

## بررسی تجربی اثر نوع حلال بر راندمان استخراج آسفالتین

### از باقیمانده های سنگین پالایشگاهی

ترانه جعفری بهبهانی

پژوهشکده پالایش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت

#### چکیده

قوانین زیست محیطی و بحران انرژی در سالهای دهه ۱۹۷۰، کشورهای تولید کننده فرآورده های نفتی را به بهبود کیفیت باقیمانده های سنگین پالایشگاهی ملزم ساخت. ایران نیز با توجه به حجم زیاد باقیمانده های سنگین، واحدهای بهبود کیفیت این فرآورده ها را توسعه داد. از فرایندهای رایج بهبود کیفیت، فرایندهای کاتالیستی هستند اما به دلیل وجود آسفالتین، فلزات سنگین، گوگرد و نیتروژن، لازم است که میزان این ترکیبات به حد قابل قبولی کاهش یابد. یکی از فرایندهای حذف آسفالتین، فرایند استخراج با حلال های مایع است. در این تحقیق، ضمن اشاره به فرایندهای مختلف بهبود کیفیت، استخراج آسفالتین از باقیمانده های برج تقطیر در خلاء پالایشگاه های اراک و تهران با حلال های مایع از جمله پنتان، هپتان و حلال (Light straight Run LSRG (Gasoline)، مورد ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور حلال های مایع فوق الذکر در فرایند استخراج آسفالتین در مقیاس آزمایشگاهی و پیلوتی به کار گرفته شده است. نتایج حاکی از آن است که پنتان و هپتان در مقایسه با پروپان از نظر بازده تولید روغن عاری از آسفالتین، حلال های مناسبی هستند. لذا DAO (De Asphalted Oil) به دست آمده از حلال های پنتان و هپتان از نظر کمی مطلوب تر هستند.

در این تحقیق، ضمن اشاره به فرایندهای

## Study and Comparison of Solvent Type Effect on Refiner Vacuum Bottom Deasphalting

T. Jafari Behbahani

Research Institute of Petroleum Industry

P.O.Box: 18745-4163, Tehran, Iran

#### ABSTRACT

In the 1970 S, regulations in some countries forced users of heavy residue to limit pollutant emissions at industrial sites, also forced producers to Up grade their heavy products for export and domestic use.

For this reason Iran as a producer, exporter and consumer has to develop new upgrading processes.

The most common processes for upgrading heavy oil are catalytic processes, but existence of heavy metals, asphaltene, sulfur and nitrogen compounds in heavy oil possess several serious problems in the process. Hence at first, the unwanted materials must lower to the acceptable limit

in the feed.

Of all the techniques conceived and tested to separate asphaltene from oily feed, only one has been developed industrially, deasphalting by light solvent. In this study, deasphalting of vacuum bottom of Tehran and Arak refineries were evaluated using light alkane solvents such as n-pentane, n-heptane and LSRG (Light straight Run Gasoline). Results show that pentane and heptane are good solvents for asphaltene separation in Deasphalted oil yield compared to propane.

Hence DAO produced by n-C5 and n-C7 is much better in quality.

## مقدمه

از سالهای دهه ۱۹۷۰ آلودگی ناشی از مصرف سوخت های سنگین که منجر به انتشار اکسیدهای گوگرد، اکسیدهای نیتروژن و ذرات معلق می شد، مورد توجه قرار گرفت و همین امر سبب کاهش تقاضای باقیمانده های سنگین نفتی و تلاش برای بهبود کیفیت و تبدیل این فرآورده ها به محصولات سبک تر شد. امر ایجاد و توسعه واحدهای تصفیه کاتالیستی در حضور هیدروژن برای گوگرد زدایی و حذف ترکیبات نیتروژنه از باقیمانده های سنگین در نتیجه همین موضوع است.

بحران نفت در سال ۱۹۷۸، بسیاری از کشورها را به سمت ایجاد منابع جدید انرژی و استفاده بهینه از منابع موجود مثل گاز طبیعی، زغال سنگ و به خصوص نفت کوره سوق داد که کیفیت دو سوخت اخیر از نظر زیست محیطی نیز باید قابل قبول باشد.

