

## مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی ترمودینامیکی تعادلات سامانه شبه پنج جزیی برش نفتا، سولفولان و آب

عباس محمدی<sup>۱\*</sup>، محمدرضا امیدخواه<sup>۲</sup>، رامین کریمزاده<sup>۲</sup>، علی حق طلب<sup>۲</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه قم، قم، ایران

۲. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۵ خرداد ۱۴۰۲

دریافت پس از اصلاح: ۲۶ مرداد ۱۴۰۲

پذیرش نهایی: ۲۲ آبان ۱۴۰۲

کلمات کلیدی:

نماینده مولکولی

الگوریتم راجفورد-رایس

روش گاما-گاما

نفتا

سولفولان

### چکیده

فرآیندهای شکست نفتا، به منظور برآورده نمودن ملاحظات عملیاتی خویش در خصوص کیفیت خوراک، نیازمند خوراکیهایی با محتوای کم آروماتیک می باشند. لذا، امروزه حذف ترکیبات آروماتیکی از برش های هیدروکربنی از اهمیت بالایی برخوردار است. این پژوهش به مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی ترمودینامیکی تعادلات مایع-مایع سامانه شبه پنج جزیی نفتای مخلوط پالای شگاه تهران ( شامل گونه های پارافینی، نفتنی و آروماتیکی)، سولفولان و آب در محدوده دمایی ۳۰۳/۲ تا ۳۳۳/۲ کلوین پرداخته است. نماینده های مولکولی گونه های پارافینی، نفتنی و آروماتیکی برش نفتا، با استفاده از چهار تابع هدف مختلف تعیین شد. تخمین خواص فیزیکی برش و مدل سازی داده های تعادلی با استفاده از این نماینده های مولکولی، بیانگر دقت بالاتر توابع هدف مبتنی بر تنظیم فشاربخار و تنظیم گرانشی در مدل سازی ساختاری برش نفتا می باشد. ریشه دوم میانگین انحراف در این دو تابع هدف به ترتیب برابر ۱/۴۷ و ۱/۴۸ درصد محاسبه شد. نتایج مدل سازی تعادلات با استفاده از مدل UNIFAC نشان دهنده تطابق خوب این مدل با اندازه گیری تجربی است. ضرایب برهمکنش مستخرج از داده های تعادلی  $75^{\circ}\text{C}$  نیز منجر به کمینه انحراف در مدل سازی تعادلات گردید. همچنین، نمودارهای فازی سامانه بیانگر تاثیر محسوس محتوای آب حلال و تاثیر اندک متغیر دما بر تعادلات این سامانه می باشد.

\* عهده دار مکاتبات

Mohammadi.a@qom.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

## ۱- مقدمه

جدا سازی آروماتیک‌ها از مخلوط‌های هیدروکربنی (نظیر خروجی واحد ریفرمینگ)، مهمترین منبع تولید این ترکیبات می‌باشد [۱]. در برخی از فرآیندها نیز به منظور بهبود خواص برش و یا بهبود عملکرد واحدهای پایین‌دست، جداسازی ترکیبات آروماتیکی الزامی است. برای نمونه، حضور ترکیبات آروماتیکی در روغن‌های روان‌ساز، به دلیل شاخص گرانروی پایین آنها، منجر به حساسیت گرانروی روغن نسبت به تغییرات دما می‌شود [۲،۳]. همچنین کاهش محتوای آروماتیکی روغن، پایداری حرارتی و اکسیداسیونی، نقطه اشتعال و رنگ روغن را بهبود می‌دهد [۴،۵]. حضور آروماتیک‌ها در سوخت‌ها نیز منجر به افزایش آلایندگی‌ها حاصل از احتراق سوخت می‌گردد. لذا، امروزه محدودیت‌هایی جدی در خصوص محتوای آروماتیکی سوخت‌ها، اعمال می‌شود [۶-۹]. حذف آروماتیک‌های موجود در خوراک فرآیندهای شکست حرارتی نیز به دلیل کاهش در اندازه راکتور، کاهش بار حرارتی کوره‌ها، تعدیل پدیده تشکیل کک و افزایش بازده حرارتی فرآیند، منجر به بهبود اقتصادی و عملیاتی فرآیند می‌گردد [۱۰،۱۱].

فرآیند استخراج با حلال، متداول‌ترین روش جداسازی ترکیبات آروماتیکی از مخلوط‌های هیدروکربنی است [۱۲] که در آنها، استفاده از حلال‌هایی نظیر سولفولان، اتیلن‌گلیکول‌ها، دی‌متیل سولفاکساید، استونیتریل، فورفورال، N-فرمیل مورفولین، دی‌متیل فرمامید، متیل اتیل کتون، نیتروبنزن و N-متیل پیرولیدن گزارش شده است [۱۳-۱۵]. طراحی و بهینه‌سازی این فرآیندها، نیازمند اطلاعات کافی در خصوص تعادلات ترمودینامیکی حاکم بر سیستم می‌باشد. با توجه به تاثیر نوع حلال و کمک حلال، ماهیت مخلوط هیدروکربنی و شرایط عملیاتی استخراج بر روی این تعادلات، تحقیقات گسترده‌ای در خصوص مخلوط‌های مختلفی متشکل از ترکیبات غیرآروماتیکی، آروماتیکی و حلال گزارش شده است. اگرچه، به دلیل پیچیدگی زیاد مطالعه برش‌های هیدروکربنی واقعی، در اغلب موارد، مطالعات به بررسی مخلوط‌های سنتزی شامل یک ترکیب پارافینی (نظیر نرمال هپتان) و یک ترکیب آروماتیکی (نظیر تولوئن) پرداخته‌اند. تنوع زیاد گونه‌های مولکولی موجود در برش‌های واقعی، منجر به عدم امکان تعیین دقیق محتوای هر گونه در مرحله مطالعه آزمایشگاهی و عدم

امکان تعیین تعداد گروه‌های عاملی در مرحله مدل‌سازی تعادلات با استفاده از مدل‌هایی نظیر UNIFAC شده است. در این شرایط، استفاده از آنالیزهایی چون آنالیز<sup>۱</sup> PNA، در تعیین محتوای گونه‌های موجود در برش توصیه شده است [۱۶]. همچنین، مدل‌سازی مولکولی (ساختاری) برش نیز روشی مناسب به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود است که به دو روش زیر قابل اجرا می‌باشد. در روش کلی اول، محققینی چون هو<sup>۲</sup> و همکاران با انتخاب کلیه گونه‌های محتمل در یک برش، به تعیین غلظت گونه‌ها پرداخته‌اند [۱۷]. با وجود دقت بالا، این روش به شدت نیازمند تجربه فرد است و در برش‌های متوسط و سنگین، بواسطه تعدد بسیار گونه‌های محتمل، حجم بالایی از محاسبات را منجر می‌گردد. در روش دوم و به منظور رفع این نواقص، روزیکا<sup>۳</sup> و همکاران [۱۸،۱۹]، با ارائه یک مدل مولکولی کلی برای نماینده هر یک از خانواده‌های پارافینی، نفتنی و آروماتیکی (شامل سه پارامتر ساختاری)، به مدل‌سازی ساختاری برش‌های هیدروکربنی پرداخته‌اند. در تحقیق حاضر، به دلیل سهولت و حجم کم محاسبات، از این روش در مدل‌سازی ساختاری برش استفاده شد. چهار روش کلی به منظور تخمین پارامترهای ساختاری مدل روزیکا گزارش شده است. روزیکا و همکاران، با تعریف تابع هدفی مبتنی بر تنظیم فشاربخار برش، به مدل‌سازی ساختاری برش بنزین در مطالعه تعادلات سامانه بنزین- اتانول پرداخته‌اند [۱۹]. وکیلی‌نژاد و همکاران [۲۰] نیز با استفاده از تابع هدفی مبتنی بر تنظیم جرم‌مولکولی برش، به مطالعات تعادلات در آروماتیک‌زدایی از روغن SAE10 با حلال N-متیل پیرولیدن پرداخته‌اند. هر دو روش فوق، نیازمند منحنی جوش برش می‌باشد که تعیین این ویژگی، به ویژه در برش‌های متوسط و سنگین، زمان‌بر و پرهزینه می‌باشد. از این رو، محمدی و همکاران [۲۱] به توسعه دو تابع هدف جدید بر پایه گرانروی و ضریب واتسون پرداخته و با مدل‌سازی ساختاری برش روغن SAE10 پالایشگاه تهران، دقت چهار روش فوق در مدل‌سازی این برش، پیش‌بینی خواص آن و همچنین حجم محاسبات لازم را ارزیابی نموده‌اند.

در پژوهش حاضر، به مطالعه آزمایشگاهی تعادلات حاکم بر سامانه شبه‌پنج‌جزیی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران (شامل گروه‌های هیدروکربنی پارافینی، نفتنی و آروماتیکی)، سولفولان و آب (به عنوان متداول‌ترین کمک حلال صنعتی مورد استفاده با حلال سولفولان)، پرداخته شده است. سپس،

<sup>3</sup> Ruzicka<sup>1</sup> Paraffin-Naphthalene-Aromatic<sup>2</sup> Hu

## مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی ترمودینامیکی تعادلات سامانه شبه پنج جزئی برش نفتا، سولفولان و آب

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

### ۲-۲- تجهیزات

آزمون های تعادل در یک مخزن شیشه ای ۱۰۰۰ میلی لیتری دو جداره انجام شده است. مخزن شامل دماسنج، مسیره های ورود خوراک و نمونه برداری، چگالنده دو لوله ای از جنس فولاد ضدزنگ، همزن دو پره ای از جنس فولاد ضدزنگ و مسیره های ورود و خروج گاز بی اثر می باشد (شکل ۱).



شکل (۱) سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده

منحنی جوشش مطابق استاندارد ASTM D86 با دستگاه نیمه اتوماتیک مدل NDI 210 REF 942228 شرکت نرمال ب<sup>۶</sup> فرانسه و با دقت °C ± ۱ تعیین شده است. ضریب شکست نور با رفرکتومتری از نوع Abbe شرکت آتاگو<sup>۷</sup> ژاپن و

با استفاده از چهار تابع هدف فوق الذکر، نماینده های مولکولی هر یک از گروه های پارافینی، نفتنی و آروماتیکی برش تعیین شده است. همچنین، با استفاده از مدل UNIFAC، الگوریتم راجفورد-رایس<sup>۴</sup>، روش گاما-گاما<sup>۵</sup> و چهار دسته متفاوت از ضرایب برهمکنش گروه های عاملی، دقت مدل سازی تعادلات حاکم در محدوده دمایی K ۲/۲-۳۰۳/۳۳۳ ارزیابی گردید. در نهایت، با ترسیم نمودارهای فازی سامانه، میزان تاثیر پارامتر دما و محتوای آب بر تعادلات موجود، بررسی شده است.

