

# اثر شرایط عملیاتی و خواص خوراک بر محتوای گوگرد محصول مایع حاصل از شکست حرارتی ته مانده برج تقطیر خلاً و مدل سازی سینتیکی واکنش های ترکیبات گوگردی

پژوهش نفت

سال بیست و دوم

شماره ۷۰

صفحه ۱۲-۳، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱۰/۵

تاریخ پذیرش مقاله ۹۱/۳/۱۷

سعید عباسی علی آبادی، رامین کریمزاده\*، محمد قشقائی و رضا اصغرزاده شیشوان

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

ramin@modares.ac.ir

واژه های کلیدی: شکست حرارتی، ته مانده برج تقطیر خلاً، توزیع گوگرد، سینتیک

## چکیده

در این تحقیق شکست حرارتی ته مانده برج تقطیر خلاً پالایشگاه های تهران و بندرعباس مورد مطالعه قرار گرفته است. محتوای گوگرد محصول مایع یکی از مهم ترین شاخص های کیفیت این محصول می باشد. اثر عوامل مختلف در غلظت گوگرد محصول اصلی فرایند (برش مایع) مطالعه شده است. برای هر دو خوراک، حداکثر حدود ۲۵٪ از گوگرد خوراک وارد محصول مایع شده است. با افزایش دمای فرایند، غلظت گوگرد در محصول مایع افزایش یافت. این در حالی است که با افزایش زمان ماند در یک دمای معین، غلظت گوگرد مایع کاهش می یابد. در نهایت تأثیر خواص فیزیکی-شیمیایی خوراک (مقدار گوگرد، دانسیته، کربن باقی مانده و نسبت هیدروژن به کربن) بر مقدار گوگرد محصول مایع بررسی شده است. مدلی برای واکنش های ترکیبات گوگردی ارائه و براساس آن مدل سازی سینتیکی این واکنش ها انجام شده است. ثوابت سینتیکی برای هر یک از خوراها تعیین شده است. درجه واکنش های تولید گوگرد مایع نزدیک به ۲ و درجه واکنش های تولید گوگرد گازی نزدیک به ۳ محاسبه گردید.

## مقدمه

با کاهش منابع نفت خام باکیفیت، افزایش نیاز به برش های میانی و کاهش مصرف برش های سنگین نظیر مازوت، پالایشگاه ها به تولید مواد سبک تر از طریق کراکینگ برش های سنگین تر تمایل بیشتری پیدا کردند [۱-۵]. در برخی از پالایشگاه ها که خوراک بسیار سنگینی مصرف می کنند، مشاهده شده که تا ۴۰٪ از کل خوراک به صورت ته مانده در برج تقطیر خلاً باقی می ماند. در میان فرایندهای متنوع ارتقاء باقی مانده یا ته مانده خلاً، فرایندهای گرمایی (غیرکاتالیستی) از لحاظ سادگی و هزینه های عملیاتی بیشترین جذابیت را داشته و گستردگی بیشتری در سطح جهان دارند [۱ و ۲]. به عنوان مثال، هدف اصلی در فرایند ککینگ تأخیری، تولید برش های نفتی سبک با ارزش افزوده بالا و در صورت امکان تولید کک با کیفیت مطلوب می باشد [۱]. وجود مقادیر زیاد گوگرد

گرفته و مقالات زیادی در رابطه با مدل‌سازی سینتیکی این واکنش‌ها وجود دارد. معادله سرعت درجه اول به طور کاملاً رضایت‌بخش برای انواع خوراک‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۴، ۵، ۸ و ۹] ولی متأسفانه تاکنون مدل‌سازی سینتیکی واکنش‌های ترکیبات گوگردی در فرایند شکست گرمایی مورد مطالعه واقع شده است.

همان‌طور که گفته شد ترکیبات گوگردی آروماتیک، طی فرایند شکست گرمایی به میزان بسیار کم تجزیه می‌شوند و می‌توان از واکنش‌های آنها صرف‌نظر کرد [۹-۱۱]. تیول‌ها طی یک واکنش زنجیره‌ای رادیکال آزاد درجه اول تجزیه می‌شوند و تولید گاز  $H_2S$  می‌کنند. به نظر می‌رسد که در دماهای بالاتر از  $500^\circ C$ ، واکنش‌های درجه دو تقویت شده و به تدریج بر فرایند مسلط می‌شوند، هرچند که در فرایند شکست گرمایی با چنین دماهایی سروکار نداریم [۱۲]. سولفیدها نیز با همین مکانیسم یعنی واکنش‌های رادیکال آزاد تجزیه می‌شود، اما تجزیه دی‌سولفیدها به صورت تغییر آرایش مولکولی انجام می‌شود [۱۳]. تفاوت در مکانیسم تجزیه ترکیبات گوگردی باعث می‌شود هر خوراک بسته به ترکیبات گوگردی موجود در آن، به شیوه مخصوص به خود رفتار کند و نمی‌توان انتظار داشت که همانند واکنش‌های شکست هیدروکربن‌های غیرگوگردی، بتوان یک معادله سینتیکی جامع و کلی برای تمامی خوراک‌ها به دست آورد.

بررسی حذف گوگرد از ترکیبات مایع سنگین به دست آمده از زغال سنگ (حاوی ۴/۶٪ گوگرد) توسط لوییز و همکارانش انجام گرفته است [۱۴]. آنها واکنش‌های حذف گوگرد را از درجه n فرض کرده‌اند و با استفاده از نتایج و داده‌های حاصل از آزمایش، محاسبات رگرسیون صورت گرفته است. بهترین نتایج با n برابر ۲/۷ حاصل شده است. در این تحقیق عوامل مؤثر بر مقدار گوگرد محصول مایع در فرایندهای شکست حرارتی مطالعه شده است. با توجه به کارهای بسیار کمی که بر روی مدل‌سازی سینتیکی واکنش‌های ترکیبات گوگردی انجام شده، در این تحقیق و مدل‌سازی سینتیکی برای دو خوراک مختلف نیز این کار انجام گرفته است.

