

مروری بر فرآیند

# پالایش نفت

فهرست

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳	مقدمه
	<b>بخش اول - مشخصات نفت خام و فرآورده های نفتی</b>
	<b>فصل اول</b>
۵	فرآورده های نفتی و مشخصات آنها
۵	مقدمه
۵	فرآورده های نفتی
۶	روشهای آزمایش فرآورده های نفتی
۱۵	بررسی مشخصات فرآورده های نفتی
	<b>فصل دوم</b>
۲۸	ترکیب نفت خام و روشهای شناسایی آن
۲۸	ترکیب نفت خام
	<b>فصل سوم</b>
۳۱	مشخصات شیمی فیزیکی فرآورده های نفتی
	<b>بخش دوم - پالایشگاه و فرآیندهای پالایش</b>
	<b>فصل اول</b>
۳۶	روشهای ساخت در پالایشگاه
۳۶	مقدمه
۳۷	جریان کلی مواد در پالایشگاه
	<b>فصل دوم</b>
۴۰	نمک گیری از نفت خام
۴۰	مقدمه
۴۰	شرح فرآیند نمک گیری
	<b>فصل سوم</b>
	<b>تقطیر</b>
۴۲	مقدمه
۴۲	کلیاتی در مورد تقطیر
۴۳	چند نوع تقطیر آزمایشگاهی
۴۵	عملیات تقطیر
۴۷	تقطیر نفت خام
	<b>فصل چهارم</b>
۵۳	فرآیندهای تصفیه و تخلیص فرآورده های نفتی
۵۴	تصفیه شیمیایی
۵۷	تصفیه با هیدروژن

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
	<b>فصل پنجم</b>
۶۰	رفرمینگ
۶۰	خوراک
۶۱	واکنشها
۶۳	کاتالیزور
۶۴	بازسازی کاتالیزور
۶۴	شرح واحد رفرمینگ
	<b>فصل ششم</b>
	<b>کراکینگ</b>
۶۹	فرآیند کراکینگ حرارتی
۶۹	فرآیند کراکینگ کاتالیزوری
۷۴	فرآیند هیدروکراکینگ
۷۵	فرآیند هیدروکراکینگ
	<b>فصل هفتم</b>
۷۶	فرآیند الکیلاسیون
	<b>فصل هشتم</b>
۷۷	فرآیند پلیمری
	<b>فصل نهم</b>
۷۹	فرآیند ایزومری
	<b>بخش سوم - واحد تقطیر مایعات نفتی</b>
	<b>فصل اول</b>
۸۲	معرفی واحد تقطیر
۸۲	مقدمه
۸۲	منابع تأمین خوراک
۸۳	محصولات
۸۳	سیستم پالایش واحدهای تقطیر
	<b>فصل دوم</b>
۸۴	شرح فرآیند
۸۴	شرح فرآیند

## به نام آنکه جان را فکرت آموخت

### مقدمه

لزوم آشنایی پرسنل واحد تقطیر با اصول و مبانی پالایش نفت و آگاهی و درک عمیقتر از فرآیند تقطیر ( و به طور گسترده تر ، فرآیند پالایش نفت خام ) ؛ ما را بر آن داشت تا به گردآوری مجموعه ای از اطلاعات مورد نیاز در این زمینه بپردازیم . چرا که معتقدیم افزایش آگاهی افراد نسبت به فرآیند و تجهیزات مربوطه ، در بهبود راهبری و بهره برداری از تأسیسات و افزایش بهره وری تأثیر بسزایی خواهد داشت .

جزوه حاضر خلاصه ای از کتاب مبانی پالایش نفت نوشته خانم دکتر گیتی ابوالحمد ، استاد دانشگاه تهران می باشد ، که به همت آقایان محسن بیات ترک ، احسان خطیبی و سید احسان جعفری نژاد تهیه شده است . در گردآوری این مجموعه سعی بر آن بوده ، تا ضمن ارایه مطالب و موضوعات به طور کامل ، از بیان مطالب تخصصی ، محاسباتی و خارج از حوصله خواننده ، پرهیز گردد . امید است ، این جزوه در جهت افزایش دانش پرسنل و دیگر علاقه مندان مفید واقع گردد .

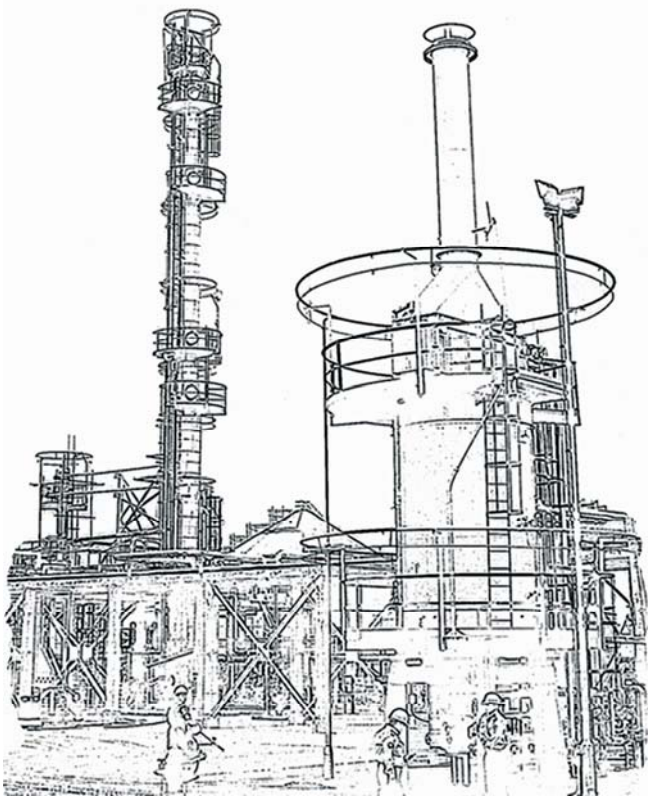
محمد ایمانی فر

واحد تقطیر مایعات نفتی

پاییز ۱۳۸۶

# بخش اول

مشخصات نفت خام و فرآورده های نفتی



## فصل اول

### فرآورده های نفتی و مشخصات آنها

#### مقدمه

نفت خام اساساً از هیدروکربنهای پارافینی، نفتنی و آروماتیک تشکیل شده است. علاوه بر این مقدار کمی ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار، اکسیژن دار و مقدار جزئی فلزات نیز در نفت خام وجود دارد.

ترتیب و تنظیم عملیات مختلفی که باید در پالایشگاه بر روی نفت خام انجام گیرد، مستلزم شناسایی موارد زیر است:

- فرآورده های نفتی و مشخصات آنها

- ترکیب نفت خام

- خواص شیمیایی فیزیکی فرآورده های نفتی

#### فرآورده های نفتی

فرآورده های هر پالایشگاه را می توان در یکی از سه گروه زیر قرار داد:

- فرآورده های تمام شده که میتوانند مستقیماً مصرف شوند مانند بنزین و نفت گاز.

- فرآورده های نیمه تمام که به عنوان پایه در مخلوطهای بعدی به کار می روند و برای بهبود کیفیت نیاز به مواد

افزودنی مختلف دارند، مانند برشهای پایه روان کننده برای ساخت روغنها.

- فرآورده های جنبی یا واسطه ای نظیر مواد اولیه پتروشیمی.

طبقه بندی فرآورده های نفتی اصلی به ترتیب افزایش جرم مولکولی به قرار زیر است:

۱- گازهای سبک: این گازها شامل هیدروژن و هیدروکربن های سبک می باشند و عنوان سوخت صنعتی و یا

ماده اولیه پتروشیمی به کار می روند.

۲- گازهای مایع شده (L.P.G=Liquefied Petroleum Gases): این گازها عبارتند از پروپان و بوتان و یا مخلوط

تجارتی این دو که به عنوان سوخت خانگی یا صنعتی می باشد.

۳- بنزین (Gasoline): به عنوان سوخت موتورهای اتومبیل می باشد.

- ۴- بنزینهای مخصوص و نفتا (Naphtha): به عنوان حلال رنگها و حلال صنعتی در استخراج روغنها و عطرها به کار می روند .
- ۵- سوخت جت (Jet Fuel): در موتورهای واکنشی ، توربینهای گازی و موشکها مصرف می شوند .
- ۶- نفت سفید (Kerosene): در انواع چراغها برای ایجاد روشنایی و گرما به کار می رود .
- ۷- گازوئیل یا نفت گاز (Diesel Oil): به عنوان سوخت موتورهای دیزلی مصرف می شود .
- ۸- نفت سوخت سبک: به عنوان سوخت تاسیسات حرارتی خانگی یا تاسیسات صنعتی کم قدرت به کار می رود .
- ۹- روغنهای سبک (Spindles): هم به عنوان پایه در ترکیب روغنهای موتور و هم به عنوان روان کننده در مکانیک ظریف به کار می رود .
- ۱۰- روغنهای سنگین (Bright Stock): به عنوان پایه با گرانروی بالا در ترکیب روغنهای موتور وارد می شود .
- ۱۱- روغنهای سیلندر (Cylinder Oil): در ماشین های بخار و صنایع سنگین به مصرف می رسند .
- ۱۲- پارافینها و مومها (Waxes): در عایقکاری الکتریکی و حفاظت مواد غذایی کاربرد دارند .
- ۱۳- نفت سوخته های سنگین (Heavy Fuel Oil): به عنوان سوخت تاسیسات حرارتی پر قدرت و سوخت دیزلهای بزرگ .
- ۱۴- آسفالت و قیر (Asphalt & Bitumen): مصارف آن در جاده سازی و ساختمانها ست .
- ۱۵- کک (Coke): به عنوان سوخت صنعتی و نیز در ساخت الکتروودها به کار می رود .

### روشهای آزمایش فرآورده های نفتی

در این قسمت تعدادی از معمولترین آزمایشهای استاندارد که برای تعیین مشخصات فرآورده های نفتی به کار می روند، ارائه می شود:

#### ۱- چگالی

نسبت جرم معینی از نمونه در دمای t به جرم همان حجم آب در دمای استاندارد می باشد . انتخاب حالت استاندارد در t=48C باعث می شود ، که مقادیر چگالی و چگالی نسبی یکی باشد . در فرانسه چگالی در 208C اندازه گیری می شود :

$$d_4^{20} = \frac{\text{جرم حجم معینی از نمونه در } 20^{\circ}\text{C}}{\text{جرم همان حجم آب در } 4^{\circ}\text{C}}$$

در کشورهای انگلیسی زبان کلمه Specific Gravity برای بیان چگالی به کار می رود .

در مورد فرآورده های نفتی دمای استاندارد 608F انتخاب شده است ، و چگالی نسبی به صورت sp.gr.60/608F بیان

می شود .

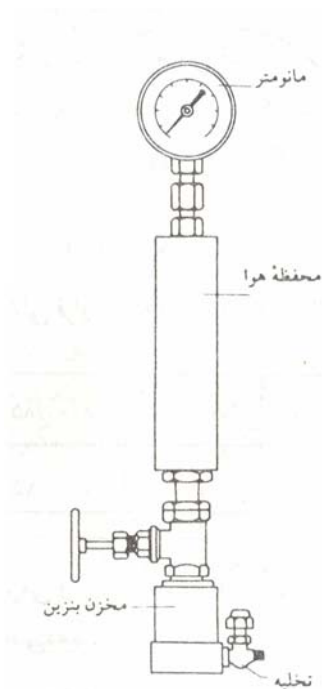
در سیستم آمریکایی چگالی فرآورده های نفتی به صورت درجه 8API بیان می شود:

$$8API = 141.5 / (sp.gr.60/60 \text{ 8F}) - 131.5$$

## ۲- فشار بخار رد (R.V.P)

آزمایش فشار بخار مختص فرآورده های سبک (بنزین-گاز مایع) است. دستگاه مربوطه شامل ظرف حاوی نمونه، محفظه یا اتاق هوا و مانومتر می باشد. این مجموعه در یک حمام ترموستاتیک 8F 100 قرار می گیرد. پس از رسیدن به تعادل فشار بخار در روی مانومتر رقم ثابتی را نشان می دهد که همان فشار بخار رد می باشد.

نکته: به علت وجود هوا در دستگاه، فشار اندازه گیری شده فشار حقیقی نمونه نیست. اهمیت این آزمایش به لحاظ نشان دادن میزان فرآورده های بسیار سبکی است، که از نظر ایمنی باید مورد توجه قرار گیرد.



دستگاه اندازه گیری فشار بخار Reid

## ۳- تقطیر ASTM

دستگاه تقطیر شامل بالن تقطیر، لوله کندانسور غوطه ور در مخلوط آب و یخ و استوانه مدرج برای جمع آوری نمونه تقطیر شده می باشد.

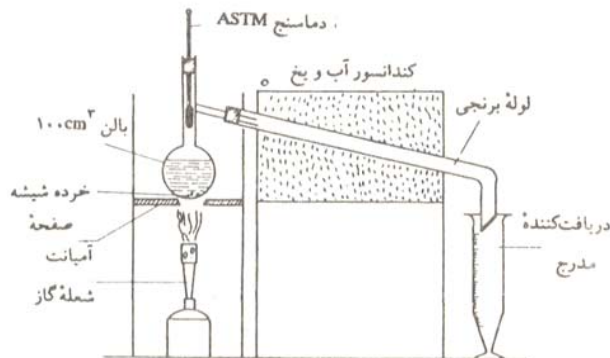
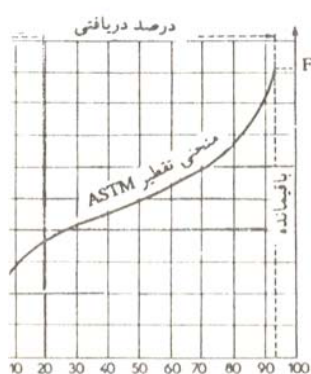
هنگام آزمایش، 100 cc نمونه با سرعت معینی تبخیر می شود. بخارهای حاصل پس از عبور از کندانسور، مایع شده در استوانه جمع آوری می شوند. در این آزمایش منحنی تغییرات دما بر حسب حجم تقطیر شده رسم می شود. حداکثر دما معرف نقطه نهایی تقطیر است، که مطابق با حجم کل تقطیر شده (d) می باشد. قسمتهای سنگینی که تقطیر نمی شوند، در بالن باقی می مانند (r). بیان حجمی تقطیر به قرار زیر است:



$$d+r+l=100$$

که  $l$  حجم تلف شده در تقطیر است. اغلب یک برش را به وسیله فاصله یا گستره جوش آن مشخص می کنند، که

عبارتند از: نقطه جوش اولیه - نقطه جوش نهایی = گستره جوش



دستگاه و منحنی تقطیر ASTM

#### ۴- رنگ (Color)

در این آزمایش رنگ نمونه را با رنگ شیشه های استاندارد مقایسه می کنند. در فرآورده های سبک، رنگ یکی از نشانه های کیفیت تفکیک است، مثلاً رنگ سیاه گازوئیل معرف حضور ذرات آسفالت در آن است.

#### ۵- نقطه اشتعال (Flash Point)

در این آزمایش مقداری معین نمونه در ظرف سر باز یا سر بسته با سرعت ثابت گرم می شود. هنگامی که مقدار کافی از ترکیبات فرار تبخیر و در بالای نمونه جمع می شود، باعث ایجاد جرقه می گردد. در این حال دمای نمونه نشان دهنده نقطه اشتعال است.

اگر گرم کردن نمونه ادامه یابد، به نقطه ای می رسیم که دیگر جرقه ایجاد شده خاموش نمی شود. این دما معرف نقطه احتراق (Fire Point) است. این آزمایش میزان مواد فرار نمونه را مشخص می کند و معلوم می کند که تا چه دمایی می توان یک فرآورده را بدون ایجاد خطر گرم کرد.

#### ۶- نقطه ابری شدن (Cloud Point) - نقطه ریزش (Pour Point)

اگر نمونه را به آهستگی و بدون به هم زدن سرد کنیم، دمایی که در آن نمونه کدر می شود و یا ابر شیری رنگ پدیدار می گردد، نقطه ابری شدن است و اگر سرد شدن را ادامه دهیم، نمونه به نقطه انجماد (Freezing Point) می رسد. اگر پس از انجماد نمونه کمی گرم شود، دمایی که نمونه شروع به مایع شدن می کند، نقطه ریزش است. هدف این آزمایش مشخص کردن میزان پارافین ها در روغن و یا مقدار هیدروکربنهای با نقطه انجماد بالا در سایر فرآورده های نفتی است.

به هنگام کار برد فرآورده های نفتی، به ویژه برای پمپ کردن آنها در زمستان باید نقطه ریزش آنها را در نظر داشت.

### ۷- گراندروزی (Viscosity)

گراندروزی میزان مقاومت داخلی یک سیال را در مقابل جریان نشان می دهد. در سیستم CGS، گراندروزی دینامیک یا مطلق بر حسب پواز بیان می شود.

یک پواز عبارتست از نیروی یک دین که سطح یک سانتیمتر مربعی را با سرعت یک سانتیمتر در ثانیه نسبت به سطح

$$\mu = \frac{\text{ظرف}}{\text{سرعت}} = \frac{M}{LT}$$

دیگری به فاصله یک سانتیمتر از آن جابجا می کند:

عکس گراندروزی، سیالیت نام دارد.

گراندروزی قابلیت پمپ شدن مواد و نوع جریان آنها در لوله ها را مشخص می کند.

### ۸- مقدار خاکستر (Ash Content) و باقیمانده کربن کنرادسون

مقدار خاکستر در فرآورده های سنگین اندازه گیری می شود. در این آزمایش نمونه را در یک بوتله حرارت داده و از اشتعال بخارها جلوگیری می کنند. سپس باقیمانده زغالی را در کوره قرار می دهند. پس از مدتی بوتله را از کوره خارج ساخته، سرد می کنند. آنچه در بوتله باقی می ماند، خاکستر نمونه است که اساساً از املاح معدنی غیر فرار تشکیل شده است. باقیمانده کربن کنرادسون در مورد فرآورده های غیر فرار اندازه گیری می شود. در این آزمایش نمونه در یک بوتله تبخیر و تجزیه می شود. سپس بخارها مشتعل می شوند. پس از پایان یافتن احتراق، باقیمانده را در بوتله تکلیس می کنند. بعد از سرد کردن بوتله، یک باقیمانده زغالی به دست می آید که باید مقدار خاکستر را از آن کم کرد تا باقیمانده کربن کنرادسون به دست آید.

مقدار خاکستر معرف باقیمانده جامدی است که یک فرآورده نفتی در بهترین شرایط احتراق، در سیلندر باقی می گذارد و باقیمانده کربن نشانگر تمایل سوخت به تشکیل کک و رسوبهای زغالی در طی احتراق ناقص است.

### ۹- درجه نفوذ (Penetration)

درجه نفوذ در فرآورده های جامد یا نیمه جامد (قیرها - گریسها - پارافینها - مومها) اندازه گیری می شود و برای طبقه بندی قیرهای جاده سازی به کار می رود.

### ۱۰- نقطه نرم شدن (Softening Point)

برای تعیین نقطه نرم شدن قیر از روش حلقه و ساچمه استفاده می شود. یک حلقه را روی صفحه قرار می دهند و از قیر گرم پر می کنند. پس از آنکه قیر سفت شد، روی قیر یک ساچمه فولادی استاندارد می گذارند و سپس این مجموعه را در حمام آب می گذارند و دمای آب را با سرعت معین افزایش می دهند. زمانی که ساچمه از قیر عبور کند، دما را می نویسند که همان نقطه نرم شدن قیر است.

### ۱۱- کشش قیر (Ductility)

نمونه قیری که در قالب قرار دارد را در یک حمام با دمای معین قرار می دهند و سپس فکهای که قیر را در میان گرفته اند، به تدریج از هم دور می شوند. قیر کشیده می شود و هنگامی که دو پاره شد، فاصله بین دو فک را اندازه می گیرند و به عنوان کشش قیر می نویسند.

### ۱۲- نقطه ترک (Frass)

یک صفحه نازک فولادی را با لایه نازکی از قیر می پوشانند و بین دو گیره قرار می دهند که به یک پایه وصل اند. مجموعه را در یک حمام سرد (استون ویخ کربنیک) قرار می دهند. در فواصل دمایی معین، صفحه قابل انعطاف را خارج نموده، خم می کنند. هنگامی که که شکافهایی در لایه قیر ایجاد شود، دمای مربوطه که همان نقطه ترک است را می خوانند.

### ۱۳- گوگرد

مقدار گوگرد فرآورده های نفتی با روشهای مختلفی مانند روش چراغ و روش بمب اندازه گیری می شود. در این روشها نمونه را در یک چراغ و یا بمب می سوزانند. گازهای حاصل از احتراق جذب محلولهای جاذب مناسب می شوند و سپس به روش تیتراژ یا به روش وزنی مقدار کل گوگرد در نمونه تعیین می شود. گوگرد خاصیت آرام سوزی بنزینها را کاهش می دهد. در اثر احتراق، گوگرد تبدیل به دی اکسید گوگرد می شود، که در حضور آب تولید اسید سولفوریک می کند و باعث خوردگی در لوله های اگزوز و دود کشها می شود. همچنین ترکیبات گوگردی مسائلی زیادی از نظر آلودگی محیط زیست به وجود می آورند.

### ۱۴- روشهای طبقه بندی سوختها

علاوه بر آزمایشهای سریعی که در آزمایشگاه بر روی فرآورده های نفتی انجام می شود، یک رشته آزمایش جهت شناخت کیفیت احتراق سوختهای موتور (بنزین و گازوئیل) وجود دارد که در موتور تک سیلندر استاندارد انجام می شود.

### کیفیت احتراق بنزین در موتورهای درون سوز

بر اساس رابطه زیر بازده حرارتی موتورهای درون سوز بستگی به نسبت تراکم دارد:

$$\eta = 1 - (1/R)^{n-1}$$

$\eta$  = بازده حرارتی

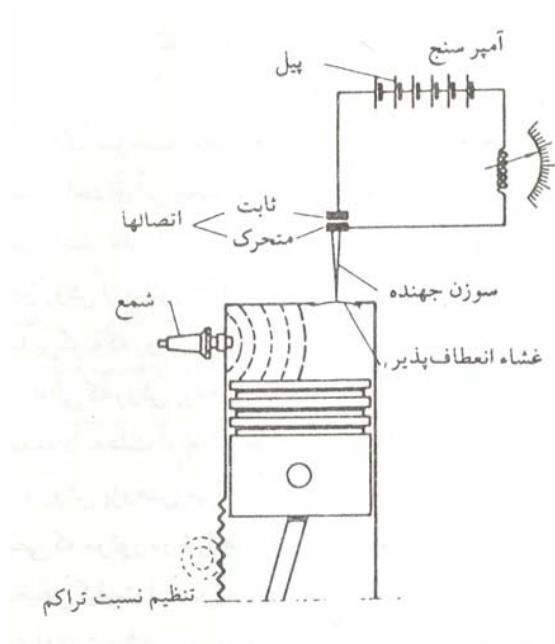
$n$  = نسبت گرمای ویژه در فشار ثابت به گرمای ویژه در حجم ثابت =  $C_p/C_v$

$$R = \text{نسبت تراکم} = \frac{\text{حجم سیلندر در ابتدای تراکم}}{\text{حجم سیلندر در انتهای تراکم}} = V/V_c$$

برای افزایش بازده موتور باید نسبت تراکم بالا برد، ولی اگر این نسبت از حد معینی تجاوز نماید، پدیده ای به نام تکه یا کوبش (Knock) که صدایی شبیه به کوبیدن چکش دارد در موتور بوجود می آید. تکه باعث گرم شدن بیش از حد موتور و افت قدرت آن می شود.

### موتور C.F.R

برای تعیین کیفیت احتراق که بستگی به ترکیب سوخت دارد، از موتور C.F.R استفاده می شود که یک موتور تک سیلندر با نسبت تراکم متغیر می باشد.



موتور C.F.R

در این موتور، بالا رفتن ناگهانی فشار ناشی از انفجار، باعث پرش سوزنی می شود که بر روی یک غشای قابل انعطاف قرار دارد و به این ترتیب مدار الکتریکی مربوط بسته می شود. در این مدار یک آمپر سنج وجود دارد که شدت جریان عبوری و در نتیجه کوبش را مشخص می کند.

### عدد اکتان (Octane Number)

مقیاس عدد اکتان (O.N.) برای مشخص کردن کیفیت احتراق سوخت موتورها به کار می رود. این مقیاس بر مبنای استعداد کوبش دو هیدروکربن خالص که دارای نقطه جوش نزدیکند قرار دارد:

- نرمال هپتان ( $nC_7H_{16}$ ) هیدروکربن پارافینی با زنجیر مستقیم هفت کربنی که خاصیت انفجاریش زیاد است و به طور قرار دادی عدد اکتانش صفر است.

- ایزو اکتان که در حقیقت ۲,۲,۴ تری متیل پنتان است، پارافین شاخه داری است که خاصیت غیر انفجاری دارد و عدد اکتانش را ۱۰۰ قرار داده اند.

برای اندازه گیری عدد اکتان یک سوخت از موتور CFR استفاده می شود. در این موتور کیفیت احتراق سوخت مورد نظر و مخلوطهای مختلفی از ایزو اکتان و نرمال پنتان مورد آزمایش قرار می گیرد.

عدد اکتان یک سوخت درصد حجمی ایزو اکتان در مخلوط با نرمال پنتان است. در صورتیکه کیفیت احتراق این مخلوط و سوخت مورد نظر هنگام آزمایش با یکی از روشهای استاندارد یکسان باشد.

عدد اکتان را به دو روش تعیین میکنند: ۱- روش پژوهش ۲- روش موتور

در هر دو روش از موتور CFR استفاده می شود. تفاوت اصلی این دو روش در شرایط عملیاتی آنهاست. روش موتور نشان دهنده رفتار یک سوخت در رانندگی با سرعت زیاد در جاده است، ولی روش پژوهش مشخصات سوخت را در رانندگی شهری و با سرعت کم نشان می دهد.

#### مواد ضد کوبش (Anti-Knock)

از سال ۱۹۲۲ در آزمایشگاههای «جنرال موتور» مشاهده شده بود که افزایش مقدار کمی از بعضی ترکیبات آلی - فلزی (آهن - سرب - قلع - ید - سلنیوم) به بنزین، باعث جلوگیری از تشکیل پراکسیدها شده، در نتیجه مانع حالت انفجاری سوخت می شود. پس از آزمایشات متعدد ترا اتیل سرب  $Pb(C_2H_5)_4$  را که میتوان تا  $8/10^4$  حجم به بنزین افزود، انتخاب کردند. ترا اتیل سرب مایعی سمی به چگالی  $1/66$  نا محلول در آب و با نقطه جوش حدود  $8C$  تا  $200C$  است. افزایش مقادیر اولیه سرب سبب افزایش عدد اکتان می شود، اما بالاتر از در صد معینی دیگر ترا اتیل سرب عدد اکتان را افزایش نمی دهد.

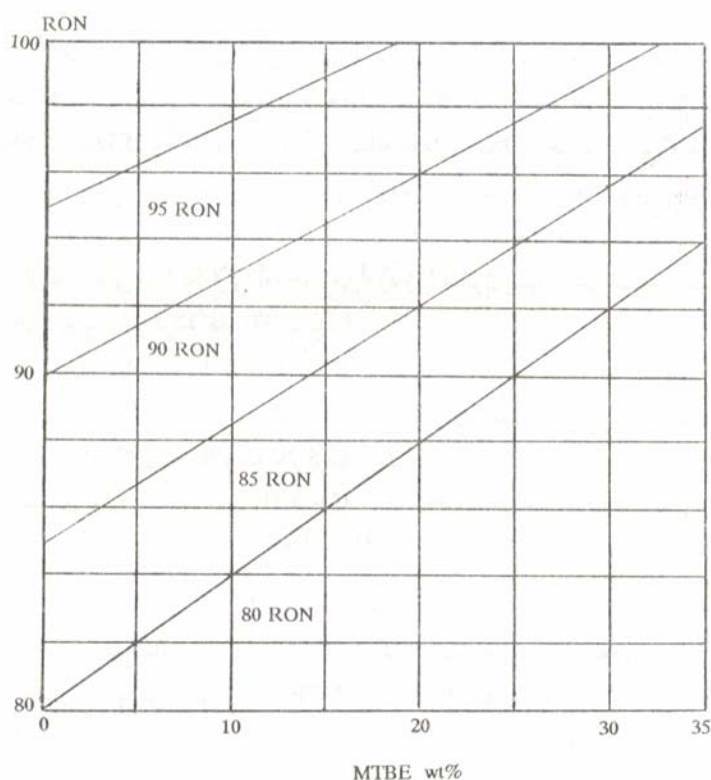
#### سایر مواد افزایش دهنده عدد اکتان

- الکلها و متیل ترشیتری بوتیل اتر جایگزین مناسبی برای ترا اتیل سرب می باشند. الکلها از مواد غیرهیدروکربنی هستند که به علت داشتن عدد اکتان بالا می توانند در بهبود خاصیت آرام سوزی بنزینها موثر باشند. در این مورد بیشتر از الکلهای سبک مانند متانول و اتانول استفاده می شود.

