

مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی جذب آسفالتین بر روی نانوذرات زئولیت ZSM-5

محسن منصوری^{۱*}، حسین رزمه^۱، بهروز بیاتی^۱، نعیمه ستاره شناس^۲

^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

^۲ گروه مهندسی شیمی، واحد ایوان غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، ایوان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۰/۱۱

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۹/۰۲

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۵/۱۷

چکیده

آسفالتین یکی از ترکیبات موجود در نفت خام با سنگین‌ترین کسر می‌باشد که این ویژگی سبب تهنشین شدن و رسوب آن بر روی سنگ مخزن یا لوله‌های استخراج و انتقال می‌شود. تاکنون روش‌های مختلفی برای جدا کردن و یا حذف آن پیشنهاد شده است که جذب آسفالتین با استفاده از نانوذرات یکی از کارآمدترین آنها است. به منظور بهینه‌سازی فرآیند جذب سطحی آسفالتین، اثر پارامترهایی همچون غلظت آسفالتین، پارامتر دما و میزان جاذب بارگذاری شده (زئولیت ZSM-5) مورد بررسی قرار گرفتند. مشخصات فیزیکی و شیمیایی جاذب نیز توسط XRD، SEM و FTIR بررسی گردید. تصاویر SEM نشان داد که نانوذرات تابوتی شکل زئولیت ZSM-5 در جذب آسفالتین بسیار کارا بوده و بعد از جذب به صورت کلوخه در می‌آیند. آنالیزهای XRD و FT-IR نیز حضور آسفالتین در زئولیت ZSM-5 را بعد از فرآیند جذب سطحی تأیید نمودند. داده‌های تعادلی با ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ برای اطلاع از هم‌دمای جذب، برازش شدند. نتایج به دست آمده نشان داد که رفتار جذبی آسفالتین بر روی زئولیت ZSM-5 را می‌توان با استفاده از هم‌دمای لانگمویر بخوبی توصیف نمود. نتایج سینتیکی نشان دادند که آسفالتین به سرعت و در مدت زمان کمتر از ۲ ساعت جذب نانو ذرات زئولیت می‌شوند. با مقایسه مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم می‌توان دریافت که مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم به خوبی رفتار سینتیکی جذب آسفالتین را بر روی نانو ذرات زئولیت ZSM-5 پیش‌بینی می‌کند.

کلمات کلیدی: نانو ذرات، آسفالتین، زئولیت ZSM-5، جذب سطحی.

۱- مقدمه

نفت به دلیل داشتن مقدار انرژی بالا در واحد حجم مخلوط نفت خام، یکی از منابع اصلی انرژی جهان به‌شمار می‌رود. عموماً چهار گروه ترکیبات عمده در نفت خام وجود دارند که شامل پارافین‌ها، نفتن‌ها، آروماتیک‌ها، رزین‌ها و آسفالتین‌ها است. رزین‌ها و آسفالتین‌ها هیدروکربن خالص نیستند و دارای عناصر دیگری علاوه بر هیدروژن و کربن می‌باشند. پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها، هیدروکربن‌های واقعی هستند [۱-۳].

آسفالتین‌ها دارای مولکول‌های آروماتیکی چند حلقه‌ای با وزن مولکولی بالا هستند. مولکول‌های آسفالتین معمولاً علاوه بر عناصر هیدروژن و کربن، شامل عناصر اکسیژن، نیتروژن و گوگرد و برخی فلزات مثل نیکل و وانادیم است که اغلب به ترکیبات NSO معروف هستند و این ترکیبات بالاترین وزن مولکولی را دارند و سنگین‌ترین اجزای تشکیل دهنده نفت‌های خام می‌باشند. پدیده تجمع آسفالتین، فرآیندی است که دو یا تعداد بیشتری از ذرات آسفالتین، با هم تجمع نموده و به یک ذره با اندازه بزرگتر تبدیل می‌شود؛ بنابراین تجمع زمانی اتفاق می‌افتد که ذرات با یکدیگر برخورد داشته باشند. با ادامه این فرآیند، ذرات کلئیدی آسفالتین به حالت خوشه‌ای و کلوخه‌ای تبدیل می‌شوند در واقع مولکول‌های آسفالتین که از نفت جدا شده‌اند به صورت مولکول‌های مجزا و منفرد هستند و اندازه آنها کمتر از یک نانومتر است. این ذرات در نفت خام پایدار هستند. با تغییر شرایط ترمودینامیکی مثل تغییر فشار، دما و ترکیب نفت ذرات آسفالتین رسوب نموده اما همچنان به صورت محلول کلئیدی در نفت معلق می‌باشند؛ تا اینکه در اثر پدیده تجمع این ذرات بزرگ شده و ذرات بزرگتری از آسفالتین که لخته نام دارد ایجاد شود؛ و در نتیجه آسفالتین روی سطوح صخره رسوب کرده و بر خواص سنگی از جمله نفوذپذیری، تخلخل و مرطوب بودن اثر می‌گذارد [۵-۲].

یکی از روشهای مؤثر برای کنترل رسوب آسفالتین استفاده از مواد افزودنی شیمیایی مانند سورفاکتانت [۳]، مهارکننده پلیمری [۶] و جاذب‌ها هستند. تاکنون از چندین جاذب برای جذب آسفالتین از محلول نفتی مانند زئولیت بتا [۲]، سطوح معدنی (کائولین، کلسیت و دولومیت)، سنگهای رس و مخزن [۷ و ۸] و انواع مختلفی از نانوذرات اکسید فلزی (NiO , TiO_2 , MgO , CaO , Fe_3O_4 , Al_2O_3 ، و غیره) [۹-۱۵] استفاده شده است. دلایل علاقه به استفاده از نانوذرات برای جذب آسفالتین در سال‌های اخیر، خواص ویژه نانوذرات از قبیل نسبت بالای سطح به حجم آنها، سطح عملکردی و اندازه کوچکتر آنها است که باعث حمل و نقل آسان‌تر در محیط متخلخل و بهبود عملکرد جریان سیال در استخراج نفت می‌شود [۱۶-۱۸]. مقدار آسفالتین جذب شده بر روی نانوذرات به شدت بستگی به نوع، شیمی سطح نانوذرات و نوع نیروی برهمکنش بین آسفالتین و نانوذرات دارد. انواع مختلفی از نیروها برای جذب آسفالتین بر روی نانوذرات شامل بار سطحی آسفالتین، نیروی واندروالس و اثر متقابل اسیدی-بازی بین سطح نانوذرات و ذرات آسفالتین قطبی هستند [۱۵ و ۱۶]. بیشتر مطالعات قبلی نشان می‌دهد که این نانوذرات گزینه‌های مناسبی برای جذب سطحی و اکسیداسیون کاتالیزوری آسفالتین در فرآیند بهبود خواص نفت خام هستند، اما تفاوت در میزان جذب، مربوط به طبیعت و ویژگی‌های متفاوت نانوذرات با یکدیگر است. گروه‌های عاملی موجود در آسفالتین این امکان را فراهم می‌سازند که نانوذرات با به اشتراک گذاشتن الکترون با مولکول‌های آسفالتین، آنها را در سطح خود جذب کنند. پیش‌بینی‌های مختلفی برای جذب آسفالتین بر روی نانوذرات ارائه شده است، چندین محقق وجود اکسیژن و نیتروژن را

