

## جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار از برش نفتای نفت خام آلوده با استفاده از نانوذرات سینتر شده $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در دمای ثابت $30^\circ\text{C}$ : آنالیز تعادل، سینتیک و ترمودینامیک

### فرآیند

صمد ارژنگ، کاظم مطهری\*

دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۱۹

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۹/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۵/۰۹

### چکیده

بدلیل اثرات مخرب ناشی از حضور کلرایدهای آلی، حذف این ترکیبات از محیط نفت خام آلوده و برش‌های آن به دغدغه‌ای اساسی برای پالایشگاه‌ها تبدیل شده است. علیرغم اهمیت فوق‌العاده این مساله، تحقیقات بسیار اندکی در این حوزه انجام پذیرفته و روش‌های ارائه شده برای حذف این ترکیبات نیز به لحاظ عملیاتی بسیار دشوار و اجرای آن‌ها مقرون به صرفه اقتصادی نیست. در تحقیق حاضر، جذب سطحی به عنوان فناوری با بازده مناسب و با قابلیت عملیاتی بالا جهت حذف ترکیبات آلی کلردار از برش نفتای نفت خام آلوده معرفی گردیده است. نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  به عنوان جاذبی مناسب ساخته شده و به کمک آنالیزهای  $\text{XRD}$ ،  $\text{SEM-EDS}$  و  $\text{BET}$  مشخصه یابی شد. آزمایشات جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار از برش نفتا برای نمونه‌های با غلظت‌های اولیه متفاوت از کلرایدهای آلی در دمای ثابت  $30^\circ\text{C}$  کلین انجام پذیرفتند. نتایج آزمایشگاهی نشان دادند که راندمان فرآیند جذب سطحی برای نمونه‌های با غلظت اولیه کلرایدهای آلی  $105\text{ mg/L}$  و  $15\text{ mg/L}$  به ترتیب به بیش از ۶۰ و ۹۶ درصد رسیده است. ارزیابی مدل‌های مختلف برای بررسی تعادل ترمودینامیکی در فرآیند جذب سطحی این ترکیبات نشان داد که مدل ایزوترمی فروندلیچ بهترین برازش را نسبت به دیتاهای آزمایشگاهی حاصل ارائه می‌کند. همچنین با بررسی مدل‌های سینتیکی رایج، مشخص گردید که برای نمونه‌های حاوی مقادیر بالای کلرایدهای آلی، سینتیک جذب از مدل سینتیکی شبه-درجه-اول و برای نمونه‌های با غلظت اولیه پایین از مدل سینتیکی شبه-درجه-دوم تبعیت می‌کنند. در نهایت، نتایج آزمایشگاهی این تحقیق نشان داد که نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  می‌توانند به عنوان جاذبی مناسب برای حذف ترکیبات آلی کلردار از برش نفتا عمل کنند.

**کلمات کلیدی:** کلرایدهای آلی، جذب سطحی، نفت خام، برش نفتا، نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## ۱- مقدمه

آلاینده های موجود در نفت خام می توانند به فرآیندها و تجهیزات پالایشگاه ها صدماتی جبران ناپذیر وارد آورند. از این رو حذف این ترکیبات و کنترل مقدار آن ها در نفت خام ورودی از اهمیت بسزایی برخوردار شده است. اخیراً نیز به موجب قوانین سختگیرانه فرآیندی، غلظت ترکیبات آلی کلردار به عنوان یکی از مهم ترین آلاینده های موجود در نفت خام بایستی مانیتور شده و نفت خام های آلوده حاوی این ترکیبات نباید اجازه داده شوند تا به عنوان خوراک به پالایشگاه ها وارد شوند.

در نفت خام دو نوع ترکیبات کلردار وجود دارد که شامل کلرایدهای آلی و کلراید های غیرآلی (معدنی) می باشند [۱]. هر دو نوع این ترکیبات می توانند بسیار مخرب بوده و مشکلات عدیده ای برای فرآیندها و تجهیزات پالایشگاهی ایجاد کنند [۲] که از آن جمله می توان به ایجاد خوردگی در بخش بالاسری برج تقطیر [۳، ۴]، مبدل ها و دیگر ظروف فرآیندی پایین دستی [۵] اشاره کرد. از دیگر مشکلات فرآیندی دیگر می توان به ایجاد فولینگ و رسوب در ظروف فرآیندی [۲]، مسموم کردن و غیرفعال سازی کاتالیست ها [۶]، و انسداد تجهیزات پالایشگاهی اشاره کرد. از مهم ترین واحدهای پالایشگاهی که از ترکیبات آلی کلردار آسیب می بینند می توان به برج های تقطیر، واحدهای هیدروتربیتینگ نفتا [۷]، واحدهای ریفرمینگ کاتالیستی [۸] و واحدهای کراکینگ کاتالیستی [۹] اشاره کرد. بخش عمده ی ترکیبات معدنی کلردار با استفاده از دیسالترها از نفت خام جدا می شوند. اما جداسازی ترکیبات آلی کلردار با استفاده از دیسالترها از نفت خام به دلیل حلالیت بیشتر این ترکیبات در توده نفت خام نسبت به آب بسیار دشوار بوده و نمی توانند بسادگی جداسازی شوند. این نوع از ترکیبات آلی کلردار تحت شرایط عملیاتی دمایی و فشاری بسیار بالا در حین فرآیندهای پالایش واکنش داده و ماده شیمیایی کلرید هیدروژن (HCl) تشکیل می دهند [۱۰]. حل شدن ترکیب کلرید هیدروژن تشکیل شده در بخشی از آب های اندک باقیمانده در نفت خام سبب تشکیل اسید کلریدریک و ایجاد خوردگی های اسیدی بسیار شدید در تجهیزات فرآیندی پایین دستی پالایشگاهی می شوند. علاوه بر این، در برخی واحدهای دیگر مانند فرآیند هیدروژناسیون سوخت های دیزلی نیز این ترکیبات خطرناک هیدرولیز شده و تشکیل ترکیب HCl می دهند. در برخی دیگر واکنش شیمیایی بین اسید ایجاد شده و ترکیبات نیتروژن دار سبب تشکیل ترکیب مخرب کلرید آمونیوم (NH<sub>4</sub>Cl) خواهد شد [۱۱]. حضور این ترکیب موجب انسداد مبدل های حرارتی و در برخی واحدها همچون کت کراکر (FCCU) سبب ایجاد خوردگی های شدید زیرعایق می شود [۹]. همچنین حضور ترکیبات آلی کلردار در محصول نهایی پالایشگاه ها همچون سوخت جت می تواند برای مصرف کننده نهایی (مانند موتورها و ...) بسیار مخرب بوده و صدمات بعضاً جبران ناپذیری به آن ها وارد آورد. بنابراین بر اساس منابع گزارش شده بخوبی دانسته شده که این ترکیبات می توانند به فرآیندها و تجهیزات اشاره شده آسیب بزنند. از این رو، به عنوان اولین استراتژی، بایستی از ورود یا تشکیل این ترکیبات در نفت خام ممانعت بعمل آید. واضح است که حذف، کنترل یا کاهش منابع اصلی ایجاد یا ورود این ترکیبات در حین

تولید یا فراورش اولیه بسیار ساده تر از جداسازی یا حذف آن ها از نفت خام آلوده است. لازم به توضیح است که این ترکیبات مخرب آلی تحت برخی شرایط عملیاتی خاص و در حین یکی از عملیات های تولید، فراورش و ذخیره سازی و انتقال می توانند در نفت خام وارد شده و آن را آلوده کنند.

