

## مروری بر روش‌های تبدیل ته‌مانده‌ی سنگین برج تقطیر در خلأ به مواد سودمند

بهاره خداشناس<sup>۱\*</sup>، رامین زادغفاری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

<sup>۲</sup> شرکت پالایش نفت تبریز، دپارتمان پژوهش و فناوری، تبریز، ایران

نوع مقاله: مروری

دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۰۴ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۲۴

### چکیده

با توجه به کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، افزایش ته‌مانده‌ی برج تقطیر در خلأ، به‌جامانده از فرآورده‌های سنگین نفتی، مشکلی بزرگ در صنایع نفت به شمار می‌رود که این امر موجب توجه بیش‌ازپیش محققین به‌منظور تبدیل این برش‌های سنگین به محصولات باارزش‌تر و سودمندتر شده است. امروزه انواع روش‌های فیزیکی، شیمیایی و اخیراً روش بیولوژیک، به‌عنوان روشی ارزان و زیست‌سازگار، به‌منظور سبک‌سازی ته‌مانده‌ی برج تقطیر در خلأ مورد استفاده قرار می‌گیرند. مقاله‌ی حاضر مروری است بر انواع روش‌های رایج به‌منظور ارتقاء و سبک‌سازی ته‌مانده‌ی سنگین برج تقطیر در خلأ.

**کلمات کلیدی:** ته‌مانده‌ی برج تقطیر در خلأ، شکست حرارتی، شکست کاتالیستی، بیوسورفکتانت، اولتراسونیک، نانوکاتالیست

## مقدمه

یک پالایشگاه نفت از چندین واحد عملیاتی مختلف تشکیل شده است که در نهایت منجر به تبدیل نفت خام به محصولات با ارزشی مانند بنزین، سوخت جت، سوخت دیزل، روغن‌ها، نفت سفید و... خواهند شد. تقطیر به‌طور گسترده در صنایع نفت به‌منظور جداسازی مواد بر اساس اختلاف در نقطه‌ی جوش اجزاء به کار می‌رود. بدون شک واحد تقطیر نفت خام یکی از حساس‌ترین و مهم‌ترین واحدهای عملیاتی در فرایند پالایش نفت به شمار می‌رود. فرایند تقطیر تحت خلأ، دومین فاز از فرایند پالایش نفت خام است. محصولات پایین برج تقطیر اتمسفریک (باقیمانده‌های سنگین‌تر این برج)، بعد از عبور از یک کوره وارد برج تقطیر خلأ می‌شوند. جداسازی خلأ<sup>۱</sup> به‌منظور جداسازی بیش‌تر ته‌مانده‌ی مواد به‌دست‌آمده از برج جداسازی اتمسفریک<sup>۲</sup> که به‌منظور جداسازی به دماهای بالاتری نیازمند هستند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در برج تقطیر تحت خلأ، از فشارهای پایین (۱۰۰-۲۵ mm Hg) استفاده می‌گردد که این امر موجب جلوگیری از شکستن گرمایی<sup>۳</sup> اجزاء نفتی می‌گردد. ویژگی‌های فنی فرایند تقطیر تحت خلأ در شکل ۱ نشان داده شده است [۱،۲]. برش‌های برج تقطیر تحت خلأ عبارت‌اند از: (۱) برش‌های گازوئیل سبک خلأ<sup>۴</sup>، برش‌های گازوئیل سنگین خلأ<sup>۵</sup>، (۲) روغن‌های روان‌ساز سبک<sup>۶</sup>، متوسط<sup>۷</sup> و سنگین<sup>۸</sup> و (۳) ته‌مانده‌ی برج تقطیر در خلأ<sup>۹</sup> [۳،۴]. سنگین‌ترین برش حاصل از این برج، ته‌مانده برج تقطیر در خلأ نامیده می‌شود که شامل درصد بالای سولفور، نیتروژن و فلزات سنگین است [۵]. ته‌مانده‌ی تحت خلأ دارای چهار جزء مجزای: اشباع<sup>۱۰</sup>، آروماتیک، رزین و آسفالتین است. مولکول‌های موجود در ته‌مانده‌ی تحت خلأ اساساً حاوی کربن و هیدروژن و نیز حاوی فلزات سنگینی مانند نیکل، وانادیم و نیز هترو اتم‌هایی همچون گوگرد، نیتروژن و اکسیژن هستند [۶-۹]. به‌طور کلی باقیمانده‌های سنگین نفتی، مخلوط پیچیده‌ای حاوی ترکیبات با وزن مولکولی و نقطه‌ی جوش بالا و نیز شامل هزاران هیدروکربن و ترکیبات آلی هستند [۱۰]. به دلیل حلالیت کم در آب و انرژی‌های رزونانسی بالای ساختار این مواد، فرایند سبک‌سازی آن‌ها به‌سختی و با بازده کم صورت می‌پذیرد [۱۱]. نقاط جوش برش‌های نفتی مختلف در فرایند تقطیر تحت خلأ مطابق جدول ۱ است. به‌طور کلی به مجموعه‌ی فرایندهایی که موجب تبدیل این برش‌های سنگین به برش‌های سبک‌تر می‌شوند فرایندهای ارتقاء ته‌ماند تقطیر خلأ<sup>۱۱</sup> اطلاق می‌شود. انواع مختلفی از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک به‌منظور سبک‌سازی ته‌مانده‌ی برج تقطیر در خلأ مورد استفاده قرار می‌گیرند. ویژگی‌های فنی فرایند تقطیر تحت خلأ در شکل ۱ نشان داده شده است.

- 1- Vacuum Distillation
- 2- Atmospheric Residue
- 3- Thermal Cracking
- 4- Light vacuum gas oil
- 5- Heavy vacuum gas oil
- 6- Light lube distillate
- 7- Medium lube distillate
- 8- Heavy lube distillate
- 9- Vacuum residue
- 10- Saturated
- 11- Vacuum Residue Upgrading Processes

**جدول ۱- نقاط جوش برش‌های نفتی مختلف در فرایند تقطیر تحت خلأ [۳]**

اجزاء	TBP Cut Point, °F
Light vacuum gas oil	۶۵۰-۷۵۰
Heavy vacuum gas oil	۷۵۰-۱۰۰۰
Light lube distillate	۶۲۵-۷۲۵
Medium lube distillate	۷۲۵-۸۲۵
Heavy lube distillate	۸۲۵-۱۰۵۰
Vacuum residue	۱۰۰۰-۱۰۵۰<

**۱- انواع روش‌های سبک‌سازی ته‌مانده‌ی برج تقطیر در خلأ:**

روش‌های سبک‌سازی ته‌مانده‌ی برج تقطیر در خلأ به دو دسته‌ی کلی تقسیم‌بندی می‌شوند: که در دسته‌ی اول این فرایندها، ساختار مولکول‌ها و آرایش اتم‌های کربن به نحوی تغییر می‌کنند که یک برش با نسبت اتمی C/H بالاتر و برش دیگری با نسبت C/H کم‌تر حاصل شود و دسته‌ی دوم شامل فرایندهایی هستند که در آن‌ها یک منبع خارجی هیدروژن به سیستم افزوده می‌شود. در واقع هیدروکربن‌های سنگین با استفاده از انواع روش‌های حذف (رد) کربن<sup>۱۲</sup> مانند کراکینگ حرارتی/کاتالیستی<sup>۱۳</sup>، کک‌سازی<sup>۱۴</sup>، کاهش گرانیروی (ویسبریکینگ)<sup>۱۵</sup> و آسفالتین‌زدایی با حلال و یا روش‌های اضافه کردن هیدروژن<sup>۱۶</sup> مانند فرایندهای هیدروکراکینگ (شکستن هیدروژنی)<sup>۱۷</sup>، کاهش گرانیروی هیدروژنی<sup>۱۸</sup>، هیدروتريتینگ بستر ثابت<sup>۱۹</sup>، هیدروکراکینگ بستر ثابت<sup>۲۰</sup>، هیدروتريتینگ بستر غلیانی (جوشان)<sup>۲۱</sup> و هیدروکراکینگ بستر غلیانی (جوشان)<sup>۲۲</sup> به موادی با نقطه‌ی جوش پایین‌تر تبدیل می‌شوند [۱۵-۱۲]. می‌توان فناوری‌های ارتقاء<sup>۲۳</sup> را به دو دسته‌ی: ۱- فرایندهای غیرکاتالیستی حذف کربن<sup>۲۴</sup> و ۲- کاتالیستی افزودن هیدروژن<sup>۲۵</sup> تقسیم‌بندی کرد.

