فرآیندهای پتروشیمی

بررسی فرآیند واحد الفین

اتیلن (C_2H_4)

- گازی بی رنگ، با بو، اشتعال پذیر، دمای جوش -155°F
- اتیلن مایع به فشار زیاد یا دمای خیلی پایین نیاز دارد.
- برای حمل و نقل طولانی به تانکرهای مخصوص نیاز است.
- انتقال اتیلن از طریق خط لوله به صورت گاز انجام می شود.
- خط لوله اتیلن در عمق ۵-۳ متری زمین که دما ۷۰-۶۰ فارنهایت است و بالاتر از دمای بحرانی اتیلن (۴۸/۶ فارنهایت)نصب می شود.
- کاربرد: پلی اتیلن، وینیل کلراید، استایرن، اتیل الکل، اتیلن گلایکول، وینیل استات، اتیل بنزن و ....

پروپیلن (C_3H_6)

- گازی بی رنگ و اشتعال پذیر با دمای جوش -54°F
- پروپیلن در سه درجه خلوص (نسبت پروپیلن به پروپان) تولید می شود:

درجه پالایشگاهی (۷۰-۵۰ درصد)

درجه شیمیایی (۹۲-۹۰ درصد)

درجه پلیمری (بالای ۹۹ درصد)

- جابجایی با استفاده از تانکر و خط لوله
- کاربرد: پلی پروپیلن، ایزو پروپیل الکل، اکریلونیتریل، اکسید پروپیلن و ....

واحدهای اولفین

- اولین واحد اولفین در سال ۱۹۴۰ احداث گردید.

- نامهای دیگر این واحد:
- واحد اتیلن
- واحد شکست بخاری (steam cracker)
- واحد شکست اتان یا گازوئیل

- تا ۱۹۷۰ تولید اولفین از گاز طبیعی (اتان و پروپان) بود و از سال ۱۹۷۰ تکنولوژی تولید اتیلن از شکست نفتا (naphta) و گازوئیل آغاز شد و امروزه ۵۰ درصد اولفین از این مواد تولید می شود.

