

فهرست :

صفحه	عنوان	فصل
۳	مقدمه	۱
۹	فرآورده های پالایش	۲
۲۵	آب زدایی و نمک گیری از نفت خام	۳
۲۹	تقطیر نفت خام	۴
۳۷	فرآیند تصفیه و تخلیص فرآورده های نفتی	۵
۵۳	رفرمینگ	۶
۶۷	کراکینگ	۷
۹۵	آلکیلاسیون	۸
۱۰۱	فرآیند پلیمری	۹
۱۰۷	ایزومری	۱۰
۱۱۵	فرآیند تولید روغن موتور	۱۱
۱۲۳	گاز مایع (LPG)	۱۲
۱۲۷	تعریف واژه های پالایش	۱۳
۱۴۹	منابع	

مقدمه

عملیات پالایشگاهی امروزی، بسیار پیچیده است و از نظر یک فرد ناآشنا با این صنعت، کاهش این پیچیدگی و ارائه عملیات به صورت مجموعه ای هماهنگ از فرایندهای ساده، امری محال به نظر می رسد. هدف این درس، ارائه فرایندهای پالایشگاهی، تا حد ممکن، به همان ترتیبی است که نفت خام در پالایشگاه جریان می یابد.

هدف پالایشگاه سوختی تبدیل هر چه بیشتر نفت خام به سوختهای حمل و نقل با رعایت جنبه های اقتصادی عملی است. اگر چه، پالایشگاهها چندین فرآورده قابل استفاده تولید می کنند، ولی حجم بزرگی از تولیدات قابل استفاده آنها را سوختهای حمل و نقل تشکیل می دهد، مانند بنزین، سوختهای دیزل و توربین (جت)، و نفتهای گرمایشی سبک شماره ۱ و شماره ۲. این سوختهای حمل و نقل دارای نقاط جوش بین 345°C می باشند. نفتهای گرمایشی سبک، سوختهای حمل و نقل خوبی نیستند ولی اجزای هیدروکربنی آنها با اجزای هیدروکربنی سوختهای دیزل و جت قابل تعویض هستند، تنها، مواد افزودنی آنها متفاوت است. اگر چه فرآورده هایی از قبیل روغنهای روانساز، روغنهای سیستمهای سردسازی و ترانسفورماتورها

(مبدلها)، و منابع مواد خام پتروشیمیایی قابل استفاده هستند، ولی مقدار آنها به کمتر از ۵ درصد نفت خام ورودی به پالایشگاههای ایالات متحده امریکا بالغ می شود.

جریان فرایند و فراورده های پالایشگاه کامل و بسیار پیچیده در شکل (۱) نشان داده شده است. تجهیزات فرایندی ارائه شده برای پالایش نفتهای خامی است که گرانی و مقدار گوگرد آنها در حد متوسط است. نفتهای خامی که گرانی API آنها اندک (چگالی نسبی بالا) و مقدار گوگردشان زیاد است، برای فراورش با هیدروژن، به تجهیزات اضافی نیاز دارند.

انتظار می رود کیفیت نفتهای خام مورد فراورش در پالایشگاههای امریکا به تدریج تنزل کرده محتوای گوگرد و چگالی آنها افزایش یابد. چگالیهای بالاتر به معنی آن است که بیشتر نفت خام در بالاتر از 566°C می جوشند.

این وضعیت، مستلزم ایجاد پالایشگاههایی برای فراورش کامل نفت خام، به جای توسل انحصاری به نقاط جوش زیر 566°C است. محدودیتهای مقدار گوگرد در سوختها (کک و نفت کوره های سنگین) بر فراورش پس مانده های نفت خام نیز تأثیر می گذارد. این عوامل، اقتضا می کنند که ماشین آلات اضافی نصب شوند و پالایشگاه مدرن گردد و تغییر وضعیت در شرایط بازار بین بنزینها و سوختهای فرمولبندی شده جدید برای حمل و نقل، بین فروشندگان کاتالیزورها و مهندسين پالایشگاه به منظور ارائه راه حل های جدید (نوآوریها) در مورد این مسائل، چالشهایی به وجود می آورد.

مسائل زیست محیطی ناشی از تولید و مصرف سوختها، احتمالاً ممکن است باعث تغییرات قابل ملاحظه ای در توزیع فراورده ها شود (یعنی کاهش درصد بنزین و افزایش درصد سوخت تقطیر شده نسبت به نفت خام). این امر، تأثیر عمده ای بر عملیات فراورش پالایشگاه دارد و همزمان با لزوم افزایش ظرفیت برای نفت خام سنگینتر و با گوگرد بیشتر، محدودیتهایی در امر تولید پالایشگاه به وجود می آورد.

زبان صنعت پالایش برای افراد نا آشنا با این صنعت، بیگانه است و برای سهولت ورود به چنین دنیای ناشناخته ای، لازم است قبل از توصیف واحدهای پالایشگاه، مشخصه های خوراک و فراورده های نفتی، مورد بحث قرار گیرند.

فصل ۱۳، شامل یک واژه نامه پالایش نفت است که به فهم مطالب کمک خواهد کرد. با این همه، در بسیاری از موارد، تعریف استاندارد برای یک واژه وجود ندارد، و یک واژه می تواند معانی متفاوتی در شرکت های مختلف، و حتی پالایشگاههای مختلف یک شرکت داشته باشد. بنابراین لازم است در مورد هر نوشتار یا گفتاری، واژه های به کار رفته معرفی شوند.

نمودار جریان کلی در پالایشگاه

شکل (۱) نشان دهنده ی ترتیب مراحل فراورش در یک پالایشگاه امروزی است که جریانهای فرایندی عمده را بین عملیات پالایش مشخص می کند.

نفت خام در کوره گرما داده می شود و سپس به برج تقطیر اتمسفری می رود و در آنجا به انواع بوتان و گازهای تر سبکتر، نفتای سبک تثبیت نشده، نفتای سنگین، نفت سفید، نفت گاز اتمسفری و باقیمانده خام برج تقطیر اتمسفری (ARC) تفکیک می شود. باقیمانده خام برج تقطیر اتمسفری به برج تقطیر در خلاء فرستاده می شود و در آنجا به جریان نفت گاز خلاء و باقیمانده برج تقطیر در خلاء تفکیک می شود (باقیمانده یا VRC)

باقیمانده خام برج تقطیر در خلاء (VRC) در واحد کک سازی تأخیری به کمک گرما شکسته می شود و در نتیجه گاز تر، بنزین واحد کک سازی، نفت گاز واحد کک سازی تولید می شود. در غیاب واحد کک سازی، این باقیمانده سنگین را به جای نفت کوره سنگین یا (اگر نفت خام مناسب باشد) آسفالت می فروشند. قبلاً، این باقیمانده های سنگین ته برج به بهای ۷۵ درصد قیمت نفت خام فروخته می شد.

نفت گاز حاصل از واحدهای تقطیر اتمسفری و تقطیر در خلاء کک سازی به عنوان خوراک واحدهای کراکینگ کاتالیزی و یا هیدروکراکینگ به کار می رود. این واحدها مولکولهای سنگین را می شکنند. و آنها را به ترکیباتی که در گستره نقاط جوش بنزین و سوخت تقطیر شده قرار دارند تبدیل می کنند. فرآورده های واحد هیدروکراکینگ، سیر شده هستند. فرآورده های سیر نشده واحد کراکینگ کاتالیزی، نخست سیر می شوند و سپس در واحد تبدیل و یا واحد فراورش با هیدروژن، کیفیت بهتری پیدا می کنند.

جریانهای نفتای سبک حاصل از برج نفت خام، واحد کک سازی و واحدهای کراکینگ به یک واحد همپارش (ایزومراسیون) فرستاده می شوند تا پارافینهای راست زنجیر به همپارهای (ایزومرهای) دارای اعداد اکتان بالاتر تبدیل شوند.

به منظور افزایش عددهای اکتان جریانهای نفتای سنگین حاصل از واحدهای برج تقطیر نفت خام، کک سازی و کراکینگ، آنها را به واحد تبدیل کاتالیزی می فرستند، فرآورده های واحد تبدیل کاتالیزی برای فروش به عنوان بنزین معمولی و بنزین سوپر با هم مخلوط می شوند.

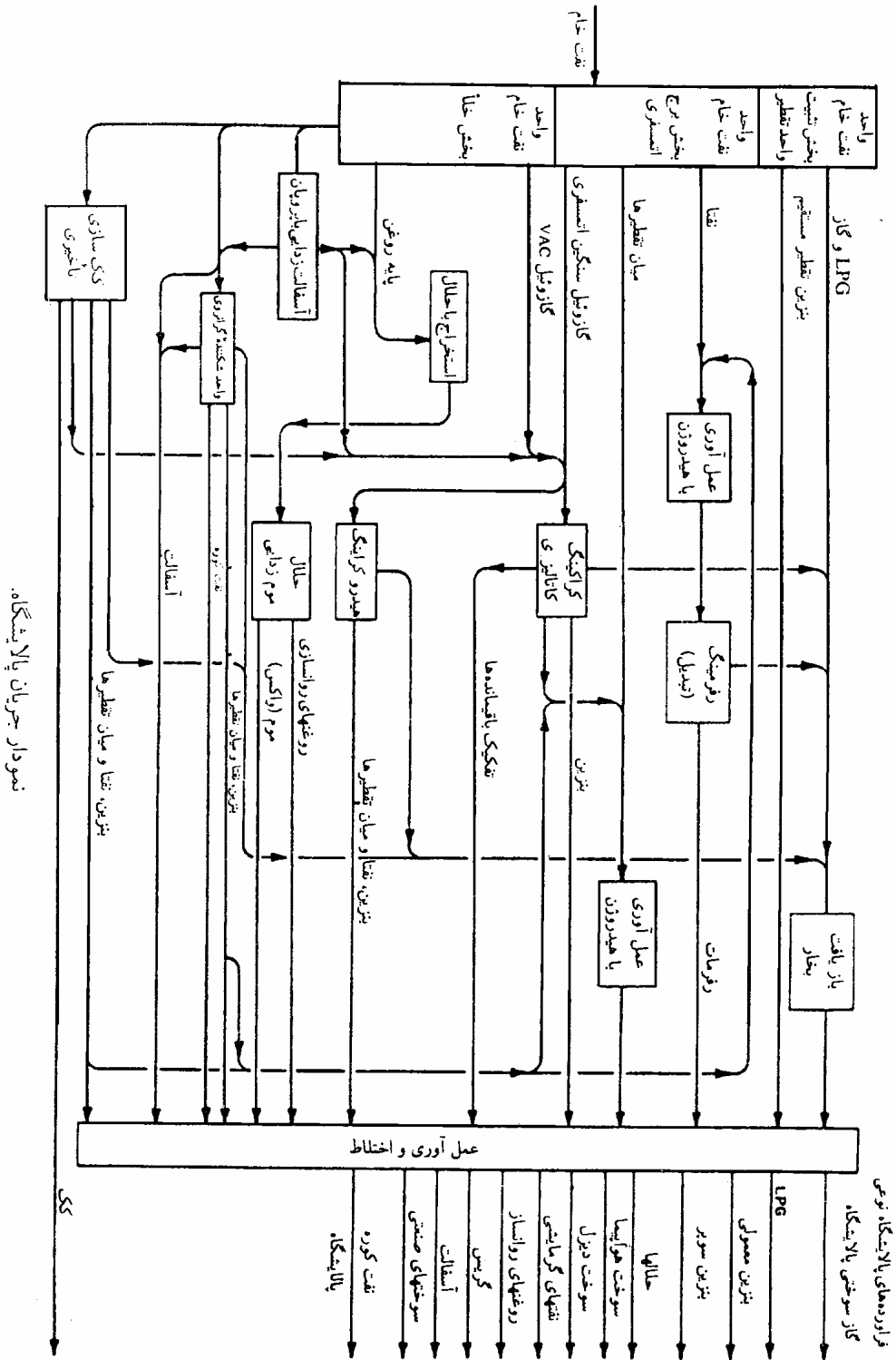
جریانهای گاز تر حاصل از واحد تقطیر نفت خام، کک سازی و واحدهای کراکینگ در بخش بازیابی بخار (واحد صنعتی گاز) به گاز سوختی، گاز نفتی مایع (LPG)، هیدروکربنهای سیر نشده (پروپیلن، انواع بوتیلن و پنتن)، نرمال بوتان و ایزوبوتان تفکیک می شوند. گاز سوختی در کوره های پالایشگاه سوزانده می

شود و n-بوتان بنزین و یا LPG مخلوط می شود. هیدروکربنهای سیرنشده و ایزوبوتان، به منظور فراورش، به واحدهای آلکیل دارشدن فرستاده می شوند.

کاتالیزگر واحد آلکیل دارشدن، سولفوریک اسید یا هیدروفلوئوریک اسید است، و در این واحد، به منظور تولید ایزوپارافین هایی در گستره نقاط جوش بنزین، اولفینها با ایزوبوتان ترکیب می شوند. فرآورده این واحد " آلکیلات " نام دارد که دارای عدد اکتان بالایی است و با بنزین سوپر و بنزین هواپیما مخلوط می شود. میان تقطیرهای واحد تقطیر نفت خام، کک سازی و واحدهای کراکینگ، به منظور تولید سوخت دیزل، سوخت جت و نفت کوره با هم مخلوط می شوند.

در برخی از پالایشگاهها، نفت گاز خلاء سنگین و باقیمانده خام نفتهای خام نفتی و یا پارافینی را برای تولید روغنهای روانسازی فراورش می کنند. پس از حذف آسفالتنها در واحد آسفالت زدایی با پروپان، باقیمانده خام تقطیر در خلاء و نفت گاز خلاء، به منظور تولید مواد پایه روغنهای روانساز، در معرض یک رشته عملیات محدود قرار می گیرند.

نفت گازهای خلاء و منابع خام آسفالت زدایی شده را نخست به منظور حذف ترکیبات آروماتیکی، با حلال استخراج می کنند و سپس به منظور بهبود نقطه ریزش، موم (واکس) زدایی می نمایند. بعد از این مرحله، این مواد را به خاطر بهبود رنگ و پایداری، با خاک رسهای خاص عمل آوری کرده یا در معرض عمل آوری جدی با هیدروژن قرار می دهند و سپس آنها را برای تولید روغنهای روانساز مخلوط می کنند. هر پالایشگاه دارای طرحهای تولید خاص خود است که براساس تجهیزات فراهم، هزینه های عملیاتی، و میزان تقاضا برای فرآورده ها مشخص می شوند. طرح تولید بهینه برای هر پالایشگاه براساس ملاحظات اقتصادی مشخص می گردد و عملیات دو پالایشگاه هرگز کاملاً مشابه یکدیگر نیستند.



شکل (۱) نمودار جریان پالایشگاه

فرآورده های پالایشگاه

در حالی که مصرف کننده عادی تصور می کند که شمار فرآورده های نفتی نظیر بنزین، سوخت جت، نفت سفید و غیره محدود است، ولی بررسیهایی که موسسه نفت امریکا (API) در مورد پالایشگاههای نفت و کارخانه های پتروشیمی انجام داده است نشان می دهد که بیش از ۲۰۰۰ فرآورده نفتی با مشخصات منحصر به فرد تولید می شود .

در جدول (۱)، شمار فرآورده های جداگانه در ۱۷ گروه درج شده است.

معمولاً شمار فرآورده هایی که طراحی پالایشگاه را جهت می دهند نسبتاً کم است و فرایندهای اصلی پالایش را با توجه به فرآورده هایی که تولیدشان زیاد است مانند بنزین، سوخت جت، سوخت دیزل طراحی می کنند. هزینه انبار کردن فرآورده ها و دفع زباله ها زیاد است و باید تمام مواد تولید شده از نفت خام را فروخت و یا به مصرف رساند، حتی اگر لازم باشد برخی از آنها، مانند نفت کوره سنگین پُرگوگرد و کک سوختی به قیمت پایینتر از نفت کوره فروخته شوند. یک موازنه اقتصادی می تواند مشخص کند که آیا بهتر است بعضی از اجزای نفت خام را همانگونه که هستند (یعنی فرآورده های تقطیر مستقیم) به فروش رساند و یا اینکه عملیات پالایش بعدی را بر روی آنها انجام داد تا فرآورده های با ارزشتری به دست آورد. معمولاً پایینترین ارزش یک فرآورده هیدروکربنی، ارزش گرمایشی آن یا ارزش هم ارز نفت کوره (FOE)

آن است. این مقدار را همواره عواملی مانند موقعیت محلی، تقاضای بازار، فراهمی، مشخصه های احتراق، مقدار گوگرد و قیمت سوختهای رقیب، تعیین و برقرار می کند.

برای مشخص کردن فرایندهای پالایشی مورد نیاز، شناخت خواص فیزیکی و شیمیایی فراورده های نفتی ضروری است. به منظور ارائه تصویر منظمی از فراورده های پالایشگاه آنها را در پاراگراف بعدی به ترتیب افزایش چگالی نسبی و کاهش فراریت و API شرح می دهیم.

در صنعت نفت، برای نمایش ترکیبات هیدروکربنی از یک روش اختصاری، استفاده می شود. بدین ترتیب که مواد از روی شمار اتمهای کربن و پیوندهای سیر نشده شان در مولکول مشخص می شوند. مثلاً پروپان به صورت C_3 و پروپیلن به صورت $C_3^=$ نشان داده می شود. در این طرز نوشتار، فرض شده است که اتمهای هیدروژن مربوطه، همواره وجود دارند مگر در مواردی که خلاف آن عنوان گردد.

فرآورده های زودجوش

گروه فرآورده های زودجوش، شامل ترکیباتی است که در دماها و فشارهای محیطی به صورت گاز هستند، نظیر: متان، اتان، پروپان، بوتان و اولفینهای مربوطه.

متان (C_1)، معمولاً به عنوان سوخت پالایشگاه به کار می رود، ولی می توان آن را به عنوان منبع خوراک برای تولید هیدروژن به روش کراکینگ تفکافتی و واکنش با بخار به کار برد. کمیت آن معمولاً برحسب تعداد پوند (تعداد کیلوگرم)، تعداد فوت مکعب استاندارد (scf) در $60^\circ F$ و 14.7 psia ، تعداد مترمکعبهای نرمال Nm^3 در $15.6^\circ C$ (101.3 kPa) یا برحسب تعداد بشکه های هم ارز نفت کوره (FOE) براساس ارزش گرمایشی ویژه (LHV) آن، یعنی 6.05×10^6 Btu یا 6.38×10^6 kJ بیان می شود.

اتان (C_2) را می توان به عنوان سوخت پالایشگاه یا به عنوان خوراک در تهیه هیدروژن یا اتیلن که در فرایندهای پتروشیمی به مصرف می رسند به کار برد. گاهی اتیلن و هیدروژن در پالایشگاه بازیابی شده به کارخانجات پتروشیمی فروخته می شوند.

پروپان (C_3) غالباً به عنوان سوخت پالایشگاه به کار می رود ولی به عنوان گاز نفتی مایع (LPG) نیز فروخته می شود، خواص گاز مایع را اتحادیه تولید کنندگان گاز طبیعی (GPA) تعیین می کنند. بوتانهای موجود در نفت خام و بوتانهای تولید شده در روشهای پالایشی به عنوان یکی از اجزای سازنده بنزین به کار می روند و یا اینکه در تهیه گاز مایع مصرف می شوند.

جدول (۱) فرآورده های صنعت نفت آمریکا

شماره	گروه
۱	گاز سوختی
۱۳	گازهای مایع
۴۰	بنزین ها
۱۹	موتور
۹	هوایما
۱۲	سایر موتورها(تراکتور، کشتی و غیره)
۵	سوخت های توربین گازی (جت)
۱۰	نفت سفید
۲۷	فرآورده های میان تقطیر(سوخت دیزل و نفت کوره های سبک)
۱۶	نفت کوره باقیمانده
۱۱۵۶	روغن های روانساز
۱۰۰	روغنهای سفید
۶۵	بازدارنده های زنگ زدگی
۱۲	روغن های ترانسفورماتور(مبدل) و کابل
۲۷۱	گریس
۱۱۳	موم ها(واکس)
۲۰۹	آسفالتها
۴	کک ها
۵	دوده ها
۳۰۰	مواد شیمیایی، حلال ها، متفرقه
۲۳۴۷	

فشار بخار بوتان نرمال (nC_4) از ایزوبوتان (iC_4) کمتر است و معمولاً هنگام اختلاط با بنزین از n -بوتان استفاده می شود. هدف از اختلاط بوتان و بنزین، تنظیم فشار بخار بنزین است تا بتوان در هوای سرد موتور را به راحتی روشن کرد. فشار بخار رایید (RVP) بوتان نرمال، (۳۵۸ Kp) و RVP ایزوبوتان (۴۹۰ Kp) است و به همین دلیل می توان مقدار بیشتری nC_4 به بنزین افزود بدون آنکه از فشار بخار رایید (RVP) مجاز بنزین تجاوز شود. بر مبنای حجم، ارزش فروش بنزین، در مقایسه با LPG، بیشتر است، لذا بهتر است n بوتان را تا حد ممکن با بنزین مخلوط کرد n -بوتان به عنوان منبع خوراک واحدهای همپار سازی برای تولید ایزوبوتان به کار می رود.

مقرراتی که اداره حفاظت محیط زیست (EPA) به منظور کاهش نشر هیدروکربن در طی عملیات سوختگیری و تبخیر از موتورهای داغ بعد از خاموش شدن جرعه، منتشر کرده، فشار بخار راید مجاز بنزینها را در طول ماههای تابستان، عمدتاً کاهش داده است.

این موضوع، دو اثر عمده بر صنعت اعمال کرده است. نخست، فراوانی فزاینده n- بوتان در خلال ماههای تابستان و دوم، لزوم آماده سازی یک روشی دیگر برای تأمین اکتان گروهی اتلافی از طریق دفع n- بوتان اضافی. اکتان گروهی، اکتان متوسط بنزین کل تولیدی در پالایشگاه، در صورت اختلاط بنزین معمولی، بنزین سوپر درجه ۲ و بنزین سوپر درجه یک است. n- بوتان دارای اکتان اختلاطی در گروه ۹۰ بوده و یک ارتقاءدهنده اکتان ارزان قیمت در مورد بنزین است.

بیشترین ارزش ایزوبوتان، هنگامی است که به عنوان خوراک واحدهای آلکیل دار کردن به کار رود. در این واحدها ایزوبوتان با مواد سیر نشده (پروپن، بوتن و پنتن) واکنش می دهد و ترکیبات ایزوپارافین با عدد اکتان بالا و در گستره ی نقطه جوش بنزین تولید می شود. با اینکه ایزوبوتان در نفت خام وجود دارد ولی منابع اصلی تهیه آن، واحدهای کراکینگ کاتالیزی سیال (FCC) و هیدروکراکینگ (HC) در پالایشگاه و واحدهای صنعتی فراورش گاز طبیعی است. چنانچه ایزوبوتان به عنوان خوراک واحد آلکیل دار کردن به مصرف نرسد، به صورت LPG فروخته می شود و یا اینکه به عنوان منبع خوراک در ساخت پروپیلن (پروپن) به کار می رود. مقدار قابل ملاحظه ایزوبوتان به ایزوبوتیلن تبدیل می شود که با متانول واکنش داده متیل-t- بوتیل اتر (MTBE) تولید می کند.

در صورتی که بوتانها به عنوان LPG فروخته شوند باید دارای مشخصه های (GPA) برای بوتان تجارتي باشند. عیب n- بوتان، در صورتی که به صورت LPG مصرف شود، نقطه جوش بالای آن است (0°C) در 760 mmHg)، بنابراین چنانچه در زمستان بوتان را در محوطه باز (که معمولاً دارای دماهای پایتتر از نقطه انجماد آب است) ذخیره کرده باشند، برای مصارف گرمایشی مناسب نیست. نقطه جوش ایزوبوتان ($^{\circ}\text{C}$) ۱۲- است و برای استفاده به جای LPG به عنوان سوخت گرمایشی در آب و هوای سرد مناسب نیست. مخلوطهای بوتان- پروپان نیز به عنوان LPG فروخته می شوند، و خواص و روشهای آزمایش استاندارد آنها را نیز GPA مشخص می کند.

بنزین

با اینکه یک گزارش، API حاکی از این است که پالایشگاهها ۴۰ نوع بنزین تولید می کنند ولی حدود ۹۰٪ بنزین تولیدی در ایالات متحده به عنوان سوخت خودرو مصرف می شود. بیشتر پالایشگرها دو یا سه نوع بنزین تولید می کنند که عبارت اند از:

بنزین بدون سرب معمولی، بنزین سوپر، و فوق سوپر، علاوه بر این یک نوع بنزین معمولی برای تأمین سوختهای ماشین آلات کشاورزی و خودروهای پیش از سال ۱۹۷۲ نیز تهیه می کنند. فرق اساسی - سوختهای عادی و سوپر در عملکرد ضد کوبه آنهاست. در سال ۱۹۹۱ عدد اکتان روش ثبت شده (PON) بنزینهای معمولی بدون سرب حدود ۸۷ و عدد اکتان بنزینهای سوپر بین ۸۹ و ۹۳ بود. متوسط عدد اکتان PON بنزینهای معمولی بدون سرب حدود ۸۸ بود. برای همه بنزینها، متوسط اعداد اکتان برای نقاط مرتفع ایالات راکی مونتین، حدود ۲ واحد پایینتر بود. اعداد اکتان ثبت شده عبارت اند از: متوسط های حسابی عدد اکتان موتور (MON) و عدد اکتان پژوهشی (RON) و متوسط آنها ۴ تا ۶ واحد پایینتر از RON است.

بنزینها مخلوطهای پیچیده ای از هیدروکربنهایی هستند که گستره نقطه جوش آنها بر اساس روش ASTM بین (۳۸ °C تا ۲۰۵ °C) است. برای بهبود کیفیت بنزین، موادی را با بنزین مخلوط می کنند که موجب بالابردن کیفیت ضد کوبه، راحتی روشن شدن و گرم شدن سریع موتور، کاهش گرایش به خفگی موتور و کاهش تشکیل رسوب در موتور می شوند. "گروز و استیونس" گزارش بسیار جامعی در مورد خواص بنزین و نحوه تغییر این خواص در اثر اختلاط با مواد دیگر ارائه داده اند در طراحی مقدماتی، اجزای سازنده ای که برای تهیه بنزین موتور باید مخلوط شوند عبارت اند از:

بنزین سبک تقطیر مستقیم (LSR)، یا ایزومرات، محصول رفرمینگ (تبدیل) کاتالیزی، بنزین کراکینگ کاتالیزی، بنزین هیدروکراکینگ، بنزین بسپارشی (پلیمراسیون)، بنزین آلکیل دارشدن (آلکیات)، n- بوتان، و مواد افزودنی نظیر (MTBE)، ETBE (اتیل -t- بوتیل اتر)، TAME (t- آمیل متیل اتر) و اتانول. سایر افزودنیهای بنزین شامل مواد ضد اکسنده، غیرفعالسازهای فلزی، و عوامل ضد خاموش کردن، می باشند.

بنزین سبک تقطیر مستقیم (LSR) عبارت است از جزء (C₅ - ۸۸ °C) از برشهای نفتای حاصل از تقطیر اتمسفری نفت خام. برخی پالایشگرها نقطه نهایی جوش این برش را به جای ۸۸ °C، ۸۳ °C یا ۹۳ °C در نظر می گیرند ولی در هیچ مورد، نمی توان عدد اکتان این برش را به روش رفرمینگ کاتالیزی افزایش داد. در نتیجه، این اجزاء جدا از اجزای سنگینتر بنزین تقطیر مستقیم تولید می شوند و معمولاً تنها به شستشوی قلیایی، عمل آوری سبک با هیدروژن، یا اگر به اکتانهای بالا نیاز باشد، به همپارش نیاز خواهد داشت تا یک منبع اختلاط بنزین تولید گردد. به منظور دستیابی به عدد اکتان بیشینه بدون افزایش سرب، برخی پالایشگرها

واحدهای همپارش جهت فراورش بخش LSR را نصب کرده به اصلاح اکتان PON بین ۱۳ تا ۲۰ عدد اکتان بالاتر از اکتان LSR رسیده اند.

رفرمات کاتالیزی، فراورده بنزین C_5^+ واحد رفرمینگ (تبدیل) کاتالیزی است. از بنزینهای سنگین تقطیر مستقیم (HSR) و واحد کک سازی به عنوان خوراک واحد تبدیل کاتالیزی استفاده می شود و هرگاه وضعیت عدد اکتان ایجاب کند بنزینهای واحدهای کراکینگ کاتالیزی و هیدروکراکینگ نیز وارد این واحد می شوند تا عدد اکتان آنها افزایش یابد. شرایط فراورش تبدیل کاتالیزی به گونه ای کنترل می شود که فراورده واحد، خواص ضد کوبه مورد نظر را در گستره ی ۹۰ تا RON ۱۰۴ (۸۵ تا ۹۸ PON) شفاف (عاری از سرب) به دست آورد.

معمولاً از بنزینهای FCC و HC مستقیماً در اختلاط بنزینها استفاده می شود ولی در بعضی موارد آنها به بخشهای سبک و سنگین جدا می شوند که بخشهای سنگین، بیش از اختلاط به عنوان بنزین موتور، به روش تبدیل کاتالیزی از کیفیت بهتری برخوردار می شوند. این اقدام درست بوده است زیرا بیشتر بنزین موتور، عاری از سرب می شود و عدد اکتان گروهی بنزینهای شفاف، در این شرایط چند واحد اکتان بالاتر از حالتی است که استفاده از سرب مجاز بوده است. این برای فراورده سنگین واحد هیدروکراکینگ که به خاطر اصلاح اکتان به واحد تبدیل فرستاده شود غیرمعمول نیست.

واحد رفرمینگ، از طریق تبدیل پارافینهای داری اکتان پایین با آروماتیکهای با اکتان بالاتر، عدد اکتان را بالا می برد. برخی از آروماتیکها با سرعتهای بسیار بالا با اوزون واکنش داده آلاینده های چشمی در هوا تشکیل می دهند و ادعا می شود که برخی از آنها به وسیله EPA دارای پتانسیل سرطان زایی می شوند. محدودیتهای مقادیر آروماتیکها در سوختهای موتورها، در فراورش پالایشگاهی مزاحمت فزاینده ای ایجاد می کنند، زیرا این محدودیتها شدید است. این پدیده اثر تبدیل کاتالیزی را محدود می کند و موجب می شود که پالایشگران از راههای دیگری برای احراز اعداد اکتان بالاتر در مورد بنزین، مثلاً وارد کردن اکسیژناتهای بیشتر، استفاده کنند.

بنزین بسپاری، از بسپارش هیدروکربنهای اولفینی که پارافینی در گستره جوش بنزین تولید می کنند به دست می آید. در فناوری پالایشگاه، فرایند آلکیل دار شدن بر فرایند بسپارش، ترجیح دارد زیرا اولاً از اولفینهای سبک فراهم مقدار بیشتری فراورده با عدد اکتان بالاتر تولید می شود، ثانیاً فراورده آلکیل دار شدن، به جای اولفین پارافین هستند و اولفینها در معرض نور به شدت واکنش پذیرند و در آلودگی هوای مرئی شرکت می کنند.

بنزین آلکیلات فراورده واکنش ایزوبوتان با پروپیلن، بوتن و یا پنتیلن است. در این واکنش، هیدروکربنهای شاخه دار در گستره جوش بنزین تولید می شوند. از آلکیل دار کردن مقدار معینی اولفین، در مقایسه با

بسپارش آن، به اندازه دو برابر حجم، سوخت موتور با عدد اکتان بالا تولید می شود. به علاوه عدد اکتان اختلاط (PON) آلکیلات بالاتر و این حساسیت (MON-RON)، در مقایسه با بنزین بسپارشی، مشخصاً پایینتر است.

$n-1$ بوتان را با بنزین مخلوط می کنند تا فشار بخار به حد مطلوب برسد. فشار بخار بنزین (که بر حسب فشار بخار رایید (RVP) بنزین بیان می شود)، تلفیقی است بین RVP بالا برای اصلاح و روشن شدن موتور موثر است و RVP پایین که برای پیشگیری از خفه کردن موتور و کاهش ضایعات تبخیر لازم است. بدین ترتیب فشار بخار بر حسب فصول سال، بین $7/2$ ، psi، در تابستان و $13/5$ psi در زمستان تغییر می کند. عدد اکتان اختلاط بوتان، بزرگ است و بوتان یکی از اجزای سازنده بسیار مطلوب بنزین محسوب می شود، پالایشگرها تمایل دارند بوتان را هرچه بیشتر و تا حدی که محدودیتهایی برای فشار بخار ایجاد نکند، به بنزین بیفزایند. برای این منظور می توان از $i-1$ بوتان نیز استفاده کرد ولی چون فشار بخار $i-1$ بوتان از $n-1$ بوتان بیشتر است استفاده از آن چندان مطلوب نیست و به همین دلیل مقدار کمتری از آن را می توان به بنزین افزود.

موضوع مربوط به اثرات مصرف سوختهای هیدروکربنی به محیط زیست، موجب شده است که مقررات زیست محیطی مؤثر بر ترکیبات سوختهای دیزلی و بنزینی تغییر کند. محدودیتهای اصلی مربوط به سوختهای دیزلی مقادیر گوگرد و کل آروماتیکها را محدود می کنند و محدودیتهای بنزین، نه تنها شامل گوگرد و کل آروماتیکها می شوند بلکه حدود ترکیبات ویژه (یعنی، بنزن)، حدود انواع معینی از ترکیبات (مثلاً، اولفینها)، فشار بخارهای بیشینه رایید، و نیز مقادیر کمینه اکسیژن را در مناطقی که با مسائل کربن مونوکسید مواجه هستند، در برمی گیرند. این موضوع به مفهوم "بنزینهای فرمولبندی شده جدید" منجر شده است. مشخصات بنزین فرمولبندی شده جدید به گونه ای تعیین می شوند که سوخت، مناسب موتورهای باشد که با جرقه شمع روشن می شوند و تمیزی سوختن در آنها دست کم به اندازه تمیزی احتراق سوختهای حاوی متانول زیاد است. شناخت میزان ارتباط بین سوختها و محیط زیست، موجب می شود که مشخصات سوختها در معرض تغییر قرار گیرند. در اینجا درباره منابع اصلی اقلام این ارتباط همراه با اثرات نسبی آنها بر محیط زیست، بحث می شود. برای دستیابی به مشخصات امروزی سوختها، و آگاهی از سوخت خاص موردنظر، به مشخصات ASTM رجوع کنید.

آزمونهای عملی در جریان کار نشان می دهند که مقادیر مطلوب گوگرد در بنزین کمتر از 300 ppm ($0.3/1$) درصد وزنی) است. همان طور که در جدول (۳) دیده می شود واحد کراکینگ کاتالیزی سیال (FCC) فقط منبع اصلی گوگرد در گروه بنزینهای پالایشگاه است.

برای بار معین یک پالایشگاه نفت خام، دستیابی به میزان گوگرد کمتر از ۳۰۰ ppm، بدون جریمه عدد اکتان، باید ماده خام FCC با هیدروژن عمل آوری شود تا میزان گوگرد به حد کفایت کاهش یابد و نفتاهای FCC با مقادیر قابل قبولی گوگرد تولید گردد. روش دیگر، عمل آوری نفتای FCC با هیدروژن است ولی این فرایند، اولفینهای موجود در نفتا را اشباع (سیر) می کند و عدد اکتان اختلاط دو تا سه واحد کاهش می یابد.

برخی از آروماتیکها و بیشتر اولفینها با اجزای موجود در جو واکنش داده آلاینده های چشمی تولید می کنند. فعالیتهای این اجزای سازنده بنزین برحسب واکنش پذیری رادیکالهای (OH) موجود در جو بیان می شوند. منابع و واکنش پذیریهای برخی از این اجزای سازنده بنزین در جدول (۴) و (۵) ارائه شده اند. زایلنها و اولفینها، بخصوص، دارای بیشترین واکنش پذیری هستند و شاید لازم شود که برای آنها حدودی در نظر گرفته شود.

تولید سوختههای موتوری برای کاهش اثرات زیست محیطی، مستلزم افزودن تجهیزات، و همچنین، ایجاد برخی تغییرات در کاتالیزرها و تکنیکهای فراورش است.

از دهه ۱۹۴۰، بنزین موتور، اصلیتترین فرآورده پالایشگاهها بوده و در ۱۹۹۰ صنعت تولید بنزین، بین صنایع پایه در ایالات متحده امریکا بزرگترین صنعت بوده است. ۲۷۴ میلیون تن بنزین تولیدات شده، از میزان تولید فرآورده های فولاد، الوار و سایر فرآورده های پر حجم تجاوز کرد بیش از ۹۰٪ این بنزین در کامیونها و خودروها مصرف شد.

بازار بنزین هواپیما نسبتاً کوچک است و کمتر از ۳٪ بازار بنزین به حساب می آید. به همین دلیل آن را در طراحی اولیه پالایشگاه در نظر نمی گیرند.

مشخصات بنزین

اگر چه میتوان خواص مهمی برای بنزین برشمرده ولی سه مورد از آن که در بزرگترین اثرات بر عملکرد موتور دارند عبارت اند از: فشار بخار راید، گستره جوش، و مشخصه های ضد کوبه.

فشار بخار راید (RVP) و گستره جوش بنزین، عوامل تعیین کننده ای برای سهولت روشن شدن، گرم شدن موتور، سرعت شتابگیری، ضایعات رقیق شدن روغن در محفظه میل لنگ، اقتصاد طی مسافت، و گرایش به سوی خفه کردن موتور است. مدت گرم شدن موتور تحت تأثیر درصد تقطیر شده در 70°C و دمای تقطیر ASTM ۹۰٪ قرار می گیرد. گرم شدن موتور برحسب مسافت طی شده برای ایجاد توان کامل، بدون استفاده اضافی از ساسات، بیان می شود. طی دو تا چهار مایل مسافت، برای گرم شدن موتور، مناسب به نظر

می رسد رابطه بین دمای فضای باز و درصد تقطیر شده برای دستیابی به خواص گرم شدن موتور به شرح زیر است:

۵۳	۳۸	۲۸	۱۹	۱۱	۳	۱۵۸°F	درصد تقطیر شده در (۷۰ °C)
-۲۰	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	°F	دمای کمینه به محیط
-۲۹	-۱۸	-۶/۷	۴/۴	۱۵/۶	۲۶/۷	°C	

گرایش به خفه کردن موتور به فشار بخار راید (RVP) بنزین بستگی مستقیم دارد. برای کنترل بخار، فشار بخار بنزین نباید از حدود زیر فراتر رود:

RVP بیشینه مجاز		دمای محیط	
KPa	psia	°C	°F
۸۷/۶	۱۲/۷	۱۵/۶	۶۰
۷۵/۸	۱۱/۰	۲۱/۱	۷۰
۶۴/۸	۹/۴	۲۶/۷	۸۰
۵۵/۲	۸/۰	۳۲/۲	۹۰

فشار بخار راید تقریباً مساوی فشار بخار بنزین در ۳۸ °C برحسب واحدهای مطلق است. ارتفاع از سطح دریا در برخی خواص بنزین تاثیر می گذارد که مهمترین آنها ضایعات تبخیر و عدد اکتان مورد نیاز است. تأثیر ارتفاع از سطح دریا بر عدد اکتان مورد نیاز زیاد است. در صورت ثابت بودن میزان پیش آفت جرقه، به ازای هر (۳۰۵m) ارتفاع، حدود سه واحد اکتان کمتر لازم است. در عمل برای بهبود عملکرد موتور در نقاط مرتفع تر معمولاً به جرقه پیش افت می دهند و اثر ویژه آن کاهش PON بنزین عرضه شده تقریباً به اندازه ۲ واحد اکتان کمتر به ازای ۱۵۲۴ m افزایش ارتفاع است. اکتانهای مورد نیاز برای موتورهای هم مدل بین ۷ تا ۱۲RON تغییر می کند. اختلاف در تنظیم موتور، قشر بستن آن، و فضاهای مرده بین بیستون و سیلندر در این تفاوت مؤثرند. در جدول (۲) برخی اثرات نوعی متغیرها بر روی عدد اکتان مورد نیاز موتور، فهرست شده است.

جدول (۲) اثر متغیرها بر اعداد اکتان مورد نیاز

متغیر	تاثیر روی عدد اکتان مورد نیاز
ارتفاع از سطح دریا	۳ RON- به ازای ۳۰۵ m افزایش ارتفاع
رطوبت هوا	۵/۵ RON- به ازای ۱۰٪ افزایش رطوبت هوا در ۷۰ °F
سرعت موتور	۱ RON- به ازای ۳۰۰ rpm افزایش دور موتور
دمای هوا	۱ RON+ به ازای ۲۰ °F افزایش دما
پیش افت جرعه	۱/۵ RON+ به ازای یک در جه پیش افت
دمای سیال خنک کننده	۱ RON+ به ازای ۱۰ °F افزایش دما
قشر بستن اتاق احتراق	۱ تا ۲ RON+ برای ۱۰۰۰ تا ۶۰۰۰ مایل

چند نوع عدد اکتان برای موتورهای جرعه افروزی وجود دارد که دو نوع مرسوم آنها در آزمایشگاه تعیین شده اند: نوع اول به "روش موتور" (MON)، و نوع دوم به "روش پژوهشی" (RON) تعیین می گردد. در هر دو روش از یک آزمون اساسی مشابه ولی در شرایط عملیاتی مختلف، استفاده می شود. RON نشان دهنده عملکرد موتور در سرعت پایین همراه با تغییرات مکرر در شتاب، و MON نمایانگر عملکرد موتور در آزادراهها و یا در شرایط بارهای سنگین است. تفاوت بین اعداد اکتان اندازه گیری شده به دو روش پژوهشی و موتور برای یک بنزین، نشان دهنده حساسیت عملکرد سوخت در دو نوع شرایط رانندگی است و به "حساسیت" سوخت معروف است. بدیهی است که راننده تمایل دارد که سوخت هم در شهر و هم در آزادراه یکسان عمل کند و بنابراین سوختهای دارای حساسیت کمتر مناسبترند. چون ثبت اعداد اکتان بر روی ایستگاه پمپاژ در ایالات متحده امریکا ضروری است، عدد اکتان ثبت شده (PON) از دیدگاه یک راننده حرفه ای نوعی، مشهورترین عدد اکتان است.

PON، متوسط حسابی اعداد اکتان پژوهشی و موتور است.

$$PON = \left[\frac{(RON + MON)}{2} \right]$$

جدول (۳) منابع گوگرد در گروه بنزین ها

ترکیب (درصد وزنی)	توزیع در گروه بنزینها (درصد)	
۰/۰۱۴	۱/۷	نفتای LSR
۰/۰۷	۱۱/۲	بنزین FCC (۱۳۲ °C) - C ₅
۰/۸۳	۸۶/۱	بنزین FCC سنگین
۰/۱۲	۱/۰	بنزین واحد کک سازی Lt.