### ۲- مواد و روش ها

#### ۲-۱- مواد

مشخصات برش نفتا و حلال سولفولان مورد استفاده در جداول (۱) و (۲) آمده است. به منظور حذف ناخالصی هایی چون آب، پیش از انجام آزمون ها، حلال سولفولان دو مرتبه تحت شرایط خلاء و در داخل یک تبخیرکننده دورانی خشک شده است. به منظور ممانعت از جذب رطوبت هوا، سولفولان خشک شده در ظروف درب دار و در داخل دسیکاتور نگهداری شد. آب مورد استفاده نیز دو مرتبه تقطیر 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 گونه های هیدروکربنی موجود (آنالیز PNA)		
ASTM D3238	۶۵/۲۴	هیدروکربن های پارافینی
	۲۴/۳۵	هیدروکربن های نفتنی
	۱۰/۴۱	هیدروکربن های آروماتیکی
داده های منحنی جوشش (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

#### جدول (۲) مشخصات حلال سولفولان خالص و صنعتی

<sup>6</sup> Normalab

<sup>7</sup> ATAGO

<sup>4</sup> Rachford-Rice Algorithm

<sup>5</sup> Gamma-Gamma Method

مواد تعیین شد. کلیه آزمون‌های تعادل، در فشار یک اتم سفر انجام شده است.

#### ۴-۲- طراحی آزمون

برخلاف مطالعه تعادلات در مخلوط‌های سنتزی (نظیر تولوئن-هیپتان-حلال)، بوا سطر کاربرد یک برش هیدروکربنی واقعی، در تحقیق حاضر امکان تشکیل نمودار فازی کامل سامانه وجود ندارد که مهمترین دلیل آن، ثابت و مشخص بودن ترکیب درصد اجزاء پارافینی (P)، نفتنی (N) و آروماتیکی (A) برش و یا به عبارت دیگر، ثابت ماندن نسبت‌های P/A، P/N و N/A در کلیه مخلوط‌های تعادلی نفتا، حلال و آب است. در نتیجه، ترسیم شاخه پسماند نمودار فازی، تنها تا نقطه متناظر با موقعیت خوراک، امکان‌پذیر است (بخش ۳-۲). از این رو، در تحقیق حاضر، مخلوط‌های تعادلی لازم با تغییر در مقادیر نسبت وزنی حلال به خوراک و درصد وزنی آب، ایجاد شده است. به منظور ایجاد سیستماتیک داده‌های تجربی در گستره تغییرات متغیرها و همچنین توزیع تصادفی اجرای آزمون‌ها، از روش طراحی مرکب مرکزی استفاده گردید. شرایط تعادلی حاصل از این طرح (شامل ۵ مرتبه تکرار در نقطه مرکزی طرح) در جدول (۳) آمده است. محدوده تغییرات نسبت وزنی حلال به خوراک، دما و درصد وزنی آب حلال به ترتیب ۱:۴-۲، ۳۳۳/۲-۳۰۳/۲ کلین و ۱۰-۰ درصد وزنی تعریف شده است.

#### ۴-۵- روش مدل‌سازی ترمودینامیکی

در مدل‌سازی ترمودینامیکی تعادلات، از مدل UNIFAC استفاده شد. به منظور تعیین گروه‌های عاملی برش، نماینده مولکولی مهمترین گونه‌های هیدروکربنی موجود در برش تعیین شد. در اغلب موارد، به دلیل پایداری کم ترکیبات الفینی، برش‌های هیدروکربنی حاصل از جداسازی مستقیم از نفت خام (نظیر برش نفتای مورد بررسی)، فاقد ترکیبات الفینی بوده و حضور ترکیبات الفینی تنها در محصولات فرآیندهای تبدیلی گزارش شده است [۱۶]. لذا در پژوهش حاضر، کلیه گونه‌های شیمیایی موجود در برش نفتا، به سه شبه‌جزء آلکان‌ها (نماینده ترکیبات پارافینی)، نرمال آلکیل سیکلوهاگزان‌ها (نماینده ترکیبات نفتنی) و نرمال آلکیل بنزن‌ها (نماینده ترکیبات آروماتیکی) تقسیم‌بندی شد. در نهایت، با استفاده از مدل ساختاری روزیکا و هم‌کاران [۱۸، ۱۹]، به تعیین

با دقت  $\pm 0.01$ ، مطابق با ASTM D1218 اندازه‌گیری شد. در تعیین چگالی بر اساس ASTM D1480، از پیکنومتر ساخت شرکت نرمال (با دقت  $\pm 0.01$  g/cc)، استفاده شد. گرانیوی مطابق استاندارد ASTM D445 و با ویسکومتر شیشه‌ای از نوع Cannon Fenske Opaque ساخت شرکت نرمال (با سریال ۷۵ و دقت  $\pm 0.001$ ) اندازه‌گیری شده است. تبخیرکننده دورانی از نوع RV10 Basic ساخت شرکت آیکا<sup>۸</sup> کشور کره بوده و در ایجاد فشارهای خلاء، از یک پمپ‌خلاء با مدل Am Vogelherd 20 D-98693 شرکت آیلموک<sup>۹</sup> آلمان استفاده شد. پیش‌گرمایش اولیه مواد و تنظیم دمای نمونه‌ها، با استفاده از یک آون ساده (با دقت تنظیم دمای  $1^\circ\text{C}$ ) و یک سیرکولاتور مدل RE104 (با دقت تنظیم دمای  $0.1^\circ\text{C}$ ) ساخت شرکت لائودا<sup>۱۰</sup> آلمان بوده است. از یک حمام مدل WVB-30 (با قابلیت تنظیم دما با دقت  $0.1^\circ\text{C}$ ) ساخت کشور کره در تنظیم دمای نمونه‌ها در اندازه‌گیری گرانیوی و چگالی استفاده شد. آب مقطر با استفاده از دستگاه تقطیر شرکت جی‌ال‌اف<sup>۱۱</sup> آلمان تهیه شد.

#### ۴-۳- روش آزمون

حلال و آب مورد نیاز، پس از توزین و رسیدن به دمای مورد نیاز (مطابق با طرح آزمون)، به خوراک هیدروکربنی موجود در مخزن دو جداره اضافه شد. به منظور اطمینان از انتقال جرم کامل میان فازها، اختلاط کامل به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. در ادامه، در یک قیف جدا ساز و با زمان استراحت ۲۴ ساعت، به جداسازی فازی مخلوط تعادلی در دمای اتاق پرداخته شد. ترکیبات هیدروکربنی و آب موجود در فاز پسماند، تحت فشار خلا و در دمای  $160^\circ\text{C}$ ، در تبخیرکننده دورانی از سولفولان جداسازی شده و پس از خشک نمودن و حذف آب، ترکیب در صد PNA فاز پسماند نهایی (برش نفتای آروماتیک‌زدایی شده)، مطابق با استاندارد ASTM D3238 (روش n-d-M) تعیین شد. برای این منظور چگالی، گرانیوی، ضریب شکست نور و وزن مولکولی برش نفتای آروماتیک‌زدایی شده به ترتیب با استفاده از روش‌های استاندارد ASTM D1480، D446، D1218 و D2502 اندازه‌گیری شد. به منظور جداسازی آب و هیدروکربن‌های فاز استخراجی، این مخلوط دو مرتبه و به ترتیب در دماهای  $100^\circ\text{C}$  و  $160^\circ\text{C}$  و تحت خلا، تقطیر شد. در نهایت، مقادیر ترکیبات P، N و A فاز غنی از حلال و همچنین سولفولان و آب فاز پسماند، از طریق موازنه

<sup>10</sup> Lauda

<sup>11</sup> GFL

<sup>8</sup> IKA

<sup>9</sup> ILMVAC

## مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی ترمودینامیکی تعادلات سامانه شبه پنج جزیی برش نفتا، سولفولان و آب

در روش دوم، وکیلی نژاد و همکاران [۲۰] با استفاده از مفاهیم ترمودینامیک پیوسته، تابع توزیع دو پارامتری ریاضی<sup>۱۳</sup> [۲۳]، معادله (۴) و تابع هدفی مبتنی بر تنظیم جرم های مولکولی گونه‌ها، به تعیین پارامترهای ساختاری پرداخته‌اند.

$$MW = 1.66069 \times 10^{-4} T_B^{2.1962} SG^{-1.0164} \quad (۴)$$

استفاده از هر دو روش روزیکا و وکیلی نژاد، نیازمند تعیین منحنی جوش برش می‌باشد که تعیین این ویژگی، به ویژه در خصوص برش‌های متوسط و سنگین، زمان‌بر و پرهزینه می‌باشد. از این رو، دو تابع هدف جدید مبتنی بر تنظیم گرانی و ضریب واتسون برش، توسط محمدی و همکاران توسعه داده شد [۲۱]. رابطه (۵) تابع هدف مبتنی بر تنظیم گرانی را نمایش می‌دهد.

$$OF_v = \sum_{i=1,2,3,\dots} [v_{T_i}^{Exp.} - v_{T_i}^{Model}(n, \alpha, \beta, T)]^2 \quad (۵)$$

که در آن  $v_T^{Exp}$  و  $v_T^{Model}$  به ترتیب گرانی سینماتیکی برش و مخلوط مدل در دمای  $T$  می‌باشند. محمدی و همکاران، به منظور افزایش دقت روش، استفاده از گرانی برش در حداقل دو دما را توصیه نموده‌اند. در تخمین گرانی هر یک از نماینده های مولکولی پارافینی، نفتنی و آروماتیکی نیز از مدل مهرتورا<sup>۱۴</sup> (رابطه ۶) استفاده شد.

$$\log_{10}[\mu + 0.8] = 100 [0.01T]^{B_m} \quad (۶)$$

$$B_m = B_{m0} + B_{m1} \log_{10} MW(n, \alpha, \beta)$$

که در این رابطه،  $\mu$  گرانی دینامیکی (برحسب mPa.s)،  $T$  دما (برحسب K) و پارامترهای  $B_{m0}$  و  $B_{m1}$  ضرایب طبقه شیمیایی مولکول مورد مطالعه می‌باشند. کاربرد رابطه (۷) نیز در تعیین پارامتر  $B_m$  با استفاده از تعداد کربن موثر (ECN) موجود در گونه‌ها توصیه شده است [۲۵].

$$B_m = -5.745 + 0.616 \ln(ECN) - 40.468 (ECN)^{-1.5} \quad (۷)$$

در نهایت، با استفاده از قانون اختلاط یک سوم زیر [۲۶]، به تعیین گرانی مخلوط مدل پرداخته شد.

