

بررسی شرایط عملیاتی فرآیند کاهش گرانروی (ویسبریکنگ) قیر در سیستم نیمه پیوسته

امیر سفیری^۱، معصومه خانچی^۱، سعید سلطانعلی^{۲*}

^۱ کارشناس ارشد مهندسی شیمی، گروه فناوری های تبدیل و بهینه سازی، پژوهشکده توسعه فناوری های پالایش و فرآورش

نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

^۲ دکترا، پژوهنده ارشد، گروه فناوری های تبدیل و بهینه سازی، پژوهشکده توسعه فناوری های پالایش و فرآورش نفت،

پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: ۹۴/۵/۵ پذیرش: ۹۴/۱۰/۱

چکیده

افزایش میزان استفاده از نفت خام و محصولات آن منجر به کاهش منابع نفتی باکیفیت شده است. علاوه بر این پالایش نفت خام باعث تولید ته مانده پالایشی سنگینی شده که در صورت عدم ارتقاء، تنها کاربرد سوختی دارد. به همین جهت فرآیندهای مختلفی برای استفاده مجدد و مناسب از این باقی مانده های سنگین نفتی مانند قیر ابداع شده است. یکی از این فرآیندها، روش ارتقا قیر به وسیله کاهش گرانروی (ویسبریکنگ) می باشد. این روش به دو صورت سوکری و کویلی انجام می شود. در این کار اثر افزایش فشار بر میزان بازده کک تولیدی با یک فرضیه جدید ارائه شده است. افزایش فشار با جلوگیری از خروج محصولات گازی سبک و انتقال هیدروژن بین سایر اجزا، سبب کاهش نسبت کربن به هیدروژن و کاهش کک تولیدی می شود. همچنین تاثیر زمان بر میزان تولید محصولات و تغییرات ویسکوزیته و ارتباط بین دما و زمان در دماهایی پایین تر از دماهای فرآیند کاهش گرانروی بررسی شده است.

کلمات کلیدی: کاهش گرانروی، شکست حرارتی، قیر، ویسکوزیته، شرایط عملیاتی.

مقدمه

فرآیندهای شکست حرارتی روش های قابل توجهی برای تبدیل خوراک های سنگین هستند. افزایش میزان مصرف انرژی در جهان، کاهش منابع انرژی تجدیدپذیر و مسائل زیست محیطی سبب توجه بیشتر به ارتقاء نفت های سنگین شده است [۱]. این فرآیندها در فشار پایین و دمای عملیاتی بالا انجام شده و نیاز به کاتالیست های گرانبه نداشتند. امروزه متداولترین فرآیندهای تبدیل خوراک سنگین عبارتند از کاهش

گرانروی^۱ و ککینگ تاخیری^۲. این فرآیندها از دیدگاه اقتصادی برای پالایشگاه‌ها مهم بوده و استفاده از آن‌ها در قرون آینده نیز ادامه خواهد یافت. شکست حرارتی یکی از مهم‌ترین روش‌های ارتقاء باقی‌مانده‌های سنگین جهان است. ۵۸ درصد از ظرفیت ارتقاء نفت سنگین شامل فرآیندهای شکست حرارتی است [۲]. روش‌های دیگری نیز مانند تبدیل هیدروژنی^۳، شکست کاتالیستی و جداسازی آسفالتین برای ارتقاء باقی‌مانده‌های سنگین نفتی وجود دارد [۳]. در شکست حرارتی اتصال بین اجزای هیدروکربنی با شاخه‌های بلند به وسیله حرارت و گرما شکسته شده و به شاخه‌های کوچکتری تبدیل می‌شوند. هرچه دما بالاتر باشد، شکست شاخه‌های هیدروکربنی بیشتر و سریع‌تر رخ می‌دهد.

ارتقاء قیر به محصولات سبک با ارزش یک فرآیند وسیعی بوده که منجر به کاهش وزن مولکولی و دمای جوش اجزای داخل خوراک خواهد شد [۴]. شیمی تبدیل قیر به مواد سبک و با ارزش پیچیده است، زیرا قیر از مقادیر زیادی از مولکول‌های آلی شامل هیدروکربن با تعداد کربن بالا در هر شاخه، تک اتم‌ها مانند گوگرد و نیتروژن و فلزات تشکیل شده است [۵]. این اجزا به صورت مواد سبک مانند متان تا موادی با وزن مولکولی ۱۵۰۰۰ $\frac{\text{گرم}}{\text{گرم مول}}$ در داخل خوراک پراکنده شده‌اند [۶]. تبدیل حرارتی قیر به اجزای سبک‌تر با توجه به واکنش‌های بین رادیکال‌های آزاد اتفاق می‌افتد. اگرچه واکنش یک شاخه رادیکالی به تنهایی ساده می‌باشد، اما در ترکیب قیر که حاوی مقدار زیادی از این واکنش‌های رادیکال آزاد است، بسیار پیچیده خواهد بود. دو روش عمده برای ارتقا و شکست حرارتی قیر وجود دارد: کاهش گرانروی و ککینگ [۷]. کاهش گرانروی فرآیند شکست و تجزیه حرارتی ملایمی بوده که در ابتدا برای کاهش ویسکوزیته خوراک و استفاده به عنوان نفت کوره^۴ به کار برده می‌شد. این فرآیند ۲۵ درصد از فرآیندهای ارتقاء را شامل می‌شود [۸، ۷].

