Archive of SID

بررسی روش‌های کاهش مقدار روغن سبز در واحد بنزین‌سازی شرکت‌های پالایش نفت

اسداله کریمی[1*]، حمیدرضا محمدمرادی[2]

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه مراغه

۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشگاه مراغه

پیام‌نگار: a.karimi@maragheh.ac.ir

چکیده

فراوردهٔ بنزین به‌عنوان یکی از محصولات با ارزش افزودهٔ بالا در سبد محصولات پالایشگاهی مورد توجه بسیار است. تولید هرچه بیشتر این فراورده با توجه به مسائل مختلف کشور به یک امر حیاتی تبدیل شده است؛ امروزه بعضی از واحدهای بنزین‌سازی، تحت شعاع تولید روغن سبز در واحد هستند. روغن سبز ماده‌ای با گران‌رَوی و نقطهٔ جوش بالا است که در داخل لوله‌ها، کمپرسور و واکنشگاه‌ها رسوب کرده، عملیات فرایندی را مختل می‌کند. همچنین باعث مسموم‌شدن کاتالیست‌های واحدهای مختلف می‌شود. روغن سبز، ترکیبی از مولکول‌های بَسپاری‌شده با زنجیرهٔ طولانی است که به‌وسیلهٔ بَسپارش ترکیبات کلریدی هیدروکربن‌دار و یا بَسپارش این ترکیبات با ترکیبات غیراشباع، تشکیل می‌شود. هدف از این مطالعه بررسی روش‌های کاهش تولید روغن سبز با استفاده از فرایند تحلیل سلسله‌مراتبی است؛ فرایند تحلیل سلسله‌مراتبی یک روش تصمیم‌گیری، براساس معیارهای مختلف به‌منظور دستیابی به نتایج منطقی است، که به کمک نرم‌افزار Expert Choice انجام شده است. هزینه، امکان‌سنجی فنی اجرایی، بازدهی و ملاحظات زیست‌محیطی به‌عنوان معیارهای این فرایند انتخاب شده است. همچنین سه جاذب آلومینای فعال‌شده، آلومینای ارتقا یافته و ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده به‌عنوان گزینه‌های فرایند تحلیل سلسله‌مراتبی انتخاب شدند. پس از بررسی و مقایسهٔ زوجی معیارها و سه گزینهٔ ممکن در نرم‌افزار جاذب ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده به‌عنوان بهترین جاذب با ۳۵/۳ درصد ارجحیت نسبت به دیگر جاذب‌ها انتخاب شد. همچنین معیار هزینه و ملاحظات زیست‌محیطی به ترتیب دارای ۳۲/۶ و ۲۸/۴ درصد ارجحیت بودند.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۲/۱۴

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۲/۲۷

شماره صفحات: ۶ تا ۱۴

کلیدواژه‌ها: روغن سبز، جاذب، واحد بنزین‌سازی، آلومینا

۱. مقدمه

شرکت‌های پالایش نفت سهم بسزایی در رونق اقتصادی کشور ایفا می‌کنند؛بنابراین لازم است این شرکت‌ها با توجه به مسائل پیش‌روی کشور دارای بیشترین بهره‌وری باشند. برای اینکه واحدهای پالایشگاهی از بازدهی بالایی برخوردار باشند، باید در شرایط بهینهٔ خود فعالیت کنند. در نسل‌های اولیه پالایشگاه‌هایی که

* مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

www.SID.ir

e of SID

به پالایشگاه‌های تاپینگ[1] و هیدرواسکیمینگ[2] معروف بودند، صرفاً به واحدهای تقطیر اتمسفریک[3] و واحدهای تولید نفتا و برخی واحدهای تصفیه با آب محدود بودند[۱]. ولی امروزه عملیات پالایشگاهی بسیار پیچیده است. از مهمترین ارکان یک پالایشگاه، تبدیل هرچه بیشتر نفت خام به فراورده‌های با ارزش افزودهٔ بالا و درنظر گرفتن جنبه‌های اقتصادی آن است. شمار فراورده‌های سوختی همچون بنزین، سوخت جت و نفت سفید محدود است، ولی بررسی‌ها نشان می‌دهند که بیش از ۲۰۰۰ فراوردهٔ نفتی با مشخصات ویژه در شرکت‌های پالایش تولید می‌شود[۲]. اگرچه شرکت‌های پالایش فراورده‌های مختلف تولید می‌کنند، ولی حجم زیادی از برش‌های نفتی سنگین است و ارزش اقتصادی چندانی ندارد؛ در این میان سوخت‌هایی همچون بنزین، گازوئیل و جت از ارزش افزودهٔ بالایی برخوردار هستند[۳]. انتظار می رود با توجه به عمر چاه‌های نفت خام، کیفیت نفت‌های خام مورد فراورش، به‌تدریج کاهش یابد و محتوای گوگرد و چگالی آن‌ها افزایش یابد. چگالی‌های بالاتر به معنی آن است که عمدهٔ نفت خام در بالاتر از ۵۰۰ °C به جوش آید. این وضعیت مستلزم ایجاد پالایشگاه هایی مدرن با ماشین‌آلات اضافی است[۴].