پارامترهای ساختاری ( $n, \alpha$  و  $\beta$ )، پرداخته شد. برای این منظور، از چهار روش (تابع هدف) زیر استفاده شد.

جدول (۳) شرایط تعادلی حاکم بر مخلوط های مورد مطالعه

ردیف	شرایط آزمایش		
	درصد آب حلال (wt%)	دما (K)	نسبت حلال به نفتا (g/g)
۱	۲/۰۳	۳۲۷/۱	۳/۵۹
۲	۲/۰۳	۳۲۷/۱	۲/۴۱
۳	۲/۰۳	۳۰۹/۳	۲/۴۱
۴	۵	۳۱۸/۲	۲
۵	۵	۳۱۸/۲	۳
۶	۷/۹۷	۳۲۷/۱	۳/۵۹
۷	۲/۰۳	۳۰۹/۳	۳/۵۹
۸	۰/۰	۳۱۸/۲	۳
۹	۱۰	۳۱۸/۲	۳
۱۰	۵	۳۱۸/۲	۳
۱۱	۷/۹۷	۳۰۹/۳	۲/۴۱
۱۲	۷/۹۷	۳۰۹/۳	۳/۵۹
۱۳	۵	۳۳۳/۲	۳
۱۴	۵	۳۰۳/۲	۳
۱۵	۵	۳۱۸/۲	۳
۱۶	۵	۳۱۸/۲	۳
۱۷	۷/۹۷	۳۲۷/۱	۲/۴۱
۱۸	۵	۳۱۸/۲	۴
۱۹	۵	۳۱۸/۲	۳

روزیکا و همکاران، با تعریف تابع هدف زیر مبتنی بر تنظیم فشاربخار برش و اعمال قیود تساوی فشاربخارها، به مدل سازی ساختاری برش بنزین پرداخته‌اند [۱۹]. در این روابط،  $P, x_i$  و  $T$  به ترتیب فشاربخار برش، کسر مولی جزء  $i$ -ام مخلوط مدل و دما می‌باشد.  $P_i^0$  نیز فشاربخار  $i$ -امین جزء مولکول های نماینده است که با استفاده از روش AMP<sup>۱۲</sup> [۲۲] محاسبه شده است.

$$OF_P = P - \sum_{i=P,N,A} x_i P_i^0(n, \alpha, \beta, T) \quad (۱)$$

$$x_1 P_1^0(n, \alpha, \beta, T) = x_2 P_2^0(n, \alpha, \beta, T) \quad (۲)$$

$$x_1 P_1^0(n, \alpha, \beta, T) = x_3 P_3^0(n, \alpha, \beta, T) \quad (۳)$$

<sup>14</sup> Mehrotra

<sup>12</sup> Abrams-Massaldi-Prausnitz

<sup>13</sup> Riaz

بسیار اندک ضریب واتسون در گروه‌های هیدروکربنی مختلف [۱۶، ۳۰-۲۷]، مقادیر متوسط این ضریب در گروه‌های پارافینی، نفتنی و آروماتیکی به ترتیب برابر ۱۲/۷۶۱۹، ۱۱/۰۰۰۰ و ۱۰/۳۶۵۰ حاصل شد. به منظور کاربرد این تابع هدف، از الگوریتم محاسباتی مرجع [۲۱] استفاده شده است. این روش نیازمند تبدیل مقادیر متوسط عمومی خواص فیزیکی مورد نیاز ( $I_i$  و  $SG_i$ ) به مقادیر متوسط ویژه می‌باشد. جزئیات محاسباتی حاصل از کاربرد این الگوریتم در خصوص برش نفتا مورد بررسی، در جدول (۴) آمده است.

$$OF_{K_W} = [12.7619 - K_{W,P}^{Model}(n, \alpha, \beta)]^2 + [11.0000 - K_{W,N}^{Model}(n, \alpha, \beta)]^2 + [10.3650 - K_{W,A}^{Model}(n, \alpha, \beta)]^2 \quad (12)$$

در بهینه‌سازی توابع هدف معادلات (۱)، (۵)، (۱۱) و (۱۲) و دستیابی به کمینه فراگیر<sup>۱۷</sup> توابع، از روش جستجوی مستقیم<sup>۱۸</sup> در تعیین مقادیر بهینه پارامترهای ساختاری در یک فضای پاسخ سه‌بعدی ( $\alpha, \beta, n$ ) استفاده شد. جدول (۵) به نمایش پارامترهای ساختاری حاصل و فرمول شیمیایی مولکول‌های نماینده ترکیبات پارافینی، نفتنی و آروماتیکی برش نفتا پرداخته است.

$$\mu_{mixture} = \left( \sum_{i=P,N,A} \left( x_i \mu_i^{1/3} \right) \right)^3 \quad (8)$$

در تابع هدف مبتنی بر تنظیم ضریب واتسون<sup>۱۵</sup> ( $K_W$ )، ضریب واتسون هر گونه هیدروکربنی موجود در برش، با استفاده از رابطه  $K_W = (1.8 \times T_B)^{1/3} / SG_{15.5^\circ C}$  و معادلات (۹) و (۱۰) [۱۶] به پارامترهای ساختاری ارتباط داده شد. با توجه به روابط زیر، نیاز است تا به تعیین چگالی نسبی ( $SG_i$ ) و ضریب هوآنگ<sup>۱۶</sup> ( $I_i$ ) هر یک از گروه‌های هیدروکربنی موجود در برش پرداخته شود که نتایج آن در بخش ۳-۱ آمده است.

$$T_{B,i} = 9.3369 \exp[1.6514 \times 10^{-4} MW_i(n, \alpha, \beta) + 1.4103 SG_i - 7.5152 \times 10^{-4} MW_i(n, \alpha, \beta) SG_i] \quad (9)$$

$$\times (MW_i(n, \alpha, \beta))^{0.5369} (SG_i)^{-0.7276}$$

$$T_{B,i} = 75.775 (MW_i(n, \alpha, \beta))^{0.4748} (I_i)^{0.428} \quad (10)$$

دقت هر یک از چهار روش فوق، به شدت تابع نوع برش است. لذا، در تحقیق حاضر، به مقایسه دقت هر یک در مدل‌سازی ساختاری برش نفتا پرداخته شد. در نهایت، با استفاده از دقیق‌ترین نماینده‌های مولکولی حاصل، تعادلات حاکم بر سامانه با مدل UNIFAC، مدل‌سازی شده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مدل ساختاری برش

کاربرد روش وکیلی‌نژاد و همکاران [۲۰] در خصوص برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران منجر به تابع هدف رابطه (۱۱) گردید.

$$OF_{MW} = [153.76 - MW_P^{Model}(n, \alpha, \beta)]^2 + [136.74 - MW_N^{Model}(n, \alpha, \beta)]^2 + [126.95 - MW_A^{Model}(n, \alpha, \beta)]^2 \quad (11)$$

معادله (۱۲) نیز به نمایش تابع هدف مبتنی بر تنظیم ضریب واتسون در برش نفتا پرداخته است. با توجه به تغییرات

<sup>17</sup> Global Extremum

<sup>18</sup> Direct Search

<sup>15</sup> Watson K factor

<sup>16</sup> Huang

مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی ترمودینامیکی تعادلات سامانه شبه پنج جزیی برش نفتا، سولفولان و آب

جدول (۴) جزئیات محاسباتی الگوریتم تابع تنظیم ضریب واتسون در خصوص برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران

گونه	$I_i$	$I_{av..i}$	$ROI_{i,P}^*$ $ROI_{i,P}$	$I_{av..i}^*$	$RI_i$	$RI_{av..i}^e$	$RI_{av..i}^d$	$RI_{av..i}^c$	$d_{av..i}$	$ROD_{i,P}^*$ $ROD_{i,P}$	$d_{av..i}^{b,f}$	$SG_{av..i}^*$
P	۰/۲۶۰-۰/۲۷۳	۰/۲۶۶۵	۱/۰۰۰۰۰	۰/۲۴۹۹۷	۱/۰۴۸-۱/۰۵۰	۱/۰۴۹۰	۱/۰۴۸۲	۱/۰۴۸۶	۰/۷۹۴۱۶	۱/۰۰۰۰۰	۰/۷۳۶۴۶	۰/۷۴۰۶۴
N	۰/۲۷۸-۰/۳۰۸	۰/۲۹۳۰	۱/۰۹۹۴۴	۰/۲۷۴۸۲	۱/۰۳۰-۱/۰۴۶	۱/۰۳۸۰	۱/۰۳۸۰	۱/۰۳۸۰	۰/۹۱۹۵۲	۱/۱۵۷۸۵	۰/۸۵۲۷۱	۰/۸۵۵۹۰
A	۰/۲۹۸-۰/۳۶۲	۰/۳۳۰۰	۱/۲۳۸۲۷	۰/۳۰۹۵۳	۱/۰۷۰-۱/۱۰۵	۱/۰۸۷۵	۱/۰۸۱۰	۱/۰۸۴۳	۰/۹۷۹۵۸	۱/۲۳۳۴۸	۰/۹۰۸۴۱	۰/۹۱۱۱۳

<sup>a</sup> محدوده تغییرات ضریب هوانگ برش های هیدروکربنی در ۲۰ °C [۱۶]. <sup>b</sup> مقادیر متوسط ویژه ضریب هوانگ برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران (تحقیق حاضر). <sup>c</sup> مقادیر متوسط عمومی پارامتر  $RI_i$  حاصل از محدوده های گزارش شده. <sup>d</sup> گزارش شده توسط [۳۲]. <sup>e</sup> میانگین مقادیر دو ستون قبل. <sup>f</sup> چگالی در ۲۰ °C.