افزودن  $10\%$  متانول به بنزین عدد اکتان آنرا ۲ تا ۴ واحد افزایش می دهد، اما باعث فراریت خوردگی و حلالیت در آب می شود. یکی از مشکلات عمده کاربرد متانول در بنزین، مسأله دو فازی شدن مخلوط بنزین - متانول و ناپایداری این سیستم در دماهای پایین است. برای رفع این مشکل، از الکلهای بالاتر از متانول نظیر پروپانول و بوتانول به همراه خود متانول پیشنهاد شده است. همچنین متانول از نظر ایمنی بسیار سمی و تنفس آن خطرناک است.

#### - متیل ترشیتری بوتیل اتر (MTBE)

متیل ترشیتری بوتیل اتر هیدروکربن اکسیژن داری است که به عنوان یک افزایش دهنده عدد اکتان از دهه ۸۰ میلادی مورد توجه بوده است. متیل ترشیتری بوتیل اتر به فرمول  $CH_3-O-C(CH_3)_2-CH_3$  در اثر افزایش متانول به ایزو بوتن در حضور کاتالیزور اسیدی تولید می شود. MTBE در برابر اکسیداسیون پایدار است و به علت مشخصات فیزیکی مناسب و عدد اکتان بالا یک افزودنی عالی محسوب می شود. تنها اشکال آن گرانی است. شکل زیر افزایش عدد اکتان را در اثر افزودن درصد های مختلف MTBE به بنزینهای مختلف نشان می دهد.



### اثر افزایش MTBE بر عدد اکتان بنزینهای مختلف

از دیگر مواد افزاینده عدد اکتان مخلوط MTBE و الکل های  $C_4$  است، که علاوه بر خاصیت بالای آرام سوزی موجب افزایش قدرت موتور و کاهش مصرف بنزین و کاهش CO خروجی از اگزوز می شود.

### عدد پر فرمانس (Performance Number)

برای ارزیابی بنزین هواپیما از یک معیار قراردادی به نام عدد پر فرمانس استفاده می شود. این معیار به طور تجربی انتخاب شده است، که معرف بازده قدرت نسبت به حداکثر قدرت حاصل از ایزو اکتان در شرایط عمل مشابه باشد. به طور مثال عدد پر فرمانس برای یک سوخت در موتور معین، نشانگر آنست که قدرت ایجاد شده توسط این سوخت در حالت آرام سوزی تقریباً ۱۲۰٪ قدرتی است که ایزو اکتان در شرایط عمل مشابه می تواند تولید کند.

### کیفیت احتراق در موتورهای دیزلی

### عدد ستان (Cetane Number)

برای مشخص کردن کیفیت سوخت های دیزلی معیار عدد ستان را بکار می برند. معیار عدد ستان بر اساس کیفیت احتراق دو هیدروکربن مینا یعنی نرمال ستان ( $C_{16}H_{34}$ ) و آلفامتیل نفتالن قرار دارد. عدد ستان نرمال ستان به علت کوتاهی دوره تاخیر، ۱۰۰ در نظر گرفته شده است و عدد ستان آلفامتیل نفتالن به علت دوره تاخیر طولانی و در نتیجه کیفیت بد احتراق آن صفر قرار داده شده است.

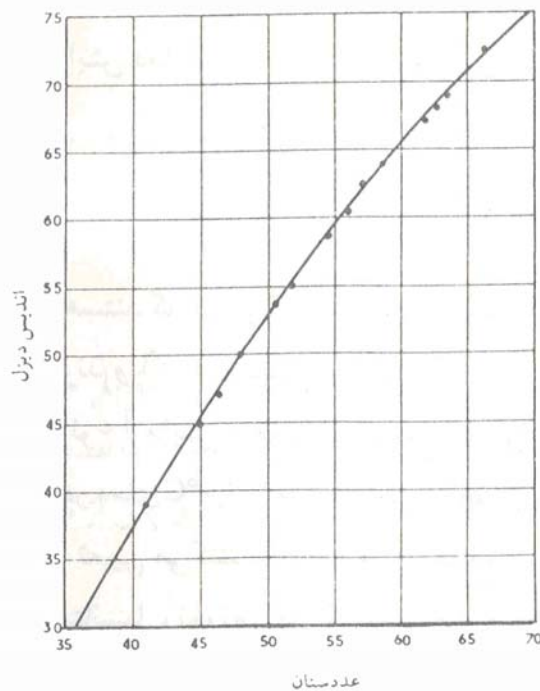
بر حسب تعریف ، عدد ستان یک نمونه سوخت دیزل ، درصد حجمی نرمال ستان در مخلوط با آلفا متیل نفتالن است . عدد ستان سوختهای دیزلی در درجه اول به ترکیب شیمیایی هیدروکربنهای سازنده بستگی دارد . هیدروکربنهای با عدد اکتان بالا دارای عدد ستان کمتری می باشند و بالعکس .

### اندیس دیزل (Diesel Index)

چون اندازه گیری عدد ستان نیاز به موتور مخصوص CFR دارد واز طرفی آزمایش آن وقتگیر است ، برای تخمین درجه آرام سوزی سوخت ، به جای عدد ستان ، معمولا اندیس دیزل را طبق رابطه زیر به دست می آورند :

$$D.I = 8API * \frac{(8F)}{100}$$

اندیس دیزل



### منحنی ارتباطی عدد ستان و اندیس دیزل

با اندازه گیری نقطه انیلین (Anilin) ودرجه 8API به سادگی می توان اندیس دیزل را یافت و سپس از روی آن با استفاده از منحنی فوق ، عدد ستان مشخص می شود .

نقطه انیلین پایینترین دمایی است ، که در آن حجمهای مساوی از انیلین و فرآوردهای نفتی کاملا در یکدیگر

حل می شوند .

### ۱۵- ارزش گرمایی

برای اندازه گیری ارزش گرمایی یک سوخت از بمب کالریمتر استفاده می شود . ارزش گرمایی نفت سوختها معمولا

حدود 10000 cal/kg است .

### ۱۶- صمغ (Gum)

صمغها ترکیباتی هستند که در اثر اکسید شدن و پلیمری شدن اولفینهای ناپایدار موجود در بنزین تولید می شوند .

### ۱۷- سرب بنزین

سوخت را با محلول اسید کلریدریک حرارت می دهند تا تترا متیل سرب به کلرید سرب تبدیل شود . به محلول کلرید سرب مقدار مشخصی کلرید کادمیوم اضافه می کنند . سپس این مخلوط به وسیله پولا رو گراف مورد آزمایش قرار می گیرد .

### ۱۸- مقدار آروماتیکها

هیدروکربنهای آلفینی و آروماتیک بوسیله مخلوطی از اسید سولفوریک و انیدرید فسفریک جذب می شود . میزان آلفینها بوسیله اندیس برم تعیین می شود و مقدار آروماتیکها از روی اختلاف به دست می آید . اندیس برم عبارت است از مقدار برمی که بر روی صد گرم نمونه در شرایط استاندارد اثر می کند .

### ۱۹- نقطه دود (Smoke Point)

نقطه دود ارتفاع شعله ایجاد شده (بر حسب میلیمتر) به وسیله سوخت را در یک چراغ استاندارد در لحظه شروع دود زدن مشخص می کند .

### ۲۰- ثبات حرارتی (Thermal Stability)

هدف این آزمایش تعیین مقاومت یک روغن در مقابل حرارت و اکسیژن هواست . دیگر روشهای آزمایش فرآوردهای نفتی عبارت از میزان آب و رسوب ، میزان آب ، قدرت اسیدی و درصد روغن می باشند .

## بررسی مشخصات فرآوردهای نفتی

مشخصات فرآوردهای نفتی تابع کیفیت مورد نظر مصرف کننده و امکانات پالایشگر و مسائل اقتصادی است .

### ۱- گازهای مایع شده

تحت این عنوان بوتان تجارتي ، پروپان تجارتي و یا مخلوطی از این دو عرضه می شوند . چون جداسازی کامل هیدرو کربنهای سبک از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست ، بنابراین همیشه مقداری از این هیدروکربنها در گازهای مایع شده باقی می ماند . به همین دلیل یکی از مشخصات گاز مایع در صد مجاز هیدروکربنهای سبکتر و نیز سنگینتر می باشد . محدودیت ترکیبات سبک در گاز مایع از نظر ایمنی الزامی است .

### ۲- سوختهای موتورهای اتومبیل



بنزین مخلوطی است از گروههای مختلف هیدروکربنی که مولکولشان بین ۴ تا ۱۰ (و گاهی ۱۲) کربن دارند. در حال حاضر دو نوع سوخت موتور در بازار عرضه می شود: بنزین معمولی (Regular Gasoline) و بنزین سوپر (Premium Gasoline) که اختلافشان در عدد اکتان است. بررسی مشخصات بنزینها معمولاً از نظر کاربردشان در موتور مطرح است.

### مشخصات بنزینها

#### چگالی

چگالی نمی تواند به تنهایی کیفیت یک بنزین را مشخص کند. چگالی بنزین معمولی حدود 0.76 و در مورد بنزین سوپر 0.77 است.

#### تقطیر

منحنی تقطیر ASTM انعکاسی از ترکیب بنزین است و اطلاعاتی در باره سهولت راه اندازی موتور در سرما، رقیق شدن روغن کارتر و امکان فرسایش و پوششها می دهد.

چنانچه دمای ۱۰٪ تقطیر بین ۶۰.۸C-۵۰ باشد، مقدار حداقلی از برشهای سبک وجود دارد که تبخیرشان برای راه اندازی موتور در سرما کفایت می کند. اگر نقطه ۵۰٪ بین ۸C ۱۱۰-۹۰ باشد، فراریت قسمت میانی بنزین مناسب است و تبخیر سوخت به خوبی صورت می گیرد، در نتیجه امکان استفاده از حداکثر قدرت موتور میسر می شود. برای قسمت انتهایی بنزین نقطه ۹۵٪ کمتر از ۸C ۱۹۵ و نقطه نهایی پایین تر از ۸C ۲۰۵ در نظر گرفته شده است. در قسمت انتهایی بنزین، هیدروکربورهای سنگین قرار دارند که از نظر ارزش گرمایی مفیدند ولی فراریت اندکشان موجب بعضی اشکالات از قبیل تبخیر نامناسب بنزین و تولید رسوب در نتیجه احتراق ناقص می شود.

#### فشار بخار

مواد فرار باعث سهولت راه اندازی موتور در زمستان می شوند، ولی احتمال انجماد سوخت را نیز بوجود می آورند که با کاهش فشار بخار و افزایش ضد یخ به بنزین از این امر جلوگیری می شود. در تابستان نیز مقدار زیاد هیدروکربنهای سبک به علت تشکیل سدی از بخار در لوله بنزین باعث توقف موتور می شود.

#### صمغها (Gums)

غلظت صمغ موجود در بنزین نباید از ۱۰ میلی گرم در ۱۰۰ CC تجاوز کند. صمغها ترکیباتی هستند که در اثر اکسید شدن و پلیمری شدن اولفینهای ناپایدار تشکیل می شوند. تشکیل صمغ میتواند ۲ تا ۳ واحد عدد اکتان را کاهش دهد.

#### پایداری

یکی از ویژگیهای بنزین پایداری آن در برابر اکسیژن است. برای بهبود پایداری می توان از مواد ضد اکسید شدن استفاده کرد.

#### گوگرد

حد مجاز مقدار گوگرد در بنزین معمولی %0.17 وزنی و در مورد بنزین سوپر %0.15 می باشد. با وجود این مصرف بنزینهایی با %0.25 و حتی %0.4 گوگرد هم اشکال عمده ای ندارد.

بعضی اشکالات حضور گوگرد در بنزین عبارتند از:

- تولید انیدریدهای سولفور و سولفوریک بر اثر احتراق که در مجاورت بخار آب اسید سولفوریک خورنده تولید می کند.

- آلودگی محیط زیست بر اثر دوده های سولفوروی مسموم کننده.

- کاهش حساسیت سرب بنزین. هر چه میزان گوگرد سوخت بیشتر باشد، افزایش عدد اکتان سوخت به ازای مقدار معینی سرب، کمتر خواهد بود.

### عدد اکتان

شرط مرغوبیت یک بنزین تنها بالا بودن عدد اکتان نیست. سایر ویژگیها نظیر فشار بخار، منحنی تقطیر، مقدار صمغ و گوگرد نیز باید در حد مطلوب باشند.

انواع مواد افزودنی که می توانند در بهبود کیفیت بنزین مؤثر باشند عبارتند از:

- مواد افزایش دهنده عدد اکتان مانند تترا اتیل سرب که ماده بسیار موثری است ولی سمی و آلوده کننده محیط زیست می باشد. متیل ترشیتری بوتیل اتر (MTBE) جانشین مناسبی برای تترا اتیل سرب است.

- مواد باز دارنده تشکیل صمغ نظیر فنلها و آمینها.

- مواد باز دارنده تشکیل رسوبهای سخت.

- مواد ضد یخ.

- رنگها برای تمایز بنزینهای سرب دار، که البته رنگ هیچ رابطه ای با کیفیت بنزین ندارد.

### ۳- حلالهای نفتی و بنزینهای مخصوص

حلالهای نفتی برشهای سبکی اند که از نفت خام تهیه شده، دارای هیدروکربنهای پارافینی نفتنی و آروماتیکی با

نسبتهای متفاوتند. این حلالها معمولاً بیرنگ بوده و در آب حل نمی شوند. حلالها کاربردهای گوناگون دارند، مثلاً به

عنوان حل کننده صمغها در صنایع رنگ سازی، چسب سازی و لاستیک سازی به کار می روند. همچنین در استخراج

مواد مختلف روغنی و آروماتیکی و نیز در بعضی از واکنش های شیمیایی به عنوان واسطه مورد استفاده می گیرند.

حلالهای نفتی به چهار گروه تقسیم شده اند:

- حلالهای (SBP) (Special Boiling Point Spirits) با نقطه جوش ویژه که بین 308C تا 1608C قرار دارند.

- حلالهای آروماتیکی مانند بنزن، تولوئن و زایلن.

- حلالهای سفید (White Spirits) با نقطه جوش بین  $150^{\circ}\text{C}$  تا  $210^{\circ}\text{C}$ .

- حلال نوع نفت سفید (Kerosene Type Solvent) با نقطه جوش بین  $160^{\circ}\text{C}$  تا  $300^{\circ}\text{C}$ .

حلالهای نوع SBP و حلالهای سفید از تقطیر نفت خام به دست می آیند و ناخالصی شان به روشهای شیمیایی جدا می گردد. سایر حلال ها از روش های استخراج، کراکینگ، رفرمینگ و آلکیلاسیون بدست می آیند.

### ویژگیهای حلالها

بر حسب نوع کاربرد، حلال نفتی باید دارای ویژگیهای زیر باشد:

#### حلالیت

قدرت حل کنندگی حلال را نشان می دهد که بستگی به نوع سازندهای آن دارد. از این نظر آروماتیکها بیشترین قدرت حلالیت را دارند و نفتنی ها دارای قدرت متوسطند.

#### فراریت

فراریت در نوع کاربرد حلال مناسب است. بهترین روش برای تعیین فراریت روش تقطیر است.

#### آتش زایی

نقطه اشتعال حلالهای SBP کمتر از دمای محیط ( $188^{\circ}\text{C}$ ) و در مورد بعضی حلالهای سفید حدود  $238^{\circ}\text{C}$  است. نقطه اشتعال و فراریت و فشار بخار به یکدیگر وابسته اند.

#### بو

بوی حلال بستگی به هیدروکربنهای سازنده آن دارد. به این ترتیب که پارافین ها بوی ملایم، نفتنیها بوی نه ملایم و نه تند و آروماتیک ها بوی تند دارند. ترکیبات گوگردی به علت داشتن بوی تند و زننده بر سایر بوها غلبه دارد.

#### گرانروی

گرانروی حلالها از سایر فرآوردهای نفتی کمتر است. به طور کلی هرچه چگالی و دمای جوش یک حلال بالاتر باشد گرانروی آن بیشتر است.

### بنزینهای مخصوص

بنزینهای مخصوص از هیدروکربنهای  $\text{C}_4$  تا  $\text{C}_{10}$  تشکیل شده اند. کاربرد آنها به عنوان حلال بستگی به سرعت تبخیرشان دارد و بر حسب فاصله جوش دسته بندی می شوند. مشخصه مشترک آنها مقدار اندک گوگرد است. از تقطیر جز به جز برش بنزین بدست می آیند و به شدت گوگردگیری می شوند. محدودیت گوگرد بیشتر برای حلالهایی است که در صنایع رنگسازی به کار می روند، چون در ترکیب رنگها املاح و اکسیدهای سربی موجود است، که در مجاورت یک حلال گوگرد دار، سولفید سرب سیاهرنگ تولید می کنند.

**ع-نفت سفید**

این برش شامل هیدروکربنهایی است که گستره جوشهای آنها بلافاصله پس از بنزینها قرار گرفته اند. شامل هیدروکربنهای C<sub>10</sub> تا C<sub>14</sub> است. نفت سفید را می توان پس از تخلیص و بی بو کردن به عنوان حلال حشره کشها استفاده کرد.

**د-سوخت جت (Jet Fuel)**

با ظهور هواپیمای جت کاربرد دیگری برای برش کروزن به عنوان سوخت جت پیدا شد. سوختهای جت انواع گوناگون دارند و از نظر ویژگیها به سه گروه اصلی تقسیم می شوند:

**سوختهای جت بنزینی**

این سوختها از بنزین هواپیما سنگینتر و فشار بخارشان پایینتر است. این نوع سوختها معمولاً در هواپیماهای نظامی استفاده می شوند.

**سوختهای جت نفتی**

این سوختها در واقع همان برش نفت سفیدند، که کیفیتشان اندکی بهبود یافته و از نظر نقطه دود، نقطه انجماد و خوردگی وضعیت بهتری پیدا کرده اند. در هواپیمای نظامی و مسافربری به کار می روند.

**سوختهای جت نفتی سنگین**

این سوختها از سوختهای قبلی سنگینترند، نقطه اشتعالشان بالاتر است و مصارف نظامی دارند.

**برخی از ویژگیهای سوختهای جت****چگالی**

چگالی سوختهای جت در حدود 0.8 است.

**فشار بخار**

این مشخصه فقط در مورد JP4 وجود دارد. فشار بخار این سوخت باید بین ۱۴۰ تا ۲۱۰ گرم بر سانتی متر مربع باشد تا در شرایط فشار کم (در ارتفاع زیاد) سوخت تبخیر نشود. زیرا این نوع تبخیر سدی از بخار ایجاد می کند و باعث از کار افتادن پمپها و اتلاف در مخازن می شود.

**میزان آروماتیکها**

میزان آروماتیکها باید از 25% کمتر باشد تا تشکیل رسوبهای کربنی محدود شود.

**نقطه انجماد**

40°C- برای JP1 و 60°C- برای JP4. در نظر گرفته شده است تا امکان پمپ کردن سوخت در دماهای خیلی پایین (-55°C) میسر باشد.

**میزان آب**

سوخت جت باید عاری از قطرات معلق آب باشد. پایین آمدن دما در ارتفاع زیاد، به دلیل کاهش حلالیت آب در دمای پایین باعث جدا شدن آب از سوخت می شود. این آب بلافاصله منجمد شده، باعث انسداد صافیها می شود. به طور خلاصه JP1 از برش کروزن تهیه شده است و JP4 مخلوطی از بنزینهای سبک و سنگین و برش کروزن است. نقطه انجماد این سوختها با تنظیم نقطه نهایی تقطیر و یا افزودن مواد مناسب، به حد مطلوب می رسد.

**۶- نفت گاز**

در تقطیر نفت خام برشی که پس از نفت سفید بدست می آید، نفت گاز می باشد. این برش مخلوطی از هیدروکربنهای مختلفی است که در مولکولشان بین ۱۴ تا ۲۰ کربن دارند. مهمترین مصرف نفت گاز به عنوان سوخت موتورهای دیزلی و تأسیسات حرارتی است. ویژگیهای نفت گاز بستگی به نفت خام اولیه دارد.

**برخی از ویژگیهای نفت گاز****چگالی**

بین 0.81 تا 0.89 می باشد. هر چه میزان هیدروکربنهای نفتنی و آروماتیک بیشتر باشد، چگالی آن بالاتر است.

**تقطیر**

نقطه جوش اولیه نفت گاز حدود  $220^{\circ}\text{C}$  است.

**گرانروی**

نوع جریان و ریزی ذرات پخش شده بستگی به گرانروی آن دارد. گرانروی باید کمتر از ۱۲ سانتی استوک باشد.

**عدد ستان**

باید بیشتر از ۵۰ باشد تا موتور نرم و بی صدا کار کند. افزایش نیترات اتیل باعث بهبود عدد ستان می شود.

**نقطه جوش**

حدود نقطه ریزش در زمستان  $10^{\circ}\text{C}$  - و در تابستان  $7^{\circ}\text{C}$  - قرار داده شده است. با افزودن مواد مناسب می توان

نقطه جوش را پایین آورد.

**میزان خاکستر**

باید ناچیز باشد تا از تشکیل رسوب های جامد در قسمتهای سرد نظیر سوپاپها جلوگیری کند.

**میزان آب**

مقدار مجاز آب باید جزئی و غیر قابل اندازه گیری باشد.

**میزان گوگرد**

حداکثر میزان مجاز گوگرد در نفت گاز 0.5% وزنی است .

## ۷- نفت سوختها

نفت سوخت یا نفت کوره سنگین ترین قسمت نفت خام است ، که از باقیمانده تقطیر خلاء مستقیماً و یا پس از عملیات کاهش گرانروی بدست می آید . از نفت سوختها در موتور های دیزلی کُند مثل موتور کشتیها و تأسیسات بزرگ صنعتی مثل نیروگاههای برق استفاده می شود .

در ایران نفت سوختها را به سه دسته تقسیم کرده اند :

### نفت کوره سبک

گرانروی نفت کوره سبک ، پایین است . برای تهیه آن از فرآورده های سبک (نفت سفید و نفت گاز ) استفاده می شود و در واحدهایی که سیستم گرم کننده ندارند ، به کار می رود .

### نفت کوره معمولی

گرانروی نفت کوره معمولی در دمای 1008F حدود 600SC است و در واحدهای مجهز به سیستم گرم کننده و مراکز حرارتی و نیروگاهها مصرف می شود .

### نفت کوره سنگین

گرانروی نفت کوره سنگین در دمای 1008F حدود 2000SC است . این سوخت در نیروگاههای صنایع سنگین که به سیستم های گرم کننده مجهزند ، استفاده می شود .  
غیر از گرانروی سایر ویژگیهای نفت سوخت مانند چگالی ، پایداری حرارتی ، نقطه ریزش ، نقطه اشتعال ، مقدار گوگرد و فلزات باید در حد مناسب باشند .

### ویژگی نفت سوختها

#### چگالی

هر چه چگالی نفت کوره بالاتر باشد ، ارزش گرمایی آن بیشتر است .

#### نقطه ریزش

بر حسب نوع نفت سوخت ، می تواند در گستره 70 - 20 °F تغییر کند .

#### پایداری حرارتی

این ویژگی با یکی از روشهای ASTM ارزیابی می شود .

#### نقطه اشتعال

باید بالاتر از 70 °C باشد تا ایمنی آن در هنگام ذخیره تضمین شود .

### میزان آب

مقدار مجاز آب از 0.1% در مورد نفت سوخت سبک تا 1.5% در مورد نفت سوخت سنگین تغییر می کند .

### میزان گوگرد

در گستره 5% - 0.5% تغییر می کند .

### فلزات

در نفت سوخت فلزاتی چون آهن ، سرب ، مس ، سدیم و... یافت می شود ، که از میان آنها وانادیم و سدیم خوردگی بیشتر دارند .

### باقی مانده کربن

در مورد نفت سوخت سبک تعیین می شود و مقدار مجاز آن 0.35% است .

## ۸- روغنها

روغنهای نفتی از فرآورده های تقطیر در خلاء نفت خام می باشند ، که پس از طی چندین مرحله عملیات پالایش (استخراج با حلال ، موم گیری ، تصفیه ) آماده مصرف می شوند . گستره جوش روغنها بین ۷۵۰ تا ۱۰۰۰۸F ، تعداد کربنشان بین ۲۵ تا ۳۷ و جرم مولکولیشان بین ۳۵۰ تا ۴۹۵ می باشد .

### انواع اصلی روغنها

۱- روغنهای موتور Lub oil

۲- روغنهای توربین Turbine oil

۳- روغنهای ماشین آلات Machine oil ( اسپیندل ، حرکتی و انتقالی ، فشار بالا ، ماشین های بافندگی )

۴- روغنهای عایق Insulating oil ( ترانسفورماتور ، خازن ، سوئیچ ، عایق کابل )

۵- روغنهای متفرقه ( روغنهای برش ، روغنهای سفید ، روغنهای سیاه )

### روغنهای موتور

#### گرانروی

در ارتباط با نقش روان کنندگی روغنهای موتور ، مهمترین ویژگی آنها گرانروی است . چون موتور در شرایط ایزوترم کار نمی کند ، هنگام راه اندازی موتور به ویژه در زمستان ، روغن سرد و غلیظ است ، در حالی که در شرایط کار عادی ، دمای روغن در کارتر به ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد می رسد . در لایه ای که سیلندر را می پوشاند ، ممکن است دما به ۲۰۰ درجه سانتی گراد و حتی بیشتر نیز برسد و در این گستره دمایی ، روغن باید نقش روان کنندگی خود را حفظ کند ، یعنی تغییرات گرانروی آن چندان زیاد نباشد .

### خاصیت پاکسازی

این خاصیت برای پاکسازی موتور لازم است. حضور هیدرو کربنها نفتی در روغن و یا افزایش سولفوناتها یا فئات های کلسیم و باریم به روغن، موجب انحلال رسوبهای زغالی و یا فرآورده های اکسیداسیون می شود. روغنهای با اندیس گرانروی متوسط به طور طبیعی حاوی ترکیبات نفتی می باشند و به آنها روغن های نیمه پاکساز گویند.

### کربن کنترادسون

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

### نقطه انجماد

نقطه انجماد روغن باید پایین باشد تا راه اندازی موتور در سرما به سهولت انجام شود. این خاصیت مستقیماً با گرانروی و اندیس گرانروی ارتباط دارد.

### پایداری

روغنی پایدار است که پس از مدتی کار خواصش را حفظ کند. ولی معمولاً در اثر حرارت مولکول های روغن اکسید می شوند و رسوب آسفالتی تشکیل می دهند. مواد افزودنی از نوع دکسونی و فنلی باعث کاهش این پدیده می شود. جدول زیر مشخصات تعدادی از روغنهای روان کننده را بر حسب استانداردهای آمریکایی می دهد.

مشخصات	اسپیندل A1	۱۰۰ حلال	حرکتی ۷۴/۵	حرکتی ۷۲۰	۱۵۰ حلال خنثی	۲۰۰ حلال خنثی	۵۰۰ حلال خنثی	موتور ۵۰۰	روغن سنگین حلال	روغن سنگین ۷۴۰
چگالی	۰/۹۱۰	۰/۸۷۵	۰/۹۳۰	۰/۹۴۰	۰/۸۷۰	۰/۸۷۰	۰/۸۸۰	۰/۹۱۵	۰/۸۹۵	۰/۹۱۵
رنج N.P.A	۲	۱/۸	۴	۶	۲	۲	۲/۵	۳	۵	۶
نقطه اشتعال 8C	۱۸۰	۱۸۰	۲۰۰	۲۱۵	۲۰۰	۲۱۰	۲۳۰	۲۲۰	۲۸۰	۲۸۰
گرانروی انگلر در 8C	۲/۲	۲/۲	۴/۵	۲۰	۳	۳/۶	۷/۹	۷	۳۵	۴۴
اندیس گرانروی					۹۵	۹۵	۹۵	۷۰	۹۵	۸۵
نقطه انجماد 8C	-۲۱	۲۱	-۶	-۵	-۱۵	-۱۵	-۱۵	-۱۲	-۹	-۹
کربن کنترادسون					۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۲۲	۰/۶	۱/۶
اسیدیته	۰/۱	۰/۰۵	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۶	۰/۰۵	۰/۰۵

### روغنهای ماشین آلات

بر حسب نوع و اندازه ماشین، از روغنهایی با خواص بسیار متفاوت استفاده می شود.

روغنهای سبک اسپیندل: در مکانیک ظریف نظیر ساعت سازی، چرخ خیاطی و دوچرخه به کار می روند.



گرانروی آنها در ۵۰۸C از ۱۶/۵ سانتی استوک کمتر است .

- روغنهای حرکتی و انتقالی : در ماشین های بخار به کار می روند و اغلب با روغنهای گیاهی و یا حیوانی مخلوط می شوند تا بعضی خواص از قبیل قابلیت روغنکاری و تشکیل امولسیون را به دست آورند . گرانروی آنها در ۵۰۸C بین ۲۰ و ۱۵۰ سانتی استوک است .

