

بهینه‌سازی فرآیند استخراج نفتالین از نفت سوخت حاصل از کراکینگ در مجتمع پتروشیمی شازند

علیرضا فضلعلی*، وهب قلعه خندابی و زینب اسدی

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۰۶

چکیده

محصول نفت سوخت حاصل از کراکینگ مخلوط پیچیده‌ای از هیدروکربن‌های آروماتیک با میزان ۳۱-۱۳٪ از نفتالین است که از فرآیند اولفین به‌دست می‌آید. در سال‌های اخیر، کاربردهای جدیدی برای نفتالین خالص و صنعتی توسعه یافته است. بنابراین، بایستی یک روش جایگزین برای تقطیر و هیدروژناسیون کاتالیزوری انتخاب شود، تا هزینه اقتصادی و اثرات زیست محیطی ناشی از افزایش تقاضا برای نفتالین خالص، کاهش یابد. در مطالعه حاضر، مقایسه‌ای میان روش تقطیر و یک فرآیند ترکیبی از بلورینگی و استخراج با حلال، در خالص‌سازی نفتالین از یک نفت سوختی انجام شده است. از طراحی باکس-بنکن به‌عنوان یکی از روش‌های طراحی آزمایش سطح-پاسخ، برای به حداقل رساندن تعداد آزمایش‌ها و بهینه‌سازی فرآیند استفاده گردیده است. خلوص بلورها و بازده نفتالین در فرآیند بلورینگی با دمای بهینه سردسازی ۲۵ °C به ترتیب ۷۳/۷۱٪ و ۹۶/۷۳٪ به‌دست آمدند که در دماهای پایین‌تر، بازدهی بازیابی نفتالین کمتر خواهد شد. دمای ذوب، بازدهی استخراج و خلوص نفتالین تحت شرایط بهینه (دمای استخراج ۱۵/۰۸ °C، نسبت فنول به متانول برابر با ۱/۰۱ و نسبت حلال به خوراک برابر با ۱/۷۲) به ترتیب ۸۰/۱۳ °C، ۹۷/۳۶٪ و ۹۹/۴۲٪ حاصل شدند. نتایج آماری نشان داد که مدل درجه دوم پاسخ برای پارامترهای مورد مطالعه قابل قبول هستند ($P\text{-value} < 0/0001$) و مطابقت زیادی ($R^2 = 0/9989$) بین مدل آماری (طراحی آزمایش) و اطلاعات آزمایشگاهی وجود دارد. به‌علاوه، طبق آنالیز واریانس، دمای استخراج و اثر متقابل آن با پارامتر نسبت فنول به متانول، تأثیر چشم‌گیری بر روی دمای ذوب دارند. همچنین مخلوط حلال، قابلیت بازیابی بالایی از متانول و فنول را خواهد داشت. به‌طور کلی، نتایج ما نشان می‌دهد که رویکرد معرفی شده یک روش کارآمد برای تولید نفتالین بومی از نفت سوخت حاصل از کراکینگ است.

کلمات کلیدی: استخراج با حلال، بهینه‌سازی، روش سطح-پاسخ، نفتالین، نفت سوخت حاصل از کراکینگ

مقدمه

نفتالین با فرمول شیمیایی $C_{10}H_8$ ، هیدروکربنی آروماتیکی با دو حلقه بنزنی چسبیده به هم و ماده‌ای با حلالیت بسیار کم در آب (0.1 g/g)، است. دو نوع نفتالین در بازار وجود دارد: نوع اول، نفتالین تکنیکی با خلوص بالای ۹۸٪ و نقطه انجماد $5/8-77/79$ است که حدود ۷۵٪ از مصرف نفتالین را شامل می‌شود. نوع دوم نفتالین خالص است که عمدتاً برای تولید حشره‌کش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. موارد عمده مصرف نفتالین استفاده به‌عنوان مواد اولیه در تولید انیدرید فتالیک (نرم‌کننده پلاستیک)، سولفونات نفتالین (روان‌ساز بتن)، ۲- نفتول (آزو رنگ)، حلال‌های تترا لین، دکالین و آلکیل نفتالین (اصلاح‌کننده سطحی) و ماده واسطه در سنتز مواد شیمیایی مانند رنگ‌های آلی، رزین‌ها و ویتامین‌ها است [۲]. دو منبع عمده برای تولید نفتالین، قطران زغال‌سنگ و نفت‌های سوختنی است. قطرانی که توسط عمل کک‌سازی از زغال‌سنگ در دمای بالا به‌دست می‌آید حاوی ۱۱-۵٪ نفتالین با نقطه ذوب $74-78$ °C است. در تجارت نفتالین براساس مشخصه فیزیکی نقطه انجماد (ذوب) به فروش می‌رسد زیرا ارتباط زیادی مابین مقدار نفتالین در نمونه و نقطه انجماد تعیین شده وجود دارد [۳].

نفت سوخت حاصل از کراکینگ^۱ از برش‌های سنگین صنایع پتروشیمی، مخلوطی از آروماتیک‌ها با نقطه جوش بالا و به رنگ زرد تیره نامحلول در آب است که در طی فرآیند شکست حرارتی برش‌های نفتی مانند اتان، پروپان، بوتان و نفتا برای تولید الفین‌ها به‌دست می‌آید و حاوی ۳۱-۱۳٪ نفتالین است [۴] و [۵]. نفت سوخت تقطیری و پسماند دو گروه عمده از نفت‌های سوختنی هستند. با وجود آنکه مصرف خاصی برای نفت‌های سوختنی در نظر گرفته نشده است و به‌عنوان محصولی ناخواسته و کم ارزش عمدتاً برای تولید بخار، سوزاندن در کوره‌ها، جوش‌آورها و گرم‌کننده‌ها و یا پس از تبدیل به دوده در

کارخانه‌های لاستیک‌سازی به مصرف می‌رسد، ولیکن بدلیل وجود مقدار قابل توجهی نفتالین در آنها، این مواد می‌توانند منبعی بالقوه برای تولید نفتالین باشند. همچنین، می‌توان با بازیافت نفتالین از این منبع کم هزینه از آلودگی محیط زیست و انباشت نفت‌های سوختنی جلوگیری کرد [۶]. روش تولید نفتالین بر پایه نفت وابسته به کمیت و کیفیت ترکیبات موجود در برش است. فرآورده‌های یونیداک^۲ و هیدیل^۳، به‌عنوان عمده‌ترین فرآورده‌های تولید نفتالین بر پایه نفت مطرح شده‌اند. در این روش‌ها در ابتدا برش نفتالینی ایجاد شده و سپس فرآیند خالص‌سازی روی آن انجام می‌گیرد [۷]. با توجه به اینکه ناخالصی‌های نفتالین بر پایه قطران همچون ترکیبات گوگردی تأثیر نامطلوبی برای فرآورده‌های انیدرید فتالیک بستر سیال و محصول تترا لین و دکالین دارند، بنابراین نیاز به تصفیه‌های بیشتری برای تولید نفتالین با خلوص بالا وجود دارد. تاکنون روش‌های زیادی برای خالص‌سازی بیشتر نفتالین 78 °C، شامل پرس حرارتی، فرآورده‌های کاتالیستی [۸]، جذب با آلومینا [۹]، اکسیژن‌دار کردن و هیدرولیز، شستشو با محلول اسید استیک با بازدهی بالای ۹۰٪ [۱۰]، سردسازی با خلوص بالای ۹۹٪ [۱۱] و استخراج با حلال متانول و پنتان مورد استفاده قرار گرفته است. در جداسازی نفتالین از نفت سوخت پیرولیز^۴ به‌روش بلورینگی خود به خودی به‌همراه استخراج با حلال متانول، بازدهی ۹۵٪ در مدت زمان ۴ h سردسازی با دمای 0 °C و بازدهی ۹۸٪ در مدت زمان ۱ h استخراج در دمای 70 °C حاصل شد [۱۲]. در استخراج نفتالین از نفت سوخت پسماند بوسیله حلال متانول، شرایط بهینه برای رسیدن به بازدهی ۷۸/۹۷٪، به‌ترتیب دمای استخراج 20 °C، دانسیته حلال 0.9436 g/mL و نسبت خوراک به حلال برابر ۰/۵ [۱۳].

1. Cracked Fuel Oil (CFO)

2. Unidak

3. Hydeal

4. Pyrolysis Fuel Oil (PFO)

فرآیند کراکینگ واحد اولفین پتروشیمی شازند است. این جریان محصول با دمای 80°C و فشار 0.79 atm به دست می‌آید که مشخصات آن و ترکیب درصد اجزاء موجود در آن در جدول ۱ ارائه شده است (درصد جرمی نفتالین در فصول مختلف سال بین ۱۳ تا ۳۱٪ متغیر است). از فنول و متانول با خلوص ۹۹/۹ ساخت شرکت سیگما به‌عنوان حلال استفاده گردید.

تجهیزات

آزمایش‌های جداسازی نفتالین شامل دو مرحله هستند. مرحله اول بلورینگی به منظور تغلیظ نفتالین و مرحله دوم، تخلیص آن به‌روش استخراج با حلال است که با روش مرسوم تقطیر مقایسه شده‌اند.

