

بررسی خواص فیزیکی مخلوط روغن دی‌سولفید و میعانات گازی

سید علی جعفری^۱، رضا آذین^{۲*}، محمد محمدی باغملایی^۱، شهریار عصفوری^۱، عاطفه نوشادی^۱ و فریده عبداللهی^۱

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

۲- گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۵/۳۱

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۱۶

چکیده

استفاده هم‌زمان از میعانات گازی و روغن دی‌سولفید ترکیب نوظهوری شناخته می‌شود که توجه محققین را به خود معطوف نموده است. به‌کارگیری این مواد به تنهایی و یا به‌صورت ترکیب با هم مستلزم کسب اطلاعات دقیق آزمایشگاهی از خواص فیزیکی- شیمیایی حالت خالص و حالت ترکیبی است. روغن دی‌سولفید به عنوان یک محصول جانبی و دورریز در فرآیند شیرینی‌سازی گاز تولید می‌شود که شامل تعداد زیادی ترکیب دی‌سولفیدی است. میعانات گازی در دما و فشار محیط در حالت مایع است و یک ماده صنعتی با ارزش افزوده بالا محسوب می‌گردد. افزودن میعانات گازی به روغن دی‌سولفید ممکن است خواص این ماده را بهبود بخشد و کاربردهای نوین روغن دی‌سولفید را تقویت کند. در این پژوهش، ترکیبات مختلف این دو ماده از ۰ تا ۱۰۰ درصد حجمی روغن دی‌سولفید مورد آزمون‌های ضریب شکست، کشش سطحی، رئولوژی، سنجش میزان نمک و گرمای احتراق قرار گرفت. نتایج نشان داد که ضریب شکست این دو ماده با افزایش درصد حجمی میعانات گازی از ۱/۵۲۱۵ تا ۱/۴۲۷۷ در شرایط محیطی به‌صورت خطی کاهش یافت. مقدار کشش سطحی نیز به‌ترتیب از ۳۰/۶ تا ۱۹/۹ mN/m اما با دقت خوبی به‌صورت یک تابع درجه ۲ نزولی بود. داده‌های رئولوژی مشخص کرد که ترکیبات مختلف این دو ماده رفتار سیال نیوتنی داشته و گراندروی مخلوط با افزودن روغن دی‌سولفید از ۰/۵۴ تا ۰/۶۹ mPa.s در دمای استاندارد ۱۵/۵ °C افزایش یافت. غلظت نمک موجود در میعانات گازی و روغن دی‌سولفید خالص به‌ترتیب ۲۶/۰۹۶ و ۳۰/۲۶۵ g/m³ به‌دست آمد. گرمای احتراق روغن دی‌سولفید نیز تقریباً ۶۰٪ گرمای احتراق میعانات گازی بود که نشان از افت کیفیت احتراق میعانات گازی در صورت افزودن روغن دی‌سولفید می‌باشد.

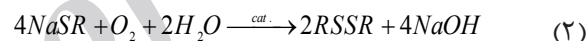
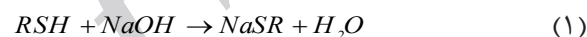
کلمات کلیدی: روغن دی‌سولفید، میعانات گازی، ضریب شکست، کشش سطحی، رئولوژی.

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی
reza.azin@pgu.ac.ir
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2017.2590.2192)

مقدمه

فرآیندهای تصفیه و ارتقای کیفیت برخی محصولات پالایشگاه‌های گازی مانند گاز مایع و میعانات گازی منجر به تولید محصولات جانبی دی‌سولفیدی، به نام روغن دی‌سولفید^۱ می‌شوند. این ماده که عموماً به عنوان دورریز شناخته می‌شود، در حین جداسازی مرکپتان‌ها از جریان هیدروکربن‌های سبک مربوط به فرآیند شیرین‌سازی گاز با فرآیند مراکس^۲ تولید می‌شود [۱]. در واحد مراکس ابتدا مرکپتان‌ها طبق واکنش (۱) با سود واکنش داده و از جریان گاز حذف می‌شوند. سپس سدیم مرکپتید براساس واکنش (۲)، با اکسیژن هوا واکنش داده و مخلوط روغن دی‌سولفید تولید و با تشکیل یک فاز روغن، از محلول آبی حذف می‌شود [۲ و ۳]:



این ترکیب حاوی مواد گوگردی است که بخش عمده‌ای از آن شامل ترکیباتی نظیر دی‌متیل‌دی‌سولفید، دی‌اتیل‌دی‌سولفید، متیل‌اتیل‌دی‌سولفید و دی‌پروپیل‌دی‌سولفید است [۴]. این ماده بسیار اشتعال‌پذیر است و در دمای اتاق زردرنگ دارای بوی تند و نافذ است. غلظت بالای این ترکیب باعث سرگیجه و بیهوشی یا حالت تهوع می‌شود و در صورت تماس انسان، حیوانات، گیاهان و یا آبیان با آن، می‌تواند آثار زیان‌باری در پی داشته باشد [۳-۵]. تا کنون کاربرد عملی برای این ماده شناسایی نشده است و معمولاً به عنوان یک محصول ناکارآمد شناخته می‌شود که پس از تولید یا ذخیره شده و یا سوزانده می‌شود. سوزاندن آن می‌تواند منجر به تشکیل گازهای دی‌اکسیدکربن، مونواکسیدکربن، سولفید هیدروژن، دی‌اکسید سولفور و ترکیباتی کربونیلی شود که خود آلوده‌کننده محیط محسوب می‌گردد [۵ و ۶]. با توجه به آمارهای ارائه شده از پالایشگاه‌های گازی، بخش قابل توجهی از گازهای گلخانه‌ای تولید شده مربوط به کوره‌های زباله‌سوز است. با در نظر

گرفتن سوزانده شدن روغن دی‌سولفید در کوره‌های زباله‌سوز، نقش منفی این محصول جانبی در تولید گازهای گلخانه‌ای نیز پررنگ‌تر می‌شود. با توجه به تعهدات بین‌المللی جمهوری اسلامی ایران و قوانین بالادستی تصویب شده در مجلس شورای اسلامی در مورد الزام صنایع بالادستی نفت و گاز در لزوم کاهش گازهای گلخانه‌ای و آلاینده‌های زیست محیطی، یافتن راهی برای کاهش انتشار این گازها و هرگونه تلاشی در راستای کاهش تأثیر موار آلاینده و یا تغییر کاربری آنها بسیار حائز اهمیت است.

