

موسسه علمی آزاد



گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی

بررسی مقدماتی محصولات و مواد افزودنی صنعت پتروشیمی
و تحلیل فنی اقتصادی تولید ماده منتخب

نگارش: کتایون رضایی
استاد راهنما: کوروش همتی

بهار ۱۴۰۰

تقدیم و تشکر

از مادر عزیزم به خاطر تشویق‌ها، و انگیزه‌هایی که برای ورود و تحصیل در این رشته نسبت به بنده داشتند، بی‌نهایت سپاسگزارم، چرا که همیشه انگیزه و دلیل ادامه کار بنده در این مسیر بودند. از دپارتمان محترم مهندسی شیمی و استاد راهنما آقای انیس ایقانی بابت زحماتی که در این چند سال کشیدند، و همچنین از استاد راهنمای پروژه جناب آقای دکتر همتی که با راهنمایی و کمک‌هایشان، توانستم در این مسیر یادگیری‌های بسیار زیادی را داشته باشم، سپاسگزارم.

کتایون رضایی

چکیده

صنعت پتروشیمی یکی از مهمترین ارکان اقتصادی کشور ایران به حساب می‌آید چرا که از طریق اشتغال‌زایی مستقیم و غیر مستقیم، رفع نیازهای صنایع موجود، تمرکز بر افزایش صادرات و ... می‌تواند برای کشور سودآور باشد. محصولات این صنعت در برگیرنده مواد کامادیتی و محصولات خاص است که مواد اولیه صنایع و مواد مختلف هستند. این محصولات با تکنولوژی‌های مختلفی که توسط شرکت‌های لایسنسور ارائه می‌شوند، تولید می‌گردند. پتروشیمی ایران علیرغم قدمت نسبتاً زیاد خود، نتوانسته آنگونه که باید رشد چشمگیری داشته باشد. یکی از راه‌حلها، تولید محصول مورد نیاز و کاربردی در مجتمع‌های پتروشیمی و رفع نیاز به واردات مواد اولیه این صنعت می‌باشد. از انجایی که تولید محصول به جذب سرمایه قابل توجهی نیاز دارد، باید سودآوری پروژه تولید محصول و میزان سرمایه مورد نیاز توسط مهندسين برآورد و مشخص شود. یکی از راه‌های انجام این بررسی، استفاده از نرم‌افزار کامفار است که ابزاری کاربردی برای ارزیابی فرصت‌سنجی و امکان‌سنجی پروژه‌ها می‌باشد. در این رساله نیز بعد از انتخاب محصول منتخب، جوانب مختلفی شامل سوددهی، امکان صادرات محصول، عدم وجود واحد تولیدی در ایران و ... بررسی گشته است. انتخاب این محصول از طریق برآورد حاشیه سود (مبتنی بر قیمت مواد اولیه و قیمت محصول) بیش از ۴۰ محصول شیمیایی مختلف که در درخت محصولات پتروشیمی و توسط شرکت ملی صنایع پتروشیمی ایران ارائه شده انجام پذیرفت. در ادامه از طریق بررسی میدانی و استعلام از واحد فرایند پتروشیمی‌های مختلف محصولات فورفورال و هیدرازین بعنوان مواد منتخب مشخص و نهایتاً با ارائه دلایل فنی و اقتصادی مختلف، هیدرازین برای بررسی اقتصادی نهایی معرفی می‌گردد. تکنولوژی‌های تولید بسیاری از این محصولات در ضمیمه این رساله ارائه شده‌اند. هیدرازین بعنوان آنتی اکسیدان در دیگهای بخار در مجتمع‌ها و نیروگاه‌ها استفاده می‌گردد. پس از انتخاب هیدرازین، بررسی و انتخاب تکنولوژی‌های فنی موجود با توجه به مواد اولیه، بازده تولید، مسائل ایمنی، مسائل محیط‌زیست و ... انجام شده است. مهم‌ترین موضوع در برآورد اقتصادی، قیمت تجهیزات کارخانه است و به همین منظور شبیه سازی این فرایند توسط نرم‌افزار HYSYS انجام شده است. این نرم‌افزار قابلیت لینک شدن با نرم‌افزار Aspen Process Economics Analyzer برای برآورد قیمت تجهیزات را نیز دارد. لذا با تخمین قیمت تجهیزات، می‌توان اطلاعات مورد نیاز نرم‌افزار کامفار را نیز تولید کرد. برای بررسی مالی و اقتصادی و اجرایی بودن طرح، شاخص‌های مالی مهم از جمله نرخ بازده داخلی (IRR)، ارزش فعلی خالص (NPV) و مدت بازگشت سرمایه (PBP) توسط این نرم‌افزار محاسبه شده و همگی بیانگر اقتصادی و موجه و معتبر بودن این پروژه هستند. بررسی‌های این رساله نشان می‌دهد که تولید هیدرازین در ایران به زمینی به مساحت تقریبی ۱۲۰۰-۹۰۰ مترمربع، سرمایه اولیه ۲۶۷،۳۱۰،۳۹۷،۱۰۰ ریال و سرمایه در گردش ۲۴،۱۴۹،۳۲۳،۸۱۲،۰۶ ریال نیاز دارد، و شاخص‌های سوددهی آن شامل IRR برابر با ۲۸،۷۲٪ و NPV برابر با ۴۷۵،۳۱۵،۳۲۷،۸۷۹،۰۵ ریال همگی نشان‌دهنده سودده بودن این طرح هستند.

کلمات کلیدی: صنعت پتروشیمی، پتنت، تکنولوژی، لایسنسور، هیدرازین، امکان‌سنجی، نرم‌افزار کامفار، حاشیه سود، NPV،IRR

فهرست مطالب

فصل اول.....	۱
مقدمه.....	۱
فصل دوم.....	۳
مرور اجمالی صنعت پتروشیمی در ایران و جهان.....	۳
۲-۱: تاریخچه پتروشیمی در ایران و جهان.....	۳
۲-۲: تکنولوژی در صنعت پتروشیمی.....	۴
۲-۳: چشم انداز صنعت پتروشیمی.....	۵
۲-۴: زنجیره محصولات پتروشیمی.....	۵
فصل سوم.....	۱۱
بررسی و انتخاب محصولات شیمیایی برای انجام تحقیق.....	۱۱
۳-۱: معیارهای انتخاب محصولات شیمیایی.....	۱۱
۳-۲: بررسی سوددهی محصولات پتروشیمیایی.....	۱۲
۳-۳: بررسیهای میدانی.....	۱۳
۳-۴: بررسی تکمیلی هیدرازین و فورفورال و انتخاب هیدرازین.....	۲۰
۱-۳-۴: بررسی فنی و بازار تولید هیدرازین.....	۲۰
۱-۱-۳-۴: موارد کاربرد هیدرازین.....	۲۰
۲-۱-۳-۴: بازار جهانی هیدرازین و پیش بینی بازار آن.....	۲۱
۳-۱-۳-۴: بازار هیدرازین در ایران.....	۲۱
۲-۳-۴: بررسی فنی و بازار تولید فورفورال.....	۲۲
۱-۲-۳-۴: کاربرد فورفورال.....	۲۳
۲-۲-۳-۴: بازار جهانی فورفورال و پیش بینی بازار آن.....	۲۳
۳-۲-۳-۴: بازار فورفورال در ایران.....	۲۴
۳-۵: انتخاب هیدرازین به عنوان محصول منتخب نهایی.....	۲۴
فصل چهارم.....	۲۶
بررسی فنی و اقتصادی تولید هیدرازین.....	۲۶
۴-۱: فرایندهای تولید هیدرازین.....	۲۷
۱-۴-۱: فرایند Raschig.....	۲۷
۲-۴-۱: فرایند Raschig / Olin.....	۲۷
۳-۴-۱: فرایند اوره.....	۲۸
۴-۴-۱: فرایند Bayer Ketazine.....	۲۹

۲۹	۵-۴-۱: فرایند پراکسید.....
۳۰	۴-۲: انتخاب تکنولوژی.....
۳۰	۴-۳: ظرفیت پیشنهادی تولید.....
۳۱	۴-۴: مواد اولیه.....
۳۱	۴-۵: انتخاب محل انجام پروژه.....
۳۱	۴-۶: توصیف فرایند و شبیه سازی آن.....
۳۲	۴-۷: آنالیز اقتصادی.....
۳۴	۷-۴-۱: برآورد سرمایه ثابت و در گردش.....
۴۱	۷-۴-۲: تحلیل خروجی‌های کامفار و اجرایی بودن پروژه.....
۴۶	فصل پنجم.....
۴۶	نتیجه گیری و پیشنهادات.....
۴۷	پیشنهادهای.....
۴۹	فصل ششم (ضمیمه ۱).....
۴۹	واکنش‌های مورد استفاده در محاسبه حاشیه سود.....
۵۵	فصل هفتم (ضمیمه ۲).....
۵۵	تکنولوژی‌های تولید برخی از محصولات پتروشیمی.....
۵۵	۷-۱: متانول.....
۵۶	۷-۱-۱: تکنولوژی لورگی.....
۵۷	۷-۱-۲: تکنولوژی Uhde.....
۵۷	۷-۱-۳: تکنولوژی Haldor Topsoe.....
۵۹	۷-۱-۴: تکنولوژی Johnson – Matthey.....
۶۲	۷-۱-۵: تکنولوژی Corporation Engineering Toyo.....
۶۴	۷-۱-۶: تکنولوژی SA Casale.....
۶۴	۷-۱-۷: تکنولوژی ICI فشار پایین.....
۶۶	۷-۲: فرمالدهید.....
۶۶	۷-۲-۱: تکنولوژی BASF.....
۶۸	۷-۲-۲: تکنولوژی Degussa، Borden، ICI.....
۶۸	۷-۲-۳: تکنولوژی Formox.....
۶۹	۷-۳: آمونیاک.....
۷۱	۷-۳-۱: شرکت کلاگ.....
۷۲	۷-۳-۲: شرکت هالدور تاپسو.....
۷۳	۷-۳-۳: شرکت آمونیا کازاله.....
۷۳	۷-۳-۴: شرکت اوده (Uhde).....

۷۴	 شرکت لیندم ۷-۳-۵
۷۴	 اورم ۷-۴
۷۵	 ۷-۴-۱: تکنولوژی و فرایند یکمرتهبه
۷۵	 ۷-۴-۲: تکنولوژی و فرایند بازگشت جزئی
۷۶	 ۷-۴-۳: تکنولوژی بازگشتی کلی
۷۶	 ۷-۴-۳-۱: فرایند بازگشتی گازی
۷۸	 ۷-۴-۳-۲: فرایند بازگشت مایع
۸۰	 ۷-۴-۴: فرایند بازگشتی گاز-مایع
۸۰	 ۷-۴-۴-۱: فرایند بازگشت کامل Stamicarbon
۸۱	 ۷-۴-۴-۲: فرایند دفع آمونیاک SNAM PROETTI
۸۲	 ۷-۵: آروماتیکها
۸۲	 ۷-۵-۱: فرایند پلت فرمینگ CCR
۸۳	 ۷-۵-۲: فرایند Cyclar
۸۵	 ۷-۵-۳: فرایند پلت فرمینگ RZ
۸۶	 ۷-۵-۴: فرایند Parex
۸۷	 ۷-۵-۵: فرایند Isomar
۸۷	 ۷-۵-۶: فرایند Tatoray
۸۹	 ۷-۵-۷: فرایند PX-Plus
۹۰	 ۷-۵-۸: فرایند TAC9
۹۱	 ۷-۵-۹: فرایند sulpholane
۹۲	 ۷-۶: تری سدیم پلی فسفات
۹۳	 ۷-۶-۱: روش اسپری کلاسیک
۹۳	 ۷-۶-۲: روش خشک و تک مرحله ای
۹۴	 ۷-۶-۳: روش تک مرحله ای خشک تولید تری پلی فسفات سدیم
۹۵	 ۷-۷: تتراکلر اتیلن
۹۵	 ۷-۷-۱: کلرزی مستقیم هیدروکربنهای خاص
۹۵	 ۷-۷-۲: کلرزی اتیلن دی کلراید
۹۵	 ۷-۷-۳: اکسایش کلر
۹۵	 ۷-۸: پارا دی اتیل بنزن
۹۶	 ۷-۹: اتیل بنزن
۹۶	 ۷-۹-۱: آلکیلاسیون فاز مایع
۹۷	 ۷-۹-۲: فرایند فاز بخار کاتالیست زئولیت
۹۸	 ۷-۹-۳: فاز مایع فرایند کاتالیست زئولیت

۹۹	فرایند کاتالیست زئولیت در فاز مایع-بخار.....
۹۹	فرایند Dow chemical & Snamprogetti.....
۱۰۰	فرورفال.....
۱۰۰	فرایند quake roast.....
۱۰۱	فرایند پیوسته Quaker OATS.....
۱۰۲	فرایند ناپیوسته مورد استفاده در چین.....
۱۰۳	فرایند ROSENLEW.....
۱۰۴	فرایند پیوسته ESCHER WYSS.....
۱۰۵	فرایند (Agrifurane) Petrole Chimie.....
۱۰۶	فرایند SUPRATHERM.....
۱۰۷	فرایند STAKE.....
۱۰۹	فرایند SUPRAYIELD.....
۱۱۱	تقطیر فورافورال.....
۱۱۳	فصل هشتم (ضمیمه ۳).....
۱۱۳	اطلاعات مربوط به جریانهای شبیه سازی هایسیس.....
۱۲۲	منابع و مراجع.....

فهرست جداول

جدول ۱: ظرفیت و محصولات تولیدی، و لیسانس واحدهای پتروشیمی در حال بهره برداری ایران (به نقل از www.nipc.ir).....	۷
جدول ۲: حاشیه سود تولید برخی از محصولات پتروشیمیایی.....	۱۴
جدول ۳: خواص فیزیکی و شیمیایی هیدرازین.....	۲۰
جدول ۴: آمار میزان صادرات و واردات هیدرازین در جهان.....	۲۱
جدول ۵: آمار میزان صادرات و واردات هیدرازین در ایران.....	۲۲
جدول ۶: خواص فیزیکی و شیمیایی فورفورال.....	۲۲
جدول ۷: آمار میزان صادرات و واردات فورفورال در جهان.....	۲۳
جدول ۸: آمار میزان واردات و صادرات فورفورال در ایران.....	۲۴
جدول ۹: مشخصات کلی تولید هیدرازین.....	۲۶
جدول ۱۰: سائز و قیمت پمپها.....	۳۵
جدول ۱۱: سائز و قیمت مبدلها.....	۳۵
جدول ۱۲: سائز و قیمت راکتورها، برجها، و کریستالیزر.....	۳۶
جدول ۱۳: هزینه ثابت سرمایه گذاری ثابت تولید هیدرازین.....	۳۷
جدول ۱۴: قیمت مواد اولیه.....	۳۸
جدول ۱۵: قیمت یوتیلیتی.....	۳۸
جدول ۱۶: هزینه کارگر.....	۳۹
جدول ۱۷: هزینه های سالانه تولید هیدرازین.....	۳۹
جدول ۱۸: طرح کلی تولید هیدرازین.....	۳۹
جدول ۱۹: نتایج بدست آمده از کامفار.....	۴۱

فهرست شکل ها

- شکل ۱: مراحل اجرایی شدن یک پروژه..... ۲
- شکل ۲: زنجیره محصولات پایین دست نفت خام (دریافت شکل با کیفیت از سایت شرکت ملی صنایع پتروشیمی)..... ۶
- شکل ۳: زنجیره محصولات پایین دست گاز طبیعی (دریافت شکل با کیفیت از سایت کلی صنایع پتروشیمی)..... ۷
- شکل ۴: فرایند Raschig برای تولید هیدرازین..... ۲۸
- شکل ۵: فرایند Olin Raschig برای تولید هیدرازین..... ۲۸
- شکل ۶: فرایند Bayer برای تولید هیدرازین..... ۲۹
- شکل ۷: فرایند پراکسید برای تولید هیدرازین..... ۳۰
- شکل ۸: دیاگرام جریان طرح تولید ۴۰۰ تن هیدرازین در سال (PFD)..... ۳۳
- شکل ۹: نمودار خالص ارزش فعلی بر حسب نرخ تنزیل..... ۴۲
- شکل ۱۰: نمودار دوره بازگشت سرمایه عادی..... ۴۳
- شکل ۱۱: دوره بازگشت سرمایه متحرک..... ۴۳
- شکل ۱۲: حساسیت IRR بر حسب % تغییرات..... ۴۵
- شکل ۱۳: اکتور Cooled-water و Cooled-gas شرکت Lurgi..... ۵۶
- شکل ۱۴: نمای کلی فرایند تولید متانول شرکت Lurgi..... ۵۷
- شکل ۱۵: نمای کلی فرایند تولید متانول شرکت Uhde..... ۵۸
- شکل ۱۶: دو نوع راکتور سنتز متانول شرکت Uhde..... ۵۸
- شکل ۱۷: فرایند مرسوم تولید متانول شرکت Tapsoe..... ۵۹
- شکل ۱۸: فرایند جدید تولید متانول شرکت Tapsoe..... ۶۰
- شکل ۱۹: فرایند تولید متانول بر اساس روش combine reforming شرکت Johnson-Matthey..... ۶۰
- شکل ۲۰: فرایند تولید متانول بر اساس روش ATR-GHR شرکت Matthey-Johnson..... ۶۰
- شکل ۲۱: نمایی از راکتورهای ATR-GHR شرکت Matthey-Johnson..... ۶۱
- شکل ۲۲: راکتور سنتز متانول از نوع Converter Cooled – Tube شرکت Matthey-Johnson..... ۶۲
- شکل ۲۳: راکتور سنتز متانول از نوع Flow-Radial شرکت Matthey-Johnson..... ۶۲
- شکل ۲۴: راکتور سنتز متانول از نوع Flow-Axial شرکت Matthey-Johnson..... ۶۳
- شکل ۲۵: نمای کلی فرایند تولید متانول شرکت Toyo..... ۶۳
- شکل ۲۶: راکتور سنتز متانول شرکت Toyo..... ۶۴
- شکل ۲۷: نمای کلی فرایند تولید متانول شرکت SA Casale..... ۶۵
- شکل ۲۸: راکتورهای Axial و Radial-Axial متانول شرکت SA Casale..... ۶۵
- شکل ۲۹: نمای جریان کلی تولید فرمالدهید شرکت BASF..... ۶۷
- شکل ۳۰: نمای جریان کلی تولید فرمالدهید با دانش فنی Formox..... ۶۹
- شکل ۳۱: نمای جریان کلی تولید آمونیاک..... ۷۱

۷۲	شکل ۳۲: نمایی از فرایند KBR در ظرفیت بالا.....
۷۳	شکل ۳۳: نمایی از تولید آمونیاک هالدور تاپسو.....
۷۵	شکل ۳۴: نمای جریان کلی تولید اورم.....
۷۶	شکل ۳۵: نمایی از فرایند Once through process.....
۷۶	شکل ۳۶: نمایی از فرایند Partial recycle process.....
۷۷	شکل ۳۷: نمایی از فرایند Gass Recycle.....
۷۷	شکل ۳۸: نمایی از فرایند CPI Allied.....
۷۸	شکل ۳۹: نمایی از فرایند بازگشتی Inventa.....
۷۸	شکل ۴۰: نمایی از فرایند بازگشت مایع.....
۷۹	شکل ۴۱: نمایی از: تکنولوژی دفع CO2 استامی کربن.....
۸۰	شکل ۴۲: نمایی از تکنولوژی بازگشت کامل Montecatini.....
۸۰	شکل ۴۳: نمایی از فرایند بازگشت گاز- مایع.....
۸۱	شکل ۴۴: نمایی از فرایند بازگشت کامل Stamicarbon.....
۸۱	شکل ۴۵: فرایند دفع آمونیاک SNAM PROETTI.....
۸۳	شکل ۴۶: نمای جریان تولید آروماتیک به روش پلت فرمینگ CCR.....
۸۴	شکل ۴۷: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش Cyclar.....
۸۵	شکل ۴۸: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش پلت فرمینگ RZ.....
۸۷	شکل ۴۹: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش Isomar.....
۸۹	شکل ۵۰: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش Tatoray.....
۹۰	شکل ۵۱: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش PX-Plus.....
۹۲	شکل ۵۲: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش Sulpholante.....
۹۴	شکل ۵۳: روش خشک و تک مرحله ای برای تولید سدیم تری پلی فسفات.....
۹۷	شکل ۵۴: نمایی از فرایند آلکیلاسیون فاز مایع.....
۹۸	شکل ۵۵: نمایی از فرایند فاز بخار کاتالیست زئولیت.....
۹۹	شکل ۵۶: نمایی از فرایند فاز مایع فرایند کاتالیست زئولیت.....
۱۰۰	شکل ۵۷: نمایی از فرایند کاتالیست زئولیت در فاز مایع-بخار.....
۱۰۱	شکل ۵۸: فرایند تولید فورفورال به روش Quaker OATS.....
۱۰۲	شکل ۵۹: فرایند تولید فورفورال به روش Quaker OATS.....
۱۰۳	شکل ۶۰: فرایند تولید فورفورال به روش چین.....
۱۰۴	شکل ۶۱: فرایند تولید فورفورال به روش ROSENLEW.....
۱۰۵	شکل ۶۲: فرایند تولید فورفورال به روش ESCHER WYSS.....
۱۰۶	شکل ۶۳: فرایند تولید فورفورال به روش Agrifurane.....
۱۰۷	شکل ۶۴: فرایند تولید فورفورال به روش SUPRATHERM.....

شکل ۶۵: نمایی از فیدر گان STAKE.....	۱۰۹
شکل ۶۶: فرایند تولید فورفورال به روش STAKE.....	۱۰۹
شکل ۶۷: فرایند تولید فورفورال به روش SUPRAYIELD.....	۱۱۱
شکل ۶۸: طرحی از تقطیر برای بازیابی فوفورال.....	۱۱۲
شکل ۶۹: نمایی از شبیه سازی هایسیس.....	۱۱۵

فصل اول

مقدمه

واژه پتروشیمی متشکل از دو کلمه پترول و شیمی گرفته شده است و معنی لغوی آن مواد شیمیایی حاصل از نفت می‌باشد [۱]. این واژه برای نخستین بار توسط عده‌ای از سازندگان مواد شیمیایی جهت تبلیغات در سال ۱۹۴۲ مطرح شده است [۱]. به طور کلی مواد پتروشیمی به آن دسته از محصولاتی گفته می‌شود، که از فعل و انفعالات قسمتی از هیدروکربورهای نفت خام و گاز طبیعی با مواد شیمیایی دیگر به وجود می‌آید. صنعت پتروشیمی به عنوان یکی از صنایع مهم و اولیه به جهت توسعه اقتصادی است. این صنعت دارای طیف گسترده‌ای از تولیدات صنعتی در زمینه صنعت پلاستیک، نساجی، رنگ، صنعت لاستیک، صنعت کود و کشاورزی و... است. اولفین‌ها (اتیلن، پروپیلن و بوتادین) و آروماتیک‌ها (بنزن، تولوئن و زایلن) اصلی‌ترین جزء ساختمان در صنعت پتروشیمی هستند، که بیشتر مواد شیمیایی و پتروشیمی از آنها تولید می‌شوند [۱]. آنها در رنگ‌ها، الیاف مصنوعی، لاستیک، پلاستیک، داروها، لوازم صنعتی، صنایع بسته‌بندی، و مواد شوینده (سورفاکتانت) استفاده می‌شوند.

به طور کلی تولید محصولات پتروشیمی را می‌توان به چهار مرحله عمده تقسیم کرد:

۱. تولید خوراک ورودی: به طور معمول از محصولات نفتی از جمله گاز طبیعی، میعانات (محصول تقطیر گاز) و نفتا (از تقطیر نفت خام) استفاده می‌کنند. بیش از نیمی از ظرفیت تولید پتروشیمی از نفتا به عنوان مواد اولیه استفاده می‌کند. مخصوصاً در آسیا و اروپا این خوراک ورودی رایج است. در عوض، در آمریکای شمالی و خاورمیانه از گاز به عنوان ماده اولیه خوراک استفاده می‌شود، چرا که این مناطق غنی از ذخایر گاز طبیعی می‌باشند [۲].

۲. صنایع پتروشیمی بالادست: این مرحله مواد اولیه را می‌گیرد، و از آنها برای تولید محصولات پیشرو یا اولیه پتروشیمی استفاده می‌کند. مهمترین آنها با توجه به ساختار مولکولی عبارتند از متان، گروه الفین‌ها شامل اتیلن و پروپیلن، مواد شیمیایی که ساختار پایه‌ای دارند و از چهار اتم کربن تشکیل شده است (به اصطلاح مخلوط C_4)، آروماتیک‌ها که شامل بنزن، تولوئن و زایلن هستند و به عنوان ورودی در تولید سایر محصولات پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

۳. صنایع پتروشیمی میانی: در این مرحله محصولاتی را که در بخش بالادست تولید می‌شوند از جمله الفین‌ها و آروماتیک‌ها را تشکیل می‌دهند که برای تولید محصولات واسطه ترکیب شده‌اند که نمونه‌ها آن شامل وینیل کلرید و پلی استایرنو... است. سپس این محصولات توسط بخش پایین‌دست استفاده می‌شود [۲].

۴. صنایع پتروشیمی پایین‌دستی: در این مرحله، محصولات بالادستی و واسطه‌ای را مصرف می‌کنند و از آنها برای تولید محصولات نهایی جهت استفاده در بخش‌های مرتبط استفاده می‌کنند [۲].

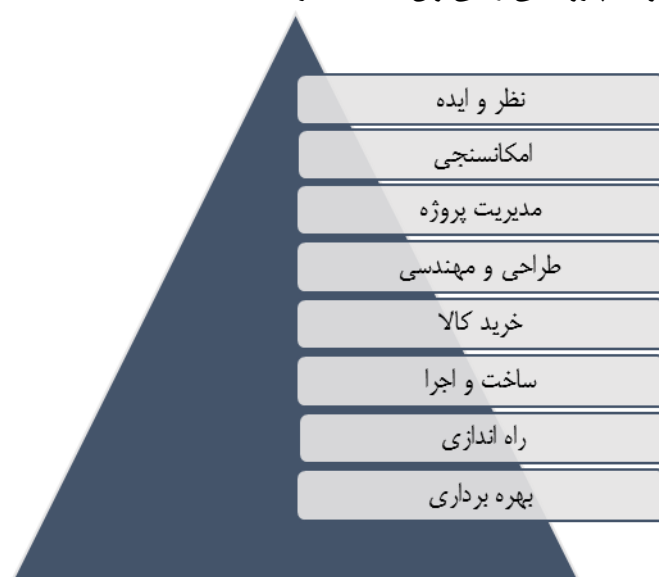
همانطور که در ابتدا نیز در تعریف مواد پتروشیمی اشاره شد، این محصولات از انفعالات گاز طبیعی، نفت، نفتا و... با مواد شیمیایی حاصل می‌شود. این مواد شیمیایی مورد نیاز برای تولید محصول نهایی، کاتالیزورها، یا مواد شیمیایی (شتاب دهنده‌ها، مهارکننده‌ها، و رنگدانه‌ها و...) هستند، که برای بهبود و بهینه بودن فرایند تولید، به فرایند به عنوان مواد جانبی اولیه یا مواد افزودنی^۱ اضافه می‌شود. برای تولید مواد پتروشیمی و مواد شیمیایی، معمولاً فرایندهای مختلفی مانند کراکینگ بخار و یا کاتالیستی، و ریفرمینگ بخار استفاده می‌شود، اما این فرایندهای پایه به تنهایی نمی‌توانند از نظر فنی و اقتصادی توجیه داشته باشند، و بازده کافی نیز نخواهند داشت. به همین منظور برخی شرکت‌ها به منظور کاهش مشکلات و افزایش بازده، دانش فنی و تجارب خود را در زمینه‌هایی مانند کاهش مصرف انرژی و آب، کاهش مصرف مواد اولیه، کاهش هزینه‌ها (ساخت، تعمیر، نگهداری) کاهش مواد آلاینده، و کاهش تولید مواد جانبی و افزایش طول عمر تجهیزات و تولید محصولی با کیفیت بالاتر، در اختیار واحدهای تولیدی پتروشیمی و شیمیایی قرار می‌دهند. این شرکت‌ها را اصطلاحاً شرکت لایسنسور یا صاحب دانش فنی می‌نامند. می‌توان گفت کار این شرکت‌ها کاملاً رقابتی می‌باشد. در این میان کشور ایران به دلیل مشکلاتی که در این صنعت با آن مواجه است، نتوانسته پیشرفت چشمگیری را داشته باشد، و همچنان برای بسیاری از مواد شیمیایی، تجهیزات و ماشین آلات تولید محصولات پتروشیمی در مقیاس بالا، و دانش فنی به شرکت‌های خارجی نیازمند است. در این میان یکی از راه‌حل‌ها تولید و عرضه محصولات شیمیایی و پتروشیمی در داخل و فراهم آوردن امکان صادرات در بازار منطقه می‌باشد [۳].

برای تولید یک محصول پتروشیمی و شیمیایی به سرمایه‌گذاری نیاز است، که بتواند هزینه ساخت واحد تولیدی را بر عهده بگیرد. یک سرمایه‌گذار برای اینکه از آینده سرمایه‌گذاری خودش مطلع شود، قبل از سرمایه‌گذاری برای واحد تولید، گزارشی از امکانسنجی^۲

^۱ Auxiliary raw materials

^۲ Feasibility Study

را بررسی خواهد کرد. ساخت هر واحد پتروشیمی با یک ایده شروع می‌شود، و با تصمیم سرمایه‌گذار ادامه می‌یابد [۴]. در شکل ۱ بخش‌های یک پروژه ساخت واحد پتروشیمی را می‌توان مشاهده کرد.



شکل ۱: مراحل اجرایی شدن یک پروژه

مطالعه امکانسنجی، یکی از مهم‌ترین بخش‌های انجام یک پروژه می‌باشد، که می‌تواند یک طرح جامعی در اختیار سرمایه‌گذار قرار دهد. یک مطالعه و گزارش امکانسنجی جامع و کلی، در بخش‌های تحلیل بازار، مطالعه تجهیزات و فرایند، تحلیل اقتصادی، برنامه‌ریزی و مهندسی فعالیت می‌کند. اما هر یک از این فعالیت‌ها دارای فعالیت‌های فرعی نیز می‌باشند. قبل از انجام یک امکانسنجی کامل و جامع باید فرایندها، و فناوری‌ها، و تجهیزات تولید را شناخت. به همین منظور انجام یک پیش‌مطالعه امکانسنجی یا مطالعه مقدماتی برای شناخت آنها لازم است. یکی از کاربردی‌ترین نرم‌افزارهایی که در کشورهای در حال توسعه برای انجام پروژه‌های امکانسنجی استفاده می‌شود، نرم‌افزار کامفار می‌باشد، که نتایج حاصله از آن را به منظور تصمیم‌گیری در پذیرش یا رد یک طرح و پروژه با توجه به شاخص‌های تصمیم‌گیری انجام می‌شود. از جمله مهم‌ترین شاخص‌ها: امکان تجزیه و تحلیل سودآوری یک طرح، و تعیین اندازه اقتصادی ظرفیت طرح، مدت بازگشت سرمایه‌گذاری، و نرخ بازده داخلی، می‌باشد [۵].

رساله پیش‌رو به انتخاب و بررسی فنی و اقتصادی تولید یکی از محصولات مورد نیاز در صنایع پتروشیمی پرداخته است. به این منظور ابتدا در فصل دوم صنعت پتروشیمی در جهان و ایران به اختصار معرفی شده و تاریخچه و آینده آن بررسی شده است. سپس در فصل سوم، با مبنا قرار دادن درخت محصولات پتروشیمی که توسط شرکت ملی صنایع پتروشیمی ایران ارائه شده است، به بررسی حاشیه سود برخی از محصولات مهم در پتروشیمی پرداخته شده است تا چند ماده برای تحلیل میدانی معرفی گردند. در ادامه بررسی میدانی از طریق استعمال میزان مصرف و نیاز چند شرکت پتروشیمی به این محصولات انجام شده است. نتیجه نهایی این بررسی معرفی دو محصول فورفورال و هیدرازین و انتخاب نهایی هیدرازین برای انجام بررسی فنی و اقتصادی است. فصل چهارم، به بررسی فنی و اقتصادی تولید هیدرازین پرداخته و بعد از تخمین ظرفیت مناسب برای تولید این ماده، شبیه سازی (با نرم‌افزار HYSYS) یکی از فرایندهای موجود برای تولید این ماده و در ادامه تخمین قیمت تجهیزات (با نرم‌افزار Aspen Process Economics Analyzer) این کارخانه انجام شده است. در انتها، با بررسی فنی و اقتصادی روی فرایند مذکور با ظرفیت مشخص، و با کمک نرم‌افزار کامفار امکانسنجی تولید هیدرازین انجام شده است. در بخش آخر نیز با تحلیل اطلاعات بدست آمده در فصول قبلی، به نتیجه‌گیری و ارائه پیشنهادات پرداخته شده است.

فصل دوم

مرور اجمالی صنعت پتروشیمی در ایران و جهان

صنعت پتروشیمی در ایران علیرغم قدمت بالای نیم قرن، ولی کماکان از صنایع نسبتاً جدید محسوب می‌گردد و با توجه به منابع بسیار غنی نفت و گاز که خوراک اصلی این صنعت هستند، فضای رشد بیشتری نیز دارد. در این فصل بعد از مرور اجمالی این صنعت در ایران و جهان، به معرفی کلیات مفهوم تکنولوژی یا فناوری در این صنعت پرداخته شده و نهایتاً با ارائه چشم‌انداز آینده این صنعت این فصل به اتمام می‌رسد.

۱-۲: تاریخچه پتروشیمی در ایران و جهان

در سال ۱۳۲۹ صنعت نفت ایران ملی شد اما صنعت پتروشیمی در ایران از سال ۱۳۳۷ فعالیت خود را با واحد کوچک تولید کودهای شیمیایی در مرودشت استان فارس آغاز کرد و نخستین مجتمع پتروشیمی در ایران، پتروشیمی شیراز بوده است. ایران اکنون دومین تولید کننده و صادر کننده بزرگ محصولات پتروشیمی در خاورمیانه به حساب می‌آید. اما از آنجایی که این صنعت نوپا در ایران برای رشد و فعالیت‌های تخصصی‌تر، نیاز به هماهنگی و مدیریت، راهنمایی و توسعه دارد، لذا در سال ۱۳۴۲ شرکت ملی صنایع پتروشیمی سازماندهی شده و تأسیس شد. در واقع می‌توان گفت اولین محصول تجاری پتروشیمی در ایران با تأخیر ۴۷ سال از تولید اولین محصول پتروشیمی و تأخیر ۳۵ سال از تجاری شدن محصولات پتروشیمی در جهان وارد بازار شده است [۶]، [۷]. روند توسعه و تحول صنعت پتروشیمی در ایران در شش مرحله مشخص شده است:

۱. پیدایش: مرحله پیدایش از سال ۱۳۴۲ با تولید واحد کوچک کود شیمیایی در مرودشت استان فارس آغاز شد و بعد از آن نیز شرکت ملی صنایع پتروشیمی تأسیس شد [۶]، [۷].

۲. گسترش اولیه (۱۳۴۳ تا ۱۳۵۷): در این مرحله، توسعه این صنعت به اجرا درآمد. هدف اصلی این مرحله، تأمین نیاز به کود شیمیایی و برخی مواد شیمیایی مانند دوده صنعتی، گوگرد، گاز مایع، سود سوزآور، کربنات و بی کربنات سدیم، پی وی سی و... در داخل کشور بود. در این دوره مجتمع‌های پتروشیمی رازی (شاهپور سابق)، آبادان، پاسارگاد، کربن اهواز، خارگ، فارابی (ایران نیپون سابق)، تأسیس شدند [۶]، [۷].

۳. رکود (۱۳۵۷ تا ۱۳۶۷): مرحله رکود از سال ۱۳۵۷ آغاز شد و شامل سال‌های پیروزی انقلاب اسلامی، و جنگ تحمیلی تا اواسط سال ۱۳۶۷ می‌باشد. که در پی مشکلات حاصل از جنگ تحمیلی، فعالیت‌های تولیدی شرکت‌های پتروشیمی نیز کاهش پیدا می‌کند و همچنین عملیات احداث پتروشیمی‌بندر امام نیز متوقف می‌شود، و تنها فعالیت عمده در زمینه پتروشیمی تکمیل طرح توسعه پتروشیمی شیراز بود [۶]، [۷].

۴. تجدید حیات و بازسازی (۱۳۶۸ تا ۱۳۷۸): مرحله تجدید حیات و بازسازی با اجرای اولین برنامه توسعه در سال‌های ۱۳۶۸ تا ۱۳۷۳ آغاز شد و به بازسازی و بهره برداری مجدد مجتمع‌های آسیب دیده در جنگ تحمیلی پرداخته شد. بهره برداری از مجتمع‌های پتروشیمی اصفهان، پتروشیمی اراک و تکمیل مجتمع بندرامام نیز در این دوره آغاز شد [۶]، [۷].

۵. جهش، تثبیت و توسعه (۱۳۷۹ تا ۱۳۸۷): این مرحله از سال ۱۳۷۹ آغاز شد. در این دوره، بر پایه تجربیات به دست آمده از اجرای برنامه‌های اول و دوم، با اجرای برنامه پنج ساله سوم و چهارم، طرح‌های متعددی احداث شد و از آن میان مجتمع‌های پتروشیمی تبریز، ارومیه، خراسان، بوعلی سینا، خوزستان، بیستون، فن‌آوران، امیرکبیر، شهید تندگویان، مارون، پارس، زاگرس، آریا ساسول، نوری (برزویه)، پردیس، جم، کرمانشاه، کارون و مهر به تولید رسید [۶]، [۷].

۶. خصوصی سازی و تبدیل به سازمان حاکمیتی و نظارتی (۱۳۸۸ - تاکنون): فعالیت‌هایی چون استفاده بهینه از ظرفیت‌های موجود، توسعه صادرات، ارتقاء جایگاه پتروشیمی در صادرات غیر نفتی و گسترش فعالیت‌های خصوصی سازی از سال ۱۳۸۸ تاکنون مورد توجه قرار گرفته است [۶]، [۷].

بررسی تاریخچه این صنعت در جهان نیز مشخص می‌سازد که سال‌های رونق یافته برای صنعت پتروشیمی در جهان توسعه یافته قرن بیستم (آمریکای شمالی، اروپا و ژاپن) در دهه‌های ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ بود. در حقیقت، در ایالت متحده، عصر طلایی صنعت پتروشیمی بلافاصله پس از پایان جنگ جهانی دوم در نیمه دوم دهه ۱۹۴۰ آغاز شد. این امر به دلیل نوآوری‌های صورت گرفته در دهه‌های ۱۹۲۰ و ۱۹۳۰ و در طول جنگ و همچنین بازسازی سریع اروپا و بهبود اقتصادی پس از جنگ جهانی دوم بود. در ابتدا صنعت پتروشیمی توانست به فناوری‌ها و فرایندها براساس تبدیل زغال سنگ، گاز طبیعی و الکل به مواد شیمیایی تکیه کند. در آلمان نیز، قبل از جنگ جهانی

اول، شیمی‌دانی به نام فریتس هابر^۱ فرایند کاتالیزوری را برای سنتز آمونیاک از هیدروژن و نیتروژن اتمسفریک تحت شرایط دما و فشار بالا کشف کرد. برای توسعه روند تولید در مقیاس بزرگتر، هابر با کارل بوش^۲، شیمی‌دان و مهندس شرکت BASF همکاری کرد. هر دو دانشمند برای این موفقیت جوایز نوبل دریافت کردند. دستیابی به موفقیت بسیار چشمگیر بود زیرا موجب فراهم شدن مقدار زیادی کودهای مبتنی بر نیتروژن برای رشد محصولات زراعی مورد نیاز برای تغذیه روزافزون جمعیت جهان شد. در همین حال پایه‌های شیمی پلیمر، که یک منبع حیاتی برای توسعه صنعت پتروشیمی مانند تولید بسیاری از پلاستیکها بود، در دهه ۱۹۲۰ توسط دانشمندی به نام تئودور سودبرگ^۳ و هرمان استودینگر^۴ گذاشته شد. اولین اتیلن کراک شده در مقیاس تجاری در جهان توسط Union Carbide در اوایل دهه ۱۹۲۰ در غرب ورجینیا ساخته شد. شرکت Dupont در اواخر این دهه نئوپرن که از خانواده پلاستیک مصنوعی می‌باشد، را اختراع کرد. سپس نایلون کشف شد و پس از آن دانشمندی آلمانی فرایند ساخت پلی آمید را توسعه داد. در این دهه عمل پلیمریزاسیون شروع به رشد کرد. در اواخر دهه ۱۹۳۰ بیشترین پلیمرهای اصلی انقلاب پتروشیمی در نیمه دوم قرن بیستم کشف شد. شرکت‌های زیادی در این فاصله زمانی به کشف و توسعه مواد شیمیایی آلی مبتنی بر کربن پرداختند که به رهبران تکنولوژی و بازار تجاری در پتروشیمی تبدیل شدند. باید مجدداً در اینجا به این نکته اشاره کرد که دو نیروی بزرگ در جهان، جنگ جهانی دوم و بهبود اقتصادی پس از جنگ موجب شد که بخش صنعت پتروشیمی به دوران تولید و تجاری‌سازی در مقیاسی وسیع که مبتنی بر فناوریها و تکنولوژی‌ها است، سوق داده شود. ابتدا آمریکا و سپس اروپای غربی و ژاپن شروع به فعالیت کردند و از این دهه به بعد صنعت پتروشیمی در جهان پیشرفت چشمگیری کرد [۸].

۲-۲: تکنولوژی در صنعت پتروشیمی

واژه تکنولوژی، ترکیبی از دو لغت "تکنیک" به معنی فن و پسوند "لوژی" به معنای شناسی می‌باشد، که به آن فن شناسی و یا فناوری می‌گویند. در مقالات معتبر علمی تعاریف متعددی از این واژه شده است [۹]. در کتاب مدیریت تکنولوژی خلیل طارق چنین اشاره شده است: "تکنولوژی را می‌توان تمام دانش، محصولات، فرایندها، ابزارها، روشها و سیستمهایی تعریف کرد که در جهت خلق و ساخت کالاها و ارائه خدمات بکار گرفته می‌شوند. به زبان ساده تکنولوژی عبارت است از روش انجام کارها توسط ما" [۱۰]. در اطلس تکنولوژی، تکنولوژی به این صورت تعریف می‌شود: "تکنولوژی، کاربرد مستقیم اصول، قوانین و آگاهی‌های علمی در زندگی بشر و یا فرایند تولید می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت که تکنولوژی به شناخت چگونگی مربوط می‌شود، در حالیکه علم بر شناخت چراها متمرکز است" [۱۱]. به طور کلی تکنولوژی دارای چهار عناصر اصلی می‌باشد: فن‌افزار که شامل ابزارآلات، تجهیزات و تاسیسات می‌باشد، انسان‌افزار که شامل تجارب، ابتکار و مهارت‌های انسان برای تصحیح، انطباق و اصلاح تکنولوژی است، اطلاعات‌افزار که به مجموعه‌ای از اطلاعات به شکل‌های گوناگون اسناد، نشریه، کتاب، نقشه‌ها و ... که اغلب جنبه محرمانه دارد، سازمان‌افزار که به مجموعه‌ای از سازمانهای بازاریابی، شبکه سازی گفته می‌شود که سه جزء دیگر را هماهنگ می‌کند. زمانی یک تکنولوژی می‌تواند موفق باشد که به بازار عرضه شود. جهان امروز با سرعت فوق العاده به سمت فناوری‌های پیشرفته حرکت می‌کند، که صنعت پتروشیمی نیز از این قاعده مستثنی نیست. هر تکنولوژی در زمان و مکان ابداعش مناسب هست و این احتمال وجود دارد که آن تکنولوژی در زمان دیگر یا در محیطی دیگر به کار نیاید و مناسب نباشد. به همین دلیل تکنولوژی در یک محیط کاملاً رقابتی قرار دارد، و تکنولوژی‌ای مناسب است که بتواند با صرفه‌ای اقتصادی منابع طبیعی و مهارت‌های فنی، یک کشور را به کار گیرد و متناسب با سرمایه آن باشد [۹]. به کمپانی و شرکتی که دارای تکنولوژی خاصی می‌باشد، به طور مثال دارای دانش فنی ساخت یک محصول و یا ارائه خدماتی می‌باشد، شرکت صاحب فناوری، صاحب لیسانس یا لایسنسور می‌گویند. کلمه لایسنس به معنی مجوز می‌باشد، و اگر شرکت لایسنسور با شرکت دیگری قرارداد ببندد، آن شرکت می‌تواند از دانش فنی شرکت لایسنسور، علامت تجاری یا از سرویسهای آنها به مدت محدودی استفاده کند [۱۲]. به طور مثال شرکت پتروشیمی شیراز که از قدیمی‌ترین پتروشیمی‌های داخل ایران می‌باشد، محصول کودهای شیمیایی را تولید می‌کند اما تکنولوژی تولید آن، با استفاده از راکتورهای شعاعی-محوری، تحت لیسانس شرکت کازاله می‌باشد. در این میان مخترعان، شرکت‌های لایسنسور برای آن که دارای حق مالکیت روی دانش فنی خودشان، یا اختراعاتشان داشته باشند، اختراع و تکنولوژی خود را در سندی به نام اختراع یا پتنت ثبت می‌کنند. بدین صورت که خود فرد یا شرکت، متقاضی آن شده و توسط یک اداره دولتی برای مالکیت معنوی، به چندین کشور صادر شده تا با حمایت قانونی و اختیارات بهره‌برداری را در مدت محدودی می‌دهند [۱۳]. به طور کلی پتنتها برای بازار و برای تکنولوژی لازم هستند. پتنتها در صنعت شیمیایی نیز به خوبی کارایی دارند، چرا که به خوبی و وضوح می‌توانند فرمولها، مسیرهای واکنش، شرایط عملیاتی و موارد مشابه آن را توضیح دهند [۱۴].

^۱ Fritz Haber

^۲ Carl Bosch

^۳ Theodor Svedberg

^۴ Hermann Staudinger

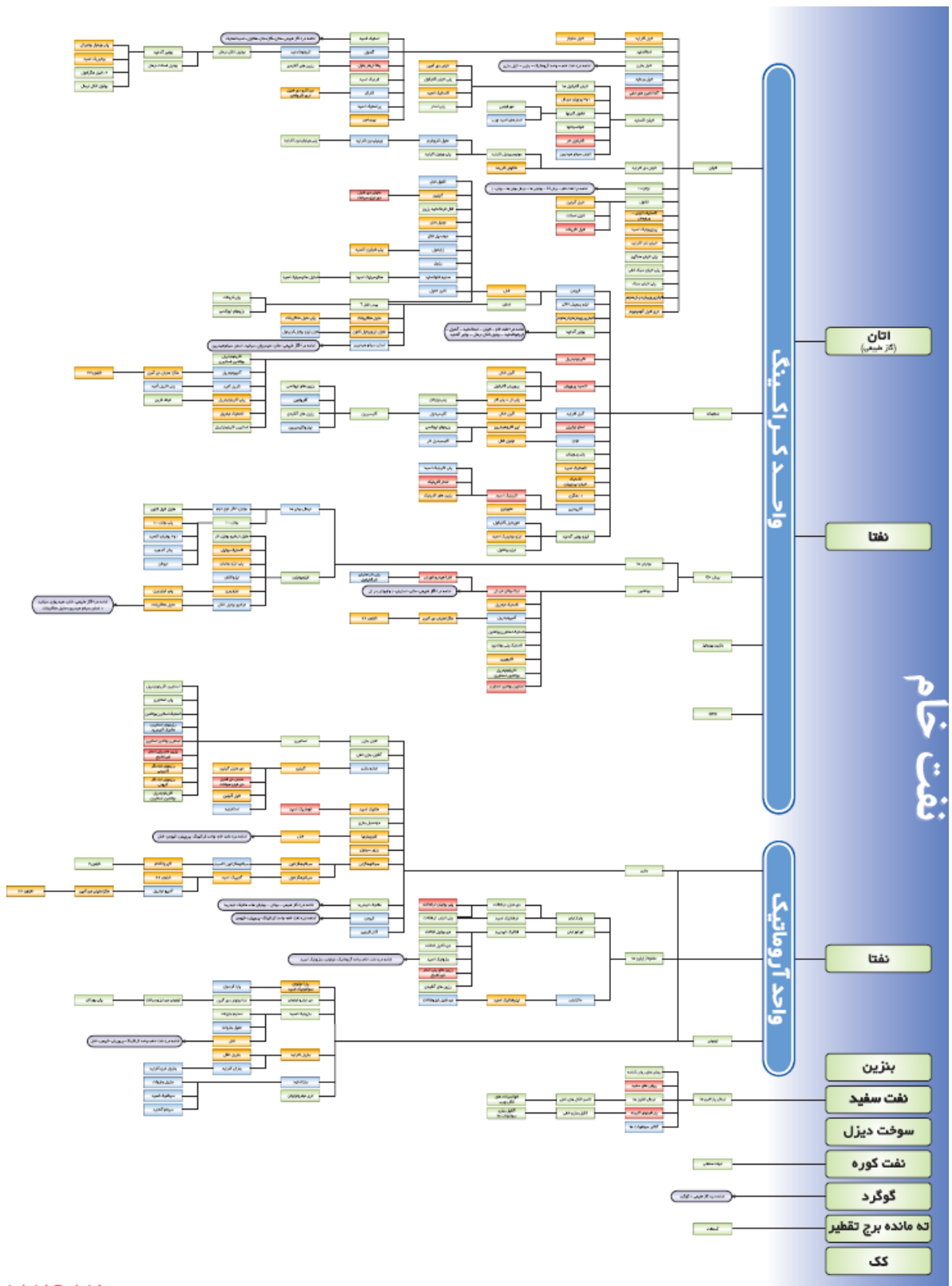
از جمله شرکت‌های لایسنس در صنعت پتروشیمی در جهان می‌توان به شرکت BASF آلمان، Dow Chemical، ExxonMobil Chemical آمریکا، LyondellBasell Industries هلند، INEOS بریتانیا، Saudi Formosa Plastics، Sumitomo Chemical ژاپن، DuPont و Chevron Philips آمریکا و Haldor Topsoe دانمارک اشاره کرد [۸].

۳-۲: چشم انداز صنعت پتروشیمی

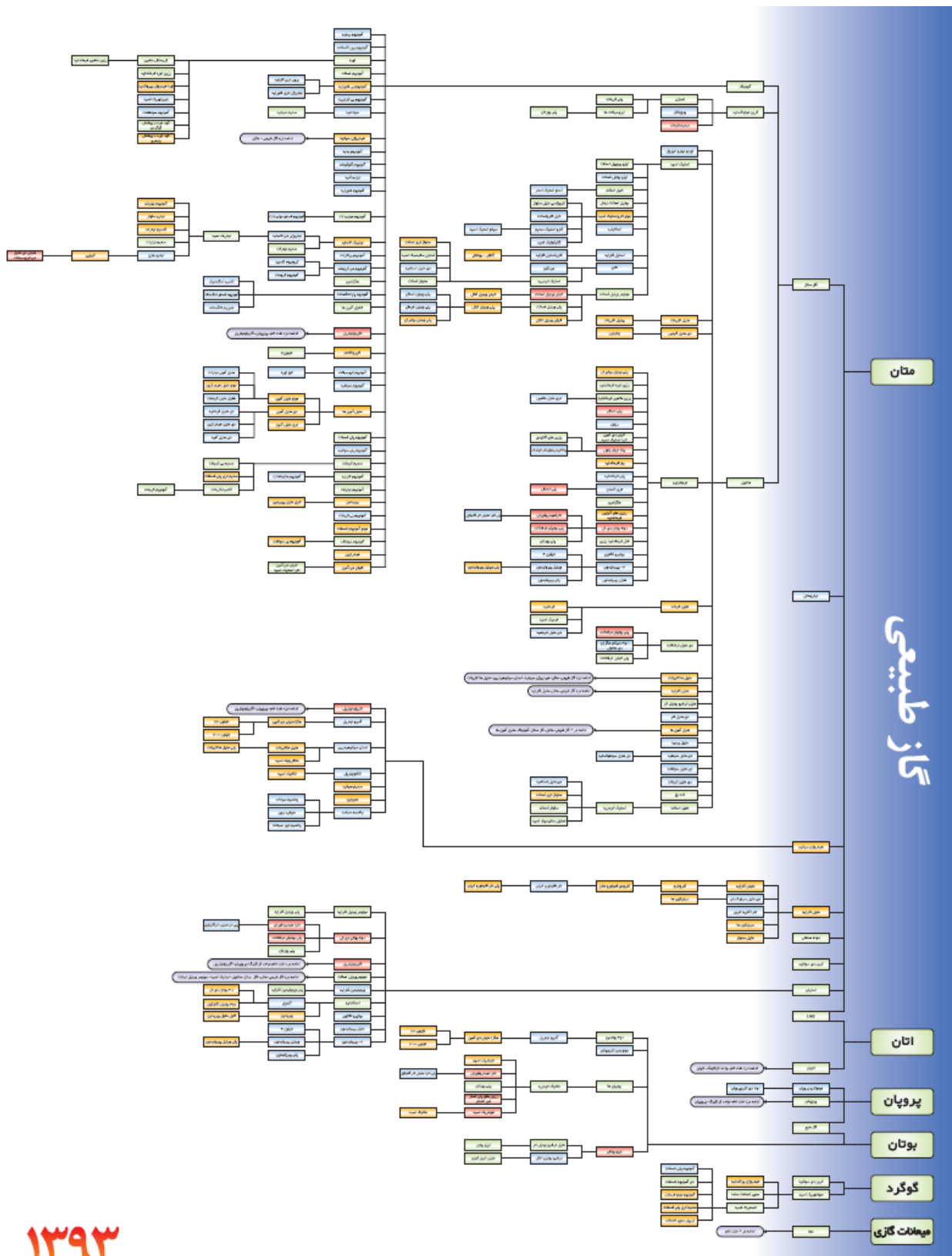
تولیدکنندگان اصلی محصولات پتروشیمی، چین، آمریکا، اروپا، و عربستان سعودی می‌باشند. اما به دلیل مسائل محیط‌زیست کشورهای اروپایی، کارخانه‌های خود را به کشورهای در حال توسعه منتقل کرده‌اند. به همین دلیل انتظار می‌رود که در آینده کشورهایی مانند ونزوئلا، عربستان، ایران و سایر کشورهای خاورمیانه تولیدکننده اصلی محصولات پتروشیمی باشند [۱۵]. همچنین سرعت رشد تکنولوژی در صنعت پتروشیمی در جهان به خصوص در آمریکا و چین، در سالهای آینده کل صنعت پتروشیمی را تحت تاثیر قرار داده، و رقابت در بازار جهانی را سخت‌تر می‌کند. از طرفی روش تولید با تغییر مسیر مواد اولیه موجب شده است که محصولات پلیمری سمت و سوی جدیدی بگیرند و استفاده از فناوری‌های جدید مزیت‌های رقابتی جدیدی را برای کشور صاحب تکنولوژی (که در راس آن آمریکا با فناوری نوین گاز شیل می‌باشد) داشته باشد. تغییر در فناوری و دستیابی به فناوری‌های جدید باعث می‌شود که در بازار صنعت پتروشیمی نیز تغییراتی به وجود آید، که موجب ظهور رقبای جدید و افزایش سرمایه‌گذاری و تلاش رقبای قدیمی در بازار شود، که می‌تواند سودهای قابل توجهی را داشته باشد. به طور مثال فناوری گاز شیل طبق پیش‌بینی انجمن شیمی آمریکا باعث شده است که درآمد آمریکا از تولیدات حوزه پتروشیمی تا سال ۲۰۲۳ به ۷۰۰ میلیارد دلار برسد [۱۶]. اما ایران بدلیل عدم وجود یک مرکزیت برای کنترل و مدیریت تحولات پتروشیمی، (که می‌تواند به دلیل شیوه‌های نادرست خصوصی سازی باشد) نتوانسته وحدت در تصمیم‌گیری را داشته باشد، و از تحولات به وجود آمده که تاثیراتش در آینده مشخص می‌شود، استفاده کند. در این رقابت کشورهای آسیایی مانند چین، کره جنوبی، ژاپن و تایوان حضور دارند. می‌توان گفت چین رقیب اصلی برای آمریکا می‌باشد، و با توجه به پیشرفتهای احتمالی‌ای که در فناوری‌های صنعت پتروشیمی خواهد داشت، صادرات خود را کمتر کرده و بازاری رقابتی در میان صادرکنندگان محصولات پتروشیمی به چین نیز به وجود خواهد آمد [۱۶]. از نظر افزایش ظرفیت پتروشیمی، طبق گزارشی که در سال ۲۰۱۸ منتشر شده، به طور کلی ظرفیت جهانی پتروشیمی برای رشد قابل توجهی در سالهای آینده بیشتر در مناطق آسیا و خاورمیانه می‌باشد. ظرفیت جهانی می‌تواند از ۱۵۸۳,۵ میلیون تن در سال در سال ۲۰۱۸ به ۲۱۳۴,۰ میلیون تن در سال در سال ۲۰۲۷ برسد. حدوداً ۳۲۰ طرح برنامه‌ریزی شده و اعلام شده، که قرار است در آسیا و خاورمیانه عرضه شود. در آسیا، چین تا سال ۲۰۳۰، حدوداً دارای ۳۰۵ مجتمع پتروشیمی با ظرفیتی حدوداً ۱۵۲,۴ میلیون تن در سال خواهد بود. در خاورمیانه، ایران تا سال ۲۰۳۰ با افزودن ظرفیت حدوداً ۷۳,۳ میلیون تن در سال، در سال ۲۰۳۰ به طور کلی ۵۱,۱ میلیارد دلار هزینه می‌کند. در آمریکای شمالی، ایالت متحده حدوداً ۱۱۷ کارخانه پتروشیمی را برنامه‌ریزی کرده است، که ظرفیت آن در سال ۲۰۳۰ حدوداً ۶۶,۴ میلیون تن در سال خواهد بود. در کشورهای جدا شده از اتحادیه جماهیر شوروی سابق، بیشترین ظرفیت اضافه شده در کشور روسیه خواهد بود. ظرفیت آن حدوداً ۴۱,۲ میلیون تن در سال، و هزینه‌ای بالغ بر ۳۹,۸ میلیارد دلار خواهد بود. در آفریقا افزایش ظرفیت ۱۰,۱ میلیون تن در سال بالغ بر ۱۱,۷ میلیارد دلار هزینه پیش‌بینی شده است. در اروپا نیز بلژیک قصد دارد تا سال ۲۰۳۰ حدوداً ۱,۹ میلیون تن در سال را افزایش ظرفیت داشته باشد، و هزینه‌ای بالغ بر ۱,۶ میلیارد دلار می‌باشد. در آمریکای جنوبی، در برزیل، افزایش ظرفیت تا سال ۲۰۳۰، ۸,۷ میلیون تن در سال خواهد بود. با مبلغی بالغ بر ۶,۹ میلیارد دلار پیش‌بینی شده است [۱۶].

۴-۲: زنجیره محصولات پتروشیمی

محصولات پتروشیمی را می‌توان در یک دیدگاه کلی و حیث خوراک اصلی به محصولات تولید شده از نفت خام و محصولات تولید شده از گاز طبیعی تقسیم نمود. اگرچه نفت و گاز خوراک‌های اصلی محصولات پتروشیمی را تشکیل می‌دهند اما زنجیره پایین دست این مواد بسیار متنوع بوده و هر محصول نیز از تکنولوژی‌ها و حتی با خوراک‌های مختلف قابلیت تولید دارد. لذا هر مجتمع پتروشیمی بسته به موقعیت و دسترسی به خوراک، نزدیکی به بازار مصرف، دسترسی به تکنولوژی و امکانات ساخت و چه بسا مسائل سیاسی، اجتماعی و حقوقی از تکنولوژی مناسبی برای تولید محصولات خود استفاده می‌کند [۱۵]. شکل‌های ۲ و ۳ زنجیره محصولات پتروشیمی این مواد اولیه را نمایش می‌دهند. با توجه به تنوع بسیار زیاد محصولات و محدودیت فضا در صورت نیاز به کیفیت بالاتر می‌توان فایل اصلی را از آدرس www.nipc.ir دانلود نمود.



شکل ۲: زنجیره محصولات پایین دست نفت خام (دریافت شکل با کیفیت از سایت شرکت ملی صنایع پتروشیمی)



شکل ۳: زنجیره محصولات پایین دست گاز طبیعی (دریافت شکل با کیفیت از سایت کلی صنایع پتروشیمی)

واحدهای پتروشیمی مختلفی در ایران در حال بهره‌برداری بوده (جدول شماره ۱ ظرفیت و محصولات تولیدی این پتروشیمی‌ها را نشان می‌دهد) و واحدهای متعددی نیز برنامه‌ریزی و در حال احداث هستند. جدول ۱ واحدهای پتروشیمی در حال بهره‌برداری را نشان می‌دهد [۱۷].

جدول ۱: ظرفیت و محصولات تولیدی، و لیسانس واحدهای پتروشیمی در حال بهره‌برداری ایران (به نقل از www.nipc.ir)

نام مجتمع پتروشیمی	محصول تولیدی	ظرفیت (کیلو تن / سال)	صاحب لیسانس
زاگرس	متانول (فار اول)	۱۶۵۰	لورگی
	متانول (فار دوم)	۱۶۵۰	لورگی

فن‌آوران	متانول منواکسید کربن اسید استیک	۱۰۰۰ ۱۴۰ ۱۵۰	تاپسوی دانمارک تاپسوی دانمارک کمی تکنولوژی اوکراین
پتروکیمیای ابن سینا	آنیدرید مالئیک بوتان دی ال پلی بوتیلن ترفتالات ایزوبوتان تتراهیدرو فوران	۲۵ ۲۰ ۶۰ ۵۰ ۲۴	
شیمی تکس آریا	متیل اتیل کتون	۸	Edeleanu آلمان
اروند	پی وی سی اتیلن دی کلراید وینیل کلراید منومر سود سوزآور	۳۴۰ ۸۹۰ ۳۴۳ ۶۶۰	وینولیت آلمان وینولیت آلمان وینولیت آلمان وینولیت آلمان
امیرکبیر	اتیلن پروپیلن بنزین پیرولیز بوتن-۱ پلی اتیلن سنگین پلی اتیلن سبک خطی پلی اتیلن سبک بوتادین	۵۲۰ ۱۵۴ ۱۳۴,۲ ۲۰ ۱۴۰ ۲۶۰ ۳۰۰ ۵۱	لینده لینده لینده IFP هوخت B.P بازل لورگی
بوعلی سینا	بنزن پارازایلن اورتوزایلن آروماتیکهای سنگین	۱۷۹ ۴۰۰ ۳۰ ۲۳	AXENS,UHDE,SINOPEC AXENS,UHDE,SINOPEC AXENS,UHDE,SINOPEC AXENS,UHDE,SINOPEC
شهید تندگویان	اسید ترفتالیک پلی اتیلن ترفتالات	۳۵۰ ۴۱۲,۵	تکنی مونت ایتالیا لورگی زیمر آلمان
خوزستان	اپوکسی رزین مایع اپوکسی رزین جامد پلی کربنات بیس فنل A	۵ ۵ ۲۵ ۳۰	سالزگیتر سالزگیتر سالزگیتر سالزگیتر
رازی	اسید سولفوریک اسید فسفریک DAP اوره آمونیاک گوگرد	۶۲۶ ۲۵۵ ۴۵۰ ۵۹۴ ۱۳۳۶,۵ ۵۳۸,۷	SIM-CHEM PRAYON استامی کربن استامی کربن کلاگ-کازاله PALPHPARSONS
مارون	اتیلن پروپیلن بنزین پیرولیز اتیلن گلایکولها پلی اتیلن سنگین پلی پروپیلن	۱۱۰۰ ۲۰۰ ۸۳ ۴۴۳ ۳۰۰ ۳۰۰	لینده آلمان لینده آلمان لینده آلمان شل هلند بازل آلمان بازل آلمان

لاله	پلی اتیلن سبک	۳۰۰	سابتک
فارابی	دی اکتیل فتالات انیدرید فتالیک	۵۵ ۳۴,۵	VON-HEYDEN لورگی
غذیر	PVC VCM	۱۲۰ ۱۵۰	BF_Goodrich Mitsui
شیمی بافت	متیل تترابوتیل اتر	۹۰	Hulse
شهید رسولی	فرمالین	۶۶	Wonjin کره جنوبی
آریا فسفریک جنوب	اسید فسفریک	۱۲۵	Parayon
تخت جمشید	PBR SBR	۱۲ ۳۰	BF_Goodrich Good year
مرجان	متانول	۱۶۵۰	هالدور تاپسو دانمارک
سبلان	متانول	۱۶۵۰	هالدور تاپسو دانمارک
کیمیا پارس	متانول	۱۶۵۰	هالدور تاپسو دانمارک
فاز ۲۱ بوشهر	متان اتان اتیلن متانول گوگرد اتین گلایکول پروپان بوتان پنتان	۱۳۲۳ ۸۵۰ ۱۰۰۰ ۱۶۵۰ ۱۲۵ ۵۵۴ ۱۳۰ ۳۰ ۳	HDPE
آرین	متانول	۱۶۵۰	لورگی
دنا	متانول	۱۶۵۰	هالدور تاپسو
لردگان	امونیاک اوره	۶۸۰ ۱۰۷۵	کازاله استامی کربن
کاوه	متانول	۲۳۱۰	کازاله
کرمانشاه	امونیاک اوره	۳۹۶ ۶۶۰	کلاگ استامی کربن
خارگ	متانول	۱۴۰۰	جانسون متی
دهلران	اتیلن پروپیلن بنزین پیرولیز پلی پروپیلن	۶۳۳ ۱۷۳ ۳۳ ۱۴۰	
زنجان	آمونیاک اوره	۶۸۰ ۱۰۷۵	کازاله استامی کربن
پردیس	اتان پروپان بوتان اتیل بنزن استایرن منومر	۱۶۰۰ ۶۸۰ ۵۷۰ ۶۴۵ ۶۰۰	
آریا ساسول	اتیلن LDPE	۱۰۰۰ ۳۰۰	تکنیپ تکنیپ

تکنیپ	۳۰۰	HDPE	
Mitsui	۳۰۰	HDPE	پتروشیمی مهر
نکتیپ	۱۳۳۰	اتیلن	جم
بازل	۳۰۵	پروپیلن	
بازل	۲۱۶	بنزین پیرولیز	
BASF	۳۰۰	LLDPE/HDPE	
BASF	۱۱۵	۱ و ۳ بوتادین	
Axens	۱۰۰	بوتن-۱	
تکنیپ	۵۰۰	اتیلن	مروارید
شل	۵۰۰	منواتیلن گلایکول	
شل	۵۰	دی اتیلن گلایکول	
شل	۳	تری اتیلن گلایکول	
تکنیپ	۱۰۰۰	اتیلن فاز یک	کاوایان
تکنیپ	۱۰۰۰	اتیلن فاز دو	
آلدر	۴۸	اوره فرمالدهید	اهتمام جم
TPL,KTI	۳۰۶,۶	اتیلن	شازند
	۱۲۸	پروپیلن	
	۷	بوتن-۱	
	۲۷,۵	بوتادین	
	۱۱۳	اتیلن اکسید	
	۱۱۹	اتیلن گلایکول	
	۲۶	PBR	

بررسی و انتخاب محصولات شیمیایی برای انجام تحقیق

هدف نهایی این تحقیق، ارائه بررسی فنی و اقتصادی مقدماتی روی یک محصول شیمیایی منتخب در صنایع پتروشیمی است که این ماده می‌تواند جز محصولات، یا مواد اولیه اصلی یا جانبی (مواد افزودنی) باشد. در این فصل ابتدا چند معیار برای انتخاب این محصولات ارائه شده و سپس تحلیل اقتصادی مقدماتی (با کمک شاخص حاشیه سود) روی سوددهی تولید آنها به انجام رسیده است. در ادامه نتایج بررسی‌های میدانی در خصوص مواد شیمیایی مورد استفاده در صنایع پتروشیمی ارائه می‌شوند. نتیجه بررسی‌های مذکور انتخاب دو محصول هیدرازین و فورفورال برای انجام بررسی دقیق‌تر شامل وضعیت تولید، واردات، قیمت، بازار، فرایندهای تولید و... در داخل و خارج از کشور است. نهایتاً با توجه به دلایل ارائه شده، هیدرازین بعنوان محصول منتخب نهایی برای بررسی فنی و اقتصادی در فصل بعد انتخاب و معرفی می‌گردد. با توجه به حجم بسیار زیاد فعالیت‌هایی که برای تولید مطالب اصلی این فصل انجام شده‌اند، بخش زیادی از این مطالب در ضمیمه یک و دو گزارش می‌شوند، تا ضمن ارائه مطالب مفید و مرتبط با این تحقیق، از افزایش حجم متن اصلی پرهیز شده و خوانندگان علاقمند نیز با مراجعه به ضمیمه، امکان استفاده از مطالب مذکور را داشته باشند.