- روغنهای فشار بالا : هنگامیکه فشارهای موضعی در چرخ دنده ها زیاد باشد به روغن روان کننده های جامد نظیر گرافیت ، تالک ، میکا ، ترکیبات گوگردی یا کلردار می افزایند . این روغنها برای جعبه دنده و چرخ دنده ماشینهای ابزار به کار می رود .

### روغنهای عایق

روغنهای عایق در ترانسفورماتورهای بزرگ و بعضی کلیدهای قطع و وصل فشار قوی به کار می روند . این روغنها از نوع اسپیندل می باشند که تصفیه اسیدی شده اند .

### روغنهای سیاه

این روغنها نامرغوبند و از مخلوط کردن باقیمانده های سنگین با پارافین ها و کولوفان به دست می آیند و برای روغنکاری واگن ها ، ماشین های کشاورزی و کابل یدک کش ها به کار می روند .

### وازلین

مصرف اصلی وازلین در داروسازی است که به آن روغن سفید نیز گفته می شود .

### روغنهای برش

هنگام کار بر روی فلزات ( تراش ، مفتول کردن ، ورقه کردن ) از روغنهای برش استفاده می شود .

### ۹- مومهای نفتی

مومهای نفتی از هیدرو کربنهای اشباع شده ای که ملکولشان دارای ۲۰ تا ۵۰ اتم کربن است تشکیل شده اند . این مومها از تصفیه و یا موم گیری برشهای نفتی به ویژه روغنهای به دست می آیند . از نظر نوع بلور و درصد روغن به سه دسته تقسیم می شوند :

(۱) مومهای پارافینی (۲) مومهای میکرو کریستالی (۳) مومهای پترولاتوم

### کاربرد مومها

موم به علت خواص و مقاومت در برابر نفوذ آب، کاربرد صنعتی وسیعی دارد و در تهیه کاغذهای مومی برای بسته بندی مواد غذایی، شمع سازی، پوشش سیم پیچها، صنایع نساجی، چرم سازی، ساخت لوازم آرایشی و دارویی و بهداشتی، صنایع چاپ و تهیه انواع واکسها استفاده می شوند.

### ۱۰- گریس ها

طبق تعریف موسسه ASTM گریس عبارتست از یک محصول جامد (یا نیمه جامد) که از مخلوط کردن یک عامل پل ساز با یک روان کننده مایع به وجود می آید. براساس یک تعریف دیگر گریس عبارتست از امولسیون صابون در روغن.

مصرف اصلی گریس ها به عنوان روان کننده است و در موارد زیر کاربردشان بر روغنها ترجیح دارد:

- در صورتی که محل روغنکاری در معرض تغییرات جوی و گرد و غبار باشد.
- روغنکاری چرخ دنده ها، غلتکها و محورهای ضخیم.
- در مواردی که علاوه بر روان کنندگی، عمل غیر قابل نفوذ کردن نیز لازم باشد.

### انواع گریس ها

از نظر مشخصات می توان گریسها را به چهار دسته تقسیم کرد:

- گریسهای مقاوم در برابر آب و مقاوم در دماهای تا 8C ۸۵. این گریسها پایه کلسیم یا آلومینیوم دارند.
- گریسهای محلول در آب ولی مقاوم در دماهای بالا یعنی ۱۵۰ تا 8C ۲۰۰. این گریسها پایه سدیم دارند.
- گریسهای همه کاره که در هواپیمایی به کار می روند و دارای پایه لیتیم یا باریم می باشند.
- سایر گریسها که کاربردهای مخصوص دارند. به طور مثال در شیرهای تحت فشار و دمای 8C ۲۰۰، از گریسهای سیلیکون استفاده می شود.

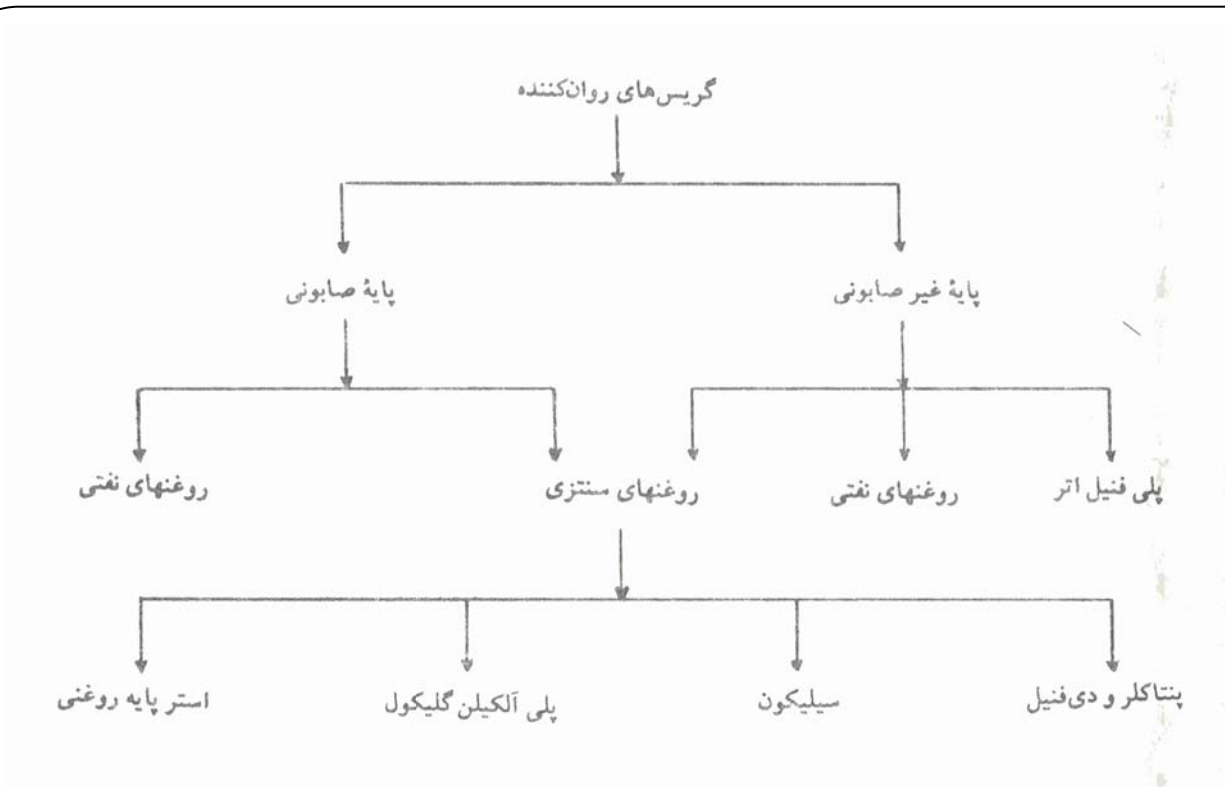
تقسیم بندی دیگر گریس ها براساس نوع صابون و یا عامل ژل سازی است، که در ساخت آنها به کار رفته و عبارتند از: گریس های پایه کلسیم، سدیم، آلومینیوم، لیتیم، باریم، استرنسیم، کمپلکس کلسیم و گریسهای مختلط کلسیم - سرب، لیتیم، گرافیتی، رزیدیم، جامد، نیمه مایع و گریسهای بدون صابون.

### ساختار گریس

به صورت شبکه بلوری صابونی است، که در میان خلل و فرج آن روغن نفوذ کرده است.

سازنده های گریس به طور کلی به سه دسته تقسیم می شوند:

- مواد روغنی
- مواد تغلیظ کننده یا ژل ساز
- مواد افزودنی



نمودار سازنده های گریسها

## ۱۱ - قیرها

قیر سنگین ترین قسمت نفت خام است که از انتهای ستون تقطیر خلاء به دست می آید. قیر خالص، سیاه رنگ و یا قهوه ای تیره و در شرایط عادی به صورت جامد یا نیمه جامد و در اثر حرارت به تدریج نرم می شود و در دی سولفید کربن و تتراکلرید کربن محلول است.

قیر شامل ترکیبات پیچیده کربنی، آسفالتن، صمغ ها و مواد روغنی است.

### انواع قیرها

قیرها به چهار گروه قیرهای نرم، جامد، مایع و امولسیون تقسیم می شوند.

#### قیرهای نرم

از باقیمانده تقطیر نفت خام به دست می آیند و بر حسب درجه نفوذ به قیرهای جامد (۱۰-۰) نیمه جامد (۱۰۰-)

(۱۰) و نرم (بیش از ۱۰۰) تقسیم می شوند. کاربردهای قیرهای نیمه جامد بیشتر در راهسازی است.

#### قیرهای جامد

از اکسید کردن قیرهای نرم به دست می آیند و نقطه نرمیشان حدود  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  بالاتر از قیرهای نرم مشابه است.

#### قیرهای مایع

قیر مایع در حقیقت مخلوط قیر با یک حلال مناسب است. بیشتر در جاده سازی به کار می رود.

با توجه به نوع حلال مصرفی قیرها به سه دسته تقسیم می شوند :

- ۱- قیرهای زود گیر ( Rapid curing ) : حلالشان از نوع سبک و هنگام کاربرد سرعت تبخیر می شود .
- ۲- قیرهای نیم گیر ( Medium curing ) : از حلالهایی نظیر نفت سفید استفاده می شود ، که تبخیرشان چندان سریع نیست . به همین دلیل قیر دیرتر لخته می شود .
- ۳- قیرهای دیر گیر ( Slow curing ) : از حلالهای غیر تبخیر شونده نظیر نفت گاز استفاده می شود .

#### امولسیون های قیر

امولسیون قیر مخلوطی است از قیر ، آب و ماده امولسیون ساز . در این مخلوط ، قیر به صورت ذرات بسیار ریز در آب معلق بوده و امولسیون پایداری بوجود می آورد . ماده امولسیون ساز با ایجاد بار الکتریکی در اطراف ذرات قیر مانع به هم چسبیدن آنها می شود . امولسیون قیر ، مایع قهوه ای روانی است که بدون استفاده از حرارت به کار می رود . شکسته شدن امولسیون در اثر تبخیر آب یا خنثی شدن بار الکتریکی عملی می شود و با پخش امولسیون لایه نازکی از قیر بر سطح مواد باقی می ماند .

#### کاربردهای قیر

قیرهای جامد به علت ممانعت از نفوذ آب و رطوبت در عایقهای حرارتی و صوتی در ساخت لوله های آب ، کف پوش ، کابل ، لاستیک ، رنگ و ورنی به کار می روند . قیرهای مایع در جاده سازی و امولسیون قیر نیز برای راهسازی و تثبیت خاک ، عایق کاری ساختمان ، حفظ رطوبت خاک ، تهیه مصالح ساختمانی ، کاهش هرز روی آب و پوشش محافظ فلزات به کار می رود .

#### ۱۲- کک

در بعضی پالایشگاهها باقیمانده های سنگین را در واحد کک سازی به شدت می شکنند ، تا کک صنعتی با کیفیت مرغوب به دست آید . کک سوخت مناسبی برای متالورژی و صنایع سرامیک است ولی مقاومتش برای استفاده در کوره های بلند کافی نیست . کک برای ساخت الکترودها ، زغال دینام ، سمباده ، گرافیت و پیگمان رنگرزی به کار می رود .

## فصل دوم

### ترکیب نفت خام و روشهای شناسایی آن

#### ترکیب نفت خام

نفت خام اساساً از هیدروکربن ها تشکیل شده است. این هیدروکربن ها متعلق به سه گروه پارافینی، نفتی و آروماتیک می باشند. هیدروکربنهای سیر نشده اولفینی، دی اولفینی، استیلنی و غیره در نفت خام وجود ندارند، ولی ممکن است طی عملیات پالایشی در فرآورده های نفتی تولید شوند.

ویژگی های هیدروکربنهای پارافینی اتصال اتمهای کربن به وسیله پیوندهای ساده است. سایر پیوندها نیز به وسیله اتمهای هیدروژن اشباع شده اند. فرمول عمومی آنها  $C_nH_{2n+2}$  است.

نفتن ها یا سیکلو پارافین ها به فرمول  $C_nH_{2n}$  هیدروکربنهای حلقوی سیر شده اند.

ویژگی های آروماتیک ها حلقه بنزنی است که سیر نشده ولی پایدار است. هیدروکربنهای حلقوی (نفتنی و آروماتیک) که دارای زنجیرهای جانبی باشند، به هیدروکربنهای مختلط موسومند.

علاوه بر هیدروکربنها نفت خام دارای مقدار کمی ترکیبات آلی گوگردی، نیتروژن دار و اکسیژن دار و نیز مقدار جزئی ترکیبات آلی - فلزی با پایه نیکل، وانادیم و آهن می باشد.

ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام عبارتند از مرکاپتان ها، انواع سولفیدها و پلی سولفیدها، تیوفن و ترکیبات تیوفنی که در قسمتهای سنگین نفت خام متمرکزند. ضمناً ترکیبات گوگردی اکسیژن دار نیز ممکن است در حین عملیات پالایشی، در اثر واکنش ترکیبات گوگردی با اسید سولفوریک ایجاد شوند.

مقدار ترکیبات نیتروژن دار موجود در نفت خام کمتر از ترکیبات گوگردی است. ترکیبات نیتروژن دار موجود


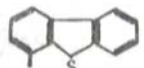


در نفت خام به دو دسته بازی و غیر بازی تقسیم می شوند. از ترکیبات بازی می توان مشتقات پیریدین و کینولین و از ترکیبات غیر بازی مشتقات پیرتل، اندول و کاربازل را نام برد.



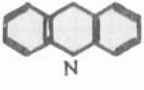


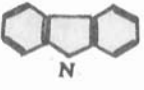
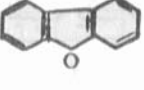
در نفت خام ترکیبات اکسیژن دار به صورت اسیدهای کربوکسیلیک، فنول ها، کتون ها و ترکیباتی از نوع دی

بنزوفوران موجود است.

نفت خام حاوی برخی از فلزات نظیر نیکل ، وانادیم ، آهن ، روی ، مس ، کروم ، منگنز و کربالت نیز می باشد . غلظت ای فلزات از 1ppb تا 1000ppm تغییر می کند و با وجود غلظت اندک باعث بروز اشکالاتی از قبیل خوردگی ، مسمومیت کاتالیزورها و غیره می شوند .

جدولهای زیر مهمترین ترکیبات گوگردی ، نیتروژن دار و اکسیژن دار موجود در نفتهای خام را ارائه می دهد .

<p>هیدروژن سولفید <math>H_2S</math></p> <p>مرکاپتانها <math>RSH</math></p>	<p>ترکیبات اسیدی</p>
<p>سولفیدها <math>R-S-R'</math></p> <p>دی سولفیدها <math>R-S-S-R'</math></p> <p>پلی سولفیدها <math>R-(S)_n-R'</math></p> <p>سولفیدهای حلقوی <math>R-R'</math>  <math>\backslash</math>  <math>S</math></p>	<p>سولفیدها</p>
<p> <math>S-R</math></p> <p></p> <p></p> <p></p> <p>سولفید تیوفنی</p> <p>دی بنزوتیوفن</p> <p>بنزوتیوفن</p> <p>تیوفن</p>	<p>گروه تیوفن</p>
<p><math>R-S(=O)-R'</math></p> <p><math>R-S(=O)(OH)-R'</math></p> <p><math>R-S(=O)(OH)-H</math></p> <p><math>R'-O-S(=O)-O-R</math></p> <p>سولفوکسیدها</p> <p>سولفونها</p> <p>اسیدهای سولفونیک</p> <p>الکیل سولفاتها</p>	<p>ترکیبات گوگردی اکسیژن دار</p>

<p>ترکیبات نیتروژن دار</p>	<p>ترکیبات بازی</p>	<p>پیریدین </p> <p>کینولین </p> <p>بنزوکینولین </p>
<p>ترکیبات غیر نیتروژن دار</p>	<p>ترکیبات غیر بازی</p>	<p>پیرول </p> <p>اندول </p> <p>کاربازل </p>
<p>ترکیبات اکسیژن دار</p>	<p>اسیدهای کربوکسیلیک <math>\text{RCOOH}</math></p> <p>فنولها <math>\varphi - \text{OH}</math></p> <p>کتونها <math>\text{R} - \text{CO} - \text{R}'</math></p> <p>مشتقات فوران (دی بنزوفوران) </p>	

ترکیبات نیتروژن دار و اکسیژن دار

## فصل سوم

### مشخصات شیمی فیزیکی فرآورده های نفتی

فرآورده های پالایشگاهی به سه صورت هیدروکربنهای خالص ، برشهای نفتی و مخلوط برشها یافت می شوند .

#### الف - هیدروکربنهای خالص

مشخصات شیمی فیزیکی هیدروکربنهای سبک در مراجع مختلف ارائه شده اند . تغییرات این مشخصات بر حسب دما و فشار به وسیله منحنی های مختلف عرضه می شوند .

#### ب - برش های نفتی

به علت پیچیدگی نمی توان برش نفتی را به سازنده هایش تفکیک کرد ولی معمولاً چگالی و منحنی تقطیر ASTM برش معلوم است و امکان می دهد که با استفاده از عامل تشخیص ، تصویری از ترکیب برش به دست آورد . در این حالت قاعده کلی آن است که به جای برش پیچیده ، یک هیدروکربن خالص فرضی که همان مشخصات شیمی فیزیکی برش را داشته باشد ، در نظر گرفته شود . چنین معادلی بر روی منحنی هایی که جرم مولکولی ، دمای جوش ، مختصات بحرانی یا سایر مشخصات را ارائه می دهند ، قرار داده می شود . با داشتن چگالی و دمای جوش متوسط ، می توان مشخصات شیمی فیزیکی هیدروکربن معادل برش را یافت .

#### ج - مخلوط هیدروکربن های خالص و یا برشهای نفتی

اغلب فرآورده های نفتی مخلوط پیچیده هیدروکربنها و یا برشهای نفتی می باشند . برای تعیین خواص این مخلوطها ، باید قوانین افزایش خواص مختلف در مخلوط را دانست .

چگالی ، جرم مولکولی ، ارزش گرمایی و آنتالپی به روش حجمی ، وزنی یا مولکولی و برخی خواص نظیر گرانشی ، نقطه انجماد و عدد اکتان نیاز به روابط تجربی دارند . با توجه به اینکه تعیین مشخصات شیمی فیزیکی هر سه دسته فوق نیاز به نمودارها و فرمولهای مختلفی دارد و از حوصله این جزوه خارج می باشد ، تنها به ذکر مختصر این مشخصات بسنده گردیده است .

#### ۱- فشار بخار

فشار بخار نشان دهنده تمایل مولکولها به فرار از فاز مایع و ایجاد یک فاز بخار در حال تعادل ترمودینامیکی با مایع می باشد .



**۲- خواص بحرانی**

هرگاه جسمی در فشار جو گرم شود دمای آن بالا می رود تا به نقطه جوش برسد. در این نقطه در دمای ثابت تمامی آن تبدیل به بخار می شود. حالا اگر فشار افزایش یابد، بخارها به مایع تبدیل می شود و عمل تبخیر صورت نمی گیرد مگر آنکه دما افزایش یابد. ادامه این روند سبب می شود تا به دمایی برسیم که هر چه فشار اعمال شود میعان صورت نگیرد. این نقطه را نقطه بحرانی گویند.

**۳- مشخصات گرمایی****ظرفیت گرمایی**

ظرفیت گرمایی عبارت است از مقدار حرارتی که باید به واحد جرم یک جسم داده شود، تا دمایش را یک درجه بالا ببرد. گرمای ویژه نسبت ظرفیت گرمایی یک جسم به ظرفیت گرمایی جرمی مساوی از آب است. گرمای ویژه یکی از مشخصات هر جسم و مستقل از سیستم واحد انتخابی است.

**گرمای نهان تبخیر**

گرمای نهان تبخیر مقدار حرارتی است که به واحد جرم جسم داده می شود، تا تبدیل به بخار شود. در مورد هیدروکربنهای خالص، این تبدیل در دما و فشار ثابت انجام می شود، در حالی که در مورد مخلوط ها یا در فشار ثابت و دمای متغیر صورت می گیرد و یا در دمای ثابت و فشار متغیر.

**آنتالپی**

آنتالپی یک ماده (هیدروکربن خالص یا برش نفتی)، مقدار کل گرمای موجود در این ماده را در حالت ترمودینامیکی مشخص شده ای (از نظر فشار و دما) معلوم می کند. دانستن مقدار مطلق آنتالپی فایده چندانی ندارد و فقط تغییرات آنتالپی بین دو حالت مورد توجه است، زیرا نشان دهنده مقدار گرمایی است که باید به سیستم داد و یا از آن گرفت.

**هدایت حرارتی**

هدایت حرارتی نشانگر شار حرارتی در یک محیط همگن، در واحد زمان، از سطحی عمود بر امتداد شار و برای گرادیان دمایی واحد بین سطوح ورودی و خروجی است.

**ارزش گرمایی یا گرمای احتراق**

مقدار گرمای آزاد شده در نتیجه احتراق واحد حجم و یا جرم یک سوخت، گرمای احتراق آن سوخت می باشد. با برقرار نمودن موازنه حرارتی، می توان گرمای احتراق یک سوخت را با استفاده از اختلاف انرژی گرمایی آن در  $8C$  و  $8F$  (حدود  $60$ ) و انرژی گرمایی حاصل از احتراق (در همین دما) به دست آورد.

هرگاه بخار آب موجود در گازهای احتراق در 8F ۶۰ تبدیل به مایع شود، گرمای احتراق کلی (G) به دست می آید ولی اگر بخار آب به همان صورت در گازهای احتراق باقی بماند گرمای احتراق خالص (N) به دست می آید. اختلاف میان این دو مقدار مربوط به گرمای میعان بخار آب در 8F ۶۰، یعنی ۵۸۸ kcal/kg است.

#### ۴ - گرانروی

گرانروی یک کمیت فیزیکی است که میزان مقاومت داخلی یک سیال را در مقابل جریان نشان می دهد، و ناشی از اصطکاک بین مولکولهایی است که بر روی یکدیگر می لغزند.

#### ۵ - حد انفجار و نقطه اشتعال

الف - حد انفجار: هرگاه دمای یک مایع قابل احتراق به تدریج افزایش یابد، هوای بالای مایع از بخارهای سبک غنی می شود. در یک حد معین، این مخلوط هوا و بخار، با عبور یک شعله مشتعل می شود. در این حالت درصد حجمی بخار در هوا « حد ابتدایی انفجار » نامیده می شود.

در صورتی که درصد بخار باز هم افزایش یابد اشتعال شدیدتر می شود تا به نقطه حداکثر خود برسد درصد حجمی بخار در این حالت « حد انتهایی انفجار » می نامند.

ب - نقطه اشتعال: نقطه اشتعال یک مایع قابل احتراق حداقل دمایی است که در آن بخارهای جمع شده در بالای مایع در اثر عبور یک شعله، برای چند لحظه مشتعل می شوند. نقطه اشتعال معرف درصد مواد سبک فرآورده است.

#### ۶ - کشش سطحی

سطح مشترک دو سیال نیامیز تحت تاثیر نیروی کشش سطحی می باشد. این نیرو در نتیجه عدم توازن نیروهای جاذبه بین ملکولی در سطح، به وجود می آید. معمولاً کشش سطحی نسبت به هوا سنجیده می شود. کشش سطحی اکثر فرآورده های نفتی بین ۲۵ تا ۳۰ دین بر سانتی متر قرار دارد.

#### ۷ - حلالیت آب در هیدروکربنها

با آنکه حلالیت آب در فرآورده های نفتی ناچیز است، با این حال هنگامی که دما کاهش می یابد، همان مقدار ناچیز آب نیز از فرآورده جدا شده، اشکالات عمده ای به وجود می آورد. وجود آب در روغنها موجب کاهش ضریب دی الکتریک آنها می شود.

#### ۸ - درجه نفوذ و نقطه نرم شدن قیرها

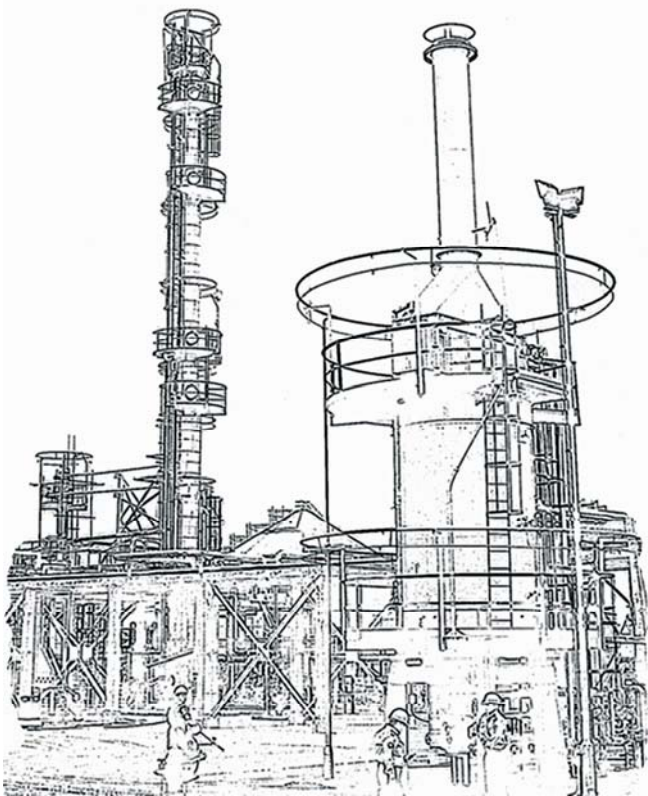
میزان قیری را که می توان از یک نفت خام به دست آورد ، نه تنها به گستره جوش نفت خام بلکه به عامل تشخیص برشهای سنگین نیز بستگی دارد . بین درجه نفوذ یک قیر و نقطه نرم شدن آن رابطه ای وجود دارد که در نمودارهای مربوط ، می توان آن را یافت .

### ۹ - منحنیهای تقطیر

در مورد برشهای نفتی میتوان منحنیهای تقطیر را با ترسیم تغییرات دما بر حسب درصد حجمی تقطیر شده بدست آورد . نوع منحنی بستگی به روش به کار رفته دارد . روشهای متداولتر بکار رفته جهت رسم منحنیها عبارتند از ASTM و T.B.P که T.B.P به سبب دقت و نزدیکی با شرایط تقطیر پالا یشگاهی بر سایر روشها ترجیح دارد .

## بخش دوم

# پالایشگاه و فرآیندهای پالایش



## فصل اول

### روشهای ساخت در پالایشگاه

#### مقدمه

هدف پالایش آنست که از نفت خام ردیف کاملی از فرایندهای نفتی که جوابگوی نیاز کمی و کیفی بازار مصرف باشند، تولید شود. در این رابطه پالایشگر از تعدادی روشهای فیزیکی جداسازی و روشهای شیمیایی تبدیل و تصفیه استفاده می کند. به هم پیوستگی این عملیات مختلف، نمودار ساخت یک پالایشگاه را تشکیل می دهد.

با توجه به نمودار ساخت، پالایشگاه ها به سه دسته تقسیم می شوند:

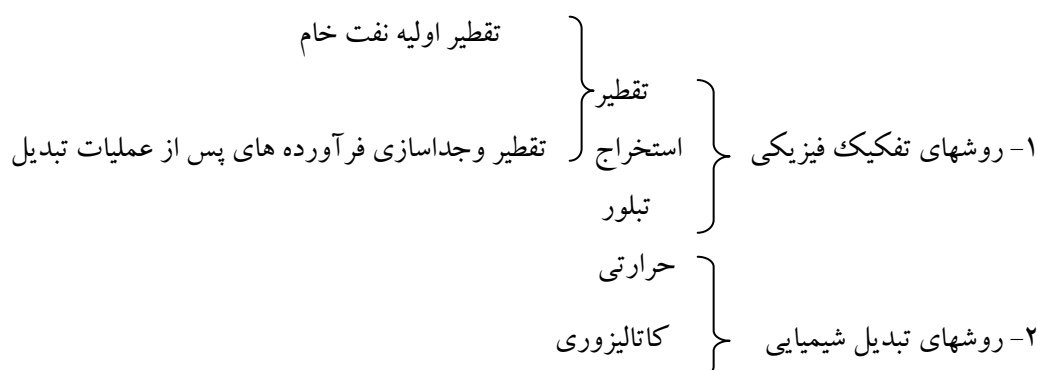
الف- پالایشگاه های ساده یا انرژی ساز که انواع سوختها را تولید می کنند. مانند گاز مایع، بنزین، نفت سفید، گازوییل.