در سال‌های اخیر با ادامه تولید این ماده، مطالعاتی بر روی دی‌سولفیدها انجام گرفته که باعث ارائه روش‌های کارآمد برای استفاده از این ترکیبات شده است. تا جایی که از این ترکیبات گوگردی به‌طور گسترده در کوره‌های الفین برای افزایش سرعت شکست حرارتی و گزینش‌پذیری تبدیل هیدروکربن‌ها استفاده شده است. تاکنون در صنایع پتروشیمی و پالایشگاهی ایران به‌طور عمده از ماده وارداتی دی‌متیل‌دی‌سولفید به‌عنوان عامل گوگردی برای کارایی بهتر کوره‌های الفین و احیای کاتالیست‌ها استفاده شده است. بنابر اسناد موجود در واحد اولفین پتروشیمی تبریز به‌جای دی‌متیل‌دی‌سولفید از روغن دی‌سولفید استفاده شده است [۷]. از روغن دی‌سولفید پارس جنوبی در صنایع لاستیک‌سازی نیز استفاده شده است. همچنین از این ماده در تولید روغن روانساز [۸]، تولید تیوفن [۵ و ۹]، از بین بردن رسوب‌های آسفالتن موجود در چاه‌های تولید گاز و نفت، خطوط انتقال و سازندهای نفتی با استفاده از آمین فعال شده با روغن دی‌سولفید^۳ نیز می‌توان بهره گرفت. جهت فعال‌سازی این ترکیب، ۱۰٪ وزنی دی‌اتیل آمین به روغن دی‌سولفید دی‌آکیل اضافه می‌شود [۱۰].

1. Disulfide Oil (DSO)

2. Merox

3. Amine-Activated Disulfide Oil

استفاده از آن را به عنوان سوخت جاده‌ای محدود می‌سازد. اما می‌تواند از کاربردهای دیگر میعانات گازی که پیش‌تر نیز ذکر شد مانند رقیق‌سازی و روان‌سازی نفت و ... که نیازی به سوزاندن ندارد، بهره‌جست. باید خاطر نشان کرد که هدف اصلی از ترکیب میعانات گازی و روغن دی‌اس‌او ارتقای قیمت روغن دی‌سولفید بوده جهت صادرات است. افزودن میعانات به روغن دی‌سولفید انتقال و صادرات این ماده را نیز تسهیل می‌کند. همچنین ترکیب روغن دی‌سولفید با میعانات به‌عنوان حلال در فرآیندهای ازدیاد برداشت برای حل کردن اسفالتهای مثبت ارزیابی شده و در مرحله تحقیقات پایه است. از دیگر خواص بالقوه این ترکیب، ویژگی آن در حل کردن گوگرد عنصری بوده که تحقیقاتی در همین زمینه توسط تیم نویسندگان در حال انجام است. درک بهتر خواص مخلوط این دو ماده مستلزم مطالعات تجربی است. طبق جستجوهای صورت گرفته، تاکنون مطالعات مشابهی در زمینه ترکیب این دو ماده و مطالعه ویژگی‌های ترکیب آن‌ها صورت نگرفته و این تحقیق احتمالاً برای نخستین بار نتایج را گزارش می‌دهد. سایر مقالات یافت شده اغلب یا به مدل‌سازی پرداخته‌اند و یا ویژگی یکی از این مواد را به تنهایی مورد مطالعه قرار داده‌اند. به‌عنوان نمونه تحقیقات انجام شده می‌توان به تحقیق دیزانگالیو و همکاران بر روی روغن دی‌سولفید اشاره کرد. آنها اقدام به بررسی و استخراج دی‌متیل دی‌سولفید، دی‌اتیل‌متیل دی‌سولفید و دی‌اتیل دی‌سولفید از روغن دی‌سولفید کردند. روغن دی‌سولفید مورد استفاده آن‌ها محصول جانبی پالایشگاه گازی تنگیز^۲ بوده است. دیزانگالیو و همکاران سعی داشتند با توجه به مخاطرات محیط زیستی و مشکلات ناشی از خوردگی روغن دی‌سولفید، راهی برای تولید مواد مفید و اقتصادی بیابند [۱۵].

از دیگر کاربردهای این ماده هیدراته شدن آن به سولفید هیدروژن^۱ و حذف آن در طی فرآیند کلاوس است [۱۱].

برخلاف روغن دی‌سولفید که ماده‌ای کم ارزش تلقی می‌گردد، میعانات گازی بسیار ارزشمند و مورد توجه بوده‌اند. میعانات گازی غالباً در اثر کاهش فشار مخزن به زیر نقطه شبنم تشکیل می‌شوند [۱۲]. هنگام برداشت از مخازن گاز طبیعی، میعاناتی در سطح نیز تولید می‌شوند که به این میعانات، میعانات گازی می‌گویند. در مخازن به‌دلیل بالا بودن فشار این میعانات در فاز گاز قرار دارند. در هنگام تولید آن‌ها در سطح به دلیل افت فشار به فاز مایع تبدیل می‌شوند. میعانات گازی اغلب دارای مقادیری گوگرد نیز هستند. در صورت زیاد بودن محتوی گوگرد، در کوره‌های زباله‌سوز سوزانده می‌شوند و یا طی فرآیندی محتویات گوگردی به دی‌سولفید که خورنده نیست تبدیل می‌شوند. بعضی از ترکیبات گوگردی نیز با استفاده از حلال مناسب قابل استخراج شدن است [۱۳]. از عمده کاربردهای میعانات گازی می‌توان به استفاده در خوراک پتروشیمی‌ها به‌عنوان منبع انرژی و همچنین رقیق‌کننده جهت کاهش گرانیوی نفت‌های سنگین اشاره نمود [۱۴]. هرچند فروش این ماده با ارزش به‌تنهایی و به‌صورت خالص سودمند است، ولی ترکیب کردن آن با ماده دور ریز پالایشگاهی می‌تواند سبب ارتقای قیمت فروش، کاهش انباشت، جلوگیری از دفع و یا سوزاندن ماده سمی‌ای مانند روغن دی‌سولفید گردد. در منابع یکی از راه‌های رهایی از تجمع روغن دی‌سولفید را ترکیب آن به برش‌های هیدروکربنی نظیر میعانات گازی عنوان نموده‌اند [۱۱]. طبق مقررات زیست محیطی اروپا در سال ۲۰۰۹، حد استاندارد گوگرد در سوخت‌های مورد استفاده جاده‌ای می‌بایست حدود ۱۰ ppm باشد [۶]. بنابراین ترکیب این دو ماده موجب افزایش بیش از حد مجاز درصد گوگرد موجود در مخلوط نهایی می‌گردد که احتمالاً

