بازیافت روغن موتور کارکرده به روش استخراج فوق بحرانی با کربن دی‌اکسید

ایرج گودرزنیا*+، عبدالرضا سعیدی
تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

چکیده: کربن دی‌اکسید فوق بحرانی به عنوان حلال برای استخراج بسیاری از مواد استفاده می‌شود. با توجه به این قابلیت کربن دی‌اکسید، در این پژوهش نیز از این حلال برای بازیافت روغن موتور استفاده شد. مطالعه‌ها در بازه‌ی فشار ۲۱۰-۱۵۰ bar و بازه‌ی دمایی ۶۵-۳۵ °C برای یافتن بیشترین بازده انجام شد. در این بازه‌ی فشار، تغییر فشار تاثیر زیادی بر بازده استخراج می‌گذارد و با افزایش آن، بازده جداسازی افزایش می‌یابد. در مقابل وقتی که دما در یک فشار معین افزایش می‌یابد، دانسیته کربن دی‌اکسید فوق بحرانی کاهش یافته در نتیجه حلالیت آن کاهش و از سویی ویسکوزیته روغن کاهش و انتقال جرم از روغن افزایش می‌یابد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، شرایط عملیاتی بهینه برای دستیابی به بیشترین بازده بازیافت روغن، فشار ۲۱۰bar و دمای ۴۵ °C است.

واژه‌های کلیدی: روغن کارکرده، استخراج فوق بحرانی، اکسید کربن دی.

KEY WORDS: *Used oil recovery, Supercritical extraction, Carbon dioxide.*

مقدمه

کربن دی‌اکسید فوق بحرانی به عنوان حلال برای استخراج بسیاری از مواد استفاده می‌شود [۴ـ۱]. با توجه به این قابلیت کربن دی‌اکسید [۱۰ ـ ۵، ۱]، در این پژوهش نیز از این حلال نیز استفاده شد. در حال حاضر روغن سوخته یکی از آلاینده‌های مهم زیست محیطی به شمار می‌رود که باعث آلودگی آب و خاک می‌شود. اگر به‌عنوان سوخت مورد استفاده قرار گیرد فلزهای مضر و سایر آلاینده‌های آن باعث آلودگی هوا می‌شوند [۱۳ ـ ۱۱]. در صورت بازیافت روغن سوخته می‌توان فراورده‌ها یا موادی را تولید کرد که دوباره مورد استفاده قرار گیرند [۱۴ ، ۱۱]. در حال حاضر کمتر از ۲۰٪ روغن سوخته جمع آوری شده در اروپا پالایش می‌شود. در کشور ما نیز هیچ کارخانه‌ای به صورت صنعتی وجود ندارد. در نتیجه با مطالعه و مقایسه روش‌های گوناگون و بهینه‌سازی آن‌ها افزون حل مشکل‌های زیست محیطی، بهره‌ی اقتصادی نیز افزایش می‌یابد.

در حال حاضر روش‌های گوناگونی برای بازیافت روغن سوخته وجود دارد. یکی از این روش‌ها استخراج با پروپان است [۱۳]. این عملیات به طور کامل شبیه فرایند پالایش نفت خام برای جداسازی آسفالتن‌ها برای تولید روغن پایه سنگین است. اما با توجه به کیفیت پایین فراورده به تازگی پژوهش‌هایی روی پروپان و اتان در حالت فوق بحرانی برای استخراج روغن پایه صورت گرفته است [۱۱]. اما تاکنون اطلاعاتی پیرامون استخراج روغن پایه با استفاده از کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی ثبت نشده است [۱۵]. در نتیجه در این پژوهش به بررسی فرایند استخراج روغن کارکرده با کربن دی‌اکسید فوق بحرانی پرداخته شده است.

