

بررسی و ساخت کک نفتی به روش آزمایشگاهی

کامران قاسم زاده، جعفر صادق مقدس^{*}، طاهر یوسفی امیری

دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده

کک نفتی یکی از محصولات حاصل از پالایش نفت خام محسوب می شود. یکی از پر اهمیت ترین فرایندها برای تبدیل ته مانده های نفتی به فرآورده های مفید، کک سازی به روش تاخیری است. طرح کلی فرایند به این صورت است که ته مانده های سنگین برج خلاء به کوره تزریق شده و تا دمای 480°C حرارت داده می شوند. خروجی این کوره به برج های کک ساز با محدوده دمایی 490°C - 466 و فشار ۳۵ psig فرستاده می شوند. در این برج ها فرایند کراکینگ انجام شده و محصولات سبک از بالا و کک تولیدی پس از اتمام فرایند از پایین برج استخراج می گردد. دمای تولید کک، میزان کک شوندگی و محتوای گوگرد و خاکستر کک بسته به نوع خوراک متفاوت خواهد بود. در این مقاله امکان تولید کک از پس مانده های نفتی برج تقطیر خلاء مجتمع پتروشیمی تبریز در یک سیستم آزمایشگاهی بررسی شده است. از بین دو نمونه خوراک استفاده شده در این تحقیق، خوراک C.F.O راندمان کک شوندگی بالاتری نسبت به خوراک SMTAR نشان داده است، کک تولید شده از این نوع خوراک نیز مرغوب تر بوده است. همچنین برخی از خواص فیزیکی کک نفتی تولید شده با خواص نمونه های خارجی مقایسه شده اند.

کلمات کلیدی: کک نفتی، پس مانده های نفتی، کراکینگ، کک سازی تاخیری

۱- مقدمه:

کک نفتی یک جامد کربنی سیاه رنگ مایل به خاکستری می باشد، که از تجزیه حرارتی و پلیمریزاسیون هیدروکربن های سنگین مایع، حاصل از پالایش نفت خام تهیه می شود. کک در گذشته به عنوان محصولی با کمترین میزان اهمیت در پالایشگاهها مورد توجه قرار می گرفت. ولی بر اساس آمار گزارش گردیده، میزان تولید کک نفتی در جهان در سال ۲۰۰۶ به بیش از ۱۰۰ میلیون تن رسیده است [۱]. دلیل این موضوع افزایش تولید و مصرف نفت، کاهش کیفیت نفت خام مخازن نفتی و افزایش تقاضای گازوئیل و سایر سوخت ها است. به عبارت دیگر تقاضای جهانی برای کک نفتی در حال افزایش است. از طرفی قوانین سختی که برای سوخت های فسیلی وضع شده ضرورت انجام عملیات کک سازی را

*[mailto: jafar.moghaddas@sut.ac.ir](mailto:jafar.moghaddas@sut.ac.ir)



موجب گردیده است. این در حالی است که در پالایشگاههای کشور ما هنوز واحد کک سازی راه اندازی نشده است. به خوبی مشخص شده است که فرایند حرارتی هیدروکربن ها، زمانیکه واکنش های کراکینگ در مرحله اولیه آن اتفاق می افتد، از مکانیزم رادیکال آزاد پیروی می کند و واکنش های پلیمریزاسیون و چگالش مراحل نهایی می باشند. واکنش ها در مراحل نهایی به تشکیل اجزاء سنگین و محصولاتی مانند کک منجر می شود.

در حالت کلی دو روش عمده برای تولید کک نفتی موجود می باشد [۲، ۵] :

۱- روش تاخیری ۲- روش بستر سیال

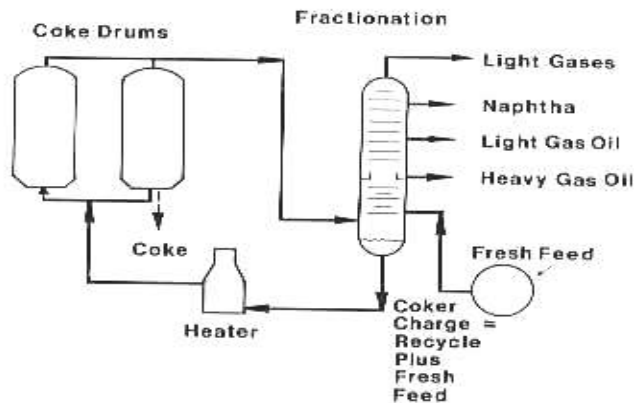
کک نفتی که از این دو روش تهیه می شود، از لحاظ خواص فیزیکی و میزان مواد فرار با هم متفاوت خواهند بود. به کک نفتی که از این دو روش تولید می گردد کک سبز یا خام اطلاق می شود که این کک نفتی خود به دو شکل عمده کلسینه شده و کلسینه نشده مصرف می شود.