1. H₂S

2. Tengiz

آتی بهره گرفت. بنابراین، در این تحقیق سعی شده است تا با انجام آزمایش‌های تعیین خواص فیزیکی ضریب شکست، کشش سطحی، رئولوژی، سنجش میزان نمک و گرمای احتراق بر روی ترکیبات مختلف روغن دی‌سولفید و میعانات گازی از ۰ تا ۱۰۰٪ حجمی، اطلاعاتی از روند افزایش یا کاهش کیفیت مخلوط کسب نمود. در بخش‌های بعدی مقاله ابتدا به معرفی مواد و روش‌های مورد استفاده در انجام این تحقیق، سپس به ارائه نتایج و بحث در مورد آن و در ادامه نتیجه‌گیری نهایی پرداخته می‌شود.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق شامل بوتانول، متانول بی‌آب، محلول استاندارد نمک، زایلن، بنزوئیک اسید، هیدروکسید سدیم و نرمال دکان از شرکت مرک^۲ آلمان خریداری شده‌اند. میعانات گازی و روغن دی‌سولفید مورد آزمایش از شرکت پالایش گاز فجر جم واقع در استان بوشهر تهیه گردیده‌اند. خواص فیزیکی - شیمیایی این دو ماده در جدول ۱ قابل مشاهده است.

آماده‌سازی نمونه‌ها

برای انجام این تحقیق علاوه بر اندازه‌گیری خواص میعانات گازی و روغن دی‌سولفید به صورت خالص و جدا از هم، نسبت‌های حجمی مختلف نیز به منظور بررسی تأثیرات بر یکدیگر تهیه و مورد آزمایش قرار گرفت. ترکیب نمونه‌ها در محدوده ۰ الی ۱۰۰٪ حجمی و با فواصل ۱۰٪ با استفاده از بالن‌های حجمی و میکروپیپت تهیه گردید. شرایط محیطی برای تمامی آزمایش‌ها به جز آزمایش گرماسنجی در فشار و دمای محیط آزمایشگاه بود و آزمایش با دستگاه رئومتر نیز با توجه به ویژگی دستگاه، علاوه بر دمای محیط در دمای استاندارد ۱۵/۵ نیز انجام شد.

بنا به اهمیت مطالعه بر روی روغن دی‌سولفید، توکتین و همکاران مطالعه‌ای بر روی ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی این ماده داشت. روغن دی‌سولفید تولیدی پالایشگاه مورد مطالعه حاصل جداسازی مرکاپتان از میعانات گازی و نفت بوده است [۱۶]. همچنین دیزانگالیو و همکاران [۱۷] در سال ۲۰۱۶ در زمینه خواص فیزیکی و شیمیایی روغن دی‌سولفید تولیدی در پالایشگاه گاز تنگیز قزاقستان همچون چگالی، دمای جوش، ضریب شکست، مقدار گوگرد، حلالیت در حلال‌های مختلف و ساختار هندسی مطالعاتی را انجام دادند. طاهری و همکاران [۵] به بررسی حذف بیولوژیکی روغن دی‌سولفید از خاک با استفاده از چندگونه باکتری پرداختند. از آخرین مطالعات انجام شده بر روی روغن دی‌سولفید، پژوهش کرنتوا و همکاران است. آنها به منظور حل ترکیبات آسفالتن و واکس با استفاده از روغندی‌سولفید تحقیقات گسترده‌ای انجام دادند. کرنتوا و همکاران متوجه شدند که استفاده از روغن دی‌سولفید به تنهایی برای حل ترکیبات آسفالتن و واکس کافی نیست. بنابراین با اضافه کردن مواد فعال‌کننده سطحی و هیدروکربن‌های آروماتیک انحلال و حذف این مواد را بهبود بخشیدند [۱۸]. از نمونه کارهای انجام شده بر روی میعانات گازی تحقیق ژانگ و همکاران [۱۹] است که خواص سیال و کشش بین سطحی میعانات گازی چاه کاراچگانک^۱ را مورد ارزیابی قرار دادند. اهمیت تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد به صورت خالص و همچنین مخلوط، می‌تواند منجر به تصمیم‌گیری هر چه بهتر در زمینه استفاده و کاربرد آن در بخش‌های مختلف صنعت گردد. برای پیش‌بینی خواص ترکیب روغن دی‌سولفید و میعانات گازی در حین انتقال و یا تزریق به مخازن نفتی به منظور ازدیاد برداشت و حذف رسوبات آسفالتن و واکس از کاربردهای مهم این ترکیب است. پیش‌بینی خواص فیزیکی این ترکیب محققان را قادر می‌سازد که از این خواص در مدل‌سازی و یا شبیه‌سازی‌های

1. Karachaganak

2. Merck

جدول ۱ خواص فیزیکی - شیمیایی روغن دی سولفید و میعانات گازی پالایشگاه گاز فجر جم.

میعانات گازی	روغن دی سولفید	خاصیت
-	-۸۰	نقطه انجماد (°C)
۳۶	۱۱۰/۸	نقطه جوش اولیه (°C)
۲۵۶	۱۷۴/۵	نقطه جوش نهایی (°C)
۷۸	۹۴	وزن مولکولی (g/mol)
۰/۷۱۷۵	۱/۰۱۲۷	چگالی ویژه در دمای ۲۰/۴ °C
-	۵۱/۲	گوگرد کل (wt/.)

با این استاندارد ضریب شکست مایعات هیدروکربنی خالص و یا ترکیب آن‌ها به‌عنوان یک خاصیت مهم قلمداد می‌گردد. شرایط اندازه‌گیری نمونه‌ها توسط این دستگاه در دمای ۲۴°C و فشار محیط بود. در پایان، نمودار ضریب شکست برحسب درصد حجمی نسبت‌ها ترسیم و با استفاده از رگرسیون ارتباط بین متغیرها مشخص گردید.

کشش سطحی

به منظور مشخص نمودن کشش سطحی هر یک از مواد به‌طور خالص و همچنین تغییرات این پارامتر در یک ترکیب با افزایش درجه خلوص یکی از مواد از دستگاه سنجش کشش سطحی^۲ (TD1C, Lauda, Germany) با روش حلقه دونوی^۳ مطابق با استاندارد بین‌المللی با کد ASTM D1331 [۲۱] در شرایط دما و فشار محیط آزمایشگاه استفاده شد. دقت اندازه‌گیری این دستگاه $1 \pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$ می‌باشد. دستگاه در حقیقت میزان کشش سطح تماس بین سیال و اتمسفر بالای سیال (هوا) را اندازه‌گیری می‌نماید (شکل ۱). دقت دستگاه با استفاده از آب دوبار تقطیر و متانول خالص سنجش و کالیبره شد. حلقه مخصوص دستگاه همراه با بالا آمدن از عمق نمونه فشار وارده را ثبت می‌نماید. بیشترین فشار در سطحی سیال به حلقه اعمال می‌گردد که به محض گسیختگی این اتصال نیروی وارده به صفر می‌رسد.

