

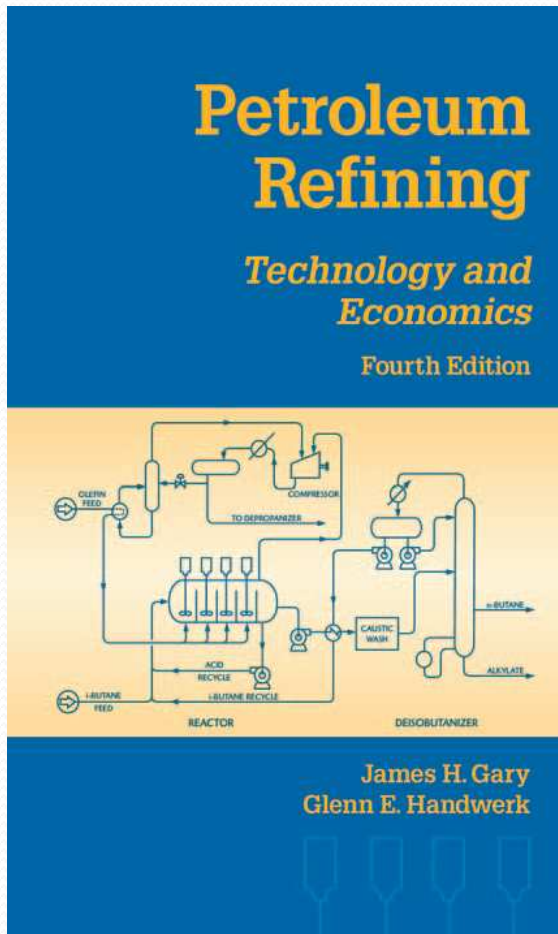


دانشگاه علم و صنعت ایران  
دانشکده مهندسی شیمی

# فرآیندهای پالایش: نفت از مخزن تا پالایشگاه

نیمسال دوم سال تحصیلی ۱۳۸۹-۱۳۹۰  
مدرس: دکتر ثباتی

# مراجع اصلی



- **Petroleum Refining, *Technology and Economics*, J.H. Gary and G.E. Handwerk, Forth edition**

• **مبانی پالایش نفت، تألیف دکتر گیتی ابوالحمد، انتشارات دانشگاه تهران**

# برنامه زمانبندی

## تعطیلات:

- شنبه ۱۷ فروردین ۱۳۹۰
- شنبه ۱۴ خرداد ۱۳۹۰

ردیف	فعالیت	محدوده زمانی
۱	ثبت نام و اخذ واحد	شنبه ۸۹/۱۱/۰۹ لغایت پنجشنبه ۸۹/۱۱/۱۴
۲	شروع کلاسها	شنبه ۸۹/۱۱/۱۶
۳	حذف و اضافه	شنبه ۸۹/۱۱/۲۳ لغایت چهارشنبه ۸۹/۱۱/۲۷
۴	زمان امتحانات میان ترم □ □	شنبه ۹۰/۰۱/۲۹ لغایت چهارشنبه ۹۰/۰۲/۱۳
۵	پایان کلاسها	چهارشنبه ۹۰/۰۳/۱۸
۶	امتحانات آزمایشگاهها و کارگاهها و کلاسهای جبرانی	شنبه ۹۰/۰۳/۲۱ لغایت چهارشنبه ۹۰/۰۳/۲۵
۷	امتحانات پایان نیمسال	شنبه ۹۰/۰۳/۲۸ لغایت پنجشنبه ۹۰/۰۴/۰۸

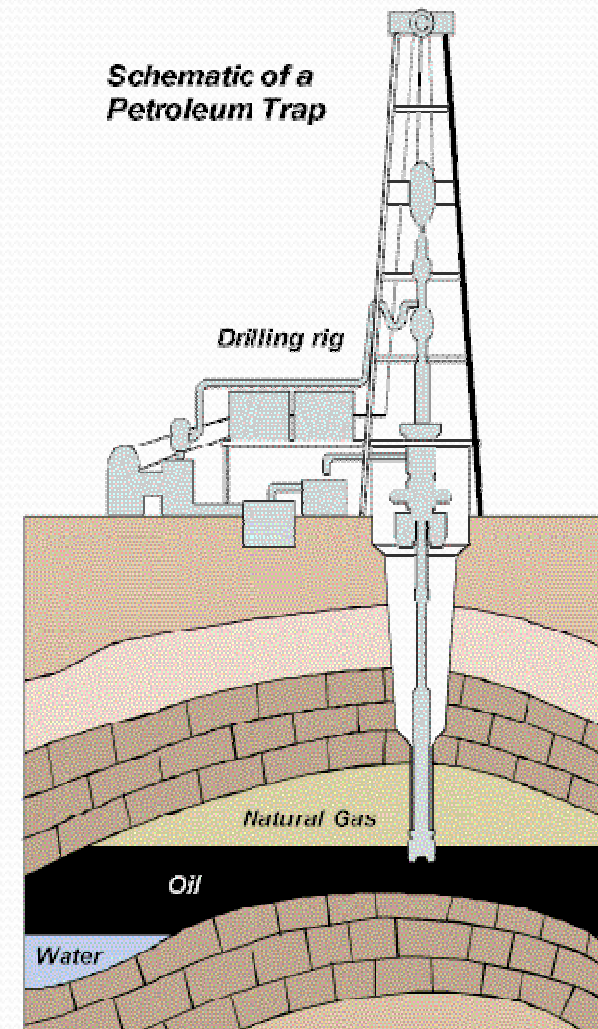
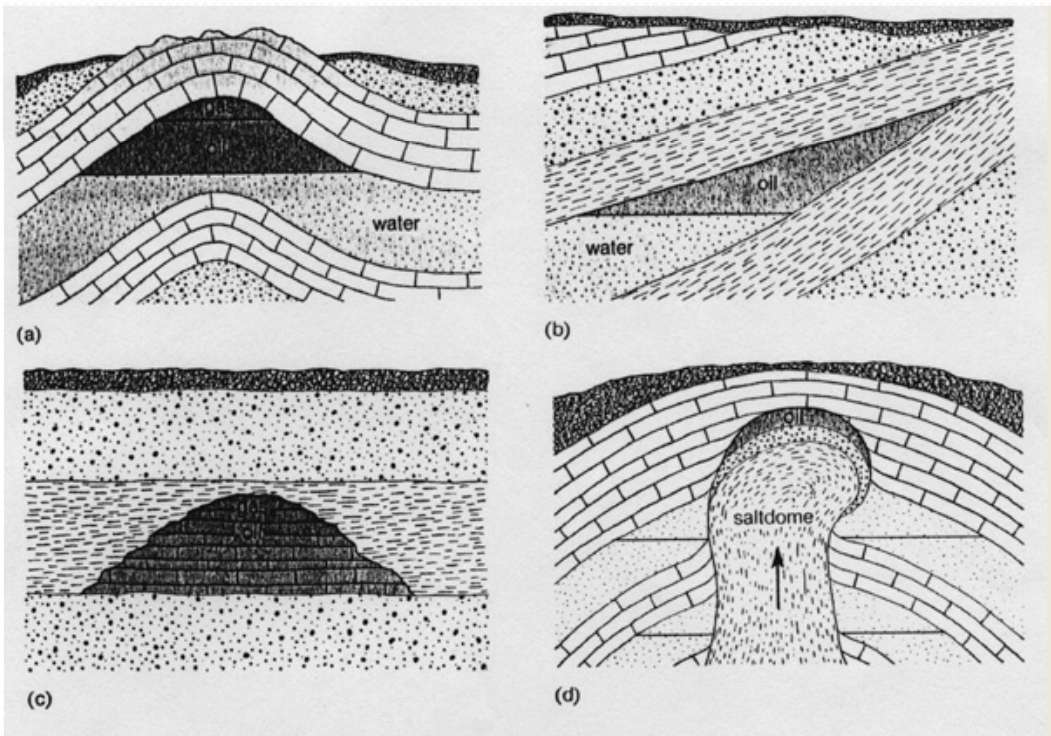
# نحوه ارزشیابی

- پایان ترم (۸۰ درصد نمره نهایی)
- پروژه درسی (Term paper) (۲۰ درصد نمره نهایی)

# تاریخچه صنعت نفت

- وجود تراوشات قدیمی در دوران باستان
- ۲۹ اوت ۱۸۵۹ اولین حفاری در پنسیلوانیا در عمق ۲۰ متری به نفت رسید و این سرآغازی شد برای صنعت نفت
- در ایران اولین تجسس در سال ۱۲۸۷ در مسجد سلیمان به نفت رسید.
- پس از ۳ سال پالایشگاه آبادان توانست نفت خام این ناحیه را مورد تصفیه قرار دهد.

# Oil Traps



# سنگ های مخزن

تمامی سنگهای مخزن رسوبی بوده به دو گروه اصلی تعلق دارند:

- ماسه سنگها (۵۹ درصد مخازن از این نوع هستند)
- سنگهای کربناته (۴۰/۲ درصد مخازن از این نوع هستند)
- سنگهای شکاف یافته (نظیر شیست ها ۰/۸ درصد از مخازن از این نوع هستند)

دو مشخصه اصلی سنگ مخزن عبارتند از:

- **تخلخل (Porosity)**
- **تراوایی (Permeability)**

# روش های اکتشاف نفت

## • روش های زمین شناسی

استفاده از زمین شناسی زیرزمینی، انجام حفاری اکتشافی و تهیه نمودارهای حفاری

## • روش های ژئوفیزیکی

### الف- روش ثقل سنجی یا گراویمتری

اندازه گیری تغییرات شتاب ثقل در نقاط مختلف یک ناحیه اکتشافی

### ب- روش مغناطیس سنجی

تغییرات حوزه مغناطیسی زمین در ناحیه حفاری مورد ارزیابی قرار می گیرد.

### ج- روش لرزه نگاری

ایجاد زلزله خفیف و ارزیابی بازتاب امواج پس از شکست و بازگشت به سطح زمین



# دکل های حفاری برای تولید نفت



# بهره برداری از نفت

- نصب مجموعه لوله ها و شیرهای مربوط (موسوم به درخت کریسمس) بر روی چاه
- هنگام بهره برداری دو حالت پیش می آید:
- فشار برای بهره برداری کافی است.
- فشار ناکافی است و باید از روش های نظیر پمپ کردن یا Gas lift استفاده کرد.
- ضریب بازیابی مخزن میزان نفت بازیابی شده به نفت کل مخزن است که معمولاً بین ۱۵ تا ۵۰ درصد می باشد.

# جداسازی گاز از نفت خام

بسته به محدوده فشار از جداسازهای زیر استفاده می شود:

- جداسازهای تک مرحله ای

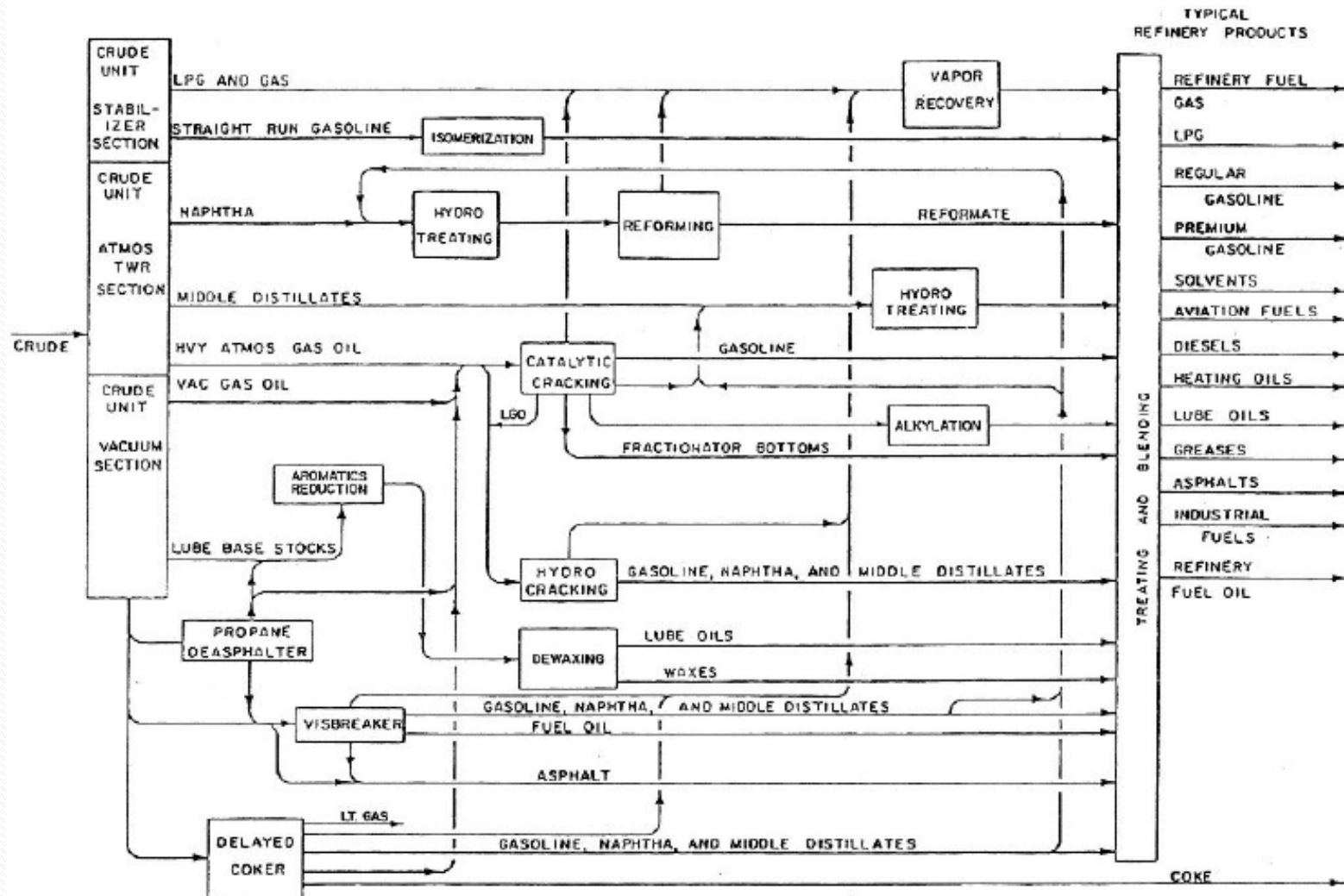
- جداسازهای چند مرحله ای

نفت خام پس از جداسازی گاز و آب همراه از طریق خط لوله، تانکرهای نفتی یا کشتی های نفت کش غول پیکر برای پالایش به پالایشگاه ارسال می شود.

# Refining



# نمودار جعبه ای یک واحد پالایشی



# ماموریت ما در این درس

تبدیل عملیات پیچیده پالایشگاهی برای تولید محصولات از خوراک به مجموعه ای از فرآیندهای پالایش شناسایی شده



دانشگاه علم و صنعت ایران  
دانشکده مهندسی شیمی

# فرآیندهای پالایش: آزمایشات متداول نفتی

نیمسال دوم سال تحصیلی ۱۳۸۹-۱۳۹۰  
مدرس: دکتر ثباتی

# محصولات اصلی یک واحد پالایشی

● محصولات با نقطه جوش پایین

۱. پروپان

۲. بوتان

۳. گاز مایع (LPG)

● بنزین

● سوخت جت

● دیزل

● سوخت‌های سنگین پالایشگاهی

● روغن

● قیر

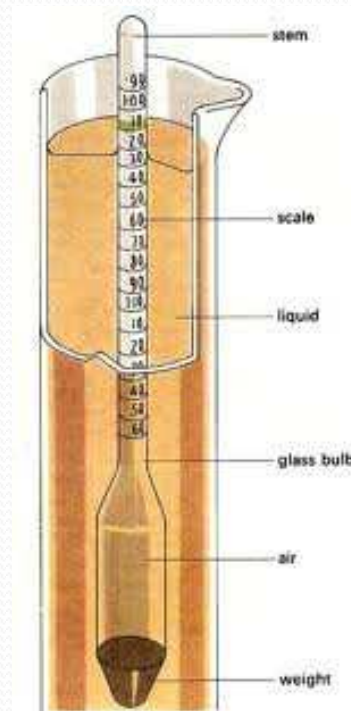


# روش های آزمایش فرآورده های نفتی

در این بخش با آزمایشات متداولی که بر روی فرآورده های نفتی انجام می شوند آشنا می شویم.

# چگالی

- در مورد مواد نفتی بیشتر بر حسب درجه API معرفی می شود.
- برای اندازه گیری چگالی و وزن مخصوص از هیدرومتر یا پیکنومتر استفاده می شود.



$$^{\circ}API = \frac{141.5}{Sp.gr\left(\frac{60^{\circ}F}{60^{\circ}F}\right)} - 131.5 \Rightarrow Sp.gr\frac{60^{\circ}F}{60^{\circ}F} = \frac{141.5}{^{\circ}API + 131.5}$$

# فشار بخار رد (Reid Vapor Pressure)



- آزمایش مخصوص فرآورده های سبک نظیر LPG و بنزین
- ظرف حاوی نمونه و هوا
- مجموعه در یک حمام با دمای 100 F قرار میگیرد و مانومتر پس از تعادل در این دما RVP را نشان می دهد.
- RVP با TVP متفاوت است و نمودارهایی برای تبدیل آنها وجود دارد.

# تقطیر ASTM



- منحنی حجم تقطیر شده بر حسب دما برای برش هیدروکربنی مورد نظر را به دست می‌دهد.
- تا حدودی منعکس کننده ترکیب فرآورده است.
- گستره نقطه جوش آن را به دست می‌دهد.

$$\text{Distillation range (D.R.)} = \text{F.B.P} - \text{I.B.P}$$

# تعیین رنگ

- رنگ یکی از نشانه های کیفیت در فرآورده های سبک (رنگ سیاه گازوئیل معرف حضور ذرات آسفالتی)
- رنگ روغن ها معرف مواد سازنده آن ها:
  ۱. رنگ زرد - قرمز: برش های پارافینی
  ۲. رنگ سبز - آبی: برش های نفتنی
- نحوه انجام آزمایش: مقایسه رنگ نمونه با رنگ شیشه های استاندارد

# نقطه اشتعال (Flash point)

- معرف میزان مواد فرار موجود در یک نمونه
- نحوه انجام آزمایش:
- گرم کردن مقدار معینی نمونه با سرعت ثابت
- پس از تجمع کافی ترکیبات فرار در بالای نمونه، عبور یک شعله باعث ایجاد یک جرقه می شود. این نقطه، نقطه اشتعال است.
- با افزایش بیشتر دما به نقطه ای می رسیم که در آن جرقه ایجاد شده خاموش نمی شود که این نقطه احتراق (Fire point) است.
- این آزمایش در ظرف های درباز (open cup) یا در بسته (closed cup) انجام می شود.

# اندازه گیری نقطه اشتعال

Cleveland (open cup)

Tag (Closed cup)



# نقطه ابری شدن (Cloud point) و نقطه ریزش (Pour point)

- معیاری از میزان پارافین ها در برش های روغنی
- نحوه انجام آزمایش:

نمونه به آهستگی و بدون همزده شدن سرد می شود به محض این که حالت کدوری یا ابر شیری رنگ در نمونه تشکیل شد دما را ثبت می کنند که این دما همان نقطه ابری شدن است. اگر نمونه را بیشتر سرد کنیم به حالتی می رسیم که نمونه سفت می شود. دمای مربوط به این حالت نقطه انجماد (Freezing point) است. اگر نمونه پس از انجماد کمی گرم شود دمایی را که نمونه شروع به مایع شدن می کند نقطه ریزش می نامند. نقطه ریزش چند درجه بالاتر از نقطه انجماد است.

**نقطه ریزش پایین ترین دمایی است که هنوز حرکت سیال در آن وجود دارد.**



# گرانروی (Viscosity)

- مقاومت داخلی سیال در مقابل جریان
- گرانروی دینامیک و گرانروی سینماتیک
- گرانروی سینماتیک با اندازه گیری زمان عبور یک فراورده بین دو خط نشانه یک لوله موئینه استاندارد تعیین می شود.

• انواع ویسکومترها عبارتند از:

۱. Ubbel hode

۲. Canon - Fenske

۳. Fitz-Simons

۴. Zeit Fuchs

و ...

# انواع ویسکومترها

Ubbelohde



Canon-Fenske



# گرا نیروی

- جداولی برای تبدیل واحدهای مختلف ویسکوزیته به هم وجود دارد.
- ویسکوزیته از نظر کاربردی قابلیت پمپ شدن مواد و نوع جریان آن ها در لوله ها را تعیین می کند و از این حیث در انتقال حرارت هم تاثیر دارد.

# مقدار خاکستر (Ash content) و باقیمانده کربن کنرادسون (carbon conradson residue)

- مقدار خاکستر در فرآورده های سنگین اندازه گیری می شود.
- نحوه انجام آزمایش:

۱. حرارت دادن نمونه در بوته

۲. انتقال باقیمانده ذغالی به کوره

۳. سرد کردن بوته پس از خروج از کوره

۴. اندازه گیری مقدار خاکستر (املاح معدنی غیر فرار)

- باقیمانده کربن کنرادسون برای فرآورده های غیر فرار تعیین می شود.

نمونه در یک بوته تبخیر و تجزیه می شود سپس بخارها مشتعل می شود. پس از احتراق باقیمانده در بوته تکلیس می شود. بعد از سرد کردن، یک باقیمانده ذغالی حاصل می شود که با کم کردن خاکستر از آن، باقیمانده کربن کنرادسون بدست می آید.