کک کلسینه شده برای صنایع بزرگی مانند صنعت آلومینیوم استفاده می گردد، زیرا که کک مصرفی در این صنعت باید تمامی ترکیبات فرار خارج گردیده و کربن به شکل تقریباً خالص باقی بماند، به همین منظور برای انجام فرایند کلسیناسیون از یک کوره دوار در دمای $1350^{\circ}C$ استفاده می شود. کک کلسینه نشده معمولاً به عنوان سوخت در صنایع مختلف یا به عنوان جایگزینی برای زغال سنگ در فرایندهای شیمیایی گوناگون مصرف می شود. البته موارد مصرفی کک ها براساس ساختار فیزیکی و خواص آنها قابل تعیین می باشد. مثلاً جهت استفاده از کک در کارخانه های الکتروسازی، تولید محصولات شیمیایی و کارخانجات آلومینیوم سازی باید فرایند گوگرد زدایی از کک انجام بگیرد. [۵، ۶].

روش کک سازی تاخیری یک فرایند کراکینگ حرارتی برای تبدیل نفت های سنگین و برش های سنگین باقی مانده پالایشگاهها، مجتمع های پتروشیمی با ارزش اقتصادی پایین به محصولات با ارزش بالاتر می باشد. در اوایل سال ۱۹۳۰ برای اولین بار فرایند کک سازی تاخیری به عنوان یک فرایند پالایشگاهی مطرح شد. در طی این فرایند خوراک نفتی سنگین به گازها، مایعات و مواد جامد با کربن بالا که کک نامیده می شود، تبدیل می گردد [۱].

یک واحد کک سازی تاخیری اغلب شامل قسمت های زیر است:

دو محفظه یا ستون کک، تفکیک کننده، کوره کک ساز، درام کندانس شدن، سیستم بازیافت گرما، برج عریان ساز برای نفت گاز سبک، پمپها، مخازن و تجهیزات جانبی دیگر. شمای کلی از فرایند کک سازی تاخیری در شکل ۱ زیر ارائه شده است.



شکل ۱- شمای کلی فرایند کک سازی تأخیری [۳]

در فرایند کک سازی تأخیری بر اساس نوع خوراک، کک با سه ساختار فیزیکی قابل تهیه است [۱، ۶]: کک سوزنی (Needle coke)، کک اسفنجی (Sponge coke)، کک دانه ای (Shot coke). کک سوزنی به خاطر ساختار سوزنی شکل خود به این نام خوانده می شود و از خوراک هایی که دارای آسفالتین نمی باشند به دست می آیند. از این نوع کک برای ساختن الکترودهای گرافیتی استفاده می شوند، که قیمت بالایی دارد. کک اسفنجی نیز به دلیل ظاهر شبیه به اسفنج به این نام خوانده می شود و از پس ماند برج تحت خلاء که دارای محتوای آسفالتین کم و متوسط می باشد، تولید می گردد. اگر کک اسفنجی دارای خصوصیات سخت بودن باشد به عنوان کک اسفنجی دارای خصوصیات سخت بودن باشد به عنوان کک اسفنجی ایده ال برای تولید آند استفاده می شود. برای تولید کک دانه ای در کک سازی تأخیری نیاز به خوراکی با غلظت بالای آسفالتین، دینامیک محفظه تأخیر و دمای بالای محفظه می باشد. خوراک های آروماتیکی می توانند مانع از به وجود آمدن کک های دانه ای شوند [۸].

بر اساس تحلیل و بررسی آنالیزهای مختلفی که از کک نفتی تولید شده به روش تأخیری به دست آمده است، محدوده استاندارد برای آنالیز کک نفتی مطابق جدول ۱-۱ ارائه شده است.