**۱-۱- روش‌های معمول به‌کاررفته به منظور ارتقای ته‌مانده‌های نفت خام:**
**۱-۱-۱- حذف کربن**

فرایندهای حذف کربن که در آن‌ها مولکول‌های سنگین شکسته و تبدیل به مولکول‌های سبک می‌شوند، این روش‌ها اغلب فرایندهایی حرارتی، گرمایی غیرکاتالیستی<sup>۲۶</sup> و کم‌فشار هستند. هزینه‌های عملیاتی پایین این روش از جمله

- 12- Carbon Rejection
- 13- Thermal/catalytic cracking
- 14- Coking
- 15- Visbreaking
- 16- Hydrogen addition
- 17- Hydrocracking
- 18- Hydro-visbreaking
- 19- Fixed bed hydrotreating
- 20- Fixed bed hydrocracking
- 21- Ebullated bed hydrotreating
- 22- Ebullated bed hydrocracking
- 23- Upgrading technologies
- 24- Non-Catalytic (carbon rejection)
- 25- Catalytic (hydrogen addition)
- 26- Non-Catalytic Thermal

مزایای این روش بوده و بازده پایین آن در تبدیل ته‌مانده‌ها به محصولات سبک از معایب آن به شمار می‌رود. کراکینگ (شکستن) کاتالیستی سیال باقیمانده‌های سنگین<sup>۲۷</sup> و کاهش گرانی پایشرفته<sup>۲۸</sup> از جمله‌ی این دسته از فرایندها به شمار می‌رود. شکست بخار<sup>۲۹</sup>، شکست کاتالیستی سیال<sup>۳۰</sup> و کُکینگ مثال‌هایی از این روش هستند. از میان فرایندهای حذف کربن، کُکینگ (کک سازی) تأخیری<sup>۳۱</sup> به‌تازگی بسیار محبوب شده است. آسفالتین‌زدایی با حلال<sup>۳۲</sup> (SDA) به‌منظور جداسازی ته‌ماند از نفت آسفالتین زدوده<sup>۳۳</sup> (DAO) مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ که ماده‌ی اولیه‌ی واحد کراکینگ کاتالیستی بستر سیال (FCC)<sup>۳۴</sup> یا هیدروکراکینگ<sup>۳۵</sup> هستند. این فرایند موجب افزایش DAO می‌شود اما ته‌مانده‌ی به‌جا مانده‌ی واحد SDA حاوی مقادیر بسیار زیادی از ته‌مانده‌ی کربنی کنرادسون<sup>۳۶</sup> (CCR) و آلاینده‌های فلزی است که موجب ایجاد نگرانی جدی به‌منظور دفع یا مصرف این مواد خواهد شد. عملیات کاهش گرانی، به‌منظور کاهش ویسکوزیته هنگامی که محصول تقطیر حداکثری است، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶، ۱۷].

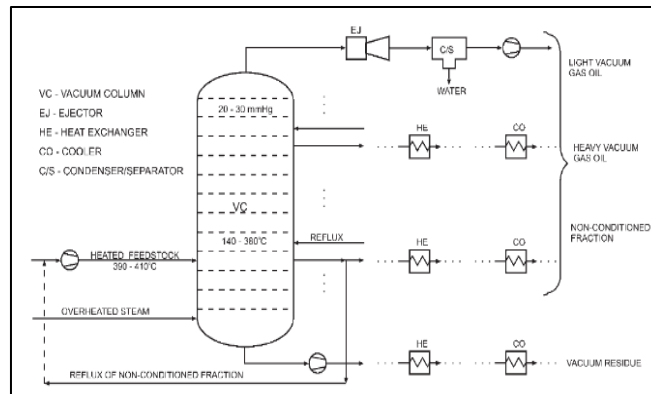
### ۱-۲- آسفالتین‌زدایی با حلال:

فرایندهای جداسازی<sup>۳۷</sup> مانند آسفالتین‌زدایی با حلال نیز از جمله فرایندهایی است که به‌منظور سبک‌سازی و ارتقاء ته‌مانده‌های سنگین نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این نوع فرایند یک حلال پارافینی (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>) یا مخلوطی از آن‌ها) به‌منظور جداسازی vacuum residue feed به نفت آسفالتین زدوده و آسفالت نفت زدوده<sup>۳۸</sup> مورد استفاده قرار می‌گیرد. اخیراً نوع دیگری از این فرایند با عنوان (Critical Solvent De-asphalting) توسعه یافته و مورد استفاده قرار می‌گیرد که در آن به‌منظور جداسازی بهتر محصولات مایع سبک‌تر از انواع ته‌مانده‌های سنگین (supercritical extraction) از حلال‌ها در حالت بحرانی<sup>۳۹</sup> استفاده می‌شود. قابلیت حافظت از انرژی<sup>۴۰</sup> در این روش بسیار قابل توجه است [۱۸، ۱۹]. پروپان مایع به‌منظور جداسازی بخش (برش) نفتی از پایین برج تقطیر خلأ مورد استفاده قرار می‌گیرد. پس از آن، n-pentane، n-hexane یا n-heptane به‌منظور جداسازی بخش رزین باقیمانده در پسماند حاصل از استخراج پروپان مورد استفاده قرار می‌گیرند. موادی که در پروپان یا هیدروکربن‌های با تعداد کربن‌های بالاتر نامحلول هستند، بخش آسفالتین نامیده می‌شوند. در این بخش میزان<sup>۴۱</sup> هیدروژن به کربن بسیار پایین بوده و شامل ترکیبات حلقه‌ای با چگالی بسیار بالا با وزن مولکولی در محدوده‌ی ۵۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ هستند [۱۰]. شکل ۲ فرایند غیرکاتالیستی آسفالتین‌زدایی با حلال (SDA) را نشان می‌دهد [۱۹].

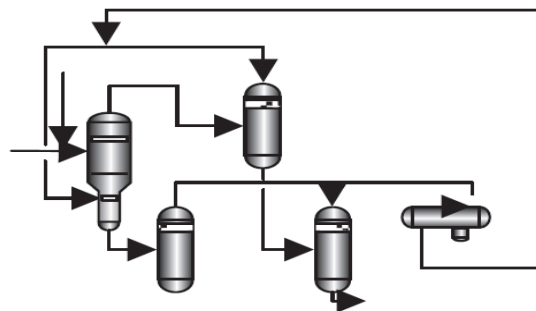
- 
- 27- RFCC
  - 28- Advanced visbreaking
  - 29- Steam cracking
  - 30- Fluid Catalytic Cracking (advanced visbreaking)
  - 31- Delayed coking
  - 32- Solvent de-asphalting (SDA)
  - 33- Deasphalted oil
  - 34- Fluid catalytic cracking
  - 35- Hydrocracking
  - 36- Conradson carbon residue
  - 37- Separation processes
  - 38- (De-Oiled) Asphalt (DOA)
  - 39- Critical state solvents
  - 40- Energy conservation
  - 41- Rate

۱-۱-۱-۱ گسیفیکیشن<sup>۴۲</sup>:

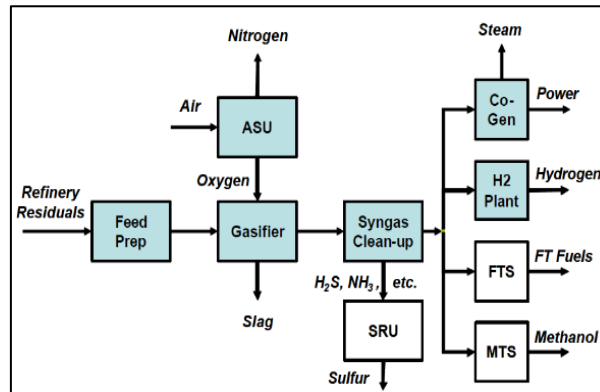
گسیفیکیشن یکی از بهترین روش‌های ارتقای کیفیت ترکیبات سنگین نفتی به شمار می‌رود. در طی سال‌های اخیر به دلیل قابلیت‌های بالای آن در رفع مشکلات و برآورده سازی نیازهای موجود در پالایشگاه‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در واقع به فرآیند تولید گاز<sup>۴۳</sup> از طریق احتراق ناقص سوخت‌ها یا اکسیداسیون جزئی گاز، مایع یا جامد حاوی کربن گسیفیکیشن گفته می‌شود؛ که در آن هیدروژن و مونوکسید کربن از اجزای اصلی هستند. در گذشته کاربرد اصلی این روش در صنایع پتروشیمی در تولید آمونیاک، متانول و هیدروژن بوده است. میزان رویکرد کشورهای مختلف جهان به این روش در نمودار ۱ نشان داده شده است. از مزایای این روش آن است که ما را قادر می‌سازد علاوه بر خارج ساختن مقادیر زیادی ترکیبات سنگین و کم‌ارزش از بازارهای داخلی و خارجی، میزان تولید NOX و SOX را کاهش داده و امکان استحصال CO<sub>2</sub> در یک سیستم جذب آمینی نسبتاً ساده را نیز داشته باشیم [۲۱، ۲۲]. با استفاده از این روش جزء گوگرد موجود در خوراک به H<sub>2</sub>S تبدیل می‌شود که می‌تواند به راحتی با استفاده از فرایند amine treating جداسازی شود. این مزیت، از نظر اقتصادی بسیار مهم شمرده می‌شود زیرا میزان گوگرد موجود در ته‌مانده‌های سنگین نفتی فاکتور اصلی در تعیین قیمت آن است. دیاگرام ساختاری واحد گسیفیکیشن در شکل ۳ نشان داده شده است.