1. Analogue Refractometer

2. Tensiometer

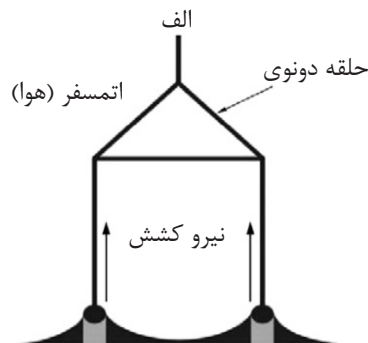
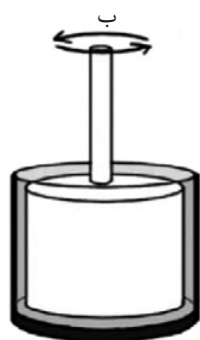
3. Du Nouy

باید در نظر داشت که به‌دلیل ماهیت آلی هر دو ماده، در دمای اتاق به راحتی در یکدیگر امتزاج‌پذیر هستند [۶]. تمامی آزمایش‌ها با دوبار تکرار انجام شدند و فواصل اطمینان ۹۵٪ برای هر داده میانگین در نظر گرفته شد. نسبت‌های تهیه شده به منظور سنجش کشش سطحی، ضریب شکست، رئولوژی سیال، میزان نمک و گرمای احتراق مورد آزمون قرار گرفت. لازم به ذکر است که هر دو ماده در شرایط آزمایشگاهی فرار هستند و طبیعتاً به مرور زمان ترکیبات آن‌ها تغییر خواهد نمود. لذا به منظور جلوگیری از اعمال خطای فراریت مواد، نمونه‌ها حتی‌الامکان پیش از انجام تست مورد نظر تهیه گردید و سریعاً مورد آزمایش قرار گرفت. به‌دلیل صحت سنجی موضوع، پیش‌تر تأثیر زمان ساخت نمونه‌ها بر مقدار چگالی ترکیب بررسی شد و مشخص گردید که در صورتی که نمونه‌ها پس از ترکیب سریعاً مورد آنالیز قرار گیرند نتایج چگالی متفاوتی را نسبت به زمانی که نمونه‌ها پس از چند روز نگهداری در ظروف دربسته مورد آنالیز قرار می‌گیرند، به‌دست می‌دهد و این تفاوت با تغییر در درصد ترکیب متغیر بود (داده‌ها منتشر نشده است).

روش کار

ضریب شکست

ضریب شکست با دستگاه سنجش ضریب شکست دستی^۱ (مدل Abbe) و مطابق با استاندارد بین‌المللی با کد ASTM D1218 [۲۰] اندازه‌گیری شد. مطابق



شکل ۱ الف) شماتیک روش دونوی جهت اندازه‌گیری کشش سطحی و ب) شماتیک محفظه اندازه‌گیری دستگاه رئومتر به روش استوانه چرخان

با استاندارد بین‌المللی با کد ASTM D3230 [۲۲] در شرایط دما و فشار محیطی استفاده شد. طبق این روش که بر مبنای رسانش الکتریکی سیال عمل می‌کند، در دما و فشار محیط میزان مشخصی ولتاژ به نمونه مایع اعمال شده و میلی‌آمپر مشخصی دریافت می‌گردد. مقدار میلی‌آمپر وابسته به غلظت نمک موجود در نمونه‌ها متفاوت است. منظور از نمک کلیه کلرایدهای رایج در ترکیبات نفتی شامل سدیم، کلسیم و منیزیم و یا سایر املاح بارداری است که توسط جریان الکتریکی می‌توانند در مایع رسانش ایجاد کنند. طبق دستورالعمل، ولتاژهای متفاوت در محدوده ۲۵ تا ۷۰۰ تا ۲۵۰ به نمونه‌ها اعمال و مقدار میلی‌آمپر متناظر از روی دستگاه خوانده شد. با استفاده از ترسیم منحنی محلول نمک استاندارد با غلظت‌های ۰، ۳، ۹، ۱۵ و 30 g/m^3 برحسب مقادیر میلی‌آمپر، غلظت نمک موجود در نمونه‌های مجهول با اندازه‌گیری میلی‌آمپر آن‌ها مشخص گردید.

نمک استاندارد محلولی حاوی ۱۰ cc محلول نمک CaCl_2 ، ۲۰ cc محلول نمک MgCl_2 و ۷۰ cc محلول نمک NaCl هر کدام با غلظت ۱۰ g/L آب است [۲۲]. با ترکیب حجم مشخصی از این محلول در یک بالن ژوژه ۱۰۰ cc حاوی ۵۰ cc زایلن و مابقی مخلوط الکل‌ها تهیه شد.

نقطه پیک نمودار در حقیقت نشان‌دهنده کشش سطحی سیال مورد استفاده است. در پایان، نمودار کشش سطحی بر حسب درصد حجمی نسبت‌ها ترسیم و با استفاده از رگرسیون از خطی بودن و یا غیر خطی بودن ارتباط بین متغیرها نتیجه‌گیری حاصل شد.

رئومتر

از دستگاه رئومتر مدل (Anton Paar, MCR 301) به منظور اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی و همچنین سنجش گرانیروی سیال مورد نظر استفاده شد. سه نمونه با نسبت‌های حجمی ۰، ۵۰ و ۱۰۰٪ میعانات گازی در دو دمای مختلف ۱۵/۵ و 24°C و فشار محیطی مورد ارزیابی قرار گرفتند. محفظه اندازه‌گیری دستگاه شامل یک سیلندر توخالی و محل قرارگیری نمونه است که استوانه صلب به‌صورت کاملاً عمود وارد آن شده و با سرعت‌های متفاوت می‌چرخد (شکل ۱). این مجموعه توسط چرخش آب با دمای مورد نظر در بیرون جداره ظرف قرارگیری نمونه، قادر به تنظیم دما بود. قابلیت چرخشی دستگاه به منظور بررسی تابعیت گرانیروی سیال نسبت به نرخ‌های برشی در محدوده ۵۰ تا 200 s^{-1} مورد استفاده قرار گرفت.