جدول ۱-۱- محدوده استاندارد آنالیز کک نفتی [۴]

ترکیب درصد	کک سبز	کک کلسینه شده
کربن ثابت (درصد وزنی)	۸۰-۹۵	۹۸-۹۹/۵
هیدروژن (درصد وزنی)	۳-۴/۵	۰/۱
نیترژن (درصد وزنی)	۰/۱-۰/۵	-
سولفور (درصد وزنی)	۰/۲-۶	-
مواد فرار (درصد وزنی)	۵-۱۵	۰/۲-۰/۸
رطوبت (درصد وزنی)	۰/۵-۱۰	۰/۱
خاکستر (درصد وزنی)	۰/۱-۱	۰/۰۲-۰/۷
دانسیته توده (درصد وزنی)	۱/۲-۱/۶	۱/۹-۱/۲
فلزات (ppm)	۲۵۴-۷۸۰۰	۲۵۴-۷۸۰۰

فرایند بستر سیال هم از دو قسمت اصلی تشکیل شده است: یک کوره و یک راکتور.

در روش بستر سیال هیدروکربن های سنگین به شکل مستقیم وارد یک راکتور بستر سیال با دمای 500°C شده و در این دما به کک تبدیل می شوند. از آنجایی که فرایند کراکینگ گرماگیر می باشد، مقداری از کک از راکتور وارد یک کوره بستر سیال شده و پس از اکسایش جزئی و افزایش حرارت به راکتور بستر سیال باز می گردد.

هدف از انجام این تحقیق بررسی فرایند کک سازی در مقیاس آزمایشگاهی، شناخت پارامترهای عملیاتی موثر بر کیفیت کک تولیدی و مهمتر از همه تولید ککی جایگزین برای نمونه های مشابه خارجی می باشد.

۲- روش انجام آزمایشات

دو ترکیب از پس ماندهای برج های تقطیر پتروشیمی تبریز به نام های صنعتی C.F.O (Cracked Fuel Oil) و SMTAR (Styrene Monomer Tar) به عنوان خوراک برای تولید کک نفتی و انجام آزمایشات استفاده شده است. خصوصیات مربوط به این دو ترکیب در جدول ۱-۲ ارائه شده است. در این تحقیق در ابتدا کک از هر دو خوراک C.F.O و SMTAR، براساس روشی که توضیح داده می شود، تولید شده است. سپس با اندازه گیری یک سری از خواص فیزیکی کک تولید شده با استفاده از روش های استاندارد ASTM، خوراک مناسب جهت تولید کک با کیفیت بالاتر انتخاب گردیده است. در انتها نمونه های تولید شده از نظر میزان کربن، میزان گوگرد، میزان خاکستر و دانسیته توده کک با چند نمونه خارجی مقایسه شده اند.

جدول ۱-۲ آنالیز خوراک های C.F.O و SMTAR

پارامتر	SMTAR	CFO
Styrene Monomer(wt%)	۹/۴۷۹	۰/۴
N-C11(wt%)	-	۰/۱
Aromatics(wt%)	۸/۳۶۷	۵۲/۳۳
Heaviers(wt%)	۸۲/۱۵۴	۴۴/۸۲
Base density(kg/m ³)	۹۸۸/۹	۱۰۸/۲۷

