# بررسی اثر شرایط عملیاتی و نوع خوراک بر محصولات فرآیند کک‌سازی تأخیری

**حدیث عسکری[1]، سعید سلطانعلی[*2]، شکوفه طیبی[3]**

[1] دانشجوی کارشناسی‌ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، تهران، ایران

[2] دکترا، پژوهنده ارشد، گروه پژوهش ساخت کاتالیست، پژوهشکده کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

[۳] دکترا، پژوهنده ارشد، گروه فناوری های تبدیل و بهینه‌سازی، پژوهشکده توسعه فناوری های پالایش و فرآورش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: 95/8/28 پذیرش: 96/6/1

**چکیده**

در سال‌های اخیر با افزایش پالایش نفت خام، تولید پسماند پالایشی سنگین افزایش یافته است. یکی از مهم‌ترین فرآیندهای تبدیل پسماند پالایشی به فرآورده‌های مفید، کک‌سازی به‌روش تأخیری است که محصولات آن شامل گاز، مایع و کک است. بازده هر کدام از این محصولات به نوع خوراک و شرایط عملیاتی حاکم بر فرآیند کک‌سازی تأخیری بستگی دارد. در این مقاله، تاثیر نوع خوراک و شرایط عملیاتی مانند فشار، تزریق نیتروژن، نرخ حرارتی و جریان برگشتی بر روی بازده محصولات فرآیند کک‌سازی تأخیری مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که بازده کک با درجه API خوراک، نسبت عکس دارد. هم-چنین، جریان برگشتی محصول مایع به نسبت 1 به 5، افزایش تزریق نیتروژن و افزایش فشار از 1 به 2.8 بار به ترتیب موجب افزایش 5%، 2% و 3% بازده کک می‌شود. هم‌چنین، با افزایش نرخ حرارتی سیستم، میزان بازده کک 2/2 درصد کاهش یافته است.

**کلمات کلیدی:** کک نفتی، کک‌سازی تأخیری، پسماند نفتی،کک سبز

**مقدمه**

استفاده بیش از حد منابع نفتی در سال‌های اخیر، موجب افزایش مقادیر پسماندهای پالایشی شده که این مساله، چالش بزرگی است. همچنین، به منظور حفظ محیط‌زیست، استفاده از پسماند پالایشی و کاهش مقادیر آن بسیار مهم است. از طرفی، تفاوت قیمت بین نفت سبک و نفت سنگین موجب مورد توجه قرار

* sssoltan@gmail.com

گرفتن تبدیل پسماند پالایشی به محصولات با ارزش شده است. پسماند پالایشی علاوه بر این که یک ماده مضر برای محیطزیست است، یک هزینه گزاف برای انبار و نگهداری آن نیز مورد نیاز می‌باشد. از این جهت، تبدیل آن به محصولاتی از قبیل گاز، مایع و کک سودمند است. یکی از روش‌های تبدیل پسماند پالایشی به محصولات با ارزش، استفاده از فرآیندهای کک‌سازی است [1]. کک‌سازی، فرآیندی متشکل از مراحل تجزیه حرارتی[1]، پلیمریزاسیون[2] و چگالش[3] است که در آن پسماندهای سنگین نفتی به انواع گازها، مایعات و ماده جامد با درصد بالای کربن، به نام کک نفتی[4] تبدیل می‌شود. کک نفتی به دست آمده که تکلیس نشده باشد، کک سبز[5] نیز نامیده می‌شود[2-3].

تولید کک به مقدار زیاد یکی از مشکلات فرآیند کک‌سازی تأخیری محسوب می‌شود که باید از کک تولیدی از این فرآیند استفاده نمود. کک نفتی کلسینه شده[6] برای ساخت آند در تولید آلومینیوم و محصولات مختلف کربنی یا گرافیتی به کار می‌رود. ساختار فیزیکی و میزان خلوص کک نفتی، کاربرد آن را تعیین می‌نماید. کک مورد نیاز برای ساخت این محصولات کربنی باید محتوی مقدار کم مواد معدنی و گوگرد باشد. اگر کک دارای گوگرد، خاکستر و وانادیوم زیاد باشد به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد [2-3]. عمدتاً فرآیند کک‌سازی به دو صورت زیر انجام می‌شود:

1- کک‌سازی تأخیری[7]

