

بررسی عملکرد اکسیدهای فلزی نانو ساختار کبالت و آهن برای جلوگیری از رسوب آسفالتین نفت خام سنگین

حامد منصوری، اکبر محمدی دوست* و فائزه محمدی
گروه مهندسی شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۳/۲۸

چکیده

هدف از این مطالعه، بررسی روش جدید تلفیق امواج مافوق صوت در فرکانس‌های متفاوت با نانوذرات اکسید کبالت و اکسید آهن در کاهش میزان آسفالتین و ویسکوزیته سینماتیک نفت خام سنگین است. در ابتدا، نفت خام مورد مطالعه در دمای ثابت 20°C تحت تابش امواج مافوق صوت در حالت تک فرکانس و چند فرکانس قرار گرفت. در مرحله بعد، چیدمان مبدل‌های پیزوالکتریک و دمای انجام آزمایش‌ها بهینه گردید. در نهایت، تأثیر امواج مافوق صوت و نانوذره Co_2O_3 و همچنین، نانوذره مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در یک میدان مغناطیسی ثابت مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز SEM نشان داد که نانوذره اکسید کبالت و اکسید آهن هر دو دارای مورفولوژی تقریباً کروی شکل و متوسط اندازه به ترتیب 50 nm و 50 nm می‌باشند. نتایج نشان داد که تابش امواج مافوق صوت با فرکانس 25 kHz در زمان بهینه 10 min و دمای ثابت 20°C ، میزان آسفالتین را از $13/52\%$ به $7/65\%$ و ویسکوزیته سینماتیک را از $87/2\text{ cSt}$ به $65/7\text{ cSt}$ کاهش می‌دهد. تلفیق امواج مافوق صوت در فرکانس‌های 25 kHz و $1/7\text{ MHz}$ عملکرد بهتری در کاهش میزان این دو پارامتر نسبت به حالت تک فرکانس (25 kHz) نشان داد. در شرایط بهینه (دمای 50°C ، زمان پرتودهی 10 min و غلظت $0/4\%$ wt. از هر دو نانوذره)، میزان آسفالتین نفت خام تقریباً کاهشی مشابه با 61% برای هر دو نانوذره به نمایش گذاشت. درحالی‌که تحت شرایط فوق و در حضور میدان مغناطیسی ثابت با نانوذره مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، این میزان کاهش به 63% رسید. در گذشته مطالعاتی در مورد تأثیر امواج مافوق صوت و روش‌های دیگر بر نفت‌های خام مختلف انجام گرفته، اما نتایج به‌دست آمده از این تحقیق نشان داد که استفاده از تلفیق امواج مافوق صوت در فرکانس‌های مختلف و تزریق نانوذره مغناطیسی می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای میزان آسفالتین و ویسکوزیته نفت خام سنگین را کاهش دهد.

کلمات کلیدی: نفت سنگین، امواج مافوق صوت، نانوذره مغناطیسی، آسفالتین، ویسکوزیته سینماتیک

مقدمه

شیشه‌ای مطالعه و سپس جلوگیری و حذف این رسوبات توسط امواج مافوق صوت بررسی گردید. نتایج آزمایش‌ها نشان دهنده کاهش قابل ملاحظه رسوب آسفالتین بود. در این آزمایش‌ها هم نفت سنتز شده و هم نفت خام مورد آزمایش قرار گرفت. ژو و همکاران [۱۸] از امواج مافوق صوت به منظور برطرف کردن آسفالتین‌های رسوب شده در چاه نفت استفاده کردند. نتایج به دست آمده از مطالعه آنها نشان داد که فرکانس و توان بهینه امواج مافوق صوت به ترتیب ۲۰ kHz و ۱۰۰۰ W است. هرچه توان امواج مافوق صوت افزایش داده شد، کارایی امواج در جلوگیری از رسوب مولکول‌های آسفالتین افزایش یافت. علاوه بر این، نتایج آزمایش‌های آنها نشان داد که ترکیب روش تابش امواج مافوق صوت و تزریق مواد شیمیایی به طور چشمگیری در ممانعت از رسوب آسفالتین در چاه‌های نفتی مؤثر است. لو و همکاران [۱۹] تأثیر امواج مافوق صوت بر بازیافت نفت را مطالعه نمودند. نتایج آنها نشان داد در فرکانس‌های پایین‌تر امواج مافوق صوت حباب‌ها بزرگتر و با انرژی بیشتر تشکیل شده که باعث شکسته شدن مولکول‌های آسفالتین نفت خام می‌شود. بعد از تابش امواج مافوق صوت، پایداری مولکول‌های آسفالتین افزایش یافت. تأثیرات مکانیکی پدیده حفره‌زایی توانست پیوندهای هیدروژنی میان آسفالتین و ذرات جامد را بشکند که در نتیجه این فرآیند، بازیابی نفت خام افزایش یافت. رضوی فر و همکاران [۸] نشان دادند که تابش امواج مافوق صوت با فرکانس‌های مختلف سبب ایجاد پدیده حفره‌زایی و تغییر در ساختار مولکولی نفت و تبدیل مولکول‌های آسفالتین به ترکیبات سبک‌تر شده است. برای هر فرکانس به خصوص یک زمان بهینه تابش امواج به دست آمد.

یکی از برنامه‌های کاربردی نانو مواد که به وسیله محققان مطالعه شده است، کاهش میزان آسفالتین و ویسکوزیته نفت به منظور بهبود کیفیت نفت خام

میزان آسفالتین و ویسکوزیته بالای نفت‌های خام سنگین می‌تواند فرآیند انتقال و پالایش نفت خام را تحت تأثیر قرار دهد. مطالعات گذشته نشان می‌دهد که ویسکوزیته نفت خام به میزان و ساختار شیمیایی آسفالتین نفت که قطبی‌ترین و سنگین‌ترین ترکیب نفت هستند، بستگی دارد [۴-۱]. اسکین و همکاران [۵] و مارتینز و همکاران [۶] انتقال نفت خام از طریق خط لوله را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آنان نشان داد که ویسکوزیته زیاد و شاخص API کم نفت‌های سنگین از میزان زیاد آسفالتین و سهم نسبی کم ترکیباتی با جرم مولکولی کم ناشی می‌شود. نکته مهم در مورد نفت خام سنگین سهم بالای آسفالتین در ترکیب آنهاست که ممکن است سبب بروز مشکلاتی از قبیل رسوب آسفالتین و گرفتگی دیواره لوله و به تبع آن کاهش جریان و افزایش افت فشار شود. مطالعات زیادی به منظور بهبود کیفیت نفت خام سنگین و قیر با استفاده از امواج مافوق صوت انجام شده است [۱۲-۷]. نتایج این مطالعات نشان می‌دهند که تابش امواج مافوق صوت سبب خرد شدن و تخریب ساختار آسفالتین شده و نکته مهم این است که پس از گذشت زمان، این تغییر ساختار برگشت ناپذیر بوده و پدیده به هم پیوستن آسفالتین اتفاق نمی‌افتد [۱۳]. کاهش میزان آسفالتین نفت خام به دلیل تابش امواج مافوق صوت و تبدیل این ترکیب به ترکیبات سبک‌تر، سبب کاهش ویسکوزیته نفت خام شده است که در زمان بهینه تابش امواج مافوق صوت، ویسکوزیته نفت خام کمترین میزان خود را دارد. بعد از گذشت این زمان بهینه تابش، رسوبات آسفالتین درشت‌تر شده و دوباره شروع به رسوب می‌کند [۱۱، ۱۶-۱۴]. دهشیبی و همکاران [۱۷] به صورت آزمایشگاهی تأثیر امواج مافوق صوت بر کاهش رسوب آسفالتین و بهبود بازیافت نفت در شرایط کنترل شده دما را بررسی کردند. در ابتدا، فرآیند رسوب آسفالتین در یک میکرومدل