جدول (۵) پارامترهای ساختاری و فرمول شیمیایی نماینده های ساختاری حاصل در خصوص برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران

تابع هدف			پارامترهای ساختاری			فرمول شیمیایی نماینده های مولکولی		
			$n$	$\alpha$	$\beta$	پارافین ها	نفتن ها	آروماتیک ها
تنظیم جرم مولکولی (روش وکیلی نژاد)			۰/۸۸۲۰	۰/۲۸۹۰	۰/۲۳۹۰	C <sub>10.82</sub> H <sub>23.64</sub>	C <sub>9.75</sub> H <sub>19.50</sub>	C <sub>9.31</sub> H <sub>15.02</sub>
تنظیم فشار بخار (روش روزیکا)			۰/۹۵۱۰	۰/۲۵۶۴	۰/۰۰۰۰	C <sub>11.51</sub> H <sub>25.02</sub>	C <sub>9.64</sub> H <sub>19.28</sub>	C <sub>7.20</sub> H <sub>10.80</sub>
تنظیم گرانیوی (روش اول تیم حاضر)			۰/۶۹۸۷	۰/۵۰۲۸	۰/۱۷۷۶	C <sub>8.99</sub> H <sub>19.97</sub>	C <sub>10.71</sub> H <sub>21.43</sub>	C <sub>8.44</sub> H <sub>13.28</sub>
تنظیم ضریب واتسون (روش دوم تیم حاضر)			۰/۸۸۳۵	۰/۳۳۰۹	۰/۲۶۳۳	C <sub>10.84</sub> H <sub>23.67</sub>	C <sub>10.12</sub> H <sub>10.25</sub>	C <sub>9.53</sub> H <sub>15.45</sub>

جدول (۶) مقایسه خواص فیزیکی حاصل از نماینده های ساختاری مختلف برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران و مقادیر واقعی

نوع تابع هدف		وزن مولکولی		گرانروی در ۳۸ °C (cSt)		گرانروی در ۹۹ °C (cSt)		ضریب انکسار در ۲۰ °C		ضریب انکسار در ۳۸ °C		نقطه جوش متوسط ( $\approx T_{50}, ^\circ C$ )	
مقدار	خطا (%)	مقدار	خطا (%)	مقدار	خطا (%)	مقدار	خطا (%)	مقدار	خطا (%)	مقدار	خطا (%)	مقدار	خطا (%)
نتایج تجربی													
۱۳۹/۰۷	---	۰/۹۳۱۴	---	۰/۵۳۳۷	---	۱/۴۳۵۰	---	۱/۴۲۷۰	---	۱۶۹/۲	---	---	---
۱۳۹/۱۴	۰/۰۵	۱/۱۷۵۷	۲۶/۲۳	۰/۶۲۴۲	۱۶/۹۶	۱/۴۳۳۳	۰/۱۲	۱/۴۲۶۱	۰/۰۶	۱۸۶/۹	۱۴/۷۳	۱۴۸/۳۲	مبتنی بر تنظیم جرم مولکولی
۱۴۸/۳۲	۶/۶۵	۱/۲۲۷۳	۳۱/۷۷	۰/۶۴۴۶	۲۰/۷۸	۱/۴۳۳۴	۰/۱۱	۱/۴۲۶۲	۰/۰۶	۱۶۸/۷	۳/۵۶	۱۴۸/۳۲	مبتنی بر تنظیم فشاربخار
۱۳۲/۵۳	۴/۷۰	۰/۹۳۱۴	صفر	۰/۵۳۳۷	صفر	۱/۴۳۳۱	۰/۱۳	۱/۴۲۵۹	۰/۰۸	۱۵۹/۶	۲/۰۳	۱۳۲/۵۳	مبتنی بر تنظیم گرانیوی
۱۴۸/۰۳	۶/۴۴	۱/۲۱۴۸	۳۰/۴۳	۰/۶۳۸۹	۱۹/۷۱	۱/۴۳۳۴	۰/۱۱	۱/۴۲۶۲	۰/۰۶	۱۸۹/۹	۱۶/۵۷	۱۴۸/۰۳	مبتنی بر تنظیم ضریب واتسون

این خواص، در مقایسه مدل‌های ساختاری حاصل، از مدل‌سازی تعادلات مایع - مایع حاکم بر سامانه شبه پنج جزیی نفتای مخلوط (شامل ترکیبات پارافینی، نفتنی و آروماتیکی)، سولفولان و آب نیز استفاده شد که جزئیات آن در بخش ۳-۲ ارائه شده است. همانگونه که در جدول (۶) مشاهده می‌گردد، دقت هر تابع، به شدت تابع آن است که تابع هدف مذکور بر پایه تنظیم کدام یک از ویژگی‌های برش بوده است. برای نمونه، روش وکیلی‌نژاد به دلیل تنظیم جرم مولکولی گونه‌های برش، دارای دقت خوبی در تخمین جرم مولکولی برش است؛ لیکن در تخمین گرانروی از دقت پایینی برخوردار است. با توجه به جدول (۶)، تابع هدف مبتنی بر گرانروی در مقایسه با سایر توابع، از دقت خوبی در پیش‌بینی خواص برخوردار می‌باشد. همچنین، با توجه به تاثیر خاصیت گرانروی در ضرایب نفوذ مولکولی و ضرایب انتقال جرم گونه‌های موجود میان دو فاز در تعادلات مایع - مایع [۳۴،۳۳]، پیش‌بینی می‌گردد که استفاده از ساختارهای مولکولی حاصل از تنظیم گرانروی، منجر به افزایش دقت مدل‌سازی تعادلات مایع - مایع برش هیدروکربنی (به ویژه برش‌های متوسط و سنگین) گردد. در بخش (۲-۳) جزئیات این امر تشریح شده است.

همانگونه که مشاهده می‌گردد، توابع هدف مختلف، منجر به ایجاد نماینده‌های ساختاری تقریباً مشابهی شده است. اگرچه تعیین بهترین مدل ساختاری، به شدت وابسته به هدف نهایی از انتخاب ساختارهای مذکور می‌باشد (اهدافی چون مطالعات تعادلی، مطالعات سینتیکی و تعیین مشخصه و یا پیش‌بینی خواص فیزیکی برش). در ادامه، دقت هر یک از این گروه‌های ساختاری، در پیش‌بینی خواص فیزیکی برش و همچنین مدل‌سازی تعادلات مایع-مایع مورد بررسی ارزیابی شده است. جدول (۶)، مقادیر واقعی و مقادیر محاسباتی خواص فیزیکی برش، با استفاده از مدل‌های ساختاری مختلف حاصل را نمایش داده است. برای این منظور، با توجه به سهولت ارتباطدهی وزن مولکولی و گرانروی مخلوط مدل به پارامترهای ساختاری، از روابط (۱۳) و (۱۴) [۱۶،۳۱] به‌منظور تخمین ضریب انکسار و چگالی ویژه برش استفاده شد.

مدل مهرتو [۲۵] نیز در تعیین گرانروی مخلوط‌های مدل به کار برده شد. از ضریب انکسار در مقایسه کلیه توابع هدف و از گرانروی در مقایسه کلیه توابع (به استثنای تابع هدف مبتنی بر گرانروی) استفاده شد. البته، با مقایسه وزن مولکولی، فشاربخار و نقطه جوش مخلوط‌های مدل و واقعی، به ارزیابی دقیق‌تر توابع هدف نیز پرداخته شده است. علاوه بر

$$\begin{aligned} & (n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2) \\ & = 0.26376 \exp[1.7458 \times 10^{-2} v_{38}(n, \alpha, \beta) + 0.231043 SG \\ & - 1.8441 \times 10^{-2} v_{38}(n, \alpha, \beta) SG] (v_{38}(n, \alpha, \beta))^{-0.01128} (SG)^{0.77078} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & SG \\ & = 1.1284 \\ & \times 10^6 \exp \left[ -1.588 \times 10^{-3} MW(n, \alpha, \beta) - 20.594 \left( \frac{(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 2)} \right) \right. \\ & \left. + 7.344 \times 10^{-3} MW(n, \alpha, \beta) \left( \frac{(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 2)} \right) \right] (MW(n, \alpha, \beta))^{-7.71 \times 10^{-2}} \left( \frac{(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 2)} \right)^{0.63028} \end{aligned} \quad (14)$$

نمایش پارامترهای ورودی مدل UNIFAC در این مطالعه پرداخته است.

### ۲-۳- مدل‌سازی ترمودینامیکی تعادل

نتایج آزمایشگاهی تعادلات مایع-مایع (در پنج سطح دمایی)، در جدول (۷) آمده است. به منظور مدل‌سازی ترمودینامیکی این تعادلات، از مدل UNIFAC، روش گاما-گاما و الگوریتم راجفورد - رایس [۳۵] استفاده شد. با توجه به تفاوت‌های موجود میان مقادیر پارامترهای برهمکنش<sup>۱۹</sup> گزارش شده در مراجع مختلف، به مقایسه چهار گروه متفاوت از پارامترهای برهمکنش پرداخته شد. جداول (۸) و (۹) به

<sup>19</sup> Interaction Parameters



مطالعه آزمایشگاهی و مدل‌سازی ترمودینامیکی تعادلات سامانه شبه پنج‌جزیی برش نفتا، سولفولان و آب

جدول (۷) نتایج آزمایشگاهی تعادلات سامانه شبه پنج‌جزیی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران (شامل گروه‌های هیدروکربنی P، N و A)، سولفولان و آب در فشار ۱ اتمسفر

