

پیرولیز دو مرحله‌ای نفت کوره پالایشگاهی به اولفین‌ها و سوخت

سمیرا شیروانی، محمد قشقائی*، مهدی قمبریان

پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، فرایند دو مرحله‌ای پربازدهی برای تبدیل نفت کوره پالایشگاهی به مواد باارزشی همچون اولفین‌ها و سوخت مورد بررسی قرار گرفته است. در مرحله‌ی نخست فرایند، خوراک سنگین و نامرغوب پالایشگاهی با فراوری گرمایی در فاز مایع و در شرایط به‌طور کامل ملایم عملیاتی قرار گرفت تا ترکیب‌های گرانبه و سنگین آن حذف شوند و فراورده به دست آمده قابلیت استفاده به عنوان خوراک واحدهای تولید اولفین را داشته باشد. عملیات فراوری گرمایی در سه دمای ۳۶۰، ۴۰۰ و ۴۴۰ درجه سلسیوس انجام شد و انرژی فعال‌سازی مربوط به واکنش با استفاده از رابطه‌ی آرنیوس برابر با ۶۸/۵ کیلوژول بر مول تخمین زده شد. آنالیز گرمایی انجام شده روی خوراک سنگین موجود مطابق با مدل ایزوکانورژنال کیسینجر طی چهار برنامه‌ی دمایی گوناگون، انرژی فعال‌سازی برابر با ۵۹/۹ کیلوژول بر مول برای تجزیه گرمایی نفت کوره پالایشگاهی به دست داد که تطابق قابل‌پذیرشی با انرژی فعال‌سازی به دست آمده از رابطه آرنیوس داشت. بیش از ۹۰ درصد از خوراک سنگین در دمای ۴۴۰ درجه سلسیوس به فراورده (به‌طور عمده مایع با بازده بیش از ۷۶ درصد وزنی) تبدیل شد. فراورده مایع به دست آمده به عنوان خوراک در فرایند شکست گرمایی در فاز گاز و در بازه‌ی دمایی ۵۵۰ تا ۷۵۰ درجه سلسیوس به کار گرفته شد. میزان اولفین تولید شده در این مرحله و در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس، بیش از ۸۸ درصد وزنی از ترکیب درصد گاز به دست آمده و بیش از ۴۵ درصد وزنی از فراورده‌های پایانی فرایند را به خود اختصاص داد. با کاهش دما از میزان تولید اولفین‌ها کاسته شد و فرایند به سمت تولید فراورده‌های مایع شامل بنزین و دیزل پیش رفت به گونه‌ای که در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس تنها حدود ۱ درصد وزنی گاز تولید شد و باقی مانده فراورده‌های مایع و به‌طور عمده سوخت دیزل بود.

واژه‌های کلیدی: نفت کوره؛ شکست گرمایی؛ سینتیک؛ اولفین؛ پیرولیز؛ آنالیز گرمایی؛ بنزین؛ گازوئیل..

KEYWORDS: Fuel oil; Thermal cracking; Kinetics; Olefin; Pyrolysis; Thermal Analysis; Gasoline; Gas oil..

مقدمه

خوراک و یا تأمین آن از منابع ارزان قیمت می‌باشند. بنابراین ناگزیر، فرایندهای پیچیده‌تری که از خوراک‌های نه‌چندان مناسب از نظر فنی استفاده می‌کنند، امروزه جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده و به دنبال استفاده از آن‌ها، فرایندهای اصلاحی و کمکی و همچنین فرایندهای

با توجه به کاهش روزافزون فاصله قیمت‌ها بین خوراک و فراورده‌های تولید شده در فرایندهای شیمیایی، برخی فرایندهای امروزی که در وسعت چشمگیری رواج پیدا کرده‌اند نیز در نقطه‌ی سربه‌سر اقتصادی قرار گرفته و صاحبان آن‌ها به دنبال جایگزینی

*E-mail: m.ghashghaee@ippi.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

سنگین یا فوق سنگین هیدروکربنی به منظور کاربرد در فرایندهای کاتالیستی مورد نیاز باشد. فرایندهای گرمایی تبدیل برش‌های سنگین و باقی‌مانده مانند کک‌سازی تأخیری یا کاهش گرانبوی به‌طور عمده با هدف سوخت مایع توسعه یافته‌اند [۱۸-۳]. پژوهش‌های گذشته در این زمینه به تغییرهای ساختاری مولکول‌های سنگین در طی فراوری گرمایی پرداخته‌اند [۱۹، ۱۲]. ولی از منظر کاربردی، استفاده از این برش‌ها برای تولید ترکیب‌های سبک‌تر مستلزم توسعه بیشتر طرح‌های فرایندی است. از آنجا که یکی از مشکلات تبدیل برش‌های سنگین هیدروکربنی از مسیر کاتالیستی، غیرفعال شدن سریع کاتالیست مورد استفاده است، آماده‌سازی اولیه‌ی خوراک از مسیر پیشنهادی در این پژوهش می‌تواند خوراک بی‌ارزش و ارزان موجود را به خوراک قابل استفاده و بهینه‌ای مبدل کند و در مجموع فرایند را از نظر اقتصادی به میزان چشمگیری توجیه‌پذیر سازد.

