



## Simulation of Aromatic Compounds Extraction from Lube Cut in Rotating Disc Contactor

Alireza Fazlali <sup>1\*</sup>, Vahab Ghalekhondabi <sup>2</sup>, Abas Nazari <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Professor of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak

<sup>2</sup> PhD of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak

<sup>3</sup> M. Sc. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak

Received: 1 Jan 2023

Accepted: 14 Mar 2023

### Abstract

In this investigation, the liquid-liquid extraction process of aromatics from SAE 30 lube oil by furfural using the calculated physical properties (density, specific gravity, and refractive index) of pseudo-component (paraffinic, naphthenic, and aromatic) and the NRTL parameters has been studied. The extraction temperature (328, 338, and 348 °K) and the solvent to feed volume ratios (1, 4, and 7) were examined in order to determine their optimum values. The modeling results demonstrated that by increasing the solvent to feed ratio and the extraction temperature, the weight percentage of furfural and the yield of raffinate phase decrease. The accuracy of the model was checked by simulating single-stage extractions using ASPEN HYSYS. Good agreement was found between predicted and experimental values of yield, furfural content, composition, and physical properties for raffinates and extracts. The maximum errors between calculated values and industrial values of pseudo-component contents are less than 2%.

**Keyword:** Furfural, Liquid-liquid Extraction, Lubricating Oil, Phase Equilibria, Rotating Disc Contactor.

\* a-fazlali@araku.ac.ir

## شبیه‌سازی استخراج ترکیبات آروماتیکی از برش روغنی در تماس دهنده دیسک دوار

علیرضا فضلعلی<sup>1\*</sup>، وهب قلعه خندابی<sup>2</sup>، عباس نظری<sup>3</sup>

<sup>1</sup> استاد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک

<sup>2</sup> دکتری مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک

<sup>3</sup> کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک

دریافت: 1401/10/11 پذیرش: 1401/12/23

### چکیده

در این تحقیق، فرآیند استخراج مایع-مایع آروماتیک‌ها از روغن روانکار SAE 30 توسط فورفورال با استفاده از خواص فیزیکی (چگالی، وزن مخصوص و ضریب شکست) شبه جزء (پارافین، نفتن و آروماتیک) و پارامترهای مدل NRTL مورد مطالعه قرار گرفته است. دمای استخراج (348 °K و 338، 328) و نسبت حجمی حلال به خوراک (1، 4 و 7) به منظور تعیین مقادیر بهینه بررسی شدند. نتایج مدل‌سازی نشان داد که با افزایش نسبت حلال به خوراک و دمای استخراج، درصد وزنی فورفورال و بازده فاز باقیمانده کاهش می‌یابد. دقت مدل با شبیه‌سازی استخراج تک مرحله‌ای و با استفاده از نرم افزار ASPEN HYSYS سنجیده شد. توافق خوبی میان مقادیر پیش‌بینی شده و آزمایشگاهی بازده، میزان فورفورال، درصد ترکیبات و خواص فیزیکی فاز باقیمانده و استخراج شده حاصل شد. حداکثر خطا بین مقادیر محاسبه شده و مقادیر صنعتی ترکیبات شبه جزء کمتر از 2% است.

**کلمات کلیدی:** استخراج مایع-مایع، برج RDC، تعادلات فازی، روغن روانکار، فورفورال.

\* a-fazlali@araku.ac.ir

## 1- مقدمه

امروزه با افزایش چشمگیر فعالیت‌های صنعتی، استفاده از روغن‌های روانکار به منظور کاهش اثرات نامطلوب ناشی از اصطکاک، به ویژه در قطعات متحرک، افزایش قابل توجهی یافته است [1]. روغن‌های روانکار عمدتاً از تقطیر در خلاء باقیمانده تقطیر اتمسفری نفت خام تولید شده که با محدوده نقطه جوش و ویسکوزیته مشخص می‌شوند. در فرآیند تولید روغن‌های روانکار، حذف ترکیبات آروماتیکی از برش روغن برای بهبود ویژگی‌های روانکاری مورد نیاز است [2]. با استخراج اجزای آروماتیک از برش‌های روغن، شاخص ویسکوزیته و پایداری شیمیایی روغن افزایش می‌یابد که منجر به عملکرد یکنواخت روغن در شرایط دمایی مختلف می‌شود [3]. جداسازی ترکیبات هیدروکربن آروماتیکی از یک برش روغن معمولاً با استخراج مایع-مایع انجام می‌شود [4]. فرآیند استخراج آروماتیک نیازمند به یک حلال مناسب می‌باشد که تفاوت در خواص بین فازهای مایع را به حداکثر برساند. ظرفیت بالای حلال و گزینش‌پذیری آن نسبت به هیدروکربن‌های آروماتیک از ویژگی‌های یک حلال مناسب می‌باشد. این خواص با دمای استخراج و ترکیبات حل‌شونده تغییر می‌کند. مطالعات متعددی برای بررسی اثر حلال‌ها و انتخاب حلال مناسب برای جداسازی ترکیبات آروماتیک از برش‌های روغن روانکاری انجام شده است [5-8].

