

سبحانك يا ذا الجلال والإكرام



موسسه آموزش عالی انرژی
دانشکده فنی و مهندسی
پایان نامه دوره کارشناسی ارشد
مهندسی شیمی - بهداشت، ایمنی و محیط زیست (HSE)

عنوان

ارائه راهکار جهت مدیریت و کنترل پساب تولیدی برج شستشوی کاستیک واحد تولید الفین

استاد راهنما:

دکتر یوسف یاسی

استاد مشاور:

دکتر مصطفی عادل زاده

پژوهشگر:

میثم حیدری کیکو

تابستان ۱۳۹۶

پاسکزاری

حد و پاس خداوند بزرگی را که منظر لطف و منبع فیض و بخشاینده‌ی استعدادهاست و توفیق‌ها در پرتو الطاف بیکران

اوست.

از استاد کرامیم بسیار پاسکزارم چرا که بدون راهنمایی‌های ایشان تهیه این پایان نامه بسیار مشکل می‌نمود.

در پایان از لطف بی‌دریغ و یکم عزیزانی که در این پروژه مروری رسانه‌اند و محالی برای نام بردن از این عزیزان

نیست بی‌نهایت پاسکزارم.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از ریشه آن‌ها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم چرا که این دو وجود پس از پروردگار مایه هستی‌ام بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگارانی که برایم زندگی بودن و انسان بودن را معنا کردند حال این برگ سبزی است تحفه درویش تقدیم آنان به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگان به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است به پاس قلب‌های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید و به پاس محبت‌های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

چکیده

در واحدهای الفین هدف اصلی تولید محصولات الفین از جمله اتیلن بوسیله کراکینگ هیدروکربنهای سنگین به هیدروکربنهای سبکتر می‌باشد. با توجه به اینکه کشور ایران یکی از بزرگترین میدان‌های گازی جهان را دارد، و همچنین به منظور دستیابی به ظرفیتهای بالای تولید، سرمایه‌گذاریهای بسیار خوبی در این زمینه صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به مجتمع‌های تاسیس شده در مناطق ویژه عسلویه و ماهشهر اشاره کرد. با توجه به ظرفیتهای تولید این مجتمع‌ها که در جهان منحصر به فرد هستند، بررسی و کنترل پارامترهای مربوط به محیط زیست و آلاینده‌های آن از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. یکی از این واحدهای استراتژیک و بسیار مهم در کشور، واحد الفین و واحدهای پلیمری وابسته به آن می‌باشد. با توجه به اینکه در واحدهای الفینی یکی از مشکل‌دارترین و آلوده‌ترین پسابها، پساب ناشی از تصفیه و حذف گازهای هیدروژن سولفاید و مرکاپتانها از هیدروکربنها توسط محلول کاستیک در برج می‌باشد. بنابراین باید توجه خاصی جهت کنترل و مدیریت آن صورت گیرد.

کلمات کلیدی: کاستیک، الفینی، پساب.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: کلیات

۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- اهداف ما در این پایان نامه	۲
۳-۱- روش پژوهش و مراحل انجام پایان نامه	۲
۴-۱- اتیلن ماده پایه در صنایع پتروشیمی	۲
۵-۱- وضعیت تولید اتیلن و تولید کنندگان اتیلن در ایران و جهان	۵
۶-۱- معرفی واحد الفین	۱۰
۷-۱- کوره‌های کراکینگ	۱۴
۱-۷-۱- شرح فرایند واحد گرم	۱۶
۲-۷-۱- شرح فرایند واحد کمپرسور گاز تبدیل شده	۱۹
۳-۷-۱- شرح فرایند واحد سرد سازی و متان زدایی	۲۲
۳-۷-۱- شرح فرایند واحد خالص سازی و جداسازی برش‌های دو کربنی	۲۵
۴-۷-۱- شرح فرایند واحد خالص سازی و جداسازی برش‌های سه کربنی	۲۷
۵-۷-۱- شرح فرایند واحد خالص سازی و جداسازی برش‌های چهار کربنی	۲۹

فصل دوم: کلیات تحقیق

۱-۲- مقدمه	۳۲
۲-۲- شرح واحد شستشوی گاز تبدیل شده در الفین	۳۳
۱-۲-۲- واکنش‌های داخل برج کاستیک	۳۴
۲-۲-۲- اهداف تزریق آب تغذیه دیگ بخار	۳۵
۳-۲- مشخصات فیزیکی کاستیک مصرف شده	۳۹
۱-۳-۲- ذرات معلق (SS)	۳۹
۲-۳-۲- هیدروکربن HC	۳۹
۴-۲- علت و مکانیسم تشکیل پلیمر در برج کاستیک	۴۰

۴۱	۲-۴-۱- علایم عمومی گرفتگی در برجهای کاستیک.....
۴۲	۲-۴-۲- مکانیسم تشکیل پلیمر.....
۴۲	۲-۴-۳- انواع مکانیسم تشکیل پلیمر.....
۴۸	۲-۵-۵- بررسی عوامل تشکیل پلیمر در برج کاستیک.....
۴۸	۲-۵-۱- اختلاف دمای گازتبدیل شده ورودی و محلول کاستیک داخل برج.....
۴۹	۲-۵-۲- کف روبی نادرست در برج کاستیک.....
۴۹	۲-۵-۳- فلاشینگ کمپرسور با Wash oil.....
۴۹	۲-۵-۴- تاثیر آلودگی و ناخالصی خوراک.....
۵۰	۲-۶- عوامل ورود اکسیژن و ترکیبات اکسیژن دار به واحد الفین.....

فصل سوم: روش تحقیق

۵۳	۳-۱- مقدمه.....
۵۳	۳-۱-۱- عملیات پیش تصفیه.....
۵۳	۳-۱-۲- عملیات تصفیه.....
۵۴	۳-۱-۳- هیدرولیز با اسید و جداسازی.....
۵۴	۳-۱-۴- اکسیداسیون با هوا و بخار (WAO).....
۵۵	۳-۲- مشکلات سیستم کاستیک مصرف شده.....
۵۵	۳-۲-۱- مشکلات وعوامل موثر بر تولید Red oil در برج شستشوی کاستیک.....
۵۶	۳-۲-۲- مشکلات موجود در سیستم شستشو با بنزین.....
۵۹	۳-۲-۳- مشکلات سیستم ذخیره سازی و خشی سازی.....
۶۰	۳-۳- فعالیتها واقدامات انجام گرفته در جهت رفع مشکل در برج.....
۶۱	۳-۳-۱- روش جدید کف روبی برج شستشوی کاستیک.....
۶۲	۳-۳-۲- تغییر سیال خنک کننده آب بند پمپهای سیرکولاسیون برج.....
۶۵	۳-۴- فعالیتها و اقدامات انجام گرفته در قسمت شستشو با بنزین.....
۶۷	۳-۵- فعالیتها و اقدامات انجام گرفته در قسمت ذخیره و خشی سازی.....
۶۷	۳-۵-۱- تغییر در مسیر ورودی به تانک ذخیره کاستیک مصرفی.....
۶۹	۳-۵-۲- تخلیه مواد هیدروکربنی از بالای فیلتر Z-302 بصورت روتین.....

فصل چهارم: مواد و روش کار

- ۷۶ ۴-۱- مواد مورد استفاده در آزمایشات
- ۷۶ ۴-۱-۱- مواد مورد استفاده در آزمایش گوگرد کل هیدروکربن های مایع
- ۷۶ ۴-۱-۲- مواد مورد استفاده در آزمایش COD
- ۷۶ ۴-۱-۳- مواد مورد استفاده در آزمایش گاز کروماتوگراف
- ۷۷ ۴-۱-۴- مواد مورد استفاده در آزمایش گاز کروماتوگراف هیدروکربن های مایع
- ۷۷ ۴-۲- دستگاه و تجهیزات مورد استفاده در آزمایشات
- ۷۷ ۴-۲-۱- دستگاه آزمایش گوگرد کل هیدروکربن های مایع
- ۷۸ ۴-۲-۲- دستگاه ها و لوازم آزمایش COD
- ۷۹ ۴-۲-۳- دستگاه گاز کروماتوگراف
- ۸۱ ۴-۲-۴- دستگاه گاز کروماتوگراف گاز کروماتوگراف هیدروکربن های مایع
- ۸۲ ۴-۲-۵- دستگاه آزمایش درصد کاستیک
- ۸۳ ۴-۳- روش نمونه برداری و آزمایش
- ۸۳ ۴-۳-۱- روش نمونه گیری خوراک مایع و روش آزمایش کل گوگرد
- ۸۵ ۴-۳-۲- روش آزمایش COD
- ۸۶ ۴-۳-۳- روش آزمایش گاز تبدیل شده و نمونه گیری
- ۸۸ ۴-۳-۴- روش آزمایش هیدروکربن های C5-C15 و نمونه گیری
- ۸۸ ۴-۳-۵- نحوه انجام آزمایش اثر اسید سولفوریک بر خروجی کف رویی
- ۹۰ ۴-۳-۶- اجرای تغییرات در سیستم و مراحل انجام کار

فصل پنجم: نتایج و بحث و پیشنهادات

- ۹۳ ۵-۱- رابطه وجود ناخالصی در خوراک واحد الفین با پساب خروجی از برج
- ۹۴ ۵-۲- رابطه تزریق ماده DMDS به کوره های الفین با پساب خروجی
- ۹۵ ۵-۳- رابطه غلظت کاستیک در پایین برج با مقدار بنزین پیرولیز تخلیه
- ۹۸ ۵-۴- رابطه ترکیب درصد خوراک مایع ورودی به واحد الفین
- ۹۹ ۵-۵- نتایج حاصل از تغییر روش کف رویی در برج شستشوی کاستیک
- ۱۰۰ ۵-۶- نتایج حاصل از اجرای مسیر جدید در ظرف D-318 جهت شستشو

- ۷-۵- نتایج حاصل از اجرای خط جدید در تانک ذخیره کاستیک..... ۱۰۳
- ۸-۵- پیشنهادات..... ۱۰۵
- منابع و مأخذ..... ۱۰۶

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- خوراک‌های به کار رفته در تولید اتیلن در جهان تا سال ۲۰۰۴ (۳).....	۵
جدول ۱-۲- فهرستی از بزرگترین تولید کنندگان اتیلن در دنیا (۴).....	۵
جدول ۱-۳- وضعیت تولید اتیلن را در سال ۲۰۰۹ در کشورهای مختلف (۴).....	۶
جدول ۲-۱- ترکیب درصد بنزین پیرولیز تزریقی به مسیر کاستیک مصرف شده (۸) ..	۳۷
جدول ۲-۲- ورودی و خروجی ظرف فلش کاستیک ۳۱۳-D (۲۸).....	۳۸
جدول ۲-۳- دسته بندی انواع کاستیک مصرف شده (۱۵، ۲۸).....	۳۹
جدول ۲-۴- ترکیب درصد کلی کاستیک مصرف شده (۸، ۱۲).....	۴۰
جدول ۵-۱- محاسبه میزان هزینه بازیافتی ناشی از اجرای خط جدید.....	۱۰۱
جدول ۵-۲- محاسبه کاهش هزینه تعمیرات سیستم خثی سازی.....	۱۰۵

فهرست شکلها

صفحه	عنوان
۱۱	شکل ۱-۱- نمای ساده از فرایند واحد الفین با خوراک گازی (۳).....
۱۲	شکل ۲-۱- نمای ساده از فرایند واحد الفین با خوراک مایع (۳).....
۱۲	شکل ۳-۱- نمای کلی از واحد الفین ۲ (۳).....
۱۳	شکل ۴-۱- نمای ساده از واحد الفین (۳).....
۱۸	شکل ۵-۱- واحد گرم برای کوره‌های مایع (۶).....
۱۹	شکل ۶-۱- واحد گرم برای کوره‌های گازی (۶).....
۲۱	شکل ۷-۱- واحد کمپرسور گاز تبدیل شده (۶).....
۲۵	شکل ۸-۱- واحد سرد سازی و متان زدایی (۶).....
۲۷	شکل ۹-۱- واحد خالص سازی و جداسازی برش‌های دو کربنی (۶).....
۲۹	شکل ۱۰-۱- واحد خالص سازی و جداسازی برش‌های سه کربنی (۶).....
۳۰	شکل ۱۱-۱- واحد خالص سازی و جداسازی برش‌های چهار کربنی (۶).....
۳۴	شکل ۱-۲- دیاگرام کلی برج شستشوی کاستیک (۹).....
۳۶	شکل ۲-۲- نمای از برج شستشوی کاستیک و محل تجمع Red Oil.....
۳۸	شکل ۳-۲- نمای از ظرف فلش کاستیک مصرف شده D-۳۱۳.....
۴۵	شکل ۴-۲- نمای کلی از پلیمر شکل گرفته (۱۲).....
۵۸	شکل ۱-۳- نمای کلی از دیاگرام سیستم کاستیک مصرف شده از ابتدا تا انتها (۵).....
۶۰	شکل ۲-۳- نمای از پوند پساب روغنی و وجود پلیمرهای برج کاستیک.....
۶۰	شکل ۳-۳- محل رها سازی RED OIL و پلیمرهای خروجی از برج.....
۶۲	شکل ۴-۳- مسیر کف روبی برج شستشوی کاستیک.....
۶۳	شکل ۵-۳- نمای از API Plan 62.....
۶۴	شکل ۶-۳- نمای از مسیر سیال خنک کننده آب بند پمپ‌های سیرکولاسیون (۱۵)....
۶۴	شکل ۷-۳- نمای از مسیر سیال خنک کننده آب بند پمپ‌های سیرکولاسیون.....
۶۶	شکل ۸-۳- نمای از محل اتصال خروجی درام به مسیر Light Slope.....
۶۷	شکل ۹-۳- نمای از مسیر جدید جهت ارسال بنزین به سمت مخزن Light Slope ..

- شکل ۳-۱۰- نمایی از تانک ذخیره کاستیک مصرف شده و محل اتصال ۶۸
- شکل ۳-۱۱- نمایی از خط جدید در تانک ذخیره کاستیک مصرف شده ۶۹
- شکل ۳-۱۲- نمایی از تخلیه کردن فیلتر و خروج هیدروکربن ۷۰
- شکل ۳-۱۳- نمایی از پلیمرهای تشکیل شده ۷۱
- شکل ۳-۱۴- نمودار حلالیت Na_2SO_4 بر حسب دما (۲۱) ۷۲
- شکل ۳-۱۵- محل تجمع پلیمر در مخلوط کننده اسید و کاستیک (۱۳) ۷۳
- شکل ۳-۱۶- نمایی از تجمع پلیمر در مخلوط کننده ۷۳
- شکل ۳-۱۷- نمایی از مخلوط کننده اسید و کاستیک و تجمع پلیمر روی آن ۷۴
- شکل ۴-۱- نمایی از دستگاه آنالیز کل گوگرد Multi EA 3100 ۷۷
- شکل ۴-۲- نمایی از راکتور COD مدل ۴۵۶۰۰ ۷۸
- شکل ۴-۳- نمایی از دستگاه HACH مدل DR/2400 ۷۹
- شکل ۴-۴- نمایی از دستگاه آنالیز RGA ۸۰
- شکل ۴-۵- نمایی از ستونهای دستگاه RGA ۸۱
- شکل ۴-۶- نمایی از دستگاه DHA ۸۲
- شکل ۴-۷- نمایی از دستگاه تیترا تور جهت تست درصد کاستیک ۸۳
- شکل ۴-۸- نمایی از چگونگی اتصال ظرف نمونه گیری به مسیر خوراک مایع (۱۰) .. ۸۳
- شکل ۴-۹- نمایی از چگونگی اتصال بمب نمونه گیری به مسیر جریان گاز ۸۷
- شکل ۴-۱۰- فازهای جدا شده در نمونه تهیه شده ۸۹
- شکل ۴-۱۱- نمایی از تغییر رنگ فاز زرد رنگ در اثر واکنش با اسید ۹۰
- شکل ۴-۱۲- نمایی از تشکیل پلیمر در اثر واکنش Red oil با اسید ۹۰
- شکل ۵-۱- نمونه کاستیک مصرف شده از ورودی به ظرف فلش D-313 ۱۰۱
- شکل ۵-۲- نمونه از کاستیک مصرف شده از خروجی ظرف فلش D-313 ۱۰۱
- شکل ۵-۳- تخلیه مواد هیدروکربنی از بالای فیلتر D-302 قبل از اجرای ۱۰۴
- شکل ۵-۴- تخلیه مواد هیدروکربنی از بالای فیلتر D-302 بعد از اجرای خط ۱۰۴

فهرست نمودارها

عنوان	صفحه
نمودار ۱-۱- روند پیشرفت تولید اتیلن را در جهان از سال ۲۰۰۵ تا ۲۰۱۴ (۴).....	۹
نمودار ۱-۵- درصد ترکیبات اکسیژن دار در خوراک مایع ورودی به واحد الفین.....	۹۳
نمودار ۲-۵- میزان تزریق ماده DMS به کوره های واحد الفین بر حسب.....	۹۴
نمودار ۳-۵- تغییرات غلظت کاستیک پایین برج با نشست بنزین پیرولیز در برج.....	۹۵
نمودار ۴-۵- تغییرات غلظت کاستیک با نشست استالدهید.....	۹۷
نمودار ۵-۵- تغییرات ۱ و ۳ بوتادین با تغییرات غلظت کاستیک پایین برج.....	۹۷
نمودار ۶-۵- تغییرات نشست استالدهید با نشست بنزین پیرولیز.....	۹۸
نمودار ۷-۵- تغییرات نشست ۱ و ۳ بوتادین با نشست بنزین پیرولیز.....	۹۸
نمودار ۸-۵- تغییرات میزان نفتن موجود در خوراک با تولید ۱ و ۳ بوتادین.....	۹۹

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

در واحدهای الفینی هدف اصلی تولید محصولات الفینی از جمله اتیلن بوسیله کراکینگ هیدروکربنهای سنگین به هیدروکربنهای سبکتر می‌باشد. البته لازم به ذکر می‌باشد که مقداری از اتیلن تولیدی در جهان توسط فرایندهای بازیابی گازهای پالایشگاهی، کراکینگ کاتالیستی و واحدهای ریفرمینگ تأمین می‌شود. حال با توجه به تولید این محصول استراتژیک در این واحدها بهتر است ابتدا وضعیت تولید این محصول در دنیا و ایران را بررسی کنیم.

۱-۲- اهداف ما در این پایان نامه

- ۱- مشکلات سیستم کاستیک مصرف شده از ابتدای تشکیل تا زمان ختنی سازی در یک واحد تولید محصولات الفین مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.
- ۲- نحوه مدیریت و کنترل پساب تولیدی از برج شستشوی کاستیک با توجه به شرایط واحد مورد بررسی قرار می‌گیرد.
- ۳- بررسی ها در واحد الفین مجتمع پتروشیمی جم انجام خواهد شد.

۱-۳- روش پژوهش و مراحل انجام پایان نامه

- بررسی کتابخانه ای مسایل مرتبط با تصفیه
- انجام آزمایش ها در واحد انتخاب شده

۱-۴- اتیلن ماده پایه در صنایع پتروشیمی

اتیلن یا اتن با فرمول شیمیایی $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ و وزن مولکولی ۲۸/۵۲، بیشترین تولید را در بین محصولات پتروشیمی به خود اختصاص داده است اما این محصول، محصول نهایی پتروشیمی نبوده و به عنوان پایه و اساس برای تولید سایر محصولات استفاده می‌شود. اتیلن یک ماده بی رنگ، بسیار آتش گیر و با بوی شیرین بوده و دارای نقطه جوش $103/71$ - درجه سانتیگراد و دانسیته $0/34 \text{ g/cm}^3$ در دمای صفر درجه می‌باشد. خواص شیمیایی این ماده ناشی از باند دوگانه کربن- کربن با طول باند $0/134 \text{ nm}$ می‌باشد که باعث واکنش و تبدیل

این ماده به مواد اشباع و یا پلیمرها می‌گردد (۱، ۲).

مصرف جهانی این محصول عمدتاً به سبب تولید مشتقات آن یعنی محصولاتی چون پلی‌اتیلن‌ها (LLDPE, HDPE, LDPE) و پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) می‌باشد. این محصولات مجموعاً ۵۸٪ مصرف اتیلن را شامل می‌شوند و نرخ افزایش تقاضای این محصولات ۳-۶٪ در سال می‌باشد. اتیلن اکساید/ اتیلن گلایکول (۱۴٪ مصرف کل اتیلن) با نرخ افزایش تقاضای ۴-۸٪ در سال، اتیلن دی کلراید/ PVC (۱۱٪ مصرف کل اتیلن) با نرخ افزایش تقاضای ۴/۷٪ در سال، اتیل بنزن PS (۷٪ کل مصرف اتیلن) با نرخ رشد ۳/۶٪ در سال و دیگر مشتقات اتیلن از جمله الفین، وینیل استات، استالدئید، لاستیک EPDM و اتانول سنتز شده مصارف دیگر اتیلن را تشکیل می‌دهند. پلی‌اتیلن خطی سبک (LLDPE) و الفین‌های خطی در چند سال آینده با نرخ رشد ۶٪ در سال بزرگترین بازارها را به خود اختصاص خواهند داد. با در نظر گرفتن حجم تولید و نرخ افزایش تقاضای سالیانه، چهار گروه محصول زیر از مهمترین مشتقات اتیلن می‌باشند.

شایان ذکر است این محصولات نقش اساسی در بازارهای جهانی بر عهده دارند.

- پلی‌اتیلن‌های سبک (LDPE و LLDPE) با نرخ رشد ۴/۷٪ در سال.

- پلی‌اتیلن سنگین (HDPE) با نرخ رشد ۴/۰٪ در سال.

- اتیلن اکساید ۴/۸٪ در سال.

- الفین‌ها با نرخ رشد ۵/۷٪ در سال.

اتیلن حتی در بازارهای آسیا نیز که بزرگترین بازار این محصول است به پایان چرخه ارزش خود نزدیک شده است. مصرف اتیلن در آسیا حدود ۳۰٪ کل مصرف جهانی ۱۰۰ میلیون تنی این محصول بوده است. درصد افزایش تقاضای این محصول در ۵ سال آینده در آسیا ۴/۷٪ در سال خواهد بود. این مقدار تنها حدود ۱۰٪ از میانگین جهانی آن بیشتر می‌باشد. کشور چین با مصرف سرانه ۶ میلیون تن در سال و با نرخ افزایش تقاضای سالانه ۱۵٪ در سال بزرگترین مصرف کننده این محصول در آسیا است. با در نظر گرفتن این ارقام تا سال ۲۰۱۴ میزان تقاضای محصول اتیلن در چین به ۱۸ میلیون تن خواهد رسید. پس از سال ۲۰۱۴ میزان افزایش تقاضای این محصول به ۷٪ در سال کاهش خواهد یافت. در بازه زمانی مشابه در کشور ایالات متحده آمریکا با نرخ افزایش تقاضای سالانه ۲-۱/۵٪ در سال میزان تقاضا به ۳۰ میلیون تن خواهد رسید. در پایان بازه زمانی مذکور چین با مصرف ۱۸٪ کل اتیلن در جهان

دارای مقام دوم و آمریکا با ۳۰٪ کل مصرف جهانی اتیلن رتبه اول را دارا خواهند بود. این بررسی نشان می‌دهد که جهت توازن بازار عرضه و تقاضا در پایان دوره زمانی سال ۲۰۱۴ به حدود ۵۰ میلیون تن منابع جدید تولید این محصول نیاز می‌باشد. دسترسی به منابع فراوان و ارزان گاز طبیعی که پیش نیاز تولید اتیلن و مشتقات آن می‌باشد خاورمیانه را به عنوان مکانی جذاب جهت تولید اتیلن و مشتقات آن و در نتیجه صادرات مازاد آن به دیگر مناطق جهان معرفی نموده است. تحلیل بازار جهانی مواد پتروشیمیایی نشان می‌دهد از حدود ۵۰ میلیون تن ظرفیت مورد نیاز جهت تولید اتیلن ۳۳٪ توسط تولید کنندگان در خاورمیانه تولید خواهد شد. حدود ۳۶٪ این ظرفیت در کشورهای چین و ونزوئلا، کشورهای مشترک المنافع و کانادا تأمین خواهد شد.

اتیلن را می‌توان به عنوان ماده پایه و اساسی در صنایع پتروشیمی در نظر گرفت. زیرا این ماده از نظر حجم تولید، تعداد مشتقات و ارزش، مهمترین خوراک صنایع پتروشیمیایی می‌باشد. این محصول به عنوان ماده خام در تولید گونه‌های مختلف پلاستیکها، الیاف و الاستومرها به کار می‌رود. خوراکی‌هایی که جهت تولید محصول اتیلن به کار می‌روند یا محصولات جانبی پالایشگاهی در تولید بنزین (مانند نفتا و گازوئیل) و یا محصولات تولیدی در پالایش گاز طبیعی نظیر اتان و پروپان می‌باشند. البته استفاده از خوراکی‌های گوناگون در نقاط مختلف جهان متفاوت می‌باشد. در کانادا، خاورمیانه و ونزوئلا گاز طبیعی فراوان و ارزان قیمت است، بنابراین در این نقاط تمایل جهت عملیات کراکینگ اتان و میعانات گازی بیشتر می‌باشد. در خاورمیانه و ونزوئلا هیچ خوراک دیگری مقرون به صرفه‌تر از گاز طبیعی جهت تولید اتیلن وجود ندارد. تولید کنندگان اتیلن در اروپا و آسیا از خوراک نفتا استفاده می‌کنند. قیمت بالای گاز طبیعی در آمریکا سبب تعطیلی برخی کارخانه‌ها و یا تغییر در خوراک به کار رفته شده است. همچنین قیمت بالای گاز طبیعی در ایالات متحده تأثیر زیادی بر روی قیمت‌های خوراک اتان در مکزیک و آرژانتین داشته است. با این وضعیت، تولید کنندگان اتیلن عملیات‌های فرآیندی خود را بر اساس خوراک ارزانتر سازگار نموده‌اند (۳،۴). در جدول زیر خوراکی‌های به کار رفته جهت تولید اتیلن در سال ۲۰۰۴ را نشان می‌دهد:

جدول ۱-۱- خوراک‌های به کار رفته در تولید اتیلن در جهان تا سال ۲۰۰۴ (۳)

خوراک	درصد مصرف
اتان	۲۳٪
اتان/پروپان	۶٪
پروپان	۴٪
بوتان	۱٪
LPG	۳٪
نفثا و میعانات گازی	۴۷٪
گازوئیل	۳٪
خوراک مایع مخلوط	۱۰٪
گازهای پالایشگاهی	۲٪
گازهای فرایند Coal to Oil	۱٪
مجموع	۱۰۰٪

۱-۵- وضعیت تولید اتیلن و تولید کنندگان اتیلن در ایران و جهان

خاورمیانه، آسیا و آمریکای لاتین بزرگترین مناطق در حال رشد در تولید اتیلن خواهند بود و این در حال است که اروپای غربی از نظر رشد تولید در آخرین رده قرار می‌گیرد. به طور کلی هزینه تولید در اروپای غربی به دلایلی از دیگر مناطق بیشتر است. این دلایل عبارتند از: خوراک گران قیمت، انرژی و دستمزد بالا و از سوی دیگر ظرفیت تولید واحدهای کراکینگ در اروپا کوچکتر است و بازدهی مناسبی ندارند (۴). در جدول زیر فهرستی از بزرگترین تولید کنندگان اتیلن را در سال ۲۰۰۴ مشاهده می‌کنید:

جدول ۱-۲- فهرستی از بزرگترین تولید کنندگان اتیلن در دنیا (۴)

نام شرکت	ظرفیت تولید (هزار تن در سال)
Dow Chemical Company	۹۸۳۳
Exxon Mobil Corporation	۸۳۸۹
Shell	۶۸۰۷
Sabir	۵۵۴۹
BP	۴۹۸۷
China Petrochemical Corporation	۳۹۵۰
Lyondell Chemical	۳۴۳۳

نام شرکت	ظرفیت تولید (هزار تن در سال)
Total	۳۳۷۳
Formosa Plastics Group	۲۹۷۱
Nova Chemicals Corporation	۲۹۱۰
BASF	۲۸۵۲
EniChem	۲۴۶۹
Huntsman	۱۹۲۶
Chevron Texaco	۱۹۱۱
ConocoPhillips	۱۹۱۱
All others	۴۹۳۴۷
مجموع ظرفیت جهانی اتیلن	۱۱۲۶۱۶

در جدول زیر وضعیت تولید اتیلن را در سال ۲۰۰۹ در کشورهای مختلف از جمله ایران نشان می‌دهد:

جدول ۱-۳- وضعیت تولید اتیلن را در سال ۲۰۰۹ در کشورهای مختلف (۴)

آفریقا			
منطقه/کشور	ظرفیت پیش بینی شده (هزار تن)	تولید	مصرف داخلی
الجزایر	۳۷۰	۳۴۰	۱۶۸
مصر	۳۰۰	۲۳۸	۲۳۸
نیجریه	۳۰۰	۱۵۶	۱۵۶
مناطق دیگر	۳۳۰	۱۹۰	۱۱۹
آفریقای جنوبی	۵۷۵	۵۷۰	۵۷۰
مجموع	۱/۸۷۵	۱/۴۹۴	۱/۲۵۱

خاورمیانه			
منطقه/کشور	ظرفیت پیش بینی شده (هزار تن)	تولید	مصرف داخلی
ایران	۴/۷۷۲	۳/۸۶۵	۳/۸۴۶
فلسطین اشغالی	۲۸۵	۲۲۰	۲۲۰
کویت	۱/۹۵۰	۱/۸۴۷	۱/۶۹۱

۱۷۹	۹۰۶	۲/۰۰۰	مناطق دیگر
۲/۱۳۲	۲/۱۵۰	۲/۴۲۰	قطر
۹/۶۸۱	۹/۹۲۰	۱۰/۵۷۸	عربستان
۵۴۵	۵۴۵	۷۲۰	ترکیه
۱۸/۹۹۵	۱۹/۴۵۳	۲۲/۷۲۵	مجموع

آسیا			
منطقه/کشور	ظرفیت پیش بینی شده (هزار تن)	تولید	مصرف داخلی
چین	۱۴/۹۸۴	۱۲/۷۷۳	۱۲/۷۷۳
هندوستان	۴/۴۴۰	۳/۱۰۲	۳/۳۲۵
اندونزی	۵۵۰	۴۵۰	۱/۰۷۲
ژاپن	۷/۴۷۶	۷/۴۱۵	۷/۴۱۵
کره جنوبی	۶/۰۵۵	۵/۶۰۰	۵/۵۷۵
مالزی	۱/۷۸۰	۱/۵۰۰	۱/۳۰۶
مناطق دیگر	۶۰	۵۷	۵۷
سنگاپور	۱/۹۷۰	۱/۵۰۰	۱/۳۶۸
تایوان	۴/۳۱۵	۳/۸۴۲	۳/۷۷۰
تایلند	۲/۶۲۵	۲/۶۱۰	۲/۴۹۷
مجموع	۴۴/۲۵۵	۳۸/۸۴۹	۳۹/۲۲۱

