

بهینه‌سازی پیش‌تصفیه استخراجی خوراک واحد شکست نفتا با استفاده از روش سطح پاسخ

عباس محمدی^{۱*}، محمدرضا امیدخواه^۲، رامین کریمزاده^۲، علی حق‌طلب^۲

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه قم، قم، ایران
۲. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

این پژوهش، به مطالعه آروماتیک‌زدایی خوراک واحد شکست نفتا پرداخته است. با انتخاب نسبت حلال به خوراک (در محدوده ۱:۴-۱:۲)، در صدوزنی آب همراه حلال (در محدوده ۱۰-۰ درصد) و دما (در محدوده ۳۰-۶۰ °C) به عنوان مهمترین متغیرهای عملیاتی و همچنین ضریب توزیع آروماتیک‌ها، انتخاب‌پذیری حلال، درجه پارافینی‌بودن پسماند و بازده تولید آن به عنوان پاسخ‌های آزمون، ارجحیت نسبی متغیرها در مدل‌های پیش‌بینی، با استفاده از روش رگرسیون چندگانه تعیین گردید. کاربرد یک شبکه عصبی پرسپترون چندلایه استاندارد، بیانگر آن است که در پیش‌تصفیه برش نفتا با سولفولان، اهمیت نسبی متغیرها از ترتیب در صد وزنی آب حلال، نسبت حلال به خوراک و دما تبعیت می‌نماید. همچنین، با بهینه‌سازی عملیات با استفاده از رویکرد تابع جریمه و تعریف شش تابع تک‌هدفه و چندهدفه، مقادیر بهینه متغیرهای فوق به ترتیب برابر ۹/۹۸ درصد، ۱: ۳/۸۶ و ۳۲/۶ °C حاصل شد. در شرایط بهینه، بیشینه درجه پارافینی‌بودن و بازده تولید پسماند به ترتیب برابر با ۹۴/۳۶ و ۹۵/۹۵ درصد مشاهده گردید.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
دریافت: ۱۵ خرداد ۱۴۰۲
دریافت پس از اصلاح: ۱۱ مرداد ۱۴۰۲
پذیرش نهایی: ۲۶ شهریور ۱۴۰۲

کلمات کلیدی:

آروماتیک‌زدایی استخراجی
بهینه‌سازی
برش نفتا
سولفولان
تحلیل واریانس

حقوق ناشر محفوظ است.

* عهده دار مکاتبات

Mohammadi.a@qom.ac.ir

۱- مقدمه

رشد جهانی مصرف الفین‌های سبک، فرآیندهای پیرولیز را به عنوان یکی از مهمترین فناوری‌ها در تولید اتیلن و پروپیلن مطرح نموده است. استفاده از برش نفتا در فرآیند شکست حرارتی با بخار، در شرایط عدم دسترسی آسان و اقتصادی به خوراک‌های گازی نظیر اتان، توصیه شده است [۱،۲]. این فرآیندها به خوبی از قابلیت فرآوری برش‌های مختلف نفتا با محدوده جوش (-۱) الی ۲۰۵ درجه سانتیگراد (C₁-C₁₁) [۳،۴] برخوردار می‌باشند. نوع و کیفیت خوراک مورد استفاده، از مهمترین متغیرهای عملیاتی موثر بر میزان مصرف انرژی و یا میزان تولید محصولات مطلوب فرآیند می‌باشد. برش‌های نفتای پایه پارافینی، بهترین خوراک در فرآیندهای شکست حرارتی محسوب می‌گردد. مهمترین دلیل این امر آن است که ترکیبات پارافینی در مقایسه با سایر مولکول‌های هیدروکربنی موجود (نظیر آروماتیک‌ها)، به آسانی در دمای عملیاتی شکسته و به الفین‌ها تبدیل می‌گردند. از این رو، حضور ترکیبات آروماتیکی در خوراک، علاوه بر افزایش نامطلوب اندازه و توان حرارتی مورد نیاز راکتور و کوره، منجر به افزایش هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری بخش جداسازی فرآیند نیز خواهد شد [۵]. همچنین، پلیمریزاسیون مولکول‌های آروماتیکی در حین فرآیند، منجر به تسریع در تشکیل کک می‌گردد [۶]. برای نمونه، ارزیابی اثرات آروماتیک‌زدایی برش نفت گاز، بیانگر افزایش بیش از ۱۰ درصدی بازده تولید اتیلن، پروپیلن و بوتیلن و همچنین کاهش ۱۳ درصدی تولید محصولات مایع با پنج اتم کربن یا بیشتر (C₅₊) می‌باشد [۷]. با توجه به محتوای قابل توجه ترکیبات آروماتیکی در برش‌های نفتا، توجه به این امر، دارای اهمیت به سزایی است. مطالعات موجود بیانگر گستره وسیع محتوای گروه‌های هیدروکربنی اصلی موجود در برش‌های نفتای سنگین می‌باشد به نحویکه محتوای پارافین‌ها (P)، نفتن‌ها (N) و آروماتیک‌ها (A) به ترتیب در محدوده‌های ۷۰-۲۷، ۶۰-۱۵ و ۳۶-۱۰ درصد حجمی قابل تغییر است [۸،۹]. در نتیجه، پیش‌تصفیه (آروماتیک‌زدایی) خوراک نفتای فرآیندهای شکست نفتا، از دو دیدگاه عملیاتی و اقتصادی، از درجه بالایی از اهمیت برخوردار است.

به دلیل نزدیکی نقاط جوش گروه‌های هیدروکربنی موجود در یک برش (A، N و P) و احتمال تشکیل نقاط

آزئوتروپ میان آنها، جداسازی آروماتیک‌ها با استفاده از روش تقطیر معمولی، چالش برانگیز است. به عنوان مثال، بنزن و سیکلوهگزان در تمام محدوده ترکیبات خود، مخلوطی با نقطه جوش نزدیک تشکیل می‌دهند [۱۰]. همچنین استفاده از غشاهای پلیمری [۱۱-۱۵]، ژئولیتی [۱۶،۱۷]، غشای مایع [۱۸] و یا روش جذب سطحی [۱۹]، به دلیل نرخ تولید پایین و یا پایداری حرارتی و فیزیکی نامطلوب، از مقبولیت پایینی در فرآیندهای صنعتی برخوردار می‌باشند. فناوری‌های مبتنی بر هیدروژن ناسیون [۲۰،۲۱] و یا اکسیداسیون [۲۲،۲۳] آروماتیک‌ها نیز به دلیل حذف هیدروکربن‌های ارزشمند آروماتیکی، از نظر تجاری نامطلوب می‌باشد. در این میان، روش‌های استخراج با حلال و تقطیرهای نامتعارف (نظیر تقطیر استخراجی) متداول‌ترین روش‌ها در جداسازی آروماتیک‌ها از مخلوط‌های هیدروکربنی محسوب می‌گردد که انتخاب هر یک از آنها، وابسته به محتوای آروماتیک موجود در برش هیدروکربنی است [۱۹،۲۰]. برای نمونه، استفاده از استخراج با حلال در خصوص برش‌هایی با محتوای آروماتیکی ۶۵-۲۰ درصد وزنی توصیه شده است. این در حالی است که تقطیرهای استخراجی و آزئوتروپیک، در برش‌هایی با محتوای بیش از ۹۰ درصد وزنی ترجیح داده می‌شوند [۵]. در نتیجه، با توجه به محتوای آروماتیکی برش‌های نفتای سبک و سنگین، انتظار می‌رود که روش استخراج با حلال، مناسب‌ترین روش در آروماتیک‌زدایی از خوراک واحدهای شکست نفتا باشد [۸].

متداول‌ترین حلال‌های صنعتی قابل استفاده عبارتند از حلال‌های قطبی نظیر اِن‌متیل‌پیرولیدون^۱ و سولفولان^۲ و اتیلن‌گلیکول‌ها [۲۴]. در این میان، سولفولان به ازای یک مقدار مشخصی از انتخاب‌پذیری، دارای حلالیت (ظرفیت انحلال) بالاتری در مقایسه با سایر حلال‌ها می‌باشد. علاوه بر این امر، وزن مخصوص بالا (g/cc) ۱/۲۶، گرمای ویژه پایین (cal/g.°C) ۰/۴ و نقطه جوش بالا (°C) ۲۸۷ از دیگر ویژگی‌های مطلوب این حلال می‌باشد [۲۵]. در اغلب موارد به دلیل نقطه ذوب بالای سولفولان (°C) ۲۷/۸، تولیدکنندگان این حلال به منظور سهولت در کاربری، حمل و نقل و یا انبارش، سولفولان را به همراه ۲/۵ الی ۳ درصد وزنی آب، تولید و عرضه می‌نمایند. همچنین، استفاده از مقادیری از آب به همراه سولفولان، بدون کاهش قابل توجه در ظرفیت استخراجی آن، منجر به افزایش در گزینش‌پذیری حلال نیز می‌گردد. علاوه بر موارد فوق، استفاده از آب به عنوان یک

² Sulfolane¹ N-methylpyrrolidone (NMP)

جریمه^۵ و تعریف توابع تک‌هدفه^۶ و چندهدفه^۷ مختلف، مقادیر بهینه متغیرهای عملیاتی مورد بررسی تعیین شده است. در نهایت، با استفاده از یک شبکه عصبی مصنوعی، اهمیت نرمال‌شده این متغیرهای عملیاتی در خصوص هر یک از پاسخ‌های چهارگانه فوق، محاسبه گردید.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

برش هیدروکربنی با محدوده جوش نفتای مخلوط و مشخصات مذکور در جدول (۱)، از شرکت پالایش نفت تهران تهیه شد. حلال سولفولان با ویژگی‌های آرایه شده در جدول (۲)، از واحد آروماتیک مجتمع پتروشیمی بندر امام تهیه گردید. به منظور حذف ناخالصی‌هایی چون آب، حلال دو مرتبه تحت شرایط خلاء، در داخل یک تبخیرکننده دورانی خشک گردید تا مایعی بی‌رنگ و شفاف حاصل گردد. سولفولان خشک‌شده در ظروف درب‌دار و داخل دسیکاتور نگهداری شد. آب نیز پیش از استفاده، دو مرتبه تقطیر شده است.

