

بررسی عملکرد و مدل سازی همدمای جذب نانوذره اکسید آهن سنتز شده به روش سل-ژل در جذب آسفالتین استخراج شده از نفت خام

سیدبهبزاد شجاعی، روح الدین میری، امین بازیاری**

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده: آسفالتین موجود در نفت خام مشکل های زیادی برای تولید، فرآوری و انتقال آن ایجاد می کند که مهم ترین آن ها، گرفتگی دهانه چاه و خط لوله، غیرفعال کردن و مسمومیت کاتالیست ها می باشد. در این مطالعه جذب آسفالتین استخراج شده از یک نمونه نفت خام بر روی پنج نانوذره اکسید آهن سنتز شده به روش پچینی در حضور و عدم حضور پروپیلن اکسید و پلی اتیلن گلیکول، به عنوان عامل های مرسوم مورد استفاده در روش سل-ژل برای تشکیل ژل، بررسی شد. محلول هایی با ترکیب درصد متفاوت از آسفالتین و تولوئن تهیه و مقدار مشخصی از نانوذره های آهن ۴ g/l در درون محلول ها ریخته شد و برای مدت ۱۵ ساعت بر روی شیکر با دور ۲۵۰ rpm قرار گرفت. غلظت مجهول نمونه ها توسط آنالیز UV-visible مشخص شد. نتیجه ها نشان داد اکسید آهن سنتز شده بدون پروپیلن اکسید و پلی اتیلن گلیکول با میزان جذب ۳۷/۳۱ بهترین عملکرد را در جذب آسفالتین داشته و از منظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه تر است. نتیجه های جذب با استفاده از همدمای لانگمویر و فرندلیچ توصیف شد و ویژگی های فیزیکی نانوذره ها توسط آنالیزهای XRD و BET تعیین شد.

واژگان کلیدی: نانوذره ها، اکسید آهن، رسوب آسفالتین، جذب سطحی، سل ژل، پچینی

Keywords: Nanoparticles, Iron Oxide, Asphaltene Deposition, Adsorption, Sol-Gel, Pechini

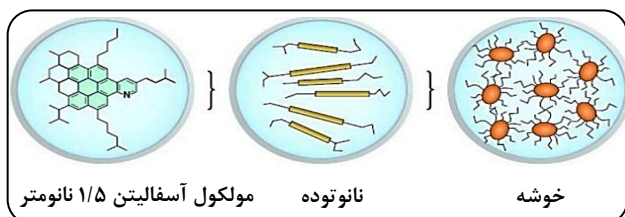
مقدمه

فلزهای گوناگون مانند وانادیوم، آهن و نیکل متصل هستند تشکیل شده است و از نظر ساختاری در جمع ناجور حلقه ها قرار می گیرد. هترواتمها از گروه های عاملی بسیار متفاوتی تشکیل می شوند. به طور کلی، گروه های عاملی اصلی هترواتمها عبارتند از تیوفن، سولفید و سولفوکسید برای گوگرد؛ پیرویل، پیریدین و کینولین برای نیتروژن؛ هیدروکسیل، کربنیل و کربوکسیل برای اکسیژن [۱].

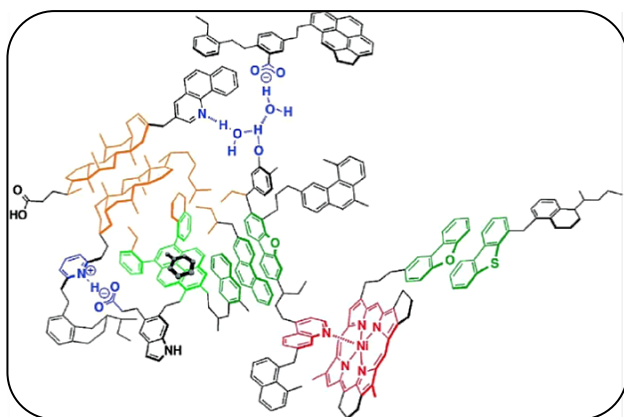
نفت خام ترکیب پیچیده ای از انواع مولکول ها می باشد که از بخش های متفاوتی تشکیل شده است. به طور کلی می توان اجزای تشکیل دهنده نفت خام را به چهار دسته اصلی تقسیم کرد: هیدروکربن های اشباع شده، آروماتیک ها، رزین ها و آسفالتین ها. ساختمان مولکولی آسفالتین از هسته های پلی آروماتیک که به زنجیره های آلیفاتیک دارای اتم هایی مانند نیتروژن، اکسیژن، گوگرد

+Email: abazyari@iust.ac.ir

* عهده دار مکاتبات



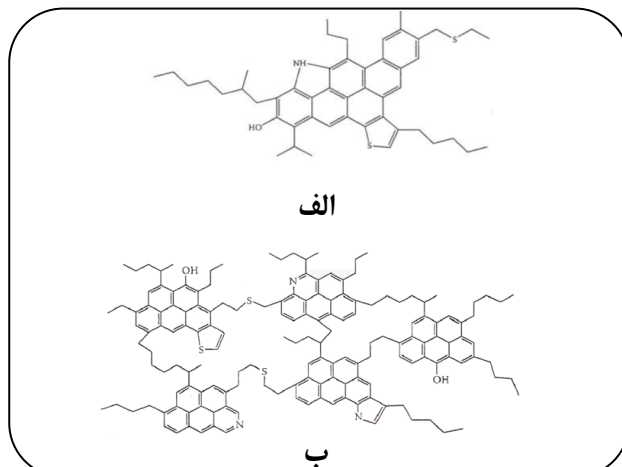
شکل ۲ - مدل ین-مولینز یک مولکول آسفالتین معمولی با هسته پلی آروماتیک را در سمت چپ نشان داده شده است که می‌تواند به یکدیگر متصل شوند و تشکیل نانوتوده‌ای را بدهند. همچنین نانوتوده‌ها می‌توانند به یکدیگر متصل شوند و ساختار خوشه‌ای تشکیل می‌دهند [۸].



شکل ۳ - شکل پیشنهادی اتصال درشت مولکول‌های آسفالتین سازوکارهای گوناگون را در رنگ‌های گوناگون نشان می‌دهد: آبی نشان‌دهنده اثر متقابل اسید-باز و پیوند هیدروژن، قرمز ایجاد پیوند فلز را نشان می‌دهد، نارنجی یک گروه از را هیدروفیل نشان می‌دهد و سبز تعامل $\pi-\pi$ انباشته شده را نشان می‌دهد [۱۱].

می‌تواند آسفالتین را که یک ساختار ابر مولکولی دارد مانند زنجیر به یکدیگر متصل کنند. شکل ۲ انباشتگی گام‌به‌گام آسفالتین‌ها را که توسط مدل ین-مولینز^۲ توصیف شده است، نشان می‌دهد [۳].