در محصول مایع تولیدی از مهم‌ترین مشکلات این فرایند است.

در صورت احتراق سوخت‌های حاوی گوگرد احتمال تولید گازهای  $H_2S$ ،  $SO_2$  و COS وجود دارد. سولفید هیدروژن یک سم عصبی بسیار پایدار می‌باشد [۶]. وجود آلاینده‌های گوگردی علاوه بر ایجاد باران‌های اسیدی، در خطوط لوله کارخانجات ایجاد خوردگی کرده و کاتالیست‌های به کار رفته در فرایندهای مختلف را نیز مسموم می‌سازد.

ترکیبات گوگردی موجود در ته‌مانده پالایش، عمدتاً شامل ترکیبات حلقوی سنگین‌تر است؛ هرچند، تیول‌ها (مرکاپتان‌ها)، سولفیدها، سولفیدهای حلقوی و دی‌سولفیدهای سنگین نیز (با سهم حدود ۴۰٪ از کل ترکیبات گوگردی) در این برش مشاهده می‌شوند که در ساختارهای هیدروکربنی اشباع (ترکیبات پارافینی و نفتنی) قرار گرفته و واکنش‌پذیری بالایی دارند [۷]. چنین ترکیباتی به احتمال زیاد در دماهای بالا از بین می‌روند؛ اما در مورد ترکیبات گوگردی حلقوی و آروماتیک می‌توان گفت که به مقدار جزئی تجزیه و حذف خواهند شد. به طور کلی انتظار می‌رود که هرچه مقدار گوگرد، دانسیته و کربن باقی‌مانده کنرادسون<sup>۱</sup> خوراک بیشتر باشد، محتوای گوگرد در محصول مایع نیز افزایش یابد [۱ و ۸].

بارون و همکارانش [۸] نتیجه گرفته‌اند که در فرایند شکست حرارتی، پارامتر اصلی در تعیین مقدار گوگرد محصول، خواص خوراک به خصوص مقدار گوگرد خوراک می‌باشد و شرایط فرایندی در درجه دوم اهمیت قرار دارد. براساس نتایج جوشی و همکاران [۲]، در فرایند شکست حرارتی با شدت گرفتن شرایط عملیاتی و افزایش میزان تبدیل، مقدار گوگرد در محصول سنگین جامد یا شبه جامد کاهش می‌یابد و گوگرد بیشتری وارد محصولات گازی و مایع خواهد شد. براساس نتایج گرین و همکاران [۹]، در فرایند شکست کاتالیستی ته‌مانده پالایشگاه‌های نیجریه، مقدار گوگرد در محصول مایع بین ۱۴/۳ تا ۴۲/۹ درصد وزنی متغیر است. به طور متوسط برای تمام خوراک‌های بررسی شده در تحقیق فوق، می‌توان گفت که ۲۹٪ از کل گوگرد خوراک وارد فاز مایع می‌شود.

شکست گرمایی به شکل گسترده‌ای مورد مطالعه قرار

## مواد و روش‌ها

## خوراک مورد استفاده و خواص آن

در این تحقیق از ته‌مانده برج تقطیر خلأ پالایشگاه‌های تهران و بندرعباس به عنوان خوراک استفاده شده است. مشخصات این دو خوراک در جدول ۱ آورده شده است.

## بخش تجربی

یک بالن به عنوان راکتور به کار گرفته شده که توسط یک منتل مجهز به کنترلر پس‌خور حرارت داده می‌شود. دو سنسور برای اندازه‌گیری دمای فازهای مایع و گاز در آن قرار داده شد. حدود ۱۰۰ g از خوراک ته‌مانده تقطیر خلأ در بالن ریخته شد. سپس با شیب ثابت، دمای بالن و محتویات آن تا دمای مورد نظر برای انجام آزمایشات شکست حرارتی بالا برده شد. برای خروج محصولات، گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار گرفت. گازهای خروجی در یک مبدل توسط آب خنک شده و پس از عبور از کندانسور، توسط مشعل سوزانده شد. پس از انجام آزمایش، دمای واکنش به سرعت کاهش داده شد. پس از رسیدن دما به دمای محیط، وزن مایع تولید شده و باقی‌مانده شکست اندازه‌گیری شده و مقدار گاز تولیدی از موازنه جرم خوراک و محصولات تعیین گردید. در دماهای پایین‌تر از ۳۶۰ °C، واکنش‌های شکست بسیار کند بوده و در دماهای بالا هم واکنش‌های تولید کک به شدت افزایش می‌یابد. لذا محدوده دمایی ۳۶۰-۴۱۰ °C فاز گاز برای انجام تست‌ها انتخاب شد. دمای فاز مایع ۴۰ °C بیشتر از دمای فاز گاز انتخاب گردید.

برای اندازه‌گیری شاخص انکسار محصول مایع از روش استاندارد ASTM D1218 استفاده شده است [۱۰]. اندازه‌گیری غلظت گوگرد در محصول مایع و نیز در دو

نمونه خوراک مطابق استاندارد ASTM D2622 به روش طیف‌سنجی و توسط دستگاه SLFA4000 انجام گرفت [۱۱]. دانسیته محصولات مایع مطابق استاندارد ASTM D1480 تعیین شده است [۱۲]. با توجه به اینکه باقی‌مانده شکست در اکثر موارد به صورت کک و جامد می‌باشد، برای اندازه‌گیری گوگرد در آن از روش استاندارد ASTM D5016 و دستگاه LECO CS استفاده شد. در این روش که برای شناسایی گوگرد در نمونه‌های آلی به کار گرفته می‌شود، نمونه به صورت کامل سوزانده شده و ترکیبات حاصل توسط شناساگر مادون سرخ شناسایی می‌شوند [۱۵].