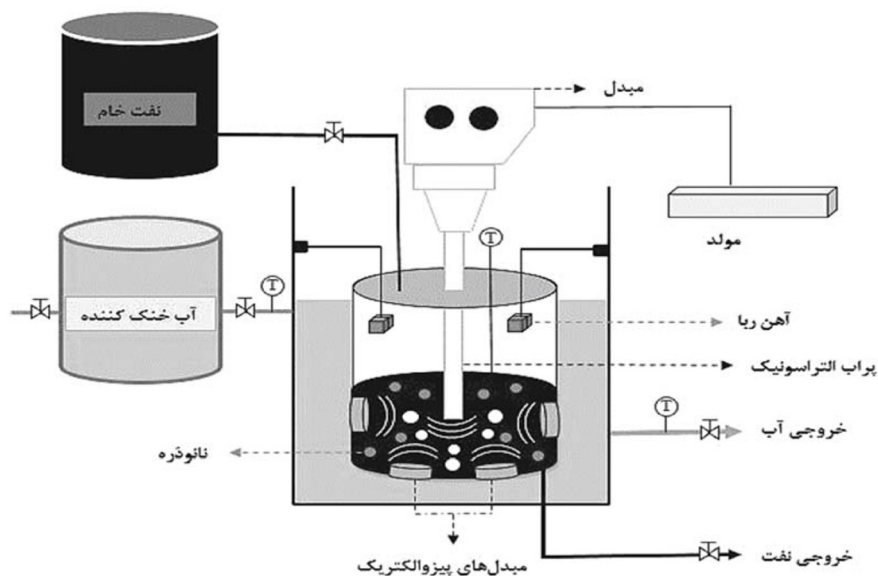
نشان داد که به طور کلی با افزایش غلظت نانوذره میزان رسوب آسفالتین کاهش می‌یابد. غلظت بهینه نانوذره در این آزمایش‌ها ۰/۰۵ wt.% تعیین شد. با توجه به تحقیقات صورت گرفته می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تحقیقات زیادی در مورد تابش امواج مافوق صوت و ترکیب با دیگر روش‌ها در مورد سیالات مختلف انجام شده، اما در مورد استفاده از امواج مافوق صوت که در فرکانس‌های مختلف و ترکیب این روش با روش تزریق نانوذره مغناطیسی در یک میدان مغناطیسی به ندرت مطالعه‌ای انجام شده است. بنابراین هدف عمده این مطالعه، تلفیق امواج مافوق صوت با فرکانس‌های مختلف با نانوذره مغناطیسی به منظور کاهش میزان آسفالتین و کاهش ویسکوزیته نفت خام سنگین در یک میدان مغناطیسی ثابت در جهت بهبود کیفیت، انتقال و پالایش آسان و همچنین تعیین شرایط بهینه است.

روش کار

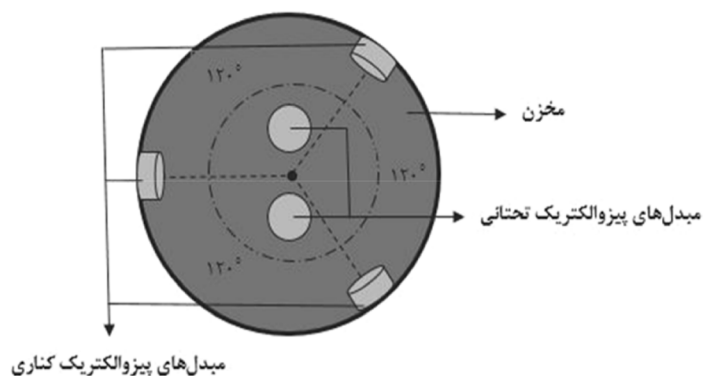
شرح دستگاه

دستگاه مورد استفاده در این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. از یک بشر سیلندری با حجم ۴ L حاوی ۲ L نفت خام سنگین به عنوان مخزن و از یک حمام سرد با دمای $1 \pm 20^\circ \text{C}$ به منظور ثابت نگه‌داشتن دمای مخزن استفاده شد. دستگاه مافوق صوت با فرکانس ثابت ۲۵ kHz و توان متغیر ۱۲۰۰-۰ W در آزمایشگاه به کار گرفته شد. بر اساس نتایج آزمایشگاهی و روش بهینه‌سازی با استفاده از یک نازل مافوق صوت به قطر ۲۰ mm و ارتفاع ۳۰ cm، سیکل ۱۰ و دامنه ۱ (۱۰ s) تابش و ۱ s استراحت) و توان ۸۴۰ W انتخاب شد. به منظور تولید امواج مافوق صوت با فرکانس ثابت ۱/۷ MHz پنج مبدل پیزوالکتریک با توان ۱۹ W که چیدمان آنها در شکل ۲ نشان داده شده است، به کار گرفته شد. از یک میدان مغناطیسی ثابت با چگالی شار مغناطیسی ۰/۰۵ T برای معلق نگه‌داشتن نانوذره مغناطیسی در دستگاه استفاده شد.

سنگین است. مطالعات انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که نانوذرات (با توجه به محتوای آسفالتین نفت خام) با جلوگیری از لخته و رسوب آسفالتین به طور هم‌زمان، از رسوب آسفالتین جلوگیری می‌کنند. این ذرات می‌توانند آسفالتین موجود در نفت را به صورت معلق نگه داشته و از رسوب آنها جلوگیری کنند و نیز می‌توانند با استفاده از نقش کاتالیستی حرارتی خود، باعث حذف رسوبات آسفالتین شوند [۲۴-۲۰]. بهبود خواص نفت با استفاده از غلظت کم نانوذرات و به واسطه حذف آسفالتین، سبب کاهش ویسکوزیته نفت سنگین و فوق سنگین شده که منجر به کاهش هزینه‌های انتقال و پالایش و همچنین افزایش بازدهی انرژی می‌شود [۲۹-۲۵]. مونتس و همکاران [۳۰] نشان دادند که نانوذره NiO می‌تواند با تخریب شبکه چسبناک آسفالتین‌ها و همچنین با تجزیه کاتالیستی ترکیبات سنگین بعد از تابش امواج مافوق صوت، میزان آسفالتین و ویسکوزیته نفت را کاهش دهند. کوی و همکاران [۳۱] یک مطالعه با استفاده از آنالیز ساختاری با استفاده از روش‌های FT-IR و XRD نشان دادند که در حضور نانوذره نیکل مولکول‌های آسفالتین متحمل واکنش کراکینگ شده و به هیدروکربن‌های سبک‌تر تجزیه شده‌اند و یک غلظت بهینه برای نانوذرات وجود دارد که در این غلظت میزان آسفالتین و ویسکوزیته نفت کمترین مقدار خود را دارد. تازیکه و همکاران [۳۲] رفتار رسوب آسفالتین‌ها در حضور نانوذره Fe_3O_4 را مطالعه نمودند. نتایج تحقیق آنها نشان داد که نانوذره Fe_3O_4 توانسته است نقطه شروع رسوب آسفالتین را به تأخیر بیندازد. غلظت بهینه نانوذره یک درصدوزنی به‌دست آمد. همچنین، نتایج آزمایش‌های آنها نشان داد در حضور نانوذره میزان تأخیر در نقطه شروع رسوب آسفالتین در نمونه نفت سنگین بیشتر از نمونه نفت سبک بوده است. بهشتی و همکاران [۳۳] نشان دادند پایداری مولکول‌های آسفالتین در محیط متخلخل و در حضور نانوذره Co_3O_4 به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. نتایج به‌دست آمده



شکل ۱ شماتیک تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده



شکل ۲ چیدمان میدل‌های پیزوالکتریک با فرکانس ۱/۷ MHz در مخزن انجام آزمایش‌ها

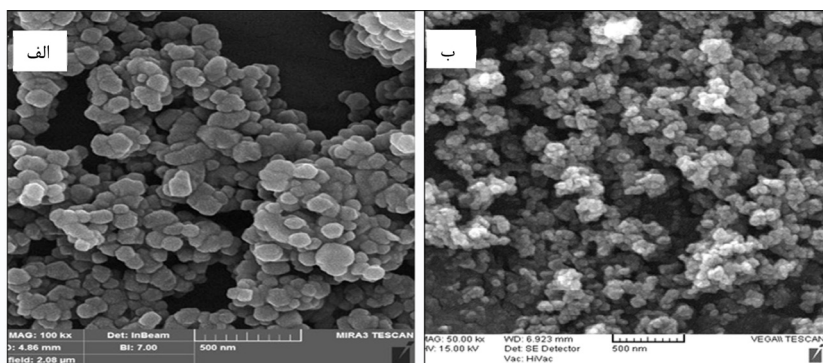
مواد

تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذره‌های Co_2O_3 و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را نشان می‌دهد. همان‌طوری که شکل نشان می‌دهد هر دو نانوذره به طور تقریبی دارای مورفولوژی کروی شکل هستند.

