

# بررسی مورفولوژی کاهش نشست کک بر روی آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در کراکینگ حرارتی نفتای سنگین با استفاده از بازدارنده‌های سولفیدی

پژوهش‌نفت

سال بیست و چهارم

شماره ۷۹

صفحه ۶۲-۵۲ ۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱۲/۱۳

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۶/۶

سید محمدرضا شجاع<sup>۱\*</sup>، وحیده اکبر<sup>۱</sup>، هادی قنبرنژاد<sup>۱</sup>، داریوش سالاری<sup>۲</sup> و علیقلی نیایی<sup>۲</sup>

۱- گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت

۲- آزمایشگاه نفت و واکنش‌های شیمیایی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

زن ۳۰۴ و همچنین دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDAX) به بررسی تغییرات ساختاری و چگونگی کاهش تشکیل کک پرداخته شده است. نتایج نشان می‌دهد بازدارنده دی متیل دی سولفید بر روی آلیاژ فولاد زنگ نزن بهترین تأثیر را داشته و از تشکیل کک جلوگیری می‌کند.

واژه‌های کلیدی: شکست حرارتی، نشست کک، نفتای سنگین، بازدارنده‌های سولفیدی و میکروسکوپ الکترونی روبشی

## مقدمه

در صنعت پتروشیمی با استفاده از مواد نفتی و هیدروکربن‌های نفتی و انجام فرآیندها و واکنش‌های شیمیایی، فرآورده‌های گوناگونی تولید می‌شود. شکست حرارتی هیدروکربن‌ها از فرآیندهای مهم در صنعت پتروشیمی است که منجر به تولید الفین‌ها به ویژه اتیلن و پروپیلن به عنوان محصول مطلوب می‌گردد.

## چکیده

شکست حرارتی هیدروکربن‌ها از فرآیندهای مهم صنعتی است که منجر به تشکیل الفین‌ها به ویژه اتیلن و پروپیلن به عنوان محصولات مطلوب و کک به عنوان محصول نامطلوب می‌شود. از اثرات سوء تشکیل کک می‌توان به کاهش انتقال حرارت، افزایش افت فشار در راکتور، افزایش سوخت مصرفی و کاهش عمر راکتور اشاره کرد. با انتخاب آلیاژ مناسب در ساخت راکتورها، انتخاب خوراک مناسب و یا استفاده از برخی بازدارنده‌ها می‌توان میزان تشکیل کک را کاهش داد. برای جلوگیری از تشکیل کک، افزودنی‌های مختلفی مطالعه شده است که آزمایشات نشان می‌دهد ترکیبات سولفوری مانند دی متیل دی سولفید و کربن دی سولفید می‌تواند تا حد زیادی باعث کاهش تشکیل کک شود. در این مقاله با استفاده از نفتای سنگین به عنوان خوراک معمول ورودی به راکتورها، بازدارنده‌های سولفیدی ذکر شده در بالا، آلیاژ فولاد زنگ

shojasmr@ripi.ir

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی

تشکیل کک با تغییر آنالیز خوراک از پارافین به سمت نفتن و از نفتن به هیدروکربن‌های آروماتیکی افزایش می‌یابد. آروماتیک‌ها با داشتن ساختاری مشابه ساختار کک یکی از مهم‌ترین منابع تشکیل کک به شمار می‌روند. در جدول ۱ سرعت‌های نسبی تشکیل کک برای خوراک‌های مختلف در لوله‌های شکست ارائه شده است [۱۴].

جدول ۱- سرعت نسبی (سرعت خوراک بر سرعت تشکیل کک خوراک نفتا) تشکیل کک برای هیدروکربن‌های مختلف براساس وزن مولکولی خوراک [۱۴]

خوراک	سرعت نسبی تشکیل کک در لوله‌های شکست
پارافین	۰/۸ - ۰/۲
الفین‌ها	۱/۰۳ - ۰/۷۳
بوتادین	۱/۶۸
استیلن	۵ >
نفتن‌ها	۱/۲
آروماتیک‌ها	۱/۵
پلی آروماتیک‌ها	-

براساس توضیحات ذکر شده در بالا، کاهش تشکیل کک در فرآیندهای پتروشیمیایی ضروری است. طی مطالعات انجام شده در سال‌های اخیر راه‌هایی برای کاهش سرعت تشکیل کک پیشنهاد گردیده که از آن جمله می‌توان به استفاده از پوشش بر روی سطح داخلی راکتور و استفاده از بازدارنده‌هایی مثل کربن دی سولفید<sup>۲</sup> و دی متیل دی سولفید<sup>۳</sup> اشاره کرد [۱۵-۲۱].

### سیستم‌ها و مواد مورد نیاز

سیستم آزمایشگاهی کراکینگ حرارتی ساخته شده در آزمایشگاه

کلیه کارهای عملی این پروژه با خوراک نفتای سنگین در یک سیستم مشابه شکل ۱ انجام شده است. آزمایش‌های پیرولیز نفتا به منظور مطالعه تشکیل کک در فشار اتمسفری و در محدوده دمایی ۸۴۰-۸۲۰ °C انجام شده است.

براین اساس کوره شکست حرارتی، قلب یک واحد الفین به شمار می‌آید. در واقع گرمای لازم جهت انجام واکنش‌ها، توسط کوره شکست حرارتی که راکتور در داخل آن قرار گرفته، تأمین می‌شود. همچنین کک به عنوان یک محصول ناخواسته در جداره راکتور نشست کرده و می‌تواند شرایط عملیاتی و راندمان کوره را تحت تأثیر قرار دهد. راندمان محصولات تولیدی در راکتورهای شکست حرارتی به پارامترهای عملیاتی متعددی بستگی دارد که از آن جمله می‌توان به ترکیب و مقدار خوراک، دما و ... اشاره نمود [۱].