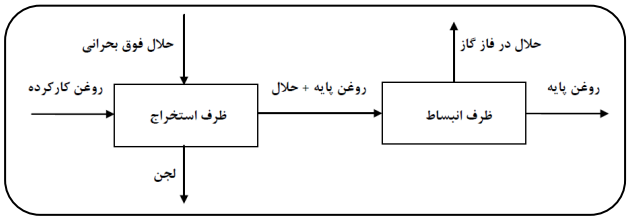
*عهده دار مکاتبات
+E-mail: igooddarznia@yahoo.com

Archive of SID
www.SID.ir

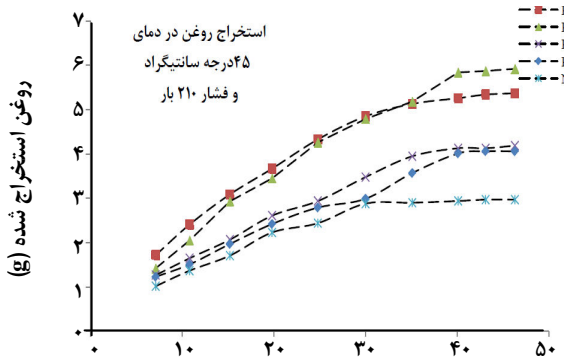
بخش تجربی

پیش از استخراج روغن باید آب و ترکیب‌های سبک مانند بنزین و گازوییل به منظور بهبود کیفیت روغن به دست آمده و کاهش مصرف حلال از روغن کارکرده جدا شود [۱۶، ۱۴، ۱۱]. فرایند آب‌زدایی طی یک فرایند ساده تقطیر در خلاء و به صورت بچ انجام می‌گیرد. کمترین خلاء ممکن توسط دستگاه میکرو دیستیلیشن[۱] یعنی ۸ torr برای این فرایند انتخاب شد و در هر آزمایش از ۰/۳ لیتر روغن کارکرده برای آبگیری استفاده شد. فرایند تقطیر تا زمانی که دیگر هیچ فراورده‌ی تقطیری[۲] تولید نشود ادامه یافت. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از مطالعه‌های نظری و تجربی، بهترین شرایط عملیاتی برای فرایند هم زمان آب‌زدایی و کراکینگ گرمایی افزودنی‌ها، ۴۵ دقیقه در دمای ۲۰۰ °C و فشار ۸torr و ۱۲ دقیقه در دمای ۳۰۰ °C و فشار محیط است. سپس روغن موتور آبزدایی شده برای مرحله بعد که استخراج با حلال است، جمع آوری شد.

نمودار جریانی فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است. برای انجام آزمایش روغن کارکرده آماده شده از مرحله آب‌زدایی را در ظرف استخراج ریخته و پس از آب بندی‌های لازم دستگاه به کل سامانه وصل شد. گرمکن الکتریکی روی دمای مورد نظر برای آزمایش تنظیم شده و اجازه داده شد تا دمای حمام به دمای مورد نظر برای آزمایش برسد. سپس تمام شیرهای سامانه بسته شده و دقت شد که دمای کندانسور روی صفر درجه‌ی سانتی‌گراد تنظیم شده باشد. سپس شیرهای کپسول تا پمپ CO_2 باز شد تا CO_2 مایع وارد پمپ شود. به کمک دسته مکانیکی فشار سامانه با نرخی آهسته برای جلوگیری از طغیان در سامانه بالا برده شد تا به فشار مورد نظر برسد. پمپ گرم کننده جداکننده روشن شد تا دمای جدا کننده در حدود ۵۰°C نگه داشته شود (برای کاهش ویسکوزیته روغن و انتقال سریع‌تر به انتهای خروجی جداکننده). رابط حجم‌سنج به جداکننده متصل شده و شعله‌ی حرارتی شیر فشار شکن نیز روشن شد. برای شروع آزمایش لازم است که شیر فشار شکن باز شده و دقت شود تا دبی خروجی در فشار اتمسفری ۱۱۳ L/minباشد. بعد از شروع آزمایش فشار سامانه کاهش می‌یافت که با استفاده از دسته مکانیکی کمپرسور فشار در زمان آزمایش ثابت نگه داشته می‌شد. سپس دیده شد که قطرهای مایع‌های استخراج شده با رنگ روشن از شیر خروجی به درون جدا کننده می‌چکد و در قسمت مدرج آن جمع آوری می‌شود. جرم استخراج شده و حجم کربن دی اکسید عبوری یادداشت می‌شد.



شکل ۱ـ نمودار جریانی فرایند استخراج روغن به روش فوق بحرانی.



شکل ۲ـ استخراج روغن به‌وسیله CO_2 فوق بحرانی از ۱۹/۸ گرم روغن کارکرده در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد و فشار ۲۱۰ بار.

