

المنظمة العربية للترجمة

مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية

روبرت أ. ميرز

# دليل

## سيرورات إنتاج البتروكيميائيات

ترجمة

د. يُمن الأتاسي

سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدمة

## المساهمون

<i>Cyrus Ahmadzade</i>	سيروس أحمد زاده
<i>Basel Polyolefine GmbH, Frankfurt, Germany (Chap. 14.7)</i>	شركة بازل بولي أوليفين، فرانكفورت، ألمانيا، (فصل 7.14)
<i>James M. Andersen</i>	جايمس م. أندرسون
<i>UOP LLC, Des Plaines, Illinois (Chap. 10.2)</i>	شركة UOP LLC، دي بلن، إيلينوي، (فصل 2.10)
<i>Henrik Andtsjo</i>	هنريك أندتسيو
<i>Borealis Polymers O/Y, Porvoo, Finland (Chap. 14.2)</i>	شركة بورياليس بوليمرز، بورو، فنلندا، (فصل 2.14)
<i>V. K. Arora</i>	ك. أرورا
<i>ABB Lummus Global, Bloomfield, New Jersey (Chap. 10.5)</i>	شركة آ.ب.ب. لوموس غلوبال، بلومفيلد، نيوجرسي (فصل 5.10)
<i>Fabio Assandri</i>	فابيو أساندري
<i>«C. Buonerba» Research Centre, Mantova, Italy (Chap. 5.2)</i>	مركز بحث «سي بيونيربا» «C. Buonerba»، مانتو، إيطاليا، (فصل 2.5)
<i>Franco Balestri</i>	فرانكو بالستري
<i>«C. Buonerba» Research Centre, Mantova, Italy (Chap. 17.5)</i>	مركز بحث «سي بيونيربا» «C. Buonerba»، مانتو، إيطاليا، (فصل 5.17)
<i>Elena Bencini</i>	إلينا بينشيني
<i>«C. Buonerba» Research Centre, Mantova, Italy (Chap. 5.2)</i>	مركز بحث «سي بيونيربا» «C. Buonerba»، مانتو، إيطاليا، (فصل 2.5)
<i>Gunnar Berggren</i>	غونار بيرغرين
<i>Borealis Polymers O/Y, Porvoo, Finland (Chap. 14.2)</i>	شركة بورياليس بوليمرز، بورو، فنلندا، (فصل 2.14)

<i>Catherine A. Berra</i>	كاثرين أ. برا
<i>ABB Lummus Global, Houston, Texas</i> (Chap. 10.4)	شركة آ.ب.ب. لوموس غلوبال، هيوستون، تكساس (فصل 4.10)
<i>Ronald Birkhoff</i>	رونالد بيركوف
<i>Kellogg Brown &amp; Root, Inc. (KBR),</i> <i>Houston, Texas</i> (Chaps. 2.1, 9.3)	شركة كلوغ براون و روت (ك.ب.ر.)، هيوستون، تكساس (الفصل 1.2، 9.3)
<i>Steven Borsos</i>	ستيفن بورسوس
<i>Kellogg Brown &amp; Root, Inc. (KBR),</i> <i>Houston, Texas</i> (Chap. 6.3)	شركة كلوغ براون و روت (ك.ب.ر.)، هيوستون، تكساس (الفصل 3.6)
<i>Colin P. Bowen</i>	كولين ب. بوين
<i>Stone &amp; Webster, Inc., Houston, Texas</i> (Chap. 6.2)	شركة ستون ووبستر، هيوستون، تكساس (الفصل 2.6)
<i>Terry W. Bradley</i>	تيري بريدلي
<i>ExxonMobil Chemical Company,</i> <i>Baytown, Texas</i> (Chaps. 13.1, 13.2)	الشركة الكيماوية إكسون موبيل، باي تاون، تكساس، (الفصل 1.13، 2.13)
<i>Robert Brummer</i>	روبرت برمر
<i>ABB Lummus Global, Bloomfield, New</i> <i>Jersey</i> (Chap. 3.1)	ا.ب.ب. لوموس الدولية، بلومفيلد، نيوجرسي (الفصل 1.3)
<i>Jane Butcher</i>	جين بوتشر
<i>Johnson Matthey Catalysts, Billingham,</i> <i>England</i> (Chap. 8.1)	شركة محفزات جونسون ماتثي، بيلينغهام، إنكلترا، (الفصل 1.8)
<i>Frank Castillo-Welter</i>	فرانك كاستيلو-ولتر
<i>Lurgi Oel Gas Chemie GmbH, Frankfurt</i> <i>am Main, Germany</i> (Chap. 12.1)	شركة لورغي المحدودة لكيمياء زيت الغاز فرانكفورت أم ماين، ألمانيا، (فصل 1.12)
<i>Scott E. Commissaris</i>	سكوت كوميساريس
<i>UOP LLC, Des Plaines, Illinois</i> (Chap. 13.3)	شركة UOP LLC، دي بلن، إيلينوي، (فصل 3.13)
<i>Maurizio Dorini</i>	موريتسيو دوريني
<i>Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt,</i> <i>Germany</i> (Chaps. 14.1, 16.1)	شركة بازل بولي أوليفين، فرانكفورت، ألمانيا، (فصل 1.14، 1.16)

<i>Barry R. Engle</i>	باري ر. إنجل
<i>Dow Chemical Company, Danbury, Connecticut (Chap. 16.4)</i>	شركة داو الكيماوية، دانبري كونيتيكت، (فصل 4.16)
<i>Andre-Armand Finette</i>	أندريه-أرماند فينيت
<i>Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt, Germany (Chap. 14.8)</i>	شركة بازل بولي أوليفين، فرانكفورت، ألمانيا، (فصل 8.14)
<i>Tim Foley</i>	تيم فولي
<i>UOP UC, Des Plaines, Illinois (Chap. 3.2)</i>	شركة UOP LLC، دي بلن، إيلينوي، (فصل 2.3)
<i>Ed Fraini</i>	إد فريني
<i>Dow Chemical Company, Midland, Michigan (Chap. 9.4)</i>	شركة داو الكيماوية، ميدلاند، ميشيغان، (فصل 4.9)
<i>Alexander Frei</i>	ألكساندر فراي
<i>Lurgi Oel Gas Chemie GmbH, Frankfurt am Main, Germany (Chap. 7.1)</i>	شركة لورغي المحدودة لكيمياء زيت الغاز فرانكفورت أم ماين، ألمانيا، (فصل 1.7)
<i>Armando Galeotti</i>	أرماندو غالوتي
<i>«C. Buonerba» Research Centre, Mantova, Italy (Chap. 11.3)</i>	مركز بحث «سي بيونيربا» «C. Buonerba»، مانتو، إيطاليا، (فصل 3.11)
<i>Dario Ghidoni</i>	داريو غيدوني
<i>«C. Buonerba» Research Centre, Mantova, Italy (Chap. 17.4)</i>	مركز بحث «سي بيونيربا» «C. Buonerba»، مانتو، إيطاليا، (فصل 4.17)
<i>Maurizio Ghirardini</i>	موريزيو غيرارديني
<i>Polimeri Europa, San Donato Milanese, Italy (Chap. 9.1)</i>	بوليميري يوروبا، سان دوناتو ميلانيز، إيطاليا، (فصل 1.1)
<i>Helge Grande</i>	هيلج غراند
<i>Borealis Polymers O/Y, Porvoo, Finland (Chap. 16.3)</i>	شركة بورياليس بوليمرز، بورو، فنلندا، (فصل 3.16)
<i>Joseph Gregor</i>	جوزيف غريغور
<i>UOP LLC, Des Plaines, Illinois (Chap. 10.3)</i>	شركة UOP LLC، دي بلن، إيلينوي، (فصل 3.10)



<i>Yasuo Hosono</i>	ياسيو هوسونو
<i>Chiyoda Corporation, Yokohama, Japan</i> (Chap. 1.1)	شركة تشايدودا، يوكوهاما، اليابان (فصل 1.1)
<i>Riccardo Inglese</i>	ريكاردو إنكليز
«C. Buonerba» Research Centre, Mantova, Italy (Chaps. 17.3, 17.4)	مركز بحث «سي بيونيربا» «C. Buonerba»، مانتو، إيطاليا، (فصل 3.17، 4.17)
<i>Peter Kammerhofer</i>	بيتر كامرهوفر
<i>Vinnolit GmbH &amp; Co. KG, Ismaning, Germany</i> (Chap. 18.1)	شركة ينوليت و KG، ايسمانينغ، ألمانيا، (فصل 1.18)
<i>Sanjeev Kapur</i>	سانجيف كابور
<i>ABB Lummus Global, Houston, Texas</i> (Chap. 6.1)	شركة آ.ب.ب. لوموس غلوبال، هيوستون، تكساس (فصل 1.6)
<i>Mardee McCown Kaus</i>	ماردي ماك كاوس
<i>Univation Technologies UC, Houston, Texas</i> (Chap. 14.9)	شركة يونيشن تكنولوجيز، هيوستون، تكساس، (الفصل 9.14)
<i>Jouni Kivela</i>	جونى كىلا
<i>Borealis Polymers O/Y, Porvoo, Finland</i> (Chap. 16.3)	شركة بورىاليس بوليمرز، بورو، فنلندا، (فصل 3.16)
<i>Tarja Korvenoja</i>	تارجا كورفينوجا
<i>Borealis Polymers O/Y, Porvoo, Finland</i> (Chaps. 14.2, 16.3)	شركة بورىاليس بوليمرز، بورو، فنلندا، (فصل 3.16، 2.14)
<i>Steve Krupa</i>	ستيف كروبا
<i>UOP LLC, Des Plaines, Illinois</i> (Chap. 3.2)	شركة UOP LLC، دي بلن، إيلينوي، (فصل 2.3)
<i>Dr. Reinhard Kuehl</i>	د. راينهارد كويل
<i>Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt, Germany</i> (Chap. 14.6)	شركة بازل بولي أوليفين، فرانكفورت، ألمانيا، (فصل 6.14)
<i>Waldemar Liebner</i>	لدمار ليبنر
<i>Lurgi AG, Frankfurt am Main, Germany</i> (Chap. 10.1)	شركة لورغي AG، فرانكفورت أم ماين، ألمانيا، (فصل 1.10)

<i>Brian Maerz</i>	براين مايرز
<i>Badger Licensing LLC, Cambridge, Massachusetts (Chap. 5.3)</i>	شركة الترخيص بادجر LLC، كامبريدج، ماساشوستس، (فصل 3.5)
<i>Stephen McColl</i>	ستيفن ماك كول
<i>UOP LLC, Des Plaines, Illinois (Chap. 3.2)</i>	شركة UOP LLC، دي بلن، إيلينوي، (فصل 2.3)
<i>James F. McGehee</i>	جيمس ف. ماك غيهي
<i>UOP LLC, Des Plaines, Illinois (Chap. 15.1)</i>	شركة UOP LLC، دي بلن، إيلينوي، (فصل 1.15)
<i>Stephen M. Metro</i>	ستيفن م. مترو
<i>UOP LLC, Des Plaines, Illinois (Chap. 15.1)</i>	شركة UOP LLC، دي بلن، إيلينوي، (فصل 1.15)
<i>George Mignin</i>	جورج ميغنين
<i>Dow Chemical Company, Midland, Michigan (Chap. 9.4)</i>	شركة داو الكيماوية، ميدلاند، ميشيغان، (فصل 4.9)
<i>Mauro Mirra</i>	مورو ميرا
<i>Polimeri Europa, Milan, Italy (Chap. 14.5)</i>	بوليميري يوروبا، ميلانو، إيطاليا، (فصل 5.14)
<i>Alan Moore</i>	آلان مور
<i>Kellogg Brown &amp; Root, Inc. (KBR), Houston, Texas (Chap. 9.3)</i>	شركة كلوغ براون و روت (ك.ب.ر.)، هيوستون، تكساس (الفصل 3.9)
<i>Klaus Nyfors</i>	كلاوس نيفورس
<i>Borealis Polymers O/Y, Porvoo, Finland (Chap. 14.2)</i>	شركة بورياليس بوليمرز، بورو، فنلندا، (فصل 2.14)
<i>Francesco Pasquali</i>	فرانسيسكو باسكالي
<i>«C. Buonerba» Research Centre, Mantova, Italy (Chaps. 17.3, 17.5)</i>	مركز بحث «سي بيونيربا» «C. Buonerba»، مانتو، إيطاليا، (فصل 3.17، 5.17)
<i>Gary A. Peterson</i>	غاري آ. بيترسون
<i>UOP LLC, Des Plaines, Illinois (Chap. 4.2)</i>	شركة UOP LLC، دي بلن، إيلينوي، (فصل 2.4)

<i>Stephen Pohl</i>	ستيفن بول
<i>ABB Lummus Global, Bloomfield, New Jersey (Chaps. 4.1, 5.1, 11.1)</i>	شركة آ.ب.ب لوموس غلوبال، بلومفيلد، نيوجرسي (فصل 1.4، 1.5، 1.11)
<i>Peter R. Pujado</i>	بيتر ر. بوجادو
<i>UOP LLC, Des Plaines, Illinois (Chap. 10.2)</i>	شركة UOP LLC، دي بلين، إيلينوي، (فصل 2.10)
<i>Sanjeev Ram</i>	سانجيف رام
<i>ABB Lummus Global, Bloomfield, New Jersey (Chaps. 4.1, 5.1, 11.1)</i>	شركة آ.ب.ب لوموس غلوبال، بلومفيلد، نيوجرسي (فصل 1.4، 1.5، 1.11)
<i>Geoff Reynolds</i>	جيوف رينولدس
<i>Johnson Matthey Catalysts, Billingham, England (Chap. 8.1)</i>	شركة محفزات جونسون ماتّي، بيلينغهام، إنكلترا، (الفصل 1.8)
<i>Riccardo Rinaldi</i>	ريكاردو رينالدي
<i>Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt, Germany (Chap. 16.2)</i>	شركة بازل بولي أوليفين، فرانكفورت، ألمانيا، (فصل 2.16)
<i>Stephen Ronczy</i>	ستيفن رونسزي
<i>Kellogg Brown &amp; Root, Inc. (KBR), Houston, Tems (Chap. 6.3)</i>	شركة كلوغ براون و روت (ك.ب.ر)، هيوستون، تكساس (الفصل 3.6)
<i>Robert J. Schmidt</i>	روبرت ج. شميدت
<i>UOP LLC, Des Plaines, Illinois (Chaps. 4.2, 9.2)</i>	شركة UOP LLC، دي بلين، إيلينوي، (فصل 2.4، 2.9)
<i>Charles E. Schuster</i>	تشارلز ي. شوستر
<i>ExxonMobil Chemical Company, Baytown, Tems (Chap. 14.4)</i>	الشركة الكيماوية إكسون موبيل، باي تاون، تكساس، (الفصل 4.14)
<i>Takeshi Shiraishi</i>	تاكيشي شيريشي
<i>Chisso Corporation, Tokyo, Japan (Chap. 16.5)</i>	شركة تشيسو، طوكيو، اليابان، (الفصل 5.16)
<i>C. Morris Smith</i>	س. موريس سميث
<i>Badger Licensing LLC, Cambridge, Massachusetts (Chap. 5.3)</i>	شركة الترخيص بادجر LLC، كامبريدج، ماساشوسيتس، (فصل 3.5)

<i>Mike Smith</i>	مايك سميث
<i>Chevron Phillips Chemical Company LP, Kingwood, Tems (Chap. 14.3)</i>	شركة رون فيليبس الكيماوية LP، كينغوود، تكساس، (فصل 3.14)
<i>Robert Stepanian</i>	روبرت ستبانيان
<i>ABB Lummus Global, Bloomfield, New Jersey (Chaps. 17.1, 17.2)</i>	شركة آ.ب.ب لوموس غلوبال، بلومفيلد، نيوجرسي (فصل 1.17، 2.17)
<i>Maurizio Tampieri</i>	موريزيو تامبييري
<i>Polimeri Europa, San Donato Milanese, Italy (Chap. 9.1)</i>	بوليميري يوروبا، سان دوناتو ميلانيز، إيطاليا، (فصل 1.1)
<i>Minoru Tasaki, P.E.</i>	مينورو تازاكي، (م. ب.)
<i>Chiyoda Corporation, Yokohama, Japan</i>	شركة تشايدوا، يوكوهاما، اليابان (فصل 1.1)
<i>Gijs ten Berge</i>	جيس تن برج
<i>Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt, Germany (Chaps. 14.1, 14.6, 14.7, 14.8, 16.1, 16.2)</i>	شركة بازل بولي أوليفين، فرانكفورت، ألمانيا، (فصل 1.14، 6.14، 7.14، 8.14، 1.16، 2.16)
<i>Leonardo Trentini</i>	ليوناردو ترنتيني
<i>«C. Buonerba" Research Centre, Mantova, Italy (Chap. 11.3)</i>	مركز بحث «سي بيونيربا» «C. Buonerba»، مانتو، إيطاليا، (فصل 3.11)
<i>Seiichi Uchida</i>	زي إتششي أوشيدا
<i>Chisso Corporation, Tokyo, Japan (Chap. 18.2)</i>	شركة تشيسو، طوكيو، اليابان، (فصل 2.18)
<i>Daniel Wei</i>	دانييل واي
<i>UOP LLC, Des Plaines, Illinois (Chap. 10.3)</i>	شركة UOP LLC، دي بلن، إيلينوي، (فصل 3.10)
<i>Vincent Welch</i>	نسنت ولش
<i>Badger Licensing LLC, Cambridge, Massachusetts (Chap. 11.2)</i>	شركة الترخيص بادجر LLC، كامبريدج، ماساشوستس، (فصل 2.11)
<i>Don West</i>	دون وست
<i>Dow Chemical Company, Midland, Michigan (Chap. 9.4)</i>	شركة داو الكيماوية، ميدلاند، ميشيغان، (فصل 4.9)

<i>Keith Wiseman</i>	كيث وايزمان
<i>NOVA Chemicals Corporation, Calgary, Alberta, Canada (Chap. 14.10)</i>	شركة نوللكيماويات، كالغاري، ألبرتا، كندا، (الفصل 10.14)
<i>Ulrich Woike</i>	أولريش ويكه
<i>Vinnolit GmbH &amp; Co. KG, Ismaning, Germany (Chap. 18.1)</i>	شركة ينوليت وKG، ايسمانينغ، ألمانيا، (فصل 1.18)
<i>Eric W. Wong</i>	إريك و. ونغ
<i>Kellogg Brown &amp; Root, Inc. (KBR). Houston, Texas (Chap. 2.1)</i>	شركة كلوغ براون و روت (ك.ب.ر.)، هيوستون، تكساس (الفصل 1.2)
<i>James T. C. Wu</i>	جايمس ت.ك. و
<i>ABB Lummus Global, Houston, Texas (Chap. 10.4)</i>	شركة آ.ب.ب لوموس غلوبال، هيوستون، تكساس (فصل 4.10)

## تمهيد

يعدّ هذا الكتاب مرجعاً ودليلاً إلى العالم الواقعي الحالي عن طرائق إنتاج البتروكيماويات (المواد الوسيطة، والمونوميرات، واللدائن)، وخواص المنتج، والاقتصاديات. لا يوجد مصدر وحيد آخر عن هذه المعلومات. يجري التركيز على البتروكيماويات الأكثر أهمية من الناحية الاقتصادية (التي تشكّل مجتمعة سوقاً بمقدار \$200 مليار دولار): حمض الخل، والأنيلين، و1،3- بوتاديين، والكومين، وإيثيل البنزين، والميثانول، والأوكسو كحولات، والفنولات والأسيتون، البروبيلين والأوليفينات الخفيفة، والستايرين، وحمض التيريفتاليك، والكزيلينات، والبولي إيثيلين المنخفض الكثافة/الخطي المنخفض الكثافة والبولي إيثيلين العالي الكثافة، والبوليميرات المشتركة، والبولي إيثيلين تيريفتالات، والبولي بروبيلين، والبولي ستايرين، وكلوريد إينيل والبولي كلوريد إينيل.

ولكي يجري عرض أساس التقانة العام على نحو صحيح، فقد تقرّر الطلب من مانحي التراخيص الأساسيين أن يساهموا في هذا الكتاب بسيرورات واقتصاديات تقاناتهم المرخصة والمستعملة والأكثر تطوراً (كانت التقارير مصممة في صيغة مشتركة، لتسمح بمقارنة جنباً إلى جنب). نتج من هذا مجموع قدره 53 تقانة معروضة من قبل 18 من كبرى الشركات العاملة في ترخيص إنتاج البتروكيماويات. تمثّل أيضاً هذه الشركات جزءاً كبيراً من إنتاج البتروكيماويات العالمي. سوف تسمح المعلومات المعطاة في هذا الكتاب للمهندسين بالقيام بتقييم أولٍ للسيرورات المرخصة لإنتاج جديد، وسوف تسمح لطلاب الهندسة للقيام بتمارين صفيّة تقارن الخصائص المختلفة للتقانات الأكثر استعمالاً في يومنا هذا.

لقد طُلب من كلّ مرخّص أن يتبع في الفصل الصيغة الموضحة أدناه قدر الإمكان:

وصف عام للسيرورة: يضمّ تعريفَ التغذية ومردودَ المنتج ومخططَ تدفقٍ مبسّطاً.

ترموديناميك وكيمياء السيرورة: لكلّ وحدة معالجة أساسية عندما تكون قابلة للتطبيق.

استشراف السيرورة: المطوِّرون، والمواقع، ومواصفات كلّ الاختبارات والمنشآت التجارية، والخطط القريبة والبعيدة الأجل.

وصف مفصّل عن السيرورة: مخطط تدفق السيرورة مع موازين الطاقة والكتلة لتغيرات السيرورة الرئيسية، والتغذيات، وتفصيل عن التجهيزات المفتاحية أو الفريدة.

مواصفات المنتج والمنتج الثانوي: تحليل مفصّل عن كلّ منتجات السيرورة والمنتجات الثانوية بصفتها تابعاً لتغيّرات المعالجة والتغذية.

النفائات والانبعاثات: نفائات السيرورة الصلبة والسائلة والغازية وانبعاثاتها بصفتها تابعاً لتغيّرات المعالجة والتغذيات.

اقتصاديات السيرورة: تكلفة رأس المال الموطّن من قبل القسم الرئيسي، واستثمار رأس المال الكلي، وتكاليف التشغيل، وتكاليف رأس المال السنوية مع الأساس، ومجال الأسعار لكلّ منتج قابل التطبيق.

إنّ هذا الكتاب متّم لكتاب *سيرورات تقطير البترول*، *Handbook of Petroleum Refining Processes*، الطبعة الثالثة (ماك غرو-هيل McGraw-Hill)، المطبوع العام الفائت (\*). يتألف ذلك الكتاب، الذي هو بذات بنية هذا الكتاب، من 61 فصلاً لمرخّصي تقانة معالجة البترول إلى غازولين وغيره من الوقود، إضافة إلى بعض المركبات الوسيطة البتروكيميائية. يؤمّن الكتابان معاً مجموعة شاملة من التقانات لتحويل الزيت الخام إلى وقود، ومركّبات وسيطية، وكيمائيات، و مواد لدائنية أساسية.

إنّ قارئ هذا الكتاب موجّه خصيصاً إلى قسم تقانات غاز إلى سائل في كتاب *سيرورات تقطير البترول*، التي تضمّ إنتاج الميثانول، وأيضاً التحويل إلى الإثيلين والبروبيلين، إضافة إلى القسم الخاص عن مجمّعات العطريات للوصول إلى معلومات إضافية عن تقانات بتروكيميائية مرخّصة.

روبرت آ. ميرز، دكتوراه

(\*) المترجم: عام 2004.

## شكر وتقدير

لقد أعدت مجموعةً مميّزةً من اثنين وسبعين مهندساً الفصولَ الثلاثة والخمسين من هذا الكتاب، وأنا أشكرهم على عملهم الجيد. كما أودّ أن أشكر الشركات البتروكيميائية المرخّصة (الثماني عشرة) وأبحاثها التطويرية للسيوررات البتروكيميائية التي طوّرت وسوّقت التقانات المذكورة في هذا الكتاب.

الكثير من الشكر إلى زوجتي Ilene لتشجيعها جهودي في جمع هذه المفاهيم المبتكرة على شكل كتاب، وكذلك على مساهمتها المباشرة في تحضير الفهرس.





## المحتويات

49	تقديم
51	الجزء الأول: حمض الخل
	1.1 سيرورة أستिका من تشايدا
53	لإنتاج حمض الخل ياسيو هوسونو ومينورو تازاكي
53	مقدمة
55	الكيمياء
55	التفاعلات الرئيسية
56	تفاعلات تحضير المحفز
57	تكوّن النواتج الثانوية
58	تفاعل إزالة اليوديد
58	ميزات السيرورة
59	وصف السيرورة
60	وحدة تلميم/ امتصاص/ تفاعل
61	وحدة التقطير
63	وحدة نزع اليوديد
63	مواصفات المنتج
64	مردود السيرورة والانبعاثات
65	اقتصاديات تقنية تشايدا أستिका
65	مجال رزمة خدمات لتشايدا
66	الخبرة
66	المراجع
67	الجزء الثاني: الأنيلين
69	1.2 سيرورة دوبون/ك.ب.ر للأنيلين ..... إريك و. ونغ ورونالد بيركوف
69	مقدمة

71	..... نظرة عامة على سوق الأنيلين
72	..... كيمياء السيرورة
73	..... وصف السيرورة
73	..... إنتاج أحادي نتروالبنزين (MNB)
73	..... إنتاج الأنيلين
74	..... ميزات التقنية
76	..... متطلبات التشغيل
76	..... نوعية المنتج
77	..... النفايات والانبعاثات
78	..... المراجع
79	..... الجزء الثالث : 3,1- بوتاديئين
81	..... 1.3 تقانة استخلاص البوتاديئين BASF روبرت برمر
81	..... مقدمة
82	..... مستقبل السيرورة
84	..... وصف السيرورة
86	..... اقتصاديات
86	..... المواد الأولية
86	..... خواص المنتج والمردود
87	..... استهلاك المتفاعلات
87	..... استهلاك الكيمائيات
87	..... اعتبارات بيئية
89	..... تلخيص ميزات السيرورة
	..... 2.3 سيرورة UOP KLP لإنتاج 3,1- بوتاديئين
91	..... من الأستيلين ستيف كروبا، تيم فولبي، ستيفن ماك كول
91	..... مقدمة
92	..... البوتاديئين
92	..... سيرورة KLP
94	..... كيمياء السيرورة
96	..... الخبرة التجارية
96	..... الاقتصاديات وتكاليف التشغيل

## الجزء الرابع : الكومين 97 .....

1.4 إنتاج الكومين من شركة آ.ب.ب لوموس غلوبال عن طريق تقنيّة	
التقطير المحفّز CDCUMENE® .....	99
مقدمة .....	99
نظرة عامة على السيرورة .....	100
كيمياء السيرورة .....	101
وصف السيرورة .....	102
الألكلة .....	102
ألكلة-تبادلية .....	105
التقطير .....	106
اقتصاديات السيرورة .....	107
استهلاك المواد الأولية والمنتجات .....	108
المُحفّزات .....	108
نفايات السيرورة .....	109
ملخص ميزات التقنيّة .....	110

## 2.4 اصطناع الكومين بسيرورة

UOP Q-MAX™ .....	111
غاري آ. بيترسون وروبرت ج. شميدت	111
مقدمة .....	111
كيمياء السيرورة .....	113
تفاعل الألكلة-التبادلية لثنائي إيزوبروبيل البنزين .....	114
التفاعلات الجانبية .....	115
وصف تدفق السيرورة .....	116
اعتبارات متعلقة بالتغذية .....	118
أثر ملوثات التغذية في نقاء الكومين .....	118
أثر سموم المُحفّز على أدائه .....	120
أداء السيرورة .....	122
دراسة حالة .....	123
الخبرة التجارية .....	123
المراجع .....	124

الجزء الخامس : إيثيل البنزين 125 .....

125	سيرورة EBONE في الطور السائل من LUMMUS/UOP وسيرورة
127	CDTECH EB® ستيفان بول وسانجيف رام
127	مقدمة
129	نظرة عامة على السيرورة
131	كيمياء السيرورة
132	وصف السيرورة
134	مخطط تدفق سيرورة CDTECH EB
136	اقتصاديات
136	تكاليف الاستثمار
137	المواد الأولية
138	المردود وخواص المنتج
139	المحفزات
139	مخرجات السيرورة
140	استهلاك المتفاعلات والمواد الأولية
141	ملخص عن ميزات السيرورة
141	تقانة EBOne
141	تقانة CDTECH EB

2.5 سيرورة إيثيل البنزين

143	POLIMERI EUROPA فاييو أساندرى وإلينا بينشيني
143	مقدمة
145	كيمياء السيرورة
146	المحفز
147	إلغاء فعالية المحفز
148	وصف تدفق السيرورة
151	الميزات المتقدمة للسيرورة والمحفز
151	تقنية السيرورة
152	المحفزات : عائلة PBE
153	أداء السيرورة
153	الخبرة التجارية

### 3.5 تقانة إيثيل بنزين

155	EXXONMOBILE/BADGER . . . . . براين مايرز وس . موريس سميث
155	مقدمة . . . . .
156	تصنيع إيثيل البنزين . . . . .
159	خواص إيثيل البنزين . . . . .
160	محفّزات سيرورة EBMax . . . . .
163	كيمياء السيرورة وأداء محفّز EBMax . . . . .
168	وصف السيرورة . . . . .
172	تفصيل تصميم السيرورة وأمثله . . . . .
173	تصاميم سيرورة EBMax لتغذية الإثيلين الممدّد . . . . .
175	تحويل التقانة وتوسيع الطاقة الإنتاجية مع EBMax . . . . .
177	خواص ناتج إيثيل البنزين . . . . .
179	استهلاك المواد الخام والمنتفعات . . . . .
181	متطلبات المحفّز . . . . .
181	تصميم منشأة EBMax . . . . .
182	المراجع . . . . .

### الجزء السادس : الإثيلين . . . . . 183

#### 1.6 تقنيّة تحطيم SRT<sup>®</sup> لإنتاج الإثيلين

185	من آ.ب.ب لوموس غلوبال . . . . . سانجيف كابور
185	مقدمة . . . . .
187	التطوّر والتاريخ التجاري . . . . .
189	كيمياء السيرورة . . . . .
193	تكوّن فحم الكوك وتوضّعه . . . . .
194	سخّان التحطيم . . . . .
198	مخطّط تدفق سيرورة الإثيلين . . . . .
198	وصف السيرورة . . . . .
204	تكامل مصفاة تكرير النفط ومنشأة الإثيلين . . . . .
205	التطورات التقنيّة الحديثة . . . . .
206	تطبيق كيمياء المناقلة . . . . .
206	تطبيق تقنيّة الهدرجة بالتقطير المُحفّز CDHydro <sup>®</sup> . . . . .

207	.....	مُكاملة العنفات الغازية مع سخانات التحطيم
208	.....	تطبيق تقنيات التبريد الثنائي والثلاثي
208	.....	سخانات تحطيم ذات ساعات عالية
		مفاهيم حرّاقات ذات انبعاثات NO <sub>x</sub> منخفضة، وتصاميم حرّاقات مطوّرة
209	.....	باستعمال نماذج علم تحريك السوائل الحسابي
210	.....	العمليات التجارية
210	.....	الجوانب الاقتصادية
213	.....	2.6 تقنية ستون ووبستر لإنتاج الإيثيلين كولين ب. بوين
213	.....	مقدمة
214	.....	الدوافع الاقتصادية
218	.....	تاريخ التطور: التحلل الحراري
220	.....	تعريف تابع المساواة الحركية
225	.....	تاريخ التطور: الاسترجاع
229	.....	وصف السيورة
230	.....	تصميم سيورة المُحطّم ذي التغذية الغازية
242	.....	تصميم سيورة المُحطّم ذي التغذية السائلة
255	.....	مشاكل تصميم المنشآت الفائقة الضخامة
260	.....	جوانب تنفيذ المشروع
265	.....	المراجع
		3.6 تقانة الإيثيلين SCORE <sup>TM</sup>
267	.....	من KBR ستيفن بورسوس وستيفن رونسزي
267	.....	التطوير والتاريخ
269	.....	تقانة أفران التحطيم الانتقائي
269	.....	أثر التحطيم ضمن زمن تماس قصير
271	.....	اقتصاديات التحطيم بزمن تماس قصير
274	.....	ميزات فرن SC-1
277	.....	تصميم قسم الاسترجاع الأمثلي
279	.....	ميزات مزيل الإيثان في الواجهة
281	.....	ميزات مزيل البروبان في الواجهة
284	.....	التطورات المستقبلية

285	الجزء السابع : الميثانول
287	1.7 تقانة ميغاميثانول من لورغي LURGI ..... ألكساندر فراي
287	التاريخ
289	تقانة الميغاميثانول
291	وصف السيرورة
291	نزع الكبريت
292	الإشباع
292	مرحلة ما قبل إعادة التشكيل (اختيارية)
293	إعادة التشكيل الذاتية الحرارة
296	إعادة التشكيل المُجمّعة
299	استرجاع الحرارة الضائعة
300	اصطناع الميثانول
302	حلقة اصطناع الميثانول
305	تقطير الميثانول
306	مراجع أحدث مشاريع الميثانول لشركة لورغي

## الجزء الثامن : مركّبات الأوكسو كحول

307	1.8 سيرورة الأوكسو كحول
309	لجونسون ماتيّ جين بوتشر وجيوف رينولدس
309	مقدمة
311	وصف السيرورة
311	الهيدروفورمليّة
313	حصاد مُحفّز الروديوم
313	الهدرجة
314	التقطير والتكرير الهيدروجيني
315	التشغيل بمرور واحد أو مرورين
316	مخطّط تدفق السيرورة
317	فوائد تقنيّة جونسون ماتي
317	كفاءة المواد الأولية
317	مرونة السيرورة
318	التغيير الانسيابي للمنتج



318	ضعف الأثر البيئي
319	مواصفات التغذية
319	العموميات
320	مركبات الديئين والبيروكسيدات
320	الكبريت
320	الكلور
322	اقتصاديات السيرورة
323	تكاليف رأس المال
323	الخبرة التشغيلية
324	المراجع
325	الجزء التاسع : الفينولات والأسيتون
	1.9 سيرورات بوليميري يوروبا
327	لتحضير كومين-فينول ..... موريزيو غيرارديني وموريزيو تامبيري
327	مقدمة
328	تقانة الكومين
329	كيمياء السيرورة
331	ميزات السيرورة
332	وصف السيرورة
334	المردود وميزان المواد
334	اقتصاديات السيرورة
335	النفائات والإصدارات
335	تقانة الفينول
336	كيمياء السيرورة
337	ميزات السيرورة
338	وصف السيرورة
339	المردود وميزان المواد
341	اقتصاديات السيرورة
342	النفائات والانبعاثات
343	2.9 سيرورة SUNOCO/UOP لتحضير الفينول ..... روبرت ج شميدت
343	مقدمة

344	إنتاج الكومين
346	إنتاج الفينول
347	طريق أكسدة الكومين البيروكسيدية SUNOCO/UOP لإنتاج الفينول
347	وصف السيرورة الإجمالي وكيماؤها
350	تدفق السيرورة والتطورات التقانية الحديثة
350	تدفق سيرورة قسم الأكسدة
351	تطورات حديثة في تقانة قسم الأكسدة
352	تدفق سيرورة قسم التركيز
353	تطورات حديثة في تقانة قسم التركيز
354	تدفق سيرورة قسم التفكك
355	تطورات حديثة في تقانة قسم التفكك
356	تدفق سيرورة قسم التعديل وتطورات تقنية حديثة
357	تدفق سيرورة قسم تكرير الأسيتون وتطورات تقنية حديثة
359	تدفق سيرورة قسم تجزئة وتنقية الفينول
361	تطورات حديثة في تقانة قسم تجزئة وتنقية الفينول
365	تدفق سيرورة قسم هدرجة AMS
366	تحطم القطران
366	أمان سيرورة الفينول
368	النتيجة
369	المراجع
371	3.9 سيرورة KBR لتحضير الفينول آلان مور ورونالد بيركوف
371	مقدمة
372	تاريخ
373	الأسواق
373	الطلب على الفينول حسب المناطق
374	الطلب على الفينول حسب التطبيق
375	كيمياء السيرورة
378	وصف السيرورة
379	الأكسدة
381	تركيز الكومين
381	تفاعل الفصم
382	التعديل

382	تجزئة الأستون
383	تجزئة الفينول وإزالة الثقيلات
385	تجزئة AMS والهدرجة والتنقية
385	نزع الفينول
385	نظام التنفيس وكاشط التنفيس في حالة الطوارئ
386	خواص الناتج والتغذية
386	الكومين
386	ناتج الفينول
386	ناتج الأستون
388	ناتج $\alpha$ ميثيل الستايرين (اختياري)
389	مردود الإنتاج
389	متطلبات المنتفعات
389	تخزين الناتج وشحنه
390	ميزات بيئية
390	الانبعاثات الغازية
391	النفايات السائلة العضوية
391	نفايات مياه الصرف
391	الأمان
392	أمان منطقة الأكسدة
392	أمان منطقة التركيز
393	أمان الفصم
393	اقتصاديات التشغيل
395	الاستثمار/ اقتصاديات مضاعفة الإنتاج
396	عائد الأستون
397	ميزات التقانة
398	المراجع

#### 4.9 سيرورة QBIS™ لتحضير البيسفينول A

399	العالي النقاوة
399	إد فريني ودون وست وجورج ميغنين
399	نظرة عامة
400	انتقائية عالية تجاه BPA
400	تكلفة رأس مال منخفضة
400	ناتج عالي الأداء/ عالي النقاوة

400	شكل الناتج
401	استهلاك طاقة منخفض
401	صيانة منخفضة
401	انبعاثات بيئية منخفضة
401	دعم تقني عالٍ
402	متطلبات يد عاملة للتشغيل منخفضة
402	تصميم طاقة إنتاجية على النطاق العالمي
402	وصف السيرورة
402	تفاعل اليبسفينول
403	تفاعل إعادة الترتيب
404	بلورة الضمامة
404	استرجاع الأستيون/ فصل الماء
404	فصل الفينول
405	بلورة مائة للناتج
405	تجفيف الناتج
405	تشكيل حبيبات
405	استرجاع زيوت اليبس
406	استخلاص الفينول/ نزع الفينول من الماء
407	فصل الثقيلات واسترجاع الفينول
408	الخبرة التجارية
409	النفائات والانبعاثات: الأداء المتوقع
409	الانبعاثات الغازية
410	النفائات المائية
410	النفائات العضوية
412	النفائات الصلبة
412	اقتصاديات السيرورة
413	الجزء العاشر: البروبيلين ومركبات الأوليفين الخفيفة
415	1.10 تقانة لورغي LURGI MTP® فالدمار لينر
415	مقدمة
416	نظرة عامة على السيرورة
417	وصف تفصيلي للسيرورة

418	.....	مُفاعل DME
419	.....	مُفاعل MTP
421	.....	برج التبريد السريع ومُعزّي الماء
422	.....	الانضغاط
422	.....	الفصل
424	.....	منتجات، ومنتجات جانبية، ونفايات، وانبعاثات
424	.....	المُنتج
424	.....	نواتج جانبية
425	.....	النفايات
425	.....	الانبعاثات
426	.....	الوضع التقني والتجاري
427	.....	اقتصاديات السيورة
430	.....	المراجع
431	.....	2.10 سيورة UOP/HYDRO MTO بيتر ر. بوجادو وجايمس م. أندرسون
431	.....	مقدمة
435	.....	تقانة MTO
439	.....	القاعدة الاقتصادية
440	.....	تقديرات الاستثمار
444	.....	مُقارنات اقتصادية
449	.....	الحساسية الاقتصادية
449	.....	التناج
450	.....	المراجع
451	.....	3.10 سيورة UOP OLEFLEX™ جوزيف غريغور ودانييل واي
451	.....	مقدمة
451	.....	وصف السيورة
452	.....	قسم المُفاعل
453	.....	قسم استرجاع المُنتج
453	.....	قسم إعادة توليد المُحفّز
454	.....	مُنشآت نزع الهيدروجين
454	.....	مُنشأة بروبيلين
455	.....	مُجمّع إيثر

457	اقتصاديات إنتاج البروبيلين
457	الحساب المادي
459	متطلبات المتنفعات
459	تكاليف إنتاج البروبيلين
460	متطلبات رأس المال
461	الاقتصاديات الإجمالية

#### 4.10 إنتاج البروبيلين عبر تقانة تحويل الأوليفينات

463	من أب ب لوموس غلوبال ..... كاثرين أ. برا وجايمس ت. ك. فو
463	مقدمة
465	تاريخ التطوير والتجارة
466	كيمياء السيورة
466	وصف السيورة
467	معالجة التغذية الداخلة
467	التفاعل وإعادة التوليد
468	قسم الاسترجاع
469	اقتصاديات السيورة
472	ملخص ميزات السيورة
472	النتيجة

#### 5.10 البروبيلين عبر CATOFIN®

473	تقانة نزع هيدروجين البروبان ..... ف. ك. أرورا
473	مقدمة
475	كيمياء السيورة
475	وصف السيورة
476	قسم التفاعل
478	قسم الانضغاط
478	قسم الاسترجاع
478	قسم تنقية المنتج
479	اقتصاديات السيورة
480	التغذية واستهلاك المتنفعات
481	نوعية المنتج والمنتجات الجانبية
482	استهلاك المحفز والكيميائيات

482	.....	الانبعاثات البيئية
483	.....	ملخص مميزات التقنية
485	.....	الجزء الحادي عشر: الستائر
		1.11 تقانة الستائر «CLASSIC» LUMMUS/UOP وتقانة الستائر
487	.....	ستيفان بول وسانجيف رام LUMMUS/UOP SMART <sup>SM</sup>
487	.....	مقدمة
488	.....	منظور السيورة
491	.....	كيمياء السيورة
492	.....	وصف السيورة
492	.....	الستائر «CLASSIC»
494	.....	الستائر SMART
495	.....	الاقتصاديات
495	.....	تكاليف الاستثمار
496	.....	التغذيات الداخلة
496	.....	نوعية المنتج والمردود
496	.....	المواد الأولية واستهلاك المنتفعات
497	.....	ملخص ميزات السيورة
499	.....	2.11 تقنية الستائر (STONE&WEBSTER(BADGER) فنسنت وِلش
499	.....	مقدمة
500	.....	صناعة الستائر
502	.....	استعمال مونومير الستائر
502	.....	الخواص
503	.....	تصنيع الستائر
505	.....	كيمياء السيورة
508	.....	وصف السيورة
516	.....	مواصفات المنتج
517	.....	اقتصاديات التشغيل
		3.11 تقنية سيورة الستائر
519	.....	ليوناردو ترنتيني وأرماندو غالوتي POLIMERI EUROPA
519	.....	مقدمة
520	.....	كيمياء السيورة

523	وصف تدفق السيروورة
523	تفاعل نزع الهيدروجين
525	التقطير
528	التصميم الميكانيكي وتصميم السيروورة، مواصفات متقدّمة
529	البحث والتشغيل
529	تصميم السيروورة
530	التصميم الميكانيكي
531	أداء السيروورة
531	الخبرة التجاريّة
533	الجزء الثاني عشر: حمض التيريفتاليك
	1.12 سيروورة EPTA من
535	LURGI\EASTMAN\SK فرانك كاستيلو - فلتر
535	مقدمة
537	نظرة شاملة على الكيمياء ومواصفات المُنتج
538	وصف السيروورة
538	مجموعة صهاريج السيروورة
538	الأكسدة وإزالة الماء
540	معالجة الغاز المنطلق
541	فصل حمض التيريفتاليك الخام (CTA)
542	الأكسدة اللاحقة والتبلّر
543	فصل المُنتج وتجفيفه
544	مُعالجة الرُشاحة واسترجاع المُحفّز
544	النقاط الهامّة وفوائد تقانة EPTA
544	سيروورة أكسدة لطيفة وفريدة
545	مُفاعل أكسدة فريد
545	استرجاع مُحفّز فريد
545	تكامل طاقة فريد
545	مُعالجة فريدة للغاز المنطلق
545	لا تنقية بالهدرجة، ومنه
546	أثر بيئي أصغري
546	وثوقيّة عالية للمُنشأة



546	.....	مكاسب إضافية
547	.....	اقتصاديات تقانة E PTA
547	.....	أرقام الاستهلاك النوعي
548	.....	كلفة إنتاج E PTA
548	.....	الخبرة التجارية
551	.....	الجزء الثالث عشر: مركبات الكزيلين

### 1.13 PXMAX<sup>SM</sup> من إكسون موبيل لتحضير بارا-كزيلين

553	.....	من التولوين تيري بريديلي
553	.....	مقدمة
555	.....	كيمياء السيرورة
556	.....	وصف السيرورة
558	.....	أداء التشغيل
559	.....	تطبيقات التعديل بـ PxMAX وفك العرقلة
560	.....	وصف مُجمَع العطريات ووحدة PxMAX
561	.....	الحالة I: وحدة PxMAX جديدة
563	.....	الحالة II: تعديل TDP الانتقائي إلى PxMAX
565	.....	الحالة III: تعديل TDP غير الانتقائي إلى PxMAX
568	.....	النتيجة

### 2.13 XyMAX<sup>SM</sup> من إكسون موبيل للتفاعل الإيزوميري

569	.....	للكزيلين تيري بريديلي
569	.....	مقدمة
571	.....	كيمياء السيرورة
573	.....	وصف السيرورة
575	.....	أداء التشغيل
577	.....	طول حلقة XyMAX
579	.....	الخبرة التجارية

### 3.13 سيرورة PAREX<sup>TM</sup> من UOP

581	.....	لتحضير بارا-كزيلين سكوت كوميساريس
581	.....	مقدمة
583	.....	Parex مقابل البلورة

586	أداء السيرورة
586	اعتبارات التغذية
587	وصف تدفق السيرورة
590	اعتبارات التجهيزات
592	دراسة حالة
593	الخبرة التجارية
593	المراجع
595	الجزء الرابع عشر: البولي إيثيلين

#### 1.14 تقانة بازل سفيريلين BASELL SPHERILENE

597	لإنتاج LLDPE و HDPE موريتسيو دوريني وجيس تن برج
597	وصف عام للسيرورة
598	كيمياء السيرورة وتيرموديناميكها
598	البولي إيثيلين الخطي
605	نظرة على سيرورة السفيريلين
605	نظرة على تاريخ تطور السفيريلين
606	الخواص المميزة المفتاحية لسيرورة السفيريلين
607	وصف السيرورة
609	منتجات وتطبيقات
609	بوليميرات LLDPE
610	الاستعاضة عن بوليميرات LDPE ببوليميرات LLDPE
611	بوليميرات HDPE
612	منتجات HP
613	اقتصاديات السيرورة
613	الوثوقية
614	الاستهلاك

#### 2.14 تقانة بورستار BORSTAR لإنتاج LLDPE

615	و HDPE تاريا كورفينويا وهنريك أندتسيو وكلاوس نيغورس وغونار بيرغرين
615	وصف السيرورة
615	عموميات
616	النهاية الرطبة

622	.....	النهاية الجافة الشكل (3.2.14)
624	.....	التحكم المتقدم بالسيرورة
624	.....	مقدمة
625	.....	التقانة
625	.....	نظام التحكم المتقدم للسيرورة
626	.....	الحسابات الأساسية
627	.....	الطاقات الإنتاجية لمُنشآت بورستار لإنتاج البولي إيثيلين ومواقعها
627	.....	منتجات البولي إيثيلين من بورستار
629	.....	الأغشية
631	.....	القولبة بالنفخ
632	.....	القولبة بالحقن
633	.....	الأنايب
636	.....	الأسلاك والكابلات
637	.....	الطلي بالبثق
637	.....	اقتصاديات السيرورة
638	.....	النفائات والانبعاثات

### 3.14 سيرورة مُفاعل الحلقة ذي المعلق الطيني القوام من

639	.....	CHEVRON PHILLIPS لبلمرة البولي إيثيلين الخطي ..... مايك سميث
639	.....	التاريخ
641	.....	وصف السيرورة
641	.....	نظرة عامة
		عائلة المحفّزات المستعملة في سيرورة الحلقة ذات المعلق الطيني
642	.....	القوام من CPChem
643	.....	محفّزات سيليك الكروم
645	.....	محفّزات التيتانيوم مغنزيوم
646	.....	محفّزات الميتالوسين
646	.....	مفاعل الحلقة ذو المعلق الطيني
646	.....	معالجة التغذية الداخلة
646	.....	منطقة التفاعل
648	.....	استرجاع البوليمير
648	.....	استرجاع المُمدد
649	.....	نظام التحكم
649	.....	إنهاء البوليمير وتعليبه