۲-۲- تجهیزات

در تعیین منحنی جوش برش بر اساس استاندارد ASTM D86 از یک دستگاه نیمه‌اتوماتیک تقطیر اتمسفریک مدل NDI 210 REF 942228 با دقت اندازه‌گیری $1 \pm$ °C ساخت شرکت نرمال^۸ فرانسه استفاده شد. ضریب شکست نور ترکیبات مطابق با استاندارد ASTM D1218 و با استفاده از رفرکتومتر از نوع Abbe محصول شرکت آتاگو^۹ ژاپن و با دقت اندازه‌گیری $0.01 \pm$ تعیین شد. در تعیین چگالی بر اساس ASTM D1480، از پیکنومتر ساخت شرکت نرمال (با دقت اندازه‌گیری $0.01 \pm$ g/cc)، استفاده شد.

در اندازه‌گیری گرانیوی مطابق با استاندارد ASTM D445 از ویسکومتر شیشه‌ای از نوع Cannon Fenske Opaque (با سریال ۷۵ و دقت اندازه‌گیری $0.001 \pm$) ساخت شرکت نرمال استفاده گردید. تبخیرکننده دورانی از نوع RV10 Basic ساخت شرکت آی‌کا^{۱۰} کشور کره بوده و در ایجاد فشارهای خلاء، از یک پمپ‌خلاء با مدل Am Vogelherd 20 ساخت شرکت آیلموک^{۱۱} آلمان استفاده شد. در

کمک‌حلال، در کاهش نقطه جوش حلال‌هایی با نقطه جوش بالا متداول می‌باشد [۲۶]. با این وجود، نه تنها تحقیقات اندکی بر روی اثرات محتوای آب حلال‌های آروماتیک‌زدایی انجام شده است، بلکه در برخی از موارد نیز داده‌های منتشرشده از پراکندگی و ابهام بسیاری برخوردار است. به عنوان مثال، در خصوص آروماتیک‌زدایی نفتای سبک با استفاده از حلال NMP، سه رفتار کاملاً متفاوت خطی و یا سهموی برای انتخاب پذیری حلال‌هایی محتوی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ wt.% آب گزارش شده است [۲۷]. همچنین یافته‌های موجود بیانگر آن است که اگرچه افزودن آب به سولفولان، به عنوان یک عامل استخراجی در تقطیر استخراجی، گزینش‌پذیری حلال را در ناحیه تک‌فازی افزایش می‌دهد، اما انتخاب‌پذیری در ناحیه دو فازی را کاهش می‌دهد [۲۸]. بنابراین، درک اثرات همه‌جانبه افزودن آب به حلال فرآیند آروماتیک‌زدایی استخراجی، از ارزش علمی و جذابیت صنعتی بالایی برخوردار می‌باشد. نوع و میزان این اثرات به شدت تابع نوع و یا محتوای ترکیبات آروماتیکی موجود (به عبارت دیگر، نوع خوراک هیدروکربنی عملیات آروماتیک‌زدایی) است. متأسفانه این امر نیز کمتر از سوی محققین مورد توجه قرار گرفته است و به دلیل پیچیدگی‌های موجود در مطالعه برش‌های هیدروکربنی واقعی، در اغلب موارد، مطالعات موجود بر روی مخلوط‌های سنتزی ساده، شامل تنها یک یا دو ترکیب نماینده پارافینی (نظیر نرمال هپتان و نرمال اکتان) و یک یا دو ترکیب نماینده آروماتیکی (نظیر تولوئن و زایلن) صورت پذیرفته است.

در تحقیق حاضر، به بهینه‌سازی مهمترین متغیرهای عملیاتی حاکم (یعنی نسبت حلال به خوراک، دمای استخراج و محتوای آب حلال) بر آروماتیک‌زدایی استخراجی از یک برش هیدروکربنی واقعی (برش نفتای مخلوط پالایش‌گاه تهران)، پرداخته شده است. به منظور تعیین اثرات متغیرهای عملیاتی و برهمکنش موجود میان آنها، از روش طراحی مرکب مرکزی^۳ در طراحی آزمایش‌ها استفاده گردید. در ادامه، با استفاده از روش رگرسیون چندگانه داده‌های تجربی، مدل‌های پیش‌بینی ضریب توزیع ترکیبات آروماتیکی (ظرفیت استخراجی حلال)، انتخاب‌پذیری حلال، بازده محصول آروماتیک‌زدایی شده و درجه پارافینی بودن^۴ محصول عاری از آروماتیک، ایجاد شد. علاوه بر این، با استفاده از رویکرد تابع

^۸ Normalab

^۹ ATAGO

^{۱۰} IKA

^{۱۱} ILMVAC

^۳ Central Composite Design (CCD)

^۴ Paraffinity

^۵ Penalty Function Approach

^۶ Single-objective optimization

^۷ Single-objective optimization

جرم کامل میان فازهای موجود، به مدت ۶۰ دقیقه اختلاط کافی در دمای استخراج اعمال شده است. در ادامه، در یک کیف جداساز و با زمان استراحت ۲۴ ساعت، به جداسازی فازی مخلوط استخراجی در دمای اتاق پرداخته شد. ترکیبات هیدروکربنی و آب موجود در فاز پسماند، در دمای ۱۶۰ °C و تحت فشار خلا، در تبخیرکننده دورانی از سولفولان جدا گردید. پس از خشک نمودن و حذف آب مخلوط هیدروکربنی، ترکیب درصد PNA فاز پسماند نهایی (برش نفتای آروماتیک زدایی شده)، مطابق با استاندارد ASTM D3238 (روش n-d-M) تعیین شد. برای این منظور چگالی، ویسکوزیته، ضریب شکست نور و وزن مولکولی برش نفتای آروماتیک زدایی شده به ترتیب با استفاده از استاندارد ASTM D1480، D446، D1218 و D2502 اندازه گیری شد.

به منظور جداسازی آب و هیدروکربن های فاز استخراجی، این مخلوط دو مرتبه و به ترتیب در دماهای ۱۰۰ و ۱۶۰ °C و تحت خلا، تقطیر شد تا ترکیبات هیدروکربنی و آب موجود در آن حذف گردد. در نهایت، مقادیر ترکیبات A، N، P و فاز استخراجی و همچنین سولفولان و آب فاز پسماند از طریق موازنه مواد، تعیین گردید.

جدول (۲) مشخصات حلال سولفولان خالص و صنعتی

روش اندازه گیری	مقدار	خواص فیزیکی
سولفولان صنعتی (حلال حاوی آب)		
ASTM D941	۱/۲۶۳۳	چگالی نسبی °C ۲۰/۲۰
ASTM D1364	حداکثر ۳٪	محتوای آب (wt%)
ASTM D1119	حداکثر ۰/۱٪	محتوای خاکستر (wt%)
Test method of UOP	۰/۳	ایزوپروپیل سولفولانیل اتر
Test method of UOP	۰/۲	۲- سولفولان (wt%)
داده های جوش (حلال عاری از آب)		
ASTM D1078	۵	درصد بازیافت در °C ۲۸۲
	۹۵	درصد بازیافت در °C ۲۸۸
سولفولان خالص		
--	۱۲۰/۱۷	وزن مولکولی
--	۲۸۵	دمای جوش (°C)
--	۲۷/۴-۲۷/۸	دمای ذوب (°C)
Cleveland Open Cup	۱۷۶/۷	دمای اشتعال (°C)

۲-۴- طراحی آزمون

در این مطالعه، به بررسی مهمترین متغیرهای عملیاتی موثر بر عملیات آروماتیک زدایی استخراجی، یعنی نسبت حلال به خوراک (SF)، دمای استخراج (T) و محتوای آب حلال (W)

پیش گرمایش اولیه مواد و تنظیم دمای نمونه ها یا سیالات، به ترتیب از یک آون ساده (با دقت تنظیم دمای °C ۱) و یک سیرکولاتور مدل RE104 (با دقت تنظیم دمای °C ۰/۱) ساخت شرکت لائودا آلمان استفاده شد. از یک حمام مدل WV30-30 ساخت کشور کره در تنظیم دمای نمونه ها در اندازه گیری گرانی و چگالی استفاده گردید. این تجهیز دارای قابلیت تنظیم دما با دقت °C ۰/۱ می باشد. آب مقطر با استفاده از دستگاه تقطیر محصول شرکت جی ال اف آلمان تهیه گردید. آزمون های استخراج در یک مخزن شیشه ای ۱۰۰۰ میلی لیتری مجهز به سیستم گردش آب (به منظور سرمایش و گرمایش) انجام شده است. مخزن شامل دماسنج، مسیرهای تغذیه و نمونه برداری، چگالنده دو لوله ای از جنس فولاد ضد زنگ، همزن دو پره ای از جنس فولاد ضد زنگ (با قابلیت تنظیم دور) و مسیرهای ورود و خروج گاز بی اثر می باشد.