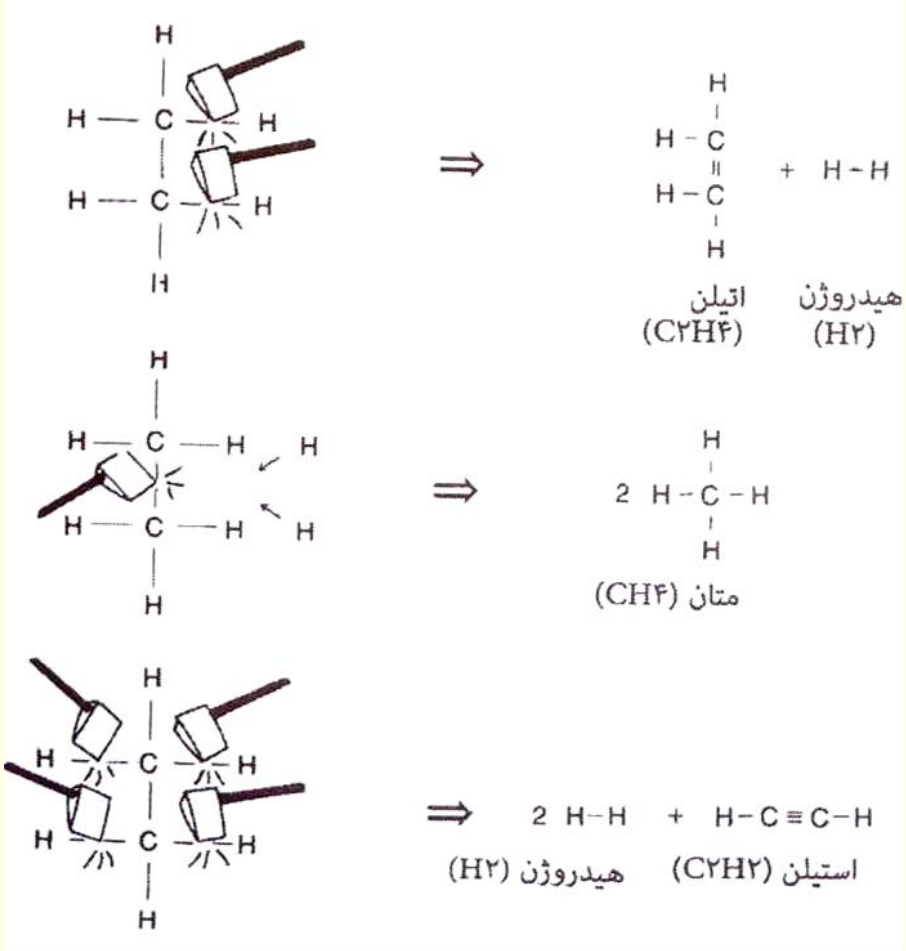
بازدهی واحد اولفین بر مبنای خوراک ورودی

مواد ورودی	بازدهی برحسب پوند بازاء هر پوند مواد ورودی				
	اتان	پروپان	بوتان	نفتا	گازوییل
اتیلن	۰/۸	۰/۴	۰/۳۶	۰/۲۳	۰/۱۸
پروپیلن	۰/۰۳	۰/۱۸	۰/۲	۰/۱۳	۰/۱۴
بوتیلن	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۱۵	۰/۰۶
بوتادین	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۴
سوخت گازی	۰/۱۳	۰/۳۸	۰/۳۱	۰/۲۶	۰/۱۸
بنزین	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۱۸	۰/۱۸
گازوییل	–	–	–	۰/۰۱	۰/۱۲
قیر	–	–	–	–	۰/۱

فرایند تولید اتیلن

با گرم کردن اتان تا حدود 1700 ^{o}F یکی از دو واکنش زیر انجام می گیرد:

- شکست پیوند کربن-کربن
- شکست پیوند کربن-هیدروژن

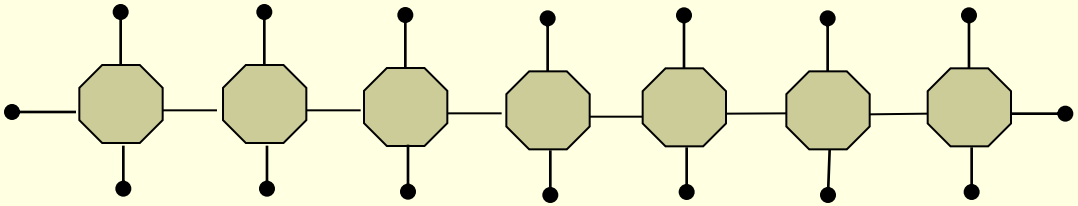


- واکنشهای حاصل از شکست پروپان بیشتر بوده و محصولات بیشتری تولید می شود:

شکست پیوند کربن-هیروژن ⟸ پروپیلن

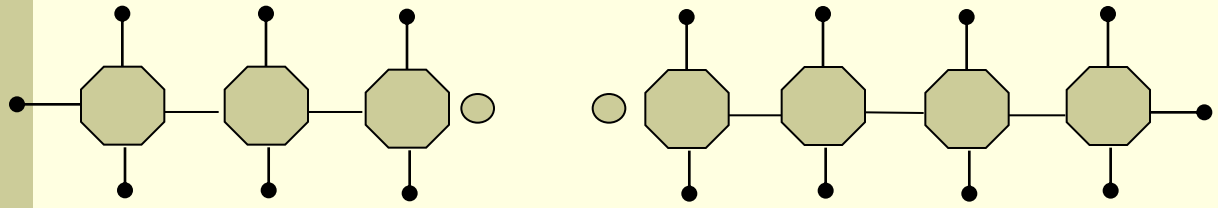
شکست پیوند کربن-کربن ⟸ اتان، اتیلن، متان

Simplified Chemical Reactions by Conventional Naphtha Cracking (or Thermal Cracking)



