

مروری بر روش‌های کاهش گران‌روی نفت خام سنگین با تأکید بر استفاده از نانوکاتالیست‌ها

سید امیر ثابت^۱، محمدرضا امیدخواه^{۲*}، آرزو جعفری^{۳*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- دانشیار مهندسی نفت، دانشگاه تربیت مدرس

پیام نگار: ajafari@modares.ac.ir – omidkhah@modares.ac.ir

چکیده

تحقیقات در مورد انواع روش‌های کاهش گران‌روی نفت خام سنگین نشان می‌دهد که روش‌های متداول، پر هزینه، با ایمنی پایین، نیازمند تجهیزات زیاد و حجیم، هزینه بالای تعمیر و نگهداری و در عین حال بازدهی کم است که این موارد بیشتر ناشی از دما و فشار بسیار بالای این روش‌هاست. کراکینگ گرمایی نخستین روش کاهش گران‌روی بود که حضور کاتالیست توانست مشکلاتی مانند نداشتن پایداری و دمای بسیار بالای آن را برطرف کند. هم‌چنین نتایج آزمایش‌های محققان نشان می‌دهد که حضور کاتالیست در کنار شکست گرمایی، کاهش گران‌روی نفت را بهبود می‌بخشد؛ اما به‌علت مشکلات اساسی مانند هزینه‌های بسیار زیاد، تلاش برای دست‌یابی به روش‌هایی با بازدهی بالاتر، افزایش یافت. استفاده از نانوکاتالیست‌های پراکنده، بازدهی واکنش‌های شکست را به‌طور چشمگیری افزایش داد و استفاده از نانوکاتالیست در روش شکست هیدروژنی در حضور هیدروژن و دمای بالا، درصد کاهش گران‌روی را تا ۹۹٪ بالا برد. شایان ذکر است که نانوکاتالیست‌های بسیاری تاکنون آزموده شده‌اند و به‌عنوان مثال می‌توان از نانوکاتالیست‌های زئولیت، کربن، آهن و نیکل که نتایج خوبی از خود برجای گذاشته‌اند نام برد، اما این روش نیز با مشکلاتی مانند ساخت نانوکاتالیست و بستر واکنشی مناسب و جمع‌آوری آن‌ها روبه‌رو است. لذا فرایندهایی با فناوری نوین مانند پرتوافکنی، کاپیتاسیون و امواج الکترومغناطیسی در مقیاس آزمایشگاهی در حضور نانوکاتالیست‌ها توانستند در دما و فشار بسیار پایین نتایج خوبی به همراه داشته باشند. در یکی از این آزمایش‌ها با استفاده از مایکروویو و در حضور نانوکاتالیست کربن، گران‌روی به میزان ۹۹/۷٪ کاهش پیدا کرد. البته این روش‌ها نیز به‌علت شرایط پیچیده و تجهیزات خاص، هنوز تجاری‌سازی نشده‌اند و تحقیقات بر روی آن‌ها ادامه دارد.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۸/۲۳

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۳/۱۰

شماره صفحات: ۷۴ تا ۸۵

کلیدواژه‌ها: گران‌روی، نفت خام

سنگین، ارتقای کیفیت، روش‌های

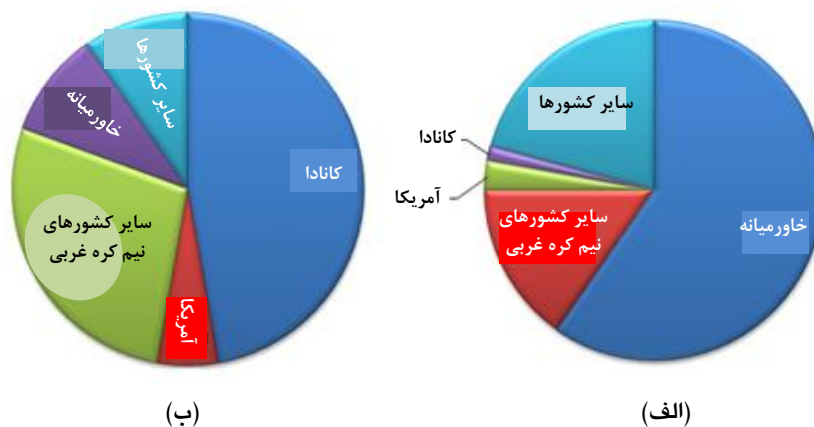
نوین، نانوکاتالیست

۱. مقدمه

افزایش تقاضا و برداشت از مخازن رایج و سبک نفتی، این درصد هرساله افزایش می‌یابد؛ اما تقاضا برای نفت خام سنگین و فوق سنگین بسیار کم است؛ زیرا تولید، انتقال و پالایش آن‌ها بسیار گران و مشکل است. شکل (۱) نحوه توزیع نفت خام سبک و سنگین دنیا در سال ۲۰۰۶ را نشان می‌دهد.

نفت خام سنگین، فوق سنگین و قیر طبیعی در مجموع تا سال ۲۰۰۶ در حدود ۷۰٪ از مخازن نفتی جهان را شامل می‌شدند [۱]. با توجه به

* تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی



شکل ۱. توزیع میدان‌های سبک و سنگین دنیا، (الف) توزیع میدان‌های نفت خام و سبک رایج در دنیا (۱ تریلیون بشکه). (ب) توزیع میدان‌های نفت خام و قیر طبیعی در دنیا (۵/۴ تریلیون بشکه) [۲].

۲. انواع روش‌های کاهش گران‌روی

کاهش گران‌روی در صنعت نفت معمولاً در سه سطح انجام می‌گیرد [۳]:

۱. کاهش گران‌روی در محل^۱: یکی از اهداف این نوع کاهش

گران‌روی روان‌شدن نفت در مخزن و در نتیجه افزایش برداشت از مخازن است.

۲. کاهش گران‌روی پس از استخراج و قبل از ورود به پالایشگاه:

این سطح از کاهش گران‌روی بیشتر برای کاهش هزینه‌های انتقال و تغییر ندادن یا اضافه‌نکردن واحدی به پالایشگاه به‌عنوان پالایشگاه نفت خام فوق سنگین است.

۳. واحد ویسبریکنگ^۲ موجود در پالایشگاه: این واحد که

هم‌اکنون در بسیاری از پالایشگاه‌ها وجود دارد، مربوط به جریان خروجی از برج تقطیر خلاً داخل پالایشگاه است و در واقع مختص نفت سنگین نیست و ته‌ماندهٔ برج تقطیر خلاً خوراک این واحد است.

در شکل (۲) دسته‌بندی به‌صورت روش‌های متداول در مقابل

روش‌های نوین نشان داده شده است. در این شکل منظور از انواع

کراکینگ، کراکینگ حرارتی^۳، کراکینگ کاتالیستی^۴،

هیدروکراکینگ^۵ و شکست با بخار^۶ است.

همان‌گونه که در شکل (۱) نشان داده شده است میزان نفت خام سنگین موجود در ذخایر نفتی جهان حدود ۵/۵ برابر نفت خام سبک است.

گران‌روی بالای نفت خام دو علت عمده دارد [۳]:

۱. وجود اجزا با جرم مولکولی بالا که در دماهای پایین به هم

می‌چسبند و متراکم و به هم پیوسته می‌شوند.

۲. تشکیل ساختارهای خاص در فاز مایع.