در فرایند مورد مطالعه در این پژوهش، خوراک سنگین و آلوده به انواع فلزها و نیز گوگرد طی فرایندی دو مرحله‌ای به مواد با ارزش افزوده همچون اولفین‌ها و سوخت تبدیل می‌شود. در مرحله‌ی اول که در فاز مایع رخ می‌دهد، خوراک نامرغوب، تحت فرایند گرمایی به‌طور کامل ملایمی در فاز مایع قرار می‌گیرد تا با در نظر گرفتن زمان ماند مناسب ضمن بهبود ویژگی‌های از نقطه نظر گرانبوی و ترکیب‌های موجود، به خوراکی مناسب برای واحدهای تولید اولفین تبدیل شود. این مرحله در سه دمای گوناگون ۳۶۰، ۴۰۰ و ۴۴۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود و انرژی فعال‌سازی مربوط به واکنش با استفاده از رابطه‌ی آرنیوس مشخص می‌شود. مرحله‌ی دوم فرایند در فاز گاز صورت گرفته و طی آن دما تا ۷۵۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد بدون آن که مقلار چشمگیری کک در راکتور تشکیل شود و منجر به اختلال در عملکرد فرایند شود. همچنین در این مطالعه، آنالیز گرمایی در چهار نرخ گرمایی ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه سلسیوس بر دقیقه از دمای محیط تا دمای حدود ۷۰۰ درجه سلسیوس انجام شد و با استفاده از مدل ایزوکانونرژنال کیسینجر^۱ انرژی فعال‌سازی تجزیه خوراک سنگین به‌دست آمد. براساس مطالعه‌های انجام گرفته، ترکیب فرایند دومرحله‌ای پربازده فراوری گرمایی در فاز مایع و به دنبال آن انجام عملیات شکست گرمایی در فاز بخار به‌ویژه در مورد برش‌های سنگین و فوق سنگین پالایشگاه‌های ایران که در این مطالعه به آن پرداخته شده است، برای نخستین بار مورد توجه قرار گرفته است که قابل تعمیم به سایر فرایندهای بهبود برش‌های سنگین هیدروکربنی از مسیرهای گرمایی همانند و یا کاتالیستی خواهد بود.

تبدیل و ارتقاء این ترکیب‌ها به ضرورتی اجتناب‌ناپذیر تبدیل شده است. از این رو، اهمیت مطالعه فرایندهای گرمایی و کاتالیستی ارتقاء برش‌ها و باقی‌مانده‌های سنگین و به‌نسبت سنگین پالایشگاهی از جمله نفت کوره که بیش از ۸۵ درصد از حجم بشکه‌های نفتی را به خود اختصاص داده‌اند، بیش از پیش نمایان شده و به هدف‌گذاری پالایشگاه‌ها با حداقل تولید نفت کوره انجامیده است [۲-۱].

تبدیل نفت کوره به مواد با ارزش و پرمصرفی همچون اولفین‌ها و سوخت از دو مسیر کلی گرمایی و کاتالیستی امکان‌پذیر است [۳-۴]. به عنوان نمونه می‌توان به شکست کاتالیستی برش‌های سنگین هیدروکربنی در فازهای مایع و بخار در مجاورت زئولیت‌های گوناگون [۵-۶] از نوع بتا [۷]، کاتالیست‌های ترکیبی میکرو/مزوحفره [۸-۹]، کاتالیست‌های فلزی [۱۰] و برخی کاتالیست‌های تجاری دیگر [۱۱] اشاره کرد.

با وجود آن که فرایندهای گرمایی بهبود برش‌های سنگین از مزایایی چون سادگی و سادگی عملیات، مقرون به‌صرفه و پربازده بودن فرایند برخوردار هستند، عیب‌هایی همچون تولید کک فراوان به دلیل استفاده از خوراک سنگین و نامرغوب و مصرف بالای انرژی را نیز با خود به همراه دارند. از این رو به منظور پیشبرد هر چه بهتر فرایند و دستیابی به بیشینه میزان تبدیل برش‌های سنگین و نیز بیش‌ترین بازده مواد با ارزش افزوده، لازم است ابتدا خوراک فرایند تحت فراوری قرار گیرد [۱۲، ۱۴-۶]. این مطلب، در برخورد با فرایندهای پیچیده‌تر شکست گرمایی در واحد اولفین که در شرایط عملیاتی شدیدتری رخ می‌دهند نمود ویژه‌ای پیدا می‌کند. مطالعه‌های اندکی در این زمینه انجام شده است که شمار چشمگیری از آن‌ها استفاده از حلال‌های آلی به منظور استخراج ترکیب‌های نامناسب موجود در خوراک را پیشنهاد کرده‌اند [۱۳-۱۴]. حال آن‌که این حلال‌ها نه تنها فرایند را از نقطه نظر اقتصادی تهدید می‌کنند بلکه منجر به آسیب‌های زیست محیطی فراوانی نیز خواهند شد. همچنین فرایندهای بسیار و به‌طور عمده گران برای حذف فلزها از برش‌های سنگین هیدروکربنی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۵]. بنابراین نیاز به فرایندی که ضمن بهبود کیفیت خوراک نامرغوب صنعت از نقطه نظر گرانبوی و نیز عاری ساختن آن از ناخالصی‌های مخرب، تبدیل مؤثر آن را نیز فراهم کند، حس می‌شود تا ضمن فراهم آوردن خوراک جایگزین برای تولید پروپیلن و سایر اولفین‌ها از ترکیب‌های به ظاهر کم‌ارزش برش‌های سنگین، از خام‌فروشی این فرآورده‌های پالایشگاهی نیز جلوگیری به عمل آید. این مطلب به‌ویژه زمانی به ضرورتی گریزناپذیر تبدیل می‌شود که خوراک

(۱) Isoconversional Kissinger model

در مرحله دوم و در فاز گاز به کار گرفته شد. از آنجا که این فرآورده تا حد زیادی ناخالصی‌ها و نیز ترکیب‌های فوق سنگین خود را در مرحله نخست از دست داده بود به راحتی و بدون آن که میزان چشمگیری کک در زمان فرایند ایجاد شود، در مرحله دوم مورد استفاده قرار گرفت. در این مرحله، خوراک هیدروکربنی که سیالیت چشمگیری داشت به آسانی با شدت جریان حجمی ۵/۰ میلی لیتر بر دقیقه با استفاده از پمپ تزریق به درون راکتور لوله‌ای کوارتز وارد شده و توسط کوره تیوبی تا دمای واکنش گرما داده شد. دمای فرایند شکست گرمایی از ۵۵۰ تا ۷۵۰ درجه سلسیوس تغییر داده شد و در هر دما فرآورده‌های گازی و مایع جمع‌آوری شده و مورد آنالیز قرار گرفتند.

