

بهبود خواص نفت سنگین در سامانه کاویتاسیون هیدرودینامیک: اثر حضور منبع هیدروژنی و نانوذرات فلزی

محمد عسکریان^{*}، علی وطنی و محسن عدالت

پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۳/۲۱

چکیده

کاویتاسیون یکی از تکنیک‌هایی است که می‌توان از آن برای افزایش کارایی فرآیند پالایش باقی‌مانده‌های برج تقطیر و یا افزایش استحصال ترکیبات سبک‌تر و مفیدتر نفت خام سنگین و افزایش کیفیت آن استفاده کرد. فروپاشی سریع حباب که در حالت آدیاباتیک اتفاق می‌افتد باعث افزایش ناگهانی فشار و دمای موضعی سیال می‌شود. شرایط پیش آمده به گونه‌ای است که می‌تواند باعث شکستن پیوند بین اتم‌ها، ایجاد و انتشار رادیکال‌های فعال در محیط و در نتیجه انجام واکنش‌های شیمیایی و همچنین فعال شدن کاتالیست‌های مجاور حباب‌های در حال فروپاشی شود. در این مطالعه از سامانه آزمایشگاهی کاویتاسیون هیدرودینامیک برای بهبود خواص نفت کوره پالایشگاه لاوان استفاده شد. در آزمون‌های این تحقیق، از بنزین به عنوان منبع تولید هیدروژن و همچنین از نانوذرات آهن به عنوان کاتالیست برای بهبود خواص نفت سنگین استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از ۱٪ حجمی بنزین در فرآیند کاویتاسیون می‌تواند گرانیوی نفت سنگین را در مدت زمان ۱۰ min به میزان ۱۹٪ کاهش دهد. همچنین حضور نانوذرات آهن در این فرآیند باعث افزایش سرعت مصرف هیدروژن و در نتیجه افزایش سرعت کاهش گرانیوی در حضور منبع هیدروژنی مناسب می‌شود.

کلمات کلیدی: کاویتاسیون هیدرودینامیک، منبع هیدروژنی، نفت سنگین، کاهش گرانیوی، نانوذرات آهن

مقدمه

بخار به دام افتاده^۱ در داخل حباب می‌شود. شرایط پیش آمده به گونه‌ای است که می‌تواند باعث شکستن مولکول‌های بخار داخل حباب و در نتیجه ایجاد رادیکال‌های فعال شود. انتشار رادیکال‌های فعال در محیط اطراف حباب باعث انجام برخی واکنش‌های شیمیایی در محیط می‌شود [۳].

کاویتاسیون عبارت است از فرآیند تشکیل، رشد و فروپاشی حباب‌های ریز داخل مایع تحت تأثیر تغییرات فشار [۱ و ۲]. فروپاشی سریع حباب که در حالت آدیاباتیک اتفاق می‌افتد باعث افزایش ناگهانی فشار و دما و در نتیجه افزایش فشار و دمای

1. Trapped Vapour

askarianm@ut.ac.ir

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

با بخار آب (ترمولیز آبی)^۱ نیز از فلزات واسطه و نمک‌های آن‌ها به‌عنوان کاتالیست استفاده شده است [۱۲-۱۷]. افزایش حذف گوگرد و آسفالتین در حضور کاتالیست و همچنین دهنده هیدروژن در فرآیندهای اخیر نشان‌دهنده این واقعیت است که کاتالیست می‌تواند فرآیند انتقال هیدروژن از مولکول‌های منبع هیدروژن به مولکول‌های نفت سنگین را بهبود ببخشد [۱۳]. نقش دیگر کاتالیست‌ها در فرآیندهای تحریک با بخار کاتالیز کردن فرآیند شکافت پیوندهای C-S و همچنین شکافت پیوندهای C-O در گروه‌ها و ترکیبات دارای اکسیژن مانند مولکول‌های فنولی، اتری و حذف هترواتم‌ها از مولکول‌های نفت سنگین است [۱۴، ۱۸ و ۱۹]. در واکنش‌های شکست هیدروژنی، کاتالیست با کاتالیز کردن واکنش‌های هیدروژناسیون می‌تواند مانع انجام واکنش‌های میعان ترکیبات به شدت غیراشباع و با دخالت در فرآیند به هم پیوستن مزوفاز، مانع تشکیل کک شود [۱۰ و ۱۱]. نقش دیگر کاتالیست در اینگونه فرآیندها، واکنش با هترواتم‌ها (گوگرد، نیتروژن و اکسیژن) و حذف آن‌ها است [۱۰ و ۱۴]. به غیر از فرآیندهای ترمولیز آبی در حضور بخار و ذرات فلزی، استفاده از میکرو یا نانو ذرات فلزی برای کاهش گرانروی نفت سنگین در دما و فشارهایی بسیار پایین‌تر از دما و فشار فرآیندهای رایج شکست هیدروژنی و شکست کاتالیستی مسبوق به سابقه است. اما نتایج حاصل از این تحقیقات متفاوت از هم و در برخی موارد کاملاً خلاف یکدیگر است. برای مثال هساکیر و همکاران میکروذرات آهن را به نفت سنگین اضافه کردند و طی یک فرآیند ساده بدون حضور بخار آب گرانروی نفت را کاهش دادند [۲۱]. گرف و بابادگلی [۱۵] و شکرلو و بابادگلی نیز به نتایج مشابهی رسیدند [۱۷].

مزیت اصلی فرآیندهای کاتالیستی نسبت به فرآیندهای رایج این است که واکنش‌هایی که در فرآیندهای رایج در دماها و فشارهای بالا باید انجام شوند، در فرآیندهای کاتالیستی در شرایط محیط قابل انجام هستند [۴]. در پدیده کاتالیسیون لازم است اولاً حباب‌هایی ایجاد شوند و ثانیاً این حباب‌ها تحت شرایط خاصی دچار فروپاشی شوند. چنانچه فروپاشی حباب‌های ایجاد شده به قدری سریع باشد تا فرصت انتقال جرم و حرارت بین محتویات داخل حباب و سیال بیرونی به حداقل برسد، دمای بخار داخل حباب در آخرین لحظات قبل از فروپاشی به شدت افزایش پیدا می‌کند و این افزایش دما شرایط را برای شکسته شدن پیوند مولکول‌های داخل و مجاور حباب در حال فروپاشی مهیا می‌کند [۵]. در نتیجه کاتالیسیون یکی از تکنیک‌هایی است که می‌توان از آن برای افزایش کارایی فرآیند پالایش باقی‌مانده‌های برج تقطیر و یا افزایش استحصال ترکیبات سبک‌تر و مفیدتر نفت خام سنگین و افزایش کیفیت آن استفاده کرد [۶]. چنانچه پیوندهای کربن-کربن، کربن-اکسیژن و کربن-گوگرد موجود در نفت سنگین در مجاورت حباب‌های در حال فروپاشی قرار گیرند، احتمال شکستن آن‌ها و در نتیجه سبک‌تر شدن و بهبود خواص نفت سنگین وجود دارد.