کک، یکی از محصولات جانبی نامطلوب تولید شده در فرآیند شکست حرارتی می‌باشد. کک از ترکیبات آروماتیکی پلی سیکلیک تشکیل شده و به صورت یک رسوب جامد غنی از کربن در دیواره راکتور نشست می‌کند. اثرات نامطلوب تجمع کک در دیواره‌های راکتور عبارتند از: کاهش انتقال حرارت، افزایش افت فشار در راکتور، افزایش سوخت مصرفی، افزایش درجه حرارت دیواره راکتور، کربونیزاسیون لوله‌های راکتور و کاهش عمر راکتور.

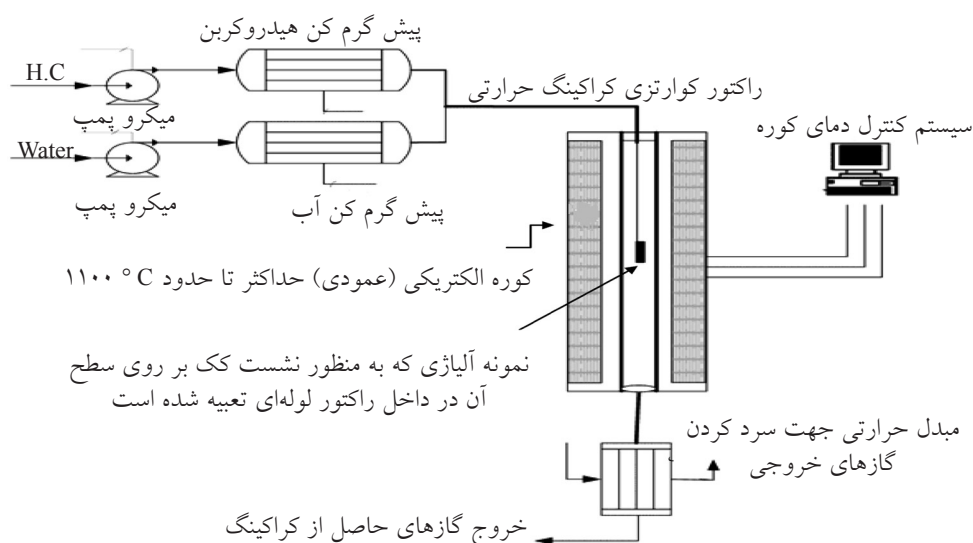
اثرات نامطلوب ناشی از نشست کک، باعث توقف فرآیند جهت عملیات کک زدایی راکتور می‌گردد. به دلیل اهمیت این پدیده و اثر مخربی که بر عملیات پیرولیز و بازده محصولات دارد، تحقیقات زیادی روی این پدیده صورت گرفته که نتایج حاصل از آن نشان می‌دهد عواملی از قبیل ترکیب خوراک، نسبت بخار رقیق کننده به خوراک و فشار در تشکیل کک مؤثر می‌باشند.

خوراک ورودی به کوره‌های صنایع پتروشیمی تنوع بسیار زیادی دارد و می‌توان از گاز پالایش، اتان، پروپان، نفتا، بنزین، نفت سفید، گازوییل و الفین‌ها استفاده کرد. هر چه خوراک سنگین‌تر باشد، کک و مواد آروماتیکی بیشتری تولید می‌شود [۲-۱۱]. همچنین افزایش درجه حرارت منجر به تولید کک بیشتر می‌شود. به همین دلیل بیشترین مقدار کک در خروجی راکتور که دارای دمای بالاتری است، تشکیل می‌گردد. سرعت تشکیل کک به خصوصیات خوراک از جمله وزن مولکولی، میزان سولفور موجود در آن و آنالیز PIONA<sup>۱</sup> بستگی دارد [۱۲ و ۱۳]. سرعت

1. Paraffins, Iso paraffins, Naphtenes, Aromatics

2. Carbon Disulfide

3-Dimethyl Disulfide



شکل ۱- شمای کلی سیستم آزمایشگاهی کراکینگ حرارتی نفتا جهت مطالعه نشست کک

است. در این سیستم، دمای راکتور توسط یک سیستم کامپیوتری در محدوده  $900^{\circ}\text{C}$  تا  $800^{\circ}\text{C}$  کنترل می‌شود. همچنین مدت زمان اقامت در داخل راکتور نیز توسط دبی جریان خوراک تنظیم می‌گردد. برای اندازه‌گیری میزان نشست کک یک برش کوچک از جنس آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ (SS 304)  $(\text{Cr}: 17.02 \text{ wt}\%, \text{Ni}: 8.82 \text{ wt}\%)$  با ابعاد  $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  به صورت معلق توسط یک سیم در داخل راکتور قرار می‌گیرد و سپس با وزن کردن آن، پیش و پس از آزمایش نتایج بررسی می‌شود.

#### مواد مورد نیاز

نفتای سنگین تهیه شده از پتروشیمی تبریز [۱]، دی متیل دی سولفید ۹۹٪ (Merck)، کربن دی سولفید ۹۹٪ (Merck) و آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴.

#### روش کار

در قسمت ورودی سیستم آزمایشگاهی کراکینگ حرارتی، هیدروکربن و آب مقطر به منظور تهیه بخار رقیق کننده توسط دو میکروپمپ از دو مخزن جداگانه که دبی آنها قابل تنظیم است، وارد بخش پیش گرمکن می‌شوند.

در این آزمایش‌ها با استناد به تمامی منابع و مقالات معتبر از بخار آب به عنوان یک رقیق کننده بی‌اثر استفاده شده است. همان گونه که ذکر گردید برای بررسی اثر نوع خوراک بر سرعت تشکیل کک، نفتای سنگین به عنوان خوراک انتخاب شد. به منظور مطالعه تأثیر غلظت سولفور بر سرعت تشکیل کک، آزمایش‌ها با افزودن غلظت‌های متفاوتی از کربن دی سولفید و دی متیل دی سولفید به خوراک انجام شده است. همه آزمایش‌ها تحت شرایط کراکینگ حرارتی مشخص که در جدول ۲ ارائه گردیده، انجام شده است. تمامی شرایط ذکر شده در این جدول، پس از چندین بار انجام آزمایش و بهینه‌سازی، به عنوان بهترین شرایط عملیاتی، انتخاب گردیده است [۱].