جدول (۱) خواص فیزیکی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران

خواص فیزیکی	مقدار	روش
گرانروی سینماتیکی در °C ۳۷/۸ (cSt)	۰/۹۳۱۴	ASTM D446
گرانروی سینماتیکی در °C ۹۸/۹ (cSt)	۰/۵۳۳۷	ASTM D446
ضریب انکسار در °C ۲۰	۱/۴۳۵	ASTM D1218
چگالی در °C ۲۰ (g/cc)	۰/۷۷۶	ASTM D1480
درصد وزنی گونه های هیدروکربنی موجود (آنالیز PNA)		
هیدروکربن های پارافینی	۶۵/۲۴	ASTM D3238
هیدروکربن های نفتنی	۲۴/۳۵	
هیدروکربن های آروماتیکی	۱۰/۴۱	
داده های منحنی جوش (ASTM D86)		
درصد حجمی	دما (°C)	
نقطه آغاز جوش	۱۴۸	
۱۰	۱۵۵	
۲۰	۱۵۷	
۳۰	۱۶۰	
۵۰	۱۶۵	
۷۰	۱۷۳	
۸۰	۱۸۰	
۹۰	۱۹۲	
نقطه پایان جوش	۲۲۹	

۲-۳- روش آزمون

مقادیر مورد نیاز آب و حلال (مطابق با طرح آزمون)، توزین و در ظروف هوا بند، در یک آون به دمای استخراج رسانیده و سپس به خوراک هیدروکربنی موجود در مخزن شیشه ای استخراج، اضافه می گردد. به منظور اطمینان از انتقال

بهینه‌سازی پیش‌تصفیه استخراجی خوراک واحد شکست نفتا با استفاده از روش سطح پاسخ

حلال) و انتخاب‌پذیری مورد ارزیابی قرار گرفته شد. ضریب توزیع (D_i) و انتخاب‌پذیری ($S_{i:j}$) به صورت زیر تعریف گردید که در آن w_i^E کسر جرمی ترکیب i -ام در فاز E و یا R است.

$$(D_i)_{\text{Mass based}} = (w_i^E/w_i^R) \quad (1)$$

$$(S_{i:j})_{\text{Mass based}} = (D_i/D_j) \quad (2)$$

$$= (w_i^E/w_i^R)/(w_j^E/w_j^R)$$

پرداخته شده است. به منظور ایجاد سیستماتیک داده‌های تجربی مورد نیاز در گستره وسیعی از تغییرات متغیرها، از روش طراحی آزمایش مرکب مرکزی (CCD) و روش سطح پاسخ استفاده شد. جدول (۳) به نمایش طرح آزمون CCD حاصل (شامل ۵ مرتبه تکرار در نقطه مرکزی طراحی) پرداخته است.

به منظور جلوگیری از هرگونه سوگیری نتایج تجربی (ناشی از ترتیب زمانی اجرای آزمون‌ها)، ترتیب آزمون‌ها تصادفی بوده است. پاسخ آزمون‌ها در قالب دو پارامتر ضریب توزیع ترکیبات آروماتیکی (به عبارت دیگر، ظرفیت استخراجی

جدول (۳) ماتریس آزمایش‌های آروماتیک‌زدایی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با حلال صنعتی سولفولان

متغیرهای عملیاتی (مقادیر واقعی)			متغیرهای عملیاتی (مقادیر کد شده)			نقطه	آزمونی	نصفه‌ای
درصد آب حلال (wt%)	دمای استخراج (°C)	نسبت حلال به نفتا (g/g)	درصد آب حلال	دمای استخراج	نسبت حلال به نفتا			
۵	۴۵	۳	۰	۰	۰	Center	۱	۱۶
۷/۹۷	۳۶/۱	۲/۴۱	+۱	-۱	-۱	Fact	۲	۵
۷/۹۷	۵۳/۹	۲/۴۱	+۱	+۱	-۱	Fact	۳	۷
۷/۹۷	۳۶/۱	۳/۵۹	+۱	-۱	+۱	Fact	۴	۶
۲/۰۳	۵۳/۹	۳/۵۹	-۱	+۱	+۱	Fact	۵	۴
۲/۰۳	۳۶/۱	۲/۴۱	-۱	-۱	-۱	Fact	۶	۱
۵	۴۵	۲	۰	۰	-۱/۶۸۲	Axial	۷	۹
۱۰	۴۵	۳	+۱/۶۸۲	۰	۰	Axial	۸	۱۴
۵	۴۵	۳	۰	۰	۰	Center	۹	۱۸
۵	۴۵	۳	۰	۰	۰	Center	۱۰	۱۷
۵	۳۰	۳	۰	-۱/۶۸۲	۰	Axial	۱۱	۱۱
۵	۶۰	۳	۰	+۱/۶۸۲	۰	Axial	۱۲	۱۲
۷/۹۷	۵۳/۹	۳/۵۹	+۱	+۱	+۱	Fact	۱۳	۸
۵	۴۵	۳	۰	۰	۰	Center	۱۴	۱۹
۵	۴۵	۴	۰	۰	+۱/۶۸۲	Axial	۱۵	۱۰
۲/۰۳	۳۶/۱	۳/۵۹	-۱	-۱	+۱	Fact	۱۶	۲
۰/۰	۴۵	۳	-۱/۶۸۲	۰	۰	Axial	۱۷	۱۳
۲/۰۳	۵۳/۹	۲/۴۱	-۱	+۱	-۱	Fact	۱۸	۳
۵	۴۵	۳	۰	۰	۰	Center	۱۹	۱۵

$$P_R = 100(w_P^R + w_N^R)_{\text{Solvent free based}} \quad (3)$$

$$Y_R = 100[(R)_{\text{Solvent free based}}/F] \quad (4)$$

زیرنویس‌های P و N بیانگر اجزاء پارافینی و نفتنی و متغیرهای R و F به ترتیب بیانگر مقادیر جرمی فاز پسماند و خوراک می‌باشد. لازم به ذکر است که به منظور سهولت در محاسبات و تخمین‌های صنعتی، بهتر است تا عملکرد حلال‌های مختلف، با ضرایب توزیع جرمی بیان گردد [۲۴].

برخلاف اغلب تحقیقات پیشین که محصول مطلوب، ترکیبات آروماتیکی موجود خوراک هیدروکربنی بوده است، هدف از آروماتیک‌زدایی در تحقیق حاضر، عبارت است از تولید بهینه محصول آروماتیک‌زدایی شده به منظور کاربرد در فرآیند شکست حرارتی نفتا. از این رو، علاوه بر پاسخ‌های مذکور در روابط (۱) و (۲)، دو پاسخ دیگر نیز به صورت درجه پارافینی بودن محصول (P_R) و درصد بازیافت محصول آروماتیک‌زدایی‌شده (Y_R) نیز مطالعه قرار گرفته شد.

پیروی می‌نماید. چنین تطابقی در خصوص سه پاسخ مورد بررسی دیگر نیز مشاهده گردید.

در ادامه به بررسی مهمترین دلایل احتمالی این ترتیب در اهمیت متغیرها پرداخته شده است. مکانیسم عملکرد حلال سولفولان به صورت برهمکنش مولکول‌های حل‌شونده آروماتیکی با مولکول حلال از طریق تشکیل پیوند های هیدروژنی میان اتم‌های اکسیژن موجود در ساختار سولفولان و ترکیب آروماتیکی گزارش شده است [۲۹]. افزودن آب به سولفولان از دو سو منجر به تغییر در عملکرد این حلال می‌گردد. مولکول سولفولان در مقایسه با آب از امتزاج‌پذیری بیشتری با فاز هیدروکربنی برخوردار است [۳۰، ۳۱]. دلایل احتمالی این امر عبارتند از قطبیت کمتر سولفولان در مقایسه با آب و همچنین حضور حلقه‌ای کربنی در ساختار سولفولان. مولکول آب از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی با اتم‌های اکسیژن سولفولان، منجر به حفظ و مانایی بیشتر سولفولان در فاز آبی و در نتیجه کاهش امتزاج‌پذیری آن با فاز هیدروکربنی می‌گردد. این امر به نوبه خود، کاهش در تماس موثر مولکول‌های حل‌شونده آروماتیکی و حلال را به دنبال دارد. همچنین، تشکیل پیوند هیدروژنی آب با سولفولان، منجر به اشغال مواضع فعال مولکول‌های سولفولان به‌منظور تشکیل پیوند با آروماتیک‌ها می‌شود. بواسطه حضور آب و سولفولان در یک فاز، احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی میان مولکول‌های آب و سولفولان به مراتب بالاتر از احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی میان سولفولان و آروماتیک‌ها می‌باشد. لذا، همانگونه که در جدول (۶) نیز مشاهده می‌شود، درصد آب همراه حلال بواسطه این تاثیر مستقیمی که بر عملکرد استخراجی حلال سولفولان دارد، دارای بالاترین میزان تاثیر در میان متغیرهای مورد بررسی است. متغیر نسبت حلال به‌خوراک نیز بواسطه تاثیر مستقیمی که بر میزان تماس موثر فازها و یا مولکول‌های حل‌شونده و حلال دارد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. اگرچه، این متغیر دارای تاثیر مستقیمی بر مکانیسم عملکرد حلال نمی‌باشد. لذا، در مقایسه با متغیر محتوای آب حلال، از اهمیت کمتری برخوردار است.