مطالعات بسیاری بر روی انواع کاتالیست و اثر حضور آن‌ها در فرآیندهای بهبود خواص یا شکست نفت سنگین انجام شده است. از فلزات واسطه یا گران‌بها مانند آهن، مس، نیکل، پلاتین، مولیبیدن و یا نمک‌های این فلزات مانند سولفید مولیبیدن و یا زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی در فرآیندهای شکست کاتالیستی و شکست هیدروژنی استفاده می‌شود [۷-۱۱]. از اکسیدهای فلزی مانند اکسید آهن، کبالت، تیتانیوم، منیزیم، مس، کلسیم و نیکل برای جذب و اکسیداسیون آسفالتین موجود در نفت خام و در نتیجه کاهش محتوای آسفالتین استفاده می‌شود [۸ و ۹]. در واکنش‌های تحریک

1. Steam Stimulation (Aquathermolysis)

2. Hydrofining Reactions Inclusive of Hydrodesulphurization

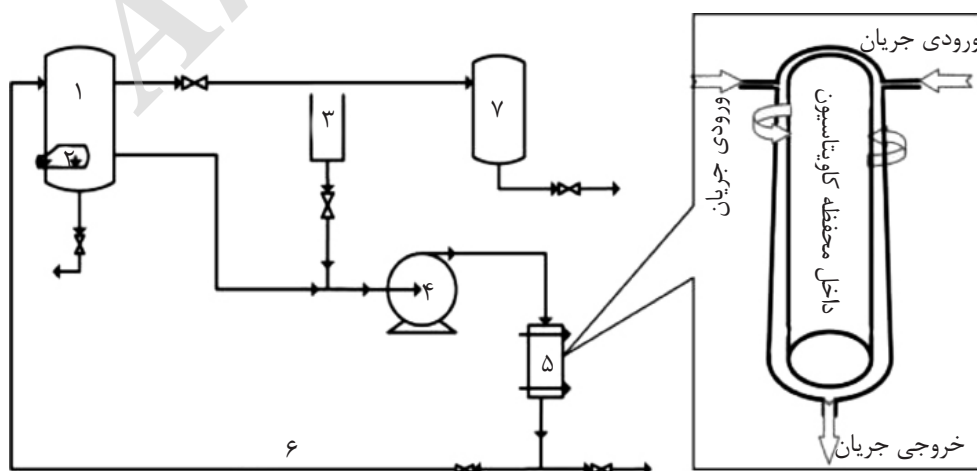
کاتالیست در فرآیندهای بهبود خواص کائوبتاسیونی نفت سنگین اشاره کرده و اثر آن‌ها را مورد بررسی قرار دهد یافت نشده است. در نتیجه در این تحقیق سعی شده است بهبود خواص کائوبتاسیونی نفت سنگین در سامانه کائوبتاسیون هیدرودینامیک با استفاده از منبع هیدروژنی و همچنین امکان فعال شدن کاتالیست در شرایط عملیاتی فرآیند کائوبتاسیون مورد بررسی قرار گیرد.

روش کار

سامانه آزمایشگاهی

سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق، یک سامانه خود ساخته فلزی است که مقدار ۶ الی ۸ L سیال خوراک از طریق یک پمپ دوار مدل DRP16 lpm در آن به گردش در می‌آید و امکان نمونه‌گیری از خروجی محفظه کائوبتاسیون در فواصل زمانی مختلف در آن وجود دارد. شمای این سامانه در شکل ۱ نمایش داده شده است. در محفظه کائوبتاسیون با افزایش سرعت سیال در داخل شیارها و در نتیجه کاهش فشار استاتیک سیال، حباب‌های بخار ایجاد می‌شوند و در ادامه و با افزایش فشار، این حباب‌ها کوچک و کوچک‌تر و در نهایت دچار فروپاشی می‌شوند [۲۶].

این گروه کاهش گرانیوی نفت سنگین را ناشی از شکست پیوندهای کربن-گوگرد در حضور ذرات آهن به‌عنوان کاتالیست این واکنش معرفی کرده‌اند. اما از طرف دیگر بیونست نیز در آزمایش‌های خود که در دماهای مختلف از ۲۰ تا ۱۰۰ °C و در حضور مقادیر متفاوت (۰/۱، ۰/۵، ۱) از کاتالیست‌های مختلف (نیکل، آهن، روی، مس) و در اندازه ذرات مختلف (میکرو و نانو) و بدون حضور بخار آب انجام شده است به این نتیجه رسیده است که در کلیه حالت‌ها گرانیوی محصول افزایش پیدا کرده است. بیونست این افزایش گرانیوی را ناشی از عدم حضور هیدروژن در محیط واکنش می‌داند [۲۲]. گفتنی است دمای عملیاتی در فرآیندهای شکست کاتالیستی و یا هیدروژنی بیش از ۴۰۰ °C [۲۳، ۲۴] و دمای عملیاتی در فرآیندهای تحریک با بخار بیش از ۳۰۰ °C است [۲۵]. این در حالی است که دما در فرآیندهای بهبود خواص کائوبتاسیونی (شکست) بسیار پایین‌تر از ۲۰۰ و یا حتی ۱۰۰ °C گزارش شده است. همچنین مدت زمان انجام فرآیندهای تحریک با بخار معمولاً بیش از ۲۰ hr است در حالی که مدت زمان انجام آزمون‌های این تحقیق ۱۰ الی ۲۰ min بوده است. شایان ذکر است تا این زمان، مطالعه‌ای که به بیان نقش



شکل ۱ سامانه آزمایشگاهی که در این تحقیق استفاده شده است ۱- مخزن خوراک، ۲- المنت حرارتی، ۳- مخزن افزودنی، ۴- پمپ، ۵- محفظه کائوبتاسیون، ۶- جریان برگشتی و ۷- مخزن جمع‌آوری محصولات سبک.

جدول ۱ مشخصات مازوت اولیه.

مقدار و محتوا	مشخصه
۱۸۷	گرانروی سینماتیک در °C ۶۰ (cSt)
۹۶۰	چگالی (kg/m ³)
۱۵/۸	درجه API
۳/۳۵	محتوای گوگرد (%)
C ₁₂ -C ₆₄	محتوای هیدروکربنی

آنالیزها

مهم‌ترین آنالیزی که در طول آزمون‌های این تحقیق برای سنجش میزان سبک‌سازی نفت سنگین به کار گرفته شده، آنالیز گرانروی است که با ویسکومتر موئینه کانن^۱ برای سیالات تیره انجام شده است. برای تعیین مقدار گرانروی کاهش یا افزایش یافته در طول فرآیند کاویتاسیون از رابطه ۱ استفاده شده است.

$$\Delta \mu = ((\mu - \mu_0) / \mu_0) \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، $\Delta \mu$ (%) نرخ تغییر گرانروی، μ_0 (cSt) گرانروی نمونه نفت سنگین پیش از فرآیند کاویتاسیون، و μ (cSt) گرانروی نمونه نفت سنگین بعد از فرآیند کاویتاسیون می‌باشد. تعیین چگالی نمونه‌های نفت سنگین توسط یک پیکنومتر ۱۰ میلی‌لیتری به حجم واقعی cc ۱۰/۳۱ انجام شده است. محتوای گوگرد نمونه‌های نفت سنگین قبل و پس از فرآیند کاویتاسیون توسط دستگاه Horiba SLAF 2800 و به روش استاندارد ASTM D4294 در پژوهشگاه صنعت نفت اندازه‌گیری شده است. آنالیز تقطیر شبیه‌سازی شده خوراک و نمونه‌ها قبل و پس از فرآیند کاویتاسیون برای اطلاع از محتوای هیدروکربنی و همچنین منحنی تقطیر آن‌ها توسط دستگاه Agilent 7890 و به روش استاندارد ASTM D7169 در پژوهشگاه صنعت نفت انجام شده است.