# درجه نفوذ (Penetration)

- در فرآورده های جامد یا نیمه جامد نظیر قیرها اندازه گیری می شود.
- میزان نفوذ یک سوزن یا مخروط بر حسب دهم میلی متر در اثر یک وزنه مشخص (100 g) در یک مدت معین (5 s) در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  در نمونه مورد نظر اندازه گیری می شود.
- در طبقه بندی قیرهای جاده سازی به کار می رود.
- در مورد قیر نقطه ترک، کشش قیر و نقطه نرم شدن نیز اندازه گیری می شود.

# میزان گوگرد فرآورده های نفتی

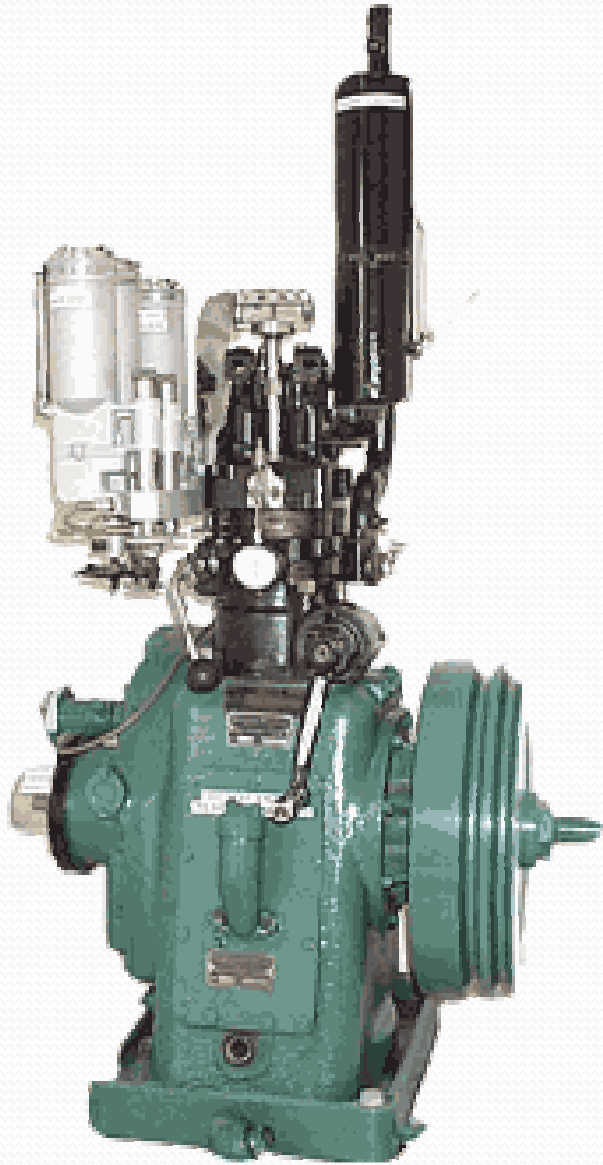
- با روش lamp و یا استفاده از XRF قابل اندازه گیری است.
- حضور گوگرد بر روی خواص فرآورده تاثیر منفی دارد.
- امروزه از لحاظ زیست محیطی کاهش میزان گوگرد فرآورده خیلی مهم است.

# روش های طبقه بندی سوختها

- علاوه بر آزمایشات متداول بر روی فرآورده های نفتی، یک رشته آزمایش نیز جهت شناخت کیفیت احتراق سوخت در موتور تک سیلندر استاندارد انجام می شود.

- در سال ۱۹۳۰، شرکت پژوهش سوخت ( **Cooperative Fuel Research** ) برای اولین بار یک موتور استاندارد برای انجام این مطالعات ارائه کرد. ((CFR))

## موتور C.F.R



- یک موتور تک سیلندر با نسبت تراکم متغیر است. در این موتور تنظیم نسبت هوا/سوخت با تغییر سطح سوخت در کاربوراتور عملی می شود.

- میزان کوبش در این موتور با مکانیزم خاصی ثبت می شود.



# وضعیت احتراق سوخت در موتورهای بنزینی - معرفی عدد اکتان

- برای افزایش بازده موتور در موتور های بنزینی باید نسبت تراکم را بالا برد. اگر افزایش نسبت تراکم از حد معینی فراتر رود در موتور کوبش یا تقه (knock) ایجاد می شود که پدیده ای نامطلوب است زیرا باعث گرم شدن بیش از حد موتور و افت قدرت آن می شود.
- عدد اکتان با بیش از ۵۰ سال سابقه به عنوان معیاری برای کیفیت احتراق سوخت در موتور های درون سوز به کار می رود.
- عدد اکتان ترکیب ایزو اکتان یا ۲و۲و۴ تری متیل پنتان پارافین شاخه داری است که خاصیت انفجاری در موتور ندارد برابر ۱۰۰ در نظر گرفته می شود.
- عدد اکتان ترکیب نرمال هپتان با خاصیت انفجاری زیاد برابر صفر در نظر گرفته می شود.

# روش تخمین عدد اکتان مخلوط هیدروکربنها

- روش هایی بر مبنای تکنیک آنالیزی (IR) در این زمینه ارائه شده است که بسیار سریع می باشد. ولی روشی که کاربرد وسیعی یافته است روش کروماتوگرافی گازی است. دستگانهایی نظیر کروموتان (Chromoctane) توسط شرکت IFP برای این منظور ارائه شده اند.
- تلاشهای تحقیقاتی زیادی برای تخمین عدد اکتان مخلوط ها از سازنده های خالص آنها انجام شده است.

# افزودنی های بهبود دهنده عدد اکتان

- افزودن مواد ضد کوبش نظیر تترا اتیل سرب به سوخت که به دلیل مشکلات زیست محیطی عدیده امروزه به طور کامل متوقف شده است.
- افزودن مواد اکسیژن دار نظیر متانول، اتانول، MTBE به بنزین جهت افزایش عدد اکتان
- در این شرایط باید پایداری فازی سوخت در دماهای پایین، خوردگی آن و مسائل زیست محیطی مورد ارزیابی قرار گیرد.
- MTBE به دلیل ارزش حرارتی و نقطه انجماد مطلوب، حلالیت کم در آب و پایداری در مقابل اکسیداسیون گزینه ای مطلوب محسوب می شود و مورد استفاده گسترده می باشد.
- عدد اکتان پژوهش (RON) برای MTBE برابر **۱۱۸** گزارش شده است.

# وضعیت احتراق سوخت در موتورهای دیزلی - معرفی عدد ستان

- ساختار شیمیایی سوخت دیزل بر خلاف بنزین باید به صورتی باشد که احتراق خود به خود را تسهیل نماید. این کیفیت با معیار عدد ستان بیان می شود.
- معیار عدد ستان (Cetane Number) بر اساس مقایسه کیفیت احتراق سوخت مورد نظر با دو هیدروکربن خالص مبنا یعنی نرمال ستان ( $C_{16}H_{34}$ ) و آلفامتیل نفتالن قرار دارد.
- عدد ستان ترکیب نرمال ستان به علت کوتاهی دوره تاخیر برابر ۱۰۰ و عدد ستان آلفا متیل نفتالین به علت دوره تاخیر طولانی و در نتیجه کیفیت بد احتراق آن، صفر قرار داده می شود.
- به طور استاندارد عدد ستان در موتور C.F.R مجهز به محفظه احتراق نوع دیزلی انجام می شود.

# روش های مختلف تعیین عدد ستان

- روش اصلی انجام آزمایش در موتور مخصوص C.F.R است که این روش وقت گیر است. لذا از معیارهای ساده تری مثل اندیس دیزل برای تخمین درجه آرام سوزی استفاده می شود:

**اندیس دیزل (D.I.) = (نقطه آنیلین (oF) x API) / 100**

**عددستان = 0.72 x D.I. + 10**

- نقطه آنیلین پایین ترین دمایی است که در آن حجم های مساوی از آنیلین و فرآورده نفتی با هم مخلوط می شوند و تشکیل یک فاز مایع می دهند.
- تعیین نقطه آنیلین از آزمایشات مهمی است که در مورد برش های هیدروکربنی در محدوده جوشش دیزل انجام می شود.

# افزودنی های بهبود دهنده عدد اکتان

- مواد بهبود دهنده عدد ستان موسوم به پروستان ها اکسید کننده های ناپایداری هستند که در اثر تجزیه احتراق خود به خود را مساعد می کنند.
- این ترکیات از لحاظ شیمیایی عمدتاً از پراکسیدها و نیتراتها هستند.
- رایج ترین آنها ۲ اتیل هگزیل نیترات است.
- میزان افزایش عدد ستان بستگی به ترکیب و مشخصات سوخت اولیه دارد.
- برای عدد ستان اولیه (45 - 48) معمولاً با افزایش 300 – 1000 ppm از این مواد به سوخت شاهد افزایش ۳ تا ۵ واحدی در عدد ستان هستیم.

# سایر آزمایشات معمول در برش های نفتی

- تعیین میزان صمغ (Gum) در مورد برش بنزین
- میزان آروماتیک ها در برش های مختلف
- نقطه دود (Smoke point) برای برش نفت سفید
- عدد اسیدی برش (بر حسب واحد mg KOH/g)
- میزان آب برش
- پایداری حرارتی (Thermal stability)

و غیره



دانشگاه علم و صنعت ایران  
دانشکده مهندسی شیمی

# فرآیندهای پالایش: ترکیب نفت خام و روش های شناسایی آن

نیمسال دوم سال تحصیلی ۱۳۸۹-۱۳۹۰

مدرس: دکتر ثباتی



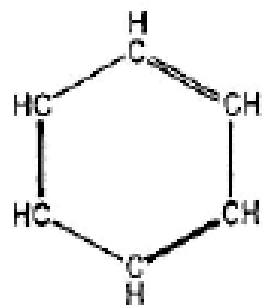
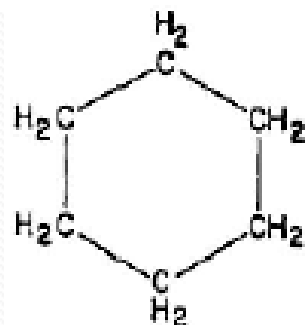
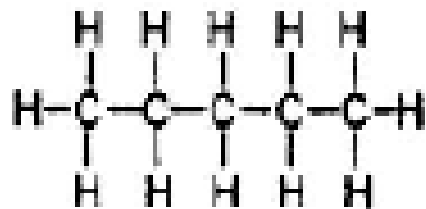
# نفت خام

- نفت خام اساساً از هیدروکربنها تشکیل شده است.
- این هیدروکربنها که تعداد اتم کربن و هیدروژن در محدوده C1 تا C50 قرار دارد متعلق به سه گروه پارافینی، نفتنی و آروماتیکی هستند.
- هیدروکربنهای سیر نشده اولفینی، دی الفینی و استیلنی در نفت خام وجود ندارند ولی ممکن است طی عملیات پالایش در فرآیندهای همراه با واکنش شیمیایی تولید شوند.
- همراه نفت خام، ترکیبات گوگردی و نیتروژنی هم وجود دارند.

Element	Percent by weight
Carbon	84–87
Hydrogen	11–14
Sulfur	0–3
Nitrogen	0–0.6

# تقسیم بندی انواع هیدروکربنهای موجود در نفت

خام



• پارافین ها با فرمول کلی



• نفتن ها با فرمول کلی



• آروماتیک ها

# انواع طبقه بندی های ارائه شده برای برش نفت خام

- طبقه بندی بر اساس دو برش کلیدی حاصل از تقطیر:

- برش کلیدی شماره ۱ حاصل از تقطیر اتمسفری با محدوده نقطه جوشش  $250 - 275\text{ }^{\circ}\text{C}$

- برش کلیدی شماره ۲ حاصل از تقطیر در فشار  $40\text{ mm hg}$  با محدوده جوشش  $275 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$

	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

# مشخصات مهم نفت خام

- API Gravity

- میزان گوگرد بر حسب wt %

- نقطه ریزش

- باقیمانده کربنی

- میزان نمک بر حسب واحد (lb/1000 bbl) ptb

- میزان نیتروژن، wt %

- محدوده نقطه جوش

# درجه API

- درجه API نفت خام های مختلف بین ۱۰ تا ۵۰ متغیر است.
- درجه API بیشتر نفت خام ها در دنیا بین ۲۰ تا ۴۵ متغیر است.
- یکی از معیارهای اصلی قیمت گذاری نفت خام درجه API آن است.
- هرچه درجه API بیشتر باشد، نفت خام سبکتر و مرغوب تر است لذا قیمت بیشتری دارد.

# میزان گوگرد

- میزان گوگرد نفت خام بر حسب درصد وزنی بیان می شود.
- میزان گوگرد نفت خام در کنار درجه API بر روی قیمت نفت خام تاثیر گذار است.
- نفت خام هایی که بیش از 0.5 wt% گوگرد دارند به عنوان نفت خام ترش (Sour crude oil) نامیده می شوند که احتیاج به فرآیندهای خاص کاهش گوگرد در عملیات پالایش دارند.

## نقطه ریزش

- نقطه ریزش از نظر تعیین محدوده قابلیت پمپ شدن نفت خام با اهمیت است.
- معمولاً محدوده نقطه ریزش در نمونه های مختلف نفت خام بین  $-60^{\circ}\text{C}$  تا  $^{\circ}\text{C}$  30 متغیر است.
- نقطه ریزش معیاری اولیه از پارافینی بودن یا آروماتیکی بودن نفت خام به دست می دهد. با این توضیح که نقطه ریزش ترکیبات پارافینی از ترکیبات آروماتیکی بیشتر است.

# باقیمانده کربنی

- باقیمانده کربنی می تواند به عنوان معیاری اولیه از میزان آسفالت نفت خام به کار رود.
- به عنوان یک قانون کلی هرچه میزان باقیمانده کربنی نفت خام کمتر باشد ارزش نفت خام بیشتر است.



# میزان نمک

- پارامتر مهمی در مورد نفت خام است که بر حسب (ptb) پوند نمک موجود در هر ۱۰۰۰ بشکه از نفت خام بیان می شود.
- به عنوان یک قانون اگر میزان نمک نفت خام بیشتر از 10 ptb باشد لازم است قبل از عملیات پالایش، از دستگاههای نمک زدا (Desalter) برای نمک زدایی از نفت خام استفاده کرد.
- در صورت عدم نمکزدایی از نفت خام شاهد خوردگی شدید و مشکلات عدیده پالایشی در پایین دست خواهیم بود.

# تعیین مشخصات نفت خام

- به منظور مشخص نمودن گروه‌های مختلف هیدروکربنی غالب در نفت خام می‌توان از معیارهای زیر استفاده کرد:
- تعیین عامل تشخیص (Characterization factor)
- تعیین اندیس ارتباط
- بررسی معیارهای ویژه ساده
- بررسی معیارهای ویژه مرکب
- انجام آزمایش تقطیر TBP

# عامل تشخیص و اندیس ارتباط

$$K_w = \frac{T_B^{1/3}}{G}$$

$$CI = \frac{87.552}{T_B} + 473.7G - 456.8$$

where

$T_B$  = mean average boiling point, °R

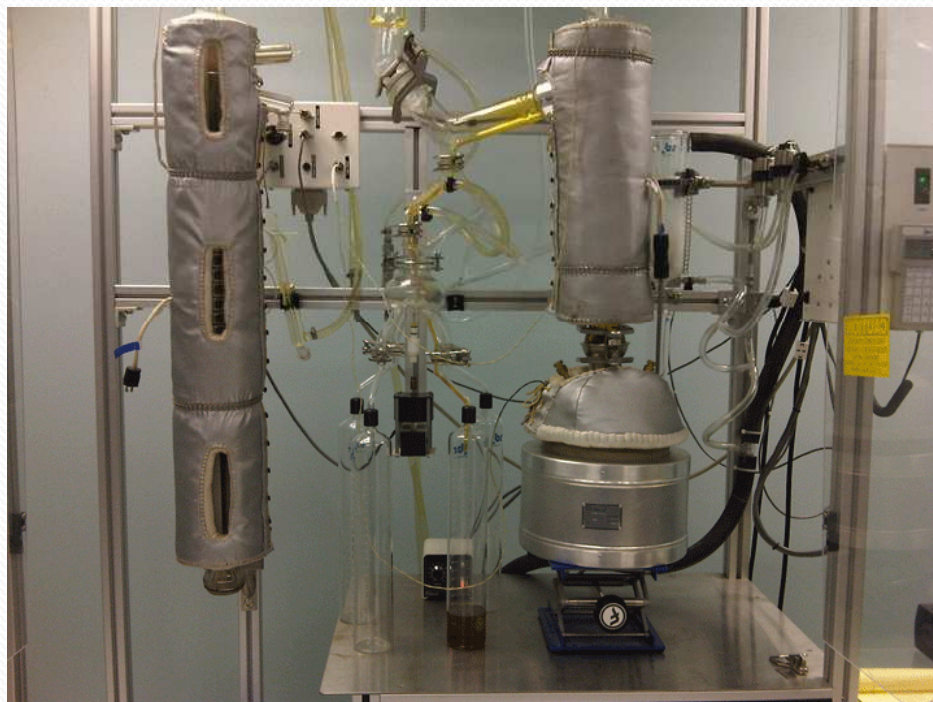
$G$  = specific gravity at 60°F.

- ارزیابی منحنی نقطه چگالی - نقطه جوش برای هیدروکربنهای مختلف ما را به وجود ارتباط بین این پارامترها و نوع هیدروکربنها هدایت می کند. بر این اساس عامل تشخیص (K) یا اندیس ارتباط (C.I.) معرفی می شود.
- $K_w$  یا  $K_{UOP}$  بین ۱۰ برای برشهای شدیداً آروماتیکی و ۱۵ برای برشهای شدیداً پارافینی متغیر است.
- در تعیین نقطه جوش متوسط برشها دیدگاههای مختلفی وجود دارد. (مراجعه به کتاب)

# معیارهای ویژه ساده و مرکب

- با بررسی ویژگیهای فرآورده های نفتی مشخص شده است که مشخصات فیزیکی بستگی با ساختار مولکولی برش دارند. به عنوان نمونه در صورتی که هیدروکربنهای سازنده مخلوط پارافینی باشند، مقادیر چگالی برش و ضریب شکست پایین، نقطه آنیلین و نقطه انجماد بالا و عدد ستان زیاد است.
- شناخت تمامی یا قسمتی از این مشخصات تصور قابل قبولی از ماهیت برش نفتی ارائه می کند.
- در این روش ها از شناسایی سه مشخصه چگالی ( $d$ )، ضریب شکست ( $n$ )، جرم مولکولی  $M$  یا نقطه آنیلین ( $AP$ ) امکان می دهد که درصد کربن مربوط به ترکیبات پارافینی ( $CP$ )، نفتنی ( $CN$ )، و آروماتیکی ( $CA$ ) تعیین شود.
- فرمولهای مربوط به روش  $n.d.M$  و  $n.d.AP$  در جداول صفحه ۱۵۱ کتاب دکتر ابوالحمد آورده شده است.

# آزمایش تقطیر TBP



- این تقطیر معمولاً به نام نقطه جوش واقعی (TBP) نامیده می شود و براساس استاندارد ASTM D2892 انجام می شود.
- این آزمایش امکان به دست آوردن اطلاعات در مورد بازده برش های مختلف و مشخصات آنها را میسر می سازد.

# شرایط آزمایش TBP

- دستگاه شامل بالن جوش آور مجهز به گرم کن الکتریکی، ترموکوپل، ستون پر شده، سیستم ریفلاکس می باشد.
- تعداد سینی های تئوری بین ۱۵ تا ۱۸ می باشد و نسبت ریفلاکس ۵:۱ می باشد.
- تقطیر در دو فشار اتمسفری و خلاء انجام می شود.
- در این روش ابتدا حجم معینی از نمونه وارد بالن می شود. پس از آغاز تقطیر از سر ستون برشهای ۱٪ (یا هر حجم دیگر) دریافت و دمای اولیه و نهایی آن ثبت می شود.
- بخش اول تقطیر در فشار اتمسفری تا نقطه نهایی  $275^{\circ}\text{C}$
- بخش دوم ادامه تقطیر در فشار 40 mm Hg تا انتها
- لازم است از منحنی های مربوطه داده های تقطیر در خلا به داده های اتمسفری تبدیل شوند.

