

مقایسه تکنولوژی های تولید مونو اتیلن گلیکول MEG در صنعت پتروشیمی ایران

محمد صادقی راد^۱، ساناز حسن پور^۲، غلامرضا جیریایی^۳

۱-مدیر پروژه فاز دو پتروشیمی بوشهر (واحدهای الفین و MEG)، شرکت نام آوران دلووار

۲-کارشناس ارشد فرایند فاز دو پتروشیمی بوشهر (واحدهای الفین و MEG)، شرکت سمت و سوی توسعه ایرانیان

۳-کارشناس ارشد فرایند پتروشیمی اراک، پتروشیمی اراک

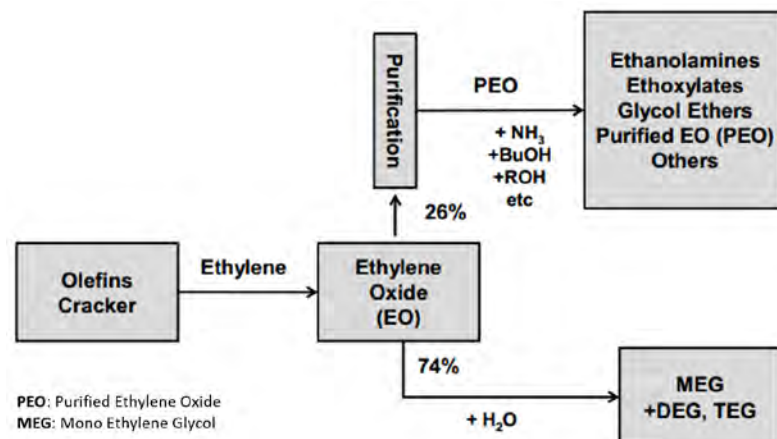
خلاصه

مونو اتیلن گلیکول (MEG) یک ترکیب آلی از خانواده الکل های دو عاملی می باشد. در حال حاضر بیشترین مصرف اتیلن گلیکول در تولید پلی اتیلن ترفتالات (PET) است. دیگر مصرف عمده آن به منظور تولید سیال خنک کننده موتور می باشد. تولید اتیلن گلیکول (EG)، اغلب از اتیلن و اکسیژن است، در این راستا ایران به دلیل برخورداری از منابع قابل توجه اتان و واحدهای متعدد اتیلن، دارای مزیت نسبی در این زمینه می باشد. در این مقاله فرایندهای مختلف بکار رفته در واحدهای پتروشیمی تولید کننده MEG ارائه خواهد شد، و به این ترتیب فعالان در صنعت پتروشیمی دید عمیق تر و مناسب تری نسبت به این واحدها بدست خواهند آورد.

کلمات کلیدی: پتروشیمی، اتیلن اکساید، مونو اتیلن گلیکول، MEG، تکنولوژی

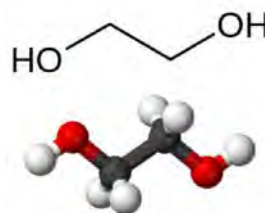
۱. مقدمه (با ۲ خط 9pt فاصله از کلمات کلیدی)

یکی از محصولات اصلی و کلیدی پایه صنعت پتروشیمی اتیلن محسوب می شود. در سال ۲۰۱۸، در دنیا ۱۵۸ میلیون تن اتیلن تولید و مصرف شده است. پیش بینی می شود که تا سال ۲۰۲۷ میزان تقاضای این مونومر پرکاربرد به ۲۱۵ میلیون تن افزایش پیدا کند. در سال ۲۰۱۸، ۶۲ درصد از اتیلن مورد مصرف جهت تولید گریدهای مختلف پلی اتیلن مورد مصرف قرار می گیرند. در این بین اتیلن اکساید (EO) نیز سهم ۱۵ درصدی را به خود اختصاص داده است که با نرخ بهره برداری ۸۸ درصد منجر به تولید ۳۰ میلیون تن در سال اتیلن اکساید شده است. ۷۴ درصد از این مقدار اتیلن اکساید تولیدی جهت تولید اتیلن گلیکول مورد مصرف قرار می گیرد. ۲۶ درصد مابقی نیز جهت تولید اتیلن اکساید خالص (HPEO) و نهایتا تولید محصولات شیمیایی خاص از جمله اتوکسیلات، اتانول آمین، گلیکول اتر و ... مورد مصرف قرار می گیرد. در شکل ذیل این موضوع نشان داده شده است [۱].



شکل ۱: زنجیره ارزش اتیلن اکساید [۱]

مونو اتیلن گلیکول (MEG) دسته ای از الیگومرهای آلی خطی سنتزی با فرمول شیمیایی کلی $H(OCH_2CH_2)_nOH$ هستند که نوع آنها با توجه به افزایش واحد اکسی اتیلن در هر مولکول تغییر می کند. این مواد از جمله ترکیباتی هستند که در مقیاس های بالا تولید شده و عموماً از طریق هیدرولیز اتیلن اکساید و سپس تقطیر برای جداسازی گلیکول های منحصر به فرد تولید می شوند. (MEG mono-ethylene glycol) ساده ترین عضو خانواده EG هاست و فرمول شیمیایی آن $H(OCH_2CH_2)OH$ یا $C_2H_6O_2$ است.



Mono-ethylene Glycol از مهمترین گلیکول های تجاری محسوب می شود و به عنوان ماده خام برای مصارف صنعتی همچون ساخت الیاف پلی استر، پارچه و پلی اتیلن ترفتالات (که در تولید بطری استفاده می شود) مورد استفاده قرار می گیرد. از کاربردهای دیگر آن نیز می توان به استفاده به عنوان خنک کننده، سیال انتقال دهنده حرارت، ضد یخ و همچنین بازدارنده هیدرات در خطوط گاز اشاره کرد. این ماده عموماً به نام (EG) شناخته شده و مایعی بدون رنگ با مزه شیرین و بدون بو است. برای اولین بار شیمییدان فرانسوی چارلز ورتز در سال ۱۸۵۹ توسط فرآیند صابونی کردن اتیلن گلیکول موفق به تولید MEG شد. پس از آن آمریکا در سال ۱۹۱۷ با استفاده از کلروهیدراسیون اتیلن، این ماده را به صورت نیمه تجاری تولید کرد و اولین واحد بزرگ تجاری برای تولید EG در سال ۱۹۲۵ در چارلستون آمریکا برپا شد. تا سال ۱۹۲۹ این ترکیب به صورت گسترده توسط تقریباً تمام تولید کنندگان دینامیت استفاده می شد که منجر به صدور مجوز برای محصول آن در سال ۱۹۵۳ شد.

انواع گلیکول ها:

مونو اتیلن گلیکول (MEG) Mono-ethylene glycol

دی اتیلن گلیکول (DEG) Di-ethylene glycol

تری اتیلن گلیکول (TEG) Tri-ethylene glycol

الف) مونو اتیلن گلیکول یک ترکیب آلی است که به عنوان ضدیخ در وسایل نقلیه و پیش ماده برای پلیمرها مورد استفاده قرار می گیرد. مونو اتیلن گلیکول در حالت خالص، مایعی بیرنگ، بی بو و سمی می باشد و مزه ای شیرین دارد.

کاربرد مونو اتیلن گلیکول:

مونو اتیلن گلیکول در صنعت پلاستیک

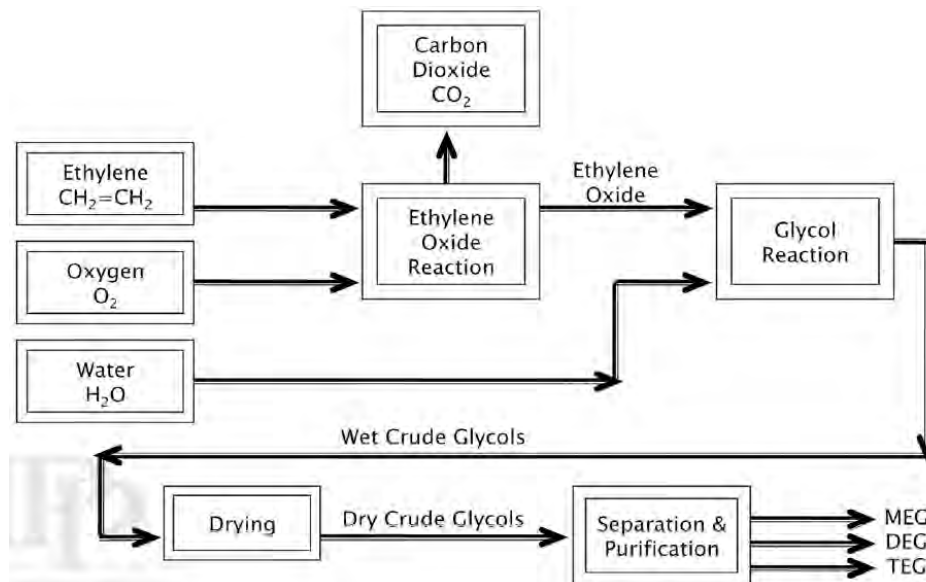
مونو اتیلن گلیکول در تهیه رزین ها و فیبرهای پلیمری

مونو اتیلن گلیکول در تولید الیاف پلی استر، بطری‌های نوشیدنی و فیلم‌های بسته‌بندی
مونو اتیلن گلیکول در تولید جهانی این محصول به تولید ماده اولیه پلی استر پلی اتیلن ترفتالات (PET)
(ب) دی اتیلن گلیکول ترکیبی آلی، شفاف، نمگیر و بی بو است. این ماده با آب و حلال‌های آلی امتزاج پذیر است. دی اتیلن گلیکول دارای دو گروه اتیلن است که بوسیله یک اتم اکسیژن به یکدیگر متصل شده‌اند. دی اتیلن گلیکول مانند سایر الکل‌های دو عاملی دارای دو گروه عاملی OH است.
موارد مصرف:

رزین‌های پلی استر، نرم‌کننده‌ها، حلال نیترو سلولز، پلی یورتان، تولید TEG
(ج) تری اتیلن گلیکول یک ترکیب آلی از خانواده الکل‌های دو عاملی یا دی ال است و به عنوان پلاستی سایزر وینیل مصرف می‌شود. تری اتیلن گلیکول دارای سمیت بالا است. همچنین این ماده در وسایل آنتی میکروبی نیز استفاده می‌شود. گلیکول به عنوان ماده نمگیر گاز طبیعی و در سیستم تهویه مطبوع بکار گرفته می‌شود.

