

# بررسی فرایندها و آکنه‌های مورد استفاده در جداسازی مونومر استایرن و اتیل بنزن

حامد شکرکار، امین سالم\*

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی

پیام‌نگار: salem@sut.ac.ir

## چکیده

رقابتهای جهانی بر سر تولید مونومر استایرن، تحول عمیقی را در تولید و احداث واحدهای مربوط به مونومر استایرن، به علت کاربردهای فراوان آن در صنعت لاستیک سازی، شاهد بوده اند. این امر به نوبه خود، منجر به افزایش چشمگیر ظرفیت تولید مونومر استایرن شده است به طوری که مطالبات و ظرفیتهای موجود برای تولید استایرن، هنوز هم رو به افزایش است. فناوری گوناگونی برای تولید مونومر استایرن وجود دارد. از مهمترین آنها می‌توان به فناوری (ای بی بی لوموس/یو ا پی)، فناوری (ای پی آی یورپا)<sup>۲</sup>، فناوری (شو استون و ویستر بجر)<sup>۳</sup> که از هیدروژن زدایی اتیل بنزن استفاده می‌کنند و نیز فناوری هیدروپروکسیداسیون اتیل بنزن اشاره کرد. در این تحقیق، فناوری مربوط به هیدروژن زدایی اتیل بنزن مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس گونه‌های مختلف آکنه‌های مورد استفاده در جداسازی مونومر استایرن و اتیل بنزن و مزایای آنها در مقایسه با ستونهای سینی دار بررسی می‌گردد. طبق تحقیقات بعمل آمده، حدود ۷۰٪ کل ظرفیت برجهای تقطیر مربوط به جداسازی مونومر استایرن و اتیل بنزن را آکنه‌های ملایک تشکیل می‌دهند. آکنه‌های مکس پک، سولزر BX و انتالوکس در رده‌های بعدی قرار دارند.

**کلمات کلیدی:** مونومر استایرن، اتیل بنزن، جداسازی، برج آکنده، برج سینی دار، فناوری تولید مونومر استایرن، آکنه

## ۱- مقدمه

مونومر استایرن چهارمین ماده با ارزش شیمیایی است که به طور گسترده در جهان و در مقیاس صنعتی تولید می‌شود. این ترکیب به طور عمده برای بیش از ۵۰ سال در واحدهای مختلف تولید شده و در طول این مدت، به علت افزایش روزافزون اهمیت این ماده، سعی شده است تا پیشرفتهایی در واحدهای کلیدی تولید این محصول (راکتورها و برجهای تقطیر مربوط به این واحد)

## صورت گیرد [۱].

در سالهای قبل، ظرفیت تولید واحدهای مونومر استایرن - اتیل بنزن به طور متوسط ۲۰۰۰۰۰ تن در سال در نظر گرفته می‌شد در حالی که امروزه، ظرفیت واحدهای مورد احداث بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن در سال در نظر گرفته شده و طراحی می‌شود که این خود بیانگر افزایش مطالبات و نیازمندیها نسبت به این ترکیب می‌باشد [۲]. این ترکیب در کشورهای مختلف جایگاه مناسبی برای خود پیدا کرده است به طوری که در کشور آمریکا بیست و یکمین ماده با ارزش شیمیایی است که به طور گسترده تولید می‌شود و به مصارف

- 1- ABB Lummus/Uop
- 2- EPI Europa
- 3- Shaw Stone & Webster Badger

به روش هیدروژن زدایی از سه بخش اصلی تشکیل می‌شوند:

الف: سنتز اتیل بنزن از بنزن و اتیلن.

ب: هیدروژن زدایی از اتیل بنزن.

ج: مرحله تکمیل کننده<sup>۳</sup> تولید استایرن (خالص سازی و جداسازی).

در شکل (۱) نمودار نمادین ساده شده مربوط به این فرایند ارائه شده است.

تمام فناوری‌های ارائه شده برای تولید مونومر استایرن براساس این سه مرحله شکل می‌گیرد. تنها تفاوت آنها در به‌کارگیری عواملی مانند تزریق مستقیم یا غیر مستقیم بخار، استفاده از کاتالیزگرهای گوناگون، به‌کارگیری انرژی به روشهای گوناگون و نیز استفاده از بسترهای مختلف آکنه یا برجهای سینی‌دار است [۵]. در این قسمت سه مورد از رایج‌ترین فناوریها ارائه می‌گردد.

## ۲-۱ فناوری (ای بی بی لوموس/یو ا پی)

این فناوری دو نوع واحد عملیاتی را شامل می‌شود:

۱- واحدهای عملیاتی دربرگیرنده انجام واکنش

۲- واحدهای عملیاتی مربوط به جداسازی.

فناوری مذکور به دو قسمت تقسیم بندی می‌شود:

۱- قسمت مربوط به تولید اتیل بنزن.

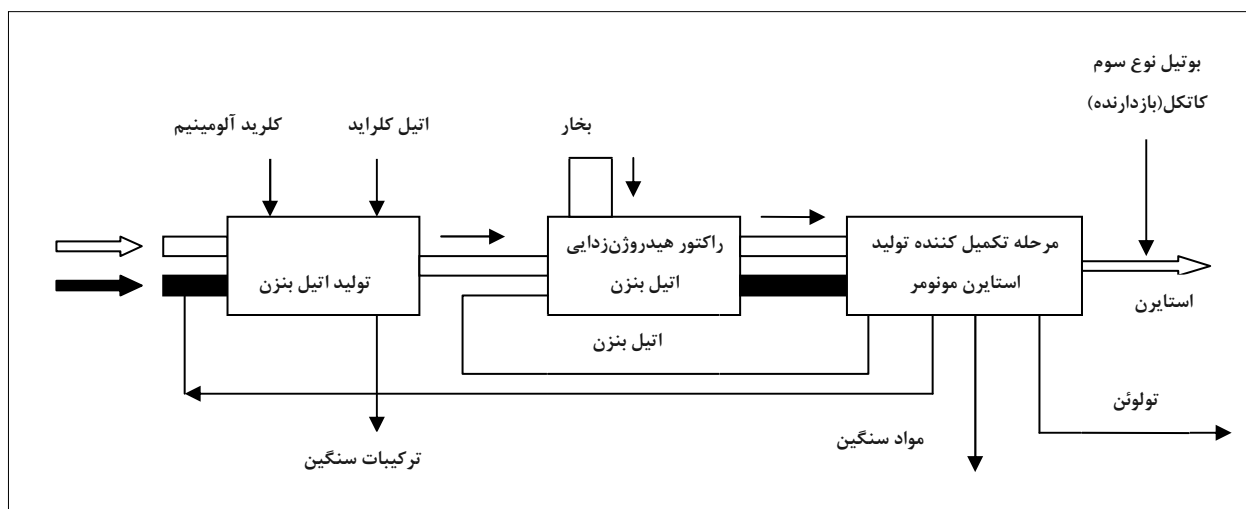
۲- قسمت مربوط به هیدروژن زدایی اتیل بنزن.