یکی از فرایندهایی که برای بهبود کیفیت باقیمانده های نفتی (مثل ته مانده برج تقطیر در خلاء) به کار می رود، فرایند آسفالتین زدایی با حلال های پارافینی است. محصول این فرایند، خوراک واحدهای روغن سازی و کاتالیستی با حضور هیدروژن یا بدون آن می باشد.

در حال حاضر، کشور ما ایران نیز با توجه به حجم قابل توجه باقیمانده های سنگین پالایشگاهی، به خصوص ته مانده برج تقطیر در خلاء، و لزوم استفاده بهینه از آنها با تبدیل به فرآورده های سبک تر، فرایندهای مختلف بهبود کیفیت را مورد استفاده قرار می دهد. در این تحقیق آسفالتین زدایی از باقیمانده برج تقطیر خلاء پالایشگاه های تهران و اراک با استفاده از حلال های پنتان، هپتان و L.S.R.G. مورد ارزیابی قرار گرفته است. آسفالتین زدایی با پروپان، فرایندی کاملاً شناخته شده، در تولید روغن های روان ساز می باشد که اولین واحد صنعتی آن در سال ۱۹۳۴ ساخته شد [۱]. در سالهای اخیر، بوتان، مخلوط بوتان و پروپان، پنتان و حتی هگزان برای تولید خوراک کراکینگ کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته است [۲]. در این ارتباط، تحقیقات زیادی در مورد تاثیر عوامل

مختلف عملیاتی بر روی کیفیت و مقدار محصول تولیدی به عمل آمده است [۲ و ۳ و ۴ و ۵].

فرایند آسفالتین زدایی با حلال مایع، در وهله اول نیاز به بررسی های آزمایشگاهی و تحقیقاتی برای تعیین حلال مناسب دارد و میزان بهبود کیفیت خوراک مورد استفاده طی پروژه ای در پژوهشگاه صنعت نفت بررسی شد که نتایج آن در این مقاله ارایه می شود.

## فرایندهای بهبود کیفیت باقیمانده سنگین نفتی

باقیمانده های سنگین حاصل از تقطیر نفت خام بیشتر از سه قسمت روغن، رزین و آسفالتین تشکیل می شود. بخش روغنی در پروپان مایع حل می شود، رزین ها (شامل رزین های سخت و نرم) در پروپان حل نشده ولی در پنتان حل می شوند و آسفالتین ها در تولوئن محلول و در هپتان نرمال نامحلول هستند (نسبت حلال به خوراک ۴ به ۱) [۶].

فرایندهای مختلفی برای بهبود کیفیت فرآورده های سنگین حاصل از نفت خام وجود دارد که در همه آنها هدف، بهبود نسبت هیدروژن به کربن می باشد. در بین تمام روش های مورد استفاده برای جدا سازی آسفالتین ها و رزین ها از خوراک های سنگین نفتی، فقط یکی از آنها در مقیاس صنعتی توسعه یافته است و آن آسفالت زدایی با یک حلال سبک (هیدروکربنی یا الکلی) می باشد. سایر روش ها مثل تقطیر در خلاء بسیار بالا، جذب اختصاصی روی جاذب های جامد، روشهای بیولوژیکی و استفاده از اشعه گاما، هنوز در مراحل تحقیقاتی باقی مانده اند [۲].

در صورتی که از ته مانده برج تقطیر در خلاء، به عنوان خوراک واحدهای کاتالیستی استفاده شود، وجود ترکیبات آسفالتینی، رزینی، گوگردی، نیتروژنی و فلزات سنگین موجب ایجاد مشکلاتی نظیر غیر فعال شدن کاتالیست در اثر ترکیبات گوگردی و نیتروژنی، رسوب کک بر روی سطح

شاخص گرانروی افزایش می یابد.

اگر میزان روغن استحصالی ثابت باشد، با افزایش نسبت حلال و درجه حرارت، گراویته API و شاخص گرانروی افزایش و گرانروی، کربن باقیمانده، فلزات، گوگرد و نیتروژن آن کاهش می یابد.

### تأثیر نوع حلال و ترکیب آن

به طور کلی هر چه حلال سبک تر باشد میزان آسفالتین و رزین جدا شده افزایش می یابد [۲]. بر اساس نوع کاربرد محصول آسفالتین زدایی شده، انتظار می رود، با ترکیب حلال های مختلف بتوان به جدا سازی دلخواه، برای تولید محصول مورد نظر دست یافت.

