



Petroleum Research

Petroleum Research, 2025(February -March), Vol. 34, No. 139, 23-26

DOI: 10.22078/pr.2024.5483.3442

Destruction of Kerosene in Water with the Help of Zirconium Oxide Nanocatalyst

Asadollah Farhadi

Department of Basic Sciences, Petroleum University of Technology, Ahvaz, Iran

farhadichem@put.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5483.3442

Received: June 4, 2024

Accepted: September 9, 2024

Introduction

Kerosene is a petroleum compound and fuel produced from the distillation of crude oil. It is used as heating fuel and is a major component of aircraft fuel [1,2]. Kerosene is one of the strongest chemical solvents in the textile industry, polymer resin industries, including phenolic resin, sherlocks, machine detergents, and wire and cable coatings. Moreover, this compound is used as a solvent in downstream industries, adhesives, formaldehyde, antifreeze, various plastics, OME production, propylene (MTP), and olefins (MTO) production. In the past, kerosene was utilized as a surgical antiseptic and wood preservative.

Kerosene is a mixture of hydrocarbons containing 10 different types, each molecule containing 10 to 16 different carbon atoms. The main components of kerosene are straight-chain, branched-chain saturated paraffins, and ring-shaped cycloparaffins (naphthenes). Kerosene contains 55.2% paraffin (normal paraffin and isoalkanes have 7-18 carbon atoms), 40.9% naphthalene, and 3.9% aromatic compounds. This mixture has a density lower than water. In addition, this compound has a boiling point lower than 280 °C and can be solubilized in water at 25 °C with a solubility of 3.6-3.5 g/L [3,4]. Some compounds present in kerosene are normal heptane, normal octadecane, cyclohexane, benzene, ortho and meta-xylene, and naphtha.

Zirconium oxide's composition data indicates it can produce hydroxide radicals under different conditions [5-8]. Also, isomerization of alkane compounds in the presence of zirconium oxide derivatives was reported. The thermal decomposition of fuels like kerosene is a complex process, and different mechanisms can be used to degrade petroleum compounds based on their

structure. Therefore, in this study, for the first time, the degradation of kerosene using a nano zirconium oxide catalyst in an aqueous environment was investigated. Then a mechanism for the degradation of kerosene is reported.

Materials and Methods

In this study, nano zirconium oxide was purchased from Sigma Company. Kerosene was obtained from the National Iranian Oil Company in the Southern Oil-rich Regions. A pH meter (Metrohm 713) was used to measure the pH of water. Furthermore, the density of the samples was measured using an Anton Paar density meter, DMA 45. The viscosity of the samples was measured using a Cannon-Fenske Viscometer in a tube with a constant of 0.0021607. A Hettich MIKRO 185 centrifuge was used to separate the catalyst from the reaction mixture. Also, the percentage of elements in the raw material and the reaction mixture was measured by a GC device, and the values were compared with the ASTM D2163 sample.

Preparation of Mixture

In this study, a mixture of distilled water and oil with different volume ratios was prepared in a 100 mL flask equipped with a condenser system and a connector to trap the gas resulting from oil degradation (Fig. 2). In this study, a mixture of distilled water and oil with different volume ratios was prepared in a 100 mL flask equipped with a condenser system. The degradation reaction of kerosene in the presence of nano zirconium oxide catalyst was investigated under different conditions (Tables 1 and 2).

Table 1 Optimized conditions for the degradation of kerosene-water mixture in the presence of zirconium oxide nanocatalyst.

Entry	A mount of catalyſt. (g)	Ratio water/oil	Temperature (°C)	Time (h)	Density (g/mL), T (°C)	pH-water
1	0.1	5/40	25	3	0.7885 (25)	7.00
2	0.2	10/40	25	3	0.7882 (25)	7.00
3	0.1	5/40	reflux	3	0.7880 (26))	5.75
4	0.1	10/40	reflux	3	0.7875 (25))	6.10
5	0.2	10/40	reflux	3	0.7805 (25))	4.40
6	0.5	10/40	reflux	3	0.7802 (26	5.53

Table 2 Determining the kinematic and dynamic viscosity for the samples in Table 1.

Entry	Kinematic viscosity time (s), T (°C)	Kinematic viscosity (v) (cſt)	Dynamic viscosity (μ) (cp)
1	650.45 (32)	1.41	1.11
2	650.60 (33)	1.41	1.11
3	705.45 (32)	1.52	1.20
4	712.35 (33)	1.54	1.21
5	720.59 (32)	1.56	1.22
6	720.13(33)	1.56	1.21

After the reaction was completed, the catalyst was separated from the reaction mixture by centrifugation. Unreacted water was separated using a separator funnel. The viscosity of the sample was measured by a Cannon-Fenske Viscometer equipped with a water bath and a mechanical stirrer (Table 2). The density of the sample was measured using the device at the temperatures mentioned in Table 1.

