



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

ساخت پایلوت نیمه صنعتی کوره جهت تولید ترکیبات گوگردی

عرفان زیاری فر^۱ - رهبر رحیمی^۲

۱ دانشگاه سیستان و بلوچستان

۲ دانشگاه سیستان و بلوچستان

Ziarifar@akpc.ir , rahimi@hamoon.usb.ac.ir

چکیده:

یکی از مواد شیمیایی گرانبه‌ای مصرفی در واحد الفین پتروشیمی امیر کبیر ماده دی متیل دی سولفاید یا به اختصار دی ام دی اس میباشد از بدو راه اندازه‌گیری پتروشیمی تا کنون ماده گرانبه‌ای D.M.D.S استفاده میشده که این ماده از کشور فرانسه تامین میشود طریقه کار این ماده به این نحو است که این ماده در درون لوله‌های حرارتی به ماده H₂S تبدیل میشود البته باید توجه داشت که با توجه به حساسیت کویل سیستمها یا همان لوله‌های حرارتی کوره‌های الفینی اگر هر گونه ترکیب ناخالصی که غیر از ماده H₂S در کوره‌ها بوجود آید باعث صدمات جدی و جبران ناپذیر در کوره‌ها میشود قیمت خرید این ماده ۲,۷ یورو در تاریخ اسفند ۹۲ بوده است در این مقاله سعی بر شناخت سینتیک ماده خارجی در مرحله اول و نحوه کارکرد آن میشود و در مرحله بعدی سعی بر ساخت راکتوری میشود که بتواند از ماده مشابه DSO ماده H₂S مورد نیاز را تامین نماید.

کلمات کلیدی: پایلوت راکتور، دی ام دی اس، کویل گرمایی، مدلسازی، صرفه جویی انرژی



1 مقدمه

1.1 صنایع پتروشیمی

واژه‌ی پتروشیمی از دو کلمه "پترول" و "شیمی" ترکیب شده و معنی لغوی آن مواد شیمیایی حاصله از نفت است. این واژه برای اولین بار در ۱۹۴۲، توسط عده‌ای از سازندگان مواد شیمیایی، برای تبلیغات به کار برده شد. به طور کلی مواد پتروشیمی، آن گروه از محصولات شیمیایی هستند که از طریق تغییر شکل یافتن یا فعل و انفعالات قسمتی از هیدروکربورهای نفت یا گاز طبیعی با سایر مواد تهیه می‌شوند. محصولات پتروشیمی دارای موارد استعمال عمومی و صنعتی متعدد از قبیل پارچه (نایلون)، دارکرون، پشم و پنبه مصنوعی (لوازم الکتریکی، کودهای شیمیایی، حلال‌ها، مواد پاک‌کننده و غیره) است. محصولات پتروشیمی صنایع پتروشیمی را می‌توان به سه دسته مشخص تقسیم کرد:

۱- محصولات اصلی مانند اتیلن، پروپیلن، گوگرد، بنزین، آمونیاک و غیره. این محصولات پایه و اساس محصولات متعدد دیگر پتروشیمی را تشکیل می‌دهد.

۲- محصولات میانی که از محصولات اصلی تولید شده و مواد اولیه کارخانه‌های تولیدکننده محصولات نهایی را تشکیل می‌دهند. مانند پلی‌کلرووینیل (پی‌وی‌سی)، ملامین و...

۳- محصولات نهایی که برای ساختن لوازم و ابزار مورد مصرف صنایع و عموم مردم به کار می‌روند، مانند الیاف مصنوعی، اشیای پلاستیکی، لاستیک، کودهای شیمیایی و غیره.

موارد استعمال و اهمیت جهانی محصولات پتروشیمی امروزه زندگی بدون محصولات پتروشیمی را بسیار مشکل است (1).

البته باید توجه داشت که این نوع از محصولات از حجم تولید کمتری برخوردار بوده و تنها در صورت تولید در مجتمع پتروشیمیایی «با نام تجاری شناخته شده» و با استفاده از «تکنولوژی مناسب و معتبری می‌توانند ارزش افزوده بالاتری را ایجاد نمایند» (1).



