

آروماتیک‌زدایی استخراجی برش نفتا با استفاده از مخلوط مایع یونی ۳- متیل- N- بوتیل پیریدینیوم دی‌سیان‌ایمید و حلال صنعتی سولفولان

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

مشخصات مقاله

دریافت: ۱۵ خرداد ۱۴۰۲

دریافت پس از اصلاح: ۱۱ مرداد ۱۴۰۲

پذیرش نهایی: ۲۶ شهریور ۱۴۰۲

کلمات کلیدی:

آروماتیک‌زدایی

مایع یونی

سولفولان

تحلیل واریانس

ضریب شکست نور

چکیده

پژوهش حاضر، به مطالعه عملکرد حلال مخلوط سولفولان و مایع یونی ۳- متیل-
N- بوتیل پیریدینیوم دی‌سیان‌ایمید، در آروماتیک‌زدایی از برش نفتای مخلوط
پالایشگاه تهران پرداخته است. تحلیل واریانس و آنالیز شبکه عصبی مصنوعی
پرسپترون چند لایه استاندارد، بیانگر آن است که در خصوص پاسخ‌های
انتخاب‌پذیری حلال، درجه پارافینی بودن و بازده تولید محصول آروماتیک‌زدایی
شده، متغیر درصدوزنی مایع یونی و در خصوص پاسخ ظرفیت استخراجی حلال،
متغیر نسبت‌وزنی حلال به خوراک دارای بالاترین درجه اهمیت در میان متغیرهای
عملیاتی است. یافته‌ها حاکی از تاثیر کم متغیر دما و عدم وجود اثرات هم‌افزایی
مثبت و منفی میان حلال سولفولان و مایع یونی می‌باشد. کاربرد رویکرد تابع جریمه
و توابع تک‌هدفه و چندهدفه در بهینه‌سازی مدل‌های پیش‌بینی حاصل، بیانگر
مقادیر بهینه ۱: ۲/۰۳ و ۹۹/۴۷ درصد در خصوص متغیرهای نسبت‌وزنی حلال به
خوراک و درصدوزنی مایع یونی است. برآورد اولیه نشان‌دهنده کاهش ۴۷ درصدی
مقدار حلال مورد نیاز فرآیند، در صورت استفاده از حلال مخلوط می‌باشد.

* عهده دار مکاتبات

Mohammadi.a@gom.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

بهبود در عملکرد کاتالیست واحدهای ریفرمینگ و یا ارتقاء روش‌های احیاء پیوسته کاتالیست، محتوای آروماتیکی محصولات فرآیند ریفرمینگ افزایش یافته است. نظر به آن که حلال‌های واحدهای استخراج آروماتیک، تنها در محدوده مشخصی از محتوای آروماتیک‌ها منجر به تشکیل دو فاز مجزا می‌گردد؛ این افزایش در محتوای آروماتیک‌ها منجر به قطبیت بیشتر برش، کاهش اندازه ناحیه دو فازی و در برخی از موارد، تشکیل تنها یک فاز شده است [۱۹]. امروزه پاسخگویی به این مشکل، با دو رویکرد ۱- اصلاح خواص حلال‌های موجود و ۲- معرفی حلال‌های نوین و جایگزین، از جذابیت تحقیقاتی و صنعتی بالایی برخوردار است.

در سال‌های اخیر، محققین با تمرکز بر رویکرد دوم (معرفی حلال‌های جایگزین)، مایعات یونی را به عنوان یکی از مناسب‌ترین حلال‌های جایگزین توصیه نموده‌اند [۲۰، ۲۱]. مایعات یونی بواسطه دارا بودن فشار بخارهای بسیار ناچیز، از قابلیت بازیافت و استفاده مجدد خوبی برخوردار می‌باشند. بواسطه فراریت کم، میزان اتلاف و مشکلات زیست‌محیطی ناشی از نشت آنها، ناچیز می‌باشد. همچنین، مایعات یونی در مقایسه با حلال‌های صنعتی متداول فرآیندهای آروماتیک‌زدایی استخراجی، دارای ناحیه دو فازی بزرگتری می‌باشند [۲۲]. لذا، از انعطاف‌پذیری بهتری نسبت به محتوای آروماتیک‌های برش برخوردار خواهند بود. علاوه بر این امر، به دلیل تنوع بسیار زیاد در نوع کاتیون و آنیون قابل استفاده در سنتز این خانواده از حلال‌ها، امکان طراحی یک مایع یونی منطبق بر ویژگی‌های هدف‌گذاری شده، وجود دارد. امروزه، تحقیقات وسیعی به منظور شناسایی، طراحی و تولید یک مایع یونی مناسب در فرآیندهای استخراج آروماتیک‌ها از مخلوط‌های هیدروکربنی در حال اجرا می‌باشد. میندرسما^۱ و همکاران، با بررسی بیش از ۱۸۰۰ سیستم استخراج آروماتیک + غیر آروماتیک + مایع یونی، به مقایسه مقادیر ضریب توزیع و انتخاب‌پذیری مایعات یونی مختلف نسبت به حلال‌های صنعتی و تعیین بهترین گزینه‌های ممکن پرداخته‌اند [۲۳]. نتایج آنها بیانگر آن است که با وجود تنوع بالای مایعات یونی مورد مطالعه در تحقیقات پیشین، تنها تعداد کمی از آنها به صورت همزمان دارای ظرفیت استخراجی و انتخاب‌پذیری بالاتر از حلال سولفولان (به عنوان یکی از متداول‌ترین حلال‌های صنعتی) می‌باشند. در نهایت، این محققین مایعات یونی $[3\text{-mebupy}][\text{DCA}]$ ، $[\text{bmim}][\text{C}(\text{CN})_3]$ و $[3\text{-mebupy}][\text{B}(\text{CN})_4]$ را به عنوان

آروماتیک‌ها بواسطه کاربردهای فراوان، از ارزش اقتصادی بالایی در صنایع شیمیایی برخوردار می‌باشند. اگرچه، با توجه به ویژگی‌هایی چون پایداری نسبی بالاتر در مقایسه با نفتن‌ها و پارافین‌ها، بهبود عملکرد برخی از فرآیندهای صنعتی نظیر فرآیندهای شکست، نیازمند جداسازی آنها از خوراک فرآیند می‌باشد. حضور و عدم شکست ترکیبات آروماتیکی در خوراک واحدهای اولفین منجر به بروز مشکلاتی چون افزایش بار حرارتی کوره‌ها، افزایش اندازه راکتورها، کاهش بازده حرارتی، افزایش و تسریع پدیده تشکیل کک و افزایش اندازه واحدهای جداسازی پایین‌دست فرآیند خواهد شد [۳-۱]. همچنین، حضور ترکیبات آروماتیکی در روغن‌های روانساز منجر به کاهش کیفیت محصول می‌شود [۴]. وجود ترکیبات آروماتیکی در سوخت‌ها نیز منجر به افزایش آلاینده‌های خروجی از اگزوز و کاهش عدد ستان سوخت می‌گردد.

متداول‌ترین روش‌های جداسازی ترکیبات آروماتیکی از مخلوط‌های هیدروکربنی عبارتند از استخراج با حلال [۵]، هیدروژناسیون کاتالیستی [۶، ۷]، اکسیداسیون کاتالیستی [۸، ۹] و تقطیر استخراجی یا تقطیر آزنوتروپیک [۱۱، ۱۰]. تعیین روش مناسب و عملکرد بهینه هر روش، به شدت وابسته به نوع و محتوای آروماتیک‌های موجود در مخلوط می‌باشد. در اغلب موارد، روش استخراج در مخلوط‌هایی با ۶۵-۲۰ درصد، روش تقطیر استخراجی در مخلوط‌هایی با ۹۰-۶۵ درصد و روش تقطیر آزنوتروپیک در مخلوط‌هایی با بیش از ۹۰ درصد آروماتیک توصیه شده است. اگرچه، سهولت عملیاتی و هزینه‌های پایین فرآیندهای استخراج، بیانگر ارجحیت نسبی آن در مقایسه با سایر روش‌ها می‌باشد [۱۱].

مهمترین حلال‌های مورد استفاده در آروماتیک‌زدایی استخراجی برش‌های هیدروکربنی عبارتند از دی‌اکسید گوگرد، مایع، فورفورال، دی‌اتیلن گلایکول، سولفولان، دی‌متیل سولفاکساید، تترامیلن سولفاکساید، نیتروبنزن، آلکیل سولفاکساید، مخلوط پلی‌آلکیلن گلایکول و گلایکول اتر، N-متیل پیرولیدین (NMP)، دی‌متیل فرامید (DFM) [۲، ۵، ۱۰، ۱۱-۱۲]. در این میان، حلال‌های سولفولان، فورفورال، گلیکول‌ها و NMP، از مقبولیت بالاتری در مقیاس تجاری برخوردار بوده است. با این وجود، پیشرفت‌های روزافزون در فناوری فرآوری هیدروکربن‌ها، در کنار مزایای خویش، مشکلاتی جدی را نیز ایجاد نموده است. برای نمونه، امروزه با

¹ Meindersma

مناسب‌ترین گزینه‌های قابل استفاده معرفی نموده‌اند. ظرفیت استخراجی و انتخاب‌پذیری این مایعات یونی به ترتیب در حدود ۲/۵-۱/۵ و ۱/۹ برابر حلال‌های صنعتی سولفولان گزارش شده است [۲۴].

با وجود ویژگی‌های مطلوب فوق، قیمت کنونی مایعات یونی (۳۰۰-۲۰۰ یورو بر کیلوگرم) مهمترین مانع در مسیر کاربرد صنعتی آنها محسوب می‌گردد. قیمت اولیه مناسب به منظور ایجاد امکان کاربرد صنعتی آنها در محدوده ۱۰ الی ۲۵ یورو بر کیلوگرم تخمین زده شده است [۳]. شرکت BASF به عنوان یکی از پیشگامان تولید مایعات یونی، رسیدن به این سطح از قیمت را در صورت تولید این حلال‌ها در مقیاس‌های تجاری، امکان‌پذیر اعلام نموده است [۲۵]. در کنار این مشکل، ویسکوزیته به مراتب بالاتر این ترکیبات در مقایسه با حلال‌های صنعتی و لزوم سیرکولاسیون حجم قابل توجهی از حلال میان برج‌های استخراج و بازیافت، بخوبی بیانگر نیازمندی به هزینه‌های عملیاتی بالاتر در خصوص این حلال‌های نوین می‌باشد. همچنین، به دلیل تعدد گونه‌های هیدروکربنی موجود در برش‌های هیدروکربنی واقعی و پیچیدگی‌های موجود در آنالیز ترکیب درصد این گونه‌ها، سهم قابل توجهی از تجربیات و داده‌های موجود در مراجع، تنها در خصوص مخلوط‌های سنتزی ساده نظیر سیستم‌های نرمال هپتان+ تولوئن+ مایع یونی، نرمال اکتان+ زایلن+ مایع یونی، نرمال اکتان+ اتیل بنزن+ مایع یونی و یا سایر مخلوط‌های مشابه می‌باشد [۲۳]. این امر نیز بیانگر نیازمندی به ارزیابی عملکرد این حلال‌ها در آروماتیک‌زدایی از برش‌های هیدروکربنی واقعی است.

