	۳/۹۸	۸/۸۸	۳/۱۶	۹/۰۳	۴/۳۶	۸/۸۶	۵/۴۷	۷/۹	۲۷۵-۳۲۰
۶۲/۷۶	۲۸/۱۴	۶۴/۹۹	۲۵/۵۲	۷۰/۸۸	۱۸/۶	۷۰/۷۹	۲۶/۶۴	۵۸/۲	>۳۲۰

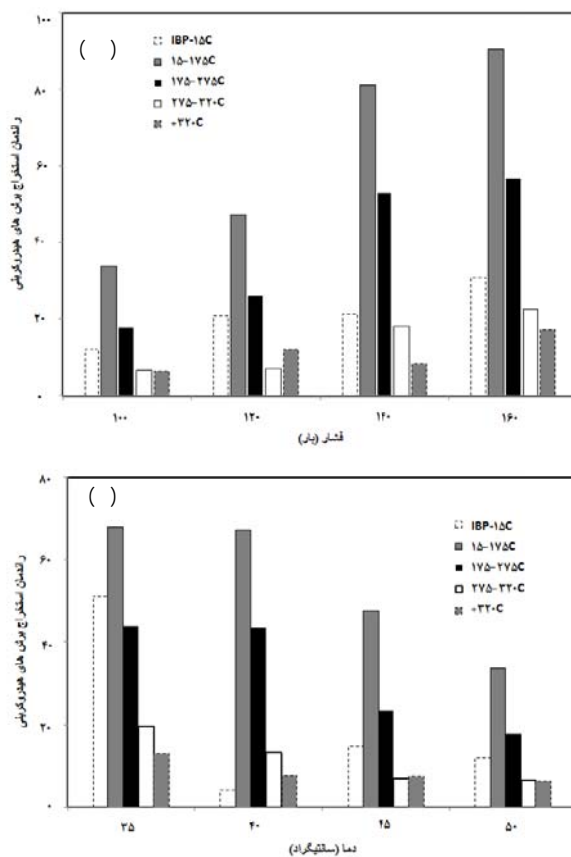
جدول (۵) ترکیب درصد جرمی نمونه‌های استخراجی بر حسب جرم حلال مصرفی در 110 بار و 40°C ، میزان حلال مصرفی در سه نمونه به ترتیب ۲۷، ۵۲، و ۱۰۲ گرم می‌باشد.

ته مانده	نمونه نهایی	نمونه ۳	نمونه ۲	نمونه ۱	نفت خام	دمای جوش
۰/۸۹	۱/۲۵	۰/۷۳	۱/۳۸	۱/۶۵	۰/۹۷	IBP-۱۵
۹/۳۹	۴۹/۷۱	۴۰/۴۷	۵۲/۰۲	۵۶/۹۹	۱۸/۱	۱۵-۱۷۵
۱۱/۷۳	۲۵/۹۶	۲۸/۲۶	۲۶/۷	۲۲/۸۲	۱۴/۸	۱۷۵-۲۷۵
۸/۸۷	۴/۳۹	۴/۶۳	۴/۷۸	۳/۷۶	۷/۹	۲۷۵-۳۲۰
۶۹/۱۲	۱۸/۶۹	۲۵/۹۱	۱۵/۱۲	۱۴/۷۸	۵۸/۲	>۳۲۰

ته مانده افزایش می‌یابد که این موضوع نشان دهنده‌ی کاهش فراریت این برش نسبت به برش‌های سبک‌تر می‌باشد. راندمان استخراج برش‌های نفتی بر حسب فشار در نمودار ۸-الف نشان داده شده است. در 50°C با افزایش فشار از 100 تا 160 بار راندمان استخراج افزایش می‌یابد، علاوه بر این راندمان استخراج برش شماره ۲ ($15-175^{\circ}\text{C}$) نسبت به بقیه دارای مقادیر بیشتری می‌باشد. به عنوان مثال

موجب افزایش راندمان استخراج این برش‌ها شده است. داده‌های ترکیب درصد برش‌های پالایشی به ترتیب نقطه جوششان برای فازهای استخراج شده و ته مانده در 50°C بر حسب فشار در جدول ۳ و در 100 بار بر حسب دما در جدول ۴ ارائه شده‌اند. به طور کلی ملاحظه می‌شود جزء جرمی برش شماره ۵ ($TBP > 320^{\circ}\text{C}$) با افزایش فشار و کاهش دما در فاز

بررسی تاثیر شرایط عملیاتی بر استخراج برش‌های هیدروکربنی از نفت خام با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی



