

تخریب شیمیایی نفت سفید موجود در آب با کمک نانو کاتالیزور زیر کونیوم اکسید

اسدالله فرهادی

ساختمان علوم پایه، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران، 61981-44471

چکیده

باتوجه به مسمومیت بالای ترکیب نفت سفید در انسان و موجودات زنده، بنابراین در این پروژه تخریب نفت سفید موجود در آب در حضور نانو کاتالیزور اکسید زیر کونیوم در شرایط مختلف بررسی شد. نفت سفیدی که در این تحقیق استفاده شد دارای ترکیبات آلیفاتیکی است که تعداد کربن‌های آنها بین ۶-۲۲ می‌باشد. شناسایی هیدروکربن‌های موجود در این نمونه به روش کروماتوگرافی گازی و با مقایسه با نتایج تست ASTM D2163 شناسایی شد. بررسی تخریب نفت سفید در حضور نانو کاتالیزور اکسید زیر کونیوم توسط دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی، ویسکومتر، دانسیته‌متر و pH متر اندازه‌گیری شد. در این پروژه داده‌های مربوط به ویسکوزیته کینماتیک و ویسکوزیته دینامیک اندازه‌گیری شد. تغییرات pH اندازه‌گیری شده در آب نشان می‌دهد که تخریب نفت سفید باعث ایجاد گاز دی‌اکسید کربن می‌شود زیرا $pH < 7$ می‌باشد. در این مطالعه میزان تغییرات ایجاد شده در برش‌های هیدروکربنی توسط روش کروماتوگرافی گازی بررسی شد. براساس نتایج به دست آمده سازوکاری برای تخریب نفت سفید که از مسیر تولید رادیکال هیدروکسی انجام می‌شود گزارش شد.

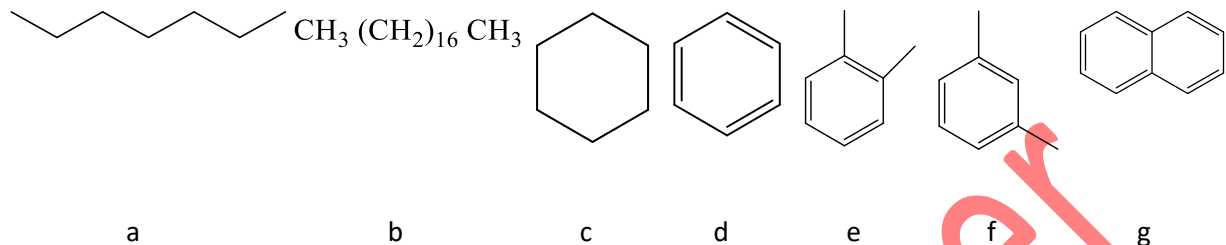
لغات کلیدی: نفت سفید، تست ASTM D2163، نانو کاتالیزور اکسید زیر کونیوم، ویسکوزیته کینماتیک، ویسکوزیته دینامیک، pH

مقدمه

نفت سفید یا کروزن، یکی از ترکیبات نفتی و مواد سوختی است که از تقطیر نفت خام تولید می‌شود که به‌عنوان سوخت وسایل گرمایشی و جزء اصلی سوخت هواپیماها است [۱ و ۲]. کروزل جزء قوی‌ترین حلال‌های شیمیایی در صنایع نساجی، صنایع رزین‌های پلیمری از جمله رزین فنولیک، شارلاک‌ها، شوینده دستگاه‌ها، روکش سیم و کابل است. همچنین این ترکیب به‌عنوان حلال در صنایع پایین دستی، چسب‌ها، فرمالدئید، ضدیخ، انواع پلاستیک‌ها، تولید OME، تولید پروپیلن (MTP) و الفین‌ها (MTO) استفاده می‌شود. همچنین این ترکیب در گذشته، به‌عنوان ضد عفونی کننده در جراحی و نگهدارنده چوب استفاده شد.

نفت سفید مخلوطی از هیدروکربن‌ها است که از ۱۰ نوع هیدروکربن مختلف تشکیل شده است که هر مولکول دارای ۱۰ تا ۱۶ اتم کربن مختلف است. ترکیبات اصلی نفت سفید پارافین با زنجیره مستقیم و زنجیره شاخه اشباع شده و

سیکلوپارافین‌های حلقه‌ای شکل (نفتن‌ها) هستند. در نفت سفید ۵۵/۲٪ پارافین (نرمال پارافین و ایزو آلکان دارای ۷-۱۸ اتم های کربن می‌باشد)، ۴۰/۹٪ نفتالن و ۳/۹٪ ترکیبات آروماتیک وجود دارد. این ترکیب دارای چگالی کمتر از آب می‌باشد. نقطه جوش این ترکیب کمتر از ۲۸۰ درجه سانتیگراد می‌باشد و میزان حلالیت آن در آب در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ۵/۳-۳/۶ گرم در لیتر می‌باشد [۴۰۳]. ساختار کلی بعضی از ترکیبات موجود در نفت سفید a- نرمال هپتان، b- نرمال اکتادکان، c- سیکلو هگزان، d- بنزن، e- ارتو زایلن، f- متا زایلن و g- نفتالن در شکل ۱ نمایش داده شد.