هپتان نرمال، تولوئن، متانول و تری کلرواتیلن از شرکت مرک با درجه آنالیزی (خلوص بالای ۹۹/۳٪) سفارش داده شد. نفت مورد مطالعه در این تحقیق، نفت خام سنگین یکی از میادین جنوب غربی ایران است که مشخصات آن در **جدول ۱** آورده شده است. نانوذره مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (mehemite) تجاری با اندازه متوسط ۲۰ تا ۴۰ nm، مساحت سطح مخصوص $40\text{--}60\text{ m}^2/\text{g}$ و خلوص ۹۸٪+ و نانوذره Co_2O_3 با اندازه متوسط ۵۰ nm، مساحت سطح مخصوص $75/8\text{ m}^2/\text{g}$ و خلوص ۹۹/۷٪ در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات نانوذره‌های مورد استفاده در این مطالعه در **جدول ۲** ارائه شده است. **شکل ۳**

جدول ۱ مشخصات نفت خام سنگین مورد مطالعه

۱۳/۱۱	شاخص API (20°C)
۸۷/۲	ویسکوزیته سینماتیک (20°C)(cSt)
۴۳/۶	اشباعها (wt.%)
۲۲/۳۱	آروماتیکها (wt.%)
۲۰/۵۷	رزینها (wt.%)
۱۳/۵۲	آسفالتینها (wt.%)



شکل ۳ تصویر SEM نانوذره (الف) اکسید کبالت (ب) اکسید آهن (MB)

روش آزمایش

خام سنگینی که به آن مقدار مشخصی از نانوذره مغناطیسی اضافه شده در شرایط بهینه دما در معرض تابش امواج مافوق صوت با دو فرکانس مختلف در زمان بهینه تابش قرار داده شده و میزان آسفالتین و ویسکوزیته سینماتیک آن اندازه‌گیری شد. نهایتاً در قسمت آخر تأثیر نانوذره مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در حضور یک میدان مغناطیسی ثابت و در شرایط آزمایشگاهی قسمت قبل بر میزان آسفالتین و ویسکوزیته سینماتیک نفت سنگین بررسی و با نتایج قسمت قبل مقایسه گردید. از یک ویسکومتر روتین کانون فسک در یک حمام ژل گلیسرین در دمای مشخص $\pm 1^\circ\text{C}$ برای اندازه‌گیری ویسکوزیته سینماتیک استفاده شد. تغییرات ویسکوزیته سینماتیک بر اساس روش استاندارد ASTM D445 [۳۴] و میزان آسفالتین نفت خام سنگین بر اساس روش استاندارد IP-143 (ASTM D6560) [۳۵] اندازه‌گیری شد. شاخص API نفت خام با استفاده از دستگاه API سنج (Anton Para Co.) و بر اساس روش استاندارد ASTM D1298 [۳۶] (Austria) و آنالیز SARA براساس روش استاندارد ASTM 4142 [۳۷] تعیین گردید. عدم قطعیت روش آزمایش‌ها و آنالیزها در جدول ۳ نشان داده شده است.

در مرحله اول آزمایش‌ها به منظور مطالعه اثر امواج مافوق صوت در حالت تک فرکانس، نفت خام سنگین در معرض تابش امواج مافوق صوت با فرکانس kHz ۲۵ و سپس ۱/۷ MHz به صورت جداگانه در دمای ثابت $20 \pm 1^\circ\text{C}$ و زمان‌های ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ قرار گرفت و در هر مرحله، ویسکوزیته سینماتیک و میزان آسفالتین نفت خام اندازه‌گیری شد. در قسمت دوم، نفت خام سنگین در معرض تابش توأمان امواج مافوق صوت با فرکانس‌های ۲۵ kHz و ۱/۷ MHz و در زمان‌های ذکر شده در قسمت قبل قرار گرفت. بار دیگر ویسکوزیته سینماتیک و میزان آسفالتین نفت خام اندازه‌گیری شد. در قسمت بعد به منظور صرفه جویی در انرژی، چیدمان مبدل‌های پیزوالکتریک بهینه سازی شد. بعد از بهینه سازی چیدمان مبدل‌های پیزوالکتریک، به منظور بررسی اثر دما بر ویسکوزیته و میزان آسفالتین نفت خام، آزمایش‌های مرحله قبل در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و 70°C تکرار شد. در قسمت بعد، غلظت‌های مختلف ۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱٪ wt. از نانوذره مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و نانوذره Co_2O_3 به نفت مورد مطالعه افزوده شد. نفت

جدول ۳ عدم قطعیت روش آزمایش‌ها

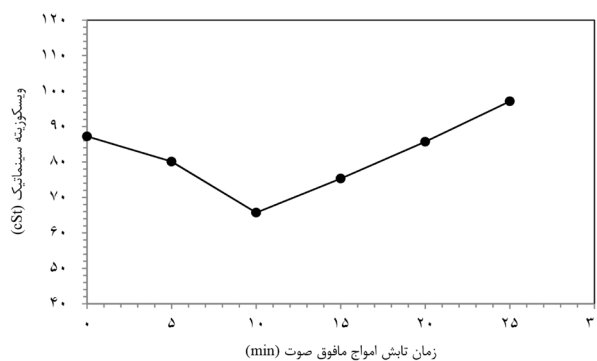
پارامتر	عدم قطعیت
ویسکوزیته سینماتیک (cSt)	۰/۱۷٪
شاخص API	۰/۰۰۰۱٪
IP-143 (wt.%)	±۰/۵
دما ($^\circ\text{C}$)	۰/۱٪

نتایج و بحث

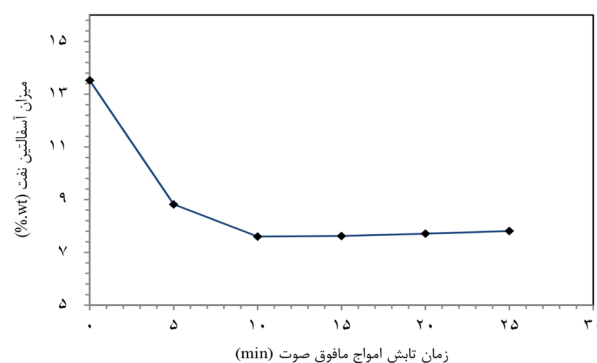
تأثیر تابش امواج مافوق صوت در حالت تک فرکانسه

در مرحله اول آزمایش‌ها نفت خام سنگین در دمای 20 ± 1 °C به مدت ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ min و تحت تابش امواج مافوق صوت با فرکانس ۲۵ kHz قرار گرفت. نتایج در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. شکل ۴ نشان می‌دهد که بیشترین کاهش ویسکوزیته سینماتیک نفت در زمان ۱۰ min تابش امواج بدست آمده است. کاهش ویسکوزیته سینماتیک نفت خام تا ۱۰ min تابش امواج مافوق صوت می‌تواند به خاطر شکسته شدن کلوخه‌های آسفالتین باشد. شکل ۵ نشان می‌دهد که میزان آسفالتین نفت خام در ۱۰ min تابش امواج از ۱۳/۵۲ به ۷/۶ wt.% کاهش یافته است. بعد از این زمان میزان آسفالتین نفت خام با شیب کمی رو به افزایش است. این نتایج نشان می‌دهد که تابش امواج مافوق صوت با فرکانس پایین سبب خرد شدن و تخریب ساختار آسفالتین شده است. با