شماره آزمایش	دما (K)	کسر وزنی اجزا در خوراک					کسر وزنی اجزا در فاز حلال					کسر وزنی اجزا در فاز هیدروکربنی				
		آب	سولفولان	آروماتیک‌ها	نفتن‌ها	پارافین‌ها	آب	سولفولان	آروماتیک‌ها	نفتن‌ها	پارافین‌ها	آب	سولفولان	آروماتیک‌ها	نفتن‌ها	پارافین‌ها
۱۴	۳۰۳/۲	۰,۰۳۷	۰,۷۱۲	۰,۰۲۶	۰,۰۶۱	۰,۱۶۳	۰,۰۴۷	۰,۹۲۶	۰,۰۱۳	۰,۰۰۸	۰,۰۰۵	۰,۰۰۵	۰,۰۰۹	۰,۰۶۹	۰,۲۳۴	۰,۶۸۳
۳	۳۰۹/۳	۰,۰۱۴	۰,۶۹۲	۰,۰۳۱	۰,۰۷۲	۰,۱۹۲	۰,۰۱۸	۰,۹۴۳	۰,۰۱۹	۰,۰۰۷	۰,۰۱۳	۰,۰۱۳	۰,۰۲۶	۰,۰۶۱	۰,۲۴۳	۰,۶۶۶
۷		۰,۰۱۶	۰,۷۶۷	۰,۰۲۳	۰,۰۵۳	۰,۱۴۲	۰,۰۱۹	۰,۹۴۹	۰,۰۱۳	۰,۰۰۹	۰,۰۰۹	۰,۰۰۹	۰,۰۱۴	۰,۰۶۳	۰,۲۳۳	۰,۶۸۷
۱۱		۰,۰۵۶	۰,۶۵۰	۰,۰۳۱	۰,۰۷۲	۰,۱۹۲	۰,۰۷۶	۰,۸۹۸	۰,۰۱۰	۰,۰۱۲	۰,۰۰۴	۰,۰۰۴	۰,۰۱۶	۰,۰۸۲	۰,۲۲۴	۰,۶۷۲
۱۲		۰,۰۶۲	۰,۷۲۰	۰,۰۲۳	۰,۰۵۳	۰,۱۴۲	۰,۰۷۷	۰,۹۰۲	۰,۰۱۳	۰,۰۰۳	۰,۰۰۵	۰,۰۰۵	۰,۰۱۵	۰,۰۶۱	۰,۲۴۷	۰,۶۷۲
۴	۳۱۸/۲	۰,۰۳۳	۰,۶۳۳	۰,۰۲۵	۰,۰۸۱	۰,۲۱۷	۰,۰۴۶	۰,۹۰۹	۰,۰۱۹	۰,۰۰۰	۰,۰۲۶	۰,۰۰۶	۰,۰۲۲	۰,۰۷۰	۰,۲۶۱	۰,۶۴۲
۵		۰,۰۳۷	۰,۷۱۲	۰,۰۲۶	۰,۰۶۱	۰,۱۶۳	۰,۰۴۹	۰,۹۱۸	۰,۰۱۱	۰,۰۱۳	۰,۰۰۹	۰,۰۰۱	۰,۰۳۱	۰,۰۷۵	۰,۲۲۰	۰,۶۷۳
۸		۰,۰۰۰	۰,۷۵۰	۰,۰۲۶	۰,۰۶۱	۰,۱۶۳	۰,۰۰۰	۰,۹۶۰	۰,۰۱۳	۰,۰۱۷	۰,۰۱۰	۰,۰۰۰	۰,۰۳۱	۰,۰۷۱	۰,۲۱۰	۰,۶۸۸
۹		۰,۰۷۵	۰,۶۷۵	۰,۰۲۶	۰,۰۶۱	۰,۱۶۳	۰,۰۹۶	۰,۸۷۹	۰,۰۰۶	۰,۰۱۷	۰,۰۰۱	۰,۰۰۶	۰,۰۱۱	۰,۰۹۰	۰,۲۰۲	۰,۶۹۱
۱۰		۰,۰۳۷	۰,۷۱۲	۰,۰۲۶	۰,۰۶۱	۰,۱۶۳	۰,۰۴۸	۰,۹۱۸	۰,۰۱۲	۰,۰۱۴	۰,۰۰۸	۰,۰۰۳	۰,۰۳۸	۰,۰۷۲	۰,۲۱۴	۰,۶۷۳
۱۵		۰,۰۳۷	۰,۷۱۲	۰,۰۲۶	۰,۰۶۱	۰,۱۶۳	۰,۰۴۸	۰,۹۱۸	۰,۰۱۲	۰,۰۱۳	۰,۰۰۹	۰,۰۰۴	۰,۰۲۹	۰,۰۷۲	۰,۲۲۱	۰,۶۷۴
۱۶		۰,۰۳۷	۰,۷۱۲	۰,۰۲۶	۰,۰۶۱	۰,۱۶۳	۰,۰۴۸	۰,۹۱۸	۰,۰۱۳	۰,۰۱۱	۰,۰۱۰	۰,۰۰۳	۰,۰۳۳	۰,۰۶۹	۰,۲۲۶	۰,۶۶۹
۱۸		۰,۰۴۰	۰,۷۶۰	۰,۰۲۱	۰,۰۴۹	۰,۱۳۰	۰,۰۴۸	۰,۹۲۸	۰,۰۱۲	۰,۰۰۲	۰,۰۱۰	۰,۰۰۶	۰,۰۱۵	۰,۰۶۰	۰,۲۵۴	۰,۶۶۵
۱۹		۰,۰۳۷	۰,۷۱۲	۰,۰۲۶	۰,۰۶۱	۰,۱۶۳	۰,۰۴۷	۰,۹۱۷	۰,۰۱۴	۰,۰۱۳	۰,۰۱۰	۰,۰۰۶	۰,۰۲۹	۰,۰۷۰	۰,۲۱۹	۰,۶۷۵
۱		۳۲۷/۱	۰,۰۱۶	۰,۷۶۷	۰,۰۲۳	۰,۰۵۳	۰,۱۴۲	۰,۰۱۷	۰,۹۴۱	۰,۰۱۳	۰,۰۰۸	۰,۰۲۰	۰,۰۱۱	۰,۰۲۹	۰,۰۶۲	۰,۲۴۲
۲	۰,۰۱۴		۰,۶۹۲	۰,۰۳۱	۰,۰۷۲	۰,۱۹۲	۰,۰۱۸	۰,۹۴۸	۰,۰۱۸	۰,۰۰۱	۰,۰۱۵	۰,۰۰۴	۰,۰۲۶	۰,۰۶۴	۰,۲۵۵	۰,۶۵۱
۶	۰,۰۶۲		۰,۷۲۰	۰,۰۲۳	۰,۰۵۳	۰,۱۴۲	۰,۰۷۷	۰,۸۹۸	۰,۰۱۳	۰,۰۰۸	۰,۰۰۵	۰,۰۰۷	۰,۰۲۷	۰,۰۶۰	۰,۲۲۹	۰,۶۷۷
۱۷	۰,۰۵۶		۰,۶۵۰	۰,۰۳۱	۰,۰۷۲	۰,۱۹۲	۰,۰۷۷	۰,۸۹۹	۰,۰۱۱	۰,۰۰۹	۰,۰۰۴	۰,۰۰۳	۰,۰۰۶	۰,۰۸۰	۰,۲۳۳	۰,۶۷۷
۱۳	۳۳۳/۲	۰,۰۳۷	۰,۷۱۲	۰,۰۲۶	۰,۰۶۱	۰,۱۶۳	۰,۰۴۷	۰,۹۲۵	۰,۰۱۴	۰,۰۰۳	۰,۰۱۰	۰,۰۱۷	۰,۰۶۴	۰,۲۴۹	۰,۶۶۳	

جدول (۹) پارامترهای برهمکنش مورد استفاده در تحقیق حاضر

پارامتر برهمکنش	گروه ۱	گروه ۳	گروه ۳۱	گروه ۷
دسته ۱:	گروه ۱	گروه ۳	گروه ۳۱	گروه ۷
مستخرج از داده ۲۵ °C	۰/۰۰	-۵۴/۹۰	۶۹/۱۰	۱۳۰۰
[۳۸.۳۷]	۳۴۲/۴۰	۳۷۲/۸۰	۱۸/۴۱	۰/۰۰
دسته ۲:	گروه ۱	گروه ۳	گروه ۳۱	گروه ۷
مستخرج از داده ۲۵ °C	۰/۰۰	-۸۴/۹۰	۵۹/۳۰	۱۳۰۰
[۳۸.۳۷]	۳۴۲/۴۰	۳۷۲/۸۰	۱۸/۴۱	۰/۰۰
دسته ۳:	گروه ۱	گروه ۳	گروه ۳۱	گروه ۷
مستخرج از داده ۵۰ °C	۰/۰۰	-۱۷/۶۰	۲۲/۴۰	۱۳۰۰
[۳۷.۳۹]	۳۴۲/۴۰	۳۷۲/۸۰	۱۸/۴۱	۰/۰۰
دسته ۴:	گروه ۱	گروه ۳	گروه ۳۱	گروه ۷
مستخرج از داده ۷۵ °C	۰/۰۰	-۱۱۴/۸۰	۵۲/۳۹	۱۳۰۰
[۳۷.۳۹]	۳۴۲/۴۰	۳۷۲/۸۰	۱۸/۴۱	۰/۰۰

نمونه‌ای از نتایج مدل‌سازی داده‌های تعادلی، در جدول (۱۱) آمده است. در این خصوص از ساختارهای مولکولی حاصل از تابع هدف گرانی و پارامترهای برهمکنش حاصل از داده‌های تعادلی دمای ۷۵ °C، استفاده شده است. مقدار خطای مطلق متوسط (MAE) مدل‌سازی در هر فاز نیز با استفاده از رابطه (۱۶) محاسبه شده است.

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^C |w_i^{Cal.} - w_i^{Exp.}|}{C} \quad (16)$$

در ادامه، به بررسی تاثیر متغیرهای دما و محتوای آب بر نمودار فازی پرداخته شده است. به منظور ایجاد امکان نمایش این دسته از نمودارها، سامانه به صورت مخلوطی شبه سه‌جزئی شامل آروماتیک‌ها، غیرآروماتیک‌ها (مجموع پارافین‌ها و نفتن‌ها) و حلال (مخلوط سولفولان و آب) در نظر گرفته شد.

