

## انتخاب بهترین فرآیندهای ارتقاء، برای ته‌مانده‌های سنگین نفتی ایران

آروین خادم صمیمی<sup>۱\*</sup>، حسین بریجانیان<sup>۲</sup>، غفور کریمی<sup>۳</sup>، مصطفی زارعی ابیانه<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> مسوول پروژه، گروه طراحی و فناوری تجهیزات، پژوهشکده توسعه و فناوری تجهیزات، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

<sup>۲</sup> مسوول طرح، گروه طراحی و مهندسی فناوریهای گاز، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

<sup>۳</sup> مسوول پروژه، گروه طراحی مدل‌های مخازن، پژوهشکده مطالعات مخازن و توسعه میادین، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران،

ایران

<sup>۴</sup> رییس گروه، گروه طراحی و فناوری تجهیزات، پژوهشکده توسعه و فناوری تجهیزات، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: ۹۱/۱۲/۲ پذیرش: ۹۲/۳/۲۰

### چکیده

مهمترین نقطه نظرات صنایع پالایش نفت در آینده نزدیک عبارتند از تأمین بازار رو به رشد سوخت‌های پاک‌تر، جایگزینی تدریجی خوراک‌های کمیاب سبک و کم گوگرد پالایشگاه‌ها با خوراک‌های سنگین پر گوگرد و بالاخره تقاضای رو به کاهش نفت کوره سنگین. یک راه حل برای مشکلات فوق کار برد فرآیندهای ارتقاء باقیمانده‌های سنگین نفتی است. دلایل اقتصادی و راهبردی موید بهره‌برداری از باقیمانده‌های پالایشگاهی و نیز منابع قابل توجه نفت خام‌های سنگین و بسیار سنگین است. در این راستا انتخاب فرآیندهای مناسب یک چالش مهم پالایشگران است. مقاله حاضر با توجه به موارد فوق، مناسب‌ترین آنها را برای پالایشگاه‌های ایران: کک‌سازی تاخیری، گازسازی با چرخه ترکیبی، شکستن کاتالیستی و شکستن هیدروژنی دوغابی معرفی می‌کند.

**کلمات کلیدی:** ته‌مانده سنگین، نفت خام سنگین، نفت خام فوق سنگین، نفت خام سنگین پر گوگرد، شکستن هیدروژنی دوغابی

### مقدمه

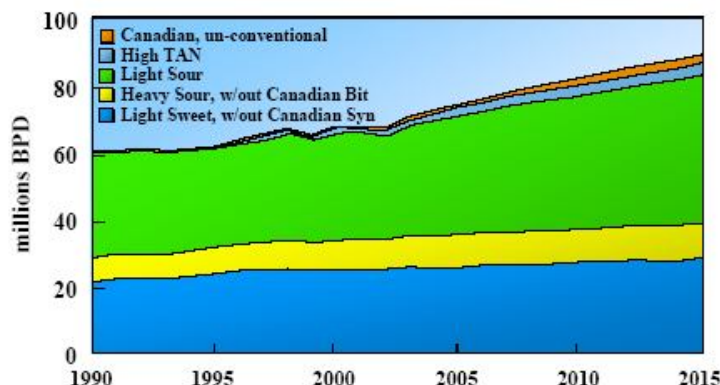
به دلیل اعمال محدودیت‌های تأمین بازار روبه‌رشد سوخت‌های پاک‌تر، جایگزینی تدریجی سوخت‌های سبک‌تر و کم‌گوگرد با نفت خام سنگین پر گوگرد و نیز بازار روبه‌کاهش نفت کوره سنگین، چالش‌های جدی در صنایع پالایش نفت خام پدیدار شده است. این واقعیت مستلزم کار برد فرآیندهایی برای تبدیل باقیمانده‌های سنگین و پر گوگرد پالایشی به محصولات سبک‌تر کم‌گوگرد است (که به طور کلی فرآیندهای ارتقاء ته‌مانده سنگین نامیده می‌شود). توزیع (مولکولی) محصولات نهائی، ارزش محصولات پالایشی و تفاوت بهای نفت خام‌های سبک و سنگین، سه عامل عمده در انتخاب این فرآیندها می‌باشند. به واسطه قیمت‌های زیاد و جدید نفت خام، دو عامل اخیر به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته‌اند و سود سرمایه‌گذاری واحدهای ارتقاء ته‌مانده‌های سنگین بیشتر شده است. برای کشورهای نفت‌خیز، رشد اقتصادی قابل ملاحظه در ناحیه شرق آسیا و توان بالقوه صادراتی

حاصل از آن هم نقطه نظر مهمی را در این انتخاب تشکیل می‌دهد. با عنایت به موارد فوق، بایستی فرآیندهای ارتقاء ته‌مانده‌های نفتی با دقت کافی انتخاب شود.

### مقدمه

طی ۱۵۰ سال اخیر دسترسی سهل و ارزان به نفت خام سبک ( $API > 20$ ) ضامن و پشتیبان رشد اقتصادی بسیاری از کشورها بوده است. مطالعات نشان می‌دهد که تاکنون در حدود ۸۳۰ میلیارد بشکه نفت خام در سراسر جهان تولید گردیده است. بیش از ۷۰ درصد این مقدار از ۳۰۰ حوزه نفتی بزرگ (که حاوی حدود ۵۰۰ میلیارد بشکه نفت خام هستند) تأمین گشته است. اما تولید اقتصادی آینده آنها وابسته به فن آوری‌های جدید و مطالعات دقیق می‌باشد.

مطالعه Purvin و Gertz (چشم‌انداز بازار جهانی نفت خام Global Petroleum Market Outlook) نشان‌دهنده عرضه نفت خام از ۶۰ میلیون بشکه در روز (سال ۱۹۹۰ میلادی)، به ۷۵ میلیون بشکه در روز (سال ۲۰۰۵) و ۹۵ میلیون بشکه در روز سال (۲۰۲۰ میلادی) می‌باشد (شکل ۱) [۱]. تا سال ۲۰۱۵ میلادی، تولید جهانی نفت خام به حداکثر خود یعنی ۳۰ میلیارد بشکه در سال می‌رسد و سپس روندی نزولی خواهد یافت. در سال ۲۰۳۰ تولید و مصرف جهانی نفت خام (با فناوری‌های فعلی) به ترتیب ۲۴ و ۳۸ میلیارد بشکه در سال خواهد بود. این فاصله بایستی با افزایش تولید ذخائر غیر تجاری هیدروکربوری (گاز طبیعی، نفت خام سنگین و فوق سنگین، هیدرات‌های گازی، ماسه‌های حاوی گاز، گاز متان بستر ذغال سنگ، ماسه‌های قیری، گاز شیل‌ها، انرژی هسته‌ای و انرژی‌های تجدید پذیر) پر شود. این ذخایر از آن جهت غیر تجاری تلقی می‌شوند که به دلیل  $API$  کم، گرانبوی زیاد یا نقطه ریزش زیاد نمی‌توانند از طریق خط لوله منتقل شوند. تولید کنندگان این ذخایر غیر تجاری بایستی مسائل خط لوله را طوری حل کنند که سودآور نیز باشد. به دلیل کمیابی منابع نفت خام سبک شیرین، نفت خام مصنوعی از منابع غیر متعارف نقش مهمی در کل بازار جهانی خواهد داشت. شکل ۱ نشان دهنده نمونه‌ای از کیفیت مخلوط نفت خام مورد انتظار پالایشگران (کانادا) تا سال ۲۰۱۵ میلادی است [۱].

