

بررسی روش‌های کاهش مقدار روغن سبز در واحد بنزین‌سازی

شرکت‌های پالایش نفت

اسداله کریمی^{۱*}، حمیدرضا محمدمرادی^۲

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه مراغه

۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشگاه مراغه

پیام‌نگار: a.karimi@maragheh.ac.ir

چکیده

فراورده بنزین به‌عنوان یکی از محصولات با ارزش افزوده 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 گران‌روی و نقطه جوش بالا است که در داخل لوله‌ها، کمپرسور و واکنشگاه‌ها رسوب کرده، عملیات فرایندی را مختل می‌کند. همچنین باعث مسموم شدن کاتالیست‌های واحدهای مختلف می‌شود. روغن سبز، ترکیبی از مولکول‌های تسپاری شده با زنجیره طولانی است که به‌وسیله تسپارش ترکیبات کلریدی هیدروکربن‌دار و یا تسپارش 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 فعال شده، آلومینای ارتقا یافته و ترکیب الیاف کربن با کربن فعال شده به‌عنوان گزینه‌های فرایند تحلیل سلسله‌مراتبی انتخاب شدند. پس از بررسی و مقایسه زوجی معیارها و سه گزینه ممکن در نرم‌افزار جاذب ترکیب الیاف کربن با کربن فعال شده 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

پیش‌روی کشور دارای بیشترین بهره‌وری باشند. برای اینکه واحدهای پالایشگاهی از بازدهی بالایی برخوردار باشند، باید در شرایط بهینه خود فعالیت کنند. در نسل‌های اولیه پالایشگاه‌هایی که

شرکت‌های پالایش نفت سهم بسزایی در رونق اقتصادی کشور ایفا می‌کنند؛ بنابراین لازم است این شرکت‌ها با توجه به مسائل

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

سخت است. به این ترتیب، 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^[۸]. هیدروژن کلرید به‌عنوان یک سم برای کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل و پالادیوم عمل می‌کند [۹].

با ترکیب شدن هیدروژن کلرید با آمونیاک، ماده‌ای گرانبه شبیه آمونیوم کلرید (NH_4Cl) یا به‌عبارتی روغن سبز، به‌وجود می‌آید. آمونیوم کلرید با توجه به ساختار شیمیایی آن به راحتی می‌تواند در سامانه‌های 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 درجه حرارت وابسته است. در واکنش‌های گرم‌زا، دمای بالا، تعادل را به سمت تولید واکنش دهنده‌ها (هیدروژن کلرید و آمونیاک) تغییر می‌دهد. به این ترتیب در شرایط عملیاتی (دما بالا)، در واحد اصلاح کاتالیستی آمونیوم کلرید مشکل‌ساز نیست. با این حال، در قسمت‌های پایین دست برج، که دمای آن کمتر از 100°C است، روغن سبز به صورت پایدار باقی می‌ماند و در سیستم‌های جداسازی، مبدل‌های حرارتی، کمپرسورها و پمپ‌ها تجمع پیدا می‌کند. علاوه بر این، روغن سبز به شکل یک پوسته جامد در بالای بسترهای نگهدارنده 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.

8. Green Oil

به پالایشگاه‌های تاپینگ^۱ و هیدرواسکیمینگ^۲ معروف بودند، صرفاً به واحدهای تقطیر اتمسفریک^۳ 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 افزوده بالا و در نظر 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 فراورده 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 افزوده بالایی برخوردار هستند [۳]. انتظار می‌رود با توجه به عمر چاه‌های نفت خام، کیفیت نفت‌های خام مورد فراورش، به تدریج کاهش یابد و محتوای گوگرد و چگالی آن‌ها افزایش یابد. چگالی‌های بالاتر به معنی آن است که عمده نفت خام در بالاتر از 500°C به جوش آید. این وضعیت مستلزم ایجاد پالایشگاه‌هایی 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 کوبه آنها است. بنزین مخلوط پیچیده‌ای از هیدروکربن‌هایی است که گستره نقطه جوش آن‌ها بر اساس روش ASTM^۴ بین $38-205^\circ\text{C}$ است [۵]. با نظر گرفتن کیفیت محصولات و مقررات زیست‌محیطی (همچون یورو^۵ ۴ و ۵) چالش‌های مربوط به پالایش نفت اندک اندک افزایش می‌یابد [۶]. واحدهای مختلف پالایشگاهی مانند واحد CCR^۶ از گاز هیدروژن (طی مراحل هیدروترتینگ^۷)، بسیار استفاده می‌کنند. فرآیند اصلاح کاتالیستی از اصلی ترین منابع تولید هیدروژن در یک پالایشگاه است. با این حال، تولید هیدروژن خالص یک عملیات بسیار