۱. سیستم تقطیر: برای انجام این مرحله از آزمایش‌ها از سیستمی شامل دو عدد گرمکن الکتریکی، ظرف تقطیر دو دهانه (1000 mL)، ظرف تبخیر (ارلن خلاً 1000 mL)، بشر (250 mL)، دماسنج، کنترل‌کننده دما، لوله فلزی برای رسیدن بخار آب به درون نمونه، یک لوله حلزونی مسی که زیر آن شعله قرار داده شده تا بخار آب قبل از رسیدن به خوراک، به مایع نشود.

۲. سیستم بلورینگی: تجهیزات مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. بلورساز یک ژاکت از جنس شیشه پیرکس به حجم 300 mL با قطر 60 mm است که شامل یک بخش محلول تبلور به‌همراه بافل‌های خارجی است. بلورساز مجهز به یک همزن مکانیکی با قطر 30 mm و سرعت 500 rpm بوده است. مخلوط توسط یک محیط ترموستاتیک گردشگر گرم شده تا اینکه در حلال حل شود. دماهای داخل بلورساز و حمام ترموستات بوسیله یک سیستم پردازش اطلاعات ثبت شدند. محلول متبلور سرد شده و پس از بلورینگی، بلورها با استفاده از فیلتراسیون خلاً از محلول باقی‌مانده جدا شدند.

و برای رسیدن به بازدهی 98.8% ، نسبت 0.7416 ، 0.2247 و 0.337 به‌ترتیب برای دی‌متیل سولفوکسید، متانول و آب در مخلوط حلال استخراج [۱۴] و برای رسیدن به بازدهی 98.25% ، به‌ترتیب دمای استخراج $22/31^{\circ}\text{C}$ ، غلظت اولیه 1.636% از نفتالین و نسبت خوراک به حلال برابر 0.159 [۱۵] گزارش شده است. در حال حاضر شرکت پالایش قطران زغال‌سنگ در استان اصفهان با ظرفیت اسمی یک صد هزار تن در سال تنها تولید کننده نفتالین در ایران است. در این واحد تولیدی، عملیات بر پایه تقطیر در دمای بالای 300°C و سپس سه مرحله کریستالیزاسیون است. با توجه به ماهیت این صنعت، ضرورت به‌کارگیری روش‌های دیگر با مصرف کمتر انرژی و دوست‌دار محیط زیست وجود دارد. واحد اولفینی مجتمع پتروشیمی شازند با تولید بالای نفت سوخت حاصل از کراکینگ، ظرفیت زیادی برای تولید نفتالین را دارد، درحالی‌که اکنون عمده مصرف آن برای تولید دوده در شرکت‌های کربن‌سیاه اهواز و ساوه است. بنابراین با بازیافت نفتالین از این منبع کم هزینه می‌توان رهیافتی اقتصادی و محیط زیستی در حوزه صنایع نفتی داشت. در این تحقیق، هدف تولید نفتالین با خلوص بالا از نفت سوخت حاصل از کراکینگ است که ابتدا فرآیند بلورینگی برای تخلیص بیشتر و سپس مخلوط فنول و متانول به‌عنوان حلال در فرآیند استخراج مایع-مایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین، عملکرد و کارایی این دو فرآیند با روش تقطیر در هر مرحله مقایسه خواهد شد. در پایان بمنظور بررسی پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیند همچون دمای سردسازی، دمای استخراج، مقدار حلال مصرفی و دانسیته آن، و یافتن شرایط بهینه برای بیشینه بازدهی و نقطه ذوب سوخت از روش باکس-بنکن (یکی از روش‌های سطح-پاسخ) توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش بهره خواهیم گرفت.

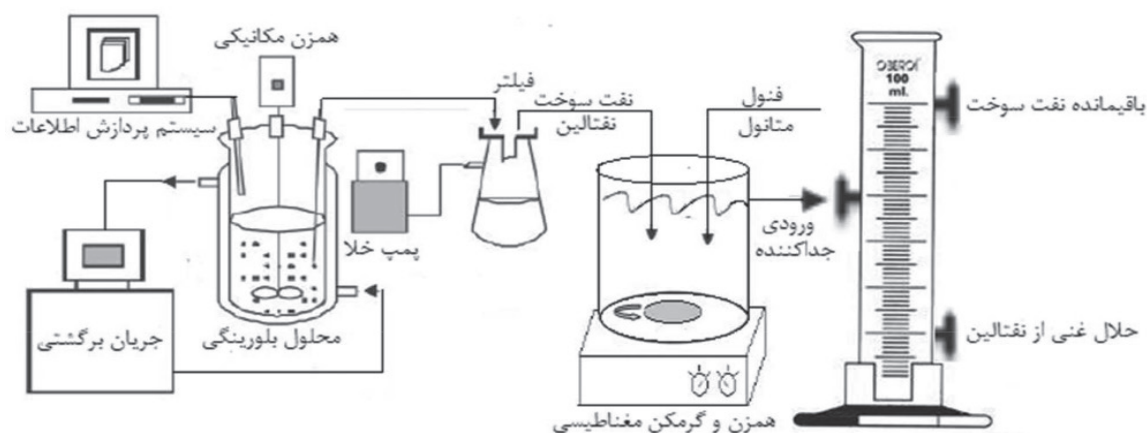
مواد و روش‌ها

مواد

ماده اولیه برای انجام آزمایشها نفت سوخت حاصل از

جدول ۱ مشخصات و ترکیب درصد اجزاء تشکیل دهنده نفت سوخت حاصل از کراکینگ

خاصیت	دمای تبخیر ناگهانی (°C)	ویسکوزیته (cSt)	دانسیته (kg/m ³)	پس ماند کربنی (%wt)	مقدار خاکستر (ppm)	سدیم (ppm)	پتاسیم (ppm)
مقدار	۹۳-۶۵	۳۰-۱۵	۱۲۰۰-۱۰۰۰	۱۷-۱۳	۲۰-۱۰	۲۰-۰	۲-۰
ترکیب	درصد جرمی (%wt)	نقطه جوش (°C)	نقطه ذوب (°C)	ترکیب	درصد جرمی (%wt)	نقطه جوش (°C)	نقطه ذوب (°C)
نفتالین	۱۳/۲۰	۲۱۷/۹	۸۰/۲۶	متازایلین	۰/۵۸	۱۳۹/۱	-۴۷/۸۵
۲-متیل نفتالین	۷/۰۴	۲۴۱/۱	۳۴/۵۸	ارتوزایلین	۰/۴۶	۱۴۴/۴	-۲۵/۱۷
۱-متیل نفتالین	۵/۶۰	۲۴۴/۷	-۳۰/۴۸	تیوفن	۰/۲۳	۸۴	-۳۸/۲۱
بای فنیل	۳/۱۶	۲۵۶/۱	۶۹/۰۵	تیونفتن	۰/۱۶	۲۱۹/۹	۳۲
ایندن	۱/۷۵	۱۸۲/۶	-۱/۴۵	فنول	۰/۱۴	۱۸۱/۸	۴۰/۹۱
بنزن	۱/۴۳	۸۰/۱	۵/۵۳	ارتوکروزول	۰/۱۱	۱۹۱	۳۱/۰۴
پارازایلین	۱/۲۲	۱۳۸/۳	۱۳/۲۶	کینولین	۰/۰۸	۲۳۷/۶	-۱۴/۹
۲و۶-دی متیل نفتالین	۰/۸۱	۲۵۹/۸	۹۷	پاراکروزول	۰/۰۵	۲۰۱/۹	۳۴/۷۷
ایندان	۰/۶۹	۱۷۸	-۵۱/۴۱	ترکیبات سنگین	۶۳/۲۹	۲۴۹	۲۰



شکل ۱ شماتیک تجهیزات آزمایشگاهی بلورینگی و استخراج

کرده و به پایین راکتور رفته که به مدت ۲۰ min در تماس با هم قرار گرفتند. ستون جدا کننده دارای یک ورودی در وسط و دو خروجی است که یکی در قسمت فوقانی برای بازیابی فاز روغن تصفیه شده و دیگری در پایین برای احیای مخلوط استخراج کننده حاوی نفتالین است. فرآیند استخراج به صورت دو مرحله‌ای (مرحله اول: شستشو با حلال

۳. سیستم استخراج: همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، سامانه آزمایشگاهی از یک راکتور به ظرفیت ۱۰۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ rpm تشکیل شده که دمای آن توسط یک ترموستات کنترل می‌شود. نفت سوخت با چگالی نسبتاً کم در بالای راکتور قرار گرفته و مخلوط استخراج کننده از درون نفت سوخت عبور

و مرحله دوم: استخراج با حلال) صورت گرفت.