#### بخش راکتور

به منظور تحقیق در خصوص نشست کک بر دیواره راکتورها و تأثیر بازدارنده‌ها، طراحی و ساخت یک سیستم آزمایشگاهی در مرحله اول که قادر به تولید داده‌ها در زمان کوتاه باشد، ضروری می‌باشد. به همین منظور پس از مطالعه بر روی سیستم‌های موجود در مراکز تحقیقاتی دنیا [۲۲-۲۷] و با توجه به امکانات ساخت، سیستم آزمایشگاهی مورد نظر طراحی و ساخته شده است [۱].

راکتور استوانه‌ای جهت انجام واکنش‌های شکست حرارتی از جنس کوارتز و به حجم  $70.6/5 \text{ cc}$  می‌باشد که در داخل یک کوره الکتریکی (ساخت شرکت اکسایتون)<sup>۱</sup> تعبیه شده

1. Exiton

2. Stainless Steel 304

جدول ۲- شرایط عملیاتی شکست حرارتی نفتا

۸۲۰ °C - ۸۴۰	دمای واکنش در داخل راکتور
۰/۵ sec	زمان اقامت در داخل راکتور
۶۴۰ mmHg	فشار
۲۰ min	زمان عملیات
۲ cc/min	دبی نفتا
۰/۸۷ cc/min	دبی آب
۰/۷ (kg /kg)	نسبت دبی جرمی آب به دبی جرمی هیدروکربن

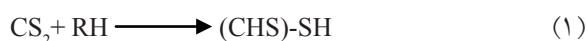
### آنالیز EDAX آلیاژهای نیکلی در غیاب بازدارنده

شکل ۳ نتایج حاصل از آنالیز EDAX آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ را در حالت اولیه فاقد کک، پیش از قرار گرفتن در راکتور نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از آنالیز EDAX نمونه کک‌های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین بدون حضور بازدارنده بر روی آلیاژ در شکل ۴ نشان داده شده است. درصد فلزات آلیاژی شامل آهن، نیکل و کروم در این نمونه‌ها مشاهده می‌شود. کک خوشه‌ای ایجاد شده به وسیله واکنش‌های سطحی تشکیل می‌گردد که حضور آهن و نیکل باعث تسریع آن می‌شود. در ابتدای فرآیند شکست حرارتی به علت تمیز بودن سطح فلز، کک خوشه‌ای بیشتر ایجاد می‌گردد. وجود این ذرات فلزی در ساختار کک نشان می‌دهد که ترسیب کک از واکنش پیچیده بین اجزای سطح آلیاژ و هیدروکربن‌های فاز گازی نتیجه شده که طی آن ذرات فلزی از سطح راکتور کنده شده و وارد کک شده است [۲۸].

### آنالیز SEM لایه کک ترسیب شده در حضور بازدارنده کربن دی سولفید

کربن دی سولفید اضافه شده به خوراک، در اثر دمای بالا تجزیه می‌شود. محصولات اصلی تجزیه شامل کربونیل سولفید، متان تیول، دی متیل سولفید، سولفید هیدروژن، متان و رادیکال‌های آزاد SH<sup>•</sup> می‌باشد. این ترکیبات سولفوری فاز گازی نسبت به مولکول‌های هیدروکربن و آب به سادگی روی ذرات فلزی و دیوار راکتور جذب می‌شوند. واکنش‌های مربوطه به صورت زیر می‌باشد:



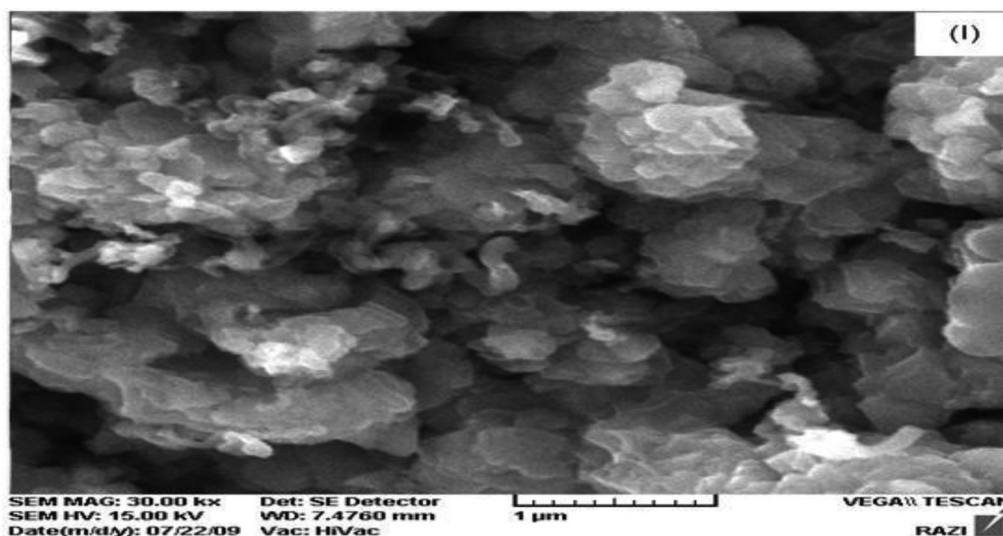
دمای پیش گرمکن در حدود ۳۰۰ °C می‌باشد که در این دما، آب و هیدروکربن به صورت بخار در می‌آیند و سپس بخار آب و هیدروکربن گازی به طور کامل با همدیگر مخلوط شده و وارد راکتور می‌شوند.