کاهش گرانروی در سال ۱۹۲۰ ابداع و به طور گسترده برای ارتقا و بهبود باقی‌مانده خلاء و نفت سنگین به جهت تولید محصولات گازی، نفتا و همچنین خوراک با ویسکوزیته کمتر به کار برده شده است [۹]. این فرآیند حرارتی غیر کاتالیستی برای کاهش ویسکوزیته و نقطه ریزش^۵ خوراک و استفاده به عنوان نفت کوره کاربرد زیادی دارد. در فرآیند کاهش گرانروی میزان تولید محصول مایع در مقایسه با گاز و کک تولیدی بالاتر می‌باشد [۹]. باید اقداماتی انجام شود تا در شرایط عملیاتی ملایم‌تر، محصولات مایع بیشتری توسط این فرآیند بدست آورد.

در مقابل، فرآیندهای ککینگ منجر به تولید محصولات گاز، مایع و محصول جامد (کک) شده که نسبت تولید محصولات به دما، فشار و نوع خوراک فرآیند وابسته است. میزان تولید کک در اینگونه فرآیندها بسیار بالاتر از فرآیند کاهش گرانروی است. در فرآیندهای هیدروژنی، با افزودن هیدروژن به سیستم می‌توان محصولات سبک و با کیفیت‌تری در مقایسه با دو فرآیند دیگر به دست آورد. اما تامین منبع هیدروژن و

¹ Visbreaking

² Delayed Coking

³ Hydro-Conversion

⁴ Fuel Oil

⁵ Pour Point

هزینه تولید آن بالا است. با توجه به اینکه چیزی در حدود ۴۰ درصد از نفت خام به صورت ته مانده پالایشی خواهد شد، لذا سرمایه‌گذاری‌های زیادی برای ارتقاء این نوع از خوراک‌ها صورت گرفته که بسته به اقتصاد، نوع خوراک و نیاز به محصولات تولیدی، می‌توان فرآیندهای متنوعی را انتخاب کرد [۱۰، ۱۱].

دو روش صنعتی کاهش گرانی و وجود دارد:

۱. کاهش گرانی با سوکر^۱

۲. کاهش گرانی با کویل^۲

تفاوت این دو روش در آن است که در فرآیند سوکری، دمای پایین‌تر و زمان ماند طولانی‌تری به کار می‌رود، در حالی که با روش کویل دما بالاتر و زمان ماند کوتاه‌تر خواهد بود. لذا در صورت برابر بودن میزان کاهش ویسکوزیته، روش سوکری مصرف انرژی کمتری در مقایسه با روش دیگر دارد. در روش کاهش ویسکوزیته با سوکر، در گرمکن^۳ هم تبدیل صورت می‌گیرد، اما بیشتر آن در ظرف واکنش و یا سوکر که دو فاز سیال را در دمای بالا به مدت مشخصی نگاه می‌دارد انجام می‌شود. کیفیت و بازده محصولات تولیدی محفظه سوکری و یا کویل در شدت عملیاتی برابر یکسان بوده و مستقل از ساختار دستگاه می‌باشد. با فراهم کردن زمان ماند لازم برای انجام واکنش مورد نظر در طراحی محفظه سوکری، گرمکن در دمای خروجی پایین‌تری عمل می‌کند. در نتیجه در مصرف سوخت صرفه‌جویی می‌شود. اما این فرآیند دارای معایبی نیز می‌باشد که می‌توان به عملیات کک زدایی از گرمکن و محفظه سوکر اشاره نمود. البته تجهیزات لازم برای کک زدایی از محفظه سوکر به سادگی تجهیزات نوع کویل حرارتی نبوده و در نوع محفظه سوکری تجهیزات بیشتری برای حذف کک و خارج کردن آن لازم است. روش خارج کردن کک از یک محفظه، جدا کردن آن به کمک آب با فشار بالا و در نتیجه ایجاد مقدار زیاد آب حاوی کک است که برای استفاده مجدد نیاز به فیلتر کردن دارد.

فرآیند کویل با فرآیند سوکری بسیار متفاوت است. چون در فرآیند کویل تبدیل در اثر شکست در دمای بالا در کویل قرار گرفته در کوره انجام می‌گیرد. مهمترین مزیت کویل دارا بودن گرمکنی با دو ناحیه گرم شونده است که کنترل بهتری را روی مواد گرم شونده ایجاد می‌کند. همچنین کک‌زدایی از لوله‌های گرمکن با روش کک زدایی بخار- هوا به سهولت انجام می‌گیرد. شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب فرآیندهای سوکری و کویلی را نشان می‌دهند.

