

فهرست مطالب

| | |
|----|-------------------------------------|
| ۷ | پیشگفتار |
| ۱۰ | قدردانی |
| ۱۱ | نگارندگان |
| ۱۲ | ۱. مقدمه |
| ۱۳ | ۱.۱. فرایند و عملیات‌های پالایشگاهی |
| ۱۶ | ۲.۱. مرور تاریخی |
| ۱۹ | ۳.۱. عرضه و تقاضای محصول |
| ۲۱ | ۴.۱. آمریکا |
| ۲۱ | ۱.۴.۱. ظرفیت |
| ۲۲ | ۲.۴.۱. خزش ظرفیت |
| ۲۲ | ۳.۴.۱. بهره‌برداری |
| ۲۳ | ۴.۴.۱. ساختار صنعت |
| ۲۶ | ۵.۴.۱. تخصصی‌سازی مناطق |
| ۲۹ | ۵.۱. آمار جهانی |
| ۲۹ | ۱.۵.۱. تقاضای محصول |
| ۲۹ | ۲.۵.۱. ظرفیت |
| ۳۰ | ۳.۵.۱. پیکربندی، پیچیدگی و بهره |
| ۳۳ | ۴.۵.۱. الگوهای سرمایه‌گذاری |
| ۳۴ | ۶.۱. مشخصات صنعت |

| | |
|----|--|
| ۳۴ | ۱.۶.۱. هر پالایشگاه منحصر به فرد است |
| ۳۴ | ۲.۶.۱. هیچ کدام از انواع نفت خام شبیه یکدیگر نیستند |
| ۳۶ | ۳.۶.۱. پیکربندی پالایشگاه به تدریج تکامل پیدا می کند |
| ۳۶ | ۴.۶.۱. پالایشگاه ها یکسان ساخته نمی شوند |
| ۳۷ | ۵.۶.۱. پالایشگاه ها سرمایه محورند، عمر طولانی و دارایی های بسیار تخصصی دارند |
| ۳۸ | ۶.۶.۱. محصولات پالایشی جزو کالاهای اساسی به حساب می آیند |
| ۳۸ | ۷.۶.۱. محصولات پالایشی در تمامی بخش های بازار به فروش می رسند |
| ۳۹ | ۸.۶.۱. قیمت محصولات ناپایدار است |
| ۳۹ | ۹.۶.۱. قیمت محصولات با قیمت نفت همبسته است |
| ۴۰ | ۱۰.۶.۱. پالایشگاه ها پذیرنده قیمت هستند |
| ۴۰ | ۱۱.۶.۱. چگالی کمتر، گوگرد بیشتر |
| ۴۱ | ۱۲.۶.۱. بهینه سازی پالایش در بردارنده چندین رابطه جایگزین است |
| ۴۱ | ۱۳.۶.۱. پالایش نفت خام انرژی محور است |
| ۴۲ | ۱۴.۶.۱. عملیات ها و محصولات پالایشی بر محیط زیست اثر می گذارند |
| ۴۳ | ۲. اقتصاد پالایشگاه |
| ۴۳ | ۱.۲. اقتصاد پالایشگاه پیچیده است |
| ۴۳ | ۱.۱.۲. منبع داده ها |
| ۴۴ | ۲.۱.۲. انبساط و انقباض صنعت (رشد و رکود صنعت) |
| ۴۵ | ۳.۱.۲. حاشیه پالایش |
| ۴۵ | ۴.۱.۲. تصمیم گیری درباره سرمایه گذاری |
| ۴۶ | ۲.۲. برآورد هزینه |

| | |
|----|---|
| ۴۶ | ۱.۲.۲. منابع داده‌ها |
| ۴۸ | ۲.۲.۲. انواع فناوری‌های فرآوری |
| ۴۹ | ۳.۲.۲. مشخصات تابع |
| ۵۰ | ۴.۲.۲. الزامات بهره‌برداری |
| ۵۰ | ۵.۲.۲. نرمال‌سازی |
| ۵۳ | ۶.۲.۲. شاخص هزینه نلسون-فرار |
| ۵۴ | ۷.۲.۲. محدودیت‌های تحلیل |
| ۵۵ | ۳. پیچیدگی پالایشگاه |
| ۵۵ | ۱.۳. منبع داده‌ها |
| ۵۶ | ۲.۳. پیچیدگی واحد |
| ۵۷ | ۳.۳. پیچیدگی پالایشگاه |
| ۵۷ | ۱.۳.۳. مثال |
| ۶۰ | ۲.۳.۳. پیچیدگی تعمیم‌یافته |
| ۶۱ | ۴. شماتیک جریان پالایشگاه و سرفصل مطالب این فصل |
| ۶۱ | ۱.۴. محصولات پالایشگاه و ماده خام (فصل ۲، ۳) |
| ۶۲ | ۲.۴. تقطیر نفت خام (فصل ۴) |
| ۶۲ | ۳.۴. فرایندهای گک‌سازی و حرارتی (فصل ۵) |
| ۶۳ | ۴.۴. شکست کاتالیستی (فصل ۶) |
| ۶۳ | ۵.۴. شکست هیدروژنی کاتالیستی (فصل ۷) |
| ۶۴ | ۶.۴. فرآوری هیدروژنی و فرآوری مواد باقی‌مانده برج تقطیر (فصل ۸) |
| ۶۴ | ۷.۴. تصفیه هیدروژنی (فصل ۹) |

| | |
|----|--|
| ۶۵ | ۸.۴. ریفرمینگ کاتالیستی و ایزومریزاسیون (فصل ۱۰) |
| ۶۵ | ۹.۴. آلکالی شدن و بسپارش (فصل ۱۱) |
| ۶۶ | ۱۰.۴. مخلوطسازی محصول (فصل ۱۲) |
| ۶۶ | ۱۱.۴. فرایندهای پشتیبان (فصل ۱۳) |
| ۶۷ | ۱۲.۴. اقتصاد و برنامه‌ریزی پالایشگاه (فصل ۱۴) |
| ۶۸ | ۱۳.۴. محصول مخلوطسازی روغن‌های روانکاری |
| ۶۸ | ۱۴.۴. ماده‌ی خام پتروشیمی (فصل ۱۶) |
| ۶۹ | ۱۵.۴. تولید مواد افزودنی از ماده‌ی خام پالایشگاه‌ها (فصل ۱۷) |
| ۶۹ | ۱۶.۴. برآورد هزینه (فصل ۱۸) |
| ۶۹ | ۱۷.۴. ارزیابی اقتصادی (فصل ۱۹) |
| ۶۹ | ۵. محصولات پالایشگاه |
| ۷۱ | ۱.۵. محصولات با نقطه‌ی جوش پایین |
| ۷۴ | ۲.۵. بنزین |
| ۸۲ | ۱.۲.۵. مشخصات بنزین |
| ۸۵ | ۳.۵. سوخت حاصل از تقطیر |
| ۸۶ | ۴.۵. سوخت جت و توربین |
| ۸۸ | ۶.۴. سوخت دیزل خودرو |
| ۸۹ | ۷.۴. سوخت دیزل حمل‌ونقل ریلی |
| ۹۰ | ۸.۴. نفت گرمایشی/ روغن حرارتی |
| ۹۱ | ۹.۴. نفت کوره‌ی باقی‌مانده |
| ۹۳ | ۵. ماده‌ی خام پالایشگاه |

| | |
|-----|--|
| ۹۴ | ۱.۵. خواص نفت خام |
| ۹۴ | ۲.۵. چگالی API |
| ۹۵ | ۳.۵. مقدار گوگرد، درصد وزنی |
| ۹۶ | ۴.۵. نقطه ریزش درجه فارنهایت (درجه سانتی گراد) |
| ۹۶ | ۵.۵. مقدار کربن باقی مانده، درصد وزنی |
| ۹۶ | ۱.۵.۵. مقدار نمک، LB/1000 LB |
| ۹۷ | ۲.۵.۵. ضرایب مشخصه یابی |
| ۹۸ | ۳.۵.۵. مقدار نیتروژن بر حسب درصد وزنی |
| ۹۸ | ۴.۵.۵. بازه تقطیر |
| ۹۹ | ۵.۵.۵. مقدار فلزات، ppm |
| ۹۹ | ۶.۵.۵. عدد کل اسید |
| ۱۰۰ | ۶.۵. ترکیب شیمیایی نفت خام |
| ۱۰۱ | ۷.۵. پارافین |
| ۱۰۱ | ۸.۵. اولفین |
| ۱۰۳ | ۱.۸.۵. نفتن (سیکلوپارافین) |
| ۱۰۴ | ۲.۸.۵. ترکیبات آروماتیک |
| ۱۰۴ | ۹.۵. نفت خام مناسب برای ساخت آسفالت |
| ۱۰۵ | ۱.۹.۵. منحنی تقطیر نفت خام |
| ۱۱۳ | ۶. تقطیر نفت خام |
| ۱۱۴ | ۱.۶. نمک زدایی نفت خام |
| ۱۲۶ | ۲.۶. واحد روباز اتمسفری (تاپینگ اتمسفری) |

| | |
|-----|--|
| ۱۳۰ | ۳.۶. تقطیر خلاً |
| ۱۳۳ | ۴.۶. تجهیزات کمکی |
| ۱۳۳ | ۵.۶. محصولات واحد تقطیر نفت خام |
| ۱۳۶ | ۶.۶. مسئله مورد پژوهی: واحدهای نفت خام |
| ۱۳۹ | ۱.۶.۶. شرح مسئله |
| ۱۴۰ | ۲.۶.۶. روش عمومی |
| ۱۴۲ | مسائل |

پیشگفتار

پس از انتشار ویرایش چهارم این کتاب، فوت گلن هندورک^۱ آماده‌سازی این ویرایش را بسیار دشوار کرد؛ زیرا که دانش و تجربه وی در این صنعت ابزاری مهم در حفظ کیفیت ساختار کتاب و هزینه‌های عملیاتی برای فرایندها محسوب می‌شد. همچنین، تجربه عملی وی در طراحی و نظارت بر ساخت و راه‌اندازی واحدهای فرایند پالایشگاهی بسیار ارزشمند بود. او یکی از مهندسان خوش‌نام و برتر در زمینه مشاوره برای بسیاری از شرکت‌ها بود و فعالیت‌های او باعث شده بود که در تمامی زمینه‌های صنعت به‌روز بماند. حقیقتاً جای خالی او احساس می‌شود. مارک کایزر تجربه فراوانی در آماده‌سازی داده‌های هزینه و انرژی برای صنایع شیمیایی و نفت خام داشته و از تخصص خود برای جبران آنچه پس از مرگ گلن هندورک از دست رفت استفاده نمود. کمک وی و اشتیاق دیوید گیدیس در آماده‌سازی فصل ۱۴ (اقتصاد و برنامه‌ریزی پالایشگاه) تکمیل ویرایش پنجم را ممکن ساخت. از تمامی زحمات آنها قدردانی می‌کنم.

امروزه، پالایشگاه‌ها با سرمایه‌گذاری‌های چند میلیارد دلاری در بخش تجهیز مواجه هستند تا بتوانند خود را با الزامات زیست‌محیطی همگام نمایند. این الزامات، در بسیاری از موارد، به‌واسطه قیود سیاسی و با کمترین توجه به اثرات واقعی اقتصادی و زیست‌محیطی تصویب می‌شوند. دستورالعمل‌هایی که در قوانین و مقررات ذکر شده‌اند غالباً تغییر می‌کنند. چون طراحی و ساخت واحدهای جدید فرآوری، مستلزم صرف چندین سال تصمیم‌گیری و تحقیق درباره آغاز به تولید است، پالایشگاه‌ها تمایل چندانی برای خرج میلیون‌ها و بعضاً میلیارد‌ها دلار به‌منظور ساخت تجهیزاتی ندارند که ممکن است دیگر با الزامات زیست‌محیطی جدید، پس از شروع به کار واحدهای تولیدی، سازگار نباشند. طی این دوره، تلاش زیادی به توسعه سوخت‌های بازفرموله‌شده معطوف می‌شود که اثری

¹Glenn Handwerk

حداقلی بر تخریب زیست‌محیطی دارند و فعالیت‌های زیادی به‌منظور تولید سوخت‌های تجدیدپذیر صورت می‌گیرد تا در نهایت ایالات‌متحده در زمینه الزامات انرژی، خودکفا شود.

توسعه سوخت‌های تجدیدپذیر جایگزین ضروری است، اما پروژه‌های بلندمدت خواهد بود. بخش تحقیقات کنگره ملی به این نتیجه رسیده است که در سال ۲۰۱۲، ۷.۵ میلیارد گالن از نیاز سوخت بخش حمل‌ونقل از طریق سوخت‌های تجدیدپذیر تأمین می‌شود. این اعداد و ارقام بسیار بزرگ به‌نظر می‌رسند، اما با توجه به سرانه مصرف امروزی آمریکا، فقط برای ۳ هفته کارکرد کافی خواهد بود.

همچنین، سوخت بخش حمل‌ونقل نه تنها باید تجدیدپذیر باشد، بلکه باید غیرآلاینده نیز باشد. در شرایط فعلی، تنها سوخت‌های غیرآلاینده شناسایی شده شامل انرژی برق و خورشید و هیدروژن هستند. این شرایط، زمان بسیار محدودی را برای صنعت نفت خام باقی می‌گذارد تا سرمایه‌گذاری بزرگ مورد نیاز برای برآوردن الزامات قانونی فعلی را تأمین کند. مشخص است که نجات‌یافتگان این دوره زمانی شرکت‌هایی خواهند بود که از تجربه و مهارت مهندسان و دانشمندان خود در جهت دستیابی به بالاترین سطح بازده استفاده خواهند کرد.

هنگام نگارش این ویراست، جنبه‌های جدید زیست‌محیطی صنایع را بررسی کردیم و نیز اقدام به استفاده از انواع سنگین تر نفت خام و نفت خام حاوی مقادیر بالاتری گوگرد و فلز توجه داشتیم. تمامی این معیارها بر گزینه‌های فرآوری و تجهیزات فرآوری مورد نیاز در پالایشگاه‌های مدرن اثر می‌گذارد.

جنبه‌های ابتدایی فناوری‌ها و اقتصاد فعلی پالایش نفت خام به‌طور نظام‌مند ارائه شده است به‌گونه‌ای که مدیران فنی، مهندسان و تکنسین‌ها، اعضای هیئت‌علمی دانشگاه‌ها و فارغ‌التحصیلان و دانشجویان سال آخر مهندسی شیمی بتوانند از این مطالب به بهترین شکل ممکن استفاده کنند. علاوه بر این، جنبه‌های زیست‌محیطی سوخت پالایشگاهی و جایگاه سوخت‌های بازفرموله‌شده در بخش توزیع محصولات پالایشگاهی نیز بررسی شده است.

خواص فیزیکی و شیمیایی نفت خام و محصولات حاصل از نفت خام را همراه با فرایندهای عمده پالایشی تشریح می‌کنیم. داده‌های مربوط به تعیین بازده مرسوم محصولات، سرمایه‌گذاری و هزینه‌های کاری تمامی فرایندهای اصلی پالایشی و فرایندهای پشتیبان نیز ارائه خواهد شد.

سرمایه‌گذاری، هزینه کاری و داده‌های انرژی ارائه‌شده در اینجا شامل داده‌های میانگینِ اخیر است. بدین‌صورت، این اطلاعات برای برآوردِ اقتصادِ انواع ساختارها و پیکربندی‌های پالایشی مناسب خواهد بود. این اطلاعات برای مقایسهٔ دقیقِ فرایندهای رقیب چندان کارآمد نیستند.

داده‌های مربوط به بازده فرایندهای واکنشی و شیمیایی نیز شرح و بسط داده شده تا بتوان تعادل کاملی از نظر خواص فیزیکی مواد در مطالبِ بیان‌شده ایجاد کرد. تا آنجا که ممکن بود، از داده‌هایی برای واکنش‌های کاتالیستی استفاده کردیم که نشان‌دهندهٔ میانگین بازده برای فرایندها و کاتالیست‌های انحصاری رقیب است.

مطالب به‌گونه‌ای سازمان‌دهی شده‌اند که بتوان از آنها برای مطالعهٔ روش‌های مورد‌پژوهی در جهت یادگیری بهتر مباحث استفاده کرد. در فصل ۴، نمونه مسئلهٔ مورد‌پژوهی ارائه می‌شود (تقطیر نفت خام) و در فصل ۱۹ نیز این مسائل را جمع‌بندی می‌کنیم. ضمائم شامل داده‌های ابتدایی مهندسی و واژه‌نامه‌ای از اصطلاحاتِ پالایشی است. مراجع ارزشمند تحقیقاتی نیز در سراسر کتاب ذکر شده‌اند.

ما در عملیات، طراحی و ارزیابیِ پالایشگاه مسئولیت‌هایی داشته‌ایم و رویکردهای عملی را در مورد بسیاری از مشکلات پالایشگاهی آموزش داده‌ایم. مطالب این کتاب تا حد زیادی بر دانشِ مستقیم ما از مبحث پالایش و همچنین تخصص چندین همکار و کارشناسِ دیگر استوار است که تجربیات ارزشمند خود را با ما در میان گذاشتند.

قدردانی

در اینجا، قصد داریم از بسیاری کسانی که داده‌ها را در اختیار ما گذاشتند و برای بهبود ساختار کتاب پیشنهادهایی به ما عرضه داشتند تشکر و قدردانی کنیم.

شرکت‌هایی که کمک‌های شایانی به ما کرده‌اند شامل موارد زیر می‌شوند:

بخش تحقیقات و مهندسی اکسون

فلور دنی‌یل

استراتکو

شرکت ام. دبلیو، کلاگ

UOP LLC

مهندسانی که اطلاعات فنی ارزشمند خود را در چندین ویراست از این کتاب با ما در میان گذاشتند به شرح زیر هستند:

رابرت دبلیو باکلین/ استیو چافین/ دی. ای. چی‌شایر/ جک اس کورلیوف/ گری ال. ایوی/ پی. ام. گرین/ اندی گولزبی/ جف جی هندورک/ وایرون دی. کیلور/ جی ام. کیلن/ دیوید آر. لوهرا/ جیمز آر. مک‌کونافی/ جیل می‌ستر/ جیمز آر. مورفی/ ماروین ای. پرورش/ اد جی. اسمت/ دلبرت اف. تولن/ دونالد بی. تراست/ ویلیام تی. وارا/ دایان یورک

همچنین، از جیمز کی. آرباکل به خاطر پیش‌نویس نمودارها، از پت مدیسون، شرکت گلدن سافت‌ور، به خاطر ارائه نرم‌افزار گرافر ۶ برای ساخت اشکال مربوط به منحنی هزینه، از اندرو پرسپیچتی به خاطر آماده‌سازی نمودارها و شکل‌ها و از جین زی. گری، که در بهبود شفافیت ارائه مطالب کمک بسزایی به ما کرد، تشکر ویژه می‌کنیم.

جیمز اچ. گری

نویسندگان

دکتر جیمز اچ گری: استاد بازنشسته مهندسی شیمی و پالایش نفت در دانشکده معدن ماینرین گلدن است. پیش از این، وی رئیس هیئت علمی مهندسی شیمی و پالایش نفت، رئیس دانشکده و نایب رئیس دانشگاه بود. ایشان دوره‌هایی در زمینه فرآوری پالایشگاهی نفت خام و مواد پتروشیمی تدریس می‌کردند و بازرس ارشد بخش پروژه‌های تحقیقاتی مربوط به حذف نیتروژن و گوگرد از هیدروکربن‌های مایع و فرآوری نفت خام سنگین بودند. همچنین، دکتر جیمز گری سرپرست سمپوزیوم سالانه شن نفت‌دار در دانشکده معدن ماینرین گلدن بودند. دکتر گری بیش از ۴۰ اثر در ژورنال‌های فنی منتشر کرده‌اند. ایشان برای شرکت استاندارد اوپیل (واقع در اوهایو) کار کردند و اکنون در شرکت BP Oil مشغول به فعالیت بوده و چندین طرح و اختراع ثبت شده در حوزه سوخت و فرآوری سوختی دارند و به چندین شرکت فعال در حوزه نفت خام مشاوره داده‌اند. دکتر گری مدرک لیسانس و فوق لیسانس خود را در رشته مهندسی شیمی از مؤسسه پلی تکنیک ویرجینیا و مدرک دکترای خود را از دانشکده فلوریدا دریافت نمودند. ایشان یکی از اعضای مؤسسه مهندسان شیمی آمریکا و انجمن پیشرفت علمی آمریکا و یکی از اعضای Sigma Xi و جامعه مواد شیمیایی آمریکا هستند. همچنین، ایشان یکی از مهندسان حرفه‌ای در کلرادو و اوهایو هستند.

دکتر مارک کی سر، یکی از استادیاران و دستیاران تحقیق در مرکز مطالعات انرژی دانشگاه ایالت لوئیزیانا (LSU)، باتون روگ است. او مؤلف بیش از ۵۰ مقاله حرفه‌ای است که منعکس کننده نتایج تحقیقات و علاقه وی به صنعت نفت، گاز و پالایش است؛ برآورد هزینه؛ مدل سازی زیرساخت و سیاست گذاری انرژی از جمله حیطه های مورد علاقه ایشان است. پیش از پیوستن به LSU در سال ۲۰۰۱، در دانشگاه اوبورن، دانشگاه آرمینیا آمریکا و دانشگاه ایالت ویچیتا مشغول بود. کی سر مشاور و کارشناس فنی نهادهای دولتی و بنگاه‌های خصوصی بوده و یکی از اعضای انجمن مهندسان نفت، انجمن اقتصاد انرژی و انجمن بین‌المللی اقتصاد انرژی است. کی سر مدرک لیسانس خود را در مهندسی کشاورزی در سال ۱۹۸۵، فوق لیسانس و دکترای خود را به ترتیب در ۱۹۸۸ و ۱۹۹۱ در مهندسی صنایع از دانشگاه پوردو دریافت کرد.

۱. مقدمه

نفت خام مخلوطی پیچیده از هیدروکربن‌هایی است که در پوسته زمین به صورت مایع، گاز یا جامد وجود دارند. واژه نفت خام (پترولیوم)، غالباً، به حالت مایع اشاره دارد، اما در بردارنده گاز طبیعی و بتومن جامد نیز هست. واژه پترولیوم / *petroleum* یا نفت سنگ، از واژه لاتین پترا / *petra* (سنگ یا تخته‌سنگ) و اولیوم / *oleum* (نفت) گرفته شده و اولین بار در سال ۱۵۵۶ در رساله جرج بائور^۲ منتشر شد [۱].

از دوران باستان تاکنون، تراوش‌های کوچک سطحی از نفت و گاز طبیعی مشاهده شده است. سومریان، آشوریان و بابلیان باستان، بیش از ۵۰۰۰ سال پیش، از نفت خام و آسفالت استفاده می‌کردند. مصریان از نفت به عنوان سلاح جنگی بهره می‌گرفتند؛ در اوایل عصر مسیحیت، ایرانیان و اعراب نفت خام را تقطیر می‌کردند تا به محصولات اشتعال‌پذیر برسند؛ و احتمالاً، در نتیجه حمله اعراب به اسپانیا، شیوه تقطیر در قرن دوازدهم میلادی، در اروپای غربی رواج یافت [۱]. با این حال، تا پیش از قرن نوزدهم، هیچ استفاده تجاری از نفت صورت نمی‌گرفت؛ زیرا که هیچ بازاری برای توسعه کاربردهای این ماده وجود نداشت و عرضه ثابت آن غیرقابل تضمین بود. پس از کشف نفت سفید/ نفت چراغ بود که نفت به کالایی تجاری مبدل شد.

در ۱۸۴۶، آبراهام جنسر فرایندی برای تبدیل سوخت مایع از زغال سنگ کشف کرد و آن را «کروسین/ نفت چراغ» یا نفت زغال سنگ نامید و در هالیفاکس، نوآسکوتیا، از آن برای روشنایی خیابان‌ها استفاده کرد [۲، ۳]. در آن زمان، روغن وال / روغن نهنگ سوخت اصلی لامپ‌ها بود که تمیز می‌سوخت و بوی زنده کمتری نسبت به چربی سایر حیوانات داشت. البته روغن وال بسیار گران بود، با این حال تا اواسط قرن نوزدهم شکار نهنگ‌ها سخت‌تر شده بود و کشتار بی‌امان آنها باعث شد که جمعیت این حیوان رو به انقراض برود. در ۱۸۵۴، جرج بیسل و گروهی از سرمایه‌گذاران به بنجامین سیلیمان جونیور پول دادند تا نفت خام به دست آمده از تراوشات سطحی ایالت پنسیلوانیا را از نظر امکان جایگزین شدن برای روغن نهنگ بررسی کند. همه می‌دانستند که می‌توان نفت خام را سوزاند، اما

²Georg Bauer

منبع نوری خوبی در نظر گرفته نمی‌شد؛ زیرا که دود و دوده غلیظی ایجاد می‌کرد. سیلیمان متوجه شد که با جوشاندن و تقطیر نفت در دماهای مختلف، می‌توان به اجزایی دست یافت که یکی از آنها روغن بسیار با کیفیتی برای سوزاندن جهت ایجاد روشنایی بود (بعدها، این روغن را نفت چراغ/ نفت سفید نامیدند). همان گروه از سرمایه‌گذاران، ادوین دریک را مسئول یافتن منبعی قابل اطمینان از نفت کردند. در آگوست ۱۸۵۹، وی اولین چاه نفت تجاری را در تیتوسویل آمریکا، واقع در پنسیلوانیا، حفر کرد.

اولین پالایشگاه‌هایی که برای فرآوری نفت خام احداث شده بودند از نفت و زغال سنگ موجود استفاده می‌کردند یا در جایی احداث می‌شدند که نفت یافت شده بود. پالایشگاه‌های اولیه شامل ادوات ساده‌ای بودند که از انبارهای افقی بزرگی برای حرارت‌دهی به نفت به منظور جدا کردن اجزای فرار آن استفاده می‌کردند. اولین پالایشگاه نفت در پلوپولیتا رومانی در ۱۸۵۶ افتتاح شد. در آمریکا، اولین پالایشگاه در ۱۸۶۱ افتتاح شد. طی چندین دهه، توسعه برق و ظهور موتورهای احتراق داخلی اثری قابل توجه بر تقاضای محصولات پالایشی داشت و تقاضا برای بنزین و سوخت دیزل به جای نفت سفید روز به روز در حال افزایش بود. حمل و نقل هوایی و جنگ جهانی دوم نیاز به بنزین با اکتان بالا در صنعت هوانوردی را ایجاد کرد که بعدها به سوخت جت مشهور شد. امروزه، پالایش نفت خام از جمله صنایع بالغ با زیرساخت‌ها و پایگاه‌های فناوری تثبیت شده است که از مجموعه‌ای گسترده از تأسیسات فرآوری فیزیکی و شیمیایی به منظور استحاله نفت خام به محصولات دیگر استفاده می‌کند که برای مصرف‌کنندگان ارزشمند است.

۱.۱. فرایند و عملیات‌های پالایشگاهی

نفت خام، در حالت طبیعی خود، هیچ ارزشی برای مصرف‌کننده ندارد و باید به محصولاتی تبدیل شود که بتوان آنها را در بازار توزیع کرد. انواع روش‌های فیزیکی و شیمیایی در فرایندهای پالایش استفاده می‌شود. حرارت‌دهی، اعمال فشار، کاتالیزورها و مواد شیمیایی تحت شرایط کاری، طراحی فرایند و واکنش‌های شیمیایی متفاوت استفاده می‌شوند تا نفت خام و دیگر هیدروکربن‌ها به محصولات پتروشیمی و قابل استفاده تبدیل شوند.

پالایش از تقطیر شروع شده و نفت خام را به نقطه جوش می‌رساند تا اجزای آن جدا شود (برش‌ها). کل نفت خام برای جداسازی اجزا وارد فرایند تقطیر می‌شود، بنابراین می‌توان ظرفیت پالایشگاه را برحسب ظرفیت تقطیر پالایشگاه بیان کرد. به‌طور مرسوم، از دو معیار استفاده می‌شود: بشکه به‌ازای روز کاری (BPSD) و بشکه در روز تقویمی (BPCD). بشکه به‌ازای روز کاری معادل حداکثر تعداد بشکه ورودی است که بخش تقطیر می‌تواند در شرایطی فرآوری کند که با ظرفیت کامل خود و با استفاده از نفت خام بهینه و فهرستی از محصولات متناسب، بدون توقف کاری کار کند. بشکه در روز تقویمی معادل مقدار ورودی است که تأسیسات تقطیر قادرند تحت شرایط کاری معمول فرآوری کنند و در این بین، حد مجازی برای انواع و درجات مختلف محصول تولیدی، قیود زیست‌محیطی و توقف‌های زمان‌بندی‌شده و خارج از برنامه به‌سبب تعمیر و نگهداری و توقف اجباری فرایند پیش‌بینی شده است. ظرفیت برحسب BPSD چند درصد بیشتر از ظرفیت BPCD است.

پس از جداسازی اجزای نفت خام، هر جریان از طریق تغییر اندازه و ساختار مولکول‌ها به‌واسطه ریفرمینگ، شکست و دیگر فرایندهای تبدیل بیش از پیش دچار استحاله می‌شود. سپس، محصولات استحاله‌یافته را به انواع فرایندهای تصفیه و جداسازی هدایت می‌کنند تا ترکیبات ناخواسته حذف شوند و کیفیت محصول بهبود یابد (به شکل ۱.۱ مراجعه کنید).

فرایندها و عملیات‌های پالایش نفت خام را به پنج دسته اصلی تقسیم می‌کنند [۴]:

۱. تقطیر یعنی جداسازی اجزای نفت خام در ستون اتمسفری و خلأ به گروه‌هایی از ترکیبات هیدروکربنی

برمبنای اندازه مولکولی و نقطه جوش؛

۲. فرایندهای تبدیل باعث تغییر اندازه یا ساختار مولکولی هیدروکربن می‌شوند. شیوه‌های تغییر به شرح زیر

است:

a. تجزیه: شکست مولکول‌های بزرگ به مولکول‌های کوچکتر با نقطه جوش پایین‌تر از طریق

کراکینگ و فرایندهای مربوطه؛

b. ادغام: تبدیل مولکول‌های کوچک و ساخت مولکول‌های بزرگتر از طریق آکالی شدن، بسپارش و فرایندهای مربوطه؛

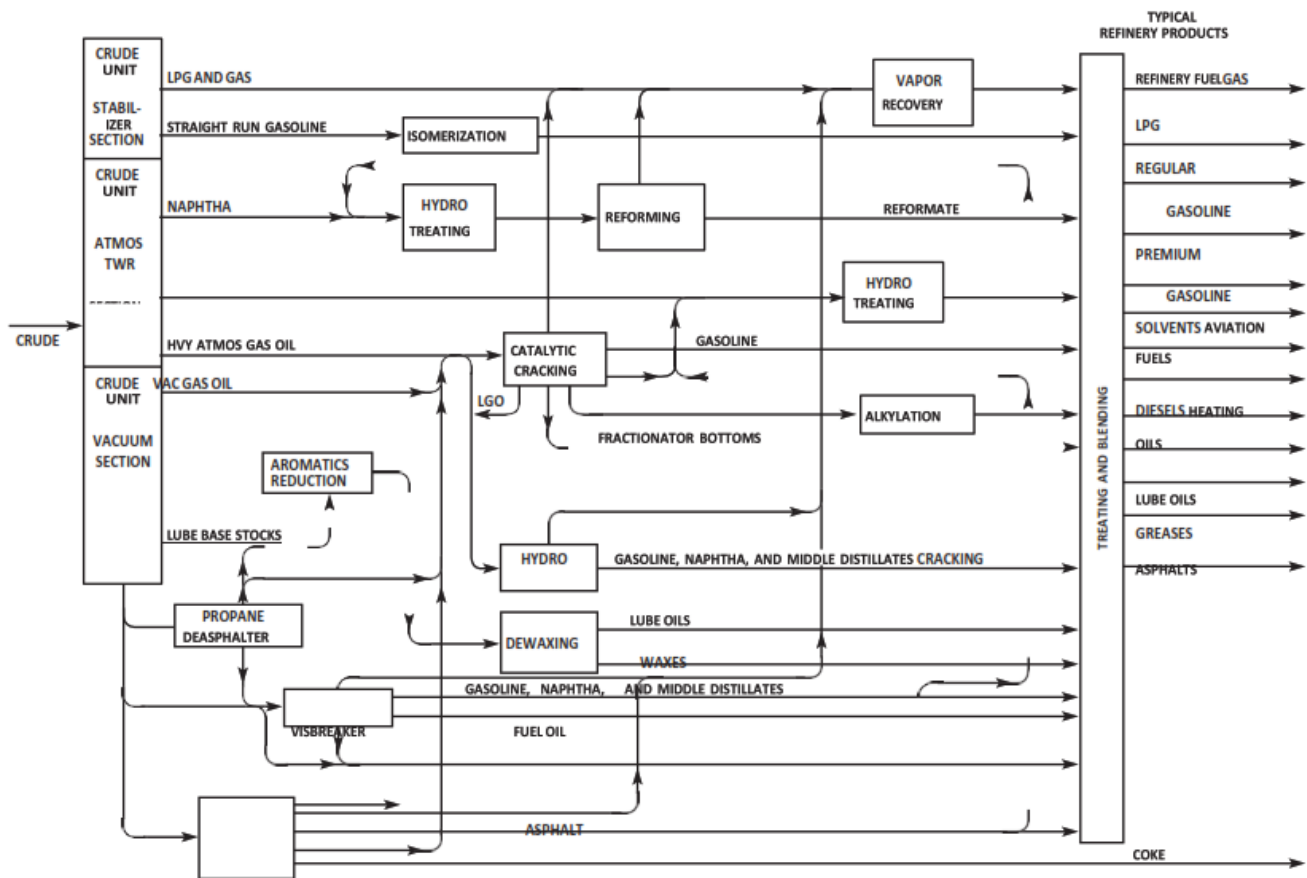
c. ریفرمینگ (اصلاح): بازاستقرار مولکول‌ها به ساختارهای هندسی متفاوت در فرایند ایزومریزاسیون، ریفرمینگ کاتالیستی و فرایندهای مربوطه.

۳. فرایندهای تصفیه که جریان‌های هیدروکربنی را برای فرآوری اضافی آماده می‌کنند و محصولات نهایی را با استفاده از جداسازی فیزیکی و شیمیایی مهیا می‌سازند. این فرایندها شامل نمک‌زدایی، گوگردزدایی هیدروژنی، پالایش حلال، شیرین‌سازی، استخراج حلال و پارافین‌گیری هستند؛

۴. فرایند مخلوط‌سازی که شامل مخلوط کردن و ترکیب اجزای هیدروکربنی، مواد افزودنی و دیگر ترکیبات به منظور تولید محصولات نهایی با خواص عملکردی خاص است؛

۵. دیگر عملیات‌های پالایش شامل بازیابی محصولات سبک، استخراج آب شور، تصفیه زباله خشک و فاضلاب، تصفیه آب و سرد کردن، ذخیره‌سازی و مدیریت، جابه‌جایی محصول، تولید هیدروژن، تصفیه اسید و گاز دنباله و بازیابی گوگرد است.

در لفظ کلی، پالایشگاه‌ها تحت قواعد مهندسی و قانونی فیزیکی سیستم کاری، اصول اقتصادی که راهنمای سرمایه‌گذاری و الزامات کاری است و قواعد انسانی حاکم بر فعالیت‌های تولیدی و مشخصات محصول فعالیت می‌کنند. روابط بینابینی پیچیده‌ای بین قوانین فیزیکی سیستم کاری، تقاضای محصولات از سوی بازار و قواعد و مقررات تجاری مشخص شده برای سیستم وجود دارد.



شکل (۱) نمودار جریان پالایشگاهی

۲.۱. مرور تاریخی

اولین پالایشگاه‌ها از انبارهای افقی، که از سطح زمین با فاصله ساخته شده بودند، برای گرم کردن نفت خام و تبخیر اجزای فرار آن استفاده می‌کردند. بخار داغ بالا می‌رفت، خنک می‌شد و در حوضچه‌های تهیه شده چگالش پیدا می‌کرد. این فرایند در دماهای مختلف تکرار می‌شد تا اجزای مختلف جدا شوند که از فناوری ساده‌ای برخوردار هستند و احداث پالایشگاه‌ها آسان کرده بود ولی طی مدت کمی، ظرفیت پالایشگاه‌ها از عرضه نفت خام فراتر رفت. نیاز به جداسازی بهبودیافته محصول با استفاده از ستون‌های جز به جزکننده منجر شد که امکان جدایش اجزایی با نقطه جوش متفاوت را در فرایندی پیوسته ممکن می‌ساخت. جان دی. راکفلر به دنبال ادغام تجارت

پالایشگاهی آمریکا بود و در ۱۸۷۰، وی شرکت «استاندارد اویل» را با همکاری شرکایش تأسیس کرد [۵]. و توانست تا در سال ۱۸۷۹، با شرکت خود حدود ۹۰٪ از ظرفیت پالایشگاهی آمریکا را کنترل کند [۳].

پس از ظهور روش‌های تولید انبوه، تعداد خودروها و تقاضا برای بنزین به شدت افزایش یافت. با این حال، فرایندهای تقطیر صرفاً قادر بودند که مقدار معینی گازوئیل تولید کنند که آن هم به ترکیب شیمیایی نفت خام وابسته بود. بدین ترتیب، دانشمندان و مهندسان به دنبال شیوه‌های نوینی برای افزایش بازده و عملکرد بنزین رفتند. اولین بار در سال ۱۹۱۳ بود که فرایندهای شکست حرارتی کشف شدند. در این فرایندها، از حرارت و فشار برای تجزیه، بازاستقرار و ترکیب مولکول‌های هیدروکربنی استفاده شد (جدول ۱.۱).

از اواسط تا اواخر دهه ۳۰ میلادی، ورود شیوه‌هایی نظیر شکست کاتالیستی و بسپارش باعث شد تقاضا برای بنزین با اکتان بالا پاسخ داده شود. اوجین هودری اولین فرایند تجاری شکست را در حضور کاتالیست‌های ماسه معدنی ابداع کرد که در نتیجه، باعث شکست مولکول‌های بزرگ هیدروکربنی می‌شد؛ این محصولات را به پارافین‌های شاخه‌دار، انواع نفتن و ترکیبات آروماتیک با خواص مطلوب تبدیل می‌کردند [۶]. غلظت‌شکن هم یکی دیگر از انواع شکست حرارتی بود که در اواخر دهه ۳۰ میلادی توسعه یافت تا دسته‌ای از محصولات ارزشمند و مطلوب‌تر تولید شود. در دهه ۴۰ میلادی نیز فرایندهای آلکالی شدن توسعه یافتند تا سوخت باکیفیت مورد نیاز صنعت هوانوردی، جهت استفاده در امور نظامی، تولید شود و بعدها، از آن به‌طور گسترده در تولید سوخت مخلوط بنزینی استفاده کردند [۷].

ایزومریزاسیون به‌منظور تبدیل مولکول‌های هیدروکربنی با زنجیره مستقیم به هیدروکربن‌های زنجیره‌ای شاخه‌دار و بهبود اکتان بنزین توسعه یافت. مشخص شده است که در ریفرمینگ کاتالیستی، وجود کاتالیست‌های خاصی نظیر ذرات ریز پلاتین موجود در زیرلایه اکسید آلومینیوم، باعث اصلاح و هیدروژن‌زدایی هیدروکربن‌های زنجیره مستقیم با اکتان پایین و تبدیل آنها به ترکیبات آروماتیک و افزایش عدد اکتان ایزومرهای شاخه‌دار می‌شود. در اواسط دهه ۵۰ میلادی، فرایندی با نام تصفیه هیدروژنی به‌منظور حذف آلاینده‌هایی ابداع شد که به کاتالیست‌های مورد استفاده در ریفرمینگ کاتالیستی آسیب وارد می‌کردند. کاتالیست‌ها و فرایندهای بهبودیافته نظیر شکست

هیدروژنی در دهه ۶۰ میلادی توسعه یافتند تا بیش از پیش باعث افزایش بازده بنزین و بهبود خاصیت ضدکوبشی آن شوند.

جدول (۱.۱) تاریخچه‌ای مختصر از پالایش

| سال | نام فرایند | هدف | محصولات جانبی و غیره |
|------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 1862 | تقطیر اتمسفری | تولید نفت سفید | نفتا، قیر و غیره |
| 1870 | تقطیر خلأ | مواد روانکاری (اصیل) | آسفالت، ماده خام گک‌سازی |
| 1913 | شکست حرارتی | شکست ماده خام (دهه ۳۰ میلادی) | از مواد باقی‌مانده |
| 1916 | مواد باقی‌مانده در کف برج | | |
| 1930 | تقطیر، سوخت بانکر، ریفرمینگ حرارتی | افزایش بنزین | کاهش گوگرد و رابحه نامطبوع |
| | مواد باقی‌مانده 1932 | شیرین‌سازی | |
| | حذف گوگرد | بهبود عدد اکتان | |
| | تولید ماده پایه بنزین | هیدروژن‌زایی | |
| | استخراج حلال | گوگرد ۱۹۳۲ | |
| | ترکیبات آروماتیک 1935 | گک ۱۹۳۳ | |
| | | بهبود شاخص ویسکوزیته مواد روانکار | گک‌سازی |
| | بهبود نقطه ریزش | پارافین‌زدایی از حلال | |
| | بسپارش کاتالیستی | انواع پارافین | |
| 1935 | شکست کاتالیستی | بهبود بهره بنزین و عدد اکتان | ماده خام پتروشیمی |
| | غلظت‌شکن | بنزین با اکتان بالاتر | ماده خام پتروشیمی |
| 1937 | آلکالی شدن | کاهش ویسکوزیته | افزایش محصولات تقطیری، قیر |
| 1939 | ایزومریزاسیون | افزایش بازده بنزین و اکتان | |
| 1940 | شکست کاتالیستی سیال | تولید ماده خام آلکالی شدن | بنزین هوانوردی با اکتان بالا |
| 1940 | آسفالت‌زدایی | افزایش بازده بنزین و اکتان | نفتا |
| 1942 | ریفرمینگ کاتالیستی | افزایش ماده خام کراکینگ | ماده خام پتروشیمی |
| 1950 | گوگردزدایی هیدروژنی | تبدیل نفتای کم‌کیفیت | آسفالت |
| 1952 | شیرین‌سازی بازدارنده‌ها | حذف گوگرد | آروماتیک |
| 1954 | ایزومریزاسیون کاتالیستی | حذف مرکاپتان | گوگرد |
| 1956 | شکست هیدروژنی | تبدیل به مولکول‌هایی با عدد | دی‌سولفید |
| 1957 | پارافین‌زدایی کاتالیستی | اکتان بالاتر | ماده خام آلکالی شدن |
| 1960 | شکست هیدروژنی باقی‌مانده‌ها | بهبود کیفیت و کاهش گوگرد | ماده خام آلکالی شدن |
| 1974 | | بهبود نقطه ریزش | پارافین |
| 1975 | | افزایش بازده بنزین از باقی‌مانده‌ها | |

| | | | |
|-----------------------|--|--|--|
| مواد باقی‌مانده سنگین | | | |
|-----------------------|--|--|--|

منبع: برگرفته از دستورالعمل فنی OSHA، بخش چهارم: فصل ۲، فرایندهای پالایش نفت خام. وزارت کار آمریکا، سازمان سلامت و ایمنی شغلی، واشنگتن، ۲۰۰۵.

۳.۱. عرضه و تقاضای محصول

طی دو دهه گذشته، تقاضا برای محصولات نفت خام در آمریکا رشد ثابتی داشت تا حدی که به سبب افزایش جمعیت، قیمت پایین سوخت، ترجیح آمریکایی‌ها بر وسایط نقلیه سنگین‌تر و قدرتمندتر و افزایش سفر و کالاهای مسافرتی بوده است. در سال ۲۰۰۵، تقاضا برای محصولات پالایشی در آمریکا ۲۱ میلیون بشکه در روز (BPD) بود [۸] که این میزان معادل مصرف روزانه حدود ۲۰ lb نفت خام به‌ازای هر فرد است. بخش حمل‌ونقل حدود ۱۴ میلیون بشکه در روز مصرف داشت، در حالی که بخش‌های صنعتی، خانگی و تجاری و برق، به ترتیب، حدود ۴ میلیون، ۲ میلیون و ۱ میلیون bpd مصرف داشتند.

جدول ۱.۲) درصد بهره محصولات پالایش نفت خام در آمریکا بین سال‌های ۱۹۶۴ تا ۲۰۰۳ (%).

| | 1964 | 1974 | 1984 | 1994 | 2003 |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Gasoline | 44.1 | 45.9 | 46.7 | 45.7 | 46.9 |
| Distillate fuel oil | 22.8 | 21.8 | 21.5 | 22.3 | 23.7 |
| Resid fuel oil | 8.2 | 8.7 | 7.1 | 5.7 | 4.2 |
| Jet fuel | 5.6 | 6.8 | 9.1 | 10.1 | 9.5 |
| Coke | 2.6 | 2.8 | 3.5 | 4.3 | 5.1 |
| Asphalt | 3.4 | 3.7 | 3.1 | 3.1 | 3.2 |
| Liquefied gases | 3.3 | 2.6 | 1.9 | 4.2 | 4.2 |
| Total | 90.1 | 92.3 | 92.9 | 95.4 | 96.8 |

منبع: وزارت انرژی آمریکا، اداره اطلاعات انرژی، ماهنامه عرضه نفت خام، واشنگتن، مارس ۲۰۰۵.

تقاضای آمریکا برای نفت خام و محصولات پتروشیمی بیش از عرضه و منابع خانگی است. همچنین، آمریکا علاوه بر نفت خام، یکی از بزرگترین واردکنندگان انواع محصولات نهایی و میانی نفت خام است. که حدود ۶۰٪ از نیاز آمریکا به نفت خام وارد می‌شده است، گرچه آمریکا همچنان یکی از بزرگترین تولیدکنندگان نفت خام جهان بوده، اما چشم‌انداز مصرفی بلندمدت این کشور چندان امیدوارکننده نیست؛ آمریکا فقط ۳٪ از ذخایر شناسایی‌شده جهان را در اختیار دارد [۹].

نفت خام و مواد واسطه‌ای در پالایشگاه‌ها به بنزین، انواع نفت کوره تقطیری (سوخت دیزل، نفت گرمایشی خانگی، سوخت صنعتی)، سوخت جت (انواع نفت سفید و نفتا)، نفت کوره باقی‌مانده (سوخت بانکر، سوخت گرم‌کن‌ها)، گاز مایع نفت خام (پروپان، اتان، بوتان)، گک و نفت سفید تبدیل می‌شوند. حدود ۹۰٪ نفت خام در آمریکا به انواع سوخت تبدیل می‌شود. محصولات غیرسوختی نظیر آسفالت، روغن راهسازی^۳، مواد روانکاری، حلال‌ها، انواع پارافین و گک غیرسوختی و ماده خام پتروشیمی و پتروشیمیایی نظیر نفتا، اتان، پروپان، بوتان، اتیلن، پروپیلن، بوتیلن، بنزن، تولوئن و زایلین باقی محصولات تبدیل یافته نفت خام را تشکیل می‌دهند. تولید پالایشگاهی در آمریکا عمدتاً بنزین است و پس از آن نفت سفید تقطیری، سوخت جت، سوخت دیزل (و نفت گرمایش خانگی) و سوخت باقی‌مانده در جایگاه‌های بعدی قرار می‌گیرند (جدول ۱.۲). سهم بنزین تقریباً ۵۰ درصد است و سوخت باقی‌مانده و تقطیری حدود ۳۵٪ از تولیدات پالایشگاهی را به خود اختصاص می‌دهند. حدود نیمی از بنزین تولیدی از نوع رایج است و ۲۵٪ نیز طبق الزامات و شرایط باقی مناطق و ایالت‌ها تولید می‌شود و ۲۵٪ باقی‌مانده نیز طبق مشخصات بنزین بازفرمول‌شده دولت فدرال (RFG) تولید می‌شود. به‌طور تقریبی، ۶۰٪ از سوخت دیزل از نوع سوخت «فوق کم‌گوگرد» (حداکثر ۱۵ ppm) است که برای مصارف جاده‌ای (زیاد) تولید می‌شود و ۴۰٪ نیز از نوع سوخت با گوگرد بالاتر است که برای مصارف غیرجاده‌ای (مثلاً، کارهای عمرانی، کشاورزی، لوکوموتیو،

³road oil

کشتی‌رانی و معدن‌کاوی) استفاده می‌شود. مشخصات EPA ایجاب می‌کند که تا سال ۲۰۱۱، تمامی سوخت‌های دیزل غیر از سوخت‌های دریایی و حمل‌ونقل ریلی، خود را با استاندارد ۱۵ ppm سازگار کنند.

۴.۱. آمریکا

۱.۴.۱. ظرفیت

در پایان سال ۲۰۰۵، تعداد ۱۴۹ پالایشگاه فعال با ظرفیت ۱۷.۱ میلیون BPCD نفت خام وجود داشت. طبق تعریف، پالایشگاهی فعال محسوب می‌شود که طی سال، در یکی از این سه وضعیت قرار داشته باشد: در حال کار؛ نه در حال کار و نه تحت تعمیر، بلکه با ظرفیت راه‌اندازی مجدد طی ۳۰ روز؛ یا نه در حال کار، بلکه تحت تعمیر فعال که بتوان آن را طی ۹۰ روز تکمیل کرد [۸]. تغییر در ظرفیت پالایشگاهی به سبب آن است که کارخانه در وضعیت غیرفعال قرار دارد یا آنکه توقف تولید دارد، یا قرار است از طریق حذف گلوگاه‌ها توسعه یابد و خزش ظرفیتی داشته باشد (مصرف‌محور شود) و تأسیسات جدید دیگری در آن احداث شود.

در اواخر دهه ۷۰ میلادی، رشد در تقاضا برای محصولات و یارانه‌های ذکر شده در برنامه مستمری نفت خام آمریکا باعث گسترش ظرفیت پالایشگاه‌ها شد، به طوری که تا سال ۱۹۸۱، پالایشگاه‌ها با ظرفیت ۱۹.۴ میلیون BPCD فعالیت می‌کردند. برنامه مستمری نفت خام برای تولید از پالایشگاه‌های کوچک و غیر پیچیده ترجیح قائل بود و به همین دلیل، ساخت کارخانجات ساده هیدرواسکیمینگ با ظرفیت کمتر از ۳۰ هزار BPCD شتاب گرفت [۱۰]. تا در سال ۱۹۸۱، دولت آمریکا کنترل قیمت و تخصیص و توزیع را از صنایع نفت خام برداشت [۷] و بسیاری از پالایشگاه‌ها و کارخانجات ناکارآمد نتوانستند در این رقابت باقی بمانند و به تدریج از عرصه رقابت کنار رفتند. بین سال‌های ۱۹۸۱ تا ۲۰۰۴، تعداد ۱۷۱ پالایشگاه توقف تولید داشتند یا آنکه بسته شدند که اکثرشان جزو تأسیسات کوچک و احداث شده در خشکی بودند که کمتر از ۱۰۰ هزار BPCD ظرفیت داشته و به حمل‌ونقل آبی نیز دسترسی نداشتند. توجیه اقتصادی، فقدان اقتصاد مقیاس‌ها، قیود عرضه داخلی، مقررات زیست‌محیطی و توسعه فناوریانه، همگی، در توقف این کارخانجات سهیم بودند [۱۱، ۱۲].

۲.۴.۱. خیزش ظرفیت

از آنجایی که پالایشگاه‌های کوچک بسته می‌شدند و تأسیسات فعلی بر ظرفیت‌شان افزوده می‌شد، میانگین ظرفیت در آمریکا نیز افزایش می‌یافت. طی دهه گذشته، ظرفیت صنعت پالایشگاهی، با سرعت حدود ۱.۷٪ در سال (۱۳۰ هزار BPD در سال) به‌طور تدریجی افزایش یافته است. حدود ۰.۲٪ از ظرفیت سالانه پالایشگاه به‌سبب توقف تولید در پالایشگاه از بین رفته است. در اغلب موارد، توسعه و گسترش تولید یکی از گزینه‌های اقتصادی‌تر نسبت به ساخت تأسیسات جدیدتر است، زیرا که می‌توان از تحمیل هزینه‌های ثابت مربوط به تأسیسات جدید ممانعت کرد و اقتصاد مقیاس‌ها را با واحدهای فعلی برآورده نمود. برحسب الزامات قانونی، گسترش ظرفیت هزینه کمتری به‌دنبال دارد، زمان کمتری را می‌طلبد و از سوی گروه‌های منطقه‌ای نیز با چالش‌های کمتری مواجه است [۱۲].

۳.۴.۱. بهره‌برداری

توانایی صنعت آمریکا در برآوردن افزایش‌های کوتاه‌مدت در تقاضا را برحسب نرخ اندازه‌گیری می‌کنند که با بهره‌برداری از ظرفیت کاری و فعال مرتبط است. طبق تعریف، بهره‌برداری ورودی ناخالص به بخش تقطیر نفت خام است که برحسب ظرفیت کاری و اجرایی تقسیم‌بندی می‌شود. تغییر و نوسان در میزان بهره‌برداری از عملیات‌های پالایشگاهی با تغییر در تقاضا متناسب است. طی دو دهه اخیر، در پاسخ به افزایش تقاضا برای محصولات ناشی از نفت خام، مقدار ورودی ناخالص پالایشگاه‌ها رشد ثابتی را تجربه کرده است. رویه سال‌های اخیر به‌سمت افزایش بهره‌برداری بوده است که علت این امر تا حدی کاهش تعداد پالایشگاه‌های فعال و تغییرات عملیاتی است که از جمله می‌توان به این موارد اشاره کرد: کاهش زمان توقف فعالیت پالایشگاه‌ها و تعداد خاموشی‌های خارج از برنامه، اجرای عملیات‌های تعمیر و نگهداری و نوسازی کارآمدتر و افزایش مدت زمان فرایند از طریق بهبود عملکرد کاتالیست‌ها [۱۳].

۴.۴.۱. ساختار صنعت

ساختار صنعت پالایشگاهی دچار تغییرات معناداری طی دهه گذشته شده است. صنعت پالایشگاهی، که زمانی چندین مجموعه یکپارچه قائم، آن را هدایت می کردند، اکنون با عده معدودی پالایشگاه اصلی و چند کارخانه کوچک و متوسط مستقل اداره می شود که بر پالایش و بازاریابی محصولات خاص در مناطقی خاص متمرکز شده اند. شرکت های یکپارچه نفت خام در تمامی بخش های زنجیره تأمین انرژی حضور دارند؛ از اکتشاف و تولید (بالادستی) گرفته تا بخش حمل و نقل (میان دستی) و پالایش و بازاریابی (پایین دستی).

شرکت هایی را که در یک یا چند بخش فعالیت می کنند، شرکت های یکپارچه جزئی یا مستقل جزئی می نامند. به طور معمول، پالایشگاه ها و بازاریاب های مستقل صرفاً در فعالیت های پایین دستی فعال هستند. مدل سنتی صنعت پالایش، بر مبنای مالکیت شرکت های یکپارچه قائم و سودآوری در بافت زنجیره تأمین مربوطه، جای خود را به پالایشگاه هایی داده است که در حالت متمرکز سودآور و مستقل فعالیت می کنند.

پیش از سال ۱۹۸۰، تقریباً تمام پالایشگاه های آمریکا توسط شرکت های نفتی یکپارچه اداره می شدند، در حالی که امروزه ساختار مالکیت متنوع تر و متمرکزتر است (جدول ۱.۳).

جدول (۱.۳) ۲۰ پالایشگاه برتر آمریکا، ۱۹۸۵ در برابر ۲۰۰۵

| Company | 1985 Capacity (MBPCD) | Company | 2005 Capacity (MBPCD) |
|--------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Chevron | 1879 | ConocoPhillips | 2198 |
| Exxon | 1200 | ExxonMobil | 1847 |
| Shell | 1120 | BP | 1505 |
| Amoco (Standard of Ind.) | 982 | Valero Energy | 1450 |
| Texaco | 873 | Chevron Texaco | 1007 |
| Mobil | 755 | Marathon Oil | 948 |
| Standard Oil (Ohio) | 665 | Sunoco | 900 |
| Atlantic Richfield | 655 | Premcor | 768 |
| U.S. Steel | 493 | Koch | 763 |
| Unocal | 475 | Motiva Enterprises | 747 |
| Sun | 443 | PDV America | 719 |
| DuPont | 400 | Royal Dutch Shell | 597 |
| Ashland | 347 | Tesoro | 563 |
| Phillips | 300 | Deer Park REFG Ltd. | 334 |
| Southland | 297 | Lyondell Chemical | 270 |
| Koch | 280 | Total SA | 234 |
| Coastal | 261 | Chalmette Refining | 187 |
| Union Pacific | 220 | Sinclair Oil | 161 |
| Kerr-McGee | 165 | Rosemore | 155 |
| Total | 152 | Murphy Oil | 153 |

منبع: کتابچه داده‌های اساسی نفت خام APIXXV (1)، واشنگتن، فوریه ۲۰۰۵، وزارت انرژی آمریکا، اداره اطلاعات

انرژی، ماهنامه عرضه نفت خام، واشنگتن، مارس ۲۰۰۵.

جدول (۱.۴) تعداد و ظرفیت پالایشگاه‌های تقطیر اتمسفری (۲۰۰۵)

| Number | Capacity (BPCD) | Total Capacity (BPCD) |
|--------|-----------------|-----------------------|
| 26 | > 100,000 | 16,288,755 |
| 12 | 30,001–100,000 | 669,970 |
| 9 | 10,001–30,000 | 180,458 |
| 8 | < 10,000 | 45,687 |
| 55 | | 17,124,870 |

منبع: وزارت انرژی آمریکا، اداره اطلاعات انرژی، سالنامه عرضه نفت خام، ۲۰۰۴، جلد ۱، واشنگتن، ۲۰۰۴.

در سال ۲۰۰۵، سه پالایشگاه اول آمریکا حدود ۳۶٪ از کل نفت خام را فرآوری کردند؛ حدود ۷۷٪ از کل نفت خام را نیز ۱۰ پالایشگاه اول فرآوری کردند؛ همچنین، ۲۰ پالایشگاه اول ۹۲٪ کل نفت خام را فرآوری کردند. در حال حاضر، پالایشگاه‌های مستقل مالک حدود ۶۴٪ ظرفیت پالایشی آمریکا هستند که این رقم با مالکیت ۵۱٪ در ۱۹۹۰ قابل مقایسه است. مالکیت خارجی نیز از ۱۹٪ کل ظرفیت در ۱۹۹۰ به ۲۵٪ در ۲۰۰۵ افزایش داشته است. از جمله مالکان خارجی عمده ظرفیت پالایشگاه‌های آمریکا، می‌توان این شرکت‌ها را نام برد: **رویال داچ شل، بی.پی، توتال، سعودی آرامکو و پترولئوس دی ونزوئلا اس.ای.**

در حال حاضر، اکثر ظرفیت تقطیر در شرکت‌های بزرگ و یکپارچه با چندین تأسیسات پالایشی متمرکز شده است. پنجاه و پنج بنگاه تجاری با اندازه‌های مختلف (از ۸۸۰ BPCD تا ظرفیت ترکیبی پالایشی ۱.۸ میلیون BPCD) کمتر از ۱۰۰ هزار BPCD تولید می‌کنند و حدود ۵٪ از کل خروجی محصولات نفت خام را به خود اختصاص می‌دهند. غالباً، پالایشگاه‌های بزرگ وظیفه اداره پالایشگاه‌های کوچک و متوسط را نیز برعهده دارند (جدول ۱.۵)، در حالی که اپراتورهای کوچک، عمدتاً، در زمینه تولید آسفالت، مواد روانکاری و دیگر محصولات جای‌ویژه بازار تخصص دارند.

بنگاه‌های تجاری یکپارچه نظیر کونوکوفیلیپس، اکسون موبیل، بی.پی و شورون مالک سبد محصولات جهانی دارایی‌های نفت خام هستند. شرکت‌های مستقل نظیر والرو و سانوکو عمدتاً بر پالایش داخلی متمرکز بودند، گرچه ممکن است این شرکت‌ها در بازاریابی و دیگر عملیات‌ها نیز حضور داشته باشند. شرکت‌های مستقل به رشد خود در اواسط دهه میلادی ادامه دادند، در حالی که شرکت‌های عمده مشغول بازسازی عملیات‌های پایین‌دستی نفت خام خود بودند و دارایی‌های پالایشی خود را به تازه‌واردان می‌فروختند [۱۳]. شرکت‌های سرمایه‌گذاری مشترک و شراکتی نظیر *موتیوا/انترپرایسز*^۴ نیز در این بین وجود داشتند. کوخ^۵ نیز یکی از شرکت‌ها با مالکیت مستقل بود.

^۴Motiva Enterprises

^۵Koch

۵.۴.۱. تخصیصی سازی مناطق

ظرفیت پالایشگاهی در آمریکا در مناطق ساحل خلیج^۶ و ساحل غربی^۷ متمرکز شده است که ایالت‌هایی از ایلینوی تا نیوجرسی را در برمی‌گیرد. جدول ۱.۶، ۱۰ ایالت پالایشی برتر و کل ظرفیت تقطیر آنها را نشان می‌دهد. از لحاظ تاریخی، پالایشگاه‌ها نزدیک منابع نفت مستقر می‌شدند و به مرور زمان، در مناطقی که سهولت دسترسی به آب و مسیرهای کشتی‌رانی وجود داشت احداث شدند تا هزینه‌های حمل‌ونقل و باربری به حداقل برسد [۱۴]. اداره نفت خام ساحل خلیج در منطقه نظامی (PADD) تأمین‌کننده پیشتاز محصولات پالایشی آمریکا است، زیرا که حدود نیمی از کل ظرفیت کشور را به خود اختصاص داده است (جدول ۱.۷).

جدول ۱.۵ (۱۰ شرکت پالایشگاهی برتر آمریکا)

| Company | Capacity (1000 BPCD) | Number of Refineries | Average Size (BPCD) | Largest Plant (BPCD) | Smallest Plant (BPCD) |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| ConocoPhillips | 2198 | 14 | 157,000 | 306,000 | 14,000 |
| ExxonMobil | 1847 | 6 | 308,000 | 557,000 | 60,000 |
| BP | 1505 | 6 | 251,000 | 437,000 | 13,000 |
| Valero Energy | 1450 | 13 | 112,000 | 210,000 | 6,000 |
| Chevron | 1007 | 6 | 168,800 | 325,000 | 45,000 |
| Marathon | 948 | 7 | 135,000 | 245,000 | 70,000 |
| Sunoco | 900 | 5 | 176,000 | 330,000 | 85,000 |
| Premcor | 768 | 4 | 192,000 | 255,000 | 158,000 |
| Koch | 763 | 3 | 254,000 | 288,000 | 210,000 |
| Motiva Enterprises | 747 | 3 | 249,800 | 285,000 | 227,000 |

منبع: وزارت انرژی آمریکا، اداره اطلاعات انرژی، ماهنامه عرضه نفت خام، واشنگتن، مارس ۲۰۰۵.

⁶Gulf Coast

⁷WestCoast

جدول ۱.۶ (۱۰ ایالت برتر در زمینه پالایش نفت خام)

| State | Number of Operating Refineries | Distillation Capacity (MBPCD) |
|--------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Texas | 26 | 4,628 |
| Louisiana | 17 | 2,773 |
| California | 21 | 2,027 |
| Illinois | 4 | 896 |
| Pennsylvania | 5 | 770 |
| New Jersey | 5 | 666 |
| Washington | 5 | 616 |
| Ohio | 4 | 551 |
| Oklahoma | 5 | 485 |
| Indiana | 2 | 433 |
| Subtotal 10 | 93 | 13,845 |
| U.S. Total | 144 | 17,125 |

منبع: وزارت انرژی آمریکا، اداره اطلاعات انرژی، سالنامه عرضه نفت خام، ۲۰۰۴، جلد ۱، واشنگتن، ۲۰۰۴.

پالایشگاه‌های منطقه PADD جزو تأسیسات بزرگ، یکپارچه و پیچیده به حساب می‌آیند. منطقه ساحل خلیج واردکننده مقادیر قابل توجهی نفت خام به‌عنوان ماده خام پالایشگاه‌ها و حمل دریایی محصولات پالایشی به ساحل شرقی و غرب میانه است (جدول ۱.۸). ساحل شرقی بزرگترین ناحیه مصرفی در ایالات متحده است؛ زیرا که به سبب ظرفیت پالایشی محدودی که دارد، واردکننده بیش از نیمی از کل محصولات پالایشی به آمریکاست. مناطق شمال غرب اقیانوس آرام و رشته کوه‌های راکی دارای تأسیسات کوچک و متوسط هستند و دسترسی خطوط لوله محدودی از ساحل خلیج و پالایشگاه‌های کالیفرنیا دارند. کالیفرنیا جنوبی، نوادا و بخش‌هایی از آریزونا با قیود زیرساختی و مقررات زیست‌محیطی منطقه‌ای سفت‌وسخت و قابل توجهی در زمینه توزیع مواجه‌اند.

جدول (۱.۷) تعداد و ظرفیت پالایشگاه‌های فعال نفت خام برحسب منطقه PAD (۲۰۰۵)

| PADD [†] | Number | Distillation Capacity (BPCD) | Refining Capacity (%) | Average Capacity (BPCD) |
|-------------------|--------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| I | 15 | 1,717,000 | 10.0 | 114,467 |
| II | 26 | 3,569,061 | 20.8 | 137,272 |
| III | 55 | 8,085,614 | 47.2 | 147,011 |
| IV | 16 | 587,550 | 3.4 | 36,722 |
| V | 36 | 3,165,645 | 18.5 | 87,935 |
| U.S. Total | 148 | 17,124,870 | 100.0 | 115,709 |

توجه: وظایف اداره نفت خام در مناطق نظامی (PADD) طی جنگ جهانی دوم تشریح شد تا تخصیص و توزیع نفت خام

تسهیل گردد

منبع: وزارت انرژی آمریکا، اداره اطلاعات انرژی، سالنامه عرضه نفت خام، ۲۰۰۴، جلد ۱، واشنگتن، ۲۰۰۴.

جدل (۱.۸) حرکت محصولات نفت خام از طریق خطوط لوله، تانکرها و ترابری دریایی بین مناطق PAD، ۲۰۰۴

(برحسب میلیون بشکه)

| PADD [†] (From): | (To): I | II | III | IV | V |
|------------------------------|---------|-------|------|------|------|
| I | — | 123.2 | 1.6 | 0 | 0 |
| II | 27.1 | — | 80.8 | 20.1 | 0 |
| III | 1185 | 410.0 | — | 16.9 | 14.1 |
| IV | 0 | 23.0 | 51.6 | — | 12.1 |
| V | 0.1 | 0 | 0.1 | 0 | — |

توجه: توجه: وظایف اداره نفت خام در مناطق نظامی (PADD) طی جنگ جهانی دوم تشریح شد تا تخصیص و توزیع

نفت خام تسهیل گردد.

منبع: وزارت انرژی آمریکا، اداره اطلاعات انرژی، سالنامه عرضه نفت خام، ۲۰۰۴، جلد ۱، واشنگتن، ۲۰۰۴.

ساحل شرقی و غرب میانه حدود ۹۰٪ از جریان بین منطقه‌ای محصولات نفت خام را به خود اختصاص می‌دهند، در حالی که ساحل خلیج، فعلاً بزرگترین تأمین‌کننده بوده و بیش از ۸۰٪ از جریان را در اختیار دارد. برخلاف این حالت، مناطقی نظیر رشته کوه‌های راکی و ساحل غربی مجزا از باقی مناطق هستند که علت این امر قلمروی فیزیکی و فواصل زیاد بین آنهاست، اما به‌طور جزئی، تا حدی، به‌سبب محدودیت‌های کیفی سفت‌وسخت و الزامات وضع‌شده بر مشخصات بنزین و دیزل تولیدی است.

۵.۱. آمار جهانی

۱.۵.۱. تقاضای محصول

تقاضا برای بنزین، محصولات تقطیری میانه ستون تقطیر و نفت گرمایشی در هر منطقه از جهان فرق می‌کند. طی دهه اخیر، تقاضا برای بنزین در آسیا حدود ۵۰٪ افزایش داشته در حالی که تقاضای این محصول در آمریکا ۱۵٪ رشد کرده است. تقاضا برای بنزین در اروپا، به‌واقع، به‌سبب نرخ مالیات بالا و تغییر سوخت مورد نیاز ناوگان حمل‌ونقل به سوخت دیزل دچار افت شده است. از نظر محصولات تقطیر، الگوی تقاضا در سراسر جهان ثابت است و رشد پیوسته و یکنواختی را تجربه می‌کند [۱۵]. استفاده اصلی از سوخت دیزل در زمینه حمل‌ونقل است.

۲.۵.۱. ظرفیت

در حال حاضر، ۶۶۲ پالایشگاه در سراسر جهان با ظرفیت کل ۸۵.۱ میلیون BPCD وجود دارد (جدول ۱.۹). بزرگترین منطقه پالایش در جهان در آسیا واقع است (۲۲.۲ میلیون BPCD) و پس از آن، آمریکای شمالی قرار دارد (۲۰.۶ میلیون). کشورهای رده بالای پالایش در جهان شامل آمریکا، چین، روسیه و ژاپن هستند. نسبت ظرفیت پالایش به تقاضا از حدود ۱۱۳٪ در سال ۱۹۹۰ به حدود ۱۰۳٪ در ۲۰۰۴ تنزل یافته است که این افت به‌رغم رشد مستمر در ظرفیت جهانی است؛ زیرا که تقاضا با سرعت بیشتری رشد داشته است.

بزرگترین پالایشگاه‌های جهان اکسون موبیل، رویال داچ شل و بی‌پی هستند (جدول ۱.۱۰). همچنین، چندین شرکت نفت ملی نیز وجود دارد که از جمله می‌توان به سینوپک، پترولئوس دی‌ونزوئلا اس‌ای (PDVSA)، گروه شرکت‌های نفت خام ملی چین (CNPC)، سعودی آرامکو، پترولئوس برازیلیرو (Petrobras)، پترولئوس

مکزیکانوس (PEMEX)، شرکت نفت ملی ایران (NIOC) و OAOYukos اشاره کرد. پالایشگاه پترولئوس دی ونزوئلا منطقه پاراگوآنا، در حال حاضر، بزرگترین تأسیسات در جهان است که ظرفیت اسمی ۹۴۰ هزار BPCD دارد و پس از آن شرکت SK کره جنوبی با ظرفیت ۸۱۷ هزار BPCD در رتبه بعدی قرار می‌گیرد.

۳.۵.۱. پیکربندی، پیچیدگی و بهره

پیکربندی پالایش در هر منطقه‌ای فرق می‌کند و به تقاضا برای بنزین، دیزل و نفت کوره وابسته است (جدول ۱۱.۱). تصفیه هیدروژنی کاتالیستی رایج‌ترین فرایند مورد استفاده است و پس از آن شکست کاتالیستی و ریفرمینگ کاتالیستی قرار دارد (جدول ۱.۱۲). اروپای غربی تقاضای بیشتری برای دیزل و سوخت جت دارد و تقاضا برای بنزین و گازوئیل گرمایشی کمتر است، زیرا موتورهای دیزل رواج بیشتری دارند و از گاز طبیعی به‌منظور گرمایش خانگی استفاده می‌کنند. بدین ترتیب، پالایشگاه‌های اروپای غربی ظرفیت تصفیه هیدروژنی و شکست هیدروژنی بیشتری دارند و ظرفیت شکست کاتالیستی آنها کمتر است. ظرفیت تبدیل پالایشگاه‌ها به‌صورت درصدی ظرفیت تقطیر، غالباً، به‌عنوان معیاری از پیچیدگی پالایش در نظر گرفته می‌شود [۱۶]. آمریکای شمالی پیچیده‌ترین پیکربندی پالایشگاهی را دارد و آسیا در جایگاه بعدی قرار می‌گیرد. ظرفیت شکست کاتالیستی ممکن است به ۲۰٪ ظرفیت نفت خام برسد، در حالی که تقاضای زیادی برای بنزین وجود دارد (شمال آمریکا، جنوب آمریکا). شکست هیدروژنی در مناطقی نیاز است که تقاضای زیادی برای دیزل و سوخت جت وجود داشته باشد و از این شیوه برای تبدیل نفت کوره سنگین به سوخت باکیفیت مورد استفاده در حوزه حمل‌ونقل استفاده می‌کنند. کک‌سازی در جایی استفاده می‌شود که تقاضا و ارزش کمی برای نفت کوره سنگین وجود داشته باشد.

جدول ۱.۹) عملیات‌های پالایش برحسب منطقه - هزار بشکه در روز تقویمی (۲۰۰۵)

| Region | No. of Refineries | Crude Distillation | Vacuum Distillation | Catalytic Cracking | Catalytic Reforming | Catalytic Hydrocracking | Catalytic Hydrotreating | Coke |
|----------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|---------|
| Africa | 45 | 3,230 | 514 | 211 | 476 | 62 | 906 | 1,841 |
| Asia | 155 | 22,206 | 4,102 | 2,646 | 1,927 | 739 | 8,556 | 20,200 |
| Eastern Europe | 93 | 10,245 | 3,742 | 929 | 1,494 | 320 | 4,264 | 12,570 |
| Middle East | 42 | 7,034 | 1,976 | 360 | 652 | 589 | 2,055 | 3,300 |
| N. America | 158 | 20,627 | 9,106 | 6,574 | 4,173 | 1,738 | 15,146 | 143,616 |
| S. America | 66 | 6,611 | 2,795 | 1,300 | 427 | 139 | 1,912 | 24,702 |
| Western Europe | 103 | 14,971 | 5,613 | 2,252 | 2,144 | 1,056 | 9,988 | 11,316 |
| Total | 662 | 85,127 | 27,848 | 14,272 | 11,292 | 4,647 | 42,827 | 217,545 |

توجه: تمامی ظرفیت‌ها برحسب ۱۰۰۰ BPCD بیان شده است، به استثنای کُک که برحسب تن در روز ارائه می‌شود.

منبع: *O&GJ World Refinery Capacity Report*، نوزدهم دسامبر ۲۰۰۵.

جدول (۱.۱۰) بزرگترین پالایشگاه‌های جهان (۲۰۰۵)

| Rank (1/1/06) | Rank (1/1/05) | Company | Crude Capacity (1000 BPCD) |
|------------------|------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 1 | 1 | ExxonMobil | 5690 |
| 2 | 2 | Royal Dutch Shell | 5172 |
| 3 | 3 | BP | 3871 |
| 4 | 4 | Sinopec | 3611 |
| 5 | 11 | Valero Energy | 2830 |
| 6 | 5 | Petroleos de Venezuela | 2792 |
| 7 | 6 | Total | 2738 |
| 8 | 7 | ConocoPhillips | 2659 |
| 9 | 13 | China National Petroleum | 2440 |
| 10 | 9 | Saudi Aramco | 2417 |
| 11 | 8 | Chevron | 2066 |
| 12 | 10 | Petroleo Brasileiro | 1953 |
| 13 | 12 | Petroleos Mexicanos | 1851 |
| 14 | 14 | National Iranian Oil | 1451 |
| 15 | 19 | OAQ Yukos | 1182 |

منبع: *O&GJ World Refinery Capacity Report*، نوزدهم دسامبر ۲۰۰۵

جدول (۱.۱۱) خروجی پالایشگاه‌های جهان برحسب منطقه برای محصولات عمده نفت خام به صورت درصد، ۲۰۰۳

| Region | Gasoline | Distillate | Residual | Other |
|-----------------------|----------|------------|----------|-------|
| United States | 46.4 | 21.4 | 4.2 | 28.0 |
| Canada | 37.0 | 28.8 | 6.5 | 27.5 |
| Mexico | 26.7 | 21.1 | 32.7 | 19.3 |
| Central/South America | 22.4 | 26.7 | 20.7 | 30.1 |
| Western Europe | 22.3 | 34.6 | 14.1 | 28.8 |
| Middle East | 13.7 | 28.4 | 25.1 | 32.6 |
| Africa | 18.2 | 26.7 | 26.1 | 28.8 |
| Asia | 18.4 | 30.7 | 14.3 | 36.5 |
| FSU | 19.3 | 30.0 | 25.0 | 25.5 |
| World | 26.1 | 28.4 | 14.8 | 30.5 |

منبع: کتابچه داده‌های اساسی نفت خام (1) APIXXV، واشنگتن، فوریه ۲۰۰۵، وزارت انرژی آمریکا، اداره اطلاعات

انرژی، ماهنامه عرضه نفت خام، واشنگتن، مارس ۲۰۰۵.

جدول ۱.۱۲) پیکربندی پالایشی جهان به صورت درصد از تقطیر نفت خام، ۲۰۰۵

| Region | Catalytic Cracking | Catalytic Reforming | Catalytic Hydrocracking | Catalytic Hydrotreating |
|----------------|--------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| Africa | 6.5 | 14.7 | 1.9 | 28.0 |
| Asia | 11.9 | 8.7 | 3.3 | 38.5 |
| Eastern Europe | 9.0 | 14.5 | 3.1 | 41.6 |
| Middle East | 5.1 | 9.2 | 8.3 | 29.2 |
| N. America | 20.2 | 31.9 | 8.4 | 73.4 |
| S. America | 19.6 | 6.4 | 2.1 | 28.9 |
| Western Europe | 15.0 | 14.3 | 7.0 | 66.7 |

جدول ۱.۱۳) الگوی سرمایه‌گذاری پالایشی جهان، ۲۰۰۰-۲۰۰۵.

| Process | Million BPCD | | Growth Rate (%) |
|--------------------------|--------------|-------|-----------------|
| | 2000 | 2005 | |
| Atmospheric distillation | 81.3 | 85.1 | 4.7 |
| Coking | 3.7 | 4.4 | 18.9 |
| Coking, tons per day | 176.7 | 217.5 | 23.1 |
| Cracking | 13.7 | 14.3 | 4.4 |
| Hydrocracking | 4.3 | 4.6 | 7.0 |
| Hydrotreating | 36.6 | 42.8 | 16.9 |
| Sulfur, tons per day | 56.1 | 71.1 | 26.7 |

منبع: *O&GJ World Refinery Capacity Report* نوزدهم دسامبر ۲۰۰۵. او کانر، تی، پالایشگاه‌های نفت

خام: آیا در ظرفیت جدید، سود از سرمایه‌گذاری پیشی خواهد گرفت؟ اظهار نظر در مقابل کمیته اصلاح خانه دولت،

کمیته فرعی انرژی و منابع، مجلس نمایندگان آمریکا، نوزدهم اکتبر، ۲۰۰۵.

۴.۵.۱. الگوهای سرمایه‌گذاری

تغییر در ظرفیت پالایشگاهی جهان طی ۵ سال گذشته در جدول ۱.۱۳ مشاهده می‌شود، سرمایه‌گذاری در ظرفیت فرآوری نفت خام محدود شده است. جهت‌گیری اصلی در رشد و گسترش فرایندها به سمت کاهش سطوح گوگرد گرایش داشته است که براساس افزایش در ظرفیت تصفیه هیدروژنی و شکست هیدروژنی و نیز ظرفیت تولید گوگرد نشان داده می‌شود [۱۵]. قوانین مربوط به کاهش آلاینده‌های گوگردی از سوی دولت تصویب می‌شود و پالایشگاه‌ها مجبورند تصمیم بگیرند که آیا در ساخت محصولات قابل فروش سرمایه‌گذاری کنند یا آنکه عملیات‌هایشان را متوقف نمایند. ظرفیت فرآوری نفت خام ارزان‌تر و سنگین‌تر، از طریق کک‌سازی نیز از جمله نقاط اصلی تمرکز بوده است. سرمایه‌گذاری در فرآوری نفت خام سنگین به پالایشگاه‌ها اجازه می‌دهد تا به‌طور بالقوه محصولات خود را از طریق کاهش هزینه مواد خام بهبود دهند.

۶.۱. مشخصات صنعت

۱.۶.۱. هر پالایشگاه منحصربه‌فرد است

هیچ نوع پیکربندی استاندارد برای پالایشگاه‌ها وجود ندارد. اولین پالایشگاه‌ها ساده، کوچک و دارای واحدهای تقطیر دسته‌ای بودند که روزانه صدها بشکه نفت خام که از یک یا چندین حوزه نفتی دریافت کرده را فرآوری می‌کردند. امروزه، پالایشگاه‌ها تأسیساتی بسیار پیچیده و به‌شدت یکپارچه هستند که ممکن است بین ۱۵ تا ۲۰ واحد فرآوری داشته باشند که هر کدام توانایی فرآوری چندین نوع نفت خام را با ظرفیت نزدیک به یک میلیون بشکه در روز دارا باشند. پالایشگاه‌ها بسته به مکان احداث، نوع نفت خامی که می‌خواهند فرآوری کنند و تولیدات شان، از لحاظ اندازه، پیچیدگی و هزینه بایکدیگر فرق دارند.

۲.۶.۱. هیچ‌کدام از انواع نفت خام شبیه یکدیگر نیستند

نفت خام جزو مواد خام همگن به حساب نمی‌آید. هر کدام از انواع نفت خام تولیدی در جهان ترکیب شیمیایی منحصربه‌فردی دارد که طبق شیوه تشکیل آن با یکدیگر فرق می‌کنند. در حال حاضر، بیش از ۱۵۰ نوع انواع نفت خام معامله می‌شود [۱۷] که بسیاری از آنها مخلوطی از دو یا چند حوزه نفت خیز هستند.

نفت خام، مخلوطی پیچیده از ترکیبات هیدروکربنی است و مقادیر کمی از سایر مواد نظیر اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، نمک و آب نیز در آنها یافت می‌شود [۱۸]. کربن و هیدروژن حدود ۹۸٪ از محتویات نفت خام مرسوم را شکل می‌دهند. انواع نفت خام را در دسته‌بندی‌های دیگری نیز جای می‌دهند: پارافینیک، نفتنیک، آروماتیک یا آسفالتیک که بر مبنای مجموعه مولکول‌های هیدروکربنی غالب در ساختار این مواد است. مجموعه مولکول‌های هیدروکربنی خواص فیزیکی و شیمیایی نفت خام را مشخص می‌کنند.

چگالی، مقدار گوگرد و عدد کل اسید (TAN) مهم‌ترین خواص نفت خام هستند. چگالی معیاری از وزن مخصوص نفت خام است و برحسب درجه API توصیف می‌شود. هرچه عدد API بالاتر باشد، نفت خام سبک‌تر است.

نفت خامی که تعداد کربن کمتر، هیدروژن بالاتر و عدد API بیشتری داشته باشد، معمولاً، از لحاظ پارافین غنی است و نسبت‌های بیشتری از بنزین و محصولات سبک پتروشیمی از خود نشان می‌دهد.

گوگرد به سبب خاصیت آلوده‌کنندگی و خوردگی یکی از ناخالصی‌های نامطلوب به حساب می‌آید [۱۹]. مقدار گوگرد را بر حسب درصد وزنی اندازه‌گیری می‌کنند. نفت خامی که حاوی مقادیر قابل توجهی سولفید هیدروژن یا دیگر ترکیبات گوگردار واکنش‌دهنده باشد نفت ترش نام دارد، در حالی که نفت خامی که مقدار گوگرد آن کم باشد نفت شیرین نام دارد. این اصطلاح از رایحه ناخوشایند یا ترش گونه‌های گوگردار مشتق شده که به آنها مرکاپتان می‌گویند. از لحاظ تاریخی، تفاوت بین نفت خام ترش و شیرین ۰.۵٪ است؛ امروزه، این همپوشانی در بازه ۰.۵ تا ۱.۵٪ قرار می‌گیرد.

عدد کل اسید نفت خام معیاری از خوردگی بالقوه نفت است. عدد TAN نشان‌دهنده مقدار پتاسیم هیدروکسید (KOH) لازم بر حسب میلی‌گرم برای خنثی‌سازی ۱ گرم نفت خام است. نفت خامی که عدد TAN بزرگتر از ۱ میلی‌گرم KOH/g داشته باشد، معمولاً، خورنده در نظر گرفته می‌شود و آن را با نام نفت خام High-TAN می‌شناسند، اما مشکلات ناشی از خوردگی ممکن است با عدد TAN حدود ۰.۳ نیز رخ دهد [۲۰].

چگالی، گوگرد و عدد TAN نفت خام اثرات اقتصادی و فنی مهمی بر عملیات‌های پالایشی دارند. نفت خام سنگین و ترش نیازمند فرایندهای پیچیده‌ای برای تولید محصولات ارزشمند و سبک‌تر است و، بنابراین، تولید آن گران‌تر خواهد بود. برای جذب خریداران، تولیدکنندگان نفت خام سنگین حاضرند نفت خام سنگین را با تخفیف قابل توجهی نسبت به نفت خام سبک بفروشند. اندازه این تخفیف طبق شرایط عرضه و تقاضا و دیگر عوامل فرق می‌کند. نفت خام شیرین و سبک، عموماً، ارزشمندتر است؛ زیرا می‌توان نسبت به نفت خام سنگین، محصولات سبک‌تر و گران‌تری از آن تولید کرد و همچنین، فرآوری آن نیز ارزان‌تر است. اسیدیتته نیز به عاملی بسیار مهم مبدل شده است، زیرا که تولید نفت خام اسیدی، به‌ویژه در غرب آفریقا، رشد مضاعفی داشته است. تنها چند پالایشگاه قادرند نفت خام High-TAN (نفت خام با عدد کل اسید بالا) را پالایش کنند و بنابراین، این محصولات

با تخفیف زیادی نسبت به سایر انواع نفت خام به فروش می‌رسند [۲۰]. به‌طور معمول، پالایشگاه‌ها، پیش از پالایش، نفت خام با عدد کل اسید بالا را با دیگر انواع نفت خام مخلوط می‌کنند.

۳.۶.۱. پیکربندی پالایشگاه به تدریج تکامل پیدا می‌کند

پالایشگاه‌ها در زمان و مکان خاصی و با استفاده از فناوری‌های ویژه ساخته می‌شوند؛ پالایشگاه‌ها متناسب با تغییر در تقاضای بازار، ماده خام، مشخصات محصول و مقررات زیست‌محیطی تکامل می‌یابند؛ و به‌طور معمول واحدهای فرایند مدرن و بسیار قدیمی را در کنار یکدیگر در اختیار دارند. روش‌های زیادی برای دسته‌بندی و گروه‌بندی پالایشگاه‌ها وجود دارد، اما اکثر شیوه‌ها بر مبنای پیچیدگی فناوری فرایند هستند که ظرفیت پالایشگاه را در تبدیل محصولات سنگین نظیر نفت کوره و باقی‌مانده ستون تقطیر، به محصولات سبک‌تر نظیر بنزین، دیزل و نفت سفید و سوخت جت توصیف می‌کنند. افزایش ظرفیت در انواع واحدها اتفاق می‌افتد؛ از تأسیسات شکست کاتالیستی رایج گرفته تا شکست هیدروژنی و واحدهای کک‌سازی بسیار گران‌قیمت و پیچیده‌تر.

۴.۶.۱. پالایشگاه‌ها یکسان ساخته نمی‌شوند

ساده‌ترین نوع پالایشگاه، که گه‌گاه به آن پالایشگاه هیدرواسکیمینگ یا تاپینگ می‌گویند، شامل فرایند تقطیر اتمسفری است و، به‌طور معمول، یک یا چند تأسیسات پیش‌تصفیه، ریفرمینگ کاتالیستی و گوگردزایی هیدروژنی دارد. پالایشگاه‌های ساده ظرفیت محدودی برای تغییر ترکیب شیمیایی نفت خام ورودی دارند. از جمله مشخصه‌های بارز پالایشگاه پیچیده (کراکینگ/ شکست) یا پالایشگاه بسیار پیچیده (کک‌سازی) ارتقای ظرفیت و سطح بالای یکپارچه‌سازی است. پالایشگاه‌های ساده پایین‌ترین حاشیه را دارند و غالباً توسط بازیگران کوچک و جای‌ویژه اداره می‌شوند. پالایشگاه‌های پیچیده می‌توانند ترکیب شیمیایی نفت خام ورودی را تغییر دهند، نفت خام سنگین و کم‌ارزش‌تر را دریافت کنند و آن را به محصولات سبک و با ارزش‌تر تبدیل نمایند، خلأ بین عرضه و تقاضا را رفع کنند (برحسب بشکه) و سود خود را از حداقل حاشیه پایه محقق سازند.

به‌طور معمول، پالایشگاه‌های کراکینگ از ستون تقطیر خلأ استفاده می‌کنند؛ نفتا، محصولات تقطیر، نفت سفید و گوگردزادایی هیدروژنی گازوئیل در خلأ؛ رفرمینگ کاتالیستی؛ شکست کاتالیستی سیال؛ آلکیلی شدن و واحدهای ایزومریزاسیون نفتای سبک از جمله دیگر اجزای تشکیل‌دهنده این نوع پالایشگاه‌ها هستند. پالایشگاه‌های «تبدیل عمیق» از فرایند کک‌سازی برای حذف باقی‌مانده ستون تقطیر در خلأ و تبدیل کل حجم نفت خام دریافتی به محصولات سبک ارزشمند استفاده می‌کنند. پالایشگاه‌های کک‌سازی از ارتقای حاشیه برخوردار بوده و بسیار منعطف هستند. برخلاف پالایشگاه‌های کراکینگ، اقتصاد پالایشگاه‌های کک‌سازی تا حد زیادی برحسب اختلاف سبک-سنگین، اختلاف قیمت نفت خام سبک شیرین و نفت خام سنگین ترش به پیش می‌رود. پالایشگاه‌های پیچیده زمانی حاشیه‌های بزرگ ایجاد می‌کنند که مشغول فرآوری نفت خام ترش سنگین هستند و زمانی حاشیه کوچکت‌ر به‌وجود می‌آورند که در حال فرآوری نفت خام سبک هستند [۲۱، ۲۲].

۵.۶.۱. پالایشگاه‌ها سرمایه‌محورند، عمر طولانی و دارایی‌های بسیار تخصصی دارند. پروژه‌های پالایشی سرمایه‌محورند، عمر طولانی دارند و از دارایی‌های به‌شدت خاص برخوردارند که پیش از آغاز تولید، نیازمند سرمایه‌گذاری‌های اولیه بزرگ هستند. تصمیم‌گیری در مورد سرمایه‌گذاری در بخش ظرفیت، پیچیده است و اساساً به پیش‌بینی‌ها از بازده سرمایه‌گذاری (ROI) وابسته است. ذات سرمایه‌محور یعنی سرمایه‌گذاری در بخش پالایشی بیشتر در معرض ریسک‌های مالی نظیر تغییر در نرخ بهره و چرخه‌های سرمایه‌گذاری است و باید با دیگر فرصت‌های سرمایه‌گذاری رقابت کند. پالایشگاه‌ها توسط ترکیبی از منابع شرکت‌های داخلی و بنگاه‌های تجاری ثالث طراحی و مهندسی می‌شوند. مطالعات امکان‌سنجی ممکن است چندین ماه طول بکشد و پس از آن نیز به زمان قابل‌توجهی برای ساخت‌وساز نیاز است که احتمالاً بین ۶ ماه تا ۲ سال یا بیشتر به‌طول می‌انجامد. پروژه‌های بنیادی در آمریکا ممکن است ۵ سال یا بیشتر طول بکشد تا تمامی مجوزهای لازم را کسب کند.

پروژه‌های بزرگ سرمایه‌محور، به‌طور معمول، نیازمند آن است که مالکان و پیمانکاران ائتلافی تشکیل دهند. مهندسی، تدارکات، نصب تجهیزات و قراردادهای ساخت‌وساز، عموماً به‌صورت سرجمع^۸ و کلید در دست (آماده کار)^۹ مدیریت می‌شود. پیمانکار از پیمانکاران کوچک برای انجام کارهای مربوط به واحدهای ویژه، خطوط لوله، تأسیسات صادرات و کارهای عمرانی بهره می‌گیرد [۲۳].

۶.۶.۱. محصولات پالایشی جزو کالاهای اساسی به حساب می‌آیند
محصولات اصلی پالایش - بنزین (صنعت هوانوردی و بنزین موتور و محصولات تقطیری سبک)، محصولات تقطیری میانه (سوخت دیزل، سوخت جت و نفت گرمایش خانگی)، نفت کوره و دیگر محصولات (گاز سوخت، مواد روانکار، پارافین، حلال‌ها، سوخت پالایشگاهی) - جزو کالاهای اساسی هستند. کالاهای اساسی محصولاتی‌اند که سایر رقبا نیز آن را تولید می‌کنند و بر مبنای قیمت‌شان فروش می‌روند و در بازار رقابتی، بر مبنای تلاقی منحنی عرضه و تقاضا تعریف می‌شوند [۲۴]. سبد محصولات بر حسب تقاضا، ورودی‌ها و واحدهای فرآوری موجود و نتیجه مواد واسطه‌ای ورودی به فرایند تولید دیگر محصولات تعیین می‌شود.

۷.۶.۱. محصولات پالایشی در تمامی بخش‌های بازار به فروش می‌رسند
بازار محصولات پالایشی از چندین جهت با بازار نفت خام از جمله مقیاس عملیات‌ها، ملاحظات کیفی، اختلاف قیمت و اندازه بازار [۲۴، ۲۵] فرق دارد. بازار محصولات پالایشی بیش از بازار نفت خام منطقه‌ای است و هیچ پالایشگاه یا بازاریابی نمی‌تواند سیستم کاملاً متعادلی را در این بین مدیریت کند. کارکرد بازار فیزیکی این است که مازاد و کسری‌هایی را که در هر مکان به وجود می‌آید بازتوزیع کند. جریان‌های منظمی از محصولات در هر منطقه وجود دارد و سطوح قیمت نیز بر همان اساس تعیین می‌شوند.

^۸lump-sum

^۹turnkey

۸.۶.۱. قیمت محصولات ناپایدار است

در بازار رقابتی، قیمت محصولات پالایشی برحسب عرضه، تقاضا و وضعیت موجودی در مکان و زمانی مشخص، تعیین می‌شود. بنیادی‌ترین رابطه اقتصادی حاکم بر کالاهای اساسی آن است که کمیّت تقاضاشده تابعی از قیمت است. تقاضا برای کالاهای اساسی، عموماً در کوتاه‌مدت کشش‌ناپذیر (با قیمت ثابت) است و موجودی‌ها، در صورتی که حجم کافی داشته باشند، باعث می‌شوند که عرضه و تقاضا به نوعی به تعادل برسد و همین مطلب موجب حذف قیمت‌های نامتعارف و کاهش فراریت می‌شود [۲۴، ۲۵]. عرضه بر مبنای تولید و موجودی تعریف می‌شود. ایجاد تعادل بین عرضه و تقاضا در سطح منطقه‌ای و جهانی امکان‌پذیر است به طوری که قیمت‌ها در بازارهای کارآمد انعکاسی از اثر مرکب تمامی اطلاعات بازار هستند و مواردی نظیر پیش‌بینی عرضه و تقاضای آینده، عوامل فصلی و سطح موجودی را در برمی‌گیرند.

۹.۶.۱. قیمت محصولات با قیمت نفت همبستگی دارد

قیمت نفت خام ناپایدارتر از قیمت کالاهای اساسی است و بازتابی از اثر رویدادهای سیاسی و اقتصادی، شرایط عرضه و تقاضا، ادراک درباره دسترس‌پذیری منابع و دیگر عوامل است [۲۶]. قیمت نفت در بازار جهانی مشخص می‌شود و میزان دسترسی به آن می‌تواند طی کوتاه‌مدت و به‌شدت تغییر کند. همچنین، قیمت نفت بر قیمت محصولات پالایشی و سوخت‌های اساسی اثری قوی دارد (گاز طبیعی، گاز طبیعی مایع، زغال‌سنگ) که البته وابسته به شرایط بازار نیز هست.

قیمت نفت خام یکی از عوامل تعیین‌کننده بنیادین قیمت بنزین است. طی دو دهه گذشته، نفت خام و محصولات نفت خام پالایشگاهی، به‌ویژه بنزین و محصولات تقطیری میانی (میانۀ ستون تقطیر)، عموماً مسیر یکسانی را در پیش گرفته‌اند. قیمت محصولات پالایشی، از لحاظ تاریخی، به تغییر در هزینه اکتساب نفت خام در هر دو سو واکنش نشان می‌دهد؛ یعنی آفت قیمت نفت خام به کاهش قیمت محصولات پالایشی و برعکس منجر خواهد شد

[۲۷]. اختلاف قیمت بین بنزین و نفت کوره و دیگر محصولات بازنمودی از الزامات عرضه و تقاضا برای سوخت و

بهای تمام‌شده تولید است [۲۸].

۱۰.۶.۱. پالایشگاه‌ها پذیرنده قیمت هستند

اکثر پالایشگاه‌ها از مخلوطی از نفت خام حاصل از منابع داخلی و خارجی استفاده می‌کنند که بر مبنای هزینه و دسترسی نسبی تغییر می‌کند. پالایشگاه‌ها، به‌طور رقابتی، قیمت نسبی پرداخت‌شده برای انواع نفت خام را مشخص می‌کنند که نشان‌دهنده اختلاف کیفیت و مکانی تولید است؛ اما قیمت قطعی مشخص نمی‌کنند. تولیدکنندگان بزرگ نفت خام، که نفت خام پالایشگاه‌های آمریکا را تعیین می‌کنند (پادشاهی عربستان سعودی، مکزیک، کانادا، نروژ، ونزوئلا)، از مدل‌هایی برای مراکز پالایشی آمریکا استفاده می‌کنند و راهبردهای قیمت‌گذاری پیچیده‌ای را در پیش می‌گیرند تا توان قیمت‌گذاری پالایشگاه‌ها را به‌حداقل برسانند و بر سیستم عرضه و تقاضا تسلط داشته باشند.

۱۱.۶.۱. چگالی کمتر، گوگرد بیشتر

در سطح جهان، میانگین چگالی نفت خام حدود ۳۱ درجه API است و بازه بیش از ۴۵ برای نفت سبک و کمتر از ۸ تا ۱۵ برای نفت سنگین و نفت شیل محاسبه شده است. طی دهه گذشته، میانگین عدد API تولید جهانی به‌طور قابل توجهی تغییر کرده است.

میانگین مقدار گوگرد در نفت خام جهانی حدود ۱.۲۵٪ است که این میزان در تولیدات تجاری از ۰.۱ تا ۰.۶٪ تغییر می‌کند. به‌طور میانگین، تولیدات نفت خام به‌سمت تولید نفت خام سنگین‌تر و با مقدار گوگرد بالاتر سوق پیدا کرده است که به‌طور ویژه، در کیفیت نفت خام ورودی به پالایشگاه‌های آمریکا مشهود است.

فرآوری نفت سنگین با مقدار بالای گوگرد دشوارتر و هزینه‌برتر است و محصولات سنگین‌تری تولید می‌کند که نیازمند فرآوری اضافی است. طی دهه گذشته ظرفیت اضافه‌شده پالایشگاه‌های آمریکا عمدتاً به‌شکل فرآوری پایین‌دستی بوده است (به‌اصطلاح فرآوری کف بشکه) تا بدین‌صورت توان تصفیه نفت خام و رعایت مقررات زیست‌محیطی افزایش یابد. برای مثال، میانگین پیکربندی پالایشگاه‌های ساحل خلیج آمریکا (USGC) به‌سمت

پالایشگاه‌های کک‌سازی گرایش پیدا کرده است که نفت خام سنگین ترش را فرآوری می‌کنند. طی ۲۰ سال گذشته، تعداد پالایشگاه‌های کراکینگ در منطقه USGC به نصف کاهش یافته است در حالی که تعداد پالایشگاه‌های کک‌سازی حدود یک‌سوم افزایش داشته است. در حال حاضر، پالایشگاه‌های کک‌سازی منطقه ساحل خلیج آمریکا حدود ۹۰٪ کل ظرفیت نفت خام USGC را در بر گرفته است [۲۹].

۱۲.۶.۱. بهینه‌سازی پالایش دربردارنده چندین رابطه جایگزین است در اکثر پالایشگاه‌ها، معمولاً، چندین شیوه برای تکمیل وظیفه‌ای معین وجود دارد. روابط جایگزین، تجربه، عوامل خاص مکانی بر این تصمیم‌گیری اثر می‌گذارند. از انواع متغیرهای کاری - دما، فشار، زمان اقامت، کیفیت خوراک، نقاط برش، نسبت بازیافت-گاز، سرعت مکانی و کاتالیست‌ها - برای متعادل ساختن ماده خام، محصول و کیفیت استفاده می‌شود. محدوده این متغیرها برای طراحی هر کارخانه‌ای منحصربه‌فرد است و به الزامات ورودی و خروجی بستگی دارد. اگر نوع ماده خام و کاتالیست مشخص باشد، درجه فرآوری متناسب با شدت عملیات افزایش می‌یابد. سیستم‌های فرعی که پالایشگاه دارند به‌طور پیوسته بهینه می‌شوند، گسترش می‌یابند یا آنکه برای ارتقای عملیات‌ها متوقف می‌شوند. چون پالایش جزو عملیات‌های یکپارچه و پیوسته به حساب می‌آید، بهینه‌سازی نیز نیازمند فرمولی پیچیده، چندبعدی و وابسته به زمان است که متغیرهای کاری، مشخصات محصول، قیمت ورودی و خروجی و قیود زیست‌محیطی و اقتصادی را به یکدیگر پیوند دهد. از یکپارچه‌سازی کل مکان برای بهینه کردن تعامل واحدهای پالایش با زیرساخت‌های بهره‌برداری فعلی استفاده می‌شود. بهینه کردن پالایشگاه موضوعی است که به متعادل‌سازی ربط دارد؛ زیرا که هر منفعتی بهایی دارد و هر نوع افزایش بهره‌ای نیز نیازمند کاهش بازده در جای دیگر است و هر اقدام در جهت حذف محصولی ناخواسته باعث ایجاد اتلافات جدیدی در جریان تولید می‌شود.

۱۳.۶.۱. پالایش نفت خام انرژی‌محور است

پالایش نفت خام پرمصرف‌ترین صنعت تولیدی در آمریکا است. در سال ۲۰۰۲، صنعت پالایش آمریکا حدود ۶.۳۹۱ کوآدریلیون Btu یا 10^{15} Btu انرژی مصرف کرد که معادل ۲۸٪ مصرف انرژی در صنعت ساخت و تولید آمریکا بود [۳۰]. واحدهای فرآوری انواع انرژی‌ها را تولید یا مصرف می‌کنند، نظیر بخار، انرژی برق، خوراک گرم‌کن‌ها، گاز سوخت، گازوئیل، آب خنک‌کننده، نیتروژن، آب و هوای مورد نیاز برای تولید [۳۱، ۳۲]. می‌توان انرژی برق را تولید کرد یا خرید، اما معمولاً، الزامات سوخت را می‌توان به‌طور درون‌سازمانی برطرف کرد. هر واحد دارای الزامات انرژی خاص خود است که بسته به طراحی پیکربندی و نیاز برای یکپارچه شدن با تأسیسات فعلی فرق می‌کند. فرایندهایی که بیشترین ظرفیت ورودی را دارند بزرگترین مصرف‌کنندگان انرژی‌اند. تقطیر خلأ و اتمسفری حدود ۳۵ تا ۴۰٪ کل انرژی فرآوری مصرفی در پالایشگاه را به‌خود اختصاص می‌دهد (۲۹)، البته نه به این علت که این فرایندها، لزوماً، انرژی‌محورتر هستند، بلکه چون هر بشکه نفت خام ابتدا برای جداسازی وارد ستون تقطیر می‌شود [۳۲]. به‌طور مشابه، چون بسیاری از جریان‌های پالایشی باید پیش از ورود به واحدهای پالایش پایین‌دستی، تصفیه هیدروژنی شوند تا بدین‌صورت بتوانند به کیفیت مطلوب محصول برسند. حدود ۲۰٪ مصرف انرژی پالایشگاه نیز صرف تصفیه هیدروژنی می‌شود.

۱۴.۶.۱. عملیات‌ها و محصولات پالایشی بر محیط‌زیست اثر می‌گذارند

صنعت نفت و گاز یکی از پر‌قوانین‌ترین صنایع در آمریکا است که حتی بر نحوه تولید نفت خام، واردات، انبار کردن، حمل و مصرف آن نیز مقرراتی وضع کرده است [۳۳]. عملیات‌های پالایشی متأثر از مقررات زیست‌محیطی و سیاسی‌اند. فرایندهای تولیدی قدیمی که برای پالایش نفت خام استفاده می‌شدند انواع آلاینده‌های هوا و دیگر مواد باقی‌مانده را تولید می‌کردند که برخی از آنها بسیار خطرناک بودند و برخی جزو مواد شیمیایی سمی به‌حساب می‌آمدند [۳۴-۳۶]. اثرات زیست‌محیطی پالایش و استفاده از محصولات پالایشی منجر به وضع بسیاری از قوانین و مقررات زیست‌محیطی شده است. برخی از مهم‌ترین اسانامه‌ها و آیین‌نامه‌ها بر تغییر فرمولاسیون محصول متمرکز هستند تا از گسیل آلاینده‌های هوایی ناشی از مصرف این محصولات جلوگیری کنند یا بکاهند.

۲. اقتصاد پالایشگاه

۱.۱.۲. اقتصاد پالایشگاه پیچیده است

عملکرد اقتصادی پالایشگاه تابع بسیاری از متغیرهاست - پیکربندی کارخانه، قیمت اکتسابی نفت خام، قیمت محصول، تصمیمات راهبردی، هزینه کاری و الزامات زیست‌محیطی؛ بنابراین، مدل‌های ساده اقتصادی نمی‌توانند در روند تصمیم‌گیری، کمک چندانی ارائه کنند. قیمت نفت خام و محصولات آن نسبت به یکدیگر تغییر می‌کند و تحت تأثیر نیروهای عرضه و تقاضا در بازار هستند. پالایشگاه بر هزینه تولید کنترلی نسبی دارد، اما ساختار قیمت، رابطه‌ای پیچیده‌تر دارد. پالایشگاه به دنبال به حداکثر رساندن درآمدهای حاصل از نوسان در قیمت بازار نفت خام و سبد محصولات است. ظرفیت بهره اقتصادی زمانی افزایش می‌یابد که گستره قیمتی بزرگی بین نفت خام و سبک و محصولات سبک و سنگین باشد. پالایشگاه نفت خام را می‌خرد تا هزینه ورودی را به حداقل برساند و مخلوطی سبک از محصولات را می‌فروشد تا درآمد محصول را به حداکثر برساند.

۱.۱.۲. منبع داده‌ها

یکی از بهترین منابع داده‌های دولتی درباره توسعه عملیاتی و مالی در بخش نفت خام آمریکا اداره اطلاعات انرژی (EIA) و سوابق عملکرد بخش تولیدکنندگان عمده انرژی است. اداره EIA وظیفه گردآوری داده‌های مالی و عملیاتی را از طریق فرم سیستم گزارش‌دهی مالی (FRS)، EIA-28، از نمونه‌ای از شرکت‌های عمده تولیدکننده انرژی برعهده دارد که به صورت نماینده کل صنعت انرژی آمریکا در نظر گرفته می‌شوند. شرکت‌های عمده تولیدکننده انرژی باید حداقل موارد زیر را کنترل کنند: ۱- ۱٪ از ذخایر یا تولید میعانات گاز طبیعی یا نفت خام آمریکا؛ ۲- ۱٪ از ذخایر یا تولید گاز طبیعی آمریکا یا ۳- ۱٪ ظرفیت تقطیر نفت خام یا فروش محصولات آمریکا که باید در بررسی‌های سالانه گنجانده شود.

ترکیب اعضای گروه FRS، که متشکل از چندین شرکت است، به‌طور دوره‌ای تغییر می‌کند؛ اما این تغییرات معمولاً به صورت تدریجی است و بنابراین می‌توان مقایسه‌های سالانه را معنادار در نظر گرفت. اطلاعات برای

نهادهای شرکتی و نیز خطوط مختلف کسب و کار شرکتها گردآوری می شود: نفت خام، گاز طبیعی، انرژی برق، منابع غیر انرژی و دیگر انواع انرژی.

فعالیت های تجاری نفت خام را نیز به بخش های مختلفی تقسیم می کنند: اکتشاف و تولید، پالایش و بازاریابی، خطوط لوله نفت خام و محصولات آن (برای استفاده داخلی)، و حمل و نقل دریایی و بین المللی (برای مصرف خارجی).

در ۲۰۰۴، ۲۹ شرکت عمده تولیدکننده انرژی از طریق FRS داده هایی را گزارش کردند که نشان دهنده درآمد عملیاتی ۱.۱۳ تریلیون دلاری، معادل ۱۵٪ درآمد ۷.۴ تریلیون دلاری ۵۰۰ شرکت برتر آمریکا بود [۳۷]. حدود ۹۴٪ درآمد عملیاتی شرکت های FRS حاصل عملیات های نفت خام بود. این شرکت ها حدود ۴۶٪ از کل تولیدات نفت خام و میعانات گاز طبیعی آمریکا، ۴۳٪ تولیدات گاز طبیعی آمریکا و ۸۴٪ ظرفیت پالایشی آمریکا را به خود اختصاص می دهند. از میان ۲۹ شرکت عمده در این تحقیق، ۲۱ شرکت در آمریکا بودند.

۲.۱.۲. انبساط و انقباض صنعت (رشد و رکود صنعت)

صنعت پالایشگاهی، از لحاظ تاریخی، صنعتی حجیم با حاشیه پایینی بوده است که از جمله نشانه های بارز آن می توان به بازده کم سرمایه گذاری و سود فرار آن اشاره کرد. سودآوری را برحسب بازده سرمایه گذاری اندازه گیری می کنند و به صورت درآمد خالص حاصل از بازاریابی و پالایش و به صورت درصدی از دارایی های ثابت خالص در حوزه پالایش و بازاریابی آمریکا بیان می شود (اموال خالص، کارخانه و تجهیزات به علاوه سرمایه گذاری و پیشرفت ها). سودآوری پالایش در ۱۹۸۸ با ۱۵٪ به اوج خود رسید، در حالی که بین سال های ۱۹۹۲ تا ۱۹۹۵ ۲٪ بود و دوباره در ۲۰۰۱ با رسیدن به ۱۵٪ به اوج خود رسید و دوباره در ۲۰۰۲ به منفی ۱.۷٪ تنزل پیدا کرد که بدترین آمار در تاریخ تحقیقات FRS به حساب می آید. در ۲۰۰۴، بازده سرمایه گذاری داخلی و خارجی از ۱۸٪ تجاوز کرد. ظرفیت بهره برداری بالا، رقابتی کمتر و افزایش تقاضای محصول، معمولاً، حاشیه سود بالایی را به دنبال

خواهد داشت؛ اما صرفاً طی سال‌های اخیر بوده است که این ترکیب از عوامل مذکور به سودآوری بالا منجر شده است.

۳.۱.۲. حاشیه پالایش

همچنین، عملکرد صنعت، گه‌گاه، برحسب حاشیه ناخالص و حاشیه خالص پالایش ارزیابی می‌شود. حاشیه خالص پالایش به صورت کل درآمد حاصل از فروش محصول منهای هزینه نفت خام محاسبه می‌شود. حاشیه خالص را به صورت حاشیه ناخالص منهای هزینه‌های بازاریابی محصول نفت خام، هزینه‌های انرژی مصرفی داخلی و دیگر هزینه‌های عملیاتی تعریف می‌کنند. در سال ۲۰۰۴، حاشیه ناخالص بازاریابی / پالایش تا ۸.۶۸ دلار در هر بشکه افزایش یافت که بالاترین رقم از ۱۹۹۲ تاکنون محسوب می‌شود. عموماً، هزینه‌های کاری به مرور زمان کاهش می‌یابد که همین مطلب باعث افزایش حاشیه خالص محصول پالایشی تا حدود ۳ دلار در هر بشکه در سال ۲۰۰۴ شد. حاشیه خالص و ناخالص معمول برای پالایشگاه‌های USGC را در جدول ۱.۱۴ برحسب پیچیدگی پالایشگاه مشاهده می‌کنید.

۴.۱.۲. تصمیم‌گیری درباره سرمایه‌گذاری

از مخارج سرمایه در پالایش برای ارتقا، بهبود، اصلاح و رفع گلوگاه‌ها در پیکربندی موجود استفاده می‌کنند؛ به‌منظور همگام نگه داشتن مکان پالایشگاه و محصولات تولیدی در آن با استانداردهای زیست‌محیطی و برای انجام فعالیت‌های ادغام و اکتساب نیز از این داده‌ها استفاده می‌کنند. تصمیم‌گیری درباره سرمایه‌گذاری پیچیده است و به نتایج پیش‌بینی بازده سرمایه‌گذاری و چندین عامل دیگر بستگی دارد. برای آنکه بخش پالایش بتواند منابع مالی مورد نیاز خود را جذب کند، باید شرایط و نرخ‌هایی برای بازده مشخص کند که بتوان آنها را به‌طور مطلوب با پیشنهادهاى دیگر بخش‌ها مقایسه کرد. همچنین، باید انواع ریسک را در نظر داشت. در ۲۰۰۴، شرکت‌های FRS حدود ۸۶.۵ میلیارد دلار صرف مخارج سرمایه کردند که سهم بازاریابی و پالایش از کل این آمار حدود ۱۶٪ بود [۳۷]. سرمایه‌گذاری زیست‌محیطی باعث افزایش هزینه‌ها می‌شود، اما درآمدزایی مستقیم

ندارد و باعث کاهش هزینه‌ها یا افزایش خروجی نمی‌شود؛ بنابراین، انتظار می‌رود که از بازده سرمایه‌گذاری بکاهد. تمامی بخش‌های صنعت نفت خام طی دهه ۹۰ میلادی دچار ادغام شدند، به طوری که بین سال‌های ۱۹۹۱ تا ۲۰۰۰، حدود ۲۶۰۰ مرآوده توسط مؤسسه جان إس. هرولد گزارش شد [۳۹]. بخش بالادستی این صنعت بیشترین میزان از این ادغام را تجربه کرد (۸۵٪) به طوری که ۱۳٪ در بخش پالایش و بازاریابی رخ داد. حدود نیمی از فعالیت‌های پایین‌دستی شامل ادغام دارایی بود.

جدول (۱.۱۴) پیچیدگی پالایشگاه و حاشیه معمول پالایش

| Refinery Complexity | U.S. Capacity (%) | Average Size (BPSD) | Gross Margin† (\$/bbl) | Net Margin (\$/bbl) |
|---------------------|-------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| Simple | 5.6 | 35,233 | 0.50–1.50 | (0.50)–1.00 |
| Cracking | 28.7 | 92,552 | 3.00–4.50 | 0.00–2.50 |
| Coking | 65.7 | 196,936 | 5.00–7.00+ | 0.50–4.00+ |

یک دلار به ازای هر بشکه تقریباً معادل ۳۵ میلیون دلار در سال برای پالایشگاهی است که تقریباً ۱۰۰ هزار BPSD ظرفیت دارد. حاشیه‌ها برای پالایشگاه‌های ساحل خلیج آمریکا هستند.

منبع: O&GJ World Refinery Capacity Report، نوزدهم دسامبر ۲۰۰۵.

آبرایان جی.بی، و جنسن، إس، درگاه جدیدی برای حاشیه کک‌سازی – گسترش ترک را فراموش کنید؛ انجمن

ملی پالایشگاه‌ها و پتروشیمی، AM-09-55، سانفرانسیسکو، ۱۳ تا ۱۵ مارس ۲۰۰۵

۲.۲. برآورد هزینه

۱.۲.۲. منابع داده‌ها

بازة وسیعی از منابع داده برای برآورد هزینه ساخت واحد پالایشگاه در دسترس است که شامل سازمان‌های دولتی، شرکت‌های دولتی و خصوصی، پایگاه‌های داده تجاری، نشریات تجاری و دانشگاهی و اخبار و آمار و ارقام رسانه‌های خبری درباره شرکت‌ها و صاحبان انحصاری فرایندها می‌شود.

گسترش با برنامه ظرفیت در پالایشگاه‌ها به‌طور سالانه در شماره ماه اکتبر ژورنال نفت و گاز^{۱۰} و فرآوری هیدروکربن‌ها^{۱۱} گزارش می‌شود. پوشش داده‌ها در هر دو گزارش یکسان است و اطلاعاتی درباره ظرفیتی در اختیار ما قرار می‌دهند که انتظار می‌رود به هر مکان برحسب نوع پروژه و برحسب موارد زیر اضافه شود (افزایش ظرفیت افزوده‌شده، کل ظرفیت پس از ساخت؛ نوسازی، مدرن‌سازی یا حذف گلوگاه‌ها یا گسترش)؛ صاحبان حق امتیاز، شرکت‌های مهندسی و پیمانکاران، تاریخ تخمینی تکمیل، هزینه برآوردشده و وضعیت پروژه (رهاشده، در حال مهندسی، در حال پذیرش خوراک پالایشگاه، تکمیل‌شده، در حال تعمیر و نگهداری، برنامه‌ریزی یا تحت ساخت). داده‌ها در دسترس هستند و چون تشریح پروژه ارائه نمی‌شود، نتایج تحقیق برای استفاده در برآورد هزینه‌ها کاربرد محدودی دارند. ژورنال فرآوری هیدروکربن‌ها هندبوک پالایش نیز منتشر کرده که شامل داده‌های اقتصادی پایه برای هر فرایند است [۴۰]. کیفیت این اطلاعات تا حدی بهتر از داده‌های تحقیقاتی و نظرسنجی‌هاست، اما به سبب آنکه جزئیات فرایندها ارائه نمی‌شود، استفاده از آنها برای برآورد هزینه همچنان با محدودیت‌هایی مواجه است. بهترین منابع عمومی اطلاعات برای داده‌های هزینه شامل این موارد می‌شود: مقالات فنی منتشرشده در ژورنال نفت و گاز، فرآوری هیدروکربن‌ها و فصلنامه فناوری نفت خام؛ مطالب ارائه شده در کنفرانس‌های حرفه‌ای نظیر انجمن ملی پالایش و مواد پتروشیمی و مطالعات صنعت. هندبوک فرایندهای پالایش نفت خام [۴۱] اثر رابرت می‌ریز^{۱۲} منبعی عالی از داده‌های فرایند و اقتصادی درباره بسیاری از فناوری‌هاست. ماپلز^{۱۳} [۴۲]، راسیف^{۱۴} [۴۳]، صادق بیگی^{۱۵} [۴۴] و نسخه‌های اولیه همین متن، برآوردهای هزینه را برای فناوری‌ها و پیکربندی‌های اواسط دهه ۹۰ میلادی ارائه می‌کنند.

¹⁰Oil and Gas Journal

¹¹Hydrocarbon Processing

¹²Robert Meyers

¹³Maples

¹⁴Raseev

¹⁵Sadeghbeigi

از پایگاه‌های تجاری ارائه داده نظیر بیکر اند اُ برایان (www.bakerobrien.com)، پوروین و گرتز (www.purvingertz.com)، سولومون اسوشیتد (www.SolomonOnline.com)، ترنر و میسون (www.turnermason.com) و دیگر بنگاه‌های مشاوره به‌طور گسترده در این صنعت استفاده می‌شود تا مطالعات مربوط به سیاست‌گذاری و واکاوی‌سنجی انجام شود. اطلاعات هزینه‌ای که در منابع تجاری ارائه می‌شود بهترین گزینه‌های موجود برای انجام تحقیقات مختلف هستند؛ زیرا که از پروژه‌ها و دیگر فعالیت‌ها، طی دوره زمانی طولانی، گردآوری شده‌اند. هر نهاد، پایگاه داده و نرم‌افزار مدل‌سازی انحصاری خود را دارد؛ بنابراین، ارزیابی و مقایسه کیفیت، قابلیت اطمینان و ثبات‌رویی منابع تجاری دشوار می‌شود.

۲.۲.۲. انواع فناوری‌های فرآوری

فناوری‌های فرآوری به‌کاررفته در حوزه پالایش انواع مختلفی دارند: ستون تقطیر اتمسفری و خلأ، فرایندهای حرارتی و کک‌سازی، شکست کاتالیستی، ریفرمینگ کاتالیستی، شکست هیدروژنی کاتالیستی، تصفیه هیدروژنی کاتالیستی، آلکالی شدن، بسپارش، استخراج مواد آروماتیک، ایزومریزاسیون، اکسیژن‌دار کردن و تولید هیدروژن (جدول ۱.۱۵). در هر فرایند، یک یا چند زیرشاخه نیز تعریف می‌شود که بر مبنای خصیصه‌های فناوری، شرایط کاری یا ماده خام است.

جدول ۱.۱۵ فناوری‌های فرآوری تولید پالایش

| فناوری | عملیات فرآوری |
|---|---|
| کک‌سازی سیال، کک‌سازی تأخیری، دیگر شیوه‌ها شکست حرارتی، غلظت‌شکنی سیال، دیگر موارد نیمه‌بازتولیدی، چرخه، بازتولید پیوسته و دیگر موارد تقطیر، ارتقای مواد باقی‌مانده از تقطیر، ارتقای کیفیت روغن روانکاری، دیگر موارد | کک‌سازی فرایند حرارتی شکست کاتالیستی ریفرمینگ کاتالیستی شکست هیدروژنی کاتالیستی تصفیه هیدروژنی کاتالیستی |

| | |
|---|--|
| <p>پیش‌تصفیه خوراک cat ریفرمر، دگر روش‌های گوگردزدایی نفتا، اشباع نفتا آروماتیک، نفت سفید/ گوگردزدایی از جت، گوگردزدایی از دیزل، اشباع ترکیبات آروماتیک از ستون تقطیر، دیگر محصولات ستون تقطیر، پیش‌تصفیه خوراک cat کراکر، دیگر روش‌های تصفیه هیدروژنی گازوئیل، تصفیه هیدروژنی مواد باقی‌مانده، روغن جلا، عملیات تصفیه هیدروژنی بعدی نفتا FCC، دیگر موارد</p> <p>سولفوریک اسید، اسید هیدروفلوریک بسپارش، دیمریزاسیون BTX، آلكالزدایی هیدروژنی، سیکلوهگزان، کیومن TAME, ETBE, MTBE ریفرمینگ متان بخار، ریفرمینگ نفتا بخار، اکسیداسیون جزئی جذب سطحی از طریق تغییر فشار، تبریدی، غشا و دیگر روش‌ها</p> | <p>آلكالی شدن بسپارش / دیمریزاسیون ترکیبات آروماتیک ایزومریزاسیون عامل اکسیژن‌زا تولید هیدروژن بازیابی هیدروژن</p> |
|---|--|

منبع: O&GJ World Refinery Capacity Report, نوزدهم دسامبر ۲۰۰۵.

۳.۲.۲. مشخصات تابع

هزینه سرمایه برای واحدهای پالایشی را، معمولاً، به‌صورت تابعی از ظرفیت مشخص می‌کنند و با استفاده از رابطه قانون توان‌ها مقیاس‌بندی می‌نمایند:

$$C = C_0 \left(\frac{Q}{Q_0} \right)^x \quad \underline{1}$$

در اینجا، $C(U_i, Q_i)$ نشان‌دهنده هزینه واحد فرایند U_i با ظرفیت Q_i است. مقدار X در هر واحد تغییر می‌کند و غالباً متغیری بین ۰.۵ تا ۰.۷ در نظر گرفته می‌شود [۴۵، ۴۶]. در این متن، مقدار X را به‌طور تجربی از طریق تحلیل رگرسیون و بر مبنای داده‌های گردآوری شده از واحدهای مختلف تعیین می‌کنند تا بتوان مقایسه طراحی و فناوری را انجام داد. در برخی واحدها، ترسیم منحنی‌های مفید بر حسب ظرفیت خوراک واحدها امکان‌پذیر نبود، در حالی که در دیگر موارد، اگر عوامل زیادی بر پارامترهای طراحی اثر بگذارد، ممکن است به قیود عدم قطعیت غیرواقعیانه برسیم. به‌منظور مدیریت این مسائل، معمولاً داده‌های هزینه را بر مبنای دو یا چند توصیف‌کننده

فرایند به صورت همبستگی متقابل بیان می‌کنند و در مواردی که داده‌ها به شدت پراکنده باشند، داده‌های هزینه واحد بر حسب هر بشکه ارائه می‌شود. فرض مورد استفاده در هر برآورد هزینه در جدول مربوطه مشخص می‌شود.

۴.۲.۲. الزامات بهره‌برداری

الزامات بهره‌برداری در هر فرایند در این متن برحسب خوراک واحد یا محصول به‌ازای بشکه ارائه شده است. الزامات بهره‌برداری به میانگین مشخصات مربوط به نقطه میانی منحنی هزینه ساخت مربوط می‌شود. می‌توان تغییرپذیری گسترده در مقادیر بهره‌برداری را پیش‌بینی کرد که به ظرفیت واحد و دیگر عوامل مختص فرایند بستگی دارد. داده‌های معمول هزینه بهره‌برداری در جدول ۱.۱۶ ارائه شده است.

جدول ۱.۱۶) داده‌های معمول هزینه بهره‌برداری (۲۰۰۵)

| Utility | English Units | SI Units |
|---------------------|-----------------|------------------------|
| Steam, 450 psig | \$5.50/1000 lb | \$12.10/1000 kg |
| Steam, 150 psig | \$4.40/1000 lb | \$8.80/1000 kg |
| Steam, 50 psig | \$2.50/1000 lb | \$5.50/1000 kg |
| Electricity | \$0.04/kW-hr | \$0.04/kW-hr |
| Cooling water | \$0.05/1000 gal | \$0.013/m ³ |
| Process water | \$0.05/1000 gal | \$0.13/m ³ |
| Boiler feed water | \$1.50/1000 gal | \$0.40/m ³ |
| Chilled water, 40°F | \$1.00/ton-day | \$3.30/GJ |
| Natural gas | \$5.40/1000 scf | \$0.226/scm |
| Fuel oil | \$0.75/gal | \$200/m ³ |

منبع: سایدر، دبلویو، دی؛ سیدر، جی.دی و لوین دی. آر؛ اصول طراحی فرایند و محصول. انتشارات جان ویلی اند سائز، نیویورک،

۲۰۰۴.

۵.۲.۲. نرمال‌سازی

داده‌های هزینه واحدها برحسب طراحی و فناوری و با توجه به الزامات ساخت‌وساز، مشخصات فرایند، مکان و زمان نصب و تأسیس نرمال می‌شود.

۱.۵.۲.۲. متغیر وابسته

مبنای عادی در محاسبه هزینه ساخت شامل جزء حجم مایع نفت خام است که به هر فرایند تزریق می‌شود، اما در چندین واحد (مثلاً، الکالی شدن، بسپارش، ساخت ترکیبات آروماتیک)، توصیف‌کننده بهتر تعداد بشکه‌های محصول به جای خوراک خواهد بود. در دیگر واحدها (ایزومریزاسیون، تصفیه هیدروژنی، ریفرمینگ کاتالیستی، تولید هیدروژن)، محاسبه هزینه به صورت همبستگی متقابل با دیگر عوامل لازم است، در حالی که در فرآوری گاز و تولید گوگرد، مبنای حجم مایع باید با فوت مکعب گاز و تن بزرگ^{۱۶} گوگرد جایگزین شود.

۲.۵.۲.۲. نوع پروژه

پروژه‌ها را طبق ظرفیت جدید، افزایش ظرفیت فعلی یا نوسازی و مدرن‌سازی تأسیسات کنونی دسته‌بندی می‌کنند. در این متن، برآورد هزینه منحصراً به ساخت واحدهای اضافی مربوط می‌شود و به واحدهای داخل محدوده عملیاتی (ISBL)^{۱۷} در هر فرایند محدود می‌شود. همچنین، در اینجا، برآورد هزینه شامل مواد و نیروی کار، طراحی، مهندسی و دستمزد پیمانکاران؛ هزینه‌های بالاسری و حد مجاز مخارج می‌شود.

۳.۵.۲.۲. مخارج خارج از مکان

مخارج خارج از مکان شامل هزینه و آماده‌سازی مکان احداث، تولید انرژی، ایستگاه‌های فرعی برق، انبارهای خارج از محدوده تأسیسات یا پایانه‌های دریایی است. هزینه‌های خارج از مکان با توجه به محل فرایند و زیرساخت‌های کنونی و بسته به واحد فرآوری تفاوت‌های فراوانی با یکدیگر خواهند داشت. هزینه واحدهای داخل محدوده عملیاتی شامل مخارج خارج از مکان نمی‌شود.

¹⁶long tons

¹⁷inside the battery limits

۴.۵.۲.۲ مکان

بیان برآوردهای هزینه نسبت به USGC امری رایج است، زیرا این مکان / منطقه هزینه‌های ساخت‌وساز بسیار مطلوبی نسبت به دیگر بازارهای داخلی و بین‌المللی دارد. الزامات طراحی، شرایط جوی، مقررات، منشورها و دستورالعمل‌ها، مالیات و دسترس‌پذیری و بهره‌وری نیروی کار، همگی، بر هزینه ساخت‌وساز و تا حد زیادی نیز هزینه عملیاتی تأسیسات اثر می‌گذارد.

۵.۵.۲.۲ زمان

هزینه خرید تجهیزات فرآوری در پالایش، عموماً حاصل نمودارها، معادلات یا گفت‌وگوهای شفاهی با فروشنده در تاریخ‌های مقرر است که معمولاً به‌طور ماهانه یا سالانه صورت می‌گیرد. عواملی نظیر الزامات قانونی، ماده خام سنگین و هزینه مواد ممکن است باعث افزایش هزینه‌ها شود و به‌مرور زمان سرمایه‌گذاری در پالایشگاه را با تورم مواجه سازد، در حالی که دیگر عوامل ممکن است باعث کاهش هزینه شوند (بهبود ناشی از ذات فرایند و فناوری جدید مثل کاتالیست‌های بهبودیافته، کنترل و ابزارکاری بهتر و فناوری مواد).

زمان شامل هر دو حالت می‌شود: ۱- دینامیک بلندمدت نظیر بهبود در فناوری و بازده عملیاتی؛ ۲- اثرات موضعی نظیر هزینه فولاد، الزامات مجوزها و کنترل آلاینده‌گی.

جدول (۱.۱۷) شاخص هزینه ساخت و ساز نلسون-فرار برای پالایشگاه (۱۹۷۰-۲۰۰۵)

| X | 197X | 198X | 199X | 200X |
|---|------|------|------|------|
| 0 | 365 | 823 | 1226 | 1543 |
| 1 | 406 | 904 | 1253 | 1580 |
| 2 | 439 | 977 | 1277 | 1642 |
| 3 | 468 | 1026 | 1311 | 1710 |
| 4 | 523 | 1061 | 1350 | 1834 |
| 5 | 576 | 1074 | 1392 | 1918 |
| 6 | 616 | 1090 | 1419 | |
| 7 | 653 | 1122 | 1449 | |
| 8 | 701 | 1165 | 1478 | |
| 9 | 757 | 1196 | 1497 | |

منبع: O&GJ، ۱۹۴۶=۱۰۰. شاخص هزینه ساخت و ساز نلسون-فرار برای پالایشگاه در اولین شماره از ماهنامه O&GJ منتشر شده است.

۶.۲.۲. شاخص هزینه نلسون-فرار

برآورد از هزینه خرید در زمان t_2 ، $C(t_2)$ ، از طریق ضرب هزینه اصلی بیان شده در زمان t_1 ، $C(t_1)$ ، در نسبت شاخص های هزینه به دست می آید:

$$C(t_2) = C(t_1) \left(\frac{I(t_2)}{I(t_1)} \right)$$

شاخص هزینه ساخت و ساز نلسون-فرار (NF) هزینه را طی زمان مورد نظر برای ساخت واحد فرآوری نرماله می کند. شاخص هزینه NF برای تعیین هزینه پالایشگاه یا واحدهای فرآوری که بیش از ۳ تا ۵ سال عمر دارند مناسب نیست. شاخص هزینه NF برای محاسبه بهره‌وری به دست آمده در طراحی، ساخت یا مهارت‌های مدیریتی مناسب نیست. شاخص هزینه ساخت و ساز NF در اولین شماره از ماهنامه ژورنال نفت و گاز منتشر شده است (جدول ۱.۱۷).

از شاخص هزینه عملیاتی NF برای مقایسه هزینه‌های عملیاتی طی مدت زمانی مشخص استفاده می‌کنند (جدول ۱.۱۸). برخلاف شاخص ساخت‌وساز، شاخص هزینه عملیاتی برای بهره‌وری نیروی کار، تغییر در مقدار و نوع سوخت مورد استفاده، بهره‌وری در طراحی و ساخت‌وساز پالایشگاه‌ها و مقدار و نوع مواد شیمیایی و کاتالیستی به‌کاررفته می‌شود [۴۷، ۴۸]. می‌توان مقایسه شاخص‌های کاری را برای دو دوره زمانی انجام داد.

۷.۲.۲. محدودیت‌های تحلیل

معمولاً، داده‌های هزینه برحسب برآوردهای مهندسی گزارش می‌شوند که برخلاف هزینه واقعی (تمام‌شده) است. استفاده از هزینه‌های واقعی در تحلیل ترجیح دارد، اما در اکثر موارد، مجموعه نمونه‌های جمع‌آوری‌شده بسیار پراکنده هستند و بنابراین، زمانی که مشغول ساخت منحنی‌های هزینه هستیم لازم است که آن را بر ارزیابی برآوردهای مهندسی و هزینه‌های واقعی ثبت‌شده استوار کنیم. چون داده‌های هزینه به‌سبب تفاوت در کیفیت تجهیزات تولید، اختلاف در طراحی، شرایط بازار، سود فروشنده و دیگر ملاحظات پراکندگی نرمالی را نشان می‌دهد، میزان معینی عدم قطعیت در تمامی برآوردهای هزینه وجود دارد.

جدول ۱.۱۸) شاخص هزینه عملیاتی نلسون - فرار برای پالایشگاه (۲۰۰۰-۲۰۰۵)

| | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Fuel and power cost | 780 | 704 | 667 | 935 | 972 | 1360 |
| Labor cost | 249 | 221 | 211 | 201 | 192 | 202 |
| Wage rate | 1094 | 1007 | 968 | 972 | 984 | 1007 |
| Productivity of labor | 441 | 456 | 459 | 485 | 513 | 501 |
| Investment related | 589 | 594 | 620 | 643 | 687 | 716 |
| Chemicals and catalyst | 224 | 222 | 221 | 238 | 268 | 311 |
| Refineries | 444 | 429 | 433 | 465 | 487 | 542 |
| Processes | 554 | 521 | 514 | 613 | 638 | 787 |

منبع: O&G، ۱۹۵۶=۱۰۰. شاخص هزینه عملیاتی نلسون-فرار برای پالایشگاه در اولین شماره هر ماه نشریه O&G منتشر

می‌شود.

در این متن، منحنی هزینه‌ها نشان‌دهنده مقادیر معمول یا میانگین است و به‌صورت برآوردهای نقطه‌ای ارائه می‌شود که برحسب بازه‌ها یا محدوده‌های خاص نیستند. توابع هزینه بازنمودی از یک پالایشگاه «رده میانی» هستند که به‌صورت کارخانه‌ای واقعی وجود ندارد، اما در برآوردهای مفهومی هزینه‌ها در مرحله اولیه ارزیابی و طراحی مفید است. می‌توان منحنی‌های هزینه را به‌گونه‌ای فرض کرد که محدوده دقتی نزدیک به $\pm 25\%$ دارد. سرمایه کاری، موجودی، مخارج راه‌اندازی، هزینه زمین/ملک، آماده‌سازی مکان، مالیات، مجوزها، گواهی‌نامه‌ها و وظایف در برآوردها لحاظ نمی‌شوند.

سطح عدم قطعیت در برآورد هزینه را تنها می‌توان از طریق طراحی مهندسی آینده‌نگر و بر مبنای اطلاعات خاص مکان کاهش داد. برای مقایسه و برآورد اقتصادی قطعی، عوامل دیگری نظیر ماده خام، مشخصات تولید، شرایط کاری، گزینه‌های طراحی و گزینه‌های فناوری را باید در نظر گرفت.

۳. پیچیدگی پالایشگاه

۱.۳. منبع داده‌ها

هر ساله در ماه دسامبر، ژورنال نفت و گاز نتایج تحقیقات پالایشی خود را منتشر می‌کند که شامل فهرستی از ظرفیت اسمی تمامی پالایشگاه‌های جهان برحسب شرکت و مکان احداث و ظرفیت تولید و بار ورودی است. همچنین، EIA داده‌هایی درباره پالایشگاه‌های آمریکا منتشر می‌کند که از لحاظ قالب‌بندی و شکل ظاهری بسیار شبیه داده‌های ژورنال نفت و گاز است [۴۹].

تقطیر نفت خام، تقطیر در خلأ، کک‌سازی، فرایندهای حرارتی، شکست کاتالیستی، ریفرمینگ کاتالیستی و شکست هیدروژنی کاتالیستی برحسب ظرفیت بار توصیف می‌شوند که ظرفیت ورودی (خوراک) تأسیسات را نشان می‌دهد. ظرفیت تولید نشان‌دهنده حداکثر مقدار محصولی است که می‌توان آن را تولید کرد؛ داده‌ها برای موارد زیر ارائه

می‌شوند: تأسیسات آکالی کردن، بسپارش/ دیمریزاسیون، آروماتیک، ایزومریزاسیون، مواد روانکار، عوامل اکسیژن‌دار، هیدروژن، کک، گوگرد و تأسیسات آسفالت.

۲.۳. پیچیدگی واحد

ویلبور نلسون مفهوم ضریب پیچیدگی را معرفی کرد تا کمیّت هزینه نسبی اجزای تشکیل دهنده پالایشگاه مشخص شود [۵۲-۵۰]. نلسون ضریب ۱ با به واحد تقطیر اتمسفری تخصیص داد و هزینه دیگر واحدها را برحسب هزینه نسبی‌شان به تقطیر بیان کرد. برای مثال، اگر هزینه ساخت واحد تقطیر نفت خام با ظرفیت ۱۰۰ هزار BPD ۱۰ میلیون دلار باشد، آنگاه هزینه واحد به‌ازای بشکه در روز کل ظرفیت ۱۰۰ دلار BPD خواهد بود. اگر واحد ریفرمینگ کاتالیستی ۲۰ هزار BPD ظرفیت داشته باشد و هزینه ساخت آن ۱۰ میلیون دلار باشد، آنگاه هزینه واحد ۵۰۰ دلار BPD از کل ظرفیت است و «پیچیدگی» واحد ریفرمینگ کاتالیستی نیز $5 = 100/500$ خواهد بود.

ضریب پیچیدگی واحد فرآوری U_i با ظرفیت Q_i به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\gamma(U) = \frac{C(U_i, Q_i)}{C(U_0, Q_0)}$$

در اینجا، $\gamma(U_1)$ نشان‌دهنده شاخص پیچیدگی و $C(U_1, Q_1)$ نشان‌دهنده هزینه ساخت واحد است. همچنین، U_0 نشان‌دهنده واحد تقطیر اتمسفری است.

در انواع مسائل روش شناختی، استفاده از ضرایب پیچیدگی در برآورد هزینه محدود می‌شود. در ضرایب پیچیدگی، اثر ظرفیت بر هزینه به حساب نمی‌آید، زیرا ضریب پیچیدگی نسبت به ظرفیت ثابت است و رویه‌های مختلف در ضرایب پیچیدگی به‌آهستگی و به‌مرور زمان تغییر می‌کند (یا اینکه اصلاً تغییر نمی‌کند) (جدول ۱.۱۹). به‌همین دلیل، کاربرد ضریب پیچیدگی با شک‌وتردید و عدم قطعیت همراه خواهد بود.

۳.۳. پیچیدگی پالایشگاه

پیچیدگی پالایشگاه نشان‌دهنده این است که پالایشگاه مورد نظر نسبت به پالایشگاهی که فقط تقطیر نفت خام انجام می‌دهد تا چه اندازه پیچیده است. شاخص پیچیدگی پالایشگاه R برحسب پیچیدگی واحدهای مجزا تعیین می‌شود که برحسب درصد آن واحد از کل ظرفیت تقطیر وزن می‌گیرد:

$$\gamma(U_i),$$

در اینجا، $\gamma(R)$ نشان‌دهنده شاخص پیچیدگی پالایشگاه R ، $\gamma(U_i)$ شاخص پیچیدگی واحد U_i و Q_i نیز نشان‌دهنده ظرفیت واحد U است. پالایشگاه ساده، به‌طور معمول، به‌صورت $\gamma(R)$ کوچکتر از ۵ تعریف می‌شود؛ پالایشگاه پیچیده به‌صورت $5 \leq \gamma(R) \leq 15$ تعریف می‌شود؛ و پالایشگاه بسیار پیچیده نیز به‌صورت $\gamma(R) > 15$ تعریف خواهد شد. پیچیدگی پالایشگاه یکی از ویژگی‌های آماری صنعت است و جزو ابزارهای مفید در تحلیل مقایسه‌ای محسوب می‌شود که گه‌گاه به‌صورت متغیر همبستگی و توصیفی در بازاریابی و مطالعات ارزش‌یابی استفاده می‌گردد [۵۳].

۱.۳.۳. مثال

ظرفیت تولید و بار ورودی شرکت اکسون‌موبیل در تأسیسات خود واقع در ایالت لوئیزیانا را در جدول ۱.۲۰ و ۱.۲۱ مشاهده می‌کنید. شاخص پیچیدگی پالایشگاه باتون راگ نیز ۱۳.۴ محاسبه شده است (جدول ۱.۲۲).

جدول ۱۰۱۹) رویه‌ها در ضرایب پیچیدگی

| Process Operation | 1946 | 1961-1972 | 1976 | 1989 |
|-------------------------------|------|-----------|---------|---------|
| Atmospheric distillation | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Vacuum distillation | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Vacuum flash | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Thermal process | | | | |
| Thermal cracking | 4.5 | 3 | 3 | 3 |
| Visbreaking | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Coking | 5 | 5 | 5.5 | 5.5 |
| Calcining | | 63 | 108 | 108 |
| Catalytic cracking | | | | |
| 60% Conversion | 4 | 5 | 5 | 5 |
| 80% Conversion | | 6 | 6 | 6 |
| Catalytic reforming | 5 | 4 | 5 | 5 |
| Catalytic hydrocracking | | 6 | 6 | 6 |
| Catalytic hydrorefining | | 4 | 3 | 3 |
| Catalytic hydrotreating | | 2 | 2 | 1.7 |
| Alkylation | 9 | 9 | 11 | 11 |
| Aromatics, BTX | | 40-70 | 20 | 20 |
| Isomerization | | 3 | 3 | 3 |
| Polymerization | 9 | 9 | 9 | 9 |
| Lubes | | | | 60 |
| Asphalt | 2 | | 3.5 | 1.5 |
| Hydrogen (MCFPD) | | | | |
| Manufacturing | | 1.2 | 1.2 | 1 |
| Recovery | | 0.7 | 0.7 | 1 |
| Oxygenates | | | | 10 |
| Sulfur (long ton per day) | | | | |
| Manufacturing | | 85 | 85 | 85 |
| Manufacturing from dilute gas | | 250-300 | 220-600 | 220-600 |

منبع: نلسون، دبلیو. ال.، راهنمای هزینه عملیاتی پالایشگاه (برآورد هزینه فرآوری و فرایند)، ویراست سوم؛ انتشارات

پترولیوم، تولسا، OK، ۱۹۷۶؛ فرار، جی. ال، چگونه شاخص هزینه‌های نلسون تفسیر می‌شود، O&GJ، سی‌ام دسامبر،

صفحه ۱۴۵، ۱۹۸۵.

۲.۳.۳. پیچیدگی تعمیم یافته

می توان پیچیدگی تعمیم یافته را به هر سطح از تأسیسات و فرایند تعمیم داد: شرکت، ایالت، کشور یا ناحیه.

$$\gamma(R_i),$$

در اینجا، $\gamma(\Gamma)$ نشان دهنده معیار پیچیدگی مقوله مورد نظر است، $\gamma(R_i)$ نشان دهنده پیچیدگی پالایشگاه

$$Q(R_i), \text{ Ri نشان دهنده ظرفیت تقطیر پالایشگاه } \text{Ri و } Q(\Gamma) = \sum Q(R_i) \text{ خواهد بود.}$$

جدول (۱.۲۰) ظرفیت بار ورودی به تأسیسات اکسون موبیل واقع در لوئیزیانا – بشکه در روز تقویمی (۲۰۰۵)

| Location | Crude | Vacuum Distillation | Delayed Coking | Thermal Operations | Catalytic Cracking | Catalytic Reforming | Catalytic Hydrocracking | Catalytic Hydrotreating |
|-------------|---------|---------------------|----------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| Baton Rouge | 501,000 | 227,000 | 112,500 | — | 229,000 | 75,500 | 24,000 | 333,500 |
| Chalmette | 188,000 | 112,000 | 33,000 | — | 68,000 | 47,000 | 18,500 | 172,500 |
| Total | 689,000 | 335,000 | 145,500 | — | 297,000 | 122,500 | 42,500 | 506,000 |

منبع: گزارش جهانی ظرفیت پالایشگاه‌ها، O&GJ، نوزدهم دسامبر ۲۰۰۵

جدول (۱.۲۱) ظرفیت تولید تأسیسات لوئیزیانا اکسون موبیل – بشکه در روز تقویمی (۲۰۰۵)

| Location | Alkylation | Poly/Dim | Aromatics | Isomerization | Lubes | Oxygenates | Hydrogen (MMcfd) | Coke (tonnes per day) | Sulfur (tonnes per day) | Asphalt (tonnes per day) |
|-------------|------------|----------|-----------|---------------|--------|------------|------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|
| Baton Rouge | 140,000 | 9500 | — | — | 16,000 | 7000 | 12 | 5262 | 690 | — |
| Chalmette | 12,500 | — | 10,000 | 10,000 | — | — | — | 2050 | 920 | — |
| Total | 152,500 | 9500 | 10,000 | 10,000 | 16,000 | 7000 | 12 | 7312 | 1619 | — |

منبع: O&GJ، گزارش جهانی ظرفیت پالایشگاه‌ها، نوزدهم دسامبر ۲۰۰۵

جدول (۱.۲۲) شاخص پیچیدگی تأسیسات باتون راگ اکسون موبیل

| Process Operation | Capacity (BPSD) | Percent of Dist. Capacity | Complexity Factor | Complexity Index |
|--------------------------|-----------------|---------------------------|-------------------|------------------|
| Atmospheric distillation | 501,000 | 100 | 1 | 1 |
| Vacuum distillation | 227,000 | 45.3 | 2 | 0.91 |
| Coking | 112,500 | 22.5 | 5.5 | 1.20 |
| Catalytic cracking | 229,000 | 45.7 | 6 | 2.74 |
| Catalytic reforming | 75,500 | 15.1 | 5 | 0.76 |
| Catalytic hydrocracking | 24,000 | 4.8 | 6 | 0.29 |
| Catalytic hydrotreating | 333,500 | 66.6 | 1.7 | 1.13 |
| Alkylation | 140,000 | 27.9 | 11 | 3.07 |
| Polymerization | 9,500 | 1.9 | 9 | 0.17 |
| Lubes | 16,000 | 3.2 | 60 | 1.92 |
| Oxygenates | 7,000 | 1.4 | 10 | 0.14 |
| Hydrogen (MCFD) | 12,000 | 2.4 | 1 | 0.02 |
| Complexity Index | | | | 13.4 |

۴. شماتیک جریان پالایشگاه و سرفصل مطالب این فصل

۱.۴. محصولات پالایشگاه و ماده خام (فصل ۲، ۳)

نفت خام به شکل مایع در ذخایر زیرزمینی وجود دارد و پس از عبور از تأسیسات جداسازی روزمینی، در فشار اتمسفری، همچنان مایع باقی می ماند. همچنین، نفت خام حاوی مقادیر کمی هیدروکربن است که در فاز گازی در ذخایر وجود دارد، اما پس از بازیابی از چاه نفت (سر جداره چاه) و گاز موجود در جداکننده ها، به صورت مایع درمی آید. همچنین، مقادیر کمی ترکیبات غیرهیدروکربنی نظیر گوگرد و انواع فلزات، گازهای تراوش کرده و هیدروکربن های مایع تولیدشده از قیر یا ماسه نفت دار و شن نفت دار مشاهده می شود. نفت خام در حالت طبیعی هیچ ارزشی ندارد و باید پالایش شود تا محصولاتی که مصرف کنندگان تقاضا دارند تولید کند. در فصل ۲، خواص محصولات پالایشی و مشخصات بنزین را مرور می کنیم. در فصل ۳، خواص مهم نفت خام و ترکیب شیمیایی شان را تعریف می کنیم.

۲.۴. تقطیر نفت خام (فصل ۴)

اولین گام در فرایند پالایش جداسازی نفت خام و تبدیل آن به اجزا از طریق تقطیر است. نفت خام در کوره تا دمای بالای ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه فارنهایت (۳۱۵ تا ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد) حرارت می‌بیند و به سمت برج تقطیر هدایت می‌شود تا محصولات مختلفی از آن جدا شود: بوتان و گاز مرطوب سبک‌تر، نفتا سبک غیرپایدار، نفتا سنگین، نفت سفید، گاز اتمسفری و نفت خامی که اجزای سبک‌تر آن از طریق تقطیر جدا شده‌اند. نفت خامی که اجزای سبک‌تر آن از طریق تقطیر جدا شده است به برجک تقطیر خلأ و تحت فشار کمتر فرستاده می‌شود و بعد از جدایش اجزا به گازوئیل خلأ و نفت خام باقی‌مانده در کف برج تقطیر خلأ تبدیل می‌شود.

۳.۴. فرایندهای کک‌سازی و حرارتی (فصل ۵)

در شکست حرارتی، از گرما و فشار برای تجزیه، بازاستقرار و ترکیب مولکول‌های هیدروکربنی استفاده می‌شود. کک‌سازی تأخیری، غلظت‌شکنی، کک‌سازی سیال و کک‌سازی فلکسی از جمله فرایندهای شکست حرارتی هستند. نفت خام کف برج تقطیر خلأ، که اجزای سبک‌تر آن جدا شده است، به‌طورحرارتی در کک‌ساز تأخیری دچار شکست می‌شود تا گاز مرطوب، نفتای کک‌ساز، گازوئیل کک‌ساز و کک تولید کند. در کک‌سازی تأخیری، نفت خام سنگین به اجزای دیگری تجزیه می‌شود تا مخلوطی از نفت سبک‌تر و کک تولید شود. نفت سبک در دیگر واحدهای پالایشگاهی فرآوری می‌شود تا با مشخصات محصول مطابقت پیدا کند، در حالی که می‌توان از کک به‌صورت سوخت یا در دیگر کاربردها نظیر تولید فولاد یا آلومینیوم استفاده کرد. بدون کک‌ساز، مواد باقی‌مانده سنگین را به‌جای نفت کوره سنگین یا آسفالت (البته اگر نفت خام مناسب باشد) به‌فروش می‌رسانند. غلظت‌شکن یکی از فرایندهای شکست حرارتی با شدت متوسط است که طی آن، مواد باقی‌مانده سنگین کف برج تقطیر خلأ یا اتمسفری در دماهای متوسط شکسته می‌شوند تا تولید محصولات تقطیری افزایش یابد و از ویسکوزیته مواد باقی‌مانده تقطیری نیز کاسته می‌شود. در کک‌سازی سیال، از روش جامدات سیالی‌شده برای حذف کک استفاده می‌کنند تا روند تبدیل پیوسته نفت خام سنگین و کم‌کیفیت به محصولات سبک‌تر تداوم داشته باشد. در کک‌سازی

فلکسی، هیدروکربن‌های سنگین نظیر ماسه‌قیر بتومن و مواد باقی‌ماندهٔ برج تقطیر را به هیدروکربن‌های سبکی نظیر گاز سوخت تبدیل می‌کنند.

۴.۴. شکست کاتالیستی (فصل ۶)

شکست کاتالیستی از جمله فرایندهایی است که مولکول‌های هیدروکربنی بزرگتر، سنگین‌تر و پیچیده‌تر را از طریق حرارت‌دهی و با کمک کاتالیست‌ها به مولکول‌های ساده‌تر و سبک‌تر تبدیل می‌کند، اما بدون افزودن هیدروژن این عمل صورت می‌گیرد. گازوئیل حاصل از واحد تقطیر خلأ و اتمسفری نفت خام و گازوئیل حاصل از کُک‌ساز به‌صورت مادهٔ خام برای واحدهای شکست کاتالیستی یا شکست هیدروژنی استفاده می‌شود. نفت خام سبک به محصولات سبک‌تری نظیر گاز مایع نفت خام (LPG)، بنزین و ترکیبات میانهٔ تقطیر تبدیل می‌شوند. در شکست کاتالیستی، خوراک تازه و خوراک بازیافتی فرآوری می‌شود. محصولات شکست کاتالیستی غیراشباع به‌صورت اشباع در می‌آیند و پس از تصفیهٔ هیدروژنی یا ریفرمینگ، از لحاظ کیفیت بهبود پیدا می‌کنند. شکست کاتالیستی سیال رایج‌ترین فناوری فرایند تبدیل ثانویه است.

۵.۴. شکست هیدروژنی کاتالیستی (فصل ۷)

شکست هیدروژنی کاتالیستی از جمله فرایندهای پالایشی است که از هیدروژن و کاتالیست‌ها در دمای نسبتاً پایین و فشار بالا برای تبدیل محصولاتی با نقطهٔ جوش متوسط به نفتا، مادهٔ خام ریفرمر، سوخت دیزل، سوخت جت یا نفت کوره باکیفیت استفاده می‌کند. در این فرایند، بسته به خروجی محصول، از یک یا چند کاتالیست استفاده می‌شود و می‌توان مادهٔ خام با گوگرد بالا را در این شیوه فرآوری کرد. از شکست هیدروژنی برای مواد خامی استفاده می‌شود که فرآوری آنها از طریق شکست کاتالیستی یا ریفرمینگ دشوار است، چون مواد خام، معمولاً، حاوی مقادیر زیادی پلی‌سیکلیک آروماتیک یا اولفین، گوگرد و ترکیبات نیتروژن‌دار هستند.

۶.۴. فرآوری هیدروژنی و فرآوری مواد باقی‌مانده برج تقطیر (فصل ۸)

«کف بشکه»^{۱۸} اصطلاحی است که در مورد محصولات کف برج تقطیر اتمسفری با دمای جوش بالاتر از ۶۵۰ درجه فارنهایت (۳۴۳ درجه سانتی‌گراد) یا کف برج خلأ با نقطه جوش بالای ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتی‌گراد) به کار می‌رود. از لحاظ سنتی، این مواد با نفت کوره صنعتی یا سنگین ترکیب شده‌اند. چندین شیوه برای فرآوری محصولات کف بشکه‌ای وجود دارد که از جمله می‌توان به کک‌سازی تأخیری، غلظت‌شکن و گوگردزدایی مواد باقی‌مانده برج‌های تقطیر اشاره کرد. از فرآوری هیدروژنی برای کاهش نقطه جوش مواد خام و نیز حذف ناخالصی‌های فلزی، گوگردی، نیتروژنی و ترکیبات با کربن بالا استفاده می‌شود.

۷.۴. تصفیه هیدروژنی (فصل ۹)

تقطیر باعث تغییر ساختار مولکولی هیدروکربن‌ها نمی‌شود و بنابراین، بسیاری از ناخالصی‌های نفت خام بی‌تغییر باقی می‌مانند. در تصفیه هیدروژنی-کاتالیستی، اجزای نفت خام در حضور انواع کاتالیزور و مقادیر قابل‌توجهی هیدروژن تصفیه می‌شوند. اگر مواد آلاینده از اجزای نفت خام حذف نشود، طی عبور از واحدهای فرآوری، ممکن است اثرات زیان‌باری بر تجهیزات، کاتالیست‌ها و کیفیت محصولات نهایی داشته باشند. به‌طور معمول، تصفیه هیدروژنی پیش از ریفرمینگ کاتالیستی انجام می‌شود، تا بدین‌صورت کاتالیست به‌واسطه ماده خام تصفیه‌نشده آلوده نشود. همچنین، از تصفیه هیدروژنی پیش از شکست کاتالیستی برای کاهش گوگرد و بهبود بهره محصولات و ارتقای کیفیت اجزای میانه ستون تقطیر نفت خام و تبدیل آنها به نفت سفید، سوخت دیزل و نفت کوره گرمایشی استفاده می‌شود. تصفیه هیدروژنی منجر به گوگردزدایی (حذف گوگرد)، نیتروژن‌زدایی (حذف نیتروژن) و تبدیل اولفین به پارافین می‌شود.

¹⁸Bottom of the barrel

۸.۴. ریفرمینگ کاتالیستی و ایزومریزاسیون (فصل ۱۰)

جریان نفتای سنگین از برج نفت خام، گکساز و واحد شکست به صورت خوراک وارد ریفرمر کاتالیستی می‌شود تا عدد اکتان‌شان بهبود یابد. ریفرمینگ کاتالیستی نفتا با اکتان پایین را به بنزین ترکیبی با اکتان بالا تبدیل می‌کند که به آن مواد ترکیبی «ریفرمات» می‌گویند. ریفرمینگ نشان‌دهنده اثر کلی شکست، هیدروژن‌زدایی و ایزومریزاسیون است که به‌طور همزمان رخ می‌دهد. بسته به خواص ماده خام نفتا و کاتالیست‌ها، می‌توان ریفرمات‌ها را با غلظت بسیار بالایی از بنزن، تولوئن، زایلین و دیگر ترکیبات آروماتیک مفید در مخلوط بنزین و فرآوری پتروشیمیایی تولید کرد. هیدروژن را از ماده ریفرمات جدا می‌کنند تا بازیافت شود و در دیگر فرایندها از آن استفاده گردد.

ایزومریزاسیون باعث تغییر در نحوه چینش و استقرار اتم‌ها می‌شود بدون آنکه اتمی از ماده اصلی کم یا زیاد شود. از ایزومریزاسیون برای تبدیل بوتان نرمال به ایزوبوتان، یکی از مواد خام فرایند آلکالی شدن، و تبدیل پنتان نرمال و هگزان نرمال به ایزوپنتان و ایزوهگزان (ترکیبات بنزین با اکتان بالا) استفاده می‌شود. جریان نفتا سبک از برج نفت خام، گکساز و واحدهای شکست را به واحد ایزومریزاسیون می‌فرستند تا پارافین زنجیره مستقیم را به ایزومرهای تبدیل کند که عدد اکتان بالا دارند.

۹.۴. آلکالی شدن و بسپارش (فصل ۱۱)

آلکالی شدن از جمله فرایندهای ترکیب شیمیایی ایزوبوتان با هیدروکربن‌های اولفین‌دار از طریق کنترل دما و فشار در حضور کاتالیست‌های اسیدی نظیر سولفوریک اسید یا اسید هیدروفلوریک است. محصول عامل آلکالی شدن نوعی ایزوپارافین است که عدد اکتان بالایی دارد و به‌صورت مخلوط بنزین موتور و بنزین صنعت هوانوردی وجود دارد و باعث بهبود خاصیت ضدکوبش سوخت می‌شود. ماده خام اولفین، اساساً، مخلوطی از پروپیلن و بوتیلن است.

بسپارش گازهای اولفین سبک نظیر پروپیلن و بوتیلن را به هیدروکربن‌های سنگین‌تر و با عدد اکتان بالاتر تبدیل می‌کند که می‌توان از آنها به‌جای مادهٔ خام مخلوط بنزین استفاده کرد. این فرایند در حضور کاتالیست‌ها و در دمای پایین تکمیل می‌شود.

۱۰.۴. مخلوط‌سازی محصول (فصل ۱۲)

مخلوط‌سازی یعنی ترکیب فیزیکی چندین هیدروکربن مایع و تولید محصول نهایی با مشخصات مطلوب از پیش تعیین‌شده؛ می‌توان محصولات را از طریق سیستم چندراهه یا دسته‌ای در مخازن و محفظه‌هایی با یکدیگر مخلوط کرد. مخلوط‌سازی درجای بنزین، محصولات تقطیری، سوخت جت و نفت سفید در جریان اصلی صورت می‌گیرد که تلاطم موجود در آن باعث تشدید مخلوط‌سازی می‌شود. مواد افزودنی شامل بهبوددهندهٔ اکتان، غیرفعال‌سازهای فلزی، ضد اکسایش‌ها، عوامل ضدکوبش، بازدارنده‌های زنگ‌زدگی و رسوب‌گل‌ولای و مواد شوینده طی یا پس از مخلوط‌سازی اضافه می‌شوند تا خواصی به محصولات اضافه کنند که ذاتاً در آن هیدروکربن مورد نظر وجود ندارد.

۱۱.۴. فرایندهای پشتیبان (فصل ۱۳)

جریان گاز مرطوب از برج نفت خام، ریفرمر، بخش شکست هیدروژنی و تصفیهٔ هیدروژنی در بخش‌های بازیابی بخار جدا می‌شوند (کارخانجات تولید گاز اشباع) و به گاز سوخت، LPG، بوتان طبیعی و ایزوبوتان تبدیل می‌گردند. گاز سوخت به‌صورت سوخت در کورهٔ پالایشگاه می‌سوزد، بوتان نرمال به‌صورت بنزین یا LPG مخلوط می‌شود و از ایزوبوتان به‌عنوان مادهٔ خام واحد آلکالی شدن استفاده می‌شود.

کارخانجات تولید گاز غیراشباع، هیدروکربن‌های اولفینیک سبک را از جریان گاز مرطوب بازیابی می‌کند و سپس، فشرده می‌سازد و با آمین تصفیه می‌کند تا سولفید هیدروژن را پیش یا پس از ارسال به بخش جاذب جزبه‌جزکننده حذف کند. هیدروکربن‌های غیراشباع و ایزوبوتان برای فرآوری به واحد آلکالی شدن فرستاده می‌شوند.

واحدهای آمین، آلاینده‌های اسیدی را از گاز ترش و جریان‌های هیدروکربنی حذف می‌کنند. جریان‌های گاز و مایع هیدروکربنی حاوی دی‌اکسید کربن یا سولفید هیدروژن به سمت برج جذب گاز یا کنتاکتور مایع هدایت می‌شوند و در آنجا، آلاینده‌های اسیدی از طریق محلول‌های آمین‌دار ضدجریان جذب می‌شوند. در بخش بازیابی گوگرد، سولفید هیدروژن به گاز ترش و جریان‌های هیدروکربنی به گوگرد عنصری تبدیل می‌شوند. از جمله سیستم‌های بازیابی که استفاده گسترده دارد فرایند کلاوس است که از واکنش‌های تبدیل کاتالیستی و حرارتی استفاده می‌کند.

در اغلب موارد، بازیابی هیدروژن از ریفرمینگ کاتالیستی برای مطابقت با تمامی الزامات پالایشگاه کافی نیست. در نتیجه، تولید هیدروژن اضافی یا منبعی خارج از تأسیسات الزامی می‌شود. هیدروژن بسیار خالص در تصفیه هیدروژنی گوگرد، شکست هیدروژنی و فرایندهای پتروشیمی استفاده می‌شود. اصلاح بخار گاز طبیعی (ریفرمینگ گاز طبیعی) بخش عمده‌ای از هیدروژن تولیدی را می‌سازد، اما از ریفرمینگ کاتالیستی و فرایندهای اکسیداسیون جزئی نیز استفاده می‌کنند. اصلاح بخار و فرایندهای کاتالیستی، عموماً، برای ریفرمینگ هیدروکربن‌های سبک و نفتا مناسب هستند، در حالی که فرایندهای اکسیداسیون جزئی در طیف گسترده‌تری از مواد خام نظیر نفت باقی‌مانده سنگین و محصولات کم‌ارزش‌تر به کار می‌روند.

۱۲.۴. اقتصاد و برنامه‌ریزی پالایشگاه (فصل ۱۴)

عملیات‌های مدرن پالایشگاهی بسیار پیچیده‌اند و علت آن حضور مواد خام پیچیده (کمپلکس)، منابع چندگانه تأمین ماده خام، فناوری پیچیده فرآوری و مشخصات اجباری محصولات است. معمولاً، به مدلی گسترده از پالایشگاه نیاز داریم تا بتوان به‌طور مناسب اقتصاد پالایشگاه را تعیین کرد. به‌طور معمول، تحلیل تصمیم‌گیری اقتصادی برعهده بخش‌های برنامه‌ریزی پالایشگاه است. از مدل برنامه‌نویسی خطی (LP) برای نمایش نحوه اتخاذ این تصمیمات استفاده می‌کنیم.

۱۳.۴. محصول مخلوط‌سازی روغن‌های روانکاری

در برخی پالایشگاه‌ها، گازوئیل سنگین حاصل از برج تقطیر و نفت خامی که اجزای سبک آن جدا شده است و از نفت خام پارافینیک یا نفتانیک به دست می‌آید به صورت انواع روغن روانکاری فرآوری می‌شود. ابتدا، گازوئیل حاصل از برج تقطیر خلأ و مواد آسفالت‌زدایی جزو حلال‌های اولیه‌ای هستند که استخراج می‌شوند تا بدین صورت ترکیبات آروماتیک حذف شده و بعد از پارافین‌زدایی، نقطهٔ ریزش کل محصول بهبود یابد. در ادامه، این مواد با ماسه‌های مخصوص تصفیه می‌شوند یا آنکه تحت تصفیهٔ هیدروژنی پرشدت قرار می‌گیرند تا رنگ و پایداری‌شان پیش از مخلوط‌سازی و تبدیل به روغن روانکاری بهبود پیدا کند. هدف از استخراج حلال این است که از خوردگی جلوگیری کنیم، از کاتالیزور در فرایندهای بعدی محافظت کنیم و از طریق حذف هیدروکربن‌های آروماتیک غیراشباع از مواد روغنی و روانکار، محصولات نهایی را بهبود دهیم. پارافین‌زدایی از حلال به منظور حذف پارافین از مادهٔ تقطیری یا باقی‌ماندهٔ بستر تقطیر در هر مرحله از فرایند پالایش انجام می‌شود.

۱۴.۴. مادهٔ خام پتروشیمی (فصل ۱۶)

از ترکیبات آروماتیک، مواد خام هیدروکربنی، مواد غیراشباع و اشباع، طبق نوع مصرف و شیوهٔ آماده‌سازی برای تولید مواد پتروشیمی استفاده می‌گردد. ترکیبات آروماتیک را با استفاده از واحدهای ریفرمینگ کاتالیستی مورد استفاده به منظور ارتقای اکتان مادهٔ مخلوط بنزین سادهٔ نفتای سنگین تولید می‌کنند. اکثر مواد غیراشباع را با شکست بخار یا بسپارش مولکول‌های سبک تولید می‌کنند. مواد اشباع را از بازیافت اجزای نفت خام و از طریق جذب سطحی فاز بخار یا غربال مولکولی (پارافین نرمال) یا هیدروژن‌زایی در ترکیبات آروماتیک مربوطه (سیکلوپارافین) تولید می‌کنند.

۱۵.۴. تولید مواد افزودنی از ماده خام پالایشگاهها (فصل ۱۷)

طی دهه ۷۰ میلادی، مخلوطسازی انواع مواد افزودنی با اکتان بالا در بنزین موتور آغاز شد تا بدین صورت سطح اکتان حفظ شود، زیرا که استفاده از تتراپتیل سرب (TEL) کاهش یافت. در ابتدا، از متانول و اتانول به سبب دردسترس بودنشان استفاده شد، اما این الکلها به تدریج جای خود را به انواع اتر نظیر متیل سه گانه بوتیل اتر (MTBE) و اتیل سه گانه بوتیل اتر (ETBE) دادند. انواع فرایندهای تجاری برای تولید اتر در دسترس است. با کاهش مصرف اتر، واحدهای تولید اتر به واحد تولید ایزواکتن و ایزواکتان تبدیل می شوند.

۱۶.۴. برآورد هزینه (فصل ۱۸)

برآورد هزینه یکی از جنبه های مهم ارزیابی فرایند است. اصول کلی، منحنی هزینه ها، ضریب تجهیزات و برآوردهای قطعی در این بخش مرور خواهد شد. نمونه ای مسئله ای درباره روش برآورد سرمایه و هزینه کاری نیز ارائه می شود.

۱۷.۴. ارزیابی اقتصادی (فصل ۱۹)

ارزیابی اقتصادی به منظور تعیین این مطلب انجام می شود که آیا سرمایه گذاری پیشنهادی با معیارهای سودآوری شرکت یا ارزیابی گزینه های جایگزین همخوانی دارد یا خیر. مسئله ای به صورت مورد پژوهی ارائه می شود که محاسبات و رویه های پایه را نشان می دهد.

۵. محصولات پالایشگاه

گرچه مصرف کنندگان معمولی تنها چند مورد از محصولات نفت خام و پتروشیمی را می شناسند (بنزین، سوخت جت، نفت گرمایشی منازل و نفت سفید/ نفت چراغ)، اما تحقیقی که مؤسسه نفت خام آمریکا (API) در پالایشگاه های نفت خام و کارخانجات تولید محصولات پتروشیمی انجام داد نشان داد که بیش از ۲۰۰۰ محصول متناسب با نیاز مصرف کنندگان مختلف تولید می شود [۱]. جدول ۲.۱ تعداد محصولات مجزا در ۱۷ دسته را نشان می دهد.

در کل، محصولاتی که طراحی پالایشگاه‌ها عمدتاً بر مبنای آنها انجام می‌شود بسیار محدود هستند. فرایندهای ساده پالایشگاهی اساساً مبتنی بر محصولاتی با تولید انبوه نظیر بنزین، دیزل، سوخت جت و نفت گرمایشی منازل هستند. ذخیره‌سازی و دفع ضایعات هزینه‌بر است و فروش یا استفاده از تمامی اقلام تولیدی از نفت خام باید در قیمت و بهایی کمتر از هزینه نفت کوره انجام شود (حتی اگر مقداری ماده نظیر نفت کوره سنگین با گوگرد بالا و گگ مرغوب برای سوخت باشد). برای تعیین این مطلب که آیا اجزای نفت خام باید به صورت ساده به فروش برسند یا آنکه باید فرآوری بیشتری روی آنها صورت بگیرد تا به محصولاتی با ارزش بالاتر تبدیل شوند نیازمند تعادل اقتصادی هستیم. معمولاً، کمترین بهای محصولات هیدروکربنی با ارزش گرمایشی یا نفت کوره معادل (FOE) متناسب است. این مقدار همیشه بر مبنای مکان، تقاضا، دسترس‌پذیری، مشخصات احتراق، مقدار گوگرد و قیمت سوخت‌های رقیب تعیین می‌شود.

شناخت خواص فیزیکی و شیمیایی محصولات نفت خام برای درک نیاز به استفاده از انواع فرایندهای پالایشگاهی لازم است. به‌منظور ترسیم فهرستی ترتیبی از محصولات پالایشی، در پاراگراف‌های زیر، آنها را برحسب افزایش چگالی ویژه و کاهش فراریت و چگالی API توصیف خواهیم کرد.

در صنعت نفت خام از روش سریع تهیه فهرست ترکیبات هیدروکربنی با نقطه جوش پایین استفاده می‌کنیم که مواد را بر حسب تعداد اتم کربن و پیوندهای اشباع‌نشده در مولکول‌ها مشخص می‌کند. برای مثال، پروپان را به صورت C3 و پروپیلن را به صورت C3* نشان می‌دهیم. فرض بر آن است که اتم‌های هیدروژن مربوطه در مولکول وجود داشته باشند، در غیر این صورت ذکر خواهد شد. در سراسر این کتاب، از همین نشانه‌گذاری استفاده خواهیم کرد.

۱.۵. محصولات با نقطه جوش پایین

دسته‌بندی محصولات با نقطه جوش پایین شامل ترکیباتی می‌شود که در دما و فشار اتاق، در فاز گازی قرار دارند: متان، اتان، پروپان، بوتان و اولفین‌های مربوطه.

معمولاً، از متان (C1) به صورت سوخت پالایشگاهی استفاده می‌شود، اما می‌توان از آن به صورت ماده خام لازم برای تولید هیدروژن از طریق شکست پیرولیتیک و واکنش با بخار استفاده کرد. عموماً، کمیته آن برحسب این موارد بیان می‌شود: پوند یا کیلوگرم، فوت مکعب استاندارد (scf) در دمای ۶۰ درجه فارنهایت و ۱۴.۷ psig، متر مکعب نرمال (Nm³) در دمای ۱۵.۶ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱ بار (100 kPa) یا بشکه نفت کوره متناظر بر مبنای ارزش گرمایی کمتر (LHV) به میزان $10^6 \times 6.38 \text{ Btu}$ یا $10^6 \times 6.38 \text{ kJ}$. خواص فیزیکی متان را در جدول ۲.۲ مشاهده می‌کنید.

اتان (C2) به عنوان سوخت پالایشگاه یا ماده خام برای تولید هیدروژن یا اتیلن استفاده می‌شود که در فرایندهای پتروشیمی از آن استفاده می‌شود. گاهی اوقات، اتیلن و هیدروژن در پالایشگاه بازیابی می‌شوند و به کارخانجات پتروشیمی به فروش می‌رسند.

جدول ۲.۱) محصولات ساخته‌شده در صنعت پتروشیمی آمریکا

| Class | Number |
|---|--------|
| Fuel gas | 1 |
| Liquefied gases | 13 |
| Gasolines | 40 |
| Motor | 19 |
| Aviation | 9 |
| Other (tractor, marine, etc.) | 12 |
| Gas turbine (jet) fuels | 5 |
| Kerosines | 10 |
| Middle distillates (diesel and light fuel oils) | 27 |
| Residual fuel oil | 16 |
| Lubricating oils | 1156 |
| White oils | 100 |
| Rust preventatives | 65 |
| Transformer and cable oils | 12 |
| Greases | 271 |
| Waxes | 113 |
| Asphalts | 209 |
| Cokes | 4 |
| Carbon blacks | 5 |
| Chemicals, solvents, miscellaneous | 300 |
| Total | 2347 |

منبع: نکته ۱: انتشار با کسب اجازه از مؤسسه نفت خام آمریکا.

معمولاً، از پروپان (C3) به صورت سوخت پالایشگاهی استفاده می‌شود، اما به صورت گاز مایع نفت خام (LPG) نیز به فروش می‌رسد که خواص آن توسط انجمن فرآوران گاز (GPA) مشخص شده است [۲]. مشخصات معمول شامل حداکثر فشار بخار ۲۱۰ psig (۱۴۴۸ kPa) در دمای ۱۰۰ درجه فارنهایت (۳۷.۸ درجه سانتی‌گراد) و نقطه جوش ۹۵٪ معادل منفی ۳۷ درجه فارنهایت (۳۸.۳°C) یا کمتر در فشار ۷۶۰ mmHg (۱ bar, 100 kPa). در برخی مناطق، پروپیلن را به منظور فروش به تولیدکنندگان پلی‌پروپیلن جدا می‌کنند.

بوتان در نفت خام وجود دارد و از طریق فرایندهای پالایشگاهی تولید می‌شود. از این ماده به صورت ترکیبات بنزین و در فرآوری پالایشگاهی و در LPG استفاده می‌شود. بوتان نرمال (nC4) فشار بخار کمتری نسبت به ایزوبوتان (iC4) دارد و برای مخلوط کردن با بنزین به منظور تنظیم فشار بخار آن و ارتقای عملکرد برای آغاز به کار در هوای سرد ترجیح داده می‌شود. بوتان نرمال دارای فشار بخار رید (RVP) حدود ۵۲ psi (۳۵۸ kPa) است که با فشار بخار ۷۱ psi (۴۹۰ kPa) RVP ایزوبوتان قابل مقایسه است و حتی می‌توان nC4 بیشتری به بنزین افزود بدون آنکه از RVP محصول بنزین تجاوز کنیم. در حالت مایع، بنزین ارزش فروش بیشتری نسبت به LPG دارد؛ بنابراین، از نقطه نظر اقتصادی مخلوط کردن با مقدار کافی از بوتان نرمال و تولید بنزین مخلوط مطلوب است. همچنین، از بوتان نرمال به صورت ماده خام در واحدهای ایزومریزاسیون برای تشکیل ایزوبوتان استفاده می‌شود.