دمای راکتور در حدود ۸۲۰-۸۴۰ °C می‌باشد. در تمامی آزمایشات برای بررسی اثر خوراک بر میزان نشست کک از نفتای سنگین به عنوان خوراک هیدروکربنی استفاده شده است ترکیب درصد نفتای سنگین در جدول ۳ ارائه شده است با استفاده از این سیستم می‌توان از طریق تغییر دبی خوراک، مدت زمان اقامت را تغییر داد. همچنین با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDAX)، ساختار کک تشکیل شده و تأثیر افزودن بازدارنده‌های سولفیدی بر ساختار کک، مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد.

### نتایج

#### آنالیز SEM لایه کک ترسیب شده در غیاب بازدارنده با خوراک نفتای سنگین

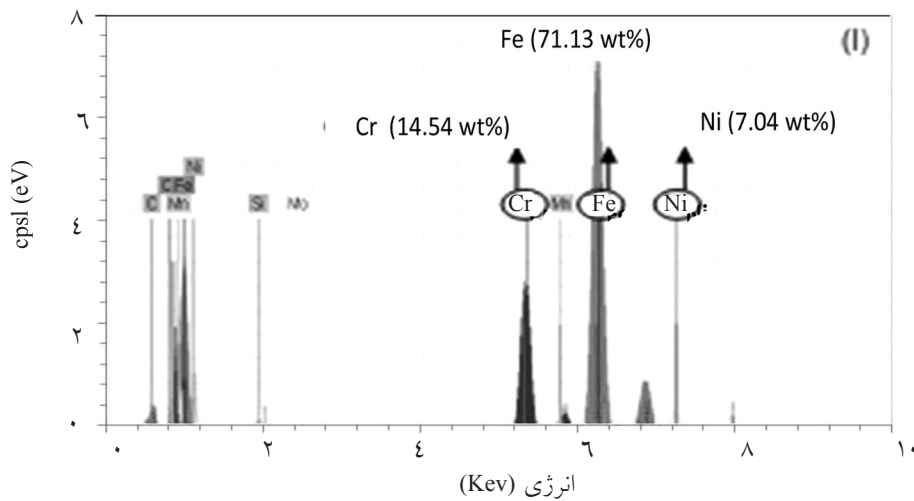
مورفولوژی لایه کک ترسیب شده روی برش به وسیله دستگاه SEM مطالعه شده است. شکل ۲ نتایج مربوط به آنالیز SEM از نمونه‌های کک حاصل از کراکینگ نفتای سنگین، بدون حضور بازدارنده را بر روی آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود مورفولوژی کک در آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ از نوع خوشه‌ای با شکل نامنظم است و در برخی قسمت‌ها کک‌های سوزنی شکل بین کک‌های خوشه‌ای حضور دارند. این نوع کک، ساختار بسیار فشرده با دانسیته بالایی دارد.



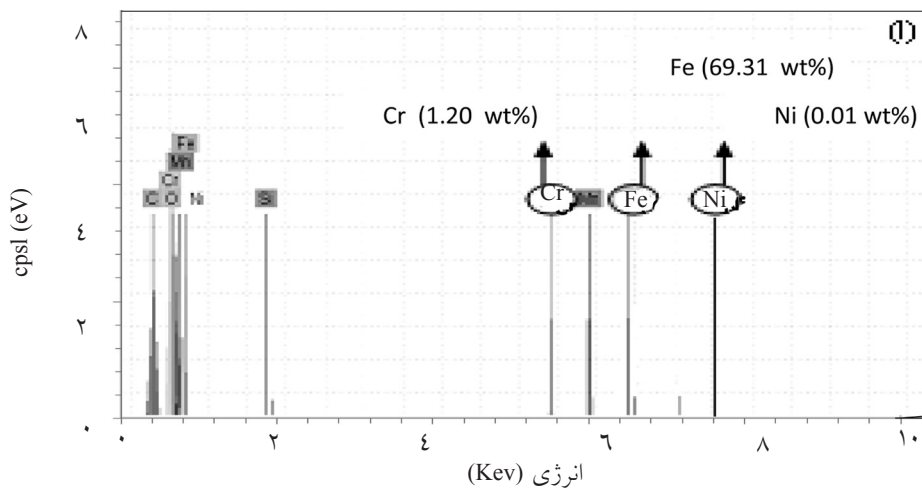
شکل ۲- میکروساختار کک حاصل از کراکینگ نفتای سنگین در غیاب بازدارنده در دمای ۸۲۰ °C و زمان اقامت ۰/۵ s در آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ (بزرگ نمایی ۳۰۰۰)

جدول ۳- ترکیب درصد نفتای سنگین

درصد مولی	ترکیبات	درصد مولی	ترکیبات
۰/۴۴	۲- متیل ۳- اتیل هگزان	۰/۳۴	نرمال پنتان
۳/۶۲	۳ و ۳- دی متیل هگزان	۲/۶۷	سایکلو پنتان
۰/۹۹	۳- متیل هپتان	۳/۱۳	۲- متیل پنتان
۰/۲۸	۲- متیل هپتان	۱/۸۳	۳- متیل پنتان
۲/۱۶	۳ و ۴- دی متیل هگزان	۵/۵	نرمال هگزان
۰/۸۸	سیس ۱ و ۳- دی متیل سایکلو هگزان	۲	بنزن
۸/۹۹	نرمال اکتان	۲/۶	۳ و ۳- دی متیل پنتان
۰/۱۶	۴ و ۴- دی متیل هپتان	۱/۱۲	۲- متیل هگزان
۰/۴۲	۲ و ۴- دی متیل هپتان	۳/۴۳	۱ و ۱- دی متیل سایکلو پنتان
۱/۴۸	۲ و ۵- دی متیل هپتان	۱/۱	سیس ۱ و ۳- دی متیل سایکلو پنتان
۰/۳۶	۲ و ۶- دی متیل هپتان	۷/۸۷	نرمال هپتان
۱/۵۹	بنزن	۸/۰۹	متیل سایکلو هگزان
۳/۲۴	متا و پارا - زایلن	۰/۵۹	۲ و ۲- دی متیل هگزان
۱/۳	۲- متیل اکتان	۰/۴۱	اتیل سایکلو پنتان
۰/۹	اورتو زایلن	۱/۴۴	۲ و ۵- دی متیل هگزان
۰/۲۱	استایرن	۰/۹۹	۱ و ۲ و ۴- تری متیل پنتان
۹/۹۴	دیگر ترکیبات هیدروکربنی	۴/۰۷	تولوئن
۱/۲	میزان سولفور (T.S)	۰/۲۷	ایزوپروپیل بنزن
		۱۰/۹۲	دیگر ترکیبات (دتکت نشده)