نفت خام ترکیبی از مقدار زیادی هیدروکربن، انواع واکس‌ها و مقدار

کمی آسفالتن است [۴]. معمولاً حجم کربن موجود در نفت حدود

۸۷-۸۳٪ و حجم هیدروژن ۱۴-۱۰٪ است. علاوه بر این، مقدار کمی

نیترژن، سولفور، اکسیژن، نیکل و وانادیوم نیز در نفت خام یافت

می‌شود [۴]. نفت سنگین به آن برش از خوراک نفتی اطلاق می‌شود

که درجهٔ API آن کمتر از ۲۲ باشد و یا به‌عبارتی چگالی مخصوص

آن در محدودهٔ ۰/۸ تا ۱ قرار داشته باشد [۴]. نفت‌های دارای API

بیشتر از ۲۲ متوسط و سبک و API کمتر از ۱۰ فوق سنگین

نامیده می‌شوند. محققان در تلاش‌اند تا با ارتقای کیفیت نفت خام

سنگین، میزان فلزات، سولفور، نقطهٔ جوش و گران‌روی نفت را

کاهش و درصد هیدروژن موجود در نفت را افزایش دهند [۵]. کاهش

گران‌روی نفت خام سنگین و فوق سنگین علاوه بر تسهیل انتقال،

باعث بهبود برخی از ویژگی‌های نفت مانند کاهش گوگرد و کاهش

آسفالتن می‌شود. بنابراین با کاهش گران‌روی می‌توان نفت

فوق سنگین غیر قابل استفاده را به یک محصول قابل استفاده تبدیل

و استفاده از این حجم از ذخائر نفتی را تسهیل کرد.

1. In Situ-Braking Viscosity

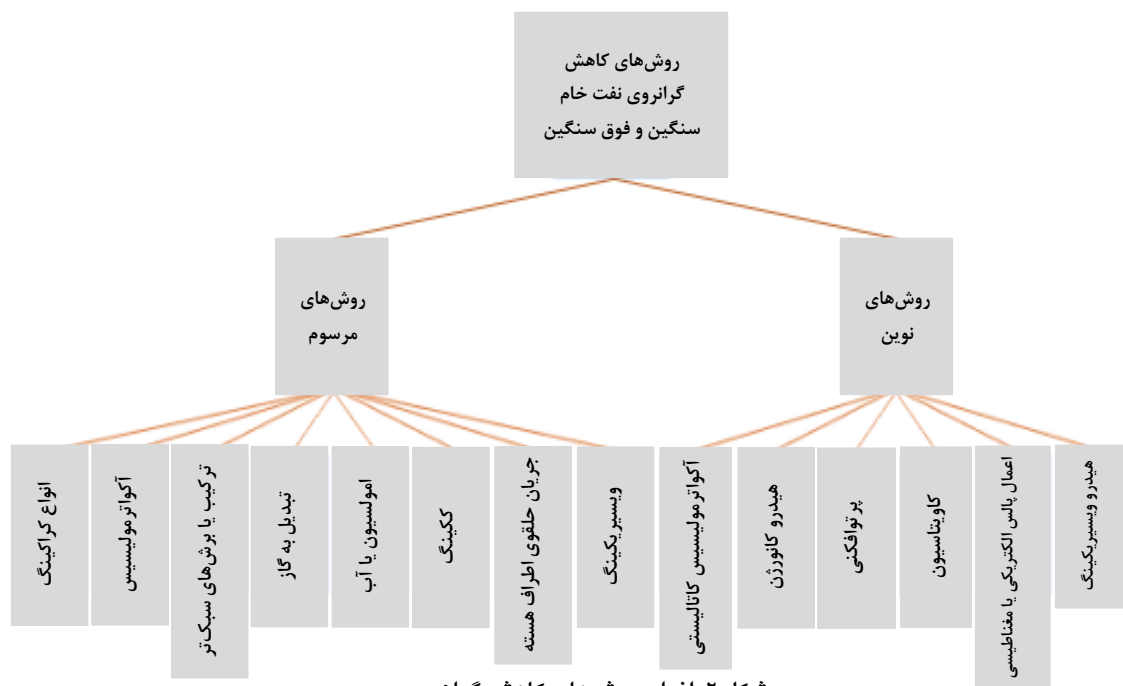
2. Visbreaking

3. Thermal Cracking

4. Catalytic Cracking

5. Hydro Cracking

6. Steam Cracking



شکل ۲. انواع روش‌های کاهش گرانروی.

۲-۱ روش‌های متداول

هر فرایندی که طی آن ترکیبات سنگین را به ترکیبات سبک‌تر و با ارزش بیشتر تبدیل کند، شکست تلقی می‌شود. به‌طور کلی تمام فرایندهای صنعت پالایش و پتروشیمی در ابتدا شامل شکستن پیوندهای کربن-کربن در مولکول‌های آلی پیچیده است تا محصولاتی با وزن مولکولی کمتر و با ارزش‌تر به دست آید. لازم به ذکر است که روش‌های کراکینگ از معمول‌ترین و مهم‌ترین فرایندهای سبک‌سازی مواد سنگین نفتی است.

۲-۱-۱ کراکینگ حرارتی

در این روش در اثر حرارت، مولکول‌های هیدروکربن شکسته می‌شوند؛ با توجه به گرماگیر بودن واکنش‌های شکست هیدروکربن‌ها، کوره، بخش اصلی هر واحد کراکینگ حرارتی است و بقیه اجزای واحد در راستای جداسازی فرآورده‌ها هستند [۳]. در کراکینگ حرارتی واکنش‌ها از نوع رادیکالی و به صورت متوالی هستند. دما و زمان دو مؤلفه تعیین‌کننده در این روش سبک‌سازی است. از کاستی‌های این روش دمای بسیار بالا و مصرف انرژی بسیار زیاد، تجهیزات پرخطر و پرهزینه، نرخ خوردگی بسیار زیاد، نداشتن پایداری و تغییر در ساختار کلوئیدی نفت خام به علت دمای بالا و حرارت شدید آن است [۶].

۲-۱-۲ کراکینگ کاتالیستی

این فرایند از مهم‌ترین و کارآمدترین فرایندهای پالایشی است و به‌طور کلی سه نوع کراکینگ کاتالیستی بستر سیال^۱، بستر متحرک^۲ و بستر ثابت^۳ وجود دارد [۳]. در کراکینگ کاتالیستی به علت افزایش سرعت واکنش‌ها در حضور کاتالیست، می‌توان شکست را در شرایط عملیاتی ملایم‌تری نسبت به کراکینگ حرارتی انجام داد و این موضوع موجب کاهش واکنش‌های ثانویه می‌شود. در این نوع کراکینگ علاوه بر دما و زمان مؤلفه‌های متعدد دیگری نظیر نوع خوراک، نسبت کاتالیست مصرفی به خوراک، نوع کاتالیست و زمان فعالیت مهم هستند. در پژوهشی که ثابت و همکاران انجام دادند، تأثیر کاتالیست ZSM-5 بر کاهش گرانروی نفت خام فوق سنگین با گرانروی ۳۵۰۰۰ سانتی‌پویز تا دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس بررسی شد. در حالت گرمایش مستقیم و بدون استفاده از کاتالیست، گرانروی تنها ۴۰ درصد تغییر کرد؛ اما در حضور کاتالیست به میزان ۹۱/۶ درصد گرانروی نفت فوق سنگین کاهش یافت [۷].