سنجش نمک

به منظور اندازه‌گیری میزان نمک موجود در نمونه‌ها با نسبت‌های ۰، ۵۰ و ۱۰۰٪ میعانات گازی از دستگاه سنجش شوری^۱ (Petrotest, SCO1) مطابق

1. Salinometer

به صورت جداگانه محاسبه و از گرمای احتراق کل که توسط دستگاه حاصل می شود کسر نمود تا گرمای احتراق اصلاح شده به دست آید. از قرص بنزوئیک اسید و ماده نرمال دکان با گرمای احتراق مشخص به منظور کالیبره نمودن دستگاه و تشخیص صحت نتایج استفاده شد. گرمای احتراق ناخالص اصلاح شده نمونه ها مطابق رابط (۳) محاسبه شد:

$$Q_p = (Q - e_1 - e_2 - e_3) / w \quad (3)$$

که Q و Q_p به ترتیب گرمای احتراق ناخالص اصلاح شده و کل بر حسب ژول بر گرم و ژول، e_1 ، e_2 و e_3 به ترتیب اصلاحیه برای گرمای تشکیل نیتریک اسید، گرمای تشکیل سولفوریک اسید و گرمای احتراق نخ احتراق بر حسب ژول و w وزن نمونه بر حسب گرم می باشد. طبق دستورالعمل، مقدار e_1 با تیتراژ نمودن محتوی بمب بعد از انجام واکنش با سدیم هیدروکسید و محاسبه حجم باز مصرفی و مقدار e_2 با داشتن درصد وزنی گوگرد مربوط به نمونه محاسبه می گردد. مقدار عددی e_3 نیز طبق استاندارد دستگاه z ۵۰ است.

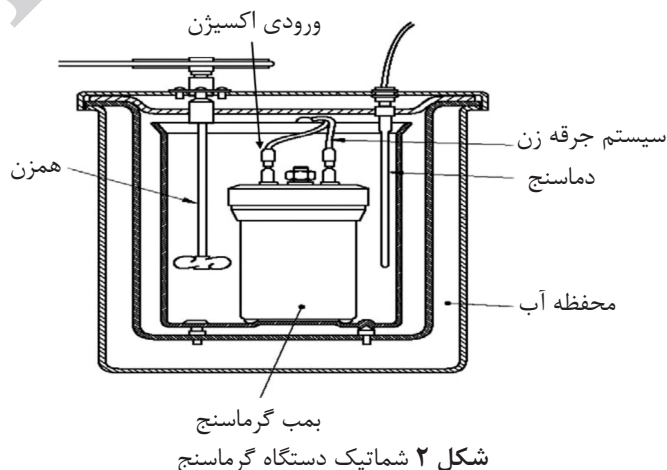
نتایج و بحث

شکل ۳ روند تغییرات ضریب شکست بر حسب نسبت های حجمی مختلف روغن دی سولفید و میعانات گازی از ۰ تا ۱۰۰٪ را نشان می دهد.

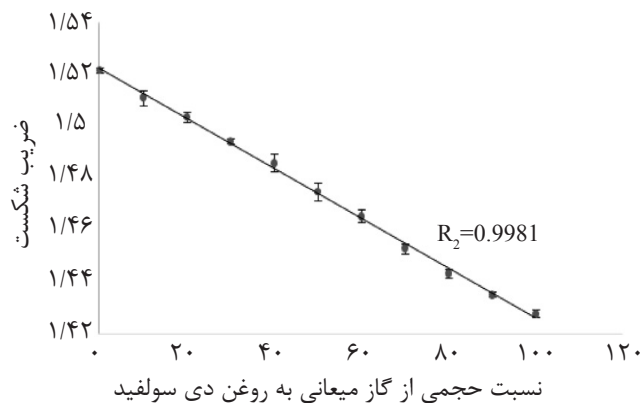
مخلوط الکل ها نیز با ترکیب ۶۳٪ حجمی از بوتانول و ۳۷٪ حجمی متانول بی آب حاصل شد. به هر لیتر از این محلول مطابق با دستورالعمل، ۳ cc آب اضافه گردید. نمونه شاهد^۱ و نمونه مجهول مشابه با همین روش اما به ترتیب بدون افزودن محلول نمک استاندارد و با افزودن ۱۰ cc نمونه به ۴۰ cc زایلن آماده شده است.

گرمای احتراق

سه نمونه با نسبت های ۰، ۵۰ و ۱۰۰٪ حجمی میعانات گازی برای انجام آزمایش سنجش میزان گرمای احتراق با استفاده از دستگاه گرماسنج^۲ مدل (Petrotest, C2000) و مطابق با استاندارد بین المللی با کد ASTM D240 [۲۳] انتخاب شد. مطابق با این استاندارد، روش اندازه گیری گرمای حاصل از احتراق سوخت های مایع هیدروکربنی توسط بمب گرماسنج به تفصیل شرح داده شده است. بمب حاوی نمونه در شرایط حجم ثابت به فشار ۳۰ bar رسیده و واکنش سوختن تحت این شرایط انجام و تفاوت دمایی توسط حسگر دستگاه ثبت می گردد. اجزای مختلف بمب گرماسنج در شکل ۲ قابل مشاهده است. به دلیل اینکه در حین انجام واکنش مقداری گرما نیز به واسطه تشکیل اسید نیتریک و اسید سولفوریک و همچنین سوختن نخ احتراق آزاد می گردد، بنابراین باید تمامی این مقادیر را



1. Blank Sample
2. Calorimeter

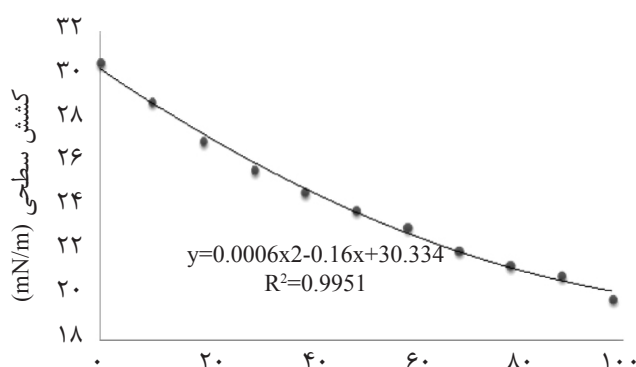


شکل ۳ تغییرات ضریب شکست ترکیب دو ماده DSO و میعانات گازی با نسبت‌های حجمی مختلف از ۰ تا ۱۰۰٪ در شرایط محیطی

محاسبه شد مقادیر بسیار کوچکی بود که بر روی شکل به خوبی قابل مشاهده نیست و این نشان از دقت قابل قبول اندازه‌گیری‌ها می‌باشد. بررسی رئولوژی نمونه‌ها در دو دمای مختلف ۱۵/۵ و ۲۴°C نشان داد که تغییرات گرانشی با نرخ برشی تقریباً ثابت و روند خطی دارد. این روند به خوبی در شکل ۵ نمایش داده شد. این امر نشان دهنده نیوتنی بودن سیال است هرچند شیب ملایم افزایشی خطوط قابل چشم‌پوشی است و می‌تواند ناشی از تبخیر جزئی نمونه‌ها با افزایش زمان و یا زیاد شدن نرخ برشی باشد.