نحوه انجام آزمون‌ها به این صورت است که خوراک از درب بالایی مخزن خوراک داخل آن ریخته شده و دمای خوراک توسط المنت برقی نصب شده داخل مخزن خوراک تا °C ۸۰ افزایش یافته و سپس پمپ روشن شده و سیال داخل سامانه به گردش درآمده است. مجموعه پمپ و محفظه کاویتاسیون به گونه‌ای هستند که چنانچه دمای اولیه خوراک به °C ۸۰ نیز نرسد، انرژی‌ای که بعد از روشن شدن پمپ، از طریق پمپ به سیال وارد می‌شود و اصطکاک ناشی از عبور سیال از داخل شیارهای بسیار باریک محفظه کاویتاسیون باعث افزایش دمای سیال تا مقدار بیشینه °C ۸۰ ظرف مدت حداکثر ۱۰ min می‌شود. این در حالی است که سامانه فعال‌ساز کلاود/سلوانو - که زامیلو (۲۰۱۴) [۲۷] از آن برای بهبود خواص نفت خام سنگین استفاده کرده است توانسته است با پمپاژ ۳۰ gpm سیال، ظرف مدت ۱۵ min دمای سیال در گردش را به °C ۲۰۰ برساند. این افزایش دما باعث شده است که برش‌های با دمای جوش کمتر از °C ۲۰۰ به فاز بخار بروند و در نتیجه فشار مخزن خوراک در انتهای آزمایش به ۳۰ psi برسد. در آزمون‌هایی که از افزودنی‌هایی نظیر منبع هیدروژنی استفاده شده، مقدار معینی از این مواد در مخزن افزودنی ریخته شده و پس از به گردش درآمدن سیال داخل سامانه شیر انتهایی آن باز شده و افزودنی به جریان اصلی سیال اضافه شده است. در فواصل زمانی مشخص پس از اتمام افزایش افزودنی به جریان اصلی سیال، نمونه‌هایی از شیر خروجی محفظه کاویتاسیون گرفته شده و در ظروف ویژه و کدگذاری شده نگهداری شده است تا مورد آنالیز قرار گیرند.

مواد

خوراک اصلی آزمون‌های این تحقیق نفت کوره سنگین پالایشگاه لاوان است. آزمون‌های مشخصه‌یابی خوراک توسط روش‌های استاندارد ASTM یا IP انجام شده که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

1. Cnnon Fenske Opaque Capillary Viscometer

نتایج و بحث

بررسی اثر افزایش منبع هیدروژنی در کاهش گرانیروی

از عناصر و ترکیبات مختلفی می‌توان به‌عنوان منبع تولید هیدروژن در فرآیند بهبود خواص کاویتاسیونی نفت سنگین استفاده کرد. آب، سدیم بروهیدرید، تتراالین، هیدروژن، متان، پنتان، اسیدفرمیک، هیدرازین، آمونیاک، اسیدسیتریک، الکل‌هایی مثل متانول و اتانول از جمله این مواد هستند که در مقالات به آن‌ها اشاره شده است [۲۸-۳۱]. در این تحقیق با توجه به پارامترهای دسترسی و قیمت، از بنزین به‌عنوان منبع هیدروژنی استفاده شده است. جدول ۲ نتایج فرآیند کاویتاسیون نفت سنگین را بدون حضور و در حضور منبع هیدروژنی نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پس از ۱۵ min چرخش سیال داخل سامانه، گرانیروی نفت سنگین بدون حضور منبع هیدروژنی افزایش پیدا کرده است. افزایش گرانیروی سیال چنانچه ترکیبات سبک سیال از آن خارج نشده باشند الزاماً نتیجه سنگین‌تر شدن مولکول‌های سیال و یا تغییرات ساختاری دیگری نظیر انجام فرآیندهای آلکیلاسیون خواهد بود که هر دو آن‌ها به این معنا است که تغییرات شیمیایی از جنس شکسته شدن برخی پیوندها و تشکیل برخی پیوندهای دیگر^۱ در اثر کاویتاسیون اتفاق افتاده است. طبق مطالعات پرایس و همکاران که در سال ۲۰۱۵ گردآوری شد، یکی از واکنش‌هایی که ممکن است در اثر فرآیند کاویتاسیون برای سیال غیرآبی اتفاق

بیفتد واکنش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی است. واکنش‌های شکست حرارتی، پیرولیز رادیکالی و هیدروژن‌زدایی نیز دیگر واکنش‌های محتمل هستند [۳۲]. با اضافه شدن بنزین به‌عنوان منبع هیدروژنی به فرآیند، گرانیروی محصول به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. توضیح آن که تبدیل مولکول‌های سنگین به مولکول‌های سبک در فرآیند شکست نیاز به هیدروژن اضافی دارد. این هیدروژن اضافی باید به طریقی مانند حضور هیدروژن فشار بالا در فرآیندی مثل شکست هیدروژنی در اختیار واکنشگرهای فرآیند شکست قرار بگیرد. در شرایط عدم حضور هیدروژن واکنش‌های هیدروژن‌زدایی، حلقه‌سازی همراه با هیدروژن‌زدایی و ککینگ در فرآیندهایی مثل شکست کاتالیستی و یا کاویتاسیون واکنش‌های غالب خواهند بود [۲، ۱۰، ۳۲]. منبع هیدروژنی با تولید رادیکال‌های آزاد هیدروژن و واکنش آن‌ها با مولکول‌های موجود در برش‌های نفتی با متوقف کردن واکنش‌های پلیمریزاسیون باعث کاهش گرانیروی محصولات می‌شود [۳۳]. کاهش گرانیروی محصول با اضافه شدن بنزین از طریق دو مکانیزم می‌تواند اتفاق افتاده باشد. یکی کاهش گرانیروی نفت سنگین از طریق مکانیزم رقیق‌سازی با بنزین و دیگری شکست همزمان پیوندهای بین مولکول‌های نفت سنگین و پیوندهای بین مولکول‌های بنزین و ایجاد رادیکال‌های هیدروکربنی سنگین و سبک و رادیکال‌های هیدروژن و سپس برخورد این رادیکال‌ها به یکدیگر و تشکیل زنجیره‌های هیدروکربنی که نسبت به زنجیره‌های نفت سنگین خوراک کوتاه‌تر هستند.

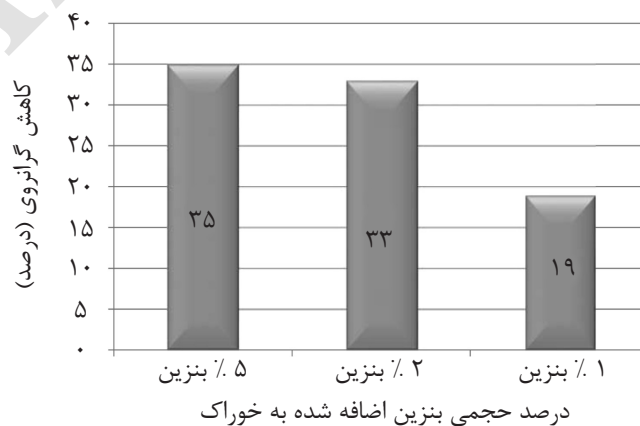
جدول ۲ گرانیروی محصولات کاویتاسیون نفت سنگین بدون و با اضافه شدن منبع هیدروژنی (دما: ۸۰ °C، فشار ۱ اتمسفر، مدت زمان چرخش سیال: ۱۵ min).