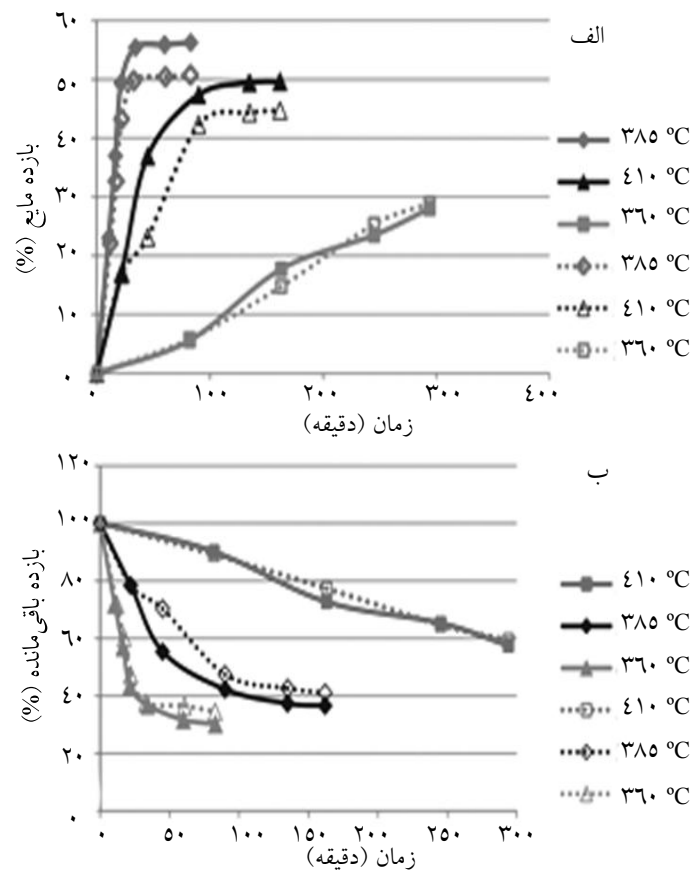
## نتایج و بحث

## محصولات فرایند ارتقاء

آزمایشات شکست برای هر دو خوراک در سه دمای ۳۶۰، ۳۸۵ و ۴۱۰ °C انجام شده است. بازده هریک از محصولات فرایند به صورت نسبت وزن محصول مایع به وزن خوراک مورد استفاده، تعریف می‌شود. بازده محصول مایع برای هر دو خوراک در شکل ۱ نشان داده شده است. مطابق نمودار، در یک دمای مشخص با گذشت زمان بازده محصول مایع افزایش یافته است. این در حالی است که برای هر دما یک زمان بیشینه مشاهده می‌شود که پس از آن، تولید مایع متوقف شده و بازده محصول مایع ثابت می‌ماند. دلیل این امر آن است که در این زمان تقریباً تمامی ترکیباتی که قابل تجزیه بوده‌اند، تبدیل شده و برای داشتن محصول مایع بیشتر، باید دما افزایش داده شود. برای هر دو خوراک، با افزایش دما مقدار محصول مایع افزایش یافته است. مسلماً با افزایش دما، انرژی مورد نیاز برای گسست پیوندهای قوی‌تر نیز فراهم می‌شود.

جدول ۱- خواص خوراک‌های مورد استفاده در فرایند شکست حرارتی

پارامتر	ته‌مانده تقطیر خلأ پالایشگاه تهران	ته‌مانده تقطیر خلأ پالایشگاه بندرعباس
دانسیته در ۱۵/۵ °C (kg/m <sup>3</sup> )	۱۰۱۰/۷	۱۰۳۳
ویسکوزیته در ۱۰۰ °C (cSt)	۳۵۲	۲۷۵۰
مقدار کل گوگرد (%wt)	۳/۸۳	۴/۰۵
نیتروژن (%wt)	۰/۲۸۷۰	۰/۶
کربن باقیمانده کنرادسون (%wt)	۱۴/۳	۱۹/۶-۲۰
نیکل و وانادیم (ppm)	۸۰	۴۶۱



شکل ۱- تغییرات بازده (الف) محصول مایع و (ب) باقی مانده شکست با زمان در دماهای مختلف (نتایج ته مانده پالایشگاه تهران با خط توپر و نتایج ته مانده پالایشگاه بندرعباس با خط چین نشان داده شده است).

ترکیبات پس از شکست در رده گاز قرار نگرفته و وارد مایع می شوند. تجزیه این آروماتیک های گوگردی نسبت به پارافین ها به تولید بیشتر ترکیبات گوگردی مایع می انجامد.

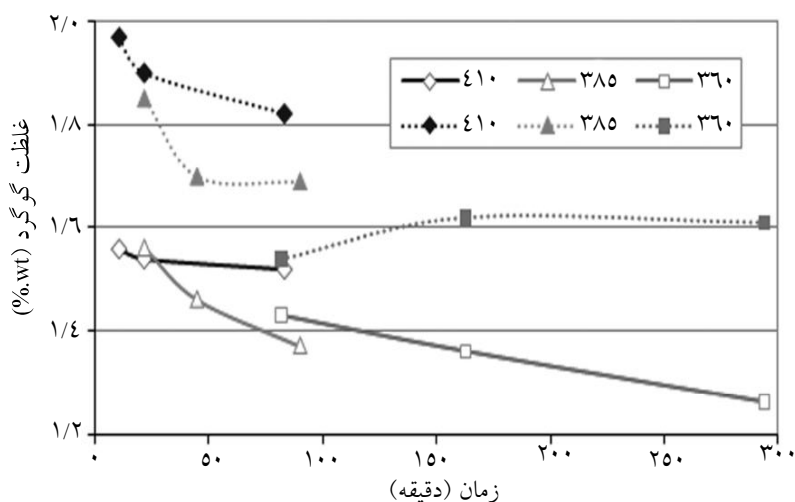
#### اثر زمان و دمای واکنش بر غلظت گوگرد محصول مایع