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

انجام می‌شود، در حالی که جذب شیمیایی روی سطح ارتقادنده‌ها 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 این حال، اگر در دمای پایین استفاده شود، می‌توان ظرفیت جذب آن را با تهیه مواد دارای سطح تماس بالا افزایش داد. در طول سال‌ها، تعادل بین جذب شیمیایی و فیزیکی در این فناوری تغییر کرده است، ظرفیت کل کلر مشتق شده از تعادل این دو سازوکار جذب در محدوده ۱۴-۱۲ درصد وزنی قرار دارد. علاوه بر این، ظرفیت نگهداری کلراید آلومینای فعال ارتقا یافته می‌تواند تا ۲۴ درصد وزن آن باشد [۶]، که این میزان با افزایش محتوای ارتقادنده به دست می‌آید.

ترکیب الیاف کربن با کربن فعال شده^۳ یک جاذب مبتنی بر آلومینا است، که آغشته به اکسیدهای فلزی و ارتقا یافته با فسفات و یا آمین‌های آلی است. به دست آوردن یک جاذب که ظرفیت نگهداری هیدروژن کلرید زیادی داشته باشد و در عین حال گرایش کمتری به تشکیل روغن سبز داشته باشد به طور کامل با این جاذب پوشش داده می‌شود. ارتقادنده‌های قلیایی، از فسفات‌ها و آمین‌ها اسیدیته ذاتی آلومینا را خنثی می‌کند و به‌طور ضمنی حساسیت جاذب را به تشکیل روغن سبز کاهش می‌دهد [۱۲]. در این مقاله با توجه به مطالعات انجام شده سه گزینه^۴ آلومینای فعال، آلومینای فعال ارتقا یافته و ترکیب الیاف کربن با کربن فعال شده برای گزینش بهترین جاذب در فرایند تحلیل سلسله مراتبی^۵ (AHP) انتخاب شد. همچنین با توجه به مسائل موجود در واحدهای فرایندی چهار معیار^۶ هزینه تمام شده، بازدهی جاذب، امکان‌سنجی فنی و اجرایی و ملاحظات زیست‌محیطی برای انتخاب بهترین گزینه در فرایند AHP مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

۲. روش کار

برای مقایسه میان این روش‌ها از فرایند تحلیل سلسله‌مراتبی استفاده شده است. فرایند سلسله‌مراتبی تحلیلی (AHP) یک روش ساختاری برای سازماندهی و تجزیه و تحلیل تصمیم‌های پیچیده،

یکی از این جاذب‌ها آلومینای فعال است که به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان بستر کاتالیستی و جاذب استفاده می‌شود. از جمله مهمترین کاربردهای این ماده می‌توان به: ایزومریز کردن نرمال بوتان [۱۰]، شکستن آلکان‌های زنجیر کوتاه، دی‌هیدروکلروناسیون^۱ کلروآلکان‌ها و همچنین حذف فلوراید، آرسنیک، سلیسیم، بریلیم و دیگر مواد طبیعی آلی از آب اشاره کرد. هنگامی که در مورد کلریدها و به ویژه 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 کمک‌کننده جذب فیزیکی و جذب شیمیایی، سطح و ریخت شناسی^۲ آلومینا نقش مهمی در افزایش ظرفیت جاذب برای حذف هیدروژن کلرید دارد. جذب فیزیکی به دلیل تعامل بین مولکول قطبی هیدروژن کلرید و محل‌های قطبی روی سطح آلومینا (به‌عنوان مثال گروه‌های هیدروکسیل) اتفاق می‌افتد. با این حال، 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 طور کلی، 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 هزینه نسبتاً کم آلومینای فعال در مقایسه با سایر مواد جاذب مورد استفاده است.