جدول (۴) آروماتیک ها و اولفین های موجود در بنزین

درصد اولفین	درصد آروماتیک	درصد در گروه بنزین	منابع اختلاط
۱	۶۳	۲۷/۲	رفرمات
۲	۱۰	۳/۱	نفتای LSR
۰	۱	۳/۷	ایزومرات
۲۹	۳۰	۳۸/۰	نفتای FCC
۳۵	۵	۰/۷	نفتای واحد کک سازی L.t
۰	۳	۲/۴	نفتای Lt HC
۰/۵	۰/۴	۱۲/۳	آلکیلات
۹۶	۰/۵	۰/۴	بسپار
۲/۶	۰	۳/۱	n- بوتان

جدول (۵) واکنش پذیری و RVP اجزای سازنده بنزین

RVP		واکنش پذیری*	
KPa	Psi		
۴۱۴	۶۰	۲/۷	n- بوتان
۱۴۵	۲۱	۳/۶	i- بوتان
۱۱۰	۱۶	۵	n- پنتان
۴۸	۷	۵	i- هگزان
۳۴	۵	۵/۶	n- هگزان
۲۱	۳	۱/۳	بنزین
۳	۰/۵	۶/۴	تولوئن
۲	۰/۳	۲۳	m- زایلن
۴۴۸	۶۵	۳۰	۱- بوتن
۲۰۰	۵۰	۶۵	۲- بوتن
۱۱۰	۱۶	۳۰	۱- پنتن
۱۰۳	۱۵	۸۵	۲- متیل، ۲- بوتن
۱۳۱	۱۹	۸۰	۲- متیل، ۱- بوتن

* واکنش پذیری با رادیکال آزاد OH- در جو.

سوختهای تقطیری

سوختهای تقطیری را می توان به سه نوع تقسیم کرد: سوختهای جت یا توربین، سوختهای دیزلی و نفتهای گرمایشی. برای دستیابی به مشخصه های مورد نظر برای این سوختها، جریانهای مختلف فرآورده های پالایشگاه را با هم مخلوط می کنند.

مصرف نفتهای گرمایشی در برنامه تولیدات پالایشگاه رده بالایی را به خود اختصاص داده است ولی درصد آن نسبت به کل فرآورده ها پالایشگاه رو به تقلیل است، زیرا مصرف بنزین و سوختهای دیزلی و جت در سالهای اخیر روز به روز افزایش می یابد. محدودیتهای زیست محیطی شدید و فزاینده در مورد نشر سوختها، برخی از مصرف کنندگان نفتهای گرمایشی را به تغییر سوخت و تبدیل آن به گاز طبیعی و LPG وادار کرده است. انبساط هوا و مسافرت با کامیون، موجب افزایش نیاز به سوخت دیزل و جت شده است.

سوختهای جت و توربین

سوخت جت هم در هواپیماهای تجارتي و هم در هواپیماهای نظامی مصرف می شود.

اسم دیگر آن سوخت توربین است و چند نوع سوخت جت تجارتي و نظامی با مشخصات مربوطه فراهم است. برای بیشتر پالایشگاهها منبع اولیه ماده خام سوخت جت، بیشتر نفت سفید جریان مستقیم از واحد نفت خام اتمسفری است. در مورد پالایشگاههایی که به واحد هیدروکراکینگ مجهز می باشند، هیدروکربنهای حاصل از این واحد که گستره نقطه جوش آنها با نفت سفید مطابقت می کند، می توانند در عین حالاً مشخصات سوخت جت را به نمایش بگذارند و توزیع کننده عمده تولید سوخت جت باشند. معمولاً سوختهای جت به بهای گرانتر از سوختهای دیزل و نفتهای گرمایشی شماره ۱ و شماره ۲ فروخته می شوند و برای پالایشگر سودآورتر است که بخشهای نفت سفید حاصل از واحد نفت خام اتمسفری و واحد هیدروکراکینگ را با سوخت جت، به عوض فرآورده های دیگر، مخلوط کند.

سوخت جت تجارتي در گستره نقطه جوش نفت سفید می جوشد و باید تمیز بسوزد. دو مشخصه بحرانی سوخت جت به شرایط سوختن تمیز آن ارتباط دارند و کل آروماتیکها، همچنین، میزان ترکیبات آروماتیکی دو حلقه ای را محدود می کنند. این مشخصه ها عبارت اند از: نقطه دود، که برحسب mm ارتفاع شعله که دود آن آشکار می گردد بیان می شود، و درصد حجمی کل آروماتیکها و نفتالن موجود. این مشخصه ها غلظت کل آروماتیکها به ۲۰ درصد و نفتالن موجود را به ۳ درصد یا ۳/۰ درصد برحسب مشخصات ویژه محدود می کنند. هیدروکراکینگ، بسیاری از آروماتیکهای دو حلقه ای موجود در فرآورده های کراکینگ شده را اشباع (سیر) می کند و نقطه دود را بالا می برد.

مشخصه نقطه انجماد، بسیار پایین است (گستره ارقام نقطه انجماد: 40°F تا 58°F - و از فرآیند هیدروکراکینگ برای همپارش پارافینها و پایین آوردن نقطه انجماد استفاده می شود. هرگاه کراکینگ در حضور مقدار اندکی هیدروژن سولفید یا آمونیاک انجام شود، معمولاً در نتیجه فرایند هیدروکراکینگ، سوخت جتی با نقطه دود بسیار پایین (۱۴ تا ۱۶ mm) تولید می شود. سوخت جت از مخلوط کردن نفت سفید گوگرد زدایی شده و یا کم گوگرد، نفت گاز سبک واحد کک سازی که با هیدروژن عمل آوری شده است، و منابع اختلاط فرآورده های واحد هیدروکراکینگ به دست می آید.

دو نوع سوخت جت پایه عبارت اند از نفتا و نفت سفید. سوخت جت تهیه شده از نفتا اصولاً مخصوص مصارف نظامی بوده و دارای گستره های جوش عریض از بنزین تا نفت سفید است. سوخت جت نوع نفتا فرارتر بوده و دستکاری آن مشکلات ایمنی بیشتر در بردارد ولی، در شرایط اضطراری امنیت ملی، نیاز مبرمی به سوخت جت به وجود خواهد آمد که برای تأمین آن استفاده توأم از نفتا و نفت سفید اجبار خواهد بود. ارتش، جانشینهای دیگری را برای سوخت جت مورد مطالعه قرار داده و به سوخت جت JP-۸، دست یافته است. سوختهای جت حاصل از اجزای مختلف را با هم مخلوط کرده سوختی با پایینترین قیمت و در عین حال با مشخصات مورد نظر به دست آورده اند.

ملاحظات ایمنی، سوختهای جت تجارتي را به فرآورده دارای گستره جوش باریکتر ($350-550^{\circ}\text{F}$) محدود می کند که به عناوین سوختهای جت A، A-۱، JP-۵، یا JP-۵۰، فروخته می شوند. تفاوتهای اساسی بین اینها نقاط انجماد آنهاست، که بین 40°C تا 50°C - تغییر می کند. علاوه بر نقطه انجماد، مشخصه های حدی عبارت اند از: نقطه اشتعال (43°C تا 66°C)، تقطیر، نقطه دود، و آروماتیکهای موجود.

سوختهای خودروهای دیزلی

فراریت، کیفیت آفروزش (که بر حسب عدد ستان یا اندیس ستان بیان می شود)، گرانروی، گوگرد موجود، درصد آروماتیکها و نقطه ابر مهمترین خواص سوخت خودروهای دیزلی می باشند. سوخت دیزلی شماره ۱ (که گاهی به نام سوپر دیزل خوانده می شود) معمولاً از ذخایر بکر یا هیدروکراکینگ شده با اعداد ستان بالاتر از ۴۵ تهیه می شود. گستره جوش آن 182°C تا 316°C است و در موتورهای دیزلی سریع، مانند اتوبوس و کامیون، از آن استفاده می شود.

سوخت دیزل شماره ۲ شباهت زیادی به نفت کوره شماره ۲ دارد و دارای گستره جوش وسیعتر از سوخت دیزل شماره ۱ است. این سوخت معمولاً حاوی منابع کراکینگ شده و معمولاً می توان آن را از اختلاط نفتا، نفت سفید و نفتهای کراکینگ شده حاصل از واحد کک سازی و واحد کراکینگ کاتالیزی سیال بستر به

دست آورد. مشخصه های حدی آن عبارت اند از: نقطه اشتعال 52°C ، مقدار گوگرد (۵/۰٪ بیشینه)، گستره تقطیر، عددستان، یا اندیس ستان (۴۰، کمینه)، درصد آروماتیکها، و نقطه ابر. خواص افروزشی سوختهای دیزل بر حسب عدد ستان یا اندیس ستان بیان می شوند. اینها شباهت زیادی به عدد اکتان (بجز متقابل) دارند و عدد ستان درصد حجمی ستان ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) با کیفیت افروزشی بسیار بالا را در مخلوط آلفا-متیل-نفتال ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}$) با کیفیت افروزشی یابین بیان می کند. از این سوخت، برای انجام آزمایش استاندارد، مطابق روش آزمایش ASTM D-۶۱۳، استفاده می شود. چون بسیاری از پالایشگاهها فاقد موتورهای آزمایش ستان هستند، عبارت ریاضی مربوط به تخمین عددستان را به کار می برند. این عدد به دست آمده اندیسی ستان نامیده می شود و از نقطه جوشی میانی و گرانی نمونه به دست می آید. در این معادله از پارامترهای یکسان با ضریب (K) همبستگی واتسون با UOP و اندیس همبستگی (CI) اداره معادن ایالات متحده امریکا استفاده می شود که در واقع، عبارت نسبت هیدروژن به کربن در اجزای سازنده هیدروکربنی نمونه است، هر قدر نسبت H/C بزرگتر باشد خصلتهای احتراقی سوخت بهتر است (یعنی، نقطه دود بالاتر و اندیس ستان بیشتر است).

برای اصلاح کیفیت هوا، محدودیتهای شدیدتری بر مقادیر گوگرد و آروماتیکهای سوختهای دیزلی اعمال می شود. چون اندیس ستان، نسبت H/C معین می کند، این اندیس در عین حال به طرز غیر مستقیم، مقدار آروماتیک موجود در سوخت دیزل را نشان می دهد. بنابراین، اغلب از یک مشخصه اندیس ستان کمینه به عنوان جایگزین برای مقدار بیشینه آروماتیکهای موجود استفاده می شود. با کم کردن مقادیر گوگرد و آروماتیکهای موجود، نشرهای ذره وار از موتورهای دیزل نیز تقلیل می یابد.

سوختهای راه آهن دیزلی

سوخت موتور دیزل راه آهن یکی از بازارهای مهم برای سوختهای دیزلی است. سوختهای دیزلی راه آهن به سوختهای دیزلی خودروهای سنگینتر شباهت دارند ولی دارای گستره های جوش بالاتر از (400°C)، نقطه انتهایی بالاتر و اعداد ستان پایینتری (۳۰، کمینه) هستند. سوخت دیزل شماره ۴ و نفت کوره شماره ۴ از نظر مشخصات، شباهت بسیاری دارند.

نفتهای گرمایشی

هر چند مصرف فراورده های نفتی برای گرمایش فضا از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است، ولی این مصرف بر حسب محل و شرایط جوی تغییر زیادی می کند. در سالهای اخیر نیاز به نفتهای گرمایشی نسبتاً کاهش یافته است، زیرا بر مصرف LPG افزوده شده است .

مهمترین نفت کوره های تقطیری، نفت کوره شماره ۱ و نفت کوره شماره ۲ می باشند. نفت کوره شماره ۱ بسیار شبیه نفت سفید، ولی معمولاً دارای نقطه ریزش و نقطه نهایی بالاتری است. مشخصه های حدی آن عبارت اند از تقطیر، نقطه ریزش، نقطه اشتعال و مقدار گوگرد. نفت کوره شماره ۲ بسیار شبیه سوخت دیزلی شماره ۲ است. ذخائر کراکینگ شده نفتا، نفت سفید. سوخت دیزلی و نفتهای سبک چرخه کراکینگ به دست می آید که مشخصه های حدی آن عبارت اند از مقدار گوگرد، نقطه ریزش، تقطیر و نقطه اشتعال.

نفت کوره های باقیمانده ای

بیشتر نفت کوره های باقیمانده ای مصرفی در ایالات متحده امریکا از خارج وارد می شود. این سوخت، متشکل از سنگینترین بخشهای نفت خام و معمولاً فراورده پایین ستون تقطیر در خلأ است. این سوخت به قیمت بسیار ارزانی فروخته می شود (قبلاً حدود ۷۰ درصد قیمت نفت خامی که از آن تولید شده است) و به عنوان یک فراورده جانبی تلقی می گردد. مشخصه های بحرانی آن عبارت اند از گرانی و مقدار گوگرد. در سالهای آینده، با توجه به لزوم جلوگیری از آلودگی هوا، مقدار بیشینه گوگرد، بی شک کاهش خواهد یافت. در برخی نقاط، فقط نفت کوره های کم گوگرد می توانند مورد استفاده قرار گیرند و این گرایش، رو به توسعه است. نفت کوره های سنگین که حاوی گوگرد بسیار کمی باشند خواهان بیشتری دارند و به قیمتهای نزدیک قیمتهای نفتهای خام اولیه فروخته می شوند.

علاقه مندان به مطالعه ای مشخصه های ASTM هیدروکربن های زیر

- پارافین ها
- پروپان و بوتان تجاری
- سوخت های هواپیمای جت (توربین)
- و نفت های گرمایشی به منبع ۲ رجوع نمایند

آب زدایی و نمک‌گیری از نفت خام

اکثر نفت‌های خام حاوی کلریدهای سدیم و منیزیم، اندکی سولفات، سیلیس و اکسیدهای آهن می‌باشند و حتی اگر در خروج از معادن نیز دارای این ترکیبات نباشند، در طول حمل و نقل با کشتیها، این املاح وارد نفت خام می‌شوند.

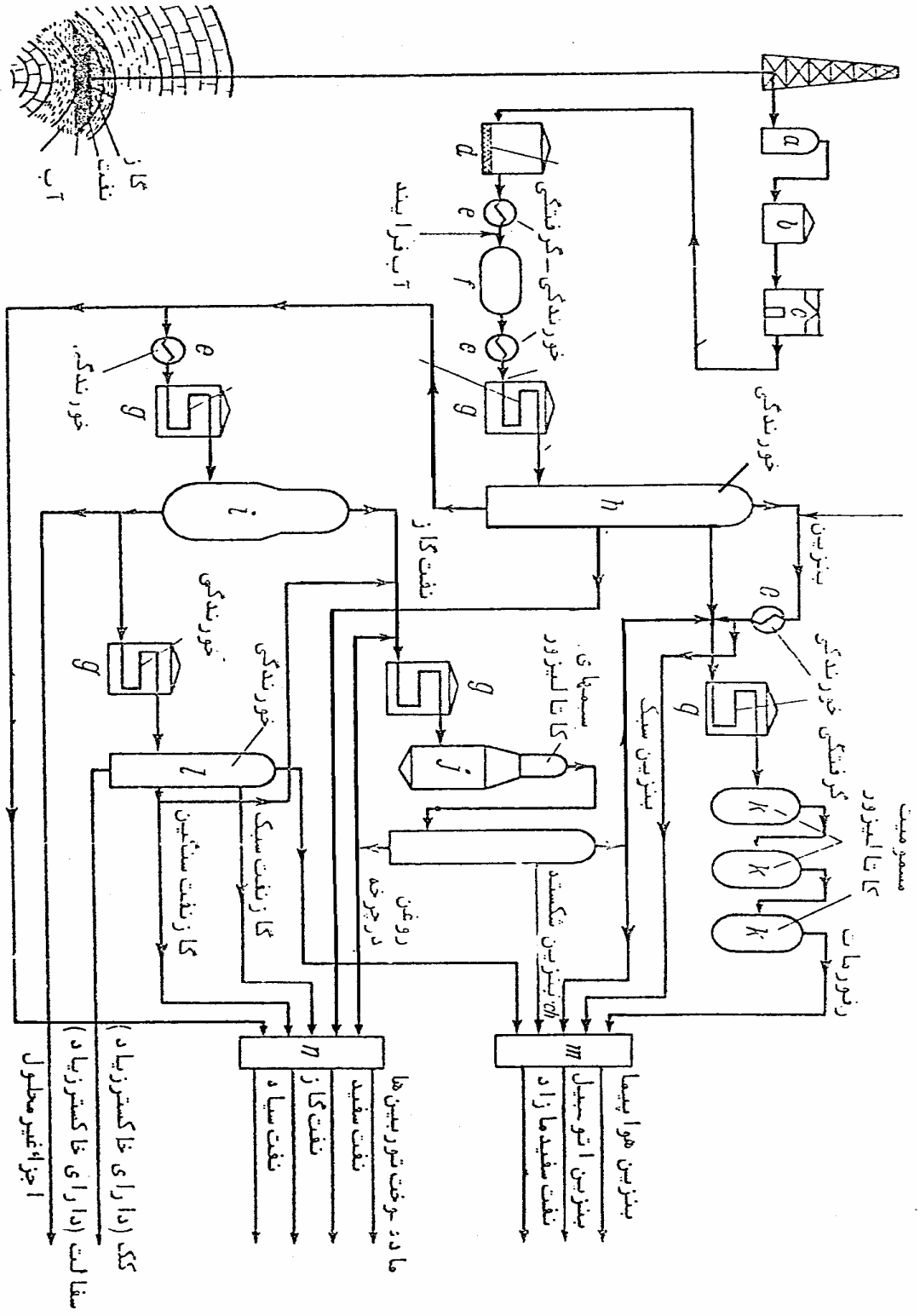
کلریدها و سولفات‌ها به حالت محلول در قطره‌های کوچک آب معلق در نفت خام وجود دارند. مقدار این املاح متفاوت است، مثلاً در نفت‌های خاورمیانه حدود ۱۲ گرم در تن می‌باشد در حالی که در مورد نفت‌های مصر به ۳ کیلوگرم در تن می‌رسد.

چنانچه میزان املاح موجود در نفت خام از ۱۰ پاند در هزار بشکه تجاوز نماید، باید آن را نمک‌گیری کرد. بسیاری از پالایشگاه‌ها برای کمتر از این مقدار نیز اقدام به نمک‌گیری می‌کنند. زیرا رسوب نمک باعث جرم‌گرفتگی و خوردگی تأسیسات می‌شود.

در شکل (۲) قسمت‌هایی از کارخانه را که به علت وجود نمک در مخاطره هستند، ملاحظه می‌کنید.

آب نمک‌دار می‌تواند در اشکال متنوع در نفت خام موجود باشد.

شکل (۲) تاثیر نمکهای باقیمانده در واحد های پالایشگاه



هرگاه آب نمکدار به شکل قطرات درشت باشد دیسپرسیون نامیده می شود که می تواند به کمک ته نشین شدن در مخازن نفت جدا گردد.

اما قسمتی از آب نمکدار به شکل قطرات ریز یا امولسیون است که قطر آنها در حدود 1μ می باشد. از بین بردن این امولسیون، با وجود ذرات پخش شده خاک رس که به عنوان محافظ کلوئید طبیعی عمل می کند، مشکل می باشد. لذا از بین بردن امولسیون شرط اساسی برای حذف آب نمکدار تا رسیدن به حد مجاز یعنی $0/05$ درصد وزنی می باشد. بدین منظور از اجسامی موسوم به دمولگاتور که جزو اجسام فعال در سطح مشترک هستند، استفاده می شود. اجسام مزبور به مقدار خیلی کم به نفت خام اضافه گردیده و باعث تجمع و بهم چسبیدگی ذرات کوچکتر آب شده و در نتیجه تفکیک آسان آنرا فراهم می کنند. همچنین ملکولهای بزرگ اکسیژندار، گوگردار و نیتروژندار موجود در نفت می تواند به عنوان امولگاتورهای موثر عمل کنند. در موارد ضروری برای ازدیاد سرعت جداسازی می توان از نیروی گریز از مرکز نیز استفاده کرد. از دمولگاتورها می توان از صابونهای اسیدهای چرب، اسید نفتیک، سولفوناتها و حتی اسید سلفونیک نام برد. اثر دمولگاتورها می تواند با تغییر ارزش pH و ازدیاد دما افزایش داده شود. مقدار دمولگاتور مورد نیاز در حدود 100 الی 200 گرم برای یک تن نفت خام می باشد. در اینجا پخش یکنواخت و کامل محلول دمولگاتور در نفت اهمیت زیادی کسب می کند.

در سالهای اخیر حذف نمک و آب از نفت خام به کمک روشهای الکتریکی اهمیت زیادی کسب کرده است. با وجود روشهای متنوع کارکرد آنها بر اساس اصول یکسان مبتنی است.

همچنین اگر نمک بصورت بلورهای معلق ریز در نفت خام موجود باشد، ممکن است بطریق زیر عمل شود: نخست آب کافی بمقدار 3 تا 10 درصد حجمی به نفت اضافه کرده و بدین ترتیب نمکهای ریز بلوری آنرا حل می نمایند. مخلوط آب و نفت را در سوپاپ مخلوط بصورت امولسیون درآورند.

عمل نمک گیری در دمای 90 تا 150 °C انجام می شود. درصد آب مصرفی و دمای عملیات بستگی به چگالی نفت خام دارد. همانگونه که در جدول زیر مشخص شده است:

API	درصد حجمی آب شست و شو	دما °C
$API > 40$	3-4	115-125
$30 < API < 40$	4-7	125-140
$API < 30$	7-10	140-150

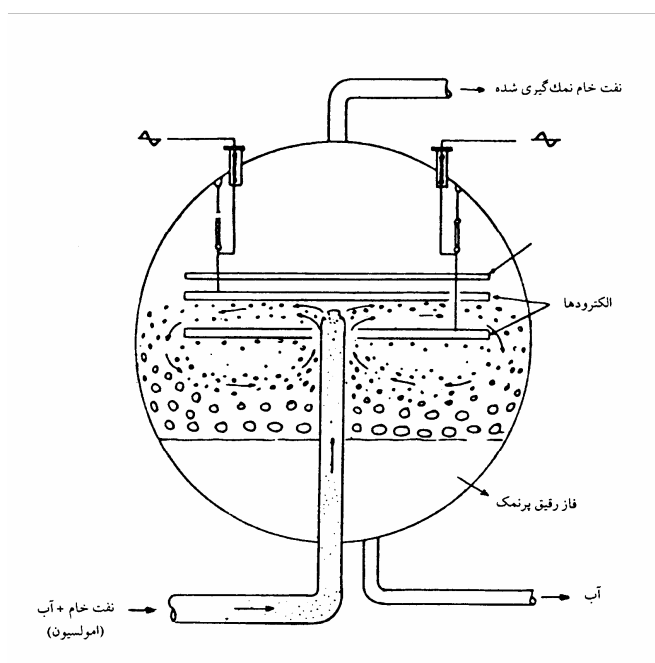
سپس در مخزن جداکننده، آب و نفت از هم جدا می شوند. این جدا شدن یا در اثر افزودن مواد شیمیایی شکننده امولسیون (دمولگاتور) صورت می گیرد و یا با ایجاد یک میدان الکتریکی با پتانسیل بالا به منظور

تسریع در بهم چسبندگی قطره های آب نمک. در این مورد می توان از جریان متناوب و یا مستقیم استفاده کرد. پتانسیل لازم بین ۱۶۰۰۰ تا ۳۵۰۰۰ ولت است.

در واحدهای نمک گیری تک مرحله ای ، بازدهی عملیات می تواند به ۹۵٪ برسد و در واحدهای دو مرحله ای به ۹۹٪. در یک فرآیند نمک گیری می توان از جریان مستقیم و متناوب توأم استفاده کرد تا کارایی افزایش یابد.

نفت های خام سنگین در مقایسه با سایر نفت ها ، امولسیون های پایدار تری ایجاد می کنند که موجب کاهش کارایی دستگاههای نمک گیری می شود. در این حالت باید دما بالاتر از 135°C باشد و pH در محدوده ۸-۶. تنظیم pH به وسیله ی افزودن اسید به آب ورودی و یا برگشتی انجام می شود. شکل زیر یک واحد نمک گیری را نشان می دهد.

واحد نمک گیری



۴

تقطیر نفت خام

ستون تقطیر اتمسفری

نفت خام پس از نمک گیری، به داخل یک رشته مبادله کننده حرارتی پمپ می شود و پس از تبادل حرارت با فرآورده ها و جریانهای بازگشتی ستون تقطیر، به دمای حدود 280°C می رسد و پس از آن از کوره ای می گذرد که دمایش را به حدود 350°C می رساند. سپس مخلوط مایع و بخار به دست آمده وارد منطقه تبخیر آبی ستون تقطیر اتمسفری می شود. در این منطقه، بخارها به طور ناگهانی از مواد سنگین تر جدا شده، به طرف سینی های بالای ستون حرکت می کنند (منطقه غنی سازی) و قسمت سنگین تر نیز که به صورت مایع است به طرف پائین ستون جریان می یابد (منطقه استریپینگ)، مطابق شکل (۳).

ستون تقطیر از تعدادی سینی تشکیل شده است که در هر یک از آنها بخار و مایع در حال تعادلند. در این ستون، فرآورده های نفتی به ترتیب برحسب فاصله جوش جدا می شوند (فاصله جوش عبارت است از اختلاف بین نقاط جوش نهایی و اولیه) به این ترتیب که از بالای ستون سبکترین مواد بدست می آیند و از قسمتهای جانبی ستون، فرآورده های میان تقطیر. فرآورده هایی که از این ستون بدست می آیند فرآورده های مستقیم نامیده می شوند.

جریانهای خروجی از ستون تقطیر به صورت بخارند و پس از عبور از کندانسورها تبدیل به مایع می شوند. قسمتی از این مایع به عنوان فرآورده تقطیر دریافت می شود و قسمتی دیگر تحت عنوان بازگردان به ستون تقطیر بازگردانده می شود. هدف از بازگردان، تفکیک بهتر و تنظیم دمای ستون است زیرا بازگردان به محض ورود به ستون تقطیر مجددا تبخیر می شود و گرمای لازم برای تبخیر را از مواد موجود در سینی می گیرد و به این ترتیب، مواد سنگین تری که در بخارها آماده خروج از ستون بودند، دوباره به حالت مایع در آمده، به طرف سینی های پائین تر جریان می یابند و در این سینی ها نیز جریان به همین منوال ادامه می یابد. به این ترتیب، در اثر انتقال جرم و حرارت، فازمایی که به طرف پائین که جریان دارد، مرتبا از سازنده های سنگینتر غنی می شود در حالی که فاز بخار بتدریج که به سینی های بالاتر می رود، سازنده های سبکتر را جذب می کند.

این سیستم جریان ها، باعث برقراری یک گرادیان دمایی در طول ستون می شود به طوری که در ستون تقطیر اتمسفری دما از 70°C در بالای ستون تا 350°C در پائین ستون، تغییر می کند.

ستون تقطیر اتمسفری معمولا دارای 30 تا 50 سینی تفکیک است. در حدود 5 تا 8 سینی برای هر فرآورده جانبی در نظر گرفته می شود بعلاوه همین تعداد سینی در بالا و پائین سینی خوراک.

چون معمولا مقداری از مواد سبکتر همراه فرآورده ها کشیده شده و از ستون تقطیر خارج می شود، نقطه اشتعال فرآورده ها کاهش می یابد. به همین دلیل این فرآورده ها را به ستونهای استریپینگ کوچکی (مجهز به 4 تا 10 سینی) می فرستند تا مواد سبکترشان جدا شود. عملی که در این ستونهای جانبی انجام می شود استریپینگ با بخار است، یعنی در اثر تماس بخار آب با فرآورده نفتی که در جهت مخالف جریان دارد، سازنده های سبکتر موجود در فرآورده تبخیر شده، به همراه جریان بخار آب کشیده می شوند.

نقطه اشتعال فرآورده های نفتی به طور تقریبی از رابطه زیر بدست می آید:

$$F = 0.64 T - 100 \quad (\text{در مورد برشهای نفتی})$$

$$F = 0.57 T - 110 \quad (\text{در مورد نفت خام})$$

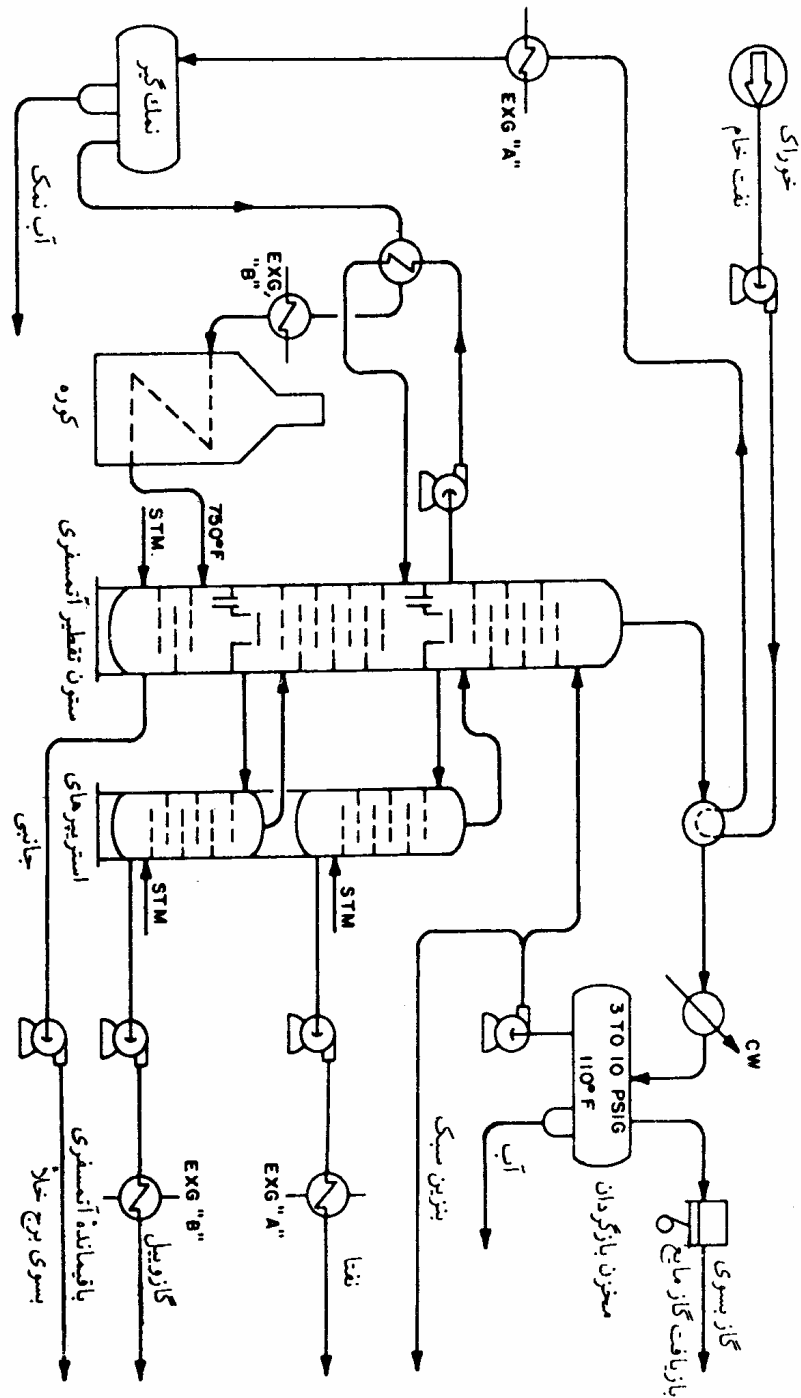
T عبارت است از دمای متوسط در فاصله 0 تا 10 درصد تقطیر ASTM.

در پائین ستون تقطیر نیز بخار آب تزریق می شود که هدف آن جداسازی گازوییل بجا مانده در باقیمانده اتمسفری است.

فرآورده هایی که از ستون تقطیر اتمسفری بدست می آیند به ترتیب عبارتند از گازهای سبک، گازهای مایع شده، بنزین سبک و سنگین، برش کروزن شامل نفت سفید و سوخت جت، گازوییل اتمسفری.

آنچه در ستون تقطیر اتمسفری باقی می ماند، از سازنده های سنگین تر تشکیل شده است و باقیمانده اتمسفری نام دارد. برای تقطیر این باقیمانده، حرارت بیشتری لازم است که در صورت اعمال، موجب

شکست حرارتی ملکول ها می شود. برای جلوگیری از این امر، تقطیر باقیمانده آتمسفری را در ستون دیگری که در فشار پائین تر کار می کند و اصطلاحاً ستون تقطیر خلاء نامیده می شود، انجام می دهند.



شکل (۳) - ستون تقطیر آتمسفری

ستون تقطیر خلاء

همانگونه که ذکر شد، برای جلوگیری از شکست حرارتی، باقیمانده آتمسفری را در فشار پائین تر تقطیر می کنند. در فشار پائین تر، ترکیبات در دمای کمتری می جوشند و در نتیجه حرارت آن چنان نیست که موجب تجزیه ملکولها شود. این عمل در ستون تقطیر خلاء که فشار آن بین ۱۵ تا ۴۰ میلیمتر جیوه است، انجام می شود، مطابق شکل (۴) در ادامه عملیات، ابتدا باقیمانده آتمسفری را به یک کوره لوله ای می فرستند تا دمایش به حد لازم برسد. در این کوره بخار آب نیز تزریق می شود که هدف آن افزایش سرعت جریان در لوله های کوره، کاهش کک و کاهش فشار جزئی هیدروکربن هاست. مقدار بخار آب مصرفی بستگی به فاصله جوش خوراک دارد و معمولاً بین ۱۰ تا ۱۵ پوند برای هر بشکه خوراک است. یک جریان بازگردان نیز به طور مداوم در ستون گردش می کند.

دمای خروجی کوره با توجه به فاصله جوش خوراک و بخشی از آن که باید تبخیر شود و نیز پتانسیل تشکیل کک خوراک، مشخص می شود و معمولاً بین 380°C تا 450°C است.

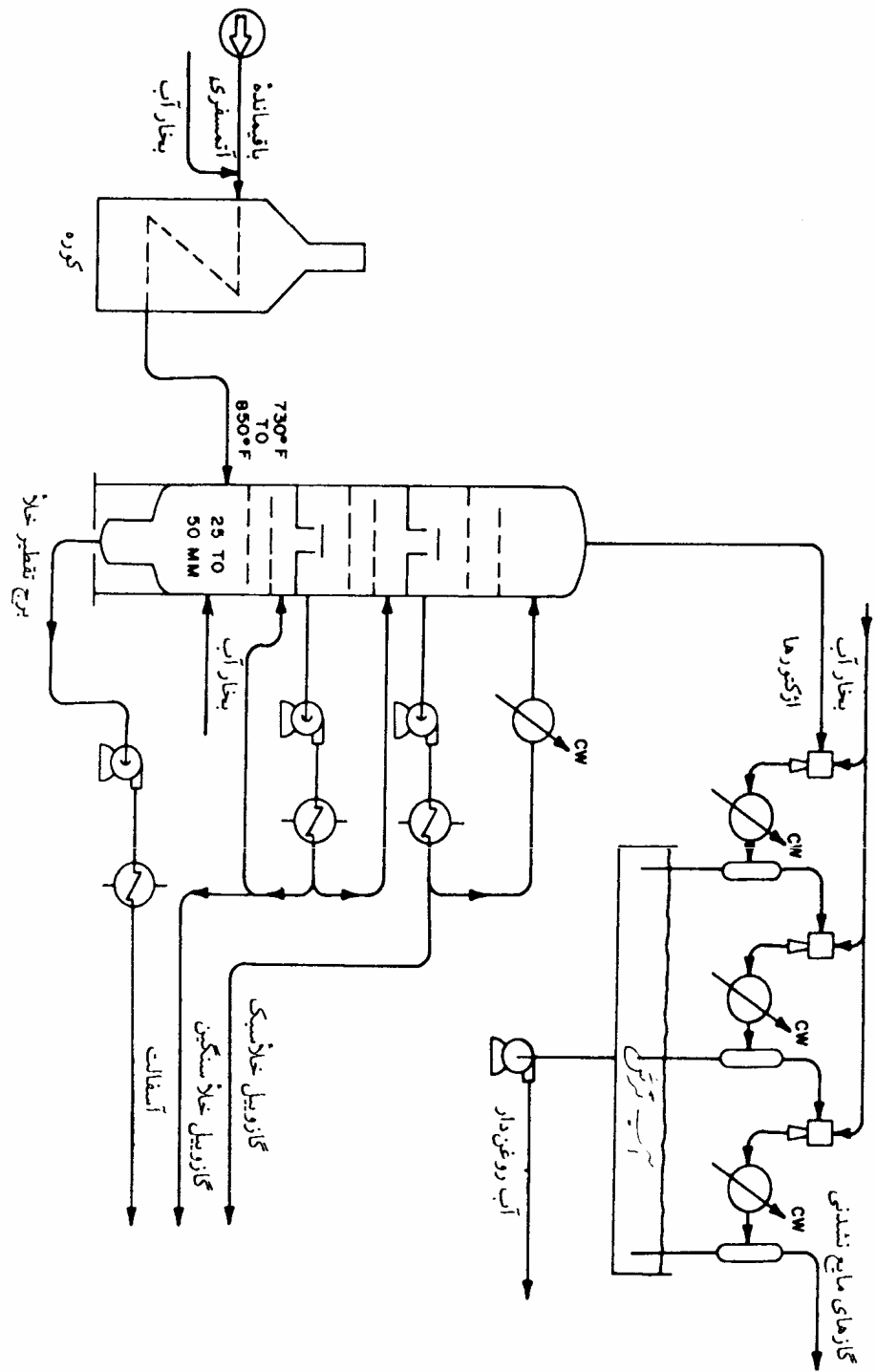
فشار حقیقی (فشار کل - فشار جزئی بخار آب) تعیین کننده میزان تبخیر خوراک در منطقه تبخیر آبی است. در طراحی ستون تقطیر خلاء باید سعی شود که افت فشار بین دستگاه ایجاد کننده خلأ و منطقه تبخیر آبی به حداقل برسد. خلاء با استفاده از اژکتورهای بخار و کندانسورهای بارومتری تامین می شود. تعداد و ابعاد اژکتورها و کندانسورها بستگی به خلاء مورد نیاز و کیفیت بخار دارد.

با توجه به پائین بودن فشار در ستون تقطیر خلأ، حجم بخارهای تولید شده به ازای هر بشکه خوراک خیلی بیشتر از حجم درستون تقطیر آتمسفری است و به همین دلیل قطر ستونهای خلأ بیشتر از ستونهای آتمسفری می باشد.

تعداد سینی های ستون تقطیر خلا معمولاً بین ۸ تا ۲۰ عدد است.

فرآورده های ستون تقطیر عبارتند از:

گازوییل خلأ و فرآورده های جانبی که برای روغن سازی به کار می روند. باقیمانده خلا نیز مستقیماً و یا پس از عملیات مختلف قابل استفاده است.



شکل (۴) ستون تقطیر خلاء

تجهیزات جانبی

در بعضی موارد بین آخرین مبدلس حرارتی و کوره لوله ای، یک مخزن تبخیر آبی قرار داده می شود. نفت خام گرم وارد این مخزن شده، قسمت سبکتر آن تبخیر می شود. بخارهای حاصل را مستقیماً به منطقه تبخیر آبی ستون تقطیر آتمسفری می فرستند در حالی که قسمت مایع پس از گذشتن از کوره وارد این منطقه می شود. مزیت این عمل آنست که می توان از کوره کوچکتر و ارزانتری استفاده کرد. در بعضی از پالایشگاهها، واحد تثبیت بنزین را در جوار ستون تقطیر قرار می دهند که در این صورت جزء تجهیزات جانبی واحد تقطیر به حساب می آید.

فرآورده های تقطیر

پس از انجام تقطیر اولیه، وضعیت فرآورده ها از نظر کمی و کیفی بررسی می شود تا برحسب آن بتوان دنباله برنامه پالایش را جهت داد. جدول (۶) بیان فرآورده ها را پس از تقطیر اولیه نشان می دهد. از بررسی این جدول معلوم می شود که:

الف- به غیر از باقیمانده آتمسفری که به عنوان سوخت سنگین به مصرف می رسد، سایر فرآورده های تقطیر اولیه را نمی توان به عنوان فرآورده نهایی به حساب آورد.

ب- مقدار برشهای مختلف با تقاضای بازار مطابقت ندارد به این صورت که فرآورده های سنگین اضافه بر تقاضا و فرآورده های سبک به ویژه بنزین کمتر از نیاز بازار است. بنابراین برای بهبود کیفیت فرآورده ها و نیز تبدیل برشهای سنگین اضافی به برشهای سبکتر، باید از روشهای مختلف تبدیل و تفکیک استفاده شود. عملیات تصفیه (گوگردی و غیره) نیز برای بهبود کیفیت تمامی برشها ضروری است.

در اینجا مهمترین فرآورده های واحد تقطیر نفت خام معرفی می شوند:

۱. گاز سوختی: این گاز اساساً از متان و اتان تشکیل شده است و به آن گاز خشک نیز می گویند. معمولاً این گاز بعنوان سوخت پالایشگاه به کار می رود ولی می تواند به عنوان خوراک واحد تولید هیدروژن نیز استفاده شود.

۲. گاز مرطوب: این گاز شامل پروپان، بوتان ها و اندکی متان و اتان است.

از این جریان گاز، پروپان و بوتان ها را جدا می کنند و تحت عنوان گاز مایع به مصارف سوختی می رسانند. نرمال بوتان برای تنظیم فشار بخار بنزین ها نیز به کار می رود. از ایزوبوتان نیز به عنوان خوراک واحد الکیلاسیون استفاده می شود.

۳. بنزین سبک تقطیر مستقیم: جریان تثبیت شده این بنزین پس از گوگردگیری به عنوان یکی از سازنده های مخلوط بنزین ها به کار می رود و یا اینکه ابتدا جهت بهبود عدد اکتان از واحد ایزومری می گذرد و سپس با سایر بنزین ها مخلوط می شود.

۴. نفتا یا بنزین سنگین تقطیر مستقیم: این بنزین پس از گوگردگیری وارد واحد رفرمینگ می شود تا عدد اکتان آن افزایش یابد. بنزین خروجی از این واحد ریفرمیت نام دارد و دارای عدد اکتان بالایی است و با سایر بنزین های تولیدی در پالایشگاه مخلوط می شود.

۵. برش کروزن: از این برش می توان هم نفت سفید بدست آورد و هم سوخت جت. در مورد نفت سفید فقط عملیات گوگردگیری انجام می شود. کاربرد آن نیز به عنوان سوخت گرمایی است.