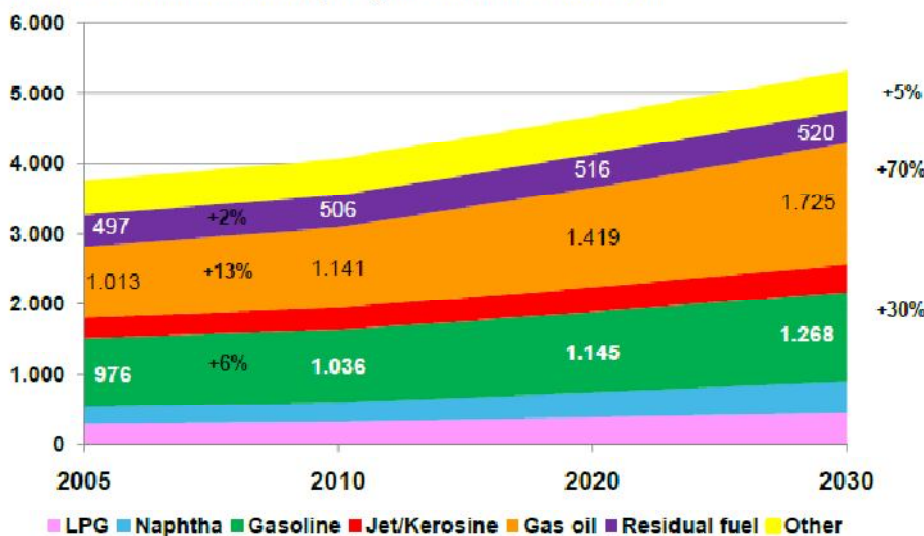


شکل ۱. پیش‌بینی عرضه جهانی نفت خام [۱]

پیش‌بینی می‌گردد که تقاضای جهانی نفت گاز (گازوییل) در ظرف ۲۵ سال ۷۰٪، بنزین موتور ۳۰٪ و نفت کوره ۵٪ رشد خواهد داشت. همچنین سهم نفت گاز از کل مصرف محصولات نفتی از ۲۶.۷٪ به ۳۲.۱٪ خواهد رسید (شکل ۲).

### Global Demand Growth (Million ton/year)

- World demand for gasoil grows 70% in 25 years, versus 30% for gasoline & 5% for fuel oil
- Gasoil's share of total consumption grows from 26.7% to 32.1%



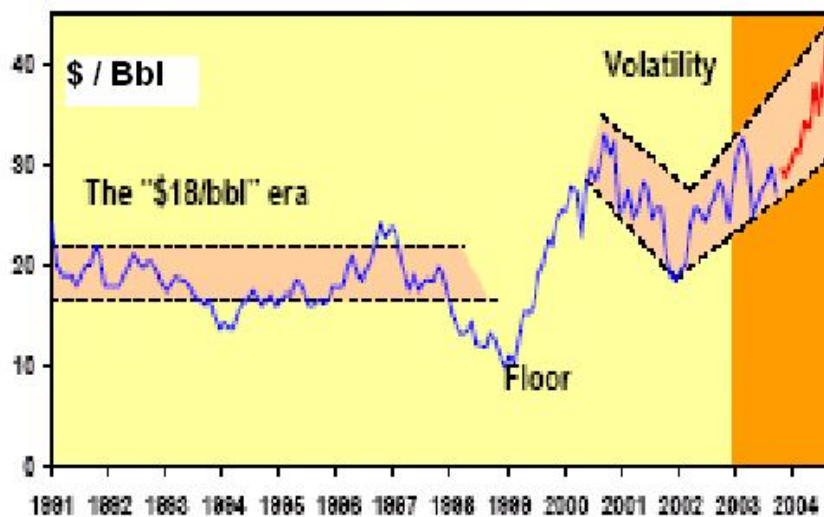
Source: OPEC



شکل ۲. تقاضای جهانی محصولات پالایشی [۲]

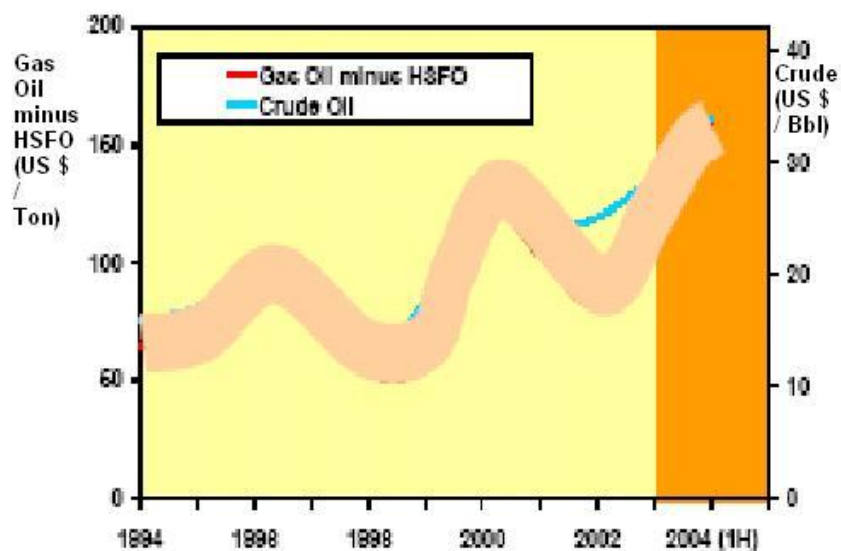
نوسانات شدید پیش‌بینی نشده بهای نفت خام و حاشیه (سود) پالایش آن، نشانه‌ای از تأثیر عمیق کمیاب بودن نفت‌های خام شیرین سبک و متوسط در آینده نزدیک می‌باشد (شکل‌های ۳ و ۴ و ۵). تولید جهانی طولانی مدت و روبه رشد نفت خام‌های سبک و متوسط (حتی تا مرحله بازیافت ثانویه)، منابع آنها را تقلیل داده است. همچنین، با تولید مداوم هر حوزه نفتی (حتی حوزه‌های نفت سبک)، تدریجاً محتوی گوگرد، ازت، فلزات، نمک‌ها و آسفالتین آن افزایش می‌یابد. بنابراین در آینده نزدیک اکثر خوراک‌های پالایشگاهی را نفت خام سنگین و نفت خام فوق سنگین تشکیل خواهد داد.

### CRUDE OIL PRICES – Brent (FOB)

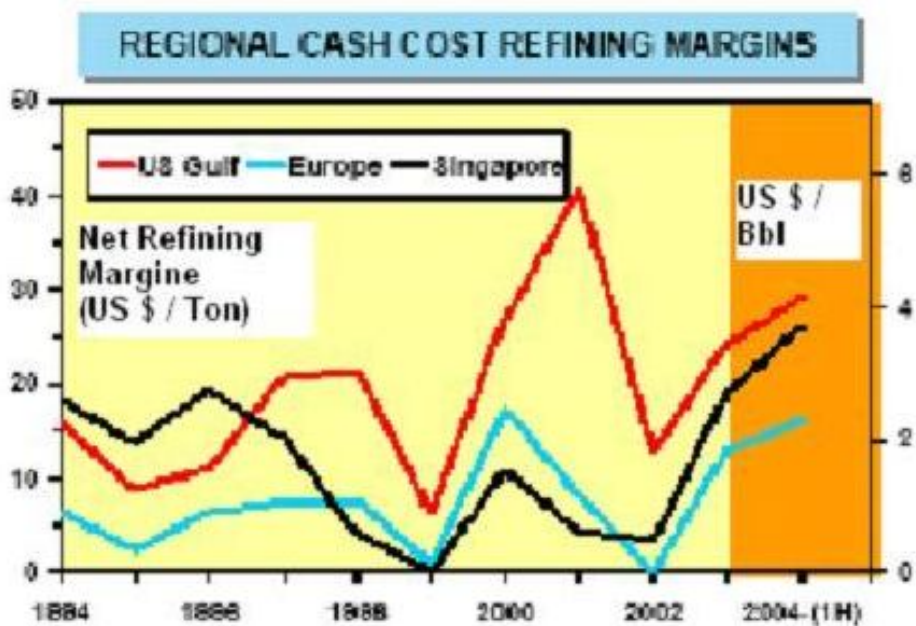


شکل ۳. فراربت بهای نفت خام تحت تأثیر نیروهای بیرونی مدیریت شده است [۳].