فورفورال یکی از پرکاربردترین حلال‌ها در این فرآیند است که از عمده‌ترین دلایل انتخاب این حلال می‌توان به مواردی همچون اختلاف چگالی زیاد با فاز روغن، بازیابی آسان، حلالیت کم حلال در فاز روغن، ظرفیت زیاد، عدم سمیت، فشار بخار پائین، کشش سطحی بالا، گزینش‌پذیری بالا، نقطه جوش نسبتاً پایین، وزن مخصوص بالا و ویسکوزیته کم اشاره کرد [9-11]. در یک مطالعه تجربی برای جداسازی ترکیبات آروماتیک از محصولات فرآیند کراکینگ کاتالیستی با استفاده از حلال‌های استخراج مختلف ثابت شد که استفاده از فورفورال به عنوان حلال در سیستم استخراج ناپیوسته مایع-مایع منجر به بازده بالاتر اجزای آروماتیک در مقایسه با حلال‌های سولفولان و متانول می‌شود. با این حال، حلال سولفولان در مقایسه با حلال‌های دیگر، گزینش‌پذیری جداسازی آروماتیک‌های بیشتری را نسبت به آلکان‌ها نشان داد. اگرچه استفاده از سولفولان در فرآیند استخراج آروماتیک ممکن است مفید باشد، همپوشانی نقطه جوش سولفولان با محدوده نقطه جوش برش‌های روغن یک چالش بزرگ است که فرآیند بازیابی حلال را پیچیده و کاربرد صنعتی آن را محدود می‌کند [12]. در مطالعه دیگری نشان داده شد که افزودن سدیم لوریل اتر سولفات به عنوان یک فعال‌کننده سطحی به فورفورال، گزینش‌پذیری آن را نسبت به ترکیبات آروماتیک در فرآیند استخراج آروماتیک از برش روغن روانکاری افزایش می‌دهد [5]. مایعات یونی دیگر حلال‌های جایگزین برای استخراج انتخابی آروماتیک هستند که برای مخلوط‌هایی با غلظت کم آروماتیک مانند جریان خوراک به کراک‌های نفتا مناسب هستند [۱۳، ۱۴].

جداسازی ترکیبات آروماتیک از یک برش روغن روانکاری با استخراج مایع-مایع از طریق تماس خوراک و حلال در یک ستون استخراج با سرعت هم زدن و زمان ماند مناسب انجام می‌شود. تماس‌دهنده دیسک دوار<sup>1</sup> (RDC) یکی از کارآمدترین استخراج‌کننده‌ها برای این فرآیند است. RDC یکی از انواع ستون‌های استخراج است که در آن سطح لازم برای انتقال جرم بوسیله روتورهایی که روی هم در محفظه‌ها قرار می‌گیرند بدست می‌آید. مقایسه بین چندین دستگاه تماس‌دهنده معمولی نشان می‌دهد که مزایای RDC راندمان استخراج مناسب، مصرف انرژی پایین، سهولت

<sup>1</sup> Rotating disc contactor

کار و نگهداری آن است [15]. دو فاز غیر قابل اختلاط تولید شده در یک ستون RDC شامل فاز سبک به عنوان باقیمانده<sup>2</sup> (پارافینی و نفتنی، جریان خروجی بالا) و فاز سنگین به عنوان استخراج شده<sup>3</sup> (آروماتیکی و حلال، جریان خروجی پایین) است [16].

طراحی و شبیه‌سازی فرآیندهای استخراج با حلال عمدتاً توسط روش‌های کاملاً تجربی که نیاز به تعیین پارامترهای آزمایشگاهی گسترده‌ای دارند، انجام شده است. این رویکرد معمولاً بدلیل دسترس نبودن داده‌های آزمایشگاهی محدود است و یک مدل دقیق‌تر برای شبیه‌سازی تغییرات در شرایط عملیاتی یا کیفیت خوراک مورد نیاز است. برای توصیف مناسب تعادل مایع-مایع<sup>4</sup> (LLE) ایجاد شده در عملیات استخراج، بایستی یک مدل ترمودینامیکی سازگار بر اساس داده‌های تعادلی سیستم‌های مورد مطالعه وجود داشته باشد [17]. روغن روانکاری ترکیب بسیار پیچیده‌ای دارد که توصیف تعادل مایع-مایع درگیر را پیچیده می‌کند. بنابراین، روغن روانکار باید با تعریف برخی شبه اجزاء مشخص شود تا از زمان محاسباتی زیاد مورد نیاز برای شبیه‌سازی فرآیند آن جلوگیری شود. به عبارت دیگر، یک رویکرد موثر برای تعریف شبه اجزاء برای مدل‌سازی ترمودینامیکی برش روغن کاری مورد نیاز است. رویکردهای بسیاری برای تعریف شبه اجزای روغن روانکاری گزارش شده است. چندین نویسنده یک رویکرد شبه جزئی مبتنی بر ترکیبات اشباع، آروماتیک و قطبی را برای توصیف LLE در سیستم‌های فورفورال و روغن روانکاری داشته‌اند [۱۸، ۱۹]. مهم‌ترین ویژگی برای مشخص کردن روغن‌های روانکاری، ضریب شکست و چگالی است [20]. ضریب شکست معمولاً برای تعیین کیفیت روغن‌های روانکاری استفاده می‌شود و چگالی یک ورودی برای شبیه‌سازی فرآیند است و برای محاسبه خواص انتقال مختلف استفاده می‌شود [21، 22]. این ویژگی‌ها را می‌توان به‌طور تجربی برای تعیین ترکیب شبه اجزاء در برش‌های روغن روانکاری اندازه‌گیری کرد [17]. همچنین برای توصیف LLE در سیستم حلال + روغن‌های روان کننده می‌توان از مدل‌های مختلف ترمودینامیکی استفاده کرد که مدل دو مایع غیر تصادفی<sup>5</sup> (NRTL) مناسب‌ترین مدل برای توصیف LLE در سیستم‌های فورفورال + روغن‌های روانکاری سنگین است. در زیر به کارهایی که در این زمینه صورت گرفته اشاره شده است.