قوانین وضع شده از سوی نهاد حفاظت از محیط‌زیست آمریکا (EPA) به منظور کاهش گسیل آلاینده‌های هیدروکربنی طی عملیات‌های سوخت‌گیری مجدد و تبخیر از موتورهای داغ پس از توقف، تا حد زیادی باعث کاهش فشار بخار رید مجاز بنزین طی ماه‌های تابستان شده است. این حالت دو اثر عمده بر صنعت پتروشیمی داشته است. اول، افزایش دسترس‌پذیری بوتان-n طی ماه‌های تابستان و دوم، لزوم ارائه روشی دیگر برای تأمین اکتان از دست‌رفته مجموعه انواع بنزین به سبب حذف بوتان-n اضافی؛ اکتان مجموعه بنزین‌ها معادل میانگین اکتان کل بنزین تولیدی پالایشگاه است، البته اگر بنزین معمولی، بنزین بدون سرب باکیفیت و بنزین سوپر را

بایکدیگر مخلوط کرده باشیم. بوتان-N دارای اکتان مخلوط‌سازی در بازه ۹۰ به بالاست و جزو بهبوددهنده‌های ارزان اکتان بنزین به حساب می‌آید.

ایزوبوتان زمانی بالاترین ارزش خود را دارد که به صورت ماده خام واحدهای آلکالی شدن استفاده شود، در این حالت ایزوبوتان به صورت مواد غیراشباع واکنش می‌دهد (پروپن، بوتن و پنتن) تا ترکیبات ایزوپارافین با اکتان بالا را در بازه نقطه جوش بنزین تشکیل دهد. گرچه ایزوبوتان در نفت خام وجود دارد، منبع اصلی تأمین از واحدهای شکست کاتالیستی سیال (FCC) و شکست هیدروژنی (HC) پالایشگاه و، همچنین، کارخانجات فرآوری گاز طبیعی است. اگر ایزوبوتان به صورت خوراک واحد آلکالی شدن مصرف نشود می‌توان آن را به عنوان LPG یا ماده خام برای تولید پروپیلن (پروپن) استفاده کرد. مقداری ایزوبوتان به ایزوبوتیلن تبدیل می‌شود که در ادامه، با اتانول واکنش می‌دهد تا اتیل سه‌گانه بوتیل اتر تولید کند (ETBE).

وقتی بوتان به صورت LPG فروخته می‌شود، با مشخصات NGPA مربوط به بوتان تجاری مطابقت دارد. این مشخصات شامل موارد زیر است: فشار بخار ۷۰ psig (۴۸۳ kPa) یا کمتر در دمای ۱۰۰ درجه فارنهایت (۳۷.۷°C) و نقطه جوش ۹۵٪ در دمای ۳۶ درجه فارنهایت (۲.۲ درجه سانتی‌گراد) یا کمتر در فشار اتمسفری ۷۶۰ mmHg (۱۰۱.۳ kPa). بوتان-N به صورت LPG دارای نقطه جوش نسبتاً بالایی است (۳۲ درجه فارنهایت (۰ درجه سانتی‌گراد) در فشار ۷۶۰ mmHg) و طی زمستان، اگر در محیط باز و مکانی که غالباً دمای نزدیک به انجماد دارد ذخیره شود، برای گرمایش چندان مطلوب نیست. نقطه جوش ایزوبوتان ۱۱ درجه فارنهایت (منفی ۱۲ درجه سانتی‌گراد) است که این حالت برای استفاده در LPG به منظور گرمایش در شرایط جوی سرد نیز مطلوب نیست.

مخلوط بوتان-پروپان نیز به صورت LPG به فروش می‌رسد و خواص و رویه‌های استاندارد آزمایش آن نیز از سوی GPA تعیین می‌گردد.

خواص میانگین پروپان و بوتان را در جدول ۲.۳ مشاهده می‌کنید.

جدول ۲.۳) خواص پروپان و بوتان تجاری

| Property | Commercial propane | Commercial butane |
|---|--------------------|-------------------|
| Vapor pressure, psig | | |
| 70°F (21.1°C) | 124 | 31 |
| 100°F (38°C) | 192 | 59 |
| 130°F (54°C) | 286 | 97 |
| Specific gravity of liquid, 60/60°F | 0.509 | 0.582 |
| Initial boiling point at 1 bar, °F (°C) | -51 (-47.4) | 15 |
| Dew point at 1 bar, °F (°C) | -46 (-44.6) | 24 |
| Sp. ht. liquid at 60°F, 15.6°C | | |
| Btu/(lb) (°F) | 0.588 | 0.549 |
| kJ/(kg) (°C) | 2.462 | 2.299 |
| Limits of flammability, vol% gas in air | | |
| Lower limit | 2.4 | 1.9 |
| Upper limit | 9.6 | 8.6 |
| Latent heat of vaporization at b.p. | | |
| Btu/lb | 185 | 165 |
| kJ/kg | 430.3 | 383.8 |
| Gross heating values | | |
| Btu/lb of liquid | 21,550 | 21,170 |
| Btu/ft ³ of gas | 2,560 | 3,350 |
| kJ/kg of liquid | 50,125 | 49,241 |
| kJ/m ³ of gas | 9,538 | 12,482 |

منبع: مرجع ۲

۲.۵. بنزین

گرچه در گزارش یکی از تحقیقات [API ۱] بیان شده است که ۴۰ نوع بنزین در پالایشگاه‌ها تولید می‌شود، اما حدود ۹۰٪ از کل بنزین تولیدشده در آمریکا به صورت سوخت خودروها مصرف می‌شود. اکثر پالایشگاه‌ها بنزین را در سه کیفیت تولید می‌کنند (بنزین بدون سرب معمولی، بنزین باکیفیت و بنزین سوپر). علاوه بر این، بنزین معمولی بدون سرب را نیز برای رفع نیاز تجهیزات کشاورزی و خودروهای تولیدی پیش از ۱۹۷۲ تولید می‌کنند.

اختلاف اصولی بین سوخت معمولی و سوخت سوپر در عملکرد ضدکوبشی آنهاست. در ۲۰۰۵، عدد اکتان محاسبه‌شده (PON) بنزین معمولی بدون سرب (بخش ۲.۳ متن) حدود ۸۷ بود و عدد اکتان بنزین سوپر بین ۸۹ تا ۹۳ بود. در تمامی انواع بنزین، میانگین عدد اکتان در ارزیابی ایالات واقع در رشته کوه‌های راکی حدود دو درجه کمتر است. عدد اکتان محاسبه‌شده (که طبق قوانین EPA باید در پمپ بنزین‌ها نمایش داده شود)، میانگین حسابی عدد اکتان موتور (MON) و عدد اکتان آزمایشگاهی (RON) و میانگین چهار تا شش عدد زیر RON است.

بنزین از جمله مخلوط‌های کمپلکس هیدروکربن است که بازه نقطه جوش آن بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه فارنهایت (۳۸ تا ۲۰۵ درجه سانتی‌گراد) است و طبق شیوه انجمن آزمایش و مواد آمریکا (ASTM) سنجیده می‌شود. به‌منظور ارتقای کیفیت ضدکوبشی، سهولت در استارت خودرو، گرم شدن سریع خودرو، کاهش احتمال قطع جریان سوخت و انباشت رسوبات کمتر در موتور، ترکیباتی را با بنزین مخلوط می‌کنند. گریوس و استیونس^۹ [۳] بررسی جامعی درباره خواص بنزین و اثرگذاری مخلوط‌سازی ترکیبات مختلف بر خواص انواع بنزین انجام داده‌اند. با این حال، با توجه به اهداف طراحی مقدماتی کارخانه، ترکیبات مورد استفاده در مخلوط‌سازی بنزین موتور را می‌توان به بنزین سبک ساده (LSR) موارد زیر محدود کرد: عامل ایزومریزاسیون، ریفرمات کاتالیستی، بنزین شکسته از طریق کاتالیستی، بنزین شکسته از طریق هیدروژنی، بنزین پلیمری، آلکالات، بوتان-n و افزودنی‌هایی نظیر ETBE، TAME (سه‌گانه آمیل متیل اتر) و اتانول؛ برای مثال، دیگر مواد افزودنی نظیر ضد اکساینده‌ها، غیرفعال‌سازهای فلزی و عوامل ضدتوقف/سوخت‌رسان در این حالت به‌طور مجزا در نظر گرفته نمی‌شوند، بلکه با هزینه مواد شیمیایی ضدکوبش افزودنی به‌صورت یکجا به حساب می‌آیند. کمیّت عوامل ضدکوبش افزوده‌شده و هزینه‌شان، باید از طریق انجام محاسبات مخلوط‌سازی اکتان تعیین شود.

بنزین ساده سبک حاوی جزء C5-۱۹۰ درجه فارنهایت (C5-۸۸ درجه سانتی گراد) نفتا از ستون تقطیر اتمسفری نفت خام است (جزء C5-۱۹۰ درجه فارنهایت یعنی پنتان در این برش وجود دارد، اما C4 و ترکیباتی با نقطه جوش کمتر مستثنا هستند و نقطه پایانی TBP به طور تقریبی 190 F^0 است). برخی از پالایشگاه‌ها این برش/جزء را در ۱۸۰ درجه یا ۲۰۰ درجه فارنهایت (۸۳ یا ۹۳ درجه سانتی گراد) به جای ۱۹۰ درجه فارنهایت به دست می‌آورند، اما در هر صورت، این همان جزئی است که حاوی پنتان و هگزان است و نمی‌توان با ریفرمینگ کاتالیستی، بدون آنکه مقادیر زیادی بنزن تولید کرد، از لحاظ عدد اکتان آن چندان ارتقا داد. در نتیجه، به طور مجزا از اجزای سنگین‌تر بنزین ساده فرآوری می‌شود و فقط نیازمند شست‌وشوی سودسوزآور، تصفیه هیدروژنی سبک است. همچنین، اگر به اکتان بالاتری نیاز باشد، از ایزومریزاسیون برای تولید ماده مخلوط بنزین استفاده می‌کنیم. برای دستیابی به حداکثر اکتان، بدون افزودن سرب، در برخی از پالایشگاه‌ها از واحدهای ایزومریزاسیون برای فرآوری جزء LSR استفاده می‌کنند که باعث بهبود عدد اکتان مخلوط (BON) به اندازه ۱۳ تا ۲۰ عدد اکتان در LSR می‌شود.

عامل ریفرمات کاتالیستی محصول بنزین C5⁺ در ریفرمر کاتالیستی است. از محصول ساده سنگین (HSR) و نفتای کک‌سازی برای تأمین خوراک ریفرمر کاتالیستی استفاده می‌کنند و وقتی به افزایش اکتان نیاز باشد، می‌توان بنزین شکسته هیدروژنی و FCC، با بازه نقطه جوش یکسان، را در این واحد فرآوری کرد تا به سطح اکتان مورد نظر برسیم. شرایط فرآوری ریفرمر کاتالیستی طوری کنترل می‌شود که خواص ضدکوبشی مطلوب در بازه ۹۰ تا ۱۰۴ RON (۸۵ تا ۹۸ PON) و محصولی تمیز (بدون سرب) تولید شود.

بنزین‌های HC و FCC، عموماً، به طور مستقیم به عنوان ماده مخلوط بنزین استفاده می‌شوند، اما در برخی موارد، آنها را به اجزای سبک و سنگین تفکیک می‌کنند به طوری که اجزای سنگین از طریق ریفرمینگ کاتالیستی و پیش از آنکه با بنزین موتور مخلوط شود ارتقا می‌یابد. این مطلب صحت دارد، زیرا بنزین موتور بدون سرب است و عدد اکتان مجموعه‌ای از مخلوط بنزین‌ها (عدد اکتان حوضچه بنزین)، در حال حاضر، چندین رقم بالاتر از زمانی است

که وجود سرب در بنزین مجاز بود. فرستادن عامل شکست هیدروژنی سنگین به ریفرمر به منظور بهبود اکتان مرسوم است.

ریفرمر از طریق تبدیل پارافین کم اکتان به ترکیبات آروماتیک با اکتان بالا باعث افزایش عدد اکتان می شود. برخی از ترکیبات آروماتیک نرخ واکنش بالایی با اوزون دارند تا آلایندگی‌های قابل رویت در هوا را تشکیل دهند. به همین دلیل، EPA مدعی است که برخی از این آلایندگی‌ها به طور بالقوه سرطان‌زا هستند. محدودیت در مورد مقدار ترکیبات آروماتیک سوخت موتور اثر فزاینده‌ای بر فرآوری پالایشگاه‌ها دارد، زیرا که قیود شدیدتری اعمال شده است. این امر باعث محدود شدن شدت ریفرمینگ کاتالیستی می شود و نیازمند آن است که پالایشگاه‌ها از دیگر روش‌ها برای افزایش عدد اکتان حوضچه بنزین استفاده کنند؛ برای مثال، ماده مخلوط‌سازی آلکالی‌سازی بیشتری تولید کنند.

بنزین پلیمری از طریق بسپارش هیدروکربن‌های اولیفینیک برای تولید اولفین‌های سنگین‌تر در بازه مشخص جوش بنزین ساخته می شود. فناوری پالایشگاه بیشتر به فرایندهای آلکالی شدن تمایل دارد تا بسپارش و دلایل آن به شرح زیر است: می توان مقادیر بیشتری از محصول با اکتان بالاتر را از اولفین‌های سبک موجود تولید کرد، محصول آلکالی شدن اکثراً پارافینیک است تا اولفینیک؛ و اولفین‌ها به شدت به نور واکنش نشان می دهند و در آلودگی بصری هوا و تولید اوزون سهیم هستند و، همچنین، به شرایط رانندگی نیز حساسیت بالایی دارند (حدود ۱۶ عدد). بنزین آلکیلات محصول واکنش ایزوبوتن با پروپیلن، بوتیلن یا پنتیلن و تولید هیدروکربن‌های زنجیره‌ای شاخه‌دار در بازه جوش بنزین است. آلکالی‌سازی مقدار معینی اولفین، حجمی دوبرابری از سوخت موتور با اکتان بالا نسبت به بسپارش تولید می کند. علاوه بر این، اکتان مخلوط‌سازی (BON) آلکیلات بالاتر است و حساسیت (RON - MON) به طور قابل توجهی کمتر از بنزین پلیمری است.

بوتان نرمال در بنزین مخلوط می شود تا فشار بخار مطلوب حاصل شود. فشار بخار بنزین (که به صورت فشار بخار رید بیان می شود) تعادلی بین RVP بالا - به منظور بهبود ویژگی‌های اقتصادی و استارت موتور - و RVP پایین به منظور جلوگیری از قطع سوخت‌رسانی و کاهش اتلاف از طریق تبخیر است. بدین صورت، برحسب فصل بین ۷.۲

psi (۴۹.۶ kPa) در تابستان و ۱۳.۵ psi (۹۳.۱ kPa) در زمستان تغییر می‌کند. بوتان عدد اکتان مخلوط‌سازی بالایی دارد و از جمله اجزای بسیار مطلوب بنزین است؛ پالایشگاه‌ها، تا آنجا که محدودیت‌های فشار بخار اجازه دهد، این ماده را وارد بنزین می‌کنند. می‌توان از ایزوبوتان برای این منظور استفاده کرد، اما به‌اندازهٔ بوتان مطلوب نیست، زیرا فشار بخار بالاتر آن نسبت به بوتان-n به مقدار کمتری اجازه می‌دهد تا در بنزین وارد شود.

نگرانی‌های موجود دربارهٔ اثرات مصرف سوخت هیدروکربنی بر محیط زیست باعث بروز تغییراتی در مقررات زیست‌محیطی شده است که بر ترکیب شیمیایی بنزین و سوخت دیزل اثر می‌گذارد. محدودیت‌های اصلی در مورد سوخت دیزل باعث محدود شدن گوگرد و کل مقدار ترکیبات آروماتیک شده است. محدودیت‌های بنزین نه تنها شامل مقادیر گوگرد و مقدار کل ترکیبات آروماتیک شده است بلکه محدودهٔ ترکیبات خاص (مثلاً، بنزن)، محدودهٔ انواع خاص ترکیبات (مثلاً، اولفین)، حداکثر فشار بخار رید، و همچنین حداقل مقدار اکسیژن را نیز در نواحی‌ای که با مشکلات آلایندهٔ مونوکسید کربن مواجه هستند شامل شده است. همین مطلب به مفهوم «بنزین بازفرمول‌شده» (RFG) منجر شده است. مشخصات بنزین بازفرمول‌شده طوری طراحی می‌شود که سوختی برای موتورهای اشتعال جرقه‌ای تولید شود که حداقل به‌مانند سوخت‌هایی که مقادیر زیادی متانول دارند تمیز بسوزد. همان‌طور که دانش ما دربارهٔ روابط بین سوخت و محیط‌زیست بالا می‌رود، مشخصات سوخت نیز دچار تغییر می‌شود. در اینجا، دربارهٔ نگرانی‌های اصلی و اثرات نسبی‌ای که بر محیط زیست دارند بحث می‌کنیم. برای آشنایی با مشخصات فعلی انواع سوخت، به مشخصات و استاندارد ASTM و اطلاعات سوخت مورد نظرتان مراجعه کنید.

طبق قوانین EPA در آمریکا، بنزین باید کمتر از ۳۰ wppm گوگرد داشته باشد. همان‌طور که در جدول ۲.۴ مشاهده می‌کنید، نفتای حاصل از شکست کاتالیستی سیال جزو منابع اصلی گوگرد در حوضچهٔ بنزین پالایشگاهی به حساب می‌آید. اگر نفت خام پالایشگاهی معین را در نظر بگیریم، برای رسیدن به مقادیر کمتر از ۳۰۰ ppm گوگرد، بدون جریمهٔ افت اکتان، تصفیهٔ هیدروژنی مادهٔ خام FCC به‌منظور کاهش سطح گوگرد و تولید نفتای FCC با مقادیر قابل‌قبولی از گوگرد لازم است. روش جایگزین، تصفیهٔ هیدروژنی نفتا FCC است؛ اما این شیوه باعث اشباع اولفین در نفتا و در نتیجه، کاهش اکتان مخلوط به اندازهٔ دو یا سه درجه می‌شود. گوگرد موجود

در نفتا FCC در بازه باریک نقطه جوش متمرکز شده است. اگر این اجزا جدا شوند و تحت تصفیه هیدروژنی قرار بگیرند، کاهش اکتان را می توان به کمتر از ۱ تقلیل داد.

جدول ۲.۴) منابع گوگرد در حوضچه بنزین

| | Composition wt% | Contribution to pool, % |
|--|--------------------|----------------------------|
| LSR naphtha | 0.014 | 1.7 |
| C ₅ -270°F (132°C) FCC gasoline | 0.07 | 11.2 |
| Heavy FCC gasoline | 0.83 | 86.1 |
| Light coker gasoline | 0.12 | 1.0 |

منبع: مرجع ۴

برخی از ترکیبات آروماتیک و اکثر اولفین ها با مواد موجود در اتمسفر واکنش می دهند تا آلاینده های قابل رویت تولید کنند. میزان اکتیویته (فعال بودن) این ترکیبات در بنزین را برحسب واکنش پذیری با (OH) رادیکال های موجود در اتمسفر بیان می کنند. منابع و واکنش پذیری برخی از این ترکیبات بنزین را در جدول ۲.۵ و جدول ۲.۶ مشاهده می کنید. به طور خاص، انواع زایلین و اولفین جزو واکنش پذیرترین مواد به حساب می آیند و ممکن است لازم باشد محدودیت هایی برای این مواد وضع شود.

تولید سوخت موتور به منظور کاهش اثر زیست محیطی نیازمند تجهیزات اضافی در پالایشگاه و نیز تغییر در شیوه های فرآوری و نوع کاتالیست های به کاررفته است.

طی دهه ۹۰ و دهه اول قرن بیست و یکم میلادی در آمریکا، ایالت ها و کنگره آمریکا درباره وجود MTBE در آب های روزمینی نگرانی های بسیاری را مطرح کرد، زیرا که مردم شهرهای مختلف آب آشامیدنی خود را از آن منابع تأمین می کردند. با آنکه غلظت MTBE کمتر از حدود ذکر شده از سوی EPA بود، اما آنقدر MTBE در آب بود که بو و مزه آن را عوض کند. چندین ایالت به قوانین وجود MTBE در بنزین توجه نکردند و شکایت هایی علیه شرکت های نفتی به سبب ایجاد خسارت مذکور مطرح شد. ترس از دادخواهی و طرح دعوی در دادگاه و

احتمال صدور احکامی مبنی بر پرداخت خسارت باعث سوءاستفاده عمومی از اِتر به منظور تأمین اکتان و الزامات مربوط به اکسیژن در مخلوط بنزین شد. تنها اِتر مورد قبول برای استفاده در بنزین اِتانول است. با وجود اینکه EPA دیگر افزودن عوامل اکسیژنزا به RFG را لازم نمی‌داند، اما به سبب طرح‌های تشویقی مالیاتی، الزامات کنگره ملی و الزامات حکم‌شده از سوی برخی ایالت‌ها به منظور گنجاندن اِتانول در بنزین، استفاده از اِتانول در بنزین در آینده افزایش خواهد یافت.

جدول ۲.۵) ترکیبات آروماتیک در بنزین

| Blend stock | Percentage of pool | Percentage of aromatics | Percentage of olefins |
|---------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|
| Reformate | 27.2 | 63 | 1 |
| LSR naphtha | 3.1 | 10 | 2 |
| Isomerase | 3.7 | 1 | 0 |
| FCC naphtha | 38.0 | 30 | 29 |
| Light coker naphtha | 0.7 | 5 | 35 |
| Light HC naphtha | 2.4 | 3 | 0 |
| Alkylate | 12.3 | 0.4 | 0.5 |
| Polymer | 0.4 | 0.5 | 96 |
| n-Butane | 3.1 | 0 | 2.6 |

منبع: مرجع ۵

جدول ۲.۶) واکنش پذیری و RVP بنزین

| | Reactivity ^a | RVP | |
|--------------------|-------------------------|-----|-----|
| | | psi | kPa |
| n-Butane | 2.7 | 60 | 414 |
| i-Pentane | 3.6 | 21 | 145 |
| n-Pentane | 5.0 | 16 | 110 |
| i-Hexane | 5.0 | 7 | 48 |
| n-Hexane | 5.6 | 5 | 34 |
| Benzene | 1.3 | 3 | 21 |
| Toluene | 6.4 | 0.5 | 3 |
| m-Xylene | 23.0 | 0.3 | 2 |
| Butene-1 | 30.0 | 65 | 448 |
| Butene-2 | 65.0 | 50 | 200 |
| Pentene-1 | 30.0 | 16 | 110 |
| 2-Methyl, 2-butene | 85.0 | 15 | 103 |
| 2-Methyl, 1-butene | 70.0 | 19 | 131 |

a: واکنش پذیری با OH رادیکال آزاد در اتمسفر،

منبع: مرجع ۶.

قانون سیاست گذاری آمریکا، تصویب ۲۰۰۵، در مورد استاندارد سوخت‌های تجدیدپذیر (RFS)، ملزم می‌دارد که تا سال ۲۰۱۲، ۷۸.۸ MMM* بشکه سوخت تجدیدپذیر استفاده شود. در حال حاضر، تنها سوخت تجدیدپذیر قابل قبول اِتانول است. اِتانول مزایایی دارد، اما طی استفاده در سوخت موتورها معایبی نیز از خود بروز می‌دهد. معایب شامل این موارد می‌شود: ۱- نسبت به سوخت‌های هیدروکربنی، گرمای احتراقی کمتری دارد و فقط برای حدود ۷۰٪ از مسافت پیش‌بینی شده کافی است؛ ۲- اِتانول نسبت به مواد مخلوط هیدروکربنی فشار بخار بالاتری دارد که افزایش حدود ۱ psi در فشار بخار رید مخلوط را در پی خواهد داشت. در اکثر موارد، EPA در مورد مخلوط‌های مرسوم بنزین، برای ترکیبات اِتانول حدود ۱ RVP اغماض قائل می‌شود. با وجود این، محدوده مجاز در بازار شیکاگو-میلواکی حدود ۰.۳ psi برای مخلوط‌های اِتانول است [۷].

با توجه به یارانه‌های مالیاتی فعلی دولت فدرال (۰.۵۱ دلار به‌ازای هر گالن ایتانول مخلوط‌شده با بنزین یا مصرفی به‌منظور ساخت TAME در مخلوط بنزین)، که برای تشویق مصرف این ماده در سوخت موتور تصویب شده است و احکام فدرال مبنی بر افزایش تولید سوخت‌های تجدیدپذیر، احتمال می‌رود که در آینده‌ای نزدیک، ایتانول بیشتری نسبت به آنچه در قوانین ذکر شده است به‌کار برود.

از دهه ۴۰ میلادی تاکنون، بنزین موتور جزو محصولات اصلی پالایشگاه‌های آمریکا بوده است و در ۲۰۰۵، بنزین بزرگترین ماده مصرفی صنایع پایه در آمریکا محسوب می‌شد. بیش از ۱ میلیون تُن بنزین تولیدی در روز از خروجی محصولات فولادی، چوبی و دیگر اقلام تولید انبوه نیز بیشتر است [۸]. از میان این تولیدات، بیش از ۹۰٪ در خودروها و کامیون‌ها استفاده می‌شود.

بازار بنزین صنعت هوانوردی نسبتاً کوچک است و کمتر از ۳٪ از بازار بنزین را به‌خود اختصاص می‌دهد. به همین دلیل، معمولاً در طراحی مقدماتی پالایشگاه‌ها در نظر گرفته نمی‌شود.

۱.۲.۵. مشخصات بنزین

گرچه بنزین چندین ویژگی مهم دارد، اما سه مورد هستند که بیشتری تأثیر را بر عملکرد بنزین دارند: فشار بخار رید، بازه نقطه جوش و ویژگی‌های ضدکوبشی.

فشار بخار رید و بازه نقطه جوش بنزین به این موارد مربوط می‌شوند: سهولت استارت خودرو، گرم شدن موتور، نرخ شتاب، اتلاف به‌سبب رقت میل‌لنگ،^{۲۰} بازده مسافتی سوخت و احتمال بروز قطعی سوخت. مدت زمان گرم شدن خودرو تحت تأثیر درصد تقطیرشده در دمای ۱۵۸ درجه فارنهایت (۷۰ درجه سانتی‌گراد) و ۹۰٪ دمای تقطیر ASTM است. گرم شدن را برحسب فاصله طی شده برای رسیدن به حداکثر توان بدون استفاده اضافی از ساسات خودرو توصیف می‌کنند. گرم شدن طی ۲ تا ۴ مایل (۳ تا ۷ کیلومتر) راضی‌کننده است و رابطه بین دمای بیرون و درصد تقطیرشده برای رسیدن به ویژگی‌های گرم شدن قابل قبول به‌صورت جدول زیر تعریف می‌شود:

²⁰crankcase dilution

| | % dist. at 158°F (70°C) | | | | | |
|--------------------|-------------------------|------|-----|------|-------|-------|
| | 3 | 11 | 10 | 29 | 38 | 53 |
| Min. ambient temp. | | | | | | |
| °F | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 | 20 |
| °C | 26.7 | 15.6 | 4.4 | -6.7 | -18.0 | -29.0 |

رقت میل‌لنگ براساس ۹۰٪ از دمای تقطیر ASTM کنترل می‌شود و همچنین، تابعی از دمای بیرونی است. به‌منظور حفظ رقت میل‌لنگ در محدوده مجاز، فراریت سوخت باید به‌صورت زیر باشد:

| | | | | | | |
|--------------------|------|------|-----|-----|------|------|
| Min. ambient temp. | | | | | | |
| °F | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 | 20 |
| °C | 26.7 | 15.6 | 4.4 | 6.7 | 18.0 | 29.0 |
| Min. ambient temp. | | | | | | |
| °F | 370 | 350 | 340 | 325 | 310 | 300 |
| °C | 188 | 177 | 171 | 163 | 154 | 149 |

احتمال بروز قطعی سوخت مستقیماً به RVP بنزین ربط دارد. به‌منظور کنترل قطعی سوخت، فشار بخار بنزین نباید از محدوده‌های زیر تجاوز کند:

| Ambient temp. | | Max. allowable RVP | |
|---------------|------|--------------------|------|
| °F | °C | psia | kPa |
| 60 | 15.6 | 12.7 | 87.6 |
| 70 | 21.1 | 11.0 | 75.8 |
| 80 | 26.7 | 9.4 | 64.8 |
| 90 | 32.2 | 8.0 | 55.2 |

فشار بخار رید، تقریباً، معادل فشار بخار بنزین در دمای ۱۰۰ درجه فارنهایت (۳۸ درجه سانتی‌گراد) برحسب واحدهای مطلق است (طراحی استاندارد D-323ASTM).

ارتفاع بر چندین ویژگی بنزین اثر می‌گذارد که مهم‌ترین آنها اتلاف ناشی از تبخیر و حفظ محدوده اکتان است. محدوده عدد اکتان تا حد زیادی تحت تأثیر ارتفاع است و، در ازای نرخ ثابت جرقه‌زنی، حدود سه در هر ۱۰۰۰

فوت (۳۰۵ متر) ارتفاع کاهش پیدا می‌کند. با این حال، در عمل، جرعه در ارتفاع‌های بالاتر به‌منظور بهبود عملکرد موتور پیشروی می‌کند و اثر خالص در این بین، کاهش PON بنزین تا حدود دو رقم به‌زای ۵۰۰۰ فوت (۱۵۴۲ متر) افزایش ارتفاع است. الزامات اکتان در مدل‌های یکسان موتور، بین ۷ تا ۱۲ RON فرق خواهد داشت، زیرا که در نحوه تنظیم موتور، رسوبات موجود در آن و فاصله آزاد و لقی^{۲۱} تفاوت‌هایی وجود دارد. در جدول ۲.۷، فهرستی از برخی اثرات معمول متغیرها را بر الزامات اکتان موتور مشاهده می‌کنید.

چندین نوع عدد اکتان برای موتورهای اشتعال جرجه‌ای وجود دارد. دو مورد از آنها از طریق آزمون‌های آزمایشگاهی تعیین می‌شود که رواج بیشتری دارند: مواردی که از طریق «شیوه موتور» (MON) و مواردی که از طریق «شیوه تحقیقاتی» (RON) تعیین می‌شوند. در هر دو شیوه، از یک نوع موتور آزمایشی استفاده می‌کنند که تحت شرایط متفاوتی کار می‌کنند. عدد RON (ASTM D-908) نشان‌دهنده عملکرد طی رانندگی شهری و با شتاب نسبتاً متغیر است. عدد MON (ASTM D-357) راهنمای عملکرد موتور در بزرگراه‌ها یا در شرایط با بار سنگین است. اختلاف بین عدد اکتان موتور و تحقیقاتی از جمله نشانگرهای حساسیت عملکرد سوخت به دو نوع وضعیت رانندگی است و به‌صورت «حساسیت» سوخت شناخته می‌شود. کاملاً مشخص است که راننده مایل است سوخت در هر دو شرایط رانندگی شهری و بین‌شهری عملکردی ثابت داشته باشد؛ بنابراین، سوخت‌هایی که حساسیت پایینی دارند بهترند. از آنجا که اعلام عدد اکتان در تمامی پمپ بنزین‌های آمریکا اجباری شده است، عدد اکتان اعلام‌شده، مفهومی است که اکثر رانندگان با آن آشنا شده‌اند. عدد اکتان برابر با میانگین حسابی عدد اکتان تحقیقاتی و موتور است $(RON + MON) / 2$.

جدول ۲.۷ اثر متغیرها بر الزامات اکتان

²¹clearances

| Variable | Effect on octane requirements |
|-----------------------------|--|
| Altitude | 3 RON per 1000 ft (305 m) increase in altitude |
| Humidity | 0.5 RON per 10% increase in relative humidity at 70°F (21.1°C) |
| Engine speed | 1 RON per 300 ¹²³ rpm increase |
| Air temperature | 1 RON per 20°F (11.1°C) rise |
| Spark advance | 1.5 RON per 1° advance |
| Coolant temperature | 1 RON per 10°F (5.6°C) increase |
| Combustion chamber deposits | 1 to 2 RON per 1000 miles (1609 km) up to 6000 miles (9650 km) |

اِتانول با بنزین بازفرموله مخلوط می‌شود تا محصولی با نام E85 تولید کند که ترکیبی از ۷۰ تا ۸۵٪ اِتانول در بنزین است. هدف این محصول کاهش وابستگی آمریکا به نفت خام و بنزین وارداتی است. سازندگان خودرو موتورهای اشتعال جرقه‌ای می‌سازند که هم با بنزین بازفرموله و هم با E85 کار می‌کنند. با این حال، چون حرارت احتراق اِتانول کمتر از بنزین است، E85 فقط ۷۰٪ از مسافت طی شده با بنزین بازفرموله را می‌پیماید. نسبت به بنزین بازفرموله، گاز خروجی از اگزوز خودروها مونوکسید کربن کمتر و کتون و آلدئیدهای بیشتری دارد؛ زیرا که فشار بخار بالاتر باعث گسیل هیدروکربن‌های فرارتر می‌شود.

مشخصات اجباری EPA برای مقدار گوگرد بنزین کمتر از ۳۰ wppm است.

۳.۵. سوخت حاصل از تقطیر

انواع سوخت تقطیری در چهار دسته جای می‌گیرند: سوخت توربین یا جت، سوخت دیزل خودرو، سوخت دیزل قطار و نفت گرمایشی. این محصولات حاصل مخلوط‌سازی انواع جریان‌های پالایشگاهی به‌منظور رسیدن به ویژگی‌های مورد نظر هستند.

مصرف نفت گرمایشی در اهداف تولیداتی پالایشی جایگاه بالایی دارد، اما فقط درصد کمی از محصولات پالایشی را شامل می‌شود و اخیراً کاهش داشته است، زیرا که طی سال‌های اخیر، تولید بنزین، دیزل و سوخت جت افزایش داشته است. قیود زیست‌محیطی شدید و روزافزون درباره گسیل آلاینده‌های سوختی باعث شده است که برخی از مصرف‌کنندگان نفت گرمایشی به سمت استفاده از گاز طبیعی و LPG گرایش پیدا کنند. افزایش سفرهای زمینی و هوایی باعث افزایش تقاضا برای سوخت جت و دیزل شده است.

۴.۵. سوخت جت و توربین

سوخت جت نوعی مخلوط است که در هر دو صنعت هوانوردی تجاری و هواپیماهای نظامی از آن استفاده می‌کنند. همچنین، به سوخت توربین نیز مشهور است که چندین نوع تجاری و نظامی دارد. در اکثر پالایشگاه‌ها، منبع اصلی سوخت جت، اجزای ساده نفت سفید حاصل از واحد تقطیر اتمسفری نفت خام است، زیرا که قوانین سفت‌وسخت مربوط به مقدار کل ترکیبات آروماتیک و نفتالن و نقطه دود^{۲۲} باعث محدود شدن مقدار ماده خام شکسته می‌شود که می‌توان آن را در مخلوط وارد کرد. در پالایشگاه‌های مجهز به واحد شکست هیدروژنی، هیدروکربن‌های تولیدی در بازه نقطه جوش نفت سفید حاصل از این واحد را نیز می‌توان طبق مشخصات سوخت جت تولید کرد که در واقع، این محصولات سهم عمده‌ای در تأمین سوخت جت دارند. معمولاً، سوخت جت با قیمت بالاتر از سوخت دیزل و نفت گرمایشی شماره ۱ و شماره ۲ به فروش می‌رسد و برای پالایشگاه‌ها مخلوط‌سازی اجزای نفت سفید حاصل از واحد تقطیر اتمسفری نفت خام و شکست هیدروژنی و تولید سوخت جت به جای دیگر محصولات سودآورتر است.

سوخت جت تجاری ماده‌ای در بازه نقطه جوش نفت سفید است و باید تمیز بسوزد. مشخصات ASTM درباره انواع سوخت جت و توربین را در جدول ۲.۸ مشاهده می‌کنید. دو مورد از مشخصات اساسی سوخت جت به الزامات تمیزسوزی و محدود کردن کل ترکیبات آروماتیک و نیز مقدار ترکیبات آروماتیک دوحلقه‌ای ربط دارند. این دو مورد شامل نقطه دود (که برحسب میلی‌متر ارتفاع شعله بیان می‌شود که در آن ارتفاع دود آشکار می‌گردد) و درصد حجمی کل ترکیبات آروماتیک و نفتالن. مشخصات الزامی باعث محدود شدن غلظت کل ترکیبات آروماتیک به ۲۰۰٪ و مقدار نفتالن به ۳٪ می‌شود. شکست هیدروژنی باعث اشباع بسیاری از ترکیبات آروماتیک با حلقه دوگانه در محصولات شکسته و افزایش نقطه دود می‌شود. مشخصات نقطه انجماد بسیار پایین است (۴۰- تا ۵۸- درجه فارنهایت حداکثر/ ۴۰- تا ۵۰- درجه سانتی‌گراد حداکثر). همچنین، از شکست هیدروژنی برای

²²smoke-point

ایزومریزاسیون پارافین و کاهش نقطه انجماد استفاده می‌شود. در حالت عادی، اگر شکست هیدروژنی در حضور مقادیر اندکی سولفید هیدروژن یا آمونیاک انجام شود، باعث تولید نقطه دود بسیار کم (۱۴ تا ۱۶ میلی‌متر) در سوخت جت می‌شود.

جدول ۲.۸) مشخصات سوخت توربین هواپیما (ASTM D-1655 - DERD 2494)

| Property | Jet A | JP-5 | DERD 2494 | JP-8 |
|-----------------------------|-----------|-----------|-------------|-------------|
| Aromatics, vol%, max. | 20 | 25 | 22.0 | 22.0 |
| Combustion prop. | | | | |
| Smoke point, mm, min, or | 25 | 19 | — | 25 |
| Smoke point, mm, min, and | 18 | — | 19 | 20 |
| Naphthalenes, vol%, max. | 3.0 | — | 3.0 | 3.0 |
| Distillation, D-86, °F (°C) | | | | |
| 10% recovered °F (°C), max. | 400 (205) | 400 (205) | 401 (205) | 401 (205) |
| 50% recovered °F (°C), max. | Report | Report | Report | Report |
| FBP, °F (°C), max. | 572 (300) | 554 (290) | 572 (300) | 572 (300) |
| Flash point, °F (°C), min. | 100 (38) | 140 (60) | 100 (38) | 100 (38) |
| Freeze point, °F (°C), max. | -40 (-40) | -51 (-46) | -52.6 (-47) | -52.6 (-47) |
| Sulfur, wt%, max. | 0.30 | 0.4 | 0.3 | 0.3 |

سوخت جت از ترکیب نفت سفید با گوگرد پایین یا نفت سفید گوگردزدا بی‌شده، گازوئیل سبک تصفیه هیدروژنی شده کک‌ساز و مواد مخلوط شکست هیدروژنی شده به دست می‌آید. نقطه دود و درصد آروماتیک باعث محدود شدن ماده شکسته‌ای می‌شود که می‌توان در مخلوط سوخت جت وارد کرد.

دو نوع ساده از سوخت جت شامل نفتا و نفت سفید می‌شود. سوخت جت نفتا، اساساً، برای اهداف نظامی تولید می‌شود و محصولی با بازه نقطه جوش وسیع است که سرتاسر بازه جوش بنزین و نفت سفید را در برمی‌گیرد. سوخت جت نفتا فرآتر است و مشکلات ایمنی بیشتری دارد؛ اما در مواردی که ضرورت ملی ایجاب کند، تقاضای گسترده‌ای برای سوخت جت مطرح می‌شود؛ برای تطابق با الزامات بیان شده، به تولید نفتا و نفت سفید نیاز داریم. بخش نظامی در حال مطالعه گزینه‌های جایگزین است و فعلاً، سوخت جت JP-8 را معرفی کرده است. سوخت

جت مخلوطی از چندین جز و رسیدن به کم‌هزینه‌ترین مخلوطی است که با مشخصات مورد نظر مطابقت داشته باشد.

ملاحظات ایمنی باعث محدود شدن سوخت جت تجاری به صورت محصولی با بازه نقطه جوش کوچکتر شده است (۳۵۰ تا ۵۵۰ درجه فارنهایت / ۱۷۷ تا ۲۸۸ درجه سانتی‌گراد). همچنین، این سوخت با نام‌های Jet A, Jet A-1, JP-5, JP-8 یا JP-50 به فروش می‌رسد. اختلاف اصلی بین این محصولات نقطه انجماد آنهاست که حداکثر در بازه بین ۴۰- تا ۵۸- درجه فارنهایت (۴۰- تا ۵۰- درجه سانتی‌گراد) قرار می‌گیرد. علاوه بر نقطه انجماد، از جمله دیگر مشخصات محدودکننده می‌توان به نقطه اشتعال (۱۱۰ تا ۱۵۰ درجه فارنهایت / ۴۳ تا ۶۶ درجه سانتی‌گراد)، تقطیر، نقطه دود و مقدار ترکیبات آروماتیک اشاره کرد.

۶.۴. سوخت دیزل خودرو

از جمله خواص مهم سوخت دیزل خودرو می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: فراریت، کیفیت اشتعال (برحسب عدد ستان یا شاخص ستان، CI)، ویسکوزیته، مقدار گوگرد، درصد ترکیبات آروماتیک و نقطه ابری. سوخت دیزل شماره ۱ (که گاهی به آن سوپر دیزل می‌گویند)، عموماً، از محصولات شکست هیدروژنی یا به اصطلاح بکر به دست می‌آید که عدد ستان آن ۴۵ است. بازه نقطه جوش این محصول ۳۶۰ تا ۶۰۰ درجه فارنهایت است (۱۸۲ تا ۳۱۶ درجه سانتی‌گراد)، مقدار گوگرد آن ۱۵ wppm (حداکثر)، دامنه تقطیر،^{۲۳} عدد یا شاخص ستان (۴۰ حداقل)، درصد ترکیبات آروماتیک و نقطه ابری مشخصی دارد.

سوخت دیزل شماره ۲ بسیار شبیه به نفت کوره شماره ۲ است و بازه نقطه جوش گسترده‌تری نسبت به شماره ۱ دارد. معمولاً، حاوی محصولات شکسته است و می‌توان آن را از ترکیب نفتا، نفت سفید و نفت سبک شکسته حاصل از کک‌ساز و واحد شکست کاتالیستی سیال به دست آورد. از جمله مشخصه‌های محدودکننده می‌توان به این موارد اشاره کرد: نقطه اشتعال (۱۲۵)°(F (52°C)، مقدار گوگرد (حداکثر ۱۵ wppm)، دامنه تقطیر، شاخص ستان (حداقل ۴۰)، درصد ترکیبات آروماتیک و نقطه ابری.

²³distillation range

خواص اشتعال انواع سوخت دیزل برحسب عدد یا شاخص ستان بیان می‌شود. این موارد بسیار شبیه به عدد اکتان هستند (به‌استثنای حالت عکس). عدد ستان درصد حجمی ستان در مخلوط با آلفا-متیل-نفتالن را بیان می‌کند (C16H34، اشتعال باکیفیت). از سوخت برای به‌کار انداختن موتور دیزل آزمایشی استاندارد طبق روش آزمایش D-613 در استاندارد ASTM استفاده می‌شود؛ چون بسیاری از پالایشگاه‌ها موتور آزمایش ستان ندارند، از تعریف ریاضیاتی برای برآورد عدد ستان استفاده می‌کنیم. عدد به‌دست‌آمده را شاخص ستان می‌نامیم و از نقطه جوش میانی و چگالی نمونه به‌دست می‌آید. در این معادله، از همان پارامترهای ضریب همبستگی UOP یا واتسون (Watson) (Kw) و شاخص همبستگی اداره معادن آمریکا (CI) استفاده می‌کنیم و معمولاً، به‌صورت نسبت هیدروژن/کربن (H/C) اجزای هیدروکربنی در نمونه بیان می‌شود؛ هرچقدر نسبت H/C بیشتر باشد، سوختن بهتر انجام می‌شود (یعنی، نقطه دود و شاخص ستان بالاتر).

به‌منظور بهبود کیفیت هوا، قیود شدیدتری بر مقدار گوگرد و ترکیبات آروماتیک در سوخت دیزل اعمال شده است. از آنجاکه شاخص ستان یکی از نشانگرهای نسبت H/C است، می‌توان آن را نشانگر غیرمستقیم مقدار آروماتیک سوخت دیزل نیز در نظر گرفت.

بنابراین، گه‌گاه، از حداقل مشخصه شاخص ستان به‌جای حداکثر مقدار ترکیبات آروماتیک استفاده می‌شود. همچنین، کاهش مقدار گوگرد و ترکیبات آروماتیک باعث کاهش گسیل آلاینده‌های معلق از موتور دیزل می‌شود.

۷.۴. سوخت دیزل حمل‌ونقل ریلی

سوخت موتور دیزل قطار یکی از بازارهای عمده برای فروش سوخت دیزل محسوب می‌شود [۶]. سوخت دیزل قطار شبیه سوخت دیزل خودروهای سنگین‌تر است، اما بازه نقطه جوش بالاتر (تا حدود نقطه نهایی F^{750} $^{\circ}C$) و عدد ستان پایین‌تر (حداقل ۳۰) دارد. دیزل شماره ۴ و نفت کوره شماره ۴ مشخصات بسیار مشابهی دارند.

۸.۴. نفت گرمایشی / روغن حرارتی

گرچه مصرف محصولات پتروشیمی برای گرمایش فضا جایگاه بسیار بالایی دارد، اما میزان مصرف بسته به موقعیت مکانی و شرایط جوی به شدت متغیر خواهد بود. در سال‌های اخیر، تقاضای متناسب برای نفت گرمایشی کاهش یافته است، زیرا که مصرف LPG افزایش داشته است. مشخصات ASTM برای نفت گرمایشی در جدول ۲.۹ مشاهده می‌شود. نفت کوره تقطیری اصلی حاوی سوخت شماره ۱ و نفت کوره شماره ۲ است. نفت کوره شماره ۱ بسیار شبیه نفت سفید است، اما عموماً نقطه ریزش و نقطه نهایی بالاتری دارد. از جمله مشخصه‌های محدودکننده این محصول می‌توان به تقطیر، نقطه ریزش، نقطه اشتعال و مقدار گوگرد اشاره کرد.

از سوخت شماره ۱ در کوره‌هایی استفاده می‌کنند که از مشعل‌های نوع کوزه‌ای (pot type) بهره می‌گیرند و زمانی نفت کوره را تبخیر می‌کنند که به فلز گرم کوزه می‌رسد. مستلزم فراریت بالایی است، زیرا که باید به سرعت تبخیر شود و خوراک مشعل را تأمین کند.

نفت کوره شماره ۲ بسیار شبیه سوخت دیزل شماره ۲ است و حاوی محصول شکسته است و از مخلوط نفتا، نفت سفید، دیزل (گازوئیل اتمسفری) و گازوئیل شکسته به دست می‌آید. از جمله مشخصه‌های محدودکننده آن می‌توان به مقدار گوگرد، نقطه ریزش، تقطیر و نقطه اشتعال اشاره کرد. از این محصول در کوره‌هایی با مشعل‌های نوع پودرساز (اتمایزر) استفاده می‌شود که سوخت را به درون محفظه احتراق می‌پاشند و بدین صورت، قطرات کوچک تشکیل به‌طور کامل می‌سوزند.

جدول ۲.۹) مشخصات نفت گرمایشی (ASTM D-396)

| | No. 1 | No. 2 | No. 4 | No. 6 |
|--|-----------|-----------|----------|----------|
| Flash point, °F (°C), min. | 100 (38) | 100 (38) | 130 (55) | 140 (60) |
| Pour point, °F (°C), max. | 9 (-18) | 28 (-6) | 28 (-6) | — |
| Distillation temp, °F (°C) | | | | |
| 10% recovered, max. | 419 (215) | — | — | — |
| 90% recovered, min. | — | 540 (282) | — | — |
| max. | 550 (288) | 640 (338) | — | — |
| Viscosity, mm ² /s | | | | |
| at 104°F (40°C) | | | | |
| Min. | 1.3 | 1.9 | > 5.5 | — |
| Max. | 2.1 | 3.4 | 24.0 | — |
| at 212°F (100°C) | | | | |
| Min. | — | — | — | 15.0 |
| Max. | — | — | — | 50.0 |
| Density, kg/m ³ 60°F (15°C) | | | | |
| Max. (°API min.) | 850 (35) | 876 (30) | — | — |
| Ramsbottom carbon residue on 10% btms, wt%, max. | 0.15 | 0.35 | — | — |
| Ash, wt%, max. | — | — | 0.10 | — |
| Sulfur, wt%, max. | 0.50 | 0.50 | — | — |
| Water and sediment, vol%, max. | 0.05 | 0.05 | 0.50 | 2.00 |

۹.۴. نفت کوره باقی مانده

معمولاً، نفت کوره شماره ۴ نوعی روغن باقی مانده سبک است و از آن در کوره‌هایی با مشعل‌هایی استفاده می‌کنند که قادرند روغن‌های با ویسکوزیته بالاتر از سوخت شماره ۲ را به صورت پودر یا افشانه تبدیل کنند. اگر این محصول در دمای پایین ذخیره شود، ممکن است برای تبخیر و ورود به نازل افشانه مشعل به پیش‌گرمایش نیاز داشته باشد. نفت کوره شماره ۵ از جمله روغن‌های باقی مانده با ویسکوزیته بالاتر از نفت کوره شماره ۴ است و ممکن است برای پودر شدن و کنترل به پیش‌گرمایش نیاز داشته باشد. نفت کوره شماره ۶ از جمله روغن‌های باقی مانده با ویسکوزیته بالاست که برای ذخیره‌سازی، کنترل و پودر شدن نیازمند پیش‌گرمایش است. روغن بانکر C از جمله روغن‌های باقی مانده سنگین است که، معمولاً، از آن در کشتی‌ها استفاده می‌شود و مشخصات آن از طریق تماس بین فروشنده و مصرف‌کننده تعیین می‌شود.

اکثر نفت کوره باقی مانده سنگین مورد استفاده در آمریکا وارداتی است. این محصول متشکل از سنگین‌ترین اجزای نفت خام است که، عموماً، محصولات کف کوره تقطیر خلأ هستند. قیمت بسیار پایینی دارد (از لحاظ تاریخی، حدود ۷۰٪ قیمت نفت خامی که از آن تولید می‌شود) و جزو محصولات فرعی به حساب می‌آید. مشخصات مهم

این محصول شامل ویسکوزیته و مقدار گوگرد است. در کل، مقدار گوگرد براساس موقعیت مکانی که در آن سوزانده می‌شود مشخص می‌گردد. در حال حاضر، فقط نفت کوره کم‌گوگرد را می‌توان در برخی مناطق سوزاند و این رویه روزبه‌روز در حال گسترش است. نفت کوره سنگین با مقادیر بسیار کمی گوگرد تقاضای بیشتری دارد و در قیمتی نزدیک به قیمت همان نفت خامی که از آن مشتق شده است به‌فروش می‌رسد.

مراجع:

1. Amer. Petrol. Inst. Inform. Bull. No. 11, Philadelphia, 1958.
2. Gas Processors Assoc. Publication 2140, Liquefied Petroleum Gas Specifications and Test Methods, Tulsa, OK.
3. Gruse, W.A. and Stevens, D.R., Chemical Technology of Petroleum, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1960, pp. 424–472.
4. NPRA Survey, 1989.
5. Gas Processors Assoc. Publication 2140, Liquefied Petroleum Gas Specifications and Test Methods, Tulsa, OK.
6. Reno, M.E., Bozzano, U.S., and Tieman, W.C., UOP 1990 Technology Conference, UOP, Des Plaines, IL, 1990.
7. Unzelman, G.H., Oil Gas J. 88(15), pp. 43–48, 1990.
8. Jansen, S.D. and Tamm, D.C., RFS will require more blendstock production, Oil Gas J., May 8, 2006.
9. Newsletter, Oil Gas J. 97(51), 3, 1999.
10. Bland, W.F. and Davidson, R.L. (Eds.), Petroleum Processing Handbook, McGraw-Hill Book Co., New York, 1967, pp. 11–39.

۵. ماده خام پالایشگاه

ماده خام ساده در پالایشگاه نفت خام است، گرچه در برخی نواحی، نفت خام مصنوعی حاصل از دیگر منابع (گلیسونیت^{۲۴} (قیر درخشان)، ماسه نفت‌دار و غیره) و میعانات گاز طبیعی نیز در ماده خام پالایشگاه وارد می‌شود. در کمال تعجب باید گفت که ترکیب شیمیایی نفت خام بسیار همگن و یکنواخت است، گرچه مشخصه‌های فیزیکی انواع نفت خام تفاوت بسیاری با یکدیگر دارند. از ۱۹۸۰ تاکنون، نفت خام ورودی به پالایشگاه‌های آمریکا سنگین‌تر شده است (درجه API کمتر، sp. gr. بالاتر) و همچنین، مقدار گوگرد آن نیز افزایش یافته است. هر دوی این ویژگی‌ها نیازمند فرآوری شدیدتر و پرهزینه‌تر هستند. در ۱۹۸۰، میانگین چگالی ۳۳.۸ درجه API (sp. gr. 0.856) و مقدار گوگرد نیز ۰.۸۹٪ وزنی بود. تا سال ۲۰۰۴، چگالی تا ۳۰.۵ درجه API کاهش (sp. gr. 0.874) و مقدار گوگرد نیز به ۱.۴۲٪ وزنی افزایش یافته بود [۱].

در آمریکا، نفت خام را به چهار دسته تقسیم‌بندی می‌کنند: پایه پارافینی، پایه نفتن، پایه آسفالت یا پایه مخلوط. در شرق آسیا، نوعی نفت خام وجود دارد که مقدار ترکیبات آروماتیک آن تا ۸۰٪ است که این نوع را نفت خام پایه آروماتیک می‌نامند. اداره معادن آمریکا [۲، ۳] سیستمی را توسعه داده است که نفت خام را طبق دو جزء کلیدی به دست‌آمده در تقطیر دسته‌بندی می‌کند: شماره ۱ از ۴۸۲ تا ۵۲۷ درجه فارنهایت (۲۵۰ تا ۲۷۵ درجه سانتی‌گراد) در فشار ۱ اتمسفر و شماره ۲ از ۵۲۷ تا ۵۷۲ درجه فارنهایت (۲۷۵ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) در فشار ۴۰ میلی‌متر جیوه. از چگالی این دو جز برای دسته‌بندی نفت خام به انواع مختلفی استفاده می‌شود که در شکل زیر مشاهده می‌کنید:

²⁴Gilsonite

| | Key fractions, ° API | |
|-------------------------|----------------------|-------|
| | No. 1 | No. 2 |
| Paraffin | 40 | 30 |
| Paraffin, intermediate | 40 | 20-30 |
| Intermediate, paraffin | 33-40 | 30 |
| Intermediate | 33-40 | 20-30 |
| Intermediate, naphthene | 33-40 | 20 |
| Naphthene, intermediate | 33 | 20-30 |
| Naphthene | < 33 | < 20 |

دسته‌بندی رایج پارافینیک و آسفالتیک برمبنای خواص مواد باقی مانده از تقطیر غیرمخرب است و برای پالایشگاه‌ها توصیفی‌تر است، زیرا که ذات محصولات قابل انتظار و فرآوری لازم را مشخص می‌کند.

۱.۵. خواص نفت خام

نفت خام بسیار پیچیده است و به‌استثنای اجزای با نقطه جوش پایین، هیچ اقدامی از سوی پالایشگاه برای تحلیل اجزای خالص موجود در نفت خام صورت نمی‌گیرد. آزمایش‌های تحلیلی نسبتاً ساده‌ای روی نفت خام انجام می‌شود و از نتایج این آزمایش‌ها با همبستگی تجربی استفاده می‌شود تا ارزش نفت خام، در مقام ماده خام پالایشگاه مورد نظر، سنجیده شود. هر کدام از انواع نفت خام را با دیگر مواد خام موجود، برحسب هزینه عملیاتی و سهم هر محصول، مقایسه می‌کنند و ارزشی به آن تخصیص می‌دهند. درباره خواص مفیدتر بحث خواهیم کرد.

۲.۵. چگالی API

در آمریکا، چگالی نفت خام را به‌جای وزن مخصوص (چگالی مرسوم)، برحسب چگالی API بیان می‌کنند؛ به وزن مخصوص ربط دارد، اما به‌گونه‌ای که افزایش چگالی API نشان‌دهنده کاهش چگالی مخصوص است. واحد چگالی API درجه است و می‌توان آن را برحسب رابطه زیر و با توجه به وزن مخصوص محاسبه کرد:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{specific gravity}} - 131.5 \quad (3.1)$$

در معادله ۳.۱، وزن مخصوص و چگالی API به وزن به‌ازای واحد حجم در دمای ۶۰ درجه فارنهایت (۱۵.۶°C) اشاره دارد که با آب در دمای ۶۰ درجه فارنهایت مقایسه می‌شود. ممکن است چگالی نفت خام از کمتر از ۱۰ درجه API تا بیش از ۵۰ درجه API متغیر باشد، اما اکثر انواع نفت خام در بازه ۲۰ تا ۴۵ درجه API قرار می‌گیرند. چگالی APU همیشه به نمونه مایع در دمای ۶۰ درجه فارنهایت (۱۵.۶ درجه سانتی‌گراد) اشاره دارد. چگالی API خطی نیست و، بنابراین، نمی‌توان میانگین آن را مشخص کرد. برای مثال، یک گالن هیدروکربن با چگالی API ۳۰ درجه بعد از مخلوط شدن با یک گالن هیدروکربن با چگالی API ۴۰ درجه به دو گالن هیدروکربن با چگالی API ۳۵ درجه نخواهد رسید، بلکه دو گالن هیدروکربن با چگالی API غیر از ۳۵ درجه تولید می‌کند. می‌توان از وزن مخصوص میانگین گرفت. با این حال، در عمل، غالباً از چگالی API میانگین می‌گیرند، چون معمولاً خطای این محاسبه کوچک است.

۳.۵. مقدار گوگرد، درصد وزنی

مقدار گوگرد و چگالی API دو خاصیتی هستند که بیشترین تأثیر را بر ارزش نفت خام دارند، گرچه نیتروژن، عدد کل اسید (TAN) و مقدار فلزات موجود نیز به‌شدت مهم هستند. مقدار گوگرد را به‌صورت درصد وزنی گوگرد بیان می‌کنند و از کمتر از ۰.۱٪ تا بیشتر از ۰.۵٪ متغیر است. عموماً، نفت خامی که بیشتر از ۰.۵٪ گوگرد داشته باشد نیازمند فرآوری گسترده‌تری نسبت به نفت خامی است که گوگرد کمتری دارد. اگرچه اصطلاح نفت «ترش» در آغاز به نفت خامی اشاره داشت که حاوی هیدروژن سولفید انحلال‌یافته بود و مستقل از مقدار کل گوگرد در نظر گرفته می‌شد، اما امروزه به هر نوع نفت خامی اشاره دارد که مقدار گوگرد آن آنقدر بالا باشد که نیازمند فرآوری ویژه شود. هیچ تفاوت بارزی بین نفت خام و ترش وجود ندارد، اما غالباً همین ۰.۵٪ گوگرد معیار تفاوت است.

۴.۵. نقطه ریزش درجه فارنهایت (درجه سانتی گراد)

نقطه ریزش نفت خام، برحسب درجه فارنهایت یا درجه سانتی گراد، از جمله نشانه‌های تقریبی میزان پارافینی بودن و میزان آروماتیکی بودن نفت خام است. هرچقدر نقطه ریزش کمتر باشد، مقدار پارافین کمتر است و مقدار ترکیبات آروماتیک بیشتر می‌شود.

۵.۵. مقدار کربن باقی‌مانده، درصد وزنی

کربن باقی‌مانده برحسب تقطیر کک باقی‌مانده در نبود هوا تعیین می‌شود. کربن باقی‌مانده رابطه تقریبی با مقدار آسفالت نفت خام و مقدار اجزای انواع روغن روانکاری دارد که بتوان آنها را بازیابی کرد. در اکثر موارد، کربن باقی‌مانده کمتر یعنی ارزش نفت خام بالاتر است. این ارزش برحسب درصد وزنی کربن باقی‌مانده توصیف می‌شود که یا از طریق روش رمزباتوم (RCR) یا کانرادسون (CCR) در استاندارد ASTM به دست می‌آید (D-524 یا D-189).

۱.۵.۵. مقدار نمک، LB/۱۰۰۰ LB

اگر مقدار نمک در نفت خام، برحسب NaCl، بیش از ۱۰ lb/1000 bbl باشد، نمک‌زدایی نفت خام پیش از فرآوری لازم است. اگر نمک حذف نشود، مشکلات شدیدی ناشی از خوردگی به وجود می‌آید. اگر مواد باقی‌مانده به‌طور کاتالیستی فرآوری شوند، نمک‌زدایی حتی در مقادیر کم نمک در نفت خام نیز مطلوب خواهد بود. در بسیاری مواقع، نمک‌زدایی نفت خام تا مقادیر کمتر از 0.5 lb/1000 bbl اقتصادی است. گرچه به سبب اختلاف چگالی انواع نفت خام، داشتن واحد تبدیل دقیق بین lb/1000 bbl و ppm (قسمت در میلیون) برحسب وزن امکان‌پذیر نیست، اما به‌طور تقریبی می‌توان گفت که ۱ lb/1000 bbl معادل ۳ ppm است.

۲.۵.۵. ضرایب مشخصه‌یابی

چندین رابطه همبستگی بین بهره و آروماتیکی بودن و پارافینیکی بودن نفت خام وجود دارد، اما دو رابطه رایج شامل UOP یا ضریب مشخصه‌یابی واتسون (KW) و شاخص همبستگی اداره معادن آمریکا (CI) است.

$$K_w = \frac{T_B^{1/3}}{G} \quad (3.2)$$

$$CI = \frac{87,552}{T_B} + 473.7G - 456.8 \quad (3.3)$$

در اینجا،

T_B = میانگین متوسط نقطه جوش R^*

G = وزن مخصوص در دمای ۶۰ درجه فارنهایت

بازه ضریب مشخصه‌یابی واتسون از کمتر از ۱۰ برای مواد به شدت آروماتیک تا تقریباً ۱۵ برای ترکیبات به شدت پارافینیک است. نفت خام بازه کوچکتر از KW نشان می‌دهد که از ۱۰.۵ برای نفت خام نفتانیک تا ۱۲.۹ برای نفت خام پایه پارافینیک متغیر است. این ضریب یکی از نشانگرهای میزان پارافینی بودن نفت خام است. شاخص همبستگی در ارزیابی اجزای منفرد نفت خام مفید است. مقیاس CI بر مبنای پارافین‌های ساده‌ای است که CI صفر و بنزین با CI ۱۰۰ دارند. مقادیر CI کمی نیستند، بلکه هرچقدر CI کمتر باشد نشان‌دهنده غلظت بالاتر هیدروکربن‌های پارافینی در جز مورد نظر است؛ همچنین، هرچقدر مقادیر CI بالاتر باشد، غلظت نفتن و ترکیبات آروماتیک بیشتر خواهد بود [۴]. این شاخص یکی از نشانگرهای میزان آروماتیکی بودن نفت است.

۳.۵.۵. مقدار نیتروژن برحسب درصد وزنی

مقادیر بالای نیتروژن در نفت خام نامطلوب است، زیرا ترکیبات آلی نیتروژن دار باعث مسمومیت کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآوری می‌شوند و مشکلات خوردگی نظیر پوسته‌ای شدن ناشی از هیدروژن را به وجود می‌آورند. اگر نیتروژن نفت خام بیش از ۰.۲۵٪ وزنی باشد نیازمند فرآوری ویژه است تا نیتروژن از آن حذف شود.

۴.۵.۵. بازه تقطیر

بازه نقطه جوش نفت خام نشانه مقادیر متنوعی از محصولات موجود است. مفیدترین نوع تقطیر TBP (تقطیر در نقطه جوش حقیقی)^{۲۵} نام دارد و عموماً به تقطیر صورت گرفته در تجهیزاتی اشاره دارد که میزان قابل قبولی از جزیه جز کردن را انجام می‌دهند. هیچ رویه آزمایشی خاصی با نام تقطیر TBP وجود ندارد، اما تقطیر به شیوه مورد تأیید اداره معادن آمریکا با نام هامپل (Hampel) و تقطیر طبق استاندارد ASTM D-258 رایج‌ترین آزمایش‌های مورد استفاده هستند. هیچ کدام از این موارد تعداد «سینی‌های نظری»^{۲۶} یا نسبت ریفلاکس (جریان برگشتی) را مشخص نمی‌کنند و در نتیجه، گرایش به استفاده از تقطیر ۱۵:۵ (استاندارد D-2892) به جای TBP است. تقطیر ۱۵:۵ را با استفاده از ۱۵ مرحله نظری با نسبت ریفلاکس ۵:۱ انجام می‌دهند.

بازه تقطیر نفت خام نیز باید با تقطیر ASTM همبسته شود، زیرا مشخصات محصول، عموماً، بر مبنای آزمایش‌های ساده تقطیر ASTM D-86 و D-1160 است. می‌توان با استفاده از شکل ۳.۱، نقطه برش TBP را برای انواع اجزا به دست آورد. در کتابچه داده‌های فنی API، بخش پالایش نفت خام، رویه‌ای بسیار مفصل درباره همبستگی تقطیر طبق استاندارد ASTM و TBP ارائه شده که مؤسسه نفت خام آمریکا واقع در واشنگتن آن را منتشر کرده است.

²⁵true boilingpoint (TBP)

²⁶theoretical plates

۵.۵.۵. مقدار فلزات، ppm

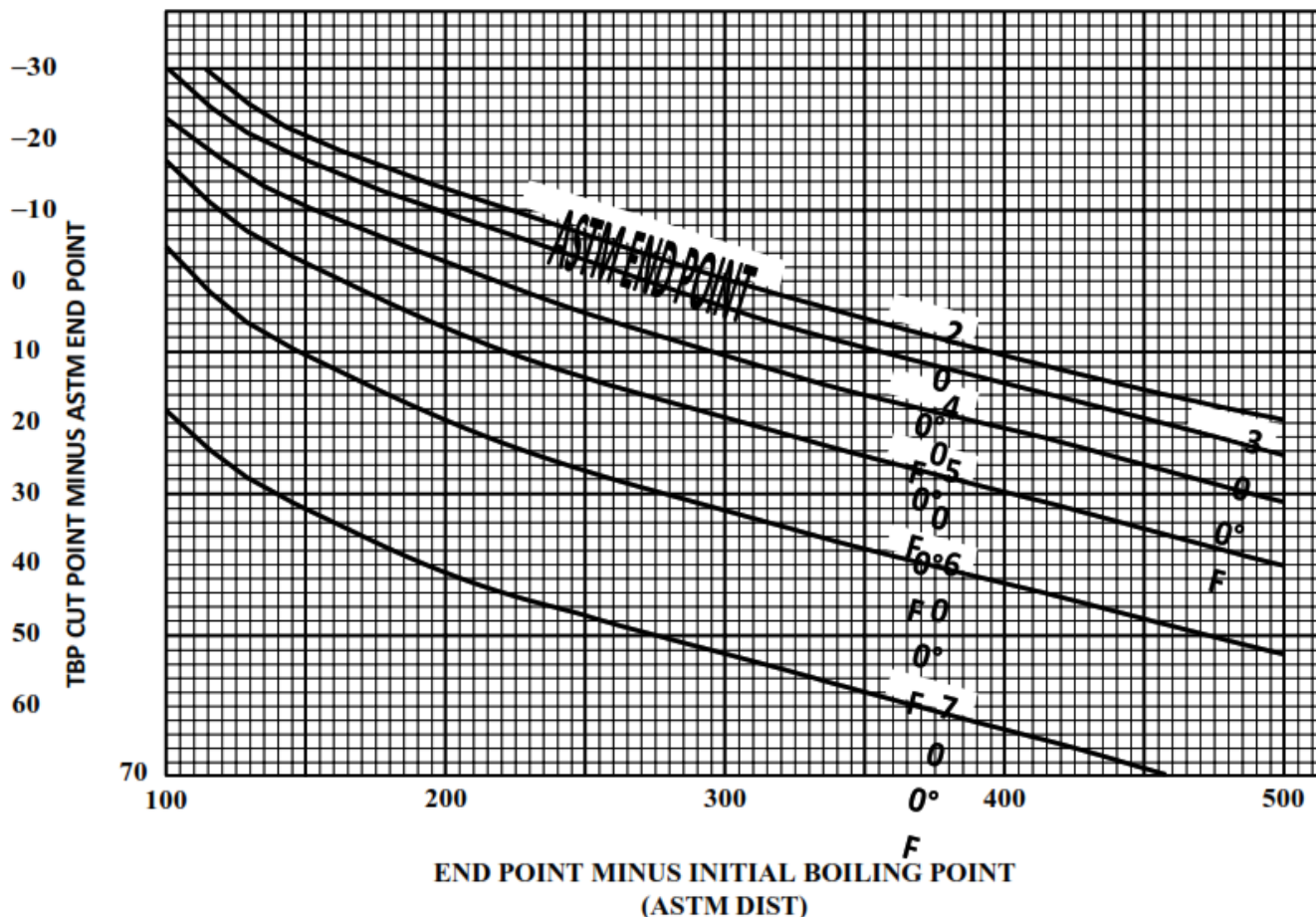
مقدار فلزات نفت خام می‌تواند از چند ppm تا بیش از ۱۰۰۰ ppm متغیر باشد. به‌رغم غلظت نسبتاً اندک این مواد، از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردارند [۵]. مقادیر اندک از این فلزات (نیکل، وانادیوم و مس) قادرند به‌شدت بر فعالیت کاتالیست‌ها اثر بگذارند و منجر به توزیع محصولات کم‌ارزش‌تر شوند. اگر غلظت وانادیوم در نفت کوره بیش از ۲ ppm باشد، ممکن است منجر به بروز خوردگی شدید در پره‌های توربین و تخریب پوشش نسوز و آجرهای کوره شود [۳].

تقطیر باعث افزایش غلظت مواد تشکیل‌دهنده فلزی نفت خام در بخش محصولات باقی‌مانده برج تقطیر می‌شود، اما برخی از ترکیبات آلی فلزی، به‌واقع، در دمای تقطیر پالایشگاه تبخیر شده و در محصولات تقطیری با نقطه جوش بالا ظاهر می‌شوند [۶].

می‌توان از طریق استخراج حلال با پروپان یا حلال‌های مشابه، مقدار مواد فلزی را کاهش داد؛ زیرا ترکیبات آلی فلزی همراه با آسفالتن و رزین رسوب می‌کنند.

۶.۵.۵. عدد کل اسید

اصالتاً، از عدد کل اسید برای رصد میزان اکسایش روغن‌های روانکار طی مصرف استفاده می‌شد، اما امروزه جزو نشانگرهای وجود نفت خام اسیدی نیز هست. این نوع نفت خام آنقدر اسیدی است که باعث خوردگی سریع اکثر ستون‌های جزیه‌جزکننده نفت خام می‌شود. در مورد نفت خام به‌شدت اسیدی، مستلزم استفاده از تجهیزات فولاد آلیاژی گران‌قیمت هستیم. عدد TAN برحسب میلی‌گرم پتاسیم هیدروکسید مورد نیاز برای خنثی کردن ۱ گرم نفت است.



شکل (۳.۱) نقطه برش TBP در برابر نقطه پایانی ASTM

۶.۵. ترکیب شیمیایی نفت خام

نفت خام و اجزای با نقطه جوش بالای نفت خام از چندین نوع هیدروکربن هم‌زنجیره و نادر تشکیل شده‌اند [۷]. ترکیب شیمیایی مخلوط کل، برحسب ترکیب شیمیایی ابتدایی، تفاوت چندانی نخواهد داشت، بلکه اختلافاتی جزئی در ترکیب شیمیایی ممکن است اثری بزرگ بر خواص فیزیکی و فرآوری مورد نیاز برای تولید محصولات قابل فروش داشته باشد. نفت خام، لزوماً، مخلوطی از هیدروکربن‌هاست و حتی عناصر غیرهیدروکربنی نیز عموماً به‌صورت اجزای تشکیل‌دهنده مولکول‌های کمپلکس در آن وجود دارند، اما در کل هیدروکربن جز غالب است؛ همچنین، مقادیر اندکی اکسیژن، گوگرد، نیتروژن، وانادیوم، نیکل و کروم در نفت خام وجود دارد [۵]. هیدروکربن‌های موجود در نفت خام را به سه نوع کلی تقسیم‌بندی می‌کنند: پارافین، نفتن و ترکیبات آروماتیک.

علاوه بر این، نوع چهارمی نیز وجود دارد که اولفین نام دارد و طی فرآوری از طریق شکست یا هیدروژن زدایی پارافین و نفتن تشکیل می‌شود.

۷.۵. پارافین

از جمله مشخصه‌های بارز انواع پارافین‌های هیدروکربنی این است که اتم‌های کربن با پیوندهای یگانه به یکدیگر متصل شده‌اند و دیگر پیوندها با اتم‌های هیدروژن اشباع شده‌اند. فرمول کلی پارافین‌ها C_nH_{2n+2} است. متان ساده‌ترین پارافین است (CH_4) و پس از آن مجموعه‌های مشابه و هم‌زنجیره‌اان، پروپان؛ ایزوبوتان نرمال و ایزوبوتان؛ نئوپنتان و ایزونئوپنتان (شکل ۳.۲). وقتی تعداد اتم‌های کربن در مولکول‌ها بیش از سه باشد، ممکن است چندین هیدروکربن وجود داشته باشد که حاوی تعداد یکسانی از اتم‌های کربن و هیدروژن باشند، اما ساختارشان با یکدیگر فرق داشته باشد. علت آن است که کربن نه تنها قادر به تشکیل زنجیره است بلکه می‌تواند زنجیره‌های شاخه‌دار یگانه و دوگانه نیز تشکیل دهد که باعث تولید ایزومرهای با خواص به شدت متفاوت می‌شود. برای مثال، عدد اکتان موتور اکتان- n منفی ۱۷ و عدد اکتان موتور ایزواکتان (۴،۲،۲-تری‌متیل پنتان) ۱۰۰ است. عدد ایزومرهای احتمالی در پیشروی هندسی با افزایش تعداد اتم‌های کربن بیشتر می‌شود. ایزومرهای پارافین بوتان ۲ مورد هستند، پنتان دارای ۳ نوع است و ایزومرهای ساختاری اکتان نیز ۱۷ نوع است و زمانی که تعداد اتم‌های کربن به ۱۸ برسد، ۶۰۵۳۳ ایزومر ستان خواهیم داشت. نفت خام حاوی مولکول‌هایی تا ۷۰ اتم کربن است و تعداد هیدروکربن‌های پارافینی احتمالی نیز بسیار زیاد است.

۸.۵. اولفین

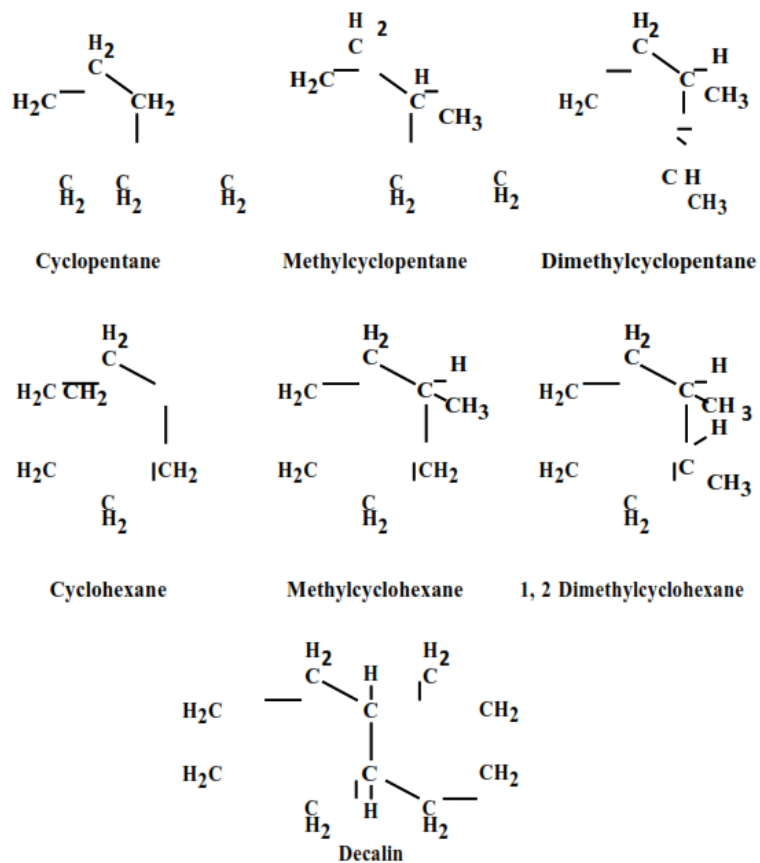
اولفین‌ها به طور طبیعی در نفت خام وجود ندارند، بلکه طی فرآوری شکل می‌گیرند. از لحاظ ساختار بسیار شبیه پارافین هستند، اما حداقل دو اتم کربن در آنها دارای پیوند دوگانه است. فرمول کلی اولفین $C_nH_{2n}^{27}$ است.

²⁷ در متن، به اشتباه C_nC_{2n} ذکر شده بود که توسط مترجم تصحیح گردید. م-م.

متصل به یکدیگر است. وجود دی‌اولفین‌ها در محصولات نامطلوب است، زیرا آنقدر واکنش‌پذیرند که به سرعت بسپارش می‌یابند و ترکیباتی تولید می‌کنند که باعث انسداد فیلترها و تجهیزات می‌شود.

۱.۸.۵. نفتن (سیکلوپارافین)

هیدروکربن‌های سیکلوپارافین را، که تمامی پیوندهای موجود بین اتم‌های کربن آن با هیدروژن اشباع شده است، نفتن می‌نامند. نفتن انواع مختلفی دارد که در نفت خام دیده می‌شود، اما، به‌استثنای ترکیبات با وزن مولکولی کمتر نظیر سیکلوپنتان و سیکلوهگزان، عموماً به‌صورت ترکیبات مجزا به‌کار نمی‌روند. این مواد را طبق بازه نقطه جوش و خواص تعیین‌شده با کمک ضرایب همبستگی نظیر ضریب Kw یا Cl دسته‌بندی می‌کنند. برخی از ترکیبات نفتنیک معمول را در شکل ۳.۳ مشاهده می‌کنید.



(دکاهیدرونتالین)

شکل ۳.۳) انواع نفتن در نفت خام

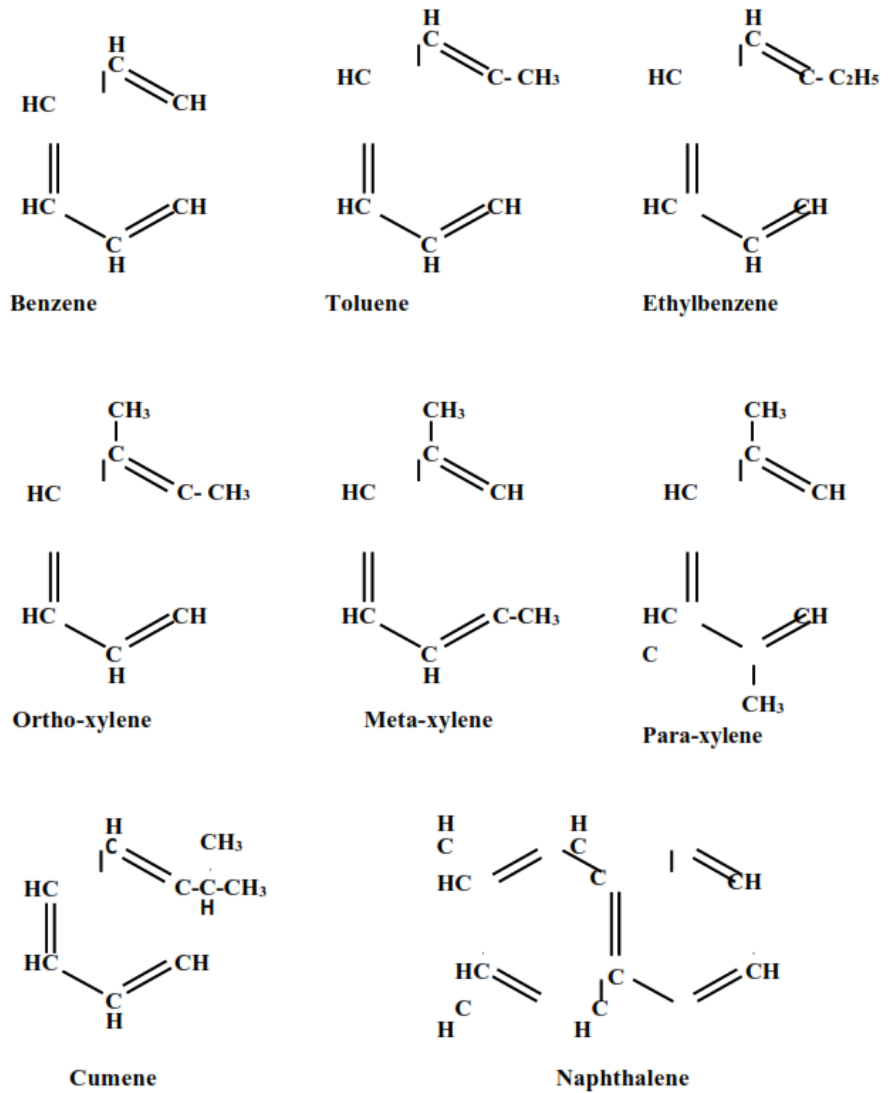
۲.۸.۵. ترکیبات آروماتیک

مجموعه‌های آروماتیک هیدروکربنی از لحاظ شیمیایی و فیزیکی با ترکیبات پارافینی و سیکلوپارافینی (نفتن) تفاوت بسیاری دارند. هیدروکربن‌های آروماتیک حاوی حلقه‌های بنزن هستند که غیراشباع و در عین حال بسیار پایدار هستند و در بسیاری مواقع، به صورت ترکیبات اشباع رفتار می‌کنند. برخی از ترکیبات آروماتیک معمول را در شکل ۳.۴ مشاهده می‌کنید.

هیدروکربن‌های سیکلیک (نفتنیک و آروماتیک) می‌توانند زنجیره‌های جانبی پارافین را به برخی از هیدروژن‌های متصل به کربن‌های حلقه‌ای اضافه کنند و ساختاری مختلط را شکل دهند. این ترکیبات مختلط بسیاری از خواص فیزیکی و شیمیایی دو ماده والد و اولیۀ خود را دارا هستند، اما، عموماً، طبق ترکیب سیکلیک والد دسته‌بندی می‌شوند.

۹.۵. نفت خام مناسب برای ساخت آسفالت

پیش‌بینی ۱۰۰٪ دقیق این مطلب که آیا نفت خامی خاص وجود دارد که بدون نیاز به جدا کردن آسفالت از نفت خام و انجام آزمایش‌های متعدد آسفالتی استاندارد تولید کند یا خیر غیرممکن است. با این حال، مشخصه‌های خاصی در نفت خام وجود دارد که نشان می‌دهد آیا نفت خام مورد نظر می‌تواند منبع آسفالت باشد یا خیر. اگر نفت خام دارای محصولات باقی‌مانده از تقطیر باشد [۷۵۰ درجه فارنهایت (۳۹۹ درجه سانتی‌گراد)]، آنگاه متوسط میانگین نقطه جوش دارای ضریب مشخصه‌یابی واتسون کمتر از ۱۱.۸ و چگالی زیر ۳۵ API خواهد بود، این ضریب معمولاً برای تولید آسفالت مناسب است [۷]. با این حال، اگر اختلاف بین ضریب مشخصه‌یابی اجزا در دمای ۷۵۰ درجه فارنهایت و ۵۵۰ درجه فارنهایت بیشتر از ۰.۱۵ باشد، ممکن است محصولات باقی‌مانده حاوی مقادیر زیادی پارافین باشند که با مشخصات مطلوب اکثر آسفالت‌های سازگار نخواهد بود.



شکل ۳.۴) هیدروکربن‌های آروماتیک در نفت خام

۱.۹.۵. منحنی تقطیر نفت خام

وقتی پالایشگاه نفت خام خود را ارزیابی می‌کند تا مطلوب‌ترین چیدمان و توالی فرایندها را مشخص کند و به محصولات مورد نظر برسد، آزمایشگاه داده‌هایی در مورد تقطیر و فرآوری نفت خام و اجزای آن ارائه خواهد کرد

CRUDE PETROLEUM ANALYSIS

Bureau of Mines Bartlesville Laboratory
Sample 53016

IDENTIFICATION

Hastings Field

Texas
Brazoria County

GENERAL CHARACTERISTICS

Gravity, specific, 0.867 Gravity, ° API, 31.7 Pour point, ° F, below 5
Sulfur, percent, 0.15 Color, brownish green
Viscosity, Saybolt Universal at 100° Nitrogen, percent, _____

DISTILLATION, BUREAU OF MINES ROUTINE METHOD

STAGE 1—Distillation at atmospheric pressure, 751 mm. Hg
First drop, 84 ° F.

| Fraction No. | Cut temp. ° F. | Percent | Sum. percent | Sp. gr. 60/60° F. | ° API. 60° F. | C. I. | Refractive index, n _D at 20° C. | Specific dispersion | S. U. visc. 100° F. | Cloud test. ° F. |
|--------------|----------------|---------|--------------|-------------------|---------------|-------|--|---------------------|---------------------|------------------|
| 1 | 122 | 0.8 | 0.8 | 0.673 | 78.8 | | | | | |
| 2 | 167 | 1.0 | 1.8 | .685 | 75.1 | 15 | | | | |
| 3 | 212 | 3.0 | 4.8 | .725 | 63.7 | 24 | 1.39574 | 127.7 | | |
| 4 | 257 | 3.4 | 8.2 | .755 | 55.9 | 29 | 1.41756 | 128.6 | | |
| 5 | 302 | 3.1 | 11.3 | .777 | 50.6 | 32 | 1.42985 | 135.4 | | |
| 6 | 347 | 3.9 | 15.2 | .798 | 45.8 | 35 | 1.44192 | 137.8 | | |
| 7 | 392 | 4.9 | 20.1 | .817 | 41.7 | 38 | 1.45217 | 139.9 | | |
| 8 | 437 | 6.8 | 26.9 | .833 | 38.4 | 40 | 1.46057 | 140.3 | | |
| 9 | 482 | 8.0 | 34.9 | .848 | 35.4 | 41 | 1.46875 | 148.0 | | |
| 10 | 527 | 10.9 | 45.8 | .864 | 32.3 | 44 | 1.47679 | 149.8 | | |

STAGE 2—Distillation continued at 40 mm. Hg

| | | | | | | | | | | |
|----------|-----|------|-------|-------|------|----|---------|-------|-----|---------|
| 11 | 392 | 7.3 | 53.1 | 0.873 | 30.6 | 45 | 1.48274 | 155.2 | 42 | Below 5 |
| 12 | 437 | 7.8 | 60.9 | .879 | 29.5 | 44 | 1.48474 | 156.2 | 50 | do |
| 13 | 482 | 6.2 | 67.1 | .889 | 27.7 | 45 | 1.49058 | 152.7 | 71 | do |
| 14 | 527 | 5.7 | 72.8 | .901 | 25.6 | 48 | | | 125 | 10 |
| 15 | 572 | 6.9 | 79.7 | .916 | 28.0 | 52 | | | 280 | 20 |
| Residuum | | 20.3 | 100.0 | .945 | 18.2 | | | | | |

Carbon residue, Conradson: Residuum, 4.7 percent; crude, 1.0 percent.

APPROXIMATE SUMMARY

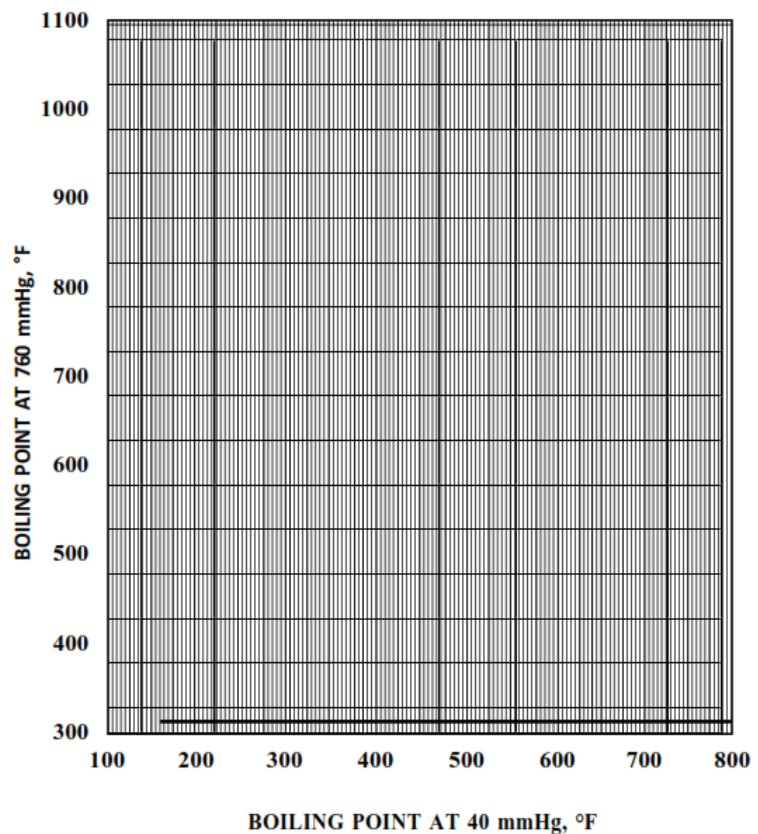
| | Percent | Sp. gr. | ° API | Viscosity |
|-----------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|
| Light gasoline | 4.8 | 0.708 | 68.4 | |
| Total gasoline and naphtha | 20.1 | 0.771 | 52.0 | |
| Kerosine distillate | -- | -- | -- | |
| Gas oil | 36.9 | 0.858 | 33.4 | |
| Nonviscous lubricating distillate | 10.2 | .879-.895 | 29.5-26.6 | 50-100 |
| Medium lubricating distillate | 5.8 | .895-.908 | 26.6-24.3 | 100-200 |
| Viscous lubricating distillate | 6.7 | .908-.924 | 24.3-21.6 | Above 200 |
| Residuum | 20.3 | 0.945 | 18.2 | |
| Distillation loss | 0 | | | |

U. S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE 10-37622-3

شکل ۳.۵) آنالیز نفت خام در اداره معادن آمریکا

در بسیاری موارد، اطلاعات مطلوبی درباره فرآوری انواع نفت خام در دسترس نیست. در چنین مواردی، می‌توان نقطه جوش درست و منحنی درصد میانی چگالی را طبق شیوه‌های اداره معادن آمریکا یا سایر شیوه‌های تحلیل داده‌های نفت خام به دست آورد (شکل ۳.۵).

اداره معادن آمریکا تقطیر هامپل را روی هزاران نمونه نفت خام چاه‌های عمده تمامی حوزه‌های نفت خیز اجرا کرد. گرچه میزان جزبه‌جز کردن در شیوه هامپل کمتر از تقطیر به شیوه ۱۵:۵ است، اما نتایج شباهت مناسبی با یکدیگر دارند که می‌توان از آنها بدون تصحیح استفاده کرد. اگر لازم بود، می‌توان از ضرایب تصحیح محاسبه‌شده به شیوه نلسون استفاده کرد.



شکل ۳.۶ نقطه جوش در فشار ۷۶۰ mmHg در برابر نقطه جوش در فشار ۴۰ mmHg

عیب اصلی در آزمون هامپل فقدان اطلاعات مربوط به اجزای با نقطه جوش پایین است. موادی که در چگالنده آب سردشونده تبدیل چگالش نمی‌یابند با نام «اتلاف تقطیر» گزارش می‌شوند. در بسیاری موارد، مقداری ترکیبات

شیمیایی بوتان و اجزای سبک‌تر به انتهای منحنی TBP با نقطه جوش پایین افزوده می‌شود تا اتلاف تقطیر جبران شود.

تحلیل هامپل در دو بخش گزارش می‌شود: بخش اول به آن قسمتی از تقطیر مربوط است که در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۵۲۷ درجه فارنهایت (۲۷۵ درجه سانتی‌گراد) در نقطه پایانی انجام می‌شود؛ بخش دوم در فشار کل ۴۰ mmHg تا دمای نقطه پایانی ۵۷۲ درجه فارنهایت (۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) صورت می‌گیرد. آن قسمت از تقطیر که در فشار کمتر انجام می‌شود برای جلوگیری از افزایش دمای غیرلازم محفظه است که باعث شکست نفت خام می‌شود.

دمای تقطیر گزارش شده در تحلیل باید تا فشار ۷۶۰ mmHg تصحیح شود. به‌طور معمول، موارد گزارش شده در بخش تقطیر اتمسفریک نیازی به تصحیح ندارند، اما اگر در ارتفاع بالا صورت بگیرد، ممکن است تصحیح این موارد لازم باشد. دمای تقطیر در فشار ۴۰ mmHg را می‌توان با استفاده از چارت‌های شرکت مهندسی و تحقیقاتی Esso به ۷۶۰ mmHg تبدیل کرد [۷]. شکل ۳.۶ روابط بین دمای نقطه جوش را در فشار ۴۰ mmHg و ۷۶۰ mmHg نشان می‌دهد.

دمای نقطه پایانی ۵۷۲ درجه فارنهایت (۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) در فشار ۴۰ mmHg، به دمای ۷۹۰ درجه فارنهایت (۴۲۱ درجه سانتی‌گراد) در فشار ۷۶۰ mmHg ربط دارد. در تقطیر نفت خام پالایشگاه، از جریان‌های بالاسری با دمای نقاط انتهایی ۹۵۰ تا ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۱۰ تا ۵۶۶ درجه سانتی‌گراد) در فشار ۷۶۰ mmHg استفاده می‌شود. می‌توان با رسم دمای تقطیر در برابر درصد تقطیر شده روی کاغذ نمودار احتمال و برون‌یابی تا دمای ۱۱۰۰ درجه فارنهایت (۵۹۳ درجه سانتی‌گراد) برآوردی از شکل منحنی TBP در بالای دمای ۷۹۰ درجه فارنهایت (۴۲۱ درجه سانتی‌گراد) انجام داد (به شکل ۳.۷ مراجعه کنید) [۱۱]. نقطه داده‌های بالای ۷۹۰ درجه فارنهایت (۴۲۱ درجه سانتی‌گراد) را می‌توان به منحنی TBP انتقال داد.

منحنی درصد میانی چگالی روی همان چارت به همراه منحنی TBP رسم می‌شود. چگالی باید روی میانگین درصد حجمی جز مورد نظر رسم شود، زیرا چگالی یعنی میانگین چگالی‌ها از اولین تا آخرین قطره جز مورد نظر.

در برش‌های کوچک (درصدهای پایین)، می‌توان رابطه‌ای خطی را فرض کرد و از چگالی به‌صورت درصد میانی جز مورد نظر استفاده کرد.

منحنی‌های یکنواخت از هر دو منحنی TBP و درصد میانی چگالی قابل ترسیم هستند. شکل ۳.۸ منحنی‌های نفت خام گزارش‌شده در شکل ۳.۵ را نشان می‌دهد.

مسائل:

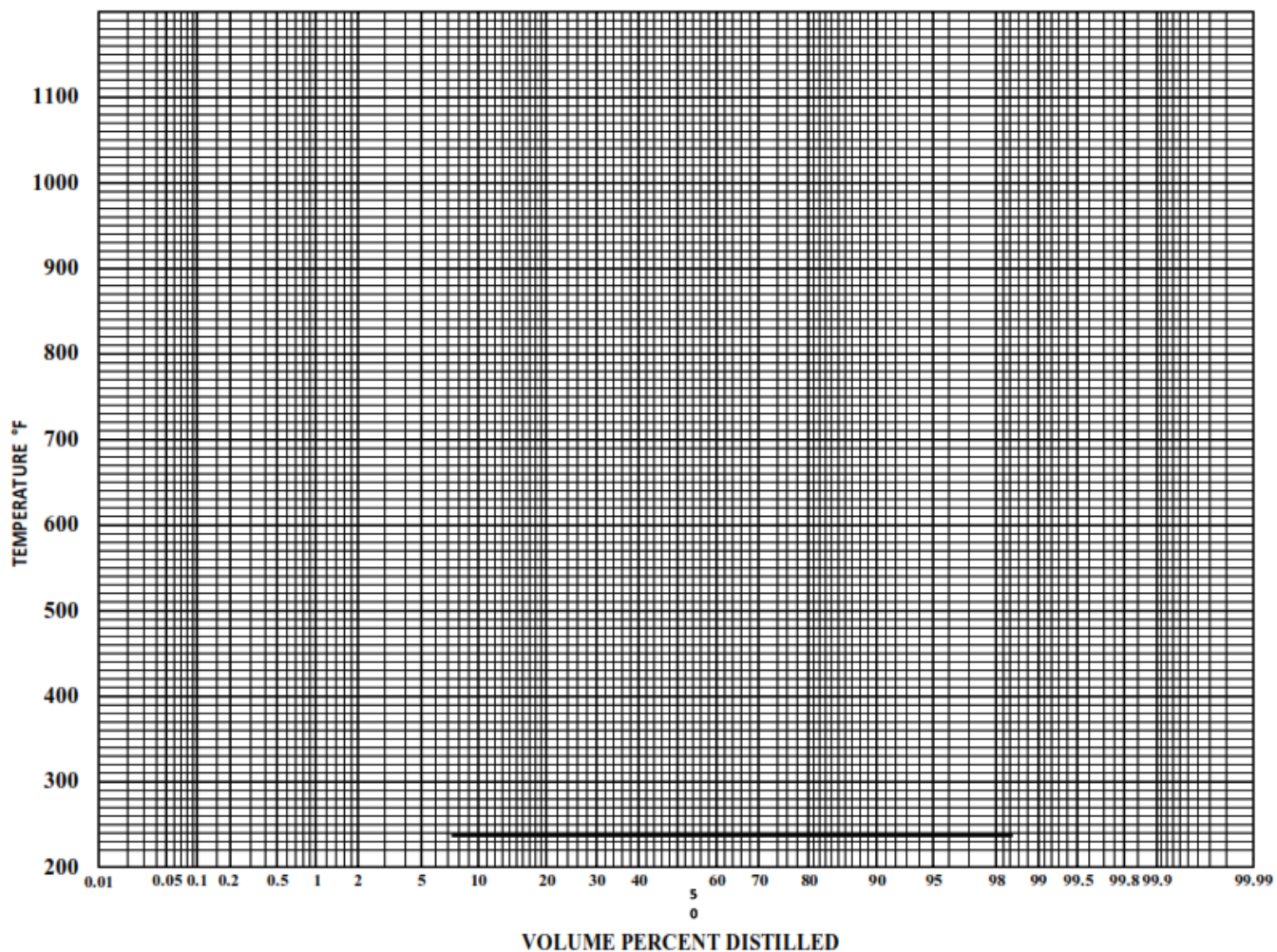
۱. منحنی درصد میانی چگالی و TBP را برای یکی از انواع نفت خام، که در پیوست C معرفی شده است، رسم کنید؛

۲. با استفاده از منحنی TBP و چگالی به‌دست‌آمده از مسئله ۱، ضرایب مشخصه‌یابی واتسون را برای اجزایی که متوسط میانگین نقطه جوش آنها ۵۵۰ درجه فارنهایت (۲۸۸ درجه سانتی‌گراد) و ۷۵۰ درجه فارنهایت (۳۹۹ درجه سانتی‌گراد) است محاسبه کنید. آیا امکان دارد که این نفت خام آسفالتی با کیفیت مطلوب تولید کند؟

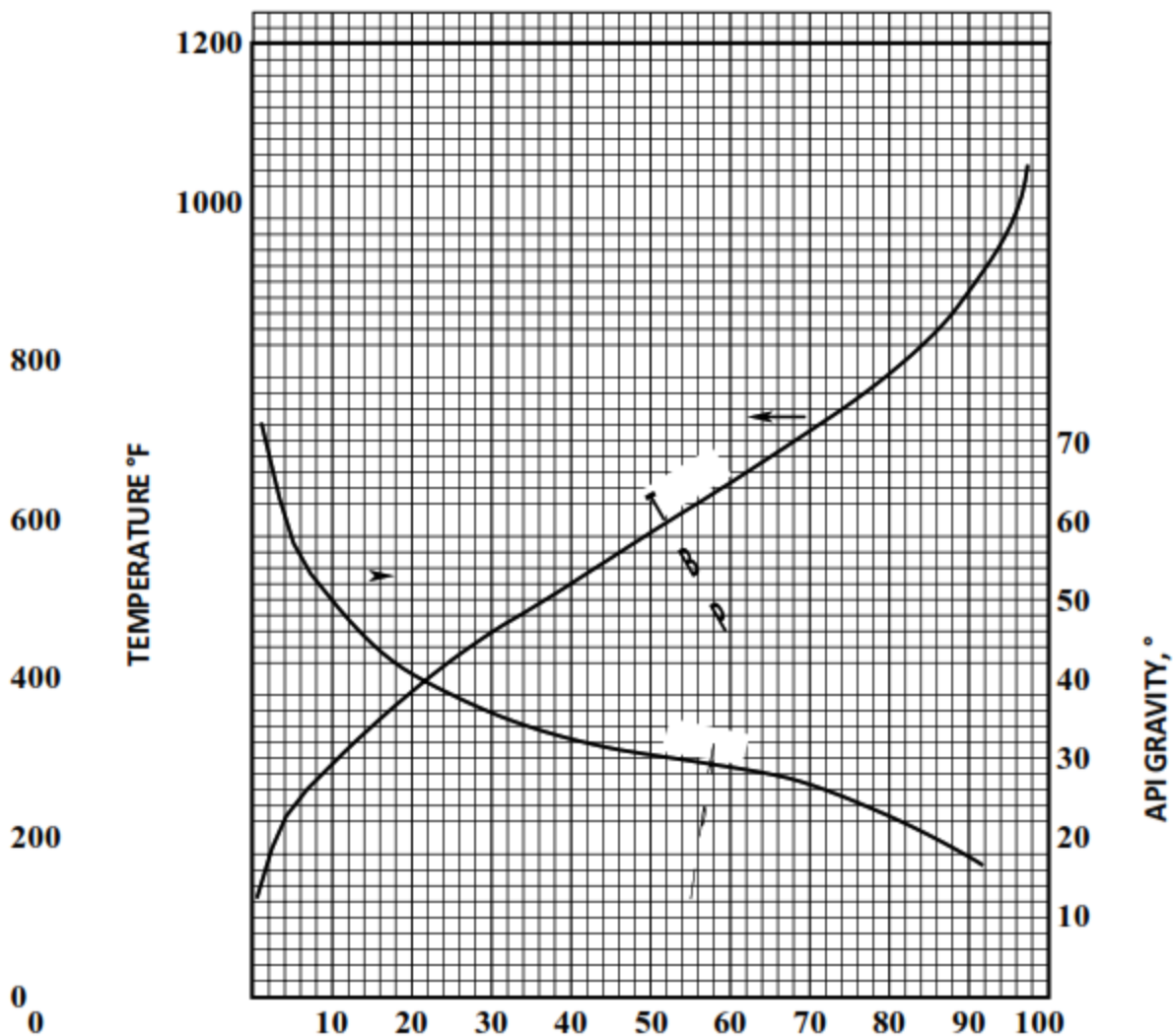
۳. با استفاده از روش اداره معادن آمریکا در دسته‌بندی انواع نفت خام برحسب چگالی اجزای با نقطه جوش ۴۸۲ تا ۵۲۷ درجه فارنهایت (۲۵۰ تا ۲۷۵) و ۵۲۷ تا ۵۷۲ درجه فارنهایت (۲۷۵ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد)، نفت خام مورد استفاده در مسئله ۱ را طبق نوع آن دسته‌بندی کنید.

مراجع:

1. Energy Information Agency, DOE/EIA-0384, 2004.
2. Doshier, J.R., Chem. Eng. 77(8), pp. 96–112, 1970.
3. Gruse, W.A. and Stevens, D.R., Chemical Technology of Petroleum, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1960, p. 16.
4. Ibid., p. 13.
5. Jones, M.C.K. and Hardy, R.L., Ind. Eng. Chem. 44, p. 2615, 1952.
6. Lane, E.C. and Garton, E.L., U.S. Bureau of Mines, Rept. Inves. 3279, 1935.
7. Nelson, W.L., Oil Gas J. 68(44), pp. 92–96, 1970.
8. Nelson, W.L., Petroleum Refinery Engineering, 4th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1958, p. 114.
9. Nelson, W.L., Oil Gas J. 66(13), pp. 125–126, 1968.
10. Maxwell, J.B. and Bonnell, L.S., Derivation and precision of a new vapor pressure correlation for petroleum hydrocarbons, presented before the Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society, September 1955.



شکل ۳.۷) منحنی تقطیر نفت خام



درصد تقطیر شده

شکل ۳.۸) منحنی درصد میانی TBP و چگالی. پالایشگاه هاستینگ فیلد، تگزاس، نفت خام: چگالی، ۳۱.۷ درجه API؛ میزان گوگرد ۰.۱۵٪ وزنی.

منابع برای مطالعه بیشتر:

11. Smith, H.M., U.S. Bureau of Mines, Tech. Paper 610, 1940.
12. Woodle, R.A. and Chandlev, W.B., Ind. Eng. Chem. 44, p. 2591, 1952.

۶. تقطیر نفت خام

ستون تقطیر نفت اولین واحد عمده فرآوری نفت خام در پالایشگاه است. از آنها برای جداسازی اجزای نفت خام از طریق تقطیر، طبق نقطه جوش هر کدام، استفاده می‌کنند به طوری که هر واحد فرآوری دارای ماده خامی است که با مشخصات خاص آن واحد همخوانی دارد. در صورتی می‌توان به بازده بالاتر و هزینه کمتر دست یافت که جداسازی نفت خام در دو مرحله انجام شود: اول از طریق جزیه جز کردن کل نفت خام در فشار اتمسفر، سپس با خوراک‌دهی اجزای با نقطه جوش بالای کف ستون تقطیر (نفت خامی که اجزای سبک‌ترش در ستون تقطیر اتمسفری یا روباز جدا شده‌اند) از بخش تقطیر اتمسفری به جداکننده دوم که با خلأ بالا کار می‌کند (به شکل ۲ پیوست E مراجعه کنید).

از ستون تقطیر خلأ برای جداسازی قیمت سنگین تر نفت خام به اجزای مختلف استفاده می‌شود، زیرا برای تبخیر نفت خام روباز در فشار اتمسفری و وقوع شکست حرارتی، به دمای بالا نیاز داریم که البته با اتلاف گاز خشک، تغییر رنگ محصول و خرابی تجهیزات به سبب تشکیل کُک مواجه خواهیم شد. با کاهش فشار تا حدود یک‌بیستم فشار مطلق اتمسفر، نقطه جوش هیدروکربن‌ها نیز به طور قابل توجهی کاهش خواهد یافت. نقاط جوش به گونه‌ای گزارش می‌شوند که انگار مربوط به تقطیر در فشار ۷۶۰ میلی‌متر هستند.

نقاط برش معمول جز مورد نظر و بازه نقطه جوش در تقطیر اتمسفری و خلأ اجزای مختلف را در جدول ۴.۱ و جدول ۴.۲ مشاهده می‌کنید.

روابط بنی نقاط جوش میانگین حجم، میانگین مولال و میانگین متوسط اجزای نفت خام را در شکل a۴.۱ و شکل b۴.۱ مشاهده می‌کنید. مقدار نیتروژن و گوگرد اجزای نفت خام به صورت تابعی از مقدار نفت خام اصلی در شکل‌های ۴.۲ تا ۴.۵ ارائه شده است.

۱.۶. نمک‌زدایی نفت خام

اگر مقدار نمک نفت خام بیش از 10 lb/ 1000 bbl باشد (که برحسب NaCl بیان شده است)، نفت خام نیازمند نمک‌زدایی خواهد بود تا احتمال خرابی و خوردگی ناشی از رسوب نمک در سطح انتقال حرارت و اسیدهای تشکیل شده به سبب تجزیه نمک کلرید به حداقل برسد. علاوه بر این، برخی فلزات در ترکیبات غیرآلی انحلال یافته در آب با نفت خام تشکیل امولسیون می‌دهند که ممکن است باعث غیرفعال‌سازی کاتالیست‌ها در واحدهای فرآوری کاتالیستی شود و در فرایند نمک‌زدایی به طور جزئی از فرایند خارج شوند.

گرایش به سمت فرآوری انواع نفت خام سنگین تر باعث افزایش اهمیت نمک‌زدایی مؤثر از نفت خام شده است. تا همین اواخر، معیار نمک‌زدایی نفت خام 10 lb/ 1000 bbl (برحسب NaCl) یا بیشتر بود، اما اکنون بسیاری از شرکت‌ها تمام انواع نفت خام را نمک‌زدایی می‌کنند. کاهش خرابی و خوردگی تجهیزات و افزایش عمر کاتالیست‌ها توجیهی منطقی برای انجام این تصفیه اضافی است. در صورتی از نمک‌زدایی دومرحله‌ای استفاده می‌شود که مقدار نمک خام بیش از 20 lb/ 1000 bbl باشد و در مواردی که محصولات باقی‌مانده به طور کاتالیستی فرآوری شده باشند، مقداری نفت خام باقی می‌ماند که به صورت سه‌مرحله‌ای نمک‌زدایی خواهد شد.

جدول (۴.۱) بازه نقطه جوش اجزای معمول نفت خام در فشار اتمسفری

| Fraction | Boiling ranges, °F (°C) | |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------|
| | ASTM | TBP |
| Butanes and lighter | | |
| Light straight-run (LSR) naphtha | 90–220 (32–104) | 90–190 (32–88) |
| Heavy straight-run (HSR) naphtha | 180–400 (82–204) | 190–380 (88–193) |
| Kerosine | 330–540 (166–282) | 380–520 (193–271) |
| Light gas oil (LGO) | 420–640 (216–338) | 520–610 (271–321) |
| Atmospheric gas oil (AGO) | 550–830 (288–443) | 610–800 (321–427) |
| Vacuum gas oil (VGO) | 750–1050 (399–566) | 800–1050 (427–566) |
| Vacuum reduced crude (VRC) | 1050+ (566+) | 1050+ (566+) |

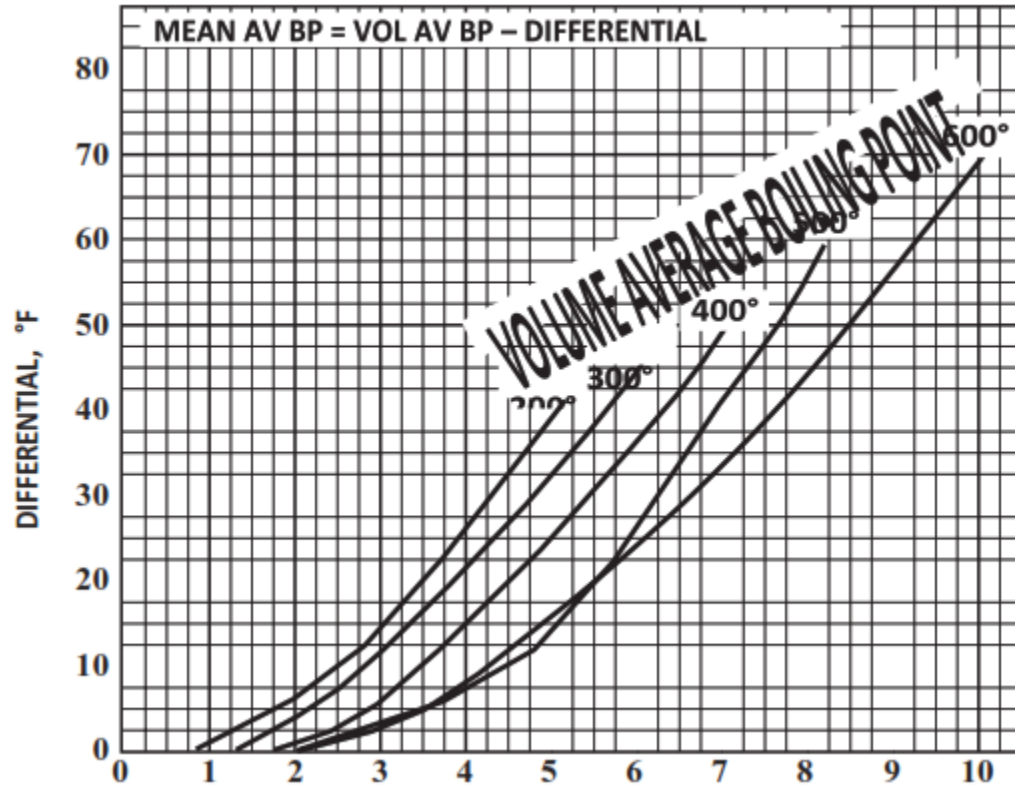
جدول ۴.۲) نقاط برش TBP در انواع اجزای نفت خام

| Cut | IBP °F (°C) | EP °F (°C) | Processing use |
|------------------------|----------------|------------------------|--|
| LSR gasoline cut | 90 (32) | 180 (82) | Min. light gasoline |
| | 90 (32) | 190 (88) | Normal LSR cut |
| | 80 (27) | 220 (104) | Max. LSR cut |
| HSR gasoline (naphtha) | 180 (82) | 380 (193) | Max. reforming cut |
| | 190 (88) | 330 (166) | Max. jet fuel opr. |
| | 220 (104) | 330 (166) | Min. reforming cut |
| Kerosine | 330 (166) | 520 (271) | Max. kerosine cut |
| | 330 (166) | 480 (249) | Max. jet-50 cut |
| | 380 (193) | 520 (271) | Max. gasoline operation |
| Light gas oil | 420 (216) | 610 ^a (321) | Max. diesel fuel |
| | 480 (249) | 610 ^a (321) | Max. jet fuel |
| | 520 (271) | 610 ^a (321) | Max. kerosine |
| Heavy gas oil (HGO) | 610 (321) | 800 (427) | Catalytic cracker or hydrocracker feed |
| Vacuum gas oil | 800 (427) | 1050 (566) | Deasphalter or catalytic cracker feed |
| | 800 (427) | 950 (566) | Catalytic cracker or hydrocracker feed |

a: در حداکثر تولید سوخت دیزل شماره ۲، نقاط نهایی تا مقادیر ۶۵۰ درجه فارنهایت (۳۴۳ درجه سانتی‌گراد) قابل استفاده خواهد بود. نکته: در برخی مکان‌های خاص، اقتصاد عامل تعیین‌کننده بین ۳۳۰ درجه فارنهایت IBP و ۸۰۰ درجه فارنهایت EP (۱۶۶ تا ۴۲۷ درجه سانتی‌گراد) به صورت خوراک بخش شکست هیدروژنی است.

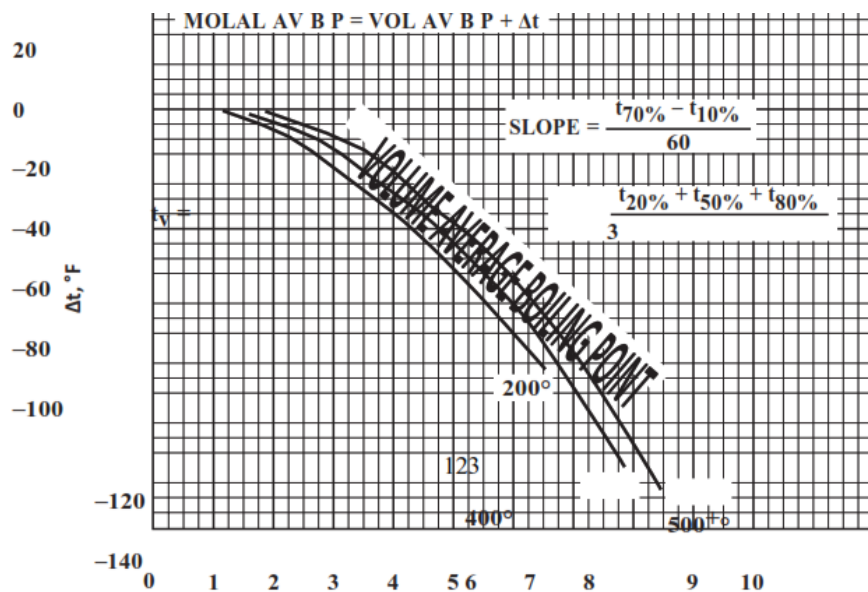
نمک نفت خام به شکل بلورهای نمک معلق یا انحلال‌یافته در امولسیون آب با نفت خام است. اصل اساسی آن است که نمک را با آب از نفت خام شست‌وشو دهند. طی دست‌یابی به نسبت‌های اقتصادی و مؤثر آب/روغن، تر

کردن جامدات معلق با آب و جداسازی آب شست‌وشو از نفت (روغن) مشکلاتی به وجود می‌آید. چگالی، pH و ویسکوزیته نفت خام و نیز حجم آب شست‌وشوی مورد استفاده به‌ازای حجم نفت خام، بر سهولت و بازده جداسازی اثر می‌گذارد.



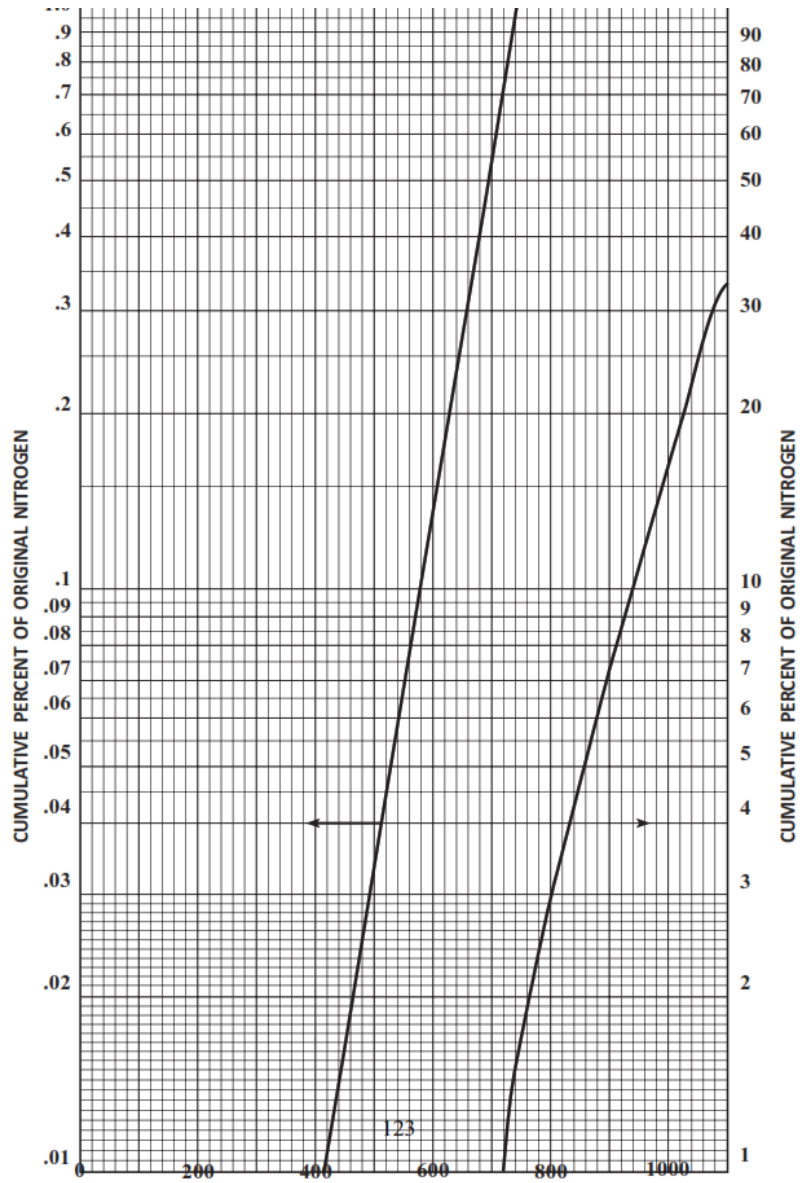
شیب منحنی F^0 - TBP

شکل (A۴.۱) میانگین متوسط نقطه جوش اجزای نفت خام



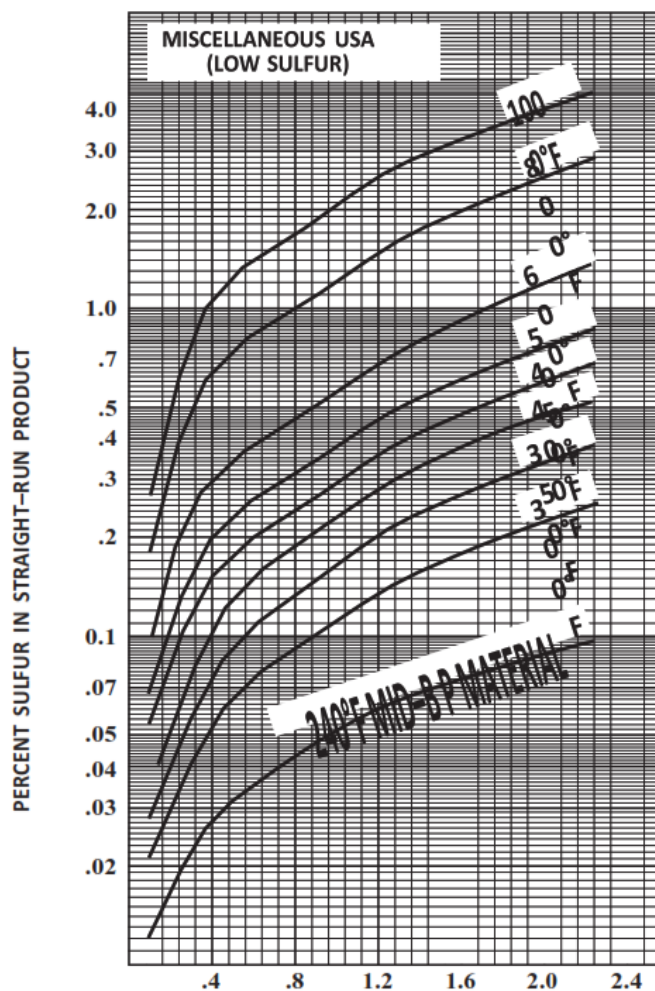
شیب منحنی F^0 -TPB

شکل (B۴.۱) میانگین مولال نقطه جوش اجزای نفت خام



دمای TBP، درجه فارنهایت

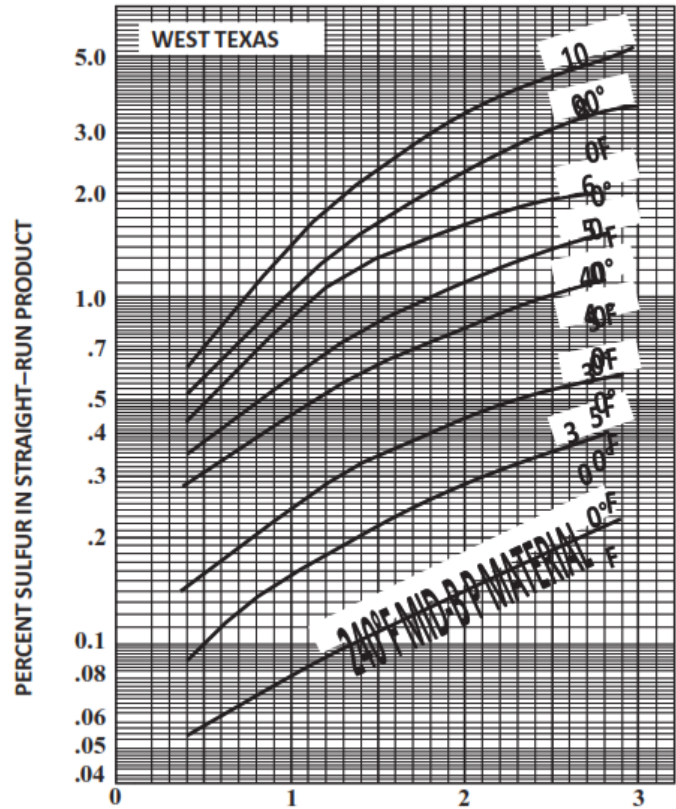
شکل ۴.۲) توزیع نیتروژن در اجزای نفت خام



درصد گوگرد در نفت خام (به استثنای نفت خام وست تگزاس، می سی سی پی، کالیفرنیا، میشیگان و وایومینگ)

شکل ۴.۳) مقدار گوگرد محصولات از انواع نفت خام متفرقه در آمریکا [۱]

دومین و در عین حال یکی دیگر از وظایف فرایند نمک زدایی، حذف جامدات معلق از نفت خام است. این جامدات معمولاً شن و ماسه بسیار ریز و ذرات جامد؛ اکسید آهن و ذرات سولفید آهن از خطوط لوله، انبارها یا تانکرها؛ و دیگر آلاینده‌هایی هستند که در حین حمل یا تولید به وجود آمده‌اند. کل میزان حذف جامدات باید ۶۰٪ یا بیشتر باشد [۲] به طوری که ۸۰٪ ذرات بزرگتر از ۰.۸ میکرون حذف شوند.

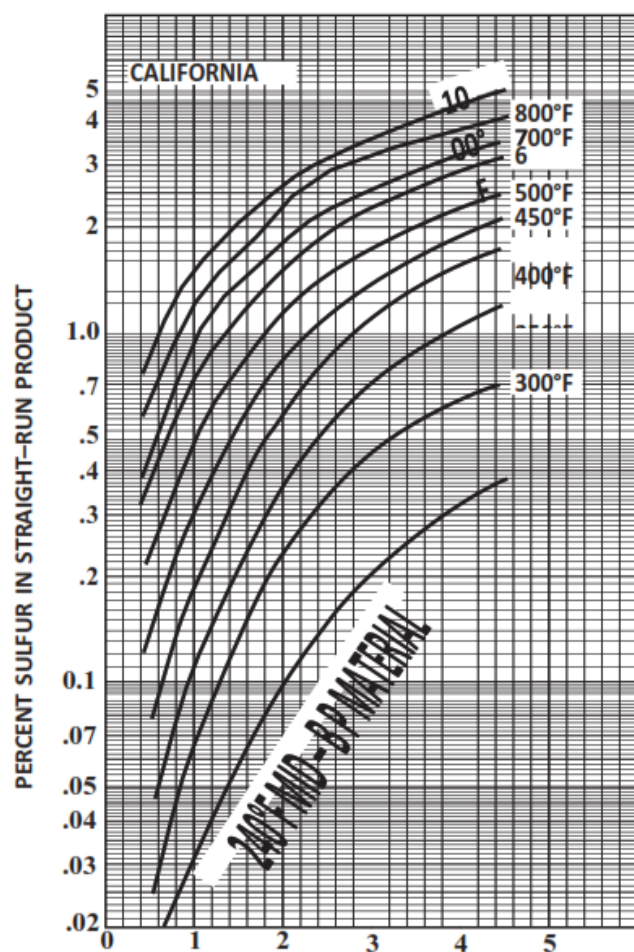


درصد گوگرد در نفت خام

شکل B۴.۳ مقدار گوگرد محصولات از نفت خام وست تگزاس [۱]

نمک‌زدایی از طریق مخلوط کردن نفت خام با ۳ تا ۱۰٪ حجمی آب در دمای ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه فارنهایت (۹۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) انجام می‌شود. هر دو نسبت آب به روغن و دمای عملیات تابع چگالی نفت هستند. تحت شرایط کاری عادی، نمک در آب شست‌وشو حل می‌شود و روغن و آب نیز به دو شیوه در محفظه مخصوص جدا می‌شوند: یا با افزودن مواد شیمیایی برای کمک به شکست امولسیون یا با ایجاد میدان الکتریکی با پتانسیل بالا در محفظه مخصوص به منظور ادغام سریع‌تر قطرات آب شور (شکل ۴.۶). می‌توان از هر دو میدان AC و DC استفاده کرد و پتانسیل ۱۲ هزار تا ۳۵ هزار ولت را برای تسریع ادغام قطرات به کار برد. در واحدهای نمک‌زدایی تک‌مرحله‌ای، ۹۰ تا ۹۵٪ بازده حاصل می‌شود و در فرایندهای دومرحله‌ای می‌توان به بازده ۹۹٪ و حتی بهتر نیز دست یافت.

در برخی فرایندها، از هر دو میدان AC و DC برای رسیدن به بازده بالای آبزدایی^{۲۸} استفاده می‌شود. میدان AC نزدیک فصل مشترک روغن-آب اعمال می‌شود و میدان DC در فاز روغن بالای فصل مشترک به کار می‌رود. بازده تا حدود ۹۹٪ در حذف آب طی یک مرحله در فرایندهای دومیدانی (AC و DC باهم) گزارش شده است. در حدود ۹۰٪ از شیوه‌های نمک‌زدایی، فقط از میدان AC برای جداسازی استفاده می‌شود. فرایند الکترواستاتیک دومیدانی، در ماه‌های کمتر نسبت به دیگر فرایندها، جداسازی مؤثر آب را به همراه دارد و در نتیجه، می‌توان به بازده بالای انرژی دست یافت.



درصد گوگرد در نفت خام

شکل ۴.۴) مقدار گوگرد محصولات از نفت خام کالیفرنیا [۱]

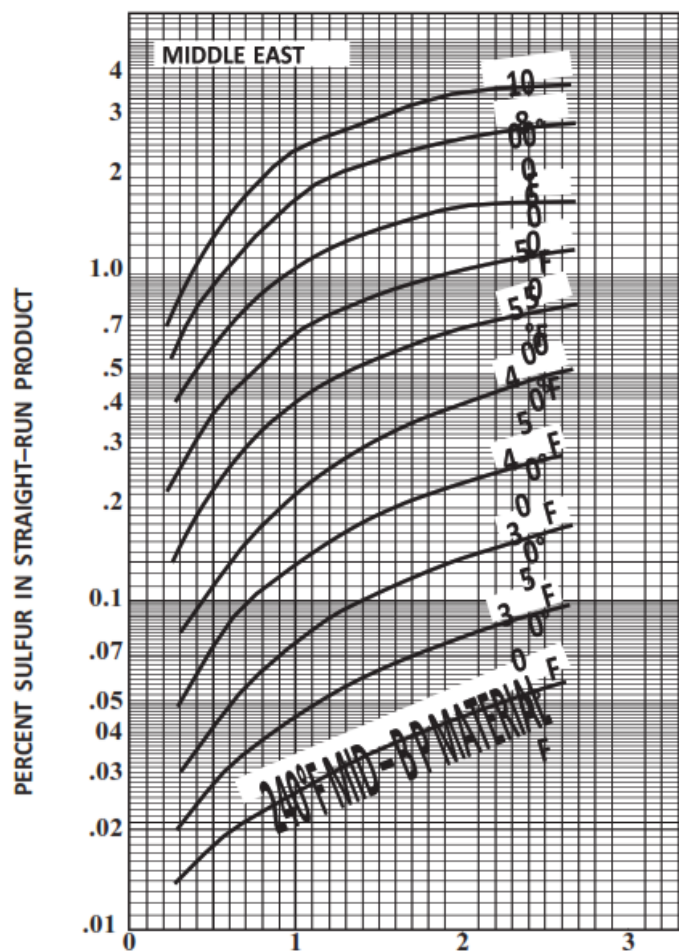
²⁸dewatering

نفت خام سنگین نفتنیک امولسیون‌های پایدارتری نسبت به اکثر دیگر انواع نفت خام تشکیل می‌دهد و به همین دلیل، دستگاه‌های نمک‌زدا حین فرآوری این مواد بازده کمتری خواهند داشت. چگالی نفت خام نزدیک به چگالی آب است و به دمای بالاتر از ۲۸۰ درجه فارنهایت (۱۳۸ درجه سانتی‌گراد) نیاز دارد. گاهی اوقات، تنظیم pH آب‌نمک برای رسیدن به مقدار ۷ یا کمتر در آب لازم است. اگر pH آب‌نمک بیش از ۷ باشد، می‌توان امولسیون را به سبب وجود سدیم نفتنات و سدیم سولفید تشکیل داد. در اکثر انواع نفت خام، حفظ pH در مقادیر کمتر از ۸ مطلوب است. آب‌زدایی بهتر در نمک‌زدهای الکتریکی به دست می‌آید، البته به این شرط که در بازه pH ۶ تا ۸ کار کنند. همچنین، بهترین بازده آب‌زدایی در pH نزدیک به ۶ به دست می‌آید. مقدار pH با استفاده از منبع دیگر آبی یا افزودن اسید به آب بازیافت‌شده یا ورودی حاصل می‌شود.

میانگین آب جبرانی (makeup) ۴ تا ۵٪ در نفت خام ورودی است و این مقدار به دومین مرحله از نمک‌زدایی دومرحله‌ای اضافه می‌شود. در تمامی انواع نفت خام (چگالی بیشتر از API 15)، افزودن گازوئیل، به صورت عامل رقیق‌ساز، به دومین مرحله توصیه می‌شود تا بدین صورت به بازده جداسازی بهتری برسیم. در بسیاری مواقع، آب شست‌وشوی مصرفی از چگالنده‌های بارومتريک واحد تقطیر خلأ نفت خام یا دیگر منابع پالایشگاهی حاوی فنول به دست می‌آید. فنول‌های به‌طور ترجیحی در نفت خام انحلال‌پذیر هستند، بنابراین از فنول موجود در آب ارسالی به سیستم مدیریت آب پالایشگاه کاسته می‌شود.

جامدات معلق از جمله علل اصلی تشکیل امولسیون‌های آب در روغن است. در بسیاری مواقع، به‌منظور بهبود خاصیت ترشوندگی جامدات و کاهش روغن تراوش کرده در نمک‌زدا، عوامل ترکنده را به فرایند اضافه می‌کنیم. آلکیل‌فنول‌های اکسی‌آلکیل‌شده و سولفات‌ها رایج‌ترین عوامل ترکنده مورد استفاده هستند.

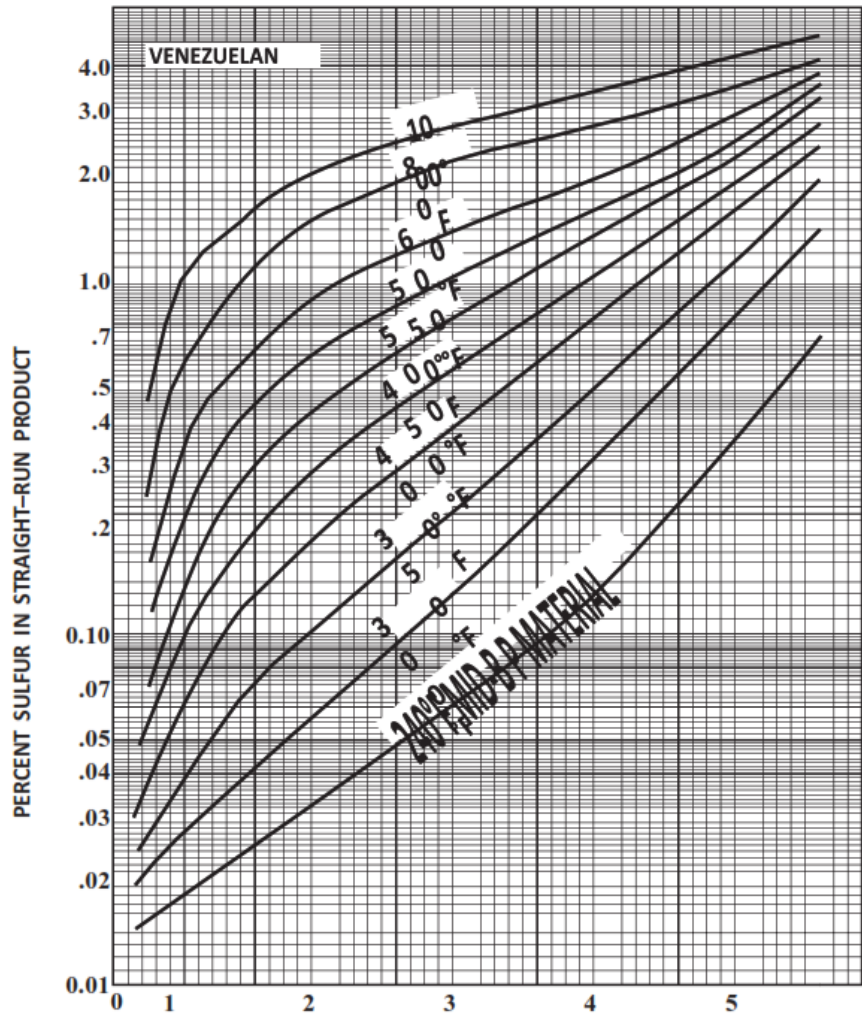
از روش‌های تحلیلی زیر برای تعیین مقدار نمک نفت خام استفاده می‌شود:



درصد گوگرد در نفت خام

شکل ۴.۴) مقدار گوگرد محصولات حاصل از نفت خام خاورمیانه [۱]

۱. تیتراسیون به شیوه HACH همراه با نیترات جیوه، پس از استخراج نمک؛
۲. تیتراسیون پتانسیل سنجی پس از استخراج آب؛
۳. تیتراسیون موهر با نیترات نقره پس از استخراج آب؛
۴. تیتراسیون پتانسیل سنجی در حلال مخلوط؛
۵. رسانایی.



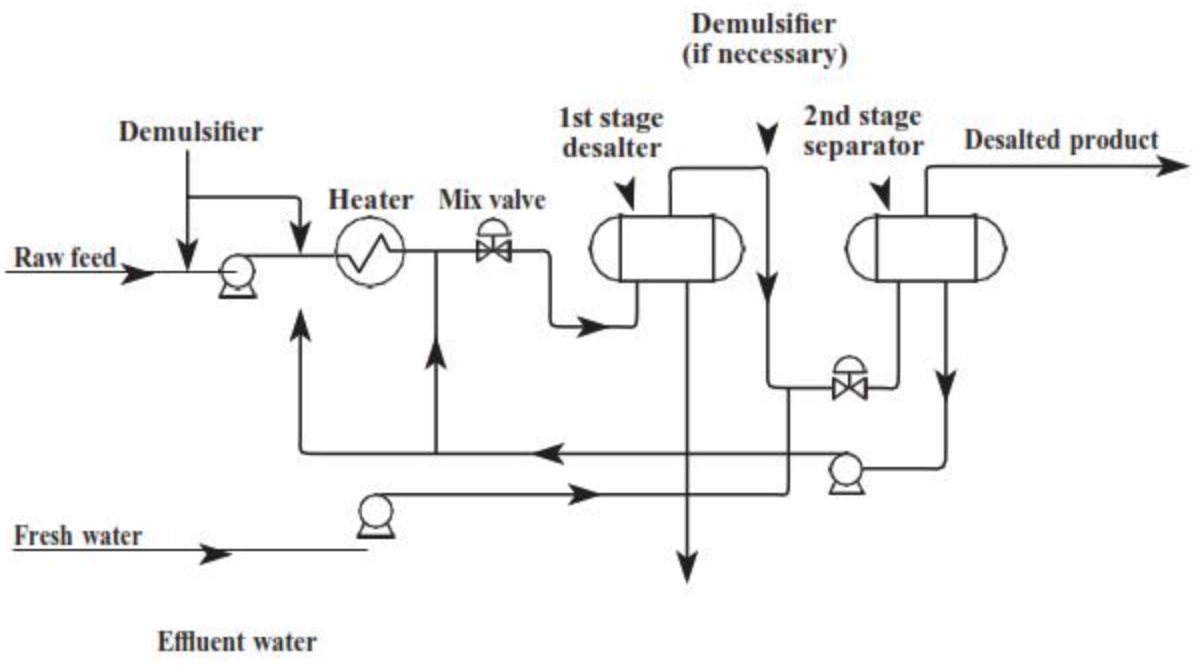
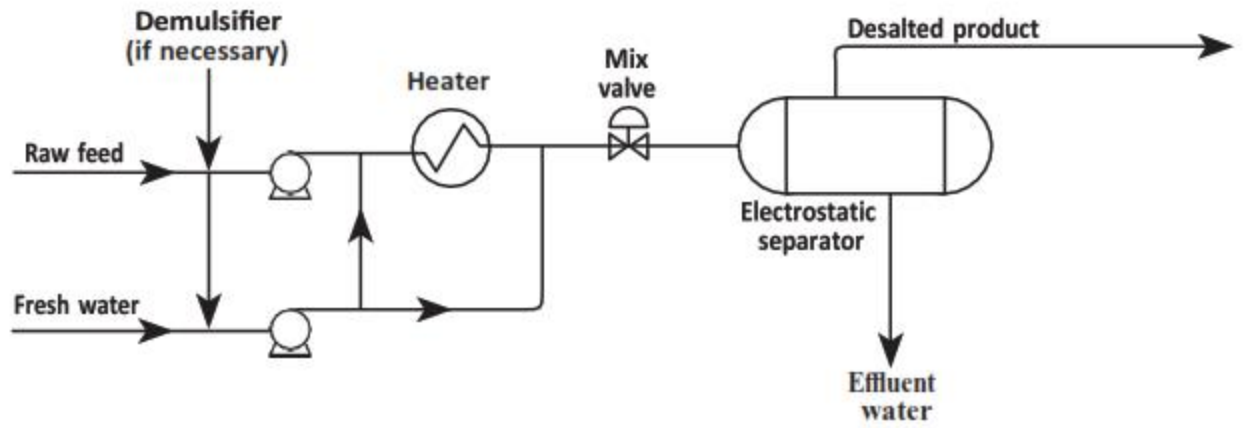
درصد گوگرد در نفت خام

شکل ۴.۵) مقدار گوگرد محصولات حاصل از نفت خام ونزوئلا [۱]

| °API | Water wash, vol% | Temp. °F (°C) |
|-------|------------------|-----------------------|
| > 40 | 3-4 | 240-260 (115-125) |
| 30-40 | 4-7 | 123 260-280 (125-140) |
| < 30 | 7-10 | 280-330 (140-150) |

گرچه روش رسانش جریان رایج‌ترین شیوه برای کنترل فرایند است، اما از میان تمامی این موارد، احتمالاً

کم‌دقت‌ترین شیوه است. هر بار که از این شیوه استفاده شود، باید مطابق با نوع نفت خام استانداردسازی شود.

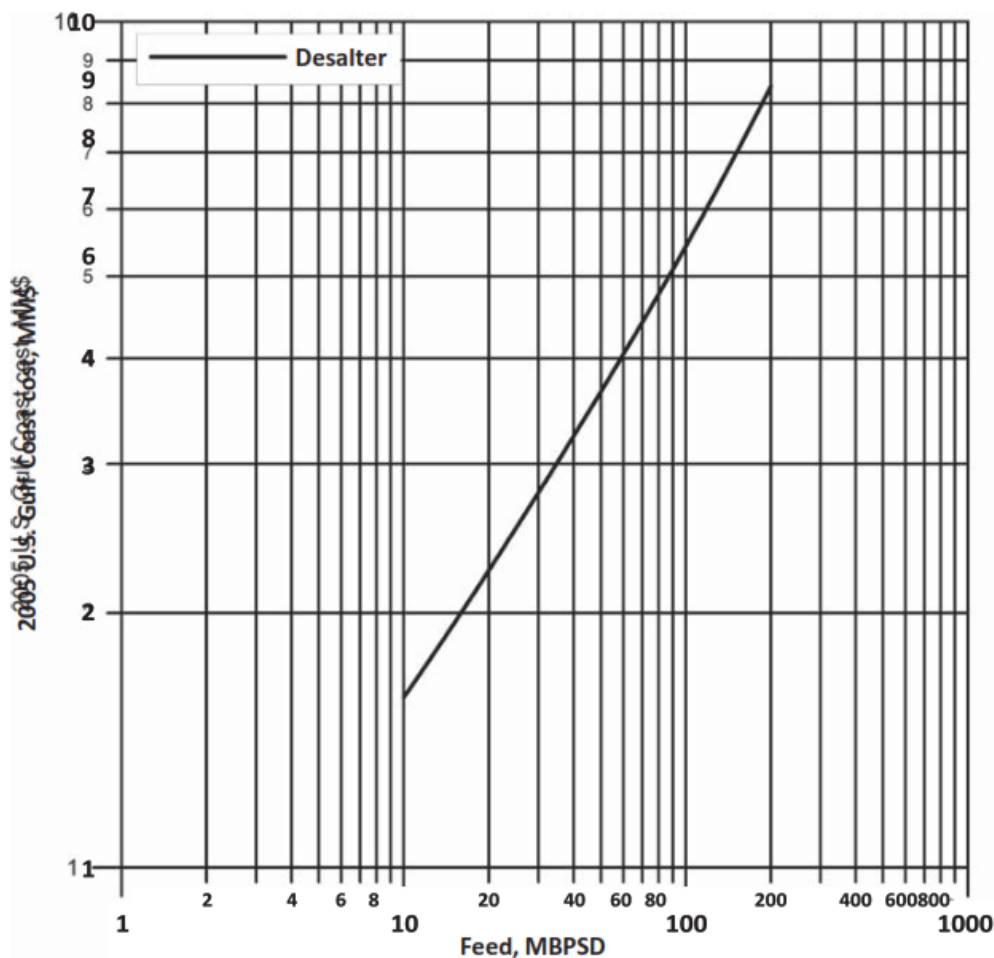


شکل ۴.۶ سیستم‌های نمک‌زدایی الکترواستاتیک تک‌مرحله‌ای و دو مرحله‌ای (نمودار بالا با اجازه از شرکت پترولایت منتشر می‌شود).

هزینه نصب واحدهای نمک‌زدایی را در شکل ۴.۷ مشاهده می‌کنید. همچنین، الزامات شیمیایی و تأسیساتی و انرژی را در جدول ۴.۳ ارائه کردیم.

۲.۶. واحد روباز اتمسفری (تاپینگ اتمسفری)

پس از نمک‌زدایی، نفت خام را از طریق مبدل‌های حرارتی پمپاژ می‌شود تا از طریق تبادل حرارت با محصول و جریان‌های ریفلاکس، دمای آن به ۵۵۰ درجه فارنهایت (۲۸۸ درجه سانتی‌گراد) افزایش یابد [۲، ۳]. سپس، تا دمای ۷۵۰ درجه فارنهایت (۳۹۹ درجه سانتی‌گراد) در کوره حرارت داده می‌شود (گرم‌کن آتش‌مستقیم یا «دستگاه تقطیر لوله‌ای») و به ناحیه تبخیر آنی دستگاه جربه‌جزکننده اتمسفری انتقال می‌یابد. دمای تخلیه کوره آنقدر بالاست که باعث تبخیر تمامی محصولات خروجی از بالای ناحیه تبخیر آنی همراه با ۱۰ تا ۲۰٪ از محصولات کف شود (۶۵۰ تا ۷۵۰ درجه فارنهایت (۳۴۳ تا ۳۹۹ درجه سانتی‌گراد)). این ۱۰ تا ۲۰٪ بار اضافی باعث می‌شود فرایند جربه‌جزشونده روی سینی‌های مستقر در بالای ناحیه تبخیر آنی نیز ادامه یابد و ریفلاکس داخلی به‌ازای خروج جریان‌های جانبی به‌وجود بیاید.



شکل ۴.۷) هزینه سرمایه‌گذاری واحدهای نمک‌زدایی نفت خام: ۲۰۰۵ ساحل خلیج آمریکا ۲۰۰۵ (به جدول ۴.۳ مراجعه کنید).

ریفلاکس (جریان برگشتی) از طریق چگالش بخار بالاسری برج تقطیر و بازگشت بخشی از مایع به بالای برج و جریان‌های پایین‌تر پمپاژ برگشتی و پمپاژ اطراف ستون تقطیر به وجود می‌آید. حذف هر کدام از محصولات جریان‌های فرعی از برج تقطیر باعث کاهش مقدار ریفلاکس به زیر نقطه جداسازی می‌شود. حداکثر ریفلاکس و جزبه‌جز کردن از طریق حذف تمامی گرمای موجود در بالای برج به دست می‌آید، اما این امر منجر به بارگیری معکوس مخروطی مایع می‌شود که نیازمند قطر بسیار بزرگ در بالای برج است. به منظور کاهش قطر برج و حتی بارگیری مایع در طول برج و نیز بهبود بازده انرژی، از جریان‌های واسطه‌ای حذف حرارت برای تولید ریفلاکس در زیر نقاط حذف جریان‌های فرعی استفاده می‌کنیم. برای این منظور، مایع از برج حذف می‌شود، با مبدل حرارتی

سرد می‌شود و به برج برمی‌گردد یا آنکه به‌طور جایگزین بخشی از جریان فرعی سردشده ممکن است به برج برگردد. این جریان سرد بخش بیشتر بخارِ بالآمده از برج را تقطیر می‌کند (چگالش) و بنابراین ریفلاکس زیر آن نقطه را افزایش می‌دهد.

بازده انرژی عملیات تقطیر نیز از با استفاده از ریفلاکس پمپاژ اطراف ستون بهبود می‌یابد. اگر ریفلاکس کافی در چگالنده بالاسری تولید شود تا تمامی جریان‌های فرعی مجزا و نیز ریفلاکس مورد نیاز تأمین گردد، تمام انرژی حرارتی در دمای نقطهٔ حبابی (bubble point) جریان بالاسری تبادل می‌شود. با استفاده از ریفلاکس پمپاژ اطراف برج در نقاط پایین‌تر ستون، دمای انتقال حرارت بالاتر خواهد رفت و می‌توان جز بیشتری از انرژی حرارتی را از طریق پیش‌گرم کردن خوراک بازیابی کرد.

جدول ۴.۳ داده‌های هزینهٔ واحد نمک‌زدا

Costs included

1. Conventional electrostatic desalting unit
2. Water injection
3. Caustic injection
4. Water preheating and cooling

Costs not included

1. Wastewater treating and disposal
2. Cooling water and power supply

Utility data (per bbl feed)

| | |
|--|----------------------------|
| Power, kWh | 0.01–0.02 |
| Water injection, gal (m ³) | 1–3 (0.004–0.012) |
| Demulsifier chemical, lb (kg) ^a | 0.005–0.01 (0.002–0.005) |
| Caustic, lb (kg) | 0.001–0.003 (0.005–0.0014) |

a: قیمت تقریبی در ۲۰۰۵ ۱.۷۵ دلار / lb.

توجه: به شکل ۴.۶ مراجعه کنید.

اگرچه در برج تقطیر نفت خام، در حالت عادی، از کمک گرم‌کن استفاده نمی‌شود، اما عموماً چندین سینی در زیر ناحیهٔ تبخیر آنی قرار دارد و بخار به زیر سینی کف می‌رود تا هر نوع گازوئیل باقی‌مانده را از مایع ناحیهٔ تبخیر

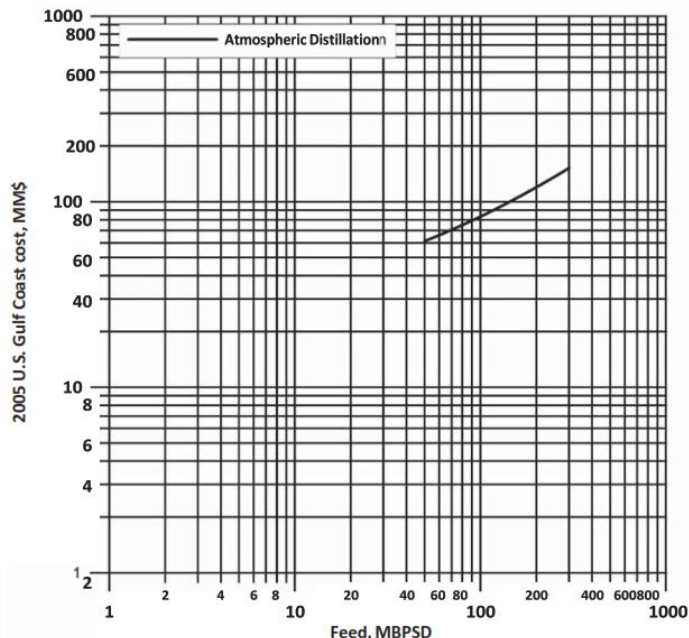
آنی بیرون بکشد و محصولاتی با نقطه اشتعال بالا از کف ستون تقطیر تولید کند. بخار باعث کاهش فشار جزئی هیدروکربن‌ها و دمای مورد نیاز تبخیر می‌شود.

در حالت عادی، ستون تقطیر جزبه‌جز (تفکیک‌کننده) اتمسفری حاوی ۳۰ تا ۵۰ سینی جزبه‌جزسازی است. جداسازی مخلوط کمپلکس در نفت خام نسبتاً ساده است و عموماً به پنج تا هشت سینی برای هر کدام از محصولات جریان فرعی نیاز است. همچنین، همین تعداد سینی در بالا و پایین صفحه خوراک لازم است. بدین ترتیب، برج تقطیر جزبه‌جزکننده اتمسفری نفت خام با چهار جداکننده جریان‌های فرعی مایع به ۳۰ تا ۴۲ سینی نیاز خواهد داشت.

جریان فرعی مایع خروجی از برج تقطیر حاوی ترکیباتی با نقطه جوش پایین است که نقطه اشتعال را کاهش می‌دهند، چون محصولات سبک‌تر از میان محصولات سنگین‌تر عبور می‌کنند و با آنها روی تمامی سینی‌ها در تعادل‌اند. این «محصولات نهایی سبک» از جریان‌های فرعی به‌صورت روباز استخراج می‌شوند و وارد برج جداکننده کوچک و روباز دیگری می‌شوند که حاوی ۴ تا ۱۰ سینی جریان در زیر سینی‌های پایین برج است. بخار و محصولات سبک استخراج‌شده به ناحیه بخار ستون تقطیر اتمسفری در بالای سینی‌های کشویی برمی‌گردند (شکل ۴.۸).

چگالنده بالاسری روی برج اتمسفری پنتان و اجزای سنگین‌تر بخار تقطیر می‌کند که از بالای برج می‌گذرد. این محصول بنزین سبک بالاسری است که مقداری پروپان و بوتان و، لزوماً، حاوی دیگر ترکیبات با نقطه جوش بالا در بخار بالاسری برج است. مقداری از این میعانات به‌صورت ریفلاکس به بالای برج برمی‌گردد و باقی‌مانده به بخش پایدارکننده کارخانه تولید گاز پالایشگاه فرستاده می‌شود و در آنجا بوتان و پروپان از بنزین LSRC5-180 درجه فارنهایت (C5-82 درجه سانتی‌گراد) جدا می‌شود.

هزینه نصب واحد تقطیر اتمسفری نفت خام را در شکل ۴.۹ و الزامات تولید انرژی را در جدول ۴.۴ مشاهده می‌کنید.



شکل ۴.۹) هزینه سرمایه‌گذاری واحدهای تقطیر اتمسفری نفت خام: ساحل خلیج آمریکا ۲۰۰۵ (جدول ۴.۴).

۳.۶. تقطیر خلأ

دمای خروجی مورد نیاز کوره برای تقطیر فشار اتمسفری اجزای سنگین‌تر نفت خام آنقدر بالاست که شکست حرارتی رخ می‌دهد و در نتیجه، اتلاف محصول و خرابی تجهیزات را در پی خواهد داشت. بنابراین، این مواد تحت خلأ تقطیر می‌شوند، زیرا با کاهش فشار از دمای جوشش کاسته می‌شود. تقطیر با فشار مطلق در ناحیه تبخیر آبی در بازه ۲۵ تا ۴۰ mmHg انجام می‌شود (شکل ۴.۹). به‌منظور بهبود تبخیر، فشار مؤثر را از طریق افزودن بخار به ورودی کوره و در کف برج خلأ بیش از پیش کاهش می‌دهند (تا ۱۰ mmHg یا کمتر). افزودن بخار به ورودی کوره باعث افزایش سرعت جریان در لوله کوره و به‌حداقل رساندن تشکیل کُک در کوره و نیز کاهش فشار بخار جزئی کل هیدروکربن در برج خلأ می‌شود. مقدار تقطیر با بخار آب مورد استفاده تابعی از بازه نقطه جوش خوراک و جزء تبخیرشده است، اما عموماً در بازه ۱۰ تا ۵۰ lb/bbl خوراک قرار می‌گیرد [۴، ۵].

دمای خروجی کوره نیز تابعی از بازه نقطه جوش خوراک و جزء تبخیرشده و نیز ویژگی‌های خوراک کک‌سازی است. سرعت بالای جریان در لوله‌ها و افزودن بخار باعث به حداقل رسیدن تشکیل کک می‌شود. همچنین، عموماً، از دمای خروجی کوره در بازه ۷۳۰ تا ۸۵۰ درجه فارنهایت (۳۸۸ تا ۴۵۴ درجه سانتی‌گراد) استفاده می‌شود [۶].

جدول (۴.۴) داده‌های هزینه واحد تقطیر اتمسفری نفت خام

| | |
|---|---------------|
| Costs included | |
| 1. Side cuts with strippers | |
| 2. All battery limits (BL) process facilities | |
| 3. Sufficient heat exchange to cool top products and side cuts to ambient temperature | |
| 4. Central control system | |
| Costs not included | |
| 1. Cooling water, steam, and power supply | |
| 2. Desalting | |
| 3. Cooling on reduced crude (bottoms) | |
| 4. Sour water treating and disposal | |
| 5. Feed and product storage | |
| 6. Naphtha stabilization | |
| 7. Light ends recovery | |
| Utility data (per bbl feed) | |
| Steam [300 psig (2068 kPa)], lb (kg) | 10.0 (4.5) |
| Power, kWh | 0.9 |
| Cooling water circulation, gal (m ³) ^a | 150 (0.58) |
| Fuel, MMBtu (kJ) ^b | 0.05 (52,750) |

a: افزایش ۳۰ درجه فارنهایت (۱۷ درجه سانتی‌گراد)؛ حدود ۵۰٪ این فرایند را می‌توان برای پیش‌گرمایش BFW انجام داد.

b: اساس LHV، با توجه به بازده گرم‌کن در نظر گرفته می‌شود. (کل داده‌های سوخت در این متن بر همین اساس هستند). توجه: به شکل ۴.۹ مراجعه کنید.

به‌طور معمول، بالاترین دمای خروجی کوره برای عملیات «خشک» در واحد تقطیر خلأ است؛ بنابراین، هیچ بخاری نه به ورودی کوره و نه به ستون خلأ اضافه نمی‌شود. کمترین دمای خروجی کوره برای عملیات «مرطوب» است که طی آن، بخار به ورودی کوره و کف برج خلأ افزوده می‌شود. از دمای میانه برای عملیات «نمناک» در واحد خلأ استفاده می‌شود که طی آن، بخار فقط به ورودی کوره اضافه می‌شود. در مورد اکثر انواع نفت خام، می‌توان از کوره‌ها بین ۳ تا ۵ سال به‌صورت نوبتی استفاده کرد.

فشار مؤثر (کل فشار مطلق - فشار جزئی بخار) در ناحیه تبخیر آبی تعیین کننده جزئی از خوراک تبخیر شده برای دمای معین خروجی کوره است، بنابراین طراحی برج تقطیر، خطوط بالاسری و چگالنده به منظور به حداقل رساندن افت فشار بین ادوات بخش خلأ و ناحیه تبخیر آبی ضروری است. چند میلی متر افت در فشار باعث تحمیل هزینه های سنگین عملیاتی خواهد شد.

فشارهای عملیاتی پایین تر باعث افزایش شدید حجم بخار به ازای بشکه تبخیر شده می شود و، در نتیجه، ستون های تقطیر خلأ قطر بسیار بیشتری نسبت به برج های اتمسفری خواهند داشت. در برخی موارد، قطر برج های خلأ تا ۴۰ فوت (۱۲.۵ متر) نیز می رسد.

فشار مطلوب کاری با استفاده از دفع کننده های بخار و چگالنده های بارومتريک یا پمپ های خلأ و چگالنده های سطح حفظ می شود. اندازه و تعداد دفع کننده ها و چگالنده های مورد استفاده بر مبنای خلأ مورد نیاز و کیفیت بخار موجود تعیین می شود. اگر فشار ناحیه تبخیر آبی ۲۵ mmHg باشد، معمولاً در سه مرحله به دفع کننده نیاز خواهیم داشت. اولین مرحله، بخار را تقطیر می کند و به صورت گازهای غیرقابل چگالش فشرده می سازد، در حالی که در دومین و سومین مرحله گازهای غیرقابل چگالش را از چگالنده حذف می کند. خلأ تولیدی به فشار بخار آب مورد استفاده در چگالنده محدود می شود. اگر آب سردتری در چگالنده وجود داشته باشد، می توان به فشار بخار مطلق کمتری در برج خلأ رسید.

گرایش اخیر به استفاده از پمپ های خلأ و چگالنده های سطحی است، که به رغم هزینه بالاترشان نسبت به چگالنده های بارومتريک، برای کاهش آلاینده های روغن در آب استفاده می شوند.

در شکل ۴.۱۰، طرح شماتیکی از واحد تقطیر خلأ نفت خام را مشاهده می کنید. در شکل ۴.۱۱، هزینه نصب تجهیزات را می بینید و در جدول ۴.۵، الزامات بهره برداری و تولید انرژی ارائه شده است.

۴.۶. تجهیزات کمکی

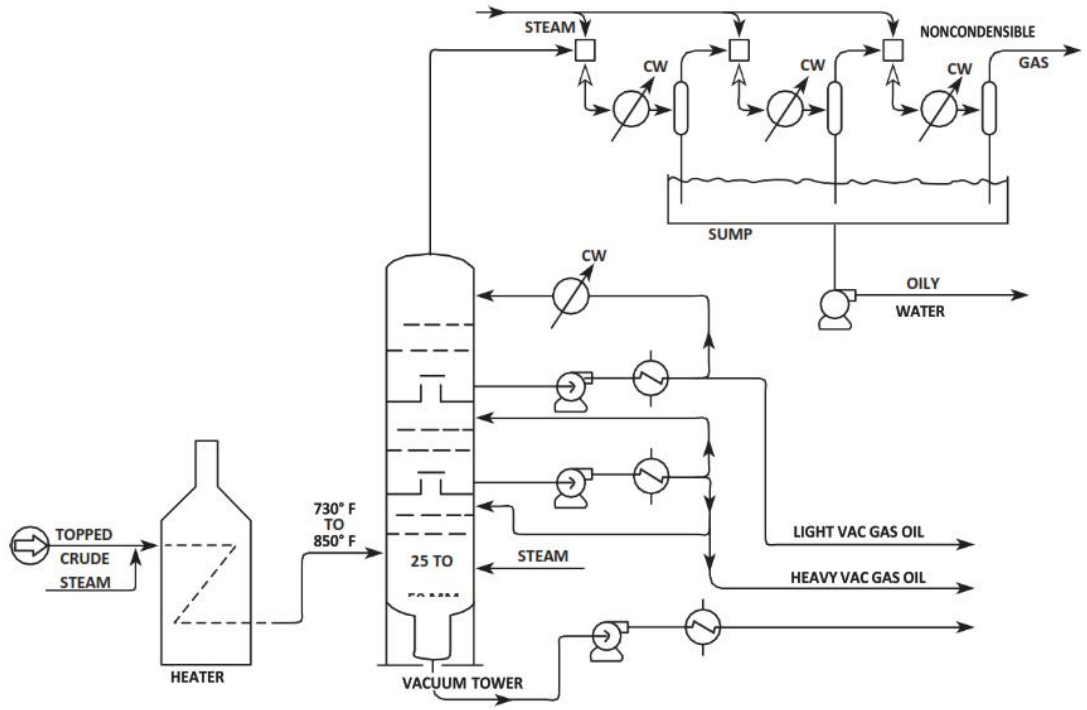
در بسیاری موارد، بین مبدل‌های حرارتی پیش‌گرم‌کن خوراک و کوره برج تقطیر لوله‌ای اتمسفری، ظرف تبخیر ناگهانی (flash drum) نصب می‌شود. اجزایی که نقطه جوش پایین‌تری دارند به‌واسطه حرارت مبدل‌های پیش‌گرم‌کن بخار شده و در ظرف تبخیر ناگهانی جدا می‌شوند و سپس، مستقیماً به ناحیه تبخیر آبی ستون تقطیر وارد می‌شوند. این مایع از طریق کوره به ناحیه تبخیر آبی برج پمپاژ می‌شود. در نتیجه، دمای کمتر در خروجی کوره به‌ازای همان مقدار جریان‌های بالاسری ایجاد می‌شود. همچنین، هزینه عملیاتی کوره نیز کاهش می‌یابد. در بخش تقطیر نفت خام برخی از پالایشگاه‌ها، از واحد پایدارکننده به‌جای کارخانه تولید گاز استفاده می‌کنند. مایع تقطیرشده از جریان بخار بالاسری ستون تقطیر لوله‌ای اتمسفری حاوی بوتان و پروپان است و به همین علت، فشار بخار بسیار بیشتر از حد قابل قبول برای مخلوط بنزین خواهد بود. به‌منظور حذف این مواد، مایع اضافی تقطیرشده، طبق الزامات ریفلاکس، به برج پایدارکننده هدایت می‌شود و در آنجا، با حذف پروپان و بوتان از جریان بنزین LSR، فشار بخار را تنظیم می‌کنند. در ادامه، در بخش مخلوط محصول پالایشگاه، n-بوتان را به جریان بنزین می‌افزایند تا فشار بخار مطلوب رید حاصل شود.

۵.۶. محصولات واحد تقطیر نفت خام

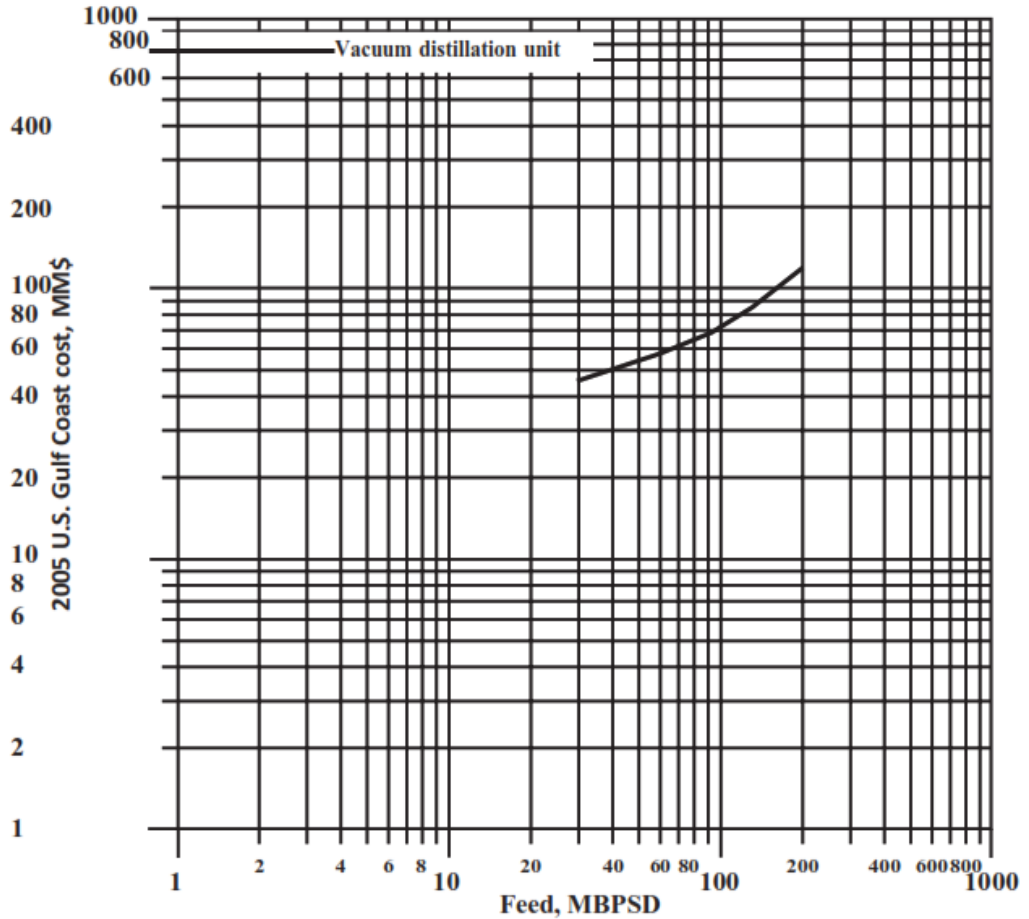
به‌منظور افزایش نقطه جوش، محصولات اصلی حاصل از واحد معمول تقطیر نفت خام شامل موارد زیر خواهند بود:

گاز سوخت: گاز سوخت عمدتاً حاوی متان و ایتان است. در دیگر پالایشگاه‌ها، پروپان اضافی، طبق الزامات LPG، نیز در جریان گاز سوخت وارد می‌شود. از این جریان با نام «گاز خشک» یاد می‌کنند.

گاز مرطوب: جریان گاز مرطوب حاوی پروپان، بوتان، متان و ایتان است. پروپان و بوتان جدا می‌شوند تا از آنها برای تولید LPG و، در مورد بوتان، برای مخلوط بنزین و خوراک واحد آلکالی شدن استفاده شود.



شكل (٤.١٠) تقطير خالاً



شکل (۴.۱۱) هزینه سرمایه‌گذاری واحد تقطیر خلأ: ساحل خلیج آمریکا ۲۰۰۵ (به جدول ۴.۵ مراجعه کنید).

نفتا LSR: جریان نفتا پایدارشده LSR (با همان بنزین LSR) گوگردزدایی می‌شود و در مخلوط بنزین از آن استفاده می‌کنند یا آنکه در واحد ایزومریزاسیون آن را فرآوری می‌کنند تا اکتان پیش از مخلوط شدن با بنزین بهبود یابد.

نفتا HSR یا بنزین HSR: عموماً، از برش نفتا به صورت خوراک ریفرمر کاتالیستی استفاده می‌کنند تا ریفرمات اکتان بالا برای مخلوط بنزین و ترکیبات آروماتیک تولید شود.

گازوئیل: گازوئیل سبک، اتمسفری و خلأ در واحد شکست هیدروژنی یا شکست کاتالیستی به منظور تولید بنزین، سوخت جت و سوخت دیزل فرآوری می‌شود. می‌توان از گازوئیل خلأ نیز به صورت ماده خام در واحدهای فرآوری روغن‌های روانکاری استفاده کرد.

مواد باقی‌مانده کف ستون تقطیر: می‌توان محصولات کف ستون تقطیر خلأ را در واحد غلظت‌شکن، گک‌ساز یا واحد آسفالت‌زدا فرآوری کرد تا نفت کوره سنگین یا ماده شکست (کراکینگ) یا پایه روانکاری تولید کرد. در مورد آسفالت نفتی، می‌توان مواد باقی‌مانده را بیش از پیش فرآوری کرد تا آسفالت بام و جاده‌ای تولید شود.

۶.۶. مسئله مورد پژوهی: واحدهای نفت خام

به منظور تشریح عملیات پالایشگاه نفت خام و رویه‌های انجام ارزیابی اقتصادی مقدماتی، در تمامی واحدهای فرآوری پالایشگاه تعادل ماده برقرار می‌کنند و سپس، هزینه‌های ساخت و عملیاتی برآورد خواهد شد. درباره تعادل ماده هر واحد در انتهای فصل بحث می‌کنیم. همچنین، درباره ارزیابی هزینه‌های ساخت و عملیاتی نیز در انتهای فصل ۱۸ (برآورد هزینه) بحث خواهیم کرد. ارزیابی کلی اقتصادی نیز در پایان فصل ۱۹ ارائه خواهد شد (ارزیابی اقتصادی).

نمونه مسئله را با استفاده از واحدهای اندازه‌گیری رایج در پالایشگاه‌های آمریکا حل می‌کنیم. استفاده از هر دو واحدهای بین‌المللی و آمریکایی باعث می‌شود که روند حل مسئله دشوارتر شود. همچنین، با وجود اینکه در اکثر تحقیقات و مطالب فنی بر استفاده از مجموعه واحدهای بین‌المللی تأکید می‌شود، اما این واحدهای اندازه‌گیری در تمامی عملیات‌های پالایشگاهی جهان استاندارد نیستند.

به منظور تعیین اقتصاد فرآوری نفت خامی معین یا ساخت پالایشگاهی کامل یا واحدهای فرآوری مجزا، انجام مورد پژوهی‌ها برای هر طرح فرآوری و انتخاب طرحی که بهترین بازده اقتصادی را داشته باشد الزامی است. این فرایند بسیار زمان‌بر است و ممکن است بسیار پرهزینه باشد. استفاده از برنامه‌های رایانه‌ای به منظور بهینه کردن ساختار فرآوری در سراسر صنعت پالایشگاهی رایج است. هدف ما تشریح روش‌های محاسبه است، بنابراین جریان

فرایند را در این مسئله بهینه نخواهیم کرد؛ اما می‌توان از تمامی واحدها استفاده کرد (یعنی، کک‌ساز تأخیری، کک‌ساز کاتالیستی سیال و واحد شکست هیدروژنی)، حتی با وجود اینکه تحت شرایط مفروض، برخی از آنها توجیه اقتصادی ندارند.

علاوه بر داده‌های مقدماتی ارائه‌شده در این کتاب، استفاده از مطالب سایر نشریات صنعتی نظیر ژورنال نفت و گاز، هفته‌نامه کمیکال ویک، اویل دیلی و کمیکال مارکتینگ (که پیش‌تر اویل، پینت اند دراگ ریپورتر نام داشت)^{۲۹} با توجه به قیمت‌های فعلی مواد خام و محصولات لازم و ضروری است. برای مثال، هفته‌نامه کمیکال ویک شماره‌ای سالانه‌ای درباره مکان کارخانجات منتشر می‌کند که فهرستی از هزینه تولید انرژی، دستمزدها و مالیات‌ها برحسب موقعیت مکانی‌شان در آمریکا است.

جدول (۴.۵) داده‌های هزینه واحد تقطیر خلأ

| |
|---|
| هزینه‌های وارده: |
| ۱. تمامی تأسیسات لازم برای تولید گازوئیل تمیز در ستون تقطیر (تک برش)؛ ۲. سیستم جت سه‌مرحله‌ای برای عملیات ناحیه تبخیر آبی در ۳۰ و ۴۰ mmHg؛ ۳. مواد خنک‌کننده و تبادلگرها به‌منظور کاهش VGO تا دمای محیط. |
| هزینه‌های واردنشده: |
| ۱. آب خنک‌کننده؛ ۲. خنک شدن محصولات کف تا زیر ۴۴۰ درجه فارنهایت (۲۰۴ درجه سانتی‌گراد)؛ ۳. خوراک تا F ۶۷۰ (C ۳۵۴) پیش‌گرم می‌شود، ± 10 (فرض می‌کنیم که خوراک مستقیم از واحد نفت خام اتمسفری وارد می‌شود)؛ ۴. تصفیه و دفع آب شور؛ ۵. ذخیره‌سازی خوراک و محصول؛ ۶. چندین برش یا تولید روغن روانکاری |
| داده‌های انرژی (به‌ازای bbl خوراک) |

²⁹Oil and Gas Journal, Chemical Week, Oil Daily, ChemicalMarketing

| | |
|---------------|----------------------------------|
| 10.0 (4.5) | بخار (۳۰۰ psig) ۲۰۶۸ kPa, kg, lb |
| 0.3 | توان، کیلووات |
| 150 (0.57) | گردش آب سردکن، گالن (مترمکعب) a |
| 0.03 (31,650) | سوخت، MMBtu (kJ) b |

a: افزایش ۳۰ درجهٔ فارنهایت (۱۶.۷ درجهٔ سانتی‌گراد)

b: اصول LHV با توجه به بازده گرم‌کن (هیتر) مد نظر قرار گرفت.