شکل ۳- آنالیز EDAX آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ تمیز و بدون کک در دمای  $820^{\circ}\text{C}$  و زمان اقامت ۰/۵ s



شکل ۴- آنالیز EDAX نمونه کک‌های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین بدون حضور بازدارنده در آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در دمای  $820^{\circ}\text{C}$  و زمان اقامت ۰/۵ s

جذب سولفور به وسیله آهن و استیل در اتمسفر شامل سولفید هیدروژن در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ – $1000^{\circ}\text{C}$  نشان داد که با افزایش مقدار سولفور، سرعت نفوذ کربن کاهش می‌یابد.

بنابراین اضافه کردن پیوسته سولفور، تأثیر پیچیده‌ای در همه مراحل تشکیل کک کاتالیستی دارد. همچنین جذب سولفور می‌تواند واکنش‌های دهیدروژناسیون را تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین می‌توان انتظار داشت که ویژگی‌های لایه کک و به ویژه مقدار هیدروژن و میکروساختار آن مانند چگالی و خلل و فرج با اضافه کردن سولفور تغییر می‌کند. بدین ترتیب واکنش‌های جذب هیدروژن که برای تولید مراکز فعال رادیکالی در لایه کک مؤثر است، می‌تواند تحت تأثیر قرار گیرد.

در واقع وجود جفت الکترون غیر پیوندی در ترکیبات سولفور، منجر به جذب شیمیایی قوی روی سطح فلز می‌شود.

جذب شیمیایی سولفور روی سطح فلز باعث به وجود آمدن یک لایه سولفید فلزی در سطح راکتور می‌گردد. این لایه سولفید فلزی همان لایه محافظ است که به صورت مؤثر فعالیت کاتالیستی سطح راکتور و به تبع آن تشکیل کک را کاهش می‌دهد. محلولیت و انتشار کربن از طریق فلز مراحل مهم در تشکیل کربن کاتالیستی می‌باشد [۲۹]. تأثیر گوگرد روی این مراحل پیچیده است. به طور کلی می‌توان گفت که محلولیت و انتشار کربن در فلز تحت تأثیر جذب سولفور قرار می‌گیرد. تحقیقات روی میزان

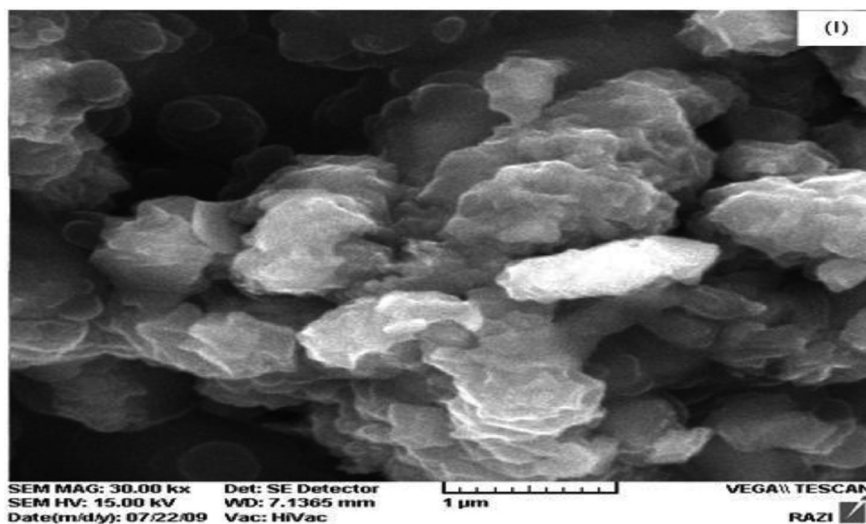


گردید و نتایج آن در شکل ۶ مشاهده می‌شود. نتایج این شکل در مقایسه با نتایج آنالیز EDAX کک بدون بازدارنده (شکل ۴) نشان می‌دهد که مقدار فلزات در این نمونه کک کمتر شده است که دلیل آن نشست کربن دی سولفید روی سطح برش و کاهش تماس مراکز فعال سطحی با هیدروکربن‌های گازی می‌باشد. در واقع این بازدارنده با ایجاد یک لایه محافظ روی سطح باعث کاهش فعالیت کاتالیستی سطح راکتور می‌شود. در نتیجه مقدار ذرات فلزی که از سطح راکتور کنده شده و وارد کک می‌شود، در این نمونه کک کمتر می‌باشد.