شکل ۱: ساختار بعضی از ترکیبات موجود در نفت سفید

مصرف یا قرار گرفتن در معرض بخارات نفت سفید باعث ایجاد تهوع، سرگیجه، سردرد و اسهال می‌شود. داده‌های گزارش شده در مورد میزان این ترکیب در ایجاد مسمومیت در حیوانات ۲۰-۳۰ گرم در یک کیلوگرم می‌باشد [۶۵]. همچنین قرار گرفتن پوست در معرض نفت سفید به دلیل خارج کردن لیپیدهای درون‌زای پوست باعث درماتیت شود. هرچند که دلایل کافی برای سراطان‌زا بودن این ترکیب برای پوست گزارش نشد ولی شواهد نشان می‌دهد این ماده شیمیایی باعث ایجاد تومور پوستی می‌شود [۷۶]. یک عارضه نادر مسمومیت با نفت سفید ممکن است آریتمی قلبی و فیبریلاسیون بطنی باشد که به افزایش حساسیت میوکارد نسبت به کاتکول آمین‌های درون‌زا نسبت داده می‌شود [۸].

در مؤسسه ملی استاندارد و فناوری (NIST) خواص ترموفیزیکی سوخت‌های مبتنی بر نفت سفید و همچنین سایر تأسیسات انجام گرفت. خواص ترموفیزیکی که اندازه‌گیری شد شامل خواص تعادلی (مانند چگالی سیال، فشار بخار، فراریت و ظرفیت گرمایی) و خواص انتقال (مانند ویسکوزیته و هدایت حرارتی) است [۹-۱۲].

داده‌های گزارش شده در مورد ترکیب زیرکونیوم اکسید نشان می‌دهد که این ترکیب در شرایط مختلف قادر به تولید رادیکال هیدروکسید می‌باشد [۱۶-۱۳]. همچنین ایزومراسیون ترکیبات آلکانی در حضور مشتقات زیرکونیوم اکسید گزارش شد. داده‌های گزارش شده در این پژوهش نشان می‌دهد که واکنش از طریق سازوکار تشکیل کربوکاتیون انجام می‌شود [۱۷]. از اکسید زیرکونیوم برای حذف گروه دی‌اکسید کربن از ترکیبات آلی استفاده می‌شود [۱۸ و ۱۹].

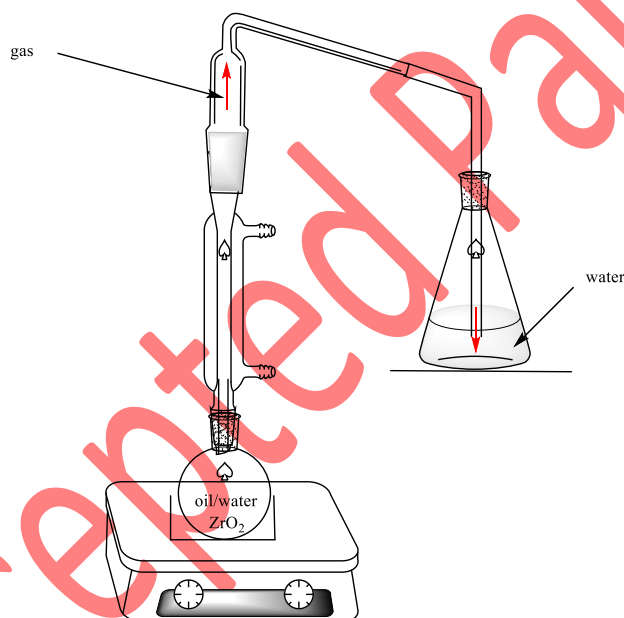
تجزیه حرارتی سوخت‌هایی مانند نفت سفید بسیار پیچیده است با توجه به ساختار ترکیبات موجود مکانیسم‌های مختلفی را می‌توان برای تخریب ترکیبات نفتی گزارش کرد. بنابراین در این تحقیق ابتدا تخریب نفت سفید با استفاده کاتالیزور نانو زیرکونیوم اکسید در محیط آبی بررسی شد سپس سازوکاری برای تخریب نفت سفید گزارش می‌شود.

بخش تجربی

در این پژوهش نانو زیرکونیوم اکسید از شرکت سیگما خریداری شد. نفت سفید از شرکت ملی نفت ایران مناطق نفت خیز جنوب تهیه گردید. برای اندازه‌گیری pH آب از دستگاه pH متر مدل 713 pH meter metrohm استفاده شد. اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها بوسیله دستگاه Anton Paar density meter, DMA 45 اندازه‌گیری شد. ویسکوزیته نمونه‌ها توسط دستگاه Cannon-Fenske Viscometer در لوله با شماره ۲۵ با ثابت ۰/۰۰۲۱۶۰۷ اندازه‌گیری شد. برای جداسازی نانو

زیرکونیم از مخلوط واکنش از دستگاه سانتریفیوژ مدل Hettich MIKRO 185 استفاده شد. همچنین درصد عناصر موجود در ماده اولیه و مخلوط واکنش توسط دستگاه GC اندازه گیری و مقادیر با نمونه ASTM D2163 مقایسه گردید.

