

# بهینه‌سازی گوگردزدایی استخراجی نمونه سوخت با یک حلال یوتکتیک عمیق جدید سبز با استفاده از الگوریتم ژنتیک - شبکه عصبی

محبوبه شیرانی<sup>۱\*</sup>، علی اکبری<sup>۱</sup>، عاطفه نژادکورکی<sup>۱</sup>، علیرضا گلی<sup>۲</sup>، بهناز آزمون<sup>۳</sup>، نوشین شیرانی<sup>۴</sup> و سعید حبیب‌اللهی<sup>۵</sup>

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه جیرفت، ایران

۲- گروه مهندسی صنایع، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه یزد، ایران

۳- بخش تحقیق و توسعه (R&D)، شرکت سپاهان پتروشیمی، شهرک صنعتی مبارکه، اصفهان، ایران

۴- گروه مهندسی صنایع، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد نجف آباد، ایران

۵- گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۷/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۴/۶

## چکیده

در این مطالعه سولفورزدایی استخراجی دی بنزوتیوفن از نرمال‌هگزان به‌عنوان مدل سوخت با استفاده از ۱ و ۱۰- فنانتروپین ۲ و ۹- دی کربوکسامید- کلرید آهن بر پایه کولین کلرید به‌عنوان حلال یوتکتیک عمیق سبز، جدید و کارآمد مورد بررسی قرار گرفت. حلال یوتکتیک عمیق سنتز شده با تکنیک‌های اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR) و رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و کربن (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR) مشخصه‌یابی شد. اثر پارامترهای موثر بر فرآیند شامل نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک، دما، و زمان مورد بررسی قرار گرفتند و در شرایط بهینه برای ۱۰ cc محلول ۵۰۰ mg/L دی بنزوتیوفن در نرمال‌هگزان، در نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک ۳۳/۵، دمای ۲۵°C و زمان ۱۵ min ماکزیمم درصد گوگردزدایی ۰/۵ ± ۹۳/۵ به‌دست آمد. مدل‌سازی نتایج تجربی به‌دست آمده به‌وسیله الگوریتم ژنتیک بر پایه شبکه عصبی مصنوعی پیش‌بینی و بهینه‌سازی شدند. با به‌کارگیری ژنتیک الگوریتم مقادیر بهینه ۳۴/۴، ۲۷/۳۳°C، و ۱۶/۹۹ min به‌ترتیب برای نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک، دما و زمان به‌دست آمد که بیانگر پتانسیل و توانایی بالای مدل به‌کار رفته در بهینه‌سازی روش پیشنهادی است.

**کلمات کلیدی:** سولفورزدایی استخراجی، حلال یوتکتیک عمیق، بهینه‌سازی، الگوریتم ژنتیک - شبکه عصبی، فرآیند سبز

## مقدمه

رشد روز افزون بیماری‌های پوستی، گوارشی، و تنفسی که سالانه منجر به مرگ میلیون‌ها نفر می‌شود، غالباً ناشی از آلودگی زیست محیطی گاز بی‌رنگ و سمی دی‌اکسید گوگرد است [۱]. انتشار و ورود مستقیم اکسیدهای گوگرد ( $SO_x$ ) در هوا به‌عنوان یک مسئله جدی و مهم بین‌المللی بوده که منجر به وضع قوانین و محدودیت‌های توسط سازمان حفاظت محیط زیست اروپا و آمریکا شده است. طبق محدودیت‌های وضع شده حد مجاز ترکیبات گوگرددار موجود در سوخت  $10 \text{ mg/kg}$  و  $15 \text{ mg/kg}$  به‌ترتیب توسط سازمان حفاظت محیط زیست اروپا و آمریکا است [۲]. در سال‌های اخیر مقالات زیادی در زمینه گوگردزدایی با هیدروژن [۳]، گوگردزدایی اکسایشی [۴]، گوگردزدایی استخراجی [۵]، گوگردزدایی جذب سطحی [۶] از نمونه سوخت گزارش شده است. روش گوگردزدایی با هیدروژن اگر چه یک روش بسیار قدیمی و متداول بوده و به‌طور گسترده‌ای در صنعت نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد، ولی به‌دلیل مصرف زیاد کاتالیست، مصرف زیاد گاز هیدروژن، نیاز به اعمال شرایط دمایی و فشار بالا، و نیاز به اعمال شرایط سخت (دما و فشار بسیار بالا و کاتالیست با کارایی بالا) برای حذف ترکیبات گوگرددار حلقوی، همواره محققان به دنبال روشی جایگزین برای آن هستند. در فرآیند گوگردزدایی به‌طور کلی چالش اصلی حذف ترکیبات حلقوی گوگرددار شامل مشتقات تیوفن مانند بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن، ۴-متیل دی‌بنزوتیوفن است [۷]. روش گوگردزدایی اکسایشی نیز اگرچه درصد گوگردزدایی قابل توجهی دارد، ولی یافتن یک ماده اکسنده کارا و موثر، با قیمت مناسب اغلب مشکل و زمانبر است. از طرف دیگر برخی از مواد اکسنده در دمای بالای  $300^\circ\text{C}$  تجزیه می‌شوند که فرآیند را با مشکل مواجه می‌کنند [۸]. گوگردزدایی جذب سطحی نیز اگرچه یکی از روش‌های ساده و موثر گوگردزدایی است، ولی