بنزین یکی از فراورده‌های سوختی مطلوبی است که مصرف آن در کشور ما به بیش از ۹۰ میلیون لیتر در روز می‌رسد؛ بیشتر پالایشگاه‌های نفت خام دو یا سه‌نوع بنزین تولید می‌کنند که می‌توان به بنزین بدون سرب معمولی و بنزین سوپر اشاره کرد. فرق اساسی سوخت‌های عادی و سوپر در عملکرد ضد کوبهٔ آنها است. بنزین مخلوط پیچیده‌ای از هیدروکربن‌هایی است که گسترهٔ نقطهٔ جوش آن‌ها بر اساس روش ASTM[4] بین ۳۸ °C-۲۰۵ است[۵]. با در نظرگرفتن کیفیت محصولات و مقررات زیست‌محیطی (همچون یورو[5] ۴ و ۵) چالش‌های مربوط به پالایش نفت اندک اندک افزایش می‌یابد[۶]. واحدهای مختلف پالایشگاهی مانند واحد CCR[6] از گاز هیدروژن (طی مراحل هیدروترتینگ[7])، بسیار استفاده می‌کنند. فرآیند اصلاح کاتالیستی از اصلی ترین منابع تولید هیدروژن در یک پالایشگاه است. با این‌حال، تولید هیدروژن خالص یک عملیات بسیار سخت است. به این‌ترتیب، باید برای حفاظت بستر کاتالیستی در هیدروتیرتورها از غیر فعال شدن (مسمومیت)، اقداماتی انجام شود[۷].

یکی از مشکلات پیش روی شرکت پالایش در واحدهای بنزین‌سازی به آلودگی با هیدروژن کلرید مربوط می‌شود؛ مسائل اصلی ناشی از این آلودگی عبارتند از: سمی شدن کاتالیست‌ها، افزایش افت فشار در برخی از واحدها مانند کمپرسور، خوردگی بخش‌های خاص سامانه و تشکیل ماده‌ای به نام روغن سبز[8][۸]. هیدروژن کلرید به‌عنوان یک سم برای کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل و پالادیوم عمل می‌کند[۹].

با ترکیب شدن هیدروژن کلرید با آمونیاک، ماده‌ای گرانرو شبیه آمونیوم کلرید (NH_4Cl یا به‌عبارتی روغن سبز) به‌وجود می‌آید. آمونیوم کلرید با توجه به ساختار شیمیایی آن به راحتی می‌تواند در سامانه های عملیاتی مختلف رسوب کند و باعث ایجاد شاخه‌هایی شود که در پایان می‌تواند منجر به توقف کل واحد عملیاتی شود. تشکیل آمونیوم کلرید یک فرآیند برگشت‌پذیر است و به‌شدت به درجهٔ حرارت وابسته است. در واکنش‌های گرمازا، دمای بالا، تعادل را به‌سمت تولید واکنش دهنده‌ها (هیدروژن کلرید و آمونیاک) تغییر می‌دهد. به این‌ترتیب در شرایط عملیاتی (دما بالا)، در واحد اصلاح کاتالیستی آمونیوم کلرید مشکل‌ساز نیست. با این حال، در قسمت‌های پایین‌دست برج، که دمای آن کمتر از ۱۰۰ °C است، روغن سبز به صورت پایدار باقی‌می‌ماند و در سیستم‌های جداسازی، مبدل‌های حرارتی، کمپرسورها و پمپ‌ها تجمع پیدا می‌کند. علاوه بر این، روغن سبز به شکل یک پوستهٔ جامد در بالای بسترهای نگهدارندهٔ کلرید ایجاد می‌شود که سبب کاهش قابل توجه فشار روی آنها می‌شود[۹]. تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف ترکیب روغن سبز ارائه شده است که متأسفانه هیچ‌کدام راهکار عملی و صددرصدی برای حذف و یا کاهش روغن سبز نیست. یکی از این روش‌ها تغییر شرایط عملیاتی از جمله دما است که با توجه به محدودیت‌های فرایندی در برج‌های مختلف این روش چندان عملی و کاربردی نیست. با توجه به شرایط حاکم بر واحد، استفاده از جاذب‌های گوناگون می‌تواند راهکار مناسبی باشد؛ باید جاذبی در فرایند استفاده گردد که بتوان آن را در بستر کاتالیستی جاگذاری و از آن استفاده کرد.

1. Topping
2. hydroskimming
3. ADU
4. American Society for Testing and Materials
5. Euro 4, Euro 5
6. Catalytic Cracking Reformer
7. Hydrotreater
8. Green Oil

www.SID.ir

Archive of SID

یکی از این جاذب‌ها آلومینای فعال است که به‌طورگسترده‌ای به‌عنوان بستر کاتالیستی و جاذب استفاده می‌شود. از جمله مهمترین کاربردهای این ماده می‌توان به: ایزومریزکردن نرمال بوتان[۱۰]، شکستن آلکان‌های زنجیرکوتاه، دی‌هیدروکلروناسیون[1] کلروآلکان‌ها و همچنین حذف فلوراید، آرسنیک، سلنیوم، بریلیم و دیگر مواد طبیعی آلی از آب اشاره کرد. هنگامی‌که در مورد کلریدها و به‌ویژه حذف هیدروژن کلرید مشکلاتی در پالایشگاه‌ها رخ می‌داد، آلومینای فعال به‌عنوان یک جاذب بالقوه در نظر گرفته می‌شد، در واقع اولین راه حل تجاری و عملیاتی، استفاده از آلومینای فعال است. آلومینای فعال ماده‌ای بسیار متخلخل با سطح وسیع است. در عین حال، سازوکار جذب هیدروژن کلرید روی آلومینای فعال نیز متکی بر جذب شیمیایی است. با توجه به اثرات کمک‌کنندهٔ جذب فیزیکی و جذب شیمیایی، سطح و ریخت شناسی[2] آلومینا نقش مهمی در افزایش ظرفیت جاذب برای حذف هیدروژن کلرید دارد. جذب فیزیکی به‌دلیل تعامل بین مولکول قطبی هیدروژن کلرید و محل‌های قطبی روی سطح آلومینا (به‌عنوان مثال گروه‌های هیدروکسیل) اتفاق می‌افتد. با این‌حال، جذب شیمیایی هیدروژن کلرید روی سطح آلومینا وجود دارد و این امر از طریق دو مسیر مختلف رخ می‌دهد: نخست تفکیک هیدروژن کلرید در جفت‌های Al-O با تشکیل گونه‌های Al-Cl و دومی یک گروه هیدروکسیل جدید و جداسازی هیدروژن کلرید در Al-OH با تشکیل گونه‌های Al-Cl و آب[۱۱]. به طورکلی، آلومینای فعال دارای یک ظرفیت جذب متوسط برای کلریدها است که از ۵ تا ۱۰ درصد وزن آن متفاوت است. برتری استفاده از این جاذب برای حذف کلریدها برگشت‌پذیری جاذب است که بیشتر هیدروژن کلریدها با دما حذف می‌شوند، همچنین هزینهٔ نسبتاً کم آلومینای فعال در مقایسه با سایر مواد جاذب مورد استفاده است.