همانگونه که در منابع مختلف آمده، میزان کلرایدهای آلی در برش نفتای نفت خام (با نقطه جوشش اولیه برابر ۴۷۷ کلوبین) بایستی از مقدار ۱ mg/L پایین تر باشد تا آسیبی به تجهیزات فرآیندی پالایش نفت خام وارد نشود. برخی محققین روش هایی جهت حذف کلراید های آلی از نفت خام های آلوده حاوی مقادیر بالای این ترکیبات ارائه کرده اند که در ادامه به بررسی آن ها پرداخته می شود. اما تمامی این روش ها بسیار دشوار بوده و هزینه عملیاتی نسبتاً بالایی دارند. بسیاری از این روش ها بر این مبنا طراحی شده اند که پیوند بسیار سخت کربن-کلر را شکسته و آن ها را به مولکول های بی ضرر تبدیل کنند. لازم به ذکر است که پیوند کوالانسی C-Cl بسیار قوی بوده و مقدار متوسط انرژی تفکیک این پیوند در حدود ۸۳ kcal/mol می باشد. به همین دلیل است که روش های ارائه شده نیاز به شرایط عملیاتی بسیار دشوار دمایی و فشاری و بعضاً فرآیندهای کاتالیستی دارند تا بتوانند پیوند مذکور را شکسته و ترکیبات کلراید آلی را به مواد شیمیایی بی ضرر تبدیل کنند. تعداد اندکی از روش های کار شده در این زمینه بر مبنای جداسازی و حذف این ترکیبات مخرب از محیط نفت خام آلوده می باشد که از مهم ترین روش های ارائه شده در این زمینه می توان به فرآیند هیدروژناسیون، جایگزینی نوکلئوفیلیک و فرآیند جذب سطحی اشاره کرد. در فرآیند هیدروژناسیون، انواع مختلف کلرایدهای آلی توسط کاتالیست های ویژه این فرآیند به ترکیب HCl تبدیل می شوند. لازم است دانسته شود که این روش حذفی نیاز به دما و فشار عملیاتی نسبتاً بالایی داشته و بدلیل ماهیت کاتالیستی واکنش های آن هزینه عملیاتی بالایی دارد. البته بزرگ ترین مشکل این روش تشکیل اسید کلریدریک در حین انجام فرآیند می باشد که این مساله می تواند سبب ایجاد خوردگی های اسیدی شدیدی در ظرف رآکتور و دیگر تجهیزات این فرآیند شود. در روش جایگزینی، محلول واکنشگر نوکلئوفیل مانند سیانید سدیم، تیوسیانات سدیم یا هیدروکسید سدیم با کلرایدهای آلی واکنش داده و اتم کلر موجود در ساختار مولکول آنها را در حضور کاتالیست ویژه انتقال فاز مانند پلی اتیلن گلاپیکول یا دی متیل سولفوکساید جایگزین می کند. این روش نیز معایبی دارد که از مهم ترین آن ها می توان به طولانی بودن زمان واکنش و نیاز واکنش به دمای عملیاتی بسیار بالا و همچنین بالا بودن هزینه های عملیاتی اجرایی آن اشاره کرد. با ارزیابی روش های پیشنهادی پیشین مشخص می گردد که این روش ها بدلیل نیاز به شرایط عملیاتی بسیار دشوار و بالا بودن هزینه های سرمایه گذاری و عملیاتی امکان اجرا بصورت صنعتی را ندارند. این در حالی است که روش جذب سطحی نه تنها نیاز به شرایط عملیاتی دشواری ندارد بلکه می تواند بسادگی در صنعت اجرا گردد. ما و همکاران زئولیت Na-LSX را جهت جذب کلرایدهای آلی از یک نمونه آلوده سوخت جت بکار گرفتند [۱۲]. اگر چه نتایج آن ها نشان داد که زئولیت Na-LSX می تواند جذبی مناسب

برای ترکیب ۵-کلرو-۲-متیل آنیلین عمل کند، اما مهم ترین محدودیت این روش بالا بودن زمان عملیاتی فرآیند بوده است. علاوه بر این، آنها تنها توانسته اند یک نوع مشخصی از ترکیبات آلی کلردار را جذب کنند درحالی که در نفت خام بیش از هفده نوع از این ترکیبات وجود دارد [۱۳، ۱۴].

در تحقیقات معدودی گزارش گردیده که آلومینا می تواند برخی از ارگانوهایلیدها را جذب کند [۱۴]. همچنین بر اساس منابع گزارش شده بخوبی دانسته شده هنگامی که اندازه دانه جاذب به حدود نانومتری می رسد، ظرفیت جذب جاذب به طور قابل توجهی افزایش می یابد [۱۵]. از سوی اکسید فلزی آلومینیوم خواص ویژه تخلخل ناشی از سختی، پایداری هیدرولیتیکی، خاصیت آمفوتریک و پایداری حرارتی خود را حتی هنگام انتقال فاز به فاز گاما را بخوبی حفظ می کند [۱۶]. علاوه بر این و بر اساس نتایج گزارش شده در منابع مختلف، فاز گاما آلومینا خواص ویژه بهتر و سطح ویژه بسیار بالاتری برای فرآیند جذب سطحی بدست می دهد. از این رو، در این تحقیق نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  برای نخستین بار بعنوان جاذب ترکیبات آلی کلردار از برش نفتا که محیطی کاملاً آلی است، به کار برده شد. دمای عملیاتی سینترینگ بر مشخصه های نهایی اکسید فلزی آلومینیوم تأثیر مستقیم دارد. در این مورد خاص، دمای فرآیند سینترینگ بایستی کمتر از ۱۰۲۳ کلوین در نظر گرفته شود تا از هر گونه تغییر فاز  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  پیشگیری شود. همچنین این دما نبایستی خیلی بالا باشد تا خواص اصلی نانوذرات آلومینا بخوبی حفظ شود [۱۷].

در تحقیق حاضر، جذب سطحی انواع مختلف ترکیبات آلی کلردار از برش نفتای نفت خام آلوده با استفاده از نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  در دمای ثابت ۳۰۳ کلوین مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، پنج نمونه مختلف از نفت خام حاوی مقادیر مختلفی از کلرایدهای آلی در محدوده ۸/۵ تا ۱۰۵ میلی گرم در لیتر انتخاب شده است. میزان کارایی جاذب ساخته شده برای حذف این ترکیبات از برش نفتا در هشت زمان جذب مختلف در محدوده یک تا ده ساعت و دمای ثابت ۳۰۳ کلوین مورد ارزیابی قرار گرفته شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

#### ۲-۱-۱- نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

در این پژوهش تمامی نانوذرات به محض دریافت جهت انجام آزمایشات بکار گرفته شدند. نانوذرات  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  توسط شرکت SSNANO تولید شده اند. نانوذرات خریداری شده دارای مشخصه های شامل اندازه متوسط ذرات<sup>۱</sup> برابر ۲۰ نانومتر، سطح ویژه<sup>۲</sup> در محدوده ۲۳۰-۴۰۰ متر مربع بر گرم و درصد خلوص ۹۹/۹٪ می باشند.

<sup>۱</sup> APS (Average Particle Size)

<sup>۲</sup> SSA (Specific Surface Area)

## ۲-۱-۲- نفت

مشخصات اساسی نفت خام مورد بررسی به طور خلاصه در جدول ۱ آمده است. نمونه های نفت خام مورد نظر در اثر شرایط فرآیندی یا در حین فرآیند تولید به ترکیبات آلی کلردار آلوده شده است. میزان ترکیبات آلی کلردار در این نمونه ها بین ۸/۵ تا ۱۰۵ میلی گرم در لیتر متغیر بوده است.