ون‌گریکن و همکاران (2005) مدلی بر اساس شبه اجزاء و مدل NRTL برای شبیه‌سازی عملیات استخراج برای سیستم فورفورال و روغن‌های روان کننده سنگین پیشنهاد کردند. بازده محاسبه شده و تجربی، محتوای فورفورال و خواص فیزیکی فازهای باقیمانده و استخراج شده را مقایسه نموده‌اند و تطابق خوبی حاصل شده است [23]. کوتو و همکاران (2006) از مواد آروماتیک، اشباع، و شبه اجزای قطبی برای در نظر گرفتن فاز مایع بر اساس روش تست استاندارد ASTM D2007 استفاده کردند. آن‌ها ترکیب مخلوط‌های هیدروکربنی پیچیده را با استفاده از وزن مخصوص، ضریب شکست، چگالی و محتوای گوگرد تعیین کردند. آن‌ها یک وابستگی خطی به دما را برای ویژگی‌های شبه جزء و پارامترهای NRTL فرض کردند [18]. اسپادا و همکاران (2007) در پژوهشی تحت عنوان، شبیه‌سازی واحد استخراج محتوای آروماتیک از روغن‌های روان کننده، آزمایشاتی در مقیاس پیلوت با روغن‌های روانکار مختلف برای سه برش بدست آمده از برج تقطیر در حلال انجام داده‌اند. دقت مدل را توسط شبیه‌سازی با ASPEN PLUS

<sup>2</sup> Raffinates

<sup>3</sup> Extracts

<sup>4</sup> Liquid-liquid equilibrium

<sup>5</sup> Non-random two-liquid

بررسی کرده‌اند. در این کار بازده محاسبه‌شده، تجربی و ضریب شکست را مقایسه نموده‌اند. انحرافات به‌دست آمده برای پیش‌بینی بازده مقادیر 1/0، 0/5 و 0/7 گزارش شده است و همچنین برای انحراف ضریب شکست عملیاتی و محاسباتی مقادیر 1/1، 0/2 و 0/3 بدست آمده است [10]. ون‌گریکن و همکاران (2008) فرآیند استخراج آروماتیک یک سیستم روغن روانکاری پارافینی را بر اساس مفهوم شبه جزء مدل‌سازی کردند. آن‌ها مدل NRTL را در نرم افزار ASPEN PLUS برای شبیه‌سازی این فرآیند در نظر گرفتند و توافق خوبی بین تخمین‌های آن‌ها و داده‌های تجربی بدست آمد [19]. اسپادا و همکاران (2008) یک روش تعمیم یافته را در شبیه‌سازی یک سیستم استخراج آروماتیک در مقیاس پایلوت با برش‌های روغن روانکاری مختلف بکار بردند و نتایج خوبی برای تخمین ضریب شکست و بازده در دمای 343 °K بدست آوردند. علاوه بر این، آن‌ها دقت مدل را با شبیه‌سازی سیستم‌های استخراج چند مرحله‌ای با نرم افزار ASPEN PLUS بررسی کردند [21]. فخرحسینی و همکاران (2009) از آن-هگزان به‌عنوان حلال کمکی برای فورفورال در استخراج آروماتیک‌ها استفاده کردند که نتیجه آن، افزایش قدرت حلالیت بوده است. مقدار ترکیبات هیدروکربنی برش روغن با بهره‌گیری از استانداردهای مربوطه ASTM و با اندازه‌گیری ضریب شکست، ویسکوزیته، وزن مولکولی و گوگرد داخلی آن محاسبه شده است و مشخص شد که استفاده از 11% هگزان منجر به شرایط استخراج مطلوب گردیده است [24]. فخرحسینی و همکاران (2009) از حلال‌های کمکی متنوع و مدل NRTL استفاده نموده‌اند و برای تخمین نتایج، محصولات را بین دو دما در نظر گرفته‌اند. نتایج محاسبه‌شده با نتایج آزمایش نزدیکی تقریبی داشته است [25]. فخرحسینی و همکاران (2013) یک مدل ریاضی را برای ارزیابی عملکرد یک ستون RDC پیشنهاد کردند و آن‌ها تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند نسبت حلال به خوراک و دما را بر بازده استخراج و مصرف انرژی سیستم ارائه کردند. با این حال، شرایط عملیاتی بهینه، و همچنین اثرات پارامترهای عملیاتی بر ضریب شکست و ویسکوزیته، در کارهای قبلی مورد بررسی قرار نگرفته است [27]. اسپادا و رودریگز (2017) ضریب شکست و چگالی مایع را با استفاده از مفهوم شبه جزء برای مخلوط‌های روغن روانکاری در دمای 20 °C تعیین کردند. تحقیقات آن‌ها نشان داد که مفهوم شبه جزئی از دقت بهتری نسبت به همبستگی درجه دوم برای محاسبه چگالی و ضریب شکست باقیمانده به دست آمده از خوراک تقطیر سبک و متوسط برخوردار است [2]. فولادوند و همکاران (2021) شبیه‌سازی و بهینه‌سازی چند هدفه فرآیند استخراج آروماتیک از برش‌های روغن با استفاده از فورفورال به عنوان حلال را با اتصال شبیه‌ساز ASPEN PLUS و نرم‌افزار MATLAB انجام دادند. آن‌ها از مدل NRTL برای مدل‌سازی LLE براساس رویکرد شبه‌جزء استفاده کردند و پارامترهای برهم‌کنش دوتایی را بوسیله رگرسیون با داده‌های تعادلی تخمین زدند. یک سازگاری خوبی بین نتایج محاسباتی و مقادیر تجربی با درصد خطای کمتر از 5٪ را گزارش نمودند [28].