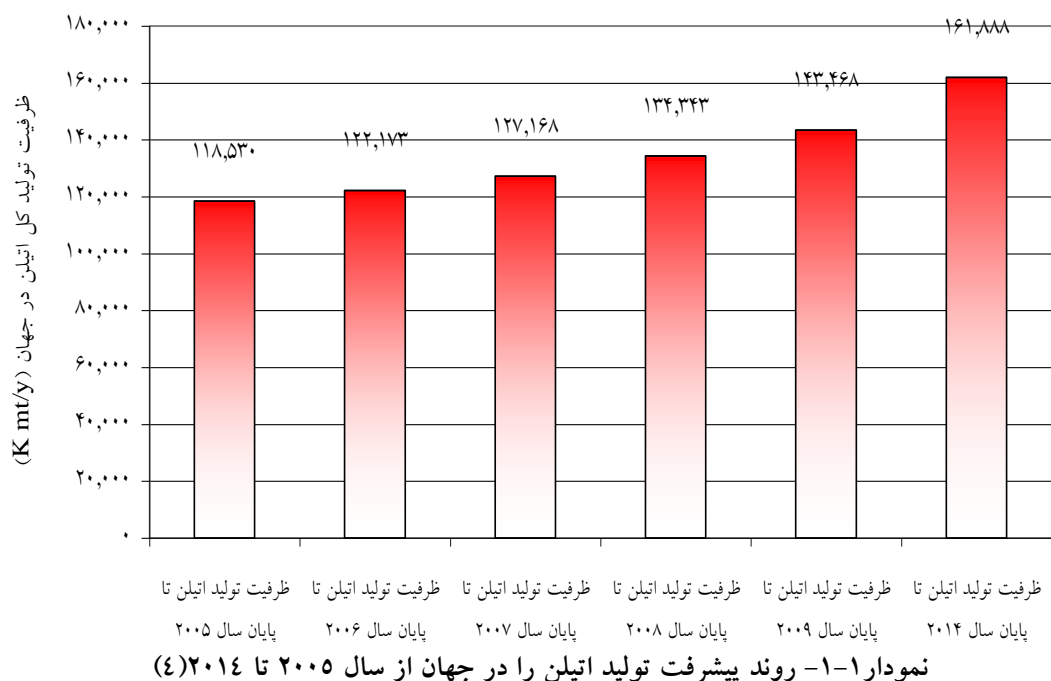
اروپای مرکزی و شرقی			
کشورهای مشترک المنافع	۴/۵۴۵	۲/۵۸۹	۲/۵۴۱
جمهوری چک	۵۶۰	۴۹۵	۴۴۱
مجارستان	۶۱۰	۵۸۰	۶۶۰
دیگر مناطق	۷۵۰	۳۶۰	۳۹۸
لهستان	۶۹۵	۶۳۵	۶۳۵
رومانی	۳۰۰	۲۴۵	۲۴۵
اسلواکی	۲۴۰	۲۲۸	۲۳۶
مجموع	۷/۷۰۰	۵/۱۳۲	۵/۱۵۶

آمریکای شمالی			
کانادا	۵/۵۳۰	۵/۴۹۶	۵/۴۸۸
مکزیک	۲/۰۷۷	۱/۹۸۴	۱/۸۳۴
آمریکا	۲۹/۳۶۳	۲۷/۳۳۹	۲۷/۳۲۹

مجموع	۳۶/۹۷۰	۳۴/۸۱۹	۳۴/۶۵۱
-------	--------	--------	--------

اروپای غربی			
منطقه/کشور	ظرفیت پیش بینی شده (هزار تن)	تولید	مصرف داخلی
اتریش	۵۰۰	۴۲۰	۳۹۲
بلاروس	۶/۰۷۵	۵/۶۵۲	۶/۵۹۲
فنلاند	۳۱۰	۳۰۵	۳۲۶
فرانسه	۳/۴۱۰	۳/۱۲۱	۳/۱۱۲
آلمان	۵/۵۰۵	۵/۳۹۰	۵/۶۰۶
ایتالیا	۲/۳۱۵	۱/۷۷۷	۱/۷۲۹
نروژ	۵۵۰	۴۴۵	۴۴۷
مناطق دیگر	۲۰	۲۰	۲۰
پرتغال	۳۶۰	۲۷۰	۲۵۶
اسپانیا	۱/۴۹۵	۱/۴۵۹	۱/۵۰۷
سوئد	۶۱۰	۵۴۵	۶۰۲
سوئیس	۳۰	۳۰	۳۰
انگلستان	۲/۸۵۵	۲/۶۹۵	۱/۸۳۸
مجموع	۲۴/۰۳۵	۲۲/۱۲۹	۲۲/۵۲۱
اقیانوسیه			
منطقه/کشور	ظرفیت پیش بینی شده (هزار تن)	تولید	مصرف داخلی
استرالیا	۶۴۵	۵۷۸	۴۹۰
مجموع	۶۴۵	۵۷۸	۴۹۰
آمریکای جنوبی و مرکزی			
منطقه/کشور	ظرفیت پیش بینی شده (هزار تن)	تولید	مصرف داخلی
آرژانتین	۷۵۲	۷۳۷	۷۰۱
برزیل	۳/۷۷۵	۳/۴۳۳	۳/۶۳۹
شیلی	۶۰	۴۵	۴۵
کلمبیا	۷۶	۵۵	۵۵
ونزوئلا	۶۰۰	۴۸۴	۴۸۳
مجموع	۵/۲۶۳	۴/۷۵۳	۴/۹۲۳
مجموع کل در جهان	۱۴۳/۴۶۸	۱۲۷/۲۰۷	۱۲۷/۲۰۷

در نمودار ۱-۱ نیز روند پیشرفت تولید اتیلن را در جهان از سال ۲۰۰۵ تا ۲۰۱۴ نشان می‌دهد.



اما تولید اتیلن در ایران روند افزایشی داشته که به شرح ذیل مقدار تولید و شرکت تولید کننده آن بیان می‌گردد:

پالایشگاه آبادان با استفاده از خوراک گازهای پالایشگاهی مقدار کمی اتیلن تولید می‌کند. این پالایشگاه در شهر آبادان و نزدیک مرز عراق واقع شده است. این شرکت در جریان جنگ ایران و عراق دچار صدمات بسیاری شد و سرانجام در سال ۱۹۸۹ دوباره راه‌اندازی شد.

شرکت پتروشیمی امیرکبیر واقع در بندر امام در یک واحد کراکینگ، خوراک مخلوط مایع را به محصولات الفینی تبدیل می‌کند. ظرفیت این واحد سالانه حدود پانصد و بیست هزار تن اتیلن و یکصد و پنجاه و چهار هزار تن پروپیلن می‌باشد.

شرکت پتروشیمی اراک از روش کراکینگ همراه با بخار بوسیله خوراک نفتا اتیلن تولید می‌کند. این واحد از سال ۱۹۹۳ به بهره‌برداری رسیده است. ظرفیت تولید اتیلن این پتروشیمی سیصد و شش هزار تن در سال و تولید پروپیلن آن یکصد و بیست و چهار هزار تن در سال می‌باشد.

شرکت پتروشیمی مارون واقع در ماهشهر مجری طرح الفین هفتم شرکت ملی صنایع پتروشیمی می باشد که در سال ۲۰۰۵ با ظرفیت سالانه یک میلیون و یکصد هزار تن اتیلن و دویست هزار تن پروپیلن در سال به بهره برداری رسید. این واحد کراکینگ از خوراک اتان و پروپان استفاده می نماید.

شرکت پتروشیمی بندر امام در سال ۱۹۹۴ طرح واحد کراکینگ NGL و اتان را با ظرفیت چهار صد و یازده هزار تن اتیلن در سال و یکصد و هفده هزار تن پروپیلن در سال به بهره برداری رساند. خوراک این واحد اتان و یا ترکیبات سبکتر از C5 می باشد.

شرکت پتروشیمی جم در بندر عسلویه مجری طرح الفین دهم شرکت ملی صنایع پتروشیمی و به عنوان بزرگترین الفین در جهان می باشد. که در سال ۲۰۰۶ به بهره برداری رسید. واحد الفین این شرکت توسط عملیات کراکینگ خوراک اتان و خوراکیهای مخلوط مایع، سالانه یک میلیون و سیصد و بیست هزار تن محصول اتیلن و سیصد و پنج هزار تن پروپیلن تولید می نماید.

شرکت پتروشیمی آریا ساسول واقع در عسلویه در واحد کراکینگ اتان، در سال یک میلیون تن اتیلن تولید می نماید. شرکت پتروشیمی مروارید واقع در بندر عسلویه در واحد کراکینگ اتان در سال پانصد هزار تن اتیلن تولید می نماید.

شرکت پتروشیمی تبریز از سال ۱۹۹۶ از طریق کراکینگ همراه با بخار نفتا در سال یکصد و سی و شش هزار تن اتیلن و پنجاه و شش هزار تن پروپیلن تولید می نماید (۳). بنابراین با توجه به این حجم تولید اتیلن در ایران نگاهی دقیقتر به تولید آلاینده های آب و هوا در این واحدهای کراکینگ بیش از پیش مورد نیاز می باشد.

۱-۶- معرفی واحد الفین

بطور کلی واحد الفین که به واحد کراکینگ نیز معروف می باشد بر پایه شکست مولکولهای بزرگ هیدروکربن به مولکولهای کوچکتر قرار دارد و پس از این عملیات، ترکیبات حاصل از عملیات شکست می بایست از یکدیگر جدا و بازیافت گردند، بنابراین بطور کلی واحدهای الفین از قسمتهای مختلفی تشکیل یافته که عبارتند از:

- کوره های کراکینگ

- واحد گرم

- کمپرسور گاز، شستشو با کاستیک و خشک کردن

- بازیابی اتیلن و متان زدایی و سرد سازی

- جدا سازی برشهای دو کربنی

- جدا سازی برشهای سه کربنی

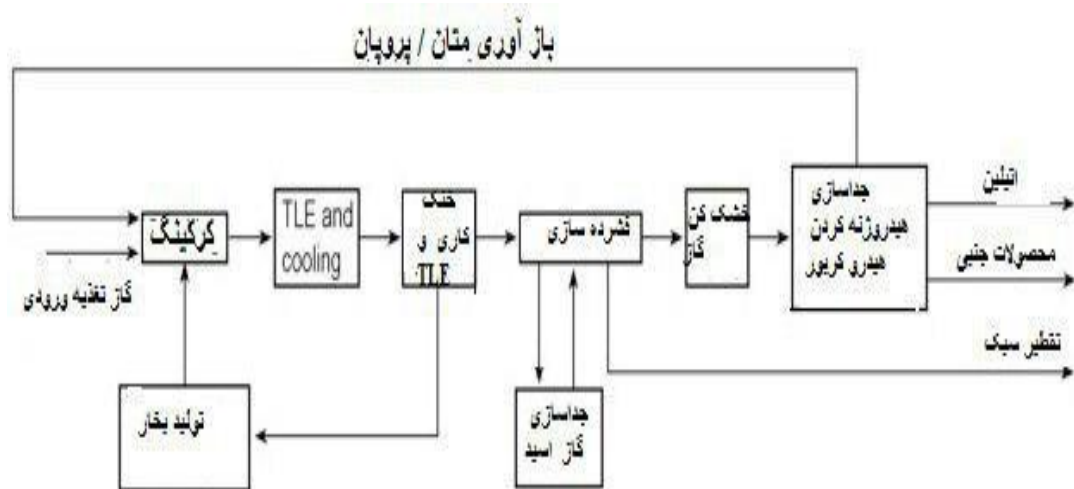
- جدا سازی برشهای چهار کربنی

- سیستمهای تبرید

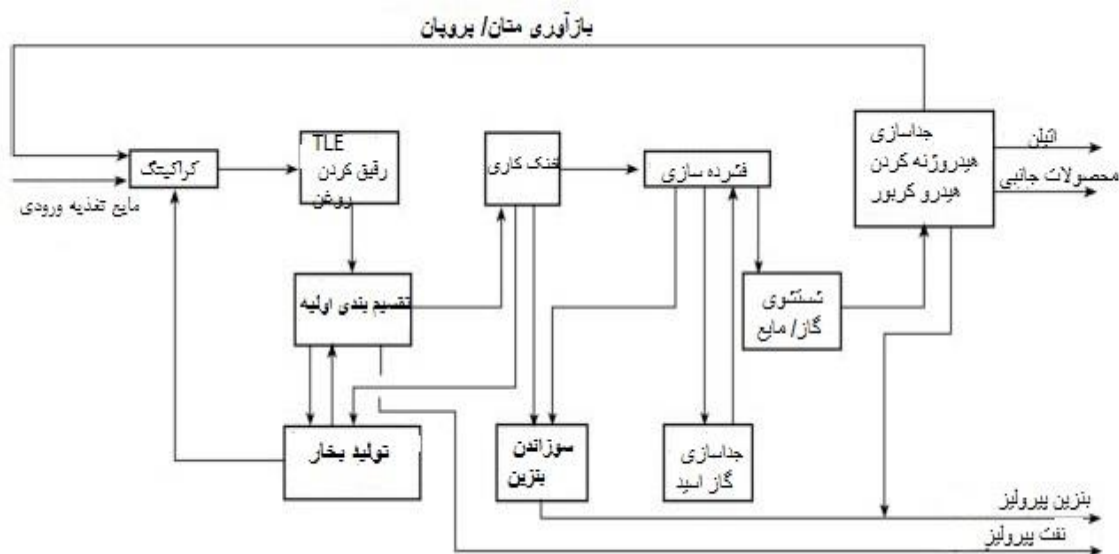
- سیستمهای کمکی

- مخازن محصول

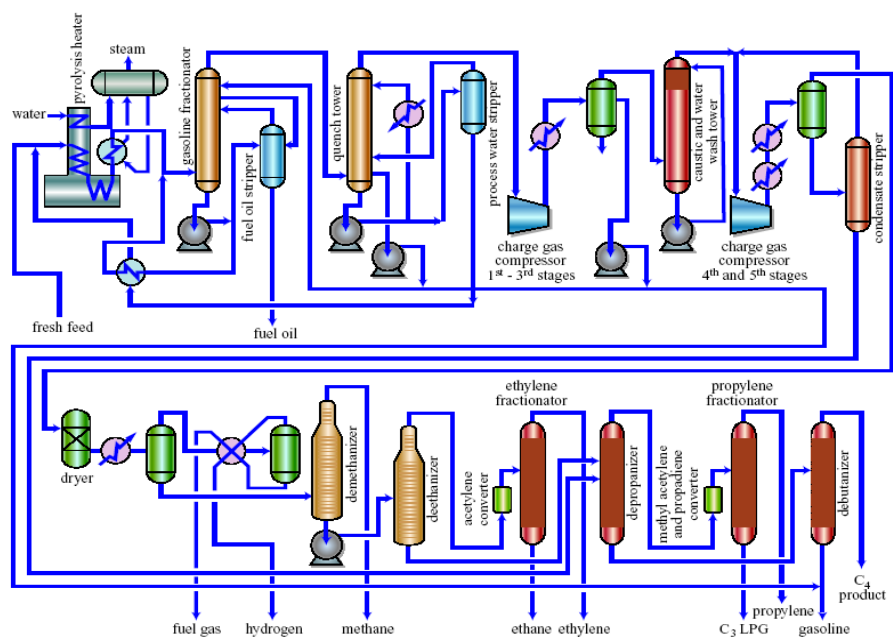
بسته به اینکه خوراک واحد الفین گاز، مایع یا گاز-مایع باشد طراحی و فرایند آن ها با یکدیگر تفاوت دارد. در شکل های زیر نمایی کلی از فرایند واحد الفین با خوراک های مختلف، نشان داده شده است. با توجه به نوع خوراک فرایند تولید اتیلن در پتروشیمی آریاساسول مشابه شکل ۱-۱ و فرایند پتروشیمی اراک مشابه شکل ۲-۱ و فرایند پتروشیمی جم مشابه شکل ۳-۱ می باشد.



شکل ۱-۱- نمایی ساده از فرایند واحد الفین با خوراک گازی (۳)



شکل ۱-۲- نمایی ساده از فرایند واحد الفین با خوراک مایع (۳)



شکل ۱-۳- نمایی کلی از واحد الفین (۳)

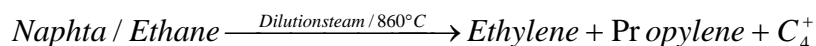
این تحقیق در واحد الفین پتروشیمی جم بزرگترین الفین جهان واقع در عسلویه انجام گرفته که با توجه به تنوع خوراک ورودی به این واحد الفینی در نوع خود بی نظیر می باشد. بنابراین ابتدا شرح مختصری از فرایند واحد الفین پتروشیمی جم ذکر می گردد. جهت آشنایی

- در این مجتمع خوراکهای واحد الفین عبارتند از:
- ۱- خوراک مایع مربوط به کوره‌های مایع که شامل:
 - ۲- برشهای سبک چهار و پنج کربنه^۱، در دمای ۴۵°C و فشار ۶ bar
 - ۳- برشهای سنگین تر از برش پنج کربنه^۲ در دمای ۵۰°C و حداقل فشار ۱۰ bar
 - ۴- گاز مایع^۳ در دمای ۴۵°C و فشار ۱۵ bar
 - ۵- اتان گازی که این خوراک به کوره‌های گازی ارسال می‌شود.

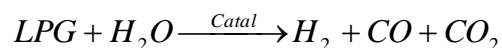
۷-۱- کوره‌های کراکینگ

کراکینگ فرآیندی است که جهت شکستن هیدروکربنهای سنگین و تبدیل آن به هیدروکربنهای سبک مورد استفاده قرار می‌گیرد. انواع کراکینگ که در صنایع نفت مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از:

الف- کراکینگ حرارتی در حضور بخار آب: کراکینگ گرمایی هیدروکربنها در حضور بخار آب را کراکینگ در حضور بخار آب می‌نامند. در این فرآیند بخار آب در جریان فرآیند بعنوان رقیق کننده^۴ خوراک و در جهت بالا بردن کیفیت محصولات تولیدی بکار رفته و وارد فرآیند واکنش نمی‌شود. در واحد الفین از این نوع کراکینگ استفاده می‌گردد.

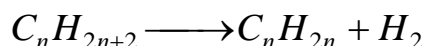


ب- کراکینگ با بخار آب: زمانی که کراکینگ با حضور بخار آب بعنوان یکی از ترکیب شوندگان صورت گیرد آنرا کراکینگ با بخار آب گویند. این نوع کراکینگ اغلب در حضور کاتالیزور اتفاق می‌افتد.

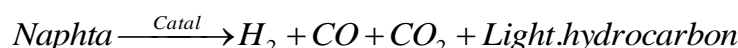


پ- کراکینگ گرمایی: اگر کراکینگ فقط در اثر حرارت انجام شود به آن کراکینگ گرمایی می‌گویند. که معمولاً در محدوده ۴۰۰°C الی ۷۵۰°C رخ می‌دهد. برای مثال کراکینگ واکسهای پارافینی در دمای ۴۰۰°C سبب بوجود آمدن آلومینهای خطی می‌گردد.

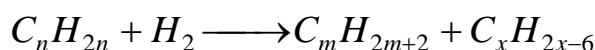
1- Light End
2- Raffinate
3- LPG
4- Dilution Steam



ت- کراکینگ کاتالیزوری: اگر کراکینگ در حضور کاتالیزور انجام گیرد به آن کراکینگ کاتالیزوری می گویند. نمونه ای از این نوع کراکینگ، کراکینگ نفتا و تولید گاز سنتز می باشد. کاتالیست هایی که در این فرایندها مورد استفاده قرار می گیرند معمولاً زئولیت (به عنوان مثال ZrO₂-Montmorillonite) می باشند(۵).



ج- کراکینگ با هیدروژن: کراکینگ هیدرو کربنها در حضور هیدروژن را می گویند. در این فرآیند از کاتالیزورهای بخصوصی استفاده می شود و عملیات کراکینگ در فشار بالا انجام می شود. محصولات این نوع کراکینگ اغلب ترکیبات اشباع یا آروماتیکی می باشد و در واحدهای الفینی از این روش استفاده نمی شود.



یک کوره در صنایع نفت تشکیل شده از تجهیزاتی که بوسیله آنها در داخل اتاقکی عایق شده، گرمای تولید شده توسط احتراق سوخت، به سیال فرایند منتقل می گردد. سیال فرایند در داخل لوله هایی جریان دارد که معمولاً در امتداد جداره ها و سقف محفظه احتراق نصب گردیده اند. عامل اصلی انتقال حرارت مکانیسم تشعشع می باشد.

واحد الفین از یک سری کوره تشکیل یافته است که به کوره های پیرولیز^۱ معروف هستند. کوره ها قلب واحد اتیلن می باشد که در این بخش تمام محصولات واحد تولید می شود و در قسمتهای دیگر جدا سازی و خالص سازی می شوند. گرمای لازم برای پیرولیز و اکنشها، که از طریق دیواره کویلها جذب آنها می شود از احتراق سوخت و هوا که گاز سوختی^۲ نامیده می شود، بدست می آید. گرمای تهیه شده کویل هایی را که در قسمت تشعشعی محفظه احتراق^۳ قرار دارند را در معرض حرارت قرار می دهد.

از درجه حرارت تولید در محفظه احتراق که بسیار بالا می باشد مقدار زیادی برای استفاده در قسمت جابجایی^۴ کوره پیرولیز استفاده می شود. گرمای تولیدی در قسمت جابجایی برای منظوره های زیر بکار می رود:

1- Pyrolysis Furnace
2- Fuel Gas
3- Fire Box
4- Convection Zone

- ۱- پیش گرم کردن جریان‌های فرآیند (خوراک هیدروکربنی و بخار رقیق کننده)
 - ۲- پیش گرم کردن آب خوراک جوش آور برای تولید بخار با فشار بالا
 - ۳- فوق اشباع یا فوق داغ کردن بخار فشار بالا
- بطور کلی کوره‌های پیرولیز که برای تولید اتیلن مورد استفاده قرار می‌گیرند، به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- (a) کوره‌های گازی که فقط خوراک اتان مصرف می‌کنند.
 - (b) کوره‌های مایع/گاز که خوراک مایع واتان گازی مصرف می‌کنند.
 - (c) کوره‌های مایع که خوراک مایع مصرف می‌کنند.
- هرکوره که خوراک گاز مصرف می‌کند دارای ظرفیت تبدیل ۶۵٪ اتان به اتیلن می‌باشد. کوره‌های مایع دارای ۳۰٪ تبدیل به اتیلن و ۲۰٪ تبدیل به پروپیلن می‌باشد (۱،۶،۷).

۱-۷-۱- شرح فرایند واحد گرم

گاز شکسته و تبدیل شده که شامل انواع محصولات از قبیل هیدروژن و برشهای یک تا ده کربنی می‌باشد پس از خروج از کوره‌های گازی یا کوره‌های مایع در واحد گرم طی چند مرحله توسط هیدروکربنهای سنگین گردش (سیکل Middle Oil, Quench Oil) و یا آب تا دمای ۴۰°C خنک می‌شود؛ البته در طی این فرایند کک همراه آنها نیز توسط فیلتر یا سیکلونهای مختلف در مراحل گوناگون جداسازی می‌شود.

در واحد گرم مربوط به کوره‌های مایع مقداری از محصول بنزین پیرولیز جداسازی و به مخزن ذخیره ارسال می‌گردد.

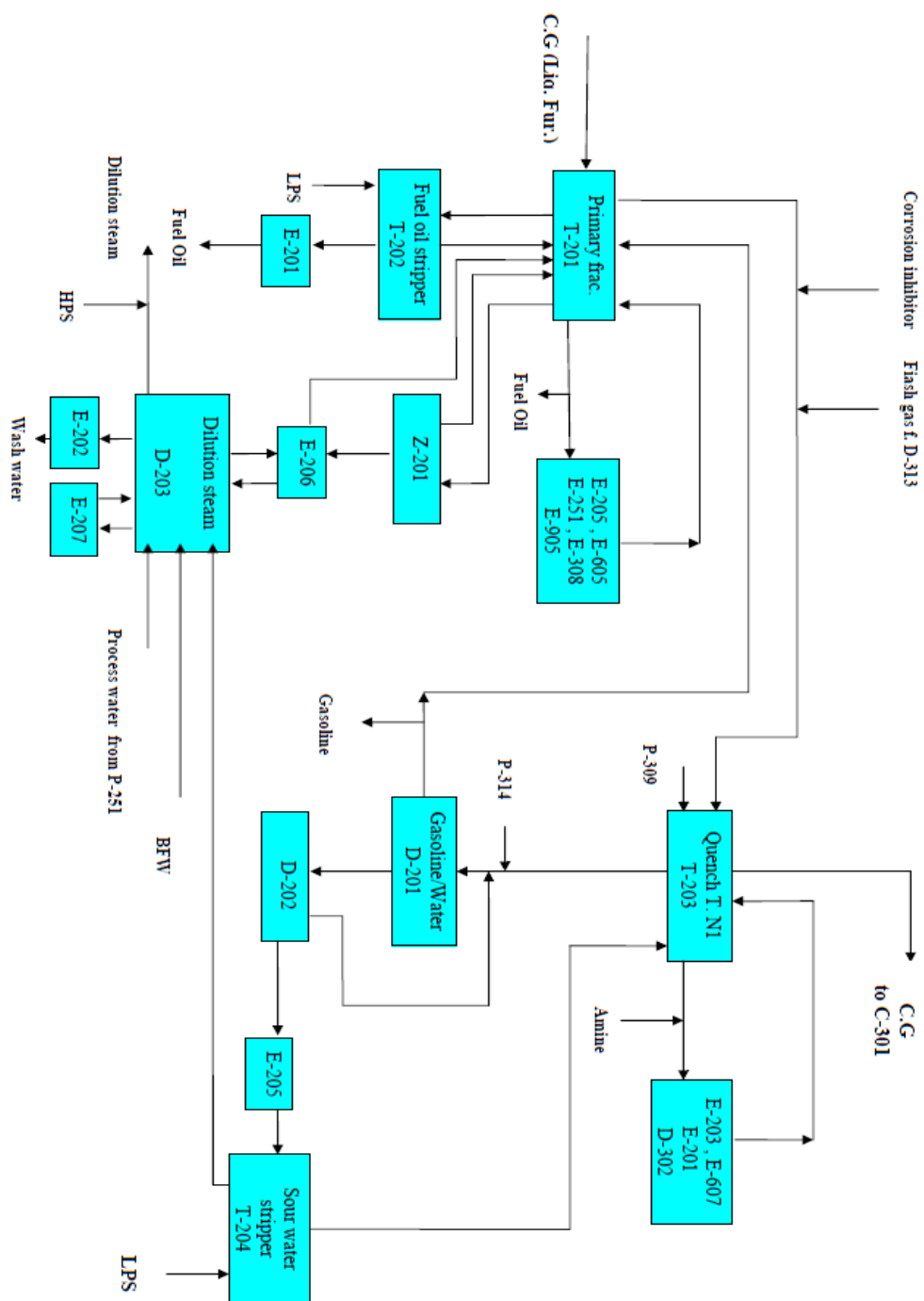
در همین قسمت نیز یکی دیگر از محصولات جانبی واحد الفین به نام روغن سوخت^۳ که شامل هیدروکربنهای سنگین تر از برشهای هشت کربنه می‌باشد جداسازی و به واحد مخازن جهت ذخیره ارسال می‌گردد.

در هنگام سرد سازی گاز مقدار زیادی از بخار آب همراه گاز، که در کوره‌ها به خوراک تزریق شده بود، در این قسمت بازیافت و جهت تولید بخار رقیق کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

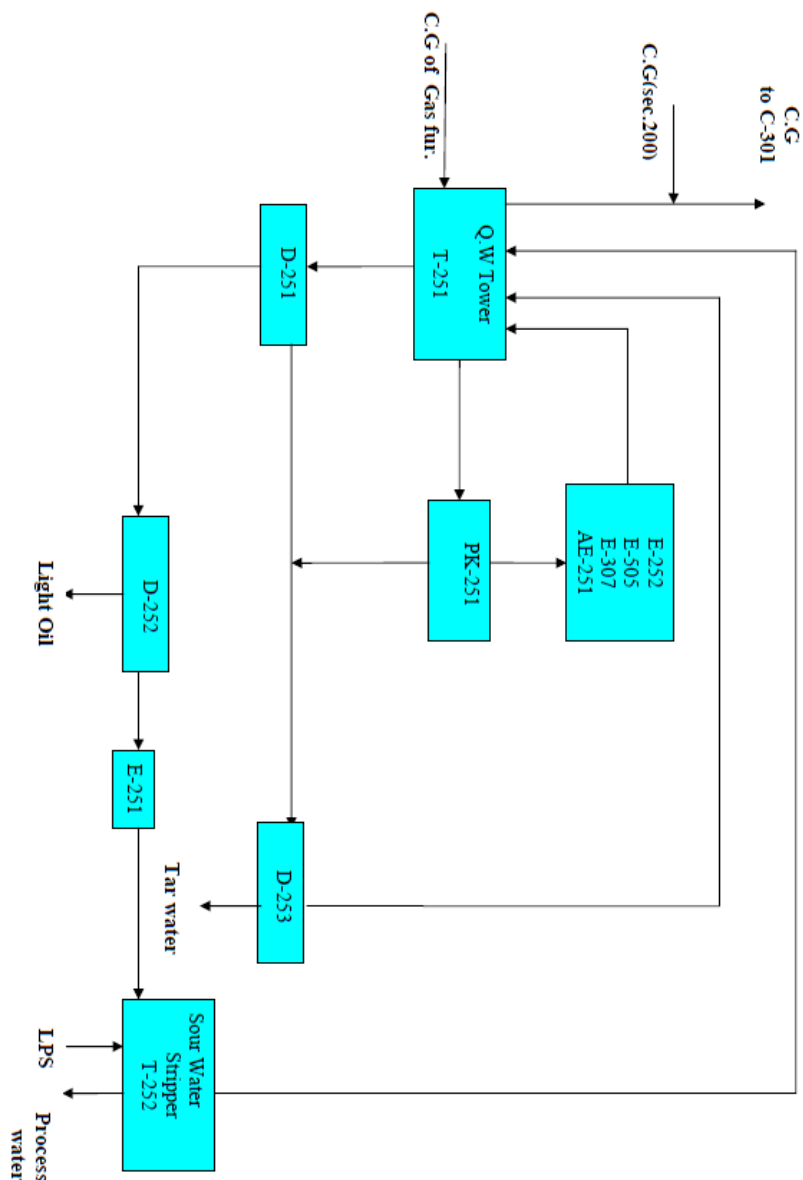
1- Boiler Feed Water(BFW)
2- VHP Steam
3- Fuel Oil

لازم به ذکر است که بخاطر وجود گازهای اسیدی از قبیل گاز دی اکسید کربن و سولفات هیدروژن در مجموعه، در قسمتهای مختلف این واحد، مواد شیمیایی ضد خوردگی و تنظیم کننده pH تزریق می شود.

در نهایت گاز شکسته شده با دمای 40°C و فشار $1/7 \text{ bar}$ به واحد کمپرسور جهت افزایش فشار و سپس جداسازی ارسال می گردد (۶،۷).