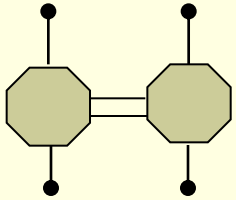
Naphtha

Thermal Cracking

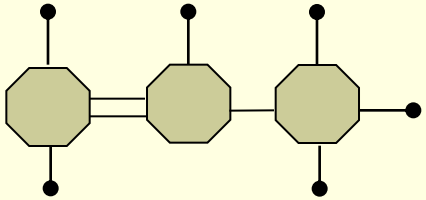


Free radicals

Reorganization



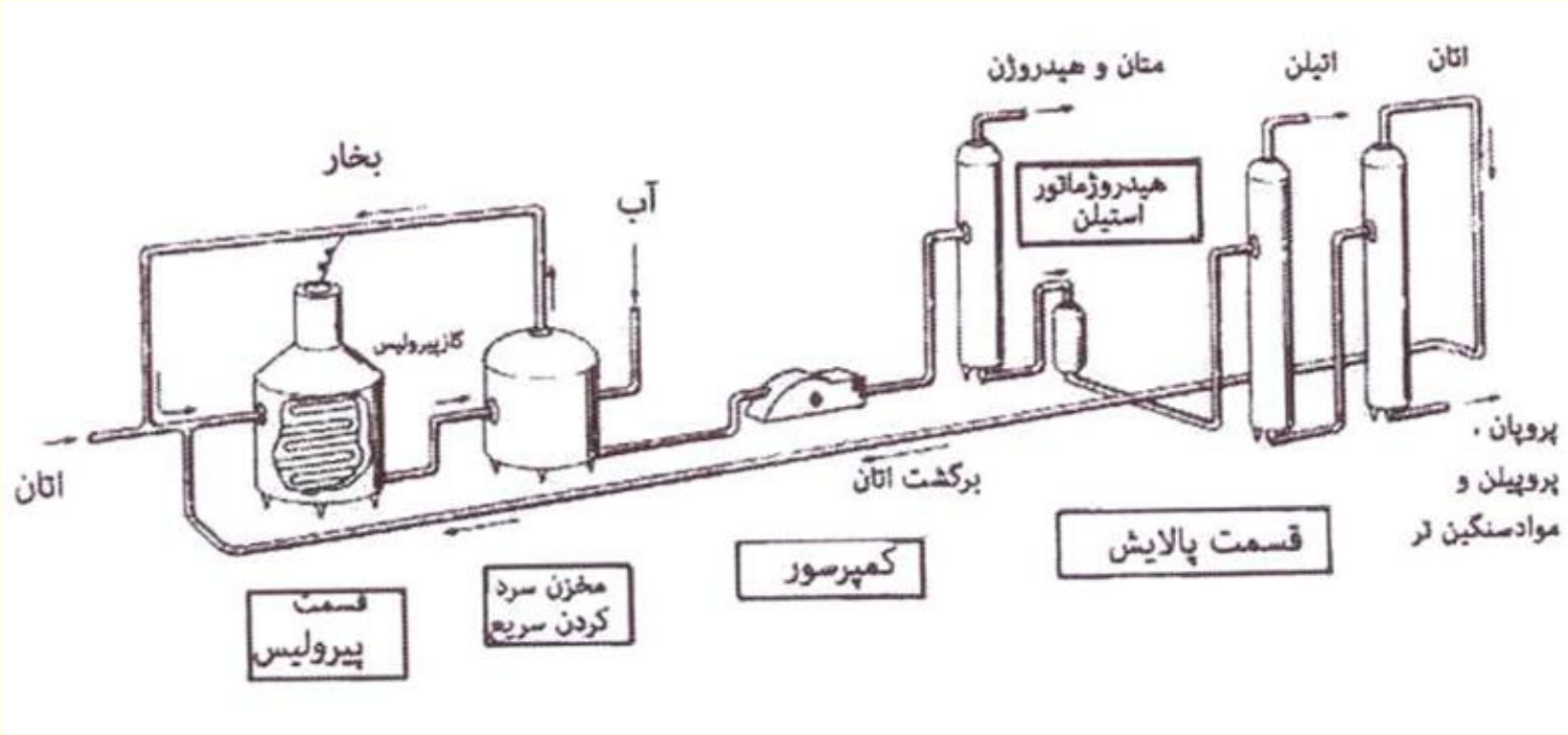
Ethylene



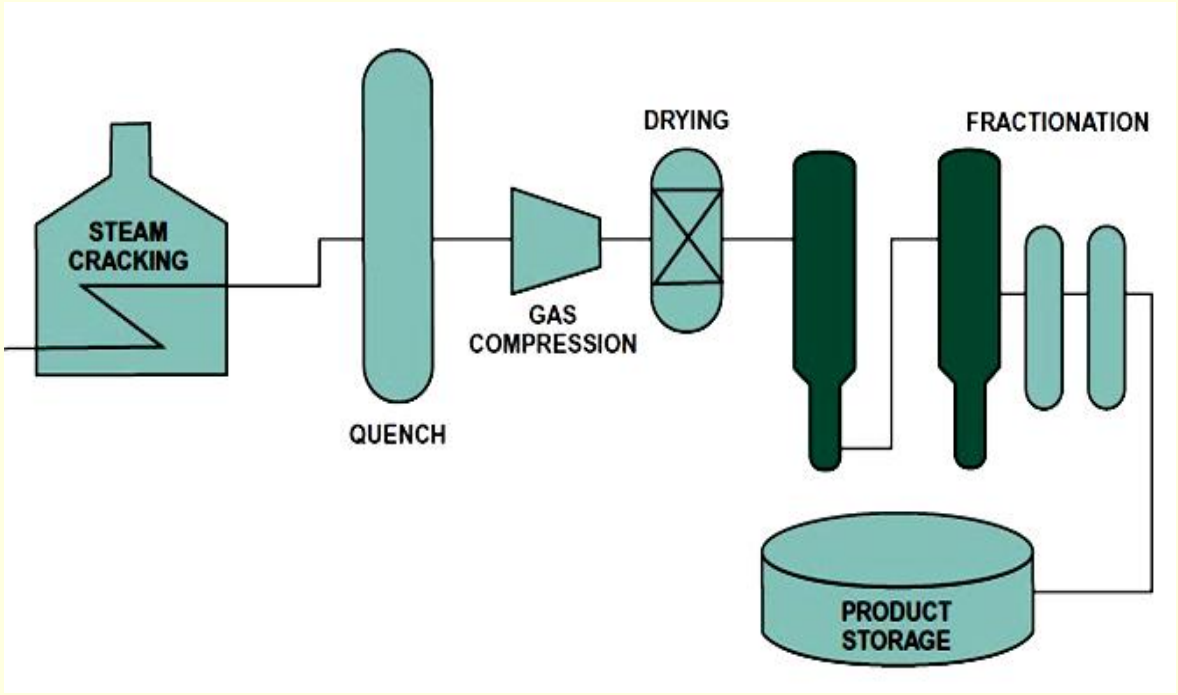
Propylene

شرح کلی فرایند الفین

- واحد اولفین از دو بخش پیرولیز یا شکست و پالایش یا تقطیر تشکیل شده است.