برش‌های روغنی از ترکیبات پیچیده زیادی تشکیل شده‌اند بنابراین برای توصیف چنین فرآیندهایی، ترکیبات پیچیده به‌صورت چند شبه جزء در نظر گرفته می‌شود. در بیشتر تحقیقات قبلی، برش روغنی به صورت دو شبه جزء ترکیبات آروماتیکی و غیر آروماتیکی در نظر گرفته شده‌اند که طبیعتاً نتایج دقیقی به دست نمی‌دهند. از این رو در این پژوهش مواد موجود در برش روغنی به صورت سه شبه جزء در نظر گرفته شدند که نتیجه دقیقتری حاصل می‌شود. اگرچه مطالعات متعددی در زمینه پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی با استفاده از رویکرد شبه جزئی و با مقایسه نتایج مدل‌سازی با داده‌های تجربی انجام شده است، مطالعات تحقیقاتی کمی به تجزیه و تحلیل اثرات شرایط عملیاتی بر

عملکرد یک واحد استخراج مایع-مایع برای حذف آروماتیک در مقیاس صنعتی اختصاص یافته است. علاوه بر این، برای افزایش دقت شبیه‌سازی فرآیند، ضرایب دوتایی مدل ترمودینامیکی بر اساس داده‌های تعادل فاز محاسبه می‌شود که منجر به حداقل انحراف بین نتایج مدل‌سازی و داده‌های صنعتی می‌شود. در این کار، مدلی برای توصیف LLE ایجاد شده در سیستم فورفورال SAE 30 + توسعه داده شد. فازهای مایع (خوراک، استخراج شده و باقیمانده) توسط سه گروه شبه جزئی (پارافینی<sup>6</sup> (P)، نفتنی<sup>7</sup> (N)، و آروماتیک<sup>8</sup> (A)) تشکیل شده‌اند. به منظور محاسبه خواص فیزیکی شبه جزئی (چگالی<sup>9</sup> (D)، وزن مخصوص<sup>10</sup> (SG) و ضریب شکست<sup>11</sup> (RI)) پارامترهای NRTL با همبستگی ترکیبات آزمایش‌های مختلف استخراج برای سیستم مورد نظر در دماها و نسبت‌های مختلف فورفورال به خوراک محاسبه شدند. برای بررسی دقت مدل پیشنهادی، آزمایش‌های استخراج تک مرحله‌ای انجام شده با برش روغن روانکاری توسط نرم افزار ASPEN HYSYS شبیه‌سازی شدند.

## 2- مواد و روش‌ها

فورفورال و برش روغن (SAE 30) از پالایشگاه روغن‌سازی تهران (شرکت ایرانول، تهران) تهیه شدند. ترکیب محاسبه‌شده و خواص فیزیکی شبه جزئی برش روغن مورد استفاده در جدول 1 نشان داده شده‌است. سامانه آزمایشگاهی شامل یک مخلوط-ته‌نشین کن شیشه‌ای استوانه‌ای یک لیتری بود که توسط یک کلاهک تفلون از اکسیژن هوا جدا شده بود. جریانی از نیتروژن از راکتور عبور داده شد تا از تجزیه فورفورال جلوگیری شود. دما توسط یک حمام ترموستاتیکی تنظیم و در  $\pm 0/1$  درجه سانتیگراد کنترل شد. خوراک و حلال بوسیله هم‌زدن پیوسته به مدت 1 ساعت در 450 دور بر دقیقه در تماس خوبی با یکدیگر نگه داشته شدند. پس از انجام عملیات هم‌زدن، به‌منظور ته‌نشینی به مدت یک ساعت دیگر به فازها زمان داده شد. شرایط عملیاتی به صورت نسبت کل حلال به خوراک (7-1) و دمای عمل‌آوری ( $328-348^\circ\text{K}$ ) مشخص شد. چگالی مایع، وزن مخصوص و ضریب شکست محصولات حاصل و خوراک به ترتیب با استفاده از ASTM D-2502، ASTM D-1298 و ASTM D-1747 تعیین شدند [29]. براساس مقادیر اندازه‌گیری شده برای D، SG، RI و P، N و A اندازه‌گیری شدند.

جدول 1- خواص و ترکیب فیزیکی شبه جزء برای روغن روانکاری

مشخصه	پارافین	نفتن	آروماتیک
درصد وزنی (wt.%)	69/93	21/54	8/52
چگالی در $20^\circ\text{C}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0/7840	1/2499	0/9953
وزن مخصوص در $15^\circ\text{C}$	0/8253	1/9253	0/9920
ضریب شکست در $20^\circ\text{C}$	1/4291	1/5890	1/5832

<sup>6</sup> Paraffinic

<sup>7</sup> Naphthenic

<sup>8</sup> Aromatic

<sup>9</sup> Density

<sup>10</sup> Specific gravity

<sup>11</sup> Refractive index

در توصیف آزمایش‌های استخراج، هر مخلوط از حلال (فورفورال) و سه شبه جزء (P+N+A) تشکیل شده است. مدل NRTL بر اساس مفهوم ترکیب محلی است و تنها برهم‌کنش‌های دوتایی را در نظر می‌گیرد. عبارت شناخته‌شده برای ضریب فعالیت توسط روابط زیر ارائه شده است [30]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^c x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^c \left[ \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^c x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^c x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^c x_k G_{kj}} \right) \right] \quad (1)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (2)$$

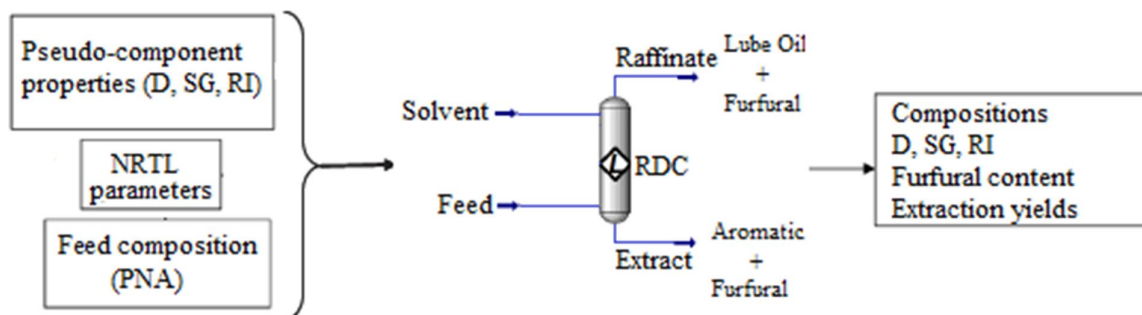
$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T_{ext}} \quad (3)$$