۱-۳: معیارهای انتخاب محصولات شیمیایی

بیشترین حجم تولید محصولات پتروشیمی در ایران از خوراک گاز طبیعی، در مجتمع‌هایی با مصرف حجم عظیم گاز، و در مقادیر فراوان تولید می‌گردند. به طور مثال پتروشیمی زاگرس سالانه ۳,۳۰۰,۰۰۰ تن متانول تولید می‌کند که نزدیک به ۳٪ کل تولید جهانی این محصول است [۱۸]. این فرایندها نیاز به سرمایه‌گذاری سنگینی داشته و دیربازده هستند، هرچند گردش مالی بسیار بزرگی ایجاد می‌کنند. این مواد تحت عنوان کامادیتی^۱ شناخته می‌شوند، و در سطح بین‌الملل در احجام بزرگ خرید و فروش می‌شوند. از طرفی، موادی نیز با نام افزودنی در تولید محصولات پتروشیمی استفاده می‌شوند. این مواد، به آن دسته از مواد شیمیایی گفته می‌شود که به محصولات و فرایندهای صنعتی اضافه می‌شود تا موجب بهبود فرایند و کیفیت محصول گردد [۱۹]. سه وظیفه اصلی این مواد، پرکنندگی، پایدارکنندگی، و بهبوددهندگی است (مثلاً مواد آنتی اکسیدان، رنگ، ارتقادهنده خواص مکانیکی مثل پلاستی‌سایزر و...). همچنین بعضاً این مواد شیمیایی در محصول نهایی دیده نشده و فقط برای عملیاتی شدن بخشی از فرایند یا بعنوان ماده کمکی در فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرند (مانند مواد افزودنی دیگ بخار، مواد دفع‌کننده اکسیژن محلول در آب ورودی مانند هیدرازین، سدیم سولفیت، ترکیبات تنظیم‌کننده pH مثل مورفولین، مواد جلوگیری از تشکیل رسوب و اکسیدهای آهن در آب مانند مونو، دی، تری سدیم فسفات، مواد افزودنی برای کاهش تشکیل کک و احیای کاتالیستها، یا ترکیباتی مانند تتراکلرواتیلن که به عنوان حلال کلراید برای فعال‌سازی کاتالیستها در فرایند ایزومریزاسیون برای ایجاد یون کلر و فورفورال برای کاهش انتشار فرمالدهید در تولید اوره فرمالدهید یا جداسازی آسفالتن از برش روغن در صنعت روغن‌سازی). این مواد با نام Specialty شناخته شده، و در مقادیر بسیار کمتر و با قیمت گرانتر از کامادیتی‌ها به فروش می‌رسند [۱۹]، [۲۰].

صنعت پتروشیمی طیف وسیعی از محصولات از کامادیتی تا مواد خاص را شامل می‌گردد، و هر محصول نیز می‌تواند به طرق و با تکنولوژی‌های مختلفی تولید و عرضه گردد. لذا انتخاب یک محصول شیمیایی برای این تحقیق موضوع ساده‌ای نبوده و نیازمند بررسی مواد شیمیایی مختلف و همچنین انجام بررسی‌های میدانی است. در این انتخاب، چند معیار مهم مورد توجه قرار گرفته‌اند که به شکل خلاصه عبارتند از:

- وجود توجیه اقتصادی و سوددهی
- نبود تولید داخلی یا کفاف ندادن تولید داخلی برای کل مصرف
- امکان استفاده از تسهیلات دولتی مانند معافیت مالیاتی، تخفیف خوراک، ممانعت از واردات در صورت تولید داخلی و ...
- کم بودن میزان سرمایه مورد نیاز و امکان تامین آن
- وجود امکان صادرات به بازارهای منطقه و جهانی

از آنجا که بخش خصوصی در صنعت پتروشیمی بتازگی ورود کرده، لذا بیشترین تعداد پتروشیمی‌های ایران دولتی بوده، و با نگرش تولید انبوه تک محصول احداث شده‌اند. همچنین تا قبل از تشدید تحریم‌ها شرکت ملی صنایع پتروشیمی نیز مشکلی در تامین مالی واحدهای جدید نداشت، و می‌توانست به سهولت دانش فنی و تجهیزات مورد نیاز برای احداث واحدهای جدید را تامین نماید. با این حال با گسترش و تشدید تحریم‌ها و ورود بخش خصوصی به این صنعت، معادلات تا حد زیادی تغییر کرده‌اند. بخش خصوصی

¹ Commodity

تمایل به احداث واحدهایی با سوددهی بیشتر داشته و همچنین توان تامین مالی برای احداث واحدهای بزرگ (مشابه آنچه در بخش دولتی رخ داده است) را ندارد. همچنین ریسک‌پذیری این بخش نیز کمتر بوده و تمایل دارند با کاهش هزینه‌ها، ریسک‌های مرتبط را تا حد ممکن کاهش دهند [۲۱].

۲-۳: بررسی سوددهی محصولات پتروشیمیایی

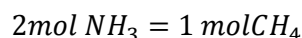
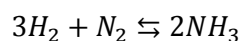
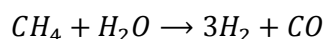
نخستین موضوع در بررسی فنی و اقتصادی تولید یک محصول شیمیایی، حاشیه سود^۱ تولید محصولات است. این فاکتور اختلاف قیمت محصول نهایی با مواد اولیه مورد نیاز برای تولید یک واحد جرم (یک تن) از محصول است که می‌تواند به شکل دلار بر تن و یا درصدی بیان گردد. برای محاسبه حاشیه سود، باید قیمت محصول و مواد اولیه و همچنین میزان ماده اولیه مورد نیاز برای تولید هر تن از محصول را در اختیار داشت. برای دقیق‌تر کردن این موضوع می‌توان مقدار مصارف یوتیلیتی مورد نیاز برای تولید هر تن محصول و قیمت آن و همچنین محصولات جانبی تولید شده در کنار تولید هر تن محصول اصلی را نیز به محاسبات وارد کرد. با این حال میزان سرمایه‌گذاری ثابت اولیه در محاسبه حاشیه سود وارد نمی‌شود. در محاسبه حاشیه سود می‌توان از اعداد و ارقام اعلامی توسط لایسنسورها بهره جست و یا در حالت مقدماتی، درصد بازدهی منطقی‌ای را برای تولید محصولات از مواد اولیه لحاظ نمود. مهمترین مورد در برآورد حاشیه سود، تخمین دقیق قیمت مواد شیمیایی است که می‌تواند نتیجه محاسبات را بشدت دستخوش تغییرات عمده کند. لذا برای داشتن نتایج قابل اعتماد باید این موضوع را با توجه ویژه بررسی نمود.

لازم به توضیح است که محصولات پتروشیمی می‌توانند از طرق و در واقع با تکنولوژی‌های متفاوت به تولید برسند، و بعنوان نمونه متانول که یکی از مهمترین و پرکاربردترین محصولات پتروشیمی است، می‌تواند با تکنولوژی شرکت‌های تاپسوئی، کازاله و لورگی تولید شود. در این تحقیق تکنولوژی‌های تولید محصولات پتروشیمی زیاد و متنوعی مورد بررسی قرار گرفته اند. در محاسبه حاشیه سود تمرکز روی قیمت مواد اولیه و قیمت محصول واکنش تولید محصولات پتروشیمی می‌باشد. در محاسبات، مبنا تولید یک تن از محصول می‌باشد که با توجه به روابط استوکیومتری می‌توان قیمت مواد اولیه برای تولید یک تن محصول را بدست آورد، و اختلاف قیمت محصول با مواد اولیه موردنیاز حاشیه سود را به دست خواهد آورد. برای محاسبه حاشیه سود و درصد آن از فرمول ذیل پیروی شده است:

Margin: Product Price – Prices of Raw Materials

$$\% \text{ Margin: } \frac{\text{Product Price} - \text{Prices of Raw Materials}}{\text{Product Price}} * 100$$

به طور مثال در تولید آمونیاک ماده اولیه‌ای که استفاده می‌گردد، گاز متان می‌باشد. در تولید این محصول پتروشیمی از فرایند هابر استفاده می‌شود. فرایند هابر برای تولید آمونیاک از نیتروژن موجود در هوا و هیدروژن حاصل از گاز طبیعی، واکنشی برگشت پذیر و گرماده می‌باشد. واکنش تولید آمونیاک و محاسبه حاشیه سود و درصد آن را می‌توان در ادامه مشاهده کرد:



Basic: 1 ton ammonia

$$1\text{ ton Ammonia} * \frac{1000\text{Kg } NH_3}{1\text{ton } NH_3} * \frac{1\text{Kmol } NH_3}{17\text{Kg } NH_3} * \frac{1\text{Kmol } CH_4}{2\text{Kmol } NH_3} * \frac{22.414\text{ Nm}^3\text{CH}_4}{1\text{Kmol } CH_4} * \frac{0.07\text{ USD}}{1\text{ Nm}^3\text{CH}_4} = 46.09$$

$$\text{Margin: } 470.01 - 46.09 = 423.92$$

$$\% \text{ Margin: } \frac{470.01 - 46.09}{470.01} * 100 = 90.19\%$$

در ادامه نتایج محاسبات حاشیه سود تعدادی از محصولات پتروشیمی در جدول ۲ ارائه شده اند. همچنین واکنش‌های مطرح در برآورد این حاشیه سود نیز در ضمیمه ۱ آورده شده است. قیمت‌های وارد شده دلار بر تن می‌باشد و قیمت‌ها مربوط به سال ۲۰۲۰-۲۰۲۱ می‌باشد. همانطور که در جدول نیز مشاهده می‌شود، برخی از ترکیباتی مانند نیتریک اسید، دی آمونیوم فسفات دارای حاشیه سود منفی می‌باشند، دلیل این موضوع اینست که این محصولات در یک مجتمع پتروشیمی مجزا با خوراک ورودی آمونیاک تولید نمی‌شوند، بلکه

¹ Profit Margine

بخشی از یک واحد تولیدی آمونیاک و اوره را تشکیل می‌دهند. این مورد درباره محصولات دیگری مانند آروماتیکها و فرمیک اسید، فرمالدهید نیز صدق می‌کند. به طور مثال در این جدول مشاهده می‌شود، حاشیه سود زمانی که فرمیک اسید با متیل فرمات تولید می‌شود منفی می‌باشد، اما زمانی که با ماده اولیه متانول تولید می‌شود، حاشیه سود مثبت است چرا که در اینجا متانول با مونوکسید کربن تشکیل متیل فرمات را می‌دهد، و سپس هیدرولیز شدن متیل فرمات، فرمیک اسید را تولید می‌کند و تولید آن توسط متیل فرمات در یک مجتمع جداگانه‌ای نمی‌باشد، بلکه بخشی از واحد تولیدی متانول می‌باشد. در این جدول سعی شده تا اکثر روش‌های تولید مرسوم برای یک محصول پتروشیمی جمع آوری شود تا بتوان میزان حاشیه سود آنها را با توجه به مواد اولیه مقایسه کرد. می‌توان به تولید محصول استیک اسید و یا هیدرازین توجه کرد. در تولید برخی محصولات مانند هیدروژن پراکسید، حاشیه سود در هر دو حالت منفی می‌باشد چرا که در هر دو روش، هیدروژن پراکسید را به عنوان محصول جانبی واکنش تولید می‌کنند و محصول اصلی ماده دیگری می‌باشد.

با توجه به ارزش و اهمیت این بررسی‌ها به شکل کلی و عمومی و همچنین لحاظ نمودن این نکته که این بررسی به شکل مستقیم در این رساله مورد توجه نبوده است، لذا محاسبات انجام شده برای تولید اطلاعات جدول ۲ در فایل اکسل انجام شده و واکنش‌های مربوط در ضمیمه ۱ ارائه شده است.

۳-۳: بررسی‌های میدانی

برای تکمیل تحقیق در خصوص فرایند و مواد شیمیایی که بعنوان افزودنی در صنایع پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند، به تعدادی از شرکت‌های لایسنسور محصولات مهمی چون متانول و آمونیاک ایمیل زده شد که در این میان تنها شرکت کازاله جواب ایمیل را داده، ولی به دلیل اینکه دانشگاه برای آنها ناشناس بود، نتوانستند اطلاعات خواسته شده را در اختیار قرار دهند. سپس به تعدادی از مجتمع‌های پتروشیمی ایمیل زده شد که جوابی دریافت نشد. به همین علت با تعدادی از مجتمع‌های پتروشیمی در ایران تماس تلفنی برقرار گردید، تا با مهندس فرایند مجتمع صحبت شود، و از ایشان مواد افزودنی مورد استفاده در مجتمع را استعلام نمود. پتروشیمی‌هایی که با آنها تماس تلفنی برقرار شد عبارتند از: پتروشیمی خارگ، زاگرس، فن‌آوران، آپادانا، و مرجان برای محصول متانول، پتروشیمی هنگام، توسعه صنعت لاوان، لردگان، کرمانشاه پردیس، رازی، و بجنورد برای محصول آمونیاک و اوره، پتروشیمی‌شازند برای محصول استیک اسید، پتروشیمی اهتمام جم، گامرون، شهید رسولی، و پتروشیمی ابن سینا، کیمیا بندر امام برای محصول فرمالدهید، پتروشیمی تبریز برای محصول اتیلن و بوتن، پتروشیمی ارومیه برای تولید کریستال ملامین، و پتروشیمی شیمی تکس آریا برای محصول متیل اتیل کتون. تعدادی از مجتمع‌هایی که با آنها تماس گرفته شد، پاسخ نداده، تعدادی دیگر با مهندس فرایند ارتباط برقرار نکردند، در این میان با تعدادی از مهندسین فرایند صحبت شد که از انجایی که معرفی‌نامه ای از طرف دانشگاه وجود نداشت، و با توجه به ماهیت تولیدی و تجاری این واحدها، اجازه در اختیار قرار دادن این اطلاعات را نداشتند. تنها پتروشیمی‌ای که مواد افزودنی را در اختیار قرار داد، پتروشیمی کرمانشاه بوده که در تولید آمونیاک و اوره از ترکیبات آمین برای جذب کربن دی اکسید، ترکیبات فسفات و مورفولین برای کنترل pH، و ترکیب هیدرازین برای حذف اکسیژن در تولید بخار در دیگ بویلر استفاده می‌کند و کاتالیست‌های مس و کبالت آهن را مورد استفاده قرار می‌دهند. از طرفی برای تکمیل تحقیقات و داشتن اطلاعات بیشتر در مورد مواد افزودنی، مهندس فرایند پتروشیمی کرمانشاه مطالعه روی بویلرها و بدست آوردن مواد افزودنی در آنها را پیشنهاد داد. همینطور برای تحقیق و بررسی‌های بیشتر درباره مواد افزودنی و کاتالیست‌های مورد استفاده برای تولید آروماتیک‌ها در پتروشیمی نوری (برزویه) از شرکت تدارکات اطلاعات مربوط به آن بدست آمد.

لذا با توجه به اینکه بیشترین اطلاعات میدانی بدست آمده، نشان‌دهنده استفاده از مواد شیمیایی فورفورال و هیدرازین بوده و همچنین حاشیه سود این مواد نیز طبق محاسبات جدول ۲ منطقی و مقبول است (حاشیه سود حدوداً ۶۰-۸۰٪ برای هیدرازین و ۹۸,۳۸٪ برای فورفورال)، لذا در ادامه این دو ماده مورد بررسی بیشتر قرار می‌گیرند، تا محصول منتخب نهایی از بین این دو ماده معرفی گردد.

جدول ۲: حاشیه سود تولید برخی از محصولات پتروشیمیایی

شماره	محصول پتروشیمی	قیمت (دلار بر تن)	تکنولوژی	نام شرکت صاحب دانش فنی	مواد اولیه ۱#	قیمت مواد اولیه ۱#	مواد اولیه ۲#	قیمت مواد اولیه ۲#	مواد اولیه ۳#	قیمت مواد اولیه ۳#	حاشیه سود (دلار)	حاشیه سود (%)
	[۲۲]	[۲۳][۲۴]			[۲۳][۲۴]	اولیه ۱#	۲#	اولیه ۲#	۳#	اولیه ۳#		
۱	آمونیاک	۴۷۰,۰۱	فرایند هابر[۲۵]	کازاله هالدور تاپسو کلاگ لینده	متان	۱,۵۷					۴۲۳,۹۲	۹۰,۱۹
۲	اوره	۲۷۲,۳	Bosch- Meiser urea process[26]	استامی کربن سایم تویو	آمونیاک	۴۷۰,۰۱					۵,۷۵	۲,۱۱
۳	نیتریک اسید	۲۴۵,۰۱	فرایند استوالد[۲۷]	گرانر پارویز	آمونیاک	۴۷۰,۰۱					-۹,۰۷	-۳,۷۰
۴	هیدرازین	۳۳۷۵	فرایند راشیگ[۲۸]	Olin Crop	آمونیاک	۴۷۰,۰۱	سدیم هیپوکلریت	۷۴,۴۴			۲۷۱۵,۴۹	۸۰,۴۶
۵	هیدرازین	۳۳۷۵	فرایند پراکسید[۲۹]	Mitsubishi Gas Chemical Company	آمونیاک	۴۷۰,۰۱	هیدروژن پراکسید	۱۹۴,۵۲			۲۷۰۷,۳۵	۸۰,۲۲
۶	هیدرازین	۳۳۷۵	فرایند اوره[۳۰]	کلاگ	اوره	۲۷۲,۳۰	سدیم هیپوکلریت	۷۴,۴۴	سدیم هیدروکسید	۱۳۳	۲۳۷۲,۷۲	۷۰,۳۰
۷	هیدرازین	۳۳۷۵	فرایند بایر[۳۱]	بایر	امونیاک	۴۷۰,۰۱	سدیم هیپوکلریت	۷۴,۴۴	گاز کلر	۱۷۵	۲۱۵۶,۲۱	۶۳,۸۹

۸	متانول	۳۰۰,۹۴	ریفرمینگ ترکیبی [۳۲]	کازاله لورگی تویو هالدور تاپسو	متان	۱,۵۷					۲۵۱,۹۴	۸۳,۷۲
۹	فرمالدهید	۱۷۴,۳۶	فرایند فورموکس [۳۳]	Wonjin	متانول	۳۰۰,۹۴					-۱۳۵,۸۴	-۷۳,۱۵
۱۰	اتانول آمین ها	۶۵۰		اکسی تینو	آمونیاک	۴۷۰,۰۱	اتیلن اکساید	۱۱۷۶			-۳۲۹,۱۷	-۵۰,۶۴
۱۱	اوره فرمالدهید	۶۰۰		آلدز	اوره	۲۷۲,۳۰	فرمالدهید	۱۷۴,۳۶			۵۱,۴۳	۸,۵۷
۱۲	متیل کلراید	۴۶۲	هیدروکلرینه متانول [۳۳]	Occidental Chemical Crop	متانول	۳۰۰,۹۴	هیدروژن کلراید	۴۶,۵۱			۲۳۷,۴۴	۵۱,۴۰
۱۳	استیک اسید	۹۴۵,۲۷	کربونیلایسون متانول [۳۴]	مونساتو کاتیوا چیودا	متانول	۳۰۰,۹۴					۷۸۴,۷۱	۸۳,۰۱
۱۴	استیک اسید	۹۴۵,۲۷	اکسیداسیون استالدهید [۳۵]	Eastman Chemical Co.	استالدهید	۹۷۴,۷۲					۲۳۰,۲۸	۲۴,۳۶
۱۵	استیک اسید	۹۴۵,۲۷	اکسیداسیون نرمال بوتان [۳۶]	BP Chemicals Ltd.	بوتان	۳۲۳					۷۸۸,۹۶	۸۳,۴۶
۱۶	استیک اسید	۹۴۵,۲۷	اکسیداسیون اتیلن [۳۷]	Millennium Petrochemicals Inc	اتیلن	۳۸۶					۷۶۴,۹۷	۸۰,۹۳
۱۷	آکریلونیتریل	۱۹۷۲,۶۵	آموکسایش پروپیلن [۳۸]	SnamProgetti SpA	پروپیلن	۱۱۲۴,۳۴	آمونیاک	۴۷۰,۰۱			۹۲۸,۹۳	۴۷,۰۹

۱۸	اتانول	۹۶۰,۸۴	هیدروکسیون اتیلن [۳۹]	Honeywell UOP LLC	اتیلن	۳۶۸						۷۵,۵۰	۷۲۵,۴۶
۱۹	متیل اتیل کتون	۱۲۶۱,۶۶	اکسیداسیون بوتن [۴۰]	CSIR	بوتن	۵۸۱,۳۳						۶۴,۱۵	۸۰۹,۳۲
۲۰	فرمیک اسید	۴۰۰	هیدرولیز متیل فرمات [۴۱]	BASF SE	متیل فرمات	۶۸۰						-۱۲۱,۸۰	-۴۸۷,۲۱
۲۱	فرمیک اسید	۴۰۰			متانول	۳۰۰,۹۴						۴۷,۶۳	۱۹۰,۵۰
۲۲	دی متیل ترفتالات	۱۱۲۷,۲۷	استریفیکاسیون ترفتالیک اسید [۴۲]	Huels AG	متانول	۳۰۰,۹۴	ترفتالیک اسید	۶۳۹,۵۴				۴۲,۶۵	۴۸۰,۸۲
۲۳	دی متیل کربنات	۹۵۰	کربونیلکاسیون اکسیداتیو متانول [۴۳]	لوموس	متانول	۳۰۰,۹۴						۷۷,۴۶	۷۳۵,۹۲
۲۴	دی متیل کربنات	۹۵۰	الکل کافت اوره [۴۴]	Shanxi Institute of Coal Chemistry CAS, Feicheng Acid Chemicals Co Ltd	متانول	۳۰۰,۹۴	اوره	۲۷۲,۳۰				۵۸,۳۶	۵۵۴,۳۷
۲۵	متیل استات	۹۱۵,۴۶	استریفیکاسیون استیک اسید با متانول [۴۵]	BP Chemicals	متانول	۳۰۰,۹۴	استیک اسید	۹۴۵,۲۷				۲,۰۸	۱۹,۰۳
۲۶	وینیل استات	۱۷۱۴,۷۴	اکسیداسیون کاتالیستی اتیلن [۴۶]	LyondellBasell Acetyls LLC	اتیلن	۳۸۶	استیک اسید	۹۴۵,۲۷				۵۴,۲۱	۹۲۹,۶۰
۲۷	استیک انئیدرید	۹۶۲,۱۸	کربونیلکاسیون متیل استات [۴۷]	Eastman Chemical Co.	متیل استات	۹۱۵,۴۶						۳۰,۹۰	۲۹۷,۳۰

۲۸	استیک آنتیدرید	۹۶۲,۱۸	واکر شیمی	استیک اسید	۹۴۵,۲۷					۴۰۵,۶۶	۴۲,۱۶
۲۹	فورفورال	۱۵۰۰	هیدرولیز اسیدی پنتوزان[۴۸]	DuPont Industrial Biosciences USA LLC	باگاس (پنتوزان)	۱۵,۵				۱۴۷۵,۷۸	۹۸,۳۸
۳۰	اتیل بنزن	۷۶۴,۶۲	آلکیلایون بنزن[۴۹]	Snamprogetti UOP/UNOCAL/LUMMUS	بنزن	۹۳۲,۳۱	اتیلن	۳۸۶		-۲۳,۲۶	-۳,۰۴
۳۱	استایرن	۱۳۳۳,۳۵	دهیدروژناسیون اتیل بنزن[۵۰]	لوموس	اتیل بنزن	۷۴۶,۶۲				۵۶۲,۲۵	۴۲,۴۹
۳۲	تری متیل آمین	۱۳۰۰		Mitsubishi Rayon Co Ltd[51]	متانول	۳۰۰,۹۴	آمونیاک	۴۷۰,۰۱		۶۷۵,۲۱	۵۱,۹۴
۳۳	آکریلیک اسید	۱۳۳۹,۰۹	اکسیداسیون پروپیلن[۵۲]	Millennium Petrochemicals Inc	پروپیلن	۱۱۲۴,۳۴				۶۸۲,۵۱	۵۰,۹۷
۳۴	اتیلن	۳۸۶	کراکینگ بخار	تکنیپ	اتان	۱۴۸				۲۲۷,۳۴	۸۹,۹۰
۳۵	ایزوپروپانول	۱۲۵۸,۱۷	هیدراسیون پروپیلن	Imperial Chemical Industries Ltd[53]	پروپیلن	۱۱۲۴,۳۴				۴۷۰,۹۴	۳۷,۴۳
۳۶	پروپیلن	۱۱۲۴,۳۴	کراکینگ بخار	لینده	پروپان	۶۷۰,۷۳				۴۲۱,۴۲	۳۷,۴۸
۳۷	مالئیک آنتیدرید	۱۴۴۳,۵۳	اکسیداسیون بنزن[۵۴]	Nat Aniline & Chem Co Inc, National Aniline & Chemical Company Inc	بنزن	۹۳۲,۳۱				۷۰۰,۸۹	۴۸,۵۵
۳۸	مالئیک آنتیدرید	۱۱۸۳	اکسیداسیون بوتان[۵۵]	Standard Oil Co	بوتان	۳۲۳				۱۲۵۲,۰۹	۸۶,۷۴
۳۹	۳و۱ بوتادین	۱۰۵۶,۰۴	دهیدروژناسیون بوتان[۵۶]	BASF	بوتان	۳۲۳				۷۰۸,۹۸	۶۷,۱۴

۴۰	دوده صنعتی	۱۰۷۲,۵۰	سوختن ناقص محصولات نفت خام[۵۷]	CABOT	متان	۱,۵۷					۹۴۱,۷۹	۸۷,۸۱
۴۱	سولفوریک اسید	۷۲,۸۲		Bayer AG[58]	گوگرد	۲۰۰,۵۹					۴۰,۱۰	۵۵,۰۶
۴۲	فسفوریک اسید	۷۲۰,۴۹		Parayon[59]	سولفوریک اسید	۷۲,۸۲	آپاتیت	۸۰			۵۶۰,۵۷	۷۷,۸۰
۴۳	دی آمونیوم فسفات	۲۷۵,۰۲		Chemical construction Crop[60]	آمونیاک	۴۷۰,۰۱	مونوآمونیم فسفات	۳۵۶,۷۰			-۹۶,۲۹	-۳۵,۰۱
۴۴	استیلن	۱۱۰۰۰	سوختن متان[۶۱]	ExxonMobil Chemical Patents Inc	متان	۱,۵۷					۱۰۸۱۹,۱۲	۹۸,۳۵
۴۵	استیلن	۱۱۰۰۰	هیدرولیز کلسیم کاربید[۶۲]		کلسیم کاربید	۶۸۰					۱۰۱۶۳,۰۶	۹۲,۳۹
۴۶	هیدروژن سیانید	۲۲۹,۶۱	فرایند اندروسو[۶۳]	Goodrich Crop	متان	۱,۵۷	آمونیاک	۴۷۰,۰۱			-۱۲۴,۶۸	-۵۴,۳۰
۴۷	هیدروژن سیانید	۲۲۹,۶۱	آموکسیداسیون متانول[۶۴]	Standard Oil Co	متانول	۳۰۰,۹۴	آمونیاک	۴۷۰,۰۱			-۴۲۳,۳۳	-۱۸۰,۳۸
۴۸	وینیل کلراید	۸۷۰		Huels AG	هیدروژن کلراید	۴۶,۵۱	استیلن	۱۱۰۰۰			-۶۹۰۹,۹۳	-۸۹۴,۲۴
۴۹	وینیل کلراید	۸۷۰	اکسی کلریناسیون اتیلن	Mitsui	اتیلن	۳۸۶	کلر	۱۷۵			۴۹۸,۲۴	۵۷,۲۷
۵۰	هیدروژن پراکسید	۱۹۶,۷۲	اکسیداسیون پروپیلن		۲-اتیل انتراکوینون	۷۰۰۰					-۴۸۴۲۶,۰۸	-۲۴۶۱۶,۷۵

۵۱	هیدروژن پراکسید	۱۹۶,۷۲	اکسیداسیون ایزوپروپانول	Shell Development Co[65]	ایزوپروپانول	۱۲۵۸,۱۷						۲۵۴۷,۸۳	-۵۰۱۲,۰۹
۵۲	استون	۱۱۸۳,۲۵	فرایند کومن		ایزوپروپیل بنزن	۱۰۲۲,۲۲						-۷۹,۰۲	-۹۳۵,۰۴
۵۳	استون	۱۱۸۳,۲۵	دهیدروژناسیون ایزوپروپان	Shell Oil Co[66]	ایزوپروپانول	۱۲۵۸,۱۷						-۱۰,۱۸	-۱۲۰,۴۷
۵۴	بنزن	۹۳۲,۳۱	دی الکیلاسیون تولون	Universal Oil Products Co[67]	تولون	۷۷۴,۴۴						۲,۰۱	۱۸,۷۷
۵۵	بنزن	۹۳۲,۳۱	گسست ناهمگن	Standard Oil Co[68]	تولون	۷۷۴,۴۴						-۹۵,۹۷	-۸۹۴,۷۸
۵۶	زایلین	۸۰۵,۰۴	متیلاسیون تولون	Exxonmobil Chemical[69]	تولون	۷۷۴,۴۴						۵,۲۲	۴۲,۰۵
۵۷	زایلین	۸۰۵,۰۴	گسست ناهمگن	The Mobil Oil Crop., IFP[70]	تولون	۷۷۴,۴۴						-۶۶,۹۹	-۵۳۹,۲۹
۵۸	آنیلین	۱۵۰۵,۹۱	هیدروژناسیون نیتروبنزن	BASF[71]	نیتروبنزن	۱۴۰۰						-۲۲,۸۹	-۳۴۴,۷۷
۵۹	آنیلین	۱۵۰۵,۹۱	آمین کلروبنزن	Dr F Raschig GmbH[72]	کلروبنزن	۱۱۲۰,۴۷	آمونیاک	۴۷۰,۰۱				-۱,۳۴	-۲۰,۲۳
۶۰	آنیلین	۱۵۰۵,۹۱	آمین فنول	Ethyl Corp[73]	فنول	۱۲۱۷,۲۲	آمونیاک	۴۷۰,۰۱				۱۲,۶۱	۱۸۹,۸۹

۳-۴: بررسی تکمیلی هیدرازین و فورفورال و انتخاب هیدرازین

در این بخش، بازار و مسایل فنی و اقتصادی تولید هیدرازین و فورفورال به اختصار مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۳-۴: بررسی فنی و بازار تولید هیدرازین

هیدرازین یک ترکیب آلی با فرمول شیمیایی N_2H_4 می‌باشد، که به دو صورت هیدرازین هیدرات و هیدرازین آنهیدرات تولید می‌شود. این ماده یک مایع بی رنگ، و روغنی می‌باشد، که بوی آن همانند آمونیاک می‌باشد. از این ترکیب شیمیایی به عنوان کاهش دهنده اکسیژن در تصفیه آب دیگ بویلرها استفاده می‌شود. به همین جهت در بسیاری از بویلرها در مجتمع‌های پتروشیمی به کار می‌رود اما دارای کاربردهای بسیار دیگری نیز می‌باشد، بعنوان نمونه، این ماده برای اولین بار در جنگ جهانی دوم به عنوان سوخت موشک مورد استفاده قرار گرفته است [۷۴]، [۷۵]. در جدول ۳ خواص فیزیکی و شیمیایی هیدرازین را می‌توان مشاهده کرد [۷۶].

جدول ۳: خواص فیزیکی و شیمیایی هیدرازین

خصوصیات	هیدرازین آنهیدرات	هیدرازین هیدرات
حالت فیزیکی	مایع	مایع
فرمول	N_2H_4	$N_2H_4H_2O$
وزن مولکولی	g/mol ۳۲,۰۵	g/mol ۵۰,۰۸
رنگ	بی رنگ	بی رنگ
بو	شبیه به آمونیاک و تند	شبیه به آمونیاک و تند
احساس بو	mg/m ³ ۹-۳	mg/m ³ ۹-۳
نقطه ذوب	۲°C	-۵۱,۵ °C
نقطه جوش	۱۱۳,۵°C	۱۲۰,۱°C
نقطه اشتعال	۳۸°C	۷۵°C
محدودیت های قابل اشتعال	۱,۸-۱۰۰٪	۳,۴-۱۰۰٪
فشار بخار	۱,۳۹KPa در ۲۰ °C	۱ KPa در ۲۰ °C
دانسیته	۱۰۰۸g/liter در ۲۰ °C	۱۰۳۲ g/liter در ۲۰ °C
چگالی نسبی بخار	۱,۱	۱,۰۳۲
حلالیت در آب	بینهایت	بینهایت
کشش سطحی	۶۶,۷Dyne/cm در ۲۵°C	۷۴,۲Dyne/cm در ۲۵°C

۱-۳-۴: موارد کاربرد هیدرازین

در درجه اول هیدرازین به عنوان یک واسطه در تولید عامل دمنده به کار می‌رود. همچنین در تصفیه آب دیگ‌های بخار و به عنوان واسطه در صنعت داروسازی و محصولات کشاورزی استفاده می‌شود. از این ترکیب به شکل هیدرات آن، در تولید چندین داروی مربوط به مصارف دامپزشکی به کار می‌رود. همینطور در درمان بیماری سل در زمینه دارویی مصرف دارد. به طور کلی می‌توان گفت، به عنوان سوخت موشک در کاربرد فضا، به عنوان منبع انرژی در سلولهای خورشیدی، به عنوان عامل دمنده در صنعت پلاستیک و به عنوان اکسیژن‌زدا برای آبهای بویلر در دیگ بخار در صنعت انرژی، پتروشیمی و... کاربرد دارد [۷۵].

۴-۳-۱-۲: بازار جهانی هیدرازین و پیش‌بینی بازار آن

طبق پیش‌بینی‌هایی که تا سال ۲۰۲۳ انجام شده در بازار جهانی، هیدرازین به ۵۳۱,۲۳ میلیون دلار میرسد. در $CAGR^1$ به بیش از ۵٪ رشد خواهد کرد. به دلیل محبوبیت این ترکیب در صنعت پلیمر و افزایش تقاضای آن در صنعت تصفیه فاضلاب و کاربرد فزاینده‌ای که به عنوان سوخت در سلول‌های سوختی که با محیط‌زیست سازگار است، رشد قدرتمند بازار را تا سال ۲۰۲۳ تضمین می‌کند. بر اساس کاربرد این ترکیب پیش‌بینی می‌شود، که به دلیل افزایش تقاضای پلیمرها در صنایع محصولات نهایی مانند خودروسازی، اسباب‌بازی‌های الکتریکی، و... تا سال ۲۰۲۳ در بالاترین $CAGR$ رشد کند. هم چنین پیش‌بینی می‌شود که به دلیل رشد در صنایع آگروشیمیایی و تصفیه فاضلاب تا سال ۲۰۲۳ تقاضا بیشتر خواهد شد و منجر به صعود بازار می‌شود [۷۷]، [۷۸].

قرار گرفتن در معرض هیدرازین به دلیل ماهیت سمی آن محدود است، مصرف آن در صنایع محصولات نهایی مانند داروسازی، آگروشیمیایی، تصفیه آب، پلیمریزاسیون تا سالهای آینده بازارش را تحت تاثیر قرار می‌دهد. علاوه بر این خاصیت سرطان‌زایی هیدرازین هم ممکن است بازارش را تحت تاثیر قرار دهد، اما با وجود این انتظار می‌رود که افزایش تقاضا در صنایع پلیمری فرصت‌های فراوانی را در آینده به وجود آورد [۷۹].

بازار جهانی هیدرازین را می‌توان بر اساس کاربرد نهایی، سطح غلظت، و منطقه تقسیم بندی کرد. بر اساس مصرف کننده نهایی، بازار جهانی به تصفیه آب، داروسازی، پلیمریزاسیون، و آگروشیمیایی تفکیک می‌شود. از طرفی برای اهداف مختلفی مانند حشره‌کشها، سموم دفع آفات، و قارچ‌کشها به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد که منجر به تحریک بازار جهانی هیدرازین هیدرات می‌شود. بر اساس غلظت نیز بازار هیدرازین به ۲۴٪، ۳۵٪، ۵۵٪، ۶۰٪، ۸۵٪، و ۱۰۰٪ تقسیم می‌شود [۷۸].

تقاضای بازار جهانی هیدرازین ۸۰-۹۰ هزار تن در سال می‌باشد. مصرف تقریباً ۳۲٪ برای سموم دفع آفات، ۳۳٪ برای عامل فوم، ۲۰٪ برای تصفیه آب، و ۱۵٪ برای سایر مصارف می‌باشد. تقاضا در آینده به طور مداوم رشد خواهد کرد، در حالی که تقاضا در کشورهای پیشرفته کاهش می‌یابد. اما تقاضا در کشورهای در حال توسعه به ویژه کشورهای آسیایی به سرعت در حال رشد است. با توجه به داده‌های موجود تولید هیدرازین در سال ۲۰۱۳، ۱۳۷۱۸۲ تن در سال بوده، در سال ۲۰۱۷، ۱۴۸۶۱۶ تن در سال با افزایش متوسط ۲,۰۲٪ رشد پیدا کرده، و پیش‌بینی می‌شود، این روند تا سال ۲۰۲۴ به مقدار ۱۸۷۳۸۱ تن در سال برسد [۷۸]. در جدول ۴ آمار میزان واردات و صادرات جهانی هیدرازین براساس آمار موجود در سایت Trademap ارائه شده است [۸۰]. شماره تعرفه گمرکی این ماده شیمیایی ۲۸۲۵۱۰۰۰ می‌باشد.

جدول ۴: آمار میزان صادرات و واردات هیدرازین در جهان

واردات			صادرات			
۲۰۱۹	۲۰۱۸	۲۰۱۷	۲۰۱۹	۲۰۱۸	۲۰۱۷	سال
-----	۷۷,۰۲۳	-----	۷۹,۸۸۶	۸۰,۱۸۲	۷۷,۵۸۷	میزان وزنی (تن)
۲۷۹,۸۱۹	۲۶۵,۲۱۶	۲۱۴,۸۳۷	۲۶۳,۰۳۹	۲۵۶,۲۸۲	۲۰۹,۱۳۲	قیمت (هزار دلار)
۳۵۴۰	۳۴۴۳	-----	۳۲۹۳	۳۱۹۶	۲۶۹۵	قیمت (دلار بر تن)

۴-۳-۱-۳: بازار هیدرازین در ایران

طبق محصولات پتروشیمی که در سایت صنایع ملی پتروشیمی ایران وجود دارد، هیدرازین ماده شیمیایی می‌باشد که در ایران تولید نمی‌شود، اما جزو آن دسته از مواد شیمیایی می‌باشد که در ایران مصرف دارد، و توسط واردات این نیاز برطرف می‌شود. جدول ۵ آماری که سایت Trademap از واردات این محصول و مشتقات آن به ایران گزارش کرده است، را ارائه می‌دهد [۸۰].

¹ Compound Annual Growth Rate (نرخ رشد مرکب سالانه)

جدول ۵: آمار میزان صادرات و واردات هیدرازین در ایران

سال	۲۰۱۷	۲۰۱۸	۲۰۱۹
میزان وزنی (تن)	۳۷۹	۱۸۴	۳۱۲
قیمت (هزار دلار)	۹۸۸	۵۲۵	۹۱۴
قیمت واردات (دلار بر تن)	۲۶۰۷	۲۸۵۳	۲۹۲۹

میزان واردات در سال ۲۰۱۹ حدوداً ۳۱۲ تن بوده که به ارزشی معادل با ۹۱۴ هزار دلار می‌باشد. در ایران این ترکیب جهت پیش ماده ای برای صنعت کشاورزی، داروسازی، و پلیمریزاسیون و اکسیژن‌زدایی به کار میرود. این ترکیب به عنوان یکی از انتی‌اکسیدانها در تولید آمونیاک و اوره به گفته مهندس فرایند پتروشیمی کرمانشاه هم اکنون استفاده می‌شود. با توجه به پیش‌بینی‌هایی که از گسترش بازار هیدرازین در مناطق در حال توسعه از جمله خاورمیانه و ایران شده است، میزان تقاضای این ترکیب حتی باوجود سمیت آن به دلیل کارکرد بهتر آن نسبت به ترکیبات دیگر موجود، افزایش می یابد.

۴-۳-۲: بررسی فنی و بازار تولید فورفورال

فورفورال از کلمه لاتین فورفور به معنی سبوس گرفته شده است. دارای فرمول شیمیایی $C_5H_4O_2$ می‌باشد. یک مایع بی رنگ یا کمی مایل به زرد است. این ماده شیمیایی توانایی تبدیلی شدن به یک ماده شیمیایی تجدیدپذیر برای تولید سوخت‌های بیوشیمیایی، و سوخت‌های زیستی را دارد. فورفورال دارای خصوصیتی مانند استحکام در برابر خوردگی، سفت‌شدگی در مقابل حرارت، و مقاومت و استحکام فیزیکی که باعث شده حدود ۷۰٪ در تولید رزین به کار رود. در واقع فورفورال از محصولات جانبی کشاورزی مانند جو، سبوس، خاک اره، و چوب مرکبات، و ذرت تشکیل شده است. فعالیت تولیدی فورفورال براساس پسماندهای حاوی پنتوزان می‌باشد، که از فرآوری محصولات مختلف کشاورزی به دست می آید [۸۱].

این ماده شیمیایی یکی از پر کاربردترین و مهمترین و قوی‌ترین حلال‌های آلی می‌باشد، که از ضایعات کشاورزی به روش هیدرولیز اسیدی بدست می‌آید. برای اولین بار توسط OATSCO QUAKER وارد بازار شده و این شرکت به عنوان یکی از بزرگترین شرکت‌های تولید فورفورال در دنیا است. اما همچنان این ترکیب از محصولات جانبی کشاورزی بدست می‌آید. فرایندهای صنعتی تولید این ماده بسیار متنوع می‌باشد، چرا که بر حسب شرایط محیطی در هر کشور روش‌های گوناگونی ایجاد شده است. آنچه که اهمیت دارد تولید این ماده از یک منبع گیاهی حاوی پنتوزان در دما و فشار پایین و بهره‌مندی تا حد امکان بالا می‌باشد [۸۲]. در جدول ۶ خواص فیزیکی و شیمیایی فوفورال را می‌توان مشاهده کرد [۸۱].

جدول ۶: خواص فیزیکی و شیمیایی فورفورال

فورفورال	خصوصیات
$C_5H_4O_2$	فرمول
۹۶٫۰۸ g/mol	وزن مولکولی
مایع	حالت فیزیکی
بی رنگ	رنگ
شبیه به بادام تلخ و تند	بو
-۳۶٫۵°C	نقطه ذوب
۱۶۱٫۸°C	نقطه جوش

نقطه اشتعال	۶۰°C
محدودیت های قابل اشتعال	۱۹,۳-۲,۱
فشار بخار	۲۰ °C در ۱۳۳ Pa.
دانسیته	۲۰ °C در ۱,۱۵۹۸g/ml
چگالی نسبی بخار	۳,۳۱
حلالیت در آب	۲۰ °C در ۸۳g/l

۴-۳-۲-۱: کاربرد فورفورال

فورفورال دارای کاربردهای زیادی از جمله تولید ترکیبات تتراهییدروفوران و فوران می باشد. همچنین از آن به عنوان یک حلال انتخاب شده برای جداسازی ترکیبات اشباع شده از اشباع نشده در نفت، گریس، نفت گاز و... به عنوان حلال رزین و در تقطیر استخراجی بوتادین در ساخت لاستیک سنتزی، مورد استفاده واقع می شود، و کاربردهای بیشمار دیگری نیز دارد. اما فورفورال به طور مستقیم به عنوان ماده استخراج کننده مواد دیگر به کار می رود. به طور مثال مواد آروماتیک را از روغن های روان کننده، و سوخت های دیزلی و همینطور ترکیبات سیر نشده از روغن های گیاهی استخراج می کند. می توان گفت این ماده شیمیایی به طور گسترده در صنایع به عنوان ماده اصلی برای سنتز یک خانواده از حلال های مشتق شده مانند تتراهییدروفوران، الکل فورفوریل، و در تولید رزین برای روکش های فلزی و پلاستیکی استفاده می شود. علاوه بر آن در تولید حشره کشها، در صنعت غذایی به عنوان طعم دهنده استفاده می گردد [۸۲].

۴-۳-۲-۲: بازار جهانی فورفورال و پیش بینی بازار آن

با توجه به افزایش تقاضا برای ماده شیمیایی سبز پیش بینی می شود، که تقاضا برای ماده فورفورال رشد قابل توجهی را داشته باشد. سایر عوامل محرک تقاضا برای این ماده شامل، آگاهی از محیط زیست به گزینه های تجدیدپذیر به منظور جایگزینی منابع فسیلی و افزایش تولید در کشورهای در حال توسعه است. مواد اولیه این ماده شیمیایی که شامل محصولات زراعی و زباله های آنها می باشد به طور گسترده در کشورهای در حال توسعه وجود دارد، که به نوبه خود این انتظار را به وجود می آورد که با تهیه این مواد اولیه از کشورهای در حال توسعه با هزینه کم منجر به تولید بیشتر فورفورال در کل جهان می شود. همچنین انتظار می رود که تقاضای فورفورال در صنعت داروسازی در آینده ای نزدیک افزایش پیدا کند، و با توسعه فناوری های کارآمد، و جدید عاملی اساسی در ایجاد امکانات برای تولید مقدار فورفورال بیشتر در جهان می شود. مقدار بازار جهانی فورفورال در سال ۲۰۱۹ به ارزش ۱,۲ میلیارد دلار بوده است و پیش بینی شده است که تا سال ۲۰۲۷، به ۲ میلیارد دلار برسد. بازار رشد CAGR ۶,۹٪ را از سال ۲۰۲۰ تا ۲۰۲۷ پیش بینی کرده است [۸۳]. بازار این ماده آلی و تجدیدپذیر که پایه خوراک غیرنفتی می باشد، به مواد اولیه، کاربرد، کاربر نهایی، و ناحیه تقسیم می شود [۸۳]. در جدول ۷ آمار میزان واردات و صادرات جهانی فورفورال و مشتقات آن براساس آمار موجود در سایت Trademap ارائه شده است [۸۰]. شماره تعرفه گمرکی این ماده شیمیایی ۲۹۳۲۱۲۰۰ می باشد.

جدول ۷: آمار میزان صادرات و واردات فورفورال در جهان

واردات			صادرات			
سال	۲۰۱۷	۲۰۱۸	۲۰۱۹	۲۰۱۷	۲۰۱۸	۲۰۱۹
میزان وزنی (تن)	۵۰۱,۶۴۷	۵۰۵,۰۳۹	۶۱,۲۸۰	۳۸,۰۸۲	۱۲۳,۱۷۳	۲۹,۵۸۷
قیمت (هزار دلار)	۲۱۷,۵۴۳	۲۳۱,۸۶۸	۶۵,۵۶۸	۶۴,۴۱۶	۹۷,۸۲۱	۴۹,۱۹۸

۱۶۶۳	۷۹۴	۱۶۹۲	۱۰۷۰	۴۵۹	۴۳۴	قیمت (دلار بر تن)
------	-----	------	------	-----	-----	-------------------

۳-۲-۳-۴: بازار فورفورال در ایران

در حال حاضر دو پالایشگاه تولید ماده فورفورال در کشور وجود دارد. واحد تولیدی نفت بهران و نفت ایرانول می‌باشد که هر دو در شهر خوزستان قرار دارند، و ظرفیت تولیدی هر یک به ترتیب ۲۵۰۰ و ۲۷۰۰۰ تن می‌باشد، که واحد تولیدی نفت بهران از ضایعات کشاورزی، فورفورال را تولید می‌کند، و واحد دیگر فورفورال اکسترکت می‌باشد، که ماده آروماتیکی است و به عنوان محصول جانبی واحد استخراج با حلال می‌باشد [۸۱].

مطابق آخرین امارهای بدست آمده، میزان مصرف فورفورال در کشور ایران ۲۰۰۰ الی ۲۵۰۰ تن در سال می‌باشد. بخشی از این مقدار مصرف، توسط تولید داخلی و بخشی از آن از طریق واردات تهیه می‌گردد. ایران همچنین بخش کوچکی از فورفورال تولیدی را صادر می‌کند، اما همچنان نیازمند این ماده شیمیایی است. با توجه به حجم عظیمی از ضایعات کشاورزی که سالانه جمع اوری و دفع می‌شود، و مستلزم صرف هزینه زیاد و ایجاد الودگیهای محیطزیست می‌باشد، می‌توان با بکارگیری این مواد، ماده کاربردی فورفورال را تولید کرد. تولید این ماده کاربردی، هم کم هزینه بوده و می‌تواند مواد جایگزین در تولید رزین‌ها باشد. همانطور که در قسمت قبل اشاره شد، با توجه به گستردگی کاربردهای فورفورال و سازگاری که با محیطزیست دارد، روند رشد آن در سالهای آینده صعودی خواهد بود، و ایران می‌تواند با ایجاد طرح‌های تولیدی در این راستا، اولویت را بر صادرات این محصول قرار دهد، چرا که کشورهای منطقه به خصوص در خلیج فارس، واردکننده ماده شیمیایی فورفورال هستند [۸۱]. جدول ۸ آماری که سایت Trademap از صادرات این محصول و مشتقات آن به ایران گزارش کرده است، را ارائه می‌دهد اما اطلاعاتی از میزان واردات این محصول و مشتقات آن از سال ۲۰۱۶ به بعد در این سایت در دسترس نیست. در سال ۲۰۱۸ صادرات این محصول حدودا ۴۵۴۸۳۴ تن بوده که به ارزشی معادل با ۱۵۷،۵۸۵ هزار دلار می‌باشد [۸۰].

جدول ۸: آمار میزان واردات و صادرات فورفورال در ایران

صادرات			
سال	۲۰۱۶	۲۰۱۷	۲۰۱۸
میزان وزنی (تن)	۵۱۹،۱۹۱	۴۴۱،۷۲۷	۴۵۴،۸۳۴
قیمت (هزار دلار)	۱۵۰،۸۲۱	۱۴۳،۶۵۵	۱۵۷،۵۸۵
قیمت (دلار بر تن)	۲۹۰	۳۲۵	۳۴۶

۳-۵: انتخاب هیدرازین به عنوان محصول منتخب نهایی

با توجه به مطالب ارائه شده در بخش قبلی و به دلایل زیر هیدرازین بعنوان محصول منتخب نهایی برای تحلیل فنی و اقتصادی انتخاب می‌گردد.

- فورفورال در حال حاضر در کشور تولید می‌شود، و لذا امکان افزایش تولید آن توسط شرکت‌های تولیدی فعلی وجود دارد.
- با توجه به وجود تولیدکنندگان فعلی و علی رغم سوددهی مقبول، امکان رخنه با بازار ایجاد شده توسط این شرکت‌ها وجود ندارد.
- امکان استفاده از حمایت‌های دولتی برای تولید هیدرازین در داخل کشور شامل جلوگیری از واردات، تخفیف روی قیمت خوراک، معافیت‌های مالیاتی و ... وجود دارد.
- مصارف ماده شیمیایی هیدرازین در ایران بسیار گسترده تر از ماده شیمیایی فورفورال می‌باشد، چرا که علاوه بر پتروشیمی‌ها، هیدرازین در تصفیه آب، تصفیه فاضلاب‌ها و نیروگاه‌ها نیز به کار می‌رود.

- با تولید هیدرازین در کشور از خروج ارز جلوگیری می‌شود، و می‌توان با صادر کردن این محصول پتروشیمی ارز را نیز وارد کشور کرد، چرا که حدوداً هر تن هیدرازین ۳۳۷۵ دلار می‌باشد.
- طبق مطالعات انجام شده اجرای طرح تولید فورفورال به تنهایی سوددهی ندارد، به عنوان محصول جانبی در کنار اسید استیک، اتانول و فورفوریل الکل و... توصیه می‌شود، چرا که در بازار جهانی نیز قیمت پایداری ندارد [۸۱].

فصل چهارم

بررسی فنی و اقتصادی تولید هیدرازین

از میان مواد شیمیایی و افزودنی که در فصل سوم به حاشیه سود آنها پرداخته شد، ماده هیدرازین، برای امکانسنجی انتخاب گشت. چرا که هیدرازین از جمله ترکیبات پرکاربرد در صنایع پتروشیمی و نیروگاه‌های ایران می‌باشد، که این نیاز را از طریق واردات این برطرف می‌کند. برای تهیه طرح‌های امکانسنجی ابتدا باید داده‌ها را در پنج گروه جمع بندی کرد. این گروه‌ها شامل مشخصات کلی، هزینه‌های ثابت سرمایه‌گذاری^۱، هزینه‌های سالانه تولید^۲، برنامه فروش^۳، و سرمایه در گردش^۴ می‌باشد. در مشخصات کلی پروژه باید دوره ساخت^۵، مدت بهره برداری^۶، ظرفیت اسمی سالانه^۷، قیمت محصول، واحدهای پولی^۸ و نرخ ارزی^۹، مشخص شود. هزینه‌های ثابت سرمایه‌گذاری، شامل هزینه‌هایی می‌شود، که در کوتاه مدت با ایجاد تغییر در تولید، تغییر نکند که شامل، خرید زمین^{۱۰}، تجهیزات^{۱۱}، تاسیسات، ماشین آلات^{۱۲}، لوازم مورد نیاز پیش از تولید^{۱۳}، سرمایه در گردش شروع فعالیت^{۱۴} می‌باشد. هزینه‌های سالانه نیز به هزینه مواد اولیه^{۱۵}، تعمیر و نگهداری^{۱۶}، نیروی کار^{۱۷}، و میزان مصرف برق و آب، استهلاک ساختمان و ماشین آلات می‌توان اشاره کرد. در بخش برنامه فروش به میزان فروش یا تولید محصول در سالهای مختلف پرداخته می‌شود، که در سال نخست ظرفیت تولید پروژه ۵۰٪ و سال دوم بهره برداری ۷۵٪ و از سال سوم با ظرفیت کامل تولید می‌شود [۵].

جدول ۹: مشخصات کلی تولید هیدرازین

مشخصات کلی کارخانه تولید هیدرازین	
دوره ساخت	۲ سال
مدت بهره برداری	دوازده سال
ظرفیت اسمی سالانه	۴۰۰ تن در سال
قیمت محصول	۳۳۷۵ دلار بر تن
واحدهای پولی	دلار و ریال
نرخ ارز	۲۱۰،۰۰۰ ریال

در این فصل ابتدا فرایندهای تولید هیدرازین به اختصار مرور شده، و در ادامه فرایند پراکسید برای بررسی فنی و اقتصادی انتخاب می‌گردد. سپس ظرفیت تولید ۴۰۰ تن در سال برای این محصول انتخاب شده و شبیه سازی فرایند بر اساس این مقدار انجام می‌شود. علت انتخاب این ظرفیت، برآورده ساختن کل نیاز صنایع داخلی است که برابر با آمار واردات، مقدار ۳۱۲ تن در سال است. سپس طراحی مقدماتی تجهیزات به منظور تخمین قیمت انجام شده، و نهایتاً تخمین سوددهی این طرح انجام و نتایج گزارش شده اند.

¹ Fixed Investment Costs

² Annual Production Cost

³ Sale Program

⁴ Working Capital

⁵ Construction Phase

⁶ Production Phase

⁷ Nominal Capacity

⁸ Currencies

⁹ Exchange Rate

¹⁰ Land Purchase

¹¹ Equipment

¹² Plant Machinery

¹³ Pre-Production Expenditures

¹⁴ Initial Working Capital

¹⁵ Raw Material

¹⁶ Repair and Maintenance

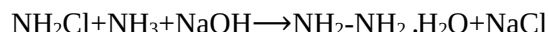
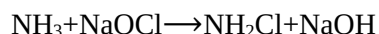
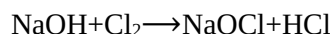
¹⁷ Labor

۱-۴: فرایندهای تولید هیدرازین

در بیشتر موارد استفاده، هیدرازین به عنوان هیدرازین هیدرات در فرمولاسیون با آب تولید می‌شود. هیدرازین به روش‌های راشیگ، راشیگ اولین، فرایند اوره، بایر کتازین، و پراکسید تولید می‌شود. البته سه روش تجاری برای تولید آن وجود دارد. روش‌های تولید هیدرازین در ادامه بررسی شده‌اند.

۱-۴-۱: فرایند Raschig

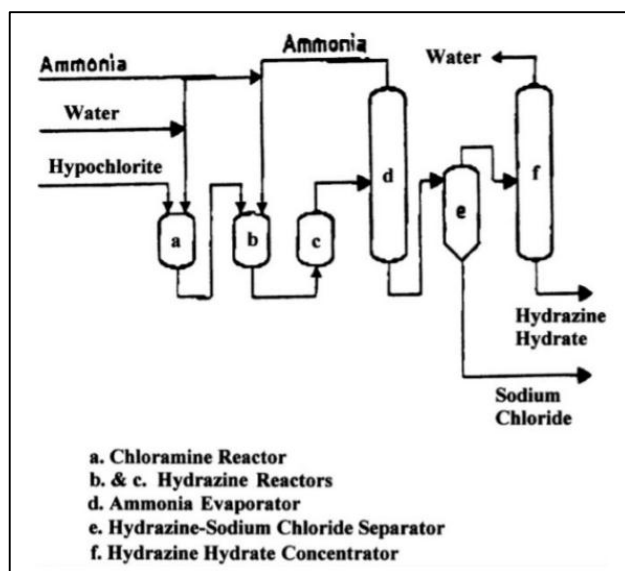
فرایند راشیگ شامل واکنش یک هیپوکلریت با آمونیاک است. نمودار فرایندی این فرایند در شکل ۴ نمایش داده شده است. مرحله اول شامل تشکیل کلرآمین در یک واکنش سریع می‌باشد. آب، آمونیاک و هیپوکلریت وارد راکتور کلرآمین (a) می‌شوند. در این راکتور، هیپوکلریت سدیم با تغذیه کلر به یک محلول آب سوزاننده ۳۰٪ در سیستم راکتور خنک کننده در گردش تبدیل می‌شود. برای جلوگیری از تشکیل کلرات، واکنش در دمای پایین اتفاق می‌افتد. سپس در راکتور دوم که راکتور تولید هیدرازین می‌باشد، کلرآمین تشکیل شده با آمونیاک اضافی در واکنشی سریع و در دمای بالا واکنش می‌دهد. دما ۱۲۰ تا ۱۵۰ °C می‌باشد. نسبت آمونیاک اضافی به کلرآمین برابر است با ۳۰:۱۰ برای به حداقل رساندن تجزیه هیدرازین، کلر استفاده می‌شود. در محل خروجی راکتور مایع واکنش حاوی هیدرازین هیدرات و سدیم کلراید و آمونیاک است. سپس وارد تبخیر کننده شده و فشار به اتمسفر کاهش می‌یابد. سپس آمونیاک متراکم و متمرکز شده و بازیافت می‌شود. مایع موجود در پایین ستون به یک جداکننده سدیم کلراید-هیدرازین وارد می‌شود. مقدار سدیم کلراید از پایین خارج شده و هیدرازین برای غلظت ۱۰۰٪ وارد برج تقطیر می‌شود [۲۸]، [۳۰].



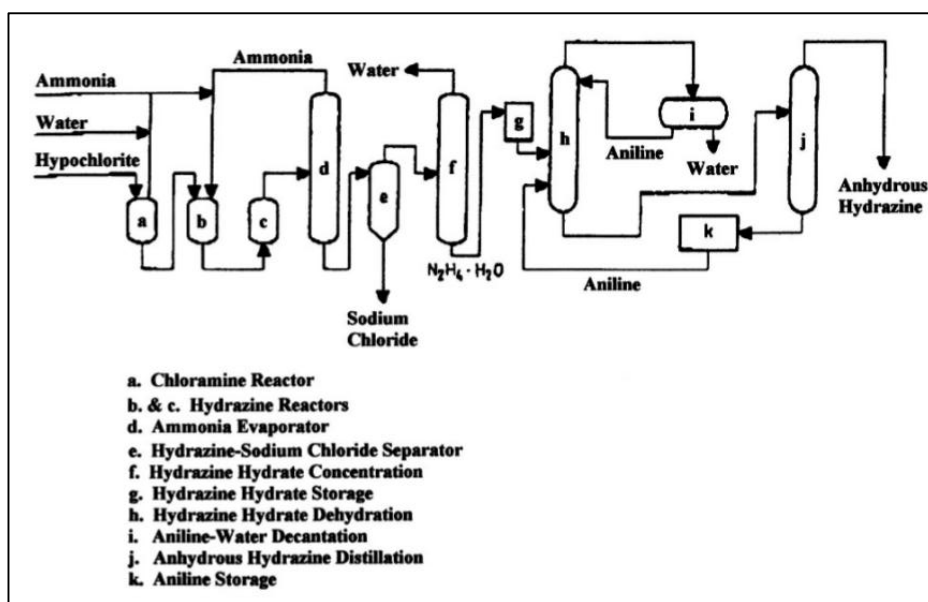
از آنجا که کلرو آمین واسطه می‌تواند با هیدرازین، واکنش ناخواسته انجام دهد، لذا واکنش باید با استفاده از مقدار زیادی آمونیاک و در غلظت‌های بسیار کم به انجام برسد. استفاده زیاد از آمونیاک مورد نیاز، استفاده از تجهیزات فشار برای کنترل و همچنین بازیافت آمونیاک برای این فرایند ضروری می‌باشد. غلظت‌های پایین که در آن واکنش انجام می‌شود، به دستگاه‌های نسبتاً بزرگی نیاز دارند، تا بتوانند حجم زیادی از محلول‌های رقیق را پردازش کنند. علاوه بر این، عملی‌ترین روش بازیابی هیدرازین تقطیر جزئی است و برای این کار نیاز به تقطیر از ۴۰ تا حدود ۱۱۰ تن آب برای هر تن از هیدرازین بازیابی شده است. تقطیر هیدرازین به عنوان قسمت آخر فرایند و مدت زمان تقطیر طولانی باعث کاهش در بازده کلی به دلیل تلفات و تجزیه هیدرازین هنگام تقطیر می‌شود. از این رو مشخص است که روند این فرایند مطلوب نیست [۸۴].