سنتز و یافتن جاذبی با حداکثر کارایی در حذف گوگرد مشکل است. در روش سولفورزدایی استخراجی از یک حلال مناسب برای حذف ترکیبات گوگرددار حلقوی استفاده می‌شود. حلال‌های آلی به‌طور گسترده در انجام فرآیندهای آلی متفاوت از جمله سنتز، مشتق‌سازی، اسانس‌گیری، استخراج، و غیره به‌کار برده می‌شوند. با توجه به ویژگی‌های حلال‌های آلی متداول مانند آتشگیر بودن، فراریت بالا، خطرناک بودن و سمیت آن‌ها، کاربرد فراوان و گسترده حلال‌های آلی از نظر سلامتی انسان و اثرات زیست محیطی موجب نگرانی‌های جدی می‌شوند. در سال‌های اخیر مبحث شیمی سبز و استفاده از حلال‌های سبز، شیمیدانان را به سمت فرآیندهای سبز و دوستدار محیط زیست سوق داده است. مایعات یونی از جمله حلال‌های سبز بوده که در دو دهه اخیر مقالات زیادی در رابطه با این حلال‌ها در زمینه‌های مختلف به چاپ رسیده است [۹]. علی‌رغم کارایی و مزیت‌های مایعات یونی، معایبی همچون پیچیدگی سنتز، مدت زمان طولانی سنتز، و قابلیت زیست تخریب‌پذیری پایین آن‌ها سبب جایگزینی تدریجی مایعات یونی با یک‌پایه نوین از مایعات یونی بنام حلال‌های یوتکتیک عمیق شده است. حلال‌های یوتکتیک عمیق دارای کاربردهای گوناگون از جمله کاتالیزگر و همچنین حلال استخراجی در فرآیندهای استخراجی هستند. حلال یوتکتیک عمیق شامل یک نمک و یک عامل کمپلکس دهنده یا یک ترکیب‌دهنده پیوند هیدروژنی است که وقتی در شرایط دمایی و زمانی مناسب با یکدیگر ترکیب شوند یک مایع همگن که نقطه ذوب آن کمتر از نقطه ذوب هر یک از مواد اولیه است به‌دست می‌دهد [۱۰]. فرآیند سنتز حلال یوتکتیک عمیق بسیار آسان‌تر از مایعات یونی بوده، و همچنین این حلال‌ها غیرسمی و زیست تخریب‌پذیر هستند. حلال‌های یوتکتیک عمیق در روش گوگردزدایی استخراجی با کارایی بسیار بالایی عمل می‌کنند.

سازمان‌دهی عناصر محاسباتی و اتصالات آن‌ها کار می‌کنند متفاوت است. الگوریتم ژنتیک یکی از تکنیک‌های قدرتمند بهینه‌سازی بر پایه جستجوی هوشمند است که در فرآیندهای مختلف جهت به‌دست آوردن مقادیر بهینه به‌کار می‌رود [۱۲]. الگوریتم ژنتیک در شیمی نیز به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. در این مطالعه سولفورزدایی استخراجی دی بنزوتیوفن از نرمال هگزان به‌عنوان مدل سوخت با استفاده از ۱ و ۱۰- فنانترولین ۲ و ۹- دی کربوکسامید- کلرید آهن بر پایه کولین کلرید به‌عنوان حلال یوتکتیک عمیق سبز مورد بررسی قرار گرفت و از شبکه عصبی برای پیش‌بینی و از الگوریتم ژنتیک برای بهینه‌سازی فرآیند پیشنهادی استفاده شد. همچنین اثر پارامترهای موثر بر فرآیند شامل نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک عمیق، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفتند.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

تمام مواد شیمیایی مورد نیاز با درجه خلوص بالا بدون نیاز به خالص‌سازی از شرکت مرک خریداری شد. کلیه محلول‌های نمونه روزانه تهیه شدند. محلول ۵۰۰ mg/L دی بنزوتیوفن در نرمال‌هگزان از انحلال ۵۰ mg دی بنزوتیوفن در بالن ۱۰۰ cc تهیه و مورد استفاده قرار می‌گرفت. محلول‌های استاندارد از رقیق‌سازی محلول مادر ۱۰۰۰ mg/L دی بنزوتیوفن در حلال نرمال‌هگزان تهیه شدند.

#### تجهیزات

همزن مغناطیسی مدل ZMS 74 شرکت ZAG CHEMIE ساخت ایران برای همزدن محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه اسپکتروفتومتر مدل AAAnalyst 400، شرکت Perkin Elmer ساخت کشور آمریکا برای آنالیز مقدار دی بنزوتیوفن باقی‌مانده در نرمال‌هگزان استفاده شد.