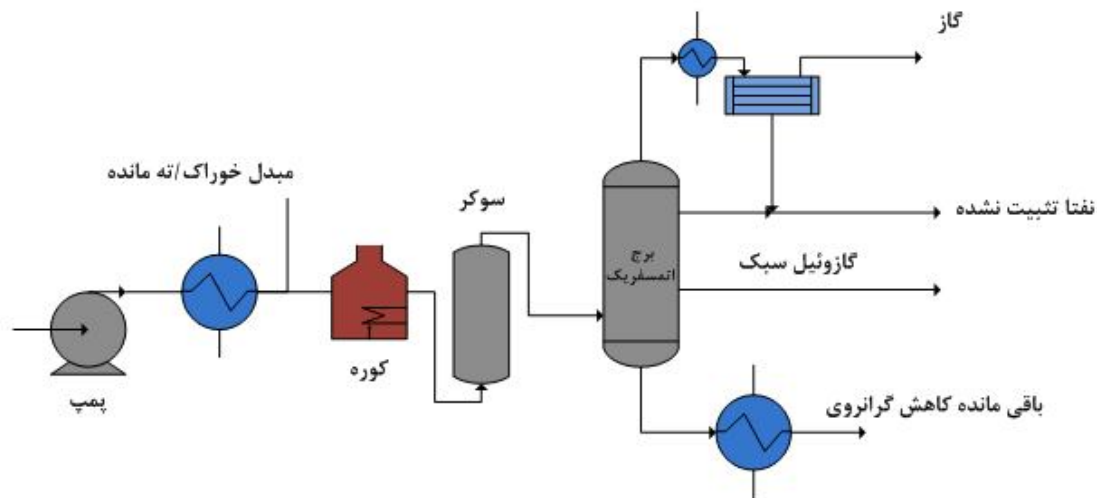
در فرآیند کاهش گرانی هدف تولید محصولات مایع با ارزش و کاهش گرانی خوراک است، اما به حداقل رساندن میزان تولید کک ناخواسته نیز یکی دیگر از اهداف مهم این فرآیند می‌باشد [۹]. یکی از روش‌های کاهش تولید کک، افزودن هیدروژن به سیستم چه به طور مستقیم و یا به طور غیر مستقیم - استفاده از گازهای حاوی هیدروژن مانند متان - است. در این روش با افزوده شده هیدروژن به سیستم، نسبت کربن به هیدروژن کم شده، لذا میزان تولید محصولات سبک‌تر افزایش می‌یابد. این روش در فرآیندهایی مانند تبدیل هیدروژنی باقی‌مانده‌های سنگین به کار می‌رود [۸، ۱۲]. در برخی از فرآیندها نیز کاهش گرانی همراه با

¹ Soaker Visbreaking

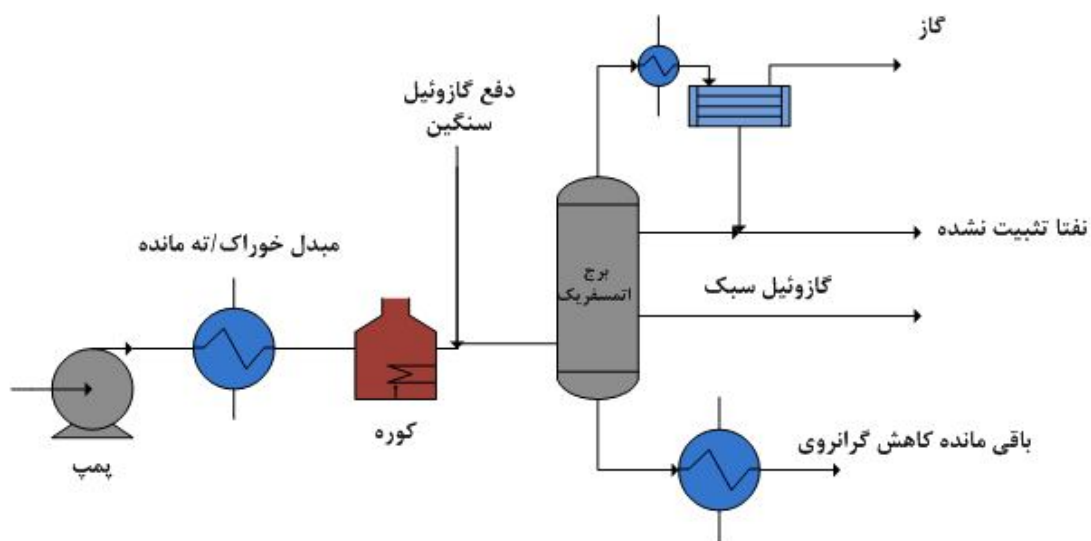
² Coil Visbreaking

³ Heater

افزودن هیدروژن [۸، ۱۳، ۱۴] تبدیل حرارتی هیدروژنی [۱۵] و یا فرآیندهای تبدیل آبی^۱ که در طول فرآیند کاهش منجر به تولید هیدروژن شده از این روش استفاده شده است [۱۶].



شکل ۱. شماتیک دستگاه کاهش گرانروی سوکری



شکل ۲. شماتیک دستگاه کاهش گرانروی کوبلی

تا به امروز بررسی‌های زیادی بر روی مسیر فرآیند کاهش گرانروی، سینتیک، مدلسازی و همچنین مشخصات محصولات بدست آمده انجام شده که می‌توان به کاهش گرانروی Cold Lake [۱۷]، قیر آتاباسکا^۲

^۱ Aqua Conversion

^۲ Athabasca Bitumen

[۱۸] و قیرهای شنی یوتاه^۱ [۱۹] اشاره کرد [۳، ۱۷، ۲۰]. تمامی واکنش‌ها در فرآیند شکست حرارتی به سه عامل زمان، دما و فشار وابسته است [۲۱ - ۲۴]. در برخی از این فرآیندها کاهش گرانبوی قیر از منظر میزان بازده گاز، مایع و کک و همچنین میزان تغییرات ویسکوزیته محصول مایع بررسی شده است [۲۳، ۲۱]. اما اکثر این بررسی‌ها در یک دمایی بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. اطلاعات و بررسی‌های کمی از فرآیند شکست و تجزیه نفت سنگین و قیر در بازه دمایی پایین‌تر مانند ۳۴۰ تا ۴۰۰ و با زمان‌های واکنش متفاوت وجود دارد.