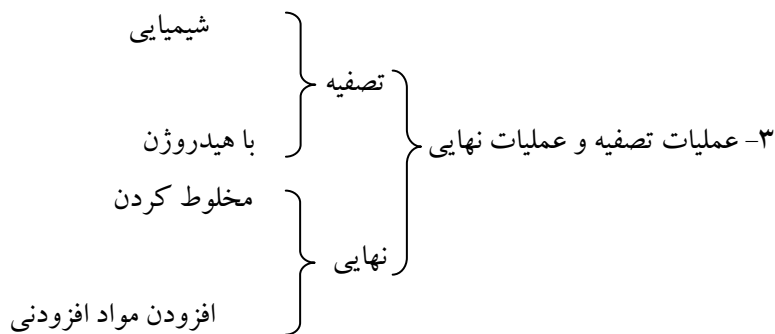
ب- پالایشگاه های روغن ساز یا پالایشگاه های کامل که علاوه بر سوختها، روان کننده ها و پارافین ها و قیرها را تولید می کنند.

ج- پالایشگاه های پتروشیمیایی که در کنار مواد سوختی، اولین واسطه های پتروشیمی نظیر اتیلن، پروپیلن، بوتنها، بوتادین و آروماتیک ها را از طریق کراکینگ با بخار و رفرمینگ تولید می کنند.

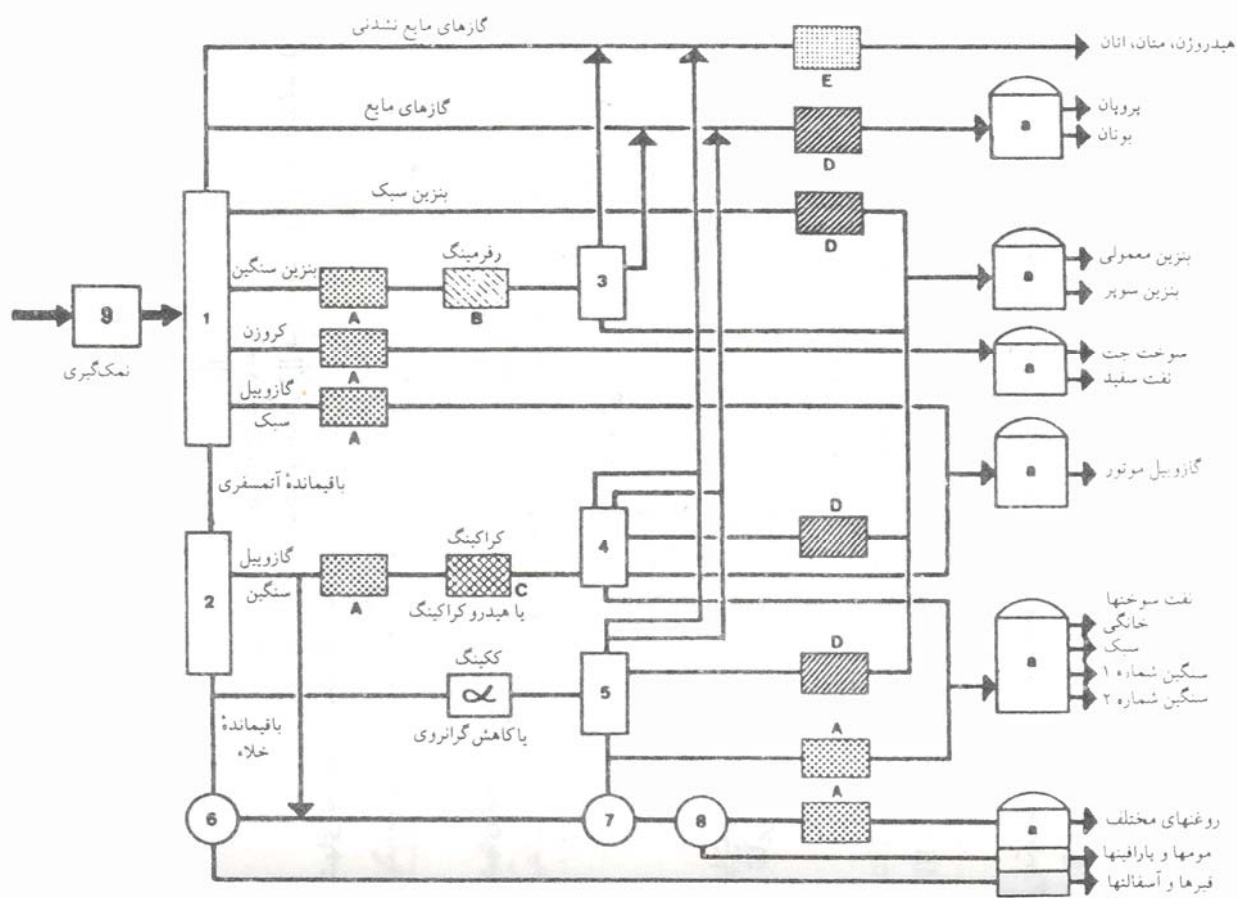
نمودار ساخت انواع پالایشگاهها باید به گونه ای انعطاف پذیر باشد، که پالایشگاه بتواند هم از نظر کمی جوابگوی تحولات تدریجی و فصلی بازار باشد و هم از نظر کیفی مشخصات در حال تحول فرآورده های نفتی و پتروشیمی را تأمین نماید. در عین حال مسائل مربوط به آلودگی محیط زیست را نیز در نظر داشته باشد. معمولاً این انعطاف پذیری را روشهای کاتالیزوری نظیر کراکینگ کاتالیزوری، هیدروکراکینگ و غیره به وجود می آورند.

روشهای پالایشی به سه گروه زیر تقسیم بندی می شوند:





شکل زیر نمودار پالایشگاهی را نشان می دهد، که تا حدی با تقسیم بندی فوق مطابقت دارد.



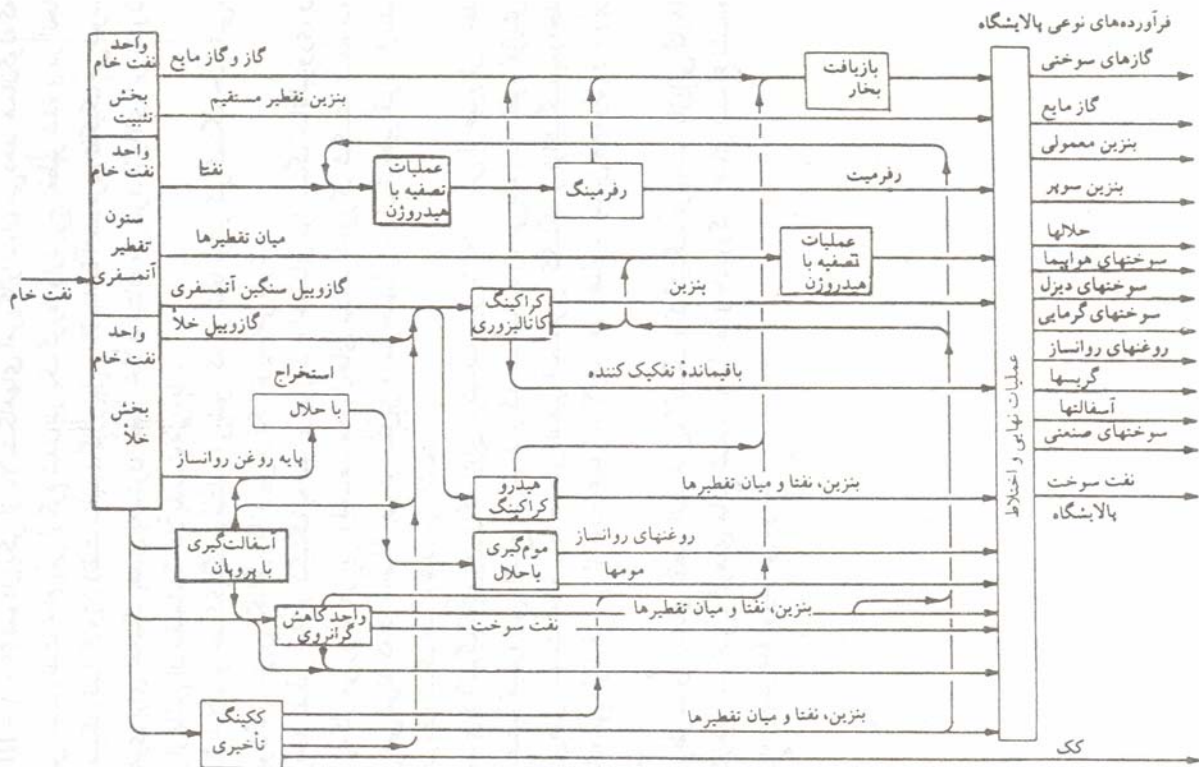
نمودار یک پالایشگاه

### جریان کلی مواد در پالایشگاه

شکل صفحه بعد نمودار یکی از پالایشگاه های آمریکاست . در این نمودار نفت خام پس از گرم شدن در یک کوره، وارد برج تقطیر شده و در آنجا به گازها، بنزین سبک، نفتا، کروزن(نفت سفید)، گازوییل و باقیمانده اتمسفری تفکیک می شود. باقیمانده اتمسفری برای تفکیک بعدی به ستون تقطیر خلا فرستاده می شود. از بالای این ستون گازوییل خلا و از پایین

آن باقیمانده خلا بدست می آید. باقیمانده خلا به واحد ککینگ فرستاده می شود، که در آنجا بر اثر کراکینگ حرارتی، فرآورده هایی چون گاز، بنزین ککینگ، گازوییل و کک تولید می شوند.

گازوییل های واحد تقطیر خلاء و ککینگ بعنوان خوراک واحدهای کراکینگ کاتالیزوری و هیدروکراکینگ به کار می روند. در این واحدها مولکول های سنگین خوراک شکسته شده، به ترکیباتی تبدیل می شوند که در فاصله جوش بنزین و سوخته های میان تقطیر قرار دارند. فرآورده های کراکینگ کاتالیزوری که دارای ترکیبات سیرنشده اند، پس از عبور از واحد رفرمینگ و یا تصفیه هیدروژنی اشباع می شوند و کیفیت آنها بهبود می یابد. به منظور افزایش عدد اکتان، بنزینهای به دست آمده از واحدهای اتمسفری، ککینگ و کراکینگ، به واحد رفرمینگ فرستاده می شوند و پس از انجام عملیات لازم، تحت عناوین بنزین معمولی و سوپر به فروش می رسند. جریانهای گاز مرطوب واحدهای تقطیر اتمسفری، ککینگ و کراکینگ در بخش بازیابی گازها، تفکیک شده، گازهای سوختی و مایع شده، بوتان ها و هیدروکربنهای اشباع نشده (پروپیلن، بوتن، پنتن) تولید می شوند.



نمودار یک پالایشگاه

گازهای سوختی در کوره های پالایشگاه می سوزند. نرمال بوتان با گاز مایع و یا بنزین مخلوط می شود. هیدروکربنهای سیرنشده و ایزو بوتان به واحد آلکیلاسیون ارسال می شوند و در این واحد، اولفینها با ایزوبوتان واکنش داده، مخلوطی از ایزو پارافین ها در گستره جوش بنزین تولید می کنند. این فرآورده، بنزین آلکیلیت نامیده می شود. عدد اکتان آن بالاست و اغلب در بنزین سوپر بنزین هواپیما بکار می رود.

فرآورده های میان تقطیر تولید شده در واحدهای تقطیر، ککینگ و کراکینگ، پس از مخلوط شدن؛ سوختهای جت و دیزل و کوره را تولید می کنند. گازوییل سنگین خلاء و یا فرآورده های جانبی تقطیر خلاء برای تهیه روغنهای روانساز به کار می روند. قسمتی از باقیمانده خلاء پس از آسفالت گیری به عنوان خوراک واحد روغنسازی به کار می رود.

خوراک واحد روغنسازی ابتدا به برج استخراج باحلال ارسال می شود تا ترکیبات آروماتیکی سنگین آن جدا شوند. سپس وارد واحد موم گیری می شوند، تا نقطه ریزش آن کاهش یابد. در انتها عملیات تصفیه بوسیله خاکهای مخصوص یاهیدروژن انجام می شود تا رنگ و پایداری روغن بهبود یابد.

نمودار جریان و طرح عملیاتی هر پالایشگاه با توجه به تجهیزات موجود، هزینه های عملیاتی، تقاضای بازار برای فرآورده ها و ملاحظات اقتصادی مشخص می شود و از ویژگیهای هر پالایشگاه است و هیچ دو پالایشگاهی وجود ندارند که از نظر نمودار عملیاتی کاملاً مشابه یکدیگر باشند.



## فصل دوم

### نمک گیری از نفت خام

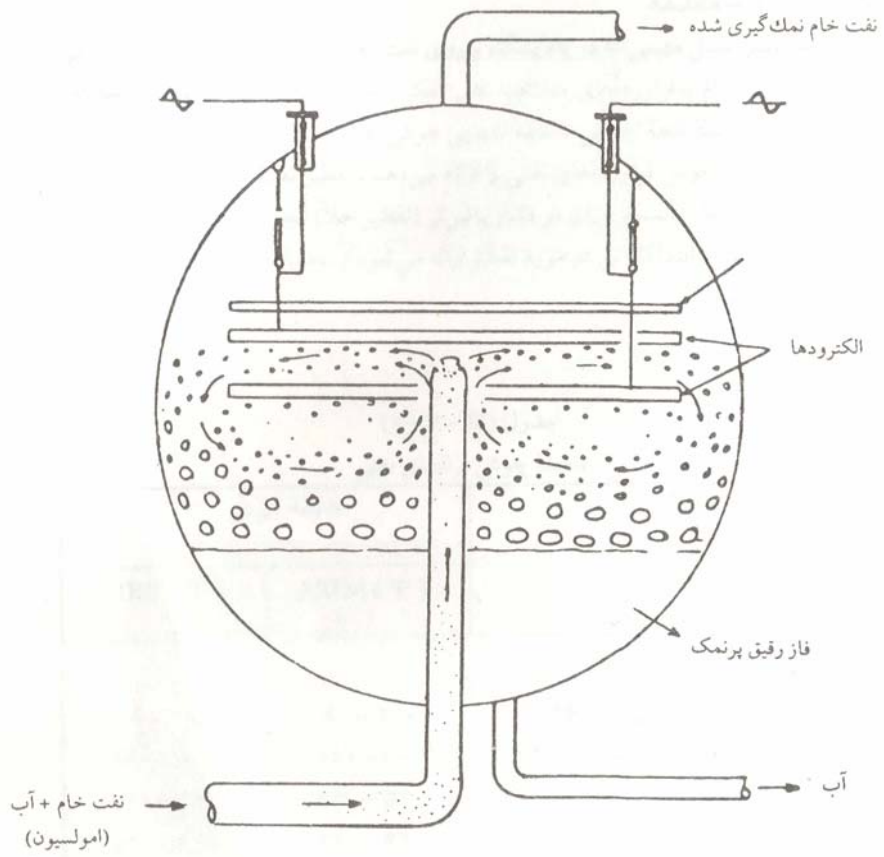
#### مقدمه

اکثر نفتهای خام حاوی کلریدهای سدیم و منیزیم، اندکی سولفات، سیلیس و اکسیدهای آهن می باشند و حتی اگر در خروج از معادن دارای این ترکیبات نباشند، در طول حمل و نقل با کشتیها، این املاح وارد نفت خام می شوند. مقدار این املاح متفاوتند. مثلاً: کلریدها و سولفاتها که به حالت محلول در قطره های کوچک آب معلق در نفت خام وجود دارند، در نفتهای خاور میانه ۱۲ گرم در تن می باشد؛ در حالیکه در نفتهای مصر به ۳ کیلوگرم در تن می رسد. چنانچه میزان املاح موجود در نفت خام از ۱۰ پاند در هزار بشکه تجاوز نماید، باید آنرا نمک گیری کرد، زیرا رسوب نمک باعث جرم گرفتگی و خوردگی تاسیسات می شود.

#### شرح فرایند نمک گیری

اساس روش نمک گیری انحلال املاح موجود در نفت خام به وسیله آب است. دشواری این روش در تهیه مخلوط مؤثر آب و نفت، مرطوب سازی ذرات جامد و جداسازی آب شست و شو از نفت است. عوامل مؤثر بر بازده تفکیک عبارتند از: PH، چگالی و گرانشی نفت خام و نسبت حجمی آب شست و شو به نفت خام. یکی دیگر از هدفهای نمک گیری، حذف ذرات جامد معلق (ماسه، رس، خاک، اکسید و سولفید آهن و...) در نفت خام است. در این مورد بر حسب اندازه ذرات، درصد حذف باید بین ۶۰٪ تا ۸۰٪ باشد. عمل نمک گیری بوسیله مخلوط کردن نفت خام با ۳ تا ۱۰ درصد حجمی آب در دمای ۹۰C تا ۱۵۰C انجام می شود. درصد آب مصرفی و دمای عملیات بستگی به چگالی نفت خام دارد.

نمکها در آب شست و شو حل شده، سپس در مخزن جدا کننده، آب و نفت از هم جدا می شوند. این جدا شدن یا در اثر افزودن مواد شیمیایی شکننده امولسیون صورت می گیرد و یا با ایجاد یک میدان الکتریکی با پتانسیل بالا به منظور تسریع در به هم پیوستگی قطره های آب نمک. پتانسیل لازم بین ۱۶۰۰۰ تا ۳۵۰۰۰ ولت است. در واحدهای نمک گیری تک مرحله ای بازده عملیات به ۹۵٪ و در واحدهای دو مرحله ای به ۹۹٪ می رسد.



واحد نمک گیری

## فصل سوم

### تقطیر

#### مقدمه

نخستین عمل مهمی که در پالایشگاه روی نفت خام انجام می شود، تقطیر است. طی این عمل نفت خام به فرآورده های مختلف نفتی تفکیک می شود. مبنای این تفکیک اختلاف فاصله جوش (فاصله نقطه ابتدایی جوش تا نقطه انتهایی جوش) فرآورده هاست.

تقطیر نفت خام طی دو مرحله در فشار اتمسفری (تقطیر اتمسفری) و در فشار پایینتر (تقطیر خلاء) انجام می شود.

#### کلیاتی در مورد تقطیر

##### اجسام خالص

هنگامیکه یک مایع خالص را در فشار اتمسفری حرارت دهند، مقداری گرما جذب کرده و دمایش مرتباً افزایش می یابد، تا به نقطه ای برسد که شروع به جوشیدن می کند. یعنی در آن حبابهای بخار تشکیل می شود. این دما را نقطه جوش عادی مایع می نامند.

افزایش فشار باعث بالا رفتن نقطه جوش می شود. چنانچه تغییرات فشار را بر حسب دمای جوش رسم کنید، منحنی فشار بخار بدست می آید، که به نقطه بحرانی منتهی می شود. فشار بخار نشان دهنده تمایل مولکولها به فرار از فاز مایع است. هنگام جوشیدن فشار بخار یک مایع خالص برابر فشار خارجی می شود. اگر حرارت دادن به مایع در حال جوش را ادامه دهند، مایع در دمای ثابت تبخیر می شود. گرمایی که مایع در این هنگام جذب می کند، گرمای نهان تبخیر نامیده می شود.

اگر مایعی را تحت فشار حرارت دهند، آنتالپی و دمایش مرتباً افزایش یافته، ولی تا زمانی که فشار آن برابر فشار خارجی نشده باشد، تبخیر صورت نمی گیرد. حال اگر فشار خارجی را کاهش دهیم بی آنکه حرارتی به مایع داده شود، مایع شروع به جوشیدن می کند. در این حالت قسمتی از مایع به وسیله انبساط ایزو آنتالپیک تبخیر می شود که به تبخیر آنی (Flash Vaporization) موسوم است. در مقایسه با تبخیر، تقطیر عمل کاملتری است و عبارتست از تبخیر یک مایع و سپس سرد کردن و میعان بخارهای حاصل.

##### مخلوط دوتایی و چند جزئی

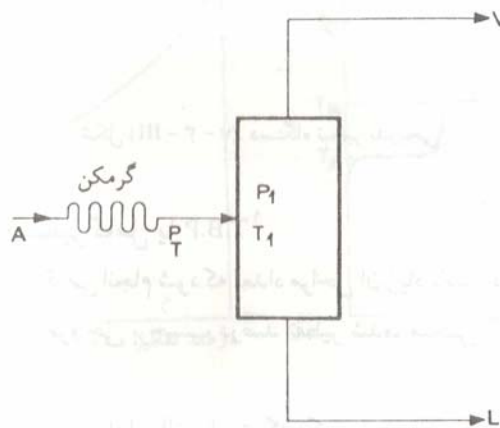
هنگامیکه فشار بخار مخلوط برابر فشار خارجی شود، مخلوط شروع به جوشیدن می کند. دمای شروع جوش را نقطه حباب (Bubble Point) می نامند، که بستگی به فشار و غلظت محلول دارد. در مخلوط اگر پس از شروع جوش، حرارت دادن را ادامه دهند، تبخیر صورت می گیرد ولی دما ثابت نمی ماند زیرا تمایل سازنده های مختلف به فرار از فاز مایع یکسان نیست. دمایی که آخرین قطره مایع تبدیل به بخار می شود، نقطه شبنم (Dew Point) نام دارد، که بالاتر از نقطه حباب است. نقطه حباب و شبنم تابع فشار و ترکیب مخلوط می باشند.

در یک مخلوط چند جزئی، فشار بخار یک مخلوط برابر است با مجموع فشارهای بخار جزیی سازنده های آن. در مخلوط ایده آل بر طبق قانون راول، فشار بخار جزئی هر سازنده برابر است با حاصلضرب فشار بخار حقیقی آن در کسر مولی. در مخلوطهای پیچیده که ترکیب سازنده ها مشخص نیست، باید فشار بخار را از راه آزمایش به دست آورد.

### چند نوع تقطیر آزمایشگاهی

#### تبخیر آبی

عملیات تبخیر آبی را در دستگاهی نظیر شکل زیر می توان انجام داد. ابتدا خوراک تحت فشار گرم شده، سپس در یک محفظه تحت شرایط ثابت منبسط شده و به دو فاز مایع و بخار تفکیک می شود. در صنعت هنگام ورود خوراک گرم به ستون تقطیر، عمل تبخیر ناگهانی صورت می گیرد.

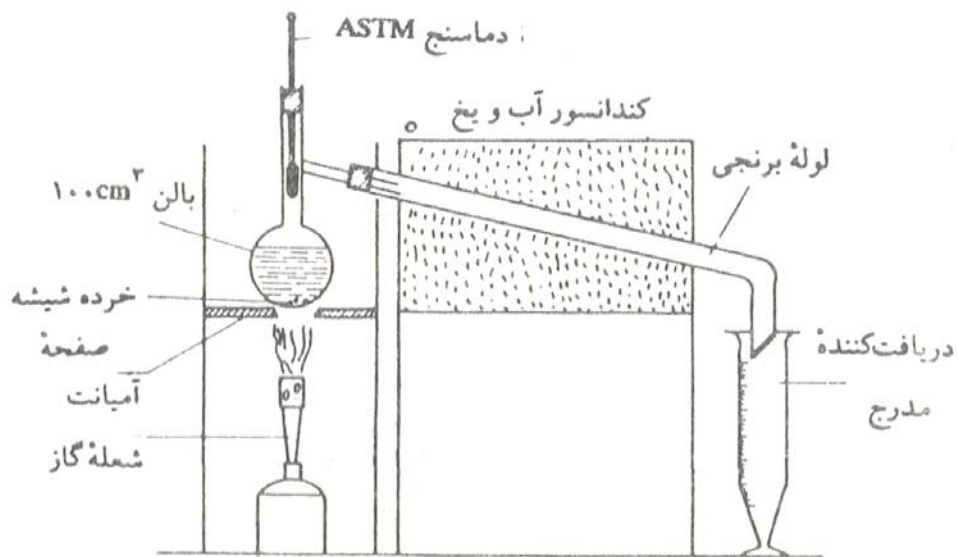


انبساط ایزوانتالپیک

#### تبخیر تدریجی ساده

تبخیر تدریجی در دستگاهی مطابق شکل زیر انجام می شود. یک مخلوط در دمای حباب شروع به جوشیدن می کند. نقطه نهایی برابر دمای جوش سنگینترین سازنده است، زیرا غلظت سازنده های سنگینتر در مایع موجود در بالن افزایش می یابد.

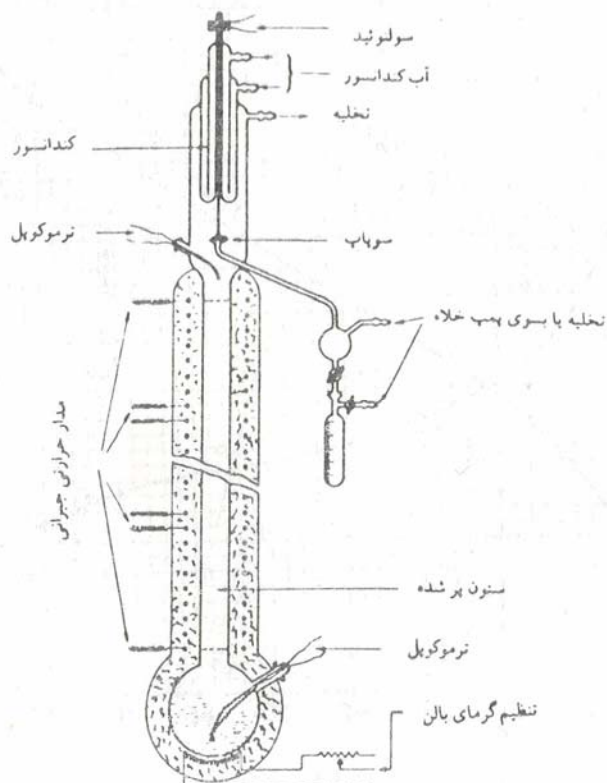
وقطره آخر از سنگینترین سازنده تشکیل شده است. در مخلوطهای پیچیده، نقطه نهایی پایین تر از نقطه جوش سنگین ترین سازنده است.



دستگاه تبخیر تدریجی

### تقطیر کامل (True boiling point) T.B.P

اگر تقطیر در دستگاهی انجام شود که تعداد مراحل آن زیاد باشد (دستگاهی با سلکتیویته بالا)، با رسم دمای بخار خروجی بر حسب درصد تقطیر شده منحنی T.B.P یا نقطه جوش حقیقی بدست می آید. دستگاه آزمایشگاهی شامل بالنی است که یک ستون پر شده بر روی آن سوار است. (شکل زیر)



دستگاه تقطیر نوع T.B.P

### تقطیر ASTM (American Society for Testing & Materials)

این تقطیر حد واسطی است، میان تقطیر تدریجی که سلکتیویته کمی دارد و تقطیر T.B.P با سلکتیویته بالا. امتیاز این تقطیر در مقایسه با T.B.P سرعت بیشتر آنست.

تبخیر تدریجی به علت پایین بودن سلکتیویته، بر خلاف T.B.P، نا مناسب ترین تقطیر است. منحنی هر نوع تقطیر دیگری که انجام شود، بین دو منحنی تبخیر تدریجی و T.B.P قرار می گیرد (مانند منحنی تقطیر ASTM). تبخیر آبی نیز سلکتیویته بسیار کمی دارد. سلکتیویته، معرف درجه تفکیک یک مخلوط است.

### عملیات تقطیر

عملیات تقطیر را می توان به طور مداوم (Continuous) یا غیر مداوم (Batch) بصورت یک مرحله ای یا چند مرحله ای انجام داد.

#### تقطیر غیر مداوم یک مرحله ای

در این حالت، خوراک در ظرف تقطیر حرارت داده می شود و بخارهای حاصل پس از خروج از ظرف به مایع تبدیل می شوند. غلظت فرآورده ها با زمان تغییر می کند و دما مرتباً افزایش می یابد.

#### تقطیر غیر مداوم چند مرحله ای

با قرار دادن یک ستون چند مرحله ای روی مخزن، می توان تقطیر را بصورت چند مرحله ای انجام داد. در این حالت امکان برگشت فرآورده ها بصورت بازگردان (Reflux) وجود دارد.