شکل ۱-۵- واحد گرم برای کوره‌های مایع (۶)



شکل ۱-۶- واحد گرم برای کوره‌های گازی (۶)

۱-۷-۲- شرح فرآیند واحد کمپرسور گاز تبدیل شده

قسمت کمپرسور گاز تبدیل شده به منظور بهینه کردن همزمان پارامترهای زیر طراحی شده است:

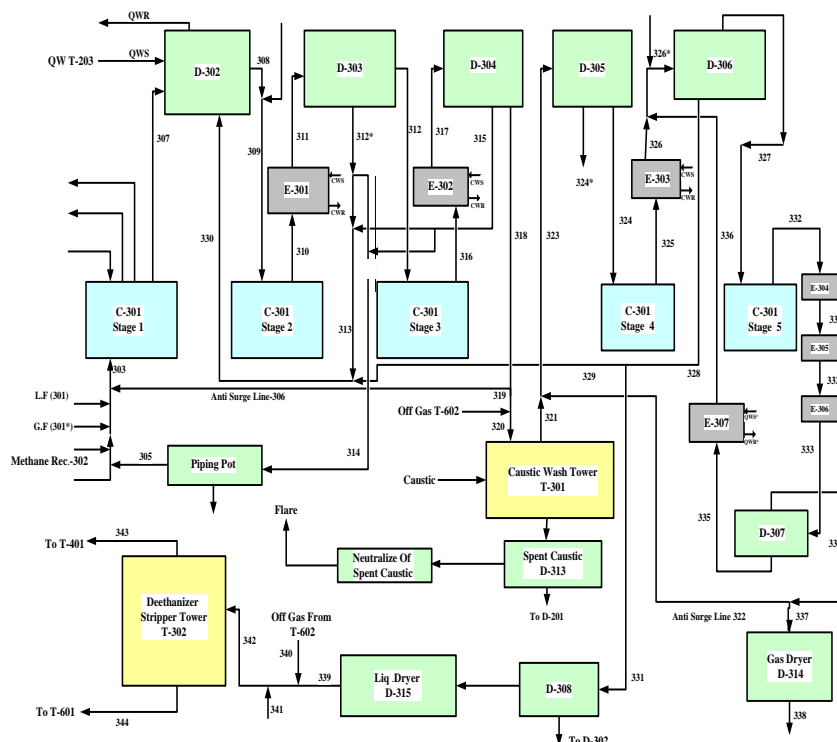
- حداقل رساندن فشار ورودی به مرحله اول کمپرسور به جهت رسیدن به راندمان بهتر عمل کراکینگ و افزایش گرینش پذیری در کوره ها
- افزایش نسبت فشار بین خروجی و ورودی در کمپرسور گاز تبدیل شده به منظور به حداقل رساندن نیروی مصرفی جهت افزایش فشار گاز تبدیل شده، و به همین منظور حداقل کردن

دمای خروجی

- افزایش فشار خروجی مرحله نهائی (مرحله پنجم کمپرسور) که در نتیجه آن جداسازی هیدروژن تولیدی و بازیابی اتیلن در قسمت تبرید بهتر صورت می گیرد. بعلاوه میزان افت فشار را در زمان خنک کردن باید در نظر و تا حد ممکن آن را پائین نگه داشت.

گاز تبدیل شده از واحد گرم وارد کمپرسور می شود. ورودی کمپرسور به ظرف جمع آوری کندانسها مجهز شده که از کمپرسور در زمان راه اندازی حفاظت می کند. کمپرسور ۳۰۱-C از نوع سانتریفیوژ پنج مرحله ای می باشد که بوسیله توربین بخار که از بخار با فشار بسیار بالا استفاده می کند، به حرکت درمی آید. فشار ورودی کمپرسور بوسیله تغییر در دور توربین کنترل می شود.

در ورودی های پنج مرحله به منظور اجتناب از بالا رفتن دمای خروجی (بالای 92°C) ، همچنین کاهش گرفتگی بوسیله پلیمریزاسیون، سیستم ترزریق روغن (هیدروکربنهای سنگین تر از برشهای نه کربنه) به کمپرسور در نظر گرفته شده است. گاز تبدیل شده در اولین و دومین و سومین مرحله کمپرسور تا فشار $11/9 \text{ bar}$ فشرده می شود. گاز در خروجی اولین مرحله بوسیله تماس مستقیم با آب سرد کننده در داخل جداکننده $1-302\text{-D}$ خنک می شود. گاز در خروجی دومین و سومین مرحله کمپرسور تا 45°C ، بوسیله آب خنک کننده در مبدل های $2/301\text{-E}$ خنک می شود سپس به جدا کننده های میانی ($3-303\text{-D}$ و $4-304\text{-D}$) ارسال می شود. جدا کننده های میانی با راندمان بالا برای جدا کردن میعانات همراه گاز مورد استفاده قرار می گیرند.



شکل ۱-۷- واحد کمپرسور گاز تبدیل شده (۶)

در جداکننده ورودی سومین مرحله D-۳۰۳ سه فاز از هم جدا می‌شوند: گازهای کراکینگ، هیدرو کربنهای مایع و آب که مقداری نیز هیدروکربن همراه خود دارد. آبهای خروجی از این جداکننده و همچنین جداکننده D-۳۰۴ با یکدیگر ترکیب و به جداکننده D-۳۰۲ ارسال می‌شوند. هیدرو کربنهای کندانس شده در داخل جداکننده مرحله سوم D-۳۰۳ بوسیله بخار فشار پائین^۱ به مرحله اول کمپرسور برگشت داده می‌شود و هیدروکربنهای سنگین آن به واحد گرم ارسال می‌شود. گاز تبدیل شده از سومین مرحله کمپرسور به برج T-۳۰۱^۲، که یک برج جذب واکنشی می‌باشد و در واقع قسمت جدا سازی دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن از گاز تبدیل شده می‌باشد، ارسال می‌گردد. در این برج توسط فرایند جذب واکنشی بوسیله محلول کاستیک، دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن از گاز تبدیل شده جدا می‌شوند. گاز خروجی از این برج به جداکننده ورودی مرحله چهارم D-۳۰۵ ارسال می‌شود تا از حمل هر گونه کاستیک به داخل کمپرسور اجتناب گردد. گاز در مرحله چهارم فشرده می‌شود و

1- Lp Steam
2- Caustic Wash Tower

در 45°C در مبدل خروجی مرحله چهارم E-303 خنک می شود. سپس به ظرف جداکننده ورودی مرحله پنجم D-306 که یک جدا کننده سه فازی می باشد ارسال می گردد. آب که مقداری هیدروکربن نیز همراه خود دارد به ظرف جداکننده ورودی مرحله دوم D-302 برگشت داده می شود. گاز در مرحله پنجم پس از فشرده شدن فشار آن به $35/6\text{bar}$ می رسد.

گاز تبدیل شده ابتدا تا 45°C بوسیله آب خنک کننده در مبدل خروجی مرحله پنجم E-304 سرد می شود و سپس در مبدل شماره یک و دو پروپیلن E-305 و E-306 تا 15°C سرد می شود این مبدلها بوسیله پروپیلن تبریدی در دمای 25°C و 1°C کار می کنند. گاز در 15°C به خشک کن های گاز تبدیل شده D-314 ارسال می شود. مایعات کنده شده (که اغلب هیدروکربنها می باشند) به ظرف جداکننده ورودی مرحله پنجم D-306 برگشت داده می شوند.

کندها (که اغلب هیدروکربنها می باشند) از ظرف جداکننده خروجی مرحله پنجم D-307 در مبدل هیدروکربنهای مایع E-307 تقریباً تا 45°C گرم می شوند، سپس به ظرف ورودی مرحله پنجم برگشت داده می شوند.

آب و هیدروکربنهای مایع در ظرف D-306 جدا می شوند. مایعات هیدروکربنی بوسیله پمپ به ظرف جمع کننده مایعات هیدروکربنی D-308 پمپ می شوند، در این ظرف آب آن جدا شده و به خشک کن های مایعات هیدروکربنی از نوع غربالهای مولکولی D-315 ارسال می شوند، در اینجا آب قابل حل در هیدروکربنها جذب می شود. مایعات خشک به برج دفع کننده اتان زدا T-302 ارسال می شود. این برج اساساً برای جداسازی برشهای سنگین تر از سه کربنه بخصوص بنزین پیرولیز، از برشهای دو کربنه در نظر گرفته شده است. گاز بالا سری مستقیماً به متان زدای اولیه (برج T-401) ارسال می شود. محصول پائینی برج تحت کنترل جریان که بوسیله کنترل سطح عمل می کند به برج پروپان زدا T-601 ارسال می گردد (۶،۷).

۱-۷-۳- شرح فرآیند واحد سرد سازی و متان زدایی

گاز تبدیل شده خشک که سرد شده است، بطور جزئی در چهار مرحله پی در پی به منظور بازیابی تمام برشهای دو کربنی و هیدروکربنهای سنگین تر برای فرآیندهای بعدی مایع می شود. گاز تبدیل شده در 15°C و $34/5\text{bar}$ از فیلترهای گاز عبور می کند و به دو مسیر جداگانه تقسیم می شود. اولین جریان در مبدل E-407 سرد می شود. دومین جریان که گاز باقیمانده (قسمت اصلی) می باشد پی در پی بوسیله بازیابی گرما در جوش آورها سرد می شود.

گاز ابتدا در اولین جوش آور متان زدایی تا $0/9^{\circ}\text{C}$ - سرد و سپس بترتیب وارد جوش آور میانی برج ۵۰۲-T یعنی مبدل E-۴۰۳ تا 11°C - سرد و سپس وارد خنک کننده شماره دو، E-۴۰۴ تا 23°C - سرد و سرانجام به داخل جوش آور متان زدایی دوم می‌رود و دمای آن به 34°C - می‌رسد که در اینجا با جریان جدا شده گاز تبدیل شده ترکیب و وارد جدا کننده D-۴۰۱ می‌گردند. گاز خارج شده از این ظرف تبدیل به دو جریان می‌شود: یک قسمت در مبدل E-۴۰۷ و دومین قسمت پی در پی در سرد کننده شماره ۳ یعنی E-۴۰۸ و شماره ۴ یعنی E-۴۰۹ سرد می‌شود. هر دو جریان سپس با یکدیگر ترکیب می‌شوند و در دمای 69°C - وارد جداکننده دوم یعنی ظرف D-۴۰۲ در دمای 69°C - می‌شود. گاز خارج شده از این ظرف وارد قسمتهای زیر می‌شود: ابتدا وارد E-۴۰۷ می‌گردد سپس وارد مبدل خنک کننده شماره ۵ یعنی E-۴۱۰ می‌گردد و دمای آن به 95°C - می‌رسد. مخلوط مایع / بخار در ظرف فلاش شماره ۳ یعنی ظرف D-۴۰۳ در درجه حرارت 95°C - جدا شده، که گاز از این ظرف دوباره وارد E-۴۰۷ می‌گردد که بوسیله تبادل حرارت با گازهای خروجی از مبدل خالص سازی هیدروژن E-۴۰۶ و همچنین اتیلن/ متان برگشتی از سومین جداکننده، سردتر می‌شود. جریان گاز وارد ظرف D-۴۰۵ می‌شود و با متان مایع که از ظرف D-۴۰۴ می‌آید در تماس قرار می‌گیرد متان مایع برای سرد و مایع کردن ترکیبات اتیلنی در گاز غنی از هیدروژن بکار می‌رود.

در این لحظه گاز تبدیل شده از هر گونه ترکیبات سنگین جدا و در اصل فقط شامل هیدروژن و مقداری متان غیر مایع می‌باشد. این گاز خوراک ایده آل برای بازیابی هیدروژن می‌باشد که به مبدل E-۴۰۶ ارسال می‌شود و مابقی در EX-۴۰۱ منبسط می‌شود. این وسیله در واحدهای کراکینگ اتان بکار می‌رود و به این دلیل از آن استفاده می‌شود تا سهم تولید اتیلن از اتان بیشتر باشد. نیروی شفت این منبسط کننده در حدود دو مگاوات می‌باشد. که این نیرو به کمپرسور ۴۰۲-C که مستقیماً با منبسط کننده کوپل شده، منتقل می‌شود. این کمپرسور گاز منبسط شده در EX-۴۰۱ که از E-۴۰۷ خارج می‌شود را در صفر درجه سانتی گراد فشرده می‌کند و به شبکه گاز سوختی فشار پایین ارسال می‌کند. محصول این جریان که شامل جریان غنی از متان و هیدروژن با ۹۵٪ حجمی هیدروژن می‌باشد به خالص سازی بعدی یعنی جذب سطحی تحت فشار^۱ (PSA) ارسال می‌شود.

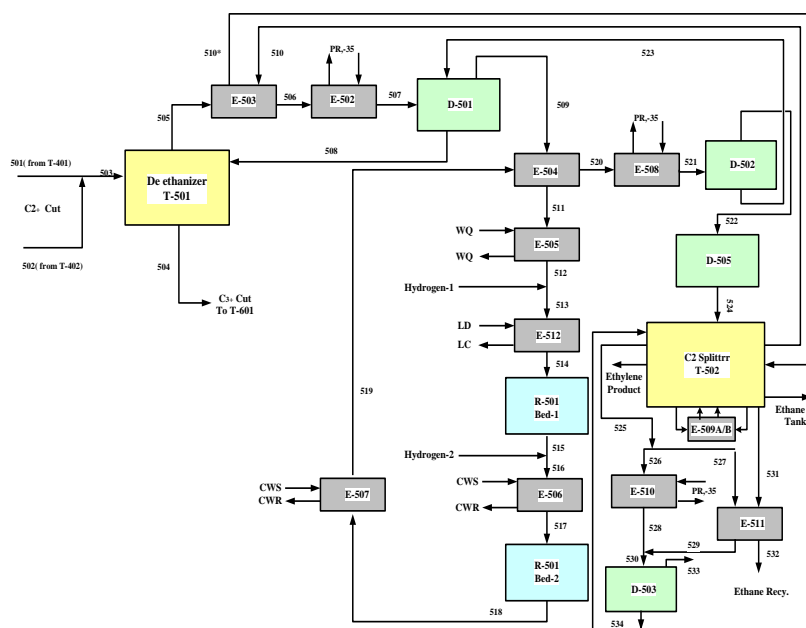
در این قسمت یعنی PK- ۴۰۱ در داخل جدا کننده D-۴۰۶ جریان غنی از متان مایع شده از جریان غنی از هیدروژن جدا می‌شود. متان مایع شده منبسط می‌شود تا به فشار سیستم گاز سوخت برسد. فشار متان در E-۴۰۷، شکسته شده تا به فشار گاز سوخت برسد. به منظور افزایش تولید سرما، مقدار کمی از هیدروژن از قسمت بالای D-۴۰۶ با متان مخلوط شده تا فشار جزئی آن کاهش یافته و تبخیر آن در $165/8^{\circ}\text{C}$ - صورت گیرد.

مایعات جدا شده در مراحل سرد سازی در دو برج متان زدا تصفیه می‌شوند. متان زدای اولیه T-۴۰۱ و متان زدایی ثانویه T-۴۰۲ می‌باشند. کیفیت محصول اتیلن کاملاً وابسته به خواص محصول پائین برج در هر دو برج و یا حجم متان موجود در آنها می‌باشد. خوراک برج متان زدائی اولیه که در اصل جدا کننده می‌باشد، مایعات خروجی از ظرف D-۴۰۱ و همچنین محصول بالا سری جدا کننده اتان (T-۳۰۲) می‌باشد. بخار تقطیر شده که بیشتر شامل متان است به برج متان زدای دوم ارسال می‌گردد.

هیدروکربن‌های مایع که از پائین ظرفهای فلاش دوم D-۴۰۲ و سوم D-۴۰۳ خارج می‌شوند، در برج متان زدای ثانویه می‌گردد. خوراک‌های دیگر برج، بخارات تقطیر شده از بالا سری متان زدای اولیه می‌باشد. محصول پائین برج متان زدای اولیه و ثانویه شامل برشهای سنگین تر از دو کربنه است که بوسیله پمپ به E-۴۰۷ ارسال می‌شود و بعد از آن به واحد خالص سازی برشهای دو کربنی فرستاده می‌شوند. گاز بالا سری متان زدای ثانویه پس از عبور از E-۴۰۷ دوباره برگشت داده می‌شود. این گاز در $121/5^{\circ}\text{C}$ - به ظرف برگشتی متان زدای ثانویه D-۴۰۴ ارسال می‌شود. در نتیجه این عمل گاز تبدیل شده از این قسمت عاری از اتیلن می‌باشد. مایع بازیابی شده به عنوان عامل جذب در شستشوی متان D-۴۰۵ مورد استفاده قرار می‌گیرد (۶).

هیدروژناسیون روی بخار بالاسری برج اتان زدا صورت می‌پذیرد. سیستم راکتورهای هیدروژناسیون بدلیل راحتی در اهداف عملیاتی و همچنین از لحاظ سرمایه گذاری بصورت آدیاباتیک در نظر گرفته می‌شود. در اینجا دو بستر بصورت سری داریم که آرایش آنها به گونه ای است که هیدروکربنهای سنگین تولیدی در راکتورها از خوراک برج E-۵۰۲ جدا شده و به ظرف جریان برگشتی اتان زدا (D-۵۰۱) ارسال می‌شود. مبدل میانی (E-۵۰۶) برای پایین آوردن دمای ورودی بستر دوم در نظر گرفته شده است. در ابتدا برشهای دو کربنه در مبدل E-۵۰۴ پیش گرم می‌شوند سپس وارد E-۵۰۵ گردیده بوسیله مبدل گرم می‌گردد. خروجی راکتور در E-۵۰۷ بوسیله آب خنک کننده، خنک می‌گردد. سپس وارد E-۵۰۴ گردیده با ورودی به راکتور تبادل حرارت می‌کند. هیدروژن از واحد PSA به قبل از ورودی هر بستر تزریق می‌گردد.

جریان خروجی از راکتور استیلن به سمت جداسازی هیدروکربنهای سنگین (D-۵۰۲) می‌رود برشهای دو کربنی هیدروژنه شده بوسیله پروپیلن درمبدل E-۵۰۸ سرد می‌گردد. هیدروکربنهای سنگین با مقداری مخلوط اتیلن / اتان به ظرف E-۵۰۱ برگشت داده می‌شود. برشهای دو کربنی از بالاسری جداکننده به سمت خشک کن انتقال می‌یابد (D-۵۰۵) که بستر حفاظتی می‌باشد و مانع از عبور رطوبت می‌گردد. برشهای دو کربنی هیدروژنه شده به برج T-۵۰۲ که در واقع جداکننده اتیلن از اتان می‌باشد، ارسال می‌گردد. این برج با توجه به تولید بالای آن مجهز به ۱۴۱ سینی با ظرفیت بالا می‌باشد.



شکل ۹-۱- واحد خالص سازی و جداسازی برش های دو کربنی (۶)

محصول بالا سری برج بصورت جزئی در E-۵۱۱ (بوسیله تبخیر اتان برگشتی از پائین) مایع می شود. قسمت دیگری از آن در مبدل E-۵۱۰ (بوسیله پروپیلن سرد -35°C) مایع می شود. اتیلن تولیدی از سینی دهم خارج و به سیکل تبرید اتیلن ارسال می شود (۶).

۴-۷-۱- شرح فرآیند واحد خالص سازی و جداسازی برشهای سه کربنی

برشهای سه کربنه به بالا که از برج اتان زدا خارج شده بودند به برج پروپان زدا یا T-۶۰۱ وارد می شوند که این برج دارای ۵۰ عدد سینی با ظرفیت بالا می باشد. خوراک دیگر این برج محصول پائینی برج T-۳۰۲ می باشد.

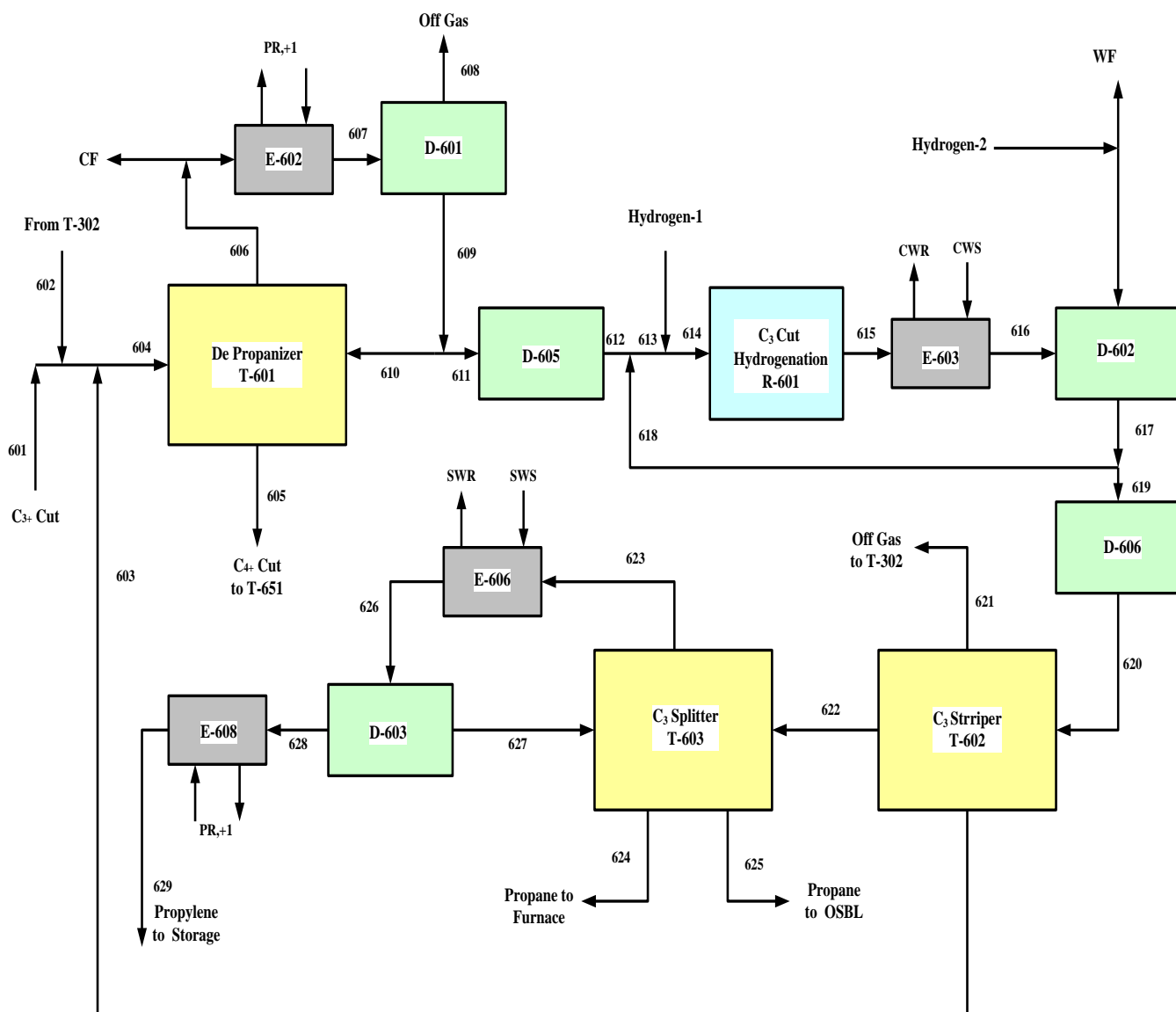
محصول پایین برج تحت کنترل سطح به برج بوتان زدا یا T-۶۵۱ ارسال می گردد. محصول بالای برج که شامل برشهای سه کربنی می باشد قبل از ورود به راکتور وارد ظرف دفع ترکیبات ارسنیک یا D-۶۰۵ می شود که این ظرف بستر دار به منظور کاهش ارسنیک تا اندازه ۵ ppb در نظر گرفته شده است.

بعد از ظرف D-۶۰۵ برشهای سه کربنی به راکتور هیدروژناسیون ارسال می شوند. این راکتور از نوع کاتالیستی بستر پاششی^۱ می باشد. هدف از طراحی این قسمت کاهش درصد

1- Trickle Bed

متیل استیلن و پروپادی آن در برشهای سه کربنی از ۵٪ وزنی به حدود ۱۰۰۰ppm می‌باشد، که این مقدار در محصول پروپیلن در حدود ۱ppm وزنی باید باشد .

خروجی راکتور ابتدا در مبدل E-۶۰۳ خنک شده و سپس وارد ظرف برگشت برشهای سه کربنه هیدروژنه شده می‌گردد. قسمتی از فاز مایع به راکتور، بوسیله پمپ P-۶۰۳ برگشت داده می‌شود. تولید خالص تحت کنترل جریان که سطح را کنترل می‌کند به خشک کن برشهای سه کربنه D-۶۰۶ ارسال و پس از آن به برج عریان سازی برشهای سه کربنه یا برج T-۶۰۲ ارسال می‌گردد. ترکیبات سبکتر از برشهای سه کربنی در این برج دفع می‌گردند. در واقع این برج حجم هیدروژن، اتیلن و اتان در برشهای سه کربنه را کاهش می‌دهد. همچنین از این برج برای خارج کردن ترکیبات هیدروکربنی سنگین که در اثر واکنشهای جانبی در راکتور هیدروژناسیون R-۶۰۱ تولید شده اند، کمک گرفته می‌شود. محصول خروجی از این برج که شامل پروپیلن و پروپان است وارد برج جدا کننده پروپیلن و پروپان یا T-۶۰۳ می‌شود. محصول بالای این برج بوسیله استفاده مستقیم از آب دریا در چگالنده E-۶۰۶ خنک می‌شود. محصول پروپیلن از ظرف جریان برگشتی D-۶۰۳ تحت کنترل نسبت جریان برگشتی، خارج می‌شود. محصول پایینی این برج نیز پروپان می‌باشد(۶).



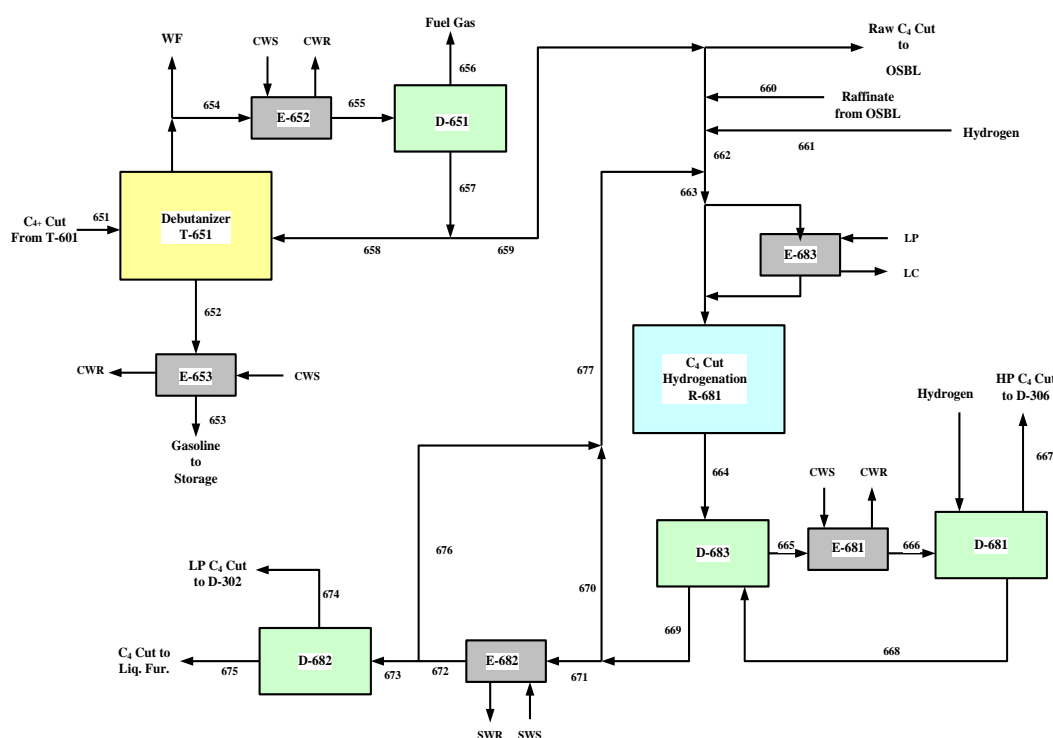
شکل ۱-۱۰- واحد خالص سازی و جداسازی برشهای سه کربنی (۶)

۱-۷-۵- شرح فرآیند واحد خالص سازی و جداسازی برشهای چهار کربنی

محصول پایین برج پروپان زدا برای جدا سازی برشهای چهار کربنی وارد برج بوتان زدا T-۶۵۱ می گردد.

محصول پایین این برج بنزین پیرولیز می باشد که پس از خنک شدن در مبدل E-۶۵۳ تا 45°C ، به مخازن برای صادرات تحت کنترل سطح ارسال می شود. محصول بالای این برج نیز که برشهای چهار کربنه می باشند به راکتور هیدروژناسیون ارسال می شوند. برش چهار کربنی که غنی از بوتادین (حدود ۴۲٪ وزنی) می باشد بعد از هیدروژناسیون

به کوره‌های کراکینگ برگشت داده می‌شود. راکتور هیدروژناسیون بطور کامل بوتادین و وینیل استات در برش خام را هیدروژنه و اشباع می‌کند. در ضمن در این راکتور تک مرحله ای، حجم بوتن ها، تا پایین تر از ۵٪ وزنی نیز باید کاهش یابد. این برش بازده کراکینگ خوبی خواهد داشت و اجازه خواهد داد تولید اتیلن اضافی و پروپیلن بیشتر شود و نهایتاً خوراک تازه کاهش یابد. در اینجا شرایط نیز شبیه به هیدروژناسیون برشهای سه کربنی می‌باشد. جریان خروجی از راکتور وارد ظرف D-۶۸۳ شده و قسمتی از مایع آن بوسیله پمپ P-۶۸۲ بعنوان رقیق کننده واکنش در دمای عملیاتی برگشت داده می‌شود. بخارات آن جدا و در مبدل E-۶۸۱ بوسیله آب خنک کننده، خنک می‌شود. بخارات مایع نشده به قسمت کمپرسور ارسال می‌شود. محصول به ظرف گاز زدای هیدروژناسیون برش چهار کربنی D-۶۸۲ تحت شرایط کنترل سطح ارسال می‌گردد. این عمل به منظور تثبیت محصول که باید در شیرهای کنترل خوراک کوره‌ها به طور دیگر فلاش شود صورت می‌گیرد. در این ظرف بوسیله شیر کنترل فشار، بخارات فلاش شده و به قسمت کمپرسور ارسال می‌شود (۶).



شکل ۱-۱۱- واحد خالص سازی و جداسازی برشهای چهار کربنی (۶)

فصل دوم

کلیات تحقیق

۲-۱- مقدمه

در قسمت پیرولیز واحدهای الفین به همراه تولید اتیلن و سایر محصولات الفینی، ترکیباتی مانند گازهای H_2S و CO_2 نیز تولید می‌گردد. علت تشکیل سولفید هیدروژن وجود ترکیبات سولفور در خوراک ورودی و یا اضافه کردن ترکیبات سولفور مانند دی‌متیل دی‌سولفاید (DMDs) جهت مسموم کردن نیکل کویل کوره‌ها جهت کاهش تشکیل کک می‌باشد. دی‌اکسید کربن نیز در طی عملیات کراکینگ و کک زدایی در کوره‌ها افزایش می‌یابد (۶). با توجه به اینکه گاز CO_2 در قسمت سرد باعث ایجاد هیدرات و یخ زدگی و گاز H_2S سم کاتالیست راکتورهای هیدروژناسیون با پایه پالادیم می‌باشد، می‌بایست از سیستم حذف گردند (۶).

جهت حذف این گازها، گاز تبدیل شده با محلول کاستیک در برج، شستشو داده می‌شود. برج شستشوی کاستیک یک برج عمودی تماس دهنده گاز مایع تحت فشار بوده که در محدوده دمایی بین $30^{\circ}C$ الی $50^{\circ}C$ کار می‌کند. برجهای کاستیک معمولاً دارای سه الی چهار قسمت می‌باشند. بالاترین قسمت، قسمت شستشوی با آب تغذیه دیگ بخار می‌باشد و مرحله بعدی، قسمت با درصد کاستیک بالا و در نهایت قسمت میانی یا قسمت با درصد کاستیک پایین قرار دارد. هر مرحله دارای یک مخزن یا قسمت نگهدارنده مایع در انتها می‌باشد. تماس گاز با مایع توسط چرخش کاستیک از مخزن به بالای قسمت و پاشش آن انجام می‌گردد. قسمتی از مایع از انتهای هر قسمت به قسمت پایین منتقل می‌گردد. در نهایت مقداری از محلول کاستیک در چرخش از انتهای برج، به عنوان کاستیک مصرف شده خارج می‌گردد. یک لایه از هیدروکربن روغنی شکل ممکن است روی محلول کاستیک در هر قسمت موجود باشد. برجهای کاستیک باید طوری طراحی گردند که کمترین زمان ماند برای هیدروکربن کندانس شده و پلیمرهای تشکیل شده در آن را بوجود آورد. زمان ماند بالاتر باعث افزایش

نرخ پلیمریزاسیون این مواد هیدروکربنی می‌گردد.