توجه: به شکل ۴.۱۰ و ۴.۱۱ مراجعه کنید

در بسیاری از واحدهای فرآوری، در حجم بین خوراک و محصولات تغییری وجود دارد؛ بنابراین ایجاد تعادل حجمی در واحد مورد نظر امکان‌پذیر نیست. به همین دلیل، لازم است که تعادل وزنی برقرار شود. با وجود این، در عمل، وزن جریان‌های مجزا تنها تا سه رقم معتبر است. به‌منظور انجام محاسبات، لازم است که نزدیک به 100 lb اعداد را در نظر بگیریم. در این مثال، مقادیر مورد نظر طبق نزدیک‌ترین عدد برحسب پوند در نظر گرفته می‌شوند.

به‌منظور ایجاد تعادل تخمینی در هر واحد، تعیین جریان محصول برحسب اختلاف آنها لازم است. عموماً، این جریان دارای کمترین اثر است که برحسب اختلاف مقادیر تعیین می‌شود. همچنین، در اکثر موارد، این جریان به سنگین‌ترین محصول طی محاسبات تبدیل می‌شود.

ضرایب تبدیل (مثلاً، lb/hr به‌ازای BPD) و خواص ترکیبات خالص به‌صورت جداولی در پیوست B ارائه شده است. خواص محصولات و جریان‌های میانه را در فصل‌های مربوط به محصولات و واحدهای منفرد فرآوری ارائه کرده‌ایم.

۱.۶.۶. شرح مسئله

برآورد اولیه‌ای از بهره محصولات، سرمایه ثابت، هزینه‌های عملیاتی و توجیه اقتصادی ساخت تأسیسات اضافی در پالایشگاهی واقع در ساحل غربی انجام دهید که قرار است ۱۰۰۰۰۰ BPCD نفت خام میدان نفتی نورث اسلوپ آلاسکا را فرآوری کند.

محصولات درآمدزای اصلی شامل بنزین موتور، سوخت جت و سوخت دیزل خواهند بود و پالایشگاه، طبق محدوده اقتصادی، تا حداکثر بهره تولید بنزین کار خواهد کرد. سهم بنزین به صورت ۵۰/۵۰ PON ۸۷ و PON ۹۳ با کیفیت $(PON = (RON + MON) / 2)$ است. تحلیل نفت خام را در جدول ۴.۶ مشاهده می‌کنید. برآوردها حاکی از آن است که نفت خام به صورت تحویل روی عرشه کشتی^{۳۰} و با قیمت ۴۰ دلار/bbl عرضه خواهد شد. قیمت محصول بر مبنای میانگین قیمت‌های اعلام شده در ۲۰۰۵ است و باقی محصولات به شرح زیر قیمت‌گذاری می‌شوند:

۱. ۰.۰۰۵ دلار در هر گالن برای تمامی محصولات مایع به‌استثنای نفت کوره؛

۲. ۰.۰۵ دلار/bbl برای نفت کوره؛

۳. ۰.۵ دلار/تن برای کُک

بهای انرژی مصرفی طبق موارد گزارش شده در شماره ۲۰۰۵ نشریه کمیکال ویک درباره اطلاعات مکان کارخانجات (اکتبر ۲۰۰۵) و مکان احداث پالایشگاه‌هاست. مالیات بر درآمد دولت فدرال و ایالت‌ها ۴۵٪ است (۳۸٪ آمریکا و ۷٪ کالیفرنیا) و هزینه زمین ۵٪ هزینه واحدهای فرآوری، ذخیره‌سازی، سیستم‌های بخار، سیستم‌های آب سردشونده و تأسیسات خارج از مکان پالایشگاه است.

۱. ابتدا، براساس داده‌های تقطیر نفت خام، که در جدول ۴.۶ ارائه شده است، منحنی درصد میانی TBP و

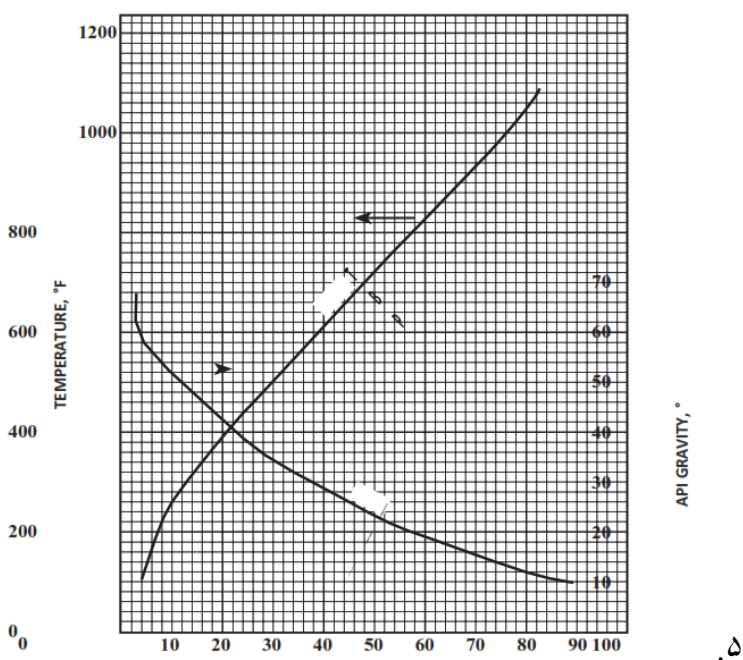
چگالی را رسم کنید. این موارد در شکل ۴.۱۲ مشاهده می‌شود؛

۲. طبق جدول ۴.۲، نقاط برش TBP محصولاتی را که قرار است از ستون تقطیر لوله‌ای اتمسفری و خلأ

تولید شوند انتخاب کنید؛

۳. طبق منحنی‌های TBP و چگالی، درصد و چگالی اجزا را مشخص کنید؛

۴. با استفاده از جدول B.1 و B.2 حجم‌ها را به وزن تبدیل کنید؛



۵. درصد تقطیر شده

شکل ۴.۱۲) منحنی درصد میانی TBP و چگالی، نفت خام نورث اسلوب آلاسکا: چگالی، ۲۶.۴ API؛ گوگرد، ۰.۹۹٪ وزنی

(طبق مرجع ۷)

۴. وزن جریان محصولات کف ستون تقطیر در ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتی‌گراد) برحسب

اختلاف موجود مشخص کنید. اگر حجم در دمای ۱۰۵۰ F از منحنی TBP برداشت شده است، آنگاه

چگالی از وزن و حجم به دست می‌آید. در این حالت، چون چگالی جریان F ۱۰۵۰ در آزمایشگاه تعیین شده است و چگالی نیز به تغییر در وزن بسیار حساس است، تصمیم بر آن شد که از چگالی آزمایشگاهی استفاده و حجم محاسبه شود. این اقدام باعث می‌شود که کل حجم بازیابی به ۱۰۰.۶٪ برسد. این نتیجه منطقی است، چون تغییر حجم منفی طی مخلوط‌سازی اجزای نفت خام وجود دارد و دستیابی به محصولات مایع که حجم کل شان تا ۱۰۳٪ نفت خام باشد امکان‌پذیر است (به‌طور مناسب‌تر، محصولات میعاناتی متناظر، چون C4 و محصولات سبک‌تر در دمای ۶۰ درجه فارنهایت (۱۶ درجه سانتی‌گراد) و فشار ۱ اتمسفر مایع نیستند). تعادل ماده و الزامات انرژی در واحدهای نفت خام را در جدول ۴.۷ می‌بینید؛ ۵. در مورد نفت خامی که حاوی مقادیر فراوانی گوگرد یا نیتروژن است، ایجاد تعادل گوگرد یا نیتروژن در تمامی واحدها لازم است. نفت خام میدان نورث اسلپ مقادیر زیادی گوگرد دارد و بنابراین نیازمند ایجاد تعادل گوگرد است؛ اما چون هیچ نیتروژنی در تحلیل مشاهده نمی‌شود، تعادل نیتروژنی صورت نمی‌گیرد. فرض بر آن است که نفت خام نورث اسلپ شبیه انواع نفت خام ارائه‌شده در شکل ۴.۳ است.

جدول ۴.۶) تحلیل نفت خام میدان نفتی نورث اسلپ آلاسکا

Gravity, °API, 26.4
 Sulfur, wt%, 0.99
 Viscosity, SUS at 70°F (21°C), 182.5 sec
 at 100°F (38°C), 94.1 sec
 Conradson carbon: crude, 5.99%; 1050+°F VRC, 14.2%
 TBP Distillation

| TBP cut (°F) | vol% on crude | | sp. gr. | | Sulfur (wt%) | N (wppm) | Ni (wppm) | V (wppm) |
|-----------------|---------------|-------|-----------|------|--------------|----------|-----------|----------|
| | Frac. | Sum | (60/60°F) | °API | | | | |
| C ₂ | 0.1 | 0.1 | 0.374 | — | | | | |
| C ₃ | 0.3 | 0.4 | 0.509 | — | | | | |
| iC ₄ | 0.2 | 0.6 | 0.564 | — | | | | |
| nC ₄ | 0.6 | 1.2 | 0.584 | — | | | | |
| iC ₅ | 0.5 | 1.7 | 0.625 | — | | | | |
| nC ₅ | 0.7 | 2.4 | 0.631 | — | | | | |
| 97–178 | 1.7 | 4.1 | 0.697 | 71.6 | | | | |
| 178–214 | 2.1 | 6.2 | 0.740 | 59.7 | | | | |
| 214–242 | 2.0 | 8.2 | 0.759 | 55.0 | | | | |
| 242–270 | 2.0 | 10.2 | 0.764 | 53.8 | | | | |
| 270–296 | 2.0 | 12.2 | 0.781 | 49.6 | | | | |
| 296–313 | 1.0 | 13.2 | 0.781 | 49.6 | | | | |
| 313–342 | 2.0 | 15.2 | 0.791 | 47.3 | | | | |
| 342–366 | 1.9 | 17.1 | 0.797 | 46.0 | | | | |
| 366–395 | 2.0 | 19.1 | 0.806 | 44.0 | | | | |
| 395–415 | 2.0 | 21.1 | 0.831 | 38.8 | | | | |
| 415–438 | 2.0 | 23.1 | 0.832 | 38.6 | | | | |
| 438–461 | 2.0 | 25.1 | 0.839 | 37.2 | | | | |
| 461–479 | 2.0 | 27.1 | 0.848 | 35.4 | | | | |
| 479–501 | 2.0 | 29.1 | 0.856 | 33.9 | | | | |
| 501–518 | 2.0 | 31.1 | 0.860 | 33.1 | | | | |
| 518–538 | 2.0 | 33.1 | 0.864 | 32.2 | | | | |
| 538–557 | 2.0 | 35.1 | 0.867 | 31.8 | | | | |
| 557–578 | 2.0 | 37.1 | 0.868 | 31.6 | | | | |
| 578–594 | 2.1 | 39.2 | 0.872 | 30.7 | | | | |
| 594–610 | 2.0 | 41.2 | 0.878 | 29.6 | | | | |
| 610–632 | 2.0 | 43.2 | 0.887 | 28.0 | | | | |
| 632–650 | 1.8 | 45.0 | 0.893 | 26.9 | | | | |
| 650–1000 | 31.8 | 76.8 | 0.933 | 20.3 | 1.0 | 1390 | | |
| 1000+ | 23.2 | 100.0 | 0.995 | 10.7 | 2.4 | 4920 | 56 | 97 |

منبع: مرجع ۷

مسائل

۱. با استفاده از نفت خام پیوست C، منحنی‌های درصد میانی TBP و چگالی را رسم کنید. براساس این

منحنی‌ها و مشخصات اجزای نفت خام در جدول ۴.۱ یا ۴.۲، تعادل ماده کاملی در ستون تقطیر اتمسفری

نفت خام برقرار کنید. فرض کنید که نرخ خوراک نفت خام به ستون تقطیر اتمسفری ۱۰۰۰۰۰ BPCD باشد. تعادل را تا نزدیک‌ترین پوند برقرار کنید؛

۲. برای نفت خام مورد استفاده در مسئله ۱، تعادل وزنی نیتروژن و گوگرد را به‌منظور استفاده در خوراک و محصولات، تا نزدیک‌ترین پوند برقرار کنید؛

۳. با استفاده از جزئی که نقطه جوش بالاتری در مسئله ۱ دارد (به‌عنوان خوراک برج تقطیر لوله‌ای خلأ)، تعادل وزن کلی بین گوگرد و نیتروژن ایجاد کنید. فرض کنید که جریان نفت خام حاصل از ستون تقطیر لوله‌ای خلأ (که اجزای سبک آن جدا شده است) دارای نقطه جوش TBP اولیه ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتی‌گراد) است؛

۴. در مسائل ۱ و ۳، روز تقویمی را طبق الزامات شیمیایی و انرژی برای نمک‌زدای نفت خام، ستون تقطیر لوله‌ای اتمسفری و ستون تقطیر لوله‌ای خلأ برآورد کنید؛

۵. ضرایب مشخصه‌یابی واتسون و شاخص همبستگی مطرح‌شده از سوی اداره معادن آمریکا را برای نفت خام و جریان محصولات مسائل ۱ و ۳ محاسبه کنید؛

۶. مقدار کربن محصولات کف ستون تقطیر مسئله ۳ را برآورد کنید (اجزای سبک آن جدا شده است). برحسب درصد وزنی مواد باقی‌مانده کربنی کونرادسون بیان کنید؛

۷. با استفاده از اطلاعات جدول ۴.۲، بگویید که در کجا از جریان محصول ستون تقطیر استفاده خواهد شد (خوراک واحد یا محصول)؛

۸. a- مقدار Btu مورد نیاز در هر ساعت برای گرم کردن ۱۰۰۰۰۰ BPSD از نفت خام معینی را حساب کنید که در بازه دمایی ۶۰ درجه فارنهایت (۱۵.۶ درجه سانتی‌گراد) تا ۸۰۶ درجه فارنهایت (۴۳۰ درجه سانتی‌گراد) در کوره واحد تقطیر اتمسفری قرار دارد؛

b- با فرض اینکه بازده کوره ۷۳٪ است، چند بشکه از نفت کوره با API ۱۳ درجه به‌ازای بشکه نفت خام بارگیری‌شده سوزانده خواهد شد؟

۹. دمای خروجی کوره واحد تقطیر اتمسفری را حساب کنید که باید ۳۰٪ از نفت خام تخصیص یافته در ناحیه تبخیر آبی برج تقطیر را بخار کند؛

۱۰. a- چگالی API، ضریب مشخصه یابی و دمای نفت روبازی را تعیین کنید که در حال خروج از کف برج تقطیر مسئله ۹ است؛

b- اگر نفت روباز به صورت سیال داغ در ترین مبدل های حرارتی پیش گرم کن استفاده شود در دمای ۱۰۰ درجه فارنهایت (۳۸ درجه سانتی گراد) خارج می شود، دمایی که خوراک نفت خام در کوره در آن دما حرارت می بیند چیست؟ (فرض کنید که دمای ورودی نفت خام ۶۰ درجه فارنهایت (۱۵.۶ درجه سانتی گراد) است)؛

۱۱. اگر نفت خام در حال خروج از ترین مبدل حرارتی مسئله ۱۰ به طور جزئی در ظرف تبخیر ناگهانی بخار شود و مایع حاصل از ظرف تبخیر تا ۷۲۵ درجه فارنهایت (۴۰۰ درجه سانتی گراد) در کوره حرارت ببیند، درصد خوراک نفت خام اصلی از نفت روباز خروجی از کف برج تقطیر اتمسفری را محاسبه کنید؛

۱۲. اگر دمای خروجی کوره واحد تقطیر اتمسفری نفت خام مورد نظر ۷۵۲ درجه فارنهایت (۴۰۰ درجه سانتی گراد) باشد و فشار ناحیه تبخیر آبی ۱ اتمسفر باشد (۱۰۱ kPa)، دمای ناحیه تبخیر آبی و درصد حجمی ماده تبخیر شده را محاسبه کنید؛

۱۳. نفت خام مسئله ۱۱ را تا ۵۲۷ درجه فارنهایت (۲۷۵ درجه سانتی گراد) در ترین پیش گرم کن حرارت می دهیم و پیش از آنکه جز مایع در کوره واحد تقطیر به دمای ۷۵۲ درجه فارنهایت (۴۰۰ درجه سانتی گراد) برسد، در ظرف تبخیر ناگهانی آن را بخار می کنیم. اگر فشار ناحیه تبخیر آبی در برج تقطیر ۱ اتمسفر (۱۰۱ kPa) باشد، درصد کل حجم نفت خام تبخیر شده در ظرف تبخیر ناگهانی و برج تقطیر چقدر است؟

فصل ۵

کک‌سازی^{۳۱} و فرایندهای حرارتی

پالایش نفت خام سنگین و کاهش تقاضا در بازار نفت کوره‌ی مازاد موجب شده تا مدیریت «تَه‌ماند بشکه» نفت برای پالایشگاه‌ها دشوارتر شود. از دیرباز، همواره از نفت کوره مازاد به عنوان سوخت جهت تولید برق و تأمین انرژی مورد نیاز صنایع سنگین بهره‌برداری شده است، اما تشدید محدودیت‌های زیست‌محیطی موجب شده تا بسیاری از کاربران از گاز طبیعی برای این منظور استفاده نمایند. بنابراین، هر چه مقادیر پسماند در نفت خام بیشتر باشد، دفع اقتصادی آنها نیز به همان میزان دشوارتر می‌شود. واحدهای کک‌سازی، مواد اولیه‌ی سنگین را به کک جامد و فراورده‌های هیدروکربنی با جوش کمتر تبدیل، و سپس از آنها به عنوان خوراک سایر واحدهای پالایشگاهی در راستای تبدیل به سوخت مورد نیاز در بخش حمل و نقل بهره‌برداری می‌کنند.

از منظر واکنش شیمیایی، کک‌سازی را می‌توان نوعی کراکینگ حرارتی شدید در نظر گرفت که یکی از فراورده‌های نهایی آن کربن است. در واقع، کک تشکیل‌شده حاوی مقداری مواد فرار یا هیدروکربن‌های با جوش بالا است. به منظور دفع کامل مواد فرار از کک، می‌بایست آن را در حرارتی معادل ۱۸۰۰ تا ۲۴۰۰ درجه فارنهایت (۹۸۰ تا ۱۳۱۵ درجه سانتیگراد) کلسینه^{۳۲} کرد. بخشی ناچیز از مقادیر هیدروژن حتی پس از کلسینه‌شدن در کک باقی می‌ماند، که این موضوع به نوعی بر دیدگاه برخی نویسندگان مبنی بر پلیمر بودن کک صحه می‌گذارد.

روش کک‌سازی، در وهله‌ی اول، در بحث پیش‌عمل‌آوری پسماندهای خلاء جهت مناسب‌سازی جریان نفت گاز کوکر برای تهیه ی خوراک کراکر کاتالیزوری کاربرد داشت. این روش، علاوه بر کاهش سطح تشکیل کک در کاتالیزور، توان عملیاتی کراکر را نیز افزایش می‌داد. علاوه بر این با این کار، بازدهی خالص^{۳۳} پالایش سوخت مازاد کم‌بها نیز کاهش پیدا می‌کرد. کاهش موجودی فلز در مواد اولیه کراکر نیز به سهم خود نوعی مزیت مضاعف محسوب می‌شد. علاوه بر این در سال‌های اخیر از روش کک‌سازی برای تهیه مواد اولیه هیدروکراکر و تولید «کک سوزنی»^{۳۴} با کیفیت از طریق ذخایری مانند نفت گاز کاتالیزوری سنگین و نفت جداشده از واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال استفاده شده است [۱،۲]. از دیگر فعالیت‌ها در واحدهای کک‌سازی می‌توان به پالایش قیر با پایه ذغال‌سنگ^{۳۵} اشاره کرد [۳].

در بخش‌های ۲-۵ تا ۷-۵ به روش کک‌سازی تأخیری^{۳۶}، به عنوان پرکاربردترین فرآیند کک‌سازی، اشاره شده است. کک‌سازی سیال و فلکسی^{۳۷} نیز در بخش‌های ۷-۵ تا ۱۰-۵ ارائه شده است. شرکت اکسون‌موبیل در طول

31 . Coking

32 . calcine

33 . net refinery yield

34 . needle coke

35 . Coal tar pitch

36 . Delayed coking

37 . Fluid coking and Flexicoking

۴۰ سال گذشته در حال توسعه‌ی این فرآیندهای بسترسیال بوده و در حال حاضر برخی پالایشگاه‌ها در نقاط مختلف جهان به استفاده از آن مشغول‌اند [۲،۴].

۱-۵. انواع، ویژگی‌ها و موارد استفاده از کک نفتی

بسته به نوع فرآیند مورد استفاده، شرایط عملیاتی و ویژگی مواد اولیه، ممکن است فرایند تولید کک نفتی انواع مختلفی را به خود بگیرد. به همه کک‌هایی که از طریق دستگاه کک‌ساز تولید می‌شوند، در اصطلاح، کک‌های سبز اطلاق می‌شود. این کک‌ها حاوی مقادیری از هیدروکربن‌های با وزن مولکولی بالا و مولکول‌های آلی هستند که به دنبال واکنش‌های کربنیزه‌کردن ناقص برجا مانده‌اند. به این مولکول‌های ناقص کربنیزه‌شده، در اصطلاح، مواد فرار در کک (با توجه به ماهیت عاری از رطوبتی که دارند) گفته می‌شود.

فروش کک‌های عیارسوخت بر مبنای کک سبز صورت می‌گیرد، اما کک‌هایی که در ساخت آند برای تولید آلومینیوم یا در ساخت الکتروود برای تولید فولاد مورد استفاده قرار می‌گیرند باید در دماهای ۱۸۰۰ تا ۲۴۰۰ درجه فارنهایت (۹۸۰ تا ۱۳۱۵ درجه سانتیگراد) کلسینه شوند تا واکنش‌های کربنیزاسیون کامل شده و مقادیر مواد فرار به پایین‌ترین سطح ممکن برسد. بخش عمده‌ای از کک تأخیری، به شکل توده‌های سخت، متخلخل و با شکل نامنظم تولید می‌شوند که اندازه آنها ممکن است از ۲۰ اینچ (۵۰ سانتی‌متر) تا گرد و غبار ریز متغیر باشد. به این نوع کک، با توجه به اینکه ظاهری شبیه به اسفنج سیاه دارند، کک اسفنجی گفته می‌شود.

دومین نوع از کک نفتی که در حجم زیاد تولید می‌شود، کک سوزنی‌ست. وجه تسمیه این نوع کک، ساختار کریستالی کشیده و میکروسکوپی آن است. کک سوزنی از مواد اولیه بسیار معطر (نظیر روغن‌های چرخه کراکینگ کاتالیزوری سوخت^{۳۸} و غیره) تولید می‌شود. واحد کک‌سازی، در فشار بالا (۶۰ کیلوپاسکال) و نسبت بازیافت بالا (۱:۱) کار می‌کند. کک سوزنی، به دلیل مقاومت الکتریکی کمتر و ضریب انبساط حرارتی پایین‌تری که نسبت به کک اسفنجی دارد، در ساخت الکتروود به نوع اسفنجی ترجیح داده می‌شود.

نوع سوم کک، که به کک دانه‌ای^{۳۹} معروف است، گاهی به طور ناخواسته تولید می‌شود. دلیل این نامگذاری هم وجود خوشه‌هایی‌ست که عناصری دانه‌ای را در خود جای داده‌اند. تولید کک دانه‌ای معمولاً در هنگام بروز آشفتنگی‌های عملیاتی یا در حین پالایش پسماندهای بسیار سنگینی همچون نفت خام کانادا، کالیفرنیا و ونزوئلا رخ می‌دهد. این خوشه‌ها گاهی چنان بزرگ می‌شوند که دهانه‌ی خروجی مخزن کک را مسدود می‌کنند (بیش از ۱۲ اینچ یا ۳۰ سانتی‌متر). پسماندهای دارای گوگرد زیاد نیز می‌تواند به تولید کک‌های دانه‌ای بیانجامد [۶]. کک دانه‌ای از مطلوبیت لازم بی‌بهره است زیرا علاوه بر آنکه فاقد مساحت سطح بالای کک اسفنجی‌ست، خواص مفید کک سوزنی برای ساخت الکتروود را نیز ندارد. کاربردهای اصلی کک نفتی به شرح زیر است:

۱. سوخت

۲. ساخت آند جهت کاهش سلول‌های الکترولیتی آلومینا

³⁸ . Fuel Catalytic Cracking (FCC)

³⁹ . shot coke

۳. استفاده مستقیم به عنوان منبع کربن شیمیایی برای ساخت فسفر عنصری، کاربید کلسیم و کاربید سیلیکون
۴. ساخت الکتروود برای استفاده در کوره‌های الکتریکی تولید فولاد، فسفر عنصری، دی اکسید تیتانیوم، کاربید کلسیم و کاربید سیلیکون
۵. ساخت گرافیت

مشخصات کک‌های نفتی و کاربرد نهایی آنها طبق منبع و نوع در جداول ۱-۵ و ۲-۵ ارائه شده است. لازم است به این نکته مهم توجه شود که کک نفتی از استحکام لازم برای استفاده در کوره بلند جهت تولید آهن خام بی‌بهره است و به طور کلی استفاده از آن به عنوان کک ریخته‌گری مناسب نیست. برای این منظور از کک مشتق شده از زغال سنگ استفاده می‌شود. آنالیز کک های نفتی و مشخصات گریدهای آند و الکتروود در جدول ۳-۵ ارائه شده است. محتوای گوگرد کک نفتی با میزان گوگرد ماده اولیه کوکر متفاوت بوده و معمولاً در محدوده ۰.۳ تا ۱.۵ درصد وزنی است. با این حال، گاهی اوقات می‌تواند تا ۸ درصد نیز افزایش یابد. کلسینه کردن، تأثیر چندانی بر کاهش محتوای گوگرد ندارد.

جدول ۵-۱: خصوصیات کک نفتی

| فرایند | نوع کک | ویژگی‌ها |
|--------|---------|-------------------------------------|
| تاخیری | اسفنجی | ظاهری اسفنج مانند |
| | | سطح فوقانی بیشتر |
| | | سطح آلاینده‌گی کمتر |
| | | محتوای فرار بیشتر |
| | | Higher HGI ^a (~100 [22]) |
| | | of 0-6 in. (0-15 cm) سایز طبیعی |
| | دانه‌ای | ظاهر کروی |
| | | ناحیه سطح کمتر |
| | | مواد فرار کمتر |
| | | Lower HGI ^a (< 50) |
| | | گرایش به تراکم |
| | سوزنی | ظاهری سوزنی |
| | | مواد فرار پایین |
| | | دارای کربن زیاد |
| سیال | سیال | مواد فرار کم |
| | | دارای آلاینده‌گی بیشتر |
| | | Low HGI ^a (< 40) |
| | | دارای ذرات شن مانند سیاه |
| فلکسی | فلکسی | دارای بیشترین |

۲-۵. شرح فرآیند - کک‌سازی تأخیری

بحث حاضر، ناظر به کک‌سازی تأخیری معمولی است که فرایند آن در تصویر ۵-۱ نشان داده شده است (همچنین برای اطلاعات بیشتر می‌توانید به تصویر ۳ در پیوست E مراجعه کنید). هدف از کک‌سازی تأخیری، به حداقل رساندن بازدهی پالایشگاهی نفت کوره مازاد از طریق کراکینگ حرارتی شدید ذخایری همچون پسماند خلاء، روغن‌های گاز معطر و قطران حرارتی^{۴۰} است. در پالایشگاه‌های اولیه، کراکینگ شدید حرارتی چنین ذخایری منجر به رسوب ناخواسته کک در هیترها می‌شد. با تکامل تدریجی این صنعت، هیترها به گونه‌ای طراحی شدند که بتوان از طریق آنها دمای ذخایر باقیمانده را بالاتر از نقطه کک‌سازی، بدون تشکیل مقادیر زیادی کک در هیترها، افزایش داد. انجام این کار، مستلزم سرعت بالا (حداقل زمان ماندگاری^{۴۱}) در هیترها بود. نصب یک مخزن نوسانگیر دارای عایق^{۴۲} بر روی پسماند هیترا، زمان کافی برای کک‌سازی را پیش از پردازش بعدی فراهم می‌آورد و به همین دلیل است که از این فرایند با عنوان کک‌سازی تأخیری یاد می‌شود. معمولاً دمای خروجی کوره از ۹۰۰ تا ۹۳۰ درجه فارنهایت (۴۸۲ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد) متغیر است. هرچه دمای خروجی بالاتر باشد، احتمال تولید کک دانه‌ای بیشتر است و مدت زمان مورد نیاز برای کک‌زدایی لوله‌های کوره نیز به همان میزان کاهش می‌یابد. معمولاً لوله‌های کوره را باید هر ۳ تا ۵ ماه یکبار کک‌زدایی نمود.

جدول ۵-۲: مصارف نهایی کک معمولی

⁴⁰ . thermal tar

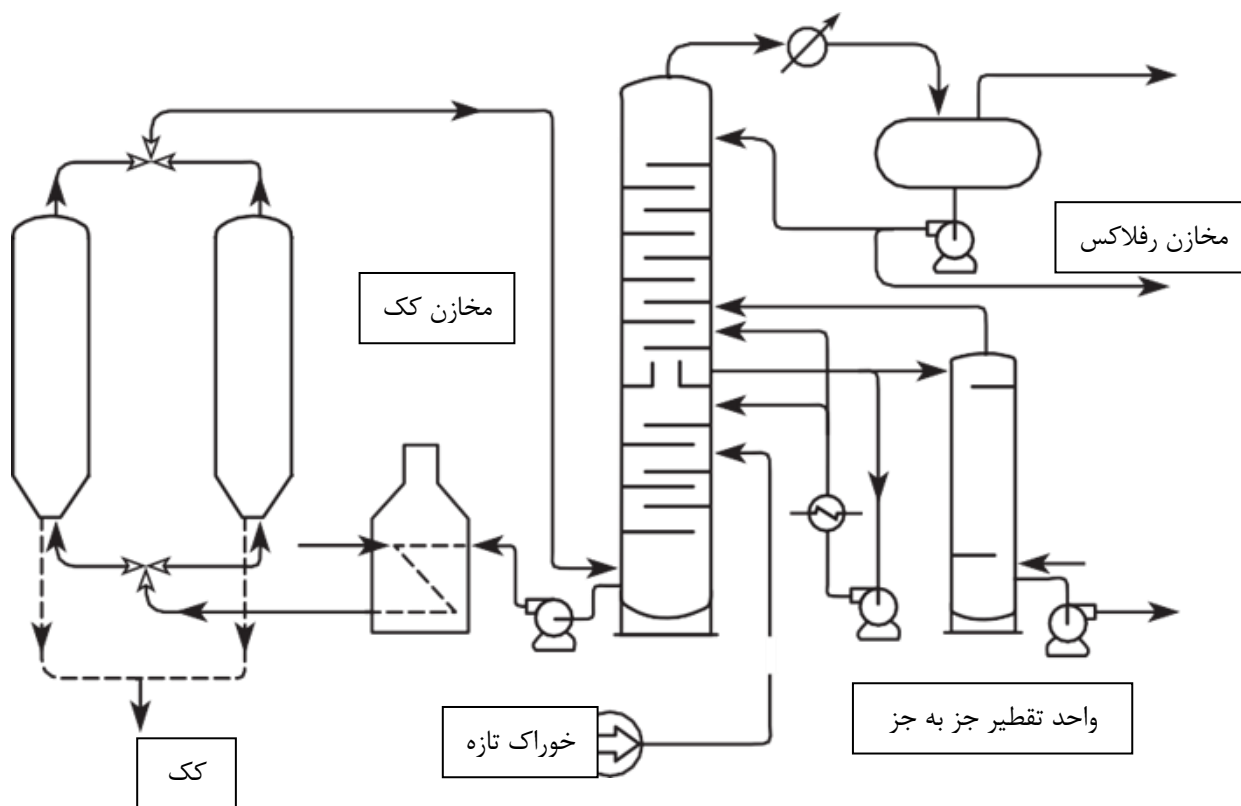
⁴¹ . retention time

⁴² . insulated surge drum

| کاربرد | سوزنی | کالسینه | الکتروود |
|-----------|---------|----------|-------------------------------|
| منبع کربن | سوزنی | کالسینه | الکتروود |
| | | | گرافیت مصنوعی |
| | اسفنجی | کالسینه | آند ازمینیوم |
| | | | کربن ریزر |
| | اسفنجی | سبز | کاربید سیلیکون |
| | | | ریخته گری |
| | | | کوره‌های کک |
| مصرف سوخت | اسفنجی | توده سبز | Space heating in Europe/Japan |
| | اسفنجی | سبز | دیگ‌های بخار صنعتی |
| | دانه‌ای | سبز | تأسیسات |
| | سیال | سبز | تولید همزمان |
| | فلکسی | سبز | آهک |
| | | | سیمان |

جدول ۵-۳: خصوصیات کک معمولی

| | اندهای اسفنجی | الکترودهای سوزنی |
|------------------|------------------|------------------|
| کک کالسینه | | |
| درصد رطوبت | کمتر از ۰/۵ | کمتر از ۰/۵ |
| درصد مواد فرار | ۰/۵ | |
| درصد سولفور | کمتر از ۰/۳ | کمتر از ۱/۵ |
| فلز | | |
| V | کمتر از ۳۵۰ | |
| Ni | کمتر از ۳۰۰ | |
| Si | کمتر از ۱۵۰ | |
| Fe | کمتر از ۲۷۰ | |
| چگالی | | |
| Mesh RD ۲۰۰- | بین ۲/۰۸ تا ۲/۰۴ | بزرگ تر از ۲/۱۲ |
| VBD | بزرگ تر از ۰/۸۰ | کمتر از ۰/۴ |
| CTE, 1/°C ' 10-7 | کمتر از ۴۰ | |
| | پس از تولید | پس از کالسینه |
| آب | ۲-۴ | |
| مواد فرار | ۷-۱۰ | ۲-۳ |
| کربن ثابت | ۸۵-۹۱ | بالای ۹۵ |
| خاکستر | ۱ تا ۰/۵ | ۱-۲ |



تصویر ۵-۱: واحد کک‌سازی تأخیری

خوراک مایع تازه و داغ را می‌توان مستقیماً به داخل کوره ریخت یا از طریق واحد تقطیر جز به جز، در حد فاصل دو تا چهار سینی بالاتر از ناحیه بخار تحتانی شارژ کرد. به شارژ مستقیم خوراک به داخل کوره اغلب در اصطلاح «عملیات بازیافت صفر»^{۴۳} اطلاق می‌شود، حتی اگر مقدار کمی بازیافت به خوراک تازه اضافه شده باشد.

کارکردهای شارژ کردن ستون تقطیر جز به جز شامل این موارد است:

۱. بخارات داغ مخزن کک توسط مایع خوراک خنک‌کننده خاموش می‌شود، بنابراین از تشکیل مقدار قابل توجهی کک در واحد تقطیر جز به جز جلوگیری شده و همزمان بخشی از پسماندهای سنگین بازیافتی نیز متراکم می‌شود.
۲. تمامی پسماندهایی که سبکتر از خوراک مخزن کک هستند، از درون خوراک مایع تازه تبخیر می‌شوند.
۳. مایع خوراک تازه، گرمای بیشتری را در مقایسه با قبل دریافت می‌کند و از این طریق کارایی فرآیند انرژی بیشتر می‌شود.

بخارات از بالای مخزن کک به سمت پایه ستون تقطیر باز می‌گردند. این بخارات از عناصر واکنش‌های تراکینگ حرارتی تشکیل شده‌اند: گاز، نفتا و نفت گاز. جریان حرکت بخارات از طریق سینی‌های خاموش‌کننده‌ای که قبلاً

⁴³ . zero recycle operation

توضیح داده شد، صورت می‌گیرد. در قسمت بالای ورودی خوراک تازه در واحد تقطیر، معمولاً دو یا سه سینی اضافی در زیر سینی تخلیه روغن گاز وجود دارد. این سینی‌ها با نفت گاز نسبتاً خنک پس‌ریز می‌شوند تا از این طریق علاوه بر فراهم‌شدن امکان کنترل دقیق بر نقطه پایانی نفت گاز، ورود هرگونه مایع خوراک تازه یا مایع بازیافتی به فراورده نفت گاز به حداقل برسد.

کشش جانبی نفت گاز^{۴۴}، نوعی پیکربندی معمولی مجهز به شش تا هشت سینی است که بخار از کف سینی انتهایی آن به منظور کنترل نقطه جوش اولیه^{۴۵} نفت گاز وارد می‌شود.

بقایای بخار سبک، از بالای صفحه‌ی آزادکننده‌ی نفت گاز و از فاصله یک یا دو سینی با قسمت بالای سینی کشش به سمت واحد تقطیر بازگردانده می‌شود. به منظور بازیافت گرما در سطوح دمایی بالا و به حداقل رساندن گرما در سطوح دمایی پایینی که توسط کندانسور بالاسری حذف شده، از یک سیستم برگشتی^{۴۶} استفاده می‌شود. گرمای سطوح پایین معمولاً با تبادل حرارت قابل بازیافت نیست و عودت آن به جو زمین نیز از طریق برج‌های خنک‌کننده آبی^{۴۷} یا کولرهای هوایی صورت می‌گیرد. در حد فاصل کشش نفت گاز و کشش نفتا معمولاً از هشت تا ده سینی استفاده می‌شود. در صورت استفاده از کشش جانبی نفتا، لازم است از سینی‌های اضافی در بالای سینی کشش نفتا استفاده شود. معیارهای اصلی طراحی واحدهای کک‌سازی را می‌توانید در ادبیات تحقیق [۷،۸] ببینید.

۱-۲-۵. حذف کک - کک‌سازی تأخیری

هنگامی که ظرفیت مخزن کک از قسمت بالا و به میزان حاشیه امن تکمیل شد، پساب هیتر به داخل مخزن خالی کک منتقل و مخزن پر از آن جدا می‌شود. در این حالت، مخزن پس از خروج بخارات هیدروکربن، از آب سرد پر و سپس تخلیه می‌شود؛ سربرگ‌های فوقانی و تحتانی^{۴۸} حذف، و کک از مخزن جدا می‌شود. عملیات کک‌سازی در برخی کارخانه‌ها توسط مته مکانیکی یا جدارتراش^{۴۹} انجام می‌شود [۹]. با این حال، اکثر کارخانه‌ها برای این منظور از سیستم‌های هیدرولیک استفاده می‌کنند. سیستم هیدرولیک، به زبان ساده، مشتمل بر تعدادی جت آب پرفشار (۱۳۸۰۰ تا ۳۱۰۰۰ کیلوپاسکال) است که از طریق ساقه مته چرخان به بستر کک فرو می‌روند. سوراخی کوچک (به قطر ۱۸ تا ۲۴ اینچ، معادل ۴۵ تا ۶۰ سانتی‌متر) که در اصطلاح، «سوراخ موش»^{۵۰} نامیده می‌شود، با استفاده از یک جت مخصوص، از بالا تا به پایین بستر ایجاد می‌شود. این کار با هدف ایجاد امکان ورود ساقه مته اصلی و امکان حرکت کک و آب از طریق بستر صورت می‌گیرد. در گام بعد، قسمت اصلی کک از مخزن، معمولاً از قسمت پایین، جدا می‌شود. برخی اپراتورها ترجیح می‌دهند به منظور جلوگیری از احتمال افتادن قطعات بزرگ کک، که می‌تواند باعث گیر کردن ساقه مته یا مشکل‌آفرینی برای تأسیسات کک‌سازی در آینده شود، کار جداسازی

44 . gas oil side draw

45 . initial boiling point (IBP)

46 . pump-around reflux system

47 . water cooling tower

48 . top and bottom headers

49 . reamer

50 . rat hole

را از بالای مخزن آغاز کنند. امروزه، برخی از اپراتورها از روشی موسوم به «تراشیدن^{۵۱}» کک از مخزن استفاده می‌کنند. در این روش، برش کک از دیواره کوره در حین چرخش مته هیدرولیک و حرکت جلو به عقب مته برشی صورت می‌گیرد. استفاده از این روش، علاوه بر آنکه زمان برش را کاهش می‌دهد، ریزدانه‌های کمتری تولید می‌کند و مشکل گیرکردن سرمته را نیز مرتفع می‌کند. کک‌های جدا شده از مخزن را می‌توان مستقیماً از طریق واگن‌های راه آهن جمع‌آوری کرد. در غیر این صورت، کک‌ها در امتداد آب برش، از قسمت پایین مخزن بر روی یک پد بتنی یا داخل یک حوضچه ریخته می‌شوند؛ جایی که آب از داخل آن تخلیه و برای عملیات بعدی برش بازیافت می‌شود. کک توسط تسمه نقاله به انبار یا کوره حرارتی منتقل می‌شود. گاهی اوقات، کک را به عنوان دوغاب به داخل انبار پمپاژ یا توسط تسمه منتقل می‌کنند.

۳-۵. عملیات - کک‌سازی تأخیری

همانطور که در پاراگراف مربوط به حذف کک عنوان شد، مخازن کک در طول یک چرخه زمانی، پُر و خالی می‌شوند. تأسیسات به طور مداوم کار می‌کنند. کک معمولاً فقط در دو مخزن ارائه می‌شود، اما واحدهای دارای چهار مخزن نیز چندان دور از ذهن نیست. برنامه زمانی زیر بیشترین استفاده را در این زمینه دارد:

| عملیات | ساعت |
|------------------------------|------|
| پُرکردن مخزن با کک | 24 |
| تغییر حالت و به جریان افتادن | 3 |
| سرد شدن | 3 |
| تخلیه | 2 |
| کک زُدایی | 5 |
| Head up and test | 2 |
| Heat up | 7 |
| Spare time | 2 |
| Total | 48 |

اپراتورهای واحد کک‌سازی معمولاً از طریق چرخه‌های زمانی کوتاه‌تر ظرفیت را افزایش می‌دهند. با کوتاه کردن چرخه‌های کک‌سازی از ۲۴ ساعت به ۲۰ ساعت، می‌توان ظرفیت تولید را تا ۲۰ درصد افزایش داد [۱۰]. همچنین به کمک طرح‌های رفع تنگناهای افزایش ظرفیت می‌توان دوره‌ی زمانی چرخه‌های کک‌سازی را به میزان ۹ تا ۱۲ ساعت کاهش داد. چرخه‌های زمانی کوتاه‌تر به منزله‌ی کاهش بازده فراورده‌های مایع خواهد بود؛ زیرا در این

حالت، فشار مخزن و بُرج تقطیر ممکن است به دلیل لزوم جلوگیری از افزایش سرعت بخار و اضافه بار کمپرسور بیشتر باشد. دوره های زمانی کوتاه تر ممکن است با توجه به چرخه های دمایی سریع تر، به کاهش عمر مخزن بیانجامد. به عنوان مثال، در یک نمونه ی واقعی، کوتاه کردن چرخه ی کک سازی از ۲۱ ساعت به ۱۸ ساعت، عمر مخزن را حدود ۲۵ درصد کاهش داد [۱۰]. دمای خروجی هیتر، فشار دستگاه تقطیر، دمای بخارات بالارونده به سمت سینی های دودکشی نفت گاز، و محتوای «عاری از^{۵۲}» کربن خوراک به روش آزمون های رمزباتم^{۵۳}، جزو مهم ترین متغیرهای مستقل در فرایند کک سازی تأخیری به حساب می آید (جدول ۵-۴). همانطور که انتظار می رفت دمای بالای خروجی هیتر، موجب افزایش واکنش های کراکینگ و کک سازی، و به تبع آن، افزایش بازدهی گاز، نفتا و کک و سپس، کاهش بازده نفت گاز گردید. تأثیرات افزایش فشار تقطیر، با اثرات ناشی از افزایش دمای خروجی هیتر برابر است. دلیل این موضوع آن است که در اثر این اتفاق، تراکم بازیافت در واحد تقطیر بیشتر شده و دوباره به هیتر و مخزن باز می گردد. به منظور ایجاد نقطه پایانی مطلوب برای نفت گاز، لازم است دمای بخارات بالارونده به سمت سینی های دودکشی نفت گاز را کنترل کرد. در صورت افزایش دمای یادشده، مواد کمتری برای بازیافت در کوره باقی می ماند. بخش نفتا یا بنزین ممکن است به دو بُرش سبک و سنگین تقسیم شود. پس از اجرای عملیات هیدرولیکی جهت حذف گوگرد و اشباع الفین، برش سبک، برای بهبود وضعیت اکتان ایزومره می شود یا اینکه مستقیماً با بنزین نهایی مخلوط می شود. برش سنگین نیز تحت اصلاح و تصفیه هیدروژنی قرار می گیرد. مختصات شکافت معمولی کک ساز نفتا به شرح زیر است:

نفتای سبک = حجم ۳۵/۱ درصدی، استاندارد ۶۵ درجه ای انجمن نفت آمریکا (API)

نفتای سنگین = حجم ۶۴/۹ درصدی، استاندارد ۵۰ درجه ای انجمن نفت آمریکا (API)

برش نفت گاز معمولاً قبل از پردازش بیشتر به یک برش سبک و سنگین تقسیم می شود. از برش سبک می توان به عنوان خوراک هیدروکراکر یا پس از تصفیه هیدروژنی، به عنوان خوراک واحد کراکینگ بستر سیال^{۵۴} استفاده کرد. برش سنگین را می توان ضمن استفاده به عنوان نفت کوره سنگین یا خوراک کراکینگ بستر سیال پس از تصفیه هیدروژنی، به واحد تقطیر خلاء نیز ارسال کرد. برآورد تقریبی شکاف نفت گاز کوکر بدین شرح است:

نفت گاز سبک: حجم ۶۷/۳ درصدی، استاندارد ۳۰ درجه ای انجمن نفت آمریکا (API)

نفت گاز سنگین: حجم ۳۲/۷ درصدی، استاندارد ۱۳ درجه ای انجمن نفت آمریکا (API)

جدول ۵-۴: ارتباط متغیرهای عملیاتی در کک سازی تأخیری

| | دمای خروجی هیتر | | فشار ستون تقطیر | | | | | |
|------------|-----------------|---|-----------------|---|---|---|---|---|
| | + | - | + | - | + | - | + | - |
| بازده گاز | + | - | + | - | - | + | - | + |
| بازده نفتا | + | - | + | - | - | + | + | - |

⁵² . free

⁵³ . Ramsbottom carbon tests

⁵⁴ . Fluid Catalytic Cracking (FCC)

| | | | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| بازده کک | + | - | + | - | - | + | + | - |
| بازده نفت گاز | - | + | - | + | - | + | + | - |
| Gas oil EP | c | c | - | + | + | - | c | c |
| فلزات نفت گاز | c | c | - | + | + | - | c | c |
| فلزات کک | c | c | + | - | - | + | c | c |
| کمیت بازیافت | c | c | + | - | - | + | c | c |

جدول ۵-۵. بازده کک در زمانی که کربن کنرادسون مشخص باشد

| | | |
|--|---|--|
| Coke wt% | = | 1.6 = (wt% Conradson carbon ^a) |
| Gas (C ₄ ⁻) wt% | = | 7.8 + 0.144 (wt% Conradson carbon ^a) |
| Gas. wt% | = | 11.29 + 0.343 (wt% Conradson carbon ^a) |
| Gas oil wt% | = | 100 - wt% coke - wt% gas - wt% gaso. |
| Gas. vol% | = | (131.5 + °API) 186.5 (gas. wt%) ^b |
| Gas oil vol% | = | (131.5 + °API) 155.5 (gas oil wt%) ^b |

a. در صورت امکان، از کربن کنرادسون واقعی استفاده کنید.

b. همه درجات استاندارد انجمن نفت آمریکا ناظر به خوراک خالص کوکر هستند.

نکته: این همبستگی‌های بازده، منوط به تحقق شرایط زیر است:

۱. فشار مخزن کک بین ۳۵ تا ۴۵ پوند در اینچ مربع باشد.
۲. خوراک، حالت «خام» داشته باشد.
۳. دمای نقطه پایانی نفت گاز، بین ۸۷۵ تا ۹۲۵ درجه فارنهایت باشد.

این داده‌های بازده، برگرفته از همبستگی میان داده‌های عملیات واقعی و آزمایشی در محیط پالایشگاه است. مقادیری که محاسبه شده از این معادلات برای مطالعات ارزیابانه اولیه اقتصادی به اندازه کافی دقیق هستند (برای محاسبه بازده زمانی که مقدار کربن کنرادسون مشخص است به جدول ۵.۵ مراجعه کنید). با این حال، برای طراحی واقعی یک واحد کک‌سازی خاص می‌بایست بازده مورد نیاز از طریق عملیات پالایشگاه آزمایشی تعیین شود.

جدول ۵-۶: بازده کک، پسماندهای نفت خام ایست تگزاس

| | | |
|---------------|---|-------------------|
| درصد وزن کک | = | 45.76 - 1.78 °API |
| درصد وزنی گاز | = | 11.92 - 0.16 °API |

| | | |
|------------------|---|---|
| درصد وزن نفتا | = | $20.5 - 0.36 \text{ } ^\circ\text{API}$ |
| درصد وزن نفت گاز | = | $21.82 + 2.30 \text{ } ^\circ\text{API}$ |
| حجم نفتا | = | $(131.5 + \text{ } ^\circ\text{API}) 186.5$ (gaso. wt%) |
| حجم نفت گاز | = | $(131.5 + \text{ } ^\circ\text{API}) 155.5$ (gas oil wt%) |

جدول ۵-۶: بازده کک، پسماندهای نفت خام و یلمینگتون

| | | |
|------------------|---|---|
| درصد وزن کک | = | $39.68 - 1.60 \text{ } ^\circ\text{API}$ |
| درصد وزنی گاز | = | $11.27 - 0.14 \text{ } ^\circ\text{API}$ |
| درصد وزن نفتا | = | $20.5 - 0.36 \text{ } ^\circ\text{API}$ |
| درصد وزن نفت گاز | = | $28.55 + 2.10 \text{ } ^\circ\text{API}$ |
| حجم نفتا | = | $[186.5/(131.5 + \text{ } ^\circ\text{API})]$ (gaso. wt%) |
| حجم نفت گاز | = | $[155.5/(131.5 + \text{ } ^\circ\text{API})]$ (gas oil wt%) |

در همه موارد، درصد وزنی و حجم ارائه شده، مبتنی بر خوراک تازه خالص واحد کک سازی است و انتخاب موجودی خوراک نیز محدود به مواردی بوده که گرانش آنها کمتر از ۱۸ درجه استاندارد نفت آمریکا باشد. چنانچه خوراک کک از موادی غیر از پسماندهای خام مستقیم گرفته شده باشد، ممکن است شاهد تغییرات زیادی در مقادیر بازده باشیم. هرچند مقادیر عددی مندرج در جداول بالا، از ضریب دقت بالایی برخوردار نیستند اما به منظور ایجاد تعادل وزنی در جدول گنجانده شده اند. ترکیبات معمولی گاز و توزیع گوگرد و نیتروژن در محصولات تولید شده توسط کک سازی تأخیری نفت خام کاهش یافته در جدول ۵-۶ و جدول ۵-۷ آورده شده است. تصویر ۵-۲ ناظر به هزینه های نصب و راه اندازی کوکرها در تأخیری در ساحل خلیج ایالات متحده در سال ۲۰۰۵ است. در جداول ۵-۸ و ۵-۹ به ترتیب، داده های مربوط به ترکیب گاز معمولی و توزیع گوگرد و نیتروژن برای کک سازی تأخیری ارائه شده است. جدول ۵-۱۰ نیز ناظر به الزامات سودمندی و مطلوبیت عملیات کک سازی تأخیری را نشان می دهد.

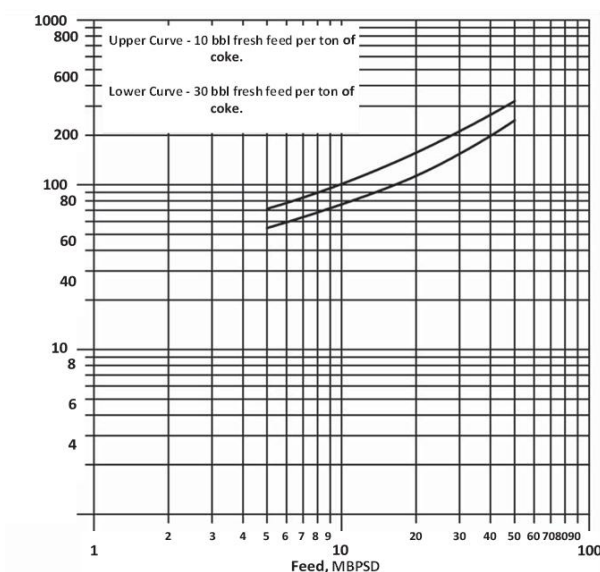
۴-۵. شرح فرآیند - کک فلکسی

فرآیند کک سازی فلکسی در تصویر ۵.۳ نشان داده شده است [۱۱]. به عنوان خوراک می توان از کلیه نفت های سنگین نظیر پسماند خلاء، قطران زغال سنگ، نفت پلمه سنگی^{۵۵} یا ماسه های نفتی^{۵۶} برای این منظور استفاده کرد. خوراک، پس از گرم شدن در دمای حدود ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه فارنهایت (۳۱۵ تا ۳۷۰ درجه سانتیگراد)، در راکتور اسپری شده و در معرض تماس با بستری سیال و داغ از کک قرار می گیرد. این کک داغ از طریق هیتر کک، در دمایی معادل ۹۵۰ تا ۱۰۰۰ فارنهایت، به راکتور بازیافت می شود. بنابراین، به کمک بازیافت کک از هیتر

⁵⁵ . shale oil

⁵⁶ . oil sand bitumen

کک، گرمای درونداشت^{۵۷} و گرمای تبخیر لازم برای خوراک و همینطور، گرمای جاذب حرارت^{۵۸} برای واکنش‌های کراکینگ فراهم می‌شود.



تصویر ۵-۲: هزینه سرمایه‌گذاری واحدهای کک‌سازی تأخیری: سال ۲۰۰۵ سواحل خلیج ایالات متحده (به جدول ۵.۱۰ مراجعه کنید)

کنید)

فراورده‌های بخار کراک‌شده، از داخل جداسازهای سیکلونی واقع در قسمت بالایی راکتور، به منظور جداسازی حداکثری ذرات کک، عبور داده می‌شوند (جداسازهای سیکلونی برای کار با ذراتی با ابعاد حدوداً ۷ میکرون مفید هستند، اما با کوچکتر شدن ذرات راندمان کار به سرعت کاهش می‌یابد) و سپس در ظرف اسکرابر واقع در بالای راکتور خاموش می‌شوند. برخی از بخارات کک‌شده (با دمای بالای ۹۵۰ درجه فارنهایت) در ظرف اسکرابر متراکم شده و به راکتور بازیافت می‌شوند. موازنه‌ی بخارات کک‌شده به سمت واحد تقطیر کوکر جریان می‌یابد، و در آنجا برش‌های مختلف از هم جدا می‌شوند. روغن شستشوی^{۵۹} روی بافل‌های اسکرابر، ضمن ایجاد سرمایش، زمینه‌ی کاهش هر چه بیشتر ذرات ریز کک را فراهم می‌آورد. کک تولیدشده در فرایند کراکینگ، به صورت لایه‌های نازک بر روی سطح ذرات کک موجود در بستر سیال راکتور رسوب می‌کند. کک با بخار در یک بخش بافل در پایین راکتور پاک می‌شود تا از وارد شدن محصولات واکنش، به غیر از کک، با خروج کک از راکتور جلوگیری شود. کک از راکتور به سمت هیتر جریان می‌یابد و دوباره در آنجا تا حدود ۱۱۰۰ درجه فارنهایت (۵۹۳ درجه سانتیگراد) گرم می‌شود. هیتر کک نیز یک بستر سیال است و وظیفه اصلی آن انتقال گرما از کاربراتور به راکتور است.

⁵⁷ . sensible heat

⁵⁸ . endothermic heat

⁵⁹ . Wash oil

جدول ۵-۸: ترکیبات گاز معمولی برای کک‌سازی
تأخیری (بدون گوگرد)

| ترکیبات | Mol % |
|--------------|-------|
| متان | 51.4 |
| اتیلن | 1.5 |
| اتان | 15.9 |
| پروپیلن | 3.1 |
| پروپان | 8.2 |
| باتیلین | 2.4 |
| آی. بوتان | 1.0 |
| ان- بوتان | 2.6 |
| هیدروژن | 13.7 |
| دی اکسیدکربن | 0.2 |
| مجموع | 100.0 |

| | | |
|---------------|------|-----|
| گاز | 30 | — |
| نفتای سبک | 1.7 | |
| نفتای سنگین | 3.3 | 1 |
| نفت گاز سبک | 15.4 | 2 |
| نفت گاز سنگین | 19.6 | 22 |
| کک | 30 | 75 |
| مجموع | 100 | 100 |

جدول ۵-۹: توزیع گوگرد و نیتروژن برای کک‌سازی تأخیری (مبنا: وجود گوگرد و نیتروژن در خوراک کوکر)

کک از سمت هیتر به سمت سومین بستر سیال در کاربراتور سرازیر شده و در آنجا پس از واکنش با هوا و بخار، منجر به تولید نفت کوره متشکل از مونوکسیدکربن، هیدروژن، دی‌اکسیدکربن و نیتروژن می‌شود. گوگرد موجود در کک، در درجه اول، به سولفید هیدروژن، و به مقدار کمی هم به کربونیل سولفید تبدیل می‌شود. همینطور نیتروژن موجود در کک نیز به آمونیاک تبدیل می‌شود. این گاز از قسمت فوقانی کاربراتور به سمت پایین هیتر جریان پیدا کرده و در آنجا به عنوان عاملی برای سیال کردن بستر هیتر و تأمین گرمای مورد نیاز در راکتور عمل می‌کند.

گرمای مورد نیاز راکتور، از طریق گردش مجدد کک داغ از کاربراتور به هیتر تأمین می‌شود. این سیستم را می‌توان به گونه‌ای طراحی کرد که از طریق آن حدود ۶۰ تا ۹۷ درصد از کک موجود در راکتور به گاز تبدیل شود. موجودی

کلی کک سیستم را می‌توان با حذف جریان کک پاکساز⁶⁰ از هیتر حفظ کرد. گاز کک خارج شده از هیتر، پیش از عبور از سیکلون‌های بیرونی و اسکرابر ونتوری مرطوب، به کمک یک مولد بخار حرارت هرز⁶¹ خنک می‌شود. ذرات ریز کک جمع‌شده در اسکرابر ونتوری، در کنار کک پاکسازی هیتر، نشان‌دهنده‌ی عملکرد خالص کک است و اساساً تمام اجزای فلزی و خاکستر مواد اولیه راکتور را در خود جای داده است. گاز کک، پس از حذف ذرات کک، از طریق واحد استرتفورد جهت حذف سولفید هیدروژن مورد تصفیه قرار می‌گیرد و سپس از آن به عنوان سوخت پالایشگاه استفاده می‌شود. گاز سوختی تصفیه‌شده دارای ارزش حرارتی بسیار کمتری نسبت به گاز طبیعی است و لذا ممکن است لازم باشد برای احتراق مناسب این گاز، تغییراتی در دیگ‌ها و کوره‌ها ایجاد شود.

جدول ۵-۱۰: داده‌های مربوط به هزینه‌های واحد کک‌سازی تأخیری

⁶⁰ . purge coke

⁶¹ . waste-heat steam generator

هزینه‌های مشمول:

۱. دستگاه تقطیر کوکر برای تولید نفتا، نفت گاز سبک و نفت گاز سنگین
۲. تجهیزات کک‌زدایی هیدرولیک
۳. آب‌زدایی کک، کوچک کردن آن به کمتر از ۲ اینچ (کمتر از ۵ سانتی‌متر)
۴. ذخیره‌سازی سرپوشیده کک به مدت سه روز
۵. طراحی مخازن کک با گنجایش ۵۰ تا ۶۰ پوند بر اینچ مربع (۳۴۵ تا ۴۱۵ کیلوپاسکال).
۶. تراکم دمشی^{۶۲} و تصفیه فاضلاب
۷. تبادل دمای کافی برای خنک کردن محصولات طبق دمای محیط

هزینه‌های غیرمشمول

۱. امکانات بازیافت پسماندهای سبک
۲. حذف گوگرد پسماندهای سبک
۳. شیرین‌سازی محصول^{۶۳}
۴. آب خنک‌کننده، بخار، و منبع تغذیه
۵. فشرده‌سازی گاز جانبی^{۶۴}

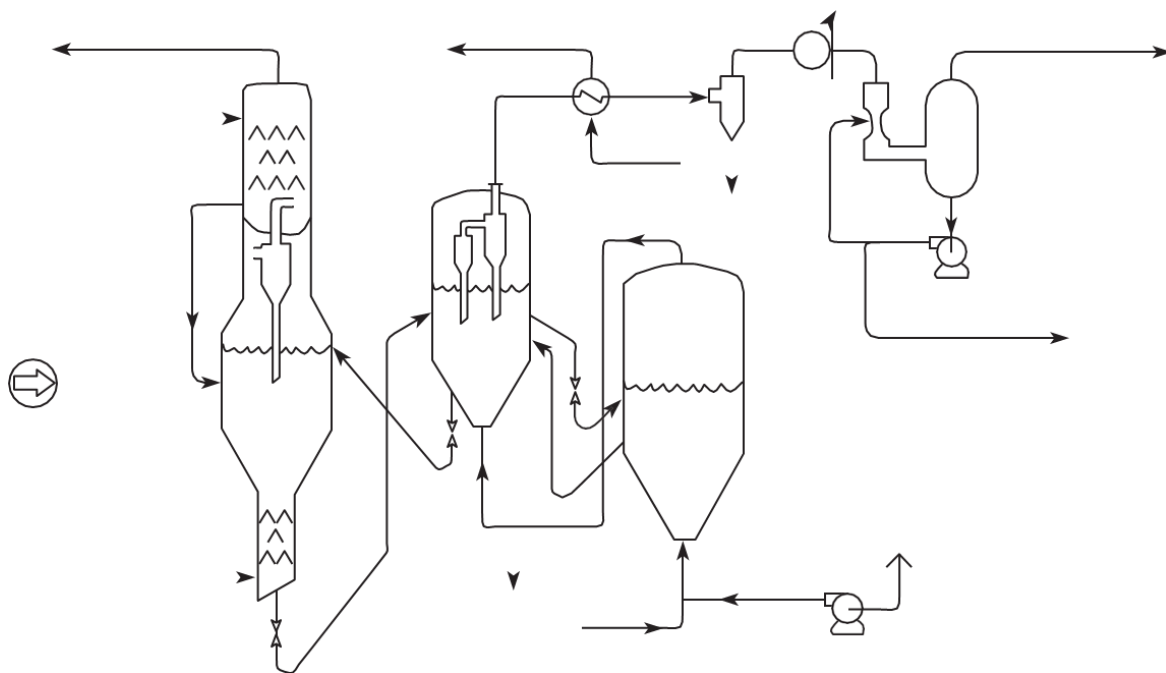
۵-۵. شرح فرآیند - کک سیال

کک‌سازی سیال، نوع ساده‌شده‌ای از کک‌سازی فلکسی‌ست. در فرآیند کک‌سازی سیال، کک فقط به اندازه‌ای سوزانده می‌شود که نیازهای حرارتی راکتور و پیش‌گرمایش خوراک به کمک آن تأمین شود. به طور معمول، این میزان، در حدود ۲۰ تا ۲۵ درصد از کک تولیدشده در راکتور را شامل می‌شود. مانده کک از ظرف مشعل خارج می‌شود و برخلاف کک فلکسی، به حالت گاز در نمی‌آید. بنابراین، در کوک‌های سیال تنها از دو بستر سیال (یک راکتور و یک مشعل به عنوان جایگزین هیتر) استفاده می‌شود. مزیت اصلی کوکر فلکسی (تصویر ۵-۳) نسبت به کوکر سیال ساده در این است که در این روش، بخش عمده‌ای از ارزش حرارتی محصول کک، به عنوان گاز سوختی کم‌گوگرد، در دسترس بوده و می‌تواند بدون نیاز به سیستم حذف دی‌اکسیدگوگرد بر روی گاز دودکش سوزانده شود. با این حال، در صورت سوزاندن مستقیم کک حاوی ۳ تا ۸ درصد وزنی گوگرد در بویلرها، وجود چنین سیستمی ضروری خواهد بود. علاوه بر این، گاز کک را می‌توان برای جابجایی سوخت‌های هیدروکربنی مایع و گازی در هیترهای فرآیند پالایشگاه استفاده کرد و برخلاف کک‌های سیال، نیازی به استفاده‌ی صرف از آنها در بویلرها نیست.

⁶² . Blowdown condensation

⁶³ . Product sweetening

⁶⁴ . Off gas compression



تصویر ۵-۳: نمایی ساده از واحد کک‌سازی فلکسی

جدول ۵-۱۱: مقایسه بازده‌های کک

| | | | |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------|------------------|
| Arabian medium 1050°F + Vacuum resid | 4.9 | | |
| Gravity, °API | 5.4 | | |
| درصد وزنی گوگرد | 0.26 | | |
| درصد وزنی نیتروژن | 23.3 | | |
| درصد وزنی کربن کونترادسون | 32 | | |
| وزن نیکل | 86 | | |
| وزن وانادیوم | 30 | | |
| وزن آهن | کک‌سازی ی تاخیری | کک سازی سیال | کک سازی فلکسی |
| F VT (°C VT) °F VT (°C VT) | 900 (482) | 975 (524) | 975 (524) |
| بازده خوراک تازه | 9.3 | 11.8 | 11.8 |
| نفتای سبک | 2.0 | 1.9 | 1.9 |
| نفتای سنگین | 8.0 | 7.8 | 7.8 |
| نفت گاز | 46.7 | 50.4 | 50.4 |
| کک ناخالص | 34.0 | 28.1 | 28.1 |
| مجموع | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| کک خالص | 34.0 | 22.4 | 2.3 |
| C ₅ ⁺⁺ Liquid | 56.7 | 60.1 | 60.1 |

۶-۵: بازدهی کک فلکسی و کک مایع

همانند کک‌سازی تأخیری، بازده حاصل از فرآیندهای کک‌سازی بستر سیال را می‌توان تنها از طریق داده‌های پالایش آزمایشی خوراک‌های خاص پیش‌بینی کرد. بازده معمولی مربوط به بسیاری از خوراک‌ها از طریق مجوزهای صادر شده قابل دسترس هستند. جدول ۵-۱۱ ناظر به مجموعه‌ای از بازده‌ها در این رابطه است. در صورت عدم دسترسی به داده‌های یک بازده خاص، می‌توان فرآورده‌های مربوط به کک‌سازی فلکسی و سیال را مشابه محصولات کک‌سازی تأخیری فرض کرد (البته به غیر از آن مقدار از محصول کک راکتور که سوزانده یا به گاز تبدیل شده است). بنابراین، مقادیر بازده کک واحد کک‌سازی سیال حدود ۷۵ تا ۸۰ درصد بازده کک تأخیری است. در عین حال، درصد وزنی بازده کک فلکسی نیز در محدوده ۲ تا ۴۰ درصدی بازده کک تأخیری قرار دارد. ککی که در فرایند کک‌سازی فلکسی به حالت گاز در می‌آید، پس از حذف سولفید هیدروژن، شامل ترکیبات تقریبی زیر است:

| ترکیبات | درصد |
|---------------|------|
| هیدروژن | 15 |
| مونوکسید کربن | 20 |
| متان | 2 |
| دی‌اکسید کربن | 10 |
| نیتروژن | 53 |
| مجموع | 100 |

این ترکیبات حالت خشک دارند. گاز ککی که از مرحله حذف سولفید هیدروژن تولید می‌شود، از آب اشباع شده است؛ به این معنا که معمولاً حاوی ۵ تا ۶ درصد مول بخار آب است. چنانچه فرض را بر این بگیریم که ۹۸ درصد از وزن کربن مبتنی بر عدم وجود گوگرد و خاکستر باشد، در آن صورت مقدار گاز ککی که از این فرایند تولید می‌شود ۵۲۰۰ متر مکعب در هر تن کک خواهد بود. احتراق این گاز منجر به تولید حدود ۸۰ درصد از ارزش حرارتی کک خواهد شد. بازیافت گرمای درونداشت گاز ککی که از هیتر خارج می‌شود، قادر است حجم گرمای قابل بازیافت را تا حدود ۸۵ درصد از ارزش گرمایش کک افزایش دهد.

۷-۵: هزینه‌های سرمایه‌ای و ابزارهای مفید برای کک فلکسی و کک سیال

به عنوان یک برآورد تقریبی می‌توان فرض را بر این قرار داد که میزان سرمایه‌گذاری لازم برای یک واحد کک‌سازی سیال تقریباً مشابه سرمایه‌گذاری یک واحد کک‌سازی تأخیری است و این میزان برای سرمایه‌گذاری در زمینه‌ی واحد کک‌سازی فلکسی حدوداً ۳۰ تا ۵۰ درصد بیشتر است. هزینه‌های عملیاتی کک‌سازی فلکسی به ازای هر بشکه خوراک، در حدود ۲۵ تا ۳۰ درصد بیشتر از هزینه‌های کک تأخیری است. نیازمندی‌های کک‌سازی سیال به

مراتب از نیازمندی‌های کک‌سازی تأخیری بیشتر است و این موضوع عمدتاً از انرژی مورد نیاز برای گردش مواد جامد بین بسترهای سیال نشأت می‌گیرد. کار با دمنده هوا در روش فلکسی، مستلزم صرف انرژی بیشتری در مقایسه با روش سیال است. همچنین، به منظور تعیین الزامات کارکردی در این روش، مشورت با صادرکننده مجوز الزامی است.

۸-۵: کاهش گرانبوی^{۶۵}

کاهش گرانبوی، نوعی کراکینگ حرارتی نسبتاً خفیف است که عمدتاً به منظور کاهش ویسکوزیته و نقاط ریزش کف برج‌های خلاء جهت تحقق مشخصات نفت کوره شماره ۶ یا کاهش مقدار ذخایر برش مورد نیاز برای رقیق کردن پسماند استفاده می‌شود. به کمک کاهش گرانبوی می‌توان مقادیر تولید نفت کوره سنگین پالایشگاهی را ۲۰ تا ۳۵ درصد و نیاز به ذخیره برش^{۶۶} را ۲۰ به ۳۰ درصد کاهش داد. برش نفت گاز تولیدشده به روش کاهش گرانبوی، علاوه بر این در بحث افزایش ذخایر خوراک کراکر کاتالیزوری و افزایش بازده بنزین کاربرد دارد. زنجیره‌های جانبی پارافینی متصل به حلقه‌های معطر، علت اصلی نقاط ریزش و گرانبوی بالا در پسماند پایه پارافینی است. کاهش گرانبوی در شرایطی انجام می‌شود که شکست این زنجیره‌های جانبی طولانی و متعاقب آن شکست آنها به مولکول‌های کوتاه‌تر با گرانبوی و نقاط ریزش کمتر انجام می‌شود. با این حال، مقدار کراکینگ محدود است، زیرا اگر عملیات کراکینگ بیش از حد شدید باشد، علاوه بر ناپایداری محصول نهایی، منتج به تولید محصولات پلیمری در طول ذخیره‌سازی و به تبع آن، مسدود شدن فیلتر و تشکیل لجن می‌شود. هدف آن است که کاهش ویسکوزیته، تا حد امکان، بدون تأثیرات قابل توجه بر ثبات سوخت صورت گیرد. در مورد اکثر مواد اولیه، کمتر از ۱۰ درصد بنزین و دیگر مواد سبک‌تر مشمول این کاهش می‌شوند.

میزان ویسکوزیته و کاهش نقطه ریزش، تابعی است از ترکیب مواد پسماند با ابزار گرانبوی. از طریق خوراک‌های مومی می‌توان کاهش ۱۵ تا ۳۵ درجه‌ای نقطه ریزش (۸ تا ۲۰ درجه سانتیگراد) و ویسکوزیته نهایی خوراک را با نرخ ۲۵ تا ۷۵ درصد محقق ساخت. وجود آسفالتین بالا در ترکیب خوراک موجب کاهش ضریب تبدیل خوراک و به تبع آن، کاهش توان سوخت پایدار می‌شود [۱۲]. این نیز به نوبه‌ی خود زمینه‌ی تغییرات حداقلی خصوصیات خوراک را فراهم می‌آورد. از دیگر عوامل تأثیرگذار بر شدت عملیات گرانبوی، ماهیت ذخایر کاتریست که برای ترکیب با قطران‌های ابزار گرانبوی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مواد اولیه معطری همچون نفت گاز کاتالیزوری، تأثیر مطلوبی بر ثبات سوخت دارند و سطوح تبدیل بالاتری را برای عملیات گرانبوی قبل از رسیدن به محدوده‌های ثبات سوخت موجب می‌شوند [۴].

آن دسته از ساختارهای مولکولی ترکیبات نفتی که دارای نقطه جوش بالاتر از ۱۰۰۰ درجه فارنهایت (۵۳۸ درجه سانتیگراد) هستند ماهیت بسیار پیچیده‌ای دارند و از نظر تاریخی، بر اساس میزان حلالیت در هیدروکربن‌های

⁶⁵ . Visbreaking

⁶⁶ . cutting stock

پارافینی سبک، جزو روغن‌ها، رزین‌ها و آسفالتین‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. برش نفت در پروپان حل می‌شود: بسته به تصمیم پژوهشگر، برش رزین نیز در ان-پنتان، هگزان، ان-هپتان یا اکتان قابل حل است. معمولاً از ان-پنتان یا ان-هپتان برای این منظور استفاده می‌شود. گرچه نوع حلال انتخاب‌شده می‌تواند بر مقدار و خواص برش‌های به دست آمده تأثیر بگذارد، اما معمولاً مقدار تفاوت‌ها در عمل ناچیز است. در فصول ۷ (هیدروکراکینگ کاتالیزوری) و ۸ (فراوری هیدروژنی) با تفصیل بیشتری به موضوع خواص این موارد خواهیم پرداخت.

بسیاری از محققان بر این باورند که آسفالتین‌های موجود در روغن و رزین جنبه‌ی محلول ندارند، اما ابعادی به کوچکی یک مولکول دارند؛ موادی سخت که توسط رزین‌ها به حالت معلق در می‌آیند. در مرحله کراکینگ، برخی از رزین‌ها به هیدروکربن‌های سبک‌تر و سایر موارد به آسفالتین تبدیل می‌شوند. هر دو واکنش بر نسبت رزین به آسفالتین و پایداری حاصل از قطران گرانروی تأثیر گذاشته و شدت عملیات را محدود می‌کنند. مهم‌ترین واکنش‌هایی [۴] که در حین عملیات کاهش گرانروی رخ می‌دهد عبارتند از:

۱. کراکینگ زنجیره‌های جانبی متصل به حلقه‌های سیکلوپارافین و آروماتیک به طوری که زنجیره‌ها یا جدا می‌شوند یا به گروه‌های متیل کوتاه می‌شوند.

۲. کراکینگ رزین‌ها به شکل هیدروکربن‌های سبک (در درجه اول الفین‌ها) و ترکیباتی که به آسفالتین تبدیل می‌شوند.

۳. کراکینگ نسبی حلقه‌های نفتین در دماهای بالاتر از ۹۰۰ درجه فارنهایت (۴۸۰ درجه سانتیگراد). در دمای کمتر از ۹۰۰ درجه فارنهایت (۴۸۰ درجه سانتیگراد) میزان کراکینگ حلقه‌های نفتینیک به حداقل می‌رسد. شدت عملیات گرانروی را می‌توان به روش‌های مختلفی بیان کرد: بازده موادی که در دمای زیر ۳۳۰ درجه فارنهایت (۱۶۶ درجه سانتیگراد) می‌جوشند، کاهش ویسکوزیته محصول، مقدار مواد اولیه استاندارد کاتر مورد نیاز برای ترکیب قطران گرانروی مشخصات نفت کوره شماره ۶ در مقایسه با مقدار مورد نیاز برای مواد اولیه [۱۳].

جدول ۵-۱۲: رابطه زمان و دما در کاهش گرانروی (شرایط تبدیل برابر)

| زمان (ساعت) | سانتی‌گراد | فارنهایت |
|-------------|------------|----------|
| 1 | 485 | 905 |
| 2 | 470 | 878 |
| 4 | 455 | 850 |
| 8 | 440 | 825 |

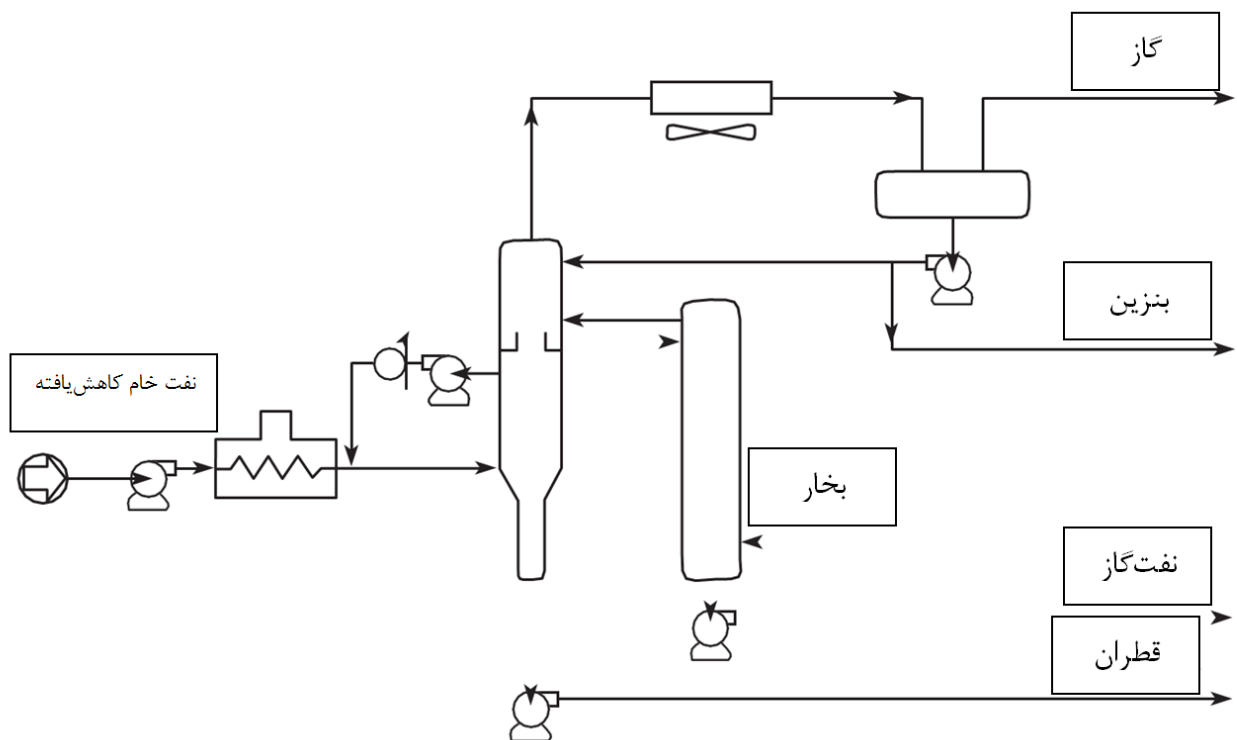
در ایالات متحده، شدت گرانروی به صورت درصد حجمی محصول بنزین در یک محدوده جوش مشخص، و در اروپا به عنوان درصد وزنی بازده گاز به اضافه بنزین (که محصول در دمای زیر ۳۳۰ درجه فارنهایت یا ۱۶۶ درجه سانتیگراد می‌جوشد) بیان می‌شود.

عملیات گرانروی به دو نوع تقسیم‌بندی می‌شود: کراکینگ کوئل و کوره و کراکینگ مکنده^{۶۷}. مانند تمام فرآیندهای کراکینگ، در این مورد هم واکنش‌ها وابسته به زمان و دما هستند (جدول ۵-۱۲)، و بین دما و زمان واکنش، نوعی مبادله وجود دارد. در کراکینگ کوئل، از دمای خروجی بالاتر کوره [۸۸۵ تا ۹۳۰ درجه فارنهایت (۴۷۳ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد)] و زمان واکنش از ۱ تا ۳ دقیقه استفاده می‌شود، در حالی که دمای خروجی در کراکینگ مکنده، کمتر (۸۰۰ تا ۸۳۰ درجه فارنهایت (۴۲۷ تا ۴۳۳ درجه سانتی‌گراد)) و زمان واکنش آن طولانی‌تر است. بازده و خواص محصول مشابه است، اما عملیات خیساندن با دمای خروجی کمتر از کوره دارای مزایای مصرف انرژی کمتر و زمان کار طولانی‌تر قبل از خاموش شدن برای حذف کک از لوله‌های کوره است. معمولاً زمان اجرا در گرانروی کوئل بین ۳ تا ۶ ماه و برای گرانروی مکنده بین ۶ تا ۱۸ ماه است. این مزیت زمانی در گرانروی مکنده، تا حدودی با دشواری بیشتر و زمان طولانی‌تری که در این روش صرف پاکسازی مخزن مکنده می‌شود به تعادل می‌رسد [۱۴].

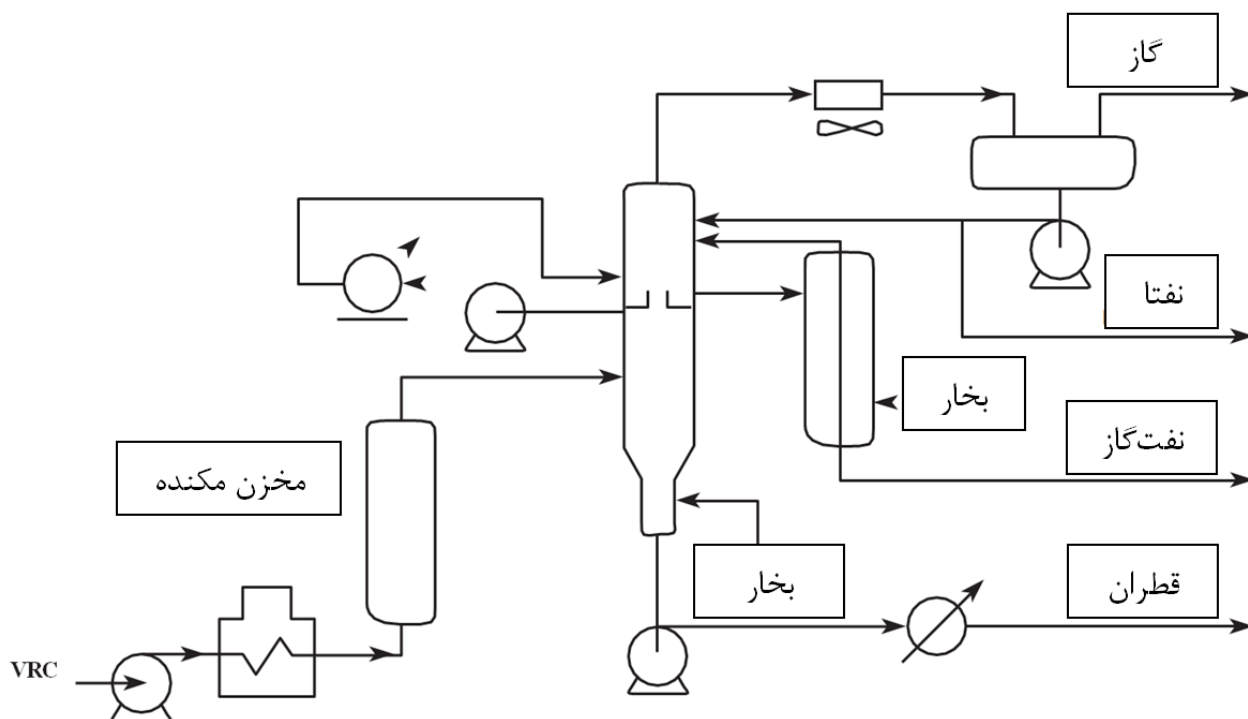
نمودارهای جریان فرآیند در تصاویر ۵.۴ و ۵.۵ نشان داده شده است. خوراک وارد کوره شده و تا دمای مورد نظر گرم می‌شود. در فرآیند کراکینگ کوره یا کوئل، خوراک تا دمای کراکینگ [۸۸۵ تا ۹۳۰ درجه فارنهایت (۴۷۴ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد)] گرم و هنگام خروج از کوره، با نفت گاز یا پسماند برج خاموش می‌شود تا واکنش کراکینگ متوقف شود. در عملیات کراکینگ دمنده، خوراک در دمایی بین ۸۰۰ تا ۸۲۰ درجه فارنهایت (۴۲۷ و ۴۳۸ درجه سانتیگراد) از کوره خارج می‌شود و از یک درام دمنده عبور می‌کند که این موضوع زمان لازم برای هرگونه واکنش اضافی را قبل از خاموش شدن فراهم می‌کند. فشار، جزو پارامترهای مهم طراحی و عملیاتی محسوب می‌شود. میزان فشار در واحدهای گرانروی فاز مایع، ۷۵۰ پوند بر اینچ مربع (معادل ۵۱۷۰ کیلوپاسکال) و برای تبخیر ۲۰ تا ۴۰ درصدی در قسمت خروجی کوره، بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ پوند بر اینچ مربع (معادل ۶۹۰ تا ۲۰۷۰ کیلوپاسکال) می‌باشد [۱۶]. اطلاعات مربوط به بازده معمولی و خواص فراورده حاصل از عملیات کاهش گرانروی در جداول ۵.۱۳ و ۵.۱۴ ارائه شده است.

در فرآیند کراکینگ کوره، مصرف سوخت حدود ۸۰ درصد هزینه عملیاتی را به خود اختصاص می‌دهد، با مصرف خالص سوخت معادل ۱ تا ۱.۵ درصد وزنی در خوراک. با این حال، میزان نیاز به سوخت در کراکینگ دمنده حدود ۳۰ تا ۳۵ درصد کمتر است [۱۵] (جدول ۵.۱۵). بسیاری از خواص فراورده‌های حاصل از گرانروی، با ویژگی‌های مواد اولیه خوراک متفاوت است. با این حال، برخی از خواص، مانند شاخص دیزل و عدد اکتان، ارتباط به مراتب بیشتری با کیفیت خوراک دارند. سایر ویژگی‌ها، مانند چگالی و ویسکوزیته نفت گاز، نسبتاً از هر دو ویژگی تبدیل و مواد اولیه مستقل هستند [۳].

67 . coil and furnace cracking and soaker cracking



تصویر ۴-۵: عملیات کاهش گرانروی کویل



تصویر ۵-۵: کاهش گرانیوی مکنده

جدول ۵-۱۳: نتایج کاهش گرانیوی: لانگ رزید کویت^{۶۸}

| | | |
|-------------------------------|------|------|
| بوتان و لایتر | 2.5 | |
| نفتا- ۳۳۰ درجه فارنهایت | 5.9 | |
| نفت گاز ۶۶۰ درجه فارنهایت | 13.5 | |
| قطران | 78.1 | |
| خصوصیات محصول نفتا | | |
| درجه استاندارد نفت آمریکا | 65.0 | |
| درصد وزنی گوگرد | 1.0 | |
| RONC | | |
| نفت گاز | | |
| درجه استاندارد نفت آمریکا | 32.0 | |
| درصد وزنی گوگرد | 2.5 | |
| قطران و خوراک | | |
| درصد بر روی نفت خام | | |
| درجه استاندارد نفت آمریکا | 14.4 | 11.0 |
| درصد وزنی گوگرد | 4.1 | 4.3 |
| ویسکوزیته، ۵۰ درجه سانتی گراد | 7 | 250 |
| | 2 | |
| | 0 | |

۹-۵: مسئله مطالعه موردی: کوکر تأخیری

به منظور اطلاع از مسئله، به جدول ۶-۴ و برای اطلاع از خوراک کوکر تأخیری به جدول ۷-۴ مراجعه کنید. محاسبات مربوط به موازنه‌ی مواد کک تأخیری نیز بر اساس معادلات ارائه‌شده در جدول ۳-۵ صورت گرفته است. برای مشاهده نتایج، به جدول ۱۶-۵ مراجعه نمایید. اگرچه در این زمان، تنها خوراک موجود برای کک تأخیری جریان کف برج خلاء است، واحدهای فرآیند دیگر در پالایشگاه جریان‌های محصول سنگینی را تولید می‌کنند که می‌تواند یا با نفت کوره سنگین مخلوط شود یا به کک تأخیری ارسال شود. بازار نفت کوره سنگین محدود است و برای این مشکل، نفت کوره سنگین تولید نمی‌شود. فرآورده‌های سنگین جهت پردازش، از واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال و واحد آلکیلاسیون^{۶۹} (قطران) به کوکر تأخیری ارسال می‌شوند. این روندها در فرآیند تأمین خوراک کوکر برای مسئله‌ی حاضر لحاظ شده‌اند.

محاسبات بازده:

$$\text{کک} = 1/6 = (14/2) \cdot 22/72 = \text{درصد وزنی}$$

$$\text{گاز} = 7/8 + 0/144 = (14/2) \cdot 9/84 = \text{درصد وزنی}$$

$$\text{نفتا} = 11/29 + 0/343 = (14/2) \cdot 16/16 = \text{درصد وزنی}$$

جدول ۵.۱۴: نتایج کاهش گرانبوی، شورت رزید آفاجاری

| فرآورده | خوراک | |
|---------|---------|-----------------------------|
| | | درصد وزنی بازده ها |
| ۲/۴ | | بوتان و لایتر |
| ۴/۶ | | نفتای ۳۳۰ درجه فارنهایت |
| ۱۴/۵ | | نفت‌گاز ۶۶۰ درجه فارنهایت |
| ۷۸/۵ | | قطران |
| | | ویژگی فرآورده‌ها |
| | | نفتا |
| | | استاندارد نفت آمریکا |
| | | درصد وزنی گوگرد |
| | | RONC |
| | | Gas oil |
| | | استاندارد نفت آمریکا |
| | | درصد وزنی گوگرد |
| | | قطران یا خوراک |
| | | % on crude |
| | | استاندارد نفت آمریکا |
| | | درصد وزنی گوگرد |
| ۴۵,۰۰۰ | ۱۰۰,۰۰۰ | ویسکوزیته ۱۲۲ درجه فارنهایت |

⁶⁹ . alkylation

جدول ۵-۱۵: کاهش گرانیروی کویل و مکنده

| مکنده | کویل | |
|-----------|-----------|---------------------------------|
| ۸۰۵ (۴۳۰) | ۹۰۰ (۴۸۰) | دمای خروجی کوره بر حسب فارنهایت |
| ۰/۸۵ | ۱ | مصرف نسبی سوخت |
| ۰/۸۵ | ۱ | هزینه‌های نسبی سرمایه‌ای |

$$\text{نفثا} = [(۷/۴ + ۱۳۱/۵) / ۱۸۶/۵] (۱۶/۱۶) = ۲۱/۷ \text{ درصد حجم}$$

$$\text{نفث گاز} = ۱۰۰.۰ - (۱۶/۲ + ۹/۸ + ۲۲/۷) = ۵/۱۳ \text{ درصد وزنی}$$

$$\text{نفث گاز} = [(۱۳۸/۹ / ۱۵۵/۵)] (۵۱/۳) = ۵۷/۴ \text{ درصد حجم}$$

توزیع گوگرد از جدول ۵/۹ و ترکیب گاز (C4-) از جدول ۵/۸ به دست آمده است.

موازنه‌ی گاز کوکر: گاز کل = ۲۸۸۵۵ پوند در ساعت گوگرد در گاز = ۱۷۵۸ پوند در ساعت گاز بدون گوگرد = ۲۷۰۹۷ پوند در ساعت

جدول ۵-۱۶: موجودی مواد کوکر تأخیری: ۱۰۰۰۰۰ بشکه در روز پایه نفت خام شیب شمالی آلاسکا

| خوراک | | | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|------|-------|---------|------|-------|
| 1050+ + VRC | 88.4 | 18,003 | 8.7 | 14.72 | 265,162 | 2.17 | 5,757 |
| کراکینگ کاتالیزوری سیال | 11.5 | 2,338 | -0.6 | 15.75 | 36,820 | 0.32 | 117 |
| Alky tar | 0.1 | 25 | | | 468 | | |
| مجموع | 100.0 | 20,366 | 7.4 | 14.85 | 302,450 | 1.94 | 5,875 |
| فراورده‌ها | | | | | | | |
| (C4-) درصد وزنی گاز | (22.7) | | | | 29,776 | 5.92 | 1,762 |
| نفثای سبک | 7.6 | 1,551 | 65.5 | 10.51 | 16,303 | 0.36 | 59 |
| نفثای سنگین | 14.1 | 2,868 | 50.1 | 11.36 | 32,575 | 0.72 | 235 |
| نفث گاز چرخه سبک | 37.3 | 7,587 | 30.0 | 12.78 | 96,967 | 0.93 | 905 |
| نفث گاز چرخه سنگین | 20.1 | 4,103 | 14.3 | 14.16 | 58,114 | 1.98 | 1,151 |
| درصد وزنی کک | (22.7) | | | | 68,717 | 2.56 | 1,762 |
| مجموع | | 16,110 | | | 302,450 | | 5,875 |

توجه: کربن کنتراسون، مثبت ۱۰۵۰ درجه فارنهایت = ۱۴/۲ درصد (بر اساس جدول ۴-۶).

جدول ۵.۱۷: نیاز به ابزار کوکر (مبنا: ۸۲۵ تن کک در روز)

| | |
|----------------|-----|
| Steam, Mlb/day | 577 |
|----------------|-----|

| | |
|--------------------|------|
| Power, MkWh/day | 25 |
| Cooling water, gpm | 990 |
| Fuel, MMBtu/day | 2851 |

با توجه به ترکیب گاز فاقد گوگرد در جدول ۶-۵، کل مقادیر پوند در ساعت برابر است با $22/12 / 27097 = 1225$ و ترکیب بدون گوگرد به صورت زیر محاسبه می‌شود:

| ترکیبات | مول در ساعت |
|-----------------------------|-------------|
| C ₁ | 650.9 |
| C ₂ ⁻ | 19.0 |
| C ₂ | 201.4 |
| C ₃ ⁻ | 39.3 |
| C ₃ | 103.8 |
| C ₄ ⁻ | 30.4 |
| i-C ₄ | 12.7 |
| n-C ₄ | 32.9 |
| H ₂ | 173.5 |
| CO ₂ | 2.5 |
| | 100.0 |
| | 1226.4 |

اکنون لازم است که این ترکیب گاز را طوری تنظیم کنیم که گوگرد مورد نیاز از آن تأمین شود. در عملیات واقعی، مقداری از گوگرد به عنوان مولکول‌های مرکابتان^{۷۰} (R-S-H) ترکیب می‌شود، اما برای محاسبات اولیه، به اندازه کافی دقیق است که فرض کنیم تمام گوگرد در بخش گاز به صورت H₂S ترکیب شده است. از آنجایی که ۱۷۵۸ پوند در ساعت گوگرد وجود دارد (معادل ۵۴/۸ مول در ساعت)، هیدروژن آزاد باید ۵۴/۸ مول در ساعت کاهش یابد، بنابراین تعادل نهایی گاز کوکر به شرح زیر است:

| Component | Mol/hr | MW | lb/hr | (lb/hr)BPD | BPD |
|-----------------------------|--------|----|--------|------------|------|
| C ₁ | 650.9 | 16 | 10,415 | | |
| C ₂ ⁼ | 19.0 | 28 | 532 | | |
| C ₂ | 201.4 | 30 | 6,041 | | |
| C ₃ ⁼ | 39.3 | 42 | 1,649 | 7.61 | 217 |
| C ₃ | 103.8 | 44 | 4,569 | 7.42 | 616 |
| C ₄ ⁼ | 30.4 | 56 | 1,702 | 8.76 | 194 |
| iC ₄ | 12.7 | 58 | 735 | 8.22 | 89 |
| nC ₄ | 32.9 | 58 | 1,910 | 8.51 | 224 |
| H ₂ | 118.5 | 2 | 237 | | |
| CO ₂ | 2.5 | 44 | 111 | | |
| H ₂ S | 55.1 | 34 | 1,873 | | |
| Total | 1266.4 | | 29,773 | | 1341 |

⁷⁰ mercaptan

مسائل

۱. برای نفت خام در شکل ۳.۵ و شکل ۳.۹، کربن کنرادسون از ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتیگراد) برش نفت خام باقیمانده را تخمین بزنید.
۲. بازده کک را برای برش نفت خام مسئله ۱ تخمین زده و موازنه‌ی مواد را در اطراف واحد کک‌سازی تأخیری ایجاد کنید. برش ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتیگراد) حاوی گوگرد با ۰/۳۸ درصد وزنی است.
۳. با استفاده از اطلاعات مسئله ۲، هزینه سرمایه ایجاد یک واحد کک‌سازی تأخیری با ظرفیت ۷۵۰۰ بشکه در روز و الزامات کاربردی آن را برآورد کنید.
۴. با استفاده از داده‌های تقطیر اداره معادن ایالات متحده طبق ضمیمه C، بازده کک را محاسبه کرده و بر اساس باقیمانده نفت خام میدان نفتی تورنس، با گرانش ۲۳/۸ درجه استاندارد نفتی آمریکا و محتوای گوگرد ۱/۸۴ درصد وزنی، موازنه‌ی مواد ایجاد کنید.
۵. با توجه نفت خام مورد اشاره در مسئله ۴، هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی اجرای کوکر تأخیری با ظرفیت ۱۰۰۰۰ بشکه در هر روز را تخمین بزنید. متوسط دستمزد چهار کارگر در هر شیفت را ۲۰ دلار در ساعت در نظر بگیرید.
۶. تن‌های طولانی در روز کک تولید شده با شارژ ۳۰۰۰۰ بشکه باقیمانده ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتیگراد) از نفت خام اختصاص داده شده به واحد کک‌سازی تأخیری را محاسبه کنید.
۷. اگر ۹۵ درصد از سولفید هیدروژن موجود در جریان محصول گاز کوکر را بتوان به گوگرد عنصری تبدیل کرد، با شارژ ۳۰۰۰۰ بشکه باقیمانده با ظرفیت ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتیگراد) در روز چند تن گوگرد تولید می‌شود.
۸. یک موازنه‌ی مواد در اطراف کک تأخیری برای نرخ تغییر و نفت خام مسائل ۶ و ۷ ایجاد کنید. همچنین نیازهای ابزار را برآورد کنید.
۹. هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی را برای ایجاد کوکر تأخیری با ظرفیت ۳۰۰۰۰ بشکه در روز، با قابلیت پردازش نفت خام کاهش‌یافته، را برآورد کنید. متوسط دستمزد چهار کارگر در هر شیفت را ۲۰ دلار در ساعت در نظر بگیرید.

فصل ۶

کراکینگ کاتالیزوری

کراکینگ کاتالیزوری مهم‌ترین و پرکاربردترین فرآیند پالایشگاهی برای تبدیل نفت سنگین به بنزین و فراورده‌های سبک‌تر است و حدود ۱۰/۶ میلیون بشکه (بیش از ۱ میلیون تُن در روز) از نفت خام در جهان به این روش پالایش می‌شود [۱]. امروزه در ایالات متحده، ۳۵ تا ۴۵ درصد از ظرفیت ذخایر بنزین مخلوط پالایشگاه‌ها به نفتای کراکر کاتالیزوری سیال اختصاص یافته است. در ابتدا، کراکینگ به شکل حرارتی انجام می‌شد، اما امروزه روش کاتالیزوری تقریباً به طور کامل جایگزین کراکینگ حرارتی شده است، زیرا در این روش، بنزین بیشتر، با اکتان بالاتر و نفت کوره سنگین‌تری تولید می‌شود [۲]. علاوه بر این، گازهای سبک تولیدشده به روش کراکینگ کاتالیزوری حاوی الفین بیشتری نسبت به گازهای تولید شده توسط کراکینگ حرارتی هستند (جدول ۱-۶).

فرآیند کراکینگ منجر به تولید کربن (کک) تولید می‌شود که روی ذره کاتالیزور باقی می‌ماند، سطح آن را پوشانده و به سرعت فعالیت آن را کاهش می‌دهد. برای حفظ فعالیت کاتالیزور در سطح مفید، لازم است از طریق سوزاندن این کک در هوا، نسبت به بهبود عملکرد کاتالیزور اقدام شود. بر این اساس، کاتالیزور به طور پیوسته بین رآکتور و کوره بازیافت حرارت^{۷۱} در رفت و برگشت است. کراکینگ دارای واکنش گرماگیری، و کوره بازیافت حرارت، دارای واکنش گرمایی است. برخی واحدها به گونه‌ای طراحی شده‌اند که بتوان از گرمای کوره‌ی بازیافت حرارت در جهت گرم کردن خوراک تا دمای واکنش بهره گرفت. از اینگونه واحدها در اصطلاح، تحت عنوان «واحدهای موازنه‌ی حرارتی^{۷۲}» یاد می‌شود. متوسط دمای رآکتور بالارونده، دمای خوراک، و دمای خروجی کوره‌ی بازیافت حرارت، به ترتیب، ۹۰۰ تا ۱۰۵۰، ۵۰۰ تا ۸۰۰، و ۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه فارنهایت است.

کلیه فرآیندهای مبتنی بر کراکینگ کاتالیزوری که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرند را می‌توان به عنوان واحدهای بسترمتحرک یا بسترسیال طبقه‌بندی نمود. بسته به تصمیم طراح یا سازنده، ممکن است بعضاً تغییراتی در هر یک از طبقه‌ها اتفاق بیفتد، اما عملیات اصلی در هر طبقه بسیار مشابه است. فرآیند کراکینگ کاتالیزوری حرارتی^{۷۳}، نماینده واحدهای بسترمتحرک و کراکینگ کاتالیزوری سیال نماینده واحدهای بستر سیال است. امروزه تعداد واحدهای کاتالیزوری حرارتی بسیار ناچیز است و عرصه را به واحدهای کراکینگ کاتالیزوری سیال واگذار کرده‌اند. واحدهای کراکینگ سیال، بسته مکان وقوع واکنش اصلی کراکینگ، به دو نوع بستر و بالارونده^{۷۴} (خط انتقال) طبقه‌بندی کرد. امروزه تقریباً تمامی واحدهای کاتالیزور سیال به منظور کار با کراکینگ بالارونده از نو پیکربندی شده‌اند.

⁷¹ . regenerator

⁷² . Heat balance units

⁷³ . Thermafor catalytic cracking (TCC)

⁷⁴ . bed or riser

فرآیند کاری هر دو نوع مشابه است. خوراک نفت داغ، از طریق خط بالارونده خوراک یا راکتور، در تماس با کاتالیزور قرار می‌گیرد. با پیشرفت واکنش کراکینگ، کاتالیزور به تدریج با تشکیل کک در سطح کاتالیزور غیرفعال می‌شود. بخارات کاتالیزور و هیدروکربن به صورت مکانیکی از هم جدا می‌شوند و نفت باقی مانده روی کاتالیزور، قبل از ورود کاتالیزور به کوره‌ی بازیافت با جداکردن بخار از بین می‌رود. بخارات نفت، از بالاسر به سمت برج تقطیر هدایت می‌شوند تا در محدوده‌های جوش مورد نظر از هم جدا شوند.

جدول ۶.۱: مقایسه بازده کراکینگ حرارتی و کاتالیزوری بر مبنای خوراک نفت خام یکسان

| | کراکینگ حرارتی | | کراکینگ کاتالیزوری | |
|--------------|----------------|-------|--------------------|-------|
| | wt% | vol% | wt% | vol% |
| خوراک تازه | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| گاز | 6.6 | | 4.3 | |
| پروپان | 2.1 | 3.7 | 1.3 | 2.2 |
| پروپیلن | 1.0 | 1.8 | 6.8 | 10.9 |
| ایزوبوتان | .8 | 1.3 | 2.6 | 4.0 |
| ان-بوتان | 1.9 | 2.9 | 0.9 | 1.4 |
| بوتیلن | 1.8 | 2.6 | 6.5 | 10.4 |
| بزنین | 26.9 | 32.1 | 48.9 | 59.0 |
| نفت چرخه سبک | 1.9 | 1.9 | 15.7 | 15.0 |
| نفت صاف‌شده | | | 8.0 | 7.0 |
| نفت پسماند | 57.0 | 50.2 | | |
| کک | 0 | | 5.0 | |
| مجموع | 100.0 | 96.5 | 100.0 | 109.9 |

۱-۶: کراکینگ کاتالیزوری بسترسیال

در فرآیند کاتالیزور بسترسیال از نوعی کاتالیزور به شکل ذرات بسیار ریز (با متوسط اندازه ۷۰ میکرومتر) استفاده می‌شود که وقتی در معرض هوادهی بخار قرار می‌گیرد مانند یک سیال عمل می‌کند. کاتالیزور سیال، به طور مداوم بین منطقه واکنش و منطقه بازیافت در گردش است و به عنوان وسیله‌ای برای انتقال گرما از کوره‌ی بازیافت به خوراک نفت و راکتور عمل می‌کند. دو نوع از پرستفاده‌ترین واحدهای کاتالیزوری سیال عبارتند از: نوع «هم‌پهلوی»^{۷۵} (که در آن واحدهای راکتور و کوره‌ی بازیافت در مجاورت هم هستند) و نوع انباشته^{۷۶} (که در آن راکتور در بالای کوره بازیافت نصب می‌شود). پیکربندی واحدهای کراکینگ کاتالیزوری سیال در تصاویر ۶-۱ تا ۶-۸ و پیوست E نشان داده شده است.

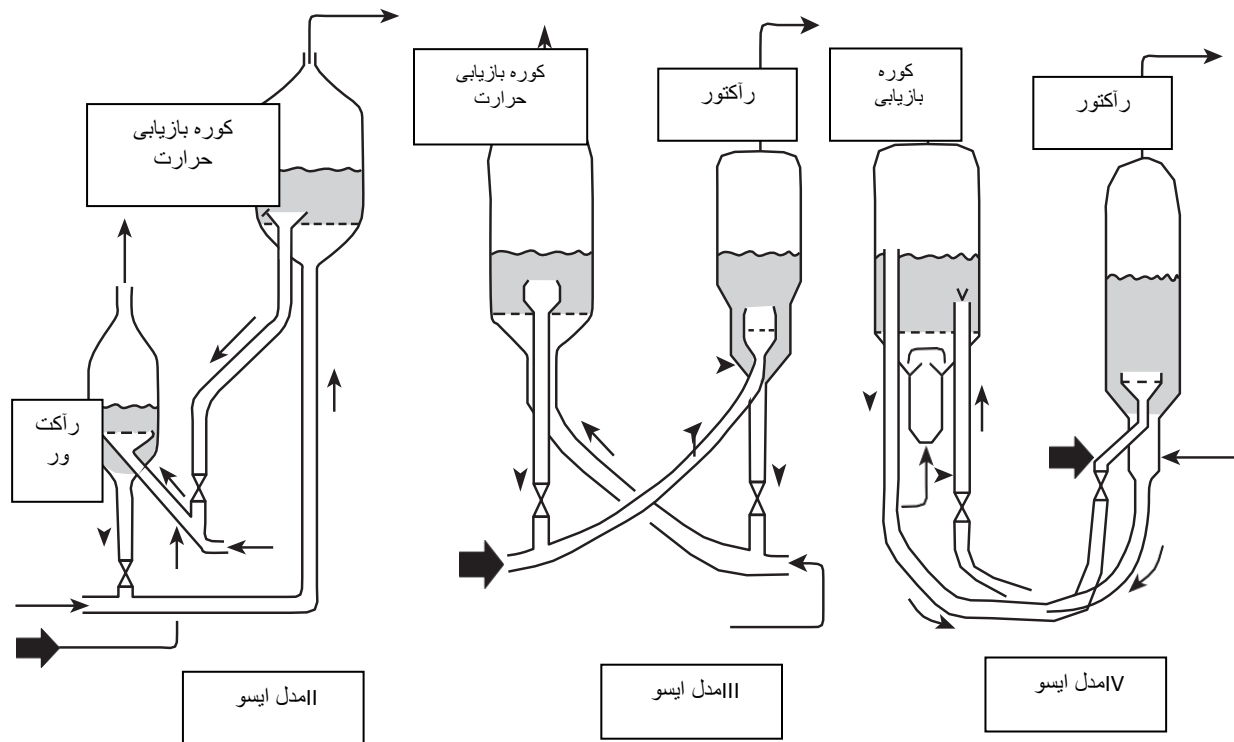
از جمله مهمترین تفاوت‌ها در فرآیند کار با واحدهای کراکینگ کاتالیزوری، مربوط به مکان و کنترل واکنش کراکینگ است. تا حدود سال ۱۹۶۵، اکثر واحدها مبتنی بر یک بستر کاتالیزوری سیال فزمتراکم و مجزا در مخزن

⁷⁵ . side-by-side

⁷⁶ . stacked

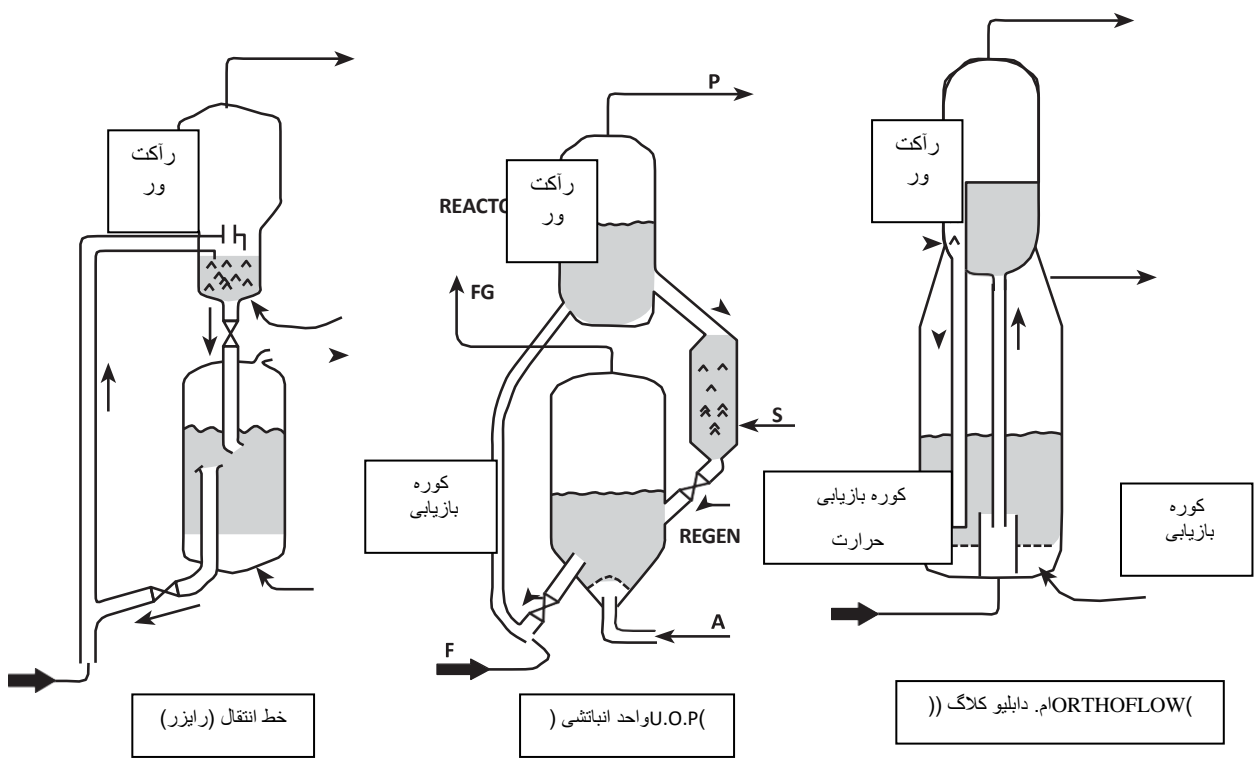
راکتور بودند. واحدها به گونه‌ای کار می‌کردند که بیشتر کراکینگ‌ها در بستر راکتور رخ می‌داد. سطح کراکینگ، با تغییر عمق بستر راکتور (زمان) و دما کنترل می‌شد. با وجود آنکه مشخص شد کراکینگ، به دلیل حد بالای فعالیت کاتالیزور و دما، در بخش تأمین خوراک رایزر راکتور اتفاق می‌افتد اما هیچ تلاش قابل توجهی برای نظارت بر روند واکنش از طریق تغییر وضعیت رایزر انجام نشد.

با این حال پس از استفاده از کاتالیزورهای زئولیتی واکنش‌پذیرتر از سوی پالایشگاه‌ها، سطح کراکینگ در رایزر (یا خط انتقال) به اندازه‌ای رسید که انجام تغییرات عملیاتی در واحدهای موجود را ناگزیر می‌ساخت. در نتیجه، در واحدهایی که اخیراً طراحی و ساخته شده‌اند قابلیت استفاده از راکتور (یا معادل آن) برای جداسازی کاتالیزور و بخارات هیدروکربن گنجانده شده است. از طریق شتاب‌دادن به کاتالیزور بازسازی شده برای رسیدن به سرعت مورد نظر در رایزر-راکتور قبل از وارد کردن آن به رایزر و تزریق خوراک به رایزر با استفاده از نازل‌های اسپری، می‌توان بر وضعیت واکنش نظارت کرد.



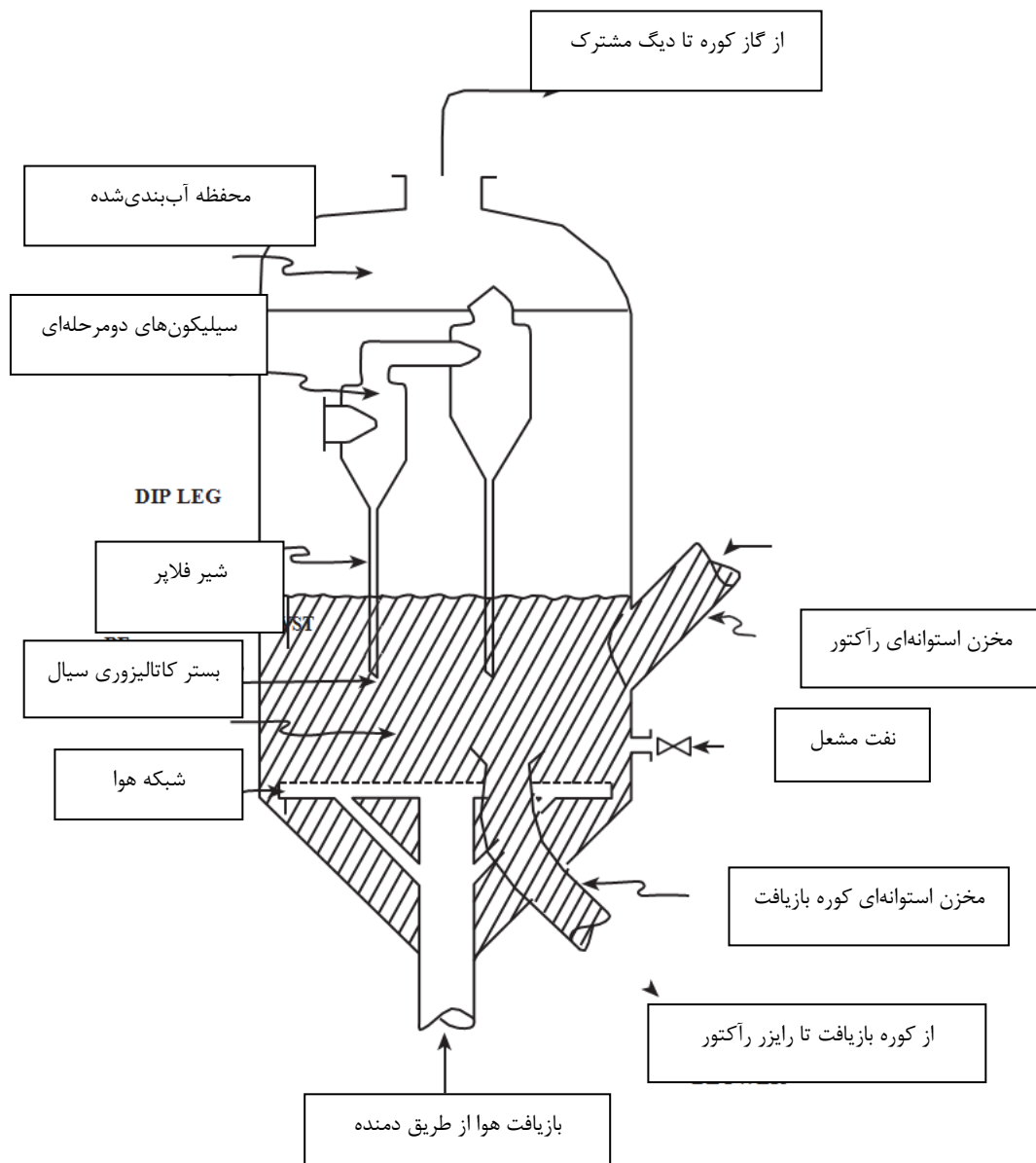
F = خوراک؛ FG = گاز کوره؛ S = بخار؛ P = محصول؛ A = هوا

تصویر ۶-۱ (a): پیکربندی‌های قدیمی‌تر واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال

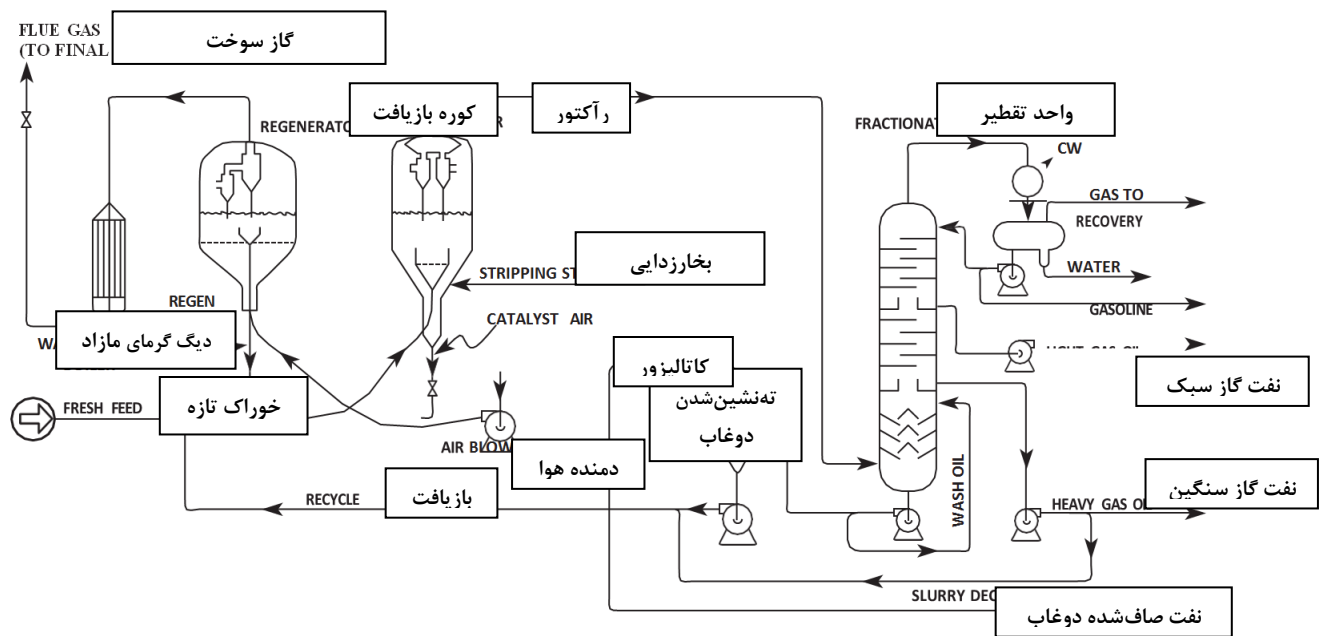


F = خوراک؛ FG = گاز کوره؛ S = بخار؛ P = محصول؛ A = هوا

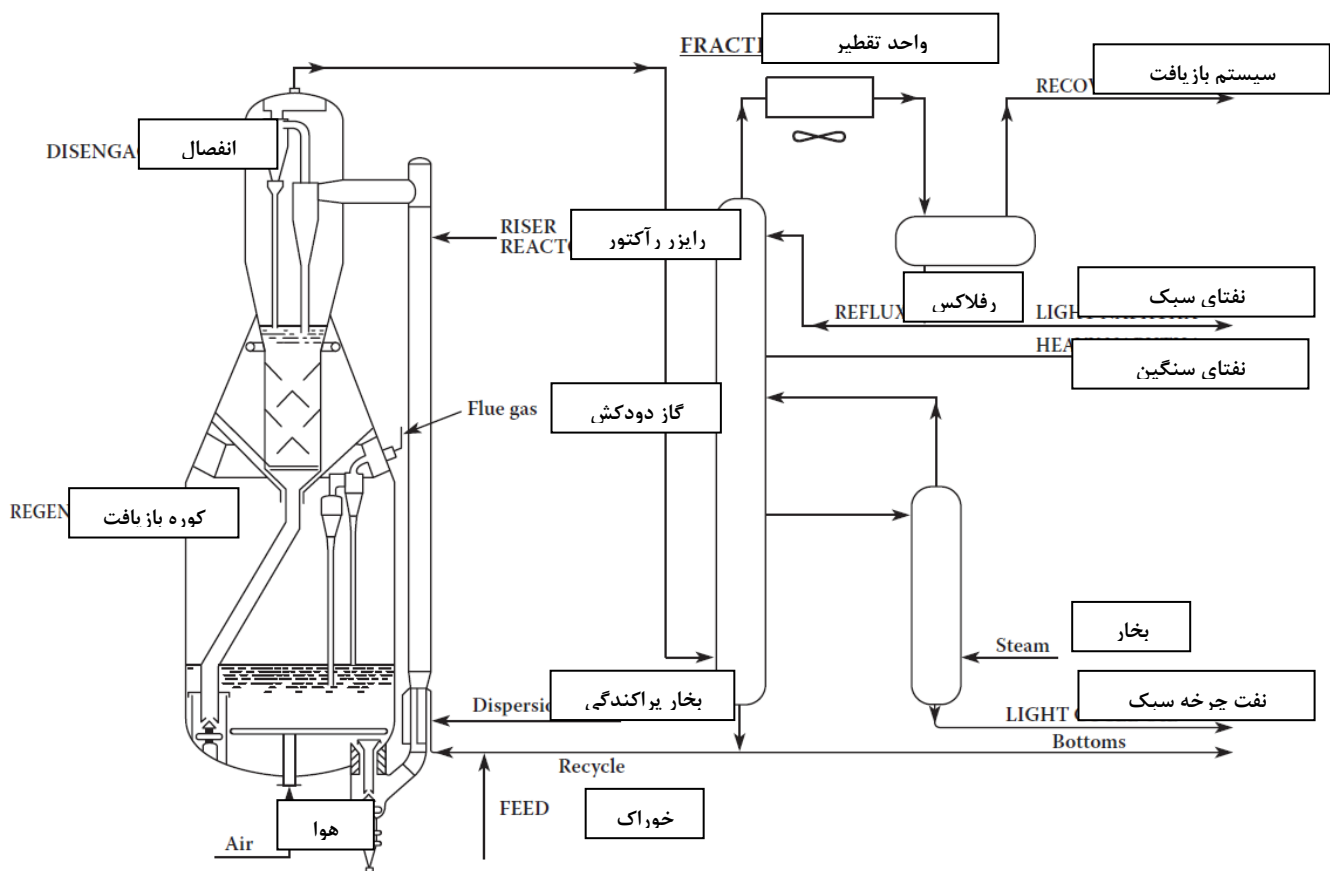
تصویر ۶-۱ (b): پیکربندی‌های قدیمی‌تر واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال



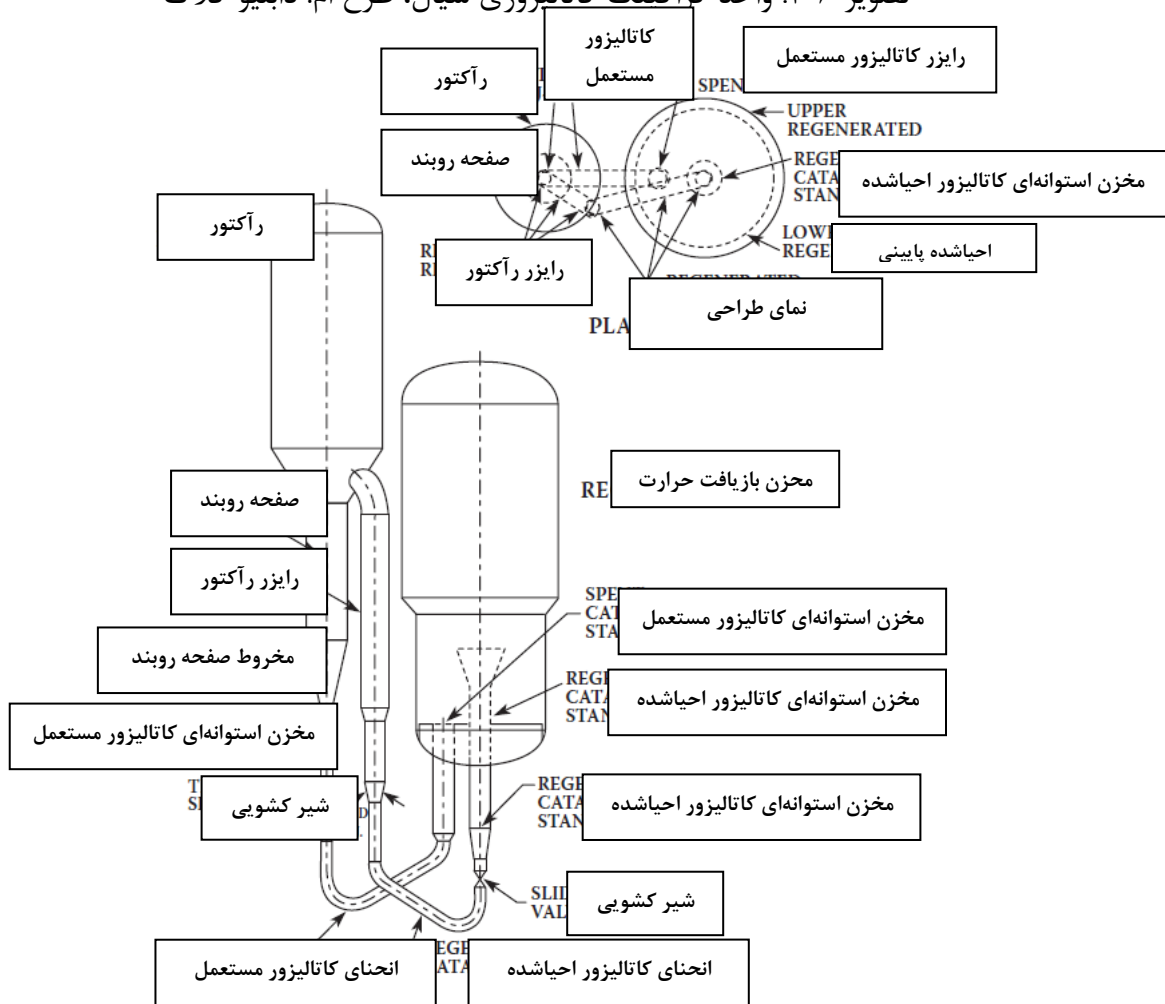
تصویر ۶-۲: کوره بازیافت حرارت در کراکینگ کاتالیزوری سیال



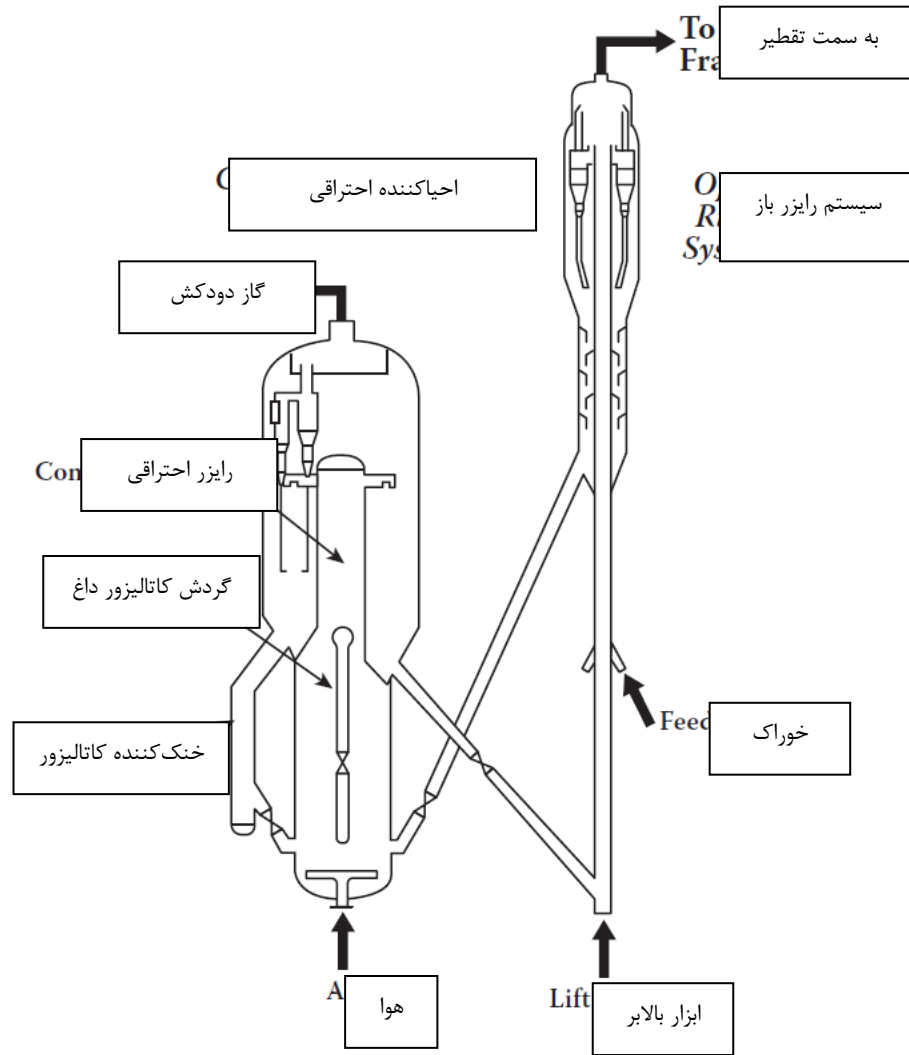
تصویر ۳-۶: واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال، مدل III



تصویر ۴-۶: واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال، طرح ام. دابلو کلاگ



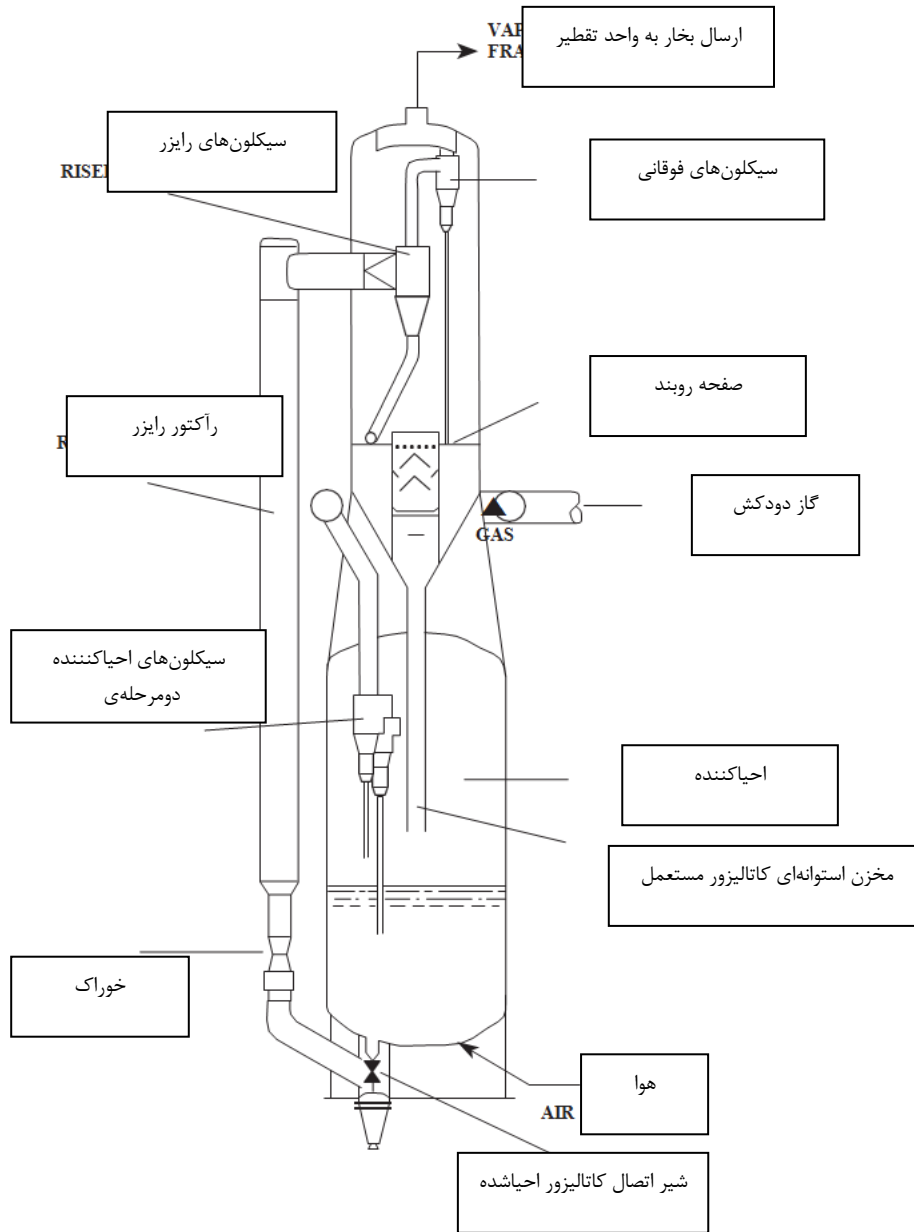
تصویر ۵-۶: واحد کاتالیزور سیال کراکینگ فلکسی ایکسون (با مجوز از مؤسسه تحقیقات و مهندسی اکسون)



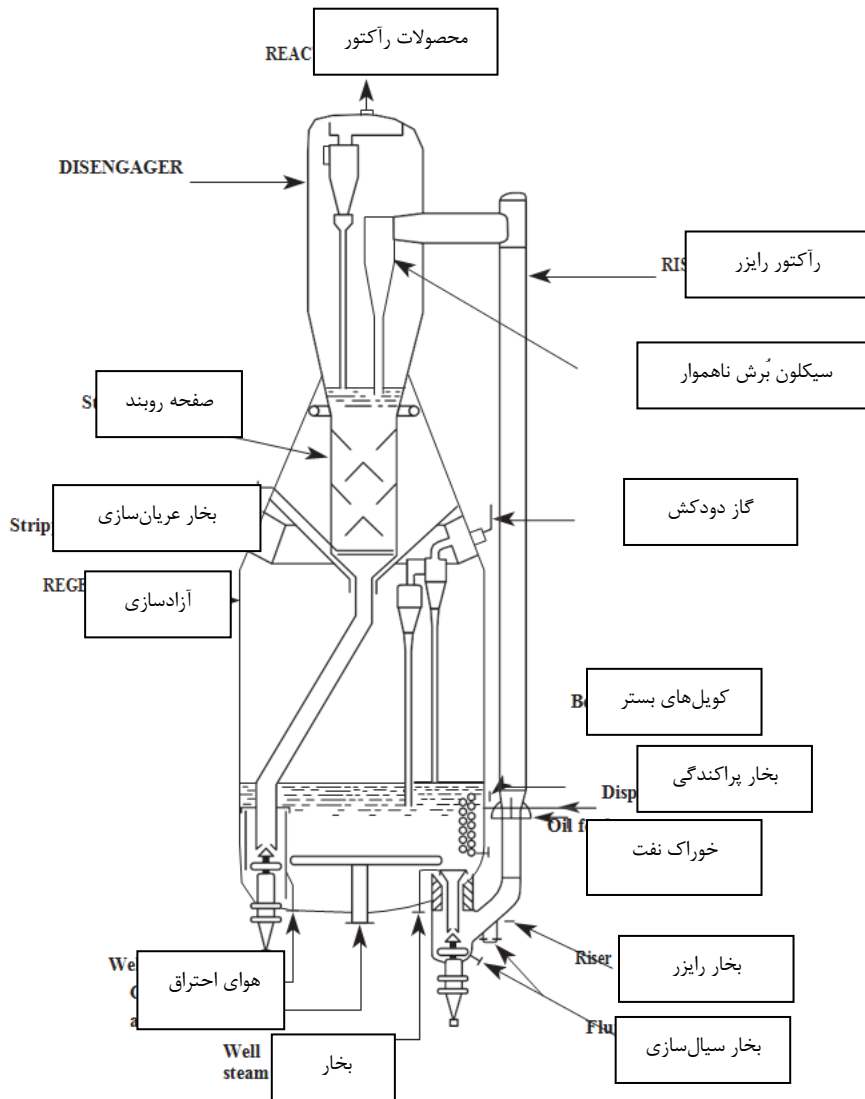
تصویر ۶-۶ (a): واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال با قابلیت احیاکنندگی احتراقی

در واحدهای قدیمی تر، به منظور به حداکثر رساندن و کنترل کراکینگ رایزر، اصلاحاتی صورت گرفته است. واحدها همچنین با ترکیبات مختلفی از راکتورهای خوراک رایزر و بستر متراکم در حال فعالیت هستند که از آن جمله می توان به استفاده از خوراک رایزر به دنبال بستر متراکم، استفاده از خوراک رایزر به موازات بستر متراکم و خطوط خوراک موازی (یکی برای خوراک تازه و دیگر برای بازیافت) اشاره کرد [۳]. تغییرات در این زمینه، عمدتاً به شکل استفاده حداکثری از کاتالیزورها با نظارت بیشتر بر زمان تماس کاتالیست با نفت و تماس موثرتر مواد اولیه سنگین با ذرات کاتالیست نمود داشته است. به منظور بهبود نتایج در سطوح تبدیل بالاتر، نسبت به افزایش ظرفیت گزینش پذیری (بازده بالاتر بنزین در سطوح تبدیل معین) همراه با کاهش زمان واکنش و نظارت دقیق تر (۱ تا ۳ ثانیه)، و همینطور استفاده از سیکلون های بسته و سیستم های بهبود یافته ی توزیع خوراک اقدام شد. این موارد از

سوی جیمز آر. مورفی [۴] خلاصه شده است. آوارو مورسیا پیکربندی‌های مربوط به واحد راکتور-احیاکننده را با رصد واحدهای تجاری اولیه کاتالیزوری در امتداد واحدهای پردازش امروزی مورد بررسی قرار داد [۵]. اکثر طرح‌ها، مشابه طرح‌هایی هستند که در تصاویر ۶-۱ تا ۶-۸ نشان داده شده است.

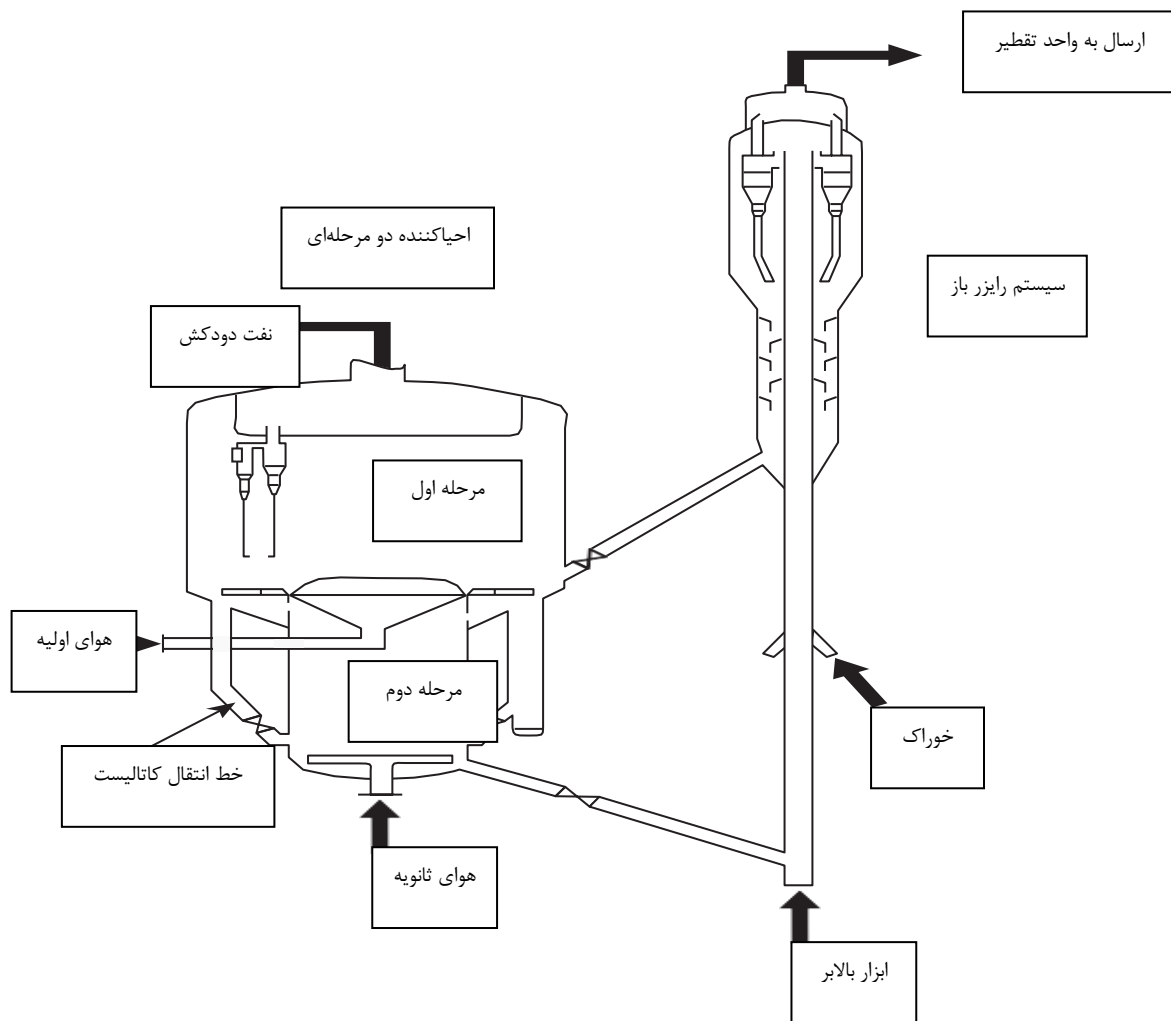


تصویر ۶-۶ (b): واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال رابزر، طرح ام. دابلیو. کلاگ



تصویر ۶-۷: واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال رزید کلاگ

جریان‌های خوراک تازه و بازیافت توسط مبدل‌های حرارتی یا یک کوره از قبل گرم می‌شوند و وارد واحد در پایه رایزر، تغذیه و در آنجا با کاتالیزور گرم تولیدشده مخلوط می‌شوند. گرمای کاتالیزور، خوراک را تبخیر کرده و آن را به دمای واکنش مطلوب می‌رساند. مخلوط کاتالیزور و بخار هیدروکربن از بالا به داخل جداکننده حرکت می‌کند. واکنش‌های کراکینگ زمانی شروع می‌شود که خوراک با کاتالیزور داغ در رایزر تماس می‌گیرد و تا زمانی ادامه می‌یابد که بخارات روغن از کاتالیزور در جداکننده راکتور جدا شوند. بخارات هیدروکربنی به منظور جداسازی و تبدیل به محصولات مایع و گاز، به دستگاه تقطیر نفت خام مصنوعی فرستاده می‌شود.



تصویر ۸-۶: واحد کراکینگ خام کاهش یافته (با مجوز UOP LLC)

کاتالیزوری که از راکتور خارج می‌شود کاتالیزور مستعمل^{۷۷} نامیده می‌شود و حاوی هیدروکربن‌های جذب شده در سطوح داخلی و خارجی و همچنین کک رسوب شده در اثر کراکینگ است. برخی از هیدروکربن‌های جذب شده قبل از ورود کاتالیزور به واحد احیاکننده، از طریق جداسازی بخار حذف می‌شوند. کک کاتالیزور در واحد

احیاکننده، با هوا سوزانده می‌شود. دمای احیاگر و سوختن کک با تغییر نرخ جریان هوا کنترل می‌شود. گرمای احتراق، دمای کاتالیزور را به ۱۱۵۰ تا ۱۵۵۰ درجه فارنهایت (۶۲۰ تا ۸۴۵ درجه سانتیگراد) افزایش می‌دهد و بخش عمده‌ای از این گرما توسط کاتالیزور به به خوراک نفت در رایزر خوراک منتقل می‌شود. درصد وزنی کک پسماند در کاتالیزور احیاشده، بسته به نوع احتراق (مونواکسیدکربن یا دی‌اکسیدکربن) ممکن است در محدوده‌ی ۰.۱ تا ۰.۴ قرار گیرد.

احیا کننده را می‌توان طوری طراحی و اجرا کرد که کک روی کاتالیزور را به مخلوطی از مونوکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن یا به طور کامل به دی‌اکسیدکربن بسوزاند. واحدهای قدیمی برای سوزاندن مونوکسیدکربن و به حداقل رساندن هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی طراحی شده بودند، زیرا در این روش، برای سوختن مونوکسیدکربن، کافی بود نیمی از هوا فشرده شود. در واحدهای جدیدتر برای سوزاندن کک به دی‌اکسیدکربن، از احیاکننده استفاده می‌شود، زیرا در کاتالیزور مبتنی بر احیاکننده، سطح کربن به مراتب کمتری در معرض سوختن قرار می‌گیرد. این موضوع ضمن آنکه قابلیت‌های واکنشی و گزینشی رایزر را ارتقاء می‌دهد، نتایج توزیع محصول بهتری را نیز به واسطه‌ی برخورداری از سطح تبدیل و فعالیت کاتالیزوری یکسان رقم می‌زند.

در واحدهایی که با مونوکسیدکربن می‌سوزند، گاز دودکش خارج شده از احیاکننده حاوی مقدار زیادی مونوکسیدکربن است که به منظور احیای انرژی سوخت موجود در کوره مونوکسیدکربن (دیگ بخار پسماند) سوزانده می‌شود. از گازهای داغ می‌توان جهت تولید بخار یا تقویت توربین‌های انبساط برای فشرده‌سازی هوای احیاشده و تولید برق استفاده کرد. در تصاویر ۲-۶ تا ۴-۶، به ترتیب، نمایی شماتیک از رآکتور و احیاکننده واحد کراکینگ معمولی، مدل III و کراکینگ طرح ام. دابلو کلاگ ارائه شده است.

۲-۶. طرح‌های جدید برای واحدهای کراکینگ کاتالیزوری بسترسیال

فعالیت کراکینگ کاتالیزورهای زئولیت به مراتب از کاتالیزورهای آمورف بیشتر است و به زمان واکنش کوتاه‌تری برای جلوگیری از کراکینگ بیش از حد بنزین به گاز و کک نیازمند است. این موضوع منجر به ایجاد واحدهایی شده است که به جای رآکتور بستر سیال، دارای جداکننده کاتالیزور-روغن برای دستیابی به حداکثر بازده بنزین در یک سطح تبدیل معین هستند. بسیاری از واحدهای جدیدتر به گونه‌ای طراحی شده‌اند که بتوان از طریق آنها تا ۲۵ درصد از نفت خام کاهش‌یافته را به عنوان خوراک در واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال گنجانند. تصویر ۵-۶ ناظر به طرح شماتیک کراکینگ فلکسی شرکت تحقیقاتی و مهندسی ایکسون است [۶،۷]. نسبت ارتفاع به قطر در این واحدها بیشتر است و برای آنکه فرایند احیای تک‌مرحله‌ای کارآمدتری داشته باشند، بخش احیاگر پایین‌ترین برای آنها در نظر گرفته شده است. آن دسته از واحدهایی که طراحی آنها مبتنی بر UOP است از احیاگرهای پرسرعت و کم‌موجودی^{۷۸} استفاده می‌کنند (تصویر ۶-۶ a). همچنین در واحدهای برخورداری از طراحی کلاگ، به منظور به حداقل رساندن فرسایش ناشی از جریان‌های حاوی کاتالیزور، از شیرهای اتصال^{۷۹} استفاده

⁷⁸ . high-velocity and low-inventory regenerators

⁷⁹ . plug valves

می‌شود (تصویر ۶-۶ b). در حال حاضر طراحی تمامی واحدها با هدف احتراق کامل دی اکسیدکربن و و نظارت بر احتراق مونوکسیدکربن صورت می‌گیرد.

وجود اختلاف زیاد بین سوخت پسماند و سایر مواد اولیه‌ی کراکینگ کاتالیزوری باعث شده است پالایشگاه‌ها تهمانده‌های برج‌های اتمسفر و خلاء را در خوراک کراکینگ کاتالیزوری ترکیب کنند. مواد اولیه باقیمانده دارای مقادیر بالاتری از فلزات (به ویژه نیکل و وانادیوم) بوده و ظرفیت تشکیل کک به مراتب بیشتری نسبت به خوراک‌های تقطیر دارند. این آلاینده‌ها ضمن کاهش فعالیت کاتالیزور، زمینه‌ی تشکیل کک و هیدروژن را فراهم کرده و بازده بنزین را به حداقل می‌رسانند. بررسی‌ها حاکی از آن است که فقدان فعالیت‌های کاتالیزوری ناشی از فلزات، عمدتاً نشأت گرفته از رسوب وانادیم، و افزایش تشکیل کک و هیدروژن نیز ناشی از رسوب نیکل بر روی کاتالیزور است [۸، ۶]. چیدمان بالای کک به دلیل افزایش نیاز به سوزاندن کک، با افزایش تقاضای هوا یا اکسیژن، دمای بیشتر احیاکننده و حذف گرمای بیشتر، مشکلاتی را ایجاد می‌کند. در خوراک‌های حاوی حداکثر ۱۵ بخش به ازای هر میلیون، غیرفعال‌سازی کاتالیزور نیکل را می‌توان با افزودن ترکیبات آنتیموان آلی یا بیسموت به خوراک [۸]، و کاهش بازده کک و هیدروژن به میزان ۱۵ تا ۴۵ محقق ساخت. در خوراک‌های حاوی بیش از ۱۵ بخش به ازای هر میلیون که محتوای کربن کنرادسون آنها بالغ بر ۳ درصد است، ممکن است لازم باشد به منظور حذف فلزات، کاهش پتانسیل تشکیل کربن و افزایش بازده بنزین، از پردازش هیدروژنی در خوراک کراکینگ کاتالیزوری سیال استفاده کرد. واحدهای کراکینگ کاتالیزوری، به لحاظ شیوه‌ی سوزاندن کربن، حذف حرارت و افزایش نرخ تولید گاز، از طریق افزایش ابعاد تجهیزات و نصب کویل‌های تولید بخار مورد اصلاح قرار گرفته‌اند. تصویر ۶-۷ ناظر به واحد کراکینگ کاتالیزوری رزید کلاگ است که پیشتر تحت عنوان واحد کراکینگ کاتالیزوری نفت سنگین^{۸۰} از سوی شرکت فیلیپس پترولیوم توسعه یافته بود [۹].

۳-۶. واکنش‌های کراکینگ

محصولاتی که در کراکینگ کاتالیزوری تشکیل می‌شوند، نتیجه هر دو واکنش اولیه و ثانویه هستند [۱۰]. واکنش‌های اولیه به گونه‌ای طراحی می‌شوند که همزمان مشتمل بر گسست پیوند کربن-کربن و خنثی‌سازی فوری یون کربنیوم باشد [۱۱]. واکنش‌های اولیه را می‌توان به صورت زیر نشان داد:

پارافین (R) پارافین + اولفین

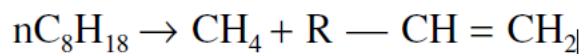
آلکیل نفتان (R) نفتان + اولفین

آلکیل آروماتیک (R) آروماتیک + اولفین

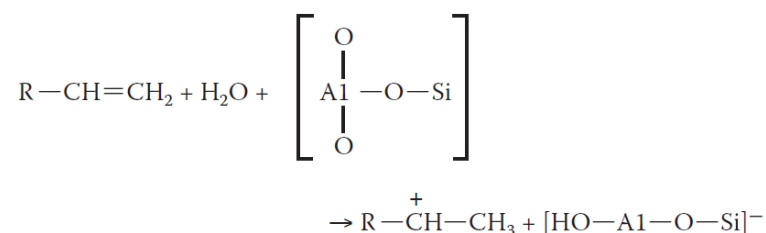
در مکانیسم پیشنهادی توماس [۱۲]، اولفین‌ها در ابتدا بر اساس مقدار کمی کراکینگ حرارتی متشکل از ان-پارافین تشکیل می‌شوند. این اولفین‌ها برای تشکیل یون‌های کربنی بزرگ، یک پروتون از کاتالیزور اضافه می‌کنند که س از تجزیه بر اساس قانون بتا، یون‌ها و اولفین‌های کربنی کوچک را تشکیل می‌دهند. یون‌های کربنیوم کوچک واکنش زنجیره‌ای را با انتقال یک یون هیدروژن از یک ان-پارافین برای تشکیل یک مولکول پارافین

کوچک و یک یون جدید کربنیوم بزرگ منتشر می‌کنند [۳،۱۳]. نمونه‌ای از واکنش کراکینگ هیدروکربن مبتنی بر ان-پارافین بدین شرح است:

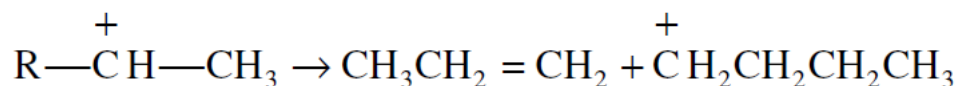
مرحله ۱: واکنش خفیف شروع ترک خوردگی حرارتی.



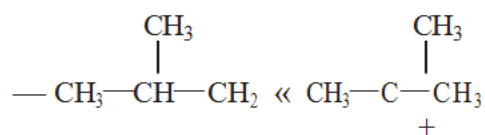
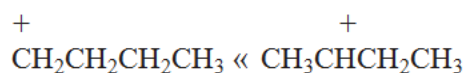
مرحله ۲: تغییر پروتون



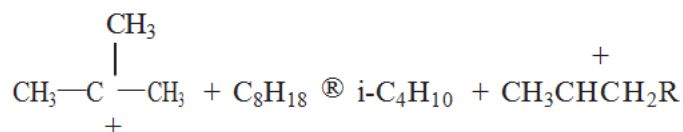
مرحله ۳: گسست بتا



مرحله ۴: بازآرایی به سمت ساختاری با ثبات‌تر. ترتیب ثبات یون کربنیوم عبارت است از: ثالثیه < ثانویه < اولیه.



مرحله ۵: انتقال یون هیدروژن



بنابراین، با تشکیل یون کربنیوم بزرگ دیگر، زنجیره آماده تکرار می‌شود. حتی اگر مکانیسم اصلی اساساً یکسان است، شیوه و مقادیر واکنش انواع مختلف هیدروکربن‌ها نسبت به کراکینگ کاتالیزوری بسیار متفاوت است.

۴-۶. کراکینگ پارافین‌ها

از جمله مهم‌ترین مشخصه‌های کراکینگ کاتالیزوری پارافین‌ها می‌توان به تولید بالای هیدروکربن‌های پروپان و بوتان در گازهای کراک‌شده، سرعت واکنش و دسته‌بندی فرآورده‌ها بر اساس اندازه و ساختار پارافین‌ها، و ایزومریزاسیون ساختارهای شاخه‌ای و تشکیل هیدروکربن‌های معطر بر اثر واکنش‌های ثانویه، نظیر اولفین‌ها، اشاره کرد [۱۴]. با توجه به سرعت واکنش، با افزایش تعداد اتم‌های کربن در مولکول، اثر کاتالیزور بارزتر می‌شود، اما تا زمانی که تعداد اتم‌های کربن حداقل به عدد شش نرسیده باشد، این اثر چندان محسوس نیست.

سرعت کراکینگ در عین حال از ساختار مولکولی تأثیر می‌پذیرد، به طوری که آنهایی که حاوی اتم‌های کربن سوم هستند، به آسانی تحت عملیات کراکینگ قرار می‌گیرند، و اتم‌های کربن چهارتایی بیشترین مقاومت را از خود نشان می‌دهند. ترکیبات حاوی هر دو نوع اتم کربن تمایل دارند یکدیگر را به صورت یک به یک خنثی کنند. به عنوان مثال، تریمتیل‌پنتان ۲،۲،۴ (یک سوم و یک چهارم) فقط کمی سریعتر از آن-اکتان تحت عملیات کراکینگ قرار می‌گیرد، در حالی که سرعت کراکینگ پنتامیل‌هپتان ۲،۲،۴،۶،۶ (یک سوم و دو چهارم) در مقایسه با دودکان کراک به مراتب کمتر است.

۵-۶. کراکینگ الفین

نرخ کراکینگ کاتالیزوری هیدروکربن‌های الفینی بسیار بیشتر از پارافین‌ها است. واکنش‌های اصلی عبارتند از [۱۳]

۱. گسست پیوند کربن-کربن^{۸۱}

۲. ایزومریزاسیون

۳. پلیمریزاسیون

۴. اشباع، معطرسازی^{۸۲} و تشکیل کربن

ایزومریزاسیون الفین، در کنار دو عامل اشباع و آروماتیزاسیون، در زمره‌ی عوامل ایجاد عدد اکتان بالا و ضریب حساسیت سرب خطوط گازی‌ست که به روش کاتالیزوری تحت عملیات کراکینگ قرار گرفته‌اند. سرعت بالاتر واکنش‌های انتقال هیدروژن در الفین‌های شاخه‌ای باعث می‌شود نسبت پارافین‌های ایزو به نرمال، بیشتر از

⁸¹ . Carbon-carbon bond scissions

⁸² . aromatization

نسبت‌های تعادلی اولفین‌های اصلی باشد. علاوه بر این، نفتان‌ها در واکنش‌های انتقالی با الفین‌ها برای تولید ایزوپارافین‌ها و آروماتیک‌ها در نقش اهداکننده هیدروژن عمل می‌کنند.

۶-۶. کراکینگ هیدروکربن‌های نفتنی

واکنش کراکینگ نفتن‌ها در حضور سیلیس-آلومینا، عمدتاً به شکل هیدروژن‌زدایی از مواد معطر نمود پیدا می‌کند. از دیگر واکنش‌ها می‌توان به گسست پیوند کربن-کربن در درون حلقه و زنجیره‌ی جانبی متصل اشاره کرد، با این حال واکنش هیدروژن‌زدایی در دماهای کمتر از ۱۰۰۰ درجه فارنهایت (۵۴۰ درجه سانتیگراد)، بیش از دیگر واکنش‌ها مشهود است. دامنه‌ی هیدروژن‌زدایی برای گازهای نونان و نفتن‌های بزرگتر بیشتر است و منجر به تولید بنزین با اکتان بالا می‌شود. ضریب اشباع فراورده‌های مایع غیرحلقوی و گازهای ناشی از فرایند کراکینگ هیدروکربنی نفتنی، در مقایسه با پارافین‌های کراک‌شده به مراتب بیشتر است.

۶-۷. کراکینگ هیدروکربن‌های معطر

آن دسته از هیدروکربن‌های معطر که گروه‌های آلکیل آنها کمتر از سه اتم کربن است واکنش‌پذیری بسیار کمی دارند. در مواد معطر برخوردار از زنجیره‌های بلند آلکیل، واکنش‌های شیمیایی اغلب به شکل جداشدن زنجیره‌های جانبی بدون شکستن حلقه نمود پیدا می‌کند. گسست پیوند کربن-کربن در مجاورت حلقه اتفاق می‌افتد و ترکیبات بنزن حاوی گروه‌های آلکیل ممکن است با بازیابی کمی بنزن دچار شکست شوند [۱۳].

۶-۸. کاتالیزورهای کراکینگ

کاتالیزورهای کراکینگ تجاری را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد: (۱) آلومینوسیلیکات‌های طبیعی اصلاح‌شده با اسید^{۸۳}، (۲) ترکیبات سیلیکا-آلومینای مصنوعی آمورف، و (۳) کاتالیزورهای سیلیکا-آلومینای مصنوعی کریستالی به نام زئولیت‌ها یا غربال‌های مولکولی [۱۶]. اکثر کاتالیزورهایی که امروزه در واحدهای تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرند یا جزو دسته سوم‌اند یا مخلوطی از کاتالیزورهای نوع ۲ و ۳ محسوب می‌شوند [۱۷] (به جداول ۲-۶ و ۳-۶ مراجعه کنید). مزایای کاتالیزورهای زئولیت نسبت به کاتالیزورهای آمورف طبیعی و مصنوعی عبارتند از:

۱. فعالیت بالاتر
۲. بازده بالاتر بنزین در یک تبدیل معین
۳. تولید بنزین‌های حاوی درصد بیشتری از هیدروکربن‌های پارافینی و آروماتیک
۴. بازده کک کمتر (و در نتیجه معمولاً توان عملیاتی بیشتر در یک سطح تبدیل معین)
۵. افزایش تولید ایزوبوتن
۶. امکان انجام تبدیل‌های بالاتر در هر مرحله بدون نیاز به کراکینگ‌های بیشتر.

جدول ۶.۲: مقایسه کاتالیزورهای آمورف و زئولیت

| | آمورف | زئولیت |
|--------------|-------|--------|
| درصد وزنی کک | 4 | 4 |

| | | |
|----------------------------|----|----|
| درصد حجمی تبدیل | 55 | 65 |
| درصد حجمی بنزین + پنتان | 38 | 51 |
| درصد وزنی گاز منهای پروپان | 7 | 6 |
| درصد حجمی بوتان | 17 | 16 |

جدول ۶-۳: ژئولیت‌های نوع Y در کاتالیزور

| | |
|---|---|
| عناصر نادر مبادله شده ^{۸۴} | بالاترین بازده بنزین |
| فراپایدار ^{۸۵} | بالاترین نرخ اکتان، نرخ انتقال کم، بهترین نرخ گزینش پذیری کک (رزید) |
| فراپایدار عناصر نادر مبادله شده ^{۸۶} | موازنه بنزین-اکتان، بهبود گزینش پذیری کک |

فعالیت بالای کاتالیزور کراکینگ ژئولیتی، زمان ماندگاری^{۸۷} کراکینگ را کوتاه‌تر کرده و منجر به سازگاری بیشتر واحدهای کراکینگ با عملیات کراک رایزر می‌شود [۱۷]. در این حالت، اثرات نامطلوب رسوبات کربن بر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزور، به دلیل مقادیر ناچیز اختلاط مجدد کاتالیزور در رایزر، به حداقل می‌رسد. علاوه بر این، از ریزرهای جداگانه می‌توان برای شکست جریان بازیافت و خوراک تازه استفاده کرد تا هر کدام در شرایط بهینه خود تحت عملیات کراکینگ قرار گیرند.

اثرات کاتالیزورهای ژئولیتی را می‌توان تنها با ۱۰ تا ۲۵ درصد کاتالیزور در گردش به عنوان ژئولیت [۱۹] و باقیمانده کاتالیزور کراکینگ سیلیس-آلومینای آمورف به دست آورد. کاتالیزورهای آمورف، مقاومت نسبتاً بالاتر و هزینه کمتری نسبت به کاتالیزورهای ژئولیتی دارند. اکثر کاتالیزورهای تجاری حاوی تقریباً ۱۵ تا ۲۵ درصد ژئولیت هستند و در نتیجه از مزیت‌های مربوط به کاتالیزورهای آمورف از حیث فعالیت و گزینش‌پذیری بنزین بیشتر و هزینه‌های کمتر برخوردار هستند. علاوه بر این، کاهش نرخ تخصیص^{۸۸}، نرخ انتشار ذرات را تا حد زیادی بهبود می‌بخشد.

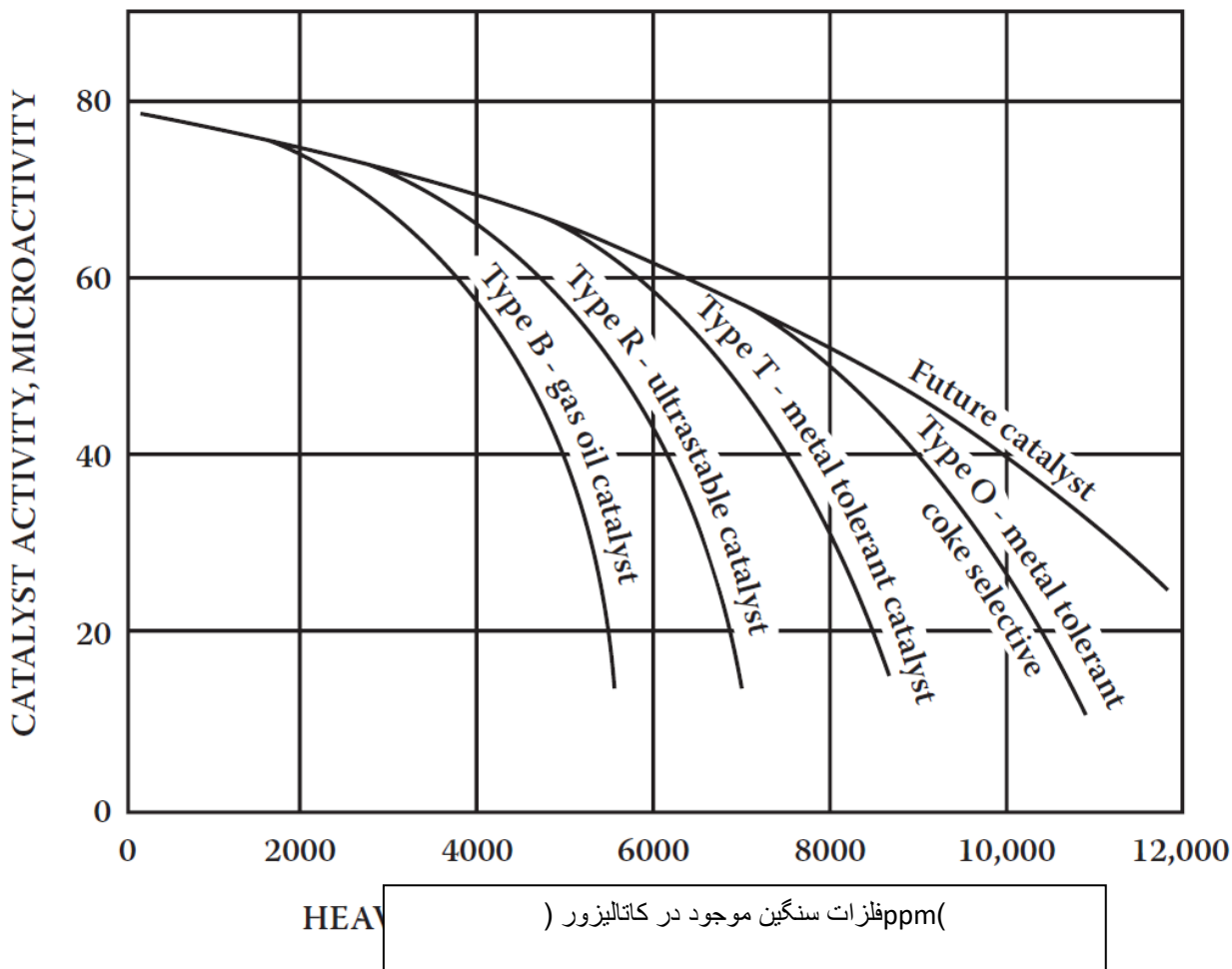
⁸⁴ . Rare earth exchanged Y (REY)

⁸⁵ . Ultrastable Y (USY)

⁸⁶ . Rare earth exchanged USY (RE USY)

⁸⁷ . residence time

⁸⁸ . attribution rate



تصویر ۶-۹ (a): کاهش فعالیت کاتالیزوری فلزات سنگین. (بر اساس تبصره ۲۱)

ترکیبات پایه نیتروژن، آهن، نیکل، وانادیوم و مس موجود در نفت، حکم سم را برای کاتالیزورهای کراکینگ دارند [۱۶]. نیتروژن، به واسطه‌ی واکنش اسیدی بر روی کاتالیزور، فعالیت کاتالیزور را کاهش می‌دهد. رسوب و انباشت فلزات بر روی کاتالیزور، افزایش تشکیل کک و کاهش میزان سوخت کک به ازای هر واحد هوا، موجب کاهش توان عملیاتی کاتالیزور می‌شود.

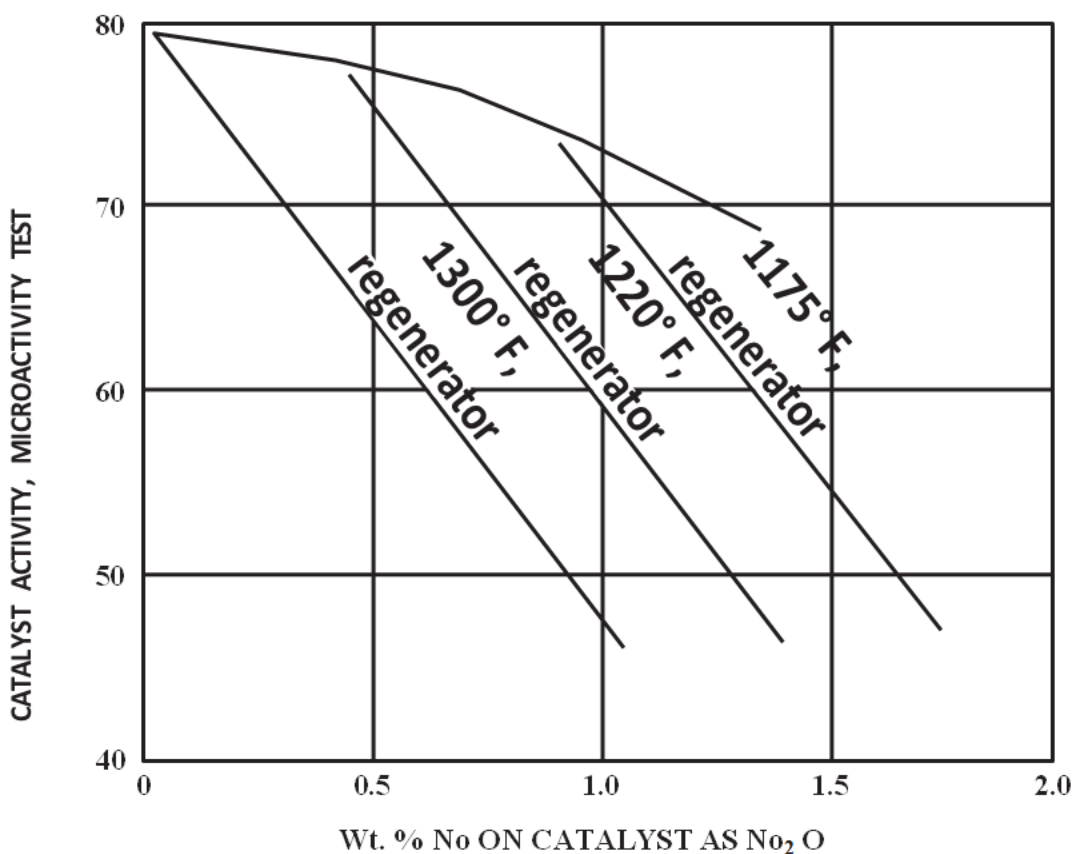
از اصول پذیرفته‌شده این است که نیکل تقریباً چهار برابر بیشتر از وانادیوم بر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزور تأثیر دارد و برخی از شرکت‌ها از ضریب $Ni + V_4$ (بر حسب ppm) برای همبستگی اثرات بارگذاری فلزات استفاده می‌کنند، در حالی که برخی دیگر از $Ni + V/4$ or $Ni + V/5$ استفاده می‌کنند [11,14,20].

اگرچه رسوب نیکل و وانادیوم فعالیت کاتالیزور را به واسطه‌ی اشغال مکان‌های کاتالیزوری فعال کاهش می‌دهد، اما مهم‌ترین اثرات این موضوع، تقویت تشکیل گاز و کک و کاهش بازده بنزین در سطح تبدیل معین است. تولن [۲۱] و دیگران [۱۷] اثرات رسوبات نیکل و وانادیوم بر کاتالیزورهای تعادلی را مورد بحث قرار داده‌اند (تصاویر ۹-۹).

a۶ و ۹-b۶). نرخ بارگذاری فلزات روی کاتالیزورهای تعادلی اکنون به ۱۰۰۰۰ پی پی ام می‌رسد و در سال ۱۹۹۸ میانگین آن بیش از ۳۰۰۰ پی پی ام نیکل به اضافه وانادیم بود [۲۷]. اثرات منفی نیکل را می‌توان تا حدی با افزودن غیرفعال‌کننده‌هایی نظیر ترکیبات آنتیموان و باریوم به خوراک جبران کرد. علاوه بر این، کاتالیزورهای حاوی تیتانات‌های قلع، باریوم و استرانسیم و اکسید منیزیم، حکم تله فلزی را برای وانادیم دارد [۲۳]. فرآیندهای حذف فلزات همچنین می‌توانند برای فعال کردن مجدد کاتالیزور با چرخش یک جریان لغزشی از طریق یک سیستم حذف فلزات استفاده شوند. این موضوع موجب می‌شود تا غلظت فلزات کاتالیزور تعادلی در سطحی کنترل شود که برای حفظ فعالیت و گزینش‌پذیری منطبق با ضایعات کاتالیزور مورد نیاز است [۲۴].

طیف وسیعی از کاتالیزورها را می‌توان در شرکت‌های تولیدکننده کاتالیزور سراغ گرفت که با هدف تولید اکتان‌های بنزینی بالا، مقاومت در برابر غیرفعال‌سازی‌های ناشی از گوگرد یا فلزات موجود در خوراک، و انتقال گوگرد از احیاکننده به راکتور (جهت کاهش اکسیدهای گوگرد موجود در گاز دودکش) ایجاد شده‌اند [۱۹]. ملاحظات اقتصادی یا زیست‌محیطی، جزو عواملی است که بر نوع کاتالیزور مورد استفاده تأثیر می‌گذارد.

میانگین ریزفعالیت کاتالیزور سیال در آمریکای شمالی و جنوبی در سال ۲۰۰۴ بین ۶۷ تا ۷۰ و فعالیت جهانی آن به طور متوسط بین ۶۵ تا ۷۰ بود. در ایالات متحده، تقریباً دو سوم واحدهای کراکینگ کاتالیزوری سیال، عرضه‌کننده پروپیلن به بازار مواد شیمیایی هستند و در حدود ۵۰ درصد از نیازمندی‌های ایالات متحده از این طریق تأمین می‌شود. برخی مواد افزودنی موجود در بازار، درصد پروپیلن موجود در بوتان و گازهای سبک‌تر واحد کراکینگ کاتالیزوری را افزایش می‌دهند. با عملکرد در سطوح تبدیل بالاتر، تولید بوتیلن و پروپیلن (همچنین بازده کل بوتان و گاز سبک‌تر) را می‌توان به هزینه نفتا افزایش داد. نفتا دارای یک تا دو اکتان ترکیبی بالاتر است زیرا مواد افزودنی، پارافین‌ها و الفین‌های با زنجیره مستقیم و با اکتان پایین را در مهرض کراکینگ پروپیلن‌ها و بوتیلن‌ها قرار می‌دهند [۲۰]. محتوای زئولیت کاتالیزورها بین ۱۵ تا ۴۰ درصد وزنی متغیر است [۱۸].