متغیر عملیاتی دمای استخراجی نیز از دو سو منجر به تغییر در عملکرد استخراجی حلال سولفولان می‌گردد. همانگونه که اشاره شد، مکانیسم عملکرد حلال سولفولان به صورت برهمکنش میان مولکول‌های حل‌شونده آروماتیکی با

این امر مهمترین دلیل تعریف پاسخ‌های مورد بررسی بر پایه کسرهای جرمی در تحقیق حاضر است. در تجزیه و تحلیل نتایج تجربی و توسعه مدل‌های پیش‌بینی پاسخ‌ها، از نرم‌افزارهای SPSS و Design Expert® استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر متغیرهای عملیاتی

جدول (۴) به نمایش نتایج آزمایشگاهی حاصل از آروماتیک‌زدایی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال سولفولان پرداخته است. در ادامه، با استفاده از نرم‌افزار Design Expert® به تحلیل واریانس (ANOVA) هر یک از پاسخ‌های چهارگانه حاصل پرداخته شد. برای نمونه، جدول (۵) به نمایش نتایج تحلیل واریانس (تحلیل آماری) مقادیر ضریب‌توزیع آروماتیک‌ها (DA) پرداخته است. همانگونه که مشاهده می‌گردد، در خصوص پاسخ ضریب توزیع، پارامتر W و اثرات تقابلی W-SF، W-SF-SF، T-T و SF-SF دارای بیشترین تاثیر بوده و اهمیت متغیرهای عملیاتی مورد بررسی نیز از ترتیب $W>SF>T$ پیروی می‌نماید.

به منظور اعتبارسنجی نتایج تحلیل آماری پاسخ‌ها، با استفاده از یک شبکه عصبی مصنوعی در قالب یک شبکه پرسپترون چندلایه استاندارد^{۱۲}، به تعیین مقادیر هنجاریافته اهمیت متغیرها^{۱۳} پرداخته شد که نتایج حاصل در جدول (۶) ارائه شده است. برای این منظور از نرم‌افزار SPSS استفاده گردید. همانگونه که مشاهده می‌شود، برخلاف سایر پاسخ‌ها، در خصوص انتخاب‌پذیری، اختلاف میان میزان اهمیت نسبی متغیرهای دما و نسبت حلال به‌خوراک، محسوس نمی‌باشد. لذا در حالت کلی می‌توان نتیجه گرفت که درصد آب همراه حلال و دما به ترتیب دارای بیشترین و کمترین تاثیر بر پاسخ‌های مورد بررسی در آروماتیک‌زدایی نفتای مخلوط با استفاده از حلال سولفولان می‌باشند. این امر به‌وضوح بیانگر اهمیت بررسی اثرات حضور کمک‌حلال آب بر عملکرد این حلال می‌باشد که متأسفانه این امر در تحقیقات پیشین، به ندرت بررسی شده است. نکته قابل توجه دیگر در خصوص این جدول، تطابق کامل نتایج حاصل از تحلیل واریانس و نتایج شبکه عصبی مصنوعی تعریف شده می‌باشد. برای نمونه، همانگونه که در جداول (۵) و (۶) مشاهده می‌گردد، نتایج هر دو تحلیل بیانگر آن است که در خصوص پاسخ ضریب توزیع، اهمیت متغیرهای عملیاتی مورد بررسی از ترتیب $W>SF>T$

¹³ Normalized importance of independent variables

¹² Standard multilayer perceptron network

بهینه‌سازی پیش‌تصفیه استخراجی خوراک واحد شکست نفتا با استفاده از روش سطح پاسخ

مولکول حلال از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی میان اتم‌های اکسیژن سولفولان و جزء آروماتیکی است [۲۹].

جدول (۴) ماتریس پاسخ آروماتیک‌زدایی استخراجی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال سولفولان

پاسخ‌های آزمون				درصد آب همراه حلال (W, wt%)	دمای استخراج (T, °C)	نسبت حلال به خوراک (SF, g/g)	ردیف
Y _R	P _R	S _{A,P}	D _A				
۸۹/۵۶	۹۲/۵۱	۱۲/۱۱	۰/۱۶۷	۵	۴۵	۳	۱
۹۳/۵۹	۹۱/۶۱	۲۲/۶۳	۰/۱۲۷	۷/۹۷	۳۶/۱	۲/۴۱	۲
۹۴/۱۰	۹۱/۹۱	۲۵/۵۳	۰/۱۴۱	۷/۹۷	۵۳/۹	۲/۴۱	۳
۹۲/۵۱	۹۳/۷۷	۲۸/۱۱	۰/۲۰۸	۷/۹۷	۳۶/۱	۳/۵۹	۴
۸۴/۵۱	۹۳/۵۵	۶/۹۵	۰/۲۱۵	۲/۰۳	۵۳/۹	۳/۵۹	۵
۹۰/۳۵	۹۳/۶۸	۱۵/۷۱	۰/۳۰۹	۲/۰۳	۳۶/۱	۲/۴۱	۶
۹۰/۷۲	۹۲/۸۱	۶/۶۴	۰/۲۶۸	۵	۴۵	۲	۷
۹۲/۵۸	۹۰/۸۵	۷۷/۲۹	۰/۰۷۰	۱۰	۴۵	۳	۸
۸۹/۴۱	۹۲/۴۹	۱۳/۷۱	۰/۱۶۷	۵	۴۵	۳	۹
۸۹/۷۲	۹۲/۲۴	۱۰/۶۴	۰/۱۴۹	۵	۴۵	۳	۱۰
۹۱/۸۳	۹۳/۰۵	۲۴/۹۱	۰/۱۹۱	۵	۳۰	۳	۱۱
۹۱/۵۵	۹۳/۴۱	۱۴/۴۶	۰/۲۲۱	۵	۶۰	۳	۱۲
۹۰/۷۷	۹۳/۷۵	۳۱/۳۱	۰/۲۱۴	۷/۹۷	۵۳/۹	۳/۵۹	۱۳
۸۹/۵۶	۹۲/۵۱	۱۲/۰۳	۰/۱۶۶	۵	۴۵	۳	۱۴
۹۰/۲۵	۹۳/۸۶	۱۳/۵۶	۰/۱۹۸	۵	۴۵	۴	۱۵
۸۸/۳۲	۹۳/۶۳	۱۴/۹۸	۰/۲۰۶	۲/۰۳	۳۶/۱	۳/۵۹	۱۶
۸۷/۵۵	۹۲/۷۱	۱۲/۶۰	۰/۱۸۳	۰	۴۵	۳	۱۷
۹۱/۶۸	۹۳/۳۹	۱۱/۹۶	۰/۲۷۶	۲/۰۳	۵۳/۹	۲/۴۱	۱۸
۸۹/۵۵	۹۲/۸۰	۱۲/۰۵	۰/۱۸۵	۵	۴۵	۳	۱۹

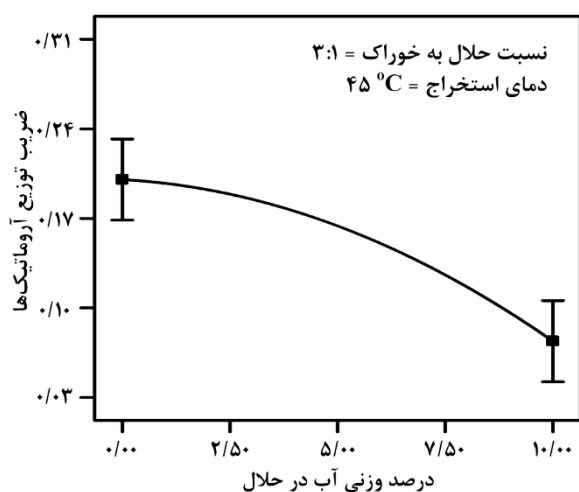
جدول (۵) نتایج تحلیل آماری متغیرهای مورد مطالعه در پاسخ ضریب توزیع ترکیبات آروماتیکی (D_A)

P-value	F-value	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	فاکتورها و اثرات تقابلی
۰/۱۴۷۶	۲/۵۰۹	۰/۰۰۱۱۷۸	۱	۰/۰۰۱۱۷۸	نسبت وزنی حلال به خوراک (SF)
۰/۵۷۲۴	۰/۳۴۳	۰/۰۰۰۱۶۱	۱	۰/۰۰۰۱۶۱	دمای استخراج (T)
۰/۰۰۰۱	۴۰/۰۴۴	۰/۰۱۸۷۹۲	۱	۰/۰۱۸۷۹۲	درصد وزنی آب همراه حلال (W)
۰/۵۹۹۲	۰/۲۹۷	۰/۰۰۰۱۳۹	۱	۰/۰۰۰۱۳۹	(T)(SF)
۰/۰۰۰۶	۲۶/۷۶۰	۰/۰۱۲۵۵۸	۱	۰/۰۱۲۵۵۸	(W)(SF)
۰/۴۸۱۳	۰/۵۴۰	۰/۰۰۰۲۵۳	۱	۰/۰۰۰۲۵۳	(W)(T)
۰/۰۰۱۰	۲۳/۰۵۶	۰/۰۱۰۸۲	۱	۰/۰۱۰۸۲	(SF) یا (SF)(SF)
۰/۰۱۱۳	۱۰/۰۸۷	۰/۰۰۴۷۳۴	۱	۰/۰۰۴۷۳۴	(T) یا (T)(T)
۰/۱۴۳۰	۲/۵۷۵	۰/۰۰۱۲۰۸	۱	۰/۰۰۱۲۰۸	(W) یا (W)(W)

جدول (۶) مقادیر هنجاریافته اهمیت متغیرها در پاسخ‌های مختلف (حاصل از شبکه عصبی پرسپترون چندلایه استاندارد)

مقدار هنجاریافته اهمیت متغیرها در پاسخ‌های مختلف				متغیر
Y_R	P_R	$S_{A:P}$	D_A	
۴۳/۷	۹۳/۳	۱۷/۹	۸۷/۶	نسبت وزنی حلال به خوراک (SF)
۲۶/۴	۴۹/۰	۲۱/۷	۳۸/۳	دمای استخراج (T)
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	درصد وزنی آب همراه حلال (W)