1. Fluid Catalytic Cracking
2. Moving Bed Catalytic Cracking
3. Fixed Bed Catalytic Cracking

۲-۱-۳ هیدروکراکینگ

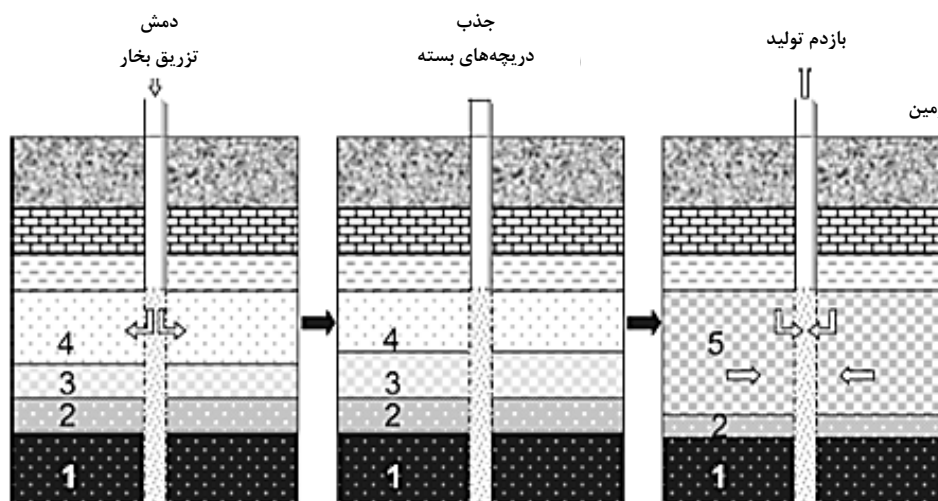
شاخصه‌های متعددی از جمله متالوژی لوله‌های شکست و تمایل سریع به تشکیل کک در زانویی‌های شکست محدود می‌شود و نیز بحث هزینه انرژی و نگرانی در مورد محیط زیست را افزایش می‌دهد [۹].

هیدروکراکینگ یک فرایند دو مرحله‌ای شامل کراکینگ کاتالیستی و تولید هیدروژن^۱ است که طی آن خوراک در حضور هیدروژن به محصولات با ارزش تبدیل می‌شود. ویژگی اصلی این نوع کراکینگ انجام عملیات در فشار بالای هیدروژن است. افزایش هیدروژن باعث کاهش تولید کک و در نتیجه افزایش طول عمر مفید کاتالیست و تولید هیدروکربن‌های سیرشده پراشاخه می‌شود [۳]. اوالس و همکاران با استفاده از کاتالیست آهن پراکنده و در حضور هیدروژن گرانروی نفت خام فوق سنگین را به میزان ۹۹/۸٪ بهبود دادند [۸].

۲-۱-۴ کراکینگ با بخار آب

۲-۱-۵ شکست به وسیله آب یا بخار فوق داغ (آکواترمولیسس)^۲ استفاده از بخار آب یکی از راه‌های بهبود شکست گرمایی است که به‌طور گسترده و بسیار مؤثر در سطح جهان برای کاهش گرانروی نفت‌های سنگین و فوق سنگین استفاده می‌شود [۱۰]. تاکنون تحقیقات بسیاری برای کاهش گرانروی نفت خام سنگین و فوق سنگین و حمل و نقل آسان‌تر انجام شده که تزریق تناوبی بخار یکی از متداول‌ترین آن‌ها است که در آن آب فوق داغ به درون مخزن تزریق می‌شود. به‌طور کلی این فرایند شامل ۳ مرحله است که در شکل (۳) نشان داده شده است. در این شکل اعداد ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ به ترتیب نشان‌دهنده نواحی نفت خام سنگین، حرارت‌دیده، بخار کندانس شده، بخار و حرکت نفت و بخار چگالیده شده هستند. هاین و همکارانش [۱۲] واکنش زیر را برای شکست حرارتی در حضور آب ارائه دادند:

این روش یکی از رایج‌ترین فناوری‌ها برای تولید اولفین‌های سبک با تولید جهانی بیش از ۱۵۰ میلیون تن از اتیلن و پروپیلن در هر سال است. در این فرایند هیدروکربن را با بخار آب رقیق می‌کنند، به مدت کسری از ثانیه تا دمای ۹۰۰-۷۰۰ °C گرما می‌دهند و به سرعت سرد می‌کنند. دلایل اصلی استفاده از بخار، کاهش فشار جزئی هیدروکربن و کمک نسبی به جدا کردن کک در حین شکست هیدروکربن است. تولید محصولات اولفینی سبک می‌تواند با افزایش شدت واکنش‌های شکست (افزایش دمای واکنش و کاهش زمان ماند) افزایش یابد. فراهم کردن این شرایط دشوار به دلیل



شکل ۳. طرح ساده‌ای از فرایند آکواترمولیسس شامل سه مرحله تزریق بخار فوق داغ درون چاه، مرحله غوطه‌وری که به مدت چند روز چاه بسته می‌شود و در پایان، مرحله تولید نفت [۱۱].

1. Hydrogenation

2. Aquathermolysis

۲-۱-۸ کاهش گرانروی نفت خام سنگین به صورت امولسیون در آب

از این روش بیشتر برای انتقال نفت خام سنگین استفاده می‌شود که در آن نفت خام را به صورت ذرات معلق و امولسیونی در می‌آورند و با آب به عنوان فاز پیوسته مخلوط می‌کنند. این روش در واقع از سه مرحله تشکیل امولسیون نفت خام سنگین در آب، انتقال امولسیون از راه خط لوله و جداسازی امولسیون و تفکیک آن به فازهای نفت و آب تشکیل شده است [۱۵].

۲-۱-۹ روش ککینگ

ککینگ یک کراکینگ حرارتی شدید است و واحد آن مشابه واحد کراکینگ حرارتی است و عموماً شامل دو دسته ککینگ تأخیری^۲ و سیال^۳ است که ککینگ تأخیری در صنعت متداول است. واژه تأخیر از آنجا گرفته شده است که در این روش به ترکیبات موجود در مخزن، زمان کافی برای ته‌نشینی کک داده می‌شود تا از گرفتگی خطوط لوله جلوگیری شود [۳].

این فرایند به دلیل پایین بودن هزینه تجهیزات واحدهای ککینگ، طرحواره ساده واحد و مناسب بودن آن برای ته‌مانده‌های نفتی حاوی مقادیر بالای کربن و گوگرد بسیار مورد توجه است و انتخاب‌پذیری محصول در این روش به شرایط عملیاتی به‌ویژه دما و فشار بستگی دارد. این فرایند از کراکینگ حرارتی ارزان‌تر است؛ اما تولید بالای کک و تولید کم محصولات مایع از کاستی‌های آن است.

۲-۱-۱۰ ویسبریکینگ

این روش از سال ۱۹۳۰ مطالعه شد. در واقع ویسبریکینگ یک کراکینگ حرارتی ملایم در فاز مایع است که منجر به کاهش گرانروی و کاهش در نقطه ریزش^۴ می‌شود [۱۶]. تاکنون خوراک این واحد ته‌مانده برج اتمسفریک و مانده برج خلأ بوده است. در این فرایند جریان خوراک در یک کوره تا حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس گرم می‌شود و در یک زمان اقامت کوتاه عملیات کراکینگ انجام می‌گیرد. به دلیل کوتاه بودن زمان اقامت، کک کمتری تولید می‌شود. برای یک خوراک معین، میزان تبدیل با این روش، به دما و زمان اقامت بستگی دارد. در مقیاس مولکولی تمایل خوراک

جنبه اصلی این واکنش آن است که پیوندهای C-S شکسته و از این رو باعث کاهش گرانروی نفت خام سنگین می‌شوند. حتی بخش کوچکی از شکستگی پیوند می‌تواند به بهبود عظیمی از خواص جریان نفت خام سنگین منجر شود. از مهم‌ترین برتری‌های آکواترمولسیسیس می‌توان به کاهش گرانروی، کاهش گوگرد، تولید هیدروژن و علاوه بر این‌ها به علت انجام این فرایند درون مخزن افزایش تولید نفت و انتقال آسان‌تر و بیشتر آن از مخزن به پالایشگاه اشاره کرد [۱۳].