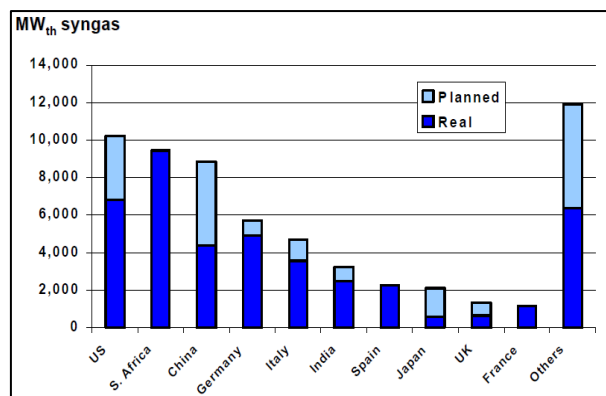
شکل ۱- ویژگی‌های فنی فرایند تقطیر تحت خلأ [۱]



شکل ۲- فرایند Solvent de-asphalting (SDA) [۱۹]



شکل ۳- دیاگرام ساختاری واحد گسیفیکیشن [۲۳]



نمودار ۱- میزان استفاده از روش Gasification در کشورهای مختلف [۲۰]

 ۱-۱-۱-۲- ککینگ<sup>۴۴</sup>

 ۱-۱-۱-۲-۱- ککینگ تأخیری<sup>۴۵</sup>:

فرایند ککینگ تأخیری، قابلیت تبدیل کامل ته‌مانده‌های نفتی به گازوئیل، محصول تقطیر<sup>۴۶</sup>، هیدروکربن‌های سبک‌تر و کک را داراست. این فرایند می‌تواند بر روی سنگین‌ترین ته‌مانده‌های نفتی اعمال شود. هزینه‌های عملیاتی پایین در مقایسه با سایر فرایندهای تبدیلی و نیز انعطاف‌پذیری بالا<sup>۴۷</sup> از جمله مزایای این روش هستند. البته قابل ذکر است که برخی از سوخت‌های مایع تولید شده توسط این روش باید تحت فرایند هیدروتريت<sup>۴۸</sup> به‌منظور حذف عناصر نامطلوب قرار گیرند که این فرایندها هزینه‌های مربوط به خود را دارند [۱۸، ۱۹]. شکل ۴ فناوری غیرکاتالیستی کک سازی تأخیری را نشان می‌دهد.

- 44- Coking
- 45- Delayed coking
- 46- Distillates
- 47- Flexibility
- 48- Hydrotreated

### ۱-۱-۱-۲-۲- ککینگ سیال<sup>۴۹</sup>:

فرایندی پیوسته است که از تکنیک fluidized-solids به منظور تبدیل ته‌مانده‌های خام به محصولات سودمند استفاده می‌کند (شکل ۵). استفاده از بستر سیال منجر به انجام واکنش‌های ککینگ در دماهای بالاتر و با زمان تماس کوتاه‌تر نسبت به فرایند کک سازی تأخیری خواهد شد. شرایط مذکور منجر به تولید کک کم‌تر و نیز افزایش تولید محصولات مایع خواهد شد [۱۹].

### ۱-۱-۱-۳- ککینگ فلکسی<sup>۵۰</sup>:

نوعی از ککینگ سیال است که شامل تبدیل سازی به گاز کک تولید شده در عملیات ککینگ سیال و تولید گازهای سنتزی<sup>۵۱</sup> است؛ اما دمای مورد استفاده در آن ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) جهت سوزاندن تمام کک ناکافی است (شکل ۶) [۱۹].

### ۱-۱-۱-۳- کاهش گرانروی (ویسبریکینگ)

فرایندی است که می‌تواند بر ته‌مانده‌های تقطیر اتمسفری و نیز تحت خلأ اعمال شود که با استفاده از تجزیه‌ی حرارتی ملایم میزان ویسکوزیته را بهبود می‌بخشد. تبدیل حرارتی<sup>۵۲</sup> ته‌مانده‌ها با حرارت دادن در کوره‌های طراحی شده‌ی مخصوص و در دماهای بالا انجام می‌شود. هدف اصلی کاهش گرانروی (ویسبریکینگ)، کاهش ویسکوزیته‌ی جریان خوراک و نیز میزان ته‌مانده‌های تولیدی پالایشگاه است [۱۹، ۲۴].

### ۱-۱-۱-۴- فرایند کراکینگ کاتالیستی بستر سیال باقیمانده<sup>۵۳</sup> (RFCC):

نسخه‌ای از فناوری FCC<sup>۵۴</sup> است که می‌تواند ته‌مانده‌های سنگین را به‌عنوان خوراک مصرف کند. در این فرایند از راکتوری مشابه با فرایند FCC استفاده می‌شود که در آن کاتالیزور در راکتور بستر سیال با دمای  $480^{\circ}\text{C}$  -  $540^{\circ}\text{C}$  قرار دارد. از آنجایی که RFCC به کیفیت خوراک بالاتری نیاز دارد (برای مثال نسبت بالای H/C، محتوای کم فلزات و آسفالتین)، این فرایند نسبت به فرایند هیدرو پروسیسینگ<sup>۵۵</sup> از محبوبیت کم‌تری برخوردار است. شاخص‌ترین محصولات آن: گازوئیل، گازوئیل/دیزل، پروپیلن یا مواد پتروشیمیایی<sup>۵۶</sup> هستند [۱۸، ۱۹]. این فرایند در دسته فرایندهای حذف کربن قرار دارد اما برخلاف سایر فناوری‌های موجود در این دسته یک فناوری کاتالیستی است. به‌طور کلی فرایندهای ککینگ تأخیری، کاهش گرانروی، کک سازی سیال و ککینگ (کک سازی) فلکسی از جمله فرایندهای گرمایی محسوب می‌شوند [۱۰، ۲۵].

49- Fluid coking

50- Flexi-coking

51- Syngas

52- Thermal conversion

53- Residue Fluid Catalytic Cracking

54- Fluid Catalytic Cracking

55- Hydroprocessing

56- petrochemicals

### ۱-۱-۳- اضافه کردن هیدروژن<sup>۵۷</sup>:

این فرایندها از جمله‌ی فرایندهای کاتالیستی محسوب می‌شوند. هیدروکراکینگ<sup>۵۸</sup> [۲۶، ۲۷] و کاهش گرانیروی هیدروژنی<sup>۵۹</sup> مثال‌هایی از این فرایند هستند. ویژگی اصلی آن‌ها، کیفیت محصول نهایی است. در کنار هزینه‌های عملیاتی بالای این روش، بازده تولید محصولات سبک نیز بسیار بالاست. فناوری‌های افزایش هیدروژن مانند: گوگردسازی پسماندهای اتمسفری<sup>۶۰</sup> (ARDS) و گوگردزایی ته‌مانده‌های تحت خلأ<sup>۶۱</sup> محصولاتی با کیفیت بهتر را تولید می‌کنند. با این حال به دلیل هزینه‌ی سرمایه‌گذاری بالا و نیاز به تجهیزات زیاد به‌منظور اضافه کردن هیدروژن، این فناوری‌ها تنها به‌منظور ارتقای ۲۰٪ از ته‌مانده‌های جهان مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶، ۱۷]. فرایندهای اضافه کردن هیدروژن در فشار بالا انجام می‌شوند ( $P > 150 \text{ bar}$ )، کاتالیستی بوده و مصرف هیدروژن زیادی دارند [۲۶]. به‌طور کلی فرایندهای هیدروکراکینگ در مقایسه با فرایندهای حذف کربن، تحت شرایط خفیف‌تر<sup>۶۲</sup> انجام می‌شوند در نتیجه برش‌های مایع با بازده بالاتری را تولید خواهند نمود [۲۸]. با این حال وجود غلظت‌های بالای آسفالتین، سولفور، نیتروژن و ترکیبات حاوی فلزات، به دلیل غیرفعال کردن کاتالیزورهای متداول با ته‌نشین کردن (ایجاد رسوب) فلزات و کک، از جمله معایب و مشکلات فرایند هیدروکراکینگ به شمار می‌روند [۱۲]. امروزه پیشرفت در فرایند هیدروکراکینگ ته‌مانده‌ی (باقیمانده‌ی) بستر غلیانی (جوشان)<sup>۶۳</sup> موجب کاهش قابل‌توجه هزینه‌ی سرمایه‌گذاری و عملیاتی شده است [۱۷].

### ۱-۱-۳-۱- کاهش گرانیروی هیدروژنی:

ویسبریکینگ یک فرایند کراکینگ حرارتی خفیف است که در آن ویسکوزیته‌ی ته‌مانده‌ها کاهش می‌یابد و ته‌مانده تا حدودی به هیدروکربن‌های سبک‌تر و کک تبدیل می‌شود. Deep Thermal Conversion نیز نوعی از این فرایند محسوب می‌شود. نوع دیگری از فرایند ویسبریکینگ غیرکاتالیستی (non catalytic)، کاهش گرانیروی هیدروژنی نام دارد که تحت فشار هیدروژن (۲۶۰-۱۰۰ bar) و دمای  $430^\circ \text{C}$  انجام می‌پذیرد. تولید کک کم‌تر و نیز ثبات بیش‌تر محصولات تولیدی این روش در مقایسه با روش معمول ویسبریکینگ از جمله مزایای آن محسوب می‌شوند [۱۸].