در بین حلال‌های استخراجی متفاوت، حلالی ترجیح داده می‌شود که بتواند به راحتی و با حداکثر کارایی با پیوندهای اشباع نشده و ابر الکترونی حلقه ترکیبات تیوفنی موجود در سوخت پیوند  $\pi-\pi$  برقرار کند. حلال‌هایی که حاوی حلقه پنج‌تایی و یا شش‌تایی هستند و به راحتی می‌توانند فرآیند استخراج را انجام دهند [۳]. در این مطالعه ۱ و ۱۰- فنانترولین ۲ و ۹- دی کربوکسامید- کلرید آهن بر پایه کولین کلرید به‌عنوان حلال سبز یوتکتیک برای گوگردزدایی استخراجی دی بنزوتیوفن موجود در نرمال هگزان مورد استفاده قرار گرفت. ۱ و ۱۰- فنانترولین ۲ و ۹- دی کربوکسامید- کلرید آهن بر پایه کولین کلرید دارای ۳ حلقه شش‌تایی بوده که می‌توانند به راحتی با حلقه‌های دی بنزوتیوفن پیوند  $\pi-\pi$  برقرار کنند. همچنین این ترکیب از طریق اوربیتال خالی آهن نیز پیوند  $\pi-\pi$  برقرار کرده که ناشی از اثر کئوردینانسیون آهن و گوگرد موجود در ساختار دی بنزوتیوفن بوده و با حداکثر راندمان دی بنزوتیوفن را استخراج می‌کند. شبکه عصبی مصنوعی نامی نوین در علوم مهندسی است که به‌طور ابتدایی و آغازین توسط فرانک روزن بلات و در شکل جدی و تأثیرگذار توسط رومل هارت و مک‌کلند با ابداع و ارائه مدل پرسپترون بهبود یافته به جهان معرفی شد [۱۱]. ماهیت، ذات تجربی، و انعطاف‌پذیری روش شبکه عصبی مصنوعی سبب کاربرد گسترده آن در انواع سیستم‌های پیچیده با رفتاری غیرخطی و لجام‌گسیخته شده است؛ که این خود از مزایای این روش است. شبکه‌های عصبی مصنوعی همان‌طور که از نامشان مشخص است شبکه‌های محاسباتی هستند که تلاش می‌کنند شبکه سلول‌های عصبی (نورون) از سیستم عصبی زیستی را به شیوه‌ای کلی شبیه‌سازی کنند. شبکه عصبی مصنوعی از دانش فیزیولوژی عصبی از شبکه‌های بیولوژیکی و سلول‌های عصبی شبیه‌سازی شده است. بنابراین از ماشین‌آلات معمولی محاسباتی که برای جایگذاری، افزایش و یا سرعت‌دهی محاسبات مغز انسان بدون توجه به

### سنتر حلال یوتکتیک عمیق

حلال یوتکتیک عمیق طی دو مرحله سنتر شد که به صورت زیر است.

#### سنتر ۱ و ۱۰- فنانترویلین ۲ و ۹- دی کربونیل کلرید

در یک بالن ته گرد ۲۵۰ cc، متصل به ظرف کلسیم کلرید خشک، مقدار ۴۴/۲۶ g (۰/۱۶۵ مول) ۱ و ۱۰- فنانترویلین ۲ و ۹- دی کربوکسیلیک اسید ریخته شد. دمای حمام تا ۶۵ °C افزایش داده شد و ۲۰ cc (۳۲/۷۵ g، ۰/۲۷۵ مول) تیونیل کلرید تازه تقطیر شده به تدریج از قیف جدا کننده به بالن اضافه شد و به مدت ۳ hr در دمای ۶۰ °C الی ۷۰ °C نگه داشته تا اینکه گاز تولیدی به طور کامل از محیط واکنش خارج گردید. به ظرف آزمایش نرمال هگزان اضافه شد و ۱ و ۱۰- فنانترویلین ۲ و ۹- دی کربونیل کلرید کریستالی صاف گردید و در خلا خشک شد. سپس ۳۰/۴۲ g (۰/۱ مول) از ۱ و ۱۰- فنانترویلین ۲ و ۹- دی کربونیل کلرید و ۵/۳۵ g (۰/۱ مول) کلرید آمونیوم در ۵۰ cc هیدروکسیل آمین غلیظ در دمای محیط به مدت ۷۲ hr هم زده شد. رسوب به دست آمده صاف شد و توسط محلول متانول- آب (۱:۳) با راندمان ۸۸٪ نوبلور گردید و یک ماده جامد زرد رنگ با نقطه ذوب ۱۲۱ تا ۱۲۳ °C به دست آمد.

#### تهیه حلال یوتکتیک عمیق ۱ و ۱۰- فنانترویلین ۲

۹- دی کربوکسامید- کولین کلرید بر پایه کلرید آهن حلال یوتکتیک عمیق، ۱ و ۱۰- فنانترویلین ۲ و ۹- دی کربوکسامید- کولین کلرید از ۱ و ۱۰- فنانترویلین ۲ و ۹- دی کربوکسامید به عنوان عامل دهنده هیدروژن و کولین کلراید به عنوان نمک آلی به دست آمد. ۲۲/۸۲ g (۰/۰۷۵ مول) ۱ و ۱۰- فنانترویلین ۲ و ۹- دی کربوکسامید سنتر شده و ۷ g (۰/۰۵ مول) کولین کلراید با نسبت مولی ۲:۳ ترکیب شدند. مخلوط حاصل تا ۸۰ °C گرم شد و یک مایع هموزن به دست آمد. در یک بالن ۱ و ۱۰- فنانترویلین ۲ و ۹- دی کربوکسامید- کولین کلرید حاصل از مرحله قبل با ۴/۰۶ g (۰/۰۲۵ مول) کلرید آهن (III) خشک با

استفاده از شیکر در دمای ۸۰ °C با سرعت ۲۷۰ rpm به مدت ۲ hr هم زده شد. در نهایت کلرید آهن- حلال یوتکتیک عمیق به صورت یک مایع قهوه‌ای تیره هموزن به دست آمد.