شماره آزمون	خوراک	گرانیروی خوراک در ۶۰ °C (cSt)	گرانیروی محصول در ۶۰ °C (cSt)	تغییر گرانیروی (%)
#۱	مازوت	۱۸۰	۱۹۴	+۸
#۲	مازوت+۵٪ حجمی بنزین	۱۸۵	۱۱۵	-۳۸

است که در حین آزمایش ۵٪ حجمی بنزین به آن اضافه شده و در انتهای آزمون، گرانیوی آن به ۱۱۵ cst تقلیل یافته و این گونه نیست که گرانیوی مازوت + ۵٪ حجمی بنزین، بیشتر از گرانیوی مازوت باشد. برای بررسی اثر میزان اضافه شدن بنزین به فرآیند کاویتاسیون نفت سنگین، در سه آزمون با شرایط یکسان به ترتیب ۵، ۲ و ۱٪ حجمی بنزین به فرآیند اضافه و گرانیوی محصولات اندازه گیری شد. نتایج این آزمون‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود افزایش ۵، ۲ و ۱٪ بنزین به فرآیند کاویتاسیون نفت سنگین منجر به کاهش گرانیوی به میزان به ترتیب ۳۵، ۳۳ و ۱۹٪ ظرف مدت ۱۵ min شده است. این کاهش گرانیوی نتیجه دو پدیده رقیق‌سازی و شکست کاویتاسیونی است. طبق تئوری سینتیکی اختلاط ایده‌آل، چنانچه سیالی با گرانیوی دینامیک ۰/۴ cP با سیالی با گرانیوی دینامیک ۱۵۰ cP (معادل ۱۵۵ cst برای نفت سنگین مورد استفاده در این تحقیق) به نسبت ۰/۱ به ۰/۹۹ مخلوط شود، گرانیوی مخلوط حاصل، تقریباً ۱۴۱ cP می‌گردد. این عدد برابر با ۱۴۶ cP خواهد شد، چنانچه از رابطه کندال-مونرو^۱ که رابطه پذیرفته شده‌تری است استفاده شود.

در اینجا هر دو مکانیزم در کاهش گرانیوی نفت سنگین نقش داشته‌اند. البته امکان به هم پیوستن رادیکال‌های هیدروکربنی سنگین به یکدیگر و تشکیل زنجیره‌های هیدروکربنی سنگین‌تر از هیدروکربن‌های خوراک نیز وجود دارد [۲۶] که در اینجا به دلیل حضور رادیکال‌های سبک‌تر ناشی از شکست مولکول‌های بنزین، واکنش‌های غالب نیستند. خصوصیات فیزیکی بنزین (فشار بخار زیاد، کشش سطحی کم) به گونه‌ای است که در یک فرآیند کاویتاسیون نرخ تشکیل حباب بالایی را نتیجه می‌دهد. عوامل تعیین‌کننده شدت یک پدیده کاویتاسیون عبارتند از نرخ تشکیل حباب و شدت فروپاشی حباب که هرچه بیشتر باشند، انتظار می‌رود اثرات فیزیکی شیمیایی ناشی از پدیده کاویتاسیون نیز بیشتر باشد. در اینجا اضافه شدن بنزین با افزایش نرخ تشکیل حباب و در نتیجه افزایش تعداد رخدادهای تقویت پدیده کاویتاسیون می‌شود.

لازم به ذکر است که آزمون‌های جدول ۲، دو آزمون متفاوت با خوراک‌هایی هستند که گرانیوی اولیه آن‌ها مقداری با هم متفاوت است. گرانیوی خوراک آزمون شماره ۱ که مازوت تنهاست، ۱۸۰ cst و گرانیوی مازوت آزمون شماره ۲، ۱۸۵



شکل ۲ کاهش گرانیوی نفت سنگین پس از افزایش مقادیر متفاوت بنزین به فرآیند کاویتاسیون (۱۵ min کاویتاسیون، دمای ۸۰°C و فشار ۱ atm).

شده‌اند. کاهش گرانیروی سیال سنگین با این اختلاط در حالت ایده‌آل کمتر از ۰.۶٪ و در حالت غیرایده‌آل کمتر از ۰.۳٪ کاهش می‌یابد. این در حالی است که در اینجا با اضافه کردن ۰.۱٪ بنزین با گرانیروی سینماتیک بین ۴ تا ۵ cSt در فرآیند کاویتاسیون، گرانیروی نفت سنگین با مقدار اولیه حدود ۱۵۰ cSt، حدود ۲۰٪ کاهش پیدا کرده است. در نتیجه نقش شکست کاویتاسیونی در کاهش گرانیروی نفت سنگین به مراتب بیشتر از نقش رقیق‌کنندگی ماده افزوده شده به نفت سنگین است. رابطه ۲ رابطه اختلاط کندال-مونرو را نشان می‌دهد. گرانیروی یک مخلوط دو جزئی، μ_{12} ، که شامل دو جزء با گرانیروی‌های μ_1 و μ_2 است طبق رابطه کندال-مونرو با میانگین‌گیری از ریشه سوم گرانیروی هر یک از اجزاء به دست می‌آید [۳۴]:

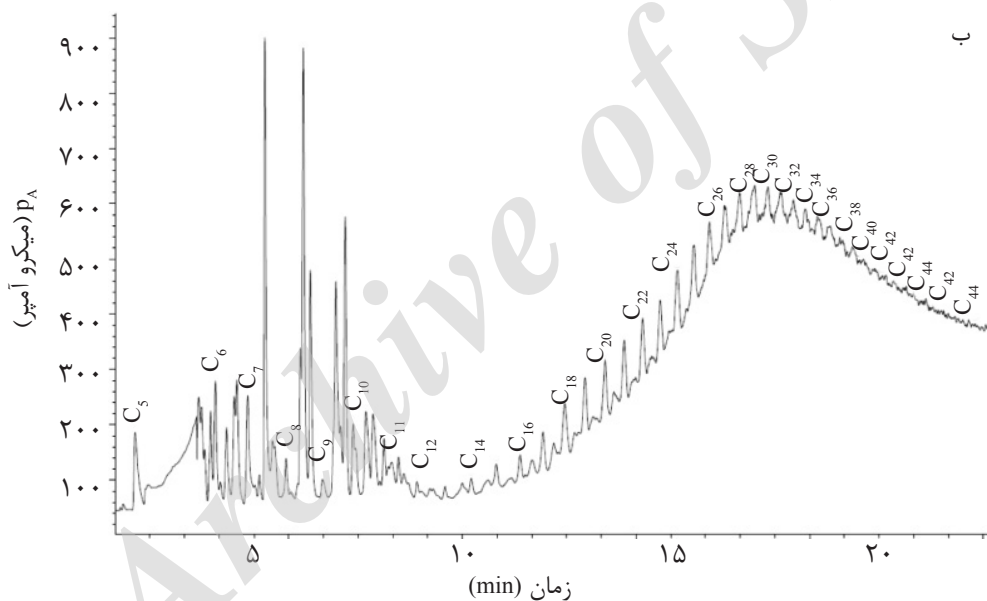
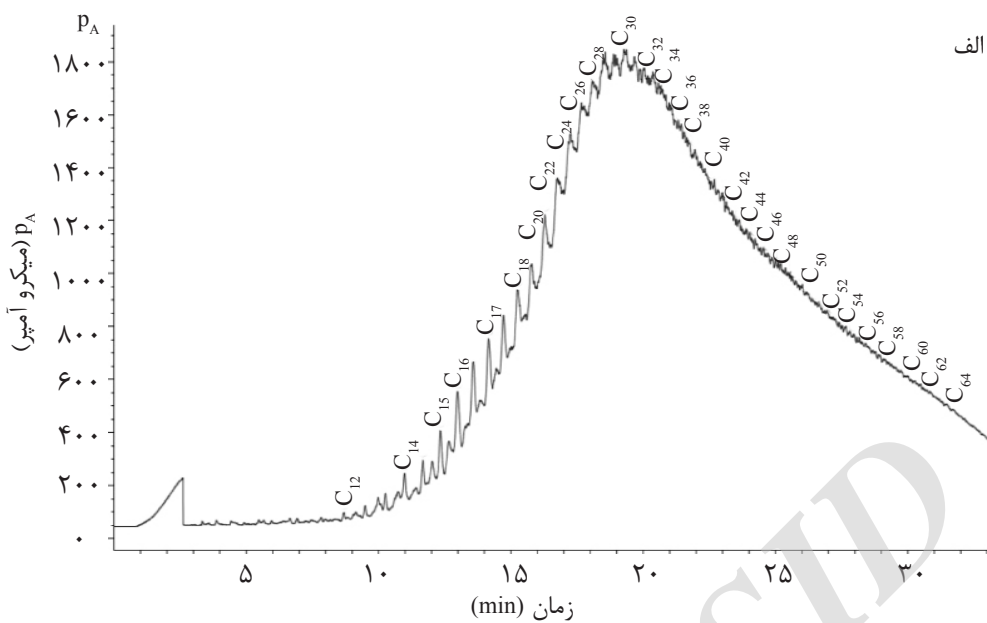
$$\mu_{12}^{1/3} = X_1 \mu_1^{1/3} + X_2 \mu_2^{1/3} \quad (2)$$

نتایج آنالیز تقطیر شبیه‌سازی شده^۱، محتوای گوگرد^۲ و درجه API قبل و بعد از فرآیند کاویتاسیون

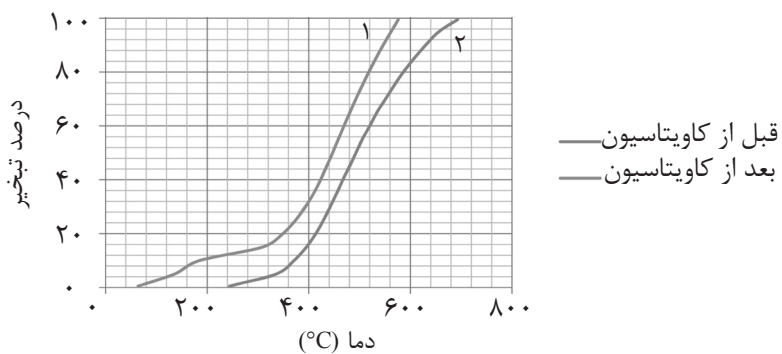
شکل ۳ کروماتوگرام‌های خروجی دستگاه تقطیر شبیه‌سازی شده را که مربوط به نمونه نفت سنگین پیش از کاویتاسیون (الف) و نمونه بعد از کاویتاسیون (ب) است نشان می‌دهد. نمونه بعد از کاویتاسیون نمونه‌ای است که پس از افزودن مجموعاً حدود ۰.۲٪ بنزین به چندین مرحله پشت سر هم کاویتاسیون گرفته شده است. نمونه پیش از کاویتاسیون نیز نفت کوره سنگین لاوان است که به‌عنوان خوراک اصلی در این تحقیق استفاده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمونه خوراک دارای زنجیره‌های هیدروکربنی با تعداد اتم کربن بین ۱۲ تا ۶۴ می‌باشد. این در حالی است که ۴۴ کربن بیشترین تعداد کربنی است که در زنجیره‌های هیدروکربنی ظاهر شده در کروماتوگرام مربوط به محصول مشاهده می‌شود و این بدان معناست که پیوند بین مولکول‌های سنگین خوراک در اثر کاویتاسیون شکسته و این مولکول‌ها به مولکول‌های سبک‌تر و کوچک‌تر تبدیل

شده‌اند. کاهش گرانیروی نفت سنگین پس از اعمال کاویتاسیون در حضور بنزین نیز به همین دلیل است. قله‌های شدیدی که بین C_5 تا C_{10} ظاهر شده‌اند مربوط به مولکول‌های بنزینی هستند که به همان شکل در محیط باقی‌مانده و در اثر کاویتاسیون به رادیکال‌های هیدروکربنی کوتاه زنجیر (C_8 تا C_5) و رادیکال هیدروژن تبدیل نشده‌اند. شکل ۴ منحنی تقطیر نمونه نفت سنگین خوراک را قبل و بعد از کاویتاسیون نشان می‌دهد. نمونه بعد از کاویتاسیون نمونه‌ای است که پس از افزودن مجموعاً حدود ۰.۲٪ بنزین به چندین مرحله کاویتاسیون پشت سر هم گرفته شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تبخیر نمونه خوراک در دمایی حدود 240°C آغاز می‌شود به عبارت دقیق‌تر، در فرآیند تقطیر نمونه خوراک تنها ۰.۵٪ از خوراک تا دمای 244°C تبخیر شده است و این به آن معناست که در نمونه خوراک ترکیبات دارای کمتر از ۱۰ الی ۱۲ کربن تقریباً وجود ندارد که کروماتوگرام شکل ۳ نیز بیانگر همین مطلب است. اما تبخیر نمونه بعد از کاویتاسیون، از دمای حدود 60°C شروع می‌شود. بخش مهمی از این اختلاف مربوط می‌شود به مولکول‌های بنزین که به نفت سنگین اضافه شده و در طول فرآیند کاویتاسیون نیز تغییر نکرده‌اند. از طرفی با اینکه بیش از ۹۰٪ بنزین طبیعی تا دمای 135°C تبخیر می‌شود [۳۵] و مجموع بنزین اضافه شده به نفت سنگین در این آزمون ۰.۲٪ بوده است، اما همان‌گونه که مشاهده می‌شود تنها ۰.۵٪ نمونه بعد از کاویتاسیون تا دمای 135°C تبخیر شده است. به عبارت دیگر، کل نمونه‌ای که تا دمای کمتر از 135°C برای نمونه بعد از کاویتاسیون-تبخیر شده است، بسیار کمتر از مقدار بنزینی است که در این آزمون به نفت سنگین اضافه شده است. در اینجا دو احتمال وجود دارد.

1. Simulated Distillation (SimDis)
2. Total Sulfur Content



شکل ۳ کروماتوگرام‌های خروجی دستگاه تقطیر شبیه‌سازی شده مربوط به نمونه‌های الف) قبل از کاویتاسیون و ب) بعد از کاویتاسیون با افزایش حدود ۲۰٪ حجمی بنزین به‌عنوان منبع هیدروژنی.



شکل ۴ گزارش تقطیر شبیه‌سازی شده (منحنی تقطیر) نمونه قبل از کاویتاسیون و نمونه بعد از کاویتاسیون با افزایش حدود ۲۰٪ حجمی بنزین به‌عنوان منبع هیدروژنی.