افزایش زمان تابش به بیش از ۱۰ min، با افزایش تجمع رادیکال‌های آزاد حاصل از شکستن پیوندها، ساختارهای شکسته شده به طور مجدد تشکیل شده و ترکیبات سنگین با شاخه‌های بیشتر تشکیل شده است [۳۸]. افزایش ویسکوزیته نفت بعد از زمان بهینه ۱۰ min تابش امواج (شکل ۴) نیز می‌تواند بر اثر تبخیر ترکیبات سبک نفت خام به دلیل پدیده کویتاسیون و اثر جوشش باشد [۴۲-۴۳]. طبق نتایج بدست آمده در این قسمت افزایش زمان تابش امواج مافوق صوت تا یک زمان بهینه بسیار مؤثر بوده و در محدوده این زمان از تابش، نفت خام دارای کمترین میزان ویسکوزیته و حداقل آسفالتین است. این آزمایش‌ها در مرحله بعد با استفاده از امواج مافوق صوت با فرکانس ۱/۷ MHz تکرار شده‌اند. با توجه به داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها مشخص شد که تابش امواج مافوق صوت با فرکانس بالا تأثیر چندانی بر میزان آسفالتین و ویسکوزیته نفت ندارد.



شکل ۴ تأثیر تابش امواج مافوق صوت با فرکانس ۲۵ kHz در زمان‌های مختلف بر ویسکوزیته سینماتیک نفت خام سنگین در دمای ۲۰ °C.



شکل ۵ تأثیر تابش امواج مافوق صوت با فرکانس ۲۵ kHz در زمان‌های مختلف بر میزان آسفالتین نفت خام سنگین در دمای ۲۰ °C.

صورت جزئی کاهش پیدا کردند. اگرچه بهترین عملکرد مربوط به حالتی بود که از سه مبدل پیزوالکتریک کناری استفاده شد، اما باید توجه داشت که در مدت زمان ۱۰ min تابش امواج مافوق صوت ۷۵٪ کاهش میزان آسفالتین و ۵۴٪ کاهش ویسکوزیته سینماتیک نفت در حالتی که تنها از یک مبدل پیزوالکتریک کناری استفاده شد بدست آمد. کاهش این دو پارامتر برای حالتی که از دو مبدل پیزوالکتریک کناری استفاده شد به ترتیب برابر ۲۱٪ و ۲۷٪ بود. بنابراین با در نظر گرفتن مسأله صرفه جویی در انرژی، در آزمایش‌های بعدی از یک مبدل پیزوالکتریک کناری استفاده شد. نتایج به دست آمده در این قسمت نشان داد که اگرچه بخش اعظم کاهش میزان آسفالتین و ویسکوزیته مربوط به تابش امواج مافوق صوت با فرکانس پایین است، اما به کار بردن هم‌زمان امواج مافوق صوت در فرکانس‌های بالا و پایین می‌تواند به میزان بیشتری ویسکوزیته و میزان آسفالتین نفت را کاهش دهد. از زمان ۱۰ min تابش امواج مافوق صوت به عنوان زمان بهینه تابش امواج در آزمایش‌های قسمت بعد استفاده شد.

تأثیر تابش امواج مافوق صوت در حالت دو فرکانسه و بهینه سازی چیدمان مبدل‌های پیزوالکتریک

در این بخش سعی شد نفت خام سنگین در معرض تابش امواج مافوق صوت با دو فرکانس ۲۵ kHz و ۱/۷ MHz جهت ارزیابی بیشتر قرار گیرد. به منظور تولید امواج مافوق صوت با فرکانس بالا، از پنج مبدل پیزوالکتریک که چیدمان آنها در شکل ۲ ارائه شده است، استفاده شد. شرایط آزمایش‌ها همانند قسمت قبل بود. با توجه به تأثیر بهتر تلفیق امواج مافوق صوت در فرکانس‌های مختلف، تعداد و چیدمان مبدل‌های پیزوالکتریک بهینه گردید. نتایج در جدول‌های ۴ و ۵ ارائه شده است. در حالتی که تنها از دو مبدل پیزوالکتریک تحتانی استفاده شد، تأثیر چندانی بر ویسکوزیته و میزان آسفالتین نفت مشاهده نگردید. این نتیجه نشان می‌دهد که اثر مبدل‌های پیزوالکتریک تحتانی که در زیر نازل مافوق صوت با فرکانس ۲۵ kHz قرار گرفته است، خنثی شده است [۴۳]. در حالتی که تنها از یک مبدل پیزوالکتریک کناری استفاده شد و ویسکوزیته از ۶۵/۷ به ۶۲/۹ cSt و میزان آسفالتین نفت خام از ۷/۶۵ به ۷/۳۳٪ کاهش داده شد. با افزایش تعداد مبدل‌های پیزوالکتریک کناری این دو پارامتر به

جدول ۴ تأثیر چیدمان‌های مختلف مبدل‌های پیزوالکتریک (۱/۷ MHz) بر ویسکوزیته سینماتیک نفت خام سنگین در حضور نازل مافوق صوت (۲۵ kHz) در دمای ۲۰ °C (ویسکوزیته نمونه ی اولیه ۸۷/۲ cSt)

ویسکوزیته سینماتیک (cSt)						زمان تابش امواج مافوق صوت (دقیقه)
نازل مافوق صوت و دو مبدل پیزوالکتریک در کف و سه مبدل پیزوالکتریک کناری	نازل مافوق صوت و دو مبدل پیزوالکتریک در کف	نازل مافوق صوت و سه مبدل پیزوالکتریک کناری	نازل مافوق صوت و دو مبدل پیزوالکتریک کناری	نازل مافوق صوت و یک مبدل پیزوالکتریک کناری	نازل مافوق صوت	
۷۷/۷	۷۹/۸	۷۷/۸	۷۸/۲	۷۸/۸	۸۰/۱	۵
۶۰/۳	۶۵/۶	۶۰/۵	۶۱/۵	۶۲/۹	۶۵/۷	۱۰
۷۱/۲	۷۵	۷۱/۲	۷۲	۷۳/۱	۷۵/۳	۱۵
۸۴/۵	۸۴/۹	۸۴/۵	۸۴/۸	۸۵/۱	۸۵/۷	۲۰
۱۰۳/۳	۹۶/۶	۱۰۳/۱	۱۰۲	۱۰۰/۴	۹۷/۱	۲۵

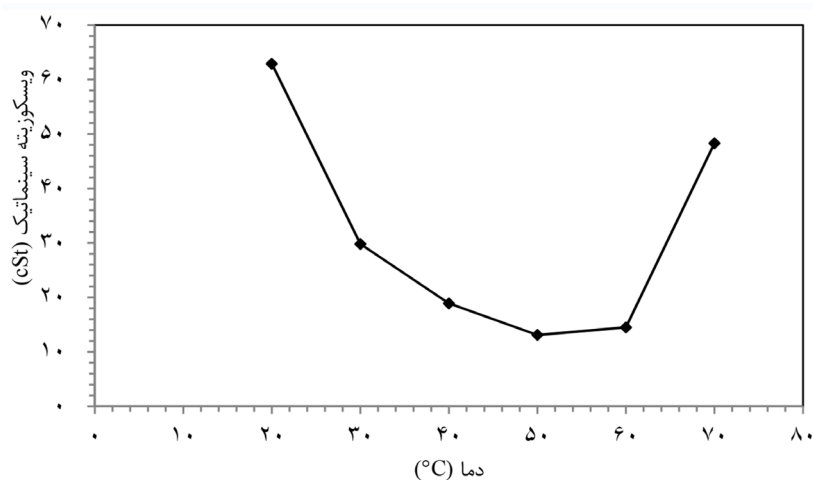
جدول ۵ تأثیر چیدمان‌های مختلف مبدل‌های پیزوالکتریک (۱/۷ MHz) بر میزان آسفالتین نفت خام سنگین در حضور نازل مافوق صوت (۲۵ kHz) در دمای ۲۰ °C (آسفالتین نمونه ی اولیه ۰.۱۳/۵۲٪)