نیروهای درون مولکولی آسفالتین، مجموعه‌ای از تعامل‌های اسید و باز، پیوند هیدروژنی (بیش تر در حضور آب شایان توجه است)، بخش آب‌گریز (واندروالسی) و نیروهای $\pi-\pi$ نشان داده شده در شکل ۳ است [۶]. آسفالتین‌ها میکروکلوئیدهای تشکیل شده از ذره‌ها در حدود ۳ nm هستند که هر ذره از مونومرهای شامل صفحه‌های آروماتیک تشکیل شده است که توسط جذب رزین‌ها به‌عنوان عامل فعال سطحی توسط پیوندهای هیدروژنی، پیوندهای پی و اشتراک الکترون به شکل پایدار در نفت باقی می‌مانند. در صورت برقراری یک شرایط ناخواسته و جدایش این مولکول‌ها از یکدیگر، مولکول‌های آسفالتین در کنار یکدیگر قرار گرفته و به تدریج



شکل ۱ - ساختار مولکولی آسفالتین (الف) جزیره‌ای (ب) مجمع‌الجزایر [۵]

از جمله ویژگی آسفالتین‌ها می‌توان به گروه‌های قطبی و غیر قطبی آن‌ها اشاره کرد که تمایل به تشکیل دانه‌های کلوئیدی دارند. به دلیل وجود این گروه‌ها هنگامی که آسفالتین در معرض سطوح معدنی یا سطوح مخزن قرار می‌گیرد سریع جذب شده و تشکیل رسوب می‌دهد [۲]. با توجه به پیچیدگی ذاتی آسفالتین مطالعه‌های زیادی مبنی بر نوع ساختار آسفالتین وجود داشته است، با توجه به شکل ۱ مطرح می‌شود که آسفالتین از چندین بخش آروماتیک که توسط گروه‌های آلکیلی به یکدیگر متصل شده‌اند تشکیل می‌شود. این نوع ساختار از آسفالتین به مدل «مجمع‌الجزایر» شناخته می‌شود همچنین عنوان شده است که آسفالتین دارای هسته پلی آروماتیک است که گروه‌های آلکیل آن را در بر گرفته‌اند که بیش تر شبیه «جزیره» هستند. مطالعه‌های اخیر در این زمینه به اعتبار مدل جزیره‌ای اشاره دارد [۳]. به‌طور کلی وزن مولکول‌های آسفالتین از ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ گرم بر مول و به‌طور میانگین به تقریب حدود ۷۵۰ گرم بر مول در نظر گرفته شده است که البته برای منابع گوناگون نفتی وزن مولکولی‌های گزارش شده می‌تواند متفاوت باشد [۴].

آسفالتین می‌تواند شامل جفت‌های باز-اسید، به‌طور معمول بین گروه‌های عاملی اکسیژن دار و نیتروژن دار، به ترتیب برابر با بارهای منفی و مثبت باشند. آن‌ها همچنین شامل پورفیرین‌های فلزی یا ساختارهای متشکل از فلزهای شیمیایی هستند. این ترکیب‌ها فلزی شامل وانادیوم، نیکل و آهن هستند. پورفیرین (و به‌طور کلی کمپلکس‌های فلزی) به‌طور قابل توجهی به رسوب آسفالتین کمک می‌کند هر چند که غلظت آن‌ها کم باشد. به همین دلیل به‌شدت مشکل ساز هستند، زیرا به سختی حذف می‌شوند و همچنین

(۱) Archipelago

(۲) Yen-Mullins model

و گر انرژی نفت در خط لوله مقدار قابل توجهی از رقیق‌کننده اضافه می‌شوند به طوری که نفت را بتوان به پالایشگاه پمپ کرد. سپس رقیق‌کننده می‌تواند از نفت برای استفاده مجدد جدا شود [۱۲].

در جذب و جداسازی آسفالتین می‌توان با کمک حلال ترکیب شده با استخراج‌کننده تعلیقی، فراتصفیه، جداسازی به روش جریان کربن، اکسایش انتخابی گونه‌های دارای هترواتم و نانو اکسیدهای فلزی، آسفالتین‌زدایی از نفت خام را انجام داد. آسفالتین جدا شده می‌تواند به‌عنوان یک فراورده جانبی مانند کک یا سایر منابع سوخت (برای بازگرداندن برخی از انرژی مورد نیاز برای عملیات پالایشگاه) مورد استفاده قرار گیرد [۱۳].

راه حل استفاده از حلال پرهزینه است زیرا حجم زیادی از حلال پارافینی و نفتی به منظور رسوب مقدارهای شایان توجه آسفالتین مورد نیاز است. همچنین این روش نیز می‌تواند به‌طور غریزی مواد بیش از حد قطبی را که ارزشمند بوده و آسفالتین نیستند را خارج نماید [۱۴]. حذف آسفالتین توسط صافی نیز مسئله‌ساز است زیرا غشاء فراتصفیه به راحتی کارایی خود را به سبب بسته شدن با آسفالتین جذب شده از دست می‌دهد. حذف به کمک کربن سیال شده یکی دیگر از روش‌های مناسب برای حذف آسفالتین است. این روش با اسپری کردن باقی‌مانده پیش گرم شده به درون یک راکتور بسترسیال در دماهای بالا (۴۶۰-۴۷۰ درجه سلسیوس) با زمان تماس کوتاه انجام می‌پذیرد تا یک فیلم نازک از نفت بر روی ذره‌های جامد سیال شده فعال (از نظر کاتالیستی) تشکیل شده و به‌صورت گرمایی مولکول‌های بزرگ‌تر را شکاف می‌دهد؛ که این روش نیز به شدت پیچیده و طراحی آن هزینه‌بر می‌باشد [۱۵].

مشکل‌های این روش‌ها پژوهشگران را بر آن داشته است تا برای حذف آسفالتین از نفت خام به نانو اکسیدهای فلزی روی بیاورند. نانوذره‌ها به‌عنوان یک عامل بالقوه برای حذف ترکیب‌های آلی از نفت خام مطرح شده است که امروزه مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. از جمله دلیل‌های استفاده از نانوذره‌ها برای جذب آسفالتین ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن‌ها است. به‌عنوان نمونه می‌توان به نسبت بالای سطح به حجم و سطح کاربردی بالای آن اشاره نمود. از جمله نانو ساختارهای اکسید فلزی که برای حذف رسوب آسفالتین از نفت خام مورد مطالعه قرار گرفته است می‌توان به Fe_3O_4 ، Co_3O_4 ، TiO_2 ، MgO ، CaO و NiO اشاره نمود. *اژدر* و همکاران نانوذره‌های NiO و Fe_3O_4 را مطالعه کردند. آن‌ها جاذب‌ها را به روش هم رسوبی سنتز کردند و اندازه ذره‌ها حدود ۳۰ تا ۸۷ نانومتر بود. سطح NiO اسیدی و Fe_3O_4 آمفوتریک بود.