جدول ۱. مشخصات نفت استفاده شده در این پژوهش

روش استاندارد اندازه گیری	نتیجه اندازه گیری	واحد	مشخصه اصلی نفت
ASTM D5002	۰/۸۷۵۰	---	وزن مخصوص در $15/56^{\circ}\text{C}$
ASTM D4294	۳۱	$^{\circ}\text{API}$	API
ASTM D4006	۰/۰۵>	vol.%	BS & W
ASTM D445	۱۰	PTB	مقدار نمک
ASTM D445	۱۸/۴۰	$\text{mm}^2/\text{s}$	ویسکوزیته سینماتیک در $20^{\circ}\text{C}$
BP 237	۳/۴	wt.%	مقدار آسفالتین
IP 133	۵/۷	wt.%	مقدار واکس
ASTM D5863	۰/۱۵	mg KOH/g	عدد اسیدی کل

## ۲-۲- روش های آزمایشگاهی

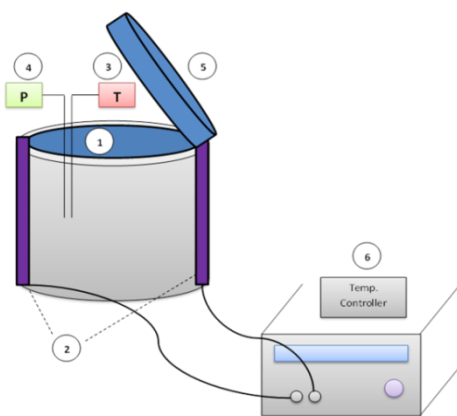
## ۲-۲-۱- کلسینه کردن نانوذرات آلومینا و تهیه جاذب

به منظور ساخت جاذب برای آزمایشات اصلی در تحقیق حاضر، مقدار ۱۰ گرم از نانوذرات  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  در ظروف چینی مخصوص آزمایشگاهی قرار داده شده و برای مدت ۴ ساعت در دمای  $773^{\circ}\text{C}$  کلون درون کوره دما بالا تحت عملیات سینترینگ قرار گرفت. پس از این عملیات نانوجاذب حاصل به آرامی در دمای اتاق سرد شد. تعداد پنج عدد جاذب به این روش تهیه و هر یک از آنها برای یک غلظت مشخص مورد آزمایش و به منظور جذب ترکیبات آلی کلردار از برش نفتای نمونه های نفت خام مورد بررسی به کار گرفته شد. همچنین به منظور ارزیابی اثر مقدار جاذب بر فرآیند جذب سطحی این ترکیبات، تعداد شش جاذب دیگر با مقادیری متفاوت از نانوذرات  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  شامل ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ گرم تهیه گردید.

## ۲-۲-۲- تجهیز آزمایشگاهی

در این تحقیق یک دستگاه رآکتور آزمایشگاهی ناپیوسته به منظور بررسی اثر پارامترهای زمان و دما بر میزان بازده فرآیند جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار به وسیله نانوذرات کلسینه شده آلومینا طراحی و ساخته شد. نمودار شماتیک این رآکتور در شکل ۱ نمایش داده شده است. این رآکتور شامل اجزای ذیل می باشد: (۱) یک رآکتور ناپیوسته به حجم ۱۲۰۰ میلی لیتر، (۲) یک عدد ژاکت گرمکن الکتریکی، (۳) یک عدد سنسور دما (با دقت  $\pm 0/1$  کلون)، (۴) یک عدد سنسور فشار، (۵) یک عدد درب فلنجی جهت آب بندی کامل رآکتور، (۶) کنترلر دما.

بمنظور رعایت کامل ملاحظات ایمنی در طول کل آزمایشات، کلیه تجهیز آزمایشگاهی ساخته شده بر سکویی کاملاً عایق قرار داده شد.



شکل ۱- شماتیک کلی راکتور ناپیوسته آزمایشات جذب

### ۳-۲-۲- دستگاه های آنالیز و مشخصه یابی

آنالیز پراش اشعه ایکس، نخستین آنالیز انجام شده بر روی جاذب های ساخته شده بود. این آنالیز به کمک یکدستگاه آنالیزور XRD برند فیلیپس مدل PW 1800 انجام گرفت. آنالیز عکسبرداری میکروسکوپی الکترونی - روشی به وسیله یکدستگاه میکروسکوپ SEM برند فیلیپس مدل XL30 انجام گرفت. ضمناً آنالیز EDS نیز توسط همین دستگاه بانجام رسید. در آنالیز BET میزان سطح ویژه، اندازه حفرات، حجم حفرات و حجم میکرو حفره های نانوذرات سینتر شده ی  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  از طریق فرآیند جذب سطحی گاز نیتروژن اندازه گیری می شود. این آنالیز به کمک دستگاه مدل ASAP2010 گرفته شد.

### ۴-۲-۲- اندازه گیری مقدار کلرایدهای آلی

به منظور حصول اطمینان از دقت نتایج حاصله، میزان ترکیبات کلراید آلی موجود در تمامی نمونه های نفت خام با استفاده از دو روش مختلف اندازه گیری شدند. روش نخست اندازه گیری بر مبنای کولومتری در حالی که روش دوم بر اساس آنالیز به کمک پراش فلئورسنس اشعه ایکس (XRF) می باشد. روش کولومتری در این تحقیق به وسیله یکدستگاه آنالیزور برند Analytik Jena مدل EA 5000 انجام شد. روش XRF نیز بکمک یکدستگاه آنالیزور مدل CLORA مدل XOS 2XP با محدوده اندازه گیری ۰-۳۰۰۰ میلی گرم در لیتر اندازه گیری و گزارش شده است. بر اساس نتایج حاصله هر دوی این روش ها نتایج یکسانی بدست داده اند. اما روش کولومتری بسیار دقیق تر از روش بر اساس XRF می باشد. این دقت بخصوص در رابطه با مقادیر کمتر از  $1 \text{ mg/L}$  محسوس تر بوده است. نکته اساسی در ثبت نتایج نهایی این است که در هر دوی این روش ها میزان ترکیبات آلی کلردار موجود در نمونه بر اساس میانگین حسابی نتایج حاصل از پنج اندازه گیری مختلف و مستقل از نمونه محاسبه و گزارش می شود. تمامی آماده سازی نمونه ها و اندازه گیری ها بر اساس دستورالعمل استاندارد ASTM D4929 انجام پذیرفته است.

## ۵-۲-۲- آزمایشات جذب

در این تحقیق پنج نمونه از خروجی یک کارخانه پالایش نفت خام در زمان های مختلف که حاوی غلظت های مختلف کلراید های آلی بودند مورد بررسی قرار گرفتند. این نمونه ها از خروجی کارخانه و در زمان های مختلفی در طول مدت هشت هفته نمونه گیری شدند. در حقیقت این نمونه ها بترتیب در هفته های اول، سوم، پنجم، هفتم و هشتم از خروجی کارخانه گرفته شدند. هر یک از این نمونه ها به مقدار ۱۰۰۰ لیتر دریافت شدند تا سهولت بتوان آزمایشات را تکرار و نتایج را مقایسه نمود. میزان ترکیبات آلی کلردار نمونه های نفت خام مورد بررسی بر اساس روش ذکر شده در بخش قبل اندازه گیری شده اند. به منظور تسهیل در فرآیند بررسی و آزمایش نمونه های دریافتی، نامگذاری نمونه ها بر مبنای غلظت کلراید های آلی نمونه ها و به ترتیب از ماکسیمم مقدار به مینیمم آن شماره گذاری شده اند. بنابراین نمونه های با غلظت اولیه کلراید های آلی حاوی ۱۰۵، ۸۲، ۵۵، ۲۷ و ۸/۵ میلی گرم در لیتر به ترتیب نمونه های شماره ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ نامگذاری شدند. بر اساس نتایج اندازه گیری شده برای غلظت کلرایدهای آلی در نمونه های حاصل، بنظر می رسد منبعی از ترکیبات آلی کلردار به نفت خام وارد شده و سپس به طور تدریجی کاهش یافته است.