تحقیقات وسیعی به منظور رفع این موانع فنی و اقتصادی جاری می‌باشد که در این میان، استفاده از حلال‌های مخلوط مورد توجه قرار گرفته شده است. گنزالز^۲ و همکاران به مطالعه عملکرد حلال‌های [EMim][DCA] و [EMim][TCA] در دو حالت خالص و مخلوط در جداسازی هیدروکربن‌های سیستم نرمال هپتان+ تولوئن پرداخته‌اند [۲۶]. نتایج بیانگر افزایش ضریب فراریت نسبی ترکیبات هیدروکربنی موجود در حضور این مایعات یونی است که این امر با افزایش انتخاب‌پذیری مایع یونی مورد استفاده نسبت به ترکیبات آروماتیکی، تشدید می‌گردد. همچنین، مشاهده گردید که حلال مخلوط دارای عملکردی میان‌نسبت به دو مایع یونی خالص می‌باشد. پادر^۳

و همکاران نیز مطالعه تئوریک و آزمایشگاهی کاربرد مخلوط مایعات یونی [EMIM][MESO₄] + [EMIM][ETSO₄]، [EMIM][MESO₃] + [EMIM][ETSO₄] و [BMIM][BF₄] + [OMIM][BF₄] در جداسازی ترکیبات آروماتیکی سیستم‌های نرمال هپتان+ تولوئن و نرمال هگزان+ بنزن را گزارش نموده‌اند [۲۷]. نتایج آنها بیانگر آن است که در سیستم نرمال هگزان+ بنزن، ترکیب بنزن از تمایل بیشتری جهت حضور در فاز نرمال هگزان در مقایسه با فاز حلال، برخوردار است. لذا، مخلوط [EMIM][MESO₄] + [EMIM][ETSO₄] به منظور استخراج ترکیبات آروماتیکی این سیستم توصیه نمی‌گردد. همچنین این مخلوط از مایعات یونی از عملکرد بهتری در مقایسه با مخلوط [EMIM][ETSO₄] + [EMIM][MESO₃] برخوردار است. اگرچه، هر دو مخلوط عملکرد استخراجی ضعیف‌تری را در مقایسه با مایع یونی خالص [EMIM][ETSO₄] به نمایش گذاشته‌اند. ناوارو^۴ و همکاران نیز عملکرد حلال مخلوطی متشکل از ۳۰ درصد [emim][DCA] و ۷۰ درصد [Tf₂N][empy] را در خصوص مخلوط‌های هیدروکربنی غیرآروماتیکی (نرمال هگزان، نرمال اکتان، سیکلوهگزان و یا دی‌متیل پنتان) + تولوئن، مورد ارزیابی قرار داده‌اند [۲۸]. نتایج این محققین نیز مشابه نتایج گنزالز و همکاران، بیانگر افزایش ضریب فراریت نسبی ترکیبات هیدروکربنی موجود در حضور مایعات یونی است. همچنین گزارش شده است که حضور آلکان‌های شاخه‌دار در مقایسه با نرمال آلکان‌هایی با همان تعداد کربن و آلکان‌های خطی در مقایسه با آلکان‌های حلقوی با همان تعداد کربن، منجر به جداسازی بهتر تولوئن می‌گردد. عملکرد استخراجی مخلوط مایعات یونی [Tf₂N][4-bmpy] و [bpy][BF₄] در آروماتیک‌زدایی مخلوط نرمال هپتان+ تولوئن نیز توسط لاریبا^۵ و همکاران بررسی شده است [۲۹]. همچنین این محققین به مقایسه ویژگی‌های فیزیکی حلال مخلوط پیشنهادی با حلال صنعتی سولفولان نیز پرداخته‌اند.

دینگ^۶ و همکاران، ملاحظات فرآیندی نظیر مصرف انرژی، ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی استفاده از مایعات یونی [EMIM][NTf₂] و [EMIM][EtSO₄] و مخلوط آنها را در استخراج بنزن از نرمال هگزان مورد توجه قرار داده‌اند [۳۰]. نتایج آنها بیانگر کاهش ۴۸/۷-۱۹/۶ درصدی در مصرف

² González³ Potdar⁴ Navarro⁵ Larriba⁶ Ding

۲-۱- مواد

برش نفتای مورد استفاده از شرکت پالایش نفت تهران و حلال سولفولان از واحد آروماتیک مجتمع پتروشیمی بندر امام تهیه شده است. جداول (۱) و (۲) به نمایش مهمترین ویژگی‌های این دو ترکیب پرداخته است. به منظور حذف ناخالصی‌هایی چون آب، حلال سولفولان پیش از استفاده، دو مرتبه تحت شرایط خلاء، در داخل یک تبخیرکننده دورانی خشک گردید تا یک مایع شفاف و بی‌رنگ حاصل گردد. سولفولان خشک‌شده، پیش از اجرای آزمون، در ظروف دربدار و در داخل دسیکاتور نگهداری شد. آب مورد نیاز دو مرتبه تقطیر شده است. مایع یونی [3-Mebupy][DCA] با خلوص بالاتر از ۹۷٪، از شرکت آیولی تک^{۱۳} آلمان خریداری شده است.

جدول (۱) خواص فیزیکی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران

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

۲-۲- تجهیزات

ضریب شکست نور ترکیبات مطابق با استاندارد ASTM D1218 و با استفاده از رفرکتومتری از نوع Abbe محصول شرکت آتاگو^{۱۴} ژاپن و با دقت اندازه‌گیری ± 0.01 تعیین شد.

انرژی، کاهش ۲۷/۱-۶/۳ درصدی در هزینه کل سالیانه و تقلیل ۴۷/۶-۱۷/۸ درصدی در انتشار CO₂ در اثر استفاده از این حلال در مقایسه با حلال سولفولان می‌باشد.

به دلیل هزینه‌های بالاتر مایعات یونی در مقایسه با حلال‌های صنعتی، می‌توان انتظار داشت که استفاده از مخلوط مایعات یونی با حلال‌های صنعتی منجر به بهبود بیشتری در پارامترهای فرآیندی فوق‌الذکر گردد که این امر به ندرت در مطالعات آزمایشگاهی و یا فرآیندی موجود، مورد توجه قرار گرفته شده است. از این رو، در تحقیق حاضر، بمنظور استفاده هم‌زمان از مزایای حلال‌های صنعتی و مایعات یونی، به ارزیابی عملکرد استخراجی یک حلال مخلوط متشکل از حلال صنعتی سولفولان و مایع یونی ۳-متیل-N- بوتیل پیریدینیوم دی‌سیانایمید^۷ [3-Mebupy][DCA] (به عنوان یکی از گزینه‌های برتر مایعات یونی [۲۳]) پرداخته شده است. این امر علاوه بر کاهش قیمت حلال نهایی، به دلیل تعدیل ویژگی‌هایی چون ویسکوزیته بالای حلال یونی، کاهش هزینه‌های عملیاتی را نیز به دنبال خواهد داشت. برای این منظور، به بهینه‌سازی مهمترین متغیرهای عملیاتی حاکم (نسبت حلال به خوراک و محتوای مایع یونی حلال مخلوط) در آروماتیک‌زدایی از یک برش هیدروکربنی واقعی (برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران)، پرداخته شده است. به منظور تعیین اثرات متغیرهای عملیاتی و برهمکنش‌های موجود، در طراحی آزمایش از روش آماری طراحی مرکب مرکزی^۸ استفاده گردید. در ادامه، با استفاده از رگرسیون چندگانه نتایج تجربی حاصل، معادلات پیش‌بینی پاسخ‌های^۹ ضریب توزیع (ظرفیت استخراجی) حلال، انتخاب‌پذیری حلال، بازده محصول آروماتیک‌زدایی شده و درجه پارافینی بودن^{۱۰} محصول عاری از آروماتیک، حاصل گردید. مقادیر بهینه متغیرهای عملیاتی نیز با در نظر گرفتن توابع تک و چندهدفه^{۱۱} مختلف و از طریق رویکرد تابع جریمه^{۱۲} تعیین شده است. در نهایت، با استفاده از یک شبکه عصبی مصنوعی، اهمیت نرمال‌شده متغیرهای عملیاتی در هر یک از پاسخ‌های چهارگانه آزمون، محاسبه شده است.

۲- مواد و روش‌ها

¹¹ Multi-objective optimization

¹² Penalty Function Approach

¹³ Io.li.tec (Ionic Liquid Technology)

¹⁴ ATAGO

⁷ 3-Methyl-N-Butylpyridinium Dicyanamide

⁸ Central Composite Design (CCD)

⁹ Responce

¹⁰ Degree of Paraffinicity

گرانروی و چگالی استفاده شده است. این تجهیز دارای قابلیت تنظیم دما با دقت 0.1°C می باشد. آب مقطر نیز با استفاده از دستگاه تقطیر آب محصول شرکت جی ال اف آلمان تهیه گردید. آزمون های استخراج در داخل یک مخزن شیشه ای ۱۰۰۰ میلی لیتری مجهز به سیستم گردش آب (به منظور سرمایش و گرمایش) انجام شده است. مخزن شامل دماسنج، مسیره های تغذیه و نمونه برداری احتمالی، چگالنده دو لوله ای از جنس فولاد ضدزنگ، همزن دو پره ای از جنس فولاد ضدزنگ (با قابلیت تنظیم دور) و مسیره های ورود و خروج گاز بی اثر (جهت اصلاح اتمسفر بالای مخلوط) می باشد.

۲-۳- روش آزمون

مقادیر مورد نیاز مایع یونی و سولفولان (مطابق با طرح آزمون)، توزین و در ظروف هوابند، 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 جرم کامل میان دو فاز و رسیدن به نقطه تعادل، اختلاط لازم به مدت ۶۰ دقیقه در دمای استخراج اعمال شده است. در ادامه، در یک کیف جداسازی و با زمان استراحت ۲۴ ساعت، به جداسازی فازی مخلوط استخراجی در دمای اتاق پرداخته شد. در خصوص فاز پسماند، بواسطه تفاوت محسوس میان نقاط جوش حلال های مورد استفاده و اجزاء هیدروکربنی، با استفاده از یک تبخیرکننده دورانی و در دمای 160°C و تحت فشار خلاء، به جداسازی ترکیبات هیدروکربنی از حلال های موجود پرداخته شد. لازم به ذکر است که نقطه پایان جوشش برش برابر با 229°C (رجوع شود به جدول ۱)، نقطه جوش سولفولان 285°C (جدول ۲) و به دلیل فشار بخار بسیار پایین مایع یونی [3-Mebupy][DCA]، نقطه جوش آن به مراتب بیشتر از سولفولان می باشد [۲۱]. در ادامه، ترکیب درصد گونه های پارافینی، نفتنی و آروماتیکی (آنالیز^{۱۹} PNA) فاز پسماند نهایی (برش آروماتیک زدایی شده)، بر اساس استاندارد ASTM D3238 (روش n-d-M) تعیین شده است. برای این منظور چگالی، ویسکوزیته، ضریب شکست نور و وزن مولکولی مخلوط به ترتیب با استفاده از روش های استاندارد ASTM D1480، D446، D1218 و D2502 اندازه گیری شده است. در خصوص فاز استخراجی نیز پس از تبخیر هیدروکربن های

در تعیین چگالی، از یک پیکنومتر ساخت شرکت نرمالاب^{۱۵} فرانسه، بر اساس روش ASTM D1480 استفاده شد. منحنی جوشش برش بر اساس استاندارد ASTM D86 و با استفاده از یک دستگاه نیمه اتوماتیک تقطیر اتمسفریک مدل NDI 210 REF 942228 با دقت اندازه گیری ± 1 درجه سانتیگراد ساخت شرکت نرمالاب تعیین گردید. دقت اندازه گیری این روش برابر با ± 0.001 می باشد. در اندازه گیری گرانروی برش ها نیز از ویسکومتری شیشه ای از نوع Cannon Fenske Opaque با دقت اندازه گیری ± 0.001 ساخت شرکت نرمالاب استفاده شد. آنالیز مذکور با استفاده از ویسکومتری سریال ۷۵ و مطابق با استاندارد ASTM D445 انجام شد.