در این تحقیق مخلوط آب مقطر و نفت با نسبت حجمی مختلف در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به سیستم کندانسور مجهز به یک رابط به دام اندازه گاز حاصل از تخریب نفت تهیه شد. (شکل ۲) واکنش تخریب نفت سفید در حضور کاتالیزور نانو زیرکونیم در شرایط مختلف بررسی شد. نتایج در جدول های ۱ و ۲ گزارش شد. بعد از اتمام واکنش، جداسازی نانو زیرکونیم اکسید از مخلوط واکنش از روش سانتریفیوژ استفاده شد. برای جداسازی آب واکنش نداده، جداسازی با کمک وسیله قیف جداکننده انجام گرفت. ویکسوزیته نمونه توسط دستگاه Cannon-Fenske Viscometer که مجهز به حمام آب و همزن مکانیکی جهت ثابت ماندن دما با لوله شماره ۲۵ در دماهای نوشته شده در جدول ۲ اندازه گیری شد. چگالی نمونه توسط دستگاه در دماهای ذکر شده در جدول ۱ اندازه گیری شد.



شکل ۲: سیستم تخریب مخلوط نفت - آب در حضور کاتالیزور نانو زیرکونیم اکسید

برای بررسی تخریب نفت سفید مقادیر مختلفی از نانو زیرکونیوم اکسید به عنوان کاتالیزور به مخلوط واکنش اضافه گردید. همچنین شرایط دمایی برای انجام این واکنش بررسی شد. (جدول ۱)

جدول ۱: شرایط بهینه شده برای تخریب مخلوط نفت سفید-آب در حضور نانو کاتالیزور زیرکونیم اکسید

ردیف	مقدار کاتالیزور (گرم)	نسبت حجمی آب/نفت سفید (میلی لیتر)	دما (درجه سانتیگراد)	زمان (ساعت)	دانسیته (گرم/میلی لیتر) (دما (درجه سانتیگراد))	pH آب
۱	۰/۱	۴۰/۵	۲۵	۳	۰/۷۸۸۵ (۲۵)	۷

۷	(۲۵) .۰/۷۸۸۲	۳	۲۵	۴۰/۱۰	۰/۲	۲
۵/۵۷	(۲۶) .۰/۷۸۸۰	۳	رفلاکس	۴۰/۵	۰/۱	۳
۶/۱	(۲۵) .۰/۷۸۷۵	۳	رفلاکس	۴۰/۱۰	۰/۱	۴
۴/۴	(۲۵) .۰/۷۸۰۵	۳	رفلاکس	۴۰/۱۰	۰/۲	۵
۵/۵۳	(۲۶) .۰/۷۸۰۲	۳	رفلاکس	۴۰/۱۰	۰/۵	۶

جدول ۲: محاسبه ویسکوزیته کینماتیک و دینامیک برای نمونه های جدول ۱ با استفاده از Cannon-Fenske Viscometer

ردیف	زمان ویسکوزیته کینماتیک (ثانیه) (دما (درجه سانتیگراد))	ویسکوزیته کینماتیک (v) (cst)	ویسکوزیته دینامیک (μ) (cp)
۱	۶۵.۰/۴۵ (۳۲)	۱/۴۱	۱/۱۱
۲	۶۵.۰/۶۰ (۳۳)	۱/۴۱	۱/۱۱
۳	۷۰.۵/۴۵ (۳۲)	۱/۵۲	۱/۲۰
۴	۷۱.۲/۳۵ (۳۳)	۱/۵۴	۱/۲۱
۵	۷۲.۰/۵۹ (۳۲)	۱/۵۶	۱/۲۲
۶	۷۲.۰/۱۳ (۳۳)	۱/۵۶	۱/۲۱

$$v (cst) = time (sec.) \times c \quad \text{Eq. 1}$$

C ثابتی است که به قطر، طول، ارتفاع و جنس لوله موئینه وابسته می باشد.

$$v (cst) = \frac{\mu (cp)}{\rho \left(\frac{g}{mL}\right)} \quad \text{Eq. 2}$$

محاسبه ویسکوزیته کینماتیک و دینامیک با کمک معادلات ۱ و ۲ محاسبه شدند. نتایج به دست آمده در جدول ۲ گزارش شد.

نتایج به دست آمده از آنالیز کروماتوگرافی گازی در جدول ۳ برای چهار نمونه نفت سفید قبل از واکنش و با نسبت های مختلف نفت به آب و در حضور مقادیر مختلفی از کاتالیزور زیرکونیم اکسید در زمان سه ساعت گزارش شد. (جدول ۳-۶)

جدول ۳: عناصر موجود در نفت سفید قبل از واکنش (تست مقایسه براساس استاندارد ASTM D2163)