عامل مهم در جذب آسفالتین بر روی نانوذرات پیش‌بینی کردند و مشخص شده که عوامل زیادی از جمله میزان نیتروژن، میزان آب و نسبت H/C یا همان حلقه‌های آروماتیک بر میزان جذب تاثیرگذار هستند [۴]. همانطور که گفته شد با افزایش روزافزون استخراج نفت و مشکلات زیست محیطی و تعمیرات وسایل استخراج می‌توان به کمک نانو ذرات درصده حذف آسفالتین یا جذب آن روی سطوح نانو ذرات بود تا این رسوب گذاری دیرتر انجام شود و بتوان راندمان استخراج را بالا برد. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی کاربرد احتمالی نانوذرات زئولیت ZSM-5 به عنوان یک جاذب جدید برای جذب سطحی آسفالتین از محلول نفتی بوده که توسط مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی این فرایند در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفته است. همچنین مشخصات فیزیکی و شیمیایی جاذب توسط SEM، XRD و FTIR بررسی گردید.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد شیمیایی و دستگاه ها

در این تحقیق، نمونه‌ی نفت خام استخراج شده از میادین نفتی آذر واقع در ایلام مورد تحقیق قرار گرفت. نرمال هگزان، نرمال هپتان و تولوئن با ۹۹٪ خلوص و تهیه شده از شرکت مرک آلمان مورد استفاده قرار گرفته‌اند. زئولیت ZSM-5 مورد استفاده به عنوان جاذب آسفالتین در این کار به روش مقاله [۱۹] سنتز گردیده است. از خواص ویژه نانوذرات زئولیت ZSM-5 نسبت مساحت سطح به حجم بالا و سطوح با قابلیت عملکردی زیاد بوده که ظرفیت جذب سطحی خوبی را فراهم می‌سازد. همچنین زئولیت ZSM-5 مقاومت اسیدی و پایداری گرمایی را بدلیل نسبت بالای Si به Al (بالتر از ۵۰) دارا بوده و موجب آب‌گریزی آن نیز شده است که در نتیجه می‌تواند در فرایند جذب سطحی به‌کار گرفته شود.

روش تهیه زئولیت ZSM-5 در شکل ۱ نشان داده شده است. ابتدا ژل نهایی با ترکیب درصد مولی $\text{Al}_2\text{O}_3:46\text{SiO}_2:2.7\text{TPA}:5\text{Na}_2\text{O}:1.3(\text{Trien}):2500\text{H}_2\text{O}$ تهیه و به درون محفظه تفلونی اتوکلاو ریخته شد. به‌طوری‌که ۷۰٪ از حجم آن را پر کند. پس از گذاشتن درپوش و درزگیری کامل، اتوکلاو به مدت ۷۲ ساعت درون محفظه حرارتی با دمای کنترل شده قرار داده شد. پس از تکمیل عملیات حرارتی، اتوکلاو سرد شده و محصولات از آن خارج شدند. این محصولات پس از گذشتن از صافی، با آب شستشو داده شدند تا pH محلول عبوری از صافی، برابر ۷ شود. تری اتیلن تترا آمین نیز در این کار تحقیقاتی نقش عامل چیلیت را دارد. پودر بدست آمده، پس از خشک شدن در دمای 100°C به مدت ۱۲ ساعت، برای حذف قالب، به مدت ۸ ساعت تکلیس شد تا پودر زئولیتی ZSM-5 به دست آید.

اندازه سطح ویژه و میانگین قطر حفرات زئولیت سنتز شده با آزمایش BET^۱ به ترتیب برابر $38/369 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0.4/1$ نانومتر بدست آمده است. از کاغذ فیلتر ۰/۲۲ میکرومتر برای فیلتراسیون آسفالتین استفاده گردید.

^۱ Brunauer-Emmett-Teller

در حین فرایند جذب آسفالتین بر روی نانوذرات زئولیت جهت جداسازی این نانوذرات از محلول‌های آسفالتین از دستگاه سانتریفیوژ Hettich مدل Rotina 46 با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه استفاده گردید. به منظور اندازه‌گیری جذب آسفالتین و ثبت طیف‌های جذبی از دستگاه اسپکتروفتومتری Mylton Roy مدل Spectronic 20D استفاده شد. جهت تعیین مورفولوژی نانوذرات، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱) مدل Lea 1455 VP استفاده گردید. برای تعیین الگوی پراش پرتو ایکس (XRD^۲) مربوط به نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو X مدل Philips PW 1800 با استفاده از تابش K_{α} مربوط به Cu با طول موج ۵۴۰۶/۱ آنگستروم استفاده شد. سایز حفرات بوسیله دستگاه BET مدل NOVA 2000 Quantachrome تعیین گردید. طیف‌های تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR^۳) برای بررسی ساختار، ترکیبات و حصول اطمینان از نوع زئولیت و آسفالتین جذب شده توسط زئولیت توسط دستگاه Bruker مدل VERTEX 70 استفاده گردید.



شکل ۱- مراحل سنتز زئولیت نانوساختار ZSM-5

۲-۲- استخراج آسفالتین

از روش تست استاندارد ASTM D6560 (IP-143) به منظور تعیین میزان آسفالتین موجود در نفت خام استفاده شده است [۲۰]. دو نوع نرمال پارافین (نرمال هگزان و نرمال پنتان)، و تولوئن به ترتیب به منظور تهنشین‌سازی و حل کردن آسفالتین مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به دلیل این که نرمال هپتان در بین تمامی نرمال پارافین‌ها دارای بیشترین قدرت انحلال به منظور تهنشین‌سازی آسفالتین موجود در نفت خام می‌باشد، از این‌رو از نرمال هپتان برای استخراج حداکثر آسفالتین موجود در نفت خام میدان نفتی آذر استفاده گردیده است، همچنین به منظور مشاهده‌ی تفاوت در میزان آسفالتین تهنشین شده با تغییر نرمال

¹Scanning electron microscope

²X-ray powder diffraction

³Fourier transform infrared spectroscopy

پارافین، از نرمال هگزان نیز استفاده شده است. در ابتدا میزان ۲/۵ گرم از نفت خام توزین و با ۱۰۰ گرم از نرمال پارافین ترکیب شده است. رفلاکس اولیه به منظور ته‌نشین کردن آسفالتین موجود در نفت خام و با استفاده از نرمال پارافین در یک استخراج کننده‌ی سوکسوله انجام می‌گیرد. زمان اولین رفلاکس ۲ ساعت می‌باشد و سپس محلول نرمال پارافین - نفت خام به مدت یک شب و در محیط تاریک قرار داده می‌شود. تمامی موارد فوق به منظور ته‌نشین‌سازی همه‌ی آسفالتین موجود در نفت خام انجام گرفت. در مرحله‌ی بعد محلول با استفاده از کاغذ فیلتر، فیلتراسیون می‌گردد. در این مرحله، محلول ته‌نشین یافته به آرامی به درون بالون شماره‌ی ۲ که بر روی آن کاغذ فیلتر به‌وسیله‌ی یک قیف نگه داشته شده است، اضافه می‌گردد. آسفالتین و مقدار اندکی از سایر اجزاء موجود در نفت خام بر روی کاغذ فیلتر تجمع می‌یابند و سه جزء دیگر موجود در نفت خام (مواد اشباع، آروماتیک و رزین)، از کاغذ صافی عبور می‌کنند و درون بالون شماره‌ی ۲ تجمع می‌یابند. به منظور جداسازی سایر اجزاء جذب شده بر روی کاغذ فیلتر (بجز آسفالتین)، ۵۰ میلی لیتر از نرمال هپتان (یا نرمال هگزان) به درون دومین بالون ریخته می‌شود و دومین رفلاکس انجام می‌گیرد. رفلاکس مذکور تا زمانی که کاغذ صافی از رنگ دیگری غیر از رنگ سیاه، که مربوط به آسفالتین می‌باشد، عاری گردد، انجام می‌گیرد.