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

1.2 مواد اولیه و موارد استفاده از صنایع پتروشیمی:

خوراک صنایع پتروشیمی از محصولات جانبی حاصل از استخراج نفت خام، نظیر میعانات گازی و یا محصولات جانبی پالایشگاه‌ها از قبیل نفتا و اتان استحصالی از گاز طبیعی تامین می‌شود و محصولات آن به عنوان ماده اولیه بسیاری از صنایع پایین دستی نظیر صنایع نساجی، آرایشی، شوینده‌ها، رنگ و رزین و حلالها، کود و سموم کشاورزی، لاستیکها، کفش، بسته بندی (به ویژه محصولات غذایی و دارویی و ...) مورد مصرف قرار می‌گیرد.

- نفت و مشتقات آن نه تنها در تامین نیازهای انسان در زمینه سوخت، انرژی و الیاف نقشی بنیادی دارند، بلکه موجب پیدایش و توسعه صنایع دیگری از قبیل موارد به شرح زیر گردیده اند:

- همزمان با پالایش نفت خام، کاربرد موتورهای درون سوز نیز جنبه عمومی به خود گرفت و میلیونها ماشین بنزین سوز به بازار عرضه شد.

- امروزه فرآورده های نفتی علاوه بر مصرف در زمینه سوخت و سائل نقلیه، روغن موتور و غیره در تهیه بسیاری از قطعات مورد نیاز ساخت وسائط نقلیه، نقش ارزنده ای دارند و تلاش بر این است تا بدنه اتومبیل را نیز از مواد پلاستیکی که آنها را می توان از پلیمریزاسیون ترکیبات نفتی تولید نمود، ایجاد کنند. ماده شیمیایی دی ام دی اس در واحد القین پتروشیمی امیر کبیر مورد استفاده قرار میگیرد. پتروشیمی امیر کبیر با تولید سالانه ۷۰۰ هزار تن انواع پلی اتیلن سبک، سبک خطی و سنگین، مواد اولیه مورد نیاز در صنایع پایپین دستی (پایپ، فیلم و ...) و همچنین تولید سالانه ۲۰ هزار تن بوتن-۱ به عنوان کوپلیمر مصرفی و محصول بوتادین به میزان ۵۱ هزار تن بزرگترین تولید کننده مواد پلی اتیلنی در ایران و دومین تولید کننده بزرگ مواد پلی اتیلنی در خاورمیانه بعد از ساییک عربستان میباشد.

1.3 معرفی شرکت پتروشیمی امیر کبیر

شرکت ملی صنایع پتروشیمی به منظور سرعت بخشیدن به فعالیتهای اجرائی طرح های توسعه صنایع پتروشیمی و استفاده از مشارکت و سرمایه گذاری داخلی و خارجی اقدام به تأسیس شرکت پتروشیمی امیر کبیر (سهامی عام) به عنوان مجری طرحهای در دست اجرا نمود. در این راستا در اردیبهشت ۱۳۷۷،



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

شرکت پتروشیمی امیرکبیر به عنوان مجری طرح الفین ششم انتخاب شد. طرح الفین ششم از طرح‌های مصوب برنامه پنج ساله دوم شرکت ملی صنایع پتروشیمی محسوب می‌شد.

۱.۴ چگونگی عملکرد کوره‌های الفینی

واکنشهای گرمایی شکست حرارتی ئیدروکربنها درون لوله‌های طولی که بطورعمودی درون محفظه کوره قرار گرفته اند با دریافت حرارت از مشعلهای کوره انجام می‌گیرند و در حقیقت کوره راکتور شکست حرارتی قلب یک سیستم پیرولیز است. خوراک و بخار (بعنوان رقیق کننده) قبل از ورود به راکتور پیش گرم شده و پس از یکی شدن وارد راکتور می‌شوند. کوره شکست حرارتی از سه قسمت جابجایی، تشعشع و دودکش تشکیل شده است. در این پتروشیمی بیشترین حد مجاز برای افزایش دما تا از تشکیل زود هنگام کک جلوگیری شود طبق استناد به مرجع [4] دمای ۸۶۰ درجه سانتیگراد میباشد حال باید دید در چه دمایی میتوان تولید اتیلن و پروپیلن را بهینه کرد بطوریکه سیستم سود دهی نیز داشته باشد. (۵)
در کوره‌ها گرمایش خوراک هیدروکربنی باعث شکستن زنجیره‌های طولانی هیدروکربنی شده و زنجیره‌های کوتاهتر تولید می‌کند که این زنجیرها در اثر واکنش، مولکول‌های اشباع نشده تشکیل می‌دهند.