#### تقطیر مداوم یک مرحله ای

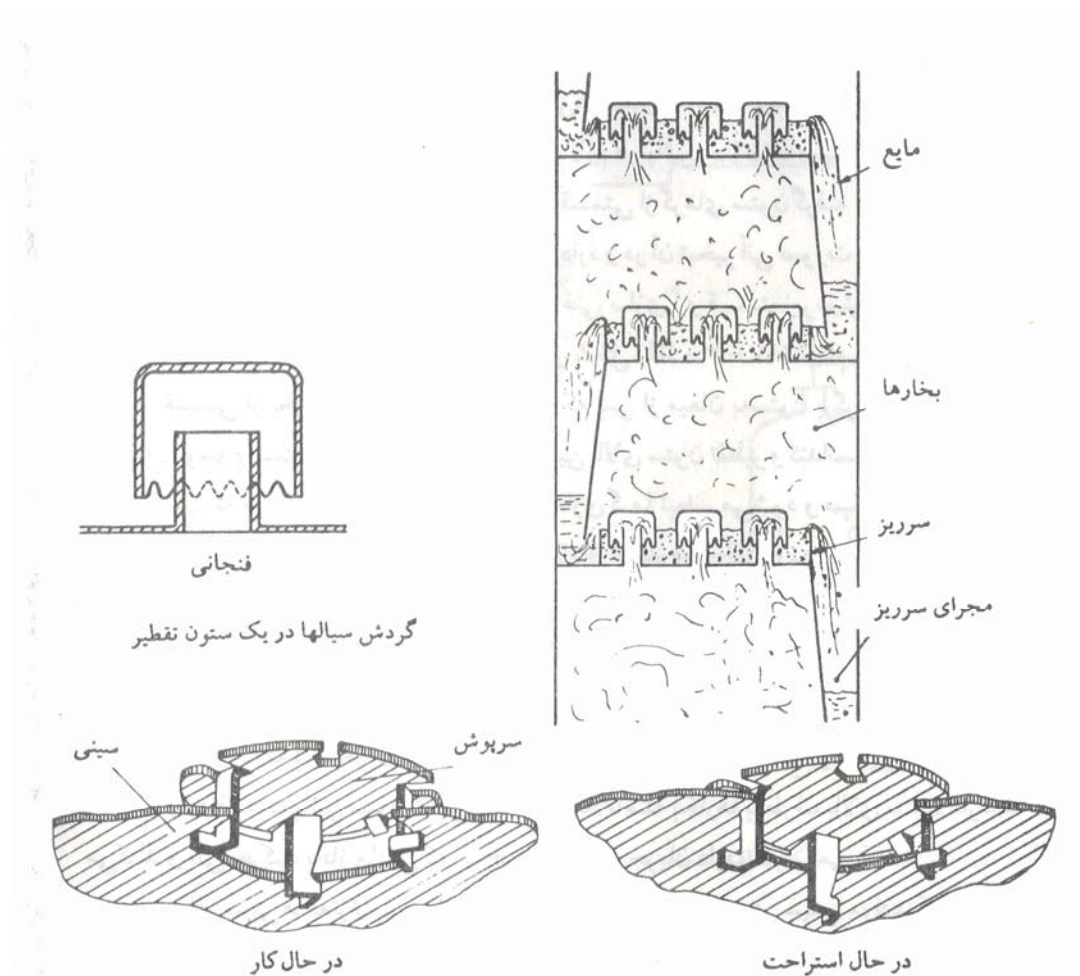
در این حالت مایع داغ پس از عبور از شیر فشار شکن منبسط شده، به دو فاز مایع و بخار تفکیک می شود. در جدا کننده، این دو فاز از هم جدا شده، مایع از پایین و بخار از بالا خارج می شوند.

#### تقطیر مداوم چند مرحله ای (تقطیر جزء به جزء)

تقطیر مداوم در برجها و یا ستونهای استوانه ای انجام می شود. ستونها ممکن است به صورت سینی دار (Tray Column) یا پر شده (Packed Column) باشند. در ستونهای پر شده، از حلقه های راشینگ (Rushing Rings)، پال (Pall)، لسینگ (Lessing) و زین مانند (Saddles) استفاده می شود. ستونهای سینی دار کاربرد بیشتری دارند. سینی ها می توانند از نوع غربالی (Sieve Tray) یا کلاهک دار (Bubble-Cap Tray) باشند.

نقش پرکننده ها یا سینی ها ایجاد تماس بین فاز مایع و بخار و برقراری تعادل بین آنهاست. در هر سینی عبور بخار از درون مایع با انتقال جرم و حرارت همراه است. بخار از پایین به بالا جریان دارد و مایع در جهت مخالف. دمای سینی ها متفاوت است. بیشترین دما در ته ستون و کمترین دما در بالای ستون برقرار است. گرمای لازم در پایین ستون بوسیله گرمکن تأمین می شود و در بالا هنگام عبور بخار از کندانسور، قسمتی از گرمای ستون گرفته می شود.

محل تزریق خوراک سینی خوراک نام دارد و در آن تبخیر آبی صورت می گیرد. قسمتی از ستون که بالای سینی خوراک قرار دارد، منطقه غنی سازی (Rectification) و قسمت زیر سینی خوراک منطقه استریپینگ (Stripping) است. گردش سیالها در ستون مطابق شکل زیر انجام می شود.



گردش سیالها در یک ستون تقطیر

قسمتی از بخار خروجی از بالای ستون که پس از میعان به ستون برگردانده می شود، به بازگردان موسوم است. این مایع در مدار بسته ای بین بالای ستون تقطیر و کندانسور گردش می کند. به این ترتیب که هنگام ورود به ستون با جذب گرما، تبخیر می شود و این گرما را در حین عبور از کندانسور از دست می دهد. نقش بازگردان تنظیم دمای بالای ستون در حد مورد نظر و برقرار نمودن گرادیان دمایی در طول ستون است.

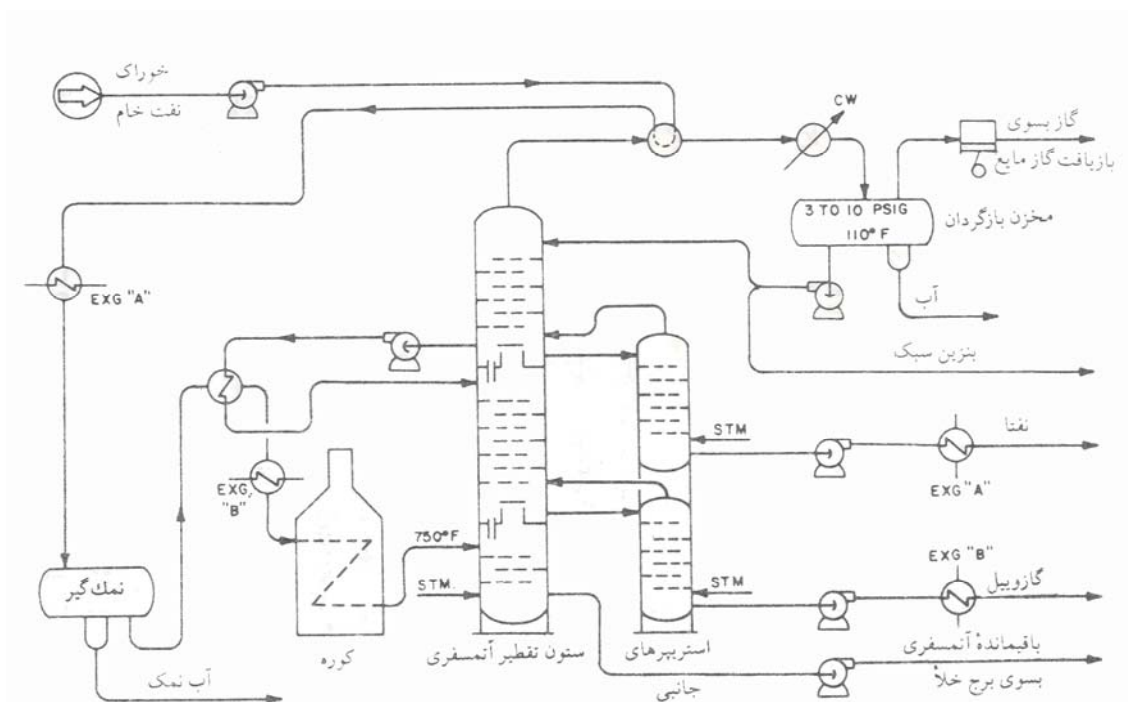
## شرح تقطیر جزء به جزء (Fractionation)

مخلوط مایع و بخار پس از خروج از کوره، وارد قسمت پایین ستون تقطیر می شود و بلافاصله بخارات به طرف بالای ستون حرکت می کنند و طی حرکت با فاز مایعی که در جهت مخالف جریان دارد، تماس می یابند. دمای هر سینی به ترتیب از پایین به بالا کاهش می یابد. در هر سینی موادی که نقطه میعانشان برابر دمای آن سینی باشد، تبدیل به مایع شده، بر روی سینی جمع می شوند و به طرف پایین جریان می یابند. بخارات که به تدریج از سازنده های سبک غنی می شوند به طرف بالای ستون حرکت می کنند و در نهایت از آنجا خارج شده، پس از عبور از کندانسور تبدیل به مایع می شوند. این مایع همان فرآورده تقطیر است، که قسمتی از آن تحت عنوان بازگردان به ستون برگشت داده می شود. بخار خروجی از بالای ستون دارای بیشترین غلظت نسبت به سازنده سبک بوده و مایع باقیمانده خروجی از ته ستون دارای بیشترین غلظت نسبت به سازنده سنگین است.

## تقطیر نفت خام

## ستون تقطیر اتمسفری (Topping or Atmospheric Tower)

نفت خام پس از نمک گیری، به داخل یک رشته مبدل حرارتی پمپ می شود و پس از تبادل حرارت با فرآورده ها و جریانهای بازگشتی ستون تقطیر، به دمای حدود  $280.8^{\circ}\text{C}$  می رسد. پس از آن از کوره می گذرد و دمایش به حدود  $350.8^{\circ}\text{C}$  می رسد. سپس مخلوط مایع و بخار به دست آمده وارد منطقه تبخیر آنی (Flash Zone) ستون تقطیر اتمسفری می شود.



ستون تقطیر اتمسفری



در این منطقه، بخارها به طور ناگهانی از مواد سنگینتر جدا شده، به طرف سینی های بالای ستون حرکت می کنند. (منطقه غنی سازی Rectifying) و قسمت سنگینتر که به صورت مایع است، به طرف پایین جریان می یابد. (منطقه استریپینگ)

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 بر حسب فاصله جوش جدا می شوند. (فاصله جوش عبارتست از اختلاف بین نقاط جوش نهایی و اولیه) به این ترتیب که از بالای ستون سبکترین مواد و از قسمتهای جانبی ستون، فرآورده های میان تقطیر به دست می آیند. 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 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 مجدداً تبخیر می شود و گرمای لازم برای تبخیر را از مواد موجود در سینی می گیرد. مواد سنگینتری که در بخارات آماده خروج از ستون بودند، دوباره به حالت مایع در آمده، به طرف سینی های پایینتر جریان می یابند و در این سینی ها، جریان به همین منوال ادامه می یابد. بدین ترتیب در اثر انتقال جرم و حرارت، فاز مایعی که به طرف پایین جریان دارد، مرتباً از سازنده های سنگینتر غنی می شود، درحالی که فاز بخار به تدریج که به سینی های بالاتر می رود، سازنده های سبکتر را جذب می کند.

این سیستم جریانها، باعث برقراری یک گرادیان دمایی در طول ستون می شود، بطوریکه در ستون تقطیر اتمسفری دما از  $70.8C$  در بالای ستون تا  $35.8C$  در پایین ستون تغییر می کند. ستون تقطیر اتمسفری معمولاً دارای  $30$  تا  $50$  سینی تفکیک است. در حدود  $5$  تا  $8$  سینی برای هر فرآورده جانبی در نظر گرفته می شود، به علاوه همین تعداد سینی در بالا و پایین سینی خوراک.

چون معمولاً مقداری از مواد سبکتر همراه فرآورده ها کشیده شده و از ستون 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 ها 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 بطور تقریبی از رابطه زیر بدست می آید:

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

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

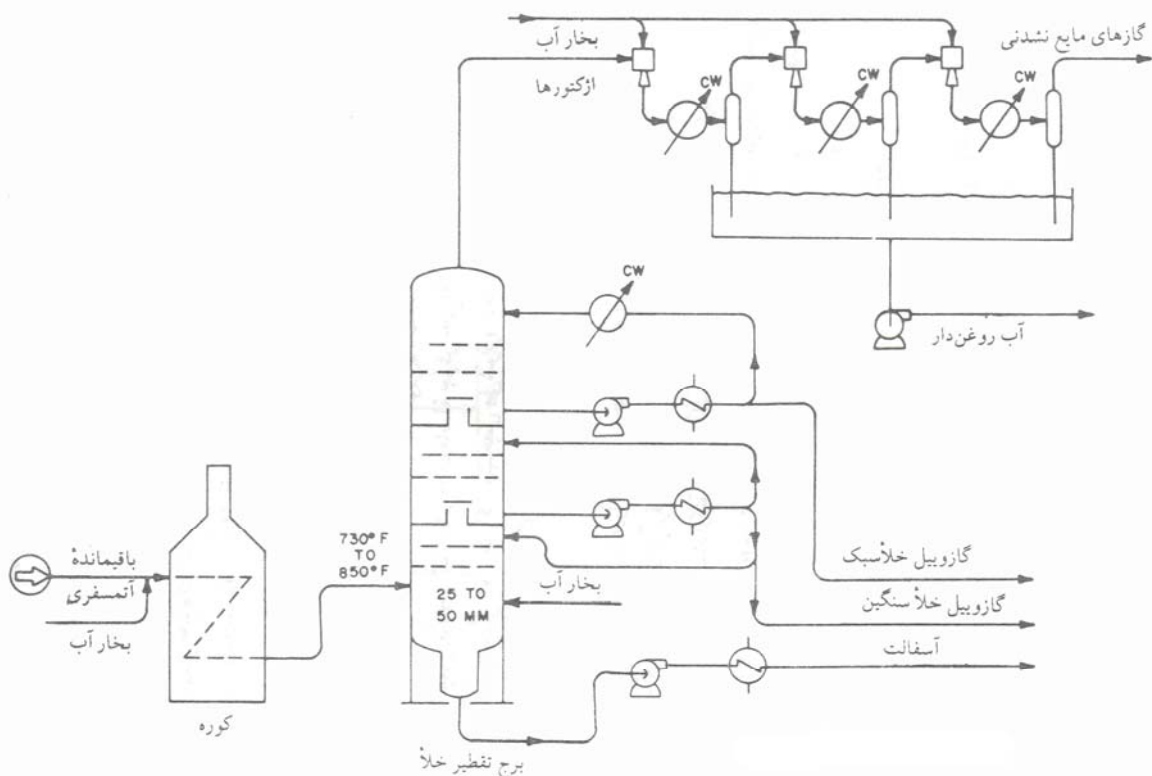
T: دمای متوسط در فاصله 0 تا 10 درصد تقطیر ASTM

در پایین ستون تقطیر بخار آب تزریق می شود که هدف آن جداسازی گازوییل به جا مانده در باقیمانده اتمسفری است. فرآورده هایی که از ستون تقطیر 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 سنگینتر تشکیل شده است و باقیمانده اتمسفری (Topped Crude or Atmospheric Residue) نام دارد. برای تقطیر این باقیمانده، حرارت بیشتری لازم است، که در صورت اعمال، موجب شکست حرارتی مولکولها می شود. برای جلوگیری از این امر، تقطیر باقیمانده اتمسفری را در ستون دیگری که در فشار پایینتر کار می کند اصطلاحاً ستون تقطیر خلاء نامیده می شود، انجام می دهند.

### ستون تقطیر خلاء (Vacuum Tower)

برای جلوگیری از شکست حرارتی، باقیمانده اتمسفری را در فشار پایین تر تقطیر می کنند. در فشار پایینتر، ترکیبات در دمای کمتر می جوشند و در نتیجه حرارت آنچنان نیست که موجب تجزیه مولکولها شود. این عمل در ستون تقطیر خلاء که فشار آن بین 15 تا 40 میلیمتر جیوه است، انجام می شود.



تقطیر خلاء

ابتدا باقیمانده اتمسفری 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 هیدروکربنهاست . 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 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 ۳۸۰°C تا ۴۵۰°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 خلاء و منطقه تبخیر آبی به حداقل برسد . خلاء با استفاده از اژکتورهای بخار (Ejector) و کندانسورهای بارومتری تأمین می شود . تعداد و ابعاد اژکتورها و کندانسورها بستگی به خلاء مورد نظر و کیفیت بخار دارد . با توجه به پایین بودن فشار در ستون تقطیر خلاء ، حجم بخارهای تولید شده به ازای هر بشکه خوراک خیلی بیشتر از حجم آنها در ستون تقطیر اتمسفری است و به همین دلیل قطر ستونهای خلاء بیشتر از ستونهای اتمسفری است . تعداد سینی های ستون تقطیر خلاء معمولاً بین ۸ تا ۲۰ عدد است .

فرآورده های ستون تقطیر خلاء عبارتند از : گازوییل خلاء و فرآورده های جانبی که برای روغن سازی بکار می رود . باقیمانده خلاء (Reduced Crude or Vacuum Residue) مستقیماً و یا پس از عملیات مختلف قابل استفاده است .

### 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 . از بررسی فرآورده ها در تقطیر اولیه معلوم می شود :

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

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 و تبدیل برشهای سنگین به سبکتر باید از روشهای تبدیل و تفکیک استفاده شود . عملیات تصفیه (گوگردی و غیره) نیز برای بهبود کیفیت تمامی برشها ضروری است .

**مهمترین فرآورده های واحد تقطیر نفت خام :**

**گاز سوختی**

این گازها اساساً از متان و اتان تشکیل شده و به آن گاز خشک گویند. این گاز به عنوان سوخت پالایشگاه و یا خوراک واحد تولید هیدروژن استفاده می شود.

**گاز مرطوب**

شامل پروپان، بوتان و اندکی متان و اتان است. از این جریان گاز، پروپان و بوتانها را جدا می کنند و به عنوان گاز مایع به مصارف سوختی می رسانند.

**بنزین سبک تقطیر مستقیم (LSR gasoline)**

جریان تثبیت شده این بنزین پس از گوگردگیری به عنوان یکی از سازنده های مخلوط بنزین ها بکار می رود و یا ابتدا جهت بهبود عدد اکتان از واحد ایزومری می گذرد و با سایر بنزین ها مخلوط می شود.

**نفتا یا بنزین سنگین تقطیر مستقیم (HSR gasoline)**

این بنزین پس از گوگردگیری وارد واحد رفرمینگ می شود، تا عدد اکتان آن افزایش یابد. بنزین خروجی از این واحد ریفرمیت (Reformate) نام دارد و دارای عدد اکتان بالایی است و با سایر بنزینهای تولیدی در پالایشگاهها مخلوط می شود.

**برش کروزن (Kerosene)**

از این برش می توان هم نفت سفید به دست آورد و هم سوخت جت (Jet Fuel). 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 نسبتهای مختلف مخلوط می کنند تا فاصله جوش مورد نظر بدست آید. گوگردگیری و بعضی عملیات تکمیلی دیگر نیز روی این برش انجام می شود.

**گازوییل ها**

گازوییل اتمسفری پس از گوگردگیری به عنوان سوخت موتورهای دیزلی به کار می رود. گازوییل خلاء که سنگینتر است، به عنوان خوراک واحد کراکینگ کاتالیزوری و یا هیدروکراکینگ بکار می رود. از این واحدها گاز، بنزین، سوخت جت و گازوییل به دست می آید، ولی هدف اصلی تولید بنزین است. قسمت سنگینتر گازوییل خلاء را می توان به عنوان خوراک واحد روغن سازی بکار برد.

**فرآورده های جانبی تقطیر در خلاء**

از این فرآورده ها به عنوان خوراک واحد روغن سازی استفاده شده، عملیات استخراج با حلال، موم گیری و تصفیه روی آنها انجام می شود.

**باقیمانده خلاء**

باقیمانده خلاء را به واحد آسفالت گیری (Deasphalting) می فرستند ، تا برش روغنی به جامانده از قیر و آسفالت جدا شود . این برش روغنی سنگین به واحد روغن سازی ارسال می شود . باقیمانده خلاء را می توان مستقیماً به عنوان نفت سوخت سنگین به کار برد و یا برای تنظیم گرانروی به واحد کاهش گرانروی (Visbreaking) ارسال نمود . باقیمانده خلاء به عنوان خوراک واحد کک سازی (Coking) به کار می رود . از این واحد کک نفتی ، گاز ، بنزین و گازوییل به دست می آید .

## فصل چهارم

## فرآیندهای تصفیه و تخلیص فرآورده های نفتی

نفت خام و برشهای نفتی مخلوطهای بسیار پیچیده ای هستند که علاوه بر هیدروکربن مختلف، دارای ترکیبات گوگردی نیتروژن دار، اکسیژن دار و فلزات می باشند. وجود این ترکیبات باعث آلوده سازی محیط زیست، ایجاد خوردگی در دستگاه ها، ایجاد ناپایداری در فرآورده ها و مسموم کردن کاتالیزورهای واحدهای پالایشی می شود.

در بعضی نفتهای خام وجود دارد ولی اغلب در طول عملیات کراکینگ تولید می شود.	۱- هیدروژن سولفید
به ندرت وجود دارد. در برشها، در اثر اکسید شدن $H_2S$ موجود در آنها تشکیل می شود.	۲- گوگرد عنصری
منشاء آن $H_2S$ است.	۳- مرکاپتانها
خیلی به ندرت در نفت خام یافت می شود ولی ممکن است در عملیات کراکینگ تولید شود.	۴- سولفید کربنیل (COS)
ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام پس از عملیات مختلف، دی سولفیدها و تیوفنها را تولید می کنند.	۵- ترکیبات گوگردی ختنی
معمولاً از معدن به همراه نفت خارج شده است.	۶- آب
از تجزیه ترکیبات نیتروژن دار تولید شده اند.	۷- بازهای نیتروژن دار
از اکسید شدن اولفینها به دست آمده اند.	۸- پراکسیدهای آلی
از تجزیه ترکیبات اکسیژن دار تولید شده اند.	۹- اسیدهای فنیک
در طول عملیات کراکینگ حرارتی به دست آمده اند.	۱۰- اسیدهای چرب
مشابه اسیدهای فنیک	۱۱- اسیدهای نفتیک
در طول عمل کراکینگ کاتالیزوری به وجود می آید.	۱۲- اسید کربنیک
در طول عمل کراکینگ کاتالیزوری تولید می شود.	۱۳- آمونیاک
در طول عمل کراکینگ کاتالیزوری به وجود می آید.	۱۴- اسید سیانیدریک
از اولفینها و ترکیبات سیر نشده بوجود می آیند که خود آنها در طی عملیات کراکینگ تشکیل می شوند.	۱۵- صمغها
در اکثر نفتهای خام وجود دارند.	۱۶- کربورهای آروماتیک
قسمتی از آسفالتن در نفت خام وجود دارد و قسمتی نیز در طول عملیات پالایشی به وجود می آید.	۱۷- آسفالتن
معمولاً در نفت خام وجود دارند.	۱۸- پارافینها و مومها

لیست ترکیبات نا مطلوب و منشاء احتمالی آنها

- یکی از عملیات مهم در هر پالایشگاه ، عملیات تصفیه است ، که به دو صورت انجام می شود :
- عملیات تصفیه شیمیایی ، که در مورد فرآورده های سفید (بنزین ، نفتا ، نفت سفید) به کار می رود .
  - عملیات تصفیه با هیدروژن ، که در مورد همه برشهای نفتی قابل استفاده است .

### تصفیه شیمیایی

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

فرایندهای تصفیه برای سه منظور بکار می روند:

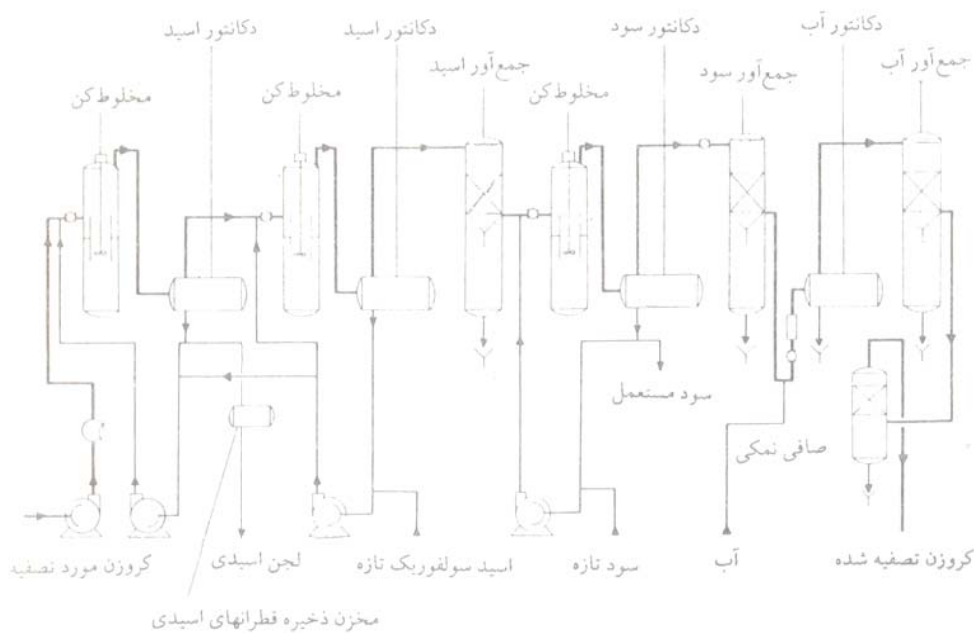
- کاهش خصوصیات نامطلوب که می توانند اثر نامساعدی بر عملیات پالایش داشته باشند.
- بهبود مشخصات بعضی از فرآورده ها .
- تغلیظ بعضی سازنده ها به منظور فروش یا تبدیل آنها .

### روشهای تصفیه شیمیایی

روشهای تصفیه شیمیایی زیاد است که متداولترین آنها عبارتند از :

### عملیات با اسید سولفوریک

از این روش برای تصفیه فرآورده های سفید (بنزینها و نفت سفید) استفاده می شود . هدف آن خنثی نمودن ترکیبات بازی ، حذف ترکیبات اکسیژن دار و اکسیده کردن مرکابتانها به دی سولفیدهای کم ضررتر است .

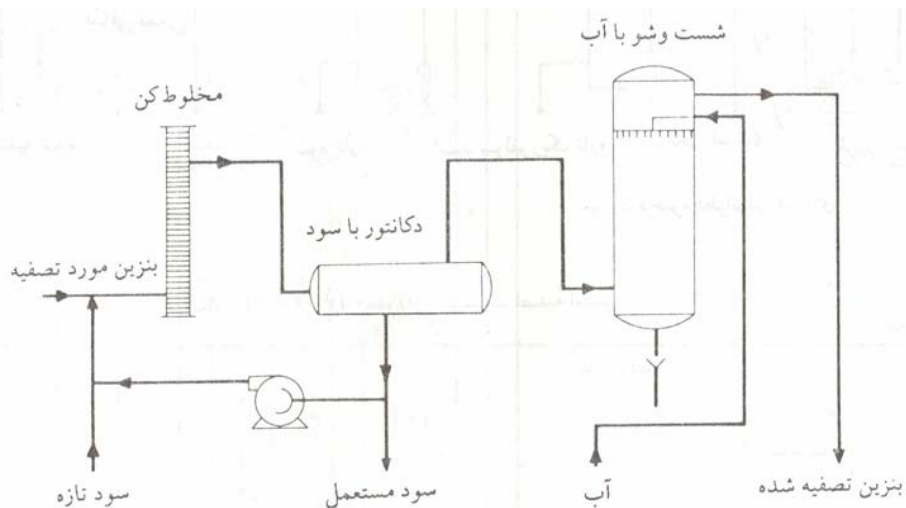


نمودار تأسیسات تصفیه اسید

همچنین اسید سولفوریک ترکیبات اتیلینی را به استرهای محلول در اسید تبدیل می کند. پس از تصفیه بر حسب مقدار اسید مصرف شده میزان گوگرد فرآورده تا حدی کاهش می یابد، ولی در فاز تصفیه شده مواد نامطلوبی از قبیل استرها، دی سولفیدها، سولفون ها باقی می ماند، که باید جدا شوند. برای جلوگیری از واکنش های پلیمری باید در دماهای پایین در حدود ۲۰-۳۰ درجه برای بنزین ها و ۳۰-۴۰ درجه برای نفت سفید عمل شود. مدت تماس معمولاً بین ۵-۱۰ دقیقه در روش مداوم و ۲۰-۴۰ 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.

### عملیات با سود

عملیات تصفیه با سود بر اساس شکل زیر بر روی فرآورده های سفید و به منظور حذف ترکیبات اسیدی انجام می شود. این ترکیبات عبارتند: از مرکاپتانها، دی اکسید کربن، تیوفنل، آلکیل فنل، اسید سیانیدریک، اسیدهای چرب و اسیدهای نفتی.



نمودار تأسیسات تصفیه با سود

### روشهای شیرین سازی (Sweetening)

هدف آن تبدیل مرکاپتانهای اسیدی و با بوی نامتوبع در فرآورده های نفتی به دی سولفیدهای کم ضرتر است و اساساً بر روی بنزین ها انجام می شود. روشهای شیرین سازی به دو گروه استخراج با حلال و اکسید کردن تقسیم می شوند:

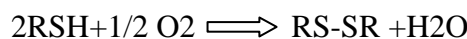
#### استخراج با حلال سولوتایزر (Solutizer)

اساس آن انحلال مرکاپتانهای موجود در بنزین بوسیله یک محلول قلیایی سولوتایزر است. بعضی ترکیبات آلی نظیر اسیدهای چرب، اسیدهای آروماتیک و آلکیل فنلها، حلالیت مرکاپتانها در مواد قلیایی را افزایش داده، باعث سهولت استخراج می شوند. برای این منظور شرکت شل از اسید کرزیلیک در محلول پتاس یا سود استفاده کرده است.