آلومینای فعال ارتقاءیافته یک مادهٔ جامد با سطح گسترده است که با اشباع‌شدن آلومینای فعال‌شده با مقادیر مختلف اکسیدهای قلیایی یا قلیایی خاکی همگذاری می‌شود. برخلاف جذب در آلومینای فعال، جذب هیدروژن کلرید در آلومینای فعال ارتقاءیافته، کمتر به جذب فیزیکی و بیشتر به جذب شیمیایی متکی است. جذب فیزیکی هیدروژن کلرید روی گروه‌های هیدروکسیل سطح آلومینای فعال انجام می‌شود، در حالی‌که جذب شیمیایی روی سطح ارتقادهنده‌ها اتفاق می‌افتد که معمولاً واکنش شیمیایی برگشت‌ناپذیر انجام می‌گیرد. آلومینای ارتقا یافته می‌تواند در دماهای بالاتر استفاده شود؛ زیرا بازده آن بسیار بالاتر از آلومینای فعال است. با این‌حال، اگر در دمای پایین استفاده شود، می توان ظرفیت جذب آن را با تهیهٔ مواد دارای سطح تماس بالا افزایش داد. در طول سال‌ها، تعادل بین جذب شیمیایی و فیزیکی در این فناوری تغییرکرده است، ظرفیت کل کلر مشتق‌شده از تعادل این دو سازوکار جذب در محدودهٔ ۱۴-۱۲ درصد وزنی قراردارد. علاوه براین، ظرفیت نگهداری کلراید آلومینای فعال ارتقا یافته می‌تواند تا ۲۴ درصد وزن آن باشد[۶]، که این میزان با افزایش محتوای ارتقادهنده به‌دست می‌آید.

ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده[3] یک جاذب مبتنی بر آلومینا است، که آغشته به اکسیدهای فلزی و ارتقا یافته با فسفات و یا آمین‌های آلی است. به دست‌آوردن یک جاذب که ظرفیت نگهداری هیدروژن کلرید زیادی داشته باشد و در عین حال گرایش کمتری به تشکیل روغن سبز داشته‌باشد به طورکامل با این جاذب پوشش داده می‌شود. ارتقادهنده‌های قلیایی، از فسفات‌ها و آمین‌ها اسیدیتهٔ ذاتی آلومینا را خنثی می‌کند و به‌طور ضمنی حساسیت جاذب را به تشکیل روغن سبز کاهش می‌دهد[۱۲]. در این‌مقاله با توجه به مطالعات انجام‌شده سه گزینهٔ[4] آلومینای فعال، آلومینای فعال ارتقا یافته و ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده برای گزینش بهترین جاذب در فرایند تحلیل سلسله مراتبی[5] (AHP) انتخاب شد. همچنین با توجه به مسائل موجود در واحدهای فرایندی چهار معیار[6] هزینهٔ تمام‌شده، بازدهی جاذب، امکان‌سنجی فنی و اجرایی و ملاحظات زیست‌محیطی برای انتخاب بهترین‌گزینه در فرایند AHP مورد تجزیه و تحلیل قرارگرفتند.

۲. روش‌کار

برای مقایسه میان این روش‌ها از فرآیند تحلیل سلسله‌مراتبی استفاده شده‌است. فرایند سلسله‌مراتبی تحلیلی (AHP) یک‌روش ساختاری برای سازماندهی و تجزیه و تحلیل تصمیم‌های پیچیده،