میزان آسفالتین نفت خام (%.wt)						زمان تابش امواج مافوق صوت (دقیقه)
نازل مافوق صوت و دو مبدل پیزوالکتریک در کف و سه مبدل پیزوالکتریک کناری	نازل مافوق صوت و دو مبدل پیزوالکتریک در کف	نازل مافوق صوت و سه مبدل پیزوالکتریک کناری	نازل مافوق صوت و دو مبدل پیزوالکتریک کناری	نازل مافوق صوت و یک مبدل پیزوالکتریک کناری	نازل مافوق صوت	
۸/۳۱	۸/۷۴	۸/۳۲	۸/۳۴	۸/۵۱	۸/۸۲	۵
۷/۲۲	۷/۶	۷/۲۲	۷/۲۴	۷/۳۳	۷/۶۵	۱۰
۷/۱۱	۷/۶	۷/۱۱	۷/۱۵	۷/۳۲	۷/۶۲	۱۵
۷/۱	۷/۶۸	۷/۱۳	۷/۱۵	۷/۳۶	۷/۷۱	۲۰
۷/۰۳	۷/۷۳	۷/۰۳	۷/۰۶	۷/۳	۷/۷۳	۲۵

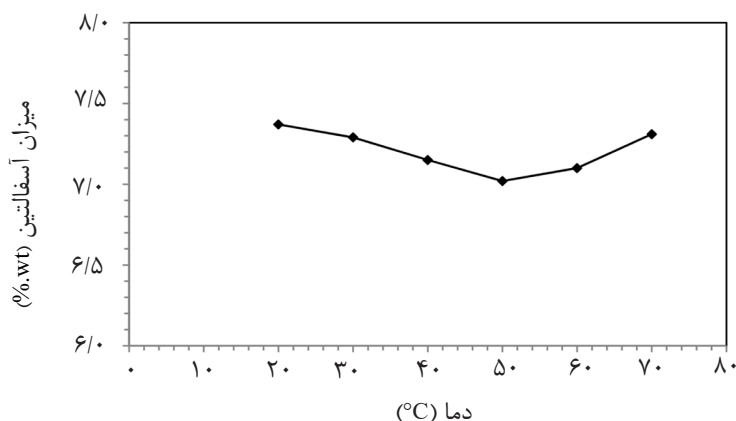
تأثیر دما

اشاره شد، کاهش ویسکوزیته سینماتیک می‌تواند به سبب انرژی تولید شده از امواج مافوق صوت (افزایش دما و تأثیر پدیده کاویتاسیون) و تخریب ساختار هیدروکربن‌های بزرگ مانند آسفالتین‌ها و تبدیل به هیدروکربن‌های کوچک‌تر و رادیکال‌های آزاد باشد [۳۹]. با افزایش دما از ۵۰ تا ۷۰ °C به دلیل اثر جوشش، ترکیبات سبک‌تر تبخیر شده و ویسکوزیته و میزان آسفالتین نفت افزایش پیدا کرده است [۴۴]. دمای ۵۰ °C به عنوان دمای بهینه آزمایش‌های مرحله بعد انتخاب شد.

به منظور بررسی اثر دما بر ویسکوزیته و میزان آسفالتین، در این قسمت آزمایش‌ها در دمای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ °C و در زمان بهینه ۱۰ min تابش امواج مافوق صوت دو فرکانسه (با یک مبدل پیزوالکتریک کناری) انجام شد. نتایج در شکل‌های ۶ و ۷ ارائه شده است. این مسأله واضح است که با افزایش دما ویسکوزیته سینماتیک نفت به طور چشم‌گیری کاهش می‌یابد. بیشترین کاهش ویسکوزیته و میزان آسفالتین در دمای ۵۰ °C به دست آمده است. همان‌طوری که در قسمت قبل



شکل ۶ تأثیر تابش امواج مافوق صوت با فرکانس‌های ۲۵ kHz و ۱/۷ MHz در دماهای مختلف بر ویسکوزیته سینماتیک نفت خام سنگین در مدت زمان بهینه تابش امواج (۱۰ min)



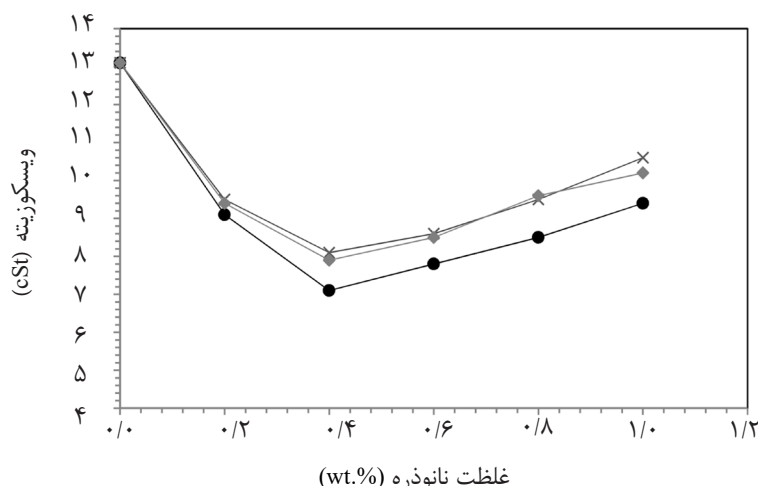
شکل ۷ تأثیر تابش امواج مافوق صوت با فرکانس‌های ۲۵ kHz و ۱/۷ MHz در دماهای مختلف بر میزان آسفالتین نفت خام سنگین در مدت زمان بهینه تابش امواج (۱۰ min)

تأثیر نانوذره و میدان مغناطیسی

در قسمت اول این بخش سعی شد نفت سنگین در معرض نانوذره $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_2O_3 جهت ارزیابی بیشتر قرار گیرد. غلظت نانوذره ۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، و ۱ wt.% در دمای ۵۰ °C و زمان تابش ۱۰ min امواج مافوق صوت در حالت دو فرکانس (شرایط بهینه شده) بود. همان‌طور که شکل‌های ۸ و ۹ نشان می‌دهند با اضافه شدن ۰/۴ wt.% نانوذره $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_2O_3 بیشترین کاهش در ویسکوزیته سینماتیک و میزان آسفالتین نفت خام مشاهده شد، به طوری که برای نانوذره Co_2O_3 ویسکوزیته سینماتیک از ۱۳/۱ به ۷/۹ cSt و میزان آسفالتین از ۷/۰۲ به ۵/۲۳ wt.% و برای نانوذره $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ این دو پارامتر به ۸/۱ cSt و ۵/۳۱ wt.% کاهش داده شد. این نتایج نشان می‌دهد که هر دو نانوذره تقریباً عملکرد یکسانی را در کاهش ویسکوزیته و میزان آسفالتین نفت خام دارند. با افزایش غلظت نانوذره، ویسکوزیته و میزان آسفالتین کاهش می‌یابد که این روند تا زمانی که به غلظت بهینه برسد (۰/۴ wt.%) ادامه دارد. یافتن غلظت بهینه نانوذره یکی از اهداف مهم این تحقیق و از نکات با اهمیت است. واکنش‌هایی که منجر به کاهش ویسکوزیته نفت می‌شوند شامل شکستن مولکول‌های بزرگ آسفالتین و تبدیل آنها به مولکول‌های کوچک‌تر و تجزیه کاتالیستی بخش‌های سنگین نفت بعد از تابش امواج مافوق صوت است که راحت‌تر حرکت