در زمان آزمایش دقت می‌شد که دمای شیر فشار شکن که به‌وسیله شعله حرارتی گرم می‌شد ثابت بماند زیرا کاهش دمای آن موجب یخزدگی و افزایش زیاد آن باعث خراب شدن شیر می شود. جرم استخراج شده بر حسب حجم گاز رسم می‌شد، زمانی که شیب نمودار به حالت افقی نزدیک شد استخراج به پایان رسیده است. بعد از پایان آزمایش، تمام شیرها بسته شده وموتور همزن الکتریکی و پمپ گرم کن خاموش شد. مایع استخراج شده به درون ظرف نمونه‌گیری که قبلاً وزن شده ریخته می‌شد. وزن نمونه با ظرف به‌وسیله ترازو با دقت ۱۰ mg اندازه گیری شده و وزن نمونه محاسبه می شد.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌ها

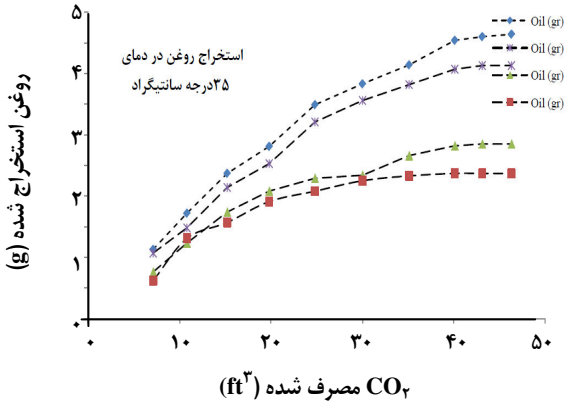
الف) بررسی تأثیر فرایند پیش گرمایش و آبزدایی

پس از انجام آزمایش‌های بررسی دما و فشار بر بازده و کیفیت روغن به دست آمده، سرانجام در دما و فشار بهینه بازده استخراج به دست آمده از نتیجه‌های آزمایش‌ها (دمای ۴۵ درجه سانتیگراد و فشار ۲۱۰ بار)، فرایند استخراج را با خوراک‌های گوناگون به دست آمده از فرایند آبزدایی و پیش گرمایش انجام می‌شد.