### ۱-۱-۳-۱-۱- HYCAR<sup>۶۴</sup>

فرایندی غیرکاتالیستی و بر پایه‌ی ویسبریکینگ و شامل تحت اثر دادن با هیدروژن تحت شرایط آرام بوده و دارای سه نوع راکتور است:

الف) ویسبریکینگ: منجر به معتدل‌تر شدن فرایند کراکینگ حرارتی در حضور هیدروژن و درنهایت منجر به تولید محصولات پایدارتر نسبت به فرایند ویسبریکینگ مستقیم<sup>۶۵</sup> خواهد شد. دستیابی به میزان تبدیل بالاتر، تولید محصولاتی با ویسکوزیته‌ی پایین‌تر بدون تشکیل کک از جمله مزایای این روش است.

57- Hydrogen addition

58- Hydrocracking

59- Hydrovisbreaking

60- atmospheric residue desulfurization

61- Vacuum Residue Resulfurization (VRDS)

62- Milder

63- ebullated-bed residue

64- HYDROVISBREAKING (HYCAR) PROCESS

65- straight visbreaking



ب) هیدرودمتالیزاسیون<sup>۶۶</sup>: به منظور حذف فلزات پیش از هیدروکراکینگ مورد استفاده قرار می‌گیرد که به این منظور از کاتالیزور استفاده می‌شود.

ج) هیدروکراکینگ (شکستن هیدروژنی): به منظور حذف گوگرد و نیتروژن همراه با هیدروکراکینگ استفاده می‌شود [۱۹].

#### ۱-۱-۳-۲- Aqua-conversion:

فرایندی کاتالیستی است که از انتقال کاتالیزور فعال شده‌ی (catalyst-activated transfer) هیدروژن از آب اضافه شده به مواد اولیه در حالت دوغابی استفاده می‌کند [۱۹].

#### ۱-۱-۳-۲- هیدروپروسسینگ بستر ثابت<sup>۶۷</sup>:

فناوری غیرکاتالیستی هیدروپروسسینگ بستر ثابت خود به زیرمجموعه‌های Hyvahl-S، Hyvahl-F، RDS/VRDS و هیدروکراکینگ ته‌مانده<sup>۶۸</sup> تقسیم‌بندی می‌شود [۱۹]. در هیدروکراکینگ ته‌مانده، ته‌مانده‌های سنگین نفتی تحت فشار و دمای بالا با استفاده از یک کاتالیزور قوی به منظور حذف گوگرد، نیتروژن، فلزات، اولفین‌ها، اکسیژن، ترکیبات آروماتیک کندانس شده و... پالایش شده و به مواد مفیدتر و نیز سبک‌تر تبدیل می‌شوند. کیفیت بالای محصولات تولیدی، این دسته از فرایندها را به یکی از بهترین گزینه‌ها به منظور ارتقای ته‌مانده‌های نفتی تبدیل کرده است [۱۸].

#### ۱-۱-۳-۳- هیدروپروسسینگ بستر متحرک<sup>۶۹</sup>:

شامل: فرایند HYCON (که با حذف ترکیبات گوگرد، فلزات و آسفالتین منجر به ارتقای کیفیت ته‌مانده‌های نفتی<sup>۷۰</sup> می‌شود و اغلب به فرم بستر ثابت عمل می‌کند مگر آنکه محتوای فلزی مواد اولیه افزایش یابد)، فرایند OCR<sup>۷۱</sup> (در عملیات جایگزینی کاتالیست از یک راکتور با بستر متحرک به منظور هیدروپروسسینگ اجزای سنگین نفتی و ته‌مانده‌ها توسط مقدار قابل توجهی از فلزات که در حالت جریان مخالف<sup>۷۲</sup> در دما و فشار بالا عمل می‌کند استفاده می‌کند) و Hyvahl-M (راکتورهای بستر متحرک جریان مخالف<sup>۷۳</sup> را به کار می‌گیرد و برای خوراک‌های حاوی مقادیر زیادی از فلزات و آسفالتین توصیه می‌شود) است [۱۹].

#### ۱-۱-۳-۴- هیدروپروسسینگ بستر غلیانی (جوشان):

این فرایند خود شامل: H-Oil (از راکتورهای تک‌مرحله‌ای، دومرحله‌ای و سه‌مرحله‌ای بستر غلیانی (جوشان) استفاده می‌کند و می‌تواند در طیف گسترده‌ای از سطوح تبدیل عمل کند)، T-Star (نوعی از فرایند H-Oil است) و LC-

66- Hydrodemetallization

67- Fixed-Bed Hydroprocessing

68- Residue hydrocracking

69- Moving-Bed Hydroprocessing

70- Residual oils

71- The Onstream Catalyst Replacement

72- Countercurrent

73- Countercurrent moving-bed

Fining (فرایند هیدروژناسیون است که برای هیدروسولفوریزاسیون<sup>۷۴</sup>، هیدرومتالیزاسیون<sup>۷۵</sup> و HCR ته‌مانده‌های اتمسفری و تحت خلأ قابل اجراست) است [۱۹].

### ۱-۱-۳-۵- هیدروپروسسینگ بستر دوغابی<sup>۷۶</sup>:

CANMET (فرایند هیدروکراکینگ برای نفت سنگین و ته‌مانده‌های سنگین اتمسفری و تحت خلأ است که در ابتدا به‌منظور ارتقاء نفت سنگین و ماسه‌های قیردار<sup>۷۷</sup> و نیز باقیمانده‌ها توسعه داده شد. در این فرایند از یک افزودنی به‌منظور مهار تشکیل کک استفاده می‌شود؛ بنابراین امکان تبدیل بالا به محصولات با نقاط جوش پایین‌تر را با استفاده از یک راکتور منفرد<sup>۷۸</sup> فراهم می‌کند.)، Super oil cracking (SOC) (از لوله‌های کوره افقی به‌عنوان منطقه واکنش استفاده می‌کند. یک کاتالیزور خوب به‌منظور جلوگیری از کراکینگ خوراک سنگین به دوغاب اضافه می‌شود)، Microcat-RC (فرایند هیدروکانورژن کاتالیستی بستر جوشان<sup>۷۹</sup>) است که در فشارها و دماهای نسبتاً متوسط عمل می‌کند. ذرات کاتالیزور به‌طور یکنواخت در سراسر خوراک پراکنده می‌شوند که فاصله‌ی میان ذرات را کم کرده و زمان را جهت یافتن سایت کاتالیزوری فعال توسط مولکول واکنش دهنده یا واسطه کوتاه‌تر می‌کند، هیدروکراکینگ ملایم ته‌مانده<sup>۸۰</sup> (MRH) (به‌منظور ارتقای خوراک‌های سنگین نفتی حاوی مقادیر زیادی از فلزات و آسفالتین و به‌طور عمده تولید محصولات میان تقطیر<sup>۸۱</sup> طراحی شده است)، Veba Combi-Cracker (VCC) (فرایند هیدروکراکینگ/هیدروژناسیون به‌منظور تبدیل ته‌مانده و سایر خوراک‌های سنگین است.) و hydrocracking HDH plus) distillation hydrotreating (VCC) (فناوری HDH) به این فرایند منتقل شد که از سال ۱۹۸۴ به موازات INTEVEP توسعه یافت و امروزه تنها فرایند HDH موجود است.)، Eni slurry technology (EST) و HCAT (فناوری ارتقای نفت خام به روش کاتالیزوری است. در این فرایند مواد اولیه با کیفیت پایین مانند نفت سنگین و... را به مواد سنتزی با کیفیت بالا تبدیل می‌کند) از جمله زیرمجموعه‌های این فرایند هستند . همچنین امکان ترکیب دو یا چند روش و استفاده‌ی هم‌زمان آن‌ها به‌منظور افزایش کارایی وجود دارد، برای مثال:

### ۱- ترکیب روش‌های حذف کربن:

۱- گسیفیکیشن+ آسفالتین‌زدایی<sup>۸۲</sup>: آسفالت تا دمای مورد نیاز به‌منظور پمپاژ بهینه به گسیفایر<sup>۸۳</sup> پیش از حذف حلال گرم می‌شود. در نتیجه محدودیت‌های آسفالتین بر روی آسفالتین حذف می‌شود. مهم‌تر از همه آسفالت‌زدایی با شدت بالا توسط پنتان منجر به تولید DAO با بازده بالاتر می‌شود [۱۹]. ۲- گسیفیکیشن+ ککینگ تأخیری: از جمله مزایای ترکیب این روش‌ها این است که با استفاده از آن مواد سنگین به‌طور کامل به خاکستر و گوگرد کیفیت بالا تبدیل می‌شود. با شروع از نفت خام، جداسازی بخش‌های سنگین و تولید انرژی الکتریکی ممکن خواهد بود درحالی که بخش

74- HDS

75- HDM

76- Slurry-Bed Hydroprocessing

77- Tar Sand Bitumen

78- Single Reactor

79- Catalytic ebullated-bed

80- Mild residue hydrocracking

81- Middle distillates

82- Deasphalting

83- gasifier

سبک تر می‌توانند به بازار نفت خام فروخته شود [۱۹]. ۳- ککینگ تأخیری + آسفالتین زدایی: ترکیب این فرایندها با عنوان فرایند ASCOT معرفی شده است. بهبود بازیافت مایعات تمیز و کاهش تولید کک یکی از مزایای ترکیب این روش‌هاست [۱۹، ۳۰]؛ و ۴- گسیفیکیشن + ککینگ تأخیری + آسفالتین زدایی [۳۱].