داخلی و خارجی جهت تولید محصولات مختلف می‌رسد و نه کمپانی در کشور آمریکا وجود دارد که وظیفه تولید مونومر استایرن را بر عهده دارند [۳].

طبق آمار، مصرف کلی استایرن برای تولیدات مختلف صنعتی در سال ۲۰۰۴ حدود ۲۴ میلیون تن تخمین زده شده است. ظرفیت تولید مونومر استایرن و نیازمندیها نسبت به این ترکیب در کشورهای آمریکا، ژاپن و کشورهای اروپای غربی بالاست و اهمیت این ماده با ارزش در کشورهای کره جنوبی، تایوان و چین نیز در حال افزایش است. چنین انتظار می‌رود که ظرفیت تولید مونومر استایرن تا سال ۲۰۱۰ بر رشد نیازمندیها نسبت به این محصول پیشی بگیرد که این منجر به افت ظرفیت تولید این ماده به علت کاهش تقاضای نسبی خواهد شد [۲].

## ۲-۲ فرایندهای مورد استفاده برای تولید مونومر استایرن

بمنظور تولید مونومر استایرن، به طور عمده از دو نوع فرایند استفاده می‌شود: ۱- هیدروژن زدایی<sup>۱</sup> اتیل بنزن، ۲- هیدروپروکسیداسیون<sup>۲</sup> اتیل بنزن. تقریباً ۹۰٪ مونومر استایرن تولید شده، از فرایندهای هیدروژن زدایی اتیل بنزن حاصل می‌شود. مهمترین علت رایج بودن فرایند هیدروژن زدایی اتیل بنزن، سهولت انجام پذیری و اقتصادی بودن آن است [۴]. تمام فناوری موجود برای تولید مونومر استایرن



شکل ۱- نمودار نمادین مربوط به مراحل تولید استایرن [۵].

1. De hydrogenation
2. Hydroperoxidation
3. Finishing Stage

شکل (۲) قسمت مربوط به تولید اتیل بنزن را نمایش می‌دهد. فرایند ارائه شده در این قسمت، شامل ۲ مقطع است: مقطع

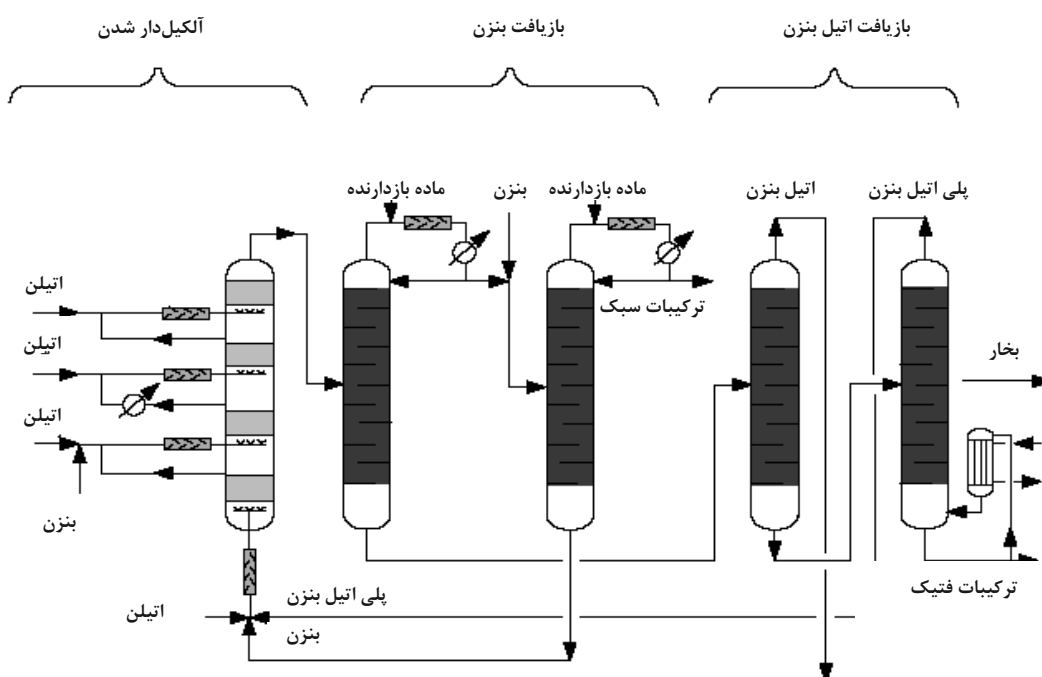
آلکیل دار شدن<sup>۱</sup> و مقطع تقطیر.

**مقطع آلکیل دار شدن:** در مقطع آلکیل دار شدن، اتیلن با بنزن در یک راکتور کاتالیزی ثابت بستر واکنش<sup>۲</sup> می دهد. قسمتی از خوراک اتیلن از بالای هر بستر کاتالیز تزریق می شود. بنزن نیز قبل از اختلاط با اتیلن ورودی به اولین بستر کاتالیز، حرارت داده می شود [۱].

**مقطع تقطیر:** این مقطع از دو قسمت بازیافت بنزن و اتیل بنزن تشکیل شده است. از آنجا که اتیل بنزن از سه نقطه از برج تزریق می شود، این مقطع معمولاً ۳ یا ۴ ستون تقطیر را شامل می شود. طبق روش کوئینچ، تقریباً بطور کامل مصرف می شود. محصول خروجی از بالای اولین برج تقطیر مربوط به بخش بازیافت بنزن، یعنی، بنزن واکنش نداده است. این جریان وارد برج تقطیر دوم این قسمت می گردد و در نهایت، به راکتور مربوط به واکنش بنزن و