650	المتنفعات
	المزايا التقنيّة لسيرورة الحلقة ذات المعلق الطينيّ القوام من شفرون
651	فيليس لإنتاج البولي إيثيلين
651	الاستعمال الفعّال للمونومير
651	السحب الفعّال للحرارة
652	المحتوى المنتظم للمفاعل
653	الوثوقيّة
653	الانتقال السريع من مُنتج إلى آخر
654	لا قيود على الأوزان الجزيئيّة أو الكثافة
655	لا نواتج جانبية غير مرغوبة
655	القدرات العالية النشاط للمُحفّز
656	قابليّة الإنشاء
657	قابليّة التوسيع
658	سعة الحلقة ليست محدودة
659	الربحيّة
659	الملخص

#### 4.14 تقانة سيرورة الضغط العالي لإنتاج LDPE

661	من EXXONMOBIL
	تشارلز بي . شوستر
661	مقدّمة
663	آليّة التفاعل
665	وصف السيرورة
667	المفاعل الأنبوبي
669	مُفاعل المِحَمّ
671	خواص البوليمير ومتغيرات السيرورة المفتاحيّة
672	الأمان
672	LDPE مُقابل LLDPE
674	إمكانات المنتج / قائمة الأنواع
675	أسواق LDPE
677	نقاط قوّة تقانة ExxonMobil
679	الخلاصة
679	المراجع
680	تنصّل

#### 5.14 تقانة الضغط العالي لإنتاج البولي إيثيلين

681	من POLIMERI EUROPA	مورو ميرو
681	مقدمة	
683	العلامات التجارية لشركة Polimeri Europa	
683	Riblene®	الربلين
683	Greenflex®	غرينفلكس
684	Flexirene®	فلكسيريون
684	Clearflex®	كليرفلكس
685	الكيمياء والترموديناميك	
687	تقانات مفاعلات الضغط العالي	
690	الوصف المفصل للسيروورة	
693	نظام التفريغ الأمين للمفاعل	
694	أداء السيروورة	
695	حدود بطارية المنشأة	

#### 6.14 تقانة BASELL HOSTALEN لإنتاج البولي إيثيلين العالي

697	الكثافة الثنائي النمط	راينهارد كويل وجيس تن برج
697	وصف عام للسيروورة	
697	كيمياء السيروورة	
697	آلية التفاعل	
700	نظرة على سيروورة هوستالين	
700	نظرة شاملة على تطوّر سيروورة هوستالين	
702	الخصائص المميزة المفتاحية	
703	وصف السيروورة	
703	تحضير المحفّز	
704	البلمرة	
705	تجفيف مسحوق HDPE / فصل الممدّد	
706	البيثق وتكوين الحبيبات	
706	وحدة تدوير الهكسان	
707	وحدة استرجاع البوتين	
707	مجموعة الصهاريج	
707	الأمان والبيئة	
709	قدرات السيروورة	

712	.....	مجال المنتجات والتطبيقات
712	.....	نظرة عامة
712	.....	خواص HDPE وبنائه الأساسية
714	.....	تطبيقات منتجات هوستالين
717	.....	اقتصاديات السيورورة
718	.....	انخفاض تكلفة المُحفّز
718	.....	المواد الأولية
718	.....	أرقام الاستهلاك والمنتفعات

#### 7.14 تقانة LUPOTECH G من BASELL لإنتاج البولي إيثيلين العالي

719	.....	والمتوسط الكثافة سيروس أحمد زاده وجيس تن برج
719	.....	وصف عام للسيورورة
720	.....	كيمياء وترموديناميك السيورورة
723	.....	نظرة على سيورورة لوبوتك G
724	.....	وصف السيورورة
724	.....	تنقية ومعايرة التغذية الداخلة
724	.....	البلمرة ومعالجة المسحوق
726	.....	مُعالجة غاز الاسترجاع واسترجاع الهيدروكربونات
726	.....	مُعالجة الغاز المنطلق
726	.....	إزالة الرائحة
727	.....	مواصفات المُنتج
728	.....	اقتصاديات السيورورة

#### 8.14 تقانة LUPOTECH T من BASELL لإنتاج البولي إيثيلين

##### المنخفض الكثافة LDPE والبوليمير المشترك إيثيلين فينيل

729	.....	أسيئات EVA ..... أندريه - أرماند فينيت و جيس تن برج
729	.....	وصف عام للسيورورة
730	.....	كيمياء السيورورة وترموديناميكها
730	.....	آلية التفاعل
734	.....	البلمرة المشتركة
735	.....	تقنيات البلمرة
736	.....	ضبط خواص المُنتج
741	.....	نظرة على سيورورة لوبوتك T

741	..... نظرة شاملة على تطوّر سيرورة لوبوتك T
742	..... الخواص المميزة المفتاحية
744	..... وصف السيرورة
745	..... أقسام سيرورة LDPE
748	..... أمان السيرورة
752	..... مواصفات المنتج
752	..... نظرة عامة
753	..... تطبيقات LDPE
754	..... اقتصاديات السيرورة

#### 9.14 سيرورة الطور الغازي UNIPOL™ PE : قيمة مُضافة في صناعة البولي

757	..... إثيلين
757	..... مقدمة
760	..... التاريخ
760	..... خبرة شركة يونيفيشن في بولي إثيلين الطور الغازي
761	..... وصف عام للسيرورة
761	..... تنقية المواد الأولية وتنقية الإثيلين
763	..... المحفّز
763	..... التفاعل
766	..... التعامل النموذجي مع الراتنج، مزج وتخزين وشحن
766	..... أنظمة التحكم
766	..... برنامج التحكم المتقدم بالسيرورة (APC+)
768	..... نظرة على السيرورة
768	..... مواصفات المنتجات والمنتجات الجانبية
768	..... منتجات يونيبول PE
773	..... النفايات والانبعاثات
773	..... نظام تفريغ المُنتج (PDS)
774	..... نزع غاز الراتنج واسترجاع غاز التنفيس
774	..... اقتصاديات السيرورة
774	..... اقتصاديات سيرورة يونيبول PE
774	..... عناصر كلفة التصنيع
775	..... نظرة شاملة على المُحفّز
776	..... تطوّر المحفّزات

777	تطبيقات سوق يونيبول PE
777	تصميم المُحفزات
779	تلخيص المُحفزات
782	ملخص سيرورة يونيبول PE

#### 10.14 تقانة SCLAIRTECH™ LLDPE/HDPE

785	المتأرجحة من NOVA CHEMICALS كيث وايزمان
785	مقدمة
788	المحفزات والكيمياء
791	نظرة شاملة على السيرورة
791	منطقة التفاعل
793	منطقة التقطير
793	منطقة الإنهاء
795	فوائد منصة تقانة سكليرتك
795	فوائد صيغة المفاعل المزدوج
796	أزمة الانتقال الأصغرية
797	سجل أمان عالمي النطاق
798	تكاليف تشغيل منخفضة
798	سهولة توسيع الطاقة الإنتاجية
798	الاقتصاديات
799	إمكانات المنتج
803	المنشآت التجارية
805	الخلاصة
806	شكر
806	تنصل

#### الجزء الخامس عشر: البولي إثيلين تيريفتالات

807	1.15 سيرورة البلمرة في الطور الصلب UOP SINCO لإنتاج راتنج PET والألياف التقنية
809	ستيفن م. مترو وجيمس ف. ماك غيهي
809	مقدمة
813	بلمرة طور الصهارة
815	كيمياء سيرورة SSP



816	التفاعلات الجانبية
818	بَلُورَة PET
820	نزوع PET إلى الالتصاق
821	وصف مفصل للسيرورة
821	ما قبل البَلُورَة
823	قسم البَلُورَة
824	قسم تفاعل بلمرة التكاثف في الطور الصلب (SSP)
825	قسم تبريد المنتج
825	قسم تنقية التتروجين
826	تفاعلات نظام تنقية التتروجين التحفيزي
826	وحدة الأكسدة
827	وحدة التجفيف
827	أكسدة PET
827	متحوّلات السيرورة
828	خواص التغذية
830	خواص المنتج
830	مردود المنتج
830	النفائات والانبعاثات
830	المنتفعات
831	اعتبارات التجهيزات
832	الخبرة التجارية
833	المراجع
835	الجزء السادس عشر: البولي بروبيلين
	1.16 تقانة Spheripol من Basell
837	لإنتاج البولي بروبيلين موريتسيو دوريني وجيس تن برج
837	وصف عام للسيرورة
838	كيمياء السيرورة والتروموديناميك
838	البوليمير الواحدي
847	البوليمير المشترك العشوائي
849	البوليمير المشترك غير المتجانس الأطوار
852	نظرة على سيرورة Spheripol
853	وصف السيرورة

856	..... الخصائص المفتاحية لسيرورة Spheripol
856	..... الأمان والبيئة
857	..... إمكانات السيرورة
859	..... اقتصاديات السيرورة
859	..... الوثوقية وقابلية التشغيل
859	..... الاستهلاكات
860	..... النواتج والتطبيقات
863	..... البوليميرات الواحدية
863	..... البوليميرات المشتركة العشوائية والبوليميرات الثلاثية
864	..... البوليميرات المشتركة المقاومة للصدم والمتغايرة الطور

#### 2.16 تقانة Spherizone من Basell

865	..... لإنتاج البولي برويلين ريكاردو رينالدي وجيس تن برج
865	..... وصف عام للسيرورة
866	..... كيمياء السيرورة والترموديناميك
866	..... البوليمير الواحدي
875	..... البوليمير المشترك العشوائي
876	..... البوليمير المشترك غير المتجانس الأطوار
878	..... نظرة على سيرورة Spherizone
879	..... وصف السيرورة
887	..... اعتبارات بيئية
887	..... مقارنة ذات وحدات
888	..... تعدد الاستعمالات
889	..... اقتصاديات
889	..... الوثوقية وقابلية التشغيل
890	..... الاستهلاكات
890	..... النواتج والتطبيقات

#### 3.16 تقانة Borstar لإنتاج البولي

895	..... برويلين جوني كيشيلا، هيلج غراند وتارجا كورفينوجا
895	..... مقدمة
898	..... Borstar PP ميزات تقانة سيرورة
898	..... سيرورة ذات وحدات

899	فوائد السيرورة: لماذا استعمال تركيب من مفاعل حلقي-طور غازي؟ ..
900	وصف السيرورة .....
901	نهاية رطبة .....
904	نهاية جافة .....
906	حلقة الإنتاج وانتقالات ما بين الأنواع .....
907	تحكم السيرورة المتطور .....
907	مقدمة .....
908	نظام تحكم بالسيرورة متطور .....
908	المحفز .....
909	البيئة .....
909	الانبعاثات إلى الغلاف الجوي .....
909	انبعاثات VOC .....
909	نفايات سائلة .....
910	نفايات .....
910	متطلبات تشغيلية .....
910	منتفعات، وإضافات، واستهلاك ملحقات .....
910	منتجات .....
913	بوليميرات مشتركة متغايرة الطور .....
915	بوليميرات واحدة .....
917	بوليميرات مشتركة عشوائية .....

#### 4.16 تقانة سيرورة UNIPOL™

919	لإنتاج البولي برويلين .....
919	باري ر. إنجل .....
919	وصف عام لسيرورة يونيبول UNIPOL PP .....
919	نظرة عامة .....
921	وصف السيرورة .....
924	مردود المنتج .....
924	كيمياء السيرورة .....
924	كيمياء السيرورة والتطور التاريخي .....
926	إنتاجية وانتقائية نموذجيتان .....
927	نظرة على السيرورة .....
927	تطوير التقانة .....
927	منشآت مرخصة عاملة .....

928	إيصال التقانة
930	برنامج مزادات المقاولين
931	المنتجات والنواتج الثانوية
931	بوليميرات واحدية
931	بوليميرات مشتركة عشوائية
932	بوليميرات مشتركة للصدم
932	ريولوجيا مضبوطة
932	ملخص عن خصائص منتج UNIPOL PP
932	أنواع الأغشية
934	أنواع الأقمشة
935	القولبة والبتق
936	النفائات والانبعاثات
937	اقتصاديات السيرورة
937	الاستثمار
939	تكلفة التشغيل
940	أعداد العاملين

#### 5.16 سيرورة CHISSO في الطور الغازي

941	تاكيشي شيريشي
941	لإنتاج البولي برويلين
941	خلفية التقانة وتاريخها
942	آلية البلمرة وأنواع البوليميرات
943	البوليمير الواحدي
944	البوليمير المشترك العشوائي
944	البوليمير المشترك المقاوم للصدم
945	مميزات السيرورة
946	تقانة المفاعل : تصميم فريد للمفاعل
946	منتجات انتقالية أصغرية
946	فعالية طاقة
947	المحفز
947	الأمان والنظافة البيئية
948	الإمكانات المتنوعة للمنتج
949	تكاليف التشغيل ورأس المال المنافسة
949	وصف السيرورة

949	تنقية المونومير (كما هو مطلوب من مصدر المونومير)
950	تحضير المحفز
951	البلمرة
952	إزالة تفعيل المسحوق
952	تصنيع حبيبات من المنتج
952	الأمان واعتبارات بيئية
953	إمكانات المنتج
953	خواص منتجات الأنواع المرخّصة
953	التطبيق والأسواق
953	إمكانات المنتج : نافذة عريضة لتصميم البوليمير
954	اقتصاديات
955	المنشآت المرجعية
957	الجزء السابع عشر : البولي ستايرين

#### 1.17 تقانة BP/LUMMUS لإنتاج البولي ستايرين

959	القابل للنفخ
959	مقدمة
960	المنشآت العاملة
960	كيمياء السيرورة
961	وصف السيرورة
962	مواصفات المواد الأولية/ المنتج
962	المواد الأولية
962	خواص المنتج والتطبيقات
962	النفثات والانبعاثات
964	اقتصاديات السيرورة
964	مختصر عن مزايا السيرورة
964	المراجع

#### 2.17 تقانة BP/LUMMUS لإنتاج البولي ستايرينات العمومية الغرض

965	وذات المقاومة العالية للصدم
965	مقدمة
966	المنشآت العاملة

967	كيمياء السيرورة
968	وصف السيرورة
970	تغييرات نوع المنتج
970	مواصفات المواد الأولية والمنتج
970	المواد الأولية
971	خواص المنتج والاستعمالات النهائية
972	النفائات والانبعاثات
973	اقتصاديات السيرورة
974	مختصر عن مزايا السيرورة
974	المراجع

### 3.17 تقانة سيرورة Polimeri Europa لإنتاج البولي ستايرين

975	العمومي الغرض
975	مقدمة
976	كيمياء السيرورة
977	التفكك الحراري للمبادرات
977	مبادرة السلسلة البوليميرية
978	الانتشار
978	الإنهاء
979	التفاعلات الجانبية: الأوليغوميرات
980	وصف تدفق السيرورة
981	مزايا تصميم السيرورة المطور
983	أداء السيرورة
983	الطاقة الإنتاجية للمنشأة
983	الخبرة التجارية
984	محفظة منتج EDISTIR GPPS
984	التعليب
984	إطلاق غاز مباشر
984	أخرى

### 4.17 تقانة سيرورة Polimeri Europa لإنتاج البولي ستايرين

985	القابل للنفخ
985	مقدمة

987	كيمياء السيرورة
987	التفكك الحراري للمبادر
987	مبادرة السلسلة البوليميرية
988	الانتشار
988	الإنهاء
989	محتوى الطيارات المتبقية
990	تقانة الطلاء
990	وصف تدفق السيرورة
991	مزايا تصميم السيرورة المتطور
992	أداء السيرورة
993	الطاقة الإنتاجية للمنشأة
993	الخبرة التجارية
993	محفظة المنتج EXTIR EPS
993	عمومي الغرض (أنواع نظامية)
994	أنواع مقاومة للنار

#### 5.17 تقانة سيرورة Polimeri Europa لإنتاج البولي ستايرين العالي المقاومة

995	للصدم
995	فرانيسكو باسكالي وفرانكو بالستري
995	مقدمة
996	كيمياء السيرورة
996	انقلاب الطور
997	تفاعل التطعيم
998	آلية التشبيك التصالبي
999	وصف تدفق السيرورة
1000	مزايا تصميم السيرورة المطور
1002	أداء السيرورة
1002	الطاقة الإنتاجية للمنشأة
1002	الخبرة التجارية
1003	محفظة منتج EDISTIR HIPS
1003	صناعة التبريد
1003	إلكترونيات
1004	التعليب
1004	تطبيقات أخرى

الجزء الثامن عشر: كلوريد الفينيل والبولي كلوريد الفينيل ..... 1005

1.18 تقانات VINNOLIT لإنتاج كلوريد الفينيل

- 1007 ومعلق بولي كلوريد الفينيل ..... أولريش فويكه وبيتر كامرهوفر
- 1007 مقدمة عن الشركة
- 1008 نظرة على السيرورة
- 1009 سيرورة مونومير كلوريد الفينيل (VCM) من فينوليت
- 1009 وصف عام للسيرورة
- 1011 مواصفات المُنتَج
- 1011 النفايات والانبعاثات
- 1011 الاقتصاديات
- 1012 الخبرة التجارية
- 1013 سيرورة فينوليت للكُلورة المباشرة
- 1013 وصف السيرورة
- 1017 كيمياء السيرورة ومعطيات التشغيل
- 1017 وصف مفصل للسيرورة في حالة مفاعل الغليان (الشكل 2.1.18)
- 1019 المواصفات المهمة للسيرورة
- 1019 مواصفات المُنتَج والتغذية
- 1020 النفايات والانبعاثات
- 1021 سيرورة الأوكسي كَلورة من فينوليت (الشكل 3.1.18)
- 1021 وصف السيرورة
- 1022 كيمياء السيرورة ومعطيات التشغيل
- 1023 وصف مفصل للسيرورة (الشكل 4.1.18)
- 1026 المواصفات المهمة للسيرورة
- 1027 مواصفات المنتجات والمنتجات الجانبية
- 1028 نفايات وانبعاثات
- سيرورة التحطيم الحراري لمركب 1، 2-ثنائي كلوروإيثان
- 1028 إلى كلوريد الفينيل من فينوليت
- 1028 وصف السيرورة (الشكل 5.1.18)
- 1029 كيمياء السيرورة ومعطيات التشغيل
- 1029 موسطات التشغيل
- 1030 وصف مفصل للسيرورة (الشكل 6.1.18)
- 1033 المواصفات المهمة للسيرورة
- 1033 سيرورة مُعلق البولي كلوريد الفينيل (S-PVC) من فينوليت



1033	وصف السيرورة
1034	كيمياء السيرورة ومعطيات التشغيل
1035	موسطات التشغيل
1035	وصف مفصل للسيرورة (الشكل 8.1.18)
1045	المواصفات المهمة للسيرورة
1047	مواصفات التغذية والمُنتج
1048	النفايات والانبعاثات
1050	الاقتصاديات
1050	الخبرة التجارية
1050	اختصارات
1052	المراجع

### 2.18 تقانة سيرورة CHISSO لإنتاج معلق بولي كلوريد الثينيل

1053	وتقانة إزالة مونومير كلوريد الثينيل
1053	زي إتشبي أوشيدا
1053	تقانة سيرورة CHISSO لإنتاج معلق بولي كلوريد الثينيل
1053	مقدمة
1054	وصف السيرورة
1058	ميزات السيرورة
1059	متطلبات المنشأة
1061	المنشآت التجارية المُجازة من تشيسو
1061	تقانة سيرورة تشيسو لإزالة مونومير كلوريد الثينيل
1061	مقدمة
1062	مبادئ سيرورة إزالة VCM
1063	ميزات السيرورة
1064	متطلبات الاستثمار
1064	البراءات والترخيص
1065	المنشآت المرخصة تجارياً
1067	الثبت التعريفي
1077	ثبت المصطلحات: عربي - إنجليزي
1087	ثبت المصطلحات: إنجليزي - عربي
1097	اختصارات: مركبات كيميائية
1101	اختصارات في الكتاب
1105	الفهرس

## تقديم

### سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي

يطيب لي أن أقدم لهذه السلسلة التي جرى انتقاؤها في مجالات تقنية ذات أولوية للقارئ العربي في عصر أصبحت فيه المعرفة محركاً أساسياً للنمو الاقتصادي والتقني، ويأتي نشر هذه السلسلة بالتعاون بين مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية والمنظمة العربية للترجمة، ويقع في إطار تلبية عدد من السياسات والتوصيات التي تعنى باللغة العربية والعلوم، ومنها:

أولاً: البيان الختامي لمؤتمر القمة العربي المنعقد في الرياض 1428هـ 2007م الذي يؤكد ضرورة الاهتمام باللغة العربية، وأن تكون هي لغة البحث العلمي والمعاملات حيث نصّ على ما يلي: (وجوب حضور اللغة العربية في جميع الميادين، بما في ذلك وسائل الاتصال، والإعلام، والإنترنت وغيرها).

ثانياً: «السياسة الوطنية للعلوم والتقنية» في المملكة العربية السعودية التي انبثق عنها اعتماد إحدى عشرة تقنية إستراتيجية هي: المياه، والبتروكيمياويات، والبتروكيماويات، والتقنيات المتناهية الصغر (النانو)، والتقنية الحيوية، وتقنية المعلومات، والإلكترونيات والاتصالات والضوئيات، والفضاء والطيران، والطاقة، والمواد المتقدمة، والبيئة.

ثالثاً: مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي التي تفعّل أيضاً ما جاء في البند أولاً عن حضور اللغة العربية في الإنترنت، حيث تهدف إلى إثراء المحتوى العربي عبر عدد من المشاريع التي تنفذها مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية بالتعاون مع جهات مختلفة داخل المملكة وخارجها. ومن هذه المشاريع ما يتعلق برقمنة المحتوى العربي القائم على شكلٍ ورقيٍّ، وإتاحته على شبكة الإنترنت، ومنها ما يتعلق بترجمة الكتب الهامة، وبخاصة العلمية،

مما يساعد على إثراء المحتوى العلمي بالترجمة من اللغات الأخرى إلى اللغة العربية بهدف تزويد القارئ العربي بعلم نافع مفيد.

تشتمل السلسلة على ثلاثة كتب في كل من التقنيات التي حددتها «السياسة الوطنية للعلوم والتقنية». واختيرت الكتب بحيث يكون الأول مرجعاً عالمياً معروفاً في تلك التقنية، ويكون الثاني كتاباً جامعياً، والثالث كتاباً عاماً موجهاً إلى عامة المهتمين، وقد يغطي ذلك كتاب واحد أو أكثر. وعليه، تشتمل سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدمة على ما مجموعه ثلاثة وثلاثون كتاباً مترجماً، كما خصص كتاب إضافي منفرد للمصطلحات العلمية والتقنية المعتمدة في هذه السلسلة كمعجم للمصطلح.

ولقد جرى انتقاء الكتب وفق معايير، منها أن يكون الكتاب من أمهات الكتب في تلك التقنية، ولمؤلفين يشهد لهم عالمياً، وأنه قد صدر بعد عام 2000، وأن لا يكون ضيق الاختصاص بحيث يخاطب فئة محدودة، وأن تكون النسخة التي يترجم عنها مكتوبة باللغة التي أُلّف بها الكتاب وليست مترجمة عن لغة أخرى، وأخيراً أن يكون موضوع الكتاب ونهجه عملياً تطبيقياً يصب في جهود نقل التقنية والابتكار، ويساهم في عملية التنمية الاقتصادية من خلال زيادة المحتوى المعرفي العربي.

إن مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية سعيدة بصدور هذه المجموعة من الكتب، وأود أن أشكر المنظمة العربية للترجمة على الجهود التي بذلتها لتحقيق الجودة العالية في الترجمة والمراجعة والتحرير والإخراج، وعلى حسن انتقائها للمترجمين المتخصصين، وعلى سرعة الإنجاز، كما أشكر اللجنة العلمية للمجموعة التي أنيط بها الإشراف على إنجازها في المنظمة، وكذلك زملائي في مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية الذين يتابعون تنفيذ مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي.

الرياض 20/3/1431 هـ

رئيس مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية

د. محمد بن إبراهيم السويل

الجزء الأول

**حمض الخل**

**Acetic Acid**



## الفصل 1.1

# سيرورة أستيكيا من تشايودا لإنتاج حمض الخل

## Chiyoda Acetic Acid Process Acetica

ياسيو هوسونو ومينورو تازاكي، (م. ب.)

شركة تشايودا

يوكوهاما، اليابان

### Introduction

### مقدمة

يُعدُّ حمض الخل مادة أولية مهمة تُستعمل لإنتاج خلات الفينيل، بلا ماء حمض الخل، حمض التيريفتاليك من النوع البوليميري (PTA) وغيرها. إنَّ معدل النمو في استهلاك حمض الخل بالنسبة إلى عدد السكان في آسيا هو عادة 7 إلى 8 بالمئة سنوياً، ويعود السبب الرئيسي في هذه الزيادة إلى الحاجة إلى حمض الخل لإنتاج PTA. وعلى الرغم من وجود طرائق عدّة لإنتاج حمض الخل، مثل أكسدة ألدهيد الخل والأكسدة المباشرة للإيثيلين وغيرها، فإنَّ اصطناعه بدءاً من الميثانول وأول أوكسيد الكربون أي سيرورة كربونيلية Carbonylation الميثانول هي السيرورة الرائدة في العالم.

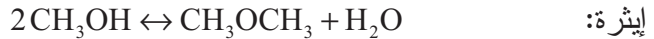
يشير وصف هذه السيرورة إلى سيرورة تشايودا أستيكيا Chiyoda ACETICA®، المطوّرة والمملوكة من قبل تشايودا لإنتاج حمض الخل بكربونيلية الميثانول وأول أوكسيد الكربون. تعتمد سيرورة أستيكيا ACETICA® في إنتاج حمض الخل على وجود محفّز لا متجانس ذي ملكية من الروديوم ضمن معقد روديوم

فَعَال جَرى تَثْبِيته كيميائياً على راتج من بولي فينيل بيريدين. ولتخفيف تَأْكُل مادة المحفّر الصلب، يُستخدَم مفاعل عمودي فقاعي bubble column reactor.

إنّ لمنظومة المحفّر المثبّت ميزات على محفّر الروديوم السائل التقليدي:

- التعامل مع المحفّر سهل لأنّه لا حاجة إلى استعادته عبر فصل الروديوم عن سائل التفاعل.
- الوصول إلى مستوى عالٍ من الإنتاجية في المفاعل، لأنّه يمكن زيادة تركيز الروديوم بدون حدود تفرضها الانحلالية.
- إمكانية إلغاء تشكّل نواتج ثانوية لأنّ العملية تجري تحت تركيز منخفض من الماء.
- تعديل البيئة الأكّالة، لأنّ تركيز يوديد الهيدروجين قد جرى تخفيضه.

يجري تفاعل كربونيلية الميثانول بين الميثانول وأول أكسيد الكربون عند درجات حرارة معتدلة بين (170°C إلى 190°C) وضغوط بين (3.0 إلى 4.5 MPa). إنّ التفاعلات الرئيسية المذكورة أدناه (التفاصيل معطاة في المقطع التالي: "الكيمياء").



تتألف السيرورة من الوحدات التالية:

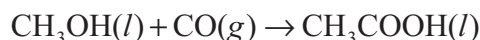
- وحدة تلقيم/امتصاص/تفاعل
- وحدة تقطير
- وحدة معالجة الناتج
- وحدة توليد يوديد الميثيل (MI).
- وحدة انتزاع اليوديد
- وحدة معالجة النفايات

## التفاعلات الرئيسية

## Principal reactions

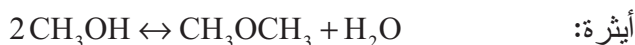
تعمل وحدة التفاعل في سيرورة تشايبودا أستিকা<sup>®</sup> ACETICA عند درجات حرارة معتدلة بين (170°C إلى 190°C) وضغوط بين (3.0 إلى 4.5 MPa) بوجود محفز لا متجانس من الروديوم ويوديد الميثيل بصفته معززاً ضمن مفاعل عمودي فقاعي. إنَّ المردود المعتاد من حمض الخل المعتمد على استهلاك الميثانول وأول أكسيد الكربون هو أكبر من 99 و 92 بالمئة بالترتيب. إنَّ الكيمياء الأساسية للكربونيلية مشابهة كثيراً لتلك الموافقة للتحفيز المتجانس في السيرورات التقليدية. إنَّ التفاعل الإجمالي لكربونيلية الميثانول هو:

الكربونيلية:



$$\Delta H = -138 \text{ kJ/gmol} \text{ ميثانول}$$

لا تحتاج أستিকা إلى ماء إضافي لجعل معقد الروديوم الفعال مستقرًا. ولهذا يضمّ محلول التفاعل أقل من 8 بالمئة ماء وفقاً إلى التفاعلات المتوازنة التالية:



يتشكّل يوديد الهيدروجين في محلول التفاعل من حلمهة يوديد الميثانول:

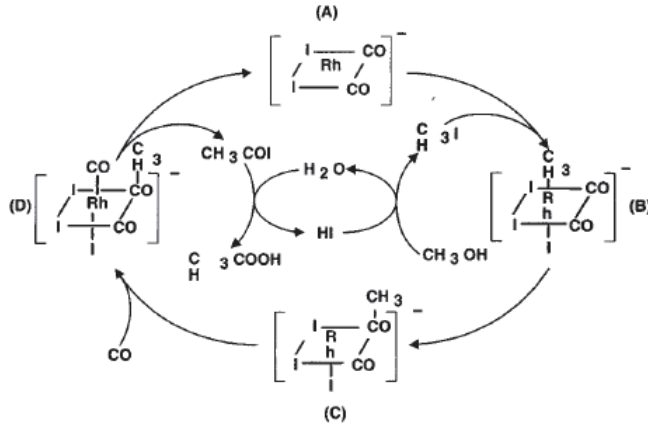


يمكن لكميات معينة من الميثانول وحمض الخل أن تتفاعل مع يوديد الميثيل كما هو موضح أدناه:



إنَّ الطريق المفصلّ لمحفز معقد الروديوم المحمول على راتنج صلب يمكن أن يُصوّر على أنه حلقتان متفاعلتان فيما بينهما، كما هو موضّح في الشكل 1.1.1.





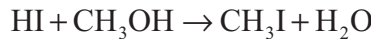
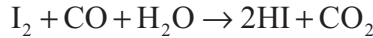
الشكل 1.1.1: الدورة التحفيزية للكربونيلية بالروديوم.

يُضاف يوديد الميثيل على نحو مؤكسد إلى معقد الروديوم - ثنائي الكربونيل-ثنائي اليوديد (A)  $[RhI_2(CO)_2]$  ليولد معقد الروديوم-ميثيل (B). يخضع بسرعة معقد الروديوم ميثيل إلى هجرة للميثيل نحو زمرة الكربونيل المجاورة ليشكل الأستيل  $(CH_3CO)$  ويتفاعل مع CO ليولد معقد الروديوم أستيل (D). يُحرر الحذف المرجع ليوديد الأستيل  $(CH_3COI)$  معقد الروديوم الأصلي (A). إن إماهة يوديد الأستيل سريعة جداً بوجود الماء، وتعطي حمض الخل ويوديد الهيدروجين ليكمل الحلقة.

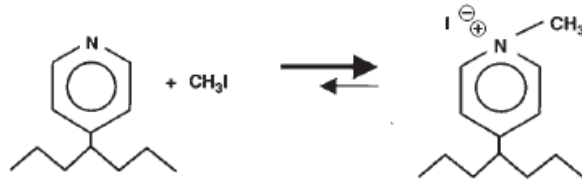
يوضح الشكل أن تراكيز CO و  $CH_3I$  والمحفز والماء تؤثر في سرعة تفاعل الكربونيلية واستقرار المحفز.

### تفاعلات تحضير المحفز Catalyst preparation reactions

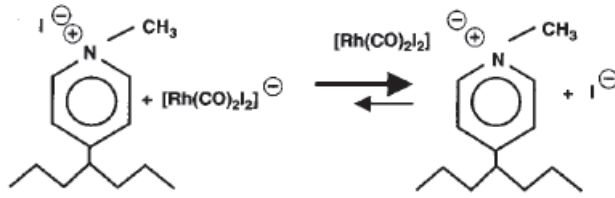
المعزّر  $(CH_3I)$ . تستعمل السيروورة أستنيكا يوديد الميثيل بصفته معززاً لتفاعل الكربونيلية كما وضحنا ذلك سابقاً. إن طريقة إنتاج  $CH_3I$  ضمن مولد يوديد الميثيل هي:



المحفز غير المتجانس (الروديوم المثبت على الراتنج). تعتمد سيروورة أستنيكا على محفز الروديوم غير المتجانس. تصبح ذرات النتروجين في زمر البيريدين في الراتنج مشحونة إيجابياً بعد أن تصبح رباعية التكافؤ بفضل يوديد الميثيل.



يجري تثبيت معقد الروديوم الفعال  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  بالتبادل الشاردي على راتنج بولي فينيل بيريدين رباعي التكافؤ.

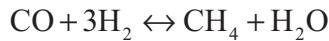


ولأن توازن التبادل الشاردي يحدّد الطور الصلب، فإنه يجري تثبيت معظم الروديوم في المزيج التفاعلي على الحامل الراتنجي.

### By-product formations

### تكوّن النواتج الثانوية

**النواتج الثانوية الغازية** ( $\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4$ ). على الرغم من أنّ تفاعلات تكوّن النواتج الثانوية الغازية مثل انزياح غاز-الماء وتكوّن الميثان تحصل في مفاعل الكربونيلية، إلا أنّ الضياعات من CO والميثانول من قبل هذه التفاعلات هي أقلّ من واحد بالمئة من التغذية الكلية:



**النواتج الثانوية السائلة.** تنتج كميات صغيرة جداً من النواتج الثانوية السائلة في المرحلة الأولية من عمل المنشأة، وتصل تراكيزها إلى توازن، باستثناء بعض النواتج الثانوية الثقيلة مثل حمض البروبيونيك. يجري التخلّص من هذه النواتج الثانوية الثقيلة بتفيسات صغيرة من وحدة التنقية.

## تفاعل إزالة اليوديد

## Iodide-removal reaction

للتقليل من ضياع اليوديد، فإنه تجري استعادة معظم مركبات اليوديد من النواتج الخام، ويُعاد بها من قسم التقطير إلى قسم الاصطناع. ويبقى القليل من مركبات اليوديد في المركب المقطّر، وهذه المركبات تجري إزالتها بمدمصات ذات ملكية.

## مميزات السيرورة

## Process features

بالمقارنة مع نظم تقليدية، فإنّ الميزات الأساسية لسيرورة تشايبودا أستيكيا هي:

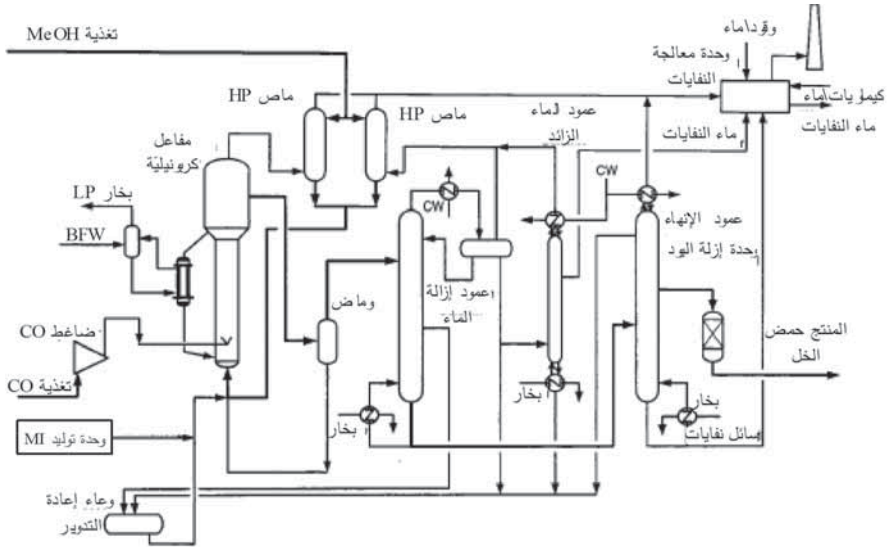
- إنتاجية عالية. على عكس نظم المحفز المتجانس، فإنّ تركيز الروديوم ليس مقيداً بحدود انحلالية المحفز السائل. فمع أستيكيا يمكن لتركيز الروديوم أن يزداد، ممكناً بذلك من مستويات تفاعل عالية.
- القليل من المشاكل الميكانيكية. تستعمل سيرورة أستيكيا مفاعلاً فريداً ذا عمود فقاعي ليس له محرك ميكانيكي، وهذا يعني مشاكل أقلّ فيما يتعلّق بالتسريب والصيانة.
- نظام معتدل التآكل. يسمح نظام التحفيز غير المتجانس باستعمال ماء أقلّ في النظام، ما ينتج منه تركيز أقلّ من يوديد الهيدروجين الذي يُعدّ المساهم الأكبر في التآكل. يُستعمل Zr في منظومة المفاعل، إلا أن استعمال التيتانيوم أو خلائط هيستلوي Hastelloy مقبول في باقي المنظومة، وهذا يخفّض من تكاليف الاستثمار.
- ناتج عالي النقاوة وتشكّل القليل من النواتج الثانوية. تمنع الدرجة العالية من فعالية المحفّز تحت تركيز منخفض من الماء من تشكّل نواتج ثانوية، ما يؤدي إلى الوصول إلى ناتج عالي النقاوة
- اقتصاد منافس. تسمح بيئة نظام أكالة على نحو معتدل من استعمال مواد منخفضة النوعية. إضافة إلى ذلك فإنّ المردود العالي من حمض الخل، وكذلك استعادة حرارة التفاعل في المفاعل من شأنهما تخفيف تكاليف التشغيل.
- مرونة أعلى من أجل طاقات إنتاجية عالية. لأنه لا توجد في المفاعل أجزاء متحركة أو تجهيزات ميكانيكية، فإنّ أستيكيا تمنح تطبيقاً طبعاً على منشآت أكبر ذات طاقة إنتاجية سنوية من مرتبة 200,000 إلى 500,000 طن.

- سهولة التعامل مع المحفّز. لا حاجة إلى استعادة الروديوم عبر فصله عن سائل التفاعل.
- سياسة الترخيص المفتوحة. توفرّ تشايبودا تقانة أستيكا المؤسسة على سياسة مفتوحة الترخيص.
- الخدمة الكاملة لتشايبودا على أنها متعاقد من النوع EPC<sup>(\*)</sup>. ليس فقط بصفقتها مزودة للتقانة، ولكن أيضاً بصفقتها متعاقداً EPC، فإنّ تشايبودا تستطيع أن تزود كلّ خبرتها المتراكمة، بما فيها التصميم، التجهيز، وتفاصيل البناء لمنشأة حمض خل فعلية، إضافة إلى الترخيص ومستلزمات السيرورة الأساسية.

## Process description

## وصف السيرورة

يظهر في الشكل 2.1.1 مخطط مبسّط لتدفق سيرورة أستيكا.



الشكل 2.1.1: مخطط مبسّط لتدفق السيرورة.

(\*) المقصود بالمصطلح "متعاقد EPC" أي Engineering, Procurement and Construction وبالتالي فإنّ المتعاقد يتعهد بتصميم المنشأة، وتأمين المستلزمات من تجهيزات وغيرها، ثمّ البناء (المترجم).

## وحدة تلقيم/امتصاص/تفاعل Feed/Absorption/Reaction Unit

يقوم ضاغط CO بضغط أول أكسيد الكربون الواصل عبر خط أنبوب عند حد البطارية وذلك إلى مستوى التفاعل. وبعد إزالة الرطوبة يُضخَّ CO ضمن مفاعل الكربونيلية.

لتحسين فعالية الامتصاص، يُقسم الميثانول النقي إلى تيارين، يجري تلقيم كل منهما إلى ماصّ عالي الضغط (HP) وآخر منخفض الضغط (LP). يلامس جزءاً من تغذية الميثانول في الماصّ HP مخرج الغاز في المفاعل الذي يضمّ في الغالب أول أكسيد الكربون غير المحوّل ويوديد الميثيل وخلات الميثيل وغيرها. أما الجزء الآخر من تيار تغذية الميثانول في الماصّ LP فإنه يلامس الغازات الخفيفة المتحررة عند ضغط منخفض من وحدة التقطير. إنّ الهدف الرئيسي من منظومة الامتصاص هذه هو أن يكون الاسترجاع أعظماً لخلات الميثيل ويوديد الميثيل القيّمة، وإلا لكانت قد خرجت من المنظومة مع تنفيس الغاز، ما يؤدي إلى استهلاك للكيميائيات على نحو غير ضروري وضياح في المروود. يلتقي تياراً تغذية الميثانول الخارجاً من الماصّين، ويمتزجان مع السائل المعاد تدويره من وعاء إعادة التدوير، ومن تعويض يوديد الميثيل من وحدة توليد MI. يجري تحميل التيار المركّب والمدوّر بعدئذٍ إلى أسفل الجزء الصاعد من مفاعل الكربونيلية.

يتألف مفاعل الكربونيلية الذي يستعمل نظام عمود فقاعي ثلاثي الأطوار من صاعد riser، وفاصل separator، وعائد نزولي downcomer ومبردّ المفاعل cooler. وشروط التفاعل هي التالية:

درجة الحرارة: 170–190°C

الضغط : 3.0–4.5 MPa

يجري إدخال الميثانول، CO، والسائل المعاد تدويره من وحدة التقطير إلى أسفل الجزء الصاعد من مفاعل الكربونيلية. تجري تغذية CO المضغوط من خلال مرشّ، وذلك لضمان التوزع المتجانس. تتدفق هذه التغذيةات والمحفّز مع بعضها بعضاً ضمن الجريان من العائد النزولي إلى أعلى الصاعد، حيث يكون قد تحوّل معظم CO والميثانول إلى حمض الخل بالكربونيلية. إنّ الفرق في الكثافة

بين الصاعد الغازي الغني بـ CO والعائد النزولي الغازي المنضب من CO يحرك الجريان. إنّ التحريك الناجم عن السرعات العالية للمفاعلات السائلة والغازية يحلّ بسرعة CO في طور سائل بحيث يتفاعل مع الميثانول، وبهذا فإنّ المنظومة غير مضبوطة بانتقال الكتلة.

يخرج CO غير المتفاعل وغيره من النواتج الغازية الثانوية من أعلى الفاصل إلى الماص HP. ينفصل جزء من الدفق السائل (حمض الخل الخام) بفعل الجاذبية عن المواد الصلبة من المعلق الطيني القوام لإعادة التدوير، وذلك عند الفاصل ويُرسَل إلى وحدة التقطير التالية. يُقاد المزيج سائل-محفز المتبقي عبر العائد النزولي للمفاعل، ويُبرّد بمبرّد المفاعل لتخليصه من حرارة التفاعل العالية، ثمّ يُعاد إلى أسفل الصاعد للمحافظة على الجريان. يولّد مبرّد المفاعل البخار المنخفض الضغط عبر استعادة حرارة التفاعل التي تُستعمل كمنبع حراري في وحدة التقطير. إنّ احتجاز المحفز في المفاعل هو تقريباً 100%.

يظهر رسمٌ لمفاعل العمود الفقاعي في الشكل 3.1.1.

## Distillation unit

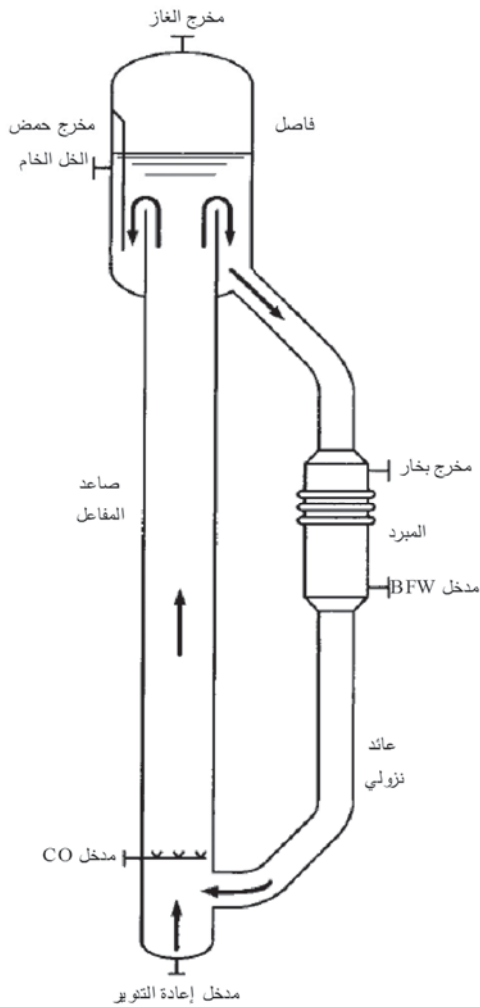
## وحدة التقطير

إنّ أهداف وحدة التقطير هي:

- توليد حمض الخل النقي من حمض الخل الخام بالتنقية.
- الحفاظ على الشرط المستقر من حيث محتوى الماء والشوائب.
- استعادة الهيدروكربونات القيّمة، بما فيها يوديد الميثيل.

يجري توميض الخرج السائل من مفاعل الكربونيلية الذي يضم حمض الخل الخام الناتج وخلات الميثيل وأول أكسيد الكربون، ويُخَرّ ضمن مومّض flasher لفصل تيار البخار والسائل. إنّ قسماً كبيراً من حمض الخل والميثانول غير المتفاعل وخلات الميثيل ويوديد الميثيل والماء وبعض الشوائب الثقيلة مثل حمض البروبيونيك تُومّض في الطور البخاري، وتُلَقَّم في عمود نزع الماء. وفي الوقت ذاته، يُعاد تدوير بعض الشوائب الثقيلة من التيار السائل السفلي الذي يضمّ حمض الخل وذلك إلى مفاعل الكربونيلية.

يُرسل التيار البخاري من المومّض إلى عمود نزع الماء لإزالة الغازات المنحلة والمكوّنات العضوية الخفيفة والماء. يجري تكثيف التيار العلوي وتمريضه إلى مجّع receiver عمود نزع الماء. تُرسل المواد الطيّارة غير المتكاثفة ضمن المجّع والمكوّنة بصورة رئيسية من CO مع كميات صغيرة من يوديد الميثيل المتبخّر إلى الماصّ LP وذلك للاسترداد وللمنع انخفاض المردود. كما يُرسل جزء من السائل المكثّف إلى عمود الماء الفائض. أما الجزء المتبقي من هذا التيار فيُعاد إلى مفاعل الكربونيلية.



الشكل 3.1.1: رسم مفاعل العمود الفقاعي.

يُسحب التيار الجانبي الذي يضمّ يوديد الهيدروجين والماء وحمض الخل من العمود. ويُرسَل حمض الخل منزوع الماء من أسفل العمود إلى عمود الإنهاء .finishing.

يجري تلقيم جزء من التيار من مجمّع عمود نزع الماء إلى عمود الماء الفائض، وذلك لإزالة الماء الفائض وبعض الشوائب المتراكمة وللحفاظ على تركيز ثابت من الماء والشوائب ضمن المفاعل. يجري تبريد البخار العلوي وغيره من الأبخرة غير المتكاثفة وتلقّم في ماص LP للاسترداد. يُعاد أيضاً الماء من أسفل العمود إلى عمود الكربونيلية.

يُلقّم حمض الخل المنزوع الماء في عمود الإنهاء حيث تُزال النواتج الثانوية الثقيلة (في الغالب حمض البروبونيك) مع كميات صغيرة من حمض الخل في النازع draw-off السفلي وتُرسَل إلى المرمدة incinerator. يُبرّد حمض الخل المنقى والمسحوب من منتصف جزء التقطير العلوي ويُرسَل إلى وحدة معالجة الناتج. أما حمض الخل العلوي الذي يضمّ كميات قليلة من الماء وبعض المركبات العضوية الخفيفة فيُعاد على أنه تيار إعادة تدوير. يجري التخلّص من الكميات الصغيرة من المكونات الغازية الخفيفة التي تضمّ آثاراً من النواتج الثانوية المتحطمة حرارياً thermally cracked عبر غاز التنفيس إلى وحدة معالجة النفايات.

## Iodide-removal unit

## وحدة نزع اليوديد

لايزال حمض الخل الناتج يضمّ آثاراً من مركبات اليوديد التي يمكن أن تؤذي المحفّز ضمن منشأة خلاص الفينيل. في هذا الجزء، يجري ادمصاص أيّ آثار متبقية من مركبات اليوديد من قبل مادة امتزاز ذات ملكية، وذلك لتخفيض مستوى اليوديد إلى أقل من 3 أجزاء في البليون.

## Product specifications

## مواصفات المنتج

يظهر في الجدول 1.1.1 خواص المنتج المتوقعة عادة.