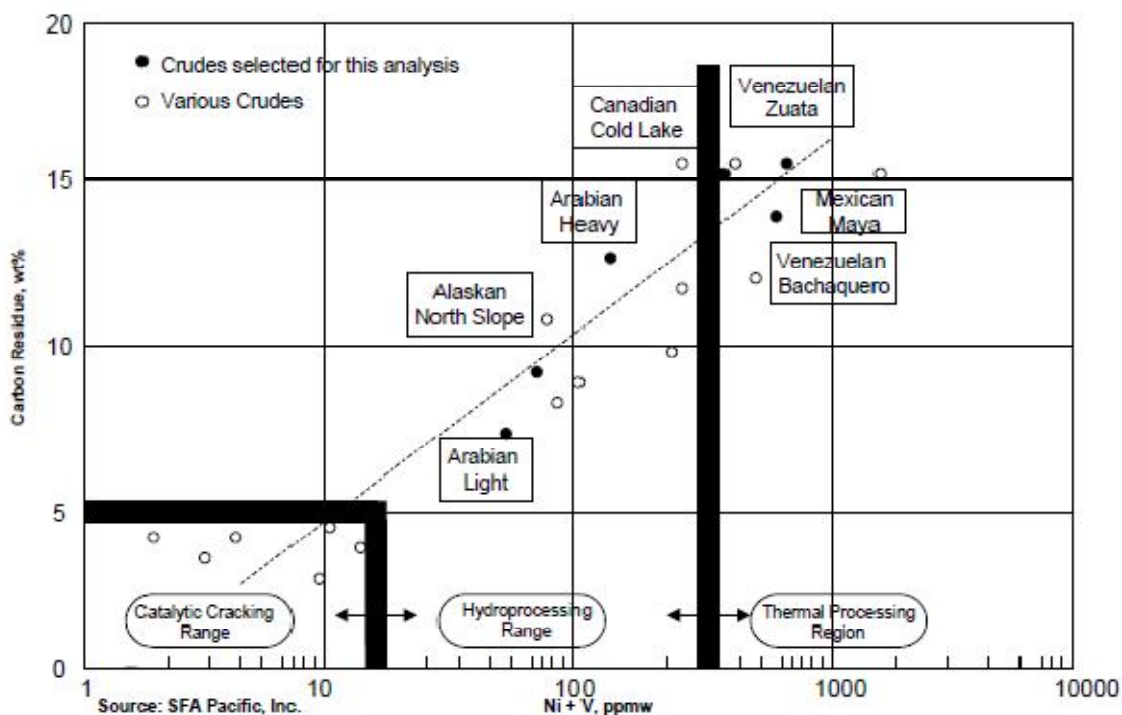
### IMPACT OF CRUDE OIL PRICE ON KEY PRODUCT DIFFERENTIALS



شکل ۴. تأثیر قیمت نفت خام بر حاشیه های (سود) محصولات کلیدی نفتی [۳].



شکل ۵. تغییرات حاشیه های (سود) پالایش در مناطق مختلف جهان [۳].



شکل ۶. خصوصیات ته مانده های سنگین نفتی با نقطه جوش بیش از ۳۴۳°C [۴]

نفت خام سنگین نفت خامی است که چگالی API برابر ۲۵ (چگالی ویژه ۰/۹۰۴) یا کمتر داشته باشد و گرانروی آن تا چند هزار سانتی پواز برسد (جدول ۱). نفت خام سنگین (به دلیل فراوانی و سهولت روش‌های ارتقاء آن) گزینه‌ای بهتر از سایر منابع انرژی، برای جایگزینی نفت خام سبک است. منابع عظیم آن در کانادا، ونزوئلا، روسیه، خاورمیانه و غیره کشف شده‌اند. با عنایت به دورنمای جهانی وضعیت انرژی، پس از نفت خام سبک و گاز طبیعی، تنها نفت خام سنگین می‌تواند نیازهای آتی انرژی را برآورده سازد. تاکنون فناوری‌های تبدیل باقی‌مانده‌های سنگین، مدیون تفاوت قیمت نفت خام سنگین با سبک، محصولات سبک نفتی با نفت کوره و نهایتاً محدودیت‌های مصرف نفت کوره به دلایل زیست محیطی بوده‌اند.

جدول ۱: تعریف نفت خام‌های سبک تا فوق سنگین (UNITAR- 1999)

سبک شیرین	سبک ترش	سنگین شیرین	سنگین ترش	خیلی سنگین	
۳۰-۴۰	۳۰-۴۰	۱۰-۳۰	۱۰-۳۰	$\leq 10$	API درجه
$< 0.5$	$0.5-1.5$	$< 0.5$	۱-۳	$> 3$	محتوی گوگرد (% وزنی)
کم	کم	کم تا زیاد	کم تا زیاد	زیاد	(PPM) محتوی فلزات
متغیر	متغیر	متغیر	متغیر	متغیر	اسیدیته
تا ۲۰	متغیر	تا ۵۰	متغیر	زیاد	محتوی نیتروژن (PPM)

### روند مصرف محصولات پالایشی:

#### بنزین موتور

همه کمبود بنزین موتور آمریکای شمالی نمی‌تواند توسط اروپا جبران شود. تاکنون اروپا تنظیم کننده نیازهای بنزین بوده است، اما تا سال ۲۰۱۵ میلادی این نقش توسط خاورمیانه ایفاء خواهد شد. تا پایان این دهه این ناحیه از لحاظ عرضه بنزین موتور خودکفا می‌گردد [۵].

#### محصولات میان تقطیر

تا سال ۲۰۱۵ میلادی، آسیا و اروپا با یک کاهش محصولات میان تقطیر مواجه خواهند شد. کشورهای خاورمیانه (و آفریقای) آن را با سوخت بنزین، نفت گاز و سوخت جت جبران خواهند کرد [۳]. بدلیل تغییر مشخصات سوخت جت بخشی از نفت سفید به سوخت دیزل افزوده شده، کمبود سوخت جت بدتر خواهد گردید.

ظرفیت‌های خاورمیانه‌ای برای پالایش گوگرد و عرضه محصولات GTL افزایش یافته، مقادیر قابل توجهی از میان تقطیرها به اروپا صادر خواهد شد.

به نظر می‌رسد کمبود محصولات میان تقطیر قاره آسیا شدیدتر شده، تا سال ۲۰۱۵ میلادی به حدود ۶۵۰ هزار بشکه در روز برسد. اما در دهه بعدی این وضعیت در آسیا بهبود خواهد یافت.



بهای نفت کوره در مقایسه با قیمت نفت‌های خام به لحاظ اقتصادی قابل قبول نخواهد بود. همزمان تقاضای نفت خام سنگین به دلایل زیر کاهش خواهد یافت:

- نفت خام سنگین نیازمند روش‌های خاص انتقال می‌باشد که بر سودآوری آن مؤثر است.
  - ته‌مانده حاصل از پالایش نفت خام سنگین ۲ تا ۳ برابر بیشتر از نفت خام های سبک و متوسط است. این ته مانده به عنوان سوخت یا قیر مصرف می‌شود.
  - سوخت‌های سنگین حاوی مقادیر زیاد گوگرد و ازت هستند که ضمن احتراق تولید  $SO_x$  و  $NO_x$  می‌کنند. به دلیل جرایم سنگین انتشار این گازهای مولد باران اسیدی، مصرف سوخت‌های سنگین روبه کاهش است.
  - سوخت‌های سنگین سبب انتشار فلزات سنگین و مونواکسیدکربن می‌باشند که آلاینده‌های خطرناک محیط زیست هستند.
  - سوخت‌های سنگین دی اکسیدکربن بیشتری تولید می‌کنند که گازی گلخانه‌ای است. همچنین، بازده حرارتی کم‌تر و دوام کاری کوتاه‌تری را برای تجهیزات مصرف کننده خود در بردارند.
- کل منابع جهانی نفت‌های خام سنگین و فوق سنگین، در حدود ۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰ میلیارد بشکه برآورد شده است [۳]. حتی اگر فقط ۲۰ درصد این ذخائر (یعنی حدود ۱۰۰۰ میلیارد بشکه) تولید گردد، این مقدار معادل ذخائر جهانی کنونی نفت خام خواهد بود. معضل اصلی تولید نفت خام سنگین گرانبه‌تر است. در نتیجه تزریق گاز، مواد شیمیایی، آب داغ، بخار آب و احتراق درجا به عنوان مفیدترین روش‌های تولید آن شناخته شده‌اند [۴]. به دلیل داشتن گرانبه‌تر، انتقال نفت خام سنگین نیازمند روش‌هایی مانند حذف اجزاء آسفالتینی، رقیق کردن با حلال‌های هیدروکربوری یا استفاده از لوله‌های گرم شونده می‌باشد. این روش‌ها از رسوب اجزاء سنگین و مسدود شدن خط لوله جلوگیری می‌کنند.
- اگر این روش‌ها اقتصادی نباشند، معضلات انتقال نفت سنگین را می‌توان از راه تأسیس پالایشگاه در جوار حوزه نفت خام سنگین حل کرد [۳].

پس، فرآیندهای تبدیل باقیمانده‌های سنگین پرگوگرد و کم ارزش به سوخت‌های سبک، تمیز و با ارزش، حتی برای کشورهای صادرکننده نفت هم اهمیت زیادی خواهد داشت. زیرا، کاربرد آنها یک گام قابل توجه در صیانت منابع نفت خام است. بدین منظور، پالایشگران باید یک یا هر دو گروه فرآیندهای زیر را بکار گیرند:

- ۱- شکستن مولکول‌های سنگین به سبک (فرآیندهای حذف کربن)، که (معمولاً) حرارتی، غیر کاتالیستی و کم فشار هستند. در این فرآیندها هیدروکربورهای آروماتیکی چندهسته‌ای<sup>۱</sup> تشکیل کک می‌دهند. فرآیندهای کک سازی تاخیری، شکستن کاتالیستی سیال باقیمانده‌های سنگین<sup>۲</sup> و کاهش گرانبه‌تر پیشرفته‌هایی از این دسته فرآیندها می‌باشد. خصوصیت اصلی آنها انعطاف پذیری خوراکشان است. این فرآیندها می

<sup>۱</sup> PNA

<sup>۲</sup> RFCC

توانند خوراک‌هایی را تا محتوی ۲۰ درصد کربن کنرادسون و ۱۰۰۰ ppm فلزات (Ni+V) را بپذیرند (مثلاً ته‌مانده تقطیراتمسفریک نفت خام). مخارج سرمایه‌ای و عملیاتی این فرآیندها کم است اما بازده تولید محصولات سبک آنها نیز کم خواهد بود [۵].

۲- فرآیندهای افزایش هیدروژن به مولکول‌های سبک (فن‌آوری‌های افزایش هیدروژن)، که فرآیندهایی پر فشار (مثلاً  $P > 150 \text{ bar}$ ) و کاتالیستی‌اند و مصرف هیدروژن زیادی دارند. شکستن هیدروژنی<sup>۱</sup> و کاهش گرانی هیدروژنی<sup>۲</sup> مثال‌هایی از این گونه فرآیندها می‌باشند. خصوصیت اصلی آنها کیفیت مناسب تر محصول است. برخی از انواع نوآورانه این فرآیندها می‌تواند خوراک‌هایی را تا ۳۸ درصد کربن کنرادسون و حدود ۴۰۰ ppm فلزات (Ni+V) بپذیرند (مثل ته‌مانده تقطیراتمسفریک نفت خام). مخارج سرمایه‌ای و عملیاتی آنها زیاد است اما بازده تولید محصولات سبک‌شان نیز زیاد می‌باشد [۵].

بطور کلی فرآیندهای اصلی تبدیل باقیمانده های سنگین نفتی عبارتند از: کک سازی تاخیری، استخراج با حلال، شکستن کاتالیستی سیال باقیمانده های سنگین<sup>۳</sup>، کاهش گرانی پیشرفته، گازسازی و بالاخره شکستن هیدروژنی باقیمانده های سنگین.

ترکیب (دو یا چندمورد) از این فرآیندها نیز برای کاربردهای با حجم زیاد، تدریجاً جذابیت بیشتری می‌یابد. همانطور که به روشنی در نمودار ۶ دیده می‌شود، فرآیندهای (افزایش) هیدروژنی بهترین راه‌حل برای خوراک‌های حاوی فلزات سنگین می‌باشد.

#### فرآیند گاز سازی

گازسازی، فرآیند تبدیل مواد کربن‌دار به گاز سنتز (مخلوط هیدروژن و مونو اکسید کربن) با روش اکسایش جزئی است. در گذشته، کاربردهای اصلی این فرآیند در صنایع پتروشیمیایی و برای تولید آمونیاک، متانول و هیدروژن بوده است. اما امروزه کاربرد وسیعی در پالایشگاه‌های نفتی و نیز مجتمع نیروگاه‌های چرخه ترکیبی-گازسازی<sup>۴</sup> دارد.

طیف وسیع خوراک‌های این فرآیند (از گاز طبیعی گرفته تا سنگین‌ترین قیرهای پرگوگرد و فلز نفتی یا ذغال-سنگی) حتی می‌تواند شامل باقیمانده‌های کشاورزی، لاستیک‌های فرسوده خودروها، باقیمانده‌های پلیمری غیر قابل بازیابی، لجن فاضلاب، بیومس<sup>۵</sup>، زباله‌های شهری و غیره باشد. لذا، یک مزیت اصلی اقتصادی آن انهدام پسماندها به همراه تولید مقادیر معتنا بهی بخار آب و برق است که در بسیاری از شهرها از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد. همه محتوای گوگرد خوراک نیز تبدیل به سولفید هیدروژن<sup>۶</sup> می‌شود که با فرآیند متداول تصفیه آمین مجزا می‌گردد. از آنجا که اصلی ترین عامل کاهش قیمت باقیمانده سنگین میزان گوگرد آن است،

<sup>1</sup> Hydrocracking

<sup>2</sup> Hydro-visbreaking

<sup>3</sup> RFCCU

<sup>4</sup> IGCC

<sup>5</sup> Biomass

<sup>6</sup> H<sub>2</sub>S



این فرآیند یک مزیت بزرگ زیست محیطی دارد. به بیان دیگر، با استفاده از فرآیند IGCC نیازی به فرآیندهای گران قیمت تصفیه سوخت‌های سنگین نیست. مزیت دیگر IGCC، کمترین انتشار آلودگی SO<sub>x</sub> و NO<sub>x</sub> در بین فناوری‌های تولید برق (با سوخت‌های مایع و جامد) است. جدول ۲ این حقیقت را به خوبی بیان می‌کند [۷ و ۶]. همچنین IGCC مطمئن‌ترین فناوری جذب دی‌اکسیدکربن (Sequestration) می‌باشد. به لحاظ آماری هر مولکول در اکسیدکربن در صورت رها شدن در جو زمین به طور متوسط ۵۰ سال در آن جا باقی می‌ماند تا به شکل دیگری تبدیل شود. در این مدت تاثیرات گلخانه ای آن بر جو زمین فاجعه بار خواهد بود. درحالیکه با روش IGCC می‌توان آن را به پلیمرهای (جامد) نفتی و با ارزش افزوده زیاد تبدیل کرد.