و در نتیجه بهبود در عملکرد بخش تقطیر و بازیابی حلال در پایین‌دست فرآیند خواهد شد [۲۶]. علاوه بر موارد فوق، همانگونه که در جدول (۲) نیز اشاره گردید، سولفولان خالص دارای نقطه ذوب بالایی در حدود $27/8-27/4$ °C می‌باشد که این امر منجر به بروز مشکلاتی در مراحل انتقال و انبارداری آن در دمای محیط می‌شود. افزودن مقادیر کمی از آب به سولفولان منجر به کاهش قابل توجهی در نقطه ذوب آن خواهد شد. در نتیجه، می‌توان نتیجه گرفت که کاربرد $3/5$ درصد وزنی کمک‌حلال آب با وجود تاثیر ناچیز بر توان استخراجی حلال، منجر به بهبود انتخاب‌پذیری حلال سولفولان، سهولت عملیات تقطیر و بازیافت حلال در پایین دست فرآیند و بهبود خواص فیزیکی آن می‌گردد. یافته حاضر از تطابق بسیار خوبی با نتایج صنعتی نیز برخوردار است. برای نمونه، همانگونه که در جدول (۲) مشاهده می‌گردد، نمونه سولفولان صنعتی تهیه شده از واحد آروماتیک پتروشیمی بندر امام نیز محتوی حدود $3/3$ ٪ وزنی آب می‌باشد. در این واحد صنعتی، به جداسازی ترکیبات آروماتیکی (بنزن، تولوئن و زایلنها) موجود در برش خروجی از واحد ریفرمینگ کاتالیستی نفتا پرداخته می‌شود.



شکل (۱) تاثیر محتوای آب حلال بر ضریب توزیع آروماتیک‌ها (نسبت وزنی حلال به خوراک = ۳:۱ و دما = ۴۵ °C)

با توجه به آزاد شدن انرژی در حین تشکیل این پیوندهای هیدروژنی، می‌توان انتظار داشت که افزایش دمای استخراج منجر به تضعیف عملکرد استخراجی حلال گردد. از سوی دیگر، افزایش دما، به دلیل کاهش ویسکوزیته فازها، منجر به افزایش در امتزاج‌پذیری فازهای آلی و آبی موجود می‌گردد که این امر نیز خود افزایش تماس موثر میان مولکول‌های حلال و حل‌شونده و همچنین تقویت عملکرد استخراجی حلال را به دنبال دارد. اگرچه این امر در دماهای بالا مورد انتظار می‌باشد. لذا، همانگونه که در جدول (۶) مشاهده می‌شود، به دلیل کم بودن اختلاف مقادیر این متغیر در سطوح بالا و پایین آن (به ترتیب 60 و 30 °C)، اثرات آن بر عملکرد حلال محسوس نمی‌باشد. لذا، مطابق با نتایج تحلیل آماری و نتایج شبکه عصبی مصنوعی، متغیر دمای استخراج دارای کمترین تاثیر در میان متغیرهای مورد بررسی است.

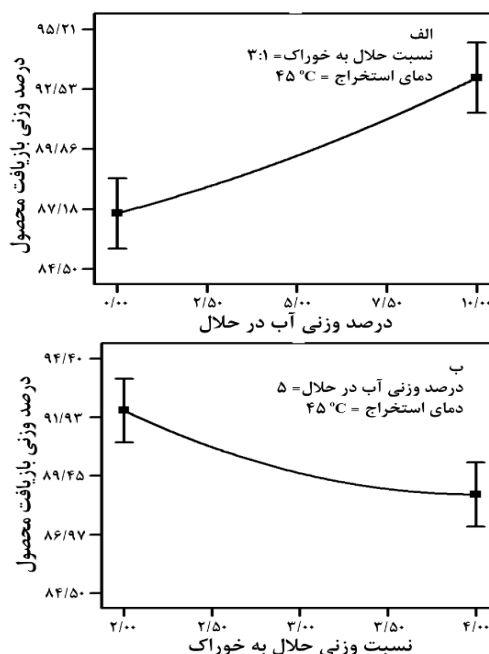
با توجه به اهمیت متغیرهای نسبت حلال به خوراک و درصد آب همراه حلال، در ادامه به بررسی نمونه‌ای از اثرات این متغیرهای عملیاتی بر پاسخ‌های مورد مطالعه پرداخته شده است. شکل (۱) تاثیر محتوای آب حلال بر ضریب توزیع ترکیبات آروماتیکی را نمایش داده است. افزایش محتوای آب حلال، بواسطه کاهش در امتزاج‌پذیری سولفولان با فاز هیدروکربنی و همچنین کاهش برهمکنش (یا تعداد پیوند هیدروژنی) میان سولفولان و آروماتیک‌ها، منجر به کاهش توان استخراجی حلال شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، محتوای آب حلال در مقادیر کمتر از $3/5$ درصد وزنی، دارای اثرات منفی کمی بر ضریب توزیع آروماتیک‌ها است (شیب کمتر نمودار در این ناحیه). اگرچه، حضور همین مقدار آب در حلال، بواسطه افزایش در قطبیت حلال و افزایش ضرایب فعالیت ترمودینامیکی گونه‌های غیرآروماتیکی در فاز حلال، منجر به افزایش مطلوبی در انتخاب‌پذیری حلال می‌گردد. همچنین، همانگونه که در بخش مقدمه نیز اشاره گردید، به دلیل نقطه جوش بالای سولفولان، کاربرد مقادیر کمی از آب به همراه سولفولان، منجر به کاهش نقطه جوش حلال مخلوط

دو دلیل فوق‌مهمترین دلایل کاهش باز یافت محصولات آروماتیک‌زدایی شده در اثر افزایش در نسبت حلال به خوراک می‌باشد. همانگونه که در شکل (۲-الف) نیز مشاهده می‌شود، افزایش محتوای آب حلال نیز بواسطه کاهش در توان استخراجی حلال (مراجعه شود به شکل ۱)، منجر به افزایش درصد باز یافت محصول آروماتیک‌زدایی شده می‌گردد. شکل‌های (۳) و (۴) به ترتیب به نمایش نمودارهای کانتوری اثرات متغیرهای عملیاتی مورد بررسی بر ضرایب توزیع آروماتیک‌ها (ظرفیت حلال) و انتخاب پذیری حلال نسبت به آروماتیک‌ها پرداخته است. نمودارهای کانتوری مذکور به معنای اثرات تقابلی متغیرهای مورد بررسی است. انحنای قابل توجه کانتورهای موجود در این دو شکل به معنای قابل توجه بودن اثرات تقابلی متغیرهای عملیاتی انتخابی می‌باشد. شکل (۵) نیز به نمایش جزئیات بیشتر این اثرات تقابلی در دو پاسخ ضرایب توزیع آروماتیک‌ها و انتخاب‌پذیری حلال نسبت به آروماتیک‌ها پرداخته است.

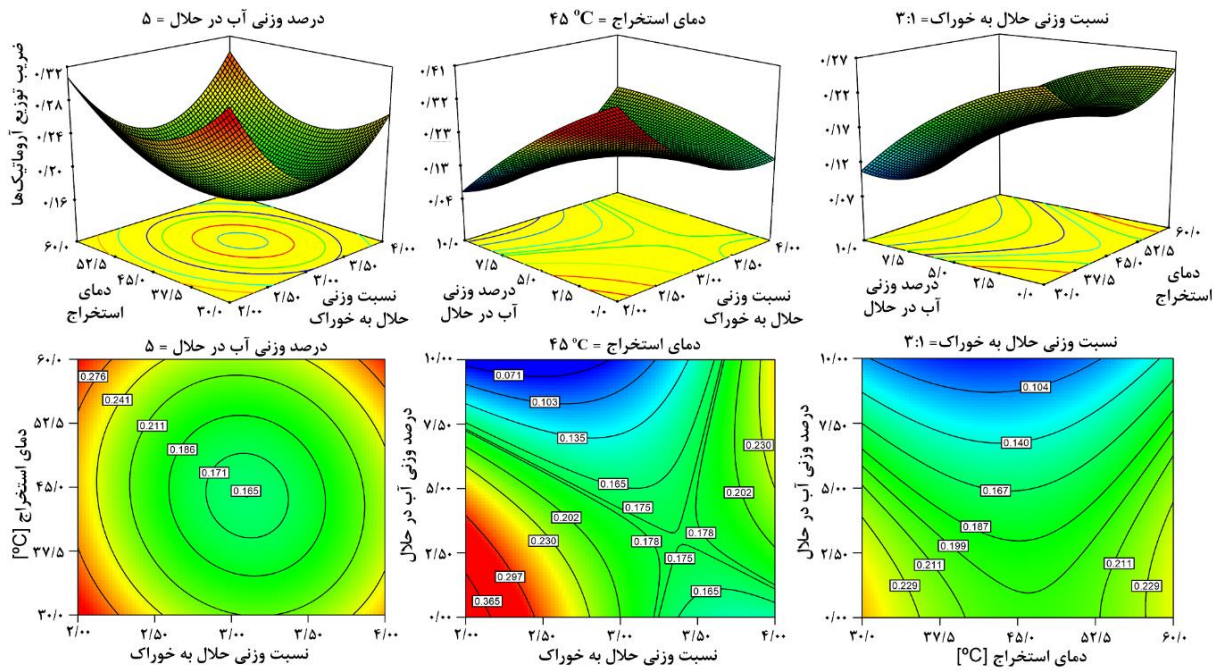
۲-۳- توسعه مدل‌های پیش‌بینی

در ادامه، به توسعه مدل‌های پیش‌بینی پاسخ‌های مورد مطالعه و تعیین دقت و سطح اطمینان هر یک از این مدل‌ها پرداخته شده است. برای این منظور، با استفاده از روش رگرسیون چندگانه و نرم‌افزار آماری Design Expert، مدل‌های مذکور در قالب معادلات چندجمله‌ای مرتبه دو به صورت روابط (۵) الی (۸) حاصل گردید.