۱-۴-۲: فرایند Raschig / Olin

این فرایند برای تهیه هیدرازین بدون آب استفاده می‌شود. در شکل ۵ نمایی از فرایند را می‌توان مشاهده کرد. در این فرایند، تولید NaOCl در دمای پایین برای جلوگیری از تجزیه و تشکیل کلرات رخ می‌دهد. مقدار NaOH اضافی در سطح پایین نگه داشته می‌شود. محلول NaOCl با مقدار سه برابر آمونیاک در ۵ °C مخلوط می‌شود تا کلرآمین تشکیل شود، که به سرعت به یک مقدار بیش از ۳۰ برابر مولار آمونیاک بدون آب، تحت فشار ۲۰-۳۰ MPa اضافه می‌شود و تا ۱۳۰ °C گرم می‌شود. تا اینجای فرایند مشابه با فرایند راشیگ می‌باشد. اما بخش خالص سازی این فرایند پنج مرحله دارد: (۱) برداشت آمونیاک (۲) غلظت سدیم کلراید و حذف آن (۳) تقطیر هیدرازین هیدرات برای رسیدن به غلظت (۴) (آزوتروپیک) تقطیر استخراج با آنیلین برای شکستن آزتروپ و (۵) تقطیر برای جدا کردن هیدرازین از آنیلین. گاهی اوقات ۵۰٪ سوز آور جایگزین آنیلین در تقطیر استخراج می‌شود [۸۴].



شکل ۴: فرایند Raschig برای تولید هیدرازین



شکل ۵: فرایند Olin Raschig برای تولید هیدرازین

۱-۴-۳: فرایند اوره

همانطور که در فرایند راشیگ، محلول کاستیک با کلر واکنش نشان می‌دهد و محلول هیپوکلریت سدیم را می‌سازد، محلول اوره با حل کردن اوره در آب با افزودن بخار تهیه می‌شود تا گرمای لازم برای انحلال درون گرما فراهم شود. دما در حدود ۵ °C برای محلول اوره ۴۳ درصد نگه داشته می‌شود. محلول‌های اوره و هیپوکلریت با نسبت ۱:۴ به راکتور هیدرازین اضافه می‌شوند. دمای واکنش تا ۱۰۰ °C مجاز است، افزایش یابد. برای خالص‌سازی هیدرازین همان مراحل استفاده شده برای فرایند Raschig می‌باشد. این روند در سال ۲۰۰۱ عملیاتی نشده است، اگرچه در گذشته به صورت تجاری نیز فعالیت داشته اما در مقایسه با فرایند استاندارد راشیگ، اقتصادی‌ترین روش برای سطح تولید پایین بود. با این حال رشد سریع اندازه طرح باعث شده است که منسوخ شود [۸۴].

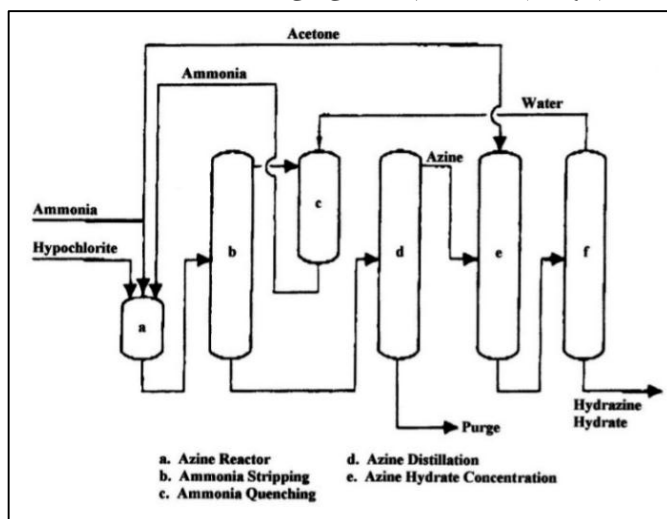
این فرایند به ضرورت استفاده از تجهیزات تحت فشار با جایگزینی اوره برای آمونیاک مورد استفاده در فرایند Raschig می آید. با این حال، فرایند اوره همچنین مستلزم آن است که واکنش در محلول های رقیق انجام شود و غلظت هایی از حدود ۲,۸ تا ۳,۵٪ وزنی هیدرازین تولید کند، که نیاز به غلظت گسترده با تکنیک های تقطیر دارد. از آنجایی که برای بدست آوردن یک پوند (۰,۴۵ Kg) هیدرازین، حدود ۹ تا ۱۱ Kg (۲۰ تا ۲۵ lb) آب باید از خروجی فرایند اوره تقطیر شود، تجهیزات نسبتاً بزرگی وجود دارد و بازده نسبتاً کم نیز در فرایند اوره دخیل است [۸۴]، [۳۰].

۱-۴-۴: فرایند Bayer Ketazine

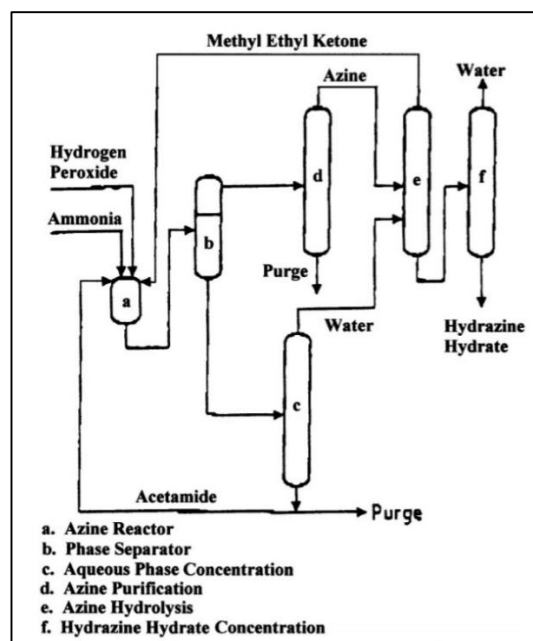
نمایی از فرایند بایر را در شکل ۶ می توان مشاهده کرد. فرایند بایر کتازین براساس واکنش کلرامین با آمونیاک در حضور استون در pH ۱۲ تا ۱۴ است. NaOCl، استون و محلول آبی ۲۰٪ آمونیاک با نسبت مول به ترتیب ۱:۲:۲۰ در دمای ۳۵ °C و ۲۰۰ KPa به یک راکتور تغذیه می شوند تا محلول دی متیل کتازین آبی تهیه شود. آمونیاک اضافی و استون در یک سری از ستون ها برداشته می شود، و در راکتور بازیافت می شود. محلول کتازین برای تهیه هیدرازین هیدرات حاوی ۶۴٪ هیدرازین تقطیر می شود [۸۴].

۱-۴-۵: فرایند پراکسید

این فرایند توسط PCUK اختراع شده است. نمایی از این فرایند را در شکل ۷ می توان مشاهده کرد. واکنش با حضور متیل اتیل کتون (MEK) در فشار اتمسفر و دمای ۵۰-۶۰ °C انجام می شود. نسبت مولی در خوراک پراکسید هیدروژن، آمونیاک، متیل اتیل کتون، به ترتیب ۱:۳:۴ است. مسیر واکنش شامل تشکیل یک واسطه است که قادر به اکسید کردن آمونیاک به یک مشتق هیدرازین است. واسطه تشکیل شده به نام متیل اتیل کتازین در مخلوط واکنش نامحلول است و با جداسازی از هم جدا می شود و سپس با تقطیر خالص می شود. در این جداسازی دو فاز محلول و آلی وجود دارد که فاز محلول حاوی کاتالیزور استامید می باشد که احیا شده و به فرایند بازمی گردد. کتازین خالص شده تحت فشار ۸,۰ تا ۱۰ MPa هیدرولیز می شود تا هیدرازین، آب و MEK حاصل شود که متیل اتیل کتون توسط برج تقطیر بازیافت می شود. فرایند پراکسید در مقایسه با سایر فرایندها دارای مزایای بسیاری است مانند فاقد محصول جانبی نمکی، بازده زیاد، مصرف انرژی کم، و عدم استفاده از پساب آبی می باشد [۳۰] [۸۴].



شکل ۶: فرایند Bayer برای تولید هیدرازین



شکل ۷: فرایند پراکسید برای تولید هیدرازین

۲-۴: انتخاب تکنولوژی

به طور کلی در تولید محصولات شیمیایی ارزان بودن، در دسترس بودن مواد اولیه، قیمت محصول، ایمن بودن روش تولید انتخابی و نداشتن مشکلات زیست محیطی و ایمنی از جمله پارامترهایی می باشد که در انتخاب روش تولید تاثیر بسزایی را دارد. ممکن هست یک روش دارای بازده بالا و هزینه پایینی باشد، اما از نظر ایمنی دارای مشکلاتی همچون سرطانزا بودن باشد، در این صورت نمی تواند استفاده تجاری و تولید صنعتی داشته باشد. تکنولوژی های تولید هیدرازین که در بخش قبلی همین فصل به آن اشاره کردیم، عبارتند از فرایند راشیگ، بایر، اوره، و پراکسید. در فرایند راشیگ آمونیاک با یک هیپوکلریت اکسید می شود، که محلول متعاقبا با تقطیر باید جدا شود. این فرایند انتخابی نیست، بازده آن کم است، دارای محصولات جانبی می باشد و مصرف انرژی بالایی را نیز دارد، و عملا مورد استفاده قرار نمی گیرد. فرایندهای اوره و بایر نیز مشابه این مشکلات را دارا می باشند.

فرایند انتخابی، فرایند پراکسید شامل اکسیداسیون مخلوط آمونیاک، کتون، و هیدروژن پراکسید در حضور یک ترکیب برای فعال کردن هیدروژن پراکسید به منظور تشکیل مستقیم آزین می باشد. این فرایند دارای بازده بالا، و فاقد الودگی می باشد. در صورتی که در فرایندهای دیگر آلاینده گی و الودگی وجود دارد. همچنین این فرایند فاقد محصول جانبی سدیم کلرید است، پس فرایندی سازگار با محیط زیست می باشد. مواد اولیه این نوع روش به فراوانی در بازار وجود دارد و قیمت آن نیز پایین می باشد. در این فرایند می توان غلظت های بیشتر هیدرازین را نیز تولید کرد و واکنش های آن در دما و فشار محیط نیز امکانپذیر هستند. از طرفی از انجایی که این فرایند فاقد فرایندهای جانبی می باشد، و ترکیبات نیز قابل بازیافت و استفاده مجدد هستند، مصرف انرژی در این فرایند کمتر بوده و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می باشد. همچنین با توجه به جدول ۲، حاشیه سود تولید هیدرازین با این تکنولوژی قابل قبول و سودمند می باشد.

۳-۴: ظرفیت پیشنهادی تولید

طبق آماري که سایت Trademap ارائه می دهد، میزان واردات هیدرازین و مشتقات آن در ایران در سال ۲۰۱۹، ۳۱۲ تن می باشد، که حدودا ارزشی معادل با ۹۱۴۰۰۰ دلار (با احتساب نرخ تسعیر ۱۸۳۸۳۶ ریال، معادل ۱ دلار) یا ۱۷۲ میلیارد و ۹۹۰ میلیون

ریال می‌شود، و به دلیل واردات این ترکیب شیمیایی ضروری در پتروشیمی‌ها و نیروگاه‌ها حدود ۱۷,۳ میلیارد تومان ارز از کشور خارج می‌شود. این در حالی هست که مواد اولیه مورد نیاز برای تولید این ترکیب در پتروشیمی‌های ایران به وفور یافت می‌شود، و قیمتی ارزان را نیز دارد. از جمله طرحهایی که در دست اجرا می‌باشد، یک پایلوت برای تولید ۱۰۰ تن در سال هیدرازین هیدرات در کنار پتروشیمی اراک در نظر گرفته شده است اما از سال احداث و بهره‌برداری آن چندین سال می‌گذرد. از طرفی با توجه به قیمت این محصول که هر تن حدودا ۳۳۷۵ دلار می‌باشد، می‌توان ظرفیتی را در نظر گرفت که علاوه بر رفع نیاز واردات این محصول، بخش صادرات را نیز داشت. اماری که سایت Trademap نشان داده است، کشورهای همسایه ایران از جمله عراق، آذربایجان، عمان و...، از جمله کشورهای واردکننده هیدرازین و مشتقات آن هستند که می‌تواند بازار هدف برای صادرات هیدرازین تولید شده در ایران باشد. به همین جهت ظرفیت پیشنهادی برای این طرح ۴۰۰ تن در سال می‌باشد.

۴-۴: مواد اولیه

فرایند انتخابی برای تولید هیدرازین، فرایند پراکسید می‌باشد. مواد اولیه مورد نیاز برای این فرایند ترکیبات، آمونیاک، هیدروژن پراکسید، متیل اتیل کتون و کاتالیزور جامد استامید می‌باشد. آمونیاک گازی تحریک کننده و سوزش آور، بی رنگ است. این گاز از هوا سبکتر است. گاز آمونیاک انفجاری نیست ولی در غلظتهای بالاتر از ۱۵-۲۸٪ در هوا خطر اشتعال را دارد. به منظور کاهش خطر انفجار هوای اطراف مخازن ذخیره آمونیاک مدام کنترل می‌گردد [۸۵]. محلول ۷۰٪ هیدروژن پراکسید یک اکسید کننده قوی می‌باشد، که خورنده نیز هست و به آرامی به آب و اکسیژن تجزیه می‌شود. در صورت تماس برای پوست خورنده، و در صورت بلعیدن باعث تاول و التهاب شده و منجر به اسهال و استفراغ می‌گردد. در غلظتهای بالای ۴۰٪ خطر تجزیه و انفجار دارد اما قابل احتراق نیست [۸۶]. متیل اتیل کتون یا بوتانول ترکیب بسیار قابل اشتعالی می‌باشد. در صورتی که بخار آن بین ۱ تا ۱۰٪ در هوا باشد، خطر انفجار را دارد. قرار گرفتن در معرض آن موجب سرگیجه و سوزش چشم می‌شود [۸۷]. استامید در اثر تماس طولانی سمی و در مدت کوتاه تحریک کننده و سوزش آور است. همچنین می‌تواند از طریق پوست نیز جذب شود. اما در هنگام حل کردن در آب، خطر اشتعال یا انفجار را ندارد [۸۸].

۴-۵: انتخاب محل انجام پروژه

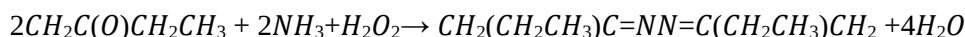
انتخاب محل یکی از مهمترین مسائلی می‌باشد، که باید به آن دقت کرد. چندین عامل در انتخاب محل پروژه موثر است، مانند: در دسترس بودن مواد اولیه، بازار، منابع برق و آب، نیروی کار، تاسیسات و... محل پیشنهادی برای انجام این پروژه استان کرمانشاه و خوزستان می‌باشد. چرا که هر دو دارای منطقه صنعتی می‌باشند، که معاف از مالیات هستند. همچنین دارای امکانات آب و برق نیز می‌باشند. از این دو مورد مهمتر، خوراک آمونیاک موردنیاز را می‌توان از پتروشیمی کرمانشاه در کرمانشاه و پتروشیمی رازی در خوزستان تهیه کرد. همچنین ترکیب متیل اتیل کتون که ماده اولیه دیگری برای تولید می‌باشد، نیز در پتروشیمی شیمی تکس آریا در بندر ماهشهر تولید می‌شود که در استان خوزستان می‌باشد. از طرفی در این دو استان نرخ بیکاری در سال ۱۳۹۸ به ترتیب ۱۵,۷ استان کرمانشاه و ۱۴,۵ خوزستان بوده است [۸۹] که با سرمایه‌گذاری در این مناطق می‌توان نیروی کار را از همین استان استخدام کرد و کمک به کاهش نرخ بیکاری داشت. تاکید روی استان خوزستان به دلیل نزدیکی به پتروشیمی فجر جهت تامین یوتیلیتی بیشتر می‌باشد.

۴-۶: توصیف فرایند و شبیه سازی آن

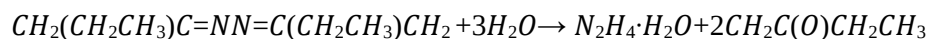
فرایند پراکسید در دو واکنش اتفاق می‌افتد: واکنش نخست تولید ماده میانی کتازین می‌باشد. ترکیبات متیل اتیل کتون، گاز آمونیاک، و محلول هیدروژن پراکسید ۷۰٪ با نسبت ۱:۳:۴ در فشار یک اتمسفر و دمای ۶۰ °C باهم واکنش می‌دهند. واکنش در حضور کاتالیزور ۷۰٪ استامید قابل بازیابی انجام می‌شود. واکنش دارای ۸۵٪ تبدیل هیدروژن پراکسید می‌باشد. خروجی از راکتور که شامل متیل اتیل کتازین می‌باشد، وارد دکانتر شده (به دلیل نوع راکتور استفاده شده در هابسیس این یونیت گذاشته نشده است). سپس

فاز محلول از فاز آلی که شامل مقدار زیادی آذین می‌باشد، جدا می‌شود. جریانها برای جداسازی و احیای استامید وارد برجهای تقطیر شده (برج T-100 و T-101) و جریان‌هایی که بازگشتی نیست (جریان بالایی از برج T-101) وارد راکتور دوم می‌شود. برای احیای استامید از جداکننده‌های برج تقطیر استفاده می‌شود، که بعد از بازیابی به واحد کریستالیزر تحویل داده شده تا به حالت جامد اولیه احیا شود. واکنش دوم برای تولید هیدرازین، در یک برج تقطیر هیدرولیز اتفاق می‌افتد. شرایط عملیاتی در فشار ۲ تا ۲۰ بار و دمای ۱۵۰- ۲۰۰ °C می‌باشد، که ترجیحا فشار ۷,۹ اتمسفر و دمای ۱۶۵ °C می‌باشد که محصول تولیدی بخار است و شامل ۹۹,۵ درصد تبدیل کتازین می‌باشد. اما از آنجایی که در هایسیس شبیه سازی برج راکتور دشوار بود. این بخش از فرایند را به صورت جداگانه در یک راکتور تبدیل و سپس در یک برج تقطیر انجام می‌شود. ورودی‌ها که حجم زیاد آن متیل اتیل کتازین، و آب می‌باشد، وارد راکتوری در دما و فشار ۲۴۵ °C و ۸ اتمسفر می‌شوند. خروجی از راکتور شامل حجم زیادی از هیدرازین، آب و متیل اتیل کتون و مقادیری ناچیز از ورودی‌ها می‌باشد. سپس محصول خروجی تا دمای ۵۰ °C خنک شده و به فشار اتمسفر میرسد. سپس مقادیر متیل اتیل کتون و امونیاک و آب توسط چند برج تقطیر جداسازی می‌شوند. هیدرازین تولیدی در دمای ۲۵ °C و فشار ۱ اتمسفر از فرایند خارج می‌شود. در این فرایند دو ترکیب متیل اتیل کتون و استامید قابل بازیابی می‌باشند که در هر گذر ۲٪ از مقدار اولیه این دو ترکیب در فرایند شارژ می‌شود [۹۰]، [۹۱]، [۲۹].

واکنش نخست:



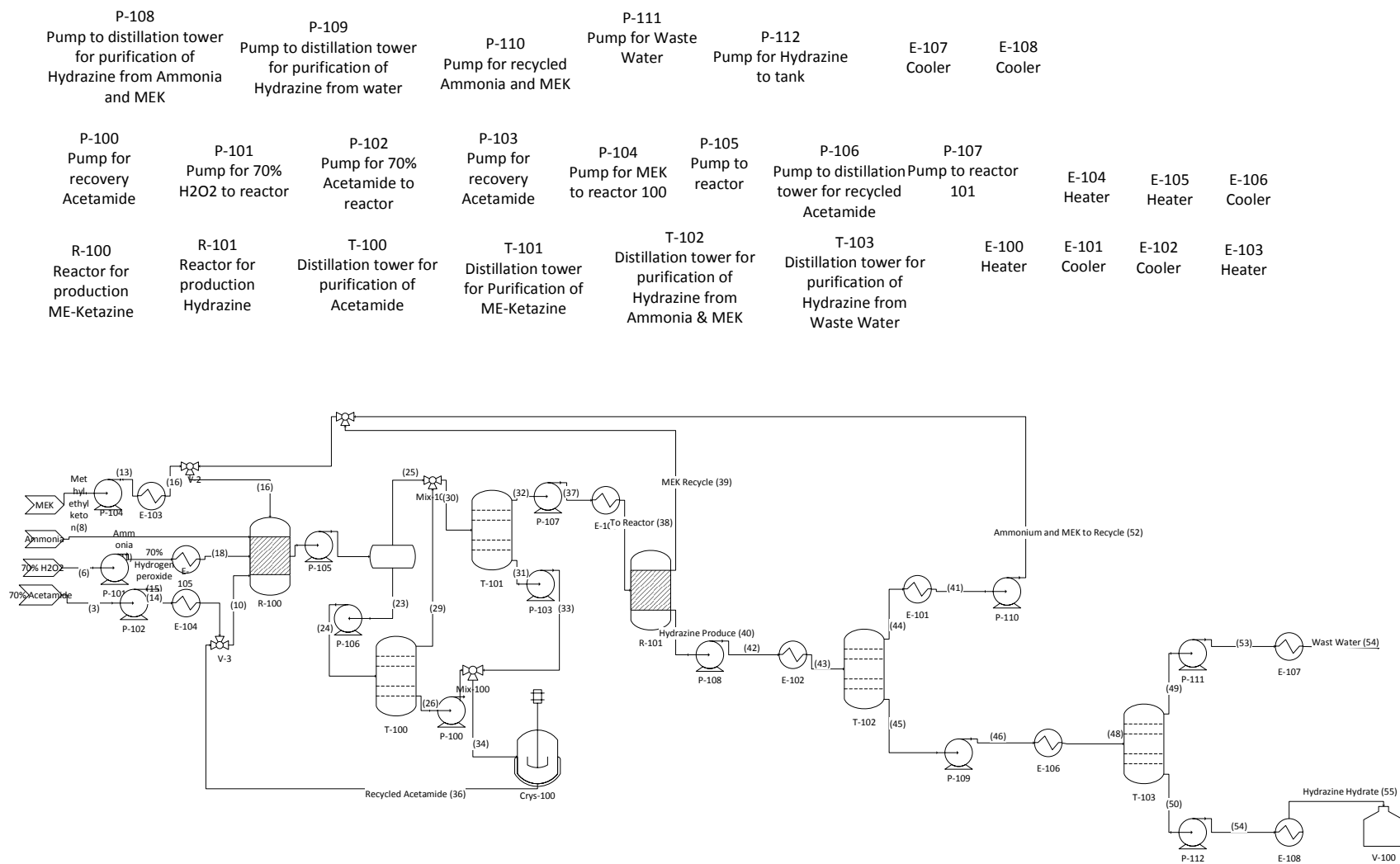
واکنش دوم:



در شکل ۸، نمودار PFD از فرایندی که در هایسیس مدل سازی شده است را مشاهده می‌کنید. این طرح برای تولید ۴۰۰ تن در سال هیدرازین می‌باشد، که مقادیر استامید و متیل اتیل کتون در فرایند بازیابی شده و بازگشت داده می‌شوند. به همین دلیل فرض بر این است که حدودا ۲٪ از مقدار اولیه استامید و متیل اتیل کتون را در هر گذر (معادل ۱۲ ساعت) شارژ کرد. همچنین درصد تبدیل در راکتور نخست ۸۵٪ و در راکتور دوم ۹۹,۵٪ فرض شده است. تولید هیدرازین در برج هیدرولیز اتفاق می‌افتد که در نرم‌افزار هایسیس، راکتور و برج جدا از هم شبیه سازی شده اند. همچنین تعداد سینی‌ها در برجها ۱۰ سینی و بازده پمپ نیز ۷۵٪ فرض شده است. به دلیل وجود کریستالیزر در فرایند و عدم وجود این تجهیز در نرم‌افزار هایسیس، شبیه سازی با اسپلیتر انجام شده اما در برآورد قیمت، قیمت کریستالیزر محاسبه شده است. جزئیات جریان نرم‌افزار هایسیس و دیاگرام شبیه سازی آن در ضمیمه ۳ آورده شده است.

۷-۴: آنالیز اقتصادی

به طور کلی فرایندی قابل قبول می‌باشد که نشان‌دهنده طرحی باشد، که بتواند محصولی را تولید کند و با سود آن را بفروشد. آنچه ابتدای کار به آن نیاز است، اینست که سرمایه کافی برای ساخت کلیه جوانب این کارخانه وجود داشته باشد. به این منظور بسیار مهم است، که مهندس شیمی از تمامی هزینه‌های مرتبط با هر مرحله تولید آگاهی داشته باشد. برای ادامه مطالعه امکانسنجی تولید ۴۰۰ تن هیدرازین در سال، هزینه‌های سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری از کارخانه مورد بررسی و برآورد قرار می‌گیرد.



شکل ۸: دیاگرام جریان طرح تولید ۴۰۰ تن هیدرازین در سال (PFD)

۷-۴-۱: برآورد سرمایه ثابت و در گردش

سرمایه در یک تعریف اقتصادی عبارت است از موجودی ثروت انباشته. یعنی پس اندازهایی هست که برای ارتقای تولید محصولات و کالاهای دیگر در صورت تصمیم گیری مالک آن مورد استفاده قرار می گیرد. هدف از استفاده از پس اندازها به جای لذت آنی و فوری آن رسیدن به سود و یا درآمد می باشد [۹۲]. قبل از اینکه کارخانه ای به بهره برداری برسد، نیاز است که در زمینه هایی مانند خرید و نصب تجهیزات و ماشین آلات، خرید زمین و ساختمان سازی و محوطه سازی، لوله کشی و دیگر خدمات هزینه های بسیاری را بپردازد. همچنین باید هزینه های مورد نیاز قبل از درآمد فروش را نیز در نظر گرفت. سرمایه مورد نیاز برای تاسیسات، تجهیزات و زمین سرمایه گذاری با سرمایه ثابت^۱ نامیده می شود. سرمایه دیگری برای هزینه های قبل از درآمد فروش مانند هزینه نگهداری و خرید مواد اولیه، هزینه حمل و نقل، و هزینه عملیاتی مانند پرداخت دستمزد، پرداخت آب و برق، مالیات و... می باشد. این نوع از سرمایه را سرمایه در گردش^۲ می گویند. هزینه کل سرمایه گذاری برابر است با مجموع سرمایه ثابت و سرمایه در گردش [۹۲]. در ادامه هزینه ها را محاسبه و برآورد کرده، و امکانسنجی آن انجام می شود. از آنجایی که برای بررسی اقتصادی هر طرحی، بخش اعظمی از هزینه صرف تجهیزات، ماشین آلات، و نصب آنها می شود. پس لازم می باشد که سایز تجهیزات را بدست آورده و با توجه به اندازه آنها با توجه به روش های موجود، قیمت را تخمین زد. یکی از روش های برآورد اندازه و سایز تجهیزات، محاسبه دستی و استفاده از قواعد سرانگشتی می باشد. سپس برای بدست آوردن قیمت، به صورت دقیق باید از سازندگان تجهیزات استعلام قیمت گرفت (هدف این رساله برآورد قیمت دقیق نمی باشد)، یا با استفاده از نمودارهای قیمت، می توان قیمت تقریبی تجهیز را بدست آورد و با توجه به شاخص سالانه Marshall Swift، قیمت سال مورد نظر را محاسبه کرد.

در فصل ۱۲ تا ۱۵ کتاب Plant Design and Economics for Chemical Engineers نوشته Ronald, Peters, Max S. West Klaus D. Timmerhaus این نمودارها را به ترتیب برای دستگاه های حمل مواد، انواع راکتور، انواع مبدلها، و دستگاه های جداکننده آورده شده است. اما روش دیگر که به صورت تخمینی اندازه و قیمت تجهیز را محاسبه می کند، استفاده از نرم افزارهای مربوطه می باشد. امروزه استفاده از کامپیوتر در علوم مهندسی جزئی جدانشدنی محسوب می شود، چرا که با توجه به پیچیدگی های فرایندهای تولید و تجارب محدود افراد، این نرم افزارها کاربردهای فراوانی را خواهند داشت. در این مطالعه برای محاسبه اندازه و قیمت تجهیزات، از نرم افزار Aspen Process Economics Analyzer استفاده شده است. این نرم افزار نتایج شبیه سازی را بسط می دهد، سایز تجهیزات را تخمین میزند و قیمت آن را با توجه به داده های گسترده (تنها متکی به نمودارها و منحنی ها نیست، بلکه شامل اطلاعات شرکت استاندارد شده، پروژه استاندارد شده، هزینه جغرافیایی (امریکا، اروپا، خاورمیانه، انگلستان و ژاپن)) برآورد می کند. اندازه گیری تجهیزات با استفاده از داده های شبیه سازی هایسیس و روش های اندازه گیری پیش فرض می باشد. این نرم افزار همچنین قادر است تا هزینه نصب تجهیزات، هزینه سرمایه گذاری کلی، ساخت و سودآوری را تخمین بزند و سودآوری آن را تحلیل و بررسی کند [۹۳]. به همین منظور شبیه سازی تولید ۴۰۰ تن در سال هیدرازین را به این نرم افزار داده، و حدود منطقه جغرافیایی (آسیا) را تعیین کرده، از طرفی جنس تجهیزات در این نرم افزار به صورت پیش فرض، کربن استیل می باشد، و از آنجایی که آمونیاک آنهیدرات، هیدروژن پراکسید، و هیدرازین در فرایند وجود دارند، جنس تجهیزات باید فولاد ضدزنگ-۳۱۶ در نظر گرفته شود. یکی از بخشهای این نرم افزار امکان نقشه برداری از انواع تجهیزات فرایندی در شبیه سازی می باشد، به طور مثال این بخش از نرم افزار تمامی اجزای سازنده برج تقطیر را به صورت مجزا در نظر می گیرد. (پمپ، ریبویلر، کندانسور، درام) و در نهایت بخش سایزینگ، و تعیین ابعاد تجهیزات هست و بعد از آن برآورد هزینه را انجام خواهد داد [۹۳]، [۹۴]. اطلاعات و جداول مربوط به سایز تجهیزات و قیمت آنها، در جداول ۱۰، ۱۱، و ۱۲ آمده است.

¹ Fixed-Capital Investment

² Working Capital

جدول ۱۰: سائز و قیمت پمپها

سائز و قیمت پمپها							
نام تجهیز	هد سیال (m)	نرخ جریان $(\frac{m^3}{h})$	دما (°C)	فشار (Kpa)	نوع	واحد	قیمت
P-۱۰۰	۰,۰۶	۰,۲۵	۳۱۳,۲۸	۵۷۱,۰۵	Centerifugal	USD	۵۶۰۰,۰۰
P-۱۰۱	۰,۰۰۸	۰,۰۸	۱۲۱,۱۱	۱۰۳,۴۲	Centerifugal	USD	۵۶۰۰,۰۰
P-۱۰۲	۰,۰۱۰	۰,۵۷	۱۲۱,۱۱	۱۰۳,۴۲	Centerifugal	USD	۵۶۰۰,۰۰
P-۱۰۳	۱,۰۱	۰,۲۲	۲۴۹,۴۲	۲۴۳,۴۲	Centerifugal	USD	۵۶۰۰,۰۰
P-۱۰۴	۰,۰۱۳	۰,۸۰	۱۲۱,۱۱	۱۰۳,۴۲	Centerifugal	USD	۵۶۰۰,۰۰
P-۱۰۵	۰,۹۷	۱,۴۴	۱۲۱,۱۱	۲۴۳,۴۲	Centerifugal	USD	۶۰۰۰,۰۰
P-۱۰۶	۴۵,۸۵	۰,۶۴	۱۵۹	۵۷۰,۵۸	Centerifugal	USD	۵۷۰۰,۰۰
P-۱۰۷	۸۰,۹۶	۱,۱۸	۱۲۱,۱۱	۸۷۰,۵	Centerifugal	USD	۶۶۰۰,۰۰
P-۱۰۸	۰,۰۷	۱,۱۲	۱۵۷,۵۵	۸۷۱,۵	Centerifugal	USD	۵۶۰۰,۰۰
P-۱۰۹	۰,۰۶۵	۰,۲۴	۲۱۳,۴۹	۸۷۱,۵	Centerifugal	USD	۵۶۰۰,۰۰
P-۱۱۰	۰,۰۷	۰,۸۲	۱۲۱,۱۱	۸۷۱,۵	Centerifugal	USD	۵۶۰۰,۰۰
P-۱۱۱	۰,۱۴	۰,۰۹	۱۲۷,۴۱	۱۰۳,۴۲	Centerifugal	USD	۵۶۰۰,۰۰
P-۱۱۲	۰,۹۵	۰,۱۲	۱۵۰,۹۸	۲۴۳,۴۲	Centerifugal	USD	۵۶۰۰,۰۰
Condenser-@T-100-Reflux Pump		۰,۹۲	۲۰۶,۲۲	۵۷۷,۶۷	Centerifugal	USD	۶۴۰۰,۰۰
Condenser-@T-101-Reflux Pump		۲,۳۶	۱۲۱,۱۱	۱۰۳,۴۲	Centerifugal	USD	۶۴۰۰,۰۰
Condenser-@T-102-Reflux Pump		۳,۶۲	۱۵۰,۷۸	۸۷۱,۰۵	Centerifugal	USD	۶۴۰۰,۰۰
Condenser-@T-103-Reflux Pump		۰,۱۹	۱۲۷,۴۰	۱۰۳,۴۲	Centerifugal	USD	۶۴۰۰,۰۰

جدول ۱۱: سائز و قیمت مبدلها

سائز و قیمت مبدلها							
نام تجهیز	فشار تیوب (Kpa)	فشار پوسته (Kpa)	دمای پوسته (°C)	دمای تیوب (°C)	مساحت مبدل (m^2)	نوع	واحد
قیمت							

۱۱۴۰۰,۰۰	USD	TEMA EXCH	۷,۶۷	۱۸۴,۲۲	۱۶۵	۸۷۰,۵	۱۲۰۸,۷۲	E-۱۰۰
۱۱۷۰۰,۰۰	USD	FLOAT HEAD	۰,۸۳	۳۵	۱۲۲,۹۹	۸۷۱,۰۵	۵۶۴,۹۲	E-۱۰۱
۱۱۸۰۰,۰۰	USD	FLOAT HEAD	۱,۹۳	۳۵	۱۲۹,۷۸	۸۷۱,۰۵	۵۴۶,۹۲	E-۱۰۲
۱۰۹۰۰,۰۰	USD	TEMA EXCH	۰,۱۱	۱۶۴,۳۳	۶۰	۴۷۳,۲۵	۷۶۰,۵۴	E-۱۰۳
۱۱۷۰۰,۰۰	USD	TEMA EXCH	۰,۰۱۶	۱۶۴,۳۳	۶۰	۴۷۳,۲۵	۷۶۰,۵۴	E-۱۰۵
۱۱۷۰۰,۰۰	USD	FLOAT HEAD	۰,۴۵	۳۵	۱۱۴,۲۶	۲۴۳,۴۲	۴۱۵,۸۰	E-۱۰۶
۱۱۷۰۰,۰۰	USD	FLOAT HEAD	۰,۶۶	۳۵	۹۹,۶۳	۲۴۳,۴۲	۴۱۵,۸۰	E-۱۰۷
۱۱۷۰۰,۰۰	USD	FLOAT HEAD	۱,۶۰	۳۵	۱۲۳,۲	۲۴۳,۴۲	۴۱۵,۸۰	E-۱۰۸
۱۰۷۰۰,۰۰	USD	TEMA EXCH	۱,۲۸	۳۵	۲۵۸,۷۵	۵۷۷,۶۷	۴۱۵,۸۰	Condenser-@T-100
۱۶۹۰۰,۰۰	USD	TEMA EXCH	۱۹,۲۶	۳۵	۱۱۵,۵۵	۲۴۳,۴۲	۴۱۵,۸۰	Condenser-@T-101
۱۲۳۰۰,۰۰	USD	TEMA EXCH	۴,۱۰	۳۵	۱۴۱,۹۴	۸۷۱,۰۵	۵۴۶,۹۲	Condenser-@T-102
۱۱۴۰۰,۰۰	USD	TEMA EXCH	۱,۹۸	۳۵	۹۹,۶۷	۲۴۳,۴۲	۴۱۵,۸۰	Condenser-@T-103
۴۲۰۰۰,۰۰	USD	U TUBE	۶۷,۳۳	۲۸۵,۵۳	۳۱۵,۵۵	۳۴۶,۶۰	۵۷۰,۵۸	Reboiler-@T-100
۶۴۰۰۰,۰۰	USD	U TUBE	۷۵,۵۷	۲۲۹,۲۲	۲۲۱,۶۷	۱۹۶۷,۱۷	۳۰۰۱,۴۲	Reboiler-@T-101
۱۹۴۰۰,۰۰	USD	U TUBE	۱۱,۱۶	۲۲۹,۲۲	۱۸۵,۷۱	۱۹۶۷,۱۷	۳۰۰۱,۴۲	Reboiler-@T-102
۱۳۳۰۰,۰۰	USD	U TUBE	۴,۴۲	۱۶۴,۳۳	۱۲۳,۲۱	۴۷۳,۲۵	۷۶۰,۵۴	Reboiler-@T-103

جدول ۱۲: سائز و قیمت راکتورها، برجها، و کریستالیزر

سائز و قیمت راکتورها، برجها، و کریستالیزر							
نام تجهیز	دما (°C)	فشار (KPa)	قطر (m)	طول (m)	نوع	واحد	قیمت
R-۱۰۰	۱۸۰-۱۳۰	۸۰۰	۰,۴۶	۲,۴۴	CSTR	USD	۶۶۰۰۰,۰۰
R-۱۰۱	۶۰	۱۰۱,۳	۰,۴۶	۲,۲۹	CSTR	USD	۶۴۱۰۰,۰۰
T-۱۰۰	بالا: ۱۷۸,۴۴ پایین: ۲۸۵,۵۳	۵۰۰	۰,۴۶	۹,۷۵	Sieve Trays	USD	۲۹۵۰۰,۰۰
T-۱۰۱	بالا: ۱۰۰ پایین ۲۱۴	۱۰۱,۳	۰,۷۶	۹,۷۵	Sieve Trays	USD	۴۹۰۰۰,۰۰
T-۱۰۲	بالا: ۳۴	۸۰۰	۰,۶۱	۹,۷۵	Sieve Trays	USD	۴۲۶۰۰,۰۰

						پایین: ۱۷۲	
۲۹۵۰۰,۰۰	USD	Sieve Trays	۹,۷۵	۰,۴۸	۱۰۱,۳	بالا: ۱۰۱ پایین: ۱۰۵	T-۱۰۳
۲۸۳۰۰,۰۰	USD						Condenser-T-100 Drum
۳۴۰۰۰,۰۰	USD						Condenser-T-101 Drum
۲۹۱۰۰,۰۰	USD						Condenser-T-102 Drum
۳۴۰۰۰,۰۰	USD						Condenser-T-103 Drum
۲۵۱۰۰۰,۰۰	USD						X-۱۰۰

برای برآورد هزینه زمین و ساختمان سازی، زمینی را حدود ۴۰x۳۰ متر مربع یا ۳۰x۳۰ متر مربع در نظر گرفته شده است. متراژ آن ۱۲۰۰-۹۰۰ مترمربع هست. هر متر مربع زمین در منطقه صنعتی برابر است با ۲,۰۰۰,۰۰۰ ریال که هزینه خرید کل زمین برابر است با ۱,۸۰۰,۰۰۰,۰۰۰ ریال. برای ساخت ساختمان نیز هزینه هر مترمربع سوله صنعتی در سال ۱۳۹۹ برابر است با ۱۲,۰۰۰,۰۰۰ ریال که هزینه کلی آن برابر با ۱۰,۱۴۰,۰۰۰,۰۰۰ ریال است. همچنین هزینه خرید کاتالیست استامید و متیل اتیل کتون به دلیل آنکه بازایی و احیا می شوند، را جزء هزینه های ثابت برای یک گذر فرایند که معادل با ۱۲ ساعت می باشد، در نظر گرفته شده است و میزان مصرف آن برای شارژ در هر گذر سالانه محاسبه شده، و هزینه آن در هزینه خرید مواد اولیه قرار گرفته است. هزینه های دیگر مانند نصب تجهیز، تاسیسات، لوله کشی و ... با توجه به تخمین هایی که در کتاب Plant Design and Economics for Chemical Engineers نوشته Ronald E. West Ronald, Klaus D. Timmerhaus Peters, Max S. وجود دارد، برآورد شده است [۹۲]. خلاصه آن را در جدول ۱۳ می توان مشاهده کرد.

جدول ۱۳: هزینه ثابت سرمایه گذاری ثابت تولید هیدرازین

هزینه ثابت سرمایه گذاری ثابت تولید هیدرازین		
زمین	۱,۸۰۰,۰۰۰,۰۰۰ ریال	
ساختمان سازی	۱۰,۱۴۰,۰۰۰,۰۰۰ ریال	
ابزار دقیق و کنترل نصب شده	۸۱,۲۹۶ دلار	۸-۵۰٪ هزینه تجهیزات خریداری شده
لوله کشی	۱۰۱,۶۲۰ دلار	۱۰-۸۰٪ هزینه تجهیزات خریداری شده
تجهیزات	۱,۰۱۶,۲۰۰ دلار	
هزینه کاتالیست و فعال کننده	۱۶۹۳۳,۵۱ دلار	

در بخش هزینه های سالانه مهمترین هزینه، خرید مواد اولیه می باشد، مواد اولیه برای تولید ۴۰۰ تن هیدرازین در سال در ایران از تولیدات داخلی و بازار چین تهیه می شود، و قیمت آن را با توجه به قیمت موجود در این مناطق برآورد شده است. همانطور که قبلا اشاره شد، استامید و متیل اتیل کتون دو ترکیبی هستند، که در فرایند بازایی و احیا می شوند، و تنها ۲٪ از آن در هر گذر شارژ می گردد. لذا قیمت مقدار شارژ شده آن را در مواد اولیه حساب شده، و هزینه میزان آنها در گذر اول جزو هزینه های ثابت در نظر گرفته شده است. محاسبات استوکیومتری مربوط به مقدار مورد نیاز هر ماده اولیه در ضمیمه ۳ آورده شده است. قیمت مواد اولیه و قیمت آنها در هر گذر و سالانه آن را می توان در جدول ۱۴ مشاهده کرد.

جدول ۱۴: قیمت مواد اولیه

قیمت مواد اولیه						
نام ماده	قیمت هر تن (دلار) [۲۴]، [۹۵]	منبع تامین	مقدار مصرف در هر گذر بر حسب کیلوگرم	مقدار مصرف سالانه تن	قیمت گذر اول (دلار)	قیمت سال سالانه (دلار)
استامید	۳۱۷۷,۹۶		۴۳۳۱,۰۴	۵۱,۹۷	۱۳۷۶۳,۸۷	۱۶۵۱۵۸,۵۸
آمونیاک	۱۰۲,۳۰	ایران (داخلی)	۱۲۴۶,۴۴	۷۴۷,۸۶	۱۲۷,۵۱	۷۶۵۰۶,۰۱
متیل اتیل کتون	۴۵۰	چین (خارجی)	۷۰۴۳,۶۴	۸۴,۵۲	۳۱۶۹,۶۳	۳۸۰۳۴
هیدروژن پراکسید	۱۴۲,۶۲	چین (خارجی)	۷۲۴,۸	۴۳۴,۸۸	۱۰۳,۳۷	۶۲۰۲۲,۵۸

میزان مصرف یوتیلیتی از جمله دیگر هزینه‌هایی می‌باشد، که به صورت سالانه، ماهیانه باید خریداری شود. میزان مصرف یوتیلیتی در فرایند با استفاده از نرم‌افزار Aspen Process Economics Analyzer تخمین زده شده است، و میزان سالانه آن محاسبه شده است. هزینه یوتیلیتی بر اساس پتروشیمی مبین در عسلویه می‌باشد [۹۶]. از آنجایی که یکی از مناطق پیشنهادی برای طرح، استان خوزستان می‌باشد، به همین منظور می‌توان در ماهشهر، این کارخانه را بنا کرد و یوتیلیتی را از پتروشیمی فجر و حتی بخار را از آنجا مستقیماً خریداری کرد، تا نیاز به تولید بخار نباشد. در جدول ۱۵، میزان مصرف بوتیلیتی و هزینه آنها آورده شده است.

جدول ۱۵: قیمت یوتیلیتی

قیمت یوتیلیتی						
یوتیلیتی	جریان	واحد	نرخ جریان	قیمت	واحد قیمت	قیمت سالانه (ریال)
برق		کیلووات	۱۵۱,۸۱۲	۳۸۳۴	ریال/کیلووات	۴,۱۹۰,۷۳۹,۸۹۷,۶
آب خنک کننده	آب	میلیون گالون بر ساعت	۰,۰۳۳	۲۳۴۵	ریال/مترمکعب	۲,۱۰۹,۱۲۵,۴۷۳,۵۶
بخار فشار پایین	بخار	کیلوپوند بر ساعت	۰,۴۶	۹۶۰۱۸۵	ریال/تن	۱,۵۹۰,۰۶۶,۳۶۰
بخار فشار بالا	بخار	کیلوپوند بر ساعت	۴,۰۹	۹۶۰۱۸۵	ریال/تن	۱۴,۱۳۷,۷۶۳,۹۴۰
بخار فشار متوسط	بخار	کیلوپوند بر ساعت	۱,۱۲	۹۶۰۱۸۵	ریال/تن	۳,۸۷۱,۴۶۵,۹۲۰

از دیگر هزینه‌های سالانه، هزینه کارگر می‌باشد. برای هر کارگر غیر ماهر ساعتی ۲۴۰,۰۰۰ ریال در نظر گرفته شده است. در ادامه هزینه کارگر محاسبه شده، و در جدول ۱۶، خلاصه آن را می‌توان مشاهده کرد.

Cost of Labor (COL):

$$N_{OL} = (6.29 + 31.7P^2 + 0.23N_{np})^{0.5} \quad N_{np} = \Sigma \text{Equipment so } N_{OL} = (6.29 + 31.7 * 0^2 + 0.23 * 16)^{0.5} = 3.16$$

Number of operators:

$$4.5 * N_{OL} = 4.5 * 3.16 = 14.21 \text{ (rounding up to the nearest integer yields 15 operators)}$$

جدول ۱۶: هزینه کارگر

هزینه کارگر	
تعداد یونیت ها	۱۶
تعداد کارگران در هر شیفت	۳,۱۶
تعداد کارگران غیر ماهر	۱۴,۲۱
تعداد کارگران غیر ماهر گرد شده	۱۵
حقوق ساعتی کارگر	۲۴۰,۰۰۰ ریال بر ساعت یا ۱,۱۴ دلار بر ساعت
هزینه سالانه کارگر	۸,۶۴۰,۰۰۰,۰۰۰ ریال یا ۴۱,۱۴۲,۸۶ دلار
هزینه کارگر در هر ساعت	۵,۷۱ دلار بر ساعت

هزینه‌های دیگر مانند حفظ و نگهداری تجهیزات، و ساختمان، کارگران ماهر با توجه به تخمینهایی که در کتاب Plant Design and Economics for Chemical Engineers نوشته Ronald Ronald, Klaus D. Timmerhaus Peters, Max S. E. West وجود دارد، برآورد شده است [۹۲]. خلاصه آن را در جدول ۱۷ می‌توان مشاهده کرد.

جدول ۱۷: هزینه‌های سالانه تولید هیدرازین

هزینه‌های سالانه تولید هیدرازین	
مواد اولیه	۳۴۱,۷۲۱,۱۷ دلار
یوتیلیتی	۲۵,۸۹۹,۱۶۱,۵۹۱ ریال
نیروی انسانی غیرماهر	۸,۶۴۰,۰۰۰,۰۰۰ ریال
نیروی انسانی ماهر	۱,۲۹۶,۰۰۰,۰۰۰ ریال
استهلاک ساختمان	۲۰۲,۸۰۰,۰۰۰ ریال
تعمیر ونگه داری تجهیزات	۱۰۱,۶۲۰ دلار
	۱۵٪ هزینه کارگر غیرماهر
	۳-۴٪ هزینه ساختمان
	۲-۲۰٪ هزینه خرید تجهیزات

جدول ۱۸: طرح کلی تولید هیدرازین

هیدرازین				نام محصول
۴۰۰ تن در سال				ظرفیت پیشنهادی طرح
عامل دمنده، تصفیه آب و اکسیژن زدا در دیگ های بویلر، و...				موارد کاربرد
آمونیاک	هیدروژن پراکسید	متیل اتیل کتون	کاتالیزور استامید	مواد اولیه مصرف عمده
۷۴۷,۸۶	۴۳۴,۸۸	۶۷۱,۴۹	۳۵۹,۱۳	میزان مصرف سالانه مواد اولیه (تن)
۳۰				اشتغال زایی (نفر)
۱۲۰۰-۹۰۰				زمین مورد نیاز (m ²)
۱۵				اداری (m ²)
۲۵۰				تولیدی (m ²)

۲۰۰	سوله تاسیسات (m ²)	
۳۸۰	انبار (m ²)	
۵۵	محوطه (m ²)	
۸۹۹,۴۱۳,۸۹	آب (m ³)	میزان مصرف سالانه یوتیلیتی
۲۰,۴۱۲	بخار (تن)	
۱,۰۹۳,۰۴۶,۴	برق (KW)	
۱,۲۱۶,۰۴۹,۵۱	ارزی (دلار)	سرمایه‌گذاری ثابت طرح
۱۱,۹۴۰	ریالی (میلیون ریال)	
۲۶۷,۳۱۰,۴۰	مجموع (میلیون ریال)	
استان خوزستان، استان کرمانشاه		محل پیشنهادی اجرای پروژه

برای امکان‌سنجی و توجیه پذیری و قابل اجرا بودن یا نبودن پروژه از نرم‌افزار کامفار^۱ استفاده شده است. این نرم‌افزار محاسبات و گزارش‌های مالی و اقتصادی را برای مطالعات امکان‌سنجی و فرصت‌یابی برای پروژه‌های صنعتی، کشاورزی، معدنی، زیربنایی و... اسانتر می‌سازد. مهمترین ورودی‌های این نرم‌افزار، تعریف پروژه، برنامه‌ریزی زمانی، محصولات، واحد‌های پولی، نرخ تنزیل، هزینه‌های ثابت سرمایه‌گذاری، هزینه‌های تولید، برنامه فروش، سرمایه در گردش، و مالیات می‌باشد. خروجی‌های آن نیز، بررسی‌های مالی، برآورد سرمایه‌گذاری ثابت، برآورد هزینه سالانه، برآورد سرمایه در گردش، برآورد کل سرمایه مورد نیاز، تحلیل درآمدها و هزینه‌ها، تعیین جریان خالص نقدی کل سرمایه، تعیین ارزش فعلی خالص، تعیین نرخ و دوره بازگشت داخلی کل سرمایه، تعیین دوره بازگشت سرمایه، و... می‌باشد [۵]. در کامفار واحد پولی داخلی، ریال و واحد پول خارجی دلار (با نرخ تسعیر ۱ دلار برابر است با ۲۱۰,۰۰۰ ریال) در نظر گرفته شده است. در این بررسی، برای محاسبه شاخص NPV، نرخ تنزیل از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد. نرخ تنزیل^۲ که عبارت است از حداقل نرخ بازگشت سرمایه قابل قبول برای سرمایه‌گذار طرح. در تحلیل‌های مالی برای حذف زمان در محاسبات، ارزش جریان‌های نقدی در سال‌های آینده توسط ضریب تنزیل $(1+i)^n$ که i نرخ تنزیل و n سال می‌باشد، به ارزش روز تبدیل می‌شود. در واقع یک استاندارد مالی می‌باشد که ارزش پول را در مقاطع مختلف زمانی تبدیل می‌کند [۹۷]. اگر میزان نرخ تنزیل کمتر باشد، ارزش نقدینگی بالا خواهد بود و برعکس اگر نرخ تنزیل بالا باشد، ارزش نقدینگی پایین خواهد بود. این استاندارد مالی تابعی از زمان، مکان، و صنعت خواهد بود که با توجه به شرایط کنونی، با لحاظ نمودن نرخ تورم داخلی، نرخ بهره ارزی، نرخ بازده داخلی، و ریسک اعتباری ایران، ۱۰٪ در نظر گرفته شده است [۹۷]. برای ورودی‌های هزینه‌های سرمایه‌گذاری ثابت، دو نرخ استهلاک و ارزش اسقاط دارایی‌ها در نظر گرفته می‌شود. استهلاک به معنی کاهش ارزش یک دارایی می‌باشد، که حتی در صورت نگهداری صحیح نیز اتفاق می‌افتد. این نرخ برای ساختمان ۷٪ و برای تجهیزات و ماشین‌آلات، ۱۰٪ در نظر گرفته شده است. نرخ ارزش اسقاط نیز تخمینی از میزان ارزش هر دارایی پس از عمر مفید آن می‌باشد. برای زمین ۱۰۰٪، برای ساختمان ۱۰٪ و برای ماشین‌آلات و تجهیزات ۱۰٪ تخمین زده شده است. در ورودی‌های هزینه‌های تولید دو درصد ثابت و متغیر در نظر گرفته می‌شود. هزینه ثابت نشاندهنده آنست که اگر حجم تولید و فروش در یک سال از میزان پیش‌بینی شده در برنامه کمتر باشد، چه میزان از هزینه‌های تولید به سیستم تحمیل می‌شود. در واقع تأثیری در مقدار عددی شاخص‌های مالی ندارد، اما بیانگر نوعی ریسک در پروژه می‌باشد. یکی دیگر از ورودی‌های مهم کامفار، سرمایه در گردش می‌باشد. یعنی میزان سرمایه مورد نیاز برای تأمین مالی کلیه هزینه‌های جاری در یک دوره تولید می‌باشد. مانند هزینه یوتیلیتی، کارگر، مواد اولیه، و... از ورودی‌های دیگر، مالیات می‌باشد، که در کشور ایران صناعی که در شهرک‌های صنعتی فعالیت کنند، شامل ۸۰٪ معافیت مالیاتی خواهند داشت و ۲۰٪ مالیات بر درآمد خواهند داشت [۹۸].

¹ Comfar

² Discount Rate

۷-۴-۲: تحلیل خروجی‌های کامفار و اجرایی بودن پروژه

نتایج بدست آمده از کامفار را می‌توان در جدول ۱۹ مشاهده کرد:

جدول ۱۹: نتایج بدست آمده از کامفار

واحد	نتیجه	
ریال	۲۶۷,۳۱۰,۳۹۷,۱۰۰	هزینه کل سرمایه‌گذاری ثابت
ریال	۲۴,۱۴۹,۳۲۳,۸۱۲,۰۶	سرمایه در گردش
ریال	۱۳۴,۱۱۷,۴۴۷,۲۹۱	کل هزینه تولید
ریال	۱۴۱,۷۵۰,۰۰۰,۰۰۰	درآمد فروش در سال اول
ریال	۲۱۲,۶۲۵,۰۰۰,۰۰۰	درآمد در سال دوم
ریال	۲۸۳,۵۰۰,۰۰۰,۰۰۰	درآمد در سالهای آینده
ریال	۴۷۵,۳۱۵,۳۲۷,۸۷۹,۰۵	ارزش فعلی خالص NPV در نرخ تنزیل ۱۰٪
سال	۵,۲۶	دوره بازگشت سرمایه عادی
سال	۶,۱۴	دوره بازگشت سرمایه متحرک
	٪ ۲۸,۷۲	نرخ بازده داخلی IRR

NPV: یکی از شاخص‌های مالی اقتصادی مهم و پرکاربرد برای پذیرش طرح، ارزش فعلی خالص^۱ می‌باشد. برای محاسبه این شاخص باید جریان خالص نقدی یا جریان نقدی ورودی و خروجی پروژه در یک بازه زمانی (همان زمان شروع سرمایه‌گذاری تا پایان عمر مفید می‌باشد)، با نرخ بازده قابل قبول در مقطع زمانی که معمولاً زمان حال هست، آورده شود و جمع جبری آنها محاسبه گردد. مشابه فرمول زیر [۹۹]:

$$N.P.V = \sum_{t=1}^n \frac{CF_t}{(1+I)^t} ;$$

N.P.V = ارزش خالص فعلی

CF_t = جریان خالص نقدی در پایان سال t

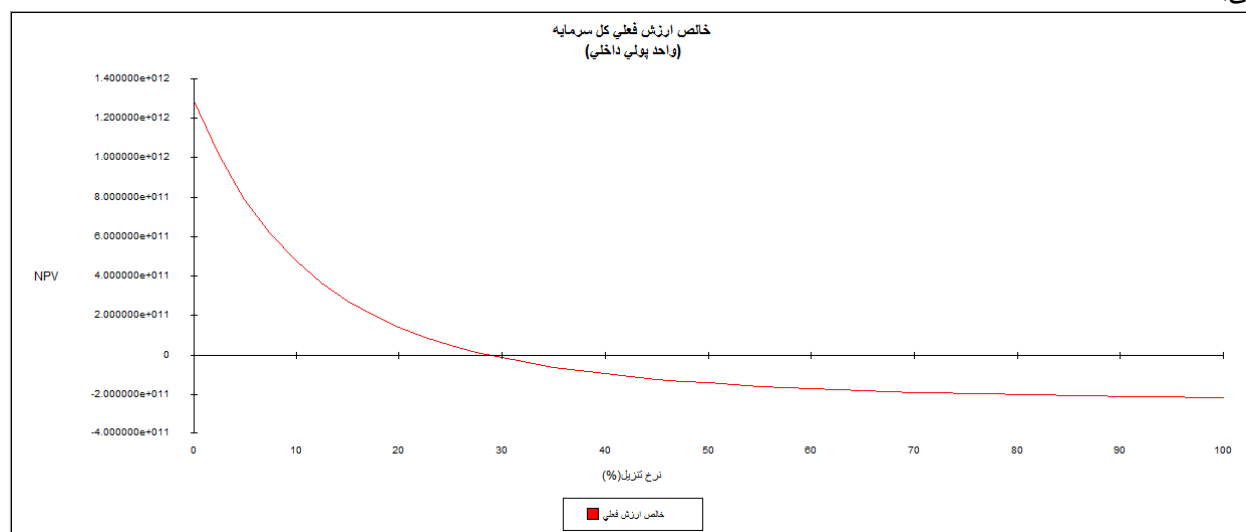
t = تعداد سالها از سرمایه‌گذاری تا پایان عمر مفید

I = نرخ بازده قابل قبول

این شاخص مالی، ارزش زمانی پول، و جریان نقدی در کل دوره را در نظر می‌گیرد. کاملاً با حداکثرسازی ثروت سهام داران مطابقت دارد. اگر NPV بدست آمده عددی مثبت باشد، طرح دارای بازده قابل قبولی می‌باشد، و در صورت منفی بودن غیرقابل قبول است. NPV در طرح تولید ۴۰۰ تن هیدرازین در سال با نرخ تنزیل ۱۰٪، دارای مقدار مثبت ۴۷۵,۳۱۵,۳۲۷,۸۷۹ ریال است. پس طرح قابل قبول بوده است. همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، با افزایش نرخ تنزیل، مقدار NPV کاهش می‌یابد، و برای نرخ تنزیل بالای حدوداً ۲۹٪، NPV منفی بوده و پروژه سوددهی نخواهد داشت.

¹ Net Present Value

IRR: یکی دیگر از شاخص های مالی برای پذیرش طرح، نرخ بازده داخلی^۱ می باشد. در واقع این نرخ می باشد، که معمولاً تحلیلگران اقتصادی آن را به همراه NPV می آورند. همانطور که در شکل ۹، نمودار آمده است، نرخ می باشد که با آن نرخ ارزش خالص فعلی صفر می شود، و نرخ واقعی سود سرمایه گذاری را نشان می دهد. در این شاخص مالی فرض بر آنست که جریان های نقدی با نرخ بازده داخلی خود طرح مجدداً سرمایه گذاری می شوند. در این میان شاخص موثرتری به نام نرخ بازده داخلی تعدیل شده (MIRR) وجود دارد، که نرخ تنزیلی می باشد که ارزش فعلی جریان نقدی ورودی را با خروجی برابر در نظر می گیرد. در این شاخص فرض بر این می باشد که جریان نقدی با نرخ هزینه سرمایه طرح مجدد سرمایه گذاری می شود [۹۲]. معمولاً برای طرحهای صنایع متوسط در بازه ۲۰-۳۰٪ طرح قابل قبول می باشد. نرخ بازده داخلی محاسبه شده توسط کامفار برای پروژه تولید ۴۰۰ تن هیدرازین ۲۸،۷۲٪ می باشد.

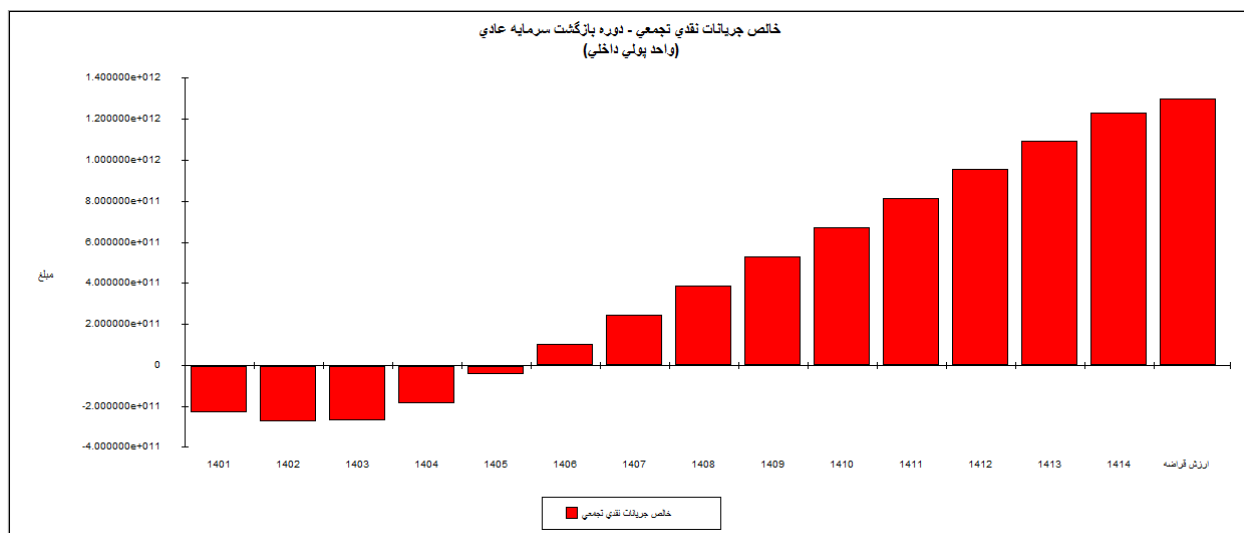


شکل ۹: نمودار خالص ارزش فعلی بر حسب نرخ تنزیل

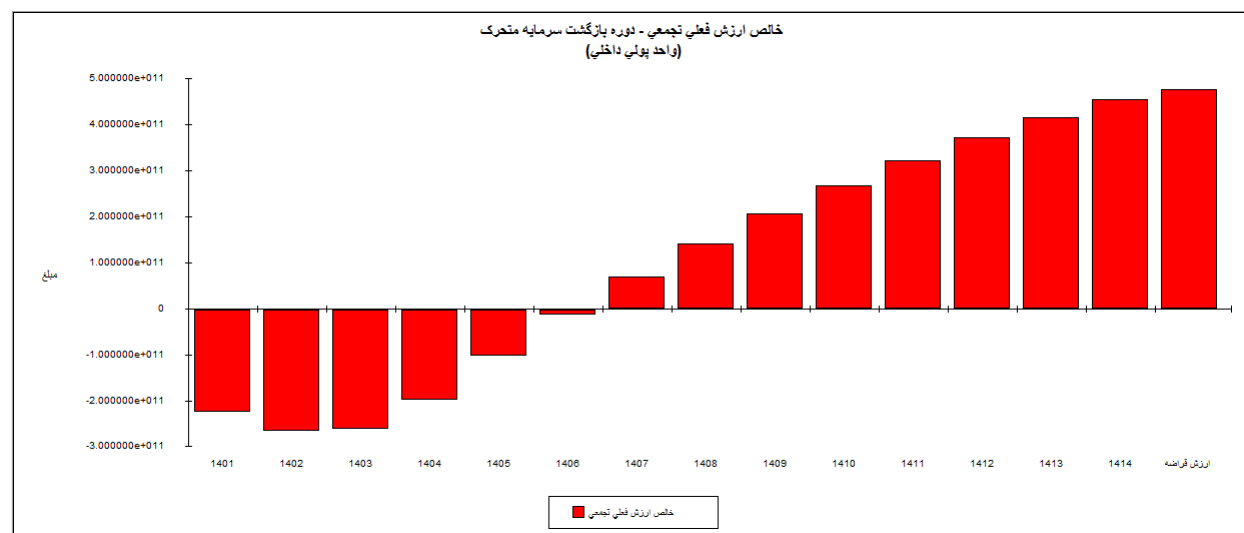
PBP: از دیگر شاخص های مالی برای امکانسنجی پروژه، مدت بازگشت سرمایه^۲ می باشد. به مدت زمانی گفته می شود که کل سرمایه از طریق درآمد نقدی سالانه که شامل سود خالص، بهره و استهلاک می باشد، تامین و بازگردانده شود. برای تعیین قابل قبول بودن سال بازگشت سرمایه باید از میزان حداکثری که بر اساس وضعیت اقتصاد، و عملکرد مشابه آن در صنایع دیگر در نظر گرفته می شود، بررسی کرد. برای صنایع متوسط مدت دوره بازگشت سرمایه ۵-۷ سال می باشد [۵]. با توجه به شکل ۱۰ در دو سال ساخت و سه سال اول بهره برداری خالص جریانهای نقدی تجمعی منفی می باشد، اما از نیمه اول سال چهارم بهره برداری، این مقدار مثبت و در حال افزایش می باشد. با توجه به نمودار شکل ۱۰، مدت بازگشت سرمایه عادی ۶ سال است. همچنین در مدت بازگشت سرمایه متحرک، ارزش زمانی پول برای بازگشت سرمایه را در نظر گرفته است. با توجه به نمودار شکل ۱۱، در دو سال ساخت و چهار سال اول بهره برداری خالص ارزش فعلی تجمعی منفی می باشد، اما از نیمه اول سال پنجم بهره برداری، این مقدار مثبت و در حال افزایش می باشد. مدت بازگشت سرمایه متحرک در نیمه اول سال ۱۷م می باشد. پس اجرای این طرح با توجه به این شاخص نیز قابل اجرا است.