# خروجی آزمایش TBP

## 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

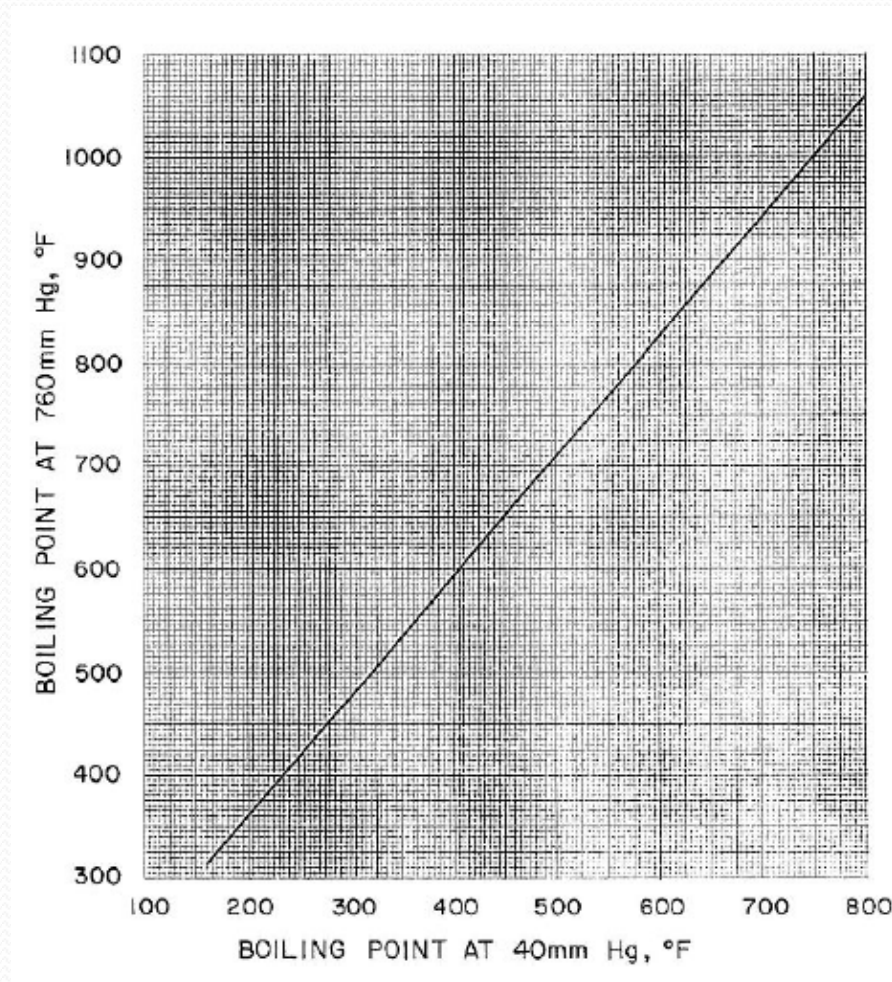
Stage 1—Distillation at atmospheric pressure, 751 mm. Hg  
 First drop, 84 ° F.

Fraction No.	Cut temp. ° F.	Percent	Sum. percent	Sp. gr. 60/60° F.	° API. 60° F.	C. I.	Refractive index, n <sub>D</sub> 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

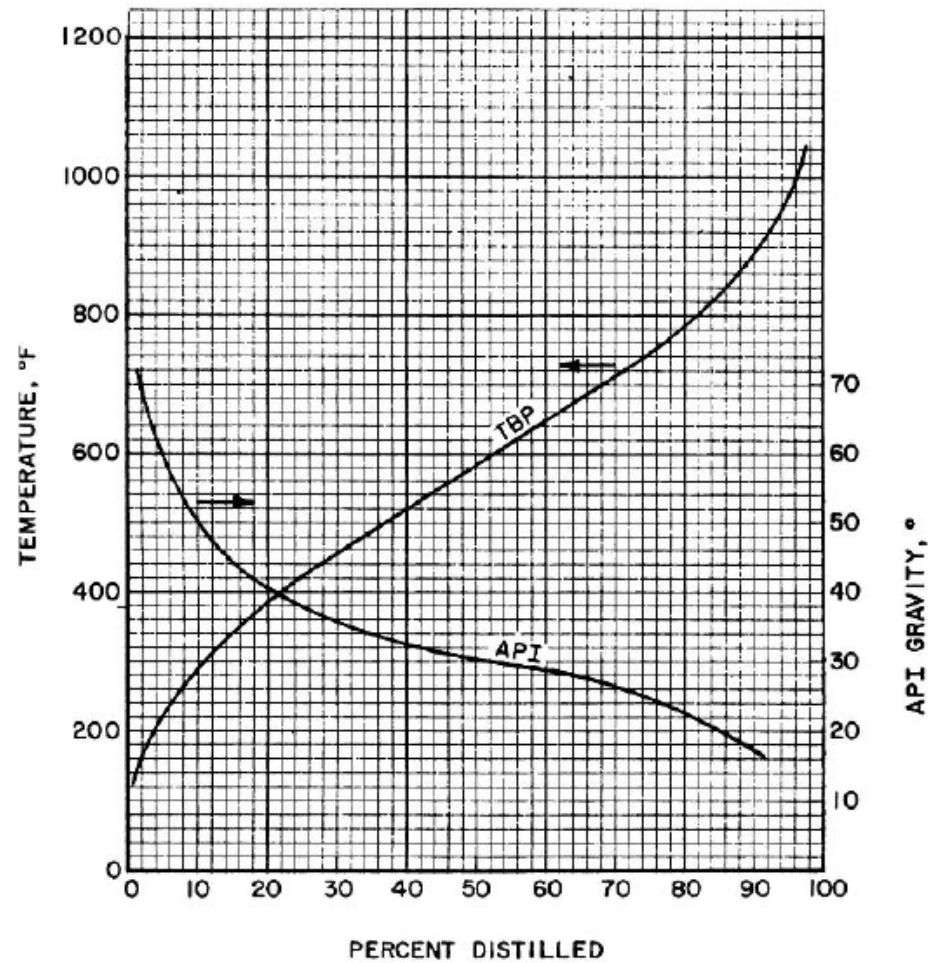
11	392	7.3	53.1	0.873	30.6	45	1.48274	155.2	42	Below 5
12	437	7.8	60.9	.879	29.5	44	1.48474	156.2	50	do
13	482	6.2	67.1	.889	27.7	45	1.49058	152.7	71	do
14	527	5.7	72.8	.901	25.6	48			125	10
15	572	6.9	79.7	.916	28.0	52			280	20
Residuum		20.3	100.0	.945	18.2					

# تبدیل داده های تقطیر در فشار 40 mmHG به فشار اتمسفری





# رسم منحنی تقطیر TBP و منحنی SpGr





دانشگاه علم و صنعت ایران  
دانشکده مهندسی شیمی

# فرآیندهای پالایش: نمک زدایی از نفت خام

نیمسال دوم سال تحصیلی ۱۳۸۹-۱۳۹۰

مدرس: دکتر ثباتی

## مقدمه

- اکثر نفت خام های کشف شده حاوی کلریدهای سدیم و منیزیم، اندکی سولفات، سیلیس و اکسیدهای آهن می باشند.
- کلریدها و سولفات ها به حالت محلول در قطره های کوچک آب معلق در نفت خام وجود دارند.
- میزان نمک در نمونه های مختلف نفت خام متفاوت است.
- اگر میزان املاح موجود در نفت خام از 10 ptb ( ۱۰ پوند نمک به ازای هر بشکه نفت خام) بیشتر باشد حتماً لازم است نفت خام نمک زدایی شود.
- جدیداً بعضی پالایشگرها نمک زدایی از نفت خام را حتی در شرایط کمتر از 10 ptb انجام می دهند.

# مشکلات حضور نمک در نفت خام

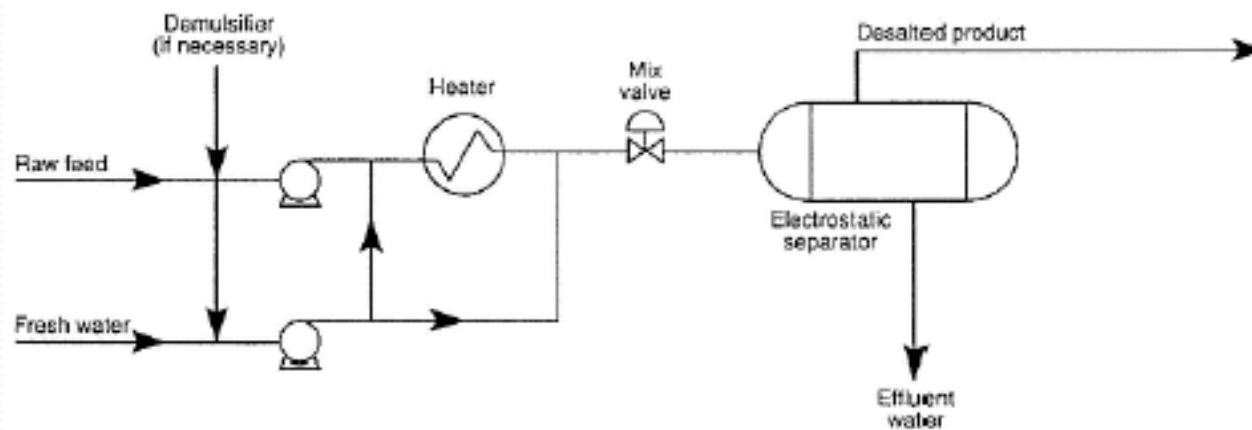
- ایجاد خوردگی در تجهیزات پالایشی
- ایجاد گرفتگی در لوله های مبدل های حرارتی و تشکیل رسوب در سطوح انتقال حرارت
- تشکیل اسید با تجزیه نمک های کلرید
- امکان تشکیل امولسیون در نفت خام به دلیل حضور ترکیبات فلزی و ایجاد اختلال در عملکرد واحدهای پالایشی کاتالیستی

# شرح فرآیند نمک زدایی

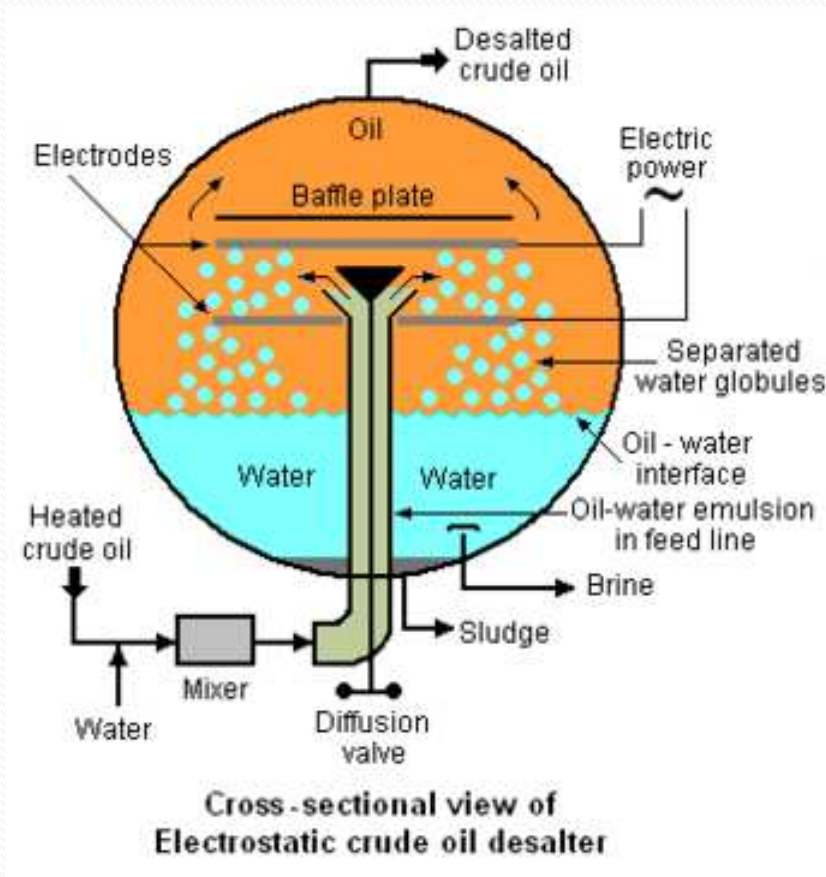
- اساس روش نمک گیری انحلال املاح موجود در نفت خام به وسیله آب است.
- دشواری این روش در تهیه مخلوط موثر آب و نفت، مرطوب سازی ذرات جامد و جداسازی آب شستشو از نفت است.
- یکی دیگر از هدف های نمک زدایی، حذف ذرات جامد معلق (ذرات ماسه، رس و ...) در نفت خام است. در این مورد بر حسب اندازه ذرات درصد حذف باید بین ۶۰ تا ۸۰ درصد باشد.

# عملیات نمک زدایی

- عملیات نمک زدایی به وسیله مخلوط کردن نفت خام با ۳ تا ۱۰ درصد حجمی آب انجام می شود.
- محدوده دمایی عملیات بین ۹۰ تا ۱۵۰ °C است.
- درصد آب مصرفی و دمای عملیات وابسته به چگالی نفت خام است.



# عوامل موثر بر بازده عملیات نمک زدایی



۱. pH

۲. دما

۳. چگالی نفت خام

۴. گرانی نفت خام

۵. نسبت حجمی آب شستشو به

نفت خام

# وابستگی میزان آب مصرفی و دما به چگالی نفت خام

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

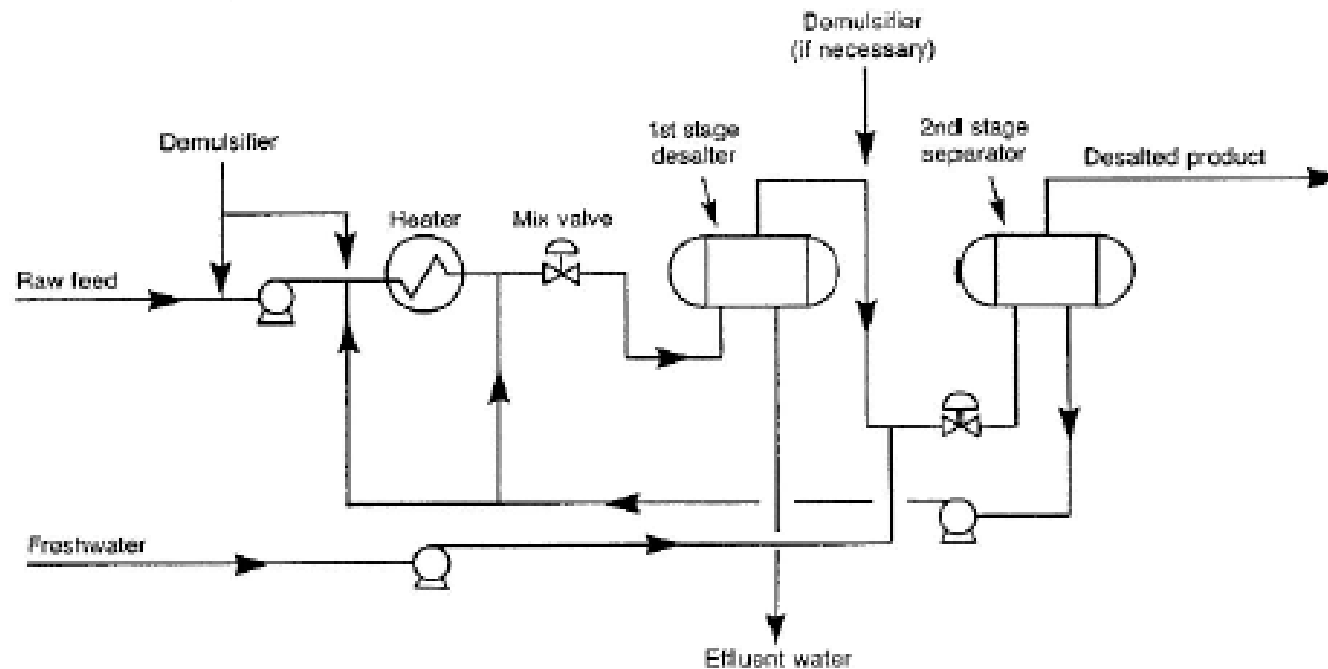


# نحوه جداسازی آب نمک از نفت

- نمک ها در آب شست و شو حل می شوند سپس در مخزن جداکننده آب و نفت از هم جدا می شوند.
- جدا شدن آب از نفت با روش های زیر انجام می شود:
- **در اثر افزودن مواد شیمیایی شکننده امولسیون (دمولسیفایر) به مخلوط**
- **با ایجاد یک میدان الکتریکی با پتانسیل بالا** (اختلاف پتانسیل لازم بین 16000 v تا 32000 v) است. در این سیستم ها می توان از جریان مستقیم و متناوب توأم استفاده کرد تا بازده کلی افزایش یابد.
- نفت خام های نفتی در مقایسه با سایر نفت ها، امولسیون های پایدارتری ایجاد می کنند که موجب کاهش بازده نمک زدایی می شود. در این شرایط باید دما از  $135^{\circ}\text{C}$  بالاتر و pH در محدوده ۶-۸ انتخاب شود.

# استفاده از نمک زداهای دو مرحله ای

- در مواردی که میزان نمک نفت خام زیاد است از این سیستم استفاده می شود تا بازده نمک زدایی افزایش یابد. بازده نمک زدایی تک مرحله ای تا ۹۵٪ قابل افزایش است.
- در واحدهای دو مرحله ای امکان افزایش بازده نمک زدایی تا ۹۹٪ وجود دارد.





دانشگاه علم و صنعت ایران  
دانشکده مهندسی شیمی

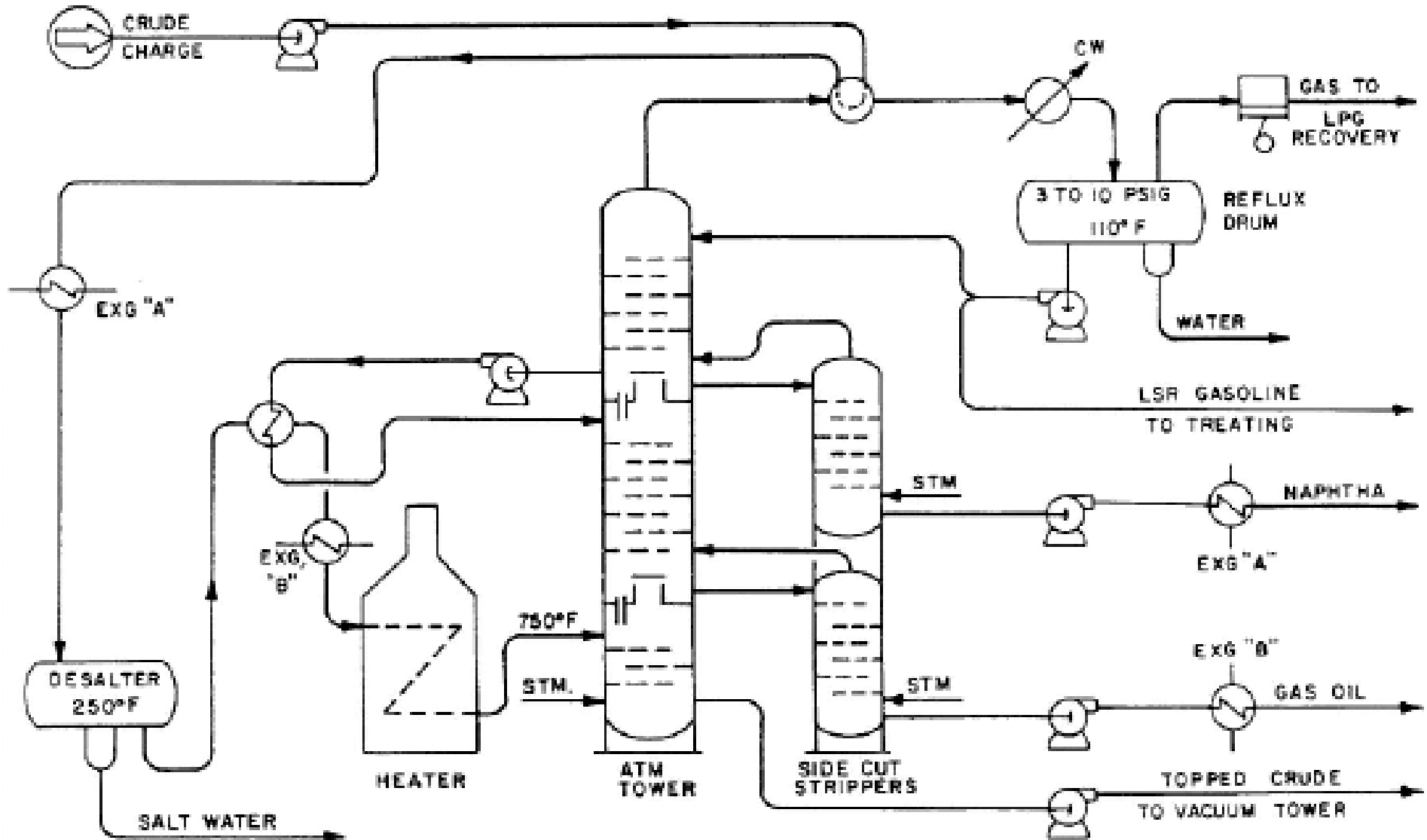
# فرآیندهای پالایش: تقطیر نفت خام

نیمسال دوم سال تحصیلی ۱۳۸۹-۱۳۹۰  
مدرس: دکتر ثباتی

## مسیر نفت خام ورودی تا فرآیند تقطیر اتمسفری

- نفت خام پس از نمک زدایی از مجموعه ای از مبدل های حرارتی عبور داده می شود تا دمای آن تا حدود  $280^{\circ}\text{C}$  افزایش یابد.
- تبادل حرارت در این مبدل ها با فرآورده ها و جریان های برگشتی به ستون تقطیر انجام می شود.
- نفت خام سپس از یک کوره حرارتی عبور می کند و دمای آن به بالاتر از  $350^{\circ}\text{C}$  افزایش می یابد. در این شرایط بخشی از نفت خام تبخیر می شود.
- مخلوط مایع و بخار به دست آمده وارد منطقه تبخیر ناگهانی (Flash zone) برج تقطیر اتمسفری می شود.

# Simplified PFD of atmospheric distillation unit



# برج تقطیر اتمسفری

- در ناحیه Flash zone بخش بخار خوراک از مواد سنگین تر جدا شده و به سمت سینی های بالاتر (منطقه غنی سازی ستون) حرکت می کند.
- بخش مایع خوراک به سمت پایین ستون (ناحیه استریپینگ) جریان می یابد.
- جریان برگشتی (reflux) خروجی از کندانسور از بالای برج به ستون تقطیر وارد می شود. هدف ریفلاکس تنظیم دمای ستون و تفکیک بهتر است.
- از پایین ستون بخار آب جهت دفع مواد فرار از محصول باقیمانده وارد ستون می شود.
- در این ستون جداسازی بر اساس اختلاف نقطه جوش انجام می شود. بین بالا و پایین برج گرادیان دما (از حدود  $70^{\circ}\text{C}$  در بالا تا حدود در پایین  $350^{\circ}\text{C}$ ) وجود دارد.
- ستون تقطیر اتمسفری مجهز به ۳۰ تا ۵۰ سینی است. در حدود ۵ تا ۸ سینی برای هر فرآورده در نظر گرفته شده است.