موارد مصرف تری اتیلن گلیکول:

صنعت نفت و گاز، جاذب رطوبت، نساجی، کاشی، سیمان
فرایند متداول جهت تولید MEG از اتیلن مطابق شکل زیر است:

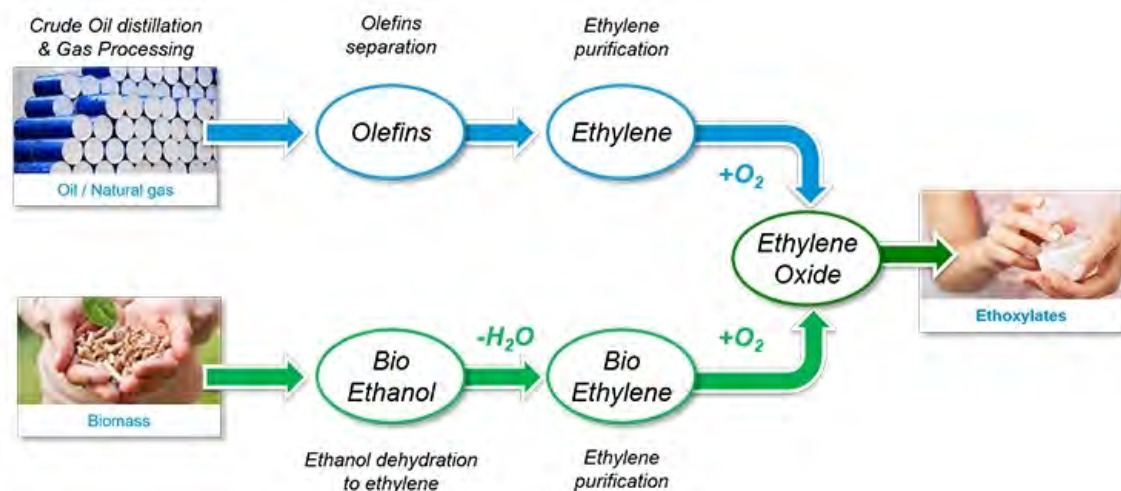


شکل ۲: فرایند تولید MEG از اتیلن

در حال حاضر هفت تکنولوژی برای تولید EG وجود دارد:

- Conventional EO hydration 0
- Selective EO hydration 0
- METEOR (DOW Chemical) 0
- OMEGA (Shell) 0
- Bio-ethanol – Ethylene- EO 0
- Glycerin/Sorbitol Hydrogenolysis 0
- Coal based oxalate ester 0

روش اول معمولاً مقادیر بالایی DEG و TEG تولید می‌کند. روش دوم تلاش شده است که بیشترین مقدار MEG و حداقل DEG و TEG (دی اتیلن و تری اتیلن گلیکول) به دست آید. روش‌های یک تا چهار از طریق اتیلن اکساید می‌باشد. روش پنجم با روش‌های پتروشیمی متداول در شکل زیر مقایسه شده است:



شکل ۳: تولید اتیلن اکساید با روش بیو (Bio)

روش ششم در مراحل اولیه توسعه خود است و تجاری سازی نشده است. روش هفتم تولید MEG مستقیماً از گاز سنتز می باشد که در چین در حال گسترش چشمگیری است. اگرچه گاز سنتز می تواند هم از زغال سنگ و هم از گاز طبیعی بدست آید، اما تاکنون تمام واحدهای از این دست از زغال سنگ استفاده کرده اند و واحدی که از گاز طبیعی استفاده کند وجود ندارد.

تکنولوژی های تولید اتیلن گلیکول از گاز سنتز:

در سال های اخیر روش کاملاً جدیدی برای تولید اتیلن گلیکول در چین مطرح شد. این روش بر پایه تولید اتیلن گلیکول از گاز سنتز تولیدی از زغال سنگ می باشد. بطور خلاصه در این فرآیند ابتدا از اکسیداسیون کربن مونوکسید (جدا شده از گاز سنتز) توسط واکنش با متیل نیتريت، دی متیل اکسالات تولید شده و سپس این ماده به MEG تبدیل می شود. متانول در فرآیند ریسایکل می شود تا برای تولید بیشتر متیل نیتريت مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین تنها خوراک این روش، اکسیژن و گاز سنتز می باشد.

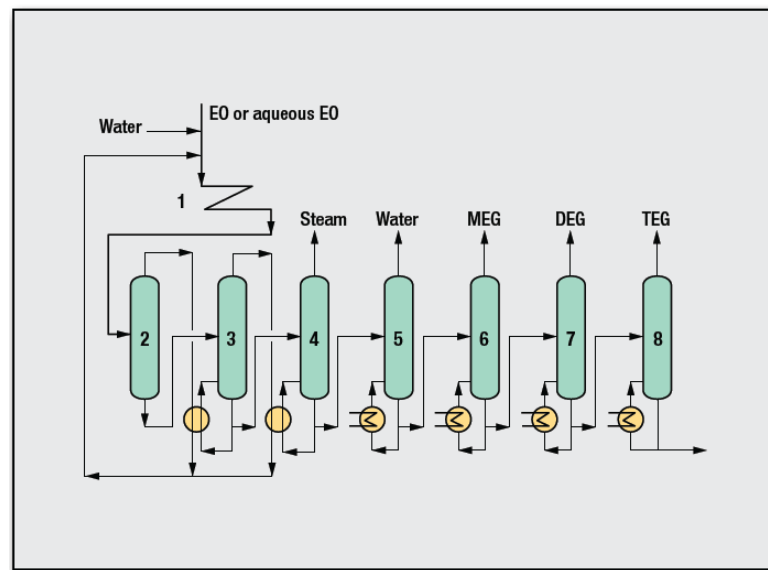
۲. صاحبان دانش فنی واحد MEG

در این بخش تکنولوژی های بکار رفته در تولید مونو اتیلن گلیکول (MEG) به شرح زیر ارائه و در انتها مقایسه می گردد:

۱-۲- فرایند MASTER شرکت شل (Shell) [۱۳ و ۲]

اکسید اتیلن خالص و یا مخلوط اکسید اتیلن/آب با آب برگشتی ترکیب شده و تا رسیدن به شرایط انجام واکنش گرم می شوند. در راکتور لوله ای (۱) کل اکسید اتیلن به مونو اتیلن گلیکول (MEG) و مقادیر جزئی دی اتیلن گلیکول (DEG) و تری اتیلن گلیکول (TEG) به عنوان محصولات فرعی تبدیل می شود. آب اضافی مورد نیاز برای رسیدن به گزینش پذیری بالای MEG، در تبخیرکننده های چند مرحله ای (۲، ۳، ۴) تبخیر می شود. آخرین تبخیر کننده بخار فشار پائینی تولید می کند که به عنوان ماده گرم کننده در نقاط مختلف واحد مورد استفاده قرار می گیرد. مخلوط گلیکول های حاصله در یک سری برج خلاء (۵، ۶، ۷، ۸) تحت تفکیک و خالص سازی قرار می گیرد.

گزینش پذیری MEG با تغییر ترکیب درصد خوراک راکتور گلیکول قابل تغییر می باشد. اکثر واحدهای MEG با واحدهای EO مجتمع شده اند. در واحدهای ترکیبی EO/MEG، سیستم بخار برای بهره مندی کامل از کاتالیست بسیار گزینش پذیر مصرفی واحد EO، بهینه سازی می شود. با این حال، واحدهای MEG منفرد نیز طراحی و ساخته شده اند. گلیکول تولیدی از این فرآیند در زمره با کیفیت ترین محصولات گلیکول جهان می باشد. این محصول کلیه معیارهای مورد نظر تولید کنندگان پلی استر و PET را دارا می باشد. هزینه آن بستگی به آمیزه های موم زدوده شده، نقطه ریزش و میزان روغن موجود در واکس دارد. امتیاز ترکیب این فرآیند تحت عنوان فرآیند Shall MASTER اعطا می شود.



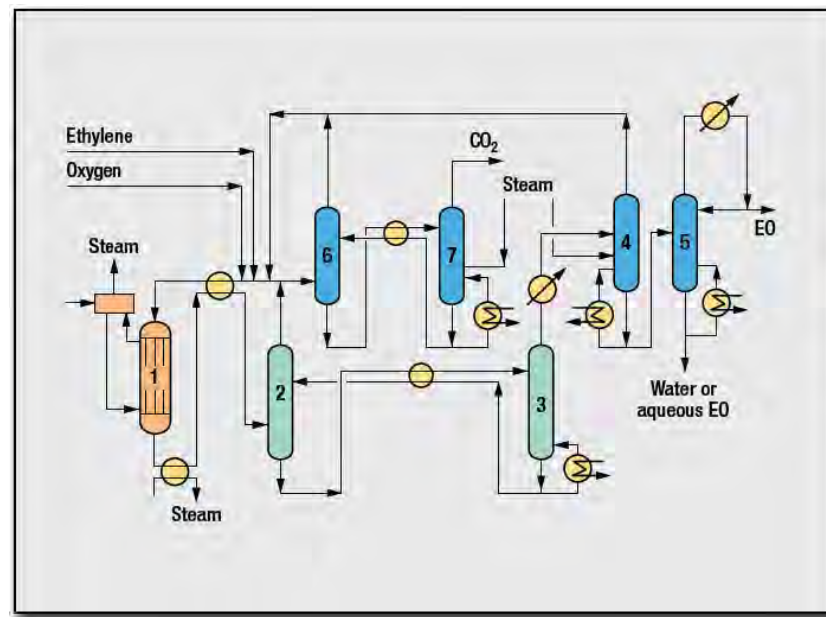
شکل ۴: فرایند تولید MEG با تکنولوژی MASTER شرکت Shell

۱-۲- فرایند OMEGA شرکت شل (Shell) [۲ و ۳]

در فرایند اکسیداسیون مستقیم، اتیلن و اکسیژن با گاز برگشتی ترکیب شده و وارد یک راکتور کاتالیستی چند لوله‌ای (۱) می‌شوند تا اکسید اتیلن به صورت گزینش‌پذیر تولید شود. در این واکنش، یک کاتالیست ویژه حاوی نقره با گزینش‌پذیری بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد که در طی سالیان بهبود چشمگیری یافته است. متان به عنوان گاز موازنه‌گر در فرایند بکار گرفته می‌شود. گرمای واکنش توسط آب در حال جوش و در فشار بالا در پوسته راکتور بازیافت می‌شود. بخار فشار بالای تولیدی از این طریق برای مقاصد گرمایشی در نقاط مختلف فرایند استفاده می‌شود.

اکسید اتیلن موجود در گاز تولیدی راکتور در آب جذب شده (۲) و در یک جریان ساز (۳) مجدداً تغلیظ می‌شوند. مقدار بسیار کم اتیلن و متان موجود در محصول جدا شده (۴) و به راکتور اکسید اتیلن بازگردانده می‌شود. اکسید اتیلن تولیدی قابل تبدیل به جریان اکسید اتیلن بسیار خالص (۵) می‌باشد، علاوه می‌توان آن را به صورت خوراک EO/آب به واحد گلیکول‌ها فرستاد. گاز تولیدی در راکتور اکسید اتیلن، پس از بازیافت، با جریان خوراک تازه مخلوط شده و به راکتور برمی‌گردد. محصول جانبی دی‌اکسیدکربن، ضمن عبور قسمتی از جریان گاز برگشتی از یک محلول کربنات فعال شده (۶ و ۷) بازیافت می‌شود. دی‌اکسیدکربن تولیدی دارای کاربردهای تجاری مختلفی می‌باشد. بسیاری واحدهای تولید اکسیداتیلن با تأسیسات تولید مونو اتیلن گلیکول (MEG) با تراز الیافی ترکیب شده‌اند. در این نوع واحدهای ترکیبی EO/MEG، سیستم بخار را برای بهره‌مندی کامل از مزایای کاتالیست بسیار گزینش‌پذیر، بهینه‌سازی شده است. در شرایطی که تنها اکسید اتیلن بسیار خالص به عنوان محصول مورد نیاز باشد، مقدار کمی از MEG با تراز فنی نیز به صورت محصول فرعی تولید می‌شود.