همان گونه که در شکل ۲ ملاحظه می شود، برای هر خوراک با افزایش دمای فرایند، غلظت گوگرد در محصول مایع نیز افزایش یافته است. افزایش غلظت گوگرد مایع با افزایش دما در زمان اقامت های کم، چشم گیرتر است؛ زیرا سرعت شکست ترکیبات گوگردی بیشتر از سایر ترکیبات موجود در خوراک می باشد. با گذشت زمان، ترکیبات گوگردی که می توانند در این دما تجزیه شوند، کاهش یافته و در نتیجه سرعت تولید ترکیبات گوگردی مایع کاهش می یابد. این در حالی است که به تدریج، رادیکال های فعال بیشتری در راکتور تشکیل می گردد که باعث زیاد شدن سرعت شکست سایر هیدروکربن ها می شود. در نتیجه در زمان اقامت های طولانی تر، غلظت گوگرد در محصول مایع کاهش می یابد [۱۵].

#### گوگرد در محصول مایع

##### تأثیر خواص خوراک بر غلظت گوگرد محصول مایع

نتایج آنالیز غلظت گوگرد محصولات در شکل ۲ رسم شده است. غلظت گوگرد مایع حاصل از ته مانده پالایشگاه بندرعباس به مراتب بیشتر از محصول مایع حاصل از ته مانده پالایشگاه تهران است. با توجه به خواص دو خوراک، این امر را می توان چنین توجیه کرد که ته مانده پالایشگاه بندرعباس دارای گوگرد و دانسیته بیشتری بوده و نسبت H/C آن نیز کمتر است. براساس داده ها و مقالات موجود، هر سه عامل یاد شده منجر به بیشتر شدن محتوای گوگرد در مایع حاصل از فرایند شکست خواهد شد [۱، ۲، ۱۳ و ۱۴]. بدیهی است که هرچه مقدار گوگرد در خوراک بیشتر باشد، گوگرد بیشتری هم وارد محصولات و از جمله محصول مایع خواهد شد. زیاد بودن دانسیته و کم بودن نسبت H/C نشان دهنده سنگین تر بودن خوراک تهیه شده از پالایشگاه بندرعباس است. هرچه خوراک سنگین تر باشد، ترکیبات گوگردی سنگین و آروماتیک آن نیز بیشتر خواهد بود. این



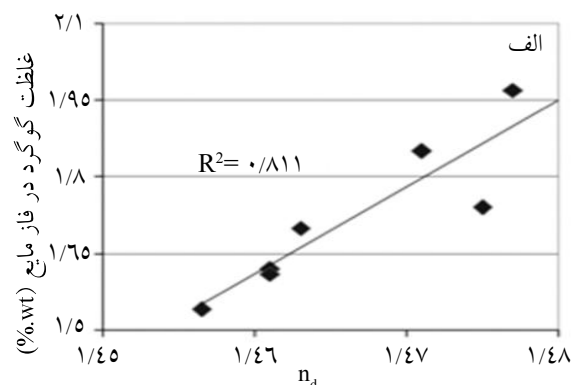
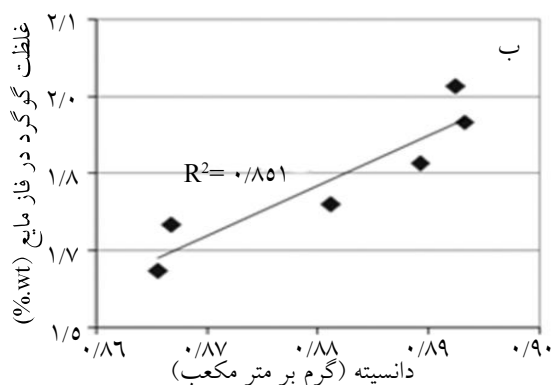
شکل ۲- غلظت گوگرد در محصول مایع (نتایج ته مانده پالایشگاه تهران با خط توپر و نتایج ته مانده پالایشگاه بندرعباس با خط چین نشان داده شده است).

بود [۱۶]. غلظت گوگرد در محصول مایع تولیدی از هر دو ته مانده ارتباط معناداری با شاخص انکسار آن دارد. این موضوع برای ته مانده پالایشگاه بندرعباس در شکل ۳. ب مشاهده می شود. بخش زیادی از ترکیبات گوگردی در ساختار ترکیبات آروماتیک قرار گرفته است؛ لذا زیاد شدن آروماتیسیته محصول مایع، غلظت گوگرد را در آن افزایش خواهد داد. از طرف دیگر حضور ترکیبات گوگردی در آروماتیک (بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن و مشتقات آنها) در محصولات مایع به شدت نامطلوب است. این ترکیبات به خاطر ممانعت فضایی به راحتی بر روی کاتالیست فرایند هیدرودی سولفریزاسیون<sup>۱</sup> قرار نمی گیرند و باعث افزایش شدید فشار جزئی هیدروژن در راکتور فرایند HDS و بالا رفتن هزینه عملیات گوگردزدایی خواهند شد [۶].

#### ارتباط غلظت گوگرد محصول مایع با سایر خواص آن

مطالعه نتایج این آزمایشات نشان می دهد که برای هر دو خوراک، محصولات مایعی که حاوی غلظت بیشتری از گوگرد هستند، دانسیته به مراتب بالاتری دارند. از آنجایی که گوگرد، اغلب در ترکیبات سنگین و آروماتیک (در برخی موارد پلی آروماتیک) حضور دارد، چنین امری دور از ذهن نیست. بسیاری از این ترکیبات آروماتیک طی فرایند شکست، وارد محصول مایع می شوند. این مطلب در شکل ۳ برای ته مانده پالایشگاه بندرعباس نشان داده شده است.