يمكن لسيرورة تشايدودا أستيتكا أن تعالج طيفاً واسعاً من المواد الأولية المختلفة المواصفات، بما فيها أمثلة لإنتاج أول أكسيد الكربون و/أو نظام التنقية. يجري هذا



بالتزامن مع أمثلة معقد ميثانول/CO/حمض الخل بما فيها موسطات العمل لسيرورة أستيكاً. يمكن ضبط مواصفات المنتج لتلبي متطلبات الصناعات اللاحقة.

## مردود السيرورة والانبعاثات Process yield and emissions

إنّ استهلاك المواد الخام والمنفجات لكلّ طن من حمض الخل مسرود في الجدول 2.1.1. تجري معالجة كل النفايات الغازية والسائلة في المرمدة، ويجري تحويل كل المواد المسببة للتلوث إلى مركبات غير سامة.

### الجدول 1.1.1: مزايا نموذجية للمنتج

الخاصة	القيمة	الواحدة
النقاوة	<99.9	كتلة %
ماء	<0.1	كتلة %
حمض النمل	<0.05	كتلة %
أدهيدات	<0.005	كتلة %
حمض البروبيونيك	<100	كتلة جزء من المليون
يوريد	<3	كتلة جزء من البليون
الوزن النوعي	1.056-1.049	(20°C/4°C)
التقطير	<10	°C
اللون	APHA	

### الجدول 2.1.1: استهلاك المواد الأولية والمنفجات الأساسية

الاستهلاك	المواد الأولية/المنفجات
ميثانول	0.538 (t/t) (*)
أول أكسيد الكربون	0.510 (t/t)
كهرباء <sup>(1)</sup>	129 (kWh/t) (**)
ماء التبريد <sup>(1)</sup>	137 (m <sup>3</sup> /t)
بخار	1.6 (t/t)

(أ) بما فيها ضاغط CO.

(\*) (t/t) أي طن لكلّ طن (المترجم).

(\*\*) (kWh/t) أي كيلوواط ساعي لكل طن (المترجم).

## اقتصاديات تقنية تشايدودا أستيكيا

### Economics of the chiyoda acetica technology

إنّ تكلفة الإنتاج السنوية التقديرية لسيرورة تشايدودا أستيكيا المؤسسة على طاقة إنتاجية لمنشأة تصل إلى 200,000 طن في العام واقعة في آسيا ملخّص في الجدول 3.1.1.

الجدول 3.1.1: تكلفة الإنتاج السنوية التقديرية

الوصف	التكلفة (\$ أمريكي/ t منتج)
مواد أولية	237
منافعات	38.9
رأس المال المرتبط بتكلفة التشغيل	20.0
تكلفة التشغيل المرتبطة بالعمل	3.0
رأس المال المرتبط بالتكلفة (نقصان القيمة، إلخ)	55.6
تكلفة الإنتاج الكلية	354.5

### مجال رزمة خدمات لتشايدودا

#### Scope of chiyoda's package of services

إنّ تشايدودا هي شركة هندسية قادرة على أن تزود كامل رزمة EPC إضافة إلى ترخيص أستيكيا. إنّ مجال خدمات تشايدودا يمتد من الترخيص مروراً بخدمات EPC لمساعدة الزبائن في بناء المشاريع بنجاح تحت مسؤولية وحيدة بما فيها التالي:

- ترخيص مفتوح لتقانة أستيكيا
- مستلزمات هندسية أساسية
- هندسة مفصلة
- الحصول على التجهيزات والمواد
- البناء
- التدريب والمساعدة في الإقلاع
- التوريد بالراتنج ذي الملكية

- ترتيب خدمة تزويد الروديوم/إعادة تدوير
- ترتيبات التمويل لمشروع EPC.

## Experience

## الخبرة

بنت تشايدوا عام 1999 منشأة رائدة أستىكا في الصين بطاقة إنتاجية تقريبية 10 طن في السنة وأثبتت بنجاح التشغيل المستمر طويل الأمد. إضافة إلى ذلك، قادت تشايدوا اختبار تدفق بارد لمنظومة مفاعل عمودي فقاعي مع نمذجة CFD لإثبات التشغيل المستقر لمنظومة المفاعل. وكنتيجة لهذه المشاريع البرهانية فإنّ السلطات الصينية قد أقرّت وقبلت بتقانة سيرورة تشايدوا غير التجارية لزبون في الصين. إنّ سيرورة تشايدوا أستىكا ذات خبرة تجارية معروضة في الجدول 4.1.1.

### الجدول 4.1.1: الخبرة التجارية لسيرورة تشايدوا أستىكا

سنة العقد	الطاقة الإنتاجية	الدولة	الزبون
2002	36,000 طن بالسنة	الصين	CMC International Tendering Company/Guizhou Crystal Organic Chemical Group Co., Ltd.

## References

## المراجع

1. Yoneda, Noriyuki, Takeshi Minami, Yoshimi Shiroto, Kazuhiko Hamato and Yasuo Hosono. "Immobilization of Rhodium Complex to Polymer Support and Its Catalytic Reaction." *Journal of Japan Petroleum Institute*: vol. 46, no. 4, 2003, pp. 229-239.
2. Yoneda, Noriyuki, Takeshi Minami, Yoshimi Shiroto, Makoto Yasui, Tadashi Matsumoto and Yasuo Hosono. "Development of Acetic Acid Production Process Catalyzed by Rhodium Complex Immobilized to Pyridine Polymer Support." *Journal of Japan Petroleum Institute*: vol. 46, no. 4, 2003, pp. 240-248.

الجزء الثاني

**الأنيلين**

**Aniline**



## الفصل 1.2

# سيرورة دوبون/ك.ب.ر للأنيلين

## Dupont/KBR Aniline Process

إريك و. ونغ ورونالد بيركوف

شركة كلوغ براون و روت (ك.ب.ر)

هيوستون، تكساس

### Introduction

### مقدمة

إنّ إنتاج الأنيلين بالهدرجة المُحفّزة لمركّب أحادي نيتروالبنزين (MNB) mononitrobenzene، هو طريق الإنتاج المسيطر المُستعمل في يومنا هذا، وتعود إليه نسبة 90% من إنتاج الأنيلين في وحدات الإنتاج في النطاق التجاري. تُعدّ شركة كلوغ براون و روت Kellog Brown & Root, Inc. (ك.ب.ر) المرخص الحصري لتقانة دوبون Dupont في اصطناع الأنيلين.

في البدء جرى إنتاج الأنيلين تجارياً لصالح صناعة الصبغة في الخمسينيات من القرن التاسع عشر عن طريق إرجاع MNB بالحديد وبوجود حمض كلور الماء، (سيرورة بيشام Béchamp). وفي الثلاثينيات من القرن العشرين جرى إنتاج الأنيلين لأول مرة بالهدرجة المُحفّزة لـ MNB. لقد تبين أن هذا الطريق هو أفضل طرائق إنتاج الأنيلين على نطاق واسع من الناحية الاقتصادية، ولقد نحى الطرائق الأخرى لهذا السبب. ويمكن إنتاج كميات قليلة من الأنيلين بالتحلل بالنشادر ammonolysis للفينول. يُعدّ هذا الأسلوب في الإنتاج

اقتصادياً أيضاً في حالة مُنشآت إنتاج متكاملة، يتوفّر فيها الفينول كمادّة أوليّة، وتكون هناك فيها حاجة إلى المنتجات الجانبية لهذه الطريقة، ولكن لم يلق أسلوب الإنتاج هذا قبولاً واسعاً. وفي يومنا تفوق نسبة ما يُنتج من الأنيلين بواسطة الهدرجة المُحفّزة لمركّب MNB نسبة 90%.

لما كان ما يزيد على نسبة 95% من MNB يُستعمل في إنتاج الأنيلين كان أغلب إنتاج الأنيلين مُتكاملاً مع اصطناع الـMNB. ومنذ ثلاثينيات القرن العشرين كان يجري إنتاج مركّب MNB تجارياً بالنترنة nitration على دفعات للبنزين مع حمض الأروت وبوجود حمض الكبريت. ومع حلول خمسينيات القرن العشرين كانت مُعظم مصانع إنتاج الأنيلين على نطاق واسع مُتكاملة مع مصانع إنتاج مستمر لمركّب MNB. ولقد كانت تقنيّة النترنة تحت حرارة ثابتة السيرورة الأساسيّة التي جرى تسويقها حتّى ثمانينيات القرن الماضي، حيث بدأ تسويق النترنة الكظومة adiabatic، والنترنة المُزيلة للماء، ممّا أدّى إلى إنقاص استهلاك الطاقة المقترن بإعادة تركيز حمض الكبريت المُستهلك. وفي يومنا هذا، تبنّت جميع مصانع MNB الحديثة واحدة من تقنيتي الإنتاج هاتين.

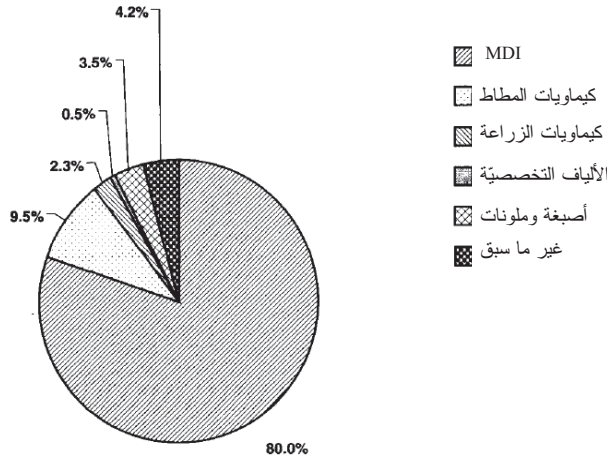
لشركة دوبون Dupont خبرة تزيد على ستين عاماً في إنتاج MNB والأنيلين. لقد كانت رائدة في إطلاق مفهوم النترنة الكظومة للبنزين بغية إنتاج MNB في أربعينيات القرن الماضي، وفي الخمسينيات منه طوّرت شركة دوبون مُحفّزاً من معدن نبيل تخصّها ملكيته، لأجل الهدرجة في الطور السائل لمركّب MNB بغية الحصول على الأنيلين. لقد أنشأت شركة دوبون مصنعين مستمرين لإنتاج MNB والأنيلين وشغلتهما. لقد بدأ الأوّل الإنتاج في بداية الستينيات في مدينة جيبستاون Gibbstown في نيوجرسي، وبدأ الثاني في مدينة بومونت Beaumont في تكساس مع بداية السبعينيات. لقد جرى صقل هذه التقنيّة وأتملتها على مرّ السنين لتصبح أكثر سيرورات إنتاج الأنيلين الصناعيّة فعاليّة. لقد جرى تحسين تقنيّة الأنيلين باطراد في كلّ من مجالات مردود السيرورة، واستهلاك الطاقة، وخفض الفضلات، وجودة المُنتج، وكفاءة التشغيل. أدّت هذه التحسينات على السيرورة إلى رأس مال منخفض، وكلفة إنتاج أقل.

بلغ الاستهلاك العالمي من الأنيلين عام 2003 حوالي ثلاثة ملايين طن. ويُعطي الشكل 1.1.2 نظرة عامة عن توزيع الاستهلاك العالمي للأنيلين تبعاً للاستعمال النهائي.

يُستعمل حوالي 80% من الأنيلين المُنتَج في اصطناع (p,p)-ميثيلين ثنائي إيزوسينات (MDI)، وهو مُركَّب وَسَطي في إنتاج بوليميرات البولي يوريثان. تُستعمل مركّبات البولي يوريثان على قاعدة MDI في الرغويات الجاسئة ونصف الجاسئة، وفي المطاطيات، وفي الطلاءات والراتنجات. تستعمل منتجات البولي يوريثان بصورة رئيسية في البناء، والأجهزة الكهربائية المنزلية وفي صناعة السيارات. أمّا ثاني استعمال نهائي للأنيلين من حيث الأهمية، فهو استعماله مركباً وسيطاً في كيموايات مُعالجة المطاط، مثل مسرّعات التفسية بالكبريت (قلكنة) vulcanization، ومضادات الأكسدة، ومضادات الأوزونة antiozonants، والمُثبتات، والمُثبطات. ومع أنّ الأنيلين كان مركباً وسيطاً مهماً للأصبغة والملونات لما يزيد على مئة وخمسين عاماً، ولكنه اليوم يُمثّل فقط جزءاً صغيراً من حجم السوق الكلية. يُستعمل الأنيلين أيضاً في التطبيقات الزراعية، في المركّبات القاتلة للأعشاب الضارة، وتلك القاتلة للفظور، ومسقطات الأوراق. تشمل استعمالات أخرى للأنيلين على الألياف الاختصاصية، والكيموايات الفوتوغرافية، والمواد الصيدلانية، والراتنجات الأمينية، والمتفجرات.

تُساهم أوروبا بشقيها الشرقي والغربي في حوالي 45% من الإنتاج العالمي، في حين تساهم الأمريكيتان، وأساساً الولايات المتحدة، بما يزيد على 33% من هذا الإنتاج. ويتوزع بقية الإنتاج في كلّ من الصين واليابان وكوريا والهند. ويُتوقّع أن يزداد استهلاك الأنيلين عالمياً بما يزيد على 4% سنوياً حتى عام 2010، وذلك أساساً بالاعتماد على الازدياد المتوقع في الطلب على MDI.



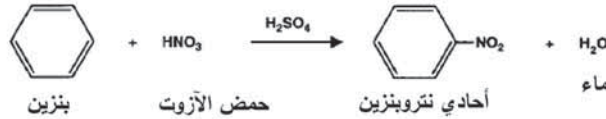


الشكل 1.1.2: التوزيع العالمي للاستعمال النهائي للأنيلين.

## Process chemistry

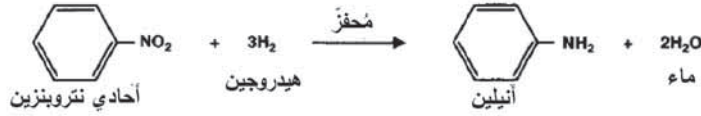
## كيمياء السيرورة

إنّ تفاعل تكوّن MNB بنترتة البنزين مع حمض الآزوت في وسط حمض آزوت أو كبريت هو تفاعل ناشر للحرارة.



يُنْتِج طريق التفاعل شاردة نترونيوم وسطية  $\text{NO}_2^+$ ، ناجمة عن حمض الآزوت، بوجود حمض الكبريت. تتفاعل شوارد النترونيوم مع البنزين لتكوّن MNB. إنّ مردود السيرورة مرتفع، أكثر من 98% اعتماداً على حمض الآزوت، وأكثر من 99% بالنظر إلى البنزين. وتشتمل الشوائب القليلة المتكوّنة في هذا التفاعل على ثنائي نتروالبنزين ومركّبات ثنائي نتروالفينول وثلاثي نتروالفينول (حمض البيكريك).

يجري تحفيز درجة أحادي نتروالبنزين بواسطة مُحفّز من معدن نبيل في الطور السائل لتكوين الأنيلين. وهذا التفاعل هو أيضاً تفاعل ناشر للحرارة.



يُحقَّق المحفِّز الذي تخص شركة دوبون ملكيته، ونظام التفاعل الفعال مردوداً يزيد على 99% للأنيلين بدءاً من أحادي نيتروالبنزين.

## Process Description

## وصف السيرورة

### إنتاج أحادي نيتروالبنزين (MNB)

#### Mononitrobenzene (MNB) production

تجري نترتة البنزين بمزيج حمضي (من حمضي الآزوت والكبريت) عند انتقائيّة وتحول مرتفعين لإنتاج MNB. يجري فصل ناتج النترتة طورياً، ويُعاد تكثيف الحمض المستعمل بإزالة ماء التفاعل منه. وسواء في حالة سيرورة النترتة بإزالة الماء أو النترتة الكظومة، تُستعمل حرارة تفاعل النترتة في إعادة تكثيف حمض الكبريت.

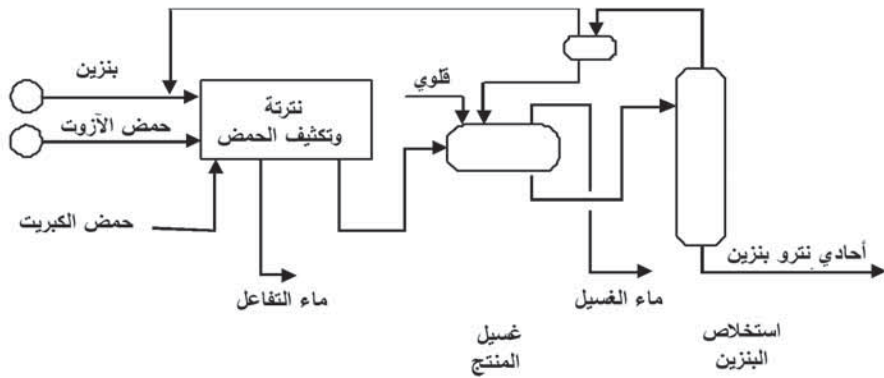
يترك الماء الناتج من نترتة البنزين، وكذلك الماء الذي يدخل النظام مع حمض الآزوت، نظام (النترتة/تكثيف الحمض)، ويُرسَل إلى مُعالجة النفايات. ويجري غسل أحادي نيتروالبنزين الخام في سلسلة من المُتماسات لإزالة الحمض المتبقي، والشوائب النيتروفينوليّة المتكوّنة أثناء التفاعل. ثمّ يجري بعد ذلك تقطير المُنتج، ويُستعاد البنزين غير المتفاعل ويدور. يُظهر الشكل 2.1.2 مخطط إجرائيّة MNB.

#### Aniline production

#### إنتاج الأنيلين

يجري ضخ أحادي نيتروالبنزين مع الهيدروجين في الطور السائل لمُفاعل الهدرجة ذي التدفق المُكبسي plug-flow reactor المحتوي على مُحفِّز خاصّ الملكيّة من معدن نبيل على الكربون. يتمتّع المُحَفِّز بانتقائيّة عالية، ونسبة تحويل

MNB في المرور الواحد هي 100% عملياً. وتجري أمثلة شروط التفاعل لتحقيق مردودات كمّية : جوهرياً، يجري تحويل 100% من MNB إلى الأنيلين في مرور واحد في المفاعل، ويصبح بعدها خرّج المفاعل خالياً من MNB. وتجري تخلية فائض الهيدروجين البسيط من خرّج المفاعل، ويُرسَل ناتج المفاعل إلى عمود إزالة ماء التفاعل، يلي ذلك عمود تنقية بهدف إنتاج أنيلين عالي النوعية. يُبين الشكل 3.1.2 مخطّط التدفّق لسيرورة دوبون/ك.ب.ر لإنتاج الأنيلين.



الشكل 2.1.2: مخطّط تدفق سيرورة إنتاج MNB.

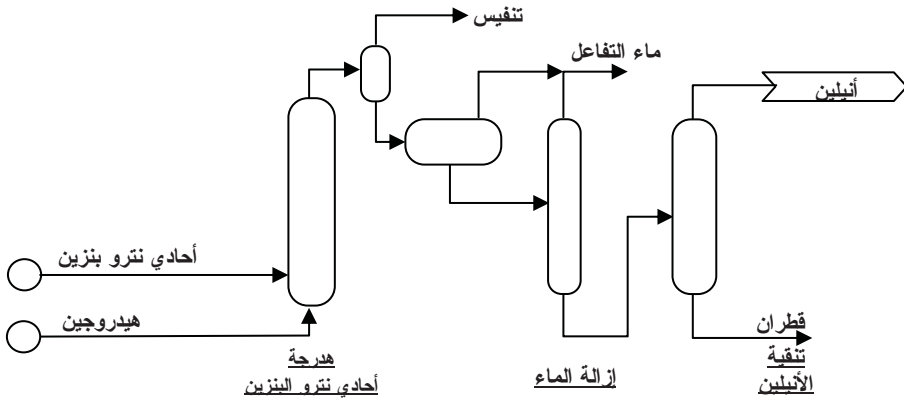
## Technology features

## مميزات التقنية

- لقد جرت أمثلة سيرورة دوبون/ك.ب.ر للأنيلين بهدف إنتاج أنيلين ذي نوعية عالية بكلفة تصنيع منخفضة. والنقاط المفتاحية لهذه التقنية هي :
- ارتفاع المردود. تُحقّق السيرورة كفاءة ثابتة تصل إلى 99.5% من أحادي نيتروالبنزين المُستعمل.
- ارتفاع نقاء المنتج. يتمتع الأنيلين المنتج بهذه التقنية بنقاء مرتفع وثابت، لا تتعلّق درجته بالتغيرات الناجمة عن التحولات المعهودة التي تصيب فعالية المُحفّز في تقانات الهدرجة في الطور البخاري والمضجع الثابت. إنّ الأنيلين

المنتج بهذه السيرورة الأنيلين الصناعي الأفضل نوعاً، بأقل من 0.1 جزءاً بالمليون من MNB وزناً.

- نظام التحفيز المتميز. إن محفز الهدرجة الخاص الملكية بشركة دوبون، ونظام الهدرجة في الطور السائل، يوفران حياة ممتازة للمحفز. كما يتخطى نظام دوبون تعقيد أنظمة إعادة توليد المحفز المعهودة في تقنيات الطور البخاري. جوهرياً، يُحقّق المحفّز ذو الانتقائيّة العالية مردودات كميّة، مع تكوين أصغري لمنتجات جانبية، مما يتطلّب نظام تنقية بسيطاً جداً.



الشكل 3.1.2: مخطط تدفق سيرورة إنتاج الأنيلين.

- انخفاض كلفة رأس المال. إن نظام دوبون/ك.ب.ر. للهدرجة بسيط ميكانيكياً ومدمج. وهو، بعكس تقنيات الطور البخاري ذات المضجع السائل أو ذات المضجع الثابت، لا يحتاج إلى مفاعلات تعمل على التوازي، أو متعدّدة المراحل. كما لا يتطلّب مفاعل دوبون/ك.ب.ر. للهدرجة أجزاء داخلية معقدة ميكانيكياً، إذ يكفي نظام مرور واحد للهيدروجين لتحقيق تحويل تام لأحادي نثروالبنزين، وعليه ليس هناك حاجة إلى تلك الأنظمة الكبيرة لإعادة تدوير غازات الهدرجة المعهودة في تقنيات الطور البخاري.

- انخفاض الانبعاثات البيئية. تتضمن السيرورة ميزات خفض النفايات، التي تقلّل الكميّة الإجماليّة للمياه الملوثة. وعلاوة على ذلك، فإنّ كميّة النفايات المائيّة

السامة بيولوجياً مختصرةً إلى قيمتها الدنيا عملياً. إضافة إلى أن نظام إدارة النفايات مُصمّم ليلاقى - بل ليتجاوز - أسمى قواعد المحافظة على البيئة.

- ارتفاع مُعامل عدد أيام العمل. وذلك لعدم الحاجة إلى إيقاف المنشأة لإعادة توليد المُحفّز. إنَّ مُعامل عدد أيام العمل في مصنع الأنيلين مرتفع جداً. تُحافظ شركة دوبون على مُعامل عدد أيام مرتفع عن طريق إجراء صيانة وقائية للتجهيزات الضخمة، فنجدها تُحقّق مُعامل خدمة يزيد على 98% في مصنع بومونت للأنيلين.

## Operating requirements

## متطلبات التشغيل

يبين الجدول 1.1.2 المواد الأولية، والمنتفعات، في مصنع أنيلين نموذجي، على أساس سيرورة دوبون/ك.ب.ر.

## Product quality

## نوعية المُنتج

تُنتج سيرورة دوبون/ك.ب.ر بنبات الأنيلين بنوعية عالية جداً، وعلى نحو مُناسب لجميع تقنيات إنتاج MDI وغيرها من التطبيقات الكيميائية. يبين الجدول 2.1.2 المواصفات الفنية النموذجية للمُنتج.

### الجدول 1.1.2: المتطلبات من المواد الأولية والمنتفعات

المواد الأولية المستعملة	لكل كيلوغرام من الأنيلين
البنزين (100%)	0.846 kg
حمض الآزوت (100%)	0.686 kg
هيدروجين	0.067 kg
المنتفعات	لكل كيلوغرام من الأنيلين
بخار	تصدير (0.15 kg)
ماء تبريد (رفع 9°C)	0.1 m <sup>3</sup>
كهرباء	0.04 kWh
مُحفّزات وكماويات	لكل طن متري من الأنيلين
مُحفّزات وكماويات	4\$US

## الجدول 2.1.2: المواصفات الفنية النموذجية للمنتج

المواصفة	المنتج
99.95 % وزناً	الأنيلين
0.1 جزءاً بالمليون وزناً	نتروبنزين
300 جزءاً بالمليون وزناً	ماء
30	لون، APHA
-6.0°C	نقطة التجمد (أساس جاف)

### Wastes and emissions

### النفايات والانبعاثات

يحتوي الخرج المائي من منشآت MNB على مركبات النتروفينول ذات الخواص السامة في أنظمة المعالجة البيولوجية. ولقد طوّرت شركة ك.ب.ر نظام إدارة مائي متكامل يُقلّل الخرج المائي المحتوي على النتروفينول. وتشتمل طرائق المعالجة لهذا التيار بعينه على الاستخلاص، والحرق أو التحلل الحراري. فيُصبح الخرج المائي من مصنع MNB/أنيلين يسير المعالجة بيولوجياً.

تبعاً للأنظمة البيئية المحلية، يمكن أن يتطلّب التنفيس من مصنع MNB/أنيلين والحرق ومعالجة لـ  $NO_x$ . أمّا التقلبات العضوية من مصنع الأنيلين، فيمكن مزجها لتحويلها إلى وقود سائل لتأمين حاجة المحطة من الطاقة أو حرقتها.

## References

## المراجع

1. F. R. Lawrence and W. J. Marshall, in: Wolfgang Gerhartz (ed.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. A2. Weinheim, Federal Republic of Germany; Deerfield Beach, FL, USA: VCH Verlagsgesellschaft, 1985, p. 303.
2. B. Amini, in: M. Howe-Grant (ed.). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley and Sons, 1991, p. 426.
3. E. W. Wong and J. E. Wallace, "Efficient Technology for the Production of Aniline." Paper presented at: Second Asian Petrochemicals Technology Conference, Seoul, Korea, 7-8 May 2002.

الجزء الثالث

**1,3- بوتاديئين**

**1,3-Butadiene**





## الفصل 1.3

# تقانة استخلاص البوتاديين BASF

## BASF Butadiene Extraction Technology

روبرت برمر

ا. ب. ب. لوموس الدولية

بلومفيلد، نيوجرسي

### Introduction

### مقدمة

يُعدّ البوتاديين (BD) سلعة بتروكيميائية تُستعمل في إنتاج المطاطيات واللدائن، مثل مطاط بوتاديين ستايرين (SBR) ومطاط بولي بوتاديين (PR) ومعلّق (لاتكس) بوتاديين ستايرين (SBL). المصدر الرئيسي للبوتاديين هو ناتج ثانوي من تحطيمات نافثا naphtha، حيث البوتاديين محتوي في تيار C<sub>4</sub> الممزوج وينبغي فصله قبل أي سيرورات أخرى. ولأنّ الكثير من مركبات C<sub>4</sub> في تيار C<sub>4</sub> الممزوج لها قابليات تطاير نسبية مشابهة لمركب 3,1- بوتاديين، فإنه من المستحيل تقريباً تحقيق فصل باستعمال تقطير تقليدي. إلاّ أنه في بعض المذيبات يكون لهذه المركبات ذاتها انحلاليات مختلفة مقارنةً بـ 3,1- بوتاديين، ما يسمح لمركب 3,1 - بوتاديين بالفصل وفق التقطير الاستخلاصي.

عموماً، كلما كان الهيدروكربون غير مشبع (أي احتوى المزيد من الروابط المضاعفة والثلاثية)، كان أكثر انحلالاً في المذيب. لذلك، فإنّ مركبات البوتان والبوتين أقلّ انحلالاً من 3,1 - بوتاديين. بصورة مشابهة، تكون أستيلينات C<sub>4</sub> أكثر

انحلالاً من البوتاديين بكثير. وبينما تكون انحلالية كل من ميثيل الأستيلين و 2,1 - بوتاديين في المذيب مشابهة إلى انحلالية 3,1 - بوتاديين، فإنه توجد اختلافات في قابليات التطاير النسبية بما يكفي لاستعمال التقطير التقليدي لتحقيق المواصفات المطلوبة من ميثيل الأستيلين و 2,1 - بوتاديين في منتج 3,1 - بوتاديين النهائي.

## Process perspective

## مستقبل السيرورة

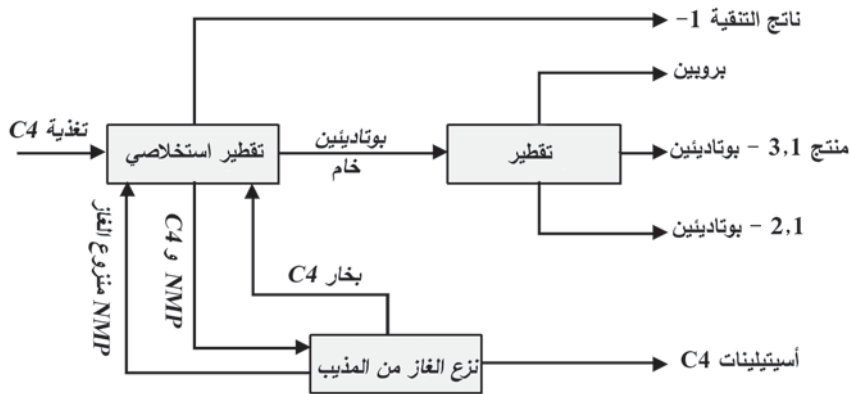
تُعدّ سيرورة استخلاص البوتاديين BASF فريدة لأنها تستعمل  $N$ -ميثيل بيروليدينون (NMP) كمذيب. تستعمل تقانات أخرى مذيبات أخرى مثل ثنائي ميثيل فورم أميد (DMF) والأستونتريل (ACN). يعرض الجدول 1.1.3 المنشآت التي تستعمل سيرورة استخلاص البوتاديين BASF والمنشآت التي هي حالياً قيد التصميم/البناء.

### الجدول 1.1.3: مشاريع استخلاص البوتاديين

الطاقة الإنتاجية MTA	الإقلاع أو الوضع	موقع المنشأة	الشركة
90,000	قيد التصميم	كاوجينغ، الصين	SECCO (BP/SPC)
410,000	قيد البناء	بورت آرثر، تكساس	SABINA (Shell/BASF/ Atofina)
75,000	2000	هالديا، الهند	Haldia Petrochemicals, Ltd
120,000	1999	بولن، ألمانيا	BSL Petrochemieverb.
37,000	1996	بورودا، الهند	Indian Petrochemical Co., Ltd.
34,000	1995	داشانزي، الصين	Xinjiang Dushanzi Petrochemical
29,000	1995	بيكين، الصين	Beijing Eastern Chemical Works
130,000	1993	الجبيل، السعودية	Arabian Petrochemical Co.
105,000	1993	مانهايم، ألمانيا	BASF
430,000	1991	بورت نتشز، تكساس	Huntsman
45,000	1989	يو تشيون، جنوب كوريا	Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd
120,000	1989	رافينا، إيطاليا	EniChem Eslatomeri
47,000	1983	شوتشات، النمسا	OMV AG
75,000	1980	يو تشيون، جنوب كوريا	Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd

100,000	1979	ويلتون، المملكة المتحدة	Huntsman Chemical Corp., Ltd.
148,000	1976	يوكايتشي، اليابان	Japan Synthetic Rubber Co., Ltd
150,000	1974	كُن، ألمانيا	BP Köln
170,000	1973	ويسلينغ، ألمانيا	Basell
75,000	1972	كابوافا، برازيل	Petroquimica Unaio S.A.
180,000	1972	مارل، ألمانيا	Oxeno
68,000	1972	غونفرثيل، فرنسا	Atofina
114,000	1972	لاثيرا، فرنسا	Napththachimie SA
120,000	1971	كاشيما، اليابان	Japan Synthetic Rubber Co., Ltd
18,000	1969	بنستي، رومانيا	Grupul Industrial de Petrochimie
80,000	1968	ويلتون، المملكة المتحدة	Imperial Chemical Industries, Ltd
95,000	1968	كولن، ألمانيا	BP Köln

الشكل 1.1.3 هو مخطط تدفق كتلي مبسّط للسيرورة. يوجد ثلاث مراحل رئيسية للسيرورة: التقطير الاستخلاصي وإزالة الغاز والتقطير. تعطي مرحلتان من التقطير الاستخلاصي تياراً من ناتج التنقية-1، يضمّ مركبات البوتين من سقفيات المرحلة الاولى وتياراً من البوتاديين الخام من سقفيات المرحلة الثانية. تجري استعادة المذيب (NMP) المحمل بالأستيلين في نظام نزع غاز المذيب، ويُعاد تدويره إلى نظام التقطير الاستخلاصي. يُنقى البوتاديين بعد ذلك باستعمال تقانة التقطير التقليدية لتعطي ناتجاً من 3,1 - بوتاديين بنقاوة تزيد على 99.7%.



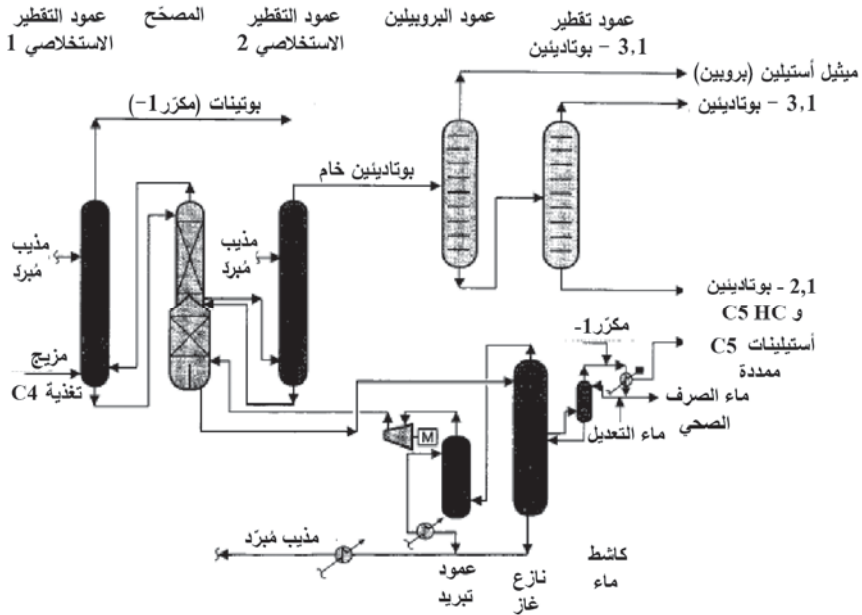
الشكل 1.1.3: مخطط تدفق كتلي مبسّط للسيرورة.

## وصف السيورة

## Process description

يمثل الشكل 2.1.3 مخطط تدفق مبسطاً. يجري تلقيم تيار التغذية  $C_4$  الممزوج إلى أول عمود تقطير استخلاصي، الذي يولد تياراً علوياً من البوتين (ناتج تكرير-1) الذي بمعظمه خالٍ من البوتاديين والأكستيلينات.

يجري تخليص تيار السفليات من هذا العمود، الذي يضمّ البوتاديين ومركبات الأكستيلين وبعض مركبات البوتين المنحل في المذيب، من البوتين في النصف العلوي من المصحح rectifier. يجري سحب تيار جانبي يحوي البوتاديين وكميات صغيرة من المركبات الأكستيلينية (فينيل وإيثيل الأكستيلين) من المصحح ويُلقم في عمود التقطير الاستخلاصي الثاني. أما  $C_4$  الأكستيلينات التي تنتصف بانحلالية أعلى في NMP من 3,1 - بوتاديين، فيجري فصلها عن طريق المذيب في الأسفل وتُعاد إلى أعلى القسم السفلي من المصحح. يُلقم تيار البوتاديين الخام القادم من أعلى عمود التقطير الاستخلاصي الثاني في عمود البروبين الذي هو أول عمود تقطير في قطار تنقية البوتاديين.



الشكل 2.1.3: هو مخطط تدفق مبسط للسيورة.

لكلا عمودي التقطير الاستخلاصي عددٌ من الأطباق فوق نقطة إضافة المذيب لتسمح بإزالة آثار المذيب من السقفيات Overheads (هيدروكربونات  $C_4$ ). يجري تسخين أسفل المصحح الذي يضمّ البوتاديين وأستيلينات  $C_4$  وهيدروكربونات  $C_5$  في الـ NMP ثم تُلقَم في نازع الغاز (عمود فصل المذيب). تُستعمل في هذا العمود أبخرة المذيب على أنها وسط الفصل لنزع كل أشكال الهيدروكربونات من الـ NMP.

يمرّ المذيب المفصول والحرار من أسفل نازع الغاز عبر مقتصات الحرارة (قطار من مبادلات الحرارة) ويُلقَم في أعمدة التقطير الاستخلاصي. يُرسل التيار المتسرب من أسفل نازع الغاز، لتتقية المذيب من خلال تقطير على دفعات تحت الخلاء، وذلك في وعاء مهتز، وذلك لمنع تراكم بقايا بوليميرية مرتفعة نقطة الغليان.

تُبرد الهيدروكربونات، التي تغادر أعلى نازع الغاز، في عمود وذلك بالتماس المباشر مع مذيب (NMP والماء) وتُلقَم في أسفل المصحح عبر ضاغط غاز إعادة التدوير. تتجمّع الهيدروكربونات التي تتصف بانحلالية في المذيب أعلى من 3,1 - بوتاديين في المنطقة الوسطى من نازع الغاز وتُسحب على أنها تيار جانبي. هذا التيار الجانبي وبعد التمديد بناتج التكرير-1، يُلقَم في كاشط مائي Scrubber لإزالة كمية صغيرة من NMP من الغازات الخارجة. يجري التخلص من الغازات المكشوفة، والحاوية على أستيلينات  $C_4$ ، في حين تُعاد السفليات المائية من الكاشط إلى المنطقة الوسطى من نازع الغاز.

في عمود البروبين، يُزال البروبين (أستيلين  $C_3$ ) على أنه سقيّ ويُرسل إلى المكب. تُلقَم السفليات إلى عمود التقطير الثاني (عمود 3,1 - بوتاديين) الذي يُنتج بوتاديين نقياً على أنه سقيّ، وتياراً صغيراً يحوي 2,1 - بوتاديين و هيدروكربونات  $C_5$  على أنها سفليات.

## اقتصاديات

## Economics

### المواد الأولية

### Feedstocks

يظهر في الجدول 2.1.3 مجالات تركيب التغذية النموذجية لتيارات  $C_4$  من تحطيمات نافثا. عبر ضبط موسطات العمل مثل تدفق المذيب ومعدلات الارتداد Reflux ومعدلات سحب المنتج، فإنه يمكن لوحدة بوتاديين مصممة على نحو جيد أن تتعامل مع التغذيةات  $C_4$  ضمن هذا المجال.

#### الجدول 2.1.3: مواصفات التغذية النموذجية $C_4$

3,1 - بوتاديين	55-35 وزناً %
مركبات البوتان	حتى 14 وزناً %
مركبات البوتين	51-40 وزناً %
مجموع الأستيلينات	حتى 2 وزناً %

### خواص المنتج والمردود

### Product quality and yields

يظهر في الجدول 3.1.3 المواصفات النموذجية لمركب 3,1 - بوتاديين المنتج في وحدة استخلاص البوتاديين وفق BASF. تجري عادة استعادة أكثر من 98 بالمئة من 3,1 - بوتاديين المحتوى في التغذية على أنه ناتج، ولكن يمكن لهذه النسبة أن تتغير قليلاً وفقاً لتركيب التغذية.

سيضم عموماً مركبات البوتين (ناتج التكرير-1) من سقف عمود التقطير الاستخلاصي الأول أقل من 0.2% وزناً من 3,1 - بوتاديين وأقل من 10 وزناً ppm<sup>(\*)</sup> من المذيب.

#### الجدول 3.1.3: المواصفات النموذجية لمنتج 3,1 - بوتاديين

3,1 - بوتاديين	99.7 بالمئة وزناً
بروباديين	أقل من 5 ppm وزناً
2,1-بوتاديين	أقل من 20 ppm وزناً
أستيلينات	أقل من 20 ppm وزناً
NMP	أقل من 5 ppm وزناً

ppm<sup>(\*)</sup> جزء من المليون (المترجم).

## استهلاك المنتفعات

## Utility consumption

ستعتمد مجمل متطلبات المنتفعات العادية على اختيار التجهيزات (مثلاً الضاغط، فعالية المضخة،...) . يُظهر الجدول 4.1.3 مجال متطلبات المنتفعات لكل طن متري من منتج 3,1 - بوتاديين.

### الجدول 4.1.3: منتفعات لكل طن متري من المنتج

2.5-1.5	بخار (متوسط الضغط)، طن
200-100	ماء تبريد (مؤسس على ارتفاع درجة الحرارة) $25-30^{\circ}\text{C}$ ، $\text{m}^3$
200-100	طاقة كهربائية، kW.h

## استهلاك الكيمائيات

## Chemical consumption

يلخص الجدول 5.1.3 التكاليف التقريبية لتعويض المذيب والكيمائيات المستهلكة لكل طن متري من منتج 3,1 - بوتاديين وذلك عند معالجة تغذية نموذجية.

### الجدول 5.1.3: تكلفة الكيمائيات المستهلكة لكل طن متري من المنتج

\$0.60	تعويض المذيب (NMP)
\$2.50	الكيمائيات الأخرى

## اعتبارات بيئية

## Environmental considerations

توجد ثلاث فئات لنفايات وحدة استخلاص البوتاديين: الهيدروكربونات ومياه الصرف وبقايا المذيب.

يُرسل عموماً تنفيس متقطع من الهيدروكربونات إلى اللهب، أو إلى مرمدة نفايات غازية OSBL<sup>(\*)</sup>، وذلك تبعاً للأنظمة المحلية. يُعالج دوماً تياراً الهيدروكربونات المستمران -أحدهما مزيج من ميثيل الأستيلين و3,1 - بوتاديين والآخر مزيج من أستيلينات  $\text{C}_4$  الممددة بمركبات  $\text{C}_4$  - بحذر لأنهما يحتويان أستيلينات. يمكن أن يُرسلا إلى لهب أو إلى مرمدة نفايات غازية OSBL وذلك

(\*) تشير إلى outside battery limits خارج حدود البطارية (المترجم).



حسب الأنظمة المحلية. في بعض المنشآت، يمكن تمديد هذه التيارات بغاز الوقود واستعماله كوقود. على نحو بديل، يمكن هدرجة الأستيلينات، ويمكن مزج التيار مع الناتج الثانوي من ناتج التكرير.

يُعاد تدوير مياه الصرف إلى السيورة، مخفضة بذلك الكمية الكلية من النفايات. يُرسل الباقي إلى فاصل التيار، حيث تُنزع الهيدروكربونات. تُرسل مياه الصرف التي تضم آثاراً من مذيب NMP، إلى معالجة بيولوجية تقليدية. من ميزات المذيب NMP أنه يمكن أن يُعالج بسهولة بالتحلل البيولوجي.

يجري تقليص كمية بقايا المذيب عبر تكثيفها ضمن جهاز تقطير شبه مستمر ISBL (\*\*). وعلى نحو متقطع، يجري تمديد بقايا المذيب المنكثفة، التي تتألف من أملاح لا عضوية وبوليميرات و NMP، بالماء وتُفرغ بالحاويات التي تُنقل إلى المرمدة.

هنالك بعض الاعتبارات الخاصة في أي منشأة لاستخلاص البوتاديين، وذلك فيما يخص الأمان وتشكل البوليمير. تحل قضية الأمان بمعظمها مسألة معالجة التيارات الحاوية على الأستيلينات  $C_3$  و  $C_4$ . في سيورة استخلاص البوتاديين BASF، يجري دوماً تمديد هذه التيارات الحاوية على الأستيلينات بهيدروكربونات أخرى بحيث يصبح تركيز هذه المركبات الأستيلينية في المجال الآمن. تجري المحافظة على هذا التمديد عبر مستويات التشغيل في المنشأة وأنظمة تحكم السيورة والإنذار والإغلاق.

يتحقق تشكل البوليمير في حده الأدنى عن طريق استعمال مثبتات وباعتبارات تصميم خاصة. المعالجة المسبقة للمنشأة ضد الصداً ونزع الأوكسجين أمر مهم لمنع تشكل بوليميرات. يجب أن يبقى الأوكسجين خارج المنشأة كل الوقت أثناء التشغيل لأن كميات ولو حتى صغيرة منه، يمكن أن تزيد احتمال تشكل البوليمير. تُصمّم المنشآت لتجعل المساحات الراكدة في الأنابيب والتجهيزات في حدها الأدنى، ولتسمح بالتدفق بالمساحات الراكدة التي لا يمكن تجنبها.

(\*\*) تشير إلى inside battery limits داخل حدود البطارية (المترجم).

## Summary of process features

## تلخيص ميزات السيرورة

- NMP مذيب غير سام وغير مسرطن، وتمكن معالجته بسهولة بالتحلل البيولوجي التقليدي. التركيز الأعلى المسموح به في الهواء أعلى من ذلك الموافق لمذيبات مشابهة. علاوة على ذلك، وبسبب ضغط بخاره المنخفض، فإنّ تراكيزه في الهواء منخفضة جداً.
- لا يحصل أبداً في أي جزء من المنشأة تراكم غير آمن من المركبات الأستيلينية، حتى إذا حصلت اضطرابات.
- تمكن معالجة كل المزائج الهيدروكربونية  $C_4$  بصرف النظر عن محتواها من البوتاديين، ويمكن الوصول إلى ناتج من البوتاديين عالي النقاوة مع استعادة عالية.
- يقبل NMP المزج مع الماء بكلّ النسب. المذيب المستعمل في استخلاص البوتاديين هو مزيج من NMP والماء. لذلك تبقى درجة حرارة نزع الغاز منخفضة.
- NMP وكل مزائجه مع الماء ليست أكالة، لذلك فإنّ مثبتات التآكل غير مطلوبة. يُستعمل الفولاذ الكربوني في كلّ التجهيزات.
- بفضل استقرار NMP الجيد تجاه الحلمهة والتفكك الحراري، وبسبب ارتفاع نقطة غليانه فإنّ ضياعات المذيب يمكن أن تبقى منخفضة جداً. يمكن لآثار NMP في مياه الصرف أن تتحلل بسهولة في منشأة معالجة بيولوجية.



## الفصل 2.3

### سيرورة UOP KLP لإنتاج 3,1 -

### بوتاديين من الأستيلين

### UOP KLP 1,3-Butadiene from Acetylene Process

ستيف كروبا، تيم فولي، ستيفن ماك كول

شركة UOP LLC

دي بلن، إيلينوي

#### Introduction

#### مقدمة

إن وجود الديينيات و/أو الأستيلينات في تيارات الأوليفينات الخفيفة هو أمر غالباً غير مرغوب، وينبغي التخلص من هذه الملوثات الفعالة من دون أن يؤثر ذلك في تراكيز المكونات المرغوبة في التيار. يمكن التخلص من الديينيات و/أو الأستيلينات بالهدرجة الانتقائية لإنتاج المركب المراد فقط، وهو عادة مركب أوليفيني خالٍ من ديئين/أستيلين أو مركب ديئيني خالٍ من الأستيلينات.

يجري إنتاج الأوليفينات الخفيفة بالتحطيم البخاري steam cracking أو نزع الهدرجة للبارافينات أو التحطيم المحفز مائعياً (FCC) fluid catalytic cracking. يمكن لهدرجة مركبات الديينيات و/أو الأستيلينات في هذه المواد الأولية أن تجري تحت شروط معتدلة. تقدم UOP سيرورة KLPTM وذلك للتخلص من الأستيلينات على نحو انتقائي من مواد أولية أساسها البوتاديين الخام. للوصول إلى الهدرجة الانتقائية

للدبئينات وسيرورة الهدرجة الانتقائية هيلز Huels المرخصة من قبل UOP، انظر الفصل 2.8 من كتاب سيرورات تصفية البترول Handbook of Petroleum Refining Processes الطبعة الثالثة، المحررة من قبل روبرت ميّرز Robert A. Meyers (McGraw-Hill, 2004).

## Butadiene

## البوتاديين

البوتاديين هو مركب بتروكيميائي أساسي. ويُعدّ 3,1 - بوتاديين  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$  المركّب ذا الأهمية التجارية. وهو غاز عديم اللون يُحفظ عادة ويُستعمل بصفته سائلاً تحت التبريد والضغط. 2,1 - بوتاديين له أهمية تجارية أقل، وهو مكوّن ثانوي في وحدة التحطيم  $\text{C}_4$ . يجري فصله عن 3,1 - بوتاديين بالتقطير. يجري إنتاج معظم البوتاديين في العالم على أنه ناتج مشترك مع الإثيلين الذي يُحصل عليه بالتحطيم الحراري للنافثا ( $\text{C}_5 - \text{C}_8$ ). تُنتج كميات أقل في الولايات المتحدة بنزع الهدرجة المؤكسدة لمركبات نظامي البوتين. وبسبب رابطتيه المضاعفتين فإنّ البوتاديين نشيط جداً، ويشكّل بسهولة بوليميرات. يُستهلك قسم كبير من إنتاج البوتاديين في صناعة مطاط الستايرين-بوتاديين (SBR) وغيرها من المطاطيات التي يُستعمل معظمها في الإطارات أو غيرها من المنتجات المرتبطة بالسيارات أو التجهيزات الصناعية.

