

Estimating NRTL Parameters via PSO Algorithm for Dibenzothiophene Extraction from Fuel Using Deep Eutectic Solvent

Hamed Kazemi Golbaghi¹, Vahid Mohebbi*²

1-Ph.D. Student of Chemical Engineering, Petroleum University of Technology

2-Associate Professor of Chemical Engineering, Petroleum University of Technology

mohebbi@put.ac.ir

Abstract

Separation of sulfur-containing compounds from fuel remains one of the major challenges in crude oil refining processes. Extractive desulfurization using deep eutectic solvents (DES) has gained the attention of researchers as an effective method for removing these compounds from fuel. In this study, binary interaction parameters of the Non-Random Two-Liquid (NRTL) model were estimated using equilibrium solubility data of dibenzothiophene in the model fuel and the eutectic solvent (choline chloride and diethylene glycol), applying the Particle Swarm Optimization (PSO) algorithm. Subsequently, the developed thermodynamic model was employed to predict the extractive desulfurization performance. Modeling results indicate that the separation efficiency increases at lower temperatures and with a higher solvent-to-fuel ratio. Specifically, at 20 °C, increasing the solvent ratio from 0.1 to 3 led to an increase in DBT removal from 1.9% to 37%, while at 60 °C, the efficiency increased from 1.7% to 34%.

Keywords: Extractive Desulfurization, Deep Eutectic Solvent, Solid-liquid Equilibria, Thermodynamic Modeling.

تخمین پارامترهای مدل CO_2 با الگوریتم CO_2 در جداسازی دی بنزوتیوفن از سوخت با حلال یوتکتیک

حامد کاظمی گلباغی و وحید محبی^{۱*}

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعت نفت

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعت نفت

mohebbi@put.ac.ir

چکیده

جداسازی ترکیبات گوگردی همراه سوخت از چالش‌های عمده در فرایندهای پالایش نفت خام می‌باشد. گوگردزدایی استخراجی با استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق، به عنوان روشی مؤثر برای حذف این ترکیبات از سوخت، مورد توجه محققان قرار گرفته است. در این مقاله ضرایب مدل ترمودینامیکی غیرتصادفی دو مایع با استفاده از داده‌های تعادلی حلالیت دی بنزوتیوفن در دو فاز سوخت مدل و حلال یوتکتیک (کولین کلراید و دی اتیلن گلیکول) با به کارگیری الگوریتم ازدحام ذرات استخراج گردیده است. سپس با استفاده از مدل ترمودینامیکی به دست آمده، به پیش‌بینی فرایند گوگردزدایی استخراجی پرداخته شده است. نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهد که بازدهی جداسازی در دماهای پایین‌تر بیشتر بوده و با افزایش نسبت حلال به سوخت، به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. به طوری که در دمای 20°C ، با افزایش نسبت حلال از $0/1$ به 3 موجب افزایش بازده جداسازی از $1/9\%$ به 37% شد؛ در حالی که در دمای 60°C ، این مقدار از $1/7\%$ به 34% افزایش یافت.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی استخراجی، حلال یوتکتیک عمیق، تعادل جامد - مایع، مدل‌سازی ترمودینامیکی.

^۱ اهواز، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت اهواز گروه مهندسی گاز

۱ مقدمه

ترکیبات گوگردی همراه سوخت‌های هیدروکربنی از عوامل اصلی آلودگی هوا و افزایش ذرات معلق می‌باشد. در اثر واکنش‌های احتراق سوخت‌های هیدروکربنی حاوی ترکیبات گوگردی، این ترکیبات به SO_x تبدیل می‌شوند [۱]. با توجه به بالا بودن مصرف سوخت و میزان بالای گوگرد همراه آن در ایران میزان SO_x تولید شده قابل ملاحظه است و از طرفی استانداردهای بین‌المللی زیست محیطی بر میزان گوگرد مجاز همراه سوخت محدودیت-های سخت‌گیرانه‌ای را تعیین کرده‌اند؛ به طوری که در استاندارد Euro V میزان گوگرد همراه باید کمتر از ppm ۱۰ باشد [۲]. از این‌رو، جداسازی ترکیبات گوگردی همراه سوخت، در پالایشگاه‌های نفت امری ضروری به‌شمار می‌رود. امروزه در اغلب پالایشگاه‌ها، از فرایند گوگردزدایی هیدروژنی^۲ به این منظور استفاده می‌شود. این فرایند در دما و فشار بالا، با مصرف مقدار قابل توجهی هیدروژن و در حضور کاتالیست‌های بسیار فعال انجام می‌شود؛ که این موضوع منجر به افزایش چشم‌گیر هزینه‌های عملیاتی می‌گردد [۳]. علاوه بر این، جداسازی ترکیبات گوگردی سنگین مستلزم افزایش دما و فشار فرایند است. همچنین، وجود هیدروژن و شرایط دمایی بالا در این فرایند موجب اشباع شدن ترکیبات الفینی موجود در سوخت و در نتیجه کاهش کیفیت آن می‌شود [۴، ۵]. با توجه به محدودیت‌های ذکر شده تاکنون روش‌های مختلفی توسط محققین جهت افزایش راندمان فرایند گوگردزدایی هیدروژنی و جایگزینی روش‌های دیگر ارائه شده است. این روش‌ها شامل گوگردزدایی جذب سطحی^۳، اکسایشی^۴، زیستی^۵ و استخراجی^۶ می‌باشد [۴، ۶].

جدول ۱: مقایسه روش‌های گوگردزدایی [6]

Table 1: Comparison of desulfurization methods [6].

