اویل ایندا‌ستری
Oilindustry.ir
CLICK HERE

نگاهی به صنعت

پتروشیمی

قسمت اول

Buthylene Propylene **Ethylene** Polyethylene Polypropylene

مطالعه تحقیق و تدوین:
مدیریت تحقیق و توسعه شرکت پتروتدبیر پارس[1]

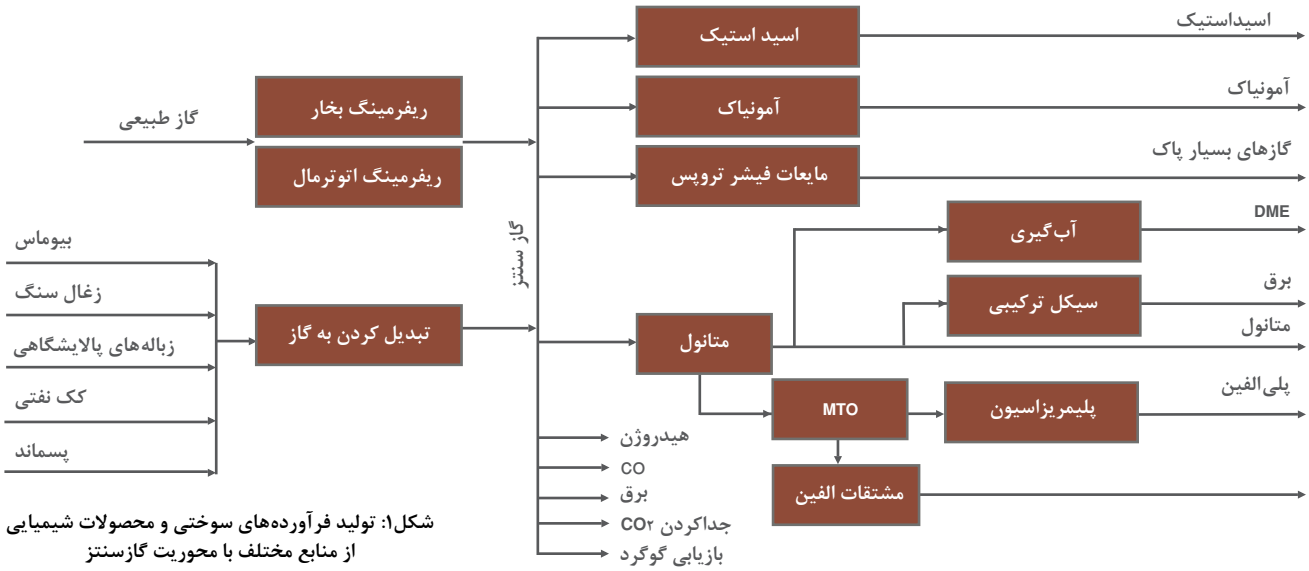
در گذشته میزان مصرف اسیدسولفوریک نماد توسعه‌یافتگی یا در حال توسعه بودن کشورها محسوب می گردید. اگرچه امروزه نیز اسیدسولفوریک کماکان در بسیاری از صنایع تا حد زیادی جایگاه خود را حفظ کرده است، اما توسعه و کاربردی شدن استفاده از زیست‌توده و توسعه انرژی‌های تجدیدپذیر این جایگاه را هدف قرارداده و به تدریج این جایگاه را از آن سلب خواهد کرد. توسعه صنایع پتروشیمی باعث گردیده امروزه ماده واسطی نظیر اتیلن نیز همانند اسیدسولفوریک نشان‌دهنده سطح توسعه باشد.

از سوی دیگر تبدیل سوخت‌های فسیلی به مواد شیمیایی، از ارزش افزوده بیشتری نسبت به استفاده از آنها به عنوان سوخت برخوردار می‌باشد. البته امکان تبدیل زیست‌توده به موادشیمیایی معادلات میان انرژی‌های فسیلی و تجدیدپذیر و نقشه‌راه توسعه آنها را کاملاً پیچیده نموده است اما در این میان موضوع آلایندگی و گازهای گلخانه‌ای یک معادله کمکی برای حل این دستگاه معادلات به حساب می آید چرا که علیرغم اهمیت مسایل اقتصادی، موضوع کاهش آلاینده‌ها و گازهای گلخانه‌ای به منظور جلوگیری از تهدید آینده بشر اهمیت یافته است. به هرحال تبدیل نفت و گاز به مواد شیمیایی واسط یا مصرفی به عنوان یک نیاز بشری اهمیت زیادی دارد و هم‌زمان از ارزش افزوده بالایی نیز برخوردار می‌باشد. به واسط این اهمیت و بازده اقتصادی، کشورهای تولیدکننده نفت و گاز در سال‌های اخیر تمرکز زیادی بر روی توسعه صنایع پتروشیمی داشته‌اند. کشور ایران نیز به واسطه داشتن منابع عظیم نفت و گاز از سال‌های گذشته با تعریف یک برنامه راهبردی به این عرصه پای گذاشته است.تاسیس واحدهای بزرگ پتروشیمی در ماهشهر، بندرامام خمینی و منطقه انرژی پارس جنوبی در کنار پتروشیمی‌های تبریز و اراک ایران را در زمره ۱۰ کشور بزرگ در این حوزه قرار داده است. واضح است با توجه به جایگاه ایران از لحاظ برخورداری از منابع نفت و گاز این جایگاه اصلاً شایسته ایران نیست و باید این جایگاه ارتقاء یابد. خوشبختانه در این زمینه برنامه‌ریزی خوبی صورت گرفته و واحدهای متعدد تولید اتیلن و واحدهای پایین‌دست آن در حال طراحی یا ساخت می‌باشند و به این منظور خطوط اتیلن غرب، مرکز و شرق کشور طراحی شده‌اند. همچنین برای برخی از واحدها، تولید اتیلن از متان به عنوان یک فناوری جدیدتر درنظر گرفته شده است. ساخت واحدهای پتروشیمی در نزدیکی پالایشگاه‌های نفت وگاز از نظر امکان‌سنجی یک فاکتور مثبت محسوب می‌شود. اما در کنار این فاکتور مثبت باید به فاکتورهای مهم دیگری نظیر بازار مصرف و امکان انتقال فرآورده از طریق خطوط کشتیرانی نیز توجه نمود. برای احداث واحدهای صنعتی بر اساس آمایش سرزمین، مطالعات امکان‌سنجی و طراحی مدل تجاری اقدام به برنامه‌ریزی می گردد. در مطالعات اشاره شده همواره مسایل اجتماعی و ایجاد اشتغال و توزیع ثروت یک پارامتر تاثیرگذار می‌باشد و این موضوع در همه جهان به آن توجه می‌شود. اما با خصوصی شدن اقتصاد لازم است مزیت کافی برای احداث واحدهای پتروشیمی وجود داشته باشد و در غیر این صورت همواره باید از این صنایع حمایت شود که در طولانی مدت تقریباً غیر ممکن می‌باشد و در آن صورت این واحدها از سرنوشت نامعلومی برخوردار خواهند شد. در سال‌های اخیر سواحل جنوبی و شمالی خلیج‌فارس به قطب بزرگی در حوزه پتروشیمی، LNG و GTL تبدیل شده است. وجود منابع عظیم نفت و گاز، وجود پالایشگاه‌های متعدد، وجود آب با هزینه پایین برای کراکینگ و خنک‌سازی و درنهایت وجود خطوط کشتیرانی برای انتقال فرآورده‌ها این منطقه را به یک سایت بی‌همتا در سطح جهان تبدیل نموده است. به دلیل برنامه‌های متعدد برای توسعه صنایع پتروشیمی و همچنین وابستگی صنایع پتروشیمی به گازطبیعی و امکان یکپارچه‌سازی واحدهای پتروشیمی با پالایشگاه‌های گاز از این شماره به صورت منظم به موضوع پتروشیمی و موضوعات مرتبط با آن پرداخته می‌شود.

مقدمه: کیمیاگری پایه صنایع عظیم نفت، گاز، پتروشیمی و سایر صنایع شیمیایی محسوب می‌گردد. از گذشته بسیار دور انسان‌ها به دنبال تبدیل مواد مختلف به طلا بوده‌اند. اما به دلایل فنی امکان تبدیل طلا به روش‌های اقتصادی وجود ندارد. بنابر آخرین مطالعات علمی، به روش جوش هسته‌ای امکان تبدیل هیدروژن به عنوان فراوان‌ترین عنصر هستی به مواد سنگین‌تر نظیر هلیم، اکسیژن، نیتروژن، کربن تا آهن با عدد اتمی ۲۶ امکان‌پذیر می‌باشد. درحالیکه همجوشی هیدروژن باعث تولید هلیم و آزادسازی میزان بسیار زیادی انرژی می‌شود با افزایش عدد اتمی لازم است مقدار زیادی انرژی برای انجام همجوشی صرف گردد. به همین دلیل تولید عناصر سنگین‌تر از آهن به جای همجوشی هسته‌ای از طریق گرانش بسیار عظیم و خورد شدن هسته‌های سبک و تشکیل هسته‌های سنگین اتفاق می‌افتد. بنابراین اگرچه می‌شود روزی با این روش آهن را به طلا تبدیل کرد اما برای این تبدیل هزینه‌ای بسیار بیشتر از قیمت طلا باید بپردازیم. اما در شیمی آلی این داستان فرق دارد و می‌توان با هزینه معقول از ترکیب هیدروژن و مونواکسیدکربن، به عنوان گازسنتز، تعداد بسیار زیادی ترکیبات آلی دیگر تولید کرد یا با کراکینگ، هیدرولیز یا پیرولیز، مواد سنگین را به مواد سبک‌تر تبدیل کرد. تبدیل فیزیکی یا شیمیایی مواد در حالت‌های جامد، مایع یا گاز به یکدیگر از لحاظ فنی کاملاً امکان‌پذیر می‌باشد و از نظر اقتصادی نیز بسته به شرایط می‌تواند توجیه داشته باشد. شکل۱ گاز سنتز به عنوان مهمترین واسط در تبدیل انرژی‌های فسیلی و زیست‌توده به انواع دیگر انرژی و مواد شیمیایی را نشان می‌دهد. تقریباً تمام مواد پتروشیمی از برش‌های نفتا، گازوئیل یا برش‌های گازی اتان، پروپان و بوتان، یا زیست‌توده قابل ساخت می‌باشند. همچنین امکان تولید مواد شیمیایی از متان نیز وجود دارد. به دلیل هزینه پایین‌تر و مصرف انرژی کمتر در تبدیل اتیلن به مواد پتروشیمیایی امروزه از اتیلن به عنوان حلقه طلایی میان نفت وگاز و مواد مصرفی شیمیایی یاد می‌شود. از سوی دیگر طراحان بزرگ حوزه نفت وگاز و صاحبان دانش فنی در این زمینه نظیر UOP, Shell, BP یا Exxonmobil تلاش نموده‌اند که واحدهای پتروشیمی را به صورت واحدهای پایین دست پالایشگاه و به صورت یکپارچه با این پالایشگاه‌ها طراحی نمایند. در این صورت از یک‌طرف می‌توان از واحدهای یوتیلیتی به صورت مشترک استفاده نمود و از طرف‌دیگر در انتقال خوراک واحدهای پتروشیمی صرفه‌جویی می‌شود. در کنار این مزیت‌ها با طراحی یکپارچه در نیروی انسانی و مدیریت پالایشگاه و پتروشیمی نیز صرفه‌جویی زیادی می‌شود.