تصویر ۹-۶ (b): کاهش فعالیت کاتالیزور در اثر آلودگی سدیم (بر اساس تبصره ۲۱)

کاتالیزورهایی که جهت پردازش پسماندهای موجود در واحدهای خاص کراکینگ سیال مورد استفاده قرار می گیرند باید برای آنکه توان مقابله با مولکولهای بزرگ (بزرگتر از ۳۰ آنگستروم) را داشته باشند از طیف وسیعی از منافذ با ابعاد مختلف برخوردار باشند. آویدان [۱۸] در تحقیق خود به ضرورت استفاده از فعالیتهای ماتریسی زیاد جهت افزایش ظرفیت تبدیل تهماندها بر اساس توزیع زیر تأکید نموده است: منافذ بزرگ جذب مایعات (بزرگتر از ۱۰۰ آنگستروم) همراه با فعالیت کمتر در زمینهی کک و ساخت گاز؛ منافذ متوسط (در ابعاد ۳۰ تا ۱۰۰ آنگستروم) همراه با فعالیت بیشتر؛ و منافذ کوچک (کوچکتر از ۲۰ آنگستروم) همراه با فعالیت بسیار بیشتر. منافذ متوسط عمدتاً در زمینهی کاهش بازده تهماندها برای مواد اولیه معطر و نفتنیک کاربرد دارند در حالی که از منافذ کوچک، عمدتاً برای مواد اولیهی پارافینی بهره گرفته می شود.

۹-۶. پیش تصفیه خوراک واحد کراکینگ کاتالیزوری

گرایش به سمت کاهش مقادیر گوگرد و نیتروژن در بنزینها و سوختهای دیزل مستلزم تصفیه خوراک و کاهش گوگرد و نیتروژن از خوراک واحدهای کاتالیزوری سیال است. از طریق تصفیه خوراک واحد کراکینگ کاتالیزوری، علاوه بر کاهش گوگرد و نیتروژن موجود در محصولات بنزین و سوخت دیزل، می توان با افزودن هیدروژن به

خوراک، بازده نفتا و بازده نفت چرخه سبک را بدون کاهش محتوای الفین و اکتان‌های بُرش نفتا افزایش داد. [۲۵]. در پالایشگاه‌هایی که از پیش تصفیه خوراک واحدهای کاتالیزور سیال یا فراورده‌های نفتا خودداری می‌کنند، بالغ بر ۹۵ درصد از گوگرد موجود در استخر بنزین از نفتای واحد کراکینگ کاتالیزوری نشأت می‌گیرد.

واحد تصفیه هیدروژنی را می‌توان به روش‌های مختلف مورد استفاده قرار داد: به عنوان واحد گوگردزدایی هیدروژنی^{۸۹}، به عنوان واحد هیدروکراکینگ ملایم^{۹۰} یا به عنوان واحد هیدروکراکینگ تبدیل جزئی^{۹۱}. در همه موارد، به منظور تولید استخر بنزین پالایشگاهی با حجم گوگرد کمتر از ۳۰ بخش در میلیون، باید مقدار گوگرد محصول، کمتر از ۱۳۵ بخش در میلیون باشد. این مقدار، برای تولید استخر بنزین پالایشگاهی با حجم گوگرد کمتر از ۵۰ بخش در میلیون، کمتر از ۸۵ بخش در میلیون تعیین شده است. چنانچه واحد تصفیه‌ی کراکینگ به یکی از دو حالت گوگردزدایی هیدروژنی یا هیدروکراکینگ ملایم تنظیم شده باشد، در آن صورت فشار عملیاتی در محدوده‌ی ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ پوند بر اینچ مربع (معادل ۵۵ تا ۷۰ بارگ) قرار خواهد گرفت. با این حال استفاده از روش هیدروکراکینگ تبدیل جزئی برای تأمین هیدروژن حلقه‌ی آروماتیک، مستلزم بهره‌گیری از فشارهای عملیاتی بالاتر (۱۴۰۰ تا ۱۶۰۰ پوند بر اینچ مربع یا ۹۵ تا ۱۱۰ بارگ) است (نگاه کنید به تصویر ۶-۱۰) [۲۶]. در واحد هیدروکراکینگ تبدیل جزئی نیز تقطیرهایی با ۵۰ شاخص ستان^{۹۲}، گوگرد کمتر از ۱۵ بخش در میلیون و نقاط دود ۱۵ تا ۱۹ میلی‌متر تولید می‌شود. هزینه‌های سرمایه‌ای مورد نیاز برای طراحی واحدهایی با ظرفیت ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ پوند بر اینچ مربع، ۱۵ تا ۱۱۰ درصد بیشتر از هزینه‌هایی است که برای طراحی واحدهای مبتنی بر گوگردزدایی هیدروژنی با ظرفیت ۹۰۰ پوند بر اینچ مربع لازم است [۴۳]. استفاده از روش هیدروکراکینگ ملایم یا تبدیل جزئی بجای هیدروکراکینگ معمولی، با توجه به تأثیری که بر افزایش بازده فراورده‌های دارای ارزش بالاتری همچون سوخت دیزل و سوخت جت دارد، انعطاف‌پذیری بیشتری را در اختیار قرار می‌دهد. رویکرد هیدروکراکینگ ملایم، به دلیل برخورداری از فشار عملیاتی پایین‌تر و هیدروژنه‌شدن کمتر حلقه‌های معطر، معمولاً منجر به تولید سوخت دیزل با شاخص ستان ۲۹ تا ۴۳ و نقطه‌ی دود کمتر از نقطه دود ۱۹ میلی‌متری مورد نیاز برای سوخت جت می‌شود. در روش هیدروکراکینگ تبدیل جزئی، با اعمال فشار ۱۴۰۰ تا ۱۶۰۰ پوند بر اینچ مربعی و ظرفیت تبدیل ۴۰ درصدی دیزل یا دیزل-نفتا، معمولاً شاخص‌های ستان ۵۰ و نقاط دود نفت سفید^{۹۳} نزدیک به ۱۹ را شاهد خواهیم بود [۲۶].

۶-۱۰. متغیرهای فرآیند

علاوه بر ماهیت مواد اولیه خوراک^{۹۴}، متغیرهای عملیاتی اصلی مؤثر بر تبدیل و توزیع فراورده‌ها عبارتند از: دمای کراکینگ، نسبت کاتالیزور/نفت، سرعت فضایی، نوع و فعالیت کاتالیزور، و نسبت بازیافت. برای درک بهتر این فرآیند، ارائه تعریف برای چند اصطلاح می‌تواند مفید واقع شود:

⁸⁹ . hydrodesulfurization

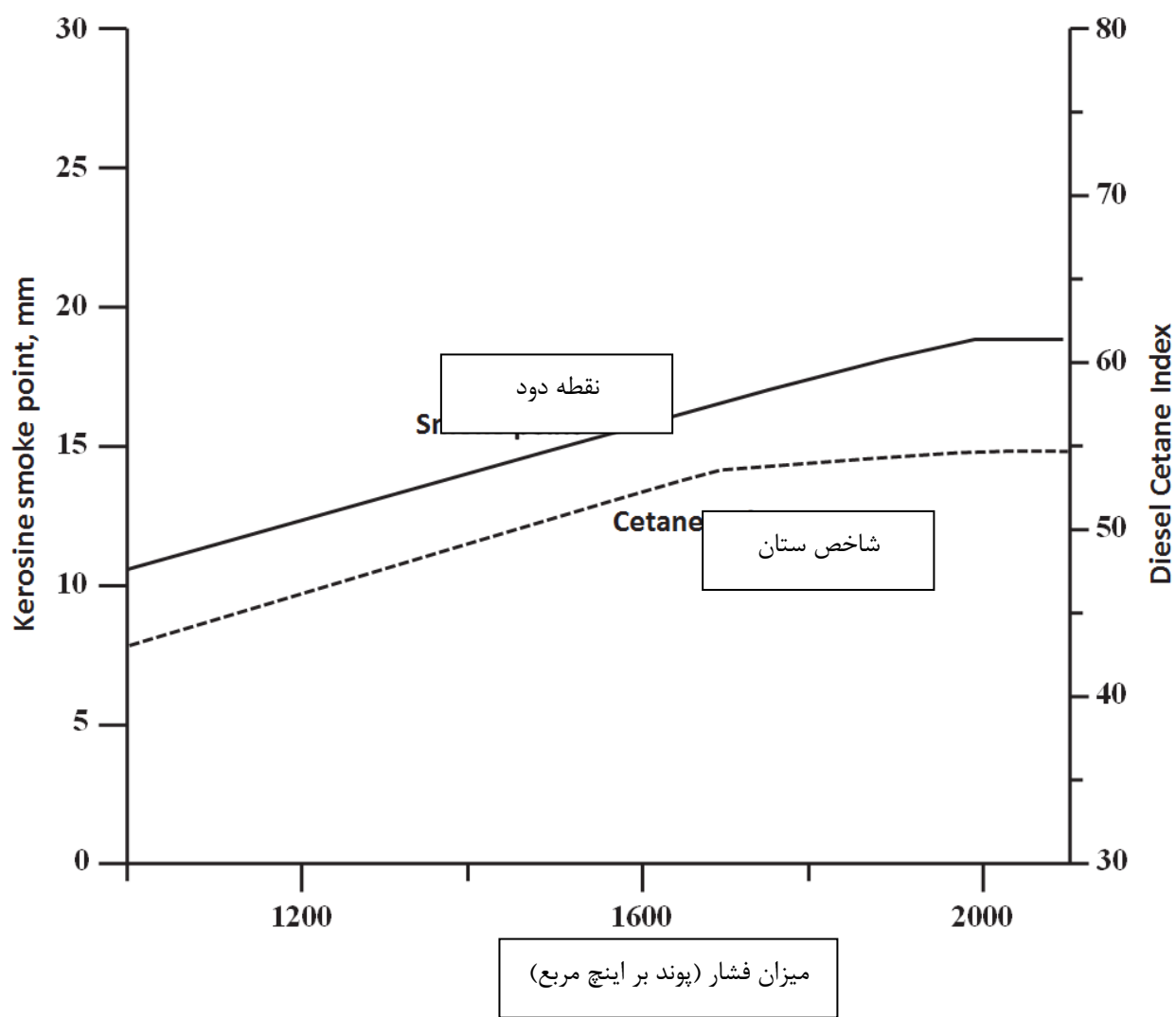
⁹⁰ . mild hydrocracking (MHC) unit

⁹¹ . partial-conversion hydrocracking

⁹² . cetane indices (CIs)

⁹³ . kerosine smoke point

⁹⁴ . charge stock



تصویر ۱۰-۶: اثرات فشار بر نقطه دود و شاخص ستان (بر اساس تبصره ۲۶)

فعالیت: قابلیت کراکینگ نفت گاز در زمینه‌ی کاهش بُرش در حال جوش.

نسبت کاتالیزور/نفت: نسبت کاتالیزور به خوراک بر حسب پوند

تبدیل: ۱۰۰ (حجم خوراک - حجم ذخیره چرخه) / حجم خوراک.

ذخیره چرخه: بخشی از پساب کراکر کاتالیزوری که به نفتا و محصولات سبکتر تبدیل نشده است [معمولاً شامل موادی است که در دمای بالاتر از ۴۳۰ درجه فارنهایت (۲۲۰ درجه سانتیگراد) می‌جوشند].

راندمان: درصد تبدیل بنزین.

نسبت بازیافت: حجم بازیافت / حجم خوراک تازه.

گزینش پذیری: نسبت بازده محصولات مطلوب به بازده محصولات نامطلوب (کک و گاز).

سرعت فضایی: سرعت فضایی را می‌توان بر اساس حجم (سرعت فضایی ساعت مایع) یا بر حسب وزن (سرعت فضایی ساعت وزن) تعریف کرد. در یک راکتور بستر سیال، سرعت فضایی ساعت مایع معنای کمی دارد زیرا تعیین حجم بستر دشوار است. وزن کاتالیزور در راکتور را می‌توان به راحتی از روی زمان ماندگاری و نسبت کاتالیزور به نفت تعیین یا محاسبه کرد.

سرعت فضایی ساعتی مایع^{۹۵}: سرعت فضایی ساعت مایع در حجم خوراک / (کاتالیزور حجمی) (ساعت).

سرعت فضایی ساعتی وزن^{۹۶}: (سرعت فضایی ساعت وزن بر حسب پوند خوراک) / (پوند کاتالیزور) (ساعت).

اگر t را زمان ماندگاری کاتالیزور بر حسب ساعت فرض کنیم، سرعت فضایی ساعت وزن برابر است با: $1 / (t)(C/O)$. در محدوده عملیات عادی، افزایش دمای واکنش، نسبت کاتالیزور/نفت، فعالیت کاتالیزور و زمان تماس منجر به افزایش تبدیل می‌شود، در حالی که کاهش سرعت فضایی میزان تبدیل را افزایش می‌دهد. لازم به ذکر است که افزایش تبدیل لزوماً به معنای افزایش بازده بنزین نیست، زیرا افزایش دما گرچه می‌تواند مقادیر تبدیل، بازده کک و گاز و عدد اکتان بنزین را افزایش دهد اما بر بازده بنزین اثر کاهنده دارد. [۵،۱۴]. در بسیاری از واحدهای کراکینگ کاتالیزوری، فرایند تبدیل و ظرفیت واحد از طریق قابلیت احیاکنندگی کک‌سوزی محدود می‌شود. این محدودیت می‌تواند به دلیل محدودیت‌های تراکم هوا یا دمای پس از سوختن در آخرین مرحله سیکلون‌های احیاکننده باشد. در هر صورت، واحدهای کراکینگ کاتالیزوری عموماً در حداکثر دمای عملیاتی احیاکننده با دمای راکتور و نسبت توان عملیاتی انتخاب می‌شوند تا کراکینگ ثانویه بنزین به گاز و کک را به حداقل برسانند. با توجه به گرایش پالایشگاه‌ها به مواد اولیه سنگین، ظرفیت تشکیل کربن خوراک‌های کراک کاتالیزوری در حال افزایش است و برخی از واحدها به دلیل ظرفیت محدود دمنده، به لحاظ قدرت کربن‌سوزی با محدود مواجه هستند. لذا برای غلبه بر این محدودیت، به هوا اکسیژن اضافه می‌کنند. حجم محتوای اکسیژن گازهای احیاکننده به ۲۴ تا ۳۰ درصد حجمی افزایش می‌یابد و با ظرفیت دمای احیاکننده و ظرفیت حذف حرارت محدود می‌شود [۴،۲۷].

با توجه به اینکه فشار راکتور در واحدهای بستر سیال، به طور کلی به ۱۵ تا ۲۰ پوند در اینچ مربع از سوی طراح محدود می‌شود از آن به عنوان یک متغیر عملیاتی در ابعاد گسترده استفاده نمی‌شود. افزایش فشار باعث افزایش بازده کک و درجه اشباع بنزین می‌شود و در عین حال، اکتان بنزین را کاهش می‌دهد. همچنین تأثیر آن بر فرایند تبدیل ناچیز است.

خوراک اولیه کاتالیزور یک واحد کراکینگ سیال با استفاده از کراکینگ رایزر حدود ۳ تا ۵ تُن کاتالیزور به ازای هر بشکه در روز است. نرخ گردش کاتالیزور نیز تقریباً ۱ تُن در دقیقه به ازای هر بشکه است. در جدول ۴-۶ به عملیات معمولی این واحدها اشاره شده است.

۱۱-۶. بازیافت گرما

⁹⁵ . Liquid hour space velocity (LHSV)

⁹⁶ . Weight hour space velocity (WHSV)

هزینه‌های مربوط به سوخت و انرژی بخش عمده‌ای از هزینه‌های مستقیم پالایش نفت خام را تشکیل می‌دهد و در نتیجه، افزایش شدید قیمت نفت خام و گاز طبیعی، انگیزه زیادی برای صرفه‌جویی در مصرف سوخت از طریق بهره‌برداری بهینه از انرژی در قالب احیاکننده‌های کراکر کاتالیزوری ایجاد کرده است. اگر کربن روی کاتالیزور به جای مونوکسیدکربن به شکل دی‌اکسیدکربن بسوزد، گرچه کنترل دما در احیاگر آسان‌تر می‌شود، اما گرمای بسیار زیادی که از این طریق تولید می‌شود کار را از محدوده‌ی دمایی احیاکننده فراتر می‌برد. ساختار بازده بهتر با ذخیره کک کمتر و بازده بنزین بالاتر در یک سطح تبدیل معین هنگام سوختن به دی‌اکسید کربن برای به دست آوردن کربن باقیمانده کمتر روی کاتالیزور به دست می‌آید. در هر دو حالت، شاهد وجود گازهای داغ در دماهای بالا هستیم: ۱۱۰۰ تا ۱۲۵۰ درجه فارنهایت (۵۹۵ تا ۶۷۵ درجه سانتیگراد) در حالت اول و ۱۲۵۰ تا ۱۵۰۰ درجه فارنهایت (۶۷۵ تا ۸۱۵ درجه سانتیگراد) در حالت دوم. میزان فشار نیز در این وضعیت ۱۵ تا ۲۵ پوند در اینچ مربع (معادل ۱۰۳ تا ۱۷۲ کیلوپاسکال)

است. بسیاری از کراکرها کاتالیزوری شامل دیگ‌های گرمای هرز^{۹۷} هستند که با تولید بخار، گرمای محسوس را بازیابی می‌کنند. در برخی انواع دیگر، از توربین‌های بازیافت توان^{۹۸} برای تولید برق یا فشرده‌سازی هوای بکاررفته در احیاکننده کراکر کاتالیزوری استفاده می‌شود. برخی پالایشگاه‌ها، به منظور بازیافت گرمای ناشی از احتراق مونوکسیدکربن موجود در گاز دودکش، از دیگ‌های گرمای هرز مبتنی بر سوخت مونوکسیدکربن به عنوان جایگزین دیگ‌های مبتنی بر حرارت محسوس گازها استفاده می‌کنند. حتی به کمک نصب یک توربین بازیافت توان قبل از دیگ مونوکسیدکربن یا حرارت هرز می‌توان نرخ بالاتری را به لحاظ بازیافت انرژی رقم زد. البته زمانی که فشار دستگاه احیاکننده کمتر از ۱۵ پوند بر اینچ مربع باشد، استفاده از توربین‌های بازیافت توان معمولاً صرفه‌ی اقتصادی ندارد.

جدول ۴-۶: مقایسه واحدهای کراکینگ کاتالیزوری سیال، ترمافور و هودری^{۹۹}

| | ترمافور | هودری | هودری |
|--|-----------------------|------------------|--------------------|
| سرعت فضایی راکتور | 1.1-13.4 ^a | 1-3 ^b | 1.5-4 ^b |
| نسبت کاتالیزور به نفت | 5-16 ^c | 2-7 ^d | 3-7 ^d |
| نسبت بازیافت به حجم خوراک تازه | 0-0.5 | 0-0.5 | 0-0.5 |
| ملزومات خوراک کاتالیزور | 0.15-0.25 | 0.06-0.13 | 0.06-0.13 |
| نسبت نرخ گردش کاتالیزور به مجموع خوراک | 0.9-1.5 | 0.4-0.6 | 0.4-0.6 |
| درصد بهره‌وری در حال جریان | 96-98 | | |
| دمای راکتور بر حسب فارنهایت | 885-950 ^e | 840-950 | 875-950 |
| سانتی گراد | 475-510 | 450-510 | 470-510 |
| دمای احیاکننده بر حسب فارنهایت | 1200-1500 | 1100-1200 | 1100-1200 |
| دما بر حسب سانتی گراد | 650-815 | 595-650 | 595-650 |

⁹⁷ . waste heat boiler

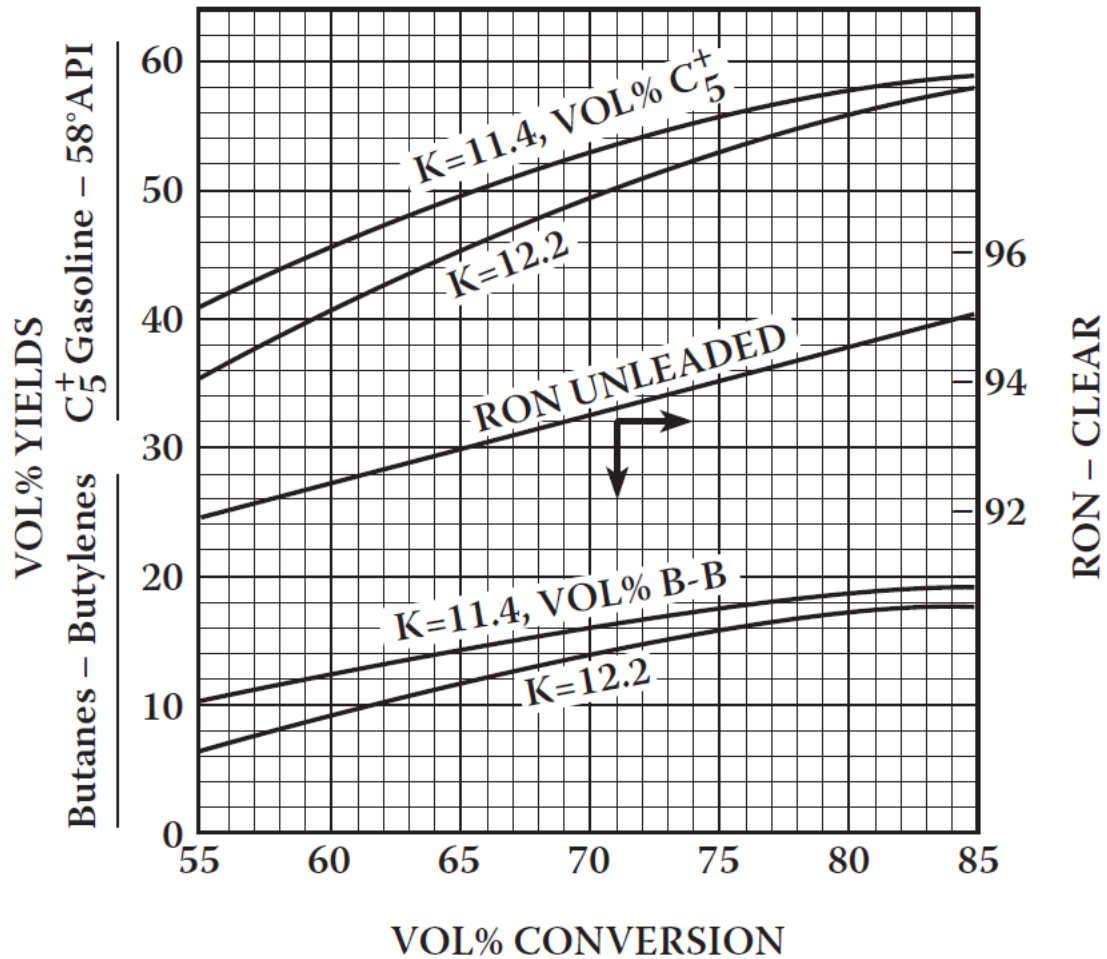
⁹⁸ . power recovery turbine

⁹⁹ . Thermoform and Houdry Catalytic Cracking

| | | | |
|--|------------------------------|-----------------|----------------|
| فشار رآکتور بر حسب اینچ بر متر مربع (بارگ) | 8-30 ^e (0.54-2.0) | 8-12 (0.54-0.8) | 9-10 (0.6-0.8) |
| فشار احیاکننده بر حسب پوند بر اینچ مربع | 15-30 (1-2) | | |
| Turndown ratio | | | 2:1 |
| Gasoline octane, clear | | | |
| RON | 92-99 | 88-94 | 88-94 |
| MON | 80-85 | | |

چنانچه فشار تخلیه گاز دودکش دستگاه احیاکننده را ۲۰ پوند بر اینچ مربع (معادل ۱۳۸ کیلوپاسکل) و میزان دمای آن را ۱۰۰۰ درجه فارنهایت (۵۳۸ درجه سانتیگراد) در نظر بگیریم، میزان قدرت اسب بخار موجود در هر پوند بر ثانیه جریان گاز در طرح‌های مختلف برابر با جدول زیر خواهد بود:

| | hp | kW |
|---|-----|-----|
| دیگ گرمای هرز در حالت مستقل | 45 | 34 |
| بازیافت توان در حالت مستقل | 78 | 58 |
| مجموع بازیافت توان و دیگ گرمای هرز | 106 | 79 |
| دیگ گرمای هرز بر مبنای سوخت مونوکسیدکربن (CO-burning) | 145 | 108 |
| مجموع بازیافت توان و دیگ گرمای هرز بر مبنای سوخت مونوکسیدکربن | 206 | 154 |



تصویر ۶-۱۱: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور سیلیکا آلومینا (بوتان، بوتیلن، بنزین C_5^+). بخش بوتان-بوتیلن معمولاً حاوی حدود ۴۰ درصد حجمی ایزوبوتان، ۱۲ درصد حجمی ان-بوتان و ۴۸ درصد حجمی بوتیلن است.

۶-۱۲. برآورد بازده^{۱۰۰}

به منظور تخمین کیفیت محصول و بازده حاصل از کراکینگ کاتالیزوری نفت‌گاز، از محاسبات همبستگی^{۱۰۱} استفاده می‌شود. همبستگی‌ها در بحث تخمین بازده محصولات در مطالعات اولیه و تعیین روند بازده در زمان اعمال تغییرات در سطوح تبدیل، بسیار مفید هستند. ساختار بازده محصولات تا حد زیادی به نوع کاتالیزور مورد استفاده بستگی دارد. تصاویر ۶-۱۷ تا ۶-۲۷ مربوط به کاتالیزور سیلیکا-آلومینای زئولیتی یا غربال مولکولی^{۱۰۲} است. چنانچه مواد اولیه حاوی گوگرد باشد، می‌توان از تصویر ۶-۲۸ برای تخمین نرخ توزیع گوگرد در جریان محصول استفاده کرد.

¹⁰⁰ . YIELD ESTIMATION

¹⁰¹ . Correlation

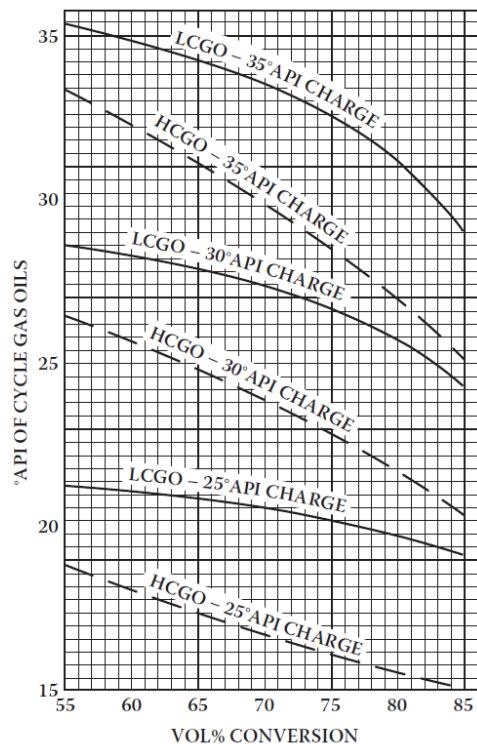
¹⁰² . zeolitic or molecular-sieve silica-alumina catalyst

- به منظور تعیین نحوه‌ی توزیع و نوع خواص محصول لازم است موازنه‌ی وزنی^{۱۰۳} صورت گیرد زیرا بازده نفت گاز چرخه بر حسب تفاضل تعیین می‌شود. مراحل کار با کاتالیزور غربال مولکولی به شرح زیر است (گرانش‌های نشان داده شده روی منحنی‌ها مربوط به خوراک تازه است):
۱. وزن خوراک را محاسبه کنید.
 ۲. بازده و وزن تمام محصولات به جز بنزین را بر اساس اطلاعات تصاویر ۱۷-۶ تا ۱۹-۶ تعیین کنید.
 ۳. از تصاویر ۲۰-۶ و شکل ۲۱-۶ برای به دست آوردن ترکیبات گاز مایع LPG و انطباق آن با مجموع مقادیر گاز مایع بر اساس اطلاعات مندرج در تصویر ۱۹-۶ استفاده کنید.
 ۴. وزن نفت گاز TCGO را با استفاده از تصویر ۲۶-۶ و سپس بنزین را با تفاضل تعیین کنید.
 ۵. از اطلاعات تصویر ۲۶-۶ برای تخمین گرانش بنزین، محاسبه حجم بنزین تولیدی، و بررسی بازده تخمین زده شده در تصویر ۲۲-۶ استفاده کنید.
 ۶. به کمک تصاویر ۲۳-۶ و شکل ۲۴-۶ و نرخ خوراک، حجم نفت گاز چرخه سنگین^{۱۰۴} را محاسبه کنید.
 ۷. حجم نفت گاز چرخه سنگین را از مجموع حجم نفت گاز چرخه (۱۰۰ - تبدیل) کم کنید تا بازده حجمی نفت گاز چرخه سبک^{۱۰۵} بدست آید.
 ۸. از تصویر ۲۶-۶ برای تخمین گرانش نفت گاز و محاسبه بازده وزنی نفت گاز چرخه سنگین استفاده کنید.
 ۹. بازده وزنی نفت گاز چرخه سنگین را از مجموع وزن نفت گاز سبک کم کنید تا بازده وزنی نفت گاز چرخه سبک بدست آید.
 ۱۰. بازده وزنی نفت گاز چرخه سبک را بر بازده حجمی نفت گاز چرخه سبک (مرحله ۷) تقسیم کنید تا چگالی نفت گاز چرخه سبک بدست آید. از جداول برای یافتن جاذبه API (استاندارد نفت آمریکا) استفاده کنید.

¹⁰³ . weight balance

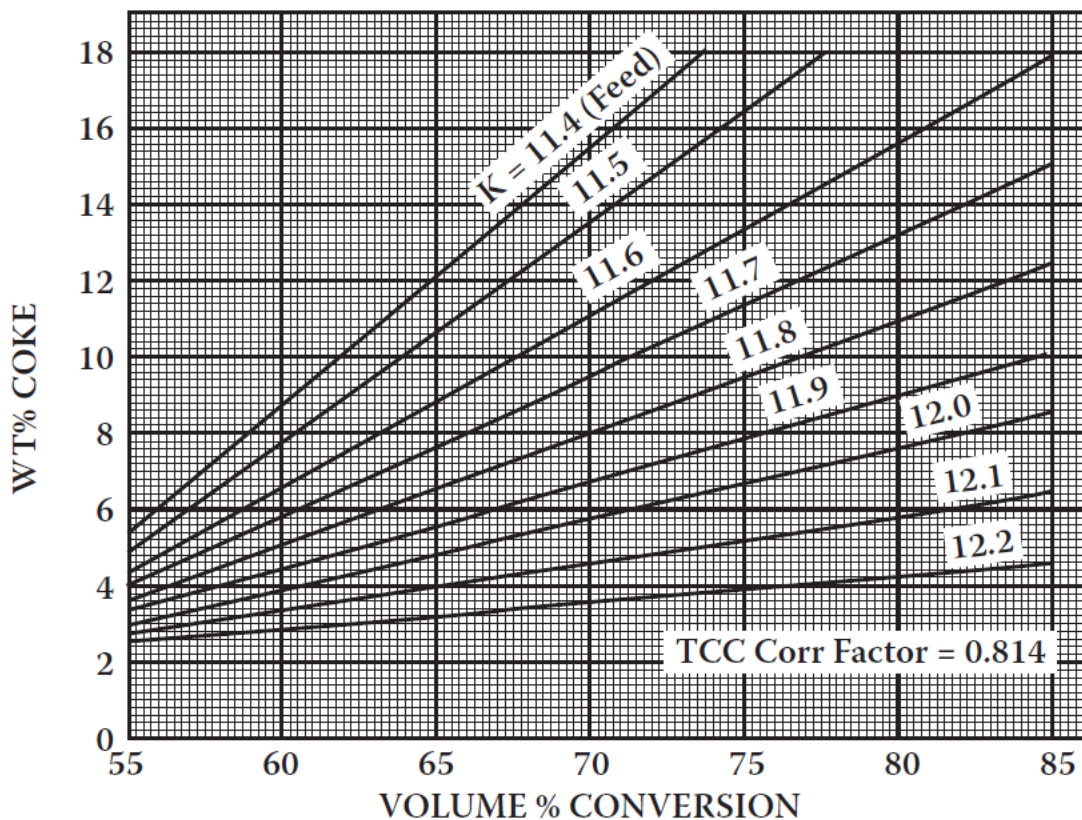
¹⁰⁴ . heavy cycle gas oil (HGO)

¹⁰⁵ . light cycle gas oil (LGO)

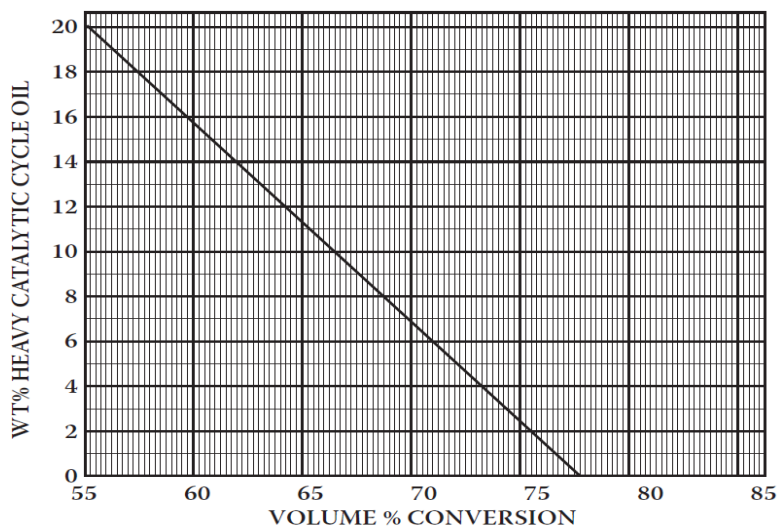


تصویر ۱۲-۶: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور سیلیکا آلومینا (نفت گاز چرخه).

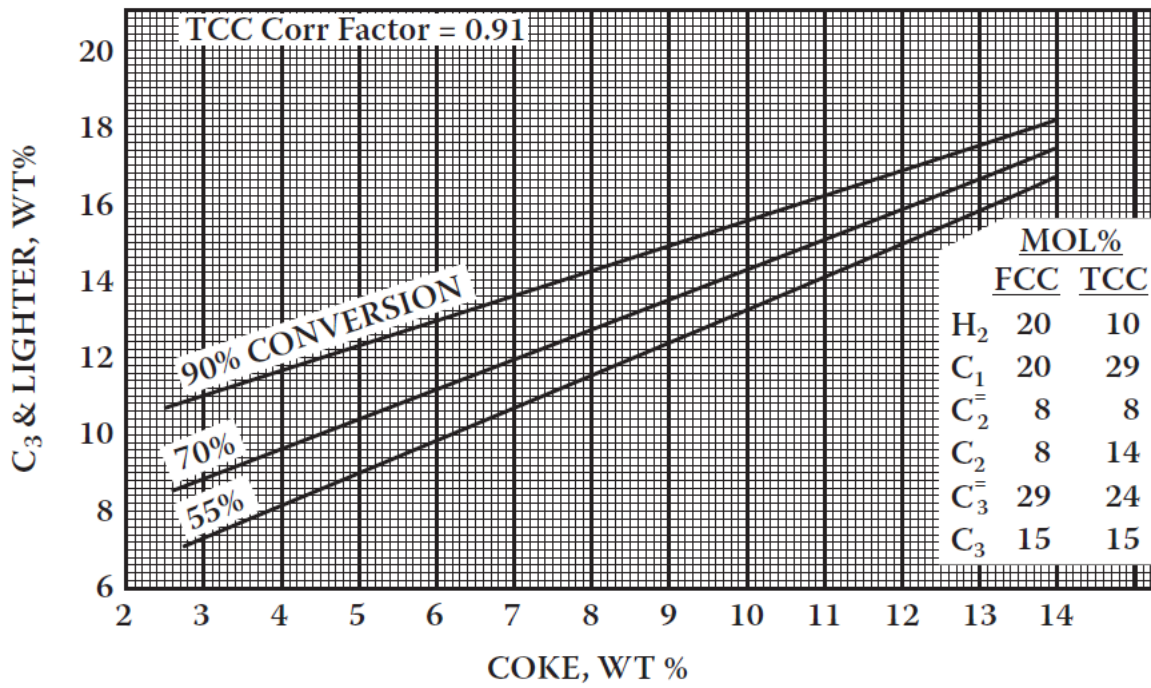
نحوه‌ی محاسبه نرخ بازده و خواص محصول، هنگامی که از کاتالیزور سیلیکا آلومینا در راکتور استفاده می‌شود یکسان است با این تفاوت که گرانش نفت گاز چرخه سبک را می‌توان از تصویر ۱۰-۶ و بازده نفت گاز چرخه سنگین را از تصویر ۱۲-۶ به دست آورد. در این حالت لازم است بازده وزنی نفت گاز چرخه سبک را با تفاضل پیدا کنید.



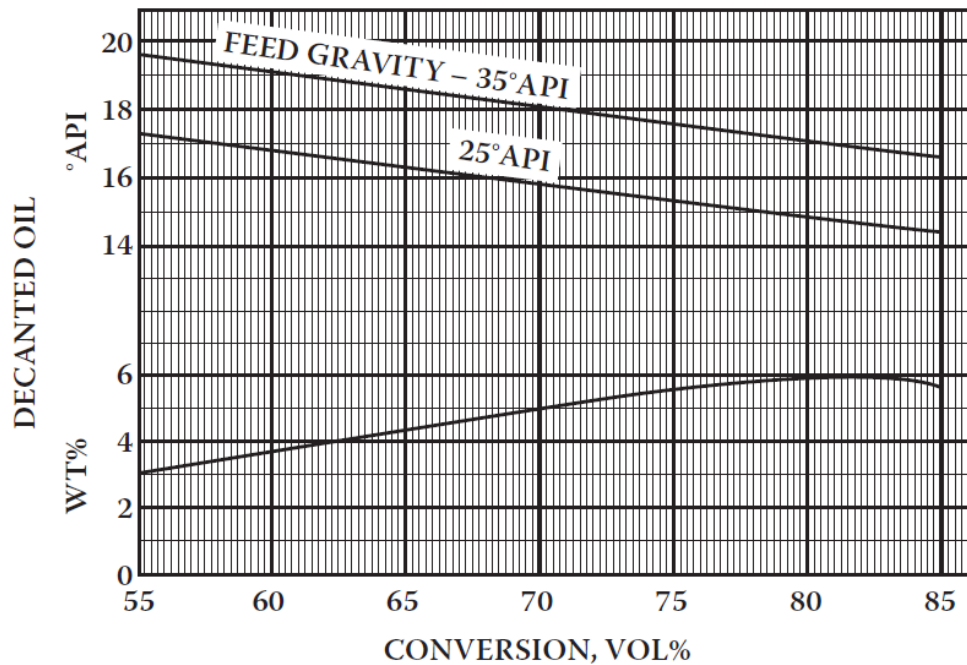
تصویر ۶-۱۳: بازده کراکینگ کاتالیستی. کاتالیزور سیلیس آلومینا (کک).



تصویر ۶-۱۴: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور سیلیکا آلومینا (نفت چرخه کاتالیزوری سنگین).



تصویر ۱۵-۶: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور سیلیکا آلومینا (پروپان و سبکتر).



شکل ۶-۱۶: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور سیلیکا آلومینا (نفت تصفیه شده^{۱۰۶}).

۶-۱۳. هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی

هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی ایجاد یک واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال را می‌توان با استفاده از تصویر ۶-۲۷ و موارد توصیفی همراه آن (جدول ۵-۶) تخمین زد. در فصل ۱۸ به عوامل ضرب^{۱۰۷} (تخمین هزینه) اشاره شده است.

۶-۱۴. مطالعه موردی: کراکر کاتالیزوری

انتخاب مواد اولیه برای واحدهای کراکینگ کاتالیزوری باید مبتنی بر ارزیابی اقتصادی کاربردهای جایگزین جریان‌های هیدروکربنی باشد. این امر به ویژه در مورد پالایشگاه‌هایی که دارای هر دو واحد کراکینگ کاتالیزوری و هیدروکراکینگ است، اهمیت دارد. به عنوان مثال، گرچه استفاده از هر دو نوع گاز سنگین لوله اتمسفر و نفت گاز خلاء واحد خلاء به عنوان خوراک در واحدهای کاتالیزوری سیال امکان‌پذیر است، اما واقعیت این است که استفاده از نفت گاز خلاء به عنوان خوراک هیدروکراکر می‌تواند بازده به مراتب بهتری داشته باشد.

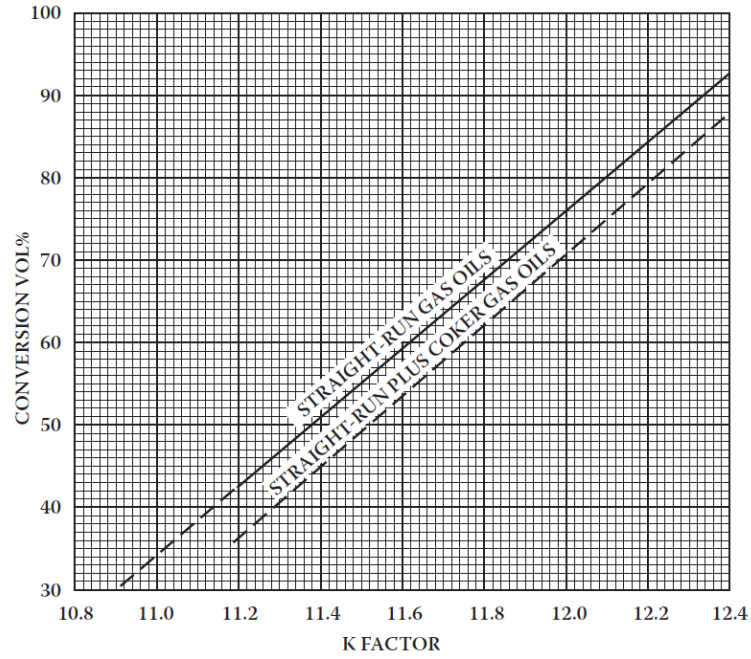
انتخاب سطح تبدیل ۷۵ درصدی به دلیل ویژگی دیرجوش بودن خوراک صورت گرفت. انتخاب بهترین و باصرفه‌ترین سطح تبدیل مستلزم بررسی فرایند تبدیل در سطوح بالاتر و پایین‌تر است. گرانش مواد اولیه ترکیبی، از تقسیم مجموع وزن مواد اولیه بر حجم بدست می‌آید. اگر قرار است از گرانش به عنوان ضریب مشخصه^{۱۰۸} در پیش‌بینی بازده استفاده شود، وزن گوگرد و نیتروژن باید قبل از تقسیم بر حجم، از وزن خوراک کم شود. در صورت کوتاهی در انجام این کار، ضریب مشخصه، معرف انواع ترکیبات هیدروکربنی موجود در مواد اولیه نخواهد بود.

بازده جریان‌های مختلف محصول، برگرفته از اطلاعات مندرج در تصاویر ۱۵-۶ تا ۲۱-۶ با محوریت کاتالیزور زئولیتی‌ست. توزیع گوگرد در محصولات از شکل ۲۲-۶ برآورد شده است. در مورد جریان بوتان و گازهای سبک‌تری که در تصویر ۲۲-۶ نمایش داده شده، فرض بر این است که گوگرد به شکل سولفید هیدروژن است.

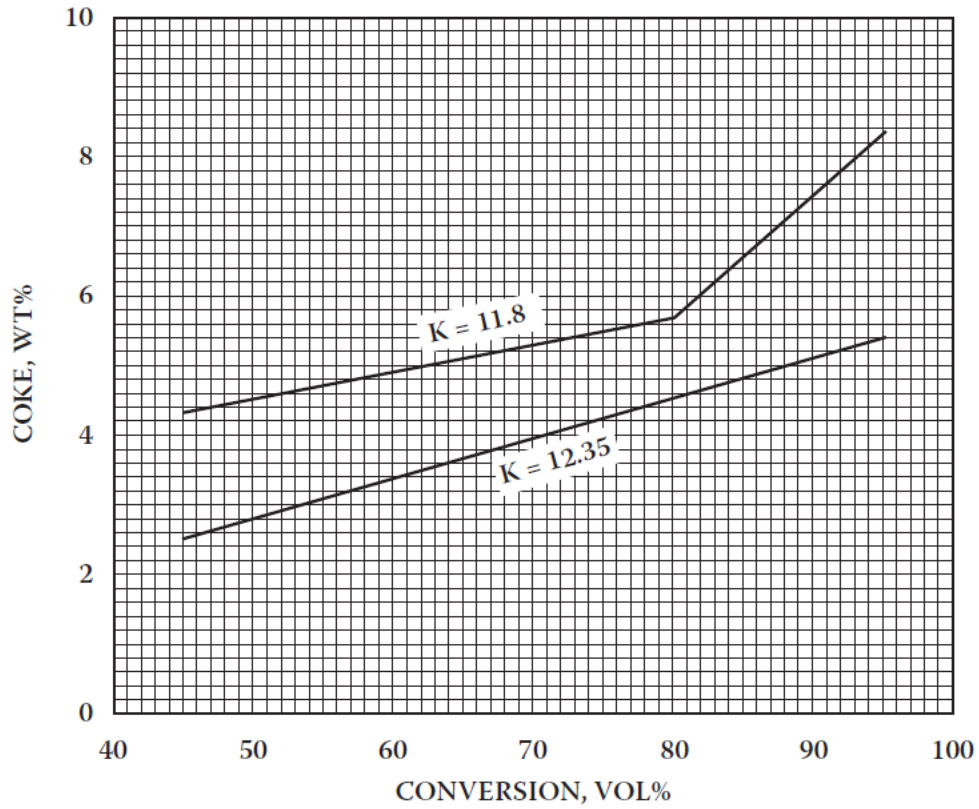
¹⁰⁶ . decanted oil

¹⁰⁷ . Multiplying factor

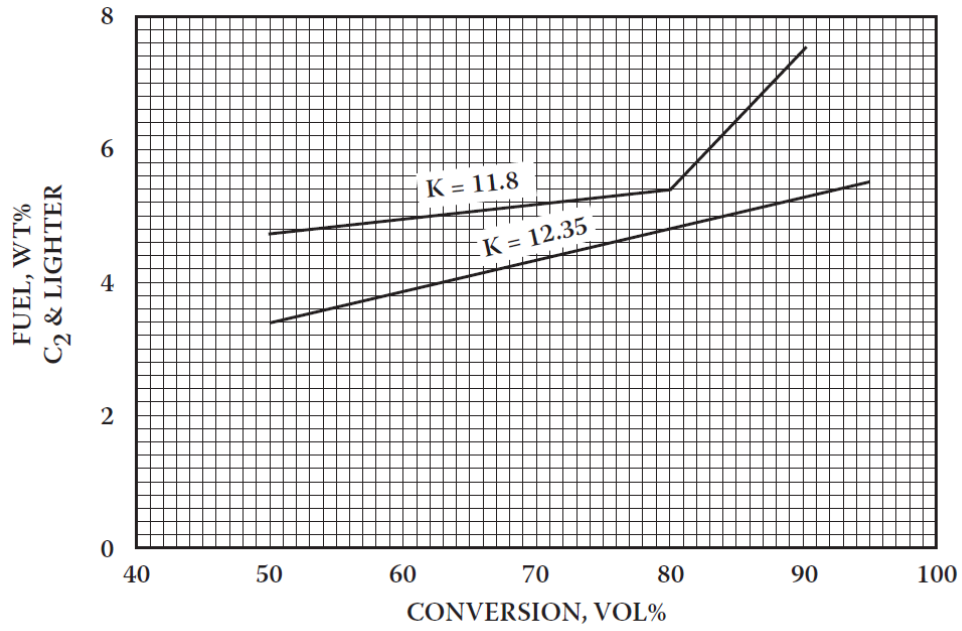
¹⁰⁸ . characterization factor



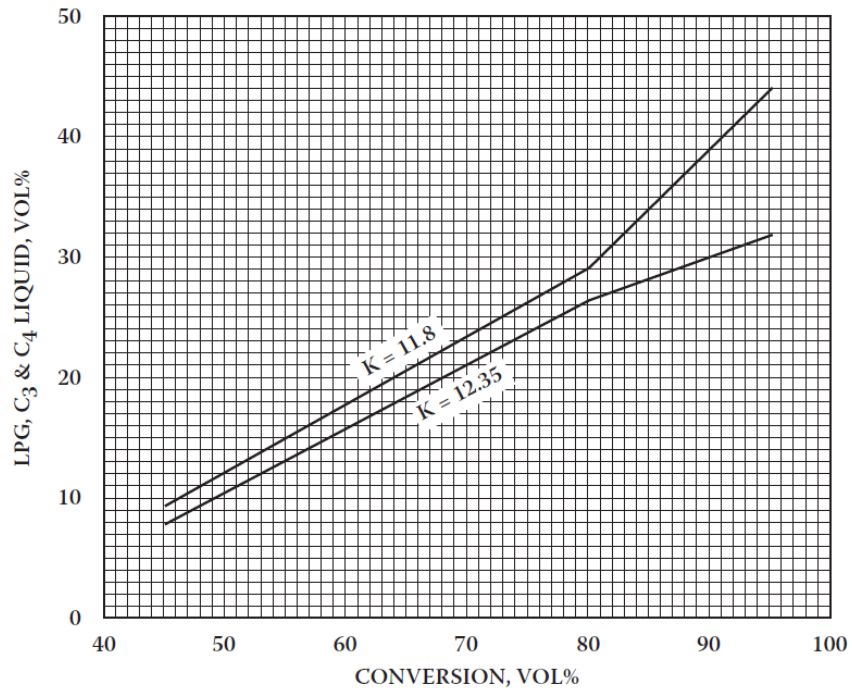
تصویر ۱۷-۶: اثر ترکیب خوراک بر سطح تبدیل در شرایط عملیاتی ثابت.



تصویر ۱۸-۶: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور زئولیت (کک)



تصویر ۱۹-۶: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور زئولیت (گاز کوره).



تصویر ۲۰-۶: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور زئولیت (پروپان و بوتان)

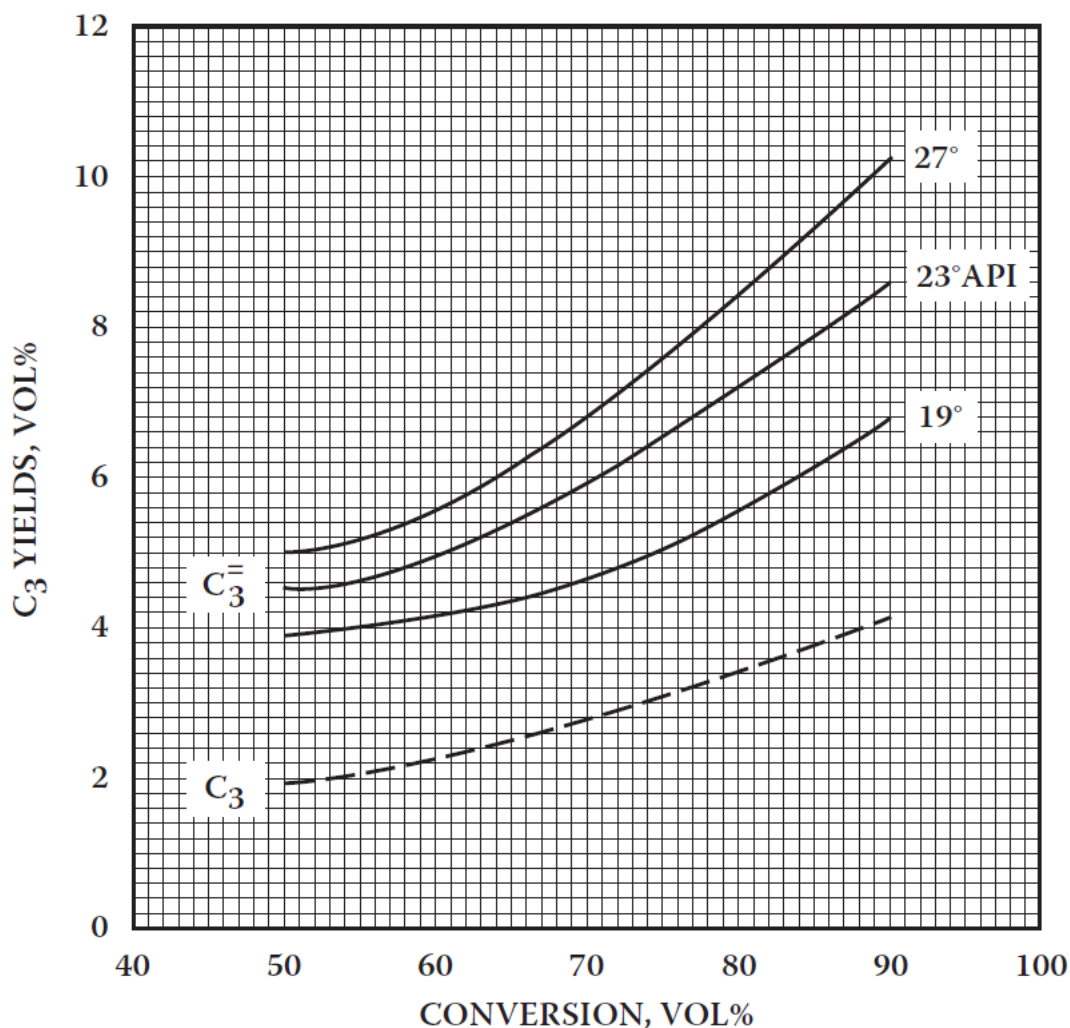
محاسبه‌ی وزن جریان محصول در چرخه‌ی کامل نفت گاز¹⁰⁹ از طریق تفاضل، محاسبه‌ی گرانش از طریق اطلاعات مندرج در تصویر ۶-۲۱، و محاسبه‌ی مقادیر حجم نیز از طریق تقسیم وزن بر گرانش تعیین می‌شود. سپس از این حجم برای بررسی تبدیل استفاده می‌شود. در این مثال، تبدیل به دست آمده ۷۵.۲٪ در مقابل ۷۵٪ استفاده شده به عنوان پایه است. این بررسی رضایت‌بخش است. اگر در $\pm 1\%$ بررسی نشود، برخی از روش‌های دیگر برای تعیین بازده محصول ممکن است بهتر با ویژگی‌های خوراک مطابقت داشته باشد. موازنه‌ی مواد در جدول ۶-۶ نشان داده شده است. ملزومات ابزاری نیز از جدول ۶-۵ برآورد و در جدول ۶-۷ فهرست شده است.

مسائل

۱. برای خوراک کراکینگ کاتالیزوری، استاندارد ۲۷ درجه‌ای (API) با محدوده جوش ۶۵۰ تا ۹۰۰ درجه فارنهایت (۳۴۳ تا ۴۸۲ درجه سانتیگراد) و محتوای گوگرد ۱/۲ درصد وزنی در نظر بگیرید. هنگام کار در سطح تبدیل ۶۵٪ و اجرای عملیات یکبار گذر با کاتالیزور زئولیت، میزان کلی موازنه‌ی حجم و وزن مواد برای نرخ خوراک را بر روی عدد ۱۰ هزار بشکه در روز تنظیم کنید.

۲. تعیین کنید در صورت تحقق بازیافت نفت‌گاز کاتالیزوری تولیدشده در مسئله ۱ (در وضعیتی که هیچ محصولی سنگین‌تر از نفت سفید یا نفت کوره شماره ۱ از واحد خارج نشود) تولید بنزین چقدر افزایش می‌یابد؟ کک‌سازی چگونه؟

¹⁰⁹ . total cycle gas oil (TGO)



تصویر ۲۱-۶: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور زئولیت (نسبت‌های پروپان).

۳. هزینه‌های عملیاتی مستقیم یک واحد کراکینگ کاتالیزوری با ظرفیت ۲۰ هزار بشکه خوراک در روز را با احتساب هزینه‌های ۹۰۰ دلاری استخدام نیروی کار، توان الکتریکی ۰.۰۵ دلاری به ازای هر کیلووات ساعت، بخار ۳.۱۵ دلار به ازای هر Mib، سوخت ۲.۲۵ دلاری در هر واحد حرارتی بریتانیا، و کاتالیزور زئولیت ۳۰۰۰ دلاری در هر تن محاسبه کنید.

۴. با استفاده از هزینه‌های فعلی مورد نیاز برای ساخت یک واحد کراکینگ کاتالیزوری با ظرفیت ۲۰ هزار بشکه در روز و افت ارزش موازنه‌ی دو نرخی، هزینه هر بشکه خوراک اضافه‌شده بر حسب هزینه‌های افت ارزش را برآورد کنید. عمر مفید واحد را ۲۰ سال و ارزش بازیافت^{۱۱۰} را معادل هزینه‌های انحلال^{۱۱۱} فرض کنید. محاسبات را برای

^{۱۱۰} . salvage value

^{۱۱۱} . dismantling costs

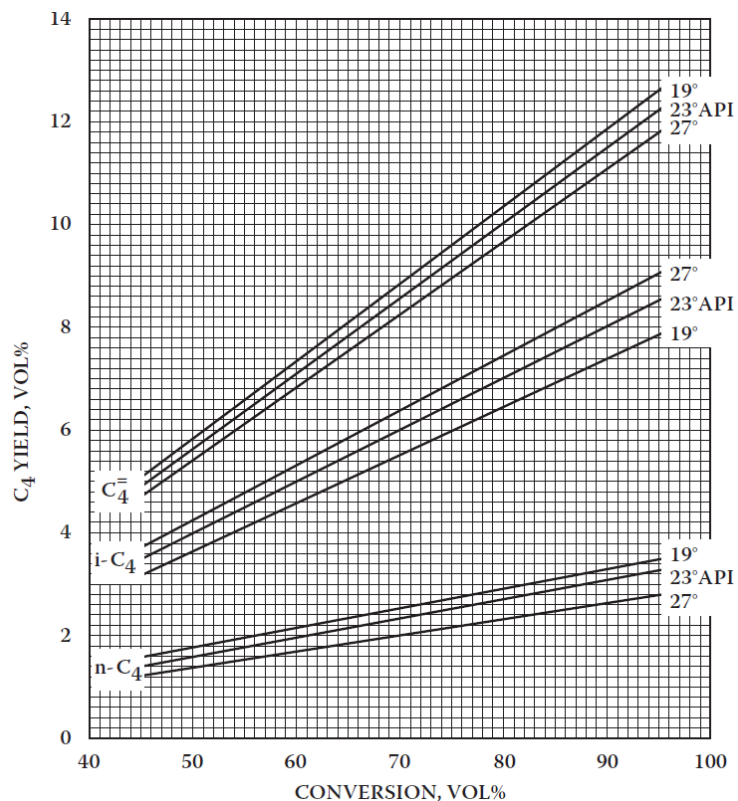
سال‌های اول و پنجم عملیات انجام دهید. زمانی که افت ارزش به روش خط مستقیم^{۱۱۲} در دستور کار قرار می‌گیرد، آن را با هزینه‌های افت ارزش هر بشکه مقایسه کنید.

۵. برای موارد زیر، (الف) درصد وزنی هیدروژن در کک، (ب) بازده کک، و (ج) نسبت کاتالیزور به نفت را محاسبه کنید.

کربن موجود در کاتالیزور مستعمل: ۱/۵۰ درصد وزنی
کربن موجود در کاتالیزور احیاشده: ۰/۸۰ درصد وزنی
هوای ناشی از دمنده: ۱۵۵۰۰۰ پوند در ساعت
تغذیه راکتور با خوراک هیدروکربن: ۲۹۵۰۰۰ پوند در ساعت

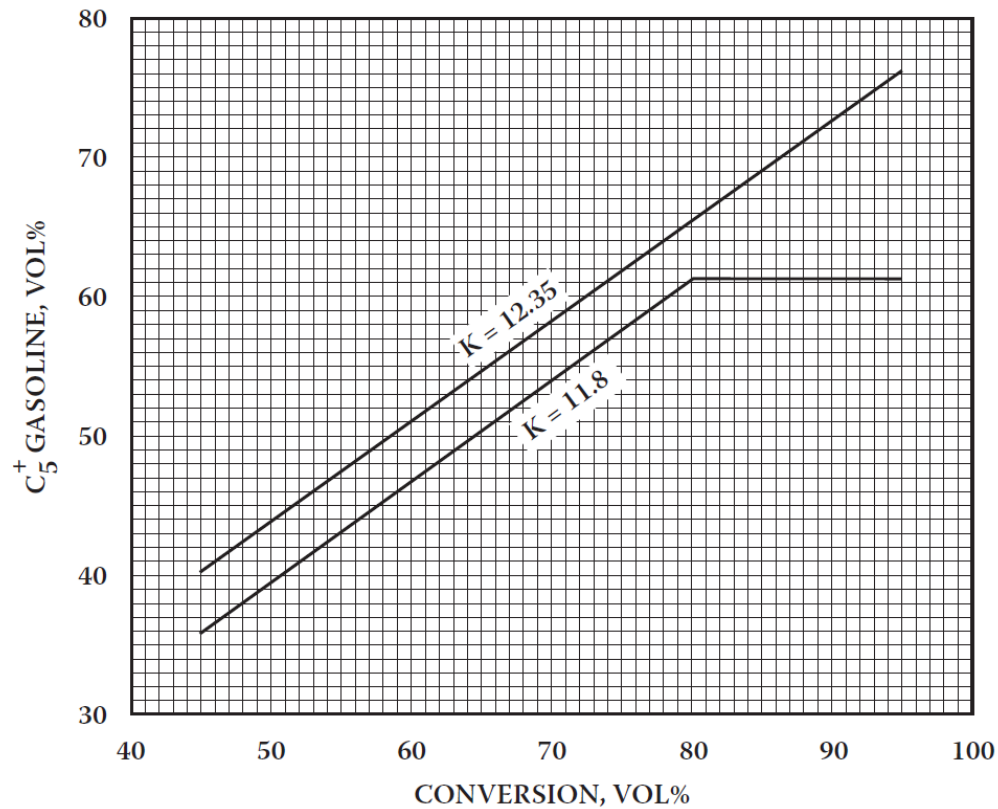
۶. اگر هزینه بکارگیری نیروی کار ۱۱۵۰ دلار در روز، هزینه توان الکتریکی ۰.۰۶ دلار به ازای هر کیلووات ساعت، هزینه بخار ۲.۲۵ دلار در هر مگابایت، و هزینه سوخت ۲.۴۹ دلار در هر مگابایت بر ساعت باشد، هزینه‌های مربوط به هر گالن محدوده جوش بنزین برای یک واحد کراکینگ کاتالیزوری با ظرفیت ۲۰ هزار بشکه در روز را محاسبه کنید. ظرفیت کاتالیزور زئولیت ۳۰۰۰ دلار در هر تُن و ارزش افت آن ۶۲۵۰۰۰ دلار در سال است. ضریب جریان ۹۶/۵ درصد است. بازده بنزین C5+ در سطح تبدیل ۸۵ درصد نیز ۵۸ درصد است.

¹¹² . straight-line depreciation



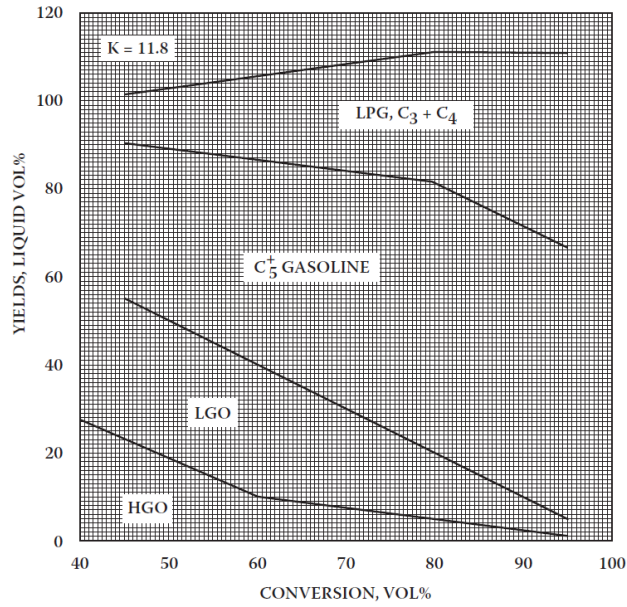
تصویر ۲۲-۶: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور زئولیت (نسبت بوتان).

۷. موازنه‌ی وزنی و حجمی نرخ خوراک ۲۵ هزار بشکه در روز را برای کراکر کاتالیزوری با استاندارد ۲۴ درجه‌ای، محدوده جوش ۶۱۷ تا ۹۵۰ درجه فارنهایت (۳۲۵ تا ۵۱۰ درجه سانتیگراد) و محتوای گوگرد ۰.۴۵٪ در سطح تبدیل ۸۵ درصدی و عملیات یکبار گذر بر مبنای کاتالیزور زئولیت محاسبه کنید
۸. برای مواد اولیه و شرایط در مسئله ۷، هزینه نسبی هر بشکه بنزین C5+ تولید شده در سطح ۷۵٪ تبدیل را با آن در تبدیل ۸۵٪ با فرض هزینه‌های عملیاتی مستقیم ثابت مقایسه کنید. از مقادیر مجله گاز و نفت^{۱۱۳} برای سایر سوخت‌ها استفاده کنید.

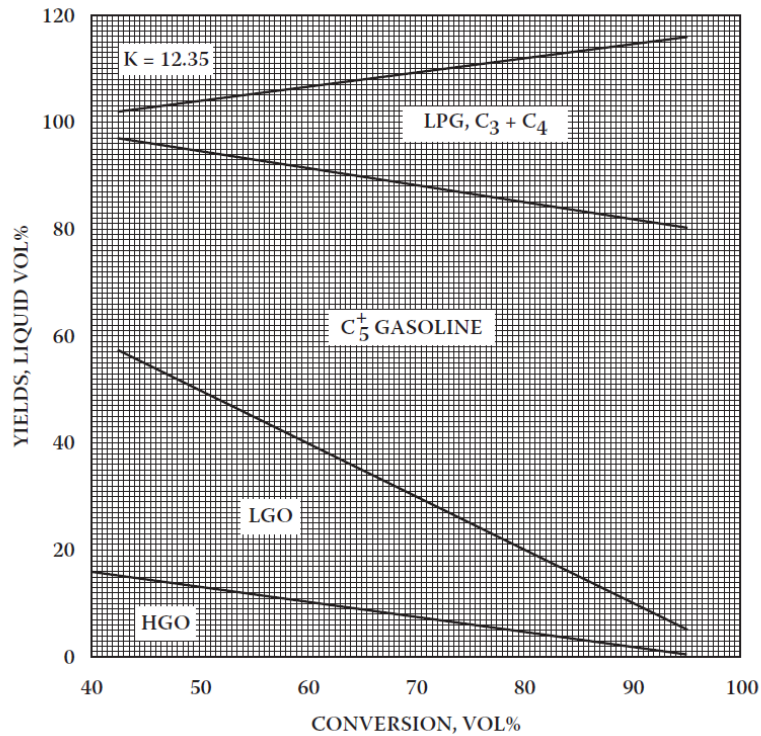


تصویر ۲۳-۶: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور زئولیت (بنزین C5 +)

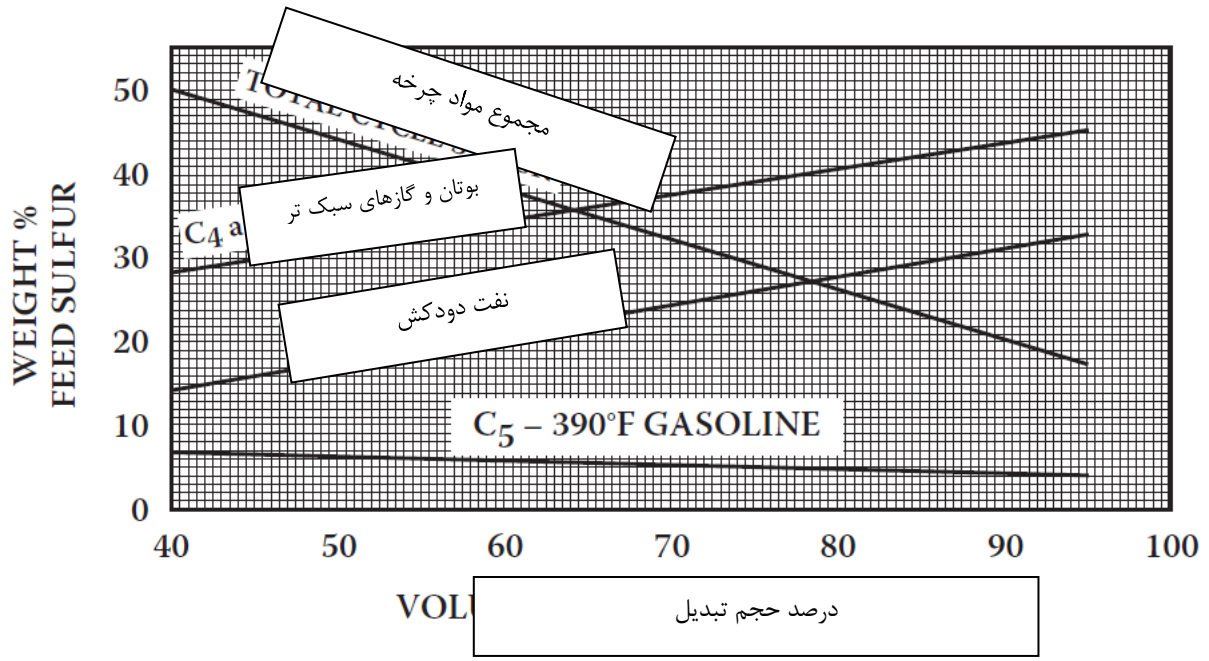
۹. موازنه کلی حجم و وزن نرخ خوراک ۵۰ هزار بشکه در روز را برای کراکر کاتالیزوری با استاندارد ۲۳.۰ درجه، محدوده جوش ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه فارنهایت (۳۱۵ تا ۴۸۲ درجه سانتیگراد) و نرخ ۱.۵ درصدی وزن گوگرد، با سطح تبدیل ۷۰ درصد و با محوریت استفاده از کاتالیزور زئولیت محاسبه کنید.

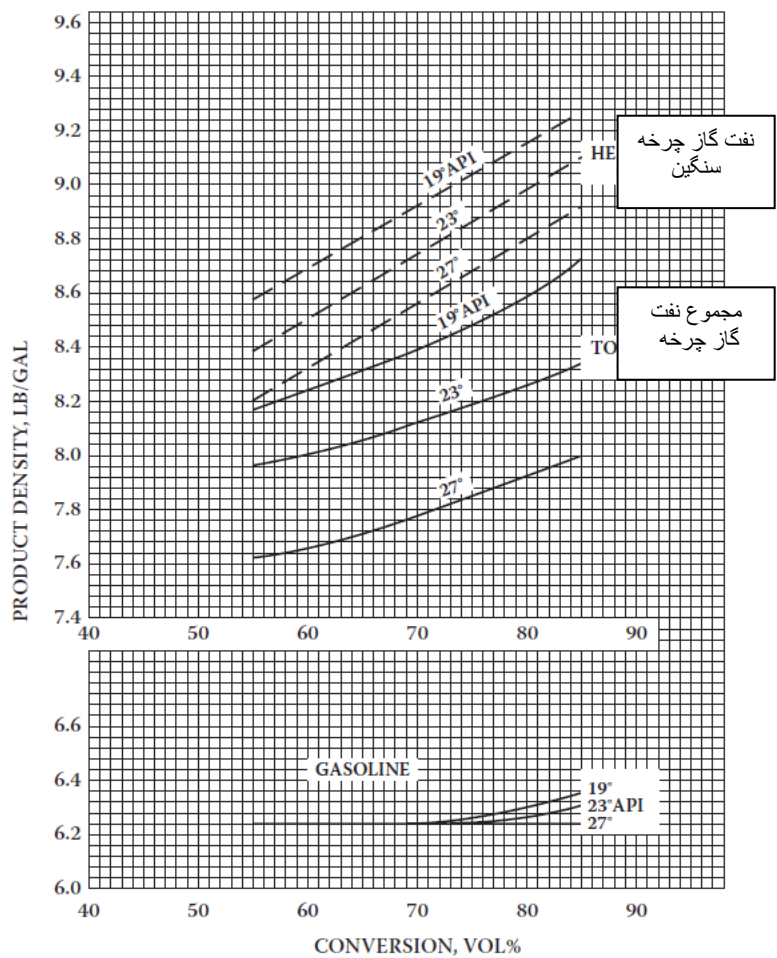


تصویر ۶-۲۴: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور زئولیت (نفت گاز سنگین، خوراک $K = 11.8$).

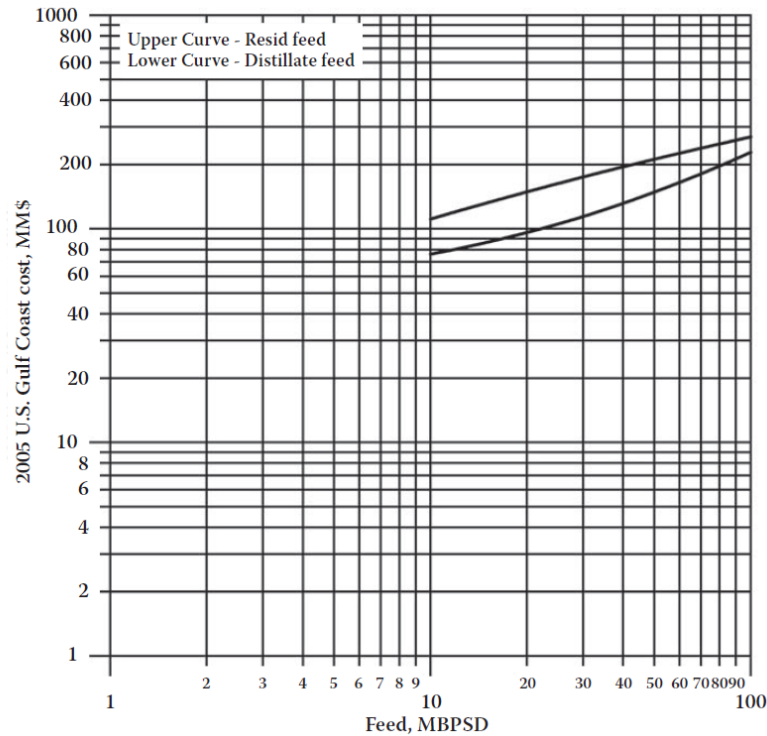


شکل ۶-۲۵: بازده کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور زئولیت (نفت گاز سنگین، خوراک $K = 12.35$).





شکل ۶.۲۷ گرانش محصول کراکینگ کاتالیزوری. کاتالیزور زئولیت



شکل ۲۸-۶: هزینه سرمایه‌های واحدهای کراکینگ کاتالیزوری سیال: ساحل خلیج اسالات متحده، ۲۰۰۵ (جدول ۶.۵ را ببینید).

جدول ۶.۵: داده‌های هزینه واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال

| |
|---|
| <p>هزینه‌های مشمول:</p> <ol style="list-style-type: none"> ۱. برش محصول ۲. فشرده‌سازی گاز غلظت جهت بازیابی ۹۵ درصدی و برش C4s و ۸۰٪ از پروپان ۳. بخش کامل راکتور-احیاکننده ۴. تبادل حرارت کافی برای خنک کردن محصولات تا دمای محیط ۵. سیستم کنترل مرکزی <p>هزینه‌های غیرمشمول:</p> <ol style="list-style-type: none"> ۱. برش خوراک ۲. گاز خروجی و تصفیه ۳. آب خنک کننده، بخار، و منبع تغذیه محصول ۴. خوراک اولیه کاتالیزور <p>حق بهره‌برداری</p> <p>حق بهره‌برداری در حال اجرا ۱۰ دلار به ازای هر بشکه</p> <p>حق بهره‌برداری پرداخت شده حدود ۱۱۰ دلار به ازای هر بشکه</p> <p>داده‌های کاربردی (به ازای خوراک در هر بشکه)</p> |
|---|

| | |
|----------------------------|---------------|
| Steam, lb ^a | |
| Power, kWh ^b | 6.0 |
| Cooling water, gal (30FDt) | 500 |
| Fuel (LHV), MMBtu | 0.1 |
| Catalyst Replacement, \$ | 0.25– 0.80 |

جدول ۶.۶: موازنه مواد در واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال: ۱۰۰ هزار بشکه در روز تقویمی. پایه نفت خام منطقه نورث اسلوپ

آلاسکا

| خوراک | | | | | | | |
|-------------------------------------|------------|-------------|----------|-------------|---------------|------|------------------|
| 650–850°F (343–455°C) | 56.7 | 20,09 0 | 23 .2 | 13.3 5 | 268,10 3 | 0.10 | 261 |
| 850–1050°F (455–566°C) | 43.3 | 15,33 1 | 16 .5 | 13.9 5 | 213,85 7 | 0.29 | 630 |
| kW = 11.67 | 100.0 | 35,4 21 | 20. 0 | 13.6 1 | 481,96 0 | 0.18 | 891 |
| محصول | | | | | | | |
| درصد وزنی کک | 5.80 | | | | 27,954 | 0.83 | 232 ^a |
| درصد وزنی اتان یا گازهای سبکتر | 5.50 | | | | 26,508 | 1.30 | 344 |
| C ₃ ⁼ | 5.30 | 1,87 7 | | 7.61 | 14,286 | | |
| C ₃ | 2.90 | 1,02 7 | | 7.42 | 7,591 | | |
| C ₄ ⁼ | 9.50 | 3,36 5 | | 8.76 | 29,477 | | |
| iC ₄ | 6.10 | 2,16 1 | | 8.22 | 17,718 | | |
| nC ₄ | 2.70 | 9 5 6 | | 8.51 | 8,139 | | |
| C ₅ ⁺ naphtha | 56.79 | 20,1 17 | 57. 2 | 10.9 4 | (220,11 5) | 0.02 | 40 |
| چرخه کامل نفت گاز | (25.0) | (8,85 5) | 8.9 | 14.7 0 | 130,17 2 | 0.21 | 275 |
| نفت گاز سبک | 18.4 | (6,51 7) | 12. 6 | (14. 32) | (93,352) | 0.17 | 158 |
| نفت گاز سنگین | 6.6 | 2,33 8 | – 0.6 | 15.7 5 | 36,820 | 0.32 | 117 |
| مجموع | | 38,3 59 | | | 481,96 0 | | 891 |

جدول ۶.۷: کاتالیزور کراکینگ سیال و الزامات ابزاری

| | |
|--------------------|--------|
| Power, Mkw/d | 213 |
| Cooling water, gpm | 17,711 |
| Fuel, MMBtu/d | 3,542 |
| Catalyst, \$/d | 5,313 |
| Steam, Mlb/d | (1063) |

فصل هفتم

هیدروکراکینگ کاتالیزوری

گرچه هیدروژناسیون یکی از قدیمی‌ترین فرآیندهای کاتالیزوری مورد استفاده در پالایش نفت خام محسوب می‌شود، اما رواج استفاده از روش هیدروکراکینگ کاتالیزوری تا حد زیادی از دهه‌ی ۱۹۶۰ در این کشور آغاز شد. عوامل متعددی در گرایش روزافزون به استفاده از روش هیدروکراکینگ دخیل بوده که از آن جمله می‌توان به (۱) افزایش تقاضا به سمت بنزین، دیزل و سوخت جت در مقایسه با دیگر محصولات؛ (۲) فراوانی سطح دسترسی به هیدروژن با هزینه کم و مقادیر زیاد و (۳) افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی نسبت به غلظت گوگرد و ترکیبات معطر موجود در سوخت موتور.

فرآیند هیدروکراکینگ، در ابعاد تجاری، اول بار توسط مؤسسه‌ی فاربن^{۱۱۴} در سال ۱۹۲۷ به منظور تبدیل لیگنیت به بنزین معرفی شد و در ادامه، توسط شرکت تحقیقاتی و مهندسی اسو^{۱۱۵} در اوایل دهه ۱۹۳۰ با هدف استفاده در ارتقاء مواد اولیه و فرآورده‌های نفتی به این کشور ارائه شد. با این حال، بهره‌برداری تجاری از نخستین هیدروکراکر تقطیر جدید در سال ۱۹۵۸ و با همّت شورون^{۱۱۶} صورت گرفت. استفاده از کاتالیزورهای بهبود یافته‌ی امروزی، با قابلیت اجرا در فشارهای پایین‌تر از واحدهای قبلی، زمینه‌ی افزایش تقاضا برای بنزین‌های بدون سرب با اکتان بالا، سوخت جت و سوخت‌های دیزلی با آروماتیک کم و محتوای گوگرد بسیار کم را فراهم کرده است.

حفظ تعادل محصول در هر پالایشگاه از اهمیت زیادی برخوردار است. راه‌های متعددی برای متعادل کردن محصولات تولیدشده با سطح تقاضا وجود دارد، اما کمتر عملیاتی را می‌توان سراغ گرفت که در آنها از شیوه‌ی تطبیق‌پذیری هیدروکراکینگ کاتالیزوری استفاده شده باشد. برخی از مزایای هیدروکراکینگ از این قرار است:

۱. ایجاد تعادل بهتر در تولید بنزین و تقطیر
۲. بهینه‌سازی هر چه بیشتر نفتا در محدوده جوش بنزین
۳. بهبود کیفیت و حساسیت اکتان استخر بنزین
۴. تولید مقادیر نسبتاً بالایی ایزوبوتان در بُرش بوتان

¹¹⁴ . Farben Industrie

¹¹⁵ . Esso Research and Engineering Co

¹¹⁶ . Chevron

۵. تکمیل کراکینگ کاتالیزوری سیال برای ارتقاء ذخایر کراکینگ سنگین، آروماتیک‌ها، روغن‌های چرخه‌ای و روغن‌های

کوکر به بنزین، سوخت جت و دیزل

در یک پالایشگاه مدرن، کراکینگ کاتالیزوری و هیدروکراکینگ در کنار هم مورد استفاده قرار می‌گیرند. کراکر کاتالیزوری، از روغن‌های گاز پارافینیک اتمسفری و خلاء که راحت‌تر شکاف برمی‌دارند به عنوان ذخایر شارژ استفاده می‌کنند، در حالی که در روش هیدروکراکر از نفت چرخه معطر بیشتر و تقطیرهای کوکر به عنوان خوراک استفاده می‌شود. این جریان‌ها بسیار نسوز هستند و در برابر شکاف‌های کاتالیزوری مقاومت می‌کنند، در حالی که فشارهای بالاتر و جو هیدروژنی آن‌ها را نسبتاً آسان‌تر می‌کند. کاتالیزورهای جدید کراکینگ زئولیت به بهبود بازده بنزین و اکتان کراکرهای کاتالیزوری و همچنین کاهش ذخیره چرخه و تولید گاز کمک می‌کنند. با این حال، نفت چرخه هنوز هم بخش دشواری برای شکست کاتالیزوری تا لحظه ی خاموشی را نشان می‌دهد. روش جایگزین برای این موضوع، استفاده از منبع چرخه‌ی کاتالیزوری به عنوان عنصری برای ترکیب روغن کوره است، اما این روش با محدودیت همراه است، زیرا سوخت نسبتاً ضعیفی دارد و با شعله دودی^{۱۱۷} می‌سوزد. به همین دلیل، محدودیت‌هایی برای درصد قابل ترکیب با نفت سوخت تقطیر در نظر گرفته شده است. نفت چرخه‌ای که از عملیات کراکینگ با کاتالیزورهای زئولیت به دست می‌آیند، بسیار معطر هستند و بنابراین، مواد اولیه رضایت‌بخشی را برای هیدروکراکینگ ایجاد می‌کنند. نفت گاز خلاء و کوکر نیز به عنوان خوراک هیدروکراکر استفاده می‌شوند، اما نقاط پایانی آن به مراتب از نقاط پایانی منابع خوراک در کراکینگ کاتالیزوری سیال بستر^{۱۱۸} بیشتر است.

جدول ۷-۱: منابع متداول خوراک هیدروکراکر

| خوراک | محصولات |
|--------------------|-------------------------------------|
| نفت سفید | نفتا |
| دیزل مستقیم | نفتا یا سوخت جت |
| نفت گاز اتمسفری | نفتا، سوخت جت یا دیزل |
| نفت گاز خلاء | Naphtha, jet fuel, diesel, lube oil |
| نفت چرخه سبک | Naphtha |
| نفت چرخه سنگین | Naphtha or distillates |
| نفت گاز سبک کوکر | Naphtha or distillates |
| نفت گاز سنگین کوکر | Naphtha or distillates |

¹¹⁷ . smoky flame

¹¹⁸ . Fluid Catalytic Cracking (FCC)

گاهی اوقات، برای ساخت محصولات بنزین جت و موتور، مواد محدوده جوش دیزل در خوراک هیدروکراکر گنجانده می‌شود. می‌توان از هر دو روش دیزل مستقیم^{۱۱۹} و نفت چرخه‌ی سبک^{۱۲۰} استفاده کرد و در برخی موارد ممکن است مقادیر نفت چرخه‌ی سبک به ۱۰۰ درصد هم برسد. در مواردی که از ۱۰۰ ظرفیت نفت چرخه‌ی سبک به عنوان خوراک استفاده می‌شود، از یک تصفیه‌کننده‌ی هیدروژنی فشار بالا برای کاهش محتوای معطر و افزایش نقطه دود بهره گرفته می‌شود. هنگامی که خوراک، حاوی مقادیر زیادی نفت چرخه‌ی سبک باشد، شاهد افزایش رهاسازی گرما و کاهش نقطه دود محصول سوخت جت خواهیم بود. علاوه بر تقطیرهای میانی و نفت چرخه‌ای که به عنوان خوراک واحدهای کراکینگ هیدروکراکر استفاده می‌شوند، امکان فرآوری نفت سوختی باقیمانده و نفت خام کاهش یافته نیز با هیدروکراکینگ وجود دارد. این معمولاً به فناوری متفاوتی نیاز دارد و با توجه به اهداف بحث ما، عملیات هیدروکراکینگ به دو نوع فرآیند کلی تقسیم می‌شود: فرآیندهایی که بر روی خوراک تقطیرشده^{۱۲۱} عمل می‌کنند (هیدروکراکینگ) و فرآیندهایی که مواد باقیمانده را پردازش می‌کنند (هیدروپراسسینگ^{۱۲۲}). این فرآیندها مشابه هستند و برخی از فرآیندهای دارای مجوز برای کار بر روی هر دو نوع منابع خوراک تطبیق داده شده‌اند. با این حال، تفاوت‌های عمده‌ای بین این دو فرآیند از نظر نوع کاتالیزور و شرایط عملیاتی وجود دارد. در طول مراحل طراحی هیدروکراکر، فرآیند می‌تواند برای تبدیل باقیمانده‌های سنگین به نفت سبک‌تر یا تبدیل نفت‌های مستقیم به گازهای نفتی مایع طراحی شود. انجام این کار پس از ساخت واحد دشوار است، زیرا پردازش نفت پسماند^{۱۲۳} نیازمند توجه ویژه با توجه به عواملی مانند آسفالتین، خاکستر و محتویات فلزی مواد خوراک است. فرآوری هیدرولیکی در فصل ۸ و منابع خوراک و محصولات متداول هیدروکراکرها در جدول ۷.۱ مورد اشاره قرار گرفته است.

۷-۱: واکنش‌های هیدروکراکینگ

گرچه صدها واکنش شیمیایی همزمان در فرایند هیدروکراکینگ اتفاق می‌افتد، اما اعتقاد عموم بر این است که مکانیسم هیدروکراکینگ همان کراکینگ کاتالیزوری با هیدروژناسیون است (نگاه کنید به تصویر ۷.۱). کراکینگ کاتالیزوری عبارت است از گسستگی پیوند منفرد کربن-کربن و هیدروژناسیون ناظر به افزودن هیدروژن به پیوند دوگانه کربن-کربن است. نمونه‌ای از گسستگی یک پیوند منفرد کربن-کربن به دنبال فرایند هیدروژناسیون به شرح زیر است:

¹¹⁹ . Straight-run diesel

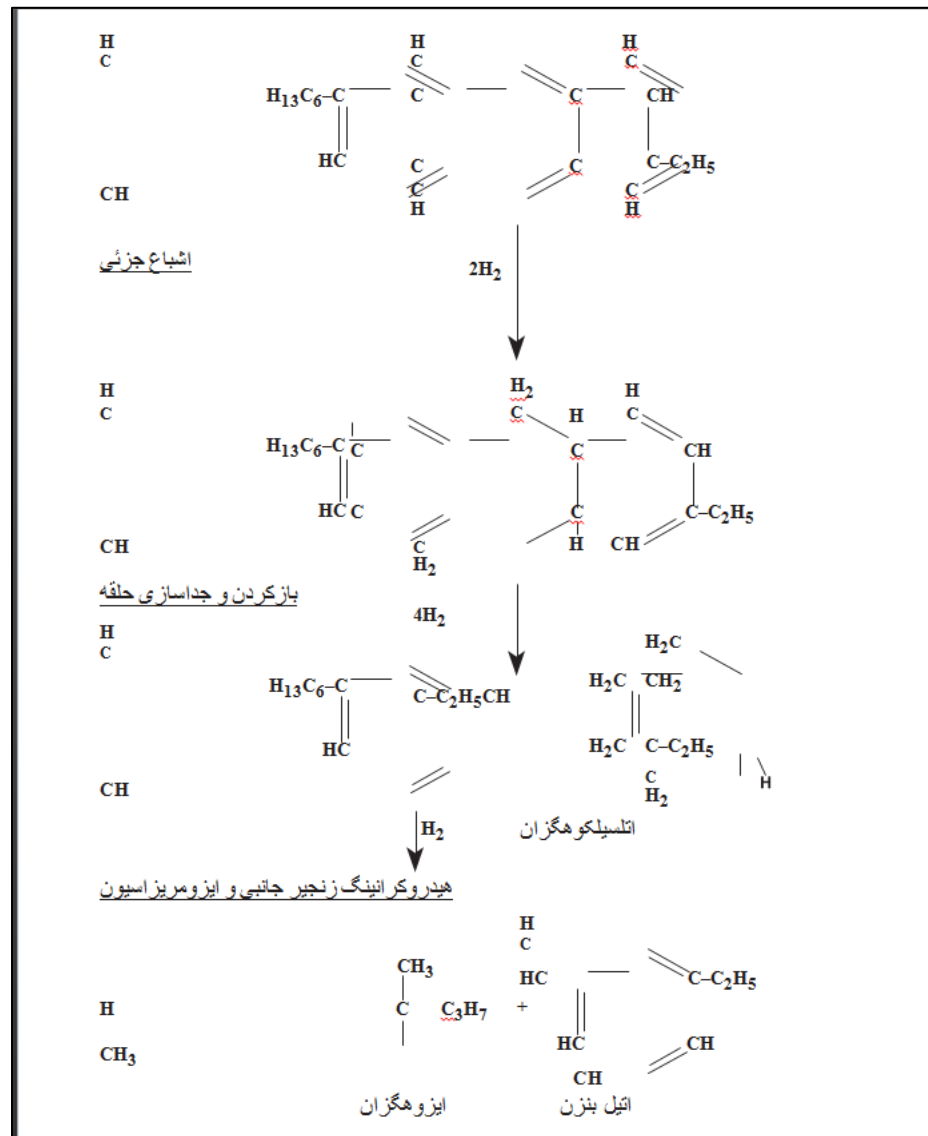
¹²⁰ . FCC LCO

¹²¹ . distilled feed

¹²² . hydroprocessing

¹²³ . residual oil

این نشان می‌دهد که کراکینگ و هیدروژناسیون مکمل یکدیگرند، زیرا کراکینگ اولفین‌ها را برای هیدروژناسیون فراهم می‌کند، در حالی که هیدروژناسیون به نوبه خود گرما را برای ترکیب ایجاد می‌کند. واکنش ترکیب، گرماگیری و واکنش هیدروژناسیون گرمازایی است. واکنش کلی، گرمای اضافی ایجاد می‌کند زیرا مقدار گرمای آزاد شده توسط واکنش گرمازایی هیدروژناسیون بسیار بیشتر از مقدار گرمای مصرف شده توسط واکنش گرماگیری تراکینگ است. این گرمای اضافی باعث افزایش دمای رآکتور و تسریع سرعت واکنش می‌شود. به منظور جذب گرمای مازاد حاصل از این واکنش، هیدروژن سرد به عنوان خاموش کننده به داخل رآکتورها تزریق می‌شود.



تصویر ۷-۱: واکنش‌های متداول هیدروکراکینگ

واکنش دیگری که عملیات تکمیلی واکنش‌های هیدروژناسیون و ترکیب را نشان می‌دهد، هیدروژنه‌شدن اولیه یک ترکیب معطر متراکم به یک سیکلوپرافین است. این فرایند اجازه می‌دهد تا تراکینگ‌های بعدی حلقه تا حد بیشتری ادامه یابد و بنابراین یک جزء کم ارزش از نفت چرخه کاتالیزوری را به یک محصول مفید تبدیل می‌کند.

ایزومریزاسیون نوع دیگری از واکنش است که در هیدروکراکینگ رخ می‌دهد و با واکنش تراکینگ همراه است. محصولات اولفینی تشکیل شده به سرعت هیدروژنه می‌شوند، بنابراین غلظت بالایی از ایزوپرافین‌های برخوردار از اکتان بالا باقی می‌ماند و از واکنش معکوس به مولکول‌های زنجیره مستقیم جلوگیری می‌کند. نکته جالب در رابطه با هیدروکراکینگ این ترکیبات، تولید مقادیر نسبتاً کم پروپان و مواد سبکتر در مقایسه با فرآیندهای کراکینگ معمولی است. بازده حجمی محصولات مایع می‌تواند ۱۲۵ درصد خوراک را دربرگیرد، زیرا چگالی API در محصولات هیدروژنه نسبت به خوراک، بیشتر است. واکنش‌های هیدروکراکینگ معمولاً در دمای متوسط کاتالیزور بین ۵۵۰ تا ۷۵۰ درجه فارنهایت (۲۹۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد) و در فشارهای راکتور بین ۱۲۰۰ تا ۲۲۰۰ پوند بر اینچ مربع^{۱۲۴} (۸۲۷۵ تا ۱۵۲۰۰ کیلوپاسکال) انجام می‌شود. گردش مقادیر زیادی از هیدروژن با مواد خوراک، از رسوب بیش از حد کاتالیزور جلوگیری می‌کند و باعث می‌شود تا بدون نیاز به احیای کاتالیزور، برای مدت طولانی کار کند.

آماده‌سازی دقیق خوراک نیز به منظور حذف سموم کاتالیزور و عمر طولانی کاتالیزور ضروری است. غالباً به منظور حذف ترکیبات گوگرد و نیتروژن و فلزات از ماده‌ی خوراک، اقدام به تصفیه‌ی هیدروژنی آن قبل از ارسال به اولین مرحله هیدروکراکینگ می‌شود. گاهی اوقات هم می‌توان از اولین راکتور (موسوم به راکتور محافظ^{۱۲۵}) برای این منظور استفاده کرد.

۷-۲: آماده‌سازی خوراک

کاتالیزور هیدروکراکینگ مستعد مسمومیت با نمک‌های فلزی، اکسیژن، ترکیبات آلی نیتروژن و گوگرد موجود در مواد خوراک است. به منظور حذف ترکیبات گوگرد، نیتروژن و اکسیژن از مواد خوراک، آن را با آب تصفیه می‌کنند. مولکول‌های حاوی فلزات ترک‌خورده و فلزات روی کاتالیزور باقی می‌مانند. ترکیبات نیتروژن و گوگرد با تبدیل به آمونیاک و سولفید هیدروژن حذف می‌شوند. اگرچه تصور می‌شود که ترکیبات نیتروژن آلی به عنوان سم دائمی برای کاتالیزور عمل می‌کنند، آمونیاک تولیدشده از واکنش ترکیبات نیتروژن آلی با هیدروژن به طور دائم بر کاتالیزور تأثیر نمی‌گذارد. برای برخی از انواع کاتالیزورهای هیدروکراکینگ، وجود سولفید هیدروژن در غلظت‌های پایین مانع از اشباع حلقه‌های آروماتیک می‌شود. این فرایند به عنوان اثری مفید هنگام به حداکثر رساندن تولید بنزین تلقی می‌شود، زیرا هیدروژن را حفظ می‌کند و محصول، اکتان بالاتری تولید می‌کند.

¹²⁴ . psig

¹²⁵ . guard reactor

در دستگاه هیدروژنه، تعدادی از واکنش‌های هیدروژناسیون، مانند اشباع اولفین و اشباع حلقه آروماتیک، انجام می‌شود، اما مقادیر کراکینگ در شرایط عملیاتی مورد استفاده، تقریباً ناچیز است. گرمای ناشی از واکنش‌های گوگردزدایی و نیتروژنزدایی زیاد است [حدود ۶۵ تا ۷۵ بی. تی. یو بر فوت مکعب استاندارد^{۱۲۶} از هیدروژن مصرفی (۲۴۰۰ تا ۲۸۰۰ کیلوژول در هر متر مکعب)]. اگر محتوای نیتروژن و گوگرد در ماده‌ی خوراک بالا باشد، تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر میزان گرمای کل واکنش خواهد داشت. یکی دیگر از واکنش‌هایی که منجر به رهاسازی گرمای زیاد در فرآیند تصفیه آب می‌شود، اشباع اولفین‌ها است، زیرا گرمای واکنش در اشباع اولفین حدود ۱۴۰ بی. تی. یو بر فوت مکعب استاندارد از هیدروژن مصرفی است. در مواد اولیه خوراک تراکینگ، محتوای اولفین بسیار زیاد است و گرمای بخش بزرگی از کل فرآیند واکنش، در نتیجه‌ی اشباع اولفین ایجاد می‌شود. با این حال، محتوای اولفین در فرآورده‌های سبک‌گیری نفت^{۱۲۷}، ناچیز است و سهم مهمی در گرمای واکنش ندارد. میزان گرمای کلی واکنش برای اکثر رآکتورهای تصفیه آب که برای تهیه خوراک هیدروکراک استفاده می‌شود تقریباً ۲۵۰۰۰ تا ۳۵۰۰۰ بی. تی. یو به ازای هر بشکه (۱۶۶ تا ۲۳۲ MJ/m³) خوراک است.

علاوه بر حذف ترکیبات نیتروژن و گوگرد و فلزات، لازم است که میزان آب جریان‌های خوراک را به کمتر از ۲۵ پی پی ام کاهش دهیم، زیرا در دماهای مورد نیاز برای هیدروکراکینگ، بخار باعث فروپاشی ساختار کریستالی کاتالیزور شده و اتم‌های نادر زمین به تجمع می‌رسند. حذف آب، از طریق عبور جریان خوراک از مجرای ژل سیلیس^{۱۲۸} یا خشک‌کن غربال مولکولی^{۱۲۹} انجام می‌شود. موارد استثناء در این مورد، فرآیندهای یونی کراکینگ^{۱۳۰} و ژئوفینینگ^{۱۳۱} هستند که می‌توانند محتوای آب را به میزان ۴۰۰ تا ۵۰۰ ذره در میلیون^{۱۳۲} تحمل کنند. تنها کاری که باید انجام داد حذف آب آزاد از خوراک است. به طور متوسط، پردازش هیدروژن به حدود ۱۵۰ تا ۳۰۰ فوت مکعب هیدروژن در هر بشکه خوراک (۲۷ تا ۵۴ متر مکعب هیدروژن در هر متر مکعب خوراک) نیاز دارد.

۳-۷: فرآیند هیدروکراکینگ

در جدول ۲-۷ به تعدادی از فرآیندهای هیدروکراکینگ آماده برای صدور مجوز اشاره شده است. به استثنای فرآیندهای H-Oil، LC-Fining، HYCON و OCR، همه‌ی فرآیندهای هیدروکراکینگ و هیدروپراسسینگ که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرند،

126 . Btu/scf

127 . virgin stocks

128 . silica gel

129 . molecular-sieve dryer

130 . Unicracking

131 . GOFining

132 . ppm

از نوع فرآیندهای کاتالیزوری بستر ثابت با جریان مایع بالا به پایین^{۱۳۳} هستند. فرآیند هیدروکراکینگ، بسته به فرآیند و مواد خوراک مورد استفاده، ممکن است طی یک یا دو مرحله انجام شود. جریان فرآیندی در اکثر فرآیندهای بستر ثابت مشابه است. ژئوفینینگ، فرآیندی هیدروکراکینگ با بستر ثابت است.

جدول ۷-۲: فرایندهای هیدروکراکینگ آماده برای مجوز

| شرکت | فرایند |
|--|------------------------|
| Chevron and UOP LLC | <u>Isomax</u> |
| UOP LLC | <u>Unicracking</u> |
| ExxonMobil Research and Engineering | <u>GOFining</u> |
| BP | <u>Ultracracking</u> |
| Shell Development Co. | Shell |
| <u>Badische Anilin and Soda Fabrik</u> , and <u>Institute Francais Petrole</u> | BASF-IFP hydrocracking |
| UOP LLC | <u>Unibon</u> |

فرآیند ژئوفینینگ، فرآیندی احیاگر^{۱۳۴} با بستر ثابت است که از یک کاتالیزور غربال مولکولی آغشته به یک فلز کمیاب زمین استفاده می‌کند. در این فرآیند از هیدروکراکینگ تک‌مرحله‌ای یا دو مرحله‌ای با شرایط عملیاتی معمولی از ۶۶۰ تا ۷۸۵ درجه فارنهایت (۳۵۰ تا ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد) و از ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ پوند بر اینچ مربع (۶۹۰۰ تا ۱۳۸۰۰ کیلوپاسکال) استفاده می‌کند. میزان دما و فشار فرایند ممکن است با توجه به عمر کاتالیزور، نوع فرآورده‌ی مورد نظر و خواص مواد خوراک متفاوت باشد. اتخاذ تصمیم در خصوص استفاده از روش تک‌مرحله‌ای یا دو مرحله‌ای، به اندازه‌ی واحد و فرآورده‌ی مورد نظر بستگی دارد. در اکثر مواد خوراک، با استفاده از روش تک مرحله، می‌توان کل مواد خوراک را به بنزین و فرآورده‌های سبک‌تر از طریق بازیافت مواد سنگین تر به راکتور تبدیل کرد. جریان فرآیند کاری یک راکتور دو مرحله‌ای در شکل ۷-۲ نشان داده شده است. اگر فقط از یک مرحله استفاده شود، جریان فرآیندی مشابه با مرحله اول فرایند دو مرحله‌ای است، به جز آنکه بازیافت کف برج‌های تقطیر از طریق خوراک راکتور صورت می‌گیرد.

¹³³ . fixed-bed catalytic processes with liquid downflow

¹³⁴ . regenerative

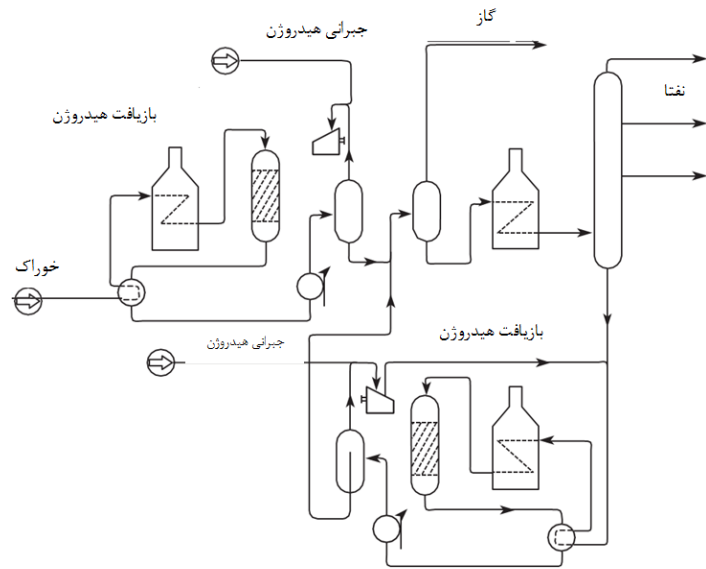
خوراک تازه با هیدروژن جبرانی^{۱۳۵} و گاز بازیافتی^{۱۳۶} (با محتوای هیدروژن بالا) مخلوط شده و از طریق یک وسیله‌ی گرم‌کننده به اولین راکتور منتقل می‌شود. اگر خوراک تصفیه نشده باشد، قبل از اولین راکتور هیدروکراکینگ، یک راکتور نگهبان قرار داده می‌شود. راکتور نگهبان معمولاً دارای کاتالیزور تصفیه‌شده هیدروژنی مانند کبالت-مولیبدن روی سیلیس-آلومینا برای تبدیل ترکیبات آلی گوگرد و نیتروژن به سولفید هیدروژن، آمونیاک و هیدروکربن‌ها برای محافظت از کاتالیزور فلزات گرانبها در راکتورهای زیر است. دمای راکتور(های) هیدروکراکینگ برای تبدیل ۴۰ تا ۵۰ درصد حجم پساب راکتور به موادی با دمای زیر ۴۰۰ درجه فارنهایت (۲۰۵ درجه سانتی‌گراد)، می‌بایست به اندازه کافی بال باشد. پساب راکتور از طریق مبدل‌های حرارتی به جداکننده فشار بالا می‌رود، جایی که گازهای غنی از هیدروژن جدا شده و به مرحله اول بازیافت می‌شوند تا هم هیدروژن اولیه و هم خوراک تازه مخلوط شود. فراورده‌ی مایع از جداکننده به یک ستون تقطیر فرستاده می‌شود، جایی که بوتان و گازهای سبکتر از بالاسر خارج می‌شوند و جریان‌های محدوده جوش نفتای سبک و سنگین، سوخت جت و سوخت دیزل به عنوان جریان‌های جانبی مایع حذف می‌شوند. در مرحله‌ی دوم، از کف ستون تقطیر^{۱۳۷} به عنوان خوراک راکتور استفاده می‌شود. واحد را می‌توان برای تولید تمام بنزین و محصولات سبک‌تر یا به حداکثر رساندن سوخت جت یا محصولات سوخت دیزل به کار گرفت (نگاه کنید به شکل ۷-۳). جریان کف ستون تقطیر با هیدروژن بازیافتی از مرحله دوم مخلوط شده و از طریق یک کوره به راکتور مرحله دوم فرستاده می‌شود. در اینجا، دما حفظ می‌شود تا کل فرایند تبدیل نفت تبدیل نشده از بازیافت مرحله اول و دوم به ۵۰ تا ۷۰ درصد حجمی در هر پاس برسد. فراورده‌ی مرحله دوم با فراورده‌ی مرحله اول قبل از تقسیم‌بندی ترکیب می‌شود. هر دو راکتور مرحله اول و دوم حاوی چندین بستر کاتالیزور هستند. دلیل اصلی داشتن بسترهای مجزا، فراهم کردن مکان‌هایی برای تزریق هیدروژن بازیافتی سرد به راکتورها برای کنترل دماست. علاوه بر این، توزیع مجدد خوراک و هیدروژن بین بسترها به حفظ یکنواختی استفاده از کاتالیزور کمک می‌کند.

هنگامی که هیدروکراکرها کار خود را برای تبدیل کل خوراک تقطیر به بنزین آغاز می‌کنند، بازده بوتان در حالت مایع سنگین‌تر معمولاً از ۱۲۰ تا ۱۲۵ درصد حجم خوراک تازه را در برمی‌گیرد.

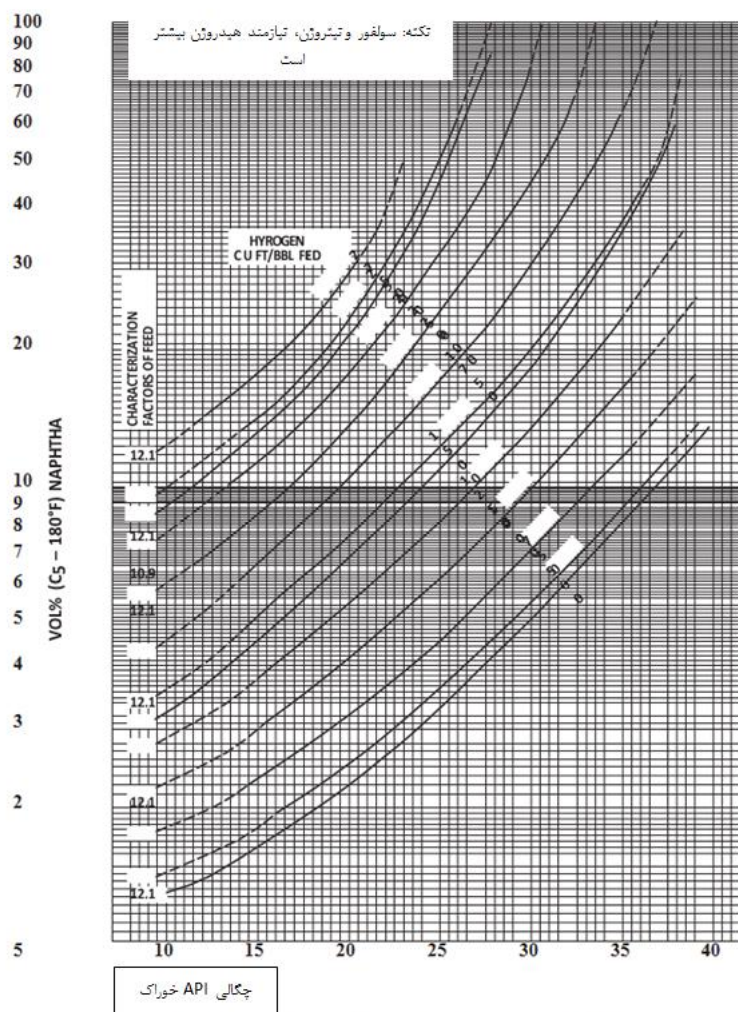
¹³⁵ . makeup hydrogen

¹³⁶ . recycle gas

¹³⁷ . fractionator bottoms



تصویر ۲-۷: هیدروکراک دو مرحله‌ای



تصویر ۷-۳: هیدروژن تقریبی مورد نیاز برای هیدروکراکینگ

۷-۴: کاتالیزور هیدروکراکینگ

ترکیب واقعی کاتالیزور هیدروکراکینگ با توجه به فرآیند، مواد خوراک و فرآورده‌های مورد نظر تعیین می‌شود. بیشتر کاتالیزورهای هیدروکراکینگ از مخلوط کریستالی سیلیکا-آلومینا با مقدار کمی خاک کمیاب که به طور یکنواخت توزیع شده در داخل شبکه کریستالی تشکیل شده است. بخش سیلیکا-آلومینای کاتالیزور باعث ایجاد فرایند تراکینگ می‌شود، در حالی که فلزات خاکی کمیاب، در بحث افزایش قابلیت هیدروژنه کاربرد دارند. فعالیت کاتالیزور با استفاده کاهش می‌یابد و دمای راکتور در طول اجرا برای افزایش سرعت واکنش و حفظ تبدیل افزایش می‌یابد. انتخاب کاتالیست نیز با افزایش عمر کاتالیزور تغییر می‌کند و با افزایش دمای کاتالیزور برای حفظ تبدیل، گاز بیشتری ساخته می‌شود و نفتای کمتری تولید می‌شود. با مواد خوراک معمولی، ۲ تا ۴ سال طول می‌کشد تا فعالیت کاتالیست از تجمع کک و سایر رسوبات به سطحی که نیاز به تولید مجدد دارد کاهش یابد. فرایند احیاء با

سوزاندن رسوبات کاتالیزور انجام می‌شود و فعالیت کاتالیزور به سطح اولیه خود باز می‌گردد. کاتالیزور می‌تواند چندین بار احیاء شود قبل از اینکه نیاز به تعویض داشته باشد.

تقریباً در تمامی کاتالیزورهای هیدروکراکینگ از سیلیس-آلومینا به عنوان پایه‌ی تراکینگ استفاده می‌شود، اما فلزات حاکی کمیاب بسته به سازنده متفاوت است. مواردی که بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از پلاتین، پالادیوم، تنگستن و نیکل.

۷-۵: متغیرهای فرآیند

شدت واکنش هیدروکراکینگ بر اساس درجه‌ی تبدیل خوراک به محصولات سبکتر اندازه‌گیری می‌شود. درجه‌ی تبدیل، بر مبنای درصد حجم خوراکی که برای تشکیل فرآورده‌ی مورد نظر محو می‌شود تعریف می‌شود. برای مقایسه شدت عملیات، لازم است تبدیل‌ها را به نقطه پایانی فرآورده‌ی یکسان برابر کنیم. یک درصد تبدیل در نقطه پایان فرآورده پایین، عملیات شدیدتری را نسبت به همان درصد تبدیل در نقطه پایان فرآورده بالاتر نشان می‌دهد. دما و فشار راکتور، سرعت فضایی، مصرف هیدروژن، محتوای نیتروژن خوراک و محتوای سولفید هیدروژن گازها جزو متغیرهای اولیه واکنش محسوب می‌شوند که در ادامه به اثرات هر یک اشاره می‌شود:

۷-۵-۱: دمای راکتور

دمای راکتور، ابزار اصلی کنترل فرایند تبدیل است. در شرایط عادی راکتور، با افزایش دما به میزان ۲۰ درجه فارنهایت (۱۰ درجه سانتیگراد) سرعت واکنش تقریباً دو برابر می‌شود، اما این میزان افزایش تأثیر چندانی بر سطح تبدیل ندارد، زیرا بخشی از فرایند واکنش شامل موادی است که قبلاً به موادی که در زیر نقطه پایان فرآورده مورد نظر می‌جوشند تبدیل شده‌اند. با پیشرفت کار، لازم است میانگین دما در حدود ۰.۱ تا ۰.۲ درجه فارنهایت افزایش یابد تا از این طریق میزان هدرفت فعالیت کاتالیزور جبران شود.

۷-۵-۲: فشار راکتور

اثر اولیه فشار راکتور، ناشی از اثر آن بر فشار نسبی هیدروژن و آمونیاک است. افزایش فشار کل باعث افزایش فشار جزئی هیدروژن و آمونیاک می‌شود. فرایند تبدیل با افزایش فشار نسبی هیدروژن، افزایش می‌یابد و با افزایش فشار جزئی آمونیاک کاهش دچار کاهش می‌شود. با این حال، اثر هیدروژن بیشتر است و بر این اساس، شاهد افزایش فشار تبدیل بر اثر افزایش فشار کل هستیم.

۷-۵-۳: سرعت فضایی^{۱۳۸}

¹³⁸ . space velocity

سرعت حجمی فضایی، عبارت است از نسبت سرعت جریان مایع بر حسب هر بشکه در ساعت به حجم کاتالیزور در بشکه. حجم کاتالیزور ثابت است. بنابراین، سرعت فضایی به طور مستقیم با نرخ خوراک متفاوت است. با افزایش نرخ خوراک، زمان تماس کاتالیزور برای هر بشکه خوراک کاهش می‌یابد و فرایند تبدیل به حداقل می‌رسد. در این حالت، افزایش دما به منظور حفظ فرایند تبدیل در سطح مناسب در هنگام افزایش نرخ خوراک ضروری است.

۷-۵-۴: محتوای نیتروژن

محتوای نیتروژن آلی موجود در خوراک از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا کاتالیزور هیدروکراکینگ در اثر تماس با ترکیبات نیتروژن آلی غیرفعال می‌شود. با افزایش محتوای نیتروژن آلی خوراک، فرایند تبدیل دچار کاهش می‌شود.

۷-۵-۵: سولفید هیدروژن

در غلظت‌های پایین، حضور سولفید هیدروژن به عنوان یک کاتالیزور برای مهار اشباع حلقه‌های معطر عمل می‌کند. این فرایند موجب حفظ هیدروژن می‌شود و با توجه به اینکه نفتای معطر اکتان بالاتری نسبت به همتای نفتنی خود دارد فراورده‌ای با عدد اکتان بالاتر تولید می‌کند. با این حال، هیدروکراک در حضور مقدار کمی از سولفید هیدروژن به طور معمول سوخت جت با نقطه دود بسیار پایین تولید می‌کند. در سطوح بالای سولفید هیدروژن، خوردگی تجهیزات مهم می‌شود و فعالیت تراکینگ کاتالیزور نیز تحت تأثیرات نامطلوب قرار می‌گیرد.

۷-۵-۶: آروماتیک‌های چند هسته‌ای سنگین^{۱۳۹}

آروماتیک‌های چند هسته‌ای سنگین، در مقادیر بسیار کم، بر اثر واکنش‌های هیدروکراکینگ تشکیل می‌شوند و در زمان بازیافت قسمت‌های انتهایی ستون تقطیر^{۱۴۰}، می‌توانند به غلظت‌هایی برسند که باعث ایجاد رسوب در سطوح و تجهیزات مبدل حرارتی شود. برای کنترل این مشکل می‌توان از مراحل مانند کاهش نقطه‌ی پایانی خوراک یا حذف جریان درگ^{۱۴۱} لازم باشد.

۷-۶: بازده هیدروکراکینگ^{۱۴۲}

بازده هیدروکراکر، تابعی از نوع نفت خام، عملیات پردازش قبلی، نوع و فعالیت کاتالیزور مورد استفاده و شرایط حاکم بر عملیات است. در جدول ۷-۳ به بازده مستقیم و تراکینگ مواد خوراک اشاره شده است. بازده هیدروکراکینگ برای تولید بنزین به عنوان

¹³⁹ . Heavy polynuclear aromatics (HPNA)

¹⁴⁰ . fractionator bottoms

¹⁴¹ . drag stream

¹⁴² . HYDROCRACKING YIELDS

فراورده اولیه را می‌توان از نمودارها و معادلات ایجاد شده توسط نلسون محاسبه. داده‌های مورد نیاز برای شروع محاسبات عبارتند از ضریب مشخصه خوراک واتسون^{۱۴۳} و میزان مصرف هیدروژن خوراک بر حسب فوت مکعب نسبت به حجم سیالات تولیدی از مخزن (scf/bbl).

۱. از شکل ۷-۴ برای تعیین حجم درصد (C5-180°F) نفتا استفاده کنید.

۲. در شکل ۷-۵ از درصد حجم نفتا (C5-180°F) استفاده کنید و برای بدست آوردن درصد حجم نفتا (۱۸۰°F to 400°F) از ضریب مشخصه خوراک واتسون کمک بگیرید.

جدول ۷-۳: بازده‌های

هیدروکراکینگ

دیزل جت نفتا

Yields on Coker Gas Oil and FCC Decanted

Oil (vol% on feed)

| | | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|
| Butanes | 17 | 8 | 5 |
| C ₅ -180°F | 32 | 15 | 9 |
| 180–380°F | 81 | 24 | 20 |
| Jet or diesel | — | 74 | 84 |
| Total | 130 | 121 | 118 |

Yields on Coker Gas Oil and FCC Decant

Oil (vol% on feed)

| | |
|-----------------------|------|
| Butanes | 5.2 |
| C ₅ -185°F | 8.8 |
| 180–435°F | 31.8 |
| 435–650°F, diesel | 33.8 |
| 650°F, gas oil | 35.0 |

¹⁴³ . Watson characterization factor (KW)

۳. حجم مایع بوتان‌های تشکیل‌شده را از این طریق محاسبه کنید:

$$LV\% iC_4 \cdot 0.377 [LV\% (C_5 - 180^\circ F)] + LV\% nC_4 \cdot 0.186 [LV\% (C_5 - 180^\circ F)]$$

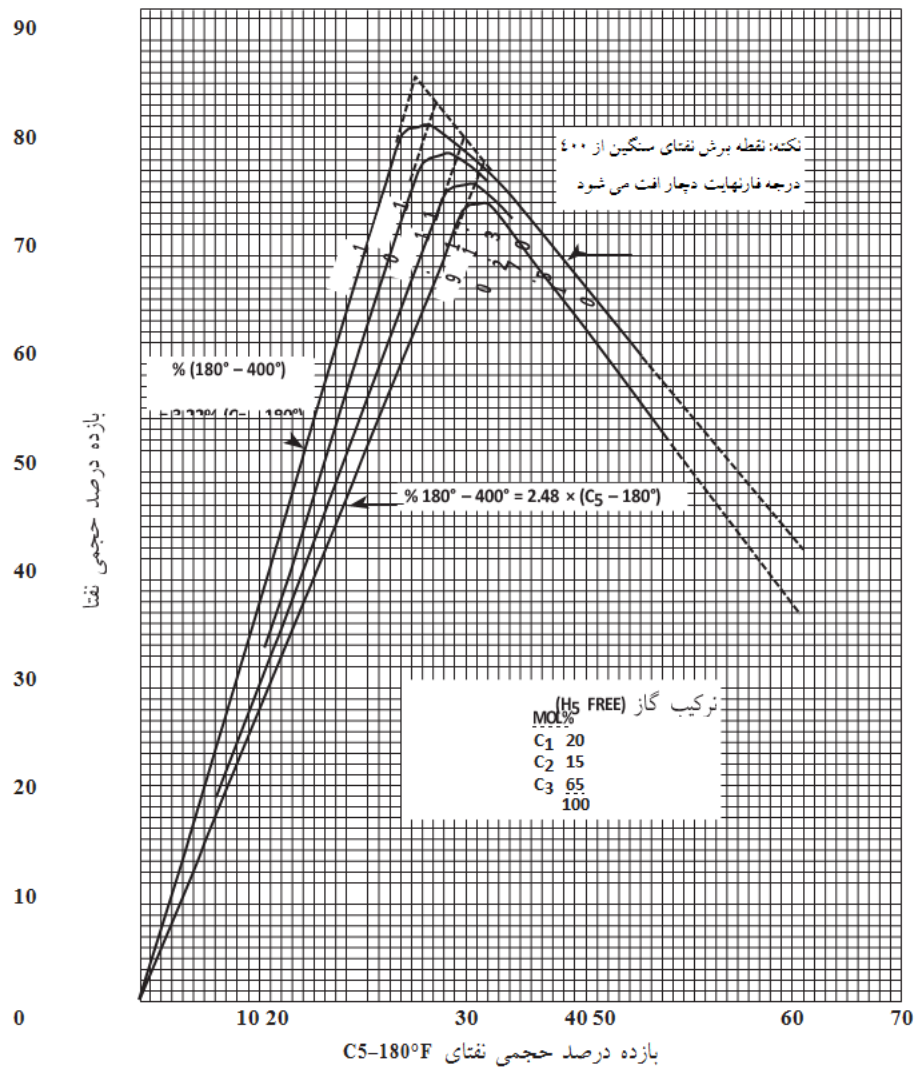
۴. درصد وزنی پروپان و مشعل^{۱۴۴} را از این طریق محاسبه کنید:

$$wt\% C_3 \text{ and lighter} \cdot 1.0 \cdot 0.09 [LV\% (C_5 - 180^\circ F)].$$

ایجاد تعادل وزن و هیدروژن روی دستگاه ضروری است. چگالی جریان فرآورده را می‌توان با استفاده از ضرایب مشخصه خوراک واتسون حاصل از شکل ۷-۵ و میانگین نقطه‌جوش ۱۳۱، ۲۸۱ و ۴۶۰ فارنهایتی، به ترتیب برای نفتای C5-180، نفتای ۱۸۰ تا ۴۰۰ فارنهایت و جریان‌های مثبت ۴۰۰ درجه فارنهایت محاسبه کرد. وزن جریان +۴۰۰ درجه فارنهایت با اختلاف به دست می‌آید. هیدروژن شیمیایی مصرفی باید با وزن کل خوراک در نظر گرفته شود. محتوای هیدروژن جریان‌ها را می‌توان با استفاده از درصد وزنی هیدروژن برای هر جریان تخمین زد، به جز هیدروکراکات سنگین حاصل از شکل ۷-۶ (۱۸۰ تا ۴۰۰ درجه فارنهایت). هیدروکراکات سنگین بسیار نفتنیک^{۱۴۵} بوده و حاوی ۱۳.۳ تا ۱۴.۵ درصد وزنی هیدروژن (متوسط ۱۳.۹٪) است. لازم به ذکر است که اگر بازده نفتای C5-180 بیش از ۲۵ تا ۳۰ درصد حجمی باشد، بازده هیدروکراکات سنگین (نفتای ۱۸۰ تا ۴۰۰) از طریق منحنی دارای شیب منفی تعیین می‌شود. این وضعیت به لحاظ اقتصادی جذاب نیست زیرا در واقع هیدروکراکات سنگین به مواد سبک‌تر تبدیل می‌شود. در این مورد باید از شیوه‌ای با شدت کمتر استفاده کرد.

¹⁴⁴ . lighter

¹⁴⁵ . naphthenic



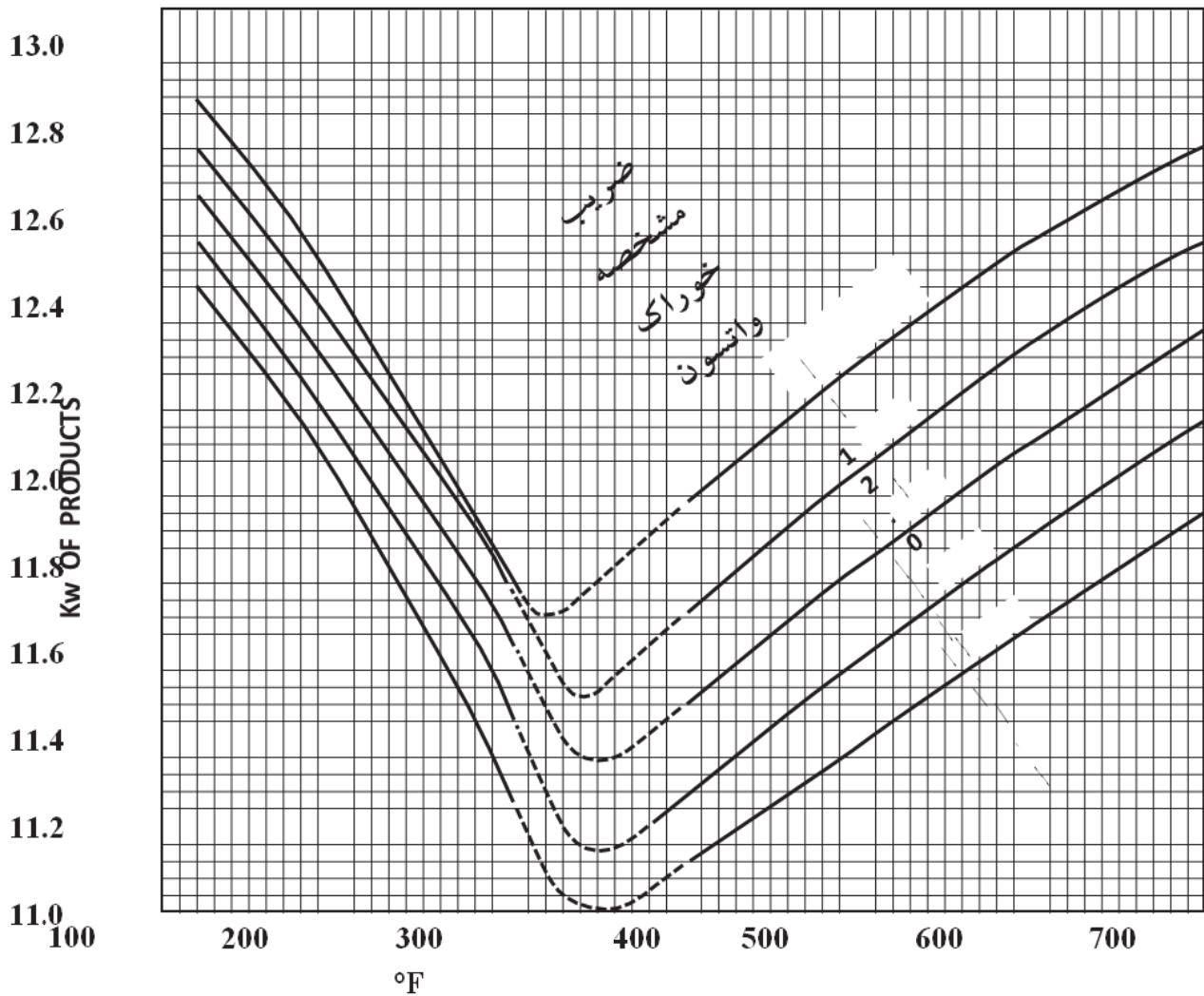
تصویر ۴-۷: رابطه بین بازده هیدروکراکات های C5-180 درجه فارنهایت و ۱۸۰-۴۰۰ درجه فارنهایت ترکیب پروپان و جریان مشعل بسته به خواص مواد خوراک و شرایط حاکم بر فرایند متفاوت خواهد بود. به منظور مطالعات اولیه، ترکیب زیر را می توان فرض کرد:

درصد درصد

وزنی مولکولی

C 20 8.8

| | |
|-----|---------|
| C | 1512.4 |
| 2 | |
| C | 6578.8 |
| 3 | |
| Tot | 100100. |
| al | 0 |



تصویر ۷-۵: ضریب مشخصه فرآورده‌های هیدروکراکر

مقادیر یادشده از طریق میانگین ترکیبات به دست آمده در حین پردازش ۱۳ ماده خوراک (از نفت‌گاز خام گرفته تا نفت‌گاز کوکر و کراکر کاتالیزوری سیال) به دست آمده است.

۷-۷: سرمایه‌گذاری و هزینه‌های عملیاتی

هزینه‌های سرمایه‌گذاری برای واحدهای هیدروکراکینگ کاتالیزوری را می‌توان بر اساس تصویر ۷-۷ تخمین زد. فهرست موارد مربوط به هزینه‌های سرمایه‌گذاری و الزامات فایده‌مندی عملیات در جدول ۷-۴ درج شده است.

۷-۸: حالت‌های عملکرد هیدروکراکر

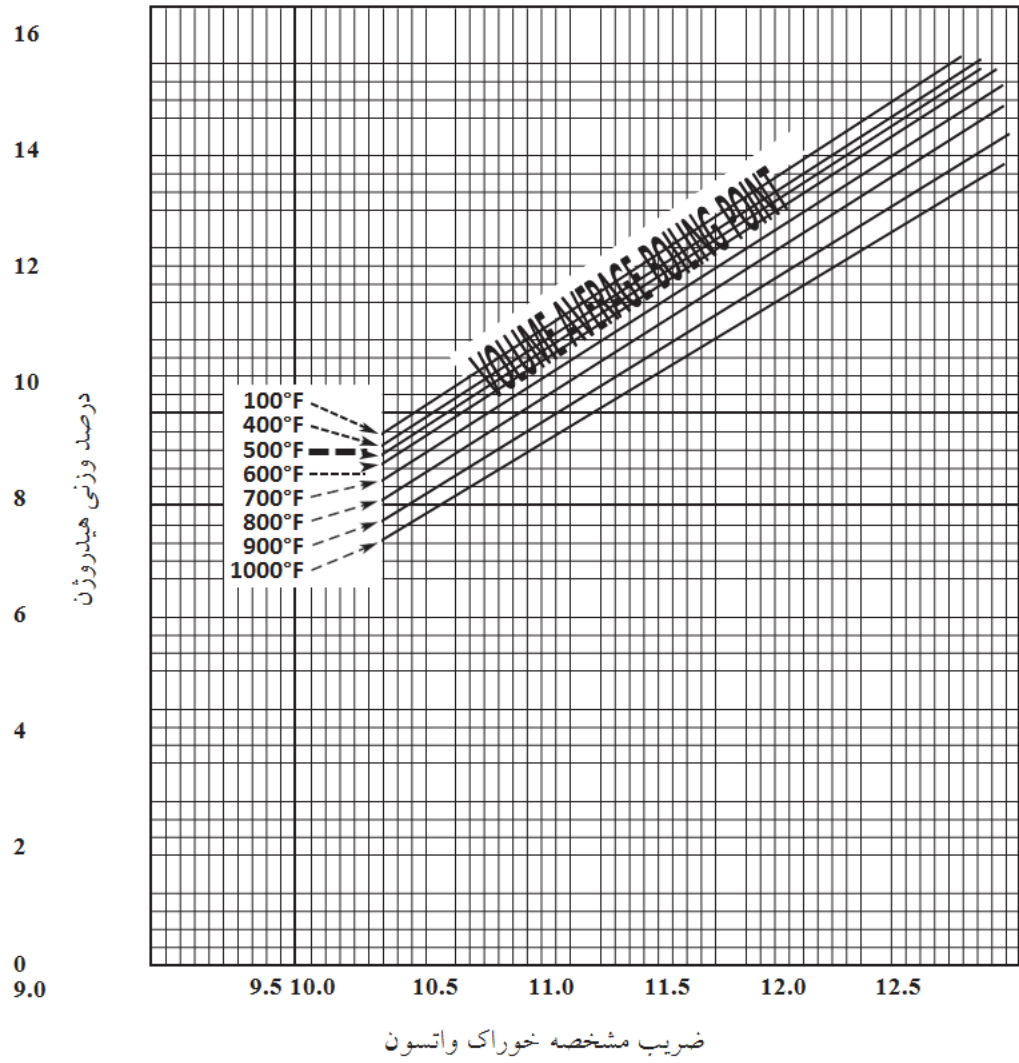
عملیات هیدروکراکینگ با تبدیل کامل، هم از نظر هزینه سرمایه اولیه و هم از نظر هزینه‌های عملیاتی مستقیم، به دلیل فشار بالایی که واحدها در آن کار می‌کنند (۱۸۰۰ تا ۲۵۰۰ پوند بر اینچ مربع) بسیار گران است. در نتیجه، به منظور کاهش هزینه‌های هیدروکراکینگ، از واحدهایی که برای کار در فشارهای پایین‌تر طراحی شده‌اند استفاده می‌شود که در ادبیات تخصصی، از آنها به واحدهای هیدروکراکینگ ملایم^{۱۴۶} یا واحدهای هیدروکراکینگ با فشار متوسط^{۱۴۷} تعبیر می‌شود. شرکت فراورده‌های نفتی جهانی^{۱۴۸}، از هیدروکراکینگ فشارمتوسط تحت عنوان «واحدهای تبدیل جزئی^{۱۴۹}» یاد کرده است. فشار عملیاتی در واحدهای هیدروکراکینگ ملایم، در محدوده‌ی ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ پوند بر اینچ مربع، و در واحدهای هیدروکراکینگ با فشار متوسط در حدود ۱۴۰۰ تا ۱۵۰۰ پوند بر اینچ مربع است.

¹⁴⁶ . mild hydrocracking (MHC)

¹⁴⁷ . moderate pressure hydrocracking (MPHC)

¹⁴⁸ . UOP

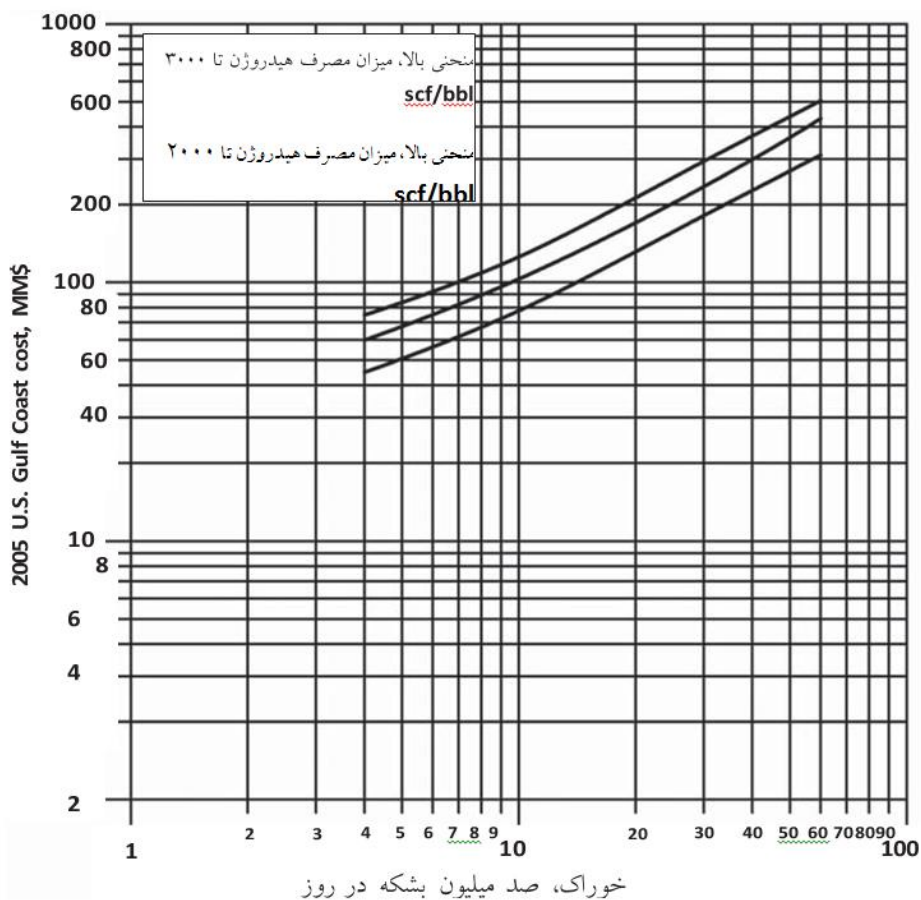
¹⁴⁹ . partial-conversion units



تصویر ۶-۷: محتوای هیدروژن هیدروکربون‌ها

واحدهای هیدروکراکینگ ملایم اغلب برای کاهش محتوای گوگرد و نیتروژن مواد خوراک واحدهای کراکینگ کاتالیزوری سیال استفاده می‌شوند و در عین حال مقدار سوخت تقطیر میانی (دیزل) را افزایش می‌دهند. به کمک موجودی خوراک نفت گاز خلاء می‌توان تا ۳۰ درصد از سوخت دیزل دامنه کامل^{۱۵۰} را با ضریب ستان^{۱۵۱} ۳۰ تا ۴۰ تولید کرد.

واحدهای هیدروکراکینگ فشارمتوسط، که در فشارهای بالاتر کار می‌کنند و هزینه آنها در مقایسه با واحدهای هیدروکراکینگ ملایم، بین ۱/۵ تا ۱/۸ برابر بیشتر است، قادر به تولید ۳۵ تا ۴۰ درصد ذخایر گازوئیلی ترکیبی کامل با ضریب ستان ۴۵ تا ۵۰ هستند.



تصویر ۷-۷: هزینه سرمایه‌گذاری واحد هیدروکراکینگ کاتالیزوری: ساحل خلیج آمریکا (نگاه کنید به جدول ۷-۴)

¹⁵⁰ . full-range diesel fuel

¹⁵¹ . cetane indices

واحدهای هیدروکراکینگ ملایم و فشارمتوسط، با ایجاد انعطاف‌پذیری در روند کاری پالایشگاه‌ها، فرصتی را برای مسئولان مربوطه فراهم می‌کند تا با بکارگیری ۵۰ تا ۸۰ درصد از هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی، فرآورده‌های تقطیر میانی به مراتب باکیفیت‌تری در مقایسه با هیدروکراک‌های تبدیل کامل تولید کنند.

۷-۹: مشکلات مطالعه موردی: هیدروکراکر

جدول ۷-۵ تعادل مواد هیدروکراکر را نشان می‌دهد. کاتالیزور هیدروکراکر و الزامات مربوط به سودمندی آن در جدول ۷-۶ نشان داده شده است.

چالش‌ها و مسائل

۱. ماده خوراک هیدروکراکر دارای محدوده جوش ۶۵۰ تا ۹۲۰ درجه فارنهایت (۳۴۳ تا ۴۹۵ درجه سانتیگراد) و گرانش API 23.7 درجه است و حاوی ۱.۷ درصد وزنی گوگرد است. اگر مصرف هیدروژن هیدروکراکر ۱۵۰۰ scf/bbl خوراک و نرخ خوراک BPSD ۷۵۰۰ باشد، (الف) مصرف کل هیدروژن، (ب) بشکه بنزین، و (ج) بشکه سوخت جت تولیدشده در روز را تعیین کنید.
۲. برای خوراک مسئله ۱، نرخ خوراک را بر حسب بشکه در روز برای تولید ایزوبوتن کافی برای واحد آلکیلاسیون که BPD ۳۵۰۰ آلکیلات تولید می‌کند، محاسبه کنید. فرض کنید مصرف هیدروژن هیدروکراکر ۱۷۵۰ scf/bbl خوراک است و ۰.۶۵ bbl ایزوبوتن برای تولید ۱ bbl آلکیلات مورد نیاز است.
۳. برای ماده خوراک و تحت شرایط مسئله ۱، ضرایب مشخصه کسری بنزین و سوخت جت تولیدشده توسط هیدروکراکر را تخمین بزنید.
۴. یک تعادل کلی مواد، از جمله تعادل هیدروژنی برای هیدروکراکر BPSD ۱۰۰۰۰ با ماده اولیه ۲۶.۵ درجه API با ضریب مشخصه ۱۲.۱ و حاوی ۰.۷٪ گوگرد، ۰.۳٪ نیتروژن و ۰.۱۵٪ اکسیژن وزنی ایجاد کنید. مصرف هیدروژن هیدروکراکینگ ۲۰۰۰ scf/bbl خوراک است.
۵. محاسبه هزینه‌های عملیاتی مستقیم، بدون احتساب نیروی کار، به ازای هر بشکه خوراک برای هیدروکراکر BPSD ۱۰۰۰۰ که مصرف کل هیدروژن آن ۱۷۸۰ scf/bbl خوراک است و هیدروژن دارای ارزش ۳.۰۰ دلار در Mscf است.
۶. کل مصرف هیدروژن را برای هیدروکراکینگ BPSD ۱۰۰۰۰ از ۲۴.۰ درجه API 617 تا ۹۵۰ درجه فارنهایت (۳۲۵ تا ۵۱۰ درجه سانتیگراد) مواد اولیه خام حاوی ۰.۴۵ درصد گوگرد، ۰.۱۸ درصد نیتروژن و ۰.۱ درصد وزن در اکسیژن محاسبه کنید.

۷. با استفاده از ارقام بهای تمام شده در مسئله ۶ از فصل ۶ و با فرض مساوی بودن هزینه‌های نیروی کار در دو واحد، هزینه‌های هر بشکه برای محصول بنزین برای هیدروکراکینگ و کراکینگ کاتالیزوری سیال اولیه را در مسائل ۶ و ۷ از فصل ۶ مقایسه کنید. هیدروژن ۳۰۰ دلار / Mscf است.

۸. مصرف هیدروژن و تولید سوخت جت را برای خوراک در مسئله ۶ محاسبه کنید اگر هیدروکراک برای به حداکثر رساندن تولید سوخت جت (۴۵ درجه API کسر) کار می‌کرد. چقدر بنزین تولید می‌شود؟

۹. با استفاده از ارقام هزینه در مسئله ۶ از فصل ۶ و قیمت محصول در شماره جاری مجله نفت و گاز، هزینه‌های فرآوری هیدروکراکینگ به ازای هر بشکه محصول مایع و ارزش افزوده به ازای هر بشکه محصول را برآورد کنید.

جدول ۷-۴: داده‌های مربوط هزینه‌های واحد هیدروکراکینگ کاتالیزوری

هزینه‌های مشمول

۱. تثبیت بنزین
۲. تقسیم به دو فراورده
۳. امکانات کامل پیش‌حرارت، واکنش و گردش هیدروژن
۴. حذف سولفید هیدروژن از بازیافت هیدروژن
۵. تبادل حرارت کافی برای خنک کردن فراورده تا دمای محیط
۶. سیستم کنترل مرکزی
۷. کمپرسورهای بازیافت هیدروژن با موتور الکتریکی

هزینه‌هایی که لحاظ نمی‌شود

۱. شارژ اولیه کاتالیزور، تقریباً ۱۷۵ دلار/BPD خوراک
۲. تأسیسات تولید و تأمین هیدروژن
۳. کمپرسورهای یدکی بازیافت هیدروژن
۴. بازیافت بوتان، پروپان و غیره از گاز
۵. جداسازی خوراک
۶. تبدیل سولفید هیدروژن به گوگرد
۷. آب خنک‌کننده، بخار، و منبع تغذیه

۸. حق امتیاز پرداخت شده

حق امتیاز در حال اجرا حدود ۰.۱۵ دلار تا ۰.۲۵ دلار در هر بشکه است. حق امتیاز پرداخت شده در حدود ۱۵۰ تا ۲۵۰ دلار / BPD است.

داده های کاربردی (در هر خوراک bbl)

| | | | |
|------|------|------|-------------------------------------|
| ۳۰۰۰ | ۲۰۰۰ | ۱۰۰۰ | Hydrogen consumption, scf |
| | | | Steam, lb |
| | | | Power, kWh |
| ۶۰۰ | ۴۵۰ | ۳۰۰ | Cooling water, gal crclt. (30°F• t) |
| | | | Fuel (LHV), MMBtu |
| | | | Catalyst replacement, \$ |

جدول ۶-۷: کاتالیزور هیدروکراکر و الزامات سودمندی

| | |
|--------------------|------|
| Steam, Mlb/day | 797 |
| Power, MkWh/day | 138 |
| Cooling water, Mgn | 3.3 |
| Fuel, MMBtu/day | 2124 |
| Catalyst, \$/day | 1062 |

فصل هشتم

هیدروپراسسینگ و پردازش پسماند^{۱۵۲}

اصطلاح «پسماند»، ناظر به محتویات کف بشکه است و معمولاً به کف برج‌های جوی (نفت خام تقطیرشده جوی^{۱۵۳}) با نقطه جوش اولیه ۶۵۰ درجه فارنهایت (۳۴۳ درجه سانتی‌گراد) یا کف برج‌های خلاء (نفت خام تقطیرشده خلاء^{۱۵۴}) با نقطه جوش اولیه ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتی‌گراد) اطلاق می‌شود. در هر صورت، این جریان‌ها حاوی غلظت بیشتری از گوگرد، نیتروژن و فلزات نسبت به نفت خامی هستند که از آن به دست آمده‌اند، و نسبت هیدروژن/کربن در مولکول‌ها بسیار کمتر است. این غلظت‌ها در مورد نفت خام تقطیرشده خلاء بسیار بیشتر است.

در سال‌های اخیر، چگالی و محتوای گوگرد در نفت خام تزریقی به پالایشگاه‌های ایالات متحده افزایش یافته است و در نتیجه درصد بیشتری از نفت خام در محدوده جوش ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتی‌گراد) قرار دارند. این پسماند در گذشته به صورت آسفالت (در صورت داشتن کیفیت خام) یا نفت کوره سنگین (شماره ۶ یا نفت کوره) فروخته می‌شد. تشدید استانداردهای سخت‌گیرانه‌ی زیست‌محیطی، استفاده از نفت سنگین به عنوان سوخت را بسیار دشوارتر و پرهزینه‌تر کرده است. برای این منظور آنها را به خوراک پالایشگاه‌ها تبدیل می‌کنند تا در جریان پالایش، تبدیل به ذخایر ترکیب سوخت حمل و نقل شوند.

ظرفیت بالای تشکیل کربن پسماندها، تحت تأثیر نسبت پایین هیدروژن به کربن در مولکول‌ها، باعث غیرفعال کردن سریع کاتالیزور و هزینه‌های کاتالیزور بالا می‌شود و نیکل و وانادیم موجود در پسماندها به عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند. در نتیجه، در

¹⁵² . resid

¹⁵³ . atmospheric reduced crude (ARC)

¹⁵⁴ . vacuum reduced crude (VRC)

فرآیندهای کاتالیزوری تبدیل پسماندها معمولاً از نفت خام تقطیرشده جوی به عنوان مواد خوراک خود استفاده می‌کنند و مواد خوراک نفت خام تقطیرشده خلاء معمولاً توسط فرآیندهای غیرکاتالیزوری پردازش می‌شوند. فرآیندهایی که معمولاً برای پردازش نفت خام تقطیرشده جوی استفاده می‌شود، شامل واحدهای کراکینگ کاتالیزوری خام تقطیرشده و واحدهای هیدروپراسسینگ هستند. روش‌های تراکینگ حرارتی، از جمله کک‌سازی تأخیری و فلکسی‌کوکیگ^{۱۵۵} یا استخراج با حلال فرآیندهایی هستند که برای مواد خوراک نفت خام تقطیرشده خلاء استفاده می‌شوند.

۸.۱ ترکیب کف برج‌های خلاء

کف برج‌های خلاء، مخلوطی پیچیده متشکل از موادی با وزن مولکولی و نقطه جوش بالا هستند که هزاران هیدروکربن و ترکیبات آلی را در خود جای داده‌اند. تمامی ویژگی‌های نامناسب فرآوری مواد خوراک پالایشگاهی در غلظت‌های بیشتر در جریان‌های کف وجود دارد. با توجه به ماهیت پیچیده‌ای که دارند، بیان ترکیبات آنها به شکلی که برای عملیات‌های پردازش دارای معنا باشد دشوار است. برخی محققان، نتایج مطالعاتی را گزارش کرده‌اند که در آنها با استفاده از روش‌های حلالیت تلاش شده تا نسبت به تفکیک پسماندهای خلاء به بخش‌هایی که خواص آنها می‌تواند به تکنیک‌ها و نتایج پردازش مرتبط باشد اقدام شود. به منظور استخراج برش‌های نفتی از درون کف برج‌های خلاء از پروپان مایع استفاده می‌شود و در مرحله‌ی بعد، برای استخراج برش رزین از پسماندهای فرایند استخراج پروپان، از این پنتان مایع، این هگزان یا این پنتان بهره گرفته می‌شود. به مواد نامحلول موجود در پروپان یا هیدروکربن‌های سطوح بالاتر در اصطلاح، برش آسفالتین^{۱۵۶} اطلاق می‌شود. هنسلی و همکارانش از مؤسسه‌ی تحقیقاتی آموکو ریسرچ^{۱۵۷}، طی ارائه‌ی گزارشی در نشست مؤسسه‌ی مهندسان شیمی آمریکا، به خواص این برش‌ها اشاره کرده‌اند، که در ادامه به اهم مفاد آن اشاره شده است:

در برش آسفالتین، نسبت هیدروژن به کربن بسیار پایین است و از ترکیبات حلقه‌ای بسیار متراکم با وزن‌های مولکولی غالب، در محدوده ۵۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ تشکیل شده است (در روش‌های طیف‌سنجی جرمی، وزن‌های مولکولی حدوداً یک مرتبه کمتر از مقدار خود تخمین زده می‌شوند). این مولکول از ورقه‌های این ساختارهای حلقه‌ای بسیار متراکم تشکیل شده است که توسط نوارهای ظرفیت^{۱۵۸} در بین اتم‌های ناهمگنی همچون گوگرد، اکسیژن و فلزات به هم متصل شده‌اند. یک مولکول آسفالتین شامل سه تا پنج ورق واحد متشکل از حلقه‌های آروماتیک و نفتنیک متراکم با زنجیره‌های جانبی پارافینیک است. این ورقه‌ها توسط اتم‌های

¹⁵⁵ . Flexicoking

¹⁵⁶ . asphaltene fraction

¹⁵⁷ . Amoco Research

¹⁵⁸ . valence bonds

ناهمگنی نظیر گوگرد، نیتروژن یا پلی متیلن، پیوندهای تیواتر و کمپلکس‌های وانادیوم و نیکل به هم متصل می‌شوند. جداسازی، به حذف گوگرد و وانادیم می‌انجامد. ویژگی مهم برش آسفالتین در این است که ۸۰ تا ۹۰ درصد فلزات خام (نیکل و وانادیم) در این ماده وجود دارد. ظاهراً ۲۵ تا ۳۵ درصد از این فلزات در ساختارهای پورفرین و بقیه در برخی از نوع نامشخص ساختار آلی نگهداری می‌شوند. برش آسفالتین حاوی مقدار بیشتری گوگرد و نیتروژن نسبت به پسماند خلاء است و در عین حال غلظت‌های بالاتری از ترکیبات کربن‌ساز را دربر می‌گیرد (موضوعی که در پسماند کربن‌های کنتراسدن و رامسباتم^{۱۵۹} قابل مشاهده است). تصویر ۸-۱ ناظر به ساختار فرضی مولکول آسفالتین است که توسط بریج و همکارانش در شورون به نمایش درآمده است.

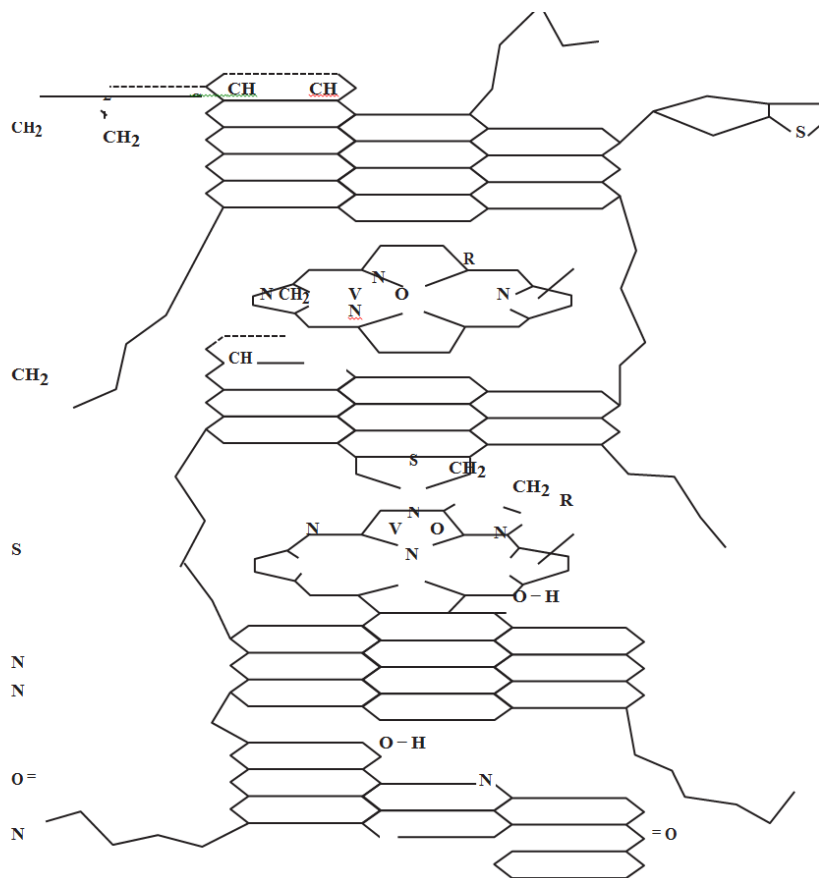
باقیمانده‌های خلاء از نفت‌های خام که توسط هنسلی با استفاده از استخراج توسط هپتان n حاوی ۲ تا ۱۵ درصد وزنی آسفالتین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج روی روغن‌های خام مشابه توسط روسی و همکارانش از شورون با استفاده از n-پنتان به عنوان حلال، محتوای آسفالتین را تا ۲۵ درصد وزنی نشان داد.

برش رزین حاوی آروماتیک‌های حلقه‌ای متراکم خاصی است اما همچنین دارای مقدار قابل توجهی ساختار پارافینی است و به عنوان حلال برای آسفالتین‌ها عمل می‌کند. وزن مولکولی متوسط از ۶۰۰ تا ۵۰۰۰ با تکنیک حلال تعیین شد. غلظت گوگرد تقریباً مشابه پسماند خلاء است که از آنها به دست می‌آیند، بنابراین غلظت قابل توجهی از گوگرد در این بخش وجود ندارد. ۱۰ تا ۲۰ درصد وزنی فلزات موجود در نفت خام را رزین‌ها تشکیل می‌دهند، بنابراین برش نفت تقریباً عاری از هرگونه آلودگی فلزات است. برش نفت بسیار پارافینیک بوده، معمولاً حاوی فلز نیست، و محتوای گوگرد و نیتروژن کمتری نسبت به پسماند خلاء دارد.

۲-۸: گزینه‌های پردازش

به رغم تلاش‌های صورت گرفته در زمینه‌ی بهبود فرآیندهای تبدیل پسماند به محصولات قابل فروش بیشتر یا کاهش مقدار موادی که فروش آنها دشوار است، شاهد هستیم که فرآیندهای اصلی مورد استفاده در این زمینه سال‌ها بدون تغییر باقی مانده است، اما اکنون شرایط اقتصادی تغییر کرده است. فرآیندها به دو دسته کاتالیزوری یا غیر کاتالیزوری طبقه‌بندی می‌شوند. در فرآیندهای کاتالیزوری معمولاً از نفت خام تقطیرشده‌ی جوی به عنوان ماده خوراک استفاده می‌شود و مواردی همچون پردازش هیدرولیکی بستر ثابت، پردازش هیدرولیکی با بستر متحرک، و تراکینگ کاتالیزوری سیال نفت خام تقطیرشده را دربر می‌گیرد. در فرآیندهای غیر کاتالیزوری، معمولاً از نفت خام تقطیر خلاء به عنوان ماده خوراک استفاده می‌شود و شامل استخراج با حلال، کک‌سازی تأخیری و فلکسی کوکینگ می‌شوند.

تصویر ۸-۱: ساختار
مولکول آسفالتین
فرضی



۸-۳: پردازش هیدرولیکی

اصطلاح پردازش هیدرولیکی، ناظر به فرآیندهایی است که برای کاهش دامنه جوش مواد خوراک و همچنین حذف مقادیر قابل توجهی از ناخالصی‌ها مانند فلزات، گوگرد، نیتروژن و ترکیبات تشکیل دهنده کربن بالا استفاده می‌شود. فرآیندهای بستر ثابتی همچون *Residfining*, *VRDS*, *ARDS*، و *RESID HDS*، و *H-Oil* و *LC-finishing* در این دسته قرار می‌گیرند. در پردازش‌های هیدرولیکی، می‌توان ۲۵ تا ۶۵ درصد از سطح تبدیل خوراک را محقق کرد. از دیگر اسامی که برای اشاره به این نوع فرایند استفاده می‌شود می‌توان به «تبدیل هیدرولیکی»^{۱۶۰}، «پالایش هیدرولیکی»^{۱۶۱}، و «گوگردزایی هیدرولیکی پسماند»^{۱۶۲} اشاره کرد.

¹⁶⁰ . hydro- conversion

¹⁶¹ . hydrorefining

¹⁶² . resid hydrodesulfurization

در پالایشگاه‌های ایالات متحده، از واحدهای پردازش هیدرولیکی برای تهیه خوراک جریان پسماندی در واحدهای کراکینگ و کک‌سازی استفاده می‌شود. گرچه از پسماند خلاء نیز می‌توان به عنوان مواد خوراک استفاده کرد، اما خوراک‌ها عمدتاً از نوع پسماند جوی هستند، زیرا ویسکوزیته و سطوح ناخالصی پایین‌تر، عملکرد کلی بهتر و کاهش ناخالصی بیشتری را در بخش‌های ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتی‌گراد) ارائه می‌کنند. بر حسب معمول، برش نفتای سنگین فرآورده‌ها به طور کاتالیزوری با هدف بهبود اکتان‌ها اصلاح می‌شود. کاهش محتوای معطر و بهبود عدد ستان در برش نفت گاز جوی، به روش هیدرولیکی صورت می‌گیرد.

به استثنای H-Oil، LC-finishing، HYCON، و OCR، کلیه فرآیندها دارای راکتورهای بستر ثابت هستند و معمولاً زمانی که فعالیت کاتالیزور به کمتر از حد مجاز کاهش می‌یابد، می‌بایست نسبت به خاموش کردن واحدها برای تعویض کاتالیزور اقدام کرد. نمودار جریان فرآیند بستر ثابت در تصویر ۸-۲ نشان داده شده است. فرآیندهای با بستر غلیان یا گسترده^{۱۶۳}، از منظر توالی عملیات، دارای ساختار نموداری مشابهی هستند.

همه واحدها در فشارهای بسیار بالا (۲۰۰۰ پوند بر اینچ مربع) و سرعت‌های فضایی کم (۰/۲ تا ۰/۵) کار می‌کنند. سرعت‌های فضایی کم و فشارهای بالا، نرخ شارژ را به ۳۰۰۰۰ تا ۴۰۰۰۰ بشکه در هر روز محدود می‌سازد. به طور معمول، هر راکتور دارای یک واحد محافظ برای کاهش محتویات فلزات و پتانسیل تشکیل کربن در خوراک است و به دنبال آن سه تا چهار راکتور از نوع پردازش هیدرولیکی نیز وجود دارد.

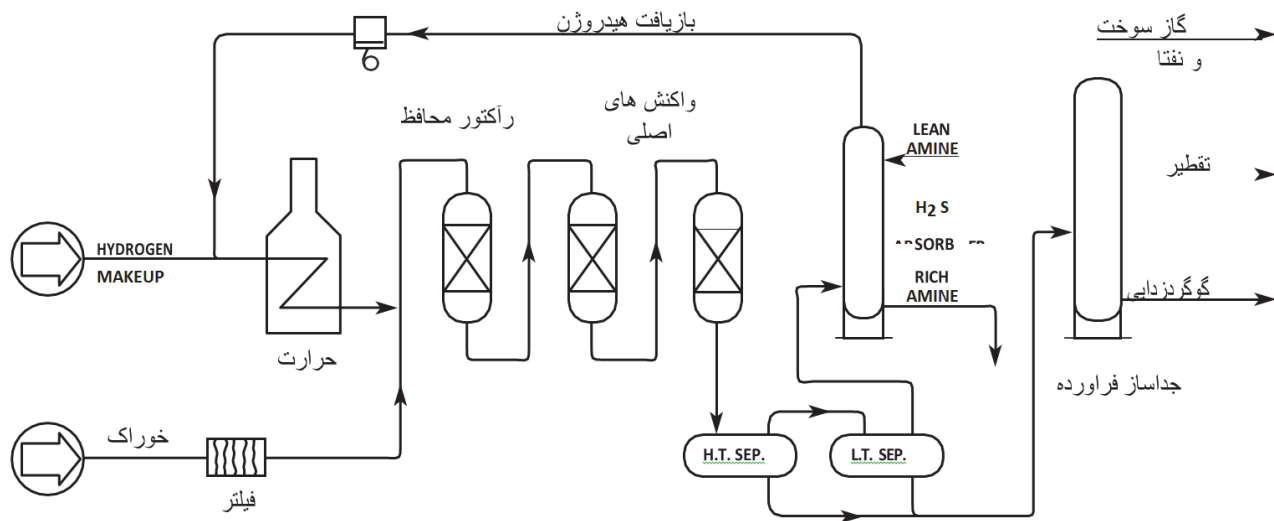
کاتالیزور راکتور نگهبان یک کاتالیزور سیلیکا آلومینا با منافذ بزرگ (۱۵۰ تا ۲۰۰ Å) با بارگذاری سطح پایین فلزات هیدروژنه مانند کبالت و مولیبدن است. کاتالیزورها در سایر راکتورها برای مواد خوراک و سطوح تبدیل مورد نظر ساخته شده اند و ممکن است حاوی کاتالیزورهایی با طیف وسیعی از منافذ و اندازه ذرات و همچنین بارگذاری و انواع فلزات کاتالیزوری مختلف (مانند کبالت و مولیبدن یا نیکل و مولیبدن) باشند. اندازه منافذ معمولی در محدوده ۸۰ تا ۱۰۰ Å خواهد بود.

جریان فرآیند، همانطور که در شکل ۸-۲ نشان داده شده است، بسیار شبیه به واحد هیدروکراکینگ معمولی است به جز واحد جذب آمین^{۱۶۴} برای حذف سولفید هیدروژن از جریان هیدروژن بازیافت و راکتور محافظ برای محافظت از کاتالیزور در قطار راکتور. خوراک نفت خام سنگین واحد تقطیر جوی، در یک واحد نمک‌زدایی دو یا سه مرحله‌ای نمک‌زدایی می‌شود تا حد امکان نمک‌های آلی و جامدات معلق آن حذف شود، زیرا این مواد در پسماند متمرکز می‌شوند. پسماندهای جوی، قبل از تزریق به واحد پردازش

¹⁶³ . Ebullated- or expanded-bed processes

¹⁶⁴ . amine absorption unit

هیدرولیکی، به منظور حذف مواد جامد بزرگتر از ۲۵ Å فیلتر می‌شوند، سپس با هیدروژن بازیافتی مخلوط شده و تا دمای واکنش گرم می‌شوند و در بالای راکتور محافظ شارژ می‌شوند. مواد جامد معلق در خوراک در قسمت بالای راکتور محافظ رسوب می‌کنند و رسوب بیشتر فلزات نیز بر روی کاتالیزور صورت می‌گیرد. کربن‌های کنرادسون و رامسباتم موجود در راکتور محافظ به شدت دچار افت می‌شود و خوراک راکتورهای تابعه، حجم کمی از فلزات و مواد تشکیل‌دهنده کربن را در بر می‌گیرد.



تصویر ۸-۲: واحد پردازش هیدرولیکی شرکت ایکسون موبیل ۱۶۵

جدول ۸-۱: نتایج حاصل از پردازش هیدرولیکی نفت خام سنگین ونزونا (جوبو)

| | خوراک | فراورده |
|----------------|-------|---------|
| چگالی °API , | 8.5 | 22.7 |
| گوگرد wt% , | 4.0 | 0.8 |
| نیکل ppm , | 89 | 5 |
| وانادیوم ppm , | 440 | 19 |
| پسماند wt% , | 13.8 | 2.8 |

Source: Note 1.

همزمان با رآکتور محافظ، سه یا چهار رآکتور برای حذف گوگرد و نیتروژن و برش مواد ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتیگراد) به ترکیبات با جوش کمتر عمل می‌کنند. هیدروژن بازیافتی جدا می‌شود و جریان مایع هیدروکربنی در ستون‌های تقطیر جوی و خلاء تقسیم می‌شود. نتایج حاصل از پردازش هیدرولیکی نفت خام سنگین ونزوتلا در جدول ۸-۱ نشان داده شده است.

۴-۸: فرآیندهای هیدروکراکینگ بسترگسترده

امروزه دو فرآیند بسترگسترده یا غلیان برای مجوز وجود دارد. طراحی و توسعه‌ی این دو فرآیند که H-oil و LC-fining نام دارند توسط شرکت تحقیقات هیدروکربن^{۱۶۶} و شرکت لوموس^{۱۶۷} انجام گرفته است. این دو فرآیند با هدف پردازش خوراک‌های سنگین همچون مواد کف برج‌های جوی یا نفت خام خلاء و استفاده از کاتالیزورهایی با فعالیت‌های حذف فلزات، پردازش هیدرولیکی و تراکینگ طراحی شده‌اند. تصاویر ۸-۳a و ۸-۳b، روند مختصری از جریان فرآیند LC-fining را نشان می‌دهد. اصطلاحات «بسترغلیان» و «بسترگسترده»، ناظر به عملیات‌هایی از نوع بستر سیال هستند که در آنها به جای گاز، از مخلوطی از مایعات و گازها برای گسترش بستر کاتالیزور بهره گرفته می‌شود. هر دو شرکت لوموس و تحقیقات هیدروکربن، به رغم استفاده از فناوری‌های مشابه، طرح‌های مکانیکی متفاوتی را ارائه می‌دهند.

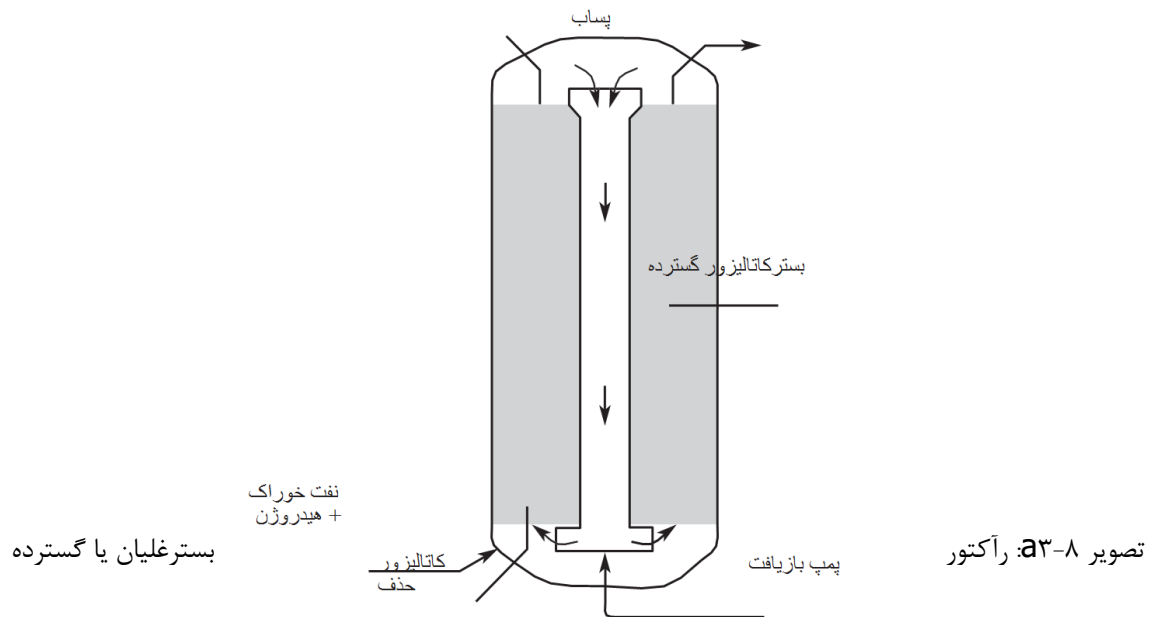
خوراک گرم، بازیافت و هیدروژن جبرانی به اولین رآکتور واحد تزریق می‌شود. مایع از طریق کاتالیزور به سمت بالا عبور می‌کند و به عنوان یک بستر غلیان نگهداری می‌شود. پسماند رآکتور مرحله اول، برای تبدیل اضافی به رآکتور مرحله دوم فرستاده می‌شود.

¹⁶⁶ . Hydrocarbon Research Inc. (HRI)

¹⁶⁷ . Lummus

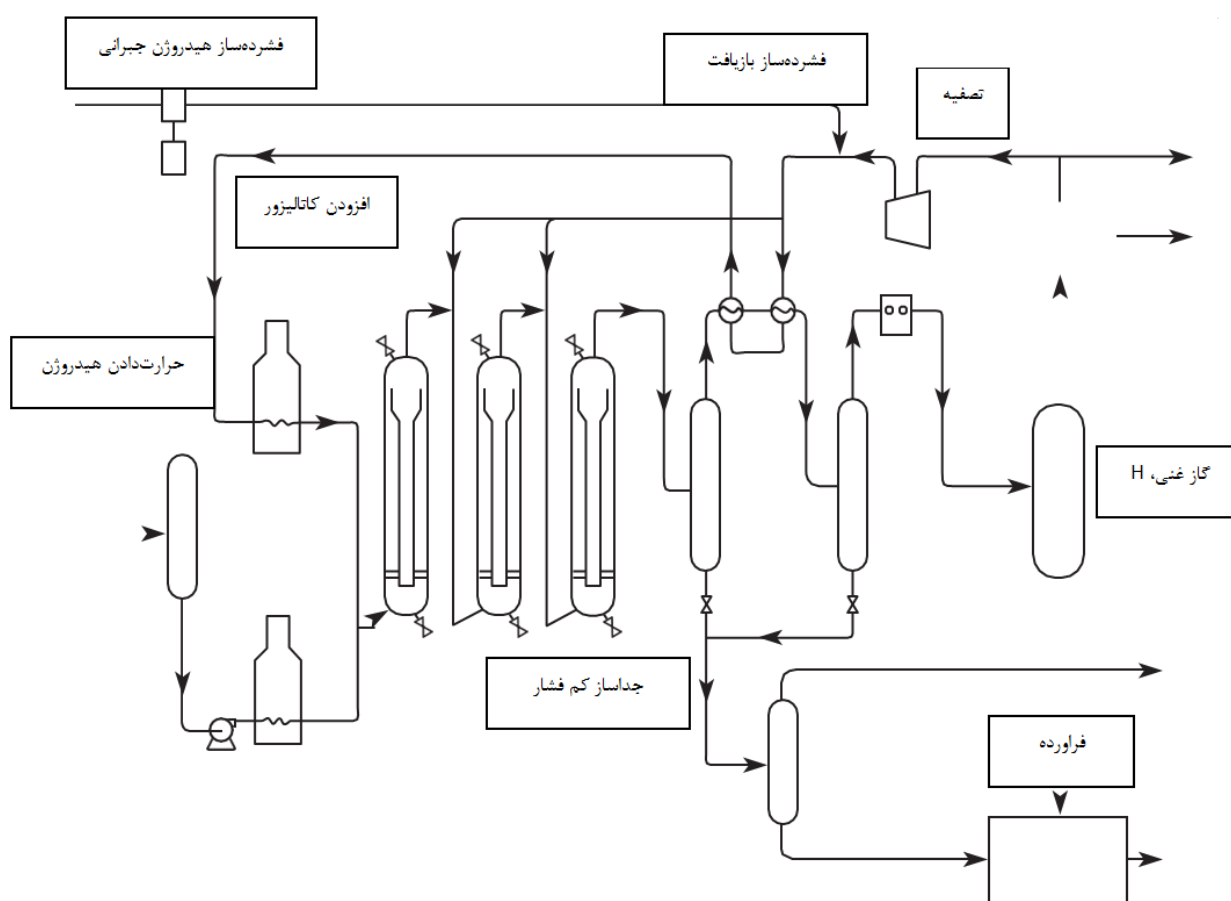
فراورده آخرین راکتور از طریق یک مبدل حرارتی به داخل یک جداساز پرفشار عبور داده می‌شود، و گاز بازیافتی حذف می‌گردد. مایع جداساز پرفشار، برای حذف گازهای اضافی، به یک ظرف تبخیر ناگهانی^{۱۶۸} فرستاده می‌شود. سپس جریان مایع با فشار کم برای تفکیک به شکل فراورده، به ستون یکسوسازی^{۱۶۹} ارسال می‌شود. هر واحد فشار عملیاتی در فرایند H-Oil تابعی از نقطه جوش خوراک است، که می‌تواند در هنگام شارژ پسماند برج خلاء، تا ۳۰۰۰ پوند در اینچ مربع (۲۱ مگاپاسکال) افزایش پیدا کند. دمای عملیاتی، تابعی از ذخیره شارژ^{۱۷۰} و تبدیل است اما معمولاً در محدوده ۸۰۰ تا ۸۵۰ درجه فارنهایت (۴۲۵ تا ۴۵۵ درجه سانتیگراد) است.

از جمله مزایای اصلی فرآیند راکتور بسترغلیان، امکان افزودن و حذف کاتالیزور در حین کار است. این به اپراتورها اجازه می‌دهد تا کاتالیزورها را در حین کار، احیا کرده و در عین حال، فعالیت کاتالیزور را با بازسازی یا افزودن کاتالیزور جدید حفظ کنند. از آنجا که فعالیت واحد پردازش از لحظه‌ی شروع تا پایان، با یک کاتالیزور فعالیت تعادلی کار می‌کند، همزمان با ایجاد ثبات در کیفیت خوراک و شرایط عملیاتی، بازده و کیفیت فراورده نیز ثابت خواهد ماند. این موضوع به طور قابل توجهی عملکرد و کارایی پالایشگاه را بهبود می‌بخشد. از دیگر مزایای سیستم راکتور با بسترغلیان این است که ذرات جامد کوچک از راکتور خارج شده و مانع از مسدود شدن یا افزایش افت فشار از طریق راکتور می‌شوند.



168 . flash drum
 169 . rectification
 170 . charge stock

به منظور حفظ سرعت کافی برای بازنگه‌داشتن بستر کاتالیزور، به حداقل رساندن کانال، کنترل سرعت واکنش و حفظ گرمای آزادشده توسط راکتور لازم است پساب از هر یک از بسترهای کاتالیزوری راکتور به خوراک آن راکتور بازیافت شود. این اختلاط معکوس، غلظت واکنش‌دهنده‌ها را رقیق می‌کند و سرعت واکنش‌ها را در مقایسه با راکتورهای بستر ثابت (جریان برقی) کاهش می‌دهد. گزارش‌های منتشرشده توسط شرکت شل حاکی از آن است که راکتورهای بستر غلیان برای به دست آوردن سطح تبدیل مشابه با راکتورهای بستر ثابت، به سه برابر کاتالیزور بیشتر در هر بشکه خوراک نیاز دارد.



تصویر ۸-۳: واحد پردازش هیدرولیکی بستر گسترده در فرایند LC-finishing

فراورده‌های اصلی حاصل از تراکینگ LC-finishing در جدول ۸-۲ به نمایش درآمده است.