¹ Internal Rate of Return

² Normal Payback /Dynamic Payback



شکل ۱۰: نمودار دوره بازگشت سرمایه عادی



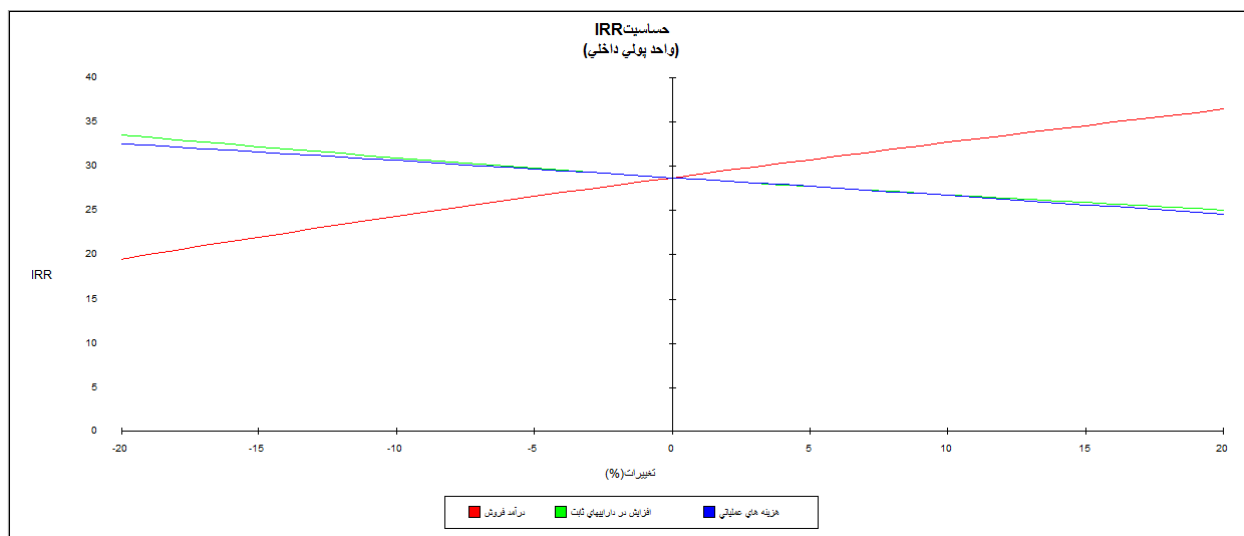
شکل ۱۱: دوره بازگشت سرمایه متحرک

تحلیل حساسیت: به طور کلی برای اطمینان از توجیه پذیری پروژه، ریسک‌های سرمایه‌گذاری در آن بررسی می‌شود که یکی از آنها تحلیل حساسیت می‌باشد. در تحلیل حساسیت پارامترهای تاثیرگذار در نتایج را تغییر داده و مجدداً محاسبات مالی انجام می‌گردد تا نتایج بدست آمده با نتایج اولیه مقایسه شود. چنانچه تغییرات انجام شده، پروژه را از توجیه‌پذیری خارج نکند، سرمایه‌گذاری مطمئنتر انجام می‌شود.

تحلیل حساسیت IRR: این آیتم نشاندهنده میزان حساسیت نرخ بازده داخلی به تغییر هر کدام از عوامل تاثیرگذار، سرمایه‌گذاری ثابت، هزینه‌های تولید و برنامه فروش می‌باشد. با توجه به نمودار آن در شکل ۱۲، باید هر سه آیتم، هزینه‌های عملیاتی و دارایی‌های ثابت، و درآمد فروش با دقت ارزیابی شود، چرا که هر سه بر نرخ بازده داخلی پروژه تولید ۴۰۰ تن در سال هیدرازین تاثیر می‌گذارند. به همین منظور در کامفار هر از این عوامل تاثیرگذار را تا ۲۰٪ افزایش و کاهش داده تا میزان تاثیر آنها بر IRR مشخص گردد. از طرفی به دلیل آنکه در نتایج اولیه نرخ تورم به دلیل نوسانات بازار ایران در نظر گرفته نشده است، این موضوع نیز در تحلیل حساسیت و تغییر قیمت‌ها بررسی می‌گردد.

- با افزایش یا کاهش دارایی‌های ثابت به میزان ۲۰٪، IRR پروژه از ۲۸،۷۲٪ به ترتیب به ۲۵،۰۹ و ۳۳،۵۴٪ تغییر خواهد کرد یعنی حدودا ۱۵٪ تغییر خواهد کرد.
 - با افزایش یا کاهش هزینه‌های تولید به میزان ۲۰٪، IRR پروژه از ۲۸،۷۲٪ به ترتیب به ۲۴،۳۹ و ۳۲،۷۹٪ تغییر خواهد کرد یعنی حدودا ۱۴،۵٪ تغییر خواهد کرد.
 - با افزایش یا کاهش برنامه فروش به میزان ۲۰٪، IRR پروژه از ۲۸،۷۲٪ به ترتیب به ۳۶،۴۴٪ و ۱۹،۵۳٪ تغییر خواهد کرد یعنی حدودا ۲۹،۴۴٪ تغییر خواهد کرد.
- تحلیل حساسیت NPV: در این قسمت حساست پروژه را در نرخ تنزیل ۱۰٪ نسبت به سه عامل موثر تغییر داده می‌شود، تا میزان ارزش فعلی خالص پروژه مجددا محاسبه گردد.
- با افزایش یا کاهش دارایی‌های ثابت به میزان ۲۰٪، NPV پروژه از ۴۷۵،۳۱۵،۳۲۷،۸۷۹،۰۵ ریال به ترتیب به ۴۳۰،۲۵۱،۴۸۰،۵۲۹،۵۰ ریال و ۵۲۰،۳۷۹،۱۷۵،۲۲۸،۵۹ ریال یعنی حدودا ۹،۵٪ تغییر خواهد کرد.
 - با افزایش یا کاهش هزینه‌های تولید به میزان ۲۰٪، NPV پروژه از ۴۷۵،۳۱۵،۳۲۷،۸۷۹،۰۵ ریال به ترتیب به ۳۵۹،۳۰۶،۲۹۹،۳۹۲،۸۴ ریال و ۵۸۸،۸۹۶،۵۷۷،۱۷۳،۶۵ ریال یعنی حدودا ۲۴،۰۰٪ تغییر خواهد کرد.
 - با افزایش یا کاهش برنامه فروش به میزان ۲۰٪، NPV پروژه از ۴۷۵،۳۱۵،۳۲۷،۸۷۹،۰۵ ریال به ترتیب به ۷۲۹،۰۲۳،۴۹۰،۰۹۹،۰۰ ریال و ۲۱۸،۱۹۵،۵۸۶،۵۸۰،۶۹ ریال یعنی حدودا ۵۴،۰۰٪ تغییر خواهد کرد.
- همچنین تغییرات PBP به صورت زیر می‌باشد:
- با افزایش یا کاهش دارایی‌های ثابت به میزان ۲۰٪، PBP عادی پروژه از ۵،۲۶ سال به ترتیب به ۵،۶۱ و ۴،۹۰ سال یعنی حدودا ۶،۷٪ تغییر خواهد کرد و PBP متحرک پروژه از ۶،۱۴ سال به ترتیب به ۶،۷۶ و ۵،۵۶ سال یعنی حدودا ۱۰٪ تغییر خواهد کرد.
 - با افزایش یا کاهش هزینه‌های تولید به میزان ۲۰٪، PBP عادی پروژه از ۵،۲۶ سال به ترتیب به ۵،۷۹ و ۴،۸۶ سال یعنی حدودا ۸،۸٪ تغییر خواهد کرد و PBP متحرک پروژه از ۶،۱۴ سال به ترتیب به ۶،۹۹ و ۵،۵۵ سال یعنی حدودا ۱۲٪ تغییر خواهد کرد.
 - با افزایش یا کاهش برنامه فروش به میزان ۲۰٪، PBP عادی پروژه از ۵،۲۶ سال به ترتیب به ۴،۶۵ و ۶،۴۸ سال یعنی حدودا ۱۷٪ تغییر خواهد کرد و PBP متحرک پروژه از ۶،۱۴ سال به ترتیب به ۵،۲۱ و ۸،۳۲ سال یعنی حدودا ۲۵٪ تغییر خواهد کرد و این تغییر چشمگیری می‌باشد.
- با توجه به بررسی تحلیل حساسیت‌های انجام شده، مشاهده شد که NPV پروژه همچنان مقداری مثبت می‌باشد. بیشترین تاثیرات مربوط به عامل برنامه فروش می‌باشد. همچنین با بررسی و تغییر جداگانه هر یک از هزینه‌ها در آیت‌م مربوطه، هزینه خرید تجهیزات در دارایی ثابت، و هزینه خرید مواد اولیه در هزینه‌های عملیاتی بیشترین تاثیر را دارند.
- بررسی دیگری که در تحلیل حساسیت مورد بررسی قرار گرفت، با توجه به مهمترین و تاثیرگذارترین عوامل بر توجیه‌پذیری پروژه، تغییر همزمان هر سه عامل تاثیرگذار یعنی هزینه خرید تجهیزات، هزینه خرید مواد اولیه، و برنامه فروش می‌باشد.
- در خوش‌بینانه‌ترین حالت فرض می‌کنیم که ۲۰٪ هزینه خرید تجهیزات و ۲۰٪ هزینه خرید مواد اولیه کاهش داشته و ۲۰٪ برنامه فروش افزایش داشته است. در این صورت NPV، در نرخ تنزیل ۱۰٪، ۸۴۴،۴۹۵،۷۹۹،۸۸۳،۰۳ ریال، و IRR دارای بازده ۴۴،۶۳٪ و PBP در سال ۴م می‌باشد.
 - حالت دیگر فرض می‌کنیم که ۲۰٪ هزینه خرید تجهیزات و ۲۰٪ هزینه خرید مواد اولیه کاهش داشته و ۲۰٪ هم برنامه فروش کاهش داشته است. در این صورت NPV، در نرخ تنزیل ۱۰٪، ۳۳۶،۷۴۵،۶۳۶،۷۱۸،۴۳ ریال، و IRR دارای بازده ۲۶،۵۷٪ و PBP در سال ۱۵م می‌باشد.

- حالت دیگر فرض می‌کنیم که ۲۰٪ هزینه خرید تجهیزات و ۲۰٪ هزینه خرید مواد اولیه افزایش داشته و ۲۰٪ برنامه فروش نیز افزایش داشته است. در این صورت NPV، در نرخ تنزیل ۱۰٪، ۱۳،۵۵۱،۱۸۰،۳۱۴،۹۸ ریال، و IRR دارای بازده ۳۰،۱۵٪ و PBP در سال ۱۵م می‌باشد.
- در بدبینانه‌ترین حالت فرض می‌کنیم که ۲۰٪ هزینه خرید تجهیزات و ۲۰٪ هزینه خرید مواد اولیه افزایش داشته و ۲۰٪ برنامه فروش کاهش داشته است. در این صورت NPV، در نرخ تنزیل ۱۰٪، ۹۹،۶۴۵،۵۳۶،۴۴۲،۹ ریال، و IRR دارای بازده ۱۳،۹۶٪ و PBP در سال ۱۷م می‌باشد.



شکل ۱۲: حساسیت IRR بر حسب % تغییرات

نتیجه گیری و پیشنهادات

هدف از این رساله، بررسی امکانسنجی تولید یک مواد افزودنی انتخابی در صنعت پتروشیمی ایران می‌باشد. با توجه به بررسی‌های انجام شده در فصول قبل حاشیه سود حدوداً ۴۰ ماده پتروشیمی بر اساس قیمت مواد اولیه و قیمت محصول محاسبه گردید. با توجه به اطلاعات موجود و حاشیه سود بالا، دو ماده فورفورال و هیدرازین برای مطالعات بازار انتخاب شدند. ماده هیدرازین به دلیل عدم وجود تولید داخلی، مصرف در صنایع مختلف و کاربرد زیاد، وجود بازار هدف برای صادرات، و... و همچنین دارا بودن حاشیه سود حدوداً ۶۰-۸۰٪، به عنوان ماده انتخابی برای تحلیل فنی و مالی مشخص گردید. با بررسی‌های تکنولوژی‌های تولیدی موجود برای هیدرازین (راشیگ، راشیگ اولین، فرایند اوره، بایر کتازین، و پراکسید)، تکنولوژی پراکسید با توجه به مزیت‌های اقتصادی و محیط زیست انتخاب شده است. مقدار ظرفیت پیشنهادی برای طرح تولید هیدرازین در ایران با توجه به عدم وجود تولید داخلی، و آمار واردات، ۴۰۰ تن در سال در نظر گرفته شده است. محل‌های پیشنهادی برای احداث کارخانه نیز با توجه به عوامل موثر در آن مانند، دسترسی به مواد اولیه، یوتیلیتی، معافیت مالیاتی و... دو استان کرمانشاه و خوزستان می‌باشد. برای تخمین سرمایه مورد نیاز ثابت، هزینه خرید تجهیزات از مهمترین هزینه‌ها می‌باشد، که شبیه سازی فرایند در نرم افزار Hysys انجام شده و توسط نرم افزار Aspen Process Economics Analyzer قیمت تجهیزات برآورد شده است. ای هزینه حدوداً ۱۰،۱۶،۲۰۰ دلار می‌باشد. برای ارزیابی پروژه از نظر مالی، ورودی‌های نرم افزار کامفار (هزینه ثابت سرمایه گذاری، هزینه تولید، برنامه فروش، مالیات، و...) تخمین زده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از نرم افزار امکانسنجی کامفار، احداث این کارخانه (کارخانه تولید ۴۰۰ تن هیدرازین در سال) عملی بوده و سوددهی خواهد داشت. این طرح برای بهره‌برداری به مدت ۱۲ سال نیاز به ۳۹۷،۱۰۰،۳۹۷،۳۱۰ ریال سرمایه ثابت، و ۲۴،۱۴۹،۳۲۳،۸۱۲،۰۶ ریال سرمایه در گردش دارد. همچنین دوره ساخت این طرح ۲ سال می‌باشد. این طرح می‌تواند موجب اشتغال حدوداً ۳۰ نفر شود. مهمترین شاخص‌های مالی در این بررسی، نرخ بازده داخلی که درآمد و هزینه را متعادل می‌کند و کارایی نهایی سرمایه را می‌دهد، ارزش فعلی خالص که ارزش فعلی تمام جریان‌های نقدی را در یک بازه زمانی با نرخ بازده قابل قبول در مقطع زمانی برآورد می‌کند، و مدت بازگشت سرمایه یعنی تعداد سالهایی که برای بازگشت کل سرمایه طول می‌کشد، می‌باشند. این طرح دارای نرخ بازده داخلی ۲۸،۷۲٪ و ارزش فعلی خالص در نرخ تنزیل ۱۰٪، ۴۷۵،۳۱۵،۳۲۷،۸۷۹،۰۵ ریال می‌باشد که رقم قابل قبولی است. همچنین دوره بازگشت سرمایه عادی ۶ سال و دوره بازگشت سرمایه متحرک که در آن ارزش زمانی پول در نظر گرفته شده است، ۷ سال می‌باشد. با ایجاد این کارخانه می‌توان کشور را از نیاز واردات به این ماده افزودنی پرکاربرد و گران، بی نیاز کرده و در نتیجه مانع خروج ارز از کشور شد. از طرفی با توجه به قیمت بالای این محصول، اختلاف قیمت دلار و ریال و همینطور معافیت مالیاتی برای صادرات، صادر کردن این محصول به بازارهای هدف در کشورهای همسایه، باعث ورود ارز به کشور می‌شود. در بررسی‌های انجام شده با افزایش صادرات تا ۲۰٪ شاخص‌های مالی تغییر کرده و میزان NPV بیشتر می‌شود. در این بررسی، تورم به دلیل نوسانات در ایران در نظر گرفته نشده است اما با توجه به تحلیل حساسیت کلی، که ریسک‌های سرمایه در آن مورد بررسی قرار می‌گیرد، تغییر قیمت‌های اولیه تا ۲۰٪ بررسی شده است. همچنین مشاهده شد که شاخص‌های مالی به سه عامل تاثیرگذار، هزینه‌های عملیاتی، دارایی‌های ثابت، و درآمد فروش بستگی دارد، که با افزایش و کاهش این مقادیر، NPV، IRR، و PBP تغییر خواهند کرد اما با این وجود پروژه همچنان توجیه‌پذیر خواهد بود. همچنین در بررسی تحلیل حساسیت‌ها، مشاهده شد که بیشترین تاثیر بر شاخص‌های مالی، عامل برنامه فروش می‌باشد چرا که با تغییر ۲۰٪ از هزینه‌های برآورد شده اولیه، شاخص‌های مالی تغییرات بیشتری را داشتند. همچنین در دارایی‌های ثابت، قیمت و راه‌اندازی تجهیزات، در عامل هزینه عملیاتی، خرید مواد اولیه بیشترین تاثیر را دارند. همچنین در این بررسی چهار حالت برای تغییر هر سه عامل، (درآمد فروش، هزینه خرید و راه‌اندازی تجهیزات، و هزینه خرید مواد اولیه) در نظر گرفته شد که با ۲۰٪

تغییر محاسبات مجدد انجام گیرد و مشاهده گردید که پروژه سوددهی دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که برای رسیدن به سوددهی بیشتر باید مقدار قیمت تجهیزات، مواد اولیه، را کاهش داد، چرا که اکثراً با توجه به بومی نبودن دانش فنی از خارج از کشور خریداری شده و با نرخ دلار می‌باشد. همینطور می‌توان برنامه فروش را تغییر داد چرا که با توجه به دلایل ذکر شده اگر بتوان سهم صادرات محصول را بالا برد و تولید داخلی را افزایش داد، می‌توان به سوددهی بیشتری از پروژه دست یافت. چرا که هم اکنون سهم صادرات در برنامه فروش پروژه تولید ۴۰۰ تن در سال هیدرازین برابر با ۲۲,۵۰٪ می‌باشد.

پیشنهادهای

برای این رساله پیشنهاداتی که ارائه می‌گردد را می‌توان در پنج دسته طبقه بندی کرد:

- از آنجایی که درآمد فروش بر روی شاخص‌های مالی و سوددهی پروژه تأثیر زیادی دارد، پس پیشنهاد بررسی روی ظرفیت تولیدی بیشتر و بازار هدف صادرات می‌باشد، تا بتوان حجم بیشتری را صادر کرد و ارزش بیشتری را وارد کشور نمود. با توجه به این موضوع که ماده هیدرازین از جمله مواد افزودنی مهم در صنعت پتروشیمی ایران می‌باشد و حجم کم آن دارای قیمت بالایی هست، هم چنین دارای مواد اولیه ارزان قیمت بوده، و طبق قوانین موجود، معافیت صادرات از مالیات را دارد، و از طرفی اختلاف نرخ دلار و ریال، همگی نمایانگر صرفه بسیار بالای صادرات هیدرازین می‌باشد. به عنوان مثال اگر میزان صادرات از مقدار در نظر گرفته در این بررسی ۲۰٪ افزایش یابد، NPV، ۵۳۲,۷۳۴,۲۶۲,۹۰۱,۳۰۰ ریال و IRR ۳۰,۵۸٪ و مدت زمان بازگشت سرمایه متحرک حدوداً یکسال زودتر می‌باشد.
- از آنجایی که دانش فنی و لایسنس فرایند از کشورهای خارجی خریداری می‌شود، و حدوداً ۵-۱۰٪ هزینه سرمایه‌گذاری به آن تعلق می‌گیرد [۹۲]، لذا پیشنهاد می‌گردد که دانش فنی تولید، بومی‌سازی گردد. بنابراین روی دانش فنی تولید هیدرازین، روی دانش فنی تولید و عرضه تجهیزات در داخل ایران، بومی‌سازی دانش فنی تولید و عرضه مواد اولیه و به خصوص کاتالیست استفاده شده در فرایند تولید هیدرازین، و بومی‌سازی دانش فنی تعمیر و نگهداری تجهیزات وارداتی مطالعه و بررسی بیشتری شود، چرا که باعث می‌شود، واردات تجهیزات و مواد اولیه خارجی محدود گردد و شرکت‌های دانش بنیان روی تولید و عرضه تجهیزات و مواد اولیه فعالیت کنند.
- از آنجایی که این مطالعه صرفاً امکانسنجی ابتدایی برای فرصت‌سنجی تولید هیدرازین در ایران بوده است، لذا پیشنهاد می‌گردد که بررسی و مطالعات دقیق‌تر انجام شود، چرا که در این رساله، PFD دقیق تکنولوژی پراکسید در پتنت‌ها یافت نشد، لذا پیشنهاد می‌گردد که مطالعات بیشتری روی تحلیل دقیق‌تر فنی تولید هیدرازین و PFD آن انجام گیرد. همچنین برآورد قیمت‌ها دقیق‌تر باشد، در این مطالعه، استعلام قیمت از طریق نرم‌افزار صورت گرفته که برای مطالعه دقیق‌تر از شرکت‌های سازنده قیمت‌ها استعلام گردد، و
- با توجه به تأثیر قیمت تجهیزات در عامل دارایی‌های ثابت روی شاخص‌های مالی، پیشنهاد می‌گردد که مطالعه و بررسی خرید تجهیزات با قیمت پایین‌تر، انجام گیرد. همچنین بررسی خرید تجهیزات صنعتی استوک برای طرح نیز بررسی شود. چرا که طبق یافته‌ها اگر بتوان تا ۲۰٪ هزینه تجهیزات را نسبت به هزینه برآورد شده در مقاله کاهش داد، می‌توان به NPV، ۵۱۳,۲۲۷,۴۹۹,۱۱۷,۲۶ ریال و IRR ۳۲,۶۲٪ و PBP ۵ سال رسید.

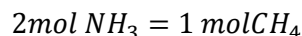
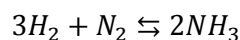
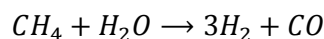
– با توجه به هدف این رساله که انتخاب و توصیه یک محصول از بین انبوهی از مواد شیمیایی متنوع بوده (و هدف تحلیل دقیق اقتصادی و بررسی همه مسایل مرتبط با تولید و سرمایه‌گذاری را شامل نمی‌شد)، لذا توصیه می‌شود تحلیل فنی و اقتصادی دقیق‌تری روی تولید این ماده صورت پذیرد.

فصل ششم (ضمیمه ۱)

واکنش‌های مورد استفاده در محاسبه حاشیه سود

واکنش‌های استفاده شده برای محاسبه حاشیه سود برخی از محصولات پتروشیمی (بر اساس قیمت مواد اولیه و قیمت محصول) در فصل سوم به صورت ذیل می‌باشد:

Ammonia:



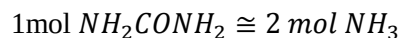
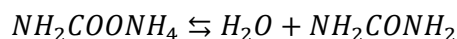
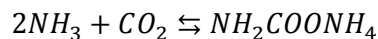
Basic: 1 ton ammonia

$$1 \text{ ton Ammonia} * \frac{1000Kg NH_3}{1 \text{ ton } NH_3} * \frac{1Kmol NH_3}{17Kg NH_3} * \frac{1Kmol CH_4}{2Kmol NH_3} * \frac{22.414 Nm^3 CH_4}{1Kmol CH_4} * \frac{0.07 USD}{1 Nm^3 CH_4} = 46.09$$

$$\text{Margin: } 470.01 - 46.09 = 423.92$$

$$\% \text{ Margin: } \frac{470.01 - 46.09}{470.01} * 100 = 90.19\%$$

UREA:



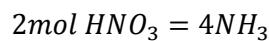
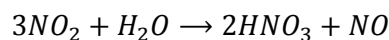
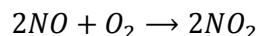
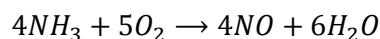
Basic: 1ton Urea

$$1 \text{ ton Urea} * \frac{1000Kg Urea}{1 \text{ ton Urea}} * \frac{1Kmol Urea}{60Kg Urea} * \frac{2Kmol NH_3}{1Kmol Urea} * \frac{17Kg NH_3}{1Kmol NH_3} * \frac{1 \text{ ton } NH_3}{1000Kg} * \frac{USD}{1 \text{ ton}} = 266.56$$

$$\text{Margin: } 272.30 - 226.56 = 5.744881$$

$$\% \text{ Margin: } \frac{272.30 - 226.56}{272.30} * 100 = 2.11 \%$$

Nitric Acid:



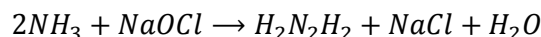
Basic: 1 ton Nitric acid

$$1\text{ton } HNO_3 * \frac{1000\text{kg } HNO_3}{1\text{ton } HNO_3} * \frac{1\text{Kmol } HNO_3}{63.01\text{Kg } HNO_3} * \frac{4\text{Kmol } NH_3}{2\text{Kmol } HNO_3} * \frac{17.03\text{Kg } NH_3}{1\text{Kmol } NH_3} * \frac{1\text{ton } NH_3}{1000\text{Kg}} * \frac{USD}{1\text{ton}} = 254.0784$$

$$\text{Margin: } 245.012 - 254.0784 = -9.06641$$

$$\% \text{ Margin: } \frac{245.012 - 254.0784}{245.012} * 100 = -3.70039 \%$$

Hydrazine:



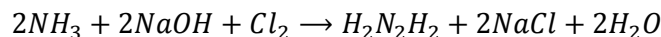
$$1\text{mol } H_4N_2 = 2\text{mol } NH_3 = 1\text{mol } NaOCl$$

Basic: 1ton hydrazine

$$1\text{ton } N_2H_4 * \frac{1000\text{kg } N_2H_4}{1\text{ton } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } N_2H_4}{32.04\text{Kg } N_2H_4} * \frac{2\text{Kmol } NH_3}{1\text{Kmol } N_2H_4} * \frac{17.03\text{Kg } NH_3}{1\text{Kmol } NH_3} * \frac{1\text{ton } NH_3}{1000\text{Kg}} * \frac{USD}{1\text{ton}} + 1\text{ton } N_2H_4 * \frac{1000\text{kg } N_2H_4}{1\text{ton } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } N_2H_4}{32.04\text{Kg } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } NaOCl}{1\text{Kmol } N_2H_4} * \frac{74.44\text{Kg } NaOCl}{1\text{Kmol } NaOCl} * \frac{1\text{ton } NaOCl}{1000\text{Kg}} * \frac{USD}{1\text{ton}} = 654.0349$$

$$\text{Margin: } 3375 - 654.0349 = 2720.965$$

$$\% \text{ Margin: } \frac{3375 - 654.0349}{3375} * 100 = 80.62119\%$$



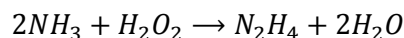
$$1\text{mol } N_2H_4 = 2\text{mol } NH_3 = 2\text{mol } NaOH = 1\text{mol } Cl_2$$

Basic: 1ton hydrazine

$$1\text{ton } N_2H_4 * \frac{1000\text{kg } N_2H_4}{1\text{ton } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } N_2H_4}{32.04\text{Kg } N_2H_4} * \frac{2\text{Kmol } NH_3}{1\text{Kmol } N_2H_4} * \frac{17.03\text{Kg } NH_3}{1\text{Kmol } NH_3} * \frac{1\text{ton } NH_3}{1000\text{Kg}} * \frac{USD}{1\text{ton}} + 1\text{ton } N_2H_4 * \frac{1000\text{kg } N_2H_4}{1\text{ton } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } N_2H_4}{32.04\text{Kg } N_2H_4} * \frac{2\text{Kmol } NaH}{1\text{Kmol } N_2H_4} * \frac{39.997\text{Kg } NaOH}{1\text{Kmol } NaH} * \frac{1\text{ton } NaOH}{1000\text{Kg}} * \frac{USD}{1\text{ton}} + 1\text{ton } N_2H_4 * \frac{1000\text{kg } N_2H_4}{1\text{ton } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } N_2H_4}{32.04\text{Kg } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } Cl_2}{1\text{Kmol } N_2H_4} * \frac{70.90\text{Kg } Cl_2}{1\text{Kmol } Cl_2} * \frac{1\text{ton } Cl_2}{1000\text{Kg}} * \frac{USD}{1\text{ton}} = 1218.792$$

$$\text{Margin: } 3375 - 1218.792 = 2156.208$$

$$\% \text{ Margin: } \frac{3375 - 1218.792}{3375} * 100 = 63.88765\%$$



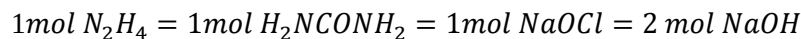
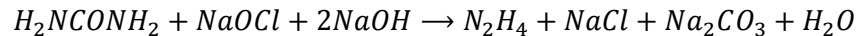
$$1\text{mol } N_2H_4 = 2\text{mol } NH_3 = 1\text{mol } H_2O_2$$

Basic: 1ton hydrazine

$$1\text{ton } N_2H_4 * \frac{1000\text{kg } N_2H_4}{1\text{ton } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } N_2H_4}{32.04\text{Kg } N_2H_4} * \frac{2\text{Kmol } NH_3}{1\text{Kmol } N_2H_4} * \frac{17.03\text{Kg } NH_3}{1\text{Kmol } NH_3} * \frac{1\text{ton } NH_3}{1000\text{Kg}} * \frac{USD}{1\text{ton}} + 1\text{ton } N_2H_4 * \frac{1000\text{kg } N_2H_4}{1\text{ton } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } N_2H_4}{32.04\text{Kg } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } H_2O_2}{1\text{Kmol } N_2H_4} * \frac{34.01\text{Kg } H_2O_2}{1\text{Kmol } H_2O_2} * \frac{1\text{ton } H_2O_2}{1000\text{Kg}} * \frac{USD}{1\text{ton}} = 667.6504$$

$$\text{Margin: } 3375 - 667.6504 = 2707.35$$

$$\% \text{ Margin: } \frac{3375 - 667.6504}{3375} * 100 = 80.21777\%$$

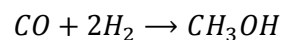
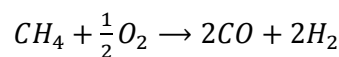


$$\begin{aligned} & 1\text{ton } N_2H_4 * \frac{1000\text{kg } N_2H_4}{1\text{ton } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } N_2H_4}{32.04\text{ } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } H_2NCONH_2}{1\text{Kmol } N_2H_4} * \frac{60.06\text{Kg } H_2NCONH_2}{1\text{Kmol } H_2NCONH_2} * \frac{1\text{ton } H_2NCONH_2}{1000\text{Kg}} * \\ & \frac{USD}{1\text{ton}} + 1\text{ton } N_2H_4 * \frac{1000\text{kg } N_2H_4}{1\text{ton } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } N_2H_4}{32.04\text{ } N_2H_4} * \frac{2\text{Kmol } NaH}{1\text{Kmol } N_2H_4} * \frac{39.997\text{Kg } NaOH}{1\text{Kmol } NaOH} * \frac{1\text{ton } NaOH}{1000\text{Kg}} * \frac{USD}{1\text{ton}} + \\ & 1\text{ton } N_2H_4 * \frac{1000\text{kg } N_2H_4}{1\text{ton } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } N_2H_4}{32.04\text{ } N_2H_4} * \frac{1\text{Kmol } NaOCl}{1\text{Kmol } N_2H_4} * 74.44 * \frac{1\text{ton } NaOCl}{1000\text{Kg}} * \frac{USD}{1\text{ton}} = 1002.283 \end{aligned}$$

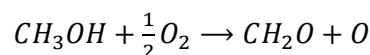
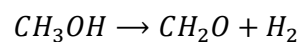
$$\text{Margin: } 3375 - 1002.28 = 2372.717$$

$$\% \text{ Margin: } \frac{3375 - 1002.28}{3375} * 100 = 70.30272\%$$

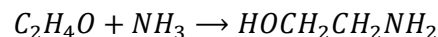
Methanol:



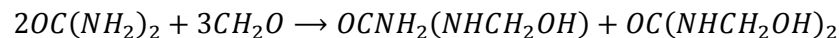
Formaldehyde:



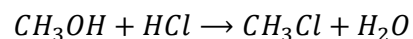
Ethanol Amine:



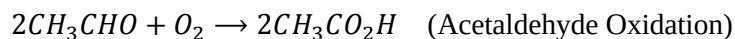
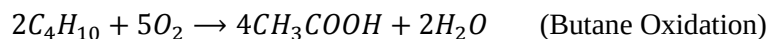
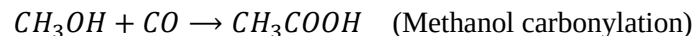
Urea Formaldehyde:



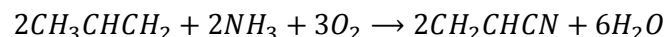
Methyl chloride:



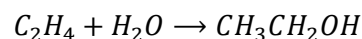
Acetic Acid:

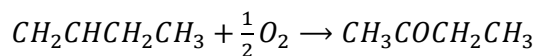
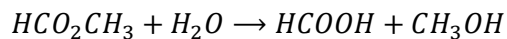
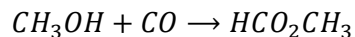
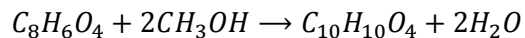
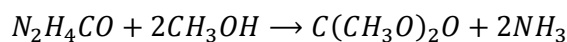
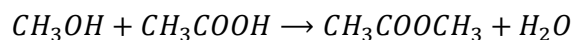
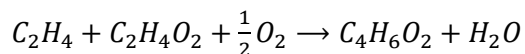
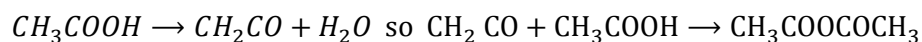
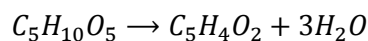
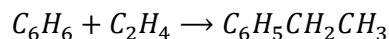
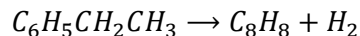
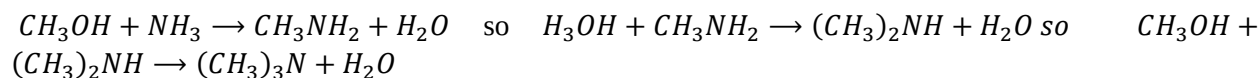
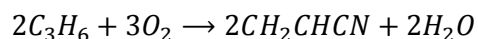
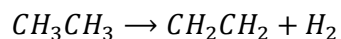


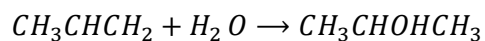
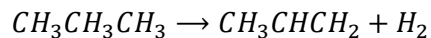
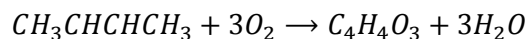
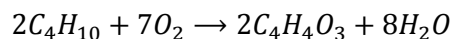
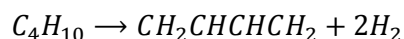
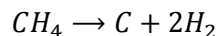
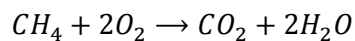
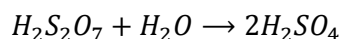
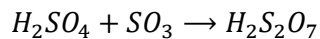
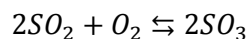
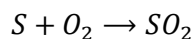
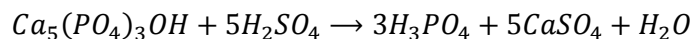
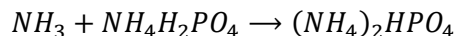
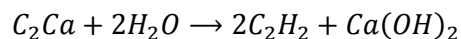
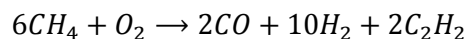
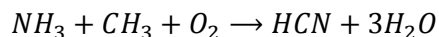
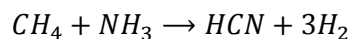
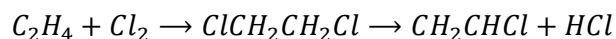
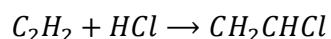
Acrylonitrile:

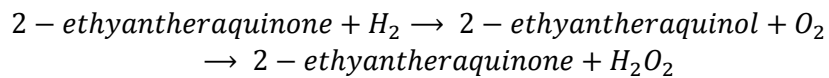
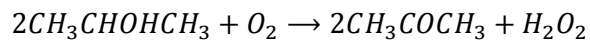
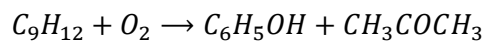
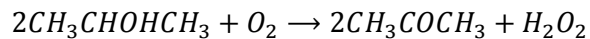
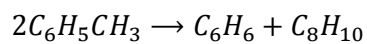
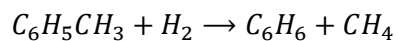
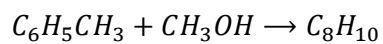
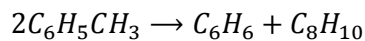
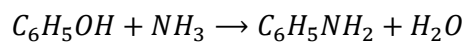
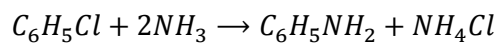
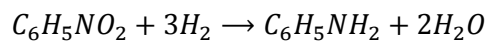


Ethanol:



Methyl Ethyl Ketone:**Formic Acid:****Dimethyl Terephthalate:****Dimethyl carbonate:****Methyl acetate:****Vinyl Acetate:****Acetic Anhydride:****Furfural:****Ethylbenzene:****Styrene:****Trimethylamine:****Acrylic Acid:****Ethylene:**

Isopropanol:**Propylene:****Maleic Anhydride:****1,3-Butadiene:****Black Carbon:****Sulfuric acid:****Phosphoric acid:****Di ammonium Phosphate:****Acetylene:****Hydrogen Cyanide:****Vinyl Chloride:**

Hydrogen Peroxide:**Acetone:****Benzene:****Xylene:****Aniline:**

فصل هفتم (ضمیمه ۲)

تکنولوژی‌های تولید برخی از محصولات پتروشیمی

به بررسی تکنولوژی‌های تولید برخی از محصولات پتروشیمی پر مصرف پرداخته شده است که در این ضمیمه ارائه می‌گردد.

۱-۷: متانول

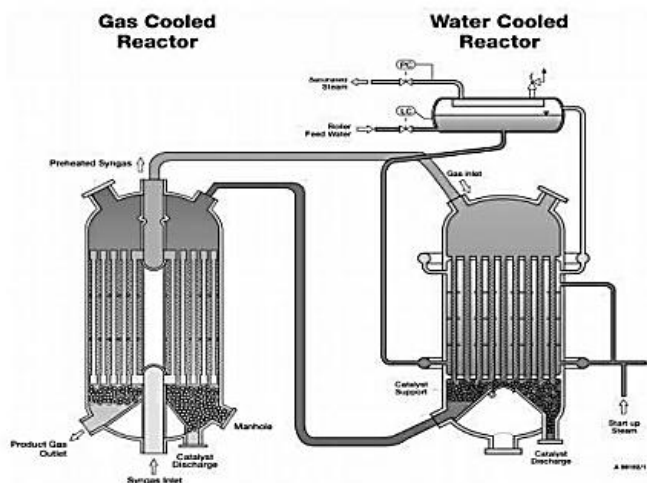
متانول ساده ترین نوع الکل در مقایسه با دیگر ترکیبات می‌باشد که دارای یک اتم کربن، یک اتم اکسیژن و چهار اتم اکسیژن (CH_3OH) می‌باشد. این ترکیب قابل اشتعال، بدون طعم و مزه و رنگ اما دارای بو می‌باشد. یکی از پرکاربردترین محصول پتروشیمی بالادستی می‌باشد. این ماده یک سوخت الکلی بوده که از مواد اولیه گاز طبیعی، ذغال سنگ، چوب و... تولید می‌شود. نخستین بار در سال ۱۶۶۱ از تقطیر چوب بدست آمد اما بعدها این محصول پتروشیمی توسط گاز سنتز تولید شد. تاکنون برای تولید متانول شش تکنولوژی وجود دارد که در ادامه توضیح مختصری درباره هر یک از روش‌های تولید آن می‌پردازیم. از آن به عنوان سوخت، به عنوان یک ماده اولیه برای تولید محصولات پایین دستی می‌باشد. از این رو در بسیاری از صنایع از جمله نساجی، بسته بندی، داروسازی، و... نقش مهمی را ایفا می‌کند. مهمترین محصولات بدست آمده از متانول عبارتند از: فرمالدهید، استیک اسید، دی متیل اتر، MTBE به جهت بالا بردن عدد اکتان در بنزین و... یکی از بخشهای اصلی و مهم در تولید متانول، تولید گاز سنتز از متان می‌باشد. که به روشهای مختلفی از جمله، ریفرمینگ بخار، ریفرمینگ اتو ترمال، فرایند ترکیبی ریفرمینگ بخار و ریفرمینگ اتو ترمال می‌باشد. انتخاب هر یک از این روشها بسته به مقیاس عملیاتی و ظرفیت تولید انتخاب می‌شود. برای ظرفیت حدود ۲۵۰۰ MTPD ریفرمینگ بخار مناسب و ارزان قیمت می‌باشد، و برای ظرفیت بین ۲۵۰۰-۵۰۰۰ MTPD، ریفرمینگ ترکیبی یا مرحله ای که در آن، فرمینگ اولیه فرمینگ بخار است ولی فرمینگ ثانویه از دمیده شدن اکسیژن به جهت کاهش نسبت آب به کربن در این ریفرمینگ اولیه است. برای ظرفیت های بالای ۵۰۰۰ MTPD از تکنولوژی ای استفاده می‌شود که دارای هزینه مناسبتری نسبت به دیگر تکنولوژی ها در این ظرفیت می‌باشد چرا که از تکنولوژی ترکیبی برای این ظرفیت استفاده می‌شود. به طور کلی روش تولید متانول شامل چهار مرحله می‌باشد. مرحله اول مرحله خالص سازی خوراک ورودی، مرحله دوم ریفرمینگ بخار یعنی واکنش گاز طبیعی با بخار آب به جهت تشکیل گاز طبیعی، مرحله سوم سنتز و تولید گاز متانول و سپس متانول مایع، مرحله چهارم خالص سازی محصول بدست آمده توسط عمل تقطیر است [۳۲]. برای بهبود تکنولوژی‌های تولید متانول بر روی دو عامل تمرکز می‌شود: (۱) برای افزایش تولید بیشتر آن، به واسطه سنتز کاتالیستهایی که فعالتر هستند و در برابر مسمومیت مقاوم تر هستند (۲) طراحی راکتورهای جدید در بخش سنتز متانول از سوپر اسیدها که قدرتشان چندین میلیون برابر سولفوریک اسید است. که البته در حال حاضر روش گران قیمتی است. تکنولوژی‌های تولید متانول توسط برخی از شرکتها به صورت لایسنس درآمده که به ترتیب زیر می‌باشد [۱۰۰]:

- matthey Johnson & technology process Davy (JM & DPT)
- UHDE
- Lurgi
- Co Engineering TOYO
- Topsøe Haldor
- SA CASALE

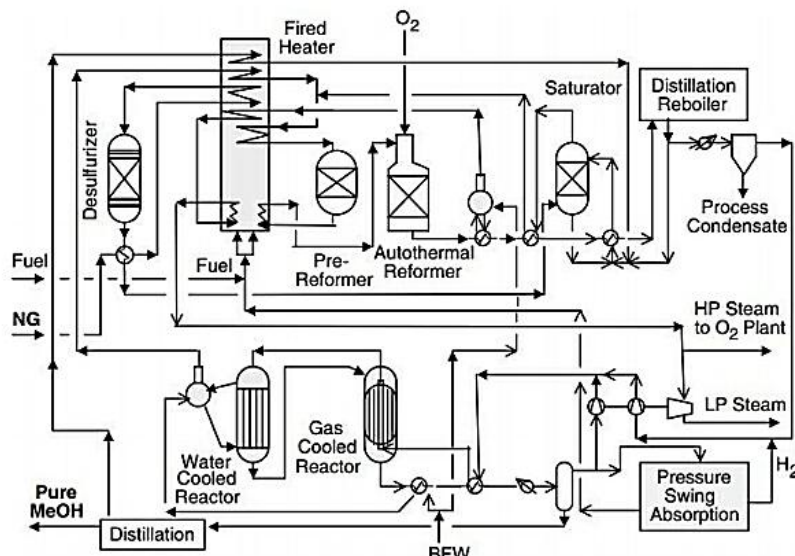
۷-۱-۱: تکنولوژی لورگی

یکی از مهمترین شرکت‌های لایسنسور شرکت لورگی، یکی از شرکت‌های آلمانی می‌باشد و زیر نظر شرکت Liquide Air فعالیت می‌کند. تکنولوژی مگامتانول یکی از فناوری‌های جدید شرکت لورگی می‌باشد که گاز طبیعی را به متانول در مقیاسی بزرگ و هزینه‌ای کم تبدیل می‌کند. شکل زیر نمایی از فرایند را نشان می‌دهد:

در فرایند لورگی پس از اینکه جریان خوراک که گاز طبیعی می‌باشد گوگردزدایی می‌شود، و می‌توان گفت تا حدودی خوراک خالص می‌شود، یک بخش از جریان ورودی جدا شده و به سمت ریفرمینگ اولیه که ریفرمینگ بخار است، فرستاده می‌شود و در دمای پایین و فشاری نسبتاً بالا عمل ریفرمینگ اتفاق می‌افتد و واکنش‌ها رخ می‌دهد. سپس گاز ریفرمینگ شده با جریان گاز بای پس شده وارد راکتور اتوترمال می‌شود. یکی از نکات مثبت این این تکنولوژی وجود جریان bypass بر روی فرمینگ اولیه می‌باشد و در واقع می‌توان گفت بخش کمتری از خوراک وارد ریفرمینگ شده که در این حالت مصرف بخار در مقایسه با فرایندهای دیگر بسیار کمتر و بهینه است. سپس جریان وارد مرحله سوم تولید متانول، یعنی بخش سنتز می‌شود. راکتور سنتز متانول در این تکنولوژی شامل یک راکتور Cooled Water و Cooled Gas می‌باشد. همانطور که در شکل کلی این تکنولوژی مشاهده می‌کنید، جریان خروج راکتور از Cooled Water مستقیماً به راکتور Cooled Gas فرستاده می‌شود و در این جریان گاز خوراک به سمت تیوب‌های پیش گرم شده می‌رود و سپس مرحله ثانی از واکنش سنتز انجام می‌شود. این فرایند همانطور که بیان شد دارای دو مرحله در بخش سنتز می‌باشد که می‌تواند درصد تبدیل (حدود ۸۰٪) را در یک گذر بالا برد. بنابراین نسبت جریان برگشتی کمتری را دارد. (در حالت معمول برای سنتز متانول تنها یک مرحله وجود دارد، که فقط راکتور Cooled Water می‌باشد.) در نتیجه با دو مرحله شدن بخش سنتز علاوه بر تولید درصد بالا، کاهش حجم کاتالیست در راکتور اولیه، حذف تعدادی از پیش گرمکن‌های خوراک، صرفه جویی در انرژی و تجهیزاتی خواهیم داشت، چرا که به دلیل کاهش جریان برگشتی این تکنولوژی نسبت به سایر تکنولوژی‌ها به صرفه می‌باشد. در شکل نمایی از راکتورهای بخش سنتز را مشاهده می‌کنید، در راکتور اولیه، -راکتور خنک کننده گاز لورگی- یک راکتور دارای پوسته‌هایی است که توسط کاتالیزور پر شده است، و راکتور ثانی، -راکتور خنک کننده آب لورگی- کاتالیزور در تیوب‌های عمودی ثابت قرار گرفته است و آنها توسط آب جوش احاطه شده اند. واکنش در این راکتور در شرایط همدما رخ می‌دهد بنابراین واکنش دارای تبدیل بالایی است و کاتالیزور از آسیب‌های درجه حرارت بالا در امان است [۱۰۱]، [۱۰۰].



شکل ۱۳: راکتور Cooled-gas و Cooled-water شرکت Lurgi



شکل ۱۴: نمای کلی فرایند تولید متانول شرکت Lurgi

میزان مصرف انرژی برای این طرح، حدود ۳۰ GJ/metric ton است. کل هزینه نصب شده برای طرحی با ظرفیت ۵۰۰۰ MTPD در حدود ۳۵۰ میلیون دلار است. البته بستگی به مکان اجرای طرح نیز دارد [۱۰۲].

۷-۱-۲: تکنولوژی Uhde

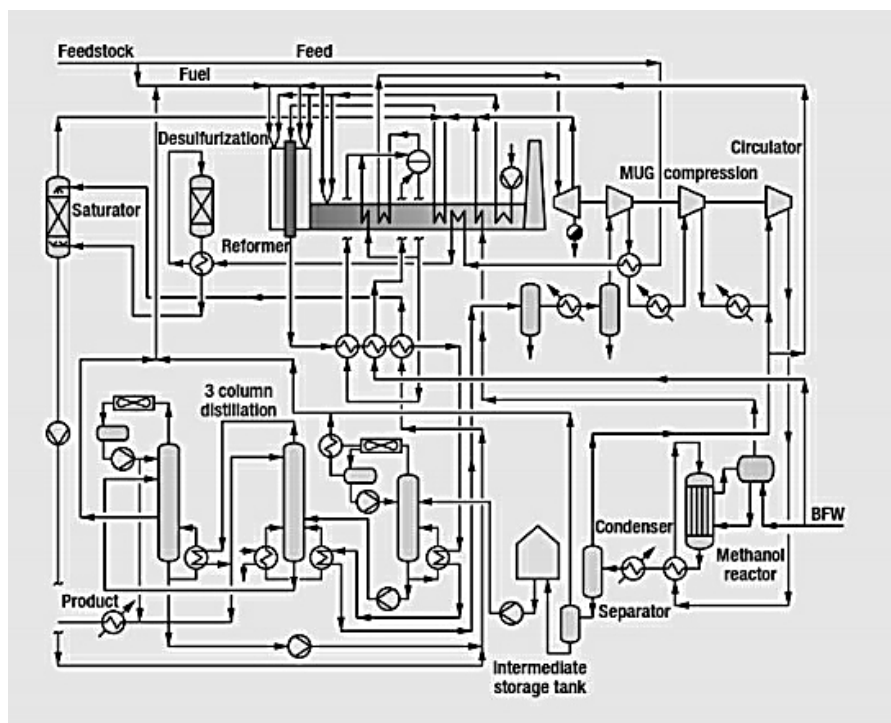
یکی دیگر از شرکت‌های طراحی واحدهای صنعتی تولید متانول، شرکت Uhde می‌باشد که تولید متانول را با استفاده از فناوری ریفرمینگ بخار و سنتز فشار پایین حدوداً ۵۰ بار طراحی کرده است. طراحی این لایسنس برای ظرفیتهای کمتر از ۲۵۰۰ MTPD می‌باشد و به همین جهت استفاده از ریفرمینگ اتوترمال صرفه اقتصادی ندارد. مهمترین ویژگی این طراحی انعطاف‌پذیری آن در انتخاب خوراک ورودی می‌باشد که می‌تواند گاز طبیعی، LPG، و حتی نفتای سنگین باشد. در شکل زیر نمای کلی از فرایند را مشاهده می‌کنید. بخش سنتز متانول این تکنولوژی شامل دو راکتور است، یکی راکتور ایزوترم که از نوع پوسته و لوله می‌باشد و کاتالیست سنتز در داخل تیوبها قرار دارد و آب در پوسته در حال جریان می‌باشد. راکتور بعدی راکتور آدیاباتیک می‌باشد که دارای یک بستر کاتالیستی است و در آن تولید بخار صورت نمی‌گیرد و خنک‌کنندگی آن توسط تزریق گاز سرد انجام می‌شود [۱۰۳].

۷-۱-۳: تکنولوژی Haldor Topsoe

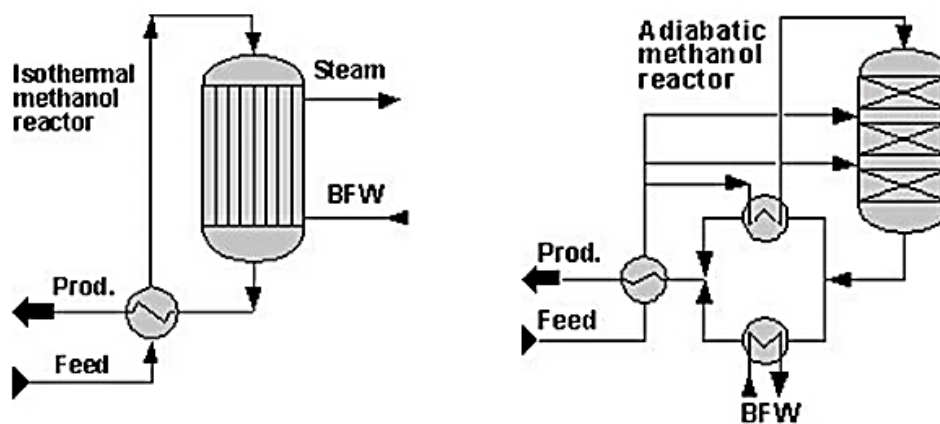
همانطور که قبلاً نیز به آن اشاره شد، در تولید متانول تمرکز بر روی دو عامل، نوع کاتالیست استفاده شده و راکتور سنتز مورد استفاده می‌باشد. شرکت تاپسو در جهت تولید کردن کاتالیستهای جدید برای تولید متانول فعالیت دارد. این شرکت در بخش سنتز متانول با توجه به ظرفیت تولید سه روش را عنوان می‌کند:

۱. ریفرمینگ تک مرحله ای شامل ریفرمینگ بخار^۱ برای ظرفیتهای کمتر از ۱۵۰۰ تن در روز می‌باشد.

^۱ Steam Reformer



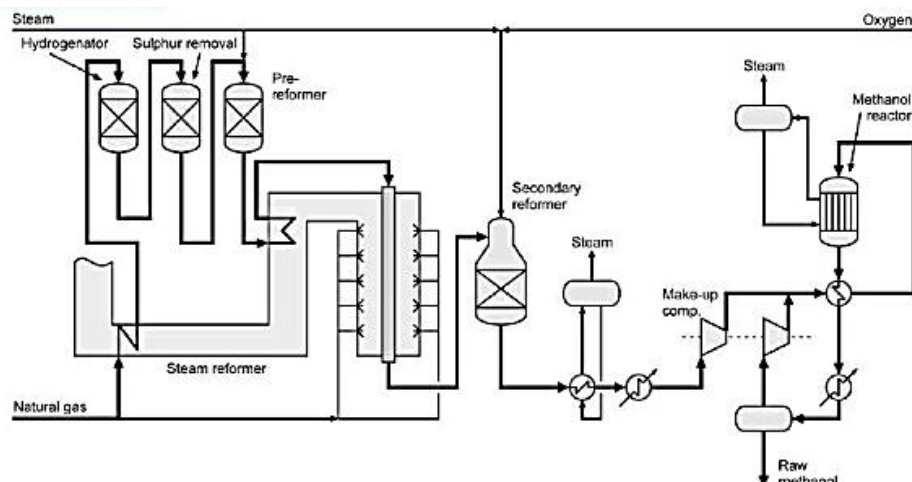
شکل ۱۵: نمای کلی فرایند تولید متانول شرکت Uhde



شکل ۱۶: دو نوع راکتور سنتز متانول شرکت Uhde

۲. ریفرمینگ دو مرحله ای که شامل ریفرمینگ بخار و ریفرمینگ اتوترمال^۱، برای تولید ظرفیت های بالای ۱۵۰۰ تن در روز استفاده می شود.
 ۳. ریفرمینگ اتوترمال برای تولید ظرفیت بالای ۲۵۰۰ تن در روز می باشد چرا که هزینه ریفرمینگ بخار نسبت به این ریفرمینگ بسیار بالا می شود.
- فرایند متداول تاپسو برای تولید متانول، استفاده از فرایند دو مرحله ای یعنی هم ریفرمینگ بخار و هم ریفرمینگ اتوترمال می باشد.

¹ Steam Reformer +ATR Reformer



شکل ۱۷: فرایند مرسوم تولید متانول شرکت Tapsoe

شرکت تاپسو یک فرایند جدیدی را در ریفرمینگ دو مرحله ای خود به کار گرفته که در این تکنولوژی فقط از راکتور اتوترمال به همراه یک Heater fired که باعث پیش گرم شدن خوراک ورودی می شود، استفاده کرده است. جالب است بدانید که در این روش مهیا ساختن اکسیژن برای راکتور اتوترمال بسیار هزینه بر می باشد اما با وجود واحد جدا کننده هوا^۱ و حذف ریفرمینگ بخار، تامین این میزان اکسیژن جبران شده است. یکی از مهمترین بخشهای این فرایند وجود لوپ سنتز متانول می باشد که مرکز اصلی آن وجود راکتور RWB^۲ می باشد که در شکل هم نمایی از آن نشان داده شده است. در بخش سنتز متانول، راکتور دارای کاتالیستهایی است که در تیوب قرار دارد و آب در حال جوشیدن در پوسته قرار گرفته است. بخاری که در این راکتور تولید می شود، در درام بخار راکتور به جهت مصرف در توربین بخار و مصرف بعنوان بخار در فرایند مورد استفاده قرار می گیرد. برای ظرفیت های بالاتر نیز از چند راکتور بصورت موازی می توان استفاده کرد. این فناوری طیف گسترده ای از کاتالیستها را فراهم کرده است. BWR مبدل حرارتی پوسته و لوله است که به طور اصولی کاتالیزورها در قسمت لوله نصب شده است. خنک کردن با تأمین آب جوش در قسمت پوسته صورت می گیرد. با کنترل فشار آب در حال جوش در گردش، دمای واکنش کنترل و بهینه می شود. همچنین بخار تولید شده می تواند برای کمپرسورها و متعاقباً به عنوان بخار تقطیر استفاده شود. این نوع راکتور تقریباً همدم است و نسبت به مقدار کاتالیزور نصب شده، تبدیل بالایی می کند. میزان واکنش به دمای کارایی راکتور بستگی دارد و ممکن است بین ۲۴۰-۲۶۰ °C باشد [۱۰۰]، [۱۰۴]. بخش خالص سازی متانول نیز همانند سایر تکنولوژی های دیگر است.

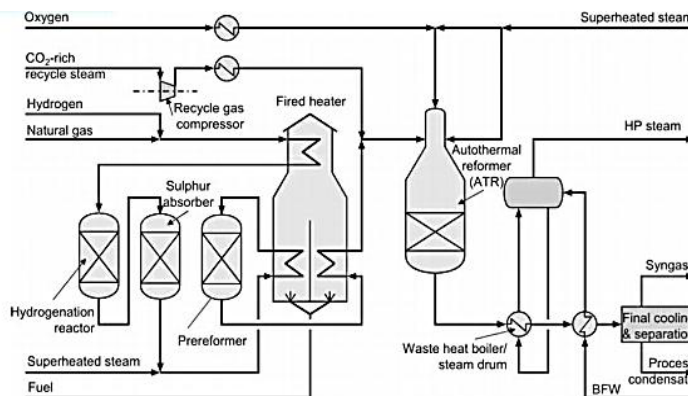
۷-۱-۴: تکنولوژی Johnson – Matthey

یک شرکت انگلیسی می باشد، که بیش از نیمی از واحدهای تولید متانول در دنیا از این تکنولوژی استفاده می کنند. این شرکت برای سنتز گاز از سه روش استفاده می کند که به صورت زیر می باشد:

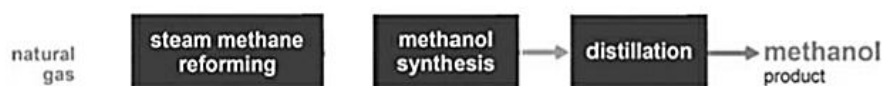
۱. ریفرمینگ بخار (گرمای مورد نیاز برای واکنش ریفرمینگ بخار، از اشتعال سوخت در مشعل ها تهیه می شود).

¹ ASU

² Reactor Water Boiling

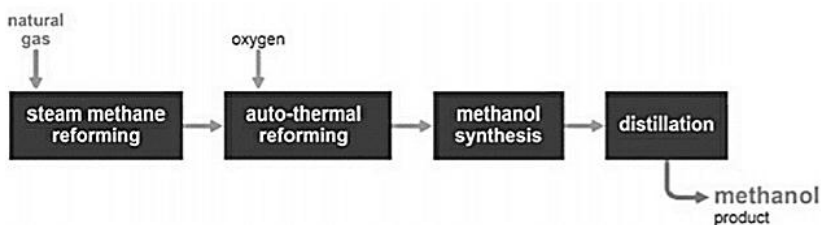


شکل ۱۸: فرایند جدید تولید متانول شرکت Tapsoe



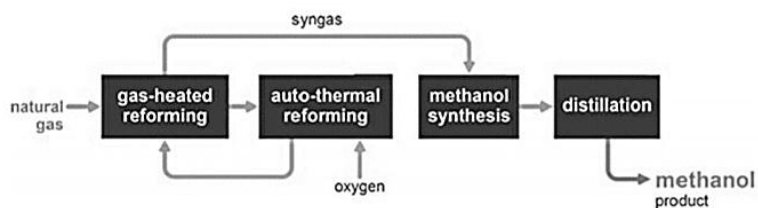
شکل ۱۹: فرایند تولید بر اساس روش Steam reforming شرکت Johnson-Matthey

۲. ریفرمینگ ترکیبی (در این روش نیز گرمای مورد نیاز واکنش در ریفرمینگ بخار توسط مشعلها تأمین می گردد.)