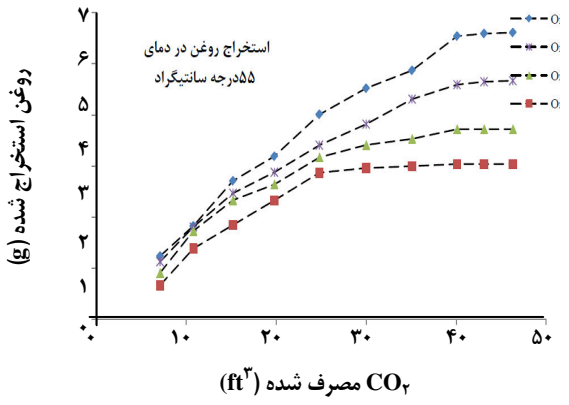
(۱) Micro distillation

(۲) Distillate

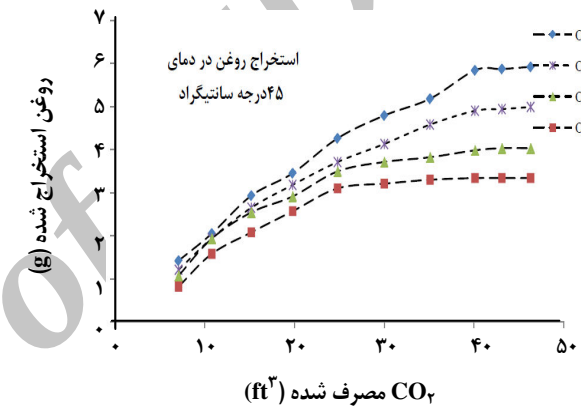
Archive of SID
www.SID.ir



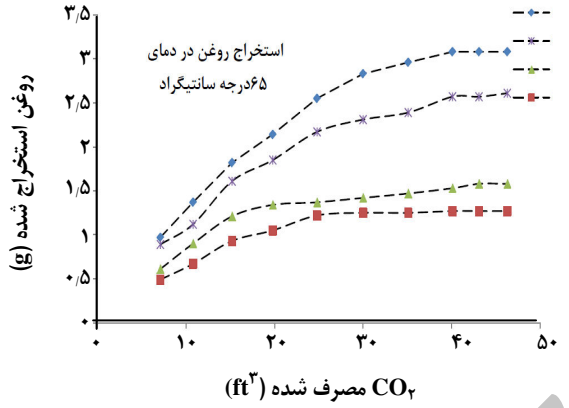
شکل ۳ـ استخراج روغن به‌وسیله CO_2 فوق بحرانی از ۱۹/۸ گرم روغن کارکرده در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد و فشارهای گوناگون.



شکل ۵ـ استخراج روغن به‌وسیله CO_2 فوق بحرانی از ۱۹/۸ گرم روغن کارکرده در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد و فشارهای گوناگون.



شکل ۴ـ استخراج روغن به‌وسیله CO_2 فوق بحرانی از ۱۹/۸ گرم روغن کارکرده در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد و فشارهای گوناگون.



شکل ۶ ـ استخراج روغن به‌وسیله CO_2 فوق بحرانی از ۱۹/۸ گرم روغن کارکرده در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد و فشارهای گوناگون.

ب) بررسی تأثیر فشار

به منظور تحلیل تاثیر این پارامتر آزمایش‌ها در یک دمای معین و چهار فشار ۱۵۰، ۱۷۰، ۱۹۰ و۲۱۰ بار انجام شد. نتیجه‌های این آزمایش‌ها در شکل‌های ۳، ۴، ۵ و ۶ نشان داده شده است.

ج) بررسی اثر دما

برای تحلیل این پارامتر این بار آزمایش‌ها را در یک فشار معین و چهار دمای ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۵ درجه سانتیگراد انجام شد.

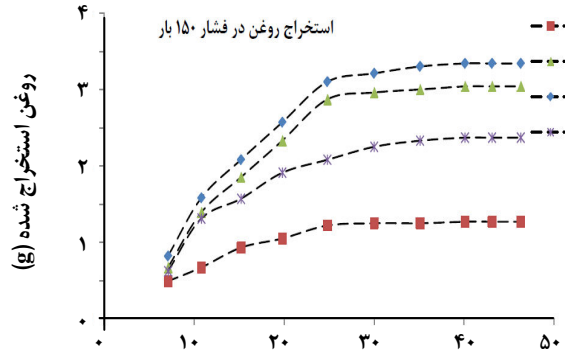
بحث

الف) بازده استخراج

دما بر ویسکوزیته روغن و چگالی حلال تاثیر می‌گذارد. در شکل‌های ۸ تا ۱۰ تاثیر این پارامتر در فشارهای گوناگون نشان داده شده است. همانگونه که دیده می‌شود در فشارهای گوناگون بیشترین بازده جداسازی در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد اتفاق می‌افتد. از آنجایی که با افزایش دما ویسکوزیته روغن کارکرده کاهش یافته در نتیجه ضریب انتقال جرم افزایش می‌یابد [۵، ۳]. از طرفی افزایش دما موجب کاهش دانسیته حلال شده و قدرت انحلال‌پذیری آن را کاهش می‌دهد [۵]. برای توجیه روند تغییرهای دیده شده می‌توان این گونه استدلال نمود که در دمای ۴۵ °C، این دو اثر که تأثیر عکس بر بازده استخراج می‌گذارند بهترین شرایط برای استخراج را فراهم می‌کنند.

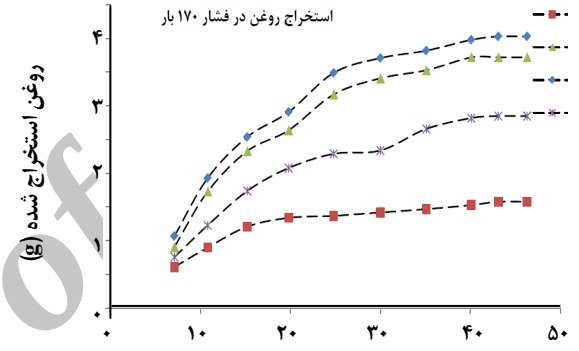
اما در مورد پارامتر فشار، در سیال‌های فوق بحرانی همانگونه که در شکل‌های ۳ تا ۶ نشان داده شده، با افزایش فشار در دمای ثابت به علت افزایش دانسیته سیال فوق بحرانی و در نتیجه قدرت انحلال آن، بازده استخراج افزایش می‌یابد. اما افزایش فشار همواره با دو محدودیت رو به روست که یکی محدودیت عملیاتی و دیگری کاهش کیفیت فراورده‌ی نهایی است. از نظر عملیاتی