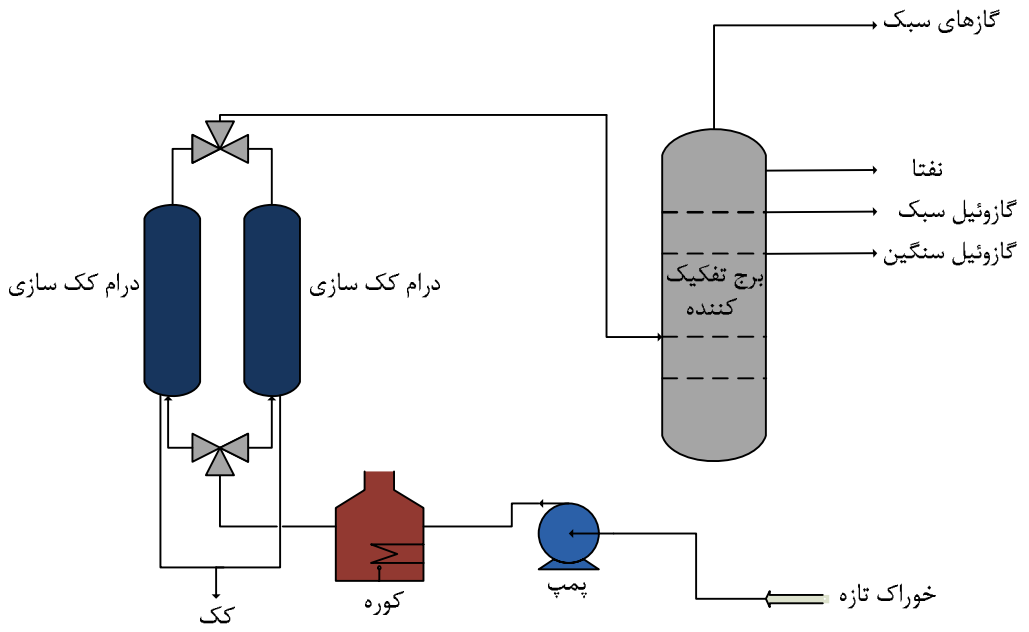
2- کک‌سازی در بستر سیال

یکی از مهم‌ترین روش‌های تولید کک نفتی روش کک‌سازی تأخیری می‌باشد. کک‌سازی تأخیری فرآیندی نیمه‌پیوسته است[4].

نمای کلی فرآیند در شکل 1 آورده شده است. در این فرآیند، خوراک باقی‌مانده برج خلاء از طریق یک پمپ وارد کوره می‌شود. دمای خروجی کوره در محدوده 480-515°C است. پس از عبور از کوره وارد یکی از دو محفظه تولید کک (درام کک‌سازی) شده و در آنجا واکنش‌های کراکینگ ادامه می‌یابد. محصولات کراکینگ شده از بالا خارج می‌شوند و کک روی سطح داخلی محفظه رسوب می‌کند. برای انجام عملیات به صورت پیوسته، از دو محفظه کک ساز استفاده می‌شود. هنگامی که یکی از آن‌ها در حال عملیات است، کک موجود در محفظه دیگر را خارج می‌کنند. دمای محفظه کک از 415-450°C در محدوده فشار 4-1 بار متغیر است. هر محفظه کک ساز به مدت 24 ساعت در عملیات قرار می‌گیرد تا از کک متخلخل پر شود. ابتدا کک به کمک آب، خنک می‌شود و سپس با استفاده از تجهیزات برش هیدرولیکی و یا فشار بالای جت آب، کک مرطوب را از محفظه کک‌ساز خارج می‌کنند [2-3].

[1] Thermal decomposition
[2] Polymerization
[3] Condensation
[4] Petroleum coke
[5] Green coke
[6] Calcined coke
[7] Delayed coking

فرآیند کک‌سازی بستر سیال، فرآیند پیوسته‌ای است که برای فرآوری خوراک‌های سنگین مناسب است. خوراک سنگین به درون راکتور با بستر سیال کک داغ پاشیده شده و تجزیه می‌گردد، این بستر امکان انجام واکنش‌های تولید کک را در دماهای بالاتر و زمان‌های مجاورت کوتاه‌تر در مقایسه با فرآیند کک‌سازی تأخیری امکان‌پذیر می‌کند. در فرآیند تولید کک در بستر سیال از دو ظرف استفاده می‌شود، یکی از آنها راکتور و دیگری مشعل می‌باشد؛ ذرات کک بین این دو ظرف گردش می‌کنند تا حرارت به راکتور منتقل شود و همچنین حرارت در اثر سوختن بخشی از کک تولید می‌گردد [5].




**شکل1. شمای کلی فرآیند کک‌سازی تأخیری[2]**

## محصولات واحد کک‌سازی تأخیری

محصولات فرآیند کک‌سازی تاخیری بر مبنای خوراک آن (تەمانده برج خلاء) عبارتند از:

1- گاز: شامل ترکیباتی شامل هیدروژن، هیدروژن‌سولفید، پنتان و هیدروکربن‌های سبک‌تر می‌باشد.

2- محصولات تقطیر میانی: این محصول شامل نفتا و گازوئیل است.

3- کک سبز: کک نفتی خام (کلسینه نشده) که دارای کیفیتی مناسب باشد.

هدف واحدهای کک‌سازی تأخیری این است که بازده کک را کاهش و کیفیت آن را افزایش دهند و تا آنجایی که ممکن است محصولات تقطیر شده بدست آورند. زیرا این محصولات با ارزش هستند.