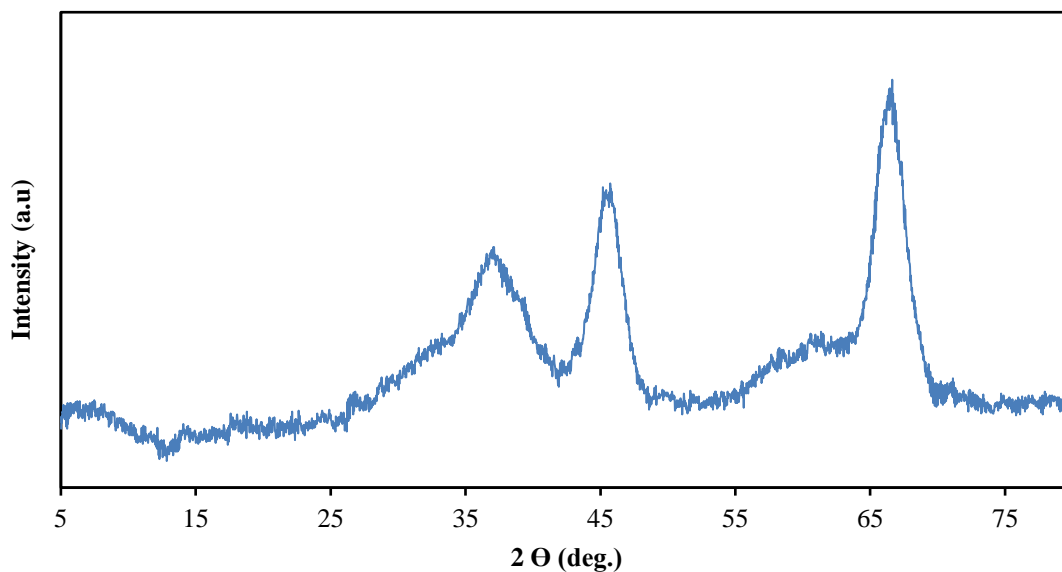
آزمایشات جذب در دمای ثابت ۳۰۳ کلوین در هشت بازه زمانی مختلف شامل ۱، ۲، ۳، ۴، ۶، ۸، ۹ و ۱۰ ساعت اجرا شدند. برای هر نمونه با غلظت اولیه کلرایدهای آلی مشخص در دمای جذب تعیین شده، یکعدد جاذب با استفاده از ۱۰ گرم نانوذرات پودری آلومینا و طبق دستورالعمل اشاره شده در بخش های قبل تهیه گردید. در هر آزمایش جذب، میزان ۲۲۰۰ میلی لیتر از نمونه نفت خام مورد ارزیابی مطابق با دستورالعمل استاندارد ASTM D86 تقطیر شده و برش نفتای آن در دمای ۴۷۷ کلوین گرفته می شود. پس از آن جاذب حاصل در داخل رآکتور قرار داده شده و در ادامه مقدار ۲۸۰ میلی لیتر از برش نفتای مذکور مستقیماً در رآکتور ریخته می شود. سپس رآکتور مورد آزمایش به طور کامل آب بندی گردیده و دمای آن بر دمای جذب ۳۰۳ کلوین تنظیم می گردد. پس از سپری شدن مدت زمان مشخص بر اساس هشت زمان جذب طراحی شده، ژاکت گرمکن الکتریکی خاموش شده و به ظرف رآکتور و محتویات آن اجازه داده می شود تا دمای اتاق سرد شوند. مقدار کلراید آلی نمونه برش نفتا باقی مانده پس از عملیات جذب در هر آزمایش مطابق دستورالعمل ذکر شده در بخش های قبلی اندازه گیری و گزارش شده است.

به منظور احیا و بازیابی جاذب برای دیگر آزمایش های هر نمونه، جاذب تا دمای ۴۷۸ کلوین و برای مدت ۲۵ دقیقه حرارت داده می شود تا مابقی برش نفتا و مواد جذب شده بر سطح آن به طور کامل تبخیر و جاذب کاملاً احیا گردد. لازم به ذکر است که دمای احیای جاذب بر اساس دمای نهایی جوشش برش نفتا انتخاب گردیده و برای حصول اطمینان از تبخیر کامل و بی نقص ترکیبات نفتا که بر سطح جاذب نشستند، دمای احیای جاذب یک درجه بالاتر در نظر گرفته شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه یابی نانوجاذب سینتر شده

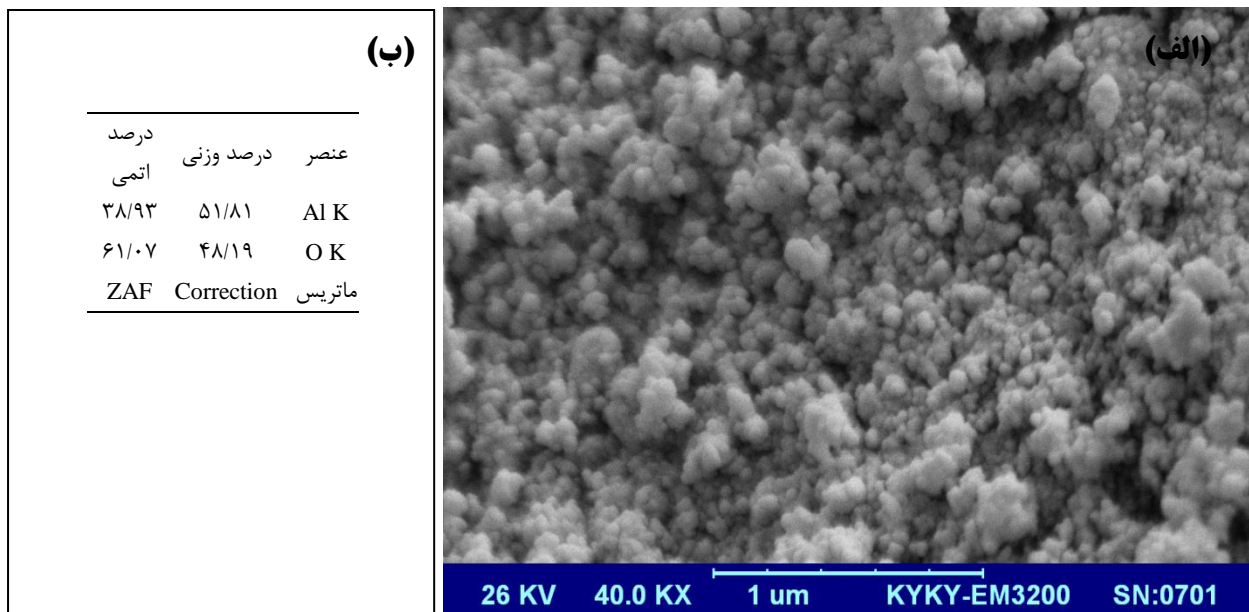
الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  در شکل ۲ ارائه شده است. این الگو نشان می دهد که جاذب نهایی تهیه شده درجه خلوصی بسیار مناسب از نانوذرات  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  داشته و هیچگونه تغییر فازی در آن رخ نداده است. دیفراکتوگرام حاصل سه پراش در زوایای  $38/3$  درجه (صفحه ۱ ۳)،  $45/7$  درجه (صفحه ۴۰۰) و  $66/6$  درجه (صفحه ۴۴۰) ارائه داده است که با نتایج موجود در بانک اطلاعاتی استاندارد JCPDS مرجع شماره ۰۰-۰۱۰-۰۴۲۵ و همچنین نتایج گزارش شده در تحقیقات پیشین برای فاز گاما نانوذرات آلومینا مطابقت دارد. میکروگراف SEM حاصل از عکسبرداری الکترونی نانوجاذب  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  و آنالیز EDS آن در شکل ۳ (الف) نمایش داده شده است. آنالیز دقیق این عکس با استفاده از نرم افزار تحلیل عکس Image J 1.51 j8 نشان می دهد که سطح جاذب از نانوذرات یکنواخت با متوسط اندازه ذرات کمتر از ۹۰ نانومتر پوشیده شده است. بر اساس آنالیز EDS حاصل که در شکل ۳ (ب) ارائه شده است، درصد وزنی عناصر آلومینیوم و اکسیژن در این نانوجاذب بترتیب  $51/8\%$  و  $48/19\%$  می باشد.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

آنالیز BET حاصل از نانوذرات کلسینه شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  نشان داد که سطح ویژه متوسط این نمونه  $287/32$  متر مربع بر گرم می باشد. همچنین اندازه متوسط حفرات، حجم حفرات و حجم میکروحفرات بترتیب  $1/23$  نانومتر،  $0/42$  سانتی متر مکعب بر گرم و  $0/36$  سانتی متر مکعب بر گرم می باشد.