	HDS	ADS	ODS	BDS	EDS
Mechanism	Reaction with hydrogen to convert sulfur compounds to H_2S , then separation it.	Adsorption of sulfur compounds onto adsorbent.	Oxidation of sulfur compounds via chemical reaction and their separation.	Decomposition of sulfur compounds by microorganisms.	Extraction of sulfur compounds using solvents.
Limitations	Requires high temperature and pressure, expensive catalysts needed, Low efficiency	High adsorbent saturation over time and need regeneration, Low requires adsorbents with high surface	Need for chemicals and other methods to separate oxidized compounds.	Extremely slow reaction rates, Sensitive to Microorganisms, High cost of culture media for microorganism growth and maintenance, Challenges in	solvent regeneration and the unwanted dissolution of desirable hydrocarbon

^۲ Hydrodesulfurization (HDS)

^۳ Adsorptive desulfurization (ADS)

^۴ Oxidative desulfurization (ODS)

^۵ Bio-desulfurization (BDS)

^۶ Extractive desulfurization (EDS)

	<i>removing heavy sulfur compounds.</i>	<i>area, selectivity.</i>	<i>Low</i>		<i>scaling up for industrial applications.</i>	<i>compounds from the fuel.</i>
Equipment Used	<i>Requires reactor</i>	<i>Adsorbent surface</i>	<i>Requires reactor and Separation-related equipment</i>		<i>Specialized bioreactors</i>	<i>Extraction column and solvent regeneration equipment</i>
Efficiency	<i>High for light sulfur compounds</i>	<i>Adsorbent-dependent</i>	<i>Increases efficiency of other methods</i>		<i>cannot achieve deep desulfurization</i>	<i>Relatively high after several separation stages (solvent-dependent)</i>

اگرچه هر کدام از این روش‌ها محدودیت‌های خاص خود را دارند؛ و تاکنون هیچ‌کدام از این روش‌ها نتوانسته است در مقایسه صنعتی جایگزین فرایند گوگردزدایی هیدروژنی شود؛ اما روش گوگردزدایی استخراجی با توجه به میزان جداسازی، شرایط عملیاتی ساده‌تر و مصرف انرژی کمتر، روشی امیدوار کننده جهت رسیدن به سوختی با میزان گوگرد پایین بوده است [۷]. در این روش ترکیبات گوگردی با استفاده از حلال مناسب از سوخت مایع در فرایند استخراج مایع-مایع جدا می‌شوند. حلال انتخابی باید توانایی جذب حداکثری ترکیبات گوگردی موجود در سوخت با کمترین میزان جذب سایر هیدروکربن‌های سوخت را داشته؛ و علاوه بر داشتن ظرفیت بالای جذب، باید ویژگی‌هایی از قبیل احیاپذیری، غیر سمی، دوست‌دار محیط زیست را داشته باشد [۵]. انتخاب حلال مناسب مهم‌ترین بخش فرایند گوگردزدایی استخراجی می‌باشد. تاکنون حلال‌های آلی^۷، حلال‌های مایع یونی^۸ و حلال یوتکتیک عمیق^۹ جهت استفاده در گوگردزدایی استخراجی به کار گرفته شده است [۸]. حلال‌های یوتکتیک عمیق به عنوان نسل جدید از حلال‌های مایع یونی، به دلیل روش سنتز ساده‌تر و قیمت پایین‌تر مواد اولیه نسبت به مایعات یونی، مورد توجه گسترده محققان قرار گرفته است. حلال‌های یوتکتیک با تشکیل پیوند هیدروژنی حاصل از ترکیب دو ماده یا بیشتر، شامل پذیرنده پیوند هیدروژنی^{۱۰} و دهنده پیوند هیدروژنی^{۱۱} تهیه می‌شود [۹]. ساختار منسجم حاصل از شبکه گسترده پیوندهای هیدروژنی در این حلال‌ها منجر به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فردی همچون قطبیت بالا، دمای ذوب پایین، فراریت ناچیز، گرانروی بالا، رسانایی یونی قابل قبول، پایداری حرارتی مناسب، زیست‌تخریب‌پذیری، و سمیت پایین می‌گردد [۱۰]. تاکنون انواع مختلفی از حلال‌های یوتکتیک عمیق در فرایند گوگردزدایی استخراجی مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله ترکیباتی که در این فرایند به‌عنوان پذیرنده‌های پیوند هیدروژنی با بالاترین کارایی شناخته شده‌اند، می‌توان به تترابوتیل‌آمونیم کلرید، تترامتیل‌آمونیم کلرید و کولین کلراید اشاره کرد. همچنین، در میان دهنده‌های پیوند هیدروژنی، ترکیباتی مانند پلی‌اتیلن گلاکول، اسید پروپیونیک، اتیلن گلاکول، تتراتیلن گلاکول، گلیسرول و اسید مالونیک بالاترین بازده

^۷ Organic solvent

^۸ Ionic liquids solvent

^۹ Deep eutectic solvent

^{۱۰} Hydrogen bond acceptor

^{۱۱} Hydrogen bond donor

را در فرایند استخراج نشان داده‌اند [۱۱]. بیشتر مطالعات انجام‌شده در زمینه استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق در فرایند گوگردزدایی استخراجی، به بررسی میزان جداسازی ترکیبات گوگردی با استفاده از حلال‌های مختلف با نسبت‌های مولی متنوع و در شرایط عملیاتی مختلف مانند زمان تماس، دما استخراج، نسبت حلال به سوخت و شدت اختلاط در فرایند استخراج مایع-مایع متمرکز بوده است [۱۳،۱۲].

چنگ و همکاران با استفاده از مدل COSMO-RS^{۱۲}، عملکرد ۴۹ حلال یوتکتیک عمیق مختلف را برای فرایند گوگردزدایی استخراجی بررسی کردند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که حلال تترابوتیل فسفونیوم برومید و دی‌متیل‌فرم‌آمید با نسبت مولی ۱ به ۳ (TBPB:DMF) بالاترین مقدار ضریب توزیع را داراست. استفاده از این حلال در سه مرحله استخراج، موجب کاهش قابل توجه مقدار گوگرد از ۵۰۰ ppm به کمتر از ۱۰ ppm شد [۱۴]. ماکوش و همکاران در یک مطالعه، از حلال یوتکتیک عمیق کولین کلراید و فنول با نسبت مولی ۱:۴ استفاده کردند و در شرایط بهینه (نسبت حجمی حلال به سوخت ۲،۵:۱، دمای ۴۰ °C و زمان استخراج ۴۰ دقیقه)، در یک مرحله استخراج، ترکیبات گوگردی تیوفن، بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن را به ترتیب با بازده ۹۵،۴٪، ۹۱،۵٪ و ۹۹،۲٪ حذف کردند. همچنین، پس از سه مرحله استخراج، بازده فرایند گوگردزدایی به ۹۹،۹۹٪ رسید [۱۵].