برای تهیه سوخت جت، برش کروزن و نفتا را به نسبت های مختلف مخلوط می کنند تا فاصله جوش مورد نظر بدست بیاید. گوگردگیری و بعضی عملیات تکمیلی دیگر نیز بر روی این برش انجام می شود.

۶. گازوییل ها: گازوییل آتمسفری پس از گوگردگیری به عنوان سوخت موتورهای دیزلی به کار می رود. گازوییل خلأ که سنگین تر است به عنوان خوراک واحد کراکینگ کاتالیزوری و یا هیدروکراکینگ به کار می رود. از این واحدها، گاز، بنزین، سوخت جت و گازوییل بدست می آید ولی هدف اصلی تولید بنزین است.

قسمت سنگین تر گازوییل خلأ را نیز می توان به عنوان خوراک واحد روغن سازی بکار برد.

۷. فرآورده های جانبی تقطیر در خلأ: از این فرآورده ها به عنوان خوراک واحد روغن سازی استفاده شده، عملیات استخراج باحلال، موم گیری و تصفیه بر روی آنها انجام می شود.

۸. باقیمانده خلأ: باقیمانده خلأ را به واحد آسفالتگیری می فرستند تا برش روغنی به جا مانده، از قیر و آسفالت جدا شود. سپس این برش روغنی سنگین به واحد روغن سازی ارسال می شود.

باقیمانده خلأ را می توان مستقیماً به عنوان نفت سوخت سنگین به کار برد و یا برای تنظیم گرانروی به واحد کاهش گرانروی ارسال نمود.

باقیمانده خلأ به عنوان خوراک واحد کک سازی نیز به کار می رود. از این واحد کک نفتی، گاز، بنزین و گازوییل بدست می آید.

جدول (۶) بیلان کمی و کیفی پس از تقطیر اولیه نفت خام

وضعیت کیفی		وضعیت کمی	برشها
ثانوی	اصلی		
مخلوط $C_1 - C_5$ باید تفکیک شود گوگرد باید کاهش یابد		غیر کافی	گازهای $C_1 - C_5$
میزان فرآورده های سبک خیلی زیاد است، در نتیجه باید تثبیت شود میزان H_2S و گوگرد باید کاهش یابد	عدد اکتان پایین (۳۰) تا (۶۰) حساسیت سرب مناسب	غیر کافی	بنزین سبک $C_3 - C_8$
میزان گوگرد باید کاهش یابد	عدد اکتان خیلی پایین	غیر کافی	بنزین سنگین $C_7 - C_{10}$
میزان گوگرد و آب باید کاهش یابد.	ثبات و نقطه انجماد آن برای سوخت جت مناسب است	متفاوت	کروزون $C_{10} - C_{14}$
میزان گوگرد باید کاهش یابد. نقطه انجماد باید تنظیم شود	عدد ستان باید در حد لازم باشد	اضافی	گازوئیل $C_{14} - C_{20}$
میزان گوگرد باید تنظیم شود	گرانروی آن برای سوخت سنگین مناسب است	اضافی	باقیمانده آتمسفری
	اندیس گرانروی کافی نیست. نقطه انجماد خیلی بالاست	فقط برای ساخت روغنها تولید می شود	فرآورده های تقطیر خلاء
	درجه نفوذ و نقطه نرم شدن برای آسفالت مناسب است	اضافی	باقیمانده خلاء

۵

فرآیندهای تصفیه و تخلیص فرآورده های نفتی

نفت خام و برشهای نفتی مخلوطهای بسیار پیچیده ای هستند که علاوه بر هیدروکربنهای مختلف، دارای ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار، اکسیژن دار و فلزات می باشند.

وجود اینگونه ترکیبات و نیز مواد دیگری که در طول عملیات پالایشی به وجود می آیند، اشکالات متعددی را چه هنگام مصرف فرآورده ها و چه در حین پالایش ایجاد می کند که مهمترین آنها عبارتند از:

* آلوده سازی محیط زیست

* ایجاد خوردگی در دستگاهها

* مسموم کردن کاتالیزورهای واحدهای پالایشی

* ایجاد ناپایداری در فرآورده ها

به لیست ترکیبات نامطلوب و منشأ احتمالی آنها توجه نمایید :

۱- هیدروژن سولفید: در بعضی نفتهای خام وجود دارد ولی اغلب در طول عملیات کراکینگ تولید می شود.

۲- گوگرد عنصری: بندرت وجود دارد. در برشها، در اثر اکسید شدن H_2S موجود در آنها تشکیل می شود.

۳- مرکاپتانها: منشأ آن مشابه H_2S است.

۴- سولفید کربنیل (COS): خیلی بندرت در نفت خام یافت می شود ولی ممکن است در عملیات کراکینگ تولید شود.

۵- ترکیبات گوگردی خنثی: ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام پس از عملیات مختلف دی سولفیدها و تیوفنها را تولید می کنند.

۶- آب: معمولا از معدن به همراه نفت خارج شده است.

۷- بازهای نیتروژن دار: از تجزیه ترکیبات نیتروژن دار تولید شده اند.

۸- پراکسیدهای آلی: از اکسید شدن اولفینها بدست آمده اند.

۹- اسیدهای فنیک: از تجزیه ترکیبات اکسیژن دار تولید شده اند.

۱۰- اسیدهای چرب: در طول عملیات کراکینگ حرارتی بوجود آمده اند.

۱۱- اسیدهای نفتنیک: مشابه اسیدهای فنیک.

۱۲- اسید کربنیک: در طول عملیات کراکینگ کاتالیزوری بوجود می آید.

۱۳- آمونیاک: در طول عملیات کراکینگ کاتالیزوری تولید می شود.

۱۴- اسید سیانیدریک: مشابه آمونیاک.

۱۵- صمغها: از اولفینها و ترکیبات سیرنشده بوجود می آیند که خود آنها در طی عملیات کراکینگ تشکیل می شوند.

۱۶- کربورهای آروماتیک: در اکثر نفتهای خام وجود دارند.

۱۷- آسفالتن: قسمتی از آسفالتن در نفت خام وجود دارد و قسمتی نیز در طول عملیات پالایش تشکیل میشود.

۱۸- پارافینها و مومها: معمولا در نفت خام وجود دارند.

با توجه به اهمیت مسئله، یکی از عملیات مهم در هر پالایشگاهی، عملیات تصفیه است که به دو صورت انجام می شود:

۱. عملیات تصفیه شیمیایی که در مورد فراورده های سفید (بنزین، نفتا، نفت سفید) به کار می رود.

۲. عملیات تصفیه با هیدروژن که در مورد همه برشهای نفتی قابل استفاده است و بیش از پیش جانشین روشهای قدیمی تصفیه شیمیایی می شود.

• تصفیه شیمیایی

هدف عملیات تصفیه شیمیایی عبارت است از حذف جزیی یا کلی مواد نامطلوب موجود در فرآورده های نفتی و یا تبدیل این مواد به ترکیبات کم ضررتر.

جدول (۷) در مورد هریک از برشهای نفتی هدف تصفیه را مشخص می کند. از این جدول معلوم می شود که به طور کلی فرآیندهای تصفیه برای سه منظور زیر به کار می روند:

۱. کاهش بعضی خصوصیات نامطلوب که می توانند اثر نامساعدی بر عملیات پالایشی داشته باشند.

۲. بهبود مشخصات بعضی از فرآورده ها.

۳. تغلیظ بعضی سازنده ها به منظور فروش یا تبدیل بعدی آنها.

روشهای تصفیه شیمیایی

تعداد روشهای تصفیه شیمیایی نسبتاً زیاد است و در اینجا تنها بعضی از روشهای متداول تر، به ترتیب زیر ارائه می شوند:

الف - عملیات با اسید سولفوریک

ب - عملیات با سود

ج - روشهای شیرین سازی

الف - عملیات با اسید سولفوریک

از این روش برای تصفیه فرآورده های سفید (بنزین ها و نفت سفید) استفاده می شود. هدف آن خنثی نمودن ترکیبات بازی، حذف ترکیبات اکسیژن دار و اکسیده کردن مرکاپتان ها به دی سولفیدهای کم ضررتر است. همچنین اسید سولفوریک، ترکیبات اتیلنی را به استرهای محلول در اسید تبدیل می کند.

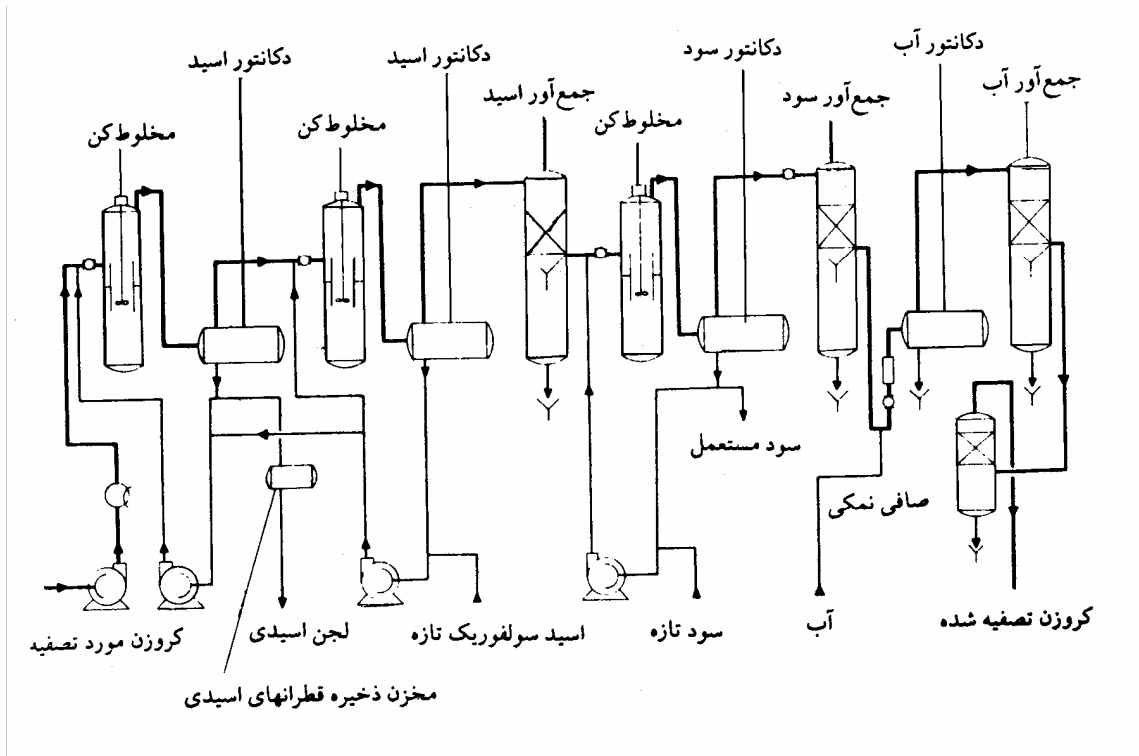
پس از تصفیه، برحسب مقدار اسید مصرف شده، میزان گوگرد فراورده تا حدی کاهش می یابد ولی در فاز تصفیه شده مواد نامطلوبی از قبیل استرها، دی سولفیدها، سولفون ها و صمغها (حاصل از پلیمری شدن) باقی می مانند که باید جدا شوند.

برای جلوگیری از واکنشهای پلیمری، باید در دماهای پایین در حدود 30°C - 20°C برای بنزین ها و 40°C -

30°C برای نفت سفید، عمل شود. مدت تماس معمولاً بین ۵ تا ۱۰ دقیقه در روش مداوم و ۲۵ تا ۳۰ دقیقه در

روش غیر مداوم است. مواد پس از خروج از مخلوط کن وارد جداکن شده، فرآورده از اسید جدا می شود

و پس از شست و شو با سود و آب، عملیات به پایان می رسد.



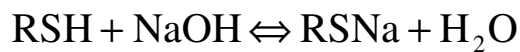
نمودار تاسیسات تصفیه با اسید

ب - عملیات با سود

عملیات تصفیه با سود بر روی فرآورده های سفید و به منظور حذف ترکیبات اسیدی انجام می شود. این ترکیبات عبارتند از:

مرکاپتان ها، هیدروژن سولفید، دی اکسید کربن، تیوفنل ها و آلکیل فنل ها، اسید سیانیدریک، اسیدهای چرب و اسیدهای نفتنی. سولفید کربنیل نیز اگرچه ترکیبی است خنثی ولی در اثر هیدرولیز، هیدروژن سولفید و دی اکسید کربن تولید می کند.

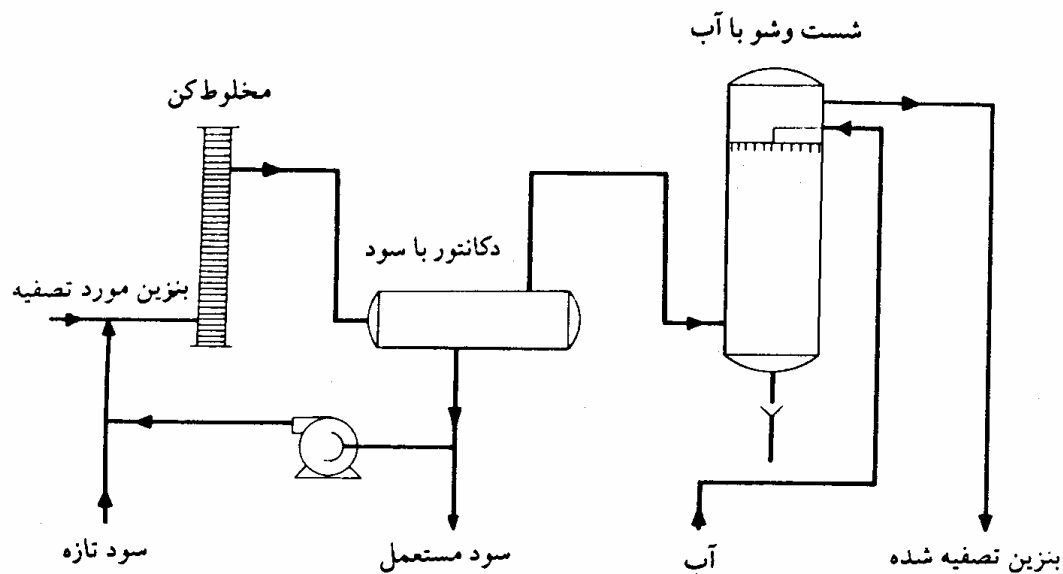
مرکاپتان ها طبق واکنش زیر با سود ترکیب می شوند:



این واکنش تعادلی است و به وسیله ضریب توزیع، مشخص می شود:

$$K = \frac{\text{غلظت S مرکاپتان در فاز رقیق}}{\text{غلظت S مرکاپتان در فاز هیدروکربنی}}$$

مقدار این ضریب بستگی به نوع مرکاپتان ها، نوع هیدروکربن ها، غلظت محلول سود و دما دارد و افزایش بعضی ترکیبات آلی به فاز رقیق موجب افزایش آن می شود.



نمودار تاسیسات تصفیه با سود

ج - روشهای شیرین سازی

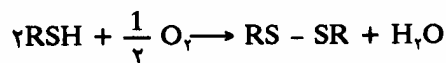
هدف عملیات شیرین سازی، تبدیل مرکاپتان های اسیدی (و با بوی نامطبوع) موجود در فرآورده های نفتی به دی سولفیدهای کم ضررتر است. ضمناً احتمال حذف یا تبدیل سایر ترکیبات گوگردی نیز وجود دارد. عملیات شیرین سازی اساساً بر روی بنزین ها انجام می شود. روشهای شیرین سازی به دو گروه استخراج با حلال و اکسیده کردن تقسیم می شوند.

۱. روش استخراج با حلال سولوتایزر

اساس روش سولوتایزر عبارت است از انحلال مرکاپتانهای موجود در بنزین به وسیله یک محلول قلیایی. بعضی ترکیبات آلی نظیر اسید های چرب، اسید های آروماتیک و آلکیل فنل، حلالیت مرکاپتانها در مواد قلیایی را افزایش داده، باعث سهولت استخراج می شوند.

۲. روش های اکسیده کردن

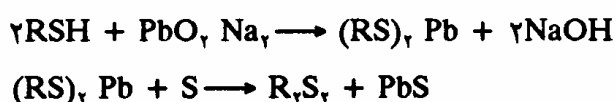
اساس این روشها عبارت است از اکسیده کردن مرکاپتانهای موجود در بنزین و تبدیل آنها به دی سولفیدها که مزاحمت کمتری ایجاد می کنند. واکنش اکسیده کردن به صورت زیر است:



این واکنش در حضور یک عامل اکسیدکننده و یا فعال کننده انجام می شود. بر حسب نوع عامل فعال کننده، روش های مختلفی ارائه شده است که در ادامه شرح داده می شود:

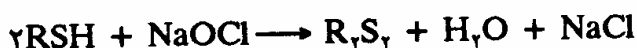
الف- روش دکتر

از روش دکتر قبلاً استفاده زیادی می شد ولی بعدها به علت هزینه بالا کنار گذاشته شد. در این روش بر خلاف سایر روشها، ترکیبات گوگردی بنزین حذف نمی شود و فقط مرکاپتانها و گوگرد عنصری تبدیل به دی سولفید می شوند. واکنشها به صورت زیر می باشند:



ب- روش هیپوکلریت

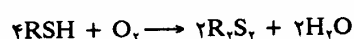
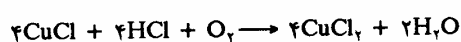
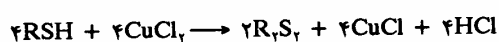
از مدت ها پیش، هیپوکلریت به عنوان عامل اکسید کننده برای کاهش بوی مرکاپتانهای موجود در فرآورده های نفتی به کار می رفته است. واکنش هیپوکلریت به صورت زیر می باشد:



این واکنش شباهت زیادی به واکنش "دکتر" دارد ولی مکانیسم آن پیچیده تر است. با اینکه کاربرد روش مذکور ساده است ولی به علت مصرف زیاد مواد شیمیایی گران است. علاوه بر این در مورد تمامی بنزین های کراکینگ که حاوی هیدروکربن های سیر نشده هستند، قابل کاربرد نمی باشد زیرا با این بنزین ها، مواد ناپایدار و خورنده ایجاد می کند.

ج- روش کلرید مس

روش کلرید مس مشابه روش هیپوکلریت است و واکنشها به قرار زیر است:



گاه اکسیژن لازم برای اکسیده کردن مس، در خود بنزین موجود است در غیر این صورت باید اضافه شود. به نظر می رسد که این روش از روشهای قبلی بهتر است زیرا اکسیژن به ماده دیگری نیاز ندارد و پلی سولفید نیز تولید نمی کند ولی در عمل، اتلاف مواد در اثر ناخالصی بنزین مشاهده می شود. عیب اصلی این روش مربوط به حضور اسید کلریدریک است که باعث اشکالاتی در دستگاهها می شود.

د- روش شیرین سازی اکسیدکننده با سولوتایزر

در این روش، ماده مورد نظر با هوا و یک محلول قلیایی غلیظ محتوی سولوتایزر تماس داده می شود. اکسیژن و مرکاپتانها وارد فاز رقیق می شوند و در آنجا در اثر واکنش، یک فاز هیدروکربنی ایجاد می کنند. آب را باید خارج کرد تا فعالیت محلول حفظ شود، معمولاً برای جلوگیری از آلودگی محلول به وسیله ترکیبات اسیدی غیر مرکاپتانی، یک شستشوی قلیایی مواد اولیه لازم می باشد. برای این روش تعدادی حلال ثالث به ویژه اسیدهای کرزلیک پیشنهاد شده است.

ه- روش شیرین سازی کاتالیزری (Merox)

در روش شیرین سازی کاتالیزری به جای حلال ثالث از کاتالیزری استفاده می شود که تبدیل مرکاپتان به دی سولفید را تسریع کند. در این زمینه روش کاتالیزری مروکس کاربرد بیشتری پیدا کرده است. علاقه مندان به مطالعه ی بیشتر در مورد روش های شیرین سازی می توانند به مرجع ۱ مراجعه نمایند.

تصفیه گازها به وسیله محلولهای آمین

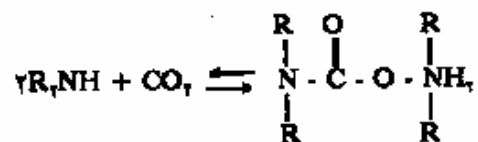
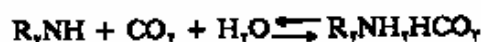
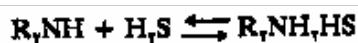
اگر چنانچه گاز موجود در نفت خام و یا گاز حاصل از فرآیندهای مختلف پالایشگاهی نیاز به تصفیه داشته باشد به کمک محلول های آمین تصفیه می شوند. در تصفیه گازهای طبیعی و یا گازهای پالایشگاه، هدف حذف هیدروژن سولفید و دی اکسید کربن به وسیله شست و شو با محلولهای آمین و یا سایر حلالهاست. محلولهایی که معمولاً به کار می روند عبارتند از منواتانل آمین ۱۵ تا ۲۰٪ و دی اتانل آمین ۲۰ تا ۳۰٪ و انتخاب هر یک از این دو با توجه به نکات زیر می باشد:

۱. حلالیت CO_2 و H_2S در محلولهای منواتانل آمین بیشتر از دی اتانل آمین است. بنابراین کاربرد منواتانل آمین امکان کاهش محلول در گردش را می دهد و در نتیجه می توان از واحد کوچکتري استفاده کرد.

۲. محلولهای منواتانل آمین با بعضی ناخالصیها مانند COS ترکیبات غیر قابل بازیابی می دهند که باعث اتلاف آنها می شود.

بنابراین منواتانل آمین برای تصفیه گاز طبیعی مناسب تر است و دی اتانل آمین برای گازهای پالایشگاه ولی این قاعده کلی نیست.

هنگام کاربرد دی اتانل آمین، واکنشهای زیر انجام می شوند:



فرآیند تصفیه با هیدروژن

روشهای تصفیه با هیدروژن اهمیت زیادی در پالایش فراورده های نفتی دارند. به علت گرانی هیدروژن، این روشها تا مدتها توسعه چندانی نیافته بودند ولی از زمانی که توانستند هیدروژن ارزان قیمت از واحد فرمینگ بدست آورند، به سرعت در پالایشگاهها گسترش پیدا کردند.

در نفت خام و برشهای نفتی، مقداری ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار، اکسیژن دار، فلزات و ترکیبات سیر نشده وجود دارند که می توانند نقش مهمی در آلودگی محیط زیست، مسمومیت کاتالیزورها، خوردگی دستگاهها و غیره داشته باشند.

هدف عملیات تصفیه با هیدروژن، حذف یا کاهش اینگونه ترکیبات مزاحم است

همانگونه که در جدول (۸) در مورد برشهای نفتی نشان داده شده است.

چنانچه هدف این عملیات صرفاً حذف یا کاهش ترکیبات گوگردی باشد، فرآیند را گوگردزایی در حضور هیدروژن می نامند.

خوراکها و فرآورده ها

عملیات تصفیه با هیدروژن بر روی تمامی برشهای نفتی از نفتا تا باقیمانده های سنگین انجام پذیر است. در عملیات تصفیه، فرآورده همان خوراک است که ترکیبات مزاحمش تا حد لازم کاهش یافته بدون آنکه تغییر محسوسی در فاصله جوش آن ایجاد شده باشد.

کاتالیزور

کاتالیزورهایی که در عملیات تصفیه با هیدروژن به کار می روند، اکسیدها و یا سولفیدهای فلزاتی چون CO , Ni , Fe , Mo , W بر روی پایه آلومین می باشند.

اگر هدف اصلی عملیات کاهش نیتروژن باشد، کاتالیزور نیکل - مولیبدن بر روی آلومین، کارایی بیشتری دارد. در مورد کاهش ترکیبات گوگردی، کاتالیزور کبالت - مولیبدن موثرتر است.

معمولاً حذف ترکیبات نیتروژن دار مشکلتر است و شرایط عمل شدیدتری را ایجاب می کند، بنابراین در چنین شرایطی گوگردگیری نیز به طریق اولی انجام خواهد شد. به طور کلی هردوی این کاتالیزورها می توانند برای عملیات گوگردگیری و نیتروژن گیری به کار روند.

جدول (۸) - هدف های تصفیه با هیدروژن

هدف تصفیه با هیدروژن	نوع خوراک واحد تصفیه با هیدروژن
تصفیه خوراک رفرمینگ	HDS HDN HDM HYD (اولفین ها) نفثاها
تصفیه خوراک ایزومری - شیرین کردن خوراک کراکینگ بابخار تثبیت	HDS HDM (آرسنیک) HYD (اولفین ها) بنزین های سبک
ازبین بردن بوی نامطلوب	HDS HYD (آروماتیکها) نفث سفید
کاهش خورندگی افزایش پایداری تنظیم نقطه انجماد	HDS HDN, HDO HYD (آروماتیکها) سوخت جت
کاهش خورندگی بهبود رنگ - افزایش پایداری بهبود اندیس دیزل	HDS HDN-HYD (اولفین ها) HYD (آروماتیکها) گازوییل سبک
جلوگیری از آلودگی محیط زیست تصفیه خوراک واحدها تصفیه خوراک کراکینگ کاتالیزوری	HDS HDN, HDM HYD (آروماتیکها) گازوییل خلأ
جلوگیری از آلودگی محیط زیست و جلوگیری از خورندگی جلوگیری از خورندگی	HDS, HYD HDM باقیمانده ها
بیرنگ کردن افزایش پایداری - بهبود رنگ	HDS HDN روغنهای روان کننده

HDN = نیتروژن گیری در حضور هیدروژن

HDS = گوگرد گیری در حضور هیدروژن

HYD = هیدروژنی کردن

HDM = حذف فلز در حضور هیدروژن

البته چون هدف بیشتر واحدهای تصفیه با هیدروژن در درجه اول کاهش ترکیبات گوگردی است، بنابراین در اغلب موارد از کاتالیزور کبالت-مولیبدن برپایه آلومین استفاده می شود. به نظر می رسد که اگر این کاتالیزورها به صورت مولیبدات کبالت بر روی آلومین باشند، فعالتر از مخلوط ساده کبالت و مولیبدن عمل کنند.

کاتالیزورهای کبالت-مولیبدن به صورت اکسید در راکتور قرار داده می شوند و درجا تبدیل به سولفید می شوند. عمر این کاتالیزورها زیاد است و می توانند چندین بار بازسازی شوند. در طی عملیات بازسازی، رسوبهای کربنی روی کاتالیزور به وسیله هوای رقیق شده با بخار آب سوزانده می شوند. البته باید دما را طوری تنظیم کرد که از محدوده 550°C - 500°C تجاوز نکند.

در بعضی موارد از کاتالیزورهای دیگری استفاده می شود. به طور مثال در عملیات تصفیه روغنها (روش فروفاینینگ) کاتالیزورهای سه تایی Fe , Co , Mo و یا مولیبدات کبالت و نیکل به کار می روند.

واکنشها

در عملیات تصفیه با هیدروژن، واکنشهای اصلی عبارتند از گوگردگیری، نیتروژن گیری، اکسیژن گیری، کاهش فلزات و هالوژن های احتمالی و هیدروژناسیون. همزمان با این واکنشها، هیدروکراکینگ نیز به صورت جنبی انجام می شود.

جدول (۹) چند نمونه از این واکنشها را ارائه می دهد. ویژگی اصلی این واکنشها گسستن پیوندهای C-O , C-S , C-N در حضور هیدروژن است که نتیجه آن جدا شدن S و N و O از هیدروکربن ها به صورت H_2S و NH_3 و H_2O است.

الف- بررسیهای ترموینامیکی

واکنشهای تصفیه با هیدروژن گرمازا هستند و برحسب نوع ترکیب اولیه با و یا بدون تغییر حجم انجام می شوند.

پائین تر از 400°C و تحت فشار هیدروژن، می توان تمامی این واکنشها را کامل در نظر گرفت. واکنشهای اشباع اولفین ها نیز کاملند ولی اشباع آروماتیکها تعادلی است. میزان تولید گرما بستگی به نوع واکنش دارد همانگونه که در جدول (۹) ارائه شده است.

ب- بررسیهای سینتیکی

واکنشهای گوگردگیری مورد بررسیهای زیادی قرار گرفته اند و مشخص شده است که مرکاپتان ها، سولفیدها و دی سولفیدها به سهولت گوگردگیری می شوند و هیدروکربن های مربوط را تولید می کنند، در حالی که گوگردگیری از تیوفن ها و بخصوص مشتقات بنزوتیوفنی و دی بنزوتیوفنی دشوار است.

معمولاً واکنش از دو مرحله گسستگی پیوند C-S و به دنبال آن اشباع پیوند دوگانه حاصل، تشکیل شده است.

واکنشهای نیتروژن گیری مورد بررسی کمتری قرار گرفته اند. این واکنشها به طور محسوس از واکنشهای گوگردگیری کندترند. کندترین واکنش مربوط به مشتقات هتروسیکل آروماتیک می باشد. حمله هیدروژن به ملکول هایی از نوع کاربازل ابتدا موجب اشباع هسته آروماتیک می شود. پس از آن حداقل پنج واکنش لازم است تا نیتروژن به صورت آمونیاک از ملکول جدا شود. در کنار واکنشهای تصفیه با هیدروژن، واکنشهای اشباع شدن نیز صورت می گیرند. اشباع اولفین ها به میزان وسیعی انجام می شود، در حالی که اشباع آروماتیک ها محدود است. افزایش فشار باعث افزایش هیدروژنی شدن اولفین ها و حتی آروماتیک ها می شود.

متغیرهای عملیاتی

متغیرهای عملیاتی عبارتند از دما، فشار جزیی هیدروژن و سرعت فضایی. افزایش دما و فشار جزیی هیدروژن، بازده گوگردگیری و نیتروژن گیری را افزایش می دهد و مصرف هیدروژن نیز بیشتر می شود. افزایش فشار موجب افزایش واکنشهای اشباع هیدروژنی شده، تشکیل کک را کاهش می دهد. افزایش سرعت فضایی باعث کاهش درجه تبدیل، مصرف هیدروژن و تشکیل کک می شود. با اینکه افزایش دما اثر مساعدی بر گوگردگیری و نیتروژن گیری دارد ولی باید از دماهای بیش از حد اجتناب شود زیرا تولید کک را افزایش می دهند.

البته شرایط عملیاتی بستگی زیادی به نوع خوراک دارد و باید در نظر داشت که با افزایش فاصله جوش خوراک و میزان ناخالصیهای آن، باید شرایط عملیاتی شدیدتری اعمال کرد. ضمناً با توجه به اینکه نیتروژن گیری مشکلتر از گوگردگیری است، در این مورد باید فشار هیدروژن را بالا برد و سرعت فضایی را کاهش داد.

شرایط عملیاتی فرآیند تصفیه با هیدروژن در محدوده ی زیر قرار دارد:

دما: ۳۰۰-۴۰۰ °C

فشار: ۶۰-۲۰ آتمسفر و برطبق بعضی از مراجع دیگر ۲۰۰-۷ آتمسفر

سرعت فضایی: ۸-۰/۵ و یا (۸-۱/۵)

برگشتی هیدروژن: ۴۰۰-۶۰ متر مکعب به ازای هر متر مکعب خوراک

جدول (۱۱) شرایط عملیاتی را با در نظر گرفتن نوع خوراک، ارائه می دهد.

جدول (۹)

واکنش های فرآیند تصفیه هیدرژنی

گرمای واکنش			واکنشها
Kcal/l H _۲	Kcal/mole H _۲	Kcal/mole	
. / ۵۶	۱۲ / ۵	۱۲ / ۵	مشتقات گوگردی مرکاپتانها $R-S-H + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$
. / ۷۶	۱۷ / ۰*	۱۷ / ۰*	نیوترها $R-S-R' - 2H_2 \longrightarrow RH + R'H + H_2S$
. / ۶۰	۱۳ / ۵	۲۷ / ۰	
. / ۷۶	۱۷ / ۰*	۳۴ / ۰*	سیکلو نیوترها $R=S + 2H_2 \longrightarrow RH + H_2S$
. / ۶۲	۱۴ / ۰	۲۸ / ۰	
. / ۷۶	۱۷ / ۰*	۳۴ / ۰*	تیوفنها $+ 2H_2 \longrightarrow R'H + H_2S$
. / ۷۲	۱۶ / ۲۵	۶۵ / ۰	
. / ۷۵	۱۶ / ۷	۵۰ / ۰	دی سولفیدها $R-S-S-R' + 2H_2 \longrightarrow RH + R'H + 2H_2S$
. / ۶۲	۱۴ / ۰*	۴۲ / ۰*	
. / ۸۵	۱۹ / ۰*	۱۹ / ۰*	مشتقات نیتروژن دار آمینها $R-NH_2 + H_2 \longrightarrow RH + NH_3$
۱ / ۰۷	۲۴ / ۰*	۲۴ / ۰*	مشتقات اکسیژن دار الکلها $R-OH + H_2 \longrightarrow RH + H_2O$
. / ۷۱	۱۶ / ۰*	۱۶ / ۰*	فنلها $R + H_2 \longrightarrow R + H_2O$
۱ / ۰۵	۲۳ / ۵*	۴۷ / ۰*	اترها $R-O-R' + 2H_2 \longrightarrow RH + R'H + H_2O$

*: از روش تعیین گرمای پیوند (در ۲۹۸°K) بدست آمده است. سایر مقادیر در ۷۰۰°K محاسبه شده اند.

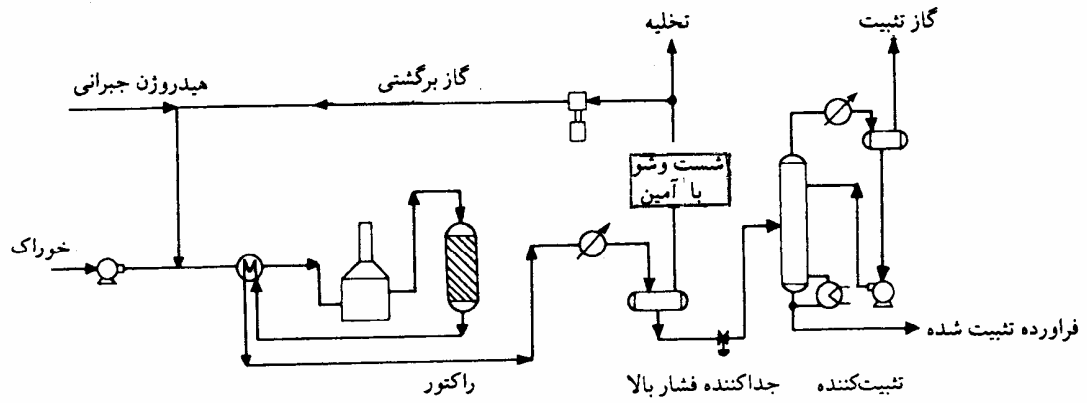
در جدول (۱۰) تجزیه یک گازوئیل کراکینگ و فرآورده های حاصل از گوگرد گیری در شرایط ملایم و شدید، ارائه شده است.

جدول (۱۰) تجزیه گازوئیل کراکینگ و فرآورده های تولید شده پس از گوگرد گیری

عملیات شدید	عملیات ملایم	خوراک	سازنده ها (% وزنی)
۰/۰	۰/۰	۱۲/۷	متیل بنزن تیوفین
۰/۰	۰/۲	۰/۸	نفتالن
۰/۷	۲/۸	۷/۱	متیل نفتالن ها
۲/۱	۶/۰	۱۳/۴	دی متیل نفتالن ها
۴۵/۹	۵۵/۷	۳۹/۷	دی متیل تترالین ها
۱۰/۰	۱۰/۰	۰/۰	الکیل بنزن ها
۰/۵	۰/۷	۴/۷	اولفین های اوماتیک
۰/۰	۰/۳	۳/۸	اولفین های غیر آروماتیک
۴۰/۸	۲۴/۳	۱۷/۸	پارافینها + نفتن ها

جدول (۱۱) شرایط گوگرد گیری برشهای مختلف نفتی

٪ گوگرد گیری	گوگرد نهایی	دما (°C)	سرعت فضایی ($m^3 / m^3 . h$)	فشار (kg / cm^2)	گوگرد اولیه (درصد وزنی)	محدوده تقطیر (°C)	برش
۹۹/۹۸	۱ppm	۳۲۰	۸	۲۰-۳۰	۰/۴	۷۵-۱۷۰	نفتا
۹۹/۳	۲۰ ppm	۳۴۰	۴/۵	۲۰-۳۰	۰/۶	۱۵۰-۲۲۰	کروزن
۹۰	٪۰/۱۵	۳۵۰	۴	۳۰-۴۰	۱/۵	۲۲۰-۳۵۰	گازوئیل
۹۰	٪۰/۲	۳۷۰	۲/۵	۴۰-۶۰	۲	۳۵۰-۴۸۰	گازوئیل خلاء
۸۰	٪۰/۸	۴۰۰	۰/۷	۱۳۰	۴	۳۵۰ <	باقیمانده آتمسفری



شکل (۵)

نمودار ساده شده یک واحد گوگردگیری با بازگردان

ر فرمینگ

ر فرمینگ کاتالیزوری یکی از واحدهای اساسی هر پالایشگاه است که هدف آن افزایش عدد اکتان بنزین هاست.

از سال ۱۹۳۰ با کاربرد کاتالیزورهای جامد در صنعت نفت، کوششهایی در جهت راه اندازی واحدهای ر فرمینگ کاتالیزوری انجام شد ولی بهره برداری عملی و صنعتی از ر فرمینگ در سال ۱۹۴۹ به وسیله شرکت یو.ا.پی، تحت عنوان پلاتفرمینگ صورت گرفت. پس از آن با گسترش صنایع اتومبیل سازی و استفاده از موتورهای بنزینی با نسبت تراکم بالا، تقاضا برای سوختهای با عدد اکتان هر چه بیشتر افزایش یافت و به این ترتیب روزبه روز بر اهمیت ر فرمینگ افزوده شد. در سالهای اخیر، به دلایل گوناگون تحولاتی در فرایند ر فرمینگ ایجاد شده است.

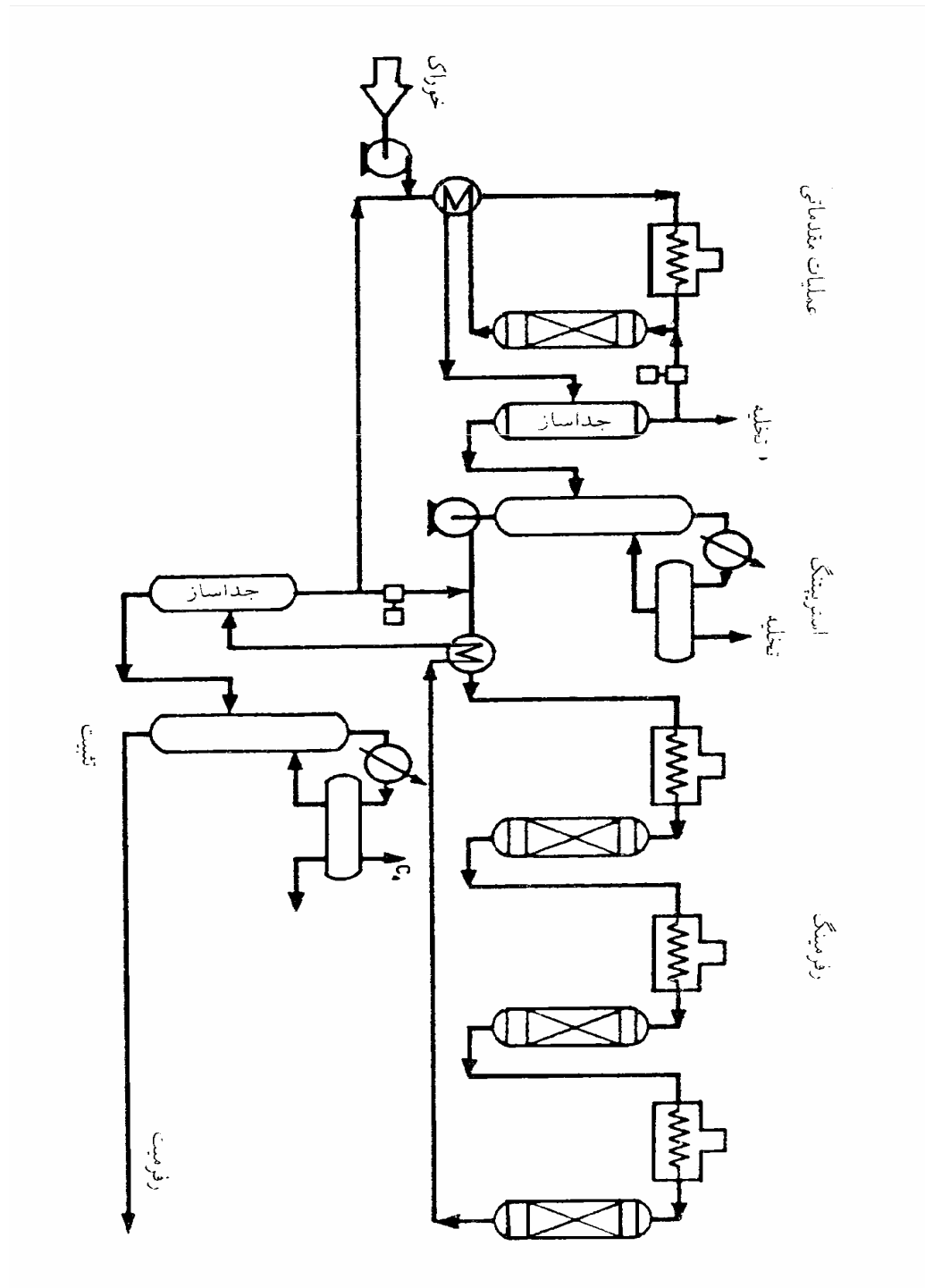
مهمترین این دلایل عبارتند از:

- الف- مبارزه با آلودگی محیط زیست که حذف یا کاهش ترکیبات سربدار را در بنزین ها ایجاب می کند و در نتیجه باید با اعمال تغییراتی در ر فرمینگ، عدد اکتان بنزین ها را از این طریق افزایش بیشتری داد.
- ب- به علت توسعه روزافزون صنعت پتروشیمی، نیاز به آروماتیکهائی نظیر بنزن، تولوئن و زایلن که از طریق ر فرمینگ تولید می شوند، افزایش یافته است.

ج- کاتالیزورهای جدیدی که ساخته شده اند، به علت کیفیت بهتر، موجب تحولاتی در فرایند رفرمینگ شده اند.

د- تکنولوژی بستر متحرک کاتالیزوری که در سالهای اخیر ارائه شده است، می تواند با بهبود شرایط عمل، اثر مساعدی بر کیفیت و بازده فرآورده های رفرمینگ داشته باشد.