جدول (۲) مشخصات حلال سولفولان خالص و صنعتی

خواص فیزیکی	مقدار	روش اندازه گیری
سولفولان صنعتی (حلال حاوی آب)		
چگالی نسبی $20/20^{\circ}\text{C}$	۱/۲۶۳۳	ASTM D941
محتوای آب (wt%)	حداکثر ۳٪	ASTM D1364
محتوای خاکستر (wt%)	حداکثر ۱٪	ASTM D1119
ایزوپروپیل سولفولانیل اتر	۰/۳	Test method of UOP
۲- سولفولان (wt%)	۰/۲	Test method of UOP
داده های جوشش (حلال عاری از آب)		
درصد بازیافت در 282°C	۵	ASTM D1078
درصد بازیافت در 288°C	۹۵	
سولفولان خالص		
وزن مولکولی	۱۲۰/۱۷	--
دمای جوش ($^{\circ}\text{C}$)	۲۸۵	--
دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	۲۷/۴-۲۷/۸	--
دمای اشتعال ($^{\circ}\text{C}$)	۱۷۶/۷	Cleveland Open Cup

تبخیرکننده دورانی مورد استفاده از نوع RV10 Basic ساخت شرکت آیکا^{۱۶} کشور کره بوده و در ایجاد فشارهای خلاء، از یک پمپ خلاء با مدل Am Vogelherd 20 D-98693 شرکت آلمون^{۱۷} استفاده شد. در پیش گرمایش اولیه سیالات و تنظیم دمای نمونه ها یا سیالات عملیاتی، به ترتیب از یک آون ساده (با دقت تنظیم دمای 1°C) و یک سیرکولاتور مدل RE104 (با دقت تنظیم دمای 0.1°C) ساخت شرکت لائودا^{۱۸} آلمان استفاده شد. از یک حمام مدل WVB-30 ساخت کشور کره نیز در تنظیم دمای نمونه ها در اندازه گیری

¹⁸ Lauda

¹⁹ Paraffin -Naphthalene -Aromatic (PNA)

¹⁵ Normalab

¹⁶ IKA

¹⁷ ILMVAC

$$\left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\right) = \left(\frac{n_{D,IL}^2 - 1}{n_{D,IL}^2 + 2} - \frac{n_{D,Sul.}^2 - 1}{n_{D,Sul.}^2 + 2}\right) \varphi_{IL} \quad (2)$$

$$+ \left(\frac{n_{D,Sul.}^2 - 1}{n_{D,Sul.}^2 + 2}\right)$$

۲-۴- طراحی آزمون

در ابتدا، به بررسی ارزیابی و غربالگری اولیه مهمترین متغیرهای عملیاتی موثر بر عملیات آروماتیک‌زدایی استخراجی، یعنی نسبت حلال به خوراک، دمای استخراج، درصد وزنی مایع یونی [DCA][3-Mebupy] در حلال مخلوط، شدت اختلاط، زمان استخراج و غیره بر عملکرد عملیات پرداخته شد. نتایج تحقیقات پیشین نویسندگان حاضر در آروماتیک‌زدایی استخراجی نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال صنعتی سولفولان در حضور کمک حلال آب [۳۷]، بیانگر آن است که در میان متغیرهای فوق، سه متغیر نسبت حلال به خوراک، درصد وزنی کمک حلال و دمای استخراج، دارای بالاترین تاثیر است. اگرچه، متغیر دمای استخراج کمترین تاثیر را بر عملکرد سولفولان در میان ۳ متغیر اخیر دارا می‌باشد. همچنین، Sumon نیز تاثیر کم متغیر دما بر عملکرد مایعات یونی حاصل از ادغام بیش از ۶ کاتیون و ۲۶ آنیون مختلف (شامل مایع یونی مورد استفاده تحقیق حاضر) را گزارش نموده است [۳۸]. لذا، می‌توان انتظار داشت که در میان متغیرهای نسبت حلال به خوراک، درصد وزنی کمک حلال و دمای استخراج، دما دارای کمترین تاثیر بر عملکرد حلال مخلوط متشکل از سولفولان و مایع یونی نیز باشد. لذا، در تحقیق حاضر، دمای استخراج ثابت و برابر مقدار بهینه تعیین شده در مطالعات پیشین تیم حاضر [۳۷] (در حدود ۳۵ درجه سانتیگراد) انتخاب گردید. در نهایت، محدوده تغییرات متغیرهای عملیاتی مورد بررسی شامل نسبت‌وزنی حلال‌به‌خوراک (SF_m) و درصد وزنی [DCA][3-Mebupy] در حلال مخلوط (IL_m) به ترتیب در محدوده ۲:۱ الی ۴:۱ و صفر الی ۱۰۰ درصد انتخاب گردید. به منظور ایجاد سیستماتیک داده‌های تجربی در گستره تعریف‌شده تغییرات متغیرها، از روش CCD استفاده شد. با توجه به محدوده وسیع تغییرات IL_m و به‌منظور افزایش دقت نتایج، آزمایش‌ها در قالب دو طرح آزمایش طرح چرخش‌پذیر^{۲۰} (جدول ۳) و طرح متعامد^{۲۱} (جدول ۴) و با ۳ مرتبه تکرار در نقطه مرکزی، طراحی و اجرا

موجود با استفاده از تبخیرکننده دورانی در دمای ۱۶۰ °C و تحت فشار خلاء، به تعیین ترکیب درصد هر یک از حلال‌های سولفولان و مایع یونی موجود در مخلوط باقیمانده (حلال مخلوط بازیافت‌شده) پرداخته شد. برای این منظور، بواسطه فشار بخار بسیار پایین مایعات یونی [۲۱]، امکان استفاده از روش کروماتوگرافی گازی در تعیین غلظت مایع یونی موجود در این مخلوط باقیمانده وجود ندارد [۳۱]. لذا در برخی از مطالعات، به دلیل استفاده از تنها یک حلال، پس از تعیین غلظت سایر ترکیبات موجود، با استفاده از اصل پایستگی جرم به تعیین غلظت مایع یونی پرداخته شده است. برخی از محققین نیز استفاده از آنالیز طیف‌سنجی فرابنفش در تعیین غلظت مایعات یونی را گزارش نموده‌اند [۳۲،۳۳].

در تحقیق حاضر و با توجه به کاربرد همزمان حلال سولفولان و مایع یونی، از روشی جدید، سریع و ارزان‌قیمت بر پایه ضرایب شکست نور این ترکیبات استفاده شده است. روش مورد استفاده بر پایه رابطه (۱) استوار می‌باشد. با استفاده از این رابطه، می‌توان به تعیین ضریب انکسار مخلوطی مشخص از ترکیبات مختلف پرداخت که در آن n_D و ρ به ترتیب ضریب شکست و چگالی مخلوط و ρ_i ، $n_{D,i}$ و φ_i به ترتیب ضریب شکست، چگالی و کسر حجمی جزء i -ام مخلوط می‌باشد [۳۴-۳۶]. با بسط رابطه (۱) در خصوص مخلوط دوتایی سولفولان-مایع یونی، رابطه (۲) حاصل گردید. حال، با دانستن ضرایب شکست سولفولان خالص و مایع یونی خالص، با استفاده از منحنی کالیبره شده حاصل از رابطه (۲) و تعیین ضریب شکست مخلوط‌های مختلف سولفولان-مایع یونی حاصل از هر یک از آزمون‌های استخراج، به تعیین ترکیب درصد هر حلال در مخلوط دوتایی حلال‌ها پرداخته شد. با توجه به محتوای کم ترکیبات هیدروکربنی در فاز استخراجی و محتوای کم حلال‌های سولفولان و مایع یونی در فاز پسماند، مقادیر این ترکیبات نیز با استفاده از موازنه جرم تعیین گردید.

$$\left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\right) \left(\frac{1}{\rho}\right) = \sum_{i=1,2,3,\dots,C} \left(\frac{n_{D,i}^2 - 1}{n_{D,i}^2 + 2}\right) \left(\frac{1}{\rho_i}\right) \quad (1)$$

²¹ Orthogonal Design

²⁰ Rotatable Design

بازیافت محصول آروماتیک‌زدایی شده (Y_R) نیز به صورت روابط (۵) و (۶) تعریف و مورد بررسی قرار گرفته شد. زیرنویس‌های P و N بیانگر اجزاء پارافینی و نفتنی و متغیرهای R و F به ترتیب بیانگر مقادیر جرمی فاز پسماند حاصل و خوراک هیدروکربنی می‌باشد. به منظور سهولت در محاسبات و تخمین‌های صنعتی، عملکرد حلال‌ها در صنایع با ضرایب توزیع جرمی مشخص می‌گردد [۲۳]. در مطالعه حاضر، تعریف پاسخ‌ها بر پایه کسر جرمی، به این دلیل بوده است. در تجزیه و تحلیل نتایج تجربی و توسعه مدل پیش‌بینی هر پاسخ، از نرم‌افزارهای SPSS و Design Expert استفاده گردید.

$$P_R = 100(w_P^R + w_N^R)_{\text{Solvent free based}} \quad (5)$$

$$Y_R = 100[(R)_{\text{Solvent free based}}/F] \quad (6)$$

گردید. به منظور جلوگیری از هرگونه سوگیری نتایج ناشی از ترتیب زمانی اجرای آزمون‌ها، ترتیب اجرای آزمون‌ها تصادفی بوده است. پاسخ آزمون‌ها در قالب دو پارامتر ضریب توزیع آروماتیک‌ها (ظرفیت استخراجی حلال) و انتخاب‌پذیری مورد ارزیابی قرار گرفته شد. در این مطالعه، ضریب توزیع (D_i) و انتخاب‌پذیری ($S_{i;j}$) حلال به صورت روابط (۳) و (۴) تعریف شده‌اند که در این روابط w_i^E کسر جرمی ترکیب i -ام در فاز E و یا R است.

$$(D_i)_{\text{Mass based}} = (w_i^E/w_i^R) \quad (3)$$

$$(S_{i;j})_{\text{Mass based}} = (D_i/D_j) = (w_i^E/w_i^R)/(w_j^E/w_j^R) \quad (4)$$

هدف از آروماتیک‌زدایی در تحقیق حاضر عبارت است از تولید بهینه محصول آروماتیک‌زدایی شده. در نتیجه، علاوه بر پاسخ‌های فوق، دو پاسخ درجه پارافینی بودن (P_R) و درصد

جدول (۳) ماتریس آزمایش‌های آروماتیک‌زدایی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال مخلوط متشکل از سولفولان + مایع یونی [3-Mebupy][DCA] - طرح CCD چرخش‌پذیر

متغیر عملیاتی (مقادیر واقعی)		متغیر عملیاتی (مقادیر گذشته)		نوع نقطه	شماره آزمایش	شماره پاسخ
درصد وزنی II در حلال (wt%)	نسبت حلال به نفتا (g/g)	درصد وزنی II در حلال	نسبت حلال به نفتا			
۵۰	۴	۰	+۱/۴۱۴۲	Axial	۱	۶
۵۰	۳	۰	۰	Center	۲	۱۱
۰	۳	-۱/۴۱۴۲	۰	Axial	۳	۷
۵۰	۳	۰	۰	Center	۴	۹
۸۵/۳۶	۳/۷۱	+۱	+۱	Fact	۵	۴
۱۴/۶۴	۲/۲۹	-۱	-۱	Fact	۶	۱
۱۴/۶۴	۳/۷۱	-۱	+۱	Fact	۷	۲
۸۵/۳۶	۲/۲۹	+۱	-۱	Fact	۸	۳
۱۰۰	۳	+۱/۴۱۴۲	۰	Axial	۹	۸
۵۰	۳	۰	۰	Center	۱۰	۱۰
۵۰	۲	۰	-۱/۴۱۴۲	Axial	۱۱	۵

جدول (۴) ماتریس آزمایش های آروماتیک زدایی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال مخلوط متشکل از سولفولان + مایع یونی

[DCA][3-Mebupy]- طرح CCD متعامد

متغیر عملیاتی (مقادیر واقعی)		متغیر عملیاتی (مقادیر گذشته)		نوع نقطه	تعداد آزمایش	تعداد پارامتر
درصد وزنی IL در حلال (wt%)	نسبت حلال به نفتا (g/g)	درصد وزنی IL در حلال	نسبت حلال به نفتا			
۵۰	۳	۰	۰	Center	۱	۱۰
۱۴/۶۴	۲/۲۹	-۱	-۱	Fact	۲	۱
۸۵/۳۶	۳/۷۱	+۱	+۱	Fact	۳	۴
۹۰/۵۷	۳	+۱/۱۴۷۴	۰	Axial	۴	۸
۵۰	۳/۸۱	۰	+۱/۱۴۷۴	Axial	۵	۶
۵۰	۲/۱۹	۰	-۱/۱۴۷۴	Axial	۶	۵
۵۰	۳	۰	۰	Center	۷	۹
۸۵/۳۶	۲/۲۹	+۱	-۱	Fact	۸	۳
۹/۴۳	۳	-۱/۱۴۷۴	۰	Axial	۹	۷
۵۰	۳	۰	۰	Center	۱۰	۱۱
۱۴/۶۴	۳/۷۱	-۱	+۱	Fact	۱۱	۲

منجر به اندکی افزایش در مقدار تخمینی ضریب شکست نور شده است. در این تحقیق، از مقدار میانگین نتایج حاصل از هر سه رقیق ساز، استفاده گردید. همچنین، در اغلب موارد، استفاده از دماهای ۲۰ و ۲۵ °C در تعیین ضرایب شکست نور توصیه شده است [۳۹]. با این وجود، به دلیل نقطه ذوب بالای حلال سولفولان (در حدود ۲۷/۵ °C)، استفاده از دماهای فوق الذکر، منجر به تبلور نمونه های حاوی سولفولان در تجهیز رفاکتومتر و ایجاد خطایی بسیار محسوس در اندازه گیری ضرایب خواهد شد. از این رو، در تحقیق حاضر از دمای ۳۵ °C استفاده گردید. در نهایت، با استفاده از منحنی کالیبره شده (شکل ۱-ب) و تعیین ضرایب شکست نور مخلوط های سولفولان + مایع یونی حاصل از فازهای استخراجی مختلف، به تعیین غلظت هر حلال پرداخته شد.