در این کار به بررسی اثر افزایش فشار بر بازده کک و گاز تولیدی پرداخته شده است. در ادامه میزان تغییر بازده محصولات در دما و فشار ثابت و ۷ بازه زمانی و در پایان رابطه بین دما و زمان و بازده محصولات در دمای بین ۳۴۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد که دمایی پایین‌تر از دمای صنعتی این فرآیند که اغلب ۴۳۰ درجه است بررسی شده است.

روش آزمایشگاهی

تمامی آزمایش‌ها با نمونه‌ای از برش قیر که مشخصات آن در جدول ۱ آمده انجام شده است. آزمایش‌ها در یک راکتور نیمه پیوسته انجام شده که از جنس استیل است. شماتیک این دستگاه در شکل ۳ آورده شده است. این راکتور در داخل حمام شن بسترسیال قرار گرفته تا گرم شود. دمای داخل راکتور به طور غیر مستقیم و با اندازه‌گیری دمای حمام به دست می‌آید. فشار داخل راکتور با جریان نیتروژن ورودی به آن تنظیم می‌شود. همچنین از نیتروژن برای جلوگیری از خطر انفجار و کمک برای خروج محصولات حاصل از شکست استفاده می‌شود. فشار داخل راکتور نیز توسط یک کنترل فشار برگشتی^۲ تنظیم شده است.

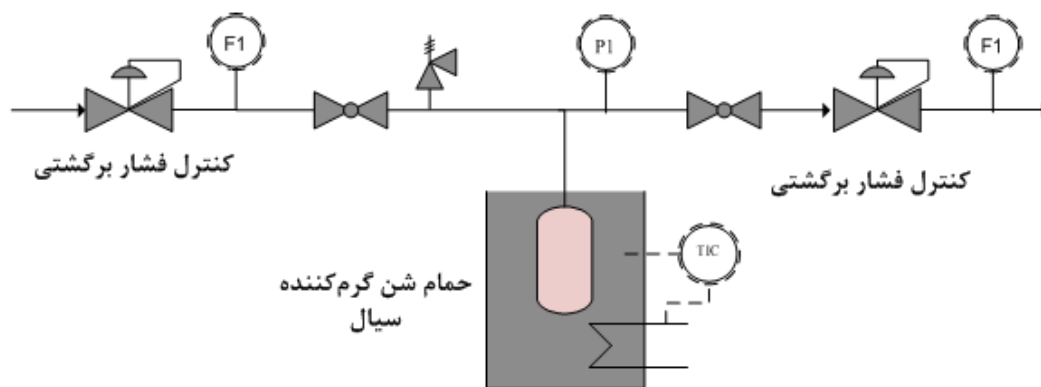
جدول ۱. مشخصات خوراک

مقدار	مشخصه قیر
۱۵	میکرو کربن باقی‌مانده ^۳ ، درصد وزنی
۱۳/۴	آسفالتین، درصد وزنی
۰/۸۹	مواد معدنی، درصد وزنی
	آنالیز عنصری، درصد وزنی:
۸۲/۶	کربن
۱۰/۳	هیدروژن
۰/۶	نیتروژن
۴/۷	گوگرد
۲/۶	اکسیژن
	ویسکوزیته، مگاپاسکال، ثانیه:
۹۱۸۶۴	در ۴۰ درجه سانتی‌گراد
۹۶۷۱	در ۶۰ درجه سانتی‌گراد

^۱ Utah Tar Sand Bitumen

^۲ Back Pressure Regulator

^۳ Conradson Carbon residue



شکل ۳. شماتیک دستگاه آزمایشگاهی

بحث و نتایج

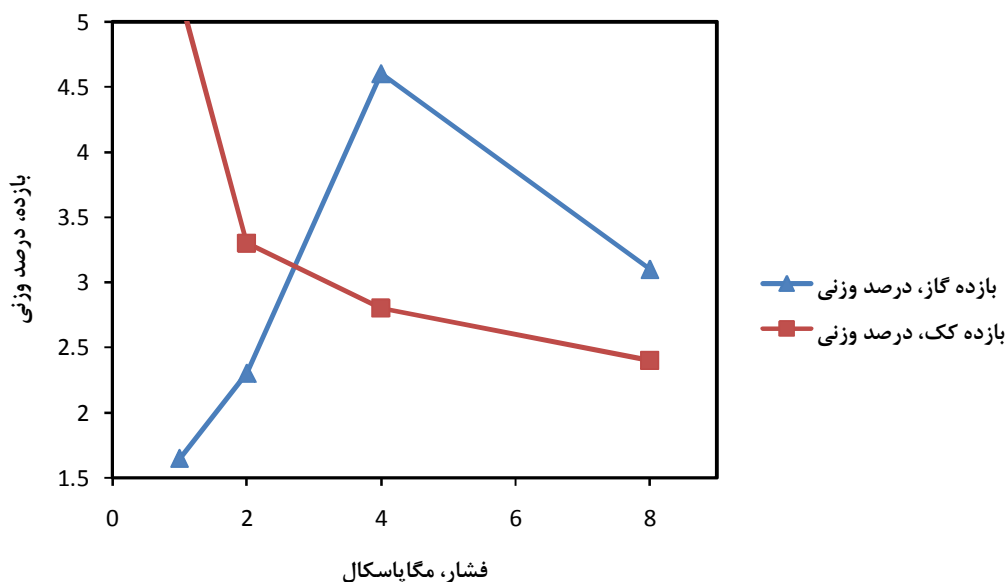
در این بخش ابتدا به بررسی اثر فشار بر میزان بازده کک و گاز تولیدی پرداخته و در ادامه به تاثیر زمان بر بازده و ارتباط بین زمان و دما در دماهای پایین بیان شده است.