آنالیز دستگاهی

برای تعیین مقدار نفتالین در مخلوط از روش دستگاهی کروماتوگرافی گازی (GC, HP5890, Hewlett Packard, USA) استفاده شده است [۱۰]. جداسازی در یک ستون باریک سیلیکای ذوب شده به طول ۲۵ m و قطر داخلی ۰/۲۲ mm (Quadrex, New Hav-) پوشش داده شده با فاز غیرمتحرک (en, CT, USA) انجام شد. دما با نرخ ۳°C/min از ۵۰ تا ۲۵۰°C افزایش یافته و دمای نهایی برای ۲۰ min ثابت نگه داشته شده است. هلیوم به عنوان گاز حامل با دبی جریان ۱/۸ mL/min و نسبت تقسیم ۱:۶۵ مورد استفاده قرار گرفت. دماهای ردیاب و تزریق به ترتیب ۳۵۰°C و ۳۰۰°C و حجم نمونه تزریق ۱ µL بودند. برای انجام آزمایش، ابتدا مخلوط ذوب شده و پس از حل شدن با دی کلرومتان، آنالیز بر روی نمونه‌ها به مدت ۷۰ min صورت گرفته است. هر آنالیز با سه مرتبه تکرار همراه بود. نقطه ذوب بلورها با استفاده از روش میکرو (Micro-method) تعیین شدند [۱۶]. بدین منظور، ۲ g از بلورها را درون یک لوله موئین که داخل حمام روغن قرار دارد، می‌گذاریم. دماسنج را درون حمام قرار می‌دهیم به طوری که مخزن جیوه‌ای آن در تماس با لوله موئین باشد. ابتدا نرخ حرارت‌دهی را ۵°C/min تنظیم می‌کنیم و با گذشت زمان و نزدیک شدن به نقطه ذوب ترکیب مورد آزمایش، آن را تا ۱°C/min کاهش می‌دهیم که شدت حرارت دهی سبب خطا نشود. دمایی که اولین قطره مایع تشکیل می‌شود و دمایی که کل مخلوط ذوب می‌شود را به دست می‌آوریم. هر چه بلورها خالص‌تر باشند اختلاف این دو دما کمتر خواهد بود. تمامی اعداد گزارش شده به عنوان نقطه ذوب، میانگین دو دمای به دست آمده می‌باشند. آزمایش‌ها با سه بار تکرار انجام پذیرفته و دمای گزارش شده میانگین سه عدد است.

مرحله بلورینگی

مهم‌ترین عامل در انجام این فرآیند، انتخاب دمای مناسب سردسازی است. جهت یافتن دمای بهینه فرآیند باید توجه داشت که دمای سردسازی کمتر از ۸۰/۲۶°C (دمای انجماد نفتالین) انتخاب گردد تا نفتالین در فاز جامد قرار داشته باشد. از طرفی، از دماهای بسیار پایین نسبت به ۸۰°C (دمای جریان خروجی محصول) اجتناب شود زیرا برای تأمین حرارت مورد نیاز (اختلاف دماهای بالا) استفاده از تجهیزات خاص به همراه جریان سردکننده فرآیندی به جای آب سردکننده لازم است. همچنین، بایستی آزمایش‌ها در محدوده‌ای از دما انجام شود که سایر عناصر در فاز مایع قرار گرفته تا بتوانند از نفتالین جامد جدا شوند که در این صورت حداکثر مقدار ممکن ناخالصی‌های همراه نفتالین از آن جدا شده و کمترین مقدار ممکن از نفتالین وارد فاز مایع شود. با در نظر گرفتن نکات بالا، ۱۰۰ g از خوراک که شامل ۳۰ g نفتالین است، در دماهای مختلف سرد می‌شود، سپس با ثابت نگه‌داشتن شرایط، تعادل برقرار گشته تا فاز جامد ته نشین شود و فاز مایع به وسیله سرریز کردن جدا می‌گردد. مقدار نفتالین موجود در جامد به صورت درصد جرمی اندازه‌گیری می‌شود. مقدار محصول جامد و نرخ بازیافت نفتالین توسط معادلات زیر تعیین می‌گردد:

$$\frac{M_P}{M_F} = \frac{C_F - C_R}{C_P - C_R} \quad (1)$$

$$Y = \frac{C_P(C_F - C_R)}{C_F(C_P - C_R)} \quad (2)$$

در این معادلات Y نشان‌دهنده بازده فرآیند، M_F جرم خوراک، M_P جرم محصول جامد، C_P و C_R به ترتیب درصد خلوص خوراک، محصول جامد و مایع هستند.

مرحله استخراج با حلال

از عوامل مهم در استخراج، انتخاب حلال مناسب برای این فرآیند است که با توجه به اینکه اکثر ترکیبات موجود در محصول اولیه آروماتیک هستند تا حد امکان از حلال‌های آروماتیکی نباید استفاده کرد.

متانول خالص بازیابی شد. پسماند تقطیر شامل نفتالین و فنول خواهد بود که با سرد کردن مخلوط تا دمای محیط، فنول مایع با عبور دادن نمونه از کاغذ صافی و شستشو با آب مقطر از نفتالین جامد قابل جداسازی است. سپس بلورها را به مدت ۱ h در دمای محیط درون ظرف در باز می‌گذاریم تا آب موجود در آنها تبخیر شود. با توجه به این که فاکتور بهینه‌سازی نقطه ذوب مخلوط نهایی بوده است، از این‌رو در مرحله آخر نقطه ذوب بلورها اندازه‌گیری شدند.

طراحی آزمایش

طرح آزمایش^۱ به سلسله آزمون‌هایی اطلاق می‌شود که عوامل مؤثر بر یک فرآیند و میزان تأثیر آن‌ها را مشخص می‌کند [۱۸ و ۱۹]. انواع طرح آزمایش را می‌توان به دو روش فاکتوریل کامل^۲ و فاکتوریل جزئی^۳ تقسیم کرد. روش تاگوچی^۴ و سطح پاسخ^۵ جزء روش‌های فاکتوریل جزئی هستند. روش سطح پاسخ (ترکیبی از تکنیک‌های ریاضی و آماری) دارای چهار مرحله: طراحی آزمایش‌ها، پردازش مدل، بررسی صحت مدل و بهینه‌سازی است [۲۰]. این روش در طراحی، بهبود و فرمول‌بندی محصولات جدید نیز بسیار کاربردی است. گسترده‌ترین کاربرد روش پاسخ سطح در زمینه‌های صنعتی است. از این روش زمانی استفاده می‌شود که پاسخ مسأله (هدف) تحت تأثیر چندین عامل مستقل (ورودی) قرار دارد و هدف بهینه‌سازی این پاسخ است. در این روش چگونگی روابط بین یک یا چند پاسخ با استفاده از تأثیر عوامل مستقل اندازه‌گیری می‌شود. توصیف کامل یک فرآیند نیازمند مدل کردن آن به صورت تابع چند جمله‌ای عموماً درجه ۲ یا بالاتر است.

همچنین، به منظور کاهش معایبی همچون حلالیت پایین، تشکیل آزنوتروپ، هزینه بالا، مشکلات زیست محیطی، بازدهی پایین و دشواری در احیای حلال از استفاده پراستیک اسید، فسفریک اسید، دی‌متیل سولفوکسید و اتانول صرف‌نظر کردیم [۱۷]. متانول به علت قطبی بودن برای استخراج آروماتیک‌ها می‌تواند مناسب باشد، اما بقیه اجزای محصول اولیه را نیز در خود حل می‌کند. به علت پیچیده بودن خوراک مورد استفاده و نبود مقدار حلالیت چنین مخلوطی در ابتدا مقدار حلالیت مواد اصلی موجود در محصول اولیه در متانول در دمای ۲۵ °C از مراجع به‌دست آمد (البته تنها ۲ و ۶-دی‌متیل نفتالین دارای نقطه ذوب بالاتر از نفتالین است که آن هم دارای درصد جرمی کمتر از یک است)، سپس حلالیت نفتالین در متانول در دماهای مختلف محاسبه شد. از طرفی برای دستیابی به بازدهی بالای استخراج، باید حلال دیگری با قابلیت انحلال بیشتر را در کنار متانول استفاده کنیم تا با کاهش حلالیت متانول در نفت سوخت سبب انتقال راحت نفتالین به فاز محلول جدید شود [۱۳-۱۵]. از این‌رو، در این بخش از مخلوط متانول و فنول در نسبت‌های مختلف به‌عنوان حلال انتخاب‌گر استفاده شد. در هر آزمایش به ۴۰ mL از حلال با نسبت‌های مختلف از متانول و فنول، ۲۰ mL از نمونه خوراک به رنگ زرد مایل به قهوه‌ای (محصول مرحله بلورینگی) به آهستگی اضافه شد. با گذشت مدت زمان کوتاهی و رسیدن به حالت تعادل، دو فاز جدید (فاز مایع به رنگ سبز تیره و فاز جامد به رنگ آبی کم‌رنگ) تشکیل شده که به سبب تفاوت در دانسیته با تشکیل لایه مرزی مشترک و به‌وسیله سر ریز کردن از هم جدا می‌شوند. در ادامه با استفاده از فیلتراسیون مقادیر کم جامد باقی‌مانده را از فاز غنی از حلال جدا می‌کنیم. با این روش مقداری از ناخالصی‌های موجود در حلال به ذرات جامد چسبیده و حلال غنی‌تر از نفتالین می‌شود. به‌وسیله تقطیر اتمسفری در دمای ۶۵ °C

1. Design of Experimental (DoE)
2. General Factorial Design
3. Fractional Factorial Design
4. Taguchi Method
5. Response Surface Method (RSM)