مخزن قسمت میانی ممکن است جهت انتقال مایع از بالا به پائین همراه با یک خط ارتباطی طراحی گردد. که این لاین اجازه انتقال روغن شناور روی کاستیک را به قسمت بعدی می‌دهد. که باعث کاهش زمان ماند آن می‌گردد. اما قسمت پائین برج طوری طراحی گردیده است تا بهره بردار بوسیله عملیات کف رویی، این هیدروکربن را از سطح کاستیک خارج نماید. این هیدروکربن روغنی که بصورت روتین و متناوب از سیستم خارج می‌گردد به علت داشتن زنجیره های کوتاهتر، سبک بوده و به راحتی از سیستم خارج می‌گردد. اما با افزایش طول عمر هیدروکربن در سیستم، طول زنجیره آن بلند تر شده و تمایل به گرفتگی آن افزایش پیدا می‌کند.

واکنشهای پلیمریزاسیون در این برج وابسته به دما بوده ، بنابراین افزایش دمای برج به بیش از ۴۹ درجه سانتی گراد باعث افزایش سرعت تشکیل red oil^۱ در برج می‌گردد. افزایش بیش از حد دما در خوراک ورودی به برج اصلاً توصیه نمی‌گردد (۶،۸،۹).

۲-۲- شرح واحد شستشوی گاز تبدیل شده در الفین

در الفین دهم گاز تبدیل شده با شدت جریان ۴۱۲ تن بر ساعت m^3/hr ۴۳۴۷۳ و با فشار $11/8 bar$ جهت جلوگیری از تشکیل هیدروکربن مایع وارد یک پیش گرمکن شده و ۴ الی ۵ درجه سانتیگراد (بالتر از نقطه شبنم) سوپر هیت گردیده و در نهایت با دمای ۴۰ الی ۴۵ درجه سانتیگراد وارد قست پایین برج شستشوی کاستیک می‌گردد. البته لازم به ذکر است دمای گاز ورودی به برج نباید به بیش از ۴۹ درجه سانتیگراد افزایش پیدا کند زیرا در این دما نرخ تشکیل پلیمر در برج افزایش پیدا می‌کند.

برج شستشوی کاستیک در واحد الفین پتروشیمی جم دارای سه قسمت می‌باشد:

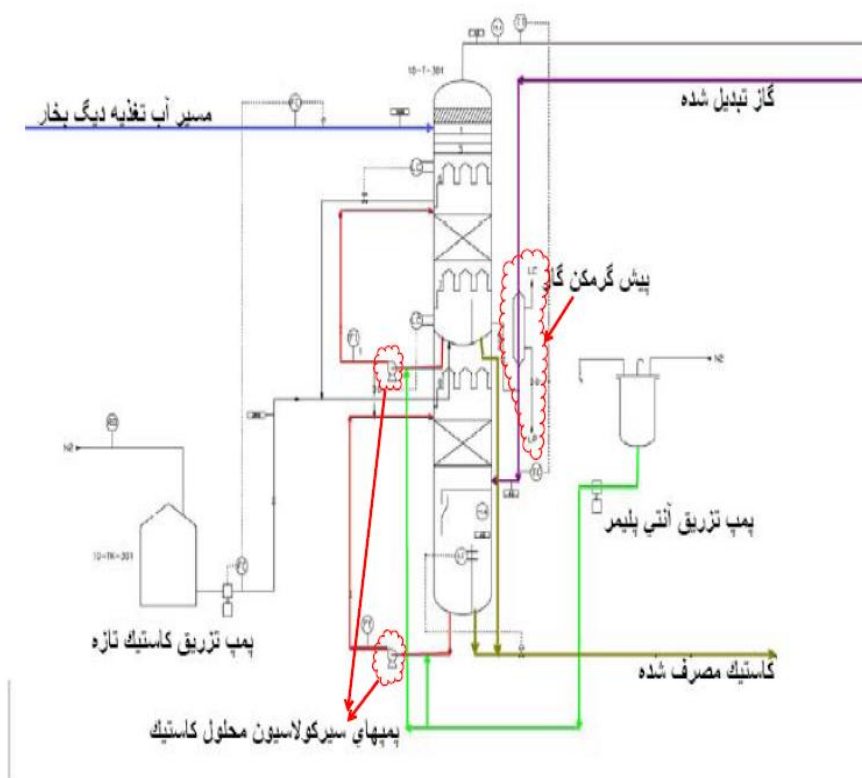
- بالاترین قسمت شستشوی گاز با آب تغذیه دیگ بخار

- قسمت میانی یا قسمت کاستیک با درصد بالا

- پایتترین قسمت یا قسمت کاستیک با درصد پایین

در این برج با سیرکولاسیون ۳۰۰ تن بر ساعت محلول کاستیک ۱۰٪ در قسمت میانی و سیرکولاسیون ۳۰۲ تن بر ساعت محلول کاستیک ۲٪-۴٪ در قسمت پایین برج، گازهای

اسیدی موجود در گاز تبدیل شده طی واکنشهای ذیل خنثی می گردند. البته کاستیک تازه با غلظت ۲۰٪ به برج تزریق می گردد و با آب شستشوی گاز تبدیل شده قسمت بالای برج، مخلوط شده تا غلظت کاستیک به ۱۰٪ wt برسد. در شکل شماره ۱-۲ نمایی کلی از برج شستشوی گاز تبدیل شده نشان داده شده است (۹، ۶).



شکل ۱-۲- دیاگرام کلی برج شستشوی کاستیک (۹)

۱-۲-۲- واکنشهای داخل برج کاستیک

۱-۱-۲-۲- واکنشهای برگشت ناپذیر:



۲-۱-۲-۲- واکنشهای برگشت پذیر:



گاز تبدیل شده پس از حذف گازهای اسیدی از بالای برج و پس از شستشو با آب تغذیه دیگ بخار از برج خارج و به مرحله بعدی یعنی ۳۰۴-D و مرحله چهارم کمپرسور وارد می‌گردد (۱۰).

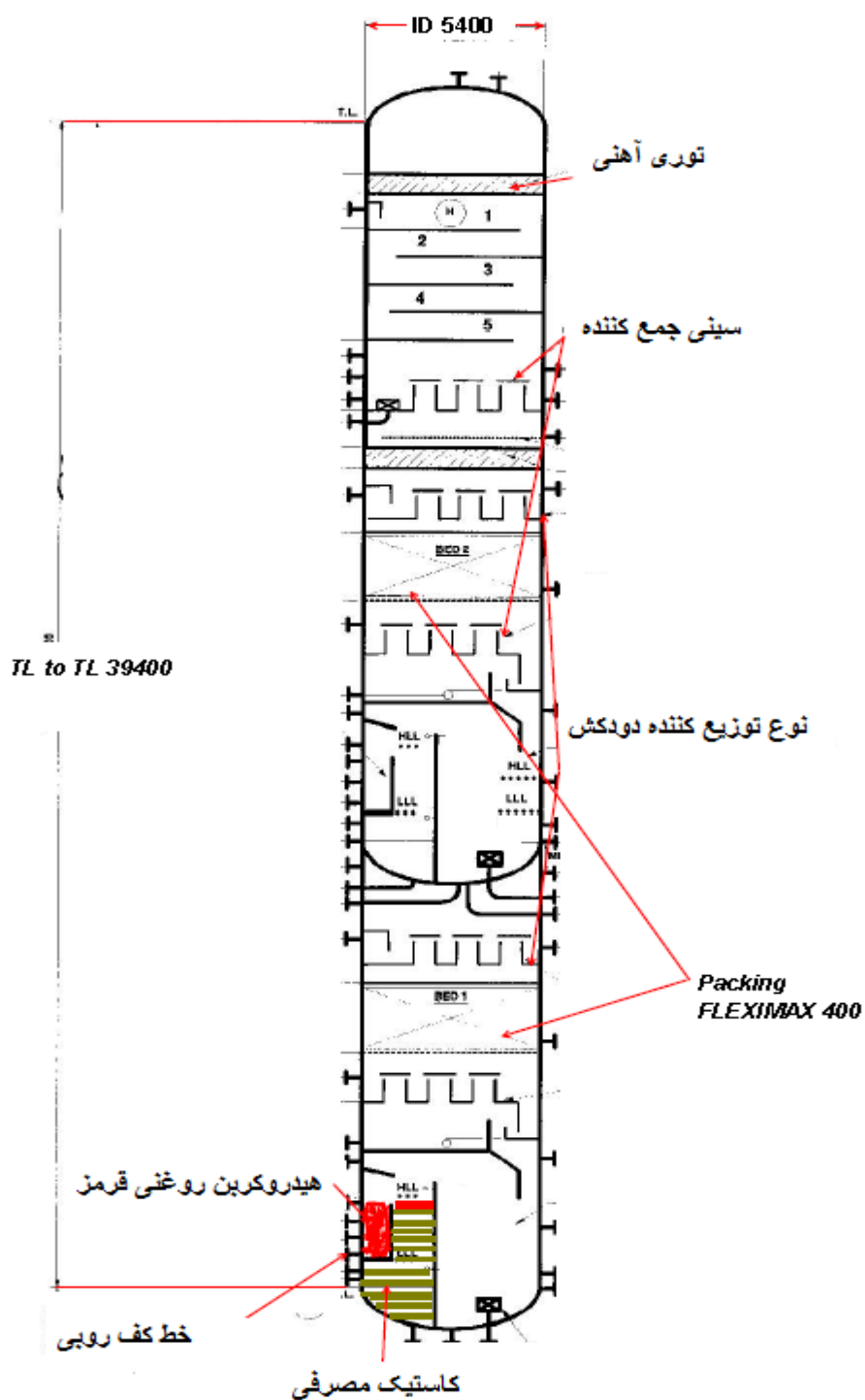
۲-۲-۲- اهداف تزریق آب تغذیه دیگ بخار

در بالای برج آب تغذیه دیگ بخار جهت دو هدف تزریق می‌گردد.

- اطمینان از رقیق سازی محلول کاستیک تازه
- شستشوی گاز تبدیل شده جهت جلوگیری از فرار کاستیک همراه با گاز تبدیل شده به مراحل بعدی، لازم به ذکر است رقیق سازی محلول کاستیک و نسبت آن جهت اطمینان از بازدهی کامل حذف گازهای اسیدی بسیار مهم می‌باشد.

ضمناً جهت کاهش نرخ پلیمریزاسیون در این برج، تزریق مواد آنتی پلیمر به هر دو قسمت برج وجود دارد و حتی با وجود این تزریق نیز، واکنشهای کندانس شدن آلدهیدها و پلیمریزاسیون وجود داشته و باید از محل کف روبی^۱ برج بصورت روزانه تخلیه گردد. در صورت عدم تخلیه این مواد باعث تجمع آنها در برج و تشکیل کف و کم کردن سطح انتقال جرم و گرفتگی آکنه‌ها می‌گردد. جهت عملیات کف روبی، سطح مایع در انتهای برج را به آرامی افزایش داده تا هیدروکربن تجمع یافته روی سطح به پشت بافل منتقل گردد و از آنجا توسط اپراتور به سمت پیت سیمانی هدایت و در نهایت توسط پمپ به فلش درام کاستیک مصرف شده منتقل می‌گردد. در شکل شماره ۲-۲ محل تجمع Redoil و مسیر کف روبی و همچنین مشخصات کلی برج شستشوی کاستیک نشان داده شده است (۶،۷).

۱- کف روبی: به عملیات تخلیه سرباره جمع شده روی سطح کاستیک درون برج گویند.



شکل ۲-۲- نمایی از برج شستشوی کاستیک و محل تجمع Red Oil برای عملیات کف روبی (۷)

کاستیک مصرف شده از انتهای برج به سمت ظرف فلش کاستیک مصرف شده D-۳۱۳ هدایت می‌گردد.

قبل از ورود به این درام جهت حذف هیدروکربن و حل کردن پلیمرهای تشکیل شده در آن با بنزین پیرولیز (به علت وجود ترکیبات آروماتیک) با مشخصات جدول شماره ۱-۲

مخلوط شده و در نهایت در فلش درام سه فاز آلی و گاز و آبی از یکدیگر جدا می گردند(۶،۸).

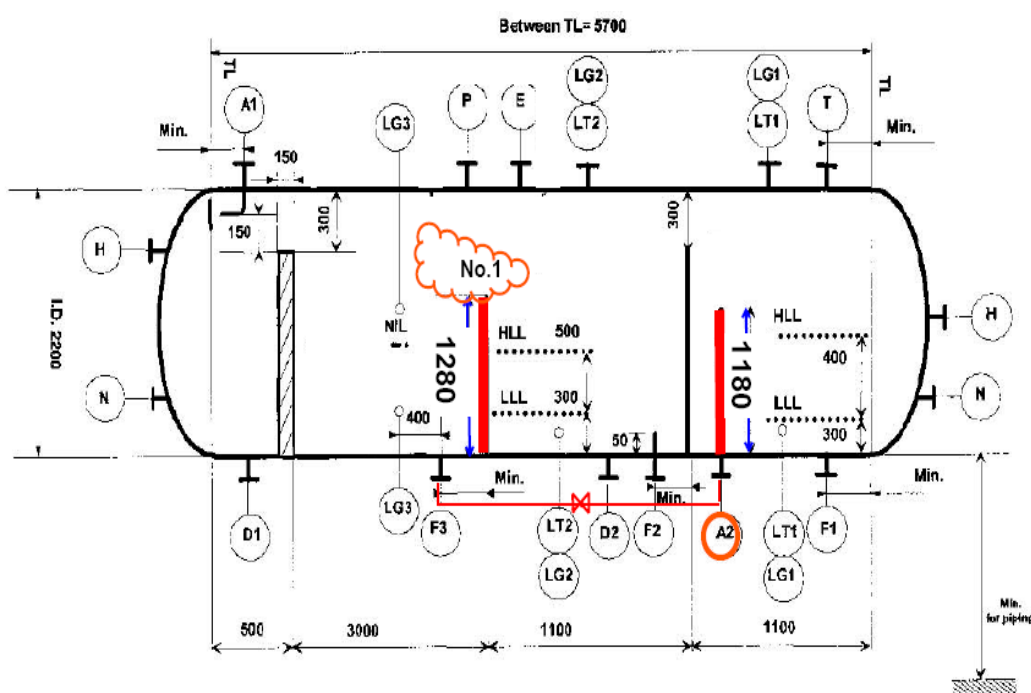
جدول ۱-۲- ترکیب درصد بنزین پیرولیز تزریقی به مسیر کاستیک مصرف شده(۸)

درصد وزنی	ترکیبات
۷۲/۹۹۶	آروماتیک ها
۴۸/۴۷۸	بنزن
۸/۲۸۶	ایزو پارافین
۰/۶۳	نفتن
۱۶/۲۶۷	الفین
۱/۵۰۴	پارافین
۹/۷۹۶	تولین
۴/۰۵۶	زایلن
۰/۳۱۸	مواد دیگر
دانسیته در ۱۵،۶ درجه سانتیگراد gr/cm ³ ۰/۸۵۰۱	

اساس جدا سازی فازها از یکدیگر، بر اساس اختلاف دانسیته و طراحی خاص ظرف فلش D-۳۱۳ بوده و کاستیک مصرف شده نهایی با حداکثر مقدار هیدروکربن wt % ۰/۲ (طبق طراحی) به سمت تانک ذخیره سازی کاستیک مصرف شده ارسال می گردد. اما بنزین به همراه هیدروکربن محلول در آن از قسمت وسط با حداکثر ۱/۲- wt% (طبق طراحی) کاستیک وارد ظرف تصفیه هیدروکربن شده تا کاستیک همراه بنزین کاملاً جدا شده و به سمت تانک ذخیره کاستیک مصرف شده ارسال و بنزین آن نیز با حداکثر ۲۰ ppm کاستیک به سمت قسمت گرم واحد الفین (درام جدا کننده آب و بنزین) ارسال گردد. همانطور که در شکل شماره ۲-۳ نیز مشاهده می نماید به علت تفاوت ۱۰۰ میلیمتری در ارتفاع بافل شماره ۱ با لاین شماره A2 و تفاوت دانسیته کاستیک مصرف شده ۱۰۸۰ Kg/m³ با هیدروکربن ۷۸۹ Kg/m³ امکان انتقال هیدروکربن به سمت تانک ذخیره کاستیک مصرف شده وجود ندارد. کاستیک مصرف شده با شدت جریان ۳۵۰۰ الی ۶۶۰۰ کیلوگرم بر ساعت به سمت تانک ذخیره ارسال و با توجه به حجم ۳۲۰۰ m³ تانک، زمان ماندی برابر با ۳۲/۷ hr الی ۶۲/۵ hr (با توجه به شدت جریان ورودی) خواهد داشت.

با توجه به زمان ماند مناسب در تانک، هیدروکربن های باقی مانده در این محلول از آن

جدا و روی سطح جمع می گردد و توسط مسیرهای مشخص شده، کف رویی و از تانک تخلیه و به سمت پوند پساب های روغنی ارسال می گردد. کاستیک مصرف شده از تانک بوسیله پمپ بعد از فیلتر شدن وارد مخلوط کننده شده و با اسید سولفوریک ۹۸٪ واکنش داده و پس از تنظیم pH به سمت درام گاز زدا جهت خروج گازهای H_2S و مرکاپتان ها هدایت می گردد و در نهایت این محلول خنثی شده به سمت پوند پساب روغنی جهت ارسال به تصفیه خانه وارد می شود (۶).



شکل ۲-۳- نمایی از ظرف فلش کاستیک مصرف شده D-۳۱۳

جدول ۲-۲- ورودی و خروجی ظرف فلش کاستیک D-۳۱۳ (۲۸)

NOZZLES					
Item	No.	Size	in	Rat. & Fac.	Service
A1	1	3			Inlet
F1	1	3			Spent caustic out
F2	1	2			Gasoline outlet
F3	1	3			Caustic circ out
A2	1	3			Caustic circ inlet
T	1	3			Flash gas
N	2	2			Utility connection
D1,D2	2	2			Drain
H	1	24			Manhole
P		2			
E		2			
LT1/2					Level transmitter
LG1/2					Level gauge
LG3					Level gauge

جریان کاستیک مصرف شده بسته به اصل وجودیشان و ترکیب درصد شان به سه گروه

ذیل تقسیم بندی شوند:

جدول ۲-۳- دسته بندی انواع کاستیک مصرف شده (۱۵،۲۸)

نوع کاستیک مصرف شده	آلودگی ها	موارد استفاده
Sulfidic	سولفید و مرکاپتان	Ethylene of LPG Scrubbing
Cresylic	سولفور و فنول	Scrubbing Gasoline Washes
Naphtenic	سولفور و ترکیبات نفتنیک	Scrubbing Kerosene Diesel

کاستیک مصرف شده سولفیدی فقط شامل کاستیک و سولفیدها می باشد. ترکیب درصد جریان سولفیدی در واحدهای پتروشیمی شامل ۰/۵٪ الی ۴٪ سولفید (S^{2-}) و ۰/۱٪ الی ۴٪ مرکاپتید می باشد. کاستیک مصرف شده نفتنیک بیشتر شامل اسیدهای نفتنیک (بیشتر از ۱۵٪) و دارای مقدار خیلی کمی سولفید می باشد. این ترکیب تمایل بسیار شدید به تشکیل کف دارد.

در نهایت کاستیک مصرف شده Cresylic شامل مقادیر زیادی فنول و کرسول (Cresols) و سایر مواد آلی اسیدی می باشد. مقدار فنول در این ترکیب می تواند به بیش از ۲۰۰۰ ppm برسد (۱۱).

۲-۳-۳- مشخصات فیزیکی کاستیک مصرف شده

۲-۳-۳-۱- ذرات معلق (SS)

کاستیک مصرف شده خروجی از برج معمولاً دارای ذرات معلق بصورت کلوییدی (در صورت وجود پلیمر) بوده که مقدار آنها در محدوده ۰/۵-۰/۲ g/l قرار دارند، به راحتی با عملیات تصفیه جدا نمی گردند و معمولاً نیز آنها را اندازه گیری نمی کنند.

۲-۳-۳-۲- هیدروکربن HC

که به سه شکل در این ترکیب موجودند:

- محلول: ترکیبات سبک و آروماتیکی
- بصورت لایه نازک که خود شامل دو گروه می باشند:
- امولسیون غیر پایدار (پارافینی)
- امولسیون پایدار (آسفالتینی)

- بصورت محلول با ترکیبات قطبی (نفتناتها) که فقط بوسیله هیدرولیز با اسید جدا می گردند.
کل هیدروکربن موجود در کاستیک مصرف شده بین ۰/۰۵٪-۰/۴٪ بوده که به خاطر وجود ترکیبات فرار هیدروکربنی در صورت تبخیر در هوا بسیار آلاینده و خطرناک می باشند.
عموماً خصوصیات و ترکیب درصد کاستیک مصرف شده ، شامل زیر می باشد:

جدول ۲-۴- ترکیب درصد کلی کاستیک مصرف شده (۸،۱۲)

ترکیب درصد	ماده شیمیایی
۰/۵%-۶%	NaHS
۱%-۵%	Na ₂ CO ₃
۱%-۴%	NaOH
۱/۰%-۴%	NaSR
۵۰۰-۱۵۰۰ ppm	Soluble Oil
۶۰۰۰-۲۰۰۰۰ ppm	TOC
۲۰۰۰۰-۶۰۰۰۰ ppm	COD
Kg/m ³ ۱۰۸۰-۱۰۰	Density

۲-۴- علت و مکانیسم تشکیل پلیمر در برج کاستیک

بسته به نوع خوراک ورودی به واحد الفین رفتار برج شستشوی کاستیک در مساله گرفتگی، امولسیون و کف کردن متفاوت خواهد بود. بیشتر واحدهای کراکینگ مایع سوز تجربیات زیادی در زمینه گرفتگی در برج کاستیک دارند که به علت وجود ترکیبات دی و هیدروکربنهای قابل کندانس در گاز تبدیل شده ورودی به برج می باشد. گرفتگی، امولسیون، کف کردن سه مشکل اصلی برج های های کاستیک می باشد. در صورتیکه این مشکلات جدی گرفته نشود منجر به از سرویس خارج شدن واحد الفین خواهد گردید.

دی ان ها ترکیبات آلیفاتیک بوده که دارای دو باند دو گانه اکتیو می باشند. گرفتگی ناشی از این مواد به علت جذب و کندانس شدن در مسیر سیرکولاسیون کاستیک می باشد که اگر اجازه تجمع به آنها در سیستم داده شود باعث ایجاد مشکلات بعدی از جمله از سرویس خارج شدن برج خواهند شد.

کندانس شدن هیدروکربنها در برج کاستیک دلیل تشکیل ماده Red Oil یا هر ماده صمغی شکل می باشد، که باعث گرفتگی در برج و تجهیزات آن می گردد. نرخ تشکیل پلیمر در اثر کندانس شدن آلدئیدها با افزایش دما و غلظت استالدهید افزایش می یابد.

شستشوی گاز تبدیل شده با کاستیک، ریسک تشکیل پلیمر ترکیبات سیر نشده بوسیله کندانس شدن آلدهیدها و گرفتگی آکنه های داخل برج را افزایش می دهد. نرخ پلیمریزاسیون کاملاً وابسته به غلظت کاستیک در برج و ناخالصی های دیگر مانند ترکیبات اکسیژن دار که به عنوان یک شروع کننده واکنش پلیمریزاسیون عمل می کند می باشد. در الفین دهم مقدار بوتادین در کراک گاز نسبت به کراک های گازی دیگر بیشتر می باشد. به علت بالا بودن فشار جزیی این ماده در مرحله چهارم کمپرسور، برج شستشوی کاستیک در خروجی مرحله سوم قرار گرفته است.

گرفتگی در تاور کاستیک با افزایش افت فشار دو طرف تاور، کاهش بازدهی حذف گازهای اسیدی یا افزایش و تولید ذرات جامد در کاستیک مصرف شده مشخص می گردد. در ابتدا یک دیمر کوچک قابل حل در کاستیک باقی مانده سپس این دیمر شروع به رشد کرده و سبک شده و بصورت روغن غیر قابل حل روی سطح شناور می گردد. در این زمان خیلی راحت بوسیله یک کف روبی ساده از برج تخلیه می گردد. مقداری از آن که در برج باقی مانده باعث ادامه واکنشهای پلیمریزاسیون شده و تولید پلیمر با طول زنجیره بلندتر می نماید و به صورت معلق در کاستیک باقی می ماند. پلیمرهای بزرگتر بسیار سخت و مشکل از سیستم حذف می شوند زیرا به علت سنگینی شناور نبوده و به سطوح فلزی نیز می چسبند (۶۸).

بسته به وسعت و اندازه ی پلیمریزاسیون ، آب گیری و سایر ناخالصی های موجود، پلیمر می تواند به رنگ قرمز، زرد ، سبز یا سایر رنگها ظاهر گردد. این ماده خود می تواند مواد آلی دیگر را نیز از گاز تبدیل شده و همچنین محصولات ناشی از خوردگی در برج را جذب کرده و حجم آن افزایش پیدا کند.

پدیده کف کردن نیز بوسیله افزایش افت فشار دو طرف تاور و بوسیله افزایش لول در قسمت شستشو با آب مشخص می شود. امولسیون نیز به علت افزایش میزان هیدروکربن در سیستم افزایش پیدا می کند که به علت کار کردن برج در دمای پایتتر از نرمال یا جداسازی غیر کامل هیدروکربنها در درام های ورودی (knock out drum) کمپرسور می باشد (۱۳، ۱۴).

۲-۴-۱- علایم عمومی گرفتگی در برجهای کاستیک

علایم و مشخصات گرفتگی در برجهای کاستیک عبارتند از:

- کف کردن در برج و ایجاد پدیده کاویتاسیون در پمپها (به علت غیر قابل حل بودن این

پلمیرها)

- محدود شدن جریان و شدت جریان پمپهای سیرکولاسیون
- افزایش افت فشار در برج
- تشکیل Red oil در برج
- تجمع ذرات پلیمری جامد در استرینر پمپها و داخل کاستیک مصرف شده
- پدیده کانالیزه شدن که باعث انتقال کاستیک به مرحله بعد و حذف ناقص گازهای اسیدی می شود.

۲-۴-۲- مکانیسم تشکیل پلیمر

بطور کلی این عقیده که گرفتگی در برجهای کاستیک تابعی از غلظت استالدهید و واکنشهای ناشی از کندانس شدن آلدهیدها می باشد وجود دارد. اما چرا با وجود ممانعت کننده های کندانس شدن آلدهیدها (آنتی پلیمرها)، نرخ تشکیل پلیمر در برجهای کاستیک کاهش نمی یابد. چرا حذف کننده های گروه های کربونیلی مورد استفاده در برجها، واکنشهای پلیمریزاسیون را قطع نمی کند؟

یک تئوری پیشنهاد شده این است که پلیمرها در نتیجه پلیمریزاسیون رادیکالهای آزاد بوجود می آیند. لازم به ذکر است پلیمریزاسیون رادیکال آزاد معمولاً در نقاط گرمتر واحدهای الفینی مانند پره های کمپرسور گاز تبدیل شده یا مبدل های خنک کننده بین مراحل کمپرسور یافت می شوند. بنابراین دمای کمتر این برجها خود دلیل اصلی به تنزیل قوت تئوری رادیکال آزاد می باشد. اما با استفاده از تجهیزات در روش تشخیصی آقای باکر پیترولیتی^۱ (۲۰۰۳: ۱۳) نشان داده شد که پلیمریزاسیون رادیکال آزاد می تواند در بعضی از سیستمهای کاستیک اتفاق افتاده و حتی ممکن است خود این مکانیزم، مکانیزم اصلی و غالب باشد. مکانیزم وابسته به این مدل از گرفتگی، پلیمریزاسیون رادیکال آزاد می باشد.

۲-۴-۳- انواع مکانیسم تشکیل پلیمر

گرفتگی ارگانیکی در سیستمهای آمین یا کاستیک می تواند توسط دو مکانیزم باشد:

- پلیمریزاسیون با رادیکال آزاد

1. Baker Petrolite

- کندانس شدن آلدهیدی

هیدروکربنهای داخل گاز تبدیل شده بسته به غلظتشان داخل گاز و حلالیت آنها در کاستیک می‌توانند داخل کاستیک به مقدار جزئی حل شوند. ترکیبات غیر اشباع گاز تبدیل شده می‌تواند به فرم پلیمری واکنش داده و وجود اکسیژن و یونهای فلزی نیز می‌تواند تشکیل پلیمر را افزایش دهند.

پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در سه مرحله انجام می‌گیرد:

- مرحله مقدماتی

- انتشار

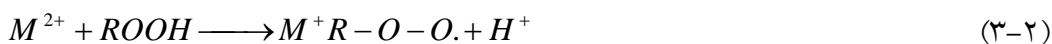
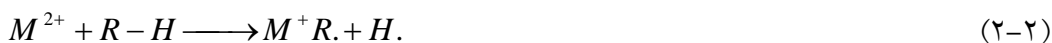
- خاتمه

مرحله مقدماتی مرحله ای است که در آن رادیکال آزاد تشکیل می‌گردد که ممکن است بخاطر وجود گرما یا واکنش با یونهای فلزی و یا فعل و انفعالات با اکسیژن و پراکسیدها باشد. در بیشتر حالات مرحله اول غیر قابل کنترل و جلوگیری می‌باشد. زنجیره انتشار زمانی که رادیکالهای آزاد با مونومرها جهت تبدیل به اولیگومر یا پلیمر واکنش می‌دهند شروع می‌گردد و مرحله ی خاتمه، زمانی که دو رادیکال آزاد جهت تبدیل به یک مولکول پایدار واکنش دهند اتفاق می‌افتد. کنترل کردن پلیمریزاسیون رادیکال آزاد فقط در مراحل انتشار و خاتمه امکانپذیر می‌باشد.