۲-۱-۶ روش ترکیب با نفت خام سبک

گرانروی نفت خام سنگین و فوق سنگین به‌طور چشمگیری در محدوده دمایی ۲۵ تا ۶۵ درجه سلسیوس کاهش می‌یابد. در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، اضافه کردن ۱۰٪ نفت خام سبک به نفت خام سنگین به منظور تشکیل ۱۰٪ HLCO باعث کاهش شدید گرانروی نفت خام سنگین از ۱۰ به ۱/۲ پاسکال ثانیه می‌شود و با اضافه کردن ۲۰٪ نفت خام سبک می‌توان کاهش شدیدتری از ۱۰ به ۰/۳۷۵ پاسکال ثانیه را به دست آورد [۱۴].

بر اساس نتایج آزمایش‌های قنم و همکاران [۱۵] نفت خام سنگین، رفتار یک سیال غیرنیوتنی را (نازک شدن برش غیرنیوتنی) از خود نشان می‌دهد؛ لکن ترکیب ۱۰ درصد HLCO در دمای بالای ۴۵ درجه سلسیوس و نیز اضافه کردن ۲۰ درصد نفت خام سبک در دمای بالای ۲۵ درجه سلسیوس، رفتار یک سیال نیوتنی را نشان می‌دهد.

۲-۱-۷ روش تبدیل به گاز

این فرایند عبارت است از تبدیل سوخت‌های فسیلی، زغال سنگ و ته‌مانده‌های کم ارزش پالایشگاهی به محصولات گازی و گاز همنهشت^۱ و شامل کراکینگ مواد سنگین و ته‌مانده‌ها به فراورده‌های گازی است. این فرایند در دماهای بالا منجر به تولید گاز همنهشت (که ماده اولیه صنایع پتروشیمی است)، خاکستر و دوده می‌شود. از طرفی دیگر، این فرایند به دلیل کنترل سخت تبدیل انتخابی زغال سنگ و هزینه بالا چندان قابل توجه نیست [۳].

2. Delayed Coking
3. Fluid Coking
4. Pour Point

1. Synthesis Gas

باعث کاهش گران‌روی نفت‌های سنگین شوند. ترتیب تأثیر این مواد به شرح زیر است [۱۳]:

سیلیکا > اکسید آهن (III) > سیلیکا-آلومینا

مطالعات هاین و همکارانش [۱۲] نشان می‌دهد که کاتالیست همراه با مواد معدنی حدود ۸۶/۳٪ گران‌روی نفت سنگین را کاهش می‌دهد. در حالی که کاتالیست و ماده معدنی هر یک به تنهایی به ترتیب ۷۶/۴٪ و ۲۵/۶٪ باعث کاهش گران‌روی می‌شوند.

کاتالیست‌های نیکل، کبالت و وانادیوم در فرایند شکست آبی در دسته کاتالیست‌های محلول در آب قرار دارند. کلارک و همکاران [۱۷] نیز از نمک وانادیوم و کبالت در شکست آبی تیوفن و تتراهیدروتیوفن استفاده کردند؛ این فلزات با ترکیبات سولفور در طی آبکافت به شدت واکنش نشان می‌دهند و به‌طور چشمگیری گوگرد را از بین می‌برند.

نمک آلی مولیبدنیوم اولنات، یک کاتالیست محلول در چربی با ۲۴/۹٪ مولیبدنیوم در فاز آلی است. از این کاتالیست برای شکست نفت سنگین لیاووه استفاده شد [۱۸] و نتایج تحقیقات نشان داد که کاتالیست محلول در چربی می‌تواند بیش از ۹۰٪ گران‌روی را کاهش دهد. در طی واکنش در دمای ۲۴۰ درجه سلسیوس مقدار زیادی گاز شبیه دی‌اکسید کربن، سولفید هیدروژن و هیدروکربن‌های سبک به‌خصوص C₂-C₇ تولید شدند. به نظر می‌رسد که این هیدروکربن‌های سبک به‌عنوان حلال عمل می‌کنند؛ لذا گران‌روی به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد.

۲-۲-۲ نانوکاتالیست‌های پراکنده

نانوکاتالیست‌های پراکنده بدون نگهدارنده به‌منظور غلبه بر مشکل گرفتگی حفره‌های کاتالیست توسعه یافته‌اند و برای افزایش فعالیت، آن‌ها را در ابعاد نانو می‌سازند. این نانوکاتالیست‌ها به‌جای قرار گرفتن روی پایه کاتالیست در سیال فرایندی (مانند نفت خام سنگین، باقیمانده سنگین نفتی) پخش می‌شوند (شکل ۴) و به‌علت ساختار نانویی آن‌ها، واکنش بر روی سطح مولکول‌های سنگین انجام می‌شود [۱۹]. لین و همکاران در پژوهشی بر روی نانو ذرات، دلایل جذابیت نانوکاتالیست‌ها را سطح بسیار زیاد نسبت به حجم، قابلیت کنترل شکل و اندازه آن‌ها، تأثیر گذاری بیشترشان در واکنش‌ها و در نهایت تعداد بسیار زیاد محل‌های فعال

به تشکیل کک، پایداری آن و در آخر قابلیت شکسته‌شدن خوراک از عوامل تأثیرگذار بر ویسبریکینگ است [۳]. این روش به‌دلیل هزینه کم در سرمایه‌گذاری و انعطاف‌پذیری در نوع خوراک ورودی آن، یکی از روش‌های سبک‌سازی مؤثر قلمداد می‌شود؛ به‌طوری که حدود ۳۳ درصد از واحدهای صنعتی برای سبک‌سازی ترکیبات نفتی از این فناوری بهره می‌گیرند [۱۶].

۲-۲ روش‌های نوین

فرایندهای متداول سبک‌سازی خوراک‌های سنگین بیشتر با استفاده از کراکینگ حرارتی و کاتالیستی در دماها و فشارهای بالا انجام می‌شوند؛ لذا میزان تولید کک آن‌ها بالاست. هم‌چنین خوراک‌های سنگین نفتی حاوی مقادیر زیادی فلز مانند وانادیوم و نیکل است که سبب آلودگی کاتالیست و کاهش توانایی کراکینگ کاتالیستی می‌شود. از دیگر سو هزینه تجهیزات و ایمنی و نگهداری این سامانه‌ها بسیار بالاست؛ با توجه به این مسائل و افزایش روزافزون نیاز به منابع انرژی که در آخر منجر به افزایش نیاز به بهره‌برداری از نفت‌های سنگین می‌شود؛ تحقیق پیرامون روش‌های جدید لازم و ضروری به نظر می‌رسد.

۲-۲-۱ آکواتر مولیسیس کاتالیستی

این روش با توجه به این‌که از سال‌های پیش مورد توجه قرار گرفته روش نوینی به‌شمار نمی‌آید؛ اما استفاده از کاتالیست‌های مختلف و در شرایط و تجهیزات متفاوت و نتایج درخشان آن باعث شد تا در این دسته جای بگیرد. پیشینه این روش به سال ۱۹۸۲ بازمی‌گردد؛ زمانی که هاین و همکاران [۱۲] فواید استفاده از کاتالیست‌ها را نشان دادند. در این تحقیق برای شکست در حضور آب از دو نوع راکتور، لوله کوارتز و مخزن از جنس نیکل و کبالت، استفاده شده است. نتایج مطالعات نشان داد که کاهش گران‌روی در راکتور دوم بیشتر از اولی بوده است؛ لذا این اطمینان حاصل شد که نیکل یا کبالت در آکواتر مولیسیس نقش دارند و بررسی‌ها در مورد تأثیر کاتالیست آغاز شد. به‌طور کلی کاتالیست‌های آکواتر مولیسیس به ۴ دسته تقسیم می‌شوند: معدنی، کاتالیست‌های محلول در آب، محلول در روغن و کاتالیست‌های پراکنده.