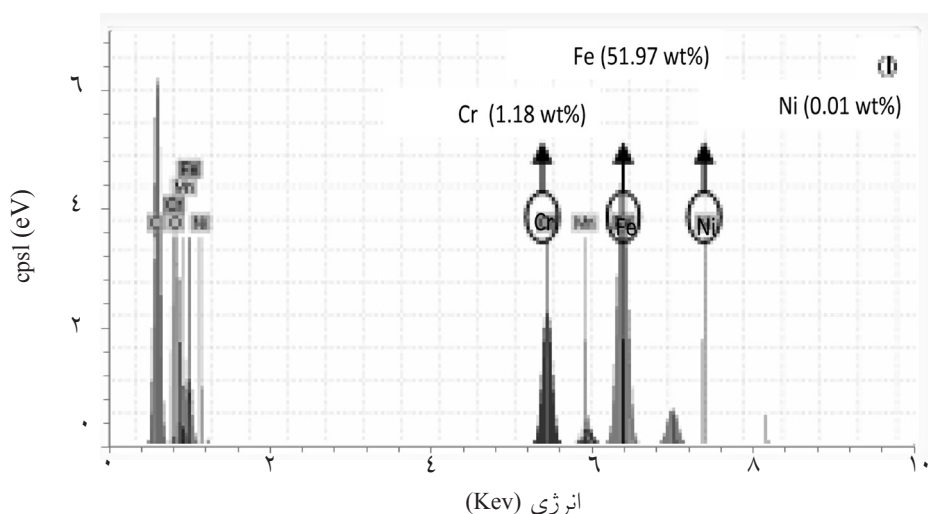
شکل ۵ نتایج مربوط به آنالیز SEM از نمونه‌های کک حاصل از کراکینگ نفتای سنگین در حضور ۲۰۰ ppm بازدارنده کربن دی سولفید را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در حضور این بازدارنده، میکروساختار کک تغییر می‌کند. مورفولوژی این نوع کک در آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ از نوع خوشه‌ای و گل کلمی است.

**آنالیز EDAX آلیاژهای نیکلی در حضور بازدارنده کربن دی سولفید**

مقدار فلزات اصلی شامل آهن، نیکل و کروم در نمونه کک‌های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین در حضور ۲۰۰ ppm بازدارنده کربن دی سولفید به وسیله آنالیز EDAX تعیین



شکل ۵- میکروساختار کک حاصل از کراکینگ نفتای سنگین در حضور ۲۰۰ ppm بازدارنده کربن دی سولفید در دمای ۸۲۰ °C و زمان اقامت ۰/۵ s در آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ (بزرگ نمایی ۳۰۰۰)



شکل ۶- آنالیز EDAX نمونه کک‌های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین در حضور ۲۰۰ ppm بازدارنده کربن دی سولفید در آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴

شکل ۷ نتایج مربوط به آنالیز SEM از نمونه‌های کک حاصل از کراکینگ نفتای سنگین در حضور ۲۰۰ ppm بازدارنده دی متیل دی سولفید را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در حضور این بازدارنده مورفولوژی کک در آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ از نوع کک‌های کروی با درصد تخلخل بالا می‌باشد.

#### آنالیز EDAX آلیاژهای نیکلی در حضور بازدارنده دی متیل دی سولفید

مقدار فلزات اصلی در نمونه کک‌های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین، در حضور ۲۰۰ ppm بازدارنده دی متیل دی سولفید به وسیله آنالیز EDAX تعیین گردید که نتایج آن در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در مقایسه با نتایج آنالیز EDAX کک بدون بازدارنده (شکل ۴) مقدار فلزات در این نمونه کک‌ها (مشابه نمونه کک‌ها در حضور بازدارنده کربن دی سولفید) کمتر شده است. دلیل این مسأله نشست دی متیل دی سولفید روی سطح بوده که کاهش تماس مراکز فعال سطحی با هیدروکربن‌های را باعث می‌شود.

همچنین مقایسه شکل‌های ۸ و ۶ نشان می‌دهد که دی متیل دی سولفید نسبت به کربن دی سولفید، فعالیت کاتالیستی سطح راکتور را بیشتر کاهش می‌دهد. در نتیجه مقدار ذرات فلزی که از سطح راکتور کنده شده و وارد کک می‌شوند، در این نمونه کک کمتر است.

#### آنالیز SEM لایه کک ترسیب شده در حضور بازدارنده دی متیل دی سولفید با خوراک نفتای سنگین

تجزیه دی متیل دی سولفید از طریق شکاف پیوند C-S به دلیل انرژی تفکیک پایین به صورت واکنش زیر اتفاق می‌افتد:

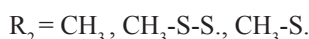
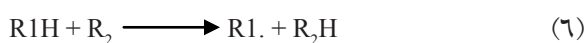


انرژی تفکیک پیوند S-S زیاد است. با وجود این شکاف پیوند S-S نیز در دی متیل دی سولفید مطابق واکنش زیر روی می‌دهد:

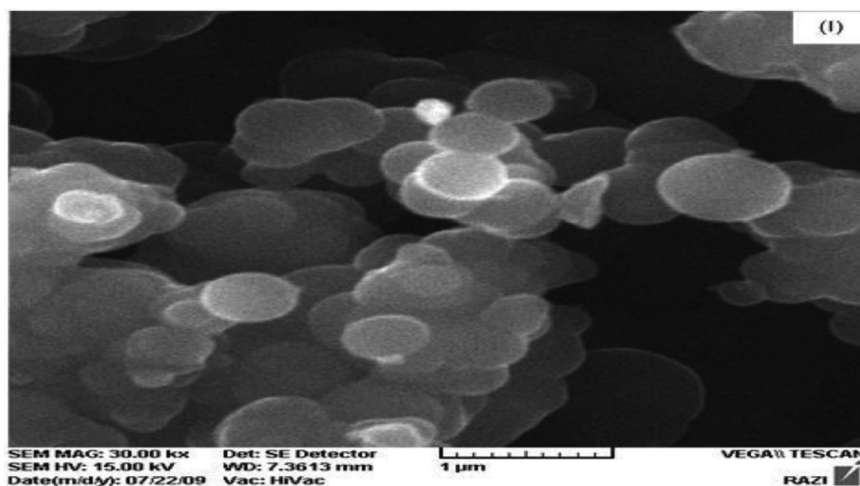


در پیرولیز نفتا در دمای ۸۴۰ °C، دی متیل دی سولفید به سولفید هیدروژن تجزیه می‌شود. طی این واکنش، محصولات دیگری نظیر متان تیول، تیوفرم آلدئید، کربن دی سولفید و متان نیز تشکیل می‌گردد.