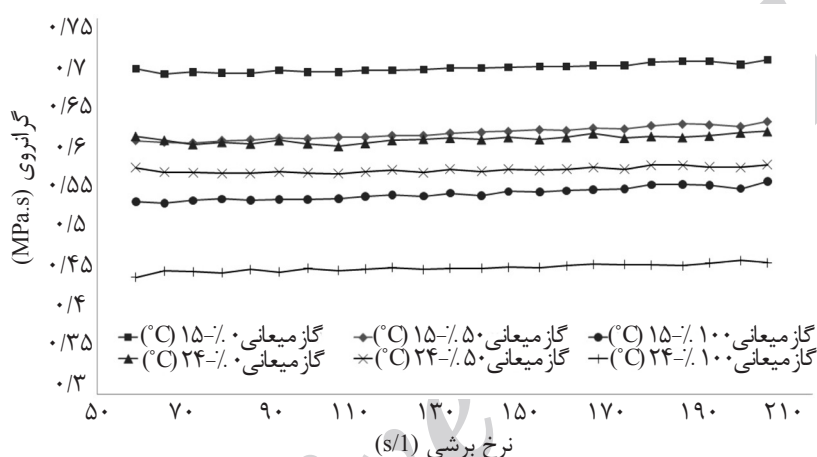
دمای ۲۴°C دمای محیط آزمایشگاه بود و برای تمامی دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق که قابلیت تنظیم دمایی را نداشتند، ثابت و نتایج قابل قیاس بود. اما دلیل انتخاب دمای ۱۵/۵ درجه سانتیگراد برای انجام آزمایش با دستگاه رئومتر، تنها مقایسه نتایج در دمای محیطی با دمای استاندارد بود چرا که تنها این دستگاه در میان سایر دستگاه‌های مورد استفاده، قابلیت تنظیم دماهای مختلف را داشت. از میان شش نمونه بررسی شده، مطابق با شکل ۵ بیشترین مقدار گرانشی مربوط به میعانات گازی ۰٪ یا روغن دی‌سولفید خالص در دمای ۱۵/۵ °C و برابر با ۰/۶۹ mPa.s و کمترین مقدار آن مربوط به میعانات گازی خالص در دمای ۲۴°C و برابر با ۰/۴۵ mPa.s می‌باشد.

نتایج حاصله در شرایط محیطی نشان داد که ضریب شکست ماده روغن دی‌سولفید خالص ۱/۵۲۱۵ و میعانات گازی خالص ۱/۴۲۷۷ و ترکیبات آن‌ها با ضریب خطی سازی بسیار خوبی (R² = ۰/۹۹۸۱) به صورت خطی تغییر کردند. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است و فواصل اطمینان ۹۵٪ برای تمام داده‌ها مشخص شد. این در حالی بود که طبق نتایج دیزانگالیو و همکاران، مقدار ضریب شکست میانگین برای روغن دی‌سولفید ۱/۵۱۵۵ به دست آمد [۱۷]. البته همان‌گونه که پیش‌تر ذکر شد، فراریت نمونه‌ها تا حدی می‌تواند باعث بروز خطا در حین انجام کار و حصول نتایج شود اما تا حد امکان سعی شده است که مراحل انجام آزمایش‌ها با سرعت صورت پذیرد تا حداقل تبخیر رخ دهد. شکل ۴ تغییرات کشش سطحی ترکیب دو ماده روغن دی‌سولفید و میعانات گازی با نسبت‌های حجمی مختلف از ۰ تا ۱۰۰٪ در شرایط محیطی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۴ قابل مشاهده است، روغن دی‌سولفید دارای بیشترین میزان کشش سطحی یعنی ۳۰/۶ mN/m و میعانات گازی نیز کمترین مقدار یعنی ۱۹/۹ mN/m می‌باشد. با برآزش داده‌های حاصل از ترکیبات حجمی مختلف این دو ماده مشخص شد که با دقت بالایی روند یک معادله درجه ۲ را دنبال می‌کند. در این شکل، فواصل اطمینان ۹۵٪ که برای هر داده با دوبار تکرار



نسبت حجمی از گاز میعانی به روغن دی سولفید

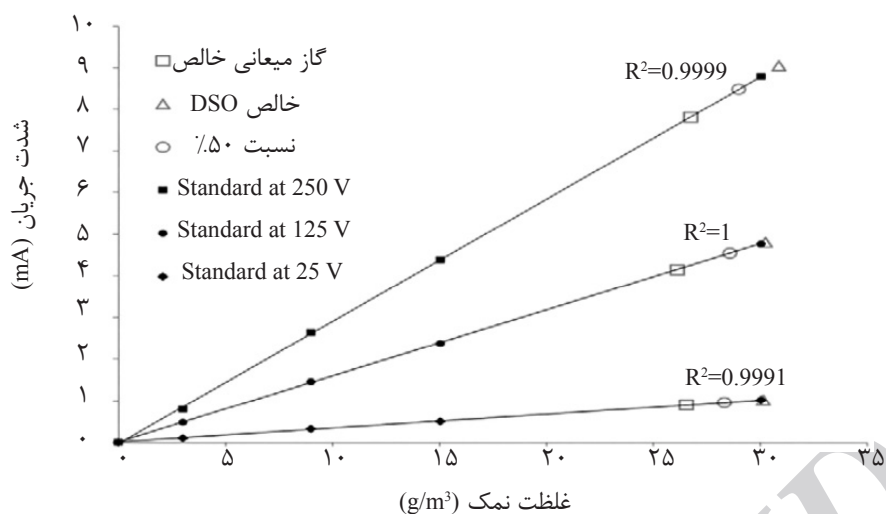
شکل ۴ تغییرات کشش سطحی ترکیب دو ماده DSO و میعانات گازی با نسبت‌های حجمی مختلف از ۰ تا ۱۰۰٪ در شرایط محیطی



شکل ۵ تغییرات گرانیوی برحسب نرخ برشی سه نمونه با نسبت‌های حجمی ۰، ۵۰ و ۱۰۰٪ میعانات گازی در دو دمای ۱۵/۵ و ۲۴°C

۶ ترسیم شد. همان‌گونه که از شکل مشخص است، خطوط استاندارد ترسیم شده در هر ولتاژ کاملاً خطی و برای هر نمونه استاندارد (نقاط مشکی توپر در شکل ۶)، میلی‌آمپرهای دریافتی از دستگاه تحت ولتاژهای مختلف دقیقاً بیانگر غلظت مشخصی از نمک در نمونه است. به همین منوال نمونه‌های مجهول که بر روی شکل با نقاط مثلث، دایره و مربع توخالی مشخص شده‌اند، تحت ولتاژهای مختلف مقادیری از میلی‌آمپر را نشان می‌دهند که با درون‌یابی مشخص شد با دقت خوبی به صورت عمودی در یک راستا قرار دارند و نمایانگر غلظت نمک موجود در آن نمونه می‌باشد. با این تفسیر غلظت نمک موجود در میعانات گازی خالص ۲۶/۰۹۶، روغن دی‌سولفید خالص (۰٪ میعانات گازی) ۲۸/۴۵۱ g/m^3 و نسبت حجمی ۵۰٪ برابر با ۲۸/۴۵۱ g/m^3 به دست آمد.