شکل ۱۹: فرایند تولید متانول بر اساس روش combine reforming شرکت Johnson-Matthey

۳. Reforming GHR^۱, Auto-thermal

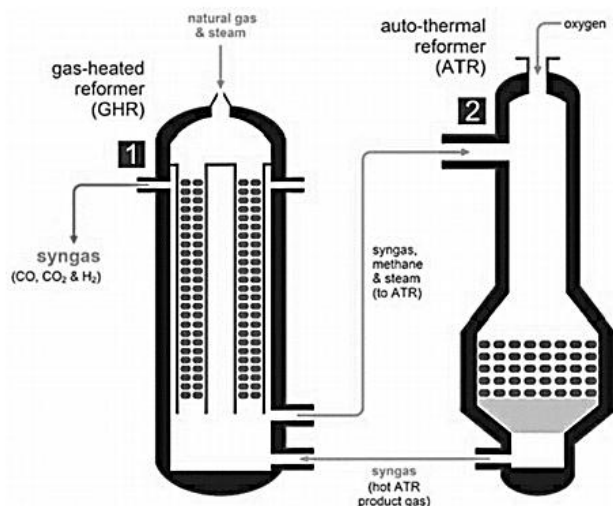


شکل ۲۰: فرایند تولید متانول بر اساس روش ATR-GHR شرکت Matthey-Johnson

در روش سوم از دو راکتور Gas Heater Reforming و اتوترمال استفاده می شود. خوراک بعد از گوگرد زدایی با بخار اشباع می شود. سپس مخلوط گاز و بخار وارد راکتور GHR شده، کاتالیستها در این راکتور در داخل تیوپها قرار گرفته اند. مقداری از گاز سنتز تولید می شود اما همچنان متان وجود دارد. خروجی از راکتور GHR بعد از مخلوط شدن با اکسیژن وارد راکتور ATR شده و احتراق صورت می گیرد. انرژی بدست آمده از احتراق، گرمای مورد نیاز برای واکنش های ریفرمینگ را در هر دو راکتور تأمین می کند. در پایان

^۱ Gas heated Reforming

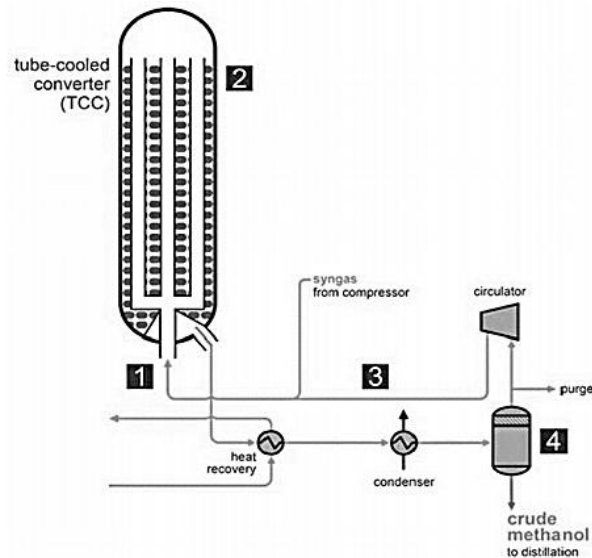
این مرحله گاز سنتز تولید شده است و جریان خروجی آماده ورود به مرحله سنتز می‌باشد. شکل هر دو راکتور و جریان فرایند در زیر نشان داده شده است [۱۰۵]، [۱۰۰]:



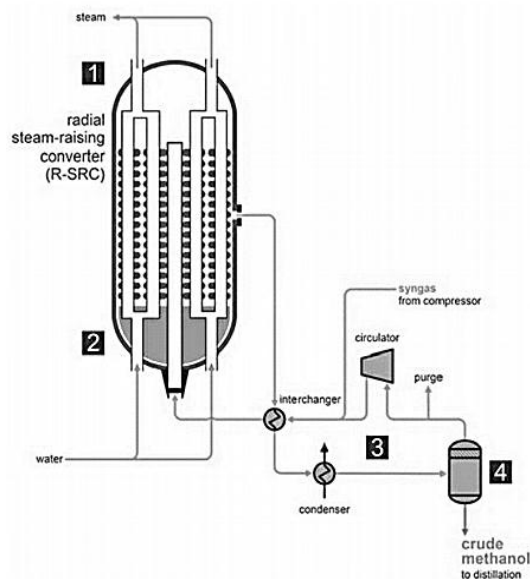
شکل ۲۱: نمایی از راکتورهای ATR-GHR شرکت Matthey-Johnson

در بخش سنتز متانول، شرکت Johnson – Matthey سه راکتور را معرفی کرده است که به اختصار هر یک را توضیح خواهیم داد:

۱. Converter Cooled – Tube: شامل یک راکتور می‌باشد که جریان خروجی از بخش ریفرمینگ از پایین راکتور وارد شده و در داخل تیوبها به سمت بالا حرکت کرده و گرم می‌شود. سپس ورودی گرم شده از بالا خارج شده و با حرکت به سمت پایین از داخل پوسته راکتور که یک بستر کاتالیستی هست، عبور می‌کند و واکنشها صورت می‌گیرد و متانول خام تولید می‌شود [۱۰۰].
۲. Converter Raising Steam Flow – Radial: دارای جریان شعاعی می‌باشد که کاتالیست ها در پوسته و بخار در داخل تیوب ها قرار گرفته اند. گاز ورودی از پایین وارد راکتور می‌شود و سپس به یک لوله منشعب مشبک که در مرکز سطح مقطع راکتور وجود دارد، وارد می‌شود. جریان گاز با عبور از دیواره مشبک بصورت شعاعی وارد بستر کاتالیست می‌شود. آب از درام بخار از پایین وارد راکتور شده و با عبور از تیوبها به بالای راکتور حرکت می‌کند. دمای واکنش با تغییر فشار بخار داخل تیوب ها و درام بخار کنترل می‌شود. در اثر گرما بخشی از آب بخار شده و سپس به درام بخار بازمی‌گردد [۱۰۰].
۳. Converter Raising Steam Flow -Axial: در این نوع راکتور کاتالیست ها در داخل تیوبها قرار دارند و آب جوش در پوسته جریان دارد. در این راکتور باید ضخامت تیوب های حاوی کاتالیست زیاد باشد [۱۰۰].



شکل ۲۲: راکتور سنتز متانول از نوع Converter Cooled – Tube شرکت Matthey-Johnson



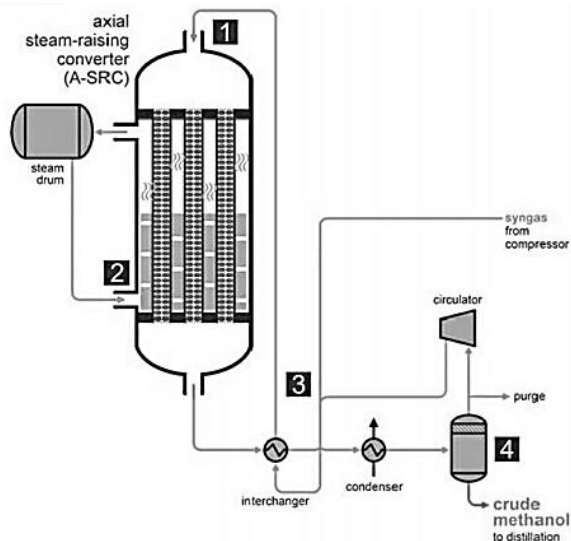
شکل ۲۳: راکتور سنتز متانول از نوع Flow-Radial شرکت Matthey-Johnson

۷-۱-۵: تکنولوژی Corporation Engineering Toyo

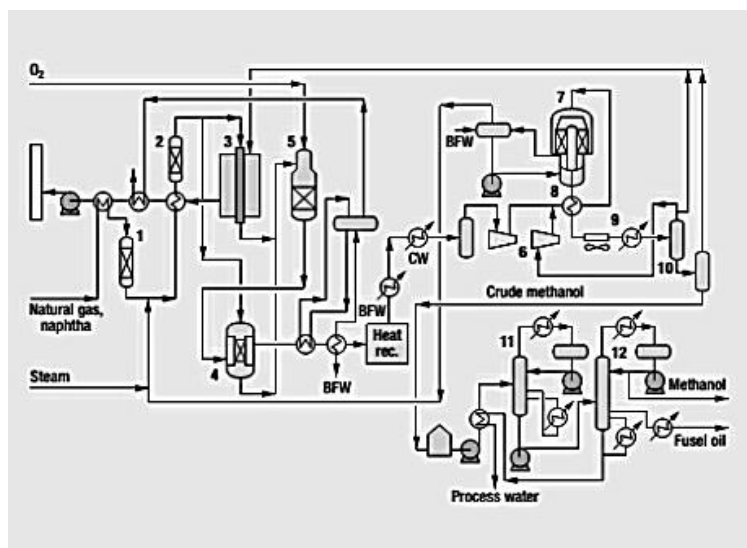
یک شرکت ژاپنی می‌باشد که برای بخش ریفرمینگ بخار، کاتالیستی با نام تجاری ISOP را تولید کرده است. بازده این کاتالیست حدوداً ۳ الی ۴ برابر کاتالیستهای دیگر است. در نتیجه هزینه‌های عملیاتی تا حدی کمتر می‌شود. وقتی گاز سنتز تولید شد، برای تولید متانول، وارد بخش سنتز می‌شویم، که در این فرایند از راکتور به نام Z-MRF استفاده می‌شود که کاتالیستها در این راکتور در پوسته قرار دارند و آب در تیوبها در حال چرخش است و گرمای واکنش را جذب می‌کند. یکی از نکات مهم در این نوع راکتور، آرایش تیوبها می‌باشد که همانطور که در شکل واقعی این راکتور مشاهده می‌کنید، حجم کمتری از کاتالیستها استفاده شده است. از طرفی این راکتور فاقد صفحه لوله ها^۱ می‌باشد که موجب شده از نظر اقتصادی به صرفه باشد. از طرفی حرکت و جریان گاز در راکتور

¹ Tube sheet

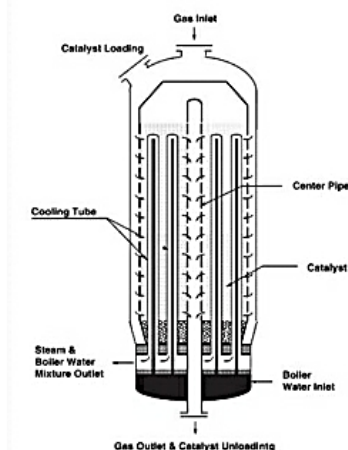
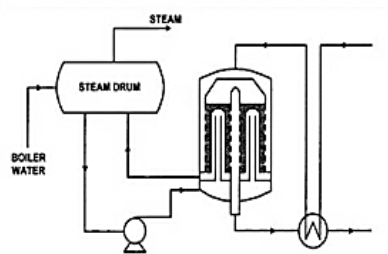
چرخشی است به همین دلیل می‌تواند افت فشار کمتر در گاز جریان ایجاد کند، و ضریب انتقال حرارت را بالا ببرد و امکان ساخت این راکتور را برای ظرفیت‌های بالاتر بدون تغییری در افت فشار ایجاد کند. این راکتورها می‌تواند برای تولید متانول در ظرفیتهای ۳۰۰-۵۰۰ تن در روز استفاده شود، که با توجه به ظرفیت واحد تولیدی می‌توان از مبدل جهت تامین انرژی گرمایی و ریفرمینگ ثانویه نیز استفاده کرد. در صورتی که واحد تولیدی کوچک باشد، این دو واحد می‌تواند حذف شود [۱۰۰]، [۱۰۴].



شکل ۲۴: راکتور سنتز متانول از نوع Flow-Axial شرکت Matthey-Johnson



شکل ۲۵: نمای کلی فرایند تولید متانول شرکت Toyo



شکل ۲۶: راکتور سنتز متانول شرکت Toyo

۷-۱-۶: SA Casale تکنولوژی

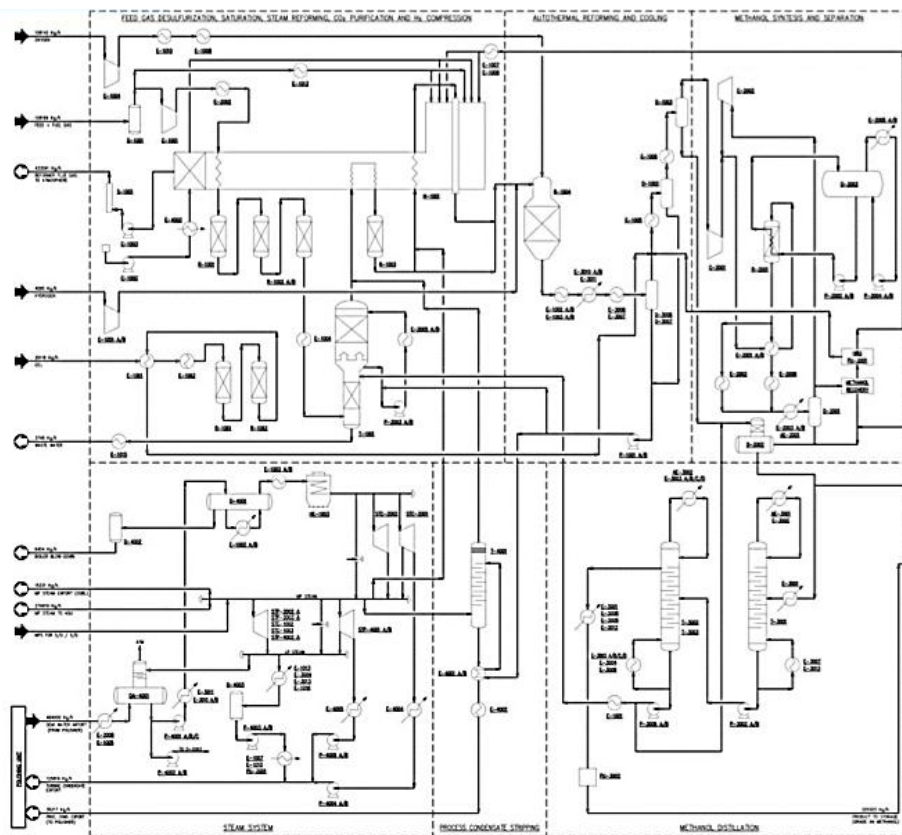
یک شرکت سویسی می‌باشد که در ابتدا مخترع تکنولوژی‌ای برای تولید آمونیاک بوده اما امروزه در بخشهای مختلفی از جمله تولید متانول نیز تجربه دارد. این شرکت توانسته که بزرگترین واحد تولیدی تک راکتور را با ظرفیت ۷۰۰۰ تن در روز بسازد. این شرکت از خوراک ورودی ذغال سنگ به وسیله درصد بالای اکسیدهای کربن و هیدروژن کم، تکنولوژی خاصی را اختراع کرده است. یکی از خصوصیت‌های این تکنولوژی استفاده از راکتور سنتز متانول با نام Converter Methanol Isothermal می‌باشد. کاتالیست‌ها در این راکتور به صورت بستری در صفحات قرار گرفته اند که برای خنک شدن آنها، آب جوش درون آنها در جریان است که گرمای حاصل از واکنش را جذب می‌کند. این راکتور بر اساس جریان به دو نوع محوری^۱ و شعاع محوری^۲ می‌باشد. راکتور نخست برای تولید متانول تا ظرفیت ۲۰۰۰ تن در روز و راکتور ثانی برای تولید تا ظرفیت ۱۰۰۰۰ تن در روز می‌باشد. همانطور که در شکل زیر می‌بینید، این راکتورها فاقد صفحه لوله می‌باشند و ساختمان ساده ای دارند و تا ظرفیتهای بالا با افت فشار کمی را تولید کنند [۱۰۶]، [۱۰۰].

۷-۱-۷: ICI تکنولوژی فشار پایین

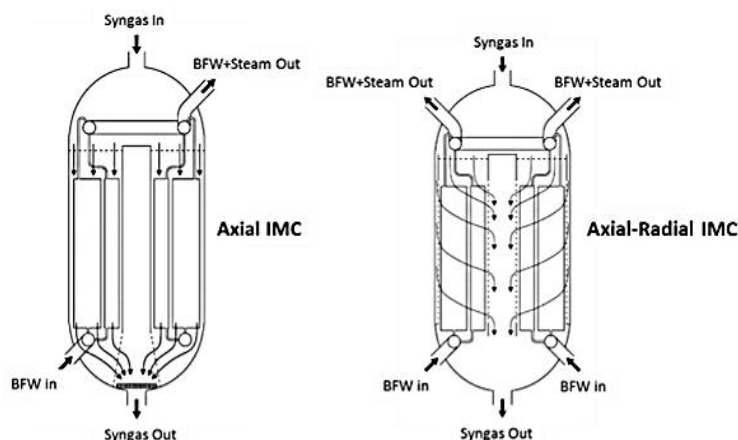
این فرایند با استفاده از یک راکتور آدیاباتیک و یک بستر کاتالیزور منفرد کار می‌کند. اول از همه گاز سنتز که فشرده شده و با گاز بازیافت شده مخلوط می‌شود با تبادل حرارتی با پساب راکتور گرم می‌شود. سپس حدود ۴۰٪ از جریان پس از قرار دادن پیش گرمایش تکمیلی همچنین توسط پساب راکتور به راکتور ارسال می‌شود. سپس بقیه ی گاز به عنوان گاز اطفای برای از بین بردن حرارت واکنش استفاده می‌شود. محصولات حاصل از راکتور از طریق تبادل گرما با خوراک و آب برای تولید بخار فشار قوی خنک می‌شوند. سپس با یک مبدل حرارتی هوا خنک می‌شود که در آن متانول و آب متراکم می‌شوند. جداسازی گاز-مایع در درام فلش تحت فشار انجام می‌گیرد. تصفیه متانول نیز در دو ستون مختلف انجام می‌شود. ستون اول گازها و سایر ناخالصی‌های سبک را حذف می‌کند، در حالی که ستون دوم متانول را از سایر الکل‌های سنگین جدا می‌کند. در زیر نمودار جریان فرایند را می‌توانید ببینید:

¹ Axial

² Radial-Axial



شکل ۲۷: نمای کلی فرایند تولید متانول شرکت SA Casale



شکل ۲۸: راکتورهای Axial و Radial-Axial متانول شرکت SA Casale

استفاده از راکتورهای آدیاباتیک در حلقه سنتز، معمولاً از یک عدد بستر ثابت ساخته شده به صورت سری با خنک کننده بین راکتورها ساخته می‌شود. خنک کننده از چندین طریق شامل پیش گرم کردن آب خوراکی با فشار بالا، تولید بخار با فشار متوسط و یا با پیش گرم شدن خوراک به راکتور اول حاصل می‌شود. این سیستم از لحاظ اقتصادی مقیاس خوبی دارد و همچنین به دلیل سادگی به پایین بودن هزینه سرمایه‌گذاری کمک می‌کند [۱۰۰]، [۱۰۴].

۷-۲: فرمالدهید

فرمالدهید ترکیبی می‌باشد که می‌تواند در طبیعت از ترکیبات آلی توسط فرایندهای فوتوشیمی تولید شود. همچنین این ترکیب می‌تواند از سوختن ناقص ترکیبات آلی نیز بدست بیاید. پس این ترکیب می‌تواند در گازهای سوختی مانند: اتوموبیلها، طرحهای گرمایی و بویلرهایی با سوخت گازی و حتی دود سیگار هم پیدا شود. این محصول پتروشیمی یک ترکیب بسیار مهم در صنایع شیمیایی مختلف می‌باشد و بیش از ۵۰ شاخه صنایع در حال حاضر از این ماده پتروشیمی استفاده می‌کنند که مهمترین آن در بخشهای تولید محلولهای آب و رزینها می‌باشد. فرمالدهید برای نخستین بار در سال ۱۸۵۹ میلادی از هیدرولیز کردن متیلن استات بدست آمد، سپس فرمالدهید را توسط عبور دادن بخار متانول و هوا از یک پلاتینیوم ماریچی گرم شده تولید کردند. البته این روش همچنان استفاده می‌شود ولی با استفاده از دیگر کاتالیستها مانند نقره و مس. این محصول پتروشیمی به صورت گازی بدون رنگ و تند، دارای بوی خفه کننده و حساسیت زا برای چشم و پوست می‌باشد. فرمالدهید یکی از ترکیباتی است که دارای واکنش پذیری زیادی با دیگر ترکیبات آلی است.

مهمترین کاربرد فرمالدهید برای تولید رزینهای مانند اوره فرمالدهید، رزین فلولیک، ملامین، و چسب می‌باشد. به عنوان ماده ضد عفونی کننده و گند زدا به کار میرود. در صنایع پارچه و نساجی و خودرو سازی کاربرد دارد [۱۰۷]. روشها و تکنولوژی‌های تولید فرمالدهید به شرح زیر می‌باشد:

فرمالدهید به صورت صنعتی از متانول تولید می‌شود. تولید آن به سه روش اتفاق می‌افتد:

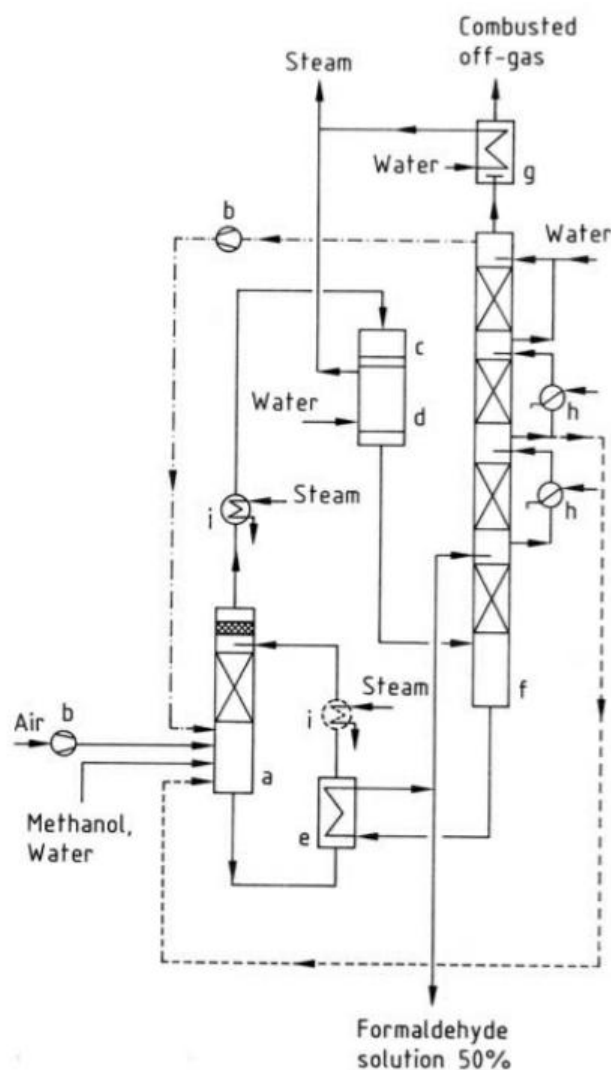
- روش اول: اکسیداسیون جزئی، و دهیدروژناسیون با هوا در حضور کاتالیست نقره می‌باشد. که واکنش در دمای 680°C - 720°C و در درصد تبدیل متانول ۹۷-۹۸٪ اتفاق می‌افتد. این همان تکنولوژی BASF می‌باشد.
- روش دوم: اکسیداسیون جزئی و دهیدروژناسیون با هوا در حضور نقره در دمای 600°C - 650°C . این فرایند تولید دارای چرخه بازگشتی است که در آن متانول واکنش داده نشده می‌تواند به چرخه بازگردد. بدون وجود این چرخه درصد تبدیل آن ۷۷-۸۷٪ است.
- روش سوم: فقط اکسیداسیون با هوای اضافی در حضور یک کاتالیست اصلاح شده به نام آهن مولیبدیم و ننادیم اکسید در دمای 250°C - 400°C می‌باشد، که درصد تبدیل متانول در این روش حدودا ۹۸-۹۹٪ می‌باشد.

علاوه بر روش‌های ذکر شده در بالا، فرمالدهید همچنین می‌تواند از پروپان، اتیلن، بوتان و بوتیلن و اتر هم تولید شود. اما به دلیل هزینه بالای آن در صنعت مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. همچنین از دهیدروژناسیون جزئی از کربن مونوکسید یا اکسیداسیون متان می‌توان فرمالدهید را تولید کرد اما در مقایسه با سه روش عنوان شده در ابتدا، بازده تولید فرمالدهید در این روش بسیار پایین می‌باشد. [۱۰۷]

۷-۲-۱: تکنولوژی BASF

تکنولوژی ای که می‌تواند به طور کامل متانول را به فرمالدهید تبدیل کند، فرایند نخست یا تکنولوژی BASF می‌باشد. مخلوطی از متانول و آب به عنوان خوراک وارد تبخیر کننده می‌شوند. هوای تازه و در صورت لزوم مقداری گاز خروجی که از مرحله آخر باز می‌گردد. مخلوط گازی از متانول در هوا و گاز خروجی که شامل نیتروژن، آب، کربن دی اکسید تشکیل می‌شود. در این تکنولوژی نسبت متانول به آب بدون در نظرگیری گاز خروجی ۶۰ به ۴۰ می‌باشد. تبخیر کننده بخشی از چرخه دفع (Stripping) را تشکیل می‌دهد. گرمای مورد نیاز برای تبخیر نیز توسط یک مبدل حرارتی تامین می‌شود. پس از عبور از جدا کننده مایعات، مخلوط گاز توسط بخار داغ شده و خوراک راکتور می‌شود. این راکتور دارای کاتالیست نقره می‌باشد که به صورت بسترهایی با ضخامت ۲۵-۳۰ میلی‌متر روی سینی‌ها قرار گرفته است که می‌تواند به بهینه بودن واکنش کمک کند. در بالای آن یک دیگ آبجوش (خنک کننده) قرار دارد که بخارهای گرم شده را تولید می‌کند و همزمان گازهای واکنش را خنک می‌کند. در این بخش گاز تقریباً خشک از خنک کننده گازی عبور می‌کند و به اولین مرحله جذب از مجموعه چهار مرحله ای منتقل می‌شود. فرمالدهید همراه با آب یا محلول فرمالدهید در گردش

می‌باشد و هر چه قدر به مراحل بالاتر می‌رود، غلظت فرمالدهید افزایش می‌یابد. در صورتی که دمای گاز خروجی از مرحله اول حدوداً ۷۵ °C نگه داشته شود، محلول حدوداً حاوی ۵۰٪ وزنی است. در واقع این دما همان انرژی کافی برای تبخیر در جریان خوراک را در مبدل حرارتی فراهم می‌کند. بازده فرایند فرمالدهید همانطور که در ابتدا نیز به آن اشاره شد به طور کلی ۸۹٫۵-۹۰٫۵ مول درصد می‌باشد. بعضی از گازهای خارج شده از انتهای مرحله چهارم که دارای محتوای کمی فرمالدهید است، بازیافت شده و به عنوان گاز خروجی در فرایند بکار می‌رود. در یک روش دیگر برای بازیافت گاز خروجی، این گاز را از مرحله سوم و چهارم برج جذب، به تبخیرکننده می‌فرستند تا بازیافت شود و مقداری از آن در چرخه تبخیر استفاده شود. بخاری که از آن بدست می‌آید، به جهت رسیدن به نسبت متانول و آب بهینه با خوراک ترکیب می‌شود. در این حالت دما در برج جذب دوم ۶۵ °C می‌باشد. بازده در هر دو حالت مشابه می‌باشد و به مقدار فرمالدهید در جریان های بازگشتی بستگی دارد [۱۰۷].



شکل ۲۹: نمای جریان کلی تولید فرمالدهید شرکت BASF

درمورد طول عمر کاتالیست در این فرایند می‌توان به این نکته اشاره کرد که طول عمر آن به ناخالصیها در هوا و خوراک متانول، تحت تاثیر قرار گرفتن طولانی مدت در معرض دمای واکنش بسیار بالا و توان عملیاتی بالا بستگی دارد چرا که باعث می‌شود، کریستال های نقره بهم بچسبند و موجب افزایش فشار در بستر کاتالیزور شوند. این اثر غیرقابل برگشت می‌باشد و باید هر سه الی

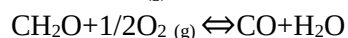
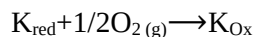
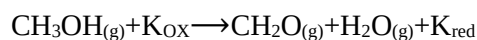
چهار ماه بستر کاتالیست تغییر کند و کاتالیست به صورت الکترولیتی بازسازی می‌شود. از طرفی از انجایی که محلول فرمالدهید موجب خوردگی فولاد کربن می‌شود و تمام تجهیزاتی که در معرض این محلول قرار دارد باید از آلیاژی خاص و ضدزنگ استفاده شود. همچنین با بهینه سازی دما و توان واکنش، می‌توان ظرفیت یک طرح فرمالدهید را به نسبت قطر راکتور افزایش داد. بزرگترین قطر شناخته شده دارای قطر کلی ۳,۲ متر و ظرفیت تولید ۷۲۰۰۰ تن در روز می‌باشد [۱۰۷].

۷-۲-۲: تکنولوژی Degussa, Borden,ICI

فرایند دیگر برای تولید فرمالدهید، تبدیل ناقص آن و بازیابی تقطیر متانول می‌باشد. فرمالدهید توسط اکسیداسیون جزئی تولید می‌شود. بسیاری از شرکت‌ها مانند Degussa, Borden,ICI از این فرایند استفاده می‌کنند. ترکیبی از بخار متانول خالص و هوای تازه دمیده شده در تبخیر کننده تشکیل می‌شود. بخار حاصل با بخار آب ترکیب شده و در معرض گرمایش غیرمستقیم قرار می‌گیرد و سپس خوراک راکتور می‌شود. این مخلوط شبیه به خوراک راکتور در فرایند قبلی (BASF) می‌باشد. بخار از بسترهای کریستالی کاتالیست نقره عبور می‌کند. تبدیل ناقص می‌باشد و خروجی از راکتور بلافاصله توسط آب به طور غیرمستقیم خنک می‌شود. سپس بخار تولید می‌شود. در بخش خنک کننده آب، بخش عمده ای از آب، متانول و فرمالدهید از هم جدا می‌شوند. در قسمت بالای ستون، تمام قسمت های چگالنده فرمالدهید و متانول باقی مانده توسط فرایند آبی که در خلاف آن جریان دارد، شسته می‌شوند. سپس محلول فرمالدهید از پایین ستون جذب به یک ستون تقطیر که مجهز به مبدل حرارتی مبتنی بر بخار و یک کندانسور رفلکس است، تغذیه می‌شود. همچنین متانول باقی مانده نیز از بالای ستون به انتهای یک تبخیرکننده بازیابی می‌شود. در ستون تقطیر نیز محلولی که حاوی درصد وزنی بیشتر فرمالدهید می‌باشد، از پایین خارج می‌شود و سپس سرد می‌شود [۱۰۷].

۷-۲-۳: تکنولوژی Formox

یکی دیگر از فرایندهایی که از سال ۱۹۲۱ برای تولید فرمالدهید از متانول به کار رفته، فرایند Formox می‌باشد. در این فرایند از یک اکسید فلزی مانند آهن، مولیبدن، یا اکسید وانادیوم به عنوان یک کاتالیزور برای تبدیل متانول به فرمالدهید استفاده می‌شود. اما معمولاً مخلوط اکسید دارای یک جزء اصلی و مقادیری کم از دیگر اکسیدها را دارا می‌باشد. این فرایند به عنوان یک واکنش اکسیداسیون دو مرحله ای در حالت گازی است که به صورت زیر توصیف می‌شود:

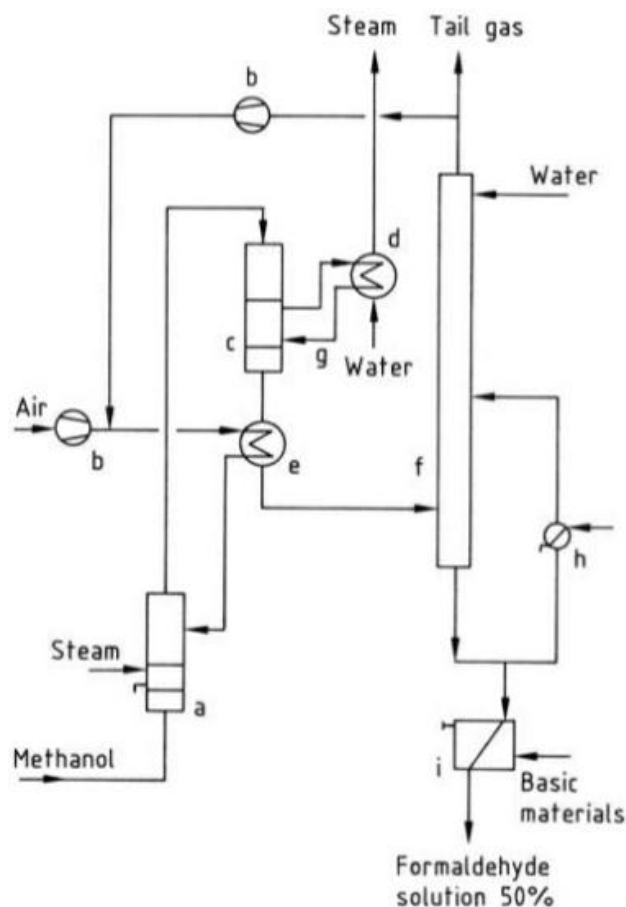


K_{OX} و K_{red} به ترتیب کاتالیستهای اکسیدکننده و کاهنده هستند. این واکنش‌ها در محدوده دماهای ۲۷۰-۴۰۰ °C و فشار

اتمسفر، تقریباً کامل انجام می‌شود. در واقع این واکنش به دما بسیار وابسته است، چرا که دمای >470 واکنش جانبی $\text{CH}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ افزایش می‌یابد.

شرح فرایند همانطور که در شکل آن نیز مشاهده می‌کنید، خوراک ورودی که متانول می‌باشد به یک تبخیرکننده بخار گرم منتقل می‌شود. هوای تازه دمیده و گاز خروجی از برج جذب با خوراک مخلوط می‌شود. سپس این خوراک گازی وارد راکتور می‌شود. راکتور یک مبدل حرارتی است که در لوله های آن کاتالیزور ها پر شده اند. پوسته آن دارای قطر ۲,۵ متر می‌باشد که شامل لوله هایی با طول ۱,۵-۱,۰ متر است. یک روغن سیال با جوش بالا و حرارت زیاد در خارج از لوله ها در جریان است و گرمای واکنش ها را از کاتالیزورها که در لوله ها قرار گرفته اند، می‌گیرد و خارج می‌کند. این فرایند از هوای اضافی برای کنترل دما در ۳۴۰ °C استفاده می‌کند. خوراک متانول و هوا باید یک مخلوط قابل اشتعال باشند اما مقدار کمبود اکسیژن می‌تواند با بخشی از هوا با گاز انتهایی ستون جذب جبران شود، و مخلوط خوراک متانول بدون تشکیل ترکیبی محترق افزایش داده شود. پس از ترک راکتور گازها، در واحد مبدل گرمایی تا دمای ۱۱۰ °C سرد می‌شوند و به انتهای یک ستون جذب منتقل می‌شوند. غلظت فرمالدهید توسط مقداری از آب فراوری

شده در بالای ستون کنترل می‌شود. سپس محصول از پایین ستون جذب خارج می‌شود. میزان تبدیل متانول حدوداً ۹۵-۹۹٪ مول می‌باشد اما بستگی به انتخاب پذیری، فعالیت و نقطه دمای کاتالیزور دارد ولی به طور کلی عملکرد این طرح ۸۸-۹۱٪ مول می‌باشد. فرایند شناخته شده Formox توسط شرکت‌های Hiag/Lurgi, Montecatini, Lummus, Perstorp/ Reich hold توسعه داده شده و استفاده می‌شود. به طور کلی بعد از ستون جذب، مقداری اسید فرمیک نیز در محصول وجود دارد که برای کاهش این مقدار از واحد تبادل انیون استفاده می‌شود [۱۰۷].



شکل ۳۰: نمای جریان کلی تولید فرمالدهید با دانش فنی Formox

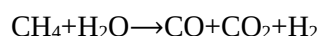
۷-۳: آمونیاک

آمونیاک یک گاز قلیایی بدون رنگ، و بوی بسیار زننده و تیز هست. این ترکیب از مهمترین ترکیبات هیدروژنی از عنصر ازت می‌باشد. نخستین بار این ماده شیمیایی در قرن هشتم به شکل نمک آمونیاک شناخته شد و سپس قبل از جنگ جهانی اول این ترکیب از واکنش قلیایی روی نمک‌های آمونیاک و سپس از تقطیر گازهای زغال سنگ بدست آمد. حدود ۶۰ درصد از تولید جهانی آمونیاک جهت تهیه کودهای شیمیایی می‌باشد و ۴۰ درصد باقی مانده در بخش‌های صنعتی دیگر به کار میرود. آمونیاک در صنایع شیمیایی معمولاً آمونیاک بدون آب^۱ نامیده می‌شود. امروزه تکنولوژی‌های بسیاری برای تولید آن از گاز طبیعی وجود دارد که در ادامه به هر یک از این تکنولوژی‌ها می‌پردازیم. روش تولید صنعتی آمونیاک، روش واکنش مستقیم هیدروژن و نیتروژن در تبدیل آمونیاک میباشد، روش‌های مختلف بسیاری برای تهیه هیدروژن مورد نیاز مانند الکترولیز آب، اکسیداسیون جزئی هیدروکربن‌های مثل

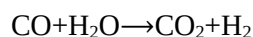
¹ Ammonia Anhydrous

نفتا و نفت سنگین ، gasification coal و یا ریفرمینگ نفتا وجود دارد. اما امروزه از گاز سنتز برای تامین هیدروژن استفاده می‌شود [۱۰۸].

فرایندهای رایج برای تولید و تبدیل آمونیاک شامل بخشهایی مانند بخش گوگرد زدایی، ریفرمینگ اولیه، ریفرمینگ ثانویه، راکتور شیف دما بالا، راکتور شیف دما پایین، بخش دفع کربن دی اکسید ، متانتور، لوپ سنتز و تبرید می‌باشد. ابتدا شرح کلی فرایند را مرور می‌کنیم و سپس به هر یک از تکنولوژی‌های تولید این محصول پتروشیمی می‌پردازیم: ابتدا خوراک ورودی که معمولاً گاز طبیعی می‌باشد بعد از گوگردزدایی وارد بخش ریفرمینگ اولیه می‌شود، در اینجا هدف تولید هیدروژن برای شرکت در واکنش با گاز نیتروژن می‌باشد. خوراک با بخار واکنش می‌دهد و هیدروژن، کربن دی اکسید و کربن مونوکسید تولید می‌شود. این واکنش گرماگیر می‌باشد.



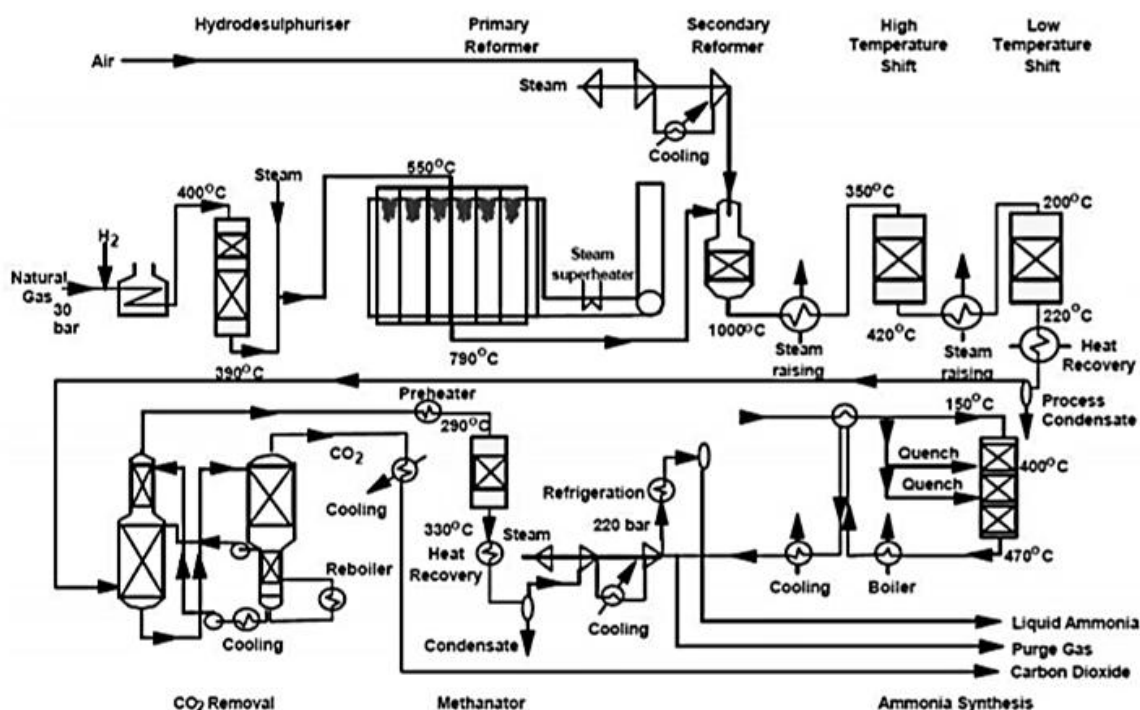
در ریفرمینگ ثانویه هوا با خروجی از ریفرمینگ اول که بسیار داغ می‌باشد، مخلوط می‌شود. این بخش دارای دو قسمت است، قسمت بالا محل اختلاط هوا و گاز خروجی از ریفرمینگ اول و قسمت پایین بسترهای کاتالیستی که جنس آنها نیکل می‌باشد. از هوا علاوه بر واکنش با مقدار متان باقی مانده از بخش اول، جهت تامین گاز نیتروژن برای سنتز آمونیاک استفاده می‌شود. بخش بعدی در این فرایند تبدیل کربن مونوکسید در شیف کانورها می‌باشد. جریان خروجی از بخش ریفرمینگ ثانویه شامل ترکیباتی چون هیدروژن، نیتروژن، کربن دی اکسید و کربن مونوکسید و مقداری گازهای بی اثر و هیدروکربنهای سبک می‌باشد. به غیر از هیدروژن و گاز نیتروژن که برای سنتز آمونیاک لازم است، بقیه گازها باید حذف شوند. کربن دی اکسید از طریق شستن گاز با حلالهای شیمیایی و فیزیکی مناسب حذف می‌شود. اما ترکیبی مانند کربن مونوکسید به راحتی قابل حذف نیست و از طرفی وجود آن می‌تواند با آهن موجود در کاتالیست واکنش دهد و کربونیل آهن را ایجاد کند. برای جداسازی آن از بخار آب کمک گرفته می‌شود. در این واکنش همانطور که در زیر نیز مشاهده می‌کنید کربن مونواکسید به کربن دی اکسید تبدیل شد که اکنون می‌شود به روشی که در بالا عنوان شد آن را حذف کرد. این روش Shift Conversion نامیده می‌شود و راکتوری که این واکنش در آن رخ می‌دهد، شیف کانورتر نامیده می‌شود.



راکتور کانورتر دارای دو مرحله با نامهای راکتور شیف دما پایین و راکتور شیف دما بالا می‌باشد. بعد از این مرحله همانطور که گفته شد، مقدار کربن دی اکسید موجود در گاز را از طریق یک برج جذب و توسط حلالهای جاذبی که عموماً محلولهای آمین هستند، حذف می‌شود. بخش بعدی بخش متانتور یا متان ساز هست که در این بخش گاز را تا دمایی حدود ۳۵۰ °C گرم می‌کنند و وارد راکتور متانتور می‌کنند تا کربن دی اکسید باقی مانده با هیدروژن واکنش دهد و تشکیل متان را بدهد. دلیل استفاده از این بخش آن است که وجود کربن دی اکسید حتی به مقدار کم برای کاتالیستها در بخش سنتز آمونیاک مضر است، اما با تبدیل آن به متان هیچگونه تهدید و ضرری برای کاتالیستها نخواهد داشت. در بخش بعدی به اصلی ترین قسمت فرایند تولید آمونیاک میرسیم که واکنش هیدروژن با گاز نیتروژن می‌باشد. این واکنش گرما زا و برگشت پذیر می‌باشد و برای تولید و تشکیل آمونیاک باید در دمای پایین، فشار بالا و با افزایش غلظت واکنش دهنده ها همراه باشد.^۱ گاز سنتز قبل از ورود به بخش لوپ سنتز متراکم و خشک می‌شود و وارد راکتور تحت فشار که دارای ۲ الی ۳ بستر کاتالیستی بر پایه آهن می‌باشد، می‌شود. سپس مقداری از آن به آمونیاک تبدیل می‌شود و خنک شده و به آمونیاک مایع تبدیل می‌شود و گازی که تبدیل نشده است دوباره در سیستم گردش می‌کند. یکی از مهمترین بخشهای این فرایند بخش سنتز راکتور می‌باشد که در این بخش راکتور سنتز آمونیاک وجود دارد. این راکتور دارای ساختمانی پیچیده است. این راکتور به صورت استوانه ای می‌باشد و در دما و فشار بالا نیز کار می‌کند به همین دلیل جنس آن بسیار مقاوم است. در داخل راکتور مبدل های حرارتی و محفظه کاتالیستی وجود دارد که همانطور که اشاره شد این کاتالیستها بر پایه آهن می‌باشند که دارای مواد

^۱ اصل لوشتالیه

افزودنی مانند پتاسیم سوپراکسید، آلومینیوم اکسید هستند. مخلوط گاز نیتروژن و هیدروژن از بالای این راکتور در دمایی حدود ۲۰۰ الی ۳۰۰ °C وارد می‌شود و به سمت پایین بین دیواره راکتور و محفظه حرکت می‌کند، از میان تیوبهای مبدل های حرارتی به سمت بالا می‌رود. جریان گاز و گاز داغی که داخل مبدل وجود دارد، جریانی ناهمسو^۱ می‌باشد. سپس گاز مخلوط داغ شده وارد محفظه کاتالیستی می‌شود. گاز از طریق یک لوله مرکزی در این محفظه جریان پیدا می‌کند و پس از واکنش، جریان دوباره به سمت تیوبهای مبدل باز می‌گردد و از راکتور خارج می‌شود [۱۰۹]، [۲۵].



شکل ۳۱: نمای جریان کلی تولید آمونیاک

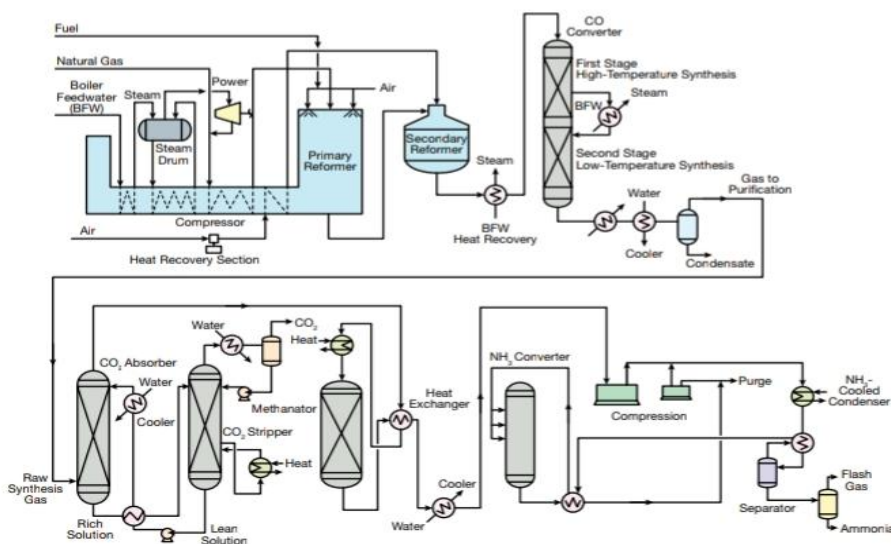
۱-۳-۷: شرکت کلاگ

در اواسط دهه ۱۹۶۰، شرکت آمریکایی یک طرح آمونیاک تک مبدل با مهندس کلاگ در تگزاس نصب کرد. این طرح از یک کمپرسور گریز از مرکز^۲ چهار حالت، برای فشرده سازی گاز سنتز به فشار ۱۵۲ بار استفاده کرده و فشرده سازی نهایی به فشار عملیاتی از ۳۲۴ بار در یک کمپرسور متقابل رخ داده است. کمپرسورهای گریز از مرکز برای حلقه سنتز و تبرید نیز به کار رفتند که صرفه قابل توجهی در هزینه ایجاد می‌کردند. تفاوت‌های کلیدی بین فرایند MWK و فرایندهای آمونیاک قبلی شامل: استفاده از یک کمپرسور گریز از مرکز به عنوان بخشی از فشرده سازی گاز سنتز، به حداکثر رساندن بازیابی گرمای زائد از فرایند، تولید بخار از گرمای زائد برای استفاده در درایورهای توربین بخار، استفاده از کمپرسور تبرید برای سردسازی اتمسفر. یک طرح یکپارچه که توازن در مصرف انرژی، تولید انرژی، اندازه تجهیزات و حجم کاتالیزور را در سراسر طرح گنجانیده شده است. بسیاری از طرحهای آمونیاک که اخیراً توسط KBR طراحی شده اند از فرایند خالص سازی آن استفاده می‌کنند، که ترکیبی از ریفرمینگ با شدت کم در ریفرمینگ اولیه، خالص سازی مایعات N₂ در پایین دست از متانتور برای حذف ناخالصی‌ها و تنظیم نسبت

^۱ CounterCurrent Flow

^۲سانترفیوژ

H₂: N₂، طراحی اختصاصی دیگ بخار زائد، یک چیلر واحد و یک مبدل سنتز آمونیاک افقی است. بسته به پیکربندی طرح، مصرف انرژی می‌تواند به حداقل ۲۸ $\frac{GJ}{m.t.}$ برسد. از آنجا که ریفرمینگ ثانویه از هوای اضافی استفاده می‌کند، ریفرمینگ اولیه می‌تواند از طرح‌های معمولی کوچکتر باشد. دستگاه خالص سازی، شامل یک منبسط کننده، کندانسور، مبدل خوراک-پساب و ستون یکسو کننده است، ناخالصی‌هایی مانند CO، CH₄ و آرگون را از گاز سنتز خارج می‌کند. تنظیم نسبت H₂: N₂ در حلقه آمونیاک به حد مطلوب میرسد. غلظت آمونیاک که از مبدل افقی با افت فشار کم خارج می‌شود ۲۰-۲۱٪ است، که باعث کاهش نیاز انرژی برای کمپرسور بازیافت می‌شود. KBR همچنین یک حلقه آمونیاک کم فشار را ارائه می‌دهد که ترکیبی از کاتالیزور مگنتیت و کاتالیزور اختصاصی روتنیم آن را به کار می‌برد. در ایران پتروشیمی خراسان، کرمانشاه، غدیر ۱ و ۲ از راکتورهای کلاگ که به جای عمودی به صورت افقی است و می‌تواند در مصرف انرژی صرفه جویی کند، و درصد تبدیل را بیشتر کند، استفاده می‌شود. شرکت کلاگ نوآوری دیگری را در این بخش انجام داده است. در این روش بجای استفاده از کوره ریفرمینگ، از یک مبدل حرارتی عمودی که کاتالیستها در داخل تیوبها قرار گرفته اند، استفاده می‌شود و گرمای تولیدی آن توسط ریفرمینگ ثانویه که با تزریق هوا و سوزاندن بخشی از گاز خوراک گرمای زیادی تولید می‌کند، تهیه می‌شود. این روش که KRES^۱ نام دارد موجب کوچک شدن واحد و حذف کوره در مرحله ریفرمینگ می‌شود و علاوه بر آن بدلیل عدم حضور شعله، طول عمر تیوبها بیشتر می‌باشد، مشکلات ناشی از کوره و اتلاف حرارتی، حذف می‌شود. به کار گیری همزمان و موازی ATR و KRESS از ابتکاراتی است که به مرحله اجرا در آمده است. موازی بودن دو مبدل مزایای زیادی را ازجمله: طراحی ساده مبدل، کاهش افت فشار واحد، کاهش تنشهای مکانیکی، کاهش حجم مبدل ها را ایجاد می‌کند [۲۵]، [۱۰۸].



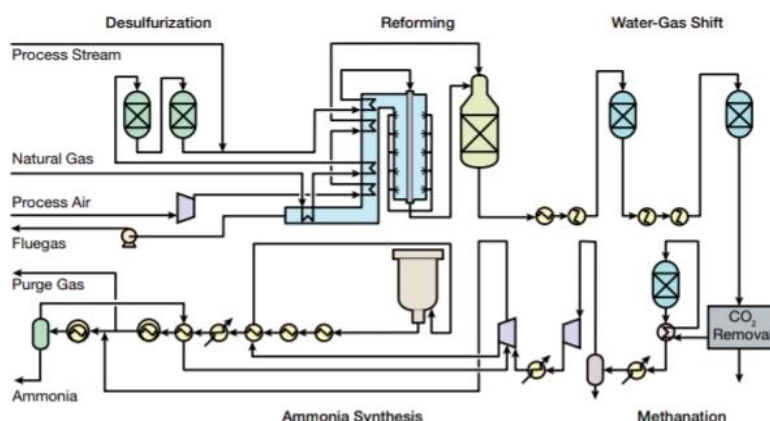
شکل ۳۲: نمایی از فرایند KBR در ظرفیت بالا

۷-۳-۲: شرکت هالدور تاپسو

بخش تولید گاز سنتز یک طرح با طراحی Haldor Topsoe از مشعلهای تابشی برای تأمین گرما برای واکنش ریفرمینگ استفاده می‌کند، که کاملاً سنتی است.

¹ Kellogg Reforming Exchanger

Haldor Topsoe همچنین یک کاتالیزور سنتز مبتنی بر آهن، راکتورهایی که دارای مبدل‌های جریان شعاعی متشکل از یک، دو یا سه بستر، و دیگ بخار زائد اختصاصی بایودنت تیوب^۱ را ارائه می‌دهد. پیشرفت‌های اخیر این شرکت شامل طرح‌های مبدل S-300 و S-350 است. مبدل S-300 یک پیکربندی جریان شعاعی با مبدل‌های حرارتی داخلی که دارای سه بستر است، می‌باشد، در حالی که طراحی S-350 مبدل S 300 را با یک طرح تک بستر S-50 با بازیابی گرمای زائد بین مبدل‌ها ترکیب می‌کند تا تبدیل آمونیاک به حداکثر برسد. این تکنولوژی دارای مزایایی از جمله کم شدن افت فشار، استفاده از کاتالیست‌های کوچکتر و افزایش در صد تبدیل به آمونیاک را ایجاد می‌کند. همچنین وجود پیش ریفرمینگ قبل از کوره ریفرمینگ باعث کاهش مصرف بخار واحد و کاهش مصرف انرژی در این روش می‌شود [۲۵].



شکل ۳۳: نمایی از تولید آمونیاک هالدور تاپسو

۷-۳-۳: شرکت آمونیا کازاله

طرح آمونیاک Casale دارای میزان تولید $\frac{m.t.}{d}$ ۲۰۰۰ است. یکی از ویژگی‌های مهم این طرح، فناوری راکتور محوری-شعاعی در بستر کاتالیزور است. در بستر کاتالیزور محوری-شعاعی، اکثر گزهای سنتز شده از بستر کاتالیزور در جهت شعاعی عبور می‌کنند و افت فشار بسیار کمی ایجاد می‌کنند. بقیه گاز از یک لایه بالایی از کاتالیزور در جهت محوری عبور می‌کند و نیاز به پوشش بالا را در بستر کاتالیزور از بین می‌برد. فناوری بستر کاتالیزوری محوری-شعاعی Casale در هر دو مبدل شیف دما بالا و دمای پایین و همچنین در مبدل سنتز استفاده می‌شود [۱۰۸].

۷-۳-۴: شرکت اوده (Uhde)

ThyssenKruppUhde یک طرح معمولی با یک طرح ریفرمینگ ثانویه منحصر به فرد، یک دیگ بخار حرارتی اختصاصی، مبدل‌های جریان شعاعی و یک حلقه سنتز آمونیاک با فشار دو واحدی ارائه می‌دهد. بدین صورت که این بخش در دو راکتور مجزا انجام می‌شود. راکتور نخست که در فشار پایین تری کار می‌کند، در مراحل میانی کمپرسور قرار می‌گیرد جایی که فشار گاز سنتز، در حدود ۱۰۰-۱۳۰ بار است، مقداری از گاز سنتز به آمونیاک تبدیل می‌شود، آمونیاک از مخلوط گازی جدا می‌شود، مابقی گاز سنتز به مرحله دیگر کمپرسور ارسال شده، تا حدود ۲۰۰ بار فشرده می‌شود و به راکتور دوم ارسال می‌گردد [۱۰۸].

¹ bayonet-tube

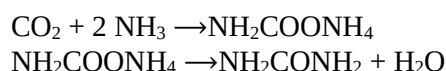
۷-۳-۵: شرکت لینده

شرکت لینده فرآیند LAC را ارائه نموده است که در آن تولید هیدروژن با خلوص فوق العاده بالا از یک ریفرمینگ بخار متان با خالص سازی PSA، و تولید نیتروژن با خلوص فوق العاده بالا توسط یک واحد تولید نیتروژن کرایوژنیک، همچنین به عنوان یک واحد جداسازی هوا (ASU) نیز شناخته می شود. به این شکل ریفرمر ثانویه و متانتور را حذف نموده است. در این فرآیند از دانش فنی شرکت کازاله در بخش سنتز استفاده کرده است [۱۰۸]، [۲۵].

۷-۴: اوره

یک ترکیب آلی نیتروژن دار است که بی رنگ، بی بو، و سخت است. به طور گسترده در کودهای شیمیایی استفاده می شود و جزو مواد اولیه مهم در صنایع شیمیایی محسوب می گردد. عمده کاربرد اوره برای تولید کودهای نیتروژن دار می باشد. حدود ۵۶٪ از اوره تولید شده برای کودهای جامد و حدود ۳۱٪ از آن در کودهای مایع استفاده می شود. از جمله دیگر کاربردهای آن تولید رزین های اوره فرمالدهید، و ملامین فرمالدهید می باشد [۱۱۰].

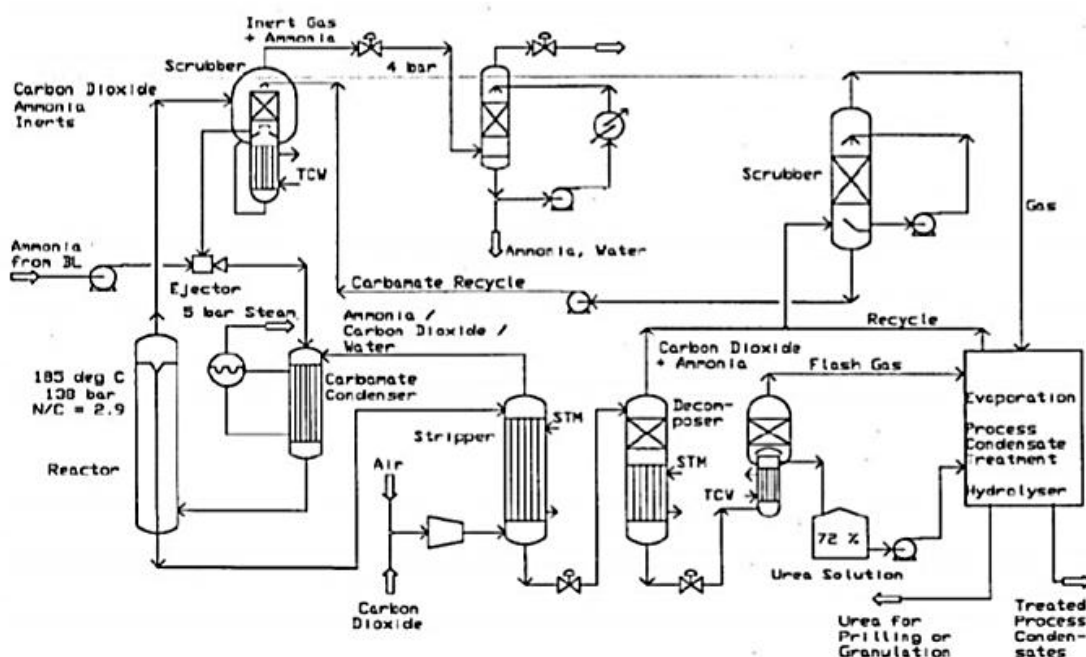
چندین فرایند برای تولید اوره وجود دارد اما اصل همه آنها یکسان می باشد. دو واکنش اصلی در سنتز اوره از دی اکسید کربن و آمونیاک وجود دارد. نخستین واکنش مربوط به تشکیل آمونیوم کاربامات از دی اکسید کربن و آمونیاک و واکنش دوم تبدیل آمونیوم کاربامات به اوره و آب می باشد. واکنشهای به صورت زیر نشان داده شده است:



اولین واکنش یک واکنش سریع و گرماده است که گرمای زیادی را آزاد می کند. واکنش تعادل دوم یک واکنش آرام است به این معنی که به یک دوره نسبتاً طولانی برای دستیابی به تعادل نیاز دارد. واکنش دوم گرماگیر می باشد. با توجه به تعادل واکنش دوم، در هر فرایند اوره مقادیر قابل توجهی از آمونیوم کاربامات از محصول نهایی و آب جدا می شود و مجدداً به بخش سنتز بازگردانده می شود. شکل زیر نمایی کلی از فرایند تولید اوره را نشان می دهد:

آمونیاک و CO₂ به طور جداگانه فشرده شده و در اتوکلاو^۱ با فشار بالا تغذیه می شوند که به دلیل ماهیت بسیار گرمای واکنش باید توسط آب خنک شود. ترکیبی از اوره، کاربامات آمونیوم، آب و ترکیبات واکنش داده نشده تولید می شود. این پساب مایع در یک تبخیر کننده ویژه فلش که حاوی جداکننده گاز-مایع و کندانسور است، تغذیه می شود. NH₃، CO₂ و H₂O حذف و بازیافت می شوند. محلول آبی کاربامات اوره به فلش درام اتمسفریک منتقل می شود که در آنجا تجزیه بیشتر کاربامات صورت می گیرد. گازهای ناکار حاصل از این مرحله یا می توانند برای ساختن کود شیمیایی به فرایندهای آمونیاک فرستاده شوند، یا بازیافت شوند. محلول اوره ۸۰٪ آب می تواند به همان صورت مورد استفاده قرار گیرد یا برای بدست آوردن اوره مذاب که حاوی کمتر از ۱٪ آب است، به اواپراتور خلاء فرستاده شود [۱۱۰].

¹ Autoclave



شکل ۳۴: نمای جریان کلی تولید اوره

۷-۴-۱: تکنولوژی و فرایند یکمرته^۱

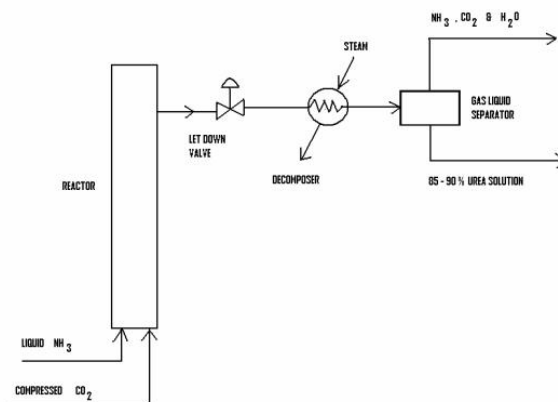
شکل زیر نمایی از این فرایند می‌باشد. آمونیاک مایع به یک پمپ فشار بالا پمپ می‌شود و گاز کربن دی اکسید توسط یک کمپرسور فشرده می‌شود تا به راکتور سنتز اوره فرستاده شود. نسبت خوراک آمونیاک به کربن دی اکسید، دو به یک یا سه به یک می‌باشد. در این فرایند راکتور در محدوده دمای ۱۷۵-۱۹۰ °C انجام می‌شود. پساب راکتور به فشار حدوداً ۲ اتمسفر کاهش می‌یابد و کاربامات تجزیه شده و در یک مبدل تیوب-پوسته از محلول محصول اوره دفع می‌شود. گاز مرطوب از محلول ۸۵-۹۰٪ جدا می‌شود. حدوداً حاوی ۶۰ تن آمونیاک در یک تن اوره وجود دارد که معمولاً به یک طرح تولید آمونیوم سولفات یا آمونیوم نیترات که در مجاورت این طرح می‌باشد فرستاده می‌شود. در این فرایند به طور متوسط درصد تبدیل کاربامات به اوره ۶۰٪ می‌باشد [۱۱۰].

۷-۴-۲: تکنولوژی و فرایند بازگشت جزئی^۲

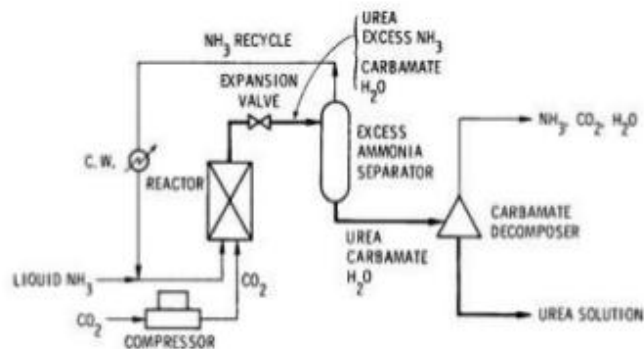
شکل این فرایند در زیر آمده است. این فرایند را به این دلیل بازگشت جزئی مینامند که فقط آمونیاک اضافی به راکتور باز می‌گردد. این فرایند مشابه با فرایند قبل می‌باشد، ولی یک مرحله اضافی دارد. پساب راکتور که شامل اوره، آمونیوم کاربامات، آمونیاک و آب می‌باشد پس از عبور از شیر انبساط فشار آن کاهش می‌یابد. گاز بخار به یک جداکننده آمونیاک فرستاده می‌شود و به راکتور بازگشت داده می‌شود. اگر آمونیاک اضافی جدا نشود ممکن است مانع تجزیه کاربامات شود. جریان حاوی آب، اوره و کاربامات به واحد تجزیه کننده کاربامات فرستاده می‌شود. محلول مایع اوره جدا می‌شود و برای فرایندهای بعدی برده می‌شود [۱۱۰].

¹ Once through process

² Partial recycle process



شکل ۳۵: نمایی از فرایند Once through process



شکل ۳۶: نمایی از فرایند Partial recycle process

۳-۴-۷: تکنولوژی بازگشتی کلی^۱

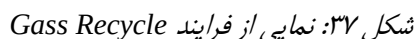
این روش عمدتاً در صنعت تولید اوره استفاده می‌شود. که دارای سه نوع می‌باشد.