آنالیز خوراک و فرآورده‌ها

گرانروی خوراک با استفاده از روش Falling ball و با استفاده از دستگاه AMVn Automated Micro Viscometer, Anton Paar اندازه‌گیری شد. میزان گوگرد موجود در خوراک نیز با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Agilent 6890N و FPD GC-GasPro مشخص شد. فرآورده‌های مایع و گازی فرایند شکست گرمایی نیز با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارسازهای FID و TCD آنالیز شدند. مشخصات کامل‌تر در مطالعه‌های پیشین ارائه شده است [۲۰].

آنالیز گرمایی خوراک ابتدایی (بدون فراوری گرمایی) در چهار نرخ دمایی ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه سلسیوس بر دقیقه از دمای محیط تا دمای حدود ۷۰۰ درجه سلسیوس انجام شد و با استفاده از مدل تک‌تبدیلی کیسینجر که در معادله (۱) نشان داده شده است، انرژی فعال‌سازی برای آن محاسبه شد.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AE}{E_\alpha}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_m} \quad (1)$$

در این معادله β شار دمایی، T_m دمای پیک بیشینه، A فاکتور پیش‌توانی و E_α انرژی فعال‌سازی در میزان تبدیل ثابت است. با رسم نمودار سمت چپ رابطه (۱) در برابر $1/T_m$ ، انرژی فعال‌سازی و فاکتور پیش‌توانی به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی برازش رسم شده محاسبه گردید.

نتیجه‌ها و بحث

شکل ۱ شمای فرایند دو مرحله‌ای طراحی شده برای تبدیل مؤثر نفت کوره نامرغوب به اولفین‌ها و سوخت را نشان می‌دهد. فرآورده‌های

جدول ۱- مشخصات خوراک استفاده شده در فرایند شکست گرمایی دو مرحله‌ای نفت کوره پالایشگاهی.

	API
۱۳	

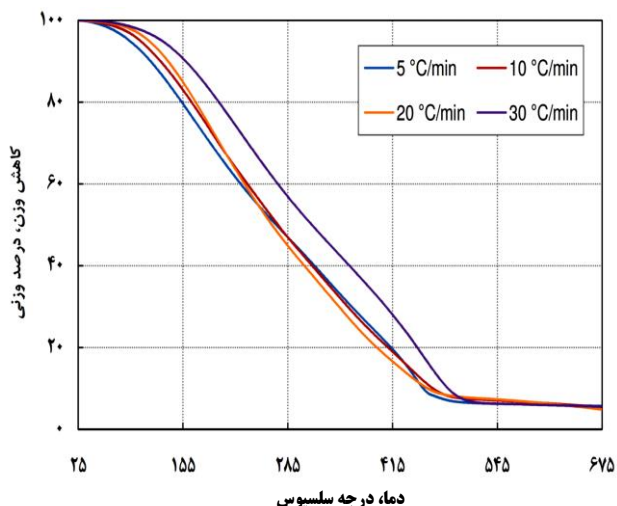
بخش تجربی

مواد

مشخصات کامل خوراک سنگین مورد مطالعه در این پژوهش، نفت کوره، که از پالایشگاه تهران فراهم شده بود در جدول ۱ آمده است. گاز حامل نیتروژن مورد استفاده در واکنش‌ها دارای خلوص ۹۹/۹۹ درصد بود.

شکست گرمایی نفت کوره

ابتدا مقدار ۵۰ گرم از خوراک، درون راکتور ناپیوسته‌ای که درون یک گرمکن الکتریکی قرار گرفته بود ریخته شد. از گاز نیتروژن با شدت جریان ۷۰ میلی لیتر بر دقیقه به منظور عاری‌سازی محیط راکتور از اتمسفر محیط و هم‌چنین کمک به خروج فرآورده‌های گازی تشکیل شده در زمان فرایند و جلوگیری از تجمع آن‌ها در محفظه راکتور استفاده شد. پیش از آغاز فرایند گرمادهی از نبود هر گونه نشستی در مسیرهای جریانی اطمینان کامل پیدا شد. دمای راکتور که با استفاده از حسگر دمایی نوع K اندازه‌گیری می‌شد با نرخ گرمایی حدود ۷ درجه سلسیوس بر دقیقه افزایش یافت. سه دمای ۳۶۰، ۴۰۰ و ۴۴۰ درجه سلسیوس برای بهبود خوراک سنگین در نظر گرفته شد. پس از رسیدن دمای راکتور به مقادیر اشاره شده، نمونه‌ی هیدروکربنی برای مدت زمان معینی در این دما باقی ماند تا تبدیل کامل خوراک سنگین به فرآورده‌ها فراهم شود. در هر دما میزان تبدیل مشخص شد و انرژی فعال‌سازی واکنش با استفاده از رابطه آرنیوس محاسبه شد. فرآورده‌های مایع به‌دست آمده، درون ظرفی که در حمام یخ قرار داشت جمع‌آوری شدند. فرآورده‌های گازی فرایند نیز جمع‌آوری شده و مورد آنالیز قرار گرفتند. فرآورده مایع به‌دست آمده از فراوری گرمایی نفت کوره در دمای ۴۴۰ درجه سلسیوس به‌عنوان خوراک فرایند شکست گرمایی