رادیکال‌های تولید شده از طریق واکنش‌های (۴) و (۵) مطابق واکنش زیر وارد واکنش‌های ربودگی هیدروژن می‌شوند:

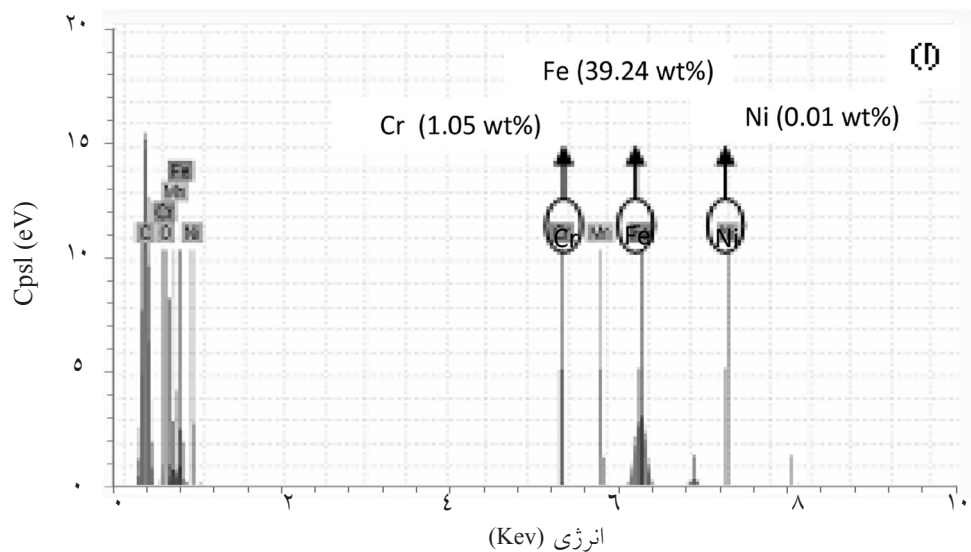


در مورد دی متیل دی سولفید، رادیکال‌های SH• یا اتم‌های S تشکیل شده مطابق رابطه زیر با سطح فلز راکتور وارد واکنش شده و یک لایه سولفید فلزی تشکیل می‌شود. این لایه نازک سولفید فلزی طی پیرولیز نفتا تأثیر کاتالیستی سطح فلز را در تشکیل کک کاهش می‌دهد (معادله ۳).



شکل ۷- میکروساختار کک حاصل از کراکینگ نفتای سنگین در حضور ۲۰۰ ppm بازدارنده دی متیل دی سولفید در دمای ۸۲۰ °C و زمان اقامت ۰/۵ s در آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ (بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰)





شکل ۸- آنالیز EDAX نمونه کک‌های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین در حضور ۲۰۰ ppm بازدارنده دی متیل دی سولفید در آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴

در این حالت کک تشکیل شده بر روی سطح آلیاژ دارای تخلخل بیشتری است. بدین معنی که کک تشکیل شده، کک نرمی می‌باشد.

همچنین بررسی‌های صورت گرفته بر روی آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ نشان می‌دهد که میزان بازدارنده‌های گوگردی مورد مطالعه بر روی سرعت تشکیل کک به صورت زیر می‌باشد:

کربن دی سولفید > دی متیل دی سولفید

نتایج آنالیز EDAX نمونه‌های کک در حضور و غیاب بازدارنده، بیان‌گر کاهش مقدار فلزات آلیاژی در نمونه‌های کک حاصل در حضور بازدارنده نسبت به شرایط بدون بازدارنده می‌باشد و این کاهش در بازدارنده دی متیل دی سولفید به مراتب بیشتر از کربن دی سولفید است.

#### علائم و نشانه‌ها

count per second limit (electronvolt) :cpsl(eV)

kilo electronvolt :keV

مقایسه نتایج آنالیز EDAX آلیاژهای نیکلی در غیاب و حضور بازدارنده

مقدار فلزات اصلی نمونه کک‌های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین بدون بازدارنده و در حضور بازدارنده‌های کربن دی سولفید و دی متیل دی سولفید در آلیاژهای مختلف در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌گونه که ذکر گردید، مقدار فلزات در کک همراه با بازدارنده کمتر شده است. کاهش کک بیان‌گر این است که با کربن دی سولفید و دی متیل دی سولفید روی سطح برش، تماس مراکز فعال سطحی با هیدروکربن‌های گازی کاهش یابد. در واقع این بازدارنده‌ها یک لایه محافظ روی سطح ایجاد کرده و باعث کاهش فعالیت کاتالیستی سطح راکتور می‌شوند، مخصوصاً مقدار ذرات فلزی که از سطح راکتور کنده شده و وارد کک می‌شود، در نمونه حاوی دی متیل دی سولفید کمتر است.

#### نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر بازدارندگی بازدارنده‌های سولفوری بر روی فرآیند تشکیل کک در کراکینگ حرارتی نفتای سنگین با استفاده از آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر به دست آمد:

ساختار کک در حضور بازدارنده شدیداً تغییر می‌کند.