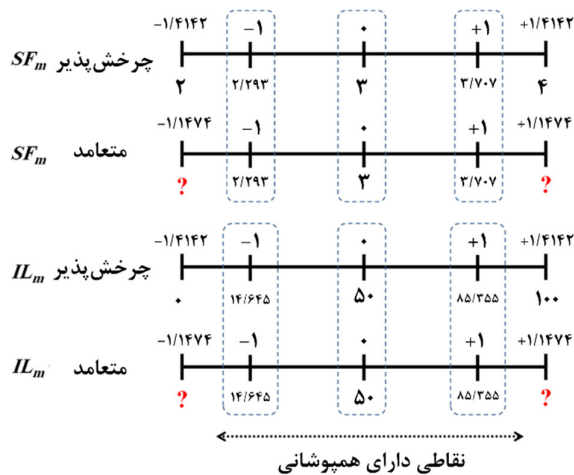
در خصوص دو طرح آزمون مورد استفاده (جداول ۳ و ۴)، اشاره به نکته زیر ضروری است. مکانسیم استخراج آروماتیک ها با استفاده از حلال صنعتی سولفولان و مایعات یونی متفاوت است. در حلال صنعتی سولفولان، برهمکنش حاکم میان مولکول های حلال و آروماتیک عبارت است از تشکیل پیوند هیدروژنی میان اتم اکسیژن سولفولان و اتم هیدروژن آروماتیک ها [۴۰]. این در حالی است که در مایعات یونی، رفتار پیچیده تری حاکم می باشد. برای نمونه، برهمکنش هایی نظیر نیروهای ون دروالس و یا عدم استقرار بار یا پلاریزه شدن و ایجاد دو قطبی ها، به عنوان مهمترین عوامل تاثیر گذار بر مکانسیم انحلال آروماتیک ها در مایعات یونی گزارش شده است [۴۱]. برای نمونه، در مایع یونی ۱ و ۳- دی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر متغیرهای عملیاتی

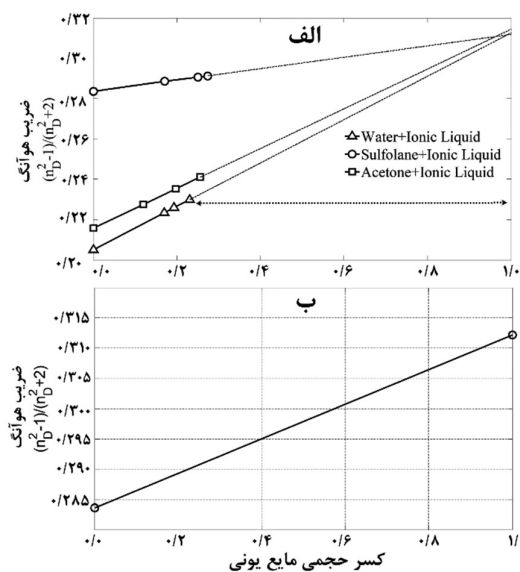
روش اجرای آزمایش ها در بخش ۲-۳ تشریح شده است. اگرچه، اشاره به نکات زیر در این خصوص ضروری است. توجه به تعیین غلظت سولفولان و مایع یونی فاز استخراجی پس از بازیافت هیدروکربن های موجود در این فاز، در رابطه (۲) بایستی از ضرایب شکست نور (nD) سولفولان و مایع یونی خالص، پس از گذراندن عملیات بازیافت هیدروکربن ها استفاده شود. با این وجود، تغییر رنگ شدید و تیرگی بیش از اندازه مایع یونی مورد استفاده در طی مرحله بازیافت، منجر به عدم امکان استفاده از تجهیز رفاکتومتر در تعیین مستقیم ضرایب شکست نور مورد نیاز گردید. به منظور رفع این مشکل، با رقیق سازی های مختلف نمونه تیره (مایع یونی خالص پس از طی مرحله بازیافت) با حلال های قطبی و شفاف (نظیر سولفولان، آب و استن)، به تعیین ضرایب شکست نور نمونه های رقیق شده پرداخته شد. در نهایت، با برون یابی نتایج بر اساس رابطه (۲)، به تعیین ضرایب شکست نور نمونه تیره اصلی پرداخته شد. شکل (۱-الف) نتایج حاصل را در خصوص مایع یونی خالص نمایش می دهد. در این خصوص، توجه به دو نکته ضروری است. نخست، تفاوتی اندک میان نتایج برون یابی داده های حلال رقیق ساز استن در مقایسه با نتایج رقیق سازهای آب و سولفولان مشاهده گردید. مهمترین دلیل احتمالی این امر، فراریت بسیار بالاتر استن و تبخیر سریع تر آن از نمونه های تهیه شده در حین اندازه گیری ضرایب شکست نور است که

از این رو، در تحقیق حاضر و با توجه به تغییر اساسی ماهیت حلال در محدوده تغییرات مورد بررسی پارامتر IL_m از سولفولان خالص تا مایع یونی خالص و تفاوت در نوع برهمکنش‌های مذکور، مناسب دیده شد تا به منظور افزایش دقت نتایج، علاوه بر طرح آزمایش اصلی (جدول ۳)، از یک طرح آزمایش تکمیلی در محدوده کوچکتری از تغییرات پارامتر IL_m استفاده شود (جدول ۴). طرح مذکور به نحوی طراحی و اجرا شده است که اولاً شامل حلال‌های خالص نباشد و ثانیاً نیازمند حداقل آزمایش مورد نیاز در تکمیل نتایج جدول (۳) باشد. شکل (۲) به نمایش روند ایجاد این تطابق در طراحی طرح آزمایش تکمیلی (طرح متعامد) پرداخته است. همانگونه که مشاهده می‌گردد، با توجه به تعداد متغیرها و تعداد تکرار نقطه میانی، پارامتر محوری این طرح برابر با $1/1474 \pm$ حاصل شد. لذا، با همپوشانی نقاط میانی و فاکتوریل طرح‌های متعامد و چرخش‌پذیر، محدوده تغییرات پارامترهای IL_m و SF_m در طرح متعامد به ترتیب برابر $9/43$ الی $90/57$ و $2/19$ الی $3/81$ حاصل گردید. جداول (۵) و (۶) به نمایش نتایج حاصل از آروماتیک‌زدایی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال مخلوط و بر اساس هر یک از طرح‌های آزمایش فوق پرداخته است.



شکل (۲) روند طراحی طرح آزمایش تکمیلی (طرح متعامد)

متیل‌ایمیدازولیوم هگزا فلئوئوروفسفات $[PF_6][MMIM]$ ، بواسطه الکترون‌گاتیویته بالاتر اتم‌های نیتروژن موجود در هسته ایمیدازولیومی بخش کاتیونی ملکول حلال، پیوند C-H گروه‌های متیلی موجود تا حدی دارای بار مثبت خواهد شد. در نتیجه این قسمت از ملکول دارای تمایل به منظور تشکیل پیوند با بخش‌های غنی از الکترون می‌باشد. در حالتی که نمک یونی به صورت خالص است، این قسمت از ملکول با الکترون‌های π هسته ایمیدازولیومی مولکول دیگر حلال، تشکیل پیوند داده و در نتیجه منجر به تشکیل زنجیره‌هایی زیگزاگ از ملکول‌های حلال خواهند شد.



شکل (۱) نحوه تخمین ضرایب انکسار (الف) تخمین ضریب انکسار مایع یونی خالص بازیافتی (ب) منحنی کالیبره شده تعیین غلظت سولفولان و مایع یونی در فاز استخراجی (دما = $35^\circ C$)

لیکن در حضور ترکیبات آروماتیکی، یکی از گروه‌های متیلی بخش کاتیونی حلال با هسته آروماتیکی و سر متیلی دیگر با آنیون PF_6 تشکیل پیوند می‌دهد. در نتیجه ساختاری ساندویچی از آروماتیک-مایع یونی به صورت در نهایت، با $[MMIM][PF_6].0.5C_6H_6$ تشکیل خواهد شد. در اتصال این ساختارهای ساندویچی به یکدیگر و تشکیل کانال‌هایی سه بعدی، قابلیت حبس ترکیبات آروماتیکی به صورت مجزا در آن ایجاد خواهد شد [۴۲].

آروماتیک زدایی استخراجی برش نفتا با استفاده از مخلوط ۳- متیل- N- بوتیل پیریدینیوم دی سیان ایمید و حلال صنعتی سولفولان

جدول (۵) ماتریس پاسخ آزمایش های آروماتیک زدایی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال مخلوط متشکل از حلال سولفولان

و مایع یونی [3-Mebupy][DCA] - طرح CCD چرخش پذیر (دمای استخراج = ۳۵ °C)

Y _R	P _R	S _{A:P}	D _A	درصد [3-Mebupy][DCA] در حلال مخلوط (IL _m , wt%)	نسبت حلال مخلوط به خوراک (SF _m , g/g)	ردیف
۸۹/۷۱	۹۴/۲۲	۲۵/۲۴	۰/۲۲۹	۵۰	۴	۱
۹۰/۰۹	۹۴/۱۳	۵۱/۵۴	۰/۲۸۹	۵۰	۳	۲
۸۷/۹۲	۹۳/۶۵	۲۹/۱۵	۰/۲۵۲	۰	۳	۳
۸۹/۸۵	۹۴/۲۳	۵۲/۹۶	۰/۳۰۰	۵۰	۳	۴
۹۱/۲۲	۹۴/۴۴	۶۶/۵۲	۰/۲۵۹	۸۵/۳۶	۳/۷۱	۵
۸۹/۵۲	۹۴/۳۹	۲۰/۷۶	۰/۴۲۰	۱۴/۶۴	۲/۲۹	۶
۸۸/۲۸	۹۳/۵۷	۲۲/۸۲	۰/۲۰۰	۱۴/۶۴	۳/۷۱	۷
۹۱/۷۲	۹۵/۱۴	۵۹/۱۹	۰/۵۳۳	۸۵/۳۶	۲/۲۹	۸
۹۱/۸۸	۹۴/۸۰	۱۴۱/۱۳	۰/۳۵۵	۱۰۰	۳	۹
۹۰/۰۰	۹۴/۳۰	۵۲/۹۰	۰/۲۹۷	۵۰	۳	۱۰
۹۱/۴۱	۹۴/۸۶	۲۶/۶۱	۰/۵۵۳	۵۰	۲	۱۱

(۸) مدل های پیش بینی ضریب توزیع حاصل از دو طرح را نمایش داده است. همانگونه که مشاهده می گردد، معادلات چند جمله ای حاصل، دارای ضرایب تقریباً مشابهی می باشد. چنین شباهتی در خصوص سایر پاسخ ها نیز مشاهده گردید.