بر اساس نوع خوراک واحد کک‌سازی تأخیری، کک‌های متفاوتی به دست می‌آیند که شامل:

1- دانه‌ای[1]

[1] Shot coke

2- اسفنجی[1]
3- سوزنی[2]

برای تولید کک دانه‌ای در کک‌سازی تأخیری نیاز به خوراکی با غلظت‌های زیاد آسفالتین و گوگرد، فشار پایین محفظه تاخیر و دمای زیاد محفظه است. خوراکی که محتوی اکسیژن زیادی باشد نیز می‌تواند سبب تولید کک دانه‌ای شود. هنگامی که محتوی آسفالتین خوراک در مقایسه با کربن کنرادسون[3] آن بالا باشد، کک دانه‌ای تولید می‌شود. عموما خوراک‌هایی که از باقی‌مانده‌های تحت خلا و ضایعات قسمت‌های مختلف پالایش به دست می‌آید، می‌تواند سبب تولید کک دانه‌ای شود[6].

کک اسفنجی به خاطر ظاهر شبیه اسفنج به این نام خوانده می‌شود و از VRC[4] که دارای محتوی آسفالتین، گوگرد و فلزات کم تا متوسط است، تولید می‌گردد. اگر کک اسفنجی سفت و سخت باشد به عنوان کک اسفنجی ایده‌آل برای تولید آند در نظر گرفته می‌شود و برای تولید آند کربنی جهت استفاده در صنایع آلومینیوم سازی تکلیس می‌گردد. در غیر این صورت، از کک اسفنجی به دست آمده می‌توان به عنوان سوخت استفاده نمود. کک سوزنی از خوراکی که دارای آسفالتین نیست به دست می‌آید که برای ساخت الکترودهای گرافیتی به کار می‌رود [6-11].

بازده محصول و کیفیت کک و محصولات مایع و گاز بستگی به نوع خوراک و شرایط عملیاتی دارد. در این مقاله، 6 نوع خوراک با خواص متفاوت، برای بررسی اثر نوع خوراک بر بازده محصولات واحد کک‌سازی تأخیری انتخاب شده است. در جدول 1، خصوصیات این 6 نوع خوراک مورد استفاده در فرآیند کک‌سازی تأخیری، ارائه شده است. تحقیقات انجام شده روی انواع خوراک، در یک راکتور ناپیوسته همزن‌دار انجام شده و همچنین با استفاده از این 6 نوع خوراک، پارامترهای تاثیرگذار روی فرآیند ازجمله فشار، تزریق نیتروژن در فرآیند، جریان برگشتی قسمتی از محصول مایع و نرخ حرارتی مورد بررسی قرار گرفته اند [12-13].

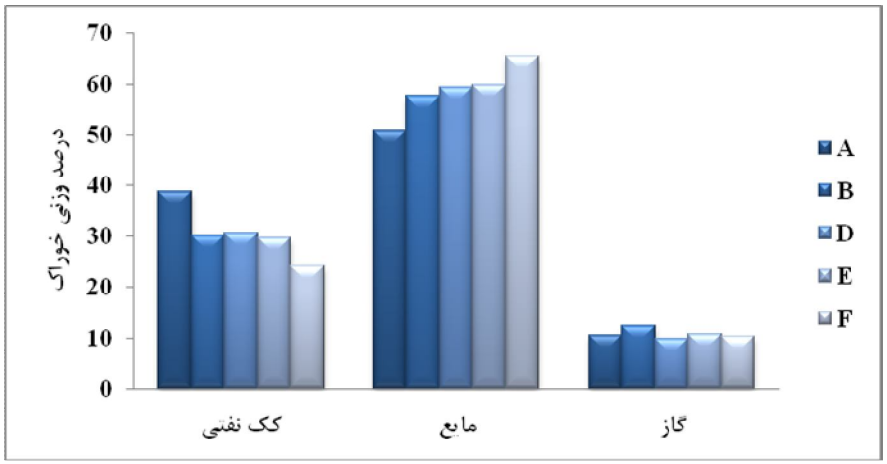
**جدول 1. آنالیز خوراک‌های مختلف واحد کک‌سازی تأخیری [12]**

| | خوراک A | خوراکB | خوراکC | خوراک D | خوراک E | خوراک F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| درجه API 16 °C | 1/1 | 1/6 | 3/3 | 4/3 | 5/4 | 9/7 |
| درصد آسفالتین C7 | 24/6 | 13/0 | 15/3 | 8/8 | 8/6 | 2/4 |
| درصد آسفالتین C5 | 39/2 | 25/2 | 34/2 | 17/6 | 24/3 | 12/1 |
| باقی‌مانده میکروکربن (MCR) | 29/4 | 21/2 | 25/7 | 20/3 | 21/8 | 16/3 |
| ویسکوزیته سینماتیکی 135°C | 7117/0 | 829/1 | 1561/0 | 702/7 | 1764/0 | 119/9 |