Kinematic and dynamic viscosities were calculated using Equations 1 and 2, and the results are shown in Table 2.

$$\nu(cst) = time(See.) \times c \quad (1)$$

c is a constant that depends on the diameter, length, height, and material of the capillary tube.

$$\nu(cst) = \frac{\mu(cP)}{\rho(\frac{g}{mL})} \quad (2)$$

Results and Discussion

The degradation of kerosene was investigated by adding different amounts of nano zirconium oxide as a catalyst to the reaction mixture under different conditions (Table 1).

The results obtained from gas chromatography analysis of four kerosene samples before the reaction and with different oil/water ratios and in the presence of various amounts of zirconium oxide catalyst for 3 h were reported (Tables 3-6).

Table 3 Components in kerosene before reaction (comparison test based on the ASTM D2163 standard).

Compound	A mount (%mol)	Compound	A mount (%mol)	Compound	A mount (%mol)
CH ₄	0.00	C ₉ H ₂₀	10.44	C ₁₇ H ₃₆	1.57
C ₂ H ₆	000	C ₁₀ H ₂₂	26.52	C ₁₈ H ₃₈	0.99
C ₃ H ₈	000	C ₁₁ H ₂₄	20.22	C ₁₉ H ₄₀	0.66
C ₄ H ₁₀	000	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		

Table 4 Components in kerosene after 3 hours of reaction with an oil/water ratio of 40:10 and 0.5 g of zirconium oxide (comparison test based on ASTM D2163 standard).

Compound	A mount (%mol)	Compound	A mount (%mol)	Compound	A mount (%mol)
CH ₄	0.00	C ₉ H ₂₀	8.59	C ₁₇ H ₃₆	1.62
C ₂ H ₆	000	C ₁₀ H ₂₂	27.52	C ₁₈ H ₃₈	0.68
C ₃ H ₈	000	C ₁₁ H ₂₄	22.37	C ₁₉ H ₄₀	0.65
C ₄ H ₁₀	000	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	0.02	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		

Table 5 Components in kerosene after 3 hours of reaction with an oil/water ratio of 40:5 and 0.2 g of zirconium oxide (comparison test based on ASTM D2163 standard).

Compound	A mount (%mol)	Compound	A mount (%mol)	Compound	A mount (%mol)
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	0.02	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		

Table 6 Components in kerosene after 3 hours of reaction with an oil/water ratio of 40:5 and 0.5 g of zirconium oxide (comparison test based on ASTM D2163 standard).

Compound	A mount (%mol)	Compound	A mount (%mol)	Compound	A mount (%mol)
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	0.02	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		

The results obtained from the initial kerosene show that the specific density of this compound relative to water at a temperature of 15.5°C is 0.7455 and the molecular weight of this sample is 163.56 g/mol. The results for the percentage of hydrocarbon cuts in this compound are as follows:

- 1) Oil cut percentage (%mol) C7+ is 98.99
- 2) Oil cut percentage (%mol) C10+ is 16.86
- 3) Oil cut percentage (%mol) C12+ is 42.39

In addition to the percentage of compounds in each oil cut, the specific gravity and molecular weight of these cuts are given below respectively.

- a) For C10+ cut, 0.7500 and 169.88
- b) For C12+ cut, 0.7636 and 195.40

The reaction of a mixture of kerosene and water (40:10) with 0.5 g of zirconium oxide catalyst was carried out for 3 hours and the results are listed below. The specific density of this compound at 15.5°C is 0.7472 and the molecular weight of this sample is 165.56 g/mol. Also, the percentage of hydrocarbons cut in this mixture is as follows:

- The oil cut percentage (%mol) for C7+ is 100.00
- 5) Oil cut percentage (%mol) C10+ is 90.85
- 6) Oil cut percentage (%mol) C12+ is 97.40

Below are the specific density and molecular weight of each oil cut.

- c) For C10+ cut, 0.7499 and 40.169
- d) For C12+ cut, 0.7634 and 75.194

Comparing the data reported in rows 4-6 with the data in rows 1-3 indicates that some oil fractions increase

and decrease kerosene compounds in the presence of zirconium oxide catalyst, which confirms the data obtained from pH and viscosity measurements.