مواد معدنی شامل انواع فلزات مانند آهن، سیلیکا و آلومینا می‌توانند

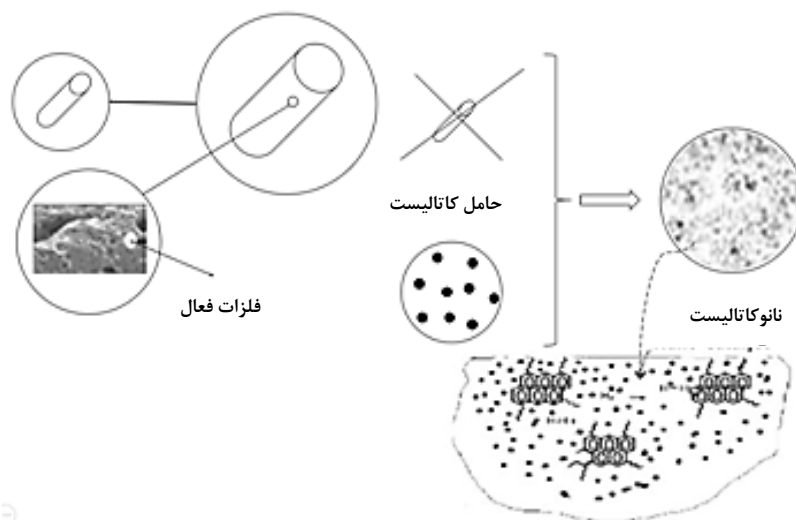
به ترتیب ۱۶، ۱۵ و ۴۹٪ کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که میزان کاهش گران‌روی به رقیق‌شدگی، امولسیون‌سازی و کاتالیست، بستگی دارد. به‌طور کلی کارایی ۴ دسته کاتالیست ذکرشده در بالا بدین ترتیب است [۱۳]:

کاتالیست معدنی > کاتالیست محلول در آب > کاتالیست محلول در چربی > کاتالیست پراکنده

ثابت و همکاران برای بررسی کاهش گران‌روی نفت فوق‌سنگین نانوکاتالیست اکسید نیکل را با روش ترسیب تولید کردند و کارایی این نانوکاتالیست با بلورینگی ۱۹/۵ نانومتر و ابعاد کوچک‌تر از ۵۰ نانومتر به‌صورت نانوذرات پراکنده در نفت فوق‌سنگین تا دمای ۴۵۰ درجهٔ سلسیوس آزمایش شد. نتایج نشان می‌دهد که نانوکاتالیست با ۸۷ درصد کاهش گران‌روی، تأثیر مناسبی بر تغییر گران‌روی نفت خام فوق‌سنگین دارد. شایان ذکر است که با استفاده از این نانوکاتالیست مانند سایر کاتالیست‌ها، بعد از نقطه‌ای بهینه در بارگذاری پدیدهٔ تجمع و کلوخه‌شدن مشاهده می‌شود [۲۴].

عنوان کردند [۲۰]. در همین راستا اصطبان و همکاران در سال ۲۰۱۷ به بررسی تأثیر حضور نانوذرات پرداخته و کاهش ۵۲ درصدی گران‌روی نفت خام سنگین را در حضور نانوسیلیکا مشاهده کردند [۲۳]. آن‌ها هم‌چنین در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۶ به نکتهٔ حائز اهمیت دست یافتند که با افزایش غلظت نانو ذرات تا ppm ۱۰۰۰ کاهش ۹۰ درصدی گران‌روی قابل مشاهده است و پس از این غلظت، از شدت کاهش کم شده، گران‌روی افزایش می‌یابد [۲۳]. این نوع کاتالیست‌ها نه در آب و نه در چربی حل نمی‌شوند و کاتالیست نانونیکل یکی از آن‌هاست [۱۳]. این کاتالیست با استفاده از متیل سیکلو هگزان، آب، سورفکتانت AEO9، اکتانول، نیترات نیکل و LiBH₄ به‌وسیلهٔ یک فرایند میکروامولسیون آماده می‌شود [۲۳]. ذرات این کاتالیست به‌صورت کروی با میانگین اندازه ۶/۳nm می‌باشند و تماس مؤثر این کاتالیست با آب و چربی بسیار بالا است.

این کاتالیست‌ها باعث کاهش قابل توجه گران‌روی و افزایش نسبت H/C در محصولات می‌شوند. مثلاً هاین و همکاران [۱۲] نشان دادند که با استفاده از کاتالیست‌های پراکنده، گران‌روی خوراک از ۱۳۹۸۰۰ به ۲۴۰۰ سانتی‌پویز و میزان آسفالتن، رزین و گوگرد



شکل ۴. نحوهٔ عملکرد کاتالیست‌های پراکنده [۱۹].

۳-۲-۲ تبدیل هیدروژنی^۱

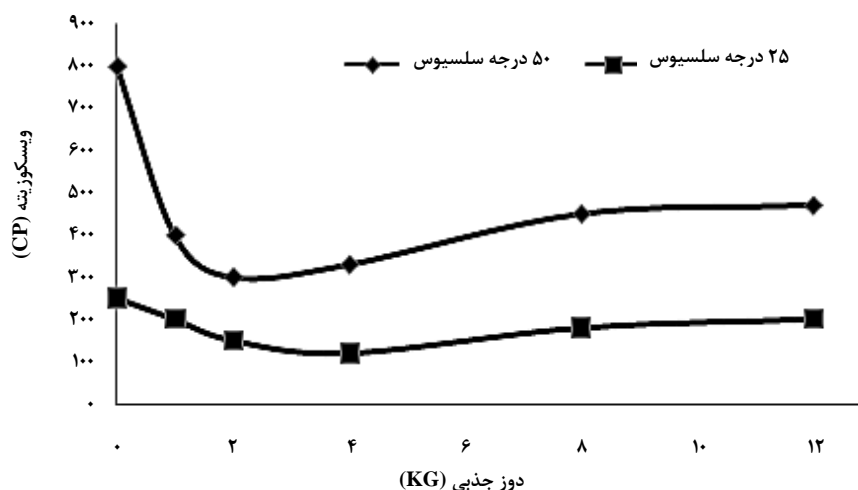
فرایندهای هیدروکراکینگ و کراکینگ کاتالیستی به دلیل نیاز به فشار بالا، دمای بالا، بازده تولید کم و تولید محصولات با کیفیت پایین به تنهایی فرایندهای پرسودی نیستند. در فرایندهای بدون حضور کاتالیست که اغلب با خروج کربن به صورت کک همراه است، ۱۵ تا ۲۵٪ از اتم‌های کربن با تبدیل به کک و سوزاندن آن در محفظه احیا هدر می‌روند [۲۵].

فرایند تبدیل هیدروژنی که در واقع یک نوع فرایند شکست کاتالیستی در حضور نانوکاتالیست و هیدروژن است، از درصد تبدیل بالا (حدود ۹۵٪) برخوردار است و تمامی فلزات سنگین را حذف و میزان گوگرد را به حداقل می‌رساند. در این فرایند ذرات کاتالیست در ابعاد نانومتر به خوراک سنگین اضافه و در حضور هیدروژن به فرآورده‌های سبک‌تر تبدیل می‌شود [۱۹].

از میان انواع نانوکاتالیست‌ها، نانوکاتالیست‌های حاوی آهن، مولیبدنیوم، نیکل، اکسید آلومینیوم، زئولیت و یا ترکیبی از آن‌ها برای این فرایند مناسب‌تر هستند که در میان آن‌ها مولیبدنیوم بسیار گران‌قیمت است و به جای آن از آهن استفاده می‌شود [۸]. از مشکلات این روش توزیع کاتالیست و فراهم‌آوردن شرایط اختلاط مناسب است. یکی از مشکلات اساسی برای استفاده از این فناوری ساخت نانوکاتالیست‌های مناسب برای این فرایند است [۱۹].