جدول ۸-۲: بازده‌های

LC-finig

| | پسماند بلند | پسماند کوتاه |
|---|-------------|--------------|
| خوراک ها | | |
| چگالی °API , | 15.7 | 10.7 |
| گوگرد wt% , | 2.7 | 3.2 |
| RCR, wt% | 9.4 | — |
| فلزات | | |
| وانادیوم ppm , | 110 | 147 |
| نیکل ppm , | 27 | 35 |
| IBP-1050°F (IBP-566°C), | 55.0 | 33.2 |
| vol% | | |
| 1050 °F (566+ °C), vol% | 45.0 | 66.8 |
| Yields | | |
| Gas, C ₃ -, scf/bbl (Nm ³ /m ³) | 350 (62) | 590 (105) |
| ، نفتا C ₄ -400°F (C ₄ -294°C), | 17.8 | 13.1 |
| vol% | | |
| چگالی °API , | 61.0 | 64.0 |
| گوگرد wt% , | 0.1 | 0.04 |
| کروسین | | |

| | | |
|--|--------|--------|
| 400–500°F (294–260°C), | 10.2 | 8.9 |
| vol% | | |
| Gravity, °API | 38.8 | 37.2 |
| Sulfur, wt% | 0.1 | 0.1 |
| AGO, 500–600°F (260– | 19.7 | 14.3 |
| 315°C), vol% | | |
| Gravity, °API | 31.8 | 30.1 |
| Sulfur, wt% | 0.25 | 0.18 |
| VGO, 650–1050°F (343– | 37.1 | 36.1 |
| 566°C), vol% | | |
| Gravity, °API | 22.4 | 23.0 |
| Sulfur, wt% | 0.6 | 0.6 |
| Pitch, 1050+ °F (566+ °C), | 20.0 | 32.7 |
| vol% | | |
| Gravity, °API | 7.7 | 7.0 |
| Sulfur, wt% | 1.3 | 2.3 |
| مصرف هیدروژن , scf/bbl | 985 | 1310 |
| (Nm ³ /m ³) | (175) | (233) |
| مصرف کاتالیزور , lb/bbl (kg/m ³) | 0.15 | 0.12 |
| | (0.43) | (0.34) |

۵-۸: پردازش کننده های هیدرولیکی بستر متحرک^{۱۷۱}

شرکت های شل و شرون فناوری هایی را با هدف ترکیب پردازش بستر غلیان و بستر ثابت توسعه داده اند. این سیستم ها از راکتور هایی استفاده می کنند که برای جریان کاتالیزور توسط گرانش از بالا به پایین با مکانیسمی طراحی شده اند که اجازه می دهند کاتالیزور مصرف شده به طور مداوم یا دوره ای از پایین حذف شود و کاتالیزور تازه به بالا اضافه شود. این موضوع امکان می دهد تا بتوان یک کاتالیزور کم فعالیت با فلزات بالا را از راکتور، خارج و کاتالیزور تازه ای را جایگزین آن کرد بدون آنکه واحد پردازش از جریان خارج

شود. در این روش، مقادیر مصرف کاتالیزور نسبت به سیستم‌های بسترغلیان بسیار کمتر است، زیرا کاتالیزور در سیستم بسترغلیان، دارای فعالیت تعادلی و فلزات به جای کاتالیزور با کمترین فعالیت، حذف می‌شود. با توجه به فقدان فرایند بازیافت محصول از خروجی‌ها به ورودی‌های راکتور، راکتورها در شرایط جریان پلاگ^{۱۷۲} عمل می‌کنند و سرعت واکنش مانند عملکرد بستر ثابت است. فناوری‌های دو شرکت شل و شرون، به ترتیب، با اسامی هیکان^{۱۷۳} و ا.سی.آر^{۱۷۴} شناخته می‌شوند.

۶-۸: استخراج با حلال^{۱۷۵}

از فناوری استخراج با حلال به منظور استخراج حداکثر دو سوم از حجم نفت خام تقطیرشده خلاء استفاده می‌شود. فرآورده‌ی این نوع فناوری به شکل خوراک با کیفیت برای واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال و تبدیل به بنزین، سوخت دیزل و سوخت سیستم‌های گرمایش خانگی مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد. از جمله مهم‌ترین فرایندهای دارای مجوز که از این نوع فناوری در آنها بهره گرفته می‌شود می‌توان به فرایند دمکس^{۱۷۶} (با مجوز UOP) و فرایند رزی^{۱۷۷} (با مجوز کر-مگگی) اشاره کرد. در هر دو فناوری از هیدروکربن‌های سبک (پروپان تا پنتان) به عنوان حلال استفاده می‌شود. در این فناوری‌ها، علاوه بر استفاده از تکنیک استخراج زیربحرانی^{۱۷۸}، از تکنیک‌های استخراج فوق‌بحرانی^{۱۷۹} نیز بهره گرفته می‌شود. در تصویر ۸-۴ شمایی ساده از فرایند دمکس به نمایش درآمده است.

هیدروکربن‌های سبک، خاصیت حلال‌پذیری معکوس دارند؛ به این معنا که با افزایش دما، حلال‌پذیری هیدروکربن‌های با وزن مولکولی بالاتر کاهش می‌یابد. همچنین هیدروکربن‌های پارافینی حلالیت بالاتری نسبت به هیدروکربن‌های آروماتیک دارند. دمایی را می‌توان انتخاب کرد که در آن تمام پارافین‌ها به همراه درصد مطلوبی از برش رزین در فرایند حل قرار بگیرند. رزین‌های با وزن مولکولی بالاتر همراه با آسفالتین‌ها رسوب می‌کنند. سپس عصاره از برش رافینیت رسوب‌شده جدا و با کمی افزایش دما بالاتر از دمای بحرانی، از حلال تخلیه می‌شود. در دمای بحرانی، بخش نفت و رزین از حلال جدا می‌شود و حلال را می‌توان بدون نیاز به تدارک گرمای نهان تبخیر بازیابی کرد. این امر نیاز به مصرف انرژی را ۲۰ تا ۳۰ درصد در مقایسه با بازیافت حلال توسط تبخیر کاهش می‌دهد.

¹⁷² . plug- flow

¹⁷³ . HYCON

¹⁷⁴ . Onstream Catalyst Replacement (OCR)

¹⁷⁵ . Solvent extraction

¹⁷⁶ . DEMEX

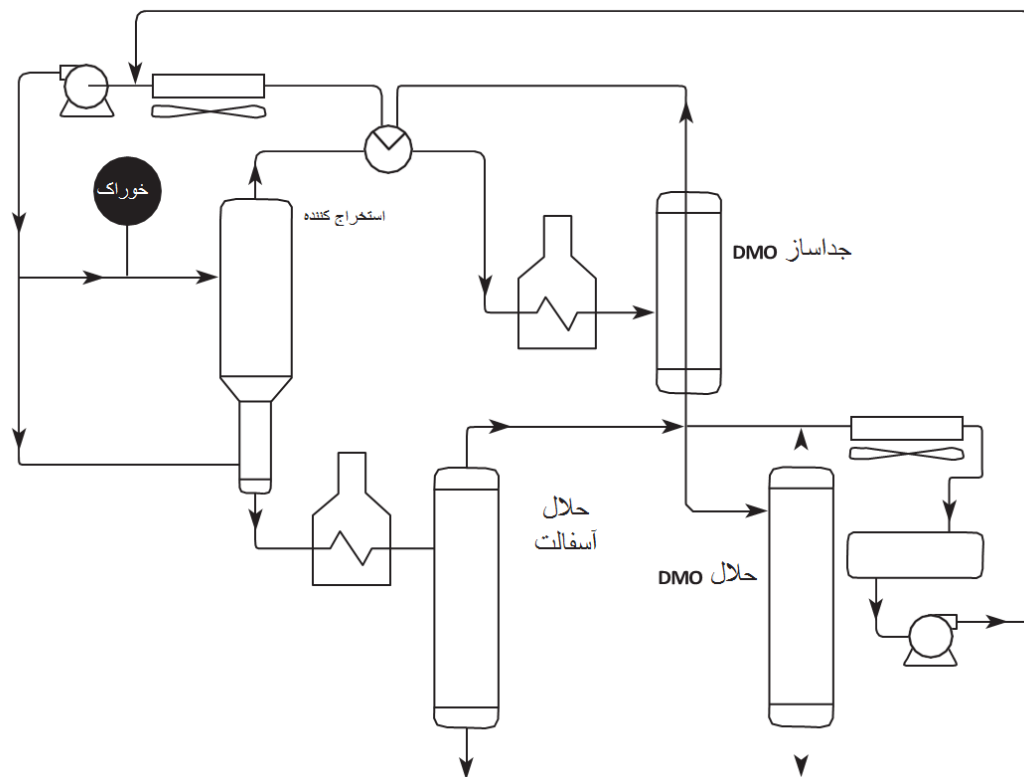
¹⁷⁷ . ROSE

¹⁷⁸ . subcritical extraction

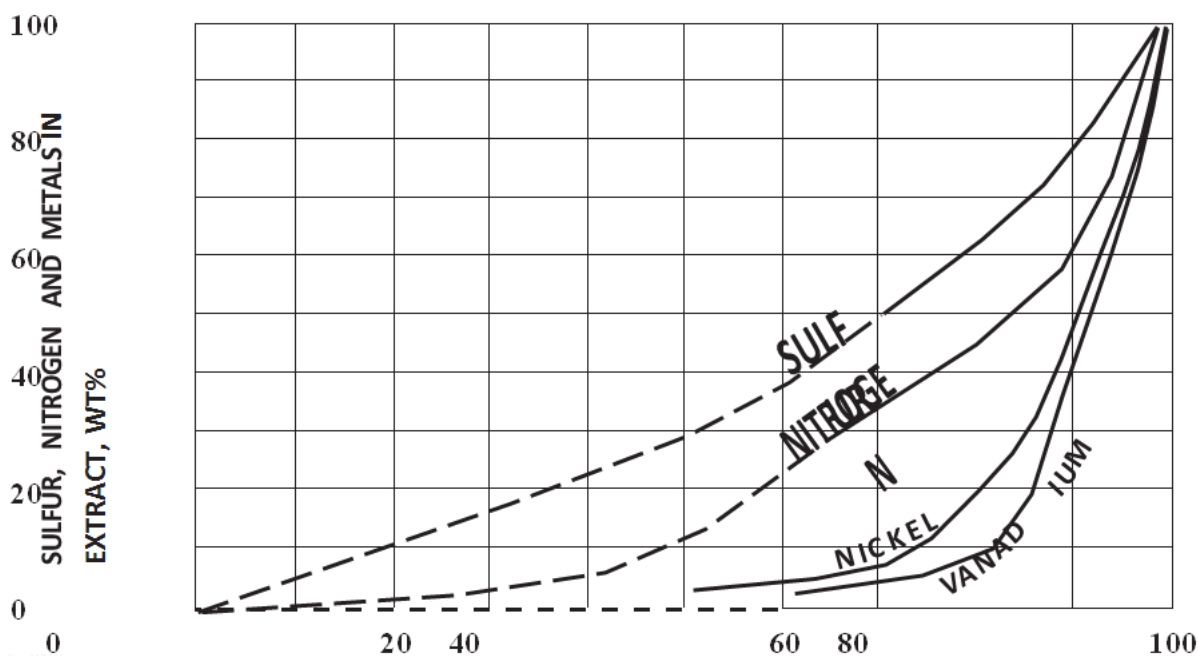
¹⁷⁹ . supercritical techniques

حلال هیدروکربنی که در این روش مورد استفاده قرار می‌گیرد وابسته به مواد خوراک است. با افزایش وزن مولکولی حلال (پروپان به پنتان)، مقدار حلال مورد نیاز برای مقدار معینی از ماده استخراج شده کاهش می‌یابد، اما در عین حال، گزینش‌پذیری حلال نیز کاهش می‌یابد. بنابراین، انتخاب حلال یک انتخاب اقتصادی است در این حالت، برای تدارک عصاره‌ی کیفی‌تر، مقدار حلال بیشتری مصرف می‌شود. در این روش، هزینه‌های بازیافت حلال، بیش از زمانی است که از حلال با وزن مولکولی بالاتر استفاده شود. حلال‌های با وزن مولکولی بالاتر هزینه‌های کمتری به لحاظ بازیافت حلال با خود به همراه دارند، اما در مورد حجم خاصی از خوراک، عصاره‌ای با کیفیت پایین‌تر و هزینه‌های سرمایه بالاتری دارند، زیرا فشار بحرانی حلال با وزن مولکولی افزایش می‌یابد و از تجهیزات با فشار طراحی بالاتر باید در این خصوص استفاده شود.

از آنجا که ۸۰ تا ۹۰ درصد فلزات نفت خام در بخش آسفالتین‌ها و بیشتر فلزات باقی مانده در بخش رزین هستند، می‌توان ماده خوراکی با کیفیت مناسب برای واحد کراکینگ بستر سیال تدارک دید. همانطور که از تصویر ۸-۵ بر می‌آید، با افزایش درصد استخراج، کیفیت عصاره کاهش می‌یابد. به طور معمول، ۵۰ تا ۶۵ درصد از نفت خام تقطیرشده خلاء در معرض استخراج قرار می‌گیرد. برش آسفالتین از نوع آسفالت بسیار سخت (با نفوذ ۰/۱) است و معمولاً برای خلاص‌شدن از آن، آن را با آسفالت یا دیگر سوخت‌های باقی مانده مخلوط می‌کنند.



تصویر ۸-۴: جریان واحد استخراج با حلال دمکس



تصویر ۸-۵: تفاوت کیفیت عصاره با کمیت عصاره

۸-۷: خلاصه عملیات‌های پردازش پسماند

انتخاب مقرون به صرفه‌ترین روش برای پردازش قسمتی از نفت خام که در دمای بالای ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۵۶۶ درجه سانتیگراد) می‌جوشد، موضوع بسیار پیچیده‌ای است زیرا مسائل سیاسی، زیست‌محیطی و فنی مختلفی در این امر دخیل‌اند. بر خلاف خط‌مشی بازار، معیارهایی که ارزیابی آنها از دیدگاه اقتصادی دشوار است نیز باید لحاظ شود. در نتیجه، «بهترین» تصمیم برای یک پالایشگاه ممکن است «بدترین» تصمیم برای پالایشگاه دیگر حتی در همان شرکت باشد. گستره‌ی پیچیدگی موضوع را می‌توان با خلاصه‌ای از مزایا و معایب اینگونه فرآیندها نشان داد.

فرآیندهای حرارتی (کک‌سازی تأخیری و فلکسیکوکینگ) این مزیت را دارند که نفت خام تقطیر خلاء حذف می‌شود، بنابراین سوخت باقیمانده‌ای برای دفع وجود ندارد و بیشتر نفت خام تقطیرشده به برش‌های هیدروکربنی با جوش پایین جهت تبدیل به

سوخت حمل و نقل تبدیل می‌شوند. با این حال، در نفت‌های خام با گوگرد بالا، کک‌سازی تأخیری باعث تولید کک با درجه بالایی از گوگرد می‌شود. فروش این کک ممکن است بسیار دشوار باشد. روش جایگزین، پردازش هیدرولیکی خوراک کوکر است تا بتوان سطح گوگرد خوراک کوکر را کاهش داده و یک کک کم‌گوگرد تولید کرد. البته استفاده از این روش ممکن است هزینه‌ها را افزایش دهد.

فلکسی کوکینگ هم از نظر سرمایه و هم از نظر هزینه عملیاتی پرهزینه‌تر از کک‌سازی تأخیری است، اما این مزیت را دارد که کک را به گاز سوختی با ارزش گرمایی پایین برای تأمین انرژی مورد نیاز پالایشگاه تبدیل می‌کند، که اکنون بازاری برای آن وجود دارد. از جمله معایب آن این است که گاز سوخت تولیدشده بیش از توان مصرفی پالایشگاه است و انرژی مورد نیاز برای متراکم‌سازی اجازه نمی‌دهد که آن را به فواصل بسیار دور منتقل کرد. می‌توان از آن برای اهداف تولید همزمان استفاده کرد یا به کاربران نزدیک فروخت. به کمک پردازش هیدرولیکی می‌توان محتوای گوگرد و فلزات نفت خام خلاء را کاهش می‌دهد و نسبت هیدروژن/کربن محصولات را با افزودن هیدروژن بهبود بخشید، اما محصولات بسیار معطر هستند و ممکن است برای به دست آوردن ذخایر تقطیر میانی رضایت‌بخش نیاز به عملیات تصفیه هیدرولیکی شدید داشته باشند. هزینه‌های جایگزینی کاتالیزور در نفت خام با سطوح گوگرد و فلز بالا نیز با هزینه‌های زیادی همراه است. روش استخراج با حلال قادر است ۵۵ تا ۷۰ درصد از نفت خام خلاء را برای مواد خوراک کراکینگ سیال یا هیدروکراکر به منظور تبدیل به ترکیب سوخت حمل و نقل بازیافت کند اما فرآوری یا فروش برش آسفالتین ممکن است دشوار باشد.

فصل نهم

تصفیه‌ی هیدروژنی^{۱۸۰}

استفاده از اصطلاحات هیدروتريتینگ، هیدروپراسسینگ، هیدروکراکینگ و هیدروسولفوریزیشن در بخش صنعت نسبتاً ضعیف است، زیرا در فرآیندهای هیدروسولفوریزیشن و هیدروکراکینگ، عملیات تراکینگ و گوگردزدایی به طور همزمان اتفاق می‌افتد، و این که کدامیک غالب است، امری نسبی است. در این متن، تصفیه هیدروژنی به عملیات نسبتاً ملایمی اطلاق می‌شود که هدف اصلی آن اشباع کردن الفین‌ها یا کاهش محتوای گوگرد یا نیتروژن (و عدم تغییر محدوده جوش) خوراک است. هیدروکراکینگ به فرآیندهایی اطلاق می‌شود که هدف اصلی آنها کاهش دامنه جوش است و در آن بیشتر خوراک به فراورده‌هایی با دامنه جوش کمتر از خوراک تبدیل می‌شود. تصفیه‌ی هیدروژنی و هیدروکراکینگ دو انتهای طیف را تشکیل می‌دهند. به فرآیندهایی که در آنها مقادیر قابل توجهی از گوگرد یا نیتروژن، حذف و تغییرات قابل توجهی در دامنه‌ی جوش فراورده‌ها در مقابل خوراک ایجاد می‌شود در اصطلاح، هیدروپراسسینگ یا پردازش هیدرولیکی اطلاق می‌شود.

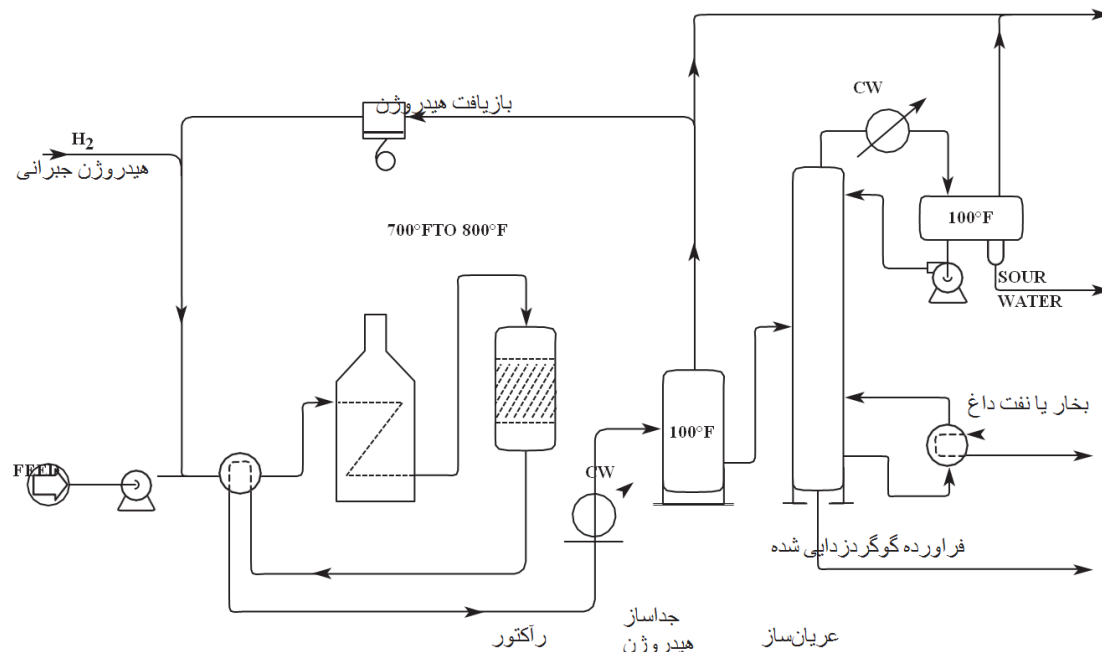
تصفیه‌ی هیدروژنی فرآیندی است برای تثبیت کاتالیزوری فرآورده‌های نفتی با تبدیل الفین‌ها به پارافین یا حذف عناصر نامطلوب از فرآورده‌ها یا مواد خوراک از طریق ایجاد واکنش‌های هیدروژنی. فرایند تثبیت معمولاً شامل تبدیل هیدروکربن‌های غیراشباع مانند الفین‌ها و دیولفین‌های ناپایدار سازنده صمغ به پارافین است. گوگرد، نیتروژن، اکسیژن، هالیدها و فلزات کمیاب همگی در زمره‌ی عناصری هستند که در خلال عملیات تصفیه‌ی هیدروژنی حذف می‌شوند. تصفیه‌ی هیدروژنی بر روی طیف گسترده‌ای از مواد خوراک (از نفتا گرفته تا نفت خام تقطیرشده) قابل اعمال است. هنگامی که این فرآیند به طور خاص برای حذف گوگرد استفاده می‌شود، معمولاً از آن به گوگردزدایی هیدروژنی تعبیر می‌شود. به منظور دستیابی به اهداف زیست‌محیطی، ممکن است لازم باشد حلقه‌های معطر را با هدف کاهش تأثیرگذاری آنها، از طریق هیدروژنه‌کردن به پارافین تبدیل کرد.

با وجود آنکه تعداد فرآیندهای تصفیه هیدروژنی تا ۳۰ مورد هم می‌رسد، اما اکثر آنها اساساً جریان فرآیند یکسانی برای یک برنامه خاص دارند. در تصویر ۹-۱ شمایی از یک واحد تصفیه هیدروژنی معمولی به نمایش درآمده است. خوراک نفت با گاز غنی شده از هیدروژن ترکیب می‌شود

بیشتر واکنش‌های تصفیه هیدروژنی در دمای ۸۰۰ درجه فارنهایت (۴۲۷ درجه سانتیگراد) و به منظور به حداقل رساندن کراکینگ انجام می‌شود و خوراک معمولاً بین ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه فارنهایت (۲۶۰ تا ۴۲۷ درجه سانتیگراد) گرم می‌شود. خوراک نفت همراه با گاز غنی از هیدروژن وارد راکتور با بستر ثابت می‌شود. در حضور کاتالیزور اکسید فلز، هیدروژن با نفت واکنش می‌دهد و سولفید هیدروژن، آمونیاک، هیدروکربن‌های اشباع شده و فلزات آزاد تولید می‌کند. فلزات روی سطح کاتالیزور باقی می‌مانند و سایر محصولات با جریان نفت-هیدروژن از راکتور خارج می‌شوند. خنک‌سازی پساب راکتور، قبل از جداسازی نفت از گاز غنی از هیدروژن صورت می‌گیرد. ممکن است گاز برای حذف سولفید هیدروژن و آمونیاک تصفیه شود و سپس به راکتور بازیافت شود.

۹-۱: کاتالیزورهای تصفیه‌ی هیدروژنی

کاتالیزورهایی که برای تصفیه هیدروژنی طراحی می‌شوند شامل سولفیدهای تنگستن و مولیبدن روی آلومینا هستند. این فلزات به عنوان کاتالیزورهای هیدروژنه در نظر گرفته می‌شوند اما خواص آنها با افزودن سولفیدهای کبالت یا نیکل اصلاح می‌شود. سولفید نیکل، تیمومولیبدات نیکل، سولفیدهای تنگستن و نیکل و اکسید وانادیم نیز کاتالیزورهای هیدروژناسیون هستند. کبالت و سولفید مولیبدن روی کاتالیزورهای آلومینا امروزه بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا ثابت شده است که علاوه بر ویژگی‌های گزینشی بالا، قابلیت بازسازی آسان و مقاومت بالایی نیز در برابر سموم دارند. معمولاً فلزات هنگام خرید در حالت اکسید هستند و باید آنها را با تبدیل فلزات هیدروژنه از حالت اکسید به سولفید فعال کرد.



تصویر ۹-۱: گوگردزدایی هیدروژنی

در کاتالیزورهای مقرون به صرفه برای حذف گوگرد، از سولفیدهای کبالت و مولیبدن (CoMo) بر روی پایه‌های آلومینا بهره گرفته می‌شود. با این حال، چنانچه حذف نیتروژن مورد تأکید باشد، از کاتالیزورهای متشکل از ترکیبات نیکل-کبالت-مولیبدن یا نیکل-مولیبدن (NiMo) بر روی آلومینا استفاده می‌شود. حذف نیتروژن از جریان‌های هیدروکربنی معمولاً دشوارتر از گوگرد است و هر تصفیه‌ای که غلظت نیتروژن اضافی را تا حد رضایت‌بخشی کاهش دهد معمولاً گوگرد اضافی را حذف می‌کند. کاتالیزورهای حاوی نیکل را باید معمولاً قبل از رسیدن به دمای واکنش از طریق دی سولفایدکربن، مرکاپتان‌ها، یا دی متیل سولفاید فعال‌سازی کرد. با این حال، در برخی از پالایشگاه‌ها به منظور فعال‌سازی کاتالیزورهای کبالت-مولیبدن از تزریق ماده شیمیایی سولفیدکننده به خوراک نفت در هنگام راه‌اندازی استفاده می‌کنند. واکنش سولفیدینگ بسیار گرمازا است و برای جلوگیری از غیرفعال شدن دائمی کاتالیزور باید از دماهای بیش از حد در حین فعال‌سازی جلوگیری کرد.

گرچه کاتالیزورهای کبالت-مولیبدن برای حذف گوگرد و کاتالیزورهای نیکل-مولیبدن برای حذف نیتروژن کاربرد دارند اما قابلیت حذف گوگرد و نیتروژن در هر دو کاتالیزور دیده شده است. کاتالیزورهای نیکل-مولیبدن دارای فعالیت هیدروژناسیون بالاتری نسبت به کبالت-مولیبدن هستند که در شرایط کاری یکسان باعث اشباع بیشتر حلقه‌های آروماتیک می‌شود. به بیان ساده، اگر کاهش گوگرد هدف اصلی باشد، آنگاه یک کاتالیزور کبالت-مولیبدن گوگرد را در شرایط عملیاتی کمتر با مصرف هیدروژن کمتر نسبت به کاتالیزور نیکل-مولیبدن مقدار معینی از گوگرد را کاهش می‌دهد. اگر کاهش نیتروژن یا اشباع حلقه آروماتیک مورد نظر

باشد، کاتالیزور نیکل-مولیبدن کاتالیزور ترجیحی است. در واقع، نیکل تنگستن برای حذف نیتروژن و اشباع حلقه‌های معطر برای کاهش محتوای معطر موثر است، اما بسیار گران‌تر از نیکل-مولیبدن است و بنابراین به ندرت در پالایشگاه‌های سوخت استفاده می‌شود.

توانایی تنظیم اندازه منافذ برای متمرکز کردن منافذ در اطراف یک قطر خاص تأثیر زیادی بر فعالیت تصفیه هیدروژنی هم در شروع عملیات و هم با افزایش سن کاتالیزور دارد. واکنش‌هایی که در عملیات هیدرولیکی نفت گاز [۴۰۰ تا ۱۰۵۰ درجه فارنهایت (۲۰۰ تا ۵۶۶ درجه سانتی‌گراد)] روی می‌دهند، معمولاً برای غلبه بر اکثر محدودیت‌های انتشار، به حداقل اندازه منافذ نیاز دارند. منافذی که بزرگتر از حد لازم هستند کمک چندانی به بهبود خصوصیات انتشار ندارند و با افزایش قطر منافذ کاتالیزور، ناحیه سطح کاهش می‌یابد (در حجم منافذ ثابت). فعالیت عموماً با مساحت سطح کاهش می‌یابد و کاهش حجم منافذ ابتدا در کوچک‌ترین قطر منافذ رخ می‌دهد. اگر حجم منافذ در محدوده بسیار باریکی از قطر منافذ متمرکز شود، بیشترین فعالیت حفظ می‌شود.

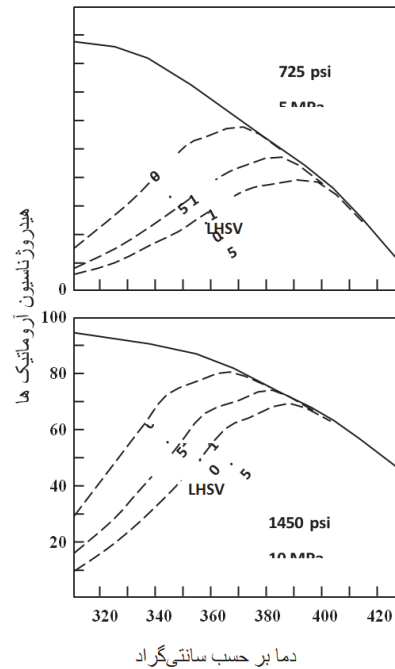
۲-۹: کاهش آروماتیک‌ها

فشار جزئی هیدروژن^{۱۸۱} مهمترین شاخص برای کنترل اشباع آروماتیک است. بسته به نوع ماده خوراک، مقدار فشار جزئی هیدروژن مورد نیاز برای کاهش ۱۰ درصدی آروماتیک ممکن است تا ۴۰ درصد متغیر باشد. نتایج تحقیقات مختلف حاکی از آن است که آروماتیک‌های موجود در مخلوط سوخت دیزل را می‌توان تنها تحت فشار ۱۵۰۰ پوند در اینچ مربع (۱۰/۴ مگاپاسکال) به میزان ۱۰ درصد حجمی کاهش داد.

هیدروژناسیون یک واکنش گرمازا است و بازدهی تعادلی در دمای پایین مطلوب است. سرعت واکنش با دما افزایش می‌یابد و هیدروژناسیون ترکیبات حلقه‌ای آروماتیک، نوعی مصالحه بر سر استفاده از دمای پایین راکتور برای دستیابی به حداکثر کاهش محتوای آروماتیک و دمای بالا برای ایجاد نرخ‌های واکنش بالا و حداقل مقدار بار کاتالیزور در هر بشکه خوراک است. با توجه به ارتباط متقابل بین تعادل ترمودینامیکی و سرعت واکنش، حداکثر کاهش آروماتیک در دمایی بین ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه فارنهایت (۳۷۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) حاصل می‌شود. روابط بین دمای واکنش و فشار در تصویر ۹-۲ نشان داده شده است. در فشارهای خاص، دمای بهینه تابعی از انواع ترکیبات آروماتیک موجود در خوراک و سرعت فضایی است.

¹⁸¹ . Hydrogen partial pressure

تصفیه‌ی هیدروژنی تک‌مرحله‌ای فشار بالا (۴۰۰ تا ۵۵۰ درجه فارنهایت؛ معادل ۲۰۵ تا ۲۸۸ درجه سانتی‌گراد)، علاوه بر کاهش مصرف هیدروژن، عمر کاتالیزور را نیز افزایش می‌دهد. معمولاً این برش در اصل حاوی حدود ۱۱/۱ درصد وزنی مونو آروماتیک و ۱۷/۵ درصد وزنی دی آروماتیک است. اعمال هیدروژناسیون در فشار ۱۲۰۰ پوند بر اینچ مربع (۸/۲ مگاپاسکال) قادر است محتوای دی آروماتیک را تا ۰/۴ درصد وزنی کاهش و محتوای مونو آروماتیک را تا ۱۸/۳ درصد وزنی افزایش دهد. اشباع حلقه آروماتیک نهایی، به دلیل تثبیت رزونانس^{۱۸۲} حلقه مونو آروماتیک دشوار است.

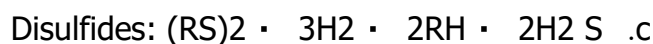
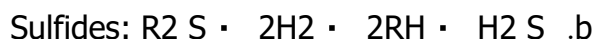


تصویر ۹-۲: اثر نرخ جنبشی و تعادل ترمودینامیکی بر کاهش آروماتیک‌ها

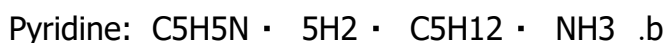
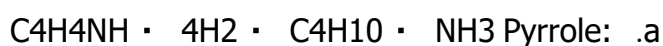
۹-۳: واکنش‌ها

مهم‌ترین واکنش فرایند تصفیه هیدروژنی، گوگردزدایی است، با این حال، متناسب با شدت عملیات، واکنش‌های دیگری نیز در این زمینه انجام می‌شود که واکنش‌های زیر از آن جمله است:

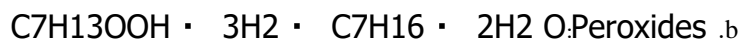
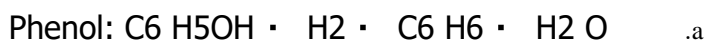
۱. گوگردزدایی



۲. هیدروژن‌زدایی



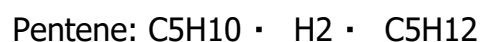
۳. اکسیژن‌زدایی



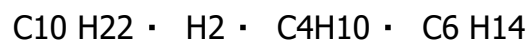
۴. کلوراید



۵. هیدراته‌کردن



۶. هیدروکراکینگ



سهولت گوگردزدایی به نوع ترکیبات بستگی دارد. گوگردزدایی ترکیبات با جوش کمتر راحت‌تر از ترکیبات با جوش بالاتر صورت می‌گیرد. دشواری حذف گوگرد به این ترتیب افزایش می‌یابد: پارافین‌ها، نفتن‌ها، آروماتیک‌ها. حذف نیتروژن به شرایط عملیاتی شدیدتری نسبت به گوگردزدایی نیاز دارد. نیتروژن‌زدایی کارآمد در برش‌های تقطیر میانی حاصل از نفت خام حاوی غلظت‌های بالایی از ترکیبات نیتروژن، با استفاده از بار کاتالیزوری متشکل از ۹۰ درصد نیکل-مولیبدن و ۱۰ درصد نیکل- تنگستن حاصل می‌شود.

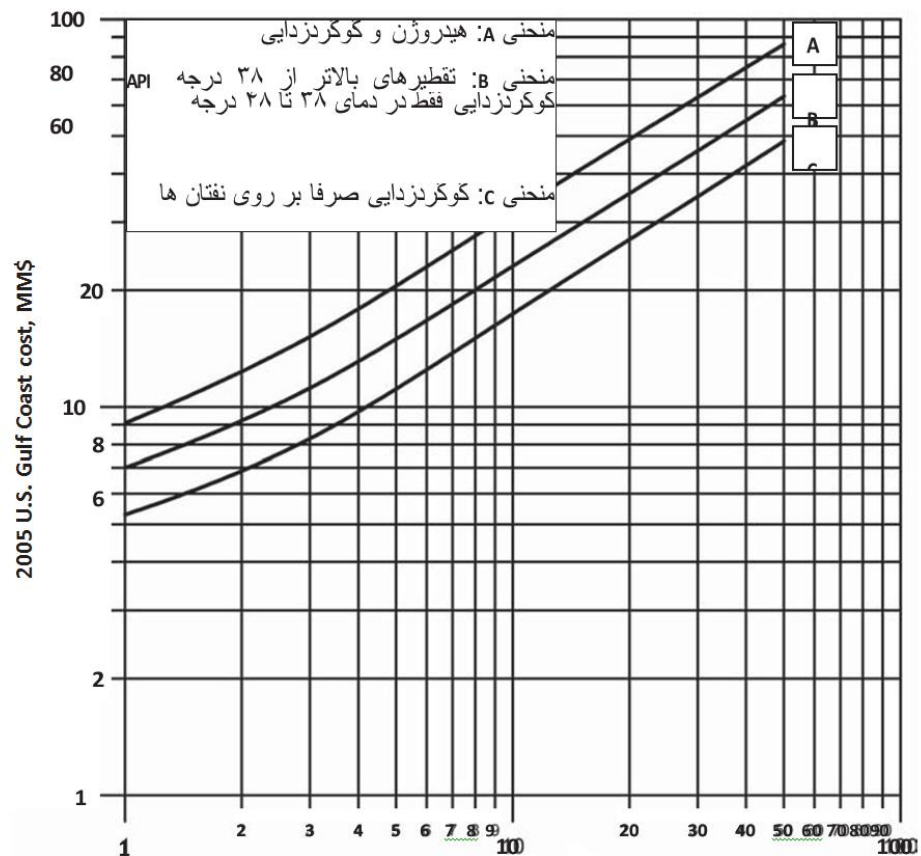
میزان مصرف هیدروژن برای کاهش الفین و آروماتیک را می‌توان از مقادیر ضریب استوکیومتری^{۱۸۳} مورد نیاز تخمین زد. اگر شرایط عملیاتی به اندازه‌ای شدید باشد که کراکینگ افزایش چشمگیری داشته باشد، مصرف هیدروژن به سرعت افزایش می‌یابد. توجه به این نکته حائز اهمیت است که درصد واقعی هیدروژن جبرانی باید دو تا ده برابر مقدار هیدروژن استوکیومتری مورد نیاز باشد. این به دلیل از دست دادن حلالیت در نفت خروجی از جداکننده پساب راکتور و اشباع الفین‌های تولید شده توسط واکنش‌های کراکینگ است. همه واکنش‌ها گرمازا هستند و بسته به شرایط خاص، معمولاً افزایش دمایی بین ۵ تا ۲۰ درجه فارنهایت (۳ تا ۱۱ درجه سانتیگراد) را شاهد هستیم.

۹-۴: متغیرهای فرآیند

دما، فشار جزئی هیدروژن و سرعت فضایی جزو متغیرهای عملیاتی اصلی در این نوع فرایند محسوب می‌شوند. افزایش دما و فشار جزئی هیدروژن باعث افزایش حذف گوگرد و نیتروژن و مصرف هیدروژن می‌شود. افزایش فشار همچنین باعث افزایش اشباع هیدروژن و کاهش تشکیل کک می‌شود. افزایش سرعت فضا باعث کاهش تبدیل، مصرف هیدروژن و تشکیل کک می‌شود. اگرچه افزایش دما حذف گوگرد و نیتروژن را بهبود می‌بخشد، اما به دلیل افزایش تشکیل کک باید از دمای بیش از حد اجتناب شود. معمولاً دامنه‌ی متغیرهای این فرایند در عملیات‌های مربوط به تصفیه‌ی هیدروژنی از این قرار است:

| | | | |
|----------------------------|-----------|-----------------------|--|
| Temperature | 520–645°F | 270–340°C | |
| Pressure | 100–3,000 | 690–20,700 | |
| Hydrogen, per unit of feed | psig | kPag | |
| Recycle | 2,000 | 360 | |
| | scf/bbl | Nm3/m3 | |
| Consumption | 200–800 | 36–142 | |
| | scf/bbl | Nm3/m3 | |
| | 1.5–8.0 | Space velocity (LHSV) | |

¹⁸³ . stoichiometric



تصویر ۳-۹: هزینه سرمایه‌گذاری واحد گوگردزایی کاتالیزوری و هیدروآتانه‌کردن: ۲۰۰۵ ساحل خلیج آمریکا

۵-۹: هزینه‌های ساخت و بهره‌برداری

میزان مصرف هیدروژن برای حذف گوگرد، نیتروژن و اکسیژن را می‌توان از نتایج پژوهش نلسون یا مطالب بخش ۲-۹ تخمین زد.

فرض کنید میزان هدررفت هیدروژن توسط محلول در محصولات تقریباً ۱ پوند در هر بشکه خوراک [34 ۱۹۰] scf/bbl

است. [Nm³/m³] هزینه‌های ساخت و بهره‌برداری را می‌توان از شکل ۳-۹ و جدول ۱-۹ برآورد کرد.

۶-۹: مشکل مطالعه موردی: تصفیه‌کننده‌های هیدروژنی

استانداردهای آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالات متحده برای سوخت موتور ایجاب می‌کند که گوگرد، الفین و محتویات معطر کمتر از مقادیر تعیین شده باشد. تصفیه هیدروژنی برای کاهش غلظت در محصولات نهایی با پردازش مواد خوراک برای واحدهای تولید کننده اجزای ترکیب سوخت موتور یا با پردازش ذخایر مخلوط به غلظت‌های پایین‌تر از اجزای خاص استفاده می‌شود (جدول

۹.۲. بدون تصفیه هیدروژنی، محتوای گوگرد بنزین و سوخت دیزل نفت خام آلاسکا از مشخصات مورد نظر آژانس محیط زیست ایالات متحده فراتر می‌رود. از طریق تصفیه‌ی هیدرولیکی خوراک واحدهای کراکینگ کاتالیزوری سیال و ذخایر ترکیبی سوخت جت و دیزل می‌توان استانداردهای حداقل میزان گوگرد در بنزین، دیزل و سوخت جت را محقق ساخت. برای این منظور از دو تصفیه‌کننده‌ی هیدروژنی بهره گرفته می‌شود: یکی برای مواد خوراک واحدهای کراکینگ سیال (جدول ۹.۴ و جدول ۹.۵) و دیگری برای سوخت دیزل و سوخت جت (جدول ۹.۳).

جدول ۹-۱: داده‌های مربوط به هزینه واحد گوگردزایی کاتالیزوری و هیدروژنه‌سازی

هزینه‌های مشمول

۱. برش محصول.
۲. امکانات کامل پیش‌حرارت، واکنش و گردش هیدروژن.
۳. تبادل حرارت کافی برای خنک کردن محصولات تا دمای محیط.
۴. سیستم کنترل مرکزی.
۵. شارژ اولیه کاتالیزور.

هزینه‌های غیرمشمول

۱. برش خوراک.
۲. تولید هیدروژن جبرانی.
۳. بازیافت گوگرد از گاز خارج شده.
۴. آب خنک کننده، سیستم و منبع تغذیه.

Utility data (per unit feed)

| | "A" | "B" | "C" |
|--|-----|-----|-----|
| Steam, lb/bbl | 10 | 8 | 6 |
| kg/m ³ | 0.7 | 0.6 | 0.4 |
| Power, kWh | 6.0 | 3.0 | 2.0 |
| Cooling water, gal crclt. (30°F• t) | 500 | 400 | 300 |

| | | | |
|------------------------------|---------|------|-------|
| m3 crclt. (17°C· t) | 1.9 | 1.5 | 1.1 |
| Fuel (LHV), MMBtu | 0.2 | 0.15 | 0.1 |
| MMJ | 211 | 158 | 105 |
| Hydrogen makeup, scf | 400–800 | 150– | 100– |
| | | 400 | 150 |
| m3 | 10–20 | 4–10 | 3–4.2 |
| Catalyst replacement, \$/bbl | 0.06 | 0.05 | 0.03 |
| \$/m3 | 0.4 | 0.3 | 0.2 |

در مقالات علمی، اطلاعات بسیار کمی در مورد بازده حاصل از عملیات تصفیه‌ی هیدروژنی وجود دارد، اما این عملیات‌ها نسبتاً ملایم هستند و بازده محصول از ۹۵ تا ۹۸ درصد حجمی در خوراک (همان محدوده جوش خوراک) با افزایش ۱ درجه API در گرانش قابل انتظار است. فرض بر این است که توزیع بازده محصول سبک (C4-) مشابه آن چیزی است که از هیدروکراکینگ به دست می‌آید. داده‌های منتشرشده توسط مایپلس نشان می‌دهد که شدت هیدروژن ۴۰۰ scf در هر بشکه خوراک (۷۱ Nm³/m³) برای هر یک از این تصفیه‌کننده‌ها کافی است و میزان هدررفت محلول ۱۰۰ scf در هر بشکه خوراک (۱۸ Nm³/m³) در نظر گرفته شده است.

جدول ۹-۲: تعادل مواد تصفیه‌کننده هیدروژنی با تقطیر متوسط

| ترکیبات | درصد | بشکه در درصد | °AP lb/h/B | | lb/h | lb/h | |
|------------------|------|--------------|------------|-------|--------|------|-----|
| | | | I | PD | | درصد | S |
| | حجمی | روز | | | | وزنی | |
| Feed | | | | | | | |
| AGO | 39.0 | 12,50 | 30.0 | 12.77 | 159,65 | 0.52 | 830 |
| | | 0 | | | 3 | | |
| LCGO | 23.5 | 7,587 | 30.0 | 12.78 | 96,967 | 0.93 | 905 |
| Atm JET | 37.8 | 12,20 | 37.5 | 12.21 | 148,90 | 0.24 | 357 |
| | | 0 | | | 6 | | |
| H ₂ , | | 500 | | | 3,524 | | |
| scf/bbl | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|------|-------|--------|------|------|
| Total | 100.0 | 32,28 | 32.3 | 12.67 | 409,07 | 0.51 | 2092 |
| | | 7 | | | 6 | | |
| Products | | | | | | | |
| H ₂ S | | | | | 2,013 | | 1895 |
| C ₂ - | | | | | 1,385 | | |
| C ₃ | 1.0 | 337 | | 7.42 | 2,500 | | |
| iC ₄ | 1.9 | 634 | | 8.22 | 5,210 | | |
| nC ₄ | 1.0 | 315 | | 8.51 | 2,677 | | |
| Jet | 36.3 | 11,95 | 38.5 | 12.14 | 145,19 | 0.05 | 73 |
| | | 6 | | | 4 | | |
| Diesel | 59.8 | 19,68 | 31.0 | 12.70 | 250,09 | 0.05 | 125 |
| | | 6 | | | 6 | | |
| Total | 100.0 | 32,92 | | | 409,07 | | 2092 |
| | | 7 | | | 6 | | |

جدول ۹-۳: الزامات سودمندی تصفیه‌کننده‌های هیدروژنی با تقطیر متوسط

| | Per min | Per day | Per bbl feed |
|-----------------------------------|---------|---------|--------------|
| Steam, Mlb | 0.01 | 323 | |
| Power, MkWh | 0.006 | 194 | |
| Cooling water, Mgal circulated | 0.5 | 16,144 | 11,21 |
| Fuel, MMBtu | 0.2 | 6,457 | |
| H ₂ , Mscf | 0.5 | 16,144 | |
| Catalyst repl, \$ | 0.02 | 646 | |

۱. هیدروژن مصرفی مورد نیاز برای حذف کامل گوگرد از خوراک تصفیه‌کننده‌ی هیدروژنی و کاهش محتوای نیتروژن محصول به ۱۵ ppm وزنی را برآورد کنید. خوراک نفتای ۴۸.۵ درجه API به واحد حاوی ۰.۶۲ درصد گوگرد، ۰.۱۵ درصد نیتروژن و ۰.۰۹ درصد اکسیژن وزنی است.

۲. هیدروژن مورد نیاز برای تصفیه هیدروژنی در یک پالایشگاه معمولاً از عملیات اصلاح کاتالیزوری به دست می‌آید. حداقل بشکه به ازای هر روز خوراک مورد نیاز برای تأمین ۱۲۰ درصد هیدروژن لازم را محاسبه کنید
فرضیات ساده‌سازی زیر را انجام دهید:

۱. تبدیل نفتن‌ها برای هر نوع ۹۰ درصد است.

۲. نفتن‌های C6 فقط به بنزن، نفتن‌های C7 فقط به تولوئن و نفتن‌های C8 فقط به زایلن تبدیل می‌شوند.

۳. آروماتیک‌ها و پارافین‌ها در خوراک اصلاح‌کننده واکنشی نشان نمی‌دهند.

مصرف واقعی هیدروژن در دستگاه تصفیه هیدروژنی و بازده هیدروژن از اصلاح‌کننده را به صورت scf/bbl خوراک بیان کنید.

جدول ۹-۵: الزامات سودمندی خوراک واحدهای کتالیزوری بستر سیال

| | Per <u>bbl</u> feed | Per <u>day</u> | Per min |
|---------------------------------------|---------------------|----------------|---------|
| Steam, <u>Mlb</u> | 0.01 | 361 | |
| Power, <u>MkWh</u> | 0.006 | 217 | |
| Cooling water, <u>Mgal</u> circulated | 0.5 | 18,072 | 12.55 |
| Fuel, <u>MMBtu</u> | 0.2 | 7,729 | |
| H ₂ , <u>Mscf</u> | 0.5 | 18,072 | |
| Catalyst repl, \$ | 0.02 | 723 | |

گوگردزایی از ۱۰۰۰ بشکه نفتا در روز بر اساس مختصات زیر:

| | |
|--|------|
| °API | 55.0 |
| S, as mercaptans (RSH), wt% | 0.5 |
| S, as sulfides (R ₂ S), wt% | 0.5 |
| S, total, wt% | 1.0 |

ویژگی‌های خوراک واحد رفورمینگ

Component **vol% gal/lb**
mol

| | | |
|---------------------------|------|------|
| C ₆ naphthenes | 20.0 | 13.1 |
| C ₇ naphthenes | 10.0 | 15.4 |
| C ₈ naphthenes | 10.0 | 18.3 |
| Paraffins | 50.0 | 18.5 |
| Aromatics | 10.0 | 13.0 |

فصل ۹

اصلاح کاتالیزوری و ایزومریزاسیون^{۱۸۴}

افزایش تقاضا در صنعت خودرو برای بنزین‌های بدون سرب با اکتان بالا موجب شده توجه بیشتری به سمت استفاده از اصلاح کاتالیزوری جلب شود. تقریباً ۳۰ تا ۴۰ درصد از نیازمندی بنزین ایالات متحده از طریق اصلاح کاتالیزوری تأمین می‌شود، اما انتظار می‌رود این میزان به واسطه‌ی محدودیت‌های اعمال شده از سوی آژانس محیط زیست ایالات متحده و هیأت منابع هوایی کالیفرنیا^{۱۸۵} در زمینه‌ی ترکیبات معطر بنزین‌ها و استانداردهای آلاینده‌ی خودروهای شخصی، کاهش یابد. در اصلاح کاتالیزوری، میزان تغییرات نقطه جوش خوراک واحد به حداقل می‌رسد، زیرا با حداقل مقدار تراکینگ، ساختارهای مولکولی هیدروکربنی برای تشکیل آروماتیک‌های با اکتان بالاتر فرصت بازطراحی پیدا می‌کنند. بنابراین، اصلاح کاتالیزوری، بجای افزایش بازده، در درجه اول اکتان بنزین موتور را افزایش می‌دهد. در واقع، به دلیل واکنش‌های هیدروکراکینگی که در عملیات اصلاح انجام می‌شود و چگالی بالای ترکیبات معطر حاوی همان تعداد اتم کربن به عنوان پارافین در خوراک، عملکرد فرایند دچار افت می‌شود. هیدروکربن‌هایی که در دمای بالاتر از ۴۰۰ درجه فارنهایت (۲۰۴ درجه سانتیگراد) می‌جوشند به راحتی هیدروکراک شده و باعث ایجاد کک بیش از حد روی کاتالیزور می‌شوند.

موادی که عموماً به عنوان خوراک در اصلاح‌کننده‌های کاتالیزوری از آنها بهره‌گرفته می‌شود، نفت‌های مستقیم سنگین و نفت‌های هیدروکراک سنگین هستند. این مواد از چهار گروه هیدروکربنی اصلی تشکیل شده‌اند: پارافین‌ها، الفین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها^{۱۸۶}. درصد حجمی خوراک‌های رایج و فراورده‌های اصلاحی از این قرار است:

¹⁸⁴ . Catalytic Reforming and Isomerization

¹⁸⁵ . California Air Resources Board (CARB)

¹⁸⁶ . paraffins, olefins, naphthenes, and aromatics (PONA)

فراورده خوراک ترکیبات

Paraffins 30-30-50

70

Olefins 0-2 0-2

Naphthe 20- 0-3

nes 60

Aromatic 7-2045-60

s

پارافین‌ها و نفتن‌ها برای تبدیل شدن به اجزای اکتان بالاتر، تحت دو نوع واکنش قرار می‌گیرند: حلقوی شدن^{۱۸۷} و ایزومریزاسیون. سهولت و احتمال وقوع هر یک از این دو با تعداد اتم‌های کربن در مولکول‌ها افزایش می‌یابد و این یکی از دلایلی است که چرا فقط از نفت‌های حاوی هفت اتم کربن یا بیشتر برای تغذیه‌ی اصلاح‌کننده استفاده می‌شود. نفت‌ای مستقیم سبک (C5-) 180°F (C5-82°C)) تا حد زیادی از پنتان‌ها و هگزان‌ها تشکیل شده است. پنتان‌ها حاوی اتم‌های کربن کافی برای ایجاد یک حلقه معطر نیستند و هگزان‌ها می‌توانند به بنزن تبدیل شوند. از آنجا که آژانس محیط زیست ایالات متحده برای مقادیر بنزن موجود در بنزین محدودیت قائل شده است، محتوای هگزان خوراک اصلاح‌کننده به حداقل می‌رسد. هیدروکربن‌هایی که بالاتر از ۴۰۰ درجه فارنهایت (۲۰۴ درجه سانتیگراد) می‌جوشند به راحتی به هیدروکراک تبدیل شده و باعث تجمع بیش از حد کربن روی کاتالیزور می‌شوند.

۱-۱۰: واکنش‌ها

در این مورد نیز به مانند هر واکنش شیمیایی پیچیده‌ای، شاهد وقوع واکنش‌هایی هستیم که علاوه بر فراورده‌های مورد نظر، فراورده‌های نامطلوب نیز تولید می‌کند. شرایط واکنش باید به گونه‌ای انتخاب شود که به نفع واکنش‌های مورد نظر و مهار واکنش‌های نامطلوب باشد. واکنش‌های مطلوب در یک اصلاح‌کننده کاتالیزوری همگی منجر به تشکیل آروماتیک‌ها و ایزوپارافین‌ها می‌شود:

۱. پارافین‌ها پس از ایزومریزاسیون، تا حدودی به نفتن تبدیل می‌شوند. نفتن‌ها متعاقباً به مواد معطر تبدیل می‌شوند.

۲. الفین‌ها اشباع شده و پارافین‌ها را تشکیل می‌دهند.

۳. نفتن‌ها به آروماتیک تبدیل می‌شوند.

۴. آروماتیک‌ها اساساً بدون تغییر باقی می‌مانند.

واکنش‌هایی که منجر به تشکیل فراورده‌های نامطلوب می‌شوند عبارتند از:

۱. الکیل‌زدایی^{۱۸۸} حلقه‌های جانبی مستقر بر روی نفتن‌ها و مواد آروماتیک برای تشکیل بوتان و پارافین‌های سبک‌تر

۲. تراکینگ پارافین‌ها و نفتن‌ها برای تشکیل بوتان و پارافین‌های سبک‌تر

با افزایش عمر کاتالیزور، تغییر شرایط عملیاتی فرآیند برای حفظ شدت واکنش و سرکوب واکنش‌های نامطلوب ضروری است (نگاه کنید به جدول ۱۰-۱).

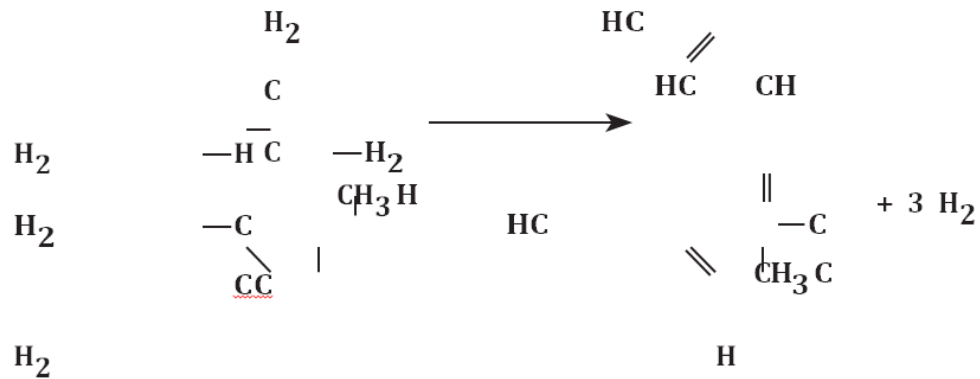
چهار واکنش عمده در جریان اصلاحات رخ می‌دهد. واکنش‌های یادشده از این قرار است:

(۱) هیدروژن‌زدایی نفتن‌ها به آروماتیک، (۲) حلقوی‌زدایی از پارافین‌ها به آروماتیک، (۳) ایزومریزاسیون، و (۴) هیدروکراکینگ. دو مورد اول از این واکنش‌ها شامل هیدروژن‌زدایی هستند و با هم مورد بحث قرار خواهند گرفت.

۱-۱-۱۰: واکنش‌های هیدروژن‌زدایی

واکنش‌های هیدروژن‌زدایی بسیار گرماگیر هستند و با پیشرفت واکنش، باعث کاهش دما می‌شوند. واکنش‌های هیدروژن‌زدایی بالاترین سرعت واکنش را نسبت به واکنش‌های رفرمینگ دارند، که استفاده از گرم‌کننده‌های بین لایه‌های کاتالیزور را برای حفظ مخلوط در دماهای بالا برای انجام واکنش‌ها با سرعت عملی ضروری می‌سازد (نگاه کنید به تصویر ۱۰-۱).

مهم‌ترین واکنش‌های هیدروژن‌زدایی از این قرار است:



جدول ۱۰-۱: برخی از روابط اساسی در اصلاح کاتالیزوری

تأثیر بر بازده تأثیر تولید تأثیر سرعت تأثیر دمای بالا تأثیر فشار
 حجمی هیدروژن فضایی بالا بالا

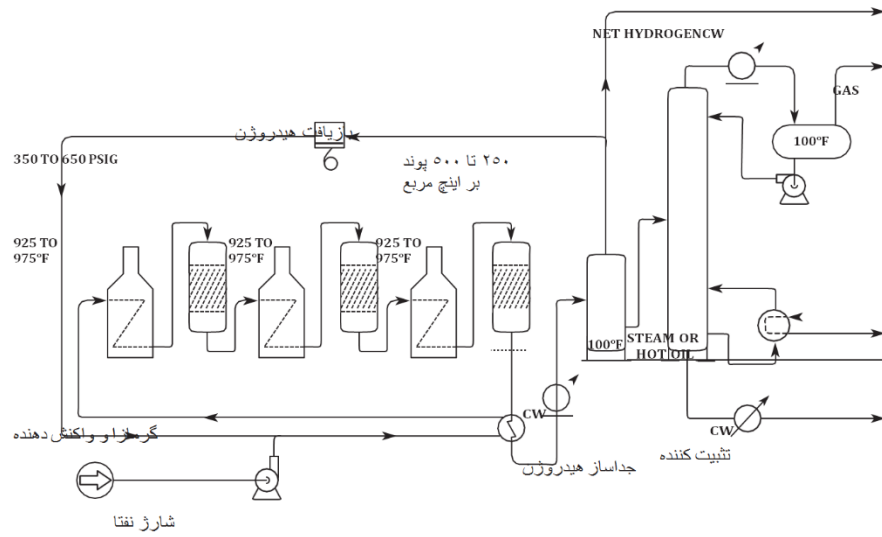
نرخ واکنش

تأثیر بر اکتان

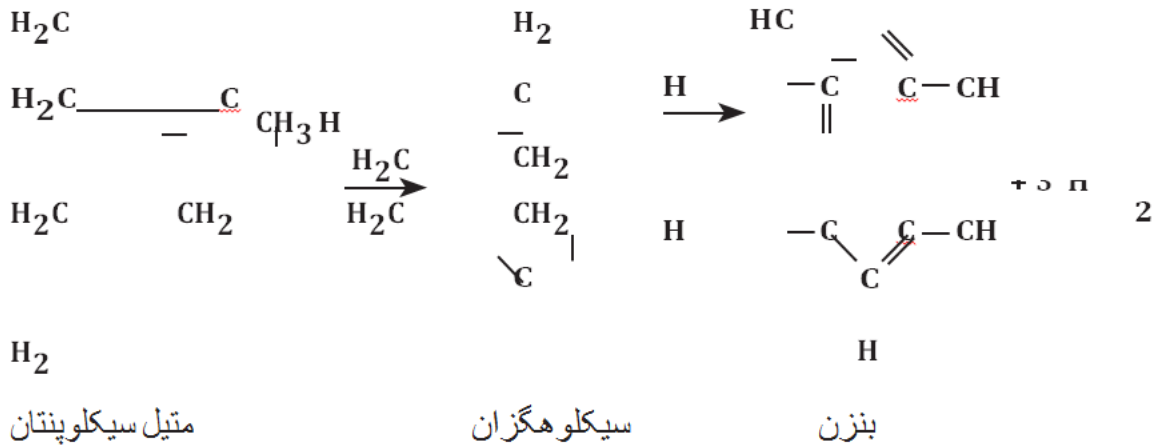
Effect on

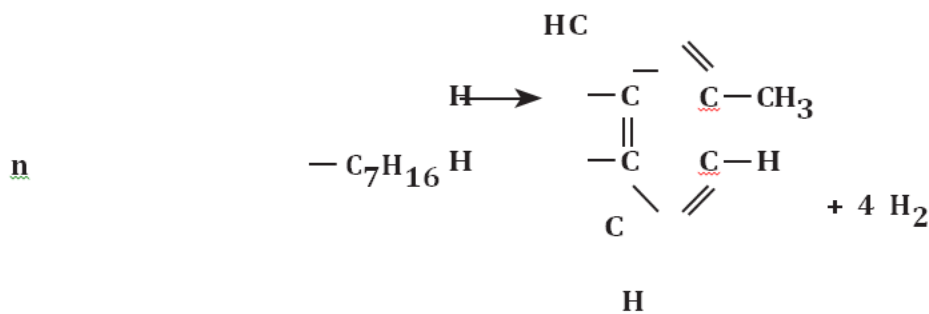
RVP

| واکنش | اثر گرمایی | تأثیر بر اکتان | تأثیر تولید | تأثیر سرعت | تأثیر دمای بالا | تأثیر فشار |
|---------------|--------------------|----------------|-------------|------------|-----------------|------------|
| هیدروکراکینگ | Slowest Exothermic | Aids | Aids | Hinders | Absorbs | Increases |
| ایزومریزاسیون | Rapid exothermic | Mildly | None | Aids | Hinders | None |
| حلقوی شدن | Slow exothermic | Mildly | Hinders | Aids | Hinders | Evolves |
| نفتن | Rapid exothermic | Mildly | None | Aids | Hinders | None |
| ایزومریزاسیون | Very fast | Quite | Hinders | Aids | Hinders | Evolves |



تصویر ۱۰-۱: اصلاح کاتالیزوری، فرآیند نیمه احیا





ان-هپتان

تولوئن

واکنش هیدروژن زدایی مشتقات سیکلوهگزان، بسیار سریعتر از هیدروایزومریزاسیون آلکیل سیکلوپنتانها یا هیدروسایکلیزاسیون پارافینها است. با این حال، هر سه واکنش به طور همزمان انجام می شود و برای به دست آوردن غلظت آروماتیک مورد نیاز در محصول فرمت شده برای بهبود اکتان مورد نیاز ضروری است.

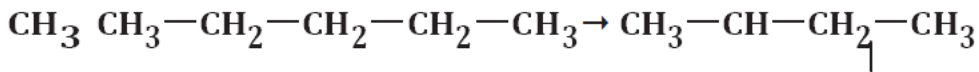
آروماتیکها چگالی مایع بالاتری نسبت به پارافینها یا نفتنها با تعداد اتمهای کربن یکسان دارند، بنابراین ۱ حجم پارافین تنها ۰.۷۷ حجم آروماتیک و ۱ حجم نفتن حدود ۰.۸۷ حجم تولید می کند. علاوه بر این، تبدیل به آروماتیک نقطه پایان بنزین را افزایش می دهد، زیرا نقطه جوش آروماتیکها بالاتر از نقطه جوش پارافینها و نفتنها با تعداد کربن مربوطه است. بازده آروماتیکها به یکی از دلایل زیر قابل افزایش است:

۱. درجه حرارت بالا (سرعت واکنش را افزایش می دهد اما بر تعادل شیمیایی تأثیر منفی می گذارد)
۲. فشار کم (تعادل شیمیایی را «به راست» تغییر می دهد)
۳. سرعت فضایی کم (گرایش به تعادل را تقویت می کند)
۴. نسبتهای مولی هیدروژن به هیدروکربن پایین (تعادل شیمیایی را به سمت راست تغییر می دهد؛ با این حال، فشار جزئی هیدروژن کافی باید حفظ شود تا از تشکیل بیش از حد کک جلوگیری شود).

۲-۱-۱۰: واکنشهای ایزومریزاسیون

ایزومریزاسیون پارافینها و سیکلوپنتانها معمولاً منجر به تولید محصول اکتان کمتری در مقایسه با تبدیل آنها به آروماتیک می شود. با این حال، افزایش قابل توجهی نسبت به مواد غیر ایزومریزه وجود دارد. اینها واکنشهای نسبتاً سریع با اثرات حرارتی کوچک هستند.

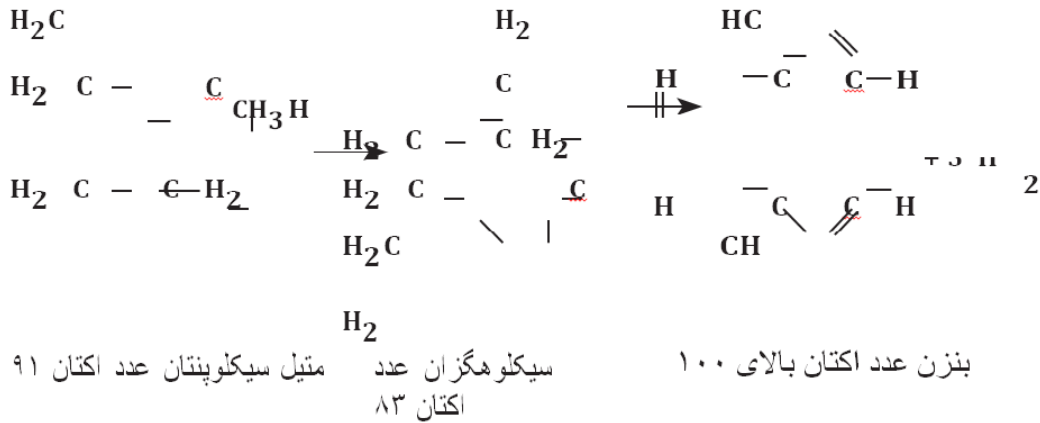
۱. ایزومریزاسیون پارافینهای معمولی به ایزوپارافین:



ان پنتان

ایزوپنتان

۲. ایزومریزاسیون آلکیل سیکلوپنتان‌ها به سیکلوهگزان، به علاوه تبدیل بعدی به بنزن:



بازده ایزومریزاسیون به دلایل زیر افزایش می‌یابد:

۱. درجه حرارت بالا (که سرعت واکنش را افزایش می‌دهد)

۲. سرعت فضایی کم (که زمان واکنش را افزایش می‌دهد)

۳. فشار کم

نسبت‌های مولی هیدروژن به هیدروکربن، هیچگونه اثری از حیث ایزومریزاسیون به همراه ندارد، اما نسبت‌های هیدروژن به

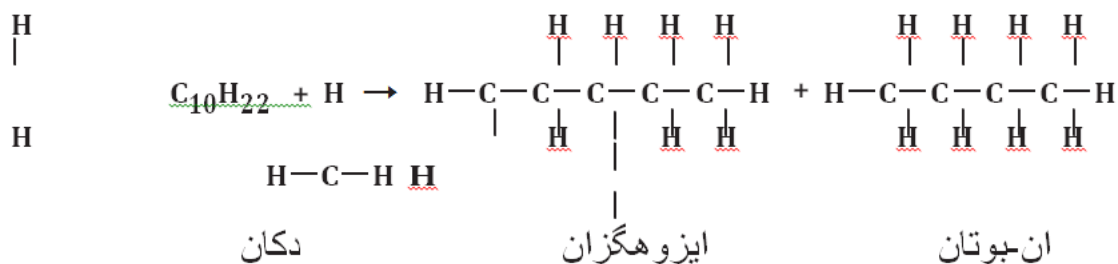
هیدروکربن بالا فشار جزئی هیدروکربن را کاهش می‌دهد و در نتیجه به تشکیل ایزومر کمک می‌کند.

۱-۳-۱: واکنش‌های هیدروکراکینگ

واکنش‌های هیدروکراکینگ گرمازا بوده و منجر به تولید فراورده‌های مایع و گاز سبک‌تر می‌شود. هیدروکراکینگ‌ها واکنش‌های

نسبتاً کندی دارند و بنابراین اکثر واکنش‌های هیدروکراکینگ در آخرین بخش راکتور رخ می‌دهد. عمده‌ترین واکنش‌های

هیدروکراکینگ شامل تراکینگ و اشباع پارافین‌ها است.



غلظت پارافین‌های موجود، واکنش هیدروکراکینگ را تعیین می‌کند، با این حال برش نسبی ایزومرهای تولیدشده در هر گروه از وزن‌های مولکولی، مستقل از ذخایر موجودی عمل می‌کند.

بازده هیدروکراکینگ به دلایل زیر افزایش می‌یابد:

۱. درجه حرارت بالا

۲. فشار بالا

۳. سرعت فضایی کم

برای به دست آوردن کیفیت و بازده محصول بالا، کنترل دقیق واکنش‌های هیدروکراکینگ و آروماتیزاسیون ضروری است. دمای راکتور به دقت بررسی می‌شود تا درصد هر یک از این واکنش‌ها برآورد شود. از رفرمینگ کم‌فشار عموماً برای تولید آروماتیک استفاده می‌شود و برآوردهای زیر برای مواد خوراک در محدوده جوش ۱۵۵ تا ۳۴۵ درجه فارنهایت (۶۸ تا ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد) صادق است:

۱. بر اساس مول 10^{18} ، تبدیل نفتن به آروماتیک حدود ۹۸٪ است که تعداد اتم‌های کربن موجود در پیش‌ماده 10^{19} در فراورده به شرح زیر است:

متیل سیکلوپنتان بنزن تولید می‌کند. سیکلوهگزان بنزن تولید می‌کند.

دی متیل سیکلوپنتان تولوئن تولید می‌کند. دی متیل سیکلوهگزان زایلن تولید می‌کند. سیکلوهپتان تولوئن تولید می‌کند. متیل سیکلوهپتان زایلن تولید می‌کند.

۲. تعداد مول‌های آروماتیک که از طریق ۱ مول پارافین حائز تعداد اتم‌های کربن تولید می‌شود از این قرار است:

¹⁸⁹ . mole

¹⁹⁰ . precursor

۱ مول P6 0.05 مول A6 تولید می‌کند. ۱ مول P7 0.10 مول A7 تولید می‌کند. ۱ مول P8 0.25 مول A8 تولید می‌کند.
۱ مول P9 0.45 مول A9 تولید می‌کند. ۱ مول P10 0.45 مول A10 تولید می‌کند.

۲-۱۰: آماده‌سازی خوراک

ماده فعال اصلی در اکثر کاتالیزورهای اصلاح کاتالیزوری، پلاتین است. برخی از فلزات، سولفید هیدروژن، آمونیاک و ترکیبات آلی نیتروژن و گوگرد کاتالیزور را غیرفعال می‌کنند. برای حذف این مواد معمولاً از پیش تصفیه خوراک به شکل هیدرولیت استفاده می‌شود. در تصفیه‌ی هیدروژنی از یک کاتالیزور کبالت-مولیبدن برای تبدیل ترکیبات آلی گوگرد و نیتروژن به سولفید هیدروژن و آمونیاک استفاده می‌شود که در مرحله‌ی بعد، به همراه هیدروژن واکنش نداده از سیستم حذف می‌شود. هر گونه فلز در خوراک توسط کاتالیزور تصفیه حفظ می‌شود. هیدروژن مورد نیاز برای فرایند تصفیه از اصلاح‌کننده کاتالیزوری به دست می‌آید. در صورت نیاز به تغییر محدوده جوش موجودی، خوراک رآکتور قبل از تغذیه‌ی اصلاح‌کننده کاتالیزوری، دوباره تقطیر می‌شود.

۳-۱۰: فرایند اصلاح کاتالیزوری

امروزه چندین فرآیند اصلاحی عمده در حال استفاده است که از آن جمله می‌توان به پلتفرمینگ (با مجوز UOP LCC)، پاورفرمینگ (اکسون موبیل)، اولترافرمنینگ (BP)، کاتالیک رفرمنینگ (انگلهارد)، مگنافرمنینگ، و رنیفورمنینگ (چورون) اشاره کرد. فرآیندهای دیگری نیز در برخی پالایشگاه‌ها در حال انجام است، اما از آنجا که محدود به تأسیسات خاصی هستند چندان مورد علاقه‌ی عموم نیستند. فرآیندهای اصلاح کاتالیزور، بسته به تعداد دفعات احیای کاتالیزور، به سه نوع پیوسته، حلقوی یا نیمه احیاکننده^{۱۹۱} طبقه‌بندی می‌شوند.

تجهیزات فرآیند پیوسته طوری طراحی شده‌اند که امکان حذف و بازسازی یا جایگزینی کاتالیزور را در طول عملیات عادی فراهم می‌کند. در نتیجه، کاتالیزور را می‌توان به طور پیوسته، احیا و با کیفیت قابل قبولی نگهداری کرد. از آنجا که افزایش سطح کک و بازده تعادل ترمودینامیکی اصلاح‌کننده هر دو توسط عملیات کم فشار پشتیبانی می‌شود، یکی از مزایای اصلی فرایند پیوسته، امکان احیای پیوسته‌ی کاتالیزور است. البته این مزیت را باید از حیث احتمال ایجاد هزینه‌های سرمایه‌ای بیشتر و هزینه‌های عملیاتی کمتر، با توجه به نرخ پایین بازیافت هیدروژن و فشار مورد نیاز برای حفظ سطح کک در سطح قابل قبول، مورد ارزیابی قرار داد.

فرایند نیمه‌احیاکننده در انتهای دیگر طیف قرار دارد و از مزیت حداقل هزینه‌های سرمایه‌ای برخوردار است. در این فرایند، شروع احیا نیاز به خروج دستگاه از جریان دارد. بسته به شدت عملیات، لازم است فرایند احیا در فواصل ۳ تا ۲۴ ماه صورت گیرد. به

¹⁹¹ . continuous, cyclic, or semiregenerative

منظور به حداقل رساندن موجودی کک و در نتیجه، هدررفت فعالیت کاتالیزور، از نرخ‌های بازیافت هیدروژن بالا و فشارهای عملیاتی در این زمینه استفاده می‌شود.

فرآیند حلقوی، به نوعی، حد وسط این دو طیف است؛ به طوری که با داشتن یک راکتور آونگی^{۱۹۲}، می‌توان بدون خاموش کردن کاتالیزور، نسبت به احیای آن اقدام کرد. هنگامی که فعالیت کاتالیزور در یکی از راکتورهای فعال به زیر سطح مورد نظر می‌رسد، راکتور از سیستم جدا شده و با راکتور آونگی حاوی کاتالیزور تازه احیاشده جایگزین می‌شود. سپس احیای کاتالیزور در راکتور جایگزین شده به کمک تزریق گاز داغ حاوی حدود ۰/۵ درصد اکسیژن به راکتور جهت دفع کربن از کاتالیزور صورت می‌گیرد.

پس از احیا و فعال‌سازی مجدد کاتالیزور، از آن به عنوان جایگزین راکتور بعدی استفاده می‌شود. فرآیند اصلاح را می‌توان با هر سه نوع فرایند پیوسته، حلقوی و نیمه‌احیاکننده به انجام رساند. فرآیند اصلاح نیمه‌احیاکننده، نوعی عملیات اصلاح راکتور بستر ثابت است که در اینجا مورد بحث قرار می‌گیرد. نمودار فرایندی مندرج در تصویر ۱۰-۱ ناظر به شمایی از فرآیند نیمه‌احیا است. خوراک آماده‌شده و هیدروژن بازیافت، قبل از ورود به اولین راکتور، تا دمای ۹۲۵ تا ۹۷۵ درجه فارنهایت (۴۹۸ تا ۵۲۴ درجه سانتیگراد) حرارت داده می‌شوند. با توجه به ماهیت گرماگیر واکنش اصلی در راکتور اول، که در واقع همان هیدروژن‌زدایی نفتن‌ها به آروماتیک است، افت زیادی در سطح دمای موجود رخ می‌دهد. برای حفظ سرعت واکنش، لازم است گازها قبل از عبور از روی کاتالیزور در راکتور دوم دوباره گرم شوند. همزمان با عبور بار از طریق راکتورها، سرعت واکنش کاهش می‌یابد و راکتورها بزرگتر می‌شوند و نیاز به گرمای مجدد کمتر می‌شود. معمولاً سه یا چهار راکتور برای ایجاد درجه مطلوب واکنش کافی است و قبل از هر راکتور به حرارت‌دهنده‌هایی نیاز است تا مخلوط به دمای واکنش برسد. در عمل برای این منظور، هم می‌توان از حرارت‌دهنده‌های جداگانه استفاده کرد و هم از یک حرارت‌دهنده‌ی واحد با چندین کوئل^{۱۹۳} جداگانه بهره گرفت. یک ترکیب گاز معمولی که هر یک از راکتورها را در یک سیستم چهار راکتوری با تغذیه نفتای HSR از ۱۸۰ تا ۳۸۰ درجه فارنهایت به شرح زیر است:

¹⁹² . swing reactor

¹⁹³ . coil

| خوراک | 1 | 2 | 3 |
|-------|-----|-----|----|
| P | 60 | 59 | 29 |
| N | 29 | 8 | 5 |
| A | 11 | 33 | 87 |
| Total | 100 | 100 | 87 |

مخلوط واکنش حاصل از آخرین راکتور، سرد و فراورده‌های مایع متراکم می‌شوند. گازهای غنی از هیدروژن در یک جداکننده استوانه‌ای از مرحله مایع جدا می‌شوند و مایع جداکننده به یک تجزیه‌کننده فرستاده می‌شود تا به برج بوتان تبدیل شود. جریان گاز غنی از هیدروژن به یک جریان بازیافت هیدروژن و یک محصول جانبی خالص هیدروژن تقسیم می‌شود که علاوه بر استفاده در عملیات تصفیه هیدروژنی یا هیدروکراکینگ ممکن است به عنوان سوخت نیز مورد استفاده قرار گیرد.

فرآیند اصلاح اولیه، نوعی فرایند نیمه‌احیاکننده تلقی می‌شود زیرا احیای کاتالیزور به ندرت و معمولاً بین ۶ تا ۲۴ ماه انجام می‌شود. در فرآیندهای حلقوی، فرایند احیا معمولاً در یک چرخه ۲۴ یا ۴۸ ساعته صورت می‌گیرد و برای آنکه فرایند احیا منجر به توقف واحد نشود، از یک راکتور یدکی بهره گرفته می‌شود. گرچه فرایندهای حلقوی به دلیل این امکانات جانبی، گران‌تر هستند اما مزایای حاصل از فشار پایین‌تر و بازده بالاتر در این نوع فرایند به قوت خود باقی‌ست.

واحد احیای کاتالیزور پیوسته، کاتالیزور را بین راکتور و رژنراتور حرکت می‌دهد و اجازه می‌دهد تا کاتالیزور در زمانی که واحد در حال کار است، احیا شده و به راکتور بازگردد. کاتالیزور توسط گرانش در داخل راکتور جریان می‌یابد. سپس به بالای واحد احیا منتقل می‌شود. همزمان که کاتالیزور از طریق رژنراتور جریان می‌یابد، کک از کاتالیزور با استفاده از جریان نیتروژن حاوی مقدار کمی اکسیژن سوزانده می‌شود. محتوای اکسیژن به دقت تنظیم می‌شود تا از گرم شدن بیش از حد کاتالیزور و غیرفعال شدن دائمی آن جلوگیری شود. پس از احیا، در یک جریان هیدروژنی به بالای راکتور منتقل می‌شود تا دوباره سفر خود را در چرخه آغاز کند. از زمان ورود ذرات کاتالیزور به بخش بالایی راکتور، تا زمان طی کردن چرخه و بازگشت دوباره به بالای راکتور، یک دوره زمانی بین ۵ تا ۷ روز مورد نیاز است.

۱-۳-۱۰: چالش

بر اساس شرایط زیر، مدت زمان احیای کاتالیزور در طول یک عملیات اصلاح را محاسبه کنید:

سرعت فضایی مایع (3.0 v/hr/v) • (LHSV نرخ تغذیه 5000 BPSD (795 m³/d) •

• گرانش خوراک 55.0° API

• چگالی حجم کاتالیزور $50/\text{ft}^3$ (802 kg/m³ £) • نسبت هیدروژن به خوراک 1424 (8000 scf/bbl)

• Nm^3/m^3 تعداد راکتورها 3

کاتالیزور پس از فراوری ۹۰ بشکه خوراک در هر پوند غیرفعال می شود. اگر بستر کاتالیزور در هر راکتور ۶ فوت عمق داشته باشد،

قطر داخلی راکتور چقدر است؟ با احتساب یکسان بودن حجم کاتالیزور در هر راکتور.

۱-۱-۳-۱۰: راه حل

زمان بین احیا:

• $1170 / 3 \cdot 390 \text{ ft}^3$ (m³ کل کاتالیزور BPD • $1170 \text{ ft}^3/\text{hr}$ (795 m³/d ۵۰۰۰

(۳۹۰ فوت ۳) (۵۰ پوند/فوت ۳) 19500 • پوند (۸۸۴۵ کیلوگرم)

(۱۹۵۰۰ پوند) (۹۰ • $351 \text{ bbl}/\text{day}$ / 5000 bbl/lb) روز قطر داخلی:

• حجم کاتالیزور در هر راکتور $390 / 3 \cdot 130 \text{ ft}^3$ (3.7 m³ • منطقه داخلی (6 ft) / (130 ft³)

(21.67 ft² (2 m²

قطر داخلی 5.25 فوت (۱.۶ متر).

واحد فرآیند اصلاح کاتالیزور پیوسته می تواند شامل یک طرح پشته ای^{۱۹۴} (UOP LLC) که در آن راکتورها روی هم چیده

می شوند یا راکتورهای همجوار^{۱۹۵} باشد. در هر دو مورد، توالی جریان واکنش دهنده ها مشابه آن چیزی است که برای سیستم

نیمه احیا کننده در تصویر ۱۰-۱ نشان داده شده است.

در طراحی انباشته (واحد احیای کاتالیزوری پیوسته)، کاتالیزور تازه احیا شده در بالای راکتور فوقانی بین دو سیلندر سوراخ دار

متحدالمرکز (ساخته شده از صفحه های جانسون) وارد می شود و توسط گرانش از بالا به پایین جریان می یابد. واکنش دهنده ها در

خارج از سیلندر بیرونی وارد می شوند و به صورت شعاعی از طریق کاتالیزور به مرکز سیلندر داخلی جریان می یابند (نگاه کنید به

تصویر ۱۰-۲). کاتالیزور نیمه قدیمی از پایین ترین راکتور خارج می شود و به یک احیا کننده خارجی فرستاده می شود، جایی که

کربن از طریق کاتالیزور سوزانده می شود و کاتالیزور قبل از بازگرداندن به راکتور بالایی کاهش یافته و اسیدی می شود.

¹⁹⁴ . stacked design

¹⁹⁵ . side- by-side reactors (IFP)

سیستم راکتورهای همجوار، مشابه سیستم انباشته است با این تفاوت که کاتالیزور حذف شده از همه راکتورها، به جز آخرین راکتور، توسط بالابرهاهای هیدروژنی به بالای راکتور بعدی در این سری منتقل می‌شود. کاتالیزور حذف شده از آخرین راکتور توسط نیتروژن به بخش احیا کننده منتقل می‌شود.

۱۰-۴: کاتالیزور اصلاحی^{۱۹۶}

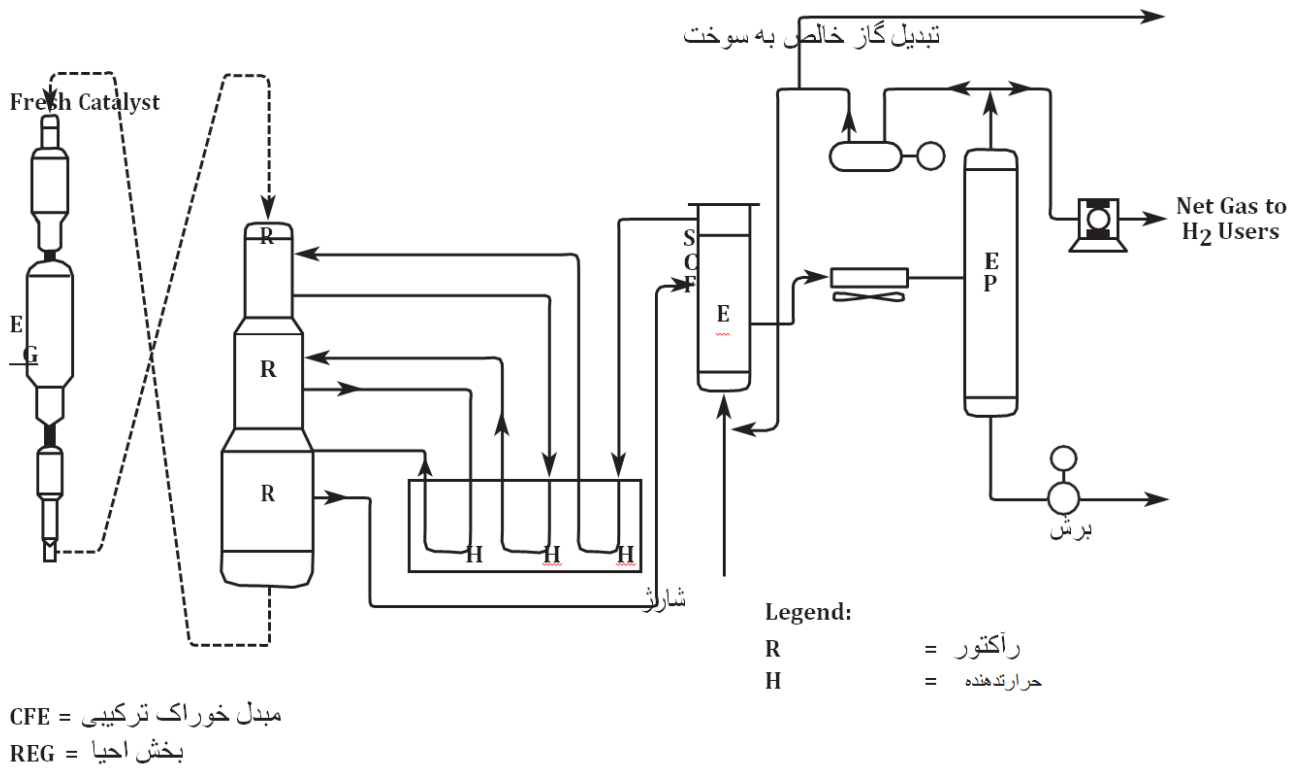
تمام کاتالیزورهای اصلاحی که امروزه مورد استفاده عمومی قرار می‌گیرند، حاوی پلاتین‌هایی هستند که روی پایه آلومینا قرار گرفته‌اند. در بیشتر موارد، برای آنکه که امکان عملکرد در فشارهای پایین‌تر فراهم شود، رنیم با پلاتین ترکیب می‌شود تا کاتالیزور پایداری تشکیل شود. فرض بر این است که پلاتین به عنوان جایگاهی کاتالیزوری برای واکنش‌های هیدروژناسیون و هیدروژن‌زدایی عمل می‌کند و آلومینای کلردار مکانی اسیدی برای واکنش‌های ایزومریزاسیون، حلقوی‌سازی و هیدروکراکینگ فراهم می‌کند. دامنه‌ی فعالیت کاتالیزور اصلاحی تابعی از مساحت سطح، حجم منافذ و محتوای پلاتین فعال و کلر است. فعالیت کاتالیزور در طول عملیات با رسوب کک و از دست دادن کلرید کاهش می‌یابد.

در یک فرآیند فشار بالا، قبل از نیاز به بازسازی، تا ۲۰۰ بشکه شارژ در هر پوند کاتالیزور (۶۴ متر مکعب بر کیلوگرم) قابل پردازش است. فعالیت کاتالیزور را می‌توان با اکسیداسیون کربن در دمای بالا و به دنبال آن کلر زنی بازبایی کرد. این نوع فرآیند، فرایندی نیمه‌احیاکننده نامیده می‌شود و می‌تواند برای دوره‌های ۶ تا ۲۴ ماهه عمل کند. فعالیت کاتالیزور در طول دوره جریان کاهش می‌یابد و دمای واکنش با افزایش عمر کاتالیزور افزایش می‌یابد تا شدت عملیاتی مورد نظر حفظ شود. به طور معمول، کاتالیزور را می‌توان قبل از اینکه جایگزین و برای احیا به سازنده بازگردانده شود، حداقل سه بار در محل احیا کرد.

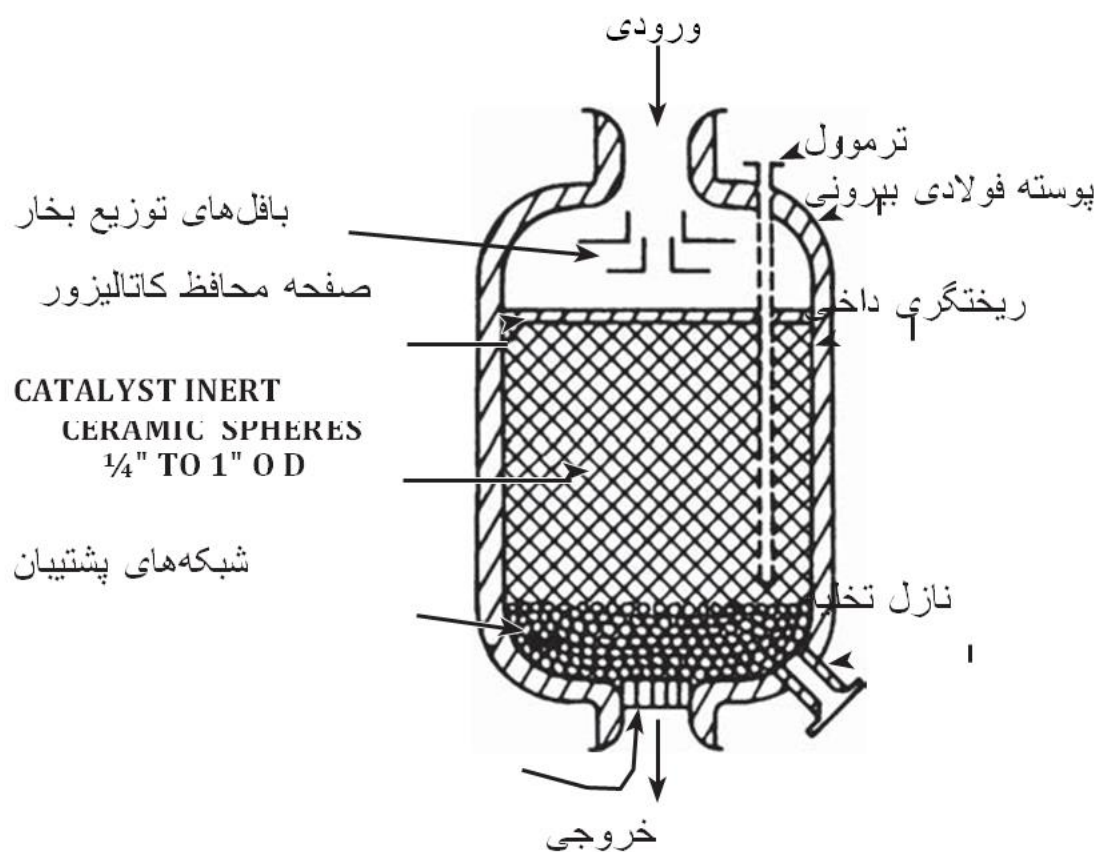
کاتالیزور برای راکتورهای بستر ثابت در سیلندرهایی با قطر ۳۲/۱ تا ۱۶/۱ اینچ (۰.۸ تا ۱.۶ میلی متر) با طول‌هایی در حدود ۱۶/۳ اینچ (۵ میلی متر) اکستروود می‌شود. کاتالیزور واحدهای پیوسته، کروی و دارای قطرهایی تقریباً ۳۲/۱ تا ۱۶/۱ اینچ (۰.۸ تا ۱.۶ میلی متر) است.

۱۰-۵: طراحی راکتور

راکتورهای بستر ثابت مورد استفاده برای اصلاح کاتالیزوری نیمه‌احیاکننده و حلقوی از نظر اندازه و جزئیات مکانیکی متفاوت هستند، اما همه دارای ویژگی‌های مهمی هستند که در تصویر ۱۰-۳ به جزئیات آنها اشاره شده است. برای تصفیه هیدروژنی، ایزومریزاسیون و هیدروکراکینگ از راکتورهای مشابه استفاده می‌شود.



تصویر ۱۰-۲: احیای کاتالیزوری پیوسته

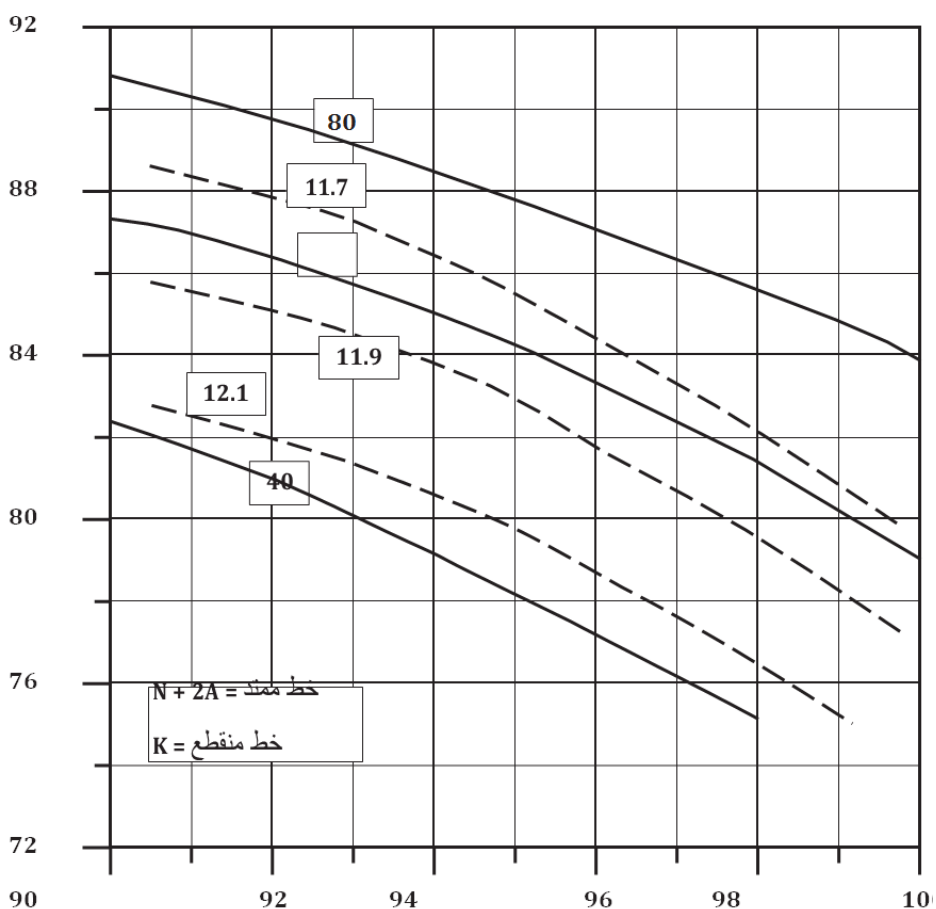


تصویر ۱۰-۳: راکتور کاتالیزوری با بستر ثابت معمولی

راکتورها دارای یک پوشش نسوز داخلی هستند که برای عایق‌سازی پوسته از دمای بالای واکنش و در نتیجه کاهش ضخامت فلز مورد نیاز ارائه می‌شود. قطعات فلزی در معرض اتمسفر هیدروژنی با دمای بالا از فولاد حاوی حداقل ۰.۵٪ کروم و ۰.۵٪ مولیبدن ساخته شده‌اند تا در برابر شکنندگی هیدروژن مقاومت کنند. توزیع مناسب بخار ورودی برای حداکثر استفاده از حجم کاتالیزور موجود ضروری است. برخی از طرح‌های راکتور جریان بخار شعاعی را به جای نوع ساده‌تر مستقیم که در اینجا نشان داده شده است، فراهم می‌کنند. ویژگی مهم توزیع بخار فراهم کردن حداکثر زمان تماس با حداقل افت فشار است. اندازه‌گیری دما در حداقل سه ارتفاع در بستر کاتالیست برای تعیین فعالیت کاتالیزور و به عنوان کمکی در عملیات سوزاندن کک ضروری است. گوی‌های کاتالیزور به طور کلی بر روی بستری از گوی‌های سرامیکی به عمق ۱۲ تا ۱۶ اینچ (۳۰ تا ۴۰ سانتی متر) نگه داشته می‌شوند. اندازه گوی‌ها از حدود ۱ اینچ (۲۵ میلی متر) در پایین تا حدود ۰.۳۵ اینچ (۹ میلی متر) در بالا متفاوت است.

۱۰-۶: بازده‌ها و هزینه‌ها

بازده اصلاح کاتالیزوری را می‌توان با استفاده از تصاویر ۴-۱۰ تا ۷-۱۰ تخمین زد. این همبستگی‌های ساده‌شده صرفاً تقریبی هستند و مختص به هیچ کاتالیزور، پارامتر عملیاتی یا ساختار فرآیندی خاصی نیستند. بازده واقعی، تابع فشار راکتور، نوع و فعالیت کاتالیزور و کیفیت خوراک است. هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی را می‌توان از تصویر ۸-۱۰ و مواد توصیفی همراه آن (جدول ۱۰-۲) بدست آورد.

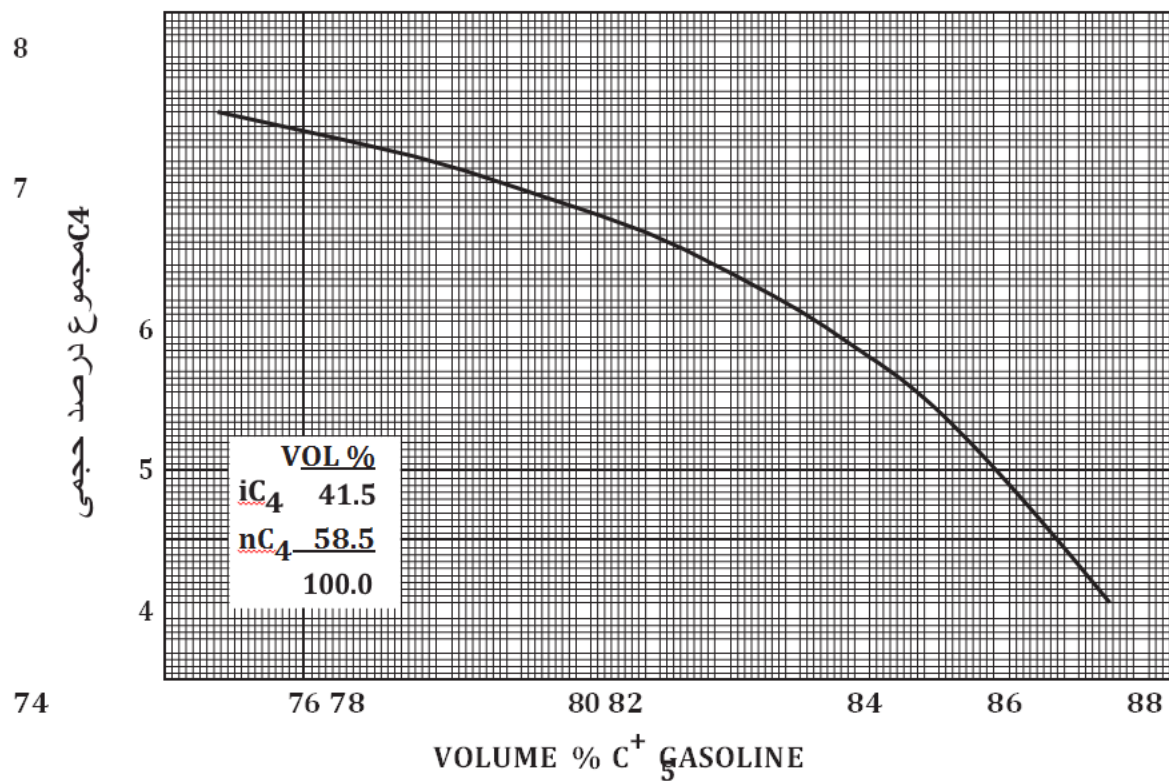


تصویر ۴-۱۰: همبستگی بازده اصلاح کاتالیزور

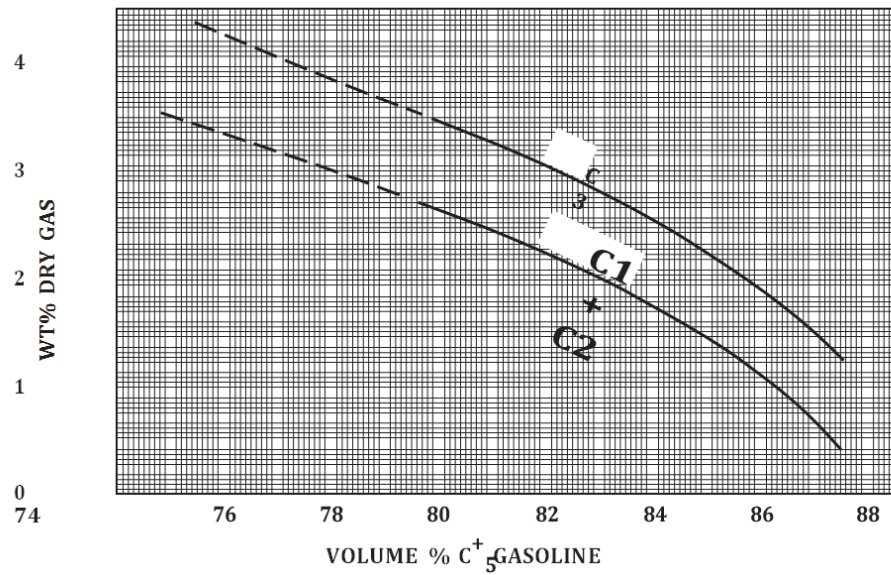
۱۰-۷: ایزومریزاسیون

اعداد اکتان نفتای مستقیم سبک^{۱۹۷} را می‌توان با استفاده از فرآیند ایزومریزاسیون برای تبدیل پارافین‌های معمولی به ایزومرهای آنها بهبود بخشید. این موضوع منجر به افزایش قابل توجه اکتان می‌شود، زیرا n -پنتان دارای RON بدون سرب (شفاف) ۶۱.۷ و

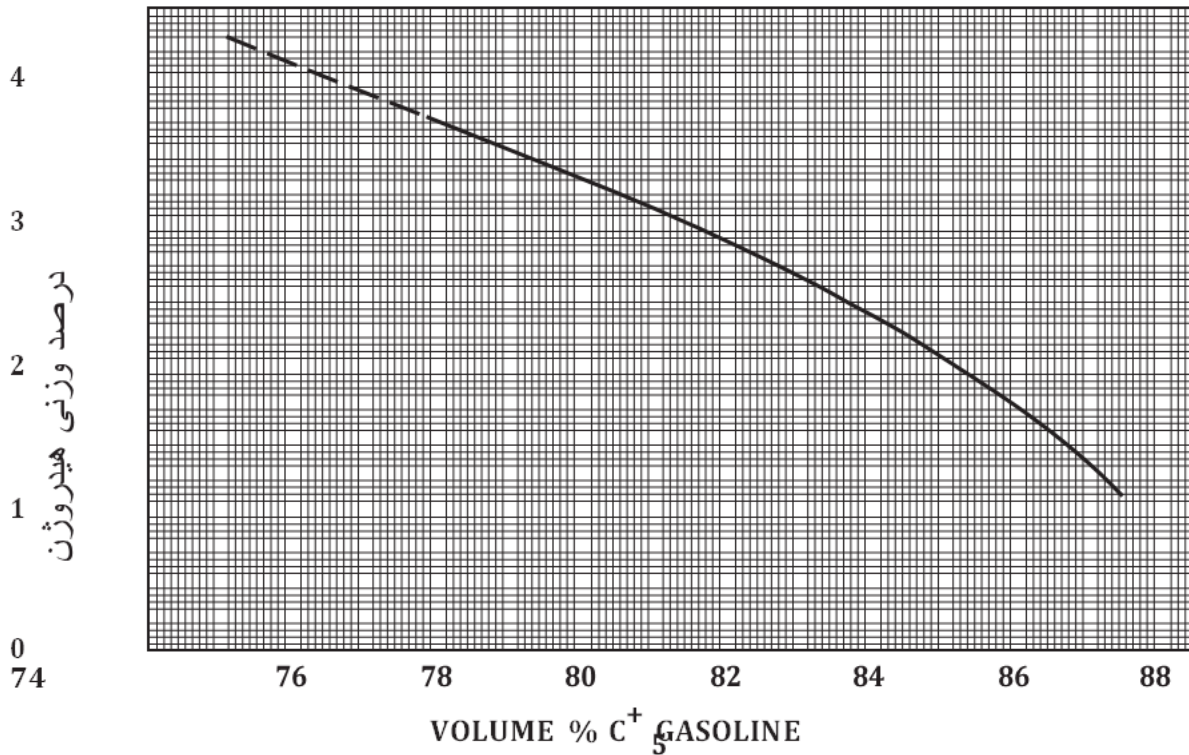
ایزوپنتان دارای رتبه‌بندی ۹۲.۳ است. در ایزومریزاسیون یک بار که ترکیبات نرمال و ایزو اساساً به تعادل ترمودینامیکی می‌رسند، عدد اکتان بدون سرب نفتای مستقیم سبک را می‌توان از ۷۰ به حدود ۸۲ تا ۸۴ افزایش داد. در صورت بازیافت ترکیبات نرمال، اعداد اکتان حاصل در حدود ۸۷ تا ۹۳ خواهد بود.



تصویر ۱۰-۵: همبستگی بازده اصلاح کاتالیزور



تصویر ۱۰-۶: همبستگی بازده اصلاح کاتالیزور

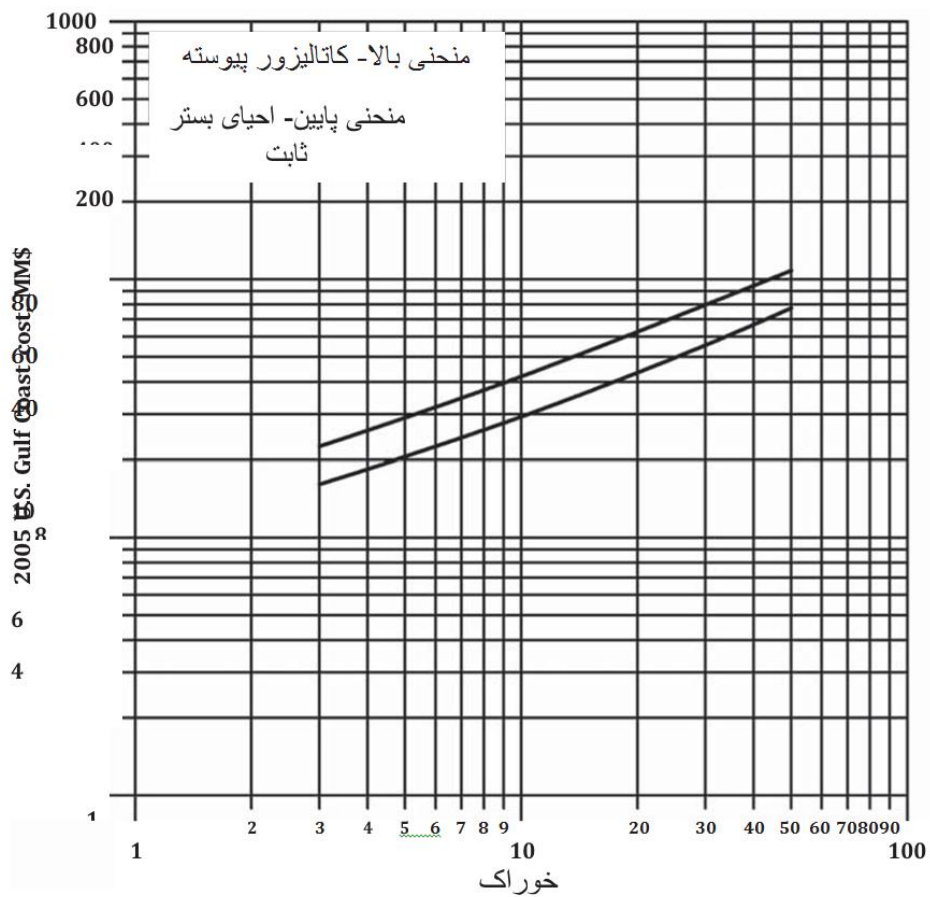


تصویر ۱۰-۷: همبستگی بازده اصلاح کاتالیزور

دمای واکنش حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه فارنهایت (۹۵ تا ۲۰۵ درجه سانتیگراد) به دماهای بالاتر ترجیح داده می‌شود زیرا تبدیل تعادل به ایزومرها در دماهای پایین تر افزایش می‌یابد. در این دماهای نسبتاً پایین، یک کاتالیزور بسیار فعال برای ارائه یک سرعت

واکنش معقول ضروری است. کاتالیزورهای موجود که برای ایزومریزاسیون مورد استفاده قرار می‌گیرند حاوی پلاتین بر پایه های مختلف هستند. برخی از انواع کاتالیزورها (پشتیبانی آلومینا) به افزودن مداوم مقادیر بسیار کمی از کلریدهای آلی برای حفظ فعالیت‌های کاتالیست بالا نیاز دارند. این ترکیب در راکتور به کلرید هیدروژن تبدیل می‌شود و در نتیجه خوراک این واحدها باید عاری از آب و سایر منابع اکسیژن باشد تا از غیرفعال شدن کاتالیزور و مشکلات احتمالی خوردگی جلوگیری شود. نوع دوم کاتالیزور از یک پایه غربال مولکولی استفاده می‌کند و گزارش شده است که خوراک‌های اشباع شده با آب را در دمای محیط تحمل می‌کند. نوع سوم کاتالیزور حاوی پلاتین است که روی یک پایه اکسید فلزی جدید پشتیبانی می‌شود. این کاتالیزور ۱۵۰ درجه فارنهایت (۸۳ درجه سانتیگراد) دمای عملیاتی بالاتری نسبت به کاتالیزورهای ایزومریزاسیون زئولیتی معمولی دارد و می‌توان آن را احیا کرد. عمر کاتالیزور معمولاً با همه این کاتالیزورها ۳ سال یا بیشتر است. از اتمسفر هیدروژن برای به حداقل رساندن رسوبات کربن روی کاتالیزور استفاده می‌شود، اما مصرف هیدروژن ناچیز است.

ترکیب فراورده‌های راکتور می‌تواند به تعادل شیمیایی نزدیک شود. توزیع واقعی فراورده‌ها به نوع و عمر کاتالیزور، سرعت فضایی و دمای راکتور بستگی دارد. برش پنتان فراورده راکتور، حدود ۷۵ تا ۸۰ درصد وزنی ایزوپنتان و برش هگزان حدود ۸۶ تا ۹۰ درصد وزنی ایزومرهای هگزان را تشکیل می‌دهد.



تصویر ۱۰-۸: هزینه سرمایه‌گذاری واحد اصلاح کاتالیزوری: ۲۰۰۵ ساحل خلیج آمریکا

در ادامه خلاصه‌ای ساده‌شده از یک برش معمولی سبک ارائه شده است. مقادیر مبتنی بر وزن نسبی هستند و کاهش وزن ناشی از هیدروکراکینگ مولکول‌های سبک‌تر از پنتان در آن لحاظ نشده است.

| | وزن | وزن | عدد اکتان |
|--------------------|-------|---------|-----------|
| (بدون سرب) | خوراک | فراورده | |
| ترکیب مستقیم سبک | | | |
| Isopentane | 22 | 41 | 92 |
| Normal pentane | 33 | 12 | 62 |
| 2,2-Dimethylbutane | 1 | 15 | 96 |

| | | | |
|--------------------|-----|-----|----|
| 2,3-Dimethylbutane | 2 | 5 | 84 |
| 2-Methylpentane | 12 | 15 | 74 |
| 3-Methylpentane | 10 | 7 | 74 |
| Normal hexane | 20 | 5 | 26 |
| Total | 100 | 100 | |

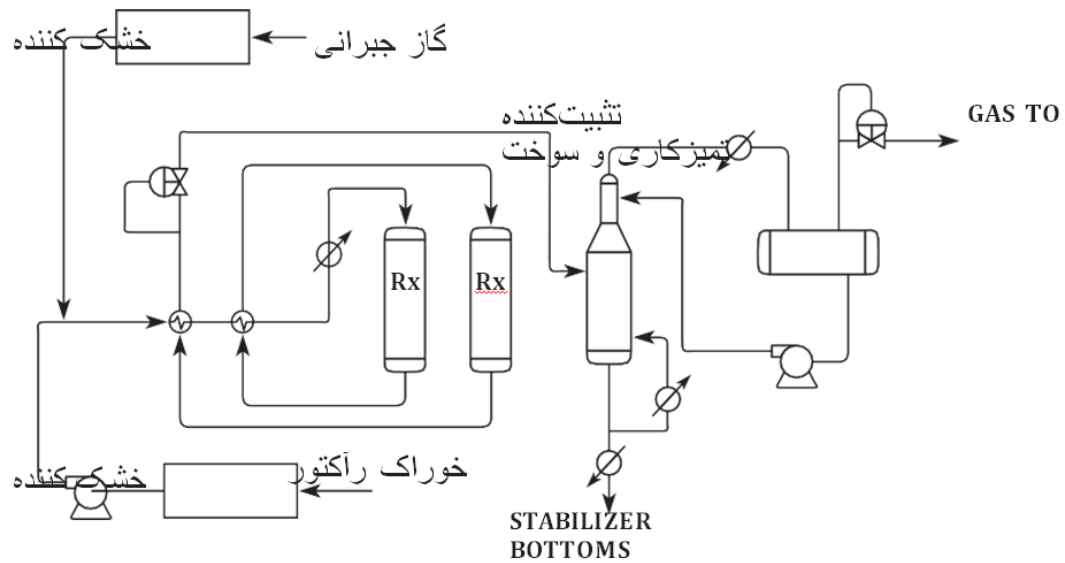
جدول ۱۰-۲: داده‌های مربوط به هزینه‌های واحد اصلاح کاتالیزوری

هزینه‌های مشمول

۱. تمام امکانات محدود باتری مورد نیاز برای تولید فرمت بدون سرب ۱۰۲ RON از خوراک بدون سولفور نفتا HSR
 ۲. برج بوتان فراورده
 ۳. کلیه کنترل‌ها و ابزار دقیق
 ۴. پیش‌حرارت و تجهیزات خنک‌کننده محصول برای پذیرش خوراک و رهاسازی محصولات در دمای محیط هزینه‌ها شامل نمی‌شود
 ۱. آب خنک، بخار، و منبع تغذیه
 ۲. شارژ اولیه کاتالیزور
 ۳. حق امتیاز
 ۴. برش خوراک یا گوگردزدایی بار کاتالیزور
- هزینه شارژ اولیه کاتالیزور تقریباً ۲۸۰ دلار / BPD خوراک است

| | |
|--------------------------|------|
| Steam, a lb | 30 |
| Power, kWh | 3 |
| Cooling water, gal | 400 |
| Fuel gas (LHV), MMBtu | 0.3 |
| Catalyst replacement, \$ | 0.16 |

اگر پنتان معمولی در محصول راکتور جدا و بازیافت شود، عدد اکتان محصول را می‌توان حدود سه عدد (۸۳ تا ۸۶ افزایش داد. اگر پنتان معمولی و هگزان معمولی با هم بازیافت شوند، عدد اکتان شفاف محصول را می‌توان به حدود ۸۷ تا ۹۰ افزایش داد. جداسازی نرمال‌ها از ایزومرها را می‌توان با برش یا با جذب فاز بخار نرمال‌ها در بستر غربال مولکولی انجام داد. فرآیند جذب در چندین واحد بزرگ به خوبی توسعه یافته است. مقداری هیدروکراک در طی واکنش‌ها رخ می‌دهد که منجر به از دست دادن بنزین و تولید گاز سبک می‌شود. مقدار گاز تشکیل شده، بسته به نوع کاتالیزور و عمر متفاوت است و گاهی اوقات یک عامل اقتصادی قابل توجه است. گاز سبک تولید شده معمولاً در محدوده ۱.۰ تا ۴.۰ درصد وزنی هیدروکربن تغذیه راکتور است. برای برآوردهای اولیه، ترکیب گاز تولیدشده را می‌توان ۹۵ درصد وزنی متان و ۵ درصد وزنی اتان در نظر گرفت. برای پالایشگاه‌هایی که امکانات هیدروکراکینگ برای تأمین ایزوبوتان برای خوراک واحد آلکیلاسیون ندارند، می‌توان ایزوبوتان لازم را از ان-بوتان با ایزومریزاسیون تهیه کرد. این فرآیند بسیار شبیه به فرآیند ایزومریزاسیون بنزین سبک است، اما از یک برج بوتان خوراک برای متمرکز کردن ان-بوتان در شارژ راکتور استفاده می‌شود. محصول راکتور حدود ۵۸ تا ۶۲ درصد وزنی ایزوبوتان است.



تصویر ۹-۱۰: واحد ایزومریزاسیون شرکت پرنکس

نمودار جریان واحد ایزومریزاسیون در تصویر ۹-۱۰ به نمایش درآمده است. شرایط عملیاتی معمول در این فرایند از این قرار است:

| | |
|----------------|-------------------|
| Reactor | 200– 95–205°C |
| temperature | 400°F |
| Pressure | 250–500 1725–3450 |
| | psig kPa |
| Hydrogen/HC | 0.05/1 |
| mole ratio | |
| Single-pass | 1–2 v/hr/v |
| LHSV | |
| Liquid product | > 98 wt% |
| yield | |

۱۰-۸: هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی

هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی واحدهای ایزومریزاسیون را می‌توان از شکل ۱۰-۱۰ و جدول ۳-۱۰ تخمین زد.

۱۰-۹: بازده ایزومریزاسیون

بازده با خواص خوراک و شدت عملیات متفاوت است. بازده یک فراورده‌ی معمولی برای اصلاح ۱۳ عددی در هر دو نوع عدد اکتان تحقیقاتی (RON) و عدد اکتان موتور (MON) در جدول ۱۰-۴ به نمایش درآمده است.

۱۰-۱۰: مطالعه موردی: تصفیه‌کننده‌ی هیدروژنی نفتا، اصلاح‌کننده کاتالیزوری و واحد ایزومریزاسیون

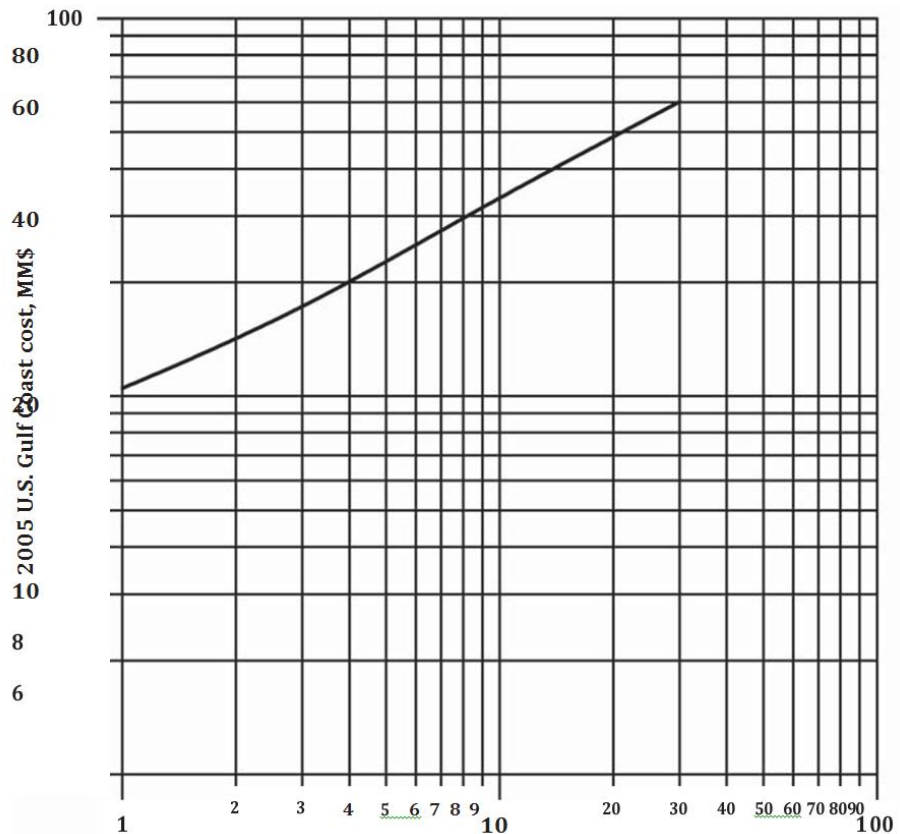
در این مورد، خوراک اصلاح‌کننده کاتالیزوری شامل نفتای مستقیم سنگین (۱۹۰ تا ۳۸۰ درجه فارنهایت) از واحد نفت خام و نفتای کوکر است. در عمل، نفتای کوکر احتمالاً به بخش C5-180 درجه فارنهایت (C5-82 درجه سانتیگراد) که اصلاح نمی‌شود و برش ۱۸۰ تا ۳۸۰ درجه فارنهایت (۸۲ تا ۱۹۳ درجه سانتیگراد) جدا می‌شود. از آنجایی که اطلاعات کافی برای تخمین مقادیر و خواص این برش در دسترس نیست، برای اهداف این محاسبه لازم است که تمام بنزین کوکر به ریفرمر ارسال شود. برش C5-180 درجه فارنهایت (C5-82 درجه سانتیگراد) بهبود کمی در اکتان خواهد داشت، اما کیفیت بنزین آن با اشباع الفین‌ها پشتیبانی می‌شود. شدت اصلاح مورد نیاز تا زمانی که محاسبات ترکیب بنزین انجام نشده است مشخص نیست. بنابراین، لازم است در تجربه‌ی اول، مقداری را برای آن فرض کنیم. برای این محاسبه از اکتان تحقیقاتی ۹۴ استفاده می‌شود:

۱. ضریب خصوصیات خوراک (KW) را محاسبه کنید.

۲. بازده حجمی نفتای C5 را از تصویر ۱۰-۳ تعیین کنید.

۳. بازده وزنی یا حجمی H2، C1، C2، C3، C4، iC4، و nC4 را از تصویر ۱۰-۴، تصویر ۱۰-۵، و تصویر ۱۰-۶ تعیین کنید.

۴. بازده وزنی تمام جریان‌های محصول به جز C5 نفتا را محاسبه کنید.



تصویر ۱۰-۱۰: هزینه‌ی سرمایه‌گذاری واحدهای ایزومریزاسیون پارافین، ساحل خلیج ایالات متحده

جدول ۱۰-۳: داده‌های مربوط به هزینه ایزومریزاسیون پارافین با کاتالیزور پلاتین

هزینه‌های مشمول

۱. خشک کردن خوراک

۲. خشک کردن هیدروژن جبرانی

۳. امکانات کامل پیش‌حرارت، واکنش و گردش هیدروژن

۴. تثبیت فراورده

۵. تبادل حرارت کافی برای خنک کردن فراورده به میزان دمای محیط

۶. کنترل‌های مرکزی

۷. حق امتیاز پرداخت شده

هزینه‌های غیرمشمول

۱. منبع هیدروژن

۲. آب خنک، بخار، و منبع تغذیه

۳. گوگردزدایی خوراک

۴. شارژ اولیه کاتالیزور، حدود ۱۵۰ دلار/BPD حق امتیاز خوراک راکتور

| | |
|------------------------------|----------|
| Power, kWh | 1.0 |
| Cooling water, gal (30°F) | 600–1000 |
| Fuel (LHV), MMBtu | 0.20 |
| Catalyst replacement, \$ | 0.08 |
| Hydrogen makeup, scf | 40 |

جدول ۱۰-۴: بازده ایزومریزاسیون

| ترکیبات | درصد حجمی در خوراک |
|--------------------------------|--------------------|
| C ₃ | 0.5 |
| iC ₄ | 1.5 |
| nC ₄ | 1.0 |
| C ₅ –C ₇ | 102.0 |

۵. بازده وزنی نفتای C₅ را با تفاوت تعیین کنید.

۶. گرانش API نفتای C₅ را محاسبه کنید.

۷. تعادل گوگرد یا نیتروژن را در صورت نیاز برای تعیین H₂S و NH₃ ساخته شده و هیدروژن خالص تولیدشده ایجاد کنید.

۸. الزامات ابزار را از جدول ۱۰-۲ برآورد کنید.

نتایج تصفیه هیدروژنی و اصلاح‌کننده کاتالیزوری در جدول ۱۰.۵ و نتایج واحد ایزومریزاسیون در جدول ۱۰-۶ صورت‌بندی شده است. جدول ۱۰-۷ ناظر به داده‌های مورد نیاز شیمیایی و کاربردی را برای فرآیندها ارائه می‌دهد.

جدول ۱۰-۵: تعادل مواد اصلاح‌کننده کاتالیزوری و تصفیه‌کننده هیدروژنی

| ترکیبات | درصد حجمی | BPD | °API | (lb/hr)/BPD | lb/hr | درصد وزنی | lb/hr S |
|-------------------------------------|--------------|--------|------|-------------|---------|--------------|---------|
| Feed | | | | | | | |
| 190–380°F HSR | 69.3 | 12,500 | 48.5 | 11.47 | 143,380 | 0.1 | 140 |
| Coker naphtha | 30.7 | 5,540 | 54.6 | 11.09 | 61,420 | 0.65 | 400 |
| Total | 100.0 | 18,040 | | | 204,800 | | 540 |
| Products | | | | | | | |
| H ₂ wt%, total | 1.7 | | | | 3,480 | | |
| C ₁ + C ₂ wt% | 1.0 | | | | 2,050 | | |
| C ₃ , wt% | 1.8 | 500 | | 7.42 | 3,690 | | |
| iC ₄ | 2.0 | 360 | | 8.22 | 2,960 | | |
| nC ₄ | 2.8 | 505 | | 8.51 | 4,300 | | |
| C ₅ + reformat | 86.5 | 15,610 | 39.7 | 12.06 | 188,320 | | |
| Total | | 16,975 | | | 204,800 | | |
| Hydrogen ^a | | | | | | | |
| H ₂ S | | | | | 574 | | 540 |
| H ₂ , net | | | | | 3,446 | | |

جدول ۱۰-۶: تعادل مواد واحد ایزومریزاسیون

| Component | vol% | BPD | °API | (lb/hr)/BPD | lb/hr | wt% S | lb/hr S |
|---------------------------|-------|--------|------|-------------|---------|-------|---------|
| Feed | | | | | | | |
| C ₅ -180°F | 73.4 | 4,277 | 63.0 | 10.61 | 45,394 | 0.02 | 1 |
| Coker light naphtha | 26.6 | 1,551 | 65.0 | 10.51 | 6,303 | 0.41 | 64 |
| Total | 100.0 | 5,828 | | | 616,970 | | 65 |
| Products | | | | | | | |
| H ₂ S | | | | | 69 | | 65 |
| C ₃ , wt% | 0.5 | 29 | | 7.39 | 215 | | |
| iC ₄ | 0.8 | 47 | | 8.22 | 382 | | |
| nC ₄ | 2.2 | 128 | | 8.51 | 1,092 | | |
| C ₅ + reformat | 98.4 | 5,735 | 65.6 | 10.46 | 60,007 | | |
| Total | | 16,975 | | | 204,800 | | 65 |

جدول ۱۰-۷: الزامات شیمیایی و سودمندی واحد تصفیه هیدروژنی، اصلاح کننده کاتالیزوری و ایزومریزاسیون

| سودمندی | تصفیه هیدروژنی و اصلاح کاتالیزوری | | ایزومریزاسیون | |
|------------------------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------|------|
| | به ازای هر بشکه خوراک | به ازای هر روز | به ازای هر بشکه خوراک | |
| Steam, <u>Mlb</u> | 0.036 | 631 | | |
| Power, <u>MkWh</u> | 0.005 | 88 | 0.001 | 6 |
| CW, <u>Mgal</u> | 0.9 | 15,786 | 0.8 | 4662 |
| Fuel, <u>MMBtu</u> | 0.4 | 7,016 | 0.2 | 1166 |
| Catalyst, \$ | 0.12 | 2,105 | 0.05 | 291 |
| H ₂ makeup, <u>Mscf</u> | | | 0.04 | 233 |

چالش‌ها و مسائل

۱. فشار راکتور، متغیر فرآیندی مهمی در بحث اصلاح کاتالیزوری به حساب می‌آید. از جمله واکنش‌های رایج در فرایند اصلاح کاتالیزور، تبدیل متیل سیکلوپنتان به بنزن است. بشکه‌های بنزن حاوی متیل سیکلوپنتان را در شرایط خروجی راکتور زیر محاسبه کنید: (الف) ۹۰۰ درجه فارنهایت، ۶۰۰ پوند بر اینچ مربع (۴۸۲ درجه سانتی گراد، ۴۱۴۰ کیلو پاسکال) و (ب) ۹۰۰ درجه فارنهایت، ۳۰۰ پوند بر اینچ مربع (۴۸۲ درجه سانتی گراد، ۲۰۷ کیلو پاسکال). نرخ تغذیه هیدروژن به راکتور ۱۰۰۰۰ scf/bbl متیل سیکلوپنتان است. فرض کنید واکنش یک واکنش فاز گاز ایده آل است و تعادل ترمودینامیکی به دست می‌آید. مقادیر دفتر ملی استانداردها برای انرژی‌های آزاد تشکیل در ۹۰۰ درجه فارنهایت ۶۶.۰۹ کیلوکالری بر گرم مول برای متیل سیکلوپنتان و ۵۰.۷۸ کیلوکالری بر گرم مول برای بنزن است.
۲. بازده ان-بوتان و بنزین C5 را هنگام اصلاح ۴۵۰۰ BPD بنزین HSR، 11.9 KW، به عدد اکتان تحقیقاتی ۹۲ تعیین کنید.
۳. یک جریان نفتای بکر ۱۸۰ تا ۳۸۰ درجه فارنهایت با میانگین نقطه جوش ۲۷۵ درجه فارنهایت و ۵۰.۲ درجه API به بنزین ۹۶ RON تبدیل شده است. یک توازن کلی مواد در اطراف اصلاح کننده برای نرخ خوراک ۱۰۰۰۰ BPD (1590 متر مکعب در روز) ایجاد کنید.
۴. هزینه نصب شده برای یک واحد ایزومریزاسیون BPSD ۶۲۰۰ را برآورد کنید تا عدد اکتان تحقیقاتی نفتای سبک را ۱۳ عدد افزایش دهید. در صورت نیاز به دو اپراتور در هر شیفت با نرخ ساعتی ۲۶/۰۰ دلار به ازای هر اپراتور، نیازهای تاسیسات را تعیین کنید و هزینه‌های عملیاتی مستقیم به ازای هر بشکه خوراک را برآورد کنید.

۵. هزینه عملیاتی مستقیم به ازای هر بشکه خوراک را برای یک اصلاح کننده کاتالیزوری BPSD ۸۴۰۰ که یک نفتای سنگین را به یک فراورده ۱ عدد اکتان ۹۶ ارتقا می دهد، برآورد کنید. خوراک نفتا ۵۰.۲ درجه API دارای MABP 275 درجه فارنهایت است. فرض کنید که اصلاح کننده به دو اپراتور در هر شیفت با نرخ ساعتی ۲۶ دلار برای هر اپراتور نیاز دارد.
۶. برای مسئله ۵، هزینه عملیاتی مستقیم را بر اساس هر بشکه از C + Reformate بیان کنید و با هزینه تولید یک بشکه عدد اکتان ۹۰ مقایسه کنید.
۷. برای واحدهای اصلاح کننده در مسائل ۵ و ۶، بزرگترین هزینه عملیاتی هر بشکه چقدر است؟ این چند درصد هزینه است؟
۸. نمودار جریان یک واحد ایزومریزاسیون را رسم کنید که اکتان خوراک متشکل از n-۴۵٪ و n-پنتان و ۵۵٪ n-vol-هگزان را با ۲۰ عدد تحقیق افزایش می دهد.
۹. ترکیب گاز محصول یک اصلاح کننده کاتالیزوری را که برای به حداکثر رساندن تولید آروماتیک با مواد خوراک هیدروکربن های اشباع زیر کار می کند، محاسبه کنید:

درصد

حجمی

C6H12 10.1

C6H14 18.9

C7H14 12.8

C7H16 21.2

C8H16 17.7

C8H18 19.3

Total 100.

0

۱۰. کل هزینه های عملیاتی هر گالن ریفرمیت را برای تولید (الف) یک محصول با عدد اکتان ۹۲ از BPCD ۱۰۰۰۰ نفتای مستقیم سنگین از نفت خام اختصاص داده شده، و (ب) یک محصول با عدد اکتان ۹۸ محاسبه کنید. از ارزش حرارتی محصولات قابل مقایسه برای بدست آوردن مقادیر گازهای تولید شده استفاده کنید.

فصل ۱۱

آلکیلاسیون و پلیمریزاسیون^{۱۹۸}

افزودن یک گروه آلکیل به هر ترکیب، یک واکنش آلکیلاسیون است، اما در اصطلاحات نفتی، واژه آلکیلاسیون برای واکنش الفین‌های با وزن مولکولی کم با یک ایزوپارافین برای تشکیل ایزوپارافین‌های با وزن مولکولی بالاتر استفاده می‌شود. با وجود آنکه این واکنش صرفاً معکوس تراکینگ است، اما این باور که هیدروکربن‌های پارافین از نظر شیمیایی بی‌اثر هستند موجب شد تا کشف آن تا حدود سال ۱۹۳۵ به تأخیر بیفتد. نیاز به سوخت‌های هوانوردی با اکتان بالا در طول جنگ جهانی دوم به عنوان عامل محرکی برای توسعه فرآیند آلکیلاسیون جهت تولید بنزین‌های ایزوپارافینیک با تعداد اکتان بالا عمل کرد. گرچه آلکیلاسیون در دماها و فشارهای بالا بدون کاتالیزور قابل انجام است، اما تنها فرآیندهای حائز اهمیت تجاری، از جمله آلکیلاسیون در دمای پایین است که در حضور اسید سولفوریک یا هیدروفلوریک انجام می‌شود. واکنش‌هایی که در هر دو فرآیند

رخ می‌دهد پیچیده است و محصول دارای محدوده جوش نسبتاً گسترده‌ای است. با انتخاب مناسب شرایط عملیاتی، می‌توان بیشتر محصول را در محدوده جوش بنزین قرار داد (با اعداد اکتان موتور ۸۸ تا ۹۴ و اعداد اکتان تحقیقاتی ۹۴ تا ۹۹).

۱-۱۱: واکنش‌های آلکیلاسیون

در فرآیندهای آلکیلاسیون با استفاده از اسیدهای هیدروفلوئوریک یا سولفوریک به عنوان کاتالیزور، فقط ایزوپارافین‌هایی با اتم‌های کربن درجه سوم، مانند ایزوبوتان یا ایزوپنتان، با الفین‌ها واکنش می‌دهند. در عمل، فقط ایزوبوتان استفاده می‌شود، زیرا ایزوپنتان دارای عدد اکتان به اندازه کافی بالا و فشار بخار کم است که به آن اجازه می‌دهد به طور موثر مستقیماً با بنزین‌های نهایی مخلوط شود.

فرآیندی که در آن از اسید سولفوریک به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود، در مقایسه با فرآیند اسید هیدروفلوئوریک، حساسیت به مراتب بیشتری نسبت به دما دارد با اسید سولفوریک، لازم است واکنش‌ها در دمای ۴۰ تا ۷۰ درجه فارنهایت (۵ تا ۲۱ درجه سانتی‌گراد) یا کمتر انجام شود تا واکنش‌های کاهش اکسیداسیون که منجر به تشکیل قطران و تکامل دی‌اکسید گوگرد می‌شود، به حداقل برسد. هنگامی که اسید هیدروفلوئوریک به عنوان کاتالیزور در نظر گرفته می‌شود، دما معمولاً به ۱۰۰ درجه فارنهایت (۳۸ درجه سانتی‌گراد) یا کمتر از آن محدود می‌شود. در هر دو فرآیند، حجم اسید مورد استفاده تقریباً برابر با بار هیدروکربن مایع است و فشار کافی روی سیستم برای حفظ هیدروکربن‌ها و اسید در حالت مایع باقی می‌ماند. نسبت‌های ایزوپارافین/الفین بالا (۴:۱ تا ۱۵:۱) برای به حداقل رساندن پلیمریزاسیون و افزایش اکتان محصول استفاده می‌شود. هم‌زدن کارآمد برای ارتقای تماس بین فازهای اسید و هیدروکربن برای کیفیت و بازده محصول بالا ضروری است. زمان تماس از ۱۰ تا ۴۰ دقیقه در کاربردهای عمومی است. بازده، فراریت و عدد اکتان محصول با تنظیم دما، نسبت اسید/هیدروکربن و نسبت ایزوپارافین/الفین تنظیم می‌شود. در شرایط عملیاتی یکسان، فرآورده‌های حاصل از فرآیندهای آلکیلاسیون اسید هیدروفلوئوریک و سولفوریک کاملاً مشابه هستند. با این حال، در عمل، کارخانه‌ها در شرایط متفاوتی کار می‌کنند و فرآورده‌ها تا حدودی متفاوت هستند. اثرات متغیرها برای هر فرآیند بعداً مورد بحث قرار خواهد گرفت، اما مهم‌ترین متغیرها در هر دو فرآیند از این قرار است:

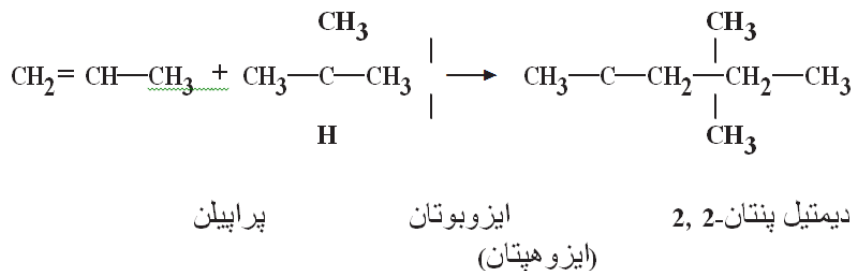
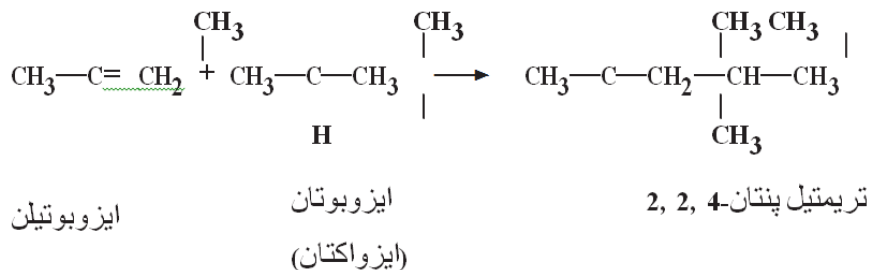
۱. دمای واکنش

۲. قدرت اسیدی

۳. غلظت ایزوبوتان

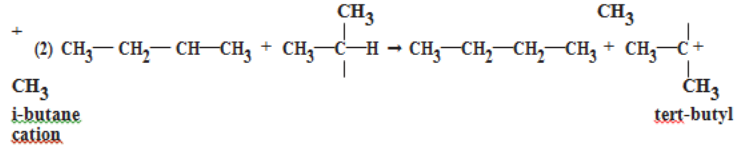
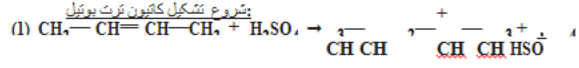
۴. سرعت فضایی الفین

مهم‌ترین واکنشی که در آلکیلاسیون رخ می‌دهد، عبارت است از ترکیب الفین‌ها با ایزوپارافین‌ها به شرح زیر:

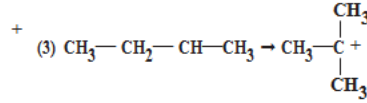


واکنش مهم دیگر در آلکیلاسیون پروپیلین، ترکیب پروپیلین با ایزوبوتان برای تشکیل پروپان به اضافه ایزوبوتیلین است. سپس ایزوبوتیلین با ایزوبوتان بیشتری واکنش می‌دهد و ۲،۲،۴-تری متیل پنتان (ایزواکتان) را تشکیل می‌دهد. اولین مرحله، که شامل تشکیل پروپان است، به عنوان واکنش انتقال هیدروژن نامیده می‌شود. تحقیقاتی روی اصلاح‌کننده‌های کاتالیزور برای ارتقای این مرحله در دست انجام است، زیرا آلکیلات اکتان بالاتری نسبت به تشکیل ایزوهپتان‌ها تولید می‌کند. نظریه‌های متعددی برای توضیح مکانیسم‌های آلکیلاسیون کاتالیزوری ارائه شده است و گروس و استیونز^{۱۹۹} به تفصیل در مورد آنها بحث کرده‌اند. موردی که به طور گسترده پذیرفته شده است شامل تشکیل یون‌های کربنیوم با انتقال پروتون از کاتالیزور اسیدی به مولکول‌های الفین و به دنبال آن ترکیب با ایزوبوتان برای تولید ترت بوتیل کاتیون^{۲۰۰} است. یون ترت بوتیل، در واکنش با ۲-بوتن، یون‌های کربنیوم C8 را تشکیل دهد که قادر به واکنش با ایزوبوتان برای تشکیل پارافین‌های C8 و یون‌های ترت بوتیل هستند. سپس این یون‌های ترت بوتیل با مولکول‌های ۲-بوتن دیگر واکنش می‌دهند تا زنجیره ادامه پیدا کند. شکل ۱۱-۱ توالی بالا را با استفاده از اسید سولفوریک، ۲-بوتن و ایزوبوتان به عنوان نمونه واکنش نشان می‌دهد. واکنش آلکیلاسیون بسیار گرمازا است، به طوری که در خلال این فرایند، شاهد آزادسازی ۱۲۴۰۰۰ تا ۱۴۰۰۰۰ بی.تی.یو در هر بشکه از واکنش ایزوبوتان هستیم.

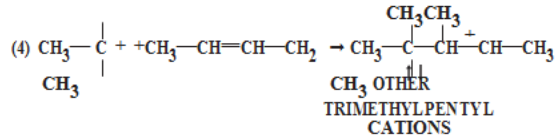
بتدریج تشکیل کاتیون تری بوتیل



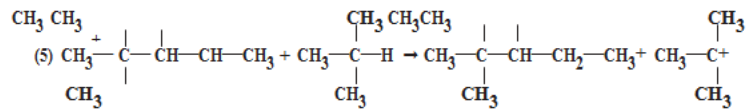
یون سک بوتیل ممکن است بجای تشکیل کاتیون، ایزومریزه شود



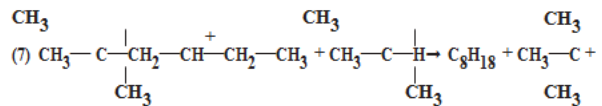
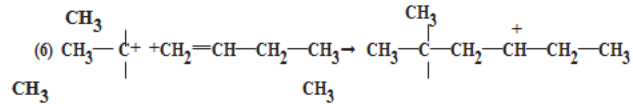
واکنش کاتیون های تری بوتیل با ۲ بوتین



واکنش کاتیون های تری متیل پننیل



تشکیل دی متیل هگزان ها



زنجیره با تشکیل یک کاتیون تری بوتیل جدید زنجیره ادامه می یابد

تصویر ۱۱-۱: واکنش های شیمیایی آلکیلاسیون

۱۱-۲: متغیرهای فرآیند

مهمترین متغیرها در این نوع فرآیند عبارتند از: دمای واکنش، قدرت اسید، غلظت ایزوبوتن و سرعت فضایی الفین. تغییرات در این متغیرها هم بر کیفیت و هم بازده فراورده تأثیر می گذارد. دمای واکنش در فرآیندهای اسید سولفوریک تأثیر بیشتری نسبت به فرآیندهایی دارد که از اسید هیدروفلوئوریک استفاده می کنند. دمای پایین به معنای کیفیت بالاتر است و تغییرات دمایی راکتور اسیدسولفوریک از ۲۵ به ۵۵ درجه فارنهایت (۴ تا ۱۳ درجه سانتیگراد)، به شکل کاهش یک تا سه نمره ای عدد اکتان فراورده

(بسته به راندمان فرایند ترکیب راکتور) نمود پیدا می‌کند. افزایش دمای راکتور از ۶۰ به ۱۲۵ درجه فارنهایت (۱۶ تا ۵۲ درجه سانتیگراد) در آلکیلاسیون اسید هیدروفلوئوریک، کیفیت آلکیلات را در حدود سه عدد اکتان کاهش می‌دهد. دماهای پایین در فرایند آلکیلاسیون اسیدسولفوریک باعث می‌شود که ویسکوزیته اسید آنقدر زیاد شود که اختلاط مناسب واکنش‌دهنده‌ها و جداسازی بعدی امولسیون دشوار شود. در دماهای بالاتر از ۷۰ درجه فارنهایت (۲۱ درجه سانتیگراد)، پلیمریزاسیون الفین‌ها قابل توجه است و بازده کاهش می‌یابد. به این دلایل، دمای معمولی راکتور اسیدسولفوریک از ۴۰ تا ۵۰ درجه فارنهایت (۵ تا ۱۰ درجه سانتیگراد) با حداکثر ۷۰ درجه فارنهایت (۲۱ درجه سانتیگراد) و حداقل ۳۰ درجه فارنهایت (۱ درجه سانتیگراد) است.

برای آلکیلاسیون اسید هیدروفلوئوریک، دما اهمیت کمتری دارد و دمای راکتور معمولاً در محدوده ۷۰ تا ۱۰۰ درجه فارنهایت (۲۱ تا ۳۸ درجه سانتیگراد) است. استحکام اسیدی بسته به کارایی اختلاط راکتور و محتوای آب اسید، اثرات متفاوتی بر کیفیت آلکیلات دارد. در آلکیلاسیون اسیدسولفوریک بهترین کیفیت و بالاترین بازده با قدرت اسیدی ۹۳ تا ۹۵ درصد وزنی اسید، ۱ تا ۲ درصد آب و باقیمانده رقیق‌کننده‌های هیدروکربنی به دست می‌آید. غلظت آب در اسید فعالیت کاتالیزوری آن را حدود سه تا پنج برابر رقیق‌کننده‌های هیدروکربنی کاهش می‌دهد، بنابراین تأثیرگذاری اسید ۸۸ درصدی حاوی ۵ درصد آب، در مقایسه با اسید حاوی ۲ درصد آب به مراتب کمتر است. هر چه شدت اختلاط در یک راکتور ضعیف‌تر باشد، استحکام اسید لازم برای پایین نگه داشتن رقت اسیدی بالاتر است. افزایش قدرت اسیدی از ۸۹ به ۹۳ درصد وزنی، کیفیت آلکیلات را به میزان یک تا دو عدد اکتان افزایش می‌دهد.

در آلکیلاسیون اسید هیدروفلوئوریک، بالاترین عدد اکتان آلکیلات در محدوده اسیدیته ۸۶ تا ۹۰ درصد وزنی به دست می‌آید. عملیات تجاری معمولاً دارای غلظت اسید بین ۸۳ تا ۹۲ درصد هیدروفلوئوریک اسید و حاوی کمتر از ۱ درصد آب است. غلظت ایزوبوتان به طور کلی، بر حسب نسبت ایزوبوتان به الفین بیان می‌شود. نسبت ایزوبوتان/الفین بالا باعث افزایش عدد اکتان و بازدهی می‌شود و واکنش‌های جانبی و مصرف اسید را کاهش می‌دهد. در فعالیتهای صنعتی، نسبت ایزوبوتان/الفین در خوراک ورودی راکتور از ۵:۱ تا ۱۵:۱ متغیر است. در راکتورهایی که از گردش داخلی برای افزایش نسبت تغذیه راکتور استفاده می‌کنند، نسبت‌های داخلی از ۱:۱۰۰ تا ۱:۱۰۰۰ قابل تصور است. سرعت فضایی الفین، عبارت است از تقسیم حجم الفین بارگزاری شده در طول یک ساعت بر حجم اسید موجود در راکتور. کاهش سرعت فضایی الفین باعث کاهش تولید هیدروکربن‌های با جوش بالا، افزایش اکتان محصول و کاهش مصرف اسید می‌شود. سرعت فضایی الفین یکی از راه‌های بیان زمان واکنش است. از دیگر راه‌ها،

استفاده از زمان تماس²⁰¹ است. زمان تماس، عبارت است از مدت زمان ماندن خوراک تازه و ایزوبوتان بازیافتی خارجی در راکتور. زمان تماس برای آلکیلاسیون اسید هیدروفلوئوریک بین ۵ تا ۲۵ دقیقه و برای آلکیلاسیون اسیدسولفوریک از ۵ تا ۴۰ دقیقه به طول می‌انجامد. گرچه این رابطه صرفاً جنبه‌ی تقریبی دارد، اما مرستیک، اسمیت و پینکرتون²⁰² با توسعه عاملی موسوم به عامل همبستگی F توانسته‌اند تا حدود زیادی در پیش‌بینی روند کیفیت آلکیلات در جایی که متغیرهای عامل تغییر می‌کنند، موفق شوند.

$$F = \frac{I_E(I/O)_E}{100(SV)_O}$$

در این فرمول:

I_E : ایزوبوتان در پساب راکتور، درصد حجم مایع، نسبت ایزوبوتان به الفین حجمی در خوراک ($(SV)_O$ سرعت فضای الفین، $v/hr/v$

هر چه مقدار F بیشتر باشد، کیفیت آلکیلات بهتر است. مقادیر نرمال F از ۱۰ تا ۴۰ متغیر است.

۳-۱۱: موجودی خوراک آلکیلاسیون

از الفین‌ها و ایزوبوتان به عنوان مواد خوراک واحد آلکیلاسیون استفاده می‌شود. منابع اصلی الفین‌ها عملیات کراکینگ کاتالیزوری و کک‌سازی است. بوتن‌ها و پروپن‌ها رایج‌ترین الفین‌های مورد استفاده هستند، اما پنتن‌ها (آمیلن‌ها) در برخی موارد گنجانده می‌شوند. در برخی از پالایشگاه‌ها به منظور کاهش فشار بخار بنزین کراکینگ بستر ثابت و کاهش تعداد اجزای کلوئیدی در ترکیب نهایی بنزین، از وجود پنتن‌ها در خوراک واحد آلکیلاسیون بهره می‌برند. آلکیلاسیون پنتن‌ها نیز به عنوان راهی برای کاهش محتوای الفین C5 در ترکیبات نهایی بنزین و کاهش اثرات آن بر تولید ازن و آلودگی بصری در جو در نظر گرفته می‌شود. الفین‌ها را می‌توان با هیدروژن‌زدایی پارافین‌ها تولید کرد. هیدروکراکرها و کراکرها کاتالیزوری مقدار زیادی ایزوبوتان مورد استفاده در آلکیلاسیون را تولید می‌کنند، اما از اصلاح‌کننده‌های کاتالیزوری، تقطیر خام و فرآوری گاز طبیعی نیز به دست می‌آید. در برخی موارد، بوتان نرمال برای تولید ایزوبوتان اضافی برای خوراک واحد آلکیلاسیون ایزومریزه می‌شود.

۴-۱۱: فراورده‌های آلکیلاسیون

²⁰¹ . Contact time

²⁰² . Mrstik, Smith, and Pinkerton

محصولات خروجی واحد آلکیلاسیون، علاوه بر جریان آلکیلات شامل پروپان و بوتان معمولی ست که با جریان‌های خوراک اشباع و غیراشباع وارد می‌شوند.

۱. مایع پروپان درجه LPG

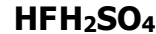
۲. مایع بوتان معمولی

۳. آلکیلات C5

۴. قطران (TAR)

تنها حدود ۰/۱ درصد حجمی خوراک الفین به قطران تبدیل می‌شود. قطران بیش از آنکه از جنس قیر باشد، روغنی غلیظ با رنگ قهوه‌ای تیره است که حاوی مخلوط‌های پیچیده‌ای از سیکلپنتادین‌های مزدوج با زنجیره‌های جانبی است. شرایط عملیاتی آلکیلاسیون معمولی در جدول ۱-۱۱ نشان داده شده است. جدول ۲-۱۱ نیز ناظر به بازده نظری آلکیلات‌ها و ایزوبوتان مورد نیاز بر اساس الفین واکنشی است.

جدول ۱-۱۱: محدوده متغیرهای عملیاتی در فرایند آلکیلاسیون



غلظت ایزوبوتان

درصد حجمی در منطقه واکنش 30-80 40-80

نسبت خروجی در الفین‌ها 3-12 3-12

نسبت ورودی در الفین‌ها — 50-

1000

غلظت الفین

حداقل زمان تماس 8-20 20-30

سرعت فضایی الفین — 0.1-

0.6

دمای راکتور

°F 60-115 35-60

°C 16-46 2-16

80-95 88-95 درصد وزنی اسید راکتور

25-80 40-60 درصد حجمی اسید در

امولسیون

جدول ۱۱-۲: بازده نظری و الزامات ایزوبوتان بر اساس واکنش الفین

| | درصد حجمی | درصد حجمی |
|------------------|-----------|-----------|
| | ایزوبوتان | آلکیله |
| اتیلن | 139 | 188 |
| پروپین | 128 | 181 |
| بوتن (ترکیبی) | 112 | 172 |
| پنتنن (ترکیبی) | 96 | 165 |

۵-۱۱: کاتالیزور

اسیدهای سولفوریک غلیظ و هیدروفلوریک، تنها کاتالیزورهایی هستند که امروزه به صورت تجاری برای تولید بنزین آلکیله با اکتان بالا استفاده می‌شوند، با این حال از سایر کاتالیزورها برای تولید اتیل بنزن، کومن و بنزن‌های آلکیله با زنجیره بلند (C12 تا C16) استفاده می‌شود. همانطور که در بخش ۱۱-۱ اشاره شد، واکنش‌های مطلوب، تشکیل یون‌های کربنیوم C8 و متعاقب آن تشکیل آلکیلات است. مهم‌ترین واکنش نامطلوب، پلیمریزاسیون الفین‌ها است. فقط اسیدهای قوی می‌توانند واکنش آلکیلاسیون را کاتالیز کنند، اما اسیدهای ضعیف‌تر می‌توانند باعث پلیمریزاسیون شوند. بنابراین، برای جلوگیری از پلیمریزاسیون بیش از حد، استحکام اسید باید بالای ۸۸ درصد وزنی H2SO4 یا HF نگه داشته شود. اسید سولفوریک حاوی SO3 آزاد نیز باعث واکنش‌های جانبی نامطلوب می‌شود و بنابراین معمولاً از غلظت‌های بیشتر از ۹۹.۳ درصد H2SO4 استفاده نمی‌شود. ایزوبوتان در فاز اسیدی تنها تا حدود ۰/۱ درصد وزنی در اسید سولفوریک و حدود ۳ درصد در اسید هیدروفلوریک محلول است. الفین‌ها در فاز اسیدی محلول‌تر هستند و مقدار کمی پلیمریزاسیون الفین‌ها مطلوب است، زیرا محصولات پلیمریزاسیون در اسید حل می‌شوند و حلالیت ایزوبوتان را در فاز اسیدی افزایش می‌دهند.

اگر غلظت اسید کمتر از ۸۸ درصد شود، باید مقداری از اسید برداشته و با اسید قوی‌تری جایگزین شود. در واحدهای اسید هیدروفلوئوریک، اسید حذف شده دوباره تقطیر می‌شود و فراورده‌های پلیمریزاسیون به صورت روغن‌های محلول در اسید^{۲۰۳} غلیظ و تیره حذف می‌شود.

فلورید هیدروژن غلیظ در واحد بازیافت می‌شود و مصرف خالص آن حدود ۰/۳ پوند به ازای هر بشکه آلکیلات تولید شده است. موجودی واحد هیدروفلوئوریک اسید حدود ۲۵ تا ۴۰ پوند اسید در هر بشکه خوراک است. اسید سولفوریک حذف شده معمولاً در کارخانه اسید سولفوریک که بخشی از واحد آلکیلاسیون نیست بازسازی می‌شود. مصرف اسید معمولاً بین ۱۳ تا ۳۰ پوند در هر بشکه آلکیلات تولید شده متغیر است. اسید جبرانی معمولاً ۹۸.۵ تا ۹۹.۳ درصد وزنی اسید سولفوریک است.

۶-۱۱: فرآیندهای اسید هیدروفلوئوریک

دو فرآیند آلکیلاسیون تجاری با استفاده از اسید هیدروفلوئوریک به عنوان کاتالیزور وجود دارد که توسط شرکت نفت کونوکوفیلیپس طراحی و به مورد اجرا گذاشته شده است. در جداول ۱۱-۳ و ۱۱-۴ به شرایط عملیاتی هر یک از این دو فرآیند اشاره شده است. هیدروژن‌زدایی در هر دو خوراک الفین و ایزوبوتان از طریق عبور مواد خوراک از یک واحد خشک‌کن بستر جامد^{۲۰۴} صورت می‌گیرد. هیدروژن‌زدایی مناسب برای به حداقل رساندن خوردگی احتمالی تجهیزات فرآیند، که ممکن است بر اثر افزودن آب به اسید هیدروفلوئوریک ایجاد می‌شود، امری ضروری به حساب می‌آید. پس از هیدروژن‌زدایی، خوراک الفین و ایزوبوتان با هیدروفلوریک اسید در فشار کافی مخلوط می‌شوند تا تمام اجزا در فاز مایع باقی بمانند. مخلوط واکنش در دو لایه مایع ته نشین می‌شود. با توجه به اینکه چگالی اسید در مقایسه با مخلوط هیدروکربن بیشتر است، از ته‌نشین‌کننده، خارج و از خنک‌کننده عبور می‌کند تا گرمای حاصل از واکنش گرمازا حذف شود. سپس اسید بازیافت می‌شود و با خوراک تازه بیشتری مخلوط می‌شود، بنابراین مدار اسید کامل می‌شود. با خروج یک جریان اسیدی لغزنده از ته‌نشین، با استفاده از آن ستون بازگشت اسید^{۲۰۵} برای حذف آب محلول و هیدروکربن‌های پلیمریزه شده تغذیه می‌شود. ستون بازگشت اسید شامل حدود پنج سینی است و در دمای ۱۵۰ پوند در اینچ مربع (۱۰۳۴ کیلوپاسکال) کار می‌کند. فراورده‌ی بالاسری ستون بازگشت اسید، هیدروفلوئوریک شفاف است که متراکم شده و به سیستم بازگردانده می‌شود.

جدول ۱۱-۳: بازده آلکیلاسیون، اکتان فراورده، و الزامات ایزوبوتان

²⁰³ . acid-soluble oil (ASO)

²⁰⁴ . solid bed desiccant unit

²⁰⁵ . acid rerun column

| | آلیله | | تحقیقاتی موتور | |
|----------|-----------|------|----------------|----|
| | ایزوبوتان | | | |
| پروپیلین | 1.33 | 1.77 | 91 | 93 |
| بوتیلین | 1.16 | 1.75 | 94 | 96 |

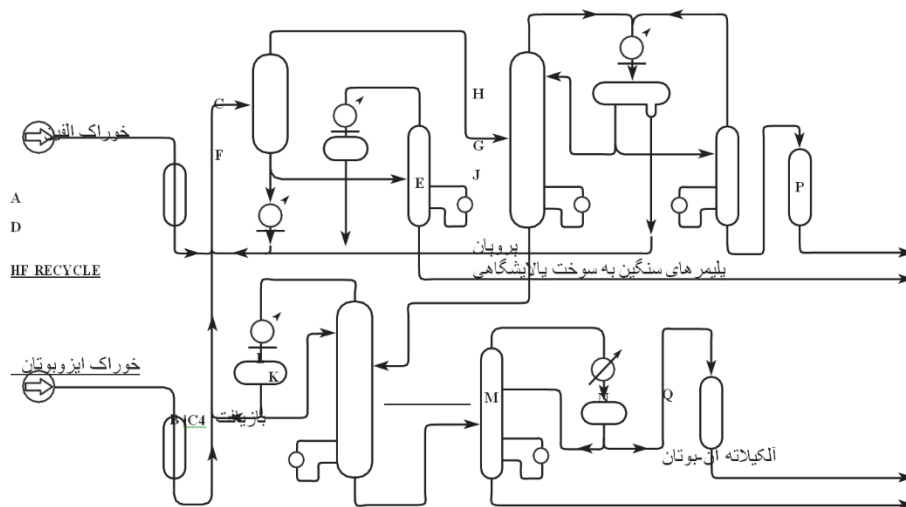
جدول ۱۱-۴: خواص آلکیلاسیون هیدروفلوئوریک

| چگالی °API | 71.4 | |
|----------------------|------|------|
| RVP, psi (kPa) | 4.5 | (31) |
| تقطیر در فشار اتمسفر | °F | °C |
| IBP | 110 | 43 |
| 5% | 155 | 68 |
| 10% | 172 | 78 |
| 20% | 190 | 88 |
| 50% | 217 | 103 |
| 70% | 222 | 105 |
| 90% | 245 | 119 |
| EP | 370 | 188 |

فراورده‌ی تحتانی ستون بازگشت اسید، مخلوطی از قیر و آزوتروپ هیدروفلوئوریک است. جداسازی این اجزا در یک تهنشین کننده قیر صورت می‌گیرد. از قیر به عنوان سوخت، و از آهک یا کاستیک به عنوان خنثی کننده‌ی مخلوط آب- هیدروفلوئوریک استفاده می‌شود. این عملیات مجدد برای حفظ فعالیت کاتالیزور هیدروفلوئوریک اسید ضروری است. لایه هیدروکربنی که از بالای تهنشین کننده اسید برداشته شده است مخلوطی از پروپان، ایزوبوتان، بوتان معمولی و آلکیلات به همراه مقادیر کمی اسید فلوریدوریک است. این اجزا با تقسیم بندی جدا می‌شوند و ایزوبوتان به خوراک بازیافت می‌شود. پروپان و فراورده‌های بوتان معمولی از داخل تصفیه کننده‌های کاستیک^{۲۰۶} عبور داده می‌شوند تا مقادیر کمیاب و اسید هیدروفلوئوریک حذف شوند.

نوع طراحی بخش تهنشین کننده-خنک کننده-واکنش دهنده‌ی اسید امری ضروری برای تبدیل مناسب در یک سیستم آلکیلاسیون اسید هیدروفلوئوریک محسوب می‌شود. شرکت‌های یوآپی و فیلیپس طی سالیان اخیر انواع مختلفی از سامانه‌های رآکتور را طراحی

کرده‌اند. بسیاری از سیستم‌های راکتور طراحی شده توسط شرکت یوآپی شبیه به مبدل‌های حرارتی لوله‌ای هستند که در داخل لوله‌های آن به منظور حفظ دمای واکنش در سطح مورد نظر، آب خنک‌کننده جریان دارد. برای اختلاط خوب در راکتور، لازم است از یک پمپ چرخشی برای فشاردادن مخلوط به داخل راکتور با سرعتی حدود هشت تا ده برابر نرخ تغذیه هیدروکربن مخلوط به راکتور بهره گرفته شود.



تصویر ۱۱-۲:

واحد آلکیلاسیون اسید هیدروفلوئوریک شرکت فیلیپس

سیستم راکتورهای طراحی شده توسط شرکت کونوکو فیلیپس معمولاً به آنچه در تصویر ۱۱-۳ نشان داده شده شباهت دارند. با توجه به اینکه گردش اسید در این سیستم از طریق تفاضل گرانش^{۲۰۷} صورت می‌گیرد نیازی به نصب پمپ گردش اسید گران‌قیمت نیست. در بخش‌هایی از سیستم که امکان وجود مخلوط آب هیدروفلوئوریک وجود دارد، برای ساخت تجهیزات فرآیند از فلز مونل^{۲۰۸} یا فولاد با روکش مونل ساخته می‌شوند. دیگر قسمت‌های این سیستم، متشکل از فولاد کربنی‌ست. به منظور محافظت از کارکنان بخش تعمیر و نگهداری، و جلوگیری از آسیب‌های ناشی از تماس تصادفی با اسید، اقدامات احتیاطی ویژه‌ای در اینگونه سیستم‌ها در نظر گرفته می‌شود که از آن جمله می‌توان به نصب مهر و موم‌های ویژه بر روی تجهیزات حاوی اسید مانند پمپ‌ها و میل سوپاپ و همینطور استفاده از ژاکت ایمنی لاستیکی، شلوار، دستکش و چکمه توسط کارکنان واحد اسیدی اشاره کرد. عینک ایمنی، وان سوزاننده برای شستن تمام ابزارهای دستی، دوش‌های ایمنی؛ و سیستم‌های تخلیه اسید ویژه از دیگر موارد در این

²⁰⁷ . gravity differential

²⁰⁸ . Monel metal

زمینه است. توجه دقیق به جزئیات طراحی مهندسی و آموزش گسترده اپراتور، به همراه اقدامات احتیاطی فوق برای ارائه عملیات ایمن برای واحدهای آلکیلاسیون اسید هیدروفلوئوریک ضروری است.

۷-۱۱: فرآیندهای آلکیلاسیون اسیدسولفوریک

فرآیندهای اصلی آلکیلاسیون با استفاده از اسید سولفوریک به عنوان کاتالیزور، عبارتند از فرآیند تبرید خودکار^{۲۰۹} (با مجوز شرکت تحقیقاتی و مهندسی ایکسون موبیل) و فرآیند تبرید پساب^{۲۱۰} (با مجوز شرکت مهندسی استراتفورد). همچنین در برخی از واحدهای قدیمی از راکتورهای مخزن زمان استفاده می‌شود، اما اخیراً واحد جدیدی از این نوع ساخته نشده است. تفاوت عمده بین فرآیندهای تبرید خودکار و تبرید پساب، در طراحی راکتور و نقطه‌ای در فرآیندی است که در آن پروپان و ایزوبوتان برای القای خنک‌کننده تبخیر می‌شوند و تبرید مورد نیاز فرآیند را فراهم می‌کنند. نمودار جریان فرآیند تبرید خودکار در شکل ۱۱-۴ نشان داده شده است.

در فرآیند تبرید خودکار، از یک راکتور آبشاری چندمرحله‌ای با میکسرهایی در هر مرحله برای امولسیون کردن مخلوط هیدروکربن-اسید استفاده می‌کند. خوراک الفین یا مخلوطی از خوراک الفین و خوراک ایزوبوتان به محفظه‌های اختلاط وارد می‌شود و انرژی اختلاط کافی برای به دست آوردن تماس کافی کاتالیزور اسید با واکنش‌دهنده‌های هیدروکربنی وارد می‌شود تا انتخاب‌پذیری واکنش خوب به دست آید. به منظور حفظ دما در حدود ۴۰ درجه فارنهایت (۵ درجه سانتیگراد)، لازم است فشار واکنش در عدد ۱۰ پوند در اینچ مربع (۶۹ کیلوپاسکال) ثابت نگاه داشته شود. در سیستم استراتکو^{۲۱۱}، یا دیگر انواع راکتورهای مشابه، برای جلوگیری از تبخیر هیدروکربن‌ها، تلاش می‌شود تا مقادیر فشار تا جایی که امکان دارد در سطح بالا نگاه داشته شود (۴۵ تا ۶۰ پوند در اینچ مربع یا ۳۱۰ تا ۴۲۰ کیلوپاسکال). در فرآیند ایکسون موبیل، اسید و ایزوبوتان وارد مرحله اول راکتور شده و به صورت رشته‌ای از مراحل باقی مانده عبور می‌کند. خوراک هیدروکربن الفین پس از تقسیم، به هر یک از مراحل تزریق می‌شود. در فرآیند ایکسون، مخلوط حاصل از ترکیب خوراک الفین با ایزوبوتان بازیافتی، جهت تماس با کاتالیزور به بخش‌های منفرد راکتور وارد می‌شود (تصویر ۱۳).

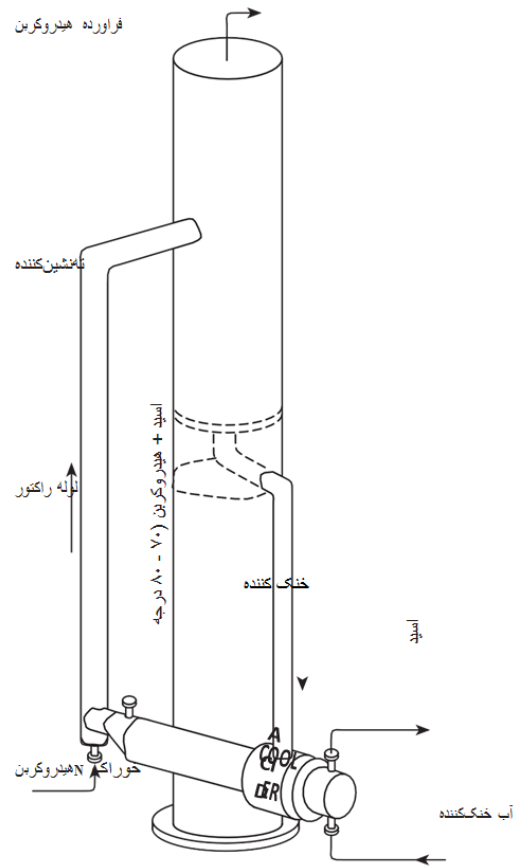
گازهایی که برای حذف گرمای واکنش و انرژی اختلاط تبخیر می‌شوند، به حالت فشرده و مایع درمی‌آیند. بخشی از این مایع در یک اکونومایزر تبخیر می‌شود تا خوراک هیدروکربنی الفین قبل از ارسال به راکتور خنک شود. بخارات برای فشرده‌سازی مجدد

209 . autorefrigeration process

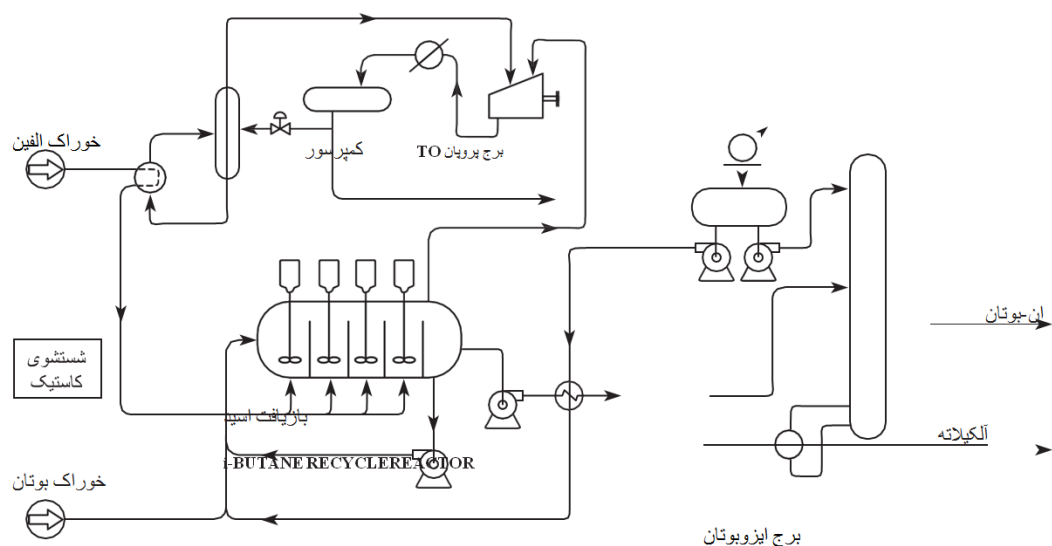
210 . effluent refrigeration process

211 . Stratco

برگردانده می‌شوند. باقیمانده هیدروکربن مایع برای حذف پروپان اضافی که در سیستم انباشته شده به ستون برج پروپان فرستاده می‌شود. ایزوبوتان مایع از پایین دستگاه به مرحله اول راکتور پمپاژ می‌شود.



تصویر ۱۱-۳: راکتور هیدروفلوئریک فیلیپس



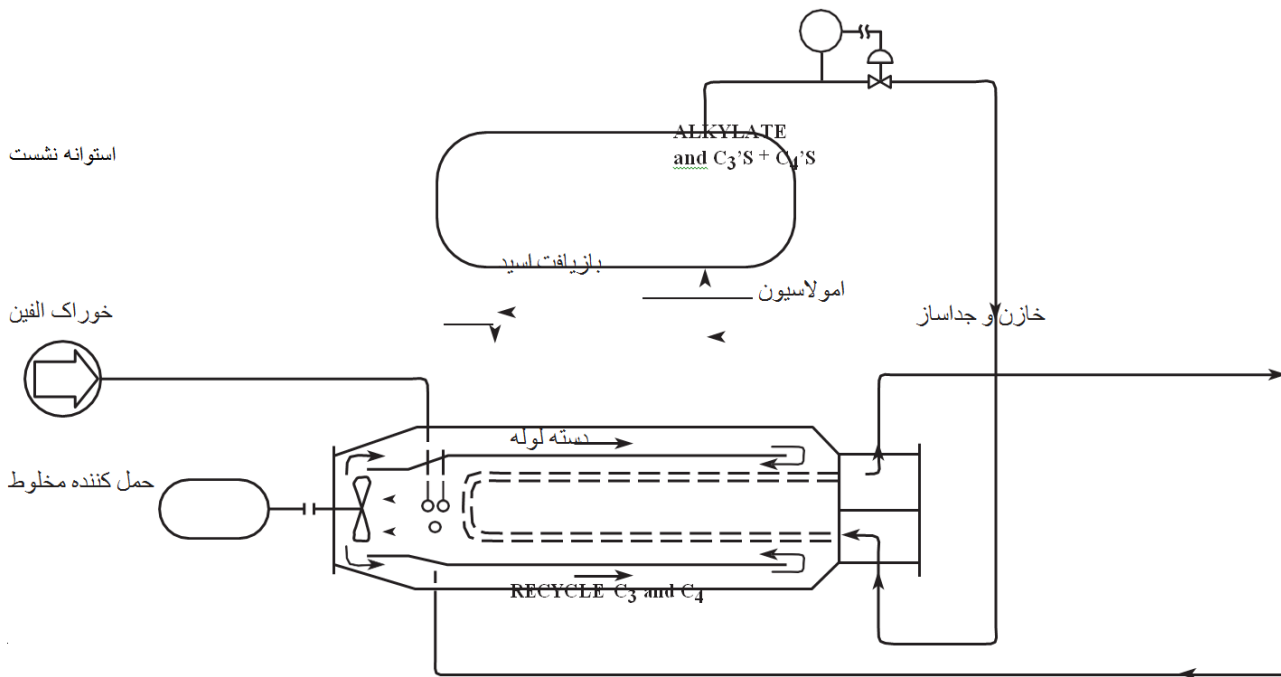
تصویر ۱۱-۴: واحد آلکیلاسیون اسیدسولفوریک تبرید خودکار

امولسیون اسید-هیدروکربن از آخرین مرحله راکتور در یک ته‌نشین به فازهای اسیدی و هیدروکربنی جدا می‌شود. اسید برای احیا از سیستم خارج می‌شود و فاز هیدروکربنی از طریق شستشوی سوزاننده و سپس شستشوی با آب (یا شستشوی اسیدی تازه و سپس شستشو با آب سوزآور یا قلیایی) پمپاژ می‌شود تا مقادیر کمی اسید از بین برود و سپس به یک برج ایزوبوتان ارسال می‌شود. برج ایزوبوتان، جریان تغذیه هیدروکربنی را به ایزوبوتان (که به راکتور بازگردانده می‌شود)، n-بوتان و فراورده آلکیلات تفکیک می‌کند. در فرآیند تبرید پساب (استراتکو) که در آن از یک راکتور تک‌مرحله‌ای استفاده می‌شود، دما توسط کویل‌های خنک‌کننده ثابت نگاه داشته می‌شود (تصویر ۱۱-۵). راکتور حاوی یک پمپ دورانی است که مخلوط اسید و هیدروکربن را پس از امولسیون در راکتور به گردش در می‌آورد. میانگین زمان ماندگاری در راکتور حدود ۲۰ تا ۲۵ دقیقه است.