روغن حاصل از استخراج با حلال سبکی مثل پروپان، خوراک مناسبی برای واحدهای روغن سازی و روغن حاصله از استخراج با حلال سنگین (مثل بوتان، پنتان و یا هپتان) خوراک مناسبی برای واحدهای هیدروکراکینگ و کراکینگ کاتالیستی خواهد بود.

### روش تحقیق

از دستگاه مخلوط کننده - جدا کننده<sup>۱</sup> برای آسفالتین زدایی خوراک های مورد نظر با حلال های مختلف استفاده شده است. عمل استخراج در این دستگاه در سه مرحله صورت می پذیرد و ظرفیت هر مرحله ده لیتر است. ابتدا خوراک و حلال به نسبت مورد نظر در مخلوط کننده به مدت یک ساعت کاملاً مخلوط شده و سپس وارد جدا کننده می شود. در جدا کننده پس

از گذشت یک ساعت، دو فاز روغن - حلال و حلال - آسفالتین به وجود می آیند که با دکانته کردن از هم جدا می شوند. سپس حلال هر دو فاز جدا شده و روغن حاصل DAO مجدداً با حلال تازه ای مورد استخراج قرار می گیرد. این عمل تا سه مرتبه تکرار می شود و آزمایش نهایی روی

کاتالیست و رسوب فلزات سنگین بر روی کاتالیست و غیر فعال شدن آن خواهد شد. جدا سازی آسفالتین ها و رزین هایی که حاوی ترکیبات گوگردی و نیتروژنی هستند یکی از راههای کاهش مشکلات واحدهای کاتالیستی است که در عمل با سنجش عوامل زیر، کیفیت باقیمانده های سنگین و محصولات را تعیین می کنند:

میزان آسفالتین

میزان رزین

میزان فلزات (V, Ni)

میزان گوگرد و نیتروژن

کربن باقیمانده

در فلودیاگرام ۱، فرایندهای مختلف بهبود کیفیت باقیمانده های سنگین نشان داده شده است. آنچه در این مقاله مدنظر است فرایند آسفالتین زدایی با حلال مایع می باشد.

### فرایند استخراج با حلال

زمانی که باقیمانده های سنگین، تحت فرایند استخراج با حلال قرار می گیرد برخی خواص آن در جهت مطلوب کاهش و برخی دیگر افزایش می یابد که میزان کاهش یا افزایش بستگی به شرایط استخراج خواهد داشت. خلاصه نتایج تحقیقاتی که بر روی عوامل موثر بر استخراج انجام شده است به شرح زیر است:

### اثر نسبت حلال به خوراک

در دمای ثابت با افزایش نسبت حلال به خوراک، میزان روغن استخراج شده (Yield)، گرانروی روغن، میزان کربن باقیمانده، فلزات، گوگرد و نیتروژن روغن استحصالی افزایش می یابد و در عوض شاخص گرانروی و دانسیته API کاهش می یابد، در صورتی که نسبت حلال به خوراک ثابت باشد، با افزایش دما، میزان روغن استخراج شده، گرانروی، کربن باقیمانده، فلزات، گوگرد و نیتروژن کاهش و دانسیته API و



### فلودیاگرام ۱- دسته بندی فرایندهای مختلف بهبود کیفیت باقیمانده های سنگین نفتی

**خوراک** روغن به دست آمده از مرحله سوم انجام می گیرد نسبت حلال به خوراک آن ۱:۱۵ می باشد. آنگاه روغن حاصله، وارد مرحله تهیه رزین می شود و با استفاده از روش تقطیر در خلاء، رزین از روغن جدا می شود. روش مورد استفاده برای جدا سازی رزین ASTM D-1160 بوده است [۷].