۲ مطالعه نقش تزریق ماده شیمیایی دی‌ام‌دی‌اس در کوره‌ها و مطالعه تئوری پیرامون نحوه جایگزینی آن

ساخت راکتور پیش تبدیل DSO به Agent‌های مورد نیاز برای Passive کردن سطوح داخلی لوله‌های کوره الفین و نصب آزمایشی آن بر یکی از کوره‌های الفین در شکل 1 آمده است. یکی از تاثیرات تزریق D.M.D.S جلوگیری از کک زایی داخل لوله‌های حرارتی می‌باشد عملیات شکست حرارتی (کراکینگ) که در راکتورهای شکست حرارتی انجام می‌شود سبب بوجود آمدن مقدار قابل توجهی کک می‌شود و شناخت مکانیسم تشکیل این مواد کمک شایانی در بهینه‌سازی سیستم خواهد داشت زیرا تشکیل کک در کویل سیستمهای یک راکتور حرارتی باعث کاهش راندمان تبدیل خوراک به محصول گرانبها و حتی توقف کل کوره میشود که خسارت هنگفتی را به سیستم وارد می‌نماید. (۶)

در واحد الفین یکی از مهمترین قسمتهای بخش گرم قسمت تزریق ماده شیمیایی D.M.D.S در کوره‌ها است که شامل پمپ تزریق D.M.D.S و سیستم مربوط به آن می‌باشد پمپهای این قسمت از اهمیت بسیار بالایی برخوردارند و پمپهای این قسمت در کنار مبدلهای حرارتی از مهمترین تجهیزات واحد الفین محسوب می‌شوند بررسی‌هایی که روی پمپها و مبدلها در واحد الفین انجام شده است خود حاوی نکات مهمی از تاثیر گذاری این تجهیزات قسمت الفین بر دیگر قسمتهای واحد دارد. (۶)



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶ www.Koureh.ir

به خوراک ورودی به کوره‌ها قبل از ورود به کویلها یا لوله‌های حرارتی ماده‌ای شیمیایی به نام دی‌ام‌دی اس تزریق می‌شود که تزریق این ماده سبب کاهش تولید CO یا همان سم کاتالیست می‌شود که برای سیستم بسیار مضر می‌باشد مقادیر تزریق D.M.D.S و مقادیر CO اندازه‌گیری شده در سیستم در جدول زیر آمده است:

D.M.D.S Injection(Kg/Hr)	Co(P.P.M)
1	1800
2	1760
3	1600
4	1530
5	1420
6	1200
7	990
8	973
9	820
10	770
11	654