۱ اتیلن

اتیلن (Ethylene) گازی بی‌رنگ، فعال و بسیار قابل اشتعال و از نوع هیدروکربن‌های غیراشباع با فرمول ساختمانی C_2H_4 می‌باشد که در دسته آلکن‌ها[الفین‌ها] جای دارد. این گاز در غلظت‌های کم رایحه‌ای خوش دارد. اتیلن از آلکان هم‌کربن خود (اتان) دو اتم هیدروژن کمتر دارد و بین مولکول‌های کربن خود پیوند دوگانه دارد. بر اساس نام‌گذاری سیستم IUPAC به این گاز با توجه به تعداد کربن‌های آن اتن (Ethene) می‌گویند. جدول شماره ۱ برخی از مشخصات این گاز را نمایش می‌دهد. کاربرد عمده این گاز به عنوان خوراک در مجتمع‌های پتروشیمی جهت تولید پلیمرها، مشتقات اتیلن مانند گلایکول و اکسید اتیلن، پلاستیک‌ها، حلال‌ها، مواد آرایشی، رنگ‌ها، مواد بسته‌بندی و... می‌باشد. همچنین این گاز در پزشکی به عنوان گاز بیهوشی (با نسبت ٪۸۵ اتیلن و ٪۱۵ اکسیژن) کاربرد دارد و ازلحاظ فیزیولوژیکی ماده بیهوش کننده‌ای است که از راه تنفسی به کار گرفته می‌شود. در کشاورزی از اتیلن برای تسریع در رسیدن میوه‌ها، در جدا کردن پوست گردو، به عنوان رنگ دهنده مرکبات، ریزش برگ و یا سست کردن دم میوه قبل از برداشت، استفاده می‌گردد. براساس اطلاعات منتشر شده از سوی OGJ در پایان سال ۲۰۱۳ در واحدهای تولید اتیلن، ۱۴۶ میلیون تن اتیلن تولید گردیده است و انتظار می‌رود با توجه به افزایش ۲/۶ میلیون تنی تولید این گاز نسبت به سال قبل از آن، تولید اتیلن در آینده نیز افزایش یابد. خوراک واحدهای اتیلن متنوع می‌باشد و می‌توان از مخلوط اتان سبک و پروپان تا نفتای سنگین برای این منظور استفاده نمود. اتیلن از مواد اولیه مختلف مانند اتان، پروپان، گازهای پالایشگاه، نفتا، گازوئیل، نفت گاز و برش‌های مختلف سنگین و بر اساس فرایندهای مختلف حاصل می‌گردد و معمولاً هرچه ماده اولیه به کار رفته در فرایند تولید اتیلن سبکتر باشد، بازده واحد تولیدی بیشتر می‌باشد. طراحی بیشتر واحدهای اتیلن به گونه‌ای صورت می‌گیرد که خوراک ورودی متنوعی داشته باشند. واحدهای تولید الفین علاوه بر تولید اتیلن، برخی آلکن‌های دیگر نظیر پروپیلن (Propylene)، بوتادین (Butadiene) و بنزین پیرولیز (Pyrolysis gasoline) را نیز تولید می‌کنند.



شکل۱: تولید فرآورده‌های سوختی و محصولات شیمیایی از منابع مختلف با محوریت گازسنتز

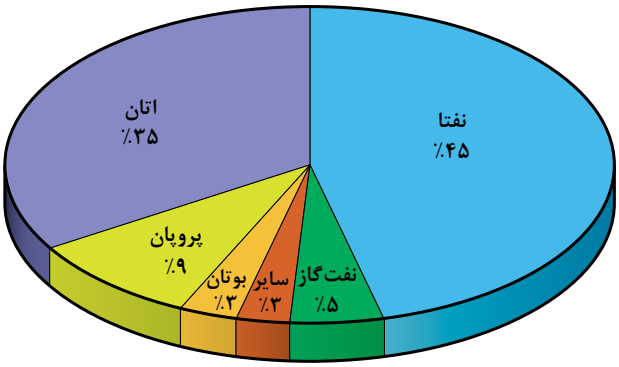
» تاریخچه اتیلن

از دیرباز بشر بدون آنکه گاز اتیلن را بشناسد و از تاثیر آن بر میوه‌ها اطلاع دقیقی داشته باشد از این گاز برای رسیدن میوه‌ها استفاده می کرده است. مصریان باستان با استفاده از قرار دادن میوه‌های آسیب دیده در کنار میوه‌های نارس از اتیلن منتشر شده به‌وسیله میوه‌های رسیده برای کمک به رسیدن میوه درخت انجیر استفاده می کردند. مردم در چین باستان نیز با سوزاندن موادی خوشبو در اتاق‌های بسته که حاوی اتیلن بوده است به رسیدن گلابی سرعت می‌بخشیدند. بسیاری از زمین‌شناسان و محققان براین باورند که پیتیا(Pythia) پیش‌گوی یونانی با استنشاق گاز اتیلنی که از گسل‌های معبد اوراکل در شهر دلفی خارج می‌شد به حالتی شبه خلسه فرو می‌رفت و با مردم صحبت می کرد.

در سال ۱۶۶۹ شیمیدان آلمانی به‌نام یوهان یوآخیم بکر [J. J. Becher] با حرارت دادن اتانول و اسید سولفوریک، گاز اتیلن را کشف کرد. خواص اتیلن در سال ۱۷۹۵ میلادی توسط چهار شیمیدان هلندی بررسی شد و آنها دریافتند خواص این گاز با هیدروژن متفاوت بوده و این گاز علاوه بر اتم هیدروژن دارای اتم کربن نیز می‌باشد. این گروه همچنین دریافتند که این گاز می تواند با کلر ترکیب شود و ۱،۲–Dichloroethane را کشف کردند که در کتاب‌های قدیمی شیمی به نام نفت هلندی معروف می‌باشد. پس از این کشف، اتیلن گاز الفیانت(Olefiant gas) به معنی گازی که از آن نفت ساخته می‌شود، نام گرفت. از سال ۱۸۵۲ به علت اینکه C_2H_4 یک هیدروژن از C_2H_5 یا اتیل کم داشت، پسوندهای ene (از ریشه یونانی) به آخر اتیل اضافه شد و از آن به بعد گاز اولفیانت را اتیلن می‌نامند. در سال ۱۸۶۶ شیمیدان آلمانی به‌نام فون هافمن (August Wilhelm von Hofmann) سیستم نامگذاری جدیدی را برای نامگذاری هیدروکربن‌ها بر پایه آلکان بنا نهاد. در این سیستم، هر هیدروکربنی که از آلکان مربوطه دو هیدروژن کمتر داشت، آلکن با فرمول C_nH_{2n} نام گرفت. بر اساس این شیوه، اتیلن به اتن تغییر نام یافت. کنگره بین‌المللی شیمیدان‌ها در سال ۱۸۹۲ این نامگذاری را تایید نمود و این شیوه نامگذاری به آیوپاک (IUPAC) راه یافت و از آن تاریخ تا امروز، این نام در متون علمی، کتاب‌های درسی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد.

	عنوان	مقدار
۱	فرمول مولکولی	C_2H_4
۲	جرم مولکولی	۲۸/۰۵ $g.mol^{-1}$
۳	چگالی در STP	۱/۲۶۰۳ $g.L^{-1}$
۴	فشار بخار در ۰°C	۴/۲۷MPa
۵	نقطه جوش	−۱۰۳/۷°C
۶	دمای احتراق خود به خود	۴۹۰°C
۷	دمای احتراق	۴۲۵–۵۲۷°C
۸	حد پایین اشتعال‌پذیری در ۲۰°C و ۰/۱MPa	٪۲/۷
۹	حد بالای اشتعال‌پذیری در ۲۰°C و ۰/۱MPa	٪۲۸/۶
۱۰	حداقل انرژی مورد نیاز برای احتراق(MIE)	۰/۰۸۲ mJ
۱۱	ظرفیت گرمایی(استاندارد)	۴۲/۸۶J/mol.k
۱۲	ارزش حرارتی	۴۷/۱۸۳MJ/k