شکل (۶) نمودار واحد رفرمینگ با قسمت تصفیه ی خوراک



خوراک و فرآورده ها

خوراک واحدهای رفرمینگ، بنزین سنگین و نفت است. فاصله جوش این خوراک بین 210°C - 80°C قرار دارد که باتوجه به شرایط پالایشگاه تغییر می کند. رفرمینگ برشهای سبک (که پائین تر از 80°C می جوشند) به علت تمایلشان به تجزیه و ایجاد بوتان و گازهای سبکتر مقرون بصرفه نیست. همچنین هیدروکربن هایی که بالاتر از 210°C می جوشند، به علت شکسته شدن پی در پی و تولید زیاد کربن، برای رفرمینگ مناسب نیستند. بنابراین برای رفرمینگ خوراکیهایی بافاصله جوش محدودتر، ترجیح داده می شوند. مثلاً در پالایشگاههای آمریکا، از بنزین های سنگین تقطیر مستقیم و نفتاها بافاصله جوش 380°C - 180 به عنوان خوراک رفرمینگ استفاده می شود.

خوراک رفرمینگ از هیدروکربن های مختلف پارافینی، نفتنی، آروماتیک و بندرت اولفینی شامل ۵ الی ۱۰ اتم کربن ($C_5 - C_{10}$) تشکیل شده است. ترکیب نفتا در جدول (۱۲) ارائه شده است. همانگونه که در جدول (۱۳) مشخص شده است، خوراکیها دو نوعند:

۱. نفتنی که مجموعه (نفتن + آروماتیک) آن زیاد است

۲. پارافینی

خوراک نفتنی می تواند در شرایط ملایم تری، فرآورده ای با عدد اکتان بالاتر تولید کند. فرآورده اصلی رفرمینگ بنزینی است با عدد اکتان بالا که با سایر بنزین های پالایشگاهی مخلوط می شود. نقطه جوش نهایی این فرآورده 10°C تا 30°C بالاتر از خوراک است. یکی از فرآورده های جنبی واحد رفرمینگ هیدروژن است که علاوه بر مصرف در خود واحد در بعضی دیگر از واحدهای پالایشگاهی نیز استفاده می شود. همچنین گازهای سبک پروپان و بوتان نیز از این واحد تولید می شوند که به علت خلوص بالا می توانند مستقیماً در سایر واحدها مورد استفاده قرار گیرند.

جدول (۱۲)

تجزیه PONA خوراک و فرآورده های رفرمینگ

% حجمی		نوع ترکیب
فرآورده	خوراک	
۳۰-۵۰	۴۵-۵۵	پارافین ها
۰	۰-۲	اولفین ها
۵-۱۰	۳۰-۴۰	نفتن ها
۴۵-۶۰	۵-۱۰	آروماتیک ها

جدول (۱۳)

ترکیب دو نوع خوراک رفرمینگ

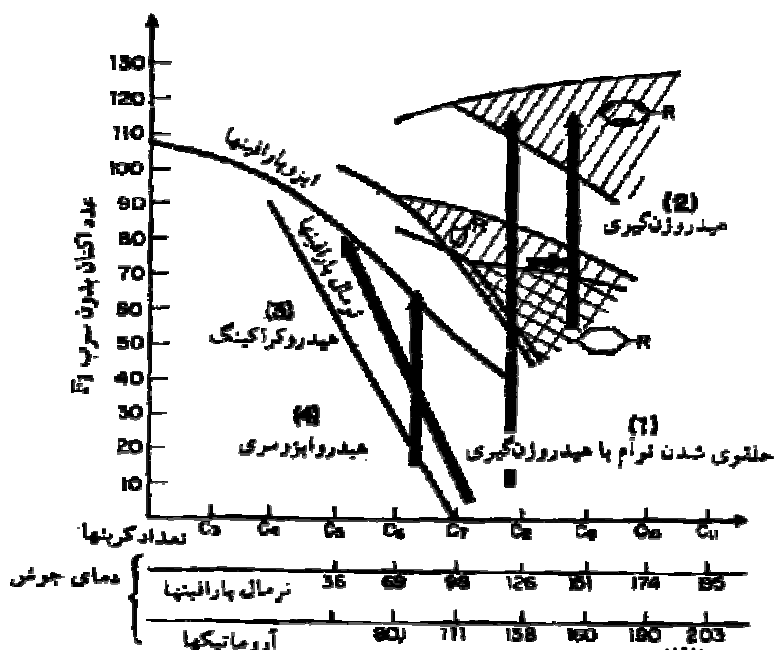
خوراک پارانینی (عربستان)	خوراک نفتنی (هند)	درصد حجمی مایع
۷۵	۳۰	پارافین ها
۱۵	۵۰	نفتن ها
۱۰	۲۰	آروماتیک ها
$N+2A=35$	$N+2A=90$	

واکنشها

همانگونه که قبلا بیان شد، خوراک رفرمینگ از گروههای مختلف هیدروکربنی تشکیل شده است. اگر عدد اکتان گروههای مختلف هیدروکربنی را در نظر بگیریم، مثلا در مورد هیدروکربنهای با ۷ کربن، از جدول (۱۴) مشاهده می شود که عدد اکتان پارافینهای خطی خیلی پائین است ولی هرچه پارافین شاخه دارتر باشد، عدد اکتانش بالاتر می رود. عدد اکتان اولفین ها و نفتنها از نرمال پارافین ها بیشتر است و عدد اکتان تولوئن که یک آروماتیک است، بسیار بالاست.

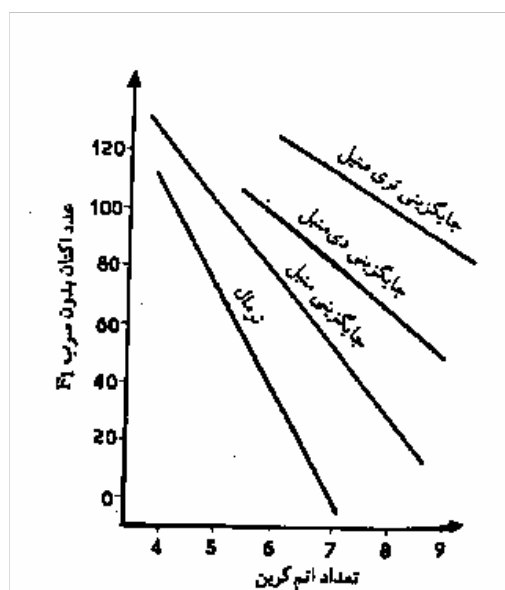
همچنین باتوجه به شکلهای (۷) و (۸) که تغییرات عدد اکتان گروههای مختلف هیدروکربنی را برحسب تعداد اتم کربن ارائه داده اند، می توان به همین نتیجه رسید، بدین صورت که آروماتیکیها دارای بالاترین عدد اکتان می باشند و پس از آنها پارافین های پرشاخه قرار دارند. پائین ترین عدد اکتان متعلق به پارافین های خطی است و در این گروه هرچه تعداد اتم کربن بیشتر باشد، عدد اکتان پائین تر است.

شکل (۷)



جدول (۱۴) عدد اکتان پژوهش هیدروکربنهای مختلف ۷ کربنی

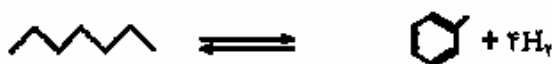
عدد اکتان پژوهش	فرمول	گروه هیدروکربنی
۰		پارافین ها
۴۲/۴		
۵۶		
۸۹		
۹۱/۴		
۸۳/۱		
۸۳		
۶۵		
۱۱۲		
۵۴		اولفین ها
۸۴		
۱۰۵/۳		
۹۲/۳		نفتن ها
۷۴/۸		
۱۲۰		آروماتیک ها



شکل (۸) - عدد اکتان بدون سرب (F_1) پارافینها بر حسب تعداد اتم کربن و شاخه ها

با توجه به مطالب فوق می توان نتیجه گرفت که در مجموعه واکنشهای رفرمینگ، آنهایی که منجر به تولید آروماتیک ها و نیز پارافین های پرشاخه می شوند، از اهمیت بیشتری برخوردارند. بدین ترتیب واکنشهای اصلی رفرمینگ عبارتند از:

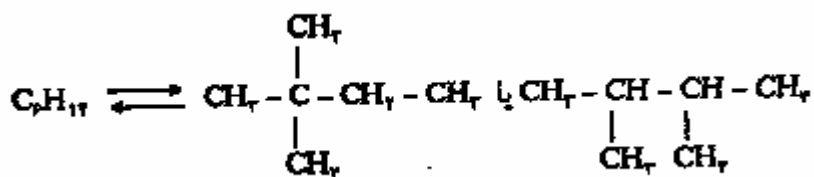
الف- حلقوی شدن توام با هیدروژن زدایی پارافین ها و تبدیلشان به آروماتیکها. این واکنش مهمترین واکنش رفرمینگ و نیز کندترین آنهاست و به واکنش آروماتیکی شدن نیز موسوم است. در مورد ترکیب ۷ کربنی، واکنش به صورت زیر انجام می شود:



ب- هیدروژن زدایی از نفتنهای C₆ و تبدیل آنها به آروماتیک ها. این واکنش بسیار سریع است:

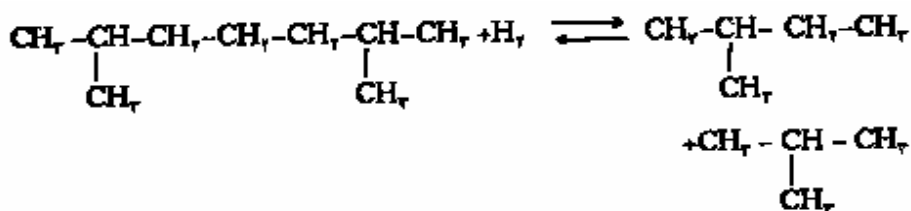


ج- ایزومری پارافین ها در حضور هیدروژن تحت عنوان هیدروایزومری:



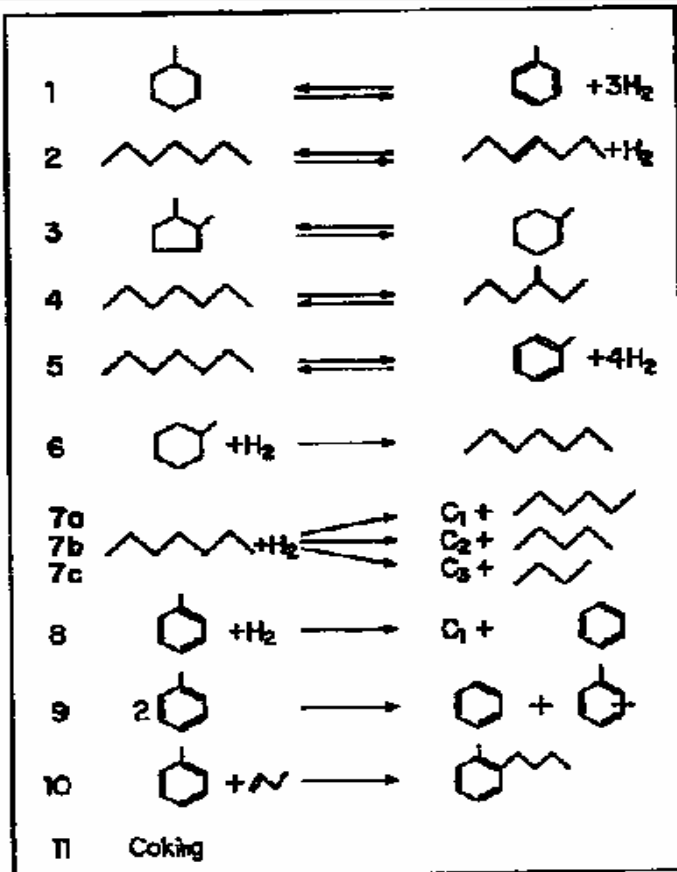
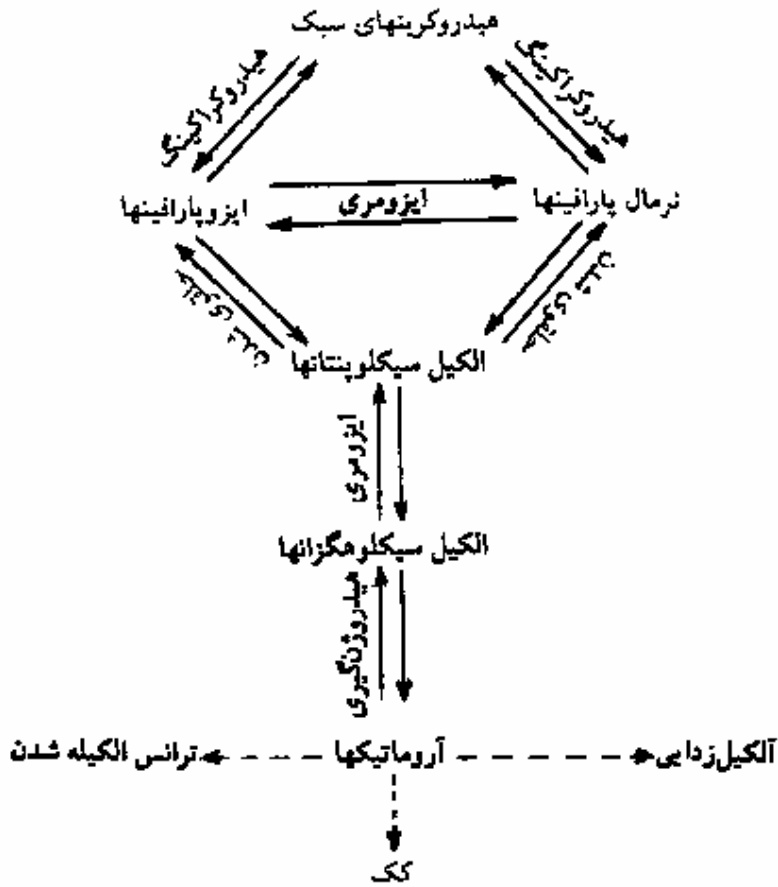
در شرایط رفرمینگ، ایزومری حلقه های ۵ کربنی به ۶ کربنی و بالعکس نیز صورت می گیرد.

د- کراکینگ پارافین های سنگین به پارافین های سبکتر و شاخه دار. چون این واکنش در حضور هیدروژن انجام می شود، به هیدروکراکینگ موسوم است. این واکنش باعث افزایش عدد اکتان می شود ولی به علت تولید فرآورده های سبک، با کاهش بازده بنزین همراه است. نمونه ای از این واکنش در زیر ارائه شده است:



البته در شرایط رفرمینگ بیش از ده واکنش مختلف صورت می گیرند که برخی از آنها نظیر تشکیل کک اثر بسیار نامطلوبی بر کاتالیزور رفرمینگ دارند. در شکلهای (۹) و (۱۰) تعدادی از واکنشهای رفرمینگ ارائه شده اند.

شکل (۹) - نمودار واکنشهای رفرمینگ



شکل (۱۰) - واکنشهای رفرمینگ

بررسی ترمودینامیکی و سینتیکی واکنشها

تمامی واحدهای رفرمینگ تحت فشار هیدروژن کار می کنند. بررسی واکنشهای اصلی رفرمینگ نشان می دهد که از نظر ترمودینامیکی و استوکیومتری، نیازی به حضور هیدروژن نیست، ولی آزمایشهای مختلف در فشار آتمسفری نشان داده است که در غیاب هیدروژن، تشکیل کک بر روی کاتالیزور بسیار سریع است به طوری که در همان ساعتهاى اولیه، سطح کاتالیزور را می پوشاند و فعالیت آن را از بین برده، موجب توقف عملیات می شود.

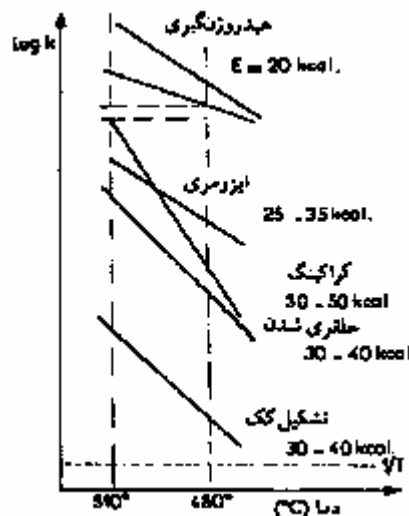
بررسیهای ترمودینامیکی و سینتیکی واکنشهای مختلف رفرمینگ نشان می دهد که:

الف- از نظر ترمودینامیکی، افزایش دما، کاهش فشار و افزایش تعداد کربن اثر مساعدی بر واکنشهای اصلی رفرمینگ دارند.

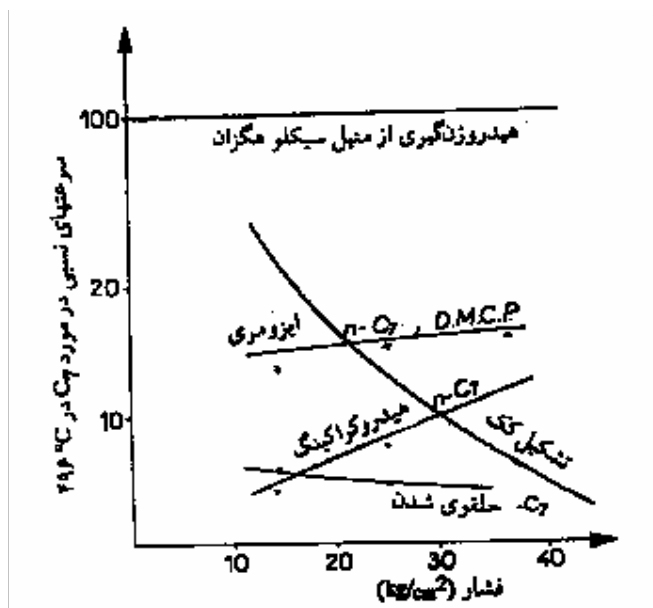
ب- از نظر سینتیکی، افزایش تعداد کربن اثر مساعدی بر واکنشهای رفرمینگ (بجز هیدروژن زدایی) دارد، بویژه سرعت حلقوی شدن و هیدروکراکینگ را افزایش می دهد. ساختار شاخه دار نیز اثر مساعدی بر هیدروکراکینگ و ایزومری دارد ولی حلقوی شدن را نامساعد می کند.

ج- افزایش دما باعث افزایشی سرعت واکنشها می شود. شکل (۱۱) تغییرات ثابت سرعت هر یک از واکنشها را بر حسب دما می دهد. در اینجا فقط سرعتها مقایسه شده اند زیرا مقدار دقیق ثابت سرعت در مورد تمامی واکنشهای رفرمینگ بدست نیامده است.

د- اثر فشار بر حسب نوع واکنش متفاوت است. در شکل (۱۲) تغییرات سرعتهای نسبی واکنشها بر حسب فشار ارائه شده اند.



شکل (۱۱) تغییرات ثابتهای سرعت با دما

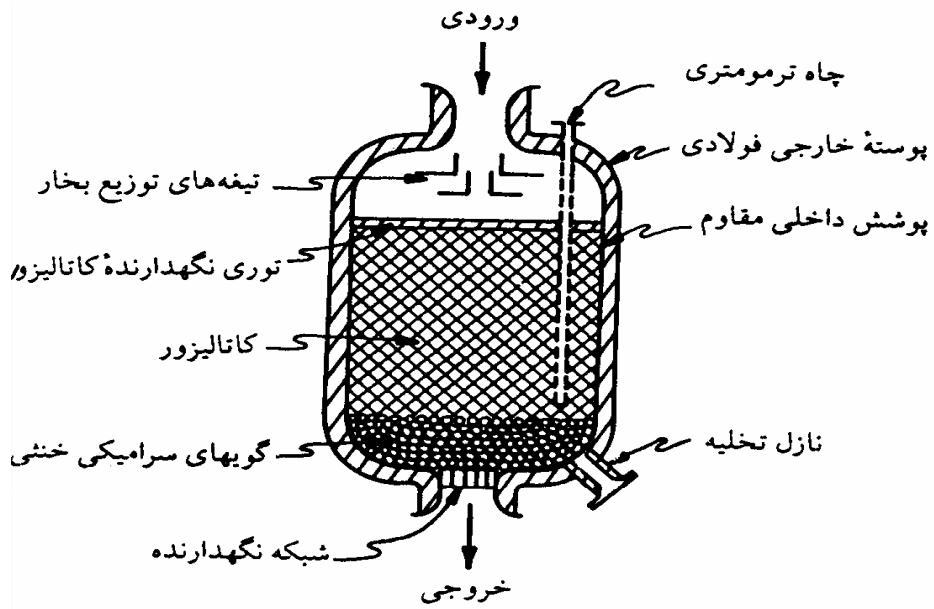


شکل (۱۲) - تغییرات سرعت واکنشهای مقدماتی رفرمینگ کاتالیزوری

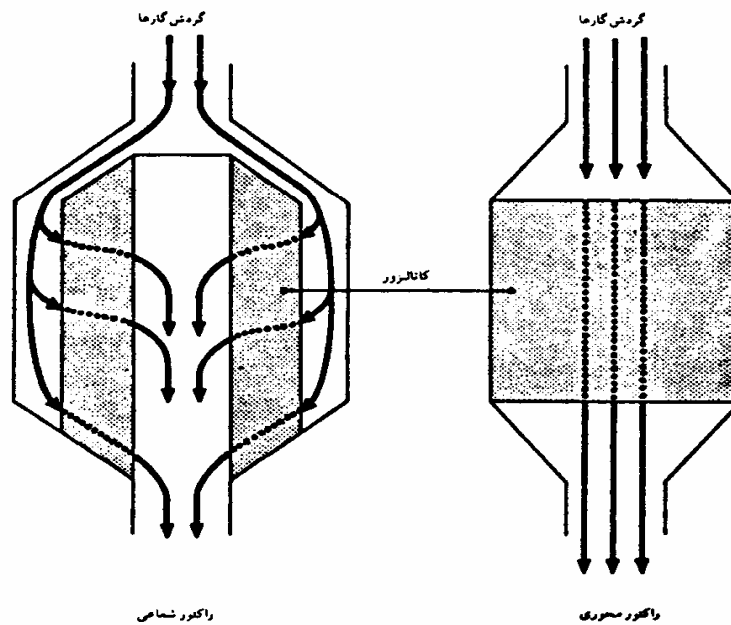
در جدول (۱۵) نیز بازده هر واکنش و اثر آن بر عدد اکتان ارائه شده است.

جدول (۱۵) - بازده و تغییرات عدد اکتان برای هر واکنش مقدماتی

عدد اکتان بدون سرب F_1		مشاهدات در مورد کاهش حجم	مرتبه کاهش حجم	واکنش
مقدار نهایی	تغییرات			
سبک ها : بالا	زیاد	در نتیجه تحول به سمت آروماتیک ها ایزومری توام با هیدرژن گیری	± ۲٪	ایزومری : ۱- خطی ۲- حلقوی
سنگین ها : کم خیلی بالا	زیاد		۱۶٪	
خیلی بالا	زیاد	زیاد	۱۴٪	هیدرژن گیری
خیلی بالا	خیلی زیاد		۲۳٪	حلقوی شدن توام با هیدرژن گیری
مناسب ولی متغیر	زیاد ولی متغیر	بر اساس بازده C_5^+ محاسبه شده (متغیر)	۲۵ تا ۳۵٪	هیدروکراکینگ



راکتور نوعی با بستر کاتالیزری ثابت



جریان مواد در راکتورهای رفرمینگ

انواع فرآیندهای رفرمینگ

تعدادی از فرآیندهای رفرمینگ توسط شرکت‌های مختلف به ثبت رسیده که مهمترینشان عبارتند از:

روش نیمه بازسازی و مداوم	پلاتفرمینگ
روش نیمه بازسازی و دوری	پاورفرمینگ
روش نیمه بازسازی و دوری	اولترا فرمینگ
روش نیمه بازسازی و دوری	هودری فرمینگ
روش نیمه بازسازی و دوری	رفرمینگ کاتالیزری و ماگنا فرمینگ
	رنی فرمینگ

از نظر روش بازسازی کاتالیزر، فرآیندهای رفرمینگ به سه روش گروه نیمه بازسازی، دوری و مداوم تقسیم می‌شوند که در ادامه هر یک توضیح خواهد داده شد.

کاتالیزور

مشخصات کاتالیزور

در آغاز صنعتی شدن رفرمینگ از کاتالیزورهای اکسید کرم، مولیبدن و کبالت استفاده می‌شد ولی از سال ۱۹۴۹ کاتالیزورهای فعالتر پلاتین بر روی پایه اسیدی به کار رفتند. این کاتالیزورها دو عاملی هستند یعنی هم فلز و هم پایه اسیدی در فعال سازی واکنشها نقش موثر دارند. پایه کاتالیزور می‌تواند سیلیس-آلومین با اسیدیته مشخص و یا آلومینی باشد که به آن مقدار کمی از ترکیبات هالوژنی نظیر کلر یا فلورئور اضافه شده

است. قطر دانه های کاتالیزور حدود ۲ میلیمتر و سطح مخصوص آن حدود $200 \frac{m^2}{g}$ است.

کاتالیزورهای تجاری معمولاً حاوی ۰/۳ تا ۰/۷ درصد وزنی پلاتین می‌باشند که

به صورت ذرات بسیار ریز (10 \AA) بر روی پایه پخش شده اند و حدود ۱٪ سطح کل پایه را اشغال می‌کنند.

فعالیت هیدروژن زدایی پلاتین از سایر فلزات بیشتر است. هنگام رفرمینگ پلاتین واکنشهای هیدروژن زدایی و هیدروژناسیون را فعال می‌کند و عامل اسیدی برای واکنشهای ایزومری و هیدروکراکینگ مؤثر است. مجموعه دو عامل کاتالیزور نیز واکنشهای حلقوی شدن را فعال می‌کند، بر طبق جدول (۱۶)، کاتالیزور رفرمینگ واکنشهای دیگری نظیر الکیلاسیون و الکیل زدایی و دیسموتاسیون آروماتیک ها و واکنش بسیار نامطلوب تشکیل کک را نیز فعال می‌کند.

سموم کاتالیزور

کاتالیزورهای رفرمینگ نسبت به ناخالصیها بسیار حساسند و مسموم می شوند. این ناخالصیها در سه گروه قرار دارند:

الف- فلزات

فلزات کاتالیزور را به صورت دائمی مسموم می کنند. آرسنیک مسموم کننده ترین فلز است و پس از آن سرب و مس و جیوه قرار دارند. حد مجاز این فلزات در جدول (۱۷) ارائه شده است.

ب- گوگرد، نیتروژن، آب، هالوژن ها

این مواد موجب تغییرات موقتی در کاتالیزور می شوند.
گوگرد:

ترکیبات گوگردی با تولید هیدروژن سولفید باعث کاهش فعالیت پلاتین می شوند. ترکیبات گوگردی اکسیژن دار موجب غیر فعال شدن دائمی کاتالیزور می شوند. قبلا در مورد کاتالیزورهای پلاتین حد مجاز گوگرد ۱۰ تا ۱۵ ppm بود ولی در مورد کاتالیزورهای جدید، مقدار مجاز گوگرد تا ۱ ppm کاهش یافته است. بدین ترتیب خوراک رفرمینگ حتما باید مورد تصفیه قرار گیرد.
نیتروژن:

ترکیبات نیتروژن دار با تولید NH_3 موجب مسمومیت عامل اسیدی کاتالیزور می شوند. حد مجاز آنها ۱ ppm است.

آب و هالوژنورها:

آب به سبب حذف هالوژن ها اثر نامطلوبی بر عامل اسیدی کاتالیزور دارد. آب یا به وسیله استریپینگ جدا می شود و یا در خوراک حاوی آب، یک کلرید تزریق می کنند.
افزایش میزان هالوژنور خوراک موجب افزایش اسیدیته می شود که در ابتدا فعالیت کاتالیزور را افزایش می دهد ولی بعدا باعث افت شدید مشخصات کاتالیزور در اثر هیدروکراکینگ و ککینگ می شود.

ج- اولفین ها و کک

اولفین ها موجب تشکیل کک می شوند و حد مجازشان کمتر از ۲٪ است. از نظر تشکیل کک باید ترکیبات چند حلقه ای موجود در خوراک و نیز اولفین ها و دی اولفین هایی را که در جا تولید می شوند، مورد بررسی قرار داد. کک سم دائمی کاتالیزور است و فقط هنگام بازسازی کاتالیزور حذف می شود. وجود اینگونه مواد مسموم کننده، لزوم تصفیه خوراک رفرمینگ را مشخص می کند.

برای حذف ناخالصیهای خوراک، از واحد تصفیه باهیدروژن که قبل از واحد رفرمینگ قرار گرفته است، استفاده می شود ولی برای حذف ککی که در جریان رفرمینگ تشکیل می شود، باید کاتالیزور را بازسازی کرد.

جدول (۱۶) واکنش های مقدماتی رفرمینگ و شرایط عملیاتی

واکنشها	ΔH Kcal / mole	شرایط نمودینامیکی مساعد	سرعت های نسبی	انرژی فعال سازی E Kcal / mole	مستیک		مراکز فعال کاتالیزور
					M	P	
هیدروژنگیری $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	۵۰	T ↑ P ↓	۲۰۰	۲۰	ثابت	↘	M
هیدروایزومری $\text{C}_6\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6$ $\text{m}_y \rightleftharpoons \text{m}_p$	-۶ -۲	تغییرات P اثر چندانی ندارد T	۳۰ ۱۰	۲۵ ۲۰	کم	↗ ↘	M → -H _۲ S → C*
سختی خردن نوام یا هیدروژنگیری $\text{m}_y \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{H}_2$	۶۰	T ↑ P ↓	۱	۲۵	کم	↗ ↘	M → -H _۲ S → C* M → -H _۲
هیدروکراکینگ $\text{m}_y + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_1 \text{C}_2 \text{C}_3$	-۱۰	واکنش کامل	۱	۲۰-۵۰	کم	↗ ↘	M → -H _۲ S → C* کسر β
ککینگ				۲۰-۲۰		↗ ↘	

ΔH = اثر عامل هیدروژن در گرم کردن و هیدروژنگیری
S = پایه عامل اسیدی برای واکنشهای کراکینگ و ایزومری

جدول (۱۷) مواد مسموم کننده ی کاتالیزور رفرمینگ وحد مجاز آنها

حد مجاز	ماده مسموم کننده
۱۰ ppm ≥	S
۱ ppm ≥	N
۴ ppm ≥	H _۲ O
۲۰ ppb >	Pb + As + Cu

بازسازی کاتالیزور

هنگامی که عدد اکتان فرآورده ی رفرمینگ در حد مطلوب بدست نیاید، باید کاتالیزور را بازسازی کرد. مقدار ککی که بر روی کاتالیزور قرار می گیرد بر حسب شرایط عملیاتی بین ۱ تا ۱۴٪ وزنی می باشد. در طی عملیات بازسازی، فعالیت و سلکتیویته کاتالیزور به آن بازگردانده می شود. این عملیات شامل سه مرحله است به قرار زیر:

الف: سوزاندن رسوب کک در دمای 500°C به وسیله اکسیژن رقیق شده با گاز خنثی. پس از این عمل مقدار کک به ۰/۲٪ می رسد.

ب: بازگرداندن خاصیت اسیدی کاتالیزور به کمک ترکیبات کلردار.

ج: پخش یکنواخت فلز بر روی پایه به وسیله تکلیس کاتالیزور.

عملیات بازسازی می تواند چندین بار تکرار شود تا هنگامی که دیگر مشخصات بازیافتی کاتالیزور قابل قبول نباشد. در آن صورت باید کاتالیزور را تعویض کرد. از عواملی که باعث فرسودگی غیر قابل بازگشت کاتالیزور می شود، افزایش دما است که هم باعث تجمع ذرات پلاتین بر روی پایه می شود و هم موجب کاهش سطح پایه و تغییراتی در ساختار آن.

روشهای بازسازی کاتالیزور

بازسازی کاتالیزور به سه روش به شرح زیر انجام می شود:

الف- روش نیمه بازسازی که در آن پس از مدتی کار (۳ تا ۱۲ ماه) واحد متوقف می شود و کاتالیزور را در خود واحد بازسازی می کنند.

ب- روش دوری که در آن از یک راکتور یدکی استفاده می شود.

هنگامی که کاتالیزور در یکی از راکتورهای اصلی نیاز به بازسازی داشته باشد، این راکتور را از خط خارج می کنند و جریان مواد را به سوی راکتور یدکی می فرستند و به این ترتیب هیچگاه عملیات رفرمینگ متوقف نمی شود.

ج- روش مداوم: در این روش کاتالیزور به صورت بستر متحرک دائما بین راکتور و بازساز جریان می یابد و به این ترتیب پس از هر عمل رفرمینگ بلافاصله کاتالیزور بازسازی شده و همواره فعالیت آن در حد بالایی نگهداشته می شود.



کراکینگ

کلمه کراکینگ به تمامی واکنشهای تجزیه هیدروکربن ها اطلاق می شود ولی در صنعت نفت معمولاً واژه کراکینگ را در مورد تجزیه هیدروکربن های سنگینی که بالاتر از 200°C می جوشند، به کار می برند. همچنین عملیات تجزیه یک گاز یا یک برش مایع سبک نیز که در دمای بالا به منظور تولید هیدروکربن های سبک پایه پتروشیمی انجام می شود، کراکینگ نام دارد ولی چون این عملیات در حضور بخار آب انجام می شود به کراکینگ با بخار موسوم است.

برای فعال سازی واکنش می توان از حرارت و یا کاتالیزور استفاده کرد و به این ترتیب کراکینگ حرارتی از کراکینگ کاتالیزوری متمایز می شود.

کراکینگ گروه های مختلف هیدروکربنی به طور وسیعی مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در مقالات منتشر شده است. در اینجا به ذکر چند نکته اکتفا می شود:

۱. کراکینگ تمامی گروه های هیدروکربنی منجر به تولید یک اولفین و یک هیدروکربن دیگر می شود.
۲. برحسب شرایط عمل (دما و زمان)، اولفین های خاص می توانند یا با یکدیگر ترکیب شوند و یا اینکه دوباره شکسته شوند.

۳. هیدروکربن های پارافینی و اولفینی بهسولت شکسته می شوند. در حضور کاتالیزور مناسب اولفین ها آسانتر از پارافین ها شکسته می شوند. پس از این دو گروه، نفتنی ها قرار دارند و بعد از آنها آروماتیک ها می باشند که بسختی شکسته می شوند.

۴. در کراکینگ حرارتی، واکنشها رادیکالی هستند در حالی که در کراکینگ کاتالیزوری، کربوکاتیون ها نقش اساسی دارند.

۵. در کراکینگ، درجه تبدیل را می توان نسبت حجم فرآورده های سبکتر از خوراک به حجم خوراک در نظر گرفت. عوامل مؤثر بر درجه تبدیل عبارتند از:

نوع خوراک - دمای واکنش - مدت کراکینگ - درصد بازگردان - فشار و فعالیت کاتالیزوری (درمورد کراکینگ کاتالیزوری).

کراکینگ حرارتی

تاریخچه

واکنش کراکینگ هیدروکربن ها از اواسط قرن نوزدهم بررسی شده بود ولی پیشرفت واقعی آن از اوایل قرن بیستم آغاز شد.

در ۱۹۱۲، "برتون" اولین روش صنعتی کراکینگ حرارتی را در شرکت "استاندارد اویل" به کار برد. بعدها "کلارک" از روش "برتون" به صورت مداوم استفاده کرد. در ۱۹۲۲، با کاربرد فرایند "کراس و دویس" روشهای جدید کراکینگ آغاز شد. در اواخر ۱۹۳۰، کراکینگ حرارتی در رقابت با روش جدید کراکینگ کاتالیزوری عقب زده شد ولی کمی بعد با پیدایش صنعت جدید پتروشیمی، توسعه دوباره پیدا کرد. در ۱۹۴۱ اولین واحد کراکینگ با بخار ایجاد شد و به سرعت توسعه یافت به طوری که امروزه از نظر تأمین مواد اولیه پتروشیمی، اهمیت زیادی دارد.

کلیاتی در مورد کراکینگ حرارتی

کراکینگ حرارتی یکی از روشهای تبدیل هیدروکربن هاست که طی آن ملکول های هیدروکربن در اثر حرارت شکسته می شوند. با توجه به گرماگیر بودن این واکنش در هر واحد کراکینگ، بخش اصلی کوره است و سایر قسمتها فقط به منظور جداسازی فرآورده ها قرار داده شده اند.

در کراکینگ، به دنبال واکنش اصلی امکان گسستگی های بعدی و یا ترکیب مجدد وجود دارد. در کاربردهای مختلف کراکینگ حرارتی، می توان با استفاده از انواع برشهای نفتی، طیف وسیعی از فرآورده

ها نظیر گازهای سبک اشباع نشده، اولفین ها، پلی اولفین ها، آروماتیکها، گازوییل، نفت سوخت و کک را تولید کرد. واکنشهایی که طی کراکینگ انجام می شوند، در دو گروه قرار دارند:

۱. واکنشهای اولیه که باعث از بین رفتن خوراک می شوند.
۲. واکنشهای ثانوی که فرآورده های واکنشهای اولیه را جزئاً یا کلاً تبدیل می کنند.

چنانچه قبل از تجزیه نهایی به کربن و هیدروژن، واکنش قطع شود، مخلوطی از فرآورده های واسطه ای، نهایی و خوراک تجزیه نشده بدست می آید، ترکیب این مخلوط بستگی به تغییرات سه پارامتر اصلی دما، زمان و فشار دارد.

واکنشها

برای بررسی واکنشهای کراکینگ، بهتر است ابتدا هیدروکربن های خالص را مورد مطالعه قرار داد.

کراکینگ هیدروکربن های خالص

تجزیه تعدادی از هیدروکربن های خالص نظیر متان، اتان، پروپان، بوتان، پنتان ها و هگزان ها، بنزن، تولوئن و زایلن از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان نمونه نتایجی که در مورد اتان بدست آمده است، ارائه می شود:

۱. در درجه تبدیل پائین، دمای بالا و فشار پائین، سرعت از بین رفتن اتان از درجه یک است.
۲. انرژی فعال سازی حدود ۷۲ کیلوکالری برمول است.
۳. استفاده از گاز خنثی و یا کاهش فشار، تبدیل اتان به اتیلن و استیلن را مساعد می کند.
۴. افزایش دما موجب افزایش سرعت و درجه تبدیل می شود ولی زمان واکنش باید کوتاه باشد تا از هدر رفتن فرآورده ها بر اثر واکنشهای ثانوی و ککینگ جلوگیری شود.

کراکینگ مخلوط هیدروکربن ها

ترکیب شیمیایی یک برش نفتی بسیار پیچیده است و این امر موجب افزایش واکنشها و اثر متقابل آنها می شود. با این حال از بررسیهای انجام شده بر روی برشهای نفتی، یک رشته نتایج به شرح زیر بدست آمده است:

۱. با افزایش جرم ملکولی، پایداری حرارتی هیدروکربن ها کاهش می یابد.
۲. وجود پیوند دو گانه به ملکول ثبات بیشتری می دهد زیرا انرژی فعالسازی آن نسبت به پیوند ساده بیشتر است.

۳. اگر یک پیوند ساده مجاور یک پیوند دوگانه باشد، ملکول پایدارتر است.

۴. زنجیر $C = C^{\alpha} - C^{\beta} - C$ در محل β شکسته می شود.

۵. جدا شدن گروه متان از زنجیر در محل دور از پیوند دوگانه و یا مرکز تقارن ملکول با سهولت بیشتری انجام می شود.

۶. در مورد زنجیرهای کوتاه، پیوند C-C پایدارتر از پیوند C-H است.

۷. هیدروژن زدایی از ایزوپارافین ها آسانتر از نرمال پارافین هاست.

۸. پیوند C-H یک کربن نوع سوم، ضعیف تر از کربن نوع دوم است که به نوبه خود ضعیف تر از کربن نوع اول می باشد.

یک برش نفتی از ملکول های پارافینی، حلقه های آروماتیک و نفتنی و بویژه تعداد زیادی ملکول های مختلف مانند نفتن ها و آروماتیک های الکیل دار و حلقه های نفتنی- آروماتیکی تشکیل شده است. برای بررسی رفتار حرارتی چنین مخلوط پیچیده ای، ابتدا باید رفتار هریک از گروه های هیدروکربنی را مورد مطالعه قرار داد.

الف- پارافین ها

معمولاً دما باعث گسستگی پیوند کربن- کربن می شود. این واکنش اولیه است و طی آن یک اولفین و یک پارافین تولید می شود. جرم ملکولی پارافین کمتر و یا مساوی اولفین است. در طول واکنش های اولیه، گسستگی ملکول تقریباً در همه وضعیتها روی می دهد. تشکیل کک مربوط به واکنش های ثانوی است که از اولفین های حاصل استفاده می کنند.

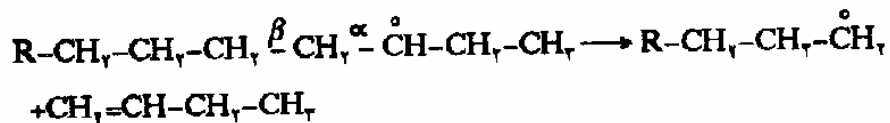
ب- اولفین ها

به عنوان نمونه کراکینگ هگزادسن بررسی شده است که در دمای پائین گازهای اشباع شده و در دماهای بالاتر هیدروژن و اولفین های گازی تولید می کند. بنابراین کراکینگ اولفین های بلند منجر به تولید یک پارافین و یک اولفین کوتاهتر می شود و بندرت دی اولفین و هیدروژن تشکیل می شود. در فشار بالا، اولفین ها، دی اولفین ها، هیدروکربن های نفتنی و آروماتیک ها تولید می شوند.

ج- نفتن ها

از نظر پایداری حرارتی نفتن ها بین پارافین ها و آروماتیکیها قرار دارند. متداول ترین هیدروکربن های نفتنی حلقه های ۵ و ۶ کربنی هستند که بر روی زنجیرهای کم و بیش طولانی قرار گرفته اند. هنگام کراکینگ، این زنجیرها می شکنند و اولفین های بلند و حلقه نفتنی با یک گروه متیل یا اتیل تولید می کنند. در اثر

این رادیکال جدید درمحل β شکسته می شود و یک رادیکال دیگر و یک اولفین تولید می کند:



به این ترتیب، رادیکالهای الکیل مرتباً به ملکولهای اولفین تبدیل می شوند تا زمانی که فقط یک رادیکال متیل یا اتیل یا هیدروژن باقی بماند که دیگر امکان شکست نداشته باشد. در این صورت رادیکال به عنوان آغازگر واکنش عمل کرده، دوره ادامه می یابد.