1. Dehydrochlorination
2. Morphology

3. Blachman
4. Alternatives
5. Analytical Hierarchy Process
6. Criteria

www.SID.ir

e of SID

مبتنی بر ریاضیات و روانشناسی است. این‌روش نخستین‌بار در دهۀ ۱۹۷۰ به‌وسیلۀ توماس‌ال ساعتی ابداع شد. AHP براساس نظریۀ تخمین نرخ – مقیاس پایه‌گذاری شده است و در زمینه‌های مختلف علوم به‌کار گرفته می‌شود؛ همچنین این‌روش بر اساس مقایسۀ زوجی بنا نهاده شده‌است و امکان بررسی سناریوهای مختلف را به مدیران و برنامه‌ریزان می‌دهد[۱۰]. روش AHP براساس ارزیابی با چندمعیاره با در نظرگرفتن اثر همزمان کلیۀ معیارهای تأثیرگذار فرایند، اولویت هریک از گزینه‌ها را بررسی و درپایان گزینۀ پسندیده را تعیین می‌کند. ساختار سلسله‌مراتبی شامل چندمرحله است: گام نخست شامل ایجاد یک‌ساختار کلی است که در آن هدف (سطح اول)، معیارها (سطح دوم) و گزینه‌ها (سطح سوم) نشان داده می‌شوند لازم به ذکر است که مابین سطح دو و سطح سه می‌تواند زیرمعیار نیز قرارگیرد[۱۱]. روش تحلیل سلسله‌مراتبی براساس مقایسۀ زوجی است، به‌طوری‌که قضاوت و محاسبات را ساده‌تر می کند و میزان سازگاری و ناسازگاری عملکرد را نشان می‌دهد. با این‌روش تصمیم های غیرساختاری و پیچیده را می‌توان در نظر گرفت. مراحل کار در روش AHP، با تعیین عناصر تصمیم‌گیری و ارجحیت دادن به آن‌ها آغاز می‌شود و شامل سه مرحلۀ اساسی ساختن روندنمای سلسله‌مراتبی، تعیین ضریب اهمیت معیارها و زیرمعیارها، و تعیین اولویت گزینه‌ها است. قضاوت در این‌روش می‌تواند برمبنای دستی و نرم‌افزاری رقم بخورد؛ که روش نرم افزاری به‌دلیل کاهش خطای انسانی از دقت بالایی برخوردار است. نرم افزار اکسپرت چویس[1] ابزاری ساده و پرکاربرد برای تصمیم‌گیری با چندمعیار است که در فرایند تحلیل سلسله‌مراتبی به‌کار گرفته می‌شود. نرم‌افزار اکسپرت چویس روشی بی‌همتا برای استفاده از سنجش دو به دو (یا زوجی) است که می‌تواند نتایج دقیق‌تر و مناسب‌تری ارائه نماید. همان‌گونه که اشاره شد، در نرم‌افزار اکسپرت چویس می‌توان ارجحیت‌ها را براساس زوجی مقایسه کرد، همچنین در این نرم‌افزار تحلیل حساسیت تصمیم‌گیری نسبت به تغییرات در شاخص‌های مسأله، بررسی می‌شود [۱۵-۱۳]. مقایسۀ زوجی در نرم‌افزار اکسپرت چویس براساس شاخص‌های مختلفی همچون عددی، گرافیکی و حروفی انجام می‌شود، که شاخص‌های زوجی عددی به‌علت سهولت درک، بیشتر استفاده می‌شود. این شاخص‌ها در جدول (۱) آورده شده‌است[۱۳].

جدول ۱. مقیاس سنجش زوجی به‌شیوۀ عددی.

مقدار	اهمیت
۱	به یک‌اندازه ترجیحی
۳	تا حدودی ترجیحی
۵	به‌شدت ترجیحی
۷	بسیار ترجیحی
۹	بسیار بسیار ترجیحی
۲، ۴، ۶ و ۸	اهمیت بین مقدارهای فوق

در این‌تحقیق سطح اول (هدف) پیداکردن مناسب‌ترین جاذب برای حذف و یا کاهش تولید روغن سبز در واحد بنزین‌سازی است. برای سطح دوم چهار شاخص انتخاب شده است که بازدهی، هزینه، ملاحظات زیست‌محیطی و امکان‌سنجی فنی و اجرایی به‌عنوان معیارهای این فرایند برگزیده شده‌اند. این چهار معیار به دلایل زیر بسیار مورد توجه هستند. طبیعتاً یکی از مهمترین شاخص‌ها برای انتخاب هر روشی بازدهی آن روش است؛ هرچه بازدهی بیشتر باشد شرایط فرایند آرمانی‌تر خواهد بود. اندیشه‌ها از نظر اقتصادی زمانی کارایی لازم را دارند که منافع حاصل از آن‌ها بیش از هزینه‌های آن‌ها باشد، پس کارآمدترین روش آن است که بالاترین تفاوت بین این دو مقدار به‌وجود بیاید.