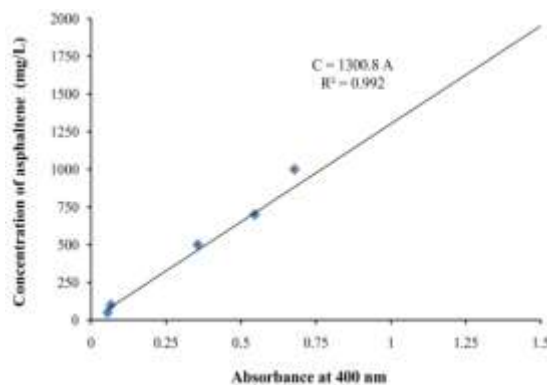
به منظور جداسازی آسفالتین جذب شده بر روی کاغذ صافی (watman 42, ashless)، می‌بایست با استفاده از یک حلال قوی، آسفالتین را جدا نمود. بدین منظور، میزان ۷۰ سی سی از تولوئن که به عنوان یک حلال قوی برای آسفالتین می‌باشد، به درون بالون شماره‌ی ۱ ریخته می‌شود و سومین رفلاکس نیز انجام می‌گیرد. این رفلاکس نیز دارای مدت زمانی مشخصی نمی‌باشد و تا زمانی که کاغذ صافی به رنگ اولیه باز گردد، این رفلاکس ادامه می‌یابد. حلال (تولوئن)، به همراه حل شونده در آن، درون استوانه‌ای که جرم آن توزین گردیده است، تخلیه می‌گردد. تولوئن حلال سبک و بسیار فرار می‌باشد که تحت جریان هوا به سرعت از جزء حل شونده در آن، جدا می‌گردد. به همین جهت، استوانه‌ی حاوی آسفالتین و تولوئن تحت جریان هوا و در زیر خود قرار می‌گیرد. بعد از ۲۴ ساعت جرم استوانه اندازه‌گیری می‌شود. به فواصل زمانی ۶ ساعت، مجدداً جرم استوانه اندازه‌گیری می‌شود و تا زمانی که تغییر جرم کمتر از ۰/۰۰۲ گرم مشاهده نگردد، عمل تبخیر تولوئن تحت جریان هوا ادامه می‌یابد. جرم تثبیت شده‌ی استوانه‌ی حاوی آسفالتین خشک، از جرم استوانه‌ی خالی کم می‌گردد و به عنوان جرم آسفالتین خالی ثبت می‌گردد. لازم به ذکر است، در انجام تست IP-143 بدلیل تفاوت ساختاری دو نرمال پارافین مختلف (نرمال هگزان و نرمال هپتان) استفاده شده، مقدار آسفالتین ته‌نشین شده با هم متفاوت است.

۳-۲- روش تهیه محلول‌های آسفالتین

به منظور اندازه‌گیری خواص بین سطحی آسفالتین، از محلول سنتزی استفاده گردید. از این‌رو، میزان متنوعی از آسفالتین خالص در بازه $50-2000 \text{ mg/L}$ که توسط تست IP-143 استخراج شده است به حلال تولوئن اضافه می‌گردد. برای دست یافتن به یک محلول کاملاً همگن، مخلوط به دست آمده به مدت ۵ ساعت بر روی همزن قرار می‌گیرد. نمونه‌های استاندارد با غلظت‌های $50-2000 \text{ mg/L}$ از آسفالتین استخراج شده از نفت خام در حلال تولوئن تهیه شد. برای تهیه‌ی این محلول‌ها ابتدا محلول مادر با غلظت 2000 mg/L از آسفالتین تهیه نموده سپس بقیه‌ی محلول‌ها از این محلول مادر با رقیق‌سازی تهیه گردید.

۲-۴- رسم منحنی کالیبراسیون

جهت اندازه‌گیری غلظت با استفاده از دستگاه UV/Vis نیاز به نمودار کالیبراسیون و تعیین محدوده‌ی خطی است، از این‌رو نمودار کالیبراسیون (شکل ۲) با تهیه‌ی محلول‌های استاندارد از آسفالتین رسم گردید. برای این منظور محلول‌هایی با غلظت $50-2000 \text{ mg/L}$ از آسفالتین در حلال تولوئن و با استفاده از رقیق‌سازی از محلول غلیظ‌تر تهیه شد. مقدار λ_{max} مربوط به آسفالتین با استفاده از قرار دادن یکی از محلول‌های آسفالتین تهیه شده با حلال تولوئن با غلظت معین و بسیار رقیق در دستگاه UV/Vis و اسکن آن در ناحیه $200-400$ نانومتر تعیین شد. سپس میزان جذب محلول‌های تهیه شده با غلظت‌های $50-2000 \text{ mg/L}$ با استفاده از دستگاه UV/Vis در λ_{max} خوانده شده است و نمودار میزان جذب براساس غلظت رسم گردیده است. مقدار λ_{max} در 400 نانومتر به دست آمد که با توجه به بررسی منابع مقدار λ_{max} در بیشتر موارد برای آسفالتین نیز در 400 نانومتر گزارش شده بود [۹-۱۲]. همانطور که از شکل ۱ مشاهده می‌شود در غلظت‌های مختلف نمودار خطی می‌باشد و از R^2 قابل قبولی برخوردار است.



شکل ۲- منحنی کالیبراسیون محلول‌های آسفالتین

۲-۵- مطالعه حذف آسفالتین با جاذب

جهت مطالعه حذف آسفالتین، مقدار مشخصی جاذب به ۱۰ میلی لیتر از محلول های استاندارد تهیه شده از آسفالتین (۲۰۰۰-۵۰ mg/L) اضافه گردید. سپس محلول ها به مدت ۵ ساعت روی همزن با ۷۲۰ دور در دقیقه در دمای محیط هم زده شد. از دستگاه سانتریفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه با ۴۰۰۰ دور بر دقیقه برای جداسازی جاذب از محلول استفاده گردید. بعد از جداسازی کامل جاذب از محلول، مقدار غلظت محلول ها با دستگاه UV/Vis اندازه گیری شد. که به این صورت می توان مقدار غلظت تعادلی (C_e) آسفالتین بعد از اضافه کردن جاذب را به دست آورد. برای محاسبه درصد حذف آسفالتین توسط جاذب زئولیت ZSM-5 از رابطه ی ۱ استفاده گردید.