The conversion of the oil fraction between C10+-C12+ has increased significantly, and the only mechanism that can be proposed for this change is the separation of part of the molecule as CO₂ gas, given the pH < 7. Comparing the results of rows (c and d) with the data reported in rows (a and b) shows that the degradation of kerosene was carried out in the presence of this catalyst. Considering the significant reduction in the molecular weight of the C10+ cut, it can be concluded that the rate of decomposition of this oil, cut into the C7+ cut is greater than the rate of degradation of the C12+ cut into this oil cut. [Tables 5 and 6](#). According to data reported in [Tables 5 and 6](#), there can be similar explanations for them.

The data obtained led to the proposal of a presence of nano zirconium oxide (as seen in [Scheme 1](#)).

Acknowledgment

The author gratefully acknowledges Petroleum University of Technology of Ahvaz for financially supporting this research.

References

1. Ritchie, G. D., Still, K. R., Alexander, W. K., Nordholm, A. F., Wilson, C. L., Rossi Iii, J., & Mattie, D. R. (2001). A review of the neurotoxicity risk of selected hydrocarbon fuels.

- Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews, 4(3), 223-312. doi.org/10.1080/10937400118874.
2. Hassanzadeh, S., Bagherzadeh, H., Jahangiri, M., & Shahrabadi, A. (2016). Experimental Investigation of Various Co-solvents and an Environment-Friendly Solvent Efficiencies to Minimize Aromatic Solvents Consumption During Asphaltene Removal. *Journal of Petroleum Research*, 26(95-4), 128-137.
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. *Applied Physics B*, 116, 729-745.
4. Koide, S., Komatsu, Y., Shibuya, M., (2004). Kerosene composition, patent, Publication of WO2004050804A1.
5. Kogler, M., Köck, E. M., Bielez, T., Pfaller, K., Klötzer, B., Schmidmair, D., Perfler, L. & Penner, S. (2014). Hydrogen surface reactions and adsorption studied on Y₂O₃, YSZ, and ZrO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(16), 8435-8444..
6. Moradi, M. J., Moradi, G., Heydarinasab, A., & Rashidi, A. (2023). Investigation of the Performance and Stability of Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ Nanocatalysts with Micro Channel Reactor in Dry Reforming of Methane. *Journal of Petroleum Research*, 32(1401-6), 108-125.
7. Zhang, Y., Yang, R., Zhao, R. (2003). A model for analyzing the performance of photocatalytic air cleaner in removing volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, 37(24), 3395-3399. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00357-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00357-1)
8. Twesme, T. M., Tompkins, D. T., Anderson, M. A., & Root, T. W. (2006). Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: observations with ZrO₂-TiO₂ supported thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(3-4), 153-160.

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

اسدالله فرهادی

ساختمان علوم پایه، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۱۹

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 زیر کونیوم اکسید در شرایط مختلف بررسی شد. نفت سفیدی که در این تحقیق استفاده شد دارای ترکیبات آلیفاتیک 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 زیر کونیوم اکسید 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 به‌دست آمده سازوکاری برای تخریب نفت سفید که از مسیر تولید رادیکال هیدروکسی انجام می‌شود گزارش شد.

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

مقدمه

سیم و کابل است. همچنین این ترکیب به‌عنوان حلال در صنایع پایین‌دستی، 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. درصد پارافین (نرمال پارافین و ایزو آلکان دارای ۷-۱۸ اتم‌های کربن می‌باشد).

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]. کروزن جزء قوی‌ترین حلال‌های شیمیایی در صنایع نساجی، صنایع رزین‌های پلیمری از جمله رزین فنولیک، شارلاک‌ها، شوینده دستگاه‌ها، روکش

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی farhadichem@put.ac.ir

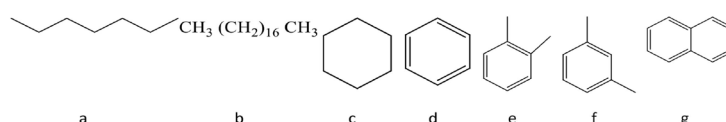
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5483.3442)

این ترکیب در شرایط مختلف قادر به تولید رادیکال هیدروکسید می‌باشد [۱۳-۱۶]. 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]. این کاتالیزور برای حذف گروه دی‌اکسید کربن از ترکیبات آلی استفاده می‌شود [۱۸ و ۱۹]. تجزیه حرارتی سوخت‌هایی مانند نفت سفید بسیار پیچیده است باتوجه به ساختار ترکیبات موجود سازوکارهای 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 pH meter metrohm 713 استفاده شد. اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها به‌وسیله دستگاه Anton Paar density meter, DMA 45 و اسکوزیته نمونه‌ها توسط دستگاه Cannon-Fenske Viscometer در لوله با شماره ۲۵ با ثابت ۰/۰۰۲۱۶۰۷ اندازه‌گیری شد. برای جداسازی کاتالیزور 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 اندازه‌گیری و مقادیر با نمونه ASTM D 2163 مقایسه گردید.