جدول ۱: مشخصات اتیلن؛ مرجع Ullmann's Encyclopedia



شکل ۲: خوراک واحدهای تولید اتیلن

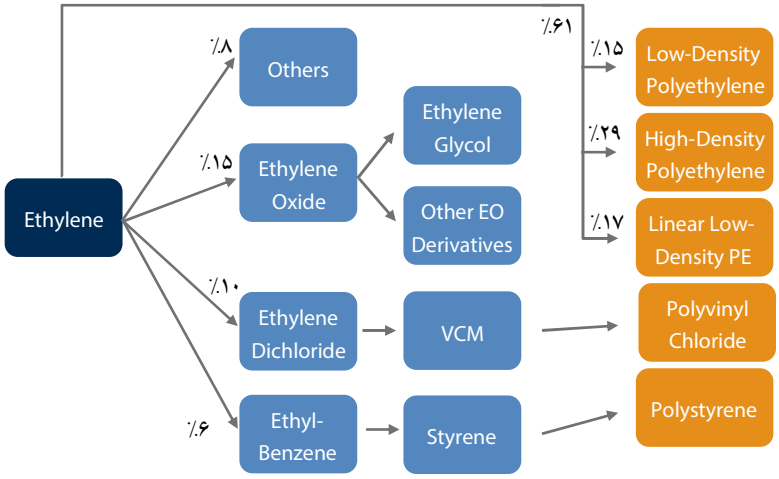
۲ کاربردها و بازار

اتیلن ماده اولیه مورد استفاده در تولید موادشیمیایی و پلیمرهای مختلف نظیر اتانول، اسیداستیک، اتانول آمین‌ها، اتیلن اکسید، استالدئید، پلی‌اتیلن، پلی‌اتیلن ترفتالات (Polyethylene Terephthalate)، پلی‌وینیل کلراید [PVC[Polyvinyl Chloride، پلی‌استر (Polystyrene) و ... می‌باشد که کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف مانند صنایع بسته‌بندی، حمل‌ونقل، برق و الکترونیک، نساجی، ساختمان، صنایع شیمیایی، پوشش، و تولید چسب دارند. بیشترین تقاضا برای اتیلن، جهت تولید پلی‌اتیلن‌ها می‌باشد. ۶۱ درصد از اتیلن تولید شده در سراسر دنیا جهت تولید انواع پلی‌اتیلن مصرف می‌گردد. از پلی‌اتیلن سبک (LDPE) و پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE) جهت تولید فیلم‌های پلی‌اتیلن مورد استفاده در صنایع غذایی، بسته‌بندی صنایع غیرغذایی، شرینک و... استفاده می‌گردد. از پلی‌اتیلن سنگین(HDPE) نیز با استفاده از قالب‌گیری جهت تولید ظروف، مخازن، لوازم خانگی، لوله‌های انتقال آب، لوله‌های آبیاری و ... استفاده می‌شود. شکل ۳ کاربرد اتیلن به‌عنوان ماده اولیه در صنایع مختلف را نمایش می‌دهد. همانطور که در این شکل نیز مشخص است بعد از پلی‌اتیلن، بیشترین استفاده از اتیلن جهت تولید اکسیداتیلن می‌باشد که برای تولید اتیلن گلایکول (Ethylene Glycol) و مونواتیلن گلایکول (MEG) کاربرد دارد. همچنین از اتیلن به عنوان ماده اولیه جهت تولید یک ماده واسط به نام اتیلن‌دی‌کلراید استفاده می‌گردد که در تولید وینیل کلراید‌مونومر [VCM[Vinyl Chloride Monomer کاربرد دارد. تقریبا همه VCM تولید شده برای ساختن پلی‌وینیل کلراید (PVC) استفاده می‌شود که در صنایع مختلف به‌ویژه صنعت ساختمان و تولید عایق‌های مورد نیاز در صنعت برق بسیار پرکاربرد است. اتیلن می تواند از طریق واکنش با بنزن، اتیل‌بنزن را تولید کند. این ماده جدید در فرآوری استایرن کاربرد دارد. استایرن در ساخت پلیمرها با الاستیسیته بالا نظیر انواع لاستیک‌های مصنوعی مانند پلی‌استرن، آکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS[Acrylonitrile Butadiene Styrene و همچنین در ساخت لاستیک سنتزی یا لاستیک از جنس استایرن بوتادین [SBR[Styrene Butadiene Rubber کاربرد دارد. الفین‌های آلفا که در تولید پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE)، الکل‌های پاک‌کننده و روان‌کننده‌های (Detergent and Plasticizer Alcohols) خطی کاربرد دارد یکی دیگر از مشتقات اتیلن می‌باشند. همچنین وینیل استات مونومر [VAM[Vinyl Acetate Monomer که در تولید انواع چسب، رنگ، پوشش‌های کاغذی و رزین‌های آب‌بند کاربرد دارد و اتانول صنعتی که در تهیه حلال‌ها و به عنوان یک سوخت می توانند کاربرد داشته باشند از دیگر مشتقات مهم اتیلن می‌باشند. همانطور که مشاهده شد اتیلن ماده اولیه سایر مواد تولید شده در پتروشیمی است و به همین دلیل بیشترین حجم تولید در زنجیره پتروشیمی مربوط به این ماده می‌باشد.

به همین جهت تولید الفین‌های اتیلن، پروپیلن، بوتادین و آروماتیک‌های بنزن، تولوئن و زایلن به عنوان پایه تولید بسیاری از مواد شیمیایی و پلیمری از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. تقریباً همه مواد پلیمری مصنوعی به صورت پایه از یک یا مجموعه‌ای از مواد اشاره شده استفاده می‌کنند. براساس آمار منتشر شده از سوی OGJ تولید اتیلن در سال ۲۰۱۳، بیشتر از ۱۴۶ میلیون تن بوده است. آمریکا، چین و عربستان بزرگترین کشورهای تولید کننده اتیلن در دنیا می‌باشند و ایران با تولید ۴/۷ میلیون تن اتیلن، هشتمین تولید کننده این گاز می‌باشد. جدول شماره۴ اطلاعات مربوط به تولید بزرگترین کشورهای تولید کننده اتیلن را نشان می‌دهد. همچنین جدول شماره۲ بزرگترین شرکت‌های تولید کننده اتیلن را نمایش می‌دهد و جدول شماره۳ بزرگترین مجتمع‌های تولیدکننده اتیلن در دنیا را نمایش می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است بزرگترین تاسیسات تولید در مجتمع پتروشیمی Formosa واقع در مای لیان کشور تایوان است. این مجتمع ظرفیت تولید سالانه ۲,۹۳۵,۰۰۰ تن اتیلن را از کراکینگ نفتا دارا می‌باشد. همچنین مجتمع بروج۲ که در ابوظبی کشور امارات در سال ۲۰۱۴ تکمیل شده با تولید ۱/۵ میلیون‌تن اتیلن از اتان دارای بزرگترین اتان کراکر دنیا می‌باشد. این طرح با سرمایه‌گذاری ۱/۰۷۵ میلیارد دلار توسط شرکت Linde به اجرا درآمده است. مجتمع پتروشیمی کاویان نیز با ظرفیت تولید ۲ میلیون تن در ۲ فاز از بزرگترین مجتمع‌های پتروشیمی می‌باشد که فاز اول آن در سال ۱۳۹۲ راه‌اندازی شده است.

	نام شرکت	ظرفیت (تن درسال)
۱	شرکت DOW	۱۰,۵۲۹,۴۲۱
۲	شرکت سابیک عربستان	۱۰,۲۷۳,۷۵۹
۳	شرکت اگزون موبیل	۸,۵۵۰,۵۵۰
۴	شرکت ملی پتروشیمی ایران	۷,۷۷۹,۰۰۰
۵	شرکت SINOPEC	۷,۲۷۵,۰۰۰
۶	شرکت شِل	۵,۷۹۳,۰۰۰
۷	شرکت شورون فیلیپس	۵,۳۵۲,۰۰۰
۸	لیوندل باسل	۵,۲۰۰,۰۰۰
۹	شرکت Ineos	۴,۲۸۶,۰۰۰
۱۰	شرکت توتال	۳,۴۷۵,۷۵۰

جدول ۲: بزرگترین شرکت‌های تولیدکننده اتیلن
سال ۲۰۱۳



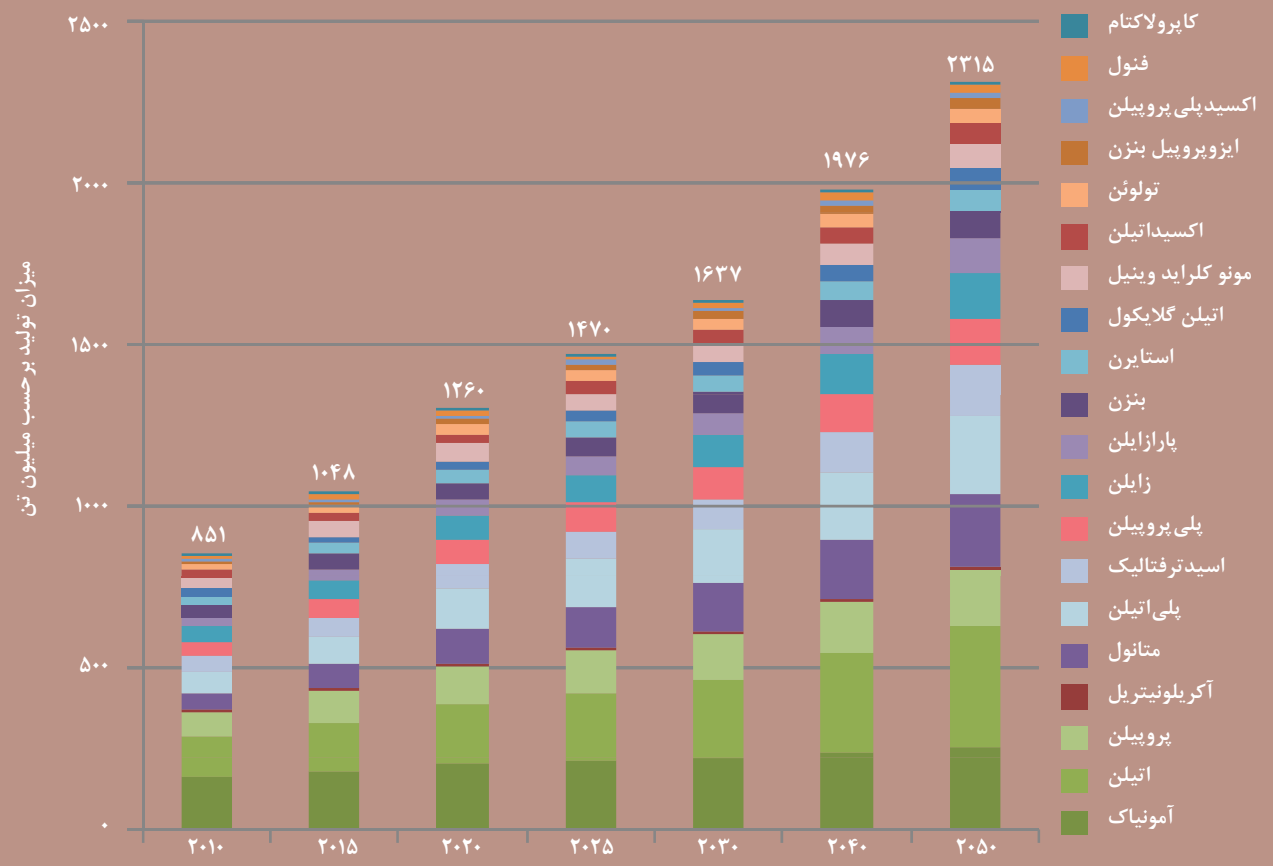
شکل ۳: تولید جهانی اتیلن در سال ۲۰۱۳ میلادی(۱۴۶ میلیون تن)