## روشهای اکسید کردن

اساس آن اکسید کردن مرکاپتانهای موجود در بنزین و تبدیل آنها به دی سولفیدها است، که مزاحمت کمتری ایجاد می کنند. واکنش اکسید کننده بصورت زیر می باشد. این واکنش در حضور یک عامل اکسید کننده یا فعال کننده انجام می شود:



## روش های حذف هیدروژن سولفید و دی اکسید کربن

برای حذف هیدروژن سولفید و دی اکسید کربن موجود در برشهای سبک روشهای مختلفی ارائه شده است. مانند: روش گیربوتول، آلکازید، فلوئور و ...  
تجهیزات بکاررفته در این روش ها اختلاف چندانی ندارند و تنها نوع محلول جاذب است که تفاوت دارد. حلالهایی که بیشتر بکار می روند، عبارتند از:

- مونو اتانل آمین، دی اتانل آمین و تری اتانل آمین در روش گیربوتول.

- دی متیل آمینو پتاسیم استات و فنیل آمینو پتاسیم پروپیونات در روش آلکازید.

- کربنات پروپیلن در روش فلوئور.

در دمای محیط، اکثر این ترکیبات بر اسیدهای  $H_2S$  و  $CO_2$  اثر می کنند. در مرحله بازیابی، در دمای حدود  $110.8C$  و فشار اتمسفری، این اسیدها از حلال جدا می شوند.

## تصفیه گازها بوسیله محلولهای آمین

در تصفیه گازهای طبیعی و یا گازهای پالایشگاهی هدف حذف هیدروژن سولفید و دی اکسید کربن بوسیله شست و شو با محلولهای آمین و سایر حلالهاست.

محلوهایی که معمولاً به کار می روند عبارتند از: ۱- مونو اتانل آمین ۲۰-۱۵٪ ۲- دی اتانل آمین ۳۰-۲۰٪

انتخاب هر یک از این دو با توجه به نکات زیر می شود:

حلالیت  $H_2S$  و  $SO_2$  در محلولهای مونو اتانل آمین بیشتر از اتانل آمین است. محلولهای مونو اتانل آمین با

برخی ناخالصیها مانند  $COS$  ترکیبات غیرقابل بازیابی می دهند. بنابراین مونو اتانل آمین برای تصفیه گاز طبیعی مناسبتر

است و دی اتانل آمین برای گازهای پالایشگاه، ولی این قاعده کلی نیست.

## تولید گوگرد - فرآیند کلاوس (Claus)

طی این فرآیند هیدروژن سولفید حاصل از عملیات مختلف پالایشی تبدیل به گوگرد می شود و شامل دو مرحله است: - در مرحله اول که مرحله حرارتی است، قسمتی از هیدروژن سولفید در یک کوره سوزانده می شود. دمای احتراق حدود  $1200.8C$  است و گاز  $SO_2$  تشکیل می شود.

- در مرحله دوم که کاتالیزوری است ، هیدروژن سولفید تبدیل نشده ، با  $SO_2$  واکنش داده و گوگرد تولید می کند .

### تصفیه با هیدروژن (Hydrotreating)

این روش در گذشته به علت گرانی هیدروژن کاربرد چندانی نداشت ، ولی از زمانی که توانستند از واحد رفرمینگ ، هیدروژن ارزان بدست آورند ، به سرعت در پالایشگاهها گسترش یافت .

هدف عملیات تصفیه با هیدروژن حذف یا کاهش مقدار ترکیبات گوگردی ، نیتروژن دار ، اکسیژن دار ، فلزات و ترکیبات سیر نشده می باشد. چنانچه هدف این عملیات صرفاً حذف یا کاهش ترکیبات گوگردی باشد ، فرآیند را گوگردزدایی در حضور هیدروژن (Hydrodesulphurization) می نامند .

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 جوشش ایجاد شده باشد .

کاتالیزورهایی که در این روش بکار می روند ، اکسیدها و یا سولفیدهای فلزاتی چون  $W$  ،  $Mo$  ،  $Fe$  ،  $Ni$  ،  $CO$  بر پایه آلومین می باشند . اگر هدف اصلی عملیات کاهش نیتروژن باشد ، کاتالیزور نیکل - مولیبدن بر روی آلومین کارایی بیشتری دارد . در مورد کاهش مقدار ترکیبات گوگردی ، کاتالیزور کبالت - مولیبدن مؤثرتر است . هدف بیشتر واحدهای تصفیه با هیدروژن در درجه اول کاهش مقدار ترکیبات گوگردی است . پس در اغلب موارد از کبالت - مولیبدن بر پایه آلومین استفاده می شود . به نظر می رسد اگر این کاتالیزورها به صورت مولیبدات کبالت بر روی آلومین باشد ، فعالتر از مخلوط ساده کبالت و مولیبدن عمل کند .

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 جانبی انجام می شود . متغیرهای عملیاتی عبارتند از دما ، فشار جزئی هیدروژن و سرعت فضایی . افزایش دما و فشار جزئی 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 .

### **روشهای صنعتی تصفیه با هیدروژن**

در واحد تصفیه با هیدروژن دو بخش اصلی وجود دارد :

۱- بخش واکنشی ۲- بخش تفکیک (یا تثبیت)

عملیات تصفیه را می توان با و یا بدون برگشت دادن گازهای تولیدی انجام داد. نوع بدون برگشت برای خوراکیهای سبک به ویژه نفتا بکار می رود، یعنی در مواردی که مصرف هیدروژن کم باشد. در سایر موارد از تجهیزات مجهز به سیستم برگشتی استفاده می شود. با توجه به تنوع خوراکیها، عملیات تصفیه با هیدروژن در مورد هر خوراک مسیر خاصی پیدا می کند که شرح داده می شود.

### عملیات مربوط به بنزین ها

#### الف- عملیات تصفیه خوراکیهای رفرمینگ کاتالیزوری

کاتالیزور رفرمینگ، پلاتین بر پایه آلومین است که نسبت به سموم به ویژه ترکیبات گوگردی و نیتروژن دار بسیار حساس است، به طوریکه میزان گوگرد خوراک رفرمینگ باید از 30 ppm کمتر باشد و مقدار نیتروژن آن از 2 ppm تجاوز نکند. خوراک رفرمینگ معمولاً فرآورده های تقطیر مستقیم با فاصله جوش 8C ۱۹۰-۶۰ می باشد و عملیات تصفیه آن به سهولت انجام می شود و میزان گوگرد به 10-1 ppm می رسد.

#### ب- هیدروژن دار کردن انتخابی بنزین های کراکینگ

هیدروژن دار کردن در مورد بنزینهای کراکینگ کاتالیزوری و کراکینگ با بخار که میزان گوگرد و دی اولفینشان زیاد است، انجام می شود، تا امکان کاربرد مستقیم آنها را بصورت سوخت مرغوب بدهد. کاتالیزورهای این روش با کاتالیزورهای معمول گوگردگیری تفاوت داشته و سلکتیو ترند، به گونه ای که از اشباع شدید اولفینها جلوگیری می کند.

### عملیات مربوط به نفت سفید، حلالها و سوخت جت

این نوع عملیات در مورد فرآورده های تقطیر مستقیم بکار می رود و هدف آن کاهش میزان گوگرد و نیتروژن و بهبود رنگ و بوی برش نفت سفید و سوخت جت است. علاوه بر تخلیص، در بعضی موارد تمایل بر اینست که با اعمال شرایط عملیاتی شدیدتر، هیدروژن دار کردن جزئی ترکیبات اشباع نشده (اولفینها و آروماتیکها) و بهبود خواص احتراقی (افزایش نقطه دود و غیره) نیز تحقق یابد.

### عملیات مربوط به فرآورده های میان تقطیر

این عملیات هم در مورد فرآورده های تقطیر مستقیم و هم در مورد فرآورده های کراکینگ حرارتی و کاتالیزوری به کار می رود و امکان می دهد که مرغوبیت گازوییل موتور و سوخت خانگی از نظر میزان گوگرد، رنگ، بو و ثبات و عدد ستان تأمین شود. مصرف هیدروژن بستگی زیادی به میزان گوگرد و اولفین خوراک و فاصله جوش آن دارد.

### عملیات مربوط به مواد تقطیر شده سنگین

این عملیات به منظور بهبود کیفیت خوراکیهای کراکینگ کاتالیزوری انجام می شود. همچنین می تواند برای تولید نفت سوختهای کم گوگرد به کار رود. اگر به جای فرآورده های کراکینگ، خوراک آن را مورد تصفیه قرار دهند اثر مثبتی بر توزیع، کیفیت و بازده فرآورده ها می گذارد و کاتالیزورها نیز در مقابل سموم محافظت می شوند.

### عملیات مربوط به روغنهای روانساز

امتیاز این نوع عملیات مربوط به حذف اشکالات ناشی از کاربرد اسید سولفوریک و خاکهای جاذب، بهبود کیفیت فرآورده ها و افزایش بازده آنهاست. کیفیت فرآورده ها از نظر رنگ، بو، باقیمانده کربن و پاسخ به مواد افزودنی نیز به طور محسوسی بهبود می یابد. در این مورد اغلب از روش کاتالیزور مولیبدات کبالت استفاده می کنند.

### عملیات مربوط به نفتهای خام و باقیمانده ها

این روش امکان می دهد که از نفتهای خام پر گوگرد، فرآورده های مرغوبی بدست آید، که نیازی به گوگردگیری بعدی نداشته باشد. اشکال این عملیات مربوط به وجود آسفالتن ها و فلزات است، که در شرایط کنترل نشده موجب غیر فعال شدن کاتالیزورها می شوند.

### مصرف هیدروژن

میزان مصرف هیدروژن از یک طرف بستگی به مشخصات خوراک از نظر فاصله جوش و مقدار گوگرد و اولفین ها و دی اولفین ها و آروماتیک ها دارد و از طرف دیگر شامل شدت عملیات و به خصوص تغییرات فشار است. سنگین بودن خوراک یا بالا بودن فشار سبب افزایش مصرف هیدروژن می شود.

مصرف هیدروژن به ازای هر بشکه از خوراک و هر درصد از گوگرد ۷۰ فوت مکعب، هر درصد از نیتروژن ۳۲۰ فوت مکعب و هر درصد از اکسیژن ۱۸۰ فوت مکعب است. اگر شدت عملیات زیاد باشد، به طوری که هیدروکراکینگ در مقیاس وسیعی انجام شود، مصرف هیدروژن به شدت افزایش می یابد. گاه مقدار واقعی مصرف هیدروژن به دو تا ده برابر مقدار استوکیومتری آن می رسد.

## فصل پنجم

### رفرمینگ (Reforming)

رفرمینگ کاتالیزوری یکی از واحد های اساسی هر پالایشگاه است که هدف آن افزایش عدد اکتان بنزین هاست. در سالهای اخیر تحولاتی در فرآیند رفرمینگ ایجاد شده اند که مهمترین دلایل آن عبارتند از:

- مبارزه با آلودگی محیط زیست که حذف یا کاهش ترکیبات سرب دار را در بنزین ها ایجاب می کند و در نتیجه باید با اعمال تغییراتی در رفرمینگ، عدد اکتان بنزین ها را از این طریق افزایش بیشتری داد.
- به علت توسعه روزافزون صنعت پتروشیمی نیاز به آروماتیک های نظیر بنزن، تولوئن و زایلن که از طریق رفرمینگ تولید می شوند، افزایش یافته است.
- کاتالیزورهای جدیدی که ساخته شده اند، به علت کیفیت بهتر موجب تحولاتی در فرآیند رفرمینگ شده اند.
- تکنولوژی بستر متحرک کاتالیزوری که در سالهای اخیر ارائه شده، می تواند با بهبود شرایط عمل، اثر مساعدی بر کیفیت و بازده فرآورده های رفرمینگ داشته باشد.

### خوراک

خوراک واحدهای رفرمینگ بنزین سنگین و نفتاست. فاصله جوش این خوراک بین  $8C$  ۲۱۰-۸۰ قرار دارد که با توجه به شرایط پالایشگاه تغییر می کند. رفرمینگ برشهای سبک که پایینتر از  $8C$  ۸۰ می جوشند، به علت تمایلشان به تجزیه و ایجاد بوتان و گازهای سبکتر مقرون به صرفه نیست. همچنین هیدروکربنهایی که بالاتر از  $8C$  ۲۱۰ می جوشند، به علت شکسته شدن پی در پی و تولید زیاد کربن برای رفرمینگ مناسب نیستند. بنابراین برای رفرمینگ خوراکیهایی با فاصله جوش محدودتر، ترجیح داده می شوند. خوراک رفرمینگ از هیدروکربنهای مختلف پارافینی، نفتنی، آروماتیک و به ندرت اولفینی شامل ۵ تا ۱۰ اتم کربن ( $C_5 - C_{10}$ ) تشکیل شده است. خوراک ها دو نوعند:

۱- نفتنی که مجموعه (نفتن + آروماتیک) آن زیاد است. ۲- پارافینی

خوراک نفتنی می تواند در شرایط ملایمتری، فرآورده ای با عدد اکتان بالاتر تولید کند. فرآورده اصلی رفرمینگ، بنزینی است با عدد اکتان بالا که با سایر بنزینهای پالایشگاهی مخلوط می شود. نقطه جوش نهایی این فرآورده  $8C$  ۳۰-۱۰ بالاتر از خوراک است.

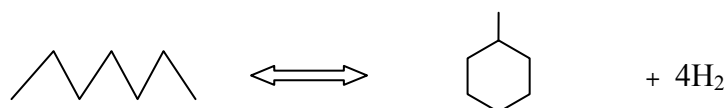
یکی از فرآورده های جنبی واحد رفرمینگ ، هیدروژن است که علاوه بر مصرف در خود واحد در بعضی دیگر از واحدهای پالایشگاهی استفاده می شود . همچنین گازهای سبک پروپان و بوتان از این واحد تولید می شوند که به علت خلوص بالا می توانند مستقیماً در سایر واحدها استفاده شوند .

### واکنشها

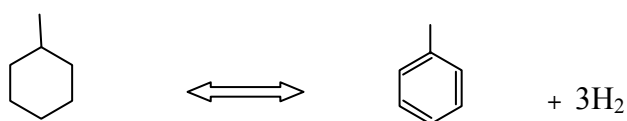
عدد اکتان پارافین های خطی خیلی پایین است ، ولی هر چه پارافین شاخه دارتر باشد ، عدد اکتانش بالاتر می رود . عدد اکتان اولفین ها و نفتن ها از نرمال پارافین ها بیشتر است و عدد اکتان تولوئن که یک آروماتیک است ، بسیار بالاست . بالاترین عدد اکتان مربوط به آروماتیک هاست و پس از آنها پارافینهای پرشاخه قرار دارند . پایین ترین عدد اکتان متعلق به پارافین های خطی است و در این گروه هرچه تعداد اتم کربن بیشتر باشد ، عدد اکتان پایینتر است . بنابراین در واکنشهای رفرمینگ ، آنهایی که منجر به تولید آروماتیکیها و نیز پارافینهای پر شاخه می شوند ، از اهمیت بیشتری برخوردارند .

واکنشهای اصلی رفرمینگ عبارتند از :

الف- حلقوی شدن توأم با هیدروژن زدایی (Dehydrocyclization) پارافین ها و تبدیل آنها به آروماتیک . این واکنش مهمترین واکنش رفرمینگ و کندترین آنهاست و به واکنش آروماتیکی شدن (Aromatization) موسوم است . در مورد ترکیب ۷ کربنی ، واکنش بصورت زیر انجام می شود :

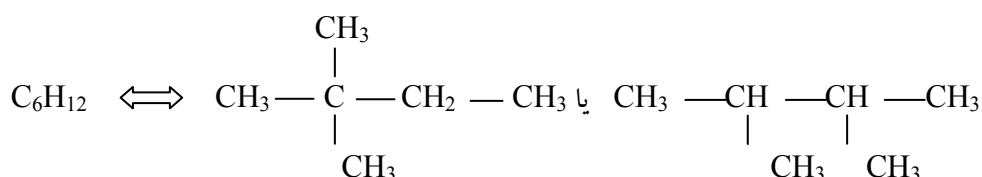


ب- هیدروژن زدایی (Dehydrogenation) از نفتنهای C<sub>6</sub> و تبدیل آنها به آروماتیک ها . این واکنش بسیار سریع است :

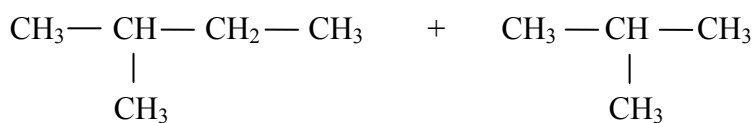
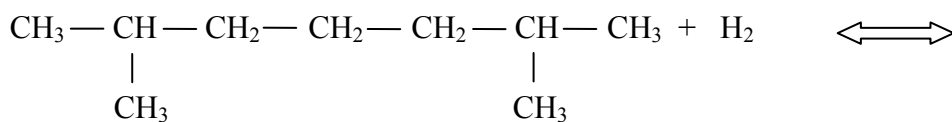


ج- ایزومری پارافین ها در حضور هیدروژن تحت عنوان هیدرو ایزومری (Hydroisomerization) :

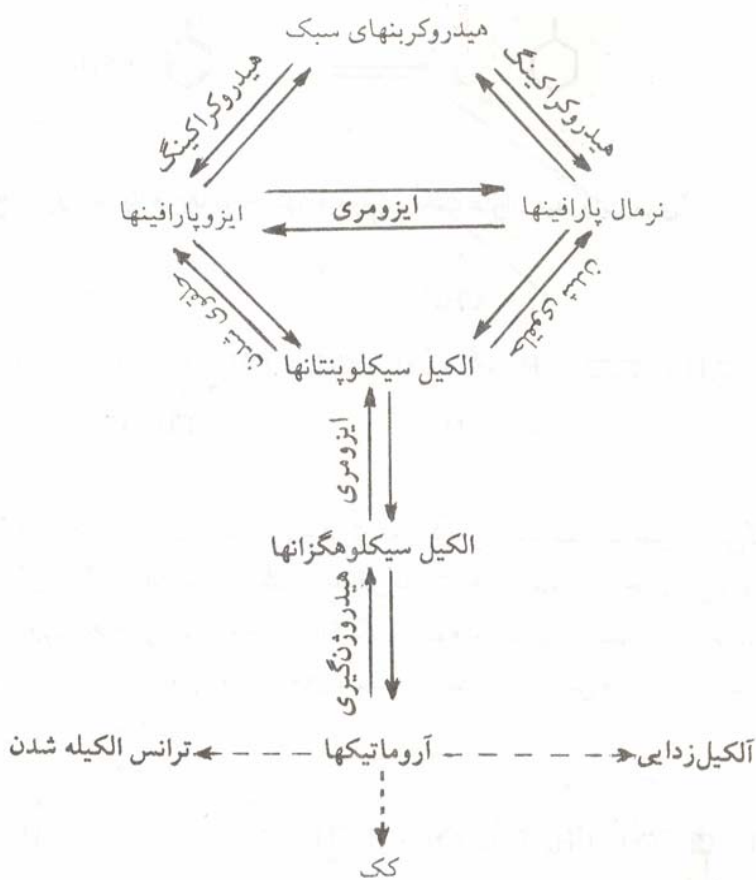
در شرایط رفرمینگ ، ایزومری حلقه های ۵ کربنی به ۶ کربنی و بالعکس صورت می گیرد.



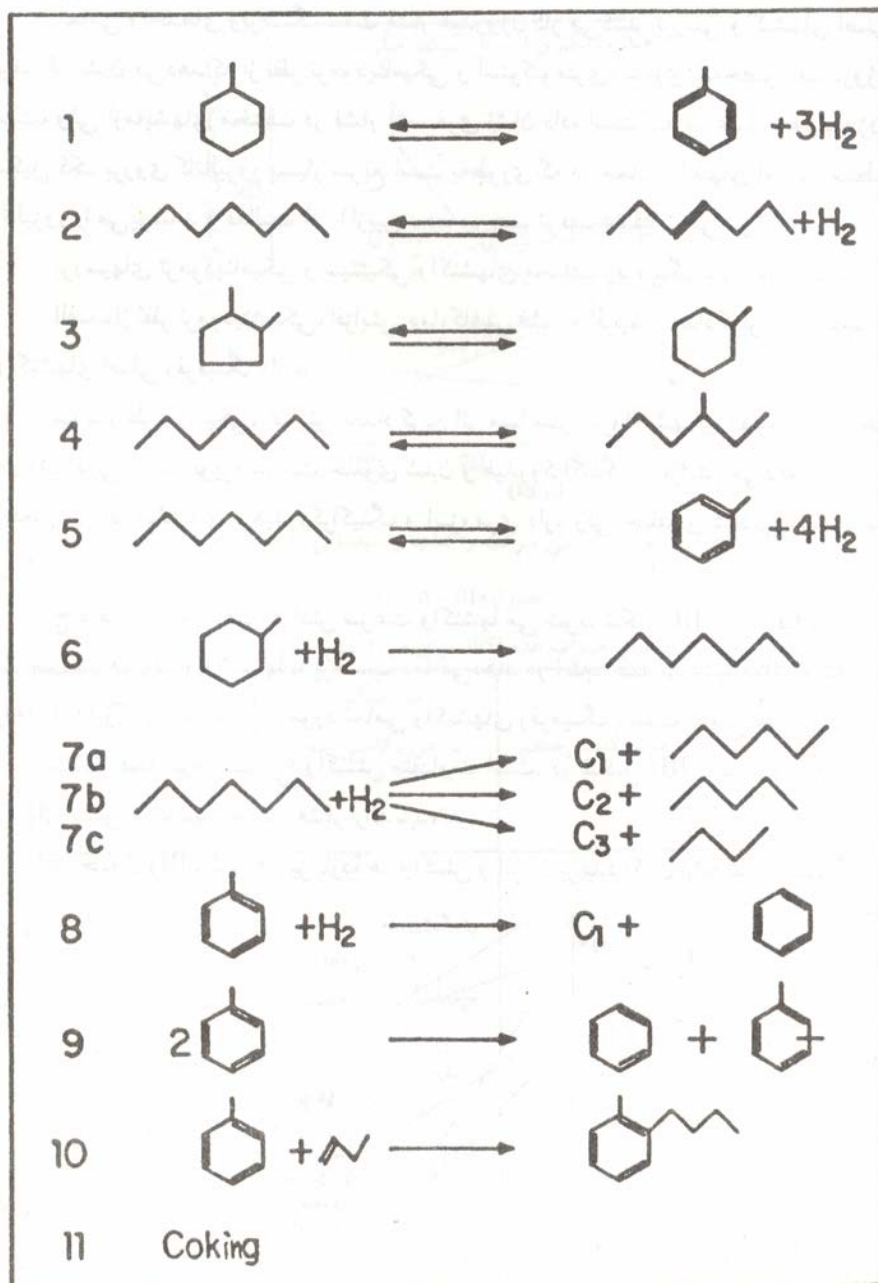
د- کراکینگ پارافین های سنگین به پارافین های سبکتر و شاخه دار. چون این واکنش در حضور هیدروژن انجام می شود به هیدروکراکینگ موسوم است. این واکنش باعث افزایش عدد اکتان می شود، ولی به علت تولید فرآورده های سبک، با کاهش بازده بنزین همراه است.



البته در شرایط رفرمینگ بیش از ده واکنش صورت می گیرد که برخی از آنها مانند تشکیل کک اثر نامطلوبی بر کاتالیزور دارند.



نمودار واکنشهای رفرمینگ



واکنشهای رفرمیگ

### کاتالیزور

کاتالیزورهایی که به کار می روند، پلاتین بر روی پایه اسیدی هستند. این کاتالیزورها دو عاملی هستند، یعنی هم فلز و هم پایه اسیدی در فعال سازی واکنش ها نقش موثری دارند. پلاتین واکنش های هیدروژن زدایی و هیدروژناسیون را فعال می کند و عامل اسیدی برای واکنش های ایزومری و هیدروکراکینگ موثر است. مجموعه دو عامل کاتالیزور نیز واکنشهای حلقوی شدن را فعال می کند.

### سموم کاتالیزور



ناخالصی هایی که سبب مسموم شدن کاتالیزور می شوند سه دسته اند :

فلزات : کاتالیزور را به صورت دائمی مسموم می کنند . مثل آرسنیک ، سرب ، مس ، جیوه .

گوگرد ، نیتروژن ، آب ، هالوژنها : این مواد موجب تغییرات موقتی در کاتالیزور می شوند .

اولفینها و کک : اولفینها سبب ایجاد کک می شوند و حد مجازش کمتر از ۲٪ است . کک سم دائمی کاتالیزور است و

فقط هنگام بازسازی کاتالیزور حذف می شود .

### بازسازی کاتالیزور

هنگامیکه عدد اکتان فرآورده فرمینگ در حد مطلوب بدست نیاید باید کاتالیزور را بازسازی کرد . در طی عملیات

بازسازی ، فعالیت و سلکتیویته کاتالیزور به آن بازگردانده می شود . این عملیات شامل سه مرحله است .

الف - سوزاندن رسوب کک در دمای ۵۰۰ تا ۸۰۰ C به وسیله اکسیژن رقیق شده با گاز خنثی .

ب - بازگرداندن خاصیت اسیدی کاتالیزور به کمک ترکیبات کلر دار .

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

### **روشهای بازسازی کاتالیزور**

از نظر روش بازسازی کاتالیزور ، فرآیندهای فرمینگ به سه گروه تقسیم می شوند :

روش نیمه بازسازی : در فرآیند نیمه بازسازی باید واحد را متوقف کرد و عمل بازسازی کاتالیزور را در خود راکتورها

انجام داد . در این روش فشار عمل و میزان هیدروژن برگشتی طوری تنظیم می شود ، که تشکیل کک به حداقل برسد تا افت

فعالیت کاتالیزور کمتر باشد .

روش دوری : در فرآیند دوری علاوه بر راکتورهای اصلی از یک راکتور یدکی یا چرخشی استفاده می شود . جریان

مواد به سمت راکتور یدکی ارسال می شود و پس از بازسازی کاتالیزور جریان مواد به راکتور اصلی برگردانده می شود .

روش مداوم : در فرآیند مداوم کاتالیزور به طور مداوم بازسازی شده و فعالیت آن در حد بالایی حفظ می شود . در این

روش امکان حذف و جایگزینی کاتالیزور طی عملیات فرمینگ وجود دارد .

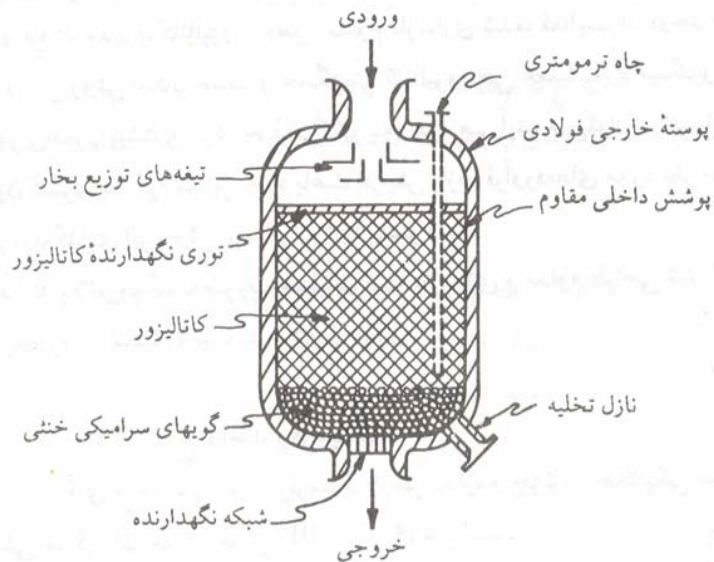
### شرح واحد فرمینگ

راکتورهای مورد استفاده در فرمینگ از نظر اندازه و جزئیات مکانیکی متفاوتند ولی طرح اصلی همه آنها مطابق شکل

زیر می باشد . راکتورها دارای پوشش داخلی نسوز هستند . این راکتورها باید بتوانند دماهای تا ۵۵۰ تا ۸۰ C و فشارهای تا ۴۰

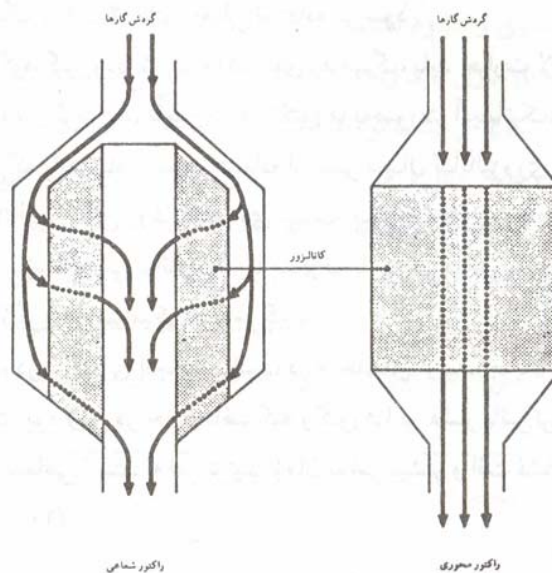
اتمسفر را متناوباً در محیط هیدروژنی و اکسیژنی تحمل نمایند . به همین دلیل قسمتهای فلزی آنها از فولاد مخصوص با ۵٪

کروم و ۰/۵٪ مولیبدن ساخته شده است .