[1] Sponge coke
[2] Needle coke
[3] Carbon Conradson
[4] Vacuum reduced crude

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| نقطه ریزش °C | 112/0 | 76/0 | 87/0 | 78/0 | 97/0 | 35/0 |
| سدیم(ppm) | 6/1 | 23/6 | 1/9 | 4/1 | 11/1 | 2/8 |
| نیکل(ppm) | 132/1 | 121/2 | 106/6 | 183/3 | 63/9 | 36/9 |
| وانادیم(ppm) | >695/8 | 316/2 | 688/6 | 139/5 | 68/2 | 55/2 |
| درصد وزنی گوگرد | 4/9 | 5/4 | 3/0 | 1/8 | 0/9 | 2/1 |
| درصد وزنی کربن | 83/5 | 83/0 | 85/4 | 85/3 | 88/4 | 85/8 |
| درصد وزنی هیدروژن | 9/4 | 9/8 | 10/0 | 10/1 | 10/7 | 11/1 |
| درصد وزنی نیتروژن | 1/5 | <1/0 | <1/0 | <1/0 | 1/1 | <1/0 |

همان‌طور که از جدول 1 مشخص است نفت A، در مقایسه با دیگر خوراک‌ها دارای API کم‌تری بوده و این خوراک از دیگر خوراک‌ها سنگین‌تر است. همچنین، در شکل 2 بازده محصولات این خوراک‌ها در شرایط عملیاتی یکسان در فرآیند کک‌سازی تأخیری آورده شده است. با مقایسه این دو شکل، محصولات خوراکی که سنگین‌تر بوده داری بازده کک بیش‌تر و همچنین بازده محصول مایع آن از همه کم‌تر است. نفت F نیز که بیش‌ترین API را داشته، بازده محصول مایع آن از همه بیش‌تر و بازده کک آن کم‌تر بوده است [12].

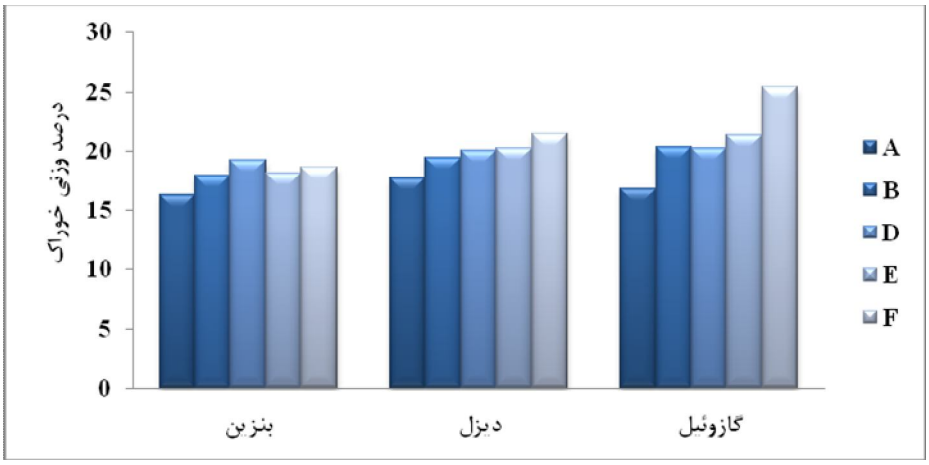



**شکل2. مقایسه بین بازده محصولات انواع خوراک[12]**

با مقایسه شکل 2 و جدول 1 می‌توان نتیجه گرفت که بازده کک با درجه API نسبت عکس دارد و همچنین بازده محصولات مایع با API، نسبت مستقیم دارد. همان‌طورکه مشخص است خوراک‌های B، D و E بازده تولید کک و بازده تولید مایع مشابه دارند. همچنین، خواص این خوراک‌ها تفاوت چندانی با هم ندارند. محصول تقطیر میانی واحد کک‌سازی تأخیری خود به سه برش تقسیم بندی می‌شود که عبارتند از:

1- گازوییل: برشی که نقطه جوش آن بین 28 و222 درجه سانتی‌گراد است.
2- نفت‌گاز سبک: برشی که نقطه جوش آن بین 222 و 344 درجه سانتی‌گراد است.
3- نفت‌گاز سنگین: دیگر باقی مانده محصول مایع را شامل می‌شود.

یکی از محصولات مهم و با ارزش فرآیند کک‌سازی تأخیری، محصولات مایع و یا همان محصولات تقطیر میانی هستند که از این برش‌ها، برش بنزین بسیار با اهمیت است. برش بنزین بخشی از مایع است که دارای نقطه EBP (End boiling point) کم‌تر از 222 درجه سانتی‌گراد باشد. در شکل 3 مقایسه‌ای بین برش‌های مایع برای انواع خوراک واحد کک‌سازی تأخیری در شرایط عملیاتی یکسان آورده شده است[ 12].