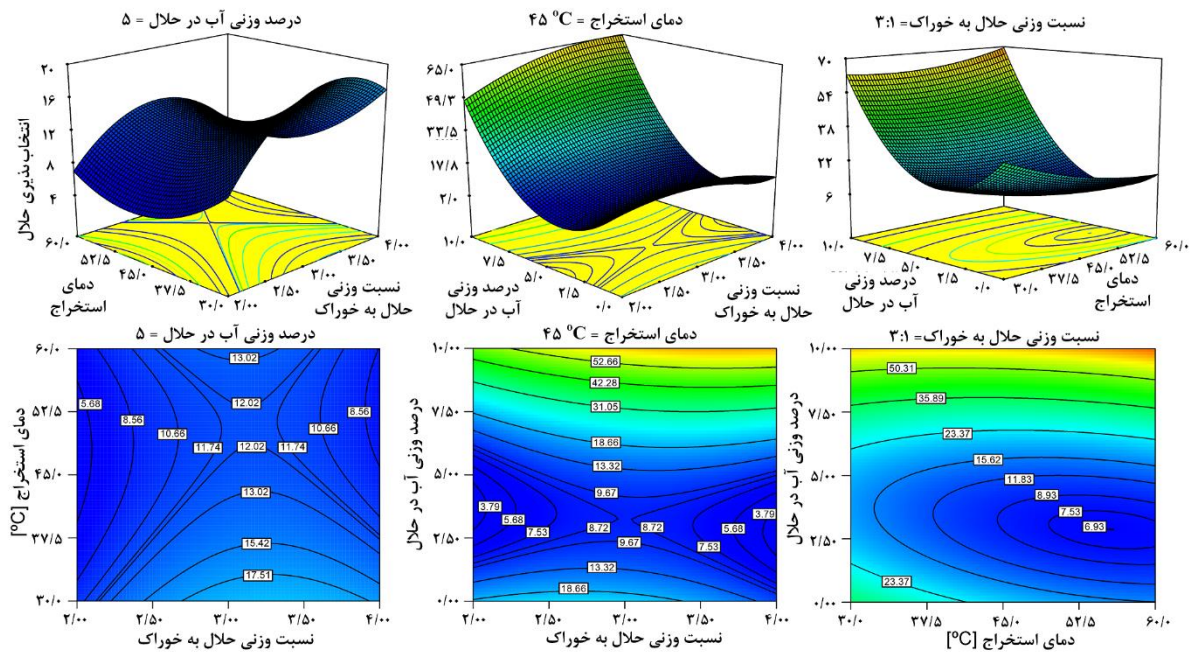
در شکل (۲) به بررسی تاثیر متغیرهای عملیاتی نسبت حلال به خوراک و محتوای آب حلال بر درصد باز یافت محصول آروماتیک‌زدایی شده پرداخته شده است. افزایش در نسبت حلال به خوراک بواسطه افزایش در تعداد بسته‌های حلال در همسایگی بسته‌های خوراک هیدروکربنی، منجر به افزایش سطح تماس و در نتیجه افزایش در استخراج آروماتیک‌ها شده است. همچنین، ترکیبات غیرآروماتیکی به دلیل عدم قطبیت، از ضرایب فعالیت ترمودینامیکی بالایی در فاز حلال قطبی مورد استفاده برخوردار می‌باشند. لذا، ترکیبات غیرآروماتیکی وارد شده به فاز حلال دارای تمایل بالایی برای خروج از فاز حلال و بازگشت به فاز هیدروکربنی می‌باشند. افزایش در نسبت حلال به خوراک بواسطه افزایش در اندازه بسته‌های حلال، منجر به کاهش در مقدار انتقال (برگشت) ترکیبات غیرآروماتیکی از فاز حلال به فاز هیدروکربنی می‌شود که این امر افزایش ضریب توزیع ترکیبات غیرآروماتیکی را به دنبال داشته است. نتایجی مشابه در مرجع [۳۲] گزارش شده است.



شکل (۲) تاثیر متغیرهای (الف) محتوای آب حلال و (ب) نسبت حلال به خوراک بر درصد باز یافت محصول آروماتیک‌زدایی شده

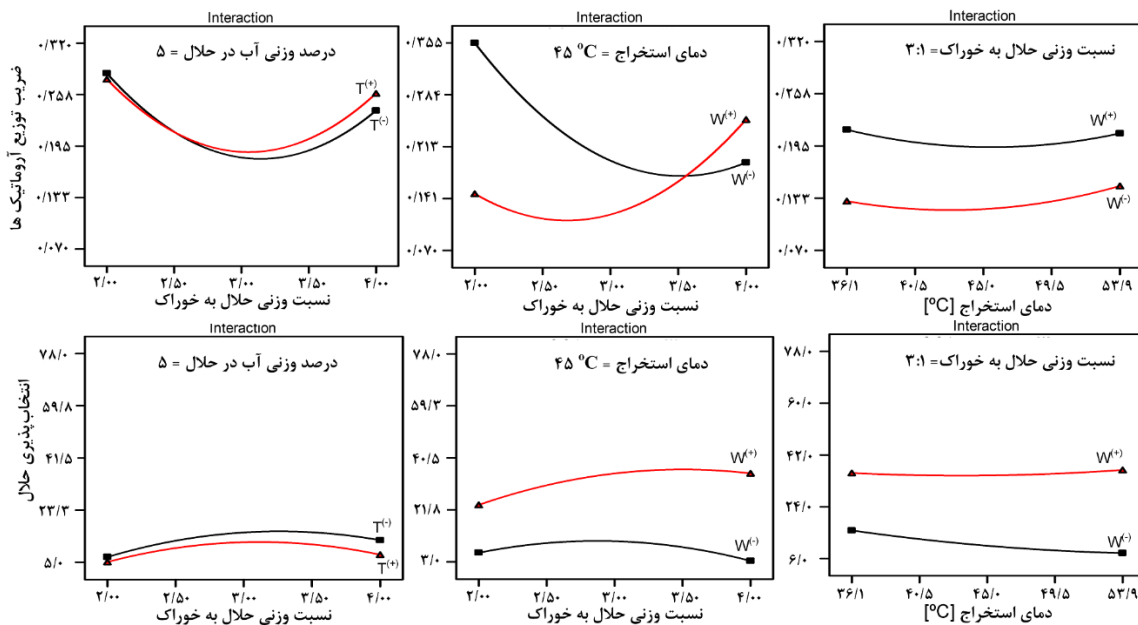


شکل (۳) نمودار کانتوری تاثیر متغیرهای عملیاتی مختلف بر ضریب توزیع آروماتیک‌ها



شکل (۴) نمودار کانتوری تاثیر متغیرهای عملیاتی مختلف بر انتخاب پذیری حلال نسبت به آروماتیک‌ها

بهینه‌سازی پیش‌تصفیه استخراجی خوراک واحد شکست نفتا با استفاده از روش سطح پاسخ



شکل (۵) نمودار اثرات تقابلی متغیرهای عملیاتی مورد بررسی

$$D_A = 1.91203 - 0.64087(SF) - 0.02411(T) - 0.07862(W) + 7.86585 \times 10^{-4}(SF)(T) + 0.02241(SF)(W) + 2.12165 \times 10^{-4}(T)(W) + 0.07963(SF)^2 + 2.34099 \times 10^{-4}(T)^2 - 1.06444 \times 10^{-3}(W)^2 \quad (5)$$

$$S_{A:P} = 32.17912 + 34.20043(SF) - 1.90439(T) - 14.97205(W) - 0.09363(SF)(T) + 1.20239(SF)(W) + 0.08435(T)(W) - 5.64767(SF)^2 + 0.01747(T)^2 + 1.16769(W)^2 \quad (6)$$

$$P_R = 112.71635 - 6.79896(SF) - 0.37891(T) - 0.91478(W) - 2.59274 \times 10^{-3}(SF)(T) + 0.27507(SF)(W) + 3.06413 \times 10^{-3}(T)(W) + 1.04398(SF)^2 + 4.17327 \times 10^{-3}(T)^2 - 0.02044(W)^2 \quad (7)$$

$$Y_R = 103.26389 - 0.85328(SF) - 0.37155(T) - 0.85647(W) - 0.17419(SF)(T) + 0.33871(SF)(W) + 5.89156 \times 10^{-3}(T)(W) + 0.87079(SF)^2 + 9.22571 \times 10^{-3}(T)^2 - 0.01803(W)^2 \quad (8)$$

تعدیل یافته^{۱۵} نیز بیانگر برازش مطلوب داده‌های تجربی با مدل‌های پیش‌بینی است.