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این جا C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی آسفالتین بر حسب mg/L و R درصد حذف آسفالتین از محلول می باشد. برای محاسبه ی ظرفیت جذب آسفالتین توسط جاذب از رابطه ی ۲ استفاده شد.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{A W} \quad (2)$$

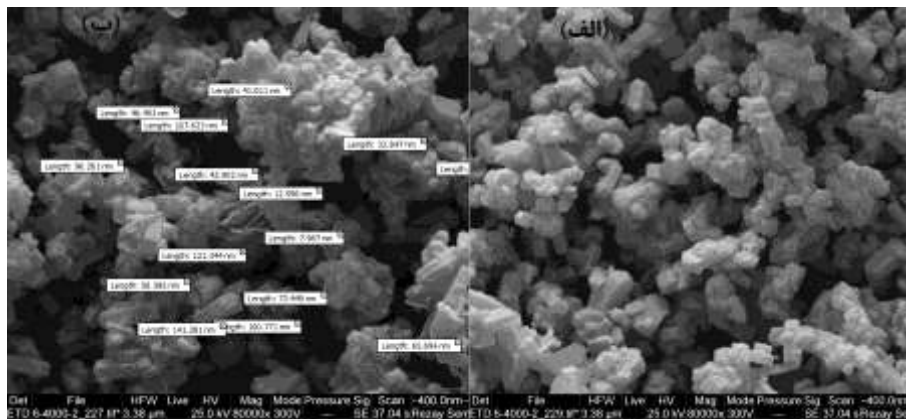
که V حجم محلول مورد استفاده بر حسب لیتر، W وزن جاذب استفاده شده بر حسب گرم، A مساحت سطح ویژه بر حسب گرم بر مترمربع (g/m^2) و q_e ظرفیت نهایی جاذب بر حسب میلی گرم آسفالتین بر گرم جاذب (mg/m^2) است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی

تصویر SEM بدست آمده از زئولیت ZSM-5 و زئولیت بعد از جذب آسفالتین در بزرگنمایی ۸۰۰۰ برابر در شکل ۳ ارائه شده است. همانطور که از شکل ۳ الف مشاهده می شود از نظر ریخت شناسی و مورفولوژی، نمونه زئولیت از تعداد زیادی واحدهای تابوتی ۱ شکل تشکیل شده است دارای اندازه های نسبتاً یکسان و در حدود ۵۰ نانومتر هستند.

¹Coffin-shaped

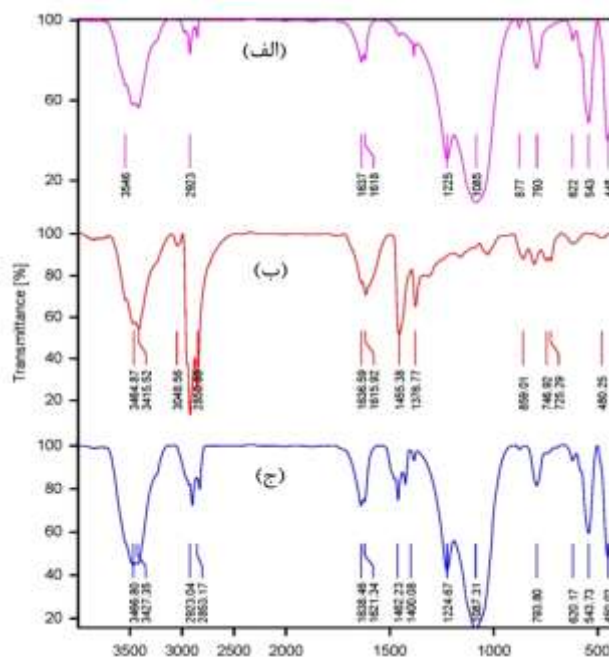


شکل ۳- تصویر SEM (الف) زئولیت ZSM-5 و (ب) زئولیت ZSM-5 بعد از جذب آسفالتین

در این تصویر به خوبی می‌توان سطوح ناهموار بستر و حفرات را مشاهده کرد که این سطوح ناهموار خود سبب افزایش سطح ویژه و افزایش ظرفیت جذب خواهند شد. با افزایش ناهمواری‌های روی سطوح ذرات میزان خلل و فرج نیز افزایش می‌یابد که این پدیده باعث افزایش تعداد سایت‌های فعال در دسترس و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب می‌شود. با توجه به تصویر SEM بدست آمده از جاذب ZSM-5 بعد از جذب آسفالتین (شکل ۳ب)، ذرات زئولیت به صورت کلوخه درآمده‌اند که حاکی از جذب آسفالتین می‌باشد.

۲-۳- طیف‌سنجی مادون قرمز

دستگاه طیف‌سنجی FTIR مورد استفاده، ارتعاشات در محدوده طول موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ را اندازه‌گیری کرده است. طیف FTIR برای نمونه‌های زئولیت ZSM-5، آسفالتین و زئولیت ZSM-5 بعد از جذب آسفالتین در شکل ۴ آورده شده است.



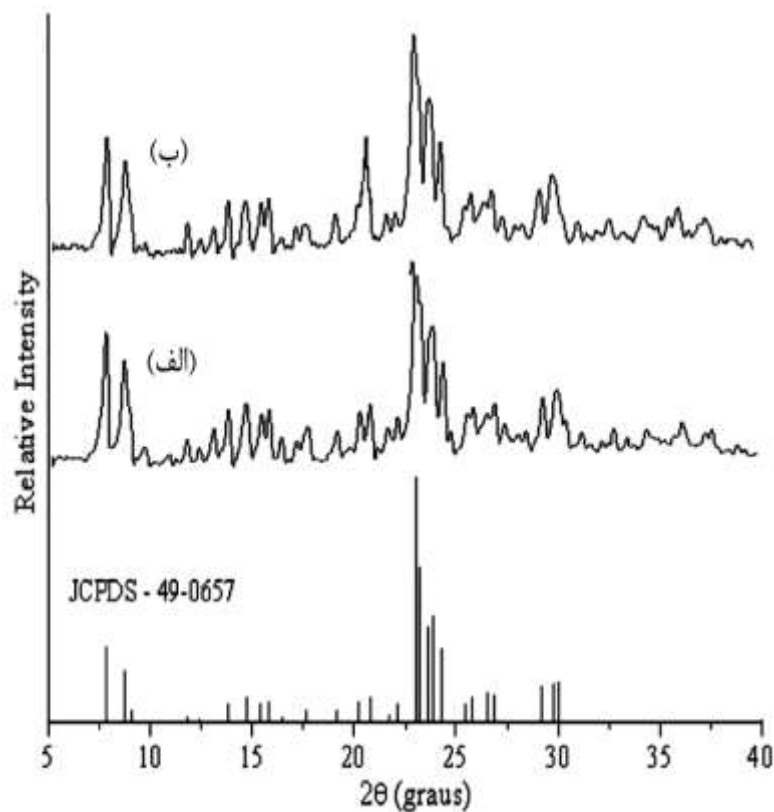
شکل ۴- طیف FTIR (الف) زئولیت ZSM-5 (ب) آسفالتین و (ج) زئولیت ZSM-5 بعد از جذب آسفالتین