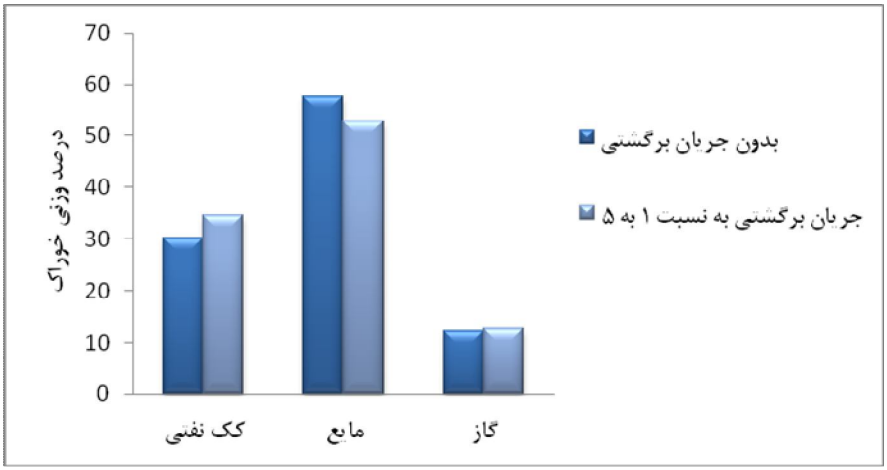



**شکل3. مقایسه بین محصولات تقطیر میانی انواع خوراک[12]**

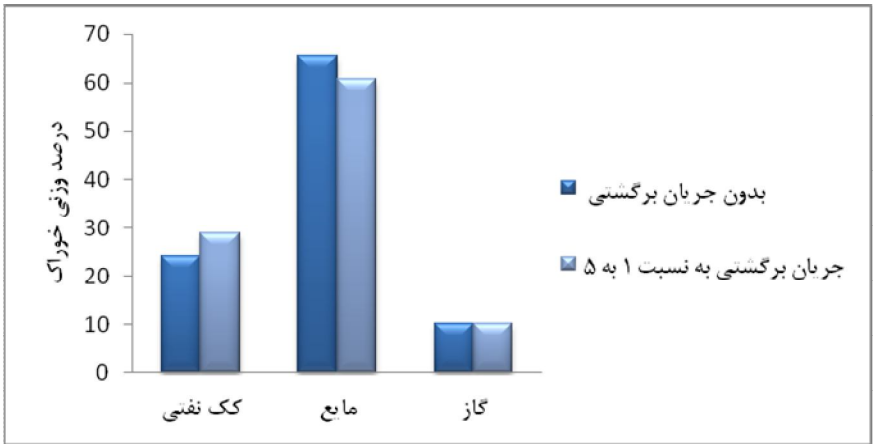
همان‌طور که مشخص است با افزایش درجه API بازده بنزین و همچنین برش‌های دیگر محصول تقطیر میانی افزایش یافته است. واضح است که نفت با API بیش‌تر دارای ترکیبات سبک‌تر بوده به همین دلیل است که ترکیبات سبک راحت‌تر به فاز مایع و گاز رفته و این سبب می‌شود که بازده کک پایین آید.

## تاثیر جریان برگشتی بر بازده محصولات واحد کک‌سازی تأخیری

برای بررسی اثر جریان برگشتی بر بازده محصولات فرآیند کک‌سازی تأخیری از خوراک‌های مختلفی استفاده شده است و نتایج آن برای دو خوراک B و F در شکل های 4 و 5 آورده شده است. در این فرآیند، نفت‌گاز به صورت جریان برگشتی به نسبت 1 به 5 با خوراک تازه مخلوط شده و به راکتور بازگردانده می‌شود. همان طور که از شکل‌های 4 و 5 مشخص است جریان برگشتی قسمتی از محصول مایع در فرآیند کک‌سازی تأخیری موجب افزایش بازده کک و همچنین کاهش بازده مایع شده است[12].