هر تن خوراک فرآیند گاز سازی نیاز به یک تن اکسیژن دارد که با احداث واحد جداسازی هوا قابل تامین است. در این صورت نیتروژن و گازهای کمیاب هوا دیگر محصولات با ارزش و قابل فروش آن را تشکیل خواهند داد. گاز سنتز حاصله می‌تواند برای تولید برق و بخار آب، آمونیاک، کودهای پتروشیمی ( نیترات آمونیوم، اوره)، متانول، اتانول، دی‌متیل اتر<sup>۱</sup>، اسید استیک، سوخت‌های حمل و نقل و حتی هیدروژن [۶] به کار رود.

شکستن هیدروژنی باقیمانده های سنگین

در این روش باقیمانده سنگین در فشار و دمای زیاد و با استفاده از یک کاتالیست به منظور حذف گوگرد، نیتروژن، فلزات، اولفین، آروماتیک‌های چند هسته‌ای، اکسیژن و غیره تصفیه می‌شود و به سوخت‌های سبک‌تر و کیفی‌تر تبدیل می‌گردد. محصولات با کیفیت خوب، این خانواده از فرآیندها را به بهترین انتخاب برای ارتقاء باقیمانده های سنگین بدل کرده‌اند. قیمت‌های بیشتر نفت خام نیز اقتصاد آنها را در هر حال بهبود خواهد داد. معمولاً خوراک‌های با کربن کنرادسون کمتر از ۳۰ درصد (که شامل آسفالتین‌ها، فلزات و مواد معدنی است) برای این فرآیندها مناسب است. درصد تبدیل خوراک در این فرآیندها نسبتاً زیاد است (جدول ۲) [۸ و ۶].

همه واحدهای بستر ثابت این فرآیند که برای پالایش باقیمانده تقطیر خلاء طراحی شده‌اند، اکنون با خوراک سبک‌تر یا با باقیمانده اتمسفریک کار می‌کنند. فناوریهای بستر جوشان<sup>۲</sup> در ابتدا در دهه ۱۹۶۰ میلادی و بمنظور فائق آمدن بر مشکلات فرسودگی کاتالیست و نیز توزیع نادرست در طراحی‌های بستر جامد بوجود آمدند. در این نوع طراحی، خوراک و هیدروژن از زیر راکتور وارد آن می‌شوند، که نتیجه آن انبساط بستر کاتالیست است. حتی اگر بتوان عملکرد کاتالیست را با جایگزینی مداوم آن ثابت نگه داشت، گوگردزدایی و تبدیل هیدروژنی در آن کمتر از مقادیر قابل حصول در طراحی‌های بستر جامد است. این به دلیل تأثیر اختلاط به عقب<sup>۳</sup> در این نوع از طراحی بستر کاتالیست است.

<sup>1</sup> DME

<sup>2</sup> Ebullated Bed

<sup>3</sup> Back-mixing

امروزه اغلب واحدهای تجارتی بستر جوشان در محدوده ۸۵-۷۰ درصد گوگردزدایی و ۷۰-۵۰ درصد تبدیل حجمی برش‌های غیرقابل تقطیر ( $>538^{\circ}\text{C}$ ) کار می‌کنند. تحقیق و توسعه، برخی بهبودها را در کاتالیست و راکتور ایجاد کرده است. امروزه این فناوری با داشتن دوازده واحد تجاری مشغول به کار توسعه یافته است [۸].

پیش از کاربرد فناوری‌های بستر جوشان، حد بالایی فرآیندهای تصفیه هیدروژنی برای فلزات ppm ۲۰۰ بود اما این فناوری آن را به ppm ۴۶۰ رساند. حد بالای آسفالتین‌ها نیز از ۱۹ - ۱۲ درصد به ۲۸ درصد ارتقاء یافت [۹].

اخیراً برای باقیمانده‌های سنگینی که تا ppm ۴۰۰۰ فلز (Ni+V) و حدود ۳۸ درصد وزنی آسفالتین داشته باشد، فرآیندهای جدیدی توسط چند شرکت با عنوان شکست هیدروژنی دوغابی<sup>۱</sup> توسعه یافته است. این روش دارای تبدیل خوراک زیاد (بیش از ۹۵ درصد با داشتن Recycle) است [جدول ۲].

جدول ۲: مقایسه روش‌های مختلف ارتقاء باقیمانده‌های سنگین (بر حسب هزار تن در سال) [۵]

حالت مینا + Total Vacuum Residue ENI Slurry Technology	حالت مینا + Delayed Coking	حالت مینا + Total Vacuum Residue Ebullated Bed	حالت مینا + Visbreaker Tar Gasification	حالت مینا	
369	406	406	402	402	گاز مایع
86	195	129	157	157	نفتا
322	320	326	325	325	بنزین موتور با عدد اکتان ۹۸
2044	2031	2076	2064	2064	بنزین موتور با عدد اکتان ۹۵
2821	2953	2937	2948	2948	زیر جمع (۱)
492	491	520	516	516	Jet Fuel + Kerosene
1042	998	994	991	991	Gas Oil
2083	1997	1988	1983	1983	Diesel Fuel
3125	2995	2982	2974	2974	زیر جمع (۲)
6439	6439	6439	6439	6439	جمع کل محصولات تقطیری
7127	7466	7910	7858	7858	نفت خام لازم

فرآیند HRH<sup>۲</sup> از نوع همین شکستن هیدروژنی دوغابی است که برای تبدیل نفت خام‌های سنگین با  $\text{API} < 10$  به نفت خام سبک با  $\text{API} > 30$  می‌باشد (باقیمانده‌های سنگین را به محصولات میان تقطیر تبدیل می‌کند). مهمترین مزایای این فناوری عبارتند از [۲، ۴ و ۶]:

<sup>۱</sup> Slurry Hydrocracking

<sup>۲</sup> Heavy Residue Hydroconversion

- شرایط میانی مناسب تر از دیگر فرآیندهای موجود (فشار ۶۰-۷۰ بار و دمای ۴۰۰-۵۰۰ سانتی گراد)
- راندمان تولید زیاد محصولات (۹۵-۹۰ درصد)
- قابل کاربرد برای خوراک های مختلف حاوی گوگرد زیاد و فلزات سنگین
- حذف کامل فلزات سنگین
- ۶۰- ۸۰ درصد کاهش محتوی گوگرد
- تشکیل ناچیز کک (کمتر از یک درصد)
- بدون انجام واکنش های پلیمریزاسیون
- بازیابی کاتالیست بیش از ۹۵ درصد

در جداول ۳ و ۴ عملکرد فرآیندهای بستر جوشان و دوغابی شکست هیدروژنی به همراه توزیع محصولات آن به ترتیب درج شده است. در واقع این فرآیند انعطاف در خوراک را به همراه تبدیل تقریباً کامل ارائه می کند.

جدول ۳: عملکرد فرآیندهای بستر جوشان و دوغابی شکست هیدروژنی [۶ و ۷]

	Hydro-De-Sulfurization Performance	Hydro-De-Metallization Performance	Hydro-De-Nitrification Performance	% Conradson Carbon Reduction	% Conversion
Ebullated Bed	60 to 95	70 to 98	n. a.	40 to 75	40 to 92 (>525 Deg. C)
Slurry Hydro-cracking	> 82	> 99	> 41	> 95	> 99

جدول ۴: توزیع محصولات فرآیندهای بستر جوشان و دوغابی شکست هیدروژنی (wt. %) [۶]

Gas (HC+H <sub>2</sub> S)	Naphtha (C <sub>5</sub> to 170 Deg. C)	Gas Oil (170 to 350 Deg. C)	Vacuum Gas Oil (350 to 500 Deg. C)	DAO (>500 Deg. C)
9.9 to 15.1	4.9 to 14.0	26.9 to 39.1	23.3 to 34.9	8.5 to 24.4

پژوهشگاه صنعت نفت نیز یک فرآیند شکست هیدروژنی دوغابی را با تبدیل ۹۵-۹۰ درصد توسعه داده است. در این فرآیند کاتالیست مربوطه بازیابی شده، می تواند برای تبدیل یک نفت خام سنگین پرگوگرد و ارزان قیمت ( $20 < API < 7$ ) به یک نفت خام سبک کم گوگرد و گران قیمت ( $API = 30-35$ ) و با فلزات بسیار کم تبدیل کند.