#### فرآیند جذب

۱۰ cc محلول ۵۰۰ mg/L دی بنزوتیوفن در نرمال هگزان را برداشته و حلال یوتکتیک با نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک عمیق ۳۳/۵ به محلول فوق اضافه شد و در دمای محیط (۲۵ °C) به مدت ۱۵ min هم زده شد. سپس محلول حاصل به مدت ۳ min در ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ گردید. محلول رویی پس از فرآیند استخراجی با دستگاه اسپکتروفتومتر جهت اندازه‌گیری قرار گرفت. جذب محلول به دست آمده در معادله منحنی کالیراسیون قرار داده شد و غلظت مربوطه به دست آمد. سپس، درصد گوگردزایی از رابطه ۱ محاسبه گردید [۳].

$$(1) \quad C_i / (C_i - C_f) \times 100 = \text{درصد گوگردزایی}$$

در این رابطه  $C_i$  غلظت اولیه دی بنزوتیوفن،  $C_f$  غلظت تعادلی و باقی مانده دی بنزوتیوفن در محلول پس از فرآیند استخراج است.

#### بازیابی حلال یوتکتیک استفاده شده

حلال استفاده شده در فرآیند گوگردزایی به منظور استفاده مجدد بازیابی شد. در این راستا حلال یوتکتیک عمیق آلوده به دی بنزوتیوفن با آب شسته شد. حلال یوتکتیک در آب محلول بوده و حل شد. ولی دی بنزوتیوفن در آب نامحلول بوده و به صورت جامد سفید رسوب داد. سپس، صاف و خشک گردید. به منظور حذف آب و خشک کردن حلال یوتکتیک، حلال به دست آمده در دستگاه رتاری تحت خلا به مدت ۲ hr در دمای ۸۰ °C قرار گرفت [۱۲]. حلال یوتکتیک بازیابی شده با اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR) مشخصه‌یابی شد و طیف آن با طیف حلال یوتکتیک تازه سنتر شده یکسان بود.

## نتایج و بحث

## شناسایی ساختار حلال یوتکتیک عمیق

به منظور شناسایی حلال یوتکتیک عمیق سنتز شده اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR) و رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و کربن ( $^1\text{H NMR}$ ,  $^{13}\text{C NMR}$ ) مورد استفاده قرار گرفتند که اطلاعات طیفی آن‌ها در جدول ۱ مشخص شده است:

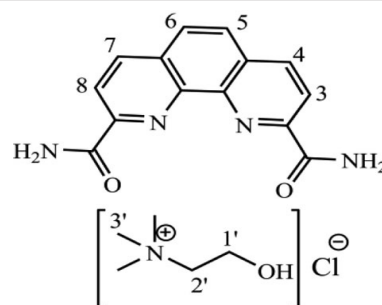
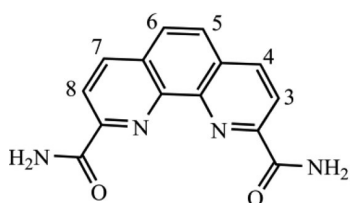
## پیش‌بینی فرآیند با شبکه عصبی مصنوعی

محیط نرم‌افزار MATLAB R2015 برای شبکه عصبی استفاده شد. در این بخش به تجزیه و

تحلیل نتایج حاصل از پیاده‌سازی روش تحقیق ارائه شده پرداخته می‌شود. در ابتدا با استفاده از شبکه عصبی و شبکه عصبی ترکیب شده با الگوریتم ژنتیک جهت پیش‌بینی به منظور بررسی عملکرد ابزار شبکه‌های عصبی مصنوعی در پیش‌بینی شاخص‌های مورد نظر و نیز بررسی دقت این ابزار در پیش‌بینی از معیارهای عملکردی MSE و MAPE و  $R^2$  استفاده می‌شود. یک شبکه عصبی سه‌لایه شامل تابع تان-سیگموید و پیورلاین برای لایه‌های مخفی و خروجی به ترتیب به‌عنوان توابع انتقال مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱ نتایج مقایسه طیف‌های FTIR و NMR