جدول 1: مقادیر تزریق D.M.D.S و مقادیر CO اندازه‌گیری شده

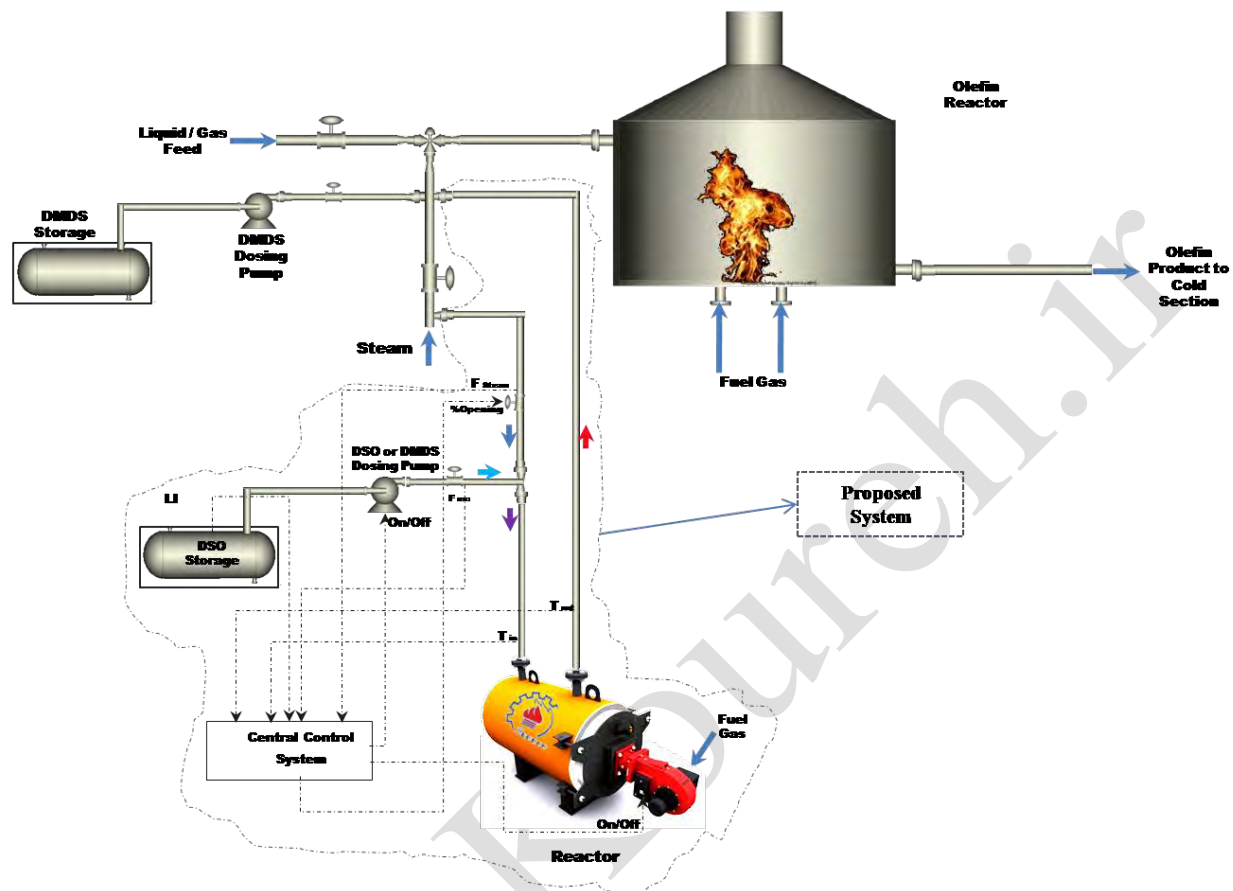


چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶



شکل (۱): نمایشی از نحوه تعامل این سیستم با واحد الفین

۳ سابقه انجام پژوهش

با توجه به بررسی‌های انجام شده، این پروژه در هیچ مجتمع پتروشیمی در داخل و خارج از کشور انجام نشده است و فقط مسائلی نظیر بدست آوردن سینتیک واکنشهای مربوطه مطرح می‌باشد.

۴ نقش دی ام دی اس و تعریف مسئله

ترکیبات گوگردی به منظور فرآیند کک زدایی در کوره‌های الفین مورد استفاده قرار می‌گیرد. مکانیزم کک زدایی در این کوره بر مبنای تبدیل ترکیبات گوگردی و تبدیل (تخریب) آن به رادیکالهایی نظیر \dot{S} ، $\dot{S}-H$ و مشابه آن می‌باشد. بطوریکه زمانی که خود خوراک الفین ترش باشد و یا دارای ترکیبات گوگرد دار نظیر مرکپتان‌ها باشد، نیز به تزریق ترکیبات گوگردی مرتفع شده و