شاخص انکسار معیار خوبی برای قضاوت در مورد دانسیته و آروماتیسیته مخلوط های نفتی است. هر چه آروماتیک ها بیشتر باشند و هر چه آروماتیک ها از حلقه های بیشتری ساخته شده باشند، شاخص انکسار نمونه بیشتر خواهد



شکل ۳- افزایش غلظت گوگرد محصول مایع با الف) شاخص انکسار و ب) افزایش دانسیته برای ته مانده پالایشگاه بندرعباس

۱. HDS

**گوگرد در باقی مانده شکست**

در شکل ۴ مقدار گوگرد در باقیمانده شکست نشان داده شده است. این مقدار در واقع بخشی از گوگرد اولیه خوراک است که طی فرایند به گوگرد مایع یا گاز تبدیل نشده است. همان گونه که در این شکل نشان داده شده است، گوگرد موجود در باقی مانده شکست ته مانده خلأ پالایشگاه بندرعباس بیشتر از گوگرد موجود در باقی مانده شکست ته مانده خلأ پالایشگاه تهران است. دلیل این مطلب بیشتر بودن گوگرد در خوراک تهیه شده از پالایشگاه بندرعباس است. هرچه دمای واکنش افزایش پیدا می کند، مقادیر بیشتری از گوگرد خوراک واکنش داده و از آن خارج می شود. بدیهی است که با افزایش مدت زمان واکنش نیز درصد تبدیل ترکیبات گوگردی موجود در خوراک افزایش خواهد یافت که این مطلب در شکل ۴ مشخص است.

**مدل سازی سینتیکی**

می توان برای ترکیبات گوگردی، مدلی متشکل از سه لامپ ارائه نمود (شکل ۵). در این شکل  $S_F$  گوگرد موجود

در خوراک،  $S_L$  گوگرد مایع تولیدی و  $S_G$  گوگرد گازی تولیدی (به طور عمده  $H_2S$ ) می باشد. گوگرد اولیه خوراک طی دو واکنش موازی تبدیل به گوگرد مایع و گازی شده و بخشی از آن مصرف می شود.

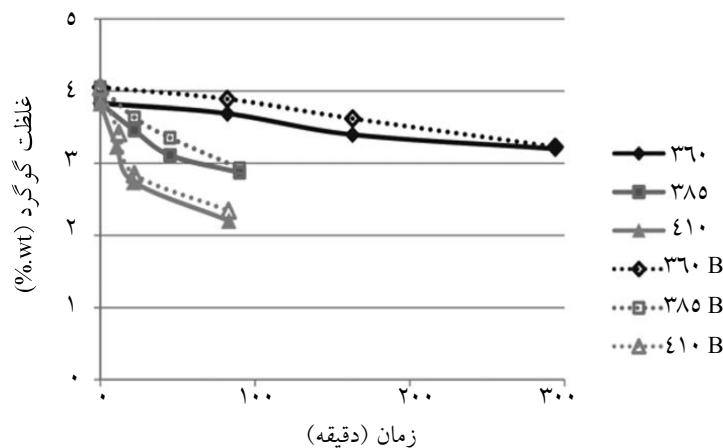
برای واکنش های نشان داده شده در شکل ۵، معادلات سرعت واکنش به شکل زیر نوشته می شود:

$$-\frac{dS_F}{dt} = k_L S_F^n + k_G S_F^m \tag{۱}$$

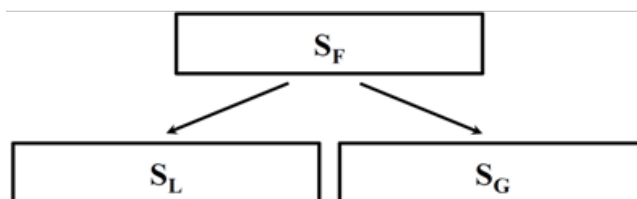
$$\frac{dS_L}{dt} = k_L S_F^n \tag{۲}$$

$$\frac{dS_G}{dt} = k_G S_F^m \tag{۳}$$

در این روابط  $S_F$ ،  $S_L$ ،  $S_G$  به صورت حاصل ضرب غلظت گوگرد هر یک از سه محصول گاز، مایع و باقی مانده شکست در بازه آن تعریف می شود. با توجه به این که گوگرد موجود در خوراک اولیه به مرور واکنش می دهد و در نهایت بخشی از آن در کک باقی می ماند، لذا می توان گفت که گوگرد موجود در باقی مانده شکست، همان بخش از گوگرد خوراک است که واکنش نداده و تبدیل نشده است.



شکل ۴- مقدار گوگرد در باقی مانده شکست (نتایج ته مانده پالایشگاه بندرعباس با نقطه چین و نتایج ته مانده پالایشگاه تهران با خطوط توپر مشخص شده است)



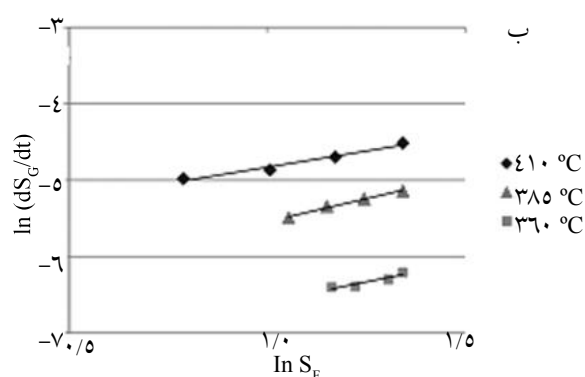
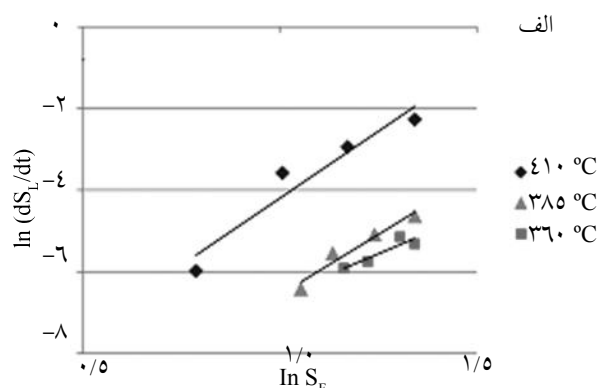
شکل ۵- مدل پیشنهادی برای واکنش های ترکیبات گوگردی طی فرایند شکست گرمایی