راکتور نوعی با بستر کاتالیزوری

عملیات در فاز گازی انجام می‌شود. در واحدهای اولیه، جریان مواد در راکتورها به صورت محوری بود، ولی در حال حاضر که راکتورها در فشار پایین تری کار می‌کنند، عبور مواد به صورت شعاعی است. به این ترتیب زمان تماس بیشتر و افت فشار کمتر می‌شود.



جریان مواد در راکتورهای رفرمینگ

### شرح عملیات

واحد صنعتی رفرمینگ از دو بخش تصفیه هیدروژنی (Unifining) خوراک و عملیات رفرمینگ تشکیل شده است.

### فرایند رفرمینگ با سیستم نیمه بازسازی

## الف: بخش تصفیه هیدروژنی

به علت حساسیت شدید کاتالیزور نسبت به ناخالصیها باید خوراک قبل از عملیات رفرمینگ تصفیه شود. حد مجاز

برخی ناخالصیها در خوراک رفرمینگ به قرار زیر است:

$$S \leq 10 \text{ PPM}$$

$$N \leq 1 \text{ PPM}$$

$$H_2O \leq 4 \text{ PPM}$$

$$PB+AS+CU < 20 \text{ PPM}$$

در راکتور حذف ناخالصیها تحت فشار هیدروژن و در حضور کاتالیزور اکسید کبالت - مولیبدن صورت می گیرد.

خوراک پس از عبور از مبادله کننده و مخلوط شدن با هیدروژن ارسالی از واحد رفرمینگ، وارد کوره می شود تا

دمایش به حدود ۳۶۰ درجه سانتیگراد برسد. سپس خوراک وارد راکتور تصفیه می شود. فشار آن حدود ۳۰ اتمسفر است.

پس از انجام واکنشها مواد خروجی از راکتور وارد جداکننده شده و در آنجا گازهای سبک و هیدروژن سولفید جدا می شوند.

سپس این جریان به برج تفکیک فرستاده می شوند و در آنجا باقیمانده گازها و هیدروژن سولفید و بخار آب جدا می شوند و

خوراک تصفیه شده به بخش رفرمینگ ارسال می گردد.

## ب: بخش رفرمینگ

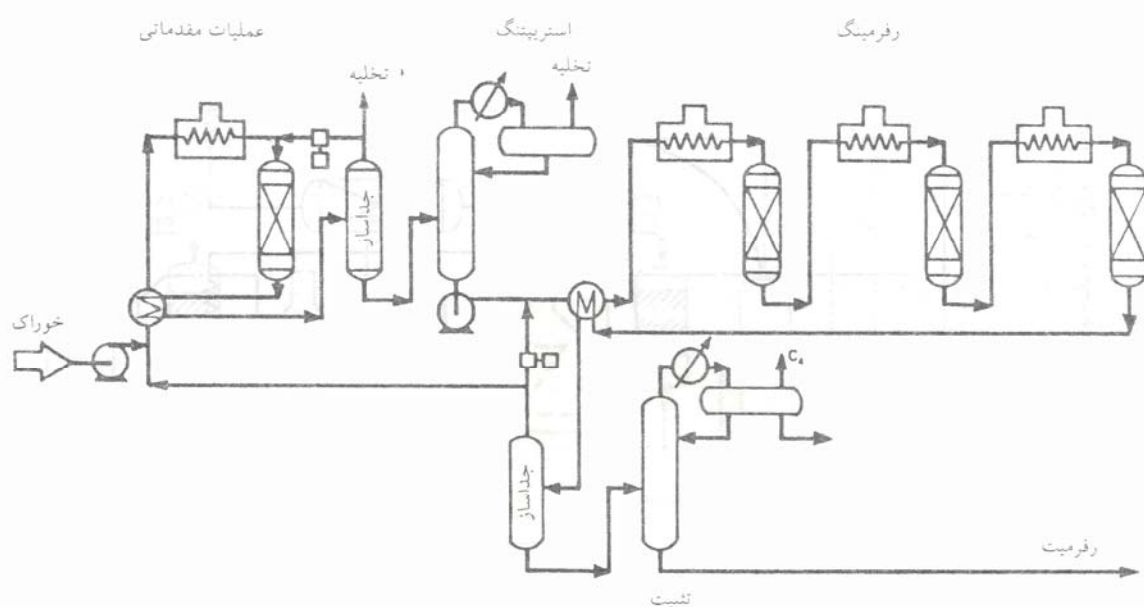
برای حفظ فعالیت و پایداری کاتالیزور باید رفرمینگ را تحت فشار هیدروژن انجام داد. خوراک تصفیه شده با

هیدروژن بازگشتی مخلوط شده، پس از عبور از کوره اول و رسیدن به دمای واکنش وارد راکتور اول می شود. در این

راکتور واکنشهای سریعتز یعنی هیدروژن زدایی و ایزومری انجام می شود. مواد خروجی از این راکتور پس از عبور از دومین

کوره وارد راکتور دوم می شوند. کوره بعدی دما را بالاتر می برد و در راکتور سوم که واکنشهای حلقوی شدن و

هیدروکراکینگ صورت می گیرند. افت دما چندان زیاد نیست زیرا واکنش هیدروکراکینگ گرمازا است.

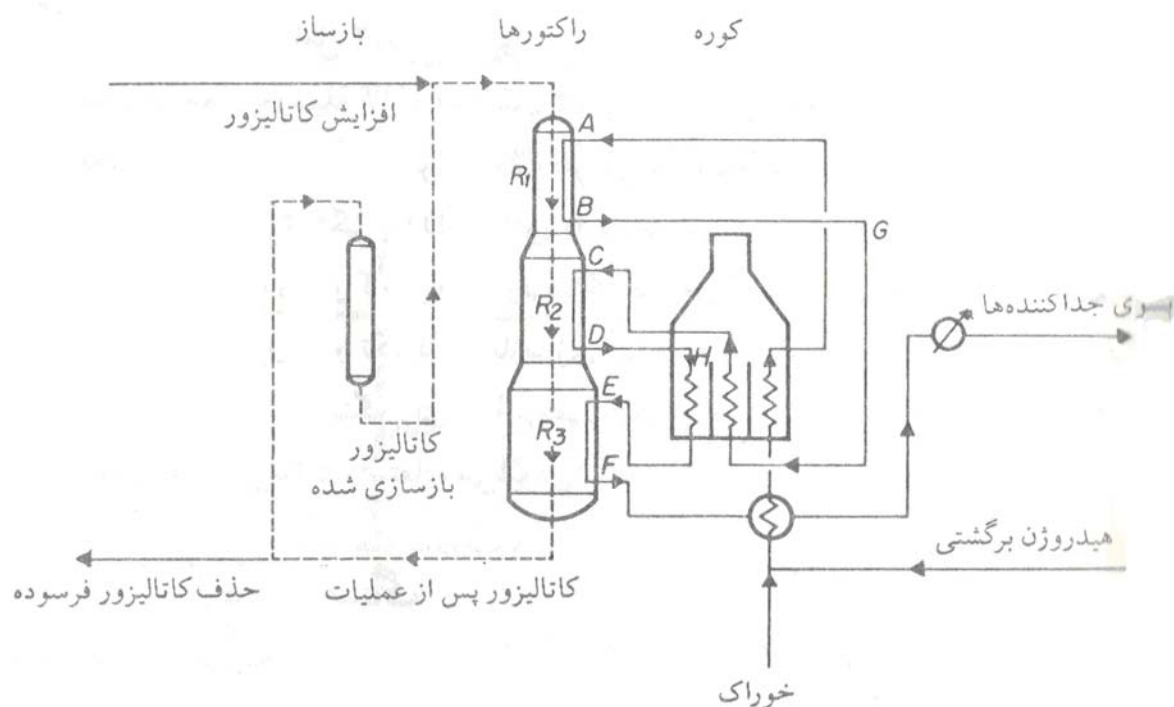


نمودار واحد رفرمینگ با قسمت تصفیه خوراک

مواد خروجی از آخرین راکتور پس از سرد شدن وارد مخزن جدا کننده شده، در آنجا به دو فاز گاز و مایع تفکیک می شوند. فاز گازی که شامل هیدروژن است مقداری از آن به راکتور بازگردانده می شود. فاز مایع وارد ستون تثبیت شده و از بالای ستون هیدروکربن های سبکتر از  $C_4$  بدست می آیند و از پایین ستون بنزین تثبیت شده خارج می شود.

### فرآیند فرمینگ با سیستم بازسازی مداوم کاتالیزور

شکل زیر تکنولوژی بکاررفته در در مورد یک بستر کاتالیزوری متحرک را که بطور مداوم بازسازی می شود، ارائه می دهد. کاتالیزور، خوراک و هیدروژن برگشتی از نقطه A وارد راکتور  $R_1$  می شوند. در خروج از این راکتور (نقطه B) کاتالیزور بوسیله لوله های نسبتاً باریکی وارد راکتور دوم می شود. محصول گازی هنگام خروج از  $R_1$  مسیر BGC را (داخل کوره) طی می کند. محصول گازی پس از گرم شدن در کوره از نقطه C وارد راکتور دوم شده و روند قبلی تکرار می شود.



نمودار یک واحد سه راکتوری با بستر متحرک کاتالیزور

در مدار کاتالیزور قسمتی از کاتالیزور فرسوده به وسیله کاتالیزور تازه جایگزین می شود و به این ترتیب مشخصات کاتالیزور ثابت می ماند. دوره گردش کاتالیزور حدود یک ماه یا بیشتر است. راکتور بازسازی حجم کوچکی دارد و در هر لحظه تنها قسمتی از کاتالیزور در آن قرار می گیرد. کاتالیزور باید کروی باشد تا به راحتی جریان یابد. مقاومت آن در برابر سایش نیز باید در حد لازم باشد.

ابداعاتی که در مورد فرایند فرمینگ می شود، مربوط به سیستم بازسازی کاتالیزور آن است. اکثر روشهای فعلی از سیستم بازسازی غیر مداوم (نیمه بازسازی یا دوری) استفاده می کنند، ولی سعی بر آنست که سیستمهای بازسازی مداوم طوری

طراحی شوند که در صنعت به سهولت قابل استفاده باشند. با وجود تحولاتی که در مورد رفرمینگ صورت گرفته است، تحقیقات در زمینه بهبود هر چه بیشتر کاتالیزورها و تکنولوژی بازسازی آنها همچنان ادامه دارد. همچنین از روش رفرمینگ برای تهیه آروماتیک‌هایی چون بنزن، تولوئن و زایلن که از مواد اولیه پتروشیمی می‌باشند، استفاده می‌شود.

## فصل ششم

### کراکینگ (Cracking)

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  $8C_{200}$  می جوشند ، به کار می برند . همچنین عملیات تجزیه یک گاز یا یک برش مایع سبک 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 . لازم به ذکر است که کراکینگ تمام گروه های هیدروکربنی منجر به تولید یک اولفین و یک هیدروکربن دیگر می شود . بر حسب شرایط عمل (دما و زمان) ، اولفینهای حاصل می توانند یا با یکدیگر ترکیب شوند و یا اینکه دوباره شکسته شوند .

هیدروکربنهای پارافینی و اولفینی به سهولت شکسته می شوند . در حضور کاتالیزور مناسب اولفینها آسانتر از پارافینها شکسته می شوند . پس از این دو گروه ، نفتیها قرار دارند و بعد از آنها آروماتیکها می باشند ، که به سختی شکسته می شوند .

### فرآیند کراکینگ حرارتی

کراکینگ حرارتی یکی از روشهای تبدیل هیدروکربن هاست ، که طی آن مولکول 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 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 ، آروماتیک ها ، گازوئیل ، نفت سوخت و کک را تولید کرد . واکنشهایی که طی کراکینگ انجام می شوند در دو گروه قرار دارند :

الف : واکنشهای اولیه که باعث از بین رفتن خوراک می شوند .

ب : واکنشهای ثانویه که فرآورده های واکنشهای اولیه را تبدیل می کنند .

### کاربردهای صنعتی کراکینگ حرارتی

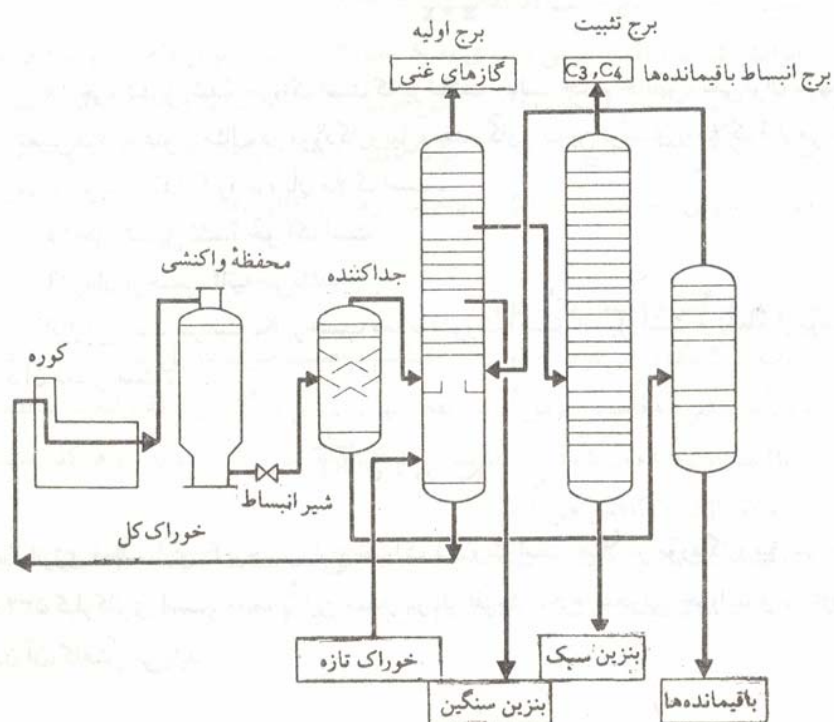
از کراکینگ حرارتی در صنعت برای مقاصد زیر استفاده می شود :

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

### کراکینگ حرارتی به منظور تولید بنزین

خوراک ابتدا وارد کوره می شود و دمایش بر حسب مورد به  $8C$  ۵۰۰ تا  $8C$  ۴۶۰ (در مورد سوختها و نفتهای خام احیا شده)،  $8C$  ۵۳۰ تا  $8C$  ۴۸۰ (گازوئیل)،  $8C$  ۶۰۰ تا  $8C$  ۵۱۰ (بنزین ها) می رسد . پس از خروج از کوره فرآورده های شکسته شده وارد یک مخزن بزرگ به نام محفظه واکنشی می شوند و برای تکمیل واکنش ۱ تا ۲ دقیقه در آنجا توقف می کنند . در ستونهای بعدی فرآورده منبسط و تفکیک می شوند و از ستون تقطیر انتهایی فرآورده های گازی، بنزین سبک تثبیت نشده، بنزین سنگین و گازوئیل بدست می آیند .

در یک ستون جذب، بوتان را از سایر گازها جدا می کنند و در ستون دیگر، بنزین سبک را تثبیت می کنند و برش بوتان - پروپان از بالای ستون بدست می آید . از خوراک تازه برای میعان بخارهای ستون اولیه استفاده می شود . خوراک کل کوره شامل خوراک تازه و گازوئیل تجزیه نشده برگشتی است .



نمودار تأسیسات کراکینگ حرارتی

### رفرمینگ حرارتی

رفرمینگ حرارتی عبارتست از کراکینگ بنزین به منظور بهبود عدد اکتان و افزایش فراریت آن. علت افزایش عدد اکتان، هیدروژن زدایی از پارافینها و نفتنها و تبدیلیشان به اولفینها و آروماتیکهاست. هر چه شدت عملیات بیشتر باشد، عدد اکتان بالاتر می رود، ولی بازده بنزین کاهش می یابد.

### کراکینگ با بخار

کراکینگ با بخار عبارتست 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 نفتا است. ابتدا خوراک مایع یا گازی از کوره عبور کرده (700 تا 800 C) و سپس فرآورده ها به طور ناگهانی سرد می شوند تا واکنشهای ثانوی متوقف شوند. فرآورده های مایع سنگین جدا می شوند، در حالیکه فرآورده های گازی ابتدا فشرده شده سپس به فرآورده های مورد نظر مانند: اتیلن و پروپیلن و بوتادین تفکیک می شوند. خوراک کراکینگ با بخار متنوع است و می تواند شامل هیدروکربن های سبک و برشهای مختلف نفتی باشد. ولی اگر بازده بالا و عملیات طولانی تر مورد نظر باشد، بهتر است از برشهای باریکتر استفاده شود، زیرا سرعت تجزیه هیدروکربن های متفاوت است و هر چه سنگین تر باشد سریعتر تجزیه می شوند.

### فرآیند کاهش گرانروی

این عملیات یک کراکینگ حرارتی نسبتاً ملایم است که به منظور کاهش گرانروی و نقطه ریزش باقیمانده خلأ بکار می رود تا نفت سوختی با مشخصات معین تولید کند. در باقیمانده های نفتی، زنجیرهای پارافینی بلندی که به حلقه های آروماتیکی متصلند، عامل اصلی بالا بودن گرانروی می باشند. پس واکنش باید در شرایطی عملی شود که جدا شدن اینگونه زنجیرها و کراکینگ بعدی آنها امکانپذیر 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 که در اغلب خوراکیها شدت کراکینگ را کاهش دهند که در نتیجه تولید بنزین و مواد سبکتر کمتر از ۱۰٪ می شود.

واکنشهای اصلی عملیات کاهش گرانروی عبارتند از:

- جدا شدن زنجیرهای جانبی از حلقه های سیکلو پارافینی و آروماتیکی.

- تبدیل صمغها به هیدروکربن سبک.

- در دمای بالاتر از 800 C، کراکینگ حلقه های نفتی انجام می شود ولی پایین تر از این دما، میزان این واکنش

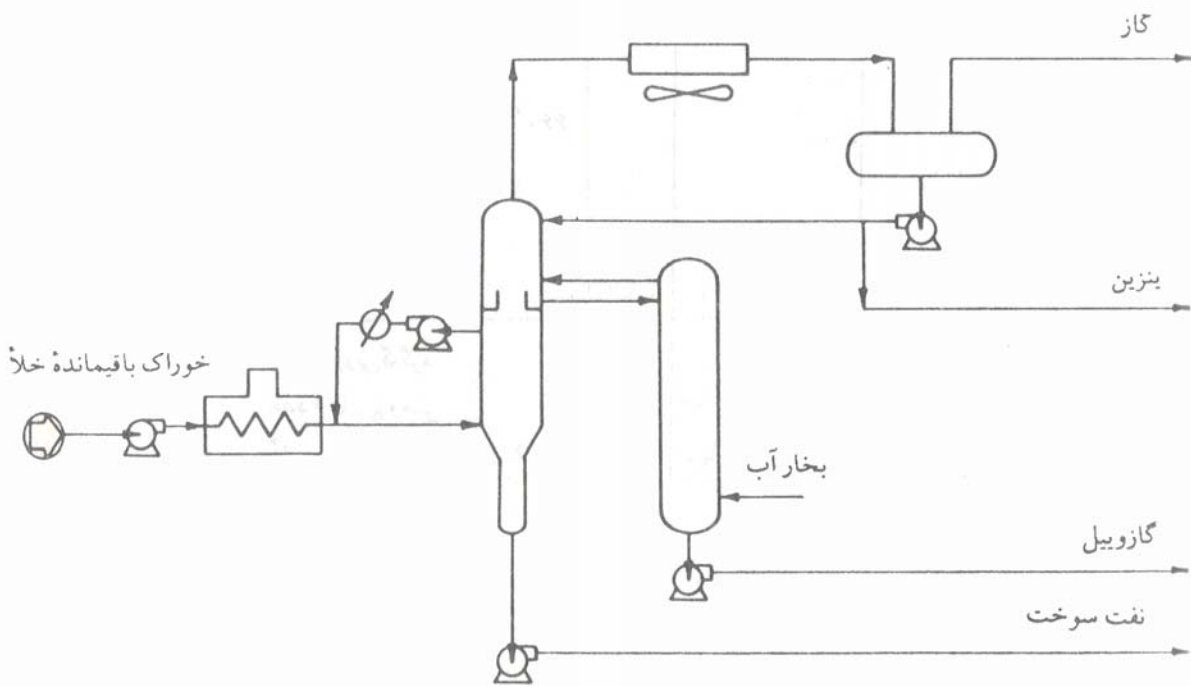
ناچیز است.



عملیات کاهش گرانی به دو روش انجام می شود: ۱- روش کوره (Furnace) ۲- روش سوکر (Soaker)

مانند همه فرایندهای کراکینگ شدت واکنشها بستگی به دما و زمان دارد. در روش کوره، دمای خروجی کوره بالاست (۸۳۰-۸۸۵ 8F) و زمان واکنش بین ۱ تا ۳ دقیقه در حالیکه در روش سوکر دمای خروجی کوره پایین (۸۳۰-۸۰۰ 8F) و زمان واکنش طولانی تر است. در هر دو روش بازده محصولات و خواصشان مشابه است ولی در روش سوکر به علت پایین تر بودن دما، مصرف انرژی کمتر است و مدت عملیات قبل از توقف طولانی تر است.

خوراک ابتدا وارد کوره می شود و به دمای لازم می رسد. در روش کوره، خوراک را تا دمای ۸۳۰-۸۸۵ 8F حرارت داده و پس از خروج بوسیله گازوییل سرد می کنند، تا کراکینگ متوقف شود. در روش سوکر خوراک با دمای ۸۲۰-۸۰۰ 8F از کوره خارج شده واز مخزن سوکر عبور کرده و باعث افزایش زمان واکنش، قبل از سرد کردن مواد می شود.



واحد کاهش گرانی

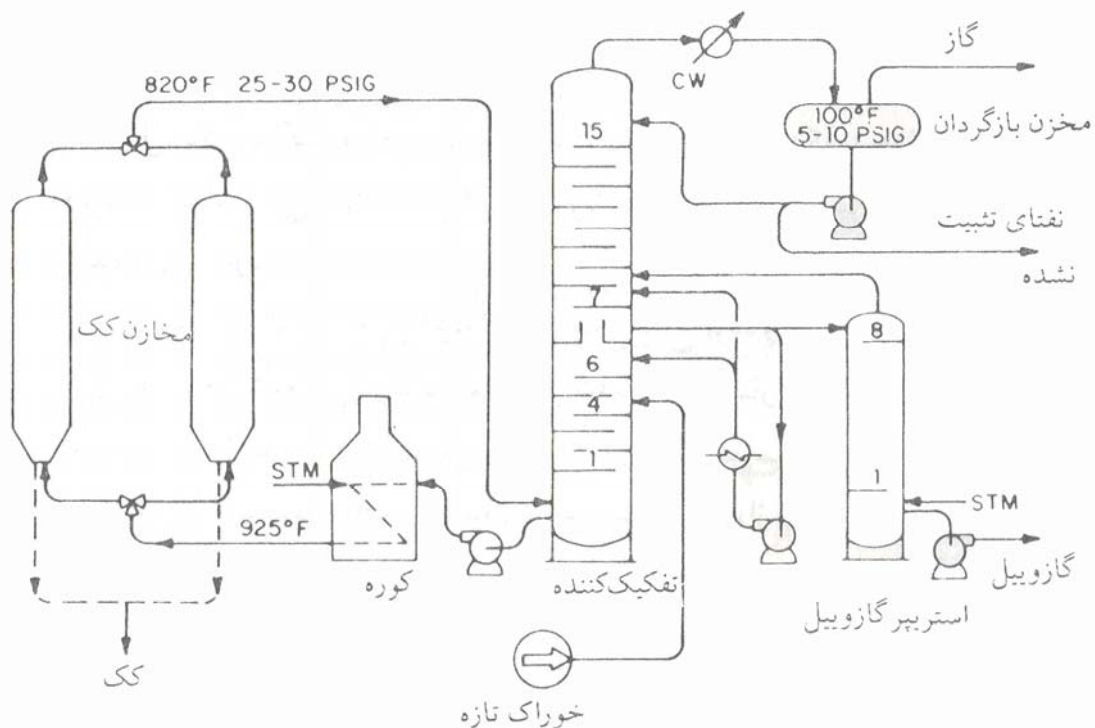
### فرآیند ککینگ

این فرآیند امکان می دهد که باقیمانده های سنگین را به کک و مواد دیگر تبدیل کرد. ککینگ در واقع یک کراکینگ شدید حرارتی است و فرآورده های آن عبارتند از: کک، گاز، بنزین و گازوییلی که معمولاً به عنوان خوراک کراکینگ کاتالیزوری و نیز هیدروکراکینگ به کار می رود.

بیشترین کاربرد کک نفتی بصورت الکتروود در صنایع متالورژی است.

### روشهای ککینگ

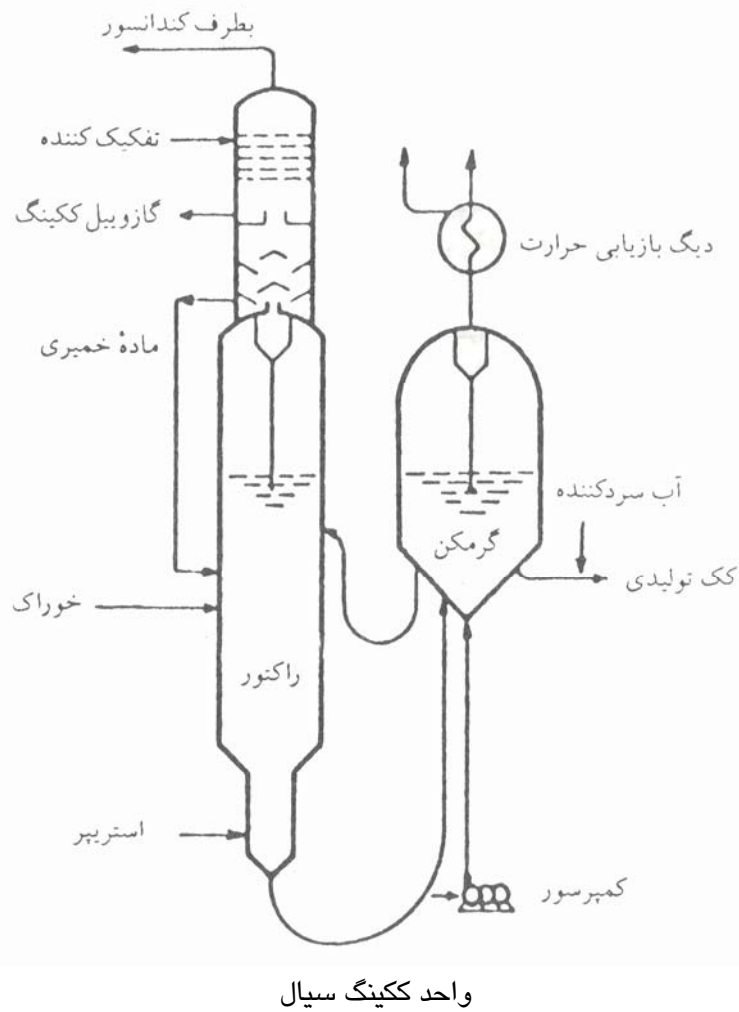
ککینگ تأخیری: این واحد مشابه واحد کراکینگ حرارتی است و شامل کوره، تفکیک کننده و چند مخزن جمع آوری کک است. خوراک مایع گرم ابتدا وارد ستون تفکیک شده، پس از جدا شدن قسمت‌های سبک، خوراک از پایین ستون تفکیک به طرف کوره جریان می‌یابد. در آنجا قسمتی از خوراک تبخیر شده، روانه یکی از دو مخزن جمع آوری کک می‌شود. معمولاً در لوله‌های کوره بخار آب وارد می‌کنند تا سرعت جریان تنظیم شود و رسوب کک در لوله‌ها کاهش یابد. قسمت تبخیر نشده جریان خروجی از کوره مدتی در مخزن کک می‌ماند و کراکینگ تا مرحله تشکیل کک ادامه می‌یابد. بخارها از بالای مخزن کک بسوی قاعده ستون تفکیک جریان می‌یابند. این بخارها شامل بخار آب و گاز نفتا و گازوییل است. بخارها از سینی سردکننده (Quench) می‌گذرند. بالای سینی خوراک، ۳ یا ۲ سینی وجود دارد که گازوییل برگشتی وارد آنها شود. هدف این عمل تنظیم نقطه جوش نهایی گازوییل است. برای گازوییل یک جدا کننده با بخار در کنار ستون اصلی قرار دارد که با جدا سازی مواد سبکتر، نقطه جوش اولیه گازوییل را تنظیم می‌کند. پس از پر شدن مخزن کک آن را از مدار خارج کرده و جریان مواد به سوی مخزن دیگر که خالی است فرستاده می‌شود. به مخزن پر شده ابتدا بخار آب ارسال می‌شود تا بخارهای هیدروکربنی را خارج نماید. سپس مخزن را بوسیله آب سرد کرده، در آن را باز می‌کنند تا کک تخلیه شود. مخازن کک بصورت گردشی پر و خالی می‌شوند.