۴-۲-۲ پرتوافکنی

میرکین و همکاران [۲۶] روش پرتوافکنی را برای کاهش گران‌روی و ارتقای کیفیت و پالایش هیدروکربن‌های سنگین مطالعه کردند. لیو و همکاران [۲۷] نیز با استفاده از اشعه گاما، ارتقای کیفیت اولیه نفت خام را بررسی کردند. کاربردهای جدید فرایندهای پرتوافکنی برای مخلوط‌های پیچیده هیدروکربوری تحت عنوان فناوری پرتوافکنی الکترونی برای ارتقای کیفیت هیدروکربورها (HEET) مطرح هستند. بر اساس نتایج محققان [۲۹، ۲۸] دمای عملیاتی فرایند HEET در محدوده ۳۵۰ تا ۴۲۰ درجه سلسیوس است؛ درحالی‌که دما در فرایند ترموکاتالیستی بین ۴۵۰ تا ۵۵۰ درجه سلسیوس است. همچنین فشار عملیاتی نزدیک فشار اتمسفر بوده، ولی فرایند ترموکاتالیستی معمولاً در فشار زیر ۲۰ بار اتفاق می‌افتد. ترکیب و شکل تجهیزات فرایند HEET ساده و کم هزینه و حدود ۵ برابر کمتر از واحد مشابه ترموکاتالیستی است؛ درحالی‌که فرایند ترموکاتالیستی نیاز به تجهیزات بسیار پیچیده‌ای دارد [۳۰]. هم‌چنین لازم به ذکر است که خروجی‌های سبک فرایند HEET، ۵۰-۲۵ درصد بیشتر از خروجی‌های فرایند ترموکاتالیستی است. شکل (۵) روند کاهش گران‌روی با استفاده از فرایند HEET را نشان می‌دهد که در آن از پرتوی گاما به‌عنوان منبع الکترون استفاده شده است. همان‌گونه که در شکل نشان داده شده است، روند کاهش گران‌روی با دوز جذبی دائمی نیست و از یک مقدار به بعد افزایش می‌یابد؛ بنابراین باید میزان بهینه دوز جذبی را به دست آورد.



شکل ۵. روند تغییرات گران‌روی با افزایش دما و دوز جذبی [۳۱].

1. Hydroconversion

2. Hydrocarbon Enhancement Electron-Beam Technology

کاویتاسیون با استفاده از امواج فراصوتی بررسی کردند و نتایج حاکی از تأثیر مثبت این نانوکاتالیست در ایجاد حباب‌ها و افزایش ضریب سطح حباب و رادیکال‌های آزاد است [۴۱].

۲-۶ اعمال پالس میدان الکتریکی یا مغناطیسی

ایجاد یک پالس میدان الکتریکی یا مغناطیسی می‌تواند به طور مؤثری، گرانروی نفت خام را برای چند ساعت کاهش دهد. البته برای نفت با پایه پارافینی، پالس مغناطیسی و برای نفت با پایه آسفالتنی، پالس الکتریکی مناسب است [۶]. این روش دما را تغییر نمی‌دهد؛ بلکه به صورت موقت ذرات پارافینی یا آسفالتن را درون نفت خام متراکم می‌کند و به صورت ذرات بزرگتر در می‌آورد. متراکم شدن ذرات ویژگی ساختاری نفت خام را تغییر داده، منجر به کاهش گرانروی می‌شود. این کاهش دائمی نیست؛ اما تکرار پذیر است [۶]. اعمال پالس یکی از روش‌هایی است که بیشتر برای انتقال نفت خام سنگین مورد توجه است و به علت نداشتن پایداری در پالایشگاه‌ها جایگاه خاصی ندارد.

۲-۷ هیدروویسبریکینگ^۲

این فرایند در واقع همان فرایند ویسبریکینگ در حضور هیدروژن است که با افزودن هیدروژن می‌توان از تشکیل کک جلوگیری کرد. اعمال هم‌زمان این دو عمل یعنی شکست حرارتی در حضور هیدروژن، به هنگام استخراج نفت سنگین می‌تواند کاملاً مؤثر باشد که به آن هیدروویسبریکینگ نیز گفته می‌شود.

هانتر [۳۹] فرایند هیدروویسبریکینگ را در حضور هیدروژن کافی، دما، فشار و زمان‌های اقامت مختلف بر روی چند نمونه نفت خام سنگین و قیر از مخازن نفتی شمالی آمریکا بررسی کرده است. وی در تحقیقاتش نشان داد که در مجموع گرانروی بیش از ۹۹٪ کاهش و درجه API با ۵ تا ۱۰ درجه افزایش همراه بوده است.

مؤسسه نیپر فرایند هیدروویسبریکینگ را در دماهای بالا، در حضور مخلوط گازی با غلظت‌های مختلف هیدروژن و نیتروژن با شرایطی مشابه با یک مخزن واقعی انجام داد و نتایج زیر به دست آمد [۴۰]:

- هیدروژن بدون حضور کاتالیست حتی با افزایش دما قادر به افزایش API نفت سنگین نیست.

استفاده از مایکروویو به عنوان یکی از امواج الکترومغناطیسی مهم و تأثیرگذار نیز مورد توجه محققان قرار گرفته و نتایج خوبی را به دنبال داشته است. در پژوهشی یانگ و همکاران با استفاده از نانوکاتالیست کربن و در حضور مایکروویو و در دمای کمتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس توانستند گرانروی را تا ۹۹/۷ درصد کاهش دهند [۳۲]. این کاهش گرانروی منجر به افزایش ترکیبات اشباع سبک و آروماتیک‌ها شده است [۳۲].

۲-۵-۵ کاویتاسیون

به پدیده تشکیل، رشد و ترکیدن حباب‌های بخار در توده یک مایع [۳۳،۳۴] کاویتاسیون می‌گویند. این پدیده در نتیجه تغییرات فشار در توده مایع انجام می‌گیرد. زمانی که فشار در یک مایع به فشار بخار آن مایع می‌رسد، حباب‌های بخار تشکیل می‌شوند که این پدیده در این لحظه «کاویتاسون آستانه» نام دارد [۳]. کاویتاسیون خود به چهار دسته فراصوتی، هیدرودینامیکی، نوری و ذره‌ای تقسیم می‌شود [۳۵] که در صنعت دو دسته فراصوتی و هیدرودینامیکی مورد توجه هستند.

تغییرات فشار به دو صورت می‌تواند ایجاد شود: (۱) با عبور امواج فراصوتی از توده مایع که برای ایجاد تغییرات فشار نوع اول از حمام فراصوتی^۱ و شیپوره فراصوتی استفاده می‌کنند. (۲) با عبور توده مایع از یک هندسه خاص مانند صفحات اریفیس، نازل‌ها و ونتوری‌ها [۳۴،۳۶،۳۷]. در کاویتاسیون صوتی تغییرات فشار در مایع در نتیجه عبور امواج صوتی است؛ عبور فراصوت از درون مایع می‌تواند در حالی که مایع ساکن است، باعث تولید حباب‌ها شود. نتایج به دست آمده با الگوسازی این روش نشان می‌دهد که با کاویتاسیون فراصوتی در لحظه ترکیدن حباب، دما و فشاری به بزرگی تقریبی ۸۰ اتمسفر و ۸۸۴ کلوین ایجاد می‌شود. در حالی که در کراکینگ حرارتی دما در محدوده ۴۰۰-۶۰۰ درجه سلسیوس و فشار در حدود ۱ مگاپاسکال است. بنابراین کاویتاسیون قادر به ایجاد شرایط عملیاتی مناسب برای انجام واکنش‌های شکست رادیکالی ترکیبات نفتی است [۳۸]. از مؤلفه‌های مؤثر بر کاویتاسیون می‌توان به فرکانس، اندازه اولیه حباب و دامنه موج فراصوتی اشاره کرد. در یکی از تحقیقات انجام شده در سال ۲۰۲۰ جینگ چویی و همکاران بررسی تأثیر حضور نانوکاتالیست نیکل را در آزمایش‌های ایجاد