شکل (۸) نمودار تاثیر متغیرهای عملیاتی بر روی راندمان برش‌های نفتی الف- تاثیر فشار در 50°C ب- تاثیر دما در 100°bar

۵- نتیجه گیری

با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد سیال فوق بحرانی و همچنین برتری‌های روش استخراج با استفاده از سیال فوق بحرانی برای جداسازی برش‌های هیدروکربنی از نفت خام آزمایش‌هایی طراحی شد تا تاثیر متغیرهای عملیاتی بر روی این فرایند مشخص گردد. به جهت توانایی، دی‌اکسید کربن به عنوان سیال فوق بحرانی انتخاب گردید. فرایند استخراج توسط یک دستگاه نیمه پیوسته انجام گرفت و اثر فشار، دما، جرم حلال مصرفی، ونرخ حلال بر روی مقادیر و کیفیت نمونه‌های استخراجی مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر نرخ جرمی حلال مصرفی بر روی راندمان استخراج بر حسب حلال مصرفی در محدوده $1/4$ تا $2/6\text{g}/\text{min}$ بررسی شد و مشخص شد که تغییرات نرخ حلال در این محدوده بر روی راندمان استخراج تاثیر محسوسی ندارد. افزایش فشار و کاهش دما در بالای نقطه بحرانی سبب افزایش دانسیته حلال و کاهش فراریت برش‌های هیدروکربنی می‌شود به طوری که سبب می‌شود راندمان استخراج تابعی از حلالیت حلال و فراریت اجزاء باشد. در واقع این شرایط سبب ایجاد رقابت بین این دو پارامتر می‌شود.

راندمان استخراج برش‌های شماره ۱ تا ۵ در 160 بار و 50°C به ترتیب $30/95$ ، $90/39$ ، $56/77$ ، $22/6$ ، و $17/32$ می‌باشد که نشان دهنده فراریت مناسب برای برش شماره ۲ است. همچنین راندمان استخراج برش‌های نفتی بر حسب دما در نمودار ۸-ب نشان داده شده است. در 100 بار راندمان استخراج برش‌های نفتی با افزایش دما کاهش می‌یابد. به طور کلی افزایش فشار و کاهش دما در جهت افزایش چگالی حلال موجب افزایش راندمان استخراج برش‌های نفتی می‌شود.

اثر مقدار حلال مصرفی بر روی ترکیب درصد نمونه‌های استخراجی در 110 بار و 40°C در سه مقدار 27 ، 52 ، و 102 گرم از حلال در جدول ۵ نشان داده شده است. همانطور که از جدول ۵ مشاهده می‌شود استخراج برش‌های سنگین‌تر در طول فرایند استخراج افزایش می‌یابد. به عنوان مثال ترکیب درصد برش شماره ۲ در 110 بار و 40°C و در 27 ، 52 ، و 102 گرم حلال مصرفی به ترتیب $56/99$ ، $52/02$ ، و $40/47$ می‌باشد، درحالی‌که برای برش ۵ این مقادیر به ترتیب برابر $14/78$ ، $15/12$ ، و $25/91$ می‌باشد.

- Technologies", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 351-372.
- [5] M. Mukhopadhyay (2000) *Natural extracts using supercritical carbon dioxide*, CRC Press, 13-15.
- [6] F. Temelli, and B. Bozan (2003) "Extraction of Poppy Seed Oil Using Supercritical CO₂", *Journal of food science*, 68, 422-426.
- [7] A. Shotipruk, W. Yothipitak, P. Thana, and M. Goto (2008) "Experiments and Statistical Analysis of Supercritical Carbon Dioxide Extraction", *Journal of science*, 35, 109-115.
- [8] M.A. McHugh, and V.J. Krukoni (1986) *Supercritical Fluid Extraction: Principle and Practice*, Butterworth Publication, 7-10.
- [9] F. Esmaeilzadeh, H. As'adi, and M. Lashkarbolooki (2009) "Calculation of the solid solubilities in supercritical carbon dioxide using a new G_{ex} mixing rule", *Journal of Supercritical Fluid*, 51, 148-158.
- [10] B.X. Han, Z.M. Liu, G.Y. Yang, Y. Lu, and H.K. Yan (1999) "Phase equilibria of the CO₂-Jiangsu crude oil system and precipitation of heavy components induced by supercritical CO₂", *Journal of Supercritical Fluid*, 16, 27-31
- [11] A.H. Al-Marzouqi, A.Y. Zekri, B. Jobe, and A. Dowaidar (2007) "Supercritical fluid extraction for the determination of optimum oil recovery conditions", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 55, 37-47.
- [12] F.V. Hanson, J. Hwang, S.J. Park, and M.D. Deo (1995) "Phase Behavior of CO₂ Crude Oil Mixtures in Supercritical Fluid Extraction System: Experimental Data and Modeling", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 1280-1286.
- [13] T.P. Shi, Y.X. Hu, Z.M. Xu, T. Su, and R.A. Wang (1997) "Characterizing Petroleum Vacuum Residue by Supercritical Fluid Extraction and Fractionation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 3988-3992.