# محدوده نقطه جوشش برش های مختلف

**Table** Boiling Ranges of Typical Crude Oil Fractions

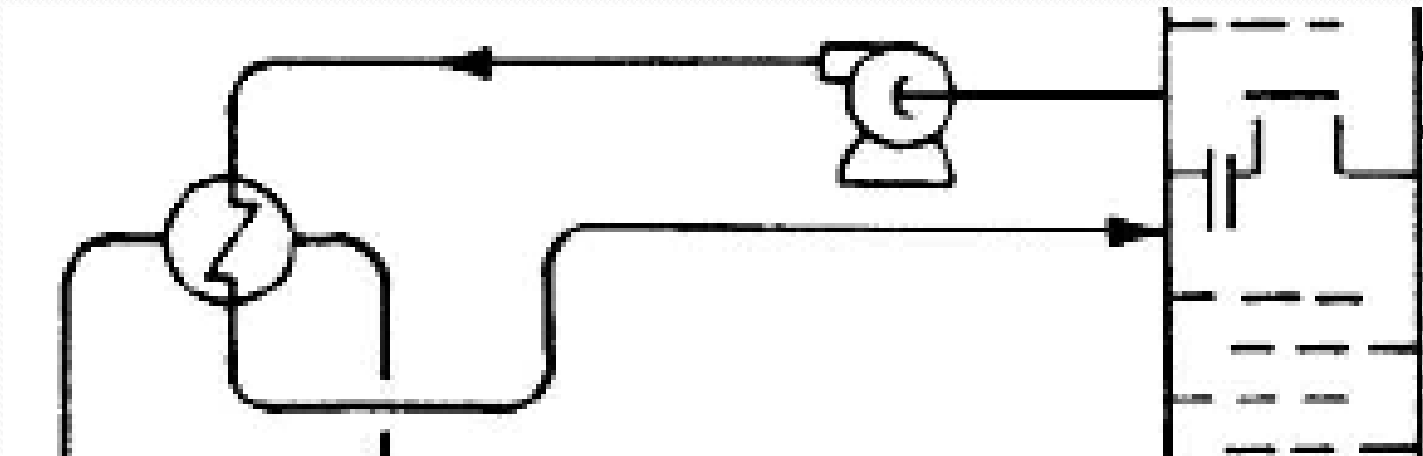
Fraction	Boiling ranges, °F	
	ASTM	TBP
Butanes and lighter		
Light straight-run naphtha (LSR)	90–220	90–190
Heavy straight-run naphtha (HSR)	180–400	190–380
Kerosine	330–540	380–520
Light gas oil (LGO)	420–640	520–610
Atmospheric gas oil (AGO)	550–830	610–800
Vacuum gas oil (VGO)	750–1050	800–1050
Vacuum reduced crude (VRC)	1050+	1050+

تا این برش در برج تقطیر  
اتمسفری جدا می شود.



# استفاده از کولرهای جانبی ( Pump ) (around

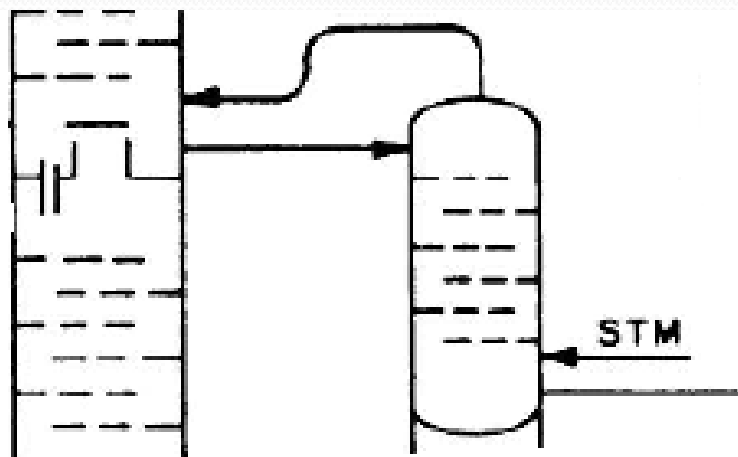
- برای کاهش بار حرارتی کندانسور از کولرهای جانبی در برج تقطیر اتمسفری استفاده می شود به نحوی که یک جریان داخلی را از برج تقطیر خارج و پس از تبادل حرارت با یک جریان سرد به برج باز می گردانند.





# استریپرهای جانبی (side stripper)

- معمولاً مقداری مواد سبک همراه فرآورده ها باقی می ماند و جدا نمی شود.
- حضور مواد سبک باعث کاهش نقطه اشتعال (flash point) فرآورده می شود که از لحاظ ایمنی مشکل ساز است.
- لذا فرآورده ها را به ستون های جانبی کوچکی (مجهز به ۴ تا ۱۰ سینی) منتقل می کنند تا مواد سبک آنها جداسازی شود.
- در این برج های جانبی از بخار آب برای دفع مواد سبک از فرآورده استفاده می شود.
- در پایین برج تقطیر اتمسفری نیز بخار آب تزریق می شود تا گازوئیل به جا مانده در باقیمانده اتمسفری جداسازی شود.



# برش های حاصل شده در برج تقطیر اتمسفری

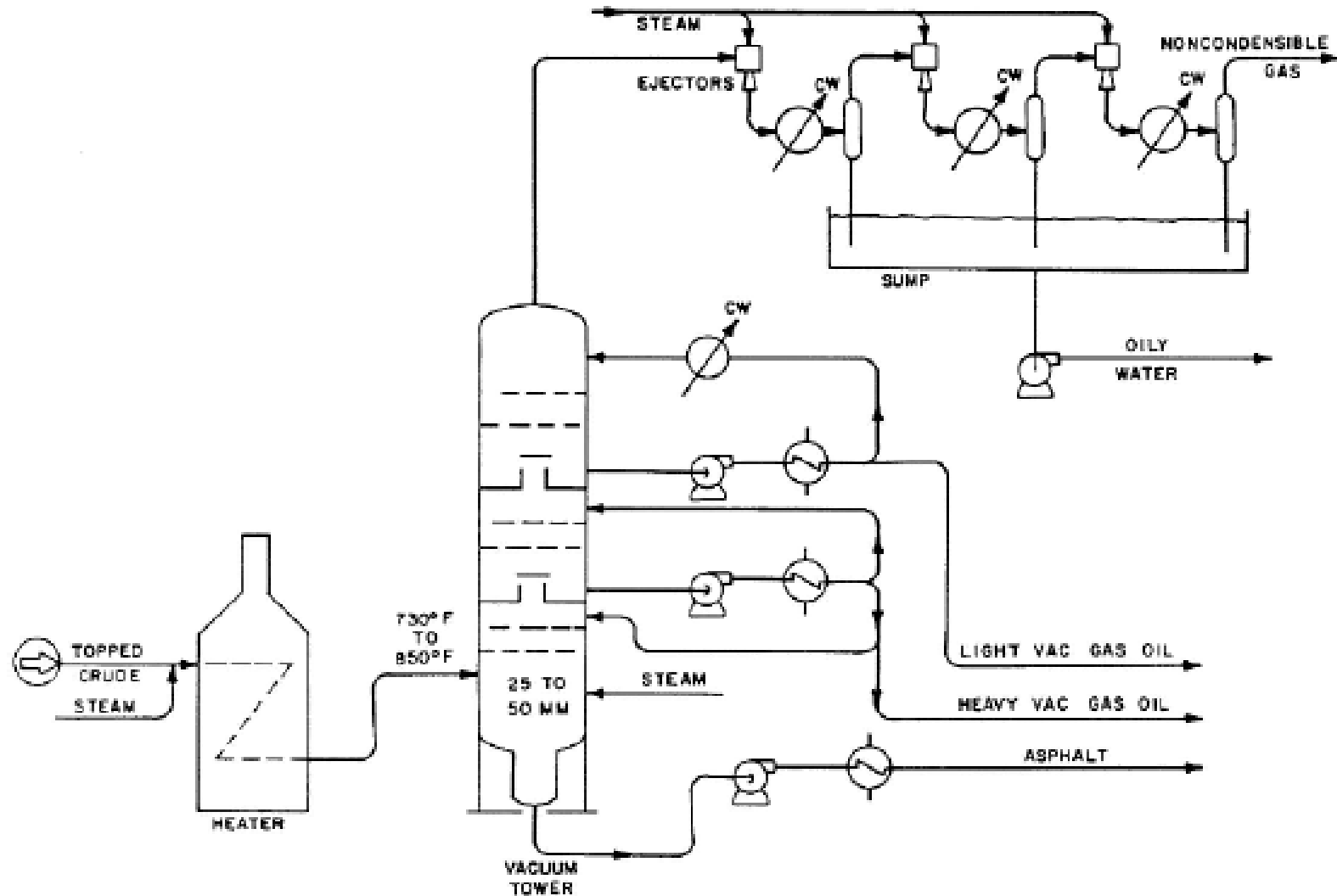
- گازهای سبک
- گازهای مایع شده (LPG)
- بنزین سبک و سنگین
- کروسین (شامل نفت سفید و سوخت جت)
- گازوئیل اتمسفری
- برش باقیمانده اتمسفری

برای تقطیر برش باقیمانده اتمسفری امکان افزایش بیشتر دما وجود ندارد چون باعث شکست حرارتی مولکول ها می شود لذا لازم است ادامه تقطیر در فشار کمتر از اتمسفر (شرایط خلاء) انجام شود.

# مسیر باقیمانده تقطیر اتمسفری تا برج خلاء

- باقیمانده تقطیر اتمسفری ابتدا وارد یک کوره می شود.
- در این کوره بخار آب تزریق می شود تا با کاهش زمان اقامت و فشار جزئی هیدروکربنها در کوره، از تشکیل کک جلوگیری شود.
- مقدار بخار آب مصرفی وابسته به فاصله جوش خوراک است و معمولاً بین 4.5 - 6 kg - به ازای هر بشکه خوراک می باشد.
- دمای خروجی از کوره با توجه به فاصله جوش خوراک و میزان تبخیر و پتانسیل تشکیل کک خوراک مشخص می شود.
- دمای خروجی از کوره بین  $380 - 450^{\circ}\text{C}$  متغیر است.

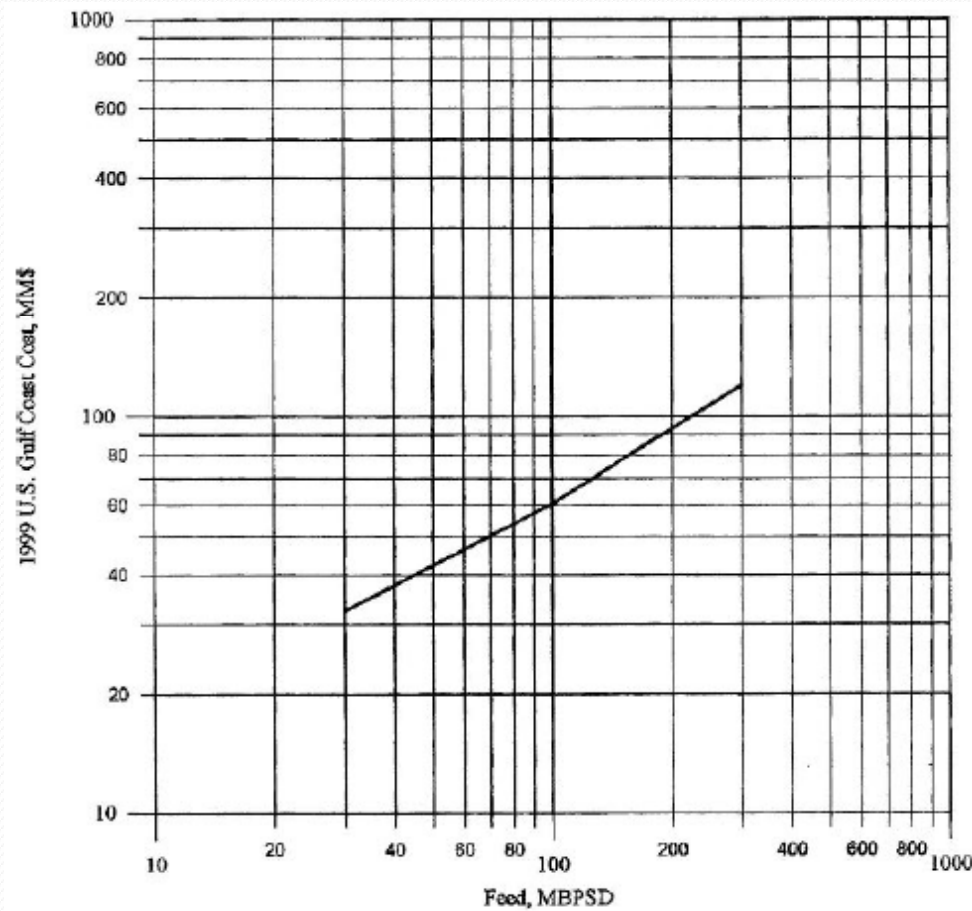
# Simplified PFD of vacuum distillation unit



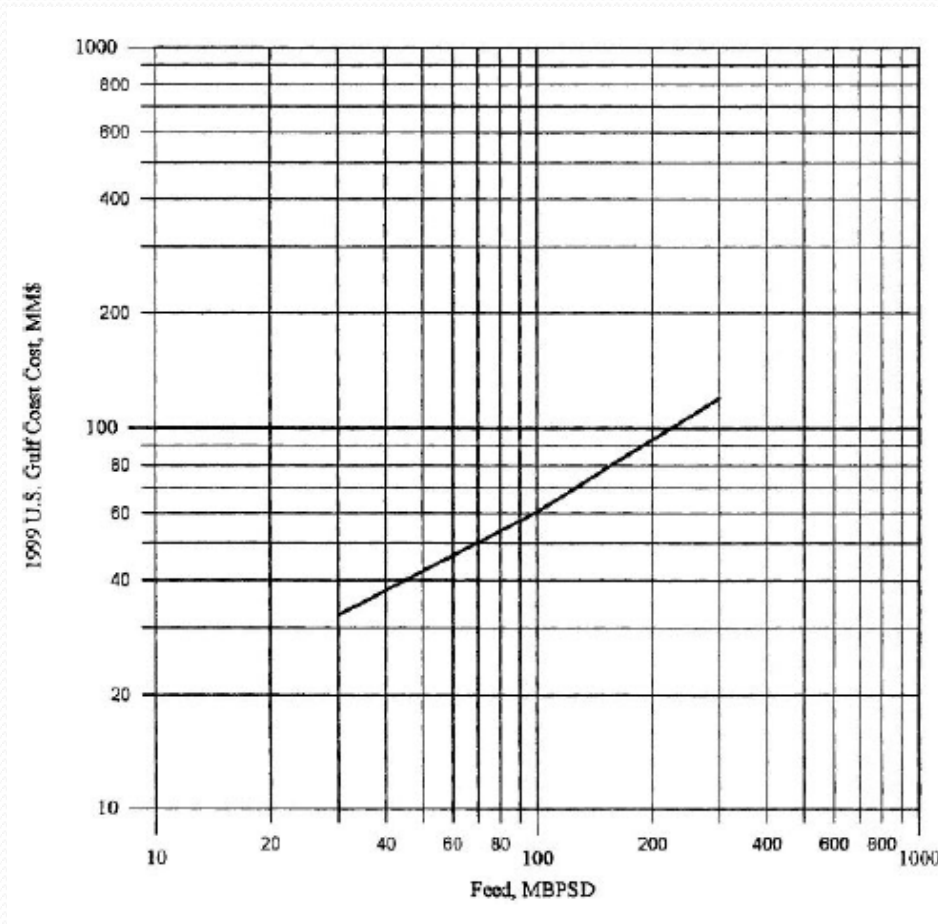
# برج تقطیر در خلاء

- فشار برج بین 40 mm Hg - 15 است.
- خلا در برج با استفاده از اژکتورها و کندانسورهای بارومتری تامین می شود.
- با توجه به کم بودن فشار، حجم بخار تولیدی به ازای هر بشکه خوراک ورودی در این برج بیشتر است لذا قطر برج خلاء بیشتر از اتمسفری است. قطر برج خلاء ممکن است تا 40 ft برسد.
- تعداد سینی های خلاء معمولاً بین ۸ تا ۲۰ عدد متغیر است.
- گازوئیل خلاء و فرآورده های جانبی برای روغن سازی قابل استفاده است.
- باقیمانده خلاء می تواند خوراک واحدهای Coker، Visbreaker و یا بسته به نوع نفت خام واحد تولید قیر باشد.

# تخمین هزینه سرمایه گذاری واحد تقطیر اتمسفری



# تخمین هزینه سرمایه گذاری واحد تقطیر در خلاء



# تخمین میزان Utility مورد نیاز برای واحد تقطیر خلأء

**Table 4.5** Vacuum Distillation Unit Cost Data

*Costs included*

1. All facilities required for producing a clean vacuum gas oil (single cut)
2. Three-stage jet system for operation of flash zone at 30 to 40 torr
3. Coolers and exchangers to reduce VGO to ambient temperature

*Costs not included*

1. Cooling water, steam, power supply
2. Bottoms cooling below 400°F (204°C)
3. Feed preheat up to 670°F (354°C),  $\pm 10$  (assumes feed is direct from atm crude unit)
4. Sour water treating and disposal
5. Feed and product storage
6. Multiple "cuts" or lube oil production

*Utility data (per bbl feed)*

Steam [300 psig (2068 kPa)], lb (kg)	10.0 (4.5)
Power, kWh	0.3
Cooling water circulation, gal (m <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	150 (0.57)
Fuel, MMBtu (kJ) <sup>b</sup>	0.03 (31,650)

<sup>a</sup> 30°F (16.7°C) rise.

<sup>b</sup> LHV basis, heater efficiency taken into account.





دانشگاه علم و صنعت ایران  
دانشکده مهندسی شیمی

# فرآیندهای پالایش: فرآیندهای مورد نیاز برای برش های حاصل از تقطیر نفت خام

نیمسال دوم سال تحصیلی ۱۳۸۹-۱۳۹۰

مدرس: دکتر ثباتی

# محصولات واحد تقطیر

- گازهای (C1-C4)
- برش بنزین سبک (C4 - C6)
- برش بنزین سنگین (C5 - C10)
- برش کروسین (شامل نفت سفید و سوخت جت) (C10 - C14)
- برش گازوئیل (C14-C20)
- برش باقیمانده اتمسفری
- فرآورده های تقطیر خلاء
- باقیمانده خلاء

## گازهای C1 تا C4

### وضعیت کیفی

- مخلوط C1 تا C4 باید تفکیک شود.

- میزان گوگرد فرآورده باید کاهش یابد.

### وضعیت کمی

- میزان تولید ناکافی است.

# بنزین (نفتا) سبک (C4 – C6)

## وضعیت کیفی

- عدد اکتان آن پایین است (بین ۳۰ تا ۶۰).
- میزان مواد سبک آن زیاد است لذا باید تثبیت شود.
- میزان گوگرد و احیاناً  $H_2S$  آن باید کاهش یابد.

## وضعیت کمی

- میزان تولید نا کافی است.

# بنزین (نفتا) سنگین (C5 – C10)

## وضعیت کیفی

- عدد اکتان خیلی پایین است بنابراین عملیات رفرمینگ جهت افزایش عدد اکتان لازم است.
- میزان گوگرد باید کاهش یابد.

## وضعیت کمی

- میزان تولید نا کافی است.

# برش کروسین (C10 – C14)

## وضعیت کیفی

- میزان گوگرد و آب آن باید کاهش یابد.
- اگر ثبات و نقطه انجماد آن برای سوخت جت مناسب نباشد باید تنظیم شود.

## وضعیت کمی

- بسته به هدف پالایشگاه متفاوت است.

# برش گازوئیل (C14-C20)

## وضعیت کیفی

- عدد ستان باید در حد لازم باشد.
- میزان گوگرد باید کاهش یابد.
- نقطه انجماد باید تنظیم شود.

## وضعیت کمی

- اضافی

## باقیمانده اتمسفری

### وضعیت کمی

- اضافی

### وضعیت کیفی

- گرانروی آن برای سوخت سنگین مناسب است.
- میزان گوگرد باید تنظیم شود.



# فرآورده های تقطیر خلاء

## وضعیت کیفی

- اندیس گرانروی کافی نیست و باید تنظیم شود.
- نقطه انجماد خیلی بالاست و باید تنظیم شود.
- میزان گوگرد باید تنظیم شود.

## وضعیت کمی

- برای ساخت روغن ها تولید می شوند.

## باقیمانده خلاء

### وضعیت کمی

- اضافی

### وضعیت کیفی

- درجه نفوذ و نقطه نرم شدن از نظر تولید آسفالت و قیر بررسی شود.
- جهت استفاده از نفت سوخت باید گرانیروی آن کاهش یابد.

# انواع پالایشگاه ها

- **پالایشگاههای ساده یا انرژی ساز**

انواع سوخت ها نظیر LPG، بنزین، نفت سفید، گازوئیل را تولید می کنند.