FTIR طیف		H-NMR طیف		C-NMR طیف	
۱ و ۱۰- فنانترولین ۲ و ۹- دی کربوکسامید	۱ و ۱۰- فنانترولین ۲ و ۹- دی کربوکسامید-کولین کلرید	۱ و ۱۰- فنانترولین ۲ و ۹- دی کربوکسامید	۱ و ۱۰- فنانترولین ۲ و ۹- دی کربوکسامید-کولین کلرید	۱ و ۱۰- فنانترولین ۲ و ۹- دی کربوکسامید	۱ و ۱۰- فنانترولین ۲ و ۹- دی کربوکسامید-کولین کلرید
3441 (N-H)	3436 br (O-H)&(N-H)	8.96 (2H, br s, NH <sub>2</sub> )	9.52 (2H, br s, NH <sub>2</sub> )	163.96 (C=O)	164.52 (C=O)
1696 (C=O)	1693 (C=O)	8.73 (2H, d, J 8.4, C(4)H and C(7)H)	8.73 (2H, d, J 8.4, C(4)H and C(7)H)	150.07 (Ar-C)	150.10 (Ar-C)
1618 (C=N)	1647 & 1618 (C=N)	8.44 (2H, d, J 8.4, C(3)H and C(8)H)	8.46 (2H, d, J 8.4, C(3)H and C(8)H)	144.06 (Ar-C)	144.06 (Ar-C)
1576 (C=C)	1568 (C=C)	8.18 (2H, s, C(5)H and C(6)H)	8.18 (2H, s, C(5)H and C(6)H)	137.87 (C(4)H and C(7)H)	138.65 (C(4) and C(7)),
		7.65 (2H, br s, NH <sub>2</sub> )	7.71 (2H, br s, NH <sub>2</sub> )	130.46 (Ar-C)	130.70 (Ar-C)
			4.08 (2H, t, C(1)H)	127.77 (C(5)H and C(6)H)	128.35 (C(5) and C(6))
			3.45 (2H, m, C(2)H)	121.73 (C(3)H and C(8)H).	121.56 (C(3) and C(8))
			2.84 (9H, s, C(3)H)		61.44 (C(1))
					55.71 (C(2))
					53.68 (C(3)).



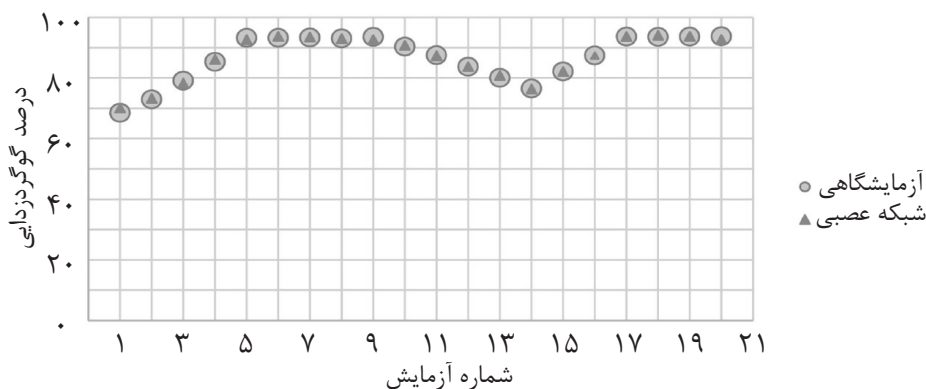
آمده است. این موضوع کارایی روش شبکه‌های عصبی مصنوعی در پیش‌بینی فرآیندهای مختلف را به خوبی اثبات می‌کند. در شکل ۱ تفاوت بین نتایج شبکه عصبی و آزمایشگاهی به نحو بهتری نشان داده شده است. توپولوژی شبکه عصبی استفاده شده در شکل ۲ نشان داده شده است. مقادیر خروجی به‌دست آمده نشان‌دهنده آن است که خطای پیش‌بینی شده پراکندگی بسیار پایینی دارد. به عبارت دیگر مقدار خطا در تک تک مشاهدات به هم نزدیک است. شاخص  $R^2$  در رابطه بین مقادیر آزمایشگاهی و شبکه عصبی ۹۹٪ به‌دست آمده است که کارایی بالای روش پیشنهادی را نشان می‌دهد. از آنجایی که در شبکه‌های عصبی یافتن ارتباط بین ورودی‌ها و خروجی‌ها با استفاده از داده‌های آموزش انجام می‌شود، انطباق پیش‌بینی‌ها با موارد آزمایشگاهی از اهمیت خاصی برخوردار می‌شود. برای این منظور از تحلیل شاخص MAPE استفاده می‌شود. پایین بودن سطح مقدار این شاخص نشان می‌دهد که قدر مطلق خطا بین داده‌های آموزش و داده‌های تست به شدت پایین است.

تعداد بیست عدد داده آزمایشگاهی به‌دست آمده به‌عنوان داده‌های ورودی شبکه عصبی برای سه متغیر زمان، دما، و نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک به کار گرفته شد. داده‌ها به سه دسته شامل چهارده دیتا برای آموزش شبکه، سه داده برای ارزیابی و سه داده برای تست شبکه تقسیم‌بندی شدند. شبکه به‌دست آمده شامل چهار لایه مخفی است. با توجه به تابع انتقال تان-سیگموئید داده‌ها در گستره  $[-0.9, 0.9]$  نرمال شدند. با توجه به اینکه درصد گوگردزایی به‌عنوان خروجی بوده، مقادیر معیارهای عملکردی به ازای هر خروجی به صورت مجزا بررسی می‌شود که مقادیر میانگین مجذور خطا و میانگین مطلق خطا در زیر آمده است (جدول ۲).