ترکیب	نتایج (% مولی)	ترکیب	نتایج (% مولی)	ترکیب	نتایج (% مولی)
CH ₄	0.00	C ₉ H ₂₀	10.44	C ₁₇ H ₃₆	1.57
C ₂ H ₆	0.00	C ₁₀ H ₂₂	26.52	C ₁₈ H ₃₈	0.99
C ₃ H ₈	0.00	C ₁₁ H ₂₄	20.22	C ₁₉ H ₄₀	0.66
C ₄ H ₁₀	0.00	C ₁₂ H ₂₆	12.46	C ₂₀ H ₄₂	0.23
C ₅ H ₁₂	0.00	C ₁₃ H ₂₈	8.77	C ₂₁ H ₄₄	0.04
C ₆ H ₁₄	0.02	C ₁₄ H ₃₀	6.68	C ₂₂ H ₄₆	0.12
C ₇ H ₁₆	0.50	C ₁₅ H ₃₂	5.10		
C ₈ H ₁₈	2.88	C ₁₆ H ₃₄	2.80		

نتایج به دست آمده از نفت سفید اولیه نشان می‌دهند که چگالی ویژه این ترکیب نسبت به آب در دمای ۱۵/۵ درجه سانتیگراد ۰/۷۴۵۵ و وزن مولکولی این نمونه ۱۶۳/۵۶ گرم/مول می‌باشد. همچنین نتایج مربوط به درصد برش‌های هیدروکربن‌های در این ترکیب به صورت ذیل می‌باشد.

(۱) درصد برش نفتی (% مولی) C7+ برابر ۹۹/۹۸

(۲) درصد برش نفتی (% مولی) C10+ برابر ۸۶/۱۶

(۳) درصد برش نفتی (% مولی) C12+ برابر ۳۹/۴۲

علاوه بر درصد ترکیبات در هر برش نفتی چگالی ویژه و وزن مولکولی برای این برش‌ها به ترتیب در ذیل آورده شد.

الف) برای برش C10+، ۰/۷۵۰۰ و ۱۶۹/۸۸

ب) برای برش C12+، ۰/۷۶۳۶ و ۱۹۵/۴۰

جدول 4: عناصر موجود در نفت سفید بعد از ۳ ساعت واکنش با نسبت نفت/آب (۴۰:۱۰) و ۰/۵ گرم زیرکونیوم اکسید (تست مقایسه براساس استاندارد ASTM D2163)

ترکیب	نتایج (% مولی)	ترکیب	نتایج (% مولی)	ترکیب	نتایج (% مولی)
CH ₄	0.00	C ₉ H ₂₀	8.59	C ₁₇ H ₃₆	1.62
C ₂ H ₆	0.00	C ₁₀ H ₂₂	27.52	C ₁₈ H ₃₈	0.98
C ₃ H ₈	0.00	C ₁₁ H ₂₄	22.37	C ₁₉ H ₄₀	0.65
C ₄ H ₁₀	0.00	C ₁₂ H ₂₆	13.00	C ₂₀ H ₄₂	0.17
C ₅ H ₁₂	0.00	C ₁₃ H ₂₈	9.24	C ₂₁ H ₄₄	0.06
C ₆ H ₁₄	0.00	C ₁₄ H ₃₀	7.03	C ₂₂ H ₄₆	0.01
C ₇ H ₁₆	0.00	C ₁₅ H ₃₂	5.37		
C ₈ H ₁₈	0.55	C ₁₆ H ₃₄	2.84		

نتایج به دست آمده از واکنش مخلوط نفت سفید با آب (۴۰:۱۰) در حضور ۰/۵ گرم از کاتالیزور زیرکونیوم بعد از سه ساعت در ذیل گزارش می‌شود.

چگالی ویژه این ترکیب نسبت به آب در دمای ۱۵/۵ درجه سانتیگراد ۰/۷۴۷۲ و وزن مولکولی این نمونه ۱۶۵/۵۶ گرم/مول می‌باشد. همچنین داده‌های مربوط به درصد برش‌های هیدروکربن‌های در این ترکیب به صورت ذیل می‌باشد.

۴) درصد برش نفتی (٪مولی) C7+ برابر ۱۰۰/۰۰

۵) درصد برش نفتی (٪مولی) C10+ برابر ۹۰/۸۵

۶) درصد برش نفتی (٪مولی) C12+ برابر ۴۰/۹۷

در هر برش نفتی چگالی ویژه و وزن مولکولی به ترتیب در ذیل آورده شد.

پ) برای برش C10+، ۰/۷۴۹۹ و ۱۶۹/۴۰

ت) برای برش C12+، ۰/۷۶۳۴ و ۱۹۴/۷۵

مقایسه داده‌های گزارش شده در ردیف‌های ۴-۶ با داده‌های ردیف‌های ۱-۳ نشان دهنده این است که در اثر واکنش ترکیبات نفت سفید در حضور کاتالیزور زیرکونیوم اکسید بعضی برش‌های نفت کم و زیاد می‌شود که این نتایج، داده‌های حاصل از اندازه گیری pH و ویسکوزیته را تایید می‌کند. تبدیل برش نفتی بین C10+ و C12+ بطور چشم گیری افزایش یافته است که تنها روش سازوکاری که برای این تغییر می‌توان پیشنهاد کرد با توجه به $pH < 7$ جدا شدن بخش از مولکول بصورت گاز CO₂ می‌باشد.