پس از انتخاب حلال و به دست آوردن غلظت‌های تعادلی، مدل‌سازی ترمودینامیکی به منظور طراحی و بهینه‌سازی واحدهای استخراج مایع-مایع امری ضروری است. مدل NRTL^{۱۳} به دلیل توانایی بالای خود در توصیف دقیق رفتار سیستم‌های غیرآیده‌آل، نظیر حلال، سوخت و ترکیبات آلی گوگرددار، به طور گسترده‌ای در مدل‌سازی ترمودینامیکی فرایندهای گوگردزدایی استخراجی به کار می‌رود [۱۷،۱۶]. در این پژوهش، از کولین کلراید و دی‌اتیلن گلیکول با نسبت مولی ۱:۲ به عنوان اجزای تشکیل‌دهنده حلال یوتکتیک عمیق استفاده شد. انتخاب این ترکیبات به دلیل در دسترس بودن، زیست‌سازگاری و همچنین قیمت پایین‌تر آن‌ها نسبت به سایر مواد رایج در سنتز حلال‌های یوتکتیک صورت گرفته است [۴]. همچنین، نرمال‌هپتان به عنوان سوخت مدل و دی‌بنزوتیوفن به عنوان ترکیب گوگردی مدل برای انجام فرایند گوگردزدایی استخراجی انتخاب شده است. در مرحله نخست، میزان حلالیت دی‌بنزوتیوفن در نرمال‌هپتان و حلال یوتکتیک در دماهای مختلف و در شرایط تعادلی اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی تعادل جامد-مایع، ضرایب مدل ترمودینامیکی NRTL هر سیستم، با بهره‌گیری از الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات^{۱۴} تخمین زده شد. در ادامه، با استفاده از مدل به دست آمده، فرایند استخراج دی‌بنزوتیوفن از سوخت مدل توسط حلال یوتکتیک انتخاب‌شده مدل‌سازی شده و اثر پارامترهایی مانند دما و نسبت حلال به سوخت مورد بررسی قرار گرفت.

^{۱۲} Conductor-like Screening Model for Real Solvents

^{۱۳} Nonrandom two-liquid (NRTL)

^{۱۴} Particle Swarm Optimization (PSO)

۲ مدل‌سازی ترمودینامیکی

مدل‌سازی ترمودینامیکی داده‌های تجربی در فرایندها جداسازی بسیار حائز اهمیت است، زیرا این مدل‌ها امکان پیش‌بینی غلظت تعادلی هر ترکیب در هر فاز را بدون نیاز به انجام آزمایش‌های گسترده فراهم و شرایط بهینه برای جداسازی مطلوب را تعیین می‌نمایند. در این میان، استفاده از داده‌های تعادل جامد-مایع، به دلیل سادگی انجام آزمایش‌ها، هزینه کمتر و دقت بالاتر داده‌های تجربی، برای مقایسه میزان حلالیت ترکیب‌های جامد در حلال‌های مختلف و تعمیم نتایج به تعادل مایع-مایع، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۱۸-۲۰]. یکی از مراحل کلیدی در مدل‌سازی ترمودینامیکی تعادل جامد-مایع و تعادل مایع-مایع، پیش‌بینی ضریب فعالیت است که انحراف از رفتار ایده‌آل را کمی‌سازی می‌کند. در حالت تعادل جامد-مایع فوگاسیته دی‌بنزوتیوفن در دو فاز برابر است با:

$$f_{DBT}^S = f_{DBT}^L \quad (1)$$

با استفاده از روابط ترمودینامیکی رابطه (۱) به صورت زیر بسط داده می‌شود [۲۱]:

$$\ln \frac{f_{DBT}^L}{f_{DBT}^S} = \ln \left(\frac{1}{x_{DBT} \gamma_{DBT}} \right) = \frac{\Delta h_{fus}}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_t}{T} \quad (2)$$

که تغییرات ظرفیت گرمایی ($\Delta c_p(DBT)$) برابر است با:

$$\Delta c_p(DBT) = c_p(DBT) - c_p(DBT) \quad (3)$$

تمامی پارامترهای استفاده شده در رابطه (۳) و (۴) در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. پارامترهای استفاده شده در رابطه ۲ و ۳ [۲۰].

Table 2. Parameters used in Equations 2 and 3 [20].

Parameter	Description	Unit	Value
ΔH_{fus}	Enthalpy of fusion	$J \text{ mole}^{-1}$	21600
T_t	Triple point temperature	K	371.8
C_{pL}	Liquid heat capacity	$J \text{ mole}^{-1} K^{-1}$	$0.6709 \times T - 5.4$
C_{pS}	Solid heat capacity	$J \text{ mole}^{-1} K^{-1}$	$0.4215 \times T + 123.8$
R	Universal gas constant	$J \text{ mole}^{-1} K^{-1}$	8.314

با توجه به رابطه (۲) ضریب فعالیت دی‌بنزوتیوفن در هپتان و حلال یوتکتیک با استفاده از داده‌های میزان حلالیت دی‌بنزوتیوفن در دماهای مختلف قابل محاسبه می‌باشد. سپس با استفاده از داده‌های ضریب فعالیت، دما و کسر مولی دی‌بنزوتیوفن حل شده از طریق الگوریتم PSO پارامترهای مدل ترمودینامیکی مورد نظر تخمین زده می‌شود. مدل‌های ترمودینامیکی مختلفی جهت پیش‌بینی ضریب فعالیت ارائه شده است. از میان این مدل‌ها، مدل NRTL برای سیستم‌های غیر ایده‌آل با امتزاج‌پذیری جزئی مناسب بوده؛ و در فرایند گوگردزایی استخراجی با حلال یوتکتیک به کار گرفته شده است [۲۲، ۲۰]. ضریب فعالیت در مدل ترمودینامیکی NRTL با توجه به روابط زیر تعریف می‌گردد [۲۳].