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

یا مصرف آن کاهش می‌یابد. از آنجا که خوراک‌های گازی اغلب بصورت گاز تصفیه شده تامین می‌گردند، بنابراین عاری از ترکیبات گوگردی می‌باشند و در این کوره‌ها می‌بایست تزریق ترکیبات گوگردی انجام گیرد. ماده DMDS از نظر مقدار گوگرد غنی می‌باشد. قریب به ۶۸ درصد این ماده از گوگرد تشکیل شده است. فراریت این ماده نسبت به سایر مواد نظیر مرکپتان کمتر بوده و بصورت ماده، قابل جابجایی است. درصد گوگرد بالا هزینه حمل و نقل را آسان می‌نماید. از سوی دیگر شکست ملکولی DMDS در شرایط کوره‌های الفین مطلوب می‌باشد.

۵ اطلاعاتی پیرامون DSO

در حقیقت DSO شامل ترکیبات گوگردی از خانواده DMDS می‌باشد. ماده DSO تولیدی در پالایشگاههای گاز (حاصل از شیرین سازی LPG) حاوی حدوداً ۱۵ تا ۲۰ درصد DMDS، ۴۰ تا ۴۵ درصد DEDS (دی اتیل دی سولفید) و ۳۵ تا ۴۰ درصد EMDS (اتیل متیل دی سولفید) می‌باشد. علاوه بر موارد بالا شامل مرکپتان‌های سبک نیز می‌باشد. در صورتی که DSO عاری از آب و سود باشد، درصد تبدیل موادی نظیر DEDS و EMDS و مرکپتان‌ها، در حدود DMDS می‌باشد. حال باید سیستمی طراحی نمود تا بتوان از ماده DSO راندمانی مشابه ماده دی ام دی اس گرفت

۶ محاسبه مقدار مصرف سالانه ماده شیمیایی دی ام دی اس در پتروشیمی امیر کبیر

میزان مصرف DMDS در واحد الفین سالیانه ۱۰۰ تا ۱۲۰ تن می‌باشد که با اجرای این پروژه سالیانه حدود تقریباً یک میلیارد تومان صرفه اقتصادی به همراه خواهد داشت.

قیمت خرید ماده DMDS در تاریخ اسفند ۹۲، ۲٫۷ یورو بوده است در حالیکه قیمت ماده DSO موجود در داخل کشور بسیار پایینتر و در حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ تومان می‌باشد قابل ذکر است این ماده در بسیاری از پالایشگاههای گازی نظیر گاز جم به سمت فلر برای سوزاندن ارسال میگردد و میتوان با انعقاد قرارداد آن را رایگان یا بسیار ارزان تهیه نمود بر طبق بررسی های اولیه تخمین زده میشود حدوداً در برابر هر واحد DMDS حدوداً ۲ واحد DSO مورد نیاز می‌باشد بدین ترتیب در هر کیلوگرم جایگزینی معادل ۱۱۰۰۰ تومان صرفه اقتصادی تخمین زده می‌شود که مجموعاً حداقل معادل یک میلیارد تومان در سال خواهد شد.