سرعت همزدن محلول (تا حد امکان پایین باشد تا بلورهای نفتالین بهتر تشکیل شوند) به جهت تأثیرگذاری کمتر و کاهش تعداد فاکتورهای طراحی آزمایش، ثابت نگه‌داشته شدند. سه متغیر وابسته به پارامترهای بی‌بعد تبدیل شدند. سطوح پایین، مرکز و بالا هر یک از متغیرها براساس طراحی باکس-بنکن از روش‌های طراحی سطح- پاسخ، به ترتیب مقادیر ۱-، ۰ و ۱+ تعریف شدند. برای محاسبات آماری، متغیرهای مستقل انتخاب شده به کدهای بی‌بعد تبدیل شدند، که این حالت امکان مقایسه پارامترهای مختلف با ابعاد متفاوت را به ما می‌دهد و سبب کاهش خطا در مدل چند جمله‌ای می‌شود. جدول ۲ متغیرهای وابسته و کدهای استفاده شده آنها در طراحی باکس بنکن را نشان می‌دهد. طراحی باکس- بنکن یک طراحی عاملی سه سطحی ناکامل است که در این روش یک بلوک آزمایش‌ها دو سطحی در بین مجموعه مختلفی از متغیرها تکرار می‌شود. تعداد آزمایش‌ها (N) برای طراحی باکس بنکن از $N=2k(k-1)+C_0$ محاسبه می‌شود که در آن k تعداد فاکتورها و C_0 تعداد نقاط مرکزی است که معمولاً ۳ در نظر گرفته می‌شود. براساس آنالیز آماری توسط نرم‌افزار، آزمایش‌ها بایستی در ۱۵ نقطه انجام بگیرد (جدول ۳).

نتایج و بحث

ارزیابی فرآیند بلورینگی

در مرحله بلورینگی، دمای سردسازی به‌عنوان مهم‌ترین عامل مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که از جدول ۴ پیداست با کاهش دما، میزان جامد باقی‌مانده به شدت افزایش یافته و تقریباً تمامی نفتالین در کمترین دما وارد فاز جامد می‌گردد. در نتیجه درصد نفتالین در محصول جامد و میزان بازیافت نفتالین افزایش خواهد یافت.

مدل درجه ۲ برای فرآیندهای صنعتی مناسب است و دارای نقاط قوت زیر است [۲۱]:

- مدل درجه دوم بسیار انعطاف‌پذیر است و معمولاً عملکردی مناسب در تقریب صحیح از پاسخ دارد.
- تخمین زدن عامل‌های (β) در مدل درجه دوم آسان‌تر است.

- آزمایش‌ها و تجربیات زیادی عملکرد مناسب مدل درجه دوم را برای توصیف رفتار پاسخ مناسب بیان می‌کنند.

با توجه به مزیت‌های مدل درجه ۲ و همچنین عملیاتی بودن اطلاعات، بنابراین از این نوع مدل برای بررسی تأثیر متغیرهای ورودی بر متغیرهای خروجی در فرآیند استخراج استفاده شد. در واقع، از آن جایی که شرایط عملیاتی ممکن است با تغییرات غیراصولی همراه باشد مدل درجه ۲ غیرخطی قابلیت توصیف آن را دارد. مدل چند جمله‌ای درجه ۲ را می‌توان به شکل رابطه ۳ در نظر گرفت:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

در این معادله Y پاسخ، x_i و x_j متغیرهای مستقل، β_0 عدد ثابت و β_i ، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب ضرایب جملات خطی، درجه ۲ و برهم‌کنش هستند. ε هم به‌عنوان خطا در نظر گرفته می‌شود. سه طرح کاربردی مرکب مرکزی^۱، باکس بنکن^۲ و دهلرت^۳ در برآزش مدل مرتبه دوم در روش سطح پاسخ به کار می‌رود. هر سه روش فوق بر پایه ترکیبی از طرح‌های فاکتوریل کامل و فاکتوریل جزئی ساخته شده‌اند [۲۲]. در این مطالعه از نرم‌افزار طراحی آزمایش De-sign-Expert software (version 12.0.3.0, Stat-Ease Inc., USA) برای طراحی، مدل‌سازی ریاضی و بهینه‌سازی بهره گرفته شد [۲۳]. متغیرهای مستقل عبارت بودند از: دمای استخراج (A)، نسبت فنول به متانول (B) و نسبت حلال به خوراک (C). دمای ذوب (T) به‌عنوان پارامتر وابسته (پاسخ) در نظر گرفته شد و عملکرد فرآیند استخراج به‌وسیله آنالیز آن ارزیابی شد. در این بین، فشار استخراج (فشار اتمسفری) و

1. Central Composite Design (CCD)

2. Box-Behnken Design (BBD)

3. Doehlert Design

جدول ۲ متغیرهای مستقل و مقادیر کد آنها در طراحی باکس - بنکن

مقادیر کد شده			واحد	پارامتر	نماد
+۱	۰	-۱			
۲۵	۲۰	۱۵	°C	دمای استخراج	A
۱/۵۰	۱/۰۰	۰/۵۰	-	نسبت فنول به متانول	B
۲/۰۰	۱/۵۰	۱/۰۰	-	نسبت حلال به خوراک	C

جدول ۳ طراحی ماتریکس آزمایشگاهی جهت بهینه‌سازی

پاسخ	پارامترهای مستقل			شماره آزمایش
	دمای ذوب (°C)	نسبت حلال به خوراک	نسبت فنول به متانول	
۷۳/۹	۱/۵	۰/۵	۱۵	۱
۴۶/۳	۱/۵	۰/۵	۲۵	۲
۷۵/۶	۱/۵	۱/۵	۱۵	۳
۶۱/۴	۱/۵	۱/۵	۲۵	۴
۷۰/۲	۱/۰	۱/۰	۱۵	۵
۵۱/۵	۱/۰	۱/۰	۲۵	۶
۷۹/۲	۲/۰	۱/۰	۱۵	۷
۵۸/۷	۲/۰	۱/۰	۲۵	۸
۴۹/۳	۱/۰	۰/۵	۲۰	۹
۵۷/۱	۱/۰	۱/۵	۲۰	۱۰
۵۷/۹	۲/۰	۰/۵	۲۰	۱۱
۶۴/۸	۲/۰	۱/۵	۲۰	۱۲
۶۵/۶	۱/۵	۱/۰	۲۰	۱۳
۶۵/۶	۱/۵	۱/۰	۲۰	۱۴
۶۵/۶	۱/۵	۱/۰	۲۰	۱۵

جدول ۴ مقدار نفتالین موجود در محصول بلورینگی براساس دمای سردسازی

درصد باز یافت نفتالین	درصد جرمی نفتالین	جرم محصول جامد (g)	دما (°C)
۱/۶۵	۸۷/۵۱	۱/۳۴	۷۵
۱/۹۱	۷۵/۸۴	۵/۲۲	۶۵
۳/۳۶	۴۱/۶۲	۱۲/۱۰	۵۵
۷/۳۰	۵۷/۹۰	۱۸/۹۲	۴۵
۶۶/۹۰	۷۸/۰۰	۲۵/۷۴	۳۵
۹۶/۷۳	۷۳/۷۱	۳۹/۳۷	۲۵

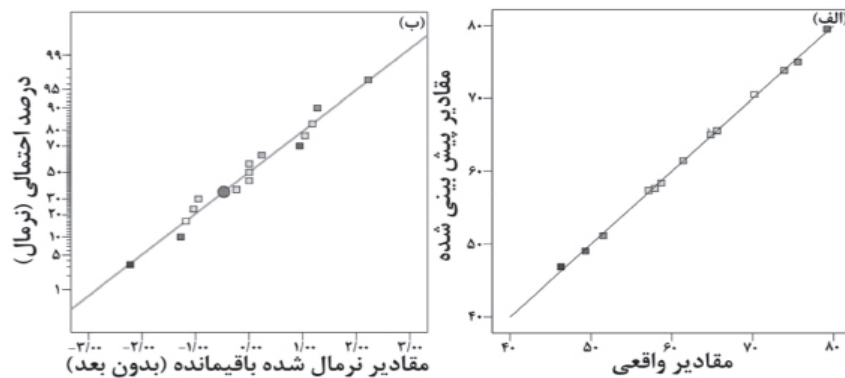
$$T = +65.60 - 10.13A + 3.94B + 4.06C + 3.35AB - 0.45AC - 0.23BC + 3.16A^2 - 4.46B^2 - 3.86C^2 \quad (۴)$$

در این معادله، A، B، C و T به ترتیب دمای استخراج، نسبت فنول به متانول در حلال استخراج کننده، نسبت حلال به خوراک و دمای ذوب محصول استخراج هستند. ضرایب رابطه ۴ نشان می‌دهند که هر سه متغیر مستقل و برهم‌کنش میان دمای استخراج و نسبت فنول به متانول تأثیر چشم‌گیری بر روی دمای ذوب محصول استخراج دارند. منحنی مقادیر احتمال نرمال باقی‌مانده و اطلاعات پیش‌بینی شده در شکل ۲ نشان داده شده است. آن نشان می‌دهد که تطابق خوبی میان اطلاعات واقعی و مدل وجود دارد (شکل ۲-۲ الف و بنا بر شکل ۲-۲ ب اطلاعات مشاهده شده دارای توزیع نرمال هستند و الگوی خط راست $y=x$ وجود دارد. بنابراین، مدل چند جمله‌ای درجه دوم برای پیش‌بینی مقادیر دمای ذوب محصول استخراج مناسب است. نتایج تحلیل واریانس مدل درجه دوم دمای ذوب محصول استخراج در جدول ۵ ارائه گردیده است. مقدار F و P به ترتیب ۵۱۴/۵۴ و $0/0001 <$ گزارش گردید که نشان‌دهنده معنادار بودن مدل برآزش است. مقدار بالای F نشانگر آن است که بیشتر تغییرات پاسخ را می‌توان با مدل برآزش شرح داد [۲۴]. در این مدل، جمله‌هایی که مقدار P آنها کوچکتر از $0/05$ است، در مدل برآزش اهمیت بیشتری دارند. با توجه به جدول ۵ جمله‌های خطی، جمله برهم‌کنش و جمله درجه دوم دارای $0/0001 < P$ هستند که گویای آن است که هر سه پارامتر و برهم‌کنش میان دمای استخراج و نسبت فنول به متانول برای مدل دمای ذوب محصول استخراج با اهمیت هستند [۲۵]. کیفیت برآزش مدل توسط ضرایب همگرایی R^2 و R^2_{adj} تعیین می‌گردد که به ترتیب نشان‌دهنده میزان نوسان در مقدار پاسخ و کسری از نوسانات پاسخ است که توسط مدل تفسیر می‌شوند.