با استفاده از نرم افزار Design Expert[®] به تحلیل واریانس پاسخ های چهارگانه مذکور در معادلات (۳) الی (۶) پرداخته شد. تحلیل آماری نتایج، بیانگر شباهت نتایج هر دو طرح و معناداری مدل های حاصل می باشد. برای نمونه، معادلات (۷) و

جدول (۶) ماتریس پاسخ آزمایش های آروماتیک زدایی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال مخلوط متشکل از حلال سولفولان

و مایع یونی [3-Mebupy][DCA] - طرح CCD متعامد (دمای استخراج = ۳۵ °C)

Y _R	P _R	S _{A:P}	D _A	درصد [3-Mebupy][DCA] در حلال مخلوط (IL _m , wt%)	نسبت حلال مخلوط به خوراک (SF _m , g/g)	ردیف
۸۹/۵۵	۹۴/۲۰	۴۱/۹۰	۰/۲۹۸	۵۰	۳	۱
۸۹/۵۲	۹۴/۳۹	۲۰/۷۶	۰/۴۲۰	۱۴/۶۴	۲/۲۹	۲
۹۱/۲۲	۹۴/۴۴	۶۶/۵۲	۰/۲۵۹	۸۵/۳۶	۳/۷۱	۳
۹۱/۷۲	۹۴/۵۶	۱۰۷/۱۳	۰/۳۳۴	۹۰/۵۷	۳	۴
۸۹/۶۱	۹۴/۰۲	۳۰/۲۶	۰/۲۲۴	۵۰	۳/۸۱	۵
۹۱/۰۰	۹۴/۷۷	۳۰/۱۱	۰/۴۹۴	۵۰	۲/۱۹	۶
۹۰/۰۹	۹۴/۱۳	۵۱/۵۴	۰/۲۸۹	۵۰	۳	۷
۹۱/۷۲	۹۵/۱۴	۵۹/۱۹	۰/۵۳۳	۸۵/۳۶	۲/۲۹	۸
۸۸/۳۵	۹۳/۸۰	۳۰/۵۱	۰/۲۶۶	۹/۴۳	۳	۹
۹۰/۳۰	۹۴/۲۳	۷۱/۸۷	۰/۲۹۹	۵۰	۳	۱۰
۸۸/۲۸	۹۳/۵۷	۲۲/۸۲	۰/۲۰۰	۱۴/۶۴	۳/۷۱	۱۱

(D_A) Rotatable Design

$$= 1.55976 - 0.73244(SF_m) + 0.00233(IL_m) - 0.00055(SF_m)(IL_m) + 0.09858(SF_m)^2 + 4.325 \times 10^{-6}(IL_m)^2 \quad (۷)$$

$$(D_A)_{Orthogonal\ Design} = 1.60372 - 0.75578(SF_m) + 0.00221(IL_m) - 0.00055(SF_m)(IL_m) + 0.10190(SF_m)^2 + 5.025 \times 10^{-6}(IL_m)^2 \quad (8)$$

جدول (۷) به نمایش نتایج استفاده از یک شبکه عصبی مصنوعی (در قالب یک شبکه پرسپترون چندلایه استاندارد^{۲۲})، به منظور تعیین مقادیر هنجاریافته^{۲۳} اهمیت متغیرهای عملیاتی در پاسخ‌های مختلف پرداخته است. برای این منظور، از نرم‌افزار SPSS استفاده شد. تحلیل شبکه مذکور نیز به خوبی بیانگر شباهت نتایج حاصل از هر دو طرح آزمایش می‌باشد. مشاهده گردید که به استثنای پاسخ ضریب توزیع، درصد وزنی مایع یونی حلال مخلوط دارای بیشترین تاثیر بر پاسخ‌های مورد بررسی می‌باشد. مهمترین دلیل احتمالی رفتار متفاوت این پاسخ، نحوه تعریف پارامتر ضریب توزیع می‌باشد. بر اساس رابطه (۳)، تغییر در نسبت حلال به خوراک، بواسطه تغییر در حجم فاز استخراجی و در نتیجه تغییر در کسر جرمی ترکیبات آروماتیکی این فاز، به شدت منجر به تغییر در ضریب توزیع آروماتیک‌ها شده است. اگرچه، همانگونه که در رابطه (۴) مشاهده می‌گردد، بواسطه تاثیر همزمان متغیر نسبت حلال به خوراک بر غلظت گونه‌های

آروماتیکی و غیرآروماتیکی فاز استخراجی، از میزان تاثیر این متغیر بر انتخاب‌پذیری حلال کاسته شده است (جدول ۷). نتایج حاصل از شبکه عصبی از تطابق خوبی با نتایج تحلیل آماری (ANOVA) ماتریس‌های CCD نیز برخوردار می‌باشد. برای نمونه، جداول (۸) و (۹) به نمایش نتایج تحلیل ANOVA داده‌های حاصل در خصوص پارامترهای ضریب توزیع و انتخاب‌پذیری حلال پرداخته است. همانگونه که در جدول (۸) مشاهده می‌گردد، نتایج حاصل از هر دو طرح، بیانگر آن است که از میان پارامترها و ترم‌های موجود، پارامترهای SF_m و IL_m و ترم‌های SF_m-IL_m و SF_m-SF_m دارای بیشترین اهمیت و تاثیر بر ضریب توزیع می‌باشند. همچنین، اهمیت فاکتورهای مورد مطالعه از ترتیب $SF_m > IL_m$ تبعیت می‌نماید. این درحالی است که با توجه به جدول (۹)، از میان پارامترها و ترم‌های موجود، پارامتر IL_m و ترم‌های SF_m-SF_m و IL_m-IL_m دارای بیشترین اهمیت و تاثیر بر انتخاب‌پذیری حلال می‌باشند. اهمیت فاکتورها نیز از ترتیب $IL_m > SF_m$ تبعیت می‌نماید.

جدول (۷) مقادیر هنجاریافته اهمیت متغیرها در پاسخ‌های مختلف (حاصل از شبکه عصبی مصنوعی پرسپترون چندلایه استاندارد)

پاسخ‌ها	طرح آزمایش	مقدار هنجاریافته اهمیت متغیرها	
		نسبت وزنی حلال به خوراک (SF_m)	درصد وزنی مایع یونی در حلال (IL_m)
ضریب توزیع آروماتیک‌ها (D_A)	چرخش پذیر	۱۰۰	۲۷/۱
	متعامد	۱۰۰	۲۵/۲
انتخاب‌پذیری حلال ($S_{A,P}$)	چرخش پذیر	۱۴	۱۰۰
	متعامد	۱۸/۶	۱۰۰
درصد پارافینی بودن محصول پسماند (P_R)	چرخش پذیر	۸۲/۱	۱۰۰
	متعامد	۸۶/۳	۱۰۰
درصد باز یافت محصول پسماند (Y_R)	چرخش پذیر	۳۳/۶	۱۰۰
	متعامد	۲۵/۲	۱۰۰

²³ Normalized Importance of Independent Variables

²² Standard Multilayer Perceptron Network

جدول (۸) نتایج آنالیز ANOVA پارامترهای مورد مطالعه در خصوص ضریب توزیع ترکیبات آروماتیکی (ظرفیت استخراجی حلال)

فاکتورها	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	P-value
طرح CCD چرخش‌پذیر					
نسبت وزنی حلال به خوراک (SF _m)	۰/۱۱۳۲۵	۱	۰/۱۱۳۲۵	۱۴۶۷/۶۴	<۰/۰۰۰۱
درصد وزنی IL همراه حلال (IL _m)	۰/۰۱۲۷۵	۱	۰/۰۱۲۷۵	۱۶۵/۱۸	<۰/۰۰۰۱
(IL _m)(SF _m)	۰/۰۰۰۷۵	۱	۰/۰۰۰۷۵	۹/۶۷	۰/۰۲۶۵
(SF _m) ^۲	۰/۰۱۳۷۲	۱	۰/۰۱۳۷۲	۱۷۷/۸۰	<۰/۰۰۰۱
(IL _m) ^۲	۰/۰۰۰۱۷	۱	۰/۰۰۰۱۷	۲/۱۴	۰/۲۰۳۴
طرح CCD متعامد					
نسبت وزنی حلال به خوراک (SF _m)	۰/۰۹۷۵۲	۱	۰/۰۹۷۵۲	۱۰۶۸/۷۱	<۰/۰۰۰۱
درصد وزنی IL همراه حلال (IL _m)	۰/۰۰۹۴۴	۱	۰/۰۰۹۴۴	۱۰۳/۴۴	۰/۰۰۰۲
(IL _m)(SF _m)	۰/۰۰۰۷۵	۱	۰/۰۰۰۷۵	۸/۱۸	۰/۰۳۵۴
(SF _m) ^۲	۰/۰۰۸۹۴	۱	۰/۰۰۸۹۴	۹۷/۹۷	۰/۰۰۰۲
(IL _m) ^۲	۰/۰۰۰۱۴	۱	۰/۰۰۰۱۴	۱/۵۰	۰/۲۷۵۳

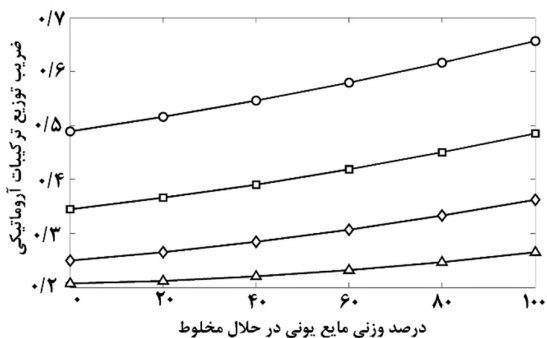
جدول (۹) نتایج آنالیز ANOVA پارامترهای مورد مطالعه در خصوص انتخاب‌پذیری حلال مخلوط نسبت به ترکیبات آروماتیکی

فاکتورها	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	P-value
طرح CCD چرخش‌پذیر					
نسبت وزنی حلال به خوراک (SF _m)	۶/۹۷	۱	۶/۹۷	۰/۰۳۱۹	۰/۸۶۵۳
درصد وزنی IL همراه حلال (IL _m)	۷۲۲۹/۵۲	۱	۷۲۲۹/۵۲	۳۳/۰۷۵۱	۰/۰۰۰۲
(IL _m)(SF _m)	۶/۹۵	۱	۶/۹۵	۰/۰۳۱۸	۰/۸۶۵۵
(SF _m) ^۲	۱۵۵۱/۰۲	۱	۱۵۵۱/۰۲	۷/۰۹۶۰	۰/۰۴۴۷
(IL _m) ^۲	۹۵۹/۷۶	۱	۹۵۹/۷۶	۴/۳۹۰۹	۰/۰۹۰۳
طرح CCD متعامد					
نسبت وزنی حلال به خوراک (SF _m)	۱۳/۸۲	۱	۱۳/۸۲	۰/۰۹۱۱	۰/۷۷۵۰
درصد وزنی IL همراه حلال (IL _m)	۴۳۵۸/۹۰	۱	۴۳۵۸/۹۰	۲۸/۷۲۰۷	۰/۰۰۳۰
(IL _m)(SF _m)	۶/۹۵	۱	۶/۹۵	۰/۰۴۵۸	۰/۸۳۹۰
(SF _m) ^۲	۱۵۱۱/۶۵	۱	۱۵۱۱/۶۵	۹/۹۶۰۲	۰/۰۲۵۲
(IL _m) ^۲	۲۴۸/۱۲	۱	۲۴۸/۱۲	۱/۶۳۴۸	۰/۲۵۷۲

شبه آروماتیکی بخش کاتیونی مایع یونی [DCA][3-Mebupy] در مقایسه با سایر مایعات یونی اشاره کرد. این ساختار شبه آروماتیکی منجر به کاهش محسوس در ضرایب فعالیت ترمودینامیکی گونه‌های آروماتیکی و افزایش محسوس در ضرایب فعالیت گونه‌های غیر آروماتیکی در فاز استخراجی شده و افزایش انتخاب‌پذیری حلال را ناشی می‌شود. با توجه به تاثیر مستقیم انتخاب‌پذیری مایع یونی بر سه پاسخ انتخاب‌پذیری، درصد پارافینی بودن و درصد بازیافت محصول آروماتیک‌زدایی شده، می‌توان انتظار داشت که در خصوص این پاسخ‌ها، محتوای مایع یونی حلال مخلوط دارای تاثیرات محسوسی