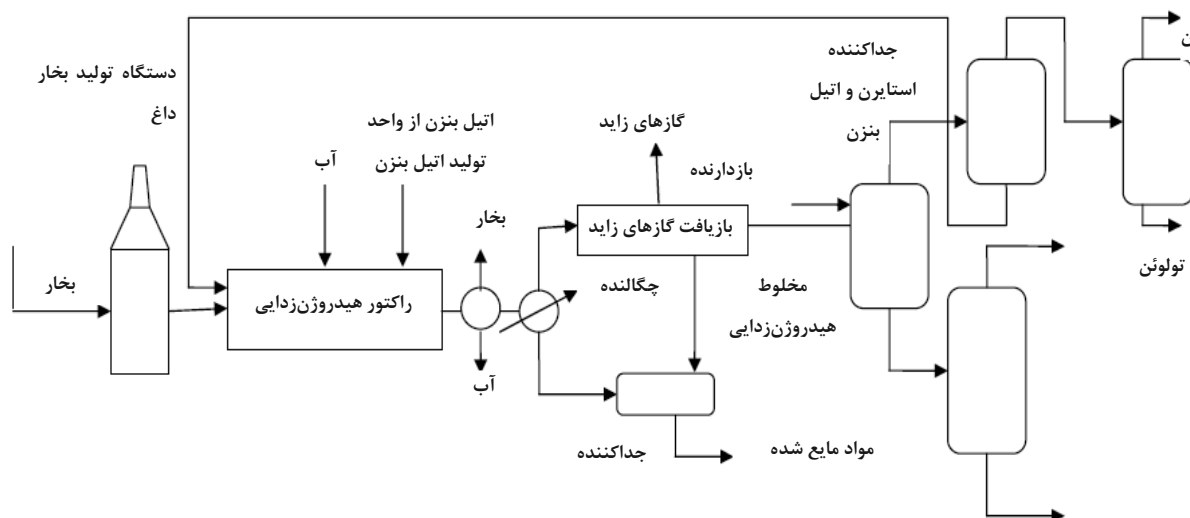
اتیلن بازگردانده می شود. محصول پایین برج نیز به اولین ستون تقطیر مربوط به بخش بازیافت اتیل بنزن فرستاده می شود که در این ستون اتیل بنزن به صورت مایع از بالای برج بازیافت می گردد و به سوی راکتور مربوط به هیدروژن زدایی فرستاده می شود. محصول ته این برج نیز به ستون مربوط به بازیافت پلی اتیل بنزن (PEB) فرستاده می شود. پلی اتیل بنزن از قسمت بالای ستون و برای تبدیل به اتیل بنزن، به راکتور مربوط به بخش آلکیل دار شدن فرستاده می شود. محصول پایین برج بازیافت پلی اتیل بنزن، به طور عمده ترکیبات دی فنیل می باشد که از جریان فرایند به صورت جریان پس ماند خارج می شوند [۱].

در شکل (۳) قسمت مربوط به تولید مونومر استایرن ارائه شده است. فرایند ارائه شده در این قسمت، ۲ مقطع را شامل می شود: مقطع راکتوری و مقطع تقطیر.



شکل ۲- نمودار نمادین قسمت مربوط به تولید اتیل بنزن [۱]

1. Alkylation
2. Fixed Bed



شکل ۳- فرایند مربوط به تولید مونومر استایرن از طریق فناوری لوموس [۱]

(تولوئن- بنزن) می‌شود. اتیل بنزن بازیافت شده، دوباره به واحد دی هیدروژناسیون اتیل بنزن بر گردانده می‌شود. مواد بازدارنده به برج جداسازی مونومر استایرن افزوده می‌شوند تا از پلیمر شدن استایرن جلوگیری کنند. از مهمترین این مواد می‌توان به استایرکس و DNBP در حد ۵-۱۰ ppm اشاره کرد. انرژی مورد نیاز واکنش هیدروژن زدایی اتیل بنزن بوسیله بخار فوق داغ<sup>۱</sup> به در دمای  $720^{\circ}\text{C}$  تامین می‌شود. این جریان بخار، همراه با اتیل بنزن بخار شده به یک راکتور کاتالیزی ثابت بستر فرستاده می‌شود. کاتالیزگر پایه، اکسید آهن است که شامل اکسید کروم و ترکیبات پتاسیم ( $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) به عنوان پیش برندگان واکنش می‌باشد. بخار فوق داغ دمای مورد نیاز واکنش را که بین  $620^{\circ}\text{C}$  و  $550^{\circ}\text{C}$  می‌باشد در سرتاسر راکتور تامین می‌کند. تبدیل اتیل بنزن، ۶۰ تا ۶۵ درصد و انتخاب پذیری این واکنش نسبت به استایرن ۹۰٪ است. محصولات جانبی این واکنش، تولوئن، بنزن و هیدروژن می‌باشند. محصولات خروجی از راکتور هیدروژن زدایی باید به سرعت سرد شوند تا بدین گونه از پلیمر شدن جلوگیری شود. قبل از کنده شدن محصولات خروجی از راکتور، در اثر تغییر ناگهانی در شرایط جریان، هیدروژن، جدا می‌شود و به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد (سوخت دیگ بخار). استایرن در ۴ یا ۵ ستون سینی دار تقطیر می‌شود و در نهایت، مونومر استایرن خالص با خلوص ۹۹/۷٪ تولید می‌گردد [۱].

- **بخش راکتوری فرایند:** اتیل بنزن تولید شده در حضور بخار و در یک راکتور کاتالیزی ثابت بستر توسط هیدروژن زدایی به مونومر استایرن تبدیل می‌شود. واکنش هیدروژن زدایی در فشار پایین صورت می‌گیرد. در این واکنش، تولوئن، بنزن و برخی ترکیبات سبک نیز به عنوان محصول جانبی تشکیل می‌شوند. واکنش انجام گرفته در داخل این راکتور، گرماگیر است که گرمای واکنش بوسیله بخار تزریق شده به راکتور آدیباتیک تامین می‌شود. جریان خروجی از راکتور که دمای بالایی دارد وارد تبادله حرارتی می‌شود و تبادل گرمایی صورت می‌گیرد. در این راستا مقداری بخار نیز تولید می‌شود که در جریان فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرد. گازهای زاید که در جریان خروجی از راکتور وجود دارند، متراکم می‌شوند و توسط مقطع مربوط به بازیافت گازهای زاید، بازیابی می‌گردند. جریان بازیافت شده، به عنوان سوخت در دستگاه تولید بخار مورد استفاده قرار می‌گیرد. محصولات مایع خروجی از کنده‌سور و بخش مربوط به بازیافت گازهای زاید، به سوی جداکننده فرستاده می‌شوند که در آنجا فازهای آبی و هیدروکربنی از هم جدا می‌شوند.