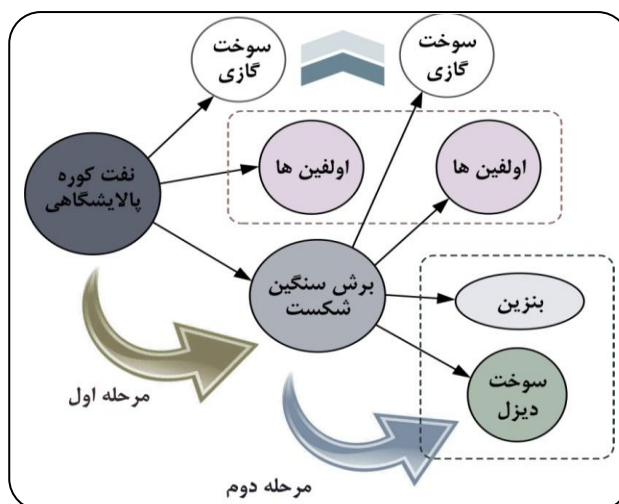
شکل ۳- نمودار آنالیز گرمایی نفت کوره پالایشگاهی در چهار نرخ گرمایی گوناگون.

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی به دست آمده از مدل کیسینجر بر اساس داده‌های آنالیز گرمایی.

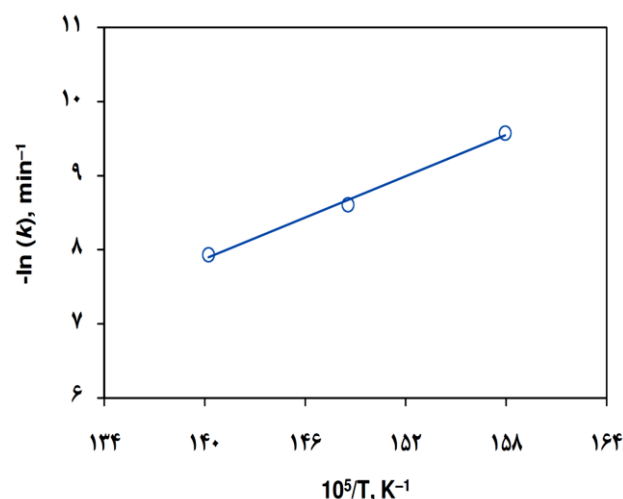
دما (°C)	نرخ گرمایی (°C/min)	پارامتر سینتیکی
140	5	
140	10	
140	20	
140	30	
146	5	
146	10	
146	20	
146	30	
152	5	
152	10	
152	20	
152	30	
158	5	
158	10	
158	20	
158	30	

با استفاده از رابطه (۱) مقدار انرژی فعالسازی برابر با ۵۹/۹ کیلوژول بر مول با ضریب برازش بالای ۹۸ درصد به دست آمد که با نتیجه‌های به دست آمده از آزمون راکتوری مطابقت قابل پذیرشی داشت. تفاوت‌های موجود در این دو مقدار محاسبه شده به‌طور عمده به محدودیت‌های انتقال جرم و گرما در درون راکتور با توجه به شرایط عملیاتی حاکم بر دو سامانه مورد نظر است.

در دمای ۴۴۰ درجه سلسیوس، بیش از ۹۰ درصد وزنی از خوراک فرایند به فراورده‌های مایع و گازی تبدیل شد. همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، بازده فراورده‌های مایع در این مرحله که در شرایط عملیاتی به‌طور کامل ملایمی انجام شده است، به صورت چشمگیری بیش از فراورده‌های گازی به دست آمده از فرایند بوده است (۷۰/۶ درصد وزنی در برابر ۱۹/۷ درصد وزنی). این فراورده

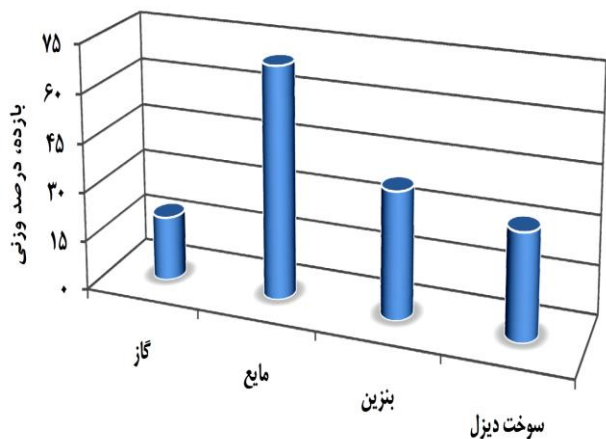


شکل ۱- فرایند دو مرحله‌ای طراحی شده به منظور تبدیل نفت کوره به اولفین‌ها و سوخت.

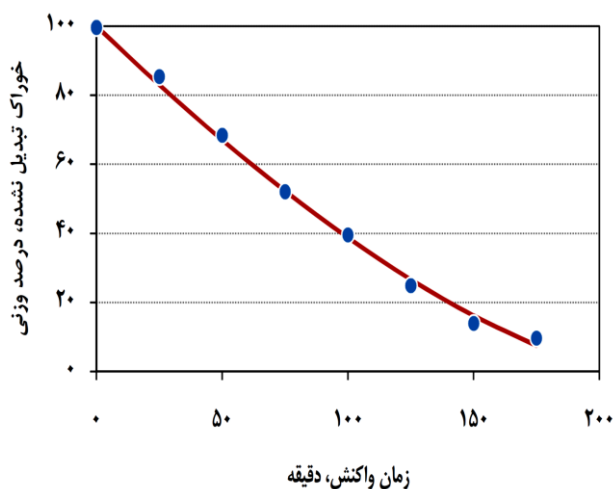


شکل ۲- نمودار آرنیوس منطبق شده بر داده‌های آزمایشگاهی در مرحله‌ی فراوری گرمایی در سه دمای گوناگون.