۳ تولید اتیلن

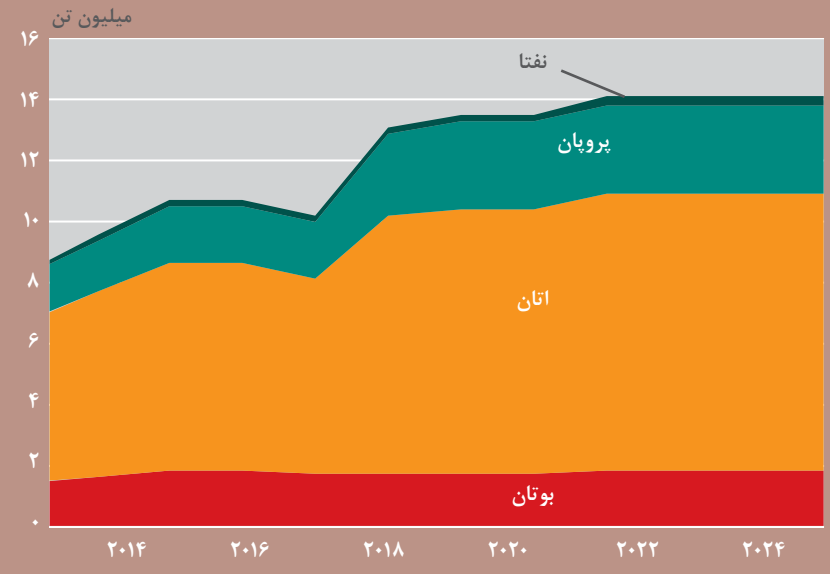
اتیلن به روش‌های متفاوت و با استفاده از خوراک‌های (Feedstocks) مختلفی می‌تواند تولید شود. از این نظر اتیلن دارای یک وضعیت کاملاً ویژه می‌باشد. اتیلن را می‌توان تقریباً از همه منابع فسیلی و زیست‌توده به عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر تولید نمود. همچنین اتیلن به صورت بیواتیلن و به عنوان یک هورمون گیاهی مستقیماً توسط برخی گیاهان تولید می‌شود. از سوی دیگر همان‌گونه که اشاره شد اتیلن خوراک پایه پتروشیمی برای تولید بخش مهمی از مواد شیمیایی یا پلیمری کاربرد دارد. در این مقاله به صورت مختصر تولید اتیلن از منابع مختلف را بررسی کرده و در شماره بعد تولید اتیلن با استفاده از روش‌های تحت لیسانس توضیح داده خواهد شد. لازم است که به این موضوع توجه شود که تولید اتیلن از اتان ضمن آنکه از هزینه کمتری برخوردار می‌باشد انرژی کمتری هم استفاده می‌کند. به همین دلیل در سال‌های اخیر تولید اتیلن از اتان رشد چشمگیری داشته است. اتان مورد نیاز این بخش عمدتاً از پالایشگاه‌های گاز یا پالایشگاه‌های NGL تامین می‌گردد. البته باید به این نکته توجه نمود که به دلیل محدودیت منابع فسیلی و همچنین آلایندگی این منابع تحقیق و توسعه در زمینه تولید اتیلن از زیست‌توده با سرعت و شدت مناسب در حال انجام می‌باشد. شکل ۸ نشان می‌دهد که تولید اتیلن از اتان نسبت به تولید آن از محل کراکینگ نفتا یا برش‌های مایع دیگر اقتصادی‌تر می‌باشد. ضمن آنکه به دلایل فنی انتقال اتان به همراه متان اشکالاتی ایجاد می‌کند و استفاده از آن به عنوان سوخت در کنار پروپان و بوتان نیز از نظر فنی توجیه ندارد. از سویی تبدیل اتان به اتیلن از ارزش افزوده بسیار بیشتری برخوردار می‌باشد.

	نام مالک	کشور	ظرفیت (تن درسال)
۱	پتروشیمی Formosa در مای لیان	تایوان	۲,۹۳۵,۰۰۰
۲	پتروشیمی Joffre Alberta در آلبرتا متعلق به Novachem	کانادا	۲,۸۱۱,۷۹۲
۳	پتروشیمی جبیل	عربستان	۲,۲۵۰,۰۰۰
۴	پتروشیمی Baytown اگزون موبیل در تگزاس	آمریکا	۲,۱۹۷,۰۰۰
۵	پتروشیمی کاویان(در حال حاضر فقط فاز اول آن راه‌اندازی شده است)	ایران	۲,۰۰۰,۰۰۰
۶	پتروشیمی Jurong Island اگزون موبیل	سنگاپور	۱,۹۰۰,۰۰۰
۷	پتروشیمی Sweeny شِورون فیلیپس در تگزاس	آمریکا	۱,۸۶۵,۰۰۰
۸	پتروشیمی Terneuzen متعلق به Dow	هلند	۱,۸۰۰,۰۰۰
۹	پتروشیمی Chocolate Bayon در تگزاس متعلق به Ineos	آمریکا	۱,۷۵۲,۰۰۰
۱۰	پتروشیمی Channelview در تگزاس متعلق به Equistar	آمریکا	۱,۷۵۰,۰۰۰

جدول ۳: بزرگترین مجتمع‌های تولید اتیلن
سال ۲۰۱۳ میلادی



شکل ۴: تولید آمونیاک، متانول، اتیلن، پروپیلن، بنزن، تلوئن، زایلن و مشتقات آنها در سال ۲۰۱۰ و پیش‌بینی تولید تا سال ۲۰۵۰ میلادی



شکل ۵: میزان خوراک مصرفی صنایع پتروشیمی ایران

این شکل میزان خوراک مصرفی در صنایع پتروشیمی ایران در فاصله سال‌های ۲۰۱۴ تا ۲۰۲۴ میلادی را نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌نمایید استفاده از بوتان و نفتا تقریباً در این دوره ۱۰ ساله ثابت مانده است. مصرف پروپان در این دوره تقریباً دوبرابر شده و مصرف اتان نیز تقریباً به اندازه مصرف پروپان اضافه شده است. این شکل نشان می‌دهد که صنعت پتروشیمی ایران به سمت مصرف گازطبیعی و NGL به عنوان خوراک پتروشیمی تمایل دارد.

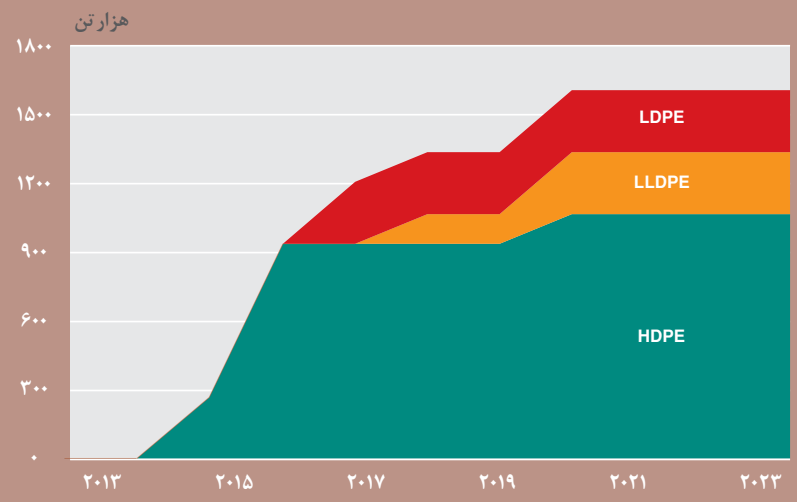
	منطقه	تولید(۲۰۱۳)
۱	آسیا-پاسفیک چین= ۱۳,۷۷۸,۰۰۰ ژاپن= ۶,۹۳۵,۰۰۰ کره جنوبی= ۵,۶۳۰,۰۰۰ سنگاپور= ۵,۳۸۰,۰۰۰	۴۵,۷۰۱,۰۰۰
۲	آمریکای شمالی آمریکا= ۲۸,۱۲۱,۱۳۲ کانادا= ۵,۵۳۰,۷۹۴	۳۵,۰۳۵,۹۲۶
۳	اروپا آلمان= ۵,۷۵۷,۲۶۵	۳۲,۸۸۹,۲۶۵
۴	خاورمیانه و آفریقا عربستان= ۱۳,۱۵۵,۰۰۰ ایران= ۴,۷۳۴,۰۰۰	۲۶,۰۰۷,۰۰۰
۵	آمریکای جنوبی عربستان= ۳,۵۰۰,۰۰۰	۶,۳۸۳,۵۰۰
	جمع	۱۴۶,۰۱۶,۶۹۱

جدول ۴: تولید جهانی اتیلن برحسب تن

در این جدول باید توجه نمود که ظرفیت تولید اتیلن تا پایان سال ۲۰۱۳ میلادی مطابق گزارش شرکت ملی پتروشیمی ایران ۷,۷۷۹,۰۰۰ تن می‌باشد اما به دلایل مختلف به ویژه عدم تامین خوراک، میزان تولید مطابق این جدول کمتر از ظرفیت بوده است.

	نام پتروشیمی	تولید	مقدار (هزار تن)
۱	میاندوآب	HDPE	۱۴۰
۲	کازرون	HDPE	۱۵۰
۳	ممسنی	HDPE	۳۰۰
۴	فسا	LDPE	۳۰۰
۵	جهرم	HDPE	۱۵۰
۶	جهرم	LLDPE	۱۵۰
۷	داراب	HDPE	۳۰۰
۸	دهلران	HDPE	۱۵۰
۹	دهلران	LLDPE	۱۵۰

جدول ۵: ظرفیت‌های جدید پلی اتیلن در مرحله ساخت



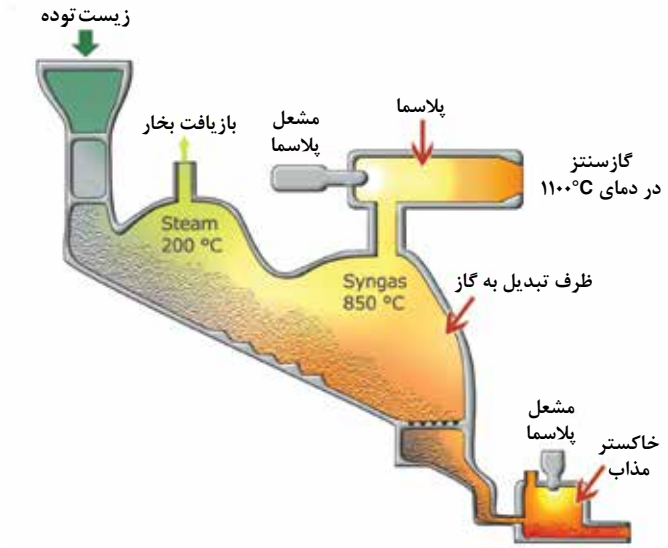
شکل ۶: پیش‌بینی افزایش تولید (پروژه‌های جدید) پلی اتیلن در ایران در یک دوره ده‌ساله