تشکیل توده می‌دهند. آسفالتین به‌دست‌آمده از منابع گوناگون ممکن است دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت باشد؛ که مربوط به طبیعت مواد، منبع نفت و تغییر در شرایط نفت خام هست [۷]. حضور گروه‌های عاملی قطبی در آسفالتین منجر به فعالیت سطحی در این مولکول می‌شود که ممکن است به‌صورت بارهای سطحی بر روی فصل مشترک ظاهر شوند. بنابراین آسفالتین‌ها به‌شدت بر روی سطوح معدنی و سنگ مخزن جذب‌شده و رسوب می‌کنند که منجر به ایجاد محدودیت در بهره‌برداری و بازیافت نفت می‌شود.

علاوه بر این، آسفالتین‌ها توانایی انباشتگی در سطوح فولادی را دارند که از جریان یکنواخت نفت خام در سامانه‌های لوله‌کشی جلوگیری می‌کند و در نتیجه منجر به افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. جذب آسفالتین‌ها بر روی سطوح کاتالیستی منجر به بی‌اثر شدن کاتالیست‌ها و تخریب آن‌ها توسط اتم‌های موجود در ساختار آسفالتین می‌شود. همین ویژگی آسفالتین که منجر به ایجاد مشکل در حالت طبیعی می‌شود، می‌تواند به‌عنوان روشی برای حذف آسفالتین به کار گرفته شود. فعالیت سطحی بسیار بالای آسفالتین‌ها می‌تواند به جذب این مولکول‌ها بر روی سطوح فلزی مانند طلا و فولاد، اکسیدهای فلزی مانند اکسیدهای آهن، تیتانیوم و آلومینیوم سطوح معدنی مانند رس، کربنات آهن و کاتولین کمک کند [۷].

آسفالتین موجود در نفت خام مشکل‌های زیادی برای تولید، فرآوری و انتقال آن ایجاد می‌کند که مهم‌ترین آن‌ها آسیب به مخزن، گرفتگی دهانه مخزن و خط لوله، غیرفعال کردن و مسمومیت کاتالیست‌ها است. رسوب آسفالتین به علت اثر بسیار شدید بر قابلیت تر شوندگی مخزن موجب کاهش نفوذپذیری و در نتیجه کاهش تولید و افزایش هزینه‌های فرایندی می‌شود [۹]. به‌طور کلی مشکل رسوب آسفالتین از مخازن نفت تا دستگاه‌های فرایندی و پالایش وجود دارد که باعث زمان توقف طولانی تولید و هزینه‌های پاک‌سازی، تعمیر و نگهداری می‌شود [۱۰].

برای مقابله با مشکل‌ها اقتصادی و زیست‌محیطی به علت رسوب آسفالتین، یکی از دو روش زیر را می‌توان اعمال کرد: ۱- نکه‌داشتن آسفالتین ۲- جذب و جداسازی آسفالتین [۱].

در نکه‌داشتن آسفالتین می‌توان با افزودن رقیق‌کننده‌ها، مواد شیمیایی مهارکننده رسوب یا عامل‌های حل‌کننده، یا ترکیب با نفت تثبیت شده، محتوای آسفالتین ذاتی مواد ورودی را کاهش داد. برای بهبود نفت خام با این روش‌ها نیازمند دانش و آزمایش‌های گسترده از مواد اولیه ورودی، برای به حداقل رساندن هزینه‌ها و جلوگیری از تشدید مشکل می‌باشیم. در برخی از موارد، برای مقابله با چگالی

جدول ۱ - روش‌های گوناگون کاهش مشکل‌ها آسفالتین

مرجع	برتری‌ها و معایب	روش
[۱۳، ۱۲]	هزینه بالا و کارایی پایین	افزودن رقیق‌کننده‌ها
[۱۳، ۱۲]	حجم زیادی مورد نیاز است، هزینه بالا و کارایی به نسبت پایین	مواد شیمیایی مه‌ارکننده رسوب
[۱۵، ۱۴]	هزینه بالا و حذف مواد ارزشمند غیر آسفالتین	عامل‌های حل‌کننده
[۱۵، ۱۴]	از دست دادن کارایی به سبب بسته شدن با آسفالتین جذب‌شده	صافی
[۱۵، ۱۴]	طراحی پیچیده و هزینه‌بر	کربن سیال شده
[۱۷، ۱۶]	مقرون به صرفه، کارایی بالا و مهندسی ویژگی جذب با توجه به ماهیت آسفالتین	جاذب‌ها

جدول ۲ - مواد مورد استفاده برای سنتز نانوذره اکسید آهن

نام مواد	خلوص مواد	شرکت
آهن نیترات نه آبه	$\geq 99.9\%$	Merck
تولون	$\geq 99.9\%$	Merck
نرمال هپتان	$\geq 99.9\%$	Merck
سپتريك اسید تک آبه	$\geq 99.9\%$	Merck
پلی اتیلن گلیکول	$\geq 99.9\%$	Merck
پروپیلن اکسید	$\geq 99.9\%$	Merck

در صنعت نفت با استفاده از واحد API انجام می‌گیرد. هر چه میزان API بالاتر باشد نفت سبک‌تر و باکیفیت‌تری خواهیم داشت و در نتیجه ارزش اقتصادی فراورده بالاتر خواهد بود. ترکیب‌ها سنگین در نفت مانند واکس و آسفالتین باعث ایجاد مشکلاتی در عمل بازیافت، تخلیص و بهبود می‌شوند. علاوه بر این، کیفیت و درجه API نفت به این ترکیب‌های سنگین وابسته است و با کاهش درصد این ترکیب‌ها درجه API نفت افزایش می‌یابد. جذب سطحی یک استراتژی عملی برای حذف رسوب‌گذاری آسفالتین است زیرا می‌توان این فرایند را مستقیماً در دستگاه‌های جریان پالایشگاهی موجود طراحی کرد و آسفالتین جذب‌شده را می‌توان برای بازسازی و تولید یک بخش به نسبت همگن که می‌تواند به کک یا مواد شیمیایی بازسازی تبدیل شود، انتخاب کرد. در این پژوهش برای اولین بار نانوذره‌های اکسید آهن با روش سل-ژل و به شیوه‌های متنوعی که منجر به ایجاد طیفی از ویژگی‌های بافتی می‌شود، سنتز و عملکرد آن‌ها در جذب آسفالتین استخراج شده از یک نمونه نفت خام ایران مورد مقایسه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۲ ارایه شده است. همچنین از دستگاه شیکر به منظور انجام فرایند جذب، دستگاه فراصوت برای همگن شدن جاذب در محلول مدل، آون و کوره برای سنتز نانوذره‌های اکسید آهن، ترازوی چهار رقم اعشار و دستگاه سوکسله برای استخراج آسفالتین استفاده شده است.