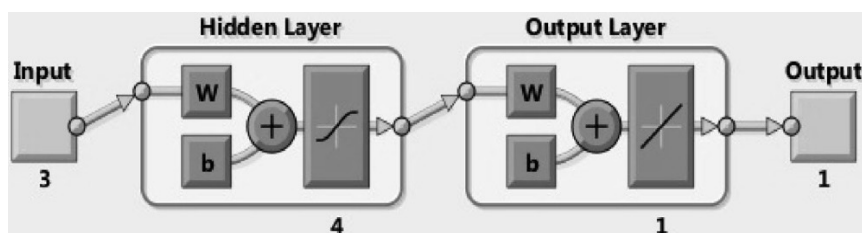
جدول ۲ نتایج شبکه عصبی

(%) MSE	(%) MAPE	$R^2$
۰/۳۷۷	۰/۲۴۸	۰/۹۹۳

درصد انطباق شبکه عصبی برای داده‌های پیش‌بینی خود و نیز نتایج آزمایشگاهی بالای ۹۹٪ به‌دست



شکل ۱ نتایج آزمایشگاهی و شبکه عصبی



شکل ۲ توپولوژی شبکه عصبی فرآیند

مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج گوگردزدایی تجربی برحسب مقادیر پارامترها به‌دست آمدند.

### بررسی اثر مقدار حلال یوتکتیک عمیق

یکی از پارامترهای بسیار مهم و کلیدی در دستیابی به حداکثر درصد گوگردزدایی نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک عمیق به‌کار رفته است. در این راستا نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، درصد گوگردزدایی از نسبت جرمی ۱۳/۴ تا ۳۳/۵ ماکزیمم و تقریباً ثابت بوده و سپس روند کاهشی دارد. با افزایش نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک، از مقدار حلال یوتکتیک کاسته شده در نتیجه ظرفیت حلال برای استخراج و جداسازی دی بنزوتیوفن کاهش یافته و درصد گوگردزدایی کاهش می‌یابد.

### بررسی اثر دما

دما در محدوده ۲۵ تا ۵۰ °C مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش دما درصد گوگردزدایی کاهش یافته که بیانگر این مطلب است که واکنش بین دی بنزوتیوفن و حلال یوتکتیک مورد نظر گرماده است [۱۶]. علاوه‌بر این، می‌توان این‌گونه نیز فرض کرد که با افزایش دما فراریت و فشار بخار محلول افزایش یافته و منجر به کاهش درصد گوگردزدایی می‌شود [۲]. انجام فرآیند در دمای محیط یکی از مزیت‌های روش پیشنهادی است.

### بررسی اثر زمان

زمان استخراج به‌دلیل ایجاد تعادل بین فاز استخراج کننده (حلال یوتکتیک عمیق) و محلول حاوی آنالیت (دی بنزوتیوفن موجود در نرمال‌هگزان) جهت انتقال آنالیت به فاز استخراجی بسیار مهم است.

جدول ۳ مقادیر بهینه پارامترها

زمان (min)	دما (°C)	نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک عمیق	نتایج آزمایشگاهی
۱۵	۲۵	۳۳/۵	الگوریتم ژنتیک
۱۶/۹۹	۲۷/۳۳	۳۴/۴	

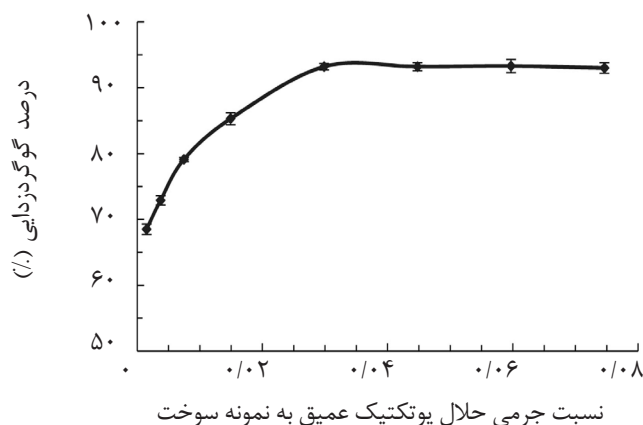
به‌عبارتی دیگر، رابطه‌ای که بین ورودی‌ها و خروجی‌ها در شبکه عصبی در بخش آموزش ایجاد می‌شود به‌خوبی به داده‌های بخش تست منطبق است.

### بهینه‌سازی پارامترهای آزمایش به کمک الگوریتم ژنتیک

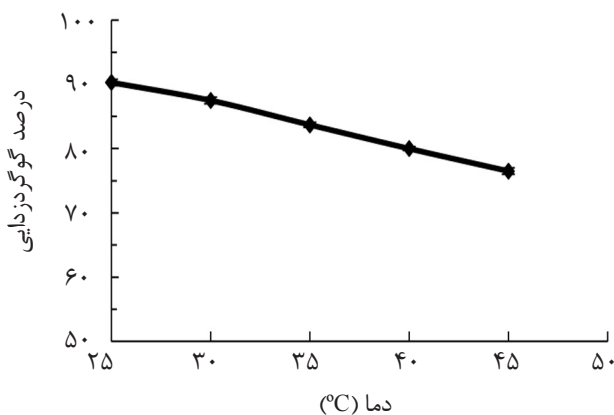
همان‌طور که در بخش پیش‌بینی فرآیند با شبکه عصبی مصنوعی نیز عنوان شد، ورودی‌های شبکه عصبی شامل نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک عمیق، دما و زمان است. پس از مشخص شدن نتایج شبکه عصبی لازم است تا مقادیر بهینه این پارامترها تعیین شود. برای این منظور از جعبه ابزار<sup>۱</sup> الگوریتم ژنتیک در محیط نرم‌افزار MATLAB R2015 استفاده می‌شود. تابع برآزش این الگوریتم مجذور مقادیر آزمایشگاهی و نتایج شبکه عصبی در نظر گرفته می‌شود. نرخ تقاطع برابر ۰/۸ و نرخ جهش برابر ۰/۲ تنظیم می‌شود. همچنین معیار توقف رسیدن به ۵۰ تکرار در نظر گرفته شده است. همان‌طور که در جدول ۳ آمده است پس از پیاده‌سازی شبکه عصبی و نیز شبکه عصبی ترکیب شده با الگوریتم ژنتیک، اعداد خروجی با مقادیر آزمایشگاهی مقایسه شده است. همان‌طور که در جدول ۳ مشخص شده است، نتایج به‌دست آمده برای پارامترهای مسئله در الگوریتم ژنتیک اختلاف بسیار کمی با نتایج آزمایشگاهی به‌دست آمده دارد. این امر نشان می‌دهد که الگوریتم ژنتیک قدرت بالایی در یافتن مقدار بهینه پارامترها و تطبیق با شرایط واقعی و آزمایشگاهی دارد.