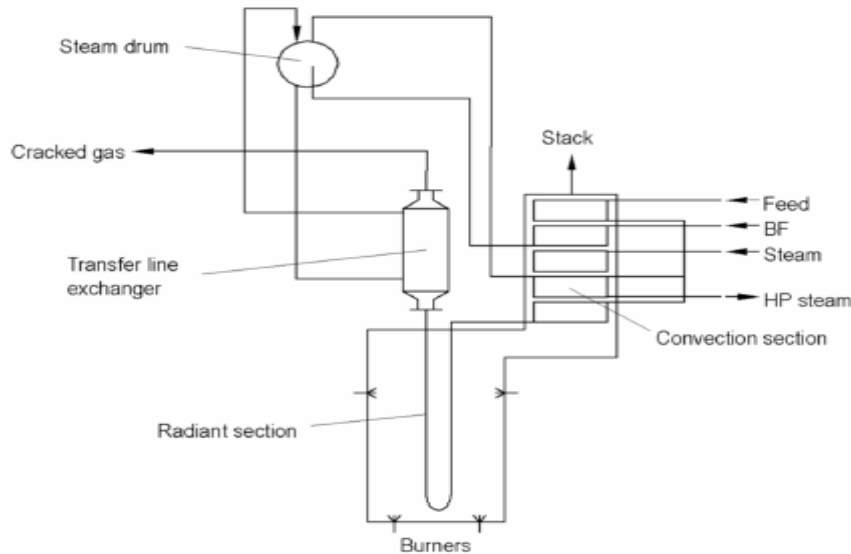


چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

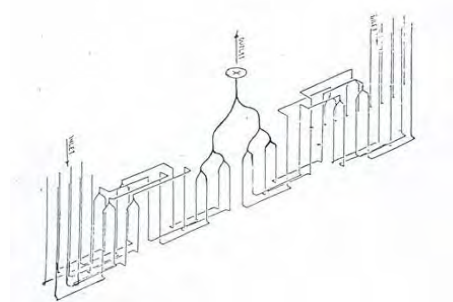


شکل ۲: تصویر شماتیک کوره های الفینی (دی ام دی اس داخل کویل سیستمهای کوره تزریق می شود)

۷ عوامل مهم در تولید الفین ها

۷,۱ دمای کویل سیستمها

عامل اصلی و تاثیر گذارترین عامل بر روی تولید الفینها دمای کویل سیستمها میباشد تیپ برنرها یکی از عوامل تاثیر گذار در انتشار یکنواخت گرادیان دمایی می باشد که با توجه به طراحی اولیه واحد قابل تغییر نیستند و نقش بسزایی در تولید ماده گرانتیتم اتلین ایفا می کنند(۴)





چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی‌کیما

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

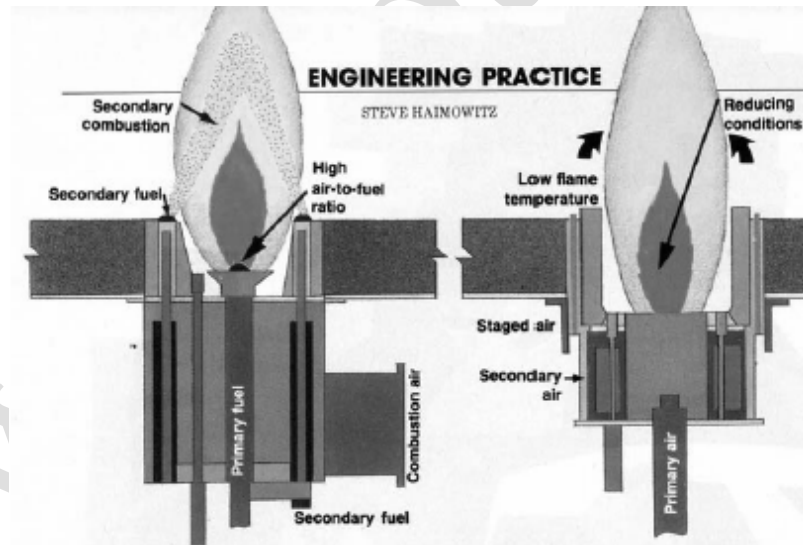
شکل ۳: تصویر کویل سیستم‌های یک کوره حرارتی

۷,۲ موقعیت و چیدمان برنرها

موقعیت و چیدمان برنرها (مشعل‌ها) در افزایش انتقال حرارت در نتیجه افزایش تولید محصول نقش بسزایی دارد. در صنایع به فرآیندهای انتقال حرارتی بسیار متعددی برمی‌خوریم که در صنایع پتروشیمی این فرآیندها از اهمیت بسیار بالایی برخوردارند. فرآیندهایی که باید به دقت پدیده‌های انتقال در آن مورد بررسی قرار گیرد (۷)

موقعیت مشعل‌های کف باید جهت تنظیم جریان هوا به مشعل‌های کف کوره به خوبی قابل کنترل باشند. فشار در محفظه آتش کوره باید کمتر از فشار بیرون باشد تا از خروج گازهای سوخته شده از طریق سوراخ‌های روزنه کوره پیشگیری شود. اگر فشار بیش از حد پایین بیاید، هوا ممکن است به داخل کوره نفوذ کند و بازده حرارتی را کاهش دهد.