جداسازی آسفالتین

برای استخراج آسفالتین روش‌های بسیاری وجود دارد که در جدول ۳ به اختصار به متداول‌ترین آن‌ها اشاره شده است. در این پژوهش استخراج آسفالتین از نفت خام موجود با استفاده از

Fe_3O_4 ظرفیت جذب بیش‌تری نسبت به NiO نشان داده است که می‌تواند به دلیل سطح آمفوتریک باشد [۱۶]. در پژوهشی به مطالعه هم‌دمای جذب آسفالتین بر A4، 13X، ZSM-5، زئولیت‌های کلاینوپتیلولیت و بنتونیت اصلاح‌شده پرداختند که داده‌های تجربی توسط هم‌دمای لانگمویر و فرندلیچ توصیف شده است، لانگمویر رفتار جاذب‌ها را به خوبی توصیف کرده بود و زئولیت 13X بهترین نتیجه را داشت که سطح ویژه خاص و سازوکار بزرگ آن عملکرد بهترش را توجیه می‌کند [۱۷]. در جدول ۱ به‌طور خلاصه روش‌های کاهش مشکل‌های آسفالتین بیان شده است.

شاید بیان شود که در زمان حال حاضر نفت به‌عنوان یک منبع انرژی تجدیدناپذیر جایگاه خودش را به منابعی مانند انرژی هسته‌ای و غیره داده و از اهمیت آن کاسته شده و یا دیگر در اولویت نیست و سرمایه‌گذاری برای آن ضروری نمی‌باشد. ولیکن شایان ذکر است که کشورمان بودجه سالیانه خود را همواره بر مبنای درآمد به‌دست آمده از فروش نفت تنظیم می‌نماید. همچنین در بسیاری از چاه‌های نفتی مشترک با کشورهای عربی بر سر میزان برداشت از مخازن نفتی رقابت دارد. نفت همواره استراتژیک است و می‌تواند یک قدرت و امتیاز محسوب شود. در سال‌های اخیر گزارش شده است که بعضی از منابع نفتی کشور به سبب مشکل رسوب آسفالتین کارایی خود را از دست داده و از لحاظ برداشت دچار مشکل‌های جدی شده‌اند که می‌تواند با توجه به وابستگی کشور به صنعت نفت، از لحاظ اقتصادی ضرری بزرگ محسوب شود و البته همان‌گونه که نخست ذکر شد مشکل‌های فرایندی بسیاری نیز می‌تواند ایجاد نماید.

از ویژگی‌های فیزیکی نفت خام که ارزش اقتصادی بر مبنای آن سنجیده می‌شود، وزن مخصوص آن می‌باشد. سنجش این پارامتر

جدول ۳ - روش‌های گوناگون جداسازی آسفالتین از نفت خام

روش	مرحله افزودن حلال	مرحله تعادل	مرحله شستشو
ASTM D4124	نرمال هپتان $S/B^a=100 \text{ cm}^3/\text{g}$ ۱ ساعت در دمای 98°C بجوشد	۲۴ ساعت در 23°C	با سوکسله در دمای 30°C به مدت ۲۴ ساعت
IP 143	نرمال هپتان $S/B=40 \text{ cm}^3/\text{g}$ ۱ ساعت در دمای 98°C بجوشد	نیاز ندارد	با سوکسله در دمای 30°C به مدت ۱ یا ۲ ساعت
ASTM 2007-03	نرمال هپتان $S/B=40 \text{ cm}^3/\text{g}$ ۳۰ دقیقه توسط فراصوت همگن شود	۲۴ ساعت در 23°C برای هر مرحله	با سوکسله در دمای 30°C به مدت ۷۲ ساعت

^a S/B = نسبت حلال به نفت خام

به همزن دما داده نشد (جاذب ۳، سیتریک اسید + نیترات آهن + PO) سل-ژل: مرحله یک و دو در غیاب اسید سیتریک تکرار شد (جاذب ۴، نیترات آهن + PEG) سل-ژل: مرحله یک و سه در غیاب اسید سیتریک تکرار شد (جاذب ۵، نیترات آهن + PO)

جذب آسفالتین توسط نانوذره‌های اکسید آهن

به منظور بررسی عملکرد جاذب‌ها در جذب آسفالتین، محلول آسفالتین-تولوئن (محلول مدل) با غلظت ۲۵۰ ppm آماده شد. سپس مقدار مشخصی از هر پنج جاذب به ظروف شیشه‌ای دارای محلول مدل که امکان تبخیر تولوئن وجود نداشته باشد اضافه شد و ظرف نمونه‌ها به مدت ۱۵ ساعت به روی تکان دهنده با سرعت ۲۵۰ rpm گذاشته شد. پس از اتمام زمان مورد نظر جاذب‌ها با استفاده از سانتریفیوژ به مدت نیم ساعت با دور ۵۰۰۰ rpm از محلول مدل جدا شدند. غلظت محلول رویی توسط دستگاه UV-vis و با استفاده از منحنی کالیبراسیون، به دست آمد [۱۹]. ظرفیت جذب آسفالتین (Q) بر روی جاذب از معادله ۱ مشخص می‌شود:

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (\text{mg/g}) \quad (1)$$

که q ظرفیت جذب (mg/g)، C_0 و C_t غلظت اولیه آسفالتین و غلظت تعادلی پس از جذب آسفالتین (mg/l)، V حجم محلول مدل (L) و m جرم جاذب (g) می‌باشند [۲۰]. می‌توان به منظور بررسی تأثیر جاذب‌ها بر جذب آسفالتین از نفت خام، نانوذره‌ها را به نفت خام اضافه کرد. باید غلظت آسفالتین در نفت خام در همه آزمایش‌ها ثابت در نظر گرفت چرا که مقدار آسفالتین ذاتی نفت قابل کنترل نیست و از پیش تعیین شده است. مخلوط نفت و نانوذره‌ها را با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه با استفاده از حمام آب تکان دهنده^۱

روش استاندارد IP-۱۴۳ که در بیش تر منابع برای استخراج آسفالتین به کار گرفته می‌شود، انجام شد [۱۸]. یک مقدار از نفت خام موجود توسط ترازو وزن کرده، سپس به نسبت ۴۰:۱ (نفت خام: حلال) به آن حلال نرمال هپتان اضافه شد. دلیل استفاده از این روش از میان روش‌های دیگر صرفه‌جویی در زمان و حلال مصرفی کم تر بود است، همچنین درصد خلوص آسفالتین استخراج شده در روش‌های گوناگون کاملاً متفاوت می‌باشد.