اثر فشار

در یک سیستم بسته ممکن است محصولات سبک تولیدی مجدداً دچار شکست حرارتی شده و منجر به تولید گازهای سبک شوند [۲۵]. افزایش میزان تولید گاز به دلیل شکست بیشتر محصولات مایع ممکن است باعث تولید کک شود، زیرا میزان نسبت هیدروژن به کربن مایع کاهش خواهد یافت. اما در این کار از فرضیات جدید استفاده شده است. در این کار فرض شده است که محصولات سبک‌تر در جلوگیری از تولید کک مفید بوده و خروج پیوسته این محصولات سبک از سیستم واکنش منجر به شکست‌های بیشتر اجزای باقی‌مانده و افزایش مجدد نسبت کربن به هیدروژن محصول مایع شده که به دلیل توزیع نامتناسب هیدروژن، می‌تواند تولید کک را افزایش دهد.

فرضیه جدید ارائه شده آن است که می‌توان میزان کک تولیدی را با تغییر فشار و شرایط عملیاتی فرآیند کاهش داد. بر اساس این فرضیه، گازهای سبک تولیدی می‌توانند نقش منبع انتقال هیدروژن بین محصولات را ایفا نمایند. این بدان معنا است که گاز تولیدی توانایی انتقال و توزیع هیدروژن را داشته و منجر به کاهش نسبت کربن به هیدروژن و در نتیجه کک تولیدی خواهد شد. به جهت بررسی این فرضیه، شکست و تجزیه حرارتی در ۴ فشار متفاوت ۱، ۲، ۴ و ۸ مگاپاسکال و تحت شرایط نیمه پیوسته و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. براساس تعادل بخار و مایع، با افزایش فشار میزان جذب گاز داخل مایع افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۴، با افزایش فشار بازده کک تولیدی کاهش یافته است. این مطلب تایید کننده این فرضیه خواهد بود که افزایش فشار منجر شده تا اجزای سبک‌تر تولیدی به عنوان نقش منتقل کننده هیدروژن را ایفا کرده و با حضور و اقامت در فاز محصولات مایع و شکست بیشتر به دلیل کوچک‌تر بودن شاخه آن، هیدروژن خود را مابین اجزا توزیع کرده و نسبت هیدروژن به کربن را افزایش دهند [۲۶].

علاوه بر کک، بازده گازهای تولیدی در تجزیه حرارتی قیر نیز باید مورد بررسی قرار گیرد. شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش فشار بازده محصول گاز تولیدی نیز افزایش یافته است. اما این روند افزایش به طور یکنواخت نمی‌باشد. به هر حال یک افزایش مستقیم مابین میزان گاز تولیدی و افزایش فشار وجود داشته که تایید کننده این فرضیه است که افزایش زمان اقامت فاز گاز، منجر به شکست بیشتر خوراک خواهد شد.



شکل ۴. بازده وزنی کک و گاز تولیدی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۹۰ دقیقه در فشارهای متفاوت

اثر زمان

میزان تغییر بازده محصولات در دما و فشار یکسان ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۴ مگاپاسکال و در بازه زمانی ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه بررسی شده است. مدت زمان واکنش از لحظه ای که دما به ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد رسیده، محاسبه می‌شود. زمان صفر بیانگر این مطلب است که به محض رسیدن به دمای ۴۰۰ آزمایش متوقف شده است. محصول مایع پیرولیز شده به وسیله حرارت خشک شده تا میزان ویسکوزیته آن اندازی‌گیری شود. کک تولیدی نیز از محصول مایع جدا می‌شود.

میزان بازده محصول مایع، کک و گاز تولیدی پس از پیرولیز قیر در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۴ مگاپاسکال در زمان‌های متفاوت در یک راکتور نیمه پیوسته در جدول ۲ نشان داده شده است. میزان بازده محصول مایع از زمان ۰ تا ۲۰ از ۹۷/۸ درصد وزنی به ۹۵/۸ درصد کاهش یافته، سپس تا زمان ۶۰ دقیقه تقریباً ثابت باقی می‌ماند. میزان بازده کک از زمان ۰ تا ۲۰ دقیقه ثابت باقی مانده، سپس این مقدار به میزان ۱/۷ درصد وزنی در زمان ۶۰ دقیقه رسیده است. همچنین میزان ویسکوزیته در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد از زمان ۰ تا ۶۰ دقیقه بدون تشکیل کک در مقایسه با مقدار قیر تازه ۹۹٪ کاهش یافته است. پس از این، از زمان ۶۰ تا ۹۰ دقیقه میزان بازده کک افزایش یافته و مقدار ویسکوزیته نیز از ۷۶۱ مگاپاسکال. ثانیه به

۵۶۱۶ در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است. ویسکوزیته محصول مایع پس از استخراج جزء جامد آن اندازه‌گیری شده است. میزان افزایش ویسکوزیته به دلیل تشکیل اجزای سنگین می‌باشد. تا گذشت ۶۰ دقیقه از زمان واکنش که میزان مایع کاهش، گاز افزایش و کک بدون تغییر گزارش شده بیانگر آن خواهد بود که شکست حرارتی شروع نشده و تنها اجزای سبک خوراک تبخیر و منجر به کاهش بازده مایع و افزایش بازده گاز شده‌اند. بنابراین از زمان ۶۰ دقیقه به بعد در دمای ۴۰۰ درجه دمای شروع شکست می‌باشد. زیرا قبل از زمان ۶۰ دقیقه ویسکوزیته کمترین مقدار خود بوده و در این زمان تشکیل کک آغاز می‌شود. پس آغاز فرآیند شکست حرارتی زمانی است که بازده کک تولیدی و ویسکوزیته افزایش یابد و افزایش بازده گاز و کاهش بازده مایع تنها به دلیل تبخیر اجزای سبک خوراک خواهد بود.