۳-۳- بهینه‌سازی

در اغلب موارد، هدف از آروماتیک‌زدایی استخراجی مخلوط‌های هیدروکربنی عبارت است از تولید ترکیبات آروماتیکی. لذا عموماً به بهینه‌سازی مسئله با بیشینه‌سازی پارامترهای ضریب توزیع و انتخاب پذیری حلال پرداخته می‌شود. با این وجود، در تحقیق حاضر، هدف تولید مناسب‌ترین خوراک فرآیندهای شکست حرارتی و یا

نتایج تحلیل آماری بررسی دقت این مدل‌های پیش‌بینی در جدول (۷) ارائه شده است. مقایسه مقادیر پارامتر F این مدل‌ها با مقدار استاندارد این پارامتر، بیانگر معنادار بودن مدل‌های مذکور با سطح اطمینان ۹۹٪ می‌باشد. لازم به ذکر است که مقدار استاندارد پارامتر F در درجه آزادی (۹ و ۹) و سطح اطمینان ۹۹ درصد، برابر با ۵/۳۵۱۱ می‌باشد [۳۳]. مقادیر بسیار کم پارامتر P در این مدل‌ها نیز به خوبی نشان‌دهنده آن است که احتمال بسیار اندکی وجود دارد که مقادیر F-ای به بزرگی مقادیر حاصل، تصادفی و ناشی از عوامل پراکندگی داده‌ها^{۱۴} در آزمایش‌ها باشد. مقادیر R² و R²

¹⁵ Adjusted

¹⁴ Noise

آن عبارت است از انحلال پایین هیدروکربن‌ها در آب و اثرات منفی حضور آب بر عملکرد سولفولان که در بخش ۳-۱ به صورت کامل، تشریح گردید. اگرچه، قطبیت بالاتر آب در مقایسه با سولفولان، منجر به افزایش ضرایب فعالیت ترمودینامیکی گونه‌های غیرآروماتیکی در فاز استخراجی در اثر افزایش در محتوای آب حلال و عدم تمایل آنها جهت حضور در فاز استخراجی می‌شود.

کاتالیستی نفتا می‌باشد. لذا، علاوه بر پارامترهای ضریب توزیع و انتخاب‌پذیری حلال، به بهینه‌سازی درصد بازیافت و درجه پارافینی بودن محصول پسماند نیز پرداخته شد. در مرحله بهینه‌سازی، از روش تابع پنالتی (جریمه) و شش تابع هدف مختلف تک‌هدفه و چندهدفه استفاده شد که نتایج حاصل از آن در جدول (۸) آمده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد، بیشینه مقدار ضریب توزیع ترکیبات آروماتیکی در کمترین محتوای کمک حلال آب حاصل شده است که مهمترین دلیل

جدول (۷) نتایج تحلیل آماری مدل‌های پیش‌بینی حاصل در آروماتیک‌زدایی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال سولفولان

منبع پراکندگی	مجموع مربعات	درجه آزادی	رتبه‌بندی دقت مدل	میانگین مربعات	F-value	P-value	R ²	Adj. R ²
مدل ضریب توزیع آروماتیک‌ها	۰/۰۵۰	۹	۲	۰/۰۰۵۶	۱۱/۸۸	۰/۰۰۰۵	۰/۹۲۲۴	۰/۸۴۴۸
خطای موجود	۰/۰۰۴	۹	۲	۰/۰۰۰۵				
مدل انتخاب‌پذیری حلال	۳۸۰۳/۶۴	۹	۴	۴۲۲/۶۳	۶/۰۹	۰/۰۰۶۴	۰/۸۵۸۹	۰/۷۱۷۸
خطای موجود	۶۲۴/۸۸	۹	۴	۶۹/۴۳				
مدل میزان پارافینی بودن پسماند	۱۱/۴۱	۹	۱	۱/۲۷	۱۳/۱۰	۰/۰۰۰۴	۰/۹۲۹۱	۰/۸۵۸۲
خطای موجود	۰/۸۷	۹	۱	۰/۰۹۷				
مدل درصد بازیافت پسماند	۷۸/۴۸	۹	۳	۸/۷۲	۷/۴۳	۰/۰۰۳۲	۰/۸۸۱۳	۰/۷۶۲۶
خطای موجود	۱۰/۵۷	۹	۳	۱/۱۷				

استخراج و یا بازیافت حلال می‌باشد. همچنین، لازم به ذکر است که عملکرد پیوسته فرآیندهای صنعتی و انباشتگی حلال در تجهیزات بازیافت و جریان‌های بازگردان، منجر به افزایش مقدار حلال مورد نیاز فرآیند در مراحل راه‌اندازی آن خواهد شد. به عنوان قانونی سرانگشتی، استفاده از ۵۰ درصد حلال بیشتر، به منظور جبران این امر توصیه شده است [۲۷]. مقدار بهینه متغیرهای عملیاتی در مقیاس آزمایشگاهی در وضعیت "بهترین عملکرد حلال" و در مقیاس صنعتی، در وضعیت "اقتصادی‌ترین عملکرد حلال" حاصل می‌شود که حالت بهینه اخیر، همواره منطبق بر بهترین عملکرد حلال نمی‌باشد. همچنین، در فرآیندهای صنعتی، عموماً حلال مورد استفاده محتوی صفر الی ۵ درصد وزنی آب می‌باشد [۱۹]. با توجه به پایین‌تر بودن محدوده دمای مورد مطالعه در مقایسه با فرآیندهای صنعتی، مشاهده می‌گردد که بواسطه نقطه ذوب بالای سولفولان و به منظور تعدیل گرانی حلال در این محدوده دمایی کمتر، عملیات نیازمند کاربرد بیشتری از آب در مقایسه با حالت صنعتی بوده است (۹/۹۸ درصد در مقایسه با محدوده صفر الی ۵ درصد وزنی گزارش شده در خصوص فرآیندهای صنعتی).

لذا همانگونه که در ردیف دوم جدول (۸) نیز مشاهده می‌گردد، بیشینه مقدار انتخاب‌پذیری حلال در بیشینه محتوای آب حلال حاصل شده است. لازم به ذکر است که کران بالای مورد بررسی این متغیر در تحقیق حاضر، ۱۰ درصد وزنی بوده است. به منظور دستیابی به مناسب‌ترین خوراک عملیات شکست حرارتی یا کاتالیستی نفتا (به عبارت دیگر، تولید بی‌شینه مقدار محصول آروماتیک‌زدایی شده‌ای با کمینه محتوای ترکیبات آروماتیکی)، تابع هدف چندگانه موجود در ردیف آخر جدول (۸) به عنوان تابع هدف اصلی انتخاب گردید. از این رو، مقادیر بهینه متغیرهای عملیاتی نسبت‌وزنی حلال به خوراک، دمای استخراج و درصدوزنی آب همراه حلال به ترتیب برابر ۱: ۳/۸۶، ۳۲/۶ درجه سانتیگراد و ۹/۹۸ درصد وزنی حاصل شد. لازم به ذکر است که مقادیر بهینه مذکور تنها در مقیاس آزمایشگاهی و در خصوص برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران صادق بوده و استفاده از این نتایج در مقیاس صنعتی، نیازمند اصلاحات ناشی از ملاحظات چون اتلافات، افزایش مقیاس، بازده تماس‌های موثر در برج‌ها و سایر موارد می‌باشد. برای نمونه، فرآیندهای صنعتی اغلب نیازمند کاربرد مقادیر مازادی از حلال به منظور جبران اتلاف حلال در برج‌های

بهینه‌سازی پیش‌تصفیه استخراجی خوراک واحد شکست نفتا با استفاده از روش سطح پاسخ

پاسخ‌های درصد پارافینی بودن و درصد بازیافت محصول پسماند نهایی به ترتیب برابر ۲/۰۲ و ۲/۶۹ درصد حاصل گردید که بیانگر دقت قابل قبول نتایج مرحله بهینه‌سازی است.

در نهایت، به‌منظور تعیین دقت شرایط بهینه حاصل در جدول (۸)، به اندازه‌گیری آزمایشگاهی پاسخ‌های منتخب (P_R) و (Y_R) در شرایط عملیاتی بهینه حاصل (ردیف آخر جدول ۸) پرداخته شد. خطای نسبی مقادیر پیش‌بینی شده و تجربی

جدول (۸) مقادیر بهینه متغیرهای عملیاتی در بهینه‌سازی توابع هدف منفرد و چندگانه مختلف

مطلوبیت ^{۱۶}	مقدار بهینه تابع		مقدار بهینه متغیرهای عملیاتی			توابع هدف	
	تابع دوم	تابع اول	W (wt%)	T (°C)	SF (g:g)	تابع دوم	تابع اول
۱/۰۰۰	---	۰/۳۸۸	۰/۴۹	۴۵/۶	۲/۰۳:۱	---	D _A
۰/۹۱۸	---	۷۱/۴۷	۹/۹۹	۵۹/۹	۳/۶۰:۱	---	S _{A,P}
۱/۰۰۰	---	۹۴/۸۳	۶/۴۹	۵۵/۷	۳/۹۷:۱	---	P _R
۱/۰۰۰	---	۹۶/۵۶	۹/۵۹	۵۷/۵	۲/۲۰:۱	---	Y _R
۰/۹۵۴	۷۰/۹۹	۰/۳۰۹	۱۰/۰	۶۰/۰	۳/۸۸:۱	S _{A,P}	D _A
۱/۰۰۰	۹۵/۹۵	۹۴/۳۶	۹/۹۸	۳۲/۶	۳/۸۶:۱	Y _R	P _R

نیز با استفاده از روش رگرسیون چندگانه و به صورت توابع درجه دو تعیین شد. تحلیل آماری این مدل‌ها، بیانگر معنادار بودن مدل‌های مذکور با سطح اطمینان ۹۹٪ می‌باشد.