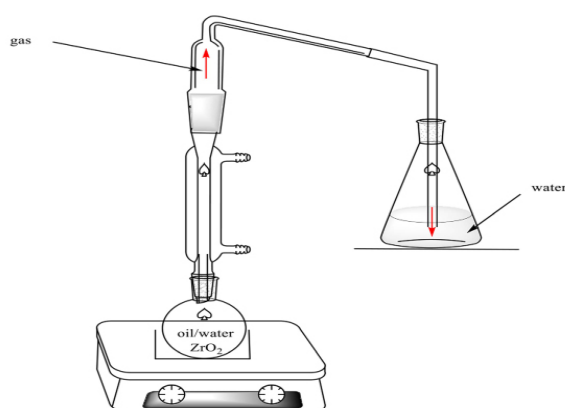
۴۰/۹٪ نفتالن و ۳/۹٪ ترکیبات آروماتیک وجود ترکیبات اصلی نفت سفید پارافین با زنجیره مستقیم و زنجیره شاخه اشباع شده و سیکلופارافین‌های حلقه‌ای شکل (نفتن‌ها) هستند. در نفت سفید ۵۵/۲ دارد. این ترکیب دارای چگالی کمتر از آب می‌باشد. نقطه جوش این ترکیب کمتر از 280°C می‌باشد و میزان حلالیت آن در آب در دمای 25°C $3/6\text{ g/L}$ می‌باشد [۳ و ۴]. 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. 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 $20-30\text{ g/Kg}$ می‌باشد [۵ و ۶]. همچنین قرار گرفتن پوست در معرض نفت سفید به دلیل خارج کردن لیپیدهای درون‌زای پوست باعث درماتیت می‌شود. هرچند که دلایل کافی برای سرطانی‌بودن این ترکیب برای پوست گزارش نشد ولی شواهد نشان می‌دهد این ماده شیمیایی باعث ایجاد تومور پوستی می‌شود [۶ و ۷]. 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 فن‌آوری (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



شکل ۱ ساختار بعضی از ترکیبات موجود در نفت سفید

جداسازی با کمک وسیله قیف جداکننده انجام گرفت. ویکسوزیته نمونه توسط دستگاه Cannon-Fenske Viscometer که مجهز به حمام آب و همزن مکانیکی است اندازه‌گیری شد (جدول ۲). چگالی نمونه توسط دستگاه در دماهای ذکر شده در جدول ۱ اندازه‌گیری شد. برای بررسی تخریب نفت سفید مقادیر مختلفی از نانو زیرکونیوم اکسید به‌عنوان کاتالیزور به مخلوط واکنش اضافه گردید.

در این تحقیق مخلوط آب مقطر و نفت با نسبت حجمی مختلف در یک بالن ۱۰۰ mL مجهز به سیستم کندانسور تهیه شد شکل ۲ واکنش تخریب نفت سفید در حضور کاتالیزور نانو زیرکونیوم اکسید در شرایط مختلف بررسی شد. نتایج در جدول‌های ۱ و ۲ گزارش شد. بعد از اتمام واکنش، جداسازی کاتالیزور از مخلوط واکنش از روش سانتریفیوژ استفاده شد. برای جداسازی آب واکنش نداده،



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

جدول ۱ شرایط بهینه شده برای تخریب مخلوط نفت سفید-آب در حضور نانو کاتالیزور زیرکونیوم اکسید						
ردیف	مقدار کاتالیزور (g)	نسبت حجمی آب/نفت سفید (mL)	دما (°C)	زمان (h)	دانسیته (g/mL)، دما (°C)	pH آب
۱	۰/۱	۴۰/۵	۲۵	۳	۰/۷۸۸۵ (۲۵)	۷
۲	۰/۲	۴۰/۱۰	۲۵	۳	۰/۷۸۸۲ (۲۵)	۷
۳	۰/۱	۴۰/۵	رفلاکس	۳	۰/۷۸۸۰ (۲۶)	۵/۵۷
۴	۰/۱	۴۰/۱۰	رفلاکس	۳	۰/۷۸۷۵ (۲۵)	۶/۱
۵	۰/۲	۴۰/۱۰	رفلاکس	۳	۰/۷۸۰۵ (۲۵)	۴/۴
۶	۰/۵	۴۰/۱۰	رفلاکس	۳	۰/۷۸۰۲ (۲۶)	۵/۵۳