۱-۳-۴-۷: فرایند بازگشتی گازی^۲

در این فرایند ترکیباتی که از راکتور خارج می‌شود، حاوی مخلوطی از اوره، آمونیوم کاربامات، آمونیاک، و آب می‌باشد که به واحد تجزیه کاربامات برای جداسازی آمونیاک و کربن دی اکسید فرستاده می‌شود. سپس آمونیاک جدا شده از آن به راکتور بازمی‌گردد. در روش قبل که بازگشت جزئی نام داشت، مقدار آمونیاک اضافی بازگشت داده می‌شد و آمونیاک بدست آمده از واحد تجزیه کاربامات مورد استفاده قرار نمی‌گرفت. اما در این روش آمونیاک اضافی همراه با آمونیاک بخش تجزیه به راکتور بازمی‌گردد. برای این نوع فرایند، دونوع تکنولوژی وجود دارد: (۱) فرایند بازگشت گازی CPI Allied و (۲) فرایند بازگشتی گاز Inventa

¹ Total recycle process

² Gas recycle process

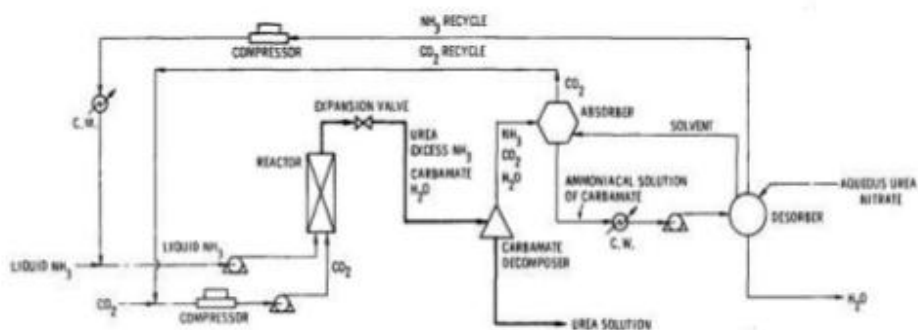


The diagram illustrates the process flow of a CO₂ urea plant. Key components and flow streams include:

- CO₂ FOR RECYCLE**: Input at the top right.
- NH₃ RECYCLE**: Flow at the top.
- COMPRESSOR**: Two units, one for NH₃ and one for CO₂.
- C.W.**: Cooling water inputs to the Primary and Secondary Absorbers.
- EXPANSION VALVE**: Located before the REACTOR.
- REACTOR**: The main reaction vessel.
- UREA EXCESS NH₃ CARBAMATE H₂O**: Intermediate product stream.
- PRIMARY CARBAMATE DECOMPOSER**: Decomposes the intermediate product.
- NH₃ SEPARATOR**: Separates NH₃ from the decomposed product.
- SECONDARY CARBAMATE DECOMPOSER**: Further decomposes the product.
- PRIMARY ABSORBER**: Absorbs NH₃ and CO₂.
- SECONDARY ABSORBER**: Further absorption stage.
- CO₂ STRIPPER**: Strips CO₂ from the solvent.
- MAKUP SOLVENT**: Makeup solvent input to the CO₂ Stripper.
- HEAT**: Heating input to the CO₂ Stripper.
- LEAN SOLVENT**: Output from the CO₂ Stripper, recycled back to the absorbers.
- UREA SOLUTION**: Final product output.
- LIQUID NH₃** and **CO₂ FROM STORAGE**: Raw material inputs at the bottom left.

شکل ۳۱: نمایی، از فزاینده CPI Allied

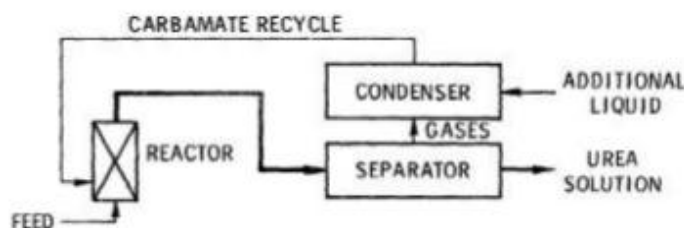
در فرایند Investa دما و فشار عملیاتی $1800-2000^{\circ}\text{C}$ و $20,2\text{ MPa}$ می‌باشد. نسبت مولار ورودی آمونیاک به کربن دی اکسید $2/1$ می‌باشد. پساب راکتور شامل آمونیاک اضافی، آمونیوم کاربامات، اوره و آب می‌باشد که با عبور از شیر انبساطی فشار آن کاهش می‌یابد. سپس وارد تجزیه کننده کاربامات می‌شود. آمونیاک و کربن دی اکسید به یک جذب کننده فرستاده می‌شود. در اینجا آمونیاک به صورت انتخابی جذب می‌شود و کربن دی اکسید برای بازگشت به فرایند خارج می‌شود. سپس محلول آمونیاک وارد یک دفع کننده شده تا آمونیاک آن جدا و به راکتور بازگردد [۱۱۰].



شکل ۳۹: نمایی از فرایند بازگشتی *Inventa*

۲-۳-۴-۷: فرایند بازگشت مایع^۱

این فرایند نیز مشابه با فرایند بازگشت گاز کامل می‌باشد، به جز اینکه در این فرایند گازها با مقدار آب اضافی کندانس می‌شوند تا یک محلول کاربامات را برای بازگشت تشکیل دهند. انواع فرایند دفع CO_2 *Stamicarbon*، *Montecatini*، *Inventa*، می‌باشد [۱۱۰].



شکل ۴۰: نمایی از فرایند بازگشت مایع

تکنولوژی دفع CO_2 استامی کربن

در این فرایند آمونیاک و کربن دی اکسید در نسبت مولی ۱:۲٫۴ به ۱:۲٫۹ در دما و فشار 1700°C به 1900°C و $12,1$ به $15,1$ MPa واکنش می‌دهند. محصول واکنش فوراً به یک استریپر فشار بالا می‌رود. عملیات در دمای 1900°C و فشار $14,1$ MPa می‌باشد. جریان خروجی از راکتور توسط کربن دی اکسید ورودی به استریپر، استریپ می‌شود. سپس دارای دو جریان خروجی می‌باشد. یکی از جریان‌ات که حاوی ۱۵٪ کاربامات واکنش داده نشده است، به یک تجزیه کننده فشار پایین فرستاده می‌شود تا جریان دارای دما و فشار 1200°C و 300 KPa شود. جریان دیگر حاوی آمونیاک و کربن دی اکسید که در فشار پایین می‌باشند. در یک کندانسور فشار بالا همراه با گاز ناکارآمدی که از استریپر فشار بالا است و یک خط خوراک آمونیاک جدا شده ترکیب می‌شوند. جریان خروجی از کندانسور فشار بالا به راکتور بازمی‌گردد.

وجود استریپر فشار بالا دارای مزایای زیادی از جمله:

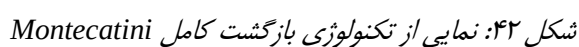
- آمونیوم کاربامات بدون برگشت می‌تواند در فشار سنتز بازیابی شود. بنابراین برای بازیابی کربامات دیگر آب اضافی لازم نیست.

¹ Liquid recycle process

- از آنجا که می‌توان راندمان ایتیریپر حدوداً ۸۰٪ می‌باشد، دیگر نیازی به بخش چرخش فشار متوسط (medium pressure) recirculation section نیست.
 - با چگالش گازهای استریپ در فشار بالا، کاربامات کاندنس شده در فشار کم بخار تولید می‌شود که در قسمت‌های پایین دست مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این میزان بخار مصرفی کمتری مورد نیاز است و انرژی کمتری هم صرف می‌شود.
- در این طرح میزان مصرف آمونیاک و کربن دی اکسید برای تولید یک متریک تن اوره، به ترتیب ۰,۵۷ Mton و ۰,۷۵۵ Mton می‌باشد [۱۱۱]، [۱۱۰].

شکل ۴۱: نمایی از: تکنولوژی دفع CO2/استامی کربن

در این فرایند آمونیاک مایع و کربن دی اکسید پیش گرم شده را تا فشار $20,2 \text{ MPa}$ فشرده می کنند و در دمای عملیاتی $195,0^\circ \text{C}$ وارد راکتور می شود. نسبت مولی در راکتور برای $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ ، $3,5:1$ و $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ ، $0,6:1$ می باشد. پساب خروجی از راکتور شامل اوره، آمونیاک اضافی، آمونیوم کاربامات، و آب می باشد که وارد اولین مرحله تجزیه کننده می شود. (دما و فشار $185,0^\circ \text{C}$ و $8,1 \text{ MPa}$) در این بخش بیشترین میزان آمونیاک همراه با محصولات کاربامات خارج می شود. این جریان همراه با 20 الی 30% از جریان کربن دی اکسید خوراک به اولین کندانسور کاربامات وارد می شود. (دما و فشار 145°C و $8,1 \text{ MPa}$) خروجی از اولین کندانسور کاربامات پس از عبور از یک کندانسور کمکی در همان فشار اما در دمای $115,0^\circ \text{C}$ عملیات کندانسور به طور کامل انجام می شود. سپس گاز خروجی از این واحد برای از بین بردن آمونیاکها شسته می شود. سپس جریان مایع آن به راکتور باز می گردد. از طرفی جریان مایع دیگری که از اولین مرحله تجزیه کننده خارج می شود، به مرحله دوم میرود که در همان دما ولی در فشار $1,2 \text{ MPa}$ است. و سپس به آخرین مرحله فرستاده می شود. پساب گازی که از مرحله دوم و سوم خارج شده در کندانسور کاربامات سوم و چهارم، کندانس می شود. سپس جریان گازی که با پساب مایع از هر دو واحد شستشو و کاربامات مایع به کندانسور اولیه فرستاده می شود. از کندانسور چهارم جریان آمونیاک از بخش تثبیت با آمونیوم کاربامات سرد شده شسته می شود. سپس پساب آن بعد از عبور از لوله شستشو به کندانسور سوم باز می گردد و خروجی از بخش سوم تجزیه کننده محلول اوره می باشد [۱۱۰].



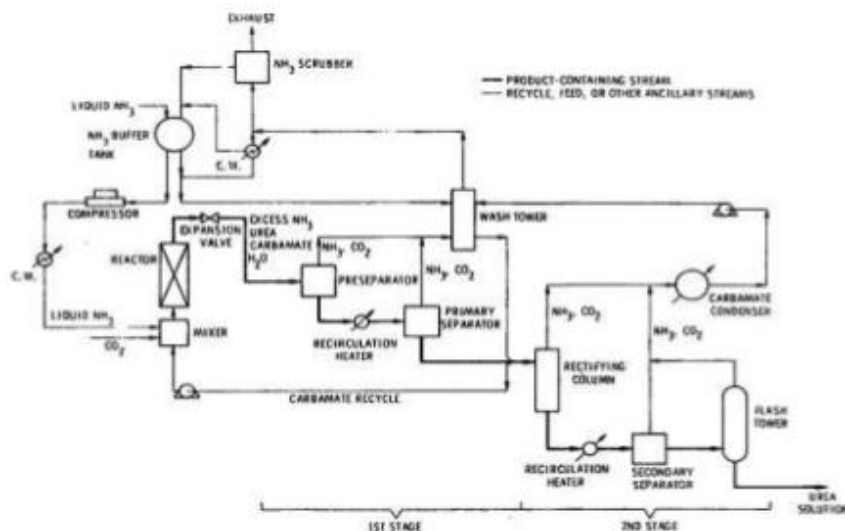
۴-۴-۷: فرایند بازگشتی گاز-مایع

The diagram illustrates the process flow of a urea plant. It features three main units: a REACTOR, a SEPARATOR, and a DECOMPOSER. The process begins with a FEED entering the REACTOR. The output of the REACTOR goes to the SEPARATOR. The SEPARATOR has two outputs: one goes to the DECOMPOSER, and the other goes to the NH₃ RECYCLE, which loops back to the REACTOR. The DECOMPOSER has two outputs: one goes to the CARBAMATE RECYCLE, which loops back to the REACTOR, and the other goes to the UREA SOLUTION output.

شکل ۴۳: نمایی از فرایند بازگشت گاز- مایع

۷-۴-۴-۱: فرایند بازگشت کامل Stamicarbon

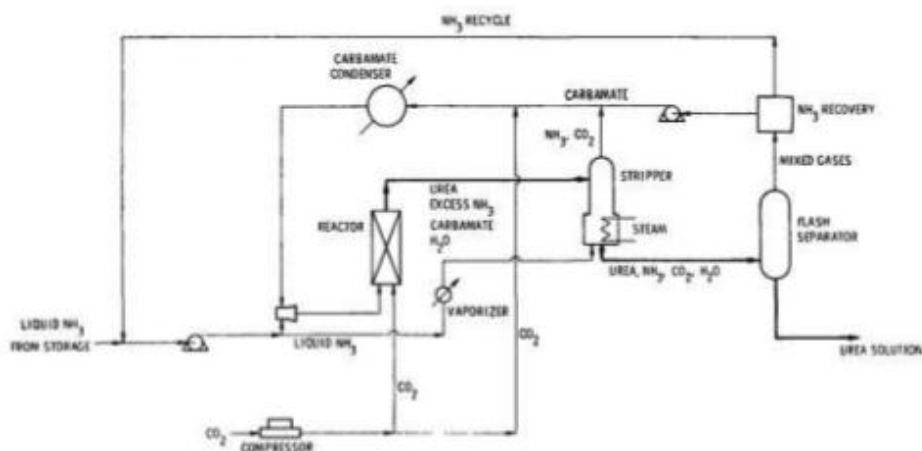
شکل ان در زیر آمده است. واکنش در فشار ۲۰،۲ MPa و در دمای ۱۷۰-۱۹۰ °C اتفاق می‌افتد. پساب راکتور قبل از آنکه وارد پیش جداکننده شود، دارای فشار ۵۰۵ KPa می‌باشد. جریان مایع که در پیش جداکننده تشکیل شده به مراحل جداسازی اضافی می‌رود. انواع آمونیاک کربن دی اکسید کندانس شده و کاربامات تشکیل شده به راکتور باز می‌گردد. همچنین یک اسکرابر مرطوب برای بازیابی آمونیاک برای بازگشت در این فرایند تعبیه شده است [۱۱۰].



شکل ۴۴: نمایی از فرایند بازگشت کامل Stamicarbon

۷-۴-۴-۲: فرایند دفع آمونیاک SNAM PROETTI

این فرایند همانطور که در شکل آن نیز مشاهده می‌کنید، همانند فرایند دفع کربن دی اکسید استامی کربن می‌باشد. اما در این فرایند دفع آمونیاک نسبت به کربن دی اکسید انجام می‌شود. فرایند می‌تواند در دو فشار متفاوت کار کند: 13 MPa به 16 MPa ، و یا $20,2 \text{ MPa}$ به 25 MPa . در دمای عملیاتی 180 به 190°C با نسبت $3,5$ به 1 می‌باشد. خروجی راکتور وارد یک استریپر با دما و فشار 160 به 200°C و 10 به 15 MPa می‌شود. بیشتر آمونیاک و کربن دی اکسید در این بخش حذف می‌شود و مقدار کمی از آن همراه با اوره و آب در جداکننده ناگهانی حذف می‌شود. جریان بالایی هر دوی آنها جمع اوری و کاربامات بازگردانده می‌شود. همچنین آمونیاک اضافی نیز برگردانده می‌شود. ویژگی منحصر به فرد این فرایند، دفع کاربامات و آمونیاک می‌باشد که به راکتور فرستاده می‌شود. افت فشار در دفع کاربامات 41 MPa است که اعمال یک نیروی محرک الزامی است [۱۱۰].



شکل ۴۵: فرایند دفع آمونیاک SNAM PROETTI

۷-۵: آروماتیکها

یک مجموعه آروماتیک ترکیبی از واحدهای فرایندی است که می‌تواند نفتا، بنزین پیرولیز را به واسطه های بنزن، تولوئن و زایلین تبدیل کند. بنزن یک جزء اصلی در ساختمان پتروشیمی محسوب می‌شود، چرا که در تولید بیش از ۲۵۰ محصول مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله مهمترین مشتقات آن می‌توان به سیکلوهگزان، اتیل بنزن، و کومن اشاره کرد. محصول زایلین نیز دارای چهار ایزومر با نام های پارا زایلین، ارتوزایلین، متازایلین و اتیل زایلین می‌باشد. مهمترین ایزومر آن پارا زایلین می‌باشد که بخش عمده ای از آن به طور انحصاری برای تولید الیاف پلی استر، و رزینها مورد استفاده قرار می‌گیرد. بخش کمی از تولوئن نیز برای حلالها و مشتقات استفاده می‌شود اما بخش عمده ای از مصرف آن برای تولید بنزن و زایلین می‌باشد. ساده ترین آروماتیک می‌تواند فقط شامل بنزن، تولوئن و مخلوط زایلین باشد، و عمده واحدهایی را هم که تشکیل می‌دهد شامل، هیدروتربیتینگ نفتا برای از بین بردن گوگرد و ازت، کاتالیست ریفرمینگ برای تولید آروماتیک از نفتا، و در نهایت استخراج آروماتیک برای استخراج^۱ BTX. قابل ذکر است که برخی از مجتمع‌های پتروشیمی در جهان، علاوه بر واحدهای اصلی ذکر شده واحدهایی برای تولید پارازایلین و ارتوزایلین دارند. حتی برخی از آنها شامل واحدی مهم برای استخراج پارازایلین از دیگر ایزومرهای زایلین می‌باشد. با توجه به خوراک ورودی طرح فرایند تولید آن می‌تواند تنظیم شود [۱۱۲].

۷-۵-۱: فرایند پلت فرمینگ^۲ CCR^۳

این فرایند امروزه در سراسر جهان مورد استفاده قرار می‌گیرد. این تکنولوژی آروماتیکها را از مواد اولیه نفتنها و پارافینها تولید می‌کند. چهار واکنش عمده در راکتورها برای تولید محصولات مورد نظر رخ می‌دهد: dehydrocyclization پارافین ها به حلقه های ۵ عضوی و ایزومرهایسیون حلقه های ۵ عضوی به ۶ عضوی، هیدروژن زدایی حلقه های ۶ عضوی به آروماتیکها. هیدروکراکینگ هیدروکربن های بزرگ به هیدروکربن های کوچکتر [۱۱۲].

این فرایند به طور کلی همانطور که در شکل نیز نشان داده شده است، خوراک نفتایی که تصفیه هیدروژنی شده^۴ است، با بازیافت گاز هیدروژن و گرما مبادله شده در پساب راکتور ترکیب شده و خوراک ترکیبی در دمای واکنش در هیتر جمع شده و به بخش راکتور ارسال می‌شود. به طور معمول چهار راکتور جریان شعاعی آدیاباتیک در یک دسته عمودی قرار گرفته اند. کاتالیزور به صورت عمودی از طریق دسته پایین می‌رود، در حالی که بار به صورت شعاعی در بسترهای کاتالیزور حلقوی جریان می‌یابد. واکنش‌های غالب گرماگیر هستند، بنابراین هر راکتور برای گرم کردن بار در دمای واکنش از یک interheater استفاده می‌شود. از گازهای دودکش از هیترهای آتش^۵ معمولاً برای تولید بخار با فشار بالا استفاده می‌شود. پساب خروجی از آخرین راکتور، در برابر خوراک ترکیبی تبادل گرما کرده، خنک شده، و سپس در یک جداکننده به بخار و محصولات مایع تقسیم می‌شود. فاز بخار سرشار از گاز هیدروژن است. بخشی از گاز، فشرده شده و به راکتورها بازیافت می‌شوند. گاز خالص غنی از هیدروژن به همراه فاز مایع جداکننده به قسمت بازیابی محصول فشرده می‌شود. در این بخش می‌توان مهندسی و بهینه سازی کرد تا فرایند بتواند عملکرد لازم را ارائه دهد. محصول مایع از بخش بازیابی به یک تثبیت کننده ارسال می‌شود تا ترکیبات اشباع شده سبک از محصول اصلاح شده غنی از آروماتیک خارج شود. با گذشت زمان، کک در شرایط واکنش بر روی کاتالیزور Platforming شکل می‌گیرد. یک کاتالیزور که می‌توان گفت تا حدودی غیرفعال شده به طور مداوم از پایین دسته راکتور خارج می‌شود و به بخش احیای CCR منتقل می‌شود. کاتالیزور از طریق احیاکننده به سمت پایین جریان می‌یابد، جایی که کربن جمع شده در آن سوخته و سطح رطوبت تنظیم می‌شود. کاتالیزور احیاشده با هیدروژن

^۱ Benzene, Toluene, xylene

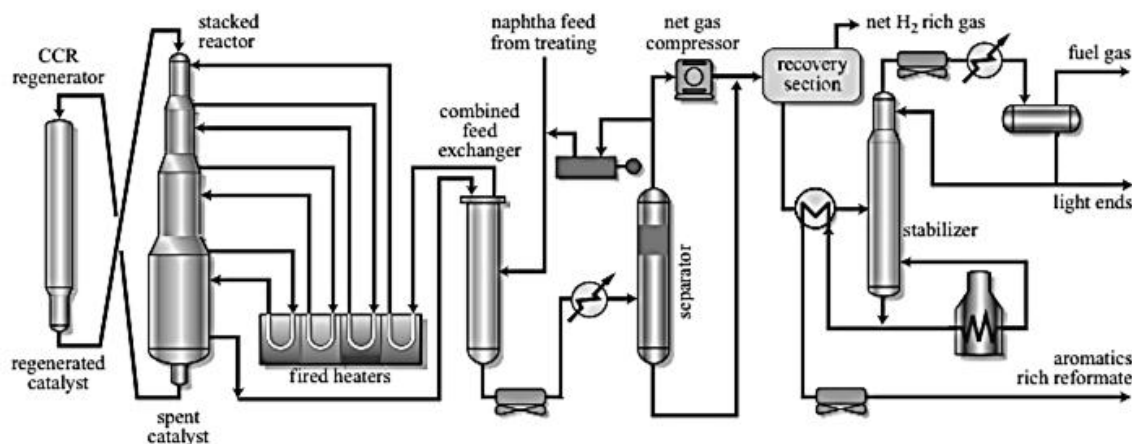
^۲ یک نوع کاتالیست ریفرمینگ

^۳ Continuous Catalytic Reformer

^۴ Hydrotreated naphtha

^۵ fired heater

به بالای دسته راکتور میرود. از آنجا که بخش های راکتور و احیاکننده جدا هستند ، هر کدام می توانند در شرایط بهینه خود کار کنند. علاوه بر این ، بخش احیاکننده می تواند بطور موقت خاموش باشد، بدون آنکه روی عملکرد راکتور و بخش های بازیابی محصول تأثیر بگذارد [۱۱۲].



شکل ۴۶: نمای جریان تولید آروماتیک به روش پلت فرمینگ CCR

۷-۵-۲: فرایند Cyclar

این فرایند در یک عمل واحد، LPG را مستقیماً به محصول آروماتیک مایع تبدیل می کند. UOP ، با همکاری مشترک با یک شرکت دیگر ، فرایند Cyclar را توسعه داده و استفاده از LPG را به تولید آروماتیک های پتروشیمی با ارزش بالا گسترش داده است. LPG عمدتاً شامل بخشی پروپان و بوتان است که از میادین گازی و نفتی و عملیات پالایش مواد نفتی بازیافت می شود. مقدار نسبتاً کم و فراوانی LPG آن را به عنوان یک ماده اولیه ایده آل برای کاربردهای پتروشیمی تبدیل می کند. بنزن ، تولوئن ، و زایلن ها در درجه اول از طریق کاتالیست ریفرمینگ مواد نفتی نفتا تولید می شوند. اما با این حال ، تقاضای نفتا برای تولید بنزین و محصولات پتروشیمی بسیار بالا می باشد و انتظار می رود با کم شدن عرضه آن، ارزش نفتا افزایش یابد. به همین جهت، فرایند Cyclar توانایی منحصر به فردی برای تولید BTX با درجه پتروشیمی از مواد اولیه کم ارزش را دارد. بهتر است تا واکنش به عنوان dehydrocyclodimerization توصیف شود. در دماهای بالاتر از ۴۲۵ °C از نظر ترمودینامیکی مورد استفاده قرار می گیرد. هیدروژن زدایی پارافین های سبک (پروپان و بوتانها) به الفین ، مرحله محدود کننده سرعت است. پس از تشکیل ، الفین های بسیار واکنش پذیر، الیگومریزه می شوند تا واسطه های بزرگتر تشکیل شوند ، که سپس به سرعت به سمت نفتن ها حلقوی می شوند. این واکنش ها، هیدروژن زدایی ، الیگومریزه کردن و حلقوی سازی، همه اسید کاتالیز می شوند. مرحله واکنش نهایی، هیدروژن زدایی نفتن ها به مواد آروماتیک مربوط به آنها است. این واکنش در شرایط عملیاتی فرایند Cyclar بسیار مورد دلخواه است، در نتیجه تبدیل کامل از نفتن ها صورت می گیرد. واسطه ها همچنین می توانند برای ایجاد متان و اتان یک واکنش جانبی هیدروکراکینگ ایجاد کنند که در نتیجه باعث از دست دادن بازده می شود. پارافین های سنگین تر مانند پنتان ها نیز می توانند در خوراک وجود داشته باشند. اولفین ها و پنتان ها تقریباً در واحد Cyclar تبدیل می شوند ، اما این واحد برای رسیدگی به آنها باید طراحی شود ، زیرا در نتیجه میزان کک کاتالیزور بالاتر از مواد اولیه خوراکی بوتان و پروپان حاصل می شود. اگرچه توالی واکنش شامل مراحل گرماده می باشد، اما برتری واکنش های هیدروژن زدایی منجر به یک واکنش کلی بسیار گرماگیر می شود. فرایند Cyclar به سه بخش اصلی تقسیم می شود:

بخش راکتور شامل یک دسته راکتور جریان شعاعی ، مبدل خوراک ترکیبی ، هیتر شارژی و هیترهای داخلی^۱ می باشد.

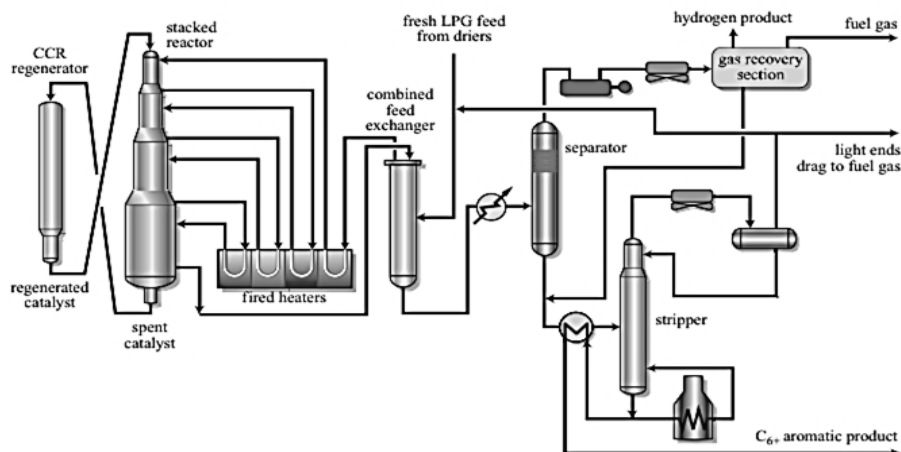
¹ interheater

بخش احیاکننده CCR شامل یک دسته احیاکننده و سیستم انتقال کاتالیزور است.

بخش بازیابی محصول شامل جداکننده محصول، کمپرسور، استریپر و تجهیزات بازیابی گاز است [۱۱۲].

طرح جریان شبیه به فرایند پلت فرمینگ CCR است که به طور گسترده در سراسر جهان برای ریفرمینگ نفتا مورد استفاده قرار می‌گیرد. خوراک تازه و بازیافت شده با هم ترکیب می‌شوند و با پساب راکتور در تبادل گرمایی قرار می‌گیرند. خوراک ترکیبی سپس به بخش راکتور ارسال می‌شود. چهار راکتور جریان شعاعی آدیاباتیک، در یک یا چند دسته عمودی چیده شده‌اند. جریان کاتالیزور توسط تیرو جاذبه پایین می‌آید، در حالی که بار به صورت شعاعی در بستر حلقوی کاتالیزور جریان می‌یابد. در بین هر راکتور، بار به دمای واکنش توسط یک هیتر داخلی دوباره گرم می‌شود. پساب حاصل از آخرین راکتور در جداکننده به بخار و محصولات مایع تقسیم می‌شود، و سپس مایع به استریپر فرستاده می‌شود تا ترکیبات اشباع شده سبک از محصول آروماتیک C_6 خارج می‌شود. بخار خروجی از جداکننده، فشرده شده و به یک بخش بازیابی گاز، که به طور معمول یک واحد کرایونیک می‌باشد، برای جداسازی به یک جریان محصول ۹۵٪ هیدروژن خالص، یک جریان سوخت از ترکیبات اشباع سبک و یک جریان بازیافت از LPG تبدیل نشده ارسال می‌شود. با گذشت زمان، کک در شرایط واکنش بر روی کاتالیزور Cyclar شکل می‌گیرد. کاتالیزور تا حدودی غیرفعال شده به طور مداوم از پایین دسته راکتور خارج می‌شود و برای بازسازی به احیاکننده CCR منتقل می‌شود. کاتالیزور از طریق احیاکننده جایی که کربن جمع شده در آن سوخته است، جریان می‌یابد. سپس کاتالیزور احیا شده با هیدروژن به بالای دسته راکتور می‌رود. از آنجا که بخش‌های راکتور و احیا کننده جدا هستند، هر کدام می‌توانند در شرایط بهینه خود کار کنند. علاوه بر این، بخش احیاکننده می‌تواند بطور موقت خاموش شود بدون اینکه روی عملکرد راکتور و بخش‌های بازیابی محصول تأثیر بگذارد [۱۱۲]. متغیرهای اصلی عملکرد فرایند Cyclar، دما، سرعت فضا، فشار و ترکیب مواد اولیه هستند. درجه حرارت باید به اندازه کافی بالا باشد تا از تبدیل تقریباً کامل واسطه‌های واکنش به منظور تولید یک محصول مایع که اساساً عاری از ناخالصی‌های غیر آروماتیک باشد اطمینان حاصل کند، اما به اندازه کافی نیز باید کم باشد تا ایجاد واکنش‌های حرارتی غیر انتخابی را به حداقل برساند. سرعت فضا با تبدیل در این محدوده دما بهینه می‌شود تا بازده محصول بالایی را با حداقل هزینه عملیاتی بدست آورد. فشار واکنش تأثیر زیادی در عملکرد فرایند دارد. UOP در حال حاضر دو طرح فرایند Cyclar جایگزین ارائه می‌دهد:

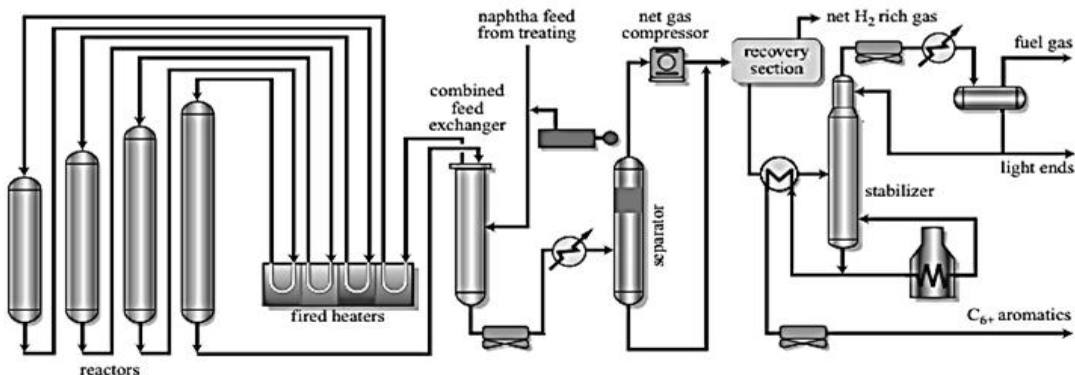
طراحی فشار کم در جایی که حداکثر عملکرد آروماتیک مورد نظر باشد، توصیه می‌شود. طراحی فشار بالا فقط به نیمی از کاتالیزور نیاز دارد و در جایی که حداقل هزینه‌های سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری ملاحظات برجسته باشد، توصیه می‌شود [۱۱۲].



شکل ۴۷: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش Cyclar

۳-۵-۷: فرایند پلت فرمینگ RZ

فرایند پلت فرمینگ RZ یک سیستم بستر ثابت است که برای استفاده در تأسیسات تولید آروماتیک مناسب است، به خصوص برای تولیدکنندگان که به مقادیر زیادی بنزن احتیاج دارند. فرایند پلت فرمینگ RZ از کاتالیزور RZ-100 استفاده می‌کند. کاتالیزور RZ-100 با توجه به توانایی خود در تبدیل سخت‌ترین اجزای خوراک (پارافین‌های C6 و C7) به آروماتیک، یک قدم بزرگتر از فناوری کاتالیزور ریفرمینگ متعارف را نشان می‌دهد. این فرایند در درجه اول برای موقعیت‌هایی مورد استفاده قرار می‌گیرد که بازده بیشتر آروماتیک، BT (بنزن تولوئن) و هیدروژن مورد نظر باشد. تولید بنزن به ویژه از عملکرد انتخابی کاتالیزور RZ-100 بسیار سودمند می‌باشد. توانایی دیگر این فرایند در بکارگیری خوراک‌های پارافینی و انعطاف‌پذیری آن در فرایند مستقیم اجزای نفتا، گزینه‌های بسیاری را برای بهبود تولید آروماتیک و تهیه هیدروژن مورد نیاز، چه در واحدهای جدید و چه در امکانات آروماتیک فراهم می‌کند. فرایند پلت فرمینگ به گونه‌ای طراحی شده است که می‌تواند پارافین‌ها و نفتن‌ها را با استفاده از هر چه کوچکتر بازشدن حلقه یا کراکینگ به آروماتیک تبدیل کند. اگرچه کاتالیزور RZ-100 از بسیاری جهات با کاتالیزورهای ریفرمینگ متعارف مشابه است، اما در تولید آروماتیک‌های سبک - بنزن و تولوئن تفاوت زیادی دارد. انتخاب کاتالیزور ریفرمینگ متعارف برای بنزن و تولوئن به طور قابل توجهی پایین‌تر از آروماتیک‌های C8 است. با این مقایسه، انتخاب کاتالیزور RZ-100 برای آروماتیک‌های سبک بسیار بهبود یافته است. پیکربندی واحد پلت فرمینگ RZ مشابه سایر واحدهای بستر ثابت می‌باشد. خوراک تصفیه شده نفتا با گاز هیدروژن بازیافت شده ترکیب می‌شود و با پساب راکتور در تبادل گرمایی قرار می‌گیرد. خوراک ترکیبی سپس به بخش راکتور ارسال می‌شود. راکتورهای جریان شعاعی در یک الگوی پهلوی به پهلوی قرار دارند. واکنش‌های غالب گرماگیر هستند، بنابراین از هر راکتور برای گرم کردن بار در دمای واکنش از یک هیتر داخلی استفاده می‌شود. گازهای دودکش از هیترهای آتش معمولاً برای تولید بخار با فشار بالا استفاده می‌شوند، اما گزینه‌های دیگر برای اتلاف گرما نیز در دسترس است. پساب حاصل از آخرین راکتور با خوراک ترکیبی در تبادل گرمایی قرار می‌گیرد و خنک می‌شود. در یک جداکننده به بخار و محصولات مایع تقسیم می‌شود. فاز بخار سرشار از گاز هیدروژن است و بخشی از گاز فشرده شده و به راکتورها بازیافت می‌شوند. گاز غنی از هیدروژن خالص با فاز مایع جداکننده به قسمت بازیابی محصول فشرده شده و وارد می‌شود. در این بخش می‌توان مهندسی و بهینه‌سازی کرد تا عملکرد مورد نیاز خاص را ارائه داد. محصول مایع از بخش بازیابی به یک تثبیت کننده ارسال می‌شود تا ترکیبات اشباع شده سبک از محصول آروماتیک C6 خارج شود. کاتالیزورها با گذشت زمان در شرایط واکنش غیرفعال می‌شوند. طول چرخه معمولی آنها هشت تا دوازده ماه است. تأسیسات احیاکننده برای جوان سازی کاتالیزور RZ-100 در دسترس است [۱۱۲].



شکل ۴۸: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش پلت فرمینگ RZ

¹ Side by side

۴-۵-۷: فرایند Parex

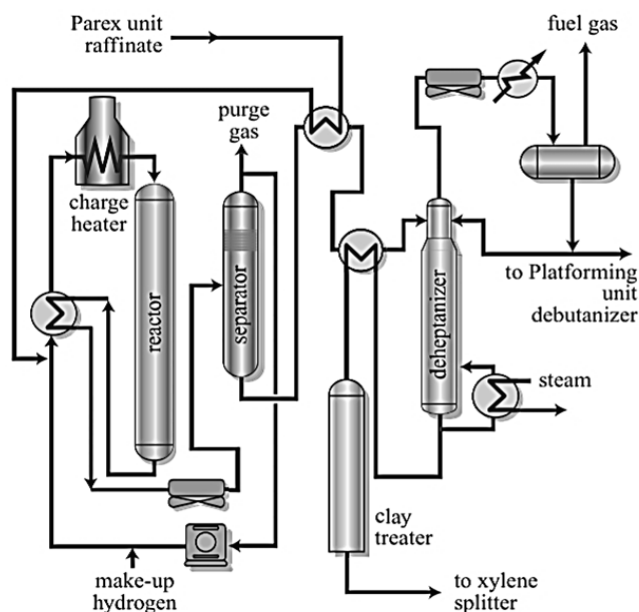
این فرایند یک روش جداسازی برای بازیابی پارا زایلین از زایلنهای مختلط است که خلوص بالای محصول، بازیابی بالا محصول، راندمان بالای جریان و افزایش عمر جاذب را ارائه می‌دهد. "زایلین مخلوط" به ترکیبی از ایزومرهای آروماتیک C8 اشاره دارد که شامل اتیل بنزن، پارا زایلین، متا زایلین و ارتو زایلین است. جوش این ایزومرها آنقدر به هم نزدیک می‌باشد که جدا کردن آنها توسط تقطیر معمولی عملی نیست. فرایند Parex، وسیله‌ای کارآمد برای بازیابی پارا زایلین با استفاده از یک جاذب زئولیت جامد که برای پارا زیلین انتخابی است فراهم می‌کند. بر خلاف کروماتوگرافی دسته‌ای معمولی، فرایند Parex یک بستر متحرک از جاذب را با جریان مخالف با یک منبع تغذیه مایع بر روی جاذب شبیه سازی می‌کند. خوراک و محصولات به طور مداوم و با ترکیب تقریباً ثابت، بستر جاذب را وارد و خارج می‌کنند. این تکنیک جداسازی بستر متحرک-شبیه ساز^۱ نامی ده می‌شود. در یک مجموعه آروماتیک، واحد Parex در پایین دست ستون زایلین قرار دارد و با یک واحد Isomar یکپارچه شده است. خوراک ستون زایلینها شامل محصول آروماتیک C8 از یک واحد پلت فرمینگ CCR و زایلین های تولید شده در یک واحد Tatoray می‌باشد. اجزای C8 از بالای ستون زایلینها به واحد Parex تغذیه می‌شود، جایی که پارا زایلین با خلوص بالا در استخراج بازیابی می‌شود. رافینیت واحد Parex به واحد Isomar ارسال می‌شود، جایی که سایر ایزومرهای آروماتیک C8 به پارا زایلین اضافی تبدیل می‌شوند و دوباره به ستون زایلین بازیافت می‌شوند. پارا زایلین با خلوص بالا که در فرایند Parex بازیافت می‌شود، برای تولید الیف پلی استر، رزین و فیلمها استفاده می‌شود. پارا زیلین به ترفتالات اسید (TPA) یا دی متیل ترفتالات (DMT) تبدیل می‌شود، که پس از آن با اتیلن گلیکول واکنش داده می‌شوند تا پلی اتیلن ترفتالات (PET) تشکیل شود که این ماده اولیه برای اکثر پلی استرها است. جداسازی در اتاقهای جاذب صورت می‌گیرد. هر محفظه جاذب به تعدادی از بسترهای جاذب تقسیم می‌شود. هر بستر جاذب از زیر توسط بخش داخلی یا شبکه های تخصصی پشتیبانی می‌شود که برای تولید توزیع بسیار کارآمد جریان طراحی شده اند. هر موتناژ داخلی توسط یک خط بستر به شیر دوار متصل می‌شود. بخش داخلی از هر بستر جاذب برای تزریق یا خارج کردن مایع از محفظه استفاده می‌شود، در حالی که همزمان مایع را از بستر بالا جمع کرده و توزیع مایعات روی بستر زیر را انجام می‌دهد. یک واحد معمولی Parex دارای ۲۴ بستر جاذب با ۲۶ مجموعه داخلی محفظه و ۲۴ خط بستر که بسترها را به شیر دوار متصل می‌کند. با توجه به ملاحظات ساخت و ساز عملی، اکثر واحدهای Parex از دو اتاق جذب به صورت سری با ۱۲ تخته در هر یک تشکیل شده اند. در هر زمان مشخص، تنها چهار خط بستر فعال هستند که جریانهای خالص را به داخل و خارج از محفظه جاذب منتقل می‌کنند. از شیر دوار برای تعویض دوره ای موقعیت های منبع تغذیه و خروج استفاده می‌شود زیرا برش عمودی ترکیب به سمت پایین محفظه حرکت می‌کند. یک پمپ، گردش مایع را از پایین اتاقک جاذب اول تا بالای اتاقک جاذب دوم تأمین می‌کند. پمپ دوم گردش را از قسمت پایین محفظه جاذب دوم تا بالای اتاقک جاذب اول تأمین می‌کند. به این ترتیب، دو اتاق جاذب به عنوان یک حلقه مداوم بسترهای جاذب عمل می‌کنند. عصاره رقیق برای جداسازی عصاره از دفع کننده به ستون استخراج ارسال می‌شود. خروجی بالا از ستون استخراج به ستون انتهایی ارسال می‌شود که در آن محصول کاملاً خالص پارا زایلین از هر گونه تولون موجود در خوراک جدا شده است. رافینیت رقیق شده از شیر دوار برای جداسازی رافینیت از محلول به ستون رافینیت ارسال می‌شود. خروجی از بالای ستون رافینیت حاوی اجزای استخراج نشده آروماتیک C8 است: اتیل بنزن، متا زایلین، ارتو زایلین و سایر مواد غیر آروماتیک که ممکن است در خوراک موجود باشد. سپس محصول رافینیت به واحد Isomar ارسال می‌شود که پارا زایلین اضافی تشکیل شده و سپس به واحد Parex بازیافت می‌شود. مواد دافعه از پایین ستون های استخراج و رافینیت دوباره از طریق شیر دوار به محفظه های جاذب بازیابی می‌شود [۱۱۲].

¹ simulating-moving-bed separation

۷-۵-۵: فرایند Isomar

فرایند Isomar برای به حداکثر رساندن بازیابی ایزومر خاص زایلن از مخلوط ایزومرهای آروماتیک C8 استفاده می‌شود. فرایند Isomar اغلب برای بازیابی پارا زایلن اعمال می‌شود، اما همچنین می‌تواند برای به حداکثر رساندن بازیابی ارتوزایلن یا متازایلن استفاده شود. در مورد بازیابی پارازایلن، یک خوراک زایلن مخلوط به یک واحد فرایند Parex که در آن ایزومر پارا-زایلن ترجیحاً استخراج می‌شود، بارگیری می‌شود. رافینیت از واحد Parex که تقریباً کاملاً از پارازایلین تخلیه شده است، به واحد Isomar ارسال می‌شود. واحد Isomar توزیع مجدد ایزومرهای زایلن را دوباره برقرار می‌کند، در اصل پارازایلین اضافی را از اورتو و متازایلین باقیمانده جدا می‌کند. پسبب مجدداً از واحد Isomar برای بازیابی پارازایلین اضافی به واحد Parex بازیافت می‌شود. در این روش، اورتو- و متا زایلن ها و اتیل بنزن بازیافت می‌شوند تا منقرض شوند. بسته به نوع کاتالیزور، اتیل بنزن به زایلن یا بنزن تبدیل می‌شود. دو دسته گسترده ای از کاتالیزورهای ایزومریزاسیون زایلن وجود دارد: کاتالیزور ایزومریزاسیون اتیل بنزن (EB)، که اتیل بنزن را به زایلن مخلوط اضافی تبدیل می‌کند، و کاتالیزورهای دی آلکیلایسیون اتیل بنزن، که اتیل بنزن را به یک محصول با ارزش بنزن تبدیل می‌کند [۱۱۲].

UOP در حال حاضر کاتالیزور ایزومریزاسیون I-400 EB و کاتالیزور دی آلکیلایسیون I-300 EB را ارائه می‌دهد. انتخاب کاتالیزور ایزومریزاسیون بستگی به پیکربندی مجموعه آروماتیک ها، ترکیب خوراک ها دارد. کاتالیزور I-400 معمولاً زمانی انتخاب می‌شود که هدف اصلی این مجتمع تولید حداکثر پارازایلین باشد. واحد Isomar همی‌شه با یک واحد بازیابی برای یک یا بیشتر از ایزومرهای زایلن ترکیب می‌شود. معمولاً برای بازیابی پارازایلین با یک واحد Parex ترکیب می‌شود. در شکل زیر طرح جریان Parex-Isomar را مشاهده می‌کنید. زایلنهای مخلوط تازه به ستون زایلن تغذیه می‌شوند. سپس خروجی از بالای ستون زایلن به واحد Parex هدایت می‌شود که در آن پارازایلین ۹۹٫۹ درصد وزنی تولید می‌شود، و رافینیت از واحد Parex که حاوی کمتر از ۱ درصد وزنی پارازایلین است، به واحد Isomar ارسال می‌شود [۱۱۲].



شکل ۴۹: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش Isomar

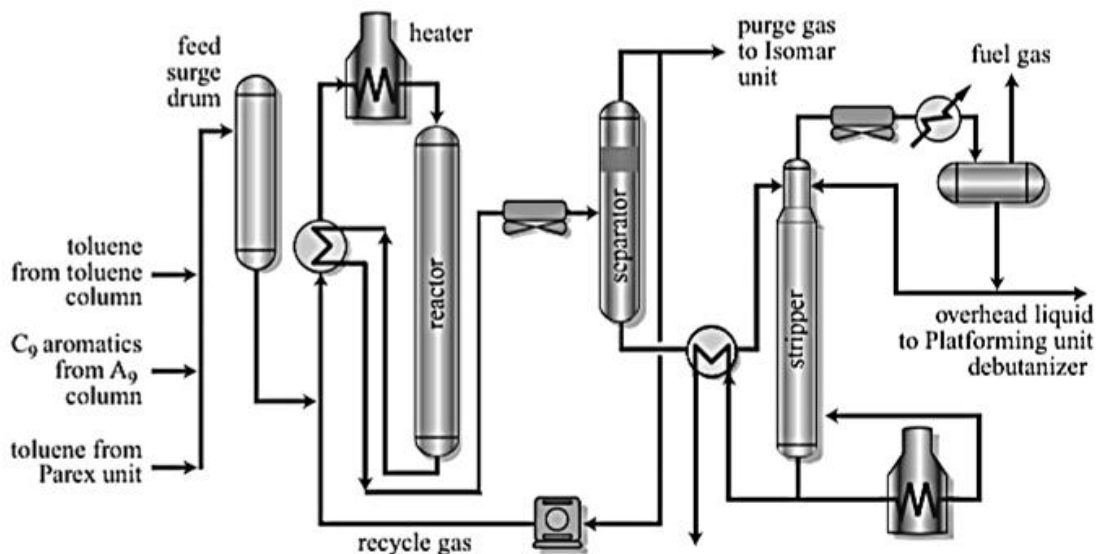
۷-۵-۶: فرایند Tatoray

فرایند Tatoray برای تبدیل انتخابی آروماتیک های تولوئن و A9 به بنزن و زایلن ها استفاده می‌شود. در یک مجموعه آروماتیک مدرن، این فرایند بین استخراج آروماتیک و بخش های بازیابی زایلن قرار گرفته است تولوئن استخراج شده به جای اینکه در مخزن

بنزین مخلوط شود یا برای مصارف حلال فروخته شود، به واحد فرایند Tatoray تغذیه می‌شود. برای به حداکثر رساندن تولید پارازایلن از این مجموعه، محصول جانبی A9 نیز می‌تواند به واحد فرایند Tatoray تغذیه شود. این تعادل شیمیایی را از تولید بنزن به تولید زایلنها تغییر می‌دهد. در سالهای اخیر، تقاضای پارازایلن از عرضه زایلن های مخلوط پیشی گرفته است و فرایند Tatoray یک روش ایده آل برای تولید زایلن های اضافی مخلوط از تولوئن و آروماتیک های سنگین فراهم می‌کند. ترکیب واحد فرایند Tatoray در یک مجموعه آروماتیک می‌تواند بیش از دو برابر عملکرد پارازایلن از یک ماده اولیه نفتا را فراهم کند. دو واکنش عمده در فرایند Tatoray: گسست ناهمگن یا تسهیم نامتناسب¹ و ترنس الکیلاسیون است. تبدیل تولوئن به بنزن و زایلن به گسست ناهمگن یا تسهیم نامتناسب تولوئن گفته می‌شود. ترنس الکیلاسیون تبدیل ترکیبی از تولوئن و A9 به زایلن است. این فرایند برای عملکرد در سطح بسیار بالاتر تبدیل در هر عبور نسبت به سایر فرایندهای گسست ناهمگن تولوئن طراحی شده است. با نسبت اولیه ۵۰:۵۰ ماده اولیه تولوئن و آروماتیک C9، تبدیل کلی تقریباً ۵۰٪ در هر عبور می‌باشد. این سطح تبدیل بالا، مقدار مواد تبدیل نشده را که باید از طریق بخش جزئی BT این مجموعه بازیافت شود به حداقل می‌رساند. یک جریان بازیافت کوچکتر، اندازه ستون های بنزن و تولوئن، اندازه واحد فرایند Tatoray و مصرف مطلوب همه این واحدها را به حداقل می‌رساند. واکنش های فرایند Tatoray در یک جو هیدروژن انجام می‌شود تا تشکیل کک روی کاتالیزور به حداقل برسد. از آنجا که تخریب ناچیز حلقه در فرایند Tatoray وجود دارد، مصرف هیدروژن بسیار کمی وجود دارد. از طرفی، گروه های متیل در شرایط واکنش بسیار پایدار هستند و بنابراین در اصل در واکنش حفظ می‌شوند. بنابراین بیشترین مصرف هیدروژن را می‌توان به کراکینگ ناخالصی های غیر آروماتیک موجود در خوراک به واحد Tatoray نسبت داد. در فرایند Tatoray از یک طرح جریان بسیار ساده متشکل از یک راکتور بستر ثابت و یک بخش جداسازی محصول استفاده می‌کند. خوراک تازه به واحد Tatoray با گاز قابل بازیافت غنی از هیدروژن ترکیب می‌شود، که از طریق مبدل با پساب راکتور گرم می‌شود. بخار خوراک گرم به راکتور می‌رود، در آنجا از روی تخت ثابت کاتالیزور به سمت پایین جریان پیدا می‌کند. پساب راکتور با خوراک ترکیبی در تبادل گرمایی قرار می‌گیرد و خنک می‌شود، سپس با گاز میکاپ مخلوط می‌شود تا مقدار کمی هیدروژن مصرف شده در راکتور جایگزین شود و سپس به جداکننده محصول ارسال می‌شود. گاز غنی از هیدروژن از قسمت بالای جداکننده جدا می‌شود و به راکتور بازیافت می‌شود. بخش کوچکی از گاز قابل بازیافت تصفیه می‌شود، تا ترکیبات سبک انباشته شده را از حلقه گاز بازیافت خارج کند. مایع از پایین جداکننده به یک استریپر ارسال می‌شود. خروجی C5 از بالای استریپر خنک می‌شود و محصولات گازی و مایع از هم جدا می‌شود. گاز خروجی از بالای استریپر به سیستم گاز سوخت² بیرون برده می‌شود. مایع خروجی از بالا به ستون debutanizer واحد پلت فرمینگ برگردانده می‌شود تا هر بنزنی در این جریان در واحد sulpholane (استخراج) بازیابی شود. فرآورده های بنزن و زایلن به همراه تولوئن واکنش داده نشده و A9 از پایین استریپر گرفته شده و دوباره بازیافت می‌شوند تا به بخش جزئی BT از مجموعه آروماتیک ها بازگردند [۱۱۲].

¹ disproportionation

² fuel gas

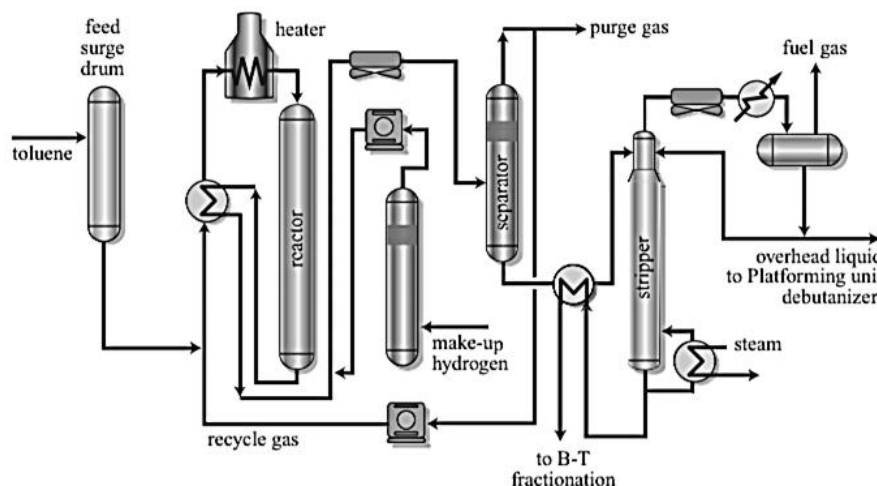


شکل ۵۰: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش Tatoray

۷-۵-۷: فرایند PX-Plus

فرایند PX-Plus به طور انتخابی باعث گسست ناهمگن تولوئن به بنزن و زایلین می‌شود. این فرایند به صورت انتخابی است و محصول دارای غلظت پارازایلین در کسری از زایلین حدود ۹۰٪ می‌باشد، که به طور قابل توجهی بالاتر از مقدار تعادل ۲۵٪ است که با استفاده از فناوری‌های ترنس آلکیلاسیون آروماتیک تولوئن و C9 مانند فرایند Tatoray حاصل می‌شود. فرایند PX-Plus روشی اقتصادی برای گسترش امکانات پارازایلین موجود فراهم می‌کند. افزایش غلظت پارازایلین در طرحهای مجموعه آروماتیک ها با افزودن واحد PX-Plus فواید قابل توجهی دارد. با افزایش غلظت پارازایلین خوراک می‌توان بهبودی حاصل از تبلور یک مرحله ای را از ۶۵٪ به بیش از ۸۰٪ افزایش داد. همچنین با توجه به شباهت دما و فشار عملیاتی با بسیاری از سیستم های راکتور پالایش و پتروشیمی، تجهیزات غیرفعال موجود، اغلب برای استفاده مجدد در واحد PX-Plus در نظر گرفته می‌شود. گسست ناهمگن تولوئن به بنزن و زایلین از طریق یک واسطه دو مولکولی حاصل می‌شود. هنگامی که واسطه دو مولکولی به بنزن و زایلین متلاشی شد، مقداری تغییر در گروههای متیل روی مولکول زایلین رخ می‌دهد. همچنین ساختار منافذ کاتالیزور اجازه می‌دهد تا بنزن و پارازایلین فرار کنند و در عین حال مانع از انتشار ارتو زایلین و متازایلین می‌شود. در واحد PX-Plus ابتدا خوراک تولوئن تازه با گاز بازیافت شده غنی از هیدروژن ترکیب می‌شود و در با تبادل گرما با پساب راکتور گرم می‌شود و سپس بسته به اندازه واحد، راکتور ممکن است از نوع جریان پایین^۱ یا شعاعی باشد. پساب حاصل از راکتور از طریق مبدل خنک می‌شود، متراکم می‌شود و برای جداکننده محصول ارسال می‌شود، جایی که بازیافت هیدروژن برداشته می‌شود. مایع جداکننده به ستون استریپر فرستاده می‌شود، که در آنجا محصول جانبی سبک از خروجی بالا خارج می‌شوند. جریان پایین استریپر به بخش بنزن و تولوئن فرستاده می‌شود. بنزن با خلوص بالا از بالا بازیابی می‌شود، و تولوئن بازیافت شده بازیابی می‌شود و به راکتور فرستاده می‌شود. پارا زایلین غلظت بالا ممکن است مستقیماً به یک کریستالیزاسیون تک مرحله ای تغذیه شود، یا ممکن است از طریق ستون زایلین بازگشتی به همراه زایلنهای تازه خوراکی، و ایزومرهای بازیافت به واحد Parex ارسال شود [۱۱۲].

¹ downflow



شکل ۵۱: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش PX-Plus

۸-۵-۷: فرایند TAC9

این فرایند برای تبدیل انتخابی آروماتیکیهای C9-C10 به زایلین مخلوط استفاده می‌شود. در یک مجموعه مدرن آروماتیک، فناوری‌های ترنس آلکیلاسیون مانند فرایندهای Tatoray و TAC9 بین استخراج یا شکش^۱ آروماتیک و بخش‌های بازیابی زایلین قرار می‌گیرد. آروماتیک‌های سنگین جزئی شده را می‌توان به جای اینکه در مخزن بنزین مخلوط کرده یا برای مصارف حلال فروخته شود، به واحد TAC9 تغذیه کرد. ترکیب فناوری ترنس آلکیلاسیون در یک مجموعه آروماتیک برای فرایند تولوئن و آروماتیک C9-C10 می‌تواند بیش از دو برابر بازده پارا زایلین حاصل از مواد اولیه نفتی را داشته باشد. فرایند TAC9 وسیله‌ای کارآمد تر برای به دست آوردن زایلینهای اضافی مخلوط از سنگین‌ترین بخش آروماتیک‌ها را فراهم می‌کند. فرایند TAC9 شامل انواع مختلفی از واکنش‌های آروماتیک C9-C10 است. شامل گسست ناهمگن (ترتیب مجدد گروه‌های آلکیل بین دو مولکول یکسان، مانند تولوئن) ، ترنس الکیلاسیون (انتقال گروه‌ها بین مولکول‌های مختلف) و دی الکیلاسیون (حذف کامل یا جزئی از یک گروه آلکیل) است. در فرایند TAC9، دی الکیلاسیون گروه‌های آلکیل به گونه‌ای اتفاق می‌افتد که گروه‌های متیل حفظ می‌شوند. ترکیبات درگیر در درجه اول ترکیبات آروماتیک آلکیل جایگزین یا آلکیل بنزن هستند. به عنوان مثال، گروه‌های اتیل درگیر در واکنش می‌توانند حداقل یک جایگزین اتیل مانند دی اتیل بنزن، متیل اتیل بنزن (اتیل تولوئن) یا دی متیل اتیل بنزن (اتیل زایلین) باشند. علاوه بر این، گروه‌های متیل درگیر می‌توانند از ترکیباتی باشند که آنها فقط جایگزین‌های متیل مانند تولوئن، زایلین یا تری متیل بنزن هستند. کاتالیزور بسیار فعال TAC9 تقریباً همه گروه‌های اتیل، پروپیل و بوتیل را در حلقه‌های آروماتیک به ترکیبات سبک منتقل می‌کند. گروه‌های متیل از طریق گسست ناهمگن و ترنس آلکیلاسیون واکنش داده می‌شوند. فرایند TAC9 از یک طرح جریان بسیار ساده، مشابه با طرح جریان برای فرایند Tatoray استفاده می‌کند. این فرایند شامل یک راکتور بستر ثابت و یک بخش جداسازی محصول است. خوراک تازه با مواد بازگشتی مخلوط شده و سپس به واحد TAC9 شارژ می‌شود. مواد خوراکی ابتدا با گاز قابل بازیافت غنی از هیدروژن ترکیب می‌شوند، که از طریق مبدل با پساب راکتور گرم می‌شوند و سپس به راکتور جریان می‌یابد، جایی که آن بر روی بستر ثابت کاتالیزور به سمت پایین جریان می‌یابد. پساب راکتور با خوراک ترکیبی تبادل گرمایی دارد، و سرد می‌شود، در یک کندانسور محصول خنک می‌شود و سپس در جداکننده محصول جمع می‌شود. گاز غنی از هیدروژن که از قسمت بالای جداکننده جدا می‌شود با هیدروژن میکاپ ترکیب شده و دوباره به راکتور بازیافت می‌شود. بخش کوچکی از گاز بازیافتی از حلقه گاز قابل بازیافت پاکسازی^۲ می‌شود. مایع از

¹ fractionation

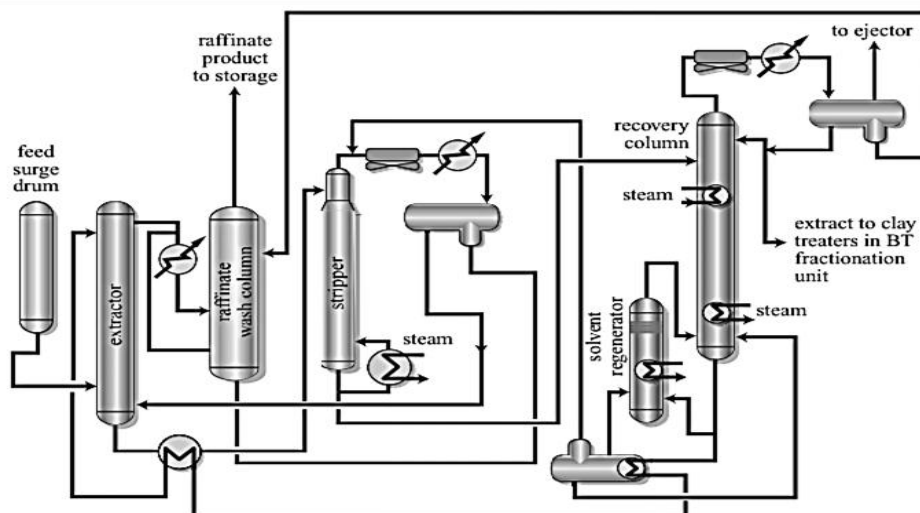
² purge

پایین جداکننده به ستون تثبیت کننده ارسال می‌شود. خروجی C5 از بالای تثبیت کننده خنک می‌شود و محصولات گازی و مایع از هم جدا می‌شود. گاز خروجی از بالای تثبیت کننده به سیستم گاز سوخت فرستاده می‌شود، و محصول TAC9 تثبیت شده به بخش شکنش محصول ارسال می‌شود. شرایط عملیاتی فرایند (دما و فشار) مشابه شرایط فرایند Tatoray است. تبدیل کلی نزدیک به ۵۰٪ است، و این می‌تواند برای استفاده مجدد از تجهیزات در شرایط بازسازی مناسب باشد [۱۱۲].