می‌کنند [۳۰]. باید توجه داشت که در یک سیستم سونو-کاتالیستی^۱، وجود ذرات جامد یک پارامتر تشدیدکننده پدیده کاویتاسیون است که می‌تواند منجر به تشکیل و رشد بیشتر حباب‌ها شود [۳۱]. پس از غلظت بهینه با افزایش غلظت نانوذره، به هم پیوستن نانوذراتی که آسفالتین را جذب کرده‌اند نیز بیشتر شده که همین امر باعث به وجود آمدن ذرات با اندازه بزرگ‌تر و افزایش ویسکوزیته نفت می‌شود [۳۱]. در بخش آخر تحقیق سعی شد نفت سنگین در یک میدان مغناطیسی ثابت (۰/۰۵ T) در معرض نانوذره مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ جهت ارزیابی بیشتر قرار گیرد. غلظت نانوذره، زمان تابش امواج مافوق صوت در حالت دو فرکانسه و دمای انجام آزمایش‌ها همانند قسمت قبل بود. همان‌گونه که شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده عملکرد نانوذره مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در حضور میدان مغناطیسی بهبود یافته، به طوری که ویسکوزیته سینماتیک از ۱۳/۱ به ۷/۱ cSt و میزان آسفالتین از ۷/۰۲ به ۵/۰۱ wt.% کاهش داده شده است. لازم به ذکر است که از میان نانوذره‌های اکسید آهن ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) تنها نانوذره (MB) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ دارای خاصیت فرومغناطیسی است و نانوذره Co_2O_3 دارای خاصیت پارامغناطیسی است [۴۶]. خاصیت فرومغناطیسی نانوذره $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و پارامغناطیسی نانوذره Co_2O_3 توسط یک آهن ربا

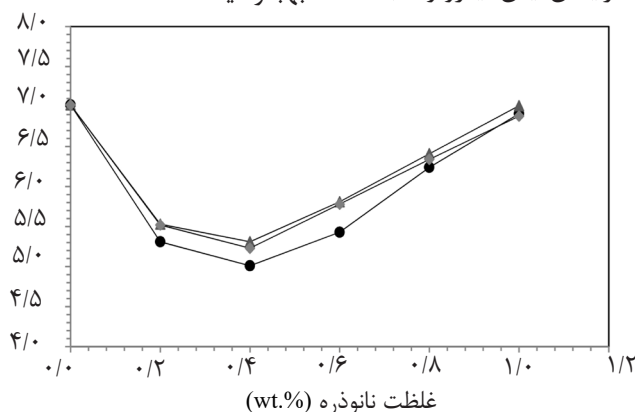
1. Sono-catalytic



شکل ۸ تأثیر غلظت نانوذره و میدان مغناطیسی بر ویسکوزیته سینماتیک نفت خام سنگین در حضور تابش امواج مافوق صوت در فرکانس‌های ۲۵ kHz و ۱/۷ MHz تحت شرایط بهینه (دمای ۵۰ °C و ۱۰ min تابش امواج مافوق صوت)

بیشتر بر نیروی بین مولکولی موجود در مواد نفتی کمک شایانی نموده است. نفت خام سنگین اولیه دارای شاخص API برابر ۱۳/۱ بود که بعد از عملیات پرتودهی در شرایط بهینه این شاخص به ۱۵/۲ رسیده است. شاخص API و ویسکوزیته سینماتیک به عنوان دو آزمایش استاندارد در سبک سازی و انتقال آسان نفت سنگین کاربرد دارند. شاخص API نمونه نهایی، به دلیل سبک‌سازی و شکست پیوندهای هیدروکربنی افزایش یافت. باید توجه داشت که امواج مافوق صوت نه تنها ویسکوزیته و میزان آسفالتین نفت را کاهش داده است، بلکه به عنوان یک عامل پایدارکننده عمل کرده و از ته نشینی نانوذرات جلوگیری کرده که در حضور یک میدان مغناطیسی نقش امواج مافوق صوت در معلق نگه داشتن نانوذرات و کاهش این دو پارامتر بهبود یافته است.

این نتایج نشان می‌دهد که در یک میدان مغناطیسی ثابت، نانوذره مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به خوبی توانسته است ذرات آسفالتین را معلق نگاهداشته و تأثیر امواج مافوق صوت بر کاهش ویسکوزیته و کاهش میزان آسفالتین را بهبود ببخشد. باید توجه داشت که جذب ذرات آسفالتین بر روی نانوذرات از نوع جذب سطحی است. بنابراین ساز و کار مؤثر در این جذب نیروهای بین مولکولی می‌باشد که نیروی بین مولکولی ذرات آسفالتین با دیگر مولکول‌های نفت باید شکسته و به سمت نانوذره جذب شوند. این نیرو از نوع واندروالسی (بین مولکولی) بوده و توسط نانوذره بر این نیرو غلبه شده است [۲۲]. البته علاوه بر نیروی جاذبه توسط نانوذرات ناشی از بارهای سطحی، نیروی مغناطیسی هم در عمل جذب کمک کرده و به عبارتی به افزایش این نیرو و غلبه



شکل ۹ تأثیر غلظت نانوذره و میدان مغناطیسی بر میزان آسفالتین نفت خام سنگین در حضور تابش امواج مافوق صوت در فرکانس‌های ۲۵ kHz و ۱/۷ MHz تحت شرایط بهینه (دمای ۵۰ °C و ۱۰ min تابش امواج مافوق صوت)

نتیجه گیری

در این مقاله تأثیر امواج مافوق صوت در فرکانس‌های مختلف و همچنین، نانوذره مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و نانوذره Co_2O_3 بر میزان آسفالتین و ویسکوزیته نفت خام سنگین مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این مطالعه نشان داد که تلفیق امواج مافوق صوت در فرکانس‌های بالا و پایین عملکرد بهتری را در کاهش میزان آسفالتین و ویسکوزیته نفت خام نسبت به حالت تک فرکانسه دارد. یک مدت زمان بهینه برای تابش امواج بدست آمد که در این زمان میزان آسفالتین و ویسکوزیته نفت خام در حالت کمینه است. زمان بهینه تابش امواج مافوق صوت و دمای بهینه آزمایش‌ها 10 min و $50\text{ }^\circ\text{C}$ با یک مبدل پیزوالکتریک در حضور نازل امواج مافوق

صوت تعیین شد. در نهایت، ترکیب پرتودهی امواج مافوق صوت در حالت دو فرکانس ($1/7\text{ MHz}$ و kHz ۲۵) با نانوذره‌های $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_2O_3 در شرایط بهینه میزان کاهش آسفالتین نفت خام سنگین را برای هر دو نانوذره به ترتیب $60/7\%$ و $61/3\%$ به ارمغان آورد. این کاهش میزان آسفالتین برای حالتی که از یک میدان مغناطیسی ثابت و نانوذره مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ استفاده شد به 63% رسید. غلظت بهینه $4\text{ wt.}\%$ برای هر دو نانوذره تعیین شد. تلفیق امواج مافوق صوت در فرکانس‌های بالا و پایین نه تنها ویسکوزیته و میزان آسفالتین نفت را کاهش داد بلکه به همراه میدان مغناطیسی به عنوان پایدار کننده نانوذره مغناطیسی عمل کرد.