شکل ۳- الف) تصویر SEM نانوذرات سینتر شده  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ب) آنالیز EDS مربوطه

### ۳-۲- مشخصه یابی و آنالیز سطح جاذب پس از فرآیند جذب سطحی و همچنین پس از عملیات احیای جاذب

بر اساس منابع مختلف بخوبی دانسته شده که انواع مختلفی از ترکیبات آلی کلردار در نفت خام وجود دارد. که برخی از آنها در حین فرآیندهای تولید، پالایش، ذخیره سازی و انتقال به این سیال با ارزش وارد می شود. پروفیسور وو و همکاران وجود هفده نوع از ترکیبات آلی کلردار را در یک نوع خاص از نفت خام یکی از میداین در کشور چین مشخصه یابی و گزارش کرده اند [۱۳] که از آن جمله می توان به ترکیباتی همچون تتراکلرید کربن، تری کلرو اتیلن، تترا کلرو اتیلن، او۲و۳-تری کلرو پروپن، او۱و۲و۲-تترا کلرو اتان، او۱-دی کلرو اتان، او۱-دی کلرو پروپان، او۲-دی کلرو بوتان، او۱-دی کلرو بوتان، او۱و۲و۳-تری کلرو پروپان، او۱-دی کلرو بنزن و او۱و۲و۴-تری کلرو بنزن اشاره کرد [۱۳، ۱]. در این تحقیق به منظور حصول اطمینان از جذب ترکیبات کلراید آلی بر جاذب های تهیه شده، آنالیز EDS جاذب های مورد نظر پس از فرآیند جذب سطحی در هر نمونه دریافت و تفسیر شده است. آنالیز EDS برای نمونه شماره ۱ (با غلظت میانگین کلراید های آلی در حدود  $105 \text{ mg/L}$ ) در دمای  $303$  کلوین و زمان جذب سطحی در حدود  $10$  ساعت انجام گردید. نتایج گزارش شده در جدول ۲ جذب سطحی این ترکیبات را بر نانوذرات سینتر شده آلومینا تأیید می کند. پس از عملیات احیای جاذب نیز از جاذب مورد نظر آنالیز EDS گرفته شد. نتایج آنالیز EDS حاصل نشان داد که حذف کامل ترکیبات آلی کلردار جذب شده بر سطح جاذب بموجب حرارت و فرآیند تبخیر محقق گردیده است. در حقیقت در این آنالیز عنصر دیگری بجز عناصر آلومینیوم و اکسیژن در این آنالیز کیفی پس از حرارت دادن به جاذب مشخصه یابی نگردید.

آنالیز EDS حاصل از جاذب آلومینا پس از عملیات احیا با نتایج حاصل از آنالیز سطح جاذب پیش از فرآیند جذب سطحی یکسان بوده است. این نتایج همچنین بخوبی نشان می دهد که فرآیند جذب ترکیبات کلراید آلی بر سطح نانوذرات سینتر شده

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  از نوع جذب فیزیکی بوده است چرا که پیوند جذب شونده - جاذب به وسیله حرارت دهی در دمای پایین بسادگی شکسته شده است.

جدول ۲. نتایج حاصل از آنالیز EDS سطح جاذب پس از عملیات جذب سطحی برای نمونه شماره ۱ پس گذشت زمان جذب از ۱۰ ساعت

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
Al K	۴۷/۸۹	۳۴/۹۸
O K	۴۳/۵۱	۵۳/۶۰
C K	۶/۱۲	۱۰/۰۴
Cl K	۲/۴۸	۱/۳۸
ماتریس	Correction	ZAF

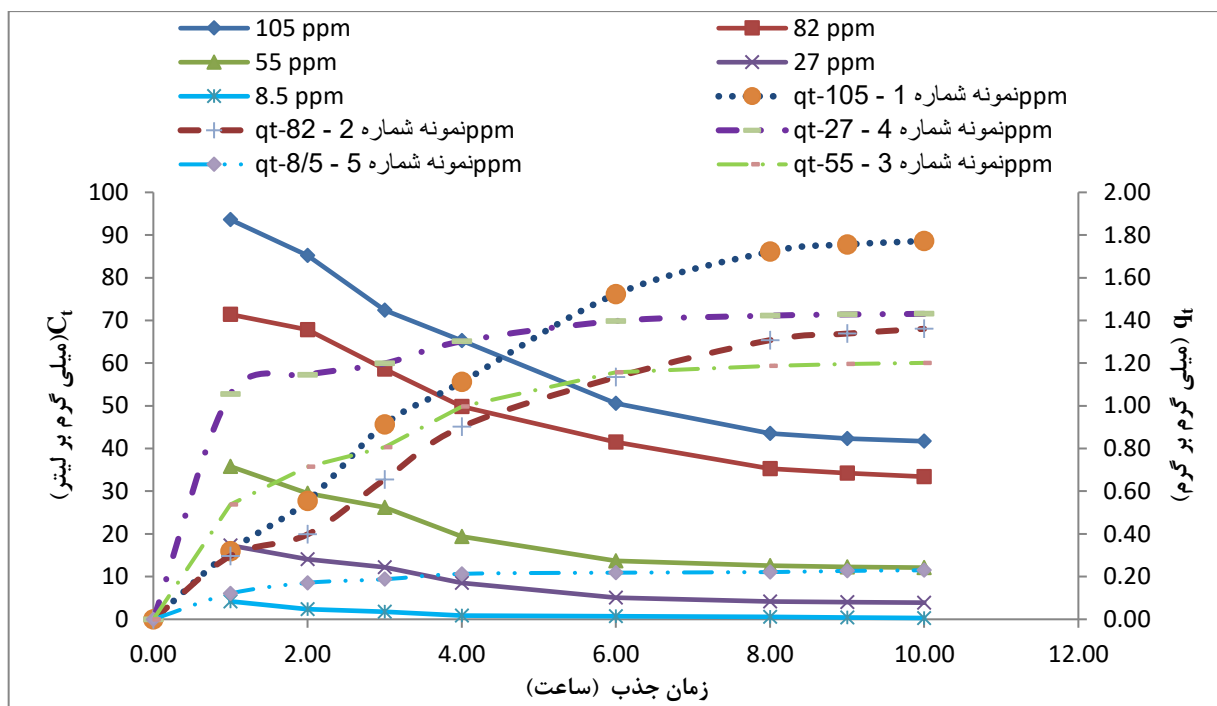
### ۳-۳- تأثیر غلظت اولیه ترکیبات آلی کلردار و زمان جذب بر عملیات جذب سطحی و ظرفیت جذب

غلظت ترکیبات آلی کلردار در نمونه نهایی پس از عملیات جذب سطحی به صورت تابعی از زمان جذب سطحی در شکل ۴ رسم شده است. برای تمامی نمونه-ها، میزان تغییرات ترکیبات آلی کلردار در برش نفتا (پس از انجام عملیات جذب سطحی) رفتار یکسانی مشاهده گردید. بر اساس این نمودارها، غلظت ترکیبات آلی کلردار در برش نفتا به طور پیوسته با افزایش زمان جذب تا رسیدن به نقطه تعادل که در آن غلظت ترکیبات مذکور ثابت می شود، کاهش می یابد.

بر این اساس به نظر می رسد برای نمونه های شماره ۱ و ۲ تعادل جذب سطحی پس از گذشت ۸ ساعت از آغاز عملیات جذب سطحی برقرار می گردد چرا که مطابق نتایج آزمایشگاهی رسم شده در شکل ۴ تغییر محسوسی در غلظت ترکیبات آلی کلردار بعد از سپری شدن ۸ ساعت مشاهده نگردید. این زمان برای نمونه های شماره ۳ و ۴ به ۶ ساعت کاهش یافته در حالی که زمان تعادل جذب در نمونه شماره ۵ به ۴ ساعت رسیده است.