## ۲- ترکیب روش‌های افزودن هیدروژن:

۱- Ebullating-bed combinations بهبود سینتیک واکنش در راکتور مرحله دوم و نیز بهبود عملکرد فرآیند و کیفیت محصول از جمله مزایای این روش است [۱۹، ۳۲]. ۲- هیدروتريتینگ بستر ثابت + هیدروکراکینگ فاز دوغابی [۱۹] و ۳- بستر جوشان + فاز دوغابی [۱۹].

## ۳- ترکیب روش‌های حذف کربن و افزودن هیدروژن:

۱- Permutable reactor system (PRS) + RFCC، ۲- ککینگ تأخیری + بستر جوشان، ۳- بستر جوشان + آسفالتین زدایی، ۴- گسیفیکیشن + بستر جوشان و ۵- ککینگ تأخیری + فاز دوغابی [۱۹]. جدول ۲، تقسیم‌بندی روش‌های معمول بر اساس کاتالیستی و غیرکاتالیستی بودن آن‌ها را نشان می‌دهد. همچنین توزیع جهانی فناوری‌های اصلی تبدیل ته‌مانده‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است [۳۳].

جدول ۲- تقسیم‌بندی روش‌های ارتقاء ته‌مانده‌ها [۱۵]

فرایندهای Catalytic	فرایندهای Non-catalytic
Residue fluid catalytic cracking (RFCC)	Solvent deasphalting
فرایندهای Hydroprocessing شامل موارد زیر هستند:	فرایندهای گرمایی (Thermal) که شامل موارد زیر هستند:
Fixed bed hydrotreating	Gasification
Fixed bed hydrocracking	Delayed coking
Slurry hydrocracking	Fluid coking
Ebullated bed hydrotreating	Flexicoking
Ebullated bed hydrocracking	Visbreaking

## ۲-۱- روش‌های نوین ارتقای ته‌مانده‌های نفتی:

### ۱-۲-۱- نانوکاتالیست‌ها:

نانو ذرات کاتالیستی (نانوکاتالیست‌ها) یکی از مهم‌ترین مثال‌های کاربرد نانوفناوری به منظور ارتقاء ته‌مانده‌های سنگین نفتی هستند. نانوکاتالیست‌ها به واسطه‌ی نسبت سطح به حجم بالای خود، ویژگی‌های کاتالیزوری و جذب منحصر به فردی را از خود نشان می‌دهند. برای مثال می‌توان به هیدروکراکینگ ته‌مانده‌ی تحت خلأ به سوخت‌های سبک‌تر با استفاده از WS<sub>2</sub> با ساختار نانورقه‌ای<sup>۸۵</sup> به‌عنوان کاتالیزور اشاره کرد [۳۴، ۳۵]. شکل ۵، نمایی از فرایند انجام شده را نشان می‌دهد. Li و همکاران (۲۰۱۴)، با استفاده از نانوکاتالیست کربن با سایز ۲۱ nm و در دمای کم‌تر از ۱۵۰°C قادر به کاهش ۴ درصدی ویسکوزیته‌ی اجزای سنگین نفت خام شدند. از آنجایی که اغلب روش‌های موجود نیازمند دماهای بالا هستند، مدت‌زمان انجام واکنش در آن‌ها طولانی بوده و مواد تولید شده‌ی نهایی دارای آلاینده‌ی زیست‌محیطی بالایی هستند، با بهینه‌سازی پارامترهای مرتبط با این روش، می‌توان از آن به‌عنوان جایگزین مناسبی برای روش‌های فعلی استفاده نمود [۳۶]. توانایی کاهش قابل توجه میزان ویسکوزیته، مدت‌زمان کوتاه انجام واکنش

84- Slurry-phase

85- Nano sheet-Structured

(کمتر از یک ساعت) و دمای عملیاتی پایین از جمله مزایای این روش هستند. شکل ۶ فرایند انجام شده را نشان می‌دهد. به‌طور کلی مزایای استفاده از نانوکاتالیست‌ها عبارت‌اند از: الف) نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها به دلیل سایز کوچکشان که منجر به افزایش کارایی آن‌ها خواهد شد، ب) منجر به افزایش احتمال تماس میان واکنش‌دهنده‌ها و در نتیجه موجب صرفه‌ی اقتصادی فرایند خواهد شد. ج) میزان آلاینده‌ی این روش بسیار پایین است. د) در صورت غیاب نانوکاتالیست‌های اولترا دیسپرس<sup>۸۶</sup> (UD)، کاهش فعالیت به دلیل حضور سایر کاتالیست‌ها محسوس نخواهد بود. ه) کاهش قابل توجه در هزینه‌های عملیاتی و... [۳۷].

### ۱-۲-۲- پردازش بیولوژیکی اجزای (برش‌های) سنگین<sup>۸۷</sup>:

گزارش‌های اندکی در ارتباط با جداسازی اجزاء مشکل‌ساز ته‌مانده‌های نفتی با استفاده از روش‌های بیولوژیکی (استفاده از میکروارگانیسم‌ها) وجود دارد [۳۹، ۳۸، ۳۴].

### ۱-۲-۳- استفاده از روش اولتراسونیک:

Sun Yudong و همکاران (۲۰۱۳) تأثیر استفاده از روش اولتراسونیک بر روی ویژگی‌های ۴ نمونه‌ی مختلف ته‌مانده‌های نفتی SLVR<sup>۸۸</sup>، KVR<sup>۸۹</sup>، ALVR<sup>۹۰</sup> و FSVR<sup>۹۱</sup> را مورد بررسی قرار دادند. جدول ۳، ویژگی‌های SARA fractions ۴ نمونه ته‌مانده‌ی مورد بررسی در آزمایش را قبل (BP) و بعد از (AP) اعمال روش اولتراسونیک نشان می‌دهد.

جدول ۳- ویژگی‌های SARA fractions ته‌مانده‌ی مورد بررسی در آزمایش قبل (BP) و بعد از (AP) اعمال روش ultrasonic [۴۰]

Item	wt. %									
	Saturates		Aromatics		Resins		Asphaltenes		(Resins+Asphaltenes)	
	BP	AP	BP	AP	BP	AP	BP	AP	BP	AP
SLVR	20.02	19.26	37.75	29.19	36.04	46.88	6.20	4.68	40.24	51.56
KVR	44.11	39.20	30.78	27.15	24.23	32.85	0.88	0.81	25.11	33.66
ALVR	14.03	13.15	53.54	46.63	15.30	26.92	17.14	13.34	32.44	40.26
FSVR	45.57	39.95	34.79	31.19	17.81	28.79	1.83	0.08	19.64	28.87

در این بررسی راکتور اولتراسونیک فرکانس بالا با فرکانس ۸۰ kHz و توان خروجی ۴۵W مورد استفاده قرار گرفت. مقدار ۵۰g از نمونه را درون ظرف دربسته قرار داده شد و روش اولتراسونیک به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۵۰°C بر روی نمونه‌ها اعمال شد. پس‌از این مرحله به مدت ۱۲ ساعت در مکانی تاریک قرار گرفتند و در نهایت ویژگی‌های نمونه‌ها اندازه‌گیری و ثبت شدند. نتایج این بررسی نشان داد که وزن مولکولی متوسط و ویسکوزیته در هر ۴ نوع نمونه‌ی مورد آزمایش با استفاده از این روش کاهش یافتند؛ درحالی‌که میزان ته‌مانده‌های کربنی افزایش یافتند.

86- ultradispersed

87- Biological processing of heavy fractions

88- Shengli vacuum residue

89- Karamay vacuum residue

90- Arabian light vacuum residue

91- Fushun vacuum residue

همچنین میزان ترکیبات اشباع، آروماتیک‌ها و آسفالتین کاهش یافت. همچنین مشخص شد که افزایش میزان جزء رزین موجب افزایش در میزان کلی آسفالتین و رزین خواهد شد [۴۰].