جدول ۲. بازده محصولات تجزیه حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۴ مگاپاسکال و زمان‌های متفاوت

زمان، دقیقه	بازده مایع، درصد وزنی	بازده کک، درصد وزنی	بازده گاز، درصد وزنی
۰	۹۷/۸	۱/۲	۰/۹۱
۱۰	۹۶/۶	۱/۲	۲/۱
۲۰	۹۵/۸	۱/۲	۲/۹
۳۰	۹۶/۱	۱/۴	۲/۵
۶۰	۹۵/۳	۱/۷	۳
۹۰	۸۸/۱	۲/۶	۹/۳
۱۲۰	۸۹/۵	۵/۶	۴/۹

ارتباط زمان و دما

فرآیند کاهش گرانبوی قیر در دماهای عملیاتی ۳۴۰، ۳۶۰، ۳۸۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۴ مگاپاسکال در زمان‌های متفاوت انجام شده تا رابطه بین دما و زمان در دماهای پایین برای قیر شن‌های نفتی بررسی شود. همانگونه که قبلاً بیان شد، زمان ۶۰ دقیقه برای دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد زمان شروع تجزیه اجزا می‌باشد.

جدول ۳ بیان می‌کند که بازده کک برای دماهای ۳۴۰، ۳۶۰ و ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب تا زمان‌های ۴۸۰، ۲۴۰ و ۱۲۰ دقیقه تقریباً مقدار ثابتی است. در دمای ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد یک رابطه مابین میزان مایع و گاز تولیدی در مدت زمان ۰ تا ۶۰ دقیقه وجود دارد. از زمان ۶۰ دقیقه تا قبل از ۴۸۰، میزان تغییر بازده گاز ناچیز و بازده مایع ثابت می‌باشد. در دمای ۳۶۰ درجه، با افزایش زمان واکنش از ۰ به ۲۰ دقیقه بازده محصول مایع و گاز تولیدی تقریباً ثابت بوده است. از زمان ۲۰ تا ۳۰ دقیقه بازده مایع کاهش و بازده گاز تولیدی افزایش یافته است. سپس از زمان ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه بازده گاز و مایع تولیدی تقریباً ثابت باقی مانده است. در ۳۸۰ درجه، با افزایش زمان واکنش از ۰ تا ۲۰ دقیقه بازده مایع کاهش درحالی که بازده گاز تولیدی افزایش یافته است.



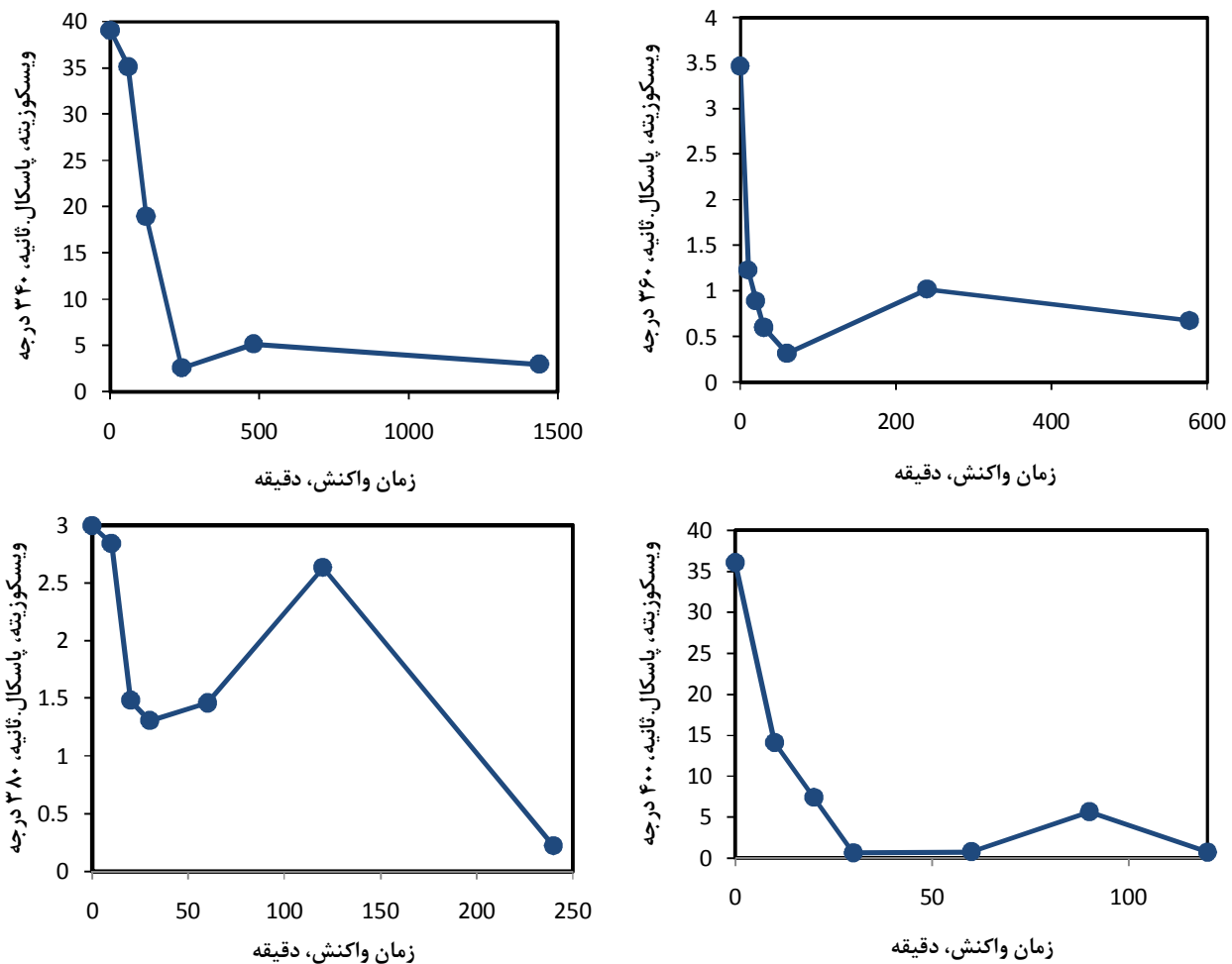
جدول ۳. بازده محصولات در زمان و دماهای متفاوت