Archive of SID
www.SID.ir



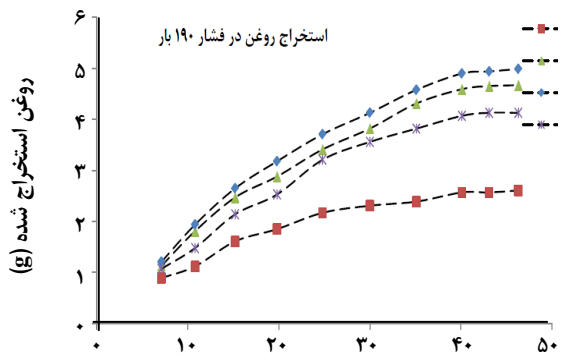
CO_2 مصرف شده (ft^3)

شکل ۷ـ استخراج روغن به‌وسیله CO_2 فوق بحرانی از ۱۹/۸ گرم روغن کارکرده در فشار ۱۵۰ بار و دماهای گوناگون.



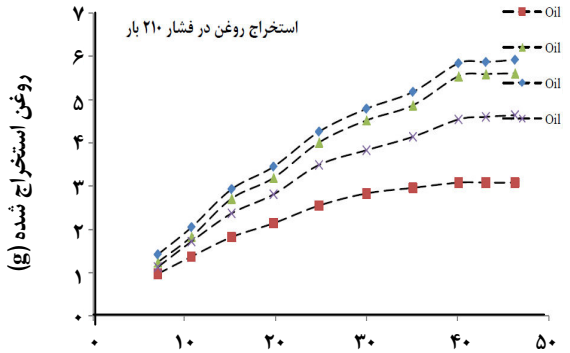
CO_2 مصرف شده (ft^3)

شکل ۸ ـ استخراج روغن به‌وسیله CO_2 فوق بحرانی از ۱۹/۸ گرم روغن کارکرده در فشار ۱۷۰ بار و دماهای گوناگون.



CO_2 مصرف شده (ft^3)

شکل ۹ـ استخراج روغن به‌وسیله CO_2 فوق بحرانی از ۱۹/۸ گرم روغن کارکرده در فشار ۲۱۰ بار و فشارهای گوناگون.



CO_2 مصرف شده (ft^3)

شکل ۱۰ـ استخراج روغن به‌وسیله CO_2 فوق بحرانی از ۱۹/۸ گرم روغن کارکرده در فشار ۱۹۰ بار و دماهای گوناگون.

انرژی مصرفی کمپرسور و همچنین قیمت تجهیزهای فشار بالا به شدت با افزایش فشار افزایش می‌یابد. به همین علت همواره سعی می‌شود تا حد امکان در فشارهای عملیاتی پایین‌تر کار شود.

ب) کیفیت فراورده

یکی از روش‌های بررسی کیفیت روغن بازیافت شده مقایسه دانسیته آن با دانسیته روغن تازه است. برای اندازه‌گیری این کمیت از نمونه بردار[1] یک میلی لیتری موجود در آزمایشگاه استفاده شد. در شکل ۱۱ تغییرهای دانسیته روغن بازیافت شده به روش فوق بحرانی با حلال کربن دی‌اکسید در شرایط عملیاتی گوناگون نشان داده شده است. دانسیته روغن کارکرده پس از عملیات آب‌زدایی و پیش گرمایش ۹۹۰ کیلوگرم بر متر مکعب است. براساس نتیجه‌های به دست آمده، با افزایش دما قدرت انحلال حلال فوق بحرانی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر بازده استخراج کاهش می‌یابد، اما همانگونه که در شکل ۱۱ نیز دیده می‌شود، دانسیته روغن بازیافت شده بهبود می‌یابد که علت آن را می‌توان به کاهش استخراج ترکیب‌های سنگین و آلاینده روغن در دماهای بالاتر نسبت داد. روغن بازیافتی در دمای ۴۵ درجه سانتگراد دارای بیشترین دانسیته در فشارهای گوناگون است. پس می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد که با افزایش بازده استخراج، کیفیت فراورده‌ی به‌دست آمده کاهش می‌یابد. حال به بررسی پارامتر فشار بر کیفیت فراورده پرداخته می‌شود. براساس شکل ۱۱ با افزایش فشار در دماهای گوناگون دانسیته روغن افزایش می‌یابد. که علت آن را نیز می‌توان به افزایش ظرفیت انحلال حلال فوق بحرانی نسبت داد.