شرح کلی فرایند الفین



- ۱-تصفیه خوراک
- ۲-پیش گرمایش
- ۳-کراکینگ حرارتی
- ۴-سرد سازی اولیه
- ۵-فشرده سازی
- ۶-سرد سازی
- ۷-جداسازی
- ۸-ذخیره سازی

پیش‌گرم‌کردن خوراک FEED PREHEATING

- خوراک ورودی از واحد NF معمولا بصورت ترکیبی از اتان، پنتان، هگزان و بوتان می باشد.
- خوراک اتان بصورت گاز بوده و این خوراک تازه ورودی از واحد بالا دستی با اتان برگشتی از بخش سردسازی مخلوط شده و پس از کنترل فشار در مبدل حرارتی پیش‌گرم می‌شود.
- بوتان مایع در محفظه تبخیر با جریان بخار آب فشار پایین تبخیر شده و به کوره هدایت می شود.
- خوراک نفتا به فرم مایع بوده و با استفاده از quench water یا quench oil تا دمای $105^{o}C$ پیش گرم شده و به کوره ها پمپ می شود.

Thermal Cracking

مکانیسم واکنش پیرولیز Reaction Mechanism Of Pyrolysis

- خوراک پیش‌گرم شده به واحد پیرولیز جهت کراکینگ حرارتی فرستاده می‌شود. این واحد شامل کوره های کراکینگ است که جهت شکست هیدروکربنهای سنگین استفاده می شود.

- عمل پیرولیز (پیرو = آتش) جهت هیدروژن‌زدایی و شکست پیوندهای C-C به رادیکالهای آلی به کار می‌رود. این دو واکنش اساسی ماهیتاً گرماگیر بوده و برای ادامه یافتن واکنش نیازمند گرما می باشند.

- در دماهای بالا هیدروکربنها، ناپایدار شده و مواد به هیدروژن، متان، الفین‌ها و آروماتیک‌ها تجزیه می‌شوند.

مکانیسم تولید الفین‌ها

بر طبق نظریه Rice & Herzfeld مکانیسم تولید الفین‌ها از هیدروکربنها بر اساس تشکیل رادیکالها از طریق مکانیسم زنجیره ایست:

$$C_2H_6 \rightarrow CH_3^0 + CH_3^0$$
$$CH_3^0 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^0$$

Initiation

$$C_2H_5{}^0 \rightarrow C_2H_4 + H^0$$
$$H^0 + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^0$$

Propagation

$$C_2H_5^0 + C_2H_5^0 \rightarrow C_4H_{10}$$
$$H^0 + C_2H_5^0 \rightarrow C_2H_6$$
$$H^0 + CH_3 \rightarrow CH_4$$
$$H^0 + H^0 \rightarrow H_2$$