## The KLP process

## سيرورة KLP

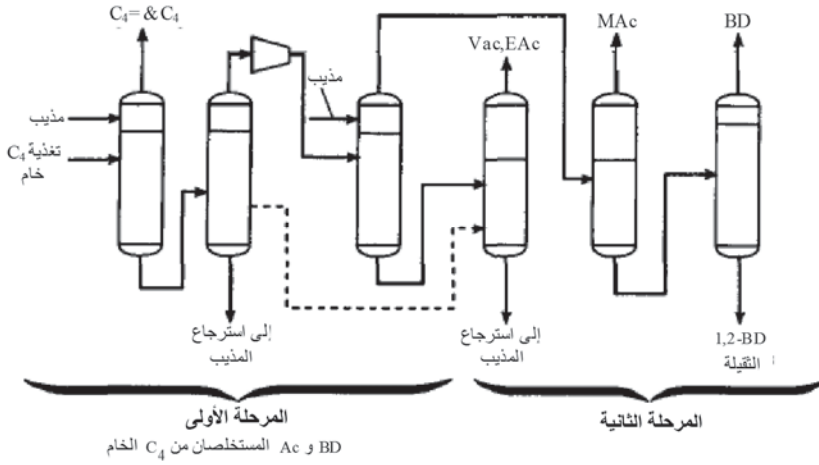
لقد طوّرت في الأصل سيرورة KLP وسوّقت من قبل شركة كيماويات داو Dow Chemical Company عام 1984 على أنها وسيلة اقتصادية لتجنّب قضايا الأمان المرافقة لمعالجة التيارات الغنية بالأسثيلين. في سيرورة KLP تجري هدرجة انتقائية للأسثيلين في تيار خام البوتاديين لتعطي الديينات أو الأوليفينات الموافقة تحت شروط معتدلة في الطور السائل. عبر قرْن سيرورة KLP مع المرحلة الأولى من التقطير الاستخلاصي، فإنّ المرحلة الثانية من التقطير

الاستخلاصي (فصل الأستيلين عن البوتاديين) تُحذف. لقد حصلت UOP على سيرورة KLP من داو عام 1990 وهي الآن تعرضها للترخيص على مستوى عالمي. وتضمّ هذه العمليات التجارية كلاً من وحدات جديدة وتحديثات.

تضمّ القطفة C<sub>4</sub> من وحدة التحطيم البخاري ما يصل إلى 60 بالمئة من البوتاديين، بالإضافة إلى كميات صغيرة (عادة 0.5 إلى 2.0% وزناً) من C<sub>4</sub> أستيلينات التي يلزم فصلها عن مركّب البوتاديين الرئيسي. يمكن للمركبات الأستيلينية مثل فينيل أستيلين وإيثيل أستيلين أن تُزال على نحو انتقائي بالاستعانة بسيرورة KLP قبل استخلاص البوتاديين. تستعمل سيرورة KLP لتحويل قرابة مئة بالمئة من ألفا-أستيلينات إلى أوليفينات أحادية وبوتاديين. إنّ سيرورة KLP عالية الانتقائية، وليس هناك أي ضياع في مردودية البوتاديين. نموذجياً هناك ربح في المردودية. مع إزالة الأستيلينات، فإنّ استخلاص البوتاديين يمكن أن يُنجز ضمن وحدة أحادية المرحلة. يمكن بسهولة دمج سيرورة KLP مع وحدات استخلاص موجودة أصلاً لزيادة الطاقة الإنتاجية أو لمنع عرقلة عمل وحدة استخلاص قائمة.

إنّ إزالة الأستيلين من تيارات البوتاديين أمر مطلوب لتحقيق المواصفات الصارمة للوصول إلى النوع البوليميري من 3,1 - بوتاديين. هناك تقانات بديلة تزيل الأستيلينات عن طريق التقطير الاستخلاصي.

إنّ لسيرورات الاستخلاص الثنائية المرحلة القائمة بذاتها مردوداً من البوتاديين أخفض من تلك التي تضمّ سيرورة KLP. في وحدة الاستخلاص القائمة بذاتها يضيع 3,1 - بوتاديين عن طريق تيارات السحب المستعملة في إزالة الأستيلينات (انظر الشكل 1.2.3). تحذف سيرورة KLP تيار السحب هذا، وتحوّل الأستيلينات غير المرغوبة إلى مركب 3,1 - بوتاديين المرغوب. إضافة إلى ذلك، فإنّ دمج سيرورة KLP يخفّض من تكاليف مرفق إنتاج 3,1 - بوتاديين ويجنب الحاجة إلى التعامل مع تيارات سحب أستيلين مركزة. يجب أن تُضبط بعناية تراكيز ودرجات حرارة هذه التيارات الغنية بالأستيلين لتجنب انفجارات ممكنة.



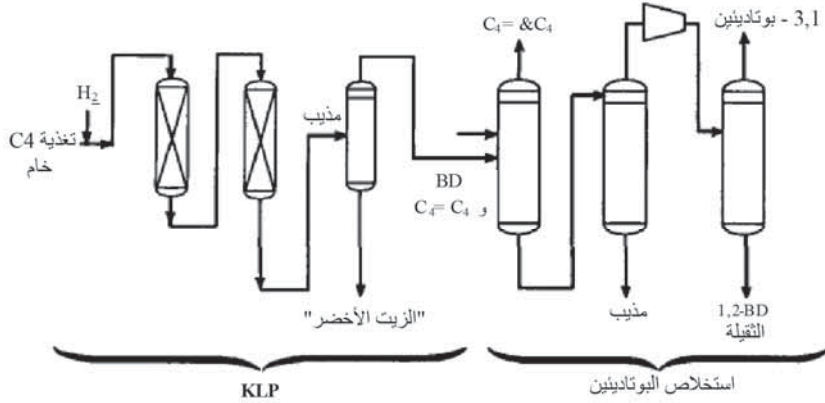
الشكل 1.2.3: وحدة استخلاص البوتاديين ذات المرحلتين.

إن سيرورة UOP KLP هي سيرورة محفزة ذات مضجع ثابت بسيطة تهدرج على نحو انتقائي المركبات الألفا-أستيلينية في تيارات البوتاديين الخام. تنتج الانتقائية العالية تحويلاً تقريبياً قدره مئة بالمئة للأستيلينات من دون ضياع صافٍ في البوتاديين بالهدرجة.

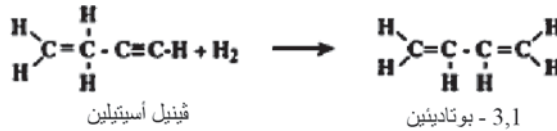
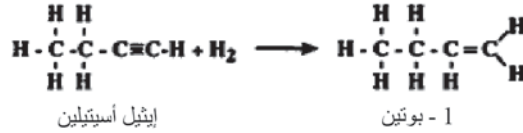
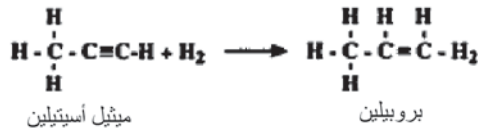
## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

يجري تحميل التغذية السائلة والخالية من مسمّات المحفز إلى المفاعل، حيث تُزال الأستيلينات فوق مضجع ثابت من المحفز. يمكن استعمال نظام ثنائي أو ثلاثي المفاعل. في النظام ثنائي المفاعل، يكون أحدهما على الخط والآخر بديل أو لإعادة التوليد. أما في النظام الثلاثي المفاعل، فيكون مفاعلان على التسلسل على الخط ويكون الثالث لإعادة التوليد. تعمل المفاعلات عند ضغوط معتدلة ودرجات حرارة منخفضة لضمان انحلال  $H_2$  ولتجنب تفاعلات البلمرة الحرارية. يجري تجزئ نفايات المفاعل لإزالة أي كميات صغيرة موجودة من الزيت الأخضر. يظهر مخطط تدفقي لسيرورة KLP مدمجة مع وحدة استخلاص بوتاديين في الشكل 2.2.3.



الشكل 2.2.3: مخطط تدفقي لسيرورة KLP مدمجة مع وحدة استخلاص البوتادينين.



الشكل 3.2.3: تفاعلات هدرجة الأسيتيلين في سيرورة KLP .

إنّ تفاعلات KLP الرئيسية مقدّمة في الشكل 3.2.3. تحدث التفاعلات في الطور السائل فوق مضجّع ثابت من المحفّز. تضمّ وحدة حديثة KLP مفاعلين على الخط على التسلسل. يجري ضبط كل من درجة الحرارة والضغط وإضافة H<sub>2</sub> لتعزيز تحويل كامل للأسيتيلين مع التقليل إلى الحد الأدنى من التفاعلات الثانوية. إنّ محفّز KLP-60<sup>TM</sup> هو صياغة من النحاس- نيكل على حامل كروي من الألومينا.



## الخبرة التجارية

## Commercial experience

أعطيت تراخيص لما مجموعه تسع وحدات KLP، وثمان منها هو قيد العمل. دخلت الوحدة الأولى على-التيار on-stream في عام 1984. تصل الطاقة الإنتاجية الكلية المرخصة لـ KLP إلى 850 طناً كيلومترياً في العام (kMTA). جرى تسويق إجرائية حديثة لتجديد المحفز ذات تكاليف مخفضة وتشغيل مبسط، عام 2003. تستعمل آلية التوليد الجديدة تصميم غسيل-مذيب solvent-wash. يحذف هذا الحاجة إلى سخان بالاحتراق والتجهيزات المرافقة، التي كانت مطلوبة مع تصميم توليد المحفز بحرق الكربون.

## الاقتصاديات وتكاليف التشغيل Economics and operating costs

تُلخّص متطلبات المرفق لوحدة معالجة KLP: 200 kMTA في الجدول

.1.2.3

### الجدول 1.2.3: اقتصاديات استخلاص البوتاديين

استخلاص ثنائي المرحلة	KLP /أحادي المرحلة	
200,000	200,000	تقييم خام C <sub>4</sub> ، طن في العام
2,000	2,000	أستيلينات، طن في العام
92,500	92,500	بوتاديين، طن في العام
105,500	105,500	مركبات C <sub>4</sub> أخرى، طن في العام
(2,500)	(1,000)	ضياح البوتاديين في تيارات السحب/التجزئة، طن في العام
90,000	93,000	إنتاج البوتاديين الصافي، طن في العام
37.8	39.1	قيمة منتج البوتاديين، \$US MM في العام عند \$420 لكل طن
28	26	الاستثمار الثابت، ISBL، \$US MM
40	37	كامل تكلفة الاستثمار، \$US MM
2.7	2.4	منافع \$US MM في العام
3.6	3.4	تكاليف تشغيل أخرى، \$US MM

الجزء الرابع

**الكومين**

**Cumene**



## الفصل 1.4

# إنتاج الكومين من شركة آ.ب.ب لوموس غلوبال عن طريق تقنية التقطير المحفّز **CDCUMENE®**

## ABB Lummus Global Cumene Production Via **CDCUMENE® Technology**

ستيفن بول و سانجيف رام

شركة آ.ب.ب لوموس غلوبال

بلومفيلد، نيوجرسي

### Introduction

### مقدمة

لقد جرى تطوير سيرورات الكومين (Cumene) بداية في الفترة بين عامي 1939 و 1945، وذلك لسد الحاجة إلى غازولين الطائرات العالي الأوكتان أثناء الحرب العالميّة الثانية. وفي يومنا هذا يُستعمل معظم مخزون العالم من الكومين في إنتاج الفينول وناتجه الجانبي: الأسيتون. لقد بلغ معدّل الإنتاج العالمي من الكومين عام 2002 قرابة 8.5 مليون طن متري سنوياً (MTA)، ومن المتوقع أن يصل إلى 10 مليون MTA بحلول عام 2006 (اعتماداً على) (CMAI)<sup>(\*)</sup>. ويمكن إرجاع أصول العديد من المنتجات الاستهلاكيّة والصناعيّة مثل الخشب الرقائقي وألواح التنضيد المضمومة بالراتنجات الفينوليّة، والنايلون-6، والإبوكسي، وراتنجات البولي كربونات، والمذيبات إلى الكومين.

---

(\*) (CMAI) Chemical Marketing Associates, Inc (المترجم).

يجري إنتاج الكومين العالي النقاء بالألكلة alkylation المحفزة للبنزين مع البروبيلين إما في طور البخاري أو طور السائل. وتُستعمل الآن تقنية المحفز الزيوليتي في معظم مصانع الكومين الجديدة مستعيضةً بذلك عن السيرورات المحفزة في طور البخاري بحمض الفوسفور الصلب (SPA)، وبكلوريد الألمنيوم في طور السائل. لتقنية حمض الفوسفور الصلب قيّدان أساسيان هما : محدودية مردود الكومين بحوالي 95%، وعدم إمكان إعادة توليد المحفز، مما يستدعي التخلص منه. وتولّد المصانع على قاعدة كلوريد الألمنيوم تيارات نفايات، وتعاني التآكل، والكومين المنتج فيها أقل نقاء. وعليه يجري استعمال تقنية المحفز الزيوليتي لتجديد أو استبدال هذه التقنيات في المصانع القائمة، لأنّ المحفزات الزيوليتية لا تُسبب التآكل، وقابلة لإعادة التوليد، وصديقة للبيئة، وتعطي في آن معاً مردوداً مرتفعاً، ومنتجاً عالي النقاوة.

يُستعمل محفز زيوليتي خاص الملكية معلّب في بنية تقطير محفز فيها براءة اختراع مسجلة (بالات تحفيز)، في سيرورة التقطير المحفز لإنتاج الكومين <sup>®</sup>CDCumene من شركة CDTECH - وهي شراكة بين شركتي: ABB Lummus Global, Inc. ، و Chemical Research & Licensing - لا تؤدّي سيرورة اصطناع الكومين بالتقطير المحفز إلى تكوّن مواد خطيرة أو حمضية، ولا تستهلك أي مواد كيميائية غير المواد الأولية.

## نظرة عامّة على السيرورة Process perspective

تعتمد سيرورة اصطناع الكومين بالتقطير المحفز على نظام تقطير محفز فريد من نوعه جرى تطويره في شركة CDTECH، وهو يجمع في آن معاً التفاعل والتجزئة في وحدة عمل واحدة. يُتيح تطبيق تقنية التقطير المحفز في إنتاج الكومين إمكان حدوث تفاعل الألكلة في درجة حرارة ثابتة، وتحت درجة حرارة منخفضة. تُزال نواتج التفاعل على نحو مستمر من مناطق التفاعل بالتقطير، مما يؤدي إلى تحقيق انتقائية عالية للكومين. تحدّ هذه العوامل من تكوّن شوائب، وتحسّن مردود المنتج ونقاؤه. وتؤدّي أيضاً إلى زيادة زمن عمل المفاعل من دون

توقّف إلى حوالى ستّ سنوات. تفوق النوعيّة الممتازة للكومين المُنتج -التي تتحقّق من دون مُعالجة بالصلصال- بسهولة المتطلّبات الحاليّة لمُنتجي الفينول.

عموماً، توجد لنظام التقطير المحفّز تطبيقات واسعة ومتنوّعة، وله ما يزيد على عشرين عاماً من التطبيقات التجاريّة في إنتاج MTBE. ولقد جرى تطبيق المفهوم نفسه، وتفصيله خصوصاً لإنتاج الكومين والإيثيل بنزين. وعلى نطاق العالم هناك الآن منشأة إنتاج كومين باستعمال سيرورة س.د.كومين، وثلاث منشآت لإنتاج الإيثيل بنزين باستعمال سيرورة <sup>®</sup>CDTECHEB. ولقد بدأ أول مصنع تجاري لاصطناع الكومين بالتقطير المحفّز الإنتاج في نيسان من عام 2000، كما هو مبين في الجدول 1.1.4.

#### الجدول 1.1.4: جوائز كومين CDTECH

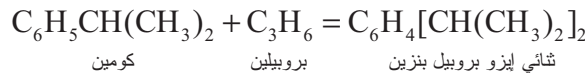
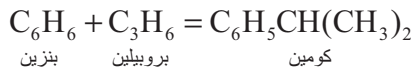
تاريخ البدء	قدرة التصميم، MTA	الزبون/الموقع
2004	540,000	مجددة، تايوان Formosa Chemicals and Fibre Corp.
2000	270,000	تايوان Formosa Chemicals and Fibre Corp.
بالانتظار	170,000	AO Orgsteklo - روسيا

### Process chemistry

### كيمياء السيرورة

يبدأ اصطناع الكومين في سيرورة التقطير المحفّز بعملية أكلة البنزين مع البروبيلين ليُعطى مزيجاً من البنزينات المؤكلة والمتعددة الأكلة. ثمّ تجري مُعالجة المزيج لاستحصال الكومين (الإيزوبروبيل بنزين) في قطار التقطير. وتُسترجع البنزينات المتعددة الأكلة، وتُخضع لعملية أكلة-تبادلية transalkylation بالبنزين بهدف أمثلة مردود الكومين.

تفاعلات الأكلة :



تفاعل الألكلة-التبادلية :



واعتماداً على الأمثال التفاعلية، يجري إنتاج 1t من الكومين انطلاقاً من 0.65t من البنزين و 0.35t من البروبيلين.

## Process description

## وصف السيرورة

الشكل 1.1.4 هو مخطط تدفق بسيط لسيرورة س.د. كومين.

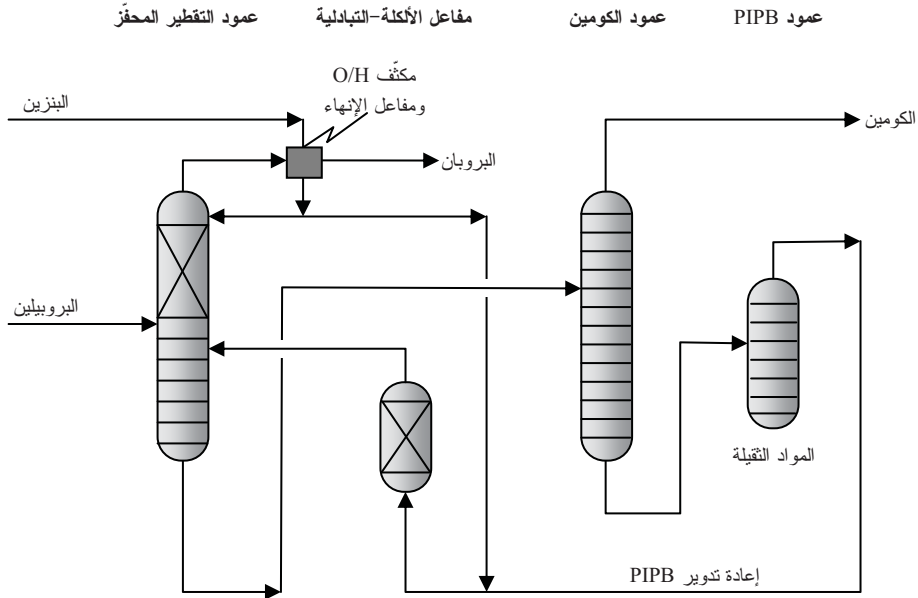
## Alkylation

## الألكلة

يتألف نظام تفاعل الألكلة في التقطير المحفز من مرحلتي تفاعل: مُفاعل الألكلة ومُفاعل الإنهاء. يجري إدخال البروبيلين بهيئة بخار في قعر منطقة التفاعل عند الجزء العلوي من عمود التقطير المحفز. ويُغذى البنزين سائلاً فوق منطقة التفاعل. يبيّن الجدول 2.1.4 التركيبات النموذجية للمواد الأولية الداخلة. تجري ألكلة البنزين مع البروبيلين لتكوين الكومين فوق محفز زيوليتي معلب بأسلوب خاص لِيُتيح للمُفاعل أن يعمل في طورين، بخار وسائل. يمكن على مدى قصير أن تحدث عمليات ألكلة متتابعة، مكونة بعضاً من ثنائي إيزو بروبيل بنزين (DIPB)، وكميات ضئيلة من بنزينات الإيزوبروبيل من مراتب أعلى. كما تحدث تفاعلات تقارن أخرى، ولكن على نطاق أضيق، مكونة مواد عالية-الغليان. تحدث هذه التفاعلات في منطقة المحفز من العمود، في حين يحدث التقطير على طول العمود، مما يؤدي إلى دفع مُعكس للتيار من البخار والسائل في سائر أنحاء العمود.

تجري إزالة نواتج التفاعل باستمرار من منطقة التحفيز بالتقطير، في حين تُؤخذ من الأعلى أي تفاعلات غير متحوّلة أو غير ذلك من المواد الخفيفة. وتُزال حرارة التفاعل مباشرة عن طريق تبخير البنزين، وهذا أمر جوهري لأنه يوفّر

تشغياً تحت حرارة ثابتة تقريباً، عند درجة الحرارة المثلى للتفاعل. وعند حقن بخار البروبيلين في المفاعل، يصبح على تماس مع البنزين السائل القادم من الجزء العلوي، ويُمتص في الطور السائل. عند التوازن، يكون معظم البروبيلين موجوداً في الطور البخاري، وما أن تصبح الكمية الضئيلة من البروبيلين الموجودة في السائل على تماس مع المحفّز، حتى تتفاعل مباشرة مكونة الكومين. يؤدي هذا إلى إزاحة تركيز البروبيلين في الطور السائل بعيداً عن وضع التوازن. وعندها يتسبب توازن البخار-سائل بحقن البروبيلين مجدداً من طور البخار إلى طور السائل، مؤدياً إلى إعادة التوازن.



الشكل 1.1.4: مخطّط تدفق سيرورة CDCumene.

جميع تفاعلات الأكلّة شديدة النشر للحرارة. يجرى إزالة حرارة التفاعل بفعالية بتبخير البنزين، بحيث تُتابع عملية الأكلّة في درجة حرارة ثابتة تقريباً. مع المحافظة على إنتاجية مرتفعة للمُحفّز. وبسبب شرط التشغيل في درجات حرارة متساوية تبقى الانتقائية تجاه الكومين عالية، وهذا ما يجعل دورة إعادة التدوير الداخلية للبنزين، اللازمة لرفع المردود الكلي، أصغرية.



## الجدول 2.1.4: المواصفات الفنية النموذجية للمواد الأولية

البنزين	
الوزن النوعي 15.5/15.5°C	0.886-0.882
نقطة التصلب	5.45°C min (أساس لا مائي)
مدى التقطير (يشمل 80.1°C)	1.0°C
نقاء البنزين	نسبة 99.9% وزناً على الأقل
المحتوى من اللاعطريات	1500 ppm وزناً على الأكثر
المحتوى من التولوين	500 ppm وزناً على الأكثر
المحتوى من الكلوريد	1 ppm وزناً على الأكثر
المحتوى الكلي من الكبريت	1 ppm وزناً على الأكثر
الماء	مشبع، ليس حراً
البروبيلين	
النوع	بوليميري/كيميائي
بروبيلين	نموذجياً 95-99.9% نسبة مولية
إثيلين	نموذجياً 0-10 ppm مولياً
بوتيلين	نموذجياً 0-50 ppm مولياً
أستيلين - وديئين	10 ppm مولياً على الأكثر
بروبان	توازن
المحتوى الكلي من الكبريت	1 ppm وزناً على الأكثر
الأرسين	غير محسوس
مركبات أخرى	غير محسوس
الماء	لا ماء حر

ملاحظة: يمكن تخفيف هذه الشروط، عند الطلب، ويمكن استعمال بروبيلين من نوع مصافي النفط، أو حتى تيارات البروبيلين الممدد، بنقاء منخفض إلى حد 10% مولياً شريطة أن يكون محتواه من بقية الأوليفينات والشوائب المتعلقة بها ضمن المواصفات المطلوبة.

يجري تكديس بالات المحفز الخاص الملكية في سيرورة اصطناع الكومين بالتقطير المحفز، التي تحتوي على مُحفِّز الأكلة واحدة فوق الأخرى، في تعليب يُشبه بنية مُفاعل الأكلة، وهذا ما يتيح حدوث تفاعل الأكلة وتقطير المواد المتفاعلة والمنتجات في آن واحد معاً. وتُستعمل عدّة مضاجع للبالات المكدسة. إنَّ المُحفِّز

الزيوليتي العالي النشاط محتوى في ألياف زجاجية، يجري بعد ذلك لفها في هيئة شبكة من الأسلاك في توضع حلزوني. تُعطي البنية الفريدة لهذه البالات نسبة الفراغ اللازمة للبخار للتدفق صعوداً عبر المُفاعل. يؤدي التعليب في الألياف الزجاجية دور حاجز يمنع الأبخرة من أن تقع في تماس مباشر مع المُحفز. تقع هذه البالات في قدم واحدٍ قطعاً وارتفاعاً، ويمكن بسهولة التعامل معها أثناء عمليات التحميل.

يجري تقطير الألكانات الخفيفة والمواد غير القابلة للتكثيف، التي تدخل في تغذية البروبيلين، مع البنزين في الجزء العلوي من عمود التقطير المحفّز. يُكاثف البنزين ويُعاد إلى عمود التقطير المحفّز في دفق راجع. وتُحصّل الغازات الخفيفة في هيئة بروبان أو وقود. يفصل الجزء السفلي من عمود التقطير المحفّز البنزين عن الكومين والمواد الثقيلة، ويُرجع البنزين إلى منطقة التفاعل. وتُرسل التيارات السفلية في قسم الفصل هذا، وهي مكونة أساساً من الكومين ومن عديد إيزو بروبيال البنزين (PIPB)، إلى التقطير.

يتفاعل مُعظم البروبيلين في مُفاعل الألكلة، ويجري في مُفاعل الإنهاء التحويل الكامل لأي كمية غير محوّلة من البروبيلين متبقية في خرج الجزء العلوي من مُفاعل الألكلة. يحتوي مُفاعل الإنهاء مضججاً ثابتاً من محفّز الزيوليت الحر، ويعمل تحت ضغط ثابت في الطور السائل. ولأن كمية البروبيلين المتدفقة إلى المُفاعل صغيرة، تكون نسبة البنزين إلى البروبيلين مرتفعة جداً، وهذا ما يؤدي إلى تحقيق انتقائية تحفيز ممتازة واستقرار.

إنّ محفّزات الزيوليت المستعملة في السيرورة عالية النشاط، والانتقائية، والاستقرار. وهذا ما يؤدي إلى ضالة حجم المُحفّز طوال أزمدة العمل المستمر : من عامين إلى ستة أعوام (هذا مُثبت في منشآت تجارية).

## Transalkylation

## ألكلة-تبادلية

يجري مزج خليط من ثنائي وثلاثي إيزو بروبيال بنزين المُسترجع من عمود PIPB مع البنزين، ويُعاد إلى مُفاعل الألكلة-التبادلية، حيث تجري ألكلة-

تبادلية لجزء من البنزينات المتعددة الألكلة إلى كومين. تُساهم أيضاً بنزينات ذات درجات ألكلة أعلى في تفاعلات الألكلة-التبادلية. التفاعل مُحايدٌ حرارياً، ومحدود بالقرب من التوازن الكيميائي. يُرسل المزيج الناتج من الألكلة-التبادلية إلى القسم السفلي من عمود التقطير المُحفّز، حيث يُستخلص الكومين، والمواد الأثقل في القعر حيث تغذي مباشرة عملية التقطير.

#### الجدول 3.1.4: المواصفات الفنية النموذجية للكومين المُنتج

النقاء	نموذجياً 99.95% وزناً
الوزن النوعي 20/20°C	0.864 على الأقل
مدى التقطير (يشمل 152.5°C)	1.0°C على الأكثر
تأكل، نحاس	لا تقزح لوني، أسود أو رمادي
دليل البروم	نموذجياً 2
المظهر	سائل صاف
اللون على مقياس Pt-Co	15 على الأكثر
اللون، APHA	10 على الأكثر
لون الغسيل الحمضي	2 على الأكثر
بروبيل بنزين الطبيعي	250 ppm وزناً على الأكثر
المركبات الأليفاتية الخفيفة	غير محسوس
المركبات الفينولية	غير محسوس
هيدروبيروكسيد الكومين	غير محسوس
البيروكسيدات	غير محسوس
المحتوى الكبريتي	غير محسوس (يعتمد على المحتوى الكبريتي للدخل)

#### Distillation

#### التقطير

يجري إرسال الكومين وغيره من نواتج الألكلة في القسم السفلي من عمود التقطير المُحفّز إلى عمود الكومين، حيث يجري تجزئة الكومين في الجزء العلوي. يبيّن الجدول 3.1.4 المواصفات النموذجية للمُنتج. وتُقطر المكونات الأثقل من

الكومين مثل ثنائي وثلاثي البنزينات المؤكّلة، وغيرها من المكونات الثقيلة، في قعر العمود. تُسترجع مركبات كلٍّ من ثنائي وثلاثي إيزو بروبيلين البنزين في الجزء العلوي من عمود PIPB، ليجري بعدئذ تحويلها في مُفاعل ألكلة-تبادلية. يُسحب الراسب المتبقي في هذه الإجراءيّة من قعر عمود PIPB، ويمكن استعماله بصفته أحد المكونات التي تُخلط مع الوقود.

## اقتصاديات السيورة **Process economics**

يُقدّر أنّ قيمة الاستثمار اللازمة لإنشاء مصنع كومين على أساس سيورة التقطير المحفّز هي أقل من نصف تلك اللازمة لإنشاء وحدة مماثلة على أساس حمض، وأقل بمقدار محسوس من تلك اللازمة لغيرها من السيورات المبنية على أساس مضجع زيوليت ثابت. العوامل المُساهمة في خفض الاستثمار اللازم هي بساطة السيورة، وقلة عدد قطع التجهيزات اللازمة، وشروط التشغيل غير الصارمة، والبناء الكامل من الفولاذ الكربوني.

ونظراً إلى الطبيعة غير التأكّلية للسيورة، يجري بناء جميع التجهيزات من الفولاذ الكربوني. ولا حاجة إلى الفولاذ غير القابل للصدأ، أو أيٍّ من السبائك المتميزة، أو بطانات القرמיד أو الزجاج. يجري كامل التشغيل في درجات حرارة منخفضة، وتحت ضغط منخفض، ولا يحتاج أيٍّ من التجهيزات إلى اصطناع خاص. يُشبه مُفاعل الألكلة عموداً محشواً بسيطاً، ويُماتل قطار تقطير المُنتج نظائره في سيورات إنتاج الكومين التجارية الأخرى، إلا أنّ قياساته أصغر. إنّ سيورة إنتاج الكومين بالتقطير المحفّز ليست حساسة للرطوبة، فلا حاجة إلى تجفيف البنزين. ويُغذى خرج المُفاعل مباشرة في عمود التقطير، ولا حاجة إلى أنظمة مُعالجة مثل تعديل الحموضة أو ترشيح المُحفّز.

وبالمقابل، نرى أنّ السيورات على أساس كلوريد الألمنيوم تكون أكثر تعقيداً، وتحتاج إلى سبائك واسعة ومواد غريبة، ويجب أن تمتلك مرافق للتعامل مع كلوريد الألمنيوم، وللتخلّص من المُحفّز المستهلك. وتُعطي السيورات على أساس SPA مردوداً أقلّ، ويجب أن تمتلك مرافق للتعامل مع حمض الفوسفور، ومُحفّز SPA المستهلك، والتخلّص منها.

## استهلاك المواد الأولية والمنفعات

### Raw materials and utility consumption

إنّ فوائد انخفاض متطلبات المواد الأولية (بسبب المردود المرتفع)، والفعاليّة العالية في استعمال الطاقة، وانخفاض كلفة رأس المال، وكذلك انخفاض كلفة الصيانة الناجم عن غياب مشاكل التآكل القاسية، تقود جميعها إلى جعل هذه التقنية أكثر ملائمة بكثير، وذلك مقارنة بالتقنيات البديلة. يُبين الجدولان 4.1.4 و 5.1.4 استهلاك المواد الأولية والمنفعات النموذجيين لكل طن متري من الكومين، بمردود قدره 99.7% وزناً.

#### الجدول 4.1.4: المواد الأولية لكل طن متري من المنتج

353 kg	بروبلين
650 kg	البنزين

#### الجدول 5.1.4 المنفعات لكل طن متري من المنتج

8 kWh	الكهرباء
$0.5 \times 10^6$ kcal	الحرارة (وارد)
1.0 t	البخار (صادر)
$12m^3$	مياه تبريد

### Catalysts

### المُحفّزات

لقد جرى اختبار المحفّزات الزيوليتية الخاصة الملكية، موضوع براءة الاختراع، التي تُستعمل في مُفاعلات الألكلة، والألكلة-التبادلية، والإنهاء على نطاق واسع. تحذف انتقائية المُحفّز بشكل أساسي عملية تكوّن n-بروبيل بنزين، وهذا بدوره يزيل الحاجة إلى العملية المُكلفة المتمثلة في معالجة مركّبات n-بروبيل بنزين عند مصبّ وحدة الفينول، ويضمن فينولاً عالي النوعية. إنّ مُحفّز الألكلة ليس وحيد الانتقائية، (أي أنّه يصنع القليل من ثنائي إيزوبروبيل بنزين)، وهذا يفسح المجال للعمل في دورة إعادة تدوير البنزين بمعدّل منخفض، مما يقلّ من استهلاك الطاقة. أمّا مُحفّز الألكلة-التبادلية فيتمتع بنشاط عالٍ جداً، ويحوّل جميع مركّبات البنزين المتعدّد البروبيل إلى كومين.

إنَّ محفّزَي الأكلّة والأكلّة-التبادلية فائقا للاستقرار. ولقد بيّنت المنشآت التجارية، إضافة إلى طول أزمّة العمل المتواصل، أنّ شروط التشغيل تبقى ثابتة ومستقرّة طوال فترة العمل، من دون تغيير في أنماط الانتقائيّة. تكمن الفائدة من طول أزمّة العمل المتواصل في أنّها تخفض عمليات إيقاف المنشأة لتغيير المحفّز، ولانخفاض الكلفة النسبيّة للمحفّز لكل طن من الكومين المُنتج.

يتقادم المحفّز بسبب توضع الكربون، أو السموم، ويُعاد توليده بالحرق المُراقب لإزالة هذه التوضعات. تتراوح الفترة الزمنيّة بين عمليات إعادة التوليد من عامين إلى ستة أعوام، وهي تلغي الحاجة إلى مُفاعلات بديلة إضافيّة، أو إلى توفّر تجهيزات إعادة توليد إلزاميّة: تعتمد عموماً السيروورة المُفضّلة للتجديد على إزالة المحفّزات، وإعادة توليدها في مرفق خارجي. ويكون للمحفّز المُعاد توليده نشاطٌ وانتقائيّة المحفّز الجديد نفسيهما.

لا تتأثّر المحفّزات بمعظم المواد السامة المقترنة بسيروورات الأكلّة الأخرى، وخصوصاً الماء والكبريت. ولأنّ المحفّزات بإمكانها العمل بوجود الماء، فلا حاجة إلى تجفيف المواد الأوليّة الداخلة، وتجهيزات حذف الماء غير مطلوبة. وأمّا أي ماء موجود في دُخْل البنزين أو البروبيلين فهو إمّا أن يمر عبر فتحة تنفيس الغاز، أو أن يتكاثف ويُحذف عن طريق فتحة المكثّف في سقف نظام مُفاعل الأكلّة.

## Process effluents

## نفايات السيروورة

سنتظهر المكوّنات الخاملة في دُخْل البروبيلين بصفقتها مواد غير قابلة للتكاثف في فتحة سقف نظام مُفاعل الأكلّة. يُوجّه غاز الأكلّة هذا إلى شعلة، أو إلى حرقٍ مُتقد. إنّ أنظمة أسقف الأعمدة مصمّمة بهدف جعل الضياع في الهيدروكربونات أصغرياً عن طريق وحدات تحكّم بالضغط ثنائيّة المدى مع النتروجين. وعموماً توجّه فتحات التنفيس إلى شعلة.

تكوّن السيروورة تياراً صغيراً من مياه الصرف الصحي، وهو أساساً ناجم عن الماء المنحل في البنزين الداخل، وذلك على الرغم من أنّ جزءاً كبيراً من هذا

الماء يخرج من فتحة تنفيس الغاز. يُزال أي ماء متكاثف بصفته طوراً منفصلاً من فتحة سقف مفاعل الألكلة. ويُعالج هذا الماء المتكاثف بسهولة ضمن مرافق المنشأة. إنَّ المحفّز الزيوليتي حاملٌ بيئياً. وعند الانتهاء من استعماله يمكن التخلّص منه في مكبّ نفايات عادي.

## Summary of process features

## ملخص ميزات التقنية

- لا يزيد مجمل ما ينتج من السيرورات من مكونات ثقيلة، على 0.3kg لكل 100kg من الكومين، وهذا يوافق مردوداً قدره 99.7%.
- يمكن إنتاج كومين بنوعيّة استثنائية (نقاء يفوق 99.95%)، ودليل بروم فائق الانخفاض) من دون تيّارات جرّ أو معالجة بالصلصال. وهذا نتيجة مباشرة من الانتقائيّة العالية لعملية التقطير المحفّز.
- يمكن رمي المحفّز الزيوليتي بأمان في مكبّ النفايات. وهذا ما يحلّ مشاكل التآكل والتخلّص من النفايات الحمضية التي كانت تعترض المحفّزات السابقة. كما إنَّ التشغيل في ضغط منخفض يجعل الانبعاثات الهاربة أصغرية، ويخفض الخطورة المحتملة لأيّ عمليات تصريف طارئة.
- تُستعاد تقريباً، كل الحرارة الداخلة إلى السيرورة، بما في ذلك الحرارة المنتشرة من التفاعل، على هيئة بخار مفيد للتصدير.
- تُبنى جميع التجهيزات من الفولاذ الكربوني المعتدل، ولا حاجة إلى تصنيع خاص، مما يؤدي إلى خفض كلفة رأس المال.
- يمكن استيعاب دخل من البروبيلين الممدّد (يحتوي حتّى 90% مولياً من البروبان وغيره من الغازات الخاملة) فقط بإجراء تعديلات طفيفة.
- يمكن التحكم بسهولة بدرجة حرارة التفاعل عن طريق ضبط ضغط سقف عمود مفاعل الألكلة. والوحدة مستقرّة بطبيعتها وتتقبل أي اضطراب. تُزال حرارة التفاعل بتبخير البنزين، وعليه فإنّ الخطر من وقوع تفاعل شارد غير قائم عملياً.
- يمكن مُكاملة سيرورة الكومين بسهولة ضمن منشأة إنتاج فينول لتحسين المنتجات واستهلاك الطاقة.

## الفصل 2.4

### اصطناع الكومين بسيرورة UOP Q-MAX™

#### UOP Q-MAX™ Process

غاري آ. بيترسون و روبرت ج. شميدت

شركة UOP LLC

دي بلن، إيلينوي

#### Introduction

#### مقدمة

تحوّل سيرورة Q-Max™ البنزين والبروبيلين إلى كومين ذي نوعيّة عالية باستعمال محفّز زيوليتي قابل لإعادة التوليد. تُعتبر سيرورة Q-Max تحسیناً جوهرياً على تقنيات الكومين الأقدم، وهي تتميز بمردودها المرتفع إلى حدّ استثنائي، والنوعية الممتازة للمنتج، وانخفاض تكاليف الاستثمار والتشغيل، واختزال النفايات الصلبة، وخلو بيئة العمل من التآكل.

يُصطنع الكومين تجارياً عبر ألكلة البنزين بالبروبيلين فوق مُحفّز حمضي. وعلى مرّ السنين اقترح العديد من المُحفّزات المختلفة لتفاعل الألكلة هذا، بما يشمل ثلاثي فلوريد البورون، وفلوريد الهيدروجين، وكلوريد الألمنيوم، وحمض الفوسفور. في منتصف الثلاثينيات من القرن الماضي، أدخلت شركة UOP سيرورة UOP للتكاثف المُحفّز، التي تستعمل حمض الفوسفور الصلب SPA بصفته مُحفّزاً، لتحضير أوليغوميرات بدءاً من النواتج الجانبية الأوليفينية من عملية



التحطيم الحراري للبترول، وتحويلها إلى بارافينات أثقل يمكن مزجها مع الغازولين. ولقد اعتمدت هذه السيرورة أثناء الحرب العالمية الثانية، لإنتاج الكومين من البنزين والبروبيلين بهدف صنع مركبة عالية الأوكتان تُمزج مع الوقود في حالة غازولين الطيران العسكري. واليوم، لم يعد الكومين يستعمل وقوداً، بل ازدادت أهميته بعد أن أصبح مادة أولية تُستعمل في اصطناع الفينول.

ومع أن SPA هو محفّز عالي الكفاءة واقتصادي في اصطناع الكومين، إلا أنه يمتلك قيدين مهمين :

1. مردود الكومين محدود بحوالى 95%، بسبب تكوّن أوليغوميرات من البروبيلين، وكذلك نواتج جانبية ألكيلية ثقيلة.
2. عدم إمكانية إعادة توليد المحفّز، ووجوب رميه عند انتهاء كل دورة تحفيز.

في السنوات الأخيرة، وقع المنتجون تحت ضغط متزايد بهدف تحسين نوعية الكومين المنتج، مما ينعكس تحسناً في نوعية الفينول، (وكذلك الأسيتون، والألفا ميثيل ستايرين، اللذين يجري إنتاجهما إلى جانب الفينول). فقبل خمسة وعشرين عاماً كان معظم الفينول يُستعمل في إنتاج الراتنجات الفينولية، وكان الأسيتون يُستعمل أساساً بصفته مذيباً. أمّا اليوم، فصار الفينول والأسيتون يستعملان على نحو متزايد في إنتاج البوليميرات، مثل البولي كربونات والنايلون. ومع مرور السنين، استطاعت التحسينات التي أُدخلت على إجرائية SPA أن تُجاري الطلب على تحسين نوعية الكومين المنتج، ولكن بقي المنتجون يسعون إلى إيجاد سيرورة إنتاج كومين، قادرة على إعطاء نوعية أفضل، ومردود أعلى.

ولأنّ مركبات الزيوليت معروفة بأدائها انتقائياً العديد من التفاعلات المحفّزة حمضياً، بدأت شركة UOP البحث عن محفّز جديد للكومين قادر على تجاوز القيود التي يخضع لها حمض الفوسفور الصلب SPA. كان هدف شركة UOP تطوير محفّز قابل لإعادة التوليد يمكنه زيادة مردود الكومين، وخفض كلفة الإنتاج. لقد جرى استعراض ما يزيد على مئة مادة محفّزة، بما يشمل الموردينيت Mordenites،

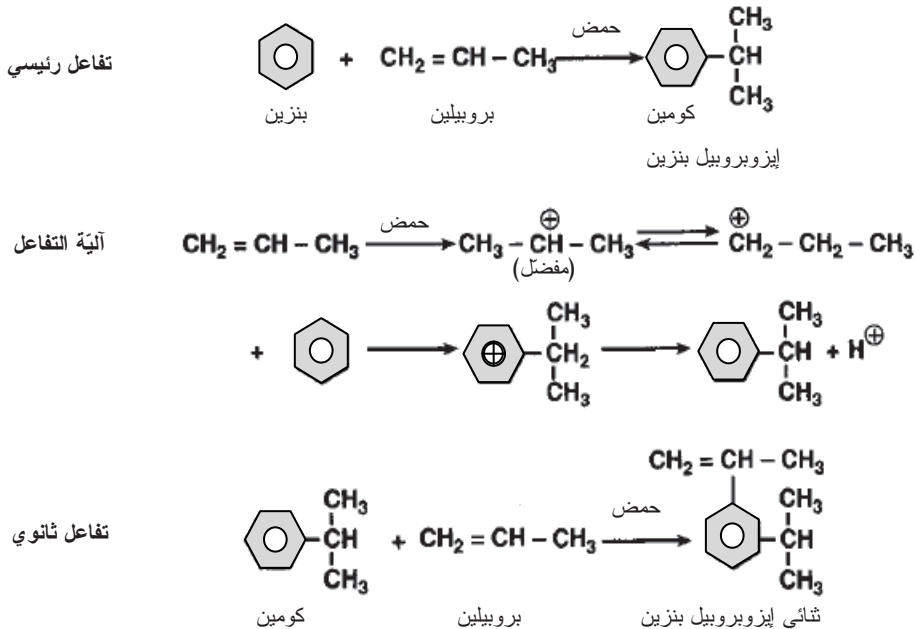
ومركبات الـ MFI، والزوليتات من النوع Y، والسليكا-ألومينا غير المتبلّرة، و $\beta$ -زيوليت. وجرى تعديل المركبات الواعدة منها لتحسين انتقائيتها، ثم جرى إخضاعها لاختبارات أكثر دقة. ومع حلول عام 1992 كانت شركة UOP قد انتقت أكثر هذه المحفّزات الواعدة على أساس الـ $\beta$ -زيوليت لإنتاج الكومين، ثم بدأت بعد ذلك في أمثلة تصميم السيرورة حول هذا المحفّز الجديد. وتمثّلت نتيجة هذا الجهد في سيرورة Q-Max ونظام التحفيز QZ-2000. وحديثاً أدخلت شركة UOP نظام التحفيز QZ-2001 بصفته محفّز ألكلة، مؤسس كذلك على الـ $\beta$ -زيوليت، ويقدم استقراراً محسناً، ويعمل عند نسبة منخفضة جداً للبنزين/البروبيلين.

## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

إنّ اصطناع الكومين من البنزين والبروبيلين هو تفاعل ألكلة من نمط فريدل-كرافتس Friedel-Crafts، التي يمكن أن تتحقّق بواسطة العديد من المحفّزات الحمضية المختلفة. يبيّن الشكل 1.2.4 كيمياء الألكلة الأساسية، وآلية التفاعل. يُكوّن الأوليفين شاردة كربونيوم وسيطة، تُهاجم حلقة البنزين في عملية استبدال مُحب للإلكترونات. وتجري الإضافة إلى رابطة الأوليفين المضاعفة عند ذرّة كربون البروبيلين الوسطى، بما يتوافق مع قاعدة ماركوفنيكوف Markovnikov. تؤدي إضافة زمرة الإيزوبروبيل إلى حلقة البنزين إلى تنشيط الحلقة تنشيطاً ضعيفاً نحو عملية ألكلة ثانية، فيتكوّن ثنائي إيزوبروبيل بنزين (DIPB) إضافة إلى نواتج ألكلية جانبية أثقل.

يعمل المحفّز QZ-2001 كحمض قوي. في حالة QZ-2001 تعمل مواقع السطح النشطة من بنية سيليك-ألومينا على منح بروتون إلى الأوليفين المُمتز. ولأنّ المحفّز QZ-2001 هو حمض قوي، يمكن استعماله تحت درجات حرارة منخفضة جداً. يؤدي انخفاض درجة حرارة التفاعل إلى خفض معدّل تفاعلات تكوين أوليغوميرات الأوليفين المنافسة، وهذا ما يؤدي إلى تحقيق انتقائية أعلى للكومين، وإلى خفض إنتاج النواتج الجانبية الثقيلة.

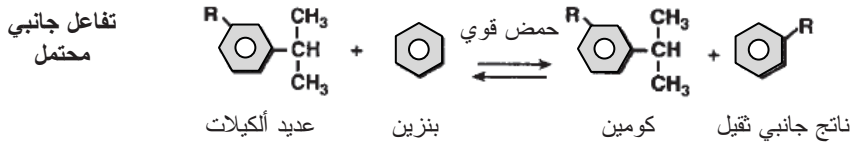
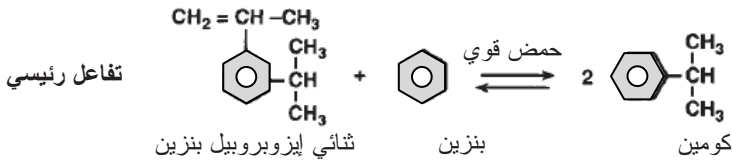


الشكل 1.2.4: كيمياء الأكلّة.