بنابراین کوره باید تا حد امکان در درفت (draft) حداقل عمل نماید تا زمانی که درفت در قوس کوره به جریان فلوگاز واقعی و پروفیل دمایی بخش جابجایی، وابسته باشد، باید کنترل شود.



شکل ۴) شکل ظاهری یک برنر (مشعل) راکتور شکست حرارتی



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی‌های شیمیایی

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

هر باکس تشعشع کوره‌ها شامل مشعلهای کف و بدنه می‌باشد 60 درصد حرارت باکس توسط برنرهای کف و 40 درصد مابقی توسط مشعلهای بدنه بدست می‌آید.

۷,۳ ترکیب خوراک

ترکیب خوراک اثر مستقیمی بر تولید محصول دارد بطوریکه خوراک گازی بیشترین میزان بازده یعنی تولید اتیلن و پروپیلن را دارد خوراک گازی کوره‌های الفینی اتان می‌باشد و خوراک‌های به نسبت ارزان قیمت تر از سایر خوراکها نیز می‌باشد. هر چقدر میزان خوراک مایع بیشتری به کوره‌ها تزریق گردد میزان تولید محصولات فرعی بیشتر می‌باشد در ذیل تعداد واکنشهای خوراک ورودی به کوره‌ها آمده است

جدول ۲: تعداد واکنشهای خوراک ورودی به کوره‌ها

Component	Number of reaction
Ethane	۲۶۲
Propane	۴۶۵
Butane	۶۹۶
Pentane	۱۰۳۶
Hexane	۱۴۱۹
Heptane	۱۸۷۷
Octane	۲۴۱۹
Nonane	۳۰۰۱
Decane	۳۷۰۳

۸ نتیجه



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Koureh.ir

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

هدف این مقاله جایگزینی مناسب DMDS مورد استفاده در کوره الفینی با ماده ارزان قیمت و موجود در داخل کشور و کاهش هزینه‌های سربار شرکت پتروشیمی امیرکبیر بوده که در این پروژه پایلوت کوچک صنعتی تهیه خواهد شد که بتوان از آن در یک کوره بجای تزریق DMDS از DSO بهره برد. این مقاله گزارشات لازم برای ساخت این کوره جدید را ارائه نموده که برای اولین بار در ایران و خاورمیانه ساخته خواهد شد.

منابع

(۱) آشنایی با انواع پلیمر و رزین ([HTTP://WWW.SHIMI.BLOGFA.COM/POST-112.ASPX](http://www.shimi.blogfa.com/post-112.aspx))

(۲) تجزیه و تحلیل صنایع پتروشیمی ۲ (موسسه حسابرسی سازمان بازنشستگی - دفتر مطالعات و تحقیقات و سرمایه گذاری)



چهارمین کنفرانس مشعل و کوره های صنعتی

تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ هجری: هم اندیشان انرژی کیمیا

تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶ www.Koureh.ir

(۳) سایت پتروشیمی امیر کبیر (WWW.AKPC.IR)

(۴) دستورالعمل شرکت سازنده الفین پتروشیمی امیر کبیر (لینده آلمان)

(۵) محمد باقر احمدی "مدلسازی تشکیل رسوب" پایان نامه کارشناسی ارشد - دانشگاه آزاد ماهشهر - پاییز

(۶) **Study of the Mechanism of coke formation in Amir kabir petrochemical complex (olfin plant), Erfan Ziarifar, Soroush Zarin Abadi, Maryam Hosseini, Mohamad Abdideh/ conference of research in chemistry and nanotechnology /2009// dourod /Iran**

(۷) پدیده های انتقال تالیف برد، استوارت، لایت فوت - ترجمه عرفان زیاری فر، سروش زرین آبادی / دانشگاه

آزاد اهواز / ۱۳۸۸

WWW.Koureh.ir