- **بخش تقطیر فرایند:** مخلوط حاصل از هیدروژن زدایی وارد برج تفکیک کننده (مونومر استایرن - اتیل بنزن) می‌شود. محصول مونومر استایرن از زیر برج، و اتیل بنزن، بنزن و تولوئن از بالای برج خارج می‌شوند و وارد ستونهای بازیافت اتیل بنزن و تفکیک کننده

1. Superheat

## ۲-۲ فناوری (شو استون و وبستر بجر)

فناوری لوموس و بجر شبیه هم هستند. تفاوت آنها در نوع کاتالیزگرهایی است که برای واکنش‌های آلکیل‌دار شدن مورد استفاده قرار می‌گیرند. تفاوت دیگر آنها در نحوه استفاده از ستونهای تقطیر به شکل آکنده یا سینی‌دار و شرایط عملیاتی مورد استفاده در طول فرایند می‌باشد. در شکل (۴) فرایند بجر ارائه شده است. لازم به ذکر است که بخش مربوط به تولید اتیل بنزن شبیه فرایند لوموس است.

نسبت مولی بخار به اتیل بنزن در فرایندهای ارائه شده قدیمی‌تر (مانند لوموس)، حدود ۶ است و تبادلگرهای حرارتی مورد استفاده نیز از جنس فولاد ضد زنگ می‌باشند. طراحی‌ها می‌توانند به گونه‌ای باشند که در آنها نسبت بخار به خوراک، مقدار پایین‌تری باشد، که در این صورت، ذخیره انرژی بالاتری خواهیم داشت [۱] که در مجال این بحث نمی‌گنجد.

## ۳-۲ فناوری تولید مونومر استایرن توسط کمپانی

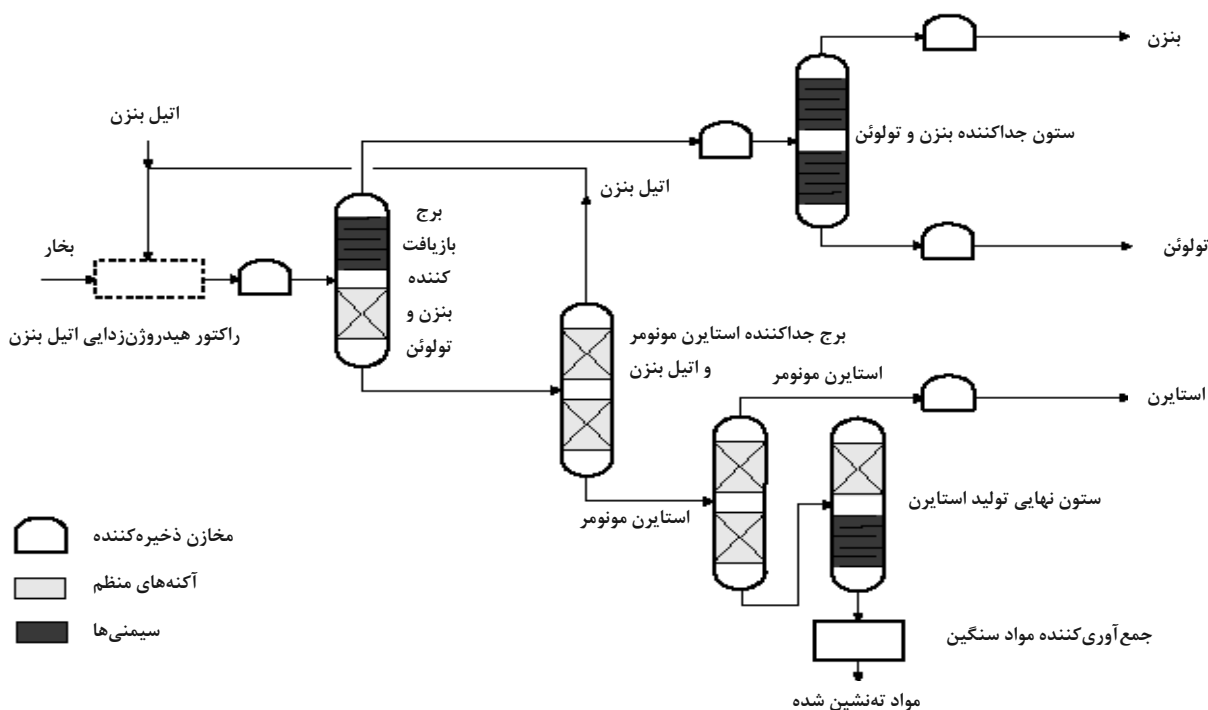
(پلیمری یورپا)<sup>۱</sup>

این فناوری نیز مانند سایر فناوری‌ها از ۳ قسمت اصلی تشکیل شده است:

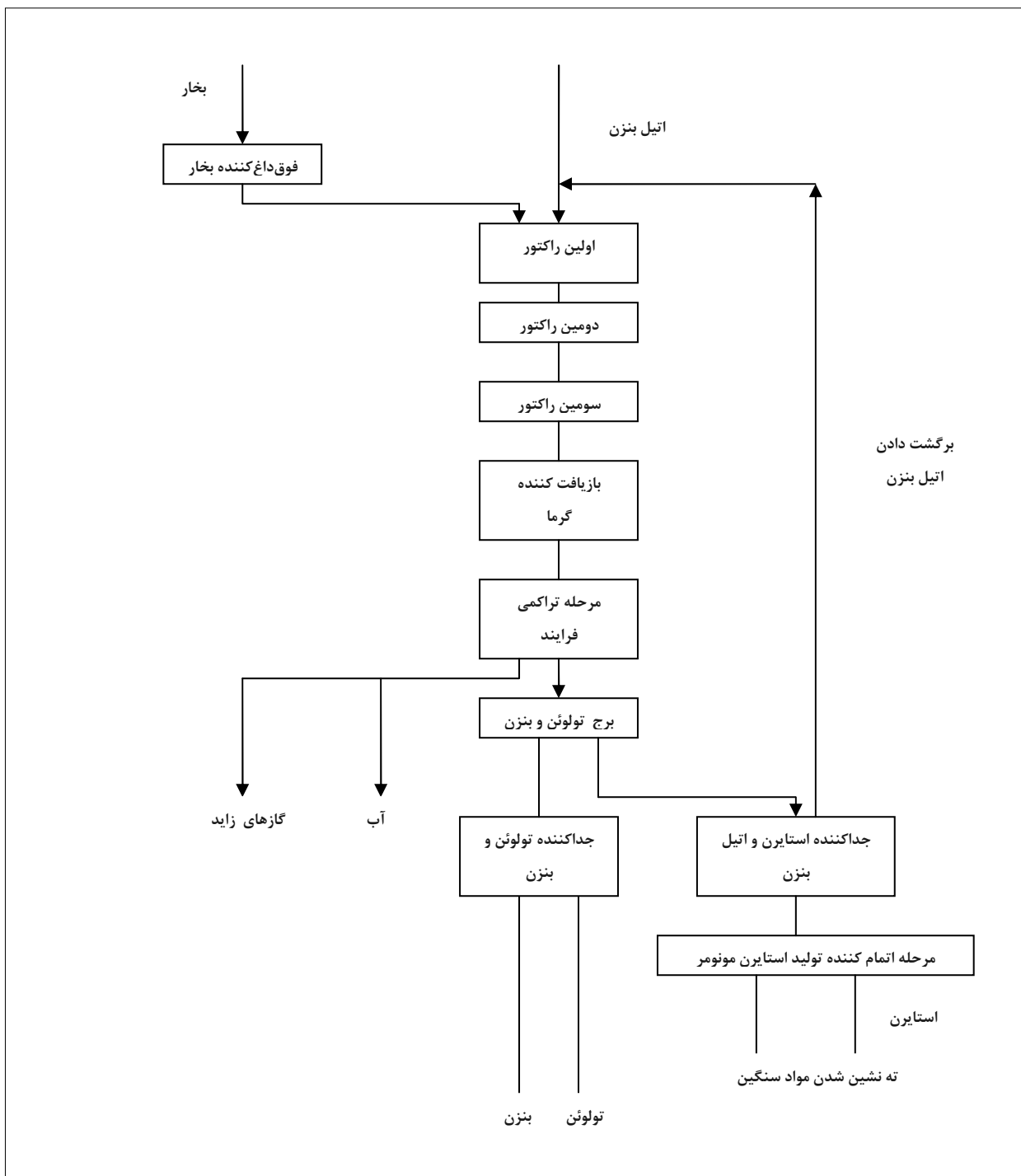
۱- بخش واکنشی فرایند، ۲- بخش تراکمی فرایند، ۳- بخش مربوط به جداسازی و تقطیر