در تمامی آزمایشات انجام شده مقدار جاذب و به تبع آن تعداد سایت های خالی برای جذب سطحی این ترکیبات ثابت نگه داشته شده است. بر این مبنا می توان نتیجه گرفت برای نمونه های با غلظت اولیه کلرایدهای آلی پایین تر، زمان مورد نیاز برای رسیدن به نقطه تعادل ترمودینامیکی نسبت به نمونه های با غلظت اولیه بالاتر، کمتر است. بر اساس این نمودارها، نرخ حذف ترکیبات آلی کلردار در ابتدای عملیات جذب سطحی بسیار بالاتر است که این مهم به بالا بودن تعداد سایت های جذب بر سطح جاذب در ابتدای فرآیند بر می گردد. با گذشت زمان، نیروهای دافعه بین مولکول های کلراید آلی بر روی سطح جاذب افزایش می یابد که این پدیده جذب مولکول های ترکیبات آلی کلردار را از توده محلول بر سایت های خالی باقیمانده جاذب بسیار دشوار می کند. به همین دلیل است که در ادامه فرآیند، نرخ جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار از توده محلول برش نفتا به طور محسوسی کاهش یافته است. نمودارهای  $q_t$  (mg/g) در مقابل زمان جذب در دمای ۳۰۳ کلوین برای پنج نمونه مورد بررسی نیز در شکل ۴ ارائه شده است. مطابق نمودارهای حاصله نتیجه می گیریم هنگامی که غلظت اولیه ترکیبات آلی کلردار در نمونه از مقدار ۸/۵ میلی گرم در لیتر به ۱۰۵ میلی گرم در لیتر افزایش می یابد، میزان ترکیبات آلی کلردار جذب شده به ازای

واحد جرم نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  که با پارامتر  $q_t$  نمایش داده می شود، افزایش می یابد. به عنوان مثال، مقدار پارامتر  $q_t$  در دمای ثابت  $303$  کلوین و زمان جذب  $10$  ساعت برای نمونه های با غلظت اولیه  $8/5$  تا  $105$   $\text{mg/L}$  به ترتیب از  $0/23$  تا  $1/77$  افزایش می یابد. این پدیده به افزایش میزان نیرو محرکه انتقال جرم به موجب غلظت اولیه بالاتر کلرایدهای آلی در برش نفتا بر می گردد.



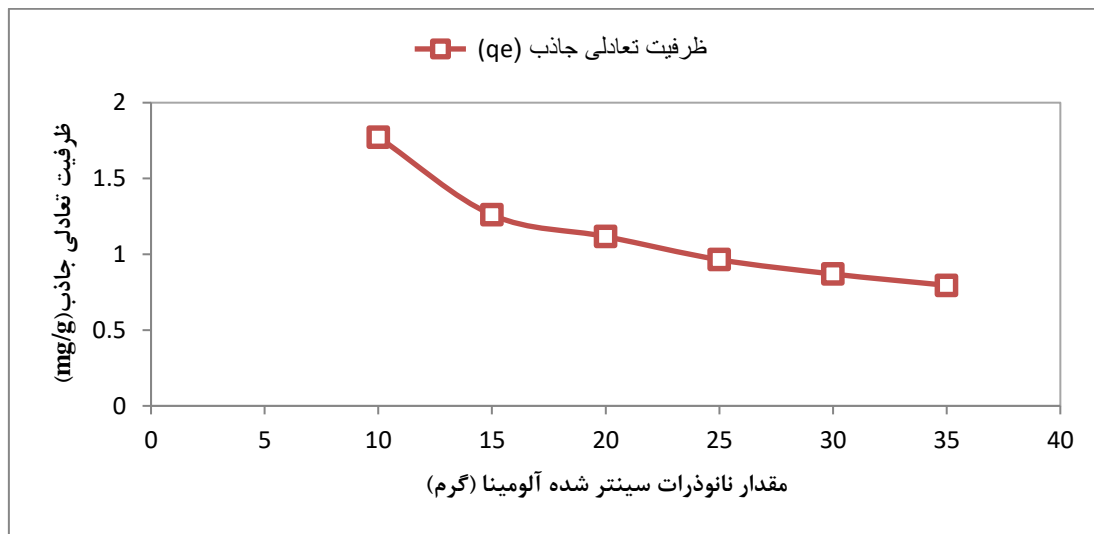
شکل ۴- نمودارهای غلظت- زمان و ظرفیت جذب-زمان برای فرآیند جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار از برش نفتا با غلظت های اولیه مختلف

با افزایش غلظت اولیه این ترکیبات در برش نفتا نیرو محرکه انتقال جرم افزایش یافته و بنابراین مولکول های بیشتری از توده محلول به سطح جاذب منتقل می شوند. با محاسبه بیشینه درصد جذب سطحی کلرایدهای آلی در نمونه های مختلف با مقدار  $10$  گرم از جاذب مشاهده می شود که در مقدار مشخص و ثابتی از جاذب، درصد نهایی حذف ترکیبات کلراید آلی از برش نفتا با کاهش غلظت اولیه این ترکیبات از  $105$  تا  $8/5$  میلی گرم در لیتر از  $60$  تا  $96$  درصد، افزایش می یابد.

#### ۴-۳- تأثیر مقدار جاذب بر عملیات جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار

مقدار نانوذرات سینتر شده آلومینا پارامتری تعیین کننده برای ظرفیت جاذب و تعادل ترمودینامیکی فرآیند جذب می باشد. در این بخش نمونه شماره ۱ با مقدار اولیه کلراید های آلی  $105$   $\text{mg/L}$  جهت ارزیابی تأثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب انتخاب گردید. شش مقدار مختلف از نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  شامل  $10$ ،  $15$ ،  $20$ ،  $25$ ،  $30$  و  $35$  گرم جهت این مهم انتخاب شد. در دمای ثابت  $303$  کلوین با افزایش مقدار جاذب مصرفی، درصد حذف ترکیبات آلی کلردار از نمونه مورد نظر افزایش می یابد.

به عنوان مثال، درصد حذف کلرایدهای آلی با افزایش مقدار جاذب از ۱۰ به ۳۵ گرم، در دمای ثابت ۳۰۳ کلوین برای نمونه مورد بررسی، از ۶۰/۳٪ به مقدار ۹۴/۷٪ افزایش می یابد.



شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت تعادلی جاذب،  $q_e$  از برش نفتا در دماهای مختلف

به طور ویژه، حداکثر درصد حذف ترکیبات آلی کلردار برای این نمونه در مقدار جاذب ۳۵ گرم رخ داده است. مطابق نتایج رسم شده در شکل ۵، ظرفیت تعادلی جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار به ازای واحد جرم نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ،  $q_e$ ، با افزایش مقدار جاذب مصرفی، کاهش می یابد. در حقیقت بازده عملیات جذب سطحی با افزایش مقدار جاذب به دلیل افزایش سطح تماس موثر جاذب، افزایش می یابد.

### ۳-۵- ایزوترم های جذب

در این تحقیق رایج ترین مدل های ایزوترمی برای توصیف جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار بر سطح نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  در دمای ۳۰۳ کلوین به کار گرفته شده اند. بر این اساس پارامترهای مشخصه ایزوترم های جذب لانگمویر، تمکین، فروندلیچ و دوینین-رادوشکویچ (D-R) از طریق برازش خطی [۱۸] دیتاهای آزمایشگاهی به دست آمده است. بر اساس برازش انجام شده، ضریب همبستگی برازش،  $R^2$ ، برای مدل های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ به ترتیب ۰/۹۶۹۷، ۰/۹۱۶، ۰/۹۸۴۱ و ۰/۸۱۱۹ به دست آمده است. همانگونه که در منابع مختلف آمده، مدلی که ضریب همبستگی برازش آن ( $R^2$ ) به عدد ۱ نزدیک تر باشد، مدل بهتری جهت توصیف نتایج آزمایشگاهی حاصل است. بنابراین طبق نتایج بدست آمده برای مدل های مختلف، می توان نتیجه گرفت که مدل دوینین-رادوشکویچ ضعیف ترین مدل برای توصیف نتایج آزمایشگاهی حاصل می باشد. انحراف از معیار نرمالایز شده (SD) نیز پارامتر مهم دیگری است که برای یافتن بهترین مدل جهت توصیف نتایج حاصل بایستی به کار گرفته شود. این پارامتر از طریق معادله زیر محاسبه می گردد:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum [(q_{e,Exp.} - q_{e,Cat.}) / q_{e,Exp.}]^2}{n-1}} \quad (1)$$

که در آن  $q_{e,Exp.}$ ، ظرفیت جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار در نقطه تعادل بر حسب mg/g محاسبه شده بر اساس نتایج آزمایشگاهی،  $q_{e,Cat.}$ ، ظرفیت جذب سطحی محاسباتی است که توسط هر مدل به طور جداگانه محاسبه گردیده و  $n$  نیز تعداد دیتاهای آزمایشگاهی را مشتمل می شود.