[۱۴] سید محمد ارزیده، ایرج گودرزنی (۱۳۸۹) "بررسی اثر فشار و دما بر استخراج فوق بحرانی نفت خام با استفاده از دی اکسید کربن"، دومین همایش ملی تحقیقات نوین در مهندسی شیمی.

با توجه به چگالی نمونه‌های استخراجی مشاهده شد که در فشارهای پایین نمونه‌های سنگین‌تری استخراج شده در حالی که در فشارهای بالا نمونه‌های سبک‌تری به دست آمده است. همانطوری که از جدول ۲ مشاهده می‌شود در ۱۰۰ بار و ۳۵°C با افزایش ۵ درجه سانتیگراد دانسیته نمونه‌ها از ۸۰۸/۱ به ۸۲۶/۶ Kg/m³ افزایش یافته اما در ۱۶۰ بار و ۳۵°C به همان مقدار افزایش دما دانسیته نمونه‌ها از ۸۳۶/۲ به ۸۲۴/۷ Kg/m³ کاهش یافت. همچنین به طور کلی راندمان استخراج برش‌های نفتی با افزایش فشار و کاهش دما افزایش می‌یابد. علاوه بر این مشاهده شده که دی اکسید کربن فوق بحرانی قادر است برش شماره ۲ (TBP۱۵-۱۷۵°C) را نسبت به سایر برش‌های با راندمان بالاتری استخراج کند. همچنین اثر مقدار جرم حلال مصرفی بر روی کیفیت نمونه‌های استخراجی بررسی شده و مشاهده شده که با افزایش زمان استخراج و همچنین مصرف حلال دانسیته نمونه‌ها افزایش یافته و نمونه‌های سنگین‌تری به دست آمد.

تشکر و قدردانی

حمایت دانشگاه صنعتی شریف از پروژه یادآور می‌گردد. از شرکت خودپایش که آزمایشات در آن انجام شد صمیمانه سپاسگذاری می‌گردد.

مراجع

- [1] S.G. Ozkal, M.E. Yener, and L. Bayindirli (2005) "Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide", *Journal of Supercritical Fluids*, 35, 119-127.
- [2] F. Cansell, C. Aymonier, and A. Loppinet Serani (2003) "Review on materials science and supercritical fluids", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7, 331-340.
- [3] W.H. Hauthal (2001) "Advances with supercritical fluids", *Chemosphere*, 43, 123-135.
- [4] L.S. Daintree, A. Kordikowski, and P. York (2008) "Separation processes for organic molecules using SCF

Investigation of the operating condition effects on the extraction of hydrocarbon cuts from crude oil by carbon dioxide supercritical fluid

Seyed Mohammad Arzideh¹, Iraj Goodarznia^{2,*}

1. Tehran, Sharif University of Technology, Department of Chemical and Petroleum engineering E-mail Address: sm_arzideh@yahoo.com
2. Tehran, Sharif University of Technology, Department of Chemical and Petroleum engineering E-mail Address: goodarznia@sharif.edu

ABSTRACT

In this paper the effect of temperature, pressure and solvent flow rate on the extraction of petroleum cut from crude oil by supercritical carbon dioxide were investigated. Experimental work was done by a semi-batch extraction system and experimental variables including temperature, pressure, and CO₂ flow rate were selected in the range of 35-50°C, 100-160 bars, and 1.4-2.6 g.min⁻¹, respectively. Samples were analyzed by gas chromatography (GC) apparatus and hydrocarbons content were determined. Above the carbon dioxide critical point, increasing the pressure and decreasing the temperature, increased extraction yield of hydrocarbons, due to rise in solvent density, and subsequently increased total extraction yield. In low pressure, when temperature increased, the heavier samples were extracted but in high pressure, lighter samples were extracted.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 Dec. 2010

Received in revised form 5 Jul. 2011

Accepted 27 Jul. 2011

Key words:

Supercritical extraction

Crude oil refinement

Carbon dioxide

Dynamic experiment

Hydrocarbon cuts

Gas chromatography

All right reserved.

* Corresponding author