آلومینای فعال ارتقاء یافته یک ماده جامد با سطح گسترده است که با اشباع شدن آلومینای فعال شده با مقادیر مختلف اکسیدهای قلیایی یا قلیایی خاکی همگذاری می‌شود. برخلاف جذب در آلومینای فعال، جذب هیدروژن کلرید در آلومینای فعال ارتقاء یافته، کمتر به جذب فیزیکی و بیشتر به جذب شیمیایی متکی است. جذب فیزیکی هیدروژن کلرید روی گروه‌های هیدروکسیل سطح آلومینای فعال

1. Dehydrochlorination
2. Morphology

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

جدول ۱. مقیاس سنجش زوجی به شیوه عددی.

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

در این تحقیق سطح اول (هدف) پیدا کردن 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 آرماتی تر 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 با خطرهای زیست‌محیطی بسیاری روبرو است؛ بنابراین ملاحظات زیست‌محیطی یکی از ارکان اصلی انجام هر فرایندی است. در این مرحله باید بررسی‌های لازم برای نیل به استانداردهای زیست‌محیطی انجام شود. در سطح سوم آلودمینیای فعال‌شده، آلودمینیای 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 توجه به معیار امکان‌سنجی فنی می‌توان سه‌گزینه آلودمینیای فعال‌شده، آلودمینیای ارتقایافته و ترکیب الیاف کربن با کربن فعال‌شده بررسی و تجزیه و تحلیل شد. در آلودمینیای فعال‌شده برای حذف هیدروژن کلرید از هر دو جریان گاز و مایع استفاده می‌شود. با این حال، برخی ادعا می‌کنند که این جاذب در کاربردهای فاز مایع تاحدودی ناکارآمد است. این رفتار بیشتر برای سامانه‌های مایع با