مدل‌سازی سینتیکی به روش انتگرال اغلب برای حالت‌های ساده که درجه واکنش‌ها عدد صحیح باشد، مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای مدل‌سازی به روش دیفرانسیل از روابط ۲ و ۳ لگاریتم گرفته می‌شود:

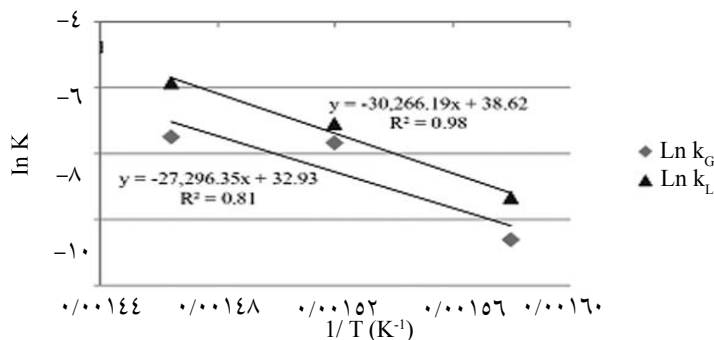
$$\ln \left( \frac{dS_L}{dt} \right) = \ln k_L + n \ln S_F \quad (4)$$

$$\ln \left( \frac{dS_G}{dt} \right) = \ln k_G + m \ln S_F \quad (5)$$

شیب منحنی غلظت برحسب زمان در نقاط آزمایش شده  $(dS_L/dt)$  تعیین گردیده و نمودار  $\ln(dS_L/dt)$  برحسب



شکل ۶- نمودار الف)  $\ln(dS_L/dt)$  برحسب  $\ln S_F$  و ب)  $\ln(dS_G/dt)$  برحسب  $\ln S_F$  برای ته‌مانده پالایشگاه تهران



شکل ۷- نمودار آرنیوس برای  $k_G$  و  $k_L$  ته‌مانده پالایشگاه تهران

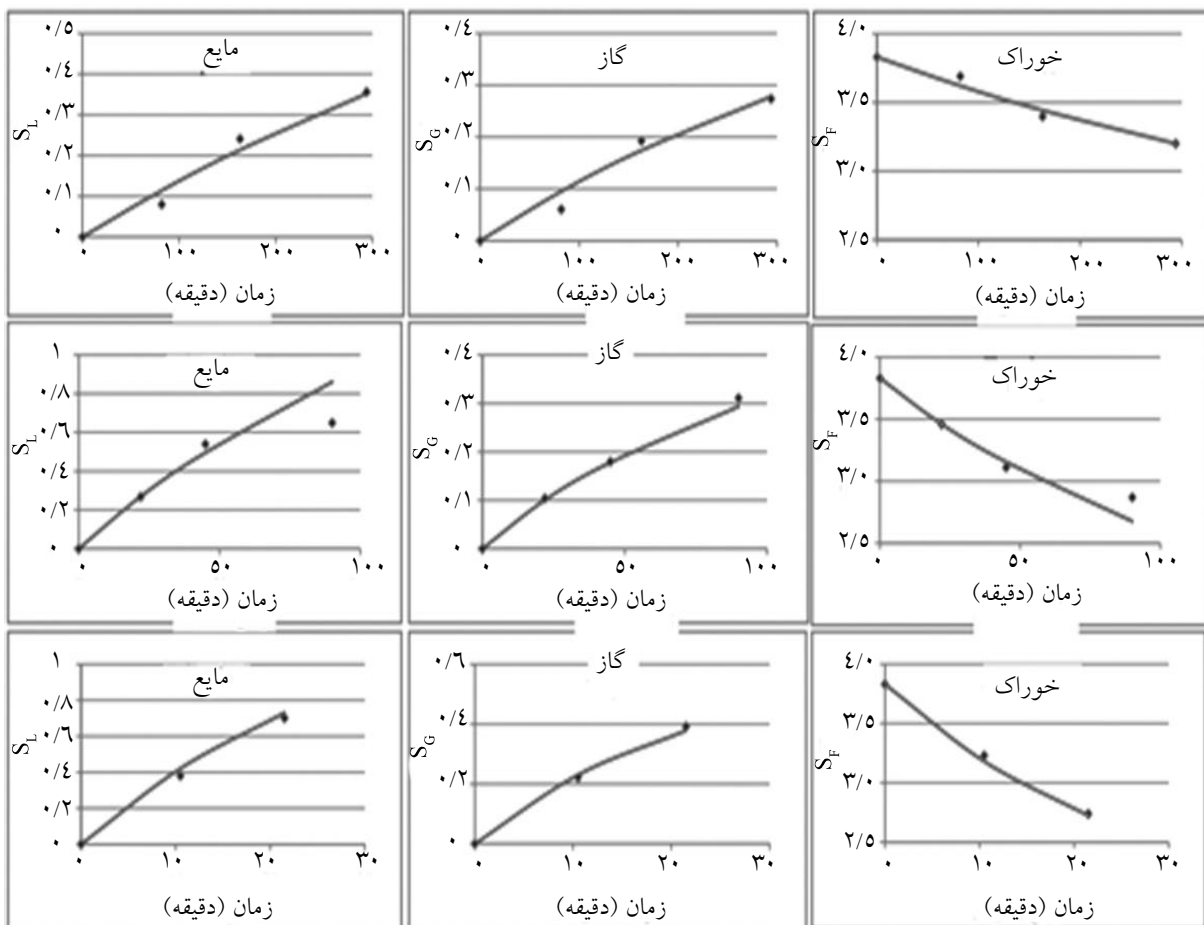
کمتری تولید می‌شود، مطلوب‌تر خواهد بود. برای هر دو خوراک، انرژی فعال‌سازی واکنش‌های تولید گوگرد گازی کمتر از انرژی فعال‌سازی واکنش‌های تولید گوگرد مایع می‌باشد. از آنجایی که درجه واکنش برای خوراک‌های مختلف، متفاوت است، نمی‌توان مقادیر  $k_L$  و  $k_G$  دو خوراک را با هم مقایسه نمود.