مشخصات ته مانده های برج خلاء پالایشگاه های تهران و اراک که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱- مشخصات ته مانده برج های تقطیر در خلاء پالایشگاههای تهران و اراک

مشخصات	پالایشگاه تهران	پالایشگاه اراک	روش استاندارد
گراویته در $15/56^{\circ}\text{C}$	۱/۰۰	۱/۰۰	ASTM-D4052 [۸]
کربن باقیمانده (wt%)	۱۸	۲۰	ASTM-D189 [۹]
ویسکوزیته در $100^{\circ}\text{C}$ (cSt)	۳۵۲	۳۶۰	ASTM-D445 [۱۰]
آسفالتین (wt%)	۶/۳	۶/۰	IP-143 [۱۱]
گوگرد (wt%)	۴/۱	۴/۳	ASTM-D2622 [۱۲]
نیکل (ppm)	۲۰	۱۹	UOP 800 [۱۳]
وانادیم (ppm)	۶۰	۶۳	UOP 800
نیترژن (ppm)	۲۸۷۰	۲۹۰۰	ASTM-D3228 [۱۴]

### حلال

از سالها پیش پروپان، حلال مناسبی برای آسفالتین زدایی در واحدهای روغن سازی بوده و تحقیقات زیادی در مورد آن انجام شده است. فرایند استخراج با حلال پروپان برای واحدهای روغن سازی مناسب است. با توجه به نیاز کشور به تبدیل باقیمانده های سنگین به فرآورده های سبک، هدف این تحقیق بررسی فرایند آسفالتین زدایی در جهتی که خوراک مناسبی برای واحدهای کاتالیستی تهیه شود متمرکز بوده و از حلال های مایع مثل پنتان، هپتان و همچنین LSRG برای آسفالتین زدایی استفاده شده است. از مزایای این حلال ها (نسبت به پروپان) بالا بودن میزان روغن استحصالی از خوراک که همان خوراک واحدهای تبدیل کاتالیستی و ساده تر بودن فرایند استفاده از آنها می باشد.

### نتایج

نتایج آزمایش های انجام شده بر روی محصول روغن به دست آمده با استفاده از پنتان و هپتان و LSRG بر روی باقیمانده برج های تقطیر در خلاء پالایشگاه تهران و اراک، و همچنین

روش استاندارد مورد استفاده در جداول ۲ و ۳ ارایه شده است.

### بحث و نتیجه گیری

۱- راندمان تولید محصول روغن در فرایند آسفالتین زدایی توسط حلال های مایع، بیشتر از حلال های گازی است. راندمان متوسط تولید DAO توسط سه حلال پنتان، هپتان و LSRG برای هر دو خوراک (ته مانده برج تقطیر در خلاء پالایشگاه های تهران و اراک) مورد استفاده در حدود ۸۴ درصد است. در حالی که راندمان تولید DAO در مورد حلال پروپان ۴۷ درصد است.

اگر چه میزان روغن استحصالی در فرایند آسفالتین زدایی توسط حلال های مایع، بسیار بیشتر از پروپان است ولی کیفیت روغن حاصله در استخراج با پروپان چنانچه در جداول مشخص است، بهتر است. علت بالا بودن میزان روغن حاصل در فرایند اول، حل مواد رزینی توسط حلال های مایع به فاز روغنی است که در مورد پروپان این اتفاق نمی افتد.



جدول ۲- مشخصات محصول روغن به دست آمده از ته مانده برج تقطیر در خلاء پالایشگاه تهران

روش استاندارد	حلال				مشخصات
	LSRG	هپتان	پنتان	پروپان	
-	۸۴	۸۵	۸۲	۴۷	میزان روغن حاصله
ASTM-D4052	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۵	۰/۹۳	گراویده در °C ۱۵/۵۶
ASTM-D189	۷/۲	۷/۳	۶/۲	۱/۷	کربن باقیمانده (wt%)
ASTM-D445	۱۱۲	۱۱۵	۱۰۳	۳۵	ویسکوزیته در °C ۱۰۰ (cSt)
IP-143	۱	۰/۰۵>	۰/۰۵>	۰/۰۵>	آسفالتین (wt%)
ASTM-D2622	۳/۷	۳/۷	۳/۷	۲/۵	گوگرد (wt%)
UOP 800	۹	۹	۸	۱	نیکل (ppm)
UOP 800	۱۵/۸	۱۵/۵	۱۵	۱/۶	وانادیم (ppm)
ASTM-D3228	۲۱۶۰	۲۱۸۰	۲۲۰۰	۱۱۰۰	نیترژن (ppm)