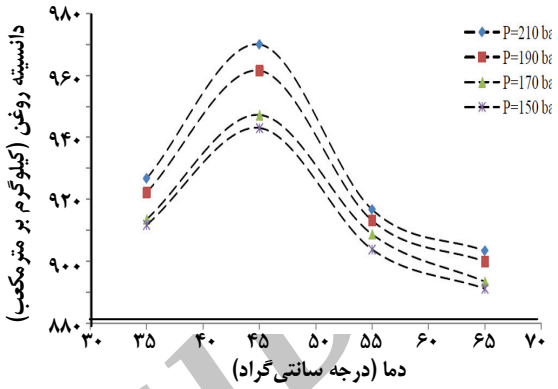
بنابراین به‌عنوان نتیجه گیری کلی، با افزایش فشار بازده استخراج افزایش

(۱) Sampler

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۱ـ مقایسه دانسیته روغن بازیافتی در دمای ۱۵/۵ °C به دست آمده از واحدهای صنعتی بازیافت روغن کارکرده [۱۱].

روش	اسید شویی	حلال LPG	حلال کندانسیت‌های پایدار شده
دانسیته روغن بازیافتی (kg/m^3)	۸۶۹	۸۶۳	۸۶۱



شکل ۱۱ـ تغییرهای دانسیته روغن به دست آمده در شرایط عملیاتی گوناگون.

و کیفیت روغن بازیافتی کاهش می‌یابد. اما در مورد دما از دمای ۳۵ تا ۴۵ °C با افزایش دما بازده استخراج افزایش و کیفیت روغن کاهش می‌یابد ولی با افزایش دما بیش از ۴۵ °C بازده کاهش و کیفیت روغن بازیافتی افزایش می‌یابد.

در جدول ۱ دانسیته روغن‌های بازیافتی به دست آمده از واحدهای صنعتی بازیافت روغن کارکرده آورده شده است. در مقایسه با روش استخراج CO_2 فوق بحرانی دانسیته‌ها کمتر هستند. از آنجایی که در دمایی ۴۵ °C و فشار ۲۱۰ بار، که دارای بیشترین بازده استخراج است، دانسیته روغن $970 kg/m^3$ بوده و تفاوت چشمگیری با روغن بازیافتی از سایر روش‌ها و روغن‌های استاندارد دارد. در دمایی ۶۵ °C و فشار ۱۵۰ بار که دانسیته روغن $890 kg/m^3$ بوده نیز بازده استخراج پایین است و فرایند توجیه اقتصادی ندارد.