۹-۵-۷: فرایند sulpholane

فرایند sulpholane ترکیبی از استخراج مایع با تقطیر قابل استخراج برای بازیابی آروماتیک‌هایی با خلوص بالا از مخلوط‌های هیدروکربن، مانند نفتا ریفرم شده نفتی، بنزین پیرولیز یا Coke Oven Light Oil (COLO) است. آلاینده‌هایی که در بخش استخراج از بین بردن آنها دشوارترین است برای از بین بردنش در بخش تقطیر قابل استخراج ساده تر می‌باشد و برعکس است. این استفاده ترکیبی از تکنیک‌ها به واحدهای sulpholane اجازه می‌دهد تا مواد اولیه دامنه جوش بسیار وسیعتری را نسبت به زمانی که تنها با هر تکنیک ممکن است، پردازش کنند. یک واحد sulpholane را می‌توان برای بازیابی همزمان آروماتیک‌های C6-C9 با خلوص بالا استفاده کرد، که اجزای آروماتیک آن به صورت جداگانه در پایین دست بازیابی می‌شوند. اما به طور معمول، هنگامی که فقط بنزن یا تولوئن تولید می‌شود، واحد sulpholane را می‌توان فقط به عنوان یک واحد تقطیر قابل استخراج (ED) ساخته شود و استخراج کننده را برداشت، در نتیجه طرح را ساده می‌کند. فرایند sulpholane نام خود را از حلال مورد استفاده اش تتراهیدروتیوفن^۱،^۱دی اکسید یا "سولفولان" گرفته است. سولفولان کارآمدترین حلال موجود برای بازیابی آروماتیک است. اکثر واحدهای استخراج با گردش بیشتر و حلال بیشتر می‌توانند در خلوص بالا و بازیابی کار کنند. اما از آنجا که حلال سولفولان نسبت به سایر حلالهای استخراج تجاری، انتخاب و ظرفیت بیشتری برای آروماتیکها دارد، واحدهای سولفولان با کمترین نسبت حلال به خوراک در دسترس برای هر نوع ماده اولیه ریفرم شده فعالیت می‌کنند. بنابراین، یک واحد سولفولان نسبت به هر نوع واحد استخراج دیگر برای ساخت و بهره برداری ارزانتر است. یک واحد سولفولان معمولاً در یک مجموعه آروماتیک برای بازیابی محصولات بنزن با خلوص بالا و تولوئن از بخش بازتولید ترکیب می‌شود. در یک مجموعه آروماتیک مدرن و کاملاً یکپارچه، واحد سولفولان در پایین دست ستون اسپیلیتر قرار دارد. جزء C6-C7 از خروجی بالای اسپیلیتر به واحد سولفولان تغذیه می‌شود. آروماتیک استخراج شده از واحد سولفولان به عنوان خاک رس برای از بین بردن اثر الفینها مورد استفاده قرار می‌گیرد، و بنزن و محصولات تولوئن با شکنش ساده بازیابی می‌شوند. رافینیت از واحد سولفولان معمولاً درون استخر بنزین مخلوط می‌شود یا در حلال‌های آلیفاتیک استفاده می‌شود. بنزن باید همی‌شه با استخراج یا تقطیر قابل استخراج بازیابی شود تا مشخصات خلوص کاربردهای پتروشیمی را برآورده سازد. تولوئن باید برای استفاده مستقیم در کاربردهای پتروشیمی استخراج شود و معمولاً قبل از تغذیه در واحد دی‌آلکیلایسیون یا گسست ناهمگن برای تولید بنزن و زایلین اضافی استخراج می‌شود. واحدهای پلت فرمینگ CCR مدرن با چنان شدتی عمل می‌کنند که جزء C8 حاوی مقدار قابل توجهی ناخالصی‌های غیر آروماتیکی نیست و می‌تواند بدون استخراج مستقیماً به بخش بازیابی طرح زایلین ارسال شود. با این حال، جزء C8 جریانهای پیگاز و COLO حاوی مقادیر قابل توجهی ناخالصی‌های غیر آروماتیکی است و بنابراین باید قبل از بازیابی به عنوان زایلین‌های مخلوط در بازار یا برای بازیافت زایلین استخراج شود. همانطور که در شکل زیر نیز نشان داده شده، خوراک تازه وارد استخراج کننده می‌شود، و بطرف بالا، مخالف به جریان حلال حرکت می‌کند. از آنجا که خوراک از طریق استخراج کننده جریان می‌یابد، آروماتیک به صورت انتخابی در حلال حل می‌شود. یک جریان رافینیت نیز، که از نظر محتوای آروماتیک بسیار کم است، از بالای استخراج کننده خارج می‌شود. حلال غنی که پر از مواد آروماتیک می‌باشد، از قسمت پایین استخراج کننده خارج می‌شود و وارد استریپر می‌شود. اجزای غیر آروماتیک که دارای فراریتی بالاتر از بنزن هستند، با تقطیر قابل استخراج کاملاً از حلال جدا می‌شوند و به همراه مقدار کمی از آروماتیک‌ها از آن خارج می‌شوند. این جریان خروجی از بالا به استخراج کننده بازیافت می‌شود، که در آن ترکیبات سبک غیر آروماتیک، مواد غیر آروماتیک سنگین را از فاز حلال جابجا می‌کنند و از قسمت انتهایی استخراج می‌شوند. قسمتهای

زیرین از استریپر، که به طور قابل توجهی عاری از ناخالصی‌های غیر آروماتیک هست، به ستون بازیابی که در آن محصول آروماتیک از حلال جدا می‌شود، ارسال می‌شود. به دلیل تفاوت زیاد در نقطه جوش بین حلال سولفولان و سنگین ترین جزء آروماتیک، این جداسازی به راحتی و با حداقل انرژی انجام می‌شود. برای به حداقل رساندن دمای حلال، ستون بازیابی تحت خلاء کار می‌کند. حلال خالص شده از پایین ستون ریکاوری به استخراج کننده بازگردانده می‌شود. این استخراج به صورت سربار بازیابی می‌شود و برای بازیابی محصولات بنزن و تولوئن به ستون های تقطیر در پایین دست منتقل می‌شود. جریان رافینیت از قسمت بالای استخراج کننده خارج می‌شود و به ستون شستشوی رافینیت هدایت می‌شود. در ستون شستشو، رافینیت با آب در تماس قرار می‌گیرد، تا حلال محلول جدا شود. آب غنی از حلال با تبادل گرما با حلال در گردش گرم در استریپر آب تبخیر می‌شود و بعنوان بخاردهی در ستون ریکاوری مورد استفاده قرار می‌گیرد. حلال انباشته شده از قسمت پایین استریپر آب به ستون ریکاوری پمپ می‌شود. محصول رافینیت از بالای ستون شستشوی رافینیت خارج می‌شود. مقدار حلال سولفولان موجود در رافینات بسیار ناچیز و قابل چشم پوشی است. محصول رافینیت معمولاً برای مخلوط کردن بنزین یا کاربردهای حلال آلیفاتیک استفاده می‌شود. در شرایط عملیاتی عادی، حلال سولفولان فقط تحت تخریب اکسیداتیو جزئی قرار می‌گیرد. یک بخش احیای حلال کوچکی در طراحی واحد به عنوان حفاظتی در برابر احتمال نشت هوا به داخل دستگاه درج شده است. در حین کار طبیعی، یک جریان کوچک از حلال در گردش به طور مستقیم به سمت احیای حلال جهت حذف حلال اکسیده شده هدایت می‌شود. محصول استخراج شده از یک واحد سولفولان ممکن است حاوی مقدار کمی الفین و سایر ناخالصیها باشد که بر آزمایش رنگ شستشوی اسید محصولات نهایی بنزن و تولوئن تأثیر منفی می‌گذارد. برای از بین بردن این ناخالصی‌ها، ترکیب استخراج شده، قبل از شکش، توسط خاک رس تصفیه می‌شود. عملیات خاک رس در شرایط بسیار خفیف انجام می‌شود و میزان مصرف خاک رس حداقل است. سپس ترکیب استخراج شده تصفیه شده به بخش شکش آروماتیکها که در آن بنزن با خلوص بالا، تولوئن و گاهی اوقات زایلین مخلوط بازیابی می‌شود، هدایت می‌شود. طراحی بخش شکش آروماتیک بسته به نیاز فرایند خاص مشتری متفاوت است [۱۱۲].

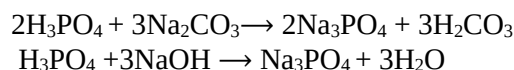


شکل ۵۲: نمای جریان کلی تولید آروماتیک به روش Sulpholante

۶-۷: تری سدیم پلی فسفات

می‌توان گفت سدیم فسفات یک نام کلی برای طیف گسترده ای از محصولات حاصل از واکنش اسید فسفریک با سدیم هیدروکسید یا سدیم کربنات می‌باشد. تری سدیم فسفات، به عنوان یک منبع قلیایی برای پاک کردن فلز، به عنوان یک بافر pH استاندارد و به عنوان یک ماده سفید کننده pH قلیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تری پلی فسفات سدیم نیز به عنوان یک تمیز کننده

فلز در محصولات تصفیه آب استفاده می‌شود. از این رو صنایعی که تولید کننده مهارکننده های خوردگی ، صنعت آبکاری ، آزمایشگاههای شیمیایی ، که امکان تولید محصولات دفع کننده فلزات را دارند، یا امکان تولید کننده عوامل تنظیم pH هستند و صنعت تولید کاغذ و خمیر کاغذ، از فسفاتهای سدیم در محصولات خود استفاده می‌کنند. در این قسمت توضیحاتی درباره فرایند کلی برای تولید سدیم فسفات از فرایند مرطوب اسید فسفریک ارائه شده است. مراحل فرایند برای سدیم فسفاتها به جز نسبت اسید فسفریک به خاکستر سودا در مرحله راکتور و نوع ، اندازه و ساخت تجهیزات تبلور و خشک کردن مشابه است. نمک فسفات سدیم توسط یک واکنش پایه اسید بین اسید فسفریک و هیدروکسید سدیم یا خاکستر سودا (کربنات سدیم) در یک راکتور تولید می‌شود. دو مورد از این نوع، Solutia Augusta و Solutia-Carondelet ، هیدروکسید پتاسیم و کلرید سدیم را به مخلوط واکنش اولیه اضافه می‌کنند. هیدروکسید پتاسیم برای تثبیت فرایند تبلور که بعداً در فرایند تولید اتفاق می افتد، اضافه می‌شود و کلرید سدیم به عنوان سفید کننده اضافه می‌شود [۱۱۳].

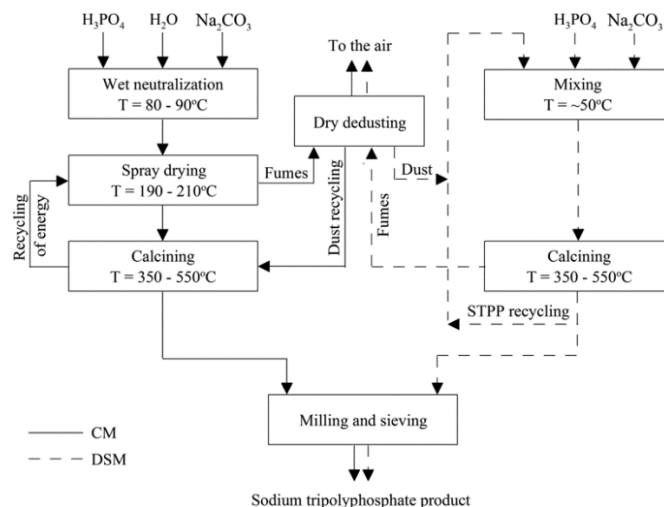


۷-۶-۱: روش اسپری کلاسیک

STPP با یک فرایند چند مرحله از دهیدراته کردن مخلوط فسفات معادل با نسبت $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ مولی از ۵:۳ بدست می‌آید. تولید شامل خنثی سازی اسید فسفریک (فرایند مرطوب) و گرمایش (فرایند خشک) است. در فرایند مرطوب ، اسید فسفریک (اسید فسفریک "استخراج حرارتی یا خالص") با مقدار هیدروکسید سدیم یا کربنات در مقدار لازم برای به دست آوردن محلول اورتوفسفاتها با نسبت مولار $3 \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$: ۵ خنثی می‌شود. محلول بدست آمده از طریق روش خشک کردن اسپری دچار کاهش آب می‌شود. در فرایند خشک ، مخلوط کم آب از فسفاتها در یک کوره دوار تنظیم می‌شود تا محصول نهایی تری پلی فسفات سدیم ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) به دست آید. این محصول تحت آسیاب ، غربال و بسته بندی قرار می‌گیرد. گاز احتراق حاصل از یک کوره دوار از فیلتر کیسه ای محکم عبور می‌کند و سپس در فرایند بازیافت می‌شود. روش اسپری کلاسیک برای خشک کردن به انرژی بیشتری نیاز دارد. مصرف انرژی بالا از ضرورت استفاده از اسید فسفریک رقیق در فرایند خنثی سازی ناشی می‌شود [۱۱۴].

۷-۶-۲: روش خشک و تک مرحله ای

اسید فسفریک غلیظ (۷۵٪ H_3PO_4) با کربنات سدیم خنثی می‌شود، سپس مقداری از محصول نهایی STPP بازیافت می‌شود و مخلوط به دست آمده خشک می‌شود، و در یک کوره دوار در یک عملیات فناوری تک مرحله ای قرار می‌گیرد. بازیافت STPP سرعت جریان محصول را بهبود می‌بخشد و در برابر جمع شدن پودر محافظت می‌کند ، همچنین حمل و نقل مخلوط را به یک کوره دوار تسهیل می‌کند ، این کوره جایی ست که ارتو فسفات ها به پیرو فسفات متراکم می‌شوند و به محصول نهایی تری دی فسفات سدیم تبدیل می‌شوند. روش خشک و تک مرحله ای ، که در آن عمل خشک کردن اسپری گران قیمت از بین رفته است ، ارزان تر از روش اسپری کلاسیک است [۱۱۴].



شکل ۵۳: روش خشک و تک مرحله ای برای تولید سدیم تری پلی فسفات

۳-۶-۷: روش تک مرحله ای خشک تولید تری پلی فسفات سدیم

پلی فسفاتهای متراکم معمولاً با استفاده از روشی چند مرحله ای تولید می شود که شامل خنثی سازی و هیدروژن زدایی دو مرحله ای است. مرحله اول تولید سدیم تری پلی سولفات، خنثی سازی اسید فسفریک مرطوب فرایند (WPPA) با استفاده از سودا است که معمولاً در دو مرحله در راکتورهای خنثی سازی مجزا با نسبت مول نهایی $\text{Na/P} = 5/3 \approx 1.67$ انجام می شود. محلول بدست آمده شامل ترکیبی از اورتوفسفاتهایی مونو- و دی سدیم است که پس از تصفیه به تبخیرکننده فرستاده می شود. مرحله دوم خشک کردن در خشک کن های اسپری است، جایی که ترکیبات در آن متراکم می شوند. در مرحله سوم، مخلوط پیروفسفاتها از مرحله دوم در یک کوره دوار تنظیم می شود، که منجر به تراکم بیشتر به سدیم تری پلی فسفات می شود. اسید فسفوریک فرایند مرطوب یا خالص و کربنات سدیم معمولاً در تولید STPP استفاده می شود. نسبت مول های، $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ مواد اولیه مورد استفاده برابر است.



مرحله اول تولید STPP شامل خنثی کردن اسید فسفریک با کربنات سدیم یا هیدروکسید سدیم است، سپس نمک به دست آمده (سدیم دی هیدروژن فسفات و فسفات دی سدیم هیدروژن) در طی فرایند خشک کردن به تتراسدیم دی فسفات و دی سدیم دی فسفات دی هیدروژن متراکم می شوند. مرحله بعدی منجر به متراکم کردن نمکهای پیروفسفات به تری پلی فسفات سدیم می شود. خنثی سازی، واکنشی یونی است که سرعت آن با افزایش دما افزایش می یابد. درجه خنثی سازی باید به شدت مورد بررسی قرار گیرد، محتوای $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ در محصول نهایی در درجه قلیایی بالاتر افزایش می یابد، در حالی که NaPO_3 را می توان در درجه قلیایی پایین تر تشکیل داد. فسفات دی هیدروژن سدیم NaH_2PO_4 به دست آمده از واکنش خنثی سازی تا دمای 160°C پایدار است. در حالی که بالاتر از این دما، آن را به $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ که در (NaPO_3) و نمک Maddrell (شکل درجه حرارت پایین) متراکم می شود، کم می کند. فرایند تراکم هیدروژن فسفات دی سدیم $(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ منجر به تشکیل $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ بدون آب می شود. روند تشکیل تری پلی فسفات سدیم بدون آب در محدوده دمای $200-250^\circ\text{C}$ شروع می شود و همراه با افزایش دما، سرعت آن افزایش می یابد. در دمای 300°C ، چگالش در STPP بدون آب چند دقیقه طول می کشد، در حالی که در دمای 400°C ، STPP متراکم شکل فاز دوم را فرض می کند. در فواصل دمای $450-500^\circ\text{C}$ ، فاز ۲ کاملاً سریع به فاز ۱ تبدیل می شود که همی شه کامل نیست و محصول بدست آمده در دما $< 500^\circ\text{C}$ حاوی چند درصد فاز دوم دمای پایین است. گرمایش بیشتر تا 865°C منجر به به دست آوردن آلیاژ می شود که سرمایش سریع آن و سپس نگه داشتن آن در محدوده دمای $500-620^\circ\text{C}$ باعث تغییر فاز ۱ از STPP می شود، در حالی که سرد شدن آهسته و نگه داشتن آن در 250°C باعث تشکیل فاز دوم می شود [۱۱۴].

۷-۷: تتراکلر اتیلن

تترا کلر اتیلن از نظر تجاری به عنوان یک حلال هیدروکربن آغشته به کلر و به عنوان یک واسطه شیمیایی اهمیت دارد. به صورت تخمینی استفاده نهایی برای تتراکلر اتیلن به این شرح می باشد که: ۶۰٪ برای واسطه شیمیایی، ۱۸٪ برای تمیز کردن خشک و فرایند نساجی، ۱۸٪ برای آماده سازی و تمیز کردن سطح، ۲٪ برای بازسازی کاتالیزور پالایش نفت و ۲٪ برای استفاده متفرقه. در فرایند نساجی از تتراکلر اتیلن به عنوان یک حلال تمیز کننده استفاده می شود که رنگ روغن را از پارچه ها پس از انجام عملیات بافندگی جدا می کند. تتراکلر اتیلن، قادر است چربی ها، گریس ها، واکس ها و روغن ها را بدون آسیب رساندن به الیاف طبیعی یا ساخته شده توسط انسان حل کند. یکی دیگر از کاربردهای مهم تتراکلر اتیلن به عنوان بخار و مایع، عامل دفع کننده چربی است. همچنین برای از بین بردن دوده از دیگهای صنعتی استفاده می شود. تتراکلر اتیلن اولین بار در ایالات متحده به شکل تجاری تولید شد. یک فرایند چهار مرحله ای با استفاده از استیلن و کلر به عنوان مواد اولیه بود اما به دلیل گران بودن استیلن از این فرایند فقط یک طرح در امریکا استفاده می کرد. در حال حاضر، اکثر تتراکلر اتیلن تولید شده توسط یکی از سه فرایند می باشد:

۷-۷-۱: کلرزی مستقیم هیدروکربنهای خاص

شامل واکنش کلر با یک هیدروکربن مانند متان، اتان، پروپان یا پروپیلن در دماهای بالا، همراه یا بدون کاتالیزور است. مشتقات کلر شده هیدروکربن نیز ممکن است در این فرایند مورد استفاده قرار گیرد. واکنش یک محصول خام را تشکیل می دهد، که می تواند خالص شود تا یک درجه ای برسد که در بازار عرضه شود. این روش ساده تر و اقتصادی تر از فرایند استیلن است. همچنین در این فرایند، پسماندهای هیدروکربن حاصل از فرایندهای دیگر می توانند به عنوان خوراک اولیه استفاده شوند. اما مقادیر زیادی هیدروژن کلرید تولید می کند.

۷-۷-۲: کلرزی اتیلن دی کلراید

کلرآسیون اتیلن دی کلراید، شامل کلرزی غیر کاتالیستی اتیلن دی کلراید یا سایر هیدروکربنهای کلر دار C_2 است.

۷-۷-۳: اکسایش کلر

اکسی کلریزاسیون اتیلن از طریق اتیلن دی کلرید است، به طور گسترده ای برای تولید تری کلرواتیلن و تتراکلر اتیلن است، که بدون تولید خالص هیدروژن کلرید مورد استفاده قرار می گیرد [۱۱۵].

۷-۸: پارا دی اتیل بنزن

به طور کلی دی اتیل بنزن دارای سه نوع ایزومر با نامهای ارتو، متا و پارا می باشد. در صنعت ایزومر پارا از سایر ایزومرها مهمتر می باشد. یک ماده شیمیایی با ارزش بالا است که به دلیل کاربرد آن به عنوان ماده جاذب سطحی در بازیابی پارا زایلن از ایزومررافینیت C_8 ، از اهمیت ویژه ای در صنعت برخوردار است. تقاضا برای پارا دی اتیل بنزن با رشد مداوم تقاضای پارا زایلن افزایش می یابد. دی اتیل بنزنها با استفاده از کاتالیزورهای آلکیل دار شده موجود مانند $AlCl_3$ ، HF ، BF_3 و غیره می توانند به راحتی سنتز شوند. این ایزومرها دارای نقاط جوش بسیار نزدیک به یکدیگر هستند، از این رو جداسازی آنها دشوار است و بسیار گران قیمت است. علاوه بر این، در استفاده از کاتالیزور از نوع $AlCl_3$ ، نه تنها جداسازی دشوار است، بلکه جلوگیری از اتلاف مواد اولیه به دلیل آلکیل دار کردن چندگانه به محصولات سنگین پلی الکلیلات غیرممکن است. علاوه بر این، با توجه به اسیدیته قوی، دفع کاتالیزور باعث آلودگی جدی محیط زیست به غیر از خوردگی تجهیزات در حین کار فرایند می شود. روش دیگر برای تولید پارا دی اتیل بنزن، جداسازی جاذب پارا ایزومر از ایزومرهای دی اتیل بنزن مخلوط است، که در طول تولید اتیل بنزن / استایرن تولید می شوند. کاتالیزورهای اسیدی جامد، به ویژه ژئولیت ها برای جایگزینی کاتالیزورهای نوع قبلی $AlCl_3$ ،

HF، BE₃ بسیار مفید هستند. نوع جدیدی از کاتالیزور زئولیت، که به ZSM-5 معروف است و در بسیاری از پتروشیمی‌ها و فرایندهای هیدروکربن استفاده می‌شود. در اینجا به جزئیات روش تولید کاتالیزور نمیداریم اما باید گفت که منافذ این نوع از زئولیت‌ها دارای سوراخهایی یکنواخت هستند. بنابراین، هیدروکربنهای کوچکتر از ابعاد منافذ جذب می‌شوند و هیدروکربنهای بزرگتر رد می‌شوند. از این رو اغلب به عنوان "غربال مولکولی" یاد می‌شود. این مواد شناخته شده هستند که دارای "واکنش دهنده انتخابی"، "محصول انتخابی" هستند. استفاده از این خصوصیات برای استفاده از واکنش‌های شیمیایی موارد بسیار زیادی وجود دارد، اما معمولاً در یک فرایند معین فقط یک نوع انتخاب در یک زمان بدست می‌آید، یعنی انتخاب واکنش دهنده یا انتخاب محصول یا انتخاب حالت، و یا حالت انتقال. کاتالیزور زئولیت ZSM-5، قادر به برآورده کردن نیازهای انتخابی بالا به محصولات مولکول‌های مختلف است، اما از نظر ایزومرهای همان نوع محصول نباید انتظار داشت. پارادی اتیل بنزن توسط هیدروکربنها به روش زیر تولید می‌شود. جریان غنی از اتیل بنزن، حاصل از بنزین پیرولیز خام یا جریان پای گس می‌باشد. چنین جریانهای هیدروکربنی از واحد نفتای کراکینگ شده در یک مجموعه پتروشیمی به دست می‌آیند. در این روش فرایندی برای تولید پارادی اتیل بنزن با استفاده از یک جریان واکنش دهنده غنی از اتیل بنزن، مانند یک جریان آروماتیک C₈، (جیرانی از مخلوط زایلن یا جریان پای گس زایلن از بنزین پیرولیز یا جریان آروماتیک پای گس) مربوط می‌شود. بنابراین متشکل از ایزومرهای عمدتاً اتیل بنزن و زایلن به همراه مقادیر کمی از ترکیبات آروماتیک C₇، C₉ و C₁₀ است. این فرایند شامل تماس با جریان واکنش دهنده و یک ماده آلکیل کننده از قبیل اتیلن، اتانول در حضور یک کاتالیزور ترکیب عملیات انتخابی تحت شرایط مشخص شده عملیات، بازیابی پارادی اتیل بنزن و دیگر هیدروکربن‌های سنگین از پساب راکتور می‌باشد [۱۱۶].

۹-۷: اتیل بنزن

اتیل بنزن یک ترکیب شیمیایی که به عنوان یک هیدروکربن آروماتیک شناخته می‌شود. در صنعت پتروشیمی به عنوان یک ترکیب واسطه برای تولید استایرن در تولید پلی استایرن و مواد پلاستیکی به کار می‌رود. این ماده شیمیایی از ترکیب اتیلن و بنزن در یک واکنش شیمیایی مبتنی بر کاتالیست اسیدی تولید می‌شود که دارای روشهای متفاوتی می‌باشد که در ادامه به آن می‌پردازیم:

اتیل بنزن از آلکیلایسیون اتیلن و بنزن و همچنین شکش^۱ خوب مخلوط‌های آروماتیک تولید می‌شود. دو نوع آلکیلایسیون برای تولید اتیل بنزن وجود دارد که عبارتند از: آلکیلایسیون فاز مایع و فاز گاز

۱-۹-۷: آلکیلایسیون فاز مایع

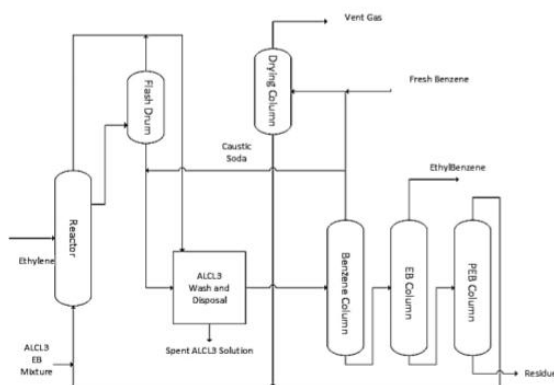
فرایند آلومینیوم کلرید فاز مایع منبع غالب برای اتیل بنزن می‌باشد که امروزه توسط شرکت‌های لایسنسوری مانند Dow Chemical، BASF، sell chemical، Monsanto استفاده می‌شود. فرایند Monsanto مدرنترین فرایند تحت لیسانس آلکیلایسیون آلومینیوم کلرید می‌باشد. آلکیلایسیون بنزن در حضور کاتالیست AlCl₃ یک واکنش گرماده می‌باشد. در کنار این کاتالیست از طیف گسترده‌ای از کاتالیستهای اسید لوئیس مانند BF₃، FeCl₃، AlBr₃ استفاده می‌شود. در این فرایند در کنار کاتالیست آلومینیوم کلرید، از اتیل کلرید یا هیدروژن کلرید به عنوان یک کاتالیست پیش برنده^۲ استفاده می‌شود، که می‌تواند نیاز به کاتالیست اصلی را کاهش دهد. فرایند مرسوم آلومینیوم کلرید شامل سه فاز در راکتور می‌باشد: آروماتیک مایع، گاز اتیلن، و فاز کمپلکس کاتالیزور مایع^۳. نمودار جریان فرایند در زیر نشان داده شده است. یک مخلوطی از کاتالیزور کمپلکس، بنزن خشک، و پلی آلکیل بنزن بازیافت شده به طور پیوسته خوراک راکتور می‌شود و برای پراکندگی کاتالیزور در فاز آروماتیک، متلاطم می‌شود. اتیلن و کاتالیست پیش برنده به مخلوط

¹ Fractionation

² Calatyst promoter

³ یک ماده قهوه ای مایل به قرمز به نام روغن قرمز

واکنش از طریق اسپارگرز^۱ تزریق می‌شود. سپس خروجی و پساب مایع راکتور خنک شده و در یک Settler جایی که فاز کاتالیست سنگین از فاز مایع آلی و جریان بازگشتی سرازیر می‌شود. سپس فاز آلی توسط آب و کاستیک برای حذف مقدار آلومینیوم کلرید و کاتالیست پیش برنده شسته می‌شود. سپس فاز محلول از این مراحل تصفیه ابتدا خنثی سازی و سپس به عنوان یک محلول آلومینیوم کلرید اشباع شده و لجن آلومینیوم هیدروکسید مرطوب بازیابی می‌شود. بنزن واکنش داده نشده توسط ستون اول خروجی از بالا بازیابی می‌شود، سپس خروجی پایین این ستون، ورودی ستون دوم می‌شود، که در این قسمت اتیل بنزن از محصولات سنگین پلی الکیل جدا می‌شود و محصول نهایی بدست می‌آید، سپس ترکیبات سنگین پلی الکیله‌ها به ستون سوم و آخر می‌روند و از بالای ستون پلی الکیل بنزن ها خارج شده تا به عنوان جریان بازیافتی همراه با خوراک ورودی وارد راکتور شوند. باقی مانده در ستون آخر که همان ترکیبات آروماتیک پلی سایکلو هستند، به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱۷].

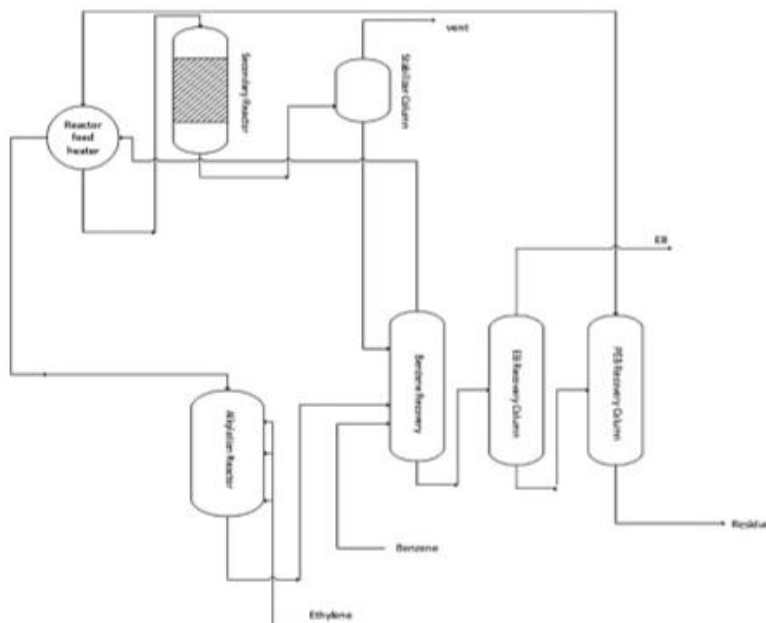


شکل ۵۴: نمای از فرایند آلکیلاسیون فاز مایع

۲-۹-۷: فرایند فاز بخار کاتالیست زئولیت

راکتور در این فرایند در بازه دمایی ۴۰۰-۴۵۰ °C و فشار ۲-۳ Mpa بستگی به نوعش کار می‌کند. در این دمای عنوان شده بیش از ۹۹٪ از گرمای کلی ورودی فرایند و گرمای واکنش گرماده می‌تواند به عنوان بخار بازیابی شود. نمودار جریان فرایند در شکل پایین نشان داده شده است. در بخش واکنش دو راکتور چند بستری به صورت موازی، یک گرمکن آتشی، و تجهیزات بازیابی گرما را داریم. یک کاتالیست فعال در راکتور منفرد اجازه می‌دهد تا ترنس آلکیلاسیون و آلکیلاسیون همزمان اتفاق بیفتد. چرا که کاتالیست به آرامی غیرفعال می‌شود، و نتیجه آن ایجاد کک و نیاز به یک دوره احیا دارد. دو راکتور شامل تولید متوالی می‌باشد. یکی از جریانها برقرار است در حالی که جریان دیگر در حال احیا می‌باشد. احیا حدودا ۳۶ ساعت طول می‌کشد و بعد از ۶-۸ هفته عملیات، انجام این کار ضروری است. پساب راکتور از بخش خالص سازی به عنوان بخار داغ عبور می‌کند. این جریان به عنوان منبع گرمایی برای ستون تقطیر اول استفاده می‌شود تا بنزن واکنش داده نشده را بازیابی کند. سپس خروجی از پایین ستون به ستون دوم وارد می‌شود، اتیل بنزن به عنوان محصول نهایی از بالا خارج شده و محصول پایین ستون به ستون سوم منتقل می‌شود تا الکیل بنزن و پلی الکیل بنزن از ترکیبات سنگین که غیرقابل بازیافت می‌باشند جدا شود [۱۱۷].

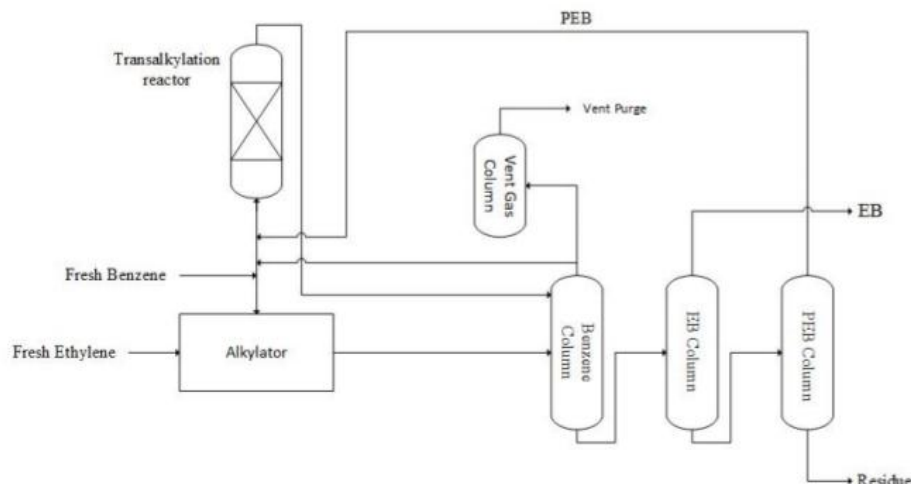
¹ Spargers



شکل ۵۵: نمایی از فرایند فاز بخار کاتالیست زئولیت

۳-۹-۷: فاز مایع فرایند کاتالیست زئولیت

راکتور آلکیلاسیون در فاز مایع برقرار است و چندین بستر، بسترهای کاتالیستی، و تزریق اتیلن استفاده می‌شود. حدوداً درصد تبدیل اتیلن در این راکتور ۱۰۰ درصد می‌باشد. و تقریباً عملکرد راکتور ایزوترمال می‌باشد. از انجایی که واکنش گرمازا می‌باشد، این مقدار گرما برای تولید بخار یا گرمای مورد نیاز در ستونهای تقطیر استفاده می‌شود. سکل آن در پایین نشان داده شده است، همانطور که ملاحظه می‌کنید، جریان پساب خروجی از راکتور آلکیلاسیون و ترنس آلکیلاسیون به ستونهای تقطیر فرستاده می‌شود. در بخش تقطیر به ستون وجود دارد، ستون اول، ستون بنزن می‌باشد که باعث جدا شدن بنزن تبدیل نشده از بالای آن و بازگشت به راکتور می‌شود. خروجی از پایین این ستون، خوراک ستون اتیل بنزن می‌شود، در آن محصول نهایی از بالای ستون خارج شده و خروجی از پایین ستون، خوراک ستون پلی اتیل بنزن می‌شود. محصول بالای این ستون که پلی اتیل بنزن می‌باشد، به راکتور ترنس آلکیلاسیون برمی‌گردد و جریان پایین ستون به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱۷].



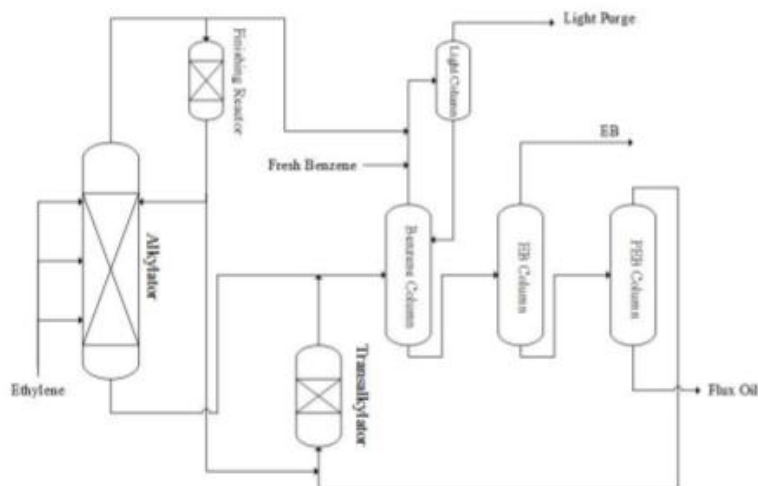
شکل ۵۶: نمایی از فرایند فاز مایع فرایند کاتالیست زئولیت

۴-۹-۷: فرایند کاتالیست زئولیت در فاز مایع-بخار

فرایند در بخش راکتور آلکیلاسیون بر اساس ترکیبی از مایع و بخار می‌باشد. طراحی آن مشابه با تکنولوژی فاز مایع می‌باشد به جز طراحی راکتور آلکیلاسیون که ترکیب واکنش کاتالیستی با تقطیر در یک عملیات منفرد. دمای واکنش ۱۵۰-۱۹۵°C و فشار عملیاتی ۱.۶-۲ MPa می‌باشد. زمانی که خوراک فقط بنزن باشد، انتخاب پذیری بالای ۸۳٪ است و زمانی که بنزن به اضافه ترنس آلکیلاسیون خوراک باشد، بالای ۹۹٪ انتخاب پذیری وجود دارد. همانطور در شکل نیز نشان داده شده است، فرایند را به سه بخش اصلی تقسیم می‌شود: آلکیلاسیون، ترنس آلکیلاسیون، و بخش تقطیر. بخش آلکیلاسیون نیز، شامل دو بخش تقطیر کاتالیست و بخش تقطیر استاندارد می‌باشد. خوراک بنزن از بالای راکتور وارد می‌شود و بخار اتیلن نیز از پایین وارد بخش تقطیر کاتالیست می‌شود. در این بخش بین واکنش دهنده ها جریان متقابل وجود دارد. اتیلن در فاز مایع حل می‌شود و سریعاً گرمای واکنش بخار لازم برای انجام تقطیر را به وجود می‌آورد. محصولات آلکیلاسیون معمولاً، اتیل بنزن، دی اتیل بنزن می‌باشد. در پایین بخش آلکیلاسیون، تقطیر استاندارد اتفاق می‌افتد و جریان پایینی که از آن خارج می‌شود شامل اتیل بنزن، پلی اتیل بنزن و... است. بخش ترنس آلکیلاسیون در بسترهای ثابت کاتالیست اتفاق می‌افتد. از مخلوط مایع- بخار بنزن استفاده می‌شود. این بخش در دمای بین ۲۲۰-۲۵۰°C می‌باشد. ۵۰٪ از پلی اتیل بنزن در هر گذر به اتیل بنزن تبدیل می‌شود. واکنش اصلی نیز آلکیلاسیون بنزن برای تهیه اتیل بنزن می‌باشد. ای کاتالیست در دمای ۱۹۰°C و در حضور کاتالیست زئولیت می‌باشد. سرانجام پلی اتیل بنزن و اتیل بنزن به سمت بخش استریپینگ بنزن حرکت می‌کنند. دمای این بخش ۲۹۵-۳۲۵°C و وابسته به فشار می‌باشد. گرمکن آتشی یا روغن داغ گرمای مورد نیاز را فراهم می‌کند [۱۱۷].

۵-۹-۷: فرایند Dow chemical & Snamprogetti

این تکنولوژی اتیل بنزن را از بنزن و اتان تولید می‌کند. این فرایند ترکیبی از دهیدروژناسیون اتان دی بنزن در یک واحد می‌باشد و سپس فرایند با تولید اتیلن، اتیل بنزن و حتی استایرن کامل می‌شود [۱۱۷].



شکل ۵۷: نمایی از فرایند کاتالیست زئولیت در فاز مایع-بخار

۷-۱۰: فورفورال

۷-۱۰-۱: فرایند quake roast

قدیمی ترین روش تولید فورفورال می باشد که با استفاده از cookerهایی که به صورت استوانه اند و به طول ۱۲ فوت و قطر ۸ فوت می باشد. به صورت افقی هستند و در یک محور طولی در حال چرخش اند. از یک راه بخار خوراک وارد می شود و از راهی دیگر بخار محصول خارج می شود. مواد اولیه مخلوط شده با اسید سولفوریک وارد می شود و پس از بسته شدن cooker با چرخش cooker و عبور بخار برای رسیدن به دمای 153°C تا حدود ۵ ساعت کار می کند. Cookerها با اجزای کربنی که توسط یک سیمان ضداسیدی بهم چسبیده اند، درست شده اند. این فرایند امروزه نیز برای تهیه فورفورال به کار میرود.

خوراک این فرایند ضایعات کشاورزی مانند سیوس برنج و باگاس هست، که به اسید سولفوریک رقیق که به عنوان کاتالیزور در این فرایند شرکت می کند، آغشته می شود. همانطور که در شکل زیر نیز مشاهده می کنید، دایجسترها (هاضم) حول محوری افقی حرکت می کنند. در این مرحله بخار فشار بالا دما و فشاری به ترتیب 152°C و 411.88 KPa را ایجاد می کند. بعد از اینکه دستگاه های دایجستر فشار و دما را تا حد زیادی بالا بردند شیر بخار به جهت جا به جایی بخار فورفورال باز می شود. از یک ریبویلر به منظور تولید بخار فشار پایین عبور می کند و سپس وارد برج عاری ساز می شود. خروجی از بالای برج کندانس می شود و داخل یک دکانتور در دو فاز جدا می شود. فاز رویی حاوی آب و مقداری فورفورال و مواد سبک مانند متانول است که وارد برج با دمای پایین می شود تا ترکیبات سبک از آن جدا شود و سپس خروجی از پایین برج دوباره به برج عاری ساز باز می گردد. لایه پایینی از دکانتور حاوی فورفورال می باشد که برای گرفتن آب اضافی آن وارد مرحله آبگیری می شود [۸۱]، [۸۲].

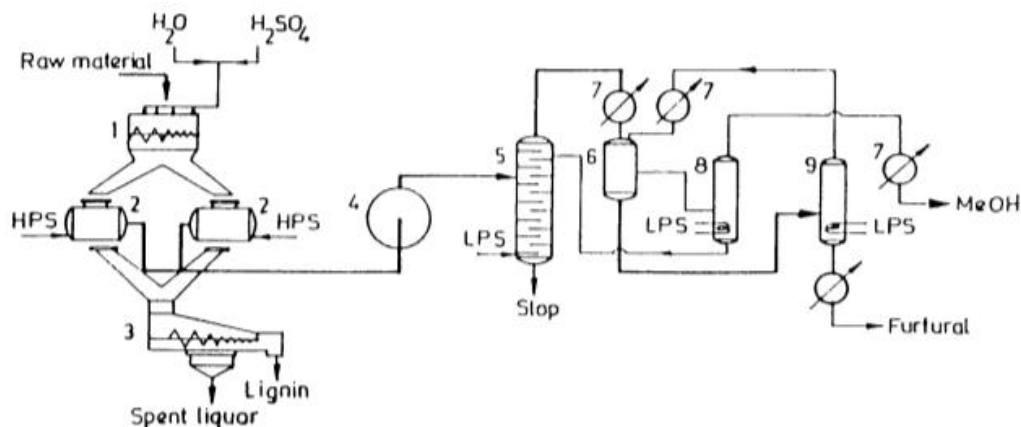


Figure 15. The Batch Process of Quaker Oats.

(1) Mixer. (2) Reactors. (3) Screw Press. (4) Secondary Steam Generator. (5) Azeotropic Distillation Column.

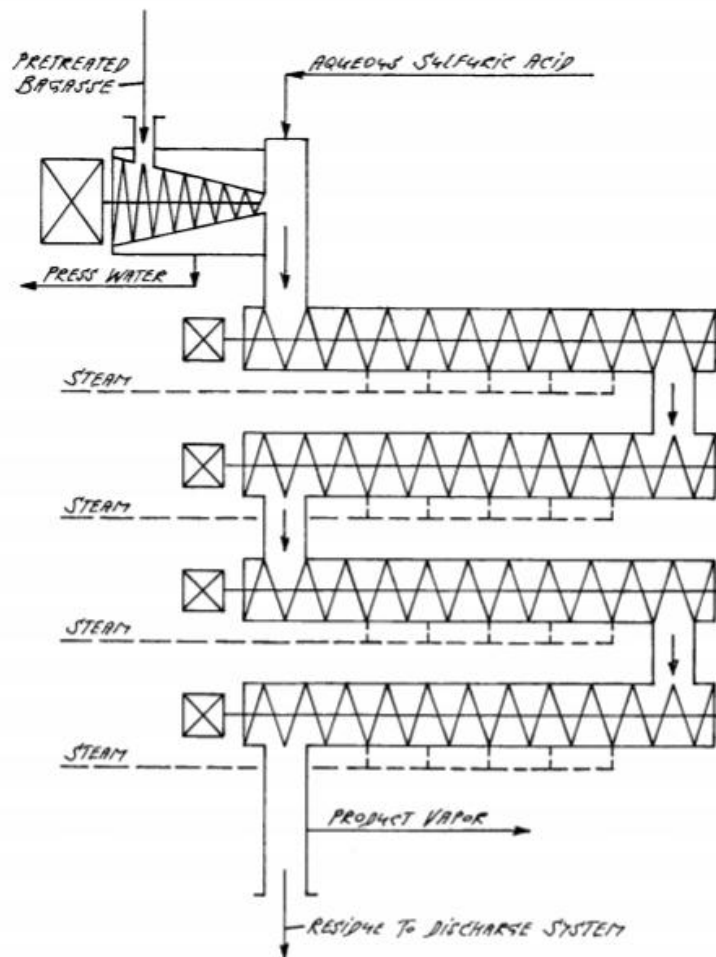
(6) Decanter. (7) Condensers. (8) Recovery Column for Low Boilers. (9) Furfural Dehydration Column.

HPS = High Pressure Steam. LPS = Low Pressure Steam.

شکل ۵۸: فرایند تولید فورفورال به روش Quaker Oats

۷-۱۰-۲: فرایند پیوسته Quaker Oats

بعد از ۴۰ سال استفاده از فرایند اولیه ناپیوسته یک کارخانه توانست نقطه عطفی را در تولید فورفورال ایجاد کند. این طرح دارای سه بخش مشابه قطار می باشد. دو ردیف آن کار می کند و ردیف سوم به عنوان تعمیر و نگهداری یدکی عمل می کند. مواد اولیه آن که معمولاً باگاس می باشد، با فشار بخار کم در جهت انتقال بیشتر رطوبت استفاده می شود. در یک می کسر به قطر ۳ متر و طول ۵ متر که مجهز به دو بالشتک افقی می باشد، و توزیع کننده بخار در پایین است، انجام می شود. در پرسهای خمشی هر کدام دارای ظرفیت تغذیه ۶۰ تن بر ساعت می باشند، مقداری از آب اشباع مجدداً فشرده می شوند، به طوری که باگاس با رطوبت ۴۵٪ وارد راکتور می شود. هر راکتور از ۴ بخش افقی که به صورت سری قرار گرفته اند، تشکیل شده است. auger press از فولاد ضدزنگ ساخته شده است و راکتور نیز به قطر ۱٫۸ متر و هر بخش به طول ۱۶ متر ساخته شده است. این راکتورها از جنس فولاد ضد زنگ (stain-less-steel) که با اجزای مقاوم در برابر اسید روکش شده اند، ساخته شده است. از طریق نازل های متعدد بخار و اسید سولفوریک اضافه می شوند. بخار دارای فشار ۱۶۰ psi (۱۰٫۸۸ atm) است اما تا ۶۵۰ psi فوق گرم می شود. این عمل اثر خشک کردن دارد، به طوری که علی رقم آب اضافه شده با اسید، باقی مانده را ۴۰٪ از راکتور با رطوبت خارج می کند. باقی مانده سیستم به طور متناوب خارج می شود. دو شیر پیستون و یک محفظه ی میانی وجود دارد که با باز کردن دریچه شیر اول، محفظه با فشار از مواد راکتور و بخار محصول پر می شود. سپس دریچه شیر اول بسته شده، و دریچه شیر دوم باز می شود. در نتیجه باعث بیرون کشیده شدن محتوای محفظه به یک سیکلون برای جدایی جامدات از بخارات می شود. به طور کلی زمان اقامت ۱ ساعت و بازده تولید فورفورال ۵۵٪ می باشد [۸۲].



شکل ۵۹: فرایند تولید فورفورال به روش Quaker OATS

۳-۱۰-۷: فرایند ناپیوسته مورد استفاده در چین

چین فرایند ناپیوسته ارزان قیمت و بسیار ساده ای را پیشنهاد می‌دهد. تمامی راکتورها دارای قطر ۱٫۵ متر و ارتفاع ۸ متر هستند. این راکتورها از فولاد ساخته شده اند که ضخامت آن ۵۰ میلی متر می‌باشد و برای حفظ خوردگی آن هیچ لایه ای وجود ندارد اما دیواره های داخلی آن توسط پلیمرهای فورفورال که به طور طبیعی در این فرایند شکل می‌گیرند ، پوشانده می‌شود، تا از خوردگی تا حدودی جلوگیری کند. اندازه ذرات خوراک بین ۲۰-۳۰ میلی متر و میزان رطوبت آنها ۱۵٪ است. ۴٪ اسید سولفوریک محلول بر روی پسماندهای ذرتهای ورودی اسپری می‌شود. ۱٫۵ کیلوگرم اسید در هر ۱۰۰ کیلوگرم فاز مایع داده می‌شود. مواد اولیه اسیدی شده از طریق دریچه ای در قسمت بالا شارژ می‌شود تا حدوداً ۷۵٪ از راکتور پر شود. بعد از بسته شدن دریچه، بخار از پایین به بالا عبور می‌کند که حدوداً ۴-۵ ساعت طول می‌کشد. پس از این مدت با باز کردن شیر پایین، باقی مانده تخلیه می‌شود. ظرف حدود در مدت ۲۰ ثانیه خارج می‌شود. در این فرایند به جای استفاده از یک ژنراتور بخار ثانویه، بخار راکتور را مستقیماً از طریق ریبویلر ستون تقطیر آزوتروپیک عبور می‌دهد و به جای استفاده از ستون ریکآوری برای دیگهای بخار کم ، اکثراً قبل از شروع تقطیر، در جو فلش می‌شوند [۸۲]، [۱۱۸].

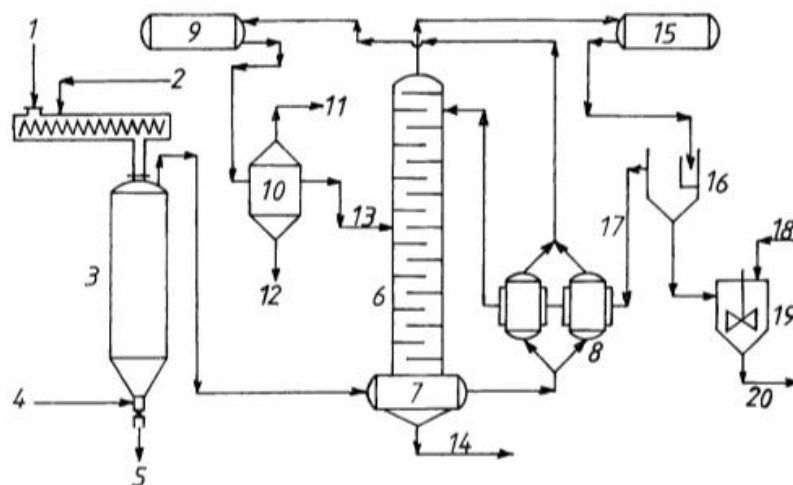


Figure 17. Schematic of the Chinese Furfural Process (Plant in Shanying, 2500 tons/a with 6 reactors).
 (1) Ground corn cobs. (2) Sulfuric acid. (3) Reactor. (4) Steam. (5) Residue. (6) Azeotropic distillation column.
 (7) Reboiler. (8) Heat exchangers. (9) Cooler. (10) Flash tank. (11) Noncondensable vapors. (12) Solids.
 (13) 5 % Furfural. (14) 2 % Acetic acid. (15) Condenser. (16) Decanter. (17) Aqueous phase. (18) 7 % Aqueous sodium carbonate. (19) Neutralizer. (20) Raw furfural to refining.

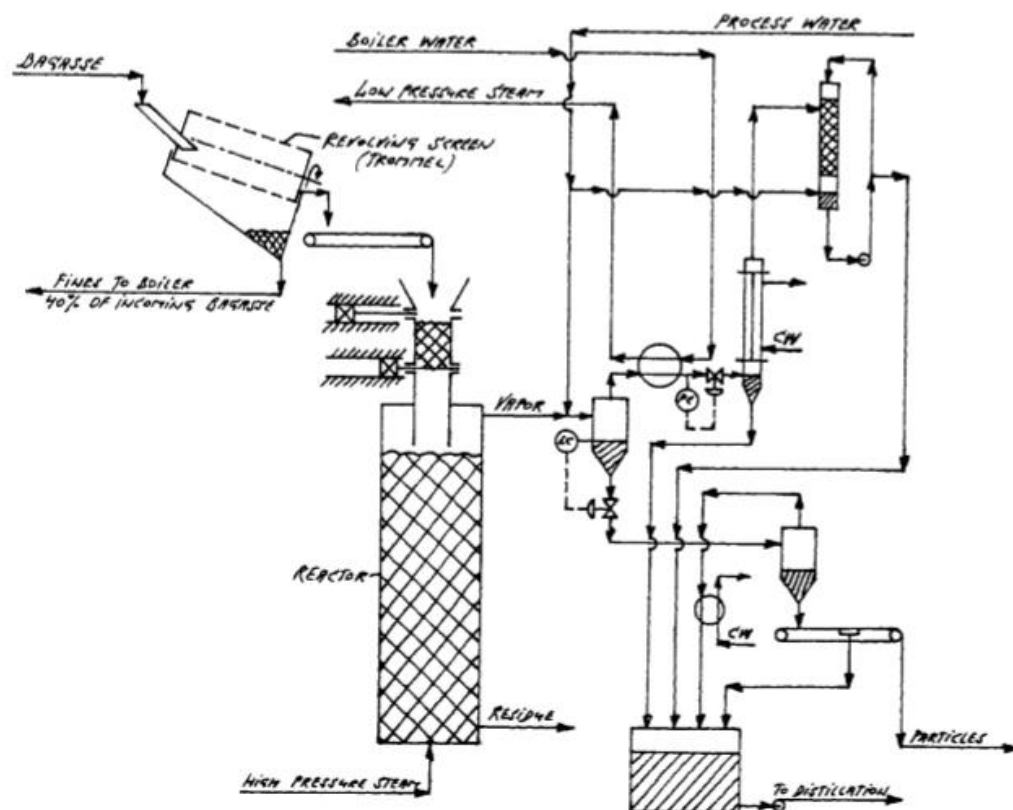
شکل ۶۰: فرایند تولید فورفورال به روش چین

۴-۱۰-۷: فرایند ROSENLEW

یک فرایند معمولی ROSENLEW اکثراً روی مواد اولیه باگاس کار می‌کند، به صورت شماتیک در شکل نشان داده شده است. مواد اولیه در صفحه‌های چرخان، که معمولاً ترومل نامیده می‌شوند، برای حذف خاکه عبور می‌کنند. به طور معمول ۴۰٪ از باگاس‌های ورودی باید از این دستگاه‌ها رد شوند. جزء درشت باقیمانده با دو دیافراگم هیدرولیکی که به طور متناوب باز می‌شوند، از بالا وارد راکتور می‌شود، و باقیمانده بطور دوره‌ای از پایین از طریق چندین دریچه تخلیه بیرون می‌رود، به طوری که یک حرکت پیوسته آهسته از مواد اولیه فشرده شده به صورت گرانشی در جهت رو به پایین وجود دارد. مدت زمان اقامت در راکتور ۱۲۰ دقیقه است، و به طور همزمان، بخار فوق گرم ۱۰ بار در پایین تغذیه می‌شود، و به سمت بالا جریان می‌یابد، با مواد اولیه واکنش نشان می‌دهد، محصولات واکنش فرار را جمع می‌کند و از بالا خارج می‌شود. با حرکت مواد اولیه به سمت پایین و جریان بخار به سمت بالا، یک روش عملکرد خلاف جهت است. هیچ اسید خارجی اضافه نمی‌شود، کاتالیزور ترکیبی از اسید استیک، اسید فرمیک و مقادیر جزئی اسیدهای کربوکسیلیک تشکیل شده از مواد اولیه است. به این روش کاتالیز ذاتی یا "اتوکالیز" گفته می‌شود. مخلوط بخار و فورفورال از بالای برج به سمت کندانسور هدایت می‌شود. در شرایط عادی زمان اقامت برای خوراک در راکتور ۱ الی ۲ ساعت می‌باشد. در این مخلوط پس از تقطیر و جداسازی حاوی حدوداً ۵-۷٪ فورفورال است. بخش تقطیر آن مشابه فرایندهای قبل می‌باشد، اما این تکنولوژی، در بخش بازیافت اسید استیک را در کنار فورفورال دارد. در این فرایند برای جداسازی بخارات از ذرات جامد، از اسکرو^۱ استفاده شده. آب اشباع از فورفورال از بالا بر روی بخارات اسپری می‌شود و استیک اسید را جدا می‌کند. سپس بخارات بدست آمده به مایع تبدیل شده و به بخش‌های عاری سازی، جداسازی، و آبیگری فرستاده می‌شود. مایع در ستون جذب نیز حاوی مخلوط فورفورال

^۱دستگاهی که برای از بین بردن گازهای نامطلوب یا شستن مایعات از جریان گاز استفاده می‌شود.

و استیک اسید می‌باشد که وارد برج تقطیر شده و استیک اسید از بالا و فورفورال از پایین خارج می‌شود. در بخش بازیافت استیک اسید حدوداً ۵۰-۶۰٪ فورفورال به دست می‌آید [۸۱]، [۸۲].

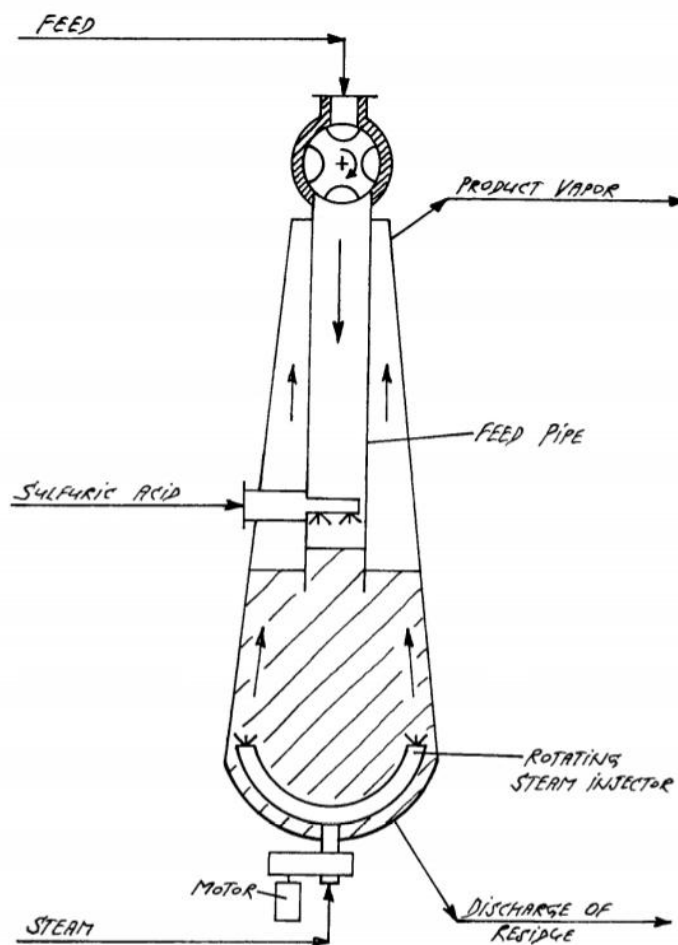


شکل ۱: فرایند تولید فورفورال به روش ROSENLEW

۷-۱۰-۵: فرایند پیوسته ESCHER WYSS

فرایند پیوسته ESCHER WYSS، که اکنون متروکه شده است، از یک سیستم بستر سیال استفاده می‌کند. پس از عبور از یک خوراک دهنده چرخشی، مواد اولیه از طریق یک لوله مرکزی رها می‌شوند، جایی که با اسید سولفوریک محلول، اسپری می‌شوند تا ۳ درصد از این کاتالیزور در بخش رطوبت خوراک داده شود. در نیمه پایین راکتور، بخار ناشی از توزیع کننده چرخان، مواد اولیه را در حالت تعلیق (بستر سیال) در حین انجام هیدرولیز و واکنش دهیدراتاسیون مورد نظر حفظ می‌کند. سطح بستر سیال، توسط پرتوهای گاما اندازه گیری شده، و توسط دریچه های تخلیه کنترل شده توسط سیگنال اشعه گاما حفظ می‌شود. دما ۱۷۰ °C و میانگین زمان اقامت ۴۵ دقیقه است. در این تکنولوژی، از چوبهای ذرت به عنوان خوراک ورودی استفاده می‌کنند. این ظرف توسط ناوران یک نقاله بالارونده، خوراک را به یک آسیاب چرخشی منتقل می‌کند. سپس در یک مخزنی به شکل قیف جمع می‌شوند. خوراکی که می‌خواهند وارد سیستم خوراکدهی راکتور شوند، در اثر تماس با فشار داغ قرار می‌گیرند و سپس به کاتالیست اغشته می‌شوند. این مرحله به صورت پیوسته اتفاق می‌افتد و محصول آن توسط عبور از یک شیر چرخشی وارد راکتور می‌شود. برای ورود به راکتور از یک بخار داغ عبور می‌کند تا دمای واکنش به ۱۹۰ °C و فشار آن به ۱۲۰ کیلوگرم بر سانتی متر مکعب برسد. محصول واکنش که حاوی فورفورال می‌باشد از بالای راکتور خارج شده و برای جدا کردن ذرات جامد آن از دو فیلتراسیون موازی عبور می‌کند. پسماندهای جامد در حالتی

فشرده از پایین راکتور به یک سیکلون جداکننده می‌روند. سپس گازهای خروجی از سیکلون به برج شستشو منتقل می‌شوند. سپس مخلوط آبی فورفورال به برج عاری سازی منتقل می‌شود. بخار متانول از بالای برج خارج می‌شود، سپس خنک شده و به مایع تبدیل می‌شود. آزتوتروپ فورفورال-آب از برج خارج می‌شود. سپس خنک شده و در دکانتور جمع آوری شده، لایه بالایی شامل مقدار کمی فورفورال است و لایه پایینی مقدار بیشتری فورفورال دارد. لایه نخست جریان برگشتی به برج تقطیر می‌باشد، و لایه دوم، در یک تانک ذخیره تخلیه می‌شود. سپس با استفاده از سود سوزآور خنثی می‌شود و فورفورال خنثی شده جمع آوری می‌شود [۸۲].



شکل ۶۲: فرایند تولید فورفورال به روش ESCHER WYSS

۶-۱۰-۷: فرایند (Agrifurane) Petrole Chimie

در این فرایند خوراک همراه با نسبت معینی از خروجی فورفورال در پایین برج تقطیر وارد چندین راکتور سری ناپیوسته می‌شود. برای راه اندازی اولیه راکتورها از آب به جامد مایع مذکور استفاده می‌شود. در حالت عادی نسبت جامد به مایع ۱ به ۶ است. قبل از ورود به راکتور ها مواد اولیه توسط Filter belt فیلتر می‌شوند. سپس همزمان در همه راکتورهای ناپیوسته، فشار بخار $9 \frac{Kg}{Cm^2}$ استفاده می‌شود. تا ماده موجود در محیط واکنش گرم شوند و فشار آن به $6.5 \frac{Kg}{Cm^2}$ میرسد. وقتی تمام راکتورها به فشار لازم رسیدند، توسط خطوط بخار به یکدیگر وصل می‌شوند، بدین صورت که بخار خروجی از راکتور نخست به راکتور دوم و بخارات راکتور دوم به داخل راکتور سوم و همینطور تا آخرین راکتور ادامه دارد. در واقع بخار فقط از راکتور اول وارد می‌شود. مخلوط بخار فورفورال از راکتور آخر توسط شیر فشار شکن کنترل می‌شود. معمولاً راکتورهای ناپیوسته در فشار $6.5 \frac{Kg}{Cm^2}$ در طرح وجود دارد. در این فرایند، تولید فورفورال

و انجام عمل عاری سازی برای جلوگیری از تشکیل پلیمری شدن به صورت همزمان انجام می‌شود. با استفاده از دو بخش عملیاتی ناپیوسته به شکل موازی می‌تواند پیوستگی جریان و تولید بخار فشار پایین در فرایند را ایجاد کند. مخلوط بخار فورفورال به سمت کندانسور فرستاده می‌شود. مبدلهایی که در این فرایند استفاده شده است از نوع پوسته و لوله از نوع ترموسافین می‌باشد. مایع ایجاد شده در سایر سیستمهای عملیاتی مانند تقطیر، جداسازی و آبگیری فرستاده می‌شود. در شرایط ایده آل زمان بخاردهی در طی عمل هیدرولیز تا مرحله عاری سازی حدوداً سه ساعت است، و زمان عمل پیش گرم کردن نیز به سائز راکتور بستگی دارد. فورفورال برای تشکیل آزتروپی که به دو لایه تقسیم می‌شود، تقطیر می‌شود. لایه پایین که مقدار فورفورال بیشتری را دارد، آبگیری شده تا مقدار فورفورال مورد نظر بدست بیاید [۸۲]، [۸۱].

در واقع می‌توان گفت که این فرایند Agrifurane در کارخانه‌های بزرگ صنعتی، مخصوصاً در روسیه بکار میرود [۸۲].

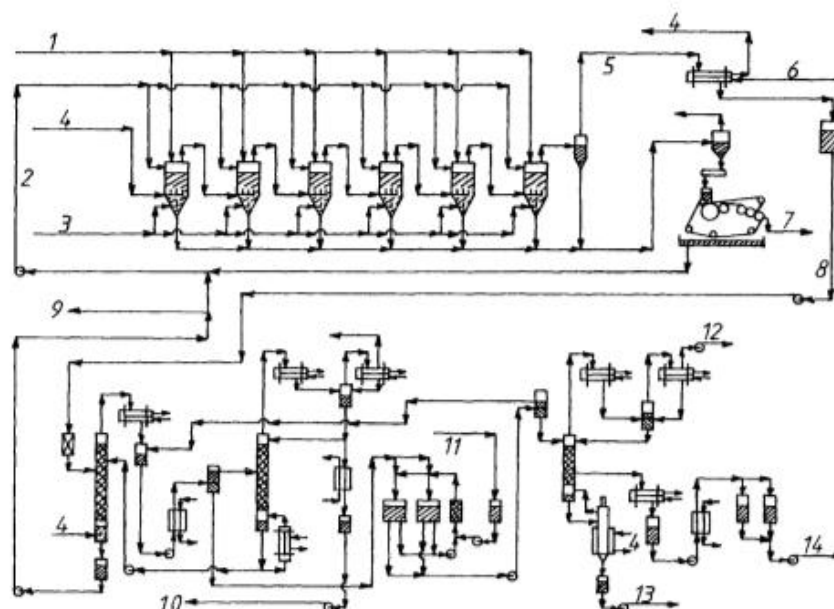


Figure 18. The AGRIFURANE Process.