جدول ۳- مشخصات روغن به دست آمده از ته مانده برج تقطیر در خلاء پالایشگاه اراک

روش استاندارد	حلال				مشخصات
	LSRG	هپتان	پنتان	پروپان	
-	۸۵	۸۷	۸۱	۴۷	میزان روغن حاصله (wt%)
ASTM-D4052	۰/۹۷	۰/۹۶	۰/۹۴	۰/۹۳	گراویده در °C ۱۵/۵۶
ASTM-D189	۷/۳	۷	۵/۸	۱/۷	کربن باقیمانده (wt%)
ASTM-D445	۱۱۴	۱۱۲	۱۰۲	۳۵	ویسکوزیته در °C ۱۰۰ (cSt)
IP-143	۱/۵	۰/۰۵>	۰/۰۵>	۰/۰۵>	آسفالتین (wt%)
ASTM-D2622	۳/۵	۳	۳	۲/۵	گوگرد (wt%)
UOP 800	۱۰	۱۰	۷	۱	نیکل (ppm)
UOP 800	۱۶	۱۶	۱۵	۱/۶	وانادیم (ppm)
ASTM-D3228	۲۲۰	۲۱۰۰	۲۲۰۰	۱۱۰۰	نیترژن (ppm)

فرایندهای FCCU، هیدروکراکینگ و روغن حاصل از فرایند آسفالتین زدایی با حلال های مایع مناسب تر است زیرا در این فرایندها هر چند مقدار کربن باقی مانده زیاد است، اما میزان تولید روغن بیشتر است که مد نظر ماست.

۲- همانگونه که در جداول ۲ و ۳ مشاهده می شود، میزان کربن باقیمانده در محصولی که توسط حلال گازی انجام می شود، بسیار کمتر از کربن باقیمانده در محصول تولیدی توسط حلال مایع است. با توجه به موارد فوق، می توان نتیجه گرفت که در

دهنده تمرکز ترکیبات نیتروژنی در ترکیبات رزینی و آسفالتینی می باشد.

۸- کیفیت DAO حاصله با افزایش تعداد کربن حلال مورد استفاده، کاهش یافته است ولی به طور کلی برای استفاده این محصولات به عنوان خوراک واحدهای کاتالیستی و کراکینگ در حضور هیدروژن، نیاز به عملیات پیش تصفیه با هیدروژن وجود خواهد داشت تا مشخصات خوراک مثل میزان کربن باقیمانده، نیتروژن، گوگرد به مقدار مورد نظر کاهش یابد.

۹- در صورت لزوم می توان با ترکیب حلال های سبک تر (مثل بوتان یا پنتان) با حلال های سنگین (مثل هپتان و LSRG) به یک حلال با قدرت جدا سازی دلخواه دست یافت.

۱۰- کمیت بالا و کیفیت قابل قبول DAO تولید شده با حلال های مایع، فرایندهای استخراج با حلال های مایع را برای تولید خوراک واحدهای کاتالیستی ایده آل می سازد. البته در این شرایط چنانچه ذکر شد وجود واحد پیش تصفیه با هیدروژن ضروری است.

۱۱- نتایج آزمایش های حاصل در این تحقیق، بیانگر این مطلب است که استفاده از حلال های مایع، برای تولید خوراک واحدهای F.C.C. و کک سازی موجب افزایش راندمان تولید محصول خواهد شد. لذا انجام آزمایش در مقیاس نیمه صنعتی پیشنهاد شد و بدین منظور واحد نیمه صنعتی آسفالتین زدایی با استفاده از حلال های مایع، در پژوهشگاه صنعت نفت طراحی، ساخته و نصب شد. برای عملیات استخراج در این واحد نیمه صنعتی از سیستم Static - Mixer بهره گرفته شده است. ظرفیت این واحد نیمه صنعتی Lit/Batch ۸۰۰ از خوراک سنگین می باشد.

۳- در فرایندهای روغن سازی، محصول روغن حاصل از آسفالتین زدایی با حلال گازی، خوراک مناسب تری است زیرا حلال گازی توانایی بهتری برای استخراج پارافین ها به صورت منحصربه فرد را دارد و رزین ها را در فاز آسفالتین باقی می گذارد.