همانطور که از شکل مشاهده می‌شود، زئولیت دارای پیک بزرگ و شدید در نزدیکی طول موج 3445 cm^{-1} را نشان دادند که به سیلوکسان و یا گروه های هیدروکسیل آب جذب شده به سطح است. پیک 1635 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات مولکول های آب است. پیک های 1220 cm^{-1} و 1097 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات کششی نامتقارن گروه های سیلوکسان هستند. از شکل ۴ مربوط به طیف FTIR آسفالتین مشخص است که پیک 792 cm^{-1} نشان دهنده کشش متقارن گروه سیلوکسان است، 1376 cm^{-1} مربوط به اتصالات خمشی متیل، 1455 cm^{-1} مربوط به خمش های CH_2 و CH_3 و 1615 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی $\text{C}=\text{C}$ آروماتیکی و 1636 cm^{-1} مربوط به کشش های $\text{C}=\text{O}$ گروه کربوکسیلیک می‌باشد. بررسی طیف FTIR زئولیت بعد از جذب آسفالتین در شکل ۴ تغییرات جزئی در پیک های 1455 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} را نشان می‌دهد که می‌توان تغییرات این طیف را به دلیل حضور آسفالتین جذب شده روی زئولیت در نظر گرفت.

۳-۳- آنالیز پراش پرتو ایکس

همانطور که از شکل ۵ الف مشخص است الگوهای پراش اشعه ایکس برای زئولیت های ZSM-5 ساختار کریستالی MFI، بر اساس پایگاه داده کمیته مشترک در استانداردهای پودر پراکندگی^۱ (JCPDS, COD. 49-0657) را دارا می‌باشد. پیک های نوک تیز در محدوده خطوط پراش $2\theta=35-3^\circ$ نشان دهنده ساختار میکرومتخلخل زئولیت بوده که بخوبی به شکل بلورین درآمد است. بررسی الگوی XRD زئولیت بعد از فرایند جذب آسفالتین در شکل ۵ ب نشان می‌دهد که علاوه بر پیک های زئولیت خالص، یک پیک در حدود 20° ظاهر شده که بدلیل حضور آسفالتین جذب شده روی زئولیت می‌باشد.

¹Joint Committee on Powder Diffraction Standards



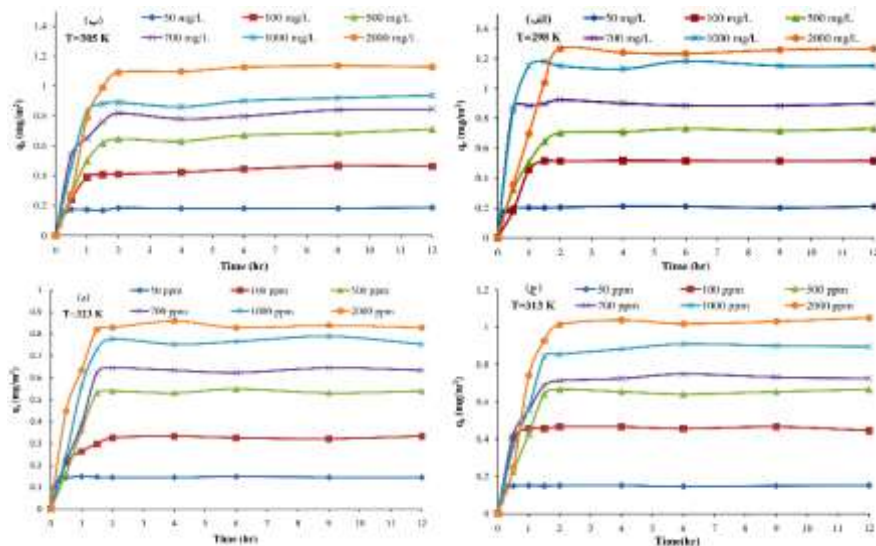
شکل ۵- XRD الگو (الف) زئولیت ZSM-5 و (ب) زئولیت ZSM-5 بعد از جذب آسفالتین

۳-۴- بررسی اثر جاذب بر روی حذف آسفالتین

۱-۳-۴- اثر غلظت اولیه آسفالتین

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه آسفالتین، آزمایش‌هایی با غلظت اولیه آسفالتین $2000-50 \text{ mg/L}$ در زمان تماس ۱۲ ساعت در شرایط دمایی مختلف ۲۹۸، ۳۰۵، ۳۱۳ و ۳۲۳ کلوین انجام شد. نتایج در شکل ۶ نشان می‌دهد که غلظت اولیه آسفالتین تأثیر قابل توجهی در میزان جذب آسفالتین دارد به طوری که با افزایش غلظت اولیه آسفالتین از ۵۰ به ۲۰۰۰ میزان جذب آسفالتین روی زئولیت ZSM-5 افزایش یافته است، که دلیل آن می‌تواند گرادیان غلظت بالاتر بین محلول آسفالتین و جاذب باشد که باعث نیروی محرکه قوی‌تر از جذب و ظرفیت جذب بالاتر می‌شود. با افزایش غلظت اولیه آسفالتین نیروی پیشراننده انتقال جرمی افزایش می‌یابد که در نتیجه آن مقدار ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. به عبارتی دیگر افزایش مقدار اولیه جزء جذب شونده باعث بهبود نیروی پیشراننده برای نفوذ یا انتقال این جزء در ضخامت لایه فیلمی و همچنین باعث افزایش سرعت جذب می‌شود. این باعث می‌شود جاذب در کمترین زمان ممکن به حداکثر ظرفیتش برسد. نتایج بدست آمده در این رابطه در تطابق با نتایج ارائه شده توسط محققین می‌باشد [۴ و ۹ و ۱۰]. این بررسی نشان می‌دهد که در دماهای مختلف افزایش غلظت آسفالتین باعث افزایش جذب بر روی جاذب می‌شود. این بررسی نشان می‌دهد که بعد از ۲ ساعت جاذب اشباع شده و به ظرفیت جذب تعادلی خود رسیده است. در دمای محیط برای نمونه 50 mg/L میزان جذب تعادلی q_e تجربی برابر با $209/0 \text{ mg/m}^2$

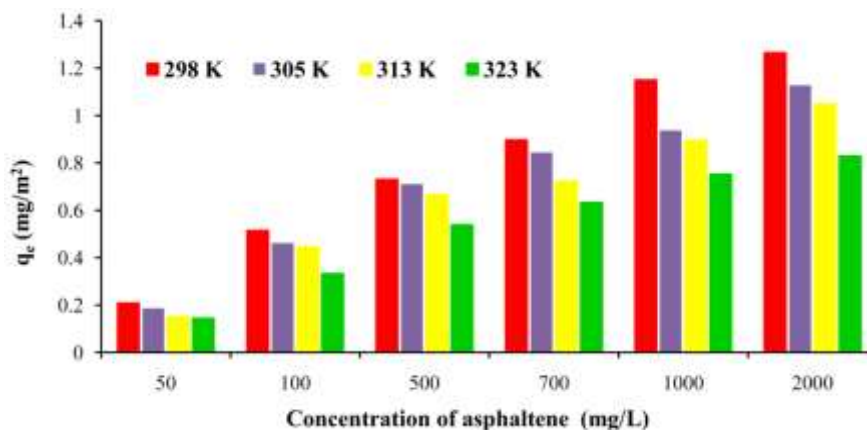
بوده، وقتی که غلظت به 2000 mg/L افزایش پیدا می‌کند این مقدار به عدد $266/1 \text{ mg/m}^2$ می‌رسد. میزان جذب تعادلی زئولیت ZSM-5 نسبت به موادی همچون تیتانیوم اکسید، اکسید منیزیم و اکسید کلسیم دارای میزان جذب بیشتری بوده است که نشان دهنده مناسب بودن این ماده برای استفاده به عنوان جاذب آسفالتین می‌باشد [۹-۱۳].