### تفاعل الأكلّة-التبادلية لثنائي إيزوبروبيل البنزين

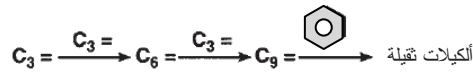
#### Transalkylation of DIPB

تفاعل الأكلّة-التبادلية هو الانتقال المُحفّز حمضياً لزمرة إيزوبروبيل واحدة من DIPB إلى جزيئة بنزين لتتكوّن جزيئتان من الكومين (الشكل 2.2.4). يُنصح بالمحفّز QZ-2000 في تفاعل الأكلّة-التبادلية، وذلك بسبب فعاليته العالية تجاه الأكلّة-التبادلية. تُصمّم سيرورة Q-MAX مع قسم مُفاعل أكلّة، يُنتج حوالي 85% إلى 95% من الكومين وزناً، وحوالي 5% إلى 15% من DIPB وزناً. وبعد استحصال الكومين بالتجزئة، يُفاعل DIPB مع البنزين المدوّر في شروط مثالية لتفاعل الأكلّة-التبادلية لإنتاج المزيد من الكومين. وعندما تعمل مُفاعلات الأكلّة والأكلّة-التبادلية معاً لتحقيق استفادة كاملة من نظام التحفيز QZ-2000/QZ-2001 يرتفع مردود الكومين إلى حوالي 99.7% وزناً.

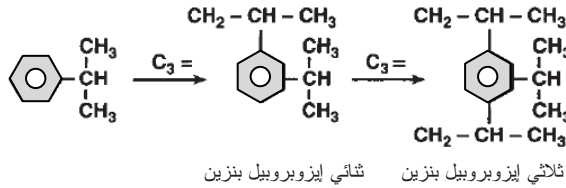


الشكل 2.2.4: كيمياء الألكلة-التبادلية.

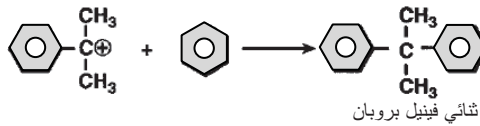
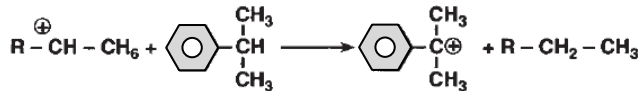
تكوّن أوليغوميرات الأوليفين



الألكلة المتعددة



انتقال الهيدريد



الشكل 3.2.4: تفاعلات الألكلة الجانبية الممكنة.

## Side reactions

## التفاعلات الجانبية

إضافة إلى التفاعل الرئيسي للألكلة البنزين بالبروبيلين، تُعزّز جميع المُحفّزات الحمضية إلى درجة ما التفاعلات الجانبية غير المرغوبة التالية (الشكل 3.2.4):

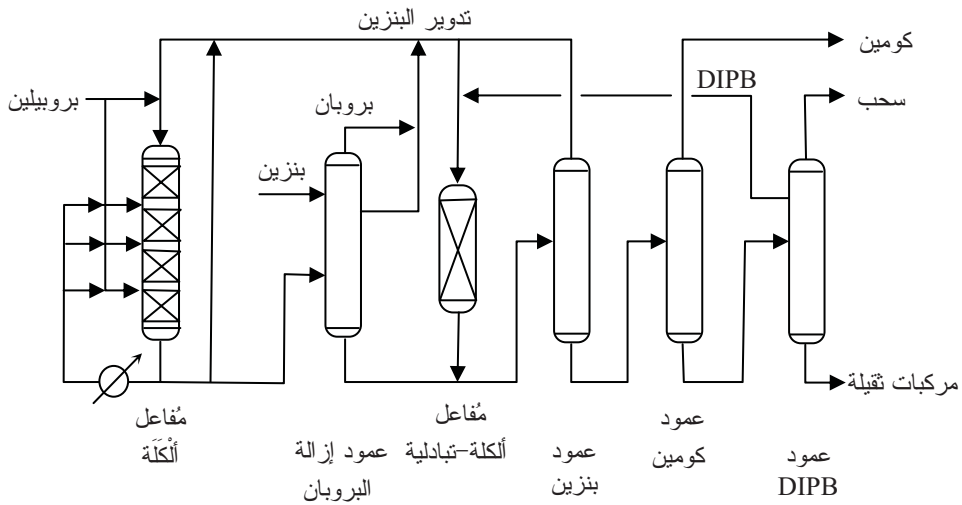
- تكون أوليغوميرات من الأوليفينات. إنّ نموذج الأكلة المحفزة حمضياً يقوم على انتشار الأوليفين نحو موقع نشط مُشبع بالبنزين متبوع بامتزاز وتفاعل. أحد التفاعلات الجانبية الممكنة هو اجتماع شاردة الكربونيوم البروبيلية مع البروبيلين لتكوّن أوليفيناً من النمط  $C_6$  أو أبعد من ذلك، لتكوّن أوليفينات من الأنماط  $C_9$  أو  $C_{12}$  أو أثقل من ذلك.
  - أكلة البنزين بأوليفينات ثقيلة. ما إنّ تتكوّن الأوليفينات الثقيلة من خلال الأوليغوميرات، حتى يصبح بإمكانها التفاعل مع البنزين لتعطي هكسيل البنزين وغيره من النواتج الثانوية من البنزين الخاضع لأكلة بالكيلات أثقل.
  - الأكلة المتعددة. تؤدي إضافة زمرة إيزوبروبيل إلى حلقة البنزين لإنتاج الكومين إلى تنشيط الحلقة ودفعها إلى إجراء استبدال آخر، وبشكل أساسي في الموقعين ميتا *meta* وبارا *para*، وذلك لتكوّن DIPB والكيلات أثقل.
  - تفاعلات انتقال الهيدريد. يمكن لانتقال ذرة هيدروجين إلى أوليفين ما عبر الكربون الثالثي على الكومين أن يؤدي إلى تكوين شاردة كوميل كربونيوم يمكنها أن تتفاعل مع جزيئة بنزين ثانية لتكوّن ثنائي فينيل بروبان.
- في سيرورة Q-Max، تعمل آلية تفاعل المُحفز QZ-2000 وشروط تشغيل الوحدة معاً لجعل أثر هذه التفاعلات الجانبية أصغرياً. والنتيجة هي مردود عالٍ من الكومين إلى درجة استثنائية.

## وصف تدفق السيرورة Description of the process flow

يبين الشكل 4.2.4 وصفاً تمثيلاً لمخطط تدفق سيرورة Q-Max. نموذجياً، يجري تقسيم مُفاعل الأكلة إلى أربعة مضاجع مُحفّز في هيكل مُفاعل واحد. يوجّه البنزين الجديد عبر القسم الوسطي العلوي لعمود إزالة البروبان، لحذف فائض الماء، ثم يُرسل إلى مُفاعل الأكلة عبر فتحة جانبية. يُدخّل البنزين المدور إلى كلٍ من مفاعلات الأكلة والأكلة-التبادلية عن طريق سقف عمود البنزين. يُشحن مزيج البنزين الجديد والمدور مع الدفق النازل عبر مُفاعل الأكلة. وتوزّع تغذية البروبيلين بين مضاجع المُحفّزات الأربعة. ويُستعمل فائض من البنزين لمنع الأكلة

المتعدّدة، وللمساعدة في الإقلال من تكوّن أوليغوميرات الأوليفينات. ولأنّ التفاعل ناشر للحرارة، يجري التحكم بارتفاع درجة حرارة المُفاعل عن طريق إعادة تدوير جزء من خَرَج المفاعل إلى مدخله، الذي يعمل بالوعة حراريّة. إضافة إلى ذلك، تُرجع درجة حرارة كلِّ من التيارات النازلة إلى درجة حرارة مدخل المضجّع الأول عن طريق حقن جزء من الخَرَج المبرّد للمُفاعل بين المضاجع.

يُرسل خَرَج مُفاعل الأكلّة إلى عمود إزالة البروبان، الذي يُزيل أي بروبان أو ماء يمكن أن يكون قد دخل مع التغذية بالبروبيلين. وترسل محتويات قاع عمود إزالة البروبان إلى عمود البنزين، حيث يُجمع فائض البنزين من سقف العمود ويُعاد تدويره. وترسل محتويات قاع عمود البنزين إلى عمود الكومين، حيث يُجمع الكومين المنتج من سقف العمود. أمّا محتويات قاع عمود الكومين، التي هي في معظمها من ثنائي إيزوبروبيل البنزين فهي تُرسل إلى عمود DIPB. يُغادر تيار الـ DIPB العمود من فتحة جانبية ويدور إلى مُفاعل الأكلّة-التبادلية. وفي مُفاعل الأكلّة-التبادلية يُحوّل الـ DIPB والبنزين إلى كومين إضافي، ويُرسل بعدها الدفق من مُفاعل الأكلّة-التبادلية إلى عمود البنزين.



الشكل 4.2.4: مخطط تدفق السيروورة.

إنّ نظام التحفيز QZ-2001/QZ-2000 المستعمل في مُفاعلي الألكلة والألكلة-التبادلية قابل لإعادة التوليد. في نهاية كلِّ دورة، يُعاد نموذجياً توليد المُحفِّز خارج الموقع بواسطة حرق بسيط للكربون يؤدِّيه مُقاوِل إعادة توليد معتمد. ومع ذلك، يمكن أيضاً تصميم الوحدة بحيث يكون بالإمكان إعادة توليد المُحفِّز في الموقع. تُتيح شروط التشغيل غير القاسية، والسيرورة ذات البيئة الخالية من التآكل استعمال منشآت من الفولاذ الكربوني، وتجهيزات تقليديّة.

## اعتبارات متعلّقة بالتغذية Feedstock Considerations

### أثر ملوِّثات التغذية في نقاء الكومين

#### Impact of feedstock contaminants on cumene purity

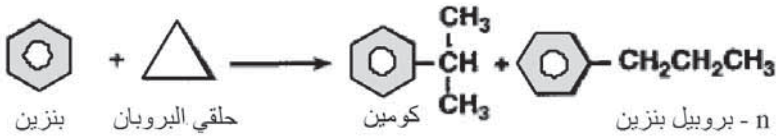
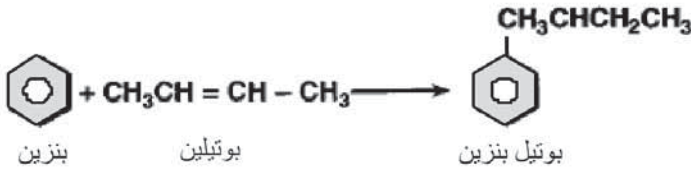
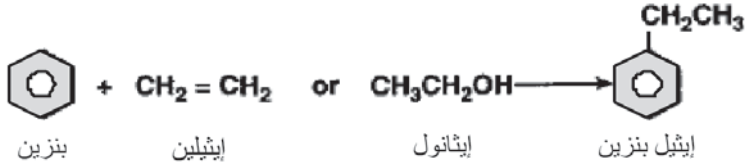
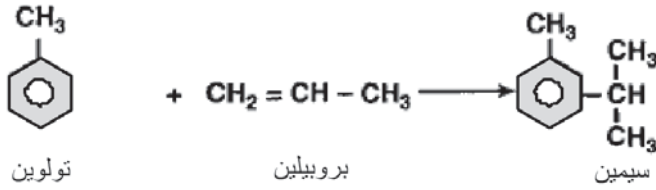
إن أثر التفاعلات الجانبيّة غير المرغوبة في سيرورة Q-Max أصغري، والشوائب في منتج الكومين محكومة أساساً بأثار الملوِّثات في المواد الداخلة. ويمكن لمحفِّز QZ-2001 بسبب النشاط العالي في تفاعل الألكلة، أن يعمل عند درجات حرارة منخفضة جداً، وهذا ما يخفض بشكل كبير معدّل تفاعلات تكوّن أوليغوميرات الأوليفين، ويُقلّل من تكوّن النواتج الجانبيّة الثقيلة. وعليه، في سيرورة Q-Max، تنتج شوائب مُنتج الكومين أساساً من الشوائب الداخلة مع المواد الأوليّة. يسرد الجدول 1.2.4 شوائب الكومين الشائعة، التي يهتم بها منتج الفينول، ويُبيّن الشكل 5.2.4 بيانياً تفاعلات بعض ملوِّثات المواد الأوليّة الداخلة التي تُنتج شوائب.

#### الجدول 1.2.4: شوائب الكومين الشائعة

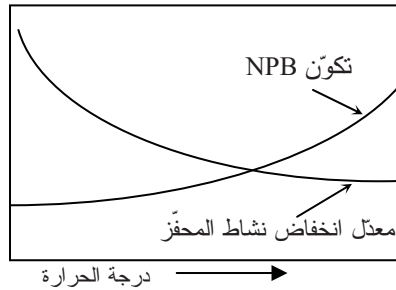
الملوِّث	تأثير وجوده في تيار وحدة الفينول
لاعطريات	تكوين أحماض ونواتج جانبية أخرى في وحدة الفينول، انخفاض المردود
إيثيل بنزين	تكوين ألدهيد الخل، ملوِّث أسيتوني
n-بروبيل بنزين	تكوين بروبين ألدهيد، ملوِّث أسيتوني
مركبات بوتيل بنزين	مقاومة الأكسدة، ملوِّث $\alpha$ -ميثيل ستايريني
مركبات سيمين	تكوين مركبات كريسول، ملوِّثات فينولية
بولي ألكيلات	تكوين ألكيل فينولات، انخفاض المردود

- السيمين والإيثيل بنزين. يتكوّن السيمين Cymene بألكلة التولوين مع البروبيلين. يمكن للتولوين أن يكون موجوداً بصفته شائبة في تغذية البنزين، أو يمكنه أن يتكوّن في مُفاعل الألكلة من الميثانول والبنزين. ويتكوّن الإيثيل بنزين أساساً من شوائب الإثيلين في تغذية البروبيلين. إضافة إلى ذلك، وكما في حالة السيمين، يمكن أن يتكوّن الإيثيل بنزين أيضاً من الإيثانول. تضاف أحياناً كميات ضئيلة من الميثانول والإيثانول لمركبات C<sub>3</sub> في الأنابيب للوقاية من التجمد المائي. ومع أنّ محفّز Q-Max متسامح مع هذه الكحولات، إلاّ أن إزالتها من التغذية بالغسيل بالماء أمرٌ مرغوب لتحقيق أخفض المستويات الممكنة من الإيثيل بنزين والسيمين في مُنتج الكومين.
- البوتيل بنزين. مع أنّ البوتيل بنزين ينتج أساساً من آثار البوتيلين الموجودة في تغذية البروبيلين، إلاّ أنّه يمكن أن يتكوّن أيضاً عبر تكوّن أوليغوميرات الأوليفينات. ومع ذلك فإنّ درجة الحرارة المنخفضة جداً للتفاعل في سيرورة Q-Max تؤدي إلى تخفيف تكوّن الأوليغوميرات، مما يؤدي إلى جعل تكوّن البوتيل بنزين أصغرياً.
- الـ n-بروبيل بنزين. ينتج مركّب n-بروبيل بنزين (NPB) من وجود آثار من حلقي البروبان في تغذية البروبيلين. كيميائياً، يسلك حلقي البروبان سلوكاً مشابهاً لأوليفين : فهو يتفاعل مع البنزين ليكون إما كومين أو NPB. يقلّ الميل نحو تكوين NPB بدلاً من الكومين مع انخفاض درجة حرارة التفاعل. ولكن، مع الأسف، يزداد معدّل انخفاض نشاط المحفّز مع انخفاض درجة حرارة التفاعل (الشكل 6.2.4) بسبب الاستقرار الاستثنائي لنظام التحفيز QZ-2001/QZ-2000، يمكن لوحدة Q-Max العمل لدورات طويلة مع المحافظة على مستوى مقبول من NPB في الكومين المُنتج. فمثلاً، باستعمال تغذية نموذجية من بروبيلين بعلامة FCC تحتوي على كميات طبيعية من حلقي البروبان، يمكن لسيرورة Q-Max أن تُنتج كومين يحتوي على أقلّ من 250 ppm من NPB وزناً، مع المحافظة على طول دورة تحفيز مقبولة.





الشكل 5.2.4: تفاعلات شوائب تغذية الدخل.



الشكل 6.2.4: تأثير درجة حرارة المُفاعل.

أثر سموم المُحفز على أدائه

### Impact of catalyst poisons on catalyst performance

نجد في الجدول 2.2.4 قائمة بسموم مُحفز Q-Max المحتملة. جميع هذه المركبات معروفة بكونها تُحيد المواقع الحمضية في الزيوليت. يمكن للممارسات

الجيدة في معالجة التغذية الداخلة، أو تقنيات حماية المضاجع المثبتة أن تُعالج بسهولة هذه السموم المحتملة.

#### الجدول 2.2.4: التعامل مع سموم المحفّز المحتملة

الإزالة	المصدر	السم
حماية المضجع	آثار في تغذية الدخل	النتروجين الأساسي
الغسل بالماء أو حماية المضجع	شوائب شائعة في البروبيلين FCC	النشادر
حماية المضجع	شوائب شائعة في البروبيلين FCC	الأرساين $AsH_3$

يمكن للماء في بيئة الأكلّة أن يسلك سلوك أساس برونشتد Brønsted، يُحيّد بعض المواقع الحمضية الأقوى في الزيوليت. ولكن، بسبب النشاط العالي الموجود بشكل طبيعي في مُحفّز Q-Max، ليس للماء أثر مُقرّر عند مستويات الرطوبة النموذجية في التغذية الداخلة، وتحت شروط الأكلّة والأكلّة-التبادلية الطبيعية. يمكن لمُحفّز Q-Max أن يُعالج تغذية داخلة في شروط الإشباع المائي الطبيعية، نموذجياً : حوالي 500 إلى 1000 ppm، من دون أي نقصان في استقرار المُحفّز أو نشاطه.

لا يؤثر الكبريت في استقرار مُحفّز Q-Max أو نشاطه، عند المستويات التي يكون فيها موجوداً بشكل طبيعي في التغذية الداخلة من البروبيلين والبنزين المجهّزة لإنتاج الكومين. ولكن يمكن لآثار الكبريت في الكومين المُنتج أن تكون مصدر قلق عند استعماله في اصطناع بعض المونوميرات (مثل هدرجة الفينول لأجل الكابرولاكتام). في وحدة Q-Max، يجري تحويل مُعظم مركّبات الكبريت المقترنة بالبروبيلين (مركّبات الميركابتان) وتلك المقترنة بالبنزين (مركّبات الثيوفين) إلى منتجات تقع خارج مجال غليان الكومين. إنّ الكبريت في مستوياته الطبيعية الموجود في التغذية الداخلة لإنتاج الكومين من البروبيلين أو البنزين يعطي عادة منتج كومين يقع محتواه من الكبريت ضمن المواصفات المطلوبة (مثلاً أقل من 1ppm وزناً).

لقد أثبت التشغيل الناجح باستعمال تنوّع واسع من تغذيات البروبيلين ذات المصادر المختلفة مرونة سيرورة Q-Max. يمكن استعمال النوعية الكيميائية،

ونوعية FCC، والنوعية البوليميرية من تغذيات البروبيلين لاصطناع نوعية عالية من منتج الكومين.

## Process performance

## أداء السيرورة

تستعمل سيرورة Q-Max المواد الأولية استعمالاً عالياً، وتعطي مردوداً كلياً لمُنتج الكومين يزيد على 99.7% وزناً، وذلك انطلاقاً من تغذية داخلية نموذجية من البروبيلين والبنزين. أما الكمية المتبقية من 0.3% أو أقل فتكون على هيئة ناتج جانبي عطري ثقيل.

إنّ نوعية مُنتج الكومين المُلخّصة في الجدول 3.2.4 تمثيلية لخرج وحدة Q-Max تُعالج تغذية داخلية من نوعية عالية متوفرة تجارياً. تتأثر نوعية مُنتج الكومين من أي وحدة Q-Max تأثيراً كبيراً بالملوثات الموجودة في التغذية الداخلة.

أما البروبان الداخل إلى الوحدة مع التغذية بالبروبيلين فهو لا يتفاعل ضمن السيرورة، ويُفصل في قسم التجزئة بصفته مُنتج بروبان.

### الجدول 3.2.4: نوعية ممثلة عن كومين مُنتج

أعلى من 99.97% وزناً	النقاء
أقل من 10	دليل البروم
أقل من 0.1ppm وزناً	الكبريت
	الشوائب النوعية :
أقل من 30 ppm وزناً	إيثيل بنزين
أقل من 250 ppm وزناً	n-بروبيل بنزين
أقل من 20 ppm وزناً	بوتيل بنزين
أقل من 5 ppm وزناً	سيمين
أقل من 10 ppm وزناً	ثنائي إيزوبروبيل بنزين
أقل من 20 ppm وزناً	مُجمّل اللاعطريات

## دراسة حالة

## Case study

يبين الجدول 4.2.4 تلخيصاً للكلفة الاستثمارية ولاستهلاك المنتفعات لوحدة Q-Max جديدة تُنتج 200,000 MTA من الكومين انطلاقاً من البنزين ومن البروبيلين ذي النوعية الكيميائية. تفترض كلفة إنشاء وحدة Q-Max أن البناء يجري في موقع ساحلي في الولايات المتحدة في عام 2002. تشمل التقديرات على الهندسة الأساسية، وشراء وتركيب التجهيزات في الموقع، والشحن الابتدائي بمحفز QZ-2000.

### الجدول 4.2.4: كلفة الاستثمار والتشغيل لوحدة Q-Max لإنتاج 200,000 MTA

متطلبات التغذية الداخلة :	
132,300 MTA	البنزين المُستخلص (99,8% وزناً)
74,240 MTA	البروبيلين نوع كيميائي (95% وزناً)
	استهلاك المنتفعات لكل MT من الكومين المنتج:
12.3 kWh	طاقة كهربائية
0.81 MT	بخار ضغط عال
0.20 MT	بخار ضغط متوسط
-0.31 MT	بخار ضغط منخفض دائن
3.1 m <sup>3</sup>	ماء تبريد
14.2 مليون دولار	كلفة الإنشاء المقدرة

## الخبرة التجارية

## Commercial experience

بدأت أول وحدة Q-Max العمل عام 1996. ومنذ ذلك الحين أجازت شركة UOP ما مجموعه عشر وحدات Q-Max حول العالم، تبلغ قدرتها الإنتاجية مجتمعة حوالي 2.6 مليون MTA من الكومين. سبع من وحدات Q-Max قيد الإنشاء، وثلاث في مراحل متنوعة من التصميم أو البناء. تتراوح القدرات الإنتاجية بين 37,000 و 700,000 MTA من الكومين. تعمل العديد من هذه الوحدات منذ ما يزيد على سبع سنوات من دون الحاجة إلى إجراء إعادة توليد واحدة للمحفز.

## Bibliography

## المراجع

1. Jeanneret, J. J., D. Greer, P. Ho, J. McGeehee, and H. Shakir. "The Q-Max Process: Setting the Pace for Cumene Production," paper presented at: De Witt Petrochemical Review Conference, Houston, March 1997.
2. Schmidt, R. J., A. S. Zarchy, and G. A. Peterson: "New Developments in Cumene and Ethylbenzene Alkylation," AIChE Spring Meeting, New Orleans, March 2002.

الجزء الخامس

**إيثيل البنزين**

**Ethylbenzene**



## الفصل 1.5

### سيرورة EBONE في الطور السائل من

### LUMMUS/UOP وسيرورة CDTECH EB®

### Lummus/UOP Liquid-Phase EBOne Process and CDTech EB® Process

ستيفان بول وساتجيف رام

شركة آ.ب.ب لومس غلوبال

بلومفيلد، نيوجرسي

#### Introduction

#### مقدمة

يُستعمل إيثيل البنزين (EB) بشكل حصري تقريباً على أنه وسيط في إنتاج مونومير الستايرين (SM). يجري تحضيره بألكلة البنزين بالإيثيلين في الطور السائل أو الطور البخاري. بدأ الإنتاج التجاري في الثلاثينيات من القرن العشرين، ونما حتى تجاوز 23 مليون طن متري في العام (MTA). حتى عام 1980 كان معظم EB مصنعاً بمحفز من كلوريد الألمنيوم باستعمال آلية تفاعل فريدل-كرافتس Friedel-Crafts. استخدمت القليل من وحدات إنتاج EB محفزاً مختلفاً لفريدل-كرافتس هو ثلاثي فلوريد البورون. كذلك جرت استعادة كميات صغيرة من EB على أنه مركب ثانوي من تيارات كزيلين مختلطة، وذلك وفق سيرورة التقطير الشديد الطاقة. في عام 1980 بدأت بالإنتاج أول منشأة تجارية تستعمل محفزاً زيوليتياً. إن سهولة العمل في السيورورات المعتمدة على الزيوليت



وغياب الصيانة ومشاكل البيئة المرتبطة بمحفزات فريدل-كرافتس، سمحت لمحفزات الزيوليت أن تزيح كليا المحفزات القديمة في كل منشآت الإنتاج الحديثة. اعتمدت أول سيرورة زيوليتية على مفاعل في الطور البخاري وعند درجة حرارة فوق  $400^{\circ}\text{C}$ . في هذا المجال من درجات الحرارة، تولّد تفاعلات مثل التماكب (إيزوميرية)/تحطيم وتفاعلات الإيزوميرية وانتقال الهيدروجين عدداً من المنتجات الثانوية التي تلوث منتج EB. بُذلت جهود لتخفيض تكوّن نواتج ثانوية عبر تغيير شروط التفاعل، ولكنّ هذا لم يتحقق إلى أن جاءت سيرورات الطور السائل والطور المختلط التي تعمل عند درجات حرارة أخفض من  $270^{\circ}\text{C}$ ، بحيث أمكن فعلياً لسيرورات تحفيز الزيوليت أن تنتج إيثيل بنزين عالي النقاوة. وكانت أول منشأة EB عالي النقاوة تعتمد على الزيوليت، طُوّرت من قبل UOP و ABB Lummus Global، قد بدأت عام 1990.

تُناقش في هذا الفصل تقنيتان تعتمدان على الزيوليت لإنتاج EB: EBOne و  $\text{CDTECH EB}^{\circledR}$ . إنّ تقانة EBOne هي تطوير مشترك من قبل ABB Lummus Global و UOP، في حين أنّ سيرورة CDTECH EB قد طُوّرت من قبل ABB Lummus Global و Chemical Research & Licensing (CR&L)، وتعتمد على تقنية تقطير محفّز وتجمع بين التفاعل المحفّز والتقطير في عملية واحدة.

تستخدم سيرورة الطور السائل Lummus/UOP EBOne محفّزاً قوياً، عالي الانتقائية، وقد أثبت زمن عمل من دون توقّف تجاوز الست سنوات. تتصف هذه السيرورة بميزات كبيرة تخصّ رأس المال وتكاليف الإنتاج إذا ما قورنت بالسيرورات القديمة في الطور البخاري التي تعتمد على الزيوليت وكلوريد الألمنيوم، وكذلك تلك التي تعتمد على الطور السائل.

تستعمل سيرورة CDTECH EB محفّز زيوليت محزوم خصيصاً في بالات. يجري تثبيت بالات المحفّز في مفاعل ألكلة بطريقة مشابهة للتعبئة المرتبة structured packing، ممكناً بذلك لتفاعل الألكلة ولتقطير المواد المتفاعلة والنواتج أن يحدثا بأن واحد. يعمل مفاعل الألكلة في الطور الخليط سائل - بخار، ما يجعل

منه نظيراً طبيعياً للمواد الأولية من الإيثيلين الممدد. إنّ مصدر الإيثيلين الممدد يمكن أن يكون الغازات الخارجة من التحطيم التحفيزي المائي (FCC) أو المحطّات البخارية مع تراكيز للإيثيلين في المجال 10 إلى 85 بالمئة مولياً.

تمتاز كلا السيوريتين بمردود عالٍ، وبمنتج ذي نقاوة ممتازة مع محتوى منخفض من الكزولين، واستهلاك منخفض للطاقة، وزمن عمل طويل من دون توقّف للمحفّز ما ينفي الحاجة إلى مفاعلات احتياطية وتجهيزات إعادة توليد التي تلزم في سيورورة الزيوليت في الطور البخاري. إضافة إلى كونها مناسبة للمنشآت الحديثة، فإنّ سيوروتي EBOne و CDTECH EB قابلتان للتكيف مع التجديد في منشآت تعتمد على سيورورات كلوريد الألمنيوم وزيوليت المضجع الثابت في الطور البخاري مع استثمار جديد في حده الأدنى، وإمكانية رفع الطاقة الإنتاجية.

## Process perspective

## نظرة عامة على السيورورة

لقد سوّقت نقانة Lummus/UOP EBOne للمرة الأولى عام 1990 في شركة مونومير الستايرين اليابانية Nippon Styrene Monomer Company (NSMC)، اليابان. لقد أظهر العمل التجاري متانة محفزات الزيوليت كيميائياً وميكانيكياً. فقد مرّت المحفزات بإعادة التوليد من دون انخفاض في المقاومة الميكانيكية أو في أداء السيورورة.

### الجدول 1.1.5: تراخيص لمنشآت زيوليتة ثابتة المضجع

الوضع	MTA	المكان	الزبون
هندسة	360,000	اليابان	Kasei Asahi (مجددة)
هندسة	530,000	الصين	BP-SPC (SECCO)
بناء	360,000	اليابان	Kasei Asahi
عاملة	360,000	تشيكيا	Kaucuk
عاملة	160,000	الصين	Jilin (مجددة)
هندسة	640,000	الصين	Shell/CNOOC
عاملة	سري	ألمانيا	Dow
عاملة	380,000	إسبانيا	Repsol
عاملة	212,000	أندونيسيا	P.T. SMI

عاملة	530,000	السعودية	SADAF
بالانتظار	530,000	أندونيسيا	PT TPPI
عاملة	106,000	الصين	Jilin
عاملة	726,000	هولندا	Lyondell (ARCO)
بالانتظار	749,000	الولايات المتحدة	Nova (Huntsman)
عاملة	210,000	تايلند	TPI
عاملة	400,000	ألمانيا	BP Amoco (Huls)
عاملة	127,000	الصين	Yangzi/BASF
بالانتظار	129,000	روسيا	Angarsk
عاملة	106,000	الصين	Maoming
عاملة	360,000	سنغافورة	Seraya Chemicals
بالانتظار	106,000	الهند	Supreme
بالانتظار	64,000	الهند	Supreme (Polychem)
عاملة	265,000	اليابان	Chiba Styrene Monomer
عاملة	100,000	إيران	Tabriz Petrochemicals
عاملة	254,000	اليابان	Mitsui Chemicals
عاملة	210,000	اليابان	NSMC

أحدثت نتيجة لذلك وبنجاح منشأتان أخريان لـ EB هما كيمياويات ميتسو Mitsui Chemicals ومونومير ستايرين تشايبا Chiba Styrene Monomer في اليابان أيضاً عام 1994. وكما هو موضح في الجدول 1.1.5، فإن هذه السيرورة قد اختيرت لسته وعشرين مشروعاً مع طاقات إنتاجية تصميمية في المجال 100,000 إلى 750,000 طن متري MTA من EB. حالياً تستعمل 16 منشأة عاملة هذه السيرورة.

منذ عام 1990 اختيرت التقانة EB CDTECH لسته مشاريع في العالم. وكما هو موضح في الجدول 2.1.5 فإن ثلاث منشآت هي قيد العمل وأخرى قيد البناء. تستعمل منشأة EB CDTECH الأكبر المصممة حتى تاريخه مادة أولية من الإيثيلين الممددة جداً، وتضم أقل من 40% مولياً من الإيثيلين (يتكوّن الباقي بمعظمه من الهيدروجين والميثان والإيثان).

## الجدول 2.1.5: المجال النموذجي لموسطات التشغيل

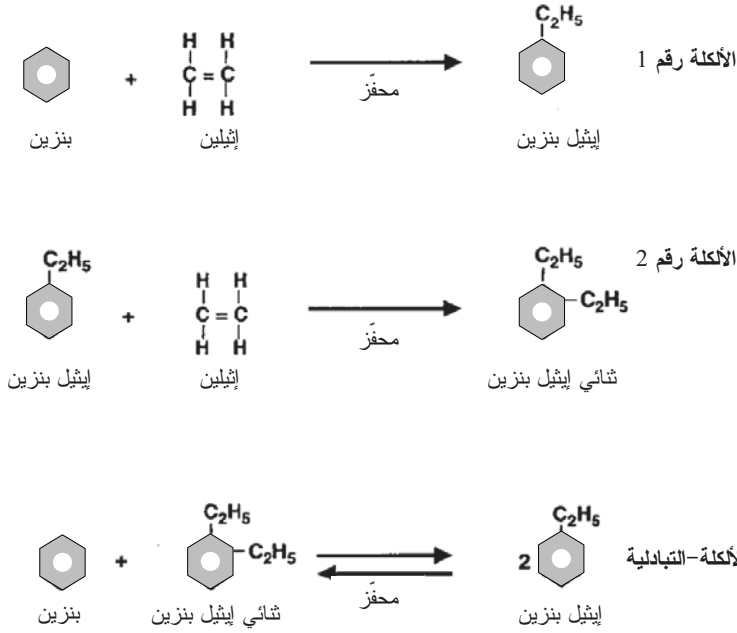
الزبون	الموقع	MTA	الترخيص	الوضع
Chevron Phillips Chemical (CPC)	السعودية	760,000	2002	هندسة
Dow	الولايات المتحدة	سري	2000	بناء
Nova	كندا	477,000	1996	عاملة
PASA	أرجنتين	140,000	1995	عاملة
Pamex	مكسيك	106,000	1992	بالانتظار
Mitsubishi	يابان	260,000	1992	عاملة

### Process chemistry

### كيمياء السيرورة

كما هو موضَّح في الشكل 1.1.5 فإنَّ EB يُحضَّر من ألكلة البنزين بالإيثيلين بوجود محفِّز زيوليتي. تحصل أيضاً ألكلات متعاقبة إلى مدى صغير منتجاً ثنائي إيثيل البنزين ومركبات إيثيل البنزين العليا، تسمى جميعها عديدات إيثيل البنزين (PEB). يمكن أن تحدث مستويات صغيرة جداً من تفاعلات قرن أخرى معطية موادّ مثل ثنائي فينيل إيثان (DPE) ومركبات مرتفعة درجة الغليان. تكون كل تفاعلات الألكلة ناشرة للحرارة.

تخضع مركبات PEB، المتولدة من عدة ألكلات متعاقبة، لألكلة-تبادلية (انتقال زمر إيثيل) مع البنزين لتعطي EB إضافية. هذه التفاعلات أبطأ من الألكلة، وهي محدودة المدى بالتوازن. تساهم أيضاً عديدات إيثيل البنزين العليا بهذه التفاعلات. حرارة التفاعل هي أساساً صفر، وشروط التفاعل هي فعلياً عند درجة حرارة ثابتة.



الشكل 1.1.5: كيمياء السيرورة.

## Process description

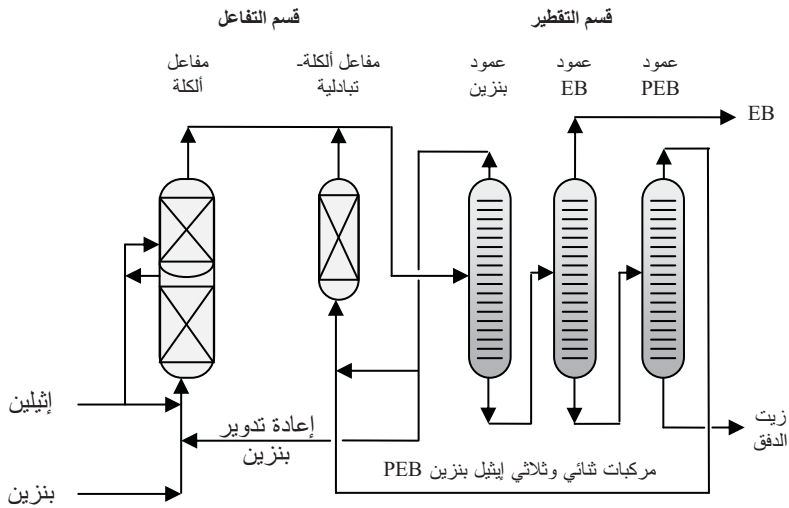
## وصف السيرورة

تجري أكلّة البنزين بالإيثيلين لتعطي مزيجاً من البنزينات المؤكّلة. يُقَطَّر المزيج للوصول إلى كلٍّ من الناتج EB، وفائض البنزين لإعادة تدويره، وعديدات إيثيل البنزين PEB. تخضع الـ PEB إلى تفاعلات أكلّة-تبادلية لتعطي البنزين وتكوّن المزيد من EB.

إنّ Lummus و UOP هما أول من أدخل مفهوم فصل مفاعلات الأكلّة عن مفاعلات الأكلّة-التبادلية في سيرورة تعتمد على الزيوليت. يسمح هذا بالتشغيل عند إعادة تدوير منخفضة للبنزين أكثر مما تتيحه سيرورات الأكلّة فقط. وهكذا فإنّ السيرورة يمكن أن تعمل عند معدّل تدوير للبنزين أمثلي وما ينتج منه من توفير للطاقة الداخلة وتكاليف التجهيزات. الشكل 2.1.5 هو مخطط تدفقي مبسّط لسيرورة EBOne.

يتألّف مفاعل الأكلّة في الطور السائل من مضاجع متعددة من محفّز الزيوليت يعمل على نحو كظوم. جرى اختيار شروط السيرورة لإبقاء مزيج

التفاعل العطري في الطور السائل. يجري استعمال فائض من البنزين، ويُحقن الإيثيلين قبل كلّ مضجع. تُحسّن مناطق حقن الإيثيلين المتعددة من الانتقائية وتزيد من استقرار المحفّز. في مفاعل الألكلة، يتفاعل الإيثيلين كلياً، تاركاً فقط المكونات الخاملة في التغذية، مثل الإيثان. تمرّ هذه المواد الخاملة عبر المفاعل، ويجري نزعها من المنشأة عند نقطة مناسبة.



الشكل 2.1.5: مخطط تدفقي مبسّط لسيرورة EBOne.

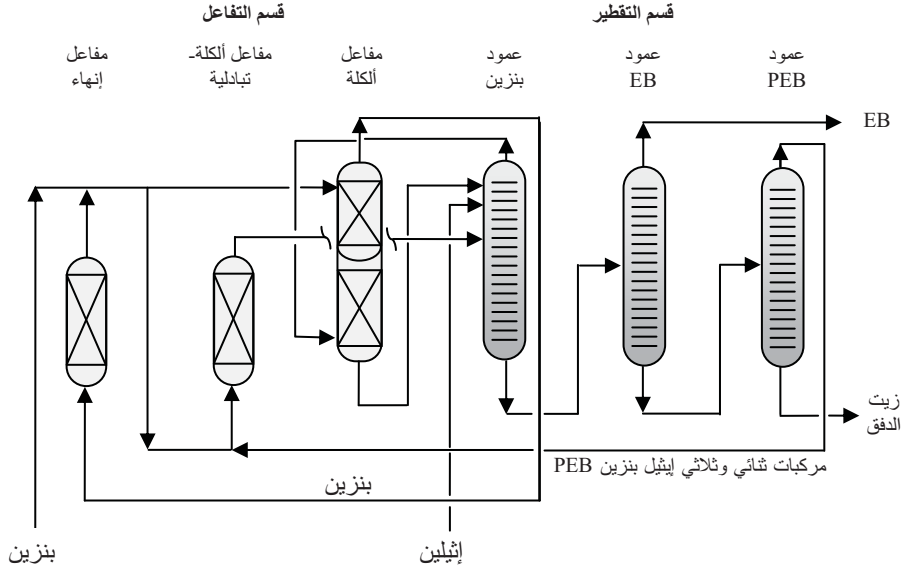
يتألف مفاعل الألكلة-التبادلية من عدة مضاجع من محفز الزيوليت. يجري اختيار الشروط للحفاظ على مكونات المفاعل في الطور السائل. تُلقّم مخرجات الألكلة والألكلة-التبادلية في عمود البنزين، حيث يؤخذ البنزين على أنه المركّب السقفي لإعادة تدويره في المفاعلات. تغذي سفليات عمود البنزين عمود EB. وهنا يؤخذ EB على أنه المركّب السقفي. تغذي السفليات في عمود EB عمود PEB صغير حيث يُقطّر ثنائي إيثيل البنزين وثلاثي إيثيل البنزين كسفليات لإعادة تدويرها في مفاعل الألكلة-التبادلية. يُستعمل التدفق الصغير للسفليات والمكوّن من مركّبات ثقيلة (زيت الدفق flux oil) على أنه وقود. يمكن أن تستعمل مراحل أعمدة التقطير زيتاً ساخناً أو بخاراً عالي الضغط أو حرّاقاً مباشراً. يجري تكثيف الأبخرة السقفية في مراحل حرارة فائضة، مولدة

أبخرة قيمة ومفيدة لمنشأة لاحقة من SM أو مونومير أوكسيد البروبيلين/ستايرين (PO/SM). تتصف وحدة EB بمرونة كبيرة لتلبي بطريقة فعّالة مجموعة متنوعة من شروط الموقع المحلي. إذا لم يكن مطلوباً تصدير البخار، فإنّ استخدام الحرارة الصافي يمكن أن يُخفّض كثيراً.

### مخطط تدفق سيرورة CDTECH EB

#### CDTech EB process flow scheme

كما هو موضّح في الشكل 3.1.5، فإنّ مخطط تدفق سيرورة CDTECH EB يختلف فقط في نظام تفاعل الألكلة.

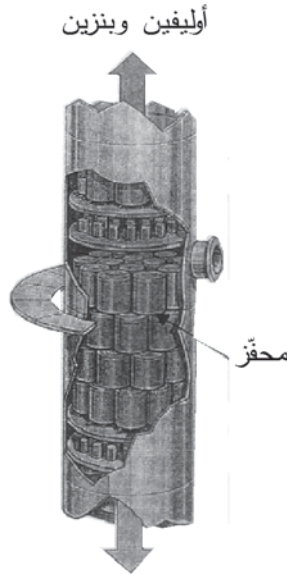


الشكل 3.1.5: مخطط تدفقي مبسّط لسيرورة CDTECH EB.

يُعدّ مفهوم التقطير المحفّز المحمي ببراءة اختراع في صميم سيرورة CDTECH EB، وهو يجمع بين تفاعل محفّز وتقطير في عملية وحيدة. يُدخل الإيثيلين على شكل بخار عند أسفل منطقة التفاعل. تحدث التفاعلات في المنطقة التحفيزية من العمود، ويحصل التقطير في كلّ أنحاء العمود، ما يؤدي إلى تدفق تيار معاكس من بخار وسائل في أرجاء العمود.

يجري فصل نواتج التفاعل بصورة مستمرة من منطقة التحفيز وذلك نتيجة للتقطير، في حين أنّ كلّ المتفاعلات غير المتحوّلة والخفيفات الأخرى تؤخذ من السقف. تُزال حرارة التفاعل مباشرة بتبخير البنزين، وهذا أمر مهم لأنه يؤمّن عملية شبه ثابتة درجة الحرارة عند درجة حرارة أمثلية. ولأنّ الإيثيلين يُحقن عند نقاط متعددة من المفاعل، فإنه يكون في تماس مع البنزين السائل القادم من الأعلى، ويجري امتصاصه في الطور السائل. عند التوازن، يكون معظم الإيثيلين في الطور البخاري. عندما تكون كمية صغيرة من الإيثيلين في السائل على تماس مع المحفّز، فإنه يتفاعل مباشرة ليشكّل إيثيل البنزين. وهذا يزيح تركيز الإيثيلين في الطور السائل عن وضع التوازن. عندئذ يتسبّب توازن بخار-سائل "بحقن" الإيثيلين من الطور البخاري إلى الطور السائل، وهكذا يعود التوازن.

يجري لفّ ألياف زجاج التي تضمّ محفّز الزيوليت العالي الفعالية على شكل شبكة سلكية وفق تشكيل حلزوني. تؤمّن بنية البالات الفريدة النسبة المطلوبة من الفراغ ليمر البخار نحو الأعلى خلال المفاعل. يعمل ليف الزجاج الذي يحيط بالمحفّز كحاجز، ويمنع الأبخرة من أن تكون في تماس مباشر معه. تكون البالات بحدود قدم واحد قطراً وارتفاعاً، وهي تُضبط بسهولة أثناء عمليات التحميل (الشكل 4.1.5).



الشكل 4.1.5: مفاعل CDTECH EB.



يجري تكديس هذه البالات، من محفز CDTECH المملوكة، التي تضمّ محفز الألكلة، فوق بعضها البعض داخل مفاعل الألكلة على نحو مماثل للتعبئة المرتبة، ممكّنة بذلك تفاعل الألكلة وتقطير المواد المتفاعلة مع النواتج أن يحدثا بأن واحد. تُستعمل عدة مضاجع من البالات المتكدسة.

يُظهر الجدول 3.1.5 المجال النموذجي لموسطات التشغيل لكنتا السيروريتين. يمكن تحقيق تخفيض في الإنتاجية بحدود 70 بالمئة من دون مساوى اقتصادية. عند تخفيض أكثر من 70 بالمئة، سيواجه قسم التقطير بعض الضياعات في الفعالية الطاقية؛ مع ذلك، فإنّه يمكن تخفيض الطاقة الإنتاجية لمنظومة التفاعل إلى ما دون خمسين بالمئة من دون أيّ معالجة مضادة أو أثر اقتصادي.

## Economics

## اقتصاديات

### Investment costs

### تكاليف الاستثمار

إنّ سيرورتي Lummus/UOP EBOne و CDTECH EB بسيطتان وتستعملان تجهيزات من الفولاذ الكربوني. الاستثمار أخفض بكثير من استثمارات السيرورات الأخرى المتوفرة تجارياً، عادة في المجال US\$30-45/MTA من منتج EB وفق أساس ISBL في الساحل الشرقي.

### الجدول 3.1.5: المجال النموذجي لموسطات التشغيل

CDTECH EB	EBOne	
4.0-2.0	4.0-2.0	ألكلة B/E، مولياً
4.0-2.0	4.0-2.0	ألكلة-تبادلية P/E، مولياً
فوق 200°C، تحت 240°C	185°C - 270	نافذة درجة حرارة الألكلة، °C
25-20	40-30	ضغط مفاعل الألكلة، bar(g)
0.264	0.264	استهلاك الإثيلين، kg لكل kg من EB
0.738	0.738	استهلاك البنزين، kg لكل kg من EB

## المواد الأولية

## Feedstocks

تستطيع كلتا التقانتين أن تعالجا الطيف الكامل من المواد الأولية من الإيثيلين. وكلتا التقانتين قادرتان بالتساوي على معالجة الإيثيلين من النوع البوليميري، الذي له مواصفات نموذجية بنسبة 99 بالمئة مولية من الإيثيلين و 50 جزءاً من المليون من المركبات غير المشبعة الأخرى و 10 أجزاء من المليون كحد أقصى من البروبيلين.

إن سيرورة CDTECH EB قادرة على التعامل مع تغذية الإيثيلين الممددة مع تراكيب للتغذية تمتد من 10 بالمئة حتى النوع البوليميري (100 بالمئة). يمكن أن يكون منبع الإيثيلين الممدد غاز مخرج المصفاة FCC أو تيارات الإيثيلين الممدد من التحطيم البخاري في المجال 30 إلى 85 بالمئة مولياً. يُظهر الجدول 4.1.5 مواصفات تغذية الإيثيلين الممدد النموذجية لسيرورة CDTECH EB. من أجل تحقيق هذه المواصفات يحتاج غاز مخرج المصفاة FCC بعض أشكال المعالجات الأولية، التي يمكن أن تضمّ الكشط بالماء water scrubbing والتقطير والامتصاص ودرجة الأستيلين. أما تغذية البنزين فلها المواصفات النموذجية الظاهرة في الجدول 5.1.5.

### الجدول 4.1.5: مواصفات تغذية الإيثيلين الممدد النموذجية (بعد معالجة أولية)

إيثيلين	كما وصل
هيدروجين	كما وصل
نتروجين	كما وصل
ميثان	كما وصل
إيثان	كما وصل
بروبيلين وثقيلات	30 جزءاً من المليون حجماً
ماء	لا ماء حرّ
أستيلين	5 أجزاء من المليون حجماً
أول أكسيد الكربون	كما وصل
ثاني أكسيد الكربون	0.5% حجماً كحدّ أقصى
أوكسجين	10 أجزاء من المليون حجماً <sup>(*)</sup>
مجموع الكبريت	10 أجزاء من المليون حجماً
آزوت أساسي	غير محسوس
زرنينخ	5 أجزاء من البليون وزناً كحدّ أقصى
معادن ثقيلة	غير محسوس
معادن قلوية	غير محسوس

(\*) تغييرات عارضة باتجاه تراكيز أعلى تكون مقبولة.