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{k=1}^C G_{ki} X_k} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{X_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} X_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C X_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} X_k} \right) \right] \quad (4)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \tau_{ij}) \quad (5)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (6)$$

در رابطه بالا γ_i ضریب فعالیت ترکیب i ، x_i کسر مولی ترکیب i ، τ_{ij} پارامتر بی بعد برهم کنش دوگانه بین ترکیب i و j ، α پارامتر غیر تصادفی که برابر با ۰/۳ در نظر گرفته شده است. به منظور ساده سازی از چهار پارامتر رابطه ۶ فقط دو پارامتر اول a_{ij} و b_{ij} در نظر گرفته شده و از دو پارامتر بعدی صرف نظر شده است. پارامترهای انتخاب شده از مدل NRTL با استفاده از الگوریتم PSO و از طریق کمینه سازی تابع هدف استخراج شده اند. از درصد میانگین انحراف نسبی^{۱۵} به عنوان تابع هدف در الگوریتم PSO استفاده شده است. این مقدار براساس معادله (۷) محاسبه می شود.

$$ARD\% = \sum_{i=1}^N |x_{DBT}^{cal} - x_{DBT}^{exp}| \times \frac{100}{N} \quad (7)$$

در رابطه ۷، x_{DBT}^{cal} کسر مولی محاسبه شده دی بنزوتیوفن، x_{DBT}^{exp} مقدار آزمایشگاهی کسر مولی دی بنزوتیوفن و N تعداد داده ها می باشد.

تعداد ذرات و تعداد تکرارها در الگوریتم PSO به ترتیب برابر با ۶۰۰ و ۱۰۰ در نظر گرفته شده است. به منظور تخمین چهار پارامتر مدل، در ابتدای فرایند، الگوریتم PSO جمعیتی اولیه شامل ذراتی را تولید می کند که هر یک نمایانگر ترکیبی تصادفی از مقادیر پارامترها در بازه ای مشخص هستند. در هر تکرار، مقدار تابع هدف برای تمام ذرات محاسبه شده و ذرات با کمترین مقدار ARD به عنوان ذرات بهینه شناسایی می شوند. سپس با استفاده از روابط به روزرسانی مختص الگوریتم PSO، موقعیت ذرات جدید بر اساس موقعیت بهینه قبلی اصلاح می گردد. این روند تا زمان همگرایی و دستیابی به حداقل مقدار خطا ادامه می یابد [۲۴].

^{۱۵} Percent Average Relative Deviation (ARD%)

۳ بخش تجربی

۳-۱ مواد

حلال یوتکتیک استفاده شده در این پژوهش از کولین کلراید و دی اتیلن گلیکول با نسبت مولی ۱ به ۲ تهیه شده است. از دی بنزوتیوفن به عنوان ترکیب گوگردی و از نرمال هپتان به عنوان سوخت مدل استفاده شده است. مواد استفاده شده و ویژگی‌های آن‌ها در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳: لیست مواد شیمیایی و ویژگی‌های آن‌ها.

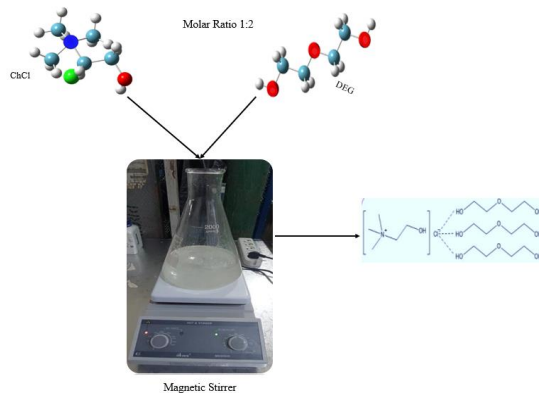
Table 3: List of chemicals and their specifications.

Material	Chemical formula	CAS	Purity (%)	Supplier
n-Heptane	C_7H_{16}	142-82-5	> 99	CARLO ERBA, French
Choline chloride	$C_5H_{14}NO \cdot Cl$	67-48-1	> 98	CDH, India
Diethylene glycol	$C_4H_{10}O_3$	111-46-6	> 99	DAE JUNG, South Korea
Dibenzothiophene	$C_{12}H_8S$	132-65-0	> 98	Merck, Germany

۳-۲ سنتز حلال یوتکتیک

تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین ترکیبات تشکیل دهنده‌ی برای سنتز موفقیت‌آمیز حلال‌های یوتکتیک عمیق ضروری است. چندین روش برای تهیه این حلال‌ها پیشنهاد شده است که مهم‌ترین آن‌ها گرمادهی، تبخیر چرخشی و تابش مایکروویو می‌باشد [۲۵]. روش گرمادهی به دلیل سادگی و مقرون به صرفه بودن معمولاً استفاده می‌شود. در این روش جهت حل شده اجزای حلال یوتکتیک، مخلوط را به نسبت مولی مشخص شده حرارت داده و تا اختلاط کامل اجزا و تشکیل محلول همگن هم می‌زنند [۲۶]. در این پژوهش ابتدا به منظور رطوبت‌زدایی از کولین کلراید آن را به مدت ۱۰ ساعت در دمای $50 \pm$ درون فور^{۱۶} قرار می‌دهیم. سپس با توجه به نسبت مولی ۱ به ۲ کولین کلراید با استفاده از ترازوی دقیق وزن کرده و با استفاده از همزن مغناطیسی در دما $65 \pm$ تا حدود یک ساعت که مخلوط شفاف و همگن بدست آید هم زده می‌شود. در شکل ۱: تهیه حلال یوتکتیک عمیق از کلرید کولین و دی اتیلن گلیکول با روش گرمایش شکل ۱ مراحل تهیه حلال یوتکتیک عمیق از کولین کلراید و دی اتیلن گلیکول با روش گرمایی نشان داده شده است. همچنین در جدول ۴ خواص حلال یوتکتیک تهیه شده آورده شده است.

^{۱۶}. Oven



شکل ۱: تهیه حلال یونکتیک عمیق از کلرید کولین و دی‌اتیلن گلیکول با روش گرمایی.

Figure 1: Preparation of deep eutectic solvent from choline chloride and diethylene glycol using heating method.

جدول ۴: خواص حلال یونکتیک تهیه شده.

Table 4: The property of deep eutectic solvent.