	نام پتروشیمی	اتیلن			پلی اتیلن سنگین		پلی اتیلن سبک		پلی اتیلن سبک خطی	
		ظرفیت	خوراک	لایسنس	ظرفیت	لایسنس	ظرفیت	لایسنس	ظرفیت	لایسنس
منطقه عسلویه	جم	۱,۳۲۰,۰۰۰	اتان، برش سبک، برش سه کربنه، برش پنج کربنه، گازمایع، آروماتیک سنگین	Technip	۳۰۰,۰۰۰	Basell	-		۳۰۰,۰۰۰	Basell
	کاویان(دوفاز)[۱]	۲,۰۰۰,۰۰۰	اتان	Technip	-		-		-	
	آریاساسول	۱,۰۰۰,۰۰۰	اتان	Technip	۳۰۰,۰۰۰	Basell	۳۰۰,۰۰۰	SABTEC	-	
	مروارید	۵۰۰,۰۰۰	اتان	Technip	-		-		-	
	مهر	-			۳۰۰,۰۰۰	Mitsui	-		-	
منطقه ماهشهر	بندرامام	۴۱۱,۰۰۰	اتان، پنتان پلاس	Lummus	۱۵۰,۰۰۰	Mitsui	۱۰۰,۰۰۰	Tosoh	-	
	امیرکبیر	۵۲۰,۰۰۰	اتان، گاز مایع رافینت، برش سبک بوتان، پنتان	Linde	۱۴۰,۰۰۰	Hoechst	۳۰۰,۰۰۰	Basell	۲۶۶,۰۰۰	BP[۲]
	مارون	۱,۱۰۰,۰۰۰	اتان و هیدروکربن‌های سنگین‌تر	Linde	۳۰۰,۰۰۰	Basell	-		-	
	لاله	-					۳۰۰,۰۰۰	SABTEC	-	
سایر مناطق	تبریز	۱۳۶,۰۰۰	نفت، گاز مایع، اتان	TPL,KTI	۱۰۰,۰۰۰		-		-	
	اراک	۳۰۶,۰۰۰	نفتا	TPL,KTI	۸۵۰,۰۰۰	Hoechst	-		۶۰,۰۰۰	BP[۲]
	آبادان	۲۸,۰۰۰			-		-		-	
	ایلام	۴۵۸,۰۰۰	اتان، پروپان پلاس، پنتان پلاس	Stone & Webster	۳۰۰,۰۰۰	Mitsui	-		-	
	پلیمر کرمانشاه	-			۳۰۰,۰۰۰	Mitsui	-		-	
	جمع	۷,۷۷۹,۰۰۰			۱,۰۰۰,۰۰۰		۹۷۵,۰۰۰		۶۲۶,۰۰۰	

جدول ۶: ظرفیت پتروشیمی‌های منتخب ایران با محوریت تولید اتیلن، پلی اتیلن سنگین، پلی اتیلن سبک و پلی اتیلن سبک خطی (اعداد برحسب تن درسال)؛
این مجتمع‌ها در سه منطقه عسلویه، ماهشهر و سایر مناطق کشور احداث شده‌اند. علاوه بر ظرفیت‌های پلی‌اتیلن که در جدول ۵ و شکل ۶ مشاهده می‌نمایید، ظرفیت‌های دیگری نیز در بخش تولید اتیلن یا سایر محصولات پتروشیمی در حال ایجاد می‌باشد. در این میان پتروشیمی الفین ۱۴ فیروزآباد با ظرفیت ۱,۰۰۰,۰۰۰ تن اتیلن برای تامین خوراک پتروشیمی‌های جهرم، فسا، داراب و استهبان در حال ساخت می‌باشد. همچنین پتروشیمی‌های کیان، الفین ۱۶ عسلویه، الفین ۱۷ دهلران، الفین ۱۵ گناوه و الفین ۸ گچساران به ظرفیت ۴,۲۰۰,۰۰۰ تن در سال در طی سال‌های آتی راه‌اندازی خواهند شد.

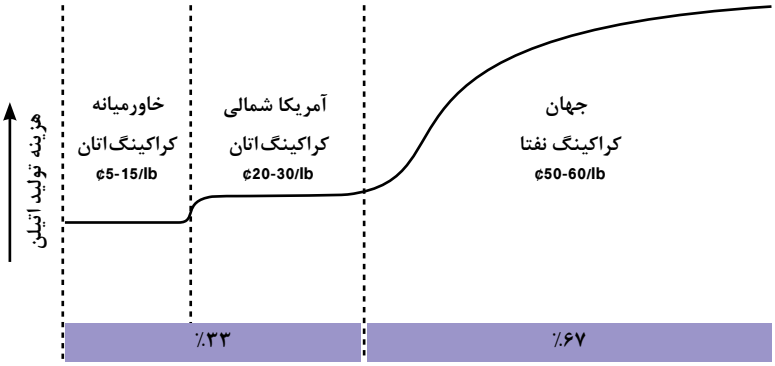
[۱]: فاز اول پتروشیمی کاویان به ظرفیت ۱,۰۰۰,۰۰۰ تن راه‌اندازی شده و فاز دوم نیز با ظرفیت مشابه در سال جاری بنا به برنامه اعلان شده باید راه‌اندازی شود.

[۲]: شرکت Innovene از زیرمجموعه‌های BP در سال ۲۰۰۵ میلادی به شرکت INEOS واگذار گردید.

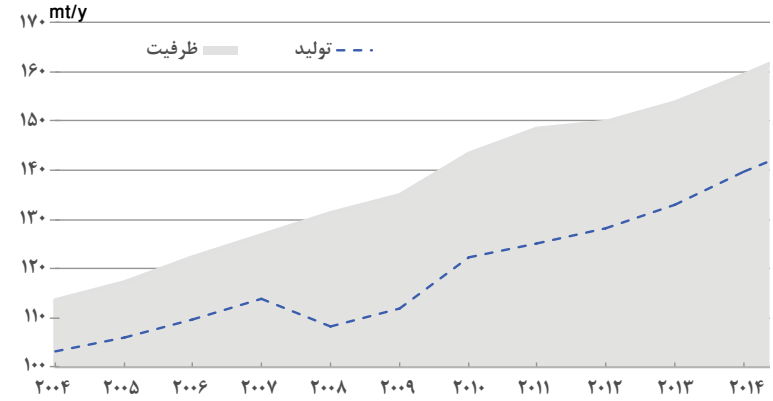


شکل ۷: یک نمونه از کوره پیشرفته تبدیل زیست‌توده به گاز

به هرحال اگرچه در حال حاضر هنوز سهم کراکینگ نفتا در تولید اتیلن بیشتر از کراکینگ اتان و تولید از منابع دیگر می‌باشد، اما در آینده این وضعیت کاملاً تغییر خواهد نمود. در ادامه این قسمت تولید اتیلن از منابع مختلف را به صورت مختصر بررسی نموده و در انتهای آن تولید اتیلن از اتان به صورت مشروح بررسی خواهد:



شکل ۸: نسبت هزینه به نوع خوراک در تولید اتیلن؛ با این حال همانگونه که در شکل دیده می‌شود، در حال حاضر میزان تولید اتیلن از منبع نفتا بیشتر از منبع اتان می‌باشد.



شکل ۹: میزان ظرفیت و تولید اتیلن از سال ۲۰۰۴ تا ۲۰۱۴ میلادی؛ همانگونه که در این شکل مشاهده می‌نمایید میزان ظرفیت از تولید اتیلن به میزان قابل توجهی بیشتر می‌باشد.

» تولید طبیعی

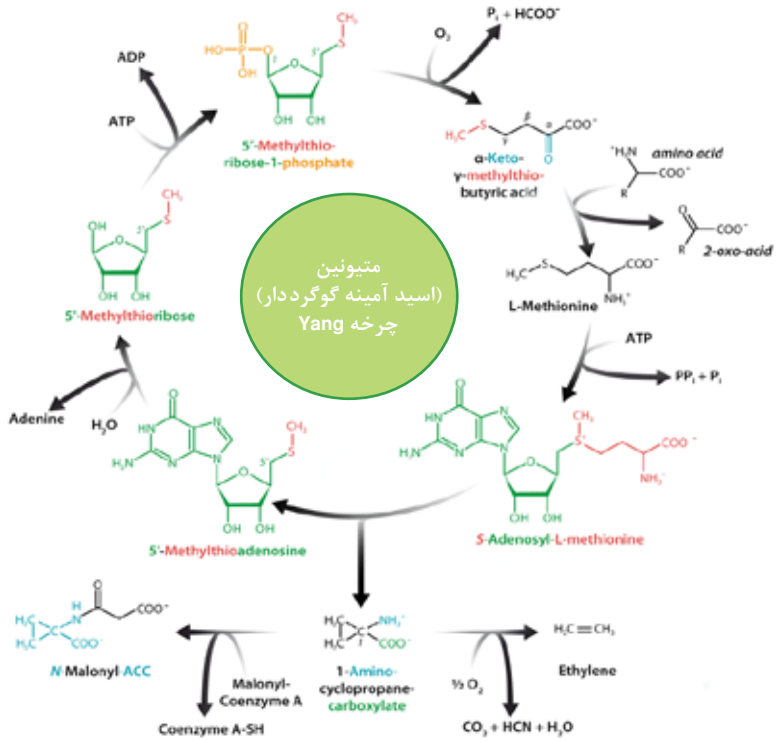
اتیلن به عنوان هورمون گیاهی به صورت طبیعی توسط برخی میوه‌ها و گیاهان تولید می‌شود. این تولید در واقع تولید اتیلن از منبع زیست‌توده می‌باشد. تولید طبیعی اگرچه همان تولید از زیست توده می‌باشد اما روش تولید کمی تفاوت دارد و در صورت آن که تولید اتیلن به صورت کاملاً شبیه تولید طبیعی صورت بگیرد، هزینه‌های تولید به میزان قابل توجهی کاهش خواهند یافت. تولید طبیعی اتیلن توسط گیاهان را در شکل ۱۰ می‌توانید مشاهده نمایید.

» تولید از زیست‌توده

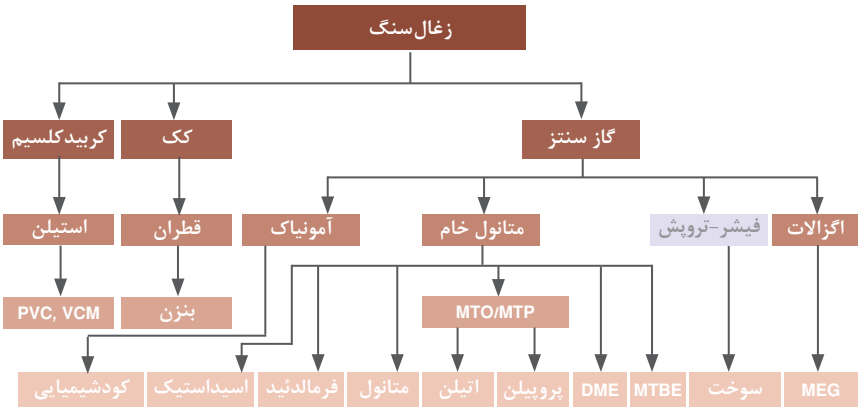
به دلایل متعددی از جمله کاهش گازهای آلاینده و کنترل گازهای گلخانه‌ای و همچنین توسعه یک منبع جایگزین برای منابع فسیلی رو به اتمام، تولید انرژی و تولید مواد شیمیایی نظیر اتیلن از زیست‌توده به سرعت زیادی در حال توسعه می‌باشد. البته باید توجه داشت که حتماً لازم نیست که برای تولید مواد شیمیایی اتیلن تولید شده و از اتیلن مواد دیگر استحصال شود بلکه برخی از مواد نهایی یا واسط نیز نظیر اسیدها و الکل‌ها به صورت مستقیم توسط زیست‌توده تولید می‌شوند. در اینجا باید توجه نمود که تولید مواد شیمیایی بیشتر از زیست‌توده‌های بر پایه قند و نشاسته بدست می‌آید و زیست‌توده‌های بر پایه زباله فاضلاب شهری بیشتر کاربرد سوختی یا تولید الکل دارند و از دانه‌های روغنی نیز بیودیزل بدست می‌آید. علاوه بر این بیشتر سوخت‌ها و برخی مواد مصنوعی می‌توانند از گازسنتز بدست آیند. از سوی دیگر گازسنتز نیز یکی از محصولات زیست توده به حساب می‌آید و در نتیجه تولید بخش قابل توجهی از مواد شیمیایی از این راه امکان‌پذیر می‌باشد. علیرغم آنکه مواد شیمیایی زیادی از این راه بدست می‌آید اما در عمل لازم است تولید این مواد دارای توجیه اقتصادی نیز باشد. به همین دلیل شرکت‌های بزرگ فعال در این زمینه و شرکت‌های دانش‌بنیان برنامه‌های گسترده‌ای در خصوص تحقیق و توسعه در این زمینه را به اجرا گذاشته‌اند. میزان سرمایه‌گذاری در بخش R&D+i نشان‌دهنده توجه و آینده روشن در استفاده از زیست‌توده می‌باشد.