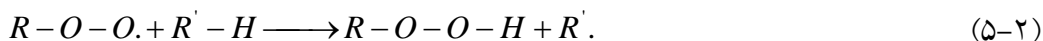
۲-۴-۳-۱- واکنشهای رادیکال آزاد

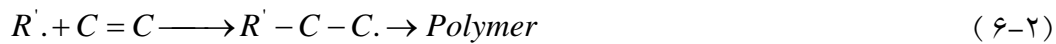
Freeradical polymerization

Chain Initiation



Chain Propagation

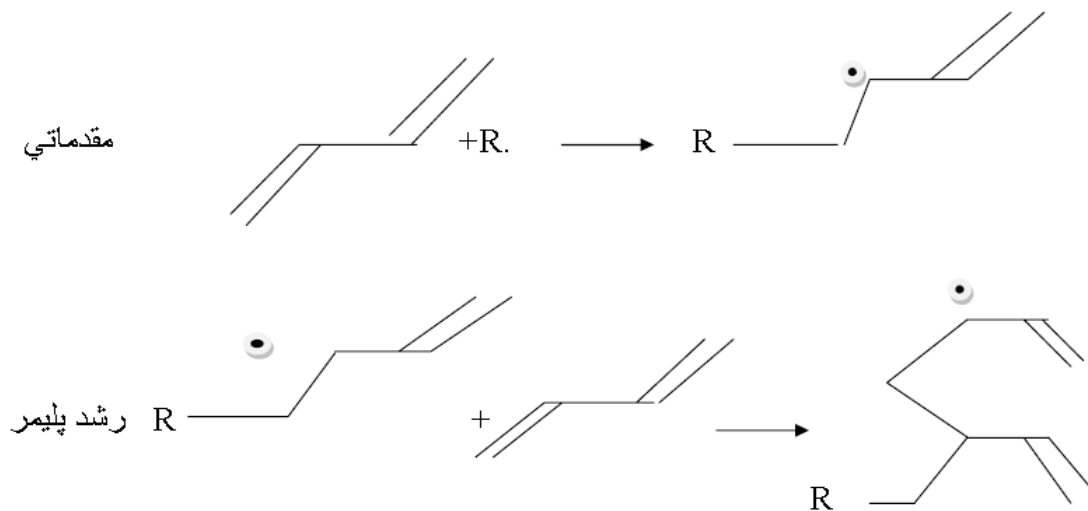




Chain Termination



Where R. = Reactive Polymer. monomer or oligomer & M = Metal



در مکانیسم رادیکال آزاد ترکیبات غیر اشباع در گاز تبدیل شده مانند ۱ و ۳ بوتادین و استیلن به طور قابل محسوسی قابلیت حل شدن در کاستیک محلول را دارند و در این فشار در دمای برج کاستیک می توانند با مکانیزم رادیکال آزاد پلیمر شوند (۱۲، ۱۳).

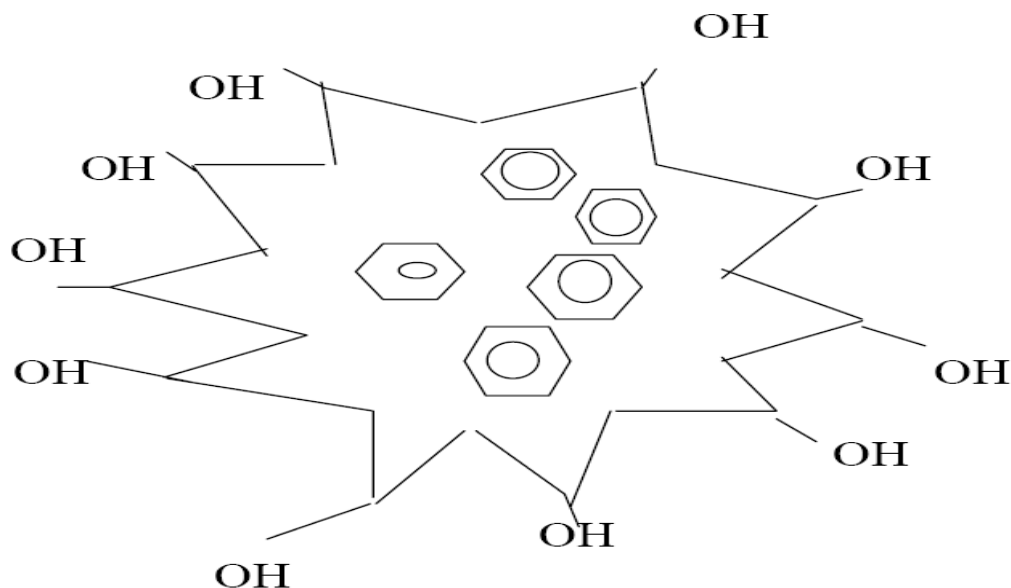
در یک دمای مناسب یک پر اکسید تجزیه و به رادیکالهای آزاد تجزیه می شود. در حضور یک مونومر، رادیکال آزاد به مونومر اضافه شده و در نتیجه زنجیره رشد پلیمر شروع می شود که می تواند تا سه برابر بزرگ شده و حتی به مولکولهای با وزن بالاتر نیز تبدیل می گردند.

ترکیبات که باعث تولید رادیکال آزاد می شوند:

- ترکیبات آزو

- پر اکسیدها

- اکسیژن و اکسیدهای فلزی می‌باشند که اکثراً در برجهای کاستیک وجود دارند. پلیمرهای تشکیل شده در برج کاستیک دارای خواص دیگری نیز می‌باشند. یک طرف این ماکرو مولکول آب دوست و طرف دیگر آن آب گریز می‌باشد و به همین علت است که مشخص می‌گردد چرا این نوع پلیمرها می‌توانند شکلهای خاص کروی را تشکیل دهند. طرف آب دوست در این نوع پلیمر به سمت خارج کره یعنی سمت محلول آبی کشیده شده و سمت آب گریز آن به سمت داخل کره کشیده می‌شود.



شکل ۲-۴- نمایی کلی از پلیمر شکل گرفته (۱۲)

آروماتیکها در آب غیر قابل حل می‌باشند اما با توجه به شکل خاص این پلیمر، آروماتیکها می‌توانند داخل مرکز این پلیمر یعنی قسمت آب گریز آن تجمع پیدا کنند و به همین علت است که مقداری از آروماتیکها در کاستیک مصرف شده یافت می‌گردد (۹، ۱۵). فرایند تشکیل پلیمر در کاستیک مصرف شده پس از خروج از برج همچنان ادامه دارد، زیرا مونومرهای واکنش نداده و پیش ماده‌ها (متیل استیلن / پروپادین و وینیل / اتیل استیلن که حلالیت زیادی در محلولهای قلیایی دارند) همچنان به فرایند پلیمریزاسیون در صورت وجود شرایط دمایی و فشاری مناسب ادامه خواهند داد. و در صورت ورود اکسیژن به سیستم، فرایند پلیمریزاسیون افزایش می‌یابد. کیفیت کاستیک تازه نیز می‌تواند به علت تجمع ترکیبات و ناخالصی در خود باعث افزایش نرخ تشکیل پلیمر گردد. این ناخالصی‌ها شامل فلزات سنگین و سایر ترکیبات (جیوه- آهن- نیکل- منیزیم - سیلیکا - کلسیم - سرب و مس) بوده که به

عنوان شروع کننده می‌باشند.

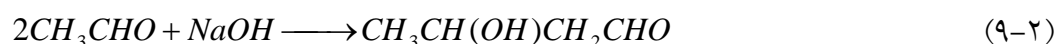
این ترکیبات فلزی بطور مستقیم با سولفور واکنش داده و باعث افزایش ترکیباتی که از آنها به نام گروه‌های فلزی کالکوژن نام برده می‌شود، می‌گردد. این ترکیبات به عنوان تسریع کننده و شروع کننده واکنشهای پلیمری شناخته شده اند. جهت جلوگیری از تشکیل این مواد باید کاستیک تازه، عاری از مواد شروع کننده مزبور باشد (۱۰).

ترکیبات کربونیل دار نیز همراه ترکیبات غیر اشباع در گاز تبدیل شده وجود دارد و در حضور کاستیک، ترکیبات کربونیلی با کندانس شدن به مواد سنگین تر تبدیل می‌شوند. که به این مکانیسم، پلیمریزاسیون کندانس شدن آلدیدی می‌گویند. بطور کلی واکنش کندانس شدن آلدیدی زمانی اتفاق می‌افتد که آلدیدها و کتونها و کربونیل‌های موجود در گاز تبدیل شده کندانس شوند.

مشخصات شهودی در کندانس آلدیدی شامل: رنگ نمونه که از نارنجی - قرمز تا قرمز/قهوه ای متغیر بوده و وجود لایه قرمز هیدروکربنی روی کاستیک مصرف شده، ذرات گرانولی نارنجی تا قهوه ای و وجود لایه پلیمری زرد در اسکیم می‌باشند. به این لایه قرمز اصطلاحاً Red oil می‌گویند و بسیار چسبناک و جزء مواد خطرناک محسوب می‌گردد.

در شرایط فرایندی حاکم بر سیستم، مولکولهای آلدید یا کتون به فرم بتا هیدروکسی آلدید یا هیدروکسی کتون ترکیب می‌شوند. این واکنش بخاطر وجود گروه $C=O$ ادامه می‌یابد. محصول این واکنش در اثر آبگیری و از دست دادن آب به یک ساختار با باند دو گانه تبدیل می‌شود و در اثر ادامه واکنش با گروه‌های کربونیلی در نهایت به پلیمر تبدیل می‌گردد.

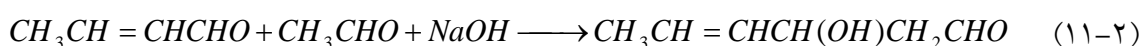
۲-۳-۴-۲- واکنشهای کندانس شدن آلدیدی

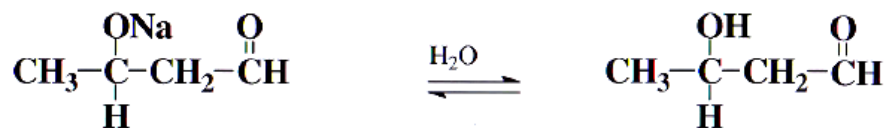
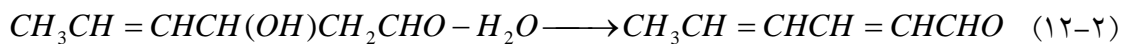


β -Hydroxyaldehyde

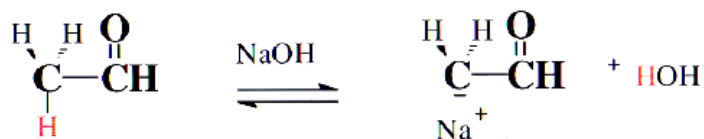
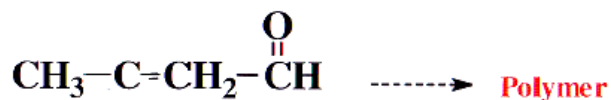
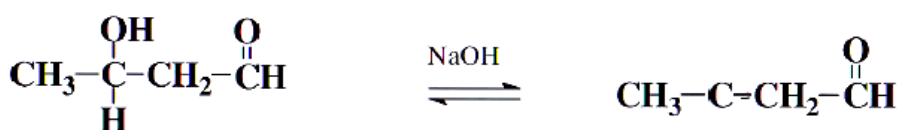


(۱۰)

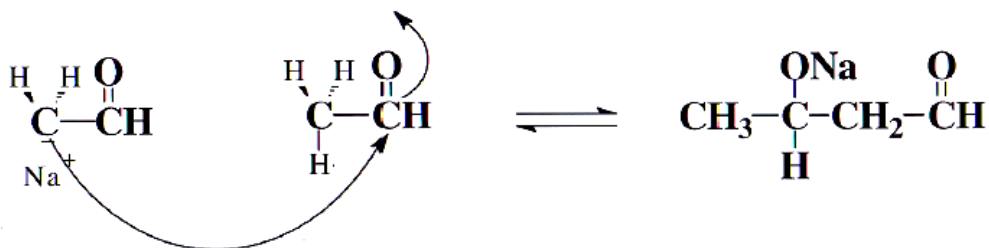




Aldol



$\text{pK}_a = 20$



در صورتیکه بیش از شش مولکول در فرایند پلیمریزاسیون شرکت کرده باشند و در ساختارشان باند دو گانه موجود باشد رنگ پلیمر تشکیل شده قرمز می گردد.

بالغ بر ۷۰٪ از کربونیل‌های موجود در گاز تبدیل شده در برج کاستیک توسط محلول کاستیک جذب می شوند. مقدار تشکیل پلیمر در این برجها بستگی به دما و فشار و مقدار

استالدهید دارد.

اما کتونها به علت ممانعت Steric در ساختارشان، واکنشهای کندتری دارند.

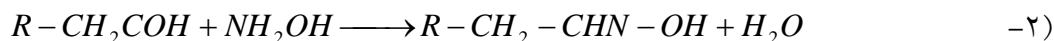


در گاز تبدیل شده طیف وسیعی از ترکیبات کربونیلی وجود دارد که ممکن است با مکانیزم کندانس شدن آلدهیدی واکنش دهند. اما آزمایشات انجام گرفته نشان می‌دهد که استالدهید رایج ترین و بیشترین ماده ای است که مستقیماً به Red oil تبدیل می‌شود. مدل‌های گروههای کربونیلی یافت شده در گاز تبدیل شده شامل: استون، اکرولین، استالدهید، پروپیونالدهید و فرمالدهید است. فرمالدهید در گاز کراک بسیار کم یا اصلاً وجود ندارد که به علت پایدار نبودن آن در دمای بالای کراکینگ می‌باشد.

در بعضی از مواقع از رنگ رسوب می‌توان به مکانیزم گرفتگی پی برد. پلیمر زرد رنگ ناشی از واکنشهای ترکیبات دی ان هستند و پلیمر قرمز یا نارنجی ناشی از کندانس شدن آلدئیدها می‌باشد. اما رنگ، یک نشان دهنده قابل اعتماد برای نوع ترکیب و مکانیزم آن نمی‌باشد.

رنگ آنها با توجه به شماره باندهای دو گانه کربن-کربن در محصولات حاصل از واکنش، افزایش می‌یابد. همراه با پیشرفت واکنش تغییر رنگ همراه با تشکیل مایع روغنی ویسکوز قابل مشاهده است (۱۳).

در واحدهای الفینی توسط برخی از واکنشها می‌توان کندانس شدن آلدئیدها را محدود کرد. حذف کننده‌های کربونیل ترکیباتی هستند که با گروههای کربونیلی واکنش داده و بطور موفقیت آمیزی باعث کاهش کندانس شدن آلدئیدها می‌گردد (۱۶).



(۱۴)

هیدروکسی آمین

۲-۵- بررسی عوامل تشکیل پلیمر در برج کاستیک

۲-۵-۱- اختلاف دمای گاز تبدیل شده ورودی و محلول کاستیک داخل برج

اکثر واحدها برای جلوگیری از اختلاف دمای زیاد بین گاز تبدیل شده ورودی و محلول کاستیک در حال سیرکولاسیون قبل از ورود به برج کاستیک از یک مبدل، جهت پیش گرم کردن گاز تبدیل شده استفاده می کنند. اگر اختلاف دمای گاز ورودی و کاستیک در حال چرخش بیش تر از 10°F باشد کندانس شدن ترکیبات سنگین دور از انتظار نمی باشد. با کندانس شدن آروماتیک های سنگین و ترکیبات آلیفاتیک یک لایه هیدروکربنی درون برج تشکیل می گردد. که وجود این لایه باعث ایجاد پدیده کف کردن و افزایش پلیمریزاسیون می گردد. این هیدروکربنها یک حلال مناسب برای مواد غیر اشباع بوده و همچنین باعث حل شدن مقداری از الیگومرها و پلیمرها در خود شده که در نهایت تشکیل یک ماده روغنی ویسکوز می دهد. البته بیشتر این تجهیزات پیش گرم کن دارای مشکل بوده و معمولاً به علت جرم گرفتگی به درستی عمل نمی کنند (۷).

۲-۵-۲- کف روبی نادرست در برج کاستیک

برجهایی که دارای ترکیبات روغنی زرد (پلیمرهای سبک دی ان) یا ترکیبات و مشکلات ناشی از وجود Red oil (کندانس آلدهیدها) می باشند باید به صورت مرتب و متناوب کف روبی شوند. اگر به هر دلیلی کف روبی انجام نگردد و یا این عملیات بطور ناقص انجام شود، باعث افزایش Red oil در برج و افزایش زمان ماند آن شده که مسائل کف کردن و افزایش نرخ پلیمریزاسیون را در پی دارد.

۲-۵-۳- فلاشینگ کمپرسور با Wash oil^۱

جهت حذف پلیمر تشکیل شده روی پره کمپرسور گاز، بصورت روزانه به مراحل مختلف کمپرسور ماده Wash oil تزریق می گردد. ورود ترکیبات هیدروکربنی در حجم زیاد همراه با Wash oil هنگام تزریق به کمپرسور باعث ورود این ترکیبات به سیستم می گردد. در حین فلاشینگ، این ماده وارد ساکش درام ها و پاتهای تعبیه شده در کمپرسورها شده که ممکن

۱- Wash oil ترکیبات $\text{C9}+$ که بالغ بر ۷۰ درصد آنرا ترکیبات آروماتیکی تشکیل می دهند و جهت حذف پلیمر تشکیل شده روی پره های کمپرسور گاز تبدیل شده به مراحل مختلف آن تزریق می گردد.

است این ترکیبات وارد برج کاستیک شده و باعث افزایش نرخ تشکیل پلیمر در برج گردند.

۲-۵-۴- تاثیر آلودگی و ناخالصی خوراک

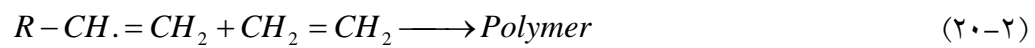
ناخالصی در خوراک مانند اکسیژن، الکله‌ها، اترها یکی از عوامل اصلی پلیمریزاسیون و خوردگی در واحد الفین می‌باشند. ترکیباتی مانند اتانول و متانول در خوراک گازی یا مایع، در اثر کراکینگ تبدیل به کتون و آلدهید شده و از مهمترین آلاینده‌های خوراک واحد الفین می‌باشند. کتون‌ها می‌توانند با آمین یا کاستیک واکنش داده و به یک ترکیب با فرم پایدار که امکان احیاء ندارد تبدیل شوند، که این امر خود باعث افزایش هدر رفت کاستیک می‌گردد. آلدهیدها نیز نرخ پلیمریزاسیون در برج کاستیک را افزایش داده و در صورت عبور از برج و قسمتهای خالص سازی محصولات، وارد محصول ۳۱ بوتادین گردیده و باعث کاهش خلوص این محصول می‌گردد.

۲-۶- عوامل ورود اکسیژن و ترکیبات اکسیژن دار به واحد الفین

این عوامل را می‌توان به گروه‌های زیر تقسیم بندی کرد:

- ورود این ترکیبات همراه با گازهای بازیافتی از واحدهای پایین دستی مانند متانول و TBC, NMP
 - ورود از طریق تانکرهای حمل کاستیک، C5+ و C9+ و Wash oil
 - ورود در اثر نشت آب از مبدل یا پمپ به سیال پروسس
 - ورود اتیلن گلایکول‌ها از ترانس‌میت‌های DP
 - ورود ترکیباتی مانند ایزوپروپیل الکل از مکانیکال سیل پمپها (۱۷).
- در صورت وجود اکسیژن با غلظت بالا در سیستم، نرخ اکسیداسیون ترکیبات الفینی افزایش می‌یابد اما با وجود دمای پائین در برج کاستیک این واکنش‌ها کند و مقدار درصد تشکیل این نوع پلیمر در مقایسه با پلیمرهای تولیدی در سایر مکانیسم‌ها کمتر از ۱۰٪ می‌باشد. اما بطور کلی این نوع پلیمریزاسیون در گروه مکانیسم‌های رادیکال آزاد دسته بندی می‌گردند (۱۰).





فصل سوم

روش تحقیق

۳-۱-۱- مقدمه

در واحدهای الفینی جهت مدیریت و کنترل پساب خروجی از برج شستشوی کاستیک از عملیات پیش تصفیه و تصفیه استفاده می‌گردد. این عملیات باعث کاهش بار آلودگی پساب و بازیافت مواد از پساب می‌گردد.

۳-۱-۱-۱- عملیات پیش تصفیه

عملیات پیش تصفیه بلافاصله پس از خروج پساب از برج کاستیک برای جداسازی هیدروکربن‌ها آغاز می‌گردد.

دو روش برای جداسازی و کنترل امولوسیون هیدروکربن از محلول و جلوگیری از فرایند پلیمریزاسیون در تانک ذخیره وجود دارد:

- شستشوی کاستیک مصرف شده با بنزین پیرولیز یا تولوئن که باعث حل پلیمرهای تشکیل شده و حل کردن سایر هیدروکربنها در خود می‌گردد.
- شستشوی کاستیک مصرف شده با بخار که باعث جدا کردن ترکیبات استیلینی و ترکیبات آروماتیکی می‌گردد.

۳-۱-۲- عملیات تصفیه

در واحدهای پتروشیمی معمولاً از دو روش زیر برای تصفیه و کنترل این پساب استفاده می‌گردد:

- هیدرولیز با اسید و جداسازی
- اکسیداسیون با هوا و بخار^(۱۸،۱۹)

۳-۱-۳- هیدرولیز با اسید و جداسازی

این فرایند برای کاستیک‌های مصرف شده سولفیدی و فنولی استفاده شده و بطور کلی

دارای مکانیزم زیر می باشد:

- اسید زنی به کاستیک مصرف شده که باعث هیدرولیز سولفیدها و مرکاپتانها می گردد که

دارای اثرات زیر می باشد:

- هیدرولیز فنول ها به اسید فنولیک

- غیر پایدار کردن امولوسیون پارافینی

- هیدرولیز نفتناتها به اسید نفتنیک

- هیدرولیز مرکاپتانها و Na_2S

- جداسازی گازهای حاصله بوسیله بخار یا گاز طبیعی یا نیتروژن

در این روش مصرف اسید سولفوریک به خاطر واکنش های زیر می باشد:

- خنثی کردن آلکانیتی Na_2CO_3 & NaOH

- هیدرولیز مرکاپتانها و Na_2S

- هیدرولیز فنول ها

- آزاد کردن اسید نفتنیک

بطور تئوری مقدار مصرف اسید برابر با مقادیر زیر بوده اما در عمل مقدار مصرف از این

مقدار به خاطر وجود ترکیبات هیدروکربنی بیشتر می باشد (۲۰)

- ۱/۲۲۵ کیلوگرم به ازای هر کیلوگرم از NaOH

- ۳ کیلو گرم به ازای هر کیلو گرم از S^{2-}

- ۰/۴۵ کیلوگرم به ازای هر کیلو گرم از Cresol

۳-۱-۴- اکسیداسیون با هوا و بخار (WAO)

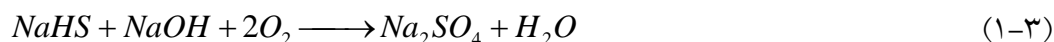
دومین پروسه مورد استفاده که جدیدتر بوده، تکنولوژی Wet Air Oxidation می باشد.

در این روش، کاستیک مصرف شده بوسیله اکسیداسیون سولفیدها و مرکاپتانها تصفیه

می گردد. این جریان پس از تصفیه در سیستم WAO و خنثی سازی با اسید جهت کنترل pH،

می تواند جهت تصفیه نهایی به سیستم های تصفیه بیولوژیکی ارسال کرد (۳،۷،۱۵).

عمده واکنشهای سیستم WAO به شرح ذیل می باشد. (در دمای ۰C ۲۰۰)





البته استفاده از روشهای شیمیایی اکسیداسیون پیشرفته نیز موجود بوده اما به علت مصرف مواد شیمیایی و هزینه آن در ایران کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق که در واحد الفین پتروشیمی جم انجام گرفته، سعی شده است با توجه به اینکه در واحدهای الفینی پساب ناشی از شستشوی کاستیک آلوده ترین پساب تولیدی می باشد، مراحل تشکیل و مشکلات ناشی از وجود این پساب و اثر شرایط واحد اعم از عملیاتی و فرایندی در تولید آن مورد بحث قرار گرفته و تلاش گردد به یک راهکار مناسب برای مدیریت و خنثی کردن اثرات زیانبار آن دست یافت.

۳-۲- مشکلات سیستم کاستیک مصرف شده

جهت بررسی مشکلات این سیستم می توان آنرا به سه بخش تقسیم بندی کرد که عبارتند از:

- عدم کنترل بر تشکیل Red oil در برج شستشوی کاستیک
 - قسمت شستشوی کاستیک مصرف شده با بنزین پیرولیز
 - قسمت ذخیره سازی و خنثی سازی کاستیک مصرف شده
- هر کدام از این موارد به تفصیل شرح داده خواهد شد. همانطور که در بالا توضیح داده شد و با توجه به مکانیسم تشکیل این ماده و اثر ناخالصی ها بر تولید آن و همچنین شرایط عملیاتی می توان عوامل بسیاری را در تولید آن ذکر کرد.

۳-۲-۱- مشکلات و عوامل موثر بر تولید Red oil در برج شستشوی کاستیک

- عواملی که باعث ایجاد و تولید این ماده در برج می گردند را می توان هم داخلی و هم خارجی دانست که اهم آنها به شرح ذیل می باشند:
- وجود ناخالصی در خوراک دریافتی از سایر مجتمع ها
 - وجود ناخالصی در کاستیک تازه ورودی به مجتمع
 - وجود ترکیبات اکسیژن دار در جریان برگشتی از واحد بوتادین
 - وجود تفاوت دما در آب دریا (جریان خنک کننده) در شبانه روز و فصول سال، که باعث عدم کنترل دمای ورودی گاز تبدیل شده به برج می شود.

- عدم کارایی مناسب مواد آنتی پلیمر تزریقی
 - عدم توانایی پتروشیمی برزویه در ارسال خوراک طبق طراحی پتروشیمی جم
 - وجود اشتباه و عدم کنترل صحیح اپراتور
 - روش اشتباه در کف روبی برج توسط بهره بردار
 - ورود اکسیژن از طریق آب خنک کننده پمپهای سیرکولاسیون برج شستشوی کاستیک
- این عوامل باعث افزایش تولید ماده Red oil شده و علاوه بر مشکلات زیست محیطی ناشی از دفع و تصفیه آن باعث افزایش هزینه تولید و هدر رفت مواد هیدروکربنی نیز می گردند.

۳-۲-۲- مشکلات موجود در سیستم شستشو با بنزین

همانطور که قبلاً ذکر شد کاستیک مصرف شده از انتهای برج شستشوی کاستیک به سمت ظرف 'فلش' کاستیک مصرف شده ارسال و قبل از ورود به این ظرف جهت حل کردن پلیمرهای موجود و بازیافت هیدروکربن موجود در محلول کاستیک می بایست با بنزین پیرولیز با نسبت ۰,۰۵ تا ۰,۵ برابر دبی کاستیک مصرف شده مخلوط و سپس وارد ظرف جهت جداسازی گردد. در این ظرف محلول کاستیک مصرف شده از بنزین پیرولیز بر اساس اختلاف دانسیته جدا شده و کاستیک مصرف شده از قسمت انتهایی ظرف با حداکثر ۰/۲ wt% هیدروکربن به سمت مخزن ذخیره کاستیک مصرف شده TK-۳۰۲ ارسال می گردد و بنزین از قسمت میانی با خلوص حداکثر ۹۹ wt% به سمت خالص کننده بنزین D-۳۱۸ ارسال می گردد. (طبق شکل شماره ۳-۱). خروجی بنزین پیرولیز از این ظرف می بایست دارای ناخالصی حداکثر ۲۰ ppm wt کاستیک باشد. در صورتیکه مقدار کاستیک بیشتر از این مقدار باشد، باعث افزایش pH در ظرف جداکننده آب و بنزین در قسمت گرم و در نتیجه بهم ریختن سطح آب و بنزین می گردد.

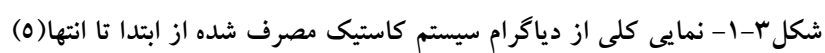
مهمترین مشکلات موجود در این سیستم به شرح ذیل می باشد:

- عدم وجود کارتریج های ظرف خالص کننده بنزین D-۳۱۸^۱ به علت تحریم

1- Drum

۱- D-318 ظرف خالص کننده بنزین پیرولیز از کاستیک که طبق طراحی می بایست خروجی بنزین پیرولیز از این ظرف حداکثر 20ppm کاستیک داشته باشد.

- عدم کارایی مناسب کارتریج ساخت داخل
- کارایی نامناسب D-۳۱۳ در گاز زدایی از کاستیک مصرف شده و در نتیجه مخلوط شدن بنزین و کاستیک مصرف شده با یکدیگر متاسفانه به علت تحریم و نداشتن فیلترهای ظرف به شماره ۳۱۸-D این جداسازی بطور کامل انجام نمی‌گردد و باعث ورود کاستیک به ظرف جداکننده آب و بنزین و ورود هیدروکربن و بنزین به سمت تانک ذخیره سازی و از آنجا به سمت قسمت خنثی سازی می‌گردد.



△人

۳-۲-۳ - مشکلات سیستم ذخیره سازی و خنثی سازی

- عدم توانایی در جدا کردن کاستیک و هیدروکربن در تانک ذخیره کاستیک مصرفی

- گرفتگی های مکرر در سیستم خنثی سازی

بعد از مرحله جداسازی کاستیک مصرف شده از هیدروکربن، این کاستیک مصرف شده به سمت تانک ذخیره ارسال می گردد. زمان ماند در این تانک حدود ۶۰ ساعت بوده که به عنوان تانک تثبیت برای سیستم خنثی سازی یا WAO بکار گرفته می شود. نحوه بهره برداری و پیکر بندی این تانک تأثیر مستقیمی روی سیستم WAO یا خنثی سازی دارد. حتی بعد از شستشوی کاستیک مصرف شده با بنزین پیرولیز نیز ممکن است مقداری Red oil در آن باقی بماند که فرایند پلیمریزاسیون آن در تانک با توجه به زمان ماند بالای تانک ادامه پیدا می کند، اگر این لایه از روی تانک حذف نگردد به مرور زمان چگالتر شده و امکان ورود آن به مرحله بعدی وجود خواهد داشت. تانکهای ذخیره کاستیک مصرف شده جهت حذف و خارج کردن این لایه هیدروکربنی با تجهیزات خاصی تجهیز شده اند. بطور معمول آنها بوسیله یک لاین کف روبی که روی سطح شناور می باشند تجهیز می گردند که بوسیله شناوری آنها روی سطح می توان این لایه را خارج کرده، اما به مرور زمان این خط حالت انعطاف پذیری خود را از دست داده و کارایی آن کاهش می یابد. در بعضی از طرحها جهت کف روبی از بافلها در ارتفاعهای مختلفی از تانک استفاده می گردد.

مشکل اساسی دیگر در تانکها وجود لجن آلی سنگین ناشی از فرایند پلیمریزاسیون Red oil بوده که در بعضی مواقع عمق این لجن به یک متر یا بیشتر هم می رسد. در اثر عدم پاکسازی و با افزایش عمق این لایه، ممکن است لجن وارد سیستم WAO یا خنثی سازی گردد که مشکلات خود را به همراه دارد. ضمناً ورودی تانک نیز در بوجود آوردن مشکل و ورود لجن به مرحله بعدی بسیار مؤثر می باشد بطوریکه ورودی لاین باعث به هم خوردن لجن ته تانک می گردد (۷).

در قسمت خنثی سازی با اسید سولفوریک، به علت تشکیل پلیمر در مخلوط کننده اسید و کاستیک و گرفتگی در سینی های درام گاز زد D-۳۱۰، باعث از سرویس شدن این قسمت و ارسال پساب کاستیک مصرف شده به واحد تصفیه خانه بدون انجام عملیات پیش تصفیه و کنترل pH گردد، که این مساله علاوه بر هزینه زیاد تعمیرات، بار آلودگی بالایی برای تصفیه خانه دارد.