	Molar composition (HBA: HBD)	Molecular weight (g/mol)	Viscosity @ 20°C	Density @ 20°C
Choline chloride: Diethylene glycol	1:2	114.49	92.62	1.122

۳-۳ روش آزمایش

به منظور به دست آوردن میزان حلالیت تعادلی دی‌بنزوتیوفن در فاز مایع از یک سلول دوجداره در پوش دار استفاده شده است؛ دمای سیستم با استفاده از چیلر آزمایشگاهی تعبیه، شده تنظیم گشته و به منظور جلوگیری از افت حرارت سلول عایق شده است. همچنین، یک سیستم همزن مغناطیسی با سرعت ۸۵۰ دور در دقیقه جهت افزایش اختلاط دو فاز به کار گرفته شده است. در هر آزمایش تعادلی جامد-مایع، مقدار اضافی از دی‌بنزوتیوفن و ۵۰ گرم حلال با دقت به سلول اضافه گردید. حلالیت دی‌بنزوتیوفن در هپتان در هر آزمایش با تنظیم دما تعیین شد. پس از گذشت زمان و اختلاط کافی، میزان حلالیت دی‌بنزوتیوفن در هپتان به حالت اشباع رسیده و دی‌بنزوتیوفن حل نشده در سلول باقی ماند. در دماهای مشخص نمونه‌گیری از سیستم تعادلی انجام شده و وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد. سپس، محلول را در فور با دمای ۷۰°C قرار داده و هپتان تبخیر شده؛ و وزن دی‌بنزوتیوفن رسوب کرده برای تعیین غلظت اشباع در هر دما اندازه‌گیری می‌شود. برای تعیین حلالیت دی‌بنزوتیوفن در حلال یونکتیک، روش مشابهی دنبال شد؛ با این تفاوت که به دلیل نقطه جوش بالای حلال امکان تبخیر حلال فراهم نبود؛ لذا؛ در این آزمایش‌ها، مقدار مشخصی از دی‌بنزوتیوفن به ۵۰ گرم حلال اضافه شد. سپس دما به تدریج افزایش یافت تا زمانی که تمامی دی‌بنزوتیوفن در حلال حل شد. پس از دستیابی به انحلال کامل، دما به آرامی کاهش داده شد در حالی که ظهور ذرات جامد در حلال مشاهده می‌شد؛ دمایی که در آن اولین ذرات جامد ظاهر و به عنوان دمای تعادلی، ثبت گردید. شکل ۲ تجهیزات مورد استفاده جهت آزمایش حلالیت دی‌بنزوتیوفن را نشان می‌دهد.

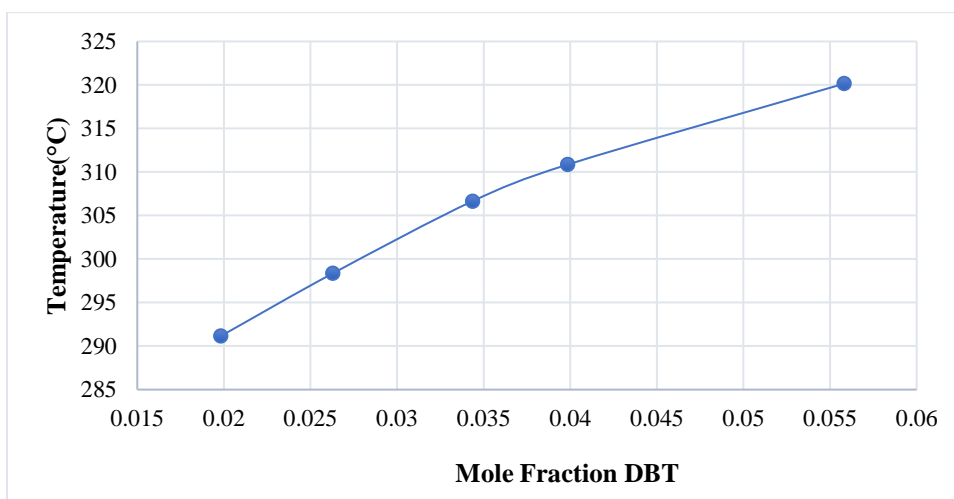


شکل ۲: تجهیزات مورد استفاده جهت آزمایش حلالیت دی‌بنزوتیوفن.

Figure ۲: Equipment used for the solubility test of dibenzothiophene.

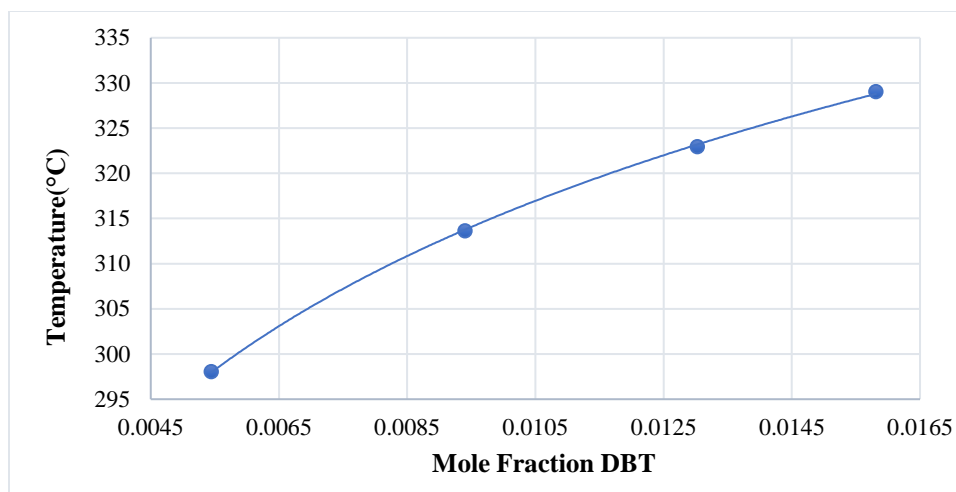
۴ نتایج و تحلیل یافته‌ها

حلالیت یک جامد در مایع تابعی از دما است و در اکثر موارد با افزایش دما، میزان انحلال پذیری افزایش می‌یابد. در این مطالعه، حلالیت دی‌بنزوتیوفن، در دو فاز متفاوت شامل هپتان و حلال یوتکتیک عمیق بررسی و نتایج حاصل از آزمایش‌ها در دماهای مختلف در شکل ۳ و شکل ۴ نشان داده شده است. حداکثر میزان خطا در کل داده‌های تجربی ۱٪ می‌باشد.



شکل ۳: حلالیت دی‌بنزوتیوفن در هپتان در دماهای مختلف.

Figure ۳: Solubility of dibenzothiophene in heptane at different temperature.