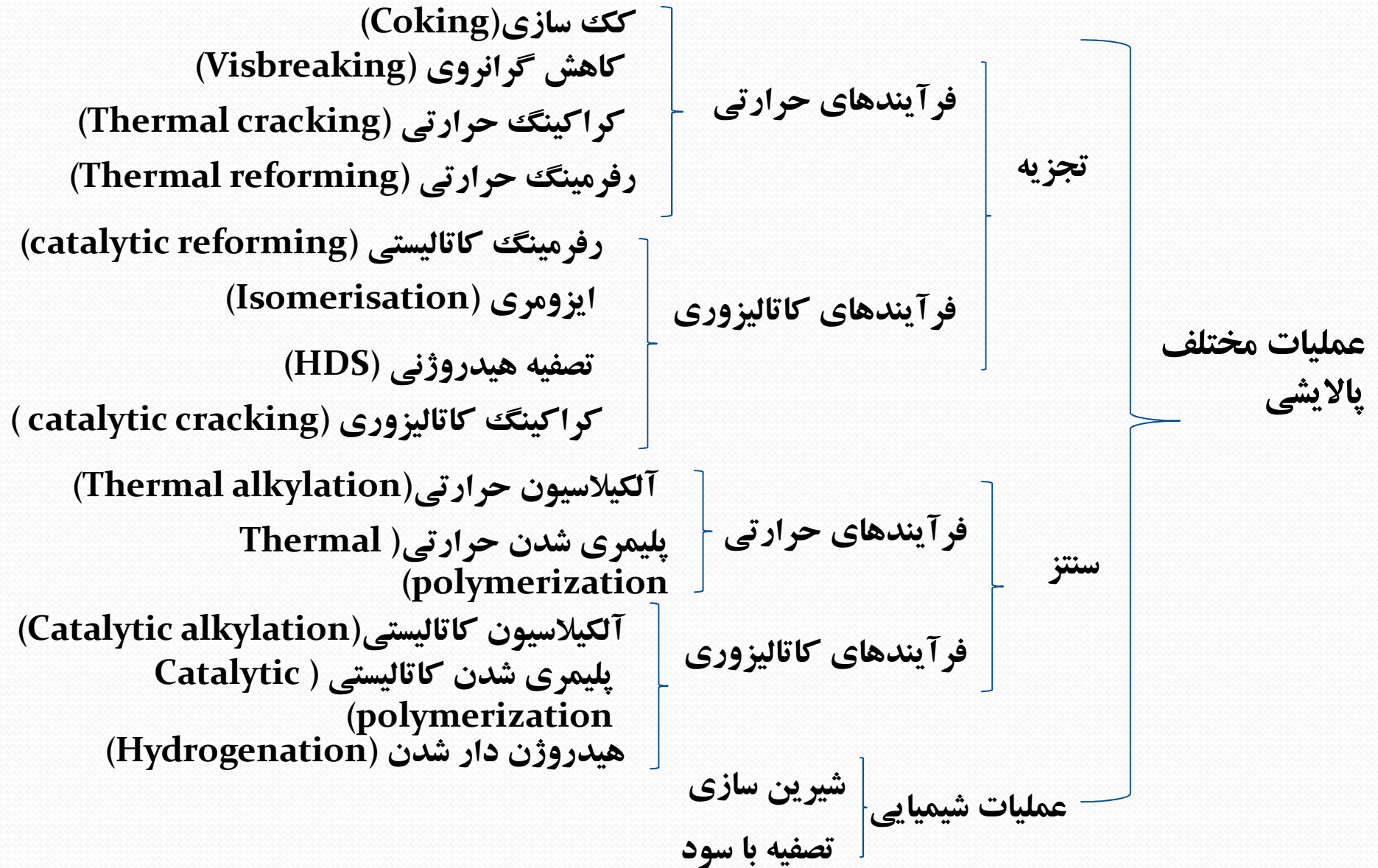
- **پالایشگاههای کامل یا روغن ساز**

در این پالایشگاه ها علاوه بر سوختها، روان کننده ها، پارافین ها و قیرها هم تولید می شوند.

- **پالایشگاههای پتروشیمیایی**

در این پالایشگاه ها علاوه بر مواد سوختی، مواد اولیه پتروشیمی نظیر اتیلن، پروپیلن، بوتن ها، بوتادین ها و آروماتیک ها از طریق کراکینگ با بخار و رفرمینگ تولید می شوند.

# تقسیم بندی عملیات مختلف پالایشی



# فرآیند کک سازی (Coking)

## خوراک فرآیند:

باقیمانده خلاء

## هدف فرآیند:

کاهش سوخت های سنگین و تولید سوخت های سبک به همراه کک

## فرآورده ها:

گاز، سوخت های سبک و کک

## شرایط عملیاتی:

دما در محدوده (480 – 520 °C) و فشار در محدوده (20 – 35 bar)

# فرآیند کاهش گرانیروی (Visbreaking)

## خوراک فرآیند:

باقیمانده ها به ویژه باقیمانده خلاء

## هدف فرآیند:

کاهش گرانیروی باقیمانده ها جهت استفاده به عنوان سوخت های سنگین

## فرآورده ها:

نفت سوخت مرغوب (از لحاظ ویسکوزیته) و مقاداری گازهای سبک

## شرایط عملیاتی:

دما در محدوده ( $460^{\circ}\text{C}$ ) و فشار در محدوده (10 – 20 bar)

# فرآیند کراکینگ حرارتی ( Thermal cracking)

## خوراک فرآیند:

گازوئیل یا باقیمانده ها

## هدف فرآیند:

تولید بنزین

## فرآورده ها:

گازها و سوخت ها

## شرایط عملیاتی:

دما در محدوده (470-510 °C) و فشار در محدوده (20 – 40 bar)

# فرآیند ریفرمینگ حرارتی ( Thermal reforming )

## خوراک فرآیند:

بنزین سنگین

## هدف فرآیند:

بهبود عدد اکتان

## فرآورده ها:

گاز - بنزین رفرمیت با اکتان بالا

## شرایط عملیاتی:

دما در محدوده (515-550 °C) و فشار در محدوده (25 – 50 bar)



# فرآیند رفرمینگ کاتالیستی ( catalytic reforming )

## خوراک فرآیند:

بنزین (نفتا) سنگین

## هدف فرآیند:

بهبود عدد اکتان

## فرآورده ها:

بنزین رفرمیت با اکتان بالا و آروماتیکها و هیدروژن

## شرایط عملیاتی:

دما در محدوده (480 - 520 °C) و فشار در محدوده (25 - 50 bar) و کاتالیزور پلاتین بر پایه سیلیس - آلومینا

# فرآیند ایزومری (Isomerisation)

**خوراک فرآیند:**

بنزین (نفتا) سبک

**هدف فرآیند:**

بهبود عدد اکتان

**فرآورده ها:**

بنزین سبک با اکتان بالا

# فرآیند تصفیه هیدروژنی (Hydrotreating)

## خوراک فرآیند:

بنزین ها، برش های میان تقطیر و روغن های روان ساز

## هدف فرآیند:

گوگردزدایی و افزایش پایداری

## فرآورده ها:

برش های گوگردزدایی شده

## شرایط عملیاتی:

کاتالیزور اکسید کبالت - مولیبدن دما در محدوده (370 - 410 °C) و فشار در محدوده (25 - 65 bar)

# فرآیند کراکینگ کاتالیزوری ( catalytic cracking )

## خوراک فرآیند:

گازوئیل های سنگین

## هدف فرآیند:

تولید فرآورده های سبک تر خصوصا بنزین

## فرآورده ها:

گاز و سوخت های سبک به ویژه بنزین

فرآیند آلکیلاسیون

**خوراک فرآیند:**

اولفین های سبک + ایزوپارافین ها

**هدف فرآیند:**

تولید بنزین با عدد اکتان بالا

**فرآورده ها:**

بنزین الکلیت



فرآیند پلیمری شدن

**خوراک فرآیند:**

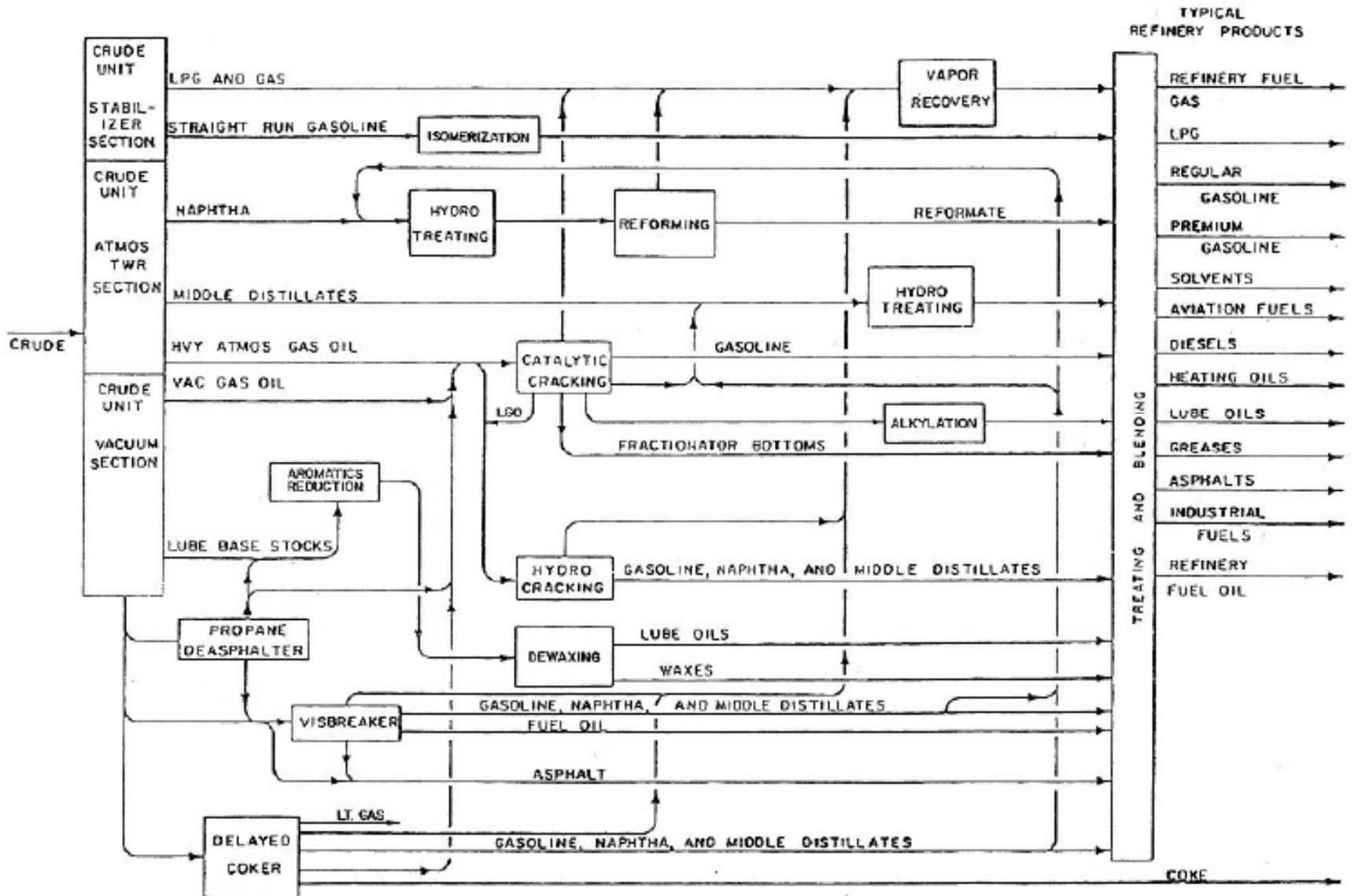
گازهای حاصل از فرآیند کراکینگ حرارتی

**هدف فرآیند:**

تولید بنزین با عدد اکتان بالا

**فرآورده ها:**

بنزین پلیمری





دانشگاه علم و صنعت ایران  
دانشکده مهندسی شیمی

# فرآیندهای پالایش: فرآیندهای (Coking) و (Visbreaking)

نیمسال دوم سال تحصیلی ۱۳۸۹-۱۳۹۰  
مدرس: دکتر ثباتی



# فرآیند Coking

- فرآیند Coking برای تبدیل محصول باقیمانده برج خلاء به برش های سبک تر نظیر گازوئیل واحد کک سازی (Coker gas oil) و کک به کار می رود.
- برش گازوئیل تولیدی در این فرآیند برای استفاده در واحدهای Catalytic cracking نظیر FCC جهت به حداکثر رساندن تولید بنزین قابل استفاده است.
- کک حاصل در فرآیند پس از اعمال فرآیندهای مناسب نظیر کلسیناسیون قابل استفاده در تولید الکتروود، گرافیت مصنوعی و ... است. همچنین امکان سوزاندن کک و استفاده از انرژی آن نیز وجود دارد.

# انواع فرآیندهای Coking

- فرآیند **Delayed coking** که پر کاربردترین نوع فرآیند coking است.

- فرآیند **Fluid coking**

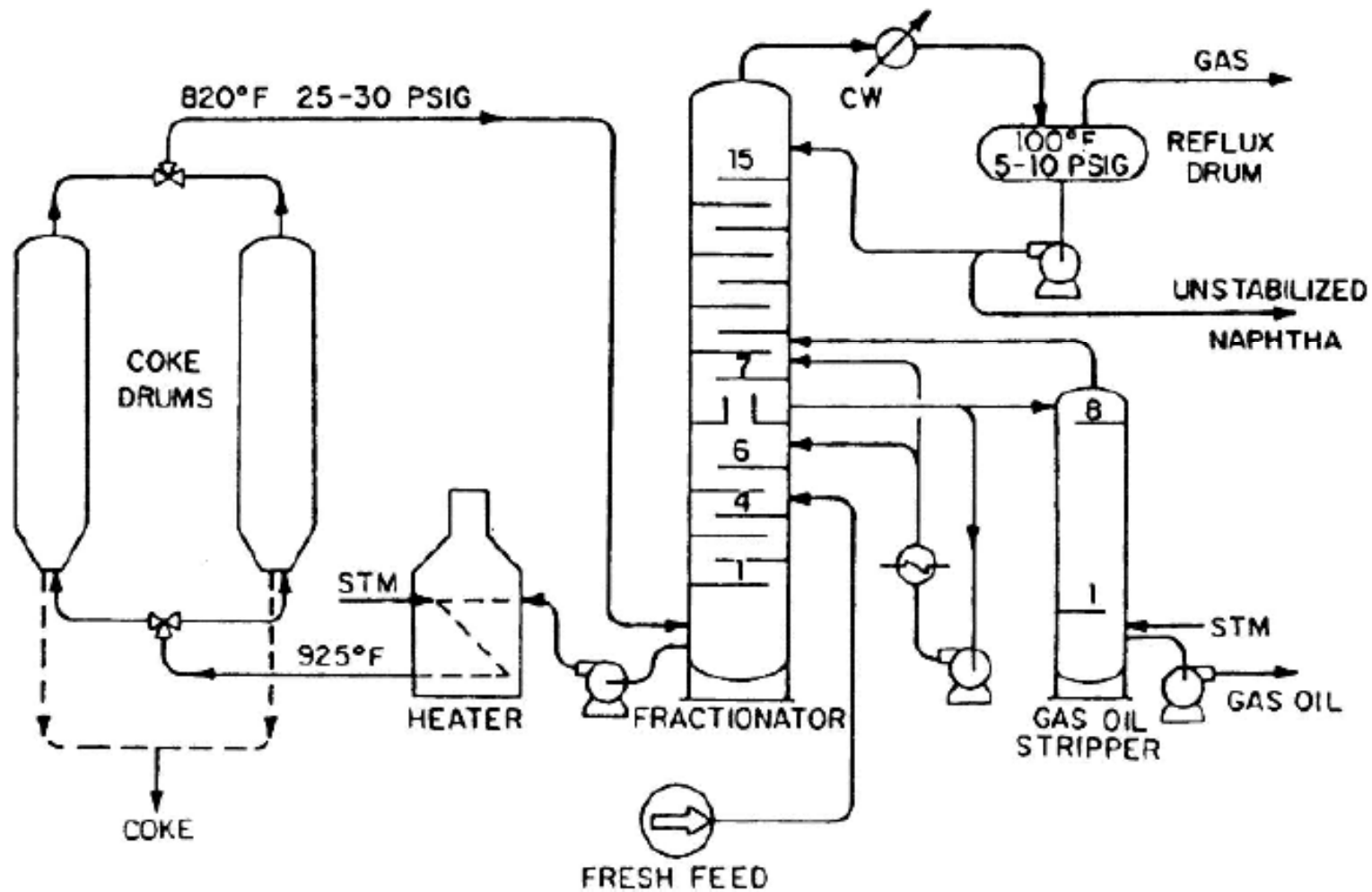
- فرآیند **Flexicoking**

دو فرآیند آخر بر مبنای تکنولوژی بستر سیال هستند و سال ها توسط شرکت Exxon مورد بررسی و توسعه قرار گرفته اند و هم اکنون در تعداد معدودی از پالایشگاه ها در حال عملیات هستند.

# توصیف فرآیند کک سازی تاخیری (Delayed coking)

- این فرآیند برای کاهش بازده تولید محصولات سنگین در پالایشگاه پیشنهاد شده است.
- در این فرآیند شکست حرارتی شدید (thermal cracking) برای خوراک های سنگین نظیر باقیمانده های خلاء اتفاق می افتد.
- با انتخاب شرایط مناسب عملیاتی نظیر زمان اقامت کوتاه در کوره ها و افزایش دمای خوراک بالاتر از دمای کک زایی می توان از تشکیل کک در کوره ها جلوگیری کرد.
- در این فرآیند خروجی کوره وارد مخازن بزرگی تحت عنوان Coke drum می شود و در این مخازن با زمان اقامت طولانی تشکیل کک انجام می شود به همین دلیل به این فرآیند کک زایی تاخیری (Delayed coking) گفته می شود. در فرآیند کک در مخازن به تدریج انباشته می شود.

# Delayed Coking PFD



# مشخصات عمومی فرآیند Delayed coking

- خوراک به طور متداول بالاتر از سینی ۴ از آنها وارد فرآیند می شود.
- گازهای داغ از بالای مخزن کک (Coke drum) وارد قسمت پایین برج می شوند.
- محصول گازوئیل و نفتای تثبیت نشده در برج جدا سازی می شوند.
- یک side stripper با ۶ تا ۸ سینی جهت اصلاح IBP گازوئیل مورد استفاده قرار می گیرد.
- دمای متعارف خروجی از کوره ( $482 - 500^{\circ}\text{C}$ ) است.
- افزایش دما بیش از این مقدار باعث افزایش ریسک گرفتگی لوله ها در کوره و کاهش دوره عملیات کوره بین دو کک زدایی می شود.
- به طور معمول لوله های کوره باید پس از یک دوره ۳ تا ۵ ماهه از عملیات تمیز و کک زدایی (Decoke) شوند.

# خارج کردن کک از مخازن

- وقتی یکی از coke drum ها پر شد، مسیر جریان به آن بسته می شود و جریان خروجی کوره به coke drum خالی هدایت می شود.
- سپس coke drum پر شده ایزوله می شود با عبور بخار هیدروکربنهای سبک باقیمانده از آن زدوده می شوند.
- سپس با وارد کردن آب سرد کک تشکیل شده خنک می شود.
- خارج کردن کک به روش مکانیکی یا هیدرولیکی انجام می شود.
- در روش هیدرولیکی با استفاده از جت های پر فشار آب کک از مخزن کنده می شود و بدین نحو جداسازی انجام می شود.
- معمولاً کک زدایی از قسمت پایین Coke drum انجام می شود.
- در نهایت کک جمع آوری شده با روش های مختلف نظیر استفاده از تسمه نقاله یا پمپ کردن منتقل می شود.

## زمانبندی عملیات

Operation	Hours
Fill drum with coke	24
Switch and steam out	3
Cool	3
Drain	2
Unhead and decoke	5
Head up and test	2
Heat up	7
Spare time	2
Total	48

# Delayed محاسبه بازده محصولات در عملیات coking

**Table 5.5** Coke Yields When Conradson Carbon Is Known

---

Coke wt%	=	$1.6 \times (\text{wt\% Conradson carbon}^a)$
Gas (C <sub>4</sub> -) wt%	=	$7.8 + 0.144 (\text{wt\% Conradson carbon}^a)$
Gasol. wt%	=	$11.29 + 0.343 (\text{wt\% Conradson carbon}^a)$
Gas oil wt%	=	$100 - \text{wt\% coke} - \text{wt\% gas} - \text{wt\% gasol.}$
Gasol. vol%	=	$(131.5 + \text{°API}) 186.5 (\text{gasol. wt\%})^b$
Gas oil vol%	=	$(131.5 + \text{°API}) 155.5 (\text{gas oil wt\%})^b$

---

<sup>a</sup> Use actual Conradson carbon when available.