این فناوری بسیار شبیه به فناوری (شو استون و وبستر بجر) است. تفاوت آن تنها در تعداد راکتورهای مورد استفاده در مرحله هیدروژن‌زدایی و نیز نحوه و میزان مصرف بخار به صورت مستقیم می‌باشد. در شکل (۵) نمودار جریان مربوط به فرایند تولید استایرن ارائه شده است.

چنانکه مشاهده می‌شود، هر یک از فناوریها، ویژگیهای مخصوص به خود را دارند ولی به نظر می‌رسد که فناوری (ای پی آی یورپا) به دلیل مصرف بخار پایین، درصد تبدیل بالای اتیل بنزن و مدت بالای کارکرد به صورت پیوسته و نوین بودن فناوری، کارایی بالاتری دارد [۶]. در جدول (۱) برخی از خصوصیات مطلوب این فناوری ارائه شده است.



شکل ۴- فرایند (شو استون و وبستر بجر)، جهت تولید مونومر استایرن از طریق هیدروژن‌زدایی اتیل بنزن (توسط بخار مستقیم) [۱].

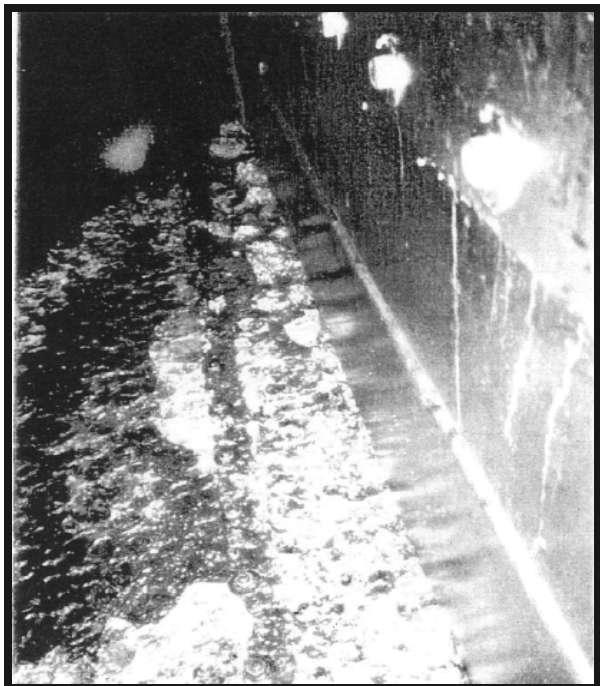


شکل ۵- نمودار جریان ارائه شده برای تولید مونومر استایرن توسط کمپانی Polimeri Europa [۶].

جدول ۱- خصوصیات ممتاز فناوری Epi-Europa در مقایسه با فناوریهای دیگر [۶].

خلوص مونومر استایرن	دست کم ۹۹٫۸ درصد وزنی
نسبت بخار به جریان خوراک ورودی به راکتور	۱/۴
مدت کارکرد پیوسته واحد بدون از کارافتادن واحد	دست کم ۳ سال
تبدیل اتیل بنزن	دست کم ۷۳٪

بستر آکنه با آکنه‌های منظم ملاپک یا ملاپک پلاس و یا مکس پک می‌باشند [۱]. در این قسمت خصوصیات این نوع آکنه‌ها ارائه شده است.



شکل ۶- نمایی از تشکیل پلیمر در ستون سینی‌دار [۱].

#### ۴-۱ آکنه‌های ملاپک

استفاده از آکنه‌های ملاپک از اواسط دهه ۷۰ آغاز شده است. این آکنه‌ها به نام تجاری فلیکسی پک معروف می‌باشند. استفاده از این نوع آکنه‌ها، به علت بازدهی و کارایی بالای آنها و نیز ایجاد افت فشار پایین، با رشد روزافزونی مواجه بوده است. امروزه در بیش از ۱۰۰ ستون تقطیر مربوط به جداسازی مونومر استایرن از اتیل بنزن، از این نوع آکنه‌ها استفاده می‌شود. این مقدار حدود ۷۰٪ کل ظرفیت ستونهای تقطیر مربوط به این جداسازها را تشکیل می‌دهد. استفاده از این نوع آکنه‌ها، به جای ستونهای سینی دار مزایای زیر را دارد:

الف. افزایش انتقال جرم به علت افزایش سطح تماس دو فاز مایع و گاز

ب. جلوگیری از تشکیل پلیمر به خاطر کاهش یافتن افت فشار در

طول بستر آکنه در مقایسه با ستون سینی دار

ج. کاهش میزان مصرف مواد بازدارنده پدیده پلیمریزاسیون به علت

یکی از واحدهای مهم تولید مونومر استایرن برج مربوط به جداسازی مونومر استایرن و اتیل بنزن است. در ادامه، برجهای مورد استفاده برای این‌گونه جداسازها مورد بررسی قرار می‌گیرند.