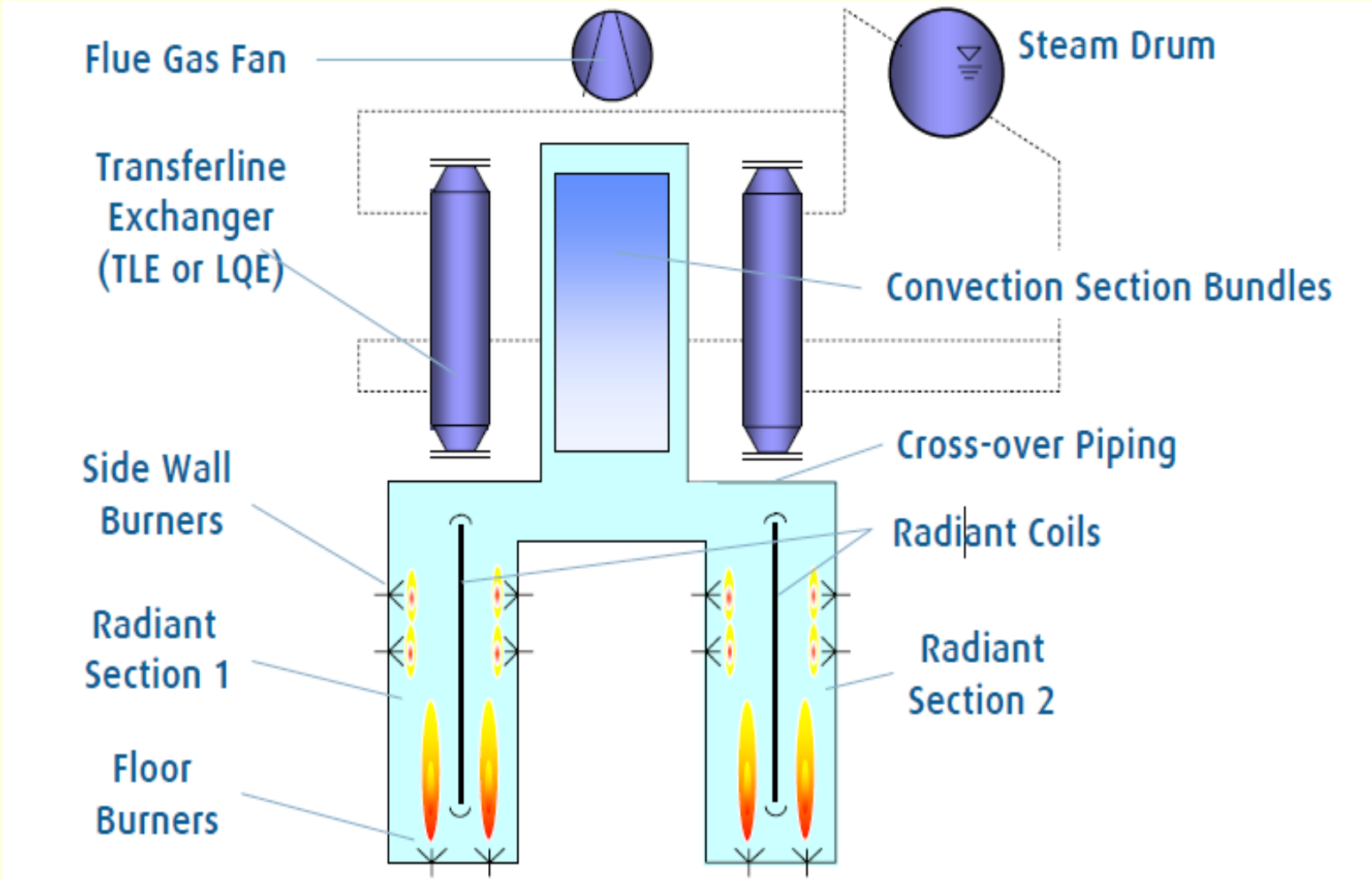
Termination

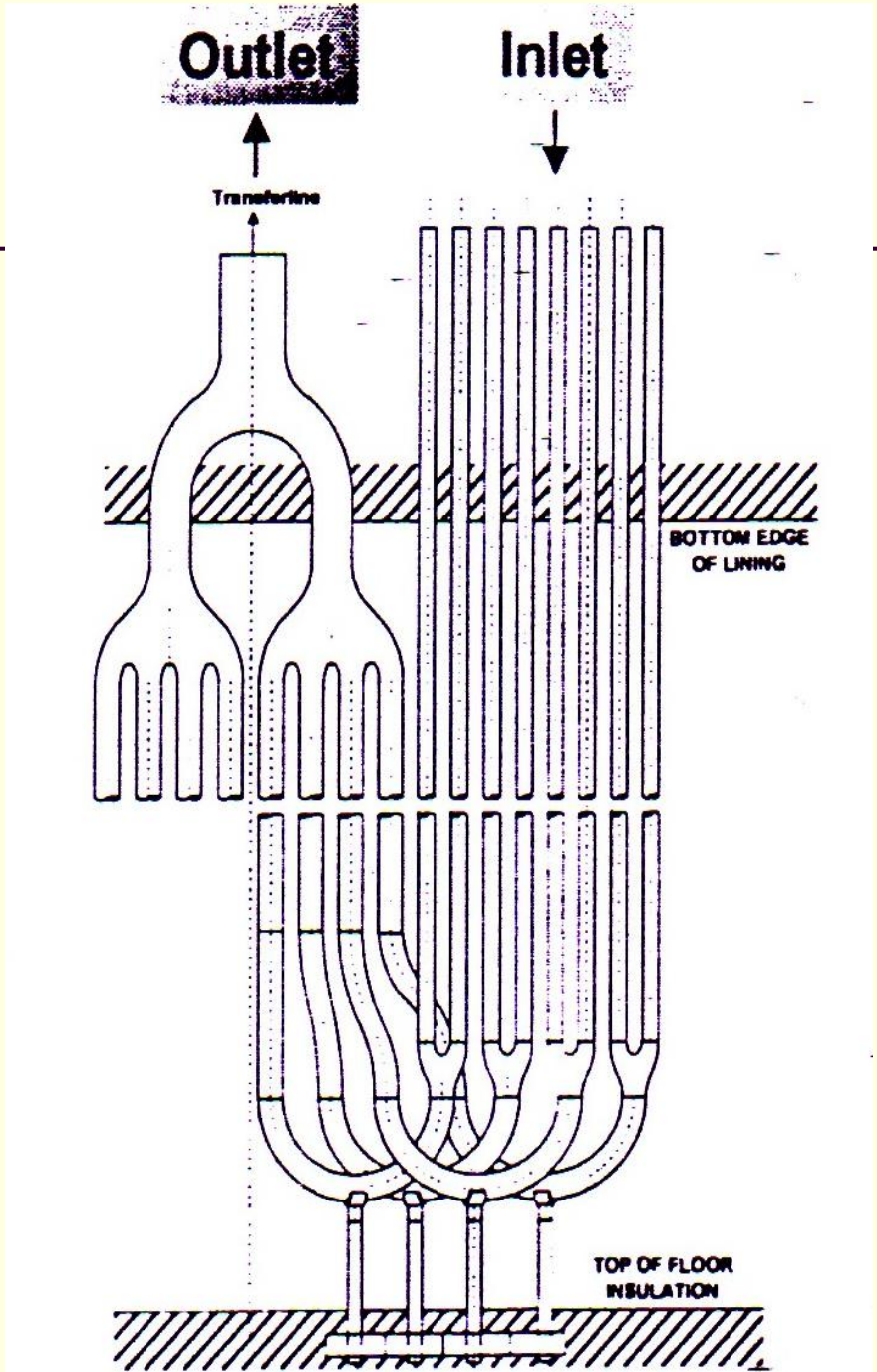
کوره‌های کراکینگ Cracking Furnace

- کوره پیرولیز دارای کویلهایی با قطر لوله ۶-۴ اینچ درون راکتورPlug Flow است که خوراک حین عبور از درون این کویلها به دمای ۱۵۰۰ فارنهایت رسیده و پیرولیز می‌شود. با توجه به ماهیت گرماگیر بودن واکنش، واکنش‌های پیرولیز توسط گرمای نسبتاً بالایشان مشخص می‌شوند.

- کوره شامل سه بخش است:
- Fire Box :در این بخش حرارت تولید شده در مشعلهای کف و دیواره توسط کویلهای تشعشعی با مکانیزم تشعشع گاز جذب می شود.
- Convection zone جابجایی از طریق گازهای حاصل از سوخت
- Stake

کوره‌های کراکینگ





استفاده از لوله با قطر بزرگتر در قسمت خروجي، جاييكه تبديل خوراك و سرعت تشكيل كك مربوطه بيشترين است باعث مي‌شود كه كويل تشعشعي به آساني كثيف و مسدود نشود.

کنترل میزان تبدیل

مهمترین پارامترهایی که روی کراکینگ هیدروکربن ها اثر دارند شامل :

الف) نسبت بخار رقیق کننده به خوراک (DS/HC) Dilution Steam=DS

ب) درجه حرارت خروجی کوره (COT)

ج) شدت جریان هیدروکربن ها (HC)

متغییرهای عملیاتی

الف) دمای خروجی کوره C.O.T. (coil outlet temperature)

- افزایش دما منجر به افزایش راندمان تولید اتیلن می شود.
- این دما داری یک مقدار اپتیمم ($820\text{-}850\ ^oC$) است بالاتر از آن راندمان کاهش می یابد.
- رفتار پروپیلن به دما نیز مشابه اتیلن است.