مرحله نخست به‌طور عمده شامل ترکیب‌های مایع سبک‌تر با گرانش کم‌تر می‌باشد که می‌توانند در راکتور اولفین مورد استفاده قرار گیرند. نمودار آرنیوس مربوط به نتیجه‌های به دست آمده از شکست گرمایی در فاز مایع و در سه دمای گوناگون ۳۶۰، ۴۰۰ و ۴۴۰ درجه سلسیوس در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود معادله‌ی آرنیوس با ضریب برازش بالای ۹۸ درصد بر داده‌های آزمایشگاهی منطبق شد. با استفاده از شیب نمودار، انرژی فعالسازی مربوط به این واکنش برابر با ۶۸/۵ کیلوژول بر مول به دست آمد. نمودارهای به دست آمده از آنالیز گرمایی خوراک سنگین ابتدایی برای چهار برنامه‌ی دمای گوناگون در شکل ۳ رسم شده‌اند.



شکل ۴- بازده فراورده‌های به دست آمده از مرحله‌ی اول (مرحله‌ی فراوری گرمایی) در دمای ۴۴۰ درجه سلسیوس.



شکل ۵- تطابق داده‌های تجربی (علامت دایره) با نتیجه‌های مدل سینتیک (منحنی) بر حسب زمان واکنش برای پیرولیز نفت کوره پالایشگاهی در دمای ۴۴۰ درجه سلسیوس.

جدول ۳- مشخصات خوراک سنگین و خوراک به‌دست آمده از شکست مرحله نخست فرایند مطابق با مطالعه‌ی کمی آنالیز رزونانس مغناطیس هسته‌ای.

خوراک ارتقاء یافته	خوراک ابتدایی	نوع هیدروکربن، آنالیز پونا (PONA)
۷۰/۹۹	۶۱/۲۰	پارافین، درصد وزنی
۰/۰۰	۰/۸۷	اولفین، درصد وزنی
۱۳/۵۲	۱۶/۸۸	نفتن، درصد وزنی
۱۵/۴۹	۲۱/۰۴	آروماتیک، درصد وزنی

چشمگیری بهبود پیدا کرد که این مطلب به کاربردپذیری خوراک بهبودیافته در راکتورهای واحد اولفین کمک شایانی خواهد نمود. بایستی به این نکته اشاره کرد که به منظور به کارگیری خوراک‌های

مایع شامل نسبت به تقریب برابر از بنزین و گازوئیل بود (حدود ۳۵ درصد وزنی). هرچند مقدار بنزین تولید شده به مقداری جزئی بیش از گازوئیل بوده است (شکل ۴). با استفاده از آنالیز رزونانس مغناطیس هسته‌ای (Nuclear Magnetic Resonance (NMR)) ترکیب درصد هیدروکربن‌های موجود در این فراورده به طور دقیق مشخص و با خوراک سنگین ابتدایی فرایند مقایسه شد، که نتیجه‌های به‌دست آمده در جدول ۳ آورده شده است. اطلاعات کامل مربوط به تنظیمات روش آنالیز NMR و روش اندازه‌گیری نوع هیدروکربن‌ها در مطالعه‌های پیشین ارایه شده است [۶،۲۱].

برای بررسی دقیق‌تر سینتیک تبدیل خوراک سنگین، تغییر میزان تبدیل خوراک در دمای ۴۴۰ درجه سلسیوس نسبت به زمان مطابق معادله زیر مد نظر قرار گرفت:

$$\frac{dR}{dt} = -K_R R^n \quad (2)$$

که در آن R خوراک تبدیل نشده بر حسب درصد وزنی، t زمان واکنش بر حسب دقیقه، n درجه ظاهری واکنش و K_R ثابت سرعت تعادلی واکنش بر حسب min^{-1} است. پس از بازآرایی و انتگرال‌گیری از رابطه فوق، معادله زیر برای درصد تغییرات خوراک اولیه بر حسب زمان به‌دست می‌آید:

$$R = [R_0^{1-n} - (1-n)K_R t]^{1/(1-n)} \quad (3)$$

شکل ۵ تطابق مناسب مدل سینتیک با داده‌های تجربی را نشان می‌دهد. در این مدل‌سازی، درجه ظاهری واکنش برابر با ۰/۳۳ و ثابت سرعت معادل 0.15402 min^{-1} به دست آمد. مطابق این محاسبه‌ها، درجه واکنش ظاهری ۱ تطابق به مراتب ضعیف‌تری با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که این مطلب می‌تواند به متغیر بودن درجه واکنش، تبدیل آنی برخی گونه‌های غالب خوراک در حضور رادیکال‌های آزاد و پدیده‌های انتقال در داخل راکتور نسبت داده شود که بررسی کامل‌تر آن‌ها نیازمند مطالعات مفصل‌تر با امکان حذف متغیرهای یادشده است.