#### ۳- جداسازی مونومر استایرن و اتیل بنزن با استفاده از ستونهای سینی دار

جداسازی مونومر استایرن از اتیل بنزن از جمله جداسازیهای مشکلی است که در آن برای رسیدن به خلوص بالا، به سطح تماس بالاتری از دو فاز نیازمندیم. اگر از برج سینی دار برای این جداسازی استفاده شود، تعداد مراحل نظری (تعداد سینی‌ها) برای دستیابی به خلوص بالا، افزایش می‌یابد و در نتیجه، افت فشار نیز بالا خواهد رفت [۷].

در ابتدا برجهای تقطیر مورد استفاده برای جداسازی مونومر استایرن، برجهای سینی دار بودند. این برجها با چالشهای وسیعی روبه رو بودند که از مهمترین آنها، تمایل به پدیده پلیمر شدن در این گونه برجها بود. افت فشار بالا و مدت اقامت بالاتر جریان در سینی‌ها، از عیبهای دیگر این گونه برجها محسوب می‌شد. اولین برج پر شده ای که جایگزین مناسبی برای این برجهای سینی دار به شمار می‌رفت در سال ۱۹۸۰ ارائه شد. طی سالهای اخیر، برجهای پر شده، پیشرفتهای عمده ای را در عملیات مربوط به جداسازی مونومر استایرن به دست آورده اند که از مهمترین آنها می‌توان به کاهش پدیده پلیمریزاسیون، کاهش افت فشار و افزایش تعداد مراحل نظری به ازای ارتفاع معینی از برج اشاره کرد [۱].

از مزایای دیگر استفاده از برجهای پر شده به جای برجهای سینی دار، ذخیره کردن انرژی و کاهش میزان تلفات خوراک به صورت تولید محصولات نامطلوب بخصوص مواد پلیمری است. شکل (۶) نمونه‌ای از تشکیل پلیمر را در ستونهای سینی‌دار که باعث خوابیدن واحد و نیز کاهش بازدهی برج می‌شود نشان می‌دهد [۱].

#### ۴- آکنه‌های مورد استفاده برای جداسازی مونومر استایرن و اتیل بنزن

در طول سالهای قبل، برجهای سینی دار به منظور انجام عملیات جداسازی مونومر استایرن از اتیل بنزن مورد استفاده قرار می‌گرفت. در حالیکه امروزه آکنه‌های منظم با ظرفیت تولید بالا به عنوان جایگزین مناسب برای ستونهای سینی دار مطرح می‌باشند. ستونهای جداکننده مونومر استایرن و اتیل بنزن معمولاً شامل ۷-۵

کاهش یافتن مدت اقامت متوسط<sup>۱</sup> در داخل برج تقطیر.

د. افزایش بازدهی، ظرفیت و خلوص محصول.

هـ. ذخیره انرژی [۸].

آکنه ملاپک معمولاً به شکل‌های  $Y$ ،  $۲۵۰Y$ ،  $X$ ،  $۲۵۰X$ ،  $۲۵Y$ ،  $X$ ،  $۱۲۵$  وجود دارد. این آکنه‌ها می‌توانند از جنس فولاد ضدزنگ، فولاد کربنی، منل<sup>۲</sup>، آلومینیم، آلیاژ مس و برنز، پلی پروپیلن، PVDF، تفلون و کلرو فلوروئورو کربن باشند. آکنه‌های مذکور برای سیستمهایی با تجمع پایین مایع، مثلاً  $\frac{m^3}{m^2 \cdot hr}$  ۰/۲، تا تجمع بالای مایع، مثلاً  $\frac{m^3}{m^2 \cdot hr}$  ۲۰۰ مورد استفاده قرار می‌گیرند. شکل (۷)، نماهای گوناگون از آکنه‌های ملاپک را ارائه می‌کند. ساختار ویژه سطح این آکنه‌ها، می‌تواند باعث انجام عملیات جداسازی در محدوده وسیعی از تجمع مایع شود. این آکنه‌ها از صفحات موجدار و نازک تشکیل شده اند که می‌توانند فلزی یا پلاستیکی باشند. آکنه‌ها می‌توانند بر روی هم انباشته شده و کانالهای باز و به شکل متقاطع را که با محور برج زاویه معینی می‌سازند، تشکیل دهند. ساختار مذکور، باعث اختلاط بهتر جریان بخاری می‌شود که از لایه‌های آکنه عبور می‌کند. قرار گرفتن آکنه‌ها در راستای یک محور و به صورت متوالی، باعث اختلاط شعاعی<sup>۳</sup> در

سرتاسر مقطع عرضی ستون آکنه می‌شود. این آکنه‌ها در شکل‌های استوانه‌ای با ارتفاع استاندارد ساخته می‌شوند. قطر هیدرولیکی کانالهای جریان می‌تواند سطح مشخصه این آکنه‌ها را معین کند. سطح مشخصه این آکنه‌ها برابر ۱۲۵ تا  $\frac{m^2}{m^3}$  ۷۵۰ می‌باشد. زاویه شیب کانالهای جریان (زاویه چین خوردگی که نسبت به محور قائم تعریف می‌شود)، برای آکنه‌های نوع  $X$  برابر  $30^\circ$  و برای آکنه‌های نوع  $Y$  برابر  $45^\circ$  می‌باشد. این نوع آکنه‌ها را آکنه‌های نسل اول<sup>۴</sup> می‌نامند [۹].

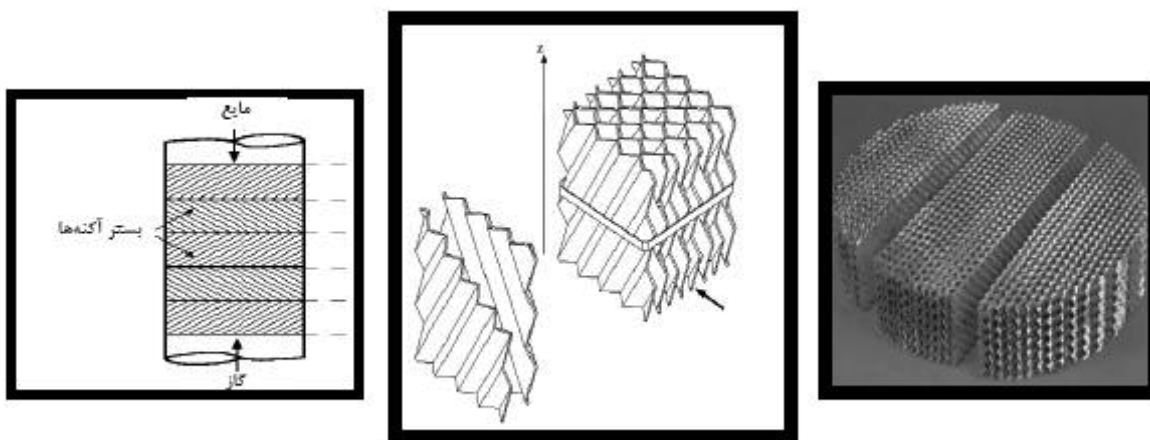
در ادامه، برخی خصوصیات آکنه‌های ملاپک ارائه شده است.