#### ۱-۲-۴- استفاده از بیوسورفکتانت‌ها<sup>۹۲</sup>:

مظاهری اسدی و طباطبائی در مقاله‌ی خود به استفاده از بیوسورفکتانت‌ها به منظور ارتقاء ته‌مانده‌های نفتی اشاره کردند. استفاده از سورفکتانت‌ها یکی از مؤثرترین روش‌ها به منظور حذف هیدروکربن‌ها از محیط‌زیست است. بیوسورفکتانت‌ها گروهی از ترکیبات آلی تولید شده توسط باکتری‌های نفت‌خوار هستند. در واقع بیوسورفکتانت‌ها، ترکیبات آلی تولید شده توسط میکروارگانیسم‌ها هستند که دارای دو بخش هیدروفوب (آب‌گریز) و هیدروفیل (آب‌دوست) هستند و می‌توانند کشش سطحی و بین سطحی بین مایعات را کاهش دهند و با تشکیل میکرومولسیون، هیدروکربن‌های نامحلول را در خود حل کنند [۳۸، ۴۱، ۴۲]. در واقع حضور سورفکتانت موجب افزایش تجزیه‌ی زیستی ترکیبات هیدروکربنی مانند آسفالتین و رزین خواهد شد. همچنین مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از بیوسورفکتانت‌ها موجب کاهش وزن مولکولی ته‌مانده‌های سنگین نفتی خواهد شد. استفاده از بیوسورفکتانت‌ها نسبت به سایر روش‌ها (سورفکتانت‌های سنتزی) دارای مزایایی است که عبارت‌اند از: زیست‌تخریب‌پذیری<sup>۹۳</sup>، سمی بودن کم‌تر، سازگاری زیست‌محیطی و قابلیت هضم، قابلیت دسترسی آسان، ارزان‌قیمت بودن، قابلیت استفاده از آن در شرایط زیست‌محیطی کنترل شده، فعالیت ثابت و پایدار تحت شرایط سخت محیطی مانند: pH و دمای بسیار بالا و یا بسیار پایین، فشار بالا و درصد بالای نمک و نیز چند عملکردی بودن آن‌ها. یکی از کاربردهای بسیار مهم بیوسورفکتانت‌ها در صنایع نفت خام است. با توجه به خاصیت کاهش کشش سطحی و بین سطحی مخلوط‌های هیدروکربنی، این مواد به‌عنوان کاندیدای بالقوه‌ای به منظور ازدیاد برداشت نفت خام معرفی می‌شوند [۳۸، ۴۳]. حاجی محمدی و همکاران (۲۰۱۶) از بیوسورفکتانت ساپونین<sup>۹۴</sup> به‌دست آمده از گیاه شیرین‌بیان<sup>۹۵</sup> به‌منظور ارتقا و کاهش ویسکوزیته‌ی نفت خام سنگین و نیز افزایش درجه API آن استفاده نمودند. نتایج به‌دست آمده از این تحقیق نشان داد که ساپونین استخراج شده منجر به ارتقای ویژگی‌های فیزیکی نفت خام سنگین شد که محققین مقاله استفاده از آن را در صنعت نفت به‌عنوان یک جایگزین بالقوه‌ی امولسیفایرهای معمول پیشنهاد داده‌اند [۴۴]. کاربرد بیوسورفکتانت در صنایع پتروشیمی در شکل ۷ نشان داده شده است.

#### ۱-۲-۵- استفاده از امواج مایکروویو<sup>۹۶</sup>:

فرایندهای متداول مورد استفاده به‌منظور ارتقای ته‌مانده‌ی برج تقطیر خلأ با استفاده از روش‌های شیمیایی، حرارتی و مکانیکی پرهزینه بوده و نیازمند تجهیزات بسیار پیچیده هستند، در مقابل استفاده از امواج مایکروویو در فرایند ارتقای نفت خام سنگین دارند به دلیل مزایای متعدد از جمله: کوتاه شدن زمان واکنش، گرمایش سریع، بازدهی بالای انرژی و کنترل دقیق فرایند امروزه مورد توجه برخی از محققین قرار گرفته‌اند [۴۷-۴۵]. نصری (۲۰۱۹) ارتقای ته‌مانده‌ی برج تقطیر تحت خلأ پالایشگاه نفت تهران با استفاده از امواج مایکروویو بررسی کرد و اثرات پارامترهای

92- Biosurfactants

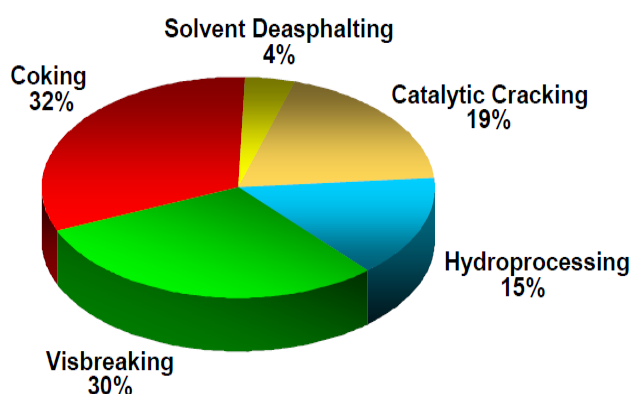
93- Biodegradability

94- Saponin

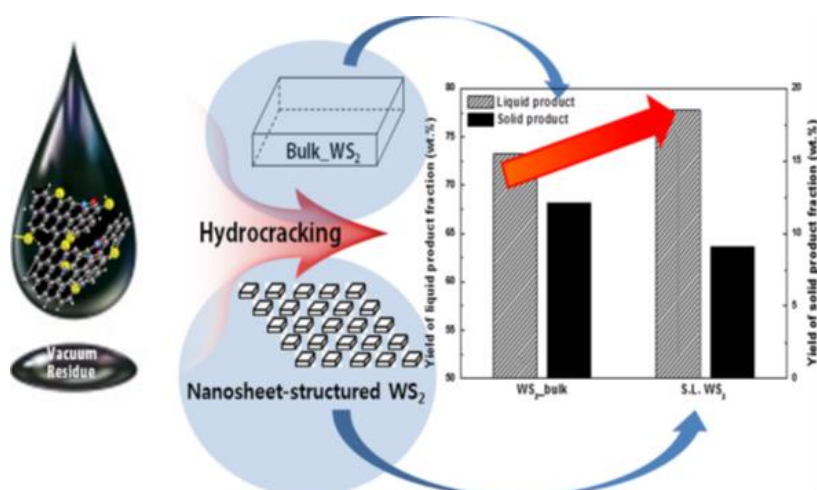
95- Glycyrrhiza glabra

96- Microwave Irradiation

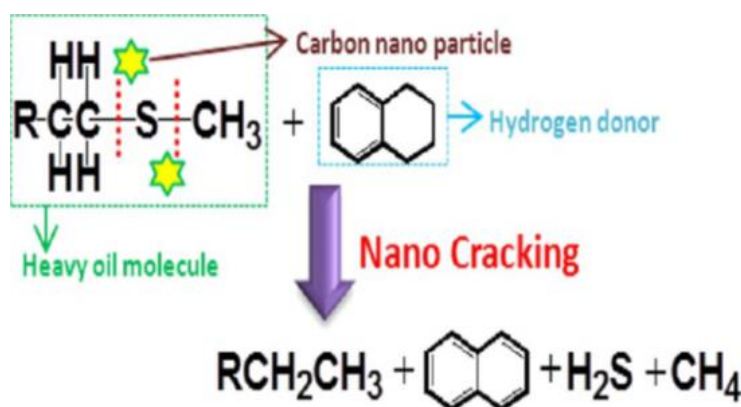
مختلف بر: دما، ویسکوزیته، گراویته‌ی API و آسفالتین را مورد بررسی و ارزیابی قرار داد. تأثیر نوع و مقدار کاتالیزور، سطح قدرت میکروویو، کربن فعال، زمان فرایند، منبع هیدروژن جامد و عامل گوگردزدا ارزیابی شد. نتایج نشان داد که آهن بهترین کاتالیزور جهت ارتقای ته‌مانده‌ی خلأ است. علاوه بر این افزایش مقدار کاتالیزور، کربن فعال، زمان فرایند، سطح توان (قدرت) میکروویو اثرات معنادار و مثبتی بر روی پارامترهای هدف دارد و منجر به کاهش آسفالتین، ویسکوزیته و افزایش دما و گراویته‌ی API می‌شود [۴۷].