امولسیون خارج‌شده از راکتور برای جداسازی فاز به یک ته‌نشین فرستاده می‌شود. اسید دوباره به گردش در می‌آید و فشار فاز هیدروکربنی کاهش می‌یابد تا بخشی از جریان بخار شود و دمای مایع به حدود ۳۰ درجه فارنهایت (۱- درجه سانتی‌گراد) کاهش یابد. مایع سرد به عنوان خنک‌کننده در بسته لوله راکتور استفاده می‌شود. گازهای فلش، پس از فشرده‌سازی و تبدیل شدن به مایع، به دستگاه برج پروپان فرستاده می‌شوند، جایی که پروپان گاز مایع و ایزوبوتان بازیافتی جدا می‌شوند. مایع هیدروکربنی حاصل از دسته لوله راکتور، در ستون برج ایزوبوتان به جریان‌های ایزوبوتان، n-بوتان و آلکیلات تفکیک می‌شود. ایزوبوتان بازیافت می‌شود و n-بوتان و آلکیلات جریان‌های محصول هستند. در عین حال که می‌توان یک ستون تقطیر جداگانه برای جدا کردن n-بوتان از

مخلوط استفاده کرد، می توان آن را به عنوان یک جریان جانبی از ستون برج ایزوبوتان حذف کرد. نوع انتخاب در این زمینه، یک موضوع اقتصادیست زیرا گنجاندن یک ستون جداگانه برای حذف n-بوتان باعث افزایش سرمایه و هزینه های عملیاتی می شود. جداسازی n-بوتان به عنوان جریان جانبی از ستون برج ایزوبوتان را می توان محدود کرد زیرا محتوای پنتان معمولاً برای برآورده کردن مشخصات فروش بوتان بسیار زیاد است. جریان جانبی n-بوتان را می توان برای مخلوط کردن بنزین استفاده کرد. بازده و کیفیت یک فرآورده معمولی از این قرار است:

| موارد | پروپیلن | بوتیلن | پنتیلن |
|---|---------|---------|---------|
| True alkylate, LV% on olefin | 171-178 | 170-178 | 197-220 |
| iC ₄ consumed, LV% on olefin | 119-132 | 110-117 | 96-133 |
| Acid consumed (98.5 wt%), lb/bbl TA | 34-42 | 13-25 | 25-42 |
| RVP, psi | 3.8 | 2.6 | 4.0 |
| MONC | 88-90 | 92-94 | 88-93 |
| RONC | 89-92 | 94-98 | 90-92 |



تصویر ۱۱-۵: کنتاکتور استراتکو

مطلوب‌ترین فرآیند آلکیلاسیون برای پالایشگاه‌های خاص بر حسب مسائل اقتصادی تعیین می‌شود. به طور خاص، موقعیت پالایشگاه از منظر تأمین و دفع اسید بسیار مهم است. در صورت دور بودن موقعیت مکانی پالایشگاه از تأمین‌کنندگان اسیدسولفوریک یا خریداران اسیدسولفوریک مصرفی، ممکن است هزینه‌های مربوط به حمل و نقل اسید تازه یا دفع مقادیر مازاد اسید مصرفی، استفاده از اسیدسولفوریک را به لحاظ اقتصادی به موضوعی توجیه‌ناپذیر تبدیل کند. فقط مقدار کمی اسید هیدروفلوئوریک جبرانی برای فرآیند هیدروفلوئوریک نیاز است، زیرا امکاناتی برای بازسازی اسید هیدروفلوئوریک مصرف‌شده فراهم شده است. در نتیجه، هزینه حمل و نقل اسید هیدروفلوئوریک از یک تأمین‌کننده از راه دور، هزینه زیادی دربر ندارد. آلبرایت^{۲۱۲} در مجموعه‌ای از مقالات علمی با محوریت فرآیندهای آلکیلاسیون، به مقایسه‌ی فرایندهای اینچنینی پرداخت. در سطور بعد به مهم‌ترین نکات اشاره شده است.

سوال مهم برای یک پالایشگاه این است که کدام فرآیند آلکیلاسیون برای تولید محصول مورد نظر بهتر است. عوامل زیادی در این امر دخیل‌اند که توجه به مجموع هزینه‌های عملیاتی از آن جمله است. از دیگر عوامل اثرگذار در این موضوع می‌توان به هزینه‌های سرمایه‌ای اولیه، کیفیت آلکیلات، انعطاف‌پذیری عملیات، میزان دسترسی به راکتورهای موجود، بازدهی و تبدیل واکنش‌دهنده‌ها، مشکلات مربوط به نگهداری، ایمنی، میزان تجربه با یک فرآیند مشخص، و اختراعات، ترتیبات صدور مجوز، و حق امتیاز احتمالی اشاره کرد. طرفداران فرآیند اسیدهیدروفلوئوریک استدلال می‌کنند که مجموع هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی در این نوع فرآیند، به دلایل زیر از هزینه‌ی فرآیندهای مبتنی بر اسیدسولفوریک کمتر است:

۱. اجرای طرح‌های کوچکتر و ساده تر راکتور امکان پذیر است.
۲. می‌توان از آب خنک‌کننده به جای یخچال استفاده کرد.
۳. دستگاه‌های ته‌نشینی کوچکتری برای امولسیون‌ها مورد نیاز است.
۴. با توجه به اینکه در این نوع فرآیند، بازسازی کامل کاتالیزور اسیدهیدروفلوئوریک رخ می‌دهد مصرف و هزینه‌های اسید هیدروفلوئوریک بسیار پایین است. دفع اسید مصرف‌شده ضروری نیست.
۵. امکان افزایش انعطاف‌پذیری عملیات نسبت به دما، نسبت خارجی ایزوبوتان به الفین و غیره وجود دارد.
۶. هنگامی که جریان‌های اسید و هیدروکربن با هم ترکیب می‌شوند نیاز به تلاطم یا هم‌زدن کاهش می‌یابد.

با این حال، طرفداران فرآیندهای اسیدسولفوریک برای مقابله با استدلال‌های فوق به موارد زیر استناد می‌کنند:

۱. فرآیند اسید هیدروفلوئوریک به منظور بازیابی یا خنثی‌سازی اسید هیدروفلوئوریک در جریان‌های مختلف، نیازمند تجهیزات اضافی‌ست. چنین تجهیزاتی شامل برج استریپر اسید هیدروفلوئوریک، برج بازسازی اسید هیدروفلوئوریک و امکانات خنثی‌سازی برای چندین جریان محصول است. با اسیدسولفوریک، کل جریان هیدروکربنی پساب خنثی می‌شود.
۲. خشک‌کردن جریان‌های خوراک تا چند میلی‌گرم در لیتر در فرآیندهای اسید هیدروفلوئوریک نیازمند استفاده از تجهیزات ویژه است. خشک‌کردن گرچه فرایندی مفید است اما در فرآیندهای اسیدسولفوریک به وجود آن نیازی نیست. برحسب معمول، در این روش فقط از جذب‌کننده‌های آب خوراک^{۲۱۳} برای حذف آب آزاد خوراک سرد استفاده می‌شود.
۳. واحد اسید هیدروفلوریک به تجهیزات اضافی برای تأمین ایمنی نیازمند است. در برخی از کارخانه‌های اسید هیدروفلوئوریک، وجود سیستم آب خنک‌کننده به عنوان اقدامی پیشگیرانه در صورت نشت اسید هیدروفلوئوریک به سیستم ضروری‌ست. هزینه‌های نگهداری و میزان نیاز به تجهیزات ایمنی در فرآیندهای اسید هیدروفلوئوریک بیشتر است.
۴. هزینه‌های سرمایه‌ای برای فرآیندهای اسید هیدروفلوئوریک اندکی بیشتر از فرآیندهای اسید سولفوریک است که هزینه تجهیزات کاهش اسید هیدروفلوئوریک را نیز شامل می‌شود.
۵. ایزوبوتان در فرآیندهای اسید هیدروفلوئوریک به طور کامل برای تولید آلکیلات استفاده نمی‌شود، زیرا زمانی که اسید فلوئوریدر به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود، خودآلکیلاسیون به میزان بیشتری اتفاق می‌افتد.
۶. در فرآیندهای اسید هیدروفلوئوریک، محدودیت‌های بیشتری برای به دست آوردن آلکیلات با عدد اکتان بالا اعمال می‌شود. این امر به ویژه در صورتی صادق است که حذف ایزوبوتیلن از خوراک توسط یکی از واحدهای بالاسری MTBE یا ETBE صورت گیرد.
۷. محدودیت‌های ایمنی و زیست‌محیطی به گونه‌ای‌ست که استفاده از سیستم‌های هیدروفلوئوریک را در مناطق پرجمعیت محدود می‌کند.

۹-۱۱: بازده و هزینه آلکیلاسیون

در جدول ۱۱-۵ به بازده آلکیلاسیون معمولی بر اساس درصد الفین موجود در خوراک تازه اشاره شده است. در این موارد اثرات دما در نظر گرفته نمی‌شود و بر اساس نسبت الفین ایزوبوتان ۱۰:۱ برای پروپیلن، ۶:۱ برای بوتیلن‌ها و ۱۰:۱ برای آمیلن‌ها (پنتالن‌ها) هستند. منحنی‌های هزینه برای ساخت واحدهای آلکیلاسیون در شکل ۱۱-۶ نشان داده شده است. هزینه‌ها از نوع هزینه‌های

متوسط هستند و شامل موارد ارائه شده در جدول ۱۱-۶ می باشد. مصرف برق و مواد شیمیایی نیز در جدول ۱۱.۶ آورده شده است.

۱۰-۱۱: مسائل ایمنی

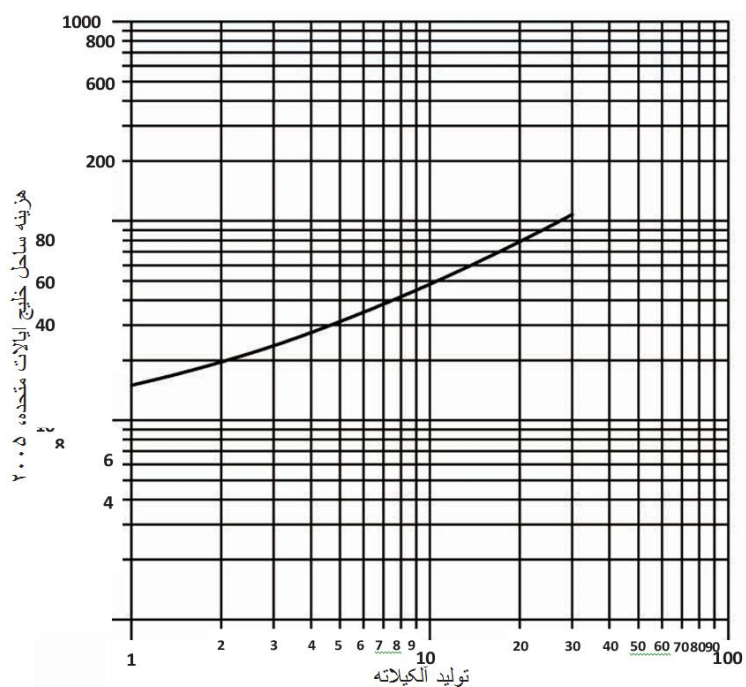
اسیدهای هیدروفلوئوریک و سولفوریک مواد خطرناکی هستند و باید اقدامات احتیاطی شدیدی را در حین کار با آنها رعایت کرد. اسیدهای هیدروفلوئوریک، به ویژه، این مشکل را دارد که در صورت پاشیده شدن به هوا، ابری از بخار ایجاد می کند که به سختی پراکنده می شود. این نگرانی وجود دارد که در صورت وقوع چنین حالتی بر اثر خرابی تجهیزات، با وزش کوچک ترین نسیمی ممکن است این ابر بخار به یک منطقه پرجمعیت، منتقل و سلامت مردم آن منطقه با خطر مواجه شود. اخیراً شرکت های کونوکوفیلیپس و یوآپی روش هایی را توسعه داده اند که تشکیل ابر بخار را در این شرایط به حداقل می رساند. این روش ها شامل استفاده از مواد افزودنی برای اسیدهای هیدروفلوئوریک است که از تشکیل ابر بخار جلوگیری می کند و طراحی تجهیزات به گونه ای تغییر می کند که ضمن به حداقل رساندن میزان اسیدهای هیدروفلوئوریک در واحد، امکان تخلیه اضطراری اسید موجود در سیستم به مخازن ذخیره سازی زیرزمینی فراهم گردد.

۱۱-۱۱: پلیمریزاسیون^{۲۱۴}

پروپن و بوتان را می توان پلیمریزه کرد تا محصولی با اکتان بالا در محدوده جوش بنزین ایجاد شود. این محصول یک الفین با اعداد اکتان بدون سرب ۹۷ RON و ۸۳ MON است. فرآیند پلیمریزاسیون به طور گسترده در دهه های ۱۹۳۰ و ۱۹۴۰ برای تبدیل الفین های کم جوش به ذخایر مخلوط بنزین مورد استفاده قرار گرفت، اما پس از جنگ جهانی دوم با فرآیند آلکیلاسیون جایگزین شد. کاهش اجباری استفاده از سرب در بنزین و افزایش نسبت تقاضای بازار برای بنزین های بدون سرب، نیاز به فرآیندهای کم هزینه برای تولید اجزای ترکیبی بنزین با اکتان بالا را ایجاد کرد. پلیمریزاسیون در هر بشکه خوراک الفین حدود ۰/۷ بشکه بنزین پلیمری تولید می کند در حالی که این رقم در مقایسه با فرآیند آلکیلاسیون حدود ۱.۵ بشکه آلکیلات است. گرچه محصول دارای حساسیت اکتان بالایی است، اما هزینه های سرمایه ای و عملیاتی بسیار کمتری در مقایسه با آلکیلاسیون دربردارد. در نتیجه، فرآیندهای پلیمریزاسیون به برخی از پالایشگاه ها اضافه می شود. واکنش های پلیمریزاسیون معمولی در جدول ۱۱-۷ نشان داده شده است.

جدول ۱۱-۵: بازده آلکیلاسیون معمولی بر اساس درصد الفین در خوراک تازه

| | پروچیلن | | | | | یوتیلن | | | | | آمینن | | | | |
|---------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | MW | lb/gal | vol% | wt% | mol% | MW | lb/gal | vol% | wt% | mol% | MW | lb/gal | vol% | wt% | mol% |
| خوراک ها | | | | | | | | | | | | | | | |
| الفین | 42.0 | 4.38 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 56.0 | 5.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 70.1 | 5.46 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| ایزوبوتان | 58.1 | 4.69 | 160.00 | 171.32 | 124.07 | 58.1 | 4.69 | 120.00 | 112.56 | 108.76 | 58.1 | 4.69 | 140.00 | 120.25 | 145.06 |
| مجموع | | | 260.00 | 271.32 | 224.07 | | | 220.00 | 212.56 | 208.76 | | | 240.00 | 220.25 | 245.06 |
| پروپان | 44.0 | 4.26 | 29.80 | 29.05 | 27.70 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| ان-بوتان | — | — | — | — | — | 58.1 | 4.88 | 12.71 | 12.40 | 12.00 | — | — | — | — | — |
| پنتان | 72.1 | 5.21 | 7.17 | 8.53 | 4.98 | 72.1 | 5.21 | 6.80 | 7.08 | 5.50 | 72.1 | 5.25 | 45.20 | 43.48 | 42.24 |
| آلکیلاته وابسته | 112.6 | 5.84 | 159.40 | 212.56 | 79.27 | 112.6 | 5.84 | 151.10 | 176.56 | 88.03 | 110.9 | 5.86 | 145.60 | 156.19 | 98.72 |
| کف آلکیلاته | 165.0 | 6.31 | 12.60 | 18.18 | 4.61 | 165 | 6.31 | 11.90 | 15.02 | 5.12 | 230 | 6.67 | 14.40 | 17.58 | 5.37 |
| 20°API | 360 | 7.78 | 1.70 | 3.00 | 0.35 | 360 | 7.78 | 0.96 | 1.50 | 0.23 | 360 | 7.78 | 2.11 | 3.00 | 0.58 |
| مجموع | | | 210.67 | 271.32 | 116.91 | | | 183.47 | 212.56 | 110.88 | | | 207.31 | 220.25 | 146.91 |
| (همه فراورده ها) (همه خوراک ها) | | | 1.234 | 1.000 | 1.917 | | | 1.199 | 1.000 | 1.883 | | | 1.158 | 1.000 | 1.668 |



شکل ۱۱.۶ هزینه سرمایه‌گذاری واحد آلکیلاسیون: ساحل خلیج ایالات متحده، ۲۰۰۵ (نگاه کنید به جدول ۱۱-۶).

پرباربردترین کاتالیزور، اسید فسفریک روی یک تکیه‌گاه ساکن است. این می‌تواند به شکل اسید فسفریک مخلوط با کیزلگوهر (یک خاک رس طبیعی) یا یک لایه اسید فسفریک مایع روی کوارتز خرد شده باشد. گوگرد موجود در خوراک، کاتالیزور را مسموم می‌کند و هر ماده اساسی اسید را خنثی می‌کند و مصرف کاتالیزور را افزایش می‌دهد. اکسیژن محلول در خوراک بر واکنش‌ها تأثیر

منفی می‌گذارد و باید حذف شود. نرخ مصرف معمولی کاتالیزور در محدوده ۱ پوند کاتالیزور در هر ۱۰۰ تا ۲۰۰ گال پلیمر تولید شده (۸۳۰ تا ۱۶۶۰ kg/۱) است.

جدول ۱۱-۶: داده‌های مربوط به هزینه‌های واحد آلکیلاسیون

هزینه‌های مشمول

۱. کلیه امکانات مورد نیاز برای تولید آلکیلات از جریان تغذیه ایزوبوتان و غیراشباع C3 تا C5 به نسبت مناسب.
۲. کلیه کنترلرها و ابزار دقیق.
۳. تمام امکانات فرآیند BL.
۴. تصفیه خوراک (واحد غربال مولکولی برای حذف رطوبت در خوراک).

هزینه‌های غیرمشمول

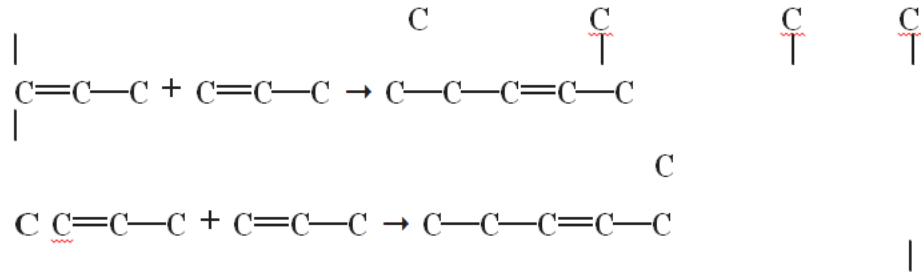
۱. آب خنک‌کننده، بخار، و منبع تغذیه.
۲. ذخیره‌سازی خوراک و فرآورده.

اسید هیدروفلوئوریک

اسید سولفوریک

| | | |
|---|------|--------|
| | 0.03 | 0-0.04 |
| داده های سودمندی (per <u>bb</u> l TA ^a) | | |
| <u>lb</u> بخار | 200 | 200 |
| Power, kWh | 3.7 | 4.6 |
| gal <u>crclt.</u> آب خنک کننده | 3700 | 3300 |
| مواد شیمیایی (per <u>bb</u> l TA ^a) | | |
| <u>lb</u> اسید | 0.3 | 30 |
| <u>lb</u> کاستیک | 0.2 | 0.2 |

جدول ۱۱-۷: واکنش‌های پلیمریزاسیون



خوراک متشکل از پروپان و بوتان و همچنین پروپن و بوتن، به منظور حذف مرکاپتان‌ها با یک محلول آمین برای حذف سولفیدهدروژن و کاستیک شسته شده تماس می‌گیرد. سپس با آب ساییده می‌شود تا هرگونه ماده سوزآور یا آمین از بین برود و سپس با عبور از سیلیکاژل یا بستر غربال مولکولی خشک می‌شود. در نهایت، مقدار کمی آب (۳۵۰ تا ۴۰۰ پی پی ام) برای افزایش یونیزاسیون اسید قبل از گرم‌شدن جریان خوراک الفین تا حدود ۴۰۰ درجه فارنهایت (۲۰۴ درجه سانتی‌گراد) و عبور از بستر کاتالیزور اضافه می‌شود. در این حالت فشار راکتور حدود ۵۰۰ پوند در اینچ مربع (۳۴۵۰ کیلوپاسکال) است.

واکنش پلیمریزاسیون بسیار گرمازا است و لذا می‌بایست دما را با تزریق خاموش‌کننده پروپان سرد^{۲۱۵} یا تولید بخار کنترل کرد. پروپان و بوتان موجود در خوراک به عنوان رقیق‌کننده و جاذب گرما^{۲۱۶} برای کمک به کنترل سرعت واکنش و سرعت انتشار گرما عمل می‌کنند. پروپان نیز برای کمک به کنترل دما بازیافت می‌شود. پس از خروج از راکتور، محصول برای جداسازی بوتان و مواد سبکتر از بنزین پلیمری قطعه قطعه می‌شود. تولید پلیمر در محدوده جوش بنزین معمولاً ۹۰ تا ۹۷ درصد وزنی در خوراک الفین یا حدود ۰.۷ بشکه پلیمر در هر بشکه خوراک الفین است. تصویر ۱۱-۷ ناظر به نمودار فرآیند ساده‌شده واحد یوآپی است. همچنین محدوده‌ی شرایط واکنش در جدول ۱۱-۸ نشان داده شده است. مؤسسه فرانسوی دوپترو، مجوزی ارائه می‌دهد که در آن برای تولید دیمات (ایزوهگزن) از پروپن با استفاده از یک کاتالیزور آلکیل آلومینیومی همگن که بازیابی نشده استفاده می‌شود.

داین‌ها^{۲۱۷} و هیدروکربن‌های با پیوند سه‌گانه می‌توانند مشکلاتی ایجاد کنند و در برخی موارد، برای از بین بردن این ترکیبات، لازم است خوراک را به صورت انتخابی هیدروژنه کرد. مزیت اصلی این فرآیند هزینه سرمایه پایین است زیرا در فشارهای پایین عمل می‌کند. در تصویر ۱۱-۸ و جدول ۱۱-۹، به ترتیب، به نمودار جریان ساده‌شده و محدودیت‌های ناخالصی خوراک اشاره شده است.

²¹⁵ . quench

²¹⁶ . heat sink

²¹⁷ . Diene

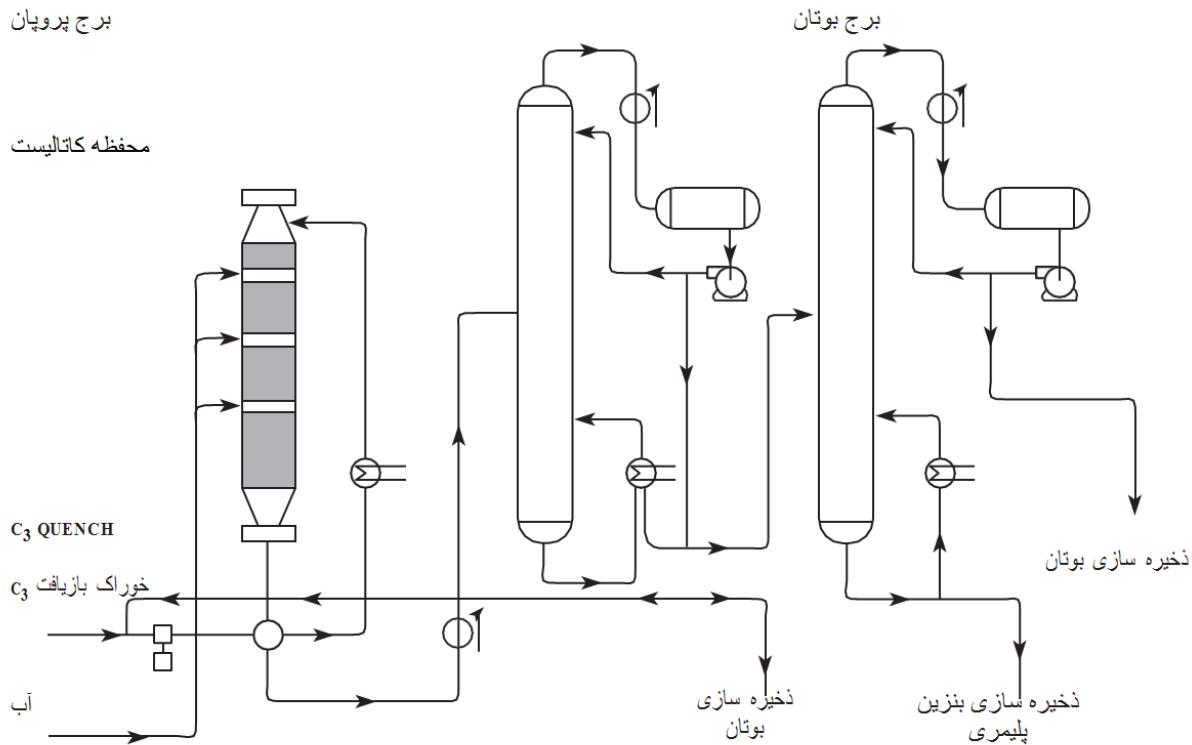
همچنین جداول ۱۰-۱۱ و ۱۱-۱۱، به ترتیب، به خواص و بازده محصول برای ذخایر ترکیبی آلکیلات، پلیمر و هزینه‌های واحد پلیمریزاسیون اشاره دارد.

۱۱-۱۲: مشکل مطالعه موردی: آلکیلاسیون و پلیمریزاسیون

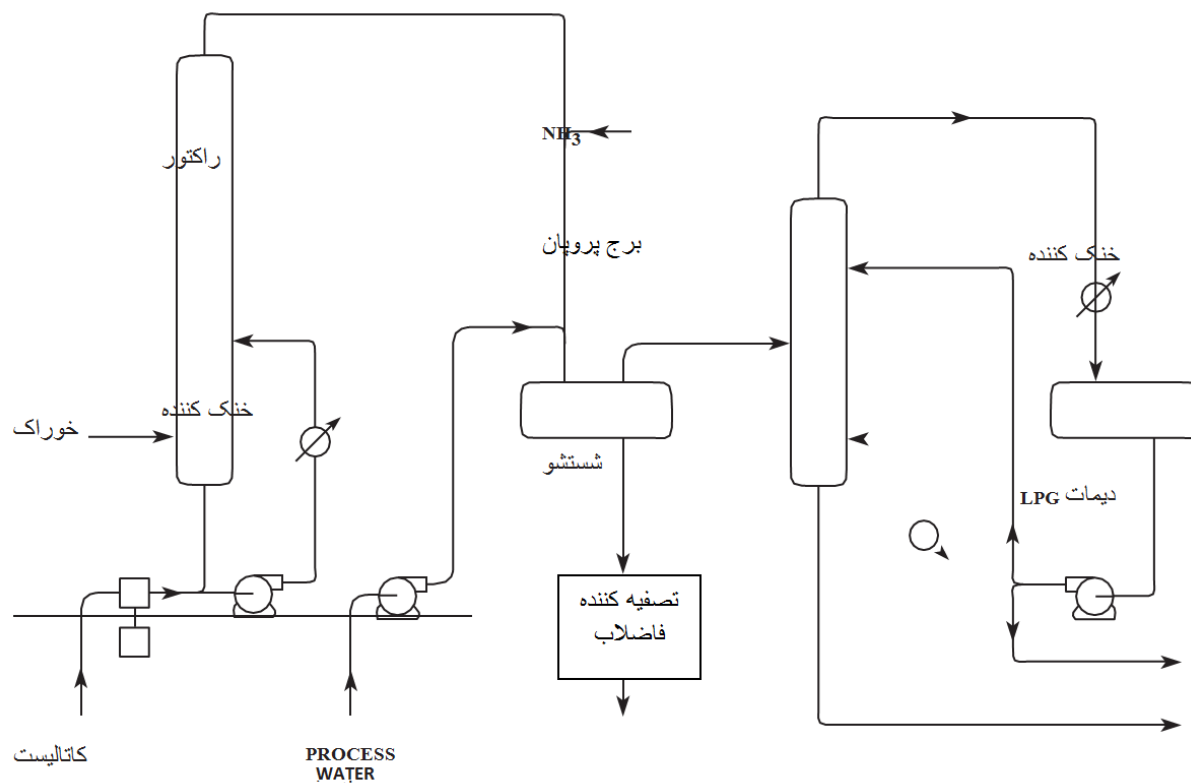
جدول ۱۱-۱۲ و جدول ۱۱-۱۳ تعادل مواد واحدهای آلکیلاسیون و پلیمریزاسیون را نشان می‌دهد و جدول ۱۱-۱۴ به الزامات شیمیایی و کاربردی واحدهای آلکیلاسیون و پلیمریزاسیون اشاره دارد. ایزوبوتان کافی برای آلکیله کردن بوتیلن‌ها و پروپیلن‌ها وجود ندارد. بنابراین، بوتیلن‌ها تا مقدار ایزوبوتان موجود، آلکیله می‌شوند و بوتیلن‌های باقی مانده به اضافه پروپیلن‌ها پلیمریزه می‌شوند.

جدول ۱۱-۸: شرایط عملیاتی پلیمریزاسیون

| | |
|------------|----------------------------------|
| دما | 300–425°F (175–235°C) |
| فشار | 400–1,500 psi (2,760–10,340 kPa) |
| سرعت فضایی | 0.3 gal/lb (2.5 l/kg-hr) |



تصویر ۱۱-۷: واحد پلیمریزاسیون اسید فسفریک جامد یوآپی



تصویر ۸-۱۱: واحد پلیمریزاسیون دیمرسول

جدول ۹-۱۱

ناخالصی های خوراک دیمرسول

| ترکیبات | Ppm |
|------------------|-----------------------------|
| H ₂ O | 3 C ₅ + gasoline |
| Acetylene | 15 RON |
| Sulfur | 5 MON |
| Propadiene | 1 |
| Butadiene | 10 |

جدول ۱۰-۱۱

حجم بازده در هر بشکه خوراک اولفین مخلوط

| الکیلاته | پلیمر | دیمات |
|----------|-------|-------|
| 1.55 | 0.68 | 0.68 |
| 94 | 97 | 97 |
| 91 | 83 | 82 |

جدول ۱۱-۱۱

داده های هزینه ای واحد پلیمرآزسیون

هزینه سرمایه ای

ساحل خلیج ایالات متحده، ۲۰۰۵

۵۰۰ واحد بشکه در روز \$1,750,000

۲۰۰۰ واحد بشکه در روز \$5,000,000

هزینه های مضمون

هزینه ها فقط برای بخش راکتور است اما شامل تبادل حرارت پیش گرم و خنک کننده محصول می شود
داده های سودمندی (per bbl polymer)

سوخت, MMBtu 0.036

MMkJ 0.038

آب خنک کننده, gal crclt., 30°F Δt 290

m³ crclt., 17°C Δt 1.1

جدول ۱۱-۱۲: تعادل مواد واحد آلکیلاسیون هیدروفلوئوریک

| ترکیبات | BPD | °API | lb/h/BPD | lb/h |
|---------------------------|------|------|----------|--------|
| سوخت | | | | |
| iC ₄ = | 3129 | | 8.22 | 25,716 |
| C ₄ | 3559 | | 8.76 | 31,180 |
| C ₃ | 0 | | | 0 |
| Total | 6688 | | | 56,896 |
| Products | | | | |
| C ₄ = | 952 | | 8.76 | 8,341 |
| nC ₄ | 331 | | 8.51 | 2,820 |
| C ₅ + alkylate | 4117 | 77.9 | 9.86 | 40,584 |
| Alkylate bottoms | 310 | | | 4,683 |
| Tar | 25 | | | 468 |
| Total | 5735 | | | 56,896 |

جدول ۱۱-۱۳: تعادل مواد واحد پلیمریزاسیون

| ترکیبات | BPD | °API | lb/h/BPD | lb/h |
|--------------------------|------|------|----------|--------|
| Feed | | | | |
| C ₃ = | 2094 | | | 15,475 |
| C ₄ = | 952 | | | 8,341 |
| Total | 3046 | | | 23,816 |
| C ₅ + polymer | 2071 | 47.9 | 11.50 | 23,816 |

جدول ۱۱.۱۴ الزامات شیمیایی و کاربردی واحدهای آلکیلاسیون و پلیمریزاسیون

| آلکیلاسیون | Per/B TA | Per day | پلیمرزاسیون | |
|----------------------------|----------|---------|-------------|---------|
| | | | Per/B day | Per day |
| Steam, <u>Mlb</u> | 0.011 | 45 | 0.036 | 75 |
| Power, <u>MkWh</u> | 0.0037 | 15 | | |
| Cooling water, <u>Mgal</u> | 3.7 | 15,231 | 0.29 | 601 |
| Fuel, <u>MMBtu</u> | 1.04 | 4,281 | 0.036 | 75 |
| HF acid, <u>lb</u> | 0.3 | 1,235 | | |
| Caustic, <u>lb</u> | 0.2 | 823 | | |
| Catalyst, \$ | | | 1.34 | 1740 |

چالش‌ها و مسائل

۱. یک پالایشگاه دارای ۲۷۰۰ بشکه در روز بوتیلن و ۲۳۵۰ بشکه در روز ایزوبوتان برای خوراک واحد اکسیلاسیون احتمالی است. از این مواد اولیه چند بشکه آلکیلات می‌توان تهیه کرد؟ تولید سایر محصولات چگونه خواهد بود؟
۲. یک جریان خوراک غیراشباع متشکل از ۱۷۵۰ بشکه در روز بوتیلن و ۱۵۵۰ بشکه در روز پروپیلن به واحد آلکیلاسیون تغذیه می‌شود. چند بشکه در روز ایزوبوتان برای واحد مورد نیاز خواهد بود؟ چه مقدار آلکیلات ساخته خواهد شد؟
۳. یک تعادل کلی مواد برای یک واحد آلکیلاسیون با نرخ خوراک ۱۷۱۰ بشکه در روز پروپیلن، ۳۳۲۰ بشکه در روز از بوتیلن، ۱۵۵۰ بشکه در روز از آمیلن، و ۹۵۷۰ بشکه در روز از ایزوبوتان ایجاد کنید.
۴. هزینه‌های ساخت و ساز سال ۲۰۰۵ را برای ساخت واحد آلکیلاسیون مسئله ۳ و الزامات شیمیایی و کاربردی (الف) در صورت استفاده از کاتالیزور اسید سولفوریک و (ب) در صورت استفاده از کاتالیزور اسید هیدروفلوئوریک تخمین بزنید.
۵. با استفاده از هزینه‌های ساخت و الزامات شیمیایی و تاسیساتی مسئله ۴، هزینه‌های هر بشکه آلکیلات تولید شده برای بهره برداری مستقیم شامل حق الامتیاز اما نه نیروی کار و استهلاک چقدر است؟
۶. هزینه‌های عملیاتی هر بشکه آلکیلات تولید شده از کارخانه آلکیلاسیون اسید سولفوریک ۴۰۰۰ بشکه در روز و کارخانه آلکیلاسیون اسید هیدروفلوئوریک اسید ۴۰۰۰ بشکه در روز را مقایسه کنید. هزینه‌های شیمیایی را از آخرین شماره گزارشگر بازاریابی شیمیایی دریافت کنید. از هزینه‌های ابزار زیر استفاده کنید: بخار، ۳.۱۵ دلار/Mlb، برق، ۰.۰۵ دلار / کیلووات ساعت؛ آب خنک کننده: آرایش، ۰.۴۵ دلار در میلیون لیتر، در گردش، به صفحه مراجعه کنید. ۳۵۶؛ سوخت، ۲.۲۵ دلار / MMBtu؛ هزینه کار، ۹۵۰ دلار در روز.

۷. یک پالایشگاه دارای ۵۵۶۰ بشکه در روز ایزوبوتان برای آلکیلاسیون است. همچنین ۲۱۱۰ بشکه در روز پروپیلن، ۲۲۰۰ بشکه در روز بوتیلن و ۱۴۰۹۰ بشکه در روز آمیلن موجود است. چه ترکیبی از مواد اولیه واحد آلکیلاسیون تولید آلکیلات را به حداکثر می‌رساند؟
۸. هزینه‌های ساخت سال ۲۰۰۶ را برای ساخت یک واحد آلکیلاسیون برای تغذیه ۲۴۰۰ بشکه در روز پروپیلن، ۴۰۰۰ بشکه در روز بوتیلن و ۸۳۵۰ بشکه در روز ایزوبوتان برآورد کنید.
۹. با فرض ۱۰ سال استهلاک خط مستقیم و هزینه‌های برچیدن به ارزش نجات برابر، هزینه‌های عملیاتی، از جمله استهلاک و حق امتیاز جاری، اما نه نیروی کار، به ازای هر بشکه آلکیلات تولیدشده برای کارخانه‌های اسید هیدروفلوئوریک و سولفوریک که ۱۰۰۰۰ بشکه در روز آلکیلات تولید می‌کنند را محاسبه کنید.
۱۰. برای مسئله ۶، هزینه‌های عملیاتی روزانه یک کارخانه اسید هیدروفلوئوریک با نرخ خوراک ۴۰۰۰ بشکه در روز هنگام تولید آلکیلات از خوراک پروپیلن ۹۸ درصد را با هزینه‌های زمانی که از خوراک ۹۷.۵ درصد بوتیلن استفاده می‌کنید، مقایسه کنید.
۱۱. یک تعادل کلی حجم و وزن مواد برای یک واحد آلکیلاسیون با نرخ خوراک ۱۵۵۰ بشکه در روز پروپیلن، ۳۵۲۰ بشکه در روز از بوتیلن، ۱۸۰۰ بشکه در روز از آمیلن، و ۹۵۱۰ بشکه در روز از ایزوبوتان ایجاد کنید.
۱۲. برای یک کارخانه آلکیلاسیون با ضریب جریان ۹۷.۲ درصد که ۹۰۰۰ بشکه در روز بنزین آلکیلات تولید می‌کند که دارای اعداد اکتان شفاف ۹۵.۹ MON و ۹۷.۳ RON است، هزینه ساخت و ساز در ساحل خلیج فارس در سال ۲۰۰۶ و الزامات شیمیایی و تاسیساتی سالانه آن را برآورد کنید.
۱۳. تعادل کلی وزن و حجم مواد را برای یک واحد آلکیلاسیون با نرخ خوراک ۲۵۰۰ بشکه در روز بوتیلن و ۲۸۰۰ بشکه در روز ایزوبوتان ایجاد کنید.
۱۴. یک پالایشگاه دارای ۸۰۰۰ بشکه در روز ایزوبوتان برای آلکیلاسیون است. همچنین ۲۱۲۰ بشکه در روز پروپیلن، ۳۹۸۵ بشکه در روز بوتیلن و ۱۸۸۰ بشکه در روز آمیلن موجود است. حداکثر بازده آلکیلات بدون پنتان که می‌توان تولید کرد چقدر است؟

فصل ۱۲

اختلاط محصول ۲۱۸

تقریباً تمام محصولات یک پالایشگاه سوخت مخلوط می‌شوند، حتی آسفالت. تا اواخر دهه ۱۹۶۰، به دلیل فقدان توانمندی‌های رایانه‌ای و عدم دسترسی به ابزارهای دقیق ترکیب آنلاین، محصولات باید به صورت دسته‌ای ترکیب می‌شدند. امروزه، حتی پالایشگاه‌های کوچک نیز از ترکیب آنلاین استفاده می‌کنند، زیرا تجهیزات نسبتاً ارزان هستند و در مقایسه با ترکیب دسته‌ای، صرفه‌جویی قابل توجهی در هزینه‌ها ایجاد می‌کند.

افزایش انعطاف‌پذیری عملیاتی و سودآوری، زمانی حاصل می‌شود که عملیات پالایشگاه جریان‌های میانی پایه‌ای را تولید می‌کند که می‌توانند برای تولید انواع محصولات نهایی مطابق با مشخصات با هم ترکیب شوند. به عنوان مثال، بسته به تقاضای محصول، نفتها را می‌توان با بنزین یا سوخت جت ترکیب کرد. سوای روغن‌های روان‌کننده، از عمده‌ترین محصولات پالایشگاهی که از طریق ترکیب تولید می‌شوند، می‌توان به بنزین، سوخت جت، روغن‌های گرمایشی و سوخت‌های دیزل اشاره کرد. هدف از اختلاط محصول، تخصیص اجزای ترکیبی موجود به گونه‌ای است که نیازها و مشخصات محصول را با کمترین هزینه برآورده کند و محصولات افزایشی تولید کند که سود نهایی را به حداکثر برساند. حجم محصولات فروخته‌شده، حتی توسط یک پالایشگاه با اندازه متوسط، آنقدر زیاد است که صرفه‌جویی کسری از یک سنت در هر گالن باعث افزایش قابل توجهی در سود در طول دوره ۱ ساله خواهد شد. به عنوان مثال، اگر یک پالایشگاه حدود ۱ میلیارد گالن بنزین در سال فروش داشته باشد، با پس انداز یک صدم سنت در هر گالن، می‌توان رقمی در حدود ۱۰۰ هزار دلار سود در هر سال محقق ساخت.

امروزه اکثر پالایشگاه‌ها از ترکیب درون خطی با کنترل رایانه‌ای برای ترکیب بنزین و سایر محصولات با حجم بالا استفاده می‌کنند. اطلاعات مربوط به موجودی ترکیبی، همراه با داده‌های مربوط به هزینه‌ها و دارایی‌های فیزیکی، در رایانه نگهداری می‌شود. هنگامی که حجم معینی از یک محصول با کیفیت معین مشخص می‌شود، رایانه از مدل‌های برنامه‌ریزی خطی یا هندسی برای بهینه‌سازی عملیات اختلاط استفاده می‌کند تا اجزای ترکیب را انتخاب کرده و حجم مورد نیاز محصول مشخص شده را با

کمترین هزینه تولید کند. به منظور کسب اطمینان از تحقق مشخصات تعیین شده نظیر نقطه جوش، وزن مخصوص، فشار بخار رید^{۲۱۹} و اکتان موتوری و تحقیقاتی، دستگاه‌های تحلیلگری نصب می‌شوند تا بر روند جریان اختلاط محصول نظارت داشته باشد. ترکیب اجزاء برای برآورده کردن تمام مشخصات حیاتی از نظر اقتصادی، یک روش آزمون و خطا است که به راحتی با استفاده از رایانه قابل کنترل است. تعداد زیاد متغیرها این احتمال را ایجاد می‌کند که تعدادی راه حل معادل وجود داشته باشد که معادل تقریبی کل هزینه یا سود کلی را نشان دهد. برنامه‌های بهینه‌سازی به رایانه اجازه می‌دهد تا ترکیب بهینه را برای به حداقل رساندن هزینه و به حداکثر رساندن سود ارائه دهد. در طول فرایند، از هر دو نوع روش برنامه‌ریزی خطی و هندسی استفاده می‌شود. در صورت دسترسی به داده‌های کافی برای تعریف معادلات، استفاده از برنامه‌ریزی هندسی اولویت دارد، زیرا اجزا به صورت غیرخطی با هم ترکیب می‌شوند و مقادیر، تابعی از مقادیر اجزا و ویژگی‌های آنها خواهند بود.

الزامات دولت فدرال مبنی بر استفاده از اتانول در بنزین موتور، مشکلاتی را برای پالایشگاه‌ها ایجاد کرده است زیرا بنزین‌های موتور حاوی اتانول قابل انتقال از طریق خطوط لوله نیستند. سیستم توزیع و ذخیره‌سازی نفت حاوی آب است. آب به راحتی اتانول را می‌گیرد و این می‌تواند باعث ایجاد فاز اتانول-آب شود که جدا از بنزین است. این موضوع باعث کاهش محتوای اتانول بنزین می‌شود. در نتیجه، اتانول به طور جداگانه تحویل و ذخیره می‌شود تا زمانی که اتانول در اسکله بارگیری کامیون توزیع با بنزین مخلوط شود. به این فرایند در اصطلاح، «ترکیب پاششی^{۲۲۰}» اطلاق می‌شود.

مخلوط ویژه‌ای از بنزین برای ترکیب با اتانول در نقطه توزیع تولید می‌شود. از این ترکیب، تحت عنوان «مخلوط فرموله شده برای مخلوط کردن اکسیژن^{۲۲۱}» یاد می‌شود. مخلوط ای ۸۵ ترکیبی از اتانول و بنزین حاوی ۷۰٪ تا ۸۵٪ اتانول، برای سوخت اتومبیل‌ها و کامیون‌ها با موتورهای طراحی شده است که برای کار با بنزین فرموله شده یا ای ۸۵ طراحی شده‌اند. این امر نیاز ایالات متحده به نفت خام وارداتی را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد، اما هنگام استفاده از ای ۸۵، مسافت پیموده شده تنها حدود ۷۰ درصد از آن چیزی است که با بنزین فرموله شده کار می‌کند.

برای محاسبه اجزای اختلاط هر یک از محصولات پالایشگاهی از همان تکنیک‌های اساسی استفاده می‌شود. بنزین بزرگترین محصول پالایشگاهی حجمی است و به عنوان نمونه برای کمک به شفاف‌سازی روش‌ها استفاده خواهد شد. برای اهداف مطالعات ارزیابی اولیه هزینه، محاسبات عموماً بر روی مشخصات درصد تقطیر در درصد‌های متوسط انجام نمی‌شود، حتی اگر این محاسبات با توجه به ویژگی‌های عملیاتی مانند گرم کردن، شتاب و صرفه‌جویی مهم باشند. محدوده‌های مجاز برای اختلاط، آنهایی هستند که

²¹⁹ . Reid vapor pressure (RVP)

²²⁰ . splash blending

²²¹ . reformulated blend for oxygenate blending (RBOB)

با محدوده جوش مندرج در مشخصات محصول [به عنوان مثال، سی ۴- ۳۸۰ درجه فارنهایت (سی ۴-۱۹۳ درجه سانتیگراد)] و معیارهای کنترل مربوط به برآورده کردن فشار بخار رید و الزامات اکتان همخوانی داشته باشد.

۱-۱۲: فشار بخار رید

از اختلاط ان-بوتان با نفتای سی ۴-۳۸۰ درجه فارنهایت، می توان بنزینی با فشار بخار رید ایده آل تولید کرد. مقدار ان-بوتان مورد نیاز برای تولید فشار بخار رید مورد نظر از طریق فرمول زیر محاسبه می شود:

$$M_t (RVP) = \sum_{i=1}^n M_i (RVP)_i$$

در این فرمول:

M_t = مجموع مولهای محصول ترکیب شده

$(RVP)_t$ = مشخصات فشار بخار رید محصول

M_i = مولهای مؤلفه ی i

$(RVP)_i$ = فشار بخار رید مؤلفه ی i

۱-۱۲-۱: مثال اول

| Base Stock | BPD | lb/hr | MW | mol/hr | mol % | RVP | PV |
|------------|-------|-------|-----|--------|-------|------|-----|
| LSR | 4,000 | 39,32 | 86 | 457 | 21.0 | 11.1 | 2.3 |
| gasoline | | 0 | | | | | 2 |
| Reformat | 6,000 | 69,90 | 115 | 617 | 28.4 | 2.8 | 0.8 |
| e | | 0 | | | | | 0 |

| | | | | | | |
|----------------|-------|-----|------|-------|-----|-----|
| Alkylate 3,000 | 30,69 | 104 | 595 | 13.4 | 4.6 | 0.6 |
| | 0 | | | | | 2 |
| FCC 8,000 | 87,52 | 108 | 810 | 37.2 | 4.4 | 1.6 |
| gasoline | 0 | | | | | 4 |
| Total | 21,00 | | 2179 | 100.0 | | |
| | 0 | | | | | |

$$(2179)(5.38) \cdot M(52.0) \cdot (2179 \cdot M)(10) 11,723 \cdot 52.0M \cdot 21,790 \cdot 10.0.M$$

$$42.0M \cdot 10,067$$

$$M \cdot 240 \text{ moles } nC_4 \text{ required}$$

| | BPD | lb/hr | MW | mol/h | r |
|--------|------|--------|----|-------|---|
| n- | 1640 | 13,920 | 58 | 240 | |
| Butane | | | | | |

داده‌های مربوط به ویژگی‌های اختلاط محصول در بسیاری از جریان‌های پالایشگاهی در جدول ۱۲-۱ درج شده است. روش نظری برای اختلاط بر مبنای فشار بخار رید مورد نظر مستلزم آن است که میانگین وزن مولکولی هر یک از جریان‌ها مشخص باشد. اگرچه روش‌های پذیرفته‌شده‌ای برای تخمین میانگین وزن مولکولی یک جریان پالایشگاهی از نقطه جوش، گرانش و فاکتور مشخصه وجود دارد، اما راه راحت‌تر استفاده از روشی است که به شکل تجربی توسط شرکت تحقیقاتی شورون توسعه یافته است. شاخص‌های اختلاط فشار بخار^{۲۲۲}، تابعی است از فشار بخار رید که مختصات آن در جدول ۱۲-۲ ارائه شده است. فشار بخار رید مخلوط از طریق مجموع تمام محصولات برش حجمی، ضربدر شاخص‌های ترکیب فشار بخار برای هر یک از اجزاء تقریب زده می‌شود. به شکل معادله:

$$RVP_{blend} = \sum v_i (VPBI)_i$$

در مواردی که حجم بوتان در دست اختلاط برای حد خاصی از فشار بخار رید مورد نظر باشد:

$$A(VPBI)_a \cdot B(BPBI)_b \cdot \cdot \cdot \cdot W(VPBI)_w \cdot (Y \cdot W)(VPBI)_m$$

A: مقدار بشکه مؤلفه‌ی a و مواردی از این دست

²²² . Vapor pressure blending indices (VPBIs)

B: مقدار بشکه ان-بوتان

Y: A + B + C ... (همه‌ی مؤلفه‌ها بجز ان-بوتان)

m(VPBI): شاخص‌های اختلاط فشار بخار منطبق با فشار بخار رید مورد نظر

W: نشان‌دهنده‌ی ان-بوتان

۱۲-۱-۲: مثال دوم

| ترکیبات | BPCD | RVP | VPBI | vol X VPBI |
|----------|--------|------|-------|---------------|
| n-Butane | W | 51.6 | 138.0 | 138W |
| LSR | 4,000 | 11.1 | 20.3 | 81,200 |
| gasoline | | | | |
| Reformat | 6,000 | 2.8 | 3.62 | 21,720 |
| e | | | | |
| Alkylate | 3,000 | 4.6 | 6.73 | 20,190 |
| FCC | 8,000 | 4.4 | 6.37 | 50,960 |
| gasoline | 21,000 | | | 174,070 • |
| Total | • W | | | 138W |

جدول ۱۲-۱: ترکیب مقادیر اجزاء برای جریان‌های اختلاط بنزین

| No. | ترکیبات | RVP, | MON | RON | A ^o PI |
|-----|-----------------------------------|------|------|------|----------------------|
| | | psi | | | |
| | iC ₄ | 1. | 71.0 | 92.0 | 93.0 |
| | nC ₄ | 2. | 52.0 | 92.0 | 93.0 |
| | iC ₅ | 3. | 19.4 | 90.8 | 93.2 |
| | nC ₅ | 4. | 14.7 | 72.4 | 71.5 |
| | iC ₆ | 5. | 6.4 | 78.4 | 79.2 |
| | LSR gasoline (C ₅ -180 | 6. | 11.1 | 61.6 | 66.478.6 |
| | • °F) | | | | |

| | | | | | |
|---|-----|------|------|-------|------|
| LSR gasoline | 7. | 13.5 | 81.1 | 83.0 | 80.4 |
| isomerized once-through | | | | | |
| HSR gasoline | 8. | 1.0 | 58.7 | 62.3 | 48.2 |
| Light hydrocrackate | 9. | 12.9 | 82.4 | 82.8 | 79.0 |
| Hydrocrackate, C ₅ -C ₆ | 10. | 15.5 | 85.5 | 89.2 | 86.4 |
| Hydrocrackate, C ₆ - | 11. | 3.9 | 73.7 | 75.5 | 85.0 |
| 190°F | | | | | |
| Hydrocrackate, 190- | 12. | 1.7 | 75.6 | 79.0 | 55.5 |
| 250°F | | | | | |
| Heavy hydrocrackate | 13. | 1.1 | 67.3 | 67.6 | 49.0 |
| Coker gasoline | 14. | 3.6 | 60.2 | 67.2 | 57.2 |
| Light thermal gasoline | 15. | 9.9 | 73.2 | 80.3 | 74.0 |
| C ₆ + light thermal | 16. | 1.1 | 68.1 | 76.8 | 55.1 |
| gasoline | | | | | |
| FCC gasoline, 200- | 17. | 1.4 | 77.1 | 92.1 | 49.5 |
| 300°F | | | | | |
| Hydrog. light FCC | 18. | 13.9 | 80.9 | 83.2 | 51.5 |
| gasoline, C ₅ • | | | | | |
| Hydrog. C ₅ -200°F FCC | 19. | 14.1 | 81.7 | 91.2 | 58.1 |
| gasoline | | | | | |
| Hydrog. light FCC | 20. | 5.0 | 74.0 | 86.3 | 49.3 |
| gasoline, C ₆ • | | | | | |
| Hydrog. C ₅ • FCC | 21. | 13.1 | 80.7 | 91.0 | 54.8 |
| gasoline | | | | | |
| Hydrog. 300-400°F | 22. | 0.5 | 81.3 | 90.2 | 48.5 |
| FCC gasoline | | | | | |
| Reformate, 94 RON | 23. | 2.8 | 84.4 | 94.0 | 45.8 |
| Reformate, 98 RON | 24. | 2.2 | 86.5 | 98.0 | 43.1 |
| Reformate, 100 RON | 25. | 3.2 | 88.2 | 100.0 | 41.2 |

| | | | | |
|---|-----|-----|------|-------|
| Aromatic concentrate | 26. | 1.1 | 94.0 | 107.0 |
| Alkylate, C ₃ * | 27. | 5.7 | 87.3 | 90.8 |
| Alkylate, C ₄ * | 28. | 4.6 | 95.9 | 97.3 |
| Alkylate, C ₃ * , C ₄ * | 29. | 5.0 | 93.0 | 94.5 |
| Alkylate, C ₅ * | 30. | 1.0 | 88.8 | 89.7 |
| Polymer | 31. | 8.7 | 84.0 | 96.9 |

For 10 psi RVP, (VPBI)_m = 17.8

$$17.8(21,000 \cdot W) = 174,070 \cdot 138W (138 \cdot 17.8)W = 373,800 \cdot 174,070$$

$$120.2W = 199,730$$

$$1,660 \cdot W = 1660 \text{ bbl n-butane required Total 10 psi RVP gasoline} \cdot 21,000 \cdot$$

$$22,660 \text{ BPCD}$$

اگرچه این مقدار، کمی با نتیجه به دست آمده در مثال ۱ متفاوت است، اما به خوبی با محدوده‌های مورد نیاز برای عملیات عادی پالایشگاه‌ها مطابقت دارد.

جدول ۱۲-۲: اعداد شاخص اختلاط بخار رید برای سوخت بنزین و توربین

| Vapor Pressure, psi | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0 | 0.00 | 0.05 | 0.13 | 0.22 | 0.31 | 0.42 | 0.52 | 0.64 | 0.75 | 0.87 |
| 1 | 1.00 | 1.12 | 1.25 | 1.38 | 1.52 | 1.66 | 1.79 | 1.94 | 2.08 | 2.23 |
| 2 | 2.37 | 2.52 | 2.67 | 2.83 | 2.98 | 3.14 | 3.30 | 3.46 | 3.62 | 3.78 |
| 3 | 3.94 | 4.11 | 4.28 | 4.44 | 4.61 | 4.78 | 4.95 | 5.13 | 5.30 | 5.48 |
| 4 | 5.65 | 5.83 | 6.01 | 6.19 | 6.37 | 6.55 | 6.73 | 6.92 | 7.10 | 7.29 |
| 5 | 7.47 | 7.66 | 7.85 | 8.04 | 8.23 | 8.42 | 8.61 | 8.80 | 9.00 | 9.19 |
| 6 | 9.39 | 9.58 | 9.78 | 9.98 | 10.2 | 10.4 | 10.6 | 10.8 | 11.0 | 11.2 |
| 7 | 11.4 | 11.6 | 11.8 | 12.0 | 12.2 | 12.4 | 12.6 | 12.8 | 13.0 | 13.2 |
| 8 | 13.4 | 13.7 | 13.9 | 14.1 | 14.3 | 14.5 | 14.7 | 14.9 | 15.2 | 15.4 |
| 9 | 15.6 | 15.8 | 16.0 | 16.2 | 16.4 | 16.7 | 16.9 | 17.1 | 17.3 | 17.6 |
| 10 | 17.8 | 18.0 | 18.2 | 18.4 | 18.7 | 18.9 | 19.1 | 19.4 | 19.6 | 19.8 |
| 11 | 20.0 | 20.3 | 20.5 | 20.7 | 20.9 | 21.2 | 21.4 | 21.6 | 21.9 | 22.1 |
| 12 | 22.3 | 22.6 | 22.8 | 23.0 | 23.3 | 23.5 | 23.7 | 24.0 | 24.2 | 24.4 |
| 13 | 24.7 | 24.9 | 25.2 | 25.4 | 25.6 | 25.9 | 26.1 | 26.4 | 26.6 | 26.8 |
| 14 | 27.1 | 27.3 | 27.6 | 27.8 | 28.0 | 28.3 | 28.5 | 28.8 | 29.0 | 29.3 |
| 15 | 29.5 | 29.8 | 30.0 | 30.2 | 30.5 | 30.8 | 31.0 | 31.2 | 31.5 | 31.8 |
| 16 | 32.0 | 32.2 | 32.5 | 32.8 | 33.0 | 33.2 | 33.5 | 33.8 | 34.0 | 34.3 |
| 17 | 34.5 | 34.8 | 35.0 | 35.3 | 35.5 | 35.8 | 36.0 | 36.3 | 36.6 | 36.8 |
| 18 | 37.1 | 37.3 | 37.6 | 37.8 | 38.1 | 38.4 | 38.6 | 38.9 | 39.1 | 39.4 |
| 19 | 39.7 | 39.9 | 40.2 | 40.4 | 40.7 | 41.0 | 41.2 | 41.5 | 41.8 | 42.0 |
| 20 | 42.3 | 42.6 | 42.8 | 43.1 | 43.4 | 43.6 | 43.9 | 44.2 | 44.4 | 44.7 |
| 21 | 45.0 | 45.2 | 45.5 | 45.8 | 46.0 | 46.3 | 46.6 | 46.8 | 47.1 | 47.4 |
| 22 | 47.6 | 47.9 | 48.2 | 48.4 | 48.7 | 49.0 | 49.3 | 49.5 | 49.8 | 50.1 |
| 23 | 50.4 | 50.6 | 50.9 | 51.2 | 51.5 | 51.7 | 52.0 | 52.3 | 52.6 | 52.8 |
| 24 | 53.1 | 53.4 | 53.7 | 54.0 | 54.2 | 54.5 | 54.8 | 55.1 | 55.3 | 55.6 |
| 25 | 55.9 | 56.2 | 56.5 | 56.7 | 57.0 | 57.3 | 57.5 | 57.9 | 58.1 | 58.4 |
| 26 | 58.7 | 59.0 | 59.3 | 59.6 | 59.8 | 60.1 | 60.4 | 60.7 | 61.0 | 61.3 |
| 27 | 61.5 | 61.8 | 62.1 | 62.4 | 62.7 | 63.0 | 63.3 | 63.5 | 63.8 | 64.1 |
| 28 | 64.4 | 64.7 | 65.0 | 65.3 | 65.6 | 65.8 | 66.1 | 66.4 | 66.7 | 67.0 |
| 29 | 67.3 | 67.6 | 67.9 | 68.2 | 68.4 | 68.8 | 69.0 | 69.3 | 69.6 | 69.9 |
| 30 | 70.2 | | | | | | | | | |
| 40 | 101 | | | | | | | | | |
| (nC ₄) | 51.6 | | | | | | | | | |
| (iC ₄) | 72.2 | | | | | | | | | |
| (C ₃) | 190 | | | | | | | | | |
| 705 | | | | | | | | | | |

Example:
Calculate the vapor pressure of a gasoline blend as follows:

| Component | Volume Fraction | Vapor Pressure, psi | Vapor Pressure Blending Index No. | Volume Fraction x VPBI |
|--------------------|-----------------|---------------------|-----------------------------------|------------------------|
| n-Butane | 0.050 | 51.6 | 138 | 6.90 |
| Light Straight Run | 0.450 | 6.75 | 10.9 | 4.90 |
| Heavy Refined | 0.500 | 1.00 | 1.00 | 0.50 |
| Total | 1.000 | 7.4 | 12.3 | 12.30 |

Equation:
VPBI = VP^{1.25}

۱۲-۲: اختلاط اکتان

اعداد اکتان بر اساس حجمی با

استفاده از اعداد اکتان

ترکیبی اجزاء ترکیب می‌شوند. اعداد اکتان واقعی به صورت خطی با هم ترکیب نمی‌شوند و در انجام محاسبات باید از اعداد اکتان

ترکیبی استفاده کرد. اعداد اکتان ترکیبی جنبه‌ی تجربی دارند و اعدادی هستند که وقتی بر اساس میانگین حجمی اضافه می‌شوند، اکتان واقعی ترکیب از آنها حاصل می‌شود. اکتان واقعی، ناظر به عددی است که از طریق موتور تحقیقات سوخت تعاونی^{۲۲۳} تعیین شده باشد.

فرمول محاسبه‌ی عدد اکتان از این قرار است:

$$B_t ON_t = \sum_{i=1}^n (B_i ON_i)$$

در این فرمول؛

B_t = مجموع بنزین مخلوط شده بر حسب تعداد بشکه در روز

ON_t = اکتان مورد نظر برای اختلاط

B_i = تعداد بشکه مؤلفه‌ی i

ON_i = اختلاط تعداد اکتان مؤلفه‌ی i

۳-۱۲: اختلاط سایر خواص

روش‌های مختلفی برای تخمین خواص فیزیکی یک مخلوط از روی خواص ذخایر مخلوط وجود دارد. یکی از راحت‌ترین روش‌ها برای تخمین خواصی که به صورت خطی با هم ترکیب نمی‌شوند، مقدار یادشده با مقدار دیگری است که دارای خاصیت ترکیب تقریباً خطی است. چنین مقادیری در اصطلاح، تحت عنوان عوامل ترکیبی یا اعداد شاخص ترکیبی^{۲۲۴} شناخته می‌شوند. شرکت تحقیقاتی شورون اقدام به گردآوری عوامل یا اعداد شاخص فشار بخار، ویسکوزیته، نقاط اشتعال و نقاط آنیلین کرده است. این موارد به ترتیب در جداول ۱۲-۲، ۱۲-۳، و ۱۲-۴ مورد اشاره قرار گرفته است. این اثر دارای حق چاپ است و با مجوز شرکت تحقیقاتی شورون تکثیر شده است. در جدول ۱۲-۶ مقادیر اختلاط بهبوددهنده‌های اکتان^{۲۲۵} درج شده است. در هر جدول مثال‌هایی از استفاده از اعداد شاخص ترکیبی آورده شده است. از آنجایی که اختلاط ویسکوزیته نسبت به بقیه پیچیده‌تر است،

²²³ . Cooperative Fuel Research (CFR) engine

²²⁴ . blending factors or blending index numbers

²²⁵ . octane improvers

اختلاط آن به طور کامل در زیر مورد بحث قرار می‌گیرد. در ترکیب برخی از محصولات، ویسکوزیته یکی از مشخصاتی است که باید رعایت شود. ویسکوزیته یک خاصیت افزودنی نیست و برای تخمین ویسکوزیته مخلوط از ویسکوزیته اجزای آن باید از تکنیک‌های خاصی استفاده کرد. پذیرفته‌شده‌ترین روش در این زمینه، استفاده از نمودارهای ویژه‌ای است که توسط شرکت ASTM^{۲۲۶} توسعه یافته و از طریق آن قابل دریافت است.

اختلاط ویسکوزیته‌ها را می‌توان به راحتی با استفاده از ضرایب ویسکوزیته مندرج در جدول ۳-۱۲ محاسبه کرد. ضریب ویسکوزیته‌ی مخلوط عبارت است از مجموع همه محصولات برش حجمی، ضربدر ضریب ویسکوزیته‌ی هر یک از اجزاء به شکل معادله زیر:

$$VF_{blend} = \sum (V_i \times VF_i)$$

در جدول ۳-۱۲ به محاسبات مربوط به یک نمونه اشاره شده است. اختلاط ویسکوزیته‌های سینماتیکی (سانتستوک یا cSt) در هر دمایی قابل انجام است، اما ویسکوزیته همه‌ی اجزای اختلاط باید در همان دما صورت گیرد. همچنین اختلاط ویسکوزیته‌های سایبوت یونیورسال^{۲۲۷} همچنین را می‌توان در هر دمایی و حتی به جای ویسکوزیته‌های سینماتیکی در همان دما انجام داد. بنابراین، اطلاعات مندرج در جدول ۳-۱۲ را می‌توان در عین حال برای تبدیل ویسکوزیته بیان شده بر حسب سانتی استوک^{۲۲۸} به ویسکوزیته سایبوت و بالعکس بکار برد.

²²⁶ . ASTM

²²⁷ . Saybolt Universal

²²⁸ . centistokes

جدول ۱۲-۳: اعداد شاخص اختلاط ویسکوزیته

FACTORS FOR VOLUME BLENDING OF VELOCITIES AT CONSTANT TEMPERATURE CORRECTED TO VALUES OF NOMINAL VELOCITY

| TEMPERATURE | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.08 | 0.09 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.5 | 0.000 | 0.000 | 0.013 | 0.019 | 0.026 | 0.032 | 0.038 | 0.044 | 0.049 | 0.054 |
| 0.6 | 0.000 | 0.001 | 0.014 | 0.020 | 0.027 | 0.033 | 0.039 | 0.045 | 0.051 | 0.056 |
| 0.7 | 0.000 | 0.001 | 0.015 | 0.021 | 0.028 | 0.034 | 0.040 | 0.046 | 0.052 | 0.057 |
| 0.8 | 0.000 | 0.001 | 0.016 | 0.022 | 0.029 | 0.035 | 0.041 | 0.047 | 0.053 | 0.058 |
| 0.9 | 0.000 | 0.001 | 0.017 | 0.023 | 0.030 | 0.036 | 0.042 | 0.048 | 0.054 | 0.059 |

FACTORS FOR VOLUME BLENDING OF VELOCITIES AT CONSTANT TEMPERATURE CORRECTED TO VALUES OF SAYBOLT UNIVERSAL BLEND

| BLEND | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 0.176 | 0.194 | 0.210 | 0.224 | 0.236 | 0.247 | 0.257 | 0.266 | 0.273 | 0.281 |
| 2 | 0.187 | 0.204 | 0.219 | 0.232 | 0.243 | 0.253 | 0.262 | 0.270 | 0.277 | 0.284 |
| 3 | 0.199 | 0.215 | 0.229 | 0.241 | 0.251 | 0.260 | 0.268 | 0.275 | 0.281 | 0.288 |
| 4 | 0.211 | 0.226 | 0.239 | 0.250 | 0.259 | 0.267 | 0.274 | 0.280 | 0.286 | 0.291 |
| 5 | 0.223 | 0.237 | 0.249 | 0.259 | 0.267 | 0.274 | 0.280 | 0.285 | 0.290 | 0.295 |
| 6 | 0.235 | 0.248 | 0.259 | 0.268 | 0.275 | 0.281 | 0.286 | 0.290 | 0.294 | 0.298 |
| 7 | 0.247 | 0.259 | 0.269 | 0.277 | 0.283 | 0.288 | 0.292 | 0.296 | 0.299 | 0.303 |
| 8 | 0.259 | 0.270 | 0.279 | 0.286 | 0.291 | 0.295 | 0.299 | 0.302 | 0.305 | 0.308 |
| 9 | 0.271 | 0.281 | 0.289 | 0.295 | 0.299 | 0.303 | 0.306 | 0.309 | 0.311 | 0.314 |

FACTORS FOR VOLUME BLENDING OF VELOCITIES AT 130°F CORRECTED TO VALUES OF SAYBOLT UNIVERSAL BLEND

| BLEND | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 100 | 0.513 | 0.521 | 0.529 | 0.537 | 0.544 | 0.551 | 0.558 | 0.564 | 0.570 | 0.576 |
| 200 | 0.561 | 0.569 | 0.576 | 0.583 | 0.590 | 0.596 | 0.602 | 0.608 | 0.614 | 0.620 |
| 300 | 0.609 | 0.616 | 0.623 | 0.629 | 0.635 | 0.641 | 0.646 | 0.652 | 0.657 | 0.663 |
| 400 | 0.656 | 0.662 | 0.668 | 0.673 | 0.678 | 0.683 | 0.688 | 0.693 | 0.698 | 0.703 |
| 500 | 0.692 | 0.697 | 0.702 | 0.707 | 0.712 | 0.717 | 0.722 | 0.727 | 0.732 | 0.737 |
| 600 | 0.728 | 0.732 | 0.736 | 0.740 | 0.744 | 0.748 | 0.752 | 0.756 | 0.760 | 0.764 |
| 700 | 0.756 | 0.759 | 0.762 | 0.765 | 0.768 | 0.771 | 0.774 | 0.777 | 0.780 | 0.783 |
| 800 | 0.776 | 0.779 | 0.781 | 0.784 | 0.786 | 0.789 | 0.791 | 0.793 | 0.795 | 0.797 |
| 900 | 0.797 | 0.799 | 0.801 | 0.803 | 0.805 | 0.807 | 0.809 | 0.811 | 0.813 | 0.815 |

FACTORS FOR VOLUME BLENDING OF VELOCITIES AT 130°F CORRECTED TO VALUES OF SAYBOLT UNIVERSAL BLEND

| BLEND | 0 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1,000 | 0.771 | 0.773 | 0.775 | 0.777 | 0.779 | 0.781 | 0.783 | 0.785 | 0.787 | 0.789 |
| 2,000 | 0.783 | 0.785 | 0.787 | 0.789 | 0.791 | 0.793 | 0.795 | 0.797 | 0.799 | 0.801 |
| 3,000 | 0.795 | 0.797 | 0.799 | 0.801 | 0.803 | 0.805 | 0.807 | 0.809 | 0.811 | 0.813 |
| 4,000 | 0.807 | 0.809 | 0.811 | 0.813 | 0.815 | 0.817 | 0.819 | 0.821 | 0.823 | 0.825 |
| 5,000 | 0.819 | 0.821 | 0.823 | 0.825 | 0.827 | 0.829 | 0.831 | 0.833 | 0.835 | 0.837 |
| 6,000 | 0.831 | 0.833 | 0.835 | 0.837 | 0.839 | 0.841 | 0.843 | 0.845 | 0.847 | 0.849 |
| 7,000 | 0.843 | 0.845 | 0.847 | 0.849 | 0.851 | 0.853 | 0.855 | 0.857 | 0.859 | 0.861 |
| 8,000 | 0.855 | 0.857 | 0.859 | 0.861 | 0.863 | 0.865 | 0.867 | 0.869 | 0.871 | 0.873 |
| 9,000 | 0.869 | 0.871 | 0.873 | 0.875 | 0.877 | 0.879 | 0.881 | 0.883 | 0.885 | 0.887 |

FACTORS FOR VOLUME BLENDING OF VELOCITIES AT 130°F CORRECTED TO VALUES OF SAYBOLT UNIVERSAL BLEND

| BLEND | 0 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 | 6000 | 7000 | 8000 | 9000 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 10,000 | 0.796 | 0.797 | 0.798 | 0.799 | 0.800 | 0.801 | 0.802 | 0.803 | 0.804 | 0.805 |
| 20,000 | 0.811 | 0.812 | 0.813 | 0.814 | 0.815 | 0.816 | 0.817 | 0.818 | 0.819 | 0.820 |
| 30,000 | 0.826 | 0.827 | 0.828 | 0.829 | 0.830 | 0.831 | 0.832 | 0.833 | 0.834 | 0.835 |
| 40,000 | 0.841 | 0.842 | 0.843 | 0.844 | 0.845 | 0.846 | 0.847 | 0.848 | 0.849 | 0.850 |
| 50,000 | 0.856 | 0.857 | 0.858 | 0.859 | 0.860 | 0.861 | 0.862 | 0.863 | 0.864 | 0.865 |
| 60,000 | 0.871 | 0.872 | 0.873 | 0.874 | 0.875 | 0.876 | 0.877 | 0.878 | 0.879 | 0.880 |
| 70,000 | 0.887 | 0.888 | 0.889 | 0.890 | 0.891 | 0.892 | 0.893 | 0.894 | 0.895 | 0.896 |
| 80,000 | 0.902 | 0.903 | 0.904 | 0.905 | 0.906 | 0.907 | 0.908 | 0.909 | 0.910 | 0.911 |
| 90,000 | 0.917 | 0.918 | 0.919 | 0.920 | 0.921 | 0.922 | 0.923 | 0.924 | 0.925 | 0.926 |

FACTORS FOR VOLUME BLENDING OF VELOCITIES AT 130°F CORRECTED TO VALUES OF SAYBOLT UNIVERSAL BLEND

| BLEND | 0 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 | 6000 | 7000 | 8000 | 9000 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 10,000 | 0.796 | 0.797 | 0.798 | 0.799 | 0.800 | 0.801 | 0.802 | 0.803 | 0.804 | 0.805 |
| 20,000 | 0.811 | 0.812 | 0.813 | 0.814 | 0.815 | 0.816 | 0.817 | 0.818 | 0.819 | 0.820 |
| 30,000 | 0.826 | 0.827 | 0.828 | 0.829 | 0.830 | 0.831 | 0.832 | 0.833 | 0.834 | 0.835 |
| 40,000 | 0.841 | 0.842 | 0.843 | 0.844 | 0.845 | 0.846 | 0.847 | 0.848 | 0.849 | 0.850 |
| 50,000 | 0.856 | 0.857 | 0.858 | 0.859 | 0.860 | 0.861 | 0.862 | 0.863 | 0.864 | 0.865 |
| 60,000 | 0.871 | 0.872 | 0.873 | 0.874 | 0.875 | 0.876 | 0.877 | 0.878 | 0.879 | 0.880 |
| 70,000 | 0.887 | 0.888 | 0.889 | 0.890 | 0.891 | 0.892 | 0.893 | 0.894 | 0.895 | 0.896 |
| 80,000 | 0.902 | 0.903 | 0.904 | 0.905 | 0.906 | 0.907 | 0.908 | 0.909 | 0.910 | 0.911 |
| 90,000 | 0.917 | 0.918 | 0.919 | 0.920 | 0.921 | 0.922 | 0.923 | 0.924 | 0.925 | 0.926 |

FACTORS FOR VOLUME BLENDING OF VELOCITIES AT 130°F CORRECTED TO VALUES OF SAYBOLT UNIVERSAL BLEND

| BLEND | 0 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 | 6000 | 7000 | 8000 | 9000 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 10,000 | 0.796 | 0.797 | 0.798 | 0.799 | 0.800 | 0.801 | 0.802 | 0.803 | 0.804 | 0.805 |
| 20,000 | 0.811 | 0.812 | 0.813 | 0.814 | 0.815 | 0.816 | 0.817 | 0.818 | 0.819 | 0.820 |
| 30,000 | 0.826 | 0.827 | 0.828 | 0.829 | 0.830 | 0.831 | 0.832 | 0.833 | 0.834 | 0.835 |
| 40,000 | 0.841 | 0.842 | 0.843 | 0.844 | 0.845 | 0.846 | 0.847 | 0.848 | 0.849 | 0.850 |
| 50,000 | 0.856 | 0.857 | 0.858 | 0.859 | 0.860 | 0.861 | 0.862 | 0.863 | 0.864 | 0.865 |
| 60,000 | 0.871 | 0.872 | 0.873 | 0.874 | 0.875 | 0.876 | 0.877 | 0.878 | 0.879 | 0.880 |
| 70,000 | 0.887 | 0.888 | 0.889 | 0.890 | 0.891 | 0.892 | 0.893 | 0.894 | 0.895 | 0.896 |
| 80,000 | 0.902 | 0.903 | 0.904 | 0.905 | 0.906 | 0.907 | 0.908 | 0.909 | 0.910 | 0.911 |
| 90,000 | 0.917 | 0.918 | 0.919 | 0.920 | 0.921 | 0.922 | 0.923 | 0.924 | 0.925 | 0.926 |

FACTORS FOR VOLUME BLENDING OF VELOCITIES AT 130°F CORRECTED TO VALUES OF SAYBOLT UNIVERSAL BLEND

| BLEND | 0 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 | 6000 | 7000 | 8000 | 9000 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 10,000 | 0.796 | 0.797 | 0.798 | 0.799 | 0.800 | 0.801 | 0.802 | 0.803 | 0.804 | 0.805 |
| 20,000 | 0.811 | 0.812 | 0.813 | 0.814 | 0.815 | 0.816 | 0.817 | 0.818 | 0.819 | 0.820 |
| 30,000 | 0.826 | 0.827 | 0.828 | 0.829 | 0.830 | 0.831 | 0.832 | 0.833 | 0.834 | 0.835 |
| 40,000 | 0.841 | 0.842 | 0.843 | 0.844 | 0.845 | 0.846 | 0.847 | 0.848 | 0.849 | 0.850 |
| 50,000 | 0.856 | 0.857 | 0.858 | 0.859 | 0.860 | 0.861 | 0.862 | 0.863 | 0.864 | 0.865 |
| 60,000 | 0.871 | 0.872 | 0.873 | 0.874 | 0.875 | 0.876 | 0.877 | 0.878 | 0.879 | 0.880 |
| 70,000 | 0.887 | 0.888 | 0.889 | 0.890 | 0.891 | 0.892 | 0.893 | 0.894 | 0.895 | 0.896 |
| 80,000 | 0.902 | 0.903 | 0.904 | 0.905 | 0.906 | 0.907 | 0.908 | 0.909 | 0.910 | 0.911 |
| 90,000 | 0.917 | 0.918 | 0.919 | 0.920 | 0.921 | 0.922 | 0.923 | 0.924 | 0.925 | 0.926 |

FACTORS FOR VOLUME BLENDING OF VELOCITIES AT 130°F CORRECTED TO VALUES OF SAYBOLT UNIVERSAL BLEND

| BLEND | 0 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 | 6000 | 7000 | 8000 | 9000 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 10,000 | 0.796 | 0.797 | 0.798 | 0.799 | 0.800 | 0.801 | 0.802 | 0.803 | 0.804 | 0.805 |
| 20,000 | 0.811 | 0.812 | 0.813 | 0.814 | 0.815 | 0.816 | 0.817 | 0.818 | 0.819 | 0.820 |
| 30,000 | 0.826 | 0.827 | 0.828 | 0.829 | 0.830 | 0.831 | 0.832 | 0.833 | 0.834 | 0.835 |
| 40,000 | 0.841 | 0.842 | 0.843 | 0.844 | 0.845 | 0.846 | 0.847 | 0.848 | 0.849 | 0.850 |
| 50,000 | 0.856 | 0.857 | 0.858 | 0.859 | 0.860 | 0.861 | 0.862 | 0.863 | 0.864 | 0.865 |
| 60,000 | 0.871 | 0.872 | 0.873 | 0.874 | 0.875 | 0.876 | 0.877 | 0.878 | 0.879 | 0.880 |
| 70,000 | 0.887 | 0.888 | 0.889 | 0.890 | 0.891 | 0.892 | 0.893 | 0.894 | 0.895 | 0.896 |
| 80,000 | 0.902 | 0.903 | 0.904 | 0.905 | 0.906 | 0.907 | 0.908 | 0.909 | 0.910 | 0.911 |
| 90,000 | 0.917 | 0.918 | 0.919 | 0.920 | 0.921 | 0.922 | 0.923 | 0.924 | 0.925 | 0.926 |

Values from this table are for 130°F. Although the Saybolt Universal viscosities are at 130°F, this table also may be used interchangeably with values for kinematic and Saybolt Universal viscosities if the latter are for 130°F.

جدول ۱۲-۴: اعداد ضریب اختلاط نقطه اشتعال

May be used to blend flash temperatures determined in any apparatus but, preferably, not to blend closed cup with open cup determinations.

| Flash Point, °F | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
| 0 | 168,000 | 157,000 | 147,000 | 137,000 | 128,000 | 120,000 | 112,000 | 105,000 | 98,600 | 92,400 |
| 10 | 86,600 | 81,200 | 76,100 | 71,400 | 67,000 | 62,900 | 59,000 | 55,400 | 52,100 | 49,000 |
| 20 | 46,000 | 43,300 | 40,700 | 38,300 | 36,100 | 34,000 | 32,000 | 30,100 | 28,400 | 26,800 |
| 30 | 25,200 | 23,800 | 22,400 | 21,200 | 20,000 | 18,900 | 17,800 | 16,800 | 15,900 | 15,000 |
| 40 | 14,200 | 13,500 | 12,700 | 12,000 | 11,400 | 10,800 | 10,200 | 9,680 | 9,170 | 8,690 |
| 50 | 8,240 | 7,810 | 7,410 | 7,030 | 6,670 | 6,330 | 6,010 | 5,700 | 5,420 | 5,150 |
| 60 | 4,890 | 4,650 | 4,420 | 4,200 | 4,000 | 3,800 | 3,620 | 3,441 | 3,280 | 3,120 |
| 70 | 2,970 | 2,830 | 2,700 | 2,570 | 2,450 | 2,330 | 2,230 | 2,120 | 2,020 | 1,930 |
| 80 | 1,840 | 1,760 | 1,680 | 1,600 | 1,530 | 1,460 | 1,400 | 1,340 | 1,280 | 1,220 |
| 90 | 1,170 | 1,120 | 1,070 | 1,020 | 978 | 935 | 896 | 857 | 821 | 786 |
| 100 | 753 | 722 | 692 | 662 | 635 | 609 | 584 | 560 | 537 | 515 |
| 110 | 495 | 475 | 456 | 438 | 420 | 404 | 388 | 372 | 358 | 344 |
| 120 | 331 | 318 | 305 | 294 | 283 | 272 | 261 | 252 | 242 | 233 |
| 130 | 224 | 216 | 208 | 200 | 193 | 186 | 179 | 172 | 166 | 160 |
| 140 | 154 | 149 | 144 | 138 | 134 | 129 | 124 | 120 | 116 | 112 |
| 150 | 108 | 104 | 101 | 97.1 | 93.8 | 90.6 | 87.5 | 84.6 | 81.7 | 79.0 |
| 160 | 76.3 | 73.8 | 71.4 | 69.0 | 66.7 | 64.5 | 62.4 | 60.4 | 58.4 | 56.5 |
| 170 | 54.7 | 52.9 | 51.3 | 49.6 | 48.0 | 46.5 | 45.1 | 43.6 | 42.3 | 40.9 |
| 180 | 39.7 | 38.4 | 37.3 | 36.1 | 35.0 | 33.9 | 32.9 | 31.9 | 30.9 | 30.0 |
| 190 | 29.1 | 28.2 | 27.4 | 26.6 | 25.8 | 25.0 | 24.3 | 23.6 | 22.9 | 22.2 |
| 200 | 21.6 | 20.9 | 20.3 | 19.7 | 19.2 | 18.6 | 18.1 | 17.6 | 17.1 | 16.6 |
| 210 | 16.1 | 15.7 | 15.2 | 14.8 | 14.4 | 14.0 | 13.6 | 13.3 | 12.9 | 12.5 |
| 220 | 12.2 | 11.9 | 11.6 | 11.2 | 10.9 | 10.6 | 10.4 | 10.1 | 9.82 | 9.56 |
| 230 | 9.31 | 9.07 | 8.83 | 8.60 | 8.37 | 8.16 | 7.95 | 7.74 | 7.55 | 7.35 |
| 240 | 7.16 | 6.98 | 6.80 | 6.63 | 6.47 | 6.30 | 6.15 | 5.99 | 5.84 | 5.70 |
| 250 | 5.56 | 5.42 | 5.29 | 5.16 | 5.03 | 4.91 | 4.79 | 4.68 | 4.56 | 4.45 |
| 260 | 4.35 | 4.24 | 4.14 | 4.04 | 3.95 | 3.86 | 3.76 | 3.68 | 3.59 | 3.51 |
| 270 | 3.43 | 3.35 | 3.27 | 3.19 | 3.12 | 3.05 | 2.98 | 2.91 | 2.85 | 2.78 |
| 280 | 2.72 | 2.66 | 2.60 | 2.54 | 2.48 | 2.43 | 2.37 | 2.32 | 2.27 | 2.22 |
| 290 | 2.17 | 2.12 | 2.08 | 2.03 | 1.99 | 1.95 | 1.90 | 1.86 | 1.82 | 1.79 |

شاخص

| Flash Point, °F | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 300 | 1.75 | 1.41 | 1.15 | 0.943 | 0.777 | 0.643 | 0.535 | 0.448 | 0.376 | 0.317 |
| 400 | 0.269 | 0.229 | 0.196 | 0.168 | 0.145 | 0.125 | 0.108 | 0.094 | 0.082 | 0.072 |
| 500 | 0.063 | 0.056 | 0.049 | 0.044 | 0.039 | 0.035 | 0.031 | 0.028 | 0.025 | 0.022 |

جدول ۱۲.۵ اعداد

| Aniline Point, °F | Index | | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | -1 | -2 | -3 | -4 | -5 | -6 | -7 | -8 | -9 |
| 0 | 49.1 | 46.0 | 42.8 | 39.8 | 36.8 | 33.8 | 30.9 | 28.1 | 25.3 | 22.6 |
| 10 | 83.2 | 86.8 | 90.5 | 94.2 | 97.9 | 102 | 105 | 109 | 113 | 117 |
| 20 | 121 | 125 | 129 | 133 | 137 | 141 | 145 | 149 | 153 | 157 |
| 30 | 162 | 166 | 170 | 174 | 179 | 183 | 187 | 192 | 196 | 200 |
| 40 | 205 | 209 | 214 | 218 | 223 | 227 | 232 | 237 | 241 | 246 |
| 50 | 250 | 255 | 260 | 264 | 269 | 274 | 279 | 283 | 288 | 293 |
| 60 | 298 | 303 | 308 | 312 | 317 | 322 | 327 | 332 | 337 | 342 |
| 70 | 347 | 352 | 357 | 362 | 367 | 372 | 377 | 382 | 388 | 393 |
| 80 | 398 | 403 | 408 | 414 | 419 | 424 | 429 | 435 | 440 | 445 |
| 90 | 451 | 456 | 461 | 467 | 472 | 477 | 483 | 488 | 494 | 499 |
| 100 | 505 | 510 | 516 | 521 | 527 | 532 | 538 | 543 | 549 | 554 |
| 110 | 560 | 566 | 571 | 577 | 582 | 588 | 594 | 599 | 605 | 611 |
| 120 | 617 | 622 | 628 | 634 | 640 | 645 | 651 | 657 | 663 | 669 |
| 130 | 674 | 680 | 686 | 692 | 698 | 704 | 710 | 716 | 722 | 727 |
| 140 | 733 | 739 | 745 | 751 | 757 | 763 | 769 | 775 | 781 | 788 |
| 150 | 794 | 800 | 806 | 812 | 818 | 824 | 830 | 836 | 842 | 849 |
| 160 | 855 | 861 | 867 | 873 | 880 | 886 | 892 | 898 | 904 | 911 |
| 170 | 917 | 923 | 930 | 936 | 942 | 948 | 955 | 961 | 967 | 974 |
| 180 | 980 | 986 | 993 | 999 | 1,006 | 1,012 | 1,019 | 1,025 | 1,031 | 1,038 |
| 190 | 1,044 | 1,050 | 1,057 | 1,064 | 1,070 | 1,077 | 1,083 | 1,090 | 1,096 | 1,103 |
| 200 | 1,110 | 1,116 | 1,122 | 1,129 | 1,136 | 1,142 | 1,149 | 1,156 | 1,162 | 1,169 |
| 210 | 1,176 | 1,182 | 1,189 | 1,196 | 1,202 | 1,209 | 1,216 | 1,222 | 1,229 | 1,236 |
| 220 | 1,242 | 1,249 | 1,255 | 1,262 | 1,269 | 1,276 | 1,283 | 1,290 | 1,297 | 1,303 |
| 230 | 1,310 | 1,317 | 1,324 | 1,331 | 1,337 | 1,344 | 1,351 | 1,358 | 1,365 | 1,372 |
| 240 | 1,379 | 1,386 | 1,392 | 1,400 | 1,406 | 1,413 | 1,420 | 1,427 | 1,434 | 1,441 |

| Aniline Point, °F | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 49.1 | 52.4 | 55.6 | 58.9 | 62.3 | 65.7 | 69.1 | 72.6 | 76.1 | 79.6 |
| 10 | 83.2 | 86.8 | 90.5 | 94.2 | 97.9 | 102 | 105 | 109 | 113 | 117 |
| 20 | 121 | 125 | 129 | 133 | 137 | 141 | 145 | 149 | 153 | 157 |
| 30 | 162 | 166 | 170 | 174 | 179 | 183 | 187 | 192 | 196 | 200 |
| 40 | 205 | 209 | 214 | 218 | 223 | 227 | 232 | 237 | 241 | 246 |
| 50 | 250 | 255 | 260 | 264 | 269 | 274 | 279 | 283 | 288 | 293 |
| 60 | 298 | 303 | 308 | 312 | 317 | 322 | 327 | 332 | 337 | 342 |
| 70 | 347 | 352 | 357 | 362 | 367 | 372 | 377 | 382 | 388 | 393 |
| 80 | 398 | 403 | 408 | 414 | 419 | 424 | 429 | 435 | 440 | 445 |
| 90 | 451 | 456 | 461 | 467 | 472 | 477 | 483 | 488 | 494 | 499 |
| 100 | 505 | 510 | 516 | 521 | 527 | 532 | 538 | 543 | 549 | 554 |
| 110 | 560 | 566 | 571 | 577 | 582 | 588 | 594 | 599 | 605 | 611 |
| 120 | 617 | 622 | 628 | 634 | 640 | 645 | 651 | 657 | 663 | 669 |
| 130 | 674 | 680 | 686 | 692 | 698 | 704 | 710 | 716 | 722 | 727 |
| 140 | 733 | 739 | 745 | 751 | 757 | 763 | 769 | 775 | 781 | 788 |
| 150 | 794 | 800 | 806 | 812 | 818 | 824 | 830 | 836 | 842 | 849 |
| 160 | 855 | 861 | 867 | 873 | 880 | 886 | 892 | 898 | 904 | 911 |
| 170 | 917 | 923 | 930 | 936 | 942 | 948 | 955 | 961 | 967 | 974 |
| 180 | 980 | 986 | 993 | 999 | 1,006 | 1,012 | 1,019 | 1,025 | 1,031 | 1,038 |
| 190 | 1,044 | 1,050 | 1,057 | 1,064 | 1,070 | 1,077 | 1,083 | 1,090 | 1,096 | 1,103 |
| 200 | 1,110 | 1,116 | 1,122 | 1,129 | 1,136 | 1,142 | 1,149 | 1,156 | 1,162 | 1,169 |
| 210 | 1,176 | 1,182 | 1,189 | 1,196 | 1,202 | 1,209 | 1,216 | 1,222 | 1,229 | 1,236 |
| 220 | 1,242 | 1,249 | 1,255 | 1,262 | 1,269 | 1,276 | 1,283 | 1,290 | 1,297 | 1,303 |
| 230 | 1,310 | 1,317 | 1,324 | 1,331 | 1,337 | 1,344 | 1,351 | 1,358 | 1,365 | 1,372 |
| 240 | 1,379 | 1,386 | 1,392 | 1,400 | 1,406 | 1,413 | 1,420 | 1,427 | 1,434 | 1,441 |

| Mixed Aniline Point, °F | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | -736 | -730 | -723 | -716 | -709 | -703 | -696 | -689 | -682 | -675 |
| 10 | -668 | -660 | -653 | -646 | -639 | -631 | -623 | -616 | -608 | -600 |
| 20 | -593 | -584 | -577 | -569 | -561 | -552 | -544 | -536 | -528 | -519 |
| 30 | -511 | -503 | -494 | -486 | -477 | -468 | -460 | -451 | -442 | -433 |
| 40 | -425 | -416 | -407 | -398 | -389 | -380 | -371 | -361 | -352 | -343 |
| 50 | -334 | -324 | -315 | -306 | -296 | -287 | -277 | -267 | -258 | -248 |
| 60 | -239 | -229 | -219 | -210 | -200 | -190 | -180 | -170 | -160 | -150 |
| 70 | -140 | -130 | -120 | -110 | -100 | -89.6 | -79.4 | -69.2 | -58.9 | -48.6 |
| 80 | -38.3 | -27.9 | -17.5 | -7.06 | 3.39 | 13.9 | 24.4 | 35.0 | 45.5 | 56.1 |
| 90 | 66.8 | 77.4 | 88.1 | 98.8 | 110 | 120 | 131 | 142 | 153 | 164 |
| 100 | 175 | 186 | 197 | 208 | 219 | 230 | 241 | 252 | 263 | 274 |
| 110 | 285 | 297 | 308 | 319 | 330 | 342 | 353 | 364 | 376 | 387 |
| 120 | 399 | 410 | 422 | 433 | 445 | 456 | 468 | 479 | 491 | 503 |
| 130 | 514 | 526 | 538 | 550 | 561 | 573 | 585 | 597 | 609 | 620 |
| 140 | 632 | 644 | 656 | 668 | 680 | 692 | 704 | 716 | 728 | 741 |

| Example: | Component | Volume | Aniline Point, °F | Index | Volume X Index |
|----------|-----------|--------|-------------------|-------|----------------|
| | A | 0.8 | 70 | 347 | 278 |
| | B | 0.2 | NO (Mixed) | 193 | 355 |
| | Total | 1.0 | 37 (or 102 Mixed) | 193 | 193 |

اختلاط نقطه آنیلین

جدول ۱۲.۶ مقادیر اختلاط بهبوددهنده‌های اکتان

اختلاط اکتان

| ترکیبات | RVP, psi | RON | MON | (R + M)/2 |
|---------------------------|----------|--------|--------|-----------|
| Methanol | 40 | 135 | 105 | 120 |
| Ethanol | 11 | 132 | 106 | 119 |
| <u>tert-Butanol</u> (TBA) | 6 | 106 | 89 | 98 |
| MTBE | 9 | 118 | 101 | 110 |
| ETBE | 4 | 118 | 102 | 110 |
| TAME | 1.5 | 111 | 98 | 105 |
| TEL | — | 10,000 | 13,000 | |

شاخص نقطه ریزش^{۲۲۹} مخلوط، عبارت است از مجموع محصولات برش حجمی، ضربدر شاخص اختلاط نقطه ریزش برای هر یک از اجزاء، یا

$$PPBI_{blend} = \sum V_i PPBI_i$$

مقادیر ویسکوزیته‌ی یک مخلوط را می‌توان با روش موسوم به **API 11A4.3** که در صفحات ۱۱-۳۵ کتاب «پالایش نفت ۲۳۰» به آن اشاره شده تخمین زد.

۱۲-۴: مطالعه موردی: اختلاط بنزین

الزامات عبارتند از ایجاد یک تقسیم ۵۰/۵۰ از خطوط بنزین ممتاز و معمولی با اعداد اکتان ۹۱ و ۸۷ به ترتیب و فشار بخار ۱۰/۲ یا ۷۰/۳ کیلوپاسکال است. برای این تقسیم بین معمولی و پریمیوم، عدد اکتان استخر مورد نیاز ۸۹.۰ است. سپس ذخایر ترکیبی اولیه موجود برای اختلاط انتخاب می‌شوند. این یک فرآیند آزمون و خطا در این مرحله است. پس از انتخاب ذخایر، ابتدا مقدار آن-بوتان مورد نیاز برای ایجاد فشار بخار مورد نظر محاسبه می‌شود زیرا آن-بوتان به طور قابل توجهی به اکتان محصول نهایی کمک می‌کند.

²²⁹ . pour point index

²³⁰ . Petroleum Refining

| موجودی پایه | BPCD | MON | RON |
|-----------------------------|--------|------|------|
| <u>Isomerate</u> | 5,735 | 81.1 | 83.0 |
| Reformate | 14,749 | 86.9 | 98.5 |
| FCC C ₅ gasoline | 20,117 | 76.8 | 92.3 |
| <u>Light hydrocrackate</u> | 814 | 82.4 | 82.8 |
| Alkylate | 4,117 | 95.9 | 97.3 |
| Polymer | 2,071 | 84.0 | 96.9 |
| Total: | 47,603 | | |

جدول ۱۲-۷: شاخص‌های اختلاط نقطه ریزش برای موجودی تقطیر

| ASTM 50% Temp | 300 | 350 | 375 | 400 | 425 | 450 | 475 | 500 | 525 | 550 | 575 | 600 | 625 | 650 | 675 | 700 |
|---------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Pour Point | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 70 | 133 | 131 | 129 | 128 | 127 | 125 | 123 | 120 | 118 | 115 | 113 | 110 | 108 | 105 | 103 | 100 |
| 65 | 114 | 111 | 109 | 107 | 105 | 103 | 101 | 98 | 96 | 94 | 91 | 88 | 85 | 82 | 79 | 76 |
| 60 | 99 | 94 | 92 | 90 | 87 | 85 | 82 | 80 | 77 | 74 | 72 | 69 | 67 | 64 | 62 | 60 |
| 55 | 88 | 79 | 77 | 75 | 73 | 71 | 68 | 66 | 63 | 61 | 58 | 56 | 53 | 50 | 48 | 46 |
| 50 | 72 | 68 | 66 | 63 | 61 | 59 | 56 | 54 | 52 | 49 | 47 | 44 | 42 | 39 | 37 | 35 |
| 45 | 60 | 56 | 54 | 52 | 50 | 48 | 46 | 44 | 42 | 40 | 38 | 35 | 33 | 31 | 29 | 27 |
| 40 | 52 | 48 | 46 | 44 | 42 | 40 | 38 | 36 | 34 | 32 | 30 | 28 | 26 | 24 | 22 | 21 |
| 35 | 44 | 41 | 39 | 37 | 35 | 33 | 32 | 30 | 28 | 26 | 24 | 23 | 21 | 19 | 18 | 16 |
| 30 | 37 | 34 | 32 | 31 | 29 | 27 | 26 | 24 | 23 | 21 | 19 | 18 | 16 | 15 | 14 | 13 |
| 25 | 32 | 29 | 27 | 26 | 24 | 23 | 21 | 20 | 18 | 17 | 15 | 14 | 13 | 12 | 11 | 10 |
| 20 | 27 | 24 | 23 | 21 | 20 | 19 | 17 | 16 | 15 | 14 | 12 | 11 | 10 | 9.1 | 8.3 | 7.5 |
| 15 | 23 | 20 | 19 | 18 | 17 | 16 | 14 | 13 | 12 | 11 | 10 | 9.0 | 8.1 | 7.2 | 6.4 | 5.8 |
| 10 | 20 | 17 | 16 | 15 | 14 | 13 | 12 | 11 | 9.8 | 8.8 | 8.0 | 7.1 | 6.3 | 5.6 | 5.0 | 4.5 |
| 5 | 17 | 15 | 14 | 13 | 12 | 11 | 9.7 | 8.8 | 7.9 | 7.1 | 6.3 | 5.6 | 5.0 | 4.4 | 3.8 | 3.5 |
| 0 | 14 | 12 | 11 | 10 | 9.6 | 8.7 | 7.9 | 7.1 | 6.3 | 5.6 | 5.0 | 4.4 | 3.8 | 3.4 | 3.0 | 2.7 |
| - 5 | 12 | 10 | 9.5 | 8.7 | 8.0 | 7.2 | 6.5 | 5.8 | 5.1 | 4.5 | 3.9 | 3.4 | 3.0 | 2.7 | 2.4 | 2.1 |
| -10 | 10 | 8.8 | 8.0 | 7.3 | 6.6 | 5.9 | 5.3 | 4.7 | 4.1 | 3.6 | 3.2 | 2.8 | 2.5 | 2.2 | 1.9 | 1.6 |
| -15 | 8.8 | 7.4 | 6.8 | 6.1 | 5.5 | 4.9 | 4.4 | 3.9 | 3.4 | 3.0 | 2.6 | 2.2 | 1.9 | 1.7 | 1.4 | 1.2 |
| -20 | 7.5 | 6.3 | 5.7 | 5.1 | 4.6 | 4.1 | 3.6 | 3.2 | 2.8 | 2.4 | 2.1 | 1.8 | 1.5 | 1.3 | 1.1 | 0.94 |
| -25 | 6.4 | 5.3 | 4.7 | 4.2 | 3.7 | 3.3 | 2.9 | 2.5 | 2.2 | 1.9 | 1.7 | 1.4 | 1.2 | 1.0 | 0.90 | 0.72 |
| -30 | 5.5 | 4.5 | 4.0 | 3.6 | 3.2 | 2.8 | 2.4 | 2.1 | 1.8 | 1.5 | 1.3 | 1.1 | 0.96 | 0.80 | 0.67 | 0.56 |
| -35 | 4.6 | 3.7 | 3.3 | 2.9 | 2.6 | 2.3 | 2.0 | 1.7 | 1.4 | 1.2 | 1.0 | 0.90 | 0.75 | 0.62 | 0.51 | 0.43 |
| -40 | 4.0 | 3.2 | 2.8 | 2.5 | 2.2 | 1.9 | 1.6 | 1.4 | 1.2 | 1.0 | 0.86 | 0.73 | 0.62 | 0.51 | 0.41 | 0.33 |
| -45 | 3.3 | 2.7 | 2.4 | 2.1 | 1.8 | 1.5 | 1.3 | 1.1 | 0.98 | 0.82 | 0.68 | 0.58 | 0.48 | 0.38 | 0.31 | 0.25 |
| -50 | 2.8 | 2.3 | 2.0 | 1.7 | 1.5 | 1.3 | 1.1 | 0.93 | 0.78 | 0.66 | 0.56 | 0.47 | 0.38 | 0.31 | 0.25 | 0.20 |
| -55 | 2.5 | 1.9 | 1.7 | 1.4 | 1.2 | 1.1 | 0.90 | 0.77 | 0.65 | 0.55 | 0.46 | 0.37 | 0.30 | 0.24 | 0.19 | 0.15 |
| -60 | 2.1 | 1.6 | 1.4 | 1.2 | 1.0 | 0.87 | 0.74 | 0.62 | 0.52 | 0.43 | 0.36 | 0.30 | 0.24 | 0.19 | 0.14 | 0.10 |
| -65 | 1.8 | 1.4 | 1.2 | 1.0 | 0.85 | 0.72 | 0.60 | 0.50 | 0.41 | 0.34 | 0.28 | 0.23 | 0.18 | 0.14 | 0.10 | 0.07 |
| -70 | 1.5 | 1.1 | 0.99 | 0.84 | 0.71 | 0.60 | 0.50 | 0.42 | 0.36 | 0.30 | 0.25 | 0.20 | 0.15 | 0.11 | 0.08 | 0.05 |

برای دور اول محاسبات، موجودی اختلاطی که برای بنزین ممتاز انتخاب می‌شود باید متشکل از مجموع برش حجمی بنزین سوپر،

ضربدر مجموع موجودی اختلاط باشد. موجودی‌های زیر در این بحث مورد استفاده قرار می‌گیرند:

| ترکیبات | حجم | RVP | VPBI | vol(VPBI) |
|---------------------|------------|------|-------|-----------|
| n-Butane | W | 51.6 | 138.0 | 138W |
| Isomerate | 5,735 | 13.5 | 25.9 | 148,395 |
| Reformate | 14,749 | 2.2 | 2.7 | 39,517 |
| FCC gasoline | 20,117 | 4.4 | 6.4 | 128,199 |
| Light hydrocrackate | 814 | 12.9 | 24.4 | 19,895 |
| Alkylate | 4,117 | 4.6 | 6.7 | 27,732 |
| Polymer | 2,071 | 8.7 | 14.9 | 30,950 |
| Total | 47,603 + W | | | |

$$18.2(47,603 + W) = 394,688 + 138W$$

$$866,375 + 18.2W = 394,688 + 138W$$

$$119.8W = 471,687$$

$$W = 3,937 \text{ bbl C4}$$

۱-۴-۱۲: محاسبات اکتان برای بنزین استخر

| ترکیبات | BPCD | Vol frac. | MON | MO | RON | RO |
|----------------------------------|------------|-----------|------|-------|------|-------|
| | | | N | N | | |
| n-Butane | 3,937 | 0.077 | 92.0 | 7.05 | 93.0 | 7.12 |
| Isomerate | 5,735 | 0.111 | 81.1 | 9.02 | 83.0 | 9.23 |
| Reformate | 14,74 | 0.286 | 86.9 | 24.85 | 98.5 | 28.18 |
| | | | 9 | | | |
| FCC C ₅ · gasoline | 20,11 7 | 0.390 | 76.8 | 29.97 | 92.3 | 36.02 |
| Light hydrocrackat e | 814 | 0.016 | 82.4 | 1.30 | 82.8 | 1.31 |
| Alkylate | 4,117 | 0.080 | 95.9 | 7.66 | 97.3 | 7.77 |
| Polymer | 2,071 | 0.040 | 84.0 | 3.38 | 96.9 | 3.89 |
| Total | 51,54 | 1.000 | | 83.23 | | 95.53 |
| | | | | 0 | | |

این قابل قبول نیست، زیرا اکتان مورد نیاز برای بنزین استخر ۸۹ PON است. راه‌های مختلفی برای اصلاح این موضوع وجود دارد. از جمله احتمالات در این زمینه:

۱. شدت اصلاح را برای تولید یک بازساز شفاف ۹۸/۸ یا ۱۰۰ RON افزایش دهید. (این شیوه چندان جذاب به نظر نمی‌رسد زیرا محتوای آروماتیک بنزین، افزایش و حجم آن کاهش می‌یابد).

۲. از یکی از عناصر اکتان همچون MTBE، ETBE یا اتانول برای بهبود اکتان استخر استفاده کنید.

۵-۱۲: مطالعه موردی: اختلاط سوخت دیزل و جت

به منظور تحقق مشخصات گوگرد برای سوخت دیزل، جریان‌های ترکیبی پایه، نفت گاز اتمسفر و نفت گاز سبک کوکر (LCGO)، در معرض تصفیه‌ی هیدروژنی قرار می‌گیرند تا گوگرد آنها حذف و مقادیر ستان آنها بهبود یابد. در فرایند تصفیه‌ی هیدروژنی تلاش می‌شود تا درصد گوگرد سوخت دیزل به کمتر از ۱۵ بخش در میلیون^{۲۳۱} کاهش یابد. محصولی که تحت تصفیه یهیدروژنی قرار گرفته، به همراه مقدار کمی از کف آلکیلات در سوخت دیزل مخلوط می‌شود. این مخلوط سوخت دیزل را همچنین می‌توان با قراردادن افزودنی‌های نفت گرمایشی در موجودی پایه به جای استفاده از افزودنی‌های سوخت دیزل، به عنوان ابزار گرمایش منازل مسکونی مورد استفاده قرار داد. بررسی‌های آزمایشگاهی برای تعیین میزان آروماتیک سوخت دیزل ضروری است و این آزمایشات از دسترس دانشجویان به دور است. بنابراین از خواص جایگزین شاخص ستان (بالاتر از ۴۵.۰) برای این منظور استفاده می‌شود.

۵-۱۲-۱: اختلاط سوخت دیزل و نفت گرمایش منازل

| ترکیبات | BPCD°API C.I. | | | lb/h/B | lb/h | wt% | lb/h |
|-----------|---------------|------|------|--------|--------|-------|------|
| | | | | PD | S | S | |
| HT diesel | 19,68 | 31.0 | 47.6 | 12.70 | 250,09 | 0.001 | 4 |
| | 6 | | | | 6 | 5 | |
| Alkylate | 310 | 5.3 | 5.9 | 15.02 | 4,683 | 0.00 | 0 |
| btms. | | | | | | | |
| Total | 19,99 | 30.5 | 46.9 | | 254,78 | 0.001 | 4 |
| | 6 | | | | 0 | 5 | |

در صورت نیاز به سوخت دیزل مازاد یا تولید نفت کوره شماره ۲، می‌توان نفت سبک کراکینگ کاتالیزور سیال را از خوراک هیدروکراکر منحرف کرد، یا هیدروکراکر را برای تولید سوخت دیزل به جای به حداکثر رساندن تولید سوخت جت استفاده کرد.

۲-۵-۱۲: مخلوط سوخت جت

| ترکیبات | BPCD °AP lb/h/B | | lb/h | wt% lb/h | | |
|---------|-----------------|------|-------|----------|--------|---|
| | I | PD | | S | S | |
| HC jet | 8,441 | 32.2 | 12.61 | 106,43 | 0.00 | 0 |
| | | | | 9 | | |
| Atm. | 11,95 | 38.5 | 12.14 | 145,190 | 0.0015 | 2 |
| kero. | 6 | | | 4 | | |
| HSR | 4,332 | 42.5 | 11.85 | 51,354 | 0.0030 | 2 |
| naphtha | | | | | | |
| Total | 24,72 | | | 302,98 | | 4 |
| | | | | 9 | | 7 |

مقادیر نسبی سوخت دیزل و سوخت جت را می‌توان با تغییر نقاط برش و مقادیر نسبی جریان‌های برش جانبی و پایین از دستگاه تقطیر میانی در محدوده معقولی تغییر داد.

چالش‌ها و مسائل

۱. با استفاده از مقادیر جدول ۱۲.۱، تعداد بشکه‌های ان-بوتان را محاسبه کنید که باید به مخلوطی از ۱۲۵۰ بشکه بنزین HSR، 750 بشکه بنزین LSR و ۶۲۰ بشکه بنزین C5 FCC اضافه شود تا 9.0 psi تولید شود. فشار بخار رید اعداد تحقیقاتی و اکتان موتور ترکیب چیست؟

۲. برای ترکیب اجزای مسئله ۱، اگر ۱۰ درصد اتانول به مخلوط بنزین اضافه شود، عدد اکتان ارسال شده بنزین ۹.۰ psi RVP چقدر خواهد بود؟

۳. مقدار بوتان مورد نیاز برای تولید یک **RVP 12.5 psi** برای مخلوطی از ۲۷۳۰ بشکه بنزین **LSR**، 2490 بشکه ۹۴ **RON** reformate، 6100 بشکه هیدروکراکات سنگین و ۳۶۰۰ بشکه گاز **C5** را محاسبه کنید. برای تولید یک محصول ۹۰ **RON** چه مقدار **ETBE** باید اضافه شود؟

۴. نقطه اشتعال مخلوطی از ۲۵۰۰ بشکه نفت با نقطه اشتعال ۱۲۰ درجه فارنهایت، ۳۷۵۰ بشکه با نقطه اشتعال ۳۵ درجه فارنهایت و ۵۰۰۰ بشکه با نقطه اشتعال ۱۵۰ درجه فارنهایت چقدر است؟
۵. نقطه ریزش مخلوط زیر را محاسبه کنید:

| ASTM 50% Pour | | temp., | point, |
|----------------------|----------|---------------|---------------|
| CompoBarrel | | °F | °F |
| nent | s | °F | °F |
| A | 5200 | 575 | 10 |
| B | 3000 | 425 | 50 |
| C | 6500 | 500 | 65 |
| D | 3250 | 550 | 45 |

۶. ویسکوزیته مخلوطی از ۲۰۰۰ بشکه نفت با ویسکوزیته ۷۵.۵ **cSt** در ۱۳۰ درجه فارنهایت، ۳۰۰۰ بشکه با **cSt 225** در ۱۳۰ درجه فارنهایت و ۵۰۰۰ بشکه با ۶۵۰۰ درجه فارنهایت در ۱۳۰ چقدر است؟

۷. اعداد اکتان ترکیب نهایی و مقدار بوتان مورد نیاز برای تولید بنزین **RVP 9.5 psi** را از ۵۱۰۰ بشکه در روز بنزین **LSR**.

3000 BPSD هیدروکراکات سبک، ۴۲۵۰ بشکه در روز آلکیلات، ۱۰،۲۸۰ بشکه در روز، گازوئیل ۱۰،۲۸۰ **RVP BPSD**.

BPSD سنگین، ۱۰،۲۴۰ بشکه در روز، گازوئیل ۱۰،۲۸۰ بشکه در روز، گازوئیل ۱۰،۲۸۰ بشکه در روز، گازوئیل **RVP00**، بشکه در روز محاسبه کنید. ۱۴۲۰۰ بشکه در روز از **RON ۹۶** ریفرمیت و ۲۵۰۰ بشکه در روز بنزین پلیمری.

۸. بهترین روش را برای افزایش عدد اکتان ارسال شده شفاف بنزین استخر در مسئله ۷ به سه عدد پیشنهاد کنید. هزینه های مربوطه را برآورد کنید. فرض کنید هر واحد پردازشی لازم موجود است و ظرفیت لازم را دارد.

۹. تعداد بشکه های ان-بوتان را محاسبه کنید که باید به مخلوطی از ۱۰۰۰ بشکه بنزین حرارتی سبک، ۱۰۰۰ بشکه بنزین پلیمری و ۱۰۰۰ بشکه **C4** آلکیلات اضافه شود تا محصول بنزینی با بخار رید ۱۰.۰ **psi** تولید شود.

۱۰. عدد اکتان ارسالی و فشار بخار رید محصول بنزین مسئله ۳ چیست؟

۱۱. اعداد اکتان شفاف (MON و RON) و مقدار بوتان مورد نیاز برای یک بنزین RVP 12.0 psi تولید شده را از موارد زیر

محاسبه کنید:

| | |
|---------------------------|------|
| BPS | |
| D | |
| LSR naphtha | 4,20 |
| | 0 |
| Light | 1,80 |
| hydrocrackate | 0 |
| C ₅ + alkylate | 4,50 |
| | 0 |
| Heavy | 9,15 |
| hydrocrackate | 0 |
| Reformate | 11,5 |
| (94 RON) | 00 |
| C ₅ + FCC | 15,6 |
| gasoline | 00 |

۱۲. بهترین روش (با کمترین هزینه سرمایه‌ای) را برای افزایش عدد اکتان اعلام‌شده بنزین استخر در مسئله ۱۱ در اعداد اکتان

۵.۵ پیشنهاد کنید. اندازه واحد و هزینه ساخت آن در سال ۱۹۹۴ را برآورد کنید.

فصل ۱۳

فرایندهای پشتیبان^{۲۳۲}

تعدادی از فرایندها وجود دارند که گرچه مستقیماً در تولید سوخت‌های هیدروکربنی دخیل نیستند، اما نقش پشتیبان را در این زمینه ایفا می‌کنند که از آن جمله می‌توان به واحد پردازش هیدروژن برای تولید هیدروژن در فرایند هیدروکراکینگ و تصفیه

هیدروژنی؛ واحد پردازش گاز برای جداسازی هیدروکربن‌های کم جوش؛ واحد تصفیه گاز اسیدی که سولفید هیدروژن و سایر گازهای اسیدی را از جریان گاز هیدروکربنی حذف می‌کند؛ واحد بازیابی گوگرد؛ و سیستم‌های تصفیه آب پساب اشاره کرد.

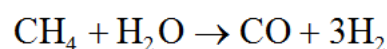
۱-۱۳: تولید و تصفیه هیدروژن

در بسیاری از پالایشگاه‌ها مقادیری کافی از هیدروژن به منظور استفاده در فعالیت‌های تصفیه هیدروژنی عملیات‌های مربوط به اصلاح کاتالیزور پلاتین تولید می‌شود. با این حال، برخی نیروگاه‌های جدیدتر، برای پیاده‌سازی بهینه‌ی عملیات تصفیه هیدروژنی و هیدروکراکینگ خود، به هیدروژن بیشتری نسبت به واحدهای اصلاح کاتالیزوری نیاز دارند.

نیاز به هیدروژن اضافی را می‌توان به کمک یکی از دو فرایند زیر تأمین کرد: اکسیداسیون جزئی^{۲۳۳} هیدروکربن‌های سنگین نظیر نفت کوره، یا اصلاح بخار اسانس‌های نفتی^{۲۳۴} همچون متان (گاز طبیعی)، اتان یا پروپان. هرچند در فرآیند اصلاح بخار از کاتالیزور استفاده می‌شود، اما نباید این فرایند را با اصلاح کاتالیزوری نفتا در بحث بهبود اکتان اشتباه گرفت. هزینه‌های نسبی تولید هیدروژن در هر دو فرآیند، در درجه‌ی اول تابعی از هزینه مواد اولیه است. هزینه‌های تولید هیدروژن به کمک اصلاح متان، در مقایسه با اکسیداسیون جزئی نفت کوره، به مراتب کمتر است. به همین دلیل، در آمریکای شمالی عمدتاً از اصلاح بخار برای تولید هیدروژن استفاده می‌شود تا اکسیداسیون جزئی. اصلاح بخار برای تولید هیدروژن در چهار مرحله انجام می‌شود:

۱. اصلاح^{۲۳۵}: شامل واکنش کاتالیزوری متان با بخار در دماهای بین ۱۴۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه فارنهایت (۷۶۰ تا ۸۱۶ درجه

سانتیگراد)، مطابق با معادله زیر:



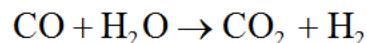
این واکنش گرماگیر است و با عبور گاز از لوله‌های پر از کاتالیزور در یک کوره انجام می‌شود. کاتالیزور معمولاً به شکل حلقه‌های استوانه‌ای توخالی ست که قطر آنها تا ۴/۳ اینچ (۱/۹ سانتی‌متر) هم می‌رسد. علاوه بر این، از ۲۵ تا ۴۰ درصد اکسید نیکل تشکیل شده است که روی یک پایه نسوز با سیلیس کم رسوب کرده است.

²³³ . partial oxidation

²³⁴ . light ends

²³⁵ . Reforming

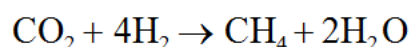
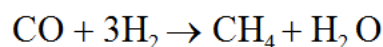
۲. تبدیل شیفت^{۲۳۶}: در این مرحله، بخار بیشتری برای تبدیل مونواکسیدکربن حاصل از مرحله‌ی اول به هیدروژن بر اساس واکنش زیر اضافه می‌شود:



این یک واکنش گرمازا است و در یک راکتور کاتالیزوری با بستر ثابت در حدود ۶۵۰ درجه فارنهایت (۳۴۳ درجه سانتیگراد) انجام می‌شود. معمولاً برای جلوگیری از افزایش بیش از حد دما، از بسترهای کاتالیزوری متعدد در یک راکتور به همراه خنک‌کننده خارجی بین بسترها استفاده می‌شود، زیرا این امر بر تبدیل تعادل تأثیر منفی می‌گذارد. کاتالیزور مورد استفاده، مخلوطی از کروم^{۲۳۷} و اکسید آهن است.

۳. تصفیه گاز^{۲۳۸}: مرحله سوم عبارت است از حذف دی‌اکسیدکربن از طریق جذب در محلول آمین سیال یا کربنات پتاسیم داغ. چندین محلول تصفیه دیگر نیز در حال استفاده هستند. محلول تصفیه شده با گاز هیدروژن و دی‌اکسیدکربن در یک جاذب حاوی حدود ۲۴ سینی یا مقداری معادل بسته‌بندی تماس می‌گیرد. دی‌اکسیدکربن در محلول جذب می‌شود و سپس برای بازسازی به یک دستگاه ثابت فرستاده می‌شود.

۴. متاناسیون^{۲۳۹}: در این مرحله، اندک مقادیر مونوکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن باقی‌مانده، به کمک واکنش‌های زیر به متان تبدیل می‌شوند:



این مرحله، در یک راکتور کاتالیزوری با بستر ثابت در دمای حدود ۷۰۰ تا ۸۰۰ درجه فارنهایت (۳۷۰ تا ۴۲۷ درجه سانتیگراد) انجام می‌شود. هر دو واکنش گرمازا هستند و اگر غلظت خوراک منواکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن بیش از ۳ درصد باشد، لازم است مقداری از گاز خروجی خنک شده بازیافت شود تا گرمای واکنش از بین برود. کاتالیزور حاوی ۱۰ تا ۲۰ درصد نیکل بر روی یک پایه نسوز است.

²³⁶ . Shift conversion

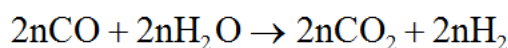
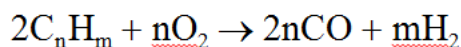
²³⁷ . chromium

²³⁸ . Gas purification

²³⁹ . Methanation

توصیف قبلی تا حدودی ایده آل است، زیرا واکنش‌های واقعی پیچیده‌تر از آنچه نشان داده شده است. شرایط واقعی فرآیند دما، فشار، و نسبت بخار/کربن به عوامل متعددی مربوط می‌شود. شکل ۱۳-۱ ناظر به نمودار ساده‌شده‌ای از فرایند برای تولید هیدروژن با اصلاح بخار است. هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی را می‌توان از شکل ۱۳-۲ و جدول ۱۳-۱ تخمین زد.

اکسیداسیون جزئی روغن‌های کوره با سوزاندن سوخت در فشارهای بالا (۸۰۰ تا ۱۳۰۰ پوند در اینچ مربع (۵۵۱۵ تا ۸۹۶۲ کیلوپاسکال) با مقداری اکسیژن خالص که به مقدار لازم برای تبدیل نفت کوره به مونوکسیدکربن و هیدروژن محدود می‌شود، انجام می‌شود. آب (بخار) کافی برای انتقال مونوکسیدکربن به هیدروژن در مرحله تبدیل شیفیت کاتالیستی اضافه می‌شود. دی اکسیدکربن حاصل با جذب در کربنات پتاسیم داغ یا حلال‌های دیگر حذف می‌شود. در حالت ایده‌آل، واکنش‌های اکسیداسیون جزئی به شرح زیر است:



در متون علمی، چکیده‌ی قابل ملاحظه‌ای از فرآیندهای اکسیداسیون جزئی منتشر شده است. در برخی از پالایشگاه‌ها، مقدار قابل توجهی هیدروژن در جریان‌های گازی که از عملیات هیدروکراکینگ یا تصفیه هیدروژنی خارج می‌شوند وجود دارد. بازیابی این هیدروژن باید هر زمان که نیاز به مکمل هیدروژن اصلاح‌کننده کاتالیزوری برای ایجاد تعادل کلی هیدروژن در پالایشگاه هست مدنظر قرارگیرد. به منظور بازیابی جریان هیدروژن غلیظ از گاز رقیق، سه فرآیند صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد که اجزای اصلی آن شامل متان و سایر بخارات هیدروکربنی‌ست. این سه فرآیند عبارتند از:

۱. جداسازی فاز برودتی^{۲۴۰}

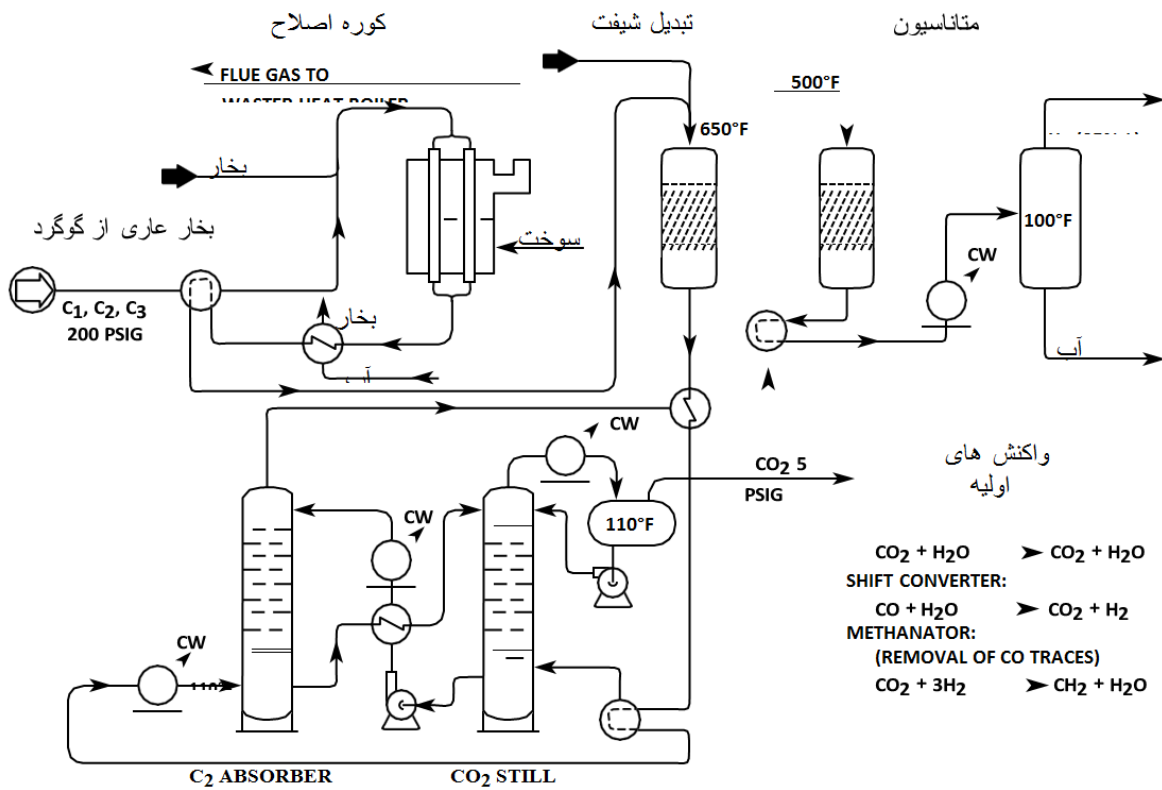
۲. جذب سطحی^{۲۴۱}

۳. نفوذ^{۲۴۲}

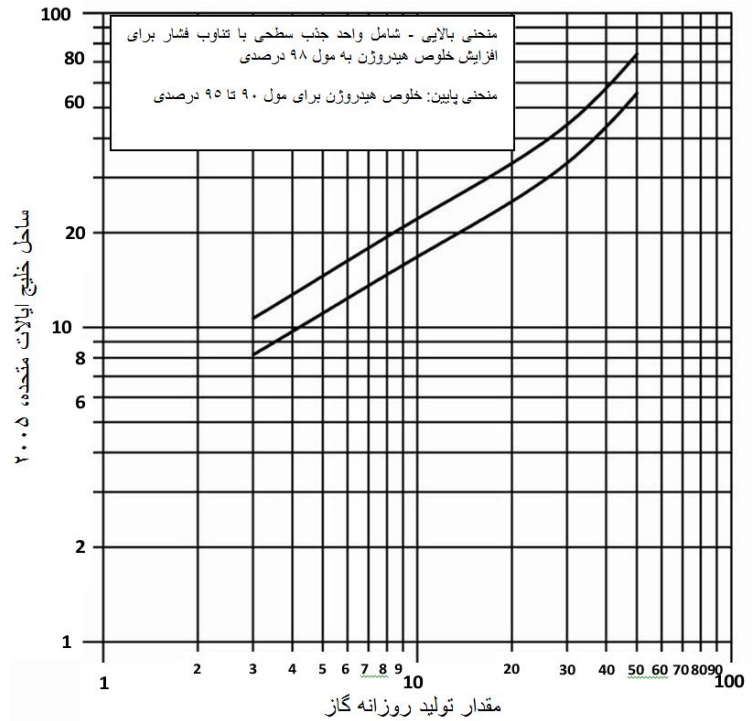
²⁴⁰ . Cryogenic phase separation

²⁴¹ . Adsorption

²⁴² . Adsorption



تصویر ۱۳-۱: تولید هیدروژن از طریق اصلاح بخار



تصویر ۱۳-۲: تولید هیدروژن از طریق اصلاح هزینه سرمایه‌گذاری بخار-متان: خلیج ایالات متحده، ۲۰۰۵

در روش جداسازی فاز برودتی، گاز تا حدود ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه فارنهایت (۱۲۹ تا ۱۵۷ درجه سانتیگراد) در فشاری بین ۲۰۰ تا ۵۰۰ پوند در اینچ مربع (۱۳۸۰ تا ۳۴۵۰ کیلوپاسکال) خنک می‌شود. فاز بخار حاصل از این فرایند، معمولاً حاوی هیدروژنی با ۹۰ درصد مول است. فاز مایع حاصل نیز بخش زیادی از متان و دیگر انواع هیدروکربن‌ها را شامل می‌شود. از فاز مایع که تا حدود ۵۰ پوند در اینچ مربع (۳۴۵ کیلوپاسکال) منبسط شده، برای خنک کردن گاز تغذیه استفاده می‌شود. این موضوع باعث تبخیر مجدد فاز مایع می‌شود. از فاز بخار سرد نیز برای خنک کردن گاز خوراک استفاده می‌شود. دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن و بخار آب باید قبل از سرد شدن از گاز خوراک حذف شوند. شرایط مورد نیاز برای دستیابی به خلوص هیدروژنی مختلف در متون علمی شرح داده شده است.

جدول ۱۳-۱: داده‌های مربوط به هزینه‌های واحد تولید هیدروژن

هزینه‌های مشمول

۱. گوگردزایی گاز خوراک

۲. اصلاح‌کننده، مبدل شیفت، متاناسیون، دیگ بخار حرارتی زباله، واحد آمین (MEA)

۳. تحویل هیدروژن به خمیر در محدوده‌ی ۲۵۰ پوند در اینچ مربع (۱۷۲۵ کیلوپاسکال)، ۱۰۰ درجه فارنهایت (۳۸ درجه

سانتیگراد)، ۹۰ تا ۹۵ درصد خالص

۴. هزینه‌های اولیه کاتالیزور

هزینه‌های غیرمشمول

۱. تصفیه آب خوراک بویلر

۲. آب خنک‌کننده

۳. کم آبی محصول هیدروژن

۴. داده‌های سودمندی منبع تغذیه

| | |
|---|-------|
| تغذیه H_2 / kWh/lb , | 0.15 |
| kWh/kg H_2 | 0.33 |
| آب خنک‌کننده H_2 / gal crclt./lb ,a | 65.0 |
| M3/kg H_2 | 0.54 |
| Fuel, b MBTU/lb H_2 | 45.0 |
| MJ/kg H_2 | 105.0 |
| آب تغذیه دیگ تصفیه H_2 / gal/lb ,c | 1.0 |
| M3/kg H_2 | 0.01 |
| کاتالیزورها و مواد شیمیایی H_2 / lb , c | 0.80 |
| c/kg H_2 | 1.75 |
| گاز خوراک H_2 / mol/mol ,d | 0.26 |

در فرآیند جذب، هیدروکربن‌ها از گاز روی یک جاذب جامد (معمولاً یک غربال مولکولی) جذب می‌شوند و هیدروژن جاذب را با خلوص مطلوب ترک می‌کند. از چندین مخزن جاذب برای این منظور استفاده می‌شود و جریان گاز خوراک به صورت دوره‌ای از یک ظرف به ظرف دیگر تغییر می‌کند تا جاذب بتواند دوباره تولید شود. متان جذب‌شده و سایر ناخالصی‌ها با کاهش فشار ساده و

پاکسازی از جاذب آزاد می‌شوند. از این رو، به این فرآیند، «جذب سطحی با تناوب فشار^{۲۴۳}» اطلاق می‌شود. فرآیند نفوذ، هیدروژن را از متان و سایر گازها جدا می‌کند و به هیدروژن اجازه می‌دهد تا نفوذ خود را از طریق غشایی متشکل از الیاف توخالی کوچک مصنوعی انجام دهد. نیروی محرکه‌ی این فرآیند عبارت است از تفاوت بین فشار جزئی هیدروژن در هر طرف غشا. بنابراین، برای دستیابی به بازیابی بالا، باید افت فشار قابل توجهی روی محصول هیدروژنی اعمال شود. انتخاب اقتصادی‌ترین روش برای بازیافت هیدروژن از جریان گاز پالایشگاه، به حجم گاز مورد پردازش، بازیافت هیدروژن و خلوص مطلوب و نوع اجزای جداسازی بستگی دارد. برای جریان‌های نسبتاً کوچک (کمتر از ۲ تا ۳ میلیون فوت مکعب در روز^{۲۴۴}) می‌بایست از فرآیند نفوذ بهره گرفته شود. برای حذف گسترده هیدروکربن‌ها از جریان‌های نسبتاً بزرگ (بیشتر از ۲۰ میلیون فوت مکعب در روز) باید فرآیند برودتی در نظر گرفته شود. فرآیند جذب معمولاً زمانی مفید است که بازیافت هیدروژن در خلوص بیش از ۹۵ مول درصد انجام پذیرد.

۲-۱۳: واحد فراوری گاز

وظایف اصلی واحدهای فراوری گاز پالایشگاه عبارتند از:

۱. بازیافت پروپان، بوتان، الفین از جریان‌های مختلف گازی که در واحدهای فراوری مختلف نظیر تقطیر خام، کوکرها، کت کراکر^{۲۴۵}، اصلاح‌کننده‌ها و هیدروکراکرها تولید می‌شود.
 ۲. تولید گاز خشک گوگردزایی شده متشکل از متان و اتان که برای استفاده به عنوان گاز سوخت یا به عنوان ماده اولیه برای تولید هیدروژن مناسب است.
- در واحد پردازش گاز معمولی که در شکل ۱۳-۳ نشان داده شده است، گازهای کم فشار (۰ تا ۲۰ پوند در اینچ مربع) جمع‌آوری، و پس از فشرده‌سازی به میزان ۲۰۰ پوند در اینچ مربع (۱۳۸۰ کیلوپاسکال)، به عنوان خوراک جاذب-پروپان زدا مصرف می‌شود. این ستون معمولاً شامل ۲۰ تا ۲۴ سینی در قسمت جذب (بالا) و ۱۶ تا ۲۰ سینی در قسمت بازیافت (پایین) است. روغن جذب بدون چربی به مقدار کافی به سینی بالایی وارد می‌شود تا ۸۵ تا ۹۰ درصد از C3 و تقریباً همه C4 و اجزای سنگین تر را از گاز تغذیه و بخار خروجی از بخش جداسازی جذب کند. روغن جذب بدون چربی معمولاً یک نفتای هگزانیزه با نقطه پایانی ۳۵۰ تا ۳۸۰ درجه فارنهایت (۱۷۷ تا ۱۹۳ درجه سانتیگراد) است.

²⁴³ . pressure swing adsorption

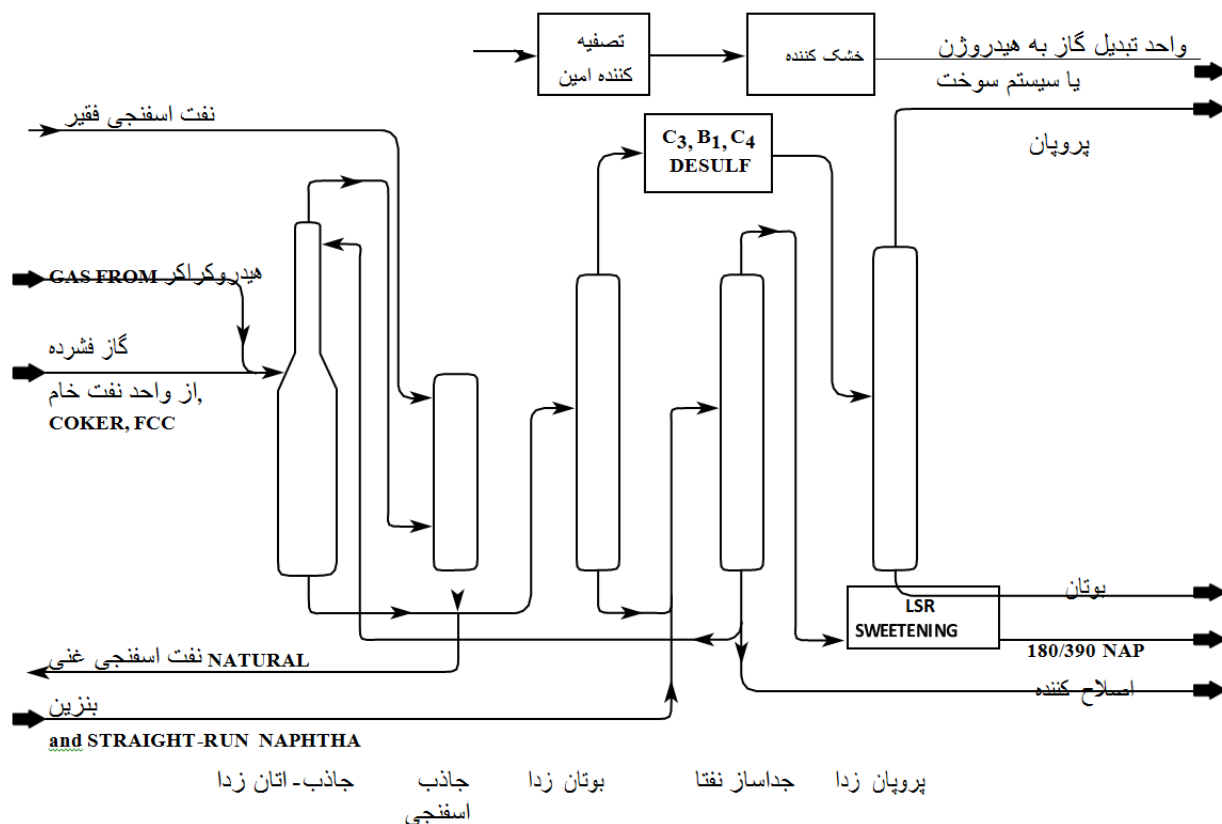
²⁴⁴ . Million standard cubic feet per day (MMSCFD)

²⁴⁵ . cat cracker

با توجه به شرایط تعادل بخار- مایع در سینی بالایی، مقدار قابل توجهی از هیدروکربن های سبک تر (مانند C7) از نفت فاقد گاز و بالای ستون را با گاز باقی مانده ترک می کنند. این ماده در جاذب اسفنجی بازیابی می شود. جاذب اسفنجی معمولاً شامل ۸ تا ۱۲ سینی است. یک ماده با وزن مولکولی سنگین و نسبتاً غیرفرار، مانند نفت سفید یا نفت کوره شماره ۲، به عنوان نفت اسفنجی استفاده می شود. این نفت اسفنجی به عنوان برش جانبی جداساز کوکر یا جداساز کت کراکر عمل می کند. نفت اسفنج غنی به عنوان تغذیه جانبی به ستونی که از آن مشتق شده است برای جداسازی انتهای نور روغن بدون چربی بازیافت شده بازگردانده می شود.

برای از بین بردن اتان و متان جذب شده از محصول مایع پایین، گرمای جوش مجدد کافی به پایین بخش جداسازی جاذب-اتان زدا اضافه می شود. این روغن غنی شده ی اتان زدایی شده سپس به سمت ستون بوتان زدا جریان می یابد، جایی که اساساً تمام پروپان، پروپیلن، بوتان ها و بوتیلن های بازیافت شده تکه تکه شده و به عنوان محصول بالا سری خارج می شوند. این نوع بوتان زدایی معمولاً در محدوده ۱۲۵ تا ۱۵۰ پوند در اینچ مربع (۱۰۳۵ کیلوپاسکال) عمل می کند و شامل ۲۶ تا ۳۰ سینی است. محصول پایینی بوتان زدا حاوی پنتان ها و هیدروکربن های سنگین تری است که از خوراک گاز به جاذب-اتان زدا به اضافه نفت فاقد گاز بازیابی می شود. این ماده به یک تقسیم کننده نفتا تغذیه می شود. گاهی اوقات بنزین طبیعی یا نفتای مستقیم به همین ستون تغذیه می شود. جداساز نفتا یک برش مستقیم سبک C5، C6 در بالای سر و روغن جذب بدون چربی مناسب از پایین تولید می کند. محصول پایین بیش از نیاز روغن بدون چربی را می توان به یک تصفیه کننده هیدروژنی و اصلاح کننده تغذیه کرد. محصول مستقیم سبک گوگردزدایی (یا شیرین) می شود و مستقیماً به عنوان ترکیب بنزین استفاده می شود یا برای بهبود اکتان ایزومریزه می شود و سپس به عنوان ترکیب مخلوط بنزین استفاده می شود. محصول بالاسری C3، C4 از طریق بوتان زدای متراکم شده، گوگردزدایی شده و برای جداسازی به پروپان و بوتان به یک واحد پرورپان زدا ارسال می شود. گوگردزدایی معمولاً با استفاده از الک مولکولی انجام می شود که به طور همزمان جریان را کم آب می کند. گاز بالاسری از جاذب روغن اسفنجی با تماس با محلول آبی دی اتانول آمین (DEA) یا سایر حلال ها برای حذف دی اکسیدکربن و سولفید هیدروژن تصفیه می شود. سولفید هیدروژن استخراج شده در یک واحد جداگانه به گوگرد عنصری تبدیل می شود.

برای کسب اطلاعات مربوط به هزینه های واحد پردازش گاز به جدول ۱۳-۲ و تصویر ۱۳-۴ مراجعه کنید.



تصویر ۱۳-۳: واحد فرآوری گاز

۳-۱۳: حذف گاز اسیدی^{۲۴۶}

گازهای حاصل از عملیات‌های مختلف در یک پالایشگاه فرآوری نفت خام، حاوی سولفید هیدروژن و گاهی اوقات سولفید کربونیل است. سولفید هیدروژن در گازهای پالایشگاهی در نتیجه‌ی تبدیل ترکیبات گوگردی در فرآیندهایی مانند تصفیه آب، کراکینگ و کک سازی به وجود می‌آید. تا حدود سال‌های ۱۹۶۵ تا ۱۹۷۰، سوزاندن این سولفید هیدروژن به همراه سایر گازهای سبک به عنوان سوخت پالایشگاه رایج بود، زیرا حذف آن از گازها و تبدیل آن به گوگرد عنصری مقرون به صرفه نبود. اما امروزه مقررات آلودگی هوا ایجاب می‌کند که بیشتر سولفید هیدروژن از گاز سوخت پالایشگاه حذف و به گوگرد عنصری تبدیل شود. علاوه بر سولفید هیدروژن، نفت خام نیز حاوی مقداری دی اکسید کربن محلول است که از طریق تقطیر، به گاز سوخت پالایشگاه راه پیدا می‌کند. این اجزاء (سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن) عموماً گازهای اسیدی نامیده می‌شوند. این عناصر به طور همزمان توسط برخی فرآیندهای مختلف از گاز سوخت حذف می‌شوند، که برخی از آنها به شرح زیر است:

۱-۳-۱: فرآیندهای حلال شیمیایی

۱. مونواتانول آمین^{۲۴۷}
۲. دی اتانول آمین^{۲۴۸}
۳. متیل دی اتانول آمین^{۲۴۹}
۴. دی گلیکولامین^{۲۵۰}
۵. کربنات پتاسیم داغ^{۲۵۱}

۲-۳-۱: فرآیندهای حلال فیزیکی

۱. سلکسول^{۲۵۲}
۲. کربنات پروپیلن^{۲۵۳}
۳. سولفینول^{۲۵۴}
۴. رکتیزول^{۲۵۵}

جدول ۱۳-۲: داده‌های مربوط به هزینه‌های واحد فراوری گاز پالایشگاه

هزینه‌های مشمول

۱. کمپرسورهایی برای افزایش فشار گاز از ۵ پوند در اینچ مربع (۳۵ کیلوپاسکال) به تقریباً ۲۰۰ پوند در اینچ مربع (۱۳۸۰ کیلوپاسکال).
۲. جاذب-ضد عفونی کننده با استفاده از نفتا به عنوان روغن جذب
۳. جاذب روغن اسفنجی

247 . Monoethanolamine
248 . Diethanolamine (DEA)
249 . Methyl-diethanolamine
250 . Diglycolamine (DGA)
251 . Hot potassium carbonate
252 . Selexol
253 . Propylene carbonate
254 . Sulfinol
255 . Rectisol

۴. بوتان زدا

۵. جداساز نفتا

۶. گوگردزدایی الک مولکولی C3/C4

۷. برج پروپان

۸. کلیه مبدل های حرارتی مرتبط، پمپها، اسکرابرها، آکومولاتورها و غیره

۹. شارژ اولیه غربال های مولکولی

هزینه های غیر مشمول

۱. شیرین کننده گاز

۲. شکاف بوتان

۳. تامین روغن داغ یا بخار برای ریبویلرها

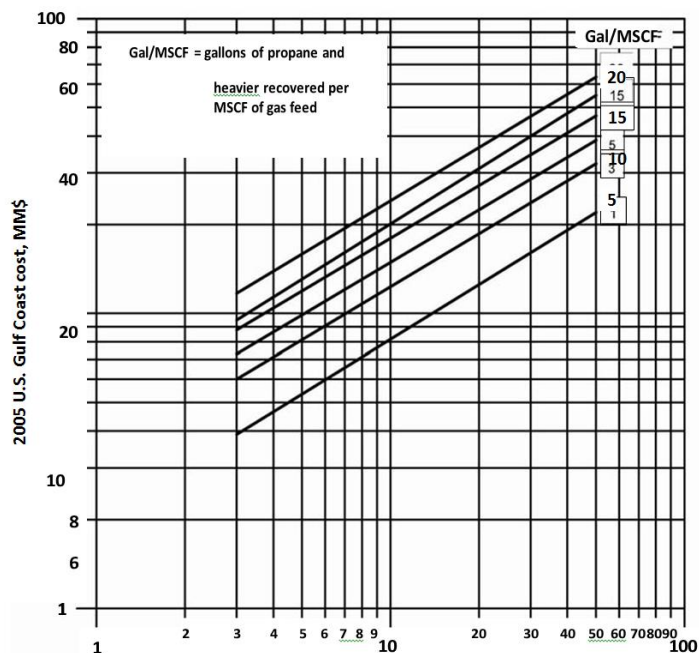
۴. ذخیره سازی محصول مایع

۵. تامین آب خنک کننده

۶. تأسیسات تقطیر روغن اسفنجی (معمولاً در دستگاه جداساز کت کراکر، جداساز کوکر یا برج خام انجام می شود)

۷. شیرین کننده LSR

| | | |
|----------------------------|---|---------|
| Process fuel ^d | MBTU/gal total liquid products | 14.0 |
| | MJ/M ³ | 3,900.0 |
| Compressor ^e | BHP/MMscfd gas | 150.0 |
| | kWh/M ³ /day | 0.1 |
| Other power ^f | kWh/gal total liquid products | 0.06 |
| | kWh/M ³ | 16.0 |
| Cooling water ^g | gal/gal (m ³ /m ³) total liquid products | 100.0 |



تصویر ۱۳-۴: هزینه سرمایه‌گذاری واحد فراوری گاز پالایشگاه: ۲۰۰۵ سواحل خلیج آمریکا (به جدول ۱۳.۲ مراجعه کنید).

۱۳.۳.۳ فرآیندهای جاذب خشک^{۲۵۶}

۱. غربال مولکولی

۲. زغال فعال^{۲۵۷}

۳. اسفنج آهنی

۴. اکسید روی

در کتاب داده‌های مهندسی فراوری گاز^{۲۵۸}، کتابشناسی جامعی در مورد این موضوع ارائه شده است.

²⁵⁶ . DRY ADSORBENT

²⁵⁷ . Activated charcoal

²⁵⁸ . GPSA data book

انتخاب فرآیندهای موجود برای یک کاربرد معین شامل ملاحظات زیادی است. به طور کلی، فرآیند دی اتانول آمین بیشترین کاربرد را برای تصفیه گاز پالایشگاهی داشته است. در این فرآیند از محلول آبی دی اتانول آمین با غلظت DEA در محدوده ۱۵ تا ۳۰ درصد وزنی استفاده می‌شود. متیل دی اتانول آمین را می‌توان برای جایگزینی دی اتانول آمین به منظور کاهش جذب دی اکسیدکربن و در نتیجه تولید گاز اسیدی با محتوای بالاتر سولفید هیدروژن استفاده کرد. این باعث بهبود جزئی ظرفیت واحد کلاوس^{۲۵۹} یا راندمان بازیافت گوگرد می‌شود. محلول به بالای یک جاذب حاوی حدود ۲۰ تا ۲۴ سینی یا مقداری معادل بسته‌بندی مانند حلقه‌های پال پمپ می‌شود. سولفید هیدروژن و دی اکسیدکربن با جذب در محلول از گاز خارج می‌شوند. محلول غنی از جاذب به داخل یک فلاش تانک جریان می‌یابد که با فشار کمتری نسبت به جاذب کار می‌کند و اجازه می‌دهد کلیه متان و اتان محلول یا حباب شده از سیستم خارج شود.

سپس محلول غنی از قبل گرم می‌شود و به یک احیاکننده یا دستگاه ثابت جریان می‌یابد، جایی که گازهای اسیدی از محلول توسط بخار تولیدشده در یک بویلر جدا می‌شوند. همچنین این مرحله حاوی حدود ۲۰ تا ۲۴ سینی یا مقداری معادل بسته‌بندی است. گازهای اسیدی از بالای دستگاه از طریق کندانسور گرفته می‌شود، جایی که بیشتر بخار در آن متراکم می‌شود. این میعانان از گازهای اسیدی جداشده و به صورت رفلکس به بالای دستگاه برگردانده می‌شود. سپس گازهای اسیدی به یک واحد بازیابی گوگرد فرستاده می‌شود، جایی که سولفید هیدروژن به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود. محلول رقیق، پس از خنک‌شدن به بالای جاذب باز می‌گردد (تصویر ۱۳-۵).

شرایط عملیاتی معمولاً به گونه‌ای است که گاز تصفیه‌شده حاوی کمتر از ۰.۲۵ گرم گوگرد در هر ۱۰۰ فوت مکعب استاندارد و کمتر از ۱.۵ درصد حجم دی اکسیدکربن است. این امر توسط مقدار محلول در گردش و مقدار بخار تولید شده در بویلر کنترل می‌شود. نرخ محلول در مقداری تنظیم می‌شود که در محدوده ۰.۱۵ تا ۰.۴۰ گالن گازهای اسیدی جذب شده است. گرمای ورودی به ریویلر معمولاً حدود ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ بی تی یو بر گالن محلول در گردش است. به طور کلی توصیه می‌شود که نرخ‌های محلول بالا برای به حداقل رساندن خوردگی داشته باشید. با این حال، نرخ راه حل بالا منجر به افزایش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و آب و برق می‌شود. در تصویر ۱۳-۶ و جدول ۱۳-۳ اطلاعات مربوط به هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی درج شده است.

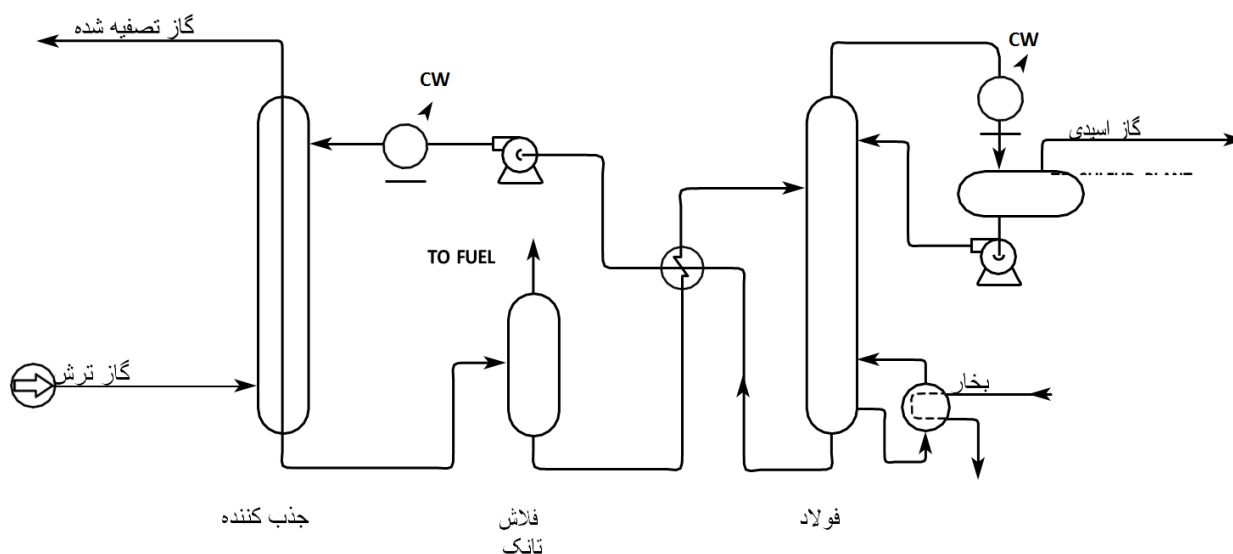
۱۳-۴: فرآیندهای بازیابی گوگرد

تا سال ۱۹۷۰، بازیابی گوگرد از گازهای پالایشگاهی عمدتاً به دلایل اقتصادی صورت می‌گرفت. سولفید هیدروژن معمولاً همراه با گازهای دیگر به عنوان سوخت پالایشگاه مورد استفاده قرار می‌گرفت و غلظت دی اکسید گوگرد در گازهای دودکش در محدوده

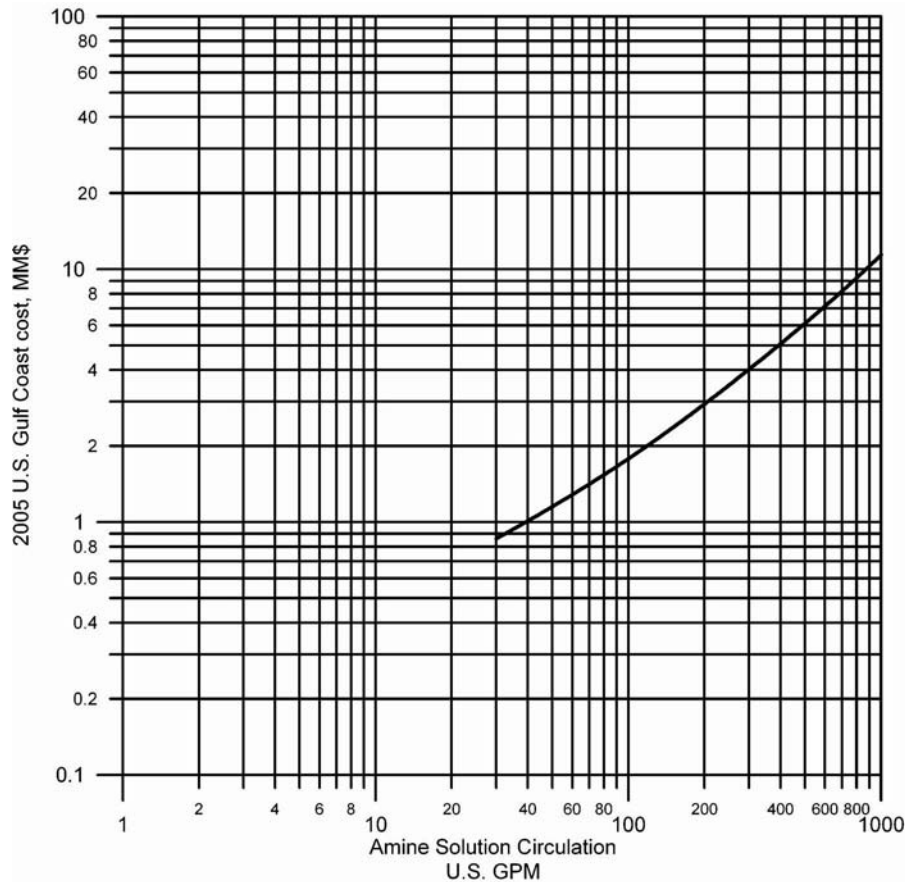
قابل قبولی بود. در آن پالایشگاه‌هایی که واحدهای بازیابی گوگرد داشتند، بازیابی معمولی در محدوده ۹۰ تا ۹۳ درصد مقدار موجود در جریان سولفید هیدروژن بود. اجرای مقررات فدرال و ایالتی اکنون نیازمند بازیابی حدود ۹۹ درصد یا بیشتر از گوگرد موجود در گاز پالایشگاه است. این موضوع نیازمند فرآیندی دو مرحله‌ای با واحد کلاوس اصلاح‌شده برای مرحله اول دارد.

۱-۴-۱۳: فرآیند کلاوس اصلاح‌شده

عملی‌ترین روش برای تبدیل سولفید هیدروژن به گوگرد عنصری، فرآیند کلاوس اصلاح‌شده است که روند اولیه آن توسط چانس و کلاوس^{۲۶۰} در سال ۱۸۸۵ ارائه شد. امروزه، بسته به غلظت سولفید هیدروژن در گاز، تغییرات مختلفی در فرآیند یادشده اعمال می‌شود. فرآیند کلاوس اصلاح‌شده که بهترین گزینه برای گاز اسیدی حاوی ۵۰٪ یا بیشتر سولفید هیدروژن است، فرآیندی از نوع احتراق جزئی (یک بار مصرف) است. تصویر ۱۳-۷ ناظر به نمودار ساده شده‌ای از این فرآیند است. داده‌های مربوط به هزینه‌های واحد کلاوس در تصویر ۱۳-۸ و جدول ۱۳-۴ ارائه شده است.



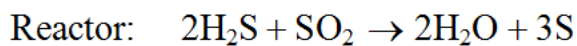
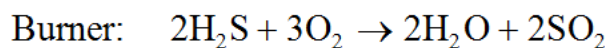
تصویر ۱۳-۵: واحد تصفیه آمین



تصویر ۱۳-۶: هزینه سرمایه‌گذاری واحد تصفیه گاز آمین: ساحل خلیج ایالات متحده (رجوع کنید به تصویر ۱۳-۵)

در روش فعلی پالایشگاه‌ها، به طور کلی، شرایط لازم برای حذف سولفید هیدروژن از جریان گازهای پالایشگاه از طریق جذب حلال فراهم می‌شده است. جریان گاز اسیدی بازیابی شده از این فرآیندهای تصفیه حاوی مقداری دی‌اکسید کربن و مقادیر جزئی هیدروکربن است، اما در بیشتر موارد، محتوای سولفید هیدروژن بیش از ۵۰ درصد است. بنابراین، در اکثر پالایشگاه‌های نفت خام ترش برای تبدیل سولفید هیدروژن به گوگرد عنصری از فرآیند یکبارگذر کلاوس^{۲۶۱} استفاده می‌شود. در فرآیند احتراق جزئی (یکبارگذر)، جریان گاز غنی از سولفید هیدروژن با یک سوم مقدار استوکیومتری هوا سوزانده می‌شود و گازهای داغ از روی یک کاتالیزور آلومینا عبور داده می‌شود تا دی‌اکسید گوگرد با سولفید هیدروژن نسوخته به گوگرد آزاد واکنش دهد. واکنش‌ها از این قرار است:

²⁶¹ . once-through Claus process



جدول ۱۳-۳: داده‌های مربوط به هزینه‌های واحد تصفیه گاز امین

هزینه‌های مشمول

۱. سیستم تصفیه ی معمولی و تک جریانی دی اتانول امین و مونواتانول امین

۲. پمپ های موتور الکتریکی

۳. دیگ بخار گرم

۴. کندانسور رفلاکس خنک کننده با آب و خنک کننده محلول

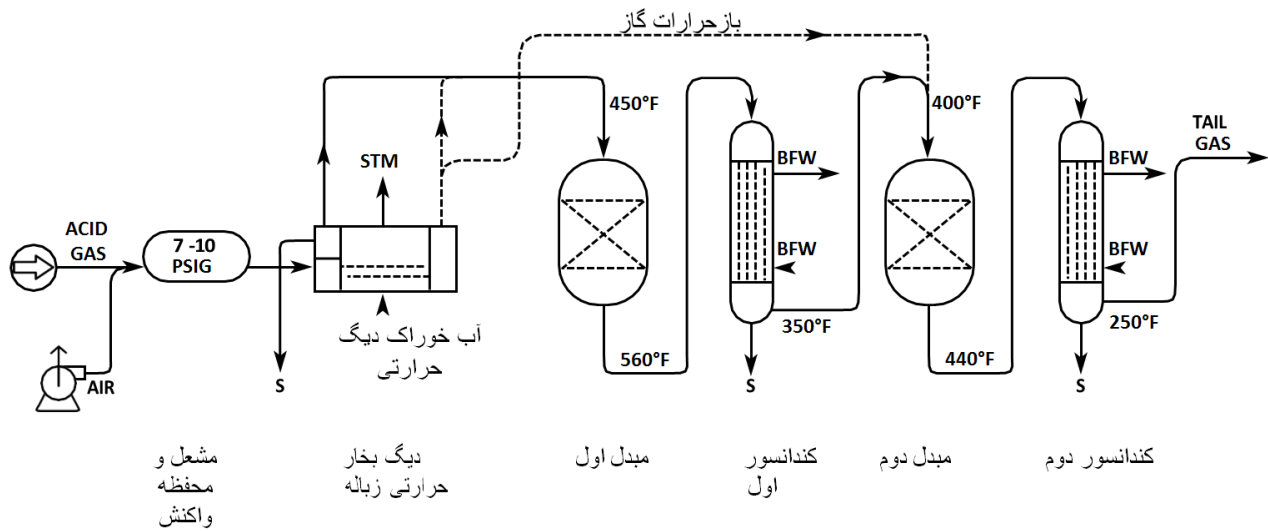
هزینه‌های غیر مشمول

۱. دفع گاز اسیدی

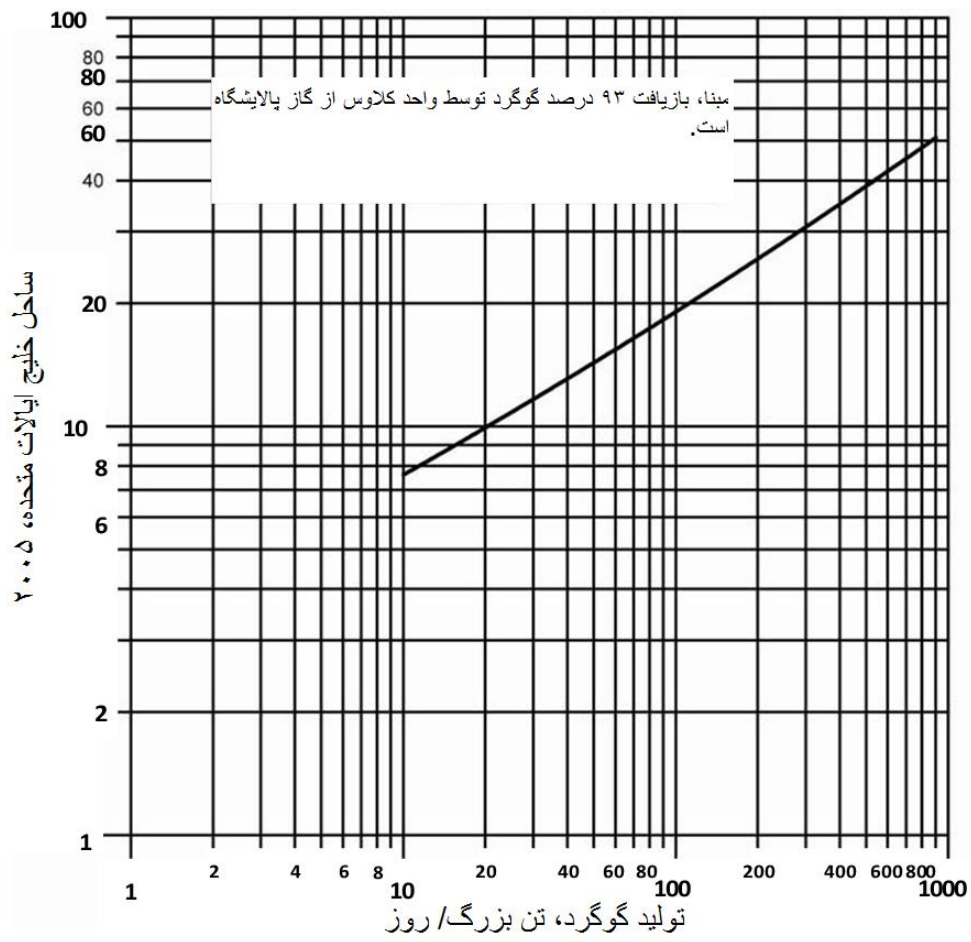
۲. تأمین آب خنک کننده

۳. تأمین بخار (یا روغن داغ) برای بویلر احیاکننده

| | |
|---|----------|
| Power _{...} ^a kWh/gal solution circulated | 0.01 |
| <u>kWh/M³</u> | 2.64 |
| Fuel _{...} ^b BTU/gal solution circulated | 1,000.00 |
| <u>MJ/M³</u> | 280.00 |
| Cooling water _{...} ^c gal/gal (m ³ /m ³) solution circulated | 4.40 |
| Amine makeup _{...} ^d lb/MMscf inlet gas | 2.50 |
| <u>kg/MMNm³</u> | 0.04 |



تصویر ۱۳-۷: فرایند یکبار گذر کلاوس



تصویر ۱۳-۸: هزینه سرمایه گذاری تولید گوگرد کلاوس، ساحل خلیج ایالات متحده، ۲۰۰۵

دمای خروجی کندانسور باید بالاتر از ۲۷۵ درجه فارنهایت (۱۳۵ درجه سانتیگراد) باشد تا از جامدشدن گوگرد جلوگیری شود. دو مبدل و کندانسور به صورت مجموعه در شکل ۱۳-۷ نشان داده شده است، اما اکثر کارخانه‌ها دارای سه مبدل هستند. اصلاحات فرآیند یکبارگذر شامل روش‌های مختلف گرم کردن مجدد برای کنترل دمای تغذیه مبدل، از قبیل تبادل حرارت با گازهای خروجی مبدل، مشعل‌های درون خطی و گرم‌کننده‌های مجدد است. بازیابی کلی، همانگونه که از ادبیات تحقیق برمی‌آید، معمولاً از ۹۶٪ تجاوز نمی‌کند. هنگامی که پالایشگاه‌ها نفت خام با محتوای گوگرد بالاتر از طراحی را پردازش می‌کنند، لازم است گوگرد بیشتری در واحد کلاوس بازیافت شود. یک روش اقتصادی برای افزایش ظرفیت واحدهای کلاوس، جایگزینی اکسیژن به جای بخشی از هوای احتراق مورد نیاز در کوره واکنش است. این اصلاح می‌تواند ظرفیت تولید گوگرد را تا ۵۰ درصد یا بیشتر با هزینه سرمایه نسبتاً کمی افزایش دهد.

جدول ۱۳-۴: داده‌های مربوط به هزینه‌های واحد بازیابی سولفور کلاوس

هزینه‌های مشمول

۱. طراحی واحد کلاوس یکبارگذر برای بازیابی ۹۴ تا ۹۶ درصد
۲. سه مبدل (راکتور) با بار اولیه کاتالیزور
۳. زباله‌سوز و پشته ۱۵۰ فوتی (۴۶ متری).
۴. مخزن دریافت گوگرد و پمپ بارگیری
۵. دیگ بخار حرارت ضایعات

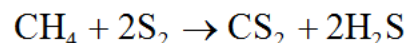
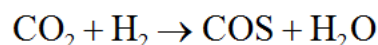
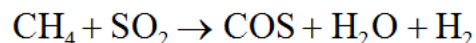
هزینه‌های غیرمشمول

۱. تصفیه آب خوراک بویلر
۲. تخلیه آب برگشتی دیگ
۳. ذخیره یا بازیابی گوگرد جامد
۴. تأسیسات بارگیری گوگرد (به جز پمپ بارگیری)
۵. تأمین برق و آب
۶. واحد فرآیند پاکسازی گاز دمباله یا نهایی^{۲۶۲}

| | |
|--|-------------|
| Power, kWh/long ton of sulfur | 100 |
| <u>kWh/MT</u> | 98 |
| Boiler feed water, gal/long ton of sulfur | 820 |
| <u>M³/MT</u> | 3 |
| Waste heat steam production at 250 psia (1740 kPa) | |
| <u>lb/long ton sulfur</u> | 6500 |
| <u>kg/MT</u> | 2900 |
| Fuel | None |
| Cooling water | <u>None</u> |

۱۳-۴-۲: ترکیبات کربن-گوگرد

سولفید کربونیل^{۲۶۳} و دی سولفید کربن^{۲۶۴} مشکلات بسیاری را در فرایندهای عملیاتی کلاوس ایجاد کرده‌اند، زیرا تبدیل کامل آنها به گوگرد عنصری و دی اکسید کربن امکان‌پذیر نیست. این ترکیبات ممکن است در مرحله احتراق با واکنش هیدروکربن‌ها و دی اکسید کربن تشکیل شوند که در زیر نشان داده شده است:



واکنش‌های به مراتب پیچیده‌تر نیز امکان‌پذیر است. این ترکیبات، در صورت عدم تبدیل، حاکی از هدررفت گوگرد قابل بازیافت و افزایش انتشار گوگرد در اتمسفر هستند. کاتالیزور آلومینا ویژه در تبدیل سولفید کربونیل و دی سولفید کربن به گوگرد عنصری بسیار موثرتر از کاتالیزور برومید معمولی^{۲۶۵} است.

تبدیل سولفید کربونیل و دی سولفید کربن در واحد کلاوس ممکن است برای برآوردن محدودیت‌های حد مجاز انتشار در برخی مکان‌ها کافی نباشد. تغییراتی در واحد گاز دمباله برای کاهش این اجزا به کمتر از ۲۰ بخش در هر میلیون در خروجی ایجاد شده است. برای این منظور، در واحد گاز دمباله از کاتالیزور حاوی تنگستن استفاده می‌شود که یک فرآیند اسکات^{۲۶۶} است.

۱۳-۴-۳: فرآیند اسکات

²⁶³ . Carbonyl sulfide (COS)

²⁶⁴ . carbon disulfide (CS₂)

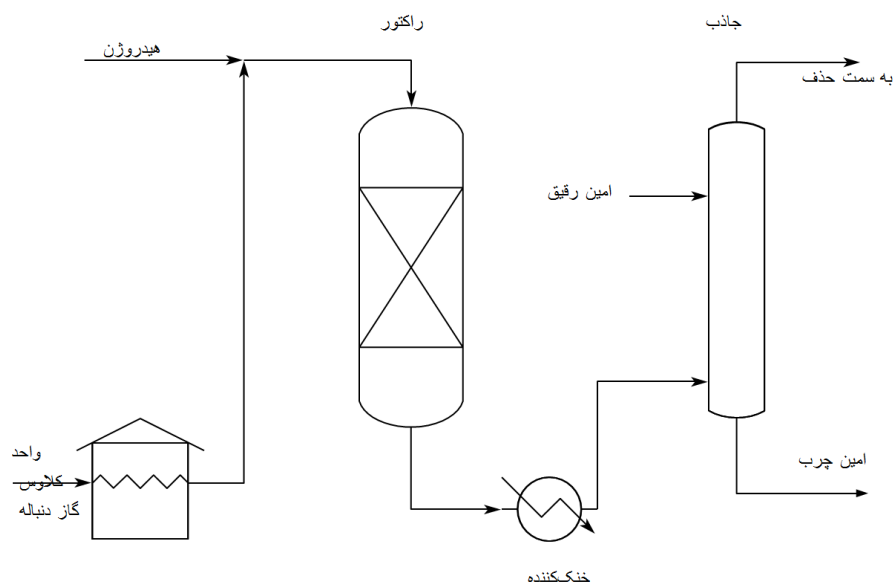
²⁶⁵ . conventional bromide catalyst

²⁶⁶ . SCOT PROCESS

همانطور که در قسمت قبل اشاره شد، گاز دیمباله واحد کلاوس علاوه بر سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد حاوی مقادیر کمی کربونیل سولفید و دی سولفید کربن است. در فرایند اسکات (تصویر ۱۳-۹)، گاز دیمباله کلاوس با مقدار نسبتاً کمی هیدروژن یا مخلوطی از مونوکسید کربن به اضافه هیدروژن ترکیب شده و به میزان تقریبی ۴۸۰ تا ۵۷۰ درجه فارنهایت (۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد) حرارت داده می‌شود. سپس این گاز داغ از طریق یک بستر کاتالیزوری ثابت جریان می‌یابد، جایی که ترکیبات مختلف گوگرد در واکنش با هیدروژن به سولفید هیدروژن تبدیل می‌شوند. پساب راکتور تا دمای محیط خنک می‌شود و سولفید هیدروژن به طور انتخابی با یک حلال آمین آبی از گاز جذب می‌شود. سولفید هیدروژن از حلال در یک دستگاه آمین معمولی بازسازی شده و به خوراک واحد کلاوس بازیافت می‌شود. محتوای سولفید هیدروژن گاز خروجی از جاذب آمین معمولاً در محدوده ۵۰ تا ۴۰۰ ppm mol است. این گاز برای تبدیل سولفید هیدروژن به دی اکسید گوگرد قبل از تخلیه سوزانده می‌شود. بازیابی بیش از ۹۹٪ را می‌توان با افزودن واحدهای پردازش گاز دنباله مانند فرآیند اسکات به دست آورد. الحاق یک واحد اسکات، هزینه تأسیسات بازیابی گوگرد را حدود ۲۰٪ افزایش می‌دهد.

۵-۱۳: ملاحظات زیست محیطی در پالایش نفت

از پایان جنگ جهانی دوم، پالایشگاه‌های نفت تلاش‌های ویژه‌ای را برای به حداقل رساندن تخلیه زباله‌ها در محیط اطراف انجام داده‌اند. این نظارت‌های داوطلبانه در زمینه‌ی سطح انتشار گازهای گلخانه‌ای، بر مبنای ایمنی، میزان مصرف سوخت و مزایای اقتصادی نگهداری مطلوب صورت گرفت. مقررات دولتی اکنون پالایشگاه‌ها را ملزم می‌کند که امکاناتی را برای کنترل دقیق میزان انتشار یا هدررفت موادی که به صورت بالقوه، نامطلوب یا خطرناک تلقی می‌شوند، به تأسیسات خود اضافه کنند. هزینه‌های سرمایه‌ای برای انجام این کار متفاوت است، اما در پالایشگاه‌های جدید، هزینه‌ها اغلب در محدوده ۱۵ تا ۲۰ درصد کل سرمایه‌گذاری در نظر گرفته می‌شود. مجموع هزینه اضافی برای نصب، بهره‌برداری و نگهداری این تأسیسات حدود ۰.۱۵ تا ۰.۳۰ دلار (ایالات متحده آمریکا، ۲۰۰۵) به ازای هر گالن محصولات تصفیه‌شده تخمین زده می‌شود. مواد بالقوه مضر که باید به دقت کنترل شوند عبارتند از تخلیه هیدروکربن‌های مایع به رودخانه‌ها، رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و اقیانوس‌ها و انتشار بخارات هیدروکربن به جو زمین. فاضلاب باید اساساً عاری از مواد شیمیایی سمی یا سرطان‌زا باشد. مقدار بنزن آب باید به کمتر از ۱۰ ppm وزنی کاهش یابد. گازهای انباشته از دیگ‌ها، کوره‌های فرآیند، احیاگرهای هیدروکراکریسیال و موتورهای احتراق داخلی باید محدودیت‌های سختی را نسبت به ترکیبات و ذرات مضر بالقوه داشته باشند. هیدروکربن‌ها، اکسیدهای گوگرد (SOX) و اکسیدهای نیتروژن (NOX) نمونه‌هایی از اجزای گاز پشته‌ای هستند که به مقادیر بسیار کم محدود می‌شوند. سطح صدا نیز باید کنترل شود. در ادامه به برخی از متداول‌ترین روش‌های نظارت اشاره می‌شود.