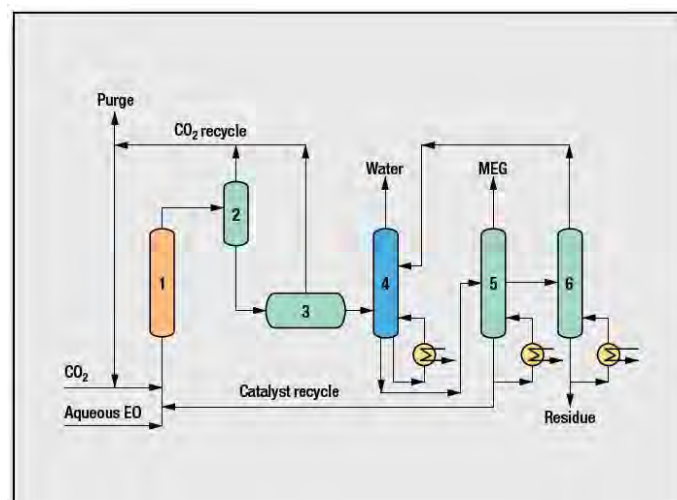
واحدهای جدید معمولاً به گونه‌ای طراحی و بهره‌برداری می‌شوند که گزینش‌پذیری مولی کاتالیست برای EO، برای کاتالیست تازه در حدود ۹۰٪ و برای کاتالیستی که ۳ سال از عمر آن می‌گذرد ۸۷٪-۸۶٪ باشد. در این شرایط ۱/۴ تن اکسید اتیلن به ازای هر تن اتیلن تولید می‌گردد. تکنولوژی این فرایند بسیار انعطاف‌پذیر بوده و می‌توان واحد را به صورت سفارشی مطابق با نیازمندی‌های مشتری و یا زمان‌های عملیاتی مختلف تعویض کاتالیست طراحی کرد. از سال ۱۹۵۸، بیش از ۶۰ واحد با طراحی Shell تأیید شده و یا در دست ساخت هستند. در حدود ۴۰٪ از ظرفیت جهانی تولید اکسید اتیلن، در کارخانه‌های با طراحی Shell تولید می‌گردد.



شکل ۵: فرایند تولید اتیلن اکساید با تکنولوژی OMEGA شرکت Shell

EO در یک محلول آبی در حضور یک کاتالیست هموژن با CO_2 واکنش می‌دهد تا کربنات اتیلن تولید شود (۱). کربنات اتیلن تولیدی، سپس با آب واکنش داده، MEG و CO_2 تولید می‌کند (۲). از آنجا که تمام CO_2 مصرفی برای تولید کربنات اتیلن در مرحله‌ی واکنش هیدرولیز کربنات اتیلن مجدداً تولید می‌گردد، مصرف خالص CO_2 ناچیز می‌باشد. CO_2 تبدیل نشده در واکنش تولید کربنات اتیلن بازیافت شده (۲) و همراه با CO_2 تولیدی در واکنش هیدرولیز کربنات اتیلن به سیستم بازگردانده می‌شود. محصول واکنش هیدرولیز تقطیر می‌شود تا آب باقیمانده در آن جدا شود (۴). در برج‌های تقطیر بعدی، MEG با خلوص بالا به دست می‌آید (۵) و مقدار کمی از محصول جانبی دی‌اتیلن گلیکول حاصل می‌شود (۶).

کاتالیست هموژن مورد استفاده در فرآیند، در پائین برج ۵، جمع شده و به بخش واکنش بازگردانده می‌شود. بازده فرآیند برای MEG بیش از ۹۹٪ است. در مقایسه با فرآیند گرمایی گلیکول، مصرف بخار و تولید پساب نسبتاً پائین است. تولید کم پساب به دلیل عدم تولید بخار فرآیندی آلاینده می‌باشد. کیفیت MEG و عملکرد محصول MEG در تولید مشتقاتی نظیر پلی استرها حداقل به اندازه MEG تولیدی از طریق فرآیند گرمایی و کاملاً سازگار با آن می‌باشد. امتیاز ترکیب این فرآیند با فرآیند Shell EO تحت نام Shell OMEGA اعطا می‌شود.



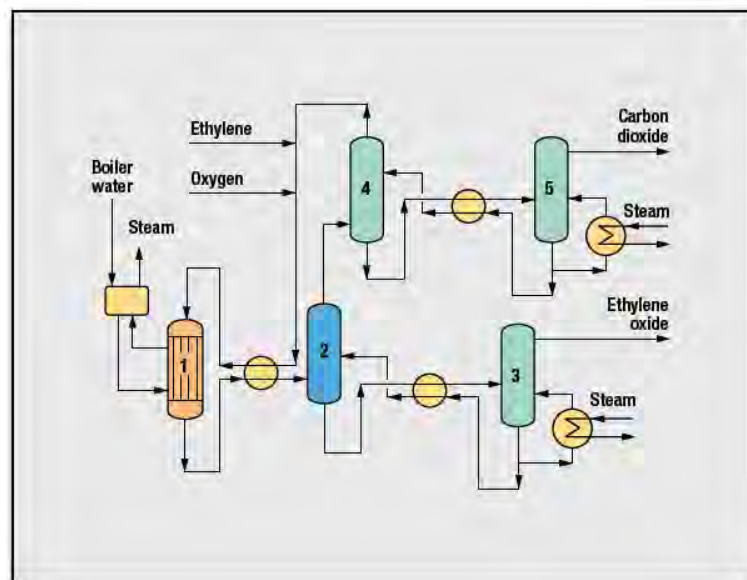
شکل ۶: فرایند تولید MEG با تکنولوژی OMEGA شرکت Shell

۲-۲- شرکت UCC (Union Carbide Corp) زیر مجموعه شرکت دوا (Dow Chemical) [۴ و ۲]

در فرآیند Meteor مخلوطی از اکسید اتیلن/آب پیش گرم شده و مستقیماً به راکتور آدیباتیک (۱) تغذیه می‌شود. این راکتور می‌تواند با وجود کاتالیست و یا بدون حضور آن کار کند. برای گزینش پذیری بالای مونو اتیلن گلیکول (MEG)، مقداری آب اضافی بکار گرفته می‌شود. دی اتیلن (DEG) و تری اتیلن (TEG) به عنوان محصولات فرعی تولید می‌شوند. در صورت استفاده از کاتالیست، گزینش پذیری MEG افزایش یافته و مقدار DEG تولیدی به نصف تولید آن در راکتور بدون کاتالیست تقلیل می‌یابد. طراحی ویژه این راکتور امکان واکنش کامل اکسید اتیلن و عدم بروز پدیده اختلاط معکوس را فراهم می‌آورد، بنابراین گزینش پذیری واکنش برای تولید MEG افزایش می‌یابد.

آب اضافی خروجی از راکتور، در یک تبخیرکننده چند مرحله‌ای با بازده خوبی جدا می‌شود. در جریان بالاسری آخرین مرحله تبخیرکننده، بخار فشار پائینی تولید شود که منبع انرژی مناسبی برای واحدهای شیمیایی و یا دیگر بخش‌های فرآیند EO/MEG به شمار می‌رود. جریان تغلیظ شده آب/ گلیکول به دست آمده از تبخیرکننده به برج آب (۳) فرستاده می‌شود تا آب و دیگر مواد فرار موجود از گلیکول جدا شوند. جریان گلیکول عاری از آب به برج پالایش MEG (۳) ارسال می‌گردد تا MEG با تراز پلی استری مناسب برای تولید الیاف پلی استری و PET، به دست آید. DEG و TEG موجود در جریان پائین برج پالایش MEG را می‌توان به صورت محصولات با خلوص بالا از مراحل تفکیک بعدی به دست آورد.

تبدیل اکسید اتیلن به گلیکول در این فرآیند به طور کامل صورت می‌پذیرد. در این فرآیند علاوه بر MEG که به عنوان محصول اصلی تولید می‌گردد، DEG و TEG نیز به عنوان محصولات فرعی قابل دستیابی می‌باشند. اگر تولیدکننده کاربرد خاصی برای DEG و TEG در نظر داشته باشد و یا شرایط بازار مصرف به گونه‌ای باشد که قیمت DEG و TEG بیش از MEG باشد، ممکن است تولید بیشتر این محصول مطلوب باشد. فرآیندهایی که از کاتالیست استفاده می‌کند، گلیکول سنگین کمتری تولید می‌کنند. توانایی استفاده از این فرآیند در شرایط با کاتالیست و بدون کاتالیست، انعطاف پذیری خوبی را به وجود می‌آورد که در نتیجه آن تولیدکننده می‌تواند محصول را با نیاز بازار تنظیم نماید.

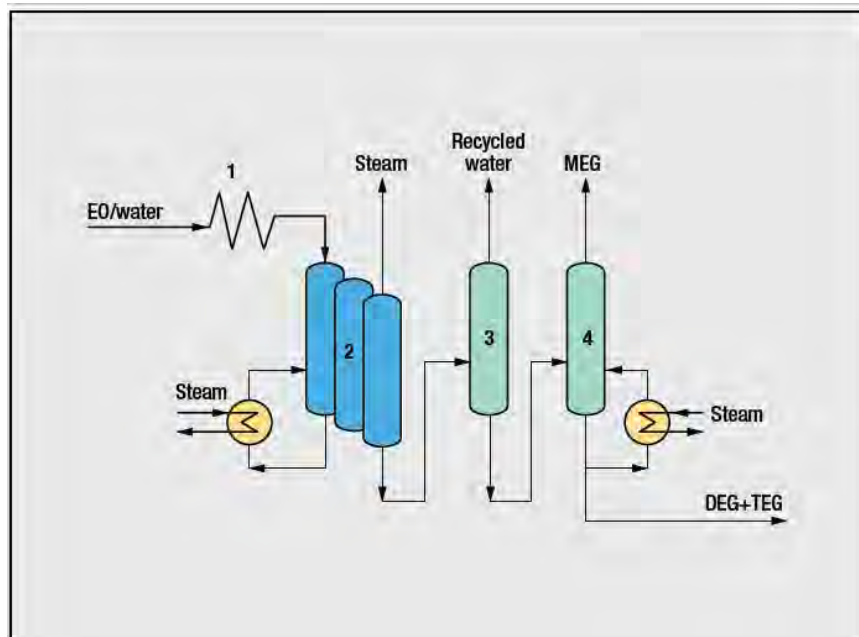


شکل ۷: فرایند تولید اتیلن اکساید با تکنولوژی METEPR شرکت DOW

فرآیند Meteor، از سال ۱۹۹۴ جنبه تجاری پیدا کرد. این فرآیند در مقایسه با سایر فرآیندهای مشابه نسبتاً ساده بوده و فرآیند ایمن‌تری برای تولید EO می‌باشد، علاوه نیاز به سرمایه ثابت و هزینه عملیاتی کمتری دارد. در فرآیند Meteor، اکسیژن و اتیلن با گاز موازنه‌گر متان برگشتی ترکیب شده و وارد یک راکتور کاتالیستی چند لوله‌ای و تک مرحله‌ای (۱) می‌شود تا اکسید اتیلن به صورت گزینش پذیر

تولید گردد. استفاده از یک راکتور منفرد نشان دهنده سادگی، ایمن بیشتر و هزینه کمتر تجهیزات در این فرآیند می باشد. کاتالیست ویژه فرآیند تولید اکسید اتیلن Meteor سبب دستیابی به بازده در شرایط افزایش ظرفیت واحد می گردد. گرمای واکنش صرف جوشانیدن مستقیم آب در پوسته ی راکتور و تولید بخار می شود. گرمای گاز خروج از راکتور قبل از ورود به برج جذب EO (۲)، بازیافت می شود. در برج جذب، اکسید اتیلن توسط آب از جریان گاز جدا می گردد. اکسید اتیلن حاوی آب خروجی از برج جذب، در برج دفع تغلیظ می شود (۳). گاز خروجی از برج جذب به بخش زدایش CO₂ (۴،۵) فرستاده می شود و در آنجا، CO₂ تولیدی در راکتور EO، از طریق تصفیه با کربنات پتاسیم داغ و فعال شده جدا می شود. گاز رقیق از CO₂، فشرده شده و به راکتور EO بر می گردد.