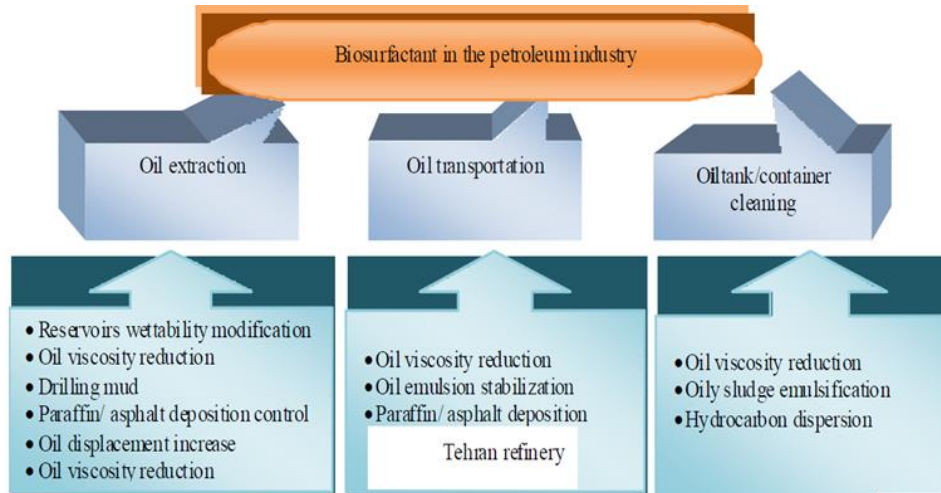
شکل ۴- درصد انتخاب فرایندهای مختلف تبدیل ته‌مانده در جهان [۳۳]



شکل ۵- توضیحات گرافیکی فرایند انجام شده [۳۵]



شکل ۶- کراکینگ اجزای سنگین نفتی با استفاده از نانو کاتالیست کربن [۳۶]



شکل ۷- کاربرد بیوسورفکتانت در صنایع پتروشیمی [۳۸]

### نتایج

از آنجایی که VR به طور معمول ۵۰-۲۵ درصد از وزن نفت خام را به خود اختصاص می‌دهد تبدیل مؤثر آن به اجزای سبک‌تر، با توجه به ذخایر محدود نفتی موجود در جهان بسیار مورد توجه است [۴۸]. به منظور سبک‌سازی، مولکول‌های بزرگی مانند آسفالتین و رزین می‌بایست با استفاده از روش‌های مختلف به مولکول‌های کوچک‌تر شکسته شوند. هدف مقاله‌ی حاضر اشاره‌ای هرچند کوتاه به کلیه‌ی روش‌های متداول امروزی که به منظور ارتقاء و سبک‌سازی ته‌مانده‌های سنگین نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرند، است. به منظور مقایسه، راحتی در گزینش روش و ارتقای روش‌های موجود سعی شد تا حدودی مزایا و معایب روش‌های مذکور نیز بیان شوند. به‌طور کلی فرآیندهای: کک‌سازی تأخیری که فرایندی غیر کاتالیستی با تبدیل نسبتاً بالا و ارزان (به لحاظ سرمایه‌گذاری اولیه و مخارج عملیاتی) است، استخراج با حلال، شکستن کاتالیستی سیال باقیمانده‌های سنگین، کاهش گرانشی پیشرفته، گسیفیکیشن که موجب تسهیل تصفیه‌ی نفت‌های خام سنگین، تولید هیدروژن که در فرایند هیدروکراکینگ و گوگردزدایی مورد استفاده قرار می‌گیرد و روشی مقرون به صرفه با میزان آلاینده‌ی زیست‌محیطی پایین است، شکستن کاتالیستی باقیمانده‌های سنگین (RFCC) و هیدروکراکینگ که RFCC روش ارزان‌تری بوده و محصولات اصلی آن آروماتیک‌ها و اولفین‌های حاوی گازوئیل هستند؛ از جمله‌ی فرآیندهای اصلی به‌منظور تبدیل و ارتقای باقیمانده‌های سنگین نفتی محسوب می‌شوند. همچنین بررسی‌ها نشان داده‌اند که ترکیب و به‌کارگیری هم‌زمان دو یا چند مورد از این فرآیندها می‌تواند موجب افزایش بازده فرایند شود. فرآیندهای تبدیل ته‌مانده‌های نفتی مانند: هیدروکراکینگ ته‌مانده، کراکینگ کاتالیستی سیال ته‌مانده (باقیمانده) (RFCC) یا کک‌سازی تأخیری بر پایه‌ی شکستن و تجزیه‌ی مولکول‌های نفتی بزرگ توسط واکنش‌های کراکینگ کاتالیستی و یا گرمایی در دمای بالا هستند [۴۹، ۱۸]. علاوه بر روش‌های متداول، استفاده از نانو فناوری به‌عنوان روشی جدید به‌منظور ارتقاء ته‌مانده‌های نفتی معرفی شده است. در این روش‌ها، نانو کاتالیست‌ها به‌واسطه‌ی سایز کوچک، نسبت سطح به حجم بالا و صرفه‌ی اقتصادی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۵، ۳۱]. اخیراً روش اولتراسونیک نیز توسط Sun Yudong و همکارانش به‌منظور ارتقای ته‌مانده‌های نفتی مورد استفاده قرار گرفت و نتایج مطلوبی نیز گزارش شد [۴۰]. همچنین می‌توان به استفاده از بیوسورفکتانت‌ها به‌عنوان روشی بیولوژیکی، زیست‌سازگار، ارزان‌قیمت و در دسترس نیز اشاره کرد [۳۸]. توسعه‌ی بیش‌ازپیش روش‌های بیولوژیکی

(شناسایی بیوسورفکتانت‌های تولید شده از سویه‌های انواع مختلف باکتری‌ها، غربالگری میکروارگانیزم‌ها با توانایی سبک‌سازی ته‌مانده برج تقطیر در خلأ، استفاده از سیستم‌های بیوشیمیایی، طراحی و ساخت بیوراکتور با توجه به میکروارگانیزم‌های مخصوص به کار گرفته شده با توانایی به‌کارگیری به‌منظور سبک‌سازی ته‌مانده‌های تقطیر تحت خلأ) با توجه به مزایای فراوان این روش‌ها نیز بسیار مورد توجه هستند. افزایش راندمان ارتقاء و سبک‌سازی ته‌مانده‌های نفتی نیازمند توسعه‌ی بیش‌ازپیش روش‌ها است. هزینه‌های عملیاتی و اولیه‌ی پایین، زیست‌سازگار بودن، در دسترس بودن و بازده فرایندی بالا از جمله‌ی نکات حائز اهمیت در انتخاب روش و نیز معرفی روش‌های جدیدتر به‌منظور ارتقاء ته‌مانده‌ها هستند. مقایسه‌ی میان ویژگی‌های فرایندهای مختلف ارتقاء ته‌ماند در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴- مقایسه‌ی انواع فرایندهای مختلف ارتقاء ته‌ماند [۳۴]

فرایندهای تزریق هیدروژن	استخراج با حلال	کاتالیستی	فرایندهای گرمایی	
کم	متوسط	متوسط	زیاد	سادگی فرایند
زیاد	متوسط	زیاد	متوسط	انعطاف‌پذیری فرایند
زیاد	متوسط	متوسط	کم	هزینه
زیاد	متوسط	متوسط	کم	کیفیت محصولات
زیاد	متوسط	متوسط	متوسط	میزان تبدیل
متوسط	متوسط	متوسط	متوسط	حذف به‌عنوان سوخت نفتی (rejection as fuel oil)
متوسط	متوسط	متوسط	زیاد	حذف به‌عنوان کک (rejection as coke)
میانگین	میانگین	بزرگ	بزرگ	تعداد واحدها در جهان
متوسط	متوسط	متوسط	زیاد	پیشرفت‌های اخیر (روند توسعه)
کم	صفر	متوسط	بالا	آلاینده‌ی زیست‌محیطی
نیاز به هیدروژن	مصرف انرژی زیاد	باقیمانده سنگین	دفع کک	مشکلات





- [1] Ocic, O. Oil Refineries in the 21st Century: Energy Efficient, Cost Effective, Environmentally Benign, ISBN 3-527-31194-7
- [2] Ellis, P.J. and C.A., Paul. Delayed Coking Fundamentals, AIChE 2000 Spring National Meeting, Atlanta, 2000, May pp. 5–9.
- [3] Sequeira, A., Jr., Lubricant Base Oil and Wax Processing, Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
- [4] Pillon, L.Z., Interfacial Properties of Petroleum Products, November 28, 2007 by CRC Press, ISBN 9781420051001 - CAT# 51008, 384.
- [5] Morawski, I., J., Mosio-Mosiewski. Effects of parameters in Ni–Mo catalysed hydrocracking of vacuum residue on composition and quality of obtained products, Fuel Processing Technology, 87: 2006, pp. 659–669.
- [6] Zhao, S., R., Wang, and S., Lin. High– pressure phase behavior and equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part I. Petroleum Science and Technology, 24: 2006, pp. 285-295.
- [7] Zhao, S., R., Wang, and S., Lin. High-pressure phase behavior and equilibria for Chinese petroleum Residua and light hydrocarbon systems. Part II. Petroleum Science and Technology, 24: 2006, pp. 297-318.
- [8] León, A.Y., M. J., Parra and J. L. Grosso, ESTIMATION OF CRITICAL PROPERTIES OF TYPICALLY COLOMBIAN VACUUM RESIDUE SARA FRACTIONS, CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro, 3(4): 2008, pp. 128-142.
- [9] Boduszynski, M. M.. Composition of petroleum residua. Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 47 (4): 2002, pp. 329–331 ACS.
- [10] Gary, J.H., G.E. Handwerk and M. J. Kaiser. PETROLEUM REFINING Technology and Economics Fifth Edition, Chapter 8 Hydroprocessing and Resid Processing, by CRC Press, 2007, pp. 181-194, ISBN 9780849370380
- [11] Yuste, L., M., Eugenia Corbella, U., Karlson, A., Puyet, and F., Rojo. Characterization of bacterial strains able to grow on high molecular mass residues from crude oil processing, FEMS Microbiology Ecology, 32: 2000, pp. 69–75.
- [12] Kim, D-W., F.Ma, A.Koriakin, S-Y.Jeong, and C-H Lee. Parametric study for upgrading petroleum vacuum residue using supercritical m-xylene and n-dodecane solvents, 29 (4): 2015, pp. 2319–2328. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00115
- [13] Gray, M. R.. Upgrading petroleum residues and heavy oils; CRC press, 1994, pp. 37-40.
- [14] Li, N., B., Yan and X-M., Xiao. A Review of Laboratory-Scale Research on Upgrading Heavy Oil in Supercritical Water, Energies, 8: 2015, pp. 8962-8989. doi:10.3390/en8088962
- [15] Rana, M.S., V., Sámano, J., Ancheyta and J.A.I., Diaz. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. Fuel, 86: 2007, pp. 1216–1231.
- [16] Soni, D., M. Rama Rao, G.M. Sieli and D. Bhattacharyya. Convert Bottom-of-the-Barrel to Diesel and Light Olefins, Petrotech, New Delhi, India, 2010, Paper ID: 20101018.
- [17] RAO, M. R., D. SONI, and G. M. SIELI. Convert bottom-of-the-barrel into diesel and light olefins, originally appeared in: HYDROCARBON PROCESSING, 2011, pp. 45-49