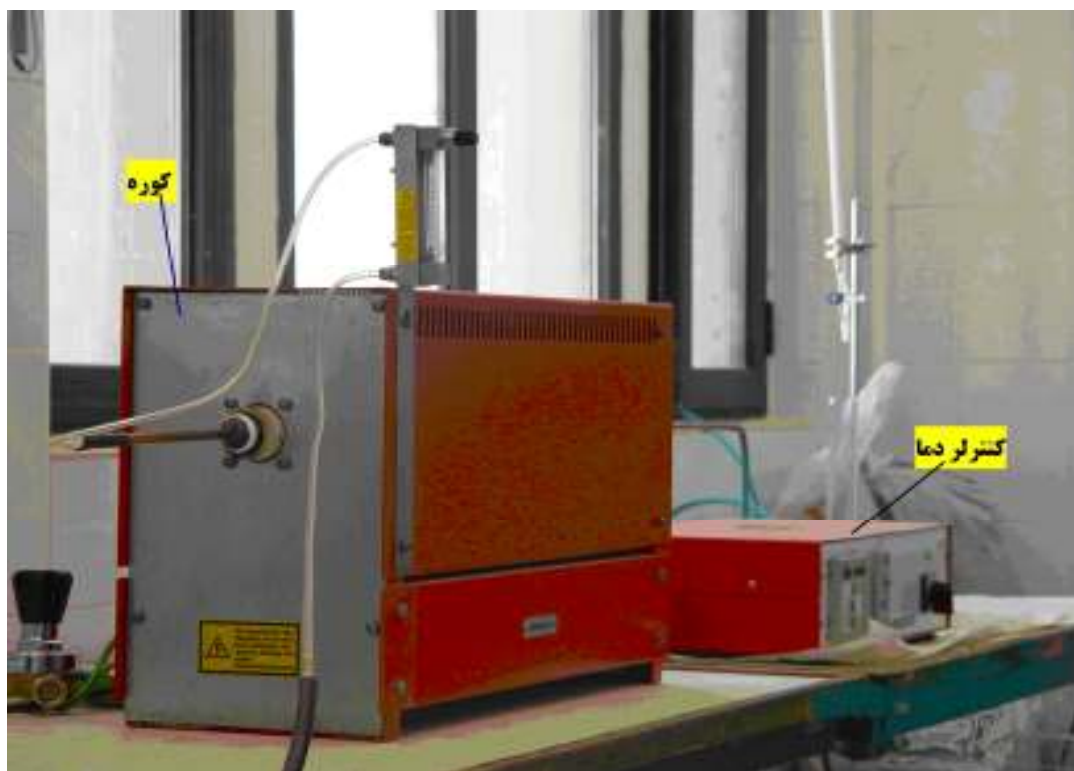
۲-۱- سیستم آزمایشگاهی تولید کک نفتی

با توجه به اینکه اساس فرایند کک سازی کراکینگ می باشد، نیاز به یک کوره مناسب ضروری است. از طرف دیگر به دلیل اینکه کک در دمای بالاتر از 250°C می تواند با اکسیژن واکنش داده و اکسید شود، بنابراین محیط انجام آزمایش باید عاری از هوا و اکسیژن باشد. برای محقق شدن این دو هدف از یک کوره لوله ای [از نوع Heraeus R04.50] با کنترل کننده دما [از نوع RE.1.150025154] استفاده شده است.

تصویری از این تجهیزات آزمایشگاهی در شکل ۲ نشان داده شده است.

۲-۲- روش تولید کک نفتی

برای تولید کک در سیستم فوق الذکر ابتدا مقدار مشخصی از خوراک در یک بوته چینی وزن می شود. برای جلوگیری از ریخته شدن خوراک به بیرون در طی فرایند حرارت دهی یک سرپوش بر روی بوته چینی قرار می گیرد. جهت ایجاد محیطی عاری از اکسیژن در طی فرایند کراکینگ، جریان نیتروژن به طور پیوسته با دبی ۳/۵ لیتر بر ساعت به داخل کوره تزریق می گردد. پس از قرار گرفتن بوته حاوی خوراک در داخل کوره و آب بندی آن، کوره روشن گردیده و کنترل کننده دمایی جهت رسیدن به دمای 500°C با شدت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تنظیم می شود. پس از رسیدن دمای کوره به 500°C کوره خاموش شده تا کاملاً سرد شود. دبی نیتروژن مصرفی هم ۳/۵ لیتر بر ساعت می باشد. پس از اینکه کوره به طور طبیعی سرد شد، نمونه بیرون آورده شده و وزن آن مجدداً اندازه گیری می شود. نسبت وزنی محصول حاصل شده به خوراک اولیه، راندمان کک شوندگی را نشان می دهد. کک حاصل شده جهت اندازه گیری خواص مختلف آن و انجام آزمایشات لازم در یک ظرف جمع آوری می گردد.



شکل ۲- سیستم آزمایشگاهی

۲-۳- محاسبه راندمان تولید کک

محاسبه راندمان کک تولید شده، بر پایه روش استاندارد ASTM D-4530 انجام شده است. که در حقیقت از طریق اندازه گیری میزان کربن ته نشین شده (باقی مانده) در طی فرایند کراکینگ، محاسبه



می شود. این آزمایش به تعداد ۲ بار برای هر دو خوراک تکرار گردید، که نتایج حاصل از اندازه گیری میزان کربن باقی مانده بر روی دو خوراک C.F.O و SMTAR در جداول ۲-۲ و ۳-۲ آورده شده است.