مقایسه نتایج ردیف‌های (پ و ت) با داده‌های گزارش شده در ردیف‌های (الف و ب) نشان می‌دهد که تخریب نفت سفید در حضور این کاتالیزور انجام شد با توجه به کاهش قابل توجه وزن مولکول برش C10+ می‌توان به این نتیجه رسید که سرعت تجزیه شدن این برش نفتی به برش C7+ بیشتر از سرعت تخریب برش C12+ به این برش نفتی می‌باشد.

جدول 5: عناصر موجود در نفت سفید بعد از ۳ ساعت واکنش با نسبت نفت/آب (۴۰:۵) و ۰/۲ گرم زیرکونیوم اکسید (تست مقایسه براساس استاندارد ASTM D2163)

ترکیب	نتایج (٪مولی)	ترکیب	نتایج (٪مولی)	ترکیب	نتایج (٪مولی)
CH ₄	0.00	C ₉ H ₂₀	10.19	C ₁₇ H ₃₆	1.63
C ₂ H ₆	0.00	C ₁₀ H ₂₂	26.84	C ₁₈ H ₃₈	1.02
C ₃ H ₈	0.00	C ₁₁ H ₂₄	21.56	C ₁₉ H ₄₀	0.70
C ₄ H ₁₀	0.00	C ₁₂ H ₂₆	11.98	C ₂₀ H ₄₂	0.19
C ₅ H ₁₂	0.00	C ₁₃ H ₂₈	8.92	C ₂₁ H ₄₄	0.08
C ₆ H ₁₄	0.00	C ₁₄ H ₃₀	6.76	C ₂₂ H ₄₆	0.01
C ₇ H ₁₆	0.06	C ₁₅ H ₃₂	5.21		
C ₈ H ₁₈	2.03	C ₁₆ H ₃₄	2.82		

داده‌های به‌دست آمده از واکنش مخلوط نفت سفید با آب (۴۰:۵) در حضور ۰/۲ گرم از کاتالیزور زیرکونیوم اکسید بعد از سه ساعت در ذیل گزارش می‌شود.

چگالی ویژه این ترکیب نسبت به آب در دمای ۱۵/۵ درجه سانتیگراد ۰/۷۴۶۲ و وزن مولکولی این نمونه ۱۶۴/۲۵ گرم/مول می‌باشد. همچنین داده‌های مربوط به درصد برش‌های هیدروکربن‌های در این ترکیب به صورت ذیل می‌باشد.

۷) درصد برش نفتی (٪مولی) C7+ برابر ۱۰۰/۰۰

۸) درصد برش نفتی (٪مولی) C10+ برابر ۸۷/۷۲

۹) درصد برش نفتی (٪مولی) C12+ برابر ۳۹/۳۲

چگالی ویژه و وزن مولکولی در هر برش نفتی به ترتیب در ذیل گزارش شد.

ث) برای برش C10+، ۰/۷۴۹۹ و ۱۶۹/۶۳

ج) برای برش C12+، ۰/۷۶۳۷ و ۱۹۵/۶۱

باتوجه به اینکه داده‌های جدول ۵ برای آزمایشی که مقدار آب و کاتالیزور کمتری در مقایسه با آزمایش داده‌های جدول ۴ انجام گرفت ولی تخریب برش‌های نفت قابل مشاهده می‌باشد. مقایسه داده‌های مربوط به ردیف‌های (ث و ج) با ردیف‌های (الف و ب) نشان می‌دهد که سرعت تخریب C10+C12+ در مقایسه با سرعت تخریب C12+ بیشتر است. همچنین مقایسه داده‌ای این ردیف‌ها با داده‌های ردیف (پ و ت) نشان می‌دهد که میزان تخریب نفت سفید تابع مقدار آب و کاتالیزور می‌باشد بطوری که با نصف شدن مقدار آب و کاتالیزور سرعت تخریب‌ها برش‌های نفتی کاهش پیدا کرد.

جدول 6: عناصر موجود در نفت سفید بعد از ۳ ساعت واکنش با نسبت نفت/آب (۴۰:۵) و ۰/۵ گرم زیرکونیوم اکسید (تست مقایسه براساس استاندارد ASTM D2163)

ترکیب	نتایج (گرم)	ترکیب	نتایج (گرم)	ترکیب	نتایج (گرم)
CH ₄	0.00	C ₉ H ₂₀	9.67	C ₁₇ H ₃₆	1.68
C ₂ H ₆	0.00	C ₁₀ H ₂₂	27.28	C ₁₈ H ₃₈	1.04
C ₃ H ₈	0.00	C ₁₁ H ₂₄	21.23	C ₁₉ H ₄₀	0.70
C ₄ H ₁₀	0.00	C ₁₂ H ₂₆	12.30	C ₂₀ H ₄₂	0.22
C ₅ H ₁₂	0.00	C ₁₃ H ₂₈	9.29	C ₂₁ H ₄₄	0.08
C ₆ H ₁₄	0.00	C ₁₄ H ₃₀	7.06	C ₂₂ H ₄₆	0.01
C ₇ H ₁₆	0.00	C ₁₅ H ₃₂	5.47		
C ₈ H ₁₈	1.03	C ₁₆ H ₃₄	2.91		

نتایج به دست آمده از واکنش مخلوط نفت سفید با آب (۴۰:۵) در حضور ۰/۵ گرم از کاتالیزور زیرکونیوم اکسید بعد از سه ساعت در ذیل گزارش می‌شود.