- [18] Dehghani, A., M. Sattarin, H. Bridjanian, and Kh. Mohamadbeigy. INVESTIGATION ON EFFECTIVENESS PARAMETERS IN RESIDUE UPGRADING METHODS, *Petroleum & Coal*, 51 (4): 2009, pp. 229-236.
- [19] J., Ancheyta, Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum, Chapter 2 Technologies for Upgrading of Heavy Petroleum, Founding Editor HEINZ HEINEMANN Berkeley, California, Series Editor JAMES G. SPEIGHT CD & W, Inc. Laramie, Wyoming by Taylor & Francis Group, LLC, International Standard Book Number-13: 2013, 978-1-4398-8046-3 (eBook – PDF)
- [20] Simbeck, D.R., and H.E., Johnson. Report on SFA Pasifica Gasification Database and World Market Report, Gasification Technologies Conference, Sanfruncisco, 1999, pp. 17 – 20.
- [21] Graham Philips,” Residue Upgarading,” European Refinery Technology Conference, Madrid, Spain, 2001.
- [22] Fifth European Gasification Conference, “Single IGCC Design for Variable CO2 Capture,” April 2002.
- [23] J.J., Marano. Refinery Technology Profiles, Gasification and Supporting Technologies, PH.D. Consultant, 2003.
- [24] Shell. Shell soaker visbreaking. Technical sheet. 2011. [http://www.cbi.com/images/uploads/tech\\_sheets/Visbreaking.pdf](http://www.cbi.com/images/uploads/tech_sheets/Visbreaking.pdf) (retrieved on Retrieved 2011-02-21).
- [25] A. Hauser, F. AlHumaidan, H. Al-Rabiah, and M. A. Halabi. Study on thermal cracking of Kuwaiti heavy oil (vacuum residue) and its SARA fractions by NMR spectroscopy, *Energy & Fuels*, 28(7): 2014, pp. 4321–4332.
- [26] Bridjanian, H., and A. Khadem Samimi. BOTTOM OF THE BARREL, AN IMPORTANT CHALLENGE OF THE PETROLEUM REFINING INDUSTRY, *Petroleum & Coal*, 53 (1): 2011, pp.13-21.
- [27] Joshi, J.B., A.B. Pandit, K.L. Kataria, R.P. Kulkarni, A.N. Sawarkar, D.Tandon, Y.Ram and M.M. Kumar. Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47: 2008, pp. 8960–8988.
- [28] Sánchez, S., and J., Ancheyta. Effect of pressure on the kinetics of moderate hydrocracking of Maya crude oil. *Energy Fuels*, 21: 2007, pp. 653–661.
- [29] McGehee, J.. Solvent deasphalting in today’s deep conversion refinery R&D—Heavy oil upgrading. In AIChE-Chicago Symposium, Chicago, IL, 2006, October 2.
- [30] Phillips, G., and M., McGrath. Residue upgrading options for Eastern Europe. In World Refining Association, Budapest, Hungary, October, 1998, pp. 13–14.
- [31] Haniford, R.R.. Coke is good, but less is better. In NPRA Annual Meeting, San Antonio, TX, 2003, March 23–25, paper AM-03-90.
- [32] Kressmann, S., Boyer, C., Colyar, J.J., Schweitzer, J.M., Viguíé, J.C.. Improvements of ebullated-bed technology for upgrading heavy oils. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* 55(4): 2000, pp. 397–406.
- [33] Gillis, D., M., VanWees, P., Zimmerman. Upgrading residues to maximize distillate yields. UOP tech paper, A.H.C. UOP LLC, Editor. 2009: Des Plaines, Illinois, U.S.A. <http://www.uop.com>
- [34] Gupta, R.K., and P.Gera. PROCESS FOR THE UPGRADATION OF PETROLEUM RESIDUE: REVIEW, *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science*, 3(2): 2015, pp. 643-656.



- [35] Gul Hur, Y., M-S.Kim, D-W.Lee, S.Kim, H-J.Eom, G.Jeong, M-H.No, N.Sun Nho and K-Y.Lee. Hydrocracking of vacuum residue into lighter fuel oils using nanosheet-structured WS<sub>2</sub> catalyst, *Fuel* 137: 2014, pp. 237-244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.094>
- [36] Li, K., B. Hou, L. Wang and Y. Cui. Application of Carbon Nanocatalysts in Upgrading Heavy Crude Oil Assisted with Microwave Heating, *Nano Lett.*, 14: 2014, pp.3002–3008. [dx.doi.org/10.1021/nl500484d](http://dx.doi.org/10.1021/nl500484d)
- [37] Hashemi, R., N.N. Nassar and P.P.Almao, 2014. Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges, *Applied Energy*, 133:374–387. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.069>
- [38] Mazaheri Assadi, M., and M. S. Tabatabaee. Biosurfactants and their Use in Upgrading Petroleum Vacuum Distillation Residue: A Review, *Int. J. Environ. Res.*, 4 (4): 2010, pp. 549-572.
- [39] Sadat Tabatabaee, M., and Mazaheri Assadi, M., Vacuum distillation residue upgrading by an indigenous *Bacillus cereus*, *Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, 2013, 11:18. <http://www.ijehse.com/content/11/1/18>
- [40] Yudong, S., Z., Qiang, S., Honghong, W., Xue and L., Bo, Effects of ultrasonic treatment on residue properties [J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 15(4): 2013, pp. 14-19
- [41] Banat, I., A., Franzetti, I., Gandolfi, G., Bestetti, M., Martinotti, L., Fracchia, T.J., Smyth and R., Marchant, Microbial biosurfactants production, applications and future potential. *Appl Microbiolol and Biotechnol*, 87(2): 2010, pp. 427-444.
- [42] Cameotra, S.S., R.S., Makkar, J., Kaur and S.K., Mehta, Synthesis of biosurfactants and their advantages to microorganisms and mankind. In: Ramkrishna Sen, editor. *Biosurfactants*. 20rd ed. Springer NewYork, 2010, pp. 261-280.
- [43] Banat, I. M., and R. C. S. Makkar. Potential commercial applications of microbial surfactants. *Applied microbial biotechnology*, 53: 2000, pp. 495-508.
- [44] Hajimohammadi, R., Hosseini, M., Amani, H. and Najafpour, G.D.. Production of saponin biosurfactant from *Glycyrrhiza glabra* as an agent for upgrading heavy crude oil. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19 (6), 2016, pp. 1251-1261.
- [45] Ansari, K.B., et al., Process intensification of upgradation of crude oil and vacuum residue by hydrodynamic cavitation and microwave irradiation. *Indian Chemical Engineer*, 2015: pp. 1–26.
- [46] Mozafari, M. and Nasri, Z.. Operational conditions effects on Iranian heavy oil upgrading using microwave irradiation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 151, 2017, pp. 40-48.
- [47] Nasri, Z.. Upgrading vacuum distillation residue of oil refinery using microwave irradiation. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2019, 146, p.107675.
- [48] Cheng, Z.-M., Y., Ding, L.-Q., Zhao, P.-Q., Yuan, W.-K., Yuan. Effects of supercritical water in vacuum residue upgrading. *Energy Fuels*, 2009, 23: 3178–3183.
- [49] De Oliveira, L., A. Trujillo Vazquez, J.J. Verstraete and M. Kolb. Molecular reconstruction of petroleum fractions: application to various vacuum residues, *Energy and Fuels*, 27 (7): 2013, pp. 3622–3641.