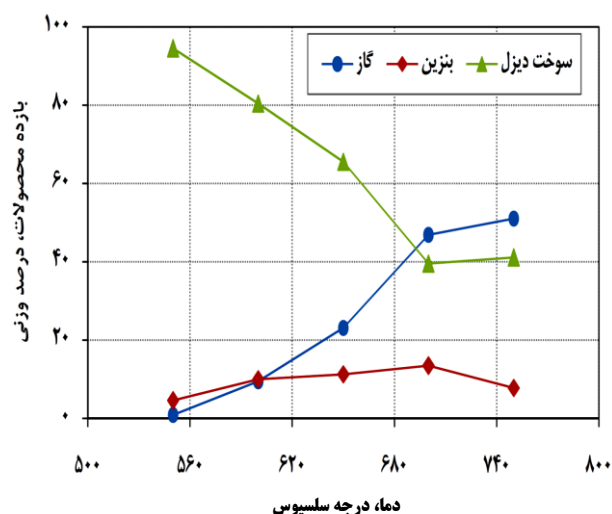
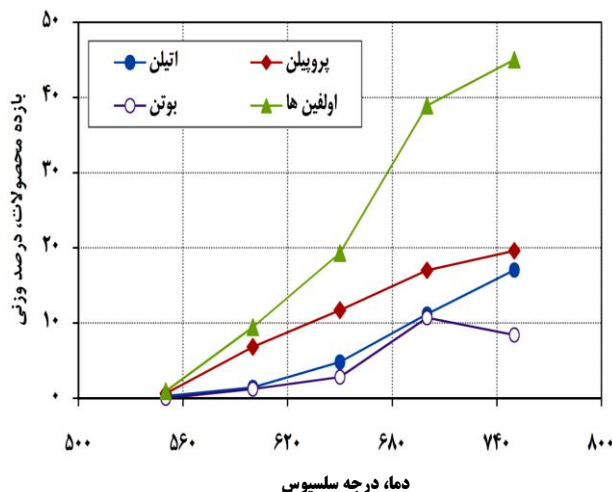
همان‌گونه که از جدول ۳ به وضوح مشخص است در نتیجه‌ی عملیات گرمایی صورت گرفته روی خوراک سنگین و نامرغوب ابتدایی در دمای ۴۴۰ درجه سلسیوس ویژگی‌های خوراک از نظر آمادگی برای تبدیل به اولفین‌های سبک بهبود پیدا کرد. همچنین مشخصات سیالیت خوراک از نقطه نظر گرانشی نیز به صورت

در این مطالعه، مقداری قابل پذیرشی و مناسب به شمار می‌آید [۲۲، ۲۵-۷]. به عنوان نمونه از خوراکی همچون نفتا که به میزان چشمگیری سبک‌تر و سیال‌تر از خوراک استفاده شده در این پژوهش است به طور معمول حدود ۴۵ تا ۵۰ درصد وزنی اتیلن و پروپیلن به دست می‌آید [۲۶]. در پژوهشی طی فرایند شکست گرمایی خوراکی هیدروکربنی با چگالی نسبی ۰/۷۶۹، موفق به دستیابی به مقدار بیشینه ۳۰/۳۷ درصد وزنی برای پروپیلن و ۱۵/۳۷ درصد وزنی اتیلن در بازه‌ی دمایی ۸۲۵ تا ۸۶۹ درجه سلسیوس شدند [۲۷-۲۸]. در گزارش دیگری طی فرایند شکست گرمایی در بازه دمایی ۷۱۶ تا ۸۸۴ درجه سلسیوس، بیش‌ترین مقدار اتیلن برابر با ۳۰/۹ درصد وزنی و پروپیلن ۱۲/۲ درصد وزنی در دو تست راکتوری مجزا روی خوراک گازوئیل با چگالی نسبی تقریبی ۰/۸۴۵ بود [۲۹]. این موردها بیانگر شرایط مناسب تبدیل در مطالعه حاضر است. در واقع، با تکیه بر فراوری گرمایی انجام گرفته روی خوراک ابتدایی، در این مرحله می‌توان بدون آن‌که کک چشمگیری تشکیل گردد و جدا از مشکل‌های مربوط به سیالیت خوراک، از آن در راکتورهای اولفین استفاده نمود که در اینجا در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس حداکثر میزان اولفین به دست آمده است. اگرچه ممکن است فرایند تبدیل دو مرحله‌ای در دو دمای گوناگون از نظر میزان بازده نهایی اولفین‌ها نسبت به خوراک اولیه بهبود چشمگیری در مقایسه با فرایند تک‌مرحله‌ای فرضی در دمای بالا ایجاد نماید ولی می‌تواند خوراک بسیار مناسبی را از نقطه نظر ویژگی‌های عملیاتی برای جایگزینی در کوره‌های مایع واحد اولفین فراهم سازد.

با کاهش دما تا ۵۵۰ درجه سلسیوس، میزان فراورده‌های گازی و به تبع آن اولفین تشکیل شده کاهش یافت و بر بازده فراورده‌های مایع و به طور خاص سوخت دیزل تشکیل شده، افزوده شد به گونه‌ای که بازده مایع تولیدی در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس برابر با ۹۹/۱ درصد وزنی بود که از این میزان بیش از ۹۴ درصد وزنی متعلق به سوخت دیزل بود. در حالی که میزان بنزین تولیدشده در این دما تنها حدود ۴/۶ درصد وزنی بوده و بیش‌ترین میزان بنزین تولیدی (بیش از ۱۳ درصد وزنی) مربوط به دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فرایند دو مرحله‌ای پربازدهی به منظور تبدیل نفت کوره به مواد باارزشی چون اولفین‌ها و سوخت مایع پیشنهاد شد که در آن نخست نفت کوره در فراوری گرمایی ملایمی در فاز مایع قرار گرفت تا ترکیب‌های فوق سنگین و سایر آلودگی‌های موجود



شکل ۶- بازده فراورده‌های به دست آمده از شکست گرمایی در دماهای گوناگون.