تصویر ۱۳-۹: فرایند اسکات

۱۳-۶: تصفیه فاضلاب

مهم‌ترین منابع ایجاد فاضلاب در پالایشگاه‌ها از قرار زیر است:

۱. زهکشی سطح رواناب‌های ناشی از نشستی، زهکشی باز، و ریخته‌شده توسط باران
 ۲. زهکشی آب مخزن ذخیره‌سازی خام و محصول
 ۳. جداسازی نمک از نفت خام
 ۴. تخلیه آب از درام‌های اتمسفر بدون رفلاکس
 ۵. تخلیه آب از مخزن‌های بارومتریک یا انباشته روی اجکتورهای برج خلاء
 ۶. آب حاصل از جوشاندن هیدرولیک درام‌های کک
 ۷. بخار تغلیظ‌شده از عملیات تصفیه درام کک
 ۸. درام‌های رفلاکس قطعه‌ساز محصول بر روی واحدهایی مانند کراکرها، کاتالیزوری، تصفیه هیدروژنی، واحدهای آلکیلاسیون، بازیابی انتهای نور و غیره
 ۹. برج خنک‌کننده و تخلیه‌ی کمینه آب دیگ بخار
- آب سطحی در ترانشه‌های باز و سیستم‌های فاضلاب و آب از مخازن فرآیند در سیستم‌های تخلیه لوله جمع‌آوری می‌شود. عملاً تمام مخازن، پمپ‌ها و نقاط پایین در لوله کشی به یک سیستم تخلیه بسته متصل می‌شوند. هر آبی که ممکن است آلوده به نفت

باشد در مخزن‌های بتنی بزرگ به نام جداکننده API ریخته می‌شود. نفت بدون چربی به مخازن شیب‌دار پمپاژ می‌شود و سپس دوباره مورد پردازش قرار می‌گیرد. مقداری آب از جداکننده‌های API در نمک‌زدایی‌ها استفاده می‌شود و تعادل با انعقاد ناخالصی‌ها در مخازن فلوتاسیون تصفیه می‌شود. در این مرحله به منظور شناور شدن ناخالصی‌ها به شکل کف یا دوغاب در آب، از مخلوطی از هیدروکسید آهن و هیدروکسید آلومینیوم بهره گرفته می‌شود. سپس لجن باقی مانده سوزانده می‌شود.

آب مخازن شناور، تحت فشار اکسیژنه می‌شود و سپس به سمت مخازن هاضم ارسال می‌شود. یک دسته کنترل شده از باکتری‌ها در مخازن هاضم نگهداری می‌شوند تا روغن‌های باقی مانده یا ترکیبات فنلی را مصرف کنند. مقدار معینی از باکتری به طور مداوم از مخازن هاضم خارج شده و سوزانده می‌شود. آب مخازن هاضم ممکن است پس از پرداخت نهایی در فیلترهای شنی، مجدداً در پالایشگاه مورد استفاده قرار گرفته یا اینکه به منظور افزایش محتوای اکسیژن، هوادهی و متعاقباً در قالب زهکشی طبیعی تخلیه شود.

تخلیه‌ی کمینه آب برج‌های خنک‌کننده و دیگهای بخار، یا خنثی شده و یا در حوضچه‌های خورشیدی تبخیر می‌شود، به دیواره‌های دفع تزریق می‌شود یا با فاضلاب تصفیه شده دیگر رقیق می‌شود تا محتوای جامدات محلول کاهش یابد و سپس هوادهی شده و به زهکشی طبیعی تخلیه می‌شود. لجن اسیدی از منابعی مانند واحدهای آلکیلاسیون در یک سیستم جداگانه جمع‌آوری شده و قبل از رفتن به جداکننده‌های API خنثی می‌شود. آب ترش تخلیه شده از مخازنی مانند درام‌های برگشتی اتمسفر، در یک برج حباب با گاز یا بخار برای از بین بردن سولفید هیدروژن محلول و سایر ترکیبات گوگرد آلی قبل از تغذیه این آب به جداکننده‌های API، پاک می‌شود. همانطور که در بخش ۱۳-۳ و بخش ۱۳-۴ توضیح داده شده است، بخارهای جدا شده برای بازیافت گوگرد پردازش می‌شوند. به عنوان یک اقدام احتیاطی در برابر نشت، همه مخازن ذخیره معمولاً توسط دایک‌های خاکی^{۲۶۷} با اندازه کافی احاطه‌اند تا کل حجم روغنی را که مخزن می‌تواند در خود نگه دارد، حفظ کند.

۷-۱۳: کنترل آلودگی جوی

گازهای احتراق بویلرها، کوره‌های فرآیندی، احیاگر هیدروکراکینگ سیال و بخارات هیدروکربنی خارج شده از تجهیزات فرآیند و مخازن ذخیره‌سازی جزو مهم‌ترین منابع عمده ایجاد آلودگی جوی به شمار می‌آیند. نظارت بر محتوای دی‌اکسید گوگرد گازهای احتراق، بر اساس مقررات محلی، از طریق محدودسازی محتوای گوگرد سوخت انجام می‌شود. گازهای دمباله مربوط به واحدهای بازیابی گوگرد کلاوس، پس از پردازش در یک واحد پاکسازی گاز دنباله^{۲۶۸} غلظت‌های پایین سولفید هیدروژن و دی‌اکسید گوگرد را

²⁶⁷ . earthen dike

²⁶⁸ . tail gas cleaning unit (TGCU)

به گوگرد عنصری تبدیل می‌کنند و در نتیجه به بازیابی بیش از ۹۹ درصد گوگرد ورودی دست می‌یابند. سپس گاز دمباله، سوزانده می‌شود و از طریق پشته‌های بلند ۲۲۰ فوتی یا بیشتر، با سرعت کافی تخلیه می‌شود به گونه‌ای که غلظت دی‌اکسید گوگرد در سطح زمین به خوبی در مقادیر مطمئن قرار گیرد.

بخارات هیدروکربن حاصل از تجهیزات فرآیند و مخازن ذخیره‌سازی در سیستم‌های لوله‌کشی بسته، به منظور استفاده به عنوان سوخت پالایشگاه، یا جمع‌آوری می‌شود یا در صورت بالابودن نرخ هواگیری در حین اختلال فرآیند، برای اطمینان از احتراق کامل بخارات در یک حفره مشعل سوزانده می‌شوند. کراکرها کاتالیزوری سیال با سیکلون‌های دو تا سه مرحله‌ای ارائه می‌شوند تا میزان هدررفت گرد و غبار کاتالیزور در اتمسفر به حداقل برسد. در برخی موارد، برای حذف تمام گرد و غبار حاصل از گازهای دودکش احیاکننده‌های ترقه کاتالیستی، از رسوب‌دهنده‌های الکترواستاتیکی به همراه دیگ‌های حرارتی پسماند استفاده می‌شود. خردشدگی و غربالگری کک در واحدهای کک‌سازی تأخیری معمولاً در شرایط مرطوب انجام می‌شود تا از هدررفت گرد و غبار در هوا جلوگیری شود. محصول نهایی کک اغلب در ساختمان‌ها ذخیره می‌شود تا از حمل ذرات ریز به اتمسفر جلوگیری شود.

۹-۱۳: مطالعه موردی: واحدهای بازیابی گاز اشباع، آمین و بازیابی گوگرد

برای انتخاب اندازه واحدهای کمکی، لازم است خروجی‌های تمام واحدهای فرآیند اصلی را برای یافتن مقادیر اجزای سبک، گوگرد و هیدروژن موجود خلاصه کنیم. برای تعیین هیدروژن مصرفی، نیاز هیدروژنی تصفیه‌کننده‌های هیدروژنی مختلف و هیدروکراکر باید خلاصه شود. به جداول ۱۳.۵ تا ۱۳.۱۰ مراجعه کنید. هزینه‌های مربوط به نیروگاه گاز غیراشباع در هزینه‌های واحد هیدروکراکینگ سیال گنجانده شده است و بنابراین نیروگاه گاز اشباع از جهت هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی اندازه‌گیری می‌شود. گازهای اسیدی (شامل سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن) از طریق واحد تصفیه گاز آمین، از جریان‌های گازی نیروگاه‌های گاز اشباع و غیراشباع حذف می‌شود. با توجه به اینکه هیچ اطلاعاتی در مورد غلظت دی‌اکسیدکربن در دسترس نیست در این مطالعه‌ی موردی اشاره‌ای به آن نخواهد شد. به طور معمول، نسبت محتوای حجمی دی‌اکسیدکربن گاز به نیروگاه گاز غیراشباع، در حدود ۱ درصد است، اما در این بخش عملکرد این واحد در خدمات عملیاتی هیدروکراکینگ سیال گنجانده شده است. گازهای حاصل از نیروگاه گاز اشباع در این واحد تصفیه می‌شود.

جدول ۱۳.۵: خلاصه‌ای از اسانس‌های نفتی برای نیروگاه گاز اشباع

| H ₂ lighte | C ₃ | iC ₄ | nC ₄ S in H ₂ |
|-----------------------|----------------|-----------------|-------------------------------------|
| (lb/h | r (lb/h(BPCD | (BPCD | S |
|) |) |) |) (lb/h) |

(lb/h
)

| | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|------|-------|--------|
| واحد نفت خام | 372 | 2,341 | 159 | 629 | | |
| کوکر | 16,988 | 6,218 | 89 | 418 | 1,873 | |
| هیدروکراکر | 340 | 1,263 | 307 | 151 | 1,391 | |
| Reformer and HT | 3480 | 2,050 | 3,690 | 360 | 505 | 574 |
| Mid dist. HT | 1,385 | 2,500 | 634 | 315 | 1,895 | |
| FCC HT | 1,193 | 1,476 | 374 | 186 | 5,037 | |
| ایزومریزاسیون | | 215 | 47 | 128 | 69 | |
| آلیکلاسیون | | | | 331 | | |
| مجموع | 3480 | 22,328 | 17,703 | 1970 | 2663 | 10,839 |

جدول ۱۳.۶: تراز مواد واحد پردازش گاز اشباع

| Feed to unit | BPCD | lb/h | MW | mol/h | MMscf d | liq/Mscf gas feed |
|----------------------------|------|--------|----|-------|---------|-------------------|
| H ₂ S | | 9,377 | 34 | 276 | 2.51 | |
| C ₂ and lighter | | 6,691 | 23 | 291 | 2.65 | |
| C ₃ | 1472 | 11,105 | 44 | 252 | 2.30 | 4.7 |
| iC ₄ | 1559 | 15,873 | 58 | 274 | 2.49 | 5.0 |

| | | | | | | |
|-----------------|------|-------|----|-----|-------|------|
| nC ₄ | 2008 | 18,67 | 58 | 322 | 2.93 | 6.5 |
| | | | 4 | | | |
| Total | 5039 | 62,06 | | | 13.05 | 16.2 |
| | | | 5 | | | |

جدول ۱۳.۷: واحد فراوری گاز اشباع و الزامات سودمندی واحد آمین

| | واحد فراوری گاز | | واحد آمین | |
|---------------------------------|-----------------|---------|-----------|---------|
| | Per unit | Per day | Per unit | Per day |
| سوخت، <u>MMBtu</u> | 0.014 | 9,787 | 0.001 | 939 |
| ترکیبیات، <u>bhp</u> | 150 | 6,657 | | |
| توان، <u>MkWh</u> | 0.00006 | 13 | 0.00001 | 9 |
| جریان آب خنک کننده، <u>Mgal</u> | 0.01 | 21,164 | 0.0044 | 2348 |
| امین، <u>lb</u> | | | 2.5 | 116 |

جدول ۱۳.۸: تراز مواد واحدهای کلاوس و اسکات

| | scfm | lb/h | S, LT/ lb/h | d |
|------------------|------|--------|----------------|------|
| خوراک | | | | |
| H ₂ S | 2158 | 11,615 | 10,933 | |
| N ₂ | | 19,742 | | |
| O ₂ | | 5,944 | | |
| مجموع | | 37,757 | | |
| فراورده ها | | | | |
| N ₂ | | 19,742 | | |
| H ₂ O | | 6,687 | | |
| گوگرد | | 10,933 | 10,933 | 117. |
| | | | | 1 |
| مجموع | | 37,757 | | |

جدول ۱۳.۹: الزامات سودمندی واحدهای کلاوس و اسکات

| | Per unit | Per day | Per unit Per day |
|--------------------------|----------|---------|------------------|
| سوخت, MMBtu | | | 94 0.001 |
| توان, MkwH | 0.100 | 12 | 0.00001 |
| جریان آب خنک کننده, Mgal | | | 1 |
| | | | 0.0044 |
| | | | 235 |
| آب دیگ بخار, Mgal | 0.82 | 2.4 | |
| Steam prod., Mlb | 6.5 | 773.5 | |
| امین, lb | | | 11.6 2.5 |

جدول ۱۳.۱۰: الزامات سودمندی واحد هیدروژن

| | Per lb H ₂ | Total per day | Total per min |
|--------------------------|-----------------------|---------------|---------------|
| توان, MkwH | 0.00015 | 31.7 | |
| جریان آب خنک کننده, Mgal | 0.065 | 13,720 | 5.66 |
| سوخت, MMBtu | 0.045 | 9,499 | |
| آب خوراک دیگ بخار, Mgal | 0.001 | 211 | |
| گاز خوراک, Mscf | 0.26/Mscf | 10,920 | |
| Cat. and chem., \$ | 0.008 | 1,773 | |

میزان سودمندی واحد اسکات، به مقدار دی اکسیدکربن موجود در گاز دمباله کلاوس و خلوص هیدروژنی که به راکتور وارد می شود بستگی دارد. نوع محلول آمین مورد استفاده نیز به میزان کاربرد آن متفاوت است. کاربردهای واحد اسکات را می توان با استفاده از مقادیر درج شده برای واحدهای آمین در جدول ۱۳.۳ تخمین زد. تراز هیدروژن در اطراف هیدروژن مصرفی واحدهای تولیدکننده (هیدروتراترها، هیدروکراکرها، ایزومریزاسیون و اصلاح کننده های کاتالیزوری) حاکی از آن است که میزان مصرف هیدروژن، ۵۵۶۹۱ میلیون فوت مکعب در روز و میزان تولید هیدروژن اصلاح کننده ۲۰۴۹۳ میلیون فوت مکعب در روز است. محدودیت های زیست محیطی که محتوای هیدروژن معطر بنزین ها را محدود می کنند ممکن است در آینده به کاهش شدت اصلاح کننده با کاهش متناظر در تولید هیدروژن از این منبع نیاز داشته باشند. بنابراین، انتظار می رود یک واحد هیدروژنی با ظرفیت ۴۲۰۰۰ میلیون فوت مکعب در روز و ضریب ایمنی تقریباً ۲۰ درصدی ساخته شود. همچنین پیش بینی می شود واحد اصلاح کننده بخاری با ظرفیت تولید ۹۵ درصد هیدروژن خالص و استفاده از گاز طبیعی به عنوان خوراک برای هیدروژن اضافی مورد نیاز ساخته شود.

فصل ۱۴

اقتصاد و برنامه‌ریزی پالایشگاهی

عملیات پالایشگاه‌های نوین، به دلیل نوع منابع و کیفیت مواد اولیه، خوراک‌های متعدد، فناوری‌های پردازشی پیچیده و اعمال مشخصات سختگیرانه فزاینده در زمینه‌ی محصولات پالایشی، جنبه‌های بسیار پیچیده‌ای به خود گرفته است. علاوه بر پیچیدگی، شاهد ارتباط و درهم‌تنیدگی نیروگاه‌ها و محصولات مختلف پالایشی با یکدیگر هستیم. این امر بسیاری از تصمیمات اقتصادی پالایشگاه‌ها را دشوار می‌کند، زیرا واحدهای فرآیندی یا ترکیبات محصول به طور جداگانه نمی‌توانند ارزیابی شوند، اما به وسیله‌ای برای تعیین اثرات مرتبط بر کل پالایشگاه نیاز دارند. به عنوان مثال، تصور کنید یک پالایشگاه می‌خواهد ظرفیت جدیدی را برای تقطیر نفت خام اعمال کند. در صورت فراوری نفت خام مازاد، ممکن است پالایشگاه در زمینه‌ی فروش و جبران هزینه‌های خود دچار مشکل شود زیرا معمولاً مقادیر فراوری نفت خام تحت‌الشعاع تنگناهای پایین‌دستی قرار می‌گیرند. بنابراین، تعیین صحیح اقتصاد پالایشگاهی، نیازمند مدلی سراسری از پالایشگاه است.

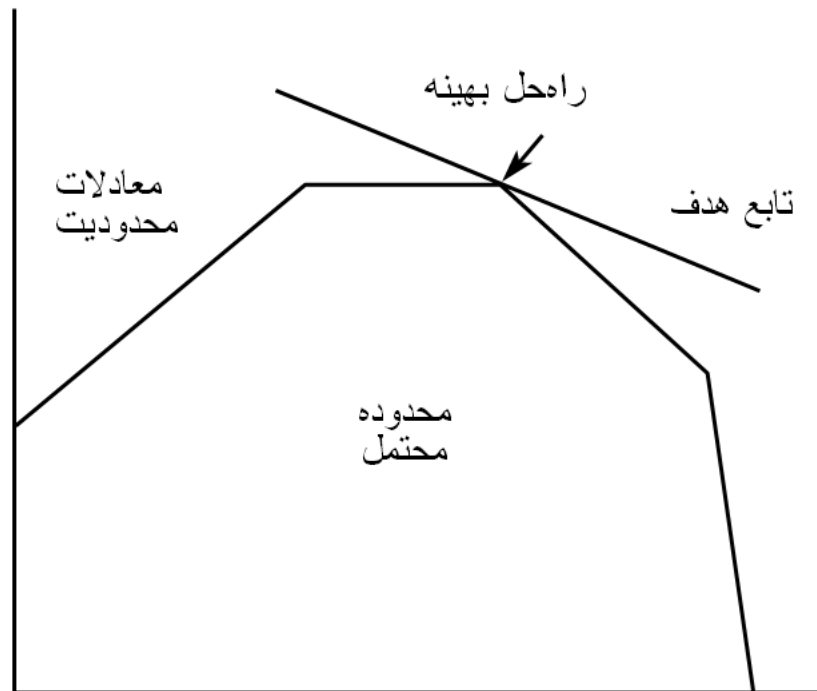
در اکثر شرکت‌های پالایشی، مسئولیت تجزیه و تحلیل تصمیمات اقتصادی به بخش برنامه‌ریزی پالایشگاه می‌شود. به طور معمول، این گروه‌ها در پالایشگاه‌های منفرد، اغلب با پشتیبانی یک گروه برنامه‌ریزی مستقر در دفتر مرکزی شرکت مستقر هستند. این برنامه‌ریزان معمولاً از مدل ریاضی کل پالایشگاه استفاده می‌کنند. این فرایند شامل سنجش‌های نفت خام، واحدهای فرآیندی، ترکیبات محصول، و تأسیسات پشتیبانی است. پالایشگاه‌ها برای انجام این عملکرد، معمولاً از مدل‌های برنامه‌ریزی خطی^{۲۶۹} استفاده می‌کنند. از این مدل‌ها، با توجه به سرعت حل، نگهداری آسان، و دقت قابل توجه‌ای که در زمینه‌ی تسهیل تصمیم‌گیری‌های اقتصادی ارائه می‌کنند، به جای مدل‌های شبیه‌سازی غیرخطی استفاده می‌شود.

269 . linear programming (LP)

۱-۱۴: نگاهی اجمالی به برنامه‌ریزی خطی

برنامه‌ریزی خطی، روشی ریاضی است که وسیله‌ای برای یافتن راه‌حل بهینه برای مجموعه‌ای از معادلات خطی فراهم می‌کند (نگاه کنید به تصویر ۱۴-۱). این معادلات از منظر کاربرد این روش در پالایش، بیانگر فناوری و اقتصاد پالایشگاه نفت است. رویکرد برنامه‌ریزی خطی توسعه مدلی است که از مجموعه‌ای از معادلات خطی و همچنین یک تابع هدف تشکیل شده است که نشان‌دهنده اقتصادی بودن مسئله است. مجموعه معادلات خطی یا معادلات محدودیت، محدوده‌ای محتمل را تعریف می‌کند که دارای تعدادی بی‌نهایت راه حل است. از تابع هدف جهت تخصیص یک مقدار نسبی به هر راه‌حل استفاده می‌شود. یافتن بهترین یا بهینه‌ترین راه حل نیز به کمک روش برنامه‌ریزی خطی صورت می‌گیرد. روش برنامه‌ریزی خطی، نه فقط در حوزه‌ی پالایش، بلکه در طیف وسیعی از حوزه‌های مختلف از جمله پتروشیمی، خطوط هوایی و دیگر صنایع به کار گرفته شده است:

- بهینه‌سازی سایت
- تخصیص منابع
- مخلوط کردن
- زمان‌بندی
- بهینه‌سازی فرآیند
- تأمین و توزیع



تصویر ۱۴-۱: نمایی تصویری از برنامه‌ریزی خطی

همه این کاربردها می‌توانند به بهبود سودآوری قابل توجهی برای این صنایع منجر شوند. به عنوان یک مثال ساده از این تکنیک، پالایشگاه نفتی را در نظر بگیرید که از دو نفت خام مختلف به عنوان خوراک استفاده می‌کند. قیمت نفت خام **A** ۵۰ دلار در هر بشکه و نفت خام **B** ۴۰ دلار در هر بشکه است. در این پالایشگاه، گازوئیل و نفت کوره تولید می‌شود. بنزین، بشکه‌ای ۷۰ دلار، نفت دیزل بشکه‌ای ۶۵ دلار و نفت کوره بشکه‌ای ۶۰ دلار در هر بشکه فروخته می‌شود. بازده هر نفت خام در جدول زیر نشان داده شده است:

| | نفت خام A | نفت خام B |
|----------|------------------|------------------|
| بنزین | 0.1 | 0.2 |
| نفت دیزل | 0.3 | 0.2 |
| نفت کوره | 0.6 | 0.6 |

حداکثر ظرفیت فرآوری نفت خام ۱۰۰۰۰۰ بشکه در روز است. این مثال را می‌توان به صورت یک برنامه خطی مطابق شکل زیر فرموله کرد:

$$\begin{aligned} 0.1 X_1 + 0.2 X_2 &= X_3 \text{ بنزین} \\ 0.3 X_1 + 0.2 X_2 &= X_4 \text{ نفت دیزل} \\ 0.6 X_1 + 0.6 X_2 &= X_5 \text{ نفت کوره} \\ 1 X_1 + 1 X_2 &\leq 100 \text{ ظرفیت نفت خام} \end{aligned}$$

در جدول بالا، X_1 نرخ جریان نفت خام A، X_2 نرخ جریان نفت خام B، X_3 نرخ محصول برای بنزین، X_4 نرخ محصول برای نفت گازوئیل و X_5 نرخ محصول برای نفت کوره را نشان می‌دهد. توجه داشته باشید که در این مثال تعداد مجهولات بیش از معادلات است. بنابراین، تعداد بی‌نهایت راه حل برای مشکل وجود دارد. برای تعیین بهترین راه حل، یک ردیف تابع هدف مورد نیاز است:

$$\text{تابع هدف: } -50 X_1 + -40 X_2 + 70 X_3 + 65 X_4 + 60 X_5$$

تابع هدف، بهترین یا بهینه‌ترین راه حل را در محدوده‌ی محتمل در معادلات دیگر تعیین می‌کند.

۲-۱۴: مدل‌های برنامه‌ریزی خطی در پالایشگاه‌ها

مدل‌های برنامه‌ریزی خطی پالایشگاه از یک سری معادلات خطی تشکیل شده است. مدل‌های معمولی شامل ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ معادله هستند. این معادلات برای توصیف بازده فرآیند، الزامات سودمندی و عملیات ترکیب استفاده می‌شود. از آنجا که هدف اولیه برنامه‌ریزی خطی پالایشگاهی، تعیین اقتصاد پالایشگاه است، تصمیم‌گیری اقتصادی مناسب در آن فقط به سطحی از جزئیات نیازمند است. دو ساختار مدل‌سازی متفاوت معمولاً برای نمایش مدل فرآیند استفاده می‌شود. نوع اول شامل مدل‌های برداری ساده و نوع دوم، شامل مدل‌های پایه دلتا^{۲۷۰} است که برای نشان دادن فرآیندهای پیچیده‌تر از آن استفاده می‌شود. مدل‌های پایه دلتا در زمینه‌ی مدل‌سازی تغییرات بازده واحد فرآیند به عنوان تابعی از کیفیت مواد اولیه یا شدت فرآیند کاربرد دارند. در ادامه، نمونه‌ای از ساختار بازده برداری^{۲۷۱} ارائه شده است:

²⁷⁰ . delta-base models

²⁷¹ . vector yield

| | Yield Vector |
|--------------------|--------------|
| موجودی خوراک | |
| بوتیلن | -1.0000 |
| ایزوبوتان | -1.2000 |
| فراورده | |
| ان-بونان | 0.1271 |
| پنتان | 0.0680 |
| آلیکالته | 1.5110 |
| Alky bottoms | 0.1190 |
| فیر | 0.0096 |
| تأسیسات | |
| بخار 1 lb | 7.28 |
| توان kWh | 2.45 |
| آب خنک کننده m gal | 2.48 |
| سوخت MMBtu | 0.69 |

اگرچه بسیاری از واحدهای فرآیند را می‌توان با این ساختارهای بازده ساده نشان داد، سایر واحدهای فرآیند پیچیده تر هستند و بازده برای این واحدها تابعی از کیفیت مواد اولیه یا شدت عملیات است. برای این موارد، صنعت پالایش معمولاً از مدل‌های بازده پایه دلتا استفاده می‌کند. این مدل‌ها شامل یک بردار بازده پایه مشابه با آنچه قبلاً نشان داده شده می‌باشد. بردار بازده پایه، بازدهی را برای کیفیت مواد اولیه یا شدت عملیاتی تعریف شده نشان می‌دهد. این مدل‌ها همچنین شامل یک یا چند بردار دلتا برای تنظیم بازده برای تغییرات در کیفیت یا شدت مواد خوراک هستند. این فرآیند در مثال زیر، با استفاده از بازده هیدروکراکر برای محصولات C5-180 و ۱۸۰-۴۰۰، نشان داده شده است:

| | خورا ک (فعالیت) | بازده پایه (10) | دلتا Kw (10) | دلتا API (5.0) |
|------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|
| خوراک هیدروژن | 1.0 | -1.0 -1500 | | |
| C5-180 | | 8.1 | 1.0 | 3.6 |
| 180-400 | | 28.0 | -5.5 | 11.0 |
| Kw | -12.1 | 10.9 | 1.2 | |
| API | -22.0 | 20.0 | | 4.0 |

در مثال بالا، یک بردار بازده پایه با استفاده از یک ماده اولیه با ضریب مشخصه، **Kw, 10.9**، و گرانش **API 20.0** تعریف شده است. با این حال، خوراک واقعی دارای ضریب مشخصه **۱۲.۱** و گرانش **API 22.0** است. بردار دلتا اول بازده بردار پایه را به عنوان تابعی از فاکتور مشخصه تنظیم می‌کند و بردار دوم برای **API** تنظیم می‌کند. ساختار برای انجام موارد زیر به مدل معرفی شده است:

۱. با فرض اینکه نرخ خوراک محاسبه شده توسط بهینه‌ساز برنامه‌ریزی خطی **۱۰** باشد، ستون تغذیه و ستون‌های بازده پایه نیز در **۱۰** ضرب خواهند شد.

۲. ردیف **Kw** نیز باید با صفر جمع شود. بنابراین، ستون دلتا **Kw** نیز در **۱۰** ضرب خواهد شد.

۳. از آنجا که ردیف **API** باید برابر با صفر باشد، ستون **Delta API** در **۵** ضرب می‌شود.

بنابراین بازده درصد حجمی **C5-180** و **۱۸۰-۴۰۰** به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$C5-180 = (10 \cdot 8.1 + 10 \cdot 1.0 + 5 \cdot 3.6)10 = 10.9$$

$$180-400 = (10 \cdot 28.0 - 10 \cdot 5.5 + 5 \cdot 11.0)10 = 28.0$$

یکی از مزیت‌های مدل‌های عملکرد پایه دلتا این است که این مدل‌ها را می‌توان به راحتی با به‌روزرسانی دوره‌ای بردار پایه با استفاده از داده‌های نیروگاه، به شرایط فعلی گیاه مجدد کالیبره کرد. علاوه بر واحدهای فرآیند، عملیات اختلاط نیز با جزئیات مدل شده است. نمونه‌ای از این نوع ساختار برنامه‌ریزی خطی در زیر نشان داده شده است:

FCC

| | n- | Lt | Reform | gaso | Alkyla | Spe |
|---------------|--------|-------|--------|------|--------|-----|
| | butane | hycrk | ate | | te | c |
| N-butane | -1 | | | | | |
| Lt | | -1 | | | | |
| hydrocrackate | | | | | | |

| | | | | | | |
|------------------------|-------|------|------|------|------|------|
| Reformate | | | | -1 | | |
| FCC gasoline | | | | | -1 | |
| Alkylate | | | | | | -1 |
| Premium gasoline blend | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Research octane number | 93.0 | 82.8 | 94.0 | 92.3 | 97.3 | 95 |
| Motor octane number | 92.0 | 82.4 | 84.4 | 76.8 | 95.9 | 90 |
| Reid vapor pressure | 138.0 | 20.3 | 3.62 | 1.12 | 6.37 | 17.8 |

ساختار برنامه‌ریزی خطی برای اختلاط ایجاب می‌کند که خواص محاسبه شده (به عنوان مثال عدد اکتان تحقیقاتی) کمتر یا مساوی ۹۵ باشد. تابع هدف برای مدل‌های برنامه‌ریزی خطی پالایشگاه اغلب به عنوان درآمد محصول، هزینه‌های خوراک کمتر، هزینه‌های آب و برق کمتر تعریف می‌شود. در برخی موارد، هزینه‌های سرمایه و سایر عوامل نیز در تابع هدف گنجانده می‌شود. به نظر می‌رسد، معادلات خطی برای مدل‌سازی فرآیندهای پیچیده پالایشگاهی کافی نیستند. با این حال، مدل‌های خطی دقیق را معمولاً می‌توان با ساخت مدل‌هایی که برای محدوده معمولی عملیات اعمال می‌شوند ایجاد کرد اما باید توجه داشت اینگونه مدل‌ها ممکن است قادر به پوشش دادن طیف کاملی از نباشند. سیستم‌های نرم‌افزار برنامه‌نویسی خطی مدرن همچنین قادر به مدل‌سازی های غیرخطی خاصی هستند که برای پالایش برنامه‌های کاربردی همچون اختلاط غیرخطی^{۲۷۲}، تعیین خواص مواد فرآیند^{۲۷۳} و ترکیبات مخزن^{۲۷۴}، حائز اهمیت هستند. ساخت مدل معمولاً با استفاده از نرم افزار اکسل برای توصیف فناوری و اقتصاد یک پالایشگاه انجام می‌شود. سپس سیستم‌های مدل‌سازی برنامه‌ریزی خطی تجاری این صفحات گسترده را می‌خوانند، داده‌های ورودی را اعتبارسنجی کرده، یک ماتریس برنامه‌ریزی خطی تولید، و آن را بهینه می‌کنند و نتایج را در قالب نهایی آماده‌سازی می‌کنند. این سیستم‌های تجاری به کاربر اجازه می‌دهد تا به سرعت و به راحتی، چندین مورد را اجرا کند. این قابلیت مهم است زیرا برنامه‌ریزان اغلب باید به سرعت مجموعه‌ای از موارد را اجرا کنند تا به طور کامل پارامترهای مهم یک موقعیت معین را بررسی

²⁷² . nonlinear blending

²⁷³ . process characterization

²⁷⁴ . tank mixing

کنند. به عنوان مثال، در فرایند کار بر روی ارزیابی‌های خام، اقدام به ارزیابی ۵۰ نفت خام یا بیشتر، به هیچ وجه اقدامی غیرمعمول محسوب نمی‌شود.

۳-۱۴: کاربردهای اقتصاد و برنامه‌ریزی

کاربردهای مختلف برنامه‌ریزی و اقتصاد پالایشگاهی را می‌توان به طور کلی در دسته‌بندی‌های زیر قرار داد:

۱. ارزیابی نفت خام

۲. برنامه‌ریزی تولید

۳. بهینه‌سازی عملیات روزانه

۴. ترکیب محصول و قیمت‌گذاری

۵. برنامه‌ریزی خاموش کردن

۶. تأمین و توزیع چندپالایشگاهی

۷. بودجه سالانه

۸. مطالعات سرمایه‌گذاری

۹. مطالعات محیطی

۱۰. ارزیابی فناوری

در یک پالایشگاه معمولی، هر هفته حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ مورد برنامه‌ریزی خطی اجرا می‌شود. بیشتر این موارد به ارزیابی نفت خام، برنامه‌ریزی تولید و برنامه‌ریزی عملیات روزانه مربوط می‌شود. شرح هر یک از این برنامه‌ها در پاراگراف‌های بعد ارائه شده است.

۱-۳-۱۴: ارزیابی نفت خام

انتخاب نفت خام یکی از مهم‌ترین (اگر نگوییم مهم‌ترین) فرآیندهای تجاری برای یک پالایشگاه فعال با امکان خرید انواع نفت خام محسوب می‌شود. هزینه نفت خام معمولاً ۷۰ تا ۸۰ درصد کل هزینه‌های عملیاتی یک پالایشگاه است. بنابراین، خرید سودآورترین نفت خام برای پالایشگاه بسیار حائز اهمیت است. اگرچه هزینه نفت خام معمولاً برای پالایشگاه‌های مختلف در یک مکان خاص یکسان است، اما ارزش نفت خام برای هر پالایشگاه ممکن است متفاوت باشد. ارزش نفت خام تابعی از عوامل بسیاری است که از آن جمله می‌توان به کیفیت نفت خام، مقدار نفت خام مورد پردازش، تقاضا و قیمت محصول پالایشگاه، پیکربندی پالایشگاه و دیگر انواع نفت خام در حال پردازش اشاره کرد.

با توجه به استقرار بسیاری از پالایشگاه‌ها در مکان‌های ساحلی و امکان دسترسی آنها به تانکرهای نفت خام، آنها اغلب توانایی خرید انواع نفت خام را دارند. ارزیابی ۵۰ تا ۱۰۰ نفت خام توسط پالایشگاه‌ها و انتخاب سودآورترین آنها برای پالایشگاه خود غیرعادی نیست. روش‌های مختلفی برای ارزیابی نفت خام استفاده می‌شود. یکی از روش‌های رایج تعیین تفاوت ارزش افزایشی نفت خام در مقایسه با نفت خام مرجع است که در اصطلاح، از آن به تجزیه و تحلیل سربه سری^{۲۷۵} تعبیر می‌شود. صرف نظر از روش مورد استفاده، پالایشگاه‌ها از برنامه‌ریزی خطی برای تعیین ارزش سربه سری نفت خام استفاده می‌کنند. ارزش سربه سری، ارزش نفت خامی است که سودآوری پالایشی مشابهی با نفت خام مرجع تولید می‌کند. نمونه‌ای از آن در جدول زیر نشان داده شده است:

| محاسبه ارزش سربه سری | | | |
|----------------------|------------------------|-----------|--------------------------|
| مقادیر | مورد ۱ | مورد ۲ | مورد ۳ |
| | 40,000B نفت خام A | 40,000B/D | 40,000B/D |
| | /D | | |
| | 40,000 نفت خام B | 40,000 | 40,000 |
| | 20,000 نفت خام C | 20,000 | 20,000 |
| | 10,000 نفت خام مرجع | | |
| | (\$40/B) | | |
| | 1 نفت خام جدید | 10,000 | |
| | (\$40/B) | | |
| | 2 نفت خام جدید | | 10,000 |
| | (\$40/B) | | |
| | Gross margin | 200 | 195 |
| | (\$1,000/D) | | 190 |
| | ارزش سربه سری | Base | 40 + (190 - 200) / 10 |
| | | | 40.00 + (195 - 200) / 10 |

²⁷⁵ . breakeven analysis

$$\$/B = = 39.5 = 39.00$$

$$\$40.00$$

تجزیه و تحلیل نقطه سر به سر می‌دهد که برای تولید همان سطح سودآوری باید ۰.۵۰ دلار کمتر برای نفت خام جدید ۱ نسبت به نفت خام مرجع بپردازیم (حاشیه ناخالص نشان داده شده در بالا معمولاً بر حسب درآمد محصول، منهای هزینه مواد خوراک، و منهای هزینه‌های آب و برق محاسبه می‌شود). مقادیر سر به سر را می‌توان در قالب زیر به بخش عرضه نفت خام اعلام کرد:

ارزش سر به سر به نفت خام

| | |
|----------------|----------------|
| نفت خام مرجع | \$40.00 (Base) |
| 1 نفت خام جدید | \$39.50 |
| 2 نفت خام جدید | \$39.00 |

سپس بخش عرضه نفت می‌تواند جدولی را به شرح زیر تهیه کند:

| | سود ناخالص | سر به سر | قیمت بازار |
|----------------|------------|----------|------------|
| نفت خام مرجع | \$2.00 | \$40.00 | \$38.00 |
| 1 نفت خام جدید | 0.50 | 39.50 | 39.00 |
| 2 نفت خام جدید | -1.00 | 39.00 | 40.00 |

ما می‌دانیم که قیمت نفت خام در بازار به صورت روزانه تغییر می‌کند، اما با استفاده از مقادیر سر به سر، تاجر نفت از ارزش نسبی نفت خام مطلع خواهد شد و بنابراین می‌تواند بر این اساس تصمیم‌گیری کند. از دیگر عوامل اقتصادی در این زمینه می‌توان به ریسک مبنای قیمت، قیمت‌های آتی نفت خام، تنوع کیفیت مواد خوراک، قابلیت اطمینان لجستیکی، هزینه سرمایه در گردش، و هزینه‌های مورد انتظار خرابی کشتی اشاره کرد. سایر روش‌های ارزیابی نفت خام مانند اقتصاد جایگزینی نفت خام، اقتصاد مطلق

نفت خام و اقتصاد جایگزینی محموله نیز استفاده می‌شوند و برای یک موقعیت معین معتبر هستند. از آنجایی که ارزش نفت خام می‌تواند بیش از ۱ تا ۲ دلار در هر بشکه متغیر باشد، بسته به روش ارزیابی، لازم است از تکنیک‌هایی در ارزیابی بهره گرفته شود که شباهت زیادی به روش فراوری نفت خام داشته باشد. بسیاری از برنامه‌ریزان نیز مقادیر سربه سری نفت خام را در چندین حجم نفت خام محاسبه می‌کنند. از آنجا که ارزش سربه سری نفت خام، با افزایش مقدار نفت خام فرآوری شده کاهش می‌یابد، می‌توان گفت که این روش برای به دست آوردن درک بهتر از ارزش نفت خام و ارائه راهنمایی برای تصمیم‌گیری در مورد مقادیر افزایشی نفت خام بسیار مفید است.

۲-۳-۱۴: برنامه‌ریزی تولید ماهانه^{۲۷۶}

برنامه‌ریزی تولید، از نوع فرآیندهای تجاری معمولی است که معمولاً به صورت دو هفته‌ای یا ماهانه انجام می‌شود. این فعالیت یک فعالیت هماهنگی بین بخش‌های خرید نفت خام، فروش محصولات و عملیات پالایشگاه است. برنامه‌ریز پالایشگاه نفت خامی را که برای تحویل در بازه زمانی مشخص شده برنامه‌ریزی شده است، تعیین خواهد کرد. گروه فروش، مقادیر هر محصول را برای همان دوره تخمین می‌زند. در نهایت، گروه عملیات پالایشگاه نرخ بهره‌برداری برای واحدهای مختلف پالایشگاهی را تعیین و برای مثال مقرر می‌کند که آیا برنامه‌ای برای تعطیلی هر یک از واحدهای فرآیندی در طول دوره، در نظر گرفته شده یا خیر. مسئول برنامه‌ریزی پالایشگاه تمام این اطلاعات را در پرونده برنامه‌ریزی خطی پالایشگاه وارد و تعیین می‌کند که آیا همه محصولات می‌توانند با نفت خام برنامه‌ریزی شده برای تحویل تولید شوند یا خیر. برنامه‌ریزی خطی همچنین عملیات پالایشگاهی را با راهنمایی برای نحوه عملکرد واحدهای مختلف پالایشگاهی برای به حداکثر رساندن سود ارائه می‌دهد. این شامل نرخ عملیات واحد فرآیند، نقاط برش تقطیر خام، و شدت عملیات راکتور و غیره است.

۳-۳-۱۴: بهینه‌سازی عملیات روزانه

این فرآیند تجاری به عنوان راهنمای اقتصادی روزانه‌ای برای عملیات پالایشگاه عمل می‌کند. گرچه برنامه تولید به عنوان نقطه شروع استفاده می‌شود، اما امکان وقوع تغییرات عملیاتی غیرمنتظره ممکن است نیاز به اصلاح برنامه را ایجاد کند. به عنوان مثال، در صورت تعطیلی غیرمنتظره کارخانه، بخش عملیاتی پالایشگاه باید از قبل نسبت به نحوه‌ی اجرای تنظیمات ویژه برای پیاده‌سازی سودآورترین روش توجیه شده باشد.

۴-۳-۱۴: اختلاط محصول و قیمت‌گذاری

اگرچه برنامه تولید، خود شامل اختلاط محصول است، اما بسیاری از پالایشگاه‌ها از مدل‌های ترکیبی جداگانه در این زمینه استفاده می‌کنند. به عنوان مثال، مدل‌های ترکیب بنزینی که برای ترکیب روزانه محصول و همچنین خرید و فروش اقلام ترکیبی استفاده می‌شود از آن جمله است. این امر تا حدی ضروری است، زیرا اختلاط محصول یک عملیات دسته‌ای است که با عملیات پیوسته واحدهای فرآیند پالایشگاه متفاوت است. علاوه بر این، برخی از پالایشگاه‌ها قطعات ترکیبی را به صورت اسپات²⁷⁷ خریداری می‌کنند. بنابراین، برای بسیاری از پالایشگاه‌ها، اختلاط محصول یک فرآیند تجاری جداگانه در نظر گرفته می‌شود. به طور کلی، قیمت‌گذاری محصول مورد استفاده برای اقتصاد پالایشگاه، قیمت مورد انتظار بازار است. با این حال، شرایط خاصی وجود دارد که در آن پالایشگاه‌ها ناچارند از برنامه‌ریزی خطی برای تعیین قیمت سربه سری برای یک محصول خاص استفاده کنند. به عنوان مثال، اگر یک پالایشگاه قادر به فروش سوخت جت به قیمت ۵۰۰ دلار کمتر از قیمت بازار باشد، آیا می‌تواند این کار را انجام دهد؟ مثال سربه سری برای این مورد در ادامه نشان داده شده است:

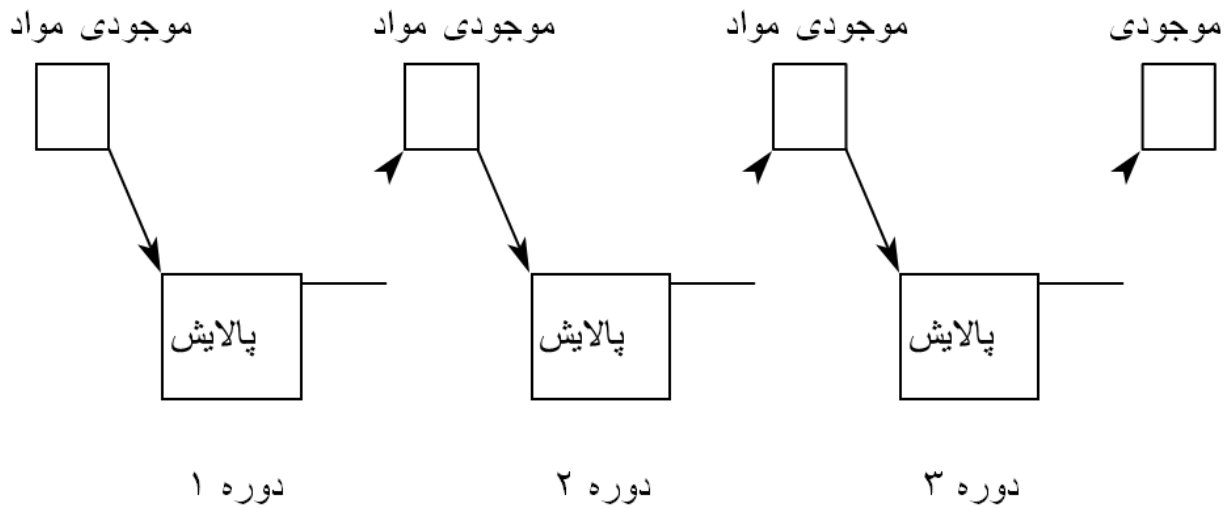
تحلیل سربه سری محصول

| | مورد پایه | مورد ۱ |
|---------------------------------|-----------|----------------------------------|
| بنزین معمولی (\$60/bbl) | 50,000 | 50,000 |
| بنزین سوپر (\$65/bbl) | 50,000 | 50,000 |
| سوخت جت (\$50/bbl) | 20,000 | 20,000 |
| فروش جایگزین سوخت جت (\$45/bbl) | 0 | 5,000 |
| سود ناخالص (\$1,000/D) | 100.00 | 98.00 |
| ارزش سربه سری | 45.00 | $45 + (100 - 98) / 5$ = 45.40 |

در این تجزیه و تحلیل، ارزش سربه سری ۴۵.۴۰ دلار در هر بشکه تعیین شده است. پالایشگاه برای فروش سودآور حداقل به این قیمت نیاز دارد. ترکیب برنامه‌ریزی خطی همچنین برای کمک به تصمیم‌گیری‌های مربوط به خرید اجزای ترکیبی، برای دستورالعمل‌های ترکیب اولیه محصول که باید به سیستم‌های ترکیبی آنلاین ارائه می‌شود، برای تعیین شدت اصلاح‌کننده‌ها، و برای پیش‌بینی موجودی اجزای ترکیبی استفاده می‌شود. برنامه‌ریزی خطی ترکیبی می‌تواند شامل برنامه اختلاط منفرد یا چنددوره‌ای باشد. اختلاط چنددوره‌ای در برنامه‌ریزی برای راهبردهای مربوط به موجودی مواد خوراک در یک افق زمانی ۱ یا ۲ هفته‌ای مفید است.

۵-۳-۱۴: برنامه‌ریزی برای زمان خاموشی^{۲۷۸}

برنامه‌ریزی برای اعلام زمان خاموشی، ممکن است به دلیل نیاز به استفاده از موجودی مواد خام جهت به حداقل رساندن تأثیر تعطیلی بر نرخ کلی تولید پالایشگاه، پیچیدگی‌های خاص خود را داشته باشد. به عنوان مثال، حالت خاموشی در واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال را در نظر بگیرید. در برنامه‌ریزی برای این رویداد، برنامه‌ریز باید از مخزن برای ذخیره‌سازی مواد خوراک واحد در طول دوره‌ی خاموشی استفاده کند. مدل‌های چنددوره‌ای نیز برای ارزیابی ذخایر ترکیبی بنزینی استفاده می‌شوند که باید قبل از خاموشی موجودی شوند تا افت تولید بنزین در طول دوره خاموشی به حداقل برسد. بنابراین، برنامه‌ریزی خاموش کردن، علاوه بر واحدهای فرآیند، به توانایی مدل‌سازی موجودی‌های کلیدی در پالایشگاه نیز نیاز دارد. این سیستم همچنین شامل دوره‌های زمانی متعدد به منظور مدل‌سازی دوره‌هایی با نرخ‌های جریان فرآیند متفاوت است. نرخ جریان واحد فرآیند برای دوره‌های قبل، حین و پس از خاموشی متفاوت خواهد بود (تصویر ۱۴-۲).



تصویر ۱۴-۲: مدل چنددوره‌ای

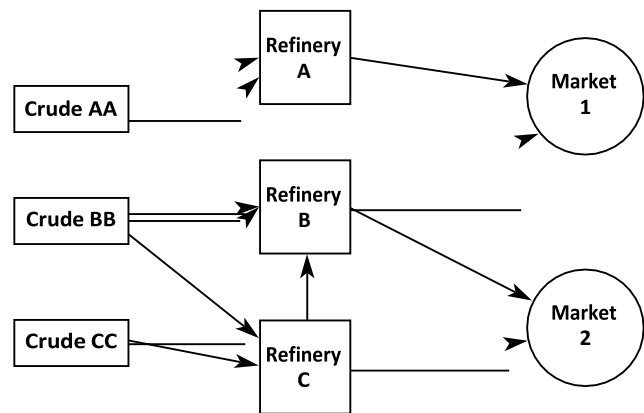
در خاموشی‌های پیچیده پالایشگاه‌ها، وجود یک مدل پالایشی چنددوره‌ای می‌تواند در تحلیل گزینه‌های احتمالی مختلف بسیار ارزشمند باشد:

- چه نفت خامی باید فرآوری شود و چه زمانی
- نحوه استفاده از مخزن موجود
- نحوه توالی خاموش شدن واحدها
- چگونگی تحت الشعاع قرار گرفتن عرضه محصول

۶-۳-۱۴: تأمین و توزیع چندپالایشگاهی^{۲۷۹}

در بسیاری از موارد، شرکت‌های پالایشی بیش از یک پالایشگاه دارند. برای بسیاری از پالایشگاه‌هایی که منابع خوراک محدودی ندارند، بازارهای مشابهی را عرضه می‌کنند یا مواد را بین پالایشگاه‌ها انتقال نمی‌دهند، برنامه‌ریزی مستقل برای هر پالایشگاه کافی است. با این حال، اگر تعامل بین پالایشگاه‌ها وجود داشته باشد، باید این فعل و انفعالات در نظر گرفته شود. در ادامه به نمونه‌هایی از این فعل و انفعالات پالایشگاهی اشاره شده است:

- عرضه محدود نفت خام باید بین پالایشگاه ها تخصیص یابد.
 - مواد میانی یا ذخایر مخلوط را می توان بین پالایشگاه ها انتقال داد، به عنوان مثال، برای استفاده کاملتر از ظرفیت واحد فرآیند.
 - بازارها از نظر اقتصادی می توانند توسط بیش از یک پالایشگاه تأمین شوند و سودآورترین توزیع محصولات باید تعیین شود.
 - معاوضه موجودی را می توان بین پالایشگاه ها و پایانه های توزیع عمده فروشی انجام داد.
- این گزینه ها در شکل ۱۴.۳ نشان داده شده است. در شکل ۱۴.۳، نفت خام AA به صورت محلی تولید می شود و فقط برای پالایشگاه A در دسترس است. نفت خام BB ماده خوراکی بالقوه برای هر سه پالایشگاه است. نفت خام CC فقط برای پالایشگاه های B و C به دلیل محدودیت های حمل و نقل در دسترس است. برای تعیین تخصیص مناسب سه نفت خام به پالایشگاه ها می توان از برنامه خطی چندپالایشگاهی استفاده کرد. به طرز مشابه، یک برنامه خطی چندپالایشگاهی می تواند برای تعیین اینکه کدام پالایشگاه باید دو بازار نشان داده شده در شکل ۱۴.۳ را تأمین کند، استفاده شود. مواد واسطی پالایشگاه C را می توان به پالایشگاه B منتقل کرد تا از ظرفیت واحد فرآیند اضافی در پالایشگاه B استفاده شود. از برنامه خطی چندپالایشگاهی می توان برای تعیین زمان استفاده از این گزینه استفاده کرد. این تصمیم احتمالاً مربوط به تقاضای محصول نهایی برای هر پالایشگاه است که ناشی از توزیع محصولات به دو بازار است.



تصویر ۱۴-۳: شبکه چندپالایشگاهی

نمونه دیگری از بهینه سازی چندپالایشگاهی، مجتمع کارخانه الفین پالایشگاهی است. در این شرایط، پالایشگاه بیشتر خوراک نفتای مجتمع الفین ها را تامین می کند. محصولات جانبی معطر از گیاه الفین ها ترکیبات با ارزشی برای پالایشگاه هستند. جذب

این هم‌افزایی‌ها می‌تواند سودآوری کلی این دو امکانات را در مقایسه با عملیات مستقل تا حد زیادی افزایش دهد. به همین دلیل است که بسیاری از شرکت‌ها کارخانه‌های الفین را در کنار یک پالایشگاه قرار می‌دهند. کارخانه‌های الفین مبتنی بر نفتا اغلب ارزیابی مواد اولیه را با استفاده از برنامه خطی انجام می‌دهند تا خریدهای اضافی نفتا را ارزیابی کنند.

۷-۳-۱۴: بودجه سالانه

پالایشگاه‌های نفت معمولاً بودجه‌های سالانه خود را به منظور پیش‌بینی عملکرد اقتصادی برای سال مالی آتی تهیه می‌کنند. از برنامه خطی پالایشگاه معمولاً برای تهیه پیش‌بینی‌های اقتصادی سال استفاده می‌شود. این پیش‌بینی می‌تواند برای تعیین نیازهای سرمایه در گردش و تعیین نیازهای تامین مالی مخارج سرمایه‌ای استفاده شود.

۸-۳-۱۴: مطالعات سرمایه‌گذاری

هنگامی که سرمایه‌گذاری در پالایشگاه‌های جدید یا توسعه پالایشگاه در نظر گرفته می‌شود، اولین گام در پروژه انجام یک مطالعه امکان‌سنجی برای تعیین مقرون به صرفه بودن پروژه است. مطالعه امکان‌سنجی معمولاً شامل مراحل زیر است:

- بررسی بازار برای پیش‌بینی میزان تقاضای محصول
- موقعیت‌سنجی جهت ارزیابی گزینه‌های مختلف پردازش، به عنوان مثال، گزینه‌های پردازش باقی مانده مانند کک‌سازی تأخیری و غلظت‌شکنی^{۲۸۰} یا گزینه‌های پردازش نفت گاز خلاء، مانند کراکینگ کاتالیزوری سیال در مقابل هیدروکراکینگ.
- برآورد هزینه سرمایه برای پیکربندی انتخاب شده
- پیش‌بینی دقیق هزینه‌های اقتصادی

از مدل‌های مبتنی بر برنامه‌ریزی خطی برای بررسی پیکربندی استفاده می‌شود. برای مطالعات گسترش پالایشگاه، پالایشگاه اغلب تعیین می‌کند که یک واحد فرآیندی خاص باید گسترش یابد. مدل برنامه خطی برای تعیین تأثیر واحد جدید توسعه یافته بر عملیات کلی پالایشگاه استفاده می‌شود.

۹-۳-۱۴: مطالعات محیطی

برنامه‌ریزی خطی پالایشگاهی همچنین در بحث مطالعات زیست‌محیطی نیز کاربرد دارد. از آنجا که برنامه خطی پالایشگاهی، به عنوان مدل در سراسر سایت عمل می‌کند، در اغلب موارد به دیگر انواع ابزارها ترجیح داده می‌شود. با استفاده از این روش، برخی مطالعات قابل انجام است که موارد زیر از آن جمله است:

- اصلاح ساختار بنزین با محوریت سازمان محیط زیست ایالات متحده
- الزامات پردازش برای کاهش محتوای گوگرد محصول، به عنوان مثال، برای بنزین و روغن دیزل
- تنظیمات پردازش برای کاهش انتشار دی اکسیدکربن مربوط به گرمایش جهانی

۱۰-۳-۱۴: ارزیابی فناوری

به دلیل ماهیت پیچیده عملیات پالایشگاه‌ها، اغلب ارزیابی فناوری‌ها به کمک برنامه خطی پالایشگاهی انجام می‌شود. از جمله نمونه‌ها در این زمینه می‌توان به جایگزینی کاتالیزور در واحدهای تراکینگ سیال، تصفیه‌کننده‌های هیدروژنی یا اصلاح‌کننده‌های ماتالیزوری اشاره کرد. از آنجا که کاتالیزورهای جدید احتمالاً صفحه بازده راکتور را تغییر خواهند داد، تأثیر این تغییر به بهترین وجه از طریق برنامه‌ریزی خطی قابل تعیین است.

مسئله

۱. در یکی از پالایشگاه نفت، از دو نوع نفت خام مختلف به عنوان خوراک استفاده می‌شود. قیمت نفت خام ۱ به ازای هر بشکه ۴۵ دلار و نفت خام ۲ به ازای هر بشکه ۴۱ دلار است. در این پالایشگاه، بنزین، گازوئیل و نفت کوره تولید می‌شود. بنزین هر بشکه ۶۵ دلار، نفت دیزل ۶۰ دلار در هر بشکه و نفت کوره ۵۰ دلار در هر بشکه فروخته می‌شود. بازده هر نفت خام در جدول زیر نشان داده شده است:

| | نفت خام ۱ | نفت خام ۲ |
|----------|-----------|-----------|
| بنزین | 0.15 | 0.25 |
| نفت دیزل | 0.25 | 0.25 |
| نفت کوره | 0.6 | 0.50 |

حداکثر حجم فروش بنزین ۳۰۰۰۰ بشکه در روز و حداکثر حجم فروش نفت کوره ۱۰۰۰۰۰ بشکه در روز است. این اعداد و ارقام را به عنوان یک برنامه خطی فرموله کنید.

۲. با استفاده از داده‌های عملکرد نشان داده شده در فصل آلکیلاسیون و پلیمریزاسیون، یک مدل آلکیلاسیون مبتنی بر برداری ایجاد کنید که خوراک پروپیلن را تغذیه می‌کند.

۳. یک مدل فرآیند پایه دلتا برای یک واحد کک‌سازی تأخیری با استفاده از داده‌های فصل کک‌سازی و پردازش حرارتی ایجاد کنید. فقط باید بازده کک و بنزین را توضیح داد.

۴. مقدار سربه سری نفت خام را برای نفت خام D با استفاده از اطلاعات زیر محاسبه کنید:

| | مورد ۱ | مورد ۲ |
|--------------|--------|--------|
| A نفت خام | 50,000 | 40,000 |
| | D | PD |
| B نفت خام | 40,000 | 40,000 |
| C نفت خام | 20,000 | 20,000 |
| نفت خام مرجع | 10,000 | |
| (\$50/bbl) | | 10,000 |
| D نفت خام | | |
| (\$40/bbl) | | |
| سود ناخالص | 165 | 150 |
| (\$1,000/D) | | |

۵. چنانچه واحد فروش این فرصت را داشته باشد که ۱۰۰۰۰ بشکه در روز بنزین اضافی را به قیمت ۵۵.۰۰ دلار بفروشد، با استفاده از داده‌های حاصل از برنامه خطی پالایشگاه که در ادامه آمده تعیین کنید که آیا این فروش سودآور است یا خیر.

| | مورد پایه | مورد اول |
|---------------------------------|-----------|----------|
| بنزین معمولی (\$60/bbl) | 50,000 | 50,000 |
| بنزین سوپر (\$65/bbl) | 50,000 | 50,000 |
| سوخت جت (\$50/bbl) | 20,000 | 20,000 |
| بنزین معمولی جایگزین (\$55/bbl) | 0 | 10,000 |
| سود ناخالص (\$1,000/D) | 100.00 | 102.00 |

فصل ۱۵

روغن‌های روان‌کاری^{۲۸۱}

بخش عمده‌ای از روغن‌های روان‌کاری طبیعی و روغن‌های طیور که امروزه در بازار به فروش می‌رسند از ترکیب بخش ناچیزی از ذخایر پایه روغن روان‌کاری و مواد افزودنی تولید می‌شوند. ذخایر پایه روغن روان‌کاری از روغن‌های خام انتخابی با تقطیر و فرآوری ویژه تهیه می‌شود تا شرایط مورد نظر را برآورده کند. افزودنی‌ها ناظر به مواد شیمیایی هستند که برای ایجاد ویژگی‌های مطلوب در ذخایر پایه یا به منظور تقویت و بهبود خواص مورد استفاده قرار می‌گیرند. خواصی که از این منظر مهم تلقی می‌شوند عبارتند از:

۱. ویسکوزیته

۲. تغییر ویسکوزیته با دما (شاخص ویسکوزیته یا VI)

۳. نقطه ریزش^{۲۸۲}

۴. مقاومت در برابر اکسیداسیون

۵. نقطه اشتعال

۶. دمای جوش

۷. اسیدیته (عدد خنثی سازی)

ویسکوزیته: ویسکوزیته سیال معیاری از مقاومت داخلی آن در برابر جریان است. هر چه ویسکوزیته بیشتر باشد، روغن ضخیم تر و لایه روغنی که به سطح می چسبد ضخیم تر می شود. بسته به خدماتی که برای آن استفاده می شود، روغن باید بسیار نازک و بدون جریان یا غلیظ باشد و مقاومت بالایی در برابر جریان داشته باشد. از یک نفت خام معین، هر چه محدوده نقطه جوش برش بالاتر باشد، ویسکوزیته آن بیشتر است. بنابراین، ویسکوزیته خوراک را می توان بر اساس محدوده جوش تقطیر برش تعیین کرد.

شاخص ویسکوزیته: تغییرات دمایی ویسکوزیته، از طریق شاخص ویسکوزیته روغن^{۲۸۳} نشان داده می شود. هر چه این شاخص بالاتر باشد، تغییر ویسکوزیته آن از حیث تغییرات دمایی کمتر است. شاخص ویسکوزیته روغن های طبیعی، از مقادیر منفی برای روغن های نفتینیک تا حدود ۱۰۰ برای نفت خام پارافینیک متغیر است. روغن های فرآوری شده خاص و افزودنی های شیمیایی می توانند دارای شاخص ویسکوزیته ۱۳۰ و بالاتر باشند. مواد افزودنی، مانند پلی ایزوبوتیلن ها و استر پلی متاکریلیک اسید، اغلب با هدف بهبود خواص دمایی ویسکوزیته روغن های نهایی، با ذخایر ترکیبی روان کاری مخلوط می شوند. روغن موتور در دمای پایین باید به اندازه کافی رقیق باشد تا راه اندازی با سهولت انجام گیرد. همچنین میزان چسبناکی روغن موتور نیز در دمای کار موتور (۱۸۰ تا ۲۵۰ درجه فارنهایت) باید به اندازه ای باشد که با ایجاد یک لایه مایع پیوسته بین سطوح فلزی، اصطکاک و سایش کاهش یابد.

نقطه ریزش. منظور از نقطه ریزش، کمترین دمایی است که روغن در آن تحت شرایط استاندارد آزمایشگاهی، با افزایش ۵ درجه فارنهایت، جریان می یابد. در روغن های موتور، نقطه ریزش پایین برای سهولت راه اندازی و روان کاری مناسب در روزهای سرد بسیار مهم است. دو نوع نقطه ریزش وجود دارد: نقطه ریزش ویسکوزیته و نقطه ریزش مومی^{۲۸۴}. نقطه ریزش ویسکوزیته به تدریج با کاهش دما نزدیک می شود و ویسکوزیته روغن افزایش می یابد تا زمانی که تحت شرایط استاندارد آزمایش جریان نداشته باشد. نقطه ریزش مومی به طور ناگهانی رخ می دهد زیرا کریستال های موم پارافین از محلول رسوب می کنند و روغن جامد می شود.

282 . Pour point

283 . viscosity index of the oil

284 . wax pour point

افزودنی‌هایی که بر خواص کریستال موم تأثیر می‌گذارند می‌توانند برای کاهش نقطه ریزش روغن پایه پارافین استفاده شوند. از نمونه‌ها در این زمینه، نقطه ابری است در آن موم یا سایر مواد جامد شروع به جداشدن از محلول می‌کنند. در روغن‌های پارافینی، این دما به منزله‌ی شروع کریستالیزاسیون موم‌های پارافینی است.

مقاومت در برابر اکسیداسیون. دماهای بالا که در عملکرد موتور احتراق داخلی با آن مواجه می‌شوند، اکسیداسیون سریع روغن‌های موتور را افزایش می‌دهند. این امر مخصوصاً در مورد روغنی که با سر پیستون در تماس است صادق است، جایی که دما می‌تواند بین ۵۰۰ تا ۷۵۰ درجه فارنهایت (۲۶۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد) باشد. اکسیداسیون باعث تشکیل کک و ایجاد مواد آسفالتی از روغن‌های پایه پارافین و لجن از روغن‌های پایه نفتنیک می‌شود. افزودنی‌های آنتی اکسیدانی مانند ترکیبات فنلی و دی تیوفسفات‌های روی، به مخلوط روغن اضافه می‌شوند تا اکسیداسیون و اثرات آن را سرکوب کنند.

نقطه اشتعال. نقطه اشتعال روغن، اهمیت کمی از منظر عملکرد موتور اهمیت دارد و عمدتاً برای نشان دادن انتشار هیدروکربن یا منبع روغن‌های موجود در ترکیب عمل می‌کند: برای مثال، پرداختن به این موضوع که آیا ویسکوزیته متوسط از اختلاط روغن‌های با ویسکوزیته بالا و پایین به دست می‌آید یا از ترکیب روغن‌های برش مرکزی، جزو وجوه این قضیه است. نقاط اشتعال پایین نشان‌دهنده انتشار بیشتر هیدروکربن در حین استفاده است.

دمای جوش. هر چه محدوده دمای جوش یک برش بیشتر باشد، وزن مولکولی اجزای آن بیشتر می‌شود و ویسکوزیته نفت خام نیز به همان نسبت افزایش می‌یابد. محدوده جوش و ویسکوزیته برش‌ها جزو عناصر اصلی در انتخاب نقاط برش برای ذخایر ترکیب روغن روان کاری در واحدهای تقطیر خلاء محسوب می‌شوند.

اسیدیته. خوردگی فلزات یاتاقان عمدتاً به دلیل حمله اسیدی به اکسیدهای فلزات یاتاقان اتفاق می‌افتد. این اسیدهای آلی از اکسیداسیون هیدروکربن‌های روغن روان کاری در شرایط کارکرد موتور و توسط اسیدهای تولیدشده به عنوان عوامل جانبی فرآیند احتراق که با ضربه پیستون به داخل میل لنگ وارد می‌شوند، تشکیل می‌شوند. روغن موتور حاوی مواد بافری برای خنثی کردن این اسیدهای خورنده است. معمولاً افزودنی‌های پراکنده و پاک کننده به گونه‌ای فرموله می‌شوند که مواد قلیایی مورد نیاز برای خنثی سازی آلاینده‌های اسیدی در آنها لحاظ شده باشد. ذخایر ترکیب روغن روغنی از روغن‌های خام پارافینیک دارای پایداری حرارتی و اکسیداسیون عالی هستند و اسیدیته پایین‌تری نسبت به روغن‌های روغن‌های خام نفتنیک نشان می‌دهند. عدد خنثی‌سازی، به عنوان شاخصی برای اندازه‌گیری مقادیر اسیدیته آلی یک روغن عمل می‌کند. هرچه این عدد بیشتر باشد، اسیدیته بیشتر است.

۱-۱۵: فراوری روغن روان کاری

اولین مرحله در فرآوری روغن‌های روان‌کاری، جداسازی واحدهای تقطیر نفت خام هر بخش با توجه به ویسکوزیته و مشخصات محدوده جوش است. ذخایر نفت خام سنگین‌تر، در کف برج‌های برش خلاء همراه با آسفالتین‌ها، رزین‌ها و سایر مواد نامطلوب گنجانده شده است. برش‌های روغن روان‌کاری خام اکثراً حاوی اجزایی هستند که ویژگی‌های نامطلوبی برای روغن‌های روان‌کاری تمام‌شده به همراه دارند. این موارد باید به کمک فرآیندهایی همچون استخراج مایع-مایع، کریستالیزاسیون، هیدروکراکینگ انتخابی یا هیدروژناسیون، حذف یا بازسازی شوند. نقاط ریزش زیاد، تغییرات ویسکوزیته زیاد با دما (VI کم)، پایداری اکسیژن ضعیف، رنگ ضعیف، نقاط ابری بالا، اسیدیته آلی بالا، و تمایل بالا به تشکیل کربن و لجن از جمله این ویژگی‌های نامطلوب است. فرآیندهای مورد استفاده برای تغییر این ویژگی‌ها عبارتند از:

۱. آسفالت‌زدایی با حلال برای کاهش تمایل به تشکیل کربن و لجن
۲. استخراج با حلال و هیدروکراکینگ برای بهبود شاخص ویسکوزیته
۳. موم‌زدایی با حلال و هیدروکراکینگ انتخابی برای کاهش ابر و نقاط ریزش
۴. تصفیه آب و خاک رس برای بهبود ثبات رنگ و اکسیژن
۵. تصفیه آب و خاک رس برای کاهش اسیدیته آلی

گرچه اثرات اصلی فرآیندها همان است که در بالا توضیح داده شد، اما ممکن است اثرات ثانویه‌ای نیز وجود داشته باشد. به عنوان مثال، اگرچه نتیجه اصلی موم‌زدایی با حلال، پایین‌آمدن ابر و نقاط ریزش روغن است، اما موم‌زدایی با حلال ممکن است ویسکوزیته‌ی روغن را کاهش دهد. به دلایل اقتصادی و همچنین دلایل فرآیندی، توالی فرآیند معمولاً به ترتیب شامل آسفالت‌زدایی، استخراج با حلال، موم‌زدایی و تکمیل است. با این حال، فرآیندهای موم‌زدایی و تکمیل اغلب به شکل معکوس عمل می‌کنند. به طور کلی، فرآیندها به همین ترتیب هزینه و پیچیدگی را افزایش می‌دهند.

خوراک سبک‌تر تقطیر برای تولید ذخایر پایه روغن روان‌کاری را می‌توان مستقیماً به واحدهای استخراج حلال ارسال کرد، اما ته‌نشین‌های اتمسفری و خلاء نیاز به آسفالت‌زدایی برای حذف آسفالتین‌ها و رزین‌ها قبل از استخراج با حلال دارند. در برخی موارد، جریان تقطیر با بالاترین میزان جوش ممکن است حاوی آسفالتین و رزین کافی برای توجیه آسفالت‌زدایی باشد.

پروپان معمولاً به عنوان حلال در آسفالت‌زدایی استفاده می‌شود، اما ممکن است با اتان یا بوتان نیز برای به دست آوردن خواص حلال مورد نظر استفاده شود. پروپان دارای خواص حلال غیرعادی است، زیرا از ۱۰۰ تا ۱۴۰ درجه فارنهایت (۴۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد)، پارافین‌ها در پروپان بسیار محلول هستند، اما حلالیت با افزایش دما کاهش می‌یابد تا در دمای بحرانی پروپان [۲۰۶ درجه فارنهایت (۹۶٫۸ درجه سانتی‌گراد)]، تمام هیدروکربن‌ها نامحلول می‌شوند. در محدوده ۱۰۰ تا ۲۰۶ درجه فارنهایت (۴۰ تا ۹۶٫۸ درجه سانتیگراد)، آسفالتین‌ها و رزین‌های با وزن مولکولی بالا تا حد زیادی در پروپان نامحلول هستند. جداسازی بوسیله تقطیر عموماً با وزن مولکولی اجزاء و استخراج با حلال بر اساس نوع مولکول است. آسفالت‌زدایی پروپان در بین این دسته‌ها قرار می‌گیرد زیرا جداسازی تابعی از وزن مولکولی و نوع ساختار مولکولی است. ماده خوراک با چهار تا هشت حجم پروپان مایع در دمای عملیاتی مورد نظر تماس می‌گیرد. فاز عصاره حاوی ۱۵ تا ۲۰ درصد وزنی روغن با حلال باقیمانده است. هر چه ماده اولیه سنگین‌تر باشد، نسبت پروپان به روغن مورد نیاز بیشتر است.

فاز رافینیت حاوی ۳۰ تا ۵۰ درصد حجمی پروپان است و یک محلول واقعی نیست بلکه شیرابه‌ای از مواد آسفالتی رسوب‌شده در پروپان است. مانند بسیاری از فرآیندهای پالایشگاهی دیگر، بخش استخراج اولیه فرآیند نسبتاً ساده است که می‌تواند شامل یک برج استوانه‌ای با حفره‌های آهنی زاویه‌دار در ردیف‌های افقی پلکانی بوده یا حاوی بافل‌های سوراخ‌دار با استفاده از جریان مخالف روغن و حلال باشد. برخی از واحدها برای این منظور از کنتاکتور دیسک دوآر^{۲۸۶} استفاده می‌کنند.

در یک واحد آسفالت‌زدایی پروپان معمولی (تصویر ۱۵-۱) پروپان به کف برج تصفیه‌کننده، تزریق و خوراک برج خلاء نیز نزدیک قسمت فوقانی برج وارد می‌شود. همانطور که پروپان از داخل برج بالا می‌رود، روغن باقیمانده را حل می‌کند و آن را از بالای برج خارج می‌کند. بین نقطه تغذیه باقیمانده و بالای برج، کویل‌های حرارتی دمای فاز استخراج پروپان-روغن را افزایش می‌دهند و در نتیجه حلالیت روغن در پروپان را کاهش می‌یابد. این باعث می‌شود که مقداری از روغن از فاز استخراج خارج شود و جریان برگشتی ایجاد کند. رفلکس به پایین برج جریان می‌یابد و وضوح جدایی بین بخش روغن باقیمانده و بخش آسفالتین و رزین را افزایش می‌دهد. فاز آسفالتین و رزین که از پایین برج خارج می‌شود، رافینیت است و مخلوط پروپان-روغن که از قسمت بالایی خارج می‌شود، عصاره است.

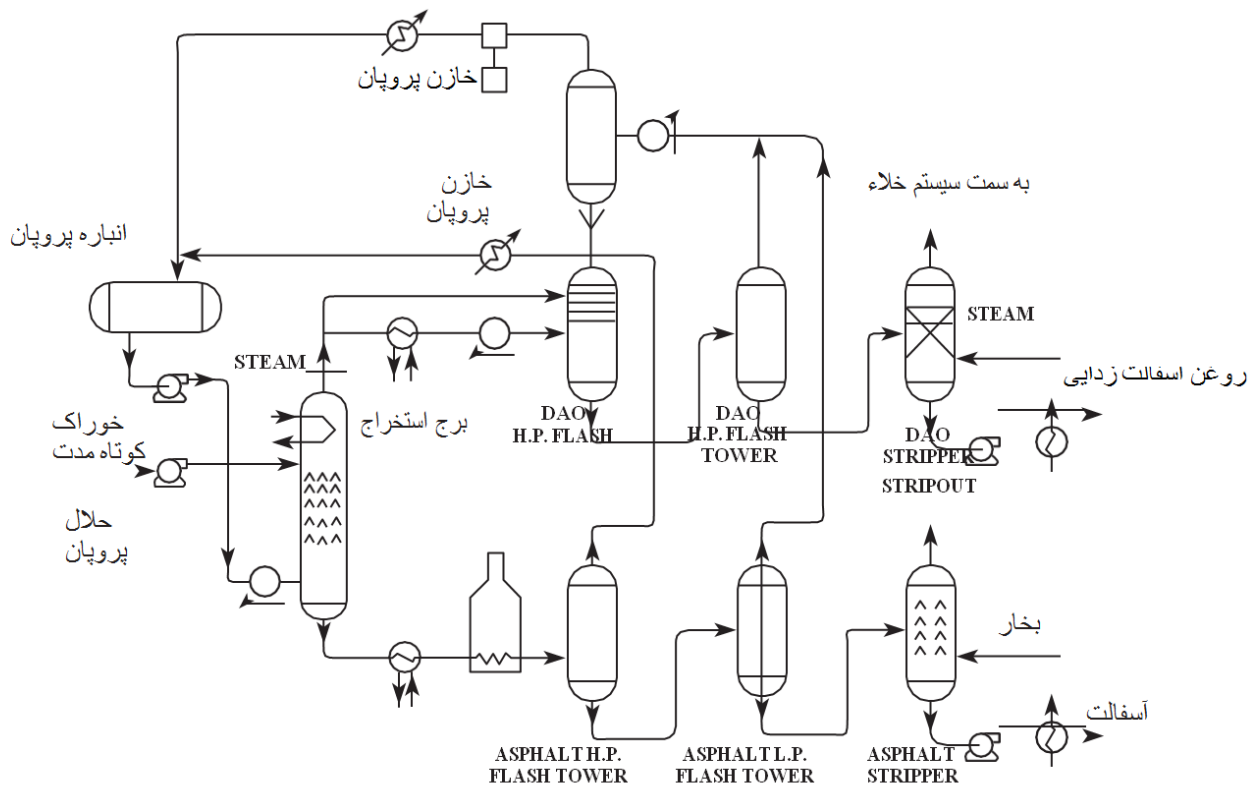
سیستم بازیابی حلال در فرآیند آسفالت‌زدایی پروپان، مانند تمام فرآیندهای استخراج با حلال، بسیار پیچیده‌تر و پرهزینه‌تر از بخش تصفیه است. در سیستم‌های فلاش دومرحله‌ای یا تکنیک‌های فوق بحرانی، برای بازیابی پروپان از فازهای رافینیت و عصاره استفاده می‌شود. در سیستم فلاش، اولین مراحل در فشارهای بالا به اندازه کافی برای متراکم کردن بخارات پروپان با آب خنک‌کننده به عنوان واسط تبادل حرارت عمل می‌کنند. در برج فلاش رافینیت پرفشار، کف کردن و حباب آسفالت می‌تواند یک مشکل بزرگ باشد. برای به حداقل رساندن این موضوع، برج فلاش در حدود ۵۵۰ درجه فارنهایت (۲۹۰ درجه سانتیگراد) کار می‌کند تا ویسکوزیته آسفالت را در سطح معقولی پایین نگه دارد. مرحله دوم پروپان باقیمانده را از رافینه جدا می‌کند و با فشار نزدیک به اتمسفر استخراج می‌کند. این پروپان قبل از بازگشت به درام انباشت‌کننده پروپان، فشرده و متراکم می‌شود. برج آسفالت‌زدایی پروپان برای حفظ حلال در فاز مایع می‌بایست دارای فشار کافی در حدود ۵۰۰ پوند در اینچ مربع (۳۴۴۸ کیلوپاسکال) باشد. آسفالتی که از رافینیت بازیافت شده را می‌توان با سایر آسفالت‌ها به سوخت‌های سنگین، ترکیب یا به عنوان خوراک واحد کک‌سازی استفاده کرد. محصول نفت سنگین حاصل از پسماند خلاء، در اصطلاح، روغن سیلندر^{۲۸۷} نامیده می‌شود. این ماده ترکیبی، دارای ویسکوزیته بالا است که پس از پردازش بیشتر، در فرمولاسیون مواد روان‌کاری خدمات کامیون، خودرو و هواپیما استفاده می‌شود.

۳-۱۵: بهبود شاخص ویسکوزیته و استخراج با حلال

سه حلال برای استخراج مواد آروماتیک از مواد خوراک روغن روان استفاده می‌شود که هر کدام بخش حلال خاص خود را دارد. حلال‌ها شامل فورفورال، فنل و ان متیل دوپریلیدون^{۲۸۸} هستند. هدف از استخراج با حلال بهبود شاخص ویسکوزیته، مقاومت در برابر اکسیداسیون و رنگ پایه روغن روغن و کاهش تمایلات کربن و لجن‌سازی روانکارها با جدا کردن بخش آروماتیک از بخش‌های نفتنی و پارافینی روغن است.

²⁸⁷ . bright stock

²⁸⁸ . N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)



تصویر ۱۵-۱: آسفالت زدایی پروپان

۱-۳-۱۵: استخراج فورفورال^{۲۸۹}

فرآیند کاری واحد استخراج فورفورال شبیه به واحد آسفالت زدایی پروپان است با این تفاوت که در این فرایند، پیچیدگی بخش بازیافت حلال به مراتب بیشتر است. خوراک روغن در دمایی که تابعی از ویسکوزیته خوراک است به یک استخراج کننده غیرهم جهت وارد می شود. هر چه ویسکوزیته بیشتر باشد، دمای استفاده شده بالاتر است. واحد استخراج معمولاً یک برج دوار راشیگ یا یک کنتاکتور دیسکی دوار با گرادیان دما از بالا به پایین ۶۰ تا ۹۰ درجه فارنهایت (۳۰ تا ۵۰ درجه سانتی گراد) است. شدت دمای برج، تابعی از دمای امتزاج پذیری فورفورال و روغن است که معمولاً در محدوده ۲۲۰ تا ۳۰۰ درجه فارنهایت (۱۰۵ تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد) قرار می گیرد. فاز روغن فاز پیوسته است و فاز پراکنده فورفورال به سمت پایین از روغن عبور می کند. عصاره با نسبت ۰.۵:۱ بازیافت می شود تا راندمان استخراج بهبود یابد.

نسبت فورفورال به روغن از ۲:۱ برای استوک‌های سبک تا ۴.۵:۱ برای استوک‌های سنگین متغیر است. تلفات حلال معمولاً کمتر از ۰.۰۲ درصد وزنی نرخ جریان رافینیت و عصاره است. فورفورال به راحتی اکسید می‌شود و روکش‌های گاز خنثی روی سیستم نگهداری می‌شوند تا اکسیداسیون و پلیمریزاسیون را کاهش دهند. گاهی اوقات از برج‌های هوازدایی برای حذف اکسیژن محلول از خوراک استفاده می‌شود. فورفورال در معرض تجزیه حرارتی است و دمای پوست تجهیزات تبادل حرارتی که برای انتقال گرما به جریان‌های حاوی فورفورال استفاده می‌شود باید به دقت کنترل شود تا از پلیمریزاسیون فورفورال و رسوب سطوح تبادل حرارت جلوگیری شود.

فورفورال از رافینیت و جریان‌های استخراج‌شده با تبخیر و جداسازی بخار خارج می‌شود. فورفورال، در ترکیب با آب، یک آزنوتروپ تشکیل می‌دهد و این منجر به یک سیستم بازیابی فورفورال منحصر به فرد می‌شود. فورفورال در برج فورفورال با تقطیر بخار آزنوتروپ آب-فورفورال در بالاسر خالص می‌شود، که پس از متراکم‌شدن به لایه‌های غنی از آب و غنی از فورفورال جدا می‌شود. لایه غنی از فورفورال به عنوان رفلاکس به برج فورفورال بازیافت می‌شود و فورفورال موجود در لایه غنی از آب با جداسازی بخار از آب جدا می‌شود. بخارات بالای سر، متشکل از آزنوتروپ، متراکم شده و به جداکننده آب فورفورال بازگردانده می‌شوند. محصولی که در پایین از برج فورفورال قرار دارد، جریان فورفورال خالص است که به درام حلال فورفورال فرستاده می‌شود.

نسبت فورفورال به روغن (F/O)، دمای استخراج، و نسبت بازیافت عصاره جزو مهمترین متغیرهای عملیاتی برای واحد استخراج فورفورال به حساب می‌آیند. نسبت F/O بیشترین تأثیر را بر کیفیت و عملکرد رافینیت دارد، در حالی که دما به عنوان تابعی از ویسکوزیته روغن و دمای امتزاج پذیری انتخاب می‌شود. نسبت بازیافت عصاره تا حدی نقطه دفع روغن و شدت انفصال میان مواد آروماتیک و نفتن‌ها و پارافین‌ها را تعیین می‌کند.

۲-۳-۱۵: استخراج فنل

گرچه فرآیند کاری واحد استخراج فنل تا حدودی شبیه به واحد استخراج فورفورال است، اما در بخش بازیافت حلال، تفاوت عمده‌ای با استخراج فورفورال دارد، زیرا بازیابی فنل آسان‌تر از فورفورال است. واردسازی خوراک تقطیرشده یا روغنی که مورد آسفالت زدایی قرار گرفته، از بخش زیرین برج استخراج، و فنل از نزدیکی بخش فوقانی صورت می‌گیرد. فاز غنی از نفت از داخل برج بالا می‌رود و فاز غنی از فنل از برج پایین می‌آید. برای ایجاد تماس بین دو فاز، از سینی یا مواد آب‌بندی^{۲۹۰} استفاده می‌شود. برخی از واحدهای جدیدتر استخراج فنل از کنتاکتورهای دیسک دوآر یا استخراج‌کننده‌های گریز از مرکز^{۲۹۱} برای تماس بین دو فاز

²⁹⁰ . packing

²⁹¹ . centrifugal extractors

استفاده می‌کنند. کنتاکتورهای دیسک دوار و استخراج‌کننده‌های گریز از مرکز این مزیت را دارند که به حجم بسیار کمتری برای جداسازی نیاز دارند. از آنجایی که تمام پالایشگاه‌های روغن روان کاری بر اساس عملیات مسدود شده^{۲۹۲} (یعنی شارژ ماده خوراک در یک زمان) کار می‌کنند، موجودی‌های پایین‌تر امکان تغییر از یک ماده اولیه به ماده دیگر را با حداقل اتلاف زمان و از دست دادن اندک محصول خارج از مشخصات ممکن می‌سازد.

برج استخراج و کنتاکتورهای دیسک دوآر با شیب دمایی کار می‌کنند که فرایند جداسازی را با ایجاد رفلکس داخلی بهبود می‌بخشد. فنل در دمای بالاتر از روغن وارد برج می‌شود. دمای فاز غنی از فنل با پایین آمدن ستون کاهش می‌یابد و حلالیت روغن در این فاز کاهش می‌یابد. روغنی که از فاز غنی از فنل خارج می‌شود جهت معکوس را تغییر می‌دهد و به عنوان رفلکس به سمت بالا می‌رود. دمای بالای برج کمتر از دمای قابل امتزاج مخلوط نگه داشته می‌شود و دمای پایین برج معمولاً در حدود ۲۰ درجه فارنهایت (۱۰ درجه سانتیگراد) پایین‌تر از بالا نگه داشته می‌شود. فنل، مقداری از پارافین‌ها و نفتن‌ها و همچنین مواد معطر را حل می‌کند. آب به عنوان یک ضد حلال برای افزایش گزینش‌پذیری فنل عمل می‌کند و معمولاً از ۳ تا ۸ درصد آب به فنل اضافه می‌شود. کاهش دمای واکنش نیز اثر مشابهی دارد. عملکرد رافینیت با افزایش محتوای آب یا کاهش دما افزایش می‌یابد. مهم‌ترین متغیرهای عملیات برج استخراج عبارتند از:

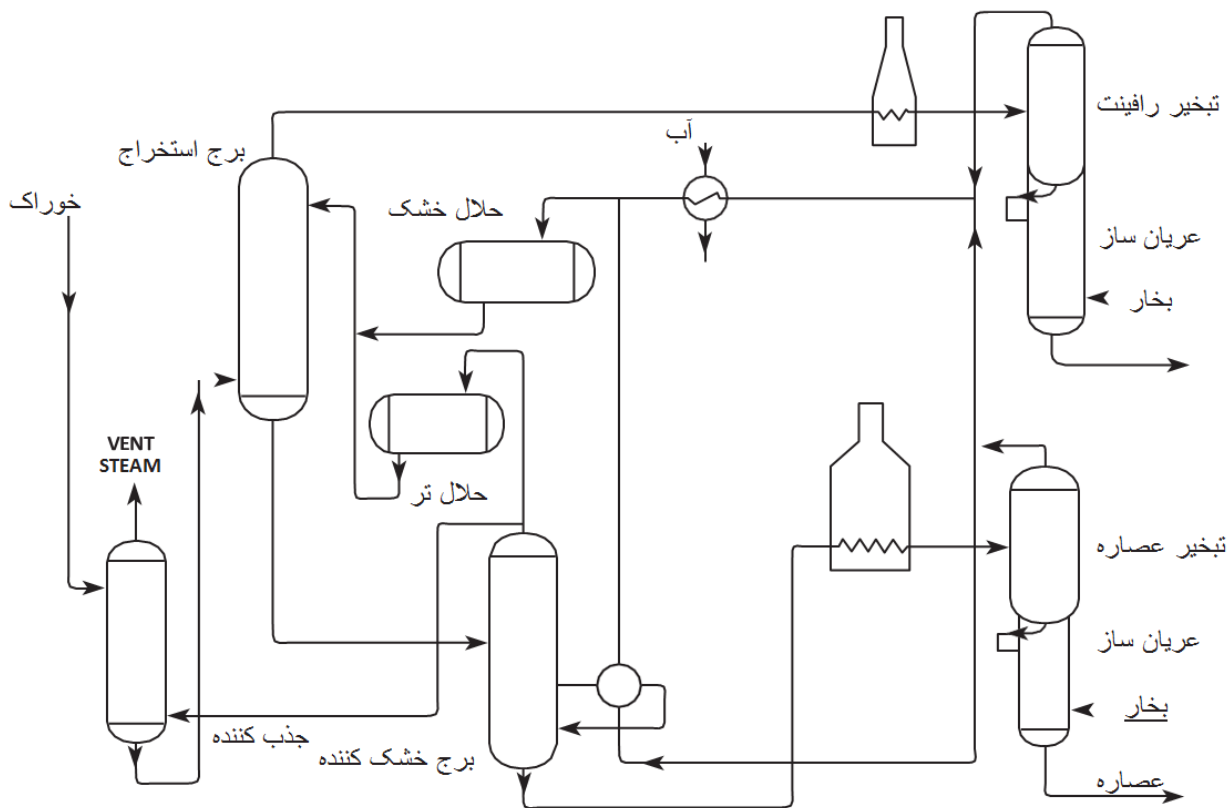
- نسبت فنل به روغن (نرخ تصفیه)
- دمای استخراج
- درصد آب در فنل

نرخ تصفیه، بسته به کیفیت و ویسکوزیته خوراک و کیفیت محصول مورد نظر ممکن است از ۱:۱ تا ۲.۵:۱ متغیر باشد. افزایش نرخ تصفیه برای یک خوراک معین، نرخ ویسکوزیته‌ی محصول را بهبود می‌بخشد و بازده را کاهش می‌دهد. فنل از عصاره و جریان‌های رافینیت با تقطیر و گاز یا بخار استخراج می‌شود. میزان هدررفت فنل، به طور متوسط، بین ۰.۰۲ تا ۰.۰۴ درصد نرخ گردش است.

۳-۳-۱۵: استخراج ان متیل دو پرلیدون

در فرایند استخراج ان متیل دو پرلیدون، از ان متیل دو پرلیدون به عنوان حلال برای حذف آروماتیک‌های حلقوی فشرده و عناصر قطبی مربوط به فرایندهای تقطیر روغن روان کاری و روغن سیلندر استفاده می‌شود. این فرآیند به دلیل مشکلات ایمنی، بهداشتی و زیست‌محیطی مرتبط با استفاده از فنل به عنوان جایگزینی برای استخراج فنل شناخته می‌شود. از جمله مهم‌ترین

تفاوت‌های میان این متیل دو پرلیدون و فنل می‌توان به نقطه جوش بیشتر آن متیل دو پرلیدون (۴۰ درجه فارنهایت)، نقطه ذوب پایین‌تر (۱۱۵ درجه فارنهایت)، ظرفیت امتزاج‌پذیری کامل آن متیل دو پرلیدون با آب، عدم تشکیل آژئوتروپ آن متیل دو پرلیدون در آب، و کاهش ۶۹ درصدی ویسکوزیته در آن متیل دو پرلیدون در دمای ۱۲۲ درجه فارنهایت در مقایسه با فنل اشاره کرد. تصویر ۱۵-۲ ناظر به فرایند ساده‌شده بازیابی حلال از طریق تبخیر آبی^{۲۹۳} و جداسازی با بخار در فشارهای بالاتر از اتمسفر است.



تصویر ۱۵-۲: واحد استخراج این متیل دو پرلیدون و استفاده از عریان‌ساز بخار برای بازیابی حلال

جدول ۱۵-۱: شاخص ویسکوزیته هیدروکربن‌ها

| شاخص ویسکوزیته | نوع هیدروکربن |
|----------------|---------------|
| 175 | ان پارافین |
| 155 | آی پارافین |
| 142 | مونافتین |
| 70 | دینافتین |
| 50 | آروماتیک |

بخشی از خوراک تقطیر یا روغن آسفالت زدایی شده به عنوان روغن بدون چربی در یک برج جذب برای حذف ان متیل دوپیرولیدون از بخار خروجی استفاده می شود. روغن غنی از برج جذب با باقیمانده خوراک ترکیب می شود که قبل از وارد شدن به پایین برج تصفیه تا دمای مورد نظر گرم می شود. حلال داغ، نزدیک بالای برج وارد می شود. سینی های سرریز آبخاری با طراحی ویژه برای مخلوط کردن و مخلوط کردن مجدد فازهای غنی از متیل پیرولیدون و غنی از نفت هنگام عبور از برج استفاده می شود. حلال از رافینه جدا می شود و با تقطیر و بخار آب استخراج می شود. بازبایی متیل پیرولیدون بهتر از فنل است و هدررفت متیل پیرولیدون فقط ۲۵ تا ۵۰ درصد فنل است. ویسکوزیته کمتر متیل پیرولیدون توان عملیاتی بیشتری را برای یک برج با اندازه معین می دهد. این منجر به کاهش هزینه های ساخت و ساز برای یک کارخانه پایه و افزایش ۲۵ درصدی توان عملیاتی برای کارخانه های فنل تبدیل شده می شود. نسبت حلال به روغن برای یک ماده خوراک و محصول با کیفیت برای استخراج متیل پیرولیدون و فنل یکسان است، اما بازده روغن رافینه شده برای استخراج متیل پیرولیدون به طور متوسط ۳ تا ۵ درصد بیشتر است.

۴-۱۵: بهبود شاخص ویسکوزیته و هیدروکراکینگ

اجزای برش های روغن روان کاری که شاخص های ویسکوزیته بالایی دارند، مونوفتالین ها و ایزوپارافین ها هستند (نگاه کنید به جدول ۱۵-۱). هیدروکراکینگ روغن های گاز خلاء غلظت پارافین و شاخص ویسکوزیته ماده اولیه روغن روان را افزایش می دهد و با افزایش شدت هیدروکراکینگ، مقادیر فزاینده ای از مونوفتالین ها و ایزوپارافین ها تولید می کند. هیدروژناسیون ترکیبات آروماتیک پلی آروماتیک به ترکیبات حلقوی پلی نفتنیک، شکستن حلقه های پلی نفتنیک، و ایزومریزاسیون ان-پارافین ها از طریق تبدیل بالا، سرعت فضایی کم و دمای واکنش پایین انجام می شود.

۵-۱۵: موم زدایی

تمام ذخایر روغنی، به جز آنهایی که از روغن‌های خام نسبتاً کم نفتتیک به دست می‌آیند، باید موم‌زدایی شوند وگرنه در دمای محیط به‌درستی جریان پیدا نمی‌کنند. موم‌زدایی یکی از مهم‌ترین و دشوارترین فرآیندها در تولید روغن‌های روان‌کاری است. امروزه دو نوع فرآیند در حال استفاده است. در فرآیند نوع اول از سردخانه برای بلورسازی موم و حلال استفاده می‌شود تا قسمت روغن به اندازه کافی رقیق شده و امکان فیلتراسیون سریع برای جدا کردن موم از روغن فراهم شود. در فرآیند نوع دوم، از هیدروکراکینگ انتخابی برای شکست مولکول‌های موم به هیدروکربن‌های سبک استفاده می‌شود.

۱-۵-۱۵: موم‌زدایی با حلال

در ایالات متحده از حلال‌های اصلی (پروپان و کتون) در فرآیندهای موم‌زدایی با حلال استفاده می‌شود. در برخی از کشورهای دیگر نیز از دی‌کلرو اتان متیلن استفاده می‌شود. حلال‌ها به عنوان یک رقیق‌کننده برای بخش‌های روغن با وزن مولکولی بالا عمل می‌کنند تا ویسکوزیته مخلوط را کاهش داده و حجم مایع کافی را برای پمپاژ و فیلترکردن فراهم کنند. عملیات فرآیند برای هر دو فرآیند حلال مشابه است اما فرآیند در تجهیزات مورد استفاده در بخش سرمایه‌ش و بازیافت حلال متفاوت است. حدود ۸۵ درصد از تأسیسات موم‌زدایی از کتون‌ها به عنوان حلال و ۱۵ درصد دیگر از پروپان استفاده می‌کنند. مزایا و معایب نسبی فرآیندها به شرح زیر است:

۲-۵-۱۵: پروپان

۱. دسترسی آسان، قیمت کمتر، و بازیابی ساده
۲. سردکردن مستقیم را می‌توان با تبخیر حلال انجام داد، بنابراین از این طریق می‌توان هزینه‌های سرمایه‌ای و نگهداری خنک‌کننده سطح خراشیده^{۲۹۴} را کاهش داد.
۳. به دلیل ویسکوزیته کم در دماهای بسیار پایین، می‌توان نرخ فیلتراسیون بالایی را به دست آورد.
۴. آسفالتین‌ها و رزین‌های موجود در خوراک را دفع می‌کند.
۵. میان دمای فیلتراسیون و نقطه ریزش روغن‌های تمام شده تفاوت زیادی وجود دارد (۲۵ تا ۴۵ درجه فارنهایت).

۶. نیاز به استفاده از یک ابزار کمکی برای مومزدایی دارد.

۴-۵-۱۵: مومزدایی کتون

در پرکاربردترین فرآیندها، از مخلوط تولوئن- متیل اتیل کتون^{۲۹۵} و متیل اتیل کتون^{۲۹۶} برای حلال استفاده می‌شود. ابتدا برای این منظور از مخلوط بنزن- متیل اتیل کتون بهره گرفته می‌شد اما خطرات بهداشتی مرتبط با استفاده از بنزن و همچنین هزینه‌های بالا منجر به جایگزینی آن با مخلوط تولوئن- متیل اتیل کتون شد. مخلوط‌های متیل اتیل کتون- متیل ایزوبوتیل کتون، نسبت به ترکیبات استفاده شده قبلی، مشکلات بهداشتی کمتری به همراه دارد. نمودار جریان ساده‌شده این فرایند در تصویر ۱۵-۳ نشان داده شده است.

حلال، پس از اضافه شدن به خوراک روغن استخراج‌شده، در یک سری مبدل‌ها و چیلرهای سطح خراش سرد می‌شود. برای آنکه آب کافی برای جابجایی آسان وجود داشته باشد حلال اضافی به خوراک اضافه می‌شود. در چیلرها، از صافی سرد فیلترهای دوار به عنوان واسطه تبادل حرارت در مبدل‌ها و خنک‌کننده‌ها، عموماً پروپان، استفاده می‌شود. به منظور حذف موم بلوری^{۲۹۷}، اقدام به واردسازی دوغاب سرد در فیلترهای دوار می‌شود. فیلتر کیک با حلال، سرد و یک روکش گاز خنثی، با فشار مثبت خفیف، بر روی فیلترها اعمال می‌شود.

آب واردشده به سیستم توسط جداسازی بخار به طور مداوم توسط یک سری جداسازی فاز و تقطیر حذف می‌شود. مقادیر سربار دستگاه‌های عربان‌ساز، ترکیب و متراکم می‌شوند. میعان‌ات در استوانه‌ی مخزن رسوب به دو فاز آبدار مشتمل بر حدود ۳.۵ مول درصد کتون و حدود ۳ مول درصد آب تفکیک می‌شود. فاز کتون به عنوان رفلاکس به بالای برج آبگیری حلال وارد می‌شود و فاز غنی از آب به دستگاه عربان‌ساز کتون وارد می‌شود. کتون از فاز غنی از آب با بخار خارج می‌شود و آب از پایین برج به فاضلاب تخلیه می‌شود. خروجی واحد مومزدایی، عبارت است از روغن مومزدایی و یک موم خام^{۲۹۸}. روغن مومزدایی، برای آنکه به ثبات رنگ برسد، باید مرحله‌ی نهایی عملیات را نیز طی کند. از موم خام می‌توان هم به عنوان خوراک کراکر کاتالیزوری استفاده کرد و هم اینکه آن را قبل از فروش، به عنوان موم صنعتی، تحت عملیات روغن‌زدایی قرار داد.

۵-۵-۱۵: مومزدایی دیل‌چیل^{۲۹۹}

²⁹⁵ . MEK-toluene

²⁹⁶ . MEK-MIBK

²⁹⁷ . crystalline wax

²⁹⁸ . slack wax

²⁹⁹ . Dilchill dewaxing

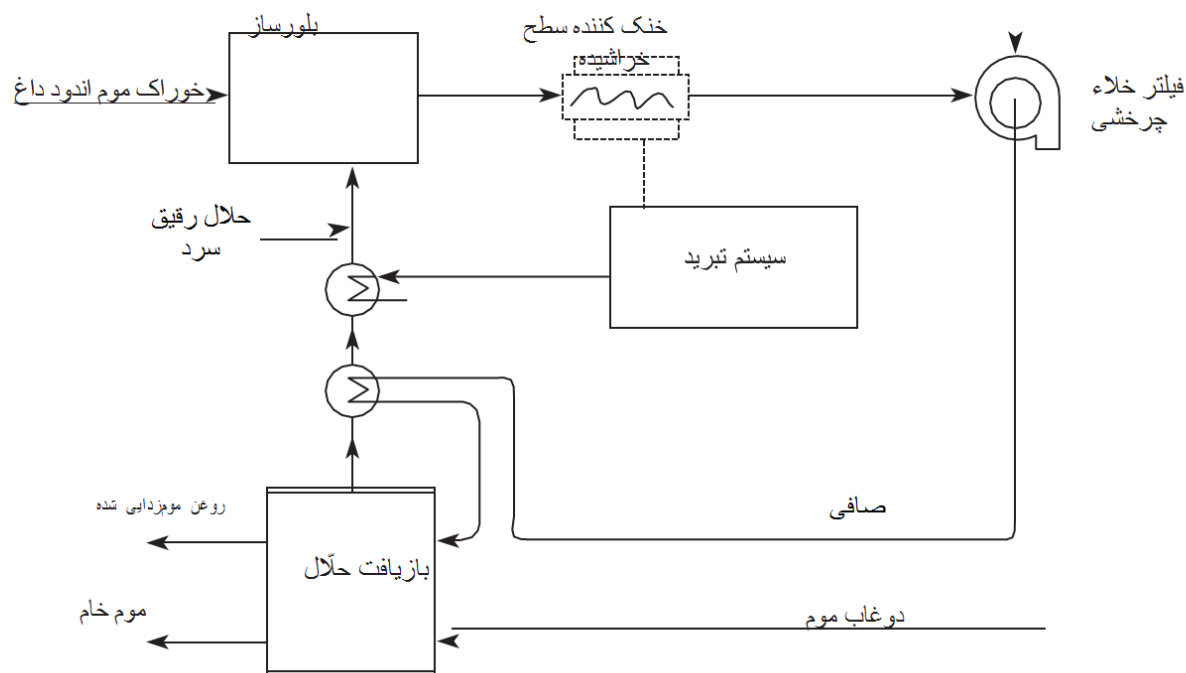
مومزدایی دیل چیل، فرایندی است که توسط شرکت اکسول موبیل توسعه یافته است. اصلاح دیل چیل، ناظر به فرآیند مومزدایی کتون است که در آن از شوک خنک‌کننده^{۳۰۰} خوراک روغن موم‌اندود و تزریق مستقیم با حلال بسیار سرد در یک همزن مایع^{۳۰۱} استفاده می‌شود. بلورهای مومی که از این طریق تشکیل می‌شوند بزرگتر و متراکم‌تر از بلورهای تشکیل شده در چیلرهای سطح خراشیده هستند. با توجه به نرخ فیلتراسیون بالاتر و حذف بهتر روغن، شاهد کاهش هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی و همچنین افزایش بازده روغن مومزدایی شده هستیم. به رغم حذف خنک‌کننده‌های سطح خراشیده، چیلرها در این فرایند همچنان ضروری هستند.

۶-۵-۱۵: واکس‌زدایی پروپان

مومزدایی پروپان با مومزدایی کتون تفاوت دارد زیرا پروپان هم به عنوان رقیق‌کننده و هم به عنوان خنک‌کننده برای سرمایش مستقیم استفاده می‌شود. مومزدایی پروپان، به عنوان یک رقیق‌کننده، فاز روغن را رقیق می‌کند، بنابراین سیال است و پس از بلوری‌شدن موم، به عنوان یک عنصر حمل‌کننده عمل می‌کند. در نقش خنک‌کننده، مومزدایی پروپان روغن را با تبخیر دسته‌ای از محلول روغن پروپان-مومی سرد می‌کند. هر چند سرعت سرمایش معمولاً در حدود ۳ درجه فارنهایت (۱.۵ درجه سانتیگراد) در دقیقه است، اما این مقدار ممکن است از ۷ درجه فارنهایت (۴ درجه سانتیگراد) در دقیقه در ابتدای چرخه سرما تا حدود ۲ درجه فارنهایت (۱ درجه سانتیگراد) در پایان چرخه در نوسان باشد. در مومزدایی پروپان، سرعت سردشدن برای جلوگیری از شوک خنک‌کننده محدود است، زیرا منجر به تشکیل و رشد ضعیف بلور موم می‌شود. مقدار رقیق‌سازی مورد نیاز، تابعی از ویسکوزیته روغن است و می‌تواند از نسبت ۱:۱.۵ پروپان به خوراک تازه برای ذخایر سبک تا ۱:۳ برای ذخایر سنگین در نوسان باشد.

³⁰⁰ . shock chilling

³⁰¹ . agitated mixer



تصویر ۱۵-۳: واحد مومزدایی دیل چیل شرکت اکسوم موبیل

خوراک روغن موماندود با پروپان، مخلوط و در حدود ۸۰ درجه فارنهایت (۲۷ درجه سانتیگراد) خنک می‌شود و برای جلوگیری از تبخیر پروپان در استوانه‌ی محلول گرم تحت فشار کافی مورد شارژ قرار می‌گیرد. از استوانه‌ی محلول، به یکی از دو چیلر دسته‌ای شارژ می‌شود، جایی که با تبخیر پروپان با سرعت کنترل شده‌ی خنک می‌شود. معمولاً حدود ۳۰ دقیقه طول می‌کشد تا مخلوط به دمای مطلوب برسد. سپس دوغاب داخل استوانه خوراک فیلتر تخلیه می‌شود. این چرخه به گونه‌ای تنظیم شده است که وقتی یک چیلر برای خنک کردن یک دسته استفاده می‌شود، چیلر دیگر ابتدا در استوانه‌ی خوراک فیلتر تخلیه و سپس دوباره از استوانه محلول گرم پُر می‌شود.

موم روی فیلترهای چرخشی از روغن جدا می‌شود. کیک مومی در حالی که روی فیلتر است با پروپان سرد شسته می‌شود تا روغن را تا حد ممکن حذف و بازیابی کند. برای آزاد کردن کیک فیلتر از بخارات پروپان سرد استفاده می‌شود. بخش عمده‌ای از پروپان موجود در جریان موم و روغن مومزدایی شده، با گرم کردن هر یک از جریانها تا حدود ۳۲۰ درجه فارنهایت (۱۶۰ درجه سانتیگراد) بازیابی می‌شود. پروپان حاصل از احتراق کم فشار^{۳۰۲}، فشرده و متراکم شده و به استوانه ذخیره پروپان باز می‌گردد. به منظور

اصلاح ساختار بلوری موم، اغلب ابزاری کمکی همچون پارافلو³⁰³ (یک پلیمر متاکریلات) به خوراک روغن مومی در سطح ۰.۰۵ تا ۰.۲ درصد حجم مایع در خوراک اضافه می‌شود. این موضوع منجر به افزایش نرخ فیلتراسیون و بالارفتن تراکم کیک‌های مومی می‌شود؛ به طوری که از این طریق شستن روغن از آنها آسان‌تر تسهیل می‌گردد.

۷-۵-۱۵: هیدروکراکینگ گزینشی

دو نوع فرآیند هیدروکراکینگ گزینشی برای مومزدایی روغن وجود دارد. در مورد اول، از یک کاتالیزور منفرد برای کاهش نقطه ریزش استفاده می‌شود در حالی که در فرایند نوع دوم، دو کاتالیزور برای کاهش نقطه ریزش و بهبود پایداری اکسیژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای عملیات کاهش نقطه ریزش، در هر دو فرآیند از کاتالیزورهای زئولیت گزینشی مصنوعی مانند³⁰⁴ استفاده می‌شود که به طور انتخابی، وظیفه‌ی کراک ان-پارافین‌ها و پارافین‌های تا حدودی شاخه‌ای را بر عهده دارند. زئولیت‌های با دهانه‌هایی به قطر حدود ۶ آمپر، نرخ تراکینگ سریعی را برای پارافین‌های n فراهم می‌کنند، به طوری که با افزایش سرعت انشعاب، سرعت آن به سرعت کاهش می‌یابد. در فرایند مومزدایی شرکت اکسون موبیل، در قالب فرایندی مشابه با واحد تصفیه آب، از یک راکتور با بستر ثابت، مملو از دو کاتالیزور بهره گرفته می‌شود. شدت عملیات توسط دمای خروجی کوره (دمای راکتور) کنترل می‌شود. اساساً هیچ متان یا اتانی در طول واکنش تشکیل نمی‌شود. در فرآیند مشابه بریتیش پترولیوم، مقادیری از پروپان، بوتان و پنتان با نسبت وزنی ۳:۴:۲ تولید می‌شود. شواهد حاکی از آن است که شرایط واکنش در فرآیندهای اکسون موبیل و بریتیش پترولیوم با محدوده‌های معمول در نظر گرفته شده زیر منطبق است:

| | |
|---|--------------------------|
| دمای راکتور °F (°C) | 560–700 (290–370) |
| فشار راکتور psig (kPa) | 300–2,000 (2,070–13,800) |
| فشار نسبی هیدروژن psig (kPa) | 250–1,500 (1,725–10,340) |
| نرخ گاز scf/bbl (Nm ³ /t) | 500–5,000 (100–1,000) |
| مصرف هیدروژن scf/bbl (Nm ³ /t) | 20–40 (100–200) |

بازده روغن مومزدایی شده با نقطه ریزش مشابه، ۰ تا ۱۵ درصد بیشتر از بازده مومزدایی با حلال است که می‌توان آن را به نوعی، بازتابی از دشواری‌های جداسازی روغن از موم در فرآیندهای مومزدایی با حلال قلمداد کرد. خوراک واحد هیدروکراکینگ گزینشی

³⁰³ . Paraflow

³⁰⁴ . synthetic shape- selective zeolite catalysts

را روغنی تشکیل می‌دهد که از طریق حلال از واحدهای استخراج آروماتیک به دست آمده است مزایایی که این روش نسبت به واحدهای مومزدایی با حلال دارد عبارتند از:

۱. تولید روغن‌هایی با نقاط ریزش و ابری بسیار کم بر اساس خوراک‌های مومی

۲. نیاز به سرمایه‌گذاری کمتر

۳. بهبود بازده موجودی خوراک پایه روغن روان کاری

۴. عدم نیاز به عملیات هیدروفینیشینگ جداگانه

۶-۱۵: هیدروفینیشینگ^{۳۰۵}

حذف ترکیبات فعال شیمیایی تأثیرگذار بر ثبات رنگ روغن‌های روان کاری، نیازمند تصفیه‌ی هیدروژنی موجودی روغن‌های مومزدایی شده است. در اکثر عملیات‌های تصفیه هیدروژنی، از کاتالیزورهای کبالت-مولیبدات استفاده می‌شود. ترکیبات نیتروژن آلی به طور جدی بر ثبات رنگ تأثیر می‌گذارد و حذف آنها جزو ضروریات به حساب می‌آید. جریان این فرآیند، شبیه به واحد تصفیه هیدروژنی معمولی است. شرایط عملیاتی از این قرار است:

| | |
|--|---------------------|
| دمای راکتور °F(°C) | 400-650 (200-340) |
| فشار راکتور, psig (kPa) | 500-800 (3450-5525) |
| سرعت فضایی ساعتی مایع, v/h/v | 0.5-2.0 |
| H ₂ as rate, scf/bbl (Nm ³ /t) | 500 (100) |

معمولاً بازده روغن نهایی، در حدود ۹۸ درصد خوراک روغن مومزدایی شده است.

۷-۱۵: پرداخت از طریق تماس با خاک رس^{۳۰۶}

در بسیاری از کارخانه‌های قدیمی فرآوری روغن روان کاری، از تماس روغن مومزدایی شده با خاک رس فعال در دماهای بالا برای بهبود پایداری روغن‌های نهایی در سرویس موتور استفاده می‌شود. ترکیبات قطبی (مولکول‌های معطر و حاوی گوگرد و نیتروژن)، پس از جذب در خاک رس، از طریق فیلتراسیون حذف می‌شوند. معضلات ناشی از دفع خاک رس مصرف شده و محدودیت‌های عملیاتی، در مجموع باعث شده تا روش فراوری خاک رس با روش هیدروفینیشینگ جایگزین شود.

۸-۱۵: پیامدهای زیست‌محیطی

³⁰⁵ . hydrofinishing

³⁰⁶ . FINISHING BY CLAY CONTACTING

تشدید محدودیت‌های زیست‌محیطی، و اعمال استانداردهای سختگیرانه در خصوص مقدار مسافت طی‌شده برای خودروهای جدید موجب شده تا بر میزان تقاضا برای استفاده از روغن موتورهای چنددرجه‌ای^{۳۰۷} با کیفیت بالا افزوده شود؛ روغن‌هایی که دارای ویژگی‌های فرآر و مصرف روغن کمتری هستند. با توجه به مشکلاتی که روغن‌های تصفیه‌شده با حلال در برآوردن استانداردهای جدید دارند شاهد جایگزینی فزاینده‌ی آنها با هیدروکراکینگ، به ویژه در درجات ویسکوزیته پایین تر (نظیر 5W-30 و 10W-30) هستیم.

روغن‌های چنددرجه‌ای با ویسکوزیته پایین معمولاً با روغن‌های پایه معدنی با ویسکوزیته پایین ترکیب می‌شوند. این روغن‌ها دارای فرآریت بالا، مصرف زیاد و غلظت سریع در اثر اکسیداسیون در حین سرویس هستند. هیدروکراکینگ ذخایر پایه، و به دنبال آن استخراج با حلال برای حذف ترکیبات معطر جزئی هیدروکراک شده، به لحاظ اقتصادی، به مراتب از تولید پلی آلفا آلفین‌ها مقرون به صرفه‌تر است.

فصل شانزدهم

مواد اولیه پتروشیمی

تهیه مواد اولیه هیدروکربنی برای تولید محصولات پتروشیمی، امروزه سهم قابل توجهی از عملیات پالایشگاه‌های نفت را به خود اختصاص داده است. مواد اولیه، بسته به نوع استفاده و روش تهیه، به سه نوع اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند: آروماتیک‌ها، مواد غیراشباع (شامل الفین‌ها و دیولفین‌ها) و اشباع شده (پارافین‌ها و سیکلوپارافین‌ها). تولید آروماتیک‌ها با استفاده از همان واحدهای اصلاح‌کننده کاتالیزوری که برای ارتقاء اکتان ذخایر گازوئیل نفتای سنگین مستقیم استفاده می‌شوند، صورت می‌گیرد. بُرش‌های آروماتیک، به منظور استفاده در واحدهای پتروشیمی، از طریق روش‌های استخراج با حلال^{۳۰۸} تغلیظ می‌شوند. هر چند تولید برخی از مواد غیراشباع در واحدهای کراکینگ کاتالیزوری سیال صورت می‌گیرد، اما بیشتر آنها می‌بایست از مواد اولیه پالایشگاهی با

محوریت کراکینگ بخار یا پلیمریزاسیون عناصر دارای وزن مولکولی کم تولید شوند. به منظور برخورداری از درکی صحیح از پیوستگی عملیات معمول تهیه مواد اولیه در پتروشیمی‌ها، مطالب در این فصل به ترتیب زیر پوشش داده شده است: (۱) مواد آروماتیک، (۲) مواد غیراشباع، و (۳) مواد اشباع.

۱-۱۶. تولید مواد آروماتیک

برای تولید آروماتیک‌ها جهت استفاده در پتروشیمی، اصلاح‌کننده کاتالیزوری را می‌توان در سطوح با شدت بالاتری نسبت به تولید بنزین موتور بکار گرفت. مواد اولیه نفتنیک بالا نیز به بازده آروماتیک بالا کمک می‌کنند زیرا کم‌آبی نفتن‌ها کارآمدترین واکنشی‌ست که در حال انجام است و بالاترین بازده آروماتیک را فراهم می‌کند. در جدول ۱-۱۶ به نقش تشدید عملیات اصلاح کاتالیزور در افزایش راندمان آروماتیک اشاره شده است (میزان شدت عملیات، با عدد اکتان پژوهش^{۳۰۹} نشان داده می‌شود). آروماتیک‌های نوع C6 تا C8 (شامل بنزن، تولوئن، زایلن و اتیل بنزن) آروماتیک‌های با حجم بالا هستند که در صنعت پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند و در بین آنها بنزن بیشترین تقاضا را دارد. محصول حاصل از اصلاح کاتالیزوری حاوی تمام این آروماتیک‌هاست و با استفاده ترکیبی از روش‌هایی همچون استخراج با حلال، تقطیر و کریستالیزاسیون به اجزای خالص آن جدا می‌شود. علاوه بر این، با توجه به تقاضای بسیار بیشتری که برای بنزن وجود دارد، مازاد تولوئن و زایلن بیش از نیاز بازار را می‌توان با روش هیدرودآکسیلاسیون به بنزن تبدیل کرد.

۱-۱۶-۱. استخراج مواد آروماتیک با حلال

در روش‌های کنونی جداسازی جهت بازیافت مواد آروماتیک از جریان‌های هیدروکربنی، از روش‌های مبتنی بر استخراج مایع-مایع^{۳۱۰} برای جداسازی بخش آروماتیک از سایر هیدروکربن‌ها استفاده می‌شود. در اکثر فرآیندهای مورد استفاده در پالایشگاه‌های ایالات متحده، از پلی گلیکول یا سولفولان به عنوان حلال جهت استخراج استفاده می‌شود. فرآیندهای پلی گلیکول از نوع فرایند یودکس^{۳۱۱} بوده که از سوی شرکت شیمیایی داو^{۳۱۲} و با مجوز فنی شرکت یو.اوپ^{۳۱۳} توسعه داده شده است. فرایند تترا^{۳۱۴} نیز دارای مجوز واحد لیند از یونین کابرید است. معمولاً از تترا اتیلن گلیکول برای فرآیند تترا و دی اتیلن گلیکول برای فرآیند یودکس استفاده می‌شود، اگرچه می‌توان از دی پروپیلن گلیکول و تری اتیلن گلیکول نیز استفاده کرد. فرآیند سولفولان^{۳۱۵} در ابتدا از سوی

³⁰⁹ . research octane number (RON)

³¹⁰ . liquid-liquid solvent extraction

³¹¹ . Udex process

³¹² . Dow

³¹³ . UOP

³¹⁴ . Tetra

³¹⁵ . Sulfolane

گروه رویال داچ/شل و با مجوز جهانی شرکت یو.آپی توسعه داده شد. از سولفولان (دی اکسید تتراهیدروتیوفن ۱-۱) به عنوان حلال استفاده می‌شود و نمودار ساده‌شده فرایند آن در تصویر ۱-۱۶a نشان داده شده است.

مهم‌ترین ملزومات حلال از این قرار است: [۱]

۱. گزینش‌پذیری بالای مواد آروماتیک در مقابل مواد غیرآروماتیک

۲. ظرفیت بالا (حلالیت آروماتیک)

۳. قابلیت تشکیل دو فاز در دماهای معقول

۴. قابلیت جداسازی فاز سریع

۵. پایداری گرمایی مناسب

۶. غیرخورندگی^{۳۱۶} و غیرواکنشی

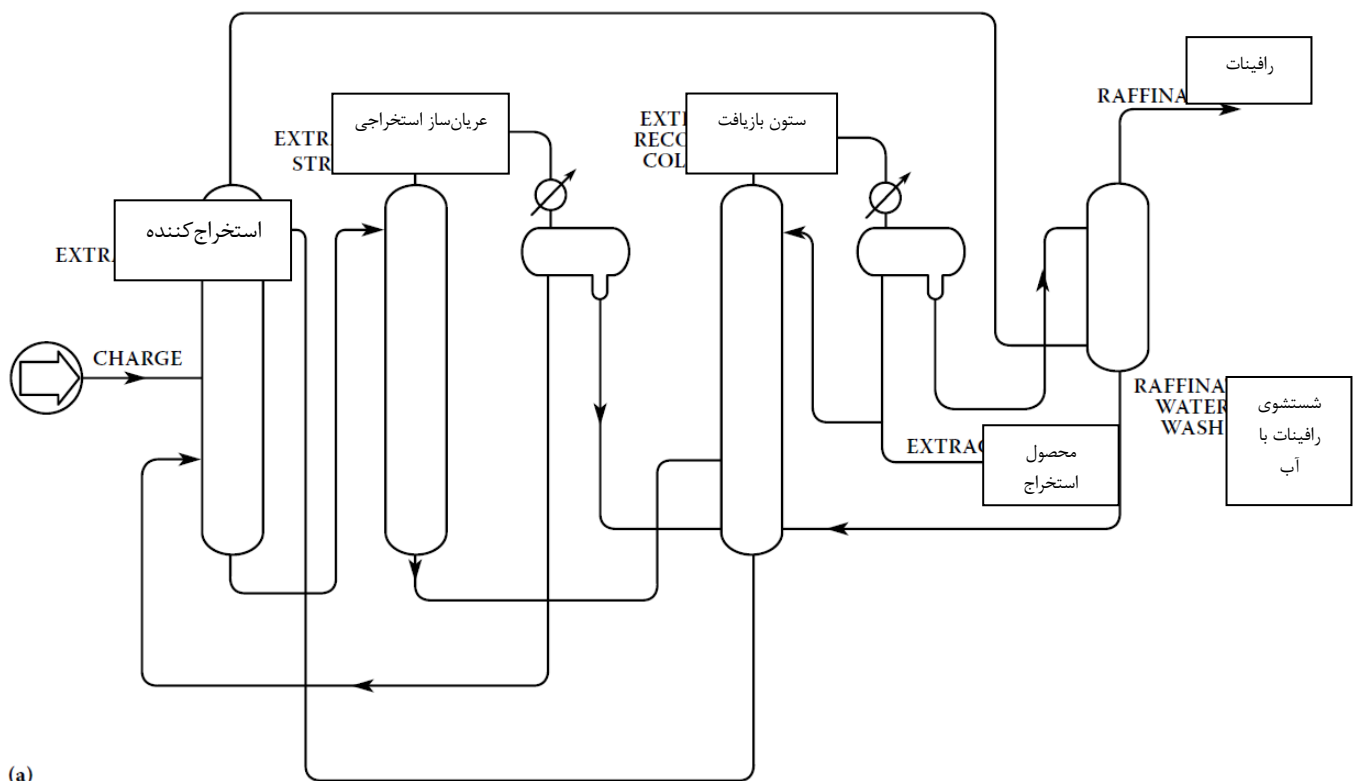
جدول ۱-۱۶: عملکرد آروماتیک‌ها به عنوان تابعی از شدت

| درصد آروماتیک | عدد اکتان محصول |
|---------------|-----------------|
| ۵۴ | ۹۰ |
| ۶۰ | ۹۵ |
| ۶۷ | ۱۰۰ |
| ۷۴ | ۱۰۳ |

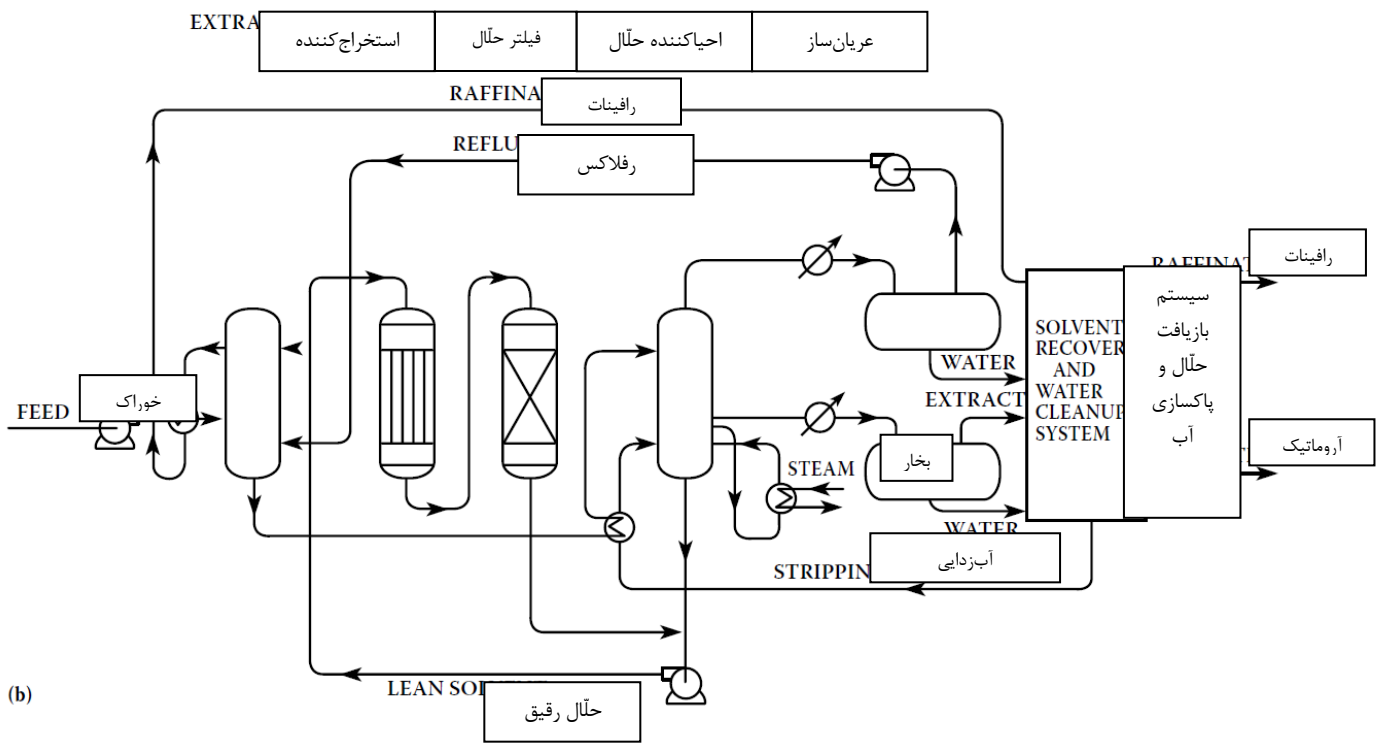
فرآیند یودکس، با محوریت استفاده از پلی‌گلیکول، اولین فرآیند استخراج با حلال بود که به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفت. بسیاری از این واحدها هنوز هم در حال فعالیت هستند.

با این حال، اکثر پالایشگاه‌های ایالات متحده از سال ۱۹۶۳، واحدهای جدید خود را بر مبنای فرآیندهای سولفولان یا تترا بنا نهاده‌اند (شکل ۱-۱۶b). قابلیت گزینش‌پذیری حلالیت آروماتیک‌ها در فرایند سولفولان تقریباً دو برابر از فرایند تری اتیلن گلیکول بیشتر است. حلالیت بیشتر باعث می‌شود سرعت گردش حلال و به تبع آن، هزینه‌های عملیاتی مربوط به آن کمتر شود.

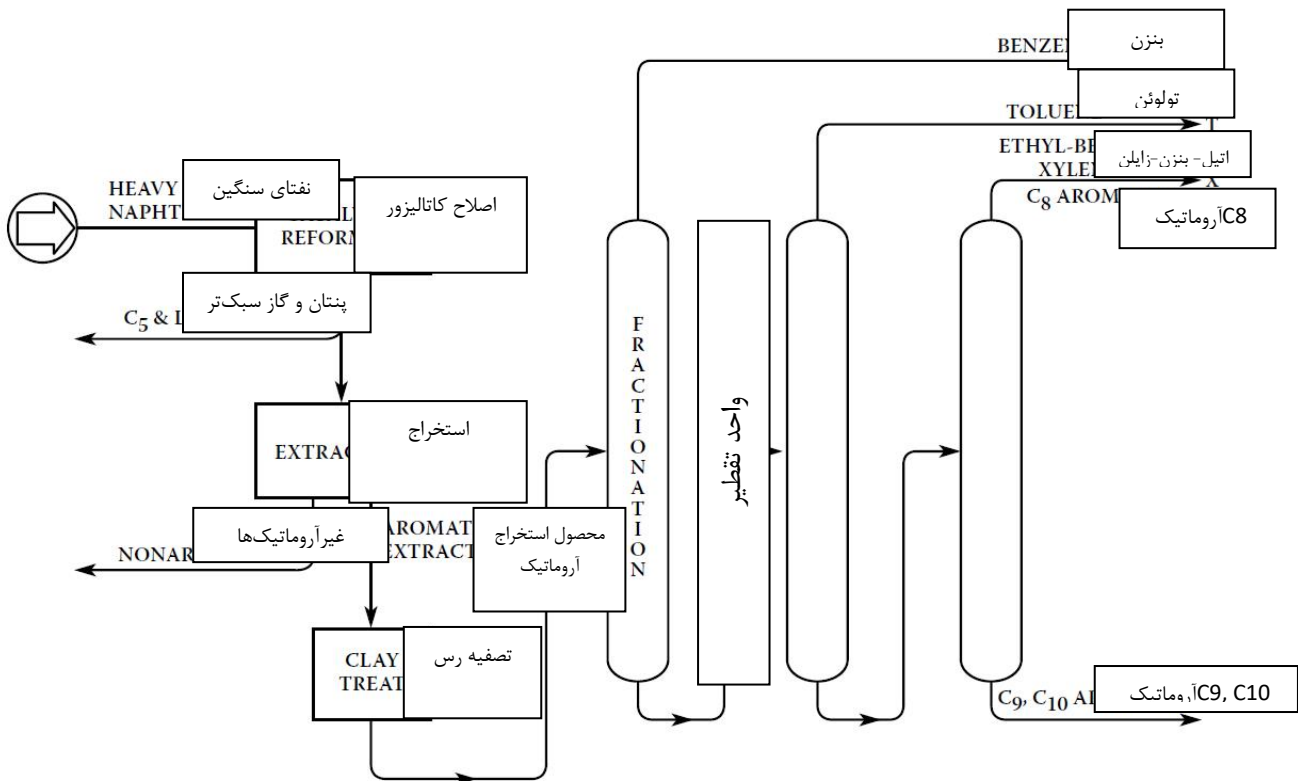
در هر دو فرآیند حلال پلی‌گلیکول و سولفولان، به منظور جداسازی آروماتیک‌ها از سایر هیدروکربن‌ها، از ترکیبی از روش‌های استخراج مایع-مایع و جداسازی استخراجی به دلیل ویژگی‌های حلال‌های قطبی استفاده می‌شود [۱،۲،۳]. با افزایش غلظت مواد آروماتیک در حلال، میزان حلالیت هیدروکربن‌های غیرآروماتیک در مرحله استخراج نیز افزایش می‌یابد. این موضوع منجر به کاهش گزینش‌پذیری حلال و انتقال برخی از هیدروکربن‌های غیرآروماتیک به یک جریان‌ساز استخراجی^{۳۱۷} می‌شود. در دستگاه جریان‌ساز، تقطیر استخراجی اتفاق می‌افتد و هیدروکربن‌های غیرآروماتیک از مخلوط آروماتیک-حلال، جدا و به عنوان پسرینز به ستون استخراج بازگردانده می‌شوند. سپس بازیافت حلال، از طریق جریان غیرآروماتیک‌عاری از هیدروکربن صورت می‌گیرد و مقادیر آلیفاتیک در آنچه باقی می‌ماند از ۱۰۰۰ بخش در میلیون کمتر است (نگاه کنید به تصویر ۲-۱۶). مقادیر بازیافت آروماتیک معمولاً برای بنزن، تولوئن و زایلن‌ها به ترتیب برابر یا بالاتر از ۹۹، ۹۹/۹ و ۹۷ درصد است.



تصویر ۱-۱۶: واحد استخراج آروماتیک سولفولان



تصویر ۱-۱۶b: واحد استخراج آروماتیک ترا



شکل ۱۶.۲ توالی عملیات بازیابی آروماتیکها

به دلیل میل ترکیبی زیاد حلال‌های قطبی نسبت به آب و حلالیت کم در فاز رافینیت هیدروکربنی غیرآروماتیک، حلال با شستشو با آب از فاز رافینیت بازیابی می‌شود. آب برای بازیابی حلال به ستون استخراج کننده (تترا) یا ستون بازیابی محصول (سولفولان) برگردانده می‌شود.

نظارت دقیقی بر محتوای آب حلال‌ها اعمال و از آن برای افزایش گزینش‌پذیری حلال‌ها استفاده می‌شود. محتوای آب پلی‌گلیکولها در محدوده ۲ تا ۱۰ درصد وزنی و سولفولان در حدود ۱/۵ درصد وزنی حفظ می‌شود. کیفیت حلال در فرآیند سولفولان از طریق خارج کردن یک جریان لغزشی از جریان چرخش حلال اصلی و پردازش آن در یک برج بازیافت حلال جهت حذف هرگونه آلاینده انباشته حفظ می‌شود. برای حفظ کیفیت حلال فرآیند تترا نیز از ترکیبی از فیلتراسیون و جذب^{۳۱۸} برای حذف ناخالصی‌های انباشته بهره گرفته می‌شود سولفولان و پلی‌گلیکول‌ها از مشکلات ناشی از عدم پایداری گرمایی رنج می‌برند و لذا دمای پوسته‌ی تجهیزات تبادل حرارت باید محدود باشد. این میزان حرارت برای پوسته‌ی سولفولان نباید از ۴۵۰ درجه فارنهایت (۲۳۲ درجه سانتیگراد) تجاوز کند.

۱۶-۱-۲. جداسازی آروماتیک‌ها

بنزن و تولوئن را می‌توان با تقطیر از جریان محصول واحد استخراج بازیابی کرد. نقاط جوش آروماتیک‌های نوع C8 آنقدر به هم نزدیک هستند (جدول ۲-۱۶) که جداسازی با تقطیر دشوارتر می‌شود و لازم است ترکیبی از تقطیر یا جذب برای این منظور استفاده شود. اتیل بنزن ابتدا از زایلن‌های مخلوط در یک برج تقطیر سه واحدی با ۱۲۰ سینی در هر واحد برای مجموع ۳۶۰ سینی جدا می‌شود. هر واحد حدود ۲۰۰ فوت ارتفاع دارد و واحدها به هم متصل شده‌اند تا به عنوان یک برج ۳۶۰ سینی عمل کنند. در این حالت به نسبت بالایی از رفلکس برای کسب راندمان جداسازی نیاز است، زیرا تفاوت بین نقاط جوش اتیل بنزن و پی‌زایلین فقط حدود ۳/۹ درجه فارنهایت (۲ درجه سانتیگراد) است. این عملیات بسیار وقت‌گیر است، و با هزینه‌های امروزی، معمولاً ساخت اتیل بنزن از طریق آلکیل‌کردن بنزن با اتیلن، هزینه کمتری دارد.

تصویر ۳-۱۶ ناظر به توالی پردازش معمولی فرایند جداسازی آروماتیک‌های نوع C8 است. پس از حذف اتیل بنزن به روش فوق تقطیر^{۳۱۹}، ازایلین به همراه آروماتیک‌های نوع C9+ که نقطه جوش بالاتری دارند با تقطیر از p- و m-xylene جدا می‌شوند. نقطه جوش ازایلین بیش از ۹/۶ درجه فارنهایت (۵ درجه سانتیگراد) بیشتر از نزدیکترین ایزومر آن m-xylene است و می‌توان

³¹⁸ . filtration and adsorption

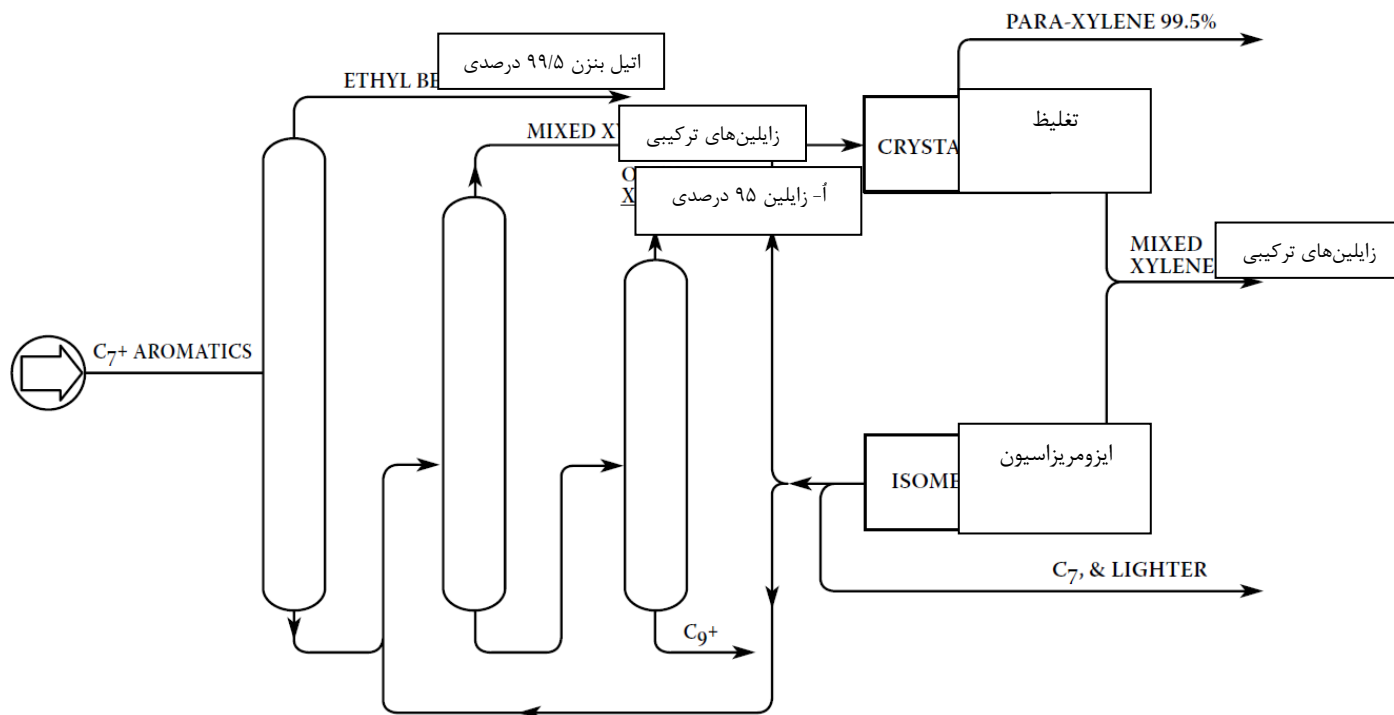
³¹⁹ . super-fractionation

آن را به لحاظ اقتصادی در یک ستون تقطیر ۱۶۰ صفحه‌ای جدا کرد. جریان بالای این ستون مخلوطی از m- و پی‌زایلین است و جریان پایینی حاوی ازایلین و C9+ آروماتیک است. جریان پایین بیشتر در یک ستون بازگشتی ۵۰ سینی پردازش می‌شود تا ازایلین با خلوص مثبت ۹۹ درصد از آروماتیک‌های C9+ جدا شود.

جدول ۱۶.۲: نقاط جوش و ذوب مواد آروماتیک

| | نقطه جوش | | نقطه ذوب | |
|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| | فاز نهایی | سانتی گراد | فاز نهایی | سانتی گراد |
| بنزن | 176.2 | 80.1 | 42.0 | 5.5 |
| تولوئن | 231.2 | 110.6 | -139.0 | -95.0 |
| اتیل بنزن | 277.1 | 136.2 | -139.0 | -95.0 |
| پی- زایلین | 281.0 | 138.4 | 55.9 | 13.3 |
| ام- زایلین | 282.4 | 139.1 | -54.2 | -47.9 |
| اُ زایلین | 291.9 | 144.4 | -13.3 | -25.2 |

پی زایلین ۹۹/۵ درصدی



شکل ۱۶.۳ توالی پردازش برای تولید آروماتیک‌های نوع C8

جریان بالاسری مخلوط زایلین نوع ام و پی، به منظور جداسازی مخلوط زایلین ام و پی، از سمت دستگاه تقطیر به سمت واحد پارکس یا واحد تبلور فرستاده می‌شود. در فرآیند پارکس شرکت یو.ا.پی، از جذب زایلین نوع پی بر روی یک جاذب الک‌های مولکولی برای جداسازی مخلوط زایلین ام و پی استفاده می‌کند. جاذب به گونه‌ای انتخاب می‌شود که مولکول‌های زایلین نوع پی، جذب و مولکول‌های زایلین نوع ام از بستر جاذب رد شوند. ۹۶ درصد از زایلین خالص نوع پی به این روش در هر پاس قابل بازیافت است؛ در حالی که این رقم برای بازیافت زایلین نوع پی در روش تغلیظ انجمادی^{۳۲۰} در حدود ۶۰ تا ۶۵ درصد است [۴].

زایلین پی معمولاً با اتیل‌بنزن نوع پی یا مخلوطی از ایزومرهای دی اتیل بنزن از جاذب جدا می‌شود. در فرآیند یو.ا. پی از یک طراحی جاذب‌بستر شبیه‌سازی شده^{۳۲۱} برای این منظور استفاده می‌شود.

در صورت استفاده از روش تبلور جز به جز برای جداسازی، جریان بالاسری مخلوط زایلین نوع ام و پی از سمت ستون تقطیر جز به جز به سمت واحد تبلور جهت جداسازی وارد می‌شود. نقطه انجماد زایلین پی ۵۵/۹ درجه فارنهایت (۱۳.۳ درجه سانتیگراد) است، و نقطه انجماد زایلین نوع ام ۵۴/۲- درجه فارنهایت (۴۷.۹- درجه سانتیگراد) است. تصویر ۴-۱۶ ناظر به جریان ساده‌شده‌ی فرایند

320 . freeze-crystallization

321 . simulated moving adsorbant-bed design

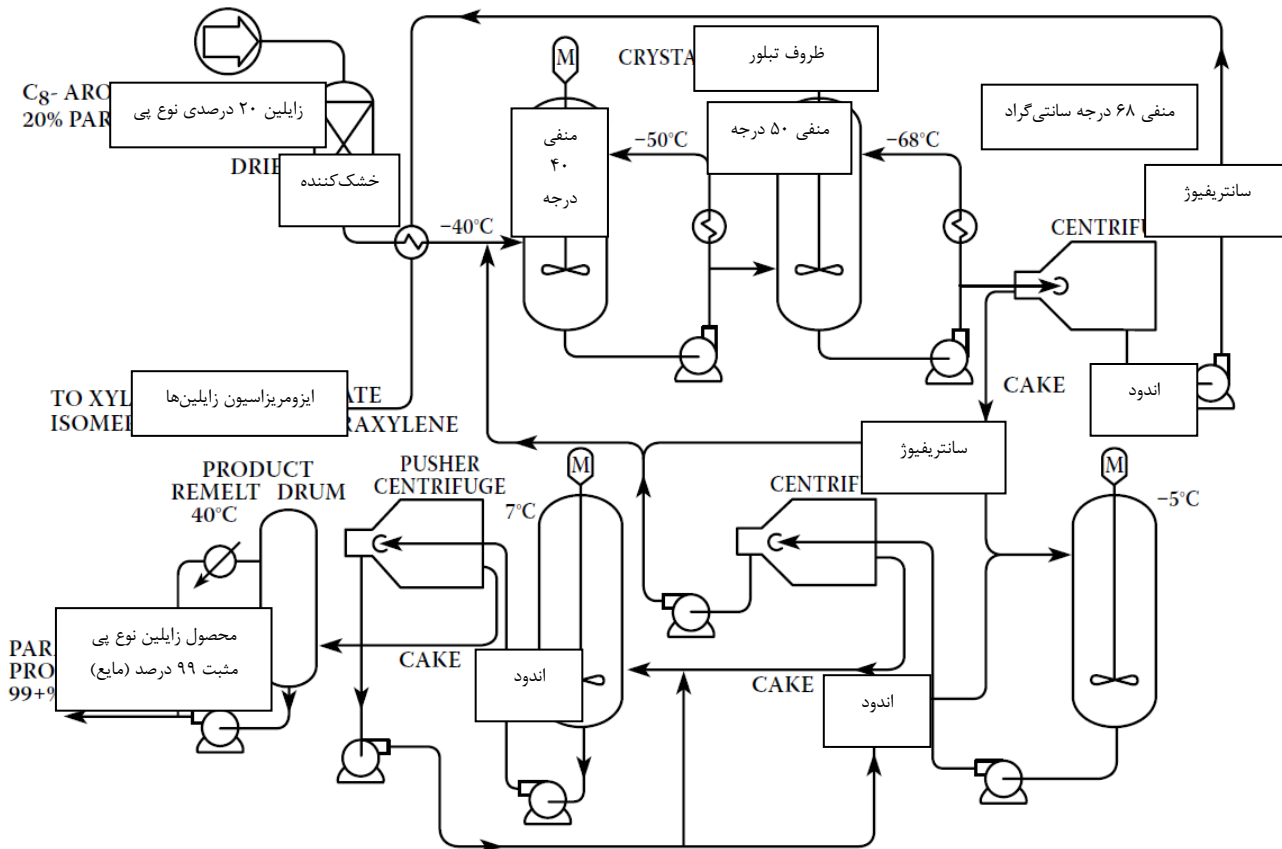
استخراج با حلال است [۱]. خوراک زایلین‌ها پس از خشک‌شدن، تا حدود ۴۰- درجه فارنهایت (۴۰- درجه سانتیگراد) سرد و سپس از آن برای تغذیه و شارژ ظرف تبلور مرحله‌ای استفاده می‌شود. از اتیلن به‌عنوان مبرد در مبدل‌های حرارتی تیغه‌تراش غیرمستقیم استفاده می‌شود. همچنین مخلوط در مرحله اول تغلیظ تا ۶۰- درجه فارنهایت (۵۰- درجه سانتیگراد) و در مرحله دوم تا ۹۰- درجه فارنهایت (۶۸- درجه سانتیگراد) سرد می‌شود. پساب تغلیظ مرحله دوم به یک سانتریفیوژ ترکیبی جامد و کاسه نمایشگر شارژ می‌شود تا زایلین‌های نوع پی را از مایع اصلی جدا کند. نوع عملکرد این سانتریفیوژ برای صرفه‌ی اقتصادی فرآیند بسیار مهم است، زیرا هزینه‌های تصفیه بعدی و الزامات کلی تبلور این جداسازی را کنترل می‌کند [۱].

خالص‌سازی بلورهای زایلین نوع پی در قالب مراحل همچون ذوب مجدد، تبلور مجدد و مرکزگریزی^{۳۲۲} صورت می‌گیرد. دماها برای هر یک از مراحل ذوب مجدد و تبلور مجدد افزایش می‌یابد و فرایند تصفیه در هر مرحله تجدید می‌شود. به کمک این عملیات، در آخرین مرحله، محصولی از زایلین نوع پی با بالاترین درجه‌ی خلوص به دست می‌آید. از جریان غنی‌سازی شده با زایلین نوع ام به عنوان ماده اولیه واحد ایزومریزاسیون زایلین یا مخلوط کردن بنزین استفاده می‌شود. جریان غنی‌سازی شده از زایلین ظرف تبلور و جریان زایلین نوع ا در ستون بازگشت را می‌توان به کمک فرآیند ایزومریزاسیون زایلین، به زایلین نوع پی تبدیل کرد. نمودار جریان شده، مشابه با نمودار فرایند ایزومریزاسیون در فصل ۱۰ است. کاتالیزور مورد استفاده در این عملیات، از نوع کاتالیزور فلزات غیرنجیب^{۳۲۳} است که از سوی شرکت موبیل توسعه یافته است.

ماده اولیه غنی‌شده از آروماتیک، پس از مخلوط‌شدن با هیدروژن، و گرم‌شدن به میزان ۷۰۰ تا ۸۰۰ درجه فارنهایت (۳۷۵ تا ۴۲۵ درجه سانتیگراد)، به عنوان خوراک به یک راکتور با بستر ثابت مجهز به کاتالیزور فلزات غیرنجیب، با فشاری در حدود ۱۵۰ پوند در اینچ مربع (معادل ۱۰۳۴ کیلوپاسکال) تزریق می‌شود. مخلوط یادشده، با مخلوطی نزدیک به تعادل از زایلین‌های نوع پی، ا و ام ایزومره می‌شود [۱، ۵]. زایلین‌ها پس از سردشدن، از گاز غنی از هیدروژن در یک جداساز آبی و از سایر هیدروکربن‌ها در ستون‌های تقطیر جدا می‌شوند. جریان غنی از زایلین به عنوان خوراک به واحد تبلور زایلین یا واحد پارکس برگردانده می‌شود.

³²² . centrifugation

³²³ . zeolite-non-noble metal catalyst



تصویر ۴-۱۶: فرایند زایلین نوع پی به روش تبلور

از دیگر فرآیندهای ایزومریزاسیون برای به حداکثر رساندن مقادیر تولید زایلین نوع پی در قالب ایزومریزاسیون زایلین نوع ا و ام و با تبدیل اتیل بنزن به زایلین استفاده می‌شود [۱]. از فرآیند دو مرحله‌ای معمولاً برای تبدیل هیدروکربن‌های آروماتیک با دو یا چند کربن در زنجیره‌های جانبی استفاده می‌شود که مرحله اول برای هیدروژن‌دهی جزئی و مرحله دوم برای هیدروژن‌زدایی است. همچنین می‌توان از فرآیند تک مرحله‌ای استفاده کرد. کاتالیزورها می‌توانند هم از نوع سیلیکا آلومینا باشند که حاوی مقدار کمی پلاتین هستند و هم از نوع کاتالیزورهای سیلیکا آلومینای مبتنی بر الک‌های مولکولی که حدود ۱ درصد پلاتین را در خود جای داده‌اند. مقادیر غلظت تعادل زایلین نوع پی در پساب حدود ۲۴ درصد است.

۱۶-۱-۳. بنزن

هر چند بنزن در وهله‌ی اول در واحد اصلاح کاتالیزوری پالایشگاه‌ها تولید می‌شود، اما تولید بخش قابل توجهی از مقادیر بنزن به روش هیدروآلکیلاسیون تولوئن^{۳۲۴} صورت می‌گیرد. جریان فرآیند در واحدهای هیدروآلکیلاسیون نیز شبیه به واحدهای

ایزومریزاسیون است. خوراک می‌تواند از جنس تولوئن یا مخلوطی از تولوئن و زایلین باشد، تا دمای ۱۱۷۵ درجه فارنهایت (معادل ۶۰۰ پوند بر اینچ مربع) حرارت داده شود و در قالب یک واکنش غیرکاتالیزوری، به شکل دکیلاسیون حرارتی تولوئن و زایلین‌ها با بازه ماندگاری ۲۵ تا ۳۰ ثانیه‌ای نمود پیدا کند.

از آنجا که مرحله‌ی هیدروژن‌دهی در واکنش دالکیلاسیون بسیار گرمازا است (۲۲۰۰۰ بی تی یو در هر مول از هیدروژن مصرفی) لذا دما با تزریق هیدروژن خاموش در چندین نقطه در طول راکتور کنترل می‌شود. واکنش هیدرودالکیلاسیون منجر به تبدیل حدود ۹۰ درصد از آروماتیک‌ها در خوراک می‌شود و بر حسب انتخاب، حدود ۹۵ درصد از فرایند تبدیل به بنزن را پشتیبانی می‌کند. در این بین، مقدار کمی پلیمر (غالباً از نوع دی فنیل) تشکیل می‌شود. همچنین به منظور جلوگیری از خوردگی جبران‌ناپذیر لوله‌های کوره، مقدار کمی سولفید هیدروژن یا دی سولفیدکربن به خوراک اضافه می‌شود. مقدار کمی از پلیمر نیز بازیافت می‌شود تا تشکیل پلیمر به حداقل برسد [۱].

۱۶-۲. تولید غیراشباع

اگرچه مقدار قابل توجهی از الفین‌های نوع C3 و C4 توسط واحد کراکینگ کاتالیزوری سیال در پالایشگاه و برخی از الفین‌های نوع C2 و C3 نیز توسط کراکر و کوکر کاتالیزوری تولید می‌شوند، اما روش گسترده برای تولید اینگونه مواد، استفاده از کراکینگ با بخار نفت گاز و نفتاها است. همچنین طیف وسیعی از هیدروکربن‌های غیراشباع با قابلیت استفاده در پتروشیمی اتیلن را می‌توان به کمک کراکینگ حرارتی اتان و پروپان تولید کرد.

کراکینگ با بخار، ناظر به کراکینگ حرارتی و اصلاح هیدروکربن‌ها با بخار در فشار کم، دمای بالا و زمان‌های ماندگاری بسیار کوتاه (معمولاً کمتر از ۱ ثانیه) است. هیدروکربن پس از ترکیب با بخار در نسبت وزنی بخار/هیدروکربن، به کوره بخار وارد می‌شود. مدت زمان ماندگاری در ناحیه کراکینگ بین ۰/۳ تا ۰/۸ ثانیه، دمای خروجی کوپل^{۳۲۵} بین ۱۴۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه فارنهایت (۷۶۰ و ۸۴۰ درجه سانتیگراد) و فشار خروجی کوپل نیز در محدوده ۱۰ تا ۲۰ پوند بر اینچ مربع (۶۹ تا ۱۳۸ کیلوپاسکال) است.

جریان خروجی کوپل به سرعت تا حدود ۶۰۰ درجه فارنهایت (۳۵۰ درجه سانتیگراد) افت می‌کند تا کراکینگ و واکنش‌های پلیمریزاسیون متوقف شود. در انواع جدید کراکرها، بخار، از انتقال حرارت در ژنراتور بخار یا تبادل حرارت خط انتقال با افت فشار کم استفاده می‌شود تا دمای خروجی کوپل را به سرعت با حداکثر بازیافت گرما کاهش دهند. گازها به صورت دلخواه با

³²⁵ . coil outlet temperature

فشرده‌سازی و تقطیر فشار بالا به اجزای مختلف تقسیم می‌شوند. جریان‌های دخیل در یکسوسازی مبتنی بر دمای پایین باید خشک شده تا آب حذف گردد و از تشکیل یخ و هیدرات جلوگیری شود.

جدول ۱۶.۳: شرایط کراکینگ بخار

| | نفثا | | موم | |
|-------------------------------|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | دمای خروجی کویل بر حسب فارنهایت | 1100– 1650 | (730– 900) | 1100– 1200 |
| فشار بر حسب پوند در اینچ مربع | 45 | (310) | 15–30 | (103– 207) |
| درصد وزنی هیدروکربن /بخار | 0.3–0.9 | | 0.12–0.15 | |
| درصد وزنی تبدیل C3 | 60–80 | | 8–10 | |

پارافین‌های به‌دست‌آمده از موم‌زدایی ذخایر پایه نفت‌های روان‌کننده، اغلب با بخار کراک می‌شوند تا طیف وسیعی از الفین‌های خطی، معمولاً با ۱۱ تا ۱۶ اتم کربن در هر مولکول تولید شوند. از کراکینگ نوع خفیف برای این منظور استفاده می‌شود، زیرا هدف در این روش، به حداقل رساندن تشکیل الفین‌های با وزن مولکولی بالا است. در کراکینگ بخار نیز همانند کراکینگ کاتالیزوری، واکنش‌ها به شکل گسست زنجیره پارافینی در نزدیک مرکز آن و تشکیل یک مولکول پارافینیک و یک مولکول اولفینیک نمود پیدا می‌کند. شرایط معمول این عملیات در جدول ۱۶-۳ [۶] ارائه شده است.

درجه‌ی خلوص مواد اولیه تأثیر عمده‌ای بر کیفیت محصولات دارد. پترولانوم (موم‌های میکروکریستالی با وزن مولکولی بالا) که از فرایند موم‌زدایی ذخایر پایه روغن‌های روان‌کاری^{۳۲۶} به دست می‌آید، حاوی ۸۵ تا ۹۰ درصد پارافین‌های زنجیره‌ای مستقیم و شاخه‌دار، به همراه نفتن‌ها و مواد آروماتیک است. به ویژه، ماهیت نامطلوب آروماتیک‌ها ایجاب می‌کند که جریان موم قبل از استفاده به عنوان ماده اولیه بخار کراکر، تحت عملیات روغن‌زدایی قرار گیرد. انتخاب مواد اولیه‌ای که نقطه جوش اولیه آنها بیش از نقطه جوش پایانی محصول مورد نظر است، نه تنها بازده الفین‌های مورد نظر را افزایش می‌دهد، بلکه امکان جداسازی الفین‌های محصول از پارافین‌های خوراک را به کمک تقطیر فراهم می‌کند. یک جریان محصول معمولی حاوی بیش از ۸۰ درصد مونولفین است که تنها درصد کمی آن کمتر از ۱۱ کربن یا بیش از ۱۶ کربن است.

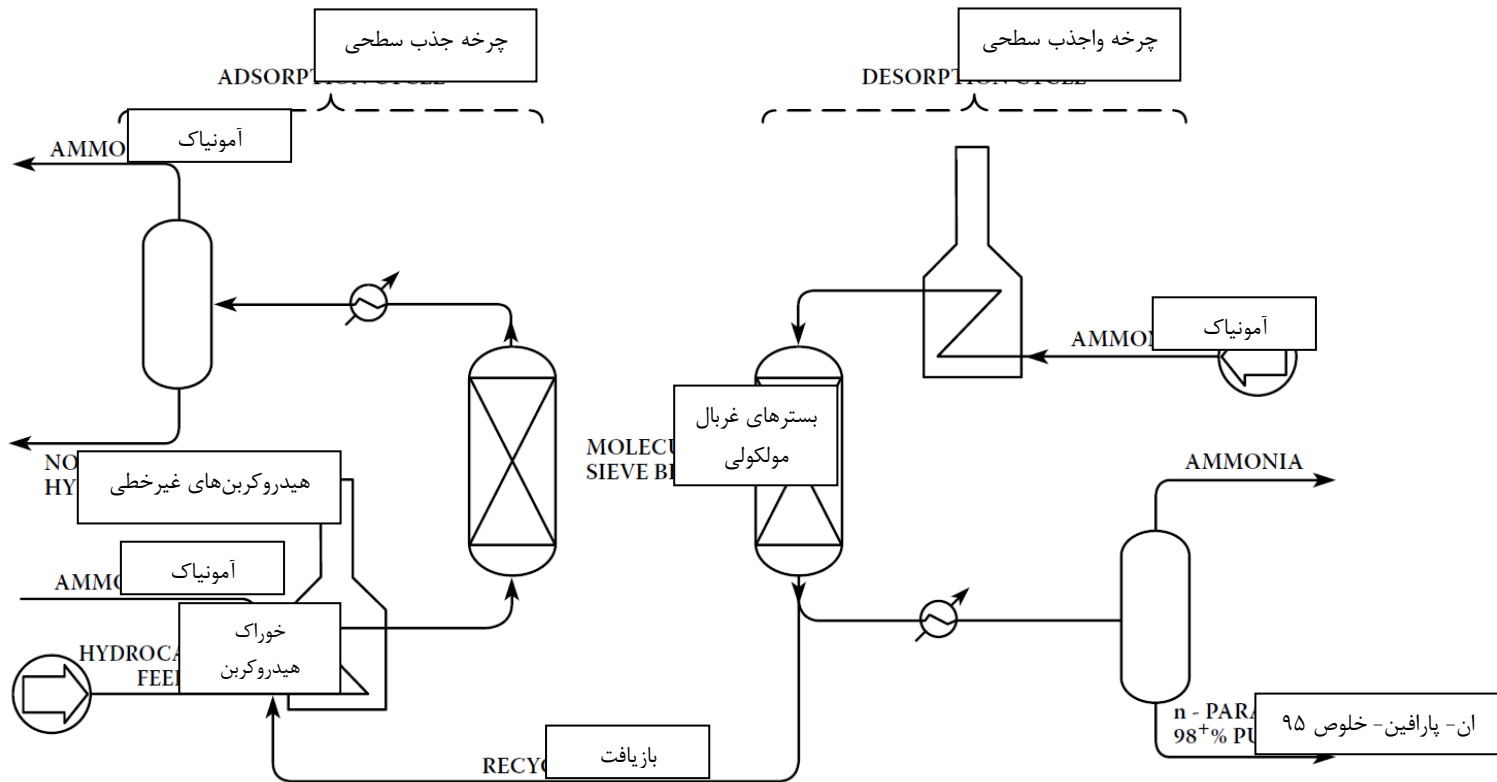
مونولفین‌های خطی نیز در قالب چندین فرآیند کاتالیزوری تولید می‌شوند. فرآیند کلی شامل یک واحد هیدروژن‌زدایی کاتالیزوری در فاز بخار و به دنبال آن یک واحد استخراج برای استخراج الفین‌های خطی از هیدروکربن‌های پارافین با جذب روی بستری از مواد جاذب جامد است. الفین‌ها با هیدروکربنی که در دمای پایین‌تری نسبت به فرآورده الفین می‌جوشد دفع می‌شوند تا جداسازی محصول الفین از ماده جاذب آسان شود. هیدروکربن جاذب به صورت داخلی در بخش استخراج بازیافت می‌شود. محصول الفین حاوی حدود ۹۶ درصد وزنی الفین خطی است که حدود ۹۸ درصد آن مونولفین است. تقریباً ۹۳ درصد وزنی پارافین‌های خطی در خوراک به الفین‌های خطی تبدیل می‌شوند [۱،۷].

۱۶-۳. پارافین‌های اشباع

۱۶-۳-۱. پارافین‌های معمولی

پارافین‌های معمولی با جذب فاز بخار از روی غربال‌های مولکولی با متوسط قطر منافذ A_5 بازیابی می‌شوند. نمودار ساده‌شده جریان فرایند شرکت اکسون موبیل در تصویر ۵-۱۶ نشان داده شده است. فرایند جذب در فاز بخار، در فشارهای ۵ تا ۱۰ پوند بر اینچ مربع (۳۵ تا ۶۹ کیلوپاسکال) و دماهای ۵۷۵ تا ۶۵۰ درجه فارنهایت (۳۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد) انجام می‌شود. برای دفع پارافین‌های معمولی از آمونیاک استفاده می‌شود. یک عملیات نیمه‌پیوسته مبتنی بر از دو بستر غربال مولکولی ۵ آمپری، امکان عملیات مداوم را فراهم می‌کند. الک‌ها تحت تأثیر محصولات پلیمریزاسیون، به تدریج ظرفیت خود را از دست می‌دهند و برای بازسازی آنها از روش سوختن کنترل‌شده هیدروکربن‌های با وزن مولکولی بالا استفاده می‌شود. مدت زمان مرسوم میان واحدهای

احیاکننده معمولاً ۱۲ ماه است. ان-پارافین‌ها بیش از همه در زمینه ساخت شوینده‌های تجزیه‌پذیر بیولوژیک^{۳۲۷} با استفاده از پارافین‌های زنجیره مستقیم مبتنی بر ۱۱ تا ۱۴ کربن در هر مولکول کاربرد دارند.



تصویر ۵-۱۶: بازیافت ان-پارافین‌ها به روش جذب

۱۶-۳-۲. سیکلوپارافین‌ها

سیکلوپارافین‌ها معمولاً با هیدروژن‌دهی به ترکیبات آروماتیک مربوطه تهیه می‌شوند. به عنوان مثال، سیکلوهگزان از هیدروژنه کردن بنزن تهیه می‌شود. فرآیندهای مجاز مختلفی برای هیدروژنه کردن بنزن وجود دارد [۱]. هیدروژن‌دهی به بنزن بر روی پلاتین نیکل رینی که بر روی آلومینا یا سیلیس-آلومینا قرار دارد انجام می‌شود. واکنش هیدروژن‌دهی بسیار گرمازا است، و به واسطه‌ی آن حدود ۱۱۵۰ بی تی یو بر پوند (۶۴۰ کیلو کالری بر کیلوگرم) بنزن آزاد می‌شود. دمای رآکتور از طریق بازیافت و تزریق بخشی از سیکلوهگزان تولیدی به داخل رآکتور کنترل می‌شود. سیکلوهگزان تولید شده در رآکتورها [۱].

تولید تترالین و دکالین نیز بر اساس هیدروژنه کردن نفتالین با استفاده از همان کاتالیزورهای مورد استفاده در تولید سیکلوهگزان صورت می‌گیرد. در این مورد، وجود بنزوتیوفن، به منزله‌ی یک ناخالصی رایج در نفتالین است و باعث غیرفعال شدن سریع کاتالیزورهای نیکل و پلاتین می‌شود. در این وضعیت لازم است از یک کاتالیزور کبالت-مولیبدن که از پیش سولفیده شده استفاده شود [۸].

فصل هفدهم

تولید مواد افزودنی از مواد اولیه پالایشگاه

۱۷-۱. استفاده از الکل و اتر

در ایالات متحده در طول دهه ۱۹۷۰، با کاهش استفاده از TEL، افزودنی‌های دارای اکتان بالا با بنزین موتور ترکیب شدند تا سطح اکتان حفظ شود. متانول و اتانول به دلیل دسترس‌پذیری و استفاده قبلی، در شرایط خاص مورد استفاده قرار گرفتند. این الکل‌ها به تدریج تغییر کردند یا با اترهای مختلف تکمیل شدند. متیل ترت بوتیل اتر، اتیل ترت بوتیل اتر و آمیل ترت متیل اتر به دلیل ویژگی‌های مطلوب‌تری که از حیث ترکیب و احتراق نسبت به الکل‌ها داشتند، تکامل پیدا کردند. یکی از مزیت‌های اصلی اترها نسبت به الکل‌ها کاهش فشار بخار ترکیبی اترها است. این موارد در جدول ۱-۱۷ خلاصه شده است. دلیل فشار بخار ترکیبی بالای الکل‌ها این است که آنها با برخی از هیدروکربن‌های موجود در بنزین، آزئوتروپ‌هایی با حداقل جوش تشکیل می‌دهند. این در حالی است که اترها آزئوتروپ‌های کمتری را تشکیل می‌دهند و آنهایی هم که تشکیل می‌شوند به جای افزایش فشار بخار، فشار بخار را کاهش می‌دهند. حفظ فشار بخار بنزین پایین‌تر از ۵۵ کیلوپاسکال نقش مهمی در به حداقل رساندن انتشار ضایعات بخار هیدروکربن به جو ایفا می‌کند. تصور بر این است که هیدروکربن‌های اتمسفر در مجاورت با اکسیدهای نیتروژن و نور خورشید، می‌تواند از طریق مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی پیچیده، به آزن تبدیل شوند. مزایای بالقوه افزودن هیدروکربن‌های اکسیژنه به بنزین بدین شرح است:

۱. کاهش سطح انتشار مونوکسیدکربن

۲. کاهش سطح انتشار هیدروکربن‌های نسوخته

۳. کاهش محتوای ازن در سطوح پایین جو مناطق پرجمعیت در برخی از شرایط آب و هوایی خاص

۴. امکان تحقق الزامات اکتان در جهت بهبود عملکرد موتور بدون نیاز به استفاده از TEL

۵. بخش عمده‌ای از بنزین تولیدشده به روش کراکینگ کاتالیزوری، حاوی الفین‌های نسبتاً فراری مانند ایزوبوتیلن و ایزوآمیلن

هستند. این اجزاء برخی از سازنده‌های ازن فعال‌تر در هنگام تبخیر هستند. واکنش این الفین‌ها با الکل برای تولید اترها باعث

کاهش فرار بنزین و افزایش اکتان می‌شود.

برخی معایب این روش به شرح زیر است:

۱. هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی تولید متانول از متان و متیل ترت بوتیل اتر یا سایر منابع از منابع موجود ایزوبوتیلن بیشتر از

هزینه‌های تبدیل ایزوبوتیلن به آلکیلات است. اگر ایزوبوتیلن با افزایش شدت عملیات کراک کاتالیزوری یا با تبدیل بوتان‌ها به

ایزوبوتیلن به دست آید، این اختلاف هزینه‌ها به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

۲. در این روش، در مقایسه با استفاده از بوتان و بوتیلن برای تولید یا اختلاط آلکیلات، سطح انتشار مقادیر دی اکسید کربن به جو

زمین، همزمان با الحاق سوخت مورد نیاز برای تولید متیل ترت بوتیل اتر از متان و بوتان به گازهای گلخانه‌ای خودروه، به میزان

قابل توجهی افزایش می‌یابد. این افزایش در انتشار دی اکسید کربن و مصرف هیدروکربن‌ها حدود ۲۵ تا ۵۰ درصد در هر گالن

محصول سوخت است. مقادیر واقعی بستگی به این دارد که ایزوبوتیلن، ایزوبوتان یا بوتان معمولی به عنوان خوراک تا چه میزان در

دسترس باشد.

جدول ۱-۱۷: خواص معمول برخی از اترها و الکل‌های سوختی

| | MTB E | ETB E | TAME | MeO H | EtOH |
|--------------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-------------|
| اکتان اختلاط | 109 | 110 | 105 | 118 | 114 |
| میزان فشار اختلاط | 8 | 4 | 3 | 60+ | 19 |
| مقدار فشار | 8 | 4 | 1.5 | 4.6 | 2.4 |
| نقطه جوش بر حسب فارنهایت | 131 | 161 | 187 | 148 | 173 |

| | | | | | |
|--|-------|------------|--------|-------|-------|
| وزن مولکولی | 88.15 | 102. 18 | 102.18 | 32.04 | 46.07 |
| درصد وزنی اکسیژن | 18.2 | 15.7 | 15.7 | 50.0 | 33.7 |
| چگالی | 0.74 | 0.77 | 0.77 | 0.79 | 0.79 |
| توجه: مقادیر اکتان اختلاط، بسته به غلظت و ترکیب بنزین به میزان کمی متفاوت است. مقادیر جدول از چندین منبع اقتباس شده است [۰.۳،۴،۵]. | | | | | |

از ابتدای سال ۱۹۹۰، موسسات نظارتی محیط‌زیست منطقه‌ای و فدرال در ایالات متحده، تولیدکنندگان بنزین را ملزم کردند که در محصولات خود مقادیر مشخصی از اکسیژن مختلط را لحاظ کنند. هدف از انجام این کار، کاهش مقادیر سطح انتشار مونوکسیدکربن در جو اعلام شد. مزیت ثانویه بالقوه این طرح، کاهش دلخواه ازن جو زمین بر اثر واکنش‌پذیری کمتر ناشی از انتشار مواد فرآر حاصل در مقایسه با هیدروکربن‌های جایگزین بود.

این الزامات منجر به بهره‌گیری بیشتر پالایشگاه‌ها از موادی همچون متیل ترت بوتیل اتر یا اتیل ترت بوتیل اتر در بنزین شده است. پالایشگاه‌های کوچک معمولاً متیل ترت بوتیل اتر را از کارخانه‌های تجاری خریداری می‌کنند. در پالایشگاه‌های بزرگتر، تولید این دو ماده از طریق واکنش ایزوبوتیلن یا ایزوآمیلن نفتای سبک حاصل از کراکینگ کاتالیزوری سیال با متانول خریداری شده صورت می‌گیرد. دیگر منابع تولید ایزوبوتیلن از این قرار است:

۱. محصول جانبی حاصل از کراکینگ با بخار نفتا یا هیدروکربن‌های سبک برای تولید اتیلن و پروپیلن
۲. هیدروژن‌زدایی کاتالیزوری ایزوبوتان
۳. تبدیل الکل ترت بوتیل بازیافتی به عنوان محصول جانبی در ساخت اکسیدهای پروپیلن [۱]
۴. نفتای سبک حاصل از واحدهای کک‌سازی پالایشگاه

از مخلوط مستقیم اتانول به طور گسترده در برزیل و به میزان کمتری در ایالات متحده و کانادا استفاده می‌شود. اتانول مورد استفاده از تخمیر محصولات کشاورزی (نظیر ذرت، نیشکر و غیره) تولید می‌شود. آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده ترکیبات مختلفی از اکسیژن را در بنزین تایید کرده است. در ادامه به اسامی برخی از آنها اشاره شده است:

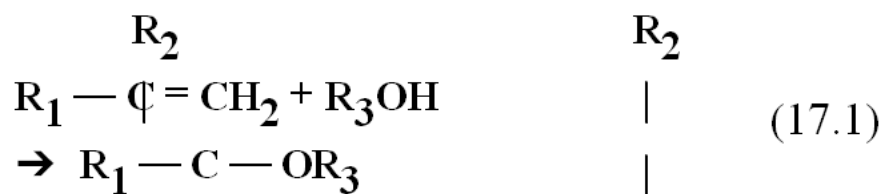
ترکیبات اکسیژنه

| | | |
|-------------------------------|----------------|-----|
| اتانول | 10 | 3.5 |
| متیل ترت بوتیل اتر (MTBE) | 15 | 2.7 |
| متانول + الکل ترت بوتیل (TBA) | 4.75 + 4.75 | 3.5 |

تعیین حد مجاز برای محتوای اکسیژن مبتنی بر این نظریه بود که در صورت تجاوز از این حد، سطح انتشار اکسیدنیتروزن افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه داده‌های مربوط به این نگرانی قطعی نیستند، احتمال حذف محدودیت‌ها وجود دارد [۲].

۱۷-۲. واکنش‌های تولید اتر

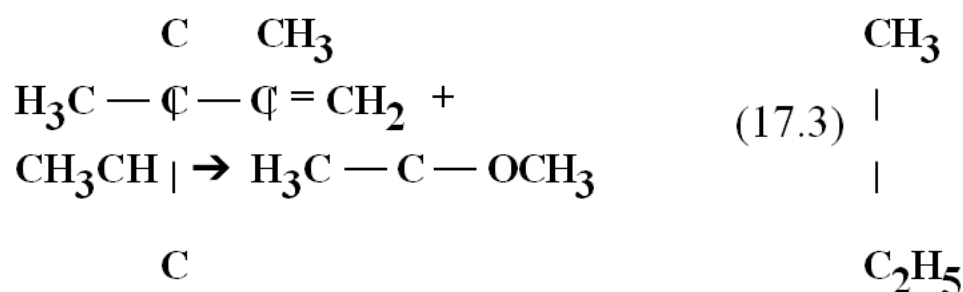
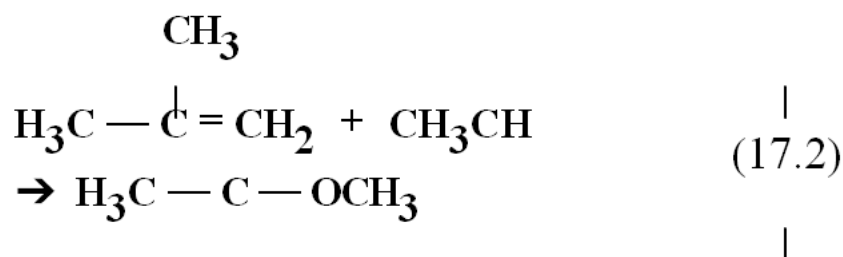
الکل‌ها و ایزولفین‌ها بر اساس معادله زیر واکنش نشان می‌دهند و اترها را تشکیل می‌دهند:



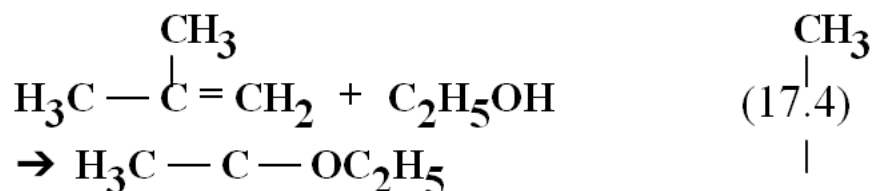
در معادله بالا مقادیر R1، R2 و R3 نشان‌دهنده گروه‌های مختلف آلکیل هستند. این واکنش‌ها برگشت‌پذیر هستند. تولید اتر به دلیل دمای پایین مطلوب است و حالت گرمازا دارد. بنابراین، خنک‌سازی راکتورها جهت تبدیل بهینه لازم است. دمای راکتور در محدوده ۱۴۰ تا ۲۰۰ درجه فارنهایت (۶۰ تا ۹۳ درجه سانتیگراد) کنترل می‌شود. مقدار فشار در حدود ۲۰۰ پوند در اینچ مربع (۱۳۸۰ کیلو پاسکال) است که برای حفظ شرایط فاز مایع کافی است. به منظور بهبود وضعیت واکنش‌ها از رزین یون تبادل کاتالیزور استفاده می‌شود [۶،۷].