- دمای اپتیمم پروپیلن در دمای پایین تری نسبت به اتیلن رخ می دهد.
- افزایش دمای کوره منجر به افزایش میزان کک تولیدی می شود.
- جهت افزایش کارکرد (Run Length) کوره ترکیبات گوگردی برای کاهش تشکیل کک، CO و CO_2در کویل تشعشعی به خوراک اضافه می‌گردد.

ب) زمان اقامت (residence time)

کاهش زمان اقامت منجر به افزایش تولید اتیلن می شود.

در واحدهای قدیمی زمان توقف هر مولکول اتان در کوره کمتر از چند ثانیه بود ولی در واحدهای جدید به حدود ۱۰۰ میکرو ثانیه رسیده است.

افزایش R.T. با عث افزایش تولید قیر و کک و متان می شود.

خوراک قبل از ورود به کوره با بخار آب مخلوط می شود.

زمان اقامت در کوره ها تابع طراحی کوره ها و نسبت جرمی خوراک و بخار آب است.

نسبت بخار به خوراک

- خوراک قبل از ورود به کوره با بخار آب رقیق می شود.

- بخار آب رقیق‌ساز دو اثر دارد:

الف: کاهش فشار جزیی هیدروکربنها و پایین آمدن دمای شکست

ب: کاهش میزان تشکیل کک در کویلها به دلیل پایین آمدن دما

روشهای کک زدایی

- رسوب کک در داخل لوله ها موجب کاهش انتقال حرارت و راندمان گرم شدن اتان در کوره ها می گردد به همین دلیل کوره ها باید خاموش و کک زدایی شوند.
- **کک زدایی با بخار STEAM ONLY DECOKING**

در این روش کک با بخار آب واکنش می دهد

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

واکنش گرماگیر بوده و این مزیت را دارد که منجر به افزایش ناگهانی دما نمی شود.