چگالی ویژه این ترکیب نسبت به آب در دمای ۱۵/۵ درجه سانتیگراد ۰/۷۱۸۶ و وزن مولکولی این نمونه ۱۴۸/۴۵ گرم/مول می‌باشد. همچنین داده‌های مربوط به درصد برش‌های هیدروکربن‌های در این ترکیب به صورت ذیل می‌باشد.

۱۰) درصد برش نفتی (%/مولی) C7+ برابر ۱۰۰/۰۰

۱۱) درصد برش نفتی (%/مولی) C10+ برابر ۸۹/۳۰

۱۲) درصد برش نفتی (%/مولی) C12+ برابر ۳۹/۷۹

در هر برش نفتی چگالی ویژه و وزن مولکولی به ترتیب در ذیل آورده می‌شود.

چ) برای برش C10+، ۰/۷۵۰۱ و ۱۷۰/۰۴

ح) برای برش C12+، ۰/۷۶۳۷ و ۱۹۵/۷۴

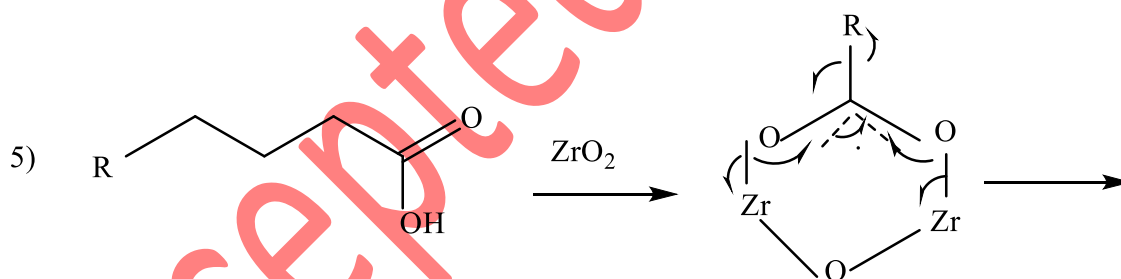
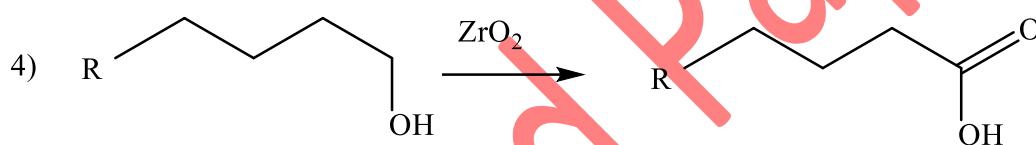
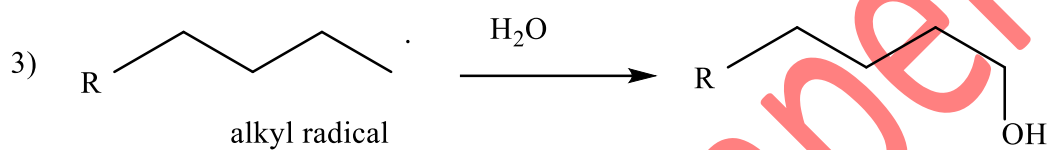
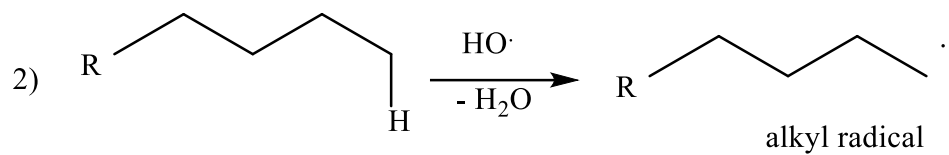
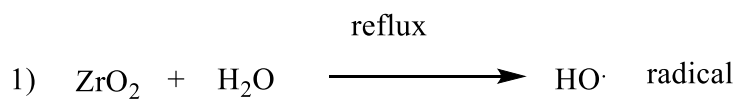
با توجه داده‌های گزارش شده در جدول ۱ که میزان بهینه مربوط به کاتالیزور در این واکنش بررسی شد در جدول ۶ داده‌های مربوط به برش‌های نفتی گزارش شد. مقایسه نتایج جدول ۶ با جدول ۴ نشان می‌دهد که میزان آب نقش بسزایی در تخریب نفت سفید می‌تواند داشته باشد زیرا پیش بینی می‌شود که واکنش از سازوکار تولید رادیکال هیدروکسی انجام می‌شود. مقایسه نتایج گزارش شده در ردیف‌های (چ و ح) با داده‌های گزارش شده در ردیف‌های (پ و ت) نشان می‌دهد کاهش مقدار آب باعث افزایش میزان تبدیل برش‌های نفتی می‌شود بطوری که میزان چگالی ویژه و وزن مولکولی برای برش‌های C10+ و C12+ در مقدار ۵ میلی لیتر افزایش نسبت به ۱۰ میلی لیتر آب تغییرات چشمگیری نشان می‌دهد.