که در آن  $x_i$  کسر مولی جزء  $i$ ،  $\alpha_{ij}$  تمایل گونه‌های  $i$  و  $j$  به توزیع تصادفی و  $\tau_{ij}$  پارامتر برهم‌کنش بین جفت مولکول‌های  $i$  و  $j$  است.  $\tau_{ij}$  مطابق معادله 3 از نظر پارامترهای دوتایی ( $a_{ij}$  و  $b_{ij}$ ) به دمای استخراج ( $T_{ext}$ ) بستگی دارد. همان‌طور که  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  و  $b_{ij} \neq b_{ji}$ ،  $a_{ij} \neq a_{ji}$ ،  $\tau_{ii} = 0$  که دوتایی در نظر گرفته شده‌اند (جدول 2).

جدول 2- پارامترهای برهم‌کنش دوتایی NRTL برای سیستم فورفورال و شبه جزءها

$\alpha_{ij}$	$b_{ji}$	$b_{ij}$	$a_{ji}$	$a_{ij}$	جزء j	جزء i
0/27	1607/80	1343/70	-4/47	0/75	پارافین	فورفورال
0/20	1771/00	-1887/40	-1/42	-10/28	نفتن	فورفورال
0/20	1885/70	109/21	62/72	-0/78	آروماتیک	فورفورال
0/23	-5517/78	1924/30	10/72	-7/24	پارافین	آروماتیک
0/23	-911/95	7532/80	-2/59	-18/76	نفتن	آروماتیک
0/17	-1800/80	21422/00	0/68	-58/54	نفتن	پارافین

استخراج مایع- مایع صورت گرفته در RDC شرکت ایرانول با مشخصات (قطر ستون: 4/1 متر، تعداد دیسک‌ها: 32، ارتفاع ستون: 22/2 متر، ورودی خوراک: دیسک 32 (از پایین)، و ورودی حلال: دیسک 1 (از بالا) با در نظر گرفتن یک ستون استخراج تک مرحله‌ای، بوسیله نرم افزار ASPEN HYSYS v9 و خواص شبه جزء و پارامترهای پیش‌بینی شده برای مدل ترمودینامیکی شبیه‌سازی شد. شکل 1 خلاصه‌ای از طرحواره کاربرد مدل تعمیم یافته را نشان می‌دهد.



شکل 1- شماتیک محاسبات و شبیه‌سازی فرآیند استخراج تک‌مرحله‌ای

### 3- نتایج و بحث

در آزمایش‌های صورت گرفته تأثیر پارامترهای مؤثر در جداسازی مواد آروماتیکی از برش روغن همچون نسبت حلال به خوراک و دمای استخراج بر عملکرد سیستم استخراج و کیفیت روغن روان کار بررسی شدند که نتایج آن در جدول 3 نشان داده شده است. همانطور که در جدول 3 مشاهده می‌شود میزان حلال در فاز باقیمانده بسیار کمتر از فاز استخراج شده است.

برای آزمایش‌های انجام شده در دمای یکسان، با افزایش نسبت حلال به خوراک، گونه‌ها در فورفورال انحلال بیشتری را تجربه می‌کنند و بازدهی بیشتری در فاز استخراج شده به دست می‌آید. در دمای ثابت، افزایش نسبت حلال به خوراک منجر به کاهش مقدار ترکیبات آروماتیک در جریان باقیمانده می‌شود، این اثر به دلیل حلالیت بالای ترکیبات آروماتیک در فورفورال است [17-19]. با افزایش نسبت حلال به خوراک در دمای ثابت، مقدار فورفورال در فاز باقیمانده و وزن مخصوص کاهش می‌یابند. ضریب شکست مهمترین پارامتر قابل اندازه‌گیری روغن جهت مشخص نمودن کیفیت آن می‌باشد که با افزایش نسبت حلال به خوراک، اندیس شکست پایین آمده و در نتیجه پایداری روغن در برابر تغییرات دما بالا می‌رود. همچنین به دلیل استخراج ترکیبات آروماتیک که چگالی بالاتری در بین سایر هیدروکربن‌های موجود در خوراک دارند، چگالی فاز باقیمانده کاهش می‌یابد [28].

هنگامی که آزمایش‌ها در نسبت مشابه فورفورال به خوراک انجام می‌شوند و دماهای مختلف مقایسه می‌شوند، دماهای پایین‌تر محتوای ترکیبات آروماتیک و سایر ترکیبات نامطلوب را کاهش می‌دهد و انتخاب‌پذیری فرآیند را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، در یک نسبت حلال به خوراک ثابت، با افزایش دمای استخراج، مقدار فورفورال در جریان باقیمانده افزایش می‌یابد زیرا حلالیت فورفورال در روغن در دماهای بالاتر افزایش می‌یابد [24-28]. با افزایش دمای استخراج، هم قدرت حلال و هم گزینش‌پذیری آن نسبت به ترکیبات آروماتیک افزایش می‌یابد و در نتیجه درصد بازده فاز باقیمانده کمتر می‌شود [18، 19].

با مقایسه میان دو پارامتر مورد مطالعه می‌توان برداشت کرد که اثر نسبت حلال به خوراک بیشتر از اثر دما بر بازده فاز باقیمانده است.