در دماهای سردسازی بالاتر، مولکول‌های نفتالین فرصت کافی برای جامد شدن را نداشته و مقداری از نفتالین با باقی‌ماندن در فاز مایع از دست خواهد رفت. این مسئله برای تمامی مولکول‌های موجود در برش حاکم بوده و به همین دلیل مقدار جامد باقی‌مانده کمتر خواهد شد. از این‌رو، بهترین دمای سردسازی دمای 25°C خواهد بود که محصولی با کیفیت بالای $71/73\%$ جرمی به‌همراه $73/96\%$ بازیافت نفتالین در مقایسه با بازدهی 95% [۱۲] به‌دست خواهد آمد. همچنین، با کمتر کردن دما از 25°C بازیابی نفتالین کاهش یافت. برای مقایسه فرآیند بلورینگی با تقطیر، آزمایش‌ها در برج تقطیر اتمسفری نیز انجام شد. میزان بازیافت و خلوص نفتالین در برج تقطیر با دمای 225°C و فشار 1 atm ، به ترتیب $58/38\%$ و $84/58\%$ به‌دست آمدند. مقایسه نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که فرآیند بلورسازی نسبت به فرآیند تقطیر برای تهیه برش نفتالینی مناسب‌تر است. انجام فرآیند تقطیر در این حالت به دلیل صرف انرژی زیاد در حالت تقطیر (اختلاف دمای 145°C) در مقایسه با اختلاف دمای 55°C در حالت بلورینگی، مقرون به‌صرفه نیست. همچنین، در تقطیر مقدار زیادی از حرارت داده شده به سیستم صرف گرم کردن مواد دیر جوش خوراک می‌شود درحالی‌که در کریستال‌سازی، این مواد در دمای محیط (سردسازی) مایع هستند و به راحتی از بخش جامد غنی از نفتالین جدا می‌شوند.

برآزش مدل براساس آنالیز واریانس^۱

یک مدل چند جمله‌ای درجه دوم بمنظور پیش‌بینی پاسخ سیستم و تخمین ضرایب، از طریق همبستگی برهم‌کنش‌ها میان متغیرهای فرآیندی و پاسخ، مورد استفاده قرار گرفت [۲۱]. معادله زیر (خروجی نرم‌افزار طراحی آزمایش)، مدل طراحی باکس-بنکن برای دمای ذوب محصول مرحله استخراج را ارائه می‌دهد:



شکل ۲ الف) مقادیر واقعی در برابر مقادیر پیش‌بینی شده ب) نمودار احتمال نرمال

جدول ۵ آنالیز واریانس برای پاسخ سطح دمای ذوب

مقدار P	مقدار F	درجه آزادی	مجموع مربعات	منبع
<0/0001	۵۱۴/۵۴	۹	۱۲۹۴/۳۲	مدل
<0/0001	۲۹۳۴/۲۶	۱	۸۲۰/۱۳	A
<0/0001	۴۳۳/۷۶	۱	۱۲۴/۰۳	B
<0/0001	۴۷۲/۳۸	۱	۱۳۲/۰۳	C
<0/0001	۱۶۰/۶۱	۱	۴۴/۸۹	AB
0/۱۴۹۴	۲/۹۰	۱	0/۸۱	AC
0/۴۳۳۵	0/۷۲	۱	0/۲۰	BC
<0/0001	۱۳۲/۱۲	۱	۳۶/۹۳	A ²
0/0001	۲۶۳/۰۷	۱	۷۳/۵۳	B ²
0/0001	۱۹۷/۰۸	۱	۵۵/۰۹	C ²
-	-	۵	۱/۴۰	باقی‌مانده ^۱
-	-	۳	۱/۴۰	عدم برازش ^۲
-	-	۲	0/0000	خطای محض ^۳

$R^2=0/9989$, Adjusted $R^2=0/9970$, Predicted $R^2=0/9827$

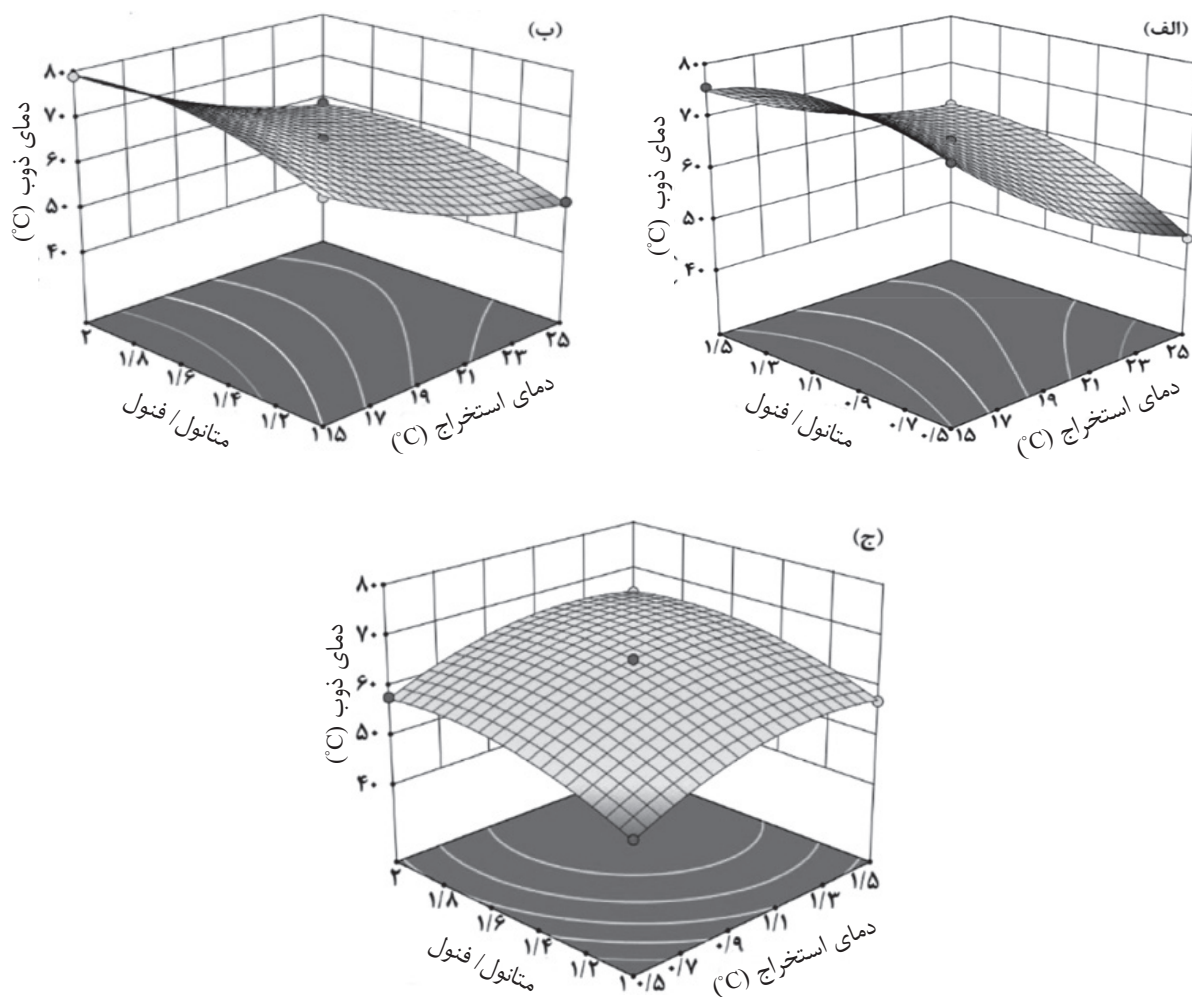
متانول و نسبت حلال به خوراک بر روی دمای ذوب محصول استخراج را نشان می‌دهد. شکل‌های ۳ الف) و ۳ ب) نشان می‌دهند که کاهش دمای استخراج تأثیر مثبتی بر روی دمای ذوب می‌گذارد به طوری که با کاهش دمای استخراج از ۲۵ °C تا ۱۵ °C، دمای ذوب از ۵۸/۶۳ °C تا ۷۸/۸۸ °C افزایش می‌یابد.