2. Hydrovisbreaking

1. Ultrasound Bath

آن آسان‌تر و کم‌هزینه‌تر باشد و هم کیفیت نفت ورودی به پالایشگاه قبل از انجام هرگونه فرایندی ارتقا یابد. در بین آن‌ها انتخاب بهترین گزینه برای کاهش گران‌روی به مشخصات منابع نفتی آن ناحیه، موقعیت جغرافیایی، محل اجرای آن و تجهیزات و امکانات موجود بستگی دارد. در این راستا، تاکنون روش‌های مختلفی با بازدهی‌های متفاوتی آزمایش شده است. بازدهی روش‌های اولیه شکست حرارتی در حضور کاتالیست و نانوکاتالیست تا حدود بسیار زیادی بهبود داده شده است. استفاده از کاتالیست‌ها تا ۵۰ درصد بازدهی شکست حرارتی را افزایش داده، در حالی که این نسبت برای نانوکاتالیست بیش از ۵۰ درصد است. هم‌چنین نانوکاتالیست‌های فلزی پراکنده در میان سایر کاتالیست‌ها تأثیر بهتری دارند. روش‌های نوین مانند استفاده از امواج الکترومغناطیسی در دما و فشار پایین در حضور نانوکاتالیست‌ها نتایج درخشانی از خود نشان دادند؛ ولی در حال حاضر به‌علت تجهیزات خاص مورد نیاز، تحقیقات بر روی آن‌ها ادامه دارد و این روش‌ها هنوز تجاری نشده‌اند. استفاده از فناوری‌های جدید مانند امواج الکترومغناطیسی، کاپیتاسیون در آزمایش‌ها و هم‌چنین ادامه تحقیقات روی نانوکاتالیست‌های مختلف به‌خصوص نانوکاتالیست‌های فلزی از جمله پیشنهادهایی است که می‌توان ارائه کرد و به نظر می‌رسد که استفاده از نانوکاتالیست‌ها در فرایندهایی مانند امواج میکروویو نیز تأثیر بسیاری بر روی بازدهی داشته باشد.

- هیدروژن باعث کاهش مقدار کک سازی حین عملیات ارتقای کیفیت می‌شود.
- در دماهای بالای ۳۴۰ درجه سلسیوس و زمان اقامت ۱۰ روزه برای فشارهای کم، ۳ روزه برای فشارهای متوسط و ۱ روزه برای فشارهای بالا ارتقای خوبی مشاهده می‌شود.
در پایان، مقایسه کمی روش‌های مختلف در خصوص کاهش گران‌روی نفت خام فوق سنگین در جدول (۱) گردآوری شده است. این جدول تأثیر حضور کاتالیست و به‌ویژه نانوکاتالیست‌ها در فرایندهای مختلف را به‌خوبی نشان می‌دهد.

۳. نتیجه‌گیری کلی

امروزه استفاده و برداشت از چاه‌های نفتی که نفت خام سنگین یا فوق سنگین دارند، روز به روز به صرفه‌تر می‌شود؛ زیرا برداشت‌های زیاد نفت خام سبک در طول سال‌های متمادی از یک طرف و وجود تعداد بسیار منابع نفت خام سنگین در دنیا که به‌دلیل مشکلاتشان دست‌نخورده باقی مانده‌اند، از طرف دیگر، لزوم بهره‌برداری را از این منابع بسیار بیشتر از قبل افزایش داده است؛ اما برداشت، انتقال و احداث پالایشگاه‌های نفت خام سنگین به‌علت گران‌روی بالای این نفت‌ها بسیار مشکل، پیچیده و هزینه‌بر است و باید تا حد امکان کاهش گران‌روی نفت خام سنگین در محل (در داخل خود مخزن) یا بلافاصله بعد از استخراج و قبل از انتقال انجام شود، تا هم انتقال

جدول ۱. مقایسه تحقیقات انجام‌شده در ارتباط با کاهش گران‌روی نفت خام فوق سنگین.

نام روش	کاتالیست مورد استفاده	گران‌روی اولیه	درصد کاهش گران‌روی	مرجع
شکست کاتالیستی	ZSM-5	۳۵۰۰۰	۹۱/۶	[۷]
شکست حرارتی	بدون حضور کاتالیست	۳۵۰۰۰	۴۰	[۷]
شکست هیدروژنی	نانوکاتالیست آهن	۵۰۰۰۰	۹۹/۸	[۸]
اکواترمولیسس کاتالیستی	کاتالیست + مواد معدنی	۸۸۵۰۰	۸۶/۳	[۱۳]
اکواترمولیسس کاتالیستی	کاتالیست به تنهایی	۸۸۵۰۰	۷۶/۴	[۱۳]
اکواترمولیسس کاتالیستی	ماده معدنی به تنهایی	۸۸۵۰۰	۲۵/۶	[۱۳]
اکواترمولیسس کاتالیستی	کاتالیست محلول در چربی (نمک آلی مولیبدنیوم اولئات)	۱۲۴۰۰۰	۹۰	[۱۸]
در حضور نانوذرات پراکنده	نانو سیلیکا	۲۲۰۰۰۰	۵۲	[۲۱]
در حضور نانوذرات پراکنده	نانو اکسید نیکل	۱۳۹۸۰۰	۹۰	[۲۳]
نانوکاتالیست پراکنده	نانو اکسید نیکل	۳۵۰۰۰	۸۷	[۲۴]
شکست الکترومغناطیسی	نانو کربن	۱۳۴۸۲۰	۹۹/۷	[۳۲]

- [10] Smalley, C., "Heavy Oil and Viscous Oil. In Modern Petroleum Technology", Vol. 1 Upstream, Ch. 11, pp. 409-435, sixth edition, ed., Dawe, R. A., New York City: Wiley & Sons Inc, (2002).
- [11] Speight, J. G., "The Chemistry and Technology of Petroleum", 4th ed., CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, Florida, (2007).
- [12] Hyne, J. B., Greidanus, J. W., Tyrer, J. D., Verona, D., Rizek, C., Clark, P. D., Clarke, R. A., Koo, J., "Aqua-thermolysis of heavy oils", Second International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, p. 25, Caracas, Venezuela, (1989).
- [13] Maity, S. K., Ancheyta, J., Marroquín, G., "Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: A review", Energy and Fuels, Vol. 24, pp. 2809-2816. Doi: 10.1021/ef100230k, (2010).
- [14] Ghannam, M. T., Hasan, S. W., Abu-Jdayil, B., Esmail, N., "Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability", Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 81, pp. 122-128. doi:10.1016/j.petrol.2011.12.024, (2012).
- [15] Martínez, P. R., Mosqueira, M. D. L., Zapata-Rendón, B., Mar-Juárez, E., Bernal-Huicochea, C., Dela Cruz Clavel-López, J., Aburto, J., "Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review", Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 75 (3-4), pp. 274-282, (2011).
- [16] Joshi, J. B., Pandit A. B., Kataria, K. L., Kulkarni, R. P., Sawarkar A. N., Tandon D., Ram, Y., Kumar, M. M., "Petroleum residue upgrading via visbreaking: a review", Ind. Eng. Chem., Vol. 47, pp. 8960-8988, (2008).
- [17] Clark, P. D., Kirk, M. J., "Studies on the upgrading of bituminous oil with water and transition metal catalvsts", Energy Fuuels, Vol. 8, pp. 380-387, (1994).
- [18] Shoubin W., Yujian Zh., Yongjian L., Shaobin H., "A study of Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil during Steam Stimulation", SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 28 February - 2 March, Houston, Texas, U.S.A., SPE10180, (2007).
- [۱۹] سیدعصایی، س.، وفاجو، ل.، "ارتقای نفت خام و باقیمانده‌های سنگین به کمک فناوری نوین تبدیل با استفاده از نانوکاتالیست‌های پراکنده". اولین کنفرانس بین‌المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، (۱۳۹۱).
- [20] Lin, J. H., Guliants, V. V., "Alumina-supported Cu@ Ni and Ni@ Cu core-shell nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic activity in water-gas-shift reaction", Applied Catalysis A: General, Vol. 445, pp. 187-194, (2012).