**شکل4. بررسی اثر جریان برگشتی بر بازده محصولات خوراک B [12]**

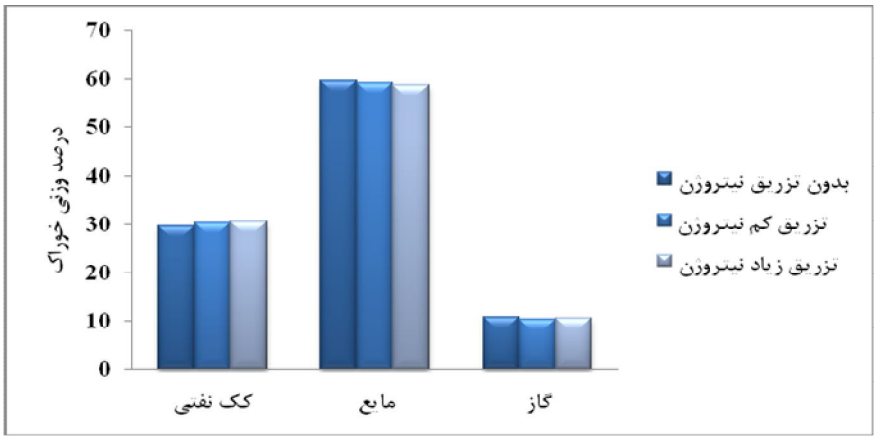



**شکل5. بررسی اثر جریان برگشتی بر بازده محصولات خوراکF [ 12]**

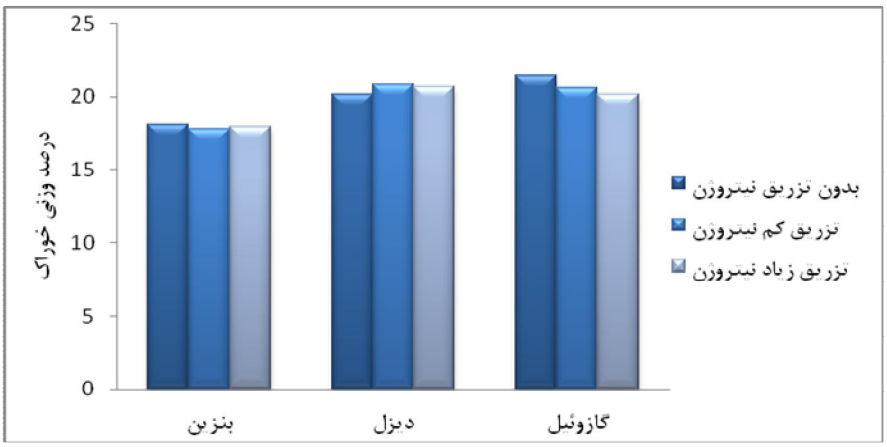
### تاثیر تزریق نیتروژن بر بازده محصولات واحد کک‌سازی تأخیری

خوراک E برای بررسی اثر تزریق نیتروژن بر بازده محصولات واحد کک‌سازی تأخیری در نظر گرفته شده است. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در شکل 6 و 7 آورده شده است. در یکی از آزمایش‌ها، تزریق نیتروژن با دبی $\frac{L}{min}$ 5/5 و در دیگری با دبی $\frac{L}{min}$ 10/6انجام شده است. اگرچه نیتروژن یک گاز خنثی است و در واکنش وارد نمی‌شود، ولی ممکن است که شرایط واکنش را تغییر دهد که در ادامه بیش‌تر به آن پرداخته شده است[12].

همان‌طور که از شکل 6 و 7 پیداست، با افزایش میزان تزریق نیتروژن، میزان تولید کک بیش‌تر شده و همچنین تولید مایع کاهش می‌یابد. چون نیتروژن در دمای اتاق به سیستم تزریق می‌شود سبب سرد شدن بخارات داغ شده و این عمل موجب برگشت ترکیبات سنگین موجود در گاز به درون مایع شده و عمل کراکینگ دوباره ادامه یافته و سبب افزایش کک می‌شود [12].