کاردهای صنعتی کراکینگ حرارتی

از کراکینگ حرارتی برای مقاصد مختلفی استفاده می شود از آن جمله:

۱. افزایش ارزش یک فرآورده ارزان قیمت با تبدیل آن به یک فرآورده پر مصرف مثل تبدیل گازوییل به بنزین.
۲. تبدیل کامل یک فرآورده کم مصرف مانند تبدیل نفت سوخت سنگین به گاز و بنزین و کک.
۳. تولید فرآورده های کمیاب بازار مثل تولید اولفین های سبک برای صنعت پتروشیمی.
۴. بهبود کیفیت یک فرآورده، مثل افزایش عدد اکتان یک بنزین یا کاهش گرانیوی یک سوخت سنگین.

به دلیل تنوع خوراکیها، شرایط کراکینگ حرارتی نیز در محدوده وسیعی تغییر می کند. دما و زمان پارامترهای اصلی کراکینگ حرارتی می باشند، و فشار نقش کمتری دارد. جدول (۱۸) نشان می دهد که افزایش دمای جوش متوسط خوراک، دمای پائین تری را در کراکینگ ایجاب می کند. نکته دیگر این که افزایش دما تبدیلهای ساختاری هیدروکربن ها را افزایش می دهد. افزایش زمان نیز موجب پیشرفت بیشتر واکنشها می شود.

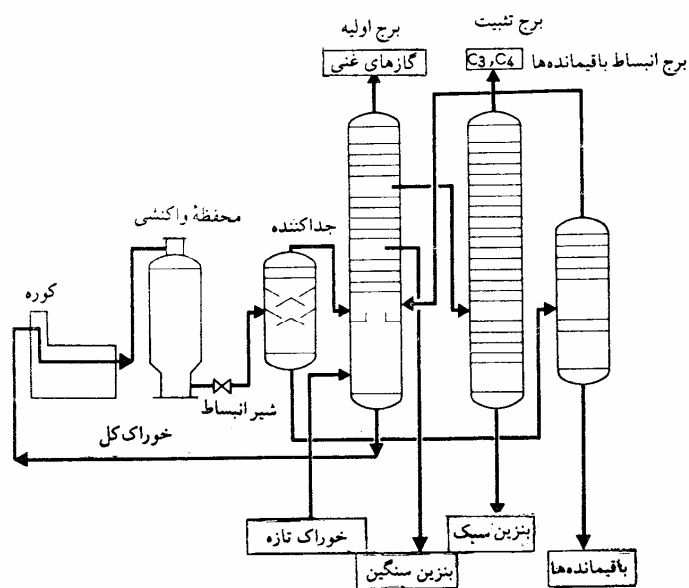
هنگام بهره برداری از یک واحد کراکینگ، می توان دو عامل دما و زمان را تغییر داد. تشکیل کک چندان قابل کنترل نیست ولی برای کاهش آن می توان شدت عمل (دما، زمان، فشارجزیی) را پائین آورد. در این صورت، تبدیل به طور کامل انجام نمی شود و برای دست یافتن به بازدهی مطلوب، باید فرآورده های تبدیل نشده را به کوره کراکینگ بازگرداند.

تا جنگ جهانی دوم، تمام کوششها در جهت تجهیز واحدهای کراکینگ، به منظور تولید بنزین از برشهای سنگین تر بود. روشهای مختلفی که تا سال ۱۹۳۵ ارائه شده بود، وجوه مشترک زیادی داشتند به طوری که همگی آنها را تحت عنوان "روشهای کراکینگ کلاسیک" ذکر می کردند. اساس کار این روشها بسیار ساده بود، مضافاً اینکه کراکینگ هر نوع برشی را مقدور می ساخت. ولی امروزه از کراکینگ حرارتی

برای تولید بنزین مرغوب استفاده میشود و بیشتر کاربرد آن در پتروشیمی و بعضی واحدهای پالایش نفت است همانگونه که در قسمتهای بعدی شرح داده خواهد شد.

جدول (۱۸) روشها و متغیرهای عملیاتی

فشار (Kg/ cm ²)	دما (°C)	هدف	خوراک	نامگذاری
۰/۲۰-۰/۵	۱۰۰۰-۱۴۰۰	استیلن	اتان	کراکینگ با بخار
۰/۲-۲/۰	۸۰۰-۸۵۰	اتیلن	اتان	کراکینگ با بخار
۰/۲-۲/۰	۷۷۰-۸۰۰	اتیلن ، پروپیلن	پروپان ، بوتان	کراکینگ با بخار
۰/۵-۲/۰	۷۲۰-۷۷۰	اتیلن ، پروپیلن	بنزین سبک	کراکینگ با بخار
۰/۵-۲/۰	۷۲۰-۷۵۰	اتیلن ، پروپیلن	گازوئیل سبک	کراکینگ با بخار
۲۰-۷۰	۵۱۰-۵۸۰	بهبود عدد اکتان	بنزین سنگین	رفرمینگ
۲۰-۷۰	۴۶۰-۵۱۰	بنزین با عدد اکتان مناسب	گازوئیل سبک	کراکینگ
۲۰-۷۰	۴۴۰-۴۸۰	کاهش گرانی	سوخت سنگین	کاهش گرانی
۱-۱۰	۴۸۰-۵۳۰	بنزین گاز ، کک	سوخت سنگین	ککینگ



شکل (۱۳) نمودار تاسیسات کراکینگ حرارتی

• رفرمینگ حرارتی

رفرمینگ حرارتی عبارت است از کراکینگ بنزین به منظور بهبود عدد اکتان و افزایش فراریت آن. این عملیات در یک دستگاه کلاسیک تحت شرایط عمل شدید ($P = 20-70 \text{ Kg/cm}^2$ و 580°C - $t = 510$) انجام می شود. در اینجا از محفظه واکنشی استفاده نمی شود. مواد نیز برگردانده نمی شوند زیرا در همان اولین گذر عدد اکتان مورد نظر بدست می آید. علت افزایش عدد اکتان، هیدروژن زدایی از پارافین ها و نفتن ها و تبدیلهشان به اولفین ها و آروماتیک هاست. هرچه شدت عملیات بیشتر باشد، عدد اکتان بالاتر می رود ولی بازده بنزین کاهش می یابد.

در روش "پلی فرم و گازریورشن"، همزمان با کراکینگ بنزین، امکان پلیمری شدن قسمتی از پروپن ها و بوتن های حاصل نیز وجود دارد. در این روشها عدد اکتان بنزین حاصل به $80-76$ می رسد، در حالی که در روشهای قراردادی رفرمینگ حرارتی، عدد اکتان بین 70 تا 75 است.

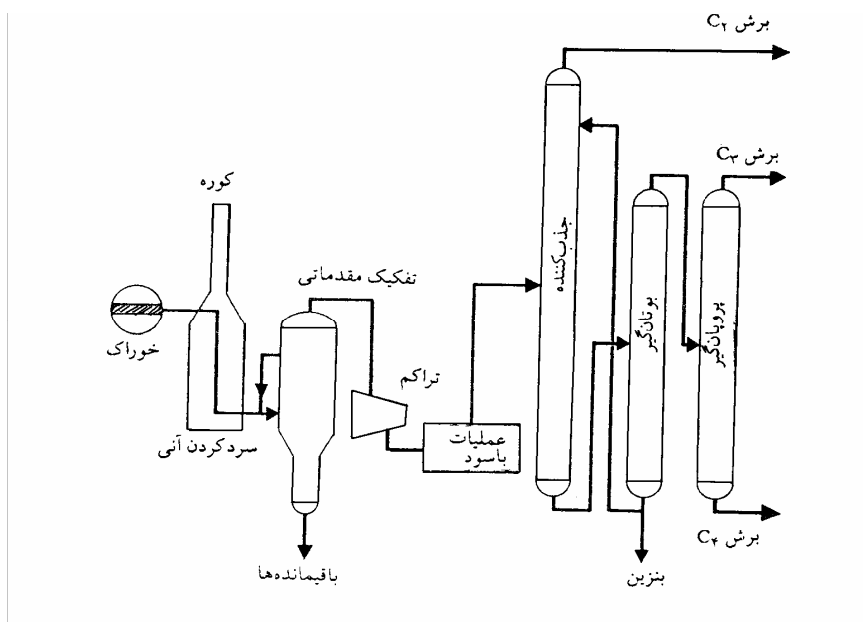
• کراکینگ با بخار

کراکینگ با بخار همانگونه که از نامش پیداست، عبارت است از کراکینگ حرارتی در حضور بخار آب. هدف آن تولید هیدروکربن های سبک اشباع نشده نظیر اتیلن، پروپیلن، بوتن ها و غیره از برشهای سبک نفتی مانند اتان، پروپان، بنزین و نفتاست. فرآورده های این کراکینگ جزء مواد اولیه پتروشیمی می باشند.

در این عملیات باید ماده اولیه را به دمای بالا (700°C تا 850°C) رساند. زمان واکنش بسیار کوتاه و حدود دهم ثانیه است. فرآورده های خروجی از کوره باید سریعاً سرد شوند.

فشار بر واکنشهای کراکینگ تأثیر نامطلوب دارد و واکنشهای جنبی مزاحم نظیر تشکیل کک را تسریع می کند. به منظور نامساعد ساختن این واکنشها، باید محیط عمل را رقیق کرد یعنی فشار جزئی هیدروکربن ها را کاهش داد. این عمل با افزودن بخار آب در محیط میسر می شود. بنابراین در کراکینگ با بخار، نقش بخار آب در درجه اول کاهش فشار جزئی هیدروکربن هاست. بخار آب مزایای دیگری نیز دارد از جمله به همراه آوردن مقداری کالری به داخل راکتور و کاهش اثر کاتالیزوری جدارها.

مقدار بخار آب مصرفی (جرم خوراک / جرم بخار) بستگی به جرم مولکولی خوراک دارد، مثلاً در مورد اتان ($0/40-0/25$)، نفتا ($0/8-0/50$) و گازوییل ($1/00-0/80$) می باشد.



شکل (۱۴) نمودار عملیات کراکینگ با بخار و جداسازی محصولات

• فرآیند کاهش گرانروی

عملیات کاهش گرانروی یک کراکینگ حرارتی نسبتاً ملایم است که به منظور کاهش گرانروی و نقطه ریزش باقیمانده خلا به کار می رود تا نفت سوختی با مشخصات معین تولید کند. همچنین قسمتی از خوراک کراکینگ کاتالیزوری از این واحد تأمین می شود.

در باقیمانده های نفتی، زنجیرهای پارافینی بلندی که به حلقه های آروماتیکی متصلند عامل اصلی بالا بودن گرانروی و نقطه ریزش می باشند. بنابراین واکنش باید در شرایطی عملی شود که جدا شدن اینگونه زنجیرها و کراکینگ بعدی آنها امکان پذیر باشد.

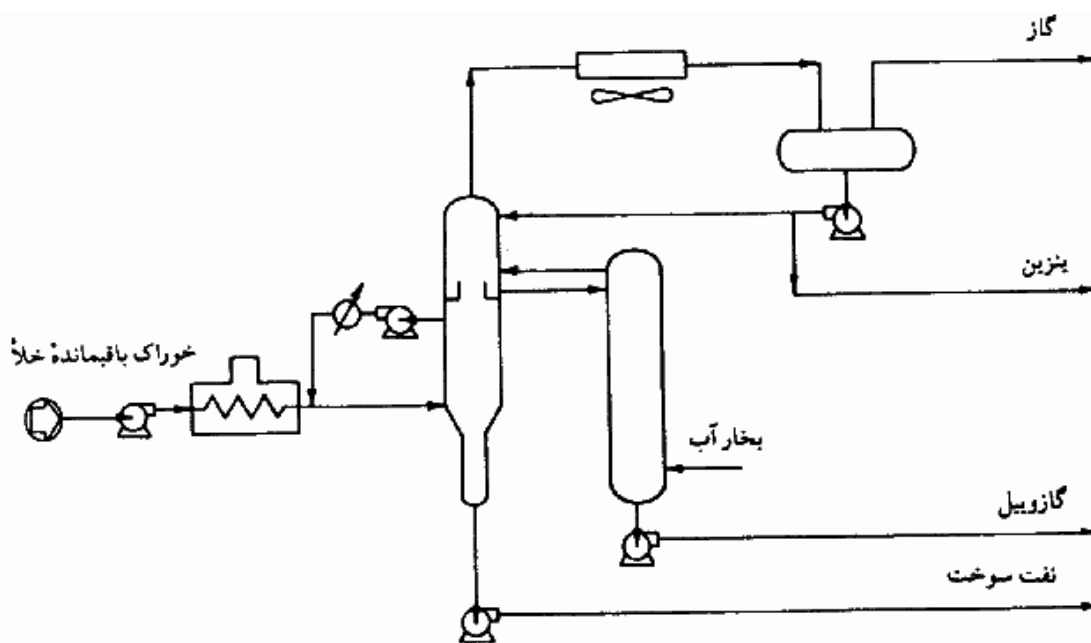
در این واحد، شدت کراکینگ زیاد نیست زیرا شدت عمل باعث ایجاد ترکیبات ناپایدار در فرآورده می شود که به هنگام ذخیره سازی مواد پلیمری تولید می کنند. در واقع هدف این عملیات کاهش گرانروی سوخت است بی آنکه تغییر محسوسی در ثبات سوخت ایجاد شود. همین امر سبب شده است که در مورد اغلب خوراکها شدت کراکینگ را کاهش دهند که در نتیجه تولید بنزین و مواد سبکتر کمتر از ۱۰٪ می شود.

میزان کاهش گرانروی و نقطه ریزش بستگی به نوع خوراک دارد. در مورد خوراکهای موم دار، کاهش نقطه ریزش بین ۱۵ تا ۳۵°F است و گرانروی نهایی نیز ۷۵-۲۵٪ خوراک اولیه است. وجود مقدار زیاد آسفالتن در خوراک باعث کاهش درجه تبدیل می شود.

واکنشها

واکنشهای اصلی که در طول عملیات کاهش گرانی انجام می شوند، عبارتند از:

۱. جدا شدن زنجیرهای جانبی از حلقه های سیکلوفارافینی و آروماتیکی (به طور کامل و یا با برجا گذاشتن گروه متیل یا اتیل بر روی حلقه).
۲. تبدیل صمغها به هیدروکربن های سبک.
۳. در دمای بالاتر از 900°F ، کراکینگ حلقه های نفتنی انجام می شود ولی پائین تر از این دما میزان این واکنش ناچیز است.



شکل (۱۵)

واحد کاهش گرانی

• فرآیند ککینگ

فرآیند ککینگ امکان می دهد که باقیمانده های سنگین را به کک و مواد دیگر تبدیل کرد. این فرآیند بیشتر در ممالکی مطرح می شود که از سوخته های سنگین استفاده چندانی نمی کنند و در نتیجه باقیمانده های سنگین بی مصرف می مانند. در این حالت می توان از فرآیند ککینگ استفاده کرد که در واقع یک کراکینگ حرارتی شدید است و فرآورده های آن عبارتند از: کک، گاز، بنزین و گازویلی که معمولاً به عنوان خوراک کراکینگ کاتالیزوری و نیز هیدروکراکینگ به کار می رود.

کک تولیدی حاوی مقداری هیدروکربن های دیر جوش است که برای حذف آنها باید کک را بین 200°F - 2300°F تکلیس کرد، ولی حتی پس از این عمل نیز مقدار کمی هیدروژن در کک باقی می ماند. بیشترین کاربرد کک نفتی به صورت الکتروود در صنایع متالورژی است.

روشهای ککینگ

روشهای ککینگ بر دو نوعند: ککینگ تاخیری و ککینگ سیال

۱. ککینگ تاخیری

واحد صنعتی و شرح عملیات

این واحد مشابه واحد کراکینگ حرارتی است و شامل کوره، تفکیک کننده و چند مخزن جمع آوری کک است، مطابق شکل (۱۶).

خوراک مایع نسبتاً گرم ابتدا وارد ستون تفکیک می شود. علت عبور دادن خوراک از این ستون به قرار زیر است:

۱. سرد کردن بخارهای داغ خروجی از مخزن کک به وسیله خوراک. به این ترتیب از تشکیل کک در ستون تفکیک جلوگیری می شود و قسمتی از هیدروکربن های سنگین نیز مایع شده و بازگردانده می شوند.
۲. گرم کردن بیشتر خوراک کراکینگ و تبخیر مواد سبک موجود در آن.

پس از جدا شدن قسمتهای سبک، خوراک از پائین ستون تفکیک به طرف کوره جریان می یابد. در آنجا قسمتی از خوراک تبخیر شده، روانه یکی از دو مخزن جمع آوری کک می شود.

معمولاً در لوله های کوره بخار آب وارد می کنند تا سرعت جریان تنظیم شود و رسوب کک در لوله ها کاهش یابد. قسمت تبخیر نشده جریان خروجی از کوره مدتی در مخزن کک می ماند و کراکینگ تا مرحله تشکیل کک ادامه می یابد.

بخارها از بالای مخزن کک به سوی قاعده ستون تفکیک جریان می یابند. این بخارها شامل بخار آب و محصولات کراکینگ حرارتی یعنی گاز، نفتا و گازوییل می باشند. بخارها از سینی سرد کننده می گذرند. بالای سینی خوراک معمولاً ۲ تا ۳ سینی وجود دارد که گازوییل برگشتی وارد آنها می شود. هدف این عمل تنظیم نقطه جوش نهایی گازوییل است. برای فرآورده گازوییل، یک جداکننده با بخار در جنب ستون اصلی قرار دارد که با جداسازی مواد سبکتر، نقطه جوش اولیه گازوییل را تنظیم می کند. معمولاً ۸ تا ۱۰ سینی نیز بین سینی های دریافت گازوییل و نفتا وجود دارد.

پس از پر شدن مخزن کک، آن را از مدار خارج کرده و جریان مواد به سوی مخزن دیگر که خالی است فرستاده می شود. به مخزن پر شده ابتدا بخار آب ارسال می شود تا بخارهای هیدروکربنی را خارج نماید. سپس مخزن را به وسیله آب سرد کرده، در آن را باز می کنند تا کک تخلیه شود. در بعضی واحدها، کندن و جداسازی کک از جدارها با وسایل مکانیکی نظیر مته انجام می شود ولی اغلب از سیستم هیدرولیکی متشکل از چند جت آبی با فشار بالا ۴۵۰۰ - ۲۰۰۰ psig استفاده می شود.

مخازن کک به صورت گردشی پرو خالی می شوند. معمولاً از دو مخزن استفاده می شود. پر شدن مخزن ۲۴ ساعت و عملیات تخلیه نیز ۲۴ ساعت (جمعاً ۴۸ ساعت) طول می کشد.

متغیرهای عملیاتی

در فرآیند ککینگ، متغیرهای اصلی عبارتند از دمای خروجی کوره، فشار ستون تفکیک، دمای بخارهای صعودی در ستون تفکیک و باقیمانده کربن خوراک.

افزایش دمای خروجی کوره موجب افزایش واکنشهای کراکینگ و ککینگ می شود و در نتیجه بازده گاز و نفتا و کک افزایش یافته، بازده گازوییل کاهش می یابد.

افزایش فشار ستون تفکیک نیز اثر مشابهی دارد زیرا در این حالت مقدار بیشتری از ماده برگشتی در ستون تفکیک مایع می شود و به کوره برمی گردد.

افزایش دمای بخارهای صعودی در ستون تفکیک باعث افزایش خروج مواد سنگین تر همراه گازوییل شده به این ترتیب مقدار کمتری ماده برای برگشت باقی می ماند. بنابراین بازده گازوییل بالا می رود و بازده گاز و نفتا و کک کاهش می یابد.

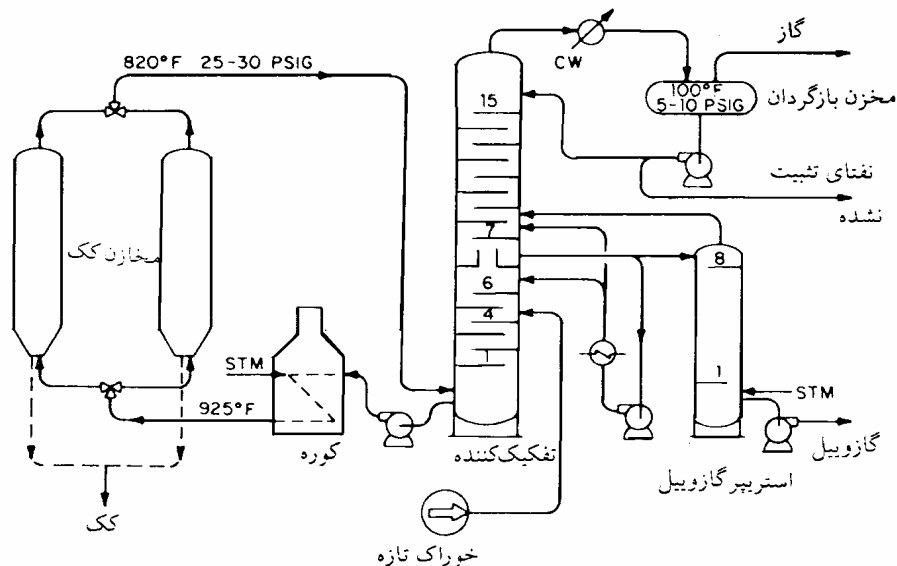
افزایش باقیمانده کربن خوراک موجب افزایش بازده کک و نفتا و گاز شده، بازده گازوییل را کاهش می دهد.

ماده دیرجوشی که در بخارهای خروجی از مخزن کک وجود دارد و از پائین ستون به دست می آید، به نام بازگردان خوانده می شود. معمولاً افزایش بازگردان باعث افزایش کراکینگ شده، در نتیجه تولید گاز

و نفتا و کک افزایش می یابد، اما چون بازگردان از متغیرهای مستقل نیست، نمی توان درباره تغییرات آن نظر قطعی داد.

شکل (۱۶)

واحد ککینگ تاخیری

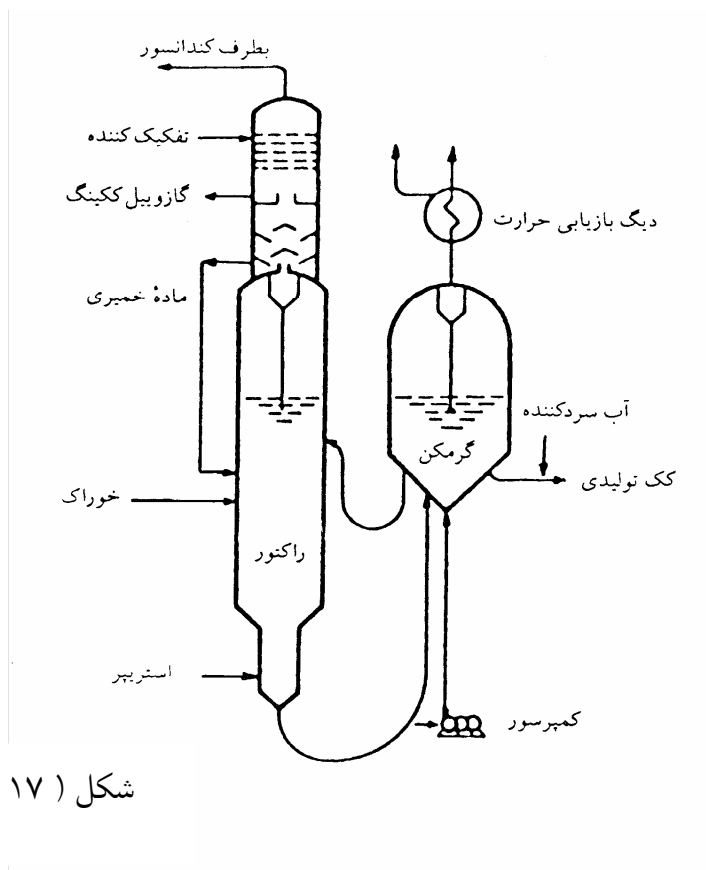


۲. ککینگ سیال

ککینگ سیال روش جدیدتری است ولی عیب آن تولید کک پودری شکل است که کاربرد آن توأم با اشکال می باشد.

خوراک ابتدا تا 300°C گرم شده، وارد راکتور می شود. در راکتور کک به صورت بستر سیال وجود دارد و دمایش حدود 450°C است. کراکینگ خوراک بلافاصله پس از ورود به راکتور انجام شده، مقدار زیادی کک تشکیل می شود که بر روی ذرات کروی کک موجود در راکتور رسوب می کند. این ذرات به طور مداوم از پائین راکتور خارج شده، به یک گرمکن فرستاده می شوند. در آنجا قسمتی از کک (حدود ۵٪) به کمک جریان هوا سوزانده شده و به این ترتیب دما تا 620°C بالا می رود. قسمت اعظم کک دوباره به راکتور برگردانده می شود و بقیه آن که میزان تولید کک خالص است، از پائین گرمکن خارج شده، پس از سرد شدن با آب، به انبار فرستاده می شود.

فرآورده های سبک خروجی از بالای راکتور وارد یک ستون تفکیک کوچک شده، در آنجا گاز و بنزین و گازوییل از یکدیگر جدا می شوند.



شکل (۱۷) واحد ککینگ سیال

خواص و کاربرد کک نفتی

بیشتر کک تولید شده سخت، متخلخل و نامنظم است و اندازه ذرات آن متفاوت می باشد. این نوع کک، اسفنجی نامیده می شود. کاربردهای اصلی آن به قرار زیر می باشند:

۱. ساخت الکتروود برای تولید فسفر، اکسید تیتان، کاربید کلسیم

۲. ساخت آند برای احیای الکترولیتی آلومین

۳. ساخت گرافیت

۴. استفاده مستقیم به عنوان کربن در واکنشهای شیمیایی

۵. سوخت

کک نفتی فاقد استحکام لازم جهت استفاده در کوره های بلند است.

مقدار گوگرد کک بستگی به خوراک واحد ککینگ دارد و معمولا بین ۰.۳٪ تا ۱.۵٪ وزنی است و گاهی ۶٪ می رسد.

نوع دیگری از کک نفتی، کک سوزنی است. علت این نام ساختار میکروسکوپی آنست که بلوری و رشته ای است. کک سوزنی از خوراک شدیداً آروماتیکی، در شرایط فشار و نسبت بازگردان بالا، تولید می شود. در ساخت الکتروود، کک سوزنی به کک اسفنجی ترجیح داده می شود.

کک دیگری نیز به طور ناخواسته در حین عملیات تولید می شود که به نام کک "شات" موسوم است.

فرآیند کراکینگ کاتالیزوری

کراکینگ کاتالیزوری از مهمترین فرآیندهای پالایشی است که برای تبدیل برشهای سنگین به مواد سبکتر و با ارزشتر بویژه بنزین به کار می رود.

در سال ۱۹۳۶، مهندس "اوژن هودری" روش کراکینگ کاتالیزوری را ارائه داد و اولین واحد صنعتی آن در ۱۹۳۶ در آمریکا به وسیله شرکت "هودری" ساخته شد.

کراکینگ کاتالیزوری به علت تولید بیشتر بنزین با اکتان بالاتر و تولید کمتر گازهای سبک و مواد سنگین، توانست سرعت جایگزین کراکینگ حرارتی شود. جدول (۱۹) مقایسه دو روش کراکینگ حرارتی و کاتالیزوری را ارائه می دهد.

در فرآیند، کاتالیزوری به علت افزایش سرعت واکنشها، می توان کراکینگ را در شرایط ملایم تری انجام داد و این امر موجب کاهش واکنشهای ثانوی می شود. حضور کاتالیزور موجب تغییر مکانیسم گسستگی پیوندهای کربن-کربن نیز می شود. این کاتالیزور از نوع سیلیس-آلومین طبیعی یا سنتزی است.

طی عملیات کراکینگ، مقداری کک تشکیل می شود که با پوشاندن سطح کاتالیزور، فعالیت آن را کاهش می دهد و در نتیجه باید مرتباً کاتالیزور را بازسازی کرد. به این ترتیب مسئله بازسازی کاتالیزور نقش اساسی در جهت دهی تکنولوژی ساخت واحدهای کراکینگ کاتالیزوری داشته و دارد.

خوراک و فرآورده ها

خوراک و احدهای صنعتی کراکینگ کاتالیزوری معمولاً گازوییل تقطیر اولیه است، ولی می توان گازوییل های تولید شده در سایر واحدهای پالایشگاه را نیز به عنوان خوراک به کار برد.

فرآورده های کراکینگ کاتالیزوری عبارتند از:

گازهای سبک سیر شده و سیر نشده، بنزین، گازوییل سبک و سنگین (تبدیل نشد). و کک که بر روی کاتالیزور قرار می گیرد.

جدول (۱۹) بازده های کراکینگ حرارتی و کاتالیزری بر روی خوراک مشابه (باقیمانده آتمسفری)

کراکینگ کاتالیزری		کراکینگ حرارتی		
٪ حجمی	٪ وزنی	٪ حجمی	٪ وزنی	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	خوراک تازه
	۴/۵		۶/۶	گاز
۲/۲	۱/۳	۳/۷	۲/۱	پروپان
۳/۴	۲/۰	۱/۸	۱/۰	پروپیلن
۴/۰	۲/۶	۱/۳	۰/۸	ایزو بوتان
۱/۴	۰/۹	۲/۹	۱/۹	نرمال بوتان
۳/۸	۲/۶	۲/۶	۱/۸	بوتیلن
۴۶/۷	۴۰/۲	۳۲/۱	۲۶/۹	بنزین ۴۳۰ - C ₅
۳۲/۰	۳۳/۲	۱/۹	۱/۹	سایکل اوایل سبک
۸/۷	۷/۷			گازوئیل سنگین (دکانت)
		۵۰/۲	۵۷	باقیمانده
	۵/۰		۰	کک
۱۰۲/۲	۱۰۰	۹۶/۵	۱۰۰	

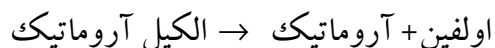
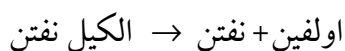
کاتالیزور

کاتالیزورهای صنعتی کراکینگ به سه دسته تقسیم می شوند:

۱. آلومینوسیلیکات های طبیعی
 ۲. سیلیس آلومین های آمورف سنتزی
 ۳. سیلیس آلومین های بلورین سنتزی که از نوع ژئولیت ها یا الک های ملکولی می باشند.
- در صنعت بیشتر از کاتالیزورهای گروه سوم و یا مخلوطی از گروههای دوم و سوم استفاده می شود زیرا ژئولیت ها هم فعالترند و هم بازده و کیفیت بنزین را بهبود می بخشند.
- سیلیس - آلومین آمورف در مقابل سایش مقاومتر است و بنابراین تلفیق سیلیس آلومین بلورین (معمولا ۱۵٪) بانوع آمورف، امکان استفاده از امتیازات هر دوی این کاتالیزورها را می دهد.

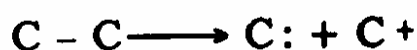
واکنشها

مواد بدست آمده در کراکینگ کاتالیزوری نتیجه دو نوع واکنش اولیه و ثانویه می باشند. در واکنشهای اولیه، پیوندهای کربن-کربن شکسته می شوند و واکنشهای ثانوی، فرآورده های واکنشهای اولیه را تبدیل می کنند. واکنشهای اولیه را می توان به صورت زیر نمایش داد:



مکانیسم واکنشها

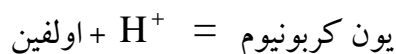
در کراکینگ کاتالیزوری، گسستگی پیوند دو کربن به طور ناهمسان صورت می گیرد بدین ترتیب که جفت الکترونی پیوند به یکی از کربن ها تعلق می گیرد و کربن دیگر به علت کمبود الکترونی ناشی از این گسستگی، دارای بار الکترونی مثبت می شود. این کربن با بار مثبت را یون کربونیوم می نامند:



این نوع گسستگی نیاز به انرژی زیادی دارد و فقط در حضور عوامل دهنده پروتن (H^+) که همان مراکز فعال کاتالیزور می باشند، انجام پذیر است.

کراکینگ کاتالیزوری طی چند مرحله به شرح زیر انجام می شود:

ابتدا پروتن حاصل از کاتالیزور به اولفین اضافه می شود:



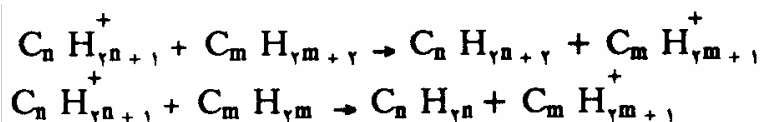
در اثر این افزایش مقداری حرارت آزاد می شود که در مورد کربن نوع سوم بیشتر از نوع دوم است و در مورد نوع دوم نیز بیشتر از نوع اول می باشد.

در مرحله بعدی، گسستگی در محل بتا و با تشکیل یون کربونیوم کوتاه تر رخ می دهد:



گسستگی در محل بتا امکان تشکیل اولفین های کوتاه تر از پروپیلن را نمی دهد.

یون کربونیوم تشکیل شده (پس از ایزومری و یا قبل از آن) به نوبه خود شکسته شده، یک اولفین و یک کربونیوم کوتاه تر تولید می کند. این پدیده تا جایی ادامه می یابد که یون کربونیوم حاصل دیگر نتواند به دو قسمت با حداقل سه اتم کربن شکسته شود. در چنین حالتی یون کربونیوم می تواند به یک پارافین و یا اولفین اضافه شود و یک یون کربونیوم جدید همراه با پارافین و یا اولفین جدید تشکیل دهد:



متغیرهای عملیاتی

متغیرهای عملیاتی نسبتاً زیادند و برخی از آنها نیز به یکدیگر وابسته اند. مهمترین این متغیرها عبارتند از دما، فشار، نوع خوراک، نوع کاتالیزور و فعالیت آن، نسبت کاتالیزور به خوراک، سرعت فضایی، نسبت بازگردان و غیره.

برای بررسی اثر متغیرها معمولاً شدت کراکینگ و میزان تبدیل را ملاک قرار می دهند. به عنوان مثال در مورد یک خوراک معین، هر چه شرایط عملیاتی شدیدتری اعمال گردد، میزان تبدیل بیشتر می شود. با توجه به وابستگی متغیرهای عملیاتی معمولاً اثر هر یک از آنها بر میزان تبدیل و کیفیت فرآورده ها بررسی می شود.

الف - نوع خوراک

علاوه بر گازوییل های تقطیر آتمسفری و خلأ، می توان از گازوییل واحد ککینگ و یا فرآورده واحد آسفالتگیری نیز به عنوان خوراک کراکینگ استفاده کرد. البته کیفیت این خوراکیها نسبت به فرآورده های تقطیر در حد پائین تری قرار دارد.

کیفیت خوراک کراکینگ از نظر تولید بنزین بیشتر و کک کمتر مورد ارزیابی قرار می گیرد. از این نظر خوراکیهای نفتنی مناسب ترند. هر چه میزان حلقه های آروماتیک بیشتر باشد، خوراک مقاومتر است و تولید گازوییل و باقیمانده و کک بیشتر می شود. پارافین ها با توجه به درجه ایزومری، رفتار متفاوتی دارند و به طور کلی گاز و بنزین سبک تولید می کنند.

افزایش نفتنی ها تولید بنزین را افزایش می دهد. به طور کلی برشهای باریکتر، گاز و کک کمتری تولید می کنند.

هر چه جرم ملکولی خوراک کمتر باشد مقاومتر است. از نظر کیفیت بنزین تولیدی، افزایش فاصله جوش خوراک موجب اندکی کاهش در عدد اکتان بنزین می شود. حضور هیدروکربن های نفتنی در خوراک اثر مساعدی بر عدد اکتان دارد.

به دلیل تأثیر نامطلوب ناخالصیهای خوراک بر کیفیت فرآورده های کراکینگ، باید خوراک کراکینگ را تصفیه کرد. عملیات تصفیه هیدروژنی می تواند نقش مهمی در کاهش ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار و فلزات خوراک داشته باشد. همچنین با اشباع نمودن آروماتیک ها، موجب کاهش کک و افزایش بنزین در فرآورده کراکینگ می شود.

ب - فشار

در کراکینگ کاتالیزوری معمولاً فشار برابر یک اتمسفر و یا اندکی بالاتر از آنست. افزایش فشار اثر اندک ولی مساعدی بر میزان تبدیل دارد. همچنین افزایش فشار موجب افزایش اشباع بنزین و گاز شده، عدد اکتان بنزین را پائین می آورد و بازده کک را افزایش می دهد. تزریق بخار آب (یا گازخشی) در راکتور که باعث تغییراتی در فشار جزئی هیدروکربن ها می شود، میزان تبدیل را کاهش می دهد.

ج - دما

دما در گستره $425-540^{\circ}\text{C}$ قرار دارد. افزایش دما باعث افزایش ثابت K می شود و اثر مساعدی بر سرعت واکنش دارد ولی در مقایسه با کراکینگ حرارتی اثر کمتری دارد. انرژی فعال سازی حدود $15-10 \text{ Kcal/mol}$ است و سرعت واکنش به ازاء هر افزایش 80°C دو برابر می شود. به این ترتیب، افزایش دما اثر مساعدی بر میزان تبدیل دارد. افزایش دما موجب افزایش مقدار گاز و خاصیت اولفینی آن شده و عدد اکتان بنزین را نیز اندکی بالا می برد. در یک درجه تبدیل معین، افزایش دما موجب کاهش بازده بنزین می شود.

فرآیند هیدروکراکینگ

هیدروکراکینگ برشهای هیدروکربنی همیشه مورد توجه بوده است. در سال ۱۹۲۷ شرکت "فارین" از این فرآیند برای تبدیل لینیت به بنزین استفاده کرد. در سال ۱۹۳۰، شرکت "اسو"، این روش را برای بهبود کیفیت خوراکیهای نفتی به کار برد.

در سالهای اخیر به علت تغییر ساختار پالایشگاهها، افزایش تقاضا برای فرآورده های سبک نظیر بنزین، تولید هیدروژن فراوان و ارزان از واحد رفرمینگ و بهبود کاتالیزورها، فرآیند هیدروکراکینگ به سرعت گسترش یافته است. همانند کراکینگ کاتالیزوری، هیدروکراکینگ برشهای هیدروکربنی سنگین و ارزان را به برشهای سبکتر و با ارزش تر تبدیل می کند.

ویژگی اصلی هیدروکراکینگ عملکرد در فشار بالای هیدروژن است. نقش هیدروژن عبارت است از:

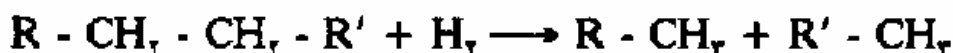
۱. افزایش فعالیت کاتالیزور که امکان می دهد در دمای پائین تر و با سلکتیویته بیشتر عمل شود.
۲. کاهش ککی که باعث افت فعالیت کاتالیزور می شود.
۳. تولید هیدروکربن های سیر شده پرشاخه که در مورد بنزین باعث افزایش پایداری و عدد اکتان می شود.

علاوه بر این، هیدروکراکینگ روشی است بسیار انعطاف پذیر که امکان استفاده از خوراکیهای مختلف را می دهد. البته خوراک معمول هیدروکراکینگ گازوییل سنگین است. در پالایشگاههای جدید، کراکینگ کاتالیزوری و هیدروکراکینگ به صورت تیمی کار می کنند به این ترتیب که در کراکینگ کاتالیزوری از گازوییل های آتمسفری و خلأ که پارافینی هستند و آسانتر شکسته می شوند، استفاده می شود در حالی که هیدروکراکینگ از سایکل اویل ها (که آروماتیکی ترند) و فرآورده های ککینگ به عنوان خوراک استفاده می کنند. این مواد در مقابل کراکینگ کاتالیزوری بسیار مقاومند در حالی که فشار بالای هیدروژن موجب سهولت شکستن آنها می شود.

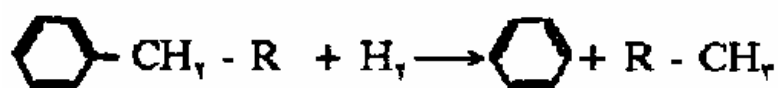
لازم به ذکر است که با توجه به نوع خوراک، عملیات هیدروکراکینگ را به دو فرآیند کلی تقسیم کرده اند: هیدروکراکینگ که بر روی خوراکیهای تقطیر شده انجام می شود و هیدروپروسسینگ که از باقیمانده ها به عنوان خوراک استفاده می کند. این دو فرآیند از بسیاری جهات مشابهند و اختلاف اصلی آنها در نوع کاتالیزور و شرایط عملیاتی است. فرآورده های معمول هیدروکراکینگ عبارتند از: بنزین های با اکتان بالا، سوختهای جت و گازوییل های مرغوب. انتخاب شرایط عملیاتی مناسب، واکنشها را به سوی تولید فرآورده های مورد نظر جهت می دهد.

واکنشها

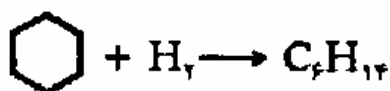
ویژگی اصلی واکنشهای هیدروکراکینگ، گسستگی پیوند کربن-کربن است. برحسب وضعیت قرار گرفتن این پیوند، می توان واکنشها را به سه گروه تقسیم کرد:
الف- واکنشهای هیدروکراکینگ ساده (شکست C-C در یک زنجیر):
این واکنش مجموعه دو واکنش کراکینگ هیدروکربن زنجیری و اشباع اولفین حاصل به وسیله هیدروژن می باشد:



ب- واکنشهای الکیل زدایی در حضور هیدروژن (شکست C-C مجاوری یک هسته):



ج- واکنشهای باز شدن حلقه (شکست C-C در یک حلقه):



واکنش ایزومری زنجیرها نیز انجام می شود. واکنشهای جنبی عبارتند از: هیدروژنی شدن اولفین ها و آروماتیک ها، تصفیه هیدروژنی ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار و اکسیژن دار.
جدول (۲۰) لیست تبدیلهای ممکن را در مورد گروههای مختلف هیدروکربنی ارائه می دهد.

بررسیهای ترمودینامیکی

همانگونه که مشاهده شد، هیدروکراکینگ مجموعه واکنشهای گرماگیر کراکینگ و گرمای هیدروژنی کردن است و چون حرارت تولید شده در واکنش اخیر خیلی بیش از گرمای مصرفی توسط کراکینگ است، در مجموع هیدروکراکینگ واکنشی است گرمازا. پائین تر از $500^\circ C$ و تحت فشار هیدروژن، این واکنش و واکنشهای اشباع اولفین ها بصورت واکنشهای کاملند ولی اشباع آروماتیکها تعادلی است. واکنشهای اشباع بسیار گرمازا می باشند. گرمای اضافی باعث افزایش، دمای راکتور می شود که برای کاهش آن باید هیدروژن سرد در راکتور تزریق کرد.
جدول (۲۱) گرمای واکنشهای مختلف انجام شده در طی هیدروکراکینگ را ارائه می دهد.