۴. تشکر و قدردانی

نویسندگان از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور به‌خاطر حمایت مالی از این تحقیق تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

- [1] Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B., West, C "Highlighting heavy oil", Oilfield Review, Vol. 18, pp. 34-53, (2006).
- [2] Thompson, J., Vasquez, A., Hill, J. M., Pereira-Almao, P., "The synthesis and evaluation of up-scalable molybdenum based ultra-dispersed catalysts: Effect of temperature on particle size", Catalysis Letters, Vol. 123, pp. 16-23, (2006).
- [۳] رئیسی، ز.، نادری فر، ع.، "ارزیابی توانایی پدیده‌ کاویتاسیون به‌منظور سبک‌سازی نفت سنگین ایران بدون مصرف انرژی"، اولین کنفرانس بین‌المللی رویکردهای نوین در نگهداشت انرژی، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، (۱۳۹۰).
- [4] Pedersen, K. S., Thomassen, P., Fredenslund, A., "Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons' 3. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation of state", Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 24, pp. 948-954, (1985).
- [5] Yan, T. Y., "Upgrading of Heavy Oils-an Overview. Journal of Petroleum", Vol. 38, pp. 39-50, (2002).
- [۶] همایونی، ف.، حمیدی، ع.، "بررسی روش‌های کاهش گران‌روی نفت‌های خام سنگین برای انتقال از طریق خطوط لوله". فرایند نو، شماره ۳۲، صفحه ۶۲-۷۳، (۱۳۹۰).
- [7] Sabet, S. A., Omidkhah, M. R., Jafari, A., Aminian, J., "Effect of ZMS-5 catalyst on heavy crude oil upgrading", 2nd International oil, Gas & petrochemical, Tehran, University of Shahid Beheshti, (2014).
- [8] Ovalles, C., Filgueiras, E., Morales, A., Scott, C. E., Gonzalez-Gimenez, F., Pierre, E. B., "Use of a dispersed iron catalyst for upgrading extra-heavy crude oil using methane as source of hydrogen", Fuel, Vol. 82, pp. 887-892., doi: 10.1016/S0016-2361(02)00406-4, (2003).
- [9] Ren, T., Patel, M., Blok, K., "Olefins from conventional and heavy feed stocks: Energy use in steam cracking and alternative processes", Energy, Vol. 31, pp. 425-451, doi:10.1016/j.energy.2005.04.001, (2006).

- [21] Taborda, E. A., Franco, C. A., Ruiz, M. A., Alvarado, V., Cortés, F. B., "Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by Addition of Nanoparticles", *Energy Fuels*, pp. 1329-1338, (2017).
- [22] Taborda, E. A., Franco, C. A., Ruiz, M. A., Alvarado, V., Cortés, F. B., "Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions", *Fuel*, Vol. 184, pp. 222-232, (2016).
- [23] Li, W., Zhu, J., Qi, J., "Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aqua-thermolysis", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 35(2), pp. 176-180. Doi: 10.1016/S1872-5813(07)60016-4, (2007).
- [24] Sabet, S. A., Omidkhan, M. R., Jafari, A., "Use of nano nickel oxide in upgrading of heavy crude oil", 15th Iranian National Congress of Chemical Engineering, Tehran, University of Tehran, (2014).
- [25] Zarkesh, J., Ghaedian, M., Hashemi, R., Khademsamimi, A., Kadzhiev, S., "Heavy refinery schemes based on new nano catalytic HRH technology", In second International Conference on chemical Engineering and Application, Singapore, pp. 66-70, (2011).
- [26] Zaykin, Y. A., Zaykina, R. F., Mirkin, G., "On energetics of hydrocarbon chemical reactions by ionizing irradiation", In *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 67, pp. 305-309, (2003).
- [27] Liu, D. D. S., Patmore, D. J., "Application of gamma-ray densitometry in developing primary upgrading process", *Applied Radiation and isotopes*, Vol. 41, No. 10/11, pp. 1003-1012, (1990).
- [28] Nadirov, N. K., Zaykina, R. F., Zaykin, Yu. A., "Progress in high viscosity oil and natural bitumen refining by ionizing irradiation", *Proceedings of the International Conference on oil and Bitumen*, (1994).
- [29] Stuttmann, H.S., Co, "The Science and Invention Encyclopedia, In: Oil Refining", Vol. 12, Inc. Publisher, New York, pp. 1615-1619, (1997).
- [۳۰] صادقی، م. ت.، صابونچی، ف.، "روش‌های نوین جهت ارتقای کیفیت و پالایش خوراک‌های نفتی"، اولین همایش ملی راهکارهای نوین تأمین، نگهداشت، انتقال و توزیع فراورده‌های نفتی، تهران، (۱۳۸۸).
- [۳۱] جندقی، ف.، صادقی، م. ت.، "تأثیر اشعه گاما در کاهش گرانروی و ارتقای کیفیت نفت خام سنگین". چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تهران، دانشگاه شریف، (۱۳۹۱).
- [32] Hanyong, L., Kexin, C., Ling, J., Leilei, W., Bo, Y., "Experimental study on the viscosity reduction of heavy oil with nano-catalyst by microwave heating under low reaction temperature", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 170, November 2018, pp. 374-382, (2018).
- [33] Meidani, A. R. N., Hasan, M., "Mathematical and Physical Modelling of Bubble Growth Due to Ultrasound", *Journal of Applied Mathematical Modelling*, Vol. 28, pp. 333-351, (2004).
- [34] Yan, Y., Thorpe, R., "Flow regime transitions due to cavitation in the flow through an orifice", *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 16, Issue 6, pp. 1023-1045, (1990).
- [35] Gogate, P. R., Wilhem, A. M., Pandit, A. B., "Some aspects of the Design of Sonochemical Reactors", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 10, Issue 6, pp. 325-330, (2003).
- [36] Sawarkar, A. N., Pandit, A. B., Samant, S. D., Joshi, J. B., "Use of ultrasound in petroleum residue upgradation", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 87, Issue 3, pp. 329-342, (2009).
- [37] Gogate P. R., Pandit A. B., "A review and assessment of Hydrodynamic Cavitation as a Technology for the Future", *Ultrasonic Sonochemistry*, Vol. 12, Issue 1-2, pp. 21-27, (2005).
- [38] Meyer, R. F., Wallace, D., "Definition and World Resources of Natural Bitumens", *U.S. Geological Survey Bulletin*, (1994).
- [39] Hunter H. E., "Experimental Verification of in Situ Upgrading of heavy Oil", *Petroleum Equities Inc*, October, (2003).
- [40] Stapp, P. R., "In Situ Hydrogenation: Topical Report Niper-434", *National Institute for Petroleum and Energy Research*, (1989).
- [4] Cui, J., Zhang, Zh., Liu, X., Liu, L., Peng, J., "Analysis of the viscosity reduction of crude oil with nano-Ni catalyst by acoustic cavitation", *Fuel*, Vol. 275, (2020).