الف. افت فشار به ازای هر واحد نظری  $1-0.3$  mbar می‌باشد که در مقایسه با آکنه‌های دیگر، مقدار اندکی است.

ب. افت فشار در  $80-70\%$  طغیان حدود  $\frac{mbar}{m}$  ۲ است.

ج. در این آکنه‌ها حداقل انباشتگی مایع، حدود  $\frac{m^3}{m^2 \cdot hr}$  ۰/۲ است.

د. این نوع آکنه‌ها در ستونهایی در شرایط فشار پایین، کارایی بسیار خوبی را از خود نشان می‌دهند. برج جداسازی مونومر استایرن از اتیل بنزن نیز چنین شرایطی را دارد [۹].



شکل ۷- نماهای مختلف آکنه ملاپک. ۱. نمای کلی از آکنه ملاپک ۲. نحوه قرار گرفتن دو صفحه چین خورده متوالی در این نوع آکنه‌ها ۳. بستری متشکل از ۵ آکنه بر روی هم [۹]

1. Middle Residence Time  
3. Radial Mixing

2. Menol  
4. First Generation



## ۴-۲ آکنه‌های ملاپک پلاس

آکنه‌های ملاپک پلاس از آکنه‌های نسل دوم می‌باشند که از سال ۱۹۹۹ به بعد توسعه یافته‌اند. ظرفیت این نوع آکنه‌ها ۳۰-۲۵٪ بیشتر از سایر آکنه‌هاست. این آکنه‌ها می‌توانند جایگزین مناسبی برای آکنه‌های ملاپک باشند که اکنون در ستونهای جداسازی مونومر استایرن از اتیل بنزن مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰]. آکنه‌های ملاپک پلاس می‌توانند به شکلهای 252Y، 452Y و 752Y وجود داشته باشند. این آکنه‌ها از فولاد ضد زنگ، فولاد کربن، منل، آلومینیم، آلیاژ (برنز-مس)، نیکل و تیتانیوم ساخته می‌شوند. شکل (۸) ساختار اصلاح شده ملاپک پلاس را نسبت به ملاپک نشان می‌دهد.



شکل ۸- ساختار اصلاح شده ملاپک پلاس نسبت به ملاپک. جهت چین خوردگیها در ابتدا و انتهای آکنه به سمت محور قائم سوق داده شده است [۹].

چنانکه مشاهده می‌شود، جهت‌گیری چین خوردگیها، در انتهای بالا و پایین هر آکنه، بتدریج به سوی محورهای عمودی میل می‌کند. اصلاح ژئومتری سطح آکنه، مزایای زیر را دارد:

الف. جریان بخار به صورت پایا و روان، مسیر حرکت خود را در فاصله بین دو آکنه تغییر می‌دهد. در نتیجه خطر رسوب کردن کاهش می‌یابد.

ب. تجمع مایع در تقاطع بین دو لایه کاهش می‌یابد.

ج. مدت تماس فازهای مایع و گاز بیشتر می‌شود و در نتیجه سطح تماس افزایش می‌یابد.

د. در فاصله بین دو آکنه، جریان بخار تقریباً موازی با محور عمودی ستون برج حرکت می‌کند و سرعت گاز در فاصله بین دو آکنه، در مقایسه با سرعت گاز در داخل آکنه حدود ۲۵٪ کاهش می‌یابد.

بازدهی و کارایی آکنه‌های ملاپک و ملاپک پلاس به علت همسان بودن شکل ژئومتریکی آنها در قسمتهای داخلی آکنه، مشابه است. اما در عین حال، ظرفیت و افت فشار اعمال شده توسط این دو آکنه تفاوت زیادی با هم دارد [۹].

در ادامه برخی از مزایا و ویژگیهای آکنه‌های ملاپک پلاس ارائه می‌شود.

الف. این آکنه‌ها، افت فشار در بستر پرشده را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهند.

ب. پرکننده‌های مذکور ظرفیت ستون تقطیر را ۵۰-۳۰٪ نسبت به سایر آکنه‌ها کاهش می‌دهند.

ج. قطر ستونهایی که از آکنه‌های ملاپک پلاس تشکیل شده‌اند، در مقایسه با قطر ستونهایی که از ملاپک استفاده می‌کنند، در یک ظرفیت مشابه، مقدار کمتری است.

د. این آکنه‌ها تا حد زیادی از اتلاف محصول به صورت پلیمر، جلوگیری می‌کنند. پایین آمدن دمای ته برج ناشی از کاهش افت فشار در طول ستون است که با کاهش دمای ته برج، تشکیل پلیمر نیز کاهش می‌یابد. از راه‌های دیگر کاهش پدیده پلیمریزاسیون، کاهش مدت اقامت متوسط جریان در بستر آکنه است. با کاهش مدت اقامت متوسط، فرصت تشکیل محصولات نامطلوب پلیمری گرفته می‌شود. این عمل در ستونهای تقطیر با آکنه‌های منظم ملاپک پلاس به صورت مطلوبی انجام می‌گیرد [۹].

شرکت آلمانی با نام اختصاری BASF واقع در لودویگشافن آلمان، جهت مدرنیزه کردن واحد تولید مونومر استایرن، از برجهای پرشده با آکنه‌های ملاپک پلاس از نوع 452Y و 752X که بوسیله کمپانی سولزر شیمی ساخته می‌شود، استفاده کرده است. این ستون آکنه جایگزین ستون سینی‌دار با ۷۵ سینی شده است. ظرفیت تولید مونومر استایرن در این واحد در مقدار ثابت ۳۵۰۰۰۰ تن در سال نگهداشته شده است. با جایگزین کردن آکنه ملاپک پلاس به جای ستون سینی دار شامل ۷۵ سینی، مراحل نظری به صورت چشمگیر افزایش یافته و خلوص محصول مونومر استایرن افزایش می‌یابد [۱۱].