به منظور قیاس بهتر بین مدل های ایزوترمی بکار گرفته شده، پارامترهای اساسی هر یک به طور جداگانه بر اساس خط برازش شده هر یک و همچنین نتایج آزمایشگاهی حاصل، محاسبه شده و در جدول ۳ گزارش شده است. طبق نتایج و پارامترهای گزارش شده، می توان نتیجه گرفت که مدل ایزوترمی فروندلیچ به دلیل داشتن بالاترین مقدار برای پارامتر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و کوچکترین مقدار برای پارامتر انحراف از معیار،  $SD$ ، نسبت به مدل های لانگمویر و تمکین، مدل بهتری جهت برازش دیتاهای آزمایشگاهی و توصیف آن ها به دست می دهد.

جدول ۳. پارامترهای مشخصه سه مدل ایزوترمی لانگمویر، تمکین و فروندلیچ

مدل فروندلیچ				مدل تمکین				مدل لانگمویر			
SD	$R^2$	$k_F$	n	SD	$R^2$	A	b	SD	$R^2$	$k_L$	$q_m$
۰/۱۰۳	۰/۹۸۴۱	۰/۳۸	۰/۴۰۲۸	۰/۲۹۸	۰/۹۱۶	۵/۰۸۹	۸۷۱۸/۰۵	۰/۴۴۱	۰/۹۶۹۷	۱/۳۳	۱/۲۴

### ۳-۶- سینتیک فرآیند جذب سطحی

به کمک مدل های سینتیکی موجود می توان درک درست و کاملی از مکانیسم عملیات جذب سطحی به دست آورد. هنگامی که مدل سینتیکی شبه-درجه-اول برای توصیف نتایج آزمایشگاهی به کار گرفته شود، مقادیر پارامترهای  $k_1$ ،  $q_e$  و ضریب همبستگی  $R^2$  از طریق رسم نمودار نتایج  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  بدست می آید [۱۹، ۱۸]. برای محاسبه پارامترهای سینتیکی با استفاده از مدل سینتیکی شبه-درجه-دوم بایستی  $t/q_t$  در مقابل  $t$  رسم شود [۲۰، ۱۸]. بر اساس معادله مشخصه این مدل پارامترهای  $q_e$ ،  $k_2$  و ضریب همبستگی  $R^2$  از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی برازش شده محاسبه می گردد. در رابطه با مدل نفوذ فرا دانه ای،  $q_t$  در مقابل  $t^{1/2}$  (جذر پارامتر زمان) رسم شده و پارامترهای اساسی این مدل شامل  $K_{int}$  و  $I$  بوده و همچنین ضریب همبستگی  $R^2$  بر اساس شیب و عرض از مبدأ خط برازش مدل محاسبه می شوند [۲۱]. پارامترهای مشخصه مدل های سینتیکی مورد اشاره و ضریب همبستگی  $R^2$  بر اساس خطوط برازش این مدل ها برای نتایج آزمایشگاهی حاصل برای نمونه های مختلف مورد بررسی با غلظت های اولیه متفاوت و در دماهای مختلف محاسبه گردیده و در جدول ۴ گزارش شده اند. همانگونه که در این جدول گزارش شده، ضرایب همبستگی  $R^2$  برای نمونه های با غلظت اولیه بالا (۱۰۵ و ۸۲ میلی گرم در

لیتر) مدل‌های سینتیکی نفوذ فرادانه‌ای و شبه-درجه-دوم نسبت به مدل شبه-درجه-اول بزرگ تر بوده و به عدد مشخصه ۱/۰ نزدیکتر است. به عنوان مثال، برای نمونه با غلظت اولیه ۸۲ mg/L، ضرایب همبستگی مدل‌های نفوذ فرادانه‌ای و شبه-درجه-اول به ترتیب ۰/۹۷۴۴ و ۰/۹۵۴۲ بوده در حالی که مقدار این پارامتر برای مدل سینتیکی شبه-درجه-دوم ۰/۸۸۴۸ می باشد. بنابراین، بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که برای تمامی نمونه‌های مورد بررسی مدل‌های سینتیکی نفوذ فرادانه‌ای و شبه-درجه-دوم توصیف به مراتب بهتری از مکانیسم و سینتیک عملیات جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار توسط نانوذرات سینتر شده آلومینا به دست می‌دهند. بر اساس نتایج محاسبه شده نیز نتیجه می‌گیریم که برای نمونه‌های با غلظت اولیه پایین از ترکیبات آلی کلردار مدل سینتیکی شبه-درجه-دوم بهترین پیش بینی و توصیف ممکن را از عملیات جذب سطحی ارائه می‌دهد. همچنین پارامترهای گزارش شده برای مدل سینتیکی نفوذ فرادانه‌ای برای نمونه‌های با غلظت‌های مختلف اولیه از ترکیبات آلی کلردار نشان می‌دهد که هرگز و در هیچ یک از نمونه‌های ارزیابی شده مدل سینتیکی نفوذ نمی‌تواند تنها کنترل کننده و توصیف کننده عملیات جذب سطحی این ترکیبات از برش نفتا باشد. این نتیجه مهم از آن جا به دست آمده که پارامتر I در هیچ یک از نمونه‌ها صفر نبوده است. بنابراین در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که سینتیک این عملیات جذب سطحی را نمی‌توان تنها با یک مدل سینتیکی توصیف کرد.

جدول ۴. پارامترهای مشخصه مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی کلرایدهای آلی بر نانوذرات سینتر شده آلومینا

C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>e,exp.</sub> (mg/g)	مدل شبه درجه اول			مدل شبه درجه دوم			مدل نفوذ فرادانه ای		
		k <sub>1</sub> (min.)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (min.)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>int.</sub>	I	R <sup>2</sup>
۱۰۵	۰/۲۲۹۶	۰/۰۰۹۴	۴/۱۴۵۱	۰/۹۴۱۶	۰/۰۰۰۴۱	۳/۸۵۸	۰/۹۱۸۲	۰/۰۹۲۸	-۰/۳۷۱۸	۰/۹۷۷۴
۸۲	۰/۶۴۶۸	۰/۰۰۸۱	۲/۶۰۳۹	۰/۹۵۴۲	۰/۰۰۰۶۵	۲/۷۵۱۰	۰/۸۸۴۸	۰/۰۶۹۷	-۰/۲۶۲۳	۰/۹۷۴۴
۵۵	۱/۲۰۱۲	۰/۰۱۰۶	۱/۸۹۸۲	۰/۹۷۷۷	۰/۰۰۵۸۷	۱/۴۵۸۱	۰/۹۹۳۷	۰/۰۴۱	۰/۲۷۶۷	۰/۹۳۷۸
۲۷	۱/۳۶۰۸	۰/۰۰۱۶	۰/۸۹۸۱	۰/۹۸۳۵	۰/۰۰۸۸۸	۰/۸۱۰۴	۰/۹۹۱۷	۰/۰۲۳۵	۰/۱۱۲۵	۰/۹۵۰۴
۸/۵	۱/۷۷۲۴	۰/۰۰۶۵	۰/۱۳۰۱	۰/۹۴۵۴	۰/۰۰۶۸۸۴	۰/۲۵۱۴	۰/۹۹۸۸	۰/۰۰۵۶	۰/۱۰۲۴	۰/۸۳۵۶

### ۷-۳- ترمودینامیک جذب

به منظور قضاوت صحیح و دقیق درباره احتمال و نوع فرآیند جذب سطحی، آنالیز پارامترهای ترمودینامیکی لازم و ضروری است. بنابراین، در تحقیق حاضر، انرژی آزاد گیبس،  $\Delta G^0$ ، که در واقع مهم ترین پارامتر ترمودینامیکی محسوب می شود، به کار گرفته شد. برای سهولت در محاسبات نیز از معادله زیر برای محاسبه این پارامتر بهره گرفته شد [۲۰]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_L) \quad (2)$$

که در آن R، ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol.K)، T دما بر حسب کلوین، و  $K_L$  ثابت لانگمویر بر حسب L/mol می‌باشد. پارامتر  $K_L$  از طریق رسم نمودار Ce/qe در مقابل Ce قابل محاسبه است [۱۸]. بر اساس این معادله و ثابت بدست آمده لانگمویر،  $K_L$ ، این پارامتر برای دمای ۳۰۳ کلوین محاسبه شده که مقدار ۰/۷۱۹- کیلوژول بر مول برای آن به دست آمده است. مقادیر

پارامتر تغییرات انرژی آزاد گیبس برای جذب سطحی فیزیکی بین  $-20 \text{ kJ/mol}$  تا صفر در حالی که  $\Delta G^0$  جذب شیمیایی بین  $-400$  تا  $-80$  کیلوژول بر مول متغیر است [۱۲، ۲۱]. بنابراین می توان نتیجه گرفت که ترکیبات آلی کلردار در این دما به صورت فیزیکی به سطح نانوذرات سینتر شده آلومینا جذب سطحی شده اند که این مهم با نتایج آزمایشگاهی حاصل مطابقت دارد. علاوه بر این، مقدار منفی پارامتر  $\Delta G^0$  نشان می دهد که فرآیند جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار بر نانوذرات سینتر شده  $\text{-Al}_2\text{O}_3$   $\gamma$  در این دما، امکان پذیر و خود بخودی است [۱۹، ۲۲].