» تولید از زغال‌سنگ

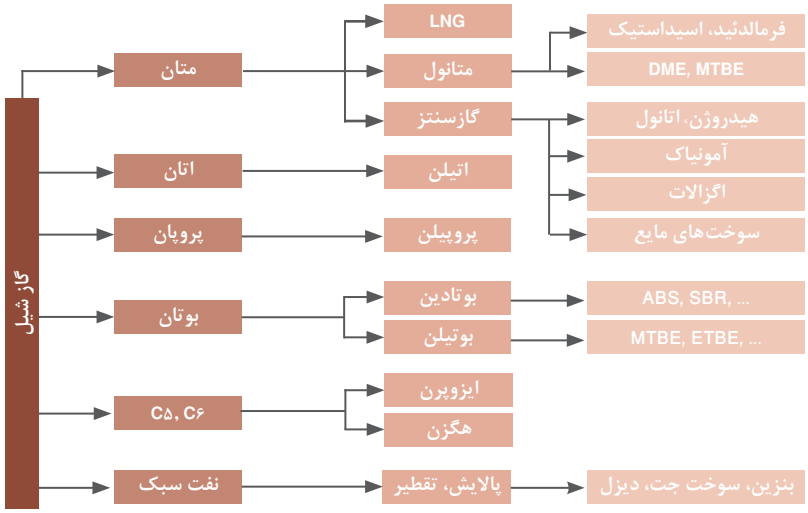
در کشورهایی نظیر آمریکا، روسیه، چین، استرالیا یا آلمان که از ذخایر بزرگ زغال‌سنگ برخوردار می‌باشند تولید اتیلن از این منبع فسیلی نسبت به تولید از منابع دیگر حداقل از نظر استراتژیک توجیه بیشتری دارد. امروزه تولید سوخت‌های مایع و گازی از زغال‌سنگ به غیر از استفاده مستقیم از آن در تولید گرما و برق کاربرد گسترده‌ای یافته است. تولید انرژی از زغال‌سنگ همانند گذشته دیگر یک فعالیت آلاینده نمی‌باشد و سوخت‌های مایع نظیر CTL یک سوخت قابل رقابت با محصولات نفتی می‌باشد. با تولید گاز سنتز از زغال‌سنگ می‌توان انتظار داشت که محصولات شیمیایی متعددی را بتوان از این راه تولید نمود. به هرحال باید توجه داشت که زمانی می‌توان روی تولید این محصولات حساب باز کرد که تولید آنها اقتصادی بوده و از جذابیت کافی برای سرمایه‌گذاری برخوردار باشند و همچنین با محصولات پتروشیمی تولید شده از نفت‌خام، گازطبیعی، گازشیل و زیست‌توده قابل رقابت باشند.



شکل ۱۰: تولید طبیعی اتیلن توسط گیاهان (چرخه Yang)



شکل ۱۱: تولید متانول و انواع مواد شیمیایی از گاز زغال‌سنگ



شکل ۱۲: تولید اتیلن و مواد شیمیایی از گاز شیل(فقط برخی از محصولات نمونه ذکر شده است)

» تولید از منابع غیرمتعارف فسیلی

منابع انرژی فسیلی غیرمتعارف از نظر ترکیب هیدروکربنی شبیه منابع متعارف می‌باشند. شن‌های نفتی یا شیل‌های گازی دارای مشخصاتی شبیه نفت و گاز می‌باشند. بنابراین از این منابع می‌توان به عنوان خوراک واحدهای پتروشیمی استفاده نمود. همانگونه که در شکل ۱۲ مشاهده می‌نمایید از فاز مایع و فازگازی منابع شیل می‌توان اتیلن و انواع مواد شیمیایی تولید نمود. با توجه به اینکه در حال حاضر تولید از این منابع در آمریکا و کانادا اقتصادی شده‌است، جدای از تاثیر آنها در بخش سوختی به تدریج این منابع در بخش تولید مواد شیمیایی نیز به یک رقیب جدی برای منابع متعارف تبدیل خواهند شد.

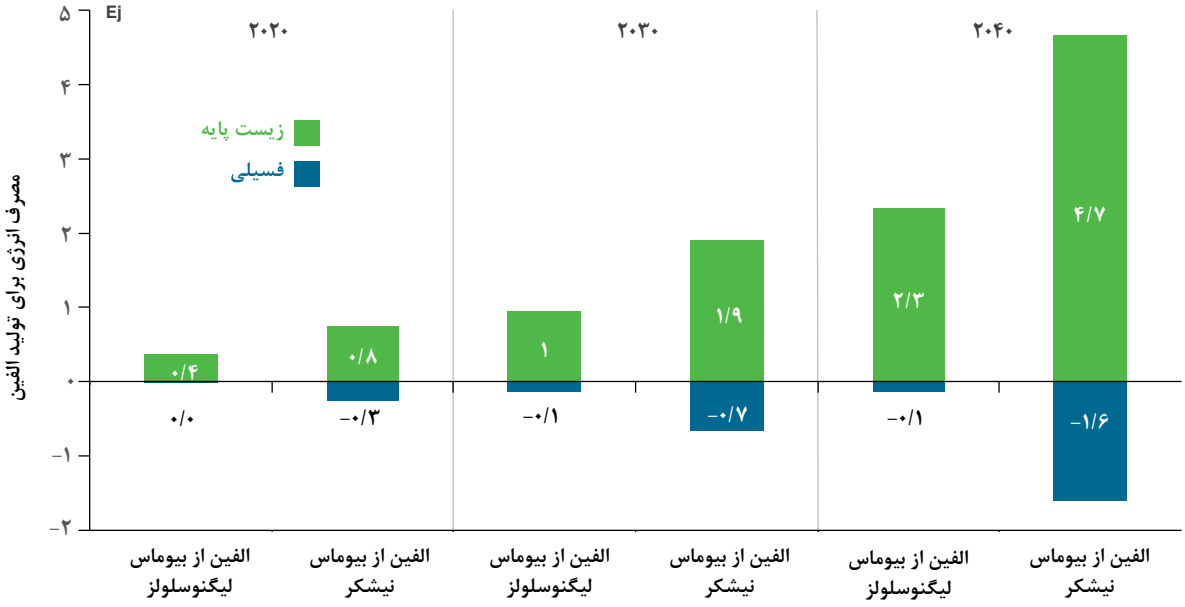
علاوه بر شن و شیل‌های نفتی، هیدرات‌های گازی و NGL نیز منابع دیگری برای تولید گازسنتز و به تبع آن موادشیمیایی مختلف می‌باشند.

» تولید از فرآورده‌های نفت‌خام / میعانات گازی

در مقیاس صنعتی کراکینگ نفتا قدیمی‌ترین روش مورد استفاده در تولید محصولات پتروشیمی می‌باشد. از نفتا و برش‌های دیگر نظیر گازوئیل و همچنین میعانات گازی، محصولات واسطی نظیر اتیلن، پروپیلن، بوتادین تولید می‌شود. علیرغم وجود رقبای جدیدی نظیر گازطبیعی، منابع غیرمتعارف و زیست‌توده در حال حاضر هنوز هم بخش عمده خوراک واحدهای پتروشیمی را محصولات نفت‌خام تشکیل می‌دهند.

» تولید از متان

به صورت معمول انتقال اتان در فواصل دور اقتصادی نمی‌باشد و از نظر فنی هم مشکلاتی را درپی‌دارد. به همین دلیل اگر پارامترهای دیگری نظیر ملاحظات اجتماعی مطرح نباشد بیشتر واحدهای پتروشیمی را در نزدیکی پالایشگاه‌های نفت یا گاز احداث می‌کنند. برای احداث واحدهای پتروشیمی در فواصل دور از پالایشگاه نفت و گاز یک راه‌حل مناسب استفاده از متان به عنوان خوراک می‌باشد. به صورت معمول متان به صورت LNG یا NGL تا فواصل دور برای مقاصد انرژی ارسال می‌گردد. در صورت اقتصادی شدن تولید برپایه گاز متان می‌توان این واحدها را در فواصل دور و نزدیک بازار مصرف بنانمود و نگران هزینه انتقال خوراک نبود. از طرف دیگر در این حالت می‌توان از بیوگاز، هیدرات‌های گازی و گاز تولیدشده از زغال‌سنگ نیز به عنوان خوراک واحد تولید اتیلن استفاده نمود. در این واحدها هم‌زمان می‌توان از متان به صورت فشرده یا مایع، به عنوان سوخت واحد نیز استفاده نمود.