اکثر واحدهای تولید اکسید اتیلن با تأسیسات تولید گلیکول مجتمع شده اند. در تولید گلیکولها، جریان EO (۳) [خروجی از جریان ساز] به عنوان خوراک فرآیند گلیکول Meteor بکار گرفته می شود. با این حال چنانچه هدف نهایی تولید اکسید اتیلن باشد، جریان EO (۳) به یک برج خالص سازی منفرد ارسال و EO با خلوص بالا تولید می شود. این فرآیند بسیار انعطاف پذیر بوده و قابلیت تولید هر ترکیبی از مخلوط گلیکول و اکسید اتیلن را دارا می باشد. به دلیل سادگی فرآیند و نیاز به تجهیزات کمتر، این فرآیند سرمایه گذاری ثابت و هزینه ثابت کمتری نیاز دارد. به دلیل استفاده از کاتالیست اکسیداسیون Meteor که در ظرفیت های بسیار زیاد بازده بسیار بالایی دارد، هزینه های عملیاتی فرآیند نیز کاهش می یابد. Carbide اولین فرآیند اکسیداسیون مستقیم می باشد که در دهه ۳۰ به صورت تجاری مورد استفاده قرار گرفته است. از سال ۱۹۵۴، ۱۸ واحد با طراحی Union Carbide به بهره برداری رسیده و یا در حال ساخت می باشد. سالانه سه میلیون تن اکسید اتیلن معادل ۲۰٪ تولید جهانی، توسط واحدهای با طراحی Union Carbide تولید می شود.



شکل ۸: فرایند تولید MEG با تکنولوژی METEPR شرکت DOW

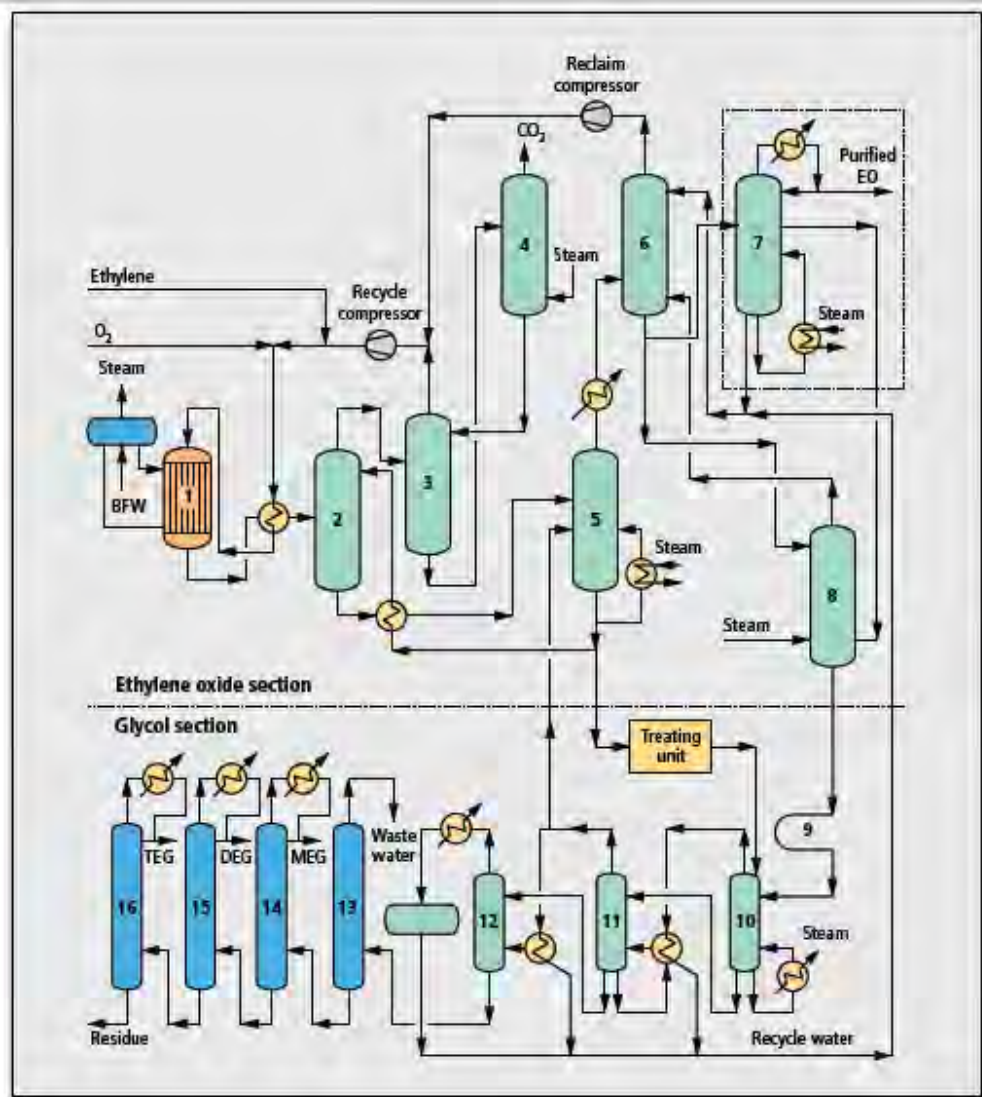
۳-۲- شرکت Scientific Design Co [۲ و ۵]

اتیلن و اکسیژن همراه با یک گاز رقیق کننده که در واقع مخلوطی از متان و یا نیتروژن (به طور عمده) و دی اکسید کربن و آرگون می باشد، به عنوان خوراک وارد راکتور لوله ای کاتالیستی (۱) می شوند. دمای واکنش با تنظیم فشار بخار تولیدی در پوسته راکتور تنظیم می شود، بخار تولیدی گرمای واکنش را جذب می کند. اکسید اتیلن تولیدی پس از تبادل حرارتی با خوراک گازی در گردش راکتور، توسط گازشویی با آب (۲) از گاز واکنش جدا می شود.

محصول جانبی CO₂ از گاز واکنش دفع می شود (3,4)، سپس گاز حاصل مجدداً فشرده شده و به سیستم واکنش برگردانده می شود تا اتیلن و اکسیژن با غلظتی مشابه خوراک اولیه وارد راکتور EO گردد. جریان EO از محصول گازشویی توسط بخار دفع می شود (۵) و به

صورت محصول آلی تغلیظ شده (۶) بازیافت می‌شود. در نهایت این جریان به سیستم خالص سازی EO (۷/۸) ارسال شده و محصول خالص همراه با مقدار زیادی محصول آلدهید EO به دست می‌آید.

محصول EO دارای معیار موردنظر برای میزان آلدهید، یعنی حداکثر ۱۰ ppm آلدهید می‌باشد که برای تولید مشتقات اکسید اتیلن ضروری می‌باشد. بازده تبدیل اتیلن به اکسید اتیلن خالص، ۱/۲ کیلوگرم به ازای هر کیلوگرم اتیلن خوراک است. به علاوه، مقدار قابل توجهی گلیکول با تراز فنی، از بازیابی جریان پساب به دست می‌آید. نزدیک به ۵۰ پروژه EO خالص تکمیل شده و یا در دست طراحی است. مجموع ظرفیت طراحی این واحدها ۴ میلیون تن EO خالص می‌باشد که بزرگترین واحد ظرفیتی بیش از ۲۰۰۰۰۰ تن در سال دارد.



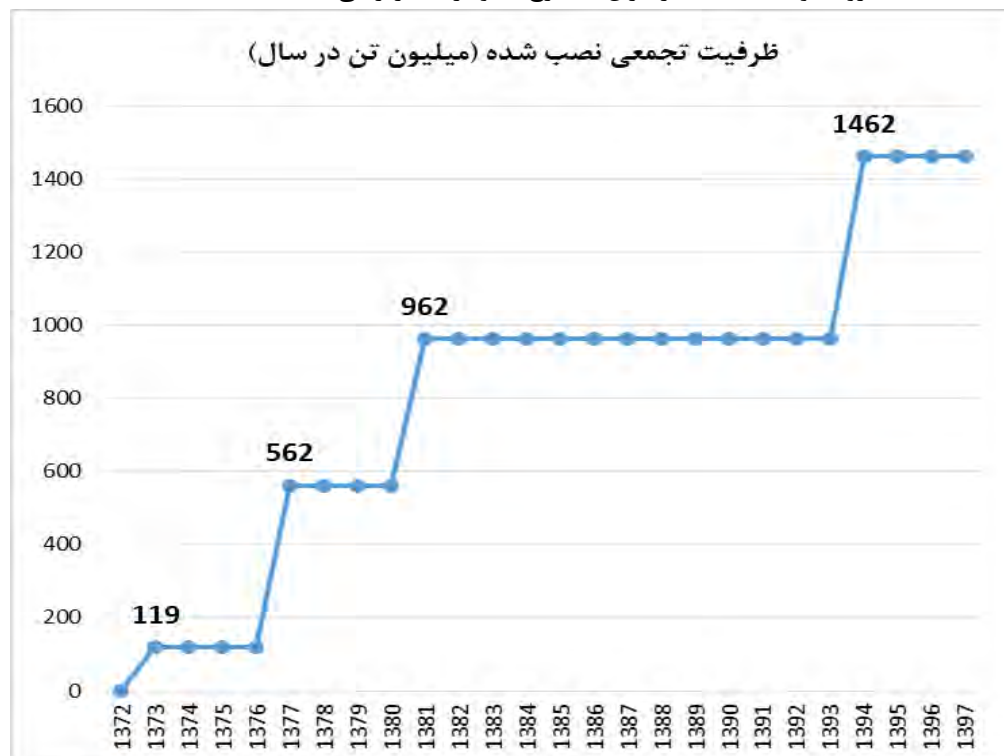
شکل ۹: فرایند تولید MEG با تکنولوژی Scientific Design

۳. واحدهای تولید MEG در ایران

بر اساس گزارش سال ۱۳۹۷ شرکت ملی صنایع پتروشیمی در مورد واحدهای پتروشیمی فعال ایران [۶]، چهار واحد MEG در ایران احداث شده اند. ظرفیت اسمی تولید الفین ایران در سال ۱۳۹۷ به تفکیک مجتمع های پتروشیمی ایران به شرح زیر می باشد:

مجتمع های پتروشیمی MEG					
#	پتروشیمی	منطقه	ظرفیت (هزار تن در سال)	لیسانس	سال شروع بهره برداری
۱	پتروشیمی اراک (EG)	اراک	۱۱۹	Scientific Design (SD)	۱۳۷۳
۲	پتروشیمی مارون	ماهشهر	۴۴۳	Shell	۱۳۷۷
۳	پتروشیمی فرسا شیمی	عسلویه	۴۰۰	Shell	۱۳۸۱
۴	پتروشیمی مروارید	عسلویه	۵۰۰	Shell	۱۳۹۴
جمع			۱،۴۶۲		

تمام مجتمع ها بر اساس لیسانس Shell هلند می باشند بجز اتیلن گلایکول پتروشیمی اراک که بر اساس لیسانس SD آمریکا و با ظرفیت پایین احداث شده است. روند تولید MEG در ایران به شرح نمودارهای زیر می باشد:

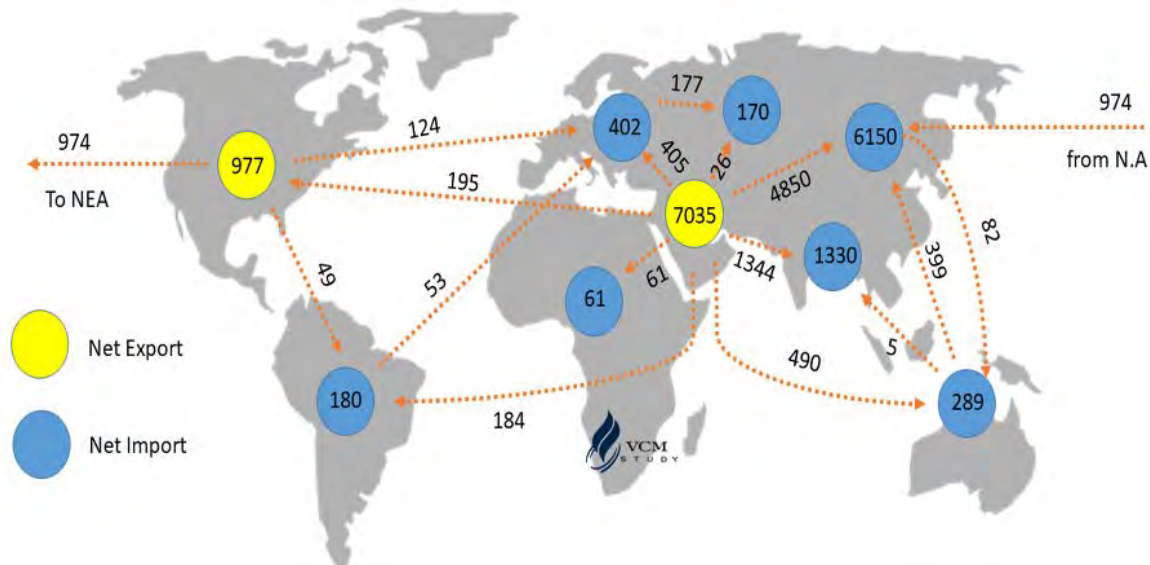


شکل ۱۰- ظرفیت تجمعی تولید MEG به ترتیب سال بهره برداری

بر اساس گزارش سال ۱۳۹۷ شرکت ملی صنایع پتروشیمی در مورد طرح های پتروشیمی فعال ایران [۷] و دیگر گزارش های معتبر از جمله سایت پروژه های مذکور، طرح های متانول که دارای پیشرفت می باشند به شرح زیر است:

طرح های MEG					
#	پتروشیمی	منطقه	ظرفیت (هزار تن در سال)	لیسانس	سال شروع بهره برداری
۱	پتروشیمی اتیلن گلایکول پارس فنل	عسلویه	۵۰۰	Shell	----
۲	پتروشیمی همدان (به عنوان By Product) ۱۰۰ هزار تن در سال EO	همدان	۶	Shell	----
۳	پتروشیمی بوشهر	عسلویه	۵۰۰	Shell	----
۴	پتروشیمی گناوه دشتستان	بوشهر	۵۰۰	Shell	----
۵	پتروشیمی اندیمشک	خوزستان	۲۰۰		----
جمع			۱,۷۰۶		

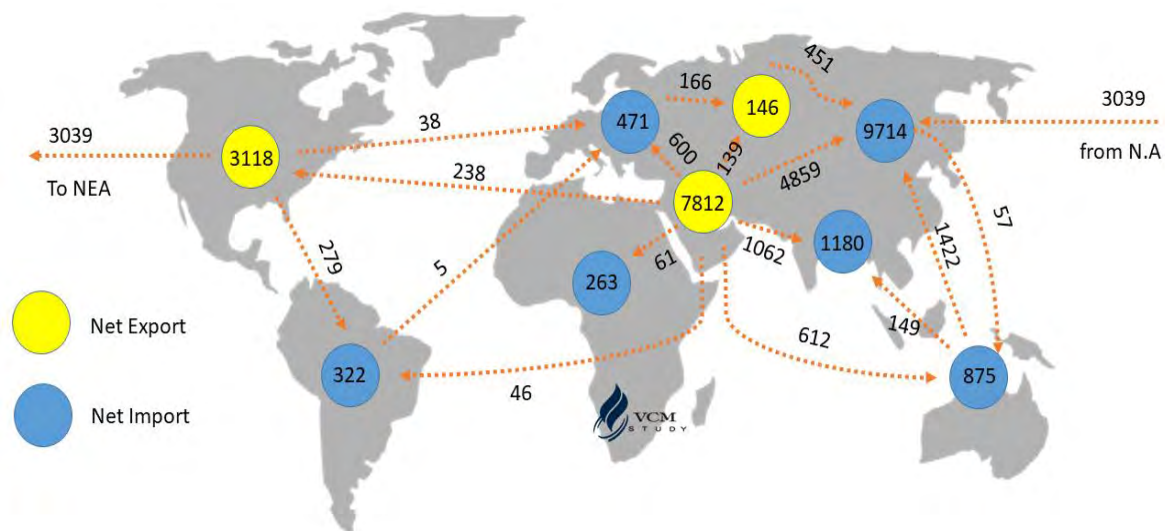
در سال ۲۰۱۷ ظرفیت تولید MEG حدود ۳۳ میلیون تن در سال بوده که پیش بینی می گردد تا سال ۲۰۲۰ به حدود ۴۰ میلیون تن در سال افزایش یابد. در حال حاضر ظرفیت تولید MEG در کشور حدود ۱,۵ میلیون تن می باشد که با تکمیل طرح های توسعه به حدود ۳,۲ میلیون تن خواهد رسید. مصرف این محصول شیمیایی در کشور حدود ۲۳۰ هزارتن در سال برآورد گردیده که در صورتی که واحدهای مصرف کننده MEG در کشور تا سال ۱۴۰۰ به بهره برداری برسد مصرف این محصول حدود ۴۵۰ هزار تن افزایش خواهد یافت. با در نظر گرفتن متوسط راندمان ۸۰ درصد، حدود ۲,۵ میلیون تن تا سال ۱۴۰۰، مازاد MEG می بایست به امر صادرات اختصاص یابد. به همین جهت بررسی جریان صادراتی این محصول در جهان از اهمیت بسیاری برخوردار است. در سال ۲۰۱۶، حدود ۴۰۰ هزارتن از صادرات MEG کشور به سمت چین بوده که حدود ۷ درصد از ظرفیت واردات این کشور بوده است. در همین سال مجموع صادرات کشورهای خاورمیانه حدود ۴,۸ میلیون تن بوده است که سهم ایران نیز حدود ۹ درصد می باشد.



شکل ۱۱: جریان تجارت MEG در سال ۲۰۱۶ بر حسب هزار تن [۸]

روند واردات چین همچنان طی سال های آتی برقرار خواهد بود به نحوی که در سال ۲۰۲۶ واردات خالص این کشور حدود ۱۰ میلیون تن برآورد می گردد. گرچه این کشور با احداث واحدهای Coal-to-MEG بخشی از نیاز داخلی خود را تامین کرده است لیکن با احداث واحدهایی نظیر پلی استر (گرید بطری، الیاف و ...) و صد البته توسعه صنایع تکمیلی و تبدیلی همچون نساجی همچنان وارد کننده خواهد بود.

بنابراین در صورت وجود زیرساخت های کافی برای صادرات این محصول، می توان با افزایش ظرفیت فعلی حدود ۱,۵ میلیون تن از بازار این محصول در کشور چین را تصاحب کرد و البته در این بین می بایست به رقبای منطقه ای و فرامنطقه ای نیز توجه نمود. در میان رقبای منطقه ای عربستان و کویت، پیش بینی شده است که تا سال ۱۴۰۰ به ترتیب حدود ۶ و ۱ میلیون تن صادرات MEG خواهند داشت. از جمله مهمترین رقبای فرامنطقه ای نیز ایالات متحده خواهد بود که از میزان صادرات خالص حدود ۹۰۰ هزار تن در سال ۲۰۱۶ به رقم ۳ میلیون تن در سال ۲۰۲۶ خواهد رسید که در شکل زیر نشان داده شده است:



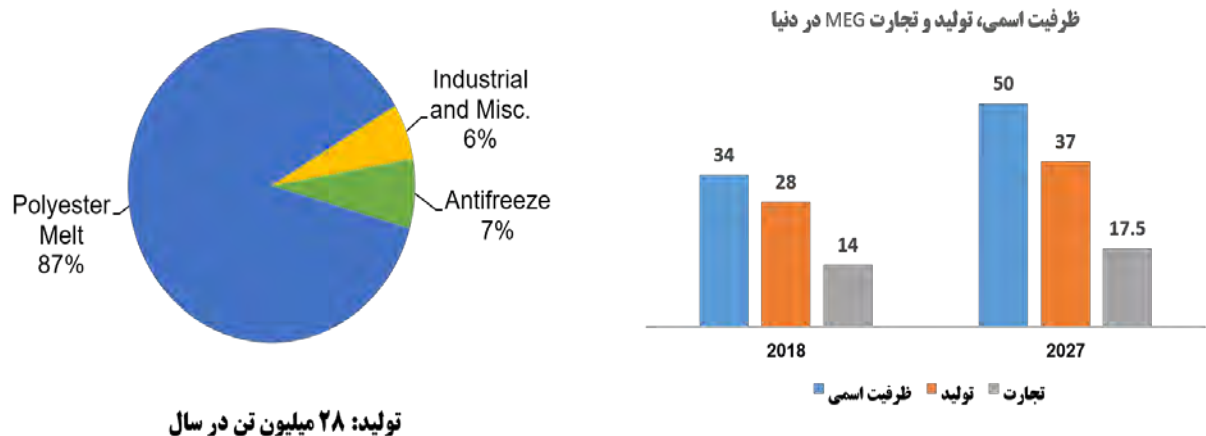
شکل ۱۲: پیش بینی جریان تجارت MEG در سال ۲۰۲۶ بر حسب هزار تن [۸]

گرچه در حال حاضر سهم کشورمان در تولید MEG حدود ۳,۵ درصد می باشد و در همین شرایط عربستان با تولید حدود ۶ میلیون تنی حدود ۲۴ درصد سهم جهانی دارد، لیکن در سال های آتی کشور عربستان، برنامه افزایش ظرفیتی دیده نمی شود و همین عامل می تواند فرصتی برای کشورمان باشد تا با احداث واحدهای جدید، به ظرفیت حدود ۳,۵ میلیون تنی دست یابد. در کنار افزایش واحدهای مصرف کننده نظیر PET، می توان در کنار بازار رو به رشد چین، به دیگر بازارهای منطقه نظیر هند نیز نگاه کرد. لازم به ذکر است با احداث واحدهای پایین دستی در عربستان، سهم صادراتی این کشور نیز کاهش خواهد یافت. [۸]

۴. وضعیت تولید MEG در دنیا

اتیلن گلیکول دارای سه گرید مونو، دی و تری اتیلن گلیکول می باشد. در سال ۲۰۱۸، این محصول در دنیا ۲۸ میلیون تن تولید و مصرف شده است. نکته قابل توجه سهم تجارت این محصول می باشد که در همین سال ۱۴ میلیون تن تجارت بین مبادی عرضه و تقاضا وجود داشته است که نشان از شاخص بالای تجارت پذیری این محصول است. پیش بینی می شود که تا سال ۲۰۲۷ مقدار تقاضای این محصول در دنیا به ۳۷ میلیون تن افزایش پیدا کند. منتها رشد تجارت این محصول نسبت به تقاضا کندتر است و پیش بینی می شود مقدار تجارت در سال ۲۰۲۷ حدود ۱۷ میلیون و ۵۰۰ هزار تن در سال باشد. بررسی ها حاکی از آن است که سهم عمده اتیلن گلیکول در دنیا جهت تولید پلی استر (PET) مورد مصرف قرار می گیرد. در سال ۲۰۱۸، ۸۷ درصد از اتیلن گلیکول توسط مجتمع های تولید کننده PET مورد

تقاضا قرار گرفته است، ۷ درصد جهت تولید ضد یخ و نهایتاً ۶ درصد نیز جهت تولید سایر مصارف صنعتی استفاده شده است. لذا هر گونه تغییر رفتار دینامیک این بازار مطمئناً بازار MEG را نیز تحت تاثیر قرار خواهد داد. همچنین در بین مناطق مختلف دنیا منطقه شمال شرق آسیا ۶۳ درصد از MEG دنیا را مورد مصرف قرار می دهد. لذا بازیگر اصلی سمت تقاضا این منطقه و با محوریت کشور چین است. [۹]