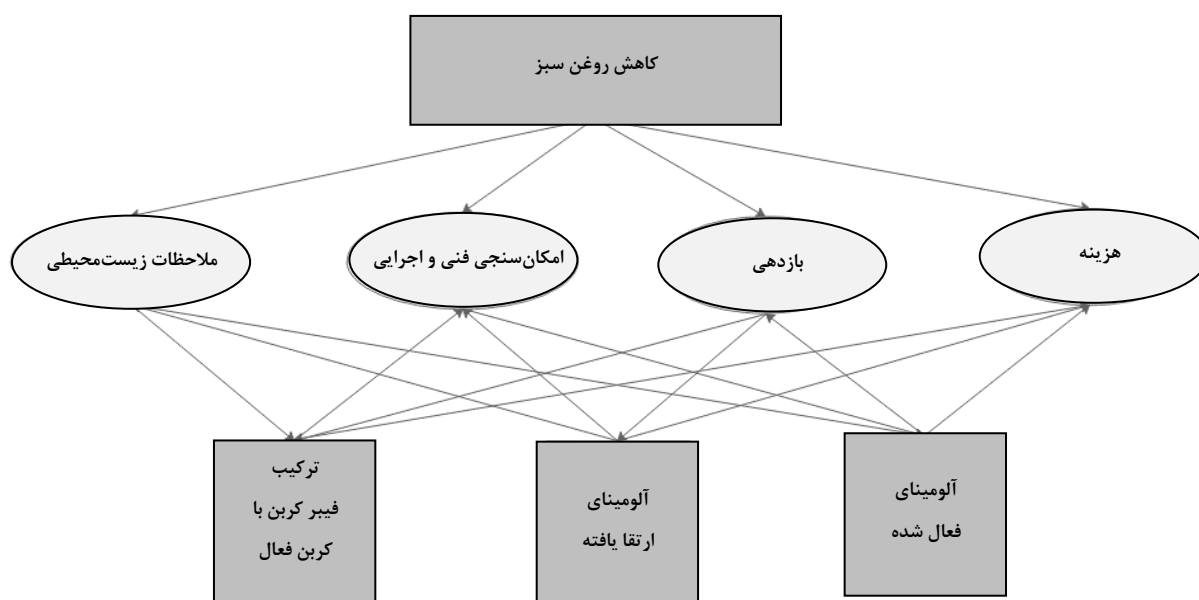
مبتنی بر ریاضیات و روانشناسی است. این روش نخستین بار در دهه ۱۹۷۰ به وسیله توماس آل ساعتی ابداع شد. AHP براساس نظریه تخمین نرخ - مقیاس پایه‌گذاری شده است و در زمینه‌های مختلف علوم به کار گرفته می‌شود؛ همچنین این روش بر اساس مقایسه زوجی بنا نهاده شده‌است و امکان بررسی سناریوهای مختلف را به مدیران و برنامه‌ریزان می‌دهد [۱۰]. روش AHP براساس ارزیابی با چندمعیاره با در نظر گرفتن اثر همزمان کلیه معیارهای تأثیرگذار فرایند، اولویت هریک از گزینه‌ها را بررسی و در پایان گزینه پسنیدیده را تعیین می‌کند. ساختار سلسله‌مراتبی شامل چندمرحله است: گام نخست شامل ایجاد یک ساختار 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 قرار گیرد [۱۱]. روش تحلیل سلسله‌مراتبی براساس مقایسه زوجی است، به طوری که قضاوت و محاسبات را ساده‌تر می‌کند و میزان سازگاری و ناسازگاری عملکرد را نشان می‌دهد. با این روش تصمیم‌های 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 مرحله اساسی ساختن روندنمای سلسله‌مراتبی، تعیین ضریب اهمیت معیارها و زیرمعیارها، و تعیین اولویت گزینه‌ها است. قضاوت در این روش می‌تواند بر مبنای دستی و نرم‌افزاری رقم بخورد؛ که روش نرم افزاری به دلیل کاهش خطای انسانی از دقت بالایی برخوردار است. نرم افزار اکسپرت چویس^۱ ابزاری ساده و پرکاربرد برای تصمیم‌گیری با چندمعیار است که در فرایند تحلیل سلسله‌مراتبی به کار 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]. مقایسه 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].

1. Expert Choice

از آلومینای فعال است؛ که علت آن میزان بالای واکنش شیمیایی است، اما هنوز محدودیت‌های نفوذ ماده جذب‌شونده از راه لایه مایع تشکیل‌شده بر روی سطح جامد وجود دارد. ارتقا آلومینای فعال با اکسید فلزی عملکرد جاذب را نسبت به کلرایدهای هیدروکربن‌دار بهبود می‌بخشد و همچنین ظرفیت کل نگهداری کلراید را افزایش می‌دهد. توانایی این جاذب برای حذف برخی از کلرایدهای آلی سبک، همراه با هزینه تاندازه‌ای کم آن در مقایسه با سایر جاذب‌ها مورد توجه است. با این حال، ارتقای آلومینای فعال با اکسید فلزی، مشکل تشکیل روغن سبز را به طور کامل حل نمی‌کند [۱۱].

بستر آلومینا با فسفات‌ها و یا آمین‌های آلی ارتقا داده می‌شود؛ چون بازده آن‌ها برای حذف هیدروژن کلرید ثابت شده است و توانایی کاهش غلظت آلودگی زیر 1 ppmv را دارند و همچنین به تشکیل واکنش‌های بسپارش تمایل ندارند. تشکیل روغن سبز با ارتقای آلومینای فعال با دی اتانولین^۲ کاهش می‌یابد، در حالی که ارتقای آن با فسفات‌ها (K_3PO_4 و Na_3PO_4) ظرفیت نگهداشتی جاذب را برای کلرایدها افزایش می‌دهد [۱۲]. با توجه به 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 شده است.