جدول 3- نتایج تجربی برای استخراج ترکیبات آروماتیک

کسر	نسبت حجمی فورفورال به خوراک	دمای استخراج (°K)	درصد وزنی فورفورال (wt.%)	بازده (%)	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	وزن مخصوص	ضریب شکست
R-1	1	328	10/7	74/3	0/8447	0/8829	1/4691
E-1	1	328	82/3	25/7	0/9738	1/0104	1/5560
R-2	4	328	9/0	53/2	0/8214	0/8599	1/4551
E-2	4	328	91/7	46/8	0/9470	0/9839	1/5356
R-3	7	328	7/4	43/8	0/8132	0/8518	1/4496
E-3	7	328	94/2	56/2	0/9305	0/9676	1/5250
R-4	1	338	13/1	71/2	0/8553	0/8951	1/4765
E-4	1	338	80/7	28/8	0/9991	1/0374	1/5719
R-5	4	338	9/9	47/3	0/8445	0/8835	1/4704
E-5	4	338	90/8	52/7	0/9674	1/0123	1/5505
R-6	7	338	8/6	35/9	0/8355	0/8756	1/4643
E-6	7	338	93/3	64/1	0/9501	0/9890	1/5381
R-7	1	348	16/0	67/9	0/8452	0/8834	1/4693
E-7	1	348	78/8	32/1	0/9470	0/9839	1/5363
R-8	4	348	11/4	41/6	0/8187	0/8572	1/4531
E-8	4	348	89/8	58/4	0/9195	0/9566	1/5185
R-9	7	348	10/4	28/0	0/8095	0/8482	1/4481
E-9	7	348	92/7	72/0	0/9020	0/9342	1/5070

در این بخش، اعتبارسنجی شبیه‌سازی فرآیند برای پیش‌بینی مقادیر چگالی، وزن مخصوص، ضریب شکست و درصد فورفورال از طریق اندازه‌گیری خطا و مقایسه با داده‌های تجربی انجام شد.

خواص فیزیکی مخلوط‌های موجود (خوراک، استخراج‌شده و باقیمانده) را می‌توان با استفاده از روش مبتنی بر خواص شبه جزیی به دنبال قانون اختلاط تخمین زد [21]:

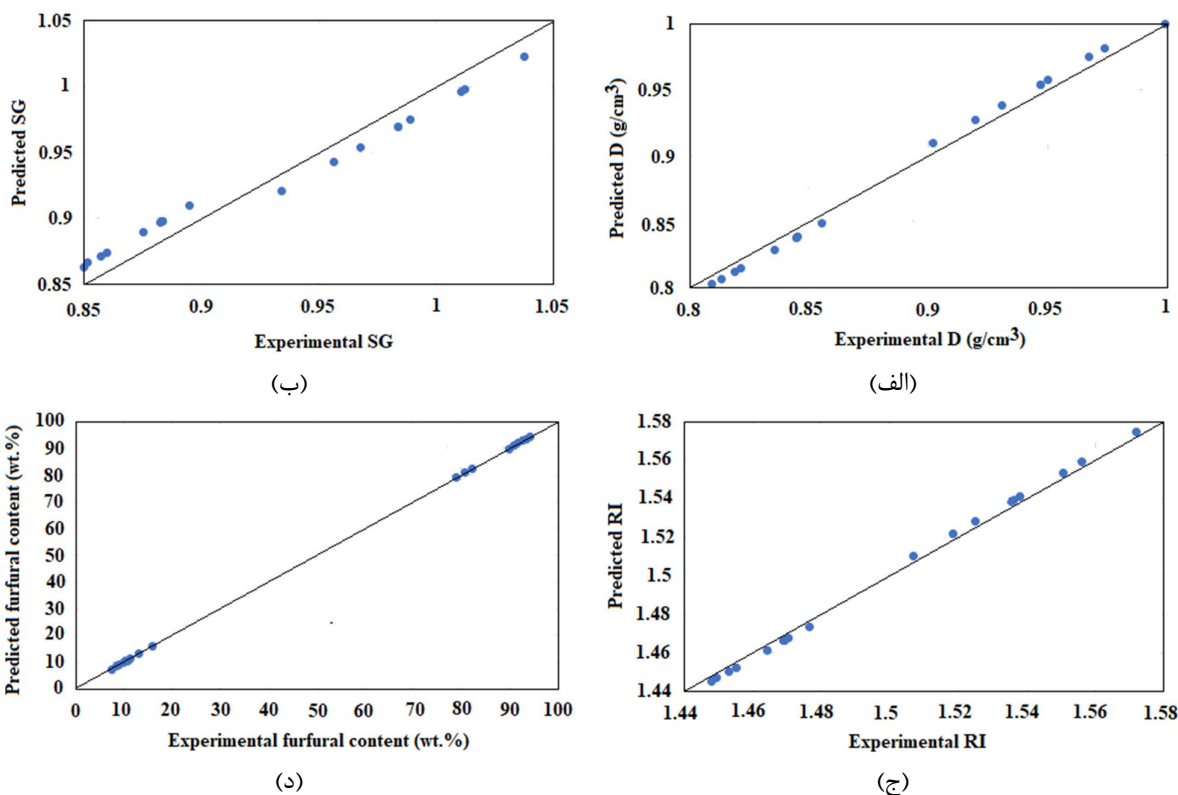
$$P_{calc} = \left[ \frac{X_P}{100} P_P + \frac{X_N}{100} P_N + \frac{X_A}{100} P_A \right] \quad (4)$$

که در آن  $P_{calc}$  خاصیت محاسبه شده برای هر مخلوط است؛  $X_P$ ،  $X_N$  و  $X_A$  ترکیبات (با درصد وزنی) در پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها هستند؛ و  $P_P$ ،  $P_N$  و  $P_A$  خواص میانگین پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها هستند. این روش برای مخلوط‌های موجود در کار حاضر به کار گرفته شد و در جدول 3 گزارش شده است.  $D$ ،  $SG$ ،  $RI$  و ترکیب درصد