در این پژوهش مواردی که باعث ایجاد خطا می‌شود عبارتند از:

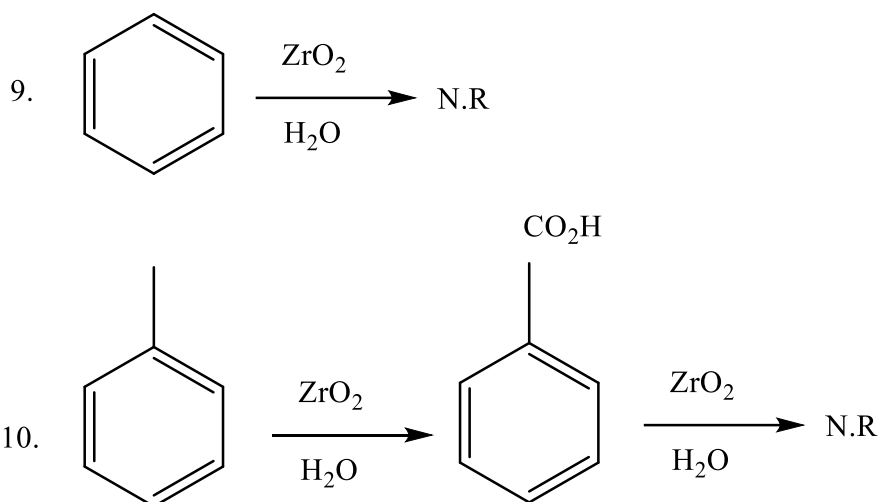
- ۱- باقیماندن گاز دی‌اکسید کربن در سیستم طراحی شده در شکل ۲، می‌تواند در میزان pH تاثیر گذار باشد.
 - ۲- باتوجه به میزان حلالیت نفت سفید در آب (مراجع ۳ و ۴) امکان دارد مقداری از نفت سفید در آب باقیمانده محول باشد که بر درصد‌های برش‌های به دست آمده می‌تواند موثر باشد.
 - ۳- امکان محلول بودن مقداری از گاز دی‌اکسید کربن در آب باقیمانده وجود دارد که بر pH اندازه‌گیری موثر می‌باشد.
- باتوجه به موارد ذکر شده که می‌تواند باعث ایجاد خطا شود بیشترین میزان خطای ایجاد شده در این پروژه ۵ درصد می‌باشد.

پیشنهاد سازوکار تخریب نفت سفید در حضور نانو زیرکونیم اکسید

براساس داده‌های گزارش شده در جداول ۱ و ۲ سازوکار ذیل را برای تخریب نفت سفید در حضور آب و کاتالیزور نانو اکسید زیرکونیم پیشنهاد کرد. (شکل ۳) با توجه به نتایج گزارش شده در جداول ۱ و ۲ می‌توان پیش بینی کرد که ترکیبات آروماتیک توسط نانو کاتالیزور زیرکونیم اکسید نمی‌شوند. چنانچه این ترکیبات دارای هیدروژن بنزیلیکی باشند فقط این نوع هیدروژن متحمل واکنش اکسایش می‌شود که در نهایت گاز دی‌اکسید کربن تولید نمی‌کند. (شکل ۳)



شکل ۳: مکانیسم تخریب نفت سفید در حضور نانو کاتالیزور زیر کونیم اکسید



شکل ۳. واکنش ترکیبات آروماتیک در آب با کمک کاتالیزور نانو زیرکونیم اکسید

نتیجه گیری

داده‌های گزارش شده در جداول ۱ و ۲ نشان می‌دهد که ترکیبات آلیفاتیک موجود در نفت سفید در حضور نانو کاتالیزور زیرکونیوم اکسید و آب تخریب و گاز دی‌اکسید کربن تولید می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که حضور آب در این واکنش ضروری است زیرا برای انجام واکنش باید رادیکال هیدروکسید ایجاد شود که از طریق تجزیه مولکول آب انجام می‌گیرد. نتایج به‌دست آمده از آنالیز گازی و مقایسه آن‌های با تست ASTM D2163 نشان می‌دهد که در اثر واکنش مخلوط نفت سفید-آب در حضور کاتالیزور زیرکونیوم اکسید تغییرات قابل توجهی در برش‌های نفتی ایجاد می‌شود که این تغییرات تابع مقدار کاتالیزور و آب می‌باشد. حرارت برای انجام این واکنش نیاز است زیرا واکنش شکستن پیوند O-H واکنش گرماگیری می‌باشد.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت اهواز به‌خاطر حمایت مالی جهت انجام این تحقیق تشکر می‌شود.