نفت گاز موم دار برج تقطیر خلاء<sup>۱</sup> و نیز باقیمانده خلاء آسفالتین زدایی شده<sup>۲</sup>، خوراک‌های مناسبی برای واحدهای شکستن کاتالیستی سیال<sup>۳</sup> متعارف و نیز شکستن حرارتی<sup>۴</sup> می‌باشند [۹]. به منظور حصول حداکثر بازده تولید سوخت‌های حمل و نقل، روش کاربرد شکستن حرارتی و کک سازی تأخیری باید به کار رود [۶]. داده‌های مفید و خصوصیات روش‌های ارتقاء باقیمانده‌های سنگین در جداول ۵ و ۶ خلاصه شده است:

جدول ۵: خصوصیات روش‌های ارتقاء باقیمانده‌های سنگین [۶]

Technology	NPV (Millions US\$@10%/Yr)	IRR (%/Yr)	NPV Ratio (@10%/Yr)
Gasification	-2	8.5	-0.10
Ebullated Bed	-253	n. a.	-1.40
Delayed Coking	-1	9.8	-0.01
Hydro-conversion	112	75.1	6.20

### پيامدهای اقتصادی

یک مقایسه اقتصادی مختصر بین چهار فناوری تبدیل باقیمانده سنگین در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود فرآیندهای نوع HRH به لحاظ اقتصادی نیز مطلوب‌اند. برآورد نیاز جهانی به محصولات پالایشی نشانگر یک وضعیت مناسب برای احداث فرآیندهای تبدیل باقیمانده-های سنگین (به ویژه تصفیه هیدروژنی) می‌باشد (اشکال ۷ و ۸) [۱ و ۳]. روند رشد جهانی ظرفیت پالایش هیدروژنی نفت سنگین و نیز شکستن کاتالیستی باقیمانده سنگین در شکل‌های ۱۰ و ۹ آورده شده است. یک آینده نوید بخش برای فرآیندهای ارتقائی که بنزین موتور و میان تقطیر تولید می‌کنند (به‌ویژه شکستن هیدروژنی) دیده می‌شود. به هر حال یک حد پایداری برای ناحیه تبدیل زیاد فرآیند شکست هیدروژنی بستر جوشان وجود دارد (شکل ۱۱) [۱۱]. به همین ترتیب دلیل افزایش قیمت گاز طبیعی، تولید هیدروژن از باقیمانده‌های سنگین به طریقه گازسازی نیز می‌تواند اقتصادی باشد. در چنین روش فرآیندی یک نقطه موازنه میان تولید و مصرف هیدروژن وجود خواهد داشت که سطح تبدیل باقیمانده سنگین را محدود می‌کند (مثلاً به ۸۳ درصد در شکل ۱۲) [۱۱]. بنابراین در بین فرآیندهای شکستن هیدروژنی، نوع دوغابی آن توصیه می‌گردد (شکل‌های ۱۳ و ۱۴). از نقطه نظر افزایش تبدیل خوراک، شکل ۱۴ نشان دهنده جایگاه نسبی هر روش ارتقاء باقیمانده سنگین می‌باشد.

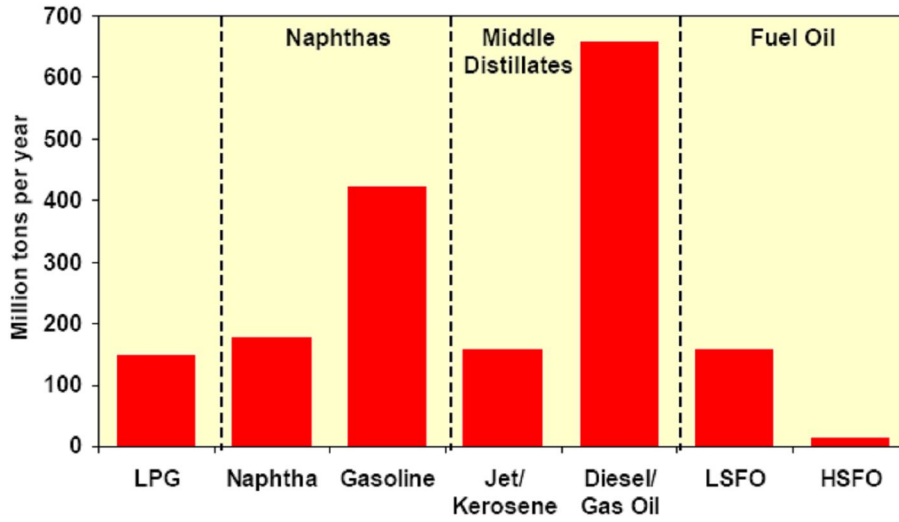
<sup>1</sup> Waxy Distillate

<sup>2</sup> DAO

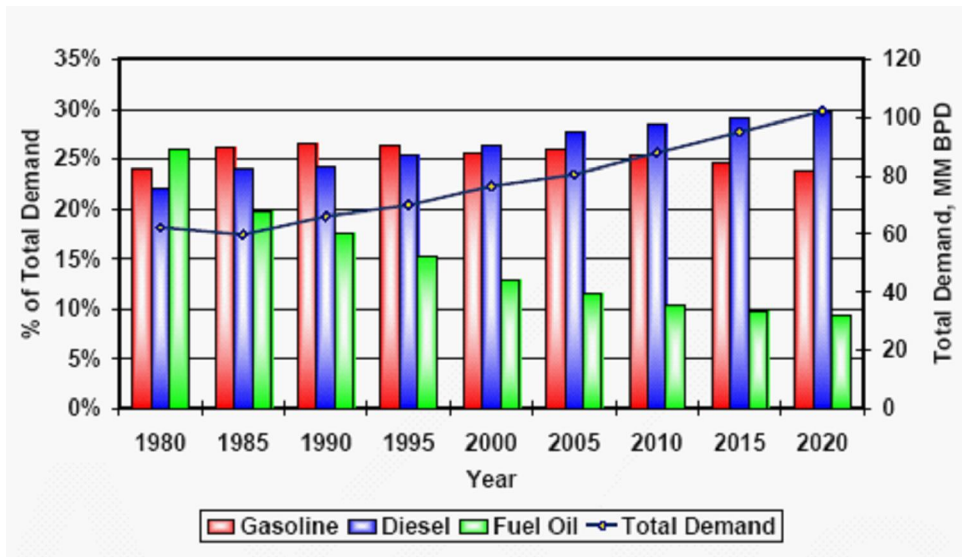
<sup>3</sup> FCC

<sup>4</sup> Thermal Cracking

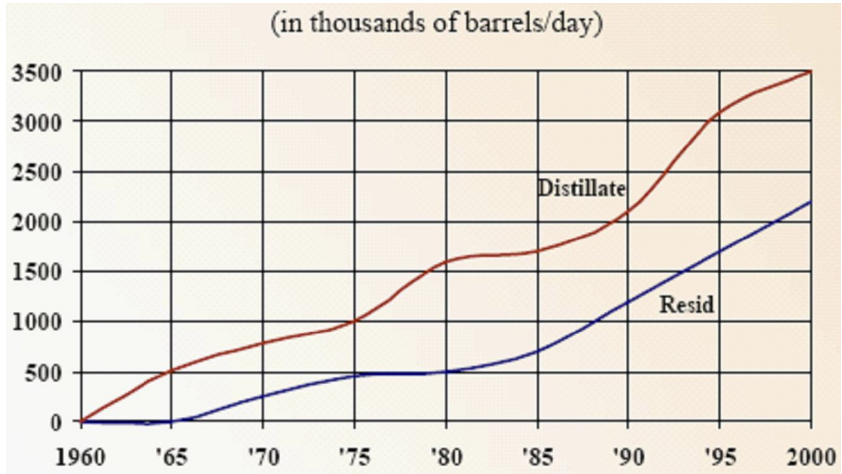
**GLOBAL INCREMENTAL DEMAND GROWTH, 2000 - 2020**