جدول (۲۰) واکنش های انجام پذیر بر گروه های مختلف هیدروکربنی در هنگام هیدروکراکینگ

فرآورده های اصلی	واکنشها	هیدروکربن ها
ایزو پارافین ها مواد سبک	ایزومری گسستگی	پارافین ها
سیکلو پنتانهای C ₆ - C ₈ ایزو پارافین ها	ایزومری الکیل زدایی در حضور اکسیژن	نفتن ها
سیکلو پنتانها C ₆ - C ₈ ایزو پارافین ها ی سبک	باز شدن حلقه ایزومری الکیل زدایی در حضور هیدروژن	دی نفتن ها
الکیل بنزن ها C ₆ - C ₉ سیکلو پارافین ها و ایزو پارافین های سبک	ایزومری دیسمتاسیون الکیل زدایی در حضور اکسیژن هیدروژنی شدن	الکیل بنزن ها
الکیل بنزن ها دی نفتن ها	باز شدن حلقه هیدروژنی شدن	بنزو نفتن ها
بنزو نفتن ها دی نفتن ها	هیدروژنی شدن	الکیل نفتالن ها

جدول (۲۱) میزان گرمای واکنش ها

گرمای متوسط واکنش (۴۰۰°C)		نوع واکنش
kcal/l	مول/kcal	الف - هیدروکراکینگ
۰/۴۹ - ۰/۶۲۵	۱۱ - ۱۴	$RH + H_2 \rightarrow R'H + R''H$ پارافینها:
۰/۴۵ - ۰/۵۴	۱۰ - ۱۲	$R - \text{C}_6\text{H}_5 + H_2 \rightarrow R'H$ نفتنها:
۰/۴۵ - ۰/۴۹	۱۰ - ۱۱	$R - \text{C}_6\text{H}_5 + H_2 \rightarrow RH + \text{C}_6\text{H}_6$ آروماتیکها:
۱/۲ - ۱/۴	۲۷ - ۳۱	$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$ ب - اشباع اولفینها:
۰/۷۱ - ۰/۷۷	۲۸ - ۵۲	$R - \text{C}_6\text{H}_5 + 2H_2 \rightarrow R - \text{C}_6\text{H}_4$ آروماتیکها:

سینتیک و مکانیسم

در بررسی سینتیکی هیدروکراکینگ باید نکات زیر را در نظر داشت:

۱. کاهش جرم ملکولی خوراک موجب کاهش سرعت واکنش می شود به طوری که در مورد هیدروکربن ها C_4 و C_5 صفر می باشد.
۲. باز شدن تک حلقه نفتنی فقط تحت شرایط عملیاتی شدید صورت می گیرد.
۳. باز شدن حلقه، فقط پس از اشباع شدن صورت می گیرد.
۴. در مورد خوراک شاخه دار یا نفتنی، نسبت تشکیل ایزو به نرمال افزایش می یابد.
۵. در مورد آروماتیکها واکنش الکیل زایی صورت می گیرد.
۶. با توجه به حضور زنجیرهای شاخه دار در فرآورده، معلوم می شود که قبل از گسستگی پیوند کربن-کربن، باید یک ایزومری سریع صورت گرفته باشد.

کاتالیزور

همانگونه که ذکر شد، کاتالیزورهای هیدروکراکینگ دو عاملی (فلز+ پایه اسیدی) هستند. پایه اغلب این کاتالیزورها از سیلیس- آلومین متبلور یا زئولیت ها ساخته شده است ولی فلزات بکاررفته برحسب مورد متفاوتند و بیشتر از پلاتین، پالادیم، تنگستن و نیکل استفاده می شود. سموم این کاتالیزورها عبارتند از ترکیبات نیتروژن دار و گوگردی و ترکیبات مولد کک.

در طی عملیات، به تدریج فعالیت کاتالیزور کاهش می یابد و برای جبران آن باید دمای راکتور را افزایش داد. سلکتیویته کاتالیزور نیز تغییر می کند بخصوص در دماهای بالا. در صورت استفاده از خوراکهای معمول، دوتا چهار سال طول می کشد تا کاهش فعالیت کاتالیزور در اثر تجمع کک یا سایر رسوبها بحدی برسد که نیاز به بازسازی داشته باشد. هنگام بازسازی، رسوبهای کاتالیزور سوزانده می شوند. قبل از تعویض کاتالیزور، می توان چند بار آن را بازسازی کرد.

خوراک هیدروکراکینگ

از ویژگی های روش هیدروکراکینگ، انعطاف پذیری در مقابل خوراک است. معمولاً برشهای سنگین تر از بنزین که از تقطیر مستقیم و یا عملیات تبدیل حرارتی یا کاتالیزوری تولید شده باشند، به عنوان خوراک هیدروکراکینگ به کار می روند. فاصله جوش سنگین ترین این برشها بین ۴۵۰ و $570^{\circ}C$ قرار دارد. معمولاً خوراکهایی را که درصد آروماتیک بالایی دارند و در مقابل کراکینگ

کاتالیزوری مقاومند، برای هیدروکراکینگ در نظر می گیرند مانند گازییل های عملیات کاتالیزوری و حرارتی و فرآورده های سنگین تقطیر.

به علت حساسیت کاتالیزور هیدروکراکینگ نسبت به ترکیبات آلی نیتروژن دار، ترکیبات گوگردی، اکسیژن و فلزات، باید خوراک را پیش از ورود به راکتور مورد تصفیه هیدروژنی قرار داد تا ترکیبات مزاحم حذف شوند. علاوه بر این باید مقدار آب خوراک را نیز تا ۲۵ ppm کاهش داد. بدین منظور، خوراک را از روی خشک کن های سیلیکاژل یا الک ملکولی عبور می دهند.

فرآورده ها

فرآورده های اصلی هیدروکراکینگ عبارتند از بنزین، سوخت جت و گازوییل. در ایالات متحده، هدف هیدروکراکینگ تولید حداکثر بنزین از برشهای متوسط و سنگین است در حالی که در اروپا تولید بیشتر سوخت جت و گازوییل مورد نظر است.

شکل (۱۸) بازده فرآورده های تولید شده از هیدروکراکینگ گازوییل خلا را ارائه می دهد. بازده حجمی فرآورده ها همیشه از ۱۰۰٪ بیشتر است.

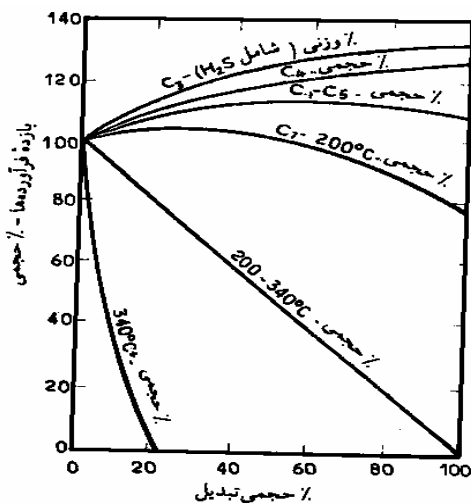
هدف اکثر واحدهای هیدروکراکینگ تولید بنزین است. تمامی واحدهایی که این هدف را دنبال می کنند دو مرحله ای می باشند.

بعضی از ویژگیهای این بنزین ها به قرار زیر می باشد:

۱. در برش $C_5 - C_6$ درصد ترکیبات شاخه دار بالا بوده، موجب افزایش عدد اکتان این برش می شود.
 ۲. در برش C_7^+ درصد بالایی از ترکیبات حلقوی بویژه نفتن ها وجود دارد. این برش خوراک مناسبی برای رفرمینگ است.
 ۳. در این بنزین ها، اکثر پارافینها به صورت ایزومرهای شاخه دار هستند.
- هنگامی که هدف هیدروکراکینگ تولید بیشتر گازوییل و سوخت جت باشد، می توان عملیات را در یک مرحله انجام داد. در این حالت معمولاً از گازوییل خلأ به عنوان خوراک استفاده می شود. بازده حجمی حدود ۸۰٪ است. کیفیت فرآورده های تولیدی مناسب است، نقطه ریزش گازوییل و سوخت جت پائین بوده، عدد ستانشان بالاست.

در طی عملیات هیدروکراکینگ، مقداری برش C_4 با درصد بالای ایزوبوتان تولید می شود. می توان شرایط عمل و خوراک را طوری انتخاب کرد که بازده هیدروکربن های سبک به حداکثر برسد. هدف اصلی چنین عملیاتی تولید ایزوپنتان و ایزوبوتان برای مصارف پالایشی و پتروشیمی است. در این حالت،

هیدروکراکینگ در یک مرحله انجام شده، از بنزین های تقطیر مستقیم ($150^{\circ}\text{C} - \text{C}_7$) به عنوان خوراک استفاده می شود.



شکل (۱۸) بازده فرآورده های ایزوماکس

مصرف هیدروژن

قیمت هیدروژن یکی از مسائل مهم در اقتصاد روش هیدروکراکینگ است. برحسب شرایط عملیاتی، میزان مصرف هیدروژن متفاوت است. هیدروژن برای هیدروکراکینگ پارافین ها و نفتن ها، اشباع اولفین ها و آروماتیک ها و تجزیه ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار و اکسیژن دار مصرف می شود. بیشترین مصرف هیدروژن مربوط به خود واکنش هیدروکراکینگ است که می توان مقدار آن را با توجه به نسبت جرمهای ملکولی متوسط خوراک و فرآورده ها محاسبه کرد.

هرچه خوراک سنگین تر باشد و فرآورده ها سبکتر، میزان مصرف هیدروژن بیشتر می شود. همچنین افزایش درجه سیر نشدگی خوراک درصد بالای گوگرد، مصرف هیدروژن را افزایش می دهد. میزان مصرف هیدروژن در جدول (۲۲) ارائه شده است.

جدول (۲۲) مصرف متوسط هیدروژن

مصرف هیدروژن خوراک (m^3 / m^3)	فرآورده	خوراک
۲۰۰-۳۰۰	تقطیر شده متوسط (حداکثر)	تقطیر شده سنگین (تحت خلا)
۳۰۰-۵۰۰	بنزین (حداکثر)	تقطیر شده ی سنگین
۱۵۰-۲۰۰	سوخت جت + بنزین	تقطیر شده متوسط
۲۵۰-۳۵۰	بنزین (حداکثر)	تقطیر شده متوسط
۲۰۰-۲۵۰	$C_3 - C_4$	بنزین

متغیرهای عملیاتی

شدت واکنش هیدروکراکینگ با توجه به درجه تبدیل خوراک به فرآورده های سبکتر تعیین می شود. متغیرهای اصلی عبارتند از دما، فشار و سرعت فضایی. در بعضی مراجع، مقدار هیدروژن سولفید و مقدار نیتروژن خوراک را نیز جزء متغیرهای عملیاتی ذکر کرده اند. اثر متغیرهای اصلی در زیر ارائه شده است.

الف- دما

دما تأثیر اساسی بر میزان تبدیل دارد. در شرایط عادی، یک افزایش بیست درجه ای دما، سرعت واکنشها را تقریباً دو برابر می کند.

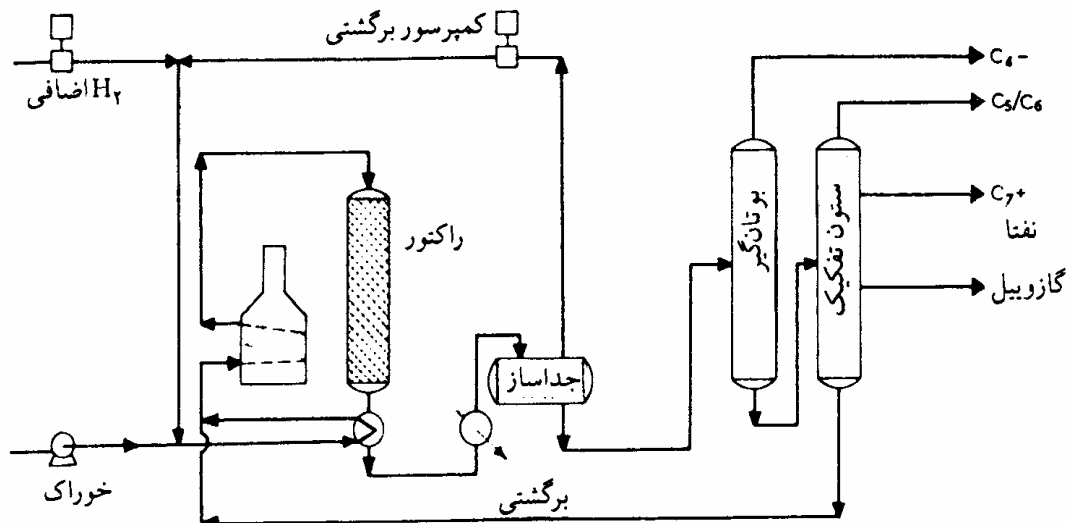
دمای راکتور را در هر روز $^{\circ}\text{F}$ ۰/۱ تا ۰/۲ افزایش می دهند تا افت فعالیت کاتالیزور جبران شود.

ب- فشار

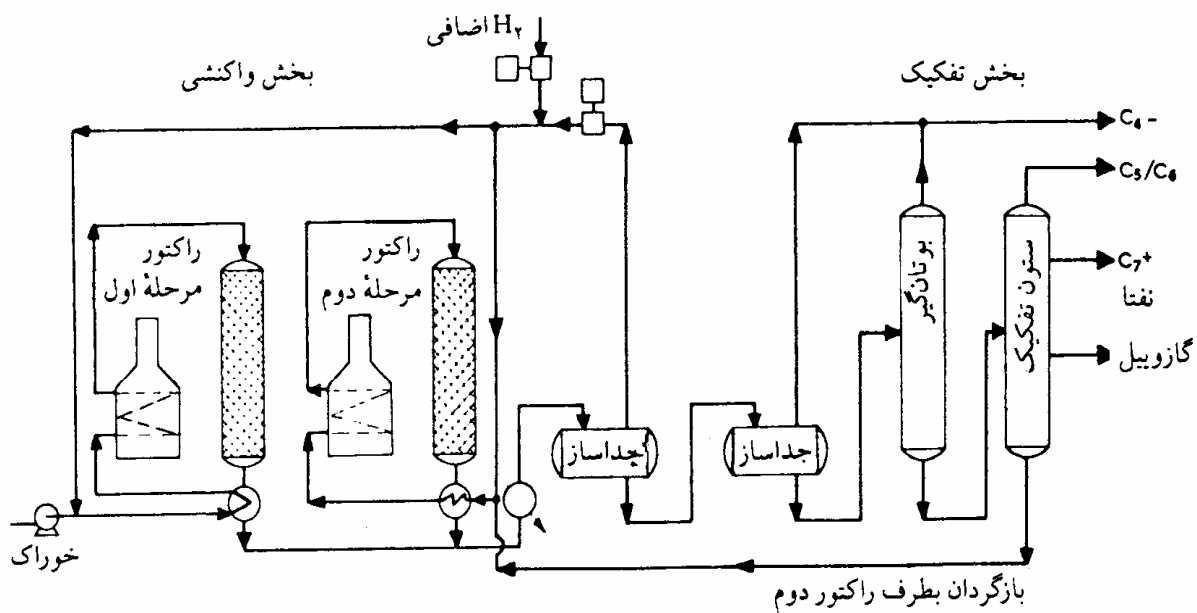
افزایش فشار کل باعث افزایش فشار جزئی هیدروژن می شود. درجه تبدیل نیز با اضافه شدن فشار جزئی هیدروژن افزایش می یابد. در بعضی مراجع، اثر نامساعد فشار جزئی آمونیاک بر درجه تبدیل مطرح شده است.

ج- سرعت فضایی

سرعت فضایی حجمی نسبت دبی حجمی خوراک به حجم کاتالیزور است. چون حجم کاتالیزور ثابت است، بنابراین سرعت فضایی مستقیماً با دبی خوراک تغییر می کند. در اثر افزایش دبی، زمان تماس کاهش یافته و درجه تبدیل کاهش می یابد. در چنین حالتی برای حفظ درجه تبدیل در حد مناسب، باید دما را افزایش داد.



نمودار نوعی یک واحد هیدروکراکینگ یک مرحله‌ای



نمودار نوعی یک واحد هیدروکراکینگ دو مرحله‌ای با یک مدار برگشت

شکل (۱۹)



فرآیند الکیلاسیون

هنگام جنگ جهانی دوم، نیاز وافر به بنزین هواپیما موجب پیدایش و توسعه واحدهای الکیلاسیون شد. پس از جنگ، تا حدودی از فعالیت این واحدها کاسته شد ولی در حال حاضر به علت لزوم افزایش مداوم عدد اکتان، استفاده از واحدهای الکیلاسیون در کنار سایر واحدهای تولید بنزین مفید به نظر می‌رسد. الکیلاسیون یعنی افزایش یک گروه الکیل به یک ماده آلی ولی در اصطلاح پالایش نفت، الکیلاسیون عبارت است از واکنش یک اولفین سبک با یک ایزوپارافین، در دما و فشار بالا. الکیلاسیون می‌تواند بدون کاتالیزور صورت گیرد ولی فرآیندهای صنعتی الکیلاسیون در دمای پائین و در حضور کاتالیزور انجام می‌شوند. فرآورده الکیلاسیون بنزین با عدد اکتان بالاست که الکیلیت نام دارد.

خوراک

از ایزوبوتان و اولفین‌های سبک به عنوان خوراک الکیلاسیون استفاده می‌شود. اولفین‌ها اساساً از واحد کک‌سازی و کراکینگ کاتالیزوری بدست می‌آیند. از بین اولفین‌ها، پروپن و بوتن‌ها کاربرد بیشتری دارند ولی گاهی نیز از اتیلن و پنتن‌ها به عنوان خوراک استفاده می‌شود. اولفین‌ها را می‌توان از طریق هیدروژن زدایی از پارافین‌ها نیز بدست آورد.

ایزوبوتان بیشتر از واحدهای هیدروکراکینگ کاتالیزور بدست می آید ولی می توان آن را از واحدهای رفرمینگ، تقطیر نفت خام و فرآورش گاز طبیعی نیز تهیه کرد. می توان آن را از طریق ایزومری نرمال بوتان نیز به دست آورد.

فرآورده های الکیلاسیون

فرآورده های الکیلاسیون عبارتند از بنزین الکیلیت، پروپان و نرمال بوتان (که همراه خوراک وارد واحد می شود) و قطران که ماده غلیظ و قهوه ای رنگی است حاوی مخلوطی از سیکلوپنتادین های مزدوج با زنجیرهای جانبی.

کاتالیزور

کاتالیزورهای الکیلاسیون، اسیدها مختلف مانند اسیدهای پروتونی (H_2SO_4 و HF) و یا اسیدهای لوئیس (BF_3 و AlCl_3 و...) می باشند. در صنعت با توجه به سلکتیویته مناسب و سهولت کنترل فعالیت کاتالیزوری، منحصر از اسید سولفوریک (۹۸-۱۰۰٪) و اسید هیدروفلوئوریک استفاده می شود.

فقط اسیدهای قوی می توانند کاتالیزور موثری برای الکیلاسیون باشند. اسیدهای ضعیف موجب واکنش پلیمری می شوند. قدرت اسیدی را باید بیش از ۸۸٪ وزنی H_2SO_4 یا HF قرار داد تا شرایط پلیمری نامساعد شود.

فعالیت کاتالیزور به علت تشکیل کمپلکس با دی اولفین ها و نیز به علت رقیق شدن با آب، بتدریج کاهش می یابد.

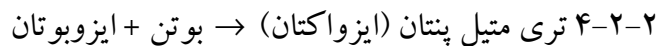
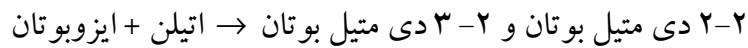
چون اسید سولفوریک را نمی توان بازیابی کرد، میزان مصرف آن زیاد است ولی خوشبختانه قیمت چندانی ندارد. بازیابی اسید هیدروفلوئوریک آسان تر است ولی به علت گرانی میزان مصرف آن اندک است.

این اسیدها واکنش پلیمری اولفین ها را نیز فعال می کنند. برای محدود کردن پلیمری، باید ایزوبوتان را اضافه برمقدار لازم به کار برد.

ضمناً اسید هیدروفلوئوریک در محدوده وسیعتری از دما، سلکتیویته اش را حفظ می نماید.

واکنشها

همانگونه که قبلا بیان شد، در پالایش نفت الکیلاسیون عبارت است از افزایش اولفین های سبک به ایزوبوتان به منظور تولید هیدروکربن های زنجیری پرشاخه ای که در محدوده جوش بنزین قرار می گیرند. به عنوان مثال واکنشهای زیر ارائه می شوند:



الکیلاسیون یک اولفین واکنشی است گرمازا و همراه با کاهش تعداد ملکول. چون این واکنش تعادلی است، کاهش دما و افزایش فشار اثر مساعدی بر آن دارد. گرمای واکنش به ازای هر کیلوگرم فرآورده تولیدی به قرار زیر می باشد:

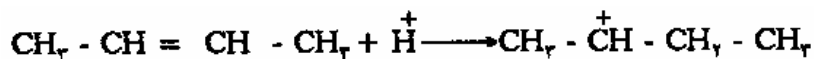
در مورد پروپن: 195 Kcal/ Kg

در مورد بوتن ها: 175 Kcal/ Kg

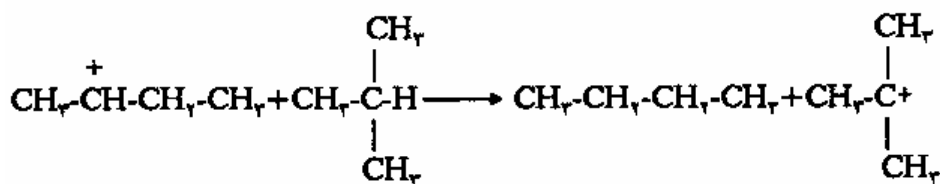
در مورد پنتن ها: 140 Kcal/ Kg

الکیلاسیون در حضور کاتالیزور اسیدی، براساس مکانیسم کربونیومی انجام می شود. به عنوان نمونه مکانیسم الکیلاسیون ایزوبوتان به وسیله بوتن ارائه شده است:

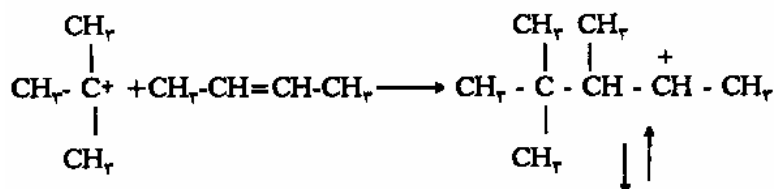
الف- تشکیل یون کربنیوم در اثر حمله پروتن به اولفین:



ب- تشکیل کاتیون ترسیوبوتیل در اثر حمله کربونیوم تشکیل شده به ایزوبوتان:

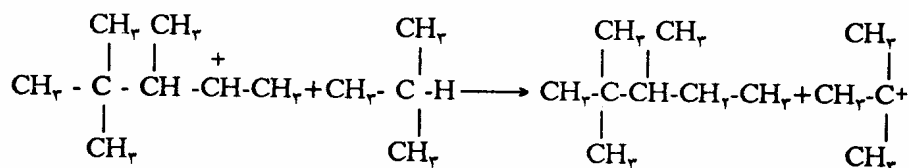


ج- ترکیب کاتیون ترسیوبوتیل با بوتن



سایر کاتیون های تری متیل پنتیل

د- واکنش کاتیون های تری متیل پنتیل با ایزوبوتان منجر به تشکیل فرآورده و کربونیوم برای دور بعدی می شود:



متغیرهای عملیاتی

متغیرهای اصلی در فرآیند الکیلاسیون عبارتند از دما، سرعت فضایی، نسبت ایزوبوتان به اولفین و قدرت اسیدی.

الف- دما

به طور کلی دمای خیلی پائین بازده بنزین را کاهش می دهد ولی افزایش زیاد آن نیز موجب عدم مرغوبیت بنزین می شود. برحسب نوع کاتالیزور و خوراک می توان در محدوده دمایی بهینه عمل کرد. در الکیلاسیون اسید سولفوریک دمای پایین موجب افزایش گرانیروی اسید شده، امکان آمیزش موثر مواد را کاهش می دهد. در دمای بالاتر از ۷۰ °F واکنش پلیمری شدن اولفین ها افزایش یافته، بازده کم می شود. بنابراین محدوده دمای بین ۳۰ °F تا ۷۰ °F محدوده ی بهینه می باشد.

در الکیلاسیون با اسید هیدروفلوئوریک، تاثیر دما کمتر است و محدوده دمایی آن بین ۷۰ °F تا ۱۰۰ °F قرار دارد.

ب- سرعت فضایی

سرعت فضایی اولفین به صورت نسبت دبی حجمی اولفین به حجم اسید درون راکتور بیان می شود. کاهش سرعت فضایی موجب کاهش مقدار هیدروکربن های سنگین، افزایش عدد اکتان محصول و کاهش مصرف اسید می شود.

سرعت فضایی نسبت عکس با زمان تماس دارد. زمان تماس عبارتند از اقامت خوراک تازه و جریان ایزوبوتان بر گشتی در درون راکتور. زمان تماس در مورد الکیلاسیون با اسید سولفوریک بین ۵ تا ۴۰ دقیقه و در مورد اسید هیدروفلوئوریک بین ۵ تا ۲۵ دقیقه است.

ج - نسبت ایزوبوتان به اولفین

برای محدود کردن واکنشهای پلیمری، باید نسبت ایزوبوتان به اولفین بالا باشد. افزایش این نسبت موجب افزایش عدد اکتان و بازده محصولات و کاهش واکنشهای جنبی و مصرف اسید می شود. درصنعت این نسبت را بین ۵ تا ۲۵ در نظر می گیرند.

د- قدرت اسیدی

بالا بودن قدرت اسیدی اثر مثبتی بر کیفیت فرآورده های الکیلاسیون دارد. بهترین کیفیت محصول الکیلاسیون زمانی بدست می آید که قدرت اسیدی بین ۹۳ تا ۹۵٪ وزنی در مورد اسید سولفوریک و بین ۸۶ تا ۹۰٪ وزنی برای اسید هیدروفلوئوریک باشد.

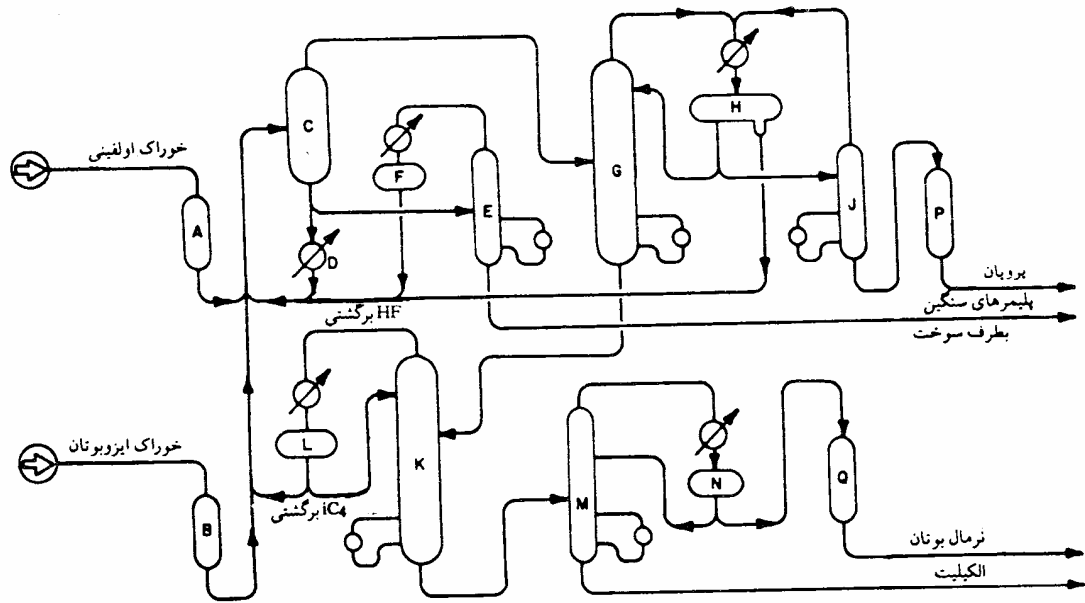
ه- فشار

در واحد الکیلاسیون فشار باید طوری تنظیم شود که مواد ترکیب شونده و کاتالیزور HF در حالت مایع نگهداری شوند.

جدول (۲۳) شرایط دما و فشار را در روشهای مختلف ارائه می دهد.

جدول (۲۳) شرایط دما و فشار در روشهای مختلف آلکیلاسیون

روش بکار رفته			عامل آلکیلاسیون	
مشخصات		کاتالیزر		فاز
دما (°C)	فشار (kg/cm^2)			
۵۰۰	۲۰۰-۵۰۰	بدون کاتالیزر	اتیلن	
۵۰-۶۰	۲۵	$AlCl_3$	پروپیلن	
۰-۱۰	۱-۳	H_2SO_4	پروپیلن	
۱۰-۵۰	۱۴	HF	بوتن ها پنتن ها	



- | | | |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------|
| A: خشک کن خوراک اولفینی | B: خشک کن خوراک ایزوبوتان | C: جدا ساز فاز اسید |
| D: سرد کن اسید | E: ستون عبور مجدد | F: جمع آور اسید |
| G: پروپان گیر | H: جمع آور پروپان گیر | J: استریپراسید |
| K: جمع آور ایزوبوتان | M: بوتان گیر | N: جمع آور بوتان گیر |
| P: شست و شو با سود (پروپان) | Q: شست و شو با سود (بوتان) | |

شکل (۲۰) واحد آلکیلاسیون HF

فرآیند پلیمری

پلیمری نقش مهمی در صنایع پتروشیمی ایفا می کند ولی در صنعت نفت به صورت محدودی برای تولید بنزین با عدد اکتان بالا به کار می رود و رقیب ضعیفی برای فرآیند الکیلاسیون می باشد. پلیمر اولفین های سبک به منظور تولید فرآورده ای در محدوده جوش بنزین در سالهای ۴۰- ۱۹۳۰ به مقیاس وسیعی مورد استفاده قرار گرفت ولی پس از جنگ جهانی دوم، فرآیند الکیلاسیون اهمیت بیشتری پیدا کرد زیرا هم بازده محصول آن بیشتر است و هم کیفیت بنزین تولیدی از نظر ثبات و حساسیت اکتان بهتر است و تنها امتیاز فرآیند پلیمری، پائین تر بودن سرمایه گذاری و هزینه های عملیاتی آن است.

خوراک

پروپن و بوتن ها خوراکهای مناسب واحد پلیمری هستند. معمولاً این اولفین ها را از جریان گاز واحد کراکینگ بدست می آورند به این ترتیب که برش گاز و بنزین حاصل از کراکینگ را ابتدا به برج جذب C_3^- و سپس به برج تثبیت می فرستند. از پائین این برج بنزین تثبیت شده و از بالای آن برش C_3^- - C_4 بدست می آید که خوراک واحد پلیمری است. در جدول (۲۴) ترکیب این برش ارائه شده است. معمولاً خوراک را گوگردگیری می کنند تا از اشکالات تجمع ترکیبات گوگردی در بنزین تولیدی، جلوگیری شود. اگر مقدار گوگرد خوراک اندک باشد، شست و شو با سود برای حذف هیدروژن سولفید

و مرکاپتان های سبک کافی است. در غیر این صورت برای شست و شو باید، دی اتانل آمین استفاده شود. در هر دو مورد، شست و شوی بعدی با آب برای حذف بقایای سود یا دی اتانل آمین لازم است.

فرآورده ها

فرآورده ی اصلی فرایند پلیمری ، بنزین است که خواص آن بستگی به نوع خوراک دارد. در نتیجه دیمری شدن بوتن ها ، اکتن ها به دست می آیند که پس از هیدروژنی شدن ، بنزین مرغوبی تولید می کنند ، مطابق جدول (۲۵) . برای تولید بنزین پروپن استفاده ی چندانی ندارد ولی تترامر آن برای ساخت تتراپروپیل بنزن به کار می رود .

کاتالیزور

در گذشته بیشتر واحدهای پلیمری به صورت حرارتی کار می کردند ولی امروزه فقط از روشهای کاتالیزی استفاده می شود . کاتالیزور مورد استفاده در پلیمری اسید فسفریک است . بعضی از واحد از اسید فسفریک مایع استفاده می کنند ولی معمولاً نوع جامد آن یعنی اسید فسفریک بر روی پایه کیزل گور یا یک لایه ی نازک اسید بر روی کوارتز خرد شده ، به کار می رود . سموم این کاتالیزر عبارتند از ترکیبات بازی نیتروژن دار مانند دی اتانل آمین ، مواد قلیایی مانند سود و آمونیاک و همچنین اکسیژن و بوتادین .

جدول (۲۴) ترکیب گاز خروجی از واحد جذب و خوراک پلیمری

خوراک $C_3 - C_4$ (٪ مولی)	گاز خروجی (٪ مولی)	
	۲۰/۵	هیدروژن
	۳۸/۵	متان
جزئی	۱۳/۵	اتیلن
۰/۱	۲۰/۶	اتان
۱۸/۸	۳/۹	پروپیلن
۱۷/۸	۱/۰	پروپان
۰/۱	-	بوتادین
۳۰/۴	۰/۴	بوتن ها
۱۹/۷	-	ایزوبوتان
۱۳/۰	۱/۴	نرمال بوتان
۰/۱	۱/۲	پنتان ها
۱۰۰	۱۰۰	

جدول (۲۵) مشخصات بنزین ناشی از پلیمری بوتن ها

خواص	
چگالی	٪۷۲۰
فشار بخار حقیقی (kg/cm^2)	٪۱۴۰
تقطیر ASTM ($^{\circ}C$)	
نقطه اولیه	۶۰
	۱۰۰
	۱۱۷
	۱۸۲
نقطه نهایی	۲۲۸
عدد اکتان بدون سرب	۹۹
عدد اکتان با ۳cc TEL	۱۰۲/۳

متغیرهای عملیاتی

در این عملیات متغیرهای اصلی عبارتند از زمان واکنش، دما، فشار و فعالیت کاتالیزور.

الف- زمان واکنش

اگر مدت عملیات کوتاه باشد، درجه تبدیل پائین خواهد بود و اگر زمان زیاد شود، پلیمرهای سنگین تولید می شوند.

عملا زمان واکنش به کمک سرعت فضایی تعیین می شود. برای بدست آوردن بنزین های با عدد اکتان بالا، سرعت فضایی در حدود $0/46-0/12$ لازم است.

ب- دما

در دمای بالا، سرعت واکنش و در نتیجه درجه تبدیل افزایش می یابد ولی در این شرایط پلیمرهای سنگینی تشکیل می شوند که روی کاتالیزور قرار گرفته، عمرش را کاهش می دهند. بنابراین افزایش بیش از حد دما مفید نیست. معمولا در محدوده دمایی 170 تا 225°C عمل می شود.

ج- فشار

در فاز بخار، تغییرات فشار بر زمان واکنش تأثیر می گذارد بدین ترتیب که افزایش فشار باعث افزایش چگالی هیدروکربن ها و در نتیجه افزایش زمان اقامت در راکتور می شود. به نظر می رسد که افزایش فشار موجب کک گرفتگی و جرم گرفتگی کاتالیزور نیز می شود.

فشار بهینه بستگی به ترکیب خوراک دارد. اولین واحدها در فشار $17\text{kg}/\text{cm}^2$ کار می کردند ولی واحدهای جدیدتر در فشارهای $80-28\text{kg}/\text{cm}^2$ عمل می کنند.

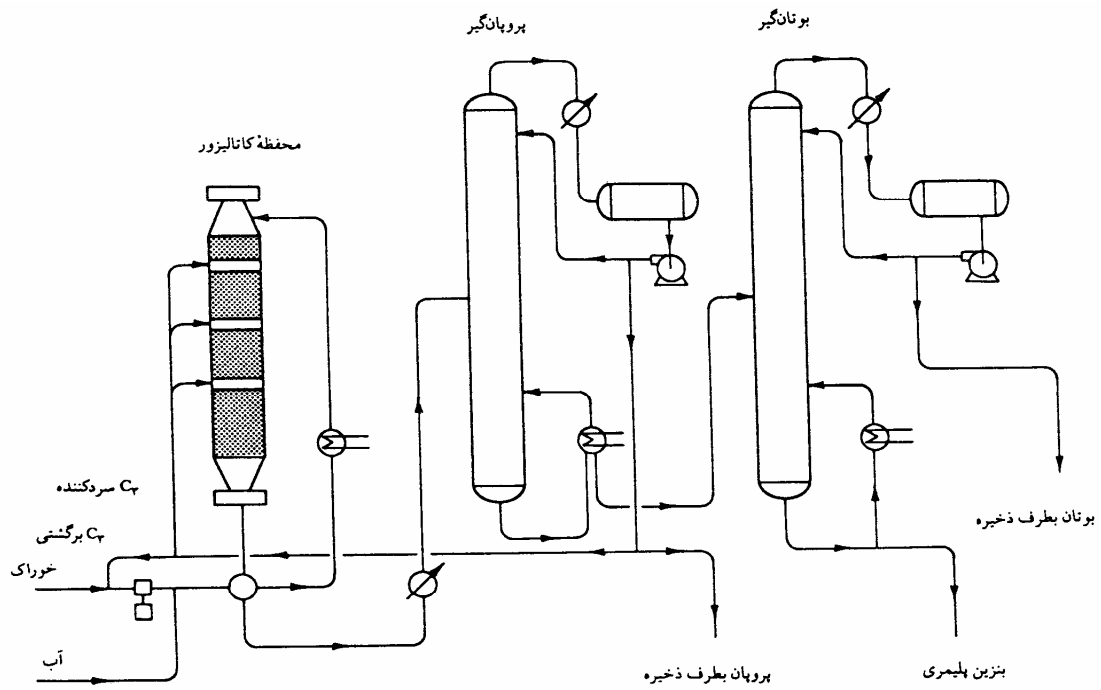
د- فعالیت کاتالیزور

درجه تبدیل بستگی زیادی به فعالیت کاتالیزور دارد. حفظ فعالیت کاتالیزور با هیدراته کردن مناسب آن تأمین می شود.

هیدراته کردن با تزریق آب در خوراک عملی می شود. شرایط عملیاتی یک واحد پلیمری در جدول (۲۷) ارائه شده است.

جدول (۲۷) شرایط عملیاتی پلیمری

<p>$200-200^{\circ}\text{C}$ ، معمولا $175-235^{\circ}\text{C}$</p> <p>$25-80\text{Atm}$</p> <p>$2/51/\text{kg.hr}$</p>	<p>دما</p> <p>فشار</p> <p>سرعت فضایی</p>
<p>اگر فشار افزایش یابد، می توان دما را کاهش داد</p>	



شکل (۲۱)

واحد پلیمری U.O.P با اسید فسفریک جامد

۱۰

ایزومری

تقاضای روزافزون برای افزایش عدد اکتان بنزین ها، مسئله سازنده های سبک مخلوط بنزین ها را که عدد اکتان نسبتا پائینی دارند، مطرح ساخته است. عدد اکتان بنزین سبک $C_5 - C_6$ را می توان با استفاده از فرآیند ایزومری که طی آن نرمال پارافین ها به ایزومرهای شاخه دارشان تبدیل می شوند، بهبود بخشید. این عمل باعث افزایش قابل ملاحظه عدد اکتان می شود.

خوراک و فرآورده ها

خوراک این واحد بنزین سبک است که مخلوط هیدروکربن های ۵ و ۶ کربنی می باشد. در این بنزین انواع خطی هیدروکربن ها غلبه دارند. فرآورده این واحد، بنزین سبکی است که از همان هیدروکربن های ۵ و ۶ کربنی تشکیل شده است منتهی در این حالت ایزومرهای شاخه دار غلبه دارند و به همین سبب عدد اکتان محصول نسبت به خوراک افزایش می یابد، همانگونه که در جدول (۲۸) ارائه شده است. خوراک قبل از ورود به واحد ایزومری باید از نظر مواد گوگردی، آب و آروماتیک ها مورد تصفیه قرار گیرد.

چنانچه از این واحد برای تولید ایزوبوتان استفاده شود، خوراک آن نرمال بوتان خواهد بود.

جدول (۲۸)

میزان تبدیل سبک در یک واحد ایزومری

عدد اکتان (بدون سرب)	فراورده (% وزنی)	خوراک (% وزنی)	سازنده های سبک بنزین (LSR)
۹۲	۴۰	۲۲	ایزو پنتان
۶۲	۱۵	۳۳	نرمال پنتان
۹۶	۱۳	۱	۲و۲- دی متیل بوتان
۸۴	۵	۲	۳و۲- دی متیل بوتان
۷۴	۷	۱۰	۲- متیل پنتان
۲۶	۶	۲۰	نرمال هگزان
	۱۰۰	۱۰۰	کل

کاتالیزور

کاتالیزورهای مناسب برای واکنش ایزومری باید دارای خاصیت اسیدی باشند. تاکنون دو نوع کاتالیزور برای ایزومری پارافینها به کار رفته است:

۱. کاتالیزورهای فریدل- کرافتس .

۲. کاتالیزورهای دو عاملی که در کنار عامل اسیدی، دارای یک عامل هیدروژنی کننده و هیدروژن زدایی فلزی نیز می باشند.

اولین کاتالیزورهای فریدل- کرافتس از نوع کلرید آلومینیوم بدون آب بودند. بعدها کاتالیزورهای متشکل از $\text{AlBr}_3 - \text{HBr}$ یا مخلوطهای AlCl_3 و SbCl_3 و HCl اهمیت یافتند. امتیاز این کاتالیزورها فعالیت زیادشان است به طوری که در دمای کمتر از 100°C قادرند تعادل ترمودینامیکی پارافین های سبک را برقرار سازند.

با این حال سلکتیویته این کاتالیزورها کم است و نسبت به ناخالصیهای خوراک بسیار حساسند و در دستگاهها نیز اشکالات خوردگی به وجود می آورند.

در کاتالیزورهای دو عاملی، فلزی که اغلب به کار می رود پلاتین است که بر روی یک پایه جامد با سطح زیاد نشانده شده است. اولین کاتالیزورهای این نوع، پلاتین بر روی پایه های سیلیس- آلومین، زئولیت Z و مورد نیت بودند که برای فعال شدن نیاز به دماهای 300°C تا 350°C داشتند ولی بعداً توانستند به کمک

عوامل فعال کننده نظیر کلرید آلومینیم مشتقات کلردار، این دماها را کاهش داده به حدود ۱۲۰ تا ۲۰۰ °C برسانند. کاتالیزورهای فعلی ایزومری در حضور هیدروژن عبارتند از:



اخیراً برای ایزومری پارافین ها، سوپر اسیدهای "اولاه (Olah)" را پیشنهاد کرده اند که هنوز کاربرد صنعتی نیافته اند.