شکل ۱۳: زنجیره ارزش اتیلن گلیکول [۱]

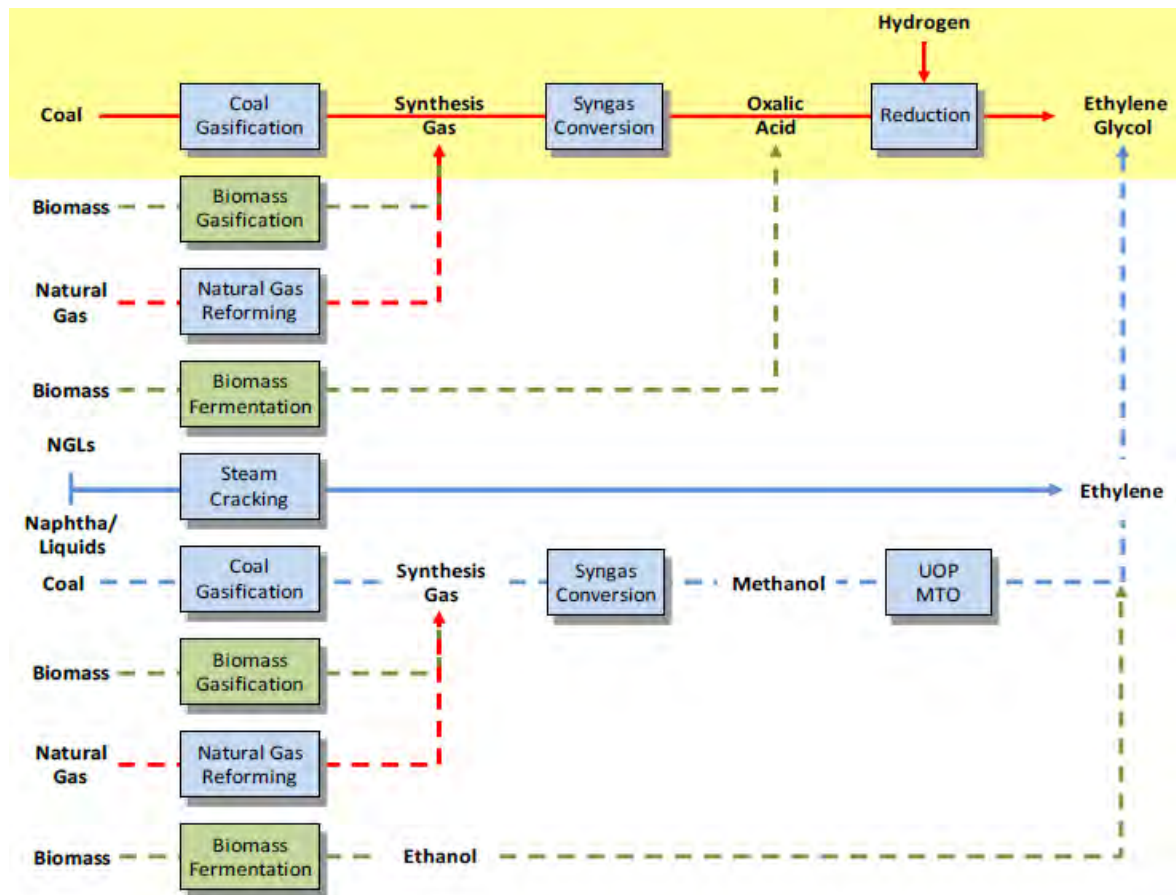
بدیهی است که بازار از دو سمت عرضه و تقاضا شکل می گیرد. وجود هر گونه تغییر و تلاطم در رفتار عرضه و تقاضا مطمئناً بازار یک محصول را تحت تاثیر قرار می دهد. بررسی ها حاکی از آن است که بازار اتیلن گلیکول در سال های پیش رو تحت تاثیر دو عامل ذیل خواهد بود:

(a) توسعه فناوری تبدیل ذغال سنگ به مونو اتیلن گلیکول موسوم به CTM: Coal to Mono Ethylene Glycol در کشور چین

(b) توسعه فناوری بازیافت شیمیایی PET (Chemical Recycling) و تبدیل آن به PTA/DMT و MEG

الف) اغتشاش سمت عرضه: بررسی فناوری CTM

با توجه به دسترسی کشور چین به منابع هیدروکربوری جامد به شکل ذغال سنگ، لذا طی سال های گذشته سیاست اصلی این کشور مبنی بر افزایش سهم ذغال سنگ به عنوان خوراک در صنایع پتروشیمیایی سبب شده است که انستیتوها، دانشگاه ها و شرکت های متعددی اقدام به توسعه فناوری های مرتبط جهت تولید محصولات پتروشیمیایی نمایند. در این بین می توان به توسعه فناوری های تبدیل ذغال سنگ به متانول و سپس تبدیل کاتالیستی متانول به الفین های سبک (MTO/P) اشاره کرد که طی یک دهه گذشته با تمرکز بر کشور چین این فناوری مورد تجاری سازی قرار گرفته است. در این بین با توجه به این که کشور چین واردکننده عمده MEG در دنیا محسوب می شود، لذا سعی بر این داشته است که با توسعه فناوری تبدیل ذغال سنگ به MEG این وابستگی را کاهش دهد. همین موضوع نیز سبب شده است که شرکت ها و موسسات متعددی جهت توسعه این فناوری اقدام نمایند. Nexant در گزارش خود [۱۰] روش های مختلف تولید MEG از جمله CTM را بر می شمارد:



شکل ۱۴: روش های مختلف تولید MEG

نکته قابل توجه سهم این فناوری در حجم تولید MEG است که مطابق بررسی های صورت گرفته حاکی از آن است که در سال ۲۰۱۸، تنها ۱ میلیون و ۶۰۰ هزار تن از ۲۸ میلیون تن MEG تولیدی در دنیا به این روش بوده است که سهم حدود ۶ درصدی را دارد. در سال ۲۰۲۷ سهم این فناوری در تولید MEG به ۳ میلیون و ۳۵۰ هزار تن خواهد رسید که از مقدار ۳۷ میلیون تن کل تولید MEG سهم آن به ۹ درصد افزایش پیدا خواهد کرد. منتها این مهم را باید مد نظر داشت که تنها کشوری که اقدام به توسعه این روش جهت تولید MEG کرده، کشور چین بوده است. سیاست اصلی کشور چین در توسعه چنین فناوری هایی کمک به افزایش ضریب اطمینان و تاب آوری این صنعت با اتکا هر چه بیشتر به زنجیره های تامین داخلی است، هر چند این موضوع را باید مد نظر داشت که این مهم به منزله حذف وابستگی کشور چین به مبادی واردات نخواهد بود و این کشور در سال های آتی کما کان واردکننده MEG خواهد بود. [۹]

هزینه تولید منو اتیلن گلیکول تولیدی از ذغال سنگ با احتساب هزینه ۴۵ دلار/تن برای ذغال سنگ ۴۵۰ دلار/تن است. این هزینه همچنین تحت تأثیر قیمت نفت نیز قرار دارد. لازم به ذکر است که اکثر تولیدکنندگان اتیلن گلیکول از ذغال سنگ از مصرف کنندگان این محصول که در نواحی ساحلی چین واقع هستند فاصله زیادی دارند. حمل محصول می بایست به صورت زمینی و با کرایه حمل بالا از طریق خط آهن صورت بگیرد. هزینه راه اندازی یک پلنت ۳۰۰ هزار تنی اتیلن گلیکول از ذغال سنگ ۸۰۰ میلیون دلار می باشد که تقریباً بیش از ۳ برابر هزینه راه اندازی یک پلنت تولید اتیلن گلیکول از اتیلن اکساید در چین است. در صورتی که قیمت نفت پایین بماند، حاشیه سود کارخانجات تولید اتیلن گلیکول از ذغال سنگ نیز به دلیل هزینه های زنجیره تقاضا و مواد خام پایین باقی خواهد ماند، اما در صورت افزایش قیمت نفت حاشیه سود این کارخانجات بهبود خواهد یافت. شایان ذکر است که تهدید کارخانجات تولید منواتیلن گلیکول از ذغال سنگ جدی است و کیفیت منواتیلن گلیکول حاصل از آن رو به بهبود است. این محصول که در حال حاضر در مصرف های پایین و تولید

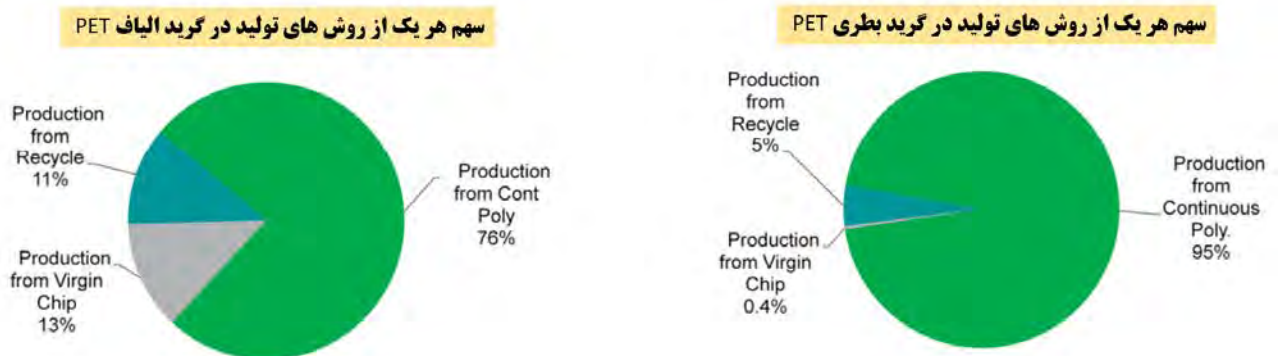
ضدیک دارد جایگزین اتیلن گلاکول تولید شده از اتیلن اکساید می شود، همچنین احتمال می رود که مصرف آن در بخش پلی استر نیز افزایش یابد. [۱۱]

بر اساس مطالعات انجام شده توسط موسسه CICC (China International Capital Corp)، تولید (MEG مونو اتیلن گلاکول) از زغال سنگ برای کشور چین دارای صرفه اقتصادی می باشد. بر اساس نتایج این مطالعات، با فرض قیمت ۹۰ دلار برای هر بشکه نفت خام WTI (West Texas Intermediate)،

هزینه تولید MEG با استفاده از خوراک نفت در چین به ازای هر تن برابر با ۶۰۰۰ یوان (۹۶۶ دلار) است. این در حالی است که هزینه تولید MEG از خوراک اتان با منشأ شیل گاز در آمریکای شمالی برابر با ۷۵۰ دلار به ازای هر تن است. اما در خاورمیانه هزینه تولید محصول موردنظر بدون در نظر گرفتن هزینه حمل و تعرفه ها برابر با ۴۸۰ دلار و با در نظر گرفتن این مقادیر برابر با ۶۰۰ دلار به ازای هر تن است. لیکن با فرض استفاده از خوراک زغال سنگ با قیمت ۳۰۰ یوان، CICC پیش بینی می کند هزینه تولید هر تن MEG در کشور چین به ۴۵۰۰ یوان (۷۲۴ دلار) کاهش پیدا کند. [۱۲]

(ب) اغتشاش سمت تقاضا: بررسی فناوری بازیابی شیمیایی PET و تبدیل آن به PTA/DMT و MEG

با توجه به این که ۸۷ درصد از MEG مصرفی در دنیا جهت تولید PET مورد مصرف قرار می گیرد، لذا هر گونه تغییر در تقاضای PET مطمئناً منجر به کاهش تقاضای MEG خواهد شد. بررسی ها حاکی از آن است که طی سال های گذشته سهم بازیافت در تولید گرید بطری PET تنها ۵ درصد و در گرید الیاف نیز ۱۱ درصد است. منتها شرکت ها و موسسات مختلفی اقدام به توسعه فناوری بازیابی شیمیایی PET کرده اند که در صورت توجیه اقتصادی این فرایند مطمئناً سهم بازیافت در تولید گریدهای مختلف PET افزایش پیدا خواهد کرد.