بالای ۹۰٪ شده است [۳۷].

بررسی اثر حضور کاتالیست در فرآیند بهبود خواص کائیتاسیونی نفت سنگین

در این قسمت با انجام چند آزمون به این موضوع پرداخته شده است که آیا کاتالیست‌هایی که در فرآیندهای رایج بهبود خواص نفت سنگین استفاده می‌شوند، در شرایط عملیاتی فرآیند کائیتاسیون نیز می‌توانند نقش کاتالیزوری داشته باشند یا نه. در آزمون‌های این تحقیق بین ۰/۰۵ تا ۰/۱٪ وزنی از نانوپودر آهن جامد و یا نانوآهن سوسپانسیون در آب به‌عنوان کاتالیست استفاده شده است. همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، حضور ذرات آهن در فرآیند مانع افزایش شدید گرانشی امولسیون آب و نفت شده است. مطالعات کتابخانه‌ای نشان می‌دهد که ذرات فلزی باعث ناپایدار شدن امولسیون آب در نفت می‌شوند. طبق مطالعات فدوشچاک و همکاران نانوذرات فلزی و مشتقات آن‌ها خواص فیزیکی شیمیایی ویژه‌ای دارند. این نانوپودرهای فلزی از طریق تغییر خواص رئولوژی امولسیون می‌توانند باعث ناپایدار شدن امولسیون شوند [۳۸].

در اینجا نیز این ذرات نقش ناپایدارکننده امولسیون را ایفا کرده‌اند. ناپایدارکننده‌های شیمیایی غالباً مواد فعال سطحی^۳ (سورفاکتانت) هستند که با کاهش کشش بین سطحی امولسیون و خنثی کردن اثر سورفاکتانت‌هایی که باعث تشکیل امولسیون شده‌اند و منقطع کردن فیلم بین سطحی، باعث ناپایدار شدن و از بین رفتن امولسیون می‌شوند [۳۹-۴۱]. از طرفی حضور مولکول‌های آب در بین مولکول‌های نفت سنگین و تشکیل امولسیون آب و نفت باعث افزایش گرانشی محصول می‌شود [۴۲].

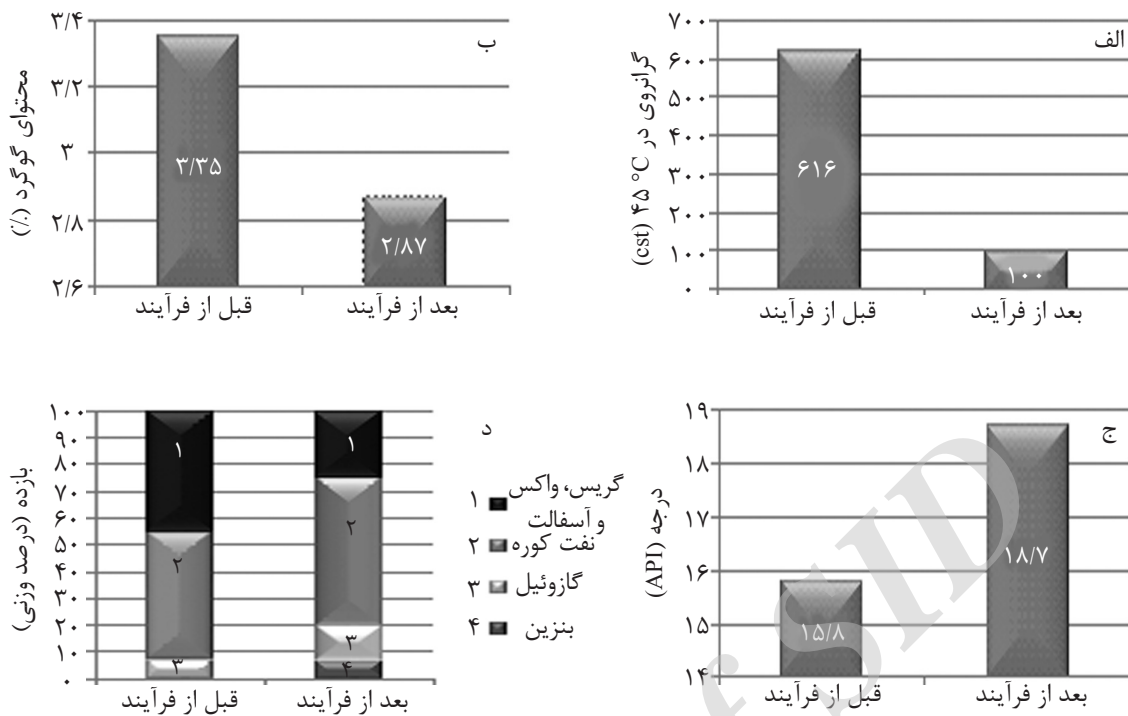
یکی اینکه همه و یا بخشی از این مابه‌التفاوت (حدود ۱۵٪ حجمی) در طول فرآیند کائیتاسیون تبخیر شده و از سامانه خارج شده است و دیگر اینکه همه و یا بخشی از این مابه‌التفاوت در طول فرآیند کائیتاسیون دچار تغییر شده و به رادیکال‌های هیدروژن و یا هیدروکربنی کوتاه زنجیر شکسته شده و به ساختار سایر مولکول‌های سنگین‌تر حاضر در محیط ملحق شده‌اند. با توجه به آنچه در ادامه و در مورد تفاوت نقطه پایانی تبخیر نمونه قبل از کائیتاسیون و نمونه بعد از کائیتاسیون گفته خواهد شد، این فرض که همه این مابه‌التفاوت بدون اینکه با الحاق به مولکول‌های سنگین‌تر باعث افزایش بازده ترکیبات سبک نفت سنگین شده باشد تبخیر شده و از محیط خارج شده باشد رد می‌شود. در مورد نقطه پایانی همان‌طور که از شکل ۴ مشخص است نقطه تبخیر پایانی نمونه قبل از کائیتاسیون و نمونه بعد از کائیتاسیون به ترتیب برابر است با ۶۹۳ و ۵۷۶°C. به عبارت دیگر در حالی که تقریباً تمام نمونه بعد از کائیتاسیون تا ۵۸۰°C تبخیر می‌شود تنها ۸۰٪ نمونه قبل از کائیتاسیون در این دما تبخیر می‌شود. یعنی حدود ۲۰٪ نفت سنگین سبک‌تر شده است. این نتیجه‌گیری را می‌توان در شکل ۵-د مشاهده کرد.