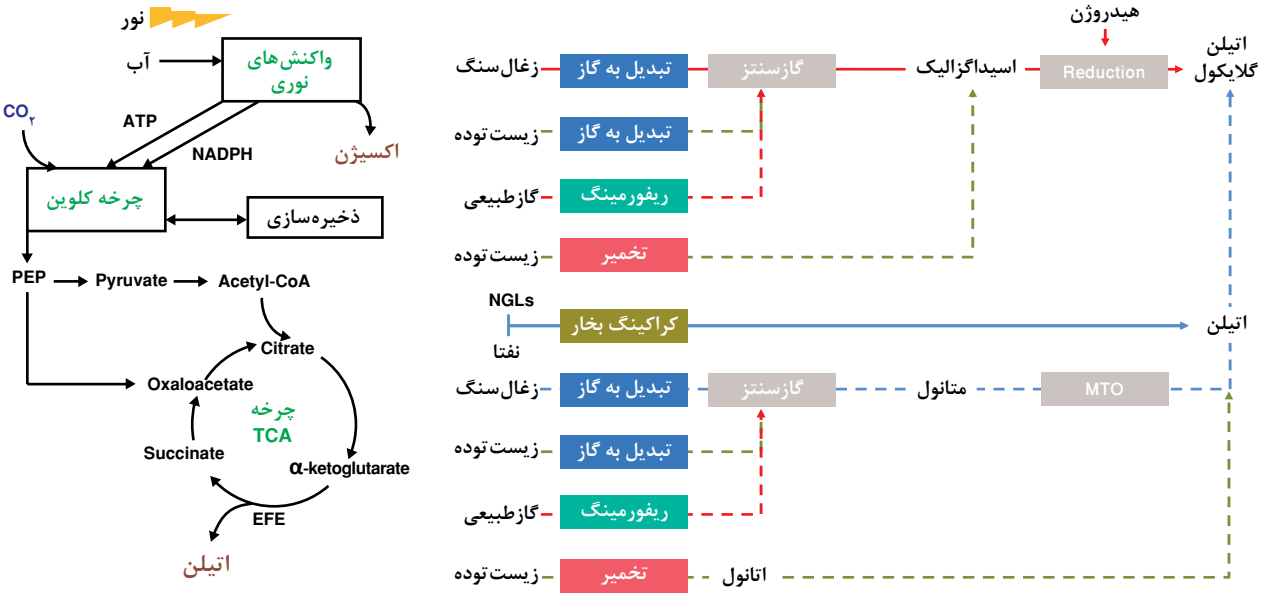


شکل ۱۳: استفاده از انرژی زیستی و صرفه‌جویی در مصرف انرژی فسیلی

» تولید از اتان، پروپان و بوتان

همانطور که اشاره شد، شکل ۸ به خوبی نشان می‌دهد که تولید اتیلن از اتان، پروپان و بوتان نسبت به کراکینگ نفتا، گازئیل و HVGO کاملاً اقتصادی‌تر می‌باشد. از سوی دیگر در سال‌های اخیر روند اکتشاف، تولید و مصرف گازطبیعی و NGL از نفت‌خام پیشی گرفته و درنتیجه زیرساخت‌های آن نیز به خوبی توسعه یافته‌اند. همچنین این شکل‌ها نشان می‌دهند که به دلیل ارزان‌تر بودن اتان در خاورمیانه نسبت به آمریکای شمالی هزینه تولید اتیلن در خاورمیانه ارزان‌تر از آمریکا می‌باشد. از سوی دیگر ایران نیز دارای بزرگترین منابع اقتصادی قابل استخراج گازطبیعی بنا به آمار سال ۲۰۱۴ شرکت BP می‌باشد. واضح است که در ایران توسعه واحدهای تولید اتیلن بر پایه گازطبیعی از توجیه بیشتری برخوردار هستند. بر این مبنا علاوه بر واحدهای متمرکز در جنوب استان خوزستان و واحدهای مجتمع در منطقه انرژی پارس جنوبی خطوط انتقال اتیلن در مسیرهای غرب، شرق و مرکز برای انتقال اتیلن و گسترش واحدهای پتروشیمی در سطح کشور احداث شده است. انتقال اتیلن به داخل کشور و احداث این واحدها در مناطقی که مشکل کم آبی دارند و بعضاً بازار آنها نیز کشش کافی برای مصرف این محصولات را ندارند، نیاز به مطالعه بیشتر دارد. به هرحال بر اساس مطالعات امکان‌سنجی انجام شده، این پروژه‌ها در سطح کشور طراحی و در حال اجرا می‌باشند. به دلیل اهمیت اجرای این پروژه‌ها در ایجاد ارزش افزوده به جای خام فروشی یا استفاده به عنوان سوخت در این مقاله و در شماره‌های بعد به بررسی اقتصادی، آماری و همچنین شرح و بررسی روش‌های تولید مواد پایه، واسط و مواد نهایی مصرفی در بخش پتروشیمی پرداخته می‌شود.

صنعت پتروشیمی بر پایه تبدیل NGL یا نفتا به الفین‌ها و مواد آروماتیک و تولید پلیمر و مواد شیمیایی دیگر بنا شده است. به صورت معمول الفین‌ها از طریق کراکینگ و ترکیبات آروماتیک از طریق ریفورمینگ تولید می‌شوند. به همین جهت در ابتدا به روش‌های تولید اتیلن و کراکینگ با بخار پرداخته می‌شود.



شکل ۱۴: تولید یک ماده شیمیایی نمونه [اتیلن گلایکول] از منابع مختلف

شکل ۱۵: فرایند تولید اتیلن از CO_2

» کراکینگ

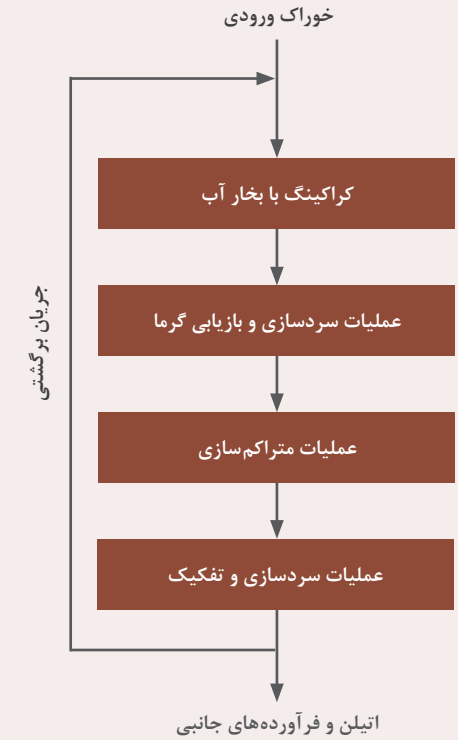
کراکینگ(Cracking) یا شکست، فرآیندی است که طی آن مولکول‌های بزرگ به مولکول‌های کوچک‌تر شکسته می‌شوند. این فرایند در پالایشگاه‌های نفت برای تبدیل برش‌های سنگین به سوخت‌های سبک و با ارزش نظیر بنزین، گازوئیل، سوخت جت و نفت‌سفید کاربرد دارد. همچنین در صنایع پتروشیمی از این فرایند برای تولید اتیلن، پروپیلن و برخی دیگر از مواد واسط پتروشیمی استفاده می‌شود. کراکینگ حرارتی و کراکینگ کاتالیستی انواع کراکینگ مورد استفاده در صنعت نفت و پتروشیمی می‌باشند. کراکینگ با بخار آب یک نوع از کراکینگ حرارتی اصلاح شده می‌باشد که برای تولید اتیلن، پروپیلن، بوتادین، ایزوپرن و سیکلوپنتادی‌ان از آن استفاده می‌شود. هیدروکراکینگ، کراکینگ بستر سیال یا FCC و کراکینگ کاتالیستی عمیق یا DCC نیز از انواع کراکینگ کاتالیستی محسوب می‌گردند. فرایند کراکینگ کاتالیستی به طراحی راکتور، نوع کاتالیست و شرایط دما و فشار سیال بستگی زیادی دارد. به همین دلیل طراحی راکتور و فرایند مرتبط با آن فرایندی غالباً تحت لیسانس محسوب می‌گردد و شرکت‌های صاحب دانش‌فنی سعی کرده‌اند با توسعه فناوری مربوط به ساخت راکتور و دانش‌فنی فرایند آن ضمن افزایش بازده و کیفیت تولید، هزینه‌ها و مصرف انرژی را نیز کاهش دهند. Lummus, KBR[Kellogg Brown & Root], Axens, UOP, Saipem,The Shaw group, Uhde, GTC technology نام‌های آشنا و مطرحی در زمینه کراکینگ کاتالیستی می‌باشند. شکل ۱۷ بخش راکتورکاتالیستی و راکتور احیاء مورد استفاده در فرایند کراکینگ کاتالیستی را نشان می‌دهد. از طرف دیگر در مورد کراکینگ با بخار آب نیز امروزه فرایندها عمدتاً به صورت تحت لیسانس ارائه شده و تجهیزات اصلی نظیر کوره نیز دارای فناوری تحت لیسانس می‌باشند. Linde, Lummuse/CBI, Technip, UOP, The Shaw group شرکت‌های مطرح در این قسمت می‌باشند. اگرچه می‌توان این واحدها را بدون کمک شرکت‌های اشاره شده نیز ساخت و راه‌اندازی نمود. اما غالباً سرمایه‌گذاران ترجیح می‌دهند که با پرداخت هزینه در این بخش در عوض از اضافه بازده، کیفیت و همچنین کاهش هزینه مواد مصرفی و انرژی بهره‌مند شوند. شکل ۱۷ بلوک دیاگرام یک واحدکراکینگ اتان مبتنی بر کراکینگ حرارتی با بخار آب را نشان می‌دهد. همچنین جدول ۷ مواد تولید شده در کراکینگ با بخار آب را بر حسب خوراک‌های مختلف نشان می‌دهد. البته باید توجه داشت که برحسب شرایط و فناوری و همچنین کیفیت خوراک مقادیر این جدول می‌توانند تغییر کنند. باید توجه کرد که در فرآیند کراکینگ حرارتی تنها یک واکنش خاص رخ نمی‌دهد. در این فرایند پیوند هیدروکربن‌ها به صورت اتفاقی می‌شکنند و مخلوطی از هیدروکربن‌ها ایجاد می‌کند که برخی از آنها هیدروکربن‌های دارای پیوند دوگانه کربن-کربن می‌باشند. در این فرایند فرآورده‌های فرعی(By Product) تولید می‌شود که باید از سیال اصلی جدا شوند.