### الجدول 5.1.5: مواصفات تغذية البنزين النموذجية

80.1°C حد أقصى حول	1.0°C حد أدنى	مجال التقطير
5.4°C حد أدنى		نقطة تجمد، جاف
500 جزء من المليون وزناً حد أقصى		تولوين
1500 جزء من المليون وزناً حد أقصى		لا عطريات

### المردود وخواص المنتج Yields and product quality

إنّ تفاعلات الألكلة-التبادلية في Lummus/UOP EBOne و CDTECH EB عالية الانتقائية. يؤدي تشكّل الحد الأدنى من البقايا وتحول مئة بالمئة من الإيثيلين إلى مردود عال يقارب المردود النظري. السيرورتان لهما مردود إجمالي قدره 99.7%. ولأنّ شروط تشغيل المفاعل معتدلة، فإنّه تجري المحافظة على مردود عالٍ للمنتج وتحول كامل للإيثيلين على مدى زمن التشغيل المستمر للمحفز.

يُعدّ الناتج إيثيل البنزين تغذيةً مثاليةً لمنشآت SM و PO/SM اللاحقة. وبسبب انخفاض درجة حرارة مفاعلات الألكلة/التبادلية ومحفزات الزيوليت الانتقائية فإنّ كميات مهمة من الكزيلينات يجري إنتاجها. تلغي هذه الميزة الحاجة إلى تجهيزات فصل باهظة الثمن لمنع تراكم الكزيلينات في وحدة الستايرين، ويسمح بإنتاج SM عالي النقاوة (أكثر من 99.9 بالمئة). وعلى الرغم من أنّ نقاوة إيثيل البنزين المطلقة تعتمد على شوائب تغذية البنزين، فإنّ صافي الشوائب الموجودة في كلتا سيرورتي الإيثيل بنزين ملخصة في الجدول 6.1.5. جرى الوصول تجارياً إلى نقاوات لمنتج إيثيل البنزين تصل إلى 99.95% وزناً.

### الجدول 6.1.5: مواصفات منتج إيثيل البنزين النموذجية

إيثيل البنزين	99.90% وزناً حد أدنى
لون، APHA حد أقصى	15
الوزن النوعي °C 15.5/15.5	0.872-0.869
حموضة	معتدل
بنزين	توازن
تولوين	450 جزءاً من المليون وزناً حد أقصى
كومين	100 جزء من المليون وزناً حد أقصى
لا عطريات	125 جزءاً من المليون وزناً حد أقصى
ثنائي إيثيل البنزين	5 أجزاء من المليون وزناً حد أقصى
الكزيلينات	10 أجزاء من المليون وزناً حد أقصى

## المحفزات

## Catalysts

إنّ محفزات الزيوليت المملوكة والمستعملة في كلا مفاعلي الأكلّة والأكلّة-التبادلية عالية الاستقرار. إضافة إلى أزمنة تشغيل مستمرّ ممدّدة، فقد برهنت المنشآت التجارية أنّ شروط التشغيل تبقى ثابتة طوال مدة العمل من دون تغييرات في أنماط الانتقائية. إنّ مزايا زمن التشغيل المستمر الطويل هي انخفاض في عدد مرات توقّف المنشأة لتغيير المحفّز، وكذلك انخفاض في تكلفة المحفّز لكل طنّ من إيثيل البنزين المنتج. يُنتقى زمن التشغيل المستمر نموذجياً ليُطابق مواعيد الصيانة في وحدة SM أو PO/SM اللاحقة، ضمن المجال من سنتين إلى ست سنوات.

تتقادم المحفزات بسبب ترسّب الكربون أو السموم ويُعاد توليدها بحرق مضبوط لإزالة هذه الترسبات. تتراوح الفترة الزمنية بين عمليات التجديد من عامين إلى ستة أعوام، وهي تلغي الحاجة إلى مفاعلات احتياطية أو توفّر تجهيزات إعادة توليد. المعالجة المفضلة عادة لإعادة التوليد هي إزالة المحفزات وإعادة توليدها في منشأة خارجية. تكون المحفزات التي جرت إعادة توليدها نشيطة وانتقائية تماماً مثل المحفزات الجديدة.

لا تتأثر المحفزات بمعظم السموم المرافقة لسيرورات الأكلّة الأخرى، وخصوصاً الماء والكبريت. ولأنّ المحفزات تستطيع أن تعمل بوجود الماء، فليست هناك حاجة إلى تجفيف المواد الأولية، كما أنّ تجهيزات نزع الماء غير مطلوبة. وسيخرج أي ماء موجود في تغذية البنزين أو الإيثيلين إما مع غاز التنفيس أو سيتكاثف أو سيُفصل من قبل تنفيس المكثّف في عمود البنزين.

## مخرجات السيروورة

## Process effluents

إنّ المكونات الخاملة في تغذية الإيثيلين سوف تتحلّ في مخرجات مفاعل الأكلّة، وتظهر على أنها غير قابلة للتكاثف في فتحة تنفيس عمود البنزين، وتُقاد إلى شعلة أو إلى حرّاق متّقد. تُصمّم أنظمة سقف العمود لجعل الضياعات من الهيدروكربونات في حدّها الأدنى باستعمال ضوابط ضغط بالآزوت ثنائية المجال. تقاد عادة غازات التنفيس إلى شعلة.

يُسحب من السيرورة تيار سائل صغير من مياه النفايات، يأتي بصورة رئيسية من الماء المنحل الموجود في بنزين التغذية. يُغادر الكثير من هذا الماء مع غاز التنفيس. يُفصل أيّ ماء متكاثف على أنه طور منفصل في نظام سقف عمود البنزين، وهو يُعالج بسهولة ضمن مرافق المنشأة. إنّ محفّز الزيوليت حامل بيئياً. وعند الانتهاء من استعماله يمكن التخلّص منه في مكبّ نفايات عادي.

### استهلاك المنتفعات والمواد الأولية

#### Raw materials and utility consumption

تتميز السيوروتان EBOne و CDTECH EB بمرود منتج عالٍ، وذلك خلال كامل دورة حياة المحفّز. يلخّص الجدول 7.1.5 استهلاك المواد الأولية والمنتفعات لكلتا السيوروتين. يمكن تحقيق توفيرات إضافية في المنتفعات، وذلك عبر دمج الحرارة مع وحدة ستايرين لاحقة.

تجري استعادة كلّ الحرارة من التفاعلات الناشرة للحرارة أثناء الأكلّة. ولما كانت تفاعلات الأكلّة والأكلّة-التبادلية تحصل في الطور السائل، فلا ينبغي تبخير تغذية البنزين المجمع. كما أنّ نسبة البنزين إلى الإثيلين ليست عالية. ينتج من هذه الميزات، إضافة إلى وجود نظام تجزئة مصمم لاستعادة الحرارة بفعالية من خلال مولّد البخار، انخفاض واضح في استهلاك المنتفعات. تتوفر خيارات طاقة كثيرة لأمتلّة استهلاك المنتفعات ضمن مجمع المنشأة وليتجاوب مع أي اقتصاديات تسعير منتفعات محددة.

#### الجدول 7.1.5: المواد الأولية/المنتفعات لكل طن متري من المنتج

264	الإثيلين، كغ
738	البنزين، كغ
1	منتفعات، \$US

## ملخص عن ميزات السيرورة Summary of process features

### EBOne Technology

### تقانة EBOne

- مردود 99.7% وزناً و100 بالمئة تحويل للإيثيلين طوال زمن التشغيل المستمر
- استثمار منخفض
- أزمدة تشغيل مستمر للمحفز من دون انقطاع من 2 إلى 6 سنوات
- عمر محفّز ممدّد (حتى أربع دورات من إعادة التوليد من دون تخريب في الأداء)

• نقاوة في منتج إيثيل البنزين تصل إلى 99.95% وزناً من دون تشكّل للكزيلين

إنّ تقانة Lummus/UOP EBOne هي سيرورة طور سائل حقيقية لأنّ كلا مفاعلي الألكلة والألكلة-التبادلية يعملان في الطور السائل. وينتج من هذا تشكّل الكزيلين بأقل من عشرة أجزاء من المليون وزناً في منتج إيثيل البنزين. تسمح شروط تشغيل مفاعل الألكلة المعتدلة باستعمال بناء من الفولاذ الكربوني خلال السيرورة وتجنّب مشاكل الصيانة. وأكثر من ذلك، فتبخير تغذية المفاعل وتجهيزات إضافية لاستعادة الحرارة غير مطلوبة في سيرورة ألكلة هي بأكملها في الطور السائل. إنّ كلّ تغذية الإيثيلين تتفاعل تماماً في البنزين السائل، وهكذا تلغي الحاجة إلى تجهيزات استرجاع الغاز الخارج.

### CDTech EB Technology

### تقانة CDTECH EB

إنّ سيرورة CDTECH EB قادرة على معالجة طيف واسع من تغذية الإيثيلين بدءاً من النوع البوليميري نزولاً إلى مزيج عالي التمديد من الإيثيلين. يبرهن زمن التشغيل المستمر (حتى ست سنوات) الطبيعة المتينة لنظام المحفّز. يمكن الوصول أثناء التشغيل إلى مردود عالٍ (99.7% وزناً) ونقاوة ممتازة للمنتج (99.95% وزناً).

إنّ سيرورة CDTECH EB لها أخفض ضغط تشغيل ضمن مفاعل الألكلة، وكذلك أخفض نسبة بنزين إلى إيثيلين (B/E) من بين كلّ التقانات المبرهنة

تجارياً. إنّ النسبة المنخفضة B/E تجعل سيرورة CDTECH EB جذابة فيما يخص تجديد وحدة قائمة لزيادة طاقتها الإنتاجية.

ولأنّ مفاعل الألكلة في CDTECH EB يعمل وفق نظام ثنائي الطور، فهو قادر على نحو فريد على معالجة تغذية ممدّدة جداً من وحدات FCC أو محطّات الإيثيلين. إذا احتوت تغذية الإيثيلين الممددة كميات كبيرة من الغازات الخفيفة مثل الهيدروجين والميثان، فإنه يجري تعديل تشكيل المفاعل نوعاً ما بغرض تحقيق تحويل عال للإيثيلين ولطرد الخفيفات من السيرورة.

يؤدي الجمع بين بساطة السيرورة ودرجة حرارة التشغيل المنخفضة وتجهيزات كلها من الفولاذ الكربوني إلى استثمار أخفض بكثير مقارنة بتقانات منافسة.

## الفصل 2.5

### سيرورة إيثل البنزين POLIMERI EUROPA

#### Polimeri Europa Ethylbenzene Process

فابيو أساندري وإلينا بينشيني

مركز بحث "سي بيونيربا" "C. Buonerba"

مانتوفا، إيطاليا

#### Introduction

#### مقدمة

يُعدّ إيثل البنزين (EB) واحداً من أكثر الوسائط البتروكيميائية حجماً في الإنتاج وقيّد الاستعمال اليوم. يُستعمل تقريباً كلّ إنتاج EB في صناعة مونومير الستايرين. لهذا السبب فإنّ منشآت EB والستايرين عموماً تتموضع في موقع الإنتاج ذاته، حيث يمكن لها أيضاً أن تستفيد من تكامل بين إنتاج البخار (في منشأة EB) واستهلاكه (في منشأة الستايرين).

تطورت تقانة إنتاج EB بشكل كبير خلال الخمس والعشرين سنة الماضية. قبل عام 1980 كان EB يُنتج شبه حصرياً عبر ألكلة من نوع فريدل كرافتس في الطور السائل بمحفّز كلوريد الألمنيوم. وعلى الرغم من انخفاض نوعية EB المنتج والحاجة إلى التخلّص من المحفّز المستهلك على هيئة تيار من النفايات، فإنّ الكثير من منشآت EB المؤسسة على كلوريد الألمنيوم والمبنية في السبعينيات مازالت تعمل حتى اليوم بطريقة مرضية.



بدءاً من الثمانينيات وحتى منتصف التسعينيات، طُبِّقت سيرورة ألكلة جديدة في طور الغازي مؤسسة على محفّز الزيوليت، وذلك في معظم المنشآت الجديدة، بحيث تجاوزت المساوي الرئيسية لتقانة كلوريد الألمنيوم. وأخيراً، مع بدايات التسعينيات، قاد تطوير محفزات الزيوليت إلى سيرورات ألكلة جديدة في طور السائل، وهي اليوم الوحيدة المطبقة في المنشآت الحديثة، وذلك بفضل الخواص المتلى للمنتج وانخفاض استهلاك المحفّز.

لقد اختبرت بوليميري يوروبا Polimeri Europa (سابقاً Montedison ثم EniChem) جزئياً تطوير تقنية هذه السيرورة. بدأت إنتاج EB في مانتوفا Mantova، إيطاليا في الستينيات بمنشآت مؤسسة على كلوريد الألمنيوم، وطوّرت هذه التقانة داخلياً إلى أن جرى بناء وحدة إنتاج EB جديدة في نهاية الثمانينيات.

على التوازي، وبدءاً من التسعينيات، طوّرت بوليميري يوروبا بدعم من EniTechnologie (ENI Corporate Research)، محفزات مملوكة مؤسسة على الزيوليت لإنتاج الكومين وإيثيل البنزين في طور السائل، وذات أداء ممتاز مقارنةً بمحفزات من أنواع مشابهة مستعملة في سيرورات الألكلة ذاتها.

ومنذ ذلك الحين، قادت الأبحاث المستمرة في تطوير الزيوليت وتقانة السيرورة بوليميري يوروبا إلى النتيجة النهائية:

- تعديل منشآتها 400-kMTA من الكومين في بورتو توريس Porto Torres في إيطاليا لتعمل على الزيوليت.
- نجاح تشغيل زيوليتها في منشأة EB تجارية.

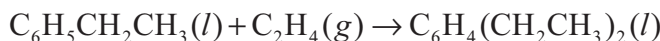
اليوم، تُعدّ بوليميري يوروبا واحدةً من الشركات القلائل، التي بمحفزاتها المملوكة والمؤسسة على الزيوليت (عائلة PBE) وبتقنية سيرورتها المملوكة، في وضع تعرض فيه تقنية طيبة وحديثة في إنتاج EB. نقاط قوتها هي الانتقائية العالية والاستقرار الممتاز لمحفزات PBE، مع خبرة في التصميم، ومؤسسة أيضاً على خبرتها الصناعية بصفقتها مُنتجة للكومين و EB، ومهتمة دوماً بالوثوقية والأمان والاعتناء الكبير بالتفاصيل.

ألكلة البنزين بالإثيلين هو تفاعل ناشر للحرارة يحصل في الطور السائل وبوجود محفز زيوليتي. يعمل الزيوليت على هيئة حمض صلب، يضمّ كلاً من مواقع حمض لويس Lewis وحمض برونشتد Bronsted. يُعتبر عموماً هذا التفاعل على أنه استبدال إلكتروني على الحلقة العطرية، يجري وفق آلية تضم شاردة الكربونيوم. تجري برتنة (تثبيت البروتون) الإثيلين من خلال الموقع الحمضي لتشكل الوسيط الفعال.

يقود تفاعل الألكلة الرئيسي إلى إنتاج EB وفق المخطط التالي:



علاوة على ذلك، وبسبب وجود مواقع حمضية على المحفز، يمكن للإثيلين أن يتفاعل مرة أخرى مع EB المنتج لتوّه، ليؤدي إلى إنتاج ثنائي إيثيل البنزين، الذي هو الناتج الثانوي الرئيسي في السيرورة:



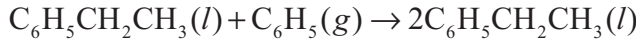
$$\Delta H = -25.82 \text{ kcal/mol}$$

ينتج أيضاً مع ثنائي إيثيل البنزين عديدات إيثيل البنزين الأخرى (خصوصاً بثلاث زمر أو أربع)، ولكن بكميات أقل بكثير. تقود تفاعلات ثانوية أخرى إلى إنتاج بوتيل البنزين ومركبات متعددة الحلقات، بمعظمها ثنائيات فينيل الإيثان وكميات مهمة من بارافينات خفيفة وغيرها من المركبات العطرية المؤلكلة.

يحصل تفاعل الألكلة بوجود فائض من البنزين، يخضع لإعادة تدوير، بينما يصل دوماً تحوّل الإثيلين إلى مئة بالمئة. إنّ موصل السيرورة الرئيسي الذي يؤثر في الانتقائية هو النسبة المولية بنزين-إثيلين التي تتراوح عادة بين 6 و2. كلما انخفضت عن ذلك النسبة المولية بنزين-إثيلين، زادت كمية ثنائي إيثيل البنزين وبوتيل البنزين المنتجة. ومن جهة أخرى، كلما ازدادت النسبة المولية بنزين-إثيلين على ذلك، زادت كمية البنزين التي يلزم إعادة تدويرها.

يلزم ضبط درجة حرارة التفاعل عند قيمة أمثلية تسمح بالتحوّل الكامل للإيثيلين مع تشكّل بحدّه الأدنى من أوليغوميرات الإيثيلين ومركبات مؤلّكة مرتفعة درجة الغليان.

ليست كلّ عديدات إيثيل البنزين الناتجة (بمعظمها ثنائي إيثيل البنزين) ضياعاً في المادة ضمن السيروورة، لأنّه يمكن استعادتها بتفاعل ألكلة-تبادلية يجري في جزء مخصص لهذا في المنشأة، وذلك وفقاً للمخطط التالي:



$$\Delta H = -1.3 \text{ kcal/mol}$$

هذا التفاعل محفّز أيضاً بمواقع حمضية في الزيوليت. يبدو أنّ الآلية الموافقة مختلفة وفقاً لبنية الزيوليت. في حالة الزيوليتات المتوسطة المسامات، تقضي الآلية بنزع الألكلة من ثنائي إيثيل البنزين يتبعه إعادة ألكلة البنزين ليعطي إيثيل البنزين. من جهة أخرى، في حالة الزيوليتات كبيرة المسامات، يوافق التفاعل آلية لانتقال هيدريد ووسيط ضخم من ثنائي أريل الإيثان.

موسطات التفاعل الرئيسية هي ذاتها في حالة الألكلة: درجة الحرارة وزمن الإقامة والنسبة المولية لزمر إيثيل-فينيل التي تتراوح عادة بين 6 و3. يزداد تحوّل ثنائي إيثيل البنزين إذا ارتفعت درجة الحرارة أو زمن الإقامة حتى تصل إلى قيمة قريبة من التوازن الكيميائي. في الشروط ذاتها، تنخفض عادة انتقائية إيثيل البنزين، حتى ولو كانت تتعلّق بقوة بكامل مجموعة شروط التشغيل.

## The catalyst

## المحفّز

الزيوليتات هي ألومينوسيليكات بلورية مع بنية مسامية ميكروية منتظمة يمكنها أن تكون في أنواع مختلفة، وذلك وفقاً لتركيبتها الكيميائي وآلية تحضيرها. إنّ بنية الزيوليت هي وراء الانتقائية العالية للمحفّز. في الواقع، نتحدّث عن انتقائية المادة المتفاعلة أو انتقائية الحالة الانتقالية بالترتيب، عندما يكون للمادة المتفاعلة أو للوسيط قطر حركي kinetic diameter كبير جداً مقارنةً بأبعاد المسامات

الميكروية. من جهة أخرى، ترتبط انتقائية الناتج بقطر حركي غير متوافق، ويلزمه أن يخضع إلى تفاعل إيزوميري قبل أن يخرج من المسام.

موسطات مهمة أخرى للفعالية التحفيزية للزيوليت هي نسبة السيليكا إلى الألومينا (SAR) وقياس الجسيم. تنخفض عموماً الفعالية التحفيزية بازدياد نسبة السيليكا إلى الألومينا، بكلمات أخرى مع تخفيض عدد المواقع الحمضية. نحصل على التأثير ذاته في الفعالية التحفيزية عندما يزداد قطر الجسيم الوسطي.

إنّ القوة الحامضية المطلوبة في الألكلة-التبادلية أعلى من تلك المطلوبة للألكلة؛ وهكذا، من أجل محفّز معطى، فإنّ أفضل الشروط لمعدلٍ مقبولٍ لتفاعل ألكلة-تبادلية يجب أن تكون أكثر قسوة من تلك الموافقة للألكلة. ولهذا فمن المناسب أكثر وجوب تبني محفّز مختلف ومصمم بصورة نوعية في حالة الألكلة-التبادلية.

## Catalyst deactivation

## إلغاء فعالية المحفّز

يمكن إلغاء فعالية المواد الزيوليتية إما بتسميم المواقع الفعالة أو بإغلاق المسامات. يجري النمط الأول من إلغاء الفعالية بالسموم التي ولو بكميات صغيرة تستطيع أن تلوّث المواد الخام. النمط الثاني هو نتيجة لتشكّل الكوك، وهي ظاهرة ثانوية غير مرغوبة ترافق عموماً تفاعل المركبات العضوية فوق محفزات لامتجانسة.

السموم المعروفة للزيوليتات الحمضية هي طبعاً المركبات القاعدية مثل الأمينات أو غيرها من المركبات الأزوتية، التي يمكن أن تكون موجودة في تغذية البنزين و/أو الإيثيلين في المفاعل. في الواقع، فإنها تعدّل المواقع الحمضية في الزيوليت وبهذه الطريقة تلغي فعالية المحفّز.

سموم أخرى للزيوليتات هي الأوكسجين والمركبات المؤكسدة، خصوصاً في قسم الألكلة، حيث تستطيع تحبيذ تشكّل أوليغوميرات من الإيثيلين، وبالتالي تشكّل طلائع الكوك. ولأسباب مشابهة، من المهم تخفيض كمية الأوليفينات إلى حدّها الأدنى، وخصوصاً الديينينات في تغذية البنزين.

المصطلح العام كوك يعني مزيجاً معقداً من مركبات الكربون، متعددة العطرية أو لا، خارجية (على السطح الخارجي) وداخلية (داخل المسامات). إنّ تشكّل ترسبات كربونية وتأثيرها في الزيوليت يعتمد على بنية مساماتها وطبيعة المواد المتفاعلة والشروط التجريبية، مثل درجة حرارة التفاعل والضغط وتركيب التغذية. في أي حال، إنّ وجود جزيئة كوك في قناة يمنع المواد المتفاعلة من الوصول إلى كل المواقع الفعالة في القناة، في حين أنّ توضع الكوك على السطح الخارجي من شأنه أن يُخفّض من السطح المفتوح في القنوات، وبالتالي تخفيض الفعالية التحفيزية. إنّ إلغاء الفعالية بسبب تشكّل الكوك أمر عكوس؛ إذ يسمح نزع الكوك عبر سيرورة إعادة توليد جرت أمثلتها باسترجاع فعالية المحفز. إنّ حرق الكوك هو واحد من أكثر الطرائق الواسعة الاستعمال لهذا الغرض، ولكن من المهم الانتباه إلى تجنب البقع العالية درجة الحرارة (التي تسببها الأكسدة الناشئة جداً للحرارة)، التي يمكن أن تعطل المحفز بنيوياً.

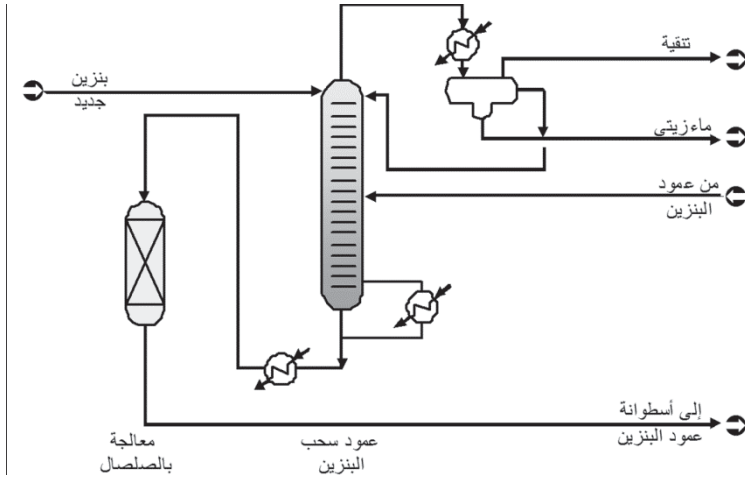
## وصف تدفق السيرورة Description of the process flow

تتألف منشأة إنتاج EB من أربعة أقسام رئيسية: المعالجة الأولية، الأكلّة، الأكلّة-التبادلية، التقطير. تُظهر الأشكال من 1.2.5 إلى 3.2.5 مخططات التدفق العامة لوحدة نموذجية.

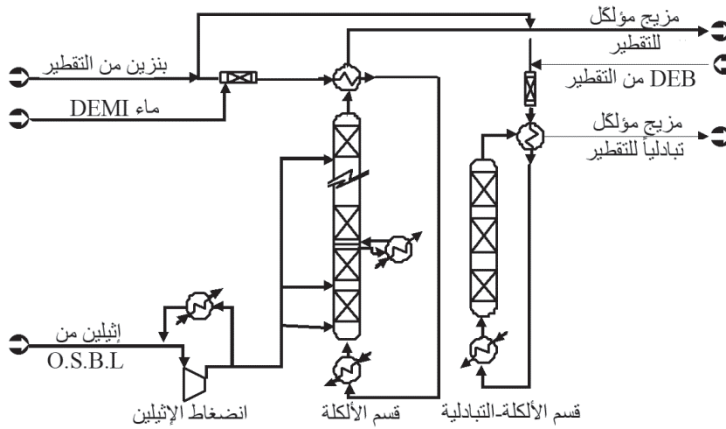
في قسم المعالجة المسبقة (انظر الشكل 1.2.5)، يُلقم البنزين الطازج القادم من OSBL في عمود تجفيف لإزالة الماء والأكسجين الجزيئي. يجري التنفيس/التخلص من الشوائب غير القابلة للتكاثف، من تغذية الإيثيلين والمركبات غير العطرية الخفيفة الناتجة من التفاعل، في هذا العمود أيضاً. يُرسل البنزين المجفف إلى مضجع حماية guard bed لإزالة أي سموم ممكنة للمحفز.

في قسم الأكلّة (انظر الشكل 2.2.5)، يحصل التفاعل بين الإيثيلين والبنزين في مفاعلات ذات مضجع ثابت أو أكثر وذلك وفق ترتيب متعدد المضاجع. ولأنّ التفاعل ناشر للحرارة، يلزم بعض المبرّدات الخارجية ضمن المضاجع، التي تسمح باستعادة كاملة للحرارة (تسخين مسبق للتغذية و/أو توليد بخار). يكون ضغط

التشغيل في المفاعلات عالياً بما يكفي للمحافظة على شروط الطور السائل. يجري اختيار شروط تشغيل المفاعل بحيث تحقق أداءً أمثلًا (الحد الأدنى من تشكّل النواتج الثانوية وعمر طويل للمحفز). بدايةً يُسخن مسبقاً فائض البنزين، الذي جرت إعادة تدويره من قسم التقطير، مع البنزين الجديد المعالج، ثم يُلقم عند بداية قطار الأكلّة. يُضغَط (عند الضرورة) الإيثيلين القادم من OSBL، في ضاغط المفاعل، ثم يُلقم إلى كلّ مضجَع أكلّة.



الشكل 1.2.5: وحدة الإيثيل بنزين، قسم المعالجة الأولية.



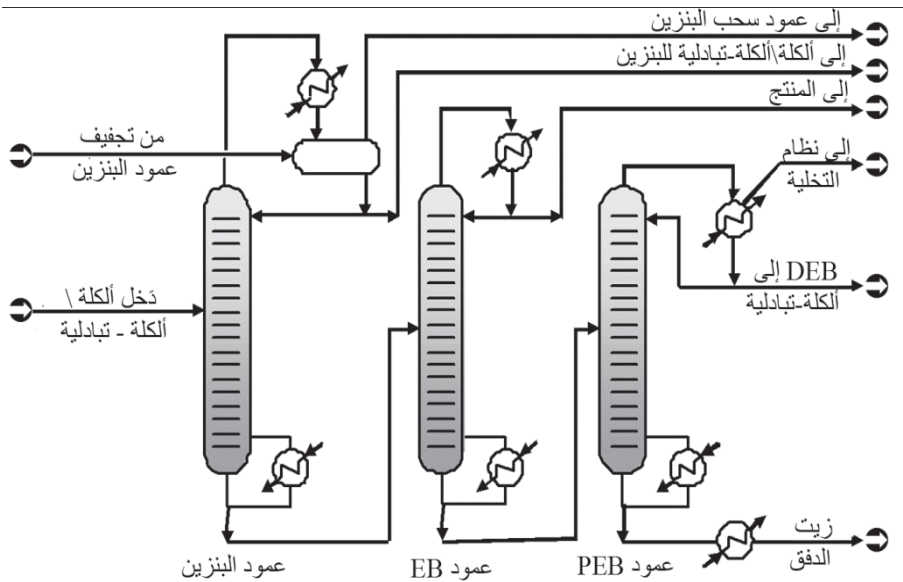
الشكل 2.2.5: وحدة الإيثيل بنزين، قسما الأكلّة والأكلّة-التبادلية.

يجري تلقيم مخرجات منطقة الأكلّة، التي تتألف بمعظمها من البنزين غير المتفاعل وإيثيل البنزين والنواتج الثانوية مثل ثنائي إيثيل البنزين و متعدد إيثيل

البنزين وبوتيل البنزين وثنائي فينيل الإيثان ومكونات مرتفعة درجة الغليان، في نظام التقطير.

في قسم الألكلة-التبادلية (انظر الشكل 2.2.5)، يتفاعل ثنائي إيثيل البنزين، المنتج في منطقة الألكلة والذي فصل في قسم التقطير، مع فائض البنزين ليعطي المزيد من EB. بدايةً يُسخن مسبقاً مزيج البنزين-ثنائي إيثيل البنزين ثم يُرسل إلى مفاعل مخصص ذي مضجج ثابت، حيث يحصل التفاعل عند درجة حرارة ثابتة في الطور السائل. وهكذا يكون الضغط عالياً بما يكفي للمحافظة على شروط الطور السائل. يجري تلقين مخرجات مفاعل الألكلة-التبادلية، التي تتكوّن بمعظمها من إيثيل البنزين والبنزين غير المتفاعل وثنائي إيثيل البنزين ونواتج ثانوية مثل ثنائي فينيل الإيثان ومكونات مرتفعة درجة الغليان، في قسم التقطير.

تلزم إعادة توليد حرارية للمحفز عندما يؤدي توضع الكوك عليه، في كلا قسمي الألكلة والألكلة-التبادلية، إلى انخفاض غير عكوس في الفعالية. مع سيرورة بوليميري يوروبا Polimeri Europa، يكون عمرُ المحفّز قبل أن تلزم عملية إعادة توليد عالياً جداً؛ تُفضّل بعدئذٍ عملية إعادة توليد حرارية "خارج الموقع" من وجهة نظر اقتصادية، ولا تلزم تجهيزات إضافية لإعادة توليد حرارية "داخل الموقع".



الشكل 3.2.5: وحدة إيثيل البنزين، قسم التقطير.

يتألف قسم التقطير (انظر الشكل 3.2.5) من سلسلة من ثلاثة أعمدة. يجري فصل البنزين من قمة العمود الأول الذي يُلقَم بمخرجات الألكلة والألكلة-التبادلية. ويُعاد تدوير البنزين في قسمي الألكلة والألكلة-التبادلية. من قمة العمود الثاني يُفصل EB النقي ليرسل إلى مخزن المنتج. في العمود الثالث الذي يعمل تحت الفراغ، يحصل فصل النواتج الثانوية الأثقل. تُزال عديدات إيثيل البنزين القابلة لألكلة-تبادلية (أغلبها ثنائي إيثيل البنزين) من قمة العمود ويُعاد تدويرها في جزء الألكلة-التبادلية، في حين تُستخلص النواتج الثانوية ذات درجة الغليان المرتفعة (زيت الدفق) من الأسفل.

## الميزات المتقدمة للسيرورة والمحفز

### Process and catalyst advanced features

- تتوافر، في كل تقنية إنتاج EB مؤسسة على زيوليت الطور السائل، الميزات المعروفة التالية مقارنةً بتقنية كلوريد الألمنيوم:
- تكاليف استثمار وصيانة منخفضة، لأن كل التجهيزات في قسم التفاعل هي من الكربون الفولاذي، ولا حاجة إلى خلائط خاصة أو بطانة سطحية.
- تكلفة تشغيل منخفضة لأن التحفيز اللامتجانس مقارنة بالمتجانس لا يتطلب غسبلاً وتعديلاً لمخرجات المفاعل.
- أثر بيئي ضعيف لعدم تولّد مياه صرف ضمن السيرورة.
- انتقائية عالية مردّها أداء المحفز العالي جداً، ما يؤدي إلى الوصول إلى إيثيل البنزين العالي النقاوة.

انطلاقاً من هذا الأساس الشائع، فإن كل تحسين على أداء السيرورة يمكن فقط الوصول إليه إمّا بتقنية سيرورة محدّثة وجيدة أو بمعرفة متينة في تطوير محفز الزيوليت وإنتاجه. تهتم بوليميري يوروبا كثيراً بكلا هذين الحقلين من النشاط.

### Process technology

### تقنية السيرورة

جرى بناء تقنية السيرورة من قبل بوليميري يوروبا في مركز أبحاث الستايرينات "سي بيونيربا" "C. Buonerba" الواقع في مانتوفا، إيطاليا. منذ بدايات



التسعينيات جرى اختبار عدد كبير من محفزات الزيوليت بحيث غطت طيفاً واسعاً من شروط عمل السيرورة لكل من تفاعلات الألكلة والألكلة-التبادلية. قادت النشاطات التجريبية إلى اختيار محفزات زيوليت مخصصة لكل قسم، وإلى تعريف مخطط أفضل سيرورة موافقة، وكذلك شروط التشغيل. جرى القيام بمجهود كبير في تقصي إلغاء فعالية المحفز بسبب مختلف السموم الممكنة ووضع أقسام معالجة مسبقة مناسبة لتجنب ضياعات مفاجئة في الفعالية.

من أجل جميع هذه الأهداف، جرى استعمال عدة منشآت رائدة على المستوى المخبري مع وحدة كبيرة رائدة (بمعدل تدفق 500 kg/h)، وجميعها ما زالت قيد العمل. وهناك منشأة رائدة ثانية قيد البناء. إضافة إلى تطوير السيرورة، فقد طبقت خبرة بوليميري يوروبا في تحليل FEM لتصميم التجهيزات المفتاحية.

واحد من أكثر الجوانب الحرجة من منظور السيرورة، هو مزج الإثيلين والبنزين قبل مضجع المحفز. بمساعدة تقانات CFD، جرى وضع تصميم فريد لهذا الوضع بحيث يكون قادراً على جعل أداء السيرورة أعظماً.

## Catalysts: PBE family

## المحفزات: عائلة PBE

بالرجوع إلى تطوير المحفز، فإنّ مركز أبحاث شركة بوليميري يوروبا "G. Donegani" الذي هو رائد في هذا المجال، قد طور ووضع براءة اختراع لزيوليت PBEI لاصطناع إيثيل البنزين والكومين، وذلك بدعم من (ENI Corporate Research) EniTecnologie. وحديثاً، جرى وضع محفزات PBE2 للألكلة-التبادلية لمركّب DEB.

بصورة عامة، أظهرت محفزات عائلة PBE انتقائيةً عالية جداً تجاه الألكلة والألكلة-التبادلية، وفوق كلّ ذلك، أبدت استقراراً عالياً جداً من بين الزيوليتات الشائعة والمحفزات المعتمدة على الزيوليت. وبتحديد أكثر، فإنّ آليات التحضير تسمح بقيم مثلى لمسامية الزيوليت الخارجي ودرجة الوصل البيني، ما يؤدي إلى استقرارية محفز عالية وإلى نسبة قليلة جداً من أوليغوميرات الإثيلين المتشكلة، ومن إلغاء الفعالية نتيجة توضع الكوك. يسمح هذا السلوك بدرجات حرارة ألكلة

أخفض، وبالتالي ضغوط تصميم وتشغيل منخفضة. بالطبع، طوّرت بوليميري يوروبا، واختبرت فيما يخص محفزاتها PBE، إعادة التوليد، والإنتاج على المستوى الصناعي. في الوقت الحاضر، أُنتجت مئات الأطنان من محفز PBE وحُمّلت في مفاعلات صناعية منذ عام 1996.

إضافة إلى ذلك، فقد بُرهنَت على المستوى الصناعي في بوليميري يوروبا آلية توليد المحفز المملوكة، وهي القادرة على منع أي تعديلات على المحفز (مثل انتزاع الألمنيوم من الزيوليت و/أو تلييد المحفز).

## أداء السيرورة Process performance

يُلخّص الجدول 1.2.5 مجموعة نموذجية من موسطات السيرورة، وذلك لأي وحدة إيثيل بنزين.

## الخبرة التجارية Commercial experience

ستقلع وحدة إيثيل بنزين الأولى (650 kMTA) المرخصة من قبل بوليميري يوروبا عام 2005.

### الجدول 1.2.5: وحدة إيثيل البنزين: أداءات سيرورة نموذجية

99.95% <	نقاوة EB
0.265	إيثيلين (kg لكل kg من EB) (*)
0.741	بنزين (kg لكل kg من EB) (*)
540	زيت ساخن أو بخار عالي الضغط (kcal لكل kg من EB)
0.02	الكهرباء (kWh لكل kg من EB)
1.5	بخار متولّد منخفض الضغط (kg لكل kg من EB)
4-2 سنة	حلقة حياة المحفز (بين إعادات التوليد)

(\*) على أساس 100%.



## الفصل 3.5

### تقانة إيثيل بنزين

#### EXXONMOBILE/BADGER

#### Exxonmobil/Badger Ethylbenzene Technology

براين مايرز و س. موريس سميث

شركة الترخيص بادجر LLC

كامبريدج، ماساشوسيتس

#### Introduction

#### مقدمة

تعرض شركة Badger Licensing LLC، فرع من Stone & Webster وشركة ExxonMobil Chemical Company، سيرورة EBMAX<sup>SM</sup> لتحضير إيثيل البنزين عبر أكلة البنزين بالإيثيلين. يُنتج إيثيل البنزين في سيرورة EBMAX تحت شروط الطور السائل كلياً أو جزئياً فوق محفزات زيوليتية مملوكة من قبل ExxonMobil وموجودة ضمن مفاعلات ثابتة المضجع. يمكن لوحداث EBMax أن تُصمّم لتقبل مواد أولية من الإيثيلين إما من النوع البوليميري أو الممدّد. إنّ نقاوة إيثيل البنزين المنتج بسيرورة EBMax عالية جداً، عادة أكثر من 99.9 بالمئة، مع شوائب أقل من 10 ppm تغلي في مجال غليان إيثيل البنزين. إنّ الناتج الثانوي الرئيسي من السيرورة هو تيار متبقّ ثقيل، يجري إنتاجه بمعدل 3 إلى 4 kg لكل طن متري من إيثيل البنزين المنتج.

تتموضع وحدة إيثيل البنزين نموذجياً بالقرب من وحدة مونومير الستايرين (SM) وهي تتكامل بشدة مع وحدة SM من خلال الناتج الوسيطي إيثيل البنزين ونظام المنتفعات وتيارات النواتج الثانوية السائلة والغازية الصغيرة. تعرض ستون ووبستر (Badger®) سيرورة ستايرين ATOFINA/Badger من خلال ترخيص إنتاج SM بنزع الهدرجة من إيثيل البنزين. يُنتج معظم SM المصنَّع عالمياً من نزع هدرجة إيثيل البنزين. يُنتج الستايرين أيضاً على أنه ناتج ثانوي من صناعة أكسيد البروبيلين عن طريق هيدروبيروكسيد إيثيل البنزين. تغذي ثلاث وحدات EBMMax كبيرة، حالياً في الخدمة، وحدات أكسيد البروبيلين.

## تصنيع إيثيل البنزين Ethylbenzene manufacturing

يُنتج سنوياً 26 مليون طن متري من إيثيل البنزين، يُستهلك معظمه تقريباً في إنتاج SM. قبل 1980 كان إيثيل البنزين يُنتج بمعظمه تقريباً من سيرورات ألكلة بالطور السائل محفزة بكلوريد الألمنيوم. في تلك السنة أول وحدة إيثيل البنزين على المستوى التجاري مؤسسة على الألكلة فوق محفز زيوليتي، قد رُخصت بطاقة إنتاجية 400 ألف طن متري في العام (MTA) وذلك في بيبورت Bayport، تكساس. إنَّ السيرورة الجديدة للألكلة في الطور البخاري المؤسسة على الزيوليت، التي طُوِّرت من قبل شركة بادجر وشركة التطوير والبحث موبيل، قد أصبحت بسرعة التقانة المرخصة الرائدة لإنتاج إيثيل البنزين. لقد بُنيت فقط القليل من وحدات إيثيل البنزين بتقانة كلوريد الألمنيوم منذ عام 1980. سوِّقت إكسون موبيل وبادجر سيرورة EBMMax لإنتاج إيثيل البنزين تحت شروط الطور السائل عام 1995. اليوم، تمثّل سيرورات إكسون موبيل/بادجر المحفزة بالزيوليت حوالي 55% من كامل إنتاج إيثيل البنزين في العالم، وأكثر من نصف هذه النسبة المئوية يُنتج وفق سيرورة EBMMax.

يُستعمل الإيثيلين من النوع البوليميري على أنه منبع التغذية الوحيد في كلِّ وحدات إيثيل البنزين باستثناء القليل منها. يعطي الجدول 1.3.5 المواصفات النموذجية للإيثيلين من النوع البوليميري.

### الجدول 1.3.5: المواصفات النموذجية للإيثيلين من النوع البوليميري

إيثيلين	99.9% حجماً على الأقل
ميثان وإيثان وN <sub>2</sub>	1000 ppm حجماً على الأكثر
بروبيلين وأوليفينات عليا	10 ppm حجماً على الأكثر
أستيلين	5 ppm حجماً على الأكثر
أول أكسيد الكربون	5 ppm حجماً على الأكثر
ثاني أكسيد الكربون	5 ppm حجماً على الأكثر
هيدروجين	10 ppm حجماً على الأكثر
مجموع الكبريت	2 ppm وزناً على الأكثر
أوكسجين	2 ppm حجماً على الأكثر
ماء	5 ppm حجماً على الأكثر
مجموع مركبات الآزوت	0.1 ppm وزناً على الأكثر

يتوافر الإيثيلين من النوع البوليميري في الكثير من المواقع عبر خط أنابيب. توجد شبكات كثيفة من خطوط أنابيب الإيثيلين في منطقة شاطئ خليج المكسيك في الولايات المتحدة وغرب أوروبا وغيرها. يمكن أيضاً أن يجري تلقيم الإيثيلين مباشرة من وحدة إيثيلين. إنّ القليل من المنشآت مجهّز لتلقّي الإيثيلين المشحون إليه على شكل سائل مبرّد.

يمكن أيضاً إنتاج إيثيل البنزين من تيار الإيثيلين الممدّد الذي نحصل عليه من قسم التقطير في منشأة الإيثيلين أو من الغاز الخارج من المصفاة الذي يكون فيه الإيثيلين مكوّناً ثانوياً. أمثلةً على التيارات السابقة تضمّ تيارات سقّية لنازع الإيثان، التي يكون فيها الإيثان الشائبة الرئيسية، أو تيارات مسحوبة من نازع الميثان، التي تضمّ كميات كبيرة من الميثان والهيدروجين. يمكن بطريقة أخرى لتيار الإيثيلين الممدد من قسم التقطير من منشأة الإيثيلين، أن يُعتبر مكافئاً للإيثيلين من النوع البوليميري من ناحية آثار الشوائب، شرط أن يُفصل الأستيلين من التيار العلوي. تنتج وحدتان من إكسون موبيل/بادجر إيثيل البنزين من تيارات ممددة من وحدة الإيثيلين.

تضمّ عادة غازات مخرج المصفاة كميات كبيرة من الأوليفينات العالية مع مركبات تحمل ذرات مغايرة (آزوت، كبريت، أوكسجين،...) ومعادن من شأنها أن

تُدمصّ على محفزات الألكلة الزيوليتية، ما يؤدي إلى انخفاض الفعالية. لا يمكن إزالة بعض من هذه الشوائب عند إعادة التوليد. وكنتيجة لذلك، ينبغي أن يُعالج غاز مخرج المصفاة معالجة مسبقة قبل أن يُلقم في وحدة إيثيل البنزين المحفزة بالزيوليت. إنّ هذا صحيح على وجه الخصوص في وحدات تقانة الطور السائل لأنّ الشوائب تُدمصّ بقوة أكبر عند درجات الحرارة المنخفضة التي تميّز كلّ سيرورات الألكلة في الطور السائل. تنتج وحدتان إكسون موبيل/بادجر إيثيل البنزين باستعمال غاز مخرج المصفاة على أنه منبع.

يُستعمل البنزين المفترض أنه من نوع النترّة أو المصفّى في إنتاج إيثيل البنزين. يُستهلك تقريباً نصف البنزين المنتج عالمياً في صناعة إيثيل البنزين. مواصفات النقاوة للبنزين هي نموذجياً 99.8% وزناً؛ إلا أنّ النقاوة الفعلية تتجاوز عموماً 99.9% على قاعدة خلوه من الماء مع كون شوائب الهيدروكربونات الأساسية من التولوين والمركبات غير العطرية. يظهر في الجدول 2.3.5 مواصفات البنزين النموذجية.

### الجدول 2.3.5: المواصفات النموذجية للبنزين

بنزين	99.8% وزناً على الأقل
هيدروكربونات غير عطرية	1500 ppm وزناً على الأكثر
التولوين	300 ppm وزناً على الأكثر
مجال التقطير	1.0°C حول 80.1°C
نقطة التجمد	5.4°C
الوزن النوعي	0.886-0.882
المظهر	رائق، خال من الترسبات
الثيوفين	1 ppm وزناً على الأكثر
ثنائي سلفيد الكربون	1 mg/L على الأكثر
H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub>	لا يوجد
لون الغسيل الحمضي	1 على الأكثر
اللون	20 Pt/Co على الأكثر
حموضة	غير محسوسة
دليل البروم	10 mg لكل 100 g على الأكثر
تأكل النحاس	مرور (1a أو 1b)
مجموع الكلور (على أنه Cl <sub>2</sub> )	3 ppm وزناً على الأكثر
مجموع مركبات الآزوت	1 ppm وزناً على الأكثر

يجري الحصول عادة على البنزين مباشرة من الوحدات العطرية القريبة أو يُشحن بالبارجات أو غيرها من وسائل النقل الضخمة. في الحالة الأولى، يجري الحصول على كمية صغيرة على الأقل من كامل تغذية البنزين من مصدر واحد خارجي أو أكثر. في الحالة الأخيرة، يجري الحصول عادة على البنزين من مصادر مختلفة كثيرة. إنّ المركبات المحتوية على الأزوت وغيرها من المركبات الأساسية الأخرى ذات أهمية خاصة من ناحية الشوائب لأنها تدمص بقوة من قبل محفزات السيروورة العاملة في طور السائل. هذه المركبات لا تدمص بهذه القوة تحت الشروط المميزة لأكلية في طور البخاري. تستخدم ثلاث سيروورات استخلاص عطرية، قيد الاستعمال حالياً على نطاق واسع، المذيبات الحاوية على نتروجين، وتضيف سيروورات استخلاص، تستعمل أنواعاً أخرى من المذيبات، الأمينات عند مواضع محددة لضبط التآكل.

تضمّ أحياناً وحدات إيثيل البنزين، المتكاملة مع منشآت SM وفق تقانة نزع الهدرجة، عمود تقطير صغير للحصول على ناتج ثانوي من التولوين الراج من جزء بنزين/تولوين المنتج في وحدة SM. يُعاد عادة تدوير البنزين المقطر الذي جرت استعادته من هذا العمود إلى وحدة إيثيل البنزين. يمكن أن يضمّ تيار إعادة تدوير البنزين هذا، كميات من مركبات النتروجين التي تنشأ من كيماويات ضبط التآكل، التي أدخلت مع التيار العلوي من المكثف الرئيسي في قسم نزع الهدرجة SM. إنّ تقنيات تنقية التغذية موصوفة فيما بعد.

## Properties of ethylbenzene

## خواص إيثيل البنزين

إيثيل البنزين هو سائل لا لون له برائحة تشبه رائحة الغازولين. إنه قابل للانحلال في الكحول والبنزين وغيرها من السوائل العطرية، ولكنه فقط قليل الانحلال في الماء. تتشكل أبخرة إيثيل البنزين مزيجاً انفجارياً مع الهواء. وهو مهيج للجلد والعين وجهاز التنفس. إنّ قيمة العتبة الحدية لإيثيل البنزين هي 100 ppm في الهواء. الخواص الفيزيائية لإيثيل البنزين معطاة في الجدول 3.3.5. ودرجات غليان إيثيل البنزين النقي عند ضغوط مختلفة معطاة في الجدول 4.3.5.