در یک دمای ثابت گرانیوی روغن دی‌سولفید بیشتر از گرانیوی میعانات گازی است، از این رو با افزودن روغن دی‌سولفید به میعانات گازی خالص در دمای استاندارد ۱۵/۵°C گرانیوی از ۰/۵۴ تا ۰/۶۹ mPa.s افزایش می‌یابد و همان‌گونه که انتظار می‌رفت، افزایش دما منجر به کاهش گرانیوی گردید. به منظور بررسی املاح و نمک‌های موجود در نمونه‌ها، آزمایش‌هایی بر روی نسبت‌های حجمی ۰، ۵۰ و ۱۰۰٪ میعانات گازی در دمای محیط (۲۴°C) طبق دستورالعمل استاندارد معرفی شده [۲۲] صورت پذیرفت. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. پس از تهیه محلول‌های نمک استاندارد با غلظت‌های ۰، ۳، ۹، ۱۵ و ۳۰ g/m^3 و همچنین نمونه‌های ۰، ۵۰ و ۱۰۰٪ میعانات گازی، آزمایش‌هایی تحت ولتاژهای متفاوت از ۲۵ تا ۲۵۰ V برای هر کدام به تفکیک انجام شد و میلی‌آمپرهای دریافتی از دستگاه مطابق با شکل



شکل ۶ تعیین غلظت نمک موجود در نمونه‌های ۰، ۵۰ و ۱۰۰، میعانات گازی با استفاده از منحنی استاندارد نمک در سه ولتاژ مختلف ۲۵، ۱۲۵ و ۲۵۰ V در شرایط محیطی.

مطابق با رابطه (۳) به ترتیب $26554/7 \pm 101$ J/g، $33027/5 \pm 82$ و $44874/7 \pm 105$ به دست آمد. بنابراین گرمای احتراق روغن دی‌سولفید تقریباً ۶۰٪ گرمای احتراق میعانات گازی است و افزودن این دو ماده به یکدیگر موجب کاهش گرمای احتراق محصول با ارزشی چون میعانات گازی می‌گردد.

برای راستی آزمایی داده‌های به دست آمده، مواد نرمال دکان و بنزوئیک اسید که مقدار گرمای احتراق آن‌ها در منابع مشخص است را با دستگاه گرماسنج اندازه گرفته و با گرمای احتراق منابع مقایسه گردید و نتایج در جدول ۳ ارائه شد. با توجه به این جدول و میزان خطای اندازه‌گیری شده، مشاهده می‌شود که دقت اندازه‌گیری دستگاه قابل قبول است.

لذا روغن دی‌سولفید مقدار نمک بیشتری نسبت به میعانات گازی داشت.

جدول ۲ نتایج سنجش گرمای احتراق نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، گرمای احتراق ناخالص نمونه‌ها شامل تمامی گرمای احتراق حاصله از نخ احتراق، تشکیل اسید سولفوریک و تشکیل اسید نیتریک است که باید مقادیر آن‌ها از مقدار گرمای احتراق ناخالص کل که دستگاه ارائه می‌دهد کسر گردد.

طبق داده‌های پالایشگاه، نمونه میعانات گازی تهیه شده فاقد گوگرد بود بنابراین درصد گوگرد ترکیب، با توجه به درصد گوگرد روغن دی‌سولفید محاسبه گردید. با این حساب، گرمای احتراق ناخالص اصلاح شده برای نسبت‌های ۰، ۵۰ و ۱۰۰٪ میعانات گازی

جدول ۲ مقادیر گرمای تشکیل اسید سولفوریک، تشکیل اسید نیتریک، گرمای احتراق ناخالص کل و گرمای احتراق ناخالص اصلاح شده برحسب ژول برای نسبت‌های حجمی ۰، ۵۰ و ۱۰۰٪ میعانات گازی

نسبت حجمی میعانات گازی	گرمای احتراق ناخالص کل (J)	گرمای احتراق اسید سولفوریک (J)	گرمای احتراق اسید نیتریک (J)	درصد جرمی گوگرد (J)	گرمای احتراق اسید سولفوریک (J)	گرمای احتراق ناخالص اصلاح شده (J/g)
۰	۱۲۹۶۹/۸۴۷۶	۷۵۵/۲۵۷۵	۵۱/۲	۱۲۲۳/۴۸	۲۶۵۵۴/۱۰۱۷	
۵۰	۱۴۴۷۹/۶۶۲	۴۵۲/۱۸۶۵	۳۰	۶۹۹/۴۸	۳۳۰۲۷/۸۲۵	
۱۰۰	۱۸۵۶۰/۵۲۶	۲۲/۵۲۳	۰	۰	۴۴۸۷۴/۱۰۵۷	

جدول ۳ گرمای احتراق نرمال دکان و بنزوئیک اسید حاصل از آزمایش در مقایسه با مقادیر سایر منابع

بنزوئیک اسید	نرمال دکان	
۱۲۲/۱۲	۱۴۲/۲۸	وزن مولکولی (g/mol)
۳۲۳۷/۲۲۵۲	۶۸۰۴/۳۷۶۹	گرمای احتراق آزمایشگاهی (kJ/mol)
۱۲۳ ۳۲۳۱/۴۲	۱۲۴ ۶۷۷۸/۶	گرمای احتراق گزارش شده (kJ/mol)
۰/۱۸۸۹	۰/۳۸۴۹	خطای نسبی (%)

نتیجه گیری

این مخلوط نیز توسط نتایج دستگاه رنومتر تأیید گردید و همچنین مشخص شد که افزودن روغن دی‌سولفید به میعانات گازی موجب افزایش گرانشی از ۰/۵۵ تا ۰/۶۹ mPa.s در دمای ۱۵/۵°C می‌گردد. روغن دی‌سولفید و میعانات گازی به ترتیب دارای غلظت نمک ۳۰/۲۶۵ و ۲۶/۰۹۶ g/m³ بودند که به دلیل غلظت نمک بیشتر روغن دی‌سولفید، اختلاط این دو ماده موجب افزایش غلظت نمک میعانات گازی در مخلوط نهایی می‌گردد به طوری که مخلوط ۵۰٪ حجمی این دو ماده حاوی ۲۸/۴۵۱ g/m³ نمک بود. همچنین میزان گرمای احتراق ناخالص روغن دی‌سولفید و میعانات گازی به ترتیب ۲۶۵۵۴/۷±۱۰۱ و ۴۴۸۷۴/۷±۱۰۵ J/g به دست آمد که به وضوح مشخص است ترکیب این دو ماده سبب کاهش کیفیت احتراق میعانات گازی نهایی می‌گردد.