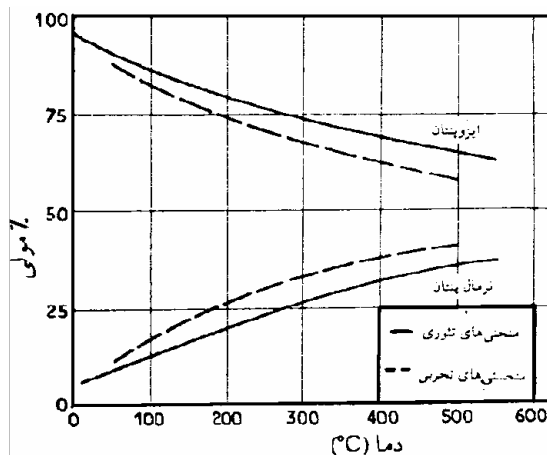
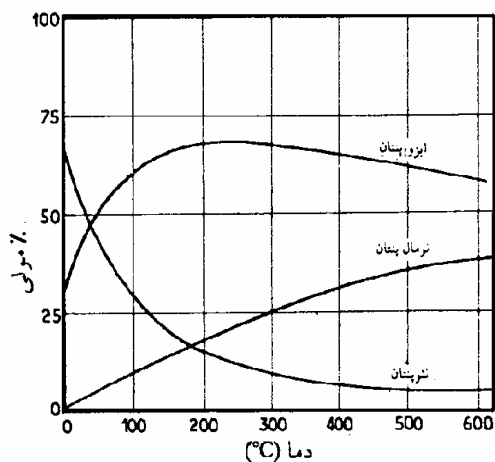
واکنشها

واکنشهای اصلی عبارتند از تبدیل نرمال پنتان و نرمال هگزان به ایزومرهای شاخه دار. واکنشهای ایزومری معمولاً با یک رشته واکنشهای جنبی نظیر کراکینگ و دیسموتاسیون همراهند. معمولاً این واکنشها موجب تولید کربن و مواد قیری می شوند که اثر نامطلوبی بر کاتالیزورها دارند. بررسیها نشان داده است که بهترین بازدارنده واکنشهای جنبی هیدروژن تحت فشار است. یک فشار بهینه وجود دارد که پائین تر از آن میزان کراکینگ زیاد می شود و بالاتر از آن سرعت ایزومری کاهش می یابد. این فشار با افزایش دما افزایش می یابد، به طور مثال ۱۰۰ °C حدود ۱۰ اتمسفر می باشد.

الف- بررسی ترمودینامیکی

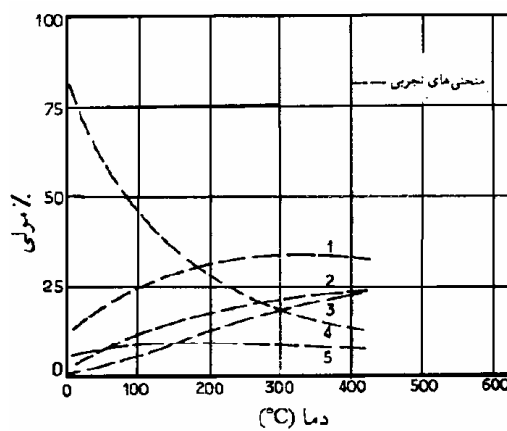
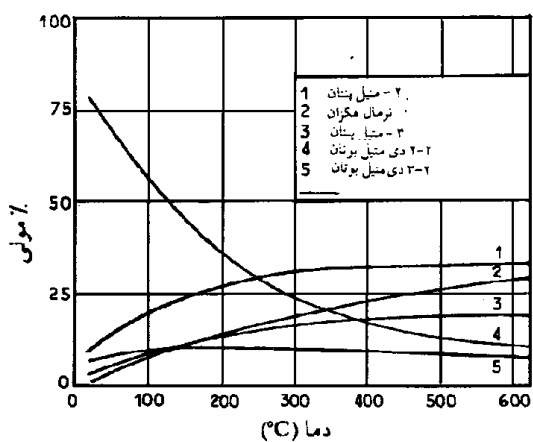
واکنشهای ایزومری نرمال پنتان و نرمال هگزان اندکی گرمازا می باشند. جدول (۲۹) آنتالپی واکنشهای مختلف ایزومری را ارائه می دهد.

واکنشها تعادلی می باشند و افزایش دما اثر نامساعدی بر آنها دارد. شکلهای (۲۲) تا (۲۵) تغییرات ترکیب مخلوط تعادلی را بر حسب دما در مورد پنتان ها و هگزان ها ارائه می دهند. این نمودارها مشخص می کنند که برای بدست آوردن ایزومرهای شاخه دار، باید عملیات ایزومری را در دماهای پائین انجام داد.



شکل (۲۳) ترکیب تعادلی پنتان ها بر حسب دما

شکل (۲۲) ترکیب تعادلی و ایزو پنتان بر حسب دما



شکل (۲۵) ترکیب تعادلی هگزان ها بر حسب دما

شکل (۲۴) ترکیب تعادلی هگزان ها بر حسب دما

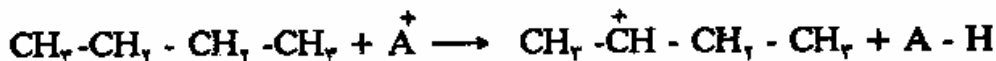
جدول (۲۹) آنتالپی واکنش های ایزومری

ΔH_{298}° (Kcal/mol)	نوع ترکیبات
-۱/۹۲	C_5 : ۲- متیل بوتان (ایزو پنتان)
-۴/۶۷	۲ و ۲- دی متیل پروپان (نئوپنتان)
-۱/۷۰	C_6 : ۲- متیل پنتان (ایزو هگزان)
-۱/۰۶	۳- متیل پنتان
-۴/۳۹	۲ و ۲- دی متیل بوتان (نئو هگزان)
-۲/۵۳	۲ و ۳- دی متیل بوتان

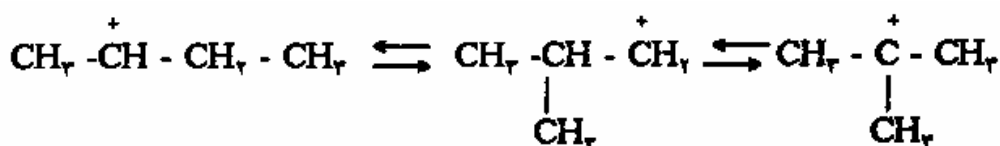
ب- مکانیسم

در حضور کاتالیزور اسیدی، ایزومری با واسطه یون کربونیوم صورت می گیرد. واکنش طی سه مرحله انجام می شود. در مورد بوتان، این مراحل به ترتیب زیر می باشند:

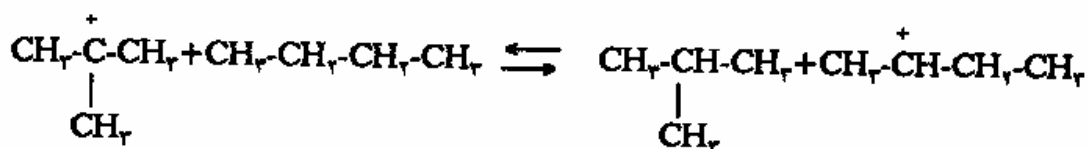
الف- انتقال یک یون هیدرید از هیدروکربن به گیرنده A^+ و ایجاد یک یون کربونیوم:



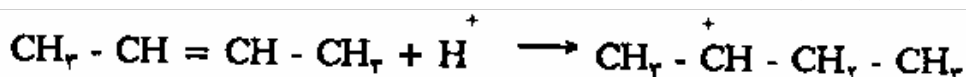
ب- تغییر آرایش یون کربونیوم:



ج- انتقال باریون کربونیوم به یک ملکول دیگر هیدروکربن و تشکیل یک یون کربونیوم جدید:



حضور مقدار کمی A^+ آغازگر در محیط، برای راه اندازی واکنش کافی است. بنابراین اگر اندکی اولفین در محیط وجود داشته باشد (به صورت ناخالصی خوراک یا وارد کردن مستقیم و یا در اثر یک کراکینگ ملایم) واکنش شروع می شود به این صورت که از افزایش یک پروتون (ناشی از کاتالیزور اسید) به پیوند دوگانه، یون کربونیوم لازم ایجاد می شود:



متغیرهای عملیاتی

در فرآیند ایزومری، متغیرهای عملیاتی عبارتند از: دما، فشار، سرعت فضایی حجمی و نسبت ملکولی هیدروژن به هیدروکربن.

الف- دما

افزایش دما باعث کاهش ایزومرهای شاخه دار می شود بعلاوه در بالاتر از $400^\circ C$ ، سرعت واکنش جنبی هیدروکراکینگ افزایش یافته، موجب کاهش محصول ایزومری می شود. معمولاً ترجیح می دهند که واکنش در محدوده دمایی $200-500^\circ C$ انجام شود.

ب- فشار

تغییر فشار اثر چندان مهمی بر ایزومری ندارد. در فشار پائین تر از ۵ اتمسفر، واکنش جنبی کراکینگ افزایش می یابد و کاتالیزور نیز زودتر فرسوده می شود.

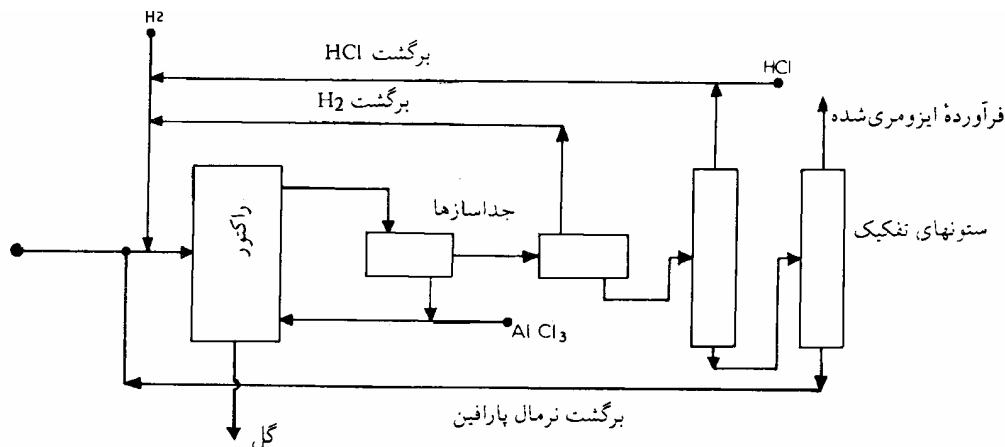
در بعضی مراجع محدوده فشار را بین ۲۷ - ۱۷ اتمسفر تعیین کرده اند.

ج- سرعت فضایی حجمی

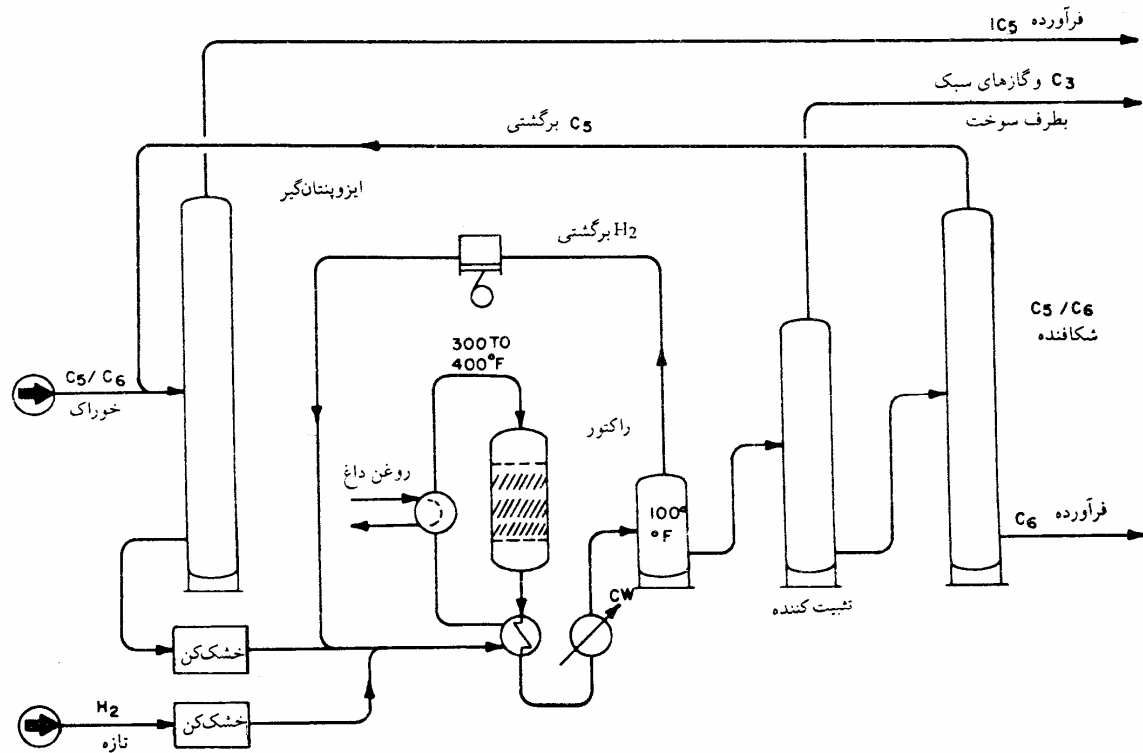
افزایش سرعت حجمی موجب کاهش فرآورده ایزوپارافینی می شود. محدوده تغییرات سرعت فضایی در بعضی مراجع ۲ - ۵ و در برخی دیگر ۲/۵ - ۱/۵ ارائه شده است.

د- نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن

وجود هیدروژن از نظر حفظ فعالیت کاتالیزور لازم است. محدوده تغییرات نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن بین $\frac{0.5}{1} - \frac{8}{1}$ قرار دارد. در نسبتهای پائین تر، فعالیت کاتالیزور کاهش می یابد و در نسبتهای بالاتر ایزومری کند می شود. به طور کلی شرایط عملیاتی ایزومری بستگی به نوع خوراک و نوع کاتالیزور دارد.



شکل (۲۶) نمودار ایزومری با کلرید آلومینیوم



شکل (۲۷) واحد ایزومری

فرآیند تولید روغن موتور

با پیشرفت صنعت و استفاده از ماشینهای مختلف، مسئله روغنکاری یا روانکاری اهمیت زیادی پیدا کرد. هدف از روانکاری، جلوگیری از اصطکاک قسمت‌های فلزی متحرکی است که با یکدیگر در تماسند. در این عملی، لایه نازکی از روغن بین این قسمت‌ها قرار داده می‌شود.

از بین روغنهای روانساز، روغنهای موتور کاربرد بیشتری پیدا کرده‌اند. وظایف این روغن‌ها عبارتند از:

الف- روان کاری قطعات فلزی متحرک برای کاهش اصطکاک بین آنها

ب- پاکسازی موتور از رسوبهای ناشی از اکسید شدن هیدروکربن‌ها

ج- خارج ساختن قسمتی از حرارت تولید شده در موتور

د- آب بندی رینگ پیستون

برای اینکه روغن موتور بتواند نقش خود را بخوبی ایفا کند باید مشخصات مطلوبی داشته باشد. این مشخصات عبارتند از:

۱. گرانروی

گرانروی یک سیال، میزان مقاومت داخلی آن در برابر جریان است. هرچه گرانروی روغن بالاتر باشد، لایه ای که بین قطعات فلزی تشکیل می‌دهد ضخیم تر است.

هرچه فاصله جوش برش روغنی بیشتر باشد، گرانروی آن بالاتر است. برحسب مورد، می توان از روغنهای با گرانروی بالا و یا پائین استفاده کرد.

۲. اندیس گرانروی

تغییرات گرانروی روغن با دما به صورت اندیس گرانروی (V.I) مشخص می شود. هرچه این اندیس بالاتر باشد، تغییرات گرانروی با دما کمتر است. اندیس گرانروی روغنهای طبیعی می تواند بین مقادیر منفی (در مورد نفتنی ها) تا حدود ۱۰۰ (برای پارافینی ها) تغییر کند.

برای بهبود اندیس گرانروی روغنها، از مواد افزودنی نظیر پلی ایزوبوتیلن و استرهای اسید متاکریلیک استفاده می شود.

۳. نقطه ریزش و انجماد

نقطه ریزش پائین ترین دمایی است که هنوز حرکتی در سیال وجود دارد. برای سهولت راه اندازی موتور در سرما، نقطه ریزش روغن باید پائین باشد. چون هیدروکربن های پارافینی دارای نقطه ریزش بالایی هستند، بنابراین باید درصدشان در روغنها محدود شود.

در مورد روغنهای با اندیس گرانروی بالا که پارافینی هستند، برای کاهش نقطه ریزش باید از مواد افزودنی استفاده کرد. این مواد ترکیبات تراکمی پارافین - نفتالن یا پارافین - فنل می باشند. به عنوان مثال افزایش ۰/۶٪ از ترکیب تجارتي "پارافلو" به یک روغن، نقطه ریزش آن را حدود 20°C کاهش می دهد.

۴. پایداری در برابر اکسیده شدن

گرمای زیادی که در حین عملیات موتورهای درون سوز ایجاد می شود موجب اکسیده شدن روغن می گردد بخصوص اگر روغن در تماس با سر پیستون باشد که دمایی بین 260°C تا 400°C دارد. اکسیده شدن موجب تشکیل کک، مواد آسفالتی و لجن می شود.

برای جلوگیری از این پدیده ها، می توان از مواد ضد اکسیده شدن نظیر ترکیبات فنلی و دی تیوفسفات های روی استفاده کرد.

مشخصاتی که ذکر شد در درجه اول اهمیت هستند. در ادامه، سایر مشخصات روغن موتور ارائه می شود.

۵. خاصیت پاکسازی

این خاصیت برای پاکسازی موتور لازم است. حضور هیدروکربن های نفتنی در روغن و یا افزایش سولفونات ها یا فنات های کلسیم و باریم به روغن، خاصیت انحلال رسوبهای زغالی و فرآورده های اکسیدی را ایجاد می کند.

روغنهای با اندیس گرانروی متوسط حاوی ترکیبات نفتنی می باشند و به آنها روغنهای نیمه پاکساز می گویند. در مورد روغنهای با اندیس گرانروی بالا، خاصیت پاکسازی فقط با اضافه کردن مواد افزودنی ایجاد می شود.

۶. فاصله جوش

هرچه فاصله جوش روغنی بالاتر باشد، جرم ملکولی و گرانروی آن بیشتر است. فاصله جوش و گرانروی از نظر انتخاب برش روغنی مناسب برای اختلاط با سایر روغنها، اهمیت دارد.

۷. باقیمانده کربن

باقیمانده کربن روغن باید اندک باشد. این باقیمانده نشان دهنده رسوبهای زغالی ای است که از تکلیس روغن در نقاط داغ و یا احتراق روغن در بعضی شرایط به وجود می آیند.

۸. اسیدیته

خوردگی قسمتهای فلزی موتور تا حد زیادی مربوط به ترکیبات اسیدی آلی است. این اسیدها از اکسیده شدن هیدروکربن های موجود در روغن تحت شرایط خاصی از عملیات موتور، ایجاد می شوند. روغنهای پارافینی در برابر اکسیده شدن پایدارتر از روغنهای نفتنی بوده، اسید کمتری تولید می کنند.

عدد خنثی شدن برای تعیین اسیدیته روغن به کار می رود و هرچه بالاتر باشد اسیدیته بیشتر است. برای خنثی سازی اسیدههای روغن، از مواد پاکساز و پخش کننده، استفاده می شود. باتوجه به مشخصات فوق، روغن موتوری مرغوب خواهد بود که دارای اندیس گرانروی بالا و نقطه ریزش پائین بوده، در برابر اکسیده شدن پایدار و مقاوم باشد و خوردگی نیز ایجاد نکند.

بنابراین هدف اصلی در پالایش روغن، افزایش اندیس گرانروی، کاهش نقطه ریزش و ایجاد پایداری در روغن است.

چنانچه گرانروی گروههای مختلف هیدروکربنی براساس جدول (۳۰) بررسی شود، مشاهده می گردد که پارافینها مشخصات مطلوبتری دارند ولی عیب آنها بالابودن نقطه انجمادشان است و به همین دلیل نمی توانند مشخصات مورد لزوم روغن را در سرما تامین نمایند پس باید هیدروکربن هایی را جستجو کرد که نه تنها مشخصات مورد نظر را دارا باشند بلکه در دماهای پایین نیز این خصوصیات را حفظ کنند. پس از بررسیهای مختلف معلوم شد که زنجیرهای بسیار بلندی که در جای جای آنها یک شاخه و یا یک حلقه قرار گرفته است، بهترین جوابگوی این خصوصیات می باشند. بنابراین، در پالایش روغن ابتدا باید این نوع ترکیبات را تثبیت کرد و سپس ترکیباتی که باعث عدم مرغوبیت روغن می شوند، را حذف نمود. این ترکیبات نامطلوب آروماتیک ها، ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار و اکسیژن دار می باشند.

برای پالایش روغن دو روش بکار می رود:

الف- روش معمول که اساساً از جداسازیهای فیزیکی استفاده می نماید.

ب- روش تصفیه با هیدروژن که جدیدتر است.

جدول (۳۰) مشخصات ساختارهای مختلف هیدروکربنی

ساختار هیدروکربنی	اندیس گرانروی	نقطه انجماد	پایداری در برابر اکسید شدن	نقشی که در مرغوبیت روغن دارد
پارافینی خطی	بسیار بالا	بالا	خوب	هیچ
ایزو پارافین با یک زنجیر خطی	بالا	متوسط	خوب	متوسط
ایزو پارافین با یک زنجیر شاخه دار	بالا	پایین	خوب	زیاد
ایزو پارافین با تعدادی استخلاف	متوسط	پایین	خوب	متوسط
تک حلقه ای با زنجیر بلند آلیفاتیک	بالا	پایین	خوب	زیاد
نفتن های چند تراکمی	پایین	پایین	متوسط	هیچ
آروماتیک های چند تراکمی	بسیار پایین	پایین	ضعیف	هیچ

روش کلاسیک

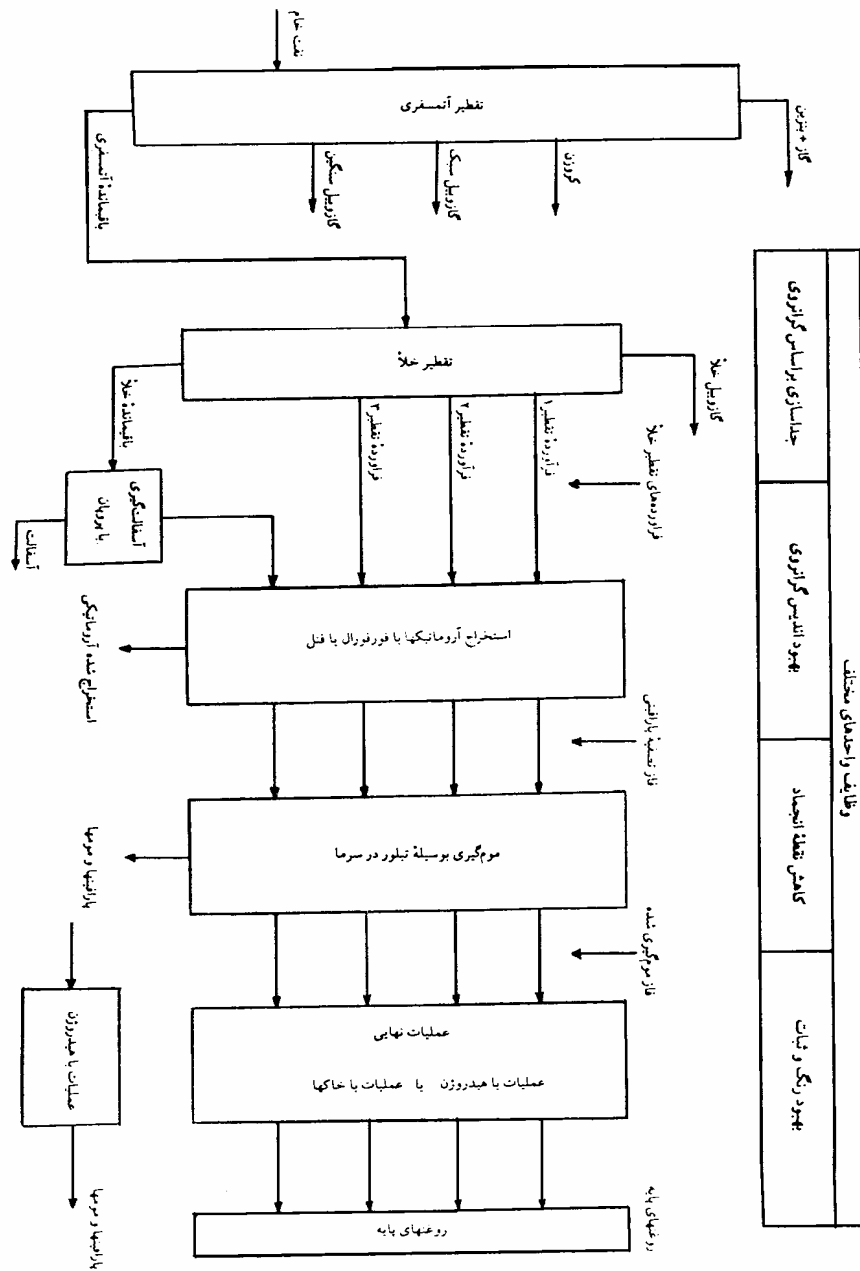
شکل (۲۸) نمودار کلاسیک پالایش روغن را ارائه می دهد. این نمودار از قستهای زیر تشکیل شده است:

- برج تقطیر خلا
- واحد استخراج با حلال
- واحد مومگیری
- واحد عملیات نهایی

هرگاه تولید روغنهای سنگین مورد نظر باشد، عملیات آسفالت گیری نیز به این مجموعه اضافه می شود. شروع عملیات از هنگامی است که باقیمانده آتمسفری وارد ستون تقطیر خلا می شود. در خروج از این ستون، تعدادی از برشها را برای روغن سازی انتخاب می کنند. این انتخاب با توجه به نوع روغن مورد نظر صورت می گیرد. همانگونه که در شکل مشاهده می شود، فرآورده سبک تقطیر به عنوان پایه روغنهای

سبک به کار می رود. فرآورده های میانی و سنگین تر برای تهیه روغنهای موتور مصرف می شوند و باقیمانده خلأ پس از آسفالتگیری با پروپان، پایه روغن سنگین را تشکیل می دهد. معمولاً در خروج از ستون تقطیر خلا، مشخصات این چهار برش بسیار نامطلوب است. به همین جهت ابتدا عملیات استخراج با حلال را بر روی این برشها انجام می دهند تا اندیس گرانیوی شان افزایش یافته و در ضمن درصد کربن، گوگرد و نیتروژن کاهش یابد. سپس عملیات مومگیری به منظور پائین آوردن نقطه انجماد و در پایان عملیات تصفیه با خاکهای رنگبر و یا هیدروژن، انجام می شود.

شکل (۲۸) زنجیر ساخت پایه های روغن



عملیات مومگیری

در خروج از واحد استخراج، نقطه انجماد برشهای روغنی خیلی بالاست (بین ۲۵ تا ۶۰ °C) و نمی‌توانند با چنین شرایطی به مصرف برسند. بنابراین باید تمام هیدروکربن‌هایی را که نقطه انجمادشان بالاتر از حداقل دمای مصرف روغن است، حذف کرد. این هیدروکربن‌ها اساساً از پارافینهای سنگین و مومها تشکیل شده‌اند و به همین دلیل حذف این ترکیبات را موم‌گیری نامیده‌اند.

مومگیری به دو روش، با استفاده از حلال و یا بدون حلال انجام می‌شود.

در روش مومگیری بدون حلال، ابتدا برش روغنی را سرد می‌کنند به طوری که موم‌های آن متبلور شوند، سپس موم حاصل را به وسیله صافی فشاری یا ساترینفوژ از روغن جدا می‌کنند. در حال حاضر این روش کاربردی ندارد و بیشتر از روش مومگیری با حلال استفاده می‌شود. استفاده از حلال به دو منظور است.

۱. رسوب دادن مومها

۲. کاهش گرانروی و رقیق کردن برش روغنی که باید از صافی بگذرد.

در این عملیات خوراک را تحت شرایط معینی با حلال مخلوط کرده، سرد می‌کنند (۲۵ °C- تا ۱۰ °C-). افزایش حلال می‌تواند قبل یا بعد از سرد کردن خوراک و یا دو مرحله‌ای باشد.

مواد نامحلول در حلال، متبلور می‌شوند. سپس به کمک صافیهای دوار، متبلور از مخلوط روغن و حلال جدا می‌شود. برش صاف شده به ستون تقطیر ارسال شده، حلال روغن جدا می‌شود. حلال بازیابی شده به واحد مومگیری بازگردان شده، روغن برای عملیات نهایی به واحد مربوط فرستاده می‌شود. در شکل (۲۹) نمودار نوعی واحد موم‌گیری ارائه شده است.

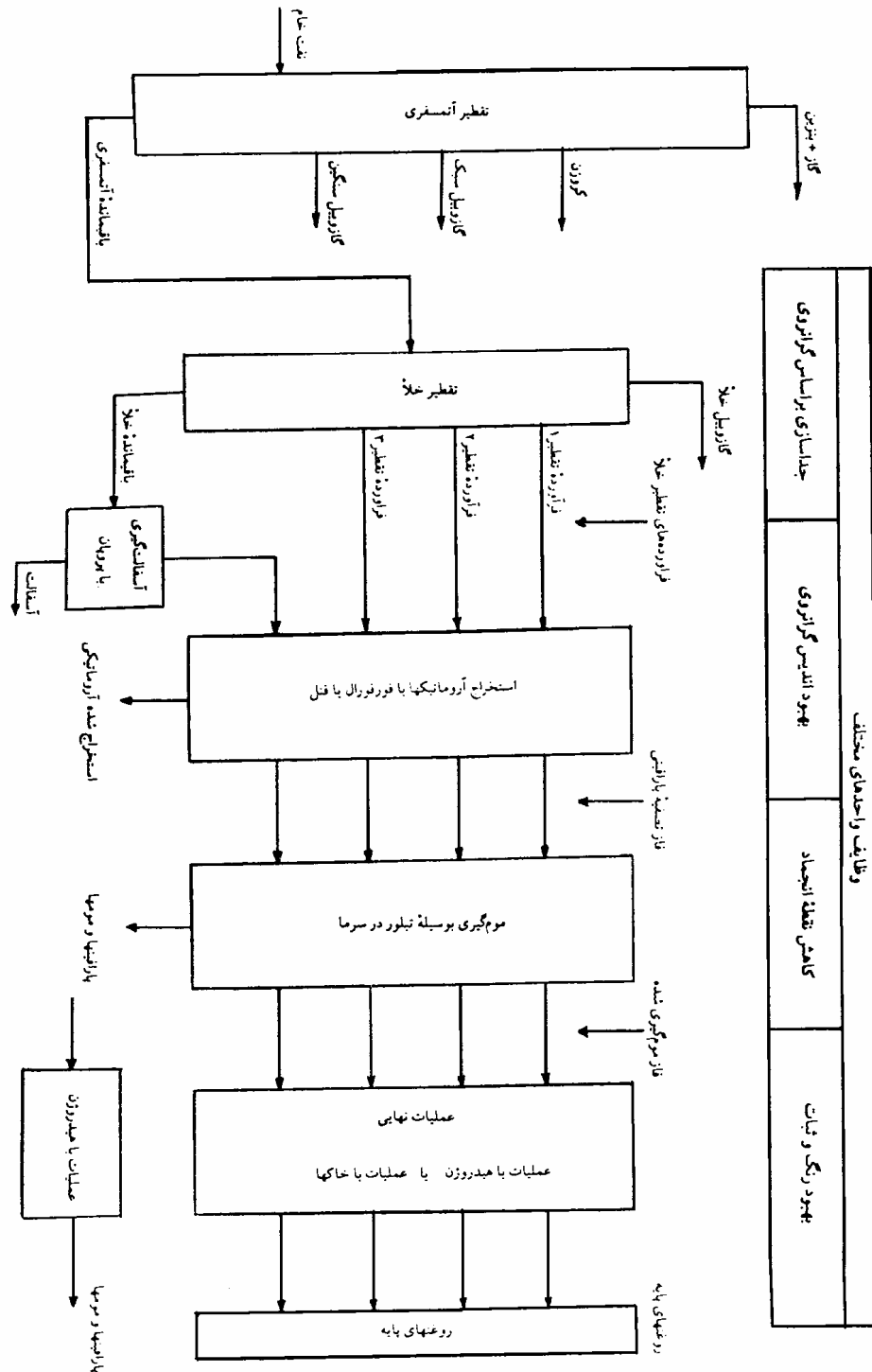
انتخاب حلال

حلال مناسب باید روغن را حل کرده، تمام مومها را رسوب دهد. از طرف دیگر، پس از تبلور، شبکه بلوری مومها نباید خیلی فشرده باشد زیرا باید امکان عبور و صاف شدن روغن را بدهد.

بنزن و تولوئن حلالهای بسیار خوبی برای روغنهای مومها هستند ولی مومها را نیز تا حدودی حل می‌کنند. بالعکس استون و کتون‌های بالاتر، روغنهای را چندان حل نمی‌کنند و مومها را بخوبی رسوب می‌دهند. این ترکیبات را ضد حلال می‌نامند زیرا در مخلوط با حلالهایی چون تولوئن، باعث کاهش قدرت حلالیت آنها می‌شوند. با مخلوط کردن یک حلال و یک ضد حلال به نسبتهای مناسب، می‌توان به حلال ایده‌آل مومگیری نزدیک شد. به نظر می‌رسد که هرچه ضد حلال بیشتر باشد بهتر است ولی نمی‌توان نسبت آن را

بیش از حد بالا برد زیرا موجب جدا شدن فازها می شود. مخلوط متداول در مومگیری، تولوئن و متیل اتیل کتون است. در بعضی واحدها از حلال پروپان استفاده می شود.

شکل (۲۹) نمودار موم گیری



گاز مایع (LPG)

تولید گاز مایع از فرآیندهای انجام شده بر روی نفت خام در پالایشگاه ها

این فرآیندها مانند احیاء کاتالیست ، شکست حرارتی و شکست کاتالیستی و... می باشند ، گاز مایع حاصل از فرآیندهای نفت خام شامل پروپان ، بوتان ، ایزو بوتان و درصد کمی بوتن می باشد یعنی بیشتر LPG تولیدی ، اشباع ، اما ترش است . ناخالصیها بیشتر سولفیدها و دی سولفیدها هستند که در فرآیند شیرین سازی جدا می شوند . درصد ترکیب اجزاء فوق الذکر تابع عملیات پالایشگاهی است . پالایش نفت خام بوسیله تقطیر انجام می شود . گازها که از سبکترین اجزاء نفت خام هستند در بالای برج تقطیری که در فشار اتمسفریک کار می کند ، تولید می شوند که شامل گاز مایع ، اتان و متان می باشند چون عملاً هر جز بدست آمده ارزش اقتصادی ندارد باید مقداری از اجزاء کم ارزش سنگین به اجزاء سبکتر تبدیل شوند و اجزاء سبکتر از لحاظ شیمیایی تغییر شکل کاتالیستی ، شکست حرارتی و هیدروژناسیون مشتقات نفتی و کراکینگ آنها و آلکیلاسیون از جمله تغییرات شیمیایی می باشند . در جدول (۳۱) فرآیندهایی که LPG در آنها تولید می شود ذکر شده اند .

جدول (۳۱)

فرآیندهای پالایشگاهی با محصول فرعی LPG

درصد وزنی LPG به خوراک	محصولات اصلی	خوراک	فرآیند
۵-۱۰	آروماتیک ها	نفتای سبک	بازآرایی کاتالیستی (Cat.Reforming)
۱۵-۲۰	اتیلن - پروپیلن	گازوئیل	شکستن کاتالیستی (Cat.Cracking)
۲۳-۳۰	اتیلن - پروپیلن	گازوئیل ، نفتا	شکستن با بخار
۱۰-۱۵	بنزین	بوتان و گازهای غیر اشباع	پلیمریزاسیون و آلکیلاسیون
۱۰-۲۰	بنزین	گازوئیل ، نفت سوخت	شکستن حرارتی
۵-۱۰	کک	گازوئیل سنگین مانده برج تقطیر	Visbreaking

در فرآیند Visbreaking نیز مقدار زیادی ترکیبات سه و چهار کربنی و بیشتر غیر اشباع بدست می آید . مهمترین منبع LPG پالایشگاهی ، فرآیند بازآرایی کاتالیستی است . LPG موجود در محصولات این فرآیند ، در برج تقطیر بوتان زدا از ترکیبات سنگین تر از C_5 ، جدا می شود LPG بدست آمده ، تقریباً شیرین است . در فرآیند شکست کاتالیستی ، جریان LPG ، متان ، اتان و بنزین ، به کمک حلال روغنی سبک به دو جریان متان - اتیلن ، اتان و حلالی غنی از LPG و بنزین تقسیم می شود . سپس در برج تقطیر ، حلال بازیابی می شود و برج تقطیر بوتان زدا ، بنزین و LPG را از هم جدا می سازد .

شیرین سازی LPG

هدف از شیرین سازی تولید گاز غیر سمی و غیر خورنده است. ناخالصیهای گوگردی LPG معمولاً سولفید هیدروژن، متیل، اتیل مرکاپتان و گوگرد هستند. جدول (۳۲) روشهای جداسازی ترکیبات گوگردی را نشان می دهد.

جدول (۳۲)

شیرین سازی LPG

ترکیب	فرآیند شیرین سازی
سولفید هیدروژن	شستشو با بازهایی مانند KOH یا NaOH (۲۰٪-۱۰ وزنی)
مقدار زیاد سولفید هیدروژن و گوگرد	استخراج با اتانول آمینها (۲۰٪-۱۰ وزنی)
مرکاپتانها	شستشو با باز، استخراج Merox
سولفید هیدروژن و مرکاپتانهای سبک	جذب، غربال مولکولی

خشک کردن LPG

LPG در آب و هوای سرد، باید بدون آب باشد، ارزانتترین روش، استفاده از خشک کردن کلرید کلسیم است. همچنین از جاذب های آلومینا، سیلیکاژل یا غربال مولکولی چهار آنگستر می استفاده می شود.

تعاریف واژه های پالایش

ACID HEAT (گرمای اسید) - آزمایشی است که اجزای سازنده ی سیرنشده در فرآورده های تقطیر نفت را تعیین می کند. در این آزمایش، مقدار واکنش هیدروکربنهای سیرنشده با سولفوریک اسید (H_2SO_4) اندازه گیری می شود.

ACID NO (عدد اسید) - یک آزمایش **ASTM** که قدرت اسیدی آلی جریانهای پالایشگاه را تعیین می کند.

AGO - نفت گاز اتمسفری. یک منبع اختلاط سوخت دیزلی و نفت گرمایشی شماره ی ۲ که از نفت خام به صورت جریان جانبی برج تقطیر اتمسفریک به دست می آید.

ALKYATE (آلکیلات) - فرآورده ی فرایند آلکیل دار کردن (آلکیلاسیون)

ALKYLATE BOTTOMS (ته مانده های آلکیلات) - نوعی نفت قهوه ای تیره و غلیظ حاوی فراورده های بسپارشی با وزن مولکولی بالا در واکنش های آلکیل دار کردن.

ALKYLATION (آلکیل دار کردن) - فرایند بسپارش برای ترکیب اولفینها و پارافینها به ویژه، واکنش دادن بوتیلن و ایزوبوتان با استفاده از سولفوریک یا هیدروفلوئوریک اسید به عنوان کاتالیزگر برای تولید عامل اختلاط کم حساسیت با عدد اکتان بالا برای بنزین.

ALUMINIUM CHLORIDE TREATING (عمل آوری با آلومینیم کلرید) - فرایند ارتقای کیفیت برای نفت های کراکینگ شده با بخار با استفاده از آلومینیم کلرید ($AlCl_3$) به عنوان کاتالیزگر در این فرایند، وضعیت رنگ و بوی نفتا به روش بسپارش اولفینهای ناخواسته به رزینهای ارتقاء می یابد. ضمناً، از این فرایند به منظور تولید رزینهای مورد نظر نیز استفاده می شود.

ANILINE POINT (نقطه آنیلین) - دمای کمینه برای امتزاج پذیری کامل حجمهای مساوی از آنیلین و نمونه مورد آزمایش. این آزمایش به عنوان نشان دهنده ی درجه پارافینی بودن نمونه تلقی می شود. نقطه آنیلین به عنوان وسیله ای برای دسته بندی کردن کیفیت افروزش سوخت های دیزلی بکار می رود.

API GRAVITY (گرانی API) - یک مقیاس اختیاری برای گرانی که به شرح زیر تعریف می شود:

$$^{\circ}API = \left(\frac{141.5}{60 - spgr_{60^{\circ}F}} \right) - 131.5$$

این مقیاس، نمایش چگالی نسبی نفتها را، که بر روی مقیاس $60/60^{\circ}F$ در گستره ی ۰,۷۷۶ تغییر می کند، به وسیله مقیاسی که بین رقم کوچکتر از ۰ (نفت باقیمانده ای سنگین) تا ۳۴۰ (متان) تغییر می کند، ممکن می سازد.

AROMATIC (آروماتیک) - نوعی ترکیب هیدروکربنی که دست کم حاوی یک حلقه ی بنزنی است.

ASO- نفت انحلال پذیر در اسید، که از واکنشهای جانبی در فرایند آلکیل دار کردن به دست می آید.

ARC - نفت خام کاهیده اتمسفریک، جریان ته مانده های اتمسفری حاصل از برج تقطیر اتمسفری.

ASTM DISTILLATION (تقطیر ASTM) - تقطیر ناپیوسته آزمایشگاهی استاندارد شده برای تولید نفتها که در فشار اتمسفری بدون تفکیک جزء به جزء انجام می شود.

ASTM DISTILLATION RANGE (گستره ی تقطیر ASTM) - چند آزمون تقطیر را معمولا "تقطیرهای ASTM" می نامند. اینها معمولاً برای تعیین مشخصات فرآورده به کار می روند. از این تقطیرهای ASTM، نتایجی بر حسب درصد تقطیر شده در مقابل دما برای تقطیر آزمایشگاهی ساده، بدون تفکیک جزء به جزء، حاصل می گردد. این مقادیر با مقادیر تقطیرهای فرایندی پالایشگاه که در آن تفکیک جزء به جزء، حائز اهمیت نیست، مطابقت ندارند.

BARREL (بشکه) - یک معیار حجمی برای منابع خوراک و فرآورده های پالایشگاه مساوی ۴۲ گالون امریکایی.

BARRELS PER CALENDER DAY (BPCD) (تعداد بشکه ها در یک روز تقویمی) - سرعت جریانهای متوسط بر مبنای هر ۳۶۵ روز کار در یک سال.