تغییرات گرانشی، محتوای گوگرد، درجه API و بازده ترکیبات سبک نمونه قبل و بعد از کائیتاسیون در شکل ۵ و جدول ۳ مشاهده می‌شود. گفتنی است گوگردزدایی از ترکیبات نفتی به روش کائیتاسیون مسبوق به سابقه است. برای مثال در فرآیند سولف کو^۱ از تکنیک کائیتاسیون فراصوتی به همراه یک اکسنده قوی (H₂O₂) برای اکسیداسیون ترکیبات گوگرددار موجود در گازوئیل به منظور تولید گازوئیل بسیار کم گوگرد^۲ و همچنین گوگرد زدایی از نفت خام استفاده شده است [۳۶]. سوریاوانشی نیز در سامانه‌ای که بسیار شبیه سامانه استفاده شده در این تحقیق است موفق به حذف گوگرد تا مقادیر

1. Sulph Co Process

2. Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD)

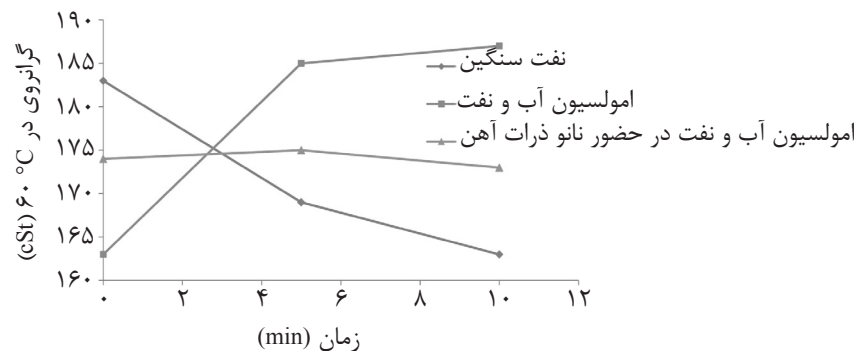
3. Surface Active Agent/Substance (Surfactant)



شکل ۵ الف) کاهش گرانروی، ب) کاهش محتوای گوگرد، ج) افزایش درجه API و د) افزایش بازده ترکیبات سبک یک نمونه نفت سنگین قبل و بعد از فرآیند کائیتاسیون با افزایش حدود ۲۰٪ حجمی بنزین به عنوان منبع هیدروژنی.

جدول ۳ نتایج فرآیند بهبود خواص نفت سنگین پس از چند مرحله کائیتاسیون (با افزایش حدود ۲۰٪ حجمی بنزین).

تغییر (%)	بعد از کائیتاسیون	پیش از کائیتاسیون	کمیت
-۸۴	۱۰۰	۶۱۶	گرانروی در ۴۵ °C (cSt)
-۰/۴۸	۲/۸۷	۳/۳۵	محتوای گوگرد (%)
+۲/۹	۱۸/۷	۱۵/۸	API (°)
+۶/۵	۱۳/۵	۷	محصولات سبک (۱۵۰ - ۳۵۰ °C) (%)
-۲۰	۲۵	۴۵	محصولات سنگین (بالتر از ۵۰۰ °C) (%)



شکل ۶ تغییرات گرانروی نفت سنگین بر حسب زمان در سامانه کائیتاسیون برای سه نمونه نفت سنگین، امولسیون آب و نفت سنگین (۳/۵٪ آب) و امولسیون آب و نفت سنگین (۳/۵٪ آب) در حضور نانو ذرات آهن.

مربوط به اثر رقیق‌سازی است. حضور نانوذررات فلزی در فرآیند کاویتاسیون نفت سنگین در حضور آب مانع از افزایش گرانشی مولسیون آب و نفت خواهد شد. این ممانعت می‌تواند به دلیل ناپایدار شدن و در واقع از بین رفتن مولسیون در حضور این ذرات باشد. در واقع ذرات فلزی نقش ناپایدارکننده مولسیون را ایفا می‌کنند که با مهاجرت به سطح تماس قطره و خنثی کردن اثر سورفاکتانت‌هایی که باعث تشکیل مولسیون شده‌اند و منقطع کردن فیلم بین سطحی، باعث ناپایدار شدن و از بین رفتن مولسیون می‌شوند. ذرات فلزی با این مکانیزم مانع تشکیل مولسیون آب و نفت و در نتیجه مانع افزایش گرانشی نفت سنگین می‌شوند.

تقدیر و تشکر

بدین‌وسیله از شرکت پیام‌آوران نانوفناوری فردانگر که سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق با حمایت فنی و مالی این شرکت طراحی و ساخته شد و همچنین مدیران شرکت بابت مشارکت ایشان در ایده‌پردازی و مشاوره‌های علمی صمیمانه سپاس‌گزاری می‌شود.

علائم و نشانه‌ها

علامت: کمیت

gpm : گالن در min

lpm : لیتر در min

p_A : فشار جزئی جزء A

همچنین حضور نانو ذرات جامد با افزایش تعداد هسته‌ها افزایش تعداد رخدادهای کاویتاسیون را به‌همراه دارد که در نهایت منجر به تشکیل مولسیونی پایدارتر نسبت به حالتی که از این ذرات استفاده نشده می‌شود. لذا می‌بایست گرانشی آن هم بیشتر باشد. اما از طرف دیگر حضور نانوذررات آهن، با تغییر خواص رئولوژی مولسیون باعث ناپایدار شدن و از بین رفتن مولسیون و کاهش گرانشی می‌شود. نتیجه اینکه محصول نهایی مولسیونی است که درصد آب موجود در آن کمتر از مقدار آب اضافه شده به نفت در ابتدای آزمون خواهد بود. با این شرایط گرانشی این محصول باید کمتر از گرانشی محصول کاویتاسیون مولسیون آب و نفت (۳/۵٪ آب) و بیشتر از گرانشی محصول کاویتاسیون نفت تنها باشد (شکل ۶).

نتیجه‌گیری

در این تحقیق تغییر خواص نفت سنگین در اثر اعمال کاویتاسیون و همچنین اثر افزایش منابع هیدروژنی و نانو ذرات فلزی به فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. مهم‌ترین نتایج حاصله عبارتند از: - بنزین ترکیبی است که می‌توان از آن به‌عنوان منبع تولید هیدروژن در فرآیند بهبود خواص نفت سنگین به روش کاویتاسیون بهره برد. نتایج نشان داد افزودن ۱٪ حجمی بنزین به فرآیند بهبود خواص نفت سنگین، گرانشی نفت را حدود ۲۰٪ کاهش می‌دهد. بخشی از این کاهش می‌تواند مربوط به اثر رقیق‌سازی باشد، اما طبق رابطه اختلاط کندال - مونرو، حداکثر ۶٪ کاهش گرانشی

مراجع

- [1]. Lesko TM. "Chemical effects of acoustic cavitation," California Institute of Technology, 2004.
- [2]. Kaushik P., Kumar A., Bhaskar T., Sharma Y. K., Tandon D., Goyal H. B., "Ultrasound cavitation technique for up-gradation of vacuum residue," Fuel Processing Technology, Vol. 93, No. 1, PP. 73-77, 2012.
- [3]. Sampath Kumar K., Moholkar V. S., "Conceptual design of a novel hydrodynamic cavitation reactor," Chemical Engineering Science, Vol. 62, No. 10, PP. 2698-2711, 2007.