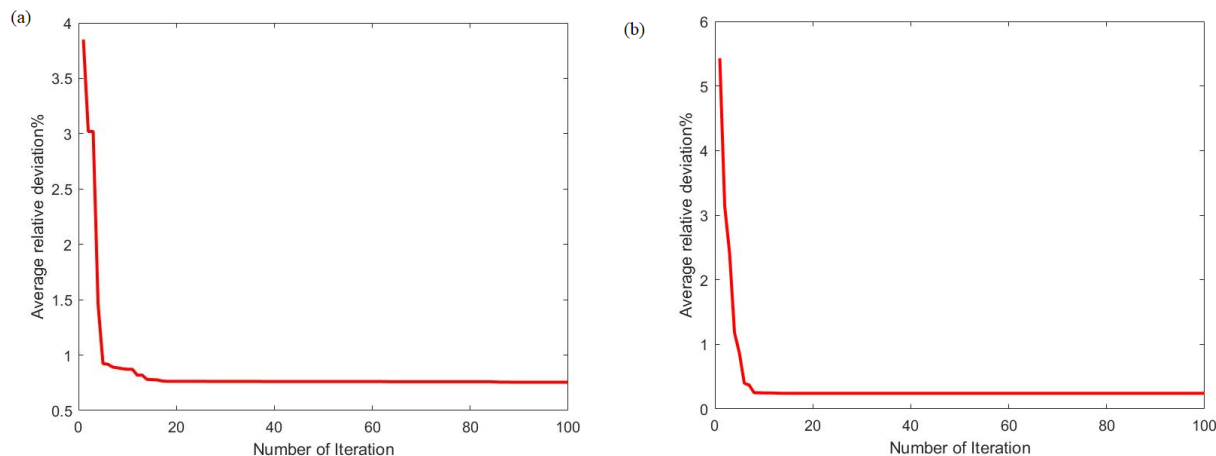


شکل ۴: حلالیت دی‌بنزوتیوفن در حلال یوتکتیک در دماهای مختلف.

Figure ۴: Solubility of dibenzothiophene in deep eutectic solvent at different temperature.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما، کسر مولی دی‌بنزوتیوفن در هر دو سیستم افزایش می‌یابد. این رفتار را می‌توان ناشی از کاهش نیروهای بین‌مولکولی بین حل‌شونده و حلال و افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها در دماهای بالاتر دانست که موجب بهبود فرایند انحلال می‌گردد. مقایسه دو نمودار نشان می‌دهد که حلالیت دی‌بنزوتیوفن در هپتان در تمامی دماها بیشتر از حلال یوتکتیک است. این موضوع حاکی از آن است که در شرایط تعادل مایع-مایع، تمایل دی‌بنزوتیوفن برای باقی ماندن در فاز آلی (هپتان) بیشتر از انتقال به فاز حلال می‌باشد. به عبارت دیگر، غلظت دی‌بنزوتیوفن در فاز سوخت نسبت به فاز حلال در حالت تعادل بیشتر باقی می‌ماند.

با استفاده از داده‌های تجربی حلالیت دی‌بنزوتیوفن در هر سیستم (مطابق با شکل‌های ۳ و ۴)، پارامترهای مدل NRTL برای هر سیستم جامد-مایع با استفاده از الگوریتم PSO تخمین زده شده‌اند. شکل ۵ مقدار $\%ARD$ در تکرارهای مختلف را برای هر سیستم نشان می‌دهد. با توجه به شکل مقدار $\%ARD$ برای هر دو سیستم در تکرارهای اولیه الگوریتم PSO به سرعت کاهش می‌یابد و پس از تکرار بیستم تغییر قابل ملاحظه‌ای در مقدار آن روی نمی‌دهد، که نشان‌دهنده رسیدن مقدار $\%ARD$ به مقادیر نسبتاً بهینه می‌باشد. بنابراین، ۱۰۰ تکرار در الگوریتم PSO برای دستیابی به حداقل $\%ARD$ مناسب می‌باشد. مقدار نهایی $\%ARD$ به دست آمده برای سیستم‌های دی‌بنزوتیوفن-حلال یوتکتیک و دی‌بنزوتیوفن-هپتان به ترتیب برابر با ۰/۲۶۷۱۷ و ۰/۶۷۳۴۵ می‌باشد.



شکل ۵: منحنی $ARD\%$ جهت تخمین پارامترهای مدل $NRTL$ با استفاده از الگوریتم PSO (a) برای سیستم دی‌بنزوتیوفن-هپتان، (b) برای سیستم دی‌بنزوتیوفن-حلال یوتکتیک.

Figure 5: $ARD\%$ curve for estimated $NRTL$ parameters by using the PSO (a) for DBT-Heptane system, and (b) for DBT-DES system.

پارامترهای مدل $NRTL$ تخمین زده شده با استفاده از الگوریتم PSO برای هر سیستم در جدول ۵ آورده شده است.

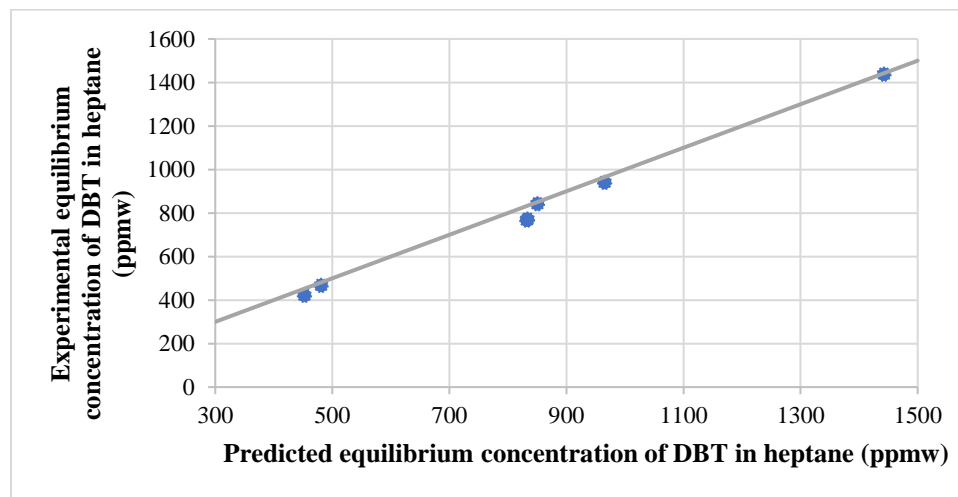
جدول ۵: پارامترهای برهم کنش دوگانه مدل $NRTL$ با استفاده از الگوریتم PSO

Table 5: Binary interaction parameters of $NRTL$ model obtained from PSO algorithm.