جدول ۲ محاسبه ویسکوزیته کینماتیک و دینامیک برای نمونه‌های جدول ۱			
ردیف	زمان ویسکوزیته کینماتیک (s)، دما (°C)	ویسکوزیته کینماتیک (cSt) (v)	ویسکوزیته دینامیک (μ) (cp)
۱	۶۵۰/۴۵ (۳۲)	۱/۴۱	۱/۱۱
۲	۶۵۰/۶۰ (۳۳)	۱/۴۱	۱/۱۱
۳	۷۰۵/۴۵ (۳۲)	۱/۵۲	۱/۲۰
۴	۷۱۲/۳۵ (۳۳)	۱/۵۴	۱/۲۱
۵	۷۲۰/۵۹ (۳۲)	۱/۵۶	۱/۲۲
۶	۷۲۰/۱۳ (۳۳)	۱/۵۶	۱/۲۱

روابط ۱ و ۲ محاسبه شدند. نتایج به دست آمده در **جدول ۲** گزارش شد. نتایج به دست آمده از آنالیز کروماتوگرافی گازی برای چهار نمونه نفت سفید قبل از واکنش و با نسبت های مختلف نفت به آب و در حضور مقادیر مختلفی از کاتالیزور زیرکونیوم اکسید در زمان ۳ h گزارش شد. (**جدول ۳-۶**)

همچنین شرایط مختلف دمایی برای انجام این واکنش بررسی شد. (**جدول ۱**)

$$v(\text{cst}) = \text{time}(\text{sec.}) \times c \quad \text{Eq (۱)}$$

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

$$v(\text{cst}) = \mu(\text{cp}) / p(\text{g/ml}) \quad \text{Eq (۲)}$$

ویسکوزیته کینمانتیک و دینامیک با کمک

جدول ۳ عناصر موجود در نفت سفید قبل از واکنش (تست مقایسه براساس استاندارد ASTM D2163)					
ترکیب	نتایج (mol%)	ترکیب	نتایج (mol%)	ترکیب	نتایج (mol%)
CH ₄	۰/۰۰	C ₉ H ₂₀	۱۰/۴۴	C ₁₇ H ₃₆	۱/۵۷
C ₂ H ₆	۰/۰۰	C ₁₀ H ₂₂	۲۶/۵۲	C ₁₈ H ₃₈	۰/۹۹
C ₃ H ₈	۰/۰۰	C ₁₁ H ₂₄	۲۰/۲۲	C ₁₉ H ₄₀	۰/۶۶
C ₄ H ₁₀	۰/۰۰	C ₁₂ H ₂₆	۱۲/۴۶	C ₂₀ H ₄₂	۰/۲۳
C ₅ H ₁₂	۰/۰۰	C ₁₃ H ₂₈	۸/۷۷	C ₂₁ H ₄₄	۰/۰۴
C ₆ H ₁₄	۰/۰۲	C ₁₄ H ₃₀	۶/۶۸	C ₂₂ H ₄₆	۰/۱۲
C ₇ H ₁₆	۰/۵۰	C ₁₅ H ₃₂	۵/۱۰		
C ₈ H ₁₈	۲/۸۸	C ₁₆ H ₃₄	۲/۸۰		

جدول ۴ عناصر موجود در نفت سفید بعد از ۳ h واکنش با نسبت نفت/آب (۴۰:۱۰) و ۰/۵ g زیرکونیوم اکسید (تست مقایسه براساس استاندارد ASTM D2163)					
ترکیب	نتایج (mol%)	ترکیب	نتایج (mol%)	ترکیب	نتایج (mol%)
CH ₄	۰/۰۰	C ₉ H ₂₀	۸/۵۹	C ₁₇ H ₃₆	۱/۶۲
C ₂ H ₆	۰/۰۰	C ₁₀ H ₂₂	۲۷/۵۲	C ₁₈ H ₃₈	۰/۹۸
C ₃ H ₈	۰/۰۰	C ₁₁ H ₂₄	۲۲/۳۷	C ₁₉ H ₄₀	۰/۶۵
C ₄ H ₁₀	۰/۰۰	C ₁₂ H ₂₆	۱۳/۰۰	C ₂₀ H ₄₂	۰/۱۷
C ₅ H ₁₂	۰/۰۰	C ₁₃ H ₂₈	۹/۲۴	C ₂₁ H ₄₄	۰/۰۶
C ₆ H ₁₄	۰/۰۰	C ₁₄ H ₃₀	۷/۰۳	C ₂₂ H ₄₆	۰/۰۱
C ₇ H ₁₆	۰/۰۰	C ₁₅ H ₃₂	۵/۳۷		
C ₈ H ₁₈	۰/۵۵	C ₁₆ H ₃₄	۲/۸۴		