### الجدول 3.3.5: الخواص الفيزيائية لإيثيل البنزين

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	الصيغة
106.167	الوزن الجزيئي
344°C	درجة الحرارة الحدية
35.8 kg/cm <sup>2</sup> (g)	الضغط الحدي
0.374 m <sup>3</sup> /kmol	الحجم الحدي
0.3035	عامل البعد عن المركزية
136.2°C	نقطة الغليان العادية
-95°C	نقطة الانصهار
0.873	الوزن النوعي عند 15.56/15.56°C
430°C	درجة حرارة الإشعال الذاتي
%1.0	الحد الأدنى للاشتعال
%6.7	الحد الأعلى للاشتعال
15°C	نقطة الوميض

### الجدول 4.3.5: درجات غليان إيثيل البنزين النقيّ عند ضغوط مختلفة

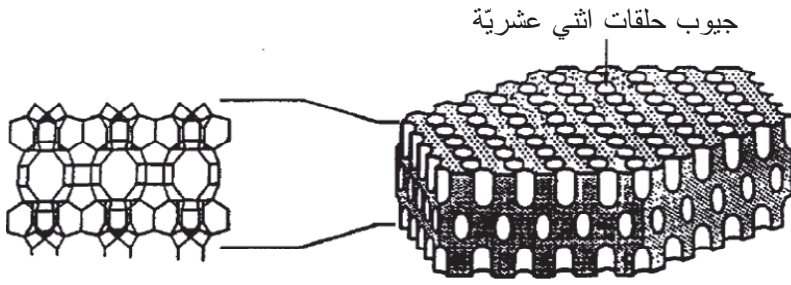
درجة الغليان، °C	الضغط، mmHg
14.1	5
57.6	50
74.1	100
92.6	200
136.2	760

### EBMax process catalysts

### محفّزات سيرورة EBMax

تعتمد سيرورة EBMax على عائلة فريدة من محفّزات زيوليت إكسون موبيل التي عُرضت للمرة الأولى للتسويق في تطبيقات ألكلة البنزين في الطور السائل من قبل بادجر في أوائل التسعينيات. إنّ الميزات البنيوية الفريدة لمحفّز الألكلة EBMax وخصائص الأداء الناتج تجعل من EBMax خياراً واضحاً للإنتاج التجاري من إيثيل البنزين.

- إنّ ادمصاص البنزين محبّب بقوة على ادمصاص الإيثيلين. وهذا يُلغي بفعالية تشكّل أوليغوميرات الإيثيلين، التي هي بدورها تخفّض من تشكّل الثقلات، وتلغي عملياً تقادم المحفّز عبر تلوّث المحفزات بالمركبات الثقيلة.
  - يسمح غياب الأوليغوميرات بتخفيض ملموس في (ومن حيث المبدأ إلغاء) كمية فائض البنزين التي ينبغي أن تُلقَم في مفاعل الألكلة للحفاظ على استقرار المحفّز. هذا يخفّض من مقياس وتكلفة التفاعل وتجهيزات التقطير المستعملة في استعادة البنزين غير المتفاعل من مخرجات الألكلة، ويخفّض من استهلاك الطاقة في قسمي التفاعل والتقطير في المنشأة.
  - يخفّض غياب الأوليغوميرات من تشكّل شوائب لإيثيل البنزين، وكذلك النواتج الثانوية الثقيلة. يُنتج مفاعل الألكلة كميات كبيرة من الكومين ونظامي بروبيل البنزين، وكميات صغيرة جداً من مركبات ثنائي فينيل.
  - يولّد محفّز الألكلة EBMax كميات صغيرة جداً من عديدات إيثيل البنزين، مخفّضاً بالتالي من مقياس وتكلفة التجهيزات المطلوبة لاستعادة عديدات إيثيل البنزين وكذلك كمية المحفّز المطلوبة لألكلة-تبادلية لعديدات إيثيل البنزين.
- لمحفّز ألكلة EBMax ميزات بنيوية فريدة غير موجودة من قبل في المناخل الجزيئية<sup>1</sup>. حلّ العلماء في إكسون موبيل بنية المحفّز باستعمال المجهر عالي الدقة وبتحليل انعراج الأشعة السينية، كما يظهر هذا في الشكل 1.3.5. يتبلور المحفّز في صفائح رقيقة أو طبقات. تتألف البنية البلورية من نظامي قنوات مستقلين وغير متصلين فيما بينهما، ويمكن الوصول إلى كلّ منهما من خلال فتحات حلقات عشارية (من عشرة مكونات). يتألف أحد النظامين من قنوات عشارية الحلقة. والنظام الآخر له أقفاص فائقة كبيرة، قطر كلّ منها محدّد بحلقات اثني عشرية. يُعتقد أنّ تفاعل الألكلة يحصل بصورة رئيسية ضمن جيوب سطحية محددة بقمة وقرع أنصاف هذه الأقفاص الفائقة (انظر الشكل 1.3.5). يُعتقد أنّ نظام الحلقة العشارية لا يساهم بصورة ملحوظة في إنتاج إيثيل البنزين.



الشكل 1.3.5: بنية المُحفِّز البلورية.



الشكل 2.3.5: بنية المُحفِّز على هيئة القفص الفائق.

إنّ بنية القفص الفائق ( $7.1 \text{ \AA} \times 7.1 \text{ \AA} \times 18.2 \text{ \AA}$ ) من المحفز موضحة في الشكل 2.3.5 الذي يُظهر جيوبين متداخلين بحلقات اثني عشرية؛ في المحفز، توجد هذه الأقفاس الفائقة على نمط نسق سداسي. إنّ بنية الجيب انتقائية إلى حد فريد فيما يخص ادمصاص العطريات، وكنتيجة لذلك، فهي تعزّز تفاعلات ألكلة العطريات على تفاعلات تشكيل أوليغوميرات الأوليفينات.

الميزة الأساسية لمحفِّز ألكلة EBMax هي قدرته على العمل باستقرار عند تراكيز منخفضة للبنزين مع إنتاج في حده الأدنى من عديدات إيثيل البنزين وأوليغوميرات الإثيلين. يُعتقد أنّ البنية البلورية الفريدة هي المسؤولة عن انتقائيته العالية للألكلة الأحادية (أي إنتاج منخفض من عديدات إيثيل البنزين مقارنة بإيثيل البنزين).

شغلت بادجر وحدة رائدة EBMax، في منشأتها للبحث والتطوير في ويموث Weymouth ماساشوسيتس، ما يزيد على ثماني سنوات. سجّلت المنشأة الرائدة أكثر من 35 ألفاً من ساعات التشغيل في الخدمة EBMax خلال هذه الفترة،

وذلك وفق شروط عمل واسعة الطيف. من دون أي استثناء، عمل محفز ألكلة EBM<sub>ax</sub> من إكسون موبيل باستقرار كامل عند كل الشروط المختبرة. برهن المحفز على قدرته على العمل بفعالية وباستقرار كامل عند نسب تغذية بنزين إلى إيثيلين قريبة جداً مما تتطلبه الأمثال التفاعلية. وكما ذكر سابقاً، فإن إمكانية التصميم لتشغيل وفق الحد الأدنى من فائض البنزين الملقم في مفاعل الألكلة هو أمر مرغوب من وجهتي نظر استثمار رأس المال واستهلاك الطاقة.

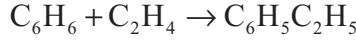
تستعمل سيرورة EBM<sub>ax</sub> محفز إكسون موبيل مملوك وذلك لألكلة-تبادلية لعديدات إيثيل البنزين مع البنزين. وتاماً مثل محفز الألكلة، فإن محفز الألكلة-التبادلية EBM<sub>ax</sub> لا يتطلب تلقيم فائض كبير من البنزين إلى المفاعل لضمان تشغيل مستقر وانتقائية تفاعل عالية. أظهرت اختبارات منشأة رائدة وكذلك تشغيل منشأة صناعية أنّ وجود فائض كبير من البنزين في تغذية المفاعل لا يفيد على نحو ملموس التحويل عند كل تمرير أو الانتقائية أو استقرار المحفز. ينتج محفز الألكلة-التبادلية EBM<sub>ax</sub> كميات صغيرة من مركبات ثقيلة وكميات من رتبة ppm من الشوائب ذات درجات غليان في نطاق درجة غليان إيثيل البنزين. يجعل هذا ممكناً تشغيل نظام الألكلة عند نسب تغذية بنزين إلى إيثيلين منخفضة جداً، لأنّ إنتاج كميات أكبر من عديدات إيثيل البنزين في مفاعل الألكلة لا يؤدي إلى زيادة محسوسة في انخفاض المردود بسبب التقيلات في السيرورة بمجمليها.

## كيمياء السيرورة وأداء محفز EBM<sub>ax</sub>

### Process chemistry and EBM<sub>ax</sub> catalyst performance

في سيرورة EBM<sub>ax</sub>، يتفاعل البنزين مع الإيثيلين في تفاعل ألكلة يضمّ عدة مضاجع محفز ثابتة. تفاعل الألكلة هو تفاعل ناشر للحرارة، يُطلق 960 kcal من الطاقة لكل كيلوغرام من الإيثيلين المتفاعل. تجري استعادة عديدات إيثيل البنزين، التي تشكّلت في مفاعل الألكلة، في قسم التقطير من المنشأة وتلقم في مفاعل الألكلة-التبادلية، حيث تتفاعل مع البنزين مشكّلة إيثيل البنزين. ليس هناك تحرير ملموس للطاقة في تفاعل الألكلة-التبادلية. التفاعلات الرئيسية موصوفة أدناه.

في مفاعل الألكلة، يتفاعل الإيثيلين مع البنزين، بحيث يُلقم البنزين على نحو فائض بالنسبة إلى متطلبات الأمثال التفاعلية، ويتشكّل إيثيل البنزين:



إيثيل البنزين      إيثيلين      بنزين

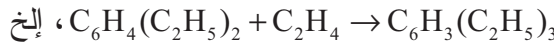
ضمن مجال درجات حرارة التشغيل المميزة للألكلة في الطور السائل، يمكن اعتبار استهلاك الإيثيلين كاملاً (بما يزيد على 99.99%).

يحصل ادمصاص قوي للبنزين من قبل محفّز الألكلة EBMax من إكسون موبيل. وكنتيجة لألفة المحفز القوية للبنزين، فإنّ تشكّل نواتج ثانوية تنشأ من تفاعلات الأوليغوميرية للإيثيلين (حلقي البارافين، الكومين، عديدات ألكيل بنزين، ثقبيلات) قد ألغيت عملياً. يُعتقد أنّ أوليغوميرات الإيثيلين هي أيضاً طلائع لتشكّل المركبات الثقيلة التي تستطيع تلوّث (الكوك) المحفّز، وبالتالي تخفيض فعاليته. تُظهر منشأة تجارية EBMax عاملة أنّه لا يوجد ضياع ملموس في فعالية المحفز نتيجة لأوليغوميرية الإيثيلين أو لتلوّث المحفّز، وذلك خلال سنوات كثيرة من التشغيل المستمر.

يخضع إيثيل البنزين المنتج إلى إثيلة ethylation إضافية:



ثنائي إيثيل البنزين      إيثيلين      إيثيل البنزين

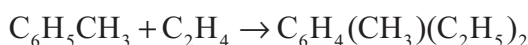


ثلاثي إيثيل البنزين      إيثيلين      ثنائي إيثيل البنزين

يُشار إلى هذه المركبات مجتمعة على أنها عديدات إيثيل البنزين. وإنتاج عديدات إيثيل البنزين بالنسبة إلى إيثيل البنزين هو تابع لانتقائية المحفّز وكمية فائض البنزين الملقم في مفاعل الألكلة. عند معدّل معيّن لتلقيح الإيثيلين، تؤدي زيادة معدّل تلقيح البنزين إلى مفاعل الألكلة إلى تخفيض كمية عديدات إيثيل البنزين

المتشكلة. إنّ تأثير إنتاج عديدات إيثيل البنزين في مفاعل الألكلة على مردود السيروورة موصوف أدناه. إنّ المعدل المنخفض جوهرياً لتشكّل عديدات إيثيل البنزين فوق محفز EBMax يجعل عملياً المفاعل يعمل عند نسبة متواضعة من فائض البنزين.

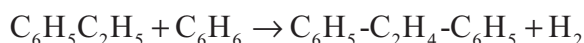
سيتفاعل الإيثيلين مع مركبات ألكيل البنزين الأخرى الموجودة في تغذية مفاعل الألكلة مشكلاً إيثيل-ألكيل بنزين الموافقة. مثلاً:



إيثيل تولوين      إيثيلين      تولوين

كلّ التولوين الموجود في تغذية البنزين إلى الوحدة، سيكون موجوداً في ناتج إيثيل البنزين على شكل إما تولوين أو إيثيل التولوين.

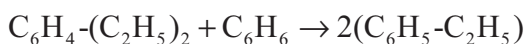
يحصل انخفاض صغير في المردود في مفاعل الألكلة بفعل النواتج الثانوية الثقيلة التي لا يمكنها أن تتحول بسهولة إلى إيثيل البنزين في مفاعل الألكلة-التبادلية. وهي تضمّ رباعيات إيثيل البنزين وعديدات إيثيل البنزين وثنائيات أريل ألكان، وهذه الأخيرة تتشكّل عبر تفاعلات انتقال هيدريد معقدة. على سبيل المثال:



الهيدروجين      ثنائي فينيل الإيثان      البنزين      إيثيل البنزين

تتشكّل أيضاً كميات صغيرة جداً من البارافينات الخفيفة في هذه التفاعلات.

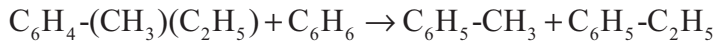
في مفاعل الألكلة-التبادلية، يجري تحويل عديدات إيثيل البنزين إلى إيثيل البنزين عبر تفاعل مع البنزين فوق محفز أحادي المضجع لألكلة-تبادلية مملوك من إكسون موبيل. على سبيل المثال:



إيثيل البنزين      البنزين      ثنائي إيثيل البنزين

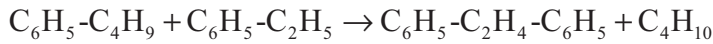
يجري تحويل كلٍّ من ثنائيات إيثيل البنزين وثلاثيات إيثيل البنزين بسهولة إلى إيثيل البنزين. عند كلٍّ تمرير يكون تحويل عديدات إيثيل البنزين هو في المجال 60 إلى 70%. يُعاد تلقيم البنزين الفائض، عن ذلك المطلوب لتحويل عديدات إيثيل البنزين، إلى مفاعل الألكلة-التبادلية للحفاظ على التحول أثناء كل تمرير عند المستوى المرغوب وللحد من تشكل مركبات ثقيلة.

تخضع الأنواع المتعددة الألكلة الأخرى الموجودة في تغذية المفاعل إلى تفاعل ألكلة-تبادلية. على سبيل المثال، إيثيل التولوين المتشكل من تفاعل التولوين مع الإيثيلين في مفاعل الألكلة سيخضع جزئياً إلى تحوّل إلى تولوين وإيثيل البنزين:



إيثيل البنزين      التولوين      بنزين      إيثيل تولوين

المركبات التي تغلي بين إيثيل البنزين وثلاثي إيثيل البنزين والتي لا يمكن تحويلها إلى إيثيل البنزين سيجري احتواؤها في تيار إعادة تدوير عديدات إيثيل البنزين وتحوّل إلى مركبات ثقيلة. على سبيل المثال، الكميات الصغيرة من مركبات بوتيل البنزين المتشكلة في مفاعل الألكلة EBMax سوف تتحوّل إلى مركبات ثقيلة عبر تفاعلات انتقال هيدريد معقّدة:



البوتان      ثنائي فينيل الإيثان      إيثيل البنزين      بوتيل البنزين

بعض المركبات غير العطرية التي تدخل وحدة EBMax مع تغذية البنزين، التي تغلي بجوار البنزين، سوف تتركز في إعادة تدوير البنزين، وسوف تكون حاضرة في تغذية كلٍّ من مفاعلات الألكلة والألكلة-التبادلية. يمكن أن تشكّل هذه المركبات مركبات أخرى غير عطرية ومركبات ثقيلة. في حين أنّ بعض من هذه المركبات غير العطرية يمكن أن يفلت من وحدة EBMax مع ناتج إيثيل البنزين أو مع منفس عمود الخفيفات، على الأقل جزءً ينبغي أن يُزال بالتفاعل لأنّ غير العطريات التي تغلي بجوار البنزين لا تُفصل بالتجزئ إلى أيّ مدى ملموس.

يُحوّل تقريباً كلّ عديدات إيثيل البنزين المنتج في مفاعل الألكلة إلى إيثيل البنزين في مفاعل الألكلة-التبادلية؛ مع ذلك، فإنه من المرغوب اختيار محفز ألكلة يجعل إنتاج هذه المركبات في حده الأدنى للأسباب التالية:

- يُحوّل جزء صغير من عديدات إيثيل البنزين إلى ثقيلات في مفاعل الألكلة-التبادلية؛ لذلك، فإنّ جعل إنتاجها في حده الأدنى في مفاعل الألكلة سوف يجعل انخفاض المردود بسبب الثقيلات في حده الأدنى ضمن مفاعل الألكلة-التبادلية.
- إنّ جعل إنتاج عديدات إيثيل البنزين في حده الأدنى سوف يُخفّض حجم مفاعل الألكلة-التبادلية وكميات محفز الألكلة-التبادلية المطلوب.
- سيسمح محفز الألكلة، مع إنتاج منخفض جوهرياً لعديدات إيثيل البنزين، بالعمل مع تخفيض في فائض البنزين في تغذية مفاعل الألكلة. وكنتيجة لذلك، فإنّ كمية البنزين غير المتفاعل التي ينبغي إعادة تدويرها من مخرجات نظام التفاعل سوف تتخفّض. سوف يخفّض هذا من مقاس عمود استعادة البنزين، وكذلك المرجل والمكثّف والأسطوانة السقفية ومضخات الارتداد ومضخات تغذية المفاعل. سوف تتخفّض الطاقة المستهلكة المرافقة لاستعادة البنزين. معظم الطاقة المستهلكة في قسم التقطير في وحدة إيثيل البنزين يجري استهلاكها في استعادة البنزين.
- يمكن تخفيض قطر مفاعل الألكلة إذا جرى تخفيض معدل تغذية البنزين.

يمتلك محفّز الألكلة EBMax انتقائية جوهريّة عالية للألكلة الأحادية؛ لذلك فإنّ أداءه العالي هذا يخفّض من رأس المال المستثمر والطاقة المستهلكة في قسمي التفاعل والتقطير في وحدة إيثيل البنزين.

لا يتطلّب محفّز الألكلة EBMax وجود فائض من البنزين في تغذية المفاعل لتعزيز تشغيل مستقر؛ إلّا أنّ وجود فائض من البنزين يساعد في خفض كمية عديدات إيثيل البنزين الناتجة في مفاعل الألكلة. يجري تحويل عديدات إيثيل البنزين إلى إيثيل البنزين في مفاعل الألكلة-التبادلية، ولكن بما أنّ كميات قليلة من الثقيلات تُنتج في مفاعل الألكلة-التبادلية، فمن المرغوب أن يكون إنتاج عديدات



إيثيل البنزين في مفاعل الأكلّة في حده الأدنى. إنّ معدّل تلقيم البنزين إلى مفاعل الأكلّة بالنسبة إلى معدّل تلقيم الإيثيلين-نسبة تغذية البنزين إلى الإيثيلين (B/E) - هو واحد من متغيرات التصميم الرئيسية في الأمثلة الاقتصادية لتصميم EBMax. إنّ تخفيضاً في نسبة B/E يُخفّف استثمار رأس المال واستهلاك الطاقة، في حين أنّ زيادة في نسبة B/E يُخفّف استهلاك المواد الأولية.

كلّ محفزات الزيوليت قابلة للتسمّم بمركبات أساسية. كما ذكرنا سابقاً، فإنّ المركبات الحاوية على النتروجين، بما فيها بعض المذيبات المستعملة في استخلاص البنزين، والأمينات المستعملة لضبط التآكل أو نواتج تفككها، يمكن أن توجد بكميات أثرية في تغذية البنزين إلى وحدة إيثيل البنزين. إذا لم تجرِ إزالتها، فإنّ هذه المركبات ستُدمصّ من قبل المواقع الفعالة في المحفّز، مخفضة فعالية المحفّز. يظهر ضياع الفعالية بسبب آثار من شوائب البنزين نموذجياً على شكل انخفاض تدريجي في درجة حرارة مضجع المحفّز في مضجع الأكلّة الأول من السلسلة، يمضي قُدماً على شكل طراز مميّز عبر المضاجع. يمكن استعادة فعالية المحفّز بإعادة التوليد (الحرق). ونظراً إلى ندرة الحاجة إلى إعادة التوليد في وحدات EBMax، فإنها ليست مصمّمة لإعادة توليد محفّز السيرورة "داخل الموقع".

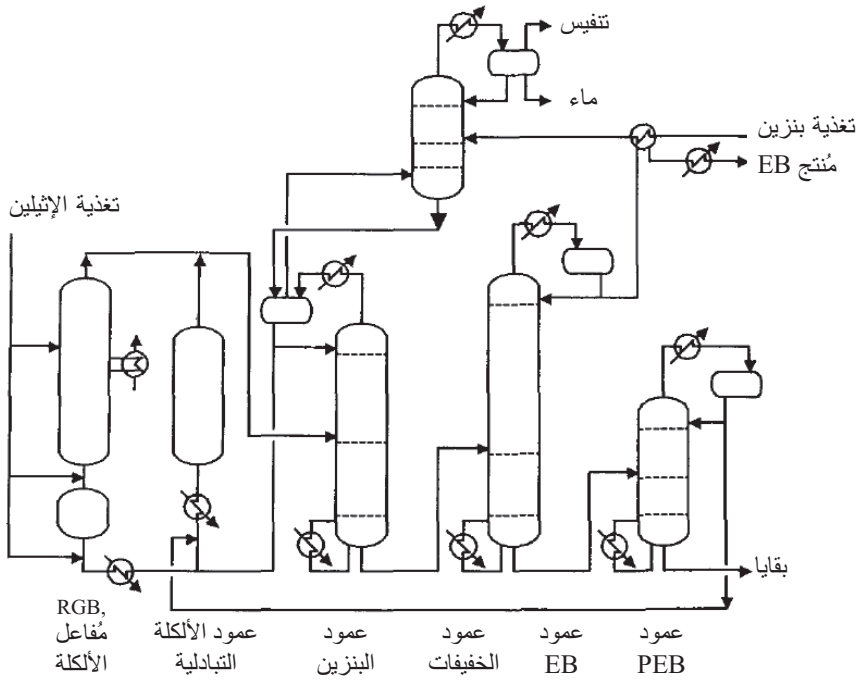
تضمّ معظم وحدات إيثيل البنزين في الطور السائل أنظمة لمعالجة البنزين وذلك لفصل المركبات الأساسية. المدمصات الصلبة مثل المنخل الجزيئي والصلصال المفعل حمضياً والراتنجات الحمضية والألومينا هي المستخدمة نموذجياً في المعالجة الأولية للبنزين. يمكن تطبيق المعالجة مباشرة على تغذية البنزين من حدود البطارية أو على تيار البنزين الداخلي. يمكن تحسين أداء المدمصات إذا كان التيار المعالج خالياً من الماء.

## Process description

## وصف السيرورة

تضمّ كلّ وحدات EBMax قسم تفاعلٍ مكوّناً من نظامي الأكلّة وأكلّة-تبادلية، ونظام تقطير يضمّ أربعة أعمدة لاستعادة البنزين غير المتفاعل واستعادة الناتج من إيثيل البنزين ورفض المركبات الثقيلة وكذلك الخفيفة. يمثّل الشكل

3.3.5 مخططاً تدفقياً مبسطاً. يُستعمل منبع تسخين مرتفع درجة الحرارة، مثل بخار [42-kg/cm<sup>2</sup>(g)] 600-psig أو الزيت الحار لتسخين مسبق لتغذية نظام التفاعل ولمراجل وأعمدة التقطير. في وحدة EBMax المدمجة مع وحدة ATOFINA/Badger SM، يُستعمل البخار المتولّد في نظام الأكلّة، وفي المكثّفات السفقية من أعمدة التقطير على أنه بخار تبخير وتمديد في وحدة نزع الهدرجة وبخار للمراجل في أعمدة تقطير الستايرين.



الشكل 3.3.5: مخطط تدفق السيرورة.

تحتاج المنشآت التي تستعمل تغذية بالإيثيلين الممدّد إلى تجهيزات إضافية لاستعادة البنزين وغيره من المركبات العطرية من الممدّات الخاملة التي تشكّل الغاز الخارج من السيرورة. في منشآت EBMax التي تتلقّى تغذية من الإيثيلين تضمّ كميات كبيرة من الممدّات، فإنّ نظام الأكلّة مصمّم للعمل تحت شروط الطور السائل الجزئي، وفي هذه الحالة يتدفق نحو الأسفل بأن واحد طور بخاري غنيّ بالإيثيلين وآخر سائل غنيّ بالعطريات وذلك من خلال مضاجع محفّز مفاعل

الألكلة. وما لم يُذكر خلاف ذلك، فإنّ الوصف التالي للسيروورة يشير إلى منشأة EBMax مغذاة بالإيثيلين من النوع البوليميري.

في نظام الألكلة، يتفاعل الإيثيلين مع البنزين في الطور السائل فوق محفّز الألكلة إكسون موبيل EBMax ليشكّل إيثيل البنزين وكميات صغيرة من عديدات إيثيل البنزين. يتألف مفاعل ألكلة EBMax من عدة حجرات ممتلئة بالسائل. يجري تسخين البنزين مسبقاً إلى درجة حرارة التفاعل ويُدخل إلى أسفل المفاعل، ليجري من خلال الحجرات المتتالية. يُدخل جزء من كامل تغذية الإيثيلين في تيار علوي فوق كلّ مضجع محفز. يمكن استعادة حرارة التفاعل عند كلّ مرحلة من خلال مبادلات مولدة للبخار.

تبيّن التجربة التجارية أنّ المضجع الأول من محفّز الألكلة يمكن أن يكون عرضة لنقص تدريجي في الفعالية بسبب سموم النتروجين الموجودة في تغذية المفاعل من البنزين. لا تتقدم المحفزات المحتواة في مضاجع الألكلة التالية في الأحوال العادية. يستطيع بادجر أن يضع أول مضجع محفّز ألكلة في وعاء منفصل (مضجع حارس فعال) بحيث يمكن تجاوزه عندما يلزم إزالة ما يحتويه من المحفّز لإعادة توليده. وفق هذا التشكيل، يمكن الحفاظ على إنتاج إيثيل البنزين باستمرار وفق معدلات تصميم لفترات ممددة.

تجري استعادة عديدات إيثيل البنزين من إيثيل البنزين الخام في قسم التقطير من منشأة EBMax. في قسم الألكلة-التبادلية، يجري تحويل عديدات إيثيل البنزين إلى إيثيل البنزين بتفاعلها مع البنزين في وعاء مملوء بالسائل. يجري مزج عديدات إيثيل البنزين مع البنزين خارجياً وتسخينها مسبقاً قبل تلقيمها في المفاعل. يحوي المفاعل مضجعاً وحيداً ثابتاً من محفّز الألكلة-التبادلية إكسون موبيل.

في قسم التقطير، يجري فصل البنزين غير المتفاعل وعديدات إيثيل البنزين والمركبات الثقيلة من مخرجات مفاعلي الألكلة والألكلة-التبادلية لإنتاج إيثيل البنزين. يتألف قسم التقطير من أربعة أعمدة، ثلاثة منها تولّد بخاراً مفيداً في مكثفاتها العلوية.

يستعيد عمودُ البنزين، البنزين غير المتفاعل من مخرجات كلّ من مفاعلي الألكلة والألكلة-التبادلية. يُضبط ضغط تشغيل العمود على أساس مخطط المنتفعات

المتبني في تصميم وحدة EBMax. في منشأة نموذجية، يجري تسخين عمود البنزين ببخار عالي الضغط، مع توليد بخار منخفض الضغط في المكثف العلوي. يُلَقَم جزء من البخار العلوي للعمود في أعمدة الخفيفات الصغيرة لرفض الخوازل الموجودة في تغذية الإثيلين. يُمزج السائل الصافي السقي مع تغذية البنزين الجاف والمعالج مسبقاً ثم يُضخ في قسم التفاعل من المنشأة. يُقسم البنزين مباشرة بعد مضخات التغذية، بحيث يمرّ الجزء الأكبر إلى قسم الأكلّة. تضم تغذية البنزين في قسم التفاعل نموذجياً جزءاً صغيراً من إيثيل البنزين. تتألف سفليات عمود البنزين من إيثيل البنزين والمركبات الثقيلة مع كميات أثرية من البنزين.

كما ذكرنا في الفقرة السابقة، يُلَقَم جزء من بخار سقف عمود البنزين في عمود الخفيفات لرفض  $C_4$  والمركبات الخفيفة. يمكن استعمال هذا العمود أيضاً لتجفيف تغذية البنزين من حدود البطارية بعد أن سُخِّن مسبقاً. تلامس تغذية البنزين الرطبة تغذية البخار من عمود تقطير البنزين في القسم السفلي من عمود الخفيفات. يُضخ تيار السفليات الجاف إلى أسطوانة ارتداد عمود البنزين. يُكثّف البخار السقي من العمود بالماء البارد، ويُفصل الماء الذي يدخل نظام عمود الخفيفات مع تغذية البنزين عن الهيدروكربونات المتكاثفة في أسطوانة الارتداد. في وحدة مدمجة EB/SM، تُمارس استعادة العطريات، ويمكن معالجة تيار الماء الصغير من أسطوانة الارتداد بالتجهيزات الموجودة. وتجب الإشارة إلى أنّ انخفاض المردود بسبب الخفيفات منخفض جداً، ويمكن إهماله لغايات عملية.

تُلَقَم سفليات عمود البنزين إلى عمود إيثيل البنزين لاستعادة منتج إيثيل البنزين عالي النقاوة. يُضبط ضغط تشغيل العمود بحيث يسمح بالتسخين ببخار عالي الضغط وبتوليد بخار بضغط منخفض أو متوسط في المكثف السقي. العمود مصمم ليعطي ناتج إيثيل البنزين الخالي أساساً من ثنائيات إيثيل البنزين. تخضع ثنائيات إيثيل البنزين إلى تفاعل نزع هدرجة لتعطي ثنائيات فينيل البنزين في نظام التفاعل SM وسوف تتبلر بلمرة مشتركة مع مونومير الستايرين في قسم التقطير من منشأة SM، مكونة بوليميراً متشابكاً تصاليباً يمكن أن يسدّ أو يُلوث التجهيزات. يجري عادة تبريد ناتج تقطير عمود إيثيل البنزين بالتماس مع تغذية البنزين،

المرسلة إلى وحدة إيثيل البنزين، ثم يُلقَم مباشرة في وحدة SM. تُلقَم سفليات العمود التي مازالت حاوية مستويات من مرتبة أجزاء من المئة من إيثيل البنزين إلى عمود عديدات إيثيل البنزين.

تُلقَم سفليات عمود إيثيل البنزين في عمود عديدات إيثيل البنزين لاستعادة عديدات إيثيل البنزين ورفض المركبات الثقيلة. في معظم المنشآت، يُصمَّم العمود ليعمل تحت الخلاء وليسمح بالغليان بالاستعانة ببخار عالي الضغط. في المنشآت المدمجة مع وحدة ATDFINA/Badger SM، فإنَّ البخار المتولَّد من المكثف السقفي يُستعمل لنزع الهيدروكربونات من ناتج تكثيف سيرورة قسم تفاعل SM. العمود مصمَّم لِيُنتج تياراً من عديدات إيثيل البنزين خالياً أساساً من الثقيلات مع جعل محتوى تيار السفليات من ثلاثي إيثيل البنزين في حده الأدنى.

## تفصيل تصميم السيرورة وأمثله

### Process design customization and optimization

تضمَّ جميع منشآت EBMax عمليات الوحدة الأساسية وفق ترتيب المعالجة الموصوفة سابقاً؛ إلا أنَّ شروط التشغيل في قسمي التفاعل والتقطير ستختلف من منشأة إلى أخرى تبعاً لكيفية أمثلة تصميم كل منشأة لتتكامل مع أنظمة المنفعات ومع وحدة SM التي ستغذيها. على سبيل المثال، في الحالات التي تغذي فيها وحدة EBMax وحدة مونومير أوكسيد البروبيلين/ستايرين، يوجد غالباً حاجة محدودة فقط إلى البخار الذي يُمكن عادة أن يتولَّد في وحدة EBMax. يمكن لتصميمات كهذه أن تضمَّ دمجاً للحرارة ضمن قسم التفاعل وبين قسمي التفاعل والتقطير في وحدة EBMax وذلك ليكون إنتاج البخار في حده الأدنى، ويمكن أيضاً أن تضمَّ دمجاً للحرارة بين أعمدة قسم التقطير لتخفِّض أكثر إنتاج الحرارة. يمكن أن يكون مطلوباً أيضاً إنتاج بخار منخفض الضغط في حده الأدنى عندما تُدمج وحدات EBMax مع وحدات منتجة لـ SM عبر طريق نزع الهدرجة إذا كانت منشأة SM تضمَّ مخططات استعادة الحرارة التي تجعل استهلاك البخار منخفض الضغط في حده الأدنى. في حالات كهذه، يمكن ضبط شروط التشغيل في أعمدة تقطير

وحدة إيثيل البنزين لتنتج بخاراً عند ضغوط أعلى، الذي يمكن استعماله على أنه بخار تمديد في مفاعلات نزع الهدرجة.

جرت أمثلة تصاميم وحدة EBMax لتوازن بين رأس المال وتكاليف التشغيل، وذلك وفقاً للمعايير الاقتصادية الخاصة بكل مشروع، كما أنها تأخذ بالحسبان شروط تزويد المواد الأولية وأي إعاقات مفروضة من قبل أنظمة المنفعات. كما ذكرنا سابقاً، فإن نسبة التغذية B/E في مفاعل الألكلة والتي تحدّد أيضاً بفعالية النسبة PEB/EB، هي واحدة من متغيرات التصميم الأساسية في الأمثلة الاقتصادية لوحدة EBMax. في معظم الحالات، فإنّ المعايير الاقتصادية للمنشآت الجديدة تحدّد التصميم عند نسبة B/E منخفضة. إنّ تأثير النسبة B/E في تكلفة التجهيزات ملحوظ، في حين أنّ تأثيرها في استهلاك المواد الخام صغير بالمقارنة. يمكن لعوامل أخرى أيضاً أن تحدّد انتقاء نسبة B/E، على سبيل المثال ضغط تغذية المواد الأولية من الإثيلين عند حدود بطارية المنشأة. فإذا كان ضغط تزويد الإثيلين منخفضاً، قد يكون أمثلياً أن يجري تصميم التشغيل عند نسب عليا B/E حتى نحافظ على شروط الطور السائل في نظام الألكلة (الضغط الجزئي للإثيلين قد خُفّض، ومعه ضغط نقطة الفقاعة للمزيج النفاعلي). وبينما تصميم التشغيل عند نسب عليا B/E سيزيد من تكلفة أنظمة الألكلة واستعادة البنزين، فإنّ إلغاء ضاغط الإثيلين من التصميم سوف يعادل هذه الزيادات في التكاليف. بالطبع، تحدّد أيضاً اعتبارات تشغيلية تصميماً من دون ضاغط كهذا.

### تصاميم سيرورة EBMax لتغذية الإثيلين الممدّد

#### EBMax process designs for dilute ethylene feedstocks

تحت ظروف غير عادية، من الممكن الحصول على إثيلين ممدّد، كأن يحوي 20 إلى 30 بالمئة من الإيثان حجماً ليكون تغذية لوحدة EBMax. يمكن لمصدر كهذا أن يحقق كامل متطلبات الإثيلين أو يمكن أن يشكّل جزءاً منها فقط. يمكن أن تُصمّم وحدة EBMax للعمل مع تغذية كهذه مع التعديلات التالية على التصميم النموذجي:

- يُضاف ماصّ صغير لاستعادة العطريات من غاز مخرج السيروورة، الذي يتألف أساساً من الإيثان والميثان وغازات أخرى غير نشيطة موجودة في تغذية الإيثيلين. يُستعمل تيار عديدات إيثيل البنزين (ناتج تقطير عمود عديد إيثيل البنزين) على أنه الزيت الماص. تُرسل السفليات من الماص مباشرة إلى مفاعل الألكلة-التبادلية. لا تؤثر الخاملات الممتصة في أداء الألكلة-التبادلية.
  - يُزاد ضغط تشغيل نظام الألكلة للحفاظ على شروط الطور السائل.
  - يمكن زيادة نسبة التغذية B/E في نظام الألكلة لهذا الغرض أيضاً.
  - يمكن خفض درجة حرارة التشغيل في نظام الألكلة للهدف ذاته.
  - يُرفع ضغط التشغيل في عمود البنزين، ويُصمّم النظام السقفي ليجعل المتبقيات من العطريات إلى الماصّ في حدّها الأدنى.
- في حالة التغذية الحاوية تراكيز عالية من الخوامل، خصوصاً تلك الحاوية كميات معتبرة من الميثان و/أو الهيدروجين، من غير العملي المحافظة على شروط الطور السائل في نظام الألكلة؛ لذلك فإنّ مفاعل الألكلة يجب أن يُصمّم لتدفق آني نحو الأسفل لطور سائل غنيّ بالعطريات وآخر بخاري غنيّ بالإيثيلين، وذلك عبر مضاجع المحفز. يُزاد في هذه الحالة مفاصل الألكلة وكذلك كمية محفّز الألكلة؛ إلاّ أنّ تشكيل المضجع الثابت المشترك بين جميع تصاميم ألكلة EBM<sub>ax</sub> يبقى موجوداً. لا توجد حاجة إلى وضع المحفز في نظام بالات معقّد مثل ذلك المستخدم من قبل ما يُسمّى بسيرورات التقطير المحفّز لأنّ وجود طور بخاري غنيّ بالإيثيلين في المفاعل سوف لن يتسبب بتقادم محفّز ألكلة EBM<sub>ax</sub>، ولن يقود إلى تشكّل فائض من شوائب لعديدات إيثيل البنزين وإيثيل البنزين.
- في حالة تصاميم لإيثيلين ممدّد، يتوجّب نموذجياً أن تبرّر الزيادة في تكلفة رأس المال واستهلاك المنتفعات في وحدة EBM<sub>ax</sub> بزيادة في إنتاج وحدة الإيثيلين (فكّ الاختناق) أو بانخفاض في تكاليف التشغيل في تلك الوحدة، بكلمات أخرى، بانخفاض في سعر نقل الإيثيلين. في مُجمّع جديد يضمّ منشآت إيثيلين وإيثيل البنزين/ستايرين، يمكن أن يُؤخذ بعين الاعتبار وبشكل فعّال دمج الوحدتين من خلال تغذية الإيثيلين وأنظمة المرافق (بخار، تبريد، إلخ).

## تحويل التقنية وتوسيع الطاقة الإنتاجية مع EBMax

### Technology conversion and capacity expansion with EBMax

باستثناء منشآت إيثيل البنزين الجديدة، فإنّ تقنية EBMax يمكن أن تستعمل لتزويد الطاقة الإنتاجية لمنشآت قائمة لإيثيل البنزين تعتمد على تقنية الزيوليت في الطور البخاري أو لتبديل أقسام التفاعل المتقدمة في وحدات تقنية كلوريد الألمنيوم. في كلتا الحالتين، لا تُطلبُ عموماً تعديلاتٌ كبيرة على نظم التقطير الموجودة، مما يجعل تحويل التقنية ممكناً خلال فترة صيانة مبرمجة لوحدة الستايرين. تُبنى عادة أنظمة تفاعل EBMax الجديدة في أماكن مجاورة متوفرة، وذلك أثناء عمل الوحدة القائمة أصلاً، ثم تُربط بتجهيزات التقطير القائمة أثناء فترة الصيانة وإعادة التجهيز.

في تقنية الطور البخاري التي يجري تجديدها، يُعاد عموماً استعمال مفاعلات الألكلة والألكلة-التبادلية، مما يخفّض من استثمار رأس المال. يمكن تحقيق زيادة في الطاقة الإنتاجية في المجال من 50 إلى مئة بالمئة نتيجة تجديدات كهذه من دون أي تعديلات في قسم التقطير ضمن المنشأة. تجعل العوامل التالية هذه التوسعات ممكنة:

- تُخفّض كثيراً كمية فائض البنزين الملقّم في نظام الألكلة بالنسبة إلى تغذية الإيثيلين. تعمل وحدات تقنية الطور البخاري نموذجياً عند نسبة تغذية B/E تعادل 18:1 أو أكثر وزناً. تُخفّض هذه النسبة بعد تجديد EBMax إلى أقل من 7:1. كما أنه غير مطلوب تعديلات كبيرة على عمود البنزين.
- تُخفّض متطلبات الفصل في عمود إيثيل البنزين. في منشآت تقنية الطور البخاري، يُصمّم عمود إيثيل البنزين ليفصل إيثيل البنزين عن أورثو-كزيلين أو الكومين. في تقنية EBMax، تُخفّض المتطلبات إلى فصل إيثيل البنزين عن ثنائيات إيثيل البنزين. لا تعديلات مطلوبة على عمود إيثيل البنزين.
- انتقائية عالية جداً لمحفّز ألكلة EBMax تجاه الألكلة الأحادية -تنتج فقط كميات صغيرة من عديدات إيثيل البنزين. وأكثر من ذلك، لا يزداد إنتاج عديدات إيثيل البنزين على التيار مع الزمن. يمكن إعادة استعمال عمود



عديداً إيثيل البنزين، المصمّم أصلاً ليحقّق متطلبات عمل تقانة الطور البخاري وذلك من دون تعديلات في منشأة EBMax العاملة وبمعدل إنتاج مضاعف من إيثيل البنزين.

إضافة إلى زيادة الطاقة الإنتاجية، تزداد نقاوة ناتج إيثيل البنزين. وبعد التحويل حُدفت الكزليينات فعلياً من بين شوائب إيثيل البنزين، ما يُسهّل متطلبات الفصل في قسم التقطير من وحدات تقانة نزع الهدرجة SM. يجري تخفيض محتوى التولوين في ناتج إيثيل البنزين لأنه لا يُصنّع في أنظمة التفاعل. إنّ انخفاض المردود بسبب رواسب وحدة إيثيل البنزين ينخفض على نحو ملموس بعد التحويل إلى تقانة EBMax.

معظم وحدات إيثيل البنزين العاملة حالياً على تقانة كلوريد الألمنيوم عمرها أكثر من عشرين عاماً. إنه أمر عادي أن تكون تكاليف الصيانة عالية في قسم التفاعل من هذه المنشآت المتقدمة وذلك بسبب طبيعة محفّز كلوريد الألمنيوم الأكلّة. ويمكن لنفايات كلوريد الألمنيوم أن تكون مثيرة للقلق. تعطي جميع هذه العوامل، إضافة إلى الرغبة في تحسين المردود، حافزاً كبيراً لتبديل تقانة قسم التفاعل.

تعمل معظم وحدات تقانة كلوريد الألمنيوم بفائض صغير من البنزين في تغذية نظام التفاعل-نسب التغذية المولية بنزين إلى إيثيلين هي نموذجياً في المجال 2.0 إلى 2.5:1. وكما أشرنا سابقاً، فإنّ محفّز الأكلّة EBMax يمكن أن يعمل باستقرار كبير عند نسب B/E منخفضة جداً. لذلك من الممكن أن نستعيض عن التجهيزات الموجودة في قسم تفاعل كلوريد الألمنيوم بتجهيزات تفاعل EBMax وذلك من دون إضافة عمود بنزين ثانٍ (يُشار إليه أحياناً بما قبل المجزئ). في معظم المنشآت، لا تعديلات مطلوبة على عمود البنزين الموجود. يمكن أيضاً إعادة استعمال أعمدة إيثيل البنزين وعديداً إيثيل البنزين من دون تعديلات.

سوف تتحسن قليلاً نقاوة إيثيل البنزين المنتج بعد التحويل من كلوريد الألمنيوم إلى تقانة تفاعل EBMax، مع تخفيض محتوى اللاعطريات والكومين.

يجب تخفيض استهلاك المواد الخام بمقدار 2 إلى 4 kg لكل طن من إيثيل البنزين المنتج.

## خواص ناتج إيثيل البنزين Ethylbenzene product quality

إنّ نقاوة ناتج إيثيل البنزين EBMax عالية جداً. إنّ عمل عمود التقطير ونقاوة تغذية البنزين هما العاملان الأساسيان اللذان يؤثّران في خواص ناتج إيثيل البنزين. أظهرت وحدات EBMax، التي صُمّمت لتولّد فصلاً حاداً في عمود البنزين، نقاوة منتج تزيد على 99.98 بالمئة وزناً، وذلك عند عملها بتغذية من البنزين عالية النقاوة. التركيب النموذجي لمنتج إيثيل البنزين من EBMax مُعطى في الجدول 5.3.5.

### الجدول 5.3.5: التركيب النموذجي لمنتج إيثيل البنزين من EBMax

99.9% وزناً	إيثيل البنزين
50 ppm وزناً	لا عطريات
500 ppm وزناً	بنزين
100 ppm وزناً	تولوين
10 ppm وزناً	كزيلينات
30 ppm وزناً	كومين
15 ppm وزناً	نظامي بروبييل البنزين
50 ppm وزناً	مركبات إيثيل التولوين
1 ppm وزناً	ثنائي إيثيل البنزين

يؤثّر تصميم عمود البنزين وعمله في محتوى البنزين في ناتج إيثيل البنزين. البنزين والتولوين اللذان هما ناتجان ثانويان من نزع هدرجة إيثيل البنزين وتكون

كمياتهما متناسبة مع ما بقي من البنزين في منتج إيثيل البنزين. لذلك فإنّ محتوى من البنزين من مرتبة 1000 ppm ضمن مركب إيثيل البنزين مقبول عموماً. تضمّ وحدات نزع الهدرجة عموداً يفصل الكسر بنزين/تولوين من الخام SM، ويعيد هذا الكسر إلى وحدة عطريات قريبة. وفي خيار ثانٍ، يمكن لمنشأة مدمجة EB/SM أن تضمّ عموداً صغيراً يفصل البنزين عن التولوين، ويُعاد تدوير البنزين إلى وحدة إيثيل البنزين. يجب تخفيض محتوى البنزين والتولوين في بعض الحالات إلى مستويات صغيرة جداً عندما يُغذي الناتج إيثيل البنزين وحدة مونومير الستايرين/أوكسيد البروبيلين. في منشآت كهذه، تفوق نقاوة إيثيل البنزين 99.98% وزناً.

يُحدّد أساساً محتوى التولوين في منتج إيثيل البنزين بمحتوى التولوين في تغذية البنزين. الإنتاج الصافي من التولوين في أنظمة تفاعل EBMax صغير جداً (من رتبة 20 ppm بالنسبة إلى إيثيل البنزين) وهو غير قابل للقياس في وحدة تجارية. وكما أُشير إلى ذلك سابقاً، فإنّ جزءاً من التولوين المحتوى في تغذية مفاعل الألكلة سوف يخضع لتفاعل ألكلة، مشكلاً مركبات إيثيل تولوين، كما أنّ جزءاً من مركبات إيثيل التولوين في تغذية مفاعل الألكلة-التبادلية سوف يتحول إلى تولوين. تؤثر النسبة المرتدة في عمود إيثيل البنزين مباشرة في تركيز التولوين بالنسبة إلى إيثيل التولوين في منتج إيثيل البنزين. سوف تتحوّل جزئياً مركبات إيثيل التولوين إلى مركبات فينيل التولوين في وحدات نزع هدرجة SM. عموماً، لا يوجد أي تحديد للكمية العظمى من مركبات فينيل التولوين التي يمكن أن توجد في منتج مونومير الستايرين.

تنتج الكزيلينات بكميات مهمة في مفاعل الألكلة-التبادلية ولهذا فهي لا تؤثر في نقاوة منتج إيثيل البنزين أو الناتج من التيار السفلي من وحدة SM.

إضافة إلى مركبات بروبييل البنزين التي تنتج من البروبيلين المحتوى في تغذية الإثيلين، فإنّ كميات صغيرة جداً من مركبات بروبييل البنزين-أقل من 50 ppm مجموع الكومين ونظامي بروبييل البنزين- تنتج في مفاعلات EBMax. عند هذه التراكيز، لا تؤثر مركبات بروبييل البنزين في تصميم وحدة SM. في منشآت تقانة

نزع الهدرجة، يجري تحويل الكومين جزئياً إلى ألفا-ميثيل الستايرين في المفاعلات. سيكون موجوداً في منتج SM الكومين مع جزء من ألفا-ميثيل الستايرين. يؤثر تصميم عمود إنهاء الستايرين وعمله في محتوى ألفا-ميثيل الستايرين في منتج SM.