فورفورال به عنوان خواص فیزیکی در نظر گرفته شدند. معادله 4 با مقادیر ترکیب ( $X_A$  و  $X_N$ ,  $X_P$ ) از جدول 1 و خواص شبه جزء ( $P_A$  و  $P_N$ ,  $P_P$ ) از جدول 3 بکار گرفته شده است. مقادیر تجربی و محاسبه شده در شکل 2 مقایسه شده اند. توافق منطقی در کل محدوده، با بیشترین انحراف برای بالاترین مقادیر خواص مختلف، به دست آمد. انحراف مطلق میانگین بین مقادیر تجربی و پیش بینی شده با استفاده از عبارت زیر تعیین شد [21]:

$$\varepsilon = \frac{\sum \varepsilon_i}{N} = \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{N} \quad (5)$$

که در آن  $P_{exp}$  و  $P_{calc}$  به ترتیب مقادیر تجربی و محاسبه شده یک خاصیت داده شده هستند؛  $N$  تعداد مخلوط‌هایی است که در نظر گرفته می‌شوند و جمع بر روی  $N$  مخلوط گسترش می‌یابد. مقادیر انحراف مطلق میانگین به ترتیب برای  $D$ ,  $SG$ ,  $RI$  و ترکیب فورفورال  $0.007$ ,  $0.014$ ,  $0.003$  و  $0.009$  بود. انحراف به دست آمده برای بازده استخراج ( $0.012$ ) کم‌تر از مقادیر گزارش شده قبلی بود ( $5/1$ ,  $3/1$ ,  $2/2$ ,  $2/6$  درصد) [۹،۱۸،۱۹،۲۳].



شکل 2- مقایسه بین خواص تجربی و پیش بینی شده: (الف) چگالی، (ب) وزن مخصوص، (ج) ضریب شکست و (د) ترکیب درصد فورفورال

#### 4- نتیجه‌گیری

هدف این پژوهش ارزیابی و شبیه‌سازی فرآیند استخراج تمایع-مایع ترکیبات آروماتیک از برش روغن روانکاری است. در این مطالعه، از نمونه‌های جریان ورودی و خروجی برج RDC برای اندازه‌گیری ترکیب درصد و خواص شبه جزء‌های



برش روغنی SAE30 از طریق روابط تجربی و آزمایشات معمول استفاده شده است. همچنین برای شبیه‌سازی فرآیند، مواد موجود در برش روغنی به صورت سه شبه جزء آروماتیک‌ها، مواد پارافینی و نفتنی در نظر گرفته شد. تخمین ضرایب برهمکنش دوتایی مدل NRTL به کمک داده‌های تجربی تعادل فازی توسط رگرسیون انجام گرفت. از فورفورال، با توجه به مشخصات آن و پتانسیل بالایی که در جداسازی آروماتیک‌ها دارد به عنوان حلال استفاده شد، بنابراین سیستم چهار جزئی برش روغن و فورفورال توسط نرم‌افزار ASPEN HYSYS شبیه‌سازی گردید و نتایج حاصل با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شدند. نتایج نشان داد که افزایش نسبت حلال به خوراک در دمای ثابت، به کاهش بازدهی فرایند و کاهش میزان فورفورال در فاز باقیمانده می‌انجامد، در حالی که افزایش دما در نسبت حلال به خوراک ثابت منجر به کاهش بازدهی فرایند و افزایش مقدار فورفورال در فاز باقیمانده می‌شود. تحت دمای عملیاتی  $348\text{ K}$  و نسبت حلال به خوراک 7، بازده روغن استخراج شده در فاز استخراج شده و کسر جرمی فورفورال در فاز باقیمانده به ترتیب 72/0 و 10/4 درصد بود. سازگاری خوبی بین نتایج محاسباتی و مقادیر تجربی وجود داشت بطوریکه انحراف قابل توجهی هنگام پیش‌بینی چگالی (0/7%)، وزن مخصوص (1/4%)، ضریب شکست (0/3%) و محتوای فورفورال (0/9%) یافت نشد. همچنین، انحراف به دست آمده برای بازده استخراج (1/2%) کم‌تر از انحراف حاصل در گزارش‌های قبلی است.

## 5- فهرست علائم

علائم انگلیسی

آروماتیک	A
چگالی	D
اکسترکت	E
استخراج مایع-مایع	LLE
نفتن	N
مدل دو مایع غیر تصادفی	NRTL
پارافین	P
رافینیت	R
تماس دهنده دیسک دوار	RDC
ضریب شکست	RI
برش روغن صنعتی	SAE 30
وزن مخصوص	SG
علائم یونانی	
انحراف مطلق میانگین	$\epsilon$
زیرنویس	
محاسبه شده	Calc