جدول ۵ عناصر موجود در نفت سفید بعد از ۳ h واکنش با نسبت نفت/آب (۴۰:۵) و ۰/۲ g زیرکونیوم اکسید (تست مقایسه براساس استاندارد ASTM D2163)					
ترکیب	نتایج (mol%)	ترکیب	نتایج (mol%)	ترکیب	نتایج (mol%)
CH ₄	۰/۰۰	C ₉ H ₂₀	۱۰/۱۹	C ₁₇ H ₃₆	۱/۶۳
C ₂ H ₆	۰/۰۰	C ₁₀ H ₂₂	۲۶/۸۴	C ₁₈ H ₃₈	۱/۰۲
C ₃ H ₈	۰/۰۰	C ₁₁ H ₂₄	۲۱/۵۶	C ₁₉ H ₄₀	۰/۷۰
C ₄ H ₁₀	۰/۰۰	C ₁₂ H ₂₆	۱۱/۹۸	C ₂₀ H ₄₂	۰/۱۹
C ₅ H ₁₂	۰/۰۰	C ₁₃ H ₂₈	۸/۹۲	C ₂₁ H ₄₄	۰/۰۸
C ₆ H ₁₄	۰/۰۰	C ₁₄ H ₃₀	۶/۷۶	C ₂₂ H ₄₆	۰/۰۱
C ₇ H ₁₆	۰/۰۶	C ₁₅ H ₃₂	۵/۲۱		
C ₈ H ₁₈	۲/۰۳	C ₁₆ H ₃₄	۲/۸۲		

جدول ۶ عناصر موجود در نفت سفید بعد از ۳ h واکنش با نسبت نفت/آب (۴۰:۵) و ۰/۵ g زیرکونیوم اکسید (تست مقایسه براساس استاندارد ASTM D2163)					
ترکیب	نتایج (g)	ترکیب	نتایج (g)	ترکیب	نتایج (g)
CH ₄	۰/۰۰	C ₉ H ₂₀	۹/۶۷	C ₁₇ H ₃₆	۱/۶۸
C ₂ H ₆	۰/۰۰	C ₁₀ H ₂₂	۲۷/۲۸	C ₁₈ H ₃₈	۱/۰۴
C ₃ H ₈	۰/۰۰	C ₁₁ H ₂₄	۲۱/۲۳	C ₁₉ H ₄₀	۰/۷۰
C ₄ H ₁₀	۰/۰۰	C ₁₂ H ₂₆	۱۲/۳۰	C ₂₀ H ₄₂	۰/۲۲
C ₅ H ₁₂	۰/۰۰	C ₁₃ H ₂₈	۹/۲۹	C ₂₁ H ₄₄	۰/۰۸
C ₆ H ₁₄	۰/۰۰	C ₁₄ H ₃₀	۷/۰۶	C ₂₂ H ₄₆	۰/۰۱
C ₇ H ₁₆	۰/۰۰	C ₁₅ H ₃₂	۵/۴۷		
C ₈ H ₁₈	۱/۰۳	C ₁₆ H ₃₄	۲/۹۱		

ب) برای برش C₁₂+، ۰/۷۶۳۶ و ۱۹۵/۴۰ نتایج مربوط به استفاده از ۰/۵ g از کاتالیزور زیرکونیوم اکسید در واکنش مخلوط نفت سفید با آب (۴۰:۱۰) بعد از ۳ h در ذیل گزارش می‌شود. چگالی ویژه این ترکیب در دمای ۱۵/۵ °C، ۰/۷۴۷۲ و وزن مولکولی این نمونه ۱۶۵/۵۶ g/mol می‌باشد. همچنین درصد برش‌های هیدروکربن‌های در این مخلوط به‌صورت ذیل می‌باشد.

۴) درصد برش نفتی (mol%) C₇+ برابر ۱۰۰/۰۰

۵) درصد برش نفتی (mol%) C₁₀+ برابر ۹۰/۸۵

۶) درصد برش نفتی (mol%) C₁₂+ برابر ۴۰/۹۷

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

نتایج به‌دست آمده از نفت سفید اولیه نشان می‌دهند که چگالی ویژه این ترکیب نسبت به آب در دمای ۱۵/۵ °C، ۰/۷۴۵۵ و وزن مولکولی این نمونه ۱۶۳/۵۶ g/mol می‌باشد. همچنین نتایج مربوط به درصد برش‌های هیدروکربن‌های در این ترکیب به‌صورت ذیل می‌باشد:

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

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

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

علاوه‌بر درصد ترکیبات در هر برش نفتی چگالی ویژه و وزن مولکولی برای این برش‌ها به‌ترتیب در ذیل آورده شد.