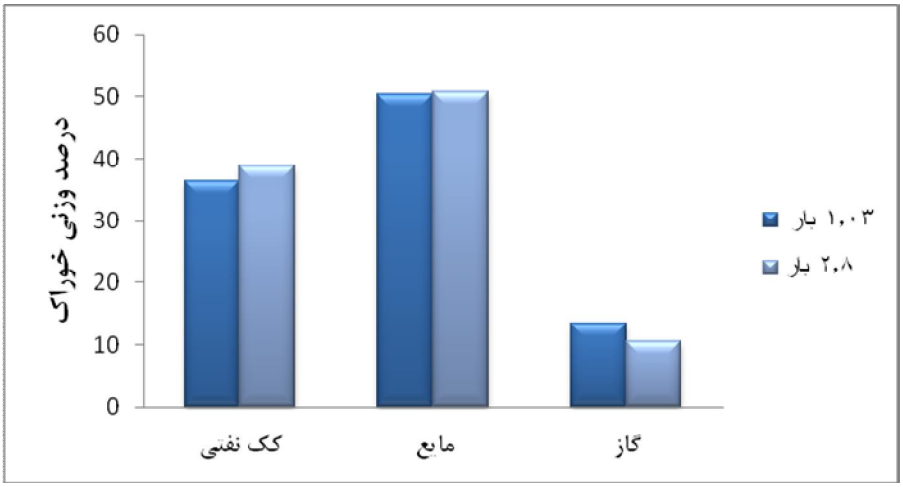

**شکل6. بررسی اثر تزریق نیتروژن بر محصولات خوراک E [12]**



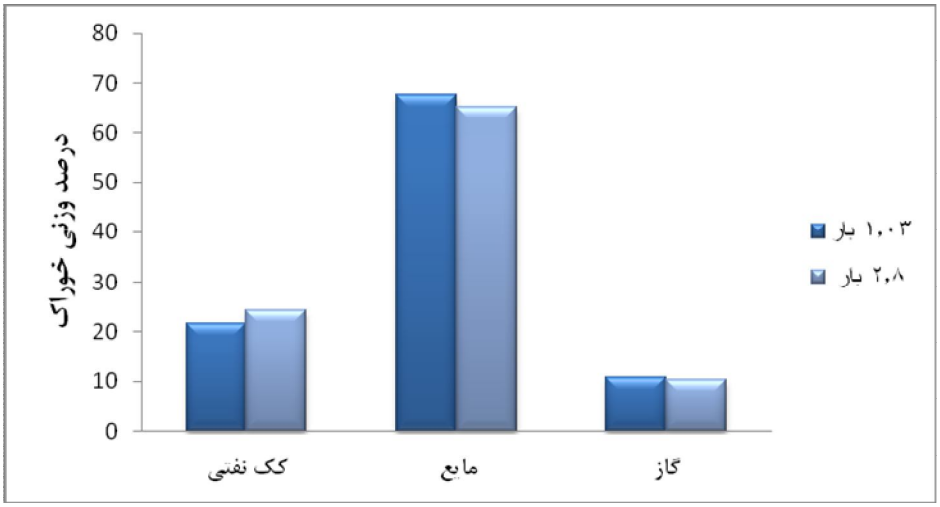

**شکل7. بررسی اثر تزریق نیتروژن بر برش مایع خوراک E [12]**

## تاثیر فشار بر بازده محصولات واحد کک‌سازی تأخیری

فشار به عنوان متغیر مهم فرآیند کک‌سازی تأخیری است که در این تحقیق در دو فشار مختلف روی خوراک A و F مورد بررسی قرار داده شده است. نتایج حاصل از دو خوراک A وF در دو فشار متفاوت در شکل‌های 8 و 9 آورده شده است. در فشارهای پایین مقدار بیش‌تری از مایع به فاز بخار رفته و در فشارهای بالا میزان کم‌تری به فاز مایع می‌رود. به همین سبب در فشارهای پایین میزان کک کم‌تری تولید می‌گردد [12].



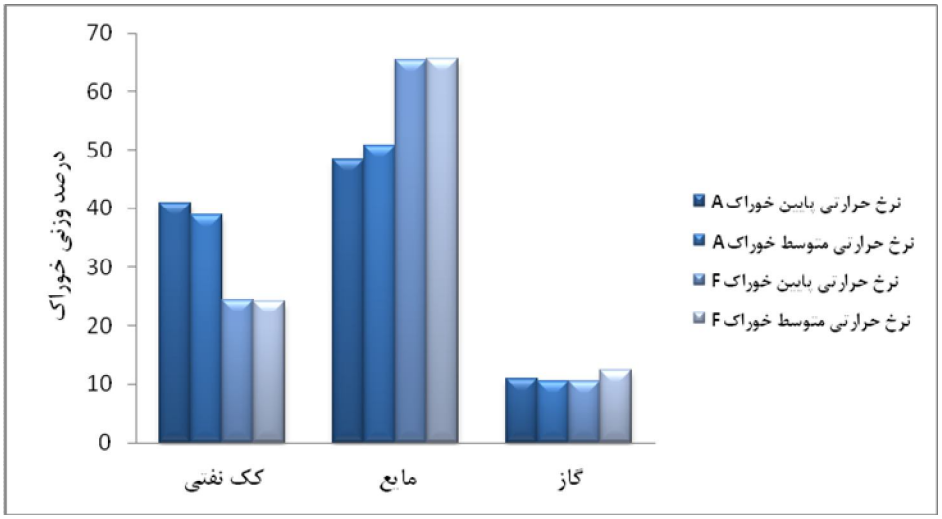

**شکل8. بررسی اثر فشار بر محصولات خوراک A [12]**




**شکل9. بررسی اثر فشار بر محصولات خوراک F [12]**

## تاثیر نرخ حرارتی بر بازده محصولات واحد کک‌سازی تأخیری

برای بررسی اثر نرخ حرارتی بر بازده محصولات واحد کک‌سازی تأخیری از خوراک‌های A و F استفاده شده است. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در شکل 10 آورده شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است با افزایش نرخ حرارتی سیستم، میزان بازده کک نفتی کاهش یافته و همچنین بازده محصول مایع، افزایش یافته است. با افزایش نرخ حرارتی، هیدروکربن‌های سنگین‌تر به فازهای مایع و گاز منتقل شده و در فاز جامد میزان هیدروکربن‌های سنگین کاهش می‌یابد که موجب کاهش میزان کک می‌گردد. در جدول 2 میزان تغییر بازده محصولات به ازای نرخ حرارتی متوسط یا بالا نسبت به نرخ حرارتی پایین آورده شده است [12].