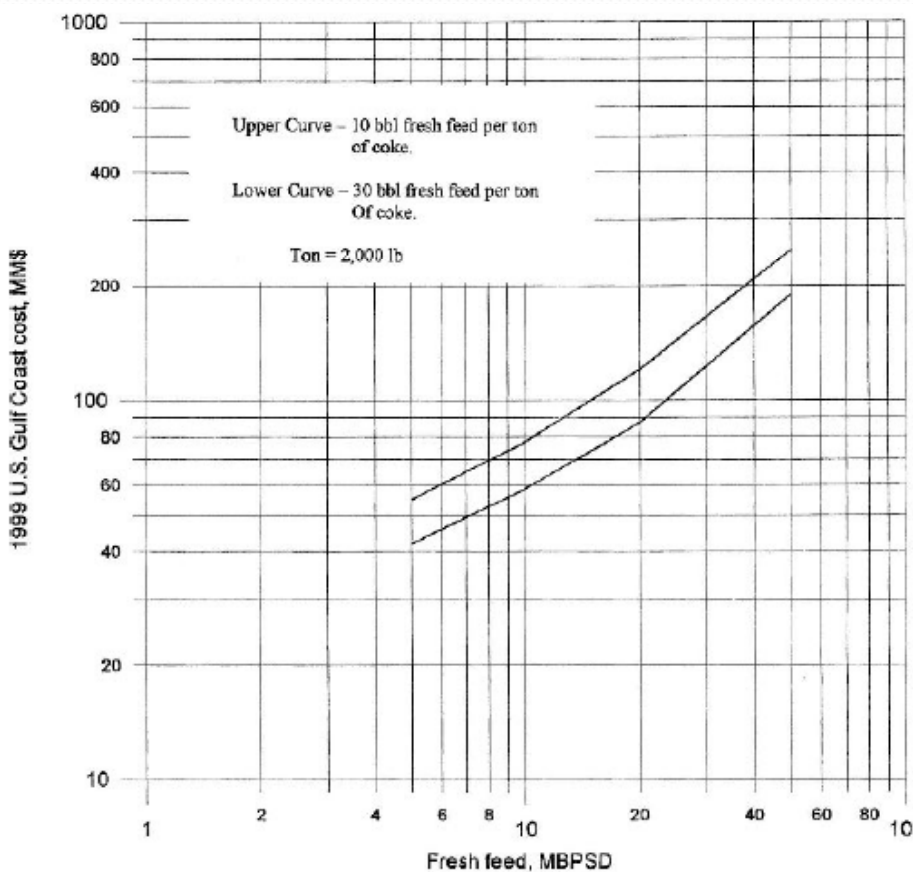
<sup>b</sup> All °API are those for net fresh feed to coker.

*Note:* These yield correlations are based on the following conditions:

1. Coke drum pressure 35 to 45 psig.
2. Feed is "straight-run" residual.
3. Gas oil end point 875 to 925°F.
4. Gasoline end point 400°F.



# تخمین هزینه سرمایه گذاری واحد Delayed coking



**Table 5.10** Delayed Coking Unit Cost Data

*Costs included*

1. Coker fractionator to produce naphtha, light gas oil, and heavy gas oil
2. Hydraulic decoking equipment
3. Coke dewatering, crushing to <2 in. and separation of material <1/4 in. from that >1/4 in.
4. Three days covered storage for coke
5. Coke drums designed for 50 to 60 psig (345 to 415 kPa)
6. Blowdown condensation and purification of waste water
7. Sufficient heat exchange to cool products to ambient temperatures

*Costs not included*

1. Light ends recovery facilities
2. Light ends sulfur removal
3. Product sweetening
4. Cooling water, steam, and power supply
5. Off gas compression

*Utility data*

Steam, lb/ton coke	700
Power, kWh/ton coke <sup>a</sup>	30
Cooling water, gal/bbl feed (30°F ΔT)	70
Fuel, MMBtu/bbl feed <sup>b</sup>	0.14

# فرآیند Visbreaking

## تعریف فرآیند:

- یک فرآیند شکست حرارتی ملایم است که برای کاهش ویسکوزیته و نقطه ریزش برش باقیمانده خلاء به کار می رود تا به عنوان سوخت سنگین ( fuel oil) قابل استفاده باشد.
- زنجیره های طولانی کربنی پارافینی متصل به حلقه های آروماتیکی مهمترین عامل بالا رفتن نقطه ریزش و ویسکوزیته برش های باقیمانده هستند.
- در این فرآیند شدت عملیات کراکینگ کنترل می شود تا از تشکیل ترکیبات ناپایدار و افت کیفیت محصولات جلوگیری شود. در اغلب موارد شدت فرآیند به نحوی است که تولید بنزین و مواد سبکتر کمتر از ۱۰٪ می شود.
- هدف فرآیند کاهش ویسکوزیته است تا حدی که پایداری سوخت را تحت تاثیر قرار ندهد.

# انواع فرآیندهای visbreaking

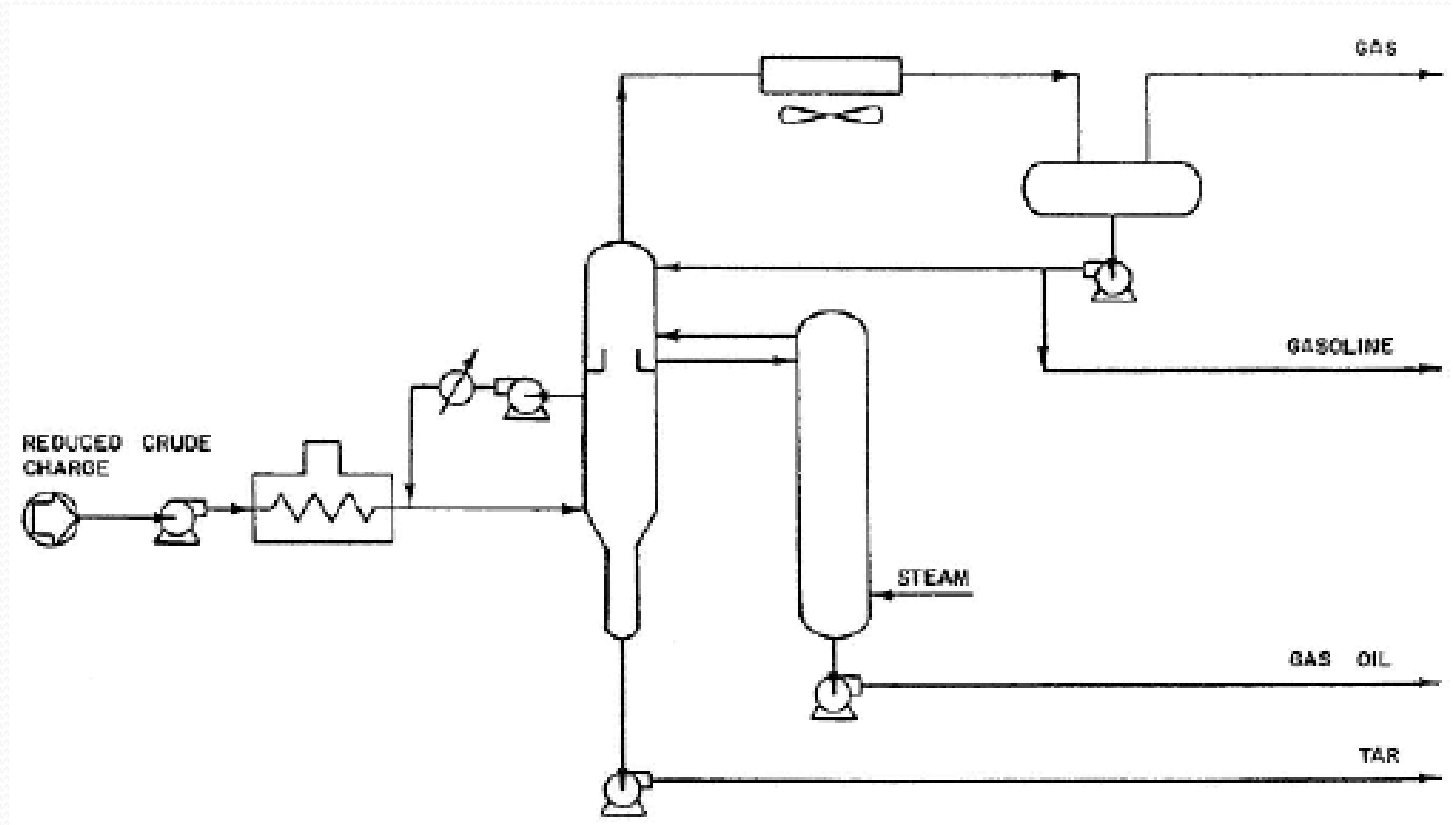
- میزان کراکینگ حاصل وابسته به دمای خروجی از کوره و زمان اقامت می باشد. به طور کلی عملیات کاهش گرانیوی به دو روش انجام می گیرد:

- **روش کوره با زمان اقامت کوتاه**

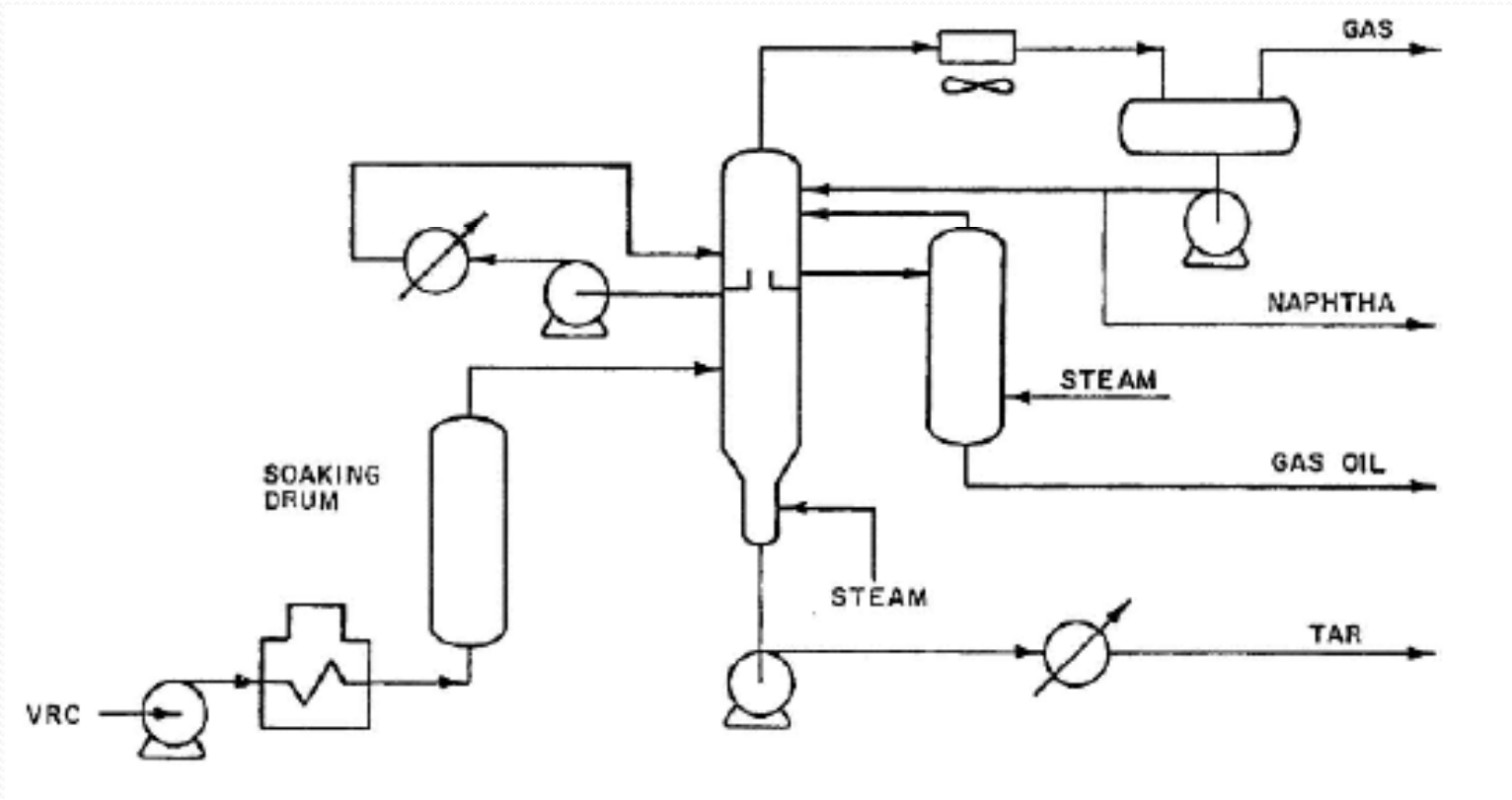
- **روش soaker با محفظه واکنشی و زمان اقامت طولانی**

در هر دو روش خوراک ابتدا وارد کوره می شود تا حرارت لازم را دریافت نماید. در روش کوره خوراک تا ( $474 - 499^{\circ}\text{C}$ ) حرارت داده می شود و به محض خروج از کوره برای توقف واکنش با محصول گازی سرد تبادل می کند تا کراکینگ متوقف شود. در روش soaker خوراک با دمای ( $427 - 443^{\circ}\text{C}$ ) از کوره خارج می شود و از مخزن soaker عبور می کند که این امر باعث افزایش زمان اقامت قبل از سرد کردن مواد می شود.

# روش کوره با زمان اقامت کوتاه



# روش Soaker با زمان اقامت طولانی



# مقایسه روش های کوره و Soaker

- در هر دو روش بازده محصولات و خواص آن ها مشابه است.
- در روش کوره به دلیل زیادتر بودن دمای خروجی از کوره، زمان واکنش در حد 1 – 3 min است که نسبت به روش soaker کوتاه تر است.
- در روش soaker به دلیل پایین تر بودن دمای خروجی از کوره ( $427 - 443^{\circ}\text{C}$ ) نسبت به روش کوره ( $474 - 499^{\circ}\text{C}$ )، میزان مصرف انرژی کمتر است.
- در روش soaker به دلیل پایین تر بودن دما نسبت به روش کوره، فاصله زمانی بین دو توقف واحد کاهش گرانروی کمتر است (۳ تا ۶ ماده در روش کوره در مقایسه با ۶ تا ۱۸ ماده در روش soaker) اما تمیز کردن مخزن soaker دشوار می باشد.

# مقایسه روش های کوره (coil) و Soaker

	Coil	Soaker
Furnace outlet temperature, °F (°C)	900 (480)	805 (430)
Fuel consumption, relative	1.0	0.85
Capital cost, relative	1.0	0.90

# بازده محصولات برای دو خوراک متفاوت

شدت عملیات کاهش گرانی معمولاً بر حسب درصد حجمی بنزین تولید شده طبق استاندارد آمریکایی یا درصد وزنی گاز و بنزین تولیدی طبق استاندارد اروپایی بیان می کنند.

**Table 5.14** Visbreaking Results, Agha-Jari Short Resid

	Feed	Product
<i>Yields, wt%</i>		
Butane & lighter		2.4
C <sub>5</sub> – 330°F naphtha		4.6
Gas oil, 660°F EP		14.5
Tar		78.5
<i>Product properties</i>		
Naphtha		
°API		
Sulfur, wt%		
RONC		
Gas Oil		
°API		32.2
Sulfur, wt%		
Tar or feed		
% on crude		
°API	8.2	5.5
Sulfur, wt%	—	
Viscosity, cSt, 122°F (50°C)	100,000	45,000

**Table 5.13** Visbreaking Results, Kuwait Long Resid

	Feed	Product
<i>Yields, wt%</i>		
Butane and lighter		2.5
C <sub>5</sub> – 330°F naphtha		5.9
Gas oil, 660°F EP		13.5
Tar		78.1
<i>Product properties</i>		
Naphtha		
°API		65.0
Sulfur, wt%		1.0
RONC		
Gas oil		
°API		32.0
Sulfur, wt%		2.5
Tar or feed		
% on crude		
°API	14.4	11.0
Sulfur, wt%	4.1	4.3
Viscosity, cSt, 50°C	720	250



# فرآیندهای مختلف کراکینگ حرارتی

- کاهش گرانروی (visbreaking)
- کک سازی (coking)
- کراکینگ با بخار (steam cracking): تولید الفین ها (نظیر اتیلن و پروپیلن) از خوراک های مختلف هیدروکربنی
- رفرمینگ حرارتی (thermal reforming): بهبود عدد اکتان بنزین سنگین که این فرآیند هم اکنون تقریباً منسوخ شده است.

با توجه به دمای زیاد در این فرآیندها، وجه مشخصه همه این فرآیندها وجود یک کوره - راکتور به عنوان قلب واحد فرآیندی است.

# اهداف فرآیندهای کراکینگ حرارتی

- افزایش ارزش یک فرآورده ارزان قیمت با تبدیل آن به یک فرآورده پر مصرف مانند تبدیل گازوئیل به بنزین
- تبدیل کامل یک فرآورده کم مصرف مانند تبدیل نفت سوخت سنگین به گاز و بنزین و کک
- تولید فرآورده های کمیاب مثل تولید الفین های سبک برای صنعت پتروشیمی
- بهبود کیفیت یک فرآورده مثل افزایش عدد اکتان یک بنزین یا کاهش گرانش گرانی یک سوخت سنگین



دانشگاه علم و صنعت ایران  
دانشکده مهندسی شیمی

# فرآیندهای پالایش: کراکینگ کاتالیزوری (catalytic cracking)

نیمسال دوم سال تحصیلی ۱۳۸۹-۱۳۹۰  
مدرس: دکتر ثباتی

## مقدمه

- کراکینگ کاتالیزوری از مهمترین فرآیندهای پالایشی است که برای تبدیل برش های سنگین به مواد سبک تر و با ارزش تر خصوصاً بنزین به کار می رود.
- اولین واحد صنعتی آن در سال ۱۹۳۶ در آمریکا به وسیله شرکت Houdry احداث شد و مورد بهره برداری قرار گرفت.
- کراکینگ کاتالیستی به دلیل تولید بیشتر بنزین با اکتان بالاتر و همچنین تولید کمتر گازهای سبک و مواد سنگین به سرعت در پالایشگاهها جایگزین فرآیند کراکینگ حرارتی شد.
- در این عملیات مقداری کک نیز تشکیل می شود که سطح کاتالیست را می پوشاند و فعالیت آن را کاهش می دهد در نتیجه باید مرتباً کاتالیست را بازسازی کرد.
- مسئله بازسازی کاتالیست نقش اساسی در جهت دهی تکنولوژی ساخت واحدهای کراکینگ کاتالیزوری دارد.

# خوراک و فرآورده های فرآیند کراکینگ

## کاتالیستی خوراک:

- معمولاً گازوئیل تقطیر اولیه (اتمسفری و خلاء) به عنوان خوراک این واحد به کار می رود البته می توان از گازوئیل های تولید شده در سایر واحدها نظیر واحد coking موسوم به coker gas oil نیز به عنوان خوراک استفاده کرد. هرچه برش بیشتر نفتنی باشد، بازده و کیفیت بنزین تولیدی زیادتر است. در مقابل هرچه خوراک بیشتر آروماتیکی باشد، میزان کک و محصولات باقیمانده بیشتر می شود.

## فرآورده های فرآیند کراکینگ کاتالیستی:

- گازهای سبک سیر شده و سیر نشده
- بنزین
- گازوئیل سبک و سنگین (خوراک تبدیل نشده)
- مقداری کک که بر روی سطوح کاتالیست تشکیل می شود.

# کاتالیست مورد استفاده و سیستم واکنشی

کاتالیست های مورد استفاده در این فرآیند به سه دسته زیر تقسیم می شوند:

- آلومیناسیلیکات های طبیعی
  - سیلیس آلومین های آمورف سنتزی
  - سیلیس آلومین های بلوری سنتزی که از نوع زئولیت ها یا غربال های ملکولی هستند.
- در صنعت بیشتر از کاتالیستهای گروه سوم یا کاتالیستهای مخلوط گروه دوم و سوم استفاده می شود.

واکنشهای کراکینگ (cracking) گرماگیر هستند و واکنشهای احیاء کاتالیست (regeneration) (کک زدایی از سطوح کاتالیست) گرمازا هستند لذا از حرارت تولیدی در بخش احیاء برای تامین حرارت واکنش و رساندن دمای خوراک به دمای واکنش استفاده می شود.

# مقایسه عملکرد کاتالیست های مختلف

	Amorphous	Zeolite
Coke, wt%	4	4
Conversion, vol%	55	65
C <sub>5</sub> + gasoline, vol%	38	51
C <sub>3</sub> - gas, wt%	7	6
C <sub>4</sub> 's, vol%	17	16

زئولیت Y در مجموع خواص مناسبی برای واکنشهای کراکینگ کاتالیستی دارد.

## Type Y zeolite

## Major attributes

Rare earth exchanged Y (REY)

Highest gasoline yield

Ultrastable Y (USY)

Highest octane, low H-transfer, best coke selectivity (resid)

Rare earth exchanged USY (RE USY)

Gasoline-octane balance, better coke selectivity

# تصفیه خوراک واحدهای کراکینگ کاتالیستی

- با توجه به استانداردهای سخت گیرانه جدید در مورد میزان گوگرد و نیتروژن مجاز بنزین و گازوئیل، امروزه با تصفیه هیدروژنی (hydrotreating) میزان گوگرد و نیتروژن خوراک واحدهای کراکینگ کاتالیستی را کاهش می دهند.
- اعمال این فرآیند بر روی خوراک واحدهای کراکینگ کاتالیستی علاوه بر افزایش کیفیت محصولات کراکینگ کاتالیستی، باعث افزایش بازده تولید بنزین و کاهش تولید کک (به دلیل اشباع آروماتیک ها) در فرآیند می شود.