هیدروکربنی فوق سنگین و نیز تا حدودی سنگین در فرایندهای شکست گرمایی و به ویژه کاتالیستی، طراحی مرحله‌ی فراوری ابتدایی به منظور بهبود ویژگی‌های سیالیت و نیز جدا کردن برش‌های سنگین‌تر و ناخالصی‌های بازدارنده، امری گریزناپذیر است.

شکل ۶ نتیجه‌های به دست آمده از شکست گرمایی خوراک بهبودیافته را در بازه‌ی دمایی ۵۵۰ تا ۷۵۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، بیش‌ترین میزان اولفین تولیدشده (به‌طور عمده شامل اتیلن و پروپیلن) مربوط به دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس است که این میزان سهمی برابر با حدود ۴۵ درصد وزنی از کل فراورده‌های تولیدشده در این دما و حدود ۸۸ درصد وزنی از ترکیب درصد فراورده‌های گازی را تشکیل می‌دهد. این مقادارها نسبت به مقادارهای گزارش شده در سایر مقاله‌ها از مسیرهای گرمایی و حتی برخی فرایندهای کاتالیستی، با توجه به خوراک سنگین استفاده شده

سرانجام فراورده مربوط به بیش‌ترین میزان تبدیل (بالاتر از ۹۰ درصد) که دارای کیفیت مناسبی بود (در حدود ۳۵ درصد وزنی بنزین و سوخت دیزل) به عنوان خوراک مرحله‌ی دوم انتخاب شد. در مرحله‌ی دوم، شکست گرمایی فراورده به‌دست آمده از مرحله‌ی نخست در فاز گاز و در بازه‌ی دمایی ۵۵۰ تا ۷۵۰ درجه سلسیوس انجام شود بدون آن‌که کک چشمگیری تشکیل شود و فرایند مختل گردد. میزان اولفین به‌دست آمده در این مرحله و در دمایی ۷۵۰ درجه سلسیوس در حدود ۸۸ درصد وزنی از کل فراورده‌ها به‌دست آمده و در حدود ۴۵ درصد وزنی از خوراک را به خود اختصاص داد. هم‌چنین بیش‌ترین میزان مایع تولیدی مربوط به دمایی ۵۵۰ درجه سلسیوس و برابر با مقدار ۹۹/۱ درصد وزنی بود.

قدردانی

بدین‌وسیله از کمک‌های سرکار خانم مهندس محبوبه بالار در انجام آزمایش‌های صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود. هم‌چنین حمایت‌های مالی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور نیز شایسته‌ی قدردانی و امتنان فراوان است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۲۵

در آن طی مدت زمان ماند مناسبی از خوراک سنگین جدا شده و محصولی مناسبی برای واحدهای تولید اولفین فراهم گردد. مجموع اولفین‌های تولیدشده در این مرحله و شکست گرمایی متعاقب می‌تواند در یک فرایند دومرحله‌ای یکپارچه برای کاربرد بعدی مورد استفاده قرار گیرد. بی‌تردید به منظور استفاده از نفت کوره پالایشگاهی در واحدهای اولفین، طراحی مرحله‌ی فراوری اولیه مناسب و بهبود ویژگی‌های خوراک هیدروکربنی کم‌کیفیت همانند آن‌چه در این پژوهش به آن پرداخته شد، ضرورتی اجتناب‌ناپذیر است. فرایند فراوری گرمایی در سه دمایی گوناگون ۳۶۰، ۴۰۰ و ۴۴۰ درجه سلسیوس انجام شد و انرژی فعالسازی برای واکنش شکست گرمایی ملایم نفت کوره با استفاده از رابطه آرنیوس محاسبه شد که مقدار آن با ضریب برازش ۹۸/۶ درصد برابر با ۶۸/۵ کیلوژول بر مول بود. مقدار انرژی فعالسازی هم‌چنین با استفاده از روش ایزوکانونرژتال کیسینجر و بر اساس داده‌های به دست آمده از آنالیز گرمایی خوراک سنگین طی چهار برنامه‌ی دمایی گوناگون به دست آمد که با انرژی فعالسازی به دست آمده از آزمون راکتوری همخوانی قابل‌پذیرشی داشت. هم‌چنین مطابق مدل‌سازی سینتیک تبدیل خوراک سنگین در این فرایند، درجه ظاهری تبدیل نفت کوره برابر با ۰/۳۳ و ثابت سرعت واکنش معادل $0.154 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$ به‌دست آمد که تطابق بسیار خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشت.

مراجع

- [1] Jensen G., Chunrning X., A Review of the Chemistry for Catalytic Cracking of Heavy Oils. *Petroleum Science and Technology*, **17(5-6)**: 471–490 (1999).
- [2] Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J. Diaz J.A.I. A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading of Heavy Oils and Residua. *Fuel*, **86(9)**:1216–1231 (2007).
- [3] Castañeda L.C., Muñoz J.A.D. Ancheyta J. Current Situation of Emerging Technologies for Upgrading of Heavy Oils. *Catal. Today*, **220–222**: 248–273 (2014).
- [4] Speight J.G. Özüm B. "Petroleum Refining Processes". Marcel Dekker Inc., New York (2002).
- [5] Vogt E.T.C. Weckhuysen B.M. Fluid Catalytic Cracking: Recent Developments on the Grand Old Lady of Zeolite Catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **44(20)**:7342–7370 (2015).
- [6] Jafari Fesharaki M., Ghashghaee M. Karimzadeh R. Comparison of Four Nanoporous Catalysts in Thermocatalytic Upgrading of Vacuum Residue. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **102**: 97–102 (2013).
- [7] Khalil U., Muraza O., Kondoh H., Watanabe G., Nakasaka Y., Al-Amer A. Masuda T. Production of Lighter Hydrocarbons by Steam-Assisted Catalytic Cracking of Heavy Oil over Silane-Treated Beta Zeolite. *Energ. Fuel*, **30(2)**:1304–1309 (2016).