به منظور، بررسی دقت مدل UNIFAC در مدل‌سازی نتایج تجربی حاصل، ریشه دوم میانگین انحراف‌ها<sup>۲۰</sup> (RMSD) به صورت رابطه (۱۵) تعریف شد که در این رابطه، متغیر C تعداد اجزاء موجود در هر سامانه و L تعداد خطوط رابط هر دسته از داده‌های تعادلی می‌باشد.

$$RMSD(\%) = 100 \times \sqrt{\left( \frac{\sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^L \left( (w_{ij}^{I,Exp.} - w_{ij}^{I,Cal.})^2 + (w_{ij}^{II,Exp.} - w_{ij}^{II,Cal.})^2 \right)}{2CL} \right)} \quad (15)$$

جدول (۱۰) به نمایش تاثیر کاربرد پارامترهای برهمکنش و مدل‌های ساختاری مختلف بر مقادیر RMSD پرداخته است. در مقایسه پارامترهای برهمکنش، از مدل ساختاری حاصل از تنظیم گرانی، استفاده شده است. نتایج حاصل بیانگر دقت مطلوب چهار گروه پارامترهای مذکور در جدول (۹) می‌باشد؛ اگرچه پارامترهای حاصل از داده‌های تعادلی دمای ۷۵ °C منجر به دقت بالاتری شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد، انحراف‌های حاصل از نماینده‌های ساختاری مختلف نیز از یک درجه بزرگی بوده و با دقت خوبی برابر می‌باشد.

جدول (۸) پارامترهای ورودی مدل ترمودینامیکی UNIFAC

مولکول	گروه عاملی	تعداد گروه عاملی در مولکول	پارامتر حجم گروه	پارامتر سطح گروه ثانویه
پارافین	CH <sub>3</sub>	n+۲	۰/۹۰۱۱	۰/۸۴۸
	CH <sub>2</sub>	ln	۰/۶۷۴۴	۰/۵۴۰
	CH	n	۰/۴۴۶۹	۰/۲۲۸
نفتن	CH <sub>3</sub>	۱/۲+(α)(n)	۰/۹۰۱۱	۰/۸۴۸
	CH <sub>2</sub>	۴/۸+۸(α)(n)	۰/۶۷۴۴	۰/۵۴۰
	CH	۱/۲+(α)(n)	۰/۴۴۶۹	۰/۲۲۸
آروماتیک	CH <sub>3</sub>	۱/۲+(β)(n)	۰/۹۰۱۱	۰/۸۴۸
	CH <sub>2</sub>	۸(β)(n)	۰/۶۷۴۴	۰/۵۴۰
	CH	(β)(n)	۰/۴۴۶۹	۰/۲۲۸
	ACH	۴/۸	۰/۵۳۱۳	۰/۴۰۰
سولفولان	AC	۱/۲	۰/۳۶۵۲	۰/۱۲۰
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	۱	۴/۰۲۵۸	۳/۲۰۰
آب	H <sub>2</sub> O	۱	۰/۹۲۰۰	۱/۴۰۰

20 Root Mean Square Deviation

## مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی ترمودینامیکی تعادلات سامانه شبه پنج جزیی برش نفتا، سولفولان و آب

جدول (۱۰) مقادیر  $RMSD$  حاصل از کاربرد پارامترهای برهمکنش

مختلف و مدل های ساختاری حاصل

نوع پارامتر / تابع هدف	$RMSD$ کل (%)
دسته اول پارامتر برهمکنش	۱/۵۵
دسته دوم پارامتر برهمکنش	۱/۵۳
دسته سوم پارامتر برهمکنش	۱/۵۳
دسته چهارم پارامتر برهمکنش	۱/۴۸
ساختارهای حاصل از تابع تنظیم فشاربخار	۱/۴۷
ساختارهای حاصل از تابع تنظیم وزن مولکولی	۱/۵۰
ساختارهای حاصل از تابع تنظیم گرانی	۱/۴۸
ساختارهای حاصل از تابع تنظیم ضریب واتسون	۱/۵۱

مهمترین دلیل آن، ثابت و مشخص بودن ترکیب درصد اجزاء  $N, P$  و  $A$  برش و به عبارت دیگر، ثابت ماندن نسبت های  $N/A$  و  $P/N, P/A$  در کلیه مخلوط های تعادلی مورد بررسی است. لذا، ترسیم شاخه پسماند نمودار فازی، تنها تا نقطه متناظر با موقعیت خوراک نفتا در نمودار فازی، امکان پذیر می باشد. همچنین، مکان هندسی کلیه مخلوط های تعادلی قابل بررسی در خصوص این برش، خطی رابط میان موقعیت خوراک هیدروکربنی و موقعیت حلال (به صورت خالص یا مخلوط با آب) خواهد بود. در نمودارهای فازی حاصل، این خط با عنوان خط خوراک و به صورت خطی ممتد نمایش داده شده است.

برخلاف مخلوط های ساده (نظیر سامانه های تولوئن، نر مال هپتان و حلال)، به دلیل استفاده از یک برش هیدروکربنی واقعی، امکان دستیابی به نمودار فازی کامل در مطالعاتی نظیر این تحقیق، وجود ندارد.

جدول (۱۱) نمونه‌ای از نتایج مدل‌سازی تعادلات سامانه برش نفتا (شامل گروه‌های هیدروکربنی N، P و A)، سولفولان و آب در فشار ۱ اتمسفر (بر پایه مدل UNIFAC و نماینده‌های مولکولی حاصل از تابع تنظیم گرانروی)

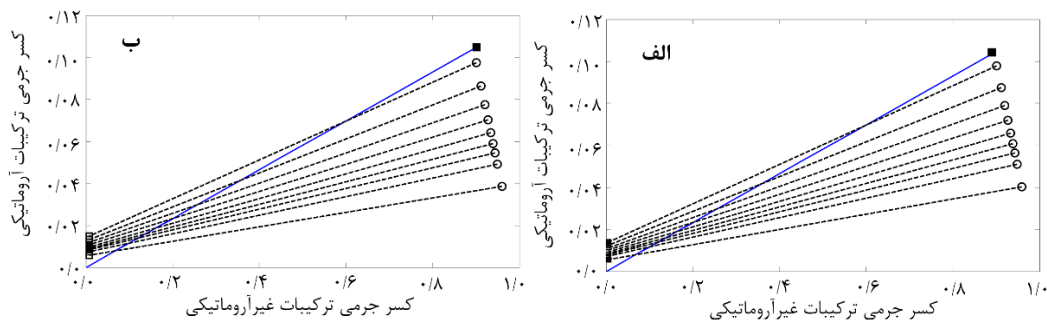
خطای مطلق متوسط	کسر وزنی اجزا در فاز هیدروکربنی (محاسبه شده)					خطای مطلق متوسط	کسر وزنی اجزا در فاز حلال (محاسبه شده)					کسر وزنی اجزا در خوراک (داده آزمایشگاهی)					دما (K)	تعداد
	آب	سولفولان	آروماتیک‌ها	نفتن‌ها	پارافین‌ها		آب	سولفولان	آروماتیک‌ها	نفتن‌ها	پارافین‌ها	آب	سولفولان	آروماتیک‌ها	نفتن‌ها	پارافین‌ها		
۰,۰۱۳	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۰۷	۰,۰۷۶۸	۰,۲۵۸۴	۰,۶۶۳۹	۰,۰۰۵	۰,۰۰۴۱	۰,۰۰۱۲	۰,۰۰۸۴	۰,۹۳۶۹	۰,۰۴۹۳	۰,۱۶۳	۰,۰۶۱	۰,۰۲۶	۰,۷۱۲	۰,۰۳۷	۳۰۳/۲	۱۴
۰,۰۱۳	۰,۰۰۰۰	۰,۰۰۰۹	۰,۰۷۷۴	۰,۲۵۸۱	۰,۶۶۳۵	۰,۰۰۹	۰,۰۰۴۶	۰,۰۰۱۵	۰,۰۱۰۱	۰,۹۳۳۹	۰,۰۱۹۹	۰,۱۹۲	۰,۰۷۲	۰,۰۳۱	۰,۶۹۲	۰,۰۱۴	۳۰۹/۳	۳
۰,۰۱۴	۰,۰۰۰۰	۰,۰۰۰۹	۰,۰۶۹۸	۰,۲۶۰۶	۰,۶۶۸۷	۰,۰۰۷	۰,۰۰۴۶	۰,۰۰۱۵	۰,۰۰۹۱	۰,۹۳۴۹	۰,۰۱۹۹	۰,۱۴۲	۰,۰۵۳	۰,۰۲۳	۰,۷۶۷	۰,۰۱۶		۷
۰,۰۱۴	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۰۷	۰,۰۸۲۸	۰,۲۵۶۷	۰,۶۵۹۶	۰,۰۰۵	۰,۰۰۳۹	۰,۰۰۱۱	۰,۰۰۷۷	۰,۹۰۸۶	۰,۰۷۸۷	۰,۱۹۲	۰,۰۷۲	۰,۰۳۱	۰,۶۵۰	۰,۰۵۶		۱۱
۰,۰۱۱	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۰۷	۰,۰۷۶۵	۰,۲۵۸۹	۰,۶۶۳۸	۰,۰۰۴	۰,۰۰۳۹	۰,۰۰۱۱	۰,۰۰۷۱	۰,۹۰۹۱	۰,۰۷۸۸	۰,۱۴۲	۰,۰۵۳	۰,۰۲۳	۰,۷۲۰	۰,۰۶۲		۱۲
۰,۰۱۲	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۱۰	۰,۰۸۲۷	۰,۲۵۶۶	۰,۶۵۹۷	۰,۰۱۲	۰,۰۰۴۵	۰,۰۰۱۴	۰,۰۰۹۴	۰,۹۳۵۵	۰,۰۴۹۲	۰,۲۱۷	۰,۰۸۱	۰,۰۳۵	۰,۶۳۳	۰,۰۳۳	۳۱۸/۲	۴
۰,۰۱۶	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۱۰	۰,۰۷۶۱	۰,۲۵۸۶	۰,۶۶۴۲	۰,۰۰۷	۰,۰۰۴۵	۰,۰۰۱۴	۰,۰۰۸۷	۰,۹۳۶۲	۰,۰۴۹۳	۰,۱۶۳	۰,۰۶۱	۰,۰۲۶	۰,۷۱۲	۰,۰۳۷		۵
۰,۰۲۰	۰,۰۰۰۰	۰,۰۰۱۲	۰,۰۷۰۹	۰,۲۵۹۹	۰,۶۶۸۰	۰,۰۰۹	۰,۰۰۵۰	۰,۰۰۱۶	۰,۰۱۰۵	۰,۹۸۲۹	۰,۰۰۰۰	۰,۱۶۳	۰,۰۶۱	۰,۰۲۶	۰,۷۵۰	۰,۰۰۰		۸
۰,۰۲۲	۰,۰۰۰۲	۰,۰۰۰۸	۰,۰۸۱۱	۰,۲۵۷۳	۰,۶۶۰۶	۰,۰۰۷	۰,۰۰۳۸	۰,۰۰۱۱	۰,۰۰۶۹	۰,۸۸۹۴	۰,۰۹۸۸	۰,۱۶۳	۰,۰۶۱	۰,۰۲۶	۰,۶۷۵	۰,۰۷۵		۹
۰,۰۱۹	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۱۰	۰,۰۷۶۱	۰,۲۵۸۶	۰,۶۶۴۲	۰,۰۰۸	۰,۰۰۴۵	۰,۰۰۱۴	۰,۰۰۸۷	۰,۹۳۶۲	۰,۰۴۹۳	۰,۱۶۳	۰,۰۶۱	۰,۰۲۶	۰,۷۱۲	۰,۰۳۷		۱۰
۰,۰۱۷	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۱۰	۰,۰۷۶۱	۰,۲۵۸۶	۰,۶۶۴۲	۰,۰۰۸	۰,۰۰۴۵	۰,۰۰۱۴	۰,۰۰۸۷	۰,۹۳۶۲	۰,۰۴۹۳	۰,۱۶۳	۰,۰۶۱	۰,۰۲۶	۰,۷۱۲	۰,۰۳۷		۱۵
۰,۰۱۶	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۱۰	۰,۰۷۶۱	۰,۲۵۸۶	۰,۶۶۴۲	۰,۰۰۸	۰,۰۰۴۵	۰,۰۰۱۴	۰,۰۰۸۷	۰,۹۳۶۲	۰,۰۴۹۳	۰,۱۶۳	۰,۰۶۱	۰,۰۲۶	۰,۷۱۲	۰,۰۳۷		۱۶
۰,۰۰۸	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۰۹	۰,۰۷۰۴	۰,۲۶۰۵	۰,۶۶۸۰	۰,۰۰۴	۰,۰۰۴۶	۰,۰۰۱۴	۰,۰۰۸۰	۰,۹۳۶۷	۰,۰۴۹۳	۰,۱۳۰	۰,۰۴۹	۰,۰۲۱	۰,۷۶۰	۰,۰۴۰		۱۸
۰,۰۱۸	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۱۰	۰,۰۷۶۱	۰,۲۵۸۶	۰,۶۶۴۲	۰,۰۰۹	۰,۰۰۴۵	۰,۰۰۱۴	۰,۰۰۸۷	۰,۹۳۶۲	۰,۰۴۹۳	۰,۱۶۳	۰,۰۶۱	۰,۰۲۶	۰,۷۱۲	۰,۰۳۷		۱۹
۰,۰۱۶	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۱۳	۰,۰۶۸۹	۰,۲۶۰۸	۰,۶۶۹۰	۰,۰۱۰	۰,۰۰۵۲	۰,۰۰۱۶	۰,۰۰۹۴	۰,۹۳۳۹	۰,۰۱۹۹	۰,۱۴۲	۰,۰۵۳	۰,۰۲۳	۰,۷۶۷	۰,۰۱۶		۳۲۷/۱
۰,۰۱۱	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۱۴	۰,۰۷۶۶	۰,۲۵۸۳	۰,۶۶۳۷	۰,۰۰۷	۰,۰۰۵۱	۰,۰۰۱۶	۰,۰۱۰۵	۰,۹۳۲۹	۰,۰۱۹۹	۰,۱۹۲	۰,۰۷۲	۰,۰۳۱	۰,۶۹۲	۰,۰۱۴	۲	
۰,۰۱۸	۰,۰۰۰۲	۰,۰۰۱۰	۰,۰۷۵۶	۰,۲۵۹۲	۰,۶۶۴۱	۰,۰۰۵	۰,۰۰۴۴	۰,۰۰۱۳	۰,۰۰۷۵	۰,۹۰۸۲	۰,۰۷۸۷	۰,۱۴۲	۰,۰۵۳	۰,۰۲۳	۰,۷۲۰	۰,۰۶۲	۶	
۰,۰۱۰	۰,۰۰۰۲	۰,۰۰۱۱	۰,۰۸۲۱	۰,۲۵۶۹	۰,۶۵۹۸	۰,۰۰۴	۰,۰۰۴۴	۰,۰۰۱۳	۰,۰۰۸۱	۰,۹۰۷۷	۰,۰۷۸۶	۰,۱۹۲	۰,۰۷۲	۰,۰۳۱	۰,۶۵۰	۰,۰۵۶	۱۷	
۰,۰۰۹	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۱۳	۰,۰۷۵۴	۰,۲۵۸۸	۰,۶۶۴۴	۰,۰۰۵	۰,۰۰۵۰	۰,۰۰۱۵	۰,۰۰۹۰	۰,۹۳۵۳	۰,۰۴۹۲	۰,۱۶۳	۰,۰۶۱	۰,۰۲۶	۰,۷۱۲	۰,۰۳۷	۳۳۳/۲	۱۳

## مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی ترمودینامیکی تعادلات سامانه شبه پنج جزئی برش نفتا، سولفولان و آب

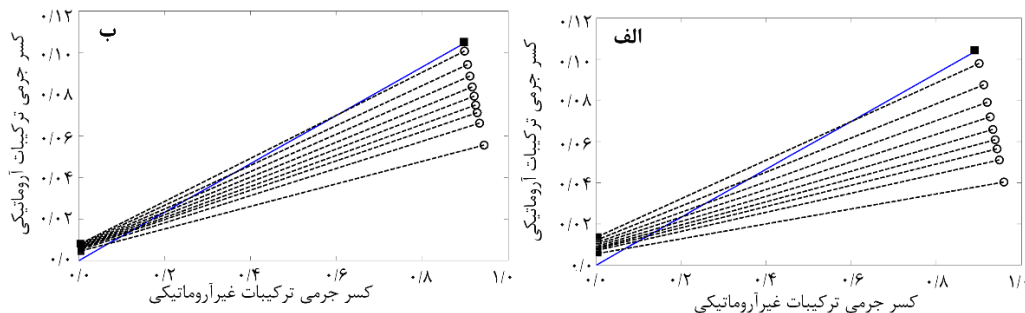
تا حدی منجر به کاهش میزان استخراج آروماتیکها شده است. میزان هر یک از اثرات فوق به شدت تابعی از ماهیت برش و محدوده دمایی مورد بررسی است. با توجه به شکل (۲)، افزایش دما به صورت جزئی منجر به کاهش در محتوای آروماتیکهای فاز پسماند شده است. لذا، می توان نتیجه گرفت که در محدوده ۳۰ تا ۶۰ °C، اثرات ناشی از افزایش امتزاج پذیری فازها، غالب بوده است.

شکل (۳) نیز تاثیر محتوای آب حلال بر نمودار فازی را نمایش داده است. آب به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی با اتمهای اکسیژن حلال سولفولان، علاوه بر کاهش در امتزاج پذیری سولفولان با فاز هیدروکربنی، از برهمکنش موثر میان سولفولان و آروماتیکها و تشکیل پیوندهای هیدروژنی مورد نیاز در استخراج آروماتیکها نیز ممانعت می نماید. این اثرات منجر به کاهش حضور ترکیبات آروماتیکی در فاز غنی از حلال و در نتیجه، افزایش در شیب خطوط راهنمای حاصل شده است. مقایسه میزان تاثیر متغیرهای دما و محتوای آب بر نمودارهای فازی بیانگر اثرات بیشتر محتوای آب حلال می باشد.

شکل (۲) به نمایش نمودار فازی سامانه مورد بررسی در دو دمای ۳۰ و ۶۰ °C پرداخته است. نقاط تقاطع خطوط راهنما و خط خوراک نشان دهنده موقعیت مخلوطهای تعادلی مختلف حاصل از کاربرد مقادیر متفاوت حلال (به عبارت دیگر، نسبت های مختلف حلال به خوراک) می باشد. افزایش در مقدار حلال مورد استفاده، به دلیل افزایش در میزان تماس موثر فازها و بهبود درصد بازیافت ترکیبات آروماتیکی، منجر به کاهش غلظت آروماتیکها در فاز پسماند شده است. همانگونه که مشاهده می گردد، تغییر دما از ۳۰ به ۶۰ °C، دارای تاثیر محسوس بر نمودارهای فازی سامانه نمی باشد. این نتایج از تطابق خوبی با نتایج موجود [۴۰] برخوردار است. افزایش دما از دو سو منجر به تغییر در رفتار تعادلی سامانه می گردد. از سویی، افزایش امتزاج پذیری فازها در اثر افزایش دما، منجر به افزایش در تماس موثر حلال - حل شونده و در نتیجه افزایش درصد بازیافت آروماتیکها (به عبارت دیگر، افزایش حضور آروماتیکها در فاز غنی از حلال) خواهد شد. در نقطه مقابل، به دلیل گرمازا بودن تشکیل پیوندهای هیدروژنی حاصل از برهمکنش سولفولان و آروماتیک [۴۱]، افزایش دمای استخراج



شکل (۲) تاثیر پارامتر دما بر نمودار فازی سامانه در فشار ۱ اتمسفر (الف) دما=۳۰ °C، (ب) دما=۶۰ °C؛ محتوای آب حلال = صفر درصدوزنی، خطممتد: خط خوراک، خط چین: خطوط راهنما، □: فاز استخراجی، ○: فاز پسماند ■: نقطه متناظر با موقعیت برش نفتای مخلوط



شکل (۳) تاثیر پارامتر محتوای آب حلال بر نمودار فازی سامانه در فشار ۱ اتمسفر (الف) محتوای آب حلال = صفر درصد وزنی (ب) محتوای آب حلال = ۱۰٪ دما=۳۰ °C، خطممتد: خط خوراک، خط چین: خطوط راهنما، □: فاز استخراجی، ○: فاز پسماند ■: نقطه متناظر با موقعیت برش نفتای مخلوط