سنتز جاذب‌ها

پنج جاذب متفاوت از نانوذره‌های اکسید آهن به روش سل-ژل سنتز شده است که در ادامه به روش سنتز هر یک پرداخته می‌شود: سل-ژل-پچینی: نخست محلول ۵ میلی‌مولار از نمک آهن نیترات در آب یون‌زدایی شده تهیه شد سپس مقدار مشخصی از سیتریک اسید (نسبت مولی یک C/Fe=۱) به محلول اولیه اضافه شد و به مدت ۵ ساعت روی همزن با دور ۴۵۰ rpm و دمای 60°C درجه سلسیوس قرار داده شد تا ژل تشکیل شود. ژل تشکیل شده را به مدت یک شبانه‌روز در آون 100°C درجه سلسیوس قرار داده و نهایتاً به مدت ۵ ساعت در دمای 450°C درجه سلسیوس کلسینه شد (جاذب ۱، سیتریک اسید + نیترات آهن)

سل-ژل-پچینی در حضور پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG): روند مرحله یک با این تفاوت که پس از اضافه کردن سیتریک اسید مقدار مشخصی از PEG هم اضافه شد همچنین فرایند خشک کردن به مدت سه روز در آون 80°C درجه سلسیوس انجام گرفت (جاذب ۲، سیتریک اسید + نیترات آهن + PEG)

سل-ژل-پچینی در حضور پروپیلن‌اکسید (PO): همان روند مرحله یک با این تفاوت که پس از اضافه کردن سیتریک اسید مقدار مشخصی از PO نیز اضافه شد. به علت فرار بودن PO

(۱) shaking water bath

جدول ۴ - ثابت‌های معادله‌های هم‌دماهای جذب

پارامتر	مدل
q_m (mg/g), K_L (L/mg)	لانگمویر
K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	فردلیچ
q_{mj} (mg/g), K_j (L/mg)	جوانویچ
b_T (kJ/mol), K_T (L/mg)	تمکین

پارامترهای مورد استفاده در معادله‌های هم‌دما در جدول ۴ آورده شده است.

تحلیل خطا

برای تعیین میزان تطابق بین داده‌های تجربی و داده‌های به دست آمده از مدل‌های هم‌دما، آزمون غیرخطی مجذور کای (χ^2) معادله (۶)، میانگین خطای نسبی (ARE) معادله (۷) و درصد انحراف استاندارد مارکوارت (MPSD) معادله (۸) محاسبه شد.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}} \right] \quad (۶)$$

$$ARE = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})}{q_{e,exp}} \right] \quad (۷)$$

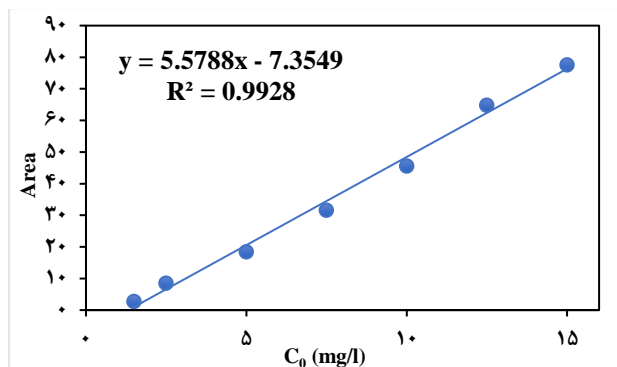
$$MPSD = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})}{q_{e,exp}} \right)^2 \right] \quad (۸)$$

مقدار مربع کای (χ^2) بسیار کوچک به این معنی است که داده‌های به دست آمده از مدل با داده‌های تجربی مطابقت بالایی دارد، و به همین صورت مقدار کای (χ^2) بزرگ به این معنی است که داده‌های به دست آمده از مدل خیلی مناسب نیستند و معادله‌ای وجود ندارد، این توضیحات در مورد میانگین خطای نسبی و درصد انحراف استاندارد مارکوارت نیز معتبر است [۲۳].

نتیجه‌ها

آنالیز XRD

با توجه با نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز XRD که در شکل ۵ مشاهده می‌شود می‌توان عنوان کرد که جاذب‌های سنتز شده ساختاری بلوره‌ای دارند. قله‌های تیزتر نشان‌دهنده درشت‌تر بودن اندازه بلوره‌ها می‌باشد. با استفاده از معادله شرر معادله (۹)، اندازه بلوره جاذب‌ها محاسبه شد که مقدارهای آن در جدول ۵ گزارش شده است. در معادله شرر k ثابت شرر و دارای مقدار ۰/۹ و λ طول موج پرتو ایکس و دارای مقدار ۰/۱۵۴ nm و θ زاویه پراش برحسب درجه و β پهنای پیک در نصف بیشینه ارتفاع پیک است [۲۴، ۲۵].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۹)$$


شکل ۴ - منحنی کالیبراسیون آسفالتین

به مدت ۲۴ ساعت هم زده می‌شود. پس از مخلوط شدن و پایان مدت زمان، نانوذره‌های دارای آسفالتین جذب شده با استفاده از آهنربا جدا شوند. مقدار آسفالتین باقی‌مانده در مایع رویی با استفاده از روش IP-۱۴۳ در دستگاه سوکسله محاسبه شود. در یک کار پژوهش‌هایی نتیجه‌ها آزمایش‌های انجام شده بر روی نفت خام نشان داد که نانوذره‌ها می‌توانند آسفالتین‌های نفت خام را با روشی همانند محلول سنتزی آسفالتین-تولون جذب کنند [۲۱].

نمودار کالیبراسیون

برای به دست آوردن منحنی کالیبراسیون برای غلظت‌های مشخصی از محلول آسفالتین-تولون مساحت منحنی جذب (A) محاسبه شد. به این منظور محلول آسفالتین-تولون در غلظت‌های ۱/۵، ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۵ توسط دستگاه UV-vis آنالیز شد. پس از مشخص شدن مساحت منحنی‌های جذب نمودار کالیبراسیون رسم شد. همان‌گونه که در شکل ۴ دید می‌شود منحنی کالیبراسیون دارای شکل خطی با ضریب همبستگی ۰/۹۹۲۸ می‌باشد.

هم‌دمای جذب

به منظور بررسی رفتار جذب بهترین جاذب هم‌دماهای غیرخطی لانگمویر، فردلیچ، جوانویچ و تمکین مطابق با معادله‌های (۲) تا (۵)، بررسی شد [۲۲]. به این منظور ظرفیت جذب آسفالتین برای غلظت‌های گوناگون (۳۰۰-۳۰۰۰ ppm) با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Langmuir}) \quad (۲)$$

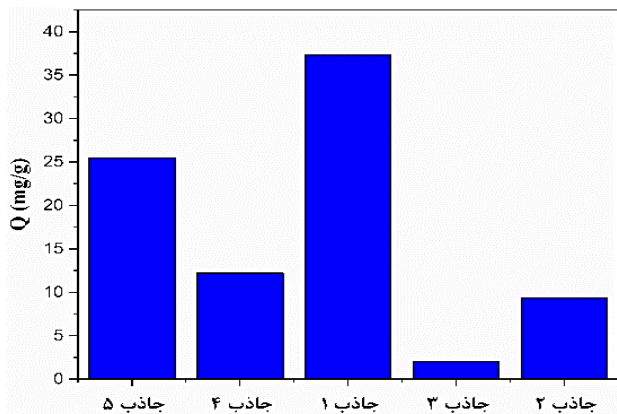
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Freundlich}) \quad (۳)$$

$$q_e = q_{mj} (1 - e^{-(K_j C_e)}) \quad (\text{Jovanovich}) \quad (۴)$$

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln(K_T C_e) \quad (\text{Temkin}) \quad (۵)$$