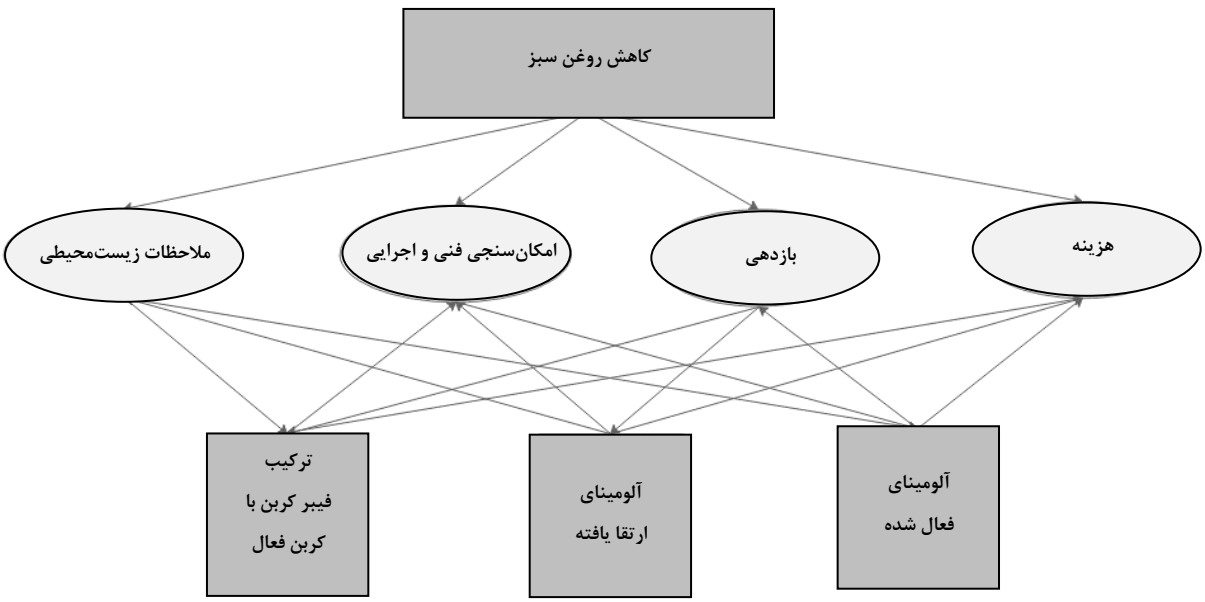
امروزه بشر باخطرهای زیست‌محیطی بسیاری روبرو است؛ بنابراین ملاحظات زیست‌محیطی یکی از ارکان اصلی انجام هر فرایندی است. در این‌مرحله باید بررسی های لازم برای نیل به استانداردهای زیست‌محیطی انجام شود. در سطح سوم آلومینای فعال‌شده، آلومینای ارتقایافته، روش ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده به‌عنوان سه‌گزینه در نظر گرفته شده‌است. همچنین با توجه به بومی نشدن بعضی از جاذب‌ها معیار امکان‌سنجی فنی و اجرایی به یکی از اولویت‌های انجام هر پروژه‌ای در ایران تبدیل شده‌است. با توجه‌به معیار امکان‌سنجی فنی می‌توان سه‌گزینۀ آلومینای فعال‌شده، آلومینای ارتقایافته و ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده بررسی و تجزیه و تحلیل شد. در آلومینای فعال‌شده برای حذف هیدروژن کلرید از هر دو جریان گاز و مایع استفاده می‌شود. با این‌حال، برخی ادعا می‌کنند که این جاذب درکاربردهای فاز مایع تاحدودی ناکارآمد است. این رفتار بیشتر برای سامانه‌های مایع با

1. Expert Choice

www.SID.ir

Archive of SID

سطوح هیدروژن کلرید کم است. همان‌گونه که هیدروژن کلرید با جذب فیزیکی و شیمیایی برروی سطح آلومینای فعال‌شده حذف می‌شود، فرایند کلی در درجهٔ حرارت پایین‌تر بهتر رخ می‌دهد. در درجهٔ حرارت بالاتر، هیدروژن کلرید، بیشتردر سطح آلومینا تغییر شیمیایی می‌دهد و ظرفیت تئوری جاذب کاهش می‌یابد. در دمای پایین، جذب فیزیکی ایجادمی‌شود، این موضوع به شدت تحت تأثیر تراکم سطحی گروه هیدروکسیل قرار دارد. برخلاف جذب روی اکسیدهای فلزی، جذب هیدروژن کلرید روی آلومینای فعال به‌شدت تحت تأثیر حضور آب در سامانه است. این امر را می‌توان به‌سادگی با این واقعیت توضیح داد که مولکول آب، قطبی است و قطبیت آب نسبت به هیدروژن کلرید بیشتر است. این بدان معنی است که آب با هیدروژن کلرید_ برای جذب بر روی گروه‌های هیدروکسیل فعال سطح آلومینای فعال_، رقابت می‌کند. با این‌حال، لازم است ذکر شود که آلومینای فعال ظرفیت حذف هیدروکربن‌های کلریدی را ندارد و به‌دلیل طبیعت اسیدی، گرایشی نسبتاً بالا برای تشکیل روغن سبز دارد[۱۰]. مقدار اکسیدهای فلزی آغشته به سطح آلومینا باید به طورکامل کنترل شود تا محصول نهایی در کاربردهای صنعتی استفاده شود. آلومینای فعال ارتقایافته نیز مانند آلومینای فعال، می‌تواند به‌عنوان جاذب در سامانه‌های گاز و مایع استفاده شود. اگرچه میزان جذب کلرید مایع برروی آلومینای فعال ارتقایافته بالاتر از آلومینای فعال است؛ که علت آن میزان بالای واکنش شیمیایی است، اما هنوز محدودیت‌های نفوذ مادهٔ جذب‌شونده از راه لایهٔ مایع تشکیل‌شده بر روی سطح جامد وجود دارد. ارتقا آلومینای فعال با اکسید فلزی عملکرد جاذب را نسبت‌به کلرایدهای هیدروکربن‌دار بهبود می‌بخشد و همچنین ظرفیت کل نگهداری کلراید را افزایش می‌دهد. توانایی این‌جاذب برای حذف برخی از کلریدهای آلی سبک، همراه با هزینهٔ تااندازه‌ای کم آن در مقایسه با سایر جاذب‌ها مورد توجه است. با این‌حال، ارتقای آلومینای فعال با اکسید فلزی، مشکل تشکیل روغن سبز را به‌طور کامل حل نمی‌کند[۱۱]. بستر آلومینا با فسفات‌ها و یا آمین‌های آلی ارتقا داده می شود؛ چون بازده آن‌ها برای حذف هیدروژن کلرید ثابت شده‌است و توانایی کاهش غلظت آلودگی زیر ppmv[1] ۱ را دارند و همچنین به تشکیل واکنش‌های بَسپارش تمایل ندارند. تشکیل روغن سبز با ارتقای آلومینای فعال با دی اتانولین[2] کاهش می‌یابد، درحالی‌که ارتقای آن با فسفات‌ها (Na_3PO_4 و K_3PO_4) ظرفیت نگهداشتی جاذب را برای کلریدها افزایش می‌دهد[۱۲]. با توجه‌به مطالب ذکر شده می‌توان روندنمای فرایند تحلیل سلسله‌مراتبی را در شکل (۱) نشان داد، که در آن معیارها و گزینه‌های فرایند کاهش مقدار روغن سبز و ارتباط مابین آنها آورده شده‌است.