واحد ککینگ تأخیری

ککینگ سیال: روش جدیدتری است ولی عیب آن تولید کک پودری شکل است که کاربرد آن توأم با اشکال می‌باشد. خوراک ابتدا تا ۳۰۰°C گرم شده وارد راکتور می‌شود. در راکتور کک بصورت بستر سیال وجود دارد و دمایش حدود

۵۴۰۸C است. کراکینگ خوراک بلافاصله پس از ورود به راکتور انجام شده، مقدار زیادی کک تشکیل می شود که روی ذرات کروی کک موجود در راکتور رسوب می کند. این ذرات از پائین راکتور خارج شده به یک گرمکن فرستاده می شوند. در آنجا قسمتی از کک به کمک هوا سوزانده شده و دما تا ۶۲۰۸C بالا می رود. قسمت اعظم کک دوباره برگردانده می شده، بقیه از پایین 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 وبنزین و گازوئیل از هم جدا می شوند.



#### خواص و کاربرد کک نفتی

کک اسفنجی (Sponge Coke) که سخت، متخلخل و نامنظم است در ساخت الکتروود، آند و گرانیته کار برد دارد. همچنین به عنوان کربن در واکنشهای شیمیایی مستقیماً استفاده می شود. نوعی دیگر از کک، کک سوزنی (Needle Coke) است که بلوری و رشته می باشد و در ساخت الکتروود بکار می رود. نوع دیگری از کک که به طور ناخواسته تولید می شود، کک "شات" نام دارد.

#### فرایند کراکینگ کاتالیزوری

برای تبدیل برشهای سنگین به مواد سبکتر به ویژه بنزین به کار می رود. کراکینگ کاتالیزوری به علت تولید بیشتر بنزین با اکتان بالاتر و تولید کمتر گازهای سبک و مواد سنگین توانست به سرعت جایگزین کراکینگ حرارتی شود. طی عملیات کراکینگ، مقداری کک تشکیل می شود که با پوشاندن سطح کاتالیزور فعالیت آنرا کاهش می دهد و باید مرتباً کاتالیزور را بازسازی کرد. خوراک واحد کراکینگ کاتالیزوری، گازوئیل است و فرآورده ها عبارتند از: گازهای سبک، بنزین، گازوئیل و کک می باشد.

کاتالیزورهای کراکینگ به سه دسته تقسیم می شوند:

- آلومینوسیلکاتهای طبیعی

- سیلیس آلومین های آمورف سنتزی

- سیلیس آلومین های بلورین سنتزی، که معمولاً در صنعت بیشتر از نوع سوم استفاده می شود.

کاتالیزور باید تحمل دمای بازسازی و کک زدایی را داشته باشد. معمولاً گروه سوم دماهای 8C ۶۰۰ تا 8C ۶۵۰ را تحمل می کنند. یک کاتالیزور سنتزی در ابتدا سطح مخصوص و فضای خالی زیادی دارد ولی به مرور این مشخصات تغییر می کند. علاوه بر اثر نا مساعد دما بر مشخصات کاتالیزور، بخار آب، ترکیبات آلی نیتروژن دار و بعضی فلزات مانند آهن، مس، وانادیم و نیکل نیز تأثیر نا مطلوبی بر کاتالیزور دارند.

### فرآیند هیدروکراکینگ

فرآیند هیدروکراکینگ، برشهای هیدروکربنی سنگین و ارزان را به برشهای سبکتر و با ارزشتر تبدیل می کند. ویژگی اصلی هیدروکراکینگ عملکرد در فشار بالای هیدروژن است و علاوه بر این هیدروکراکینگ روشی است بسیار انعطاف پذیر که امکان استفاده از خوراکیهای مختلف را می دهد. معمولاً خوراک آن گازوئیل سنگین است و فرآورده های آن بنزین با اکتان بالا، سوختهای جت و گازوئیل مرغوب است. کاتالیزورهای هیدروکراکینگ دو عاملی (فلز + پایه اسیدی) هستند. پایه اغلب این کاتالیزورها از سیلیس-آلومین متبلور یا ژئولیت ساخته شده است، ولی فلزات به کار رفته متفاوتند و بیشتر از پلاتین، پالادیوم، تنگستن و نیکل استفاده می شود.

سموم این کاتالیزورها ترکیبات نیتروژن دار و گوگردی و مولد کک می باشد. هیدروژن برای هیدروکراکینگ

پارافینها و نفتنها، اشباع اولفینها و آروماتیکها و تجزیه ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار و اکسیژن دار مصرف می شود.

هر چه خوراک سنگین تر باشد و فرآورده ها سبک تر، میزان مصرف هیدروژن بیشتر می شود. در پالایشگاه های

ایران، هدف هیدروکراکینگ تولید مواد میان تقطیر (نفت سفید و گازوئیل) از گازوئیل سنگین خلأ است. همزمان با فرآورده

های مورد نظر گاز مایع، بنزین سبک و سنگین هم تولید می شوند.

## فصل هفتم

## فرآیند الکیلاسیون (Alkylation)

الکیلاسیون یعنی افزایش یک گروه آلکیل به یک ماده آلی ولی در اصطلاح پالایش نفت، الکیلاسیون عبارتست از واکنش یک اولفین سبک با یک ایزو پارافین. در دما و فشار بالا، الکیلاسیون می تواند بدون کاتالیزور صورت گیرد ولی فرآورده های صنعتی الکیلاسیون در دمای پایین و در حضور کاتالیزور انجام می شوند. فرآورده آن بنزین با عدد اکتان بالا است که الکیلیت نام دارد.

از ایزو بوتان و اولفین های سبک به عنوان خوراک الکیلاسیون استفاده می شود. فرآورده های الکیلاسیون عبارتند از بنزین الکیلیت، پروپان و نرمال بوتان و قطران (Tar) که ماده غلیظ و قهوه ای رنگی حاوی مخلوطی از سیکلو پنتادین های مزدوج با زنجیر های جانبی است.

کاتالیزور های آن اسید های مختلف مانند اسید های پروتونی ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) و با اسید های لوئیس ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) می باشند.

هر واحد صنعتی الکیلاسیون از دو بخش واکنشی و تفکیک تشکیل شده است. اختلاف روش ها مربوط به بخش واکنشی است که با توجه به نوع کاتالیزور و سایر امکانات طراحی می شود. تجهیزات مربوط به بخش تفکیک در همه روشها مشابهند و از قسمت های زیر تشکیل شده اند:

۱- ستون جداسازی ایزو بوتان

۲- پروپان گیر برای حذف پروپان وارد شده به همراه خوراک

۳- بوتان گیر برای تنظیم فشار بخار الکیلیت

۴- ستون تفکیک فرآورده به برش های سبک و سنگین

حدود ۸۰٪ روش های الکیلاسیون از کاتالیزور اسید سولفوریک و در بقیه موارد از اسید هیدرو فلوئوریک

استفاده می شود.

## فصل هشتم

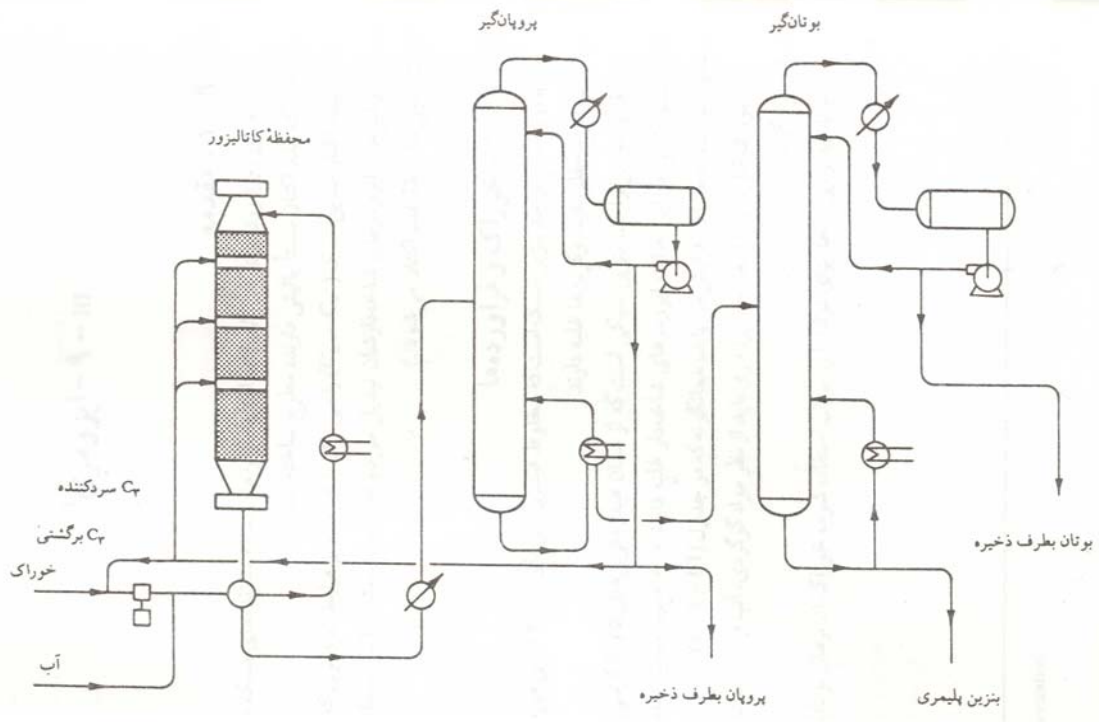
### فرآیند پلیمری (Polymerization)

فرآیند پلیمری نقش مهمی در صنایع پتروشیمی ایفا می کند ولی در صنعت نفت به صورت محدودی برای تولید بنزین با عدد اکتان بالا بکار می رود و رقیب ضعیفی برای فرآیند الکیلاسیون است. فرآیند الکیلاسیون دارای بازده محصول بیشتر و هم کیفیت بنزین تولیدی از نظر ثبات و حساسیت اکتان بهتر است و تنها امتیاز پلیمری، پایین تر بودن سرمایه گذاری و هزینه های عملیاتی است.

پروپن و بوتن ها خوراک واحد پلیمری هستند. معمولاً خوراک را گوگرد گیری می کنند تا از اشکالات تجمع ترکیبات گوگردی در بنزین تولیدی جلوگیری شود. اگر مقدار گوگرد خوراک کم باشد، شست و شو با سود برای حذف  $H_2S$  و مرکاپتان های سبک کافیست. در غیر اینصورت برای شست و شو باید از دی اتانال آمین استفاده شود. در هر مورد شست و شو با آب برای حذف بقایای سود یا دی اتانال آمین لازم است. فرآورده اصلی آن بنزین است که خواص آن بستگی به نوع خوراک دارد.

کاتالیزور مورد استفاده در پلیمری، اسید فسفوزیک است. روش های صنعتی پلیمری توسط دو شرکت U.O.P و کالیفرنیا ارائه شده اند، که اختلاف آنها در سیستم سرد کننده است. در اینجا روش U.O.P شرح داده می شود:

خوراک حاوی پروپن، بوتن، پروپان و بوتان ابتدا با سود و سپس با محلول آمین تماس داده می شود تا مرکاپتانها و هیدروژن سولفید به ترتیب حذف شوند. برای حذف بقایای سود و آمین، شست و شوی بعدی با آب انجام می شود. به منظور حذف آب، خوراک از روی غربال ملکولی و یا سیلیکاژل عبور داده می شود. سپس مقدار کمی آب ( $400 \text{ ppm}$ ) به خوراک اضافه می شود تا یونی شدن اسید را تسهیل کند. خوراک پس از گرم شدن تا  $220 \text{ } ^\circ\text{C}$  وارد راکتور شده و واکنشها انجام می شود. مواد خروجی از راکتور در ستون های مناسب تفکیک می شوند تا بوتان و مواد سبک تر از بنزین پلیمری جدا شوند. بازده بنزین حدود  $97 - 90\%$  وزنی خوراک اولفینی است.



واحد پلیمری U.O.P با اسید فسفریک جامد

## فصل نهم

## فرآیند ایزومری (Isomerization)

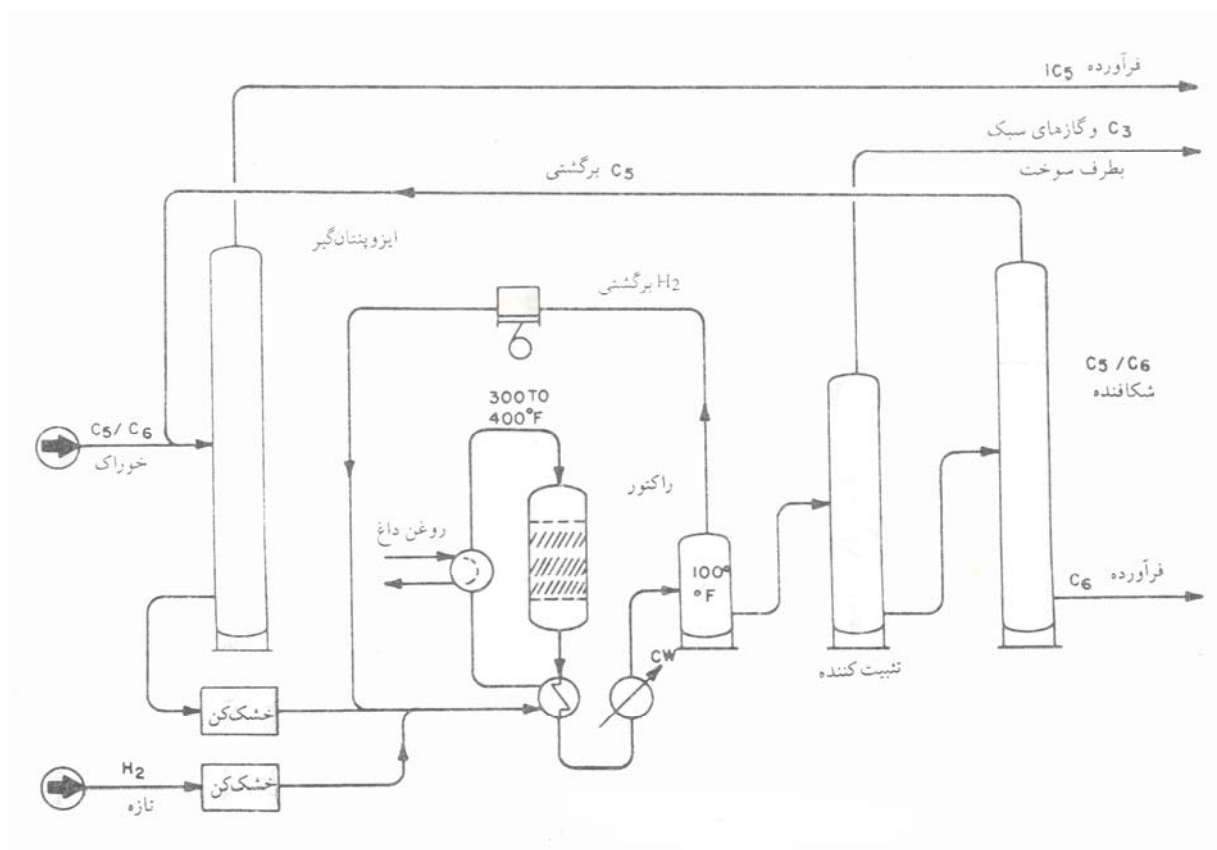
خوراک این واحد بنزین سبک است که مخلوط هیدروکربن های  $C_5$  و  $C_6$  می باشد. فرآورده این واحد، بنزین سبکی است که از همان هیدروکربن های  $C_5$  و  $C_6$  تشکیل شده است، ولی در این حالت ایزومرهای شاخه دار غلبه دارند، در صورتیکه در خوراک هیدروکربنهای خطی غلبه داشتند. بدین صورت عدد اکتان محصول نسبت به خوراک افزایش می یابد.

کاتالیزورهای مناسب برای واکنش ایزومری باید دارای خاصیت اسیدی باشند. واکنش های اصلی تبدیل نرمال پنتان و نرمال هگزان به ایزومرهای شاخه دار می باشد.

روش های صنعتی بر حسب کاتالیزور مصرفی به دو گروه تقسیم می شوند:

۱- روش های فاز مایع با کاتالیزور کلرید آلومینیوم

۲- روش های فاز بخار با کاتالیزورهای دو عاملی



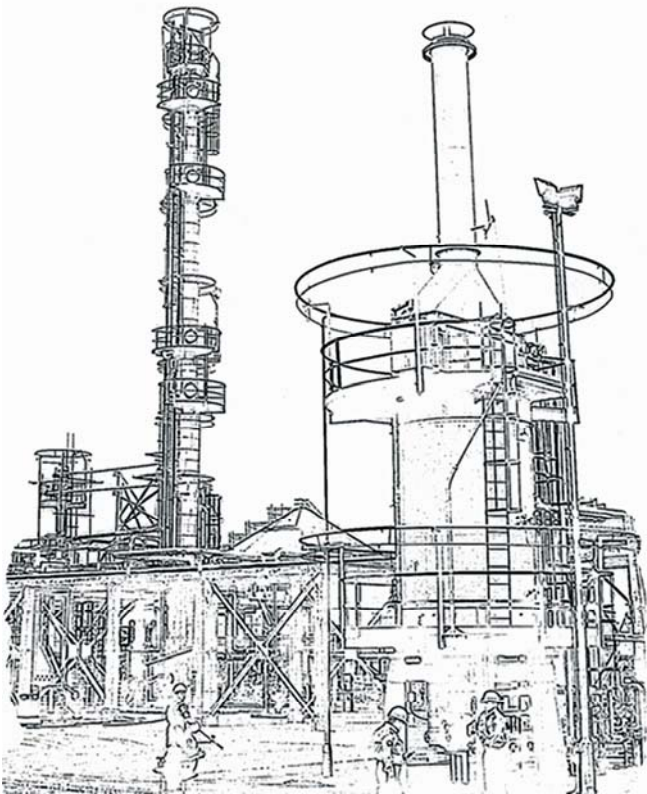
واحد ایزومری



در پالایشگاه آبادان ، سه دستگاه ایزومری نرمال بوتان و موجود است . هدف این دستگاه ها تولید ایزوبوتان جهت تغذیه واحد الکیلاسیون بوده است .

بخش سوم

واحد تقطیر مایعات نفتی  
واحد تقطیر مایعات نفتی



## فصل اول

### معرفی واحد تقطیر

#### مقدمه

هدف از نصب واحد تقطیر، جداسازی میعانات گازی به برشهای نفتی، جلوگیری از سوزاندن مایعات گازی منطقه، کاهش آلودگی و جلوگیری از اتلاف انرژی بوده است. طراحی این واحد در سال ۱۳۷۱ توسط مدیریت مهندسی و اجرای طرحها انجام گرفت و شرکت ایتالیایی IMS ساخت آن را در سال ۱۳۷۳ به انجام رساند. ای تجهیزات در سال ۱۳۷۵ توسط شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد نصب گردید. در سال ۱۳۷۸ با کمک گروه اعزامی از پالایشگاه نفت تهران برای راه اندازی آن اقدام شد، ولی به دلیل وجود برخی مسائل از جمله وجود نواقص زیاد در محوطه مخازن، بالا بودن قیمت خوراک و.... نیمه کاره رها شد.

مجدداً برای راه اندازی این واحد از ابتدای سال ۱۳۸۴ برنامه ریزی شد. برنامه راه اندازی این واحد از ۱۳۸۴/۱/۱۴ توسط شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد شروع و در تاریخ ۸۴/۳/۲۱ واحد یک تقطیر و در تاریخ ۱۳۸۴/۷/۲۶ واحد شماره دو تقطیر راه اندازی شده، بهره برداری از آن آغاز گردید.

#### منابع تامین خوراک

ظرفیت تقطیر هر واحد  $7.651 \text{ Sm}^3/\text{hr}$  میعانات گازی می باشد، که از شش منبع به شرح زیر جمع آوری گردیده

است:

#### منابع تامین خوراک

S-500	میعانات گازی از جمع آوری گاز مزدوران (CMF)
S-500	میعانات واحد های تصفیه گاز ترش مزدوران واحدهای تصفیه گاز
S-400	میعانات جمع آوری گاز گنبدلی و شوریجه D
S-400	میعانات واحدهای نم زدایی گاز گنبدلی و شوریجه D
S-200	میعانات جمع آوری گاز شوریجه B
S-300	میعانات واحد نم زدایی شوریجه B

محصولات

نام اختصاری	واحد	مقدار تولید	محصول
TP-100	لیتر بر ساعت	۲۰۸	حلال
TP-200	لیتر بر ساعت	۴۴۹۸	نفتا
TP-300	لیتر بر ساعت	۱۵۸۳	نفت سفید
TP-400	لیتر بر ساعت	۱۲۰۸	دیزل

واحد دوم دقیقاً مشابه واحد اول بوده و مشخصات دستگاهها و عملیات آنها یکسان می باشد و تنها تفاوت در پیش شماره دستگاهها می باشد .

سیستم پالایش واحد های تقطیر

- واحدهای تقطیر به صورت دو ردیف موازی ساخته شده اند و هر یک از واحدها دارای ۱۱۵۰ بشکه ( ۱۸۳ متر مکعب در روز) در روز ظرفیت پالایشی بوده و دارای تجهیزات زیر می باشد:
- برج اصلی تقطیر با ۳۱ سینی به طول ۲۹.۱ متر و قطر ۱۲۱۹ و ۹۱۴ میلیمتر
  - مبدلهای خنک کننده هوایی
  - برج تثبیت نفتا به طول ۶.۷۱ متر و قطر ۶۱۰ میلیمتر
  - برج تثبیت نفت سفید به طول ۱۱.۶۷ متر و قطر ۴۶۰ میلیمتر
  - سیستم مبدلهای خنک کننده آبی جهت خنک کردن محصولات
  - کوره اصلی
  - دستگاه جوشاننده
  - سیستم های کنترلی و سایر امکانات جانبی

## فصل دوم

### شرح فرآیند

#### شرح فرآیند

مایعات گازی پس از تثبیت در تانک های خوراک ، به وسیله پمپ های P-310 A,B&C به طرف واحد پمپ می گردند . این مایعات پس از عبور از کنترل ولو FV-301 وارد سینی ششم برج تقطیر می شوند . مقدار جریان مایعات را می توانیم به وسیله FV-301 کنترل نماییم .

پس از وارد شدن مایعات به سینی ششم (Flash Zone) به دلیل دمای بالای این سینی ، بخارات ایجاد شده در این ناحیه به سمت بالا و سینی هفتم حرکت کرده ، در روی سینی هفتم و دیگر سینی ها با مایعاتی که به سمت پایین جریان دارند تماس پیدا می کنند . در نتیجه ترکیبات دارای نقطه جوش بالا در بخار میعان یافته و مایع می شوند و ترکیبات دارای نقطه جوش پایین در مایع نیز بخار می شوند و به بالا حرکت می کنند . این عمل روی همه سینی ها تکرار می شود .

قسمتی از مایعاتی که روی سینی دهم جمع می شوند ، از طریق یک خط خارج و به برج V-304 (Kerosene Stripper) وارد می شوند . کنترل سطح مایع برج به وسیله LV-305 که در ورودی برج نصب شده ، کنترل می گردد . به وسیله پمپ های P-303A/B بخشی از مایعات برج وارد مبدل E-305 شده و تا حدود ۳۵ درجه سانتیگراد خنک می گردد و پس از کنترل کننده جریان FV-308 به طرف مخازن فرستاده می شود . مابقی مایعات وارد مبدل E-304 شده و با دیزل داغ تبادل حرارت داده می شود ، تا بدین طریق دمای برج V-304 در حد نرمال نگه داری شود و مقدار Flash Point نفت نیز به حد استاندارد برسد .

برای رسیدن به دمای مطلوب V-304 می توانیم از کنترل کننده جریان دیزل عبوری از مبدل E-304 که توسط

TV-317 کنترل می شود استفاده نماییم.

بخارات و هیدروکربنهای سبک که در برج V-304 آزاد شده اند ، از بالای برج خارج شده و از طریق سینی سیزدهم وارد برج V-301 می شوند . در این مسیر با بخارات این سینی مخلوط شده و به طرف بالا می روند .

از سینی بیست و چهارم نیز نفتا خارج شده ، توسط یک لاین به برج سرچ درام نفتا (Naphtha Surge

Drum) وارد می گردد . مقدار سطح مایع این برج به وسیله کنترل ولو LV-304 که در ورودی برج نصب شده است ، کنترل

می شود.

به وسیله پمپ های P-302A/B مایعات برج پس از عبور از مبدل E-303 و خنک شدن تا حدود ۳۲ درج سانتیگراد به طرف تانکهای Loading فرستاده می شوند. مقدار جریان خروجی به وسیله کنترل کننده جریان FV-306 کنترل می گردد. بخارات سبک نیز از بالای برج خارج و از طریق سینی شماره بیست و ششم وارد برج V-301 می شوند.

محصول حلال (SOLVENT) نیز با سرد کردن بخارات خروجی از برج V-301 بدست می آید، بدین روش که ابتدا بخارات خروجی از برج V-301 با فشار حدود ۰/۷۳ کیلو گرم بر سانتیمتر مربع و دمای حدود ۶۵ درجه سانتیگراد از برج خارج و وارد مبدل هوایی E-301 شده تا خنک شوند. پس از مایع شدن وارد دریافت کننده بالا سری V-302 می شوند.

به وسیله پمپ های P-301A/B قسمتی از محصول پس از عبور از مبدل E-302 و خنک شدن تا حدود ۳۲ درجه سانتیگراد به طرف تانکهای بیرون پمپ می شوند، و قسمتی از حلال نیز به عنوان ریفلاکس از طریق سینی شماره سی و یکم وارد برج V-301 می شود، تا بتوان دمای بالای برج را کنترل نمود.

مقدار ریفلاکس به وسیله TIC-302 که کنترل کننده دمای بالای برج می باشد، کنترل می شود.

با توجه به اینکه جداسازی محصولات مایعات گازی بر اساس اختلاف نقطه جوش انجام می گیرد و فشار نیز تاثیر زیادی روی نقطه جوش دارد، لذا بایستی فشار مخزن V-302 دقیق کنترل شود. فشار این مخزن به وسیله PIC-304 که روی سه کنترل ولو تاثیر دارد کنترل می شود. چنانچه فشار V-302 بالا رود کنترل ولو شماره PV-304 B باز می کند و گاز را به طرف مشعل هدایت می کند. در این حالت PV-304 C/A بسته است و اگر فشار کم شود، در این حالت PV-304 B بسته است. PV-304 A باز می کند و مقداری از بخارات ورودی به مبدل هوایی را از مسیر بای پس به مخزن V-302 هدایت می نماید. چنانچه فشار تامین نشود، کنترل ولو PV-304 C باز می کند و گاز سوخت (Fuel Gas) را به V-302 هدایت می کند.

سطح مایع مخزن V-302 نیز به وسیله کنترل ولو LV-302 کنترل می شود.

به منظور جلوگیری از خوردگی لاین خروجی از V-301 و خنک کننده هوایی از کربنات سدیم و یا سود کاستیک استفاده می شود. این ممانعت کننده را می توان تا مقدار ۸۰ لیتر در ساعت به وسیله پمپ های تزریق کاستیک تزریق کرد. این پمپ ها دارای دامنه قابل تنظیم بوده و مقدار تزریق نیز با توجه به مقدار خوراک و PH قابل تغییر می باشد.

محصول دیزل نیز از مایعات سنگینی که در پایین برج V-301 جمع می شوند به دست می آید. قسمتی از دیزل

بعد از پمپاژ به وسیله پمپ های P-304 A/B وارد کوره شده و بعد از نرمال شدن دما مجدداً وارد قسمت پایین برج V-301 می شود تا بدینوسیله دمای برج حفظ شود.

مقدار جریان لازم برای کوره به وسیله کنترل ولو های FV-311 A/B که در ورودی کوره نصب شده اند، کنترل می

شود. مقدار دمای لازم نیز برای کوره از طریق TIC-329 و تنظیم گاز سوخت برای کوره تامین می شود.

یک قسمت دیگر از دیزل تولیدی بعد از پمپاژ وارد مبدل E-304 می شود تا با تبادل حرارت با نفت سفید ، حرارت لازم را برای V-304 فراهم آورد ، و بعد از خارج شدن از مبدل مجدداً به برج V-301 بر می گردد .

آخرین قسمت از دیزل بعد از پمپاژ به وسیله پمپهای P-304 A/B به کولر E-306 وارد می شود تا خنک شود . دمای آن تا حدود ۵۰ درجه سانتیگراد پایین آورده می شود و سپس به تانکهای ذخیره دیزل ارسال می گردد . Level برج V-301 نیز به وسیله کنترل ولو LV-301 کنترل می شود .