جدول ۶ - پارامترهای به‌دست‌آمده برای هم‌دمای جذب

مدل	پارامترها	R ²	χ ²	ARE	MPSD
لانگمویر	q _m = ۴۰/۱۳ k _l = ۰/۰۰۱۵	۰/۹۹۵	۱/۹۰	۰/۲۳	۰/۰۴
فرن‌دلیچ	k _f = ۴/۸۲۰۱۹ n = ۱/۸۴۷۹۳	۰/۹۶۶	۱۷/۳۲	۰/۷۱	۰/۴۵
جوانویچ	q _{mj} = ۲۹۰/۹۰ k _j = - ۰/۰۰۱۴	۰/۹۹۹	۰/۹۰	۰/۰۷	۰/۰۰۰۹۲
تمکین	b _T = ۲۶/۳ k _T = ۰/۰۱۲	۰/۹۸۹	۱۸/۹۹	۰/۱۸	۰/۲۱



شکل ۶ - مقایسه جاذب‌های نانوذره‌های اکسید آهن سنتز شده با روش‌های گوناگون (غلظت ثابت ۲۵۰ ppm)

همان فرضیه‌های لانگمویر را توصیف می‌کند، با این تفاوت که هم‌دمای جوانویچ احتمال برخی از تماس‌های فیزیکی بین یون‌های جذب شده را در نظر می‌گیرد.

پارامترهای محاسبه‌شده برای هم‌دمای جذب به برای بررسی رفتار جاذب ۱ در جذب آسفالتین استخراج شده از نفت خام در جدول ۶ گزارش شده است همچنین میزان همخوانی بین مدل‌های جذب و نتیجه‌های تجربی در شکل ۷ نشان داده شده است.

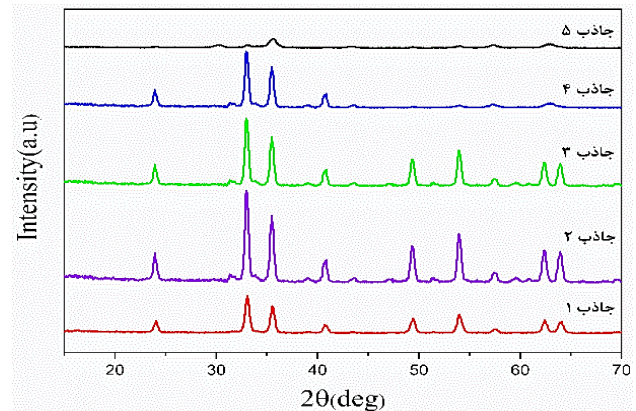
برای انتخاب بهترین هم‌دمای جذب برای جاذب‌ها در جذب آسفالتین به خطای R² بسنده نشد و خطاهای χ²، ARE و MPSD نیز محاسبه شد. همان‌گونه که پیش‌تر عنوان شد هر چه مقادیر این خطاها کم‌تر باشد می‌توان نتیجه گرفت که مدل به داده‌های تجربی نزدیک‌تر است با توجه به جدول ۴ اگر هم‌دمای جذب را بر اساس خطای χ²، از کم‌ترین به بیش‌ترین مرتب کنیم خواهیم داشت:

فرن‌دلیچ < تمکین < لانگمویر < جوانویچ

بر اساس خطای ARE، از کم‌ترین به بیش‌ترین:

جدول ۵ - سطح ویژه و اندازه بلورهای جاذب‌ها

جاذب	سطح ویژه (m ² /g)	اندازه بلورهای جاذب‌ها (nm)
جاذب ۱	۱۵/۵۸۷۶	۱۳/۴۲
جاذب ۲	۴/۵۸۶۴	۲۵/۴۸
جاذب ۳	۸/۳۵۴۹	۲۰/۷۴
جاذب ۴	۹/۶۵۷۴	۲۲/۹۳
جاذب ۵	۱۳/۷۶۵۴	۹/۲۲



شکل ۵ - الگوهای پراش پرتو ایکس جاذب‌های سنتز شده به روش‌های گوناگون

آنالیز BET

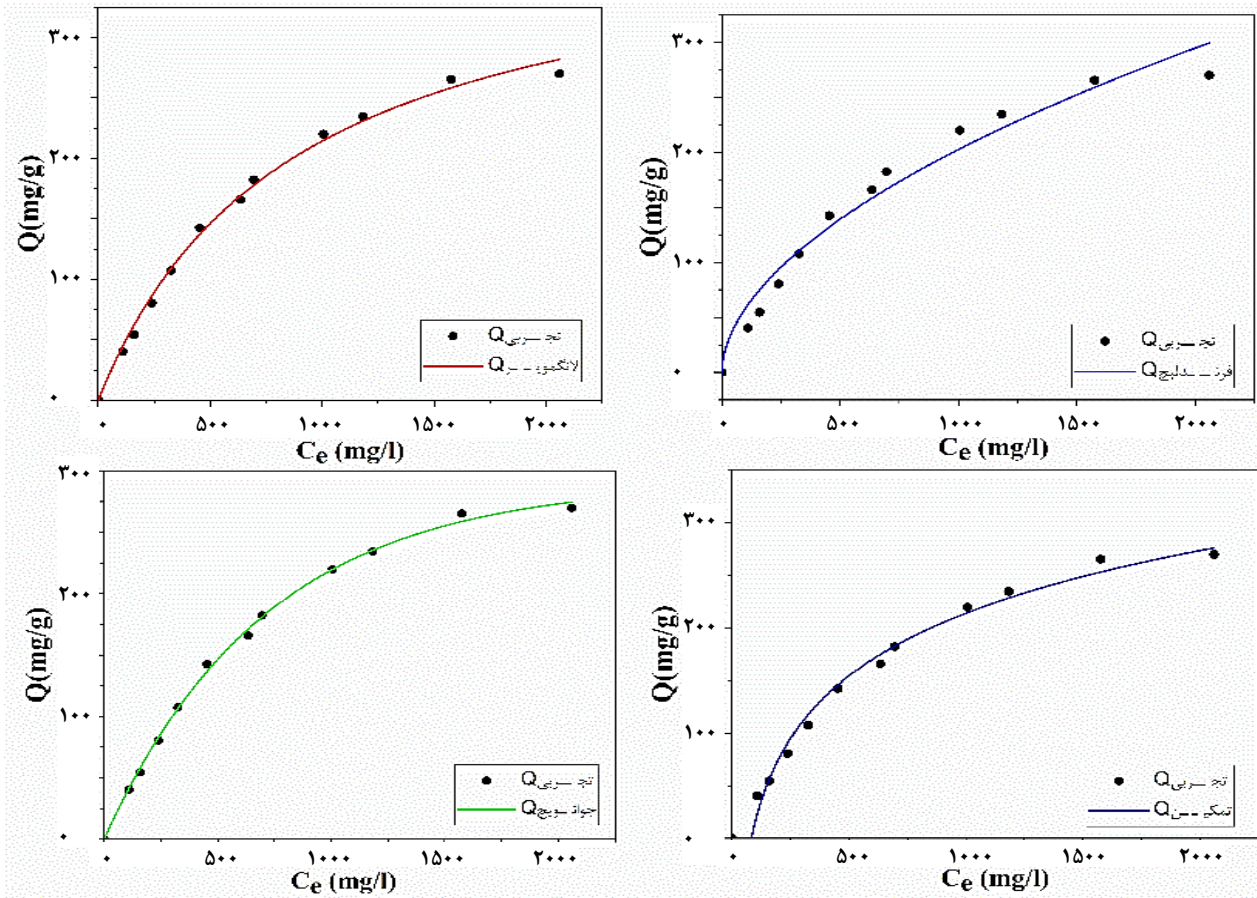
سطح جاذب‌ها با استفاده از آنالیز BET مشخص شده است. این روش برای اندازه‌گیری مساحت ویژه استفاده می‌شود. اساس کار این آنالیز با اندازه‌گیری میزان جذب و واجذب گاز نیتروژن در دمای ثابت در سطح نانوذره‌ها می‌باشد. سطح ویژه نانوذره‌ها در جدول ۵ ارایه شده است.