به‌طور کلی ذخیره‌سازی و یا سوزاندن روغن دی‌سولفید صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد خواهد نمود. اما با اضافه کردن میعانات گازی به این ماده می‌توان برای حل اسفالتن و یا گوگرد عنصری بهره‌گرفت و حتی شرایط فرآیند کراکینگ را در کوره اولفین بهبود بخشید. درصد بهینه این مخلوط بسته به کاربرد هدف و ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی مورد نیاز، می‌تواند متفاوت باشد. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که در شرایط محیطی با افزایش درصد حجمی میعانات گازی ضریب شکست مخلوط از ۱/۵۲۱۵ تا ۱/۴۲۷۷ با دقت خوبی به صورت خطی کاهش یافت و مقدار کشش سطحی نیز از ۳۰/۶ تا ۱۹/۹ mN/m به صورت یک تابع درجه ۲ نزولی بود. رفتار نیوتنی

مراجع

- [1]. Morgott D., Lewis C., Bootman J. and Banton M., "Disulfide oil hazard assessment using categorical analysis and a mode of action determination," International Journal of Toxicology, Vol. 33, pp. 181S-198S, 2014.
- [۲]. فرهی قلاتی ن., مالکی شیخ آبادی م. و امانی م., "تصفیه پسماند روغنی واحدهای شیرین سازی پروپان و بوتان شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی و تولید بخشی از اودورانت مورد نیاز شرکت ملی گاز ایران," سومین همایش مدیریت پساب و پسماند صنعتی، تهران، ۱۳۹۱.
- [3]. U.S., EPA, HPV, C. Program, and D. R. a. A. f. R. Substances:, "Disulfides, diethyl and diphenyl, naphtha sweetening (aka disulfide oil)," December 16, 2010.
- [۴]. عسگری م., عطائی ا., مختارانی ب., فضائلی پور م. ح., "حذف DSO از خاک آلوده به وسیله تکنولوژی زیستی در راستای سالم سازی تولید بیومس," همایش ملی بیوانرژی.
- [5]. Taheri H. E., Hatamipour M. S., Emtiazi G. and Beheshti, M., "Bioremediation of DSO contaminated soil," Process Safety and Environmental Protection, Vol. 86(3), pp. 208-212, 2008.
- [6]. Alaei Kadijani J. and Narimani E., "Simulation of hydrodesulfurization unit for natural gas condensate with high sulfur content," Applied Petrochemical Research, Vol. 6, No. 1, pp. 6-25, 2016.

- [۷]. پریزاد ب.، نابغ ع.، دلجوان ک. و مرندی ر.، "جایگزینی دی متیل دی سولفید (DMDS) با دی سولفید اوایل در واحد الفین پتروشیمی تبریز"، اولین کنفرانس پتروشیمی ایران، ۱۳۸۷.
- [8]. DeVries L. and King J. M., "Antioxidant combinations of molybdenum complexes and organic sulfur compounds for lubricating oils," U.S. Patent: 4402840, 1983.
- [9]. Deryagina E. N., Sukhomazova E. N., Levanova E. P., Korchevin N. A. and Russavskaya N. V., "Thermal reactions of dialkyl disulfides with acetylene in the presence of methanol," Russian Journal of General Chemistry, Vol.74, Issue 8, pp. 1218-1220, 2004.
- [10]. Sharp S. P., "Method for removal of asphaltene depositions with amine-activated disulfide oil," U.S. Patent: 4379490, 1983.
- [11]. Chretien D., "Process and installation for the treatment of DSO," U.S. Patent:7332145, 2008.
- [12]. Danesh A., "PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids," Vol. 47, 1998.
- [13]. Nelson W. L., "Petroleum Refinery Engineering," McGraw-Hill, 1969.
- [14]. Green D. W. and Willhite G. P., "Enhanced oil recovery," Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 1998.
- [15]. Dyusengaliev K. I., Serikov T. P., Kulbatyrov D. K., Dyusengaliev A. K., Shakhmanov A. K., Kuangaliev Z. A. and Kulzhanov D. U., "Problems and prospects of qualified application of "disulfide oil", Bulletin of KazNU. Chemical Series, No. 64, 2011.
- [16]. Tuktin B. T., Shapovalov L. B., Omarova A. A., Komashko L. I. and Shapovalov A. A., "Identification of the components "disulfide oil," of tengizskogo gpz by physical methods," Series of Chemistry and Technology, Vol. 17, No. 1, 2012.
- [17]. Dysangaliev K. I., Saginaev A. T., Kylbaturov D. K., Borisov Y. A. and Kh K. O., "Physicochemical characteristics of the crude 'disulfide oil,'" pp. 125-139, 2016.
- [18]. Kornetova O. M., Sharifullin A. V., Korobkov F. A., Vil'danov A. F. and Baibekova L. R., "Dialkyl disulfide solvents of asphalt-resin-wax deposits," Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 52, No. 5, 2016.
- [19]. Zhang H. R., Bjørkvik B. J. A. and Moffatt B. J., "Measurement of flow properties and interfacial tensions for gas condensate systems," SPE/CERI Gas Technology Symposium. Society of Petroleum Engineers, 2000.
- [20]. ASTM D1218-12, "Standard test method for refractive index and refractive dispersion of hydrocarbon liquids," ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D1218-12R16, 2016.
- [21]. ASTM D1331-14, "Standard test methods for surface and interfacial tension of solutions of paints, solvents, solutions of surface-active agents, and related materials," ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D1331-14, 2014.
- [22]. ASTM D3230-13, "Standard test method for salts in crude oil (electrometric method)," ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D3230-13, 2013.
- [23]. ASTM D240-17, "Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter," ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D0240-17, 2017.
- [24]. Prosen E. J. and Rossini F. D., "Heats of combustion of eight normal paraffin hydrocarbons in the liquid state," J. Res. NBS, 1944.