واکنش کلی متانول با ایزولوفین، افزودن یک گروه متوکسی به اتم کربن سوم غیراشباع است. واکنش‌های تولید متیل ترت بوتیل اتر و اتیل ترت بوتیل اتر به شرح زیر است:

۱۷-۲-۱. متیل ترت بوتیل اتر



اتانول به همان روش با ایزوبوتیلن واکنش می‌دهد و اتیل ترت بوتیل اتر را تشکیل می‌دهد:



۱۷-۳. فرآیندهای تولید اتر

در ادبیات تحقیق، دست کم به شش نوع فرآیند تجاری برای این موضوع اشاره شده است [۷،۸،۹،۱۰]. همه فرآیندها را می‌توان برای واکنش ایزوبوتیلن یا ایزوآمیلن با متانول یا اتانول تغییر داد تا اتر مربوطه تولید شود. در تمامی فرایندها از رزین یون تبادل کاتالیزور تحت شرایط دما و فشار کنترل شده استفاده می‌شود. کنترل دمای واکنش گرمازا برای به حداکثر رساندن تبدیل و به حداقل رساندن واکنش‌های جانبی نامطلوب و غیرفعال‌سازی کاتالیزور لازم است. به منظور تبدیل ۹۹ درصدی ایزولوفین، واکنش معمولاً در دو مرحله با مقدار کمی الکل انجام می‌شود. مهم‌ترین تفاوت این فرآیندهای مختلف، شیوه طراحی راکتور و روش کنترل دما است. فرآیندهای دارای مجوز عبارتند از:

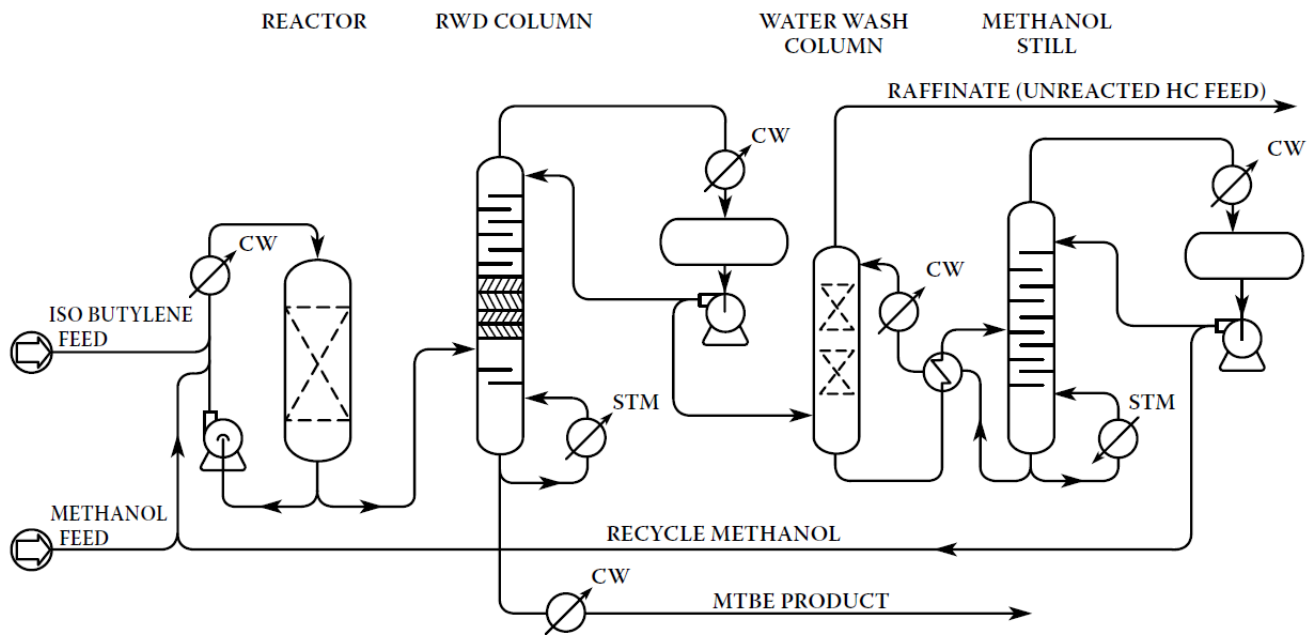
۱. راکتورهای آدیباتیک با بستر ثابت با فاز مایع پایین جریان و یک حلقه چرخش خارجی خنک شده برای کنترل دما

۲. راکتورهای آدیباتیک با بستر ثابت، شبیه مورد بالا، اما با مقدار محدودی از تبخیر در خروجی برای کنترل دما

۳. کاتالیزور در لوله‌ها، با خنک‌کننده خارجی

۴. فاز مایع آپفلو «بستر گسترش یافته» با یک حلقه خنک‌کننده خارجی

علاوه بر تغییرات فوق، برخی از فرآیندها از یک بسته‌بندی ساختاریافته حاوی کاتالیزور در برج تقطیر به عنوان راکتور مرحله دوم استفاده می‌کنند. یکی از این فرآیندها دارای نام تجاری اترمکس است که با مجوز شرکت یو.ا.پی توسعه داده شده است [۳،۸]. در توسعه‌ی این فرآیند، از پیشرفت‌های فناوری شرکت‌های هیولز آلمان، کوچ و یو.ا.پی بهره گرفته شده است. در تصویر ۱-۱۷ به طرح ساده‌شده‌ای از این فرآیند اشاره شده است. شرح فرآیند زیر بر اساس تغذیه ایزوبوتیلین و متانول برای تولید متیل تری بوتیل اتر است. ایزوبوتیلین و مقدار کمی بیش از حد استوکیومتری متانول به مقدار کنترل شده بازیافت از پساب راکتور می‌پیوندند و قبل از ورود سرد می‌شوند.



شکل ۱۷.۱ فرآیند اترمکس شرکت یو.ا.پی

خوراک‌ها و بازیافت ترکیبی همگی مایع هستند. کاتالیزور رزین در راکتور اولیه، متشکل از بستری ثابت از دانه‌های کوچک است. واکنش‌دهنده‌ها از طریق بستر کاتالیزور به پایین جریان می‌یابند و از قسمت زیرین راکتور خارج می‌شوند. پساب راکتور اولیه حاوی متیل ترت بوتیل اتر، متانول، الفین‌های نوع C4 واکنش نداده و معمولاً مقداری پارافین نوع C4 است که در خوراک وجود دارد. مقدار قابل توجهی از پساب راکتور جهت کنترل دمای راکتور، خنک و بازیافت می‌شود. پساب خالص، به عنوان خوراک در ستون تقطیر جز به جز استفاده می‌شود. این واکنش اختصاصی شرکت کوچ است که به شکل فناوری تقطیر (RWD) نشان داده می‌شود. بنابراین، ستون تقطیر جز به جز با نام RWD شناخته می‌شود. بخش کاتالیزور مستقر در بالای ورودی خوراک، به سادگی با کاتالیزور رزین متیل ترت بوتیل اتر معمولی بین صفحات مشبک موجدار بسته‌بندی شده است. متیل ترت بوتیل اتر به عنوان محصول پایینی خارج می‌شود و بخار متانول و ایزوبوتیلن به سمت واکنش کاتالیزور جریان می‌یابد تا در نهایت به متیل ترت بوتیل اتر تبدیل شود.

از مزایای استفاده از ستون تقطیر جز به جز (RWD) می‌توان به تبدیل کامل ایزولفین اشاره کرد. مطالب بسیار مفصلی در خصوص این فناوری توسط دیگرانو و همکارانش منتشر شد [۱۱]. متانول اضافی و هیدروکربن‌های فاقد واکنش، با خروج از انباشتگر رفلاکس ستون تقطیر، به عنوان خوراک به برج بازیابی متانول تزریق می‌شوند. در این برج، مقادیر متانول اضافی از طریق تماس با آب استخراج می‌شود. مخلوط متانول-آب حاصل برای بازیابی متانول، تقطیر و سپس به واکنش اولیه بازیافت می‌شود.

۱۷-۴. بازده‌ها

مجموع مقادیر تبدیل ایزوبوتیلن به متیل ترت بوتیل اتر بیش از ۹۹ درصد است و مصرف متانول اساساً مبتنی بر استوکیومتری^{۳۲۸} است. بازده حجم در زیر آورده شده است [۱۲]:

$$\begin{aligned}
 1.00 \text{ bbl } iC_4 = &+ 0.43 \text{ bbl MeOH} \text{ \textcircled{R}} 1.26 \text{ bbl MTBE} \\
 1.00 \text{ bbl } iC_4 = &+ 0.62 \text{ bbl EtOH} \text{ \textcircled{R}} 1.44 \text{ bbl ETBE} \\
 1.00 \text{ bbl } iC_5 = &+ 0.38 \text{ bbl MeOH} \text{ \textcircled{R}} 1.25 \text{ bbl TAME} \\
 1.00 \text{ bbl } iC_5 = &+ 0.55 \text{ bbl EtOH} \text{ \textcircled{R}} 1.44 \text{ bbl TAE}
 \end{aligned}$$

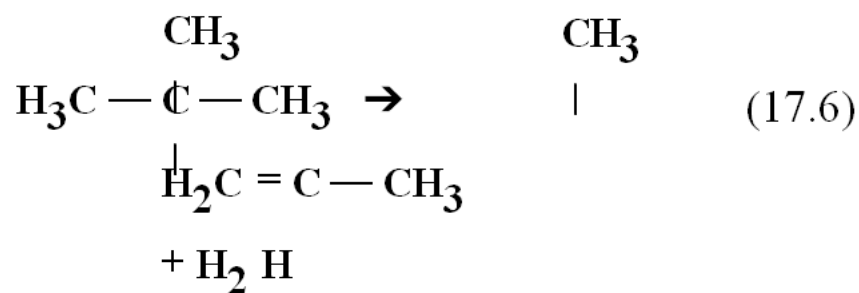
۱۷-۵. هزینه تولید اتر

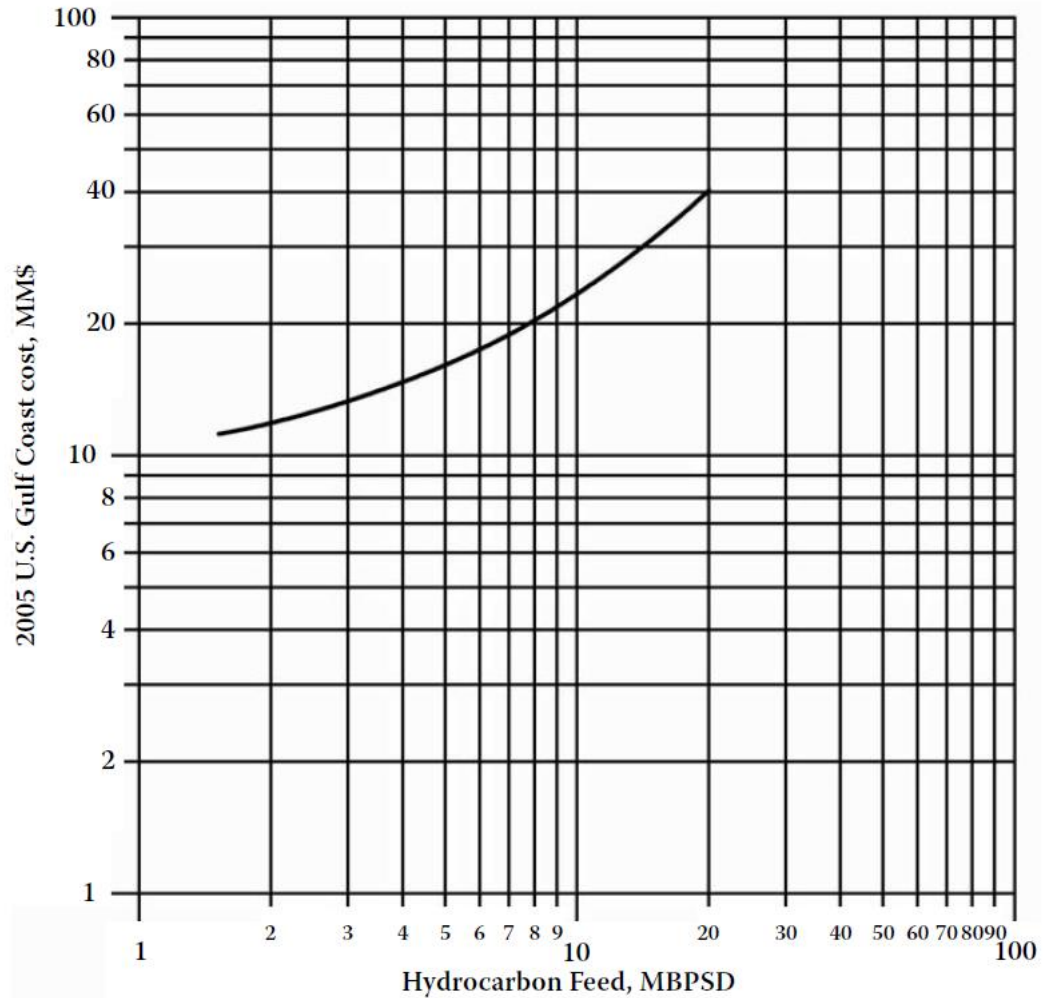
هزینه‌های سرمایه‌ای فرایند را می‌توان به کمک تصویر ۱۷-۲ و جدول ۱۷-۲ تقریب زد. بررسی‌ها حاکی از آن است که میان هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی و مجموع خوراک هیدروکربن (به استثنای الکل) همبستگی وجود دارد. بنابراین، اطلاع از مقادیر محتوای ایزولفین موجود در ماده اولیه برای تخمین هزینه تولید مقدار معینی از اتر ضروری است. برای مثال، بُرش C4 در بنزین

کراکینگ کاتالیزوری سیال معمولاً حاوی ۱۵ تا ۱۸ درصد حجمی ایزوبوتیلن است. در بنزین کراکینگ کاتالیزوری نوع C5 با ۴۳۰ درجه فارنهایت (۲۲۰ درجه سانتیگراد) دما، معمولاً حدود ۸ تا ۱۲ درصد حجمی ایزوآمیلن است.

۱۷-۶. تولید ایزوبوتیلن

در پالایشگاهی که هر دو نوع عملیات کراکینگ و کک‌سازی انجام می‌گیرد، مجموع مقادیر ایزوبوتیلن و ایزوآمیلن موجود، صرفاً برای تولید مواد اکسیژنه معادل ۰/۳ تا ۰/۶ درصد وزنی استخر بنزین کافی است. به منظور تأمین نیاز اکسیژن ۲ درصد وزنی، نسبت به تولید ایزوبوتیلن اضافی با هیدروژن‌زدایی از ایزوبوتان مطابق واکنش زیر اقدام می‌شود:





تصویر ۲-۱۷: هزینه تأسیسات تولید اتر (جدول ۲-۱۷ را ببینید).

ایزوبوتیلن حاصل، پس از جداسازی از هیدروژن، با متانول یا اتانول برابر با توضیحاتی که در سطور قبل داده شد برای تولید متیل ترت اتر یا اتیل ترت اتر ترکیب می‌شود یا از آن برای ساخت ایزواکتن و ایزواکتان استفاده می‌شود.

این نوع واکنش گرماگیر است (حدود ۵۳۰۰۰ بی تی یو در ۱۰۰۰ درجه فارنهایت). دماهای نسبتاً بالا و فشارهای پایین برای به دست آوردن تبدیل معقول مورد نیاز است. شکل ۳-۱۷ تبدیل‌های ممکن را به صورت نظری نشان می‌دهد، با فرض اینکه هیچ واکنش جانبی جزئی رخ ندهد. فشارهای نشان داده شده مجموع فشارهای جزئی تعادلی ایزوبوتان به اضافه ایزوبوتیلن به اضافه هیدروژن است. این مقدار فشار، تنها در صورتی جنبه‌ی نهایی دارد که هیچگونه مولکول دیگری وجود نداشته باشد. با وجود کاتالیزورهای فعلی، محدود کردن دما به حدود ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه فارنهایت (۵۹۳ تا ۶۴۹ درجه سانتیگراد) برای به حداقل رساندن زمینه‌ی تشکیل گونه‌های نامطلوب، که می‌تواند منجر به افزایش هزینه‌های تأسیسات جداسازی شود، ضرورت پیدا می‌کند.

این محصولات ناخواسته که ممکن است حدود ۵ تا ۱۰ درصد وزن خوراک را به خود اختصاص دهند می‌تواند شامل متان، اتان، اتن، پروپان، پروپن، پروپادین، مقداری بوتان (از خوراک) و بوتن ۱ و ۲ باشند.

از شیوه‌های بالقوه جایگزین برای هیدروژن‌زدایی از ایزوپارافین‌ها جهت تولید ایزولفین می‌توان به ایزومریزاسیون الفین‌های معمولی اشاره کرد. در حال حاضر، فرآیندهای تجاری برای این جایگزین در دست تکامل است.

جدول ۲-۱۷: داده‌های هزینه‌ای مربوط به واحد تولید اتر

| هزینه‌های مشمول: | |
|---|--|
| ۱. | سیستم واکنش دو مرحله‌ای با ستون متیل ترت و سیستم بازیابی متانول مشابه تصویر ۱-۱۷ |
| ۲. | تکمیل کاتالیزور اولیه و پرداخت حق امتیاز |
| هزینه‌های غیرمشمول: | |
| ۱. | تأمین آب خنک‌کننده، برق و بخار |
| ۲. | آماده‌سازی خوراک |
| ۳. | ذخیره‌سازی خوراک یا محصول |
| ۴. | تصفیه رافینیت برای اشباع الفین‌ها یا حذف اکسیژن |
| داده‌های کاربردی (به ازای هر بشکه خوراک هیدروکربنی به استثنای الکل) | |
| 1.0 | Power, kWh/bbl feed |
| | 10.0 kWh/MT feed |
| 350 | Steam, lb/bbl feed, 150 psig |
| 1590 | kg/MT feed, 1035 kPa |
| 500 | Cooling water, gal/bbl feed (30°F rise) |
| 1900 | kg/MT feed (17°C rise) |
| 0.70 | Catalyst replacement, \$/bbl feed |
| 7.00 | \$/MT feed |

نکته: نگاه کنید به تصویر ۲-۱۷

۱۷-۷. فرآیندهای هیدروژن‌زدایی تجاری

اگرچه می‌توان از پیکربندی فرآیندهای حرارتی و غیرکاتالیزوری نیز برای تولید ایزوبوتیلن از ایزوبوتان استفاده کرد، اما میزان اقبال نسبت به استفاده از فرآیندهای کاتالیزوری، به دلیل گزینش‌پذیری خوبی که دارند، به مراتب بیشتر است. در تأسیسات اصلی آمریکای شمالی از سه نوع فرآیند کاتالیزوری استفاده می‌شود: فرایند کاتوفین^{۳۲۹} (شرکت هودری)؛ فرایند استار^{۳۳۰} (کونوکوفیلیپس پترولیوم)؛ و فرایند اولفلکس^{۳۳۱} (شرکت یو. ا. پی). چهارمین فرایند کاتالیزوری نیز با مجوز شرکت اسنام پورگتی^{۳۳۲} در روسیه توسعه یافته است.

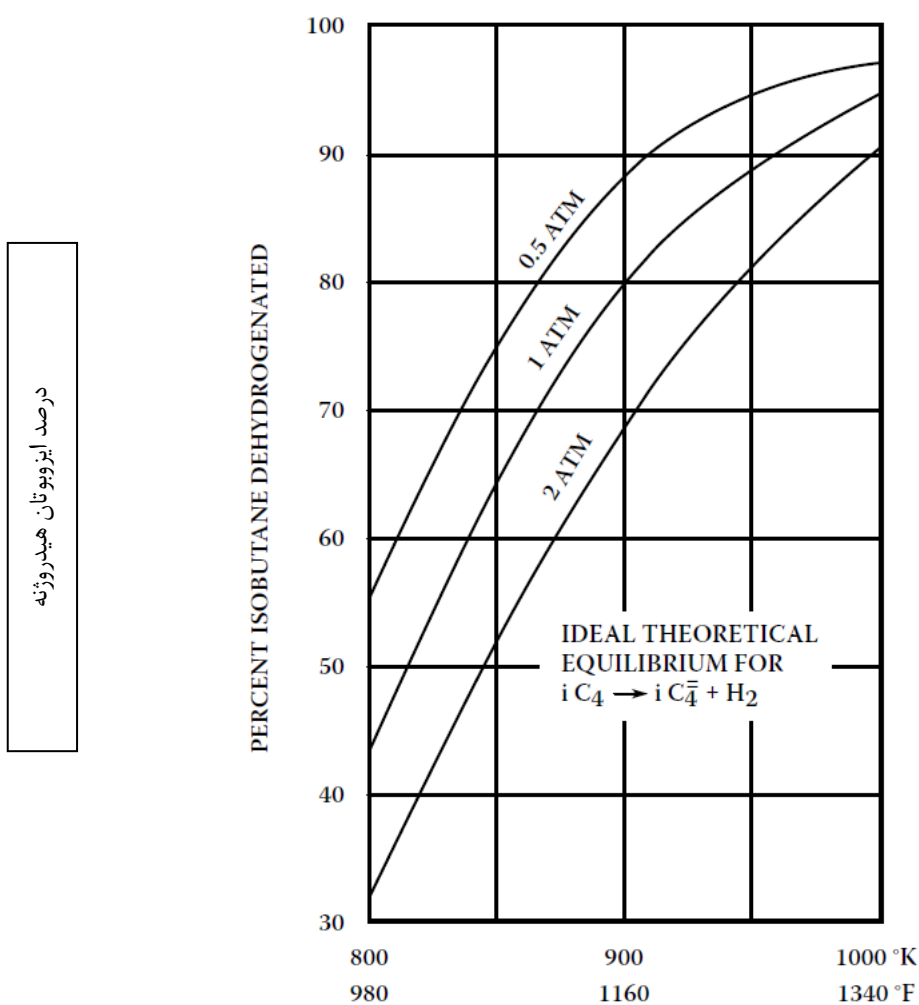
³²⁹ . CATOFIN

³³⁰ . STAR

³³¹ . OLEFLEX

³³² . Snamprogetti

این فرآیندها دارای تبدیل‌های تک‌گذره^{۳۳۳} در محدوده ۵۰ تا ۶۰ درصد با گزینش‌پذیری در حدود ۸۸ تا ۹۰ درصد هستند. این موضوع بدان معناست که حدود ۸۸ تا ۹۰ درصد مول ایزوبوتان تبدیلی می‌تواند در این فرایند به ایزوبوتیلین تبدیل شود. هر یک از این فرآیندها از فناوری‌های بسیار متفاوتی برای تأمین گرمای واکنش و بازسازی کاتالیزور با سوزاندن مقدار کمی کک جمع‌شده روی کاتالیزور استفاده می‌کنند. بازده کک معمولاً کمتر از ۰/۵ درصد وزنی خوراک است. جدول بسیار خوبی برای مقایسه این فرآیندها توسط ماپلس [۱۳] تهیه شده است. ویژگی‌های اصلی هر فرآیند در بخش‌های زیر توضیح داده شده است.



شکل ۱۷.۳ هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان

۱۷-۸. فرایند کاتوفین شرکت هودری

این فرآیند که در ابتدا توسط شرکت هودری توسعه یافت، اکنون تحت مالکیت شرکت یونایتد کاتالیست و با مجوز شرکت لوموس کرسرست به فعالیت می‌پردازد. در این فرآیند از سه یا چند راکتور افقی با بسترهای ثابت کاتالیزوری استفاده می‌شود. کاتالیزور پلت شده، اکسید کروم روی آلومینا است. راکتورها به صورت موازی در چرخه‌های زمانی گسسته به ترتیب زیر عمل می‌کنند:

۱. هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان

۲. تصفیه بخار

۳. گرم کردن کاتالیزور با هوای از پیش گرم شده و احتراق همزمان کک تشکیل شده در مرحله ۱

۴. تخلیه هوای باقیمانده

۵. بازگشت به عملیات اول

زمان سوئیچینگ در راکتورهای منفرد به گونه‌ای تنظیم می‌شود که فرآیند کلی حالت پیوسته داشته باشد. مدت زمان چرخه کلی، به اندازه راکتورها و نرخ تغذیه مورد نیاز بستگی دارد. کل چرخه ممکن است در هر راکتور حدود دو یا سه بار در ساعت تکرار شود. توالی و سوئیچینگ سوپاپ‌ها با قفل‌های ایمنی مناسب کاملاً خودکار است.

۱۷-۹. پالایشگاه ستاره کونوکوفیلیپس

در این فرآیند از یک کاتالیزور پلت شده حاوی یک فلز نجیب بر روی پایه آلومینا استفاده می‌شود. کاتالیزور در بستری ثابت از لوله قرار دارد که از بیرون برای تأمین گرمای واکنش تحت حرارت قرار می‌گیرند. این موضوع موجب می‌شود واکنش در شرایط همدم انجام شود و در نتیجه واکنش‌های نامطلوب کراکینگ حرارتی به حداقل برسد. بخار از طریق کاتالیزور با هیدروکربن تغذیه می‌شود. این امر فشار جزئی واکنش دهنده‌ها را کاهش می‌دهد و به تبع آن، امکان تبدیل‌های بالاتر در دماهای معین، برابر با اطلاعات تصویر ۱۷-۲ فراهم می‌شود. افزودن بخار همچنین تشکیل کک را کاهش می‌دهد و به حفظ یکنواخت‌تر دمای واکنش کمک می‌کند.

علاوه بر این، استفاده از بخار به عنوان رقیق‌کننده فشار جزئی به جای گازهایی نظیر نیتروژن، هزینه تأسیسات جداسازی و بازیابی پایین دست را کاهش می‌دهد، زیرا بخار را می‌توان در پساب راکتور متراکم کرد. کاتالیزور به دلیل رسوب کک غیرفعال می‌شود و بنابراین، بهسازی دوره‌ای ضرورت دارد. در این روش، گذرهای چندگانه از لوله‌ها برای راکتور/کوره در نظر گرفته می‌شود به طوری که تنها بخش کوچکی از راکتور در هر زمان در مرحله بازسازی قرار می‌گیرد و در نتیجه این کار به فرآیند اجازه می‌دهد تا به طور مداوم کار کند. روند بازسازی تقریباً شامل مراحل زیر است:

۱. با ادامه یافتن جریان بخار جهت پاکسازی واکنش دهنده‌ها، خوراک هیدروکربنی را متوقف کنید.

۲. هوا را به جریان بخار اضافه کنید

۳. هوا را متوقف کنید و جریان بخار را برای تخلیه هوا ادامه دهید

۴. خوراک هیدروکربنی را دوباره فعال کنید

اندازه تجهیزات فرآیند ممکن است به گونه‌ای اقتصادی باشد که تعداد معینی از لوله‌های کاتالیزور را بتوان در حدود ۱ ساعت بازسازی کرد و بازسازی هر لوله نیز تنها دو یا سه بار در یک دوره ۲۴ ساعته انجام می‌شود.

۱۷-۱۰. فرایند اولفلکس شرکت یو.ا.پی [۳،۱۵]

این فرآیند که با مدیریت و مجوز شرکت یو.ا.پی توسعه یافته، خود مبتنی بر دو فرایند موفق است:

۱. فرآیند پاکول^{۳۳۴} برای تولید مونولفین از پارافین‌های محدوده نفت سفید

۲. فرایند سی.سی.آر^{۳۳۵} برای بازسازی کاتالیزوری

کاتالیزور حاوی پلاتین، بر روی یک تکیه‌گاه آلومینای کروی منحصر به فرد قرار دارد. بخش واکنش دارای سه راکتور به شکل توالی‌ست: پیش‌گرم کردن قبل از راکتور اول، گرم کردن مجدد قبل از راکتور دوم، و راکتور سوم نیز برای تأمین گرمای واکنش است. واکنش دهنده‌ها به همراه گاز بازیافت هیدروژن به صورت شعاعی از میان بسترهای کاتالیزور که به سمت پایین حرکت می‌کنند بسیار آهسته جریان می‌یابند. در این حالت، فشار جزئی هیدروژن حفظ می‌شود به طوری که مقادیر تشکیل کک روی کاتالیزور کمتر از ۰/۰۲ درصد وزنی خوراک هیدروکربن است. این روش، ضرورت بازسازی کاتالیزور را به یک بار در یک دوره حدوداً ۳ تا ۱۰ روزه کاهش می‌دهد. در نتیجه، فرایند بازسازی کاتالیزور را می‌توان در مواقع لزوم تا چندین روز متوقف کرد بی‌آنکه در روند تولید الفین‌ها وقفه‌ای ایجاد شود. با این حال، در حالت عادی، روال کار به صورت انتقال مداوم کاتالیزور از راکتور ۱ به راکتور ۲ به راکتور ۳ برای بازسازی مداوم و سپس بازگشت به راکتور ۱ است.

۱۷-۱۱. فرآیند اسنام پورگتی [۱۶]

³³⁴ . Pacol process

³³⁵ . CCR Platforming process

این فرآیند در اتحاد جماهیر شوروی سابق توسعه یافته است و ساختاری شبیه به کراکر کاتالیزوری بسترهای دارد. کاتالیزور به شکل یک پودر اکسید کروم ارتقا یافته است. سیال سازی کاتالیزور توسط بخار تغذیه ایزوبوتان و بخار فوق گرم، در راکتوری که در آن هیدروژن زدایی رخ می دهد صورت می گیرد. کاتالیزور مستعمل به طور مداوم از راکتور، خارج و به احیاکننده منتقل می شود. کک در خارج از کاتالیزور از طریق احیاکننده سوزانده می شود و برای افزایش دمای کاتالیزور قبل از بازگرداندن آن به راکتور، از سوخت مازاد استفاده می شود.

۱۷-۱۲. هزینه های تولید ایزوبوتیلن از ایزوبوتان

با توجه به تفاوت های اساسی بین فناوری های مختلف در هر فرآیند، مبالغ هزینه های سرمایه ای نیز ممکن است با هم اختلاف ۱۰۰ درصدی داشته باشد. به عنوان مثال، تبدیل ظرفیت ۱۲۰۰۰ بشکه ای ایزوبوتان در روز به حدود ۹۷۰۰ بشکه ایزوبوتیلن در روز ممکن است رقمی در حدود ۱۱۲ میلیون دلار تا ۲۲۵ میلیون دلار هزینه در بر داشته باشد (طبق برآورد ساحل خلیج ایالات متحده، ۲۰۰۵). این بازده مستلزم تبدیل ۹۰ درصد از ظرفیت ۹۰ درصدی گزینش پذیری است. هیدروژن زدایی، جداسازی و بازیافت ایزوبوتان تبدیل نشده، کاتالیزور اولیه و پرداخت حق امتیاز، جزو هزینه های مشمول در این فرآیند است. منابع تأمین آب و برق، ذخیره سازی خوراک یا محصول، و ایزومریزاسیون بوتان جزو هزینه های مشمول قرار نمی گیرد. ملزومات ابزاری نیز به طور قابل توجهی متفاوت است. هزینه های معمول برای تأمین نیروی کار، خدمات شهری، کاتالیزورها و مواد شیمیایی، طبق اعلام خلیج ایالات متحده در سال ۲۰۰۵، حدود ۵ تا ۱۰ دلار به ازای تولید هر بشکه ایزوبوتیلن است. این هزینه ها شامل هزینه خوراک ایزوبوتان نمی شود.

۱۷-۱۳. فهرست واژگان اتحادیه بین المللی شیمی دانان محض و کاربردی^{۳۳۶}

استفاده از اصطلاحات رایج برای هیدروکربن ها و سایر ترکیبات آلی، روشی رایج در صنعت پالایش است و در این فصل نیز از آن تبعیت شده است.

جدول ۳-۱۷: اسامی برای برخی اترهای رایج

| اصطلاح اتحادیه | نام رایج | اختصار |
|----------------|----------|--------|
|----------------|----------|--------|

| | | |
|------|-----------------------------|----------------------------|
| MTBE | Methyl tertiary butyl ether | 2 methyl 2 methoxy propane |
| ETBE | Ethyl tertiary butyl ether | 2 ethyl 2 methoxy propane |
| TAME | Tertiary amyl methyl ether | 2 methyl 2 methoxy butane |
| TAAE | Tertiary amyl ethyl ether | 2 ethyl 2 methoxy butane |

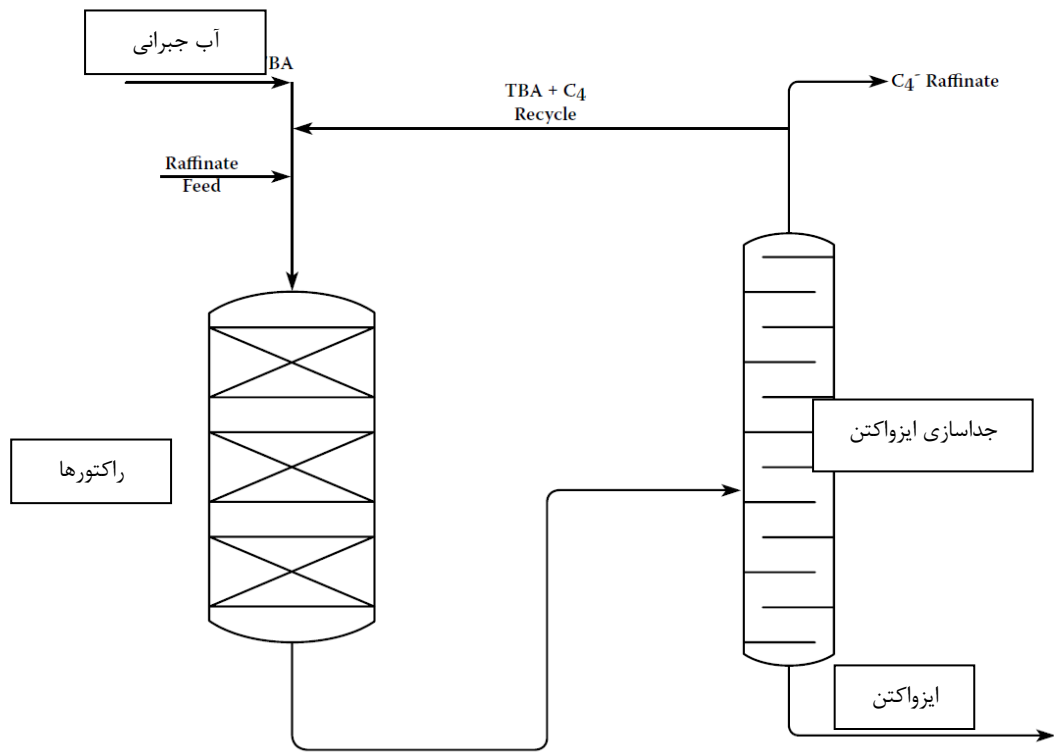
جدول ۳-۱۷ ناظر به اطلاعات مقایسه‌ای اسامی رایج اترها و اصطلاحات مورد تأکید اتحادیه بین‌المللی شیمی‌دانان محض و کاربردی است.

۱۷-۱۴. تولید ایزواکتان و ایزواکتان

در اواخر دهه ۱۹۹۰ و اوایل دهه ۲۰۰۰، دولت و کنگره ایالات متحده در خصوص وجود متیل ترت بیوتل در آب‌های زیرزمینی این کشور، به عنوان منبع اصلی تأمین‌کننده آب آشامیدنی شهرها و افراد، ابراز نگرانی کردند. حتی در مناطقی هم که غلظت این ماده از دید آژانس محیط زیست ایالات متحده کمتر از حد مجاز بود، باز هم وجود آن در آب، طعم و بوی نامطبوعی به آب می‌داد. بر این اساس، تعدادی از ایالت‌ها استفاده از متیل ترت بیوتل را غیرقانونی اعلام کردند و به دنبال آن پرونده‌های قضایی بسیاری علیه شرکت‌های نفتی تشکیل شد. ترس از شکایت و خسارات احتمالی باعث عدم استفاده عمومی از اترها جهت تأمین اکتان و اکسیژن مورد نیاز در ترکیبات بنزین شده است. تنها ترکیب قابل قبول در حال حاضر، اتانول است.

تجهیزات تولید متیل ترت بیوتل در پالایشگاه‌ها را می‌توان برای استفاده از ایزوبوتیلن، که معمولاً با متیل واکنش می‌دهد، تغییر داد تا پس از ایزومریزه شدن به ایزواکتان، برای ساخت ایزواکتان هیدروژنه شود. عدد اکتان تحقیقی و موتوری در این نوع جریان اختلاط، به ترتیب، ۹۶ و ۹۹ و عدد اکتان ترکیبی نیز در حدود ۹۷/۵ است. هر چند در تولید ایزواکتان می‌توان از همان کاتالیزور تبادل رزین مورد استفاده در ساخت میتل ترت استفاده کرد اما معمولاً برای این منظور از یک کاتالیزور مشابه گزینشی^{۳۳۷} برای تولید ایزواکتان استفاده می‌شود. یک راکتور تصفیه هیدروژنی را نیز می‌توان به فرایند ایزواکتان برای تبدیل شدن به ایزواکتان اضافه

کرد. همچنین می توان ایزواکتن را برای تبدیل، به یکی از واحد های تصفیه هیدروژنی موجود ارسال کرد. نمودار ساده شده جریان این فرآیند در تصویر ۱۷-۴ نشان داده شده است [۱۷].



تصویر ۱۷-۴: جریان فرآیند واحد تولید ایزواکتن

فصل هجدهم

برآورد هزینه

اگرچه بحث مفصل در خصوص روش‌های مختلف برآورد هزینه‌های سرمایه‌ای، در محدوده‌ی نوشتار حاضر نیست، اما تلاش شده در این مجال به برخی از نظرات مرتبط اشاره شود. تمامی انواع برآوردهای مربوط به هزینه‌های سرمایه‌ای در فرآیند صنعتی را می‌توان در یکی از چهار طبقه زیر گنجانند:

۱. برآوردهای سرانگشتی و غیردقیق

۲. برآورد منحنی هزینه

۳. برآورد عناصر اصلی تجهیزات

۴. برآوردهای دقیق

برآوردهای ارائه شده در فصل حاضر از نوع برآورد منحنی هزینه است.

۱۸-۱. برآوردهای سرانگشتی و غیردقیق^{۳۳۸}

تخمین‌های سرانگشتی، در بیشتر موارد، صرفاً برآوردهایی تقریبی از هزینه‌های واقعی هستند. این برآوردها صرفاً در حکم هزینه‌هایی ثابت از هر واحد خوراک یا محصول هستند. برخی نمونه‌ها از این قرار است:

نیروگاه برق کامل زغال سنگ: ۳۲۵۰ دلار/کیلووات

نیروگاه آمونیاک مصنوعی کامل: ۲۶۰۰۰۰ دلار/TPD

پالایشگاه کامل نفت: ۳۳۰۰۰ دلار/بشکه در روز

این شاخص‌های سرانگشتی برای برآورد سریع هزینه‌ها مفید هستند. بسیاری از مفروضات در این مقادیر مستتر هستند، و میانگین انحراف از مقادیر واقعی اغلب بیش از ۵۰ درصد است.

۱۸-۲. برآورد منحنی هزینه

در روش منحنی هزینه، سعی می‌شود از طریق انعکاس تأثیر اندازه یا ظرفیت بر میزان هزینه‌ها، مشکلاتی که در بالا عنوان شد برطرف شود. این منحنی‌ها نشان می‌دهد که هزینه‌ی فرایندهای مشابه در واحدها یا کارخانه‌ها را می‌توان بر اساس معادله‌ی زیر با عنصر ظرفیت مرتبط دانست:

$$\frac{\text{Plant A cost}}{\text{Plant B cost}} = \frac{(\text{Plant A capacity})}{(\text{Plant B capacity})^X} \quad (18.1)$$

این رابطه توسط لانگ [۱] گزارش شد که مقدار متوسط ۰/۶ را برای توان (X) پیشنهاد کرد. نویسندگان دیگر این عملکرد را بیشتر توضیح داده‌اند [۲،۳]. منحنی‌های هزینه از این دست در گذشته برای هزینه‌های پالایشگاه نفت ارائه شده است [۴،۵]. منحنی‌های ارائه‌شده در اینجا برای حذف هزینه‌های معینی مانند آب و برق، ذخیره‌سازی، امکانات خارج از محل، و تفاوت‌های هزینه مکان تنظیم شده‌اند. داده‌های جداگانه‌ای برای برآورد هزینه‌های این ارقام ارائه شده است. معرفی امکانات جدید با هدف بهبود میزان دقت برآوردها صورت گرفته است.

توجه به این نکته لازم است که اکثر نمودارهای هزینه دارای توانی هستند که تا حدودی با مقدار ۰/۶ متفاوت است. برخی از نمودارها یک انحنای در شیب log-log نشان می‌دهند که حاکی از آن است که توان هزینه برای این واحدهای فرآیندی با ظرفیت متفاوت است. تغییرات در شیب log-log (نمای هزینه) از حدود ۰/۵ برای واحدهای با ظرفیت کوچک تا تقریباً ۱ برای واحدهای بسیار بزرگ متغیر است. این انحنای، که در منحنی‌های هزینه قبلی اشاره‌ای به آن نشده، نشأت گرفته از موازی بودن تجهیزات در واحدهای بزرگ و هزینه‌های بالای تجهیزات بسیار بزرگی همچون کشتی‌ها، شیرها و پمپ‌ها است. چیس [۶] در اثر خود در خصوص انحنای شیب log-log نمودارهای هزینه توسط توضیح داده شده است. روش منحنی هزینه، در صورت استفاده دقیق و بهره‌گیری از تنظیماتی متناسب با شرایط ساخت و ساز محلی، می‌تواند هزینه‌های واقعی را تا ۲۵ درصد پیش‌بینی کند. ضریب خطا در این روش، به جز در شرایط غیرمعمول، احتمالاً از ۵۰ درصد تجاوز نمی‌کند.

۱۸-۳. برآورد عوامل اصلی تجهیزات

تخمین عوامل اصلی تجهیزات، از طریق اعمال ضرایب در هزینه‌های تمام تجهیزات اصلی مورد نیاز برای کارخانه یا تأسیسات فرآیندی انجام می‌شود. عوامل و فاکتورهای مختلفی برای تجهیزاتی همچون پمپ‌ها، مبدل‌های حرارتی و مخازن تحت فشار قابل اعمال است [۷]. ابعاد تجهیزات نیز بر عامل‌ها مؤثر است.

بدیهی است که برای استفاده از این روش، ابتدا باید قیمت تجهیزات اصلی تعیین شود. این امر مستلزم تکمیل اطلاعات مربوط به موازنه گرما و مواد^{۳۳۹} است تا ابعاد و مشخصات اولیه تجهیزات اصلی بر اساس آن تعیین گردد. این روش برآورد، در صورت رعایت دقیق ملزومات آن، می تواند هزینه‌های واقعی فرایند را بین ۱۰ تا ۲۰ درصد پیش‌بینی کند. در نوع میانبر این روش، از یک عامل واحد برای همه تجهیزات استفاده می‌شود. فاکتور رایج در تأسیسات پالایش نفت ۴/۵ است. البته میزان دقت استفاده از این روش میانبر کمتر از فاکتورهای انفرادی است.

۴-۱۸ برآوردهای قطعی

تخمین‌های قطعی هزینه‌ها، در عین حال که مستلزم صرف زمان و انرژی بیشتری هستند، بالاترین ضریب دقت را نیز با خود به همراه دارند. این نوع برآوردها مستلزم تهیه نقشه‌های پلات، دسترسی به برگه‌های جریان دقیق و نقشه‌های اولیه ساخت و ساز است. گاهی، از نمونه‌های کوچک‌شده^{۳۴۰} برای این منظور استفاده می‌شود. کلیه مواد و تجهیزات در این روش قیمت‌گذاری می‌شوند. میزان ساعات کاری هر کارگر برای کلیه فعالیت‌های ساختمانی تخمین زده می‌شود. هزینه‌های غیرمستقیم میدانی، از جمله هزینه‌های مربوط به اجاره جرثقیل، ابزارآلات و نظارت نیز برآورد می‌شوند. این نوع تخمین معمولاً منجر به دقت $\pm 5\%$ درصدی می‌شود.

۵-۱۸. فرم خلاصه برآورد هزینه‌ها

مواردی که در هنگام برآورد میزان سرمایه‌گذاری از روی منحنی هزینه باید در نظر گرفته شوند عبارتند از:

واحدهای پردازش

تأسیسات ذخیره‌سازی

سیستم‌های بخار

سیستم‌های سرمایش آبی^{۳۴۱}

زیرمجموعه A

خارج از سایت

³³⁹ . heat and material balances

³⁴⁰ . Scale model

³⁴¹ . Cooling water system

زیرمجموعه B
هزینه‌های ویژه
زیرمجموعه C
عامل مکان
زیرمجموعه D
هزینه‌های احتمالی
مجموع

۱۸-۶. امکانات ذخیره‌سازی^{۳۴۲}

تأسیسات ذخیره‌سازی، بخش قابل توجه از هزینه‌های سرمایه‌ای در اکثر پالایشگاه‌ها را در برمی‌گیرد. ظرفیت ذخیره‌سازی نفت خام و محصولات در پالایشگاه‌های مختلف به طور گسترده‌ای متفاوت است. به منظور تعیین صحیح نیازهای ذخیره‌سازی، موارد زیر باید در نظر گرفته شود: تعداد و نوع محصولات، روش بازاریابی، منبع نفت خام، محل و اندازه پالایشگاه. هزینه راه‌اندازی «محوطه نگهداری مخازن نفتی و شیمیایی» از ۵۰ تا ۱۳۰ دلار به ازای هر بشکه ظرفیت ذخیره‌سازی متغیر است. هزینه‌های زیرمجموعه‌ی این مورد شامل هزینه‌های مربوط به مخازن، لوله‌کشی، پمپ‌های انتقال، دیواره‌های حائل، تجهیزات حفاظت در برابر آتش، و تأسیسات بارگیری تانکر یا کامیون می‌باشد. این مقدار برای محصولات با فشار بخار کم همچون بنزین و مایعات سنگین‌تر قابل استفاده است. هزینه‌های راه‌اندازی تأسیسات ذخیره‌سازی بوتان، بسته به ابعاد کار، ممکن است از ۱۰۰ تا ۱۳۰ دلار در هر بشکه متغیر باشد. هزینه ذخیره‌سازی پروپان بین ۱۲۰ تا ۱۶۰ دلار در هر بشکه است.

۱۸-۷ الزامات زمین و انبار

هر پالایشگاه، بسته به موقعیت مکانی، نوع بازارها و شیوه‌ی عرضه نفت خام، از مختصات مختص به خود در زمینه‌ی حمل و نقل نفت خام و فرآورده‌ها و تعداد و اندازه واحدهای فرآوری، نیازمندی‌های زمین و ملزومات ذخیره‌سازی تبعیت می‌کند. در

³⁴² . Storage facilities

دسترس بودن مخازن ذخیره‌سازی برای اجاره کوتاه مدت نیز جزو عوامل تعیین‌کننده است، زیرا حداکثر مقادیر ذخیره‌سازی معمولاً بر حسب زمان خاموش شدن واحدهای فراوری در فواصل ۱۸ تا ۲۴ ماهه تعیین می‌شود تا نیازهای پردازش روزانه. دسترسی به مخازن اجاره‌ای کافی برای پوشش دادن دوره‌های گردش، حجم الزامات مربوط به ذخیره‌سازی و زمین مورد نیاز را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد زیرا ابعاد زمین مورد نیاز برای ایجاد مخازن ذخیره‌سازی، بخش عمده‌ای از هزینه‌های پالایشگاه را تشکیل می‌دهد.

سه نوع مخزن برای ذخیره‌سازی محصولات در پالایشگاه‌ها مورد نیاز است: مخازن نفت خام، مخازن ذخیره متوسط و مخازن محصول نهایی. در مواردی که عمده مقادیر نفت خام خود را از طریق خط لوله دریافت و محصولات خود را نیز به همان شیوه توزیع می‌کنند، می‌بایست شرایط لازم برای حدود ۱۳ روز ذخیره نفت خام و ۲۵ روز ذخیره‌سازی محصول فراهم شود. ۲۵ روز ذخیره‌سازی محصول، مبتنی بر توقف ۳ هفته‌ای واحد فرآیند اصلی است. هر چند این امر در مجموع فقط هر ۱۸ ماه تا ۲ سال اتفاق می‌افتد، اما ذخیره‌سازی مناسب برای ارائه محصولات به مشتریان در این دوره طولانی ضروری است. قاندهی تجربی برای محاسبه ظرفیت ذخیره‌سازی، حتی در مورد مخازن ذخیره متوسط، ایجاد ظرفیت برای ذخیره‌سازی حدود ۵۰ بشکه به ازای هر بشکه نفت خام فراوری شده است. روند تولید بسیاری از انواع بنزین‌ها و ترکیبات اکسیژنه ممکن است به گونه‌ای پیش رود که الزامات ذخیره‌سازی را تا ۵۰ درصد افزایش دهد. نلسون نشان داد که در سال ۱۹۷۳، میانگین ظرفیت ذخیره‌سازی برای هر پالایشگاه ۶۹ روز بوده است [۸]. در سال ۲۰۰۵، این بازه زمانی در محدوده‌ی ۲۵ تا ۹۰ روز برای کل فرایند ذخیره‌سازی متغیر بود.

با توجه به ضرورت تأمین امنیت بیشتر و لزوم جداسدن از ساختمان‌های مجاور، معمولاً ابلاغ الزامات مربوط به تأمین زمین جدا از الزامات ذخیره‌سازی صورت می‌گیرد. از منظر مسائل عملیاتی، راه‌اندازی تأسیسات عملیاتی و ذخیره‌سازی در هر پالایشگاه مستلزم در اختیار داشتن حدود ۴ هکتار زمین به ازای هر ۱۰۰۰ بشکه نفت خام در روز است. نلسون در بررسی خود به مساحت زمین‌های مورد استفاده در ۳۲ مورد از موارد در بازه سال‌های ۱۹۴۸ تا ۱۹۷۱ اشاره کرده است [۹]. مساحت زمین مورد استفاده در هنگام احداث پالایشگاه‌ها، بسته به پیچیدگی پالایشگاه، از ۰/۸ هکتار تا ۵/۷ هکتار به ازای هر ۱۰۰۰ بشکه نفت خام در روز متغیر بود. با این حال، مساحت زمین‌های خریداری شده بسیار بیشتر از این موارد بود: ۸ تا ۳۰ هکتار به ازای هر ۱۰۰ بشکه در روز. این زمین‌های مازاد، علاوه بر آنکه منطقه‌ای حائل میان پالایشگاه و کاربری‌های مجاور ایجاد می‌کند، بستر لازم برای توسعه ظرفیت و تجهیزات پالایشگاهی را نیز فراهم می‌آورد. نلسون [۱۰] در قالب انتشار مقاله‌ای مختصر با موضوع هزینه‌های زمین و ذخیره‌سازی نشان داد که تحقق اهداف برنامه‌ریزی در اینگونه موارد، نیازمند ۵ هکتار زمین به ازای هر ۱۰۰۰ بشکه تولید نفت خام در روز

است. البته زمین تخصیص داده شده جهت توسعه و رشد دیگر فرایندها نظیر پتروشیمی را نباید در هزینه‌های سرمایه‌گذاری گنجانند.

۱۸-۸. سیستم‌های بخار

برآوردهای اولیه در این زمینه بر حسب هزینه سرمایه‌گذاری ۱۰۵ دلاری به ازای مجموع ظرفیت تولید بخار صورت می‌گیرد. این رقم، هزینه‌های مربوط به نصب دیگ‌های بخار نفت و گاز، با ظرفیت عملیاتی ۲۵۰ تا ۳۰۰ پوند بر اینچ مربع، و همینطور کلیه هزینه‌های وابسته نظیر تصفیه آب، هوازدایی، پمپ‌های خوراک، لوله‌کشی بخار، میعانات و پاکسازی گاز دودکش^{۳۴۳} را شامل می‌شود.

مجموع سوخت مورد نیاز برای تولید بخار را می‌توان ۱۲۰۰ بی تی یو در هر پوند بخار فرض کرد. به برآوردهای اولیه‌ی سیستم‌های بخار باید هزینه‌های احتمالی ۲۵ درصدی را نیز افزود. هزینه آب جبرانی^{۳۴۴} در دیگ‌های بخار معمولاً ۵ تا ۱۰ درصد از هزینه تولید بخار را شامل می‌شود.

۱۸-۹. سیستم‌های سرمایش آبی

برآورد اولیه هزینه‌ها در این مورد، تخصیص ۱۳۰ دلار به ازای هر گالن گردش آب در دقیقه است. این رقم، کل هزینه‌های مربوط به نصب تجهیزات نظیر برج خنک‌کننده، پمپ‌های آب، تجهیزات تصفیه و لوله‌کشی آب را شامل می‌شود. هزینه‌های ویژه مربوط به تأمین و تخلیه آب شامل این هزینه‌های نمی‌شود. توان مورد نیاز پمپ‌های سرمایش آبی و فن‌ها (به ازای هر کیلووات ساعت در روز) از ضرب عدد گردش آب به ازای هر گالن در عدد ۰/۶ به دست می‌آید.

این نیاز برق معمولاً یک آیتم مهم در بار کل نیروگاه است و نباید نادیده گرفته شود. نیازمندی‌های برقی، بخش مهمی از هزینه‌های پالایشگاهی را به خود اختصاص می‌دهد و نباید بی‌تفاوت از کنار آن گذشت. حدود ۵ درصد از هزینه‌های گردش آب، به بحث تأمین آب جبرانی برج خنک‌کننده اختصاص دارد و این موضوع را هم نباید در برآورد هزینه‌ها از نظر دور داشت.

۱۸-۱۰. سایر سیستم‌های کاربردی

سایر سیستم‌های تأسیساتی مورد نیاز در یک پالایشگاه عبارتند از: توزیع نیروی برق، هوای فشرده ابزار دقیق، آب آشامیدنی، آب آتش‌نشانی، فاضلاب، جمع‌آوری زباله و مواردی از این دست. از آنجایی که برآورد این موارد بدون دراختیارداشتن نقشه‌های دقیق دشوار است، هزینه‌های اینچنینی معمولاً در تسهیلات خارج از سایت گنجانده می‌شود.

³⁴³ . stack gas

³⁴⁴ . Water makeup

۱۸-۱۰-۱. تجهیزات خارج از سایت ۳۴۵

تجهیزات خارج از سایت، ناظر به آن دسته از امکانات مورد نیاز در پالایشگاه‌هاست که جزو هزینه‌های تأسیسات اصلی لحاظ

نمی‌شود. در ادامه به برخی از اینگونه تجهیزات اشاره شده است:

توزیع نیروی برق تأسیسات نفت کوره و گاز سوخت

تأمین، تصفیه و دفع آب سیستم‌های هوای کارخانه

سیستم‌های حفاظت در برابر آتش

سیستم‌های فلر، تخلیه و مهار زباله سیستم‌های دفع نخاله

سیستم‌های ارتباطی پالایشگاه

جاده‌ها و پیاده‌روها

نرده

ساختمان‌ها

وسایل نقلیه

امکانات ترکیب محصولات و مواد افزودنی

امکانات بارگیری محصول

بدیهی است که ماهیت تجهیزات خارج از سایت ممکن است بین پالایشگاه‌های مختلف بسیار متفاوت باشد.

هزینه‌های مربوط به تجهیزات خارج از سایت برای افزودن واحدهای فرآیند منفرد در یک پالایشگاه موجود را می‌توان حدود ۲۰ تا

۲۵ درصد هزینه‌های واحد فرآیند فرض کرد.

| خوراک نفت خام (برحسب بشکه در روز) | هزینه‌های خارج از محل (درصد کل هزینه‌های تأسیسات اصلی*) |
|-----------------------------------|---|
| کمتر از ۳۰ هزار | ۵۰ |
| بین ۳۰ تا ۱۰۰ هزار | ۵۰ |
| بیش از ۱۰۰ هزار | ۲۰ |

* تاسیسات عمده همانطور که در اینجا تعریف شده است شامل واحدهای فرآیندی، تاسیسات ذخیره‌سازی، سیستم‌های سرمایه‌گذاری و سیستم‌های بخار می‌باشد.

۱۸-۱۰-۲. هزینه‌های ویژه

هزینه‌های ویژه شامل موارد زیر است: زمین، قطعات یدکی، بازرسی، مدیریت پروژه، مواد شیمیایی، لوازم متفرقه و مبلمان اداری و آزمایشگاهی. جهت برآوردهای اولیه، هزینه‌هایی از این دست را می‌توان به عنوان ۴ درصد از هزینه واحدهای فرآیندی، ذخیره‌سازی، سیستم‌های بخار، سیستم‌های سرمایه‌گذاری و موارد خارج از سایت در نظر گرفت. هزینه‌های مهندسی و حق الزحمه پیمانکاران در اقلام مختلف هزینه فردی گنجانده شده است.

۱۸-۱۰-۳. هزینه‌های غیرمترقبه

اکثر متخصصان حرفه‌ای برآورد هزینه معتقدند که دست کم ۱۵ درصد از هزینه نهایی تعیین شده در منحنی هزینه را باید به هزینه‌های غیرمترقبه اختصاص داد. این اصطلاح، بسیاری از کمبودهای مربوط به برآورد هزینه‌های فرآیندی را پوشش می‌دهد. کمبودهای اصلی عبارت است از عدم دقت در مورد داده‌های هزینه در موارد خاص و عدم تعریف کامل امکانات مورد نیاز.

۱۸-۱۰-۴. تعدیل هزینه‌ها

کلیه داده‌های هزینه‌ای ارائه‌شده در این کتاب مبتنی بر میانگین ساخت و ساز در ساحل خلیج آمریکا در سال ۲۰۰۵ است. این بیانیه در مورد منحنی‌های هزینه واحدهای فرآیندی، و همچنین مقادیر ارائه شده برای مواردی همچون سیستم‌های سرمایه‌گذاری، سیستم نیروگاه بخار، و تاسیسات ذخیره‌سازی، اعمال می‌شود. بنابراین، در صورت نیاز به استفاده از برآوردهای مذکور باید هزینه‌های ناشی از تورم و گذشت زمان نیز در برآوردها لحاظ شود. بسیاری از ارقام مربوط به شاخص‌های هزینه‌ای را می‌توان از طریق دولت فدرال و دیگر منابع منتشر شده تهیه کرد. از بین آنها، «شاخص هزینه مهندسی شیمی»^{۳۴۶} و «شاخص پالایشگاه نلسون-فارار»^{۳۴۷} به احتمال زیاد، جزو دسترس‌پذیرترین و متداول‌ترین منابع برای استفاده‌ی متخصصان برآورد هزینه و مهندسان در صنعت پالایش ایالات متحده محسوب می‌شود.

استفاده از این شاخص‌ها ممکن است با خطاهای ناشی از تخمین تعمیم‌یافته همراه گردد، اما لازم است برخی از این عوامل در پیش‌بینی هزینه‌ها از زمان قبلی تا دوره جاری گنجانده شوند. لازم به ذکر است که موارد احتمالی مورد بحث در بخش قبل برای

³⁴⁶ . Chemical Engineering Plant Cost Index

³⁴⁷ . Nelson-Farrar Refinery (Inflation) Index

تورم در نظر گرفته نشده است. تشدید یا تورم هزینه‌های سرمایه‌گذاری پالایشگاهی ممکن است تحت تأثیر عواملی باشد که تمایل به افزایش هزینه‌ها و گاهی هم کاهش هزینه‌ها دارند. برخی از عوامل افزایش‌دهنده هزینه‌ها از این قرار است:

۱. افزایش هزینه فولاد، بتن و سایر مواد اولیه بر اساس هر تن

۲. افزایش هزینه نیروی کار و مهندسی ساختمان بر اساس ساعت

۳. افزایش هزینه‌های استانداردهای ایمنی بیش از حد و مقررات کنترل آلودگی سختگیرانه

۴. افزایش تعداد گزارش‌ها و مقدار داده‌های اضافی لازم برای دریافت مجوزهای ساخت و ساز محلی، ایالتی و فدرال

مواردی که تمایل به کاهش هزینه‌ها دارند اساساً همه به پیشرفت‌های فناوری مربوط می‌شوند. این عوامل عبارتند از:

۱. بهبود فرآیندهای مرتبط با تحقیق، طراحی و بهره‌برداری

۲. استفاده کارآمدتر از کادر مهندسی و ساخت و ساز

از نمونه پیشرفت‌های فرآیندی می‌توان به بهبود ظرفیت سینی واحد تقطیر، اصلاح کانالیزورها با قابلیت بکارگیری راکتورهای

کوچکتر، و بهبود ابزار دقیق بهبود یافته با هدف افزایش مداوم نرخ خوراک پالایشگاه اشاره کرد.

۱۸-۱۰-۵. موقعیت استقرار پالایشگاه

موقعیت استقرار پالایشگاه تأثیر قابل توجهی بر هزینه‌های آن دارد. مهم‌ترین عامل در این ارتباط، بحث شرایط آب و هوایی است که

می‌تواند بر مواردی همچون الزامات طراحی و شرایط ساخت، قوانین، مقررات، مالیات‌های محلی؛ و دسترس‌پذیری و میزان

بهره‌وری نیروی انسانی تأثیر بگذارد. هزینه‌های نسبی فرآیند هیدروکربن در پالایشگاه‌ها بر اساس داده‌های سال ۲۰۰۵ و

موقعیت‌های مکانی مختلف در جدول زیر ارائه شده است:

| موقعیت | هزینه‌های نسبی |
|------------------------|----------------|
| ساحل خلیج ایالات متحده | 1.0 |
| لس آنجلس | 1.4 |
| پورتلند، سیاتل | 1.2 |
| شیکاگو | 1.3 |

| | |
|--------------------|-----|
| سنت لوئیس | 1.5 |
| دیترویت | 1.3 |
| نیویورک | 1.7 |
| فیلادلفیا | 1.5 |
| آلاسکا، نورث اسلوپ | 3.0 |
| آلاسکا، آنکوراج | 2.0 |

۱۸-۱۱. استفاده از تکنیک‌های برآورد هزینه

هر چند مباحث مربوط به ارزیابی اقتصادی در فصل بعد ارائه خواهد شد، اما به منظور شفاف سازی بهتر بحث، در این بخش به مثالی در ارتباط با روش‌های تخمین سرمایه و هزینه‌های عملیاتی و بازده سرمایه‌گذاری اشاره می‌شود. مثال ارائه شده هرچند ساده است اما تکنیک‌ها و روش‌های مشابه را می‌توان در پیچیده‌ترین ارزیابی‌های اقتصاد پالایشگاه به کار گرفت.

۱۸-۱۱-۱. بیان مسئله

موارد زیر را در ارتباط با پالایشگاه در دست بررسی محاسبه کنید:

۱. محصولات موجود برای فروش

۲. سرمایه‌گذاری

۳. هزینه‌های عملیاتی

۴. نرخ بازگشت سرمایه ساده

۵. نرخ واقعی بازده سرمایه‌گذاری

همچنین نمودار جریان فرایند را آماده کنید (تصویر ۱-۱۸). داده‌های موجود در این زمینه از این قرار است:

۱. نرخ شارژ نفت خام: ۳۰۰۰۰ بشکه در روز

۲. محتوای گوگرد نفت خام: ۱ درصد وزنی
۳. نفتای کامل در نفت خام: ۴۰۰۰ بشکه در روز
۴. نفت گاز سبک در نفت خام: ۴۰۰۰ بشکه در روز
۵. نفت گاز سنگین در نفت خام: ۴۰۰۰ بشکه در روز
۶. نفت گاز خلاء در نفت خام: ۶۰۰۰ بشکه در روز
۷. پسماند خلاء در نفت خام: ۱۲۰۰۰ بشکه در روز
۸. ضریب جریان^{۳۴۸}: ۹۳.۱۵٪
۹. هزینه آب جبرانی: ۰.۳۲ دلار / ۱۰۰۰ گرم
۱۰. هزینه برق: ۰.۱۲ دلار کیلووات ساعت
۱۱. LHV نفت گاز سنگین: ۵.۵ MMBtu/bbl
۱۲. هزینه تعویض کاتالیزور گوگردزدا ۱.۶۰ دلار در هر پوند است
۱۳. هزینه جایگزینی کاتالیزور رفرمور ۸ دلار در پوند است
۱۴. هزینه بیمه سالانه ۰.۵ درصد سرمایه‌گذاری کارخانه است
۱۵. هزینه سالانه مالیات‌های محلی ۱.۰٪/گذاری کارخانه است
۱۶. هزینه نگهداری سالانه ۵.۵ درصد سرمایه‌گذاری کارخانه است
۱۷. هزینه‌های متفرقه ۰.۱۵ درصد سرمایه‌گذاری کارخانه است
۱۸. میانگین حقوق سالانه و حقوق و دستمزد کارکنان و اپراتورهای پالایشگاه ۷۲۰۰۰ دلار است.
۱۹. ارزش نفت خام و محصولات پالایشگاه به شرح زیر است:

| محصول | \$/bbl |
|-------------|--------|
| نفت خام | 60.00 |
| بنزین | 83.00 |
| نفت گاز سبک | 79.00 |

| | |
|---------------|-------|
| نفت گاز سنگین | 75.00 |
| نفت گاز خلاء | 73.00 |
| پسماند خلاء | 55.00 |

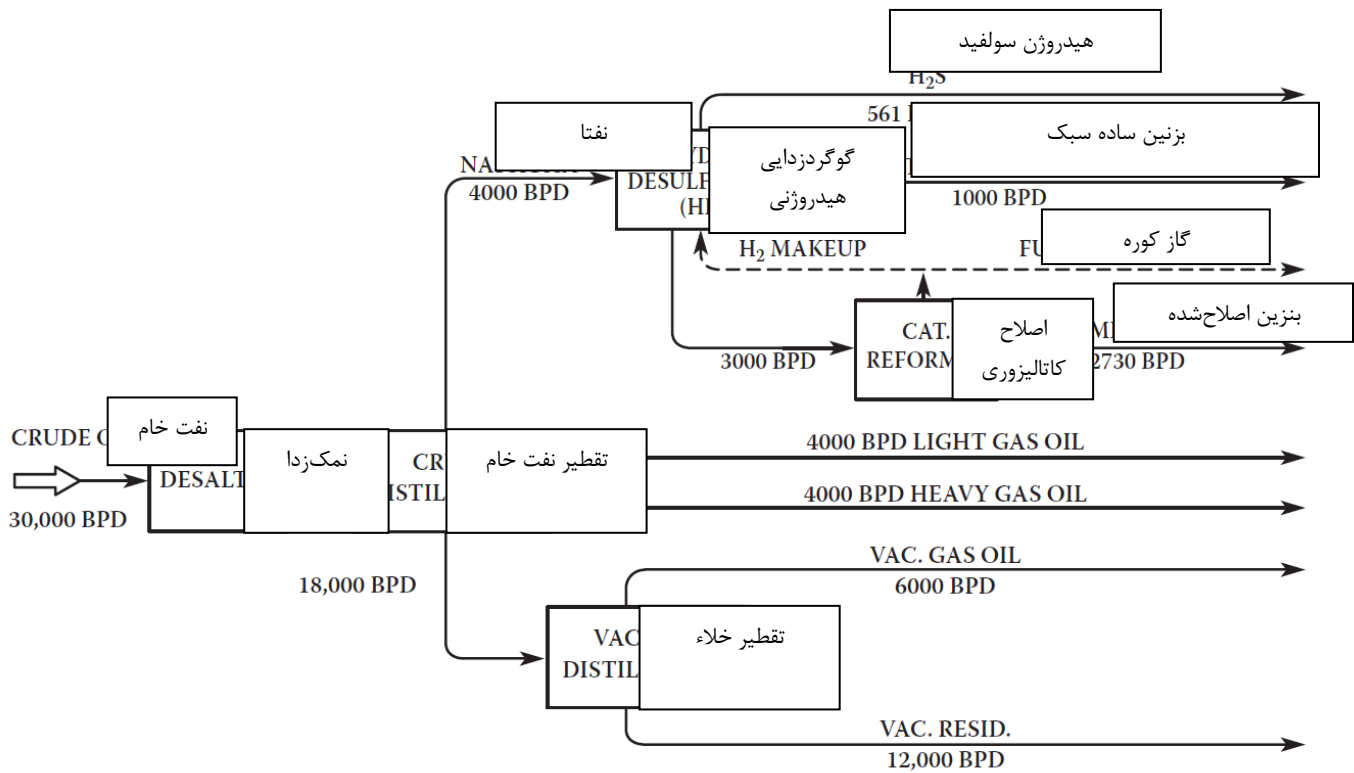
۲۰. کمک هزینه استهلاک: ۱۵ ساله، خط مستقیم

۲۱. مالیات بر درآمد شرکت: ۵۰٪ درآمد مشمول مالیات

۲۲. مکان: سنت لوئیس ۲۰۰۷

۲۳. دوره ساخت: ۲۰۰۷

۲۴. نرخ افزایش (فقط برای هزینه‌های ساخت و ساز) ۳ درصد در سال است



شکل ۱۸.۱: نمودار جریان مثال

نفت خام پس از نمک‌زدایی، به منظور تولید نفتای کامل، نفت گاز سبک، نفت گاز سنگین و «پسماند اتمسفری» تقطیر می‌شود. برش دوم به یک واحد خلاء برای تقسیم به نفت گاز خلاء و باقیمانده‌های خلاء تغذیه می‌شود. نفتای کامل باید تحت گوگردزدایی هیدروژنی قرار گیرد. پس از گوگردزدایی، قسمت سبک و ساده‌ی نفتای کامل (یعنی بخشی که در دمای زیر ۱۸۰ درجه فارنهایت می‌جوشد) به منظور ترکیب با محصول بنزین جدا می‌شود. موازنه نفتا به منظور تولید بازسازه با عدد اکتان تحقیقاتی ۹۳، به یک اصلاح‌کننده کاتالیزوری تغذیه می‌شود. بازسازه، به همراه بخش سبک و ساده‌ی نفتا، برای تولید محصول نهایی بنزین با یکدیگر مخلوط می‌شوند. پروپان و هیدروکربن‌های سبک‌تر، از جمله هیدروژن، که در اصلاح‌کننده کاتالیزوری تولید می‌شوند، به عنوان سوخت مصرف می‌شوند. البته هیدروژن جبرانی لازم برای گوگردزدایی هیدروژنی، قبل از سوختن از این گازها گرفته می‌شود. موازنه‌ی سوخت مورد نیاز از نفت گاز سبک به دست می‌آید. مقادیر سولفید هیدروژن تولیدشده در گوگردزدایی هیدروژنی نسبتاً کم است و در یک کوره سوزانده می‌شود. تصفیه دیگر محصولات ضرورتی ندارد. با فرض ذخیره‌سازی ۱۲ روزه محصولات تولیدی، مجموع ظرفیت ذخیره‌سازی مورد نیاز تقریباً ۳۶۰۰۰۰ بشکه خواهد بود. اطلاعات قبلی، علاوه بر اطلاعات موجود در این کتاب، برای حل مسئله کافی است.

۱۸-۱۱-۳. اصلاح‌کننده کاتالیزوری

با در نظر گرفتن خصوصیات جریان نفتا، خواص خوراک اصلاح‌کننده را به صورت زیر محاسبه کنید:

نقطه جوش میانی: ۲۴۰ درجه فارنهایت گرانش API: 56 درجه API KW: 11.8

مواد ساده و سبکی که در دمای زیر ۱۸۰ درجه فارنهایت می‌جوشند به عنوان خوراک وارد اصلاح‌کننده نمی‌شوند. پس از گوگردزدایی نفتای کامل، مواد سبک تقطیر می‌شوند. مسئله اصلی در اینجا، با فرض عدم دسترسی به منحنی تقطیر، تخمین حجم و وزن مواد سبک است. سپس این مواد سبک به منظور تشکیل خوراک خالص اصلاح‌کننده، از مجموع نفتا کسر می‌شوند. این فرایند مطابق با مراحل زیر انجام می‌شود:

۱. فرض کنید که بوتان و هیدروکربن‌های سبک‌تر در نفتا ناچیز هستند. بنابراین، سبک‌ترین ماده، ایزوپنتان (iC5) با نقطه جوش

۸۲ درجه فارنهایت خواهد بود. بنابراین، نقطه میانی جوش LSR تقریباً $(۸۲ + ۱۸۰) \cdot ۰.۵ = ۱۳۱$ درجه فارنهایت خواهد بود.

۲. فرض کنید مقدار KW با این مقدار در ماده سبک نفتای کامل برابر است (یعنی ۱۱.۸).

۳. از نمودارهای کلی (به مرجع ۵، فصل ۲ مراجعه کنید) که KW، میانگین نقطه جوش و گرانش را به هم مربوط می‌کند، گرانش

LSR را بیابید. این ۷۶.۵ درجه API است.

۴. گرانش برش نفتا که بالاتر از ۱۸۰ درجه فارنهایت می جوشد، در مرحله بعدی با یک روش مشابه تعیین می شود. نقطه جوش میانی برای نفتای کل در بالا ۲۴۰ درجه فارنهایت داده شده است و نقطه جوش اولیه در مرحله ۱ برابر با ۸۲ درجه فارنهایت تخمین زده شد. بنابراین، نقطه پایانی نفتا را می توان به صورت زیر تخمین زد:

$$۲۴۰ + (۸۲ - ۲۴۰) = ۳۹۸ \text{ درجه فارنهایت}$$

اکنون نقطه میانی جوش تقریبی خوراک اصلاح کننده به صورت $(۳۹۸ + ۱۸۰) (۰.۵) = ۲۸۹$ درجه فارنهایت تخمین زده می شود. با فرض مقدار **KW 11.8**، گرانش خوراک اصلاح کننده (مانند مرحله ۳) ۵۲.۵ درجه خواهد بود.

۵. با تخمین مقادیر گرانش مواد سبک و خوراک اصلاح کننده، اکنون می توان مقادیر نسبی هر برش را که در کل جریان نفتا وجود دارد، تخمین زد. این کار با موازنه وزن و حجم مطابق شکل زیر انجام می شود. از اختصارات استفاده کنید:

$$\text{VLSR} = \text{گالن LSR}$$

$$\text{VRF} = \text{بستر اصلاح کننده گالن}$$

$$\text{VN} = \text{گالن نفتای کل}$$

$$\text{WLSR} = \text{مواد سبک بر حسب پوند}$$

$$\text{WRF} = \text{خوراک اصلاح کننده بر حسب پوند}$$

$$\text{WN} = \text{پوند کل نفتا پوند/گال (67.5)} \quad \text{LSR} = 5.93 \text{ (درجه API پوند/گال 52.5)} \quad \text{RF} = 6.41 \text{ (درجه API پوند/گال)}$$

$$\text{VN} = 6.29 \text{ (درجه API 56)}$$

موازنه حجمی (ساعتی):

$$\text{VN} = (4000) (42 / 24) = 7000 \text{ گالری در ساعت}$$

$$\text{VLSR} + \text{VRF} = \text{تعداد وزنی 7000 گال در ساعت (بر اساس ساعت):}$$

$$\text{VN} (6.29) = (7000) (6.29) = 44030 \text{ پوند در ساعت} \quad \text{VLSR}(5.93) + \text{VRF} (6.41) = 44030 \text{ پوند در}$$

ساعت

$$\text{حل همزمان دو معادله برای VLSR و VRF به دست می آید: VLSR} = 1750 \text{ gal/hr} = 1000 \text{ BPD}$$

$$\text{VRF} = 5250 \text{ gal/hr} = 3000 \text{ BPD}$$

۶. سپس اطلاعات فوق باید مطابق شکل زیر جدول بندی شود تا اطمینان حاصل شود که همه اقلام موجود هستند.

| جریان | °API | lb/ gal | gal/h r | lb/hr | BPD |
|-------------------|------|------------|------------|--------|------|
| مواد سبک | 67.5 | 5.93 | 1750 | 10,378 | 1000 |
| خوراک اصلاح کننده | 52.5 | 6.41 | 5250 | 33,652 | 3000 |
| مجموع نفتا | | | 7000 | 44,030 | 4000 |

۷. قبل از ادامه، باید تأکید شود که روش های بالا برای تقریب تقسیم نفتا به مواد سبک و خوراک اصلاح کننده برای محاسبات اولیه

هزینه و بازده، مانند این مثال، رضایت بخش هستند، اما برای محاسبات طراحی نهایی نه.

۸. اکنون می توان از ویژگی های خوراک اصلاح کننده با منحنی های بازده در متن استفاده کرد. بازده زیر بر اساس عدد اکتان

تحقیقاتی ۹۳ است:

vol% C₅⁺: 86.0

vol% C₄s: 5.0 (iC₄ / nC₄ = 41.5 / 58.5)

wt% C₁ and C₂: 1.1

wt% C₃: 1.92

wt% H₂: 1.75

با داده های بالا جدول زیر را کامل کنید:

| Component | gal/h | lb/gal | lb/hr | BPD | Mscf/ day |
|-----------------------------------|-------|--------|-------|-----|--------------|
| H ₂ | | | 589 | | 2682 |
| C ₁ and C ₂ | | | 370 | | 145 a |

| | | | | | |
|-----------------|------|------|--------|------|------|
| C ₃ | 153 | 4.23 | 646 | | 133 |
| iC ₄ | 109 | 4.69 | 511 | 62 | |
| nC ₄ | 154 | 4.86 | 748 | 88 | |
| Total | | | 33,652 | 2730 | 2960 |
| Feed | 5250 | 6.29 | 33,652 | 3000 | — |

۱۸-۱۱-۴. گوگردزدایی از نفتا

فرض کنید نفت خام برابر است با ۱ درصد گوگرد. سپس، با توجه به منحنی نفت خام متفرقه، مقدار گوگرد نفتا برابر است با ۰/۰۵ (۲۴۰ درجه فارنهایت MBP). مقدار گوگرد تولید شده را محاسبه کنید. فرض کنید KW برای خوراک گوگردزدایی شده ۱۱.۸ باشد. این مقدار، در کنار ۲۴۰ درجه فارنهایت MBP، گرانش API منجر به تولید نفتا با استاندارد ۵۶ درجه ای می شود.

$$56 \text{ درجه } API = 6.29 \text{ پوند/گال}$$

$$S \text{ wt\% در نفتا} = 528 = (0.0005) (6.29) (42) (4000) = SN \text{ پوند در روز حداکثر H}_2\text{S تشکیل شده} = 32$$

$$528 - 561 = 561 \text{ پوند در روز}$$

$$H_2 \text{ نظری مورد نیاز} = 561 - 528$$

$$= 33 \text{ پوند در روز}$$

$$= 16.5 \text{ مول در روز}$$

$$= 6.26 \text{ MSCF در روز}$$

آرایش مورد نیاز H₂ (به مرجع ۹ مراجعه کنید) حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ scf/bbl یا (۴۰۰۰) (۰.۱۵) = ۶۰۰ Mscf در روز است.

جدول ۱۸.۱: خلاصه هزینه‌های سرمایه‌گذاری و تأسیسات

| | | | | | |
|-----------------|--------|--------|-------|-------|------|
| نمک زدا | 30,000 | 2,800 | 63 | | 20 |
| نفت خام | 30,000 | 50,000 | 3,125 | 12,50 | 1125 |
| | | | | | 0 |
| واحد خلاء | 18,000 | 22,000 | 1,875 | 7,500 | 225 |
| گوگردزدایی نفتا | 4,000 | 10,000 | 833 | 1,000 | 333 |
| | | | | | 17 |

| | | | | | | |
|-----------------------------|----------|---------|-------|-------|-----|----|
| اصلاح کننده کاتالیزور اولیه | 3,000 | 17,000 | 833 | 3,750 | 375 | 38 |
| (desulfurizer) | Included | | | | | |
| کاتالیزور اولیه | | 960 | | | | |
| (reformer) | | | | | | |
| زیرمجموعه | 102,760 | 6,729 | 24,75 | 2078 | 141 | |
| | | | | 0 | | |
| سیستم سرمایش آبی , | 1,071 | | | 194 | | |
| 7,740 gpma | | | | | | |
| سیستم بخار 30,900 , | 3,214 | | | | 37 | |
| lb/hrb | | | | | | |
| زیرمجموعه | 107,045 | 6,729 | 24,75 | 2272 | 178 | |
| | | | | 0 | | |
| ذخیره سازی | 12 | 23,400 | | | | |
| daysd | | | | | | |
| زیرمجموعه | | 130,045 | | | | |
| تجهیزات خارج از سایت (30%) | 39,134 | | | | | |
| زیرمجموعه | 169,579 | | | | | |
| ضریب موقعیت مکانی | 1.5 | | | | | |
| Spec cost factor | 1.04e | | | | | |
| هزینه های متفرقه تورم | 1.15e | | | | | |
| مجموع (1.03)f | | | | | | |
| | | 313,047 | | | | |

هیدروژن حاصل از اصلاح کاتالیزوری ۲۶۸۲ Mscf/day است که کافی است. جدول ۱۸.۱ خلاصه‌ای از هزینه‌های سرمایه‌گذاری و آب و برق را نشان می‌دهد.

پس از تکمیل سرمایه‌گذاری و محاسبات بازده، هزینه‌های عملیاتی سالانه پالایشگاه قابل تعیین است. هزینه‌های عملیاتی را می‌توان در سه دسته اصلی طبقه‌بندی کرد:

۱. هزینه‌هایی که تابعی از توان عملیاتی و مدت زمان واقعی فعالیت پالایشگاه هستند که از آن جمله می‌توان به تأمین آب جبرانی دیگ‌ها و برج خنک‌کننده، برق، سوخت، حق امتیاز در حال اجرا و مصرف کاتالیزور اشاره کرد.
۲. هزینه‌هایی که تابعی از سرمایه‌گذاری پالایشگاه هستند. بیمه، مالیات‌های محلی، تعمیر و نگهداری (هم مواد و هم نیروی کار)، و تجهیزات متفرقه از جمله این موارد است.
۳. هزینه‌هایی که بر اساس اندازه و پیچیدگی پالایشگاه تعیین می‌شود که از آن جمله می‌توان به پرسنل عملیاتی، دفتری، فنی و نظارتی اشاره کرد.

در ادامه با جزئیات بیشتری به هزینه‌های فوق خواهیم پرداخت:

۱۸-۱۱-۵-۱. مدت زمان واقعی فعالیت پالایشگاه^{۲۴۹}

ضریب جریان (ظرفیت کامل) پالایشگاه‌ها معمولاً در حدود ۹۲ تا ۹۶ درصد تعیین می‌شود. برای این مثال از ضریب ۹۳.۱۵٪ (۳۴۰ روز در سال) استفاده شده است.

۱۸-۱۱-۵-۲. آب جبرانی

۱. برج خنک‌کننده (۳۰ درجه فارنهایت):

۱٪ تبخیر برای ۱۰ درجه $FDT \frac{1}{2}$ ٪ از دست دادن باد

دمیدن ۱٪ برای کنترل غلظت مواد جامد

برج خنک‌کننده، آرایش = (۳) (۱٪) + ۲٪ + ۱٪ = ۴٪

آرایش = ۰.۰۴۵ × ۷۷۴۰ = ۳۴۸ gpm

۲. دیگ بخار

میانگین دمیدن دیگ برای کنترل غلظت مواد جامد را می توان ۵ درصد فرض کرد.

جبران بویلر = (۰.۰۵) (۳۰۹۰۰) = ۱۵۴۵ پوند در ساعت = ۳.۱ گرم در دقیقه. کل آب آرایش = ۳۵۱ گرم در دقیقه.

هزینه متوسط تهیه آب جبرانی تقریباً ۰.۳۲ دلار در ۱۰۰۰ گرم است. بنابراین، هزینه جبران سالانه آب برابر است با:

$$(۳۵۱)(۱۴۴۰)(۳۴۰)(۰.۳۲)(۱۰-۳) = ۲۵.۰۶۸ \text{ دلار}$$

۱۸-۱۱-۵-۳. نیرو

هزینه های برق صنعتی از ۰/۱۰ دلار در کیلووات ساعت (در مکان هایی که برق آبی وجود دارد) تا ۰/۲۴ دلار در کیلووات ساعت

متغیر است. برای این مثال، از ۰/۲۴ دلار در هر کیلووات ساعت استفاده کنید.

$$\text{هزینه برق} = (۲۲۱۲) (۲۴) (۳۴۰) (۰.۱۲) = ۲,۰۴۰,۶۵۳ \text{ دلار در سال}$$

۱۸-۱۱-۵-۴. سوخت

در این مثال، هیچ هزینه جداگانه ای برای سوخت لحاظ نمی شود، زیرا فرض بر این است که پالایشگاه از برخی از فرآورده های نفت

گاز سنگین برای سوخت استفاده می کند. مقدار نفت گاز مصرفی باید محاسبه شود تا بتوان این مقدار را از محصولات موجود برای

فروش کسر کرد.

از جدول خلاصه ابزارها، ما به ۱۷۸ MMBtu/hr برای عملیات بارگذاری کامل نیاز داریم. این میزان سوخت از طریق احتراق گاز

خروجی اصلاح کننده (ریفورمر) تأمین می شود. مقداری از گاز خارج شده از ریفورمر در واحد گوگردزدایی هیدروژنی مصرف می شود

و این مقدار (فقط بخش هیدروژن) باید از سوخت موجود کسر شود. به منظور تعیین مقدار نفت گاز سنگین مصرفی، موازنه ای

مطابق با تصویر زیر ایجاد دشه است:

مرحله ۱: مقدار گاز گوره موجود بر اساس محاسبات ریفورمر از این قرار است:

Availa
ble
Total HDSa
Compo (lb/h usage for
ment r) (lb/hr) fuel

| | (lb/hr) | | |
|----------------|-------------|------------|-------------|
| H ₂ | 589 | 132 | 457 |
| C ₁ | 123 | | 123 |
| C ₂ | 246 | | 246 |
| C ₃ | 646 | | 646 |
| Total | 1604 | 132 | 1472 |

«شرایط استاندارد» در حوزه نفت به منزله‌ی وجود دمای ۶۰ درجه فارنهایت و فشار ۱۴/۶۹۶ پوند بر اینچ مربع است. در این

شرایط، ۱ پوند مول برابر است با ۳۷۹.۵ scf. بنابراین، هیدروژن مصرفی در واحد HDS است

$$\frac{60,000}{(24)(379.5)} (2) = 132 \text{ lb/hr}$$

مرحله ۲: ارزش حرارتی پایین^{۳۵۰} گاز سوخت موجود بدین شرح است:

| Compon ent | Total (lb/hr) | LHV (Btu/lb) | LHV (MMBtu/hr) |
|----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| H ₂ | 457 | 51,600 | 23.6 |
| C ₁ | 123 | 21,500 | 2.6 |
| C ₂ | 246 | 20,420 | 5.0 |
| C ₃ | 646 | 19,930 | 12.9 |
| Total | 1472 | | 44.1 |

³⁵⁰ . lower heating value (LHV)

مرحله ۳: نفت گاز سنگین مورد نیاز برای سوخت، با فرض مقدار ۵/۵ MMBtu/bbl LHV

$$\frac{178 - 44.1}{5.5} (24) = 584 \text{ BPSD}$$

مرحله ۴: نفت گاز سنگین باقی مانده برای فروش:

$$۴۰۰۰ - ۵۸۴ = ۳۴۱۶ \text{ بشکه در روز}$$

۱۸-۱۱-۵-۵. حق امتیاز

ریفورمر، فرآیندی اختصاصی است و بنابراین مشمول پرداخت حق امتیاز می شود. بر مبنای قیمت های جاری، این قیمت ها از ۰/۰۸ تا ۰/۱۵ دلار در هر بشکه خوراک متغیر است. برای این مثال، از مقدار ۰/۱۰ دلار استفاده کنید:

$$\text{هزینه سالانه} = (۰.۱۰) (۳۰۰۰) (۳۴۰) = ۱۰۲۰۰۰ \text{ دلار}$$

۱۸-۱۱-۵-۶. مصرف کاتالیزور

هزینه های مصرف کاتالیزور به شرح زیر است:

گوگردزدا: ۰.۰۰۲ پوند در هر بشکه؛ ۱.۶۰ دلار / پوند:

$$\text{هزینه سالانه} = (۴۰۰۰) (۳۴۰) (۰.۰۰۲) (۱) = ۴۳۲۰ \text{ دلار}$$

اصلاح کننده: ۰.۰۰۴ پوند/بر متر مربع؛ ۷ دلار در هر پوند:

$$\text{هزینه سالانه} = (۳۰۰۰) (۳۴۰) (۰.۰۰۴) (۷) = ۲۸۵۶۰ \text{ دلار}$$

$$\text{هزینه کل کاتالیزور: } ۴۳۲۰ \text{ دلار} + ۲۸۵۶۰ \text{ دلار} = ۳۲۸۸۰ \text{ دلار در سال}$$

۱۸-۱۱-۵-۷. بیمه

معمولاً ۰/۵ درصد از هزینه‌های پالایشگاه صرف امور بیمه‌ای می‌شود

$$(۰.۰۰۵) \text{ (دلار)} \ ۳۱۳,۰۴۷,۰۰۰ = ۱,۵۶۵,۲۳۵ \text{ دلار}$$

۱۸-۱۱-۵-۸. مالیات‌های محلی

معمولاً مالیات‌های محلی ۱ درصد از هزینه‌های پالایشگاهی را در سال شامل می‌شود:

$$(۰.۰۱) \text{ (دلار)} \ ۳۱۳,۰۴۷,۰۰۰ = ۳,۱۳۰,۴۷۰ \text{ دلار در سال}$$

۱۸-۱۱-۵-۹. تعمیر و نگهداری

۳ تا ۸ درصد از هزینه‌های پالایشگاهی در سال صرف مسائل تعمیر و نگهداری می‌شود. برای این مثال، از مقدار متوسط ۵/۵ درصد (شامل مواد و نیروی کار) استفاده کنید:

$$(۰.۰۵۵) \text{ (دلار)} \ ۳۱۳,۰۴۷,۰۰۰ = ۱۷,۲۱۷,۵۸۵ \text{ دلار در سال}$$

۱۸-۱۱-۵-۱۰. امور متفرقه

این مورد شامل مواد شیمیایی متفرقه‌ای است که برای کنترل خوردگی، آب آشامیدنی، لوازم اداری و غیره استفاده می‌شود. مقدار متوسط این قبیل هزینه‌ها ۰/۱۵ در سال است.

$$(۰.۰۰۱۵) \text{ (دلار)} \ ۳۱۳,۰۴۷,۰۰۰ = ۴۶۹,۷۰۵ \text{ دلار در سال}$$

۱۸.۱۱.۵.۱۱ کارکنان و اپراتورهای پالایشگاه

تعداد پرسنل و اپراتورهای مورد استفاده به پیچیدگی و موقعیت استقرار پالایشگاه بستگی دارد. برای این مثال، کارکنان زیر را می‌توان نمونه‌ای از یک پالایشگاه مدرن در نظر گرفت:

| لیست نهایی | تعداد در هر شیفت کاری | |
|------------|-----------------------|-------------------|
| 1 | | مدیر پالایشگاه |
| 1 | | مدیر واحد عملیات |
| 1 | | مدیر نگهداری |
| 3 | | واحد مهندسی |
| 18 | 4 | اپراتورها |
| 2 | | کارکنان آزمایشگاه |
| 2 | | کارشناسان فنی |
| 4 | | کارکنان دفتری |
| 32 | | مجموع |

چنانچه متوسط حقوق سالانه و دستمزد کارکنان ۷۲۰۰۰ دلار به ازای هر نفر باشد مجموع هزینه سالانه کارکنان و اپراتورها به این شرح خواهد بود:

$$(۷۲,۰۰۰ \text{ دلار}) (۳۲) = ۲,۳۰۴,۰۰۰ \text{ دلار در سال}$$

توجه داشته باشید که لیست پرسنل تعمیر و نگهداری در بالا ذکر نشده است زیرا این هزینه در آیتم تعمیر و نگهداری لحاظ شده است. همچنین توجه داشته باشید که برای پوشش دادن تعطیلات، بیماری‌ها و زمان تفریح در هر نوبت کاری، باید حدود $4 \frac{1}{2}$ نیرو حضور داشته باشد.

جدول ۲-۱۸ خلاصه‌ای از هزینه‌های عملیاتی مستقیم سالانه را نشان می‌دهد.

۱۸-۱۱-۵-۱۲. محاسبه درآمد قبل از مالیات بر درآمد

مقادیر فروش در جدول زیر خلاصه شده است:

| | | |
|--|--|--|
| | | |
|--|--|--|

| | | | | |
|--------------------------|--------|--------|-------|---------|
| بنزین | | | | |
| LSR | 1,000 | | | |
| بازسازه | 2,730 | | | |
| مجموع | 3,730 | 1,268 | 83.00 | 105,244 |
| نفت گاز سبک | 4,000 | 1,360 | 79.00 | 107,440 |
| نفت گاز سنگین | 3,416 | 1,161 | 75.00 | 87,075 |
| نفت گاز خلاء | 6,000 | 2,040 | 73.00 | 148,920 |
| پسماند خلاء | 12,000 | 4,080 | 55.00 | 224,400 |
| مجموع | | | | 673,079 |
| هزینه نفت خام | 30,000 | 10,200 | 60.00 | 612,000 |
| هزینه‌های عملیاتی مستقیم | | | | 29,577 |
| درآمد | | | | 31,502 |

جدول ۱۸.۲: خلاصه هزینه‌های عملیاتی مستقیم سالانه

| | |
|--------|---------------------|
| 25 | آب جبرانی |
| 2,041 | نیروی برق |
| — | سوخت |
| 102 | حق امتیاز |
| 33 | کاتالیزور |
| 1,565 | بیمه |
| 3,130 | مالیات‌های محلی |
| 17,218 | نگهداری |
| 470 | هزینه‌های متفرقه |
| 2,304 | کارکنان و اپراتورها |

| | |
|--------|-------------------------------|
| 26,888 | زیرمجموعه |
| 2,689 | هزینه‌های غیرمترقبه (۱۰ درصد) |
| 29,579 | مجموع |

۱۸-۱۱-۵-۱۳. محاسبه بازده سرمایه‌گذاری

| | |
|---|---------------------------------|
| Investment = \$313,047,000 | |
| | \$/yr ('103) |
| درآمد قبل از مالیات | 31,502 |
| کمک هزینه استهلاک | <u>20,870</u> |
| درآمد مالیاتی | 10,632 |
| مالیات بر درآمد تا ۵۰ درصد | 5,316 |
| درآمد پس از مالیات | 5,316 |
| بعلاوه کمک هزینه استهلاک | 20,870 |
| جریان نقدینگی | 26,186 |
| بازگشت سرمایه (بر حسب درصد در سال) | 8.00 |
| دوره بازگشت سرمایه (بر حسب سال) | 11.95 |
| <p>توجه: مبنای نرخ بازده واقعی (جریان نقدینگی تنزیل شده): ۲۰ سال، بدون ارزش اسقاط (به پیوست D مراجعه کنید). سود سرمایه دوره ساخت و میانگین موجودی مواد اولیه و محصول در محصول فوق لحاظ نشده است. این اقدام منجر به افزایش سرمایه‌گذاری و کاهش نرخ بازده می‌شود.</p> | |

پروژه‌ای که زمان پرداخت ساده آن ۱۲ سال و عمر مفید عملیاتی آن تنها ۲۰ سال است، نرخ بازدهی بسیار پایینی نسبت به ریسک موجود دارد. بنابراین، نیازی به محاسبه نرخ بازده واقعی یا جریان نقدینگی تنزیل شده^{۳۵۱} نیست. این نشان می‌دهد که تحت شرایط حاکم بر سال ۲۰۰۵، راه‌اندازی پالایشگاهی با ظرفیت تولید ساده ۳۰۰۰۰ بشکه در روز توجیه اقتصادی نداشته است.

مسائل

۱. الزامات شیمیایی و کاربردی را برای یک واحد تولیدی خام متشکل از برج‌های تفکیک اتمسفر و خلاء با ظرفیت شارژ ۱۰۰۰۰۰ بشکه در روز نفت خام و ایجاد جریان‌های معمولی جانبی، بالاسری و پایین محاسبه کنید. با استفاده از هزینه‌های تخصیص داده شده، هزینه هر بشکه شارژ و کل هزینه‌های سالانه مواد شیمیایی و تأسیسات را محاسبه کنید.
۲. نرخ بازده جریان نقدینگی تنزیل شده را در یک واحد خام با ظرفیت ۱۰۰۰۰۰ بشکه در روز، با قابلیت شارژ نفت خام اختصاص داده شده و ایجاد جریان‌های معمولی جانبی، بالاسری و پایین محاسبه کنید. برای ارزش محصولات از مقادیر موجود در مجله نفت و گاز استفاده کنید. در مورد جریان‌هایی که در فهرست درج نشده‌اند، از مقادیر حرارتی معادل که دارای نزدیک‌ترین ارزش مقایسه‌ای هستند استفاده کنید. هزینه‌های ساخت و ساز باید با استفاده از شاخص‌های نلسون به ارزش فعلی برسد. مجموع هزینه‌های عملیاتی و مواد را در محاسبات لحاظ کنید. عمر مفید پروژه را ۳۰ سال و ارزش اسقاط را نیز برابر با هزینه حذف در نظر بگیرید. فرایند ساخت و ساز ۲ سال قبل از راه‌اندازی واحد آغاز شده است. هزینه زمین ۴۰۰۰۰۰ دلار است و هر نوبت کاری، نیاز به حضور ۳ نیرو دارد.

فصل ۱۹

ارزیابی اقتصادی

ارزیابی‌های اقتصادی^{۳۵۲} عموماً با هدف تعیین میزان انطباق سرمایه‌گذاری‌های پیشنهادی با معیارهای سودآوری شرکت‌ها یا ارزیابی شیوه‌های جایگزین صورت می‌گیرد. روش‌های مختلفی برای ارزیابی اقتصادی وجود دارد که خلاصه‌ای مفید از مزایا و معایب هر یک از آنها را می‌توان در کتابچه راهنمای مهندسان شیمی پری^{۳۵۳} [۱] مشاهده کرد. اکثر شرکت‌ها بجای تکیه بر یک روش خاص، از چندین روش برای دستیابی به دیدگاه‌های عینی‌تر استفاده می‌کنند. از آنجا که در این فصل عمدتاً به رویه‌های برآورد هزینه پرداخته شده است، تلاشی برای ورود به نظریه‌های اقتصادی صورت نگرفته است اما معادلانی ارائه گردیده که از آنها در محاسبات ارزیابی اقتصادی استفاده می‌شود. در ادبیات تحقیق، بخشی از اطلاعات اولیه مورد نیاز برای انجام محاسبات مربوط به ارزیابی‌های اقتصادی پروژه‌ها قابل دسترس است [۲،۳،۴،۵].

۱۹-۱. تعاریف

³⁵² . Economic evaluation

³⁵³ . Perry's Chemical Engineers' Handbook

۱۹-۱-۱. استهلاک^{۳۵۴}

استهلاک به دو دلیل حادث می‌شود: فرسودگی و کهنگی. این دو علت لزوماً با سرعت یکسان عمل نمی‌کنند و عاملی که رشد سریع‌تری داشته باشد، عمر اقتصادی پروژه را تعیین می‌کند. استهلاک نوعی هزینه است و برای تخصیص آن راه‌های مجاز متعددی وجود دارد. نرخ استهلاک و عمر اقتصادی پروژه در اهداف مهندسی، معمولاً با روش خط مستقیم^{۳۵۵} محاسبه می‌شود. اغلب، عمر اقتصادی پروژه‌هایی که ارزش اقتصادی کمتر از ۲۵۰ هزار دلار دارند ۱۰ سال یا کمتر در نظر گرفته می‌شود.

۱۹-۱-۲. سرمایه در گردش

سرمایه در گردش^{۳۵۶} شامل موجودی خوراک و محصول، پول نقد برای پرداخت دستمزد و مواد، موجودی‌های قابل دریافت و قطعات یدکی است. رقم معقول، مجموع موارد فوق برای یک دوره ۳۰ روزه است.

۱۹-۱-۳. جریان نقدینگی سالانه

جریان نقدینگی سالانه^{۳۵۷}، ناظر به مجموع سود پس از کسر مالیات و استهلاک برای یک دوره ۱ ساله است.

۱۹-۱-۴. تحلیل حساسیت

عدم قطعیت در مورد هزینه تجهیزات، نیروی کار، بهره‌برداری و مواد خام و همچنین قیمت‌های آتی محصولات می‌تواند تأثیرات عمده‌ای بر ارزیابی سرمایه‌گذاری‌ها داشته باشد. در ارزیابی مخاطرات موجود، دانستن اینکه نتیجه چگونه تحت تأثیر اشتباهات در برآورد قرار می‌گیرد مهم است و تحلیل‌های حساسیت با هدف نشان دادن تغییرات در نرخ بازده ناشی از اشتباهات برآورد هزینه‌های سرمایه‌گذاری و قیمت مواد خام و محصول انجام می‌شود. این موارد تحت تأثیر نوع تحلیل هزینه انجام شده (برآورد تقریبی یا تجزیه و تحلیل دقیق)، ثبات بازارهای مواد خام و محصول و عمر اقتصادی پروژه خواهند بود. هر شرکتی مبانی خاص خود را برای تحلیل حساسیت دارد، اما زمانی که هزینه‌های سرمایه‌گذاری برگرفته از ارقام هزینه‌ای ارائه‌شده در این کتاب است، مقادیر زیر می‌تواند معقول باشد:

| | درصد افزایش | درصد کاهش |
|--------------------|-------------|-----------|
| | (%) | (%) |
| هزینه سرمایه‌گذاری | 20 | 15 |

³⁵⁴ . Depreciation

³⁵⁵ . straight-line method

³⁵⁶ . working capital (WC)

³⁵⁷ . The annual cash flow (ACF)

| | | |
|----------------|---|---|
| هزینه مواد خام | 3 | 5 |
| قیمت محصولات | 5 | 5 |
| حجم عملیات | 5 | 2 |

۱۹-۱-۵. برآورد هزینه محصول و مواد خام

تخمین و پیش‌بینی قیمت واقعی مواد اولیه و محصولات اهمیت زیادی دارد. قیمت‌های ثبت‌شده فعلی ممکن است معرف شرایط آتی یا حتی ارزش فعلی نباشند. از جمله روش‌های واقعی‌تر، استفاده از میانگین قیمت‌های منتشرشده طی چند ماه گذشته است.

۱۹-۲ بازگشت سرمایه اصلی

این روش با نام‌های دیگری همچون روش مهندس، روش دو پونت یا نرخ سود سرمایه‌ای نیز شناخته می‌شود. این روش، ارزش زمانی پول را در نظر نمی‌گیرد، و به همین دلیل، مقایسه واقعی‌تری از بازده در سال‌های آخر سرمایه‌گذاری ارائه می‌دهد. بازگشت سرمایه اصلی به این صورت تعریف می‌شود:

$$ROI = \frac{A}{O} \quad (19.1)$$

میانگین سود سالانه $\times 100$

سرمایه ثابت اصلی + سرمایه در گردش

مقادیر بازگشت سرمایه باید به با دو رقم بزرگ گزارش شود.

۱۹.۳ دوره بازگشت سرمایه

دوره بازگشت سرمایه^{۳۵۸}، ناظر به دوره بازبایی وجوه نقد یا سال‌های بازپرداخت است. این روش با فرمول زیر محاسبه و به نزدیکترین یک دهم سال بیان می‌شود:

$$Payout\ time = \frac{Origin}{\quad} \quad (19.2)$$

سرمایه ثابت استهلاک‌پذیر

جریان سالانه نقدینگی

چنانچه جریان نقدینگی سالانه متفاوت باشد، دوره بازگشت سرمایه را می‌توان با اضافه کردن درآمد نقدی پس از مالیات بر درآمد برای سال‌های متوالی محاسبه کرد تا زمانی که مجموع آن برابر با کل سرمایه‌گذاری شود. نتایج را می‌توان با نشان دادن مقطعی از سال که در آن جریان نقدینگی، سرمایه‌گذاری استهلاک‌پذیر را به طور کامل جبران می‌کند، گزارش کرد.

۱۹-۴. نرخ بازده جریان نقدینگی تنزیل شده

نرخ بازده جریان نقدینگی تنزیل شده را با نام‌های دیگری همچون بازده سرمایه‌گذاران، نرخ بازده داخلی، شاخص سودآوری و نرخ بازده نیز می‌شناسند. استفاده از یک راه‌حل مبتنی بر آزمون و خطا جهت محاسبه میانگین نرخ بهره کسب شده از سرمایه‌گذاری معوق شرکت در پروژه ضروری است. همچنین می‌توان آن را حداکثر نرخ بهره‌ای در نظر گرفت که می‌توان با آن برای سرمایه‌گذاری در پروژه وام گرفت. جریان نقدینگی تنزیل شده اساساً عبارت است از نسبت متوسط سود سالانه ساخت و ساز و عمر مفید به مجموع میانگین سرمایه ثابت، سرمایه در گردش و بهره شارژ شده که ارزش زمانی پول را منعکس می‌کند. این نسبت، به جای کسری به صورت درصد بیان می‌شود. جریان نقدینگی تنزیل شده به تفصیل، همراه با مثالی از کاربرد آن، در ضمیمه E مورد بحث قرار گرفته است. برای مقایسه سرمایه‌گذاری‌هایی که عمر متفاوتی دارند باید نرخ‌های بازده را به یک مبنای زمانی مشترک تبدیل کرد. اگرچه می‌توان هر بازه‌ای را برای شروع این مقایسه در نظر گرفت، اما معمولاً زمان راه‌اندازی پالایشگاه به عنوان مقبول‌ترین زمان در نظر گرفته می‌شود. مخارج قبل از راه‌اندازی و درآمد و مخارج پس از راه‌اندازی به ارزش خود در هنگام راه‌اندازی تبدیل می‌شود. مبحث بعدی مبتنی بر زمان شروع پیش‌بینی شده به عنوان مبنای محاسبه است.

۱۹-۴-۱ مخارج قبل از راه‌اندازی

مخارج قبل از راه‌اندازی را می‌توان به دو نوع تقسیم‌بندی کرد: هزینه‌هایی که به طور یکنواخت در دوره زمانی قبل از راه‌اندازی اتفاق می‌افتد و پرداخت‌های یکجا که در یک لحظه و در نقطه‌ای قبل از شروع انجام می‌شود. به طور کلی فرض بر این است که هزینه‌های ساخت و ساز به طور یکنواخت بین شروع ساخت و ساز و زمان آغاز بهره‌برداری پرداخت می‌شود، اگرچه اگر به عنوان پرداخت یکجا در نظر گرفته شود که در نیمه راه بین شروع ساخت و ساز و شروع به کار انجام می‌شود، می‌توان نتایج مشابهی به دست آورد. ارزش فعلی هزینه‌های ساخت و ساز، که طبق مفروض، به طور یکنواخت در طی یک دوره چند ساله اتفاق می‌افتد (T) را می‌توان با استفاده از ترکیب بهره پیوسته یا ترکیب بهره گسسته (سالانه) محاسبه کرد.

ترکیب بهره پیوسته:

$$P_0 = \left(\frac{CC}{T} \right) \left(\frac{e^{iT} - 1}{i} \right)$$

ترکیب بهره گسسته (سالانه):

$$P_0 = \left(\frac{CC}{T} \right) \left(\frac{\ln[1/(1+i)]}{[1/(1+i)]^T - [1/(1+i)]^{(t-1)}}$$

در این معادله:

P = ارزش در زمان راهاندازی

CC = کل هزینه ساخت

T = طول دوره ساخت و ساز در سال‌های قبل از راهاندازی

i = نرخ بهره سالانه

هزینه زمین به صورت یکجا پرداخت می‌شود. در معادله فوق، فرض بر این است که پرداخت زمین همزمان با شروع ساخت و ساز است. اگر پرداخت در زمان دیگری انجام شود، ارزش مناسب باید جایگزین مقدار T شود.

ترکیب بهره پیوسته:

$$P_0 = (LC)e^{iT}$$

ترکیب بهره گسسته (سالانه):

$$P_0 = (LC)(1+i)^T$$

در این معادله:

LC = هزینه زمین

T = سالهای قبل از راهاندازی زمان پرداخت

i = نرخ بهره سالانه

۱۹-۴-۲ هزینه‌ها در زمان راه‌اندازی

هر هزینه‌ای که در زمان راه‌اندازی انجام می‌شود لازم نیست در نظر گرفته شود، اما ارزش فعلی با هزینه آنها برابری می‌کند. سرمایه اصلی در این مرحله از نوع سرمایه در گردش است، اما ممکن است هزینه‌هایی نیز در بحث راه‌اندازی پالایشگاه وجود داشته باشد که در این بازه از زمان انجام شود.

۱۹-۴-۳ درآمد پس از راه‌اندازی

درآمد حاصل از کسب و کارها معمولاً در طول سال پخش می‌شود و به تعبیری واقع‌بینانه، ۱ واحد از ۳۶۵ واحد درآمد سال در پایان هر روز دریافت می‌شود. ضرایب ارزش فعلی در این نوع درآمد افزایشی اساساً با ضرایب ارزش فعلی درآمد مستمر برابر است [۶]. حتی اگر قرار است ارزش فعلی درآمد بر مبنای درآمد مستمر محاسبه شود، تصمیم‌گیری در خصوص استفاده از ترکیب بهره پیوسته یا گسسته تا حدود زیادی در حوزه سیاست‌های انفرادی قرار می‌گیرد [۶،۷]. درآمد هر سال را می‌توان با معادله مناسب به نقطه مرجع تبدیل کرد.

درآمد مستمر، بهره مستمر:

$$P_0 = (ACF) \left(\frac{e^i - 1}{i} \right) e^{-in}$$

درآمد مستمر، با بهره مرکب سالانه:

$$P_0 = (ACF) \left(\frac{[1/(1+i)^n - 1/(1+i)]}{\ln[1/(1+i)]} \right)$$

در این معادله:

ACF = جریان نقدی سالانه برای سال n

N = سال‌های پس از راه‌اندازی

i = نرخ بهره سالانه

برای موارد خاصی که درآمد به طور یکنواخت در طول عمر پروژه پس از راه‌اندازی اتفاق می‌افتد، محاسبات را می‌توان ساده کرد.
درآمد مستمر یکنواخت، بهره مستمر:

$$P_0 = (ACF) \left(\frac{e^i - 1}{i} \right) \left(\frac{e^{in} - 1}{ie^{in}} \right)$$

درآمد مستمر یکنواخت، با بهره مرکب سالانه:

$$P_0 = (ACF) \frac{[1 / (1 + i)]^n - [1 / (1 + i)]}{\ln[1 / (1 + i)]}$$

فرض بر این است که برخی هزینه‌های خاص مشمول استهلاک نیستند و در پایان عمر عادی پروژه می‌توان آنها را بازیابی کرد. از جمله این موارد می‌توان به هزینه زمین، سرمایه در گردش و ارزش اسقاط تجهیزات اشاره کرد. این مقادیر قابل بازیافت باید در زمان راه‌اندازی به ارزش فعلی خود اصلاح شوند.
بهره مستمر:

$$P_0 = (SV + LC + WC)e^{-in}$$

بهره مرکب سالانه:

$$P_0 = (SV + LC + WC) \left(\frac{1}{(1 + i)} \right)^n$$

در این معادله:

SV = ارزش اسقاط، بر حسب دلار

LC = هزینه زمین، بر حسب دلار

WC = سرمایه در گردش، بر حسب دلار

i = نرخ بهره سالانه، اعشاری / سال

n = عمر اقتصادی، سال

در بسیاری از مطالعات، ارزش اسقاط برابر با هزینه‌های انحلال در نظر گرفته شده است و در ارزش‌های قابل بازیافت پروژه لحاظ نمی‌شود. استفاده از راه حل آزمون و خطا برای محاسبه نرخ بازده جریان نقدینگی تنزیل شده ضروری است، زیرا تعیین نرخ بهره جهت برابری ارزش فعلی در زمان شروع تمام درآمدها با ارزش تمام سرمایه‌گذاری‌ها لازم است. نمونه‌ای از موازنه معمولی برای درآمد مستمر و بهره مستمر با درآمد خالص سالانه یکنواخت به شرح زیر است:

$$(LC)(e^{iT}) + (CC)\left(\frac{e^{iT} - 1}{i}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + WC \quad (19.6)$$
$$- (ACF)\left(\frac{e^i - 1}{i}\right)\left(\frac{e^{in} - 1}{ie^{in}}\right) - (SV + LC + WC)\left(\frac{1}{e^{in}}\right) = 0$$

تمامی مقادیر در معادله بالا، به جز نرخ بهره موثر (i) مشخص هستند. نرخ بهره مفروض است و اگر نتایج، حائز مقادیر مثبت باشند، نرخ بازده آزمایشی بسیار بالا است و محاسبات باید با استفاده از مقدار کمتر برای i تکرار شوند. اگر مقدار محاسبه شده منفی باشد، نرخ آزمایشی بسیار پایین است و نرخ بازده بالاتری باید آزمایش شود. محاسبات آزمایشی را تا زمان شناسایی نرخ بازده نزدیک به صفر ادامه دهید. نرخ بازگشت سرمایه باید فقط با دو رقم شمارپذیر^{۳۵۹} گزارش شود.

۱۹-۵. مطالعه موردی: ارزیابی اقتصادی

هزینه‌های ساخت و ساز واحدهای فرآیند پالایشگاه و ملزومات مربوط به تجهیزات آنها بر اساس برآوردهای سال ۲۰۰۵ در جدول ۱-۱۹ فهرست شده است. هزینه‌های مربوط به سیستم‌های سرمایش آبی، سیستم‌های بخار و نیازهای آب جبرانی بر اساس دستورالعمل‌های تنظیم شده در فصل ۱۸ محاسبه شده‌اند.

شروع فرآیند ساخت پالایشگاه، طبق برآوردها، آگوست ۲۰۰۶ و تاریخ راه‌اندازی نیز آگوست ۲۰۰۸ تعیین شده است. نرخ تورم ۳٪ در سال برای رساندن هزینه‌ها به مقادیر خود در سال ۲۰۰۸ استفاده می‌شود.

نرخ سرمایه در گردش معادل ۱۰ درصد هزینه‌های ساخت در نظر گرفته شده است. بررسی نیازمندی‌های پرسنلی پالایشگاه نشان می‌دهد که واحد بهره‌برداری پالایشگاه، به استثنای پرسنل تعمیر و نگهداری، نیازمند ۱۳۹ نیروی کار است. ۴/۵ درصد از هزینه‌های نگهداری سالانه پالایشگاه به هزینه‌های پرسنل واحد تعمیر و نگهداری اختصاص دارد. میانگین حقوق کارکنان پالایشگاه، با احتساب مزایای جانبی، ۸۰ هزار دلار در سال است.

عمر مفید پالایشگاه، با احتساب هزینه انحلال برابر با ارزش اسقاط، ۲۰ سال در نظر گرفته شده است. نرخ استهلاک خط مستقیم برای این منظور لحاظ شده است.

نرخ مالیات فدرال ۳۸ درصد و نرخ مالیات ایالتی ۷ درصد است.

هزینه‌های سرمایه‌ای و الزامات ابزاری آن در جدول ۱-۱۹ و هزینه‌های عملیاتی مربوطه در جدول ۲-۱۹ خلاصه شده است. خلاصه‌ای از کل هزینه‌ها و درآمدهای تحقق‌یافته در جدول ۳-۱۹، هزینه‌ها و درآمدهای سالانه در جدول ۴-۱۹، و کل هزینه‌های سرمایه‌گذاری در جدول ۵-۱۹، به همراه خلاصه‌ای از هزینه‌ها و مجموع درآمدهای محقق شده در جدول ۳-۱۹ ارائه شده است. همچنین، هزینه‌ها و درآمدهای سالانه در جدول ۴-۱۹، و مجموع هزینه‌های سرمایه‌گذاری همراه با زمان پرداخت و نرخ بازگشت سرمایه در جدول ۵-۱۹ ارائه شده است.

جدول ۱-۱۹: هزینه‌های سرمایه‌ای و تأسیسات

| | | Coolin Proce | | | | | Fuel |
|---------|----------|--------------|-----------|--------------|-------|---------|------|
| Percent | | \$ Power, | | g | ss | | |
| | | ('103), | | water, steam | | | |
| BPCD | on- BPSD | 2005 (MkWh | gpm (Mlb/ | h)MMBtu | | (Mlb/h) | |
| streama | | /d) | | | | /h | |
| 100,00 | 96.9 | 103,20 | 5,500 | 10 | 277 | 87 | |
| 0 | | 0 | | | | | |
| 100,00 | 96.9 | 103,20 | 80,000 | 50 | 417 | 25.0 | 292 |
| 0 | | 0 | | | | | |
| 54,147 | 96.9 | 55,879 | 49,400 | 11 | 2,336 | 21.0 | 92 |

| | | | | | | | | |
|--------------------------------|------|---------|---------|-------|--------|----------|-------|-------|
| 20,366 کوکر | 96.1 | 21,193 | 149,000 | 25 | 990 | 24.00 | 119 | |
| 32,053 تقطیر میانی | 96.8 | 33,113 | 71,800 | 192 | 11,130 | 13.4 | 267 | |
| 36,144 کراکینگ کاتالیزوری HTb | 96.8 | 37,339 | 78,000 | 217 | 12,550 | 15.0 | 301 | |
| 35,421 واحد کراکینگ کاتالیزوری | 95.7 | 37,012 | 134,200 | 213 | 12,300 | (44.3) | | |
| 10,621 HC unitb | 97.1 | 10,928 | 122,900 | 138 | 3,319 | 33.2 | 89 | |
| 18,040 HTb نفتا | 96.8 | 18,636 | 27,800 | c | c | c | c | |
| 18,040 اصلاح کننده b | 96.8 | 18,636 | 71,500 | 90 | 7,520 | 27.1 | 300 | |
| 5,828 ایزومریزاسیون | 96.8 | 6,021 | 29,000 | 6 | 3,237 | 49 | | |
| 5,735 آلکیلزاسیون | 97.2 | 5,900 | 32,000 | 15 | 10,577 | 1.91 | 178 | |
| 3,170 پلیمریزاسیون | 96.1 | 3,170 | 3,000 | | 417 | 3.1 | 3 | |
| 42 واحد هیدروژن MMscfd , | 97.1 | 43.3 | 53,300 | 32 | 5,660 | 147 | 396 | |
| 13 گاز اشباع MMscfd , | 96.9 | 13.4 | 27,300 | 13 | 14,697 | | 408 | |
| 652 تصفیه کننده آمین gpm , | 96.9 | 673 | 9,100 | 9 | 1,630 | | 39 | |
| 117 بازیافت گوگرد LT/d , | 96.9 | 121 | 13,500 | | | 6 (31.7) | | |
| واحد اسکات LT/d , | 96.9 | | 13,500 | | | | | |
| جمع کل | | | 970,800 | 1,021 | 87,057 | 249 | 136.7 | 2,484 |
| سیستم سرمایش آبی | | | 19,500 | 63 | 13,135 | 5,016 | | |
| (+15%) | | | | | | | | |
| سیستم بخار (+25%) | | | 33,300 | | | 34 | 34.2 | 205 |
| جمع کل | | 990,300 | | 1,084 | 100,67 | 5,299 | 170.9 | 2,689 |
| | | | | | | 9 | | |

continua

جدول ۱۹.۲: خلاصه هزینه‌های عملیاتی

| | |
|----------------------------|--------|
| مواد شیمیایی و کاتالیزورها | 10,205 |
|----------------------------|--------|

| | |
|--|---------------|
| آب جبرانی | 922 |
| نیروی برق | 31,653 |
| سوخت | 100,127 |
| بیمه | 13,078 |
| مالیات های محلی | 26,157 |
| نگهداری | 117,704 |
| هزینه های غیرمترقبه | 3,923 |
| کارکنان و اپراتورها | <u>11,120</u> |
| مجموع | 314,889 |
| <p>موارد اضافی نظیر هزینه های سربار شرکت و تحقیق و توسعه در بین پالایشگاه ها و شرکت ها متفاوت است. این موارد در اینجا حذف شده است.</p> | |

جدول ۱۹.۳: خلاصه سالانه پالایشگاه (قیمت های ۲۰۰۵)

| | BPCD | (\$/bbl) | \$/yr (' 103) |
|---------------------|-------------|-----------------|---------------------------------|
| مواد خام (هزینه ها) | | | |
| نفت خام نورث اسلوپ | 100, 000 | 63.50 | 2,317,750 |
| ان-بوتان | 796 | 53.80 | 15,631 |
| متان Mscf/day , | 10,9 20 | 3.60a | 39,312 |
| متیل ترت بوتیل اتر | 1,59 5 | 37.80 | 22,006 |

| | | | |
|----------------------|------------|--------|------------|
| مجموع | | | 2,394,699 |
| محصولات | | | |
| گاز کوره MMBtu/day , | 25,4 15 | 3.60 | 91,494 |
| گاز نفتی مایع | 3,11 5 | 53.10 | 60,373 |
| بنزین | 53,1 82 | 92.50 | 1,795,557 |
| سوخت جت | 24,7 29 | 96.30 | 869,212 |
| سوخت تقطیر | 19,9 96 | 83.35 | 605,000 |
| کک | 825 | 20.00b | 6,023 |
| گوگرد LT/day , | 117 | 18.00c | <u>770</u> |
| مجموع | | | 3,428,429 |

جدول ۱۹-۴: هزینه‌ها و درآمدها

| | \$/yr (' 103) |
|-------------------------------|---------------------------|
| درآمد ناخالص | 3,428,429 |
| هزینه های تولید مواد اولیه | 2,394,699 |
| هزینه های عملیاتی | 314,889 |
| استهلاک | <u>130,783</u> |
| مجموع | 2,840,371 |
| درآمد قبل از مالیات | 588,058 |

| | |
|--|---------|
| کاهش مالیات بر درآمدهای ایالتی و فدرال | 294,029 |
| درآمد خالص | 294,029 |
| جریان نقدینگی | 424,812 |

جدول ۱۹-۵: مجموع سرمایه‌گذاری‌ها

| | |
|-----------------------------------|---------------|
| هزینه‌های ساخت و ساز | 2,615,655,000 |
| هزینه زمین | 5,000,000 |
| سرمایه در گردش | 261,565,500 |
| مجموع | 2,882,220,500 |
| بازگشت سرمایه اصلی | 14.7% |
| دوره بازگشت سرمایه | 6.8 years |
| نرخ بازده جریان نقدینگی تنزیل شده | 8.0% |

۱۹-۶. مطالعه موردی: راه‌حل اقتصادی

۱۹-۶-۱. هزینه‌های ذخیره‌سازی

بر مبنای ۵۰ بشکه ذخیره‌سازی به ازای هر بشکه نفت خام فرآوری شده، فرض را بر ذخیره‌سازی ۲۱ روزه برای ان-بوتان در نظر بگیرید (n-بوتان: 21 ۵۲۶۰ BPD روز = ۱۱۰۴۶۰ bbl). ذخیره‌سازی کل (۵,۰۰۰,۰۰۰ بشکه) ذخیره‌سازی کروی کمتر (۱۱۰,۴۶۰ bbl). بازده ذخیره‌سازی عمومی (۴,۸۸۹,۵۴۰ bbl).

۱۹-۶-۲. هزینه سرمایه‌گذاری

هزینه سرمایه‌گذاری سال ۲۰۰۵ = ۲,۳۹۳,۶۹۵,۰۰۰ دلار (جدول ۱۹.۳).

نرخ تورم ۳٪ در سال برآورد شده است.

داده‌های تکمیلی برای آگوست ۲۰۰۷ برنامه‌ریزی شده است.

هزینه تکمیل شده تخمینی = (۲,۳۹۳,۶۹۵,۰۰۰ دلار) (۱.۰۳) = ۲,۶۱۵,۶۵۵,۰۰۰ دلار

۱۹-۶-۳. هزینه آب جبرانی

۱. برج خنک کننده (جبران = ۰.۵)

جبران = (۰.۰۵) (۱۰۴۴۳۴ گرم در دقیقه) = ۵۲۲۲ گرم در دقیقه

۲. جبرانی دیگ بخار (جبرانی = ۰.۵؛ کل بخار تولید شده = ۲۱۲۷۰۰ پوند در ساعت) جبران = (۰.۰۵) (۲۱۲۷۰۰) = ۱۰۶۳۵ پوند

در ساعت = ۲۱ گرم در دقیقه

۳. آب فرآیند = ۲۴۰ گرم در دقیقه

پس مجموع آب جبرانی ۵۴۸۳ گرم در دقیقه است. هزینه سالیانه آب جبرانی:

(۱۴۴۰ ۵۴۸۳) (gpm/1000) دقیقه در روز (۳۶۵ روز در سال) (۰.۳۲ دلار/کیلوگرم) = ۹۲۲۱۹۷ دلار

۱۹-۶-۴. هزینه‌های مواد شیمیایی و کاتالیزورها

| | \$/CD |
|---------------------------------------|---------------|
| Desalter | |
| Demulsifier: 500 lb/day × \$2.40/lb | 1,200 |
| Caustic: 200 lb/day × \$1.05/lb | 210 |
| Mid. dist. HT: 32,053 BPD × 0.05 | 1,603 |
| FCC HT: 36,144 × 0.05 | 1,807 |
| FCC: 35,421 BPD × 0.24 | 8,501 |
| Naphtha HT: 18,040 BPD × 0.05 | 902 |
| Catalytic reformer: 18,040 BPD × 0.16 | 2,886 |
| Isomerization: 5,828 BPD × 0.08 | 466 |
| Alkylation | |
| 2,240 lb HF/day × \$1.10/lb | 2,464 |
| 1,490 lb NaOH/day × \$0.30/lb | 447 |
| Hydrocracker: 16,930 BPD × 0.32 | 5,418 |
| Hydrogen unit (Table 13.10) | 1,773 |
| Amine treater: 116 lb/day × \$2.30/lb | 267 |
| SCOT unit: 6 lb/day × \$2.30/lb | <u>14</u> |
| Total | <u>27,958</u> |

۱۹-۶-۶ سوخت

سوخت مورد نیاز = ۲۶۸۹ MMBtu/hr

گاز کوره خریداری شده = ۲۶۸۹ \$ (4.25\$/MMBtu) = 11430\$ (MMBtu/hr) ساعت هزینه سالانه = (\$۱۱۴۳۰) (۲۴)

(۳۶۵) = ۱۰۰۱۲۶۸۰۰ دلار در سال

۱۹-۶-۷ هزینه‌های بیمه‌ای

میانگین ۰.۵٪ سرمایه‌گذاری پالایشگاه در سال: (۲,۶۱۵,۶۵۵,۰۰۰ دلار) (۰.۰۰۰۵) = ۱۳,۰۷۸,۲۷۵ دلار

۱۹-۶-۸ مالیات‌های محلی

میانگین ۱٪ گذاری پالایشگاه در سال: (۲,۶۱۵,۶۵۵,۰۰۰ دلار) (۰.۰۱) = ۲۶,۱۵۶,۵۵۰ دلار

۱۹-۶-۹. هزینه‌های نگهداری

میانگین ۴.۵ درصد سرمایه‌گذاری پالایشگاه در سال، شامل مواد اولیه و نیروی انسانی: (۰.۰۴۵) دلار) ۲,۶۱۵,۶۵۵,۰۰۰ =
۱۱۷,۷۰۴,۴۷۵ دلار

۱۹-۶-۱۰. هزینه مسائل متفرقه

میانگین ۰.۱۵٪ سرمایه‌گذاری پالایشگاه در سال: (۰.۰۰۱۵) دلار) ۲,۶۱۵,۶۵۵,۰۰۰ = ۳,۹۲۳,۴۸۳ دلار
همانگونه که از تجزیه و تحلیل فوق بر می‌آید نرخ بازده تخمینی سرمایه‌گذاری، ریسک موجود را تضمین نمی‌کند. برای تبدیل هزینه ساخت یک پالایشگاه با ظرفیت ۱۰۰۰۰۰ بشکه در روز به یک سرمایه‌گذاری ارزشمند، باید بین قیمت محصول و هزینه مواد خام اختلاف بیشتری وجود داشته باشد.

مسائل

۱. نرخ بازده جریان نقدینگی تنزیل شده، بازگشت سرمایه و زمان بازگشت سرمایه را برای یک پالایشگاه با مشخصات زیر تعیین کنید:

هزینه ساخت = ۲۱۰,۰۰۰,۰۰۰ دلار

سرمایه در گردش = ۲۱,۰۰۰,۰۰۰ دلار

هزینه زمین = ۴,۲۰۰,۰۰۰ دلار

هزینه مواد اولیه سالانه = ۲۸۳,۰۰۰,۰۰۰ دلار

درآمد ناخالص سالانه = ۴۳۳,۰۰۰,۰۰۰ دلار

هزینه‌های عملیاتی سالانه = ۳۱,۳۰۰,۰۰۰ دلار

زمان ساخت را ۳ سال، عمر مفید آن را ۲۰ ساله با استهلاك خط مستقیم و مالیات‌های بر درآمد فدرال و ایالتی را به ترتیب ۴۸ و ۸ درصد در نظر بگیرید. هزینه‌های برچیدن با ارزش نجات برابر است.

۲. برای شرایط ذکر شده در مسئله ۱، اگر روند ساخت و ساز ۴ سال طول بکشد، چه تغییری در نرخ بازده جریان نقدینگی تنزیل شده اتفاق خواهد افتاد؟ در مورد ساخت و ساز در مدت زمان ۲ سال چطور؟

۳. مشخص کنید نرخ بازده جریان نقدینگی تنزیل شده و زمان بازگشت سرمایه برای پالایشگاه ذکر شده در مسئله ۱ چه خواهد بود اگر: (الف) پالایشگاه با ظرفیت ۹۵ درصد کار کند؟ (ب) هزینه‌های عملیاتی ۱ درصد کاهش پیدا کند؟
۴. با استفاده از مشخصات مسئله ۱، تحلیل حساسیت را همانطور که در بخش ۱-۱۴ توضیح داده شده انجام دهید. چه عواملی با توجه به پیش‌بینی دقیق موضوع، بیش از همه جای نگرانی دارد؟
۵. در صورت محاسبه‌ی نرخ استهلاک به روش تراز نزولی^{۳۶۰} به جای روش خط مستقیم برای پالایشگاه مسئله ۱، نرخ بازدهی در طول ۱۰ سال اول بهره‌برداری چقدر خواهد بود؟

ضمیمه A

تعریف اصطلاحات پالایشی

آزمایش گرمایی با اسید: آزمایشی که نشان دهنده وجود اجزای غیراشباع در تقطیرهای نفتی است. این آزمایش میزان واکنش هیدروکربن‌های غیراشباع با اسید سولفوریک را اندازه‌گیری می‌کند.

عدد اسیدی: نوعی آزمون ارزیابی عملکرد است که نرخ اسیدیته آلی یک جریان پالایشگاهی را تعیین می‌کند.

نفت گاز اتمسفری: سوخت دیزل و ذخایر ترکیبی نفت گرمایش شماره ۲ که از نفت خام به عنوان جریان جانبی برج تقطیر اتمسفر بدست می‌آید.

آلکیلات: محصول فرآیند آلکیلاسیون. ترکیبی از بنزین با کیفیت بالا، اکتان بالا و حساسیت کم نسبت به شرایط رانندگی.

کفماند آلکیلات: روغن قهوه‌ای غلیظ و تیره حاوی محصولات پلیمریزاسیون با وزن مولکولی بالا ناشی که از واکنش‌های آلکیلاسیون نشأت می‌گیرد.

آلکیلاسیون: فرآیند پلیمریزاسیون الفین‌ها و ایزوپارافین‌ها. به ویژه، واکنش بوتیلن‌ها و ایزوبوتان با اسید سولفوریک یا هیدروفلوریک غلیظ به عنوان یک کاتالیزور برای تولید یک عامل ترکیبی با اکتان بالا و حساسیت کم برای بنزین.

تصفیه کلرید آلومینیوم: فرآیند بهبود کیفیت نفتای کراک‌شده با بخار با استفاده از کلرید آلومینیوم ($AlCl_3$) به عنوان

کاتالیزور. این فرآیند رنگ و بوی نفتا را از طریق پلیمریزاسیون الفین‌های نامطلوب به رزین بهبود می‌بخشد. این فرآیند همچنین زمانی استفاده می‌شود که تولید رزین‌ها مطلوب باشد.

نقطه آنیلین: حداقل دمای مورد نیاز برای اختلاط کامل حجم آنیلین و نمونه آزمایشی. آزمایش به عنوان نشانه‌ای از پارافینی بودن

نمونه در نظر گرفته می‌شود. نقطه آنیلین همچنین به عنوان طبقه‌بندی کیفیت احتراق سوخت‌های دیزل استفاده می‌شود.

چگالی ای. پی. آی. مقیاسی برای چگالی دلخواه که به صورت زیر تعریف شده است

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{Specific gravity @60/60}^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

این مقیاس امکان نمایش چگالی روغن‌ها را فراهم می‌کند، که در مقیاس چگالی ویژه ۶۰/۶۰ درجه فارنهایت تنها در محدوده

۰/۷۷۶ با مقیاسی که از کمتر از ۰ (روغن باقیمانده سنگین) تا ۳۴۰ (متان) متغیر است، تغییر می‌کند.

نفت خام کاهش یافته اتمسفری. منظور پسماندهایی است که از برج تقطیر اتمسفری جاری می‌شوند.

آروماتیک. نوعی ترکیب مولکولی هیدروکربنی حاوی حداقل یک حلقه بنزن.

روغن محلول در اسید. پلیمرهای تولید شده از واکنش‌های جانبی در فرآیند آلکیلاسیون.

تقطیر در فشار اتمسفر. یک تقطیر دسته‌ای آزمایشگاهی استاندارد شده برای نفتاها و تقطیرهای میانی که در فشار اتمسفر بدون

تقطیر انجام می‌شود. محدوده تقطیر فشار چندین آزمایش تقطیر معمولاً به عنوان تقطیر در فشار اتمسفر نامیده می‌شود. این موارد

معمولاً در مشخصات محصول اعمال می‌شوند. تقطیرهای مبتنی بر فشار اتمسفر نتایجی را بر حسب درصد تقطیر در مقابل دما

برای یک تقطیر آزمایشگاهی ساده و بدون شکنش ارائه می‌دهند. در جایی که تقطیر قابل توجه باشد مقادیر با مقادیر تقطیرهای

فرآیند پالایشگاهی مطابقت ندارد.

بشکه. واحد اندازه‌گیری حجمی مواد اولیه و محصولات پالایشگاهی که با ۴۲ گالن آمریکا برابری می‌کند.

بشکه در هر روز تقویم (BPCD یا B/CD). متوسط نرخ جریان بر اساس ۳۶۵ روز کارکرد در سال.

بشکه در هر روز جریان (BPSD یا B/SD) نرخ جریان بر اساس زمان واقعی جریان یک واحد یا گروهی از واحدها. این واحد

برابر است با بشکه در روز تقویم تقسیم بر ضریب سرویس.

محدوده فرایندی. حاشیه ناحیه اطراف هر واحد فرایندی که شامل تجهیزات آن فرآیند خاص است.

B-B. برش بوتان-بوتیلن.

Bbl. مخفف ۴۲ گالن آمریکا

معادل نفت کوره. بر اساس ارزش حرارتی خالص (LHV) 6,050,000 Btu در هر BFOE.

قیبر. آن بخشی از محصولات نفتی، آسفالت و قیر است که به طور کامل در دی سولفید کربن (CS₂) حل می‌شود. این خاصیت جداسازی کامل از محصولات خارجی غیر محلول در دی سولفید کربن را امکان‌پذیر می‌کند.

اختلاط. از جمله عملیات‌های نهایی پالایش، که در آن دو یا چند جزء مختلف با هم مخلوط می‌شوند تا محدوده مطلوبی از خواص در محصول نهایی به دست آید.

عدد اکتان اختلاط. هنگامی که در مقادیر نسبتاً کم با بنزین مخلوط می‌شوند، مواد با اکتان بالا طوری رفتار می‌کنند که گویی دارای عدد اکتان بالاتر از آن چیزی هستند که در آزمایشات آزمایشگاهی روی ماده خالص نشان داده شده است. عدد اکتان موثر مواد موجود در مخلوط به عنوان عدد اکتان اختلاط شناخته می‌شود.

عملکرد مسدودشده. عملکرد یک واحد، به عنوان مثال، یک لوله ثابت، تحت تغییر دوره‌ای خوراک (یک موجودی شارژ در یک زمان به جای اختلاط موجودی شارژ پردازش می‌شود) یا شرایط داخلی برای به دست آوردن طیف مورد نیاز از محصولات خام. عملکرد مسدودشده توسط مشخصات مهم محصولات نهایی مختلف مورد نیاز است. این اغلب منجر به عملکرد کارآمدتر می‌شود زیرا هر انبار شارژ را می‌توان در شرایط عملیاتی بهینه خود پردازش کرد.

پسماند. به طور کلی، پسماندهای با جوش بالاتری که از کف یک برج تقطیر جز به جز برداشته می‌شود.

روغن سیلندر. روغن‌های روان‌کننده سنگین (اغلب ته‌نشین‌های خلاء) که ترکیبات آسفالتی، آروماتیک‌ها و پارافین‌های مومی از آن‌ها حذف شده‌اند. روغن سیلندر جزو خوراکی‌های پالایشگاه ترکیب روغن روان است.

شاخص برومین. اندازه‌گیری مقدار ماده فعال برومین در یک نمونه. ASTM D-2710.

عدد برومین. آزمایشی که درجه عدم اشباع نمونه (شامل الفین‌ها و دیولفین‌ها) را نشان می‌دهد. ASTM D-1159.

C. پاک یا بدون سرب.

CABP. نقطه جوش متوسط مکعبی.

عدد کافئین. مقدار مربوط به ترکیبات سرطان‌زای موجود در نفت (شامل آروماتیک با وزن مولکولی بالا که به عنوان قطران شناخته می‌شود).

CARB. هیئت منابع هوایی کالیفرنیا.

پسماند کربن. معیاری برای نشان دادن زمینه‌ی تشکیل کک در روغن است. مقدار این شاخص بر اساس تقطیر تخریبی در نبود هوای نمونه در پسماند کک تعیین می‌شود. پسماند کک به عنوان درصد وزنی نمونه اصلی بیان می‌شود. دو موع آزمون استاندارد ASTM وجود دارد: پسماند کربن کنرادسون و پسماند کربن رامسباتم.

کاتالیزور. ماده‌ای است که به انجام یک واکنش شیمیایی کمک می‌کند اما در نتیجه خود تغییر شیمیایی نمی‌دهد.

نسبت کاتالیزور/نفت. عبارت است از وزن کاتالیزور مستقر بر روی راکتور یک واحد کراکینگ کاتالیزوری بستر سیال تقسیم بر وزن هیدروکربن‌های شارژشده در همان بازه زمانی.

موجودی چرخه کاتالیزوری. آن قسمت از پساب راکتور کراکر کاتالیزوری که به نفتا و محصولات سبکتر تبدیل نمی‌شود. این

ماده، معمولاً ۳۴۰+ درجه فارنهایت (۱۷۰+ درجه سانتیگراد)، ممکن است به طور کامل یا جزئی بازیافت شود. در مورد دوم،

باقیمانده با محصولات مخلوط شده یا تحت پردازش بیشتر قرار می‌گیرد.

شاخص ستان. عددی است که از میانگین نقطه جوش و گرانش یک بخش نفتی در محدوده جوش سوخت دیزل محاسبه می‌شود

که عدد ستان آن کسر را تخمین می‌زند. نشانه‌ای از نسبت کربن به هیدروژن.

عدد ستان. درصد ستان خالص در ترکیبی از ستان و آلفا متیل نفتالین که با کیفیت احتراق نمونه سوخت دیزل مطابقت دارد.

این کیفیت که برای سوخت‌های تقطیر میانی مشخص می‌شود، مخالف عدد اکتان بنزین‌ها است. این نشانه‌ای از سهولت خودسوزی است.

نسبت خوراک ترکیبی (CFR). نسبت کل خوراک (از جمله بازیافت) به خوراک تازه.

CGO. روغن گاز کوکر.

ضریب مشخصه. شاخصی برای تعیین کیفیت خوراک، که برای نشان دادن همبستگی داده‌ها در بحث خواص فیزیکی مفید است.

ضریب مشخصه واتسون (UOP)، عبارت است از ریشه مکعبی میانگین نقطه جوش بر حسب درجه رانکین تقسیم بر وزن

مخصوص. نشانه‌ای از نسبت کربن به هیدروژن.

روغن شفاف. روغن تخلیه‌شده از واحد کراکینگ کاتالیزوری.

تصفیه خاک رس. فرآیندی با دما و فشار بالا که معمولاً روی نفت‌های کراک شده حرارتی اعمال می‌شود تا ثبات و رنگ را بهبود

بخشد. پایداری با جذب و پلیمریزاسیون دی‌الفین‌های فعال در نفت‌های کراک شده افزایش می‌یابد. فرآوری خاک رس برای تصفیه

سوخت جت برای حذف عوامل فعال سطحی که بر مشخصات شاخص جداکننده آب تأثیر منفی می‌گذارند استفاده می‌شود.

پاک کردن. بدون سرب. مقررات فدرال ایجاب می کند که سوخت های حاوی سرب رنگ شوند.

نقطه ابری. دمایی که در آن ترکیبات قابل انجماد موجود در نمونه (موم)، شروع به کریستال شدن یا جدا شدن از محلول تحت سرمایش می کنند. نقطه ابری، نوعی مشخصه معمولی برای سوخت های تقطیر میانی است. ASTM D-2500.

کربن کنرادسون. آزمایشی است که برای تعیین مقدار باقیمانده کربن پس از تبخیر و تجزیه در اثر حرارت روغن در شرایط مشخص استفاده می شود و به صورت درصد وزنی بیان می شود؛ ASTM D-189.

شاخص همبستگی. ضریب اداره معادن ایالات متحده برای ارزیابی برش های منفرد نفت خام. شاخص همبستگی بر پایه هیدروکربن های زنجیره مستقیم با مقدار ۰ و بنزن با ارزش ۱۰۰ است. این شاخص نشان دهنده نسبت هیدروژن به کربن و ماهیت آروماتیک نمونه است.

کراکینگ. شکستن هیدروکربن های با وزن مولکولی بالاتر به اجزای تر با اعمال گرما. فرایند کراکینگ در حضور یک کاتالیزور مناسب باعث بهبود عملکرد و کیفیت در مقایسه با کراکینگ حرارتی ساده می شود.

تقطیر با روش خام. به تقطیر پانزده-پنج (۵/۱۵) مراجعه کنید.

CSO. روغن دوغاب شفاف شده (روغن تخلیه).

برش. آن قسمت از نفت خام که در محدوده دمایی خاصی می جوشد. معمولاً، محدوده ها بر اساس نقطه جوش واقعی نفت خام تعیین می شود.

نقطه برش. محدوده دمایی یک برش که معمولاً بر اساس نقطه جوش واقعی تعیین می شود، هر چند استفاده از نقاط برش تقطیر بر مبنای فشار اتمسفر نیز غیر معمول نیست.

سیکلوپارافین. نوعی مولکول پارافین با ساختار حلقه ای.

نفت فاقد آسفالتین. رافینیت حاصل از واحد آسفالت زدایی پروپان.

روغن تخلیه. پسماندی که پس از جدا شدن کاتالیزور، از برج تقطیر واحد کراکینگ کاتالیزوری سایل خارج می شود.

چگالی. چگالی نفت خام و برش های نفتی معمولاً به شکل استاندارد نفت آمریکا، وزن مخصوص، یا کیلوگرم بر متر مکعب (kg/m^3) نشان داده می شود. مقادیر عددی چگالی مخصوص برابر است با کیلوگرم بر متر مکعب. یعنی برشی با چگالی مخصوص ۰/۸۷۳ تراکمی با مقدار ۰/۸۷۳ کیلوگرم بر متر مکعب دارد. مقیاس استاندارد نفت آمریکا برخلاف چگالی مخصوص اجرا می شود:

مقادیر بزرگتر برای مواد کم تراکم و مقادیر کوچکتر برای بخش‌های متراکم‌تر (آب = ۱۰ درجه API). طبق تعریف، استاندارد نفت آمریکا همیشه برای مایعات ۱۵/۶ درجه سانتیگراد (۶۰ درجه فارنهایت) است.

مومزدایی: حذف موم از روغن‌های روان‌کننده، به سه روش سرد کردن و فیلتر کردن، استخراج با حلال یا هیدروکراکینگ انتخابی. شاخص دیزل. اندازه‌گیری کیفیت احتراق سوخت دیزل. شاخص دیزل به این صورت تعریف می‌شود:

$$DI = \frac{(\text{°API}) (\text{aniline point})}{100}$$

هر چه شاخص دیزل بیشتر باشد، کیفیت احتراق سوخت رضایت بخش‌تر است. با استفاده از همبستگی‌های منحصر به فرد برای هر فرآیند تولید و خام، می‌توان از این کیفیت برای پیش‌بینی عدد ستان استفاده کرد (اگر هیچ آزمایش استاندارد برای دومی موجود نباشد).

دی ایزوپروپیل اتر (DIPE). نوعی ماده اکسیژنه جهت استفاده در سوخت موتور.

تقطیر. هر جریانی که تبخیر شده و سپس به مایع تبدیل شده است.

آزمایش دکتر. روشی برای تعیین وجود فرآورده‌های نفتی مرکاپتان گوگرد. این آزمایش برای محصولاتی (به ویژه نفتا) استفاده می‌شود که وجود بوی «خوش» در آنها به دلایل تجاری مطلوب است. **ASTM D-484.**

وزارت انرژی ایالات متحده (DOE)

گاز خشک. همه مواد نوع C1 تا C3 صرف نظر از اینکه مربوط به نفت خام باشد یا به عنوان محصول فرعی فرآوری پالایشگاه تولید شده باشد. این قاعده اغلب شامل هیدروژن در بازده گاز خشک می‌شود.

E85. سوخت حاوی ترکیبی از ۷۰ تا ۸۵ درصد اتانول.

نقطه پایانی. حد بالای دمای تقطیر.

واکنش گرماگیر. واکنشی است که در آن حفظ واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در دمای ثابت، مستلزم افزایش دماست.

اتیل بوتیل اتر سوم (ETBE). یک ترکیب ترکیبی بنزین اکسیژنه برای بهبود اکتان و کاهش انتشار مونوکسید کربن. از واکنش اتانول با ایزوبوتیلن تولید می‌شود.

واکنش گرمازا. واکنشی که در آن گرما ایجاد می‌شود. واکنش‌های آلکیلاسیون، پلیمریزاسیون و هیدروژناسیون گرمازا هستند.

FBP. نقطه جوش نهایی یک برش، معمولاً بر اساس تقطیر ASTM

تقطیر پانزده-پنج (۵/۱۵). یک تقطیر دسته‌ای آزمایشگاهی در یک ستون تقطیر ۱۵ صفحه‌ای با نسبت رفلکس ۵ به ۱. تفکیک خوب منجر به دمای جوش دقیق می‌شود. به همین دلیل از این تقطیر به عنوان تقطیر نقطه جوش واقعی یاد می‌شود. این تقطیر بسیار نزدیک به نوع تفکیک به دست آمده در یک پالایشگاه است.

کربن ثابت. بخش آلی کک باقیمانده که از تبخیر تا خشک شدن محصولات هیدروکربنی در غیاب هوا به دست می‌آید.

نقطه اشتعال. دمایی که یک محصول باید تحت شرایط تعیین شده تا آن حرارت داده شود تا بخار کافی برای ایجاد مخلوطی با هوا ایجاد شود که به راحتی قابل اشتعال باشد. نقطه اشتعال عموماً به عنوان نشانه‌ای از قابلیت اشتعال و انفجار یک محصول استفاده می‌شود. ASTM D-56, D-92, D-93, D-134, D-1310.

روان‌ساز. افزودن درصد کمی از یک ماده به یک محصول به منظور برآورده کردن برخی از مشخصات ترکیب نهایی.

بشکه‌های معادل نفت کوره [۶.۰۵ ' ۱۰۶ (LHV Btu)].

فوتس ایل. حذف روغن و موادی که به سختی ذوب می‌شوند از موم شل با هدف تولید موم نهایی.

کربن آزاد. مواد آلی موجود در قطران که در دی سولفیدکربن نامحلول هستند.

معادل نفت کوره (FOE). مقدار گرمایش یک بشکه استاندارد نفت کوره، برابر با ۶.۰۵ ' ۱۰۶ (LHV Btu). در نمودار بازده، گاز خشک و گاز کره پالایشگاهی معمولاً به شکل بشکه‌های معادل نفت کوره بیان می‌شود.

Fungible. نوعی جریان هیدروکربنی قابل انتقال از طریق خطوط لوله.

دمای بخار نهایی برش (FVT). محدوده‌های جوش بیان شده به این روش معمولاً مبنای نقطه جوش واقعی قلمداد می‌شوند.

نفت گاز. هر جریان تقطیر با وزن مولکولی و نقطه جوش بالاتر از نفتای سنگین (< ۴۰۰ درجه فارنهایت یا ۲۰۵ درجه سانتیگراد). اغلب، ناظر به جریان‌های تقطیر سنگین‌تر از نفت سفید است. در ابتدا به گاز تولیدی یا شهری اضافه شد تا با شعله درخشان بسوزد. اصطلاح «نفت گاز» ناظر به همین موضوع است.

ارزش گرمایشی ناخالص سوخت (GHV). گرمای حاصل از اکسیداسیون کامل مواد در دمای ۶۰ درجه فارنهایت (۲۵ درجه سانتیگراد) به دی اکسیدکربن و آب مایع در ۶۰ درجه فارنهایت (۲۵ درجه سانتیگراد).

نفت گاز کوکر سنگین (HCGO).

نفت گاز چرخه سنگین (FCC HCO).

بازیافت برش اصلی. آن بخش تبدیل نشده از مواد کراک شده کاتالیزوری که به کراکر کاتالیزوری بازیافت می‌شود. این بازیافت معمولاً در محدوده جوش خوراک قرار دارد و طبق تعریف فاقد پسماند است. این بازیافت، شدت عملیات را کاهش می‌دهد و کراکینگ بیشتر، محصولات مطلوب را سرکوب می‌کند.

تقطیر همپل. روش معمول تقطیر دفتر معادن ایالات متحده (وزارت انرژی فعلی). از نتایج آن اغلب به جای تقطیر نقطه جوش واقعی استفاده می‌شود.

نفتای خام سنگین. نوعی جریان جانبی نفتا از برج تقطیر اتمسفری.

نفت گاز خلاء سنگین (HVGO). یک جریان جانبی از برج تقطیر خلاء.

هیدروکربن. مولکول‌های آلی که فقط حاوی هیدروژن و کربن هستند.

پالایشگاه هیدروسکیمینگ. نوعی پالایشگاه تاپینگ مجهز به اصلاح‌کننده کاتالیزوری.

IBP. نقطه جوش اولیه یک برش، معمولاً بر اساس استاندارد ASTM

ایزوپروپیل ترت بوتیل اتر (IPTBE). ماده اکسیژنه مورد استفاده در سوخت موتور.

ایزومرات. محصول فرآیند ایزومریزاسیون.

ایزومریزاسیون. نوارآرایی مولکول‌های هیدروکربنی زنجیره مستقیم برای تشکیل محصولات مبتنی بر زنجیره شاخه‌ای. پنتان‌ها و

هگزان‌ها که اصلاح آنها دشوار است، با استفاده از کاتالیزورهای فلزات گرانبها ایزومریزه می‌شوند تا اجزای مخلوط بنزین با ارزش

اکتان نسبتاً بالا را تشکیل دهند. بوتان معمولی نیز ممکن است با هدف فراهم کردن بخشی از خوراک ایزوبوتن مورد نیاز برای

فرآیندهای آلکیلاسیون ایزومریزه شود.

دمای تبخیر اولیه برش (IVT) که معمولاً مبتنی تقطیر نفت خام است.

نفت سفید. محصول تقطیر میانی است که از موادی در محدوده جوش ۳۰۰ تا ۵۵۰ درجه فارنهایت تشکیل شده است. برش

دقیق از طریق مشخصات مختلف نفت سفید نهایی تعیین می‌شود. در صنعت نفت، نفت سفید با علامت «A» نشان داده می‌شود تا

با املای بنزین مطابقت داشته باشد.

گوگرد لامپ. مجموع گوگرد موجود به ازای هر واحد محصول مایع. تحلیل با سوزاندن یک نمونه انجام می‌شود تا محتوای گوگرد

به دی اکسید گوگرد، تبدیل و به صورت کمی قابل اندازه‌گیری شود. گوگرد لامپ یک مشخصات حیاتی برای تمام سوخت های

موتور، تراکتور و مشعل است. ASTM D-1266.

نفت گاز کوکر سبک (LCGO).

نفت گاز چرخه سبک (LCO).

حساسیت به سرب. نوسان عدد اکتان بنزین به عنوان تابعی از محتوای سرب تترائیل.

سرعت فضایی مایع (LHSV). حجم خوراک در ساعت به ازای مقدار حجم کاتالیزور.

ارزش گرمایش کمتر سوخت (گرمای خالص احتراق). گرمای حاصل از اکسیداسیون کامل مواد در دمای ۶۰ درجه فارنهایت

(۲۵ درجه سانتیگراد) به دی اکسید کربن و بخار آب در ۶۰ درجه فارنهایت (۲۵ درجه سانتیگراد).

اسانس های نفتی. برش های هیدروکربنی در بوتان و محدوده جوش سبک تر.

گاز مایع بنزین (LPG).

نفتای خام سبک (LSR). جریان نفتای کم جوش حاصل از تقطیر اتمسفر، معمولاً از پنتان و هگزان تشکیل شده است.

نفت گاز خلاء سبک (LVGO); نوعی جریان جانبی وابسته به برج تقطیر خلاء.

نقطه جوش متوسط مولال (MABP):

$$\text{MABP} = \sum_{i=1}^n X_i T_{bi}$$

نقطه جوش متوسط میانگین (MeABP):

$$\text{MeABP} = \frac{(\text{MABP} + \text{CABP})}{2}$$

هیدروکراکینگ خفیف (MHC)

نقطه میانی جوش. دمایی است معمولاً مبتنی بر تقطیر نفت خام که در آن نیمی از مواد برش بخار شده است.

تقطیر میانی. لوله اتمسفر، فرایند جوشش را در محدوده دمای تبخیر ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه فارنهایت قطع می‌کند. برش دقیق بر اساس مشخصات محصول تعیین می‌شود.

نقطه درصد میانی. دمای بخاری که در آن نیمی از مواد برش بخار شده است. نقطه میانی برای مشخص کردن یک برش در محل محدوده‌های دما استفاده می‌شود.

عدد اکتان موتوری (بدون سرب).

عدد اکتان موتوری. معیاری از مقاومت در برابر خود اشتعالی (کوبیدن) بنزین در شرایط آزمایشگاهی که با عملکرد جاده در شرایط رانندگی بزرگراه ارتباط دارد. درصد حجمی ایزواکتان در مخلوط ایزواکتان و ان-هپتان که با همان شدت سوخت مورد آزمایش ضربه می‌زند. از یک موتور تست استاندارد که تحت شرایط استاندارد شده (۹۰۰ دور در دقیقه) کار می‌کند استفاده می‌شود. این آزمایش شرایط سفر با وسیله نقلیه را تخمین می‌زند. ASTM D-2723

هیدروکراکینگ فشارمتوسط یا هیدروکراکینگ با تبدیل جزئی (MPHC).

متیل ترت بوتیل اتر (MTBE). ترکیب بنزین با اکسیژن و اکتان بالا که از واکنش متانول با ایزوبوتیلن تولید می‌شود.

نفتا. لوله نفتا A در محدوده C5 تا ۴۲۰ درجه فارنهایت (۲۱۶ درجه سانتیگراد) قطع می‌شود. نفتاها بر اساس برش‌های واقعی لوله‌ها به نفتای سبک، متوسط، سنگین و بسیار سنگین تقسیم می‌شوند. شکلی معمولی از عملیات لوله نفتا از اینق قرار است:

$C_5-160^{\circ}\text{F}$ ($C_5-71^{\circ}\text{C}$): light virgin naphtha

$160-280^{\circ}\text{F}$ ($71-138^{\circ}\text{C}$): intermediate virgin naphtha

$280-380^{\circ}\text{F}$ ($138-193^{\circ}\text{C}$): heavy virgin naphtha

نفتاها، به عنوان اجزای اصلی تشکیل‌دهنده بنزین، عموماً برای تولید بنزین باکیفیت مناسب نیاز به فرآوری دارند.

نفتالین. از ترکیبات آروماتیک دو حلقه‌ای در محدوده جوش سوخت جت.

نفتن. از ترکیبات سیکلوپارافین که نوعی پارافین با ساختار حلقوی محسوب می‌شود.

عدد خنثی‌سازی. مقدار اسید یا باز مورد نیاز برای خنثی کردن تمام اجزای بازی یا اسیدی موجود در مقدار مشخصی از نمونه.

این معیار میزان اکسیداسیون محصولات موجود در انبار یا در حال بهره‌برداری را نشان می‌دهد. ASTM D-664, D-974.

روغن‌های خنثی. روغن‌های کم رنگ یا قرمز با ویسکوزیته کم که از روغن‌های موم‌زدایی شده با تقطیر تولید می‌شوند.

مایعات گاز طبیعی (NGL).

اولفین. نوعی مولکول هیدروکربن غیراشباع که دارای پیوند مضاعف بین دو اتم کربن در مولکول است.

سرعت فضایی اولفین. حجم الفینی که در هر ساعت به یک راکتور آلکیلاسیون شارژ می‌شود.

سازمان کشورهای صادرکننده نفت اوپک (OPEC).

ماده اکسیژنه. شامل کلیه ترکیبات آلی حاوی اکسیژن. به طور خاص در صنعت نفت، این اصطلاح به ترکیبات آلی حاوی اکسیژن

مانند اترها و الکلها اشاره دارد که برای کاهش مونوکسیدکربن در آگزوز موتور به سوخت اضافه می‌شود.

پارافین. یک ترکیب هیدروکربنی اشباع شده که در آن تمام اتم‌های کربن موجود در مولکول با پیوندهای منفرد به هم متصل شده‌اند.

رتبه‌بندی عملکرد. روشی برای بیان کیفیت بنزین با اکتان بالا نسبت به ایزواکتان. این رتبه‌بندی برای سوخت‌هایی استفاده می‌شود که کیفیت بهتری نسبت به ایزواکتان دارند.

وازلین. موم ریز بلور

دستگاه تقطیر لوله‌ای (Pipe still). لوله ثابت بخاری یا کوره حاوی لوله‌هایی است که در حین گرم‌شدن یا تبخیرشدن نفت از

طریق آن پمپ می‌شود. سکوه‌های لوله با گازهای زائد، گاز طبیعی یا روغن‌های سنگین پخته می‌شوند و با فراهم کردن گرمایش سریع در شرایط فشار و دمای بالا، برای کراکینگ‌های حرارتی و همچنین عملیات تقطیر مفید هستند.

پلیمریزاسیون. ترکیبی از دو یا چند مولکول غیراشباع برای تشکیل مولکولی با وزن مولکولی بالاتر. پروپیلن‌ها و بوتیلن‌ها مواد اولیه خوراک برای فرآیندهای پلیمریزاسیون پالایشگاهی هستند که از کاتالیزورهای اسید فسفریک جامد یا مایع استفاده می‌کنند.

عدد اکتان اعلام‌شده (Posted octane number). میانگین حسابی عدد اکتان تحقیقی و موتوری. در ایالات متحده، این عدد اکتانی طبق قانون فدرال باید روی پمپ‌های بنزین نصب شود.

شاخص اختلاط ریزش. یک کمیت تجربی مربوط به نقطه ریزش است که امکان ترکیب حجمی نقاط ریزش اجزای مختلف مخلوط را فراهم می‌کند. این روش، بیشترین ضریب دقت را برای اختلاط برش‌های مشابه نفت خام را دارد.

نقطه ریزش. کمترین دمایی است که یک روغن نفتی در هنگام سردشدن بدون مزاحمت با سرعت کنترل شده در آن جریان می‌یابد یا می‌ریزد. نقطه ریزش یک مشخصات مهم محصولات تقطیر میانی است که در آب و هوای سرد استفاده می‌شود.

ASTM D-99

پی-پی. برش پروپان پروپیلن

رافینت. بقایای بازیافت شده از فرآیند استخراج. یک مثال استخراج فورفورال مواد آروماتیک از تقطیرهای با وزن مولکولی بالا است. رافینیت نسبتاً عاری از مواد آروماتیکی است که ویژگی‌های ویسکوزیته-دمای ضعیفی دارند (VI پایین؛ نرخ بالای تغییر ویسکوزیته با دما).

پسماند کربن رامسباتم. اندازه‌گیری ظرفیت تشکیل کربن (مقدار کک تشکیل شده) در برش نفت. این شاخص به کمک یک روش تست آزمایشگاهی استاندارد تعیین می‌شود که نمونه را در معرض شرایط تراکینگ حرارتی شدید قرار می‌دهد. برای جایگزینی کربن کنرادسون توصیه می‌شود. پسماند کربن بر حسب درصد وزنی نمونه اصلی بیان می‌شود. موجودی مخلوط بنزین اصلاح شده. برای مخلوط کردن اکسیژن. برای مخلوط کردن اتانول به بنزین در نقطه توزیع مورد نیاز است.

نفت خام بازسازی شده. نفت خامی که به منظور تأمین مقداری از حجم محصول غیرقابل دسترس با نفت خام اصلی، کسر خاصی از نفت خام به آن اضافه شده است.

نفت خام کاهش یافته. نفت خامی که چگالی ای.پی.ای آن با تقطیر ترکیبات سبک‌تر دارای نقطه جوش کمتر کاهش یافته است. **بازساز.** نفتای اصلاح شده‌ای که به وسیله اصلاح کاتالیزوری یا حرارتی به اکتان تبدیل می‌شود.

اصلاح. تبدیل برش‌های نفتا به محصولات حاوی اکتان بالاتر. اصلاح حرارتی اساساً یک فرآیند کراکینگ سبک است که برای نفتای سنگین اعمال می‌شود تا بازدهی هیدروکربن‌های بیشتری در محدوده جوش بنزین تولید کند. اصلاح کاتالیزوری در بخش‌های مختلف نفتای مستقیم و کراک شده اعمال می‌شود و عمدتاً شامل هیدروژن زدایی سیکلوپرافین‌ها به آروماتیک است. تعدادی کاتالیزور، از جمله پلاتین و پلاتین-رنیم که روی آلومینا پشتیبانی می‌شوند، استفاده می‌شوند. فشار جزئی بالای هیدروژن برای جلوگیری از تشکیل کک بیش از حد و غیرفعال شدن کاتالیزور حفظ می‌شود.

بنزین اصلاح شده. ترکیبات ویژه بنزین مورد نظر سازمان محیط زیست ایالات متحده برای مناطقی که در برآوردن الزامات زیست محیطی مشکل دارند.

فشار بخار رید (RVP). فشار بخار در ۱۰۰ درجه فارنهایت یک محصول که در حجمی از هوا چهار برابر حجم مایع تعیین می‌شود. فشار بخار رید نشانه‌ای از سهولت راه‌اندازی و تمایل به قفل شدن بخار بنزین موتور و همچنین خطر انفجار و تبخیر است.

ASTM D-323. این شاخص معمولاً به شکل کیلوپاسکال یا پوند بر اینچ مربع نشان داده می‌شود

عدد اکتان تحقیقی (RON). درصد حجمی ایزواکتان در ترکیبی از ایزواکتان و ان-هپتان که با همان شدت سوخت مورد آزمایش ضربه می‌زند. یک موتور تست استاندارد که تحت شرایط استاندارد (۶۰۰ دور در دقیقه) کار می‌کند استفاده می‌شود. نتایج با نتایج به دست آمده در یک موتور خودرو که با سرعت کم یا در شرایط رانندگی شهری کار می‌کند قابل مقایسه است. **ASTM D-2722**

پسماند (رزید). بخش تقطیر نشده نفت خام. معمولاً بخش انتهای برج‌های اتمسفری یا خلاء. **بنزین اصلاح شده (RFG).**

عدد اکتان جاده. درصد حجمی ایزواکتان مورد نیاز در ترکیب ایزواکتان و ان-هپتان برای ایجاد ضربه اولیه در موتور خودرویی که تحت شرایط مشابه بار موتور، سرعت و درجه پیشروی جرقه مانند موتور خودرو کار می‌کند. عدد اکتان تحقیقاتی روشن (بدون سرب).

محتوای نمک. نفت خام معمولاً حاوی نمک در محلول آب است که با نفت خام امولسیون شده است. محتوای نمک به عنوان معادل کلرید سدیم در پوند در هزار بشکه (PTB) نفت خام بیان می‌شود. مقادیر معمولی از ۱ تا ۲۰ پوند در هر هزار بشکه متغیر است. اگرچه هیچ تبدیل ساده‌ای از این واحد به قطعات در میلیون وزن (ppm) وجود ندارد، اما ۱ PTB تقریباً معادل ۳ ppm است.

عدد صابونی شدن. نشانه‌ای از وجود از برش چربی یا روغن‌های چرب در یک محصول. تعداد میلی گرم هیدروکسید پتاسیم مورد نیاز برای صابون سازی ۱ گرم از نمونه.

فوت مکعب استاندارد (scf). حجم گازی که به صورت فوت مکعب استاندارد بیان می‌شود. شرایط استاندارد در استفاده از نفت و گاز طبیعی به پایه فشار ۱۴.۶۹۶ (101.5 psia) کیلو پاسکال) و پایه دمای ۶۰ درجه فارنهایت (۱۵ درجه سانتیگراد) اشاره دارد. **گزینش پذیری.** تفاوت بین عدد اکتان تحقیق و عدد اکتان موتوری یک بنزین معین. آلکیلات یک جزء بنزینی با حساسیت بالا و کم حساسیت عالی است. این نشان‌دهنده حساسیت سوخت به شرایط رانندگی (شهر در مقابل بزرگراه) است.

ضریب سرویس. کمیتی است که زمان واقعی جریان یک واحد فرآیند را به کل زمان موجود برای استفاده مرتبط می‌کند. ضرایب سرویس شامل خاموشی‌های برنامه‌ریزی شده و غیرمنتظره واحد می‌شود.

شدت. درجه شدت شرایط عملیاتی یک واحد فرآیندی. شدت ممکن است با عدد اکتان تحقیقی واضح محصول (اصلاح کننده)، درصد ناپدید شدن خوراک (کراک کاتالیزوری) یا شرایط عملیاتی به تنهایی (معمولاً دما؛ هر چه دما بالاتر باشد، شدت بیشتر) نشان داده شود.

پسماند کوتاه. بخش انتهایی برج خلاء

موم شل. محصولی از فرایند مومزدایی ذخایر پایه روغن روان کننده. این موم هنوز حاوی مقداری روغن است و برای تولید محصول مومی تمام شده باید روغن کاری شود.

روغن دوغاب. روغنی که از بخش انتهایی برج تقطیر واحد کراکینگ کاتالیزوری سال استخراج می شود و حاوی ذرات کاتالیزور که توسط بخار سیکلون های راکتور منتقل می شود.

نقطه دود. آزمایشی که کیفیت سوختن سوخت جت، نفت سفید و روغن های روشن کننده را اندازه گیری می کند که به شکل ارتفاع شعله در میلی متر تعریف می شود. **ASTM D-1322**

نفت خام ترش یا شیرین. روشی نسبتاً کلی برای طبقه بندی مواد خام بر اساس محتوای گوگرد. انواع تعاریف از این قرار است:

نفت خام ترش. نفت خامی که حاوی گوگرد در مقادیر بیشتر از ۰.۵ تا ۱.۰ درصد وزنی باشد یا حاوی ۰.۰۵ فوت ۳ یا بیشتر سولفید هیدروژن (H₂S) در هر ۱۰۰ گالن باشد، به استثنای نفت خام تگزاس غربی که همیشه بدون توجه به محتوای سولفید هیدروژن آن، ترش در نظر گرفته می شود. نفت خام عربستان، نفت خام هایی با گوگرد بالا هستند که همیشه ترش محسوب نمی شوند زیرا حاوی ترکیبات گوگردی بسیار فعال نیستند. بر اساس تعریف اولیه، هر نفت خامی که بوی تخم مرغ گندیده داشته باشد در این دسته قرار می گیرد.

نفت خام شیرین. همانطور که از تعریف بالا مشهود است، یک نفت خام شیرین حاوی سولفید هیدروژن محلول کمی یا بدون و مقادیر نسبتاً کمی مرکاپتان و سایر ترکیبات گوگردی است. بر اساس تعریف اولیه، هر نفت خامی که بوی بدی نداشته باشد در این دسته قرار می گیرد.

سرعت فضایی. حجم (یا وزن) گاز یا مایعی که از یک کاتالیزور یا فضای راکتوری معین در واحد زمان عبور می کند، تقسیم بر

حجم (یا وزن) کاتالیزوری که سیال از آن عبور می کند. سرعت های فضایی بالا با زمان های واکنش کوتاه مطابقت دارند.

بنزین خام. برشی از بنزین کراک نشده که از نفت خام تقطیر شده است. بنزین های خام حاوی هیدروکربن های پارافینی هستند و مقادیر اکتان کمتری نسبت به بنزین های کراک شده از همان ماده اولیه خام دارند.

شیرین کردن: حذف یا تبدیل به مواد بی‌ضرر از ترکیبات گوگردی در یک فرآورده نفتی با هر یک از تعدادی از فرآیندها (درمان با پزشک، شستشوی سوزاننده و آب و غیره).

نفت خام مصنوعی. محصول گستره جوش وسیع کراکینگ کاتالیزوری، کک‌سازی، هیدروکراکینگ یا برخی عملیات تغییر ساختار شیمیایی دیگر.

آلکیلات کلی یا واقعی (TA).

آمیل ترت اتیل اتر (TAE). ترکیبی حاوی مواد اکسیژنه بالا که از واکنش ایزوآمیلن (ایزوپنتیلن) با اتانول تولید می‌شود.

گازهای دنباله‌دار. گازهای سبک (مانند C1 تا C3 و H2) به عنوان محصولات جانبی فرآوری پالایشگاه تولید می‌شوند.

آمیل ترت متیل اتر (TAME). ترکیب اختلاط بنزین حاوی مواد اکسیژنه بالا که از واکنش ایزوآمیلن (ایزوپنتیلن) با متانول تولید می‌شود.

عدد اسید کل (TAN).

تقطیر نقطه جوش واقعی. نگاه کنید به تقطیر پانزده – پنج.

سرب تتراتیل. نوعی افزودنی ضد ضربه برای بنزین است که دیگر در ایالات متحده استفاده نمی‌شود.

بشقابک نظری (Theoretical plate). نوعی واحد تماس نظری مفید در محاسبات تقطیر، جذب و استخراج. بخارات و مایع خروجی از چنین واحدی باید تحت شرایط دما و فشار اعمال شده در حالت تعادل باشند. یک سینی یا بشقابک برش واقعی عموماً نسبت به بشقابک نظری کارایی کمتری دارد. نسبت تعداد بشقابک نظری مورد نیاز برای انجام یک جداسازی تقطیر معین به تعداد صفحات واقعی استفاده شده با توجه به بازده کلی سینی قطعه ساز.

تاپینگ. برداشتن رویه با تقطیر محصولات سبک و فرآورده‌های سوخت حمل و نقل از نفت خام، باقی ماندن در قسمت های پایینی تمام اجزا با محدوده جوش بیشتر از سوخت دیزل.

گازهای تصفیه. گازهای سبک، معمولاً با محتوای هیدروژن بالا، که برای فرآیندهای تصفیه آب پالایشگاهی مانند هیدروسولفورزایی مورد نیاز هستند. گاز تصفیه برای هیدروسولفورزایی معمولاً گاز دنباله حاصل از اصلاح کاتالیزوری یا محصول حاصل از واحد هیدروژن است.

دیزل کم گوگرد. سوخت دیزل با کمتر از 15 ppm گوگرد.

روش معمول تقطیر دفتر معادن ایالات متحده. به تقطیر همپل مراجعه کنید.

شاخص قفل بخار. اندازه‌گیری ظرفیت بنزین برای تولید بخارهای بیش از حد در خط سوخت، در نتیجه باعث جابجایی سوخت مایع و متعاقب آن وقفه در عملکرد عادی موتور می‌شود. شاخص قفل بخار به طور کلی مربوط به RVP است و درصد تقطیر آن در دمای ۱۵۸ درجه فارنهایت (۷۰ درجه سانتیگراد) می‌باشد.

نفت گاز خلاء. نوعی جریان جانبی وابسته به برج تقطیر خلاء.

فراورده‌های سبک‌گیری نفت (Virgin stock). روغن‌های نفتی کراک‌نشده که تحت هیچگونه عملیاتی قرار نگرفته‌اند و در نتیجه تغییرات شیمیایی قابل ملاحظه‌ای در اجزای آنها ایجاد نشده است.

ویسکوزیته. مقاومت داخلی در برابر جریان مایعات به صورت ویسکوزیته بیان م‌شود. خاصیت مایعات در شرایط جریان که باعث می‌شود در برابر تغییر شکل آنی یا تغییر آنی قطعات خود به دلیل اصطکاک داخلی مقاومت کنند. ویسکوزیته عموماً به عنوان تعداد ثانیه‌ها در دمای معین مورد نیاز برای عبور مقدار استاندارد روغن در یک دستگاه استاندارد اندازه‌گیری می‌شود. رایج‌ترین مقیاس‌های ویسکوزیته عبارتند از: سایبولت یونیورسال، سایبولت فورول، پویسز، و کینماتیک.

ترکیبات آلی فرار (VOC).

ضریب فراریت (بخارشوندگی). یک کمیت تجربی است که عملکرد خوب بنزین را با توجه به نوسانات نشان می‌دهد. این شامل شرایط واقعی عملکرد خودرو و عوامل آب و هوایی است. ضریب فراریت به طور کلی به عنوان تابعی از RVP، درصد تقطیر در ۱۵۸ درجه فارنهایت (۷۰ درجه سانتیگراد) و درصد تقطیر در ۲۱۲ درجه فارنهایت (۱۰۰ درجه سانتیگراد) تعریف می‌شود. این ضریب تلاشی برای پیش‌بینی ظرفیت قفل‌گازی در بنزین است.

قطعات در میلیون حجم (Vppm).

نفت خام کاهش‌یافته خلاء (VRC)؛ پسماند برج‌های خلاء

نقطه جوش متوسط وزن (WABP).

$$WABP = \sum_{i=1}^n X_{wi} T_{bi}$$

در این معادله:

X_{wi} = کسر وزنی جزء i

T_{bi} = نقطه جوش متوسط جزء i

وزن سرعت فضایی ساعتی (WHSV). وزن خوراک در ساعت به ازای وزن کاتالیزور.

ویک چار. آزمایشی که به عنوان نشانه‌ای از کیفیت سوختن نفت سفید یا روغن روشنایی استفاده می‌شود. به عنوان وزن رسوبات

باقی مانده بر روی آن تعریف می‌شود.

تعداد قطعات در هر میلیون وزن (wppm).

نفت خام وست تگزاس اینترمدیت (WTI). نوعی نفت خام که برای نشان دادن قیمت‌ها استفاده می‌شود.