بهترین جاذب

همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود با توجه ظرفیت جذب (Q) به‌دست‌آمده برای پنج نانوذره متفاوت، نانوذره آهن سنتز شده به روش پچینی، بدون پروپیلن اکسید و پلی‌اتیلن گلیکول بهترین نتیجه را داشته است.

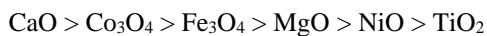
هم‌دمای جذب

طبق هم‌دمای لانگمویر، جذب به صورت تک لایه‌ای بدون هیچ فعل و انفعالی بین جذب شونده‌ها بر روی یک سطح همگن رخ می‌دهد. فرن‌دلیچ نشان‌دهنده جذب ناهمگن و غیر ایده‌آل و تمکین نشان‌دهنده جذب در سطح جاذب‌های جامد ناهمگن است. جوانویچ



شکل ۷ - مقایسه مدل‌های جذب

نانوذره‌ها به صورت زیر به دست آمد [۲۶]:



در مطالعه دیگری، ظرفیت جذب آسفالتین برای نانوذره‌ها تجاری Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 و Al_2O_3 بررسی شد که ترتیب عملکرد به صورت $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ گزارش شده است [۲۷]. در پژوهش دیگری ظرفیت جذب Fe_2O_3 سنتز شده به روش سل-ژل با Fe_2O_3 تجاری مقایسه شد. مشخص شد که Fe_2O_3 سنتز شده به روش سل-ژل از ظرفیت جذب و انتخاب پذیری بالاتری برخوردار است [۲۸]. در پژوهش دیگری *نسار* و همکاران نانوذره‌های NiO ، Co_2O_3 و Fe_3O_4 را به منظور جذب آسفالتین استفاده کردند [۲۹]. همه نانوذره‌های مورد استفاده ظرفیت جذب مناسبی داشتند و مقایسه ظرفیت جذب نانوذره‌ها نشان داد که ترتیب ظرفیت جذب به صورت $\text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ بود. *اژدر* و همکاران نانوذره‌های NiO و Fe_3O_4 را مطالعه کردند که Fe_3O_4 ظرفیت جذب بهتری را در مقایسه با NiO داشته است [۱۶].

فرندلیچ < تمکین < لانگمویر < جوانویچ

و برای خطای MPSD، از کم‌ترین به بیش‌ترین خواهیم داشت:

فرندلیچ < تمکین < لانگمویر < جوانویچ

با توجه به داده‌ها و خطاهای به دست آمده و توضیحات عنوان شده می‌توان مطرح کرد که جوانویچ رفتار جاذب ۱ را در جذب آسفالتین به خوبی توصیف کرده است.

مقایسه عملکرد جاذب‌های مورد استفاده در مطالعه‌های اخیر با جاذب

بهینه این پژوهش

مقایسه عملکرد جاذب بهینه سنتز شده در این پژوهش با جاذب‌هایی همانند جاذب‌های استفاده شده در پژوهش‌های اخیر برای ادامه مسیر در پژوهش‌های آتی از اهمیت بالایی برخوردار است. در مطالعه‌ای که توسط *نسار* و همکاران بر روی جذب و اکسایش آسفالتین‌ها بر شش نانوذره اکسید فلزی شامل Co_3O_4 ، Fe_3O_4 ، CaO ، MgO ، TiO_2 و NiO انجام شد، ترتیب ظرفیت جذب

نتیجه‌گیری

در این پژوهش پنج جاذب متفاوت از اکسید آهن سنتز شد که نتیجه‌های به‌دست آمده از XRD نشان می‌دهد که اندازه بلوره‌ای نانوذره‌های سنتز شده از ۹ تا ۲۵ نانومتر می‌تواند متغیر باشد. همچنین با توجه به آنالیز BET مشخص شد که بیش‌ترین سطح ویژه متعلق به جاذب ۱ بوده است که می‌دانیم یکی از عامل‌های مؤثر در جذب، سطح ویژه جاذب می‌باشد، بنابراین می‌توان مطرح کرد که عملکرد بهتر جاذب ۱ نسبت به جاذب‌های دیگر متأثر از سطح ویژه آن بوده است. همچنین هم‌دما جذب آسفالتین بر روی جاذب ۱ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به داده‌های به‌دست آمده از مدل و خطاهای محاسبه شده مشخص شد که جوانوییچ در مقایسه با هم‌دمای دیگر به داده‌های تجربی بسیار نزدیک‌تر است و می‌تواند رفتار جاذب ۱ را به‌خوبی توصیف کند که با توجه به فرضیه‌ها این هم‌دما می‌توان عنوان کرد جذب انجام شده توسط اکسید آهن جذبی همگن، یکنواخت و به‌صورت تک لایه‌ای بوده است.