مقادیر پیش‌بینی شده توسط معادلات سرعت و مقدار گوگرد تجربی برای خوراک پالایشگاه تهران در شکل ۸ و برای خوراک پالایشگاه بندرعباس در شکل ۹ با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

مقادیر ثابت سرعت تولید ترکیبات گوگردی گاز و مایع و سایر ثوابت سینتیکی برای هر دو خوراک در جدول ۲ آورده شده است. همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، شیب خط آرنیوس ( $E_G$  و  $E_L$ ) برای خوراک پالایشگاه تهران کمی بیشتر از ته‌مانده پالایشگاه بندرعباس است (هم برای تولید گوگرد مایع و هم برای تولید گوگرد گازی). این امر به معنای آن است که ترکیبات گوگردی ته‌مانده پالایشگاه تهران برای شکست و تولید گوگرد مایع یا گازی به شرایط عملیاتی سخت‌تر (دمای بیشتر) نیاز دارند. هرچه  $E_L$  بیشتر باشد، از این نظر که گوگرد مایع

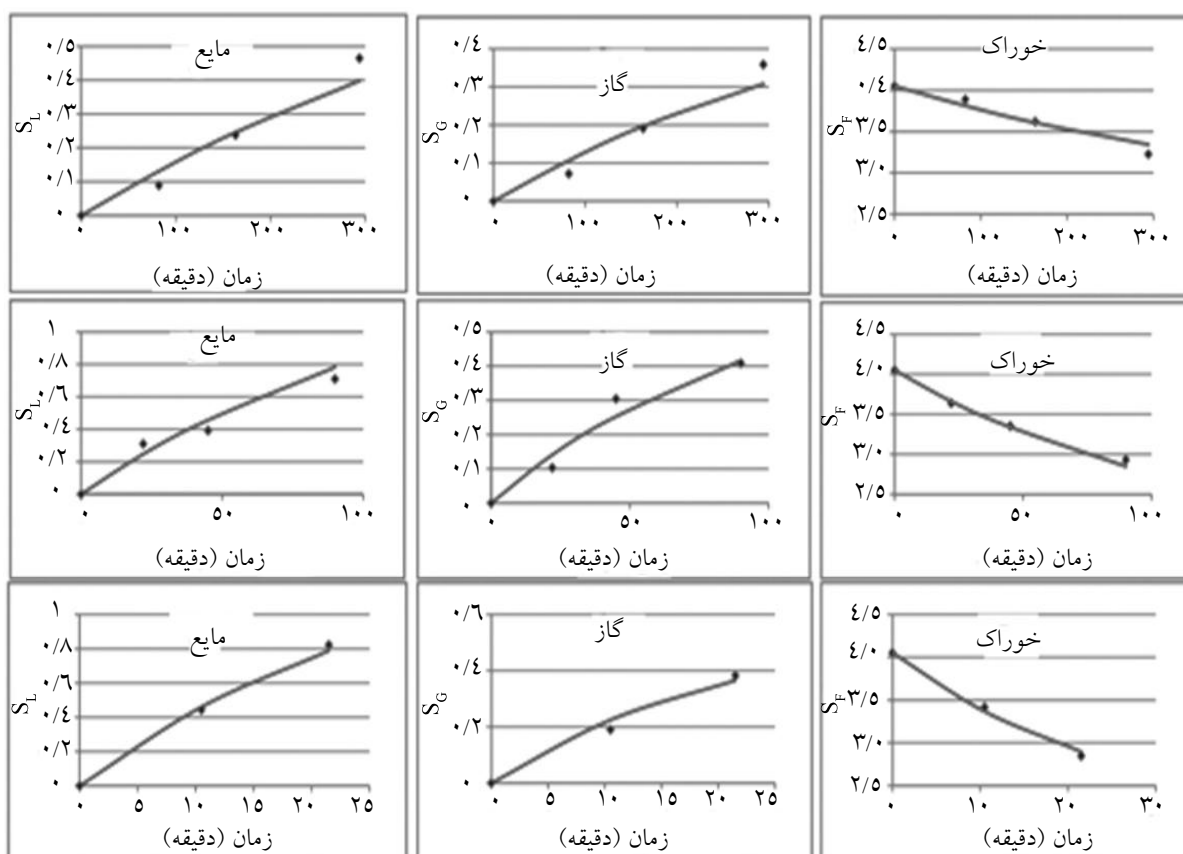
جدول ۲- ثوابت سینتیکی واکنش‌های ترکیبات گوگردی ته‌مانده پالایشگاه تهران و پالایشگاه بندرعباس