مراجع

- [1] Ritchie, G.D., Still, K. R., Alexander, W. K., Nordholm, A. F., Wilson, C. L., Rossi, J. 3rd., Mattie, D. R. (2001). A review of the neurotoxicity risk of selected hydrocarbon fuels. *J. Toxicol. Environ. Health. B Crit. Rev.* 4, 223-312.
- [2] Ritchie, G., Still, K., Rossi, J., 3rd, Bekkedal, M., Bobb, A., Arfsten, D. (2003). Biological and health effects of exposure to kerosene-based jet fuels and performance additives. *J. Toxicol. Environ. Health. B Crit. Rev.* 6, 357-451.
- [3] Orain, M., Baranger, P., Ledier, C., Apeloig, J., Grisch, F. (2014). Fluorescence spectroscopy of kerosene vapour at high temperatures and pressures: potential for gas turbines measurements. *Appl. Phys. B.* 116, 729-745.

- [4] Koide, S., Komatsu, Y., Shibuya, M., (2004). Kerosene composition, patent, Publication of WO2004050804A1.
- [5] Risher, J. F., Rhodes, S. W., (1995). Toxicological profiles for fuel oils. pp. 1-231.
- [6] Kumar, S., Kavitha, T.K., Angurana, S. K. (2019). Kerosene, Camphor, and Naphthalene Poisoning in Children. *Indian. J. Crit. Care Med.* 23, S278-S281.
- [7] Slima, S. R., Ragab, E., Abdalgeleel, S.A. (2021) Evaluation of cases of kerosene poisoning: A 3-year prospective study at Menoufia University Hospitals. *Ain. Shams. J. Forensic Med. Clin. Toxicol.* 37, 34-42.
- [8] Maheshwari, A., Gulati, S. (2018). Kerosene poisoning, India. *J. Med. Specialities*, In press.
- [9] Bruno, T. J., Huber, M. L., Laesecke, A., Lemmon, E. W., Perkins, R. A. (2006). Thermochemical and thermophysical properties of JP-10, NISTIR 6640. National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO.
- [10] Magee, J. W., Bruno, T. J., Friend, D. G., Huber, M. L., Laesecke, A., Lemmon, E. W., McLinden, M. O., Perkins, R. A., Baranski, J., Widegren, J. A. (2007). Thermophysical properties measurements and models for rocket propellant RP-1: Phase I, NISTIR 6646. National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO.
- [11] Huber, M. L., Lemmon, E., Ott, L. S., Bruno, T. J. (2009) Preliminary surrogate mixture models for rocket propellants RP-1 and RP-2. *Energy Fuels.* 23, 3083–3088.
- [12] Smith, B. L., Bruno, T. J. (2008) Application of a composition-explicit distillation curve metrology to mixtures of Jet-A β synthetic Fischer-Tropsch S-8. *J. Propul. Power.* 24, 619–623.
- [13] Kogler, M., Kock, E-M., Bielz, T., Pfaller, K., Klotzer, B., Schmidmair, D., Perfler, L., Penner, S. (2014). Hydrogen surface reactions and adsorption studied on Y_2O_3 , YSZ, and ZrO_2 . *J. Phys. Chem. C.* 118, 8435–8444.
- [14] Obee, T.N., Brown, R.T. (1995). *Environ. Sci. Technol.* 29, 1223–1231.
- [15] Cao, L.X., Gao, Z., Suib, S.L., Obee, T.N., Hay, S.O., Freihaut, J.D. (2000). *J. Catal.* 196, 253–261.
- [16] Troy, M. T., Dean, T. T., Marc, A. A., Thatcher, W. R. (2006) Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: Observations with ZrO_2 - TiO_2 supported thin films, *Appl. Catal. B: Environ.* 64, 153–160
- [17] Iglesia, E., Soled, S.L., Kramer, G. M. (1993). Isomerization of Alkanes on Sulfated Zirconia: Promotion by Pt and by Adamantyl Hydride Transfer Species, *J. Catal.* 144, 238-253.
- [18] Watanabe, M., Inomata, H., Smith Jr, R. L., Arai, K. (2001). Catalytic decarboxylation of acetic acid with zirconia catalyst in supercritical water, *Appl. Catal. A: General.* 219, 149–156
- [19] Khan, S.R., Kumar Nirmal, J.I., Kumar, R. N., Patel, J. G. (2015) Biodegradation of kerosene: Study of growth optimization and metabolic fate of *P. janthinellum* SDX7. *Braz. J. Microbiol.* 46, 397-406.

Title: Destruction of kerosene in water with the help of zirconium oxide nano catalyst

Abstract

Due to the high toxicity of kerosene composition in humans and living organisms, so, in this project, the degradation of kerosene in water in the presence of nano zirconium oxide was investigated in different conditions. The kerosene used in this research has aliphatic compounds whose number of carbons is between 6-22. Identification of hydrocarbons in this sample was identified by gas chromatography method and by comparing with ASTM D2163 test results. Investigating the degradation of kerosene in the presence of nano zirconium oxide was measured by gas chromatography, viscometer, density meter, and pH meter. In this project, data related to kinematic viscosity and dynamic viscosity were measured. The pH changes measured in the water show that the degradation of kerosene produces carbon dioxide gas because the pH is <7 . In this study, the amount of changes in hydrocarbon fractions was investigated by gas chromatography method. Based on the obtained results, a mechanism for the degradation of kerosene, which is carried out through the production of hydroxy radical, was reported.

Keywords: Kerosene, ASTM D2163 test, nano zirconium oxide, kinematic viscosity, dynamic viscosity, pH

Accepted Paper