بنابراین با توجه به توضیح‌های بالا و مقایسه میان عملکرد نانوساختارهای اکسیدفلزی بررسی شده در جذب آسفالتین، می‌توان نتیجه گرفت هر جاذب با توجه به نوع آسفالتین عملکرد متفاوتی دارد. به عنوان نمونه در نمونه کار انجام شده توسط ناسار و همکاران Fe_3O_4 عملکرد ضعیف‌تری نسبت به NiO داشته است، در حالی که در پژوهش انجام شده توسط اژدر و همکاران Fe_3O_4 عملکرد بهتری داشت. از آنجایی که آسفالتین استخراج شده در این پژوهش برای اولین بار مورد مطالعه قرار گرفته است و همان‌گونه که اشاره شد آسفالتین به‌دست آمده از منابع گوناگون ممکن است دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت باشد بنابراین نمی‌توان ظرفیت جذب یک جاذب را برای آسفالتین استخراج شده از یک منبع با آسفالتین استخراج شده از منبع دیگر مقایسه نمود. به علاوه روش سنتز پنج جاذب بررسی شده در این پژوهش نیز برای اولین بار استفاده شده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۲۵

مراجع

- [1] Adams J.J., *Asphaltene Adsorption, A Literature Review*, *Energy & Fuels*, **28(5)**: 2831-2856 (2014).
- [2] Mohan S.R., Vicente S., Jorge A., Diaz J.A.I., *A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading of Heavy Oils and Residua*, *Fuel*, **86(9)**: 1216-1231 (2007).
- [3] Oliver C.M., Douglas J.S., Julian Y.Z., Murat Z., *Clusters of Asphaltene Nanoaggregates Observed in Oilfield Reservoirs*, *Energy & Fuels*, **27(4)**: 1752-1761 (2012).
- [4] Mullins O.C., *The Modified Yen Model*, *Energy & Fuels*, **24(4)**: 2179-2207 (2010).
- [5] Tukhvatullina A.Z., Barskaya E.E., Kouryakov V.N., Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V., *Supramolecular Structures of Oil Systems as the Key to Regulation of Oil Behavior*, *Petroleum & Environmental Biotechnology*, **4(4)**: 1-8 (2013).
- [6] Murgich J., *Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins*, *Petroleum science and technology*, **20(9-10)**: 983-997 (2002).
- [7] Speight J.G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, CRC press, (2014).
- [8] Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A.E., *Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model*, *Energy & Fuels*, **26(7)**: 3986-4003 (2012).
- [9] Manafov M., Kelbaliev G., *Analysis of the Modern State of Researches on Deposition of Asphalt-Resin Substances, Paraffin and Modeling Methods Review Part I: Precipitation of Asphaltenes*, *Azerbaijan Chemical Journal*, **2**: 6-19 (2020).
- [10] Chopra S., Lines L., *Introduction to this Special Section: Heavy Oil*, *The Leading Edge*, **27(9)**: 1104-1106 (2008).
- [11] Murray R.G., Tykwinski R.R., Stryker J.M., Tan X., *Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes*, *Energy & Fuels*, **25(7)**: 3125-3134 (2011).
- [12] Vafaie-Sefti M., Mousavi-Dehghani S., *Application of Association Theory to the Prediction of Asphaltene Deposition: Deposition due to Natural Depletion and Miscible Gas Injection Processes in Petroleum Reservoirs*, *fluid phase equilibria*, **247(1-2)**: 182-189 (2006).

- [13] Barcenas M., Orea P., Buenrostro-Gonzalez E., Zamudio-Rivera L.S., D.Yurko, [Study of Medium Effect on Asphaltene Agglomeration Inhibitor Efficiency](#), *Energy & Fuels*, **22(3)**: 1917-1922 (2008).
- [14] Yeung C.K., [System for the Decontamination of Asphaltic Heavy Oil and Bitumen](#), *US7625466B2*, (2009).
- [15] Osaheni J.A., Fyvie T.J., O'neil G.A., Matis H., [Methods and System for Removing Impurities from Heavy Fuel](#), *US8088277B2*, (2012).
- [16] Igder M., Hosseinpour N., Amrollahi Biyouki A., Bahramian A., [Control of Asphaltene Aggregation in Reservoir Model Oils Along the Production Streamline by Fe₃O₄ and NiO Nanoparticles](#), *Energy & fuels*, **32(6)**: 6689-6697 (2018).
- [17] Baninaam M., Hosseini S.A., Abbasian A.R., [Isothermal Study of Asphaltene Adsorption over 4A, 13X, ZSM-5, Clinoptilolite Zeolites, and Phoslock](#), *Applied Petrochemical Research*, **10(1)**: 49-54 (2020).
- [18] Abdelkader D., Abdecharif B., [Peculiarity of the Cathodoluminescence of Alpha-Alumina Prepared by Calcination of Gibbsite Powder or Generated by Oxidation of a Metallic FeCrAl Alloy](#), *Cathodoluminescence*, 209 (2012).
- [19] Babaei E., Bazyari A., [Effects of drying conditions on physicochemical properties of epoxide sol-gel derived \$\alpha\$ -Fe₂O₃ and NiO: A comparison between xerogels and aerogels](#), *Ceramics International*, **48**: 33340-33349 (2022).
- [20] Mohammadi M.R., Bahmaninia H., Ansari S., Hemmati-Sarapardeh A., Norouzi-Apourvari S., Schaffie M., Ranjbar M., [Evaluation of Asphaltene Adsorption on Minerals of Dolomite and Sandstone Formations in Two and Three-Phase Systems](#), *Advances in Geo-Energy Research*, **5(1)**: 39-52 (2021).
- [21] Setoodeh N., Darvishi P., Esmaeilzadeh F., [Adsorption of Asphaltene from Crude Oil by Applying Polythiophene Coating on Fe₃O₄ Nanoparticles](#), *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(4): 578-588 (2018).
- [22] Shayesteh H., Raji F., Kelishami A.R., [Influence of the Alkyl Chain Length of Surfactant on Adsorption Process: A Case Study](#), *Surfaces and Interfaces*, **22**: 100806 (2021).
- [23] Hajjaji M., Mountassir Y., Benyaich A., [Adsorption of Blue Copper on a Natural and Electrochemically Treated Bentonite](#), *Applied Water Science*, **6(1)**: 11-23 (2016).
- [24] Kazemi H., Shahhosseini S., Bazyari A., Amiri M., [A study on the effects of textural properties of \$\gamma\$ -Al₂O₃ support on CO₂ capture capacity of Na₂CO₃](#), *Process Safety and Environmental Protection*, **138**: 176-185 (2020).
- [25] Arvaneh R., Azizzadeh Fard A., Bazyari A., Alavi S.M., Jokar Abnavi F., [Effects of Ce, La, Cu, and Fe promoters on Ni/MgAl₂O₄ catalysts in steam reforming of propane](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **36**: 1033-1041 (2019).
- [26] Nassar, N. N., Hassan, A., Pereira-Almao, P., [Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation](#), *Energy & Fuels*, **25**: 1017-1023 (2011).
- [27] Ezeonyeka, N. L., Hemmati-Sarapardeh, A., Husein, M. M., [Asphaltenes adsorption onto metal oxide nanoparticles: a critical evaluation of measurement techniques](#), *Energy & fuels*, **32**: 2213-2223 (2018).
- [28] Tarboush, B. J. A., Husein, M. M., [Dispersed Fe₂O₃ nanoparticles preparation in heavy oil and their uptake of asphaltenes](#), *Fuel processing technology*, **133**: 120-127 (2015).
- [29] Nassar, N. N., Hassan, A., Pereira-Almao, P., [Application of nanotechnology for heavy oil upgrading: Catalytic steam gasification/cracking of asphaltenes](#), *Energy & Fuels*, **25**: 1566-1570 (2011).