شکل ۵- مقدار آسفالتین جذب شده بر حسب زمان در غلظت‌های اولیه آسفالتین در دماهای مختلف.

۲-۴-۳- اثر درجه حرارت

میزان آسفالتین جذب شده تعادلی بر حسب غلظت‌های اولیه آسفالتین $50 - 2000 \text{ mg/L}$ در دماهای مختلف 298 K ، 305 K ، 313 K و 323 K کلین توسط 10 g بر لیتر زئولیت ZSM-5 در مدت زمان تعادلی مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که از شکل ۷ مشخص است، هنگامی که درجه حرارت از 298 K کلین به 323 K کلین می‌رسد، ظرفیت جذب تعادلی آسفالتین بر روی زئولیت ZSM-5 کاهش یافته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که درجه حرارت پایین تر باعث تسهیل جذب آسفالتین در زئولیت ZSM-5 می‌شود. این نتایج با مطالعات قبلی در این زمینه تطابق دارند [۹-۱۴].

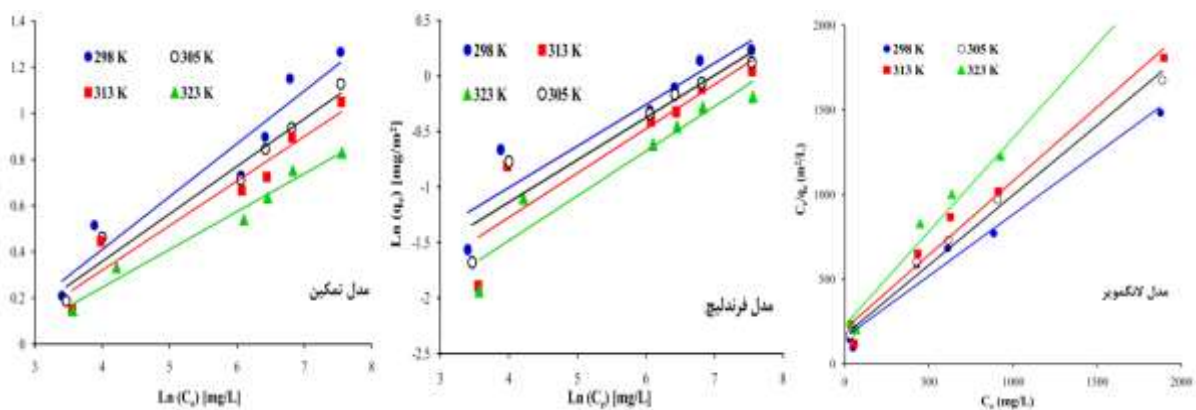


شکل ۷- میزان آسفالتین جذب شده تعادلی بر حسب غلظت‌های اولیه آسفالتین در دماهای مختلف

۳-۴-۳- همدمای جذب

مطالعه رفتار تعادل جاذب برای طراحی و بهینه‌سازی سیستم های جذب لازم است. در این مطالعه، ایزوترم جذب سطحی آسفالتین بر روی زئولیت ZSM-5 با استفاده از مدل های لانگمویر، فرنللیچ و تمکین در شکل ۸ آمده است. برای این منظور، چندین آزمایش با غلظت اولیه های مختلف آسفالتین، دوز جاذب ۱۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۲ ساعت و درجه حرارت های مختلف ۲۹۸، ۳۰۵، ۳۱۳ و ۳۲۳ کلوین انجام گرفت. پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر و فرنللیچ و تمکین و ضریب همبستگی در جدول ۱ ارائه شده است.

مقدار توانی ($0 < 1/n < 1$) نشان می دهد که جذب بخوبی انجام شده است، اگر ($1 < 1/n < 5$) جذب نسبتا دشوار است و اگر ($1/n > 1$) جذب بسیار ضعیف است. همانطور که در جدول ۱ دیده می شود، مقادیر $1/n$ برای همه آزمایش ها کوچکتر از ۱ بوده که نشان دهندهی فرایند جذب مطلوب است. علاوه بر این، با مقایسه نتایج حاصل از ضریب همبستگی مقادیر (R^2)، می توان نتیجه گرفت که مدل لانگمویر بازده مناسب تری نسبت به مدل های فرنللیچ و تمکین دارد که این به معنا است، جذب آسفالتین توسط زئولیت ZSM-5 دارای یک طبیعت تک لایه با توزیع یکنواخت از سایت های جذب است. کاشفی و همکاران در بررسی جذب آسفالتین بر روی زئولیت بتا متوجه شدند که مدل لانگمویر به خوبی ($R^2 > 0.99$) توصیف کننده رفتار جذبی این فرایند می باشد [۲]. نتایج بدست آمده نشان داد که مقدار K_L برابر $0.089/0$ L/mg و ماکزیمم جذب تعادلی آسفالتین (q_m) نیز برابر $98/1$ mg/m² بوده است. موادی مانند اکسید منیزم و اکسید کلسیم نیز در جذب آسفالتین از همدمای لانگمویر پیروی می کرده اند. این در حالی است که Al و Al₂O₃ در جذب آسفالتین از همدمای فرنللیچ پیروی می کرده اند. این موضوع نشان دهنده ماهیت ماده در جذب آسفالتین می باشد [۹-۱۱].



شکل ۸- ایزوترم های جذب سطحی آسفالتین بر روی زئولیت ZSM-5 در دماهای مختلف

جدول ۱ - بررسی پارامترهای ایزوترم مدل‌های لانگمویر، فرنلیچ و تمکین جذب آسفالتین بر روی زئولیت ZSM-5

ایزوترم	پارامترها	دما (کلوین)			
		298	305	313	323
مدل لانگمویر	q_m	1.379	1.212	1.145	0.906
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	K_L	0.00462	0.00484	0.00424	0.00397
	R^2	0.973	0.985	0.979	0.990
مدل فرنلیچ	K_F	0.082	0.0697	0.0567	0.0454
$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$1/n$	0.373	0.381	0.398	0.402
	R^2	0.871	0.881	0.826	0.912
مدل تمکین	K_T	0.11	0.103	0.0956	0.0811
$q_e = B_1 \ln(K_T) + B_1 \ln(C_e)$	B_1	0.229	0.205	0.193	0.164
	R^2	0.922	0.963	0.933	0.975