سطوح هیدروژن کلرید کم است. همان‌گونه که هیدروژن کلرید با جذب فیزیکی و شیمیایی بر روی سطح آلومینای فعال شده حذف می‌شود، فرایند کلی در درجه حرارت پایین‌تر بهتر رخ می‌دهد. در درجه حرارت بالاتر، هیدروژن کلرید، بیشتر در سطح آلومینا تغییر شیمیایی می‌دهد و ظرفیت تئوری جاذب کاهش می‌یابد. در دمای پایین، جذب فیزیکی ایجاد می‌شود، این موضوع به شدت تحت تأثیر تراکم سطحی گروه هیدروکسیل قرار دارد. برخلاف جذب روی اکسیدهای فلزی، جذب هیدروژن کلرید روی آلومینای فعال به شدت 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 این حال، لازم است ذکر شود که آلومینای فعال ظرفیت حذف هیدروکربن‌های کلریدی را ندارد و به دلیل طبیعت اسیدی، گرایشی نسبتاً بالا برای تشکیل روغن سبز دارد [۱۰]. مقدار اکسیدهای فلزی آغشته به سطح آلومینا باید به طور کامل 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 بر روی آلومینای فعال ارتقایافته بالاتر



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

۳. نتایج و بحث

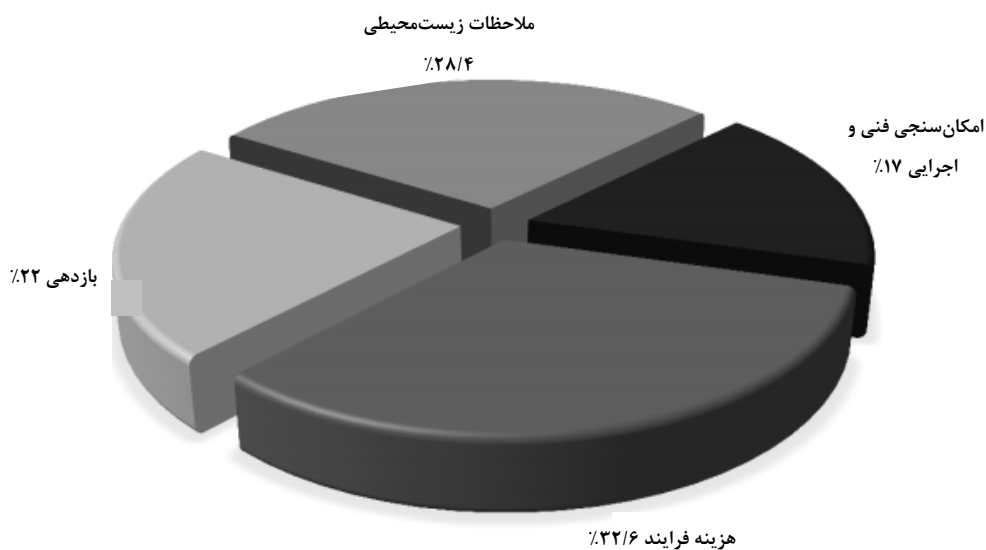
براساس مطالب عنوان شده در بخش مقدمه و روش کار برای هر یک از جاذب‌ها و با توجه به چهار معیار انتخابی در این پژوهش، سنجش زوجی میان معیارها (هزینه، بازدهی و دیگر معیارها) و گزینه‌ها انجام شد. بر طبق اهمیت اعداد در جدول (۱) برای هر یک از معیارها، سنجش عددی میان هر کدام انجام گرفت. به خودی خود در هر فرایندی جنبه یا معیار اقتصادی نسبت به دیگر شاخص‌ها در اولویت قرار دارد؛ به همین دلیل اولویت عددی معیار هزینه، براساس مقالات نسبت به سایر معیارها (به جز معیار ملاحظات زیست محیطی) به شدت ترجیحی انتخاب می‌شود. در انجام فرایندها معیار هزینه در مقابل معیار ملاحظات زیست محیطی از اهمیت کمتری برخوردار است؛ چرا که امروزه التزام به مقررات زیست محیطی لازمه انجام هر پروژه شیمیایی است. همین امر باعث شده تا معیار هزینه تا حدودی ترجیحی نسبت به معیار ملاحظات زیست محیطی باشد. همچنین اجرای صحیح معیار ملاحظات زیست محیطی در هر فرایندی در مرحله امکان سنجی فنی و اجرایی باید لحاظ شود، که این امر موجب شده معیار ملاحظات زیست محیطی تا حدودی ترجیحی نسبت به معیار امکان سنجی فنی و اجرایی باشد. همچنین امکان سنجی فنی و اجرایی هر فرایندی به شدت بر روی بازدهی فرایند تأثیر خواهد گذاشت. توجه به همین نکته باعث شده است تا معیار امکان سنجی فنی و اجرایی فرایند تا