شکل ۳-۲- نمایی از پوند پساب روغنی و وجود پلیمرهای برج کاستیک

شکل‌های ۲-۳ و ۳-۳ نمایی از وضعیت پوند پساب روغنی و دفع پلیمرهای آن در روی سطح زمین در زمانی که سیستم ختشی سازی از سرویس خارج بود را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۳- محل رها سازی RED OIL و پلیمرهای خروجی از برج

۳-۳- فعالیتها و اقدامات انجام گرفته در جهت رفع مشکل در برج

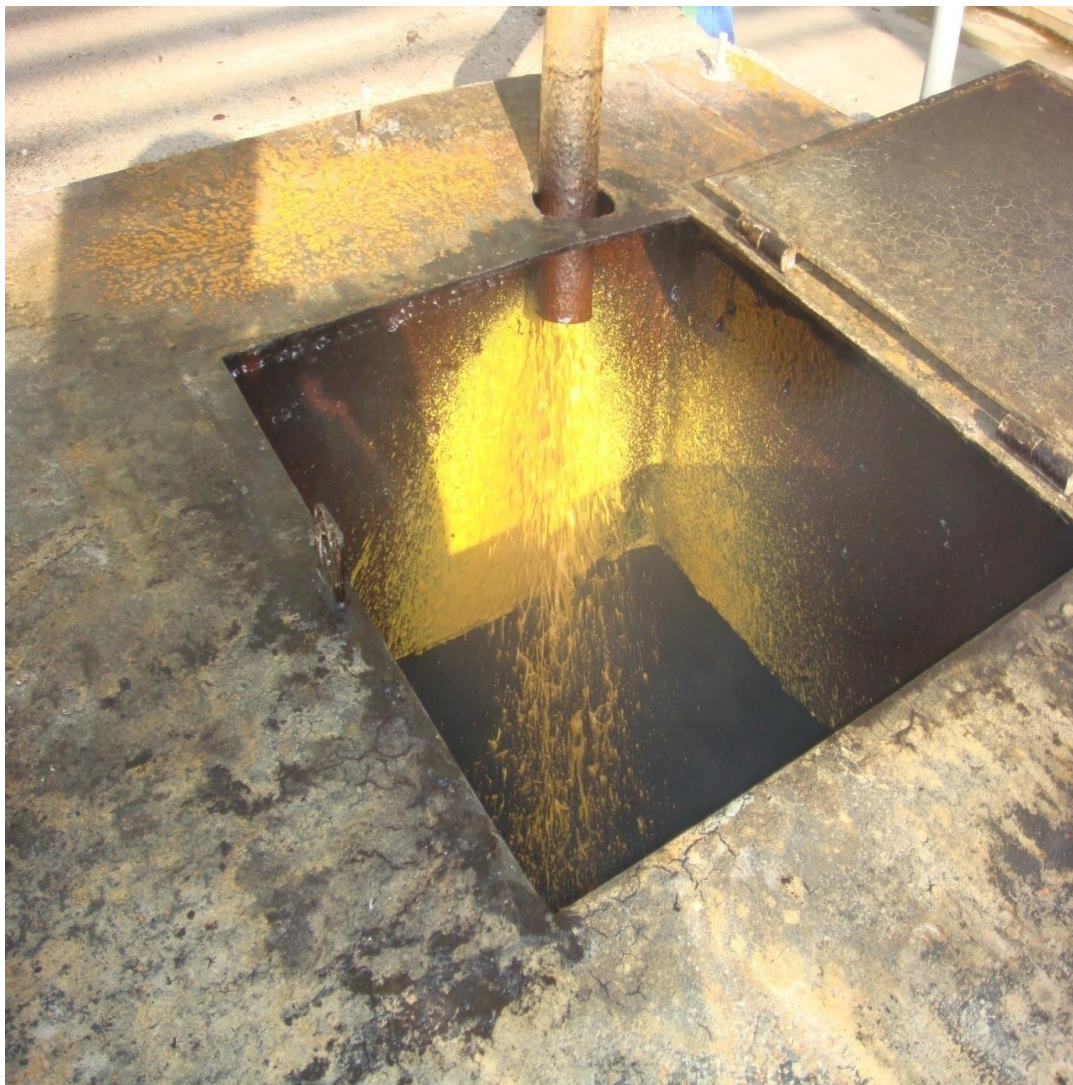
جهت کاهش تولید Red oil و COD پساب و همچنین مدیریت این پساب شکل گرفته در واحد الفین پس از شناسایی عوامل موثر و دارای مشکل اقدام به تصحیح و تغییر آنها داده

شد، که به ترتیب ذکر می گردد.

شرکت طراح در مورد کف روبی برج شستشوی کاستیک روش خاصی را بیان نکرده و فقط انجام دادن این عملیات را متذکر گردیده است. با توجه به طراحی برج و شکل شماره ۲-۲، اپراتور ابتدا سطح مایع انتهای برج را تا ۱۰۵٪ افزایش داده تا هیدروکربن به پشت بافل منتقل گردد و سپس سطح مایع را کاهش و در انتها اقدام به تخلیه مسیر کف روبی می کرد. با توجه به وجود Red oil در مسیر سیرکولاسیون مشخص گردید که در این روش امکان تخلیه Red oil بطور کامل وجود نداشته و به همراه آن مقادیر زیادی کاستیک تخلیه می گردید و علاوه بر مشکلات ناشی از وجود این ماده در سیستم، باعث افزایش مصرف کاستیک و افزایش پساب تولیدی این برج و افزایش زمان ماند Red oil در برج نیز می گردید. به دلیل وابستگی اندازه گیر سطح مایع انتهای برج به دانسیته سیال و نداشتن سطح مایع Red oil و تغییر غلظت کاستیک در برج، امکان مشخص کردن یک سطح مایع مشخص و متناسب با ارتفاع بافل وجود ندارد. بنابراین دستورالعمل جدیدی برای عملیات کف روبی تهیه و به شرح ذیل انجام گردید.

۳-۳-۱- روش جدید کف روبی برج شستشوی کاستیک

- ابتدا مسیر کف روبی تا محل تخلیه (پیت سیمانی) کاملاً تخلیه گردد.
 - به تدریج لول انتهای برج افزایش داده شده تا ترکیبات هیدروکربن در خروجی خط کف روبی مشاهده گردد.
 - عملیات کف روبی تا تخلیه ترکیبات هیدروکربنی ادامه یافته و در صورت کاهش شدت جریان هیدروکربن خروجی از برج، مجدداً به آرامی لول انتهای برج افزایش داده می شود.
 - این عملیات تا مشاهده کاستیک در خروجی ادامه می یابد.
- نتایج حاصل از این تغییر روش در فصل آخر بیان گردیده است.
- در شکل شماره ۳-۴ نمایی از محل تخلیه کف روبی برج نشان داده شده است.

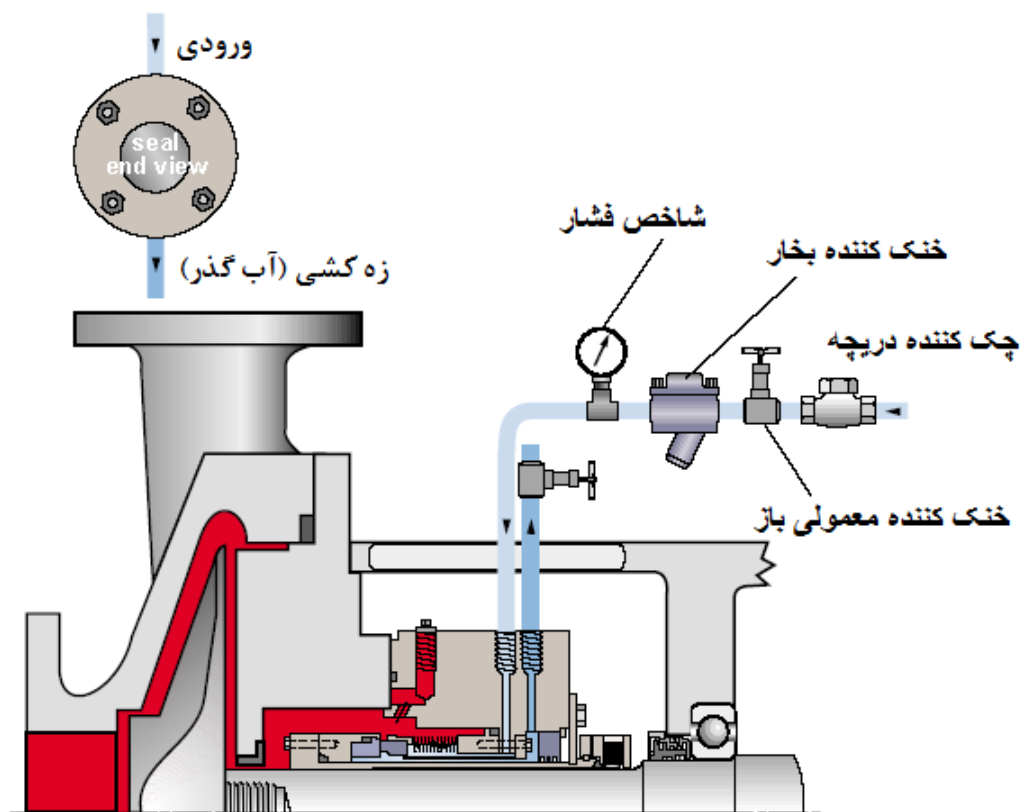


شکل ۳-۴- مسیرکف روبی برج شستشوی کاستیک

۳-۳-۲- تغییر سیال خنک کننده آب بند پمپهای سیرکولاسیون برج شستشوی کاستیک

همانطور که در قسمت ۲-۴-۲، مکانیسم تشکیل Red oil، نیز ذکر گردید یکی از عوامل تسریع کننده پلیمریزاسیون در این برج ورود اکسیژن به سیستم می باشد. با توجه به نوع سیستم خنک کاری آب بند این پمپها، که طبق استاندارد API Plan 62 (شکل شماره ۳-۵) می باشند و استفاده از آب نمک زدایی شده به عنوان سیال خنک کننده در سیستم خنک کاری مدار بسته واحد الفین، احتمال ورود مقداری از این آب خنک کننده به سیال پروسس وجود داشته که این خود عامل ورود اکسیژن به سیستم می باشد. جهت حذف این عامل، مسیر سیال

خنک کننده این پمپ‌ها با مسیر جدید که از آب تغذیه دیگ بخار تامین می‌گردد، تعویض گردید. در شکل های شماره ۳-۶ و ۳-۷ نمایی ساده از پمپ‌های سیرکولاسیون همراه با مسیر جدید نشان داده شده است.



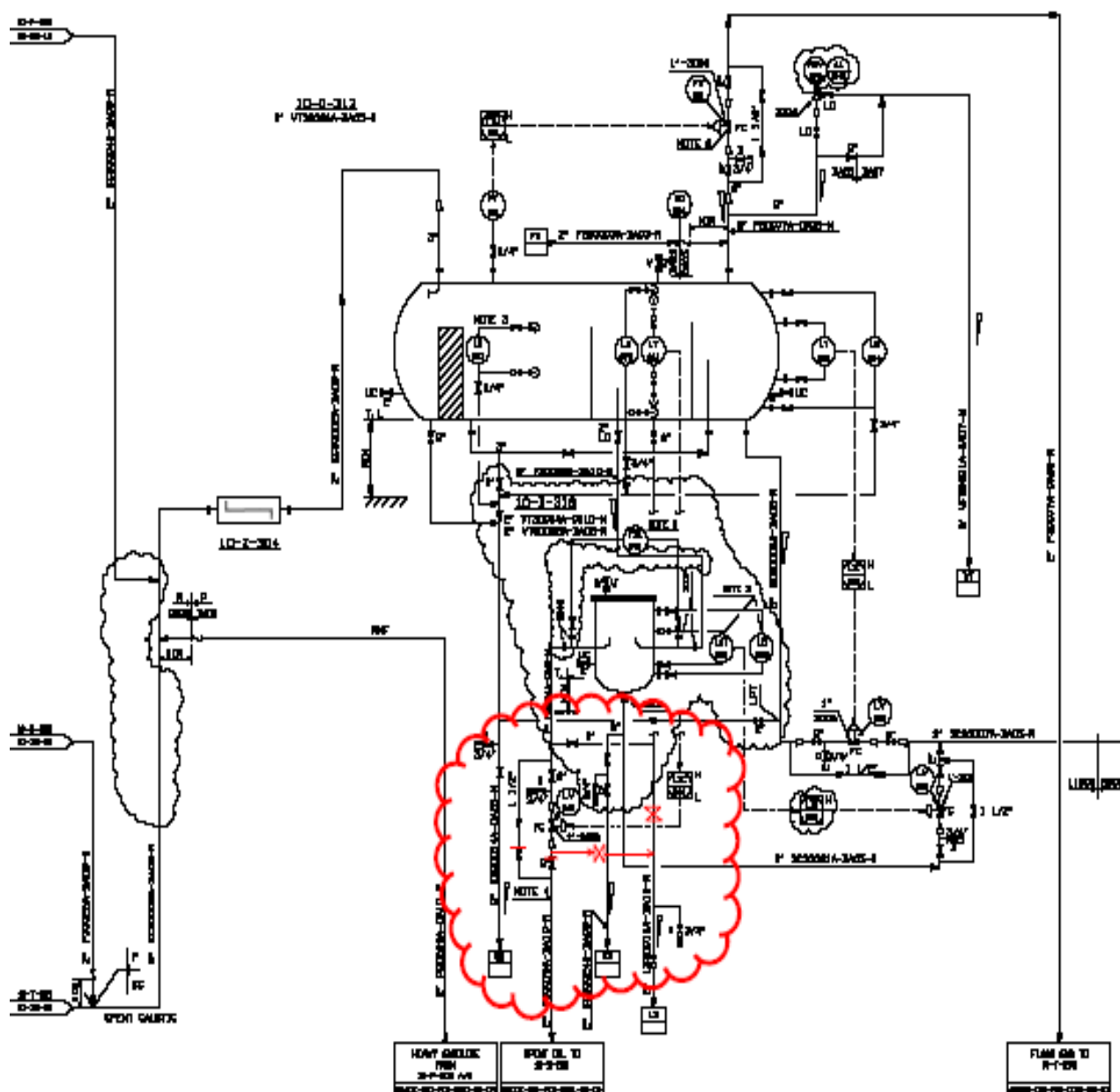
شکل ۳-۵- نمایی از API Plan 62

۳-۴- فعالیتها و اقدامات انجام گرفته در قسمت شستشو با بنزین

با توجه به شرایط ذکر شده در بالا و عدم امکان ارسال بنزین آلوده به کاستیک به سمت قسمت گرم، جهت شستشوی کاستیک مصرف شده با بنزین، مسیر خروجی از D-۳۱۸ به سمت قسمت گرم قطع و مسیر جدید به سمت مخزن Light Slope^۱ کشیده شد (شکل شماره ۳-۸). با انجام این عملیات امکان شستشوی کاستیک مصرف شده با بنزین میسر و بنزین به همراه هیدروکربن‌های محلول در آن به سمت مخزن Light Slope و از آنجا به سمت تانک ذخیره بنزین پیرولیز جهت صادرات ارسال می‌گردد.

با اجرای این خط علاوه بر حذف هیدروکربنهای موجود در کاستیک مصرف شده و بازیافت آنها، از ارسال بنزین آلوده به کاستیک به سمت درام جدا کننده آب و بنزین در قسمت گرم نیز جلوگیری می‌گردد.

۱- مخزن جمع آوری هیدروکربن های درین شده در سایت جهت بازیافت آنها و برگشت به واحد



شکل ۳-۸- نمای از محل اتصال خروجی درام به مسیر Light Slope



شکل ۳-۹- نمایی از مسیر جدید جهت ارسال بنزین به سمت مخزن Light Slope

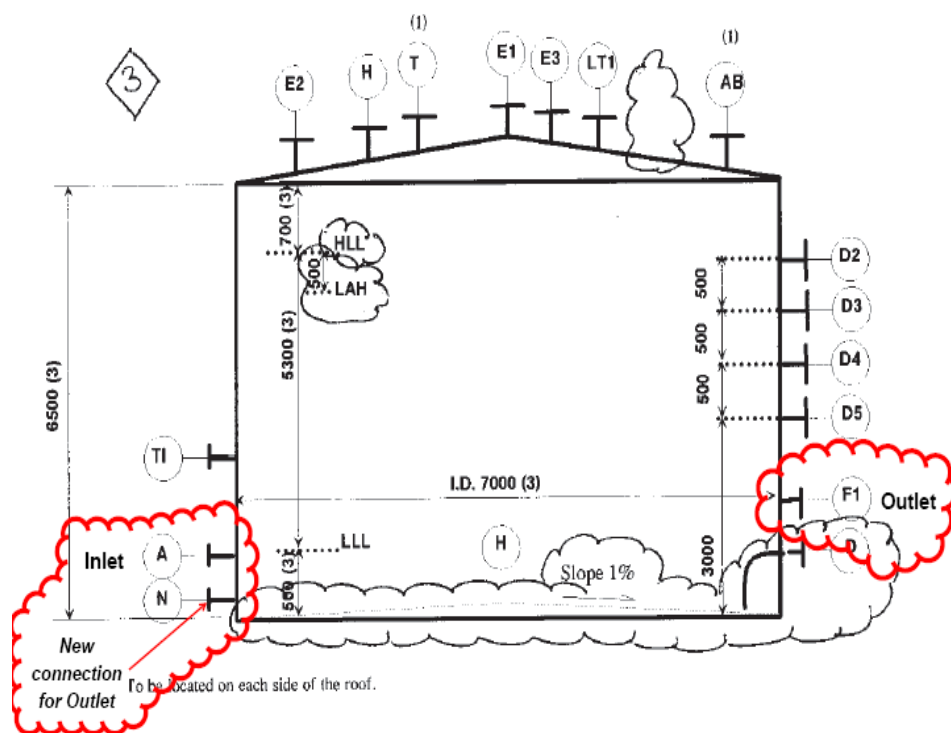
۳-۵- فعالیتها و اقدامات انجام گرفته در قسمت ذخیره و خشی سازی

۳-۵-۱- تغییر در مسیر ورودی به تانک ذخیره کاستیک مصرفی

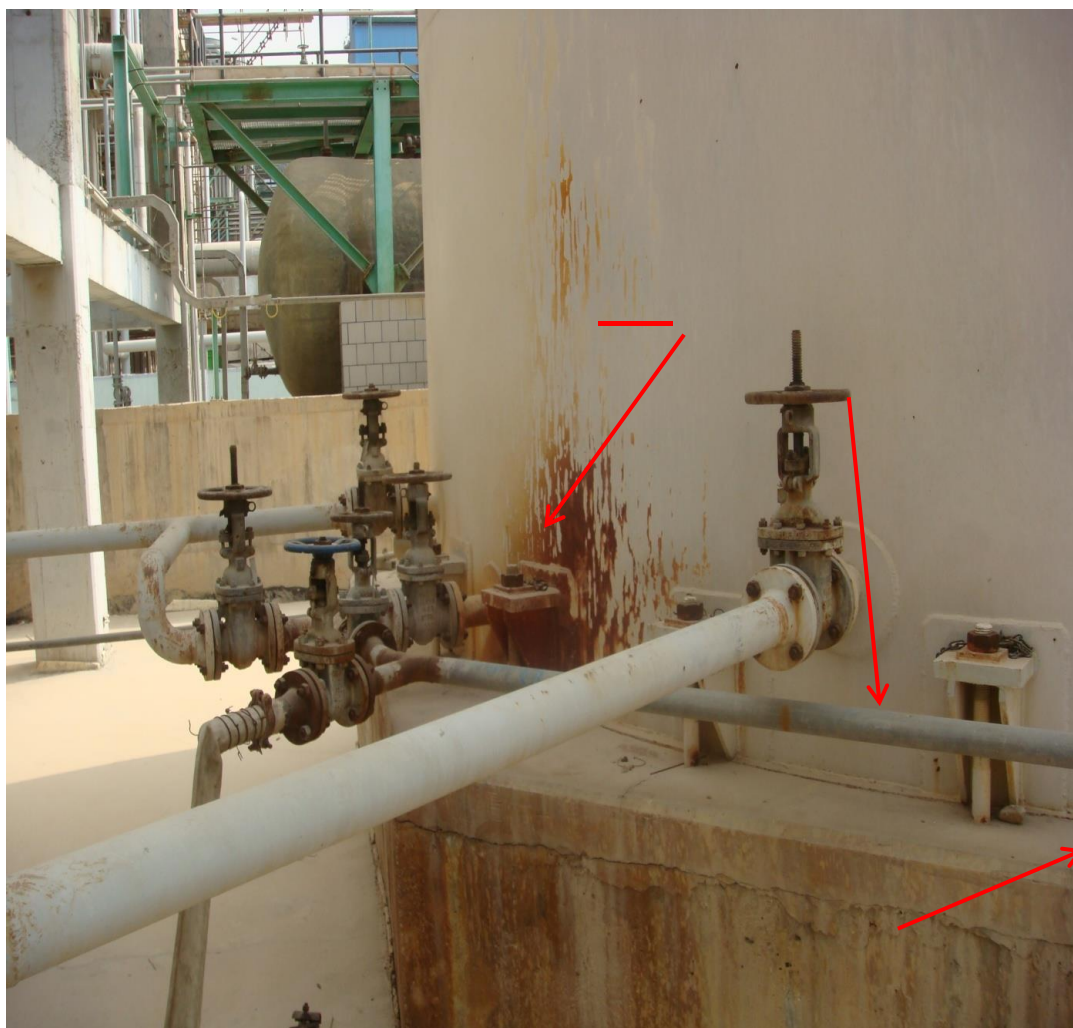
با توجه به اینکه حجم 250 m^3 تانک و زمان ماند مناسب در آن، می‌بایست مواد روغنی و هیدروکربنی به آسانی از کاستیک مصرف شده جدا گردد اما طی نمونه‌های گرفته شده در مسیر خروجی از تانک ذخیره کاستیک، وجود هیدروکربن و عدم کارایی مناسب تانک در جداسازی آنها مشخص گردید.

با بررسی مشخص گردید که این امر به علت آرایش لاین‌های ورودی و خروجی تانک بوده که در سایت با زاویه 30° درجه نسبت به یکدیگر کار شده بودند که باعث انتقال ذرات معلق هیدروکربن به ورودی پمپ و از آنجا به سمت قسمت خشی سازی می‌گردید. برای حل این مساله و با توجه به اینکه امکان نصب یک بافل در تانک وجود نداشت، مسیر خروجی

تانک به زاویه ۱۸۰ درجه از ورودی تغییر داده شد. شکل‌های ۳-۱۰ و ۳-۱۱ نمای کلی از تانک و ورودی و خروجی آنرا نشان می‌دهد. بعد از اجرای تغییرات در تانک ذخیره و طی نمونه‌گیری‌های متوالی از آن، نتایج حاکی از وضعیت مطلوبتری نسبت به قبل بود.



شکل ۳-۱۰- نمایی از تانک ذخیره کاستیک مصرف شده و محل اتصال لاین ورودی و خروجی (۱۲)



شکل ۳-۱۱- نمایی از خط جدید در تانک ذخیره کاستیک مصرف شده

۳-۵-۲- تخلیه مواد هیدروکربنی از بالای فیلتر Z-302 بصورت روتین

با توجه به اقدامات صورت گرفته در قسمت‌های مختلف سیستم و همچنین طی مشاهدات هر روزه ملاحظه گردید که مقداری هیدروکربن در محلول کاستیک مصرف شده هنوز باقیمانده است. در جهت کاهش این مقدار هیدروکربن، شیر مسیر بالای فیلتر، به مقدار جزئی باز شده و هیدروکربن‌های احتمالی از سیستم خارج می‌گردید. شکل زیر نمایی از خروج هیدروکربن از قسمت بالای فیلتر را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۲- نمایی از تخلیه کردن فیلتر و خروج هیدروکربن

با اجرای این خط جدید در تانک ذخیره کاستیک مصرف شده زمان ماند کاستیک مصرفی در تانک افزایش یافته و امکان جداسازی بهتر ذرات پلیمر موجود در کاستیک مصرفی را می‌دهد. ضمناً تخلیه هیدروکربن از بالای فیلتر باعث خروج این مواد از سیستم شده و احتمال تشکیل پلیمر در اثر واکنش با اسید را کاهش می‌دهد.

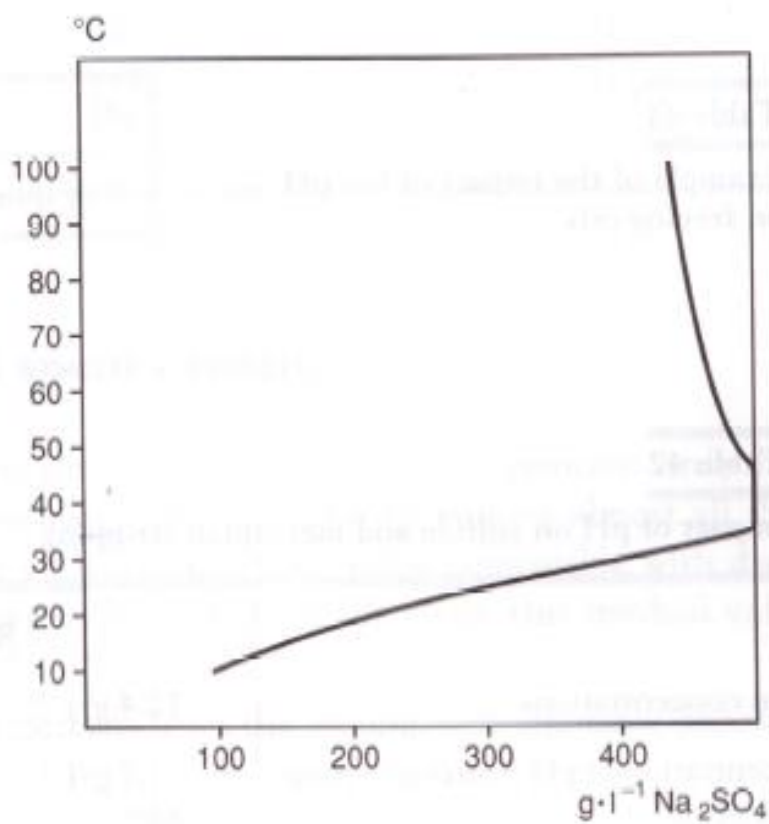
در سیستم خنثی سازی گرفتگی‌های مکرر (دوره اورهال ۱۲ روز یک بار) باعث از سرویس خارج شدن این سیستم می‌گردید. بنابراین اولین اقدام یافتن منبع و علت گرفتگی در این سیستم بود. با توجه به ماهیت متغیر پلیمر (اکثراً چسبنده و لاستیکی و گاهی ترد و شکننده، شکل شماره ۳-۱۳) دو حدس اولیه در مورد آن مد نظر قرار گرفت:

- پلیمر با منبع آلی
- ترسیب مواد معدنی



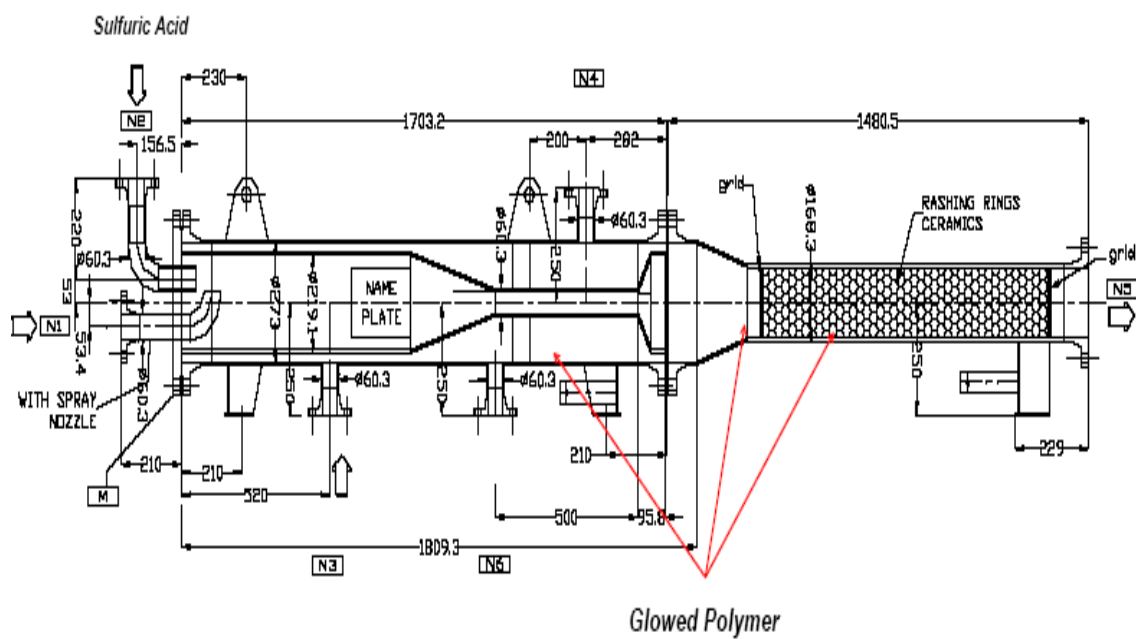
شکل ۳-۱۳- نمایی از پلیمرهای تشکیل شده

با توجه به اینکه واکنش اسید و کاستیک گرمازا بوده و همچنین با توجه به افزایش حلالیت Na_2SO_4 با افزایش دما طبق نمودار زیر، مقدار رسوب Na_2SO_4 بسیار کم بوده و لذا این ماده نمی‌تواند منبع تشکیل پلیمر باشد لذا بیشترین گرفتگی ناشی از پلیمرهای مواد آلی می‌باشد.



شکل ۳-۱۴- نمودار حلالیت Na_2SO_4 بر حسب دما (۲۱)

همانگونه که از شکل ۳-۱۴ برمی آید حلالیت Na_2SO_4 با افزایش دما بیشتر می شود. در شکل های ۳-۱۵ و ۳-۱۶ و ۳-۱۷ محل های گرفتگی و تجمع پلیمر نشان داده شده است (۲۲، ۲۳، ۲۴).



شکل ۳-۱۵- محل تجمع پلیمر در مخلوط کننده اسید و کاستیک (۱۳)



شکل ۳-۱۶- نمایی از تجمع پلیمر در مخلوط کننده



شکل ۳-۱۷- نمایی از مخلوط کننده اسید و کاستیک و تجمع پلیمر روی آن

فصل چهارم

مواد و روش کار

۴-۱- مواد مورد استفاده در آزمایشات

۴-۱-۱- مواد مورد استفاده در آزمایش گوگرد کل هیدروکربن های مایع

مواد مصرفی این آزمایش عبارتند از :

- خلوص مواد: مواد شیمیایی Reagent grade در تمام آزمون ها باید استفاده شود.
- گاز بی اثر، آرگون یا هلیوم با خلوص بسیار بالا (گرید GC یا صفر) خلوص حداقل ۹۹/۹۹۹ % و حداکثر رطوبت ۵ ppm(w/w)
- اکسیژن با خلوص بالا حداقل ۹۹/۷۵ % و حداکثر رطوبت ۵ ppm(w/w) که با الک مولکولی خشک شده باشد.
- تولون، زایلن، ایزواکتان، یا سایر حلالهای مشابه بسته به نمونه مورد آنالیز.
- پشم کوارتز

۴-۱-۲- مواد مورد استفاده در آزمایش COD

مواد مصرفی این آزمایش عبارتند از :

- سولفات نقره
- اسید سولفوریک غلیظ
- سولفات جیوه
- پتاسیم دی کرومات
- پتاسیم اسید فتالات

۴-۱-۳- مواد مورد استفاده در آزمایش گاز کروماتوگراف

مواد مصرفی این آزمایش عبارتند از :

- گاز استاندارد (Gas Mix) ۲۰ جزئی هیدروکربنی ارسالی از شرکت SCOTT
- گاز استاندارد (Gas Mix) ۱۰ جزئی هیدروکربنی ارسالی از شرکت SCOTT

ضمناً در این آزمایش از نرم افزار Star Chromatography Workstation نیز استفاده گردیده است.

۴-۱-۴- مواد مورد استفاده در آزمایش گاز کروماتوگراف هیدروکربن های مایع (C5-C15)

ماده مورد استفاده جهت کالیبراسیون در این دستگاه ویال های P-I-O-N-A یا (Hydrocarbon Calibration Mixtures) ساخت شرکت Air Liquids می باشد. ضمناً در این آزمایش از نرم افزار Star DHA استفاده می گردد.