- [8] Coriolano A.C.F., Silva C.G.C., Costa M.J.F., Pergher S.B.C., Caldeira V.P.S. Araujo A.S. Development of HZSM-5/AlMCM-41 Hybrid Micro-Mesoporous Material and Application for Pyrolysis of Vacuum Gasoil. *Micropor Mesopor Mat.*, **172**:206–212 (2013).
- [9] Shirvani S. Ghashghaee M. Combined Effect of Nanoporous Diluent and Steam on Catalytic Upgrading of Fuel Oil to Olefins and Fuels over USY Catalyst. *Petrol. Sci. Technol.*, **36(11)**:750–755 (2018).
- [10] Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M. Carniti P. Petroleum Residue Upgrading with Dispersed Catalysts Part 2. Effect of Operating Conditions. *Appl. Catal. A-Gen.*, **204**:215–222 (2000).
- [11] Li L., Wang G., Meng X. Gao J. Catalytic Pyrolysis of Gas Oil Derived from Canadian Oil Sands Bitumen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47(3)**:710–716 (2008).
- [12] Asgharzadeh Shishavan R., Ghashghaee M. Karimzadeh R. Investigation of Kinetics and Cracked Oil Structural Changes in Thermal Cracking of Iranian Vacuum Residues. *Fuel Process Technol.*, **92(12)**:2226–2234 (2011).
- [13] Hamidi Zirasefi M., Khorasheh F., Ivakpour J. Mohammadzadeh A. Improvement of the Thermal Cracking Product Quality of Heavy Vacuum Residue using Solvent Deasphalting Pretreatment. *Energy Fuels*, **30(12)**:10322–10329 (2016).
- [14] Karimzadeh R., Ghashghaee M. Nouri M. Effect of Solvent Dearomatization and Operating Conditions in Steam Pyrolysis of a Heavy Feedstock. *Energy Fuels*, **24(3)**:1899–1907 (2010).
- [15] Magomedov R.N., Popova A.Z., Maryutina T.A., Kadiev K.M. Khadzhiev S.N. Current Status and Prospects of Demetallization of Heavy Petroleum Feedstock (Review). *Petrol. Chem.*, **55(6)**:423–443 (2015).
- [16] Aguilar R.A. Ancheyta J. Modeling Coil and Soaker Reactors for Visbreaking. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55(4)**:912–924 (2016).
- [17] Aguilar R.A., Ancheyta J. Trejo F. Simulation and Planning of a Petroleum Refinery Based on Carbon Rejection Processes. *Fuel*, **100**:80–90 (2012).
- [18] Ghashghaee M. Predictive Correlations for Thermal Upgrading of Petroleum Residues. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **115**:326–336 (2015).
- [19] Lababidi H.M.S., Sabti H.M. AlHumaidan F.S. Changes in Asphaltenes During Thermal Cracking of Residual Oils. *Fuel*, **117(A)**:59–67 (2014).
- [20] Ghashghaee M., Shirvani S. Ghambarian M. Kinetic Models for Hydroconversion of Furfural Over the Ecofriendly Cu-MgO Catalyst: An Experimental and Theoretical Study. *Appl. Catal A-Gen.*, **545**:134–147 (2017).
- [21] Ghashghaee M. Shirvani S. Two-Step Thermal Cracking of an Extra-Heavy Fuel Oil: Experimental Evaluation, Characterization, and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57(22)**:7421–7430 (2018).

- [22] Usman A., Siddiqui M.A.B., Hussain A., Aitani A. Al-Khattaf S. Catalytic Cracking of Crude Oil to Light Olefins and Naphtha: Experimental and Kinetic Modeling. *Chem. Eng. Res. Des.*, **120**:121–137 (2017).
- [23] Doronin V.P., Lipin P.V. Sorokina T.P. Effect of Process Conditions on the Composition of Products in the Conventional and Deep Catalytic Cracking of Oil Fractions. *Catal. Ind.*, **4(2)**:100–104 (2012).
- [24] Zhao L., Gao J., Xu C. Shen B. Alkali-Treatment of ZSM-5 Zeolites with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratios and Light Olefin Production by Heavy Oil Cracking. *Fuel. Process Technol.*, **92(3)**:414–420 (2011).
- [25] Li C., Yang C., Shan H., Maximizing Propylene Yield by Two-Stage Riser Catalytic Cracking of Heavy Oil, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46(14)**:4914–4920 (2007).
- [26] Ren T., Patel M. Blok K. Olefins from Conventional and Heavy Feedstocks: Energy Use in Steam Cracking and Alternative Processes. *Energy*, **31(4)**:425–451 (2006).
- [27] Sedighi M., Keyvanloo K. Towfighi J. Experimental Study and Optimization of Heavy Liquid Hydrocarbon Thermal Cracking to Light Olefins by Response Surface Methodology. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **27(4)**:1170–1176 (2010).
- [28] Sedighi M., Keyvanloo K. Towfighi Darian J. Olefin Production from Heavy Liquid Hydrocarbon Thermal Cracking: Kinetics and Product Distribution. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **29(4)**:135–147 (2010).
- [29] Abghari S.Z., Darian J.T., Karimzadeh R. Omidkhah M.R. Determination of Yield Distribution in Olefin Production by Thermal Cracking of Atmospheric Gasoil. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **25(4)**:681–692 (2008).