Component i	DES	DBT	Heptane	DBT
Component j	DBT	DES	DBT	Heptane
a_{ij}	4.3290083	19.097265	-3.6577186	10.304944
b_{ij}	-294.12404	5607.6436	1498.471	-2884.666

سپس، از پارامترهای به دست آمده از تعادل دوجزئی جامد-مایع برای مدل سازی فرایند استخراج مایع-مایع استفاده شده است. این مدل سازی با فرض عدم امتزاج پذیری بین حلال یوتکتیک و هپتان در شرایط تعادلی بر اساس مطالعات پیشین در زمینه سیستم های حاوی حلال های یوتکتیک عمیق و هیدروکربن های غیرقطبی انجام شده است، که بیانگر آن هستند که میزان امتزاج پذیری این دو فاز بسیار محدود بوده و در بسیاری از موارد قابل صرف نظر کردن می باشد [۱۷، ۲۰]. به منظور ارزیابی دقت مدل ارائه شده، نتایج پیش بینی شده غلظت تعادلی دی‌بنزوتیوفن در فاز هپتان با داده های تجربی تعادل مایع-مایع در شکل ۶ مقایسه شده اند. داده های تجربی از آزمایش استخراج دی‌بنزوتیوفن از هپتان در شرایط تعادل، با استفاده از حلال یوتکتیک مورد نظر و تحت شرایط عملیاتی مختلف به دست آمده اند. این شرایط شامل دمای استخراج، غلظت اولیه دی‌بنزوتیوفن در هپتان، و نسبت حلال به سوخت بوده است. در این آزمایش ها، ابتدا مقدار مشخصی از حلال و سوخت با نسبت جرمی معین درون

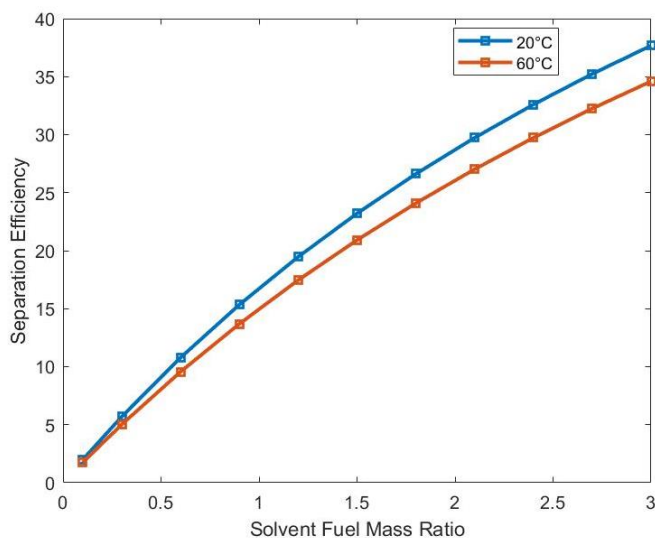
بالن درپوش دار ریخته شده و سپس بالن در حمام آب با دمای ثابت قرار داده شد. به منظور اطمینان از دستیابی به شرایط تعادل، هر نمونه به مدت سه ساعت با استفاده از شیکر مخلوط گردید. پس از جداسازی فاز آلی و فاز حلال، آنالیز غلظت دی‌بنزوتیوفن در فاز آلی با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis در طول موج ۲۸۶ نانومتر انجام شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، غلظت‌های تعادلی دی‌بنزوتیوفن پیش‌بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی با داده‌های تجربی انطباق خوبی دارند و نقاط داده به خوبی در نزدیکی خط برابری قرار گرفته‌اند. مقدار میانگین درصد انحراف مطلق (ARD) برابر ۰.۹۴٪ به دست آمده است، که نشان‌دهنده دقت قابل قبول مدل در پیش‌بینی رفتار سیستم می‌باشد.



شکل ۶: مقایسه داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی شده مدل برای غلظت تعادلی دی‌بنزوتیوفن در فاز هپتان طی فرآیند گوگردزایی استخراجی.

Figure 1: Comparison between experimental and model-predicted equilibrium concentrations of dibenzothiophene in the heptane phase during extractive desulfurization.

سپس فرآیند گوگردزایی استخراجی در شرایط تعادلی، و تأثیر پارامترهایی نظیر دمای استخراج و نسبت جرمی حلال به سوخت بر میزان حذف دی‌بنزوتیوفن از سوخت مدل با غلظت اولیه ۱۰۰۰ ppmw با استفاده از مدل ترمودینامیکی به دست آمده، مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل بازدهی جداسازی با تغییرات دما به میزان قابل ملاحظه‌ای تغییر نکرده؛ اما در دماهای پایین‌تر میزان جداسازی به نسبت بیشتر بوده؛ و با افزایش دما بازدهی جداسازی کاهش می‌یابد. به طوری که بازدهی جداسازی در نسبت حلال به سوخت ۳ در دمای ۲۰ °C برابر با ۳۷٪ بوده است؛ که با افزایش دما استخراج به ۶۰ °C، بازدهی جداسازی به ۳۴٪ کاهش می‌یابد. این امر از مزایای فرآیند گوگردزایی استخراجی می‌باشد. زیرا نیاز به مصرف انرژی و تجهیزات متناسب جهت افزایش دمای استخراج نمی‌باشد. همچنین با افزایش میزان حلال نسبت به سوخت میزان بازدهی فرآیند افزایش می‌یابد.



شکل ۷: تغییرات بازدهی جداسازی با تغییر نسبت جرمی حلال به سوخت در دمای ۲۰ و ۶۰°C.

Figure 7: Effect of solvent-to-fuel mass ratio on the separation efficiency at temperature 20 and 60°C.