مراجع

- [1]. Luo, GuY (2007) Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures, *Fuel*, 86, 7: 1069-1078.
- [2]. Chilingarian G V, Yen T F (1994) *Asphaltenes and Asphalts*, 1. Elsevier.
- [3]. Sheu E Y, Mullins O C (1995) *Fundamentals and Applications*, Springer.
- [4]. Mack C (1932) *Colloid Chemistry of Asphalts*, *The Journal of Physical Chemistry*, 36, 12: 2901-2914.
- [5]. Eskin D, Ratulowski K, Akbarzadeh K, Pan S (2011) Modelling asphaltene deposition in turbulent pipeline flows, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89, 3: 421-441.
- [6]. Martínez-Palou R, Mosqueira M d L, Zapata-Rendón B, Mar-Juárez E, Bernal-Huicochea C, de la Cruz Clavel-lópez J, Aburto J (2011) Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75, 3: 274-282.
- [7]. Cui J, Zhang Z, Liu X, Liu L, Peng J (2020) Studies on viscosity reduction and structural change of crude oil treated with acoustic cavitation, *Fuel*, 263: 116638.
- [8]. Razavifar M, Qajar J (2020) Experimental investigation of the ultrasonic wave effects on the viscosity and thermal behaviour of an asphaltenic crude oil, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 153: 107964.
- [9]. Tutuncu A N, Joha R (2008) An experimental study for removal of near-wellbore asphaltene deposits using ultrasonics, in *SEG Technical Program Expanded Abstracts*, Society of Exploration Geophysicists, 1719.1723.
- [10]. Amani M, Retnanto A, AlJuhani S, Al-Jubouri M, Shehada S, Yrac R (2015) Investigating the role of ultrasonic wave technology as an asphaltene flocculation inhibitor, an experimental study, in *International Petroleum Technology Conference*, International Petroleum Technology Conference.
- [11]. Maye P E E, Jingyi Y, Taoyan Y, Xinru X (2017) The effects of ultrasonic treatment on the molecular structure of residual oil, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 4: 82-88.
- [12]. Hemmati-Sarapardeh A, Abdolhossein B, Dabir M, Ahmadi M, HuseinM (2018) Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: the roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation, *Journal of Molecular Liquids*, 264: 410-424.
- [13]. Salehzadeh M, Akherati A, Ameli F, Dabir B (2016) Experimental study of ultrasonic radiation on growth kinetic of asphaltene aggregation and deposition, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94, 11: 2202-2209.
- [14]. Huang X, Zhou C, Suo Q, Zhang L, Wang S (2018) Experimental study on viscosity reduction for residual oil by ultrasonic. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41: 661-669.
- [15]. Najafi I, Kharrat R, Ghotbi C, Ghazanfari M H (2009) Ultrasonic waves effect on removing skin from near wellbore region: a modeling and experimental approach, *The 6th International Chemical Engineering Congress*

and Exhibition Kish Island.

- [16]. Strobel J, Rupitsch S J, Lerch R (2009) Ferroelectret sensor array for characterization of cavitation effects in ultrasonic cleaning, in 2009 IEEE International Ultrasonics Symposium, IEEE.
- [17]. Dehshibi R R, Mohebbi A, Riazi M, Niakousari M (2018) Experimental investigation on the effect of ultrasonic waves on reducing asphaltene deposition and improving oil recovery under temperature control, *Ultrasonics Sonochemistry*, 45: 204-212.
- [18]. Xu X, Bao T (2020) Research on the removal of near-well blockage caused by asphaltene deposition using sonochemical method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 64: 104918.
- [19]. Luo X, Gong Z, He P, Zhang P, He L (2020) Research on mechanism and characteristics of oil recovery from oily sludge in ultrasonic fields, *Journal of Hazardous Materials*, 399: 123137.
- [20]. Shojaati F, Riazi M, Mousavi S H, Derikvand Z (2017) Experimental investigation of the inhibitory behavior of metal oxides nanoparticles on asphaltene precipitation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 531: 99-110.
- [21]. Tarboush B J A, Husein M M (2012) Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 378, 1: 64-69.
- [22]. Kazemzadeh Y, Eshraghi S E, Kazemi K, Sourani S, Mehrabi M, Ahmadi Y (2015) Behavior of asphaltene adsorption onto the metal oxide nanoparticles surface and its effect on heavy oil recovery, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54, 1: 233-239.
- [23]. Tarboush B J A, Husein M M (2015) Dispersed Fe₂O₃ Nanoparticles Preparation in Heavy Oil and their Uptake of Asphaltenes, *Fuel Processing Technology*, 133: 120-127.
- [24]. Hosseinpour N, Khodadadi A A, Bahramian A, mortazavi Y (2013) Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology, *Langmuir*, 29, 46: 14135-14146.
- [25]. Taborda E A, Franco C A, Lopera S H, Alvarado V, Cortés F B (2016) Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions, *Fuel*, 184: 222-232.
- [26]. Taborda E A, Franco C A, Ruiz M A, Alvarado V, Cortes F B (2017) Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles, *Energy and Fuels*, 31, 2: 1329-1338.
- [27]. Nassar N N, Hassan A, Pereira-Almao P (2011) Application of nanotechnology for heavy oil upgrading: Catalytic steam gasification/cracking of asphaltenes, *Energy and Fuels*, 25, 4: 1566-1570.
- [28]. Hashemi R, Nassar N N, Pereira Almao P (2013) Enhanced heavy oil recovery by in situ prepared ultradispersed multimetallic nanoparticles: A study of hot fluid flooding for Athabasca bitumen recovery, *Energy and Fuels*, 4, 27: 2194-2201.
- [29]. Greff J, Babadagli T (2011) Catalytic effects of nano-size metal ions in breaking asphaltene molecules during thermal recovery of heavy-oil, in SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- [30]. Montes D, Cortés F B, Franco C A (2018) Reduction of heavy oil viscosity through ultrasound cavitation assisted by NiO nanocrystals-functionalized SiO₂ nanoparticles, *Dyna*, 85, 207: 153-160.
- [31]. Cui J, Zhang Z, Liu X, Liu L, Peng J (2020) Analysis of the viscosity reduction of crude oil with nano-Ni catalyst by acoustic cavitation, *Fuel*, 275: 117976.
- [32]. Tazikeh S, Amin J S, Zendeboudi S (2020) Experimental study of asphaltene precipitation and metastable zone in the presence of polythiophene-coated Fe₃O₄ nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids*, 301: 112254.
- [33]. Beheshti E, Doryani H, Malayeri M R, Riazi M (2021) Asphaltene stability during heptane injection in a glass micromodel in the presence of Co₃O₄ nanoparticles, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 205: 108839.
- [34]. ASTM D445, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). 2012. ASTM.
- [35]. ASTM D6560, Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. 2000.
- [36]. ASTM D 1298 Standard test method for density, relative density, or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by Hydrometer Method. 2012.
- [37]. ASTM D4124-01. Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions, 2001.
- [38]. Kor P, Kharrat R (2016) Modeling of asphaltene particle deposition from turbulent oil flow in tubing: Model validation and a parametric study, *Petroleum*, 2, 4: 393-398.
- [39]. Shedid S A (2004) An ultrasonic irradiation technique for treatment of asphaltene deposition, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 42, 1: 57-70.
- [40]. Gunal O G Islam M (2000) Alteration of asphaltic crude rheology with electromagnetic and ultrasonic irradiation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 4-1, 26: 263-272.

- [41]. Mason T J, Lorimer J P (2002) Lorimer, Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing, Weinheim: Wiley-Vch, 10.
- [42]. Cheeke J D N (2017) Fundamentals and applications of ultrasonic waves, CRC press.
- [43]. Parvizian F, Rahimi M, Azimi N (2012) Macro-and micromixing studies on a high frequency continuous tubular sonoreactor, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 57: 8-15.
- [44]. Doust A M, Rahimi M, Feyzi M (2015) Effects of solvent addition and ultrasound waves on viscosity reduction of residue fuel oil, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 95: 353-361.
- [45]. Gogate P R (2008) Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: a critical review, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 47, 4, 515-527.
- [46]. Tamulienė J, Visnoras R, Badenes G, Balevicius L (2009) Stability and Magnetic Properties of Co_2O_m ($m=1, \dots, 7$) Clusters, Lithuanian Journal of Physics, 49, 2: 137-143.