R^2 و R^2_{adj} برای مدل به ترتیب ۰/۹۹۸۹ و ۰/۹۹۷۰ به دست آمد که نشان‌دهنده تطابق نتایج مدل با مقادیر تجربی است [۲۱].

تأثیر پارامترهای متغیر بر خلوص نفتالین

از منحنی‌های سه بعدی برای توصیف گرافیکی تأثیر متغیرهای مستقل آزمایشگاهی بر روی دمای ذوب محصول استخراج استفاده گردید. منحنی‌های سطح پاسخ از رابطه ۴ به دست آمدند که در شکل ۳ به تصویر کشیده شدند. شکل ۳ تأثیر متغیرهای فرآیندی همچون دمای استخراج، نسبت فنول به

1. Residual
2. Lack of Fit
3. Pure Error



شکل ۳ تاثیر پارامترهای مستقل بر دمای ذوب الف) دمای استخراج ب) نسبت فنول به متانول ج) نسبت حلال به خوراک

افزایش یافته و با افزایش بیشتر این نسبت تا ۲، دمای ذوب تقریباً ثابت می‌ماند ($65/80^{\circ}\text{C}$). بنابراین، افزایش حلال مصرفی تا نسبت بهینه موجب افزایش خلوص نفتالین خواهد شد و پس از آن تأثیر چشم‌گیری ندارد. منحنی‌های سه بعدی نشان‌دهنده یک برهم‌کنش قوی بین دمای استخراج و نسبت فنول به متانول ($P < 0/0001$) هستند، در حالی که برهم‌کنش میان سایر پارامترها ضعیف است.

بهینه‌سازی و صحت‌سنجی

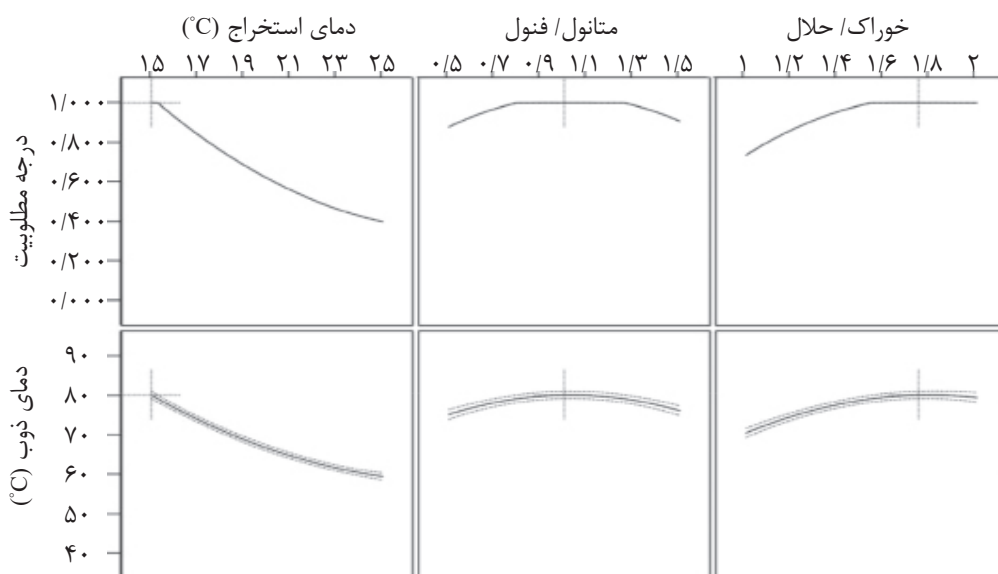
نرم‌افزار طراحی آزمایش می‌تواند شرایط بهینه پارامترها برای رسیدن به خلوص بالای نفتالین در محصول استخراج را تعیین کند.

بنابراین برای افزایش خلوص نفتالین در محصول استخراج، بایستی دمای استخراج را تا حد امکان کاهش داد. همان‌طور که در شکل‌های ۳-الف و ۳-ج نشان داده شده است، با افزایش نسبت حجمی فنول به متانول از ۰/۵ تا مقدار بهینه ۱، میزان دمای ذوب از $61/49^{\circ}\text{C}$ تا $65/60^{\circ}\text{C}$ افزایش خواهد یافت، در حالی که با افزایش بیشتر این نسبت تا ۱/۵ روند نامحسوس کاهشی ($65/07^{\circ}\text{C}$) به چشم می‌خورد. از این‌رو برای حصول به نفتالین با خلوص بالا، باید از فنول و نفتالین با نسبت برابر استفاده شود. بنا بر شکل‌های ۳-ب و ۳-ج، با افزایش نسبت حجمی حلال استخراج‌کننده به خوراک از ۱ تا ۱/۵، دمای ذوب از $61/31^{\circ}\text{C}$ تا $65/60^{\circ}\text{C}$

فشار ۰/۲۱ atm به ترتیب ۹۶/۱۸٪ و ۹۸/۱۵٪ به دست آمدند. مقایسه نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که در فرآیند استخراج با حلال به برشی نفتالینی با خلوص بالاتری نسبت به فرآیند تقطیر دست خواهیم یافت.

ظرفیت تولید نفت سوخت در واحد اولفین پتروشیمی شازند بالغ بر ۴۲ تن در روز است که با بلورسازی در حدود ۱۶/۵ تن مواد در روز باید مورد استخراج قرار بگیرد که معادل مصرف روزانه ۲۸/۴ تن در روز حلال است (۱۴/۲ تن متانول و ۱۴/۲ تن فنول). استفاده مجدد از حلال می‌تواند سبب کاهش هزینه‌های عملیاتی شود. امکان‌پذیری صرفه‌جویی در مصرف انرژی را می‌توان با جانمایی درست تجهیزات و استفاده از گرمای گرفته شده در مرحله بلورسازی برای پیش‌گرم کردن مواد ورودی به برج تقطیر بررسی کرد. از آنجایی که بازدهی فرآیندهای صنعتی به مراتب بیشتر از سامانه آزمایشگاهی است، انجام بررسی‌های بیشتر در مقیاس نیمه صنعتی توصیه می‌شود.

بدین صورت که تمامی متغیرها در حالت بین محدوده عملیاتی و پاسخ در حالت بیشینه قرار داده شده و دمای ذوب محصول استخراج با درجه مطلوبیت ۱ به دست می‌آید. دمای ذوب بهینه شده آماری ($79/86^{\circ}\text{C}$) در دمای استخراج $15/08^{\circ}\text{C}$ نسبت فنول به متانول ۱/۰۱ و نسبت حلال به خوراک ۱/۷۲ به دست آمد (شکل ۴). به منظور تأیید درستی مدل پیش‌بینی شده، یک آزمایش دیگر در شرایط بهینه پیشنهادی توسط نرم‌افزار انجام شد و دمای ذوب بهینه آزمایشگاهی در شرایط مشابه عملیاتی $80/13^{\circ}\text{C}$ حاصل شد که با خطای ۰/۳۴٪، پیداست تطابق خوبی میان اطلاعات آزمایشگاهی و مدل آماری وجود دارد. در این شرایط، میزان بازیافت و خلوص نفتالین به ترتیب ۹۷/۳۶٪ و ۹۹/۴۲٪ به دست آمدند که بیانگر نتایج بهتری نسبت به گزارشات پیشین است [۱۳-۱۵]. برای مقایسه فرآیند استخراج با تقطیر، آزمایش‌ها در برج تقطیر خلاً نیز انجام شد. میزان بازیافت و خلوص نفتالین در برج تقطیر با دمای 200°C



شکل ۴ شرایط عملیاتی بهینه براساس تابع مطلوبیت

نتیجه گیری

به دست آمده به صورت تئوری، یک آزمایش اضافی تحت شرایط بهینه با درجه مطلوبیت ۱ انجام شد و دمای ذوب تجربی $80/13^{\circ}\text{C}$ در کنار دمای $79/86^{\circ}\text{C}$ پیشنهادی مدل ریاضی قرار گرفت. بازدهی بازیافت و خلوص نفتالین در مرحله اول (بلورینگی) به ترتیب $96/73\%$ و $73/71\%$ و در مرحله دوم (استخراج با حلال) به ترتیب $97/36\%$ و $99/42\%$ ($80/13^{\circ}\text{C}$) به دست آمدند. در حالی که با استفاده از تقطیر اتمسفری در مرحله اول (دمای 225°C و فشار ۱ atm) بازدهی بازیافت و خلوص نفتالین به ترتیب $38/58\%$ و $58/55\%$ و با استفاده از تقطیر خلأ در مرحله دوم (دمای 200°C و فشار ۰/۲۱ atm) بازدهی بازیافت و خلوص نفتالین به ترتیب $96/18\%$ و $98/15\%$ ($79/06^{\circ}\text{C}$) حاصل شدند. بنابراین، مشخص شد که نفتالین با خلوص بالا را می توان از نفت سوخت حاصل از کراکینگ به عنوان بهترین ماده اولیه با روش ترکیبی تبلور و استخراج با حلال مناسب تولید کرد.

تشکر و قدردانی

از مدیریت پژوهش و فناوری (R&T) شرکت پتروشیمی شازند به اعتبار همکاری در انجام این پژوهش سپاس گزاریم.