شکل ۱. روندنمای روش تحلیل سلسله‌مراتبی برای کاهش مقدار روغن سبز.

1. Parts per Million by Volume

2. DEA

www.SID.ir

e of SID

۳. نتایج و بحث

براساس مطالب عنوان‌شده در بخش مقدمه و روش کار برای هریک از جاذب‌ها و با توجه به چهار معیار انتخابی در این‌پژوهش، سنجش زوجی میان معیارها (هزینه، بازدهی و دیگر معیارها) و گزینه‌ها انجام‌شد. بر طبق اهمیت اعداد در جدول (۱) برای هریک از معیارها، سنجش عددی میان هر کدام انجام گرفت. به‌خودی‌خود در هر فرایندی جنبه یا معیار اقتصادی نسبت به دیگر شاخص‌ها در اولویت قرار دارد؛ به‌همین دلیل اولویت عددی معیار هزینه، براساس مقالات نسبت به سایر معیارها (به‌جز معیار ملاحظات زیست‌محیطی) به‌شدت ترجیحی انتخاب می‌شود. در انجام فرایندها معیار هزینه در مقابل معیار ملاحظات زیست‌محیطی از اهمیت کمتری برخوردار است؛ چرا که امروزه التزام به مقررات زیست‌محیطی لازمهٔ انجام هر پروژهٔ شیمیایی است. همین امر باعث‌شده تا معیار هزینه تا حدودی ترجیحی نسبت به معیار ملاحظات زیست‌محیطی باشد. همچنین اجرای صحیح معیار ملاحظات زیست‌محیطی در هر فرایندی در مرحلهٔ امکان‌سنجی فنی و اجرایی باید لحاظ شود، که این امر موجب‌شده معیار ملاحظات زیست‌محیطی تا حدودی ترجیحی نسبت‌به معیار امکان‌سنجی فنی و اجرایی باشد. همچنین امکان‌سنجی فنی و اجرایی هر فرایندی به‌شدت بر روی بازدهی فرایند تأثیر خواهد گذاشت. توجه به همین نکته باعث شده است تا معیار امکان‌سنجی فنی و اجرایی فرایند تا حدودی ترجیحی نسبت‌به معیار بازدهی باشد، سپس این مقایسهٔ زوجی در نرم افزار اکسپرت چویس وارد و محاسبه شد. اولویت و اهمیت هر یک از معیارهای موجود براساس محدودیت‌ها و الزامات موجود در کاهش مقدار روغن سبز در جدول (۲) مقایسه شده است. چنان‌که از جدول (۲) مشخص است، میزان ناسازگاری[1] برای ۴ معیار در نظر گرفته شده در فرایند کاهش مقدار روغن سبز ۹ درصد به‌دست آمده است. در روش AHP، شاخصی به‌نام نرخ ناسازگاری به‌وسیلهٔ نرم‌افزار اکسپرت چویس محاسبه و اعلام می‌شود، که برای بررسی مفهوم پایایی استفاده می‌شود. در حالتی‌که ناسازگاری از حد نصاب بیشتر باشد، لازم است ارزیابی‌ها مجدد انجام شود. میزان ناسازگاری باید از ۱۰ درصد کمتر باشد. اگر این شاخص بیش از ۱۰ درصد باشد نشان می‌دهد که مقایسه‌های زوجی معقول و مناسب انجام نگرفته است؛ این بدین معنی است که قضاوت‌های انجام‌شده از هماهنگی زیادی برخوردار هستند.

مقایسهٔ زوجی معیارها در شکل (۲) به نمایش درآمده است؛ همان‌گونه که ملاحظه می‌شود هزینهٔ فرایند با بالاترین درصد (۳۲/۶ درصد) نسبت به سایر معیارها دارای بیشترین ارجحیت است و پس از آن معیار ملاحظات زیست‌محیطی، بازدهی و امکان‌سنجی فنی و اجرایی به ترتیب با ۲۸/۴، ۲۲ و ۱۷ درصد از ارجحیت‌های بعدی برخوردارند.

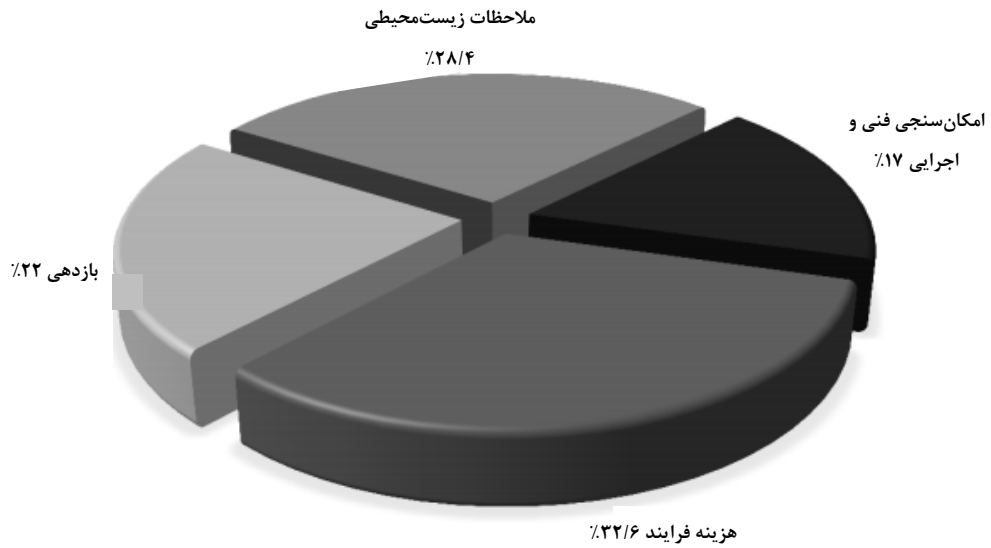
جدول ۲. مقیاس عددی سنجش زوجی معیارهای فرایند.