۴- با استفاده از فرایندهای استخراج با حلال مایع، می توان رزین ها را نیز از باقیمانده های سنگین جدا کرد. بدین منظور ابتدا عملیات استخراج با حلال هپتان صورت می گیرد. DAO حاصله در این مرحله حاوی روغن و کل رزین ها می باشد. در مرحله دوم DAO حاصل با حلال پنتان مورد استخراج قرار می گیرد که باقیمانده آن رزین های سخت خواهد بود. DAO حاصل از مرحله دوم با پروپان مورد استخراج قرار می گیرد و باقیمانده آن رزین های نرم خواهد بود. بنابراین توسعه فرایندهای استخراج با حلال های مایع پارافینی، امکان تولید فرآورده هایی نظیر رزین که مصارف گوناگونی نیز دارد را ایجاد می کند. فرآورده های حاصل از فرایندهای آسفالتین زدایی و استخراج با حلال های مایع، عبارتند از روغن، رزین و آسفالتین.

۵- مقایسه نتایج حاصل از میزان نیکل و وانادیم موجود در DAO حاصله از پروپان با حلال های مایع پنتان، هپتان و LSRG، نشان دهنده وجود نیکل بیشتر در فاز رزینی و آسفالتینی و توزیع یکسان آن در این فازها می باشد. وانادیم نیز، حدود ۷۳ درصد در فاز آسفالتینی، ۲۴ درصد فاز رزینی و حدود ۳ درصد در DAO توزیع شده است.

۶- نتایج آنالیز گوگرد با سه حلال مایع، نشان دهنده توزیع یکنواخت گوگرد در ترکیبات مختلف یک باقیمانده سنگین می باشد.

۷- نتایج سنجش نیتروژن برای DAO های مختلف، نشان

منابع

- [1] Sequeira A. , Jr. , “ Lubricant Base oil and wax processing ” , Marcel Derkker , Ine. , New York , 1994.
- [2] LE page, J.F. , chatila, S.G. ,Davidson , M. ,“Resid and Heavy oil processing ”, Editions Technip, paris, 1992
- [3] Bousquet ,J. , Labourol, T., Deasphalted oils acceptable Fcc feed in Europe, oil & Gas Journal, Apr20, 1987, pp62-6-8
- [4] Billon, A. , parries, J.P. , SDA key to upgrading heavy crudes , oil & Gas Journal , Jan. 24 , 1977 , pp43-47
- [5] Speight , J.G. , Long , R.B. , Trowbridge , T.D. , Factors Influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks , FUEL , 1984 May, vol63 , pp616-620
- [6] Peramanu , S. Clarke,p.F. , pruden , B. , Flow loop apparatus to study the effect of solvent , temperature and additives on asphaltene precipitation , Journal of petroleum science & Engineering , 23 (1999), pp133-143.
- [7] ASTM D-1160 , “ Standard Test Method for Distillation of petroleum products at Reduced pressure ”, Annual Book of ASTM standards , vol. 05.01 , pp-428-445,2001.
- [8] ASTM D-4052 , “ Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter” , Annual Book of ASTM standards , vol. 05.02 , pp-699-702,2001.
- [9] ASTM D-189 , “ Standard Test Method for Conrad son carbon Residue of petroleum products ” , Annual Book of ASTM standards , vol. 05.01 , pp-123-129,2001.
- [10] ASTM D-445 , “ Standard Test Method for kinematic viscosity of Transparent and opaque Liquids(the calculation of Dynamic Viscosity) , Annual Book of ASTM standards , vol. 05.01 , pp-185-193,2001.
- [11] IP-143 , “ Asphaltenes precipitation with normal heptane , “ IP standards For petroleum and ITs Products , part I , Section1 , pp.576-579,1970.
- [12] ASTM D-2622, “ Standard Test Method for sulfur in petroleum products by wavelength Dispersive X-ray Fluorescence spectrometry ” , Annual Book of ASTM standards, vol. 05.02 ,pp-19-24,2001.
- [13] Uop. Method 800, 79, “ Vanadium, Nickel and Iron in Petroleum oils By Atomic Absorption spectrophotometry ” , Universal oil products Company lab. , 1979.
- [14] ASTM D-3228 “Standard Test Method for Total Nitrogen In Lubricating oils and Fuel oils By Modified Kjeldahl Method” Annual Book of ASTM standards, vol. 05.02, pp-306-309,2001.