با پیشرفت های صورت گرفته در فرآیند دی آلکیلاسیون به ویژه برای تولید انیدریک فتالئیک تقاضا برای نفتالین به عنوان ماده اولیه افزایش یافته است. از طرفی، حصول به خلوص بالای نفتالین بر پایه قطران زغال سنگ مستلزم هزینه زیاد و مشکلات زیست محیطی است که تولید نفتالین از پالایش جریان های نفتی را توجیه پذیر می کند. در این بین، نفت سوخت حاصل از کراکینگ که از برش های سنگین صنایع پتروشیمی است منبع مناسبی برای تولید نفتالین است. در این تحقیق، جداسازی و تخلیص نفتالین از نفت سوخت حاصل از کراکینگ توسط بلورینگی و استخراج مایع-مایع مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ارزیابی تأثیر پارامترهای مستقل و برهم کنش آنها همچون دمای استخراج، دانسیته مخلوط متانول-فنول به عنوان حلال و نسبت حجم حلال به حجم سوخت بر روی دمای ذوب از روش سطح-پاسخ استفاده شد. مشاهده شد که با کاهش دمای استخراج، دمای ذوب افزایش می یابد، در حالی که افزایش مقدار فنول در حلال و افزایش حجم حلال مصرفی تا نقطه بهینه موجب بهبود در عملکرد فرآیند استخراج خواهند شد. به علاوه، برای تأیید و اعتبارسنجی نتایج

مراجع

- [1]. Bohnet M, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 7th ed., Wiley-Vch., 2003.
- [2]. Matar S, Hatch L F (2001) Chemistry of petrochemical processes, 2nd ed., Elsevier.
- [3]. Schobert H H, Song C (2002) Chemicals and materials from coal in the 21st century, Fuel, 81, 1, 15-32.
- [4]. Speight J G (2015) Handbook of petroleum product analysis, 2nd ed., John Wiley and Sons.
- [5]. Wittcoff H A, Reuben B G, Plotkin J S (2012) Industrial organic chemicals, 3rd ed., John Wiley and Sons.
- [6]. Hill M, (2012) McGraw-Hill encyclopedia of science and technology, 11th ed., McGraw-Hill Professional.
- [7]. Tomaszewski R (2018) A comparative study of citations to chemical encyclopedias in scholarly articles: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology and Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Scientometrics, 117, 1: 175-89.
- [8]. Mignard S, Drouglazet G, Kasztelan S, Cosyns J, Bloch M, Genin R (2001) Process for purifying naphthalene by selective hydrotreatment followed by separation, U.S. Patent: 6217750B1.
- [9]. Shan G, Liu H, Xing J, Zhang G, Wang K (2004) Separation of polycyclic aromatic compounds from model gasoline by magnetic alumina sorbent based on π -complexation, Industrial and engineering chemistry research, 43, 3: 758-761.
- [10]. Azpiroz G, Blanco C G, Banciella C (2008) The use of solvents for purifying industrial naphthalene from coal tar distilled oils, Fuel Processing Technology, 89, 2: 111-117.

- [11]. Kim K J, Kim J W, Chae J S, Ryu S K (2003) Purification of naphthalene from coal tar distillate by solution and melt crystallizations, *Separation Science and Technology*, 38, 11: 2407-2424.
- [12]. Mayani V J, Mayani S V, Lee Y, Park S K (2011) A non-chromatographic method for the separation of highly pure naphthalene crystals from pyrolysis fuel oil, *Separation and Purification Technology* 80, 1: 90-95.
- [13]. Bendebane F, Bouziane L, Ismail F (2010) Extraction of naphthalene, Optimization and application to an industrial rejected fuel oil, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 2: 314-320.
- [14]. Bendebane F, Bouziane L, Ismail F (2013) Liquid-liquid extraction of naphthalene. Application of a mixture design and optimization, *Energy Procedia*, 36: 1241-1248.
- [15]. Bendebane F, Ismail F, Bouziane L (2014) Extraction of naphthalene from an organic phase with the mixture DMSO-methanol-phenol in batch mode: application of a composite centered design (CCD), *Energy Procedia*, 50: 642-651.
- [16]. Pavia D L, Lampman G M, Kriz G S, Engel R G (2005) Introduction to organic laboratory techniques: a small-scale approach, 2nd ed., Cengage Learning.
- [17]. Rydberg J (2004) Solvent extraction principles and practice, revised and expanded, 2nd ed., CRC Press.
- [18]. Anderson M J, Whitcomb P J (2016) DOE simplified: practical tools for effective experimentation, 3rd ed., CRC press.
- [19]. Beielstein T B, Chiarandini M, Paquete L, Preuss M (2010) Experimental methods for the analysis of optimization algorithms, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [20]. Montgomery D C, Design and Analysis of Experiments, John Wiley and Sons, 2001.
- [21]. Myers R H, Montgomery D C, Anderson C M (2016) Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, 3rd ed., John Wiley and Sons.
- [22]. Carley K M, Kamneva NY, Reminga J (2004) Response surface methodology: CASOS technical report, Center for computational analysis of social and organizational systems, Carnegie Mellon University: Pittsburgh, PA, USA.
- [23]. Pandu R G (2016) Multi-objective optimization: techniques and applications in chemical engineering, Har/Cdr ed., World Scientific.
- [24]. Bendebane F, Halaimia F, Bahloul L, Bouziane L, Ismail F (2016) Extraction of naphthalene in dynamic mode, application of Box-Behnken design, *Application of Box-Behnken Design*, 35, 4: 23-29.
- [25]. Bendebane F, Mohammedi D, Boukhari A, Ismail F (2016) Modeling and optimization of naphthalene extraction from fuel oil, application of a mixture design, *ChemXpress*, 9, 2: 148-155.



Optimization of Naphthalene Extraction from Cracked Fuel Oil (CFO) in Shazand Petrochemical Complex

Alireza Fazlali*, Vahab Ghalekhondabi and Zeynab Asadi

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

a-fazlali@araku.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.4127.2873

Received: April/02/2020

Accepted: October/27/2020

Introduction

There is a great deal of interest in cracked fuel oil (CFO) that is generated from naphtha cracking centers as it is rich in naphthalene. Naphthalene and its derivatives are common constituents of numerous biologically significant natural products, dyes, and pharmaceuticals. Recovery of naphthalene from readily available and inexpensive CFO is commercially very attractive though not straight forward [1]. The most commonly used techniques for producing naphthalene are the distillation of the middle fraction of the coal tar and catalytic hydrogenation. However, these processes are not successful in producing highly purified naphthalene due to impurity with similar boiling points to naphthalene [2]. Several approaches have already been presented for eliminating the impurities of industrial naphthalene. To produce high purity naphthalene, the process of direct hydrodealkylation of heavy oils, the melting and solution crystallization, the extraction with solvents and the centrifugation in combination with sweating and washing have been studied [3].

In the petrochemical industry, the use of selective solvents in liquid-liquid extraction doesn't date a very long time. To eliminate some unwanted constituents in oils to improve their characteristics, selective solvents were used [4]. Among them, methanol could be used to purify industrial naphthalene to obtain excellent properties of crystallized naphthalene. To achieve a more efficient extraction, methanol must be used in the presence of another solvent in which it will be more soluble. The solubility of methanol in the fuel oil

decreases, and naphthalene goes into the new solution more easily [5]. To study the effects of factors on the extraction process and the interrelationships between different operating parameters when they exist, the use of the design of experiments (DoE) is very appropriate. The DoE can provide the best tests that accompany scientific researches and industrial studies. They apply to many disciplines and in all industries because a maximum of information can be obtained with a minimum of experiences [6].

The objectives of this work are to improve the purity and extraction yield of naphthalene from CFO by crystallization and solvent extraction and to compare these two methods with the distillation process. Therefore, compared to usual solvents, the mixture of methanol-phenol has been selected as an extractant for its better efficiency. Indeed, a Box-Behnken design (BBD) was applied to determine an optimal temperature of extraction, the composition of the solvent mixture and the volume ratio of extractant/fuel.

Experimental Procedure

The cracked fuel oil (CFO) was obtained from Olefin Unit (Shazand Petrochemical Company, Arak, Iran). The CFO (13-31% naphthalene) characteristics are given in Table 1. Other chemicals such as methanol (99.9%) and phenol ($\geq 99.0\%$) were provided from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany).

Table 1 Specifications of crack fuel oil (CFO)

Property	Value	Property	Value
Flash point (°C)	65-93	Ash (ppm)	10-20
Viscosity (cst)	15-30	Na (ppm)	0-20
Specific gravity	1-1.2	K (ppm)	0-2
Carbon (wt%)	13-17	S (wt%)	0.5-0.8

The gas chromatography (GC, HP5890, Hewlett Packard, US) analysis and the Micro method were performed for measurement of the naphthalene concentration and melting point, respectively.

In the crystallization step, 100 g of the feed containing 30 g of naphthalene is cooled from 75 °C to 25 °C, then in the equilibrium condition, the solid phase is precipitated and the liquid phase is separated by overflow. In the liquid-liquid extraction step, 20 mL of the sample (crystallization product) was added slowly to 40 mL of solvent with different ratios of methanol and phenol. Over a short time and reaching equilibrium, two liquid and solid phases are formed with a common boundary layer that is separated by overflow due to differences in density. **Figure 1** represents the schematic diagram of crystallization and solvent extraction of naphthalene.