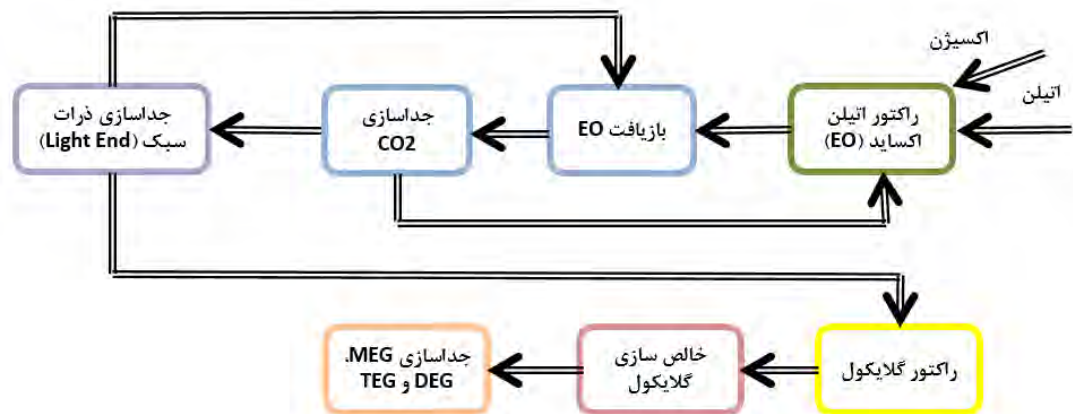
شکل ۱۵: سهم فناوری بازیابی شیمیایی PET [۱]

البته توسعه فناوری را باید در کنار سایر عوامل مشوق زیست محیطی و سیاست گذاری های کشورهای مختلف مبنی بر کاهش سهم مصرف پلاستیک در نظر گرفت. به طور مثال اتحادیه اروپا اعلام کرده است که تا سال ۲۰۳۰ چرخه بازیافت پلاستیک را در این منطقه کامل خواهد کرد و به اصطلاح کل پلاستیک مصرفی را با فناوری های بازیافت مجدداً وارد چرخه مصرف می نماید که این مهم منجر به کاهش قابل توجه رشد تقاضای پلاستیک ها از جمله PET خواهد شد. در واقع در صورت تجاری سازی این فناوری در ابعاد صنعتی مطمئناً به عنوان یک فناوری برافکن (Disruptive Technology) محسوب خواهد شد و این مهم نیز منجر به کاهش قابل توجه مصرف PET و همچنین MEG در دنیا خواهد شد.

در حال حاضر شرکت های متعددی اقدام به توسعه فناوری بازیافت شیمیایی PET در هر دو گرید بطری و الیاف کرده اند. طراحی مفهومی تمامی فناوری های توسعه داده شده توسط این شرکت ها تقریباً یکی است و آن هم تبدیل PET به اجزای سازنده خود که ترفتالیک اسید خالص (PTA) و مونو اتیلن گلاکول (MEG) است.

۵. فرایند تولید MEG

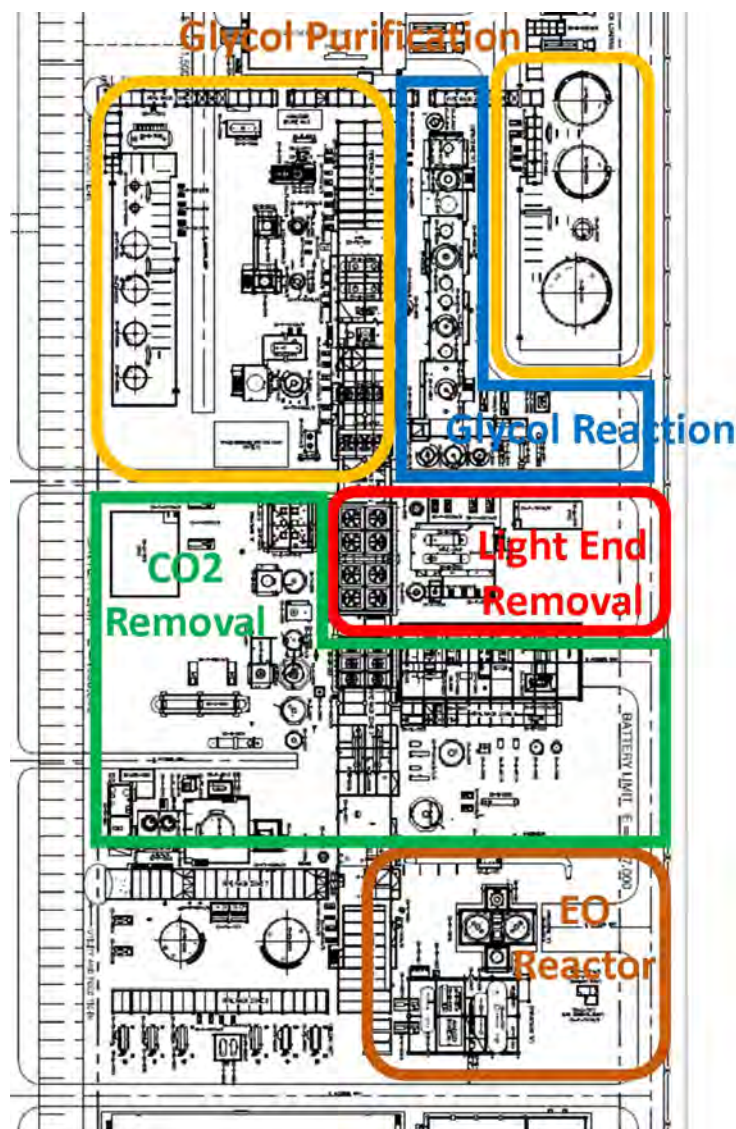
برای تولید MEG ابتدا اتیلن تولیدی از واحد اولفین پتروشیمی بوشهر به همراه اکسیژن تولیدی از واحد ASU همین مجتمع در راکتور EO در حضور کاتالیست نقره با هم واکنش می‌دهند. به موازات واکنش اصلی در این راکتور که تولید اتیلن اکساید EO می‌باشد مقداری آب و دی اکسید کربن CO_2 نیز تولید می‌گردد. گرمای زیاد آزاد شده در راکتور EO صرف تولید بخار فشار بالا می‌گردد. جریان خروجی از راکتور به منظور بازیابی اتیلن اکساید وارد قسمت بازیابی EO می‌شود که شامل برج جذب و دفع EO می‌باشد و در آنجا EO توسط آب از گاز در حال چرخش جدا می‌شود. فشار گاز جریان در حال گردش توسط کمپرسور افزایش یافته و بخشی از آن جهت بازیابی گاز CO_2 این جریان به واحد بازیابی دی اکسید کربن که شامل دو برج جذب و دفع CO_2 می‌باشد، فرستاده می‌شود. در این قسمت دی اکسید کربن با محلول کربنات پتاسیم بازیابی می‌شود و توسط کمپرسور CO_2 به واحد متانول پتروشیمی بوشهر فرستاده می‌شود. جریان خروجی از بازیابی EO وارد مرحله بعد که حذف ترکیبات سبک می‌باشد فرستاده شده و ترکیبات سبک بعد از جداسازی به گاز در حال چرخش برگشت داده می‌شوند. هم‌چنین جریان EO محلول در آب (عاری از ترکیبات سبک) با عبور از سه گرمکن حرارتی وارد راکتور EG شده و در آنجا تولید MEG/DEG/TEG صورت می‌گیرد. سپس این جریان به ترتیب با عبور از سه برج تغلیظ کننده وارد مرحله خالص سازی برای جداسازی MEG/DEG/TEG از یکدیگر می‌شوند.



شکل ۱۶: فرایند تولید MEG

بصورت کلی فرایند MEG شامل ۵ مرحله اصلی، به شرح زیر می باشد:

- الف) تولید اتیلن اکساید
- ب) حذف دی اکسید کربن و بازیافت اتیلن اکساید
- ج) حذف ناخالصی های سبک
- د) راکتور تولید گلیکول و بازیافت آن
- ه) خالص سازی و جداسازی گلیکول



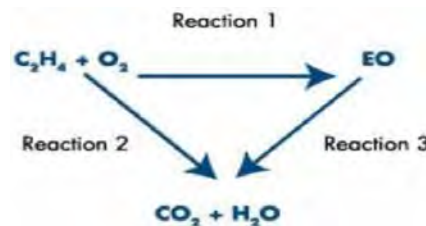
شکل ۱۷: چیدمان تجهیزات پتروشیمی MEG بوشهر

الف) تولید اتیلن اکساید

گزینش پذیری کاتالیزور در درجه اول به نوع کاتالیزور و سن کاتالیزور بستگی دارد، اگرچه سایر عوامل مؤثر بر گزینش پذیری نیز باید برای بهینه سازی کنترل شوند. در متریال بالانس واکنش، کاتالیزور (High Activity) HA و (High Selectivity) HS در (SOC start of catalyst cycle) و (EOC end of catalyst cycle) مهم است. بخشی از خروجی کمپرسور گاز برگشتی (C-2001)، جهت حذف دی اکسیدکربن به برج جذب دی اکسیدکربن (T-2001) ارسال می شود و بعد از حذف، گاز تصفیه شده با باقی گاز در حال گردش مجدداً ترکیب می شود و پس از اضافه شدن اتیلن و اتیل کلرید (به عنوان تعدیل کننده کاتالیزور) وارد نازل میکسر اکسیژن (Z-1001) شده و اکسیژن نیز اضافه می گردد. لازم به ذکر است برای بدست آوردن بازده بهینه اتیلن اکساید و مهار واکنش های دی اکسیدکربن و آب، اتیلن کلرید به عنوان تعدیل کننده کاتالیزور تامین می شود.

خروجی میکسر اکسیژن در E-1001 گرم می شود و سپس وارد دو راکتور R-1001A/B می شود که در آن اتیلن و اکسیژن بر روی کاتالیزور نقره برای تولید EO واکنش می دهند. فرآورده های جانبی واکنش عبارتند از دی اکسیدکربن، آب و همچنین برخی آلدهیدها و اسیدها.

گازهای خروجی راکتور در سه مبدل E-1002 ، E-1001 و E-2005 خنک و در نهایت وارد برج جذب اتیلن اکساید (T-2003) می-شوند.



(ب) حذف دی اکسید کربن و بازیافت اتیلن اکساید

بخشی از گاز در حال گردش بوسیله محلول کربنات در E-2001 گرم و سپس وارد برج جذب دی اکسید کربن می شود (T-2001) که در آن دی اکسید کربن در واکنش با K_2CO_3 و آب به $KHCO_3$ تبدیل می شود. آب همراه گازهای بالاسری خروجی از T-2001 به دلیل تاثیر بروی عملکرد کاتالیزور می بایست حذف گردد لذا با خنک شدن این گاز در E-2002 آب همراه گاز، متراکم و در D-2001 جدا می-گردد. به منظور حذف کامل اتیلن اکساید، ضروری است Fat Carbonate از EO-Converter (Z-2001) عبور کند که در آن هرگونه EO به MEG تبدیل می شود. پس از تبدیل کننده اتیلن اکساید، فشار جریان به 2.5 bara کاهش و در کربنات فلشر (D-2002) که شامل یک بخش شستشوی آب در قسمت بالا و یک جداکننده در قسمت پایین مرحله خوراک است فلش می شود شایان ذکر است متان در این قسمت برای کمک به حذف هیدروکربن ها و ترکیبات سبک از Fat Carbonate تزریق می شود. در نهایت Fat Carbonate از پایین D-2002 خارج و وارد برج دفع دی اکسید کربن می شود (T-2002). دی اکسید کربن بوسیله بخار از Carbonate جدا می شود. دی اکسید کربن جدا شده و بخار همراه آن در کندانسور AE-2003 سرد و پس از عبور از درام D-2005 و فشار افزایی در کمپرسور دی-اکسید کربن (C-2002)، به خارج واحد فرستاده می شود.