- **کک زدایی با بخار و هوا STEAM –AIR DECOKING**

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$ (دما حدود ۷۰۰)

این واکنش گرمازا بوده و می تواند منجر به افزایش دما در کوره شود لذا باید دمای Coil کنترل گردد.

تزریق مواد گوگرد (DMDS (dimethyl disulfide

- واکنش متان و بخار آب منجر به واکنش steam/methane reforming می شود:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + CO_2 + H_2$$

- CO و CO_2 تولیدی در حضور گرما منجر به تولید کک می شوند.

- جهت افزایش کارکرد (Run Length) کوره ترکیبات گوگردی برای کاهش تشکیل کک، CO و CO_2 در کویل تشعشعی به خوراک اضافه می‌گردد.

سرد سازی اولیه Water Quenching

- خروجی کوره ها جهت کاهش دما و متوقف کردن فرایند شکست و جلوگیری از فرایند پلیمریزاسیون وارد برج Quench Water می شوند.
- انجام فرایند Quenching با پاشش آب سرد
- دمای گازهای حاصل از کراکینگ تا دمای نزدیک به دمای Quench- Water (در حدود ۲۵℃) سرد شده و با دمای پائین وارد کمپرسور(۴۰℃) می شود.
- بخار آب تولیدی در برج Quench Water با جریان برگشتی از بالای برج برای رقیق سازی خوراک اتان استفاده می شود.
- PH آب در محدوده 8.5 تا 9 توسط تزریق آمین برای جلوگیری از خوردگی در سیستم کنترل می‌شود.

تراکم گاز Cracked Gas Compression

- افزایش فشار گازهای کراکینک و فشرده کردن آنها تا ۱۰۰ برابر مقدار اولیه
- ورود گاز به کمپرسورهای چند مرحله ای (0.3bar - 35bar)
- کمپرسور از نوع گریز از مرکز بوده و توسط توربین بخار با استفاده از بخار تولید شده در کوره‌ها کار می‌کند.

- ورود گاز به کمپرسور با سه هدف:

۱. افزایش فشار

۲. حذف گازهای اسیدی

۳. جداسازی ترکیبات سنگین

- در هر مرحله، تراکم گاز همراه با افزایش دماست و بعد از هر مرحله برای اطمینان از مایع شدن گازها باید در یک مبدل سرد شده و با استفاده از یک suction drum وارد کمپرسور بعدی شده و در هر مرحله اجزا سنگین به شکل مایع همراه با آب جدا می شوند.

تراکم گاز Cracked Gas Compression

- مراحل فشرده سازی:

0.3bar ⟶ 3.2bar ⟶ 10.5bar ⟶ 21bar ⟶ 35bar

- گاز از مرحله چهارم به قسمت دفع گازهای اسیدی (برج جذب با کاستیک) برای حذف دی‌اکسیدکربن و سولفید- هیدروژن فرستاده می‌شود.

- بعد از مرحله آخر فشرده سازی گاز توسط Cooling Water تا 45℃ سرد و سپس توسط پروپیلن با دمای $+6^{\circ}C$ ، تا دمای $15^{o}C$ سرد شده و هیدروکربنهای سنگین جدا شده و گازها به سمت واحد خشک کن هدایت می شوند.

دفع گازهای اسیدی

- گازهای حاصل از کراکینگ محتوی دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن (بعنوان گازهای اسیدی) می‌باشد. این ترکیبات باید قبل از فرایند سردسازی در دمای بسیار پایین از سیستم خارج شوند.

- دی‌اکسید کربن ممکن است که تبدیل به یخ خشک شود و سولفید هیدروژن سم کاتالیست است.

- دفع گازهای اسیدی در برج شستشو با کاستیک انجام می‌شود. که بین مرحله چهارم و پنجم کمپرسور واقع شده است.

- برج به دو قسمت شستشو با کاستیک که بصورت پکینگ است و یک قسمت سینی دار شستشو با آب مجهز شده است.

- برج شستشوی کاستیک دارای سه بخش است ، در بخش پایین برج گاز با محلول سود ضعیف و در بخش میانی با محلول قوی تر تماس پیدا کرده وگازهای اسیدی جذب محلول سود می شو ند.
- قسمت بالای برج، قسمت شستشو با آب است که برای جلوگیری از خطر خروج کاستیک از بالای برج و ورود به کمپرسور، در نظر گرفته شده است.
- واکنشهای حذف گازهای اسیدی

$$H_2S + 2NaOH \longrightarrow Na_2S + 2H_2O$$

$$CO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

- Na_2S, Na_2CO_3بصورت نمک محلول هستند.
- کاستیک مصرف شده از ته برج تحت کنترل بیرون کشیده می‌شود و به قسمت تصفیه کاستیک مصرف شده فرستاده می‌شود.

واحد خشک کن

- برای تفکیک هیدروکربنهای مفید از مخلوط گازهای فشرده شدهٔ خروجی کمپرسور نیاز است که دمای گاز را مرحله به مرحله پایین آورد. جهت جلوگیری از تولید هیدرات و یخ زدگی در طول خطوط لوله باید تمام ملکولهای آب از گاز جداشوند.