مراجع

- [1] S. Matar and L. F. Hatch (2001) *Chemistry of petrochemical processes*, 2nd edition, Gulf Professional Publication, the United States of America.
- [2] M. Gao, G. Zhang, L. Zhao, J. Gao, and Ch. Xu (2023) "Research progress of basic catalyst used in catalytic cracking for olefin production and heavy oil utilization", *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 62(3), 1215-1226.
- [3] M.R. Riazi (2005) *Characterization and properties of petroleum fractions*, ASTM Publication, the United States of America.
- [4] X. Zhang, J. Gong, X. Wei and L. Liu (2022) "Increased light olefin production by sequential dehydrogenation and cracking reactions", *Catalysts*. 12(1457), 1-12.
- [5] G. W. Meindersma (2005) *Extraction of Aromatics from Naphtha with Ionic Liquids*, M.Sc. Thesis, University of Twente, the Netherlands.
- [6] M. Rezaeimanesh, S. A. A. Ghoreyshi, S. M. Peyghambarzadeh, and S. H. Hashemabadi (2022) "Coke deposition and run length in industrial naphtha thermal cracking furnaces via a quasi-steady state coupled CFD model", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1.
- [7] R. Karimzadeh, M.d Ghashghaee, and M. Nouri (2010) "Effect of solvent dearomatization and operating

۴- نتیجه‌گیری

ترکیبات آروماتیکی موجود در خوراک مایع واحدهای الفین، به دلیل عدم شکست در شرایط عملیاتی حاکم، منجر به افزایش نامطلوب در اندازه راکتور، توان حرارتی کوره و پیچیدگی واحدهای جداسازی پایین‌دست فرآیند می‌گردد. همچنین حضور این ترکیبات در خوراک، منجر به تسریع تشکیل کک در تجهیزات خواهد شد. از این رو، در مطالعه حاضر به بهینه‌سازی فرآیند پیش‌تصفیه برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال سولفولان پرداخته شد. استفاده از تحلیل ANOVA و روش ANN، بیانگر آن است که در خصوص پارامترهای ضریب توزیع ترکیبات آروماتیکی (ظرفیت استخراجی حلال)، انتخاب پذیری حلال، درجه پارافینی بودن محصول نهایی و همچنین بازده تولید این محصول، اهمیت متغیرهای عملیاتی از ترتیب در صدوزنی آب همراه حلال، نسبت وزنی حلال به خوراک و دما تبعیت می‌نماید. در بهینه‌سازی عملیات با استفاده از رویکرد تابع جریمه و تعریف توابع تک هدفه و چند هدفه مختلف، تابع هدفی متشکل از مدل‌های پیش‌بینی درجه پارافینی بودن و بازده تولید محصول تصفیه‌شده، به عنوان مناسب‌ترین تابع هدف انتخاب شده و مقادیر بهینه نسبت‌وزنی حلال به خوراک، دما و درصدوزنی آب حلال به ترتیب برابر ۱: ۳/۸۶، ۳۲/۶ درجه سانتیگراد و ۹/۹۸ درصد حاصل گردید. مدل‌های پیش‌بینی هر یک از پاسخ‌های ضریب توزیع ترکیبات آروماتیکی (ظرفیت استخراجی حلال)، انتخاب‌پذیری حلال، درجه پارافینی بودن محصول نهایی و بازده تولید این محصول

¹⁶ Desirability

- [20] W. Jiang, J. P. Cao, Ch. Zhu, M. Zhao, Zh. H. Ni, X. Y. Zhao, J. X. Xie, L. Zhao, Y. P. Zhao, and H. C. Bai (2022) "Catalytic hydrogenation of aromatic ring over ruthenium nanoparticles supported on α -Al₂O₃ at room temperature", *Applied Catalysis B: Environmental*. 307(15), 121137.
- [21] G. Dozzi (1981) *Aromatic Hydrogenation*, US Patent 4258226.
- [22] S. Quideau, L. Pouységu, A. Ozanne, and J. Gagnepain (2005) "Oxidative dearomatization of phenols and anilines via λ^3 - and λ^5 -iodane-mediated phenylation and oxygenation", *Molecules*. 10(1), 201-216.
- [23] B. Chen, P. Liu, Q. Xu, Zh. Wang, W. L. Roberts, and H. Pitsch (2022) "Low temperature oxidation of toluene in an n-heptane/toluene mixture", *Combustion and Flame*. 242, 112200.
- [24] G. W. Meindersmaa, A. R. Hansmeier, and A. B. de Haan (2010) "Ionic liquids for aromatics extraction-present status and future outlook", *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49(16), 7530-7540.
- [25] R. A. Mayers (2004) *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 3th edition, McGraw-Hill Education LLC, the United States of America.
- [26] J. C. Gentry, and F. M. Lee (2003) *Aromatics separation process and method of retrofitting existing equipment for same*, US Patent 6565742 B1.
- [27] S. H. Hamid (1980) *Dearomatization of naphtha cuts from Saudi Arabian crudes using different selective solvents*, M.Sc. Thesis, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Saudi Arabia.
- [28] F. M. Lee, D. M. Coombs (1987) "Two-liquid-phase extractive distillation for aromatics recovery", *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 26(3), 564-573.
- [29] B. Q. Ni, Y. Y. Shan, and H. J. Wang (2008) "a DFT study on the interactions between sulfolane and aromatic hydrocarbons", *Journal of Solution Chemistry*. 37(10), 1343-1354.
- [30] I. M. Smallwood (1996) *Handbook of organic solvent properties*, John Wdey & Sons, London.
- [31] E. W. Flick (1998) *Industrial solvents handbook*, Noyes Data Corporation, the United States of America.
- [32] A. A. Gaile, G. D. Kostenko, and L. V. Somov (2005) "Extraction of 1-methylnaphthalene, benzothiophene, and indole with n-methylpyrrolidone from their mixtures with alkanes", *Russian Journal of Applied Chemistry*. 78(9), 1403-1407.
- [33] Ž. R. Lazić (2004) *Design of experiments in chemical engineering*, Wiley-VCH, the United States of America.
- conditions in steam pyrolysis of a heavy feedstock", *Energy & Fuels*. 24, 1899-1907.
- [8] V. L. Bhirud, (2008) *Steam cracking with naphtha dearomatization*, US Patent 2008/10,194,900 A1.
- [9] T. Abdulkadir, T. Gazali, A. Hassan, and A. Abdullah (2022) "Catalytic cracking of crude oil: mini review of catalyst formulations for enhanced selectivity to light olefins", *Energy & Fuels*. 36(10), 5152- 5166.
- [10] J. P. G. Villaluenga, and A. Tabe-Mohammadi (2000) "A review on the separation of benzene-cyclohexane mixtures by pervaporation processes", *Journal of Membrane Science*. 169(1), 159-174.
- [11] Y. C. Wang, C. L. Li, J. Huang, C. Lin, K. R. Lee, D. J. Liaw, and J. Y. Lai (2001) "Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through aromatic polyamidemembranes", *Journal of Membrane Science*. 185(2), 193-200.
- [12] A. Tabbiche, L. Aouinti, and L. N. S. Ahmed (2022) "Preparation and characterization of mixed matrix membranes based on PVC/Al₂O₃ for the separation of toluene/n-heptane mixtures via pervaporation", *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 61(15), 1662-1675.
- [13] P. Shao, and R. Y. M. Huang (2007) "Review polymeric membrane pervaporation", *Journal of Membrane Science*. 287(2), 162-179.
- [14] D. K. Gond, Sh. Dixit, P. Kumar, P. K. Mishra, and V. L. Yadav (2022) "Pervaporation separation of toluene-heptane mixtures with polyvinyl chloride/ alumina/ activated carbon membranes", *Journal of Scientific & Industrial Research*. 81, 118-124.
- [15] F. Pithan, C. Staudt-Bickel, S. Hess, and R. N. Lichtenthaler (2002) "Polymeric membranes for aromatic/aliphatic separation processes", *ChemPhysChem*. 3(10), 856-862.
- [16] V. Nikolakis, G. Xomeritakis, A. Abibi, M. Dickson, M. Tsapatsis, and D.G. Vlachos (2001) "Growth of a faujasite-type zeolite membrane and its application in the separation of saturated/unsaturated hydrocarbon mixtures", *Journal of Membrane Science*. 184, 209-219.
- [17] H. Kita, K. Fuchida, T. Horita, H. Asamura and K. Okamoto (2001) "Preparation of faujasite membranes and their permeation properties", *Separation and Purification Technology*. 25, 261-258.
- [18] M. Matsumoto, Y. Inomoto, and K. Kondo (2005) "Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids", *Journal of Membrane Science*. 246(1), 77-81.
- [19] A. Chauvel, and G. Lefebvere (1989) *Petrochemical Processes*, Gulf Publication Company, Paris.

Optimization of Extractive Pretreatment of Naphtha Cracker Feedstock Using Response Surface Methodology

Abbas Mohammadi ^{1,*}, Mohammadreza Omidkhah ², Ramin Karimzadeh ², Ali Haghtalab ²

1. Department of Chemical Engineering, University of Qom, Qom, Iran

2. Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

ABSTRACT

This study has examined the extractive dearomatization of naphtha cracker feedstock. By considering the solvent-to-feed ratio (2:1-4:1), solvent water content (0-10 wt.%), and extraction temperature (30-60 °C) as major operating variables and the solvent capacity, solvent selectivity, and the yield and the degree of paraffinicity of the dearomatized fraction as the response of experiments, the priority of variables in the prediction models was determined. The analysis of variance and a standard multilayer perceptron artificial neural network showed that in the extractive dearomatization of the blended naphtha cut with sulfolane solvent, the priority of variables follows the trend of solvent water content, solvent-to-feed ratio, and temperature. Also, by optimizing the operation, using the penalty function approach, and defining six different single- and multi-objective functions, the optimum values of the solvent water content, solvent-to-feed ratio, and extraction temperature were found as 9.98%, 3.86:1, and 32.6 °C, respectively. Finally, the maximum values for the degree of paraffinicity and the yield of the dearomatized fraction were obtained as 94.36 and 95.95%, respectively.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: June 5, 2023

Received in revised form: August 2, 2023

Accepted: September 17, 2023

Key words:

Extractive dearomatization

Optimization

Naphtha

Sulfolane

Analysis of variance

All right reserved.

* Corresponding author

Mohammadi.a@qom.ac.ir