۴-۲- دستگاه و تجهیزات مورد استفاده در آزمایشات

۴-۲-۱- دستگاه آزمایش گوگرد کل هیدروکربن های مایع

نمونه هیدروکربن مایع (خوراک مایع واحد الفین) توسط دستگاه Multi EA 3100 ساخته شده توسط شرکت AnalytikJena آنالیز می گردد. لازم به ذکر است که دمای آزمایشگاه بایستی بین ۱۵ الی ۲۰ درجه سانتیگراد باشد و در هیچ حالتی نباید از 30°C بیشتر باشد.

در شکل شماره ۴-۱-۱ نمایی از دستگاه Multi EA 3100 نشان داده شده است.



شکل ۴-۱-۱- نمایی از دستگاه آنالیز کل گوگرد Multi EA 3100

۴-۲-۲- دستگاه ها و لوازم آزمایش COD

- همزن برای همگن کردن نمونه

- راکتور COD مدل ۴۵۶۰۰

- دماسنج عقربه ای

- دستگاه HACH مدل DR/2400

- حجم سنج

- Magnet Stirrer

- Vial

- آون

- دسیکاتور

در شکل های زیر نمایی از راکتور COD مدل ۴۵۶۰۰ و دستگاه HACH مدل DR/2400 نشان داده شده است.



شکل ۴-۲- نمایی از راکتور COD مدل ۴۵۶۰۰



شکل ۴-۳- نمای از دستگاه HACH مدل DR/2400

۴-۲-۳- دستگاه گاز کروماتوگراف

نمونه گازی تهیه شده از ورودی و خروجی برج توسط دستگاه آنالایزر گاز کروماتوگراف RGA مدل ۳۸۰۰ ساخته شده توسط شرکت VARIAN آنالیز می‌گردد. مشخصات دستگاه RGA در زیر آورده شده است. (شکل ۴-۴ و ۴-۵)

دستگاه مورد نظر شامل سه کانال به شرح ذیل می‌باشد:

- کانال جلویی که گازهایی مانند CO , CO_2 , O_2 را اندازه گیری می‌کند و دارای سه ستون می‌باشد.

Haysep T-

Haysep Q-

Molseive 13X-

- کانال وسط که مقدار هیدروژن را اندازه گیری می‌کند و شامل دو ستون می‌باشد:

Haysep Q -

Molseive 13X-

- کانال انتهایی که مواد هیدروکربنی توسط آن اندازه گیری می گردد و شامل دو ستون می باشد:

CP-Sil 5 CB-

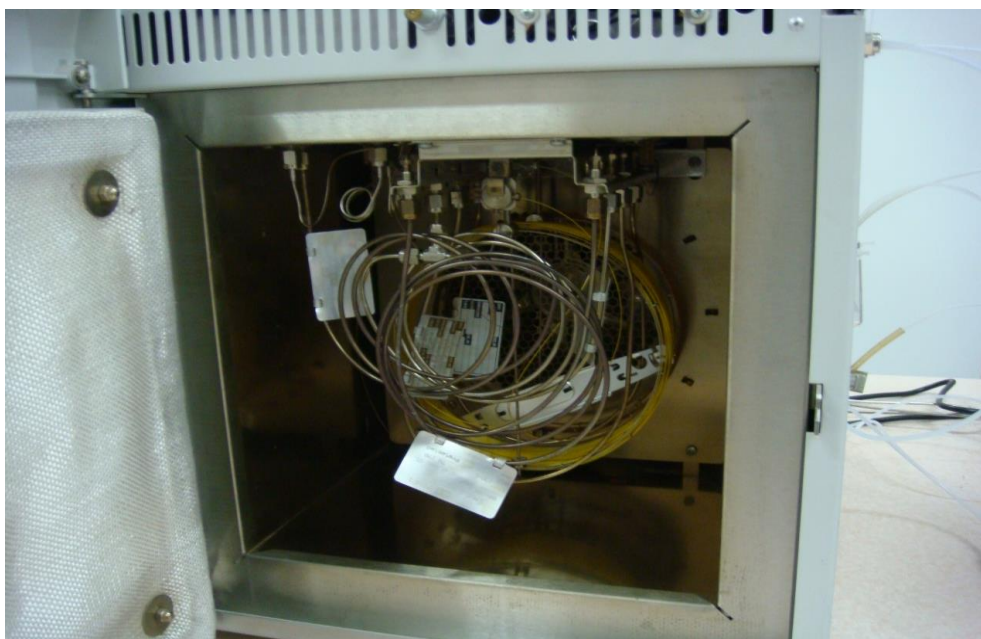
$AL_2O_3.Na_2SO_4$ -

البته لازم به ذکر است این دستگاه در شرایط رطوبت محیطی بین ۵٪ الی ۹۵٪ و دمای محیطی ۱۰ الی ۴۰ درجه سانتیگراد نگهداری می گردد.



شکل ۴-۴- نمایش از دستگاه آنالیز RGA

در شکل ۴-۵ نیز نمایش از ستونهای دستگاه را مشاهده می نمایید.



شکل ۴-۵- نمایی از ستونهای دستگاه RGA

۴-۲-۴- دستگاه گاز کروماتوگراف گاز کروماتوگراف هیدروکربن های مایع (C₅-C₁₅)

دستگاه DHA یک دستگاه کروماتوگراف گازی بوده که جهت اندازه گیری همزمان هیدروکربن های C₅ تا C₁₅ با ایزومرهای مربوطه در نمونه های با پایه هیدروکربنی به کار می رود. این دستگاه مدل CP-3800 ساخت شرکت VARIAN می باشد. در شکل شماره ۴-۶ نمایی از آن نشان داده شده است.



شکل ۴-۶- نمای از دستگاه DHA

۴-۲-۵- دستگاه آزمایش درصد کاستیک

جهت تست درصد کاستیک موجود در برج شستشوی کاستیک، نمونه مورد نظر از مسیر سیرکولاسیون پمپ تهیه و توسط دستگاه تیترا تور مدل DL53 از شرکت Mettler Toledo آنالیز می گردید. در شکل شماره ۴-۷ نمایی از دستگاه تیترا تور را مشاهده می نمایید. این دستگاه یک تیترا تور اتوماتیک بوده که با $\text{HCL } 0.1 \text{ N}$ نمونه را تیترا کرده و با روش پتانسیومتری نقطه پایان تشخیص داده می شود.

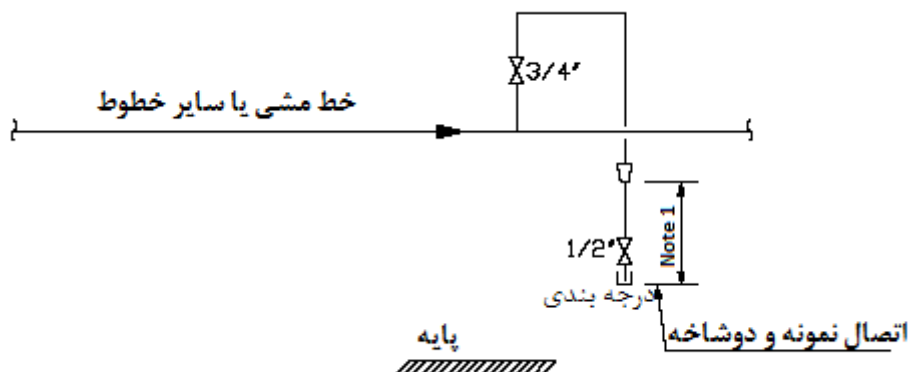


شکل ۴-۷- نمایی از دستگاه تیترا تور جهت تست درصد کاستیک

۴-۳- روش نمونه برداری و آزمایش

۴-۳-۱- روش نمونه گیری خوراک مایع و روش آزمایش کل گوگرد

جهت بررسی و آنالیز PIONA و کل گوگرد در خوراک مایع واحد از خروجی ظرف خوراک مایع نمونه‌هایی گرفته شد. نمونه‌های گرفته شده از خوراک مایع توسط ظرف شیشه‌ای درب دار صورت پذیرفته و در شکل ۴-۸ مسیر و نحوه نمونه گیری مطابق با استاندارد شرکت طراح (تکنیپ) ارایه گردیده است.



شکل ۴-۸- نمایی از چگونگی اتصال ظرف نمونه گیری به مسیر خوراک مایع (۱۰)

مراحل و روش آزمایش به شرح ذیل می باشد:

- قبل از آزمایش سرنگ میکرولیتری را چند بار با نمونه شستشو دهید. اگر در ستون مایع حباب دیده شود سرنگ را با شستشوی مجدد با نمونه پر و خالی نمایید.
- اندازه نمونه مورد آنالیز را مطابق جدول زیر برای منحنی کالیبراسیون مورد نظر قبل از تزریق انتخاب نمایید.

میزان حجم تزریق نمونه	محدوده غلظت گوگرد
10 – 20 μL	Trace – 5 mg/Kg
5 – 10 μL	5 – 100 mg/Kg
5 μL	100 mg/Kg - %

- سرنگ را پر کنید و قبل و بعد از تزریق آنرا وزن کنید تا مقدار نمونه تزریق شده معین گردد. این روش صحت بهتری نسبت به روش حجمی دارد. البته بهتر است از ترازویی با دقت $\pm 0.01\text{mg}$ استفاده شود.

- به دقت سرنگ را از ورودی لوله احتراق وارد نمایید. اجازه دهید باقیمانده نمونه در سر سوزن بسوزد (بلانک سر سوزن). همین که پیک زمینه پایدار شد، آنالیز نمونه را شروع کنید. سرنگ را وقتی پیک زمینه مجدداً پایدار شد خارج نمایید.

از آنجا که دستگاه اندازه گیری گوگرد و نیتروژن مدل SULF/LUM بطور خودکار کالیبره می شود بر اساس ASTM D 5453-05، مقدار کل گوگرد نمونه با تصحیح شاهد مطابق رابطه زیر محاسبه می گردد:

$$Sulfur, ppm(mg/kg) = \frac{G \times 1000}{M \times Kg} \quad (1-4)$$

که:

kg: فاکتور رقیق سازی نمونه، که نسبت جرم نمونه بر جرم نمونه و حلال (g/g).
M: جرم محلول نمونه تزریقی، که با اندازه گیری مستقیم جرم یا با محاسبه (ضرب دانسیته در حجم تزریقی) بر حسب mg بدست می آید.
G: مقدار گوگرد بدست آمده در نمونه بر حسب μg .
1000: فاکتور تبدیل $\mu g/mg$ به mg/kg می باشد.
 البته لازم به ذکر است که این دستورکار برای اندازه گیری کل سولفور در هیدرو کربن های مایع در محدوده نقطه جوش از $25^{\circ}C$ تا $400^{\circ}C$ با گرانیروی $0.2 \text{ cSt}(mm^2/s)$ تا $20 \text{ cSt}(mm^2/s)$ در دمای اتاق می باشد. نمونه های دارای گوگرد کل از $1/0 \text{ mg/kg}$ تا 8000 mg/kg قابل اندازه گیری می باشند.

۴-۳-۲- روش آزمایش COD

در این آزمایش بعد از آماده سازی نمونه و ساخت محلول استاندارد اقدام به تست کرده و در زیر مراحل آماده سازی و نحوه آزمایش آورده شده است:

آماده سازی نمونه :

100ml از نمونه را داخل داخل بشر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و برای مدتی آنرا به وسیله Magnet Stirrer هم بزنید.

آماده سازی واکنشگرها و محلول استاندارد:

- جهت آماده سازی محلول کاتالیست سولفات نقره، 22 gr سولفات نقره را در $4/09 \text{ kg}$ اسید سولفوریک غلیظ حل کنید.

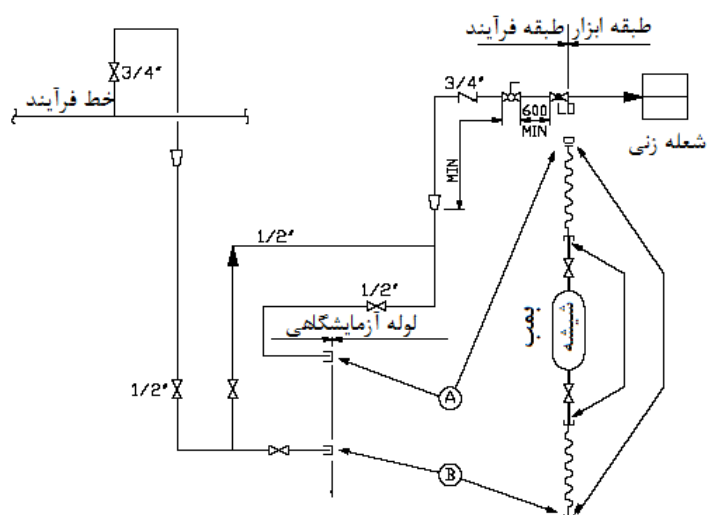
- جهت تهیه محلول هضم، $10/216 \text{ gr}$ از پتاسیم دی کرومات (پس از این که به مدت ۲ ساعت در آون با دمای $103^{\circ}C$ خشک و در دسیکاتور خنک شد) را وارد 1750 ml آب یون زدایی شده کنید تا حل شود، 167 ml اسید سولفوریک غلیظ ($1/84 \text{ sp gr}$) را به آرامی و در حال هم زدن به محلول بیافزایید. سپس $33/3 \text{ gr}$ سولفات جیوه را در این محلول حل کنید. اجازه دهید محلول خنک شود. سپس آن را در بالن یک لیتری به حجم برسانید.

- جهت آماده سازی محلول استاندارد پتاسیم اسید فتالات، ($1\text{ml} = 1\text{mg/L COD}$) 0.851gr از $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ را در آب حل کنید و به حجم یک لیتر برسانید.
- راکتور COD را روشن کرده، آنرا در 150°C Mode قرار داده و Safety Shield را جلوی دستگاه قرار دهید.
- با توجه به غلظت COD، دو عدد ویال برداشته و در هر یک از آنها $1\frac{1}{2}\text{ml}$ از محلول هضم و $2\frac{1}{8}\text{ml}$ از محلول کاتالیست سولفات نقره بریزید.
- ویال ها را به صورت مایل (زاویه 45°) قرار داده و در یکی از آنها (Blank)، 2ml آب بدون یون و در دیگری (Sample)، 2ml نمونه بریزید. و درب ویال ها را محکم ببندید.
- تزریق در ویال باید به آهستگی انجام شود. مایع تزریق شده باید به صورت یک لایه بر روی سطح Reagent قرار گیرد.
- جداره ویال ها را با دستمال خشک و تمیز کنید.
- ویال ها را چند بار سر و ته کنید تا محتویات درون آن کاملاً مخلوط شوند.
- ویال ها را به مدت ۲ ساعت داخل راکتور در دمای 150°C قرار دهید.
- بعد از اتمام زمان گرمادهی، راکتور به طور خودکار خاموش می شود. ۲۰ دقیقه صبر کنید تا ویال ها خنک شوند و به دمای کمتر از 120°C برسند.
- ویال ها را از راکتور خارج کرد، چند بار سر و ته کنید و در Cell Vial Rack قرار دهید تا به دمای اتاق برسند.
- دستگاه DR 2400 را روشن کنید و برنامه مورد نظر را انتخاب نمایید.
- با یک دستمال بدون پرز، ویال ها را خشک و تمیز نمایید.
- بلانک را داخل دستگاه فوتومتر قرار داده، Zero را فشار دهید و صبر کنید تا عبارت mg/l COD0 ظاهر شود.
- بلانک را بیرون آورده و Sample را جایگزین آن کنید.
- و در نهایت عدد مورد نظر را از دستگاه DR 2400 بخوانید.

۴-۳-۳- روش آزمایش گاز تبدیل شده و نمونه گیری

جهت بررسی شرایط برج شستشوی کاستیک در ظرفیتهای مختلف واحد الفین و شرایط مختلف فرایندی از ورودی و خروجی برج جهت آزمایش ترکیب درصد گاز ورودی نمونه‌هایی گرفته شد. نمونه‌های گرفته شده از گاز تبدیل شده ورودی و خروجی توسط

سیلندر صورت پذیرفته و برای تهیه نمونه ابتدا مسیر نمونه گیری به سمت فلر تخلیه گردیده، سپس بعد از قرار دادن سیلندر در مسیر نمونه گیری مجدداً مسیر گاز از داخل سیلندر به سمت فلر باز گردیده تا سیلندر نیز کاملاً عاری از ناخالصی گردد. در نهایت با بستن مسیر فلر، نمونه مورد نیاز توسط سیلندر گرفته شده و آنالیز گاز کروماتوگرافی روی آن انجام می‌گیرد. مطابق شکل ۴-۹ مسیر و نحوه نمونه گیری مطابق با استاندارد شرکت طراح (تکنیپ) ارایه گردیده است. لازم به ذکر است نمونه های گرفته شده از ورودی و خروجی برج شستشوی کاستیک و نمونه خوراک مایع و نمونه کاستیک مصرف شده بطور همزمان در سایت گرفته و به آزمایشگاه ارسال شده اند.



شکل ۴-۹- نمایی از چگونگی اتصال بمب نمونه گیری به مسیر جریان گاز تبدیل شده (۱۵)

روش راه اندازی و کار با دستگاه RGA به شرح ذیل می باشد:

- دستگاه و کامپیوتر متصل به آن را روشن نمایید.
- از روی نوار ابزار Star دکمه System Control را کلیک کرده و تا زمان برقراری ارتباط بین دستگاه و نرم افزار صبر کنید.
- روی دکمه View Methods از نوار ابزار Star کلیک کرده و متد آن را فعال نموده و تا رسیدن دستگاه به تنظیمات تعریف شده در متد صبر کنید.
- روی دکمه Inject Single Sample کلیک کرده و پس از وارد نمودن نام نمونه و فایل کروماتوگرام و مشخص کردن مسیر ذخیره سازی فایل کروماتوگرام در قسمت Data File روی دکمه Inject کلیک کرده و تا آماده شدن دستگاه صبر کنید.

- دکمه Sample Delivery را از روی صفحه کلید دستگاه فشرده و شیر S را در حالت Initial از وضعیت (-) به وضعیت (+) تغییر دهید.
- جریان نمونه گازی را با استفاده از یک لوله ۱/۸ اینچ استیل یا تفلون به مدت ۳۰ ثانیه از طریق ورودی کنار دستگاه برقرار نموده سپس دکمه START را از روی صفحه کلید دستگاه فشار دهید.
- بعد از ۴۸ ثانیه از زمان START جریان نمونه را قطع نمایید.

۴-۳-۴- روش آزمایش هیدروکربن های C5-C15 و نمونه گیری

- نمونه مورد نظر جهت این آزمایش مانند روش ذکر شده در قسمت ۴-۳-۱ بوده و از همان نمونه استفاده می گردد. روش آزمایش با این دستگاه به شرح ذیل می باشد:
- دستگاه GC, Auto Injector و کامپیوتر متصل به آنرا روشن نمایید.
- از روی نوار ابزار Star دکمه System Control را کلیک کرده و تا زمان برقراری ارتباط بین دستگاه و نرم افزار صبر کنید.
- روی دکمه View Methods از نوار ابزار Star کلیک کرده و متد DHA را فعال کنید.
- مقدار مناسبی از نمونه را درون Vial ریخته و درب آنرا محکم بسته و Vial را در موقعیت مورد نظر قرار دهید.
- روی دکمه Inject Single Sample کلیک کرده و پس از وارد نمودن نام نمونه، شماره Vial ، حجم تزریق، موقعیت Auto Injector ، فایل کروماتوگرام و مشخص کردن مسیر ذخیره سازی فایل کروماتوگرام در قسمت Data File روی دکمه Inject کلیک کنید. بعد از چند ثانیه حجم مشخص شده از نمونه توسط دستگاه Auto Injector به GC تزریق می شود.

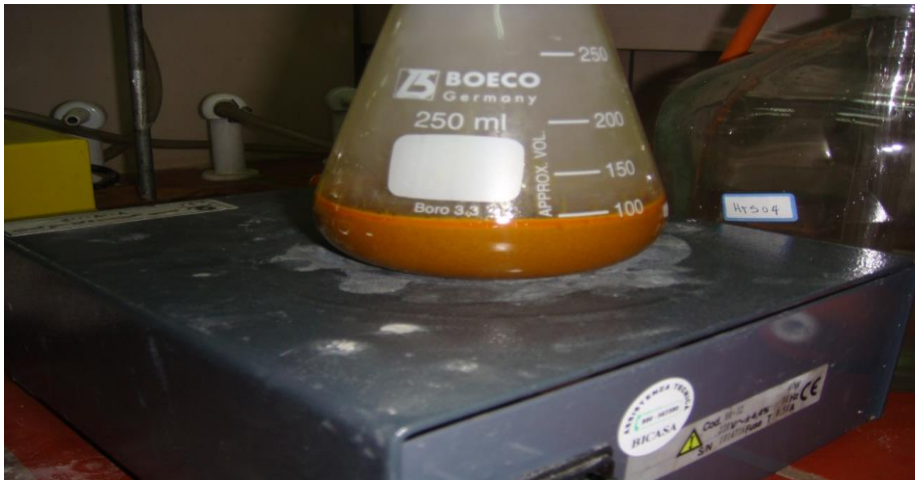
۴-۳-۵- نحوه انجام آزمایش اثر اسید سولفوریک بر خروجی کف روبی

- جهت یافتن منبع و علت تولید پلیمر در مخلوط کننده اسید و کاستیک، یک نمونه از خروجی کف روبی برج تهیه و فازهای آن از یکدیگر جدا گردیدند. شکل شماره ۴-۱۰ نمایی از نمونه تهیه شده را نشان می دهد.



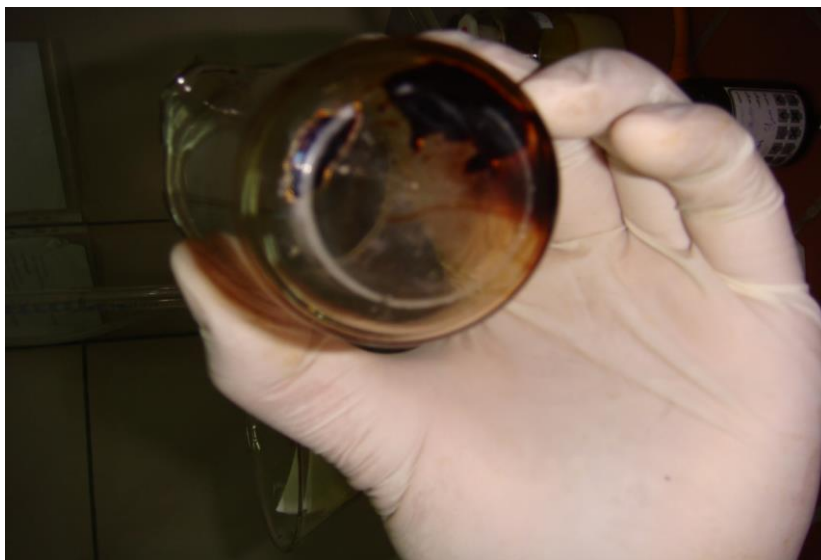
شکل ۴-۱۰- فازهای جدا شده در نمونه تهیه شده

- هر یک از فازها به تنهایی با اسید سولفوریک تیترا شده و نتایج زیر حاصل گردید:
- در اثر واکنش اسید و کاستیک (فاز آبی) عملیات تیتراسیون انجام شده و هیچ گونه مواد پلیمری به جای نماند.
- واکنش اسید با فاز زرد رنگ (ترکیبات دی ان) کند و منجر به تغییر رنگ محلول گردید.
- واکنش اسید با فاز قرمز (Red oil) بسیار سریع و منجر به تشکیل ماده سیاه رنگ و چسبنده در ته ظرف گردید.
- شکل ۴-۱۱ نمایی از تغییر رنگ فاز زرد رنگ در اثر واکنش با اسید را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۱- نمایی از تغییر رنگ فاز زرد رنگ در اثر واکنش با اسید

شکل ۴-۱۲- نمایی از تشکیل ماده پلیمری در اثر واکنش با اسید را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۲- نمایی از تشکیل پلیمر در اثر واکنش Red oil با اسید

۴-۳-۶- اجرای تغییرات در سیستم و مراحل انجام کار

باتوجه به قوانین پتروشیمی جم برای ایجاد تغییرات در واحد های عملیاتی، برای انجام تغییرات در واحد الفینی (مطابق آنچه که در فصل سوم به آن اشاره شد.) مراحل طی شده که عبارتند از:

- بررسی مشکل و تعریف راهکار و طرح اولیه
- تهیه نقشه P&ID اولیه در صورت لزوم
- تهیه برگه مشخصات فنی تجهیزات در صورت لزوم
- ارسال به ریاست اداره فرایند جهت تایید

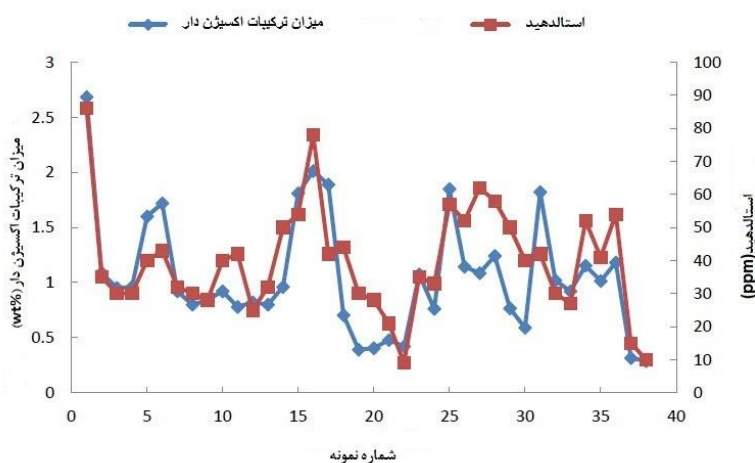
- ارسال به ریاست اداره HSEQ جهت مطالعه HAZOP و تایید موارد ایمنی
- ارسال به ریاست اداره مهندسی عمومی جهت تکمیل اطلاعات فنی و تهیه نقشه ایزومتریک و همچنین تهیه دستورالعمل اجرایی
- ارسال به واحد تعمیرات جهت اجرا
- تهیه و ارسال دستورالعمل بهره برداری به ریاست بهره برداری جهت اجرا

فصل پنجم

نتایج و بحث و پیشنهادات

۵-۱- رابطه وجود ناخالصی در خوراک واحد الفین با پساب خروجی از برج

همانطور که در قسمت ۲-۵-۴ نیز بیان گردید، ورود ناخالصی از جمله ترکیبات اکسیژن دار به کوره‌های کراکینگ، باعث تشکیل مواد آلهیدی و کتونی می‌گردد. همچنین با توجه به مکانیسم‌های شرح داده شده در قسمت ۲-۴-۳- این مواد در برج شستشوی کاستیک در اثر واکنشهای کندانس شدن آلهیدی که پیشتر در قسمت ۲-۴-۳-۲ بیان شده است باعث تشکیل پلیمر Red oil می‌گردد. نمودار شماره ۵-۱ نیز که رابطه بین ترکیبات اکسیژن دار در خوراک مایع ورودی به واحد الفین و مقدار استالدهید ورودی به برج شستشوی کاستیک را نشان می‌دهد.



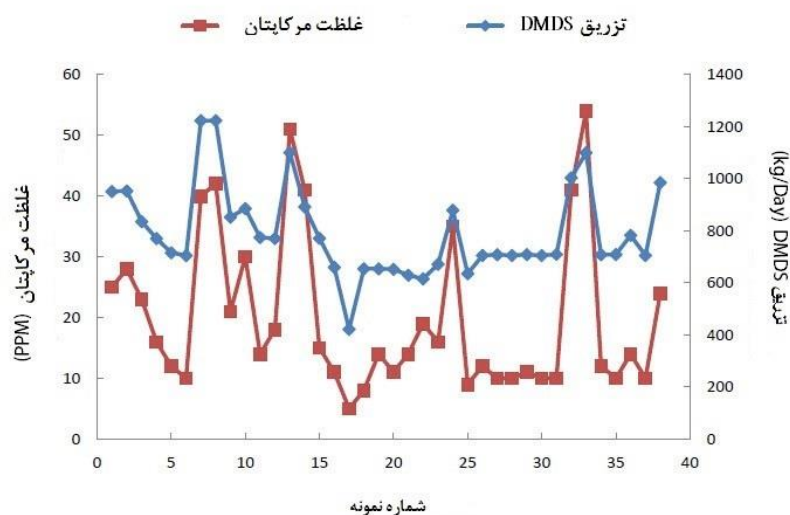
نمودار ۵-۱- درصد ترکیبات اکسیژن‌دار در خوراک مایع ورودی به واحد الفین برحسب غلظت استالدهید در ورودی به برج کاستیک

طبق نمودار ۵-۱- با افزایش ترکیبات اکسیژن دار در خوراک واحد الفین مقدار استالدهید افزایش یافته که این مساله باعث افزایش نرخ تشکیل Red oil در برج می گردد.

۵-۲- رابطه تزریق ماده DMDS به کوره های الفین با پساب خروجی از برج کاستیک

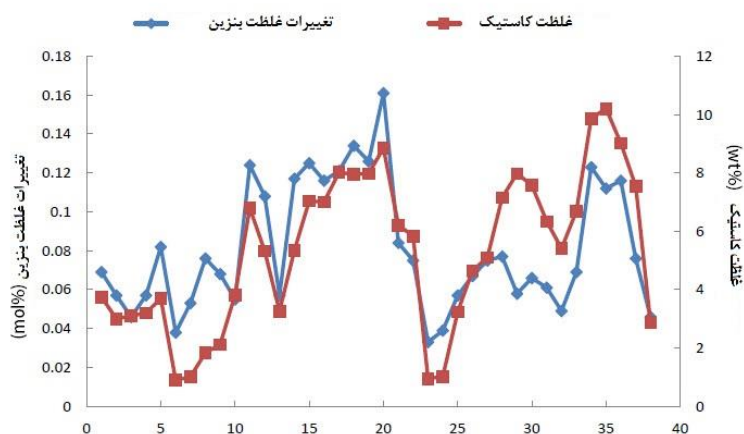
با توجه به مطالب ذکر شده در قسمت ۲-۱ ماده دی متیل دی سولفاید را جهت مسموم کردن سطح نیکل کویل کوره ها به خوراک ورودی تزریق می کنند. مقدار و مدت زمان تزریق ماده DMDS به کوره های واحد الفین، با توجه به نوع خوراک (گازی یا مایع) متغیر می باشد. بنابراین تغییر در میزان تزریق این ماده به کوره باعث تغییر نرخ مرکاپتان ورودی به برج کاستیک می گردد.

مطابق با قسمت ۲-۲-۱-۱-۱ مرکاپتان ورودی به برج کاستیک با کاستیک واکنش داده و تولید مرکاپتید می نماید. بنابراین افزایش مرکاپتان (R-SH) در برج کاستیک باعث افزایش مرکاپتید (R-SNa) در برج شده که مستقیماً وارد پساب خروجی از برج می گردد. همانطور که در نمودار شماره ۵-۲ مشاهده می کنید تغییرات میزان DMDS متناسب با تغییرات مرکاپتان ورودی به برج می باشد.



نمودار ۵-۲- میزان تزریق ماده DMDS به کوره های واحد الفین برحسب غلظت مرکاپتان ورودی به برج کاستیک

البته مرکاپتید موجود در پساب برج در مرحله خشتی سازی با اسید سولفوریک واکنش داده و مرکاپتان آن همراه سایر گازها به سمت فلر هدایت می گردد.