جدول ۲-۲ نتایج حاصل از اندازه گیری میزان کربن باقی مانده برای نمونه C.F.O

مقدار خوراک اولیه (گرم)	مقدار محصول کک تولیدی (گرم)	بازده تولید (%)	دمای کوره
۳/۳۶۶	۰/۴۳۹۵	۱۳/۰۵	۵۰۰ ⁰ C
۴/۰۰۶	۰/۵۳۳۰	۱۳/۳۱	۵۰۰ ⁰ C
۴/۰۷۱	۰/۵۵۴۱	۱۳/۶۰	۵۰۰ ⁰ C

جدول ۳-۲ نتایج حاصل از اندازه گیری کربن باقی مانده برای نمونه SMTAR

مقدار خوراک اولیه (گرم)	مقدار محصول کک تولیدی (گرم)	بازده تولید (%)	دمای کوره
۱۴/۶۹۵	۰/۶۵۱	۴/۴۳	۵۰۰ ⁰ C
۸/۹۸۹	۰/۳۵۰	۳/۸۹	۵۰۰ ⁰ C
۷/۱۴۳	۰/۲۹۱	۴/۰۷	۵۰۰ ⁰ C

نتایج نشان می دهند بازده تولید برای خوراک C.F.O بیش از خوراک SMTAR می باشد، در نتیجه میزان تولید محصول کک از این خوراک بیشتر می باشد.

۲-۴- اندازه گیری میزان گوگرد، خاکستر و دانسیته توده کک

کک به صورت وسیع، در صنایع آهن و آلومینیوم سازی مورد استفاده قرار می گیرد، محتوای گوگرد موجود در کک اثرات قابل ملاحظه ای بر روی مصرف انرژی دارد. در صورتی که محتوای گوگرد در کک ۰/۱٪ افزایش یابد، مصرف انرژی حدود ۱/۵٪ در تولید آهن از کوره های blast افزایش می یابد و میزان تولید تقریباً ۵٪ کاهش خواهد یافت. این موضوع اهمیت میزان گوگرد کک و فرایند گوگرد زدائی را نشان می دهد [۱۱].

اندازه گیری محتوای گوگرد براساس روش استاندارد ASTM.D-1552 انجام شده است. محتوای خاکستر کک تولید شده نیز براساس روش ASTM.D-3174 اندازه گیری شده است. این آزمایشات به تعداد ۳ بار تکرار گردیدند که نتایج حاصل بر روی دو نمونه کک تولید شده در جداول ۲-۴ و ۲-۵ ارائه شده اند.

جدول ۲-۴ محتوای خاکستر و گوگرد کک حاصل از C.F.O

تعداد تستهای انجام گرفته	محتوای گوگرد (%)	محتوای خاکستر (%)
۱	۲/۱۲	۰/۳۷۰
۲	۲/۰۷	۰/۴۱۰
۳	۲/۰۹	۰/۳۸۰
میانگین	۲/۰۹۳	۰/۳۸۳

جدول ۲-۵ محتوای خاکستر و گوگرد حاصل از SMTAR

تعداد تستهای انجام گرفته	محتوای گوگرد (%)	محتوای خاکستر (%)
۱	۴/۲۱۰	۰/۲۹۱
۲	۴/۲۷۰	۰/۳۲۰
۳	۴/۳۱۰	۰/۳۰۱
میانگین	۴/۲۶۳	۰/۳۰۳۴

میزان گوگرد در کک تولیدی ارتباط مستقیمی با میزان آن در خوراک مورد استفاده دارد، بطوریکه آزمایشات نشان میدهند، حدود ۷۰٪ از کل گوگرد موجود در خوراک در کک تولید شده ظاهر می شود و بقیه همراه گازهای خروجی از سیستم خارج می گردد. لذا خوراک با حداقل میزان گوگرد برای فرایند کک سازی مناسب تر می باشد.

با توجه به نتایج حاصله نمونه C.F.O دارای محتوای گوگرد نسبتاً پایینی است و کک حاصله از نمونه SMTAR دارای محتوای گوگرد متوسط می باشد.

اندازه گیری دانسیته توده هم برپایه روش استاندارد ASTM C-599 انجام شده است. در این روش دانسیته مواد گرافیتی و کربنی به وسیله اندازه گیری جرم در هوای $25 \pm 5^{\circ}C$ محاسبه می شود و نتایج حاصل از این اندازه گیری در جدول ۲-۶ ارائه شده است.