	360 °C	385 °C	410 °C
Tehran Vacuum Residue			
n = 2.1			
m = 2.91			
$k_L$ ((wt. %) <sup>-1.1</sup> min <sup>-1</sup> )	$8.85 \times 10^{-5}$	$8.35 \times 10^{-4}$	$2.90 \times 10^{-3}$
$k_G$ ((wt. %) <sup>-1.91</sup> min <sup>-1</sup> )	$2.46 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$5.59 \times 10^{-4}$
$E_L/R$ (K)	266/30		
$E_G/R$ (K)	296/27		
Ln $k_{L,0}$	62/38		
Ln $k_{G,0}$	93/32		
Bandar Abbas Vacuum Residue			
n = 2.17			
m = 2.78			
$k_L$ ((wt. %) <sup>-1.17</sup> min <sup>-1</sup> )	$7.96 \times 10^{-5}$	$6.30 \times 10^{-4}$	$2.51 \times 10^{-3}$
$k_G$ ((wt. %) <sup>-1.78</sup> min <sup>-1</sup> )	$2.36 \times 10^{-5}$	$1.51 \times 10^{-4}$	$2.62 \times 10^{-4}$
$E_L/R$ (K)	27/886		
$E_G/R$ (K)	23/4255		
Ln $k_{L,0}$	75/34		
Ln $k_{G,0}$	26/15		



شکل ۸- مقایسه مقادیر تجربی و مقادیر حاصل از مدل سینتیکی برای ته‌مانده پالایشگاه تهران، نقاط تجربی با نقطه و نتایج مدل با خط نشان داده شده است (ردیف اول تا سوم به ترتیب دمای ۳۶۰، ۳۸۵ و ۴۱۰ °C را نشان می‌دهد)





شکل ۹- مقایسه مقادیر تجربی و نتایج مدل سینتیکی برای ته مانده پالایشگاه بندرعباس، نقاط تجربی با نقطه و نتایج مدل با خط نشان داده شده است (ردیف اول تا سوم به ترتیب دمای ۳۶۰، ۳۸۵، و ۴۱۰ °C را نشان می دهد)

### نتیجه گیری

بر اساس مشاهدات انجام شده، افزایش دمای فرایند منجر به افزایش غلظت گوگرد در محصول مایع می شود. اما در زمان ماند بیشتر، غلظت گوگرد محصول کاهش می یابد. تأثیر خواص خوراک بر غلظت گوگرد محصول مایع نیز مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت گوگرد در محصول مایع تولیدی از خوراکی هایی که دارای کربن باقی مانده و دانسیته بالاتری هستند، به مراتب بیشتر است. با افزایش مقدار گوگرد محصول مایع، دانسیته و شاخص انکسار آن نیز افزایش می یابد که بیانگر افزایش آروماتیسیته

محصول مایع می باشد. مدل سازی سینتیکی واکنش های ترکیبات گوگردی طی فرایند شکست گرمایی انجام و ثوابت سینتیکی واکنش ها تعیین شد. برای هر دو خوراک، درجه واکنش های تولید گوگرد مایع نزدیک به دو و درجه واکنش های تولید گوگرد گازی نزدیک به سه به دست آمد.

### تقدیر و تشکر

از پژوهش و فناوری شرکت پالایش و پخش فراورده های نفتی به خاطر پشتیبانی مالی این پروژه تشکر و قدردانی می گردد.

## مراجع

- [1] Sawarkar A. N., Pandit A. B., Samant S. D., and Joshi J. B., "Petroleum Residue Upgrading via Delayed Coking: A Review", The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 85, pp. 1–24, 2007.
- [2] Joshi J. B., Pandit A. B., Kataria K. L., Kulkarni R. P., Sawarkar A. N., Tandon D., Ram Y., and Kumar M. M., "Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: A Review", Ind. Eng. Chem. Res., vol. 47, pp. 8960–8988, 2008.
- [3] Rana M. S., Sámano V., Ancheyta J., and Diaz J. A. I., "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua", Fuel, vol. 86, pp. 1216–1231, 2007.
- [4] Singh J., Kumar M. M., Saxena A. K. and Kumar S., "Studies on thermal cracking behavior of residual feedstocks in a batch reactor", Chemical Engineering Science, vol. 59, pp. 4505–4515, 2004.
- [5] Dente M., Bozzano G., and Bussani G., "A comprehensive program for visbreaking simulation: product amounts and their properties prediction", Computers chem. Engng, vol. 21, pp. 1125–113, 1997.
- [6] Brunet S., Mey D., Perot G., Bouchy C. and Diehl F., "On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review", Applied Catalysis, vol. 278, pp. 143–172, 2005.
- [7] Gray M.R. and McCaffrey W. C., "Role of Chain Reactions and Olefin Formation in Cracking", Hydroconversion, and Coking of Petroleum and Bitumen Fractions, Energy & Fuels, vol. 16, pp. 756–766, 2002.
- [8] Barron J. M., Vanderploeg A. R. and McCreynolds H., "Sulfur Distribution in Thermal Cracking of High-Sulfur Feed Stocks", Industrial and Engineering Chemistry, vol. 41, pp. 2687–2690, 1949.
- [9] Green J. B., Zagula E. J., Reynolds J. W., Young L. L., Chew H., McWilliams T. B. and Grigsby R. D., "Relating Feedstock Composition to Product Slate and Composition in Catalytic Cracking. 2. Feedstocks Derived from Brass River", a High-Quality Nigerian Crude, Energy Fuels, vol. 10, pp. 450–462, 1996.
- [10] Standard A. A. N., D1218-Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids, 2002.
- [11] Standard A. A. N., D 2622-Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, 2003.
- [12] Standard A. A. N., D 1480-Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Viscous Materials by Bingham Pycnometer, 2002.
- [13] Liu C., Zhu C., Jin L., Shen R. and Liang W., "Step by step modeling for thermal reactivities and chemical compositions of vacuum residues and their SFEF asphalts", Fuel Processing Technology vol. 59, pp. 51–67, 1999.
- [14] Speight J. G., *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*: Marcel Dekker, Inc., 2000.
- [15] Raseev S., *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*: Marcel Dekker, Inc, 2003.
- [16] Speight J. G., *The chemistry and technology of petroleum*, 4<sup>th</sup> ed., 2007.