BARREL PER STREAM DAY (BPSD) (تعداد بشکه ها در یک روز جاری) - سرعت جریانهای مبتنی بر مدت کار واقعی یک واحد یا گروهی از واحدها، این عامل یا نشانه مساوی است با تعداد بشکه ها در یک روز تقویمی تقسیم بر ضریب سرویس.

BATTERY LIMITS (B) (حدود مجتمع) - محیط منطقه ای که در آن یک واحد فرایندی، شامل تجهیزات لازم برای آن فرایند خاص، احداث شده است.

B-B - بخش بوتان - بوتیلن.

BFOF - تعداد بشکه های نفت کوره ی هم ارز بر مبنای ارزش گرمایشی ویژه (LHV) مقدار ۶۰۵۰۰۰۰ به ازای هر BFOE.

BITUMEN (قیر) - قسمتی از فراورده های نفت، آسفالت، و قطران که در کربن دی سولفید (CS_۲) کاملاً حل می شود. این خاصیت، باعث می شود که مواد انحلال پذیر در کربن دی سولفید، به طور کامل، از فراورده های انحلال ناپذیر در آن، جدا شوند.

BLENDING (اختلاط) - یکی از عملیات پایانی در پالایش، که در آن دو یا چند جزء سازنده ی مختلف با هم مخلوط می شوند تا فراورده نهایی، گستره ای از خواص مورد نظر حاصل آید.

BLENDING OCTANE NUMBER (عدد اکتان اختلاط) - در صورتی که مواد دارای اکتان بالا به مقادیر کم با بنزین مخلوط شده باشند، مانند موادی رفتار می کنند که اعداد اکتان بالاتری، در مقایسه با نتایج آزمونهای مربوط به ماده ی خالص، دارند عدد اکتان مؤثر این ماده در مخلوط، عدد اکتان اختلاط نامیده می شود.

BLOCKED OPERATION (عملیات دسته بندی شده) - عملیات یک واحد، مثلاً کوره ی تقطیر، در معرض تغییر دوره ای خوراک ورودی (یک منبع بار در زمانی بجز زمان اختلاط منابع بار فراورش می شود) یا شرایط داخلی برای دستیابی به گستره ی لازم فراورده های خام. عملیات دسته بندی شده به مشخصات بحرانی فراورده های تمام شده ی مختلف، نیاز دارد. این، اغلب، به عملیات مؤثرتری منجر می شود زیرا هر منبع بار را می توان در شرایط عملیاتی بهینه فراورش کرد.

BRIGHT STOCK (منبع بکر) - روغنهای روانسازی سنگین (اغلب ته مانده ها تقطیر در خلا) که از آنها ترکیبات آسفالتی، آروماتیک و پارافینهای موم (واکسی) دار جدا شده اند. منبع بکر، یکی از خوراکیهای ورودی به واحد صنعتی اختلاط روغن روانسازی است.

BROMINE INDEX (شاخص برم) - معیار مقدار ماده ی واکنش پذیر با برم در یک نمونه؛ ۲۷۱۰ - ASTM D

BROMINE NUMBER (عدد برم) - آزمونی که درجهٔ سیرنشده گی نمونه (اولفینها و دی اولفینها) را نشان می دهد؛ ASTM D-۱۱۵۹.

BOTTOMS (ته مانده ها) - به طور کلی، باقیمانده های دیرجوش تر که از پایین برج تفکیک جزء به جزء جدا می شوند.

CABP - نقطهٔ جوش متوسط حجمی.

CAFFEINE NUMBER (عدد کافئین) - یک ارزش منسوب به مقدار ترکیبات سرطان زا (آروماتیکهای دارای وزن مولکولی بالا که به قطرانها منسوب هستند) در نفت.

CARBOM RESIDUE (باقیمانده ی کربنی) - باقیماندهٔ کربنی معیاری است برای گرایشهای به تشکیل کک در نفت. این به روش تقطیر تخریبی نمونه و تبدیل آن به باقیماندهٔ ککی در غیاب هوا تعیین می شود. باقیماندهٔ ککی برحسب درصد وزنی نسبت به نمونه اصلی بیان می شود. دو آزمایش ASTM استاندارد وجود دارد، باقیمانده کربنی کنرادسون (CCR) و باقیماندهٔ کربنی رامز باتم (RCR).

CATALYST (کاتالیزگر) - ماده ای که به انجام واکنش شیمیایی کمک می کند ولی خودش، در نهایت، تغییر شیمیایی پیدا نمی کند.

CATALYST/OIL RATO(C/O) (نسبت کاتالیزگر به نفت) - وزن کاتالیزگر در گردش که وارد واکنشگاه واحد کراکینگ کاتالیزی سیال بستر می شود تقسیم بر هیدروکربنهای وارد شده در فاصلهٔ زمانی یکسان.

CATALYTIC CYCLE STOCK (منبع چرخهٔ کاتالیزی) - قسمتی از مایع خروجی از واکنشگاه واحد کراکینگ کاتالیزی که به نفتا و فراورده های سبکتر تبدیل نمی شود. این ماده، عموماً $(170^{\circ} C +)$ $340^{\circ} F$ ، ممکن است یا کاملاً و یا به طور نا کامل بازگردانده شود. در مورد بازگردانی نا کامل، باقیمانده با فراورده ها مخلوط خواهد شد یا در معرض فراورش بیشتر قرار خواهد گرفت.

CETANE INDEX (شاخص ستان) - عدد محاسبه شده از نقطه جوش متوسط و گرانی بخشی از نفت در گستره جوشش سوخت دیزلی، که عددستان این بخش را تخمین می زند. یک نشانه نسبت کربن - به - هیدروژن.

CETANE NUMBER (عدد ستان) - درصد ستان خالص در مخلوط ستان و آلفا - متیل - نفتالن - که با کیفیت افروزش نمونه سوخت دیزلی تطبیق می کند. این کیفیت، که مشخصه سوخته‌های میان تقطیر است، مترادف با عدد اکتان بنزینهاست.

CFR - نسبت خوراک ترکیبی. نسبت خوراک کل (شامل بازگردانی) به خوراک تازه.

CHARACTERIZATION FACTOR (ضریب توصیف) - یک شاخص کیفیت خوراک، که ضمناً برای همبسته کردن داده های در ارتباط با خواص فیزیکی، سودمند است. ضریب توصیف واتسون (UOP) به صورت کعب (ریشه سوم) نقطه جوش متوسط میانگین برحسب درجه رانکین تقسیم بر گرانی ویژه (چگالی نسبی) بیان می شود. یک نشانه نسبت کربن - به - هیدروژن.

CLAY TREATING (عمل آوری با خاک رس) - یک فرایند در دما و فشار بالا که معمولاً در مورد نفت‌های کراکینگ شده گرمایی به کار می رود تا پایداری و رنگ آنها را ارتقاء دهد. پایداری، بر اثر جذب سطحی و بسپارش اولفینهای واکنش پذیر در نفتای کراکینگ شده افزایش می یابد. عمل آوری با خاک رس، برای عمل آوری سوخت جت به منظور حذف عوامل فعال در سطح، که اثر معکوسی بر مشخصات شاخص جدا کننده آب دارند، انجام می شود.

CLOUD POINT (نقطه ابر) - دمایی که در آن، ترکیبات جامدشدنی موجود در نمونه، تبلور یا جدا شدن از محلول را طی یک روش خنک کردن موصوف، آغاز می کنند. نقطه ابر، یک مشخصه نوعی سوخته‌های میان تقطیر است؛ ASTM D-۲۵۰۰.

CONRADSON CARBON (کربن کنرادسون) - آزمونی است که برای تعیین مقدار کربن باقیمانده از تبخیر و تفکافت، نفت، تحت شرایط خاص، انجام می شود و به صورت درصد وزنی بیان می گردد ASTM D-۱۸۹.

CORRELATION INDEX (CI) (شاخص همبستگی) - ضریب اداره معادن ایالات متحده آمریکا برای تعیین تک تک بخشهای حاصل از نفت خام. مقیاس CI بر پایه هیدروکربنهای راست زنجیر، دارای $CI=0$ و بنزن دارای $CI=100$ ، بنا شده است. نشانه نسبت هیدروژن - به - کربن.

CRACKING (کراکینگ) - شکسته شدن هیدروکربنهای سنگین مولکول به ترکیبات سبکتر بر اثر گرما. کراکینگ گرمایی ساده در حضور یک کاتالیزگر مناسب، موجب ارتقاء بهره و کیفیت فراورده ها می شود.

CRUDE ASSAY DISTILLATION - به تقطیر ۱۵/۵ رجوع کنید.

CUT (برش) - بخشی از نفت خام که در گستره دمایی معین می جوشد. معمولاً این گستره بر پایه نقطه جوش واقعی آزمون نفت خام تعیین می شود.

CUT POIN (نقطه برش) - حد دمای یک برش، معمولاً بر پایه نقطه جوش واقعی. ولی نقاط برش تقطیر ASTM غیرعادی نیستند.

CYCLOPARAFFIN (پارافین حلقوی) - مولکول پارافین با ساختار حلقوی.

DAO - نفت آسفالت زدوده. فراورده رافینات (پالایش شده) حاصل از واحد آسفالت زدایی.

DECANTED OIL (نفت دکانته شده) - جریانهای ته مانده حاصل از برج تقطیر واحد FCC پس از جداسازی کاتالیزگر از آن.

DENSITY (چگالی) - چگالی نفت خام و بخش های نفتی، که معمولاً برحسب درجه API، چگالی نسبی، یا تعداد کیلوگرمها در یک متر مکعب (kg/m^3) مشخص می گردد. مقادیر عددی چگالی نسبی و kg/m^3 مساوی اند. یعنی، بخشی که چگالی نسبی آن ۰.۸۷۳ باشد چگالی آن $0.873 kg/m^3$ است. مقیاس API در جهت مخالف مقیاس چگالی نسبی با مقادیر بزرگتر برای مواد

کمتر چگال و مقادیر کوچکتر برای بخشهای چگالتر حرکت می کند (آب = API ۱۰). طبق تعریف، API برای مایعات، همواره در دمای $60^{\circ} F$ ($15,6^{\circ} C$) اندازه گیری می شود.

DIESEL INDEX (DI) (شاخص دیزل) - معیاری باری کیفیت افروزش سوخت دیزلی. شاخص دیزل به صورت زیر تعریف می شود:

$$DI = (API * 100) / \text{نقطه ی آنیلین}$$

- هر قدر شاخص دیزل بالاتر باشد، کیفیت افروزش سوخت رضایت بخشتر است. به کمک همبستگیهای منحصر برای تک تک نفت خامها و فرایندهای ساخت آنها، از این کیفیت می توان برای پیشگویی عددستان (به شرط اینکه آزمون استاندارد شده ای برای عددستان وجود نداشته باشد) استفاده کرد.

DISTILATE (فراورده تقطیر) - هر جریانی که بخار شده و سپس چگالیده و به مایع تبدیل شده باشد.

DOCTOR TEST (آزمون دکتر) - روشی برای تعیین وجود گوگرد مرکاپتان در فراورده های نفتی. این آزمون برای فراورده های به کار می رود که در آنها یک بوی "شیرین" به دلایل تجاری، مطلوب است، بخصوص نفتا؛ ASTM D-484.

DRY GAS (گاز خنثی) - همه مواد C_1 تا C_3 صرف نظر از اینکه با نفت خام یا فراورده جنبی از تولیدات فراوری پالایشگاه همراه باشد. علی القاعده اغلب در محصولات گاز خشک، هیدروژن وجود دارد.

DEWAXING (موم (واکس) زدایی) - جدا کردن واکس از روغن های روانسازی؛ یا به روش خنک کردن و سپس صاف کردن، یا استخراج با حلال، و یا هیدروکراکینگ گزینشی.

END POINT (نقطه پایانی) - دمای حد بالا در تقطیر.

ENDOTHERMIC REACTION (واکنش گرماگیر) - واکنشی که باید به آن گرما داده شود تا دمای واکنش دهندگان و محصولات واکنش ثابت بماند.

ETBE - اتیل - t - بوتیل اتر. یک ترکیب اختلاطی بنزین اکسیژنات برای ارتقای عدد اکتان و تقلیل نشر کربن مونوکسید که از واکنش دادن اتانول با ایزوبوتیلن حاصل می گردد.

EXOTHERMIC REACTION (واکنش گرماده) - واکنشی که از آن گرما حاصل می گردد. آلکیل دار کردن، بسپارش و هیدروژن دار کردن، واکنشهای گرماده محسوب می شوند.

FBP - نقطه جوش پایانی یک برش، معمولاً بر مبنای تقطیر ASTM

FOE - تعداد بشکه های نفت کوره هم ارز [6,05 * 10⁶ BtU(LHV)]

FVT - دمای بخار نهایی یک برش. گستره های جوش بیان شده در این روش، معمولاً بر مبنای نقطه جوش واقعی آزمون نفت خام تعیین می شوند.

FIFTEEN-FIVE (15,5) DISTILLATION (تقطیر 15,5) تقطیر ناپیوسته (پیمانیه) آزمایشگاهی که در یک ستون تفکیک جزء به جزء دارای پانزده سینی نظری با نسبت بازروانی پنج - به - یک انجام می شود. در تفکیک جزء به جزء خوب، دماهای جوش صحیح به دست می آید. به این دلیل، این تقطیر، تقطیر نقطه جوش واقعی (TBP) نامیده می شود. این تقطیر با نوع تفکیک جزء به جزء که در پالایشگاه انجام می شود مطابقت نزدیکی دارد.

FIXED CARBON (کربن ثابت) - قسمت آلی کک باقیمانده که در نتیجه تبخیر فراورده های هیدروکربنی در غیاب هوا و خشک شدن آنها حاصل می گردد.

FLASH POINT (نقطه اشتعال) - در صورتی که یک فراورده در شرایط مشخص تا دمای معینی گرم شود به طوری که بخار کافی برای تشکیل یک مخلوط با هوا، که به راحتی افروخته شود متصاعد کند، آن دما را نقطه ی اشتعال فراورده می نامند. نقطه ی اشتعال معمولاً به عنوان نشانه پتانسیل آتشگیری و انفجار یک فراورده تلقی می شود. ASTM D-56, D-92, D-134, D-1310

FLUX (شار) - افزودن درصد کوچکی از یک ماده به یک فراورده تا یک مشخصه ی مخلوط پایانی تامین می گردد.

FOOTS OIL (نفت ته مانده) - نفت و مواد زودذوبی که از موم (واکس) سرباره ای جدا می شوند تا واکس آماده تولید گردد.

FREE CARBON (کربن آزاد) - ماده آلی موجود در قطرانها که در کربن دی سولفید نامحلول است.

FUEL OIL EQUIVALENT (FOE) (هم ارز نفت کوره) - ارزش گرمایشی یک بشکه استاندارد از نفت کوره که مساوی $10^6 * 6,05$ Btu(LHV) است. بر روی صفحه نمودار بهره، گاز خشک و گاز سوختی پالایشگاه، معمولاً برحسب بشکه های FOE ارائه می شوند.

GAS OIL (نفت گاز) - هر جریان تقطیری با وزنهای مولکولی ونقاط جوش بالاتر از نفتای سنگین ($>205^{\circ}\text{C}$ or $>400^{\circ}\text{F}$) اغلب، هر جریان تقطیری سنگینتر از نفت سفید (نفت چراغ). در آغاز، به گاز تولیدی یا گاز شهری افزوده شد تا گاز با شعله پرنورتری بسوزد. به همین دلیل آنرا "نفت گاز" می نامند.

GHV - ارزش گرمایشی ناویژه سوختها. گرمای تولیدی در اکسایش کامل یک ماده در دمای 60°F (25°C) برای تبدیل آن به کربن، دیوکسید و آب مایع 60°F (25°C) است.

HCO - نفتگاز سنگین چرخه FCC.

HCGO - نفت گاز سنگین واحد کک سازی.

HEART CUT RECYCLE (بازگردانی برش مرکزی) - قسمت تبدیل نشده ای ماده ای که در معرض کراکینگ کاتالیزی قرار داشته و به واحد کراکینگ کاتالیزی بازگردانی شده است. این بخش بازگردانی شده در گستره جوش خوراک می جوشد و، طبق تعریف، شامل جریانهای ته مانده نیست. این

بازگردانی، موجب می شود که عملیات، با شدت کمتر انجام شود و کراکینگ اضافی و فراورده های موردنظر تعدیل می گردد.

HEMPEL DISTILLATION (تقطیر همپل) - تقطیر به روش روزمره در اداره معادن ایالات متحده آمریکا (در حال حاضر گروه انرژی نامیده می شود). نتایج حاصل، اغلب، با نتایج تقطیر TBP مبادله پذیر است.

HSR - فراورده سنگین تقطیر مستقیم. معمولاً نفتایی است که به صورت جریان جانبی از برج تقطیر اتمسفری خارج می شود.

HVGO - نفت گاز سنگین خلا. جریان جانبی از برج تقطیر در خلا.

IBP - نقطه جوش آغازی یک برش، معمولاً بر مبنای ASTM.

IVT - دمای تبخیر آغازی یک برش، معمولاً بر مبنای تقطیر آزمایشی نفت خام.

ISOMERATE (ایزومرات) فراورده فرایند همپارش.

ISONERIZATION (همپارش) - بازآرایی مولکولهای هیدروکربنی راست زنجیر برای تشکیل فراورده های هیدروکربنی شاخه دار. پنتانها و هگزانها که تبدیل آنها دشوار است، با استفاده، از آلومینیم کلرید یا کاتالیزگرهای فلزی گرانبها همپارش شده به اجزای اختلاطی بنزین با عدد اکتان نسبتاً بالا تبدیل می شوند. بوتان نرمال را می توان همپارش کرده قسمتی از خوراک ایزوبوتان مورد نیاز برای فرایندهای آلکیل دار کردن را تهیه کرد.

KEROSINE (نفت سفید) - یک فراورده میان تقطیر متشکل از ماده ای با گستره جوش ۳۰۰ تا ۵۵۰^۰F. برش دقیق آن را می توان با استفاده از نفت سفید آماده با مشخصات مختلف تهیه کرد.

LAMP SULFOR (گوگرد چراغ لامپا) - مقدار کل گوگرد موجود در هر واحد از فرآورده مایع. تعیین آن به روش سوزاندن نمونه به طوری که گوگرد موجود به گوگرد دیوکسید تبدیل شود انجام می گیرد و به صورت کمی اندازه گیری می شود. گوگرد چراغ لامپا یک مشخصه دقیق برای سوختهای تمام موتورها، تراکتورها و مشعلهاست؛ ASTM D-1266.

LCO - نفت گاز سبک چرخه FCC

LCGO - نفت گاز سبک واحد کک سازی.

LEAD SUSCEPTIBILITY (حساسیت سرب) - تغییرات عدد اکتان بنزین به صورت

تابعی از مقدار سرب ترا ایل.

LHSV - سرعت فضایی ساعتی مایع؛ حجم خوراک در هر ساعت به ازای حجم واحد کاتالیزگر.

LHV - ارزش گرمایشی حد پایین سوختها (گرمای خالص احتراق). گرمای تولیدی در اکسایش کامل مواد در دمای $60^{\circ}F$ ($25^{\circ}C$) و تبدیل آن مواد به کربن دیوکسید و بخار آب در دمای $60^{\circ}F$ ($25^{\circ}C$).

LIGHT ENDS (سبکترین ترکیبات) - بخشهای هیدروکربنی در گستره جوش بوتان و ترکیبات

سبکتر.

LNG - گاز طبیعی مایع یا متان مایع.

LIQUEFIED PETROLEUM GAS (LPG) (گاز نفتی مایع) سبکترین گازهای مایع که

برای گرمایش خانگی و پخت و پز به مصرف می رسد. این گاز معمولاً حاوی ۹۵٪ پروپان، و ۵ درصد اتان، و بوتان به طور مساوی است. این گاز می تواند یکی از چند مخلوط مشخص پروپان و بوتان باشد که به صورت مایع تحت فشار در دماهای محیطی فروخته می شود.

LONG RESID (باقیمانده بلند) - جریان های ته مانده ی برج تقطیر اتمسفری.

LSD- فرآورده تقطیر مستقیم. جریان نفتای زودجوش حاصل از تقطیر اتمسفری که معمولاً از پنتانها و هگزانها تشکیل شده است.

LVGO- نفت گاز سبک خلا؛ جریان جانبی از برج تقطیر در خلا.

MABP- نقطه جوش متوسط مولی:

$$MABP = \sum_{i=1}^n X_i T_{bi}$$

MeABP- نقطه جوش متوسط میانگین:

$$MeABP = (MABP + CABP)/2$$

MID-BOILING POINT (نقطه جوش میانی)- دمایی که معمولاً بر مبنای تقطیر آزمایشی نفت خام تعیین می شود و در آن دما، نصف ماده یک برش بخار می شود.

MID-PERCENT POINT (نقطه درصد میانی) - دمای بخار که در آن نصف ماده یک برش بخار می شود. نقطه درصد میانی، اغلب به جای حدود دما، برای توصیف یک برش به کار می رود.

MIDDLE DISTILLATES (میان تقطیرها)- برشهای تقطیر آتشدانی اتمسفری که در گستره دمای تبخیر ۳۰۰ تا ۷۰۰⁰F می جوشند. برشی دقیق به کمک مشخصات فرآورده تعیین می شود.

MOTOR OCTAN NUMBER (MON, ASTM ON, F۲) (عدد اکتان موتوری)- معیار مقاومت در مقابل خود افروزش (کوبش) بنزین در شرایط آزمایشگاهی که با عملکرد جاده در شرایط رانندگی در شاهراهها همبسته است. درصد حجمی ایزواکتان در مخلوط ایزواکتان و n- هپتان که با شدت یکسان با سوخت مورد آزمون، کوبه ایجاد می کند. یک موتور آزمونی استاندارد که در شرایط استاندارد (۹۰۰ rpm) کار می کند، به کار می رود. این آزمایش به شرایط بهینه یک اتومبیل نزدیک است؛ ASTM D-۲۷۲۳.

MTBE-متیل-t-بوتیل اتر. یک منبع اختلاط بنزین اکسیژنات با عدد اکتان بالا که در واکنش متانول با ایزوبوتیلن تولید می شود.

NAPHTHA (نفتا) - یک برش تقطیر در گستره C_5 ($216^{\circ}C$) ($420^{\circ}F$). نفتاها طبق برشهای تقطیر واقعی به نفتاهای سبک، میانی، سنگین، و بکر بسیار سنگین، تقسیم می شوند. نتیجه عملیات تقطیر واقعی به شرح زیر خواهد بود:

نفتای بکر سبک - $C_5-160^{\circ}F$ ($C_5-71^{\circ}C$)

نفتای بکر میانی - $160-280^{\circ}F$ ($71-138^{\circ}C$)

نفتای بکر سنگین - $280-380^{\circ}F$ ($138-193^{\circ}C$)

نفتاها که اجزای تشکیل دهنده اصلی بنزین هستند، معمولاً برای تبدیل به بنزین مرغوب، در معرض فراورش قرار می گیرند.

NAPHTHALENE (نفتالن) - یک ترکیب آروماتیکی دو حلقه ای در گستره جوش سوخت جت.

NAPHTHEN (نفتن) - یک ترکیب سیکلوپارافینی که پارافین با ساختار حلقوی است.

NEUTRALIZATION NUMBER (عدد خنثی شدن) - مقدار اسید یا باز لازم برای خنثی شدن تمامی ترکیبات بازی یا اسیدی موجود در مقدار مشخصی از نمونه. این عدد؛ معیار مقدار اکسایش یک فراورده در انبار کردن یا به هنگام استفاده است با: $ASTM D-664, 97$.

NEUTRAL OIL (نفتهای خنثی) - نفتهای کم رنگ یا قرمز با گرانیروی پایین که از طریق تقطیر نفتهای موم (واکس) زدایی شده تولید می شوند.

OLEFIN (اولفین) - یک مولکول هیدروکربنی سیرنشده که بین دو اتم کربن آن یک اتصال دوگانه وجود دارد.

OLEFIN SPACE VELOCITE (سرعت فضایی اولفین) - حجم اولفین پر شده در یک ساعت در داخل یک واکنشگاه آلکیل دار کردن، تقسیم بر حجم اسید موجود در واکنشگاه.

OXYGENATE (اکسیژنات) - هر ترکیب آلی حاوی اکسیژن. این اصطلاح، به طور اخص در صنعت نفت، به ترکیبهای آلی حاوی اکسیژن، مانند اتر و الکل‌هایی گفته می‌شود که به سوختها افزوده می‌شوند تا کربن مونوکسید موجود در دود خروجی از موتورها تقلیل یابد.

PARAFFIN (پارافین) - یک ترکیب هیدروکربنی سیرشده که در آن، تمامی اتمهای کربن موجود در مولکول، با پیوندهای ساده به یکدیگر متصل اند.

RERFORMANCE RATING (ظرفیت عملکرد) - روشی ارائه کیفیت یک بنزین با اکتان بالا نسبت به ایزواکتان این ظرفیت برای سوختهایی به کار می‌رود که کیفیت آنها بالاتر از ایزواکتان است.

PETROLATUM (پترولاتوم) - موم (واکس) ریزبلور.

PIPESTILL (کوره برج تقطیر) گرمکن یا کوره شامل چندین لوله که از طریق آنها، نفت، ضمن گرم شدن یا بخار شدن، پمپ می‌شود. در کوره های تقطیر گازهای اتلافی، گاز طبیعی، یا نفتهای سنگین، سوزانده می‌شود و چون این کوره ها گرمایش سریع با فشارها و دماهای بالا ایجاد می‌کنند، برای کراکینگ گرمایی، و همچنین، برای عملیات تقطیر، دستگاههای سودمندی هستند.

POLYMERIZATION (بسپارش) - ترکیب دو یا چند مولکول سیرنشده به منظور تشکیل مولکولهای سنگینتر. پروپیلنها و بوتیلنها نخستین خوراکیها برای فرایندهای بسپارشی پالایشگاهی محسوب می‌شوند و در این فرایندها از فسفریک اسید جامد یا مایع، به عنوان کاتالیزگر، استفاده می‌شود.

POSTED OCTANE NUMBER (عدد اکتان اعلام شده) - متوسط حسابی عدد اکتان پژوهشی و عدد اکتان موتوری. در ایالات متحده آمریکا، این عدد اکتان به دستور دولت فدرال بر روی پمپهای توزیع بنزین ثبت می‌شود.

POUR POINT (نقطه ریزش) - پایینترین دمایی که در آن، روغن نفتی جاری می شود یا ریزش می کند مشروط بر اینکه بدون اغتشاش، با یک روند کنترل شده خنک شود. نقطه ریزش یک مشخصه دقیق فراورده های میان تقطیر است که در آب و هوای سرد مصرف می شوند؛ ASTM D-99.

POUR BLENDING INDEX (PBI) (شاخص ریزش در اختلاط) - مقدار تجربی مربوط به نقطه ریزش، که اختلاط حجمی نقاط ریزش اجزای مختلف اختلاط را میسر می سازد. این روش اختلاط، صحیح ترین روش برای اختلاط بخشهای مشابه یک نفت خام معین است.

RAFFINATE (محصول پالایش) - باقیمانده بازیافتی از فرایند استخراج. یک مثال، استخراج آروماتیکها از فراورده های سنگین مولکول به وسیله فورفورال است. محصول پالایش، نسبتاً عاری از آروماتیکهایی است که دارای مشخصه های گرانی - دمایی ضعیف هستند (VI پایین؛ سرعت تغییر زیاد گرانی با دما).

RAMSBOTTOM CARBON RESIDUE (باقیمانده کربنی رامزباتم) - معیار پتانسیل تشکیل کربن (مقدار کک تشکیل شده) یک بخش نفتی. این مشخصه با استفاده از یک روش استاندارد آزمایشگاهی تعیین می شود که طی آن، نمونه در معرض شرایط کراکینگ گرمایی شدید قرار می گیرد. توصیه شده است که این مشخصه، جایگزین کربن کنرادسون شود؛ ASTM D-524. باقیمانده کربن بر حسب درصد وزنی نسبت به نمونه اصلی بیان می شود.

RECONSTITUTED CRUDE (نفت خام بازسازی شده) - نفت خام خاصی که به آن بخشی از یک نفت خام خاص افزوده شده است تا حجم یک فراورده را که با نفت خام اصلی تأمین نمی شود، تأمین کند.

REDUCED CRUDE (نفت خام کاهیده) - نفت خامی که گرانی API آن بر اثر تقطیر اجزای سازنده زود جوش سبکتر، تقلیل یافته است.

REFORMATE (رفرمات) - نفتای تبدیل شده ای که عدد اکتان آن به روش رفرمینگ کاتالیزی یا گرمایی ارتقاء یافته است.

REFORMING (رفرمینگ یا تبدیل) - تبدیل بخشهای نفتا به فراورده هایی با عدد اکتان بالا. رفرمینگ گرمایی، اساساً یک فرایند کراکینگ سبک است که در مورد نفتاهای سنگین به کار می رود تا بهره های تولید هیدروکربنهایی با گستره جوش بنزین را افزایش دهد. رفرمینگ کاتالیزی در مورد بخشهای مختلف تقطیر مستقیم و نفتای کراکینگ شده اعمال می شود و عمدتاً شامل هیدروژن زدایی نفتنها و تبدیل آنها به روش آروماتیکیهاست. چند کاتالیزر از جمله پلاتین و پلاتین-رنیم آلومین پایه به کار می روند. فشار جزئی هیدروژن در حد بالا حفظ می شوند تا از تشکیل کک اضافی پیشگیری شود.

REID VAPOR PRESSURE (RVP) (فشار بخار رایید) - فشار بخار یک فراورده در $100^{\circ}F$ که در حضور حجمی از هوا مساوی چهار برابر حجم مایع، تعیین می شود. مقدار فشار بخار رایید، راحتی روشن کردن و یا گرایش به خفه کردن موتور، و همچنین، مخاطرات انفجار و تبخیر را نشان می دهد؛ ASTM D-۳۲۳. این فشار بخار معمولاً بر حسب kPa یا psig بیان می شود.

RESEARCH OCTANE NUMBER (RON, CFRR, F-۱) (عدد اکتان پژوهشی) - درصد حجمی ایزواکتان در مخلوط ایزواکتان و n-هپتان که شدت کوبه هایی که ایجاد می کند به اندازه کوبه های ایجاد شده به هنگام آزمون سوخت است. برای این کار از یک موتور آزمایشی استاندارد که در شرایط استاندارد (۶۰۰rpm) کار می کند استفاده می شود. نتایج حاصل با نتایج به دست آمده در یک موتور که با سرعت پایین یا با سرعت مناسب رانندگی در شهر کار می کند قابل مقایسه است؛ ASTM D-۲۷۲۲.

RESID RESIDUUM (باقیمانده) - قسمت تقطیر نشده نفت خام. معمولاً ته مانده های برجهای تقطیر اتمسفری و تقطیر در خلا.

ROAD OCTANE NUMBER (عدد اکتان جاده ای) - درصد حجمی ایزواکتان که برای اختلاط ایزواکتان و n-هپتان به منظور ایجاد کوبه آغازین در موتور خودرو ضروری است، با توجه به اینکه بار، سرعت و درجه پیش افت جرعه در موتور خودرو باید همسان با موتوری باشد که سوخت را آزمایش می کند.

SALT CONTENT (نمک موجود) - نفت خام معمولاً حاوی نمک های محلول در آب به صورت امولوسیون با نفت است. نمک موجود به صورت مقدار هم ارز سدیم کلرید بر حسب پوند در هزار بشکه (PTB) بیان می شود. گستره مقادیر نوعی ۱ تا ۲۰ PTB است. اگر چه PTB را نمی توان به سادگی به ppm وزنی تبدیل کرد ولی یک PTB تقریباً هم ارز ۳ppm است.

SAPONIFICATION NUMBER (عدد صابونی شدن) - نشانه ای از وجود چربی یا نفتهای چرب در یک فراورده معین. تعداد میلی گرمهای پتاسیم هیدروکسید لازم برای صابونی شدن یک گرم از نمونه.

SCF - حجم گاز بر مبنای "فوت مکعب استاندارد". شرایط استاندارد در کاربردهای نفت و گاز طبیعی، فشار مبنای ۱۴,۶۹۶psia و دمای مبنای $(15^{\circ}C)$ $(60^{\circ}F)$ است.

SELECTIVITY (گزینش پذیری) - تفاضل بین عدد اکتان پژوهشی و عدد اکتان موتور در یک بنزین معین. آلکیلات یک جزء سازنده عالی با حساسیت کم، و رفرمات، یک جزء سازنده با حساسیت زیاد برای بنزین است.

SERVICE FACTOR (ضریب مدت کارکرد) - کمیتی که مدت واقعی کارکرد یک واحد فرایندی را به کل مدت فراهم برای استفاده از آن واحد، مربوط می کند. ضرایب مدت کارکرد شامل توقفهای مورد انتظار، و همچنین، توقفهای غیرمنتظره است.

SEVERITY (شدت) - درجه شدت شرایط عملیاتی یک واحد فرایندی. این شدت را می توان با استفاده از عدد اکتان پژوهشی بدون سرب فراورده (واحد رفرمینگ)، درصد ناپدید شدن خوراک (کراکینگ کاتالیزی)، یا فقط شرایط عملیاتی، مشخص کرد.

SHORT RESID (باقیمانده کوتاه) - ته مانده های برج تقطیر در خلا.

SLACK WAX (موم (واکس) سرباره ای) - تولیدی در واکس زدایی از منابع پایه روغنهای روانسازی. این واکس هنوز هم حاوی مقداری روغن است که باید روغن زدایی شود و فراورده ای که واکس آماده است تولید گردد.

SMOKE POINT (نقطه دود) - آزمونی که طی آن کیفیت سوختن سوخته‌های جت، نفت سفید، و نفتهای روشنایی تعیین می گردد. این خاصیت به صورت ارتفاع شعله بدون دود برحسب میلی متر بیان می شود ASTM D-۱۳۲۲.

SLURRY OIL (نفت دوغابی) - نفت حاصل از ته مانده های برج تفکیک واحد FCC، حاوی ذرات کاتالیزگر FCC که به وسیله سیکلونهای واکنشگاه حمل شده اند. باقیمانده ته مانده های FCC نفت سنگین است.

SOUR OR SWEET CRUDE (نفت خام ترش یا شیرین) - یک روش نسبتاً عمومی برای دسته بندی نفتهای خام، بر اساس مقدار گوگرد موجود در آنهاست. از تعاریف مختلفی برای این دسته بندی استفاده می شود:

- Suor Crude (نفت خام ترش) - نفت خامی است که گوگرد موجود در آن بیش از ۰,۵ تا ۱,۰ درصد وزنی، یا هیدروژن سولفید (H_2S) موجود در آن، ۰,۰۵ cu ft، یا بیشتر، در هر ۱۰۰ صد گالن است، بجز نفت خام تگزاس غربی که همواره، بدون توجه به هیدروژن سولفید موجود در آن، نفت خام ترش تلقی می شود. نفت خام های کشورهای عربی از جمله نفت های پر گوگرد هستند ولی ترش محسوب نمی شوند زیرا آنها حاوی ترکیبات گوگرددار شدیداً فعال نیستند.

- Sweet Crude (نفت خام شیرین) - به عنوان یک شاهد از تعاریف بالا، نفت خام شیرین، حاوی مقدار کوچکی هیدروژن سولفید محلول است یا اصلاً حاوی هیدروژن سولفید نیست ولی مقادیر اندکی مرکاپتان یا سایر ترکیبات گوگرد در آن وجود دارد.

SPACE VELOCITY (سرعت فضایی) - حجم (یا وزن) و/ یا مایعی که در زمان معین از فضای کاتالیزگر یا واکنشگاه عبور می کند، تقسیم بر حجم (یا وزن) کاتالیزگری که سیال از آن می گذرد. سرعتهای فضایی بالا با زمانهای واکنش کوتاه مطابقت دارند. LHSV و WHSV را ببینید.

STRAIGHT-RUN GASOLINE (بنزین تقطیر مستقیم) - بخش بنزین کراکینگ نشده که از نفت خام تقطیر شده است. بنزین های تقطیر مستقیم عمدتاً حاوی هیدروکربنهای پارافینی بوده و در مقایسه با بنزینهای کراکینگ شده حاصل از منبع نفت خام معین، دارای مقادیر اکتان پایینتری هستند.

SYNTHETIC CRUDE (نفت خام سنتزی) - فرآورده باگستره جوش عریض، حاصل از کراکینگ کاتالیزی، کک سازی، هیدروکراکینگ یا سایر عملیات توأم با تغییر ساختار شیمیایی.

SWEETENING (شیرین کردن) - حذف ترکیبات گوگردی موجود در یک فرآورده نفتی یا تبدیل آن ترکیبات گوگردی به مواد بی ضرر، یا به کارگیری یکی از روشهای فرایندی متعدد (عمل آوری دکتر، شستشو با قلیا و آب، و غیره).

TA - آلکیلات کل یا آلکیلات واقعی (آلکیلات C_5^+).

TAEE - آمیل اتیل اتر، یک ترکیب اختلاطی بنزین اکسیژنات با اکتان بالا، که از واکنش دادن ایزوآمیلن (ایزوپنتیلن) با اتانول حاصل می گردد.

t-TAME - آمیل متیل اتر. یک ترکیب اختلاطی بنزین اکسیژنات با عدد اکتان بالا، که از واکنش دادن ایزو آمیلین (ایزوپنتیلین) با متانول حاصل می گردد.

TAIL GAS (گاز خر و جی) گازهای سبک (C_1 تا C_3 و H_2) تولیدی به صورت فرآورده های جنبی فراورشهای پالایشگاهی.

TBP DISTILLATION (تقطیر TBP) - تقطیر پانزده - پنج (۱۵/۵) را ببینید.

TETRETHYL LEAD (سرب تترا اتیل) یک افزودنی ضد کوبه برای بنزین که اکنون در ایالات متحده آمریکا مصرف نمی شود.

THEORETICAL PLATE (سینی نظری) - یک واحد تماس نظری سودمند در محاسبات تقطیر، جذب، و استخراج. بخارات و مایع خروجی از چنین واحدی باید در شرایط دما و فشار مورد استفاده، در تعادل باشند. یک صفحه یا سینی تفکیک کننده واقعی، معمولاً، از سینی نظری، کم تاثیرتر است. نسبت تعداد صفحات نظری لازم برای انجام جداسازی تقطیری معین به تعداد صفحات واقعی به کار گرفته شده، بازدهی سینی کلی واحد تفکیک را تعیین می کند.

TOPPING (سبک زدایی) - حذف فراورده های سبک نفت خام به روش تقطیر. بدین ترتیب در ته مانده های دستگاه تقطیر، تمامی اجزای متشکله سنگین باقی می ماند.

TREAT GAS (گاز عمل آوری) - گازهای سبک، معمولاً حاوی هیدروژن زیاد، که برای فرایندهای عمل آوری با هیدروژن در پالایشگاهها، از قبیل گوگردزدایی با هیدروژن ضروری هستند. گاز عمل آوری برای گوگردزدایی با هیدروژن، معمولاً، گاز خروجی از رفرمینگ کاتالیزی با فراورده واحد هیدروژن است.

pipestill-TUBE STILL را ببینید.

U.S BUREAU OF MINES ROUTINE METHOD DISTILLATION (تقطیر به روش روزمره در اداره معادن ایالات متحده آمریکا) تقطیر همپل را ببینید.

VAPOR LOCK INDEX (شاخص قطع جریان به وسیله بخار) - معیاری برای گرایش بنزین به تولید بخارات اضافی در لوله سوخت رسانی، که بدین ترتیب، سوخت مایع جابه جا می شود و متعاقباً کار عادی موتور متوقف می گردد. شاخص خفه کردن با بخار، معمولاً به RVP و درصد تقطیر شده در $(70^{\circ}C)$ $158^{\circ}F$ ارتباط دارد.

VGO - نفت گاز خلا. جریان جانبی از برج تقطیر در خلا.

VIRGIN STOCKS (منابع بکر) - روغنهای نفتی دست نخورده ای که کراکینگ نشده اند یا در معرض هیچ گونه عمل آوری قرار نگرفته اند که در نتیجه در اجزای سازنده آنها تغییر شیمیایی قابل ملاحظه ای ایجاد نشده است.

VISCOSITY (گرانروی) - مقاومت داخلی در مقابل جاری شدن مایع، گرانروی نامیده می شود. خاصیت مایعات در معرض جریان که موجب ایجاد مقاومت در آنها در مقابل تغییر شکل لحظه ای یا بازآرایی لحظه ای اجزای آنها بر اثر اصطکاک داخلی می شود. گرانروی، معمولاً به صورت تعداد ثانیه های لازم برای جریان یافتن مقدار استاندارد نفت در یک دستگاه استاندارد، در دمای معین، اندازه گیری می شود. مقیاسهای گرانروی مرسوم در عمل عبارتند از: سیبالت اونیورسال، سیبالت فورول، و سینماتیک [استوکس یا سانتی استوکس (cSt)].

VOLATILITY FACTOR (ضریب فراریت) - یک کمیت تجربی که عملکرد بنزین خوب را با توجه به فراریت، نشان می دهد. این، شامل شرایط کار واقعی خودرو و ضرایب آب وهوایی است. ضریب فراریت، معمولاً به صورت تابعی از RVP، درصد بخار شده در $(70^{\circ}C)$ $(158^{\circ}F)$ ، و درصد بخار شده در $(100^{\circ}C)$ $(212^{\circ}F)$ تعریف می شود. این ضریب، عاملی است در جهت پیشگویی میزان گرایش بنزین به خفه کردن با بخار.

VRC - نفت خام کاهیده در برج خلا؛ ته مانده های برج تقطیر در خلا.

WABP - نقطه جوش متوسط وزنی:

$$WABP = \sum_{i=1}^n X_{wi} T_{bi}$$

که در آن،

$$X_{wi} = \text{بخش وزنی جزء سازنده } i$$

$$T_{bi} = \text{نقطه جوش متوسط جزء سازنده } i$$

WHSV - سرعت فضایی ساعتی وزنی؛ وزن خوراک در ساعت به ازای وزن واحد کاتالیزگر.

WICK CHAR (زغال روی فتیله) - آزمایشی است که کیفیت سوختن نفت سفید یا نفت مولد روشنایی را نشان می دهد. این عامل به صورت وزن قشرهای رسوبی باقیمانده بر روی فتیله بر اثر سوختن مقدار مشخصی از نمونه سوخت، تعریف می شود.

منابع :

- ۱- مبانی پالایش نفت / گیتی ابوالحمد / انتشارات دانشگاه تهران / ۱۳۷۵
- ۲- پالایش نفت (فناوری و اقتصاد) / James H . Gary , Glenn E. Handwerk / ترجمه : سید مهبد مهدی بصیر ، محمدباقر پورسید ، گیتی ابوالحمد / مرکز نشر دانشگاهی / ۱۳۸۰
- ۳- قسمتهایی از تحقیق های دانشجویان