در حالت کلی، ظرفیت استخراجی و انتخاب‌پذیری مایعات یونی به ترتیب در حدود ۱/۵-۲/۵ و ۱/۹ برابر حلال‌های صنعتی متداول نظیر سولفولان گزارش شده است [۲۴]. اگرچه، پارامتر مذکور به شدت تابعی از شرایط عملیاتی، گونه‌های مولکولی موجود در مخلوط هیدروکربنی و نوع مایع یونی مورد استفاده می‌باشد. با توجه به آزمایش‌های شماره ۳ و ۹ موجود در جدول (۵)، انتخاب‌پذیری مایع یونی خالص مورد استفاده در آروماتیک‌زدایی نفتای مورد استفاده، در یک نسبت ۳:۱ حلال به خوراک، ۴/۸۴ برابر انتخاب‌پذیری سولفولان خالص می‌باشد. از مهمترین دلایل تفاوت محسوس مقدار حاصل با مقادیر کلی گزارش شده فوق‌الذکر، می‌توان به ساختار

بواسطه پوشیدگی و احاطه کامل بسته‌های هیدروکربنی با بسته‌های حلال، تنها منجر به افزایش در اندازه بسته‌های حلال شده و تاثیر محسوسی بر افزایش سطح تماس موثر میان فازهای هیدروکربنی و حلال و در نتیجه استخراج آروماتیک‌ها ندارد. لذا، همانگونه که در شکل (۵-ب) نیز مشاهده می‌شود، در نسبت‌های وزنی بالاتر از ۱: ۳/۲۵، از میزان تاثیر این متغیر بر پاسخ مورد بررسی، کاسته شده است.



شکل (۳) تاثیر محتوای مایع یونی حلال مخلوط بر ضریب توزیع آروماتیک‌ها در نسبت‌های مختلف حلال به خوراک (○) نسبت ۱:۲، □ نسبت ۱:۲/۵، ◇ نسبت ۱:۳ و △ نسبت ۱:۴

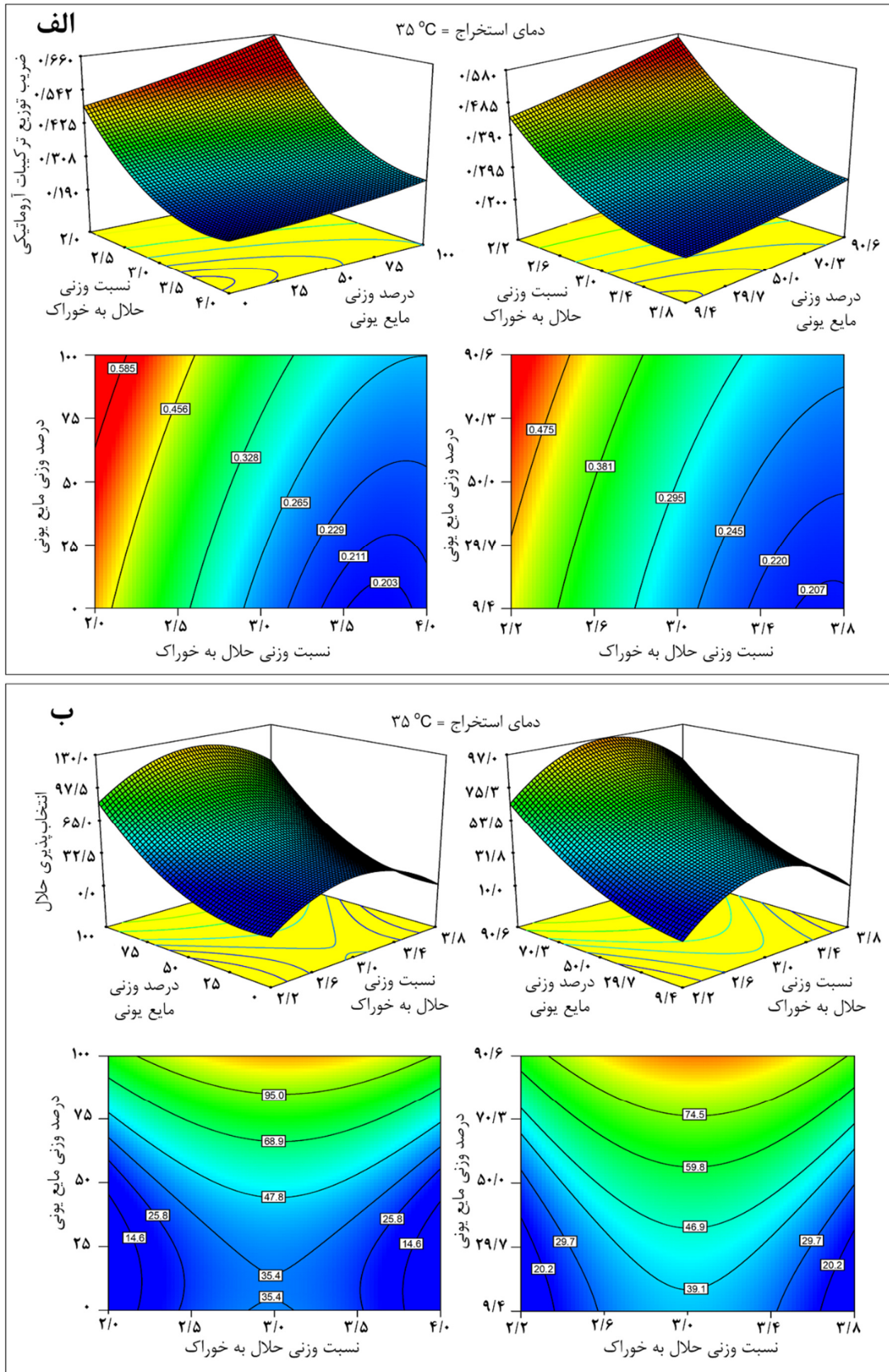
۳-۲- توسعه مدل‌های پیش‌بینی

با استفاده از روش رگرسیون چندگانه و نرم‌افزار آماری Design Expert، مدل‌های پیش‌بینی در قالب معادلات چندجمله‌ای مرتبه ۲ به صورت روابط (۷) و (۹) الی (۱۱) حاصل گردید. با توجه به گستره وسیع‌تر متغیرها در طرح چرخش‌پذیر و تطابق کامل نتایج هر دو طرح آزمایش، مدل‌های مذکور بر پایه طرح چرخش‌پذیر ارائه شده است. از مهمترین کاربرد این مدل‌ها می‌توان به استفاده از آنها در طراحی و یا بهینه‌سازی برج‌های استخراج و همچنین توسعه فرآیندها در مرحله طراحی مفهومی اشاره نمود.

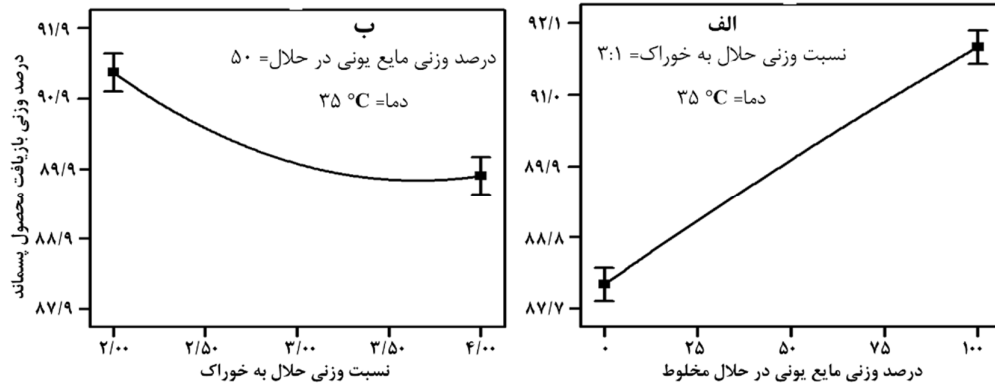
باشد که این امر، با نتایج مذکور در جدول (۷) نیز بخوبی همخوانی دارد.

شکل (۳) تاثیر محتوای مایع یونی حلال مخلوط را بر ضریب توزیع ترکیبات آروماتیکی نمایش می‌دهد. رفتار تقریباً خطی حاصل بیانگر عدم وجود هرگونه اثرات هم‌افزایی^{۲۴} مثبت و یا منفی میان مایع یونی [DCA][3-Mebupy] و سولفولان می‌باشد. رفتاری مشابه در خصوص پاسخ‌های درصد بازیافت و یا میزان پارافینی بودن محصول آروماتیک‌زدایی شده نیز مشاهده گردید. مهمترین دلیل احتمالی این امر، تفاوت در مکانسیم و یا اثرات برهمکنشی حلال-حل شونده در حلال سولفولان و مایع یونی منتخب می‌باشد که در بخش ۳-۱ تشریح گردید. شکل (۴) نیز به نمایش نمودارهای کانتوری اثرات متغیرهای عملیاتی مورد بررسی بر ضرایب توزیع آروماتیک‌ها (ظرفیت حلال نسبت به ترکیبات آروماتیکی نفتای مخلوط) و انتخاب‌پذیری حلال نسبت به آروماتیک‌ها پرداخته است. همچنین، شکل (۵) نیز تاثیر متغیرهای عملیاتی بر درصد بازیافت محصول آروماتیک‌زدایی شده را نمایش داده است. افزایش در محتوای مایع یونی حلال مخلوط بواسطه افزایش در انتخاب‌پذیری حلال مخلوط و در نتیجه کاهش در ضرایب توزیع ترکیبات غیرآروماتیکی، افزایش در میزان بازیافت غیرآروماتیک‌ها را منجر شده است. مشابه شکل (۳)، رفتار خطی موجود در شکل (۵-الف) نیز بیانگر عملکرد مستقل هر کدام از حلال‌ها و عدم وجود اثرات هم‌افزایی مثبت یا منفی میان مایع یونی مورد استفاده و سولفولان می‌باشد.

انتظار می‌رود که افزایش نسبت حلال به خوراک بواسطه افزایش درصد بازیافت ترکیبات آروماتیکی و ضرایب توزیع ترکیبات غیرآروماتیکی، منجر به کاهش درصد بازیافت محصول آروماتیک‌زدایی شده گردد. افزایش مقدار این متغیر از ۱:۲ تا ۱: ۳/۲۵ منجر به افزایش در تعداد بسته‌های حلال در همسایگی بسته‌های هیدروکربنی شده و افزایش درصد بازیافت آروماتیک‌ها و کاهش درصد بازیافت محصول آروماتیک‌زدایی شده را به دنبال دارد. با این وجود، کاربرد مقادیر بیشتر حلال،



شکل (۴) نمودار کانتوری تاثیر متغیرهای عملیاتی بر (الف) ضریب توزیع آروماتیک‌ها و (ب) انتخاب‌پذیری حلال نسبت به آروماتیک‌ها



شکل (۵) تاثیر متغیرهای عملیاتی بر درصد وزنی باز یافت محصول آروماتیک‌زدایی شده

۰/۰۱، ۱/۲۶، ۰/۰۴ و ۰/۰۱ درصد). مقادیر R^2 و R^2 تعدیل‌یافته^{۲۶} نیز بیانگر برازش مطلوب داده‌های تجربی با مدل‌های پیش‌بینی است. همانگونه که در جدول (۱۰) مشاهده می‌گردد، خطای پیش‌بینی کلیه مدل‌های فوق قابل قبول می‌باشد. اگرچه، دقت این مدل‌ها از ترتیب ضریب توزیع آروماتیک‌ها، بازده تولید پسماند، درجه پارافینی بودن پسماند و انتخاب‌پذیری حلال تبعیت می‌نماید. شکل (۶) به نمایش تطابق داده‌های تجربی و نتایج مدل و همچنین مقادیر پارامتر باقیمانده^{۲۷} در خصوص پاسخ ضریب توزیع در طرح آزمون چرخش‌پذیر پرداخته است. رفتار خطی در شکل (۶-الف) بخوبی بیانگر دقت مدل پیش‌بینی حاصل می‌باشد. همچنین، قرارگیری نقاط حاصل در محدوده تعریف‌شده میانی در شکل (۶-ب) نیز نشان‌دهنده هماهنگی خوب مدل با داده‌های آزمایشگاهی است. نمودارهایی کاملاً مشابه در خصوص سایر پاسخ‌های مورد بررسی نیز مشاهده گردید.