الف) برای برش C₁₀+، ۰/۷۵۰۰ و ۱۶۹/۸۸

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 به‌طوری‌که با نصف شدن مقدار آب و کاتالیزور سرعت تخریب‌ها برش‌های نفتی کاهش پیدا کرد. نتایج به‌دست آمده از واکنش مخلوط نفت سفید با آب (۴۰:۵) در حضور g و $۰/۵$ از کاتالیزور زیرکونیوم اکسید بعد از $۳ h$ در ذیل گزارش می‌شود. چگالی ویژه این ترکیب نسبت به آب در دمای $۱۵/۵^{\circ}C$ ، $۰/۷۱۸۶$ و وزن مولکولی این نمونه $۱۴۸/۴۵ g/mol$ می‌باشد. همچنین داده‌های مربوط به درصد برش‌های هیدروکربن‌های در این ترکیب به‌صورت ذیل می‌باشد.

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

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

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

در هر برش نفتی چگالی ویژه و وزن مولکولی به‌ترتیب 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 ج) با داده‌های گزارش شده در ردیف‌های (پ و ت) نشان می‌دهد کاهش مقدار آب باعث افزایش میزان تبدیل برش‌های نفتی می‌شود

(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 نشان‌دهنده 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 اندازه‌گیری pH و ویسکوزیته را تایید می‌کند. تبدیل برش نفتی بین $C10+$ - $C12+$ 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 به‌صورت گاز CO_2 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. بعد از $۳ h$ رفلکس مخلوط نفت سفید با آب (۴۰:۵) در حضور g و $۰/۲$ از کاتالیزور زیرکونیوم اکسید نتایج ذیل به‌دست آمد.

چگالی ویژه و وزن مولکولی این نمونه این ترکیب در دمای $۱۵/۵^{\circ}C$ ، به‌ترتیب $۰/۷۴۶۲$ و g/mol $۱۶۴/۲۵$ می‌باشد. نتایج مربوط به درصد برش‌های هیدروکربن‌های در این ترکیب به‌صورت ذیل می‌باشد.

(۷) درصد برش نفتی (mol/%) $C7+$ برابر $۱۰۰/۰۰$

(۸) درصد برش نفتی (mol/%) $C10+$ برابر $۸۷/۷۲$

(۹) درصد برش نفتی (mol/%) $C12+$ برابر $۳۹/۳۲$

چگالی ویژه و وزن مولکولی در هر برش نفتی به‌ترتیب 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

باتوجه به موارد ذکر شده که می‌تواند باعث ایجاد خطا شود بیشترین میزان خطای ایجاد شده در این پروژه ۵٪ 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 زیرکونیم اکسید پیشنهاد کرد. **شکل ۳** با توجه به نتایج گزارش شده در **جداول ۱ و ۲** می‌توان پیش‌بینی کرد که ترکیبات آروماتیک توسط این کاتالیزور اکسید نمی‌شوند. چنانچه این ترکیبات دارای هیدروژن بنزلیکی باشند فقط این نوع هیدروژن متحمل واکنش اکسایش می‌شود که در نهایت گاز دی‌اکسیدکربن تولید نمی‌کند. (**شکل ۳**)