## منابع

- [۱]. شجاع س. م. ر.، بررسی کاهش نشست کک بر روی سطوح فلزی با آلیاژهای صنعتی نیکل در کراکینگ حرارتی نفتا با استفاده از بازدارنده های سولفیدی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تبریز، ایران، زمستان ۱۳۸۸.
- [۲]. ماهنامه مشعل شماره ۱۱۳، نیمه اول شهریور ۱۳۷۶، صفحه ۱۱-۱۵.
- [3]. Lee H. J., Kim K. M., Kim S. H., and Lee C. S., "Effect of steam on coking in the non-catalytic pyrolysis of naphtha components", Korean J.Chem.Eng., Vol. 21(1), pp. 252-260, 2003.
- [4]. Keyvanloo K., Sedighi M. and Towfighi J., "Genetic algorithm model development for prediction of main products in thermal cracking of naphtha: Comparison with kinetic modeling", Chemical Engineering Journal, 209, Vol. 209 pp. 255-262, 2012.
- [5]. Marco W. M. Goethem V., Barendregt S., Grievink J., A. Moulijn J. and Verheijen P. J. T. "Model-based, thermo-physical optimisation for high olefin yield in steam cracking reactors", Chemical Engineering Research and Design, 88, Vol. 88 pp. 1305-1319, 2010.
- [6]. Jahanmiri A., Rahimpour M. R., Mohamadzadeh Shirazi M., Hooshmand N. and Taghvaei H., "Naphtha cracking through a pulsed DBD plasma reactor: effect of applied voltage, pulse repetition frequency and electrode material", Chemical Engineering Journal, 191, Vol. 191 pp. 416-425, 2012.
- [7]. Albright L. F. and Marek J. C., "Mechanistic model for formation of coke in pyrolysis units producing ethylene", Ind. Chem. Eng. Res., 27, Vol. 27 pp. 755-759, 1988.
- [6]. Gornay J., Coniglio L., Billaud F. and Wild G., "Octanoic acid pyrolysis in a stainless-steel tube: What is the role of the coke formed on the wall", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 87, Issue 1, Vol. 87 pp. 78-84, 2010.
- [9]. Seifzadeh Haghighi S., Rahimpour M. R., Raeissi S. and Dehghani O., "Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide", Chemical Engineering Journal, Vol. 228 228, pp. 1158-1167, 2013.
- [10]. Guozhu L., Xuqing W. and Xiangwen Z., "Pyrolytic depositions of hydrocarbon aviation fuels in regenerative cooling channels", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, In Press, Corrected Proof, Available online 19 June, Vol. 19, 2013.
- [11]. Crynes B. L., Albright L. F. and Tan, L. F., "Thermal cracking, encyclopedia of physical science and technology", 3<sup>rd</sup> ed., Vol. 16, pp. 613-626, 2002.
- [12]. Albright L. F. and Marek J. C., "Coke formation during pyrolysis: roles of residence time, reactor geometry, and time of operation", Ind.Chem.Eng.Res. 27(55), pp. 743-751, 1988.
- [13]. Albright L. F. and Marek J. C., "Analysis of coke produced in ethylene furnaces: insights on process improvements", Ind.Chem.Eng.Res., 27(55), pp. 751-755, 1988.
- [14]. Rahimpour M. R., Jafari M. and Iranshahi D., "Progress in catalytic naphtha reforming process: A review", Applied Energy, 109, Vol. 109, pp. 79-93, 2013.
- [15]. Brown A. M. and Hill M. P., "Coke Formation on Metal Surfaces", ACS Symposium Series. 112, pp.193-222, 1982.
- [16]. Salari D., Niaei A. Towfighi J., Panahi P. and Nabavi R., Investigation of coke deposition & coke inhibition by

- organosulfur compounds in the pyrolysis on naphtha in the jet stirred reactor system*, Iran. J. Chem. Eng., 2, pp. 39-50, 2005.
- [17]. Chunfei Wu, Williams P.T., "Investigation of coke formation on Ni-Mg-Al catalyst for hydrogen production from the catalytic steam pyrolysis-gasification of polypropylene", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 96, Issues 1-2, pp. 198-207, 2010.
- [18]. Wang, J., Reyniers, M.F., and Marin, G.B., "Influence of Dimethyl Disulfide on Coke Formation during Steam Cracking of Hydrocarbons", Ind.Eng.Chem.Res., 46, pp. 4134-4148, 2007.
- [19]. Jianxin Z., Hong X., Xiaojian L. and Xiang L., "Influence of the SiO<sub>2</sub>/S coating and sulfur/phosphorus-containing coking inhibitor on coke formation during thermal cracking of light naphtha", Fuel Processing Technology, 104, Vol. 104, pp. 198-203, 2012.
- [20]. Wang, J., *Influence of additives on coke formation during steam cracking*, Universiteit Gent Faculteit Ingenieurswetenschappen Vakgroep hemische roceskunde en Technische Chemie Laboratorium voor Petrochemische Techniek, 2006.
- [21]. Cai H., Krzywicki A., Oballa M. C., "Coke formation in steam crackers to ethylene production", Chem. Eng. Process., 41, pp. 199-214, 2002.
- [22]. Albright L. F. and Crynes L. L., "Pyrolysis of propane in tubular flow reactors. kinetics and surface effects", Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 8, pp. 25-30, 1969.
- [23]. Sacco, A., and Caulnare, J. C., "Coke Formation on Metal Surface", Am.Chem.Soc., 202, pp. 92-107, 1982.
- [24]. Reed L. E., "The effects of sulfur compounds and phillips antifoulants in ethane pyrolysis", ACS Symposium Series., 40, pp. 564-605, 1995.
- [25]. Idem R., Katikaneni S., and Bakhshi N., "Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and Absence of steam", Energy & Fuels., 10 (6), pp. 1150-1162, 1996.
- [26]. Sadrameli S. M. and Green A. E. S., "Systematics and modeling representation of naphtha thermal cracking for olefin production", J.Anal.Appl.Pyrolysis., 73, pp. 305-313, 2005.
- [27]. Nageswara R. P., and Kunzru D., "Thermal cracking of JP-10: kinetics and product distribution", Anal. Appl. Pyrolysis., 76(2), pp. 154-160, 2006.
- [28]. Reyniers M. F., and Froment G. F., "Influence of metal surface and sulfur addition on coke deposition in the thermal cracking of hydrocarbons", Ind.Eng.Chem., 34, pp. 773-785, 1995.
- [29]. Mohamadalizadeh A., Towfighi J. and Karimzadeh R., "Modeling of catalytic coke formation in thermal cracking reactors", J.Anal.Appl.Pyrolysis, 82(1), pp. 134-139, 2008.