آزمایشگاهی	Exp
استخراج	Ext

## 6- منابع

- [1] C.S. Hsu, P.R. Robinson, "Lubricant processes and synthetic lubricants", *Petroleum Science and Technology*, vol. 13, pp. 253–285, 2019.
- [2] J.J. Espada, R. Rodriguez, "Prediction of density and refractive index in furfural + lubricating oil systems", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 438, pp. 29-36, 2017.
- [3] S.M. Fakhr Hosseini, T. Tavakoli, M.S. Hatamipour, "Extraction of aromatic hydrocarbons from lube oil using n-hexane as a co-solvent", *Separation and Purification Technology*, vol. 66, pp. 167-170, 2009.
- [4] V.R. Ferro, J. de Riva, D. Sanchez, E. Ruiz. J. Palomar, "Conceptual design of unit operations to separate aromatic hydrocarbons from naphtha using ionic liquids. COSMO-based process simulations with multicomponent "real" mixture feed", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 94, pp. 632–647, 2015.
- [5] H. Izza, M. Korichi, "Extraction of aromatic from lube oil using a surfactant as an additive", *Petroleum Science and Technology*, vol. 35, pp. 201-205, 2017.
- [6] P. Amani, J. Asadi. E. Mohammadi, S. Akhgar, M. Esmaili. "Cooperative influence of D2EHPA and TBP on the reactive extraction of cobalt from sulfuric acid leach solution in a horizontal semi-industrial column", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 4716–4727, 2017.
- [7] S.A. Idrees, L.L. Mustafa, S.S. Saleem, "Improvement viscosity index of lubricating engine oil using low molecular weight compounds", *Science Journal of University of Zakho*, vol. 7, pp. 14-17, 2019.
- [8] M. Hamida, E.N. Ahmed, E. Ebaa, F. Amal, H. Ahmed. "Utilization of binary mixtures of different solvents for aromatics extraction from a petroleum wax distillate feedstock". *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 62, pp. 1749– 1759, 2019.
- [9] B. Coto, R. van Grieken, J.L. Pena, J.J. Espada, "A generalized model to predict the liquid-liquid equilibrium in the systems furfural + Lubricating oils", *Chemical Engineering Science*, vol. 61, pp. 8028-8039, 2006.
- [10] J.J. Espada, B. Coto, J.L. Pena, "Liquid-liquid equilibrium in the systems furfural + light lubricating oils using UNIFAC", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 259, pp. 201-209, 2007.
- [11] U.K.A. Kumar, R. Mohan. "Liquid-liquid equilibria measurement of systems involving alkanes (heptane and dodecane), aromatics (benzene or toluene), and furfural", *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, pp. 485–490, 2011.
- [12] H. Habaki, Y. Yoshimura, R. Egashira, R. "Separation of aromatic components from light cycle oil by solvent extraction", *Separation Science and Technology*, vol. 54, pp. 1159–1166, 2019.
- [13] G.W. Meindersma, A.B. de Haan, "Conceptual process design for aromatic/aliphatic separation with ionic liquids", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 86, pp. 745–752, 2008.
- [14] P. Navarro, M. Larriba, N. Delgado-Mellado, P. Sánchez-Migallón, J. García, F. Rodríguez. "Extraction and recovery process to selectively separate aromatics from naphtha feed to ethylene crackers using 1-ethyl-3methylimidazolium thiocyanate ionic liquid". *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 120, pp. 102–112, 2017.
- [15] M. Kalem, F. Buchbender, A. Pfennig, "Simulation of hydrodynamics in RDC extraction columns using the simulation tool "ReDrop"", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, pp. 1–9, 2011.

- [16] A.H. Mehrkesh, T. Tavakoli, M.S. Hatamipour, A. Karunanithi, "Modeling and simulation of a rotating-disk contactor for the extraction of aromatic hydrocarbons from a lube-oil cut", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 9422-9432, 2013.
- [17] A. Montahaie, M.S. Hatamipour, T. Tavakkoli, S.F. Aghamiri, "Liquid-liquid equilibrium of (lube-oil cut + furfural) in several solvent/feed ratios and at different temperatures", *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 54, pp. 1871-1875, 2009.
- [18] B. Coto, R. van Grieken, J.L. Pena, J.J. Espada, "A model to predict physical properties for light lubricating oils and its application to the extraction process by furfural", *Chemical Engineering Science*, vol. 61, pp. 4381-4392, 2006.
- [19] R. van Grieken, B. Coto, J.L. Pena, J.J. Espada, "Application of a generalized model to the estimation of physical properties and description of the aromatic extraction from a highly paraffinic lubricating oil". *Chemical Engineering Science*, vol. 63, pp. 711-720, 2008.
- [20] F.M. Vargas, W.G. Chapman, "Application of the One-Third rule in hydrocarbon and crude oil systems", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 290, pp. 103-108, 2010.
- [21] J.J. Espada, B.Coto, R. van Grieken, J.M. Moreno, "Simulation of pilot-plant extraction experiments to reduce the aromatic content from lubricating oils", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 47, pp. 1398-1403, 2008.
- [22] M.C. Sánchez-Lemus, J.C. Okafor, D.P. Ortiz, F.F. Schoeggl, S.D. Taylor, F.G.A. Van Den Berg, H.W. Yarranton, "Improved density prediction for mixtures of native and refined heavy oil with solvents", *Energy and Fuels*, vol. 29, pp. 3052-3063, 2015.
- [23] R. van Grieken, B. Coto, E. Romero, J.J. Espada, "Prediction of liquid-liquid equilibrium in the system furfural + heavy neutral distillate lubricating oil", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 8106-8112, 2005.
- [24] S.M. Fakhr Hoseini, M.S. Hatamipour, T. Tavakoli, A. Montahaie, "Experimental liquid-liquid equilibrium of (lube cut + furfural + 2,2,4-tri-methyl pentane) ternary system from  $T = 323.15-343.15$  K and simulation with NRTL", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, pp. 9325-9330, 2009.
- [25] S.M. Fakhr Hosseini, T. Tavakoli, M.S. Hatamipour, "Extraction of aromatic hydrocarbons from lube oil using n-hexane as a co-solvent", *Separation and Purification Technology*, vol. 66, pp. 167-170, 2009.
- [26] A.H. Mehrkesh, S. Hajimirzaee, M.S. Hatamipour, T. Tavakoli, "Artificial neural network for modeling the extraction of aromatic hydrocarbons from lube oil cuts", *Chemical Engineering & Technology*, vol. 34, pp. 459-464, 2011.
- [27] S.M. Fakhr Hosseini, T. Tavakoli, M.S. Hatamipour, A.H. Mehrkesh, "Mathematical modeling of RDC column in extraction of base oil and computing of the energy saving", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 88, pp. 1289-1294, 2013.
- [28] M.T. Fouladvand, J. Asadi, M.N. Lotfollahi, "Simulation and optimization of aromatic extraction from lube oil cuts by liquid-liquid extraction", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 165, pp. 118-128, 2021.
- [29] "Annual book of ASTM standards", American Society for Testing and Materials. West Conshohocken. PA: ASTM International, 2014.
- [30] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, "Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria", New Jersey: Prentice-Hall, 2000.