- [4]. Gogate P. R., Shirgaonkar I. Z., Sivakumar M., Senthilkumar P., Vichare N. P. and Pandit A. B., "Cavitation reactors: efficiency assessment using a model reaction," *AIChE Journal*, Vol. 47, No. 11, pp. 2526-2538, 2001.
- [5]. Sayyaadi H. "Enhanced cavitation-oxidation process of non-VOC aqueous solution using hydrodynamic cavitation reactor," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 272, No. pp. 79-91, 2015.
- [6]. Max Fomitchev-Zamilov S.G. Investigation of Hydrodynamic Cavitation as a Means of Natural Crude Oil and Synthetic Biofuel Upgrading. Quantum Potential Corporation, 2012.
- [7]. Fesharaki M. J., Ghashghaee M. and Karimzadeh R. "Comparison of four nanoporous catalysts in thermo-catalytic upgrading of vacuum residue," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 102, pp. 97-102, 2013.
- [8]. Nassar N. N., Hassan A. and Pereira-Almao P., "Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation," *Energy & Fuels*, Vol. 25, No. 3, pp. 1017-1023, 2011.
- [9]. Hosseinpour N., Khodadadi A. A., Bahramian A. and Mortazavi Y. "Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology," *Langmuir*, Vol. 29, No. 46, pp. 14135-14146, 2013.
- [10]. Mosio-Mosiewski J. and Morawski I. "Study on single-stage hydrocracking of vacuum residue in the suspension of Ni-Mo catalyst," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 283, No. 1, pp. 147-155, 2005.
- [11]. Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G. and Marchionna M. "Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 1. Catalysts activity and selectivity," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 204, No. 2, pp. 203-213, 2000
- [12]. Hashemi R., Nassar N. N. and Almao P. P., "Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges," *Applied Energy*, Vol. 133, No. pp. 374-387, 2014.
- [13]. Ovalles C., Rivero V. and Salazar A. "Downhole upgrading of orinoco basin extra-heavy crude oil using hydrogen donors under steam injection conditions, effect of the presence of iron nanocatalysts," *Catalysts*, Vol. 5, No. 1, PP. 286-297, 2015.
- [14]. Chao K., Chen Y., Li J., Zhang X. and Dong B. "Upgrading and visbreaking of super-heavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper," *Fuel Processing Technology*, Vol. 104, pp. 174-180, 2012.
- [15]. Shokrlu Y. H. and Babadagli T. "Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro-and nano-metal particles during aqueous and non-aqueous thermal applications," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 119, No. pp. 210-220, 2014.
- [16]. Olvera JNR, Gutiérrez G. J., Serrano J. R., Ovando A. M., Febles V. G. and Arceo L. D. B., "Use of unsupported, mechanically alloyed NiWMoC nanocatalyst to reduce the viscosity of aquathermolysis reaction of heavy oil," *Catalysis Communications*, Vol. 43, pp. 131-135, 2014.
- [17]. Greff J. and Babadagli T. "Use of nano-metal particles as catalyst under electromagnetic heating for in-situ heavy oil recovery," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 112, pp. 258-265, 2013.
- [18]. Zhang Z. "Experimental study of in-situ upgrading for heavy oil using hydrogen donors and catalyst under steam injection condition," Texas A&M University, 2011.
- [19]. Chuan W., Guang-Lun L., Yao C. J., Sun K. J., Gai P. Y. and Cao Y. B. "Mechanism for reducing the viscosity of extra-heavy oil by aquathermolysis with an amphiphilic catalyst," *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol.

38, No. 6, pp. 684-690, 2010.

[20]. Hossain M., Kitaguchi T., Sato Y., Tago T. and Masuda T., editors. Heavy oil upgrading in supercritical water using iron based catalyst. 20th Annual Saudi-Japan Catalysts Symposium on "Catalysts in Petroleum Refining & Petrochemicals," 2010.

[21]. Hascakir B., Babadagli T. and Akin S., editors. "Experimental and numerical modeling of heavy-oil recovery by electrical heating," International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, Society of Petroleum Engineers, 2008.

[22]. Bjørnseth F. "Heavy oil production technology challenges and the effect of nano sized metals on the viscosity of heavy oil," Literature review and an experimental study, Norwegian University of Science and Technology, 2013.

[23]. Hmood G. R. "Upgrading of basrah-kirkuk blend crude oil using mechanical-acoustical effect," University of Technology, 2011.

[24]. Lin J. R. and Yen T. F. "An upgrading process through cavitation and surfactant," Energy & Fuels, Vol. 7, No. 1, pp. 111-118, 1993.

[25]. Ovalles C., Rengel-Unda P., Bruzual J. and Salazar A. "Upgrading of extra-heavy crude using hydrogen donor under steam injection conditions. Characterization by pyrolysis GC-MS of the asphaltenes and effects of a radical initiator," Fuel Chemistry, Vol. 48, pp. 59-60, 2003.

[26]. Askarian M., Vatani A. and Edalat M. "Heavy oil upgrading in a hydrodynamic cavitation system: CFD modelling, effect of the presence of hydrogen donor and metal nanoparticles," The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 95, Issue 4, pp. 670-679, April 2016.

[27]. Fomitchev-Zamilov M., "Athabasca bitumen upgrading with hydrodynamic cavitation," CIM 2014; Vancouver Canada, 2014.

[28]. Chornet M. and Chornet E., inventors; US Patent 20,130,096,354, assignee, "Process for treating heavy oils", 2013.

[29]. Paul J. M. and Davis R. M., inventors; Google Patents, Assignee, "Method for hydrotreating and upgrading heavy crude oil during production," 1998.

[30]. Gordon R., Gorodnitsky I., Promtov M. and Varvara G., Inventors; WO Patent App. PCT/US2009/062,222, assignee, "Flow-through cavitation-assisted rapid modification of crude oil," 2009.

[31]. Kozyuk O., Reimers P. and Reinking P. A., Inventors; US Patent 20,130,062,249, assignee. Method for processing heavy hydrocarbon oil, 2013.

[32]. Price R., Blazina D., Smith G. C. and Davies T. J. "Understanding the impact of cavitation on hydrocarbons in the middle distillate range," Fuel, Vol. 156, pp. 30-39, 2015.

[33]. Zhonglin Yang C. Z., Shanlong G. U., Han P., Lu X., "Upgrading vacuum residuum by combined sonication and treatment with a hydrogen donor," Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 48, No. 6, pp. 426-435, 2013.

[34]. Boris Zhmud SC. Viscosity Blending Equations. Lube Magazine, pp. 24-29, 2014.

- [35]. Jechura J. *Refinery Feedstocks & Products - Properties & Specifications*, Colorado School of Mines; 2014.
- [36]. Stanislaus A., Marafi A. and Rana M. S., "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production," *Catalysis Today*, Vol. 153, Issue 1-2, 1, pp. 1-68, July 2010.
- [37]. Suryawanshi N. B., Bhandari V. M., Sorokhaibam L. G. and Ranade V. V. "A non-catalytic deep desulphurization process using hydrodynamic cavitation," *Scientific Reports*, Vol. 6, 2016.
- [38]. Fedushchak T., Akimov A. and Kuvshinov V., "Metal nanopowder demulsifiers," *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 88, No. 5, pp. 827-830, 2014.
- [39]. Schramm L. L. *Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications*: John Wiley & Sons; 2006.
- [40]. Atta A. M., "Electric desalting and dewatering of crude oil emulsion based on schiff base polymers as demulsifier," *Int. J. Electrochem Sci.*, Vol. 8, pp. 9474-9498, 2013.
- [41]. Dalmazzone C., Noik C. and Komunjer L. "Mechanism of crude-oil/water interface destabilization by silicone demulsifiers," *SPE Journal*, Vol. 10, No. 01, pp. 44-53, 2005.
- [42]. Fingas M. and Fieldhouse B. "Water-in-oil emulsions: formation and prediction," *Handbook of Oil Spill Science and Technology*, Vol. 3, Issue 1, p. 225, January 2014.
- [43]. Pal R., Yan Y., Masliyah J. and Schramm L. "Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry," *Advances in Chemistry Series*, Vol. 231, pp. 295-312, 1992.

Archive of SID