نمودار ۳-۵- تغییرات غلظت کاستیک پایین برج با نشست بنزین پیرولیز در برج

۳-۵- رابطه غلظت کاستیک در پایین برج با مقدار بنزین پیرولیز تخلیه شده به پساب خروجی از برج کاستیک

همانطور که در قسمت ۲-۲ بیان گردید درصد کاستیک در قسمت پایین برج طبق طراحی می‌بایست بین ۲٪ الی ۴٪ باشد. طی نمونه‌های گرفته شده و آنالیزهای صورت گرفته و مطابق با نمودار شماره ۳-۵ با افزایش درصد کاستیک در پایین برج کاستیک، مقدار نشست بنزین پیرولیز در برج افزایش می‌یابد. بطوریکه تغییرات غلظت کاستیک در پایین برج متناسب با تغییرات نشست بنزین پیرولیز در برج بوده که این مساله باعث تغییر در کیفیت پساب خروجی از برج کاستیک و افزایش مقدار COD پساب و هدر رفت بنزین پیرولیز می‌گردد.

در قسمت ۲-۴-۳ نیز بیان گردید که مکانیسمهای تشکیل پلیمر در برج کاستیک دو مکانیسم بوده که عبارتند از:

- پلیمریزاسیون با رادیکال آزاد

- کندانس شدن آلدهیدی

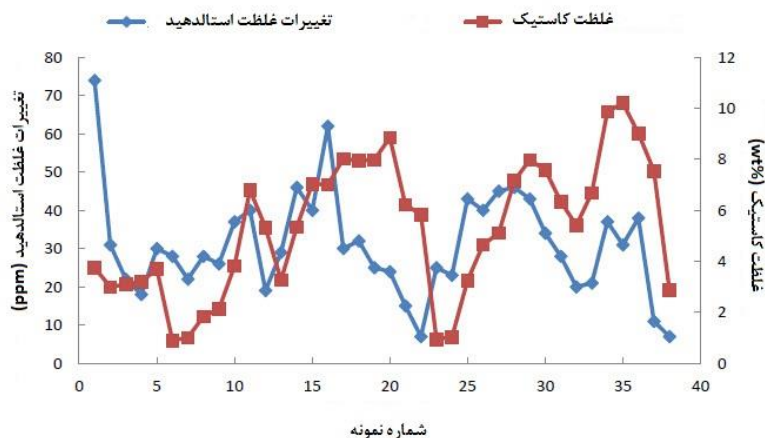
هیدروکربنهای داخل گاز تبدیل شده بسته به غلظتشان داخل گاز و حلالیت آنها در کاستیک می‌توانند داخل کاستیک به مقدار جزیی حل شوند. ترکیبات غیر اشباع گاز تبدیل شده می‌تواند به فرم پلیمری واکنش دهد و وجود اکسیژن و یونهای فلزی می‌تواند تشکیل پلیمر را افزایش دهد.

در مکانیسم رادیکال آزاد ترکیبات غیر اشباع در گاز تبدیل شده مانند ۱ و ۳ بوتادین به طور قابل محسوسی قابلیت حل شدن در کاستیک محلول را دارند و در این فشار در دمای

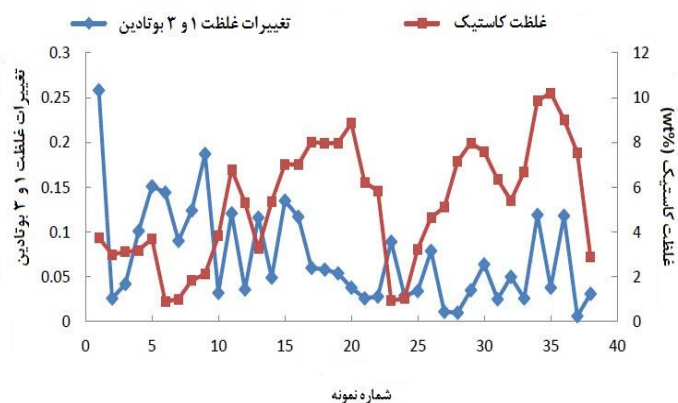
برج کاستیک می‌توانند با مکانیزم رادیکال آزاد پلیمر شوند. به علت وجود ترکیبات اکسیژن دار و وجود اکسیدهای فلزی در برج که باعث تولید رادیکال آزاد می‌گردند، ترکیباتی مانند ۳ا و بوتادین در این شرایط می‌توانند به شکل پلیمر در آمده و نرخ تولید Red oil را افزایش دهند. همچنین در گاز تبدیل شده طیف وسیعی از ترکیبات کربونیلی وجود دارد که ممکن است با مکانیزم کندانس شدن آلدهیدی واکنش دهند. اما همانطور که در قسمت ۲-۴-۳ نیز بیان گردید، استالدهید رایج ترین و بیشترین ماده ای است که مستقیماً به Red oil تبدیل می‌شود.

ضمناً همانطور که در قسمت ۲-۴-۳-۲ نیز گفته شد بیش از ۷۰٪ از کربونیل‌های موجود در گاز تبدیل شده در برج کاستیک توسط محلول کاستیک جذب شده و باعث تشکیل پلیمر می‌گردند. بنابراین با توجه به شکل خاص این نوع پلیمر (شکل شماره ۲-۳) که دارای یک طرف آب دوست به سمت بیرون یعنی سمت محلول آبی و یک سمت آب گریز به سمت داخل بوده، آروماتیک‌ها می‌توانند در داخل این پلیمر تجمع کرده و باعث افزایش بار آلودگی پساب خروجی از برج و وجود آروماتیک یا ترکیبات حلقوی در پساب گردند.

حال با توجه به جدول شماره ۲-۱ در مورد ترکیب درصد بنزین پیرولیز و با توجه به این موضوع که بیش از ۷۰٪ این ترکیب را آروماتیک‌ها تشکیل می‌دهند، بنابراین با افزایش مقدار ماده Red oil در برج، نرخ نشست برشهای حلقوی موجود در بنزین پیرولیز، در این ماده پلیمری افزایش می‌یابد. همانگونه که در بالا نیز بیان گردید، و همچنین مطابق با نمودارهای شماره ۴-۵ و ۵-۵ مشاهده می‌نمایید که تغییرات میزان نشست استالدهید با تغییرات غلظت کاستیک در پایین برج متناسب بوده اما تغییرات ۳ا بوتادین در برج با تغییرات غلظت کاستیک در پایین برج هیچ تناسبی نداشته که این نشان دهنده پیروی ماده استالدهید از مکانیزم کندانس شدن آلدهیدی و ماده ۳ا بوتادین از مکانیزم رادیکال آزاد می‌باشد.

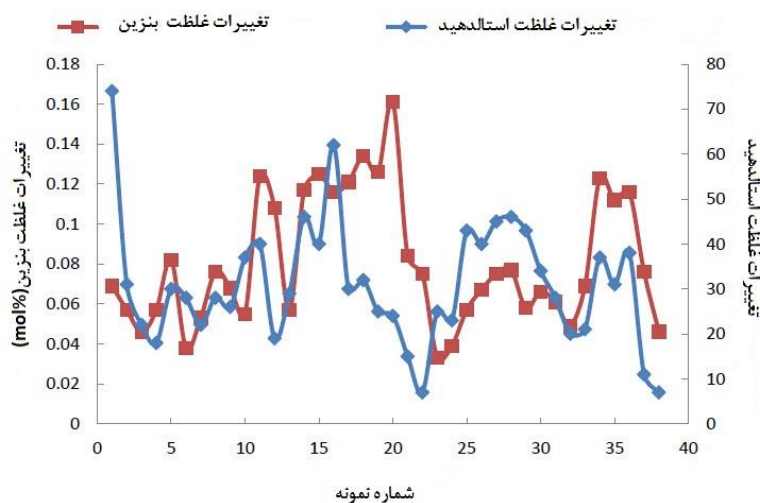


نمودار ۵-۴- تغییرات غلظت کاستیک با نشست استالدهید

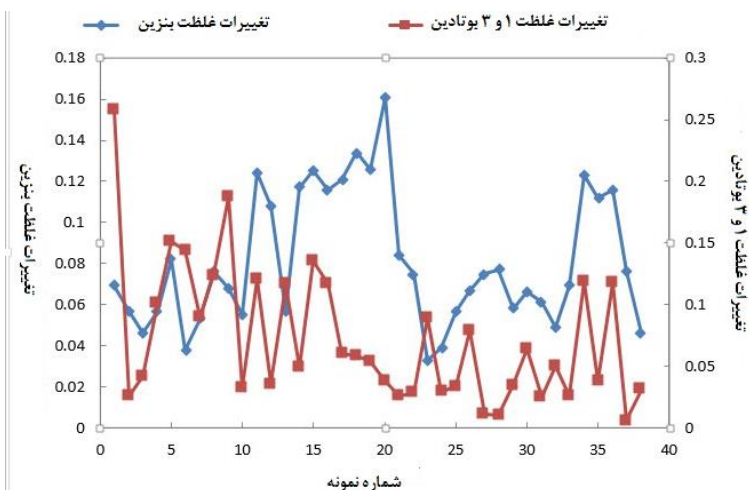


نمودار ۵-۵- تغییرات ۱ و ۳ بوتادین با تغییرات غلظت کاستیک پایین برج

بنابراین با افزایش میزان نشست استالدهید و ۱ و ۳ بوتادین در برج کاستیک غلظت ماده پلیمری Red oil در برج افزایش یافته و همانطور که پیشتر ذکر شد باعث افزایش نشست بنزین پیرولیز در برج کاستیک می گردد. در نمودار های شماره ۵-۶ و ۵-۷ نیز مشاهده می نماید که، روند تغییرات نشست استالدهید و ۱ و ۳ بوتادین با نشست بنزین پیرولیز در برج متناسب می باشد. و با افزایش میزان Red oil در برج میزان بیشتری از بنزین پیرولیز در برج کاستیک نشست می کند.



نمودار ۵-۶- تغییرات نشست استالدهید با نشست بنزین پیرولیز



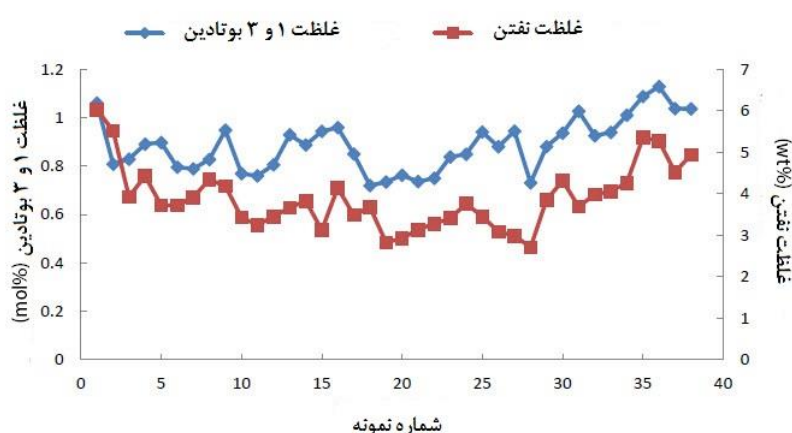
نمودار ۵-۷- تغییرات نشست ۱ و ۳ بوتادین با نشست بنزین پیرولیز

۵-۴- رابطه ترکیب درصد خوراک مایع ورودی به واحد الفین با میزان ۳ بوتادین

همانگونه که در قسمت ۲-۴ بیان شد، نرخ پلیمریزاسیون کاملاً وابسته به فشار جزیی بوتادین، غلظت کاستیک در برج و ناخالصی‌های دیگر مانند ترکیبات اکسیژن دار که به عنوان یک شروع کننده واکنش پلیمریزاسیون عمل می‌کند می‌باشد. در الفین دهم مقدار بوتادین در گاز تبدیل شده نسبت به واحدهای کراکینگ گازی دیگر بیشتر می‌باشد که علت بالا بودن این ماده در گاز تبدیل شده کاملاً وابسته به نوع و ترکیب درصد خوراک مایع ورودی به کوره‌های واحد الفین می‌باشد. در الفین دهم طبق طراحی کوره‌های آن، تبدیل خوراک مایع در کوره‌ها

مطابق ذیل می باشد:

- نرمال پارافین ها بازدهی تولید اتیلن بالایی دارند.
- ایزو پارافین ها بازدهی تولید اتان و پروپیلن بالاتری نسبت به تولید اتیلن دارند.
- آروماتیک ها بازدهی تولید مواد سنگین مانند نفت کوره دارند.
- نفتن ها بازدهی تولید آروماتیک بالاتری نسبت به تولید اتیلن داشته اما سیکلو هگزان بازدهی تولید ۱,۳ بوتادین بالاتری نسبت به تولید اتیلن دارند (۱).



نمودار ۵-۸- تغییرات میزان نفتن موجود در خوراک با تولید ۱ و ۳ بوتادین

بنابراین وجود ترکیبات حلقوی مخصوصا سیکلو هگزان در خوراک ورودی باعث افزایش تولید ۱ و ۳ بوتادین شده و احتمال تشکیل پلیمر در برج با توجه به وجود ناخالصی های دیگر موجود در برج که قبلا به آنها اشاره شد را افزایش می دهد. در نمودار ۵-۸ مشاهده می نمایید که روند تغییرات ۱ و ۳ بوتادین در ورودی به برج کاستیک با روند تغییرات ترکیبات حلقوی در خوراک مایع ورودی به واحد آلومین متناسب می باشد.

۵-۵- نتایج حاصل از تغییر روش کف روبی در برج شستشوی کاستیک

همانطور که در قسمت ۲-۵-۲ بیان گردید یکی از عوامل افزایش تولید پساب کاستیک مصرف شده نحوه اجرای عملیات کف روبی در برج می باشد. با تغییر در روش کف روبی برج مزایای زیر حاصل گردید:

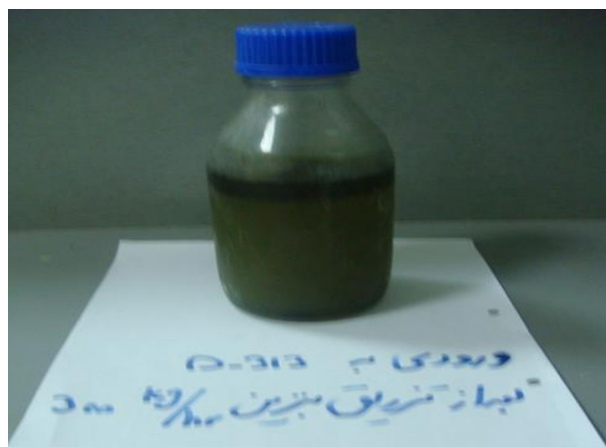
- عدم وجود ترکیبات Red oil در انتهای برج و در مسیر سیرکولاسیون
- کاهش مصرف کاستیک به علت جلوگیری از هدر رفت آن

- کاهش پساب تولیدی برج
 - عملکرد بهتر برج در حذف گازهای اسیدی
- در اثر این تغییر روش به علت تخلیه کامل مواد هیدروکربنی، مقدار ترکیبات Red oil در مسیر سیرکولاسیون ناچیز گشته و از چرخش مجدد این ترکیبات در برج که باعث تشکیل پلیمر روی آکنه‌های برج و کاهش نرخ انتقال جرم در برج می‌گردید، جلوگیری به عمل می‌آید.
- تخلیه منظم و تحت کنترل این پساب هیدروکربنی از هدر رفت کاستیک از مسیر کف رویی جلوگیری کرده و مقدار پساب تولیدی نیز کاهش می‌یابد.

۵-۶- نتایج حاصل از اجرای مسیر جدید در ظرف D-318 جهت شستشو با بنزین

- با اجرای این خط و طبق شکل شماره ۳-۹ امکان شستشوی کاستیک و حذف Red oil از کاستیک مصرف شده مهیا شده و با بازیافت این مواد هیدروکربنی توسط بنزین پیرولیز علاوه بر کاهش بار آلودگی، باعث افزایش سودآوری نیز می‌گردد.
- علاوه بر موارد ذکر شده در بالا، اجرای این خط باعث کاهش مصرف اسید سولفوریک و کاهش هزینه‌های ناشی از تمیز کاری سیستم خنثی سازی نیز گردید.
- نتایج حاصل از اجرای این خط به شرح ذیل می‌باشد:
- شستشوی کاستیک مصرفی با بنزین جهت حذف مواد هیدروکربنی و حل پلیمرهای تشکیل شده
 - کاهش بار آلودگی کاستیک مصرف شده ارسالی به سمت خنثی سازی
 - بازیابی مواد هیدروکربنی داخل کاستیک مصرف شده و فروش آن
 - عدم ایجاد مشکل در درام جداکننده آب و بنزین در قسمت گرم
 - کاهش کف رویی در تانک ذخیره کاستیک مصرفی و در نتیجه کاهش بار آلودگی ارسالی به تصفیه خانه
 - کاهش مصرف اسید سولفوریک
 - کاهش تعداد دفعات تمیز کاری سیستم خنثی سازی و در نتیجه کاهش هزینه و آلودگی ناشی از تمیز کاری سیستم
 - کنترل بهتر pH در سیستم خنثی سازی
- همانطور که در شکل زیر میتوان مشاهده کرد با تزریق بنزین پیرولیز به کاستیک مصرف

شده، مواد هیدروکربنی مانند Red oil در بنزین حل شده و بازیافت می گردد.



شکل ۵-۱- نمونه کاستیک مصرف شده از ورودی به ظرف فلش D-313 همراه با تزریق ۳۰۰ کیلوگرم

بر ساعت بنزین پیرولیز



شکل ۵-۲- نمونه از کاستیک مصرف شده از خروجی ظرف فلش D-313 به سمت تانک ذخیره

کاستیک مصرفی بعد از تزریق ۳۰۰ کیلوگرم بر ساعت بنزین پیرولیز

همانگونه که در شرح فرایند ظرف D-313 در قسمت ۲-۲ نیز ذکر گردید تزریق بنزین پیرولیز باعث جداسازی بهتر ترکیبات هیدروکربنی از کاستیک مصرف شده می شود. مطابق با شکل های شماره ۵-۱ و ۵-۲ و با توجه به رنگ کاستیک مصرفی خروجی از D-313 این تاثیر قابل مشاهده می باشد.

جدول ۵-۱- محاسبه میزان هزینه بازیافتی ناشی از اجرای خط جدید جهت بازیافت هیدروکربن

هزینه بازیافت شده در روز (\$/day)	کل هیدروکربن نشست کرده در برج (ton/hr)	جریان گاز تبدیل شده (ton/hr)	کل نشست هیدروکربنها (%/wt)	نشست بنزین پیرولیز در برج (%/wt)	نشست ۳ا بوتادین در برج (%/wt)	نشست استالدهید در برج (%/wt)
--------------------------------------	--	------------------------------------	----------------------------------	--	-------------------------------------	------------------------------------

۰/۰۰۳۹۳	۰/۲۷۳۴۳	۰/۴۰۸۴۱	۰/۶۸۵۷۷	۲۷۰	۱/۸۵۱۵۷	۳۸۴۳۸/۶۰
۰/۰۰۲۸۳	۰/۰۰۴۶۹	۰/۲۷۷۳۸	۰/۲۸۴۹۰	۲۶۰	۰/۷۴۰۷۳	۱۵۳۷۷/۵۴
۰/۰۰۷۲۱	۰/۰۷۱۴۹	۰/۱۷۴۷۶	۰/۲۵۳۴۶	۳۱۱	۰/۷۸۸۲۷	۱۶۳۶۴/۴۰

همانگونه که در جدول شماره ۵-۱ نیز مشاهده می‌نمایید میزان هزینه بازیافت شده از اجرای این خط جدید با توجه به شرایط واحد، مختلف و بین \$۱۰۰۰۰ تا \$۴۰۰۰۰ می‌باشد که قابل توجه می‌باشد. (قیمت بر اساس قیمت مصوب بنزین پیرولیز در آبان ماه سال ۱۳۹۰ توسط شرکت ملی صنایع پتروشیمی می‌باشد).

۵-۷- نتایج حاصل از اجرای خط جدید در تانک ذخیره کاستیک مصرف شده-TK

302 و تخلیه کردن مواد هیدروکربنی از بالای فیلتر

با اجرای این خط و تخلیه روزانه مواد هیدروکربنی از بالای فیلتر نتایج زیر حاصل گردید:

- جداسازی بهتر هیدروکربن از کاستیک مصرف شده در تانک به علت افزایش زمان ماند
 - افزایش زمان در سرویس بودن سیستم خنثی سازی به علت خروج مواد هیدروکربنی از سیستم
 - کاهش هزینه ناشی از تعمیرات و تمیز کاری ناشی از پلیمریزاسیون و گرفتگی مسیر
 - کاهش مصرف اسید سولفوریک به علت حذف مواد هیدروکربنی
 - کنترل بهتر pH به علت عدم حضور هیدروکربن
- مطابق با شکل‌های شماره ۵-۳ و ۵-۴ مشاهده می‌نمایید که بعد از اجرای خط جدید در تانک ذخیره کاستیک مصرف شده میزان هیدروکربن خروجی از این تانک به سمت قسمت خنثی سازی به میزان چشمگیری کاهش یافته است.



شکل ۳-۵- تخلیه مواد هیدروکربنی از بالای فیلتر ۳۰۲-D قبل از اجرای خط جدید تانک ذخیره کاستیک مصرفی



شکل ۴-۵- تخلیه مواد هیدروکربنی از بالای فیلتر ۳۰۲-D بعد از اجرای خط جدید تانک ذخیره کاستیک مصرفی

همانطور که مشاهده می‌نمایید بعد اجرای این خط جدید میزان هیدروکربن خروجی از تانک ذخیره به میزان قابل توجهی کاهش یافته است.

لازم به ذکر است بعد از اجرای این خطوط و تغییرات داده شده، تعداد تعمیرات سیستم خنثی سازی از ۲۷ دوره در سال به ۱۳ دوره در سال کاهش پیدا کرده که باعث کاهش هزینه تعمیرات سیستم خنثی سازی مطابق جدول شماره ۵-۲ گردید:

جدول ۵-۲- محاسبه کاهش هزینه تعمیرات سیستم خنثی سازی

محاسبه هزینه تعمیرات سیستم خنثی سازی	
۷۰	کار مورد نیاز به ازای هر اورهال (نفر ساعت)
۵	زمان جرثقیل ۵۰ تن مورد نیاز (ساعت)
۴/۵	هزینه هر نفر ساعت، کارگر (\$)
۷۷	هزینه هر ساعت جرثقیل ۵۰ تن (\$)
۷۰۰	هزینه هر دوره تعمیر (\$)
۱۸۹۰۰	هزینه ۲۷ دوره تعمیر در سال (\$)
۹۱۰۰	هزینه ۱۳ دوره تعمیر در سال (\$)
۹۸۰۰	کاهش هزینه تعمیرات (\$)

۵-۸- پیشنهادات

در پایان و با توجه به مطالب مطرح شده جهت کنترل و مدیریت بهتر پساب خروجی از برج شستشوی کاستیک موارد ذیل پیشنهاد می گردد:

- با توجه به مباحث مطرح شده در مقدمه فصل دوم و جهت کاهش گازهای دی اکسید کربن ناشی از عملیات کراکینگ و کک زدایی در کوره ها و همچنین حذف H_2S ناشی از تزریق ترکیبات سولفور دار پیشنهاد می گردد در طرح های جدید از کویل های سرامیکی که داری طول عمر بالاتر و نیازی به تزریق DMDS ندارند استفاده گردد.

- با توجه به اینکه مقداری از DMDS تزریقی به کوره ها بصورت مرکاپتان در برج شستشوی کاستیک با کاستیک واکنش داده (مطابق با واکنش های قسمت ۲-۲-۱ و باعث افزایش آلودگی پساب می گردد، پیشنهاد می گردد از H_2S بجای DMDS استفاده گردد.

- همانطور که در قسمت های ۳-۱-۴ و ۳-۲-۳ نیز بیان گردید و با توجه به اثر اسید سولفوریک بر پساب کاستیک مصرف شده حاوی هیدروکربن (مطابق با قسمت ۴-۳-۵) پیشنهاد می گردد جهت کنترل بهتر شرایط قبل از سیستم خنثی سازی از سیستم Wet Air Oxidation استفاده گردد.

منابع و مآخذ

- 1- Henz Zimmerman & Roland Walz, 2005, *Ethylene*, Linde AG.
- 2- Sanjeeve Kapur, 2003, *Ethylene and Propylene*, ABBLummus Global, Houston, USA.
- ۳- شرکت ملی صنایع پتروشیمی، ۱۳۸۹، *فرایندها و واکنش‌های شیمیایی در صنعت پتروشیمی ایران*، انتشارات چلچله، تهران.
- ۴- شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، ۱۳۹۰، *الفین‌ها و تکنولوژی‌های نوین آن*.
- 5- Dorf Ketel, Fourth Generation Antifoulant Chemistry Gives Significant Reduction in Red oil in Caustic Tower and Increases spent Caustic Unit Runlength, Case study.
- 6- Technip, Feb 2004, *10Th Olefin Complex Cracking Plant Operating Manual*, Rev 0.
- 7- Tao Ren & Martin Patel & Kornelis Blok, 2004, *Olefins from Conventional and Heavy Feed Stocks: Energy Use in Steam Cracking and Alternative Processes*, Elsevier, Energy 31 (2006) 425-451.
- 8- Clayton Maugans & Mike Howdeshell & Steve De Haan, Ap. 2009, *The Effect of Caustic Tower Operation and Spent Caustic Handling on The Zimpro Wet Air Oxidation (WAO) of Ethylene Spent Caustic*, Presented at Ethylene Producer's Conference, Tampla, FL.
- 9- C. Maugans & M. Howdeshell, 2010, *Update: Spent Caustic Treatment*, Hydrocarbon Processing.
- 10- Joseph M. Gondolf & Sabbah A. Krukchi, 1997, *Spent Caustic Treatment: The Merits of Pretreatment Technology Applications for the Refinery/Petrochemical Industries*, Presented at the Eleventh Ethylene Forum, Woodlands, Texas, USA.
- 11- FMC Foret, *Spent Caustic Treatment With OHP Wet Peroxide Oxidation*.
- 12- Claud E. Ellis & Robert J. Lawson & Baucel L. Brandenburg, 1994, *Wet Air Oxidation of Ethylene Plant Spent Caustic*, Presented at Sixth Annual Ethylene Producers Conference, Atlanta, Georgia, USA.
- 13- Marilyn W Blaschke & Baker Petrolite, 2003, *Cause and Remedies in Caustic Tower Fouling*, PTQ Magazine.
- 14- Marilyn W Blaschke & Baker Petrolite, 2003, *Caustic Tower Fouling: Identifying the Cause*, Presentation at the 2003 AIChE Ethylene Producers Conference, Sugar Land, Texas.
- 15- Energy Chemical, 2007, *Caustic Tower Treatment Monitoring: Fouling Cause and Characteristics*
- 16- David Mullenix ; Vista Chemical Company & Mike Jordan ; Eastman Chemical Company & Hermie Bundick ; Huntsman Corporation & Fred Martin ; Betz Process Chemical & Vince Lewis ; Nalco/Exxon Energy Chemical, 1996, *Control of Carbonyl Polymer Fouling In Caustic Tower*, Presented at the 1996 AIChE Spring National Meeting & Eighth Annual Ethylene Producer's Conference, New Orleans, Louisiana.
- 17- George Nowowiejski & Jhon A. Reid of Stone & Webster, 2003, *An Overview*

of Oxygenates in Olefines Units In Relation to Corrosion, Fouling, Products Specifications and Safety, presented at American Institute of Chemical Engineers, New Orleans.

18- Marcio V. Reboucas & Ana.Rose C.G. Massa & Marcos Vinicio Assis, 2006, *Analysis of Effluent from Caustic Treatment Plants: Improvement of Accuracy in the Simultaneous Potentiometric Determination of Sulfide and Mercaptide Ions*, CT&F – Ciencia, Tecnology Futuro vol 3 no.2.

19- Felix Davila Huaman & Nicolas Villar & Chad Felch & Clay Maugans & Steve Olsen, 2007, *Disposal of Spent Caustic at the Repsol YPF Refinery in La Pampilla*, NPRA Environmental Conference, Peru.

20- Bryan Kumfer & Chad Flech & Clay Maugans, 2010, *Wet Air Oxidation Treatment of Spent Caustic in Petroleum Refineries*, Presented at the National Petroleum Refiner's Association Conference.

21- F. Berne & J. Cordonnier, 1995, *Industrial Water Treatment*, Technip, Paris

۲۲- حمد عسگریان، ۱۳۸۸، بررسی اثر حضور فنل در پساب نمکی واحد های آلومینیا رویکرد استفاده از بیوراکتورهای غشایی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران با راهنمایی دکتر محمد حسین صراف زاده.

23- Chevron Phillips Chemical Company, 2010, *Product Stewardship Summary Spent Caustic (For Normal Alpha Olefins Unit)*

24- Dennis Dionne & Sabbah A. Krukchi, 2006, *Caustic Tower Retrofit Using High Capacity Second Generation Ripple Tray Technology*, Presented at 15th Ethylene Forum, Bangkok, Thailand.

۲۵- فاطمه صادقی، ۱۳۸۸، بررسی اثر حضور نمک در تصفیه پساب مدل واحد الفین پتروشیمی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران با راهنمایی دکتر محمد حسین صراف زاده.

26- Shih-Hsiung Sheu & Hung-Shan Weng, 2000, *Treatment of Olefin Plant Spent Caustic by Combination of Neutralization & Fenton Reaction*, PERGAMAN, Elsevier, Wet. Res. Vol.35 No.8

27- Florin Oprea & Elena Minela Fendu & Marilena Nicolae & Octave Pantea & Mihaela Dunka, 2010, *Experimental Studies Concerning Treatment of the Spent Caustic Solution from Refineries MEROX & EXOMER Unit*, Petroleum Gas University, Ploiesti, Romania.

28- K. Ghanbari & K. Razmkhah & M. Tajerian, 2003, *Design of Caustic Wash System for Light Hydrocarbons Such as LPG, NGL and Naphtha*, Petroleum and Coal, Vol. 45, 3-4, 131-134.

29- Gas Processors Suppliers Association, 2004, *Engineering Data Book*, 12nd Ed., FPS Version, Volumes I & II, Sections 1-26.

۳۰- مولوی، حامد، سنندجی، فرناز، ۱۳۸۵، طراحی و بهره برداری از تجهیزات نفت، گاز

و پتروشیمی، انتشارات اندیشه سرا، تهران.

31- Ramin Karimzadeh & Nazi Rahimi & Mohammad Ghashghaee, 2010, *Feedstock Effect on Selecting the Appropriate Coil Configuration for Cracking Furnaces*, World Academy of Science, Engineering and Technology 62 2010,.

Abstract:

In olefin production lines the main aim is to produce olefin products such as Ethylene by craking heavy hydro carbons into lighter ones. Considering the fact that Iran has one of the largest gas supplies in the world, and in order to achieve high production capacities, there have been great investments in this field, including the complexes built in Special areas of Assaluyeh and Mahshahr .Due to the production capacities of these complexes that are unique in the world it is important to examine and control the environmental parameters and hazards caused by these complexes. One of these strategic and important units in the country is the olefin unit and its related polymer units.since the waste water of the purification and refining of hydrogene solfide and mercaptons by castic products is one the most polluting amongst all in olefin production units. Therefore, special attention must be paid to its control and management

Keywords: Caustic, olefin, waste water



**Energy Institute For Higher Education
Faculty Of Engineering
Department of Chemical Engineering- HSE
Thesis For
Degree of Master Of Science(M.Sc)**

Title:

**Presentation of the solution for the
management and control of the production
effluent of the casting tower of the Olefin
production unit**

Supervisor:

Yousef Yassi Ph.D

Advisor:

Mosstaffa Adelizadeh Ph.D

By:

Meisam Heydari kikoo

Summer 2017