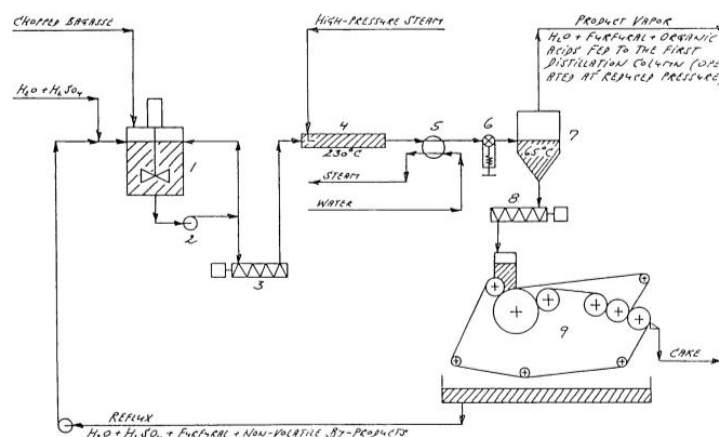
- (1) Raw material. (2) Acid water. (3) Primary steam. (4) Secondary steam. (5) Vapor of 5.5 % furfural.
 (6) Demineralized water. (7) Cake to drier. (8) Reactor condensate. (9) Waste water. (10) Low boilers.
 (11) Aqueous sodium bicarbonate. (12) Air. (13) Polymers. (14) Furfural.

شکل ۳: فرایند تولید فورفورال به روش Agrifurane

۷-۱۰-۷: فرایند SUPRATHERM

فرایند SUPRATHERM توسط KRUPP ایجاد شده، یک فرایند هیدرولیز پیوسته است که با استفاده از دمای بالا بین ۲۰۰ تا ۲۴۰ °C، راکتور به یک لوله ساده کاهش می‌یابد. باگاس خرد شده به مخزن (۱) تغذیه می‌شود که در آن مخلوط با یک جزئی از مایع بازیافت شده و مقداری اسید سولفوریک بسیار رقیق شده برای تولید یک دوغاب (ماده آبی) قابل عبور است. سپس در یک دستگاه خردسازی روتور استاتور سرعت بالا (۲) به گردش در می‌آید و دوغاب را به یک پالپ صاف تبدیل می‌کند. از این جریان خردساز، یک جریان جانبی توسط یک پمپ ماریپیچ گریز از مرکز (۳) خارج می‌شود و به یک راکتور جریان (۴) تحویل داده می‌شود. در انتهای ورودی این راکتور، بخار با فشار بالا تزریق می‌شود تا پالپ را تا ۲۳۰ °C گرم کند و در نتیجه سریعاً هیدرولیز مورد نظر را انجام دهد. پالپ واکنشی قبل از ورود به یک سیکلون (۷) از طریق کولر (۵) و یک شیر کنترل فشار (۶) عبور می‌کند. در سیکلون که تحت

فشار کاهش یافته عمل می‌کند، پالپ واکنش داده شده به بخش بخار غنی از فورفورال و یک جریان خروجی از دوغاب باقیمانده جدا می‌شود. به دلیل کاهش ناگهانی فشار در شیر (۶)، فورفورال تشکیل شده در این ذرات توسط کاویتاسیون آژئوتروپیک بصورت قابل احتراق آزاد می‌شود. در این روش، فورفورال از ذرات بسیار کامل تری از فرایند دفع مرسوم بر اساس انتقال با انتشار آزاد می‌شود. علاوه بر این، دمای بالای واکنش تا حد زیادی باعث کاهش تلفات توسط تبدیل رزین و تراکم می‌شود، بنابراین منجر به افزایش عملکرد فورفورال می‌شود. کولر (۵) و کاهش فشار در سیکلون هر دو در افزایش غلظت فورفورال در بخش بخار نقش دارند. سپس وارد ستون تقطیر اول و بدون میعان میانی می‌شود، بنابراین آنتالپی بالای آن را حفظ می‌کند. بر خلاف روشهای مرسوم عاری از ذرات می‌باشد. جریان خروجی از پایین سیکلون (۷) توسط یک پمپ ماریپیچ (۸) خارج می‌شود و به یک فیلتر نواری فشاری (۹) تحویل داده می‌شود که یک کیک بسیار آبدار و یک تصفیه را تشکیل می‌دهد که در اصل از آب تشکیل شده اما با غلظت های کمی از اسید سولفوریک، فورفورال و فرآورده های فرعی است. این فیلتر برای تهیه دوغاب ذخیره خوراک در مخزن (۱) بازیافت می‌شود. با توجه به این طرح، بیشتر اسید سولفوریک بازیابی و استفاده مجدد می‌شود که تنها ضرر آن مقدار موجود در کیک است. این اتلاف در مخزن (۱) جایگزین می‌شود. به طور مشابه، آب خارج شده از سیستم با بخار سیکلون و کیک نیز در مخزن دوباره پر می‌شود تا تعادل جرم کلی برآورده شود. به دلیل سیستم بازیافت، فورفورال بسیار کمی از بین می‌رود و غلظت فورفورال در بخار سیکلون افزایش می‌یابد تا اینکه به یک حد حالت پایدار برسد. محصولات جانبی غیر فرار نامطلوب مانند شکرها نمی‌توانند به عنوان غلظت منعی تولید شوند زیرا بخش خاصی از آنها بطور پیوسته طرح را توسط کیک ترک می‌کنند. بنابراین، تخلیه کیک نشان دهنده جریان تثبیت کننده است که همی‌شه در سیستم های بازیافت مورد نیاز است [۸۲].



شکل ۴: فرایند تولید فورفورال به روش SUPRATHERM

فرایند STAKE که در زیرمجموعه ی این فرایند توضیح داده می‌شود، در دمای ۲۳۰ °C بدون هیچ گونه اسید خارجی، تنها با اسیدهای درونی تولید شده، برای مدت اقامت ۶،۳ دقیقه زمان نیاز دارد و جنس آن فولاد ضد زنگ معمولی است. برای مقاومت در برابر اسیدهای درونی در این دما کافی است.

۸-۱۰-۷: فرایند STAKE

از چند دهه گذشته، یک شرکت کانادایی به نام STAKE TECHNOLOGY، اقدام به ساختن طرحهایی با قابلیت تبدیل چوب، باگاس و سایر مواد اولیه لیگنوسلولز به سلولز، لیگنین می‌کند. این فرایند با نام "تبدیل زیست توده (SBC) Staketechnology"، شامل سه مرحله است:

(۱) هیدرولیز دما / فشار بالا از مواد اولیه بدون افزودن مواد شیمیایی. این هیدرولیز ، به طور معمول با دمای ۲۳۰ °C انجام می‌شود و به دنبال آن به فشار اتمسفر فلاش می‌شود.

(۲) استخراج آب از مواد اولیه هیدرولیز شده برای تولید محلول خامیلوسکسیلان خام.

(۳) استخراج رقیق قلیایی برای از بین بردن لیگنین ، بنابراین سلولز را پشت سر می‌گذارد.

در ابتدا، هدف اصلی این فرایند ساخت سلولز بوده است ، اما مشخص شده که مرحله (۱) برای تولید فورفورال کاملاً مناسب است.

وجه تمایز اصلی STAKE TECHNOLOGY یک "اسلحه فیدر" است که در شکل نشان داده شده است.

یک بارکش با تیغه مارپیچ حلزونی مواد اولیه خرد شده را درون یک محفظه استوانه ای هم محور قرار می‌دهد.

در سمت چپ ، این محفظه دارای پیستونی حلقوی معکوس است که به صورت هیدرولیکی با فرکانس ۱۲۰ ضربه در دقیقه فعال می‌شود تا یک شاخه از مواد اولیه فشرده شده تشکیل شود که به عنوان یک فشار بین جو محیط و راکتور هیدرولیز عمل می‌کند.

این خوراک دهنده به دلیل کارایی زیاد در این دستگاه ، به مسلسل تشبیه شده است.

در سمت راست، محفظه دارای دریچه ای است که فشار قابل تنظیم را روی شاخه مواد خام اعمال می‌کند و تا حدودی در باز کردن

محفظه اجازه می‌دهد تا خوراک به داخل راکتور هیدرولیز منتقل شود. مزیت بزرگ خوراک دهنده STAKE در این واقعیت نهفته

است که می‌تواند مواد اولیه تقریباً خشک را تحمل کند. برای ساخت فورفورال ، آب فقط در حدی که برای هیدرولیز کردن پنتوزان به

پنتوز و برای حل این پنتوز مورد نیاز است ، لازم است.

تبدیل بعدی پنتوز به فورفورال در واقع باعث تولید آب می‌شود. بنابراین ، هر گونه آب ورودی اضافی نامطلوب است زیرا کاتالیزور اسید

را رقیق می‌کند و از مزایای احتراق موجود در آن می‌کاهد. یک مفهوم کلی از فرایند STAKE در شکل نشان داده شده است. عملکرد

فورفورال این طرح ۶۶ درصد است. بارکش با تیغه مارپیچ حلزونی (۱)، باگاس ورودی به مقدار کمی آب خیس می‌شود. سپس خوراک

دهنده (۲) با استفاده از بخار ، باگاس را به هاضم گرم شده با دمای ۲۳۰ درجه تزریق می‌کند. مطابق با این دما ، فشار در دستگاه هاضم

۲۷,۷ atm است. در هاضم (۳)، مواد اولیه تحت هیدرولیز به فورفورال قرار می‌گیرند ، و سپس از طریق شیر (۵) به داخل سطل دمنده

(۶) فلش می‌شوند و باقی مانده را از بخار محصول غنی از فورفورال جدا می‌کند. یک بارکش با تیغه مارپیچ حلزونی (۷) باقیمانده را

به یک خشک کن دوار (۸) که توسط بخار بیش از حد گرم شده انرژی می‌گیرد، می‌فرستد. بخار خارج شده توسط سیکلون (۹) ذرات

وارد شده آزاد می‌کند و وارد یک کندانسور جزئی (۱۰) می‌شود که یک پساب آبی و یک بخش بخار کوچک حاوی مقداری فورفورال

تولید می‌کند. بخش آخر از سطل دمنده (۶) به بخار محصول اضافه می‌شود و ذرات خارج شده از خشک کن که از رطوبت کافی

برخوردار هستند در دیگ میسوزند.

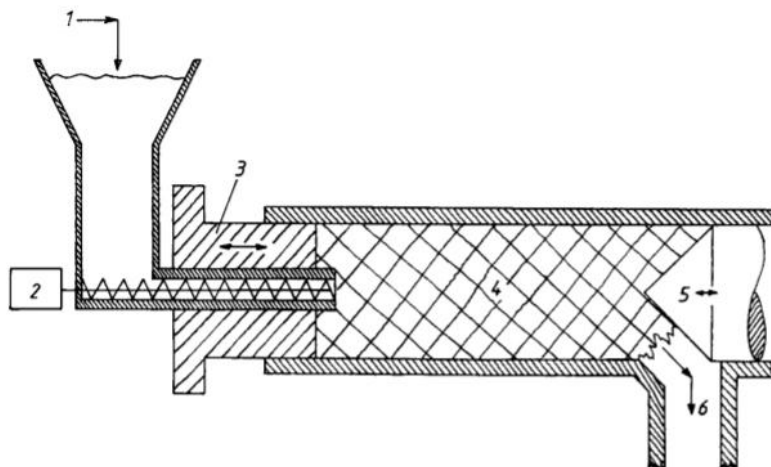
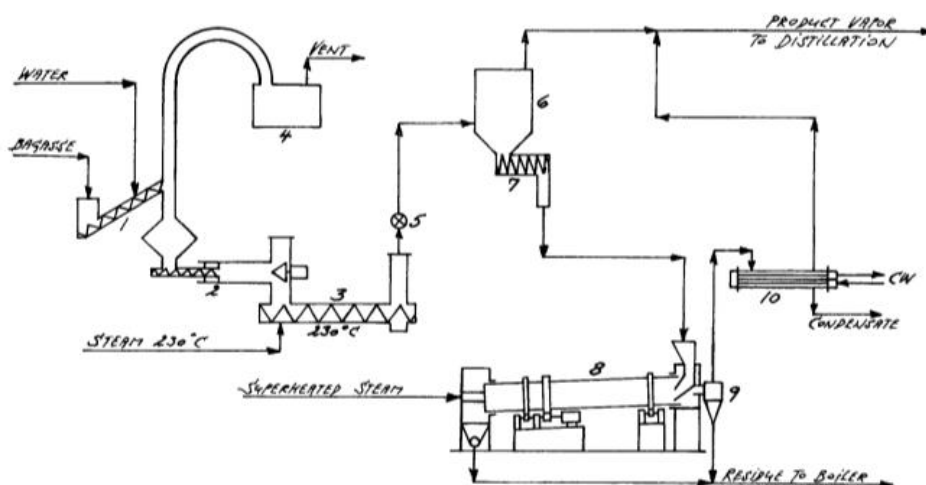


Figure 24. Schematic of the STAKE Feeder Gun.

- (1) Input of the raw material. (2) Motor of the screw conveyor.
 (3) Reciprocating piston. (4) Sealing plug of compressed raw material.
 (5) Choke. (6) 28 bar to reactor.

شکل ۵۶: نمایی از فیدر گان STAKE



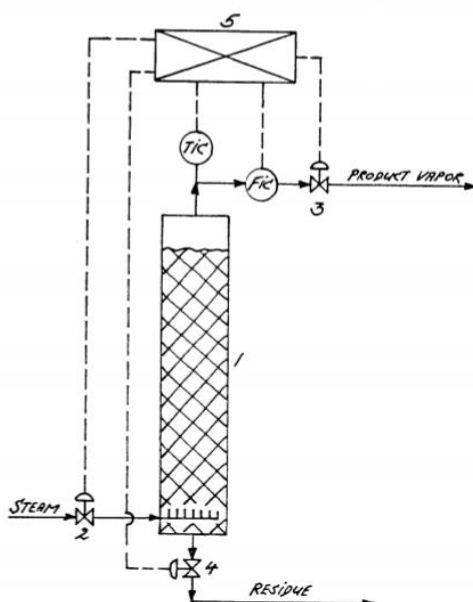
شکل ۵۷: فرایند تولید فورفورال به روش STAKE

۹-۱۰-۷: فرایند SUPRAYIELD

فرایند SUPRATHERM و فرایند STAKE هر دو از پتانسیل بازده در دمای بالا بهره می‌برند اما هیچ کاری در مورد علت اساسی واکنش‌های مضر انجام نمی‌دهند، این یک واکنش غیر جوش متوسط است. در عوض، یک مفهوم جدید که به فرایند SUPRAYIELD نامیده می‌شود، به بازار عرضه می‌شود. با هدف کپی کردن از بازده ۱۰۰٪ که در فرایند تحلیلی و تئوری فورفورال بدست آمده است. در فرایند تئوری و نظری فورفورال، عملکرد ۱۰۰٪ اثبات شده است زیرا محیط واکنش در حالت جوش نگه داشته

می‌شود به طوری که هر گونه فورفورال تولید شده در فاز مایع فوراً به مرحله بخار می‌رود. این کار با تزریق بخار حاصل نمی‌شود، زیرا در هر فشار، بخار چگالنده از نظر ترمودینامیکی قادر به به جوش آوردن محلول پنتوز آبی نیست، به دلیل بلندی نقطه جوش ناشی از پنتوز. بنابراین، گرم کردن و دفع کردن بخار همانطور که در کلیه فرایندهای فورفورال صنعتی تا به امروز مورد استفاده قرار می‌گیرد، منجر به یک واکنش غیرجوش می‌شود، در نتیجه هر گونه فورفورال تولید شده به طور موقت در فاز مایع حل می‌شود که در آن می‌تواند با خود و یا با واسطه‌های پنتوز به واکنش‌های تبدیل فورفورال ضرر برسد. با استفاده از منبع حرارتی به غیر از چگالش بخار در محیط واکنش، می‌توان از این واکنش‌های ضرر جلوگیری کرد، اما در تولید فورفورال هر گرمایش غیرمستقیم توسط یک مبدل حرارتی باید مانند هر سطح تبادل گرایی، تمایل به تحمل رسوب را داشته باشد. به همین دلیل، در فرایند SUPRAYIELD، جوش مورد نیاز واکنش با روشی متفاوت انجام می‌شود. همانطور که با قرار گرفتن در معرض فشار زیر ۱۷ tuir، می‌توان آب را در دمای اتاق به جوش آورد. در شرایط عایق حرارتی، جوش باعث می‌شود تا دمای آب کاهش یابد زیرا گرمای تبخیر از آنتالپی آب گرفته می‌شود (خنک کننده تبخیر)، اما می‌تواند تا زمانی که فشار محیط، زیر فشار بخار آب نگه داشته می‌شود. در یک سطح حرارتی متفاوت، آب تا دمای بالاتر از دمای جوش جوی آن گرم می‌شود، از این رو تحت فشار زیاد، می‌تواند به جوش بیاید و در حالت جوش نگه داشته شود، با پایین آمدن تدریجی فشار، می‌توان آن را زیر سطح فشار بخار نگه داشت. برای یک فرایند فورفورال با هدف کار با یک واکنش متوسط جوش، این فرایند، به نام تأخیر کاهش فشار، این مزیت را دارد که گرمایش اولیه را می‌توان به سرعت با چگالش بخار و بدون هیچ مشکلی در رسوب زدایی انجام داد. در فرایند SUPRAYIELD، "کاهش فشار به تأخیر افتاده" یک فرایند فلاش رو به انحطاط است که به کندی به طوری که مدت زمان رفتن از فشار اولیه بالا به فشار ثانویه پایین تر مطابق با زمان واکنش لازم برای تبدیل مطلوب پنتوزان به فورفورال است. برای اینکه این گزاره عملی باشد، درجه حرارت اولیه باید زیاد باشد، مثلاً ۲۴۰°C و دمای ثانویه نباید زیر ۱۸۰°C باشد زیرا در این محدوده سرعت واکنش خیلی آهسته است. از آنجا که پس از گرم کردن راکتور در دمای اولیه، فشار در مجرا زیاد است، "کاهش فشار به تأخیر افتاده" به راحتی توسط یک دریچه نشت ساده قابل کنترل و اجرا است. در موارد خاص، هنگامی که درجه حرارت اولیه با فشار بخار در دسترس محدود است، می‌توان بیش از یک "کاهش فشار به تأخیر افتاده" را برای اطمینان از تبدیل کامل پنتوزان به فورفورال استفاده کرد. ضرر و زیان‌ها فقط در دوره گرمایش کوتاه ممکن است رخ دهد. زمانی که واکنش هنوز به جوش نیامده است. به همین دلیل، گرمایش تا دمای اولیه باید هرچه سریعتر یک "فلاش معکوس" باشد. شماتیک از فرایند SUPRAYIELD در شکل نشان داده شده است. یک راکتور با عایق حرارتی که به مواد اولیه متصل شده باشد، با دادن بخار از طریق شیر (۲) در حالی که دریچه‌های (۳) و (۴) بسته است، به یک درجه حرارت T_1 گرم می‌شود. در طی فرایند گرمایش بسیار کوتاه، بخار متراکم می‌شود، بنابراین رطوبت بار را افزایش می‌دهد. سپس شیر (۲) بسته شده و دریچه (۳) باز می‌شود تا با رفع فشار تدریجی، جریان ثابت کوچکی از بخار محصول ایجاد شود. این باعث کاهش آهسته دما می‌شود. هنگامی که در این روش دمای مناسب T_2 انتخاب شده باشد، شیر (۳) بسته می‌شود تا اولین "کاهش فشار به تأخیر افتاده" خاتمه یابد. اگر در پایان این دوره هیچ گونه فورفورال بیشتری به دست نیامد، هضم با باز کردن دریچه (۴) برای تخلیه باقیمانده کامل می‌شود. اگر با این حال، هنوز هم فورفورال به دست آمد، راکتور مجدداً گرم شده و به "کاهش فشار به تأخیر افتاده" دیگری ارسال می‌شود. این روش می‌تواند خودسرانه تکرار شود و کلیه عملیات شیرها توسط واحد کنترل اتوماتیک (۵) کنترل می‌شود. بسته به دمای اولیه، فرایند را می‌توان با اسید خارجی یا بدون آن انجام داد. هرچه درجه حرارت اولیه بالاتر باشد، نیاز به اسید خارجی کمتر است. اگر از اسید خارجی استفاده شده باشد، نباید اسید سولفوریک باشد، زیرا بعداً به دلیل سولفوناسیون باعث خسارات زیادی می‌شود. با توجه به فرایند تحلیلی فورفورال، اسید هیدروکلریک برای داشتن ۱۰۰٪ عملکرد مناسب است، اما در عملیات فنی استفاده از اسید هیدروکلریک به دلیل خوردگی نامناسب

خواهد بود و از آنجا که اسید نیتریک به دلیل نیترات از بین نمی رود، اسید خارجی مورد نظر اسید ارتو فسفریک است زیرا باعث ایجاد هیچگونه واکنش جانبی نمی شود. این یک اسید قوی نیست، اما به اندازه کافی برای این هدف قوی است.

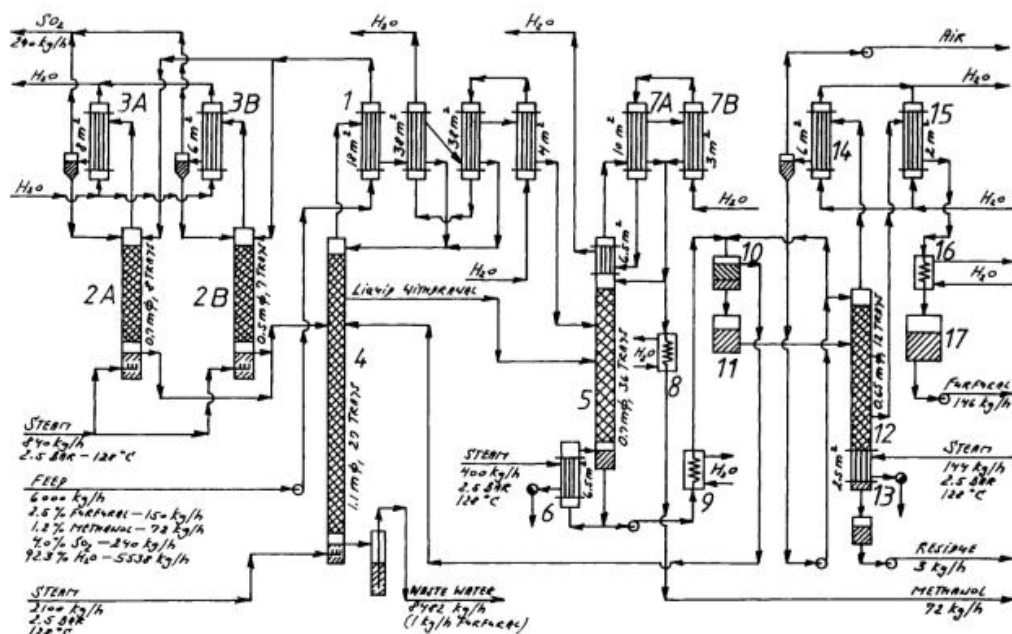


شکل ۶۷: فرایند تولید فورفورال به روش SUPRAYIELD

۱۰-۱-۷: تقطیر فورفورال

تمام راکتورهای فورفورال شناخته شده تا کنون یک جریان بخار متشکل از بیش از ۹۰٪ آب، تا ۶٪ فورفورال و سایر فرآورده های جانبی تولید می کنند. پس از مایع سازی، معمولاً برای ساختن بخار ثانویه و گاهی اوقات پس از تصفیه یا جداسازی ساترifiوژ از مواد جامد، جریان محصول در یک طرح تقطیر تغذیه می شود. یک طرح تقطیر ساده معمولی در ستون اول، از آزنوتروپ آب-فورفورال استفاده می شود که دارای نقطه جوش جوی ۹۷٫۸۵ °C و میزان آب آن ۶۵ درصد است. ستون اول معمولاً ستون آزنوتروپ نامیده می شود، اگرچه در ستون بعدی، از همان آزنوتروپ برای دهیدروژناسیون فورفورال استفاده می شود، به طوری که ویژگی آزنوتروپیک ویژگی منحصر به فرد اولین ستون نیست. از ستون اول، که معمولاً یک ستون سینی دار است، جزئی تقریباً مطابق با آزنوتروپ به عنوان یک جریان جانبی مایع خارج می شود و در یک دکانتتر (۲) تغذیه می شود، جایی که دو فاز مایع، یک فاز سبک غنی از آب و فاز سنگین غنی از فورفورال جدا می شود. فاز سبک به ستون اول بازمی گردد بخش سر ستون (۱) بیشتر ترکیبی از دیگهای بخار کم، با متانول به عنوان ماده اصلی است، اما همچنان حاوی مقداری فورفورال و مقداری آب است. این بخش در یک ستون (۳) که به صورت تصادفی قرار گرفته شده است، فرستاده می شود تا در آن فورفورال و بیشتر آب از هم جدا شده اند تا به دکانتتر (۲) تغذیه شود. جزئی از خروجی پایین ستون (۱) آب پر از برخی اسیدهای کربوکسیلیک، اکثراً اسید استیک است. این بخش گاهی اوقات در دریا یا در تصفیه خانه فاضلاب تخلیه می شود. مرحله فاز سنگین (۲) معمولاً شامل ۹۴٪ فورفورال است. این ماده از طریق یک خنثی کننده (۴) عبور داده می شود و سپس در یک ستون خلاء (۵) با یک ریویلر و همچنین با تزریق بخار تغذیه می شود، جایی که فورفورال خام از خنثی کننده از محتوای آب رها می شود. بخش سر ستون (۵) تقریباً از آزنوتروپ آب-فورفورال تشکیل شده است. در دکانتتر (۶۹) متراکم شده و جمع آوری می شود، جایی که در یک فاز مایع سبک و سنگین از هم جدا می شود. فاز سبک به داخل دکانتتر (۲) داده می شود، بنابراین

آب را از ستون خارج می‌کند و فاز سنگین رفلکس می‌شود. در زیر سرستون نیز، بخار فورفورال به عنوان یک جریان جانبی خارج می‌شود. میعانات آن نمایانگر محصول مورد نظر است.



شکل ۸: طرحی از تقطیر برای بازیابی فوفورال

فصل هشتم (ضمیمه ۳)

اطلاعات مربوط به جریانهای شبیه سازی هایسیس

مقادیر مواد اولیه ورودی:

تولید ۴۰۰ تن در سال هیدرازین

$$\frac{400 \text{ ton}}{\text{year}} * \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} * \frac{1 \text{ year}}{300 \text{ days}} * \frac{1 \text{ kmol}}{32.04 \text{ Kg Hydrazine}} * \frac{1 \text{ day}}{24 \text{ hours}} = 55.5 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{ Hydrazine یا } 55.5 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} *$$

$$\frac{1 \text{ kmol}}{32.04 \text{ Kg Hydrazine}} = 1.73 \frac{\text{Kmol}}{\text{h}}$$

$$\text{ME-Ketazine: } 1.73 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ Hydrazine} * \frac{1 \text{ kmol ME-Ketazine}}{1 \text{ kmol Hydrazine}} = 1.73 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

$$\text{H}_2\text{O}_2: 1.73 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ ME - Ketazine} * \frac{1 \text{ kmol H}_2\text{O}_2}{1 \text{ kmol MEketazine}} = 1.73 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ Theory} * \frac{100}{85} =$$

$$2.04 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ industrial feed } 60.40 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$\text{MEK: H}_2\text{O}_2: 4:1$$

$$\text{MEK: } 1.73 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ H}_2\text{O}_2 * 4 = 6.92 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ theory} * \frac{100}{85} =$$

$$8.14 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ industrial feed } 586.97 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{ for first pass}$$

$$\text{Make Up: } 0.17 \frac{\text{Kmol}}{\text{h}} \text{ or } 11.74 \frac{\text{Kg}}{\text{h}}$$

$$\text{NH}_3: \text{H}_2\text{O}_2: 3:1$$

$$\text{NH}_3: : 1.73 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ H}_2\text{O}_2 * 3 = 5.19 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ theory} * \frac{100}{85} = 6.11 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ industrial feed } 103.87 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$\text{Acetamide: H}_2\text{O}_2: 3:1$$

$$\text{Acetamide: } 1.73 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ H}_2\text{O}_2 * 3 = 5.19 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ theory} * \frac{100}{85} =$$

$$6.11 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ industrial feed } 360.92 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{ for first pass}$$

$$\text{Make Up: } 0.12 \frac{\text{Kmol}}{\text{h}} \text{ or } 7.22 \frac{\text{Kg}}{\text{h}}$$

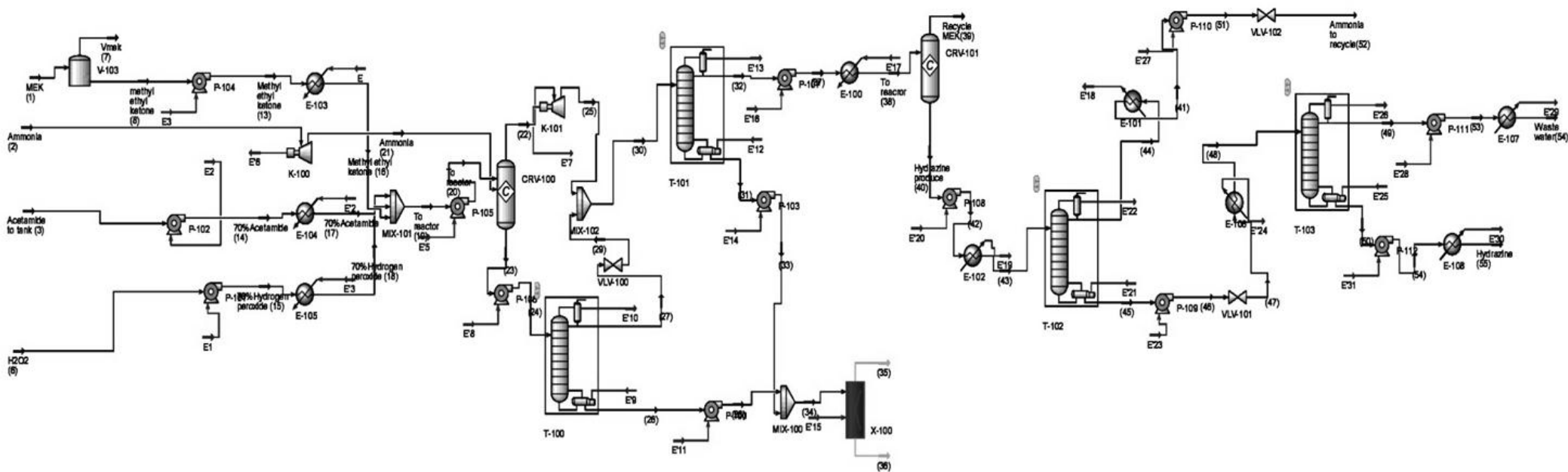
$$70\% \text{ acetamide: } \frac{70 \text{ gA} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{59.07 \text{ gA}} \right) * 100}{70 \text{ gA} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{59.07 \text{ gA}} \right) + 30 \text{ gH}_2\text{O} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{18.02 \text{ h}_2\text{O}} \right)} = 41.51\%$$

$$\text{H}_2\text{O for acetamide: } \left(\left(\frac{1}{0.4151} \right) - 1 \right) * 6.11 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ Acetamide} = 8.61 \frac{\text{Kmol}}{\text{h}} \text{ H}_2\text{O}$$

$$70\% \text{ H}_2\text{O}_2: \frac{70 \text{ gH}_2\text{O}_2 * \left(\frac{1 \text{ mol}}{34.02 \text{ gH}_2\text{O}_2} \right) * 100}{70 \text{ gH}_2\text{O}_2 * \left(\frac{1 \text{ mol}}{34.02 \text{ gH}_2\text{O}_2} \right) + 30 \text{ gH}_2\text{O} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{18.02 \text{ h}_2\text{O}} \right)} = 55.2\%$$

$$\text{H}_2\text{O for H}_2\text{O}_2: \left(\left(\frac{1}{0.552} \right) - 1 \right) * 1.73 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ H}_2\text{O}_2 = 1.40 \frac{\text{Kmol}}{\text{h}} \text{ H}_2\text{O}$$

<i>Chemical</i>	<i>Amount per pass (Kmol/h)</i>	<i>Amount per pass (Kg/h)</i>	<i>Annual amount (ton/year)</i>
<i>Hydrazine</i>	<i>1.37</i>	<i>55.5</i>	<i>400</i>
<i>Hydrogen peroxide</i>	<i>2.04</i>	<i>60.40</i>	<i>434.88</i>
<i>Ammonia</i>	<i>6.11</i>	<i>103.87</i>	<i>747.86</i>
<i>Methyl ethyl ketone</i>	<i>8.14</i>	<i>586.97</i>	<i>671.49</i>
<i>Acetamide</i>	<i>6.11</i>	<i>360.92</i>	<i>412.89</i>
<i>Water</i>	<i>10.01</i>	<i>180.38</i>	<i>359.13</i>



شکل ۹: نمایی از شبیه سازی هایسیس

	<i>Unit</i>	Ammonia (2)	H2O2 (6)	Vmek (7)	methyl ethyl ketone (8)
Vapour Fraction		1.00	0.00	1.00	0.00
Temperature	<i>C</i>	60.00	32.85	42.75	42.75
Pressure	<i>kPa</i>	101.32	101.30	101.30	101.30
Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	6.11	3.44	0.00	8.14
Mass Flow	<i>kg/h</i>	104.05	94.61	0.00	586.95
Liquid Volume Flow	<i>m3/h</i>	0.17	0.07	0.00	0.73
Comp Mole Frac					
(Ammonia)		1.00	0.00	0.00	0.00
(70% H2O2)		0.00	0.59	0.00	0.00
(M-E-Ketone)		0.00	0.00	1.00	1.00
(H2O)		0.00	0.41	0.00	0.00
(Hydrazine)		0.00	0.00	0.00	0.00
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.00	0.00	0.00	0.00
(70% Acetamide)		0.00	0.00	0.00	0.00

	<i>Unit</i>	70%Hydrogen peroxide (15)	70%Acetamide (14)	Methyl ethyl ketone (13)	Methyl ethyl ketone (16)
Vapour Fraction		0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature	<i>C</i>	32.85	42.65	42.75	60.00
Pressure	<i>kPa</i>	101.40	101.40	101.40	101.40
Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	3.44	14.72	8.14	8.14
Mass Flow	<i>kg/h</i>	94.61	516.02	586.95	586.95
Liquid Volume Flow	<i>m3/h</i>	0.07	0.50	0.73	0.73
Comp Mole Frac					
(Ammonia)		0.00	0.00	0.00	0.00
(70% H2O2)		0.59	0.00	0.00	0.00
(M-E-Ketone)		0.00	0.00	1.00	1.00
(H2O)		0.41	0.58	0.00	0.00
(Hydrazine)		0.00	0.00	0.00	0.00
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.00	0.00	0.00	0.00
(70% Acetamide)		0.00	0.42	0.00	0.00

	<i>Unit</i>	70%Acetamide (17)	70%Hydrogen peroxide (18)	To reactor (19)	To reactor (20)
Vapour Fraction		0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature	<i>C</i>	60.00	60.00	60.00	60.00
Pressure	<i>kPa</i>	101.30	101.40	101.30	110.00
Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	14.72	3.44	26.30	26.30
Mass Flow	<i>kg/h</i>	516.02	94.61	1197.58	1197.58
Liquid Volume Flow	<i>m3/h</i>	0.50	0.07	1.30	1.30
Comp Mole Frac					
(Ammonia)		0.00	0.00	0.00	0.00
(70% H2O2)		0.00	0.59	0.08	0.08
(M-E-Ketone)		0.00	0.00	0.31	0.31
(H2O)		0.58	0.41	0.38	0.38
(Hydrazine)		0.00	0.00	0.00	0.00
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.00	0.00	0.00	0.00
(70% Acetamide)		0.42	0.00	0.23	0.23

	<i>Unit</i>	Ammonia (21)	22	23	24
Vapour Fraction		1.00	1.00	0.00	0.00
Temperature	<i>C</i>	60.04	131.01	131.01	131.23
Pressure	<i>kPa</i>	101.40	101.40	101.40	499.53
Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	6.11	23.60	8.81	8.81
Mass Flow	<i>kg/h</i>	104.05	787.16	514.47	514.47
Liquid Volume Flow	<i>m3/h</i>	0.17	0.92	0.54	0.54
Comp Mole Frac					
(Ammonia)		1.00	0.11	0.00	0.00
(70% H2O2)		0.00	0.01	0.02	0.02
(M-E-Ketone)		0.00	0.19	0.03	0.03
(H2O)		0.00	0.63	0.22	0.22
(Hydrazine)		0.00	0.00	0.00	0.00
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.00	0.03	0.11	0.11
(70% Acetamide)		0.00	0.03	0.62	0.62

	<i>Unit</i>	25	26	27	28
--	-------------	----	----	----	----

Vapour Fraction		1.00	0.00	0.00	0.00
Temperature	<i>C</i>	131.05	285.53	178.44	285.50
Pressure	<i>kPa</i>	101.50	499.53	506.62	500.00
Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	23.60	3.00	5.81	3.00
Mass Flow	<i>kg/h</i>	787.16	178.52	335.96	178.52
Liquid Volume Flow	<i>m3/h</i>	0.92	0.17	0.37	0.17
Comp Mole Frac					
(Ammonia)		0.11	0.00	0.00	0.00
(70% H2O2)		0.01	0.00	0.02	0.00
(M-E-Ketone)		0.19	0.00	0.05	0.00
(H2O)		0.63	0.00	0.34	0.00
(Hydrazine)		0.00	0.00	0.00	0.00
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.03	0.01	0.16	0.01
(70% Acetamide)		0.03	0.99	0.43	0.99

	<i>Unit</i>	29	30	31	32
Vapour Fraction		0.19	0.85	0.00	0.00
Temperature	<i>C</i>	133.72	129.37	221.63	34.18
Pressure	<i>kPa</i>	101.30	101.30	101.30	100.00
Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	5.81	29.41	3.00	26.41
Mass Flow	<i>kg/h</i>	335.96	1123.12	177.23	945.89
Liquid Volume Flow	<i>m3/h</i>	0.37	1.29	0.17	1.12
Comp Mole Frac					
(Ammonia)		0.00	0.09	0.00	0.10
(70% H2O2)		0.02	0.01	0.00	0.01
(M-E-Ketone)		0.05	0.16	0.00	0.18
(H2O)		0.34	0.58	0.00	0.64
(Hydrazine)		0.00	0.00	0.00	0.00
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.16	0.06	0.00	0.07
(70% Acetamide)		0.43	0.11	1.00	0.00

	<i>Unit</i>	33	34	37	To reactor (38)
Vapour Fraction		0.00	0.10	0.00	0.75
Temperature	<i>C</i>	221.64	224.43	34.48	165.00
Pressure	<i>kPa</i>	110.00	110.00	799.45	799.45

Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	3.00	6.00	26.41	26.41
Mass Flow	<i>kg/h</i>	177.23	355.74	945.89	945.89
Liquid Volume Flow	<i>m3/h</i>	0.17	0.34	1.12	1.12
Comp Mole Frac					
(Ammonia)		0.00	0.00	0.10	0.10
(70% H2O2)		0.00	0.00	0.01	0.01
(M-E-Ketone)		0.00	0.00	0.18	0.18
(H2O)		0.00	0.00	0.64	0.64
(Hydrazine)		0.00	0.00	0.00	0.00
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.00	0.00	0.07	0.07
(70% Acetamide)		1.00	1.00	0.00	0.00

	<i>Unit</i>	Recycle MEK(39)	Hydrazine produce (40)	41	43
Vapour Fraction		1.00	0.00	0.00	0.00
Temperature	<i>C</i>	129.78	129.78	60.00	56.50
Pressure	<i>kPa</i>	799.45	799.45	799.45	799.45
Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	4.04	22.37	14.00	22.37
Mass Flow	<i>kg/h</i>	144.74	801.15	615.40	801.15
Liquid Volume Flow	<i>m3/h</i>	0.19	0.92	0.74	0.92
Comp Mole Frac					
(Ammonia)		0.41	0.04	0.07	0.04
(70% H2O2)		0.00	0.01	0.00	0.01
(M-E-Ketone)		0.34	0.30	0.48	0.30
(H2O)		0.25	0.56	0.45	0.56
(Hydrazine)		0.00	0.08	0.00	0.08
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.00	0.00	0.00	0.00
(70% Acetamide)		0.00	0.01	0.00	0.01

	<i>Unit</i>	42	44	45	46
Vapour Fraction		0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature	<i>C</i>	129.78	122.99	185.72	185.72
Pressure	<i>kPa</i>	800.00	800.00	799.45	800.00
Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	22.37	14.00	8.37	8.37
Mass Flow	<i>kg/h</i>	801.15	615.40	185.75	185.75
Liquid Volume Flow	<i>m3/h</i>	0.92	0.74	0.18	0.18

Comp Mole Frac					
(Ammonia)		0.04	0.07	0.00	0.00
(70% H2O2)		0.01	0.00	0.04	0.04
(M-E-Ketone)		0.30	0.48	0.00	0.00
(H2O)		0.56	0.45	0.74	0.74
(Hydrazine)		0.08	0.00	0.20	0.20
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.00	0.00	0.00	0.00
(70% Acetamide)		0.01	0.00	0.02	0.02

	<i>Unit</i>	47	48	49	51
Vapour Fraction		0.16	0.00	0.00	0.00
Temperature	<i>C</i>	114.26	60.00	99.63	60.00
Pressure	<i>kPa</i>	101.30	101.30	100.00	800.00
Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	8.37	8.37	4.50	14.00
Mass Flow	<i>kg/h</i>	185.75	185.75	81.07	615.40
Liquid Volume Flow	<i>m3/h</i>	0.18	0.18	0.08	0.74
Comp Mole Frac					
(Ammonia)		0.00	0.00	0.00	0.07
(70% H2O2)		0.04	0.04	0.00	0.00
(M-E-Ketone)		0.00	0.00	0.00	0.48
(H2O)		0.74	0.74	1.00	0.45
(Hydrazine)		0.20	0.20	0.00	0.00
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.00	0.00	0.00	0.00
(70% Acetamide)		0.02	0.02	0.00	0.00

	<i>Unit</i>	Ammonia and MEK to recycle(52)	53	Waste water(54)	MEK (1)
Vapour Fraction		0.03	0.00	0.00	0.00
Temperature	<i>C</i>	52.98	99.63	25.00	42.75
Pressure	<i>kPa</i>	101.30	101.30	101.30	101.30
Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	14.00	4.50	4.50	8.14
Mass Flow	<i>kg/h</i>	615.40	81.07	81.07	586.95
Liquid Volume Flow	<i>m3/h</i>	0.74	0.08	0.08	0.73
Comp Mole Frac					

(Ammonia)		0.07	0.00	0.00	0.00
(70% H ₂ O ₂)		0.00	0.00	0.00	0.00
(M-E-Ketone)		0.48	0.00	0.00	1.00
(H ₂ O)		0.45	1.00	1.00	0.00
(Hydrazine)		0.00	0.00	0.00	0.00
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.00	0.00	0.00	0.00
(70% Acetamide)		0.00	0.00	0.00	0.00

	<i>Unit</i>	Acetamide to tank (3)	Hydrazine (55)	50	54
Vapour Fraction		0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature	<i>C</i>	42.65	25.00	123.21	123.20
Pressure	<i>kPa</i>	101.30	101.30	101.30	110.00
Molar Flow	<i>kgmole/h</i>	14.72	3.87	3.87	3.87
Mass Flow	<i>kg/h</i>	516.02	104.68	104.68	104.68
Liquid Volume Flow	<i>m³/h</i>	0.50	0.10	0.10	0.10
Comp Mole Frac					
(Ammonia)		0.00	0.00	0.00	0.00
(70% H ₂ O ₂)		0.00	0.08	0.08	0.08
(M-E-Ketone)		0.00	0.00	0.00	0.00
(H ₂ O)		0.58	0.45	0.45	0.45
(Hydrazine)		0.00	0.44	0.44	0.44
(Methyl Ethyl Ketazine*)		0.00	0.00	0.00	0.00
(70% Acetamide)		0.42	0.03	0.03	0.03

منابع و مراجع

- [1] انجمن صنایع پلیمر، "صنایع پتروشیمی چیست؟"، ۱۳۹۶. [Online]. Available: <http://inpia.ir/shownews/8297/> صنایع-پتروشیمی- چیست؟.
- [2] (DEDE) Department and of A. E. D. and Efficiency, "A Study on Energy Efficiency Index in Petrochemical Industry."
- [3] ا. ن. م. ص. ص. حسینی، "طرح ارتقا تاب آوری کلی و رقابت پذیری بین المللی"، ۱۳۹۹.
- [4] W. D. Seider, D. R. Lewin, and Seader.J.D, "Chemical product and process design education," no. 3, 2004.
- [5] دکتر علی شهناوی، تهیه طرحهای توجیهی سرمایه گذاری. ۱۳۹۵.
- [6] Persian Gulf Petrochemical industry co, "Petrochemical industry." 2017.
- [7] "تاریخ پتروشیمی در ایران"، ۱۳۹۴. [Online]. Available: <https://www.nipna.ir/fa/newsagency/10172/> تاریخ-پتروشیمی-در-ایران.
- [8] T. Crotty, "The story of an industry that shaped our past, improves our present and builds our future," *Petrochemical EPCA A Passionate Journey*, pp. 3–9, 2016.
- [9] م. عزیزی، مجتبی صبیحیه، محمدحسین بمانیان، "بررسی جایگاه و اهمیت مدیریت انتقال تکنولوژی در صنعت نفت کشور"، فصلنامه مدیریت پروژه. [Online]. Available: <http://www.ensani.ir/fa/content/62842/default.aspx>, vol. 6, pp. 14–23, 1386.
- [10] طارق خلیل، مدیریت تکنولوژی: رمز موفقیت در رقابت و خلق ثروت. ۱۳۹۲.
- [11] سازمان برنامه و بودجه، اطلس تکنولوژی، چارچوب کلی برنامه ریزی بر پایه تکنولوژی. ۱۳۶۹.
- [12] "قرارداد لیسانس چیست؟ تحت لیسانس بودن به چه معناست؟" <https://motamem.org/> مذاکره-قراردادهای-لیسانس./
- [13] ی. افشاری، "حق اختراع یا پتنت چیست؟" <https://forsatlawfirm.com/> حق-اختراع-یا-پتنت-چیست؟/.
- [14] A. Arora and A. Fosfuri, "Licensing in the chemical industry," *Econ. Contract.*, no. April, pp. 373–392, 1998, doi: 10.1017/cbo9780511613807.021.
- [15] ش. س. گ. بوعلی، "گزارش صنعت پتروشیمی".
- [16] جواد بخردی نسب، "تاثیر فن آوری های نوین بر صنعت پتروشیمی"، ۱۳۹۷. <https://www.nipna.ir/fa/newsagency/18367/> فن-آوری-های-نوین-بر-صنعت-پتروشیمی.
- [17] شرکت صنایع ملی پتروشیمی، "طرح های صنعت پتروشیمی." [Online]. Available: www.NIPC.NET.
- [18] ز. رزمیان مقدم، "تحلیل بنیادی پتروشیمی زاگرس"، ۱۳۹۷.
- [19] R. E. Unsworth, J. Cummings-Saxton, and F. W. Talcott, "Differences in Risks of Commodity Chemical Versus Specialty Chemical Production Facilities," *Risk Anal.*, pp. 275–283, 1991, doi: 10.1007/978-1-4899-0730-1_28.
- [20] م. کدیور، کنترل کیفیت در صنایع شیمیایی. ۱۳۹۷.
- [21] م. خالقیفر، "مشکلات پتروشیمی ها پس از خصوصی سازی"، ۱۳۸۹. [Online]. Available: <https://www.khabaronline.ir/news/116731/> مشکلات-پتروشیمی-ها-پس-از-خصوصی-سازی.
- [22] G. P. Company and B. Division, *Chemistry of PETROCHEMICAL PROCESSES*, 2nd Editio. 2000.
- [23] "Chemical Weekly Price List." <https://www.echemi.com/weekly-price-list.html>.
- [24] دفتر توسعه صنایع پایین دستی پتروشیمی، "میانگین قیمت های جهانی محصولات پتروشیمی در هفته منتهی به روز یکشنبه ۱۳۹۹، ۹۹/۰۵/۱۹".

- [25] V. Pattabathula and J. Richardson, "Introduction to Ammonia Production," no. 2, pp. 69–75, 2014.
- [26] Bosch Carl Meiser Wilhelm, "Process of manufacturing urea," 1920.
- [27] C. A. Grande *et al.*, "Process Intensification in Nitric Acid Plants by Catalytic Oxidation of Nitric Oxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 31, pp. 10180–10186, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b01483.
- [28] Don W Ryker Oscar J Swenson, "Manufacture of hydrazine," 1950.
- [29] Jean-Pierre Schirmann, "Improved method for making hydrazine hydrate," 2002.
- [30] P. Nikhitha and K. B. S. Saibabu, "Techno-economic analysis of hydrazine hydrate technologies," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 33, no. 9, pp. 1543–1551, 2010, doi: 10.1002/ceat.201000019.
- [31] Mundil Rudolf, "Process for the production of hydrazine hydrate," 1960.
- [32] T. Blumberg and T. Morozuk, "Methanol production from natural gas – a comparative exergoeconomic evaluation of commercially applied synthesis routes METHANOL PRODUCTION FROM NATURAL GAS – A COMPARATIVE EXERGEOECONOMIC EVALUATION OF COMMERCIALY APPLIED SYNTHESIS ROUTES," no. November, 2018.
- [33] A. M. Bahmanpour, A. Hoadley, and A. Tanksale, "Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 6, pp. 583–604, 2014, doi: 10.1515/revce-2014-0022.
- [34] J. H. Jones, "The Cativa"™ Process for the Manufacture of Acetic Acid," no. 3, pp. 94–105, 2000.
- [35] Tuerck Karl Heinrich Walter Lichtenstein Hans Joachim, "Process of oxidizing acetaldehyde to acetic acid," 1946.
- [36] Derek Alan Colman Jeremy Bernard Cooper Andrew Richard Lucy, "Process for the production of acetic acid," 1999.
- [37] John A. Scheben James A. Hinnenkamp Irving L. Mador, "Oxidation of ethylene to acetic acid," 1975.
- [38] Vittorio Fattore Bruno Notari, "Manufacture of acrylonitrile from propylene, ammonia and oxygen," 1975.
- [39] B. G. Alhogbi, "Ethanol Production by catalytic hydration of ethylene," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 21–25, 2017, [Online]. Available: <http://www.elsevier.com/locate/scp>.
- [40] Alive Keshavaraja James Violet Samuel Arumugamangalam Venkataraman Ramaswamy, "Process for the preparation of methyl ethyl ketone from secondary butyl alcohol using an improved copper silica catalyst," 1996.
- [41] Serhiy Hladiy Mykhaylo Starchevskyy Yuriy Pazderskyy Yaroslav Lastovyak, "Method for production of formic acid," 1999.
- [42] Horst-Dieter Wulf Ferdinand List Kurt Wember Norbert Wilke, "Dimethyl terephthalate prepared by the esterification of terephthalic acid," 1973.
- [43] A. Coker, "Dimethyl carbonate, PERP 2012S12," no. December, p. 7, 2012, [Online]. Available: http://thinking.nexant.com/sites/default/files/report/field_attachment_abstract/201212/2012S12_abstract_R1.pdf.
- [44] Yuhan Sun Wei Wei Ning Zhao Baoyuan Sun Bingsheng Zhang Yanjun Chen, "Catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol, preparation and use thereof," 2005.
- [45] Bertram Yeomans, "Process for the production of methyl acetate by esterifying methanol with acetic acid," 1982.
- [46] Brian A. Salisbury Noel C. Hallinan Jenny M. Oran Osment, "Vinyl acetate production process," 2911.
- [47] Thomas H. Larkins Stanley W. Polichnowski Gerald C. Tustin David A. Young, "Preparation of acetic anhydride," 1981.
- [48] David Richard Corbin Paul Joseph Fagan Stuart B Fergusson Keith W Hutchenson Pranit S Metkar Ronnie Ozer Carmo Joseph Pereira Bhuma Rajagopalan Sourav Kumar Sengupta Eric J. Till, "Process for the production of furfural," 2015.
- [49] K. Wong, "Benzene alkylation with ethane into ethylbenzene over Pt-containing zeolite

- bifunctional catalysts,” p. 282, 2009.
- [50] Helion H. Sardina, “Dehydrogenation process for production of styrene from ethylbenzene comprising low temperature heat recovery and modification of the ethylbenzene-steam feed therewith,” 1986.
 - [51] Yoshiro AshinaTakeyuki FujitaMichio FukatsuJunsuke Yagi, “Process for producing dimethylamine in preference to mono- or trimethylamine by vapor-phase catalytic reaction of methanol and ammonia,” 1984.
 - [52] James A. Hinnenkamp, “Process for the catalytic oxidation of propylene to acrylic acid,” 1977.
 - [53] L. N. R. Cooper, “Production of isopropanol by hydration with propylene recycle,” 2834816A, 1954.
 - [54] Elton B Punnett, “Production of maleic anhydride,” 1928.
 - [55] Robert K. GrasselliDev D. SureshRobert C. Miller, “Manufacture of maleic anhydride from butane,” 1976.
 - [56] Götz-Peter SchindlerChristian WalsdorffKlaus HarthHartmut Hibst, “Method for the production of butadiene from n-butane,” 2004.
 - [57] Merrill E JordanAllan C Morgan, “Process for producing carbon black,” 1983.
 - [58] Haltmeier Alfred, “Manufacture of sulfuric acid,” 1955.
 - [59] Antoine HoxhaDorina Fati, “Method for producing phosphoric acid,” 2012.
 - [60] Richard S Wiener, “Production of granular diammonium phosphate,” 1969.
 - [61] Frank HershkowitzJohn S. BuchananHarry W. DeckmanJeffrey W. Frederick, “Manufacture of acetylene from methane,” 2010.
 - [62] Holler HermannMues Otto, “Process for the generation of acetylene from calcium carbide and water,” 1939.
 - [63] John C. CatonDavid W. RABENALDT, “Hydrogen cyanide production with controlled feedstock composition,” 2014.
 - [64] T. G. AttigR. K. Grasselli, “Ammoxidation of methanol to produce hydrogen cyanide,” 1993.
 - [65] F. F. Rust, “Manufacture of hydrogen peroxide,” 1959.
 - [66] L. H. S. W. S. D. Richardson, “Conversion of isopropyl alcohol to acetone,” 4472593A, 1982.
 - [67] George L Hervet, “Production of benzene,” 1952.
 - [68] David A Mccauley, “Disproportionation of toluene,” 1960.
 - [69] G. D. M. S. Smith, “Methylation of toluene to para-xylene,” 1997.
 - [70] Robert P. L. AbsilScott HanDavid O. MarlerDavid S. Shihabi, “Toluene disproportionation,” 1988.
 - [71] Sperber HeinrichPoehler GuenterPistor Hans JoachimWegerich Anton, “Production of aniline,” 1961.
 - [72] Prael WalterMathes Wilhelm, “Manufacture of aniline from chlorobenzene and ammonia,” 1931.
 - [73] Calvin J. Worrel, “Preparation of aniline from phenol and ammonia,” 1969.
 - [74] P. K. MAMIDPELLIWAR *et al.*, “AN IMPROVED PROCESS FOR PRODUCTION OF HYDRAZINE HYDRATE PROCESS,” 2018.
 - [75] “Hydrazine Oxidation by chloroamine from hypochlorite on ammonia Oxidation of urea by hypochlorite Oxidation by chloroamine from hypochlorite on ammonia in presence of acetone Oxidation by oxaziridine from peroxide on ammonia,” vol. 2, 2000.
 - [76] World Health Organization Geneva, “ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA FOR HYDRAZINE,” 1987.
 - [77] renewable energy and biotechnology. Global Market Insights, Inc., headquartered in Delaware, U.S., is a global market research and consulting service provider; offering syndicated and custom research reports along with growth consulting services. Our business intelligence and industry resea, C. Us.; and I. Arun Hegde Corporate Sales, USA Global Market Insights, “Analysis of Hydrazine Hydrate Market applications and companies active in the industry,” 2016.
 - [78] K. Nagar, “Hydrazine Hydrate Manufacturing Industry,” [Online]. Available: www.entrepreneurindia.co.

- [79] "Hydrazine Hydrate by Application Water treatment, Pharmaceuticals, Agrochemicals et al for 2020-2030," 2020. [Online]. Available: www.futuremarketinsights.com/amp/reports/hydrazine-hydrate-market.
- [80] "www.trademap.org/".
- [81] م. شاکری، علیرضا بریمانی، عبدالله اریایی، "مطالعات امکانسنجی مقدماتی طرح تولید فورفورال از ضایعات کشاورزی"، ۱۳۹۰.
- [82] k.j. zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. 2000.
- [83] E. P. Yamini Parihar, "Furfural Market by Raw material (Corn Cobs, Rice husk, Sugarcane Bagasse, and Others), Application (Furfuryl Alcohol, Solvent, and Others), and End User (Petroleum Refineries, Agricultural Formulations, Pharmaceuticals, Paints & Coatings, and Others): Glo," 2020. [Online]. Available: <https://www.alliedmarketresearch.com/furfural-market>.
- [84] Gary R. Maxwell, "SYNTHETIC NITROGEN PRODUCTS," 2004, pp. 337-346.
- [85] "Air Products and Chemicals I. Material Safety Data Sheet Anhydrous Ammonia," 1999.
- [86] Scientific F, "Material Safety Data Sheet Hydrogen Peroxide," 1999.
- [87] Sigma-Aldrich, "Safety Data Sheet 2-Butanone," 2014.
- [88] "I. Material Safety Data Sheet Acetamide," 2013, [Online]. Available: Sciencelab.com.
- [89] ع. الماسی، "نرخ-بیکاری-کرمانشاه-در-سال-۹۸-اعلام-شد"، www.irna.ir/news/83776370/۱۳۹۹، نرخ-بیکاری-کرمانشاه-در-سال-۹۸-اعلام-شد.
- [90] H. M. Francis Weiss J-PS, "inventorMethod for Manufacturing Hydrazine," 1972.
- [91] K. D. P. N. Raminder Kaur RM, "Kinetics Studies of Ketazine Formation: Effect of Temperature and Catalyst Concentration.," *Can. J. Chem. Eng.*, 2008.
- [92] M. S. Peters, K. D. T. Ronald, and Ronald E. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, Fifth. 2003.
- [93] "Economic Evaluation using Aspen HYSYS," 2021, [Online]. Available: www.aspentech.com.
- [94] I. Aspen Technology, *Aspen Capital Cost Estimator User 's Guide*. 2012.
- [95] "No Title." www.alibaba.com.
- [96] "No Title." <http://boursepress.ir/>.
- [97] ب. رامهرضا زاده، مهرجو شیرکو، "نحوه محاسبه تنزیل در محاسبه شاخص های اقتصادی طرح های توسعه ای شرکت ملی نفت ایران".
- [98] "نرخ ها و اطلاعات مورد نیاز در تهیه و تدوین طرح توجیهی." <https://comfar.org/rates/>.
- [99] N. M. Masanja, *A PRACTICAL GUIDE TO WRITING A FEASIBILITY STUDY*. 2020.
- [100] مرتضی محمودی منش، محسن نجفی، حسینعلی باغیشنی، "بررسی آخرین پیشرفتهای تکنولوژی، فنی، و تولیدی متانول"، ۱۳۹۶.
- [101] D. Kopetsch, Hans (Bad Homburg, D. Hackel, Philipp Marius (Usingen, D. Gronemann, Veronika (Karben, and D. Morgenroth, Rainer (Friedrichsdorf, "Process and plant for producing methanol," 2009.
- [102] Gulf Publishing Company, "Hydrocarbon Processing's Petrochemical Processes 2010," *Hydrocarb. Process.*, pp. 1-304, 2010.
- [103] D. Bahnisch, Hans-joachim (Dortmund, "Process for the catalytic synthesis of methanol," 1982.
- [104] L. . Lücking, "Methanol Production from Syngas," *Delft Univ. Technol.*, p. 113, 2017.
- [105] Terence James Fitzpatrick, "Methanol synthesis," 2009.
- [106] Raffaele OstuniErmanno Filippi, "Process for Synthesis of Methanol," 2011.
- [107] Adam W. Franz Helmut Kronemayer Daniel Pfeiffer Roman D. Pilz Gänther Reuss Walter Disteldorf Armin Otto Gamer Albrecht Hilt, "Formaldehyde," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*
- [108] مهناز سلطانی حسینی، رضا درخشان فر، ایرج ناظران، "صنعت آمونیاک، چالشها، امروز و آینده"، ۲۰۰۷.
- [109] Philip J. ShiresJohn R. CassataBernard G. MandelikChristiaan P. VAN Dijk, "Preparation Of

- Ammonia Synthesis Gas,” 1984.
- [110] K. Bhaskar and P. C. Das, “Manufacture of urea,” 2007.
- [111] عیسی نوروزیپور, “انواع طرحهای واحد اوره توسط شرکت استامی کربن.”
- [112] Mario Beccari; Ugo Romano, “Aromatics,” in *Encyclopaedia of hydrocarbons. [Refining and petrochemicals]*, vol. II, pp. 591–614.
- [113] Joel B JacobsSteve Taborosi, “Process for the production of trisodium phosphate,” 1971.
- [114] A. Makara, A. Generowicz, and Z. Kowalski, “Assessment and comparison of technological variants of the sodium tripolyphosphate production with the use of multi-criteria analysis,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 4, pp. 2069–2082, 2019, doi: 10.1007/s13762-018-1842-4.
- [115] P. Tetrachloroethylene, U. States, U. States, and C. P. Synopsis, “5 . PRODUCTION , IMPORT / EXPORT , USE , AND DISPOSAL,” no. Acgih, pp. 257–262, 1991.
- [116] Jagannath DasPavagada CharArun BasrurAnand HalgeriSanjay RinkeLaxmilal JainAvinash SapleMantri Ganapati, “Process for the production of para-diethylbenzene,” 2006.
- [117] K. A. Alaa Elgabry, Amr mansi, Amr Nabil, Basma Ali, “Production of ethylbenzene by liquid alkylolation of benzene using zeolite cataliist,” 2019.
- [118] G. Marcotullio, “The chemistry and technology of furfural production in modern lignocellulose-feedstock biorefineries.,” *TU Delft, Delft Univ. Technol.*, 2011.

Abstract

The petrochemical industry is one of the most important economic pillars in Iran. Because it can be profitable for the country through indirect and direct employment, meeting the needs of existing industries through domestic power, focus on increasing exports, etc. The products of this industry include commodity and special products that are the raw materials of different industries. These products are produced with different technologies offered by licensing companies. Iran Petrochemical, despite its relatively long history, has not been able to grow as it should have. One of the solutions is to produce the required product in petrochemical complexes and eliminate the need to import raw materials for this industry. Since producing requires significant capital and investor attraction, the profitability of the project and the amount of capital required must be estimated and determined by engineers. This study is performed by Comfar software, which is an application software for evaluating the feasibility and possibility of projects. In this thesis, after product selections, various aspects including profitability, possibility of exporting the product, lack of production unit in Iran, etc. have been studied. The product selection was done by estimating the profit margin (based on raw material- product prices) of more than 40 different chemical products in the petrochemical products diagram that are provided by the National Iranian Petrochemical Company. Then, through field investigation and inquiry from the process unit of various petrochemicals, furfural and hydrazine are identified as selected materials, and finally, by presenting various technical and economic reasons, hydrazine is introduced for the final economic study. The production technologies of many of these products are presented in the appendix of this thesis. Hydrazine is used as an antioxidant in boilers in complexes and power plants. After selecting hydrazine, review and selection of existing technical technologies according to raw materials, production efficiency, safety issues, environmental issues, etc. has been done. The most important issue in economic estimation is the price of factory equipment, and for this purpose, this process is simulated by HYSYS. This software also has the ability to link to Aspen Process Economics Analyzer software to estimate the price of equipment. Therefore, by estimating the price of equipment, the required information of Comfar can also be determined. To evaluate the financial and economic and implementation of the project, important financial indicators such as internal rate of return (IRR), net present value (NPV), and payback period (PBP) are calculated by this software and all indicate the economic, justified and validity of this project. The studies of this thesis show that the production of hydrazine in Iran requires a land with an approximate area of 900-1200 square meters, fixed capital cost of 267,310,397,100 rials and working capital cost of 24,149,323,812 rials and its profitability indicators include IRR equal to 28.72% and NPV equal to 475,315,327,879 rials. All indicate the profitability of this plan.

Keywords: Petrochemical Industry, Patent, technology, licensor, Hydrazine, Feasibility Study, Comfar, Profit Margin, IRR, NPV

BIHE



Chemical Engineering Department

Dissertation for Bachelors Degree

**Preliminary Analysis of Petrochemical Products and Additives and Feasibility
Study for the Selected Material**

By: Katayoun Rezaei
Supervisor: K. Hemmati

2021 Spring