- گاز سرد خروجی با استفاده از خشک‌کن های بستر ثابت خشک می شوند.

- در حین عملیات خشک کردن، گازهای حاصل از کراکینگ از بالا به پائین فرستاده می‌شوند که در پائین‌ترین نقطه و در خروجی خشک کن مقدار آب در گاز 1 ppm وزنی یا کمتر است.

- یک آنالایزر آب برای اندازه‌گیری مقدار رطوبت در خروجی نصب شده است.

سرد كردن گازهاي حاصل از كراكينگ
Cracked Gas Chilling

- اتيلن و هيدروكربن‌هاي سنگين‌تر توسط سردكردن مرحله‌اي تا 135℃- ، ميعان مي‌شوند.

- گاز در ۵ مرحله 36- , 70- , 95- , 115- , 135- درجه سانتی گراد سرد و میعان می شود. در هر مرحله هیروکربنهای سنگین مایع شده و جداسازی می شوند و گاز باقی مانده وارد مرحله بعد می شوند.

جداسازی

- مواد وارد برجهای تفکیک شده و در این واحدها متان، اتان، هیدروژن، اتیلن، پروپیلن و مواد سنگین تر جدا می شوند.

- برج جدا کننده متان (Demethanizer)

همه مایعات بازیافت شده به برج متان‌زدا فرستاده شده و متان از ترکیبات سنگین C2+ جدا می شوند.

- برج جدا کننده اتان (Deethanizer)

محصول پایین برج Demethanizer تحت کنترل سطح مایع به برج Deethanizer جریان یافته و در این برج ترکیبات C2 از ترکیبات سنگینتر جدا می شوند.

- به دلیل بالا بودن فشار و پایین بودن دما، تجهیزات این واحد ضخیم بوده و برای حفظ سرما ایزولاسیون بر روی آنها انجام می شود.

حذف استیلن از طریق هیدروژناسیون

- وجود کمی استیلن در اتیلن به مشتقات اتیلن صدمه می زند به همین دلیل در واحد اولفین استیلن در مجاورت هیدروژن و کاتالیست مناسب تبدیل به اتیلن می شود.

- فرآیند حذف استیلن از طریق هیدروژناسیون و تبدیل به اتیلن و اندکی اتان یکی ازفرآیندهای مهم در پتروشیمی وخصوصا در واحد الفین یا اتیلن می باشد.

- واکنش هایی که دراین فرآیند صورت میگیرد به صورت زیر می باشد :

$HC \equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2=CH_2 + Q$ واکنش اصلی

$CH_2=CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3-CH_3 + Q$ واکنش جانبی

- برج تفکیک اتیلن (Ethylene Fractionator)
- هدف از این واحد جداسازی جریان بالای برج Deethanizer به دو محصول اتیلن و اتان است.

- برج تفکیک پروپان

- برج تفکیک بوتان

ذخیره سازی

- تبرید اتیلن (Ethylene Refrigeration)

در این واحد با استفاده از یک کمپرسور سه مرحله و مبدلهای حرارتی اتیلن تا -101.4 سرد شده و در مخازن ذخیره می شود.

- ذخیره سازی اتیلن
- ذخیره سازی پروپیلن
- دخیره سازی برش های C4
- ذخیره سازی گازوییل پیرولیز
- دخیره سازی سوخت

اتیلن (C_2H_4)

- گازی بی رنگ، با بو، دمای جوش -155ºF
- اتیلن مایع به فشار زیاد یا دمای خیلی پایین نیاز دارد
- برای حمل و نقل طولانی به تانکرهای مخصوص نیاز است
- انتقال اتیلن از طریق خط لوله به صورت گاز انجام می شود.
- خط لوله اتیلن در عمق ۵-۳ متری زمین که دما ۷۰-۶۰ فارنهایت است و بالاتر از دمای بحرانی اتیلن (۴۸.۶ فارنهایت)نصب می شود.
- کاربرد: پلی اتیلن، اتیل بنزن، وینیل کلراید، استایرن، اتیل الکل، اتیلن گلایکول، وینیل استات و ....

پروپیلن (C_3H_6)

- گازی بی رنگ و اشتعال پذیر با دمای جوش -54ºF
- پروپیلن در سه درجه خلوص (نسبت پروپیلن به پروپان) تولید می شود:

درجه پالایشگاهی (۷۰-۵۰ درصد)

درجه شیمیایی (۹۲-۹۰ درصد)

درجه پلیمری (بالای ۹۹ درصد)

- جابجایی با استفاده از تانکر و خط لوله
- کاربرد: پلی پروپیلن، ایزو پروپیل الکل، اکریلونیتریل، اکسید پروپیلن و ....

Energy Use of Steam Cracking

Steam cracking is the **most energy consuming processes** in the chemical industry