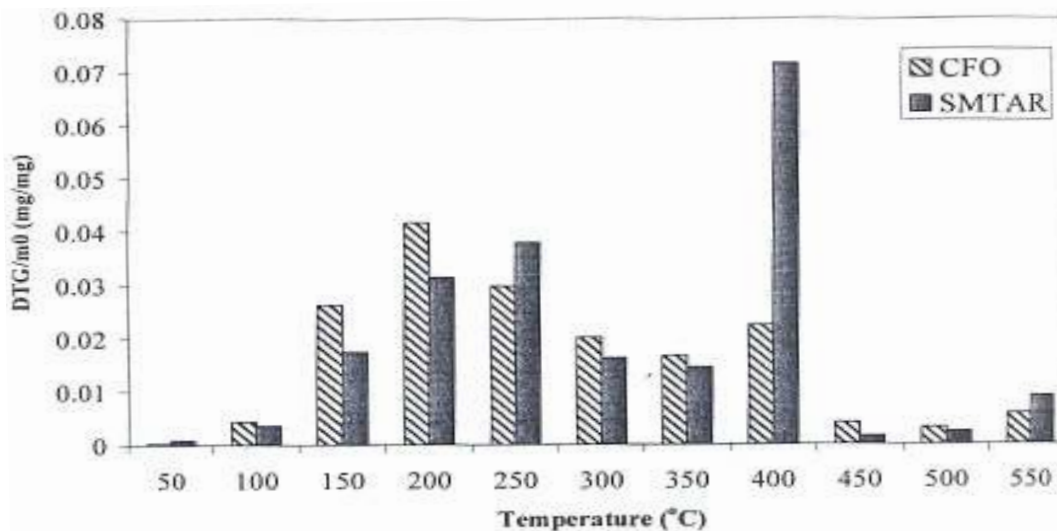
جدول ۲-۶ مقادیر دانسیته توده اندازه گیری شده برای دو نمونه کک تولیدی

خوراک مصرفی	دانسیته توده (گرم بر سانتی مترمکعب)
SMTAR	۰/۹۸۷
C.F.O	۱/۲۱

۲-۵- بررسی رفتار حرارتی خوراک در فرایند تولید کک نفتی

جهت بررسی رفتار حرارتی خوراک مورد مطالعه و شرایط خروج گاز در طی حرارت دهی آن از آنالیز حرارتی (Thermogravimetry) استفاده شده است. به این ترتیب که حدود ۳۰-۲۷ میلی گرم از نمونه تحت اتمسفر نیتروژن (150 ml. min^{-1}) در یک ظرف آلومینیومی کوچکی داخل کوره دستگاه آنالیز حرارتی قرار داده شد و تحت شدت حرارت خطی ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ سانتی متر بر دقیقه دمای آن از $35^{\circ}C$ به $600^{\circ}C$ افزایش داده شد و هدر رفت وزنی (سیگنال TG) و سرعت هدر رفت وزنی (سیگنال DTG) و تغییرات ولتاژ دستگاه به عنوان تابعی از دما و زمان ثبت گردید و آنالیزهای مربوط به روی داده ها انجام شد.

با توجه به اینکه خروج گازها در طی حرارت دهی بر روی کیفیت کک نهایی تاثیر گذار می باشد. نتایج حاصل از این روش به صورت نمودار ستونی در شکل ۳ نشان داده شده است. با مقایسه این شکل با دیاگرام های مرجع می توان نتیجه گیری نمود که خروج گازها در طی حرارت دهی خوراک C.F.O مناسب تر از فرایند مشابهی است که بر روی خوراک SMTAR انجام می شود.



شکل ۳- مقایسه رفتار حرارتی دو خوراک C.F.O و SMTAR

۳- مقایسه آنالیز کک نفتی تولید شده با نمونه های خارجی

با توجه به مطالعات و بررسی های انجام گرفته در زمینه تولید کک نفتی با استفاده از فرایند تاخیری، محدوده استاندارد برای آنالیز کک نفتی مطابق جدول ۳-۱ ارائه شده است. در این راستا جهت مقایسه کیفی کک نفتی تولید شده در این پروژه تحقیقاتی، آنالیز کک نفتی تولید شده از نمونه C.F.O به همراه نمونه های کک نفتی تولید شده در آمریکا و آلمان در جدول ۳-۲ آورده شده است [۴].