- contaminants in used lubricating oil", *Chemical Science International Journal*. 26(4) 1-11.
- [5] P. Forte (1986) *Aromatic/non-aromatic separations*, US Patent, 4571295.
- [6] M. Williams and R. Minjares (2016) *A technical summary of Euro 6/VI vehicle emission standards*, The International Council on Clean Transportation.
- [7] M. Nesbit, M. Fergusson, A. Colsa, J. Ohlendorf, Ch. Hayes, K. Paquel, and J. P. Schweitzer (2016) *Comparative study on the differences between the EU and US legislation on emissions in the automotive sector*, EMIS committee, IP/A/EMIS/2016-02.
- [8] D. Yordanov, P. Petkov, and V. Yankov (2009) "Optimization of the extraction of sulphur and polycyclic arene hydrocarbons from middle distillate petroleum fractions with a selective solvent", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 44(1) 29-33.
- [9] V. Toteva, L. Topalova, and P. Manolova (2007) "Extractive dearomatization and desulfurization of a distillate gasoil cut with dimethylformamide", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 42(1), 17-20.
- [10] G. W. Meindersmaa, (2005) *Extraction of aromatics from naphtha with ionic liquids*, M.Sc. Thesis, University of Twente, the Netherlands.
- [11] J. McMurry, and E. Simanek (2006) *Fundamentals of organic chemistry*, Thomson Brooks Cole, New York, USA.
- [12] G. W. Meindersmaa, A. R. Hansmeier, and A. B. de Haan (2010) "Ionic liquids for aromatics extraction-present status and future outlook", *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49(16) 7530-7540.
- [13] A. R. Hansmeier (2010) *Ionic liquids as alternative solvents for aromatics extraction*, Ph.D. Thesis, the Eindhoven University of Technology, the Netherlands, 2010.
- [14] G. W. Meindersmaa, A. J. G. Podt, M. B. Klaren, and A. B. De Haan (2004) "Separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons with ionic liquids", *AIChE 2004 Annual Meeting*, Austin, USA.
- [15] A. Chauvel, and G. Lefebvre (1989) *Petrochemical processes*, Gulf Publication Company, Paris.
- [16] M. R. Riazi (2005) *Characterization and properties of petroleum fractions*, ASTM Publication, USA.
- [17] Sh. Hu, G. Towler, and F. Zhu (2002) "Combine molecular modeling with optimization to stretch refinery operation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 41(4) 825-841.

این نتایج از تطابق خوبی با نتایج موجود در مرجع [۴۰] برخوردار است. چن<sup>۲۱</sup> و همکاران [۴۲] نیز در مطالعه شش سامانه سه تایی مختلف شامل نرمال هگزان، نرمال اکتان، بنزن، تولوئن، زایلن و سولفولان، رفتاری مشابه در نمودارهای فازی را گزارش نموده‌اند.

#### ۴- نتیجه گیری

با مطالعه آزمایشگاهی و مدل‌سازی تعادلات ترمودینامیکی حاکم بر سامانه شبه‌پنج‌جزیی برش نفتی مخلوط پالایشگاه تهران (در بردارنده گروه‌های هیدروکربنی پارافینی، نفتنی و آروماتیکی)، سولفولان و آب، به تعیین دقت چهار تابع هدف مختلف در مدل‌سازی ساختاری برش هیدروکربنی پرداخته شد. برای این منظور، در مراحل آزمایشگاهی از آنالیز PNA و در مراحل مدل‌سازی تعادلات ترمودینامیکی، از مدل UNIFAC، روش گاما-گاما و الگوریتم راجفورد-رایس استفاده گردید. نتایج حاصل بیانگر تطابق خوب نتایج پیش‌بینی مدل UNIFAC با داده‌های تجربی می‌باشد. همچنین، پیش‌بینی خواص فیزیکی برش و مدل‌سازی تعادلات مایع-مایع بیانگر آن است که توابع هدف مبتنی بر تنظیم گرانی و تنظیم فشاربخار، منجر به ایجاد دقیق‌ترین مدل‌های ساختاری برش شده است. مقایسه ضرایب برهمکنش تقابلی متفاوت (مستخرج از داده‌های تعادلی ۲۵، ۵۰ و ۷۵ °C) نیز بیانگر کمینه انحراف مدل‌سازی نتایج با استفاده از ضرایب برهمکنش مستخرج از داده‌های تعادلی دمای ۷۵ °C است. نمودارهای فازی سامانه نیز تاثیر محسوس پارامتر محتوای آب حلال و تاثیر اندک دما بر تعادلات مایع-مایع مورد بررسی را نمایش می‌دهد.

#### مراجع

- [1] 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.
- [2] M. T. Fouladvand, J. Asadi, and M. N. Lotfollahi (2021) "Simulation and optimization of aromatic extraction from lube oil cuts by liquid-liquid extraction", *Chemical Engineering Research and Design*. 165(1) 118-128.
- [3] M. D. Ackerson, and M. S. Byars (2005) *Solvent extraction refining of petroleum products*, US Patent, 6890425 B2.
- [4] K. O. Boadu, O. F. Joel, D. K. Esumang, and B. O. Egbuomwan (2019) "A Review of methods for removal of

- [32] M. R. Riazi and Th. E. Daubert (1980) "Prediction of the composition of petroleum fractions", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 19(2) 289-294.
- [33] J. Leffler and H. T. Jr. Cullinan (1970) "Variation of liquid diffusion coefficients with composition- Binary systems", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 9(1) 84-88.
- [34] J. Leffler and H. T. Jr. Cullinan (1970) "Variation of liquid diffusion coefficients with composition- Dilute ternary systems", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 9(1) 88-94.
- [35] J. P. O'Connell and J. M. Haile (2005) *Thermodynamics fundamentals for applications*, Cambridge University Press, USA.
- [36] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell (2001) *the properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, USA.
- [37] Th. Magnussen, P. Rasmussen, and A. Fredenslund (1981) "UNIFAC parameter table for prediction of liquid liquid equilibria", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 20(2) 331-339.
- [38] 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.
- [39] M. Mukhopadhyay and K. R. Dongaonkar (1983) "Prediction of liquid-liquid equilibria in multicomponent aromatics extraction systems by use of the unifac group contribution model", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 22(3) 521-532.
- [۴۰] عباس محمدی، رامین کریمزاده، محمدرضا امیدخواه، علی حق طلب (۱۳۹۱) "کاربرد کمک حلال آب در آروماتیک زدائی استخراجی برش نفتای مخلوط پالایشگاه تهران با استفاده از حلال سولفولان"، چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی / ایران، تهران، ایران.
- [41] 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.
- [42] J. Chen, L. P. Duan, J. Mi, W. Y. Fei, and A. Ch. Li (2000) "Liquid-liquid equilibria of multi-component systems including n-hexane, n-octane, benzene, toluene, xylene and sulfolane at 298.15 K and atmospheric pressure", *Fluid Phase Equilibria*. 173(1):109-119.
- [18] V. Jr. Ruzicka, A. Fredenslund, and P. Rasmussen (1983) "Representation of petroleum fractions by group contribution", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 22(1) 49-53.
- [19] V. Jr. Ruzicka, R. Frydova, and J. Novak (1986) "Liquid-liquid equilibrium in methanol + gasoline blends", *Fluid Phase Equilibria*. 32(1) 27-47.
- [20] 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.
- [21] A. Mohammadi, M. Omidkhan, R. Karimzadeh, and A. Haghtalab (2013) "Structural modeling of petroleum fractions based on mixture viscosity and Watson K factor", *Korean Journal of Chemical Engineering*. 30(2) 465-473.
- [22] A. B. Macknick, and J. M. Prausnitz (1997) "Vapor pressures of heavy liquid hydrocarbons by a group-contribution method", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 18(4) 348-351.
- [23] M. R. Riazi (1989) "Distribution model for properties of hydrocarbon-plus fractions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 28(11) 1731-1735.
- [24] M. Reinhard, and A. Drefahl (1999) *Handbook for estimating physicochemical properties of organic compounds*, John Wiley and Sons, USA.
- [25] A. K. Mehrotra (1994) "Correlation and prediction of the viscosity of pure hydrocarbons", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 72(3) 554-557.
- [26] T. E. Daubert, and R. P. Danner (1997) *API technical data book-petroleum refining*, American Petroleum Institute (API), USA.
- [27] V. Simanzhenkov, and R. Idem (2003) *Crude oil chemistry*, Marcel Dekker, USA.
- [28] J. G. Speight (2001) *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, USA.
- [29] J. S. Magee and Jr. M. M. Mitchell (1993) *Fluid catalytic cracking: science and technology*, Elsevier Science Publishers, the Netherlands.
- [30] J. P. Wauquier (1995) *Petroleum refining I. Crude oil, petroleum products, process flowsheets*, Édition Technip, Paris.
- [31] M. R. Riazi and Y. A. Roomi (2001) "Use of the refractive index in the estimation of thermophysical properties of hydrocarbons and petroleum mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 40(8) 1975-1984.

# Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of Equilibria in the Quinary System Naphtha Cut, Sulfolane, and Water

Abbas Mohammadi <sup>1,\*</sup>, Mohammadreza Omidkhan <sup>2</sup>, Ramin Karimzadeh <sup>2</sup>, Ali Haghtalab <sup>2</sup>

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

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

## ABSTRACT

Naphtha cracking processes call for low aromatic feedstocks to satisfy the operational considerations regarding the quality of their feedstocks. Therefore, the issue of the aromatics removal from petroleum fractions has become more serious. In this study, the experimental investigation and thermodynamic modeling of the liquid-liquid equilibria of the quinary system naphtha cut (including paraffinic, naphthenic, and aromatic species), sulfolane, and water, over the temperature range of 303.2 to 333.2 K, have been studied. The molecular representatives of paraffinic, naphthenic, and aromatic species of naphtha cut have been determined based on different objective functions. Physical properties estimation and modeling of equilibrium data reveal higher accuracy of vapor pressure- and viscosity-based objective functions in the structural modeling of naphtha cut. The root-mean-square deviations for the mentioned functions were determined to be about 1.47 and 1.48%, respectively. Thermodynamic modeling with the predictive UNIFAC model showed a good agreement with the experimental measurements. Also, the interaction coefficients extracted from the 75 °C equilibrium data led to minimum deviation in the equilibrium modeling. Finally, the phase diagrams show the noticeable effect of water content and the small effect of temperature on the system equilibria.

## ARTICLE INFO

Article history:

Received: June 5, 2023

Received in revised form: August 17, 2023

Accepted: November 13, 2023

### Key words:

Molecular Representative  
Rachford-Rice Algorithm  
Gamma-Gamma Method  
Naphtha  
Sulfolane

\* Corresponding author  
Mohammadi.a@qom.ac.ir

All right reserved.