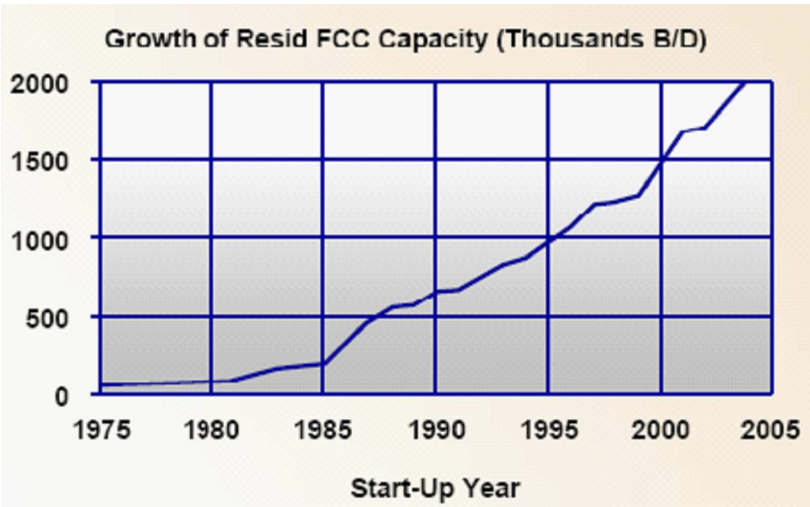
شکل ۷. آسیا اولین ناحیه جهان به لحاظ رشد مصرف است. [۳]



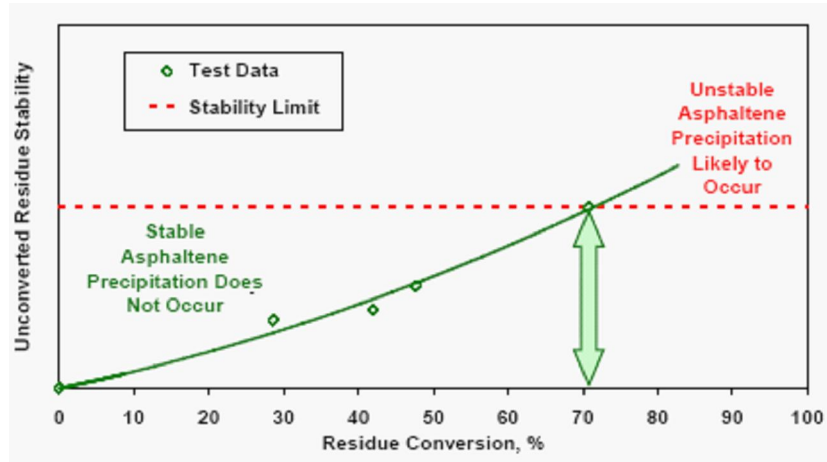
شکل ۸. بازار جهانی مصرف برای محصولات نفتی [۱۱]



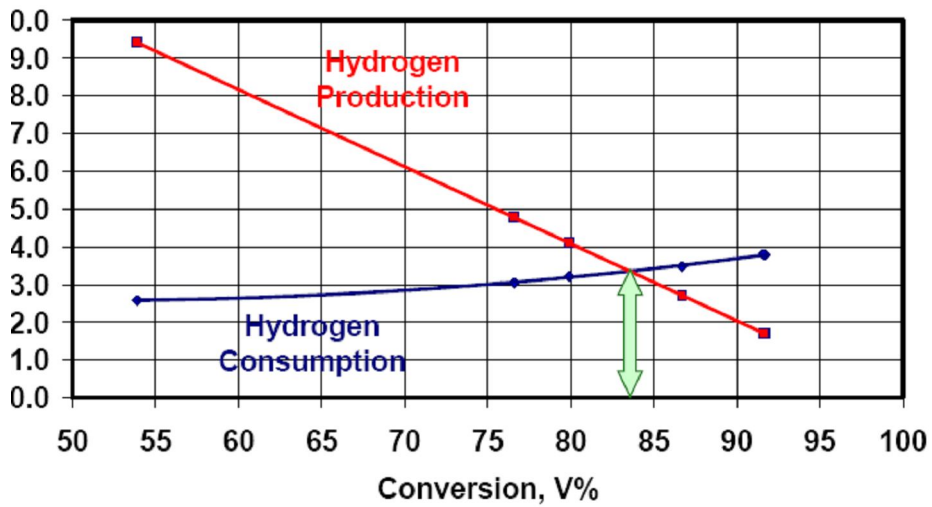
شکل ۹. روند جهانی تصفیه هیدروژنی نفت سنگین [۱۲]



شکل ۱۰. رشد جهانی ظرفیت واحد شکستن کاتالیستی نفت سنگین [۱۲]

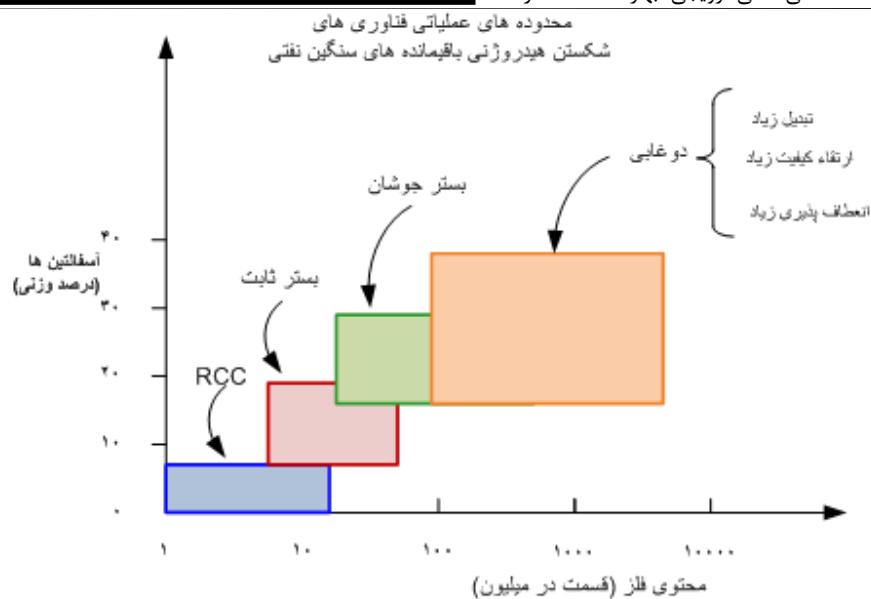


شکل ۱۱. حد پایداری سطح تبدیل فرآیند شکستن هیدروژنی بستر جوشان [۱۱]

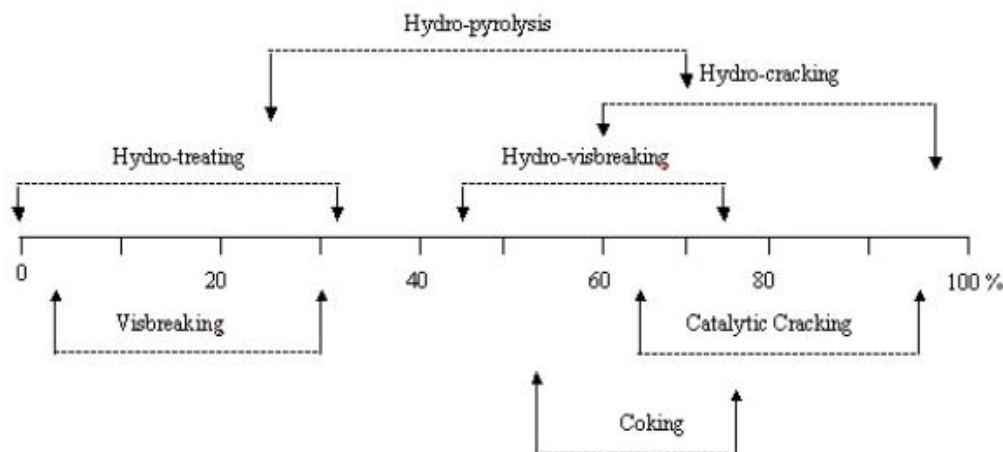


شکل ۱۲. نقطه موازنه هیدروژن [۱۱]