جدول ۳-۱ ترکیب درصد کک نفتی تولید شده داخلی در مقایسه با نمونه های خارجی

اجزا (درصد وزنی)	داخلی	آلمان	آمریکا	محدوده استاندارد
خاکستر	۰/۳۷	۰/۲۶	۰/۷۳	۰/۱-۱
سولفور	۲/۰۷	۰/۶۴	۱/۰۲	۰/۲-۶
دانسیته توده	۱/۲۱	-	-	۱/۲-۱/۶
کربن ثابت	۸۷/۳	۸۸/۲	۸۸/۶	۸۰-۹۵

با توجه به نتایج برخی از خواص کک آزمایشگاهی تهیه شده در این تحقیق، با توجه به خواص کک نفتی حاصل از فرایند تاخیری که محدوده استاندارد این خواص در مرجع [۴] آورده شده است، ملاحظه می شود که نمونه کک تولید شده در این تحقیق دارای خواص مطلوبی می باشد. همچنین محصول این تحقیق در خواص مذکور با نمونه های کشورهای آلمان و آمریکا قابل مقایسه می باشند. تفاوت اندکی که در مقادیر جدول ۳-۱ مشاهده می شود را می توان ناشی از متفاوت بودن ترکیب خوراک های اولیه دانست.



۴- نتیجه گیری

هدف اصلی این پروژه تحقیقاتی تولید آزمایشگاهی کک نفتی از پس ماندهای نفتی داخلی بوده است. از بین دو نمونه استفاده شده، راندمان کک شوندگی نمونه C.F.O نسبت به نمونه SMTAR بیشتر می باشد. مقدار گوگرد در کک نفتی متناسب با میزان گوگرد در خوراک اولیه می باشد. در صورتی که میزان گوگرد و خاکستر در کک نفتی بالا باشد، این نوع کک به عنوان سوخت می تواند استفاده شود. با توجه به نتایج، کک نفتی تولید شده از خوراک C.F.O، میزان گوگرد و خاکستر کمتری در مقایسه با خوراک SMTAR دارد. از آنجایی که خروج گازها در طی حرارت دهی بر روی کیفیت کک نهایی تاثیر گذار می باشد. با بررسی رفتار حرارتی خوراک ها در فرایند تولید کک، مشاهده شد که خروج گازها در طی حرارت دهی خوراک C.F.O مناسب تر از فرایند مشابهی است که بر روی خوراک SMTAR انجام می شود.

در نهایت با مقایسه ای که از کک نفتی تولید شده با نمونه های مشابه خارجی به لحاظ کیفی انجام گرفته است، می توان نتیجه گرفت که امکان تولید کک نفتی با کیفیت مناسب در کشورمان وجود دارد و می توان با ساخت واحدهای کک سازی، صنایع داخلی کشور را از واردات این محصول بی نیاز کرد.

منابع

- 1- Guthrie and Virgil, Petroleum coke, Petroleum Products Handbook, McGraw Hill Book Company, 1960.
- 2- S .B. Heck , "Process Design of a Modern Delayed Coker", Published by American Petroleum Institute, vol.52, 1972, p.1 .
- 3- J. H. Waller , "Petroleum coke : A supply/Demand outlook", Chemical engineering progress, February 1987, p.14 .
- 4- No problem with Petcoke, Fuel Technology, 2002.
- 5- A. Paul, J. Ellis Christopher, "Delayed coking Fundamentals", Prepared for presentation at the ICHE 1998 Spring, Nation Meeting New Orleans, LA March 8-12, 1998.
- 6- J. J. Macketta , Encyclopedia of Chemical Processing and Design, vol.10, p.15 .
- 7- V. James , U. S. Patent 5874294, 1997.
- 8- Roskill Information Services, Ltd, " The Economics of petroleum coke " , 4th edition, 2003, UK.
- 9- S.C. SPENCER, " Petroleum Coke ", Process Economics Program Report 72, oct 1971, Stanford Research Institute I Menlo Park, California.
- 10- D. Belitskus, D. J. Danka, "The effect of petroleum coke properties on carbon anode quality", journal of metallurgy, (JOM), 1988, p.33.
- 11- Zhanacheng, G.; Huiqing, T.; Junli, L., "Desulfurization of Coke by Recycling CoG in Coking Process", Fuel, 84, 2005, 893-901.