۳-۳- بهینه‌سازی

در مرحله بهینه‌سازی، با استفاده از روش تابع پنالتی (جریمه) به بهینه‌سازی عملکرد حلال مخلوط در قالب شش تابع هدف مختلف تک‌هدفه و چندهدفه پرداخته شده است که نتایج حاصل از آن در جدول (۱۱) آمده است. هدف از عملیات آروماتیک‌زدایی حاضر، تولید بیشینه مقدار محصول آروماتیک‌زدایی‌شده با کمترین محتوای ترکیبات آروماتیکی است. لذا، با توجه به محدوده وسیع‌تر طرح آزمایش چرخش‌پذیر، مقادیر بهینه نهایی متغیرهای عملیاتی SF_m و IL_m به ترتیب برابر ۱: ۲/۰۳ و ۹۹/۴۷ درصد انتخاب گردید.

$(S_{A:P})_{Rotatable Design}$

$$= -258.33966 + 197.55823(SF_m) - 0.35085(IL_m) + 0.052724(SF_m)(IL_m) - 33.14578(SF_m)^2 + 0.010429(IL_m)^2 \quad (9)$$

$(P_R)_{Rotatable Design}$

$$= 98.30 - 2.61004(SF_m) + 0.00621(IL_m) + 0.00125(SF_m)(IL_m) + 0.35349(SF_m)^2 + 1.50 \times 10^{-5}(IL_m)^2 \quad (10)$$

$(Y_R)_{Rotatable Design}$

$$= 96.29 - 4.43867(SF_m) + 0.01987(IL_m) + 0.00741(SF_m)(IL_m) + 0.55580(SF_m)^2 + 4.18 \times 10^{-5}(IL_m)^2 \quad (11)$$

جدول (۱۰) نتایج تحلیل آماری مدل‌های پیش‌بینی فوق را ارائه نموده است. مقدار استاندارد پارامتر F در درجه آزادی (۵ و ۵) و سطح اطمینان ۹۹ درصد برابر با ۱۰/۹۶۷۰ و در درجه آزادی (۵ و ۵) و سطح اطمینان ۹۵ درصد برابر با ۵/۰۵۰۳ می‌باشد [۴۳]. این امر به معنای آن است که مدل‌های ضریب توزیع، درجه پارافینی بودن و بازده تولید، با سطح اطمینان ۹۹٪ و مدل انتخاب‌پذیری، با سطح اطمینان ۹۵٪ معنادار می‌باشند. مقادیر بسیار کم پارامتر P در این مدل‌ها نیز به خوبی نشان‌دهنده آن است که احتمال اندکی وجود دارد که مقادیر F-ای به بزرگی مقادیر حاصل، تصادفی و ناشی از پراکندگی داده‌ها^{۲۵} در آزمایش‌ها باشد (به ترتیب

²⁷ Internally Studentized Residuals

²⁵ Noise

²⁶ Adjusted

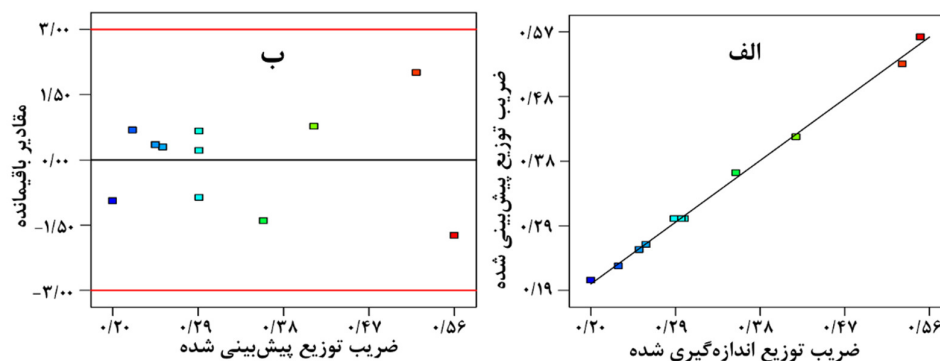
جدول (۱۰) نتایج تحلیل آماری مدل‌های پیش‌بینی در آروماتیک‌زدایی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده حلال مخلوط

مدل پیش‌بینی	مجموع مربعات	درجه آزادی	رتبه‌بندی دقت مدل	میانگین مربعات	F-value	P-value	R ²	Adj. R ²
مدل ضریب توزیع آروماتیک‌ها	۰/۱۴۰۹۸	۵	۱	۰/۰۲۸۱۹۶	۳۶۵/۳۸	<۰/۰۰۰۱	۰/۹۹۷۳	۰/۹۹۴۵
خطای موجود	۰/۰۰۰۳۹	۵		۰/۰۰۰۰۱	---	---	---	---
مدل انتخاب‌پذیری حلال	۱۰۷۷۷/۶۴	۵	۴	۲۱۵۵/۵۳	۹/۸۶	۰/۰۱۲۶	۰/۹۰۷۹	۰/۸۱۵۹
خطای موجود	۱۰۹۲/۸۹	۵		۲۱۸/۵۸	---	---	---	---
مدل میزان پارافینی‌بودن پسماند	۲/۲۳۰۰۸	۵	۳	۰/۴۴۶۰۲	۴۱/۸۹	۰/۰۰۰۴	۰/۹۷۶۷	۰/۹۵۳۴
خطای موجود	۰/۰۵۳۲۴	۵		۰/۰۱۰۶۵	---	---	---	---
مدل درصد بازیافت پسماند	۱۷/۲۱۹۹	۵	۲	۳/۴۴۴۰	۱۴۷/۸۱	<۰/۰۰۰۱	۰/۹۹۳۳	۰/۹۸۶۶
خطای موجود	۰/۱۱۶۵	۵		۰/۰۲۳۳	---	---	---	---

جدول (۱۱) مقادیر بهینه متغیرهای عملیاتی در بیشینه‌سازی توابع هدف منفرد و چندگانه مختلف در سامانه نفتای مخلوط پالایشگاه تهران +

سولفولان + مایع یونی [3-Mebupy][DCA] (دمای استخراج = ۳۵ °C)

مطلوبیت	توابع هدف		مقدار بهینه متغیرهای عملیاتی		مقدار بهینه تابع	
	تابع اول	تابع دوم	SF _m (g:g)	IL _m (wt. %)	تابع اول	تابع دوم
طرح CCD چرخش‌پذیر (محدوده تغییرات متغیرها: ۱-۴:۱-SF _m و ۰-۱۰۰:۱-IL _m)						
DA	---	---	۲/۰۰:۱	۹۹/۱۸	۰/۶۵۴	---
S _{A,P}	---	---	۳/۰۶:۱	۱۰۰	۱۲۱/۱۷	---
P _R	---	---	۲/۰۳:۱	۹۹/۴۷	۹۵/۴۷	---
Y _R	---	---	۲/۱۴:۱	۹۹/۰۲	۹۲/۴۶	---
DA	S _{A,P}	---	۲/۲۹:۱	۱۰۰	۰/۵۵۳	۱۰۱/۲۸
P _R	Y _R	---	۲/۰۳:۱	۹۹/۴۷	۹۵/۴۷	۹۲/۶۳
طرح CCD متعامد (محدوده تغییرات متغیرها: ۱-۳/۸۱:۱-SF _m و ۹/۴۳-۹۰/۵۷:۱-IL _m)						
DA	---	---	۲/۲۰:۱	۸۹/۴۳	۰/۵۶۶	---
S _{A,P}	---	---	۳/۰۵:۱	۹۰/۵۷	۹۶/۵۷	---
P _R	---	---	۲/۱۹:۱	۸۹/۲۷	۹۵/۲۲	---
Y _R	---	---	۲/۲۸:۱	۹۰/۵۶	۹۲/۰۷	---
DA	S _{A,P}	---	۲/۳۵:۱	۹۰/۵۷	۰/۵۱۲	۷۶/۵۱
P _R	Y _R	---	۲/۱۹:۱	۸۹/۵۶	۹۵/۲۲	۹۲/۱۳



مورد بررسی است. از این رو، در مرحله بهینه‌سازی نیز مقادیر بهینه‌توابعی که شامل این مدل می‌باشند، از مطلوبیت کمتری در مقایسه با سایر پاسخ‌ها، برخوردار می‌باشند.

۴- نتیجه‌گیری

پیشرفت‌های اخیر در بهبود عملکرد کاتالیست واحدهای ریفرمینگ و همچنین ارتقاء روش‌های احیاء پیوسته کاتالیست، محتوای آروماتیکی محصولات این فرآیندها را افزایش داده است که این امر به دلیل افزایش در قطبیت برش هیدروکربنی حاصل و در مواردی، تشکیل تنها یک فاز در واحدهای استخراج پایین‌دست فرآیند، مشکلاتی جدی را ایجاد نموده است. از این رو، در مطالعه حاضر به منظور اصلاح عملکرد حلال‌های صنعتی متداول و رفع گلوگاه‌هایی چون هزینه‌های بسیار بالای نسل جدید حلال‌های جایگزین پیشنهادی، به مطالعه عملکرد حلالی مخلوط متشکل از حلال صنعتی سولفولان و مایع یونی ۳-متیل-N- بوتیل‌پیریدینیوم دی‌سیان‌ایمید، در آروماتیک‌زدایی از برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران پرداخته شد. استفاده از تحلیل ANOVA و تحلیل شبکه عصبی، بیانگر آن است که در خصوص پارامترهای انتخاب‌پذیری حلال، درجه پارافینی بودن محصول نهایی و بازده تولید محصول آروماتیک‌زدایی شده، متغیر درصدوزنی مایع یونی حلال، مهمترین متغیر عملیاتی و در خصوص پارامتر ضریب توزیع ترکیبات آروماتیکی (ظرفیت استخراجی حلال)، متغیر نسبت‌وزنی حلال به خوراک، متغیری با بالاترین درجه اهمیت می‌باشد. کاربرد رویکرد تابع جریمه و توابع تک‌هدفه و چندهدفه در بهینه‌سازی مدل‌های پیش‌بینی حاصل نیز بیانگر مقادیر بهینه ۱: ۲/۰۳ و ۹۹/۴۷ درصد در خصوص متغیرهای نسبت‌وزنی حلال به خوراک و درصدوزنی مایع یونی است.

مراجع

- [1] 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.
- [2] 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.

با توجه به توان استخراجی بالاتر مایع یونی، افزایش ضریب‌توزیع ترکیبات غیرآروماتیکی با افزایش در نسبت حلال‌به‌خوراک و همچنین عدم وجود اثرات هم‌افزایی مثبت یا منفی میان حلال سولفولان و مایع یونی [DCA][3-Mebupy]، مشاهده می‌شود که مقدار بیشینه تابع هدف منتخب، به ترتیب در کمترین و بیشترین مقدار متغیرهای عملیاتی IL_m و SF_m حاصل شده است. مقایسه میان مقادیر بهینه حاصل در بررسی عملکرد حلال صنعتی سولفولان [۳۷] و حلال مخلوط پیشنهادی (جدول ۱۱)، بیانگر آن است که در عملکردی تقریباً یکسان، کاربرد حلال مخلوط محتوی مایع یونی، منجر به ۴۷/۵ درصد کاهش در مقدار حلال مورد نیاز و در نتیجه کاهش محسوس در اندازه تجهیزات و انرژی مورد نیاز فرآیند می‌گردد. مهمترین دلیل این امر، ظرفیت استخراجی بالاتر مایع یونی در مقایسه با حلال سولفولان می‌باشد (بیش از ۴۰ درصد) که بخوبی در نتایج آزمون‌های شماره ۳ و ۹ مذکور در جدول (۵) نیز قابل مشاهده می‌باشد.