حدودی ترجیحی نسبت به معیار بازدهی باشد، سپس این مقایسه 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. چنان که از جدول (۲) مشخص است، میزان ناسازگاری^۱ برای ۴ معیار در نظر گرفته شده در فرایند کاهش مقدار روغن سبز ۹ درصد به دست آمده است. در روش AHP، شاخصی به نام نرخ ناسازگاری به وسیله نرم افزار اکسپرت چویس محاسبه و اعلام می‌شود، که برای بررسی مفهوم پایایی استفاده می‌شود. در حالتی که ناسازگاری از حد نصاب بیشتر باشد، لازم است ارزیابی‌ها مجدداً 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 انجام شده از هماهنگی زیادی برخوردار هستند. مقایسه زوجی معیارها در شکل (۲) به نمایش درآمده است؛ همان گونه که ملاحظه می‌شود هزینه فرایند با بالاترین درصد (۳۲/۶ درصد) نسبت به سایر معیارها دارای بیشترین ارجحیت است و پس از آن معیار ملاحظات زیست محیطی، بازدهی و امکان سنجی فنی و اجرایی به ترتیب با ۲۸/۴، ۲۲ و ۱۷ درصد از ارجحیت‌های بعدی برخوردارند.

جدول ۲. مقیاس عددی سنجش زوجی معیارهای فرایند.

امکان سنجی فنی و اجرایی	ملاحظات زیست محیطی	بازدهی	هزینه فرایند	
۵	۳	۴	۱	هزینه فرایند
۱/۴	۲	۱		بازدهی
۳	۱			ملاحظات زیست محیطی
۱				امکان سنجی فنی و اجرایی
	۹			ناسازگاری (درصد)

1. Inconsistency



شکل ۲. نتایج به دست آمده از مقایسه زوجی برای معیارها در فرایند کاهش مقدار روغن سبز.

هیدروکربن‌های مضر، که باعث محدودیت انتشار می‌شود، این ماده در کاربرد فاز مایع ترجیح داده نمی‌شود، به‌ویژه هنگامی که غلظت هیدروژن کلرید کم است. آلومینای ارتقایافته را می‌توان در دمای بالاتر استفاده کرد، ظرفیت جذب آن به وسیله 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 اسیدیته آلومینا را کاهش دهد، بنابراین گرایش به تشکیل روغن سبز را کاهش می‌دهد [۶].

لازم است تا برای یافتن گزینه مناسب (جاذب) برای کاهش مقدار روغن سبز- با توجه به مطالب گزارش شده- مقیاس عددی سنجش زوجی برای گزینه‌ها بررسی شود (جدول (۳)). بنابراین برای مقایسه زوجی میان گزینه‌ها باید به لحاظ برتری و کاستی هر کدام را بررسی کرد. علاوه بر گزارش‌های مختلف می‌توان اشاره کرد که آلومینا یک ماده تاندازه 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 این حال، با توجه به اشباع سطح آن با

جدول ۳. مقیاس عددی سنجش زوجی گزینه‌های فرایند.