	هزینهٔ فرایند	بازدهی	ملاحظات زیست‌محیطی	امکان‌سنجی فنی و اجرایی
هزینهٔ فرایند	۱	۴	۳	۵
بازدهی		۱	۲	۱/۴
ملاحظات زیست‌محیطی			۱	۳
امکان‌سنجی فنی و اجرایی				۱
ناسازگاری (درصد)	۹			

1. Inconsistency

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲. نتایج به‌دست‌آمده از مقایسهٔ زوجی برای معیارها در فرایند کاهش مقدار روغن سبز.

لازم است تا برای یافتن گزینهٔ مناسب (جاذب) برای کاهش مقدار روغن سبز- با توجه‌به مطالب گزارش شده- مقیاس عددی سنجش زوجی برای گزینه‌ها بررسی شود (جدول (۳)). بنابراین برای مقایسهٔ زوجی میان گزینه‌ها باید به لحاظ برتری و کاستی هرکدام را بررسی کرد. علاوه‌بر گزارش های مختلف می‌توان اشاره کرد که آلومینا یک مادهٔ تااندازه ای ارزان با ظرفیت جذب متوسط برای هیدروژن کلرید است؛ بزرگترین کاستی این جاذب، گرایش به تشکیل روغن سبز است، که می‌تواند منجر به مشکلات عملیاتی شدید شود. آلومینا ثابت کرده‌است که در سامانه‌های جامد-گاز و مایع- جامد مؤثر است. با این‌حال، با توجه به اشباع سطح آن با هیدروکربن‌های مضر، که باعث محدودیت انتشار می‌شود، این ماده درکاربرد فاز مایع ترجیح داده نمی‌شود، به‌ویژه هنگامی‌که غلظت هیدروژن کلرید کم است. آلومینای ارتقایافته را می‌توان در دمای بالاتر استفاده‌کرد، ظرفیت جذب آن به‌وسیلهٔ اکسیدهای فلزی آغشته به سطح که به‌طور برگشت‌ناپذیری با هیدروژن کلرید واکنش نشان می‌دهد، افزایش می‌یابد. از آنجایی که جذب فیزیکی تقریباً از بین می‌رود و این مواد قابل بازیافت نیستند پس به معنی حذف آن‌ها به محض اشباع است. ارتقا با آمین‌ها و فسفات‌ها می‌تواند اسیدیتهٔ آلومینا را کاهش‌دهد، بنابراین گرایش به تشکیل روغن سبز را کاهش می‌دهد[۶].

جدول ۳. مقیاس عددی سنجش زوجی گزینه‌های فرایند.

	آلومینای فعال‌شده	آلومینای ارتقایافته	ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده
آلومینای فعال‌شده	۱	۱/۲	۱/۳
آلومینای ارتقایافته	ـــــ	۱	۲
ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده	ـــــ	ـــــ	۱
ناسازگاری (درصد)	۶		

www.SID.ir

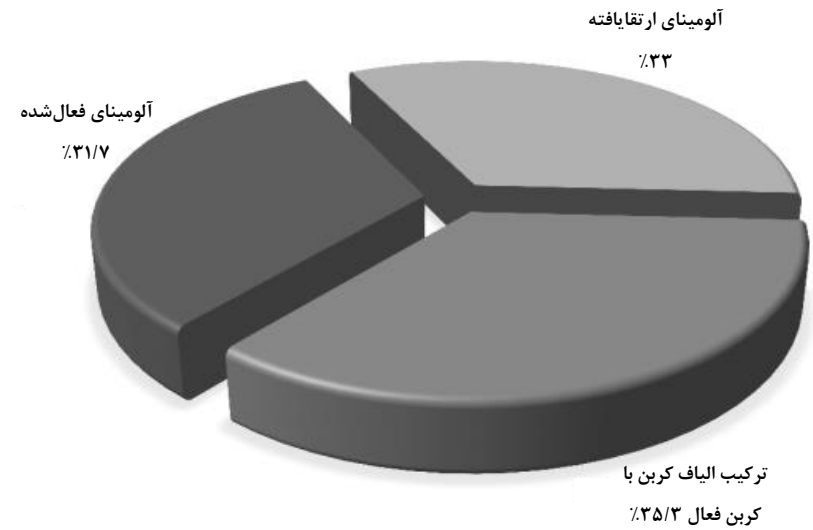
e of SID

با استناد به دلایل بالا مقایسهٔ زوجی گزینه‌ها در نرم افزار اکسپرت چویس انجام گرفت. روش ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده با ۳۵/۴ درصد نسبت‌به سایر گزینه‌ها بالاترین ارجحیت را داشت. بعد از این‌گزینه روش آلومینای ارتقا یافته دارای بیشترین اولویت است. یکی از مهمترین دلایلی که می‌توان اشاره کرد که باعث این ارجحیت می‌شود معیار قیمت کلی فرایند است که سبب می‌شود آلومینای ارتقایافته دارای کمترین ارجحیت باشد. نتیجهٔ این مقایسه در شکل (۳) ارائه شده‌است. همچنین میزان ناسازگاری[1] برای ۳ گزینه در نظر گرفته شده در فرایند کاهش مقدار روغن سبز ۶ درصد به‌دست آمده‌است.