زمان، دقیقه	بازده مایع، درصد وزنی	بازده کک، درصد وزنی	بازده گاز، درصد وزنی
۳۴۰ درجه سانتی‌گراد			
۰	۹۹	۱/۲۴	۰/۲۵
۶۰	۹۸	۱/۲۴	۰/۶۷
۱۲۰	۹۸	۱/۲۴	۰/۷۸
۲۴۰	۹۸	۱/۲۴	۰/۹۱
۴۸۰	۹۸	۱/۲۸	۰/۳۳
۳۶۰ درجه سانتی‌گراد			
۰	۹۸	۱/۴۱	۰/۷۹
۱۰	۹۸	۱/۲	۰/۹۹
۲۰	۹۸	۱/۲	۰/۹۱
۳۰	۹۷	۱/۱۶	۱/۴۵
۶۰	۹۷	۱/۲	۱/۵۴
۲۴۰	۹۷	۱/۲۵	۱/۵۴
۳۸۰ درجه سانتی‌گراد			
۰	۹۷	۱/۴۱	۱/۴۹
۱۰	۹۸	۱/۲۵	۰/۹۵
۲۰	۹۷	۱/۲۴	۱/۷۴
۳۰	۹۷	۱/۱۲	۱/۷۸
۶۰	۹۷	۱/۲۸	۱/۶۶
۱۲۰	۹۶	۱/۲۹	۲/۳۷
۴۰۰ درجه سانتی‌گراد			
۰	۹۸	۱/۲	۰/۹۱
۱۰	۹۷	۱/۲	۱/۵
۲۰	۹۶	۱/۲	۲/۹
۳۰	۹۶	۱/۴	۲/۵
۶۰	۹۵	۱/۷	۳

در ادامه بازده گاز و مایع تولیدی تا زمان ۱۲۰ دقیقه ثابت باقی می‌ماند. در تمامی دماها تا قبل از زمان آغاز شکست هیچ ککی در دماهای مدنظر تشکیل نشده است. با افزایش مدت زمان انجام واکنش، رابطه‌ای مابین بازده گاز تولیدی و مایع ایجاد می‌شود. لذا بازده گاز و مایع تولیدی تا زمان آغاز تجزیه خوراک ثابت باقی می‌مانند. لذا شکست حرارتی قیر از رابطه معکوس زمان و دما پیروی نمی‌کند.

شکل ۵ بیانگر این مطلب می‌باشد که میزان کاهش ویسکوزیته برای این دماها به مانند دمای ۴۰۰ درجه می‌باشد. برای دماهای ۳۴۰، ۳۶۰ و ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد ویسکوزیته ابتدا کاهش و سپس از زمان آغاز

تجزیه، این مقدار افزایش یافته است. در دمای ۴۰۰ درجه افزایش ویسکوزیته در زمان آغاز تشکیل کک و در لحظه شروع تجزیه رخ می‌دهد. اما در سه زمان دیگر افزایش ویسکوزیته در نقطه‌ای رخ داده که کک در آن تولید نمی‌شود. اگرچه اندازه‌گیری ویسکوزیته بدون در نظر گرفتن کک تولیدی می‌باشد. زیرا کک تولیدی از اجزای سنگین تشکیل شده و سبب افزایش ویسکوزیته می‌شود، به همین جهت از محصول مایع جدا شده است. در نتیجه با توجه به تغییرات بازده کک و ویسکوزیته با زمان و دما، شکست حرارتی قیر در دماهای پایین نمی‌تواند از معکوس بودن رابطه زمان واکنش و دمای عملیاتی پیروی کند [۲۷].