در این بخش اشاره به نکته زیر ضروری است. در اغلب موارد، بهینه‌سازی مسائلی با چند پاسخ نسبت به مسائلی با یک پاسخ، دارای پیچیدگی بیشتری است؛ چرا که یافتن نقاطی از متغیرهای مستقل که منجر به بهینه شدن هم‌زمان کلیه پاسخ‌های تشکیل‌دهنده تابع چندهدفه گردد، مشکل و در برخی از موارد غیرممکن است [۴۴]. در مواردی نیز تغییر در یک متغیر، در مسائل تک پاسخی منجر به جهش‌های پراکنده و ناهمگرا در حوالی مقدار بهینه پاسخ می‌گردد و یا در بهینه‌سازی با پاسخ‌های چندگانه، تغییر این متغیر مستقل منجر به میل یک پاسخ به سمت مقدار بهینه خویش شده لیکن منجر به فاصله گرفتن پاسخ دوم، از مقدار بهینه خویش خواهد شد. در چنین مواردی و به منظور افزایش دقت بهینه‌سازی مدل‌ها، استفاده از یک تابع مطلوبیت^{۲۸}، به همراه الگوریتم بهینه‌سازی مورد استفاده، توصیه شده است [۴۵]. مقادیر مطلوبیت مندرج در جدول (۱۱)، بیانگر رعایت این ملاحظات در حین بهینه‌سازی حاضر می‌باشد. در این خصوص، توجه به دو نکته زیر ضروری است. نخست آن که همانگونه که مشاهده می‌گردد، پاسخ بهینه حاصل در خصوص تابع هدف چندگانه منتخب (آخرین ردیف طرح چرخش‌پذیر در جدول ۱۱)، از مطلوبیت کامل در بهینه‌سازی برخوردار می‌باشد. همچنین، با توجه به جدول (۱۰)، مدل پیش‌بینی انتخاب‌پذیری حلال، دارای پایین‌ترین دقت در میان مدل‌های

²⁸ Desirability Function

- [17] G. R. Vakili-Nezhaad, H. Modarress, and G. A. Mansoori (1999) "Solvent extraction of aromatic components from lube-oil cut by N-methylpyrrolidone (NMP)", *Chemical Engineering & Technology*. 22(10) 847-853.
- [18] V. Toteva, L. Topalova, and P. Manolova (2007) "Extractive Dearomatization and desulphurization of a distillate gasoil cut with dimethylformamide", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 42(1) 17-20.
- [19] J. C. Gentry, and F. M. Lee (2003) *Aromatics separation process and method of retrofitting existing equipment for same*, US Patent 6565742 B1.
- [20] G. W. Meindersma, A. J. G. Podt, and A. B. De Haan (2005) "Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic- aliphatic mixtures", *Fuel processing Technology*. 87(1) 59-70.
- [21] I. Bandrés, B. Giner, I. Gascón, M. Castro, and C. Lafuente (2008) "Physicochemical characterization of n-butyl-3-methylpyridinium dicyanamide ionic liquid", *The Journal of Physical Chemistry B*. 112(39) 12461-12467.
- [22] S. T. Anjan (2006) "Ionic liquids for aromatic extraction, are they ready", *Chemical Engineering Progress*. 102(12) 30-39.
- [23] G. W. Meindersma, 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.
- [24] G. W. Meindersma, A. J. G. Podt, M. B. Klaren, and A. B. De Haan (2004) "Separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons with ionic liquids", the AIChE 2004 Annual Meeting, Austin, the United States of America.
- [25] Anonymous (2009) *BASF the Chemical Company*, Available on the www.basf.com.
- [26] E. J. González, P. Navarro, M. Larriba, J. García, and F. Rodríguez (2016) "A comparative study of pure ionic liquids and their mixtures as potential mass agents in the separation of hydrocarbons", *Journal of Molecular Liquids*. 222 118-124.
- [27] Sh. Potdar, R. Anantharaj, and T. Banerjee (2012) "Aromatic extraction using mixed ionic liquids: experiments and COSMO-RS predictions", *J. Chem. Eng. Data*. 57 1026-1035.
- [28] P. Navarro, M. Larriba, J. García, and F. Rodríguez (2016) "Vapor-liquid equilibria for (n-hexane, n-octane, cyclohexane, or 2,3-dimethylpentane) + toluene + {[4empty][Tf2N] (0.3) + [emim][DCA] (0.7)} mixed ionic liquids", *J. Chem. Eng. Data*. 61(7) 2440-2449.
- [29] M. Larriba, S. García, P. Navarro, J. García, and F. Rodríguez (2013) "Physical characterization of an
- [3] G. W. Meindersma (2005) *Extraction of aromatics from naphtha with ionic liquids*, M.Sc. Thesis, University of Twente, the Netherlands.
- [4] F. Awaja, and D. Pavel (2006) *Design Aspects of Used Lubricating Oil Re-Refining*, First Edition, Elsevier Publication, Amsterdam, the Netherlands.
- [5] W. L. Nelson (1958) *Petroleum Refinery Engineering*, McGraw-Hill, the United States of America.
- [6] 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 nano particles supported on α -Al₂O₃ at room temperature", *Applied Catalysis B: Environmental*. 307(15), 121137.
- [7] P. Rautanen (2002) *Liquid phase hydrogenation of aromatic compounds on nickel catalyst*, Helsinki University of Technology, Industrial Chemistry Publication Series, Espoo, Finland.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] I. Nieuwoudt, and B. V. Dyk (2000) *Separation of aromatic hydrocarbons and non-aromatic hydrocarbons from mixtures thereof by extractive distillation*, Patent Cooperation Treaty (PCT), US Patent WO2000044693A1.
- [11] A. A. Gaile, G. D. Zalizhevskii, and N. N. Gafur, (2004) "Removal of aromatic hydrocarbons from reforming naphtha; combined extraction - extractive-azeotropic distillation", *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 40, 215-221.
- [12] K. Weisermela, and H. J. Arpe, (2003) *Industrial Organic Chemistry*, 4th Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, the United States of America.
- [13] T. V. Choudhary, and P. F. Meier (2008) "Characterization of heavy petroleum feedstocks", *Fuel Processing Technology*. 89(7) 697-703.
- [14] S. A. Ahmad, R. S. Tanwar, R. K. Gupta, and A. Khanna (2004) "Interaction parameters for multi-component aromatic extraction with sulfolane", *Fluid Phase Equilibria*. 220(2) 189-198.
- [15] P. R. Kurek, and D. J. Engel (1985) *Solvent Extraction of aromatic compounds using alkylsulfoxide solvents*, US Patent 4544796.
- [16] P. Forte (1988) *Aromatic extraction process using mixed polyalkylene glycols/glycol ether solvents*, US Patent 4781820.

- [38] K. Z. Sumon (2005) *Extraction of aromatic using green solvent based on ionic liquids*, M.Sc. Thesis, King Fahad University of Petroleum and Minerals, Saudi Arabia.
- [39] M. R. Riazi (2005) *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, ASTM Publication, the United States of America.
- [40] 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.
- [41] A. A. H. Padua, M. F. C. Gomes, and J. N. A. Canongia Lopes (2007) "Molecular solutes in ionic liquids: a structural perspective", *Accounts of Chemical Research*. 40, 1087-1096.
- [42] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacrebc, R. D. (2003) "Liquid clathrate formation in ionic liquid-aromatic mixtures", *Chemical Communications*. 476-477.
- [43] Ž. R. Lazić (2004) *Design of experiments in chemical engineering*, Wiley-VCH, the United States of America.
- [۴۴] رسول نورالسنا، آرش ربانی (۱۳۸۶) "یک رویکرد ترکیبی فرا ابتکاری برای بهینه‌سازی مسائل چندپاسخی در چارچوب تابع مطلوبیت"، *مجله مدیریت صنعتی دانشکده علوم انسانی دانشگاه آزاد اسلامی واحد سنندج*، سال دوم، شماره ۳، ۱۲-۱.
- [45] G. Derringer and R. Suich (1980) "Simultaneous optimization of several response variables", *Journal of Quality Technology*. 12(4), 214-219.
- aromatic extraction solvent formed by [bpy][BF₄] and [4bmpy][Tf₂N] mixed ionic liquids", *J. Chem. Eng. Data*. 58(6) 1496-1504.
- [30] Y. Ding, Y. Guo, Y. Sun, T. Sun, Q. Ye, J. Li, P. Paricaud, and Ch. Peng (2022) "Mixed ionic liquids as entrainers for aromatic extraction processes: energy, economic, and environmental evaluations", *Ind. Eng. Chem. Res.*. 61(43) 16193-16208.
- [31] A. R. Hansmeier, M. Jongmans, G. W. Meindersma, and A. B. de Haan (2010) "LLE data for the ionic liquid 3-methyl-n-butyl pyridinium dicyanamide with several aromatic and aliphatic hydrocarbons", *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 42(4) 482-490.
- [32] C. Yu, J. Han, Y. Wang, Y. Yan, Sh. Hu, Y. Li, and X. Zhao (2011) "Liquid-liquid equilibrium composed of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids + sodium carbonate aqueous two-phase systems and correlation at (288.15, 298.15, and 308.15) K", *Thermochimica Acta*. 523(1) 221-226.
- [33] Y. Wang, X. Xu, Y. Yan, J. Han, and Z. Zhang (2010) "Phase behavior for the [bmim]BF₄ aqueous two-phase systems containing ammonium sulfate/sodium carbonate salts at different temperatures: experimental and correlation", *Thermochimica Acta*. 501(1) 112-118.
- [34] K. Narendra, P. Narayanamurthy, and Ch. Srinivasu (2011) "Refractive indices of binary liquid mixture at different temperatures", *Asian Journal of Applied Sciences*. 4(5) 535-541.
- [35] Sh. D. Taylor, J. Czarnecki, and J. Masliyah (2001) "Refractive index measurements of diluted bitumen solutions", *Fuel*. 80(14) 2013-2018.
- [36] R. Mehra (2003) "Application of refractive index mixing rules in binary systems of hexadecane and heptadecane with n-alkanols at different temperatures", *Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Chemical Sciences)*. 115(2) 147-154.
- [۳۷] عباس محمدی، رامین کریمزاده، محمدرضا امیدخواه، علی حق طلب (۱۳۹۱) "کاربرد کمک‌حلال آب در آروماتیک‌زدائی استخراجی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال سولفولان"، *چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران*، تهران، ایران.

Extractive Dearomatization of Naphtha Cut using 3-Methyl-N-Butylpyridinium Dicyanamide+Sulfolane Mixed Solvent

Abbas Mohammadi ^{1,*}, Mohammadreza Omidkhan 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

The present research has studied the performance of a mixed solvent of sulfolane and 3-methyl-N-butylpyridinium dicyanamide to dearomatize the naphtha fraction of the Tehran oil refinery. Analysis of variance and artificial neural network analysis (as a standard multi-layer perceptron network) reveals that regarding the solvent selectivity, degree of product paraffinicity, and the production yield of dearomatized product, ionic liquid content in the mixed solvent has the highest degree of importance among design variables, whereas, the solvent-to-feed ratio is the most effective one in the solvent capacity response. The findings show the negligible effect of the extraction temperature and the absence of positive and negative synergistic effects between sulfolane and 3-methyl-N-butylpyridinium dicyanamide solvents. Considering the penalty function approach and different single- and multi-objective functions, the optimum values of the solvent-to-feed ratio and the ionic liquid content were found as 2.03:1 and 99.47%. As a rough estimate, the mixed solvent leads to a 47% decrease in the required amount of solvent compared to the sulfolane solvent.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: June 5, 2023

Received in revised form: August 2, 2023

Accepted: September 17, 2023

Key words:

Dearomatization

Ionic Liquid

Sulfolane

Analysis of variance

Refractive index

All right reserved.

* Corresponding author

Mohammadi.a@qom.ac.ir