#### ۳-۴ آکنه‌های مکس پک

سومین نوع آکنه‌ها که در جداسازی مونومر استایرن و اتیل بنزن بکار می‌روند آکنه‌های مکس پک می‌باشند. این نوع آکنه‌ها کمتر از دو گونه نخست کاربرد دارند. این آکنه‌ها افت فشار پایینی در طول بستر ایجاد می‌کنند. توزیع مناسب مایع در مجاورت سطح آکنه‌ها، از ویژگیهای مطلوب آنها محسوب می‌شود. شکل (۹) نمونه‌ای از این نوع آکنه‌ها را نشان می‌دهد. نحوه آرایش ورقه‌های چین خورده فلزی شبیه آکنه‌های ملاپک می‌باشد، با این تفاوت که بین این ورقه‌های چین خورده، موادی برای جهت دادن مناسب گاز و مایع قرار داده شده است.

این آکنه به وسیلهٔ موسسه تحقیقاتی مربوط به جداسازی ترکیبات (FRI) آزمون شده و برنامه تحقیقاتی مربوط به این جداسازی (SRI) در دانشگاه تگزاس که مرکز مطالعات انرژی است، ارائه شده و مورد تایید قرار گرفته است [۱۲].



شکل ۹- نمونه ای از آکنه‌های مکس پک [۱۲].

#### ۴-۴ آکنه‌های مورد استفاده دیگر

از آکنه‌های دیگری که برای جداسازی مونومر استایرن و اتیل بنزن استفاده می‌شود می‌توان به انتالوکس، جیم پک، گاس Bx اشاره کرد. این آکنه‌ها فقط در واحد نیمه صنعتی و مقیاسهای آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳] و مورد استفاده صنعتی این گونه آکنه‌ها گزارش نشده است.

#### ۵- نتیجه‌گیری

فناوریهای زیادی برای تولید مونومر استایرن و اتیل بنزن ارائه شده است که از آنها می‌توان به فناوری (ای بی بی لوموس/یو پی)، (ای پی آی یورپا) و (شو استون و وبستر بجر) اشاره کرد. از میان این فناوریها، فناوری (ای پی آی یورپا) به دلیل مصرف بخار پایین، درصد تبدیل بالای اتیل بنزن و مدت کارکرد بالا پیوسته و نوین بودن فناوری کارایی بالاتری دارد (طبق جدول (۱)).

در طول سالهای قبل، برجهای سینی دار به منظور انجام عملیات جداسازی مونومر استایرن از اتیل بنزن مورد استفاده قرار می‌گرفت. در حالی که امروزه آکنه‌های منظم با ظرفیت تولید بالا به عنوان جایگزین مناسب برای ستونهای سینی دار مطرح می‌باشند. از میان آکنه‌های منظم، آکنه‌های ملاپک، ملاپک پلاس و مکس پک بیشترین کاربرد را در برجهای جداکننده مونومر استایرن و اتیل بنزن دارد، که مهمترین دلیل آن ایجاد افت فشار پایین در برج، کاهش دمای پایین برج - که منجر به کاهش پدیده پلیمری شدن می‌شود- و افزایش تعداد مراحل نظری می‌باشد. خلاصه ای از مشخصات این آکنه‌ها در جدول (۲) ارائه شده است. چنانکه مشاهده می‌شود آکنه‌های جدید ملاپک پلاس افت فشار کمتری را در طول برج ایجاد می‌کند که به علت طرح نمادین خاص آنها می‌باشد.

جدول ۲- خلاصه ای از مشخصات آکنه‌های رایج مورد استفاده در برجهای جداکننده مونومر استایرن و اتیل بنزن [۱۴ و ۱۲]

پارامتر	ملاپک	ملاپک پلاس	مکس پک
سطح ویژه آکنه	$125-750 (m^2/m^3)$	$252-752 (m^2/m^3)$	$221 (m^2/m^3)$
افت فشار در بستر آکنه	$0.15-9 (mbar/m)$	$0.14-7 (mbar/m)$	$1.6-10 (mbar/m)$
ارتفاع معادل یک واحد نظری	$< 1.125 m$	$0.4 m$	$< 1 m$

- [1] P.W. Faessler, K. Kolmetz, W. K. Ng, K. Senthil, T. Y. Lim, A. W. Sloley, T.M. Zygula, "Design GuideLines for Distillation Columns in Ethylbenzene and Styrene Monomer Service", Sulzer Chemtech pte. Ltd., Veco USA. Inc, Nova Chemical Crop, Prepared for Distillation and AICHE Spring Meeting, Atlanta, Georgia, April (2005).
- [2] A. A. Miller, F. R. Mayo, "Styrene/Ethylbenzene", JACS, 78 , 1017, (1956).
- [3] D. Safriet, "Locating and Estimating Air Emissions from Source of Styrene", United State Environmental Protection Agency (EPA), Research Triangle Park, North Carolina 27711, (1994).
- [4] Process Instruments, "Styrene in Ethylbenzene", K-Patents, Application Note, 4.02.04, (2004).
- [5] B. Davidson, M. J. Shah, "Simulation of the Catalytic Cracking Process for Styrene Production", J. AICHE, 4, 471, (1955).
- [6] P. Boldrini, Polimeri Puropa "Production Technologies Now Available for Licensing", 20097 San Donato Milanese (Milano), Polimeri Europa SPA, Italy, (2006).
- [7] B. Hanley, K. Glitsch "Calculation of HETP at Total Reflux: Generalization of the Fenske Equation", Koch-Glitsch, Inc., June, (2001).
- [8] Sulzer Chemtech, "Separation Technology for the Chemical Process Industry ", (1999).
- [9] P. N. Road, T. Shirur, Structured Packings for Distillation Absorption, Sulzer India Limited, Dist. Pune, 412, 209, (2000).
- [10] Faesler, P., Kolmetz, K, Seng. K. W., Lee, S.H.; "Advanced Fraction Technology For The Olechemical Industry", Sulzer Chemtech; Singapore, (2004).
- [11] Sulzer Chemtech, "Successful Revamp With Mellapak Plus", (2006).
- [12] Jaeger Metal Max-Pak, Jaeger Product, Inc., 1611 Peachleaf Street Houston, TX 77039, December 15, (2004).
- [13] G.Q. Wang, X. G. Yuan, J. B. Tang, "A Shortcut Method for Estimation the HETP of Structured Packed Distillation Column at Evaporated Pressure", Chem. Eng. Tecnol., 7, 767-771, (2005).
- [14] "Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation", Sulzer Chemtech Ltd, P. O. Box 65, CH-8404 Winterthure, (2003)