Evaluation of the Performance of Nanostructured Metal Oxides of Cobalt and Iron to Prevent the Deposition of Heavy Crude Oil's Asphaltene

Hamed Mansouri, Akbar Mohammadidoust* and Faezeh Mohammadi

Department of Chemical Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

mohammadidoust@iauuksh.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2021.4447.3010

Received: April/08/2021

Accepted: July/16/2021

Introduction

High viscosity and asphaltene content of heavy crude oils can affect the transportation and refining process. Past studies have shown that the viscosity of the crude oil depends on the concentration and chemical structure of the asphaltene which is the most polar and heaviest component [1]. High viscosity and low API index of heavy oils resulted in high asphaltene content and low relative contribution of components with low molecular weight [2]. Many studies have been conducted to improve the quality of heavy crude oil and bitumen using ultrasonic waves [3-5]. The results of these studies show that the ultrasonic irradiation causes the structure of asphaltene to be crushed and destroyed, and the important point is that over time, this structural change is irreversible and the phenomenon of asphaltene aggregation does not occur [6]. One of the applications of nanomaterials that has been

studied by researchers is to upgrade heavy crude oil by reducing the asphaltene content and viscosity. Studies have shown that nanoparticles (due to the asphaltene content of crude oil) prevent the asphaltene deposition at the same time by preventing asphaltene flocculation and precipitation. These particles can suspend the asphaltene in the oil and prevent it from precipitating, and they can also remove asphaltene deposits due to their thermal catalytic role [7, 8]. The main goal of this study is to combine the ultrasonic waves at different frequencies with magnetic nanoparticles in a constant magnetic field to reduce the asphaltene content and viscosity of heavy crude oil. In addition, determining the optimum conditions is also investigated.

Materials and Methods

Experimental set up used in this study is shown in Figure 1.

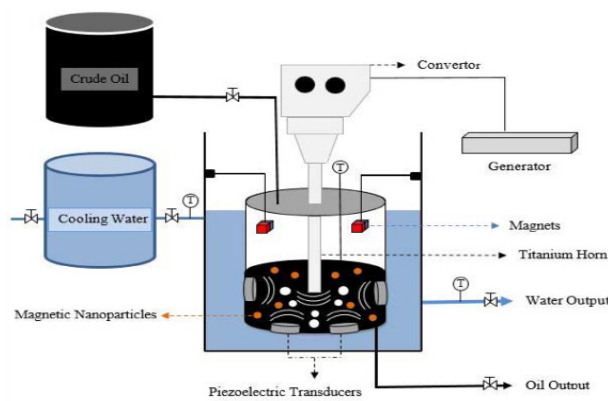


Fig. 1 Schematic view of experimental set up.

The ultrasonic device with a constant frequency of 25 kHz and a variable power of 0-1200 W was employed in the laboratory. Five piezoelectric transducers with a power of 19 W was used to generate ultrasonic waves with a constant frequency of 1.7 MHz. A fixed magnetic field with a magnetic flux density of 0.05 T was used to hold magnetic nanoparticles suspended in the set up. Normal heptane, toluene, methanol and trichloroethylene were provided from Merck Co. all in analytical grade. The oil studied in this study is heavy crude oil of one of the southwest fields in Iran with API index of 13.11. Commercial magnetic nanoparticles $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (mehghemite) and Co_2O_3 was utilized in the experiments at average particle size of 20-40 and 50 nm, specific surface area of 40-60 and 75/8 m^2/g and a purity of + 98% respectively. Four groups of experiments were performed. In general, these experiments included irradiation of ultrasonic waves at single-frequency mode, dual-frequency mode, temperature optimization, and the combined effects of the ultrasonic waves and magnetic nanoparticles in a constant magnetic field on the asphaltene content and viscosity of heavy oil.

Results and Discussion

Influence of Ultrasonic Wave's Irradiation with Different Frequency and Temperature

The results demonstrated that, the ultrasonic irradiation at an optimum time of 10 min and a constant temperature of 20 °C with a frequency of 25 kHz and a power of 840 W decreased the asphaltene content and kinematic viscosity of the heavy oil from 13.52% and 87.2 cSt to 7.6% and 65.7cSt. In addition, in the dual-frequency mode of 25 kHz and 1.7 MHz and the optimum layout of piezoelectric transducers, these two parameters reduced to 7.33% and 62.9 cSt. The effect of the bottom piezoelectric transducers placed under the ultrasonic probe at a frequency of 25 kHz was neutralized. The optimum irradiation time of the ultrasonic waves and temperature were determined at 10 min and 50 °C, respectively.

Influence of Nanoparticles

The results are shown in Figs. 2 and 3. It can be found that with the addition of 0.4 wt.% of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic nanoparticles, the greatest reduction in the kinematic viscosity and the crude oil asphaltene content was observed, so that the kinematic viscosity reduced from 13.1 to 7.1 cSt and the asphaltene content reduced from 7.02 to 5.01 wt.%. It should be noted that in the absence of magnetic field, both nanoparticles had almost same performance in the reduction of the kinematic viscosity and asphaltene content of the heavy crude oil. The optimum concentration for nanoparticles was set at 0.4 wt% for both nanoparticles.

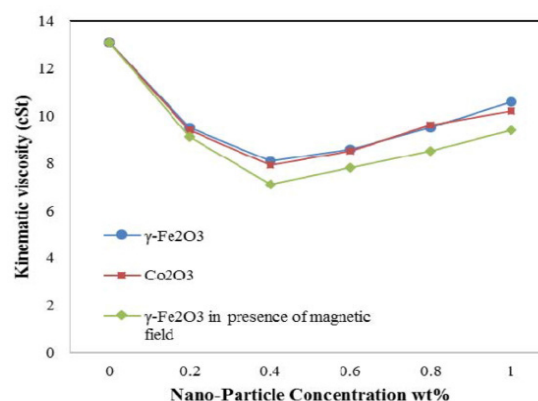


Fig. 2 Effect of Different concentration nanoparticles on the kinematic viscosity of the heavy crude oil at optimum condition (10 min of irradiation, 50 °C).

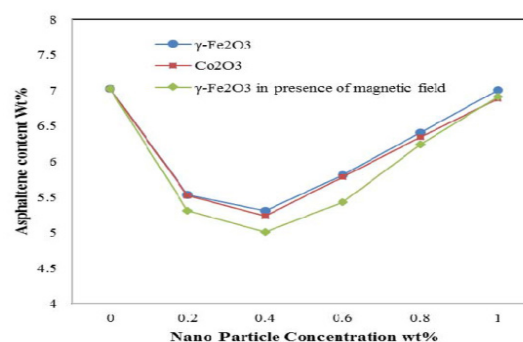


Fig. 3 Effect of Different concentration nanoparticles on the asphaltene content of the heavy crude oil at optimum condition (10 min of irradiation, 50 °C).

Conclusions

In this paper, the effects of ultrasonic waves at different frequencies and different nanoparticles on the kinematic viscosity and crude oil's asphaltene content were studied. The result indicated that, combination of ultrasonic radiation in dual-frequency mode (low and high) with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic nanoparticle at optimum conditions could significantly reduce the viscosity and asphaltene content. As an important result, the ultrasonic waves not only decreased the kinematic viscosity and asphaltene content but acted as a stabilizer and prevented the deposition of the nanoparticles.

References

- Luo P, Gu Y (2007) Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. *Fuel*, 86, 7: 1069-1078.
- Eskin D, Ratulowski K, Akbarzadeh K, Pan S (2011) Modelling asphaltene deposition in turbulent pipeline flows. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89, 3: 421-441.
- Kui J, Zhang Z, Liu X, Liu L, Peng J (2020) Analysis of the viscosity reduction of crude oil with nano-Ni catalyst by acoustic cavitation. *Fuel*,

2020. 275: 117976.
4. Amani M, Retnanto A, AlJuhani S, Al-Jubouri M, Shehada S, Yrac R (2015) Investigating the role of ultrasonic wave technology as an asphaltene flocculation inhibitor, an experimental study. in International Petroleum Technology Conference. International Petroleum Technology Conference.
 5. Hemmati-Sarapardeh A, Dabir B, Ahmadi M, Huseini M (2018) Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: the roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation. *Journal of Molecular Liquids*, 264: 410-424.
 6. Salehzadeh M, Akherati A, Ameli F, Dabir B (2016) Experimental study of ultrasonic radiation on growth kinetic of asphaltene aggregation and deposition. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94, 11: 2202-2209.
 7. Shojaati F, Riazi M, Mousavi S, Derikvand Z (2017) Experimental investigation of the inhibitory behavior of metal oxides nanoparticles on asphaltene precipitation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 531: 99-110.
 8. Tarboush B, Husein M, (2012) Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 378, 1: 64-69.