» شرح فرایند کراکینگ با بخار آب

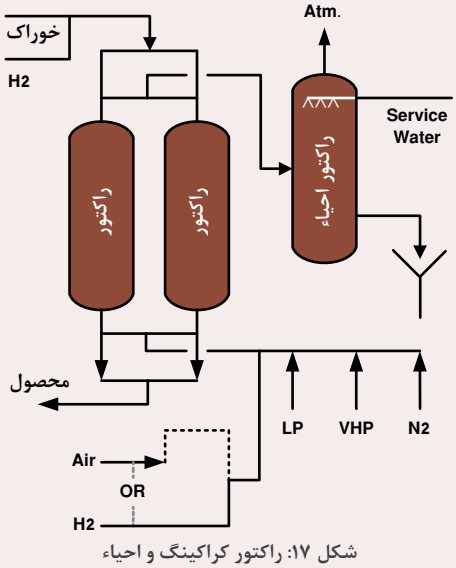
در این فرایند خوراک که عمدتاً اتان یا نفتا می‌باشد با بخار مخلوط شده و در دمای حدود ۷۵۰-۸۵۰°C در کوره‌های پیرولیز[پیرو در یونانی به معنی آتش می‌باشد] شکسته می‌گردند. لازم به توضیح است از آنجا که تماس مستقیم اتان با شعله سبب شعله‌ور شدن آن می‌گردد، مخلوط اتان و بخار رقیق در کوره از درون لوله‌های مارپیچ ۴ الی ۶ اینچی عبور می‌نماید و در معرض تماس مستقیم با شعله قرار نمی‌گیرد. سرعت عبور خوراک از درون کوره بسیار بالاست در مدل‌های قدیمی‌تر این کوره‌ها، سرعت توقف هر مولکول درون کوره چند ثانیه بود ولی در کوره‌های جدید این مقدار به حدود ۱۰۰ میکروثانیه کاهش یافته است. کاهش زمان ماند در کوره‌ها به این دلیل اهمیت دارد که ضمن بالا رفتن عملکرد و بازده، در زمان‌های ماند بیشتر، میزان اتان بیشتری به متان، کک و هیدروژن تبدیل می‌گردد. به همین دلیل خوراک را قبل از ورود به کوره با بخار رقیق مخلوط می‌کنند که این امر سبب کاهش دمای لازم برای شکست، کاهش مصرف سوخت و کاهش تولید هیدروژن و متان خواهد شد. همچنین برای کاهش تولید کک، CO و CO_2 مقداری افزودنی نظیر دی‌متیل دی‌سولفید(DMDS) به جریان

	محصول، ٪بازده	نوع خوراک					
		اتان	پروپان	بوتان	نفتا	گازوئیل	یک نمونه NGL
۱	هیدروژن و متان	۱۳	۲۸	۲۴	۲۶	۱۸	۲۳
۲	اتیلن	۸۰	۴۵	۳۷	۳۰	۲۵	۵۰
۳	پروپیلن	۲/۴	۱۵	۱۸	۱۳	۱۴	۱۲
۴	بوتادین	۱/۴	۲	۲	۴/۵	۵	۲/۵
۵	مخلوط بوتن‌ها	۱/۶	۱	۶/۴	۸	۶	۳/۵
۶	C5+	۱/۶	۹	۱۲/۶	۱۸/۵	۳۲	۹

جدول ۷: محصولات یک واحد کراکینگ حرارتی با بخار آب برحسب خوراک‌های مختلف
Ref[book]: Chemistery of Petrochemical Process, Gulf Publishing Company



شکل ۱۶:بلوک دیاگرام واحد کراکینگ حرارتی اتان



شکل ۱۷: راکتور کراکینگ و احیاء

بخار تزریق می گردد. این ماده علاوه بر کاهش امکان تشکیل فرآورده‌های فرعی اشاره شده، سرعت کراکینگ را افزایش داده و باعث محافظت از بدنه داخلی کویل‌های راکتور نیز می‌شود. گاز خروجی از کوره به سبب بالا بودن دمای آن، عملیات شکست را ادامه می دهد به همین دلیل برای توقف عملیات شکست می‌بایست مواد خروجی از کوره را به سرعت سرد کرد که این عمل در برج Quench و مبدل TLE صورت می‌پذیرد. برای پالایش، گازها باید مایع شوند تا در برج تفکیک از هم جداسازی شوند. برای مایع کردن، گازها باید کمپرس و سرد شوند، که برای این عمل از کمپرسور استفاده می‌شود. در ادامه فرایند، گازهای خروجی از کمپرسور جهت جداسازی به برج‌های تفکیک ارسال می گردند این برج‌ها معمولاً برج های بلندی هستند و در آنها متان، هیدروژن، اتیلن، اتان، پروپان و ترکیبات سنگین تر تفکیک می گردند و به علت بالا بودن فشار و پایین بودن دما، تجهیزات این واحد دارای ضخامت بالایی می‌باشند و برای حفظ سرما باید به خوبی عایق کاری شوند. وجود مقدار اندک استیلن در اتیلن تولیدی، سبب آسیب در محصولات تولیدی از اتیلن می‌شود، لذا معمولاً در واحدهای الفینی یک تبدیل کننده استیلن به اتیلن قرار داده می‌شود که در آن استیلن در مجاورت کاتالیزور مناسب به اتیلن تبدیل می گردد. موضوع مهم دیگری که در فرایند تولید اتیلن وجود دارد تولید ترکیبات ۳ کربنه و ترکیبات سنگین تر می‌باشد که برای آن دو دلیل اصلی وجود دارد یکی ناخالص بودن اتان خوراک، که در آن ترکیبات پروپان و سنگین‌تر وجود دارد و عامل دیگر برخورد عامل‌های اتیلی یا متیلی آزاد با هیدروژن و با یکدیگر می‌باشد که راهی برای جلوگیری از آن وجود ندارد. بنابراین علاوه بر اینکه سعی می‌شود مواد اولیه واحد اتیلن، اتان خالص باشد در قسمت پالایش نیز سعی می‌شود ناخالصی‌های شامل پروپان و مواد سنگین‌تر از اتیلن جدا شوند.

» شرح واکنش‌های در راکتور حرارتی

پیرولیز پدیده‌ای پیچیده می‌باشد که شامل حذف هیدروژن(Dehydrogenation) و شکستن پیوند C-C در رادیکال‌های آلی می‌باشد. این واکنش‌ها به صورت طبیعی گرماگیر می‌باشند. در دماهای بالاتر هیدروکربن‌ها ناپایدار می گردند و به هیدروژن، متان، اولفین و ترکیبات آروماتیک تجزیه می گردند. در دمای بالاتر، دی‌اولفین‌ها[دی ان‌ها] و آروماتیک‌ها شکل می گیرند و در این شرایط پایدار می‌باشند. از این رو نه تنها اولفین‌های سبک مانند اتیلن و پروپیلن بلکه آروماتیک‌های سنگین تر و قیر نیز تولید می گردند. تجزیه حرارتی اتان می تواند به شکل زیر رخ دهد:

$$C_2H_6 \rightarrow CH_3. + CH_3. \quad (۱)$$

این یک واکنش بنیادین است که منجر به شکستن پیوند کربن-کربن و شکل گرفتن دو رادیکال آزاد می گردد.

$$CH_3. + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5. \quad (۲)$$

واکنش دوم جذب یا انتقال هیدروژن نام دارد. رادیکال آزاد شده در واکنش قبل با یک مولکول دیگر از مولکول‌های خوراک ترکیب شده و تشکیل یک رادیکال جدید بوسیله جذب اتم هیدروژن را می‌دهد.

$$C_2H_5. \rightarrow C_2H_4 + H. \quad (۳-۱)$$

$$H. + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5. \quad (۳-۲)$$

این واکنش‌ها به صورت تکرارپذیر تا زمانی که خوراک ورودی و شرایط واکنش از نظر گرمای مورد نیاز وجود داشته باشد و رادیکال آزاد تشکیل شود ادامه می یابند. رادیکال‌ها با تشکیل یک مولکول اولفین و تولید رادیکال هیدروژن، پایدار می گردند. بدین شکل یک اتم هیدروژن از یک مولکول جدید که از خوراک ورودی می‌آید، یک اتم هیدروژن و یک رادیکال جدید را تشکیل می‌دهد. این واکنش زنجیره‌ای ادامه می یابد تا زمانی که یکی از واکنش‌های زیر رخ دهد:

$$C_2H_5. + C_2H_5. \rightarrow C_4H_{10} \quad (۴-۱)$$

$$H. + C_2H_5. \rightarrow C_2H_6 \quad (۴-۲)$$

$$H. + CH_3. \rightarrow CH_4 \quad (۴-۳)$$

$$H. + H. \rightarrow H_2 \quad (۴-۴)$$

نتیجه کلی انجام، تکرار و گسترش واکنش‌های (۱-۳) و (۲-۳) به صورت زیر خواهد بود:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

که واکنش اصلی در تجزیه اتان می‌باشد. درپایان مراحل، متان و هیدروکربن‌های سنگین تر نیز مانند بوتان شکل می گیرد. در صورت وجود پروپان واکنش‌های زیر نیز ممکن خواهند بود:

$$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2 \quad \text{یا} \quad C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$$

» روش‌های تولید اتیلن

برای تولید اتیلن از اتان یا نفتا روش مستقیم کراکینگ و روش تولید از طریق متانول، روش‌های کاربردی می‌باشند. علیرغم آنکه روش‌های تولید موادپتروشیمی در دانشگاه‌ها تدریس می‌شود و منابع علمی متعددی در این زمینه وجود دارد اما دانش‌فنی و فناوری تولید این مواد به ویژه در شرایط اقتصادی در اختیار شرکت‌های معدودی می‌باشد و این شرکت‌ها با فروش دانش‌فنی و ارائه License و همچنین فروش تجهیزات این صنعت از درآمد هنگفتی برخوردار می‌باشند. Linde, Lurgi, Uhde, Technip, Philips, Lummus, KBR, Saipem, Halcon-SD, DOW, Basf, Axens, Mitsui, UOP, Toyo, Ineos, KTI, CB&I, Lyondellbasell, The Shaw Group] شرکت‌های مطرح در این زمینه می‌باشند. هرکدام از این شرکت‌ها، فرایند تولید اتیلن یا محصولات دیگر پتروشیمی را توسعه داده و بهینه‌سازی نموده‌اند.

شکل ۱۶ بلوک دیاگرام یک واحد کراکینگ حرارتی اتان را نشان می‌دهد. این فرایند به صورت پایه مورد استفاده شرکت‌های اشاره شده می‌باشد. هرکدام از این شرکت‌ها در برخی قسمت‌ها از فناوری‌های اختصاصی خود استفاده می‌کنند. این اختصاصی‌سازی به منظور افزایش بازده، کاهش مصرف انرژی و کاهش تولید مواد آلاینده انجام می گیرد. از طرف دیگر شرکت‌های صاحب دانش‌فنی پیوسته به دنبال توسعه فرایندها و فناوری‌های مورد استفاده در این صنعت به منظور کاهش هزینه‌های ساخت و کاهش مصرف کاتالیست‌ها و هزینه مواد مصرفی نیز می‌باشند. در ادامه این مقاله در شماره آتی به معرفی فرایندهای تحت لیسانس تولید اتیلن پرداخته خواهد شد. *ادامه دارد*

منابع

1: Planning and Integration of Refinery and Petrochemical Operations; Khalid Y. Al-Qahtani and Ali Elkamel; 2010 Wiley

2: Chemistery of Petrochemical Process; Sami Matar Lewis F. Hatch; 2nd Edition; Gulf Publishing Company

3: Hydrocarbon Processing Handbook, Petrochemical Processes; 2010 HCP

4: Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering; Uttam Ray Chaudhuri; 2010 CRC press

5: www.technip.com

6: www.iea.org

۱: مطالعه، تحقیق و تدوین:
مدیریت تحقیق و توسعه شرکت پتروتدبیرپارس:
مهندس علیرضا محمدظاهری، مهندس علی صفار
همکاران در بخش فرایند و مهندسی شیمی:
س. عوض‌پور، ا. شاهوردی
ویرایش فنی قسمت کراکینگ:
بخش فرایند شرکت پتروتدبیرپارس