نتیجه گیری

با توجه به قابلیت بالای کربن دی‌اکسید ، در این پژوهش نیز از این ماده به عنوان حلال فوق بحرانی استفاده شد. از آنجایی که تاکنون کار پژوهشی پیرامون بازیافت روغن موتورکارکرده با حلال کربن دی‌اکسید ثبت نشده بود انگیزه‌ای شد تا در ابتدا قدرت این حلال در استخراج روغن و سرانجام بازده و کیفیت روغن بازیافتی مورد بررسی قرار گیرد. مطالعه‌ها در بازه‌ی فشار ۱۵۰–۲۱۰ bar و بازه‌ی دمایی ۳۵–۶۵ °C انجام شده است. در این بازه‌ی فشار، تغییر فشار تأثیر زیادی بر بازده استخراج می‌گذارد و با افزایش آن، بازده جداسازی افزایش می‌یابد، به عنوان مثال در دمای ۴۵ °C با افزایش فشار از ۱۵۰ بار به ۲۱۰ بازده استخراج از ۱۵٪ به ۳۰٪ افزایش می یابد. اما از طرف دیگر انحراف کیفیت روغن به دست آمده نسبت به استانداردها از ۷٪ به ۱۰٪ افزایش یافته و از استانداردها بیشتر فاصله می‌گیرد. با افزایش دما در یک فشار معین، دانسیته کربن دی‌اکسید فوق بحرانی کاهش می‌یابد در نتیجه حلالیت آن کاهش یافته، از طرفی ویسکوزیته روغن کاهش و انتقال جرم از روغن افزایش می‌یابد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، شرایط عملیاتی بهینه برای دستیابی به بیشترین بازده بازیافت روغن، فشار ۲۱۰bar و دمای ۴۵ °C است. دراین شرایط بازده استخراج حدود ۳۰٪ است، اما دانسیته روغن بازیافتی حدود ۱۰٪ از استانداردها که در جدول ۲ ارایه شده فاصله می‌گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۱۰/۲۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۴

مراجع

[1] Temelli F., Extraction of Poppy Seed Oil Using Supercritical CO_2, *Food Science,* **68**, p. 422 (2000).

[2] Cansell F., Aymonier, C, Review on Materials Science and Supercritical Fluids, *Current Opinion in Solid State and Materials Science,* **7**(4), p. 331 (2003).

[3] Al-Marzouqi A. H., Zekri A.Y., Jobe B., Dowaidar A., Supercritical Fluid Extraction for the Determination of Optimum Oil Recovery Conditions, *Petroleum Science and Engineering,* **55**,(1-2), p. 37 (2007).

Archive of SID
www.SID.ir

[4] Herrero M., Supercritical Fluid Extraction: Recent Advances and Applications, *Chromatography, **1217**(16) P. 2495* (2010).

[5] Hanson F.V., Hwang J., Park S.J., Deo M.D., Phase Behavior of CO_2 Crude Oil Mixtures in Supercritical Fluid Extraction System: Experimental Data and Modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research,* **34**, p. 1280 (1995).

[6] Goodarznia I., Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Essential Oils: Modeling and Simulation, *Chemical Engineering Science,* **53**(7), p.1387 (1998).

[7] Goodarznia I., Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Cumin Seads (Cuminum Cyminuml), *Flavour and Fragrance Journal,* **14**(1), p. 29 (1999).

[8] Goodarznia I., Solubility of An Anthracene , Phenarthrene and Carbozole Mixture in Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Chemical Engineering,* **47**(2), 333 (2002).

[9] Goodarznia I., Supercritical Extraction of Phenanthrene in the Crossover Region, *J. Chem. Eng. Data,* **50**(1), p. 49 (2005).

[10] Zaidul I.S.M., Nik Norulaini N.A., Mohd Omar A.K., Smith Jr R.L, Supercritical Carbon Dioxide (SC-CO_2) Extraction and Fractionation of Palm Kernel Oil from Palm Kernel as Cocoa Butter Replacers Blend, *Food Engineering,***73**, p. 210 (2006).

[11] Ahmad Hamada E.A.-Z., Used Lubricating Oil Recycling Using Hydrocarbon Solvents, *Environmental Management,* **74**, p. 153 (2005).

[12] Dresel M.A.W., "Lubricants and Lubrication,", Ed.: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2007).

[13] Rincn, P. C. J., Garca, M.T., Gracia, I., Regeneration of Used Lubricant Oil by Propane Extraction, *Ind. Eng. Chem. Res,* **42**, p. 4867 (2003).

[14] Audibert, F., Waste Engine Oils: Refining and Energy Recovery, Elsevier Science & Technology Books, (2006).

[15] Ram Mm. Gupta J.-J. S., Solubility in Supercritical Carbon Dioxide, Taylor & Francis Group, p. 809 (2007).

[16] Firas Awaja D.P., "Design Aspects of Used Lubricating Oil Re-Refining", Elsevier, (2006).

[17] Bridjanian M.S.H., Modern Recovery Methods in Used Oil Re-Refining, *Petroleum and Coal,* **48**, p. 40 (2006).

Archive of SID

www.SID.ir