شکل ۱۳. محدوده های عملیاتی فناوری های شکستن هیدروژنی باقیمانده های سنگین نفتی [۶]



شکل ۱۴. گستره تبدیل مواد سنگین نفتی در فرآیندهای مختلف [۱۳]

### بحث و نتیجه گیری

با توجه به موارد گوناگون فنی و اقتصادی فوق (اگر چه هر یک فرضیات و شرایط خود را به کار می گیرند)، نتایج زیر به دست می آیند:

- ۱- کک سازی تأخیری یک فرایند غیر کاتالیستی با تبدیل نسبتاً زیاد و ارزان (به لحاظ سرمایه گذاری اولیه و مخارج عملیاتی) است، اما برای پالایشگاههایی با توان صادراتی کک می تواند روشی جالب باشد

(مثلا پالایشگاه های حاشیه خلیج فارس). ظرفیت فعلی واحدهای موجود کک سازی تأخیری در جهان به حدود ۵ میلیون بشکه در روز می رسد. به دلیل بازار محدودتر آتی نفت کوره و میزان کم تبدیل در واحد کاهش گرانبوی، مناسب است که به جای آن از واحد کک سازی تأخیری استفاده شود [۱۴]. به هر حال مقررات محیط زیست که هر روز سخت تر می شوند، ممکن است در آینده بر توجیه اقتصادی این فرآیند اثر بگذارد.

۲- روش (IGCC) به تدریج ارزان تر می شود و می تواند یک راه حل نهایی خوب برای باقیمانده های سنگین پالایشگاهی باشد. علاوه بر همه مزایای دیگر، این روش به خوبی پس مانده های صنعتی، کشاورزی و شهری را منهدم کرده، می تواند یک روش اقتصادی و بسیار تمیز برای ارتقاء باقیمانده های سنگین باشد. همچنین، به دلیل تولید برق و بخار آب فراوان و ارزان، برای پالایشگاه های مجاور شهرهای بزرگ یا مناطق بزرگ صنعتی کشورما گزینه مناسبی است. در پالایشگاه های بزرگ کشور، ترکیبی از این طریقه با سه روش دیگر می تواند توجیه اقتصادی بسیار بیشتری هم داشته باشد (مثلا با حذف برخی از واحدها مثل هیدروژن سازی).

۳- با شواهد و قرائن موجود به نظر می آید که یک آینده مطمئن برای هر دو فرآیند RFCC و شکستن هیدروژنی وجود داشته باشد. روش اول برای تولید بنزین موتور به مقدار زیاد و روش دوم برای تولید مقادیر قابل ملاحظه محصولات میان تقطیر (نفت سفید، سوخت جت و نفت گاز) مناسب هستند. البته RFCCU یک واحد کم هزینه است که محصول اصلی آن بنزین موتور حاوی آروماتیک ها، اولفین ها و گاهی دی اولفین ها می باشد که در گاز خروجی خودروها تولید ازن می کند. در نتیجه، به رغم عدد اکتان زیاد این ترکیبات و به دلیل مشکلات زیست محیطی، غلظت آنها در بنزین موتور محدود شده است. به عنوان مثال در ایالات کالیفرنیا آمریکا، بعد از سال ۱۹۹۵ میلادی درصد حجمی استاندارد الفین در بنزین موتور از ۹.۵ درصد به ۶ درصد تقلیل یافت.

به لحاظ زیست محیطی، جایگزین الفین ها پارافین های شاخه دار (ایزوپارافین) است که عمدتاً در فرآیندهای آلکیلاسیون یا ایزومریزاسیون نفتای سبک تولید می گردد. امروزه واکنش آلکیلاسیون با استفاده از الفین های تولیدی واحدهای FCC یا RFCC و توسط کاتالیست های اسیدسولفوریک یا تری فلئوراید بور جامد انجام می شود. همچنین، از راه هیدروژنی کردن بوتیلن های دیمر شده (اولیگومریزه شده) با کاتالیست اسیدفسفریک (که تولید ایزو اکتان یا بنزین پلیمری می کند)، نیز می توان ایزوپارافین تولید کرد.

یک جایگزین جالب دیگر برای مجموعه محصولات واحدهای FCC یا RFCC، تمایل به سمت تولید آتی اولفین های طراز پلیمر است. این روش به لحاظ اقتصادی بسیار مطلوب است، به طوریکه حتی در واحدهای تولید کننده بنزین موتور، جداسازی پروپیلن اقتصادی می باشد. لذا، فرآیندهای RFCC و تبدیل هیدروژنی دوغابی (HRH) برای همه پالایشگاه های بزرگ کشور ما مناسبند.

پس از انتخاب فرآیند مناسب با توجه به موقعیت جغرافیایی هر پالایشگاه، طیف محصولات مورد نیاز و امکانات توزیع آنها در بین مصرف کنندگان، قدم بعدی امکان سنجی دقیق ظرفیت و نوع واحدهای مزبور خواهد بود.

## منابع

1. Hedrick , B.W., K .D. Seibert , C. Crewe, "A new Approach to Heavy Oil and Bitumen Upgrading", UOP LLC, Meta Petroleum , 2006.
2. Tupras, "Delayed Coker", Analyst Teleconference, 2008.
3. Gelder , A., "The dawn of a new era ?", Nexant Chem Systems, 3<sup>rd</sup>. Bottom of the Barrel Technology Conference & Exhibition ,Antwerp, 2004.
4. RIPI-LURGI-NIORDC, "Residue Upgrading Technologies and Residue-free Refinery", Refinery Technologies Seminar, Tehran, 2003.
5. Azin, R., "Future challenges in heavy crude oil reserves production", Technical and Professional Exploration & Production, No. 22, 2005.
6. Sartori, R., et.al. , "A Technology to Convert the Bottom of the Barrel to Transportation Fuels", Snamprogetti & Eni Tecnologie, 3rd. Bottom of the Barrel Technology Conference & Exhibition ,Antwerp, 2004.
7. "Integrate LC-finishing with Hydrocracking", Chevron Lummus Global LLC, 3rd. Bottom of the Barrel Technology Conference & Exhibition, Antwerp, 2004.
8. Mc Elhiney, G., M., Melin , "Enhance FCC Profitability with Novel Resid Catalyst Technologies" GRACE Davison Europe, 3rd. Bottom of the Barrel Technology Conference & Exhibition ,Antwerp, 2004.
9. Korpelshoek M., F.A.M. Schrijvers, "Shell Deep Thermal Conversion: A step towards a green refinery", ABB Lummus Global B.V., Shell Global Solutions International B.V., Sept., 2004.
10. The Research Institute of Petroleum Industry test results.
11. Duddy, J. ,E., et., al., "Understanding and Optimization of Residue Conversion in H-OIL" , Axens North America Inc.& IFP-Lyon , 3rd. Bottom of the Barrel Technology Conference & Exhibition ,Antwerp, 2004.
12. Lauritzen ,J., et. al., "CONVERT RESID IN THE FLUID CAT CRACKER " , SHAW – Stone & Webster Inc., 3rd. Bottom of the Barrel Technology Conference & Exhibition , Antwerp, 2004.
13. Speight, J., G., "Petroleum Chemistry and Refining" , Applied energy technology Series , Taylor & Francis Publishers, 1998.
14. Beeston, S., "Optimising Residue Upgrading, Continuing Innovation in the Design & Execution of Delayed Coker Projects", Foster Wheeler Optimise Seminar ME-Tech 2012, Dubai, 2012.