۵ نتیجه‌گیری

در این مقاله استفاده از داده‌های تجربی حلالیت دی‌بنزوتیوفن به صورت جامد در هپتان به عنوان سوخت مدل و حلال یوتکتیک تهیه شده از کولین کلراید و دی‌اتیلن گلايکول در دماهای مختلف پارامترهای دوگانه مدل ترمودینامیکی NRTL استخراج گردید. به منظور افزایش صحت پارامترهای استخراج شده از الگوریتم ازدحام ذرات با تعداد ذره و تکرار به ترتیب ۶۰۰ و ۱۰۰ به کار گرفته شد. سپس با استفاده از پارامترهای بدست آمده به مدل‌سازی فرایند گوگردزدایی استخراجی با استفاده از حلال مورد نظر پرداخته شد. نتایج حاصل از مدل‌سازی نشان می‌دهد در دماهای پایین‌تر و با افزایش نسبت حلال به سوخت بازدهی جداسازی افزایش می‌یابد که نشانه‌ای صحیح بودن محاسبات می‌باشد.

مراجع

- [1] Majid, M. F., Zaid, H. F. M., Kait, C. F., Jumbri, K., Yuan, L. C., & Rajasuriyan, S. (2020). Futuristic advance and perspective of deep eutectic solvent for extractive desulfurization of fuel oil: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 306, 112870.
- [2] Srivastava, V. C. (2012). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *Rsc Advances*, 2(3), 759-783.
- [3] Heydari, A., Movahedirad, S., & Sobati, M. A. (2024). "A Review on the Application of Microfluidic Systems in the Extractive Desulfurization of Liquid Fuels", *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(137), 100-116, In Persian.
- [4] Lima, F., Branco, L. C., Silvestre, A. J., & Marrucho, I. M. (2021). Deep desulfurization of fuels: Are deep eutectic solvents the alternative for ionic liquids. *Fuel*, 293, 120297.

- [5] Zaid, H. F. M., Chong, F. K., & Mutalib, M. I. A. (2017). Extractive deep desulfurization of diesel using choline chloride-glycerol eutectic-based ionic liquid as a green solvent. *Fuel*, *192*, 10-17.
- [6] Tahir, S., Qazi, U. Y., Naseem, Z., Tahir, N., Zahid, M., Javaid, R., & Shahid, I. (2021). Deep eutectic solvents as alternative green solvents for the efficient desulfurization of liquid fuel: A comprehensive review. *Fuel*, *305*, 121502.
- [7] Daneshvar, A., & Moosavi, M. (2021). Molecular dynamics simulation of extractive desulfurization of diesel oil model using magnetic ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, *548*, 113189.
- [8] Aghaei, A., & Sobati, M. A. (2022). Extraction of sulfur compounds from middle distillate fuels using ionic liquids and deep eutectic solvents: A critical review. *Fuel*, *310*, 122279.
- [9] Płotka-Wasyłka, J., De la Guardia, M., Andruch, V., & Vilková, M. (2020). Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences. *Microchemical Journal*, *159*, 105539.
- [10] Hooshmand, S. E., Afshari, R., Ramón, D. J., & Varma, R. S. (2020). Deep eutectic solvents: Cutting-edge applications in cross-coupling reactions. *Green Chemistry*, *22*(12), 3668-3692.
- [11] Abro, R., Kiran, N., Ahmed, S., Muhammad, A., Jatoi, A. S., Mazari, S. A., Salma, U., & Plechkova, N. V. (2022). Extractive desulfurization of fuel oils using deep eutectic solvents—A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(3), 107369.
- [12] Li, Z., Cui, Y., Li, C., & Shen, Y. (2019). Deep desulfurization of fuels based on deep eutectic theory. *Separation and Purification Technology*, *219*, 9-15.
- [13] Shu, C., & Sun, T. (2016). Extractive desulfurisation of gasoline with tetrabutyl ammonium chloride-based deep eutectic solvents. *Separation Science and Technology*, *51*(8), 1336-1343.
- [14] Cheng, H., Liu, C., Zhang, J., Chen, L., Zhang, B., & Qi, Z. (2018). Screening deep eutectic solvents for extractive desulfurization of fuel based on COSMO-RS model. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, *125*, 246-252.
- [15] Makoś, P., & Boczkaj, G. (2019). Deep eutectic solvents based highly efficient extractive desulfurization of fuels—Eco-friendly approach. *Journal of Molecular Liquids*, *296*, 111916.
- [16] Zhang, Y., Pan, Y., Wang, W., Li, X., Xie, Q., & Zhang, T. (2024). Oil extraction desulfurization based on ionic liquid: Back-extractant screening, experiment and process simulation. *Chemical Engineering Science*, *295*, 120110.
- [17] Jha, D., Haider, M. B., Kumar, R., & Balathanigaimani, M. S. (2016). Extractive desulfurization of dibenzothiophene using phosphonium-based ionic liquid: Modeling of batch extraction experimental data and simulation of continuous extraction process. *Chemical Engineering Research and Design*, *111*, 218-222.

- [18] de Oliveira, L. H., & Aznar, M. (2011). Phase equilibria in ionic liquids+ dibenzothiophene+ n-dodecane systems. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(4), 2289-2295.
- [19] Tao, B., Li, X., Yan, M., & Luo, W. (2019). Solubility of dibenzothiophene in nine organic solvents: Experimental measurement and thermodynamic modelling. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 129, 73-82.
- [20] Rezaee, M., Feyzi, F., & Dehghani, M. R. (2021). Extractive desulfurization of dibenzothiophene from normal octane using deep eutectic solvents as extracting agent. *Journal of Molecular Liquids*, 333, 115991.
- [21] Priessnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & De Azevedo, E. G. (1998). "*Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*". Pearson Education.
- [22] Jha, D., Haider, M. B., Kumar, R., & Balathanigaimani, M. S. (2020). Extractive desulfurization of fuels using diglycol based deep eutectic solvents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104182.
- [23] Renon, H., & Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, 14(1), 135-144.
- [24] Lazzus, J. A. (2013). Thermodynamic modeling based on particle swarm optimization to predict phase equilibrium of binary systems containing ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 186, 44-51.
- [25] Zhang, M., Tian, R., Han, H., Wu, K., Wang, B., Liu, Y., ... & Liang, B. (2022). Preparation strategy and stability of deep eutectic solvents: A case study based on choline chloride-carboxylic acid. *Journal of Cleaner Production*, 345, 131028.
- [26] Khezeli, T., & Khezeli, A. (2024). "Deep eutectic solvents: preparation, characteristics and applications in solid and liquid microextraction", *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(139), 80-101, In Persian.