Design-Expert software (version 12.0.3.0, Stat-Ease Inc., USA) was applied for modelling and optimization. The parameters (independent variables) used in this study were the temperature of extraction (A) (15-25 °C), phenol/methanol volume ratio (B) (0.5-1.5) and solvent/feed volume ratio (C) (1-2). The melting temperature (T) was considered as the dependent factor (response). Pressure and agitation speed were fixed to reduce the number of variables and simplify the experimental design. The BBD was applied in this work for statistical calculations and the selected independent variables were converted into the dimensionless codified data.

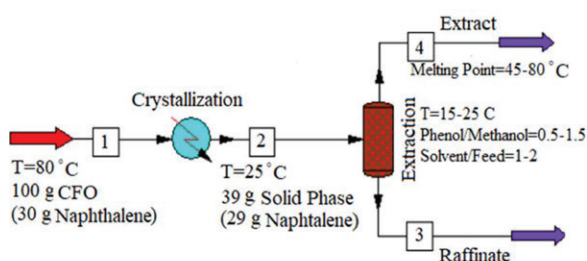


Fig. 1 Schematic of the experimental procedure.

Results and Discussion

In the crystallization stage, the cooling temperature was considered as the most important factor. By decreasing the temperature, the amount of residual solid increases sharply and almost all naphthalene enters the solid phase at the lowest temperature. Therefore, the percentage of naphthalene in solid products and the rate of naphthalene recovery will increase. At optimum cooling temperature (25 °C), the

amount of solid phase, purity, and yield of naphthalene recycling were obtained 39.37 g, 73.71%, and 96.73%, respectively.

The following equation presents the BBD model for the temperature of melting extracted from the software: $Y = + 65.60 - 10.13 A + 3.94 B + 4.06 C + 3.35 AB - 0.45 AC - 0.23 BC + 3.16 A^2 - 4.46 B^2 - 3.86 C^2$ (1) The above equation indicates that all three independent variables and interaction between the extraction temperature and the ratio of phenol to methanol were significant and had important effects on the melting temperature during the solvent extraction process.

Table 2 shows the analysis of variance (ANOVA) data obtained from the DoE for solvent extraction processes. According to **Table 2**, R², R² adjusted (Adj), and R² predicted (Pred) is close to one and the R²-Pred of 0.9827 is in reasonable agreement with the R²-Adj of 0.9970. High amounts of correlation coefficients indicate that the regression model data are properly fitted to the experimental ones. The adequate precision (AP) more than four is desirable and the signal to noise ratio of 75.638 indicates an adequate signal and this model can be used to navigate the design space. The coefficient of variance percentage (CV%) represents the error between experimental and predicted data. It cannot be more than 10% for a proper model (0.84%). The predicted residual sum of squares (PRESS) indicates the difference between the predicted and experimental data. The low PRESS normally is good for a proper model. The Lack of Fit of 1.40 implies it's not significant relative to the pure error. The model F-value of 514.54 implies that most of the variation in the response could be explained by the regression model. There is only a 0.01% chance that a "Model F-value" this large could occur due to noise. The p-value (Prob > F) was less than 0.05 (<0.0001) shows the significance of the model terms, as well. Finally, **Table 2** demonstrates that the response surface quadratic model for our parameters was significant.

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

Variable	Value	Variable	Value
Std. Dev.	0.53	R ²	0.9989
Mean	62.85	R ² -Adj	0.9970
C.V.%	0.84	R ² -Pred	0.9827
PRESS	22.36	AP	75.638
Lack of Fit	1.40	Pure Error	0.000
F-value	514.54	P-value	<0.0001

The three-dimensional plots of regression models were used for the graphical explanation of the interaction and to visualize the effects of the experimental independent variables on the melting temperature. The corresponding response surface plots obtained from the quadratic equation was illustrated in **Figure 2**.

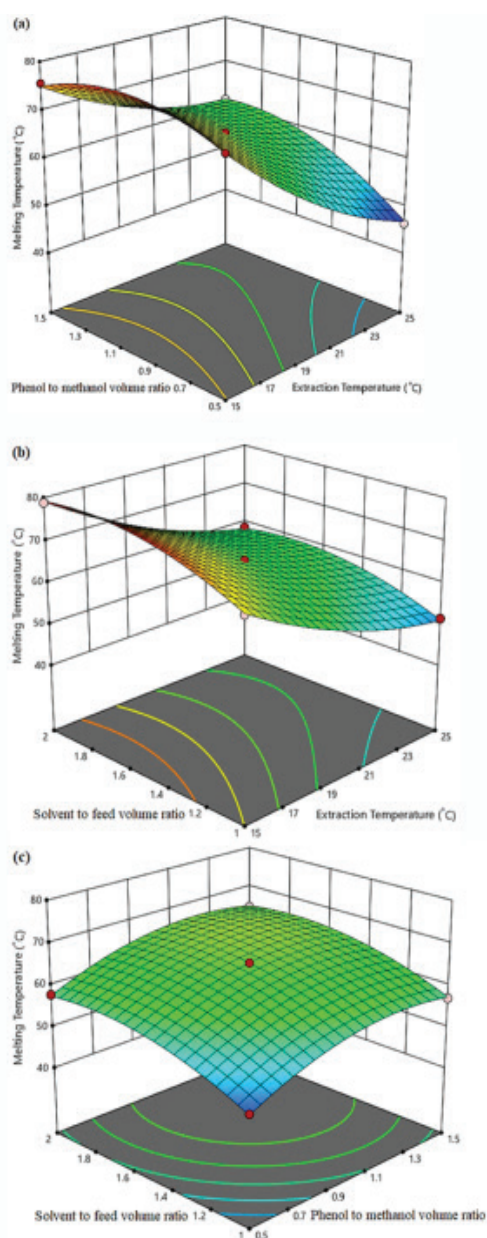


Fig. 2 Three-dimensional surface of melting temperature as a function of (a) A & B; (b) A & C; and (c) B & C.

As can be seen, the melting temperature increased with the decrease of the extraction temperature, whereas increasing the amount of phenol in extractant and volume of solvent up to optimum point caused higher performance of extraction. The three-dimensional plots indicate a strong interaction between extraction temperature and phenol/methanol volume ratio, while the interaction between other factors is weak.

Numerical optimization was used to determine the optimum parameters for the maximum value of the melting temperature. All variables were targeted in the operating ranges and justified in the software. The statistically optimized melting temperature was obtained at an extraction temperature of 15.08 °C,

phenol/methanol of 1.01 and solvent/feed of 1.72. Also, to confirm and validate the results obtained theoretically, a check for an additional experiment under optimal conditions (desirability = 1) was performed and the melting temperature obtained experimentally was 80.13°C compared to 79.86 °C that was given by the mathematical model (Error=0.34%).

Conclusion

In this investigation, the separation and purification of naphthalene from CFO by crystallizations and liquid-liquid extraction were studied. RSM was applied to assess individual and interactive effects of the three independent parameters such as the temperature of extraction, the phenol to methanol volume ratio and the volume ratio of the solvent mixture to the phase fuel on the temperature of melting. The recycling yield and purity of the naphthalene in the first stage (crystallization) were 96.73% and 73.71% and in the second stage (solvent extraction) were 97.36% and 99.42% (80.13 °C), respectively. While 38.58% and 58.55% yield and purity of the naphthalene were respectively obtained using the atmospheric distillation in the first stage (T=225 °C & P=1 atm). Using vacuum distillation in the second stage (T=200 °C & P=0.21 atm), the yield and purity of the naphthalene were found to be 96.18% and 98.15% (79.06 °C), respectively. Thus, it was revealed that high purity naphthalene can be produced from CFO as the best raw material by combined crystallization and solvent extraction.

References

1. Mayani V J, Mayani S V, Lee Y, Park S K (2011) A non-chromatographic method for the separation of highly pure naphthalene crystals from pyrolysis fuel oil, *Sep. Purif. Technol.*, 80: 1, 90-95.
2. Kim K J, Kim J W, Chae J S, Ryu S K (2003) Purification of Naphthalene from Coal Tar Distillate by Solution and Melt Crystallization, *Sep. Sci. Technol.*, 38: 11, 2407-2424.
3. Azzíroz M D G, Blanco C G, Banciella M D C (2008) The use of solvents for purifying industrial naphthalene from coal tar distilled oils, *Fuel. Process. Technol.*, 89: 2, 111-117.
4. Bendebane F, Bouziane L, Ismail F (2010) Extraction of naphthalene. Optimization and application to an industrial rejected fuel oil, *J. Ind. Eng. Chem.*, 16: 2, 314-320.
5. Bendebane F, Bouziane L, Ismail F (2014) Extraction of naphthalene from an organic phase with the mixture DMSO-methanol-phenol in batch mode. Application of a composite centered design (CCD), *Energy Procedia.*, 50: 5, 642-651.
6. Bendebane F, Halaimia F, Bahloul L, Bouziane L, Ismail F (2016) Extraction of naphthalene in dynamic mode application of Box-Behnken design, *Poll. Res.*, 35: 4, 23-29.