۴-۳- بررسی مدل‌های سینتیک جذب

با توجه به اندازه‌گیری میزان جذب آسفالتین توسط سطح نانو ذرات زئولیت ZSM-5 در طی زمان و در دمای ثابت ۲۹۸ کلوین می‌توان سینتیک جذب را پیش‌بینی نمود. جهت تعیین مکانیسم سینتیک جذب آسفالتین مدت زمان ۱۲ ساعت برای این فرآیند انتخاب شد، زیرا در زمان‌های بالاتر از ۱۲ ساعت امکان ایجاد برخی نوسان‌ها در فرآیند جذب وجود دارد، البته بهترین مدت زمان برای برقراری تعادل ۲۴ ساعت است، اما به دلیل وجود نوسان‌های مذکور، مدت زمان ۱۲ ساعت به عنوان بیشترین زمان تماس انتخاب شد. برآزش داده‌ها با فرم خطی روابط جهت بررسی سینتیک جذب از سه مدل شبه مرتبه اول^۱، شبه مرتبه دوم^۲ و نفوذ درون ذره‌ای^۳ انجام گرفت. با استفاده از شیب و عرض از مبدا خطوط، ثوابت روابط سینتیکی این مدل‌ها محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. مقدار ضریب همبستگی برآزش داده‌ها با روابط سینتیکی (R^2) برای سینتیک جذب شبه مرتبه دوم آسفالتین بسیار به یک نزدیک است. همچنین مقادیر تجربی جذب تعادلی آسفالتین (q_e) و مقادیر بدست آمده از رابطه سینتیکی جذب شبه مرتبه دوم بسیار به یکدیگر نزدیک می‌باشند. در نتیجه می‌توان گفت جذب آسفالتین توسط سطح نانو ذرات زئولیت ZSM-5 از سینتیک جذب شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و واکنش میان سطح جاذب و جذب شونده مرحله کنترل کننده سرعت فرآیند جذب سطحی آسفالتین می‌باشد. تطابق داده‌ها با مدل سینتیک جذب شبه مرتبه دوم می‌تواند دلیلی بر حذف مرحله نفوذ از پدیده جذب باشد که منجر به کاهش زمان تعادل شده است. در مطالعه سینتیک جذب آسفالتین توسط سطح نانو ذرات که تاکنون انجام گرفته است نیز سینتیک جذب شبه مرتبه دوم رابطه سینتیکی مناسب جهت پیش‌بینی داده‌ها معرفی شده است. این نتایج با مطالعات قبلی در این زمینه که از موادی هم‌چون آلومینا، اکسید نیکل و تیتانیا استفاده نموده تطابق داشته و از سینتیک جذب شبه مرتبه دوم پیروی کرده‌اند [۹-۱۴].

¹ Pseudo-first-order² Pseudo-second-order³ Intraparticle diffusion

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی جذب آسفالتین بر روی زئولیت ZSM-5

نمود درون ذره‌ای $q_t = k_I t^{0.5} + I$			مدل شبه مرتبه دوم $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$			مدل شبه مرتبه اول $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$			غلظت اولیه آسفالتین (mg/L)
I	k_I (mg/m ² h ^{0.5})	R ²	q_e (mg/m ²)	k_2 (m ² /mg h)	R ²	q_e (mg/m ²)	k_1 (1/h)	R ²	q_e (تجربی) (mg/m ²)
0.07	0.122	0.648	0.207	130.06	0.999	0.067	1.509	0.670	0.209
0.055	0.290	0.799	0.528	8.403	0.995	0.871	3.447	0.854	0.515
0.072	0.386	0.887	0.748	4.729	0.997	1.968	0.809	0.977	0.730
0.149	0.651	0.809	0.892	31.416	0.999	0.241	2.152	0.724	0.897
0.114	0.865	0.906	1.157	29.859	0.999	0.682	2.740	0.810	1.151
0.012	0.711	0.885	1.335	1.399	0.990	1.443	1.112	0.945	1.266

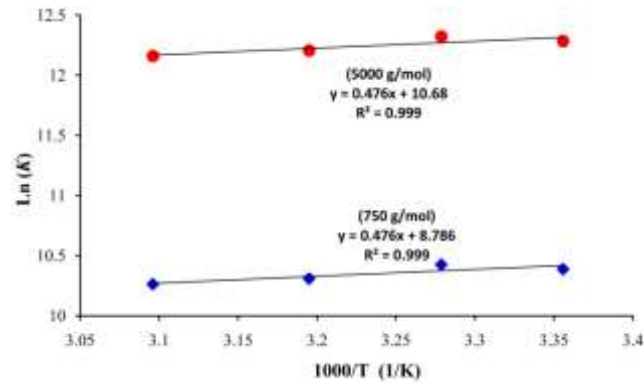
۵-۴-۳- بررسی ترمودینامیکی

در فرایندهای مهندسی، مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی (ΔH_{ads})، تغییر آنتروپی (ΔS_{ads}) و تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG_{ads}) باید به منظور تعیین خودانگیختگی یک فرایند در نظر گرفته شود. با توجه به کاهش میزان جذب آسفالتین توسط نانو زئولیت ZSM-5 با افزایش دما (شکل ۶) می‌توان بیان نمود که فرآیند جذب آسفالتین توسط سطح نانو ذرات فرایند گرمازا است. برای اطمینان از صحت این ادعا نیاز است تا مقدار آنتالپی فرآیند نیز محاسبه شود. البته در بعضی موارد که از مواد دیگری مانند $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ استفاده شده، فرایند جذب به صورت گرماگیر بوده و با افزایش دما، کاهش جذب اتفاق افتاده است [۹ و ۱۰]. مقدار آنتالپی فرآیند جذب توسط معادلات زیر بدین صورت محاسبه می‌شود [۲۱ و ۲۲]:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(K) \quad (۳)$$

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^0}{R} \quad (۴)$$

در این روابط T دما بر حسب کلون، R ثابت جهانی گازها برابر با $۳۱۴/۸ \text{ J/mol K}$ و K ثابت تعادلی جذب (بدون بعد) است. مقدار K را می‌توان بصورت ($K_L C_s$) نشان داد که K_L ثابت ایزوترم جذب لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی‌مول و C_s غلظت مولی حلال تولوئن بر حسب میلی‌مول بر لیتر است. از آنجایی که K_L بر حسب لیتر بر میلی‌گرم محاسبه شده است برای تبدیل آن به لیتر بر میلی‌مول نیاز به دانستن جرم مولکولی آسفالتین است. هرچند جرم مولکولی دقیق آسفالتین در دسترس نیست و همچنان مورد بحث است، اما برای محاسبات از متوسط جرم مولکولی آسفالتین ۵۰۰ g/mol و ۷۵۰ گزارش شده از منابع مختلف استفاده شده است [۹ و ۱۰]. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب آسفالتین بر روی زئولیت ZSM-5 در شکل ۹ و جدول ۳ آورده شده است. برای هر دو وزن مولکولی آسفالتین در تمام درجه حرارت، مقادیر ΔH_{ads} منفی بود که نشان می‌دهد که فرآیند جذب در طبیعت گرمازا است.