محلول Lean Carbonate در D-2006 که در فشار کمتری نسبت به برج دفع دی اکسید کربن کار می کند، فلش می شود. این مرحله Flashing بازده حذف دی اکسید کربن را بالا برده و دما را کاهش می دهد. دی اکسید کربن فلش شده و بخار از طریق EJ-2001A/B فشار افزایی می گردد. محلول Flashed Lean Carbonate متعاقباً از طریق P-2001 و E-2001 به برج جذب دی اکسید کربن بر می-گردد و چرخه را کامل می کند. یک جریان کوچک از Lean Carbonate به طور مداوم به منظور حذف مواد معلق در FT-2001 فیلتر می شود.

جهت بازیافت اتیلن اکساید، گاز خروجی از راکتور اتیلن اکساید در دو مبدل E-1002 و E-1001 خنک می شود و پس از اضافه شدن گازهای باقیمانده که از کمپرسور C-3001 به جریان ملحق می گردد در کولر E-2005 بوسیله Fat absorbent خنک و در نهایت وارد برج جذب اتیلن اکساید (T-2003) می شود. در واقع Quench Circulation، فرمالدهیدها و اسیدهای آلی سبک را جذب می کند. PH مایع Quench با تزریق کاستیک کنترل می شود. مایع Quench قبل از برگشت به Quench Section در E-2006 تا $60^\circ C$ سرد می شود. جریان بالاسری برج جذب EO (Recycle Gas) از طریق درام لخته گیر D-2004 وارد کمپرسور جریان چرخشی C-2001 می شود.

بخشی از جریان مایع Quench جهت حذف کاندنسیتی که در اثر سرد سازی ایجاد شده به (T-2005) Quench Bleed Stripper ارسال می گردد. اتیلن اکساید حل شده در جریان Quench Bleed در T-2005 با استفاده از بخار، ریکآوری و striped liquid پایین این برج که حاوی آب، گلیکول، نمک های سدیم آلی، فرمالیدها و $NaHCO_3$ است به T-2006 ارسال می شود که جریان بالاسری آن ابتدا به کندانسور AE-2013 و سپس به D-5003 تخلیه و باقیمانده جریان (Glycol Water) از طریق پمپ P-2009 و E-5014 به تانک گلایکول های سنگین (TK-5002) ارسال می گردد.

اتیلن اکساید از Fat absorbent در برج دفع EO جدا شده و جریان خروجی از بالای این برج در کندانسور E-3002 متراکم و به برج ترکیبات سبک (T-3001) ارسال می گردد. گرمای جاذب خروجی (lean absorbent) برای گرم کردن fat absorbent در E-2007 و

E-3009 (Light End Column Reboiler) بازیافت می شود و در نهایت lean absorbent مجدداً به برج جذب اتیلن اکساید برمی گردد.

به منظور حذف نمک های سدیم و گلیکول ها از absorbent circulation یک جریان نسبتاً کوچک به پایین برج دفع اتیلن اکساید برمی گردد و در نهایت گلیکول غلیظ این جریان از طریق پمپ P-2008 به Glycol Bleed Flasher (T-4005) ارسال می شود.

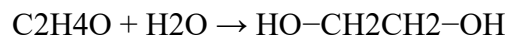
ج) حذف ناخالصی های سبک:

برای اطمینان از عملکرد طبیعی واکنش گلیکول و به حداقل رساندن خوردگی ناشی از CO₂ باید مانده های سبک (Light Ends) برداشته شود. جریان بالاسری برج دفع اتیلن اکساید که شامل ۶۰٪ وزنی اتیلن اکساید است در AE-3001 سرد و در E-3002 به صورت جزئی کندانس می شود.

بخش بخار عمدتاً از دی اکسید کربن، اتیلن و اتیلن اکساید تشکیل شده و پس از سرد شدن تا 13° C و ترکیب شدن با جریان بالاسری LE Column در E-3005، قسمت اعظم اتیلن اکساید ریکاوری و به عنوان aqueous EO به درام D-3001 برمی گردد. بخار باقیمانده حاوی حدود ۸۰٪ وزنی اتیلن اکساید تراکم نشده است. بنابراین برای جذب آن به T-3002 (residual absorber) ارسال می شود. جاذب حاوی اتیلن اکساید، پس از ترکیب با جاذب خروجی از برج جذب EO، به برج دفع اتیلن اکساید فرستاده می شود. جریان بالاسری برج جذب باقیمانده پس از اضافه شدن جریان بالاسری کربنات فلشر (D-2002) و fast loop، از طریق کمپرسور سه مرحله ای گازهای باقیمانده (C-3001) به برج جذب اتیلن اکساید برگردانده می شود. میعانات حاصل از E-3005 به درام D-3001 برمی گردد و از طریق پمپ P-3001 وارد برج ترکیبات سبک (T-3001) می شود. جریان مایع خروجی از پایین برج ترکیبات سبک که حاوی ۶۰٪ اتیلن اکساید است به راکتور اتیلن گلیکول ارسال می گردد.

د) راکتور تولید گلیکول و بازیافت آن:

واکنش گلیکول در مرحله مایع صورت می گیرد. معادله شیمیایی تولید اتیلن گلیکول از اتیلن اکساید به شرح زیر است:



محتویات راکتور به کمک پارامتر فشار در فاز مایع نگهداری می شود و از تشکیل فاز بخار در راکتور به دلیل عبور غیر واکنشی اتیلن اکساید از راکتور در فاز بخار ممانعت می گردد.

میعانات فرآیندی (Process Condensate) با جریان مایع خروجی از پایین برج ترکیبات سبک مخلوط شده و پس از عبور از سه گرمکن حرارتی (E-4001, E-4002, E-4003) تا 190 ° C گرم می شود. در راکتور گلیکول واکنش به صورت آدیاباتیک ادامه می یابد و در زمان اقامت حدود سه دقیقه، بیشتر از ۹۹/۹۹٪ اتیلن اکساید، هیدرولیز شده و محصول حاوی آب اضافی و گلیکول در حدود 230° C، راکتور را ترک می کند.

جریان محصول حاوی ۸۶٪ وزنی آب می باشد که در Glycol concentrators (T-4001, 4002, 4003) حذف می گردد. جریان پایین تغلیظ کننده سوم حاوی ۳۲٪ وزنی آب است که این جریان به همراه MEG recycle از T-5001 و T-5002 و همچنین جریان مایع خروجی از بالای T-4005 وارد Glycol dehydrator (T-4004) شده و آب باقیمانده در آن حذف می شود. در نهایت گلیکول خام از پایین T-4004 به بخش تصفیه گلیکول و برج منو اتیلن گلیکول (T-5001) پمپ می شود. در Glycol dehydrator، بازیافت گلیکول ها به پایان رسیده و غلظت آب در گلیکول خام به کمتر از ۲۵۰ mg/kg کاهش می یابد. در نهایت جریان بالاسری T-4004 به waste water basin تخلیه می گردد.

همانطور که پیشتر نیز اشاره شد به منظور حذف نمک های سدیم و گلیکول ها از absorbent circulation در برج دفع اتیلن اکساید، یک جریان کوچک به پایین این برج برمی گردد و در نهایت گلیکول غلیظ این جریان به Glycol Bleed Flasher (T-4005) ارسال می شود. خروجی پایین T-4005 نمک های بازیافت نشده است که پس از ترکیب با خروجی پایین برج TEG و جریان پایین quench bleed flasher در E-5014 سرد و در TK-5002 (Heavy Glycol Tank) ذخیره می گردد.

ه) خالص سازی و جداسازی گلیکول:

برای ممانعت از تخریب محصول، ستون‌های موجود در بخش تصفیه گیکول‌ها در دمای کم و تحت خلا کار می‌کنند این بخش شامل سه زیر بخش خالص سازی MEG، خالص سازی DEG و خالص سازی TEG می‌باشد. تصفیه محصول MEG در دو مرحله انجام می‌شود: برج MEG و برج بازیافت MEG. محصول MEG به عنوان یک جریان جانبی استخراج و در تانک TK-5003A/B ذخیره می‌گردد. قسمت پایین برج MEG شامل ۷۰ درصد وزنی MEG است. این MEG در برج بازیافت MEG بازیابی می‌گردد. سپس گلیکول‌های سنگین-تر به برج DEG فرستاده می‌شوند و محصول DEG نیز به عنوان یک جریان جانبی استخراج و در تانک TK-5004A/B ذخیره می‌گردد. پایین برج DEG به برج TEG ارسال می‌شود و در اینجا نیز محصول TEG به عنوان یک جریان جانبی استخراج و ذخیره می‌گردد.

۶. نتیجه گیری

ایران به دلیل برخورداری از منابع مناسب اتان و واحدهای متعدد اتیلن، دارای مزیت نسبی در زمینه MEG می‌باشد. در شرایط فعلی ظرفیت تولید MEG ایران حدود ۱,۵ میلیون تن می‌باشد که با تکمیل طرح‌های توسعه به حدود ۳,۲ میلیون تن خواهد رسید. در این مقاله فرایندهای صاحبان لیسانس تولید MEG یعنی Shell، Dow Chemical و Scientific Design Co مورد توجه قرار گرفت و مقایسه گردید. لازم به ذکر است که بیشترین واحدهای در حال تولید در ایران با تکنولوژی Shell می‌باشند.

۷. مراجع

۱. "بازار اتیلن گلیکول (MEG) تحت تاثیر توسعه فناوری های برافکن"، مرکز مطالعات زنجیره ارزش، <https://vcmstudy.ir>
۲. Petrochemical process Handbook, 2010: www.hydrocarbonprocessing.com
۳. <https://www.shell.com/business-customers/chemicals/factsheets-speeches-and-articles/factsheets/omega.html>
۴. <https://corporate.dow.com/en-us/search.html?q=MEG>
۵. <https://www.scidesign.com/products/technology-license/ethylene-oxide-and-ethylene-glycol/>
۶. "معرفی مجتمع های پتروشیمی"، روابط عمومی شرکت ملی صنایع پتروشیمی، ۱۳۹۷
۷. "معرفی طرح های پتروشیمی"، روابط عمومی شرکت ملی صنایع پتروشیمی، ۱۳۹۷
۸. "بررسی تغییرات ساختار بازار مونو اتیلن گلیکول (MEG) در دنیا"، ۲۶ اردیبهشت ۱۳۹۷، <https://vcmstudy.ir>
۹. "بازار اتیلن گلیکول (MEG) تحت تاثیر توسعه فناوری های برافکن"، فروردین ۱۳۹۸، <https://vcmstudy.ir>
10. "Coal to MEG, Changing the rules of the game", 2011, Nexant
۱۱. "گزارش تحولات بازار محصولات شرکت پتروشیمی مروارید"، ۳ مرداد ۹۸
۱۲. "چشم انداز صنعت پتروشیمی در سال ۲۰۲۰"، امین گلوانی، شرکت کارگزاری تأمین سرمایه نوین، آذر ۹۴
13. <https://www.shell.com/business-customers/catalysts-technologies/licensed-technologies/petrochemicals/ethylene-oxide-production/eo-eg-process.html#iframe=L2VvLWVnLXByb2Nlc3MtZm9ybQ>