پس از محاسبهٔ ضرایب نهایی برای تحلیل نهایی انتخاب روش مناسب برای کاهش مقدار روغن سبز، لازم است به بررسی میزان سازگاری در قضاوت‌ها پرداخت تا مطمئن شوند که ناهماهنگی در قضاوت‌ها به کمینه برسد.

۴. نتیجه‌گیری کلی

باید تولید روغن سبز به‌سبب زیان‌ها و کاستی‌هایی که در صنعت ایجاد می‌کند در واحدهای بنزین‌سازی کاهش یابد. در این‌مقاله، کاهش و یا حذف تولید روغن سبز به‌وسیلهٔ جاذب‌ها بررسی شد. به‌همین منظور، روش تحلیل سلسله‌مراتبی برای انتخاب صحیح و منطقی کاهش مقدار روغن سبز به‌کار گرفته‌شد. نتایج خروجی از نرم‌افزار اکسپرت چویس حاکی از این است که معیار قیمت دارای بیشترین ارجحیت (۳۲/۶ درصد) است. گزینهٔ ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده با بیشترین درصد (۳۵/۳ درصد) دارای بالاترین ارجحیت نسبت‌به بقیهٔ گزینه‌ها هستند. بنابراین جاذب ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده برای کاهش مقدار روغن سبز انتخاب شد. براساس بررسی‌های انجام شده، ضریب ناسازگاری فرایند تحلیل سلسله‌مراتبی برای این تجزیه و تحلیل کمتر از ۸ درصد است.



شکل ۳. نتیجهٔ به‌دست‌آمده از مقایسهٔ زوجی برای گزینه‌ها در فرایند کاهش مقدار روغن سبز.

مراجع

[1] ICCT (The International Council on clean trasportations), "Energy Economics Applied Optimization an Introduction To Petroleum Refining and the Production of Ultra Low Sulfur Gasoline and Diesel Fuel Petroleum Refining and the Production of Ulsg and Ulsd", (2011).

[2] Faustine, C., "Environmental Review of Petroleum Industry", p. 60, (2008).

[3] Sun, P., Elgowainy, A., Wang, M., Han, J., Henderson, R. J., "Estimation of U.S. refinery water consumption and allocation to refinery products", Fuel, Vol. 221, No. February, pp. 542–557, (2018).

1. Inconsistency

www.SID.ir

Archive of SID

[4] Luo, X., Wang, M., Li, X., Li, Y., Chen, C., Sui, H., "Modelling and process analysis of hybrid hydration-absorption column for ethylene recovery from refinery dry gas", Fuel, Vol. 158, pp. 424–434, (2015).

[5] Gary, J. H., Handwerk, G. E., Kaiser, M. J., PETROLEUM REFINING V.2.pdf.

[6] Kameda, T., Uchiyama, N., Yoshioka, T., "Treatment of gaseous hydrogen chloride using Mg-Al layered double hydroxide intercalated with carbonate ion", Chemosphere, Vol. 81, No. 5, pp. 658–662, (2010).

[7] Ghaemi, A., "Mathematical Modeling of Olefin Plant Acetylene Hydrogenation Reactor (Amir Kabir Petrochemical Complex)", Vol. 16, No. 95, (2018).

[8] Paereli, S., Sergiu, "Sorption of hydrogen chloride on solid sorbents", NTNU, Nor. Univ. Sci. Technol., No. June, pp. 1–94, (2015).

[9] Murthy, S. S., "Report on Hydrogen Storage and Applications Other Than", p. 200, (2016).

[10] Chiuta, S., Everson, R. C., Neomagus, H. W. J. P., Van Der Gryp, P., Bessarabov, D. G., "Reactor technology options for distributed hydrogen generation via ammonia decomposition: A review", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 38, No. 35, pp. 14968–14991, (2013).

[11] Werner, H. J., Rosmus, P., "Theoretical dipole moment functions of the HF, HCl, and HBr molecules", J. Chem. Phys., Vol. 73, No. 5, pp. 2319–2328, (1980).

[12] Lee, T., Ooi, C. H., Othman, R., Yeoh, F. Y., "Activated carbon fiber - The hybrid of carbon fiber and activated carbon", Rev. Adv. Mater. Sci., Vol. 36, No. 2, pp. 118–136, (2014).

[13] Schmoldt, D. L., Mendoza, G. A., Kangas, J., "Past Developments and Future Directions for the AHP in Natural Resources", pp. 289–305, (2001).

[14] Ghodsipur, S. H., "Multiple objective decision making (MODM)", Amirkabir University Press, Tehran, Iran, pp. 32-35, (2006).

[15] Ramanathan, R., "A note on the use of the analytic hierarchy process for environmental impact assessment", J. Environ. Manage. 63, pp. 27-35, (2001).

[16] Karimi, A., fatehifar, E., Alizade, R., Ahadzadeh, I., "Regeneration and Treatment of Sulfidic Spent Caustic using Analytic Hierarchy Process" Environmental Health Engineering and Management Journal. 3, pp. 203-208, (2016).

www.SID.ir