شکل ۵. میزان ویسکوزیته محصول مایع بر حسب زمان در ۴ دمای متفاوت

نتیجه‌گیری

قیر یکی از محصولات سنگین نفتی بوده که با انجام فرآیند شکست حرارتی می‌تواند به محصولات گازی، مایع و نفت کوره تبدیل شود. در فرآیند کاهش گرانشی فشار، دما و زمان فرآیند از شرایط عملیاتی



تاثیرگذار بر کیفیت و کمیت محصولات می‌باشند. افزایش فشار با کاهش خروج گاز از سیستم و جذب بیشتر این محصول در فاز مایع سبب کاهش کک تولیدی شده است. زیرا گاز داخل سیستم می‌تواند منبعی برای انتقال هیدروژن و افزایش کیفیت محصول مایع تولیدی و کاهش نسبت کربن به هیدروژن شود. علاوه بر این شروع فرآیند تجزیه همراه با افزایش بازده کک و ویسکوزیته محصول مایع است. عدم تغییر بازده کک و افزایش بازده گاز در مقابل کاهش بازده مایع بیانگر تبخیر اجزای سبک خوراک بوده و دلیل آغاز فرآیند شکست نیست. همچنین در دماهای پایین، رابطه معکوس بین زمان و دما واکنش برای تجزیه حرارتی قیرصادق نیست. چرا که در دماهای بالا، زمان انجام واکنش کاهش می‌یابد. اما در دماهای پایین این امر صادق نبوده و افزایش زمان فرآیند تاثیر زیادی بر میزان بازده محصولات ندارد.

منابع

1. Azinfar B., Zirrahi M., Hassanzadeh H., Abedi J., A method for characterization of bitumen, *Fuel*, Vol. 153, 2015, pp.240–248.
2. Atul S., Diaz-Goano C., Dettman, H. Coking Behaviour during Visbreaking. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, Vol.51, 2012, pp. 457-463.
3. Gary J. H., Handwerk G. E., Kaiser M. J., *Petroleum refining: Technology and Economics*, 5th Ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
4. Rahimi P.M., Gentzis T. The chemistry of bitumen and heavy oil processing, *Practical Advances in Petroleum Processing*, Springer: New York, 2006, 597-634.
5. Cardona M., Boffito D.C., Patience G.S., Thermogravimetric heat and mass transfer: Modeling of bitumen pyrolysis, *Fuel*, Vol. 143, 2015, pp. 253–261.
6. Strausz O.P., Lown E. M., *The chemistry of Alberta oil sands, Bitumens and heavy oils*; Alberta Energy Research Institute: Calgary, AB, 2003.
7. Sapre A., ExxonMobil Resid Conversion Technologies. Paper presented at the 3rd Bottom of the Barrel Technology Conference & Exhibition (BBTC), Antwerp, Belgium. October, 2004.
8. Zachariah, A., Wang, L., Yang, S., Prasad, V., de Klerk, A. Suppression of coke formation during bitumen pyrolysis. *Energy and Fuels*, Vol.27, 2013, pp. 3061-3070.
9. Ancheyta J., Modeling of visbreaking. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum, 2013, pp. 73-102.
10. Speight J. G., *Handbook of Petroleum Analysis*; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 2001.
11. Joshi J. B., et al. Petroleum residue upgradation via visbreaking: A review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, 2008, pp.8960-8988.
12. Whitehurst D.D., Mitchell, T. O., Farcasiu, M. Coal liquefaction. The chemistry and technology of thermal processes; Academic Press: New York, 1980.
13. Sachanan A.N., *Conversion of petroleum. Production of motor fuels by thermal and catalytic processes*, 2ed, Reinhold: New York, 1948.
14. Unzelman G.H., Wolf, C. J. In *Petroleum processing handbook*; Bland, W. F., Davidson, R. L. Eds., McGraw-Hill: New York, 1967, pp 3.20-3.21.
15. Vilcáeza J., Watanabe M., Watanabe N., Kishita A., Adschiri, T. Hydrothermal extractive upgrading of bitumen without coke formation. *Fuel*, Vol. 102, 2012, pp. 379-385.

16. Pereira, P., Flores, C., Zbinden, H., Guitian, J., Solari, R. B., Feintuch, H., Gillis, D. Aquaconversion technology offers added value to E. Venezuela synthetic crude oil production. *Oil Gas Journal*, Vol.99, 2001, pp. 79-85.
17. Shu W.R., Venkatesan V.W., Kinetics of thermal visbreaking of Cold Lake bitumen. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, Vol.23, 1984, pp. 60–64.
18. Gary G.R., Conversion of Athabasca bitumen. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, Vol. 69, 1973, pp. 99–101.
19. Bungler J.W., Cogwell, D.E., Oblande, A.G. Thermal processing of Utah tar sand bitumen. *Oil Sands of Canada–Venezuela*. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 17, 1977, pp. 178–182.
20. Omole O., Olieh M.N., Osinowo T., Thermal visbreaking of heavy oil from the Nigerian tar sand. *Fuel*, Vol. 78, 1999, pp. 1489-1496.
21. Shen Z., Cao Z., Zhu X., Li X., Visbreaking of Chinese oil sand bitumen. *Petroleum Science and Technology*, Vol. 26, 2008, pp. 1676-1683.
22. *Heavy Oil Processing Handbook*, Japan: Agency of Natural Resources and Energy. The Chemical Daily Company, 1982. pp. 10–11.
23. Hayashitani M., Benion D.W., Donnally J.K., Moore R.G., Thermal cracking of Athabasca bitumen, *Oil Sands of Canada–Venezuela*, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 17, 1977, pp. 233–246.
24. Gray, M. R., *Chemical composition of bitumen, Upgrading of Oils Sands Bitumen and Heavy Oil*, 2010, pp. 85-139.
25. Monaghan G.V., Brown W.A., Pinchuk R. J., A process for converting a liquid feed material into a vapor phase product. Patent WO 2005/040310, May 6, 2005.
26. Sachanan A.N. *Conversion of petroleum. Production of motor fuels by thermal and catalytic processes*, 2ed; Reinhold: New York, 1948.
27. Gary J.H., Handwerk, G.E., *Petroleum Refining: Technology and Economics*, fifth Edition, Taylor & Francis Group, LLC, 2007.