#### ۴- نتیجه گیری

نانوذرات  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  در دمای  $773$  کلین سینتر شده و به عنوان جاذبی مناسب و جدید برای جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار از برش نفتا ساخته شد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که این نوع جاذب به سهولت و با راندمان بسیار بالایی کلرایدهای آلی را از برش نفتا حذف می کند. پنج نمونه مختلف از یک نوع نفت خام که حاوی مقادیر مختلفی از کلرایدهای آلی بین  $8/5$  تا  $105$  میلی گرم در لیتر بودند، از خروجی یک کارخانه فراورش اولیه نفت خام و در هفته های مختلف در طول مدت دو ماه نمونه گیری شدند. فرآیند جذب سطحی در هشت زمان جذب مختلف و دمای ثابت  $303$  کلین انجام پذیرفت. آنالیزهای EDS انجام شده قبل و بعد از فرآیند احیای جاذب ساخته شده نشان داد که جذب سطحی کلرایدهای آلی از نوع جذب فیزیکی بوده است. محاسبات ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس نیز جذب فیزیکی کلرایدهای آلی بر روی جاذب مربوطه را تأیید می کند. نانوجاذب ساخته شده، این ترکیبات مخرب را از مقدار حداقل  $60/3$  درصد در نمونه با مقدار کلرایدهای اولیه  $105 \text{ mg/L}$  تا مقدار حداکثر  $90/6$  درصد در نمونه با مقدار کلرایدهای اولیه  $8/5 \text{ mg/L}$  حذف کرده است. از آنجا که برای تمامی آزمایشات انجام شده در این بخش از تحقیق، مقدار کل جاذب ثابت نگه داشته شده است، لذا برای برش های نفتا با غلظت های پایین تری از کلرایدهای آلی سایت های جذب خالی بیشتری بر سطح جاذب در دسترس بوده و در نتیجه بازده نهایی جذب سطحی افزایش یافته است.

به منظور ارزیابی اثر مقدار جاذب بر فرآیند جذب سطحی، پنج مقدار متفاوت بین  $10$  تا  $35$  گرم از نانوذرات سینتر شده آلومینا برای جذب سطحی ترکیبات آلی کلردار از برش نفتا به کار گرفته شد. نتایج آزمایشگاهی حاصل نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف کلرایدهای آلی به طور قابل ملاحظه ای ارتقا می یابد و این در حالی است که ظرفیت تعادلی جاذب،  $q_e$  کاهش می یابد. برای بررسی و توصیف تعادل ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی کلرایدهای آلی بر نانوذرات سینتر شده آلومینا چهار مدل ایزوترمی رایج به کار گرفته شد. بر اساس نتایج حاصل از برازش دیتاهای آزمایشگاهی با مدل های ایزوترمی مربوطه و با در نظر گرفتن ضریب همبستگی  $R^2$  و انحراف از معیار SD هر چهار مدل، نتیجه می شود که مدل ایزوترمی فروندلیچ بهترین برازش و توصیف را از تعادل ترمودینامیکی کلرایدهای آلی به دست می دهد. مکانیسم سینتیکی فرآیند جذب سطحی کلرایدهای

آلی بر نانوذرات سینتر شده  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  با استفاده از پرکاربردترین مدل ها شامل مدل شبه-درجه-اول، شبه-درجه-دوم و نفوذ فرادانه‌ای مدلسازی شد. ضرایب همبستگی  $R^2$  حاصل از برازش این مدل های سینتیکی به نتایج آزمایشگاهی نشان داد که برای نمونه های با غلظت اولیه کلرایدهای آلی بالا مدل سینتیکی نفوذ فرادانه ای بهترین برازش را ارائه می‌دهد در حالی که برای نمونه های با غلظت اولیه پایین مدل شبه-درجه-دوم بهترین برازش را به دست می‌دهد. در نهایت بر اساس نتایج آزمایشات و تفسیرهای انجام شده در این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات سینتر شده  $\text{-Al}_2\text{O}_3$ -  $\gamma$  می‌توانند به عنوان جاذبی موثر برای جذب سطحی و حذف ترکیبات آلی کلردار از برش نفتا عمل کنند.

## ۵- مراجع

- [1] B. Wu, X. Li, Y. Li, J. Zhu, J. Wang, *Energy & Fuels*, **30** (2016) 1524.
- [2] M.R. Mozdianfard, E. Behranvand, *Applied Thermal Engineering*, **89** (2015).
- [3] B. Chambers, S. Srinivasan, K.M. Yap, M. Yunovich, *NACE*. (2011), *NACE International Corrosion Conference*, 11360.
- [4] M. Elnour, G.A. Gasmelseed, B.K. Abdalla, *Journal of Applied and Industrial Sciences*, **2** (2014) 238.
- [5] M. Seadat-Talab, S.R. Allahkaram, *Engineering Failure Analysis*, **27** (2013) 130.
- [6] J. Ancheyta, *Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts: Fundamentals and Modeling*, Wiley, 2016.
- [7] P.P. Alvisi, V. de Freitas Cunha Lins, *Engineering Failure Analysis*, **15** (2008) 1035.
- [8] J.B. Yao, *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, **25** (2008) 56.
- [9] D.F. Adan Sun, *NACE*, (2010),
- [10] A.F. Gogotov, Y.N. Silinskaya, V.Y. Kolotov, V.P. Tomin, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **77** (2004) 1902.
- [11] J. Gutzeit, *NACE International*. (2000), *CORROSION 2000*, 00694.
- [12] R. Ma, J. Zhu, B. Wu, X. Li, *Chemical Engineering Research and Design*, **114** (2016) 321.
- [13] B. Wu, Y. Li, X. Li, J. Zhu, *Energy & Fuels*, **29** (2015).
- [14] B.R. Tegge, F.G. Weary, Y. Sakaguchi, Removal of organic halides from hydrocarbon solvents, Exxon Chemical Patents Inc., US 4713413 A (1987).
- [15] P. Chinnakoti, A.L.A. Chunduri, R.K. Vankayala, S. Patnaik, V. Kamiseti, *Applied Water Science*, (2016).
- [16] L. Zhu, X. Zhang, L. Zhu, X. Li, L. Meng, *Research on Chemical Intermediates*, **41** (2015).
- [17] A. Amirjalari, S. Farjami Shayesteh, *Superlattices and Microstructures*, **82** (2015).
- [18] A. Khaligh, H. Zavvar Mousavi, A. Rashidi, *Journal of Applied Chemistry*, **11** (2017) 49.

[۱۹] ملاکامی، فرانک؛ پروینی، مهدی؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۶ (۱۳۹۷) ص ۱۵۷.



[۲۰] طیبی، حبیب اله؛ دانشگاه آزاد قائمشهر، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۳ (۱۳۹۶) ص ۶۵.

[21] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello, *Journal of Colloid and Interface Science*, **332** (2009).

[۲۲] انصاری، رضا؛ محمدپور تسبیه، امیر؛ رسولی گرمارودی، اسماعیل؛ کرمانیان، حسین، دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی

کاربردی، شماره ۴۶ (۱۳۹۷) ص ۲۱۹.