ترکیب الیاف کربن با کربن فعال شده	آلومینای ارتقایافته	آلومینای فعال شده	
۱/۳	۱/۲	۱	آلومینای فعال شده
۲	۱	—	آلومینای ارتقایافته
۱	—	—	ترکیب الیاف کربن با کربن فعال شده
۶			ناسازگاری (درصد)

منطقی کاهش مقدار روغن سبز به کار گرفته شد. نتایج خروجی از نرم افزار اکسپرت چویس حاکی از این است که معیار قیمت دارای بیشترین ارجحیت (۳۲/۶ درصد) است. گزینه ترکیب الیاف کربن با کربن فعال شده با بیشترین درصد (۳۵/۳ درصد) دارای بالاترین ارجحیت نسبت به بقیه گزینه‌ها هستند. بنابراین جاذب ترکیب الیاف کربن با کربن فعال شده 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.

مراجع

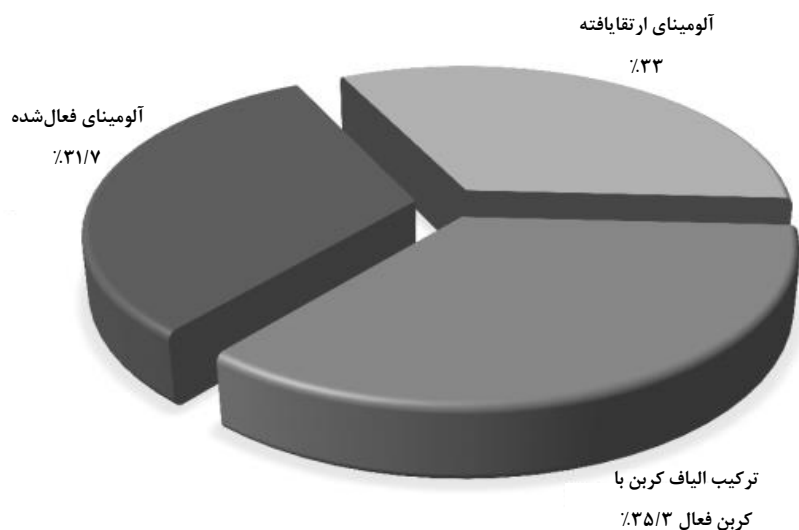
- [1] ICCT (The International Council on clean transportations), "Energy Economics Applied Optimization an Introduction To Petroleum Refining and the Production of Ultra Low Sulfur Gasoline and Diesel Fuel Petroleum Refining and the Production of UlsG and Ulsd", (2011).
- [2] Faustine, C., "Environmental 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).

با استناد به دلایل بالا مقایسه زوجی گزینه‌ها در نرم افزار اکسپرت چویس انجام گرفت. روش ترکیب الیاف کربن با کربن فعال شده با ۳۵/۴ درصد نسبت به سایر گزینه‌ها بالاترین ارجحیت را داشت. بعد از این گزینه 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 ارتقا یافته دارای کمترین ارجحیت باشد. نتیجه این مقایسه در شکل (۳) ارائه شده است. همچنین میزان ناسازگاری^۱ برای ۳ گزینه در نظر گرفته شده در فرایند کاهش مقدار روغن سبز ۶ درصد به دست آمده است.

پس از محاسبه 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. نتیجه گیری کلی

باید تولید روغن سبز به سبب زیان‌ها و کاستی‌هایی که در صنعت ایجاد می‌کند در واحدهای بنزین سازی کاهش یابد. در این مقاله، کاهش و یا حذف تولید روغن سبز به وسیله جاذب‌ها بررسی شد. به همین منظور، روش تحلیل سلسله‌مراتبی برای انتخاب صحیح و



شکل ۳. نتیجه به دست آمده از مقایسه زوجی برای گزینه‌ها در فرایند کاهش مقدار روغن سبز.

- [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).