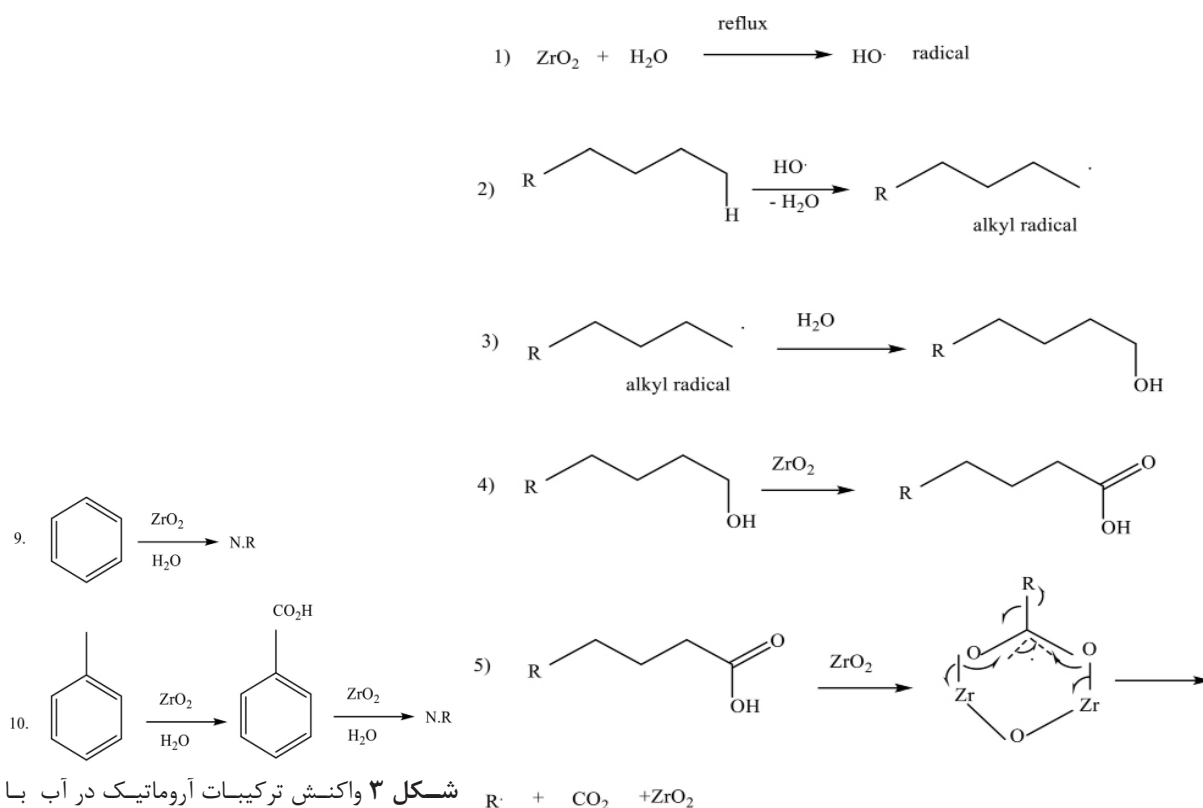
به‌طوری که میزان چگالی ویژه و وزن مولکولی برای برش‌های C10+ و C12+ در مقدار ۵ mL افزایش نسبت به ۱۰ mL آب تغییرات چشم‌گیری نشان می‌دهد.

در این پژوهش مواردی که باعث ایجاد خطا می‌شود عبارت است از:

۱- باقی‌ماندن گاز دی‌اکسید کربن در سیستم طراحی شده در شکل ۲، می‌تواند در میزان pH تاثیرگذار باشد.

۲- باتوجه به میزان حلالیت نفت سفید در آب (مراجع ۳ و ۴) امکان دارد مقداری از نفت سفید در آب باقی‌مانده محلول باشد که بر درصدهای برش‌های به‌دست آمده می‌تواند موثر باشد.

۳- امکان محلول بودن مقداری از گاز دی‌اکسیدکربن در آب باقی‌مانده وجود دارد که بر pH اندازه‌گیری موثر می‌باشد.



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

شکل ۳ سازوکار تخریب نفت سفید در حضور نانو کاتالیزور زیرکونیم اکسید

نتیجه گیری

در حضور این کاتالیزور 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.

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

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]. Hassanzadeh, S., Bagherzadeh, H., Jahangiri, M., Shahrabadi, A. (2017) Experimental investigation of various co-solvents and an environment-friendly solvent efficiencies to minimize aromatic solvents consumption during asphaltene removal, *J. Pet. Res.* 26, 128-137.
- [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]. Soltani, M., Ghasemi, S., & Kamrani, E. (2023). The evaluation on pollution state of total petroleum hydrocarbons in the surrounding sediments of coral ecosystems (Case study: Shivdar International Wetland). *Journal of Petroleum Research*, 33(1402-2), 59-72.
- [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 þ synthetic Fischer-Tropsch S-8. *J. Propul. Power.* 24, 619-623.
- [13]. Kogler, M., Kock, E-M., Bielez, T., Pfaller, K., Klotzer, B., Schmidmair, D., Perfler, L., Penner, S. (2014). Hydrogen surface reactions and adsorption studied on Y2O3, YSZ, and ZrO2. *J. Phys. Chem. C.* 118, 8435-8444.
- [14]. Jafar, M., Moradi, M. G., Heydarinasab, A., Rashidi, A. (2023) Investigation of the Performance and Stability of Ni-Co/Al2O3-ZrO2 Nanocatalysts with Micro Channel Reactor in Dry Reforming of Methane. *J. Pet. Res.* 32, 108-125.
- [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 ZrO2-TiO2 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.