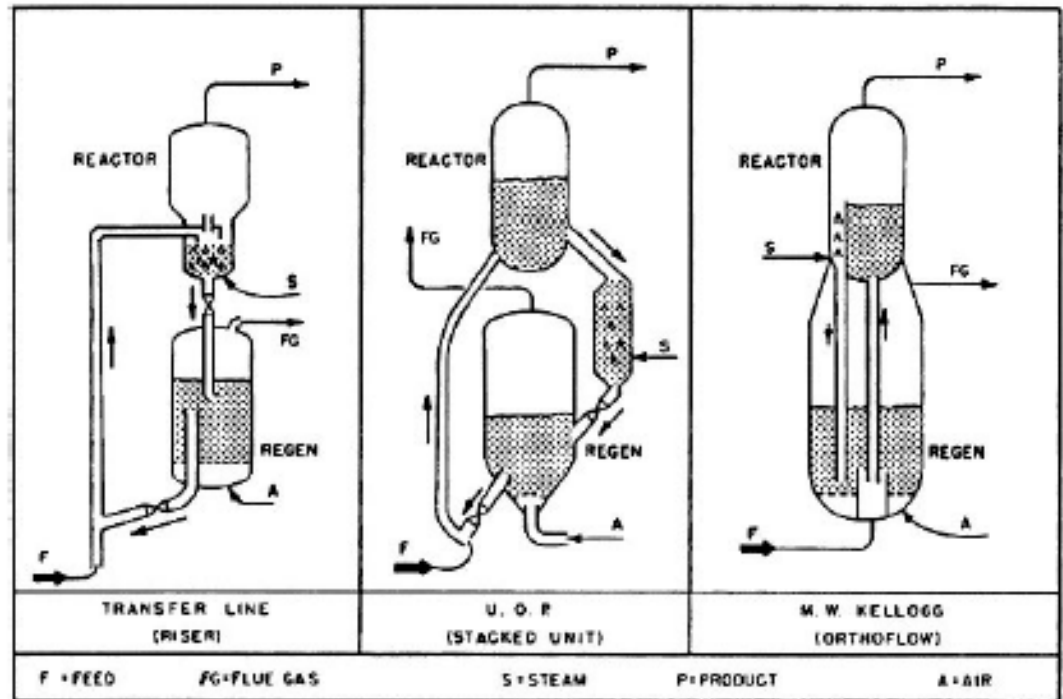
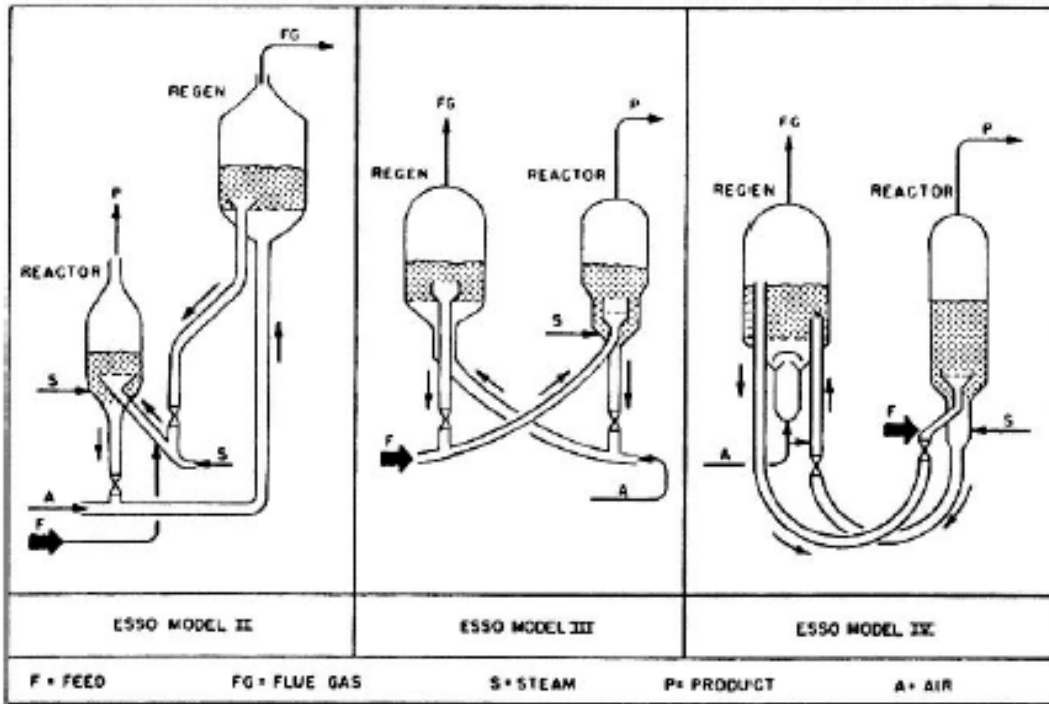
# تکنولوژی های ارائه شده برای فرآیند کراکینگ کاتالیستی

- **تکنولوژی Houdry با بستر ثابت**، در این روش از ۳ راکتور بستر ثابت استفاده می شده است که در هر یک از راکتورها ابتدا عملیات کراکینگ سپس بازسازی کاتالیست انجام می شده است. استفاده از این روش امروزه به طور کامل منسوخ شده است.
- **تکنولوژی بستر متحرک (Moving bed)**: در این روش کاتالیزور دانه ای شکل در بستر متحرک قرار می گرفت و به طور مداوم از راکتور به سوی بازساز و یا بالعکس حرکت می کرد.
- **تکنولوژی بستر سیال (Fluid catalytic cracking (FCC))**: این تکنولوژی اولین بار توسط شرکت ESSO کمی قبل از جنگ جهانی دوم ارائه شد و هم اکنون در اکثر پالایشگاه های دنیا در حال استفاده است.

# فرآیند کراکینگ کاتالیستی با بستر سیال (FCC)

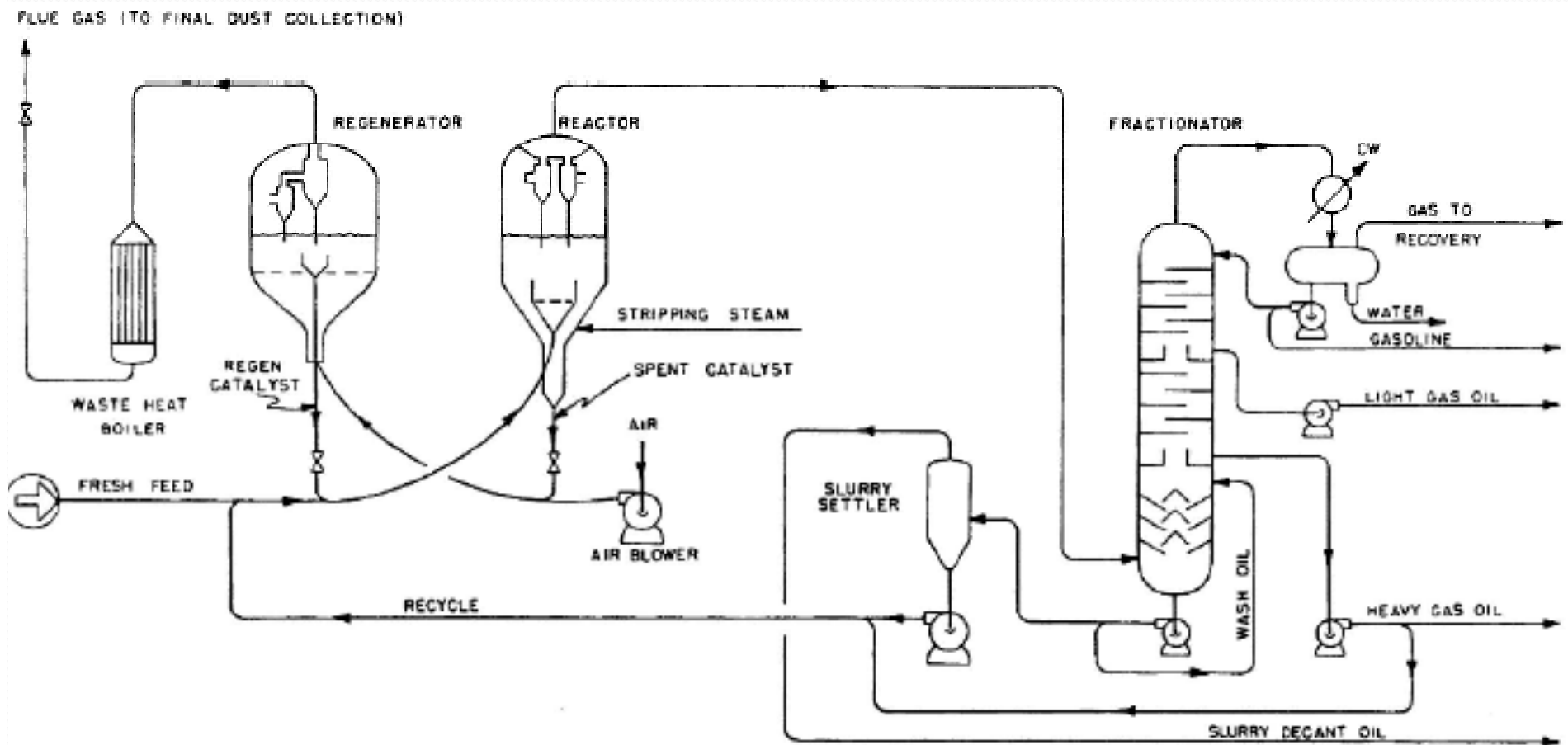
- راکتور و قسمت بازسازی کاتالیست (regenerator) از همدیگر جدا شده اند و با گردش کاتالیست بین این دو قسمت کاتالیست به صورت پیوسته احیاء می شود و وقفه ای در عملیات ایجاد نمی شود.
- با استفاده از تکنیک سیال سازی کاتالیست با صرف حداقل انرژی و بدون استفاده از سیستم های مکانیکی بین بازیاب و راکتور جریان می یابد و احیاء می شود.
- کاتالیست عامل انتقال حرارت از بازیاب به راکتور می باشد.
- کاتالیست به کار گرفته شده در این عملیات به صورت ذرات بسیار ریز به قطر متوسط حدود ۷۰ میکرون است.

انواع تکنولوژی های به  
کار گرفته شده برای  
فرآیند FCC از حیث  
موقعیت قرار گیری راکتور  
و بازیاب (regenerator)  
نسبت به هم دیگر



# Fluid Catalytic Cracking (FCC)

## PFD



# پارامترهای فرآیندی مهم در FCC

*Activity*: Ability to crack a gas oil to lower boiling fractions.

*Catalyst/oil ratio (C/O)* = lb catalyst/lb feed.

*Conversion* =  $100 \text{ (volume of feed - volume of cycle stock) / volume of feed}$ .

*Cycle stock*: Portion of catalytic-cracker effluent not converted to naphtha and lighter products [generally the material boiling above 430°F (220°C)]

*Efficiency* = (% gasoline)  $\times$  conversion.

*Recycle ratio* = Volume recycle/volume fresh feed.

*Selectivity*: The ratio of the yield of desirable products to the yield of undesirable products (coke and gas).

*Space velocity*: Space velocity may be defined on either a volume (LHSV) or a weight (WHSV) basis. In a fluidized-bed reactor, the LHSV has little meaning because it is difficult to establish the volume of the bed. The weight of the catalyst in the reactor can be easily determined or calculated from the residence time and C/O ratio.

*LHSV* = Liquid hour space velocity in volume feed/(volume catalyst) (hr).

*WHSV* = (Weight hour space velocity in lb feed)/(lb catalyst) (hr). If  $t$  is the catalyst residence time in hours, then  $WHSV = 1/(t)(C/O)$ .

# پارامترهای فرآیندی مهم در FCC

- فعالیت کاتالیست

- نسبت کاتالیست به خوراک (C/O) (lb catalyst/lb feed)

- میزان تبدیل

- بازده (gasoline % × conversion)

- نسبت بازگشت (recycle ratio)

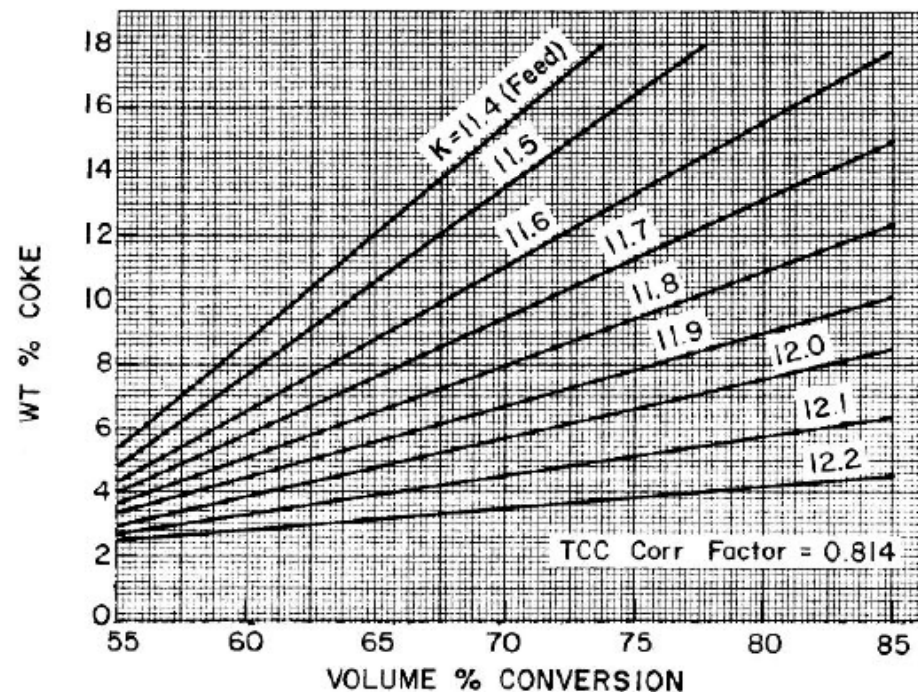
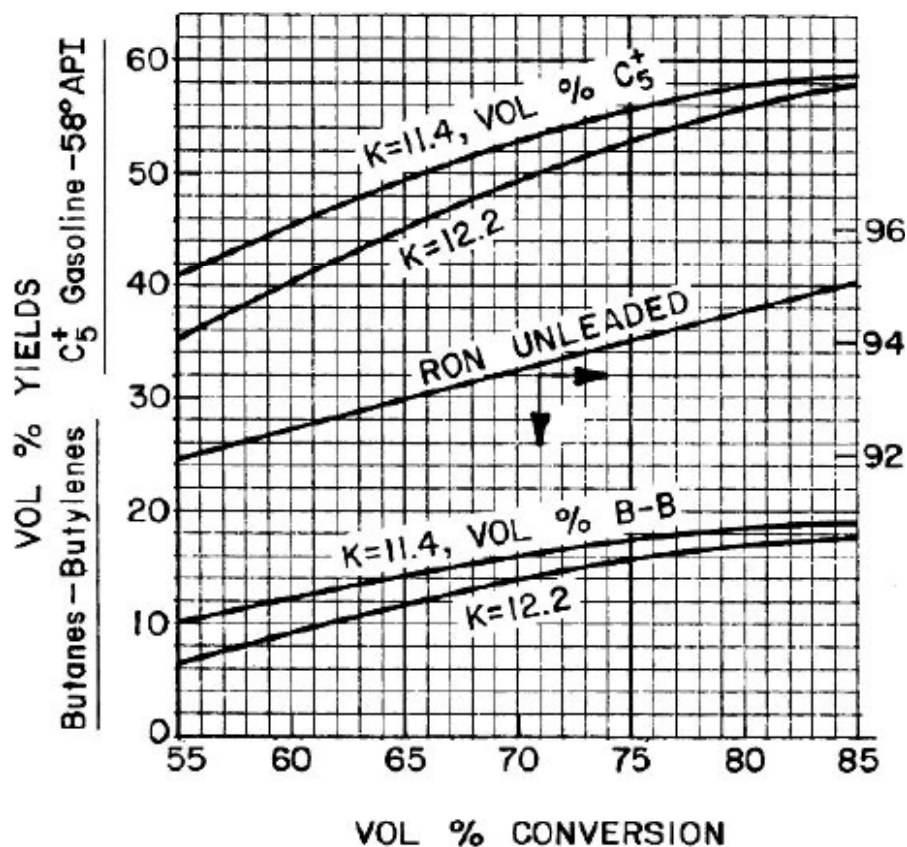
Recycle ratio = volume of recycle/volume of feed

- سرعت فضایی (space velocity) به صورت WHSV یا LHSV

WHSV = (lb feed)/(lb catalyst. hr)

- دما

# تخمین بازده محصولات تولیدی در فرآیند FCC





دانشگاه علم و صنعت ایران  
دانشکده مهندسی شیمی

# فرآیندهای پالایش: تصفیه هیدروژنی (Hydrotreating)

نیمسال دوم سال تحصیلی ۱۳۸۹-۱۳۹۰  
مدرس: دکتر ثباتی



## مقدمه

- در نفت خام و فرآورده های نفتی، مقداری ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار، اکسیژن دار، فلزات و ترکیبات سیر نشده وجود دارد که می تواند نقش مهمی در آلودگی محیط زیست، مسمومیت کاتالیزرهای پالایشی، خوردگی دستگاه ها داشته باشد.
- عملیات تصفیه هیدروژنی، یک فرآیند کاتالیستی با هدف حذف یا کاهش این ترکیبات مزاحم است.
- چنانچه هدف اصلی فرآیند حذف ترکیبات گوگردی از خوراک هیدروکربنی باشد (که در بسیاری موارد اینگونه است)، به فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی (Hydrodesulfurization (HDS)) اتلاق می شود.
- عملیات تصفیه هیدروژنی بر روی تمامی فرآورده های نفتی از نفتا تا برش های باقیمانده سنگین انجام پذیر است.
- هدف این فرآیند حذف ترکیبات مزاحم است بدون این که در محدوده نقطه جوش خوراک تغییر قابل ملاحظه ای انجام شود.

## مقدمه (ادامه.)

- در فرآیند تصفیه هیدروژنی علاوه بر حذف ترکیبات مزاحم تثبیت خوراک از طریق تبدیل ترکیبات الفینی و دی الفینی به پارافین ها اتفاق می افتد.
- در این فرآیند اشباع ترکیبات آروماتیکی خوراک نیز صورت می گیرد.
- با وجود این که بیشتر از ۳۰ لیسانس مختلف برای این فرآیند توسط شرکت های گوناگون ارائه شده است، ساختار همه این فرآیند ها کمابیش یکسان هستند.
- محصولات فرآیند تصفیه هیدروژنی عبارتند از:
  ۱. برش تصفیه شده
  ۲.  $H_2S$
  ۳.  $NH_3$
  ۴. فلزات آزاد که بر روی سطح کاتالیست باقی می مانند.

# ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام


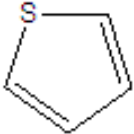
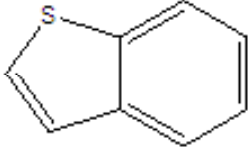
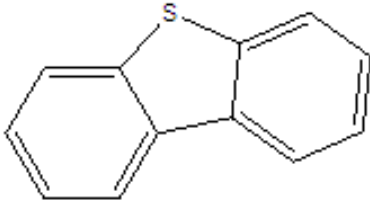
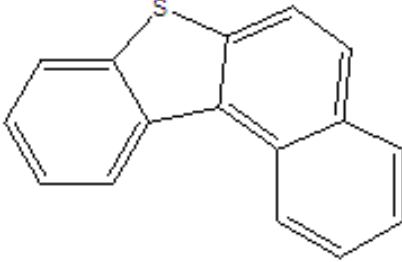
میزان گوگرد کلی نفت خام از **0.03 wt%** برای نفت خام سبک تا **7.89 wt%** برای نفت خام سنگین متغیر است. ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام را می توان در چهار گروه اصلی طبقه بندی کرد :

(۱) ترکیبات گوگردی غیر آلی نظیر  $H_2S$

(۲) تیول ها (مرکاپتان ها)

(۳) سولفیدها که شامل سولفیدهای خطی و سولفیدهای حلقوی هستند.

(۴) تیوفن ها که شامل مشتقات تیوفن، بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن هستند.

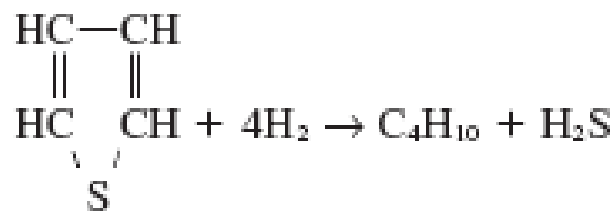
ترکیب گوگردی	ساختار مولکولی
Thiols (Mercaptans)	R-S-H
Sulfide	R-S-R
Cyclic sulfide	
Thiophene	
Benzothiophene	
Dibenzothiophene	
Naphthobenzothiophene	

# واکنش های مختلف شیمیایی در تصفیه

## هیدروژنی

### 1. Desulfurization

- Mercaptans:  $\text{RSH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
- Sulfides:  $\text{R}_2\text{S} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
- Disulfides:  $(\text{RS})_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{RH} + 2\text{H}_2\text{S}$
- Thiophenes:



### 2. Denitrogenation

- Pyrrole:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{NH}_3$
- Pyridine:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{NH}_3$

### 3. Deoxidation

- Phenol:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
- Peroxides:  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OOH} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}$

### 4. Dehalogenation



### 5. Hydrogenation:



### 6. Hydrocracking: $\text{C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_6\text{H}_{14}$

### 7. Hydro-dearomatization: Aromatic saturation

هیدروژن مورد نیاز در این فرآیند در یک واحد پالایشی معمولاً از طریق فرآیند رفرمینگ کاتالیستی تامین می شود. در غیر این صورت لازم است واحد تولید هیدروژن برای این منظور ساخته شود.