**شکل10. بررسی اثر نرخ حرارتی بر محصولات خوراکA و F [12]**

**جدول 2. تغییر درصد محصول خوراک A و F در اثر افزایش نرخ حرارتی سیستم [12]**

| | نرخ حرارتی | کک نفتی | مایع | گاز |
|---|---|---|---|---|
| **خوراک A** | متوسط | -2/2 | 2/5 | -0/3 |
| **خوراک F** | بالا | -1/3 | 2/5 | -1/2 |

همچنین، اثر اختلاط در راکتور ناپیوسته هم‌زن‌دار بررسی شد که با انجام آزمایش‌ها در دو سرعت 1200 rpm و 2400 صورت گرفت و نتایج حاکی از این است که اختلاط اثر چندانی بر بازده محصولات واحد کک‌سازی تأخیری ندارد[12].

## نتیجه گیری

مهم‌ترین روش تبدیل پسماند پالایشی به محصولات با ارزش، استفاده از فرآیند کک‌سازی تأخیری است. در این فرآیند، پسماندهای سنگین نفتی به انواع گازها، مایعات و ماده جامد با درصد بالای کربن، به نام کک نفتی تبدیل می‌شود. پارامترهای مختلفی در این فرآیند تاثیرگذار است. از جمله‌ی این پارامترها؛ فشار، تزریق نیتروژن، جریان برگشتی و نرخ حرارتی هستند. نتایج حاصل از بررسی این عوامل نشان دهنده این است که افزایش فشار مانع از انتقال ترکیبات سنگین به فاز گاز شده و به همین سبب میزان کک بیش‌تری تولید شده است .

همچنین، تزریق نیتروژن که در دمای اتاق است سبب خنک شدن بخار داغ فرآیند گشته و موجب برگشت ترکیبات سنگین از فاز گاز به درون محفظه شده به همین علت میزان کک تولیدی بیش‌تر می‌شود. همچنین با بررسی آزمایش‌ها مشخص شد که خوراک با API بیش‌تر در این فرآیند، میزان کک کم‌تری را

تولید کرده است. در نهایت، پس از بررسی پارامترهای موثر بر بازده محصولات واحد کک‌سازی تأخیری مشاهده شد که افزایش نرخ حرارتی بازده کک را کاهش داده و همچنین بازده مایع میان تقطیری را افزایش می‌دهد.

همچنین، پارامترهای افزایش فشار و اعمال جریان برگشتی، بازده کک را افزایش می‌دهند. با بررسی نتایج حاصل از اعمال فشار، مشاهده شد که هر چه میزان باقی‌مانده میکروکربن (MCR) خوراک بالاتر باشد، میزان کک تولیدی افزایش می‌یابد.

## منابع

1. Sawarkar A.N., Pandit A.B., Joshi J.B., "Studies in coking of Arabian mix vacuum residue". Chemical Engineering Research and Design, Vol.85, 2007, pp 481–491.
2. Sawarkar A.N., Pandit A.B., Samant S.D., Joshi J.B., "Petroleum residue upgrading via delayed coking: A Review". The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.85, 2007, pp 1–24.
3. Rohani A., Sharifi K., Golpasha R., "Calcinations of Petroleum coke". 3rd International Conference on Chemical, Ecology and Environmental Sciences, Abu Dhabi, 2014.
4. Ibrahim H.A., "Characterisation and thermal treatment of Syrian petcoke fines". American V-king Scientific Publishing, 2014.
5. کامران قاسم‌زاده، جعفرصادق مقدس، طاهر یوسفی امیری، «تولید آزمایشگاهی و ارزیابی کیفی کک نفتی حاصل از پسماندهای برج تقطیر مجتمع پتروشیمی تبریز»، فصلنامه فرآیند نو، 1387، شماره 16، ص 42-35.
6. جعفر صادق مقدس، حسن برگزین، انور خودیف، محمدرضا ملک عباسلو، «کک نفتی، روش‌های تولید و کاربردهای آن»، دوماهنامه مهندسی شیمی ایران، 1384، شماره 16، ص 37-29.
7. Silva A.C., McGrreavy C., Sugaya M.F., "Coke bed structure in a delayed coker, Carbon, Vol.38, 2000, pp 2061–2068.
8. Ellis, P. J. and Paul, C.A., "Tutorial: delayed coking fundamentals," 2000 AIChE Spring National Meeting, Atlanta, Mar. 5-9, 2000.
9. Siskin M., Kelemen S.R., Eppig C.P., Brown L.D., Afeworki, M., "Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking," Energy & Fuels, Vol. 20, 2006, pp. 1227-1234.
10. Mochida I, Korai Y, Nesumi Y, Oyama T., "Carbonization in a tube bomb Carbonization of petroleum residue into a lump of needle coke". Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. Vol. 25, 1986, pp 198–201.
11. Birghila S., Popovici I.C., Dumitru A., "Study on physical-chemical properties of petroleum cokes". Romanian Journal of Physics. 56, 2011, 976-82.
12. Almerri HA, Correlation and modeling of thermal cracking yields in the delayed coking process, Tulsa University, 2004.
13. Birghila S., Popovici I.C., Evaluation of the Physical-Chemical Properties in Petroleum Coke. Advances in Petroleum Exploration and Development. Vol. 6, 2013, pp 28-31.