شکل ۹- تغییرات $\ln(K)$ بر حسب $1/T$ برای جذب آسفالتین بر روی زئولیت ZSM-5

همچنین مقادیر مثبت تغییر آنتروپی نشان می‌دهد که افزایش برخوردهای تصادفی در سطح مشترک فازهای جامد- مایع باعث افزایش جذب سطحی مولکول‌های آسفالتین روی زئولیت می‌شود. تغییرات در انرژی آزاد گیبس (ΔG_{ads}) برای جذب در تمام دماها منفی بود، که نشان‌دهنده طبیعت خود به خودی فرایند جذب آسفالتین است. تمام مقادیر ترمودینامیکی بدست آمده در این تحقیق با نتایج محاسبه شده توسط ناسار^۱ (۲۰۱۰) که جذب آسفالتین روی گاما آلومینا را انجام داده، تطابق داشته است [۹ و ۱۰].

جدول ۴- مقادیر ترمودینامیکی محاسبه شده برای جذب آسفالتین بر روی زئولیت ZSM-5

وزن مولکولی آسفالتین (g/mol)	دما (کلوین)	$-\Delta G_{ads}$ (kJ/mol)	$-\Delta H_{ads}$ (kJ/mol)	ΔS_{ads} (J/mol.K)	R^2
750	298	25.733	3.957	73.047	0.999
	305	26.436			
	313	26.824			
	323	27.560			
	298	30.433			
5000	305	31.247	3.957	88.793	0.999
	313	31.761			
	323	32.655			

۴- نتیجه‌گیری

هدف از انجام پژوهش حاضر حذف رسوب آسفالتین در نفت خام به وسیله نانو ذرات زئولیت ZSM-5 بود لذا با توجه به کارهای انجام شده در این تحقیق، نتایج زیر حاصل شد: باتوجه به بررسی تأثیر زمان اختلاط مناسب برای حضور نانو ذرات در محلول آسفالتین موجود برای رسیدن به تعادل مدت زمان ۲ ساعت می‌باشد که بعد از این زمان سیستم در حالت تعادل قرار می‌گیرد. در بررسی تأثیر میزان غلظت اولیه محلول آسفالتین مورد استفاده در فرایند جذب توسط نانو ذرات، با افزایش غلظت اولیه محلول آسفالتین درصد جذب صورت گرفته کاهش می‌یابد ولی در بررسی تأثیر غلظت اولیه در ظرفیت جذب، با افزایش غلظت اولیه ظرفیت جذب افزایش یافته که دلیل آن می‌تواند گردانان غلظت بالاتر بین محلول آسفالتین و جذب باشد که باعث نیروی

¹Nashaat N. Nassar

محركه قوی تر از جذب و ظرفیت جذب بالاتر می شود. بررسی مدل های سینتیک جذب به منظور درک بهتر دینامیک جذب آسفالتین توسط نانو ذرات زئولیت ZSM-5 صورت گرفت که از مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون دانه ای استفاده گردید که در بین مدل های استفاده شده در جذب آسفالتین توسط سطح نانوذرات زئولیت از سینتیک جذب شبه مرتبه دوم پیروی می کند. تابعیت از سینتیک جذب شبه مرتبه دوم بیانگر این موضوع است که فرایند جذب وابسته به غلظت جذب شونده می باشد. زیرا این معادله عموماً بر پایه ظرفیت جذب پایه گذاری شده است. نتایج نشان داد که هنگامی که درجه حرارت از ۲۹۸ به ۳۲۳ کلوین می رسد، ظرفیت جذب آسفالتین بر روی زئولیت ZSM-5 کاهش یافته است که نشان دهنده تسهیل جذب آسفالتین در زئولیت ZSM-5 در درجه حرارت پایین تر می باشد. در بررسی همدمای جذب آسفالتین بر روی ذرات زئولیت مدل لانگمویر بازده مناسب تری از مدل فرنلیچ و تمکین دارد که این به معنی است که جذب آسفالتین توسط زئولیت ZSM-5 دارای یک طبیعت تک لایه با توزیع یکنواخت از سایت های جذب است. برای تمام نمونه ها در تمام درجه حرارت، مقادیر ΔH منفی بود که نشان می دهد که فرآیند جذب در طبیعت گرمازا است. بنابراین با جذب آسفالتین توسط نانو ذرات زئولیت ZSM-5 می توان به این نتیجه رسید که این زئولیت توانایی جذب مولکول های آسفالتین را داشته و می توانند به عنوان جاذب آسفالتین مورد استفاده قرار گیرند.

۵- مراجع

- [1] S. Alimohammadi, S. Zendejboudi, L. James, *Fuel* **252** (2019) 753
- [2].S. Kashefi, M.N. Lotfollahi, A. Shahrabadi, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles* **73** (2018) 1.
- [3] G. Raj, E. Larkin, A. Lesimple, P. Commins, J. Whelan, P. Naumov, *Energy Fuels* **33** (2019) 2030
- [4] B. Mirzayi, N. Naghdi Shayan, S.A. Mousav Dehghani, *Petroleum Research*, **82** (1394) 132, in Persian.
- [5] R. Matorian, M.R. Malaieri, *Asphalten in Oil Industru*, Setayesh Publication Institue, Tehran (1393), in Persian.
- [6] S. Kashefi, A. Shahrabadi, M.N. Lotfollahi, A. Varamesh, *Korean J. Chem. Eng.* **33** (2016) 3273.
- [7] S. Wang, Q. Liu, X. Tan, C. Xu, M.R. Gray, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **504** (2016) 280.
- [8] T. Pernyeszi, A. Patzko, O. Berkesi, I. Dékány, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **137** (1998) 373
- [9] N.N. Nassar, *Energy Fuels* **24** (2010) 4116.
- [10] C. Franco, E. Patiño, P. Benjumea, M.A. Ruiz, F.B. Cortés, *Fuel* **105** (2013) 408.
- [11] A.W. Marczewski, M. Szymula, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **208** (2002) 259
- [12] H. Alboudwarej, D. Pole, W.Y. Svrcek, H.W. Yarranton, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 5585.

- [13] N.N. Nassar, A. Hassan, P. Pereira-Almao, *Energy Fuels*, **25** (2011) 3961.
- [14] M.F. González, C.S. Stull, F. López-Linares, P. Pereira-Almao, *Energy Fuels* **21** (2007) 234.
- [15] N.N. Nassar, A. Hassan, P. Pereira-Almao, *Energy Fuels* **25** (2011) 1017.
- [16] B. Mirzayi, N.N. Shayan, *J. Petrol. Sci. Eng.* **121** (2014) 134.
- [17] Y. Kazemzadeh, S.E. Eshraghi, K. Kazemi, S. Sourani, M. Mehrabi, Y. Ahmadi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **54** (2015) 233.
- [18] S.I. Hashemi, B. Fazelabdolabadi, S. Moradi, A.M. Rashidi, A. Shahrabadi, H. Bagherzadeh, *Appl. Nanosci.* **6** (2016) 71.
- [19] R. Karimi, B. Bayati, N. C. Aghdam, M. Ejtemaee, A. A. Babaluo, *Powder Technol.* **229** (2012) 229.
- [20] IP 143/84, *Asphaltene Precipitation with Normal Heptane, Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products*, Vol.1, Institute of Petroleum, London, (1988).
- [21] S. Arjang, K. Motahari, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 9, in Persian.
- [22] Z. Molaei, M. Hamzehloueian, K. Ghasemi, F. Soleimani, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 103, in Persian.