# واکنش های اصلی و فرعی در فرآیند تصفیه هیدروژنی

با در نظر گرفتن واکنش های مختلف می توان به واکنشهای اصلی زیر اشاره کرد:

گوگردگیری در حضور هیدروژن (HDS)

نیتروژن گیری در حضور هیدروژن (HDN)

حذف فلز در حضور هیدروژن (HDM)

حذف اکسیژن در حضور هیدروژن (HDO)

هیدروژنی کردن (HYD)

واکنشهای فرعی عبارتند از تشکیل کک و هیدروکراکینگ

# هدف فرآیند تصفیه هیدروژنی برای برش های مختلف

- **نفتای سنگین** (هدف اصلی: تصفیه خوراک رفرمینگ)  
(HDS، HDN، HDM و HYD (برای ترکیبات الفینی))
- **نفتای سبک** (هدف اصلی: تصفیه خوراک ایزومری)  
(HDS، HDM و HYD (برای ترکیبات الفینی))
- **نفت سفید** (هدف اصلی: از بین بردن بوی نامطلوب و تنظیم نقطه دود)  
(HDS و HYD (برای ترکیبات آروماتیکی))
- **سوخت جت** (هدف اصلی: کاهش خوردگی، افزایش پایداری و تنظیم نقطه انجماد)  
(HDS، HDN، HDO و HYD (برای ترکیبات آروماتیکی))

# هدف فرآیند تصفیه هیدروژنی برای برش های مختلف (ادامه).

- **گازوئیل سبک** (هدف اصلی: کاهش خوردگی، بهبود رنگ - افزایش پایداری، بهبود اندیس دیزل و)  
(HDS، HDN، و HYD (برای ترکیبات آروماتیکی و الفینی))
- **گازوئیل خلاء** (هدف اصلی: جلوگیری از آلودگی محیط زیست، تصفیه خوراک واحدها، تصفیه خوراک کراکینگ کاتالیزری))  
(HDS، HDN، HDM، و HYD (برای ترکیبات آروماتیکی))
- **باقیمانده ها** (هدف اصلی: جلوگیری از آلودگی محیط زیست، جلوگیری از خوردگی))  
(HDS، HDM، و HYD (برای ترکیبات آروماتیکی))
- **روغن های روان کننده** (بیرنگ کردن، افزایش پایداری و بهبود رنگ)  
(HDS و HDN)



# کاتالیست

- پر کاربردترین کاتالیست در این فرآیند، اکسیدهای کبالت و مولیبدن روی پایه آلومینا ( $\text{Co-Mo oxides / Al}_2\text{O}_3$ ) هستند.
- این کاتالیست به علت فعالیت و گزینش پذیری زیاد و مقاومت در مقابل سموم پر کاربردترین کاتالیست در این فرآیند می باشد.
- برای فعالسازی کاتالیست لازم است اجزاء فعال آن ( $\text{Co}$  و  $\text{Mo}$ ) از فرم اکسیدی به فرم سولفیدی تبدیل شوند.
- سولفیده کردن کاتالیست فرآیندی بسیار گرمازا است و باید با روشی خاص و دقت قابل ملاحظه ای انجام شود تا از افزایش بیش از حد دما جلوگیری شود.
- اگر جداسازی نیتروژن در فرآیند هدف اصلی باشد از کاتالیست های ( $\text{Ni-Mo-Co / Al}_2\text{O}_3$ ) و یا ( $\text{Mo / Al}_2\text{O}_3$ ) استفاده می شود.

# توصیف فرآیند

- در واحدهای تصفیه با هیدروژن معمولاً دو بخش اصلی وجود دارد:

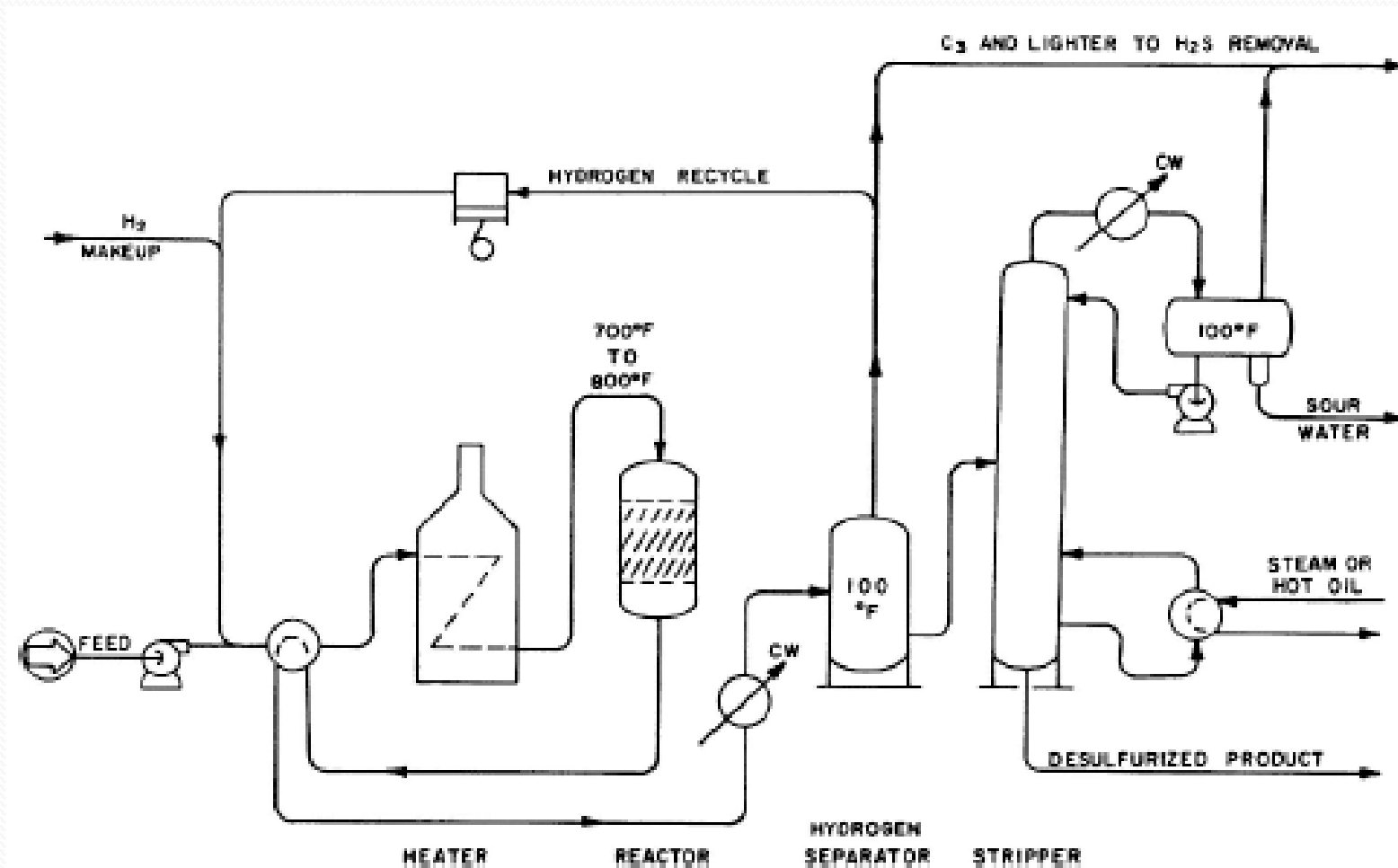
۱. بخش واکنشی

۲. بخش تفکیک (یا تثبیت)

- با توجه به تنوع خوراک ها، عملیات تصفیه با هیدروژن در مورد هر خوراکی مسیر خاصی پیدا می کند.

- به طور خلاصه در ابتدا جریان های خوراک و هیدروژن با هم ترکیب می شوند سپس از یک کوره عبور داده می شوند و پس از رسیدن به دمای واکنش وارد راکتور کاتالیستی می شوند. جریان خروجی از راکتور پس از تبادل حرارت با خوراک وارد جداکننده هیدروژن می شود که در آن هیدروژن و بخشی از گازهای سبک از محصول تصفیه شده جدا می شوند. در انتها محصول گوگردزدایی شده در یک برج تقطیر تثبیت می شود.

# Typical hydrotreating PFD



# پارامترهای مهم عملیاتی

- دما

- فشار

- فشار جزئی هیدروژن

- سرعت فضایی (space velocity)

افزایش دما و فشار جزئی هیدروژن باعث افزایش میزان گوگردزدایی و نیتروژن زدایی می شود و همزمان میزان مصرف هیدروژن را نیز افزایش می دهد. البته افزایش بیش از حد دما باعث افزایش تشکیل کک می شود لذا باید مقدار بهینه برای دما انتخاب شود.

افزایش سرعت فضایی باعث کاهش میزان تبدیل و به تبع آن کاهش گوگردزدایی، نیتروژن زدایی، مصرف هیدروژن و تشکیل کک می شود.

# محدوده متداول پارامترهای عملیاتی در فرآیند

## Hydrotreating

Temperature	520–645°F	270–340°C
Pressure	100–3,000 psig	690–20,700 kPag
Hydrogen, per unit of feed		
Recycle	2,000 scf/bbl	360 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
Consumption	200–800 scf/bbl	36–142 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
Space velocity (LHSV)	1.5–8.0	

# میزان مصرف هیدروژن در فرآیند تصفیه هیدروژنی

● میزان مصرف هیدروژن تابع مشخصات خوراک نظیر:

۱. فاصله نقطه جوش

۲. میزان گوگرد

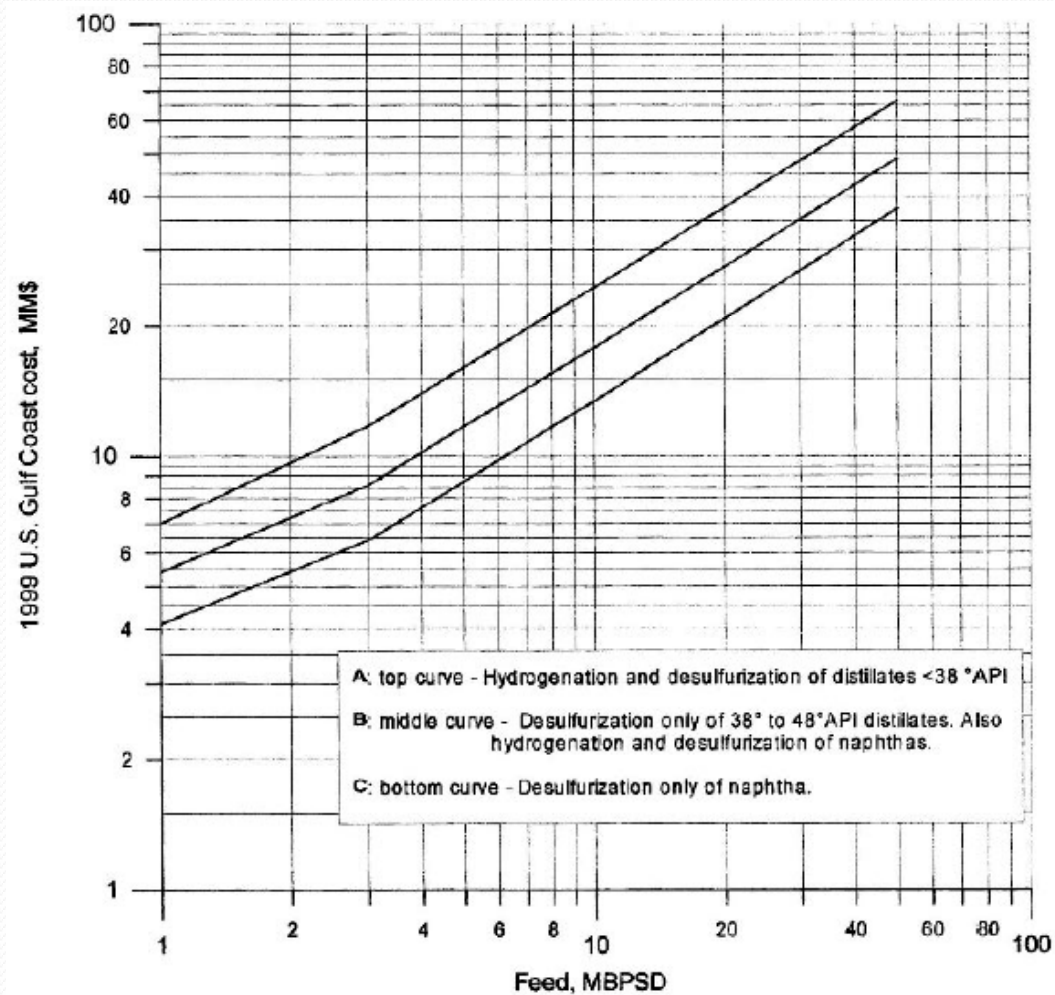
۳. میزان الفین ها

۴. میزان دی الفین ها

۵. میزان آروماتیک ها

و از طرف دیگر تابع شدت عملیات و بخصوص تغییرات فشار است. افزایش فشار باعث افزایش مصرف هیدروژن می گردد. همچنین با سنگین تر شدن خوراک، مصرف هیدروژن بیشتر می شود.

# هزینه ساخت واحدهای تصفیه هیدروژنی



**Table 9.1** Catalytic Desulfurization and Hydrogenation Unit Cost Data*Costs included*

1. Product fractionation.
2. Complete preheat, reaction, and hydrogen circulation facilities.
3. Sufficient heat exchange to cool products to ambient temperature.
4. Central control system.
5. Initial catalyst charge.

*Costs not included*

1. Feed fractionation.
2. Makeup hydrogen generation.
3. Sulfur recovery from off-gas.
4. Cooling water, steam, and power supply.

*Royalty<sup>a</sup>*

Running royalty is about \$0.03/bbl (\$0.19/m<sup>3</sup>)

Paid-up royalty is about \$30/BPD (\$189/m<sup>3</sup>/D)

*Utility data (per unit feed)*

	“A”	“B”	“C”
Steam, lb/bbl	10	8	6
kg/m <sup>3</sup>	0.7	0.6	0.4
Power, kWh	6.0	3.0	2.0
Cooling water, gal crclt. (30°FΔt)	500	400	300
m <sup>3</sup> crclt. (17°CΔt)	1.9	1.5	1.1
Fuel (LHV), MMBtu	0.2	0.15	0.1
MMJ	211	158	105
Hydrogen makeup, scf	400–800	150–400	100–150
m <sup>3</sup>	10–20	4–10	3–4.2
Catalyst replacement, \$/bbl	0.04	0.03	0.02
\$/m <sup>3</sup>	0.25	0.19	0.12

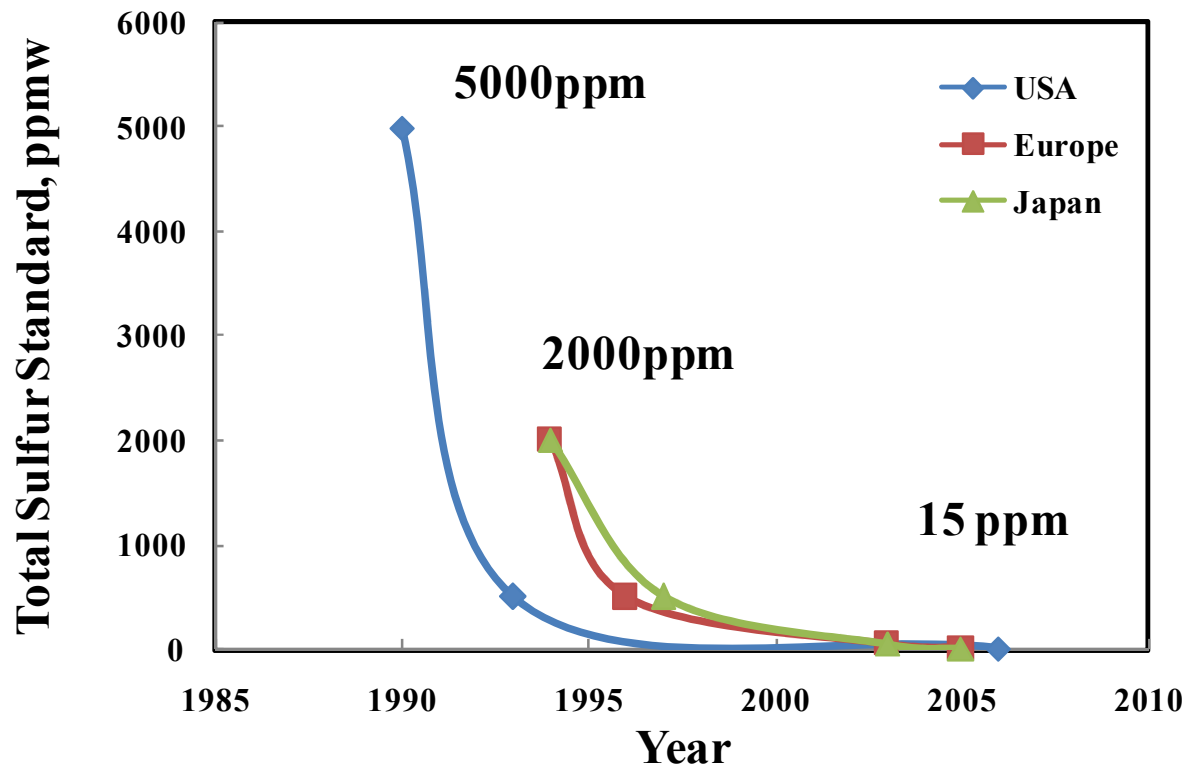
## هزینه های عملیاتی واحد تصفیه هیدروژنی

با سخت گیرانه شدن استاندارد های جدید در زمینه میزان گوگرد مجاز، شرایط فرآیند با افزایش شدت فرآیند (severity) تغییر کرده است.

<sup>a</sup> Royalties apply to gas oils and resids. Naphtha and kerosine are royalty-free.



# استانداردهای موجود در زمینه میزان گوگرد مجاز در برش دیزل



● استاندارد ایران رسیدن به 50 ppm برای برش دیزل تا سال ۱۳۹۰

# فرآیند های جایگزین و مکمل فرآیند گوگردزدایی به روش HDS

- فرآیند گوگردزدایی به روش جذب واکنشی
- فرآیند گوگردزدایی به روش جذب سطحی گزینش پذیر
- فرآیند گوگردزدایی به روش استخراج
- فرآیند گوگردزدایی به روش بیولوژیکی
- فرآیند گوگردزدایی به روش اکسیداسیون

## نحوه جستجوی منابع

- جستجوی مقالات
- جستجوی پتنت ها (Patents)
- جستجوی کتاب های الکترونیکی (e-books)
- جستجوی وب سایت های شرکت های صاحب  
لیسانس فرآیندی

# جستجوی مقالات

● بررسی سایت هایی نظیر:

۱. <http://www.sciencedirect.com>

۲. <http://pubs.acs.org>

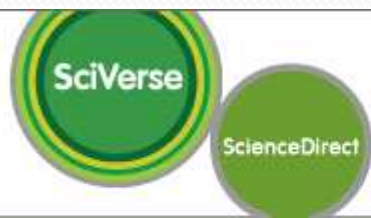
۳. <http://www.informaworld.com/>

۴. <http://onlinelibrary.wiley.com/>

۵. <http://www.springer.com/>

یافتن مقالات مروری (review paper) در مورد هر موضوعی در ابتدای جستجو می تواند کمک شایانی باشد.

# Scencedirect.com صفحه



Hub | ScienceDirect | Scopus | SciTopics | Applications

Home | Browse | Search | My settings | My alerts | Shopping cart

Articles  All fields  Author   
Images  Journal/Book title  Volume  Issue  Page

**Browse** 10,703,578 Articles

### Browse by title

A|B|C|D|E|F|G|H|I|J|K|L|M|N|O  
|P|Q|R|S|T|U|V|W|X|Y|Z|0-9

### Browse by subject

- Physical Sciences and Engineering**
  - ◆ Chemical Engineering
  - ◆ Chemistry
  - ◆ Computer Science
  - ◆ Earth and Planetary Sciences
  - ◆ Energy
  - ◆ Engineering
  - ◆ Materials Science
  - ◆ Mathematics
  - ◆ Physics and Astronomy

Updated on February 1st!

## TOP 25 Hottest Articles Select your interest

[all subject areas] ▼

Browse **TOP 25** archive

Current: October to December 2010 ▼

# نحوه دریافت پتنت ها

- جستجو در سایت هایی نظیر:

<http://www.freepatentsonline.com/>


و با ثبت نام در این سایت امکان دریافت فایل pdf پتنت ها وجود دارد.

امکان جستجوی پتنت ها با موضوع و شماره پتنت وجود دارد.

حسن این روش در این است که امکان دسترسی به پتنت اصلی شرکت ارائه دهنده

لیسانس فرآیند وجود دارد.

# freepatentsonline.com صفحه



all the inventions (Free Patent Searching)

SEARCH:

[GO TO ADVANCED SEARCH](#)

LOGIN:

[Login](#)  
[Create Free Account](#)

HOME    **SEARCH PATENTS**    CHEMICAL SEARCH    DATA SERVICES    HELP

Expert Search    **Quick Search**

**Number Fields**

Document Number  (e.g. 6123456 | EP1659867) [coverage details ?](#)

Application Number  (e.g. 229911 | EP20000945211) ?

**Common Fields**

All  (e.g. Metal) ?

Title  (e.g. "metal detector") ?

Abstract  (e.g. television) ?

Claim(s)  (e.g. system) ?

Description/Specification  (e.g. "hand-held telephone") ?

## جستجوی کتاب های الکترونیکی (e-books)

● بررسی کتاب در سایت هایی نظیر:

<http://books.google.com/>

بررسی امکان دانلود کتاب در سایت هایی نظیر:

<http://library.nu>

از طریق دریافت لینک دانلود مناسب