### بررسی پارامترهای موثر بر فرآیند

پارامترهای موثر بر فرآیند شامل نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک عمیق، دما، و زمان به‌صورت تک عاملی هر یک در گستره مورد نظر



شکل ۳ اثر نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک عمیق بر درصد گوگردزدایی در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان ۳۰ min



شکل ۴ اثر دما بر درصد گوگردزدایی. نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک عمیق  $33/5$  و در مدت زمان ۳۰ min

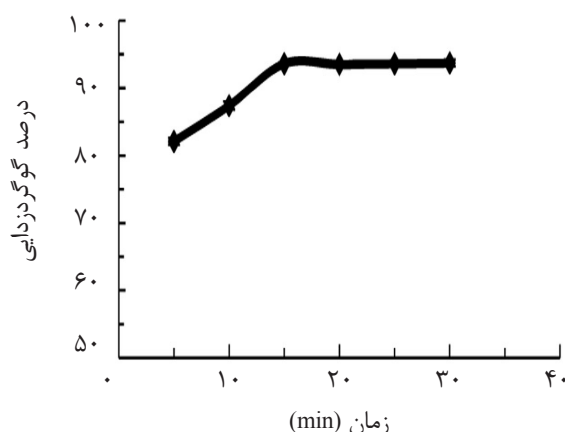
گوگردزدایی استخراجی با حلال‌های متفاوت مقایسه گردید. همان‌طور که نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است فرآیند پیشنهادی در مقایسه با دیگر مطالعات ارائه شده در مدت زمان کوتاه‌تر و با مقدار حلال استخراجی کمتر انجام‌پذیر است. به‌علاوه اینکه پس از یک‌بار استفاده از حلال یوتکتیک مورد نظر درصد گوگردزدایی  $93/5$  به‌دست آمد که بیانگر کارایی و توانایی بسیار بالای حلال سنتز شده است.

زیرا آنالیت باید زمان کافی برای انتقال به فاز استخراجی را داشته باشد. بنابراین زمان استخراج در گستره ۵ تا ۳۰ min مورد بررسی قرار گرفت و همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش زمان تا ۱۵ min درصد گوگردزدایی افزایش و سپس ثابت می‌شود که بیانگر به تعادل رسیدن از این زمان به بعد است. بنابراین زمان ۱۵ min به‌عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

#### مقایسه با مطالعات دیگر

فرآیند پیشنهادی با چند مطالعه در زمینه





شکل ۵ اثر زمان بر درصد گوگردزدایی. نسبت جرمی نمونه سوخت به حلال یوتکتیک عمیق ۳۳/۵ و دمای ۲۵ °C

جدول ۴ مقایسه روش پیشنهادی با برخی از مطالعات سولفورزدایی استخراجی

مرجع	درصد گوگردزدایی	دما (°C)	زمان (min)	نسبت حلال به سوخت	حلال استخراجی استفاده شده
[۱۲]	۵۳/۱	۳۰	۱۰	۱:۶	دودکانیل - N و N دی متیل اتانول آمین کلراید/ کلرید آهن (III)
[۱۳]	۷۳/۰۲	۶۰	۶۰	۱:۱	۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلورو بورات
[۱۴]	۸۲/۴	۲۵	۲۶	۱:۱	تترابوتیل آمونیوم برمید/ پلی اتیلن گلیکول
[۱۵]	۶۲	۲۵	۱۵	۲:۱	۱-هگزیل-۳-(۲-متوکسیکربونیل-اتیل)-۳-ایمیدازولیوم دی سیانامید
این مطالعه	۹۳/۵	۲۵	۱۵	۶/۷ : ۱/۲	۱ و ۱۰- فنانترولین ۲ و ۹- دی کربوکسامید- کلرید آهن بر پایه کولین کلرید

از شبکه عصبی برای پیش‌بینی فرآیند پیشنهادی استفاده شد و سپس با استفاده از الگوریتم ژنتیک پارامترهای بهینه به دست آمد. نزدیکی مقادیر بهینه به دست آمده از الگوریتم ژنتیک به مقادیر تجربی بیانگر کارایی و پتانسیل بالای الگوریتم ژنتیک در بهینه‌سازی فرآیند گوگردزدایی پیشنهادی است. روش پیشنهادی دارای مزایایی از جمله آسانی روش استخراجی، مدت زمان کوتاه، فرآیندی سبز و دوست‌دار محیط زیست است.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه جیرفت و شورای پژوهشی دانشگاه جیرفت کمال سپاس و قدردانی را دارند.

#### نتیجه‌گیری

در این مطالعه با استفاده از حلال یوتکتیک عمیق جدید و دوست‌دار محیط زیست ۱ و ۱۰- فنانترولین ۲ و ۹- دی کربوکسامید- کلرید آهن بر پایه کولین کلرید برای حذف دی بنزوتیوفن موجود در نرمال‌هگزان به روش سولفورزدایی استخراجی مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه پس از یک بار استفاده از حلال درصد گوگردزدایی ۹۳/۵ به دست آمد. در صورتی که در مطالعات گزارش شده دیگر با روش گوگردزدایی استخراجی، برای استخراج دی بنزوتیوفن از نمونه مدل سوخت با حلال‌های استخراجی دیگر پس از چند بار استفاده به راندمان حدود ۹۰٪ دست یافته‌اند. در این مطالعه

- [1]. Cheng H., Liu C. and Zhang J., "Screening deep eutectic solvents for extractive desulfurization of fuel based on COSMO-RS model," *Intensification*, Vol. 125, pp. 246-252, 2018.
- [2]. Shirani M., Semnani A., Habibollahi S., Haddadi H. and Narimani M., "Synthesis and application of magnetic NaY zeolite composite immobilized with ionic liquid for adsorption desulfurization of fuel using response surface methodology," *J. Porous Mater.*, Vol. 23, pp. 701-712, 2016.
- [3]. Miño A., Lancelot C., Blanchard P., Lamonier C., Rouleau L., Roy-Auberger M., Royer S. and Payen E., "Strategy to produce highly loaded alumina supported CoMo-S catalyst for straight run gas oil hydrodesulfurization," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 530, pp. 145-153, 2017.
- [4]. Ding W., Zhu W., Xiong J., Yang L., Wei A., Zhang M. and Li H., "Novel heterogeneous iron-based redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels," *Chem. Eng. J.*, Vol. 266, pp. 213-221, 2015.
- [5]. Mohd Zaid H. F., Chong F. K. and Abdul Mutalib M. I., "Extractive deep desulfurization of diesel using choline chloride-glycerol eutectic-based ionic liquid as a green solvent," *Fuel*, Vol. 192, pp. 10-17, 2017.
- [6]. Ahmed I. and Jhung S. H., "Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks," *J. Hazard. Mater.*, Vol. 301, pp. 259-276, 2016.
- [7]. Bi Y., Ni H., Li D., Zeng S., Yang Q. and Li M., "NiWO<sub>4</sub> nanoparticles: a promising catalyst for hydrodesulfurization," *Chem. Commun.*, Vol. 46, pp. 7430-7432, 2010.
- [8]. Kulkarni P. S. and Afonso C. A., "Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges," *Green Chem.*, Vol. 12, pp. 1139-1149, 2010.
- [9]. Dadfarnia S., Haji Shabani A. M., Shirani Bidabadi M. and Jafari A.A., "A novel ionic liquid/micro-volume back extraction procedure combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace nickel in samples of nutritional interest," *J. Hazard. Mater.*, Vol. 173, pp. 534-538, 2010.
- [10]. Mbous Y. P., Hayyan M., Hayyan A., Wong W. F., Hashim M. A. and Looi C. Y., "Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering—Promises and challenges," *Biotechnol. Adv.*, Vol. 35, pp. 105-134, 2017.
- [11]. Hassani S., Shirani M., Semnani A., Hassani M. and Firooz A., "Removal of Congo red by magnetic nano-alumina using response surface methodology and artificial neural network," *Desal Water Treat*, Vol. 62, pp. 241-251, 2017.
- [12]. Jiang W., Dong L., Liu W., Guo T., Li H., Yin S., Zhu W. and Li H., "Biodegradable choline-like deep eutectic solvents for extractive desulfurization of fuel," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 115, pp. 34-38, 2017.
- [13]. Dharaskar S. A., Wasewar K. L., Varma M. N., Shende D. Z. and Yoo C., "Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel," *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 9, pp. 578-587, 2016.
- [14]. Ahmed Rahma W. S., Mjalli F. S., Al-Wahaibi T., Al-Hashmi A. A., "Polymeric-based deep eutectic solvents

*for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions,* Chem. Eng. Res. Design, Vol. 120, pp. 271-283, 2017.

[15]. Raj J.J., Magaret S., Pranesh M., Lethesh K.C., Devi W.C., Mutalib M. I. A., *“Extractive desulfurization of model fuel oil using ester functionalized imidazolium ionic liquids,”* Sep. Purif. Technol., Vol. 196, pp. 115-123, 2018.

[16]. Li C., Zhang J., Li Z., Yin J., Cui Y., Liu Y., Yang G., *“Extraction desulfurization of fuels with ‘metal ions’ based deep eutectic solvents,”* Green Chemistry, Vol. 18, pp. 3789-3795, 2016.