في وحدة SM وفق تقانة نزع الهدرجة، ستكون معظم اللاعطريات المحتواة في تغذية إيثيل البنزين موجودة في الناتج الثانوي بنزين/تولوين من الوحدة. إذا كان سيُنتج بالتجزئة ناتج ثانوي هو التولوين، قابل للبيع، فعندها يجب أن يكون تركيز المركبات اللاعطرية في تغذية البنزين إلى EBMax محدوداً، أو يجب أن يكون تركيزها في سفليات عمود البنزين مخفّضاً عبر تحسين التجزئة (أي تخفيض محتوى البنزين في السفليات). في جميع الحالات، تشكّل اللاعطريات مشكلة كامنة في هذا الخصوص فقط إذا تجاوز تركيزها الكلي في البنزين 1000 ppm وزناً.

ثنائيات إيثيل البنزين هي شوائب غير مرغوبة في التغذية إلى وحدات SM وفق تقانة نزع الهدرجة وذلك لأنها تشكّل ثنائيات فينيل البنزين في المفاعلات. وكما أُشير إلى ذلك مسبقاً، فإنّ ثنائيات فينيل البنزين يمكن أن تُسبب مشاكل في قسم التقطير في وحدة SM، وذلك إذا وجدت بتراكيز مفرطة. تُنتج أيضاً ثنائيات فينيل البنزين من إيثيل البنزين في مفاعلات SM بكمياتٍ بحيث أنّ الأهمية النسبية لـ 10-20 ppm من ثنائيات إيثيل البنزين في تغذية إيثيل البنزين ليست بذلك الكبر. مع ذلك، فإنّ عمود إيثيل البنزين مصمم عموماً بالاعتماد على مواصفات حازمة لتجعل تركيز ثنائيات إيثيل البنزين في حده الأدنى أثناء الاضطرابات.

## استهلاك المواد الخام والمنتفعات

### Raw materials and utilities consumption

إنّ استهلاك المواد الأولية والمنتفعات في وحدة EBMax نموذجية معطى في الجدول 6.3.5. تُفترض نقاوة المواد الأولية 100% عند حسابات الاستهلاك. لقد جرى الافتراض أنّ وحدة EBMax مدمجة مع ATOFINA/Badger أو وحدة أخرى تنتج SM بطريق نزع الهدرجة.

### الجدول 6.3.5: استهلاك المواد الأولية والمنتفعات

بند، واحداث	وحدة/kg من EB
بنزين، kg	0.265
تولوين، kg	0.739
بخار عالي الضغط، kg	1.00
بخار تمديد لوحدة نزع الهدرجة SM، kg	0.74
بخار لتقطير SM، kg	0.61
طاقة، kWh	0.0075
ماء تبريد، m <sup>3</sup>	0.0059

في معظم التصاميم، لا يكون مطلوباً انضغاط الإيثيلين ضمن حدود البطارية في وحدة EBMax إذا كان ضغط التزويد يزيد على  $26 \text{ kg/cm}^2(g)$ . يتوفر بخار الضغط العالي نموذجياً عند ضغط  $41 \text{ kg/cm}^2(g)$ . يجري عادة تزويد البخار لقسمي نزع الهدرجة والتقطير في وحدة SM عند الضغطين 4 و  $2 \text{ kg/cm}^2(g)$ . وكما نوقش في الأقسام السابقة، فإن وحدات EBMax مصممة على أساس متطلبات الدمج مع أنظمة المنتفعات ووحدة SM ومصدر تزويد الإيثيلين. في معظم الحالات، سيكون لتغييرات على تصميم نموذجي EBMax الموصوف سابقاً، أثرٌ صغيرٌ أو معدوم في استهلاك المواد الخام. مع ذلك، فإن التصاميم غالباً ما تُضبط لتتطابق متطلبات إنتاج واستهلاك بخار محدّدة. على سبيل المثال، يمكن جعل إنتاج البخار في حده الأدنى عبر تسخين مسبق لتغذيات مفاعل EBMax وتسخين الأعمدة في قسم تقطير إيثيل البنزين بتيارات مخرجات المفاعل، كما يمكن إلغاء استهلاك البخار العالي الضغط عبر تضمين تصميم وحدة EBMax نظام الزيت الحار.

## متطلبات المحفز

### Catalyst requirements

لقد حُسبت كامل كمية محفز السيرورة على أساس الطاقة الإنتاجية للمنشأة وشروط تشغيل المفاعل وبهدف التشغيل المستمر بين إيقافات الصيانة. ستعمل محفزات إكسون موبيل EBMMax المستعملة في مفاعلي الألكلة والألكلة-التبادلية لسنوات كثيرة قبل أن يلزم تبديلها. تحت الظروف العادية، نادراً ما تتطلب المحفزات إعادة توليد -10 سنوات نموذجياً لمحفز مفاعل الألكلة، و5 سنوات نموذجياً لمحفز الألكلة-التبادلية. تُتجز إعادة التوليد "خارج الموقع" عبر احتراق مضبوط. خدمات إعادة توليد المحفز متوفرة في عدد من الأماكن في العالم من خلال أطراف تزويد ثالثة.

## تصميم منشأة EBMMax

### EBMMax plant design

تتألف منشأة EBMMax نموذجية من 40 حجرة لتجهيزات السيرورة تقريباً. تُصنع كلّ التجهيزات الأساسية من الفولاذ الكربوني. في حين تُصنع أجهزة مزج الإيثيلين ضمن الخط وشبكات حمل المحفز والأنابيب في مبادل صغير للتبريد بالماء، من الفولاذ المقاوم للصدأ. تضم أبراج التقطير في معظم تصاميم المنشأة أطباق صمامية تقليدية. يمكن بسهولة بناء وحدات EBMMax وحيدة القطار بطاقات إنتاجية تتجاوز 1 مليون MTA. دخلت في الخدمة عام 2001 وحدة EBMMax بطاقة إنتاجية 900,000 MTA من إيثيل البنزين. في حين دخلت الخدمة وحدة أخرى EBMMax بطاقة إنتاجية 1.3 مليون MTA من إيثيل البنزين بدايات عام 2004. في أكثر من موقع، تُزوّد وحدة EBMMax وحيدة، إيثيل البنزين لوحدة SM أو أكثر. مرة ثانية، تُعدّ قدرة محفزات EBMMax على العمل بفائض صغير من البنزين في تغذية المفاعل، ميزة مهمة لأنّ مفاعل الألكلة وأعمدة البنزين هما الوعاءان الأضخم في منشأة إيثيل البنزين. حتى في منشأة مصممة لتنتج 1 مليون MTA من إيثيل البنزين، فإنّ حجم كلّ من مفاعل الألكلة وعمود البنزين ليسا كبيرين على نحو استثنائي، أقلّ من 10 و 15 قدماً بالترتيب.

## Reference

## المراجع

1. Leonowicz, M. E., J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin.  
“MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent  
Multidimensional Channel Systems.” *Science*: vol. 264, 1994, p.  
1910.

الجزء السادس

الإثيلين

**Ethylene**





## الفصل 1.6

### تقنيّة تحطيم SRT®

### إنتاج الإيثيلين من آ.ب.ب لوموس غلوبال

### ABB Lummus Global SRT® Cracking Technology for the Production of Ethylene

سانجيف كابور

شركة آ.ب.ب لوموس غلوبال

هيوستون، تكساس

#### Introduction

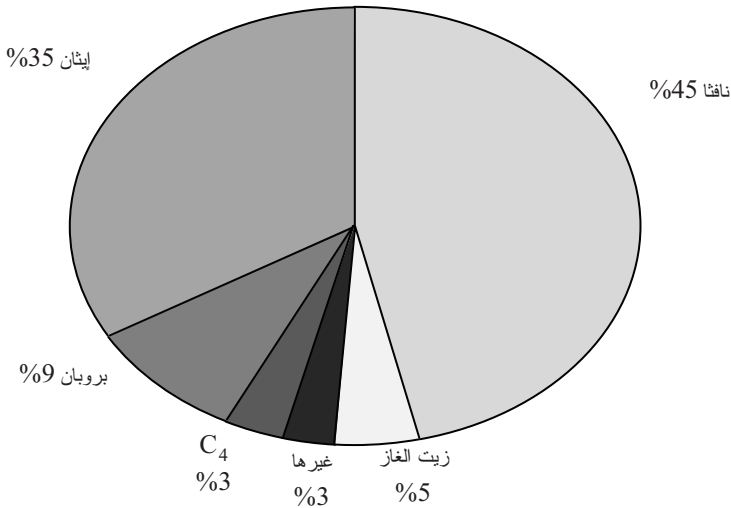
#### مقدمة

الإيثيلين ( $H_2C = CH_2$ ) هو أخف الهيدروكربونات الأوليفينية، وهو غير موجود بكميات كبيرة في الطبيعة. إنه يمثل اللبنة الكبرى في بناء عددٍ من المركبات البتروكيميائية مثل اللدائن، والراتجات، والألياف والمذيبات وغيرها. يُنتج الإيثيلين أساساً من التحطيم الحراري لهيدروكربونات مشتقة من الغاز الطبيعي أو النفط الخام. يجري بشكل دائم استكشاف طرائق بديلة لإنتاج الإيثيلين، ولكن اقتصاديات الاستثمار على نطاق واسع، والمخاطر التقنية، تمنعان هذه التقانات من ترك أي أثر يُذكر.

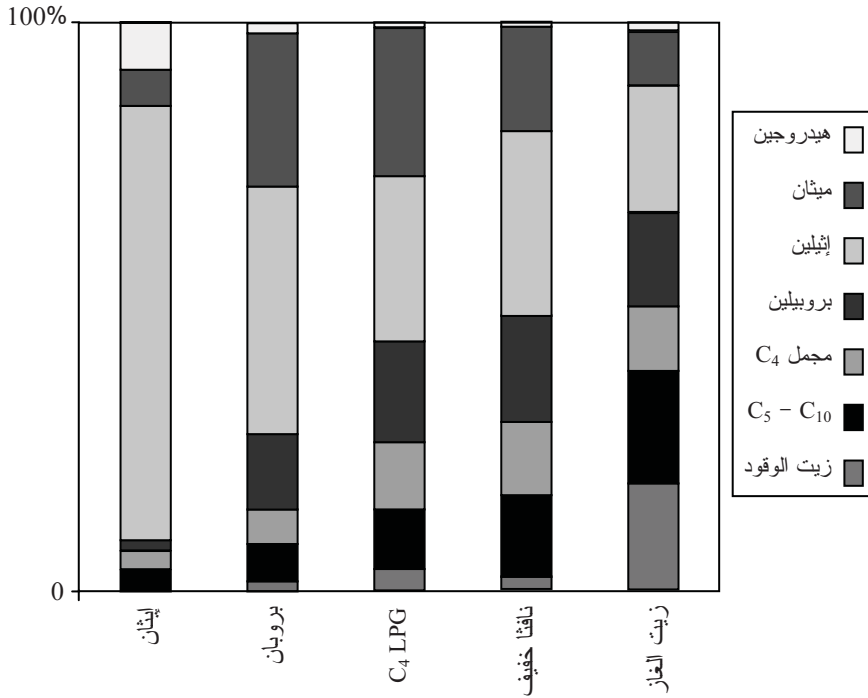
يُتوقع أن يتنامى كلُّ من إنتاج الإيثيلين واستهلاكه بمعدل أسرع من نمو الاقتصاد العالمي، وذلك على الرغم من الشكوك والمخاوف الاقتصادية التي تُحيط بالصناعة البتروكيميائية. يعود هذا أساساً إلى ازدياد الطلب عليه من الاقتصادات

النامية. لقد كانت كامل الطاقة الإنتاجية العالمية عام 2002 قريبة من 110 مليون طن متري سنوياً (MTA). يُستهلك حوالي 60% من الإيثيلين في إنتاج البولي إيثيلين بأنواعه (منخفض الكثافة، منخفض الكثافة الخطّي، وعالي الكثافة)، ويُستهلك حوالي 13% لإنتاج كلّ من بولي فينيل كلورايد (PVC) وأوكسيد الإيثيلين، ويُستعمل حوالي 7% في إنتاج إيثيل البنزين.

يبين الشكل 1.1.6 الهيدروكربونات المُستعملة في التغذية الداخلة لإنتاج الإيثيلين. يُمثّل تحطيم النافثا Naphtha حوالي 45% من الطاقة الإنتاجية، في حين يجري إنتاج حوالي 35% من الطاقة الإنتاجية من تحطيم الإيثان. معظم الطاقة الإنتاجية المُضافة في منطقة الشرق الأوسط سيكون على قاعدة تحطيم الإيثان، وهذا ما سيؤدّي إلى تغيير مزيج التغذية الداخلة في السنوات القادمة. سيكون لهذا التغيير أثرٌ أيضاً في إنتاج المنتجات المُشاركة مثل البروبيلين، والبوتاديين والبنزين. يُبين الشكل 2.1.6 توزيع إنتاج الإيثيلين في الولايات المتحدة تبعاً لأنماط التغذية الداخلة المختلفة.



الشكل 1.1.6: النسبة المئوية للتوزع العالمي لمصادر التغذية الداخلة في إنتاج الإيثيلين.



الشكل 2.1.6: توزع إنتاج الإيثلين تبعاً للتغذيات الداخلة المختلفة.

## التطور والتاريخ التجاري Development and commercial history

لقد صممت شركة آ.ب.ب. لوموس غلوبال (Lummus) وبنت أول منشأة إيثلين عام 1942. وفي منتصف الخمسينيات من القرن الماضي كانت الطاقة الإنتاجية العالمية (باستثناء الكتلة السوفيتية) حوالي 1.6 مليون MTA، وكانت المنشأة المتوسطة على النطاق العالمي تُنتج أقل من 70 ألف MTA. وكان معظم هذا الإنتاج يجري في الولايات المتحدة. وللمقارنة، فإن الطاقة الإنتاجية العالمية في نهاية 2002 كانت قريبة من 110 مليون MTA، وكان إنتاج المنشأة المتوسطة على النطاق العالمي حوالي 700 ألف MTA. ويتراوح إنتاج المنشآت ذات الطاقة الإنتاجية العالية التي تُبنى في يومنا هذا بين 1 مليون إلى 1.5 مليون MTA، وذلك تبعاً لنوع التغذية الداخلة. وفي الوقت الذي نجد فيه أن ما يزيد على

25% من الإنتاج العالمي للإيثيلين يجري في الولايات المتحدة، إلا أن مناطق النمو الحالية تقع في الشرق الأوسط والشرق الأقصى، يوجّه هذا النمو توفّر المواد الأولية، وأنماط الطلب.

إنّ مصانع الإيثيلين هي عمليات رأس مال وطاقة مكثّفة، وتاريخياً، كان التطور في هذه التكنولوجيا يُوجّه بمحاولات خفض رأس المال، وتكاليف التشغيل. تُشير الأدبيات من منتصف الستينيات في القرن الماضي إلى أنّ تركيز مصمّمي مصانع الإيثيلين كان ينصبّ على المسائل المتعلّقة بإنقاص كلفة المصانع وتحسين كلفة التشغيل عبر تحسين الانتقائيّة. في الستينيات، أدخلت شركة لوموس أول جيل من مسخّنات التحطيم ذات الملفات الشاقوليّة مما أدى إلى خفض زمن الإقامة إلى ثانية واحدة. وزادت مقاسات المنشأة لتصبح MTA 200,000، وفي السبعينيات دخلت صناعة الإيثيلين-مثل غيرها من الصناعات أثناء الأزمة النفطية- عبر إعادة تصميم مُعمّق لمخططات الدفع وخفضت المتطلبات الطاقية بحوالي 40-50%. لقد حسّنت فعالية مسخّنات التحطيم بحوالي 10%، لترتفع من 82 إلى 92%. لقد حسّنت تصاميم ملفات مسخّنات التحطيم المشعّة لتقصير فترة الإقامة النموذجية ليتراوح بين 350 ms و 400 ms. واستمرّ هذا التوجّه في الثمانينيات، مع تحسينات في الانتقائيّة وفي تصاميم ملف التحطيم مع زمن إقامة بين 150 و 250 ms. وشهدت نهاية الثمانينيات انزياحاً بالاهتمام نحو خفض تكلفة رأس المال، ويستمرّ هذا التوجّه إلى يومنا هذا. في التسعينيات، وصلت مقاسات المنشآت ذات الإنتاجية العالية للإيثيلين إلى مستويات تفوق 1 مليون MTA، وزادت إنتاجية مسخّن التحطيم الوحيد إلى ما يزيد على 200,000 MTA من الإيثيلين.

لقد ساهم التطوير في الآلات والتجهيزات مساهمة محسوسة في تحسين فعالية الأداء وفي حجم المنشآت، ومن ثمّ في اقتصاديات إنتاج الإيثيلين. ومع دخول الضواغط بالقوة النابذة في الستينيات، بدأت المنشآت الوحيدة السلسلة بالتزايد سريعاً. وتحسّنت الفعالية الترموديناميكية تحسناً جوهرياً على مدى العقدين اللاحقين، وتحسّنت فعالية وسعة تجهيزات الفصل على نحو مستمر.

تحسّن أيضاً الأداء البيئي لمصانع الإيثيلين تحسّناً جوهرياً على مرّ السنين. فجُعِلت كمية النفايات الخارجة أصغرية عن طريق تحسين الكفاءة الطاقية، والتدوير، واسترجاع تيارات التنفيس، وأنظمة التنفيس والتصريف، وإنقاص إصدارات غازات المداخن. يجري تصميم المنشآت وتشغيلها بما يجعل أصغرياً الاتّقاد أثناء الإشعال، أو التشغيل الطبيعي، أو أثناء الأعطال أو المشاكل التي تصيب كامل المنشأة.

## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

من الناحية الاقتصادية، يُعدُّ اختيار التغذية الداخلة اعتباراً مفتاحياً في عملية إنتاج الإيثيلين. تؤثر إنتاجية المنتجات الجانبية وقيمها في معدّل الارتجاع، ونقود من ثمّ الاقتصاديات. تتغيّر كميات المنتجات الجانبية وتصميم المنشأة مع خواص التغذية الداخلة المُختارة. تشمل التغذية الداخلة التقليدية على الإيثان، والبروبان، والبوتان، والبنتان، والنافثا. وتشتمل التغذية الممكنة الأخرى على الخرج الغازي لمصافي البترول، وسوائل الغازولين الطبيعي، وأجزاء التكاثف ذات درجات الغليان الممتدة على مجال واسع، وزيتوت الغاز الجوية، وزيتوت الغاز في الخلاء، وزيتوت الغاز المُعالجة بالماء، أو المحطّمة هيدروجينياً في الخلاء. يبيّن الجدول 1.1.6 الإنتاجيات النموذجية الموافقة للتغذيات الداخلة الأكثر شيوعاً.

الطريق الأساسي لإنتاج الإيثيلين هو عبر التحطيم الحراري للهيدروكربونات. يجري هذا التفاعل في ملفات أنبويّة في المنطقة المشعّة من المُسخّنات المتقدّة. يُضاف البخار لخفض الضغط الجزئي للهيدروكربونات في الملفات المشعّة. إنّ التفاعلات التي تؤدي إلى تحوّل الهيدروكربونات شبه المشبعة إلى أوليفينات عالية الامتصاص للحرارة، وتتطلّب حرارة مُفاعل في المجال من 750 حتى 900°C، وذلك تبعاً لنوع التغذية الداخلة ولتصميم ملفات المُفاعل.

الجدول 1.1.6: الإنتاجيات النموذجية للموافقة للتغذيات الداخلة الأكثر شيوعاً

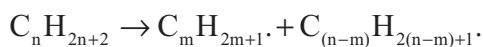
زيت العاز	نافثا طيف كامل	نافثا خفيف	C <sub>4</sub> LPG		C <sub>4</sub> LPG		بروبان		إيثان
			عالي التحويل	منخفض التحويل	عالي التحويل	منخفض التحويل	عالي التحويل	منخفض التحويل	
0.49	0.91	0.96	1.25	1.21	3.68	1.43	1.20	4.20	هيدروجين
9.17	14.48	16.46	25.42	24.15	9.46	25.82	21.77	5.50	ميثان
0.17	0.46	0.47	0.85	0.79	0.58	0.51	0.28	0.59	أستيلين
21.87	28.10	31.11	29.65	27.65	51.02	39.98	32.05	53.52	إيثيلين
3.95	3.35	4.19	2.41	2.44	24.73	3.99	4.99	29.74	إيثان
0.49	0.91	0.89	1.96	1.91	0.14	0.46	0.33	0.07	MA+Pd
15.27	15.46	17.13	13.31	15.25	3.05	11.06	17.32	1.27	بروبيلين
0.53	0.36	0.53	0.52	1.02	1.01	4.95	14.85	0.21	بروبان
4.86	7.45	5.64	3.99	3.75	2.35	4.32	1.86	1.86	بوتاديين
5.95	4.83	5.28	5.81	6.68	0.27	0.74	1.16	0.17	بوتيلين
0.12	0.75	0.98	0.33	1.96	0.18	0.07	0.10	0.22	بوتان
3.65	3.61	2.84	1.70	1.75	3.53	6.69	4.09	2.65	C <sub>5</sub> +C <sub>6</sub>
2.62	4.60	3.62	1.19	1.08					C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>
4.59	4.57	4.03	4.39	3.92					بنزين
2.71	3.69	2.49	1.18	1.08					تولوين
1.48	1.71	0.73	1.42	0.37					Xy+EB
0.71	0.73	0.44	0.34	0.31					ستايرين
3.87	1.65	0.39	1.62	1.48					C <sub>9</sub> -200°C
17.50	2.38	1.82	3.66	3.20					زيت النفط

تنتج أيضاً تفاعلات التحطيم الحراري نواتج جانبية قيمة، تشمل البروبيلين، والبوتاديين، والبنزين، والغازولين، والهيدروجين. وتشتمل بعض المنتجات الجانبية الأقل قيمة على الميثان، وزيت الوقود. وأحد الموسطات المهمة في تصميم ملفات التحطيم الحراري التجارية هو تحقيق الانتقائية المثلى لإنتاج المنتج المرغوب، وذلك لجعل العوائد الاقتصادية أعظمية. يتأثر توزيع المنتج بمواصفات التغذية الداخلة، وزمن الإقامة في ملف المُفاعل، وقساوة severity العملية، والضغط الجزئي للهيدروكربونات.

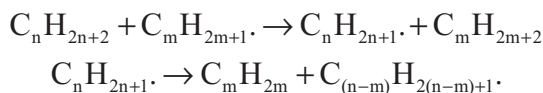
إن كيمياء تفاعل التحطيم الحراري معقدة جداً، وتزداد درجة التعقيد هذه عند تحطيم الهيدروكربونات الأثقل تحت شروط تشغيل أقسى. ويجعل التضاعف الضخم للتفاعلات الكيميائية مقترناً بالانتقال الحراري غير المنتظم عملية وضع وتطوير نظرية شاملة للتحليل الحراري تحدياً كبيراً للكيميائيين والرياضياتيين معاً. معظم المفاهيم المطبقة على مُفاعلات التحطيم الحراري، والتنبؤ بالنواتج هي نماذج رياضية مع درجات من التجريب في نمذجة حركية التفاعلات. إن نظام التنبؤ بنواتج التحليل الحراري المطور في شركة لوموس (Pyrolysis Yield Prediction System (PYPS<sup>SM</sup>) هو نموذج صناعي مُثبتُ النجاعة.

اقترح رايس Rice وهرتزفيلد Herzfeld مفهوم آلية الجذر الحرّ بصفتها الأساس لعملية تحليل الهيدروكربونات بالتحطيم الحراري. وهذا المفهوم مقبولٌ لتمثيل متتالية من التفاعلات تمثيلاً صحيحاً، ويجعل، من ثمّ، توزيع المنتج موضوعياً. يضع المفهوم ثلاثة أنماط أساسية من التفاعلات :

1. بدء السلسلة. أو التكوين الابتدائي للجذور :

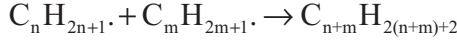
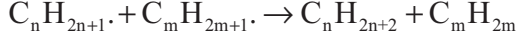
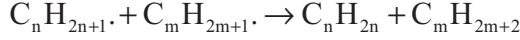


2. انتشار السلسلة عبر تفاعل الجذور مع الجزيئات :





3. إنهاء السلسلة مما يؤدي إلى اختفاء الجذور :



أثناء مرحلة بدء السلسلة، يُنتَج جذران بفصل روابط C-C في جزيئات بارافين. ويشتمل انتشار السلسلة على العديد من التفاعلات المختلفة، بما فيها إزالة هيدروجين، وإضافة، وتفريق جذر، وإيزوميرية للجذور. أما إنهاء السلسلة فهو معاكس لبدء السلسلة، متسبباً باختفاء الجذور. تصف آلية الجذر الحر التحلل الأولي لهيدروكربونات مشبعة إلى أوليفينات، وميثان، وهيدروجين. يساعد هذا في التنبؤ بدقة مقبولة بتوزيع المُنتَج لهيدروكربونات منفردة، عندما تطرأ تحولات قليلة على التغذية الداخلة. ولكن عند تكون هذه التحولات أكبر، تكتسب التفاعلات الثانوية التي تضم تحلل المنتجات الأولية أهمية. يمكن وصف هذه التفاعلات بآلية الجذر الحر إلى حدٍ ما، ولكنها لا تشرح تكوّن عطريات أحادية أو متعددة الحلقات شرحاً مناسباً.

تتكوّن التغذية السائلة الأثقل أساساً من بارافينات، وبارافينات حلقيّة، وبنى ذات حلقات عطريّة، وأحياناً أوليفينات. تمتلك الهيدروكربونات البارافينية نسبة عالية من الهيدروجين-إلى-الكربون وتتحلل لتعطي إنتاجية عالية من المنتجات الغازية وإنتاجية منخفضة من الزيوت العطرية الثقيلة. تتحلل البارافينات الحلقية بانقطاع الحلقة مترافقة مع تكوّن جذور ألكيلية. تتطلب هذه المركبات مستويات طاقة تنشيط أعلى مقارنةً بالبارافينات. إنّ نسبة الهيدروجين-إلى-الكربون هنا أخفض من البارافينات وأعلى منها في حالة العطريات، ولذلك يكون مردود المنتجات الغازية، والسوائل الثقيلة وسطياً (أي بين البارافينات والعطريات). إنّ بنى الحلقات العطرية هي مركبات عالية الاستقرار حرارياً. إنّ نسبة الهيدروجين-إلى-الكربون منخفضة، ومردود الأوليفينات من التغذية العطرية مهمل. تُعتبر هذه المواد بوائى قطران وتُسبب توضع فحم الكوك في ملفات التحطيم بتفاعلات تكاثف.

يُستعمل تعبيراً القساوة والتحويل لقياس مدى عمليّة التحطيم. يُقاس تحوّل مُركبة واحدة بمعدّل اختفائها نسبة إلى تركيزها في التغذية الداخلة. ولكن عند

تحتطيم دَخل خليط، يمكن أن يتكوّن المُركّب المنفرد كنتاج من تحتطيم مركّبات أخرى. وعليه يكون قياس تحوّل مركّب منفردٍ في حالة دَخل خليط مجرد تقريب للتحوّل الحقيقي. في حالة تغذية داخلة سائلة، مثل النافثا، لا يكون حساب التحوّل أمراً عملياً. وبدلاً من ذلك، هناك مؤشرات أخرى، تُقاس أو تُحسب لتُعرّف مدى قساوة العمليّة. تشتمل هذه على نسبة البروبيلين-إلى-الإيثيلين، ونسبة البروبيلين-إلى-الميثان، ودليل قساوة التحتطيم، ومُعامل القساوة الحركيّة، وموسيط التصادم الجزيئي، ووسيطي الوزن الجزيئي لكامل المُنتج، والمحتوى الهيدروجيني في المنتج  $C_5 +$ ، وغيرها.

### تكوّن فحم الكوك وتوضّعه Coke formation and deposition

تتعلق جاهزيّة مُفاعل التحتطيم الحراري بعدم انسداد أيّ من ملفات التحتطيم أو أي من مُبادلات خطوط انتقال (TLE) transfer line exchangers سوائل الخرج. ينتج فحم الكوك بصفته ناتجاً جانبياً من عمليّة التحتطيم الحراري، وهو يتوضع على جدران ملفات المشعات، وداخل أنابيب TLE. يؤدي هذا إلى الحدّ من الانتقال الحراري ويزيد انخفاض الضغط، مما يؤدي إلى خفض انتقائية الأوليفين. عادة، يتحدّد طول عمر التشغيل بمقدار ارتفاع درجة حرارة الأنبوب المعدني لملفّ المشع، ودرجة حرارة مخرج الـ TLE، أو مدى ازدياد انخفاض الضغط. وعلى هذا، تُعتبر النماذج الحركيّة التي تنتبأ بمعدّل ترسّب فحم الكوك مهمّة بوجه خاص للمُصممين والمشغّلين.

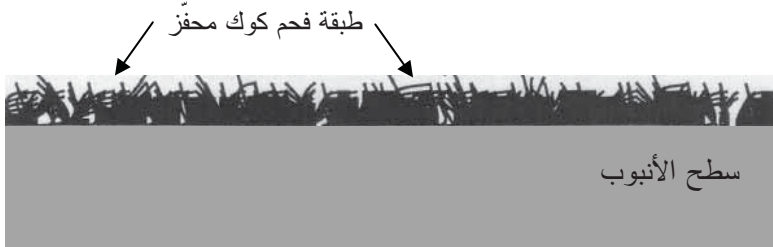
يُعتقد أن فحم الكوك يتكوّن بالآليتين: آليّة محفّزة وأخرى بالتكاثف. يُحفّز السطح المعدني لملفّ التحتطيم نمو نوع خيطي من فحم الكوك، وهو يحتوي على حبيبات معدنيّة. (الشكل 3.1.6). ويتكوّن النوع الثاني من فحم الكوك بالتكاثف، والبلمرة، و/أو تجمع المركّبات الثقيلة في الطور الغازي. يتغيّر سلوك الكوك من مواد أوليّة متنوعة في ملفات التحتطيم وأنابيب الـ TLE. النمذجة الدقيقة لتكوّن الكوك في ملفات التحتطيم التجاريّة هي سيرورة معقّدة جداً، والآليّة ليست مفهومة تماماً. ولقد جرى استعمال نماذج مبسّطة بثوابت تجريبية لوصف ظاهرة تكوّن الكوك في ملفّ التحتطيم وأنابيب الـ TLE. تشهد الملفات المُشعّة تكوّن طبقة من الكوك في أوّل عدّة ساعات

من التشغيل بسبب الفعالية العالية لسطح الأنابيب، مما يؤدي إلى ارتفاع متسارع في درجة حرارة معدن الأنبوب. وبعد ذلك، يستمر ارتفاع درجة الحرارة ارتفاعاً تدريجياً على طول فترة التشغيل غير المنقطع. تشهد أنابيب TLE ظواهر مماثلة. يبيّن الشكل 4.1.6 عملية تكوّن الكوك في TLE في حالة تغذيات داخلة متنوعة. تُعاني المنشآت التي تقوم بتحطيم الإيثان والبروبان تكوّن الكوك عند مداخل أنابيب TLE بسبب حدوث تفاعلات في الطور الغازي عند درجات حرارة مرتفعة عند المدخل، وبسبب عدم الاستمرار في توزّع التدفق. يؤدي انسداد المدخل عادة إلى انخفاض في الضغط العالي، ويقصر فترة التشغيل المتواصل. ويؤدي تحطّم التغذية السائلة إلى انسداد أنابيب TLE عند المخرّج. يعود هذا إلى تكاثف مواد قطرانية، تكوّن طبقة زيتية رقيقة تتبلر تدريجياً. ينخفض معدّل الانسداد انخفاضاً جوهرياً عندما تصل طبقة كوك ابوليمير نقطة الندى في الهيدروكربون.

## Cracking heater

## سخان التحطيم

إنّ سخانات التحطيم هي أجزاء كبيرة الأهمية في مصنع الإيثيلين. تُمثّل كلفة سخانات التحطيم من 20 إلى 30% من كلفة التجهيزات. تُستهلك معظم الطاقة في مصنع الإيثيلين في سخانات التحطيم، لتأمين حرارة التفاعلات والحرارة الحساسة الكامنة لإيصال المواد المتفاعلة إلى درجة الحرارة المناسبة للتفاعل. يُحدّد تصميم سخانات التحطيم مكونات المنتج، مما يُحدّد العائدية لمصنع إيثيلين.



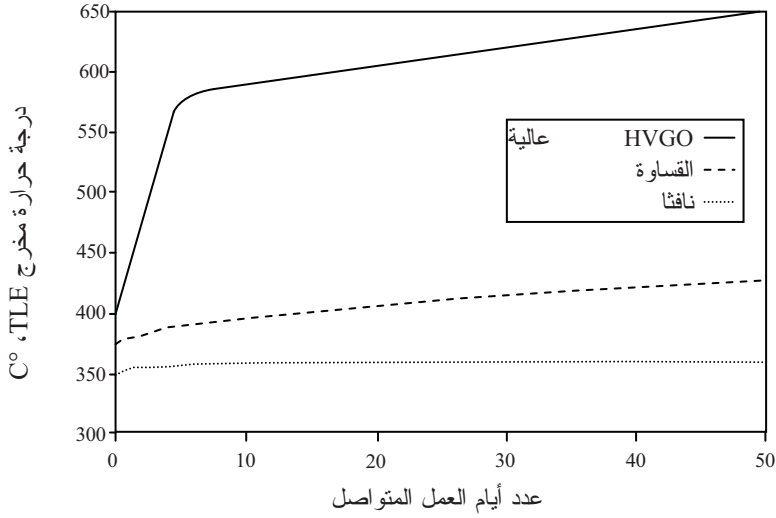
مُحفّر بكل من Ti و Cr و Fe و Ni

$Ti < Cr < Fe < Ni$

يبدو أنّ Fe يؤدي دوراً مُسيطرأ

توجّه تكوّن الكوك : مركبات الأستيلين < الأوليفينات < البارافينات

الشكل 3.1.6: الكوك المحفّر.



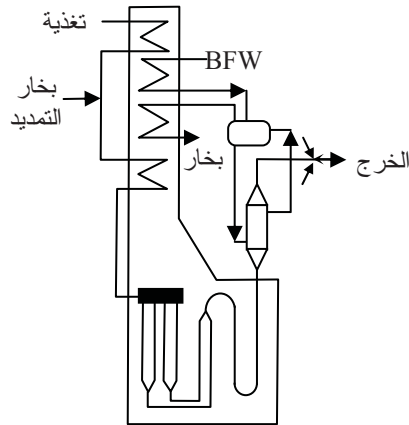
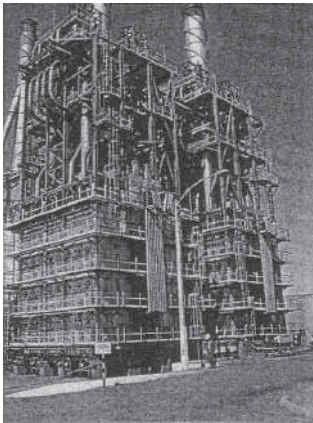
الشكل 4.1.6: درجة حرارة مخرج TLE نموذجية بدلالة عدد أيام العمل.

يجري التحطيم الحراري للهيدروكربونات في الملفات الأنبوبية الموضوعة في مركز علبه مشعة متقدمة. يغادر دفق المخرج المحطم الملفات المشعة بدرجة حرارة 700 إلى 900°C، وذلك تبعاً للتغذية الداخلة، وقساوة التحطيم، والانتقائية. وبهدف المحافظة على الفعالية المجدلة للسيرورة، يجب استرجاع حرارة الدفق المحطم بفعالية. يحتاج الدفق المحطم إلى تبريد مفاجئ وسريع لإيقاف التفاعلات الثانوية التي قد تؤدي إلى تدهور المردود. يجري تحقيق هذا بواسطة أنابيب TLE التي تبرّد دفق الفرن إلى حوالي 350 إلى 450°C في شروط نظيفة، وتُستعمل هذه الحرارة لتوليد بخار عالي الضغط (حوالي 125bar). يؤدي ضغط البخار المرتفع إلى رفع درجة حرارة معدن الأنبوب، ومن ثمّ يجعل تكاثف المواد القطرانية أصغرياً. عند تحطيم الإيثان/بروبان يجري تبريد دفق المخرج المحطم تبريداً إضافياً في أنابيب ثانوية أو يجري ذلك -في حالة تغذية هيدروكربونية أُنقل- مباشرة في زيت ثقيل مُعاد تدويره من مُجزئ غازولين.

يبين الشكل 5.1.6 مخطّط سخان تحطيم نموذجي. إنّه يتكوّن من قسم تيارات الحمل في جزء التعادل العلوي، ومن الجزء المشع في النهاية السفلية. تتوضع ملفات المشعات الشاقولية قرب المستوي المركزي لعلبة المشع، وهي معلقة إلى نظام تعليق مثبت في سقف المشع. يُتيح نظام التعليق لملفات المشع أن تتمدد بدون أن تُسبب أي إجهاد إضافي على ملفات المشع، والتصاميم الحديثة هي

مُعظمها مؤسسة على فلسفة الوزن المُعادِل لتَحقيق وثوقِيَّة أعلى. تُصَبُّ المِلفات المُشعَّة بالقوَّة النابذة من مواد 25Cr/35Ni أو 35Cr/45Ni بسبب مقاومتها للزحف والكرَبنة. تَمتلك هذه المواد درجة حرارة خدمة مرتفعة تصل إلى 1150°C. يبيِّن الجدول 2.1.6 التراكيب النموذجيَّة لهذه المواد. يتحدَّد التصميم الأمثلي لمِلفٍ مشع لمنشأة بعينها بنوع تغذيتها الداخلة، وتركيب خرجها مُنتج/مُنتج جانبي، ومعايير اقتصادية أخرى. يَتميز تصميم سخان SRT بتوزيع يجعل نسبة سطح المِلف إلى حجمه أعظمياً عند مدخل المِلف حيث يكون الميل إلى تكوُّن الكوك منخفضاً، يتحقَّق ذلك باستعمال أنابيب متوازية صغيرة الأقطار عند المداخل. أمَّا عند المخرج، حيث يكون الميل إلى تكوُّن الكوك مرتفعاً، فتُستعمل أنابيب كبيرة الأقطار. وهذا ما يجعل أصغرياً مُعدَّل توضع الكوك، وأثر ذلك في خفض ضغط المِلف، ومن ثمَّ في الانتقائيَّة على طول دورة السخان. يؤدي استعمال هذا التصميم إلى تحقيق مردود ثابت تقريباً على طول دورة السخان.

يسترجع قسم تيارات الحمل حرارة غاز المدخنة عن طريق التسخين المسبق للهيدروكربونات وبخار التمديد. إضافة إلى ذلك تُسترجع الحرارة بالتسخين المسبق للماء المُغذي للسخان، والتسخين الفائق لبخار عالي الضغط. إنَّ المِلف ذا درجة الحرارة العالية أو جزءاً منه غير مغطى بسبب درجات الحرارة الفائقة لمعدن الأنبوب، وعادة تَمتلك جميع مِلفات تيارات الحمل جُنُوحات لتحسين معاملات الانتقال الحراري.



الشكل 5.1.6: سخان التحطيم.

## الجدول 2.1.6: التراكيب النموذجية لمواد الملف المشع

KHR 45ACR	Kubota مانوريت XTM	Pompey مانوريت XM	Pompey HP,40 W	HP,40 Mod	العنصر
35/30	37/34	28/23	27/24	26.5/23.5	Cr
46/40	48/43	38/33	37/33	37/34	Ni
2.0 max	2.0/1.0	2.0\1.0	2.0/1.5	2.0/1.5	Si
2.0 max	2.0/1.0	1.5/1.0	1.5 max	1.25 max	Mo
0.60\0.40	0.45/0.40	0.50/0.37	0.50/0.37	0.45/0.37	C
--	--	--	5.0/3.8	--	W
Ti وغيرها	Nb,Ti وغيرها	Nb,Ti,Zr	--	W,Nb	إضافات

يستعمل تصميم SRT مبدأً اقتصادياً على أساس مرحلة واحدة من TLE مع أنابيب مضاعفة على قاعدة المقاربة التقليدية، وأيضاً على مقارنة جديدة على أساس تصاميم "حوض الاستحمام" أو "التبريد المفاجئ السريع". يساوي زمن الإقامة في مخروط مدخل أنابيب TLE التقليدية حوالي 45ms. ومع أن هذا غير مهم في الملفات الأقل انتقائية التي يكون زمن الإقامة فيها حوالي 500ms، إلا أنه يؤدي إلى تدهور قابل للقياس في الإنتاجية في حالة الملفات الجديدة العالية الانتقائية. تُقلل مقاربتنا "حوض الاستحمام" أو "التبريد المفاجئ السريع" زمن الإقامة في مخروط الدخل إلى أقل من 35ms، ليصل إلى 10ms.

إنّ علبة المشعّ مزودة في الغالب بحرّاقات مضاعفة أرضية الإشعاع، ونجد أحياناً حرّاقات جدارية لتوفير الحرارة اللازمة لتفاعلات التحطيم. تُصمّم الحرّاقات لتوفير نمط تدفق حراري يجعل الانتقال الحراري في سطح الأنابيب أمثلًا، ويحافظ على درجة حرارة معدن الأنابيب منخفضة. يبقى نمط اللهب مستقرًا وثابتًا لمنع ظهور آثار سيئة للهب على الملفات المشعة، الذي يمكن أن يؤدي إلى ظهور بقع ساخنة، ويؤدي إلى تقصير أزمان التشغيل المستمر بسبب التكوّن المفرط للكوك في بعض المواضع. يمكن أن يؤدي هذا أيضاً إلى كربنة زائدة وزحف لمواد الملف المشعّ فيتشوه الأنبوب. تحتاج تصاميم الحرّاقات أن تتوافق مع المتطلبات البيئية من حيث انبعاثات  $NO_x$ ، وغاز أول أكسيد الكربون، والمعلقات، وغيرها.

تتراوح في يومنا هذا الطاقات الإنتاجية لسخان تحطيم واحد بين 100,000 ،  
200,000MTA من إنتاج الإيثيلين، مع وجود تصاميم قادرة على تحقيق  
. 300,000MTA

## مخطط تدفق سيرورة الإيثيلين

### Ethylene process flow schematic

يُكوّن مصنع الإيثيلين المرفق الأساسي في أي مجمع بتروكيميائي متكامل على نطاق عالمي يُنتج منتجات متنوعة. إنّ مصانع الإيثيلين معقدة جداً، فيها أقسام من السيرورة تعمل تحت درجات حرارة مرتفعة جداً (حوالي  $900^{\circ}\text{C}$ )، وأقسام أخرى تعمل في درجات حرارة منخفضة جداً (حوالي  $-140^{\circ}\text{C}$ )، وتتراوح ضغوطات السيرورة بين ضغط جوي واحد و 40bar، ويصل الضغط في نظام البخار إلى 125bar. تتراوح الطاقة الإنتاجية لمعظم المنشآت التي صُمّمت منذ عام 2000 بين 800,000 و 1,300,000MTA. تركّز هذه المصانع الكثير من رأس المال وتتطلب بنية تحتية متطورة حول المرفق لصالح لوجستية مواد الأولية، والمنتجات، والمنتفعات، وغير ذلك. يمكن لمصنع إيثيلين أن يُؤسس على قاعدة تحطيم الغاز فقط، إما كمركبة واحدة أو مجمّعاً مع الإيثان، والبروبان، والبوتان. يمكن لمرفق تحطيم ذي دخل سائل أن يحطّم أكثر من تغذية دخل واحدة من مزيج من التغذيةات تتراوح بين غاز البترول المُسال (LPG) وزيت الغاز المستحصلة تحت الخلاء. تُصمّم بعض المرافق مع المرونة التي تتيح لها استعمال تراكيب من التغذيةات الداخلة تتراوح بين الغاز والهيدروكربونات السائلة.

### Process description

### وصف السيرورة

الإطفاء (التبريد السريع) بالزيت والماء. يبين الشكل 6.1.6 مخطط تدفق مختزلاً لمُحطّم تغذيته سائلة. الاختلاف الأساسي بين مخطط تدفق مُحطّم ذي تغذية سائلة مقابل مخطط تدفق مُحطّم ذي تغذية غازية هو تجزئة زيت الوقود. تتطلب مُحطّمات التغذية السائلة مرحلة تجزئة (أولية) للغازولين لإزالة مركبات الوقود

الأثقل، في حين يدخل الخرج المُحطَّم من مُحطَّم الغاز مباشرة إلى برج إطفاء quench tower مائي. يُغادر الغاز المُحطَّم أنابيب TLE الأولى بدرجات حرارة بين 350 و 600°C، تبعاً لنوع التغذية الداخلة، وشروط التشغيل. تكون أنابيب TLE نظيفة في بداية الدورة، وهي تُبرِّد الغاز المُحطَّم إلى درجات حرارة أخفض، ترتفع درجة حرارة الـ TLE مع انسدادها التدريجي. ويبرِّد الغاز، في حالة مُحطَّمات الغاز، تبريداً إضافياً إلى حوالي 200°C في أنابيب TLE ثانوية. أمّا في حالة مُحطَّمات الدخل السائل فيجري ذلك بالإطفاء المباشر بالزيت.

يجري فصل الطور المختلط لتدفق الغاز المُحطَّم وزيت الإطفاء في قعر مُجزئ الغازولين (الأولي). يعمل مُجزئ الغازولين بدرجة حرارة سفليات تتراوح بين 190 و 230°C، ودرجة حرارة السقف بين 95 و 120°C. تُفصل مكونات زيت الوقود وتُعرى، وتوجَّه إلى مرافق التعامل مع الوقود. يتلقى هذا البرج الدفق الراجع من قطرات الغازولين الثقيل من برج الإطفاء بالماء. يُعطي زيت التبريد عند قعر مُجزئ الغازولين الحرارة لتوليد بخار التمديد. وتُسترجع بعض الحرارة أيضاً بالتسخين المسبق لتيارات متنوعة من السيرورة. يُستعمل جزء من زيت الإطفاء لتأمين الإطفاء للغاز المُحطَّم في مرافق التبريد، ويُستعمل الباقي كسائل ضخ للجزء السفلي من مُجزئ الغازولين. يجري ضبط نوعية زيت الإطفاء الجاري ودرجات حرارة سفلياته بعناية للمحافظة على لزوجته في مجال معين. إنّ المكونات المُحطَّمة من زيت الإطفاء غير مستقرّة وتميل إلى التبلر والتكتل، مما يُسبب ازدياداً باللزوجة. إنّ لمردود زيت الوقود، ومن ثمّ لزمن إقامة زيت الإطفاء في النظام، أثراً في تراكم منتجات البلمرة فيه. تُعطي النافثا والتغذيات الداخلة الأخفّ مكونات زيت وقود أخفض، في حين تعطي تغذيات زيت الغاز الأثقل كميات أكبر من مكونات زيت الوقود.

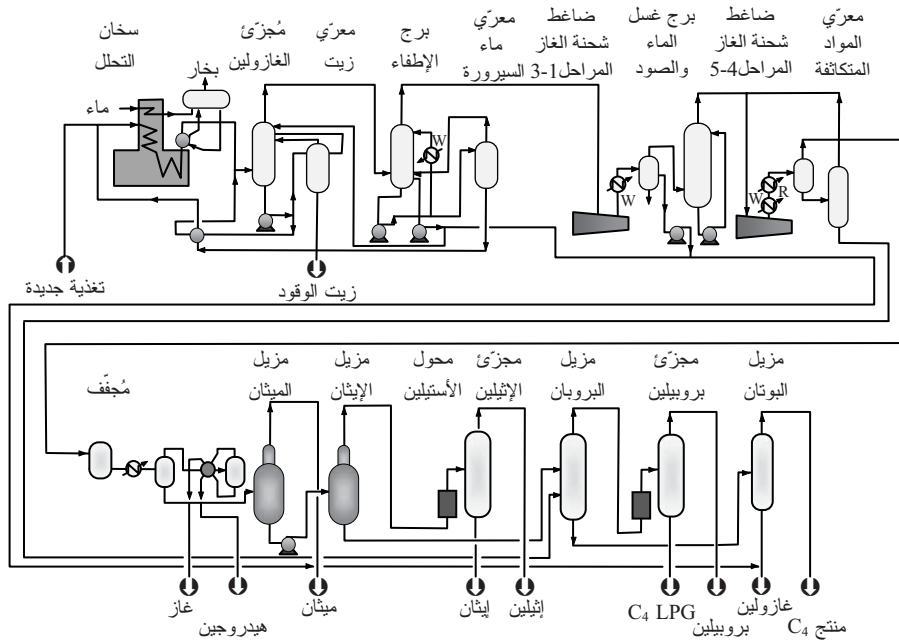
يُبرِّد الغاز المُحطَّم إلى حوالي 40°C بالتبريد المباشر بالماء الجاري في برج تبريد الماء. يُكاثف هذا البرج مكونات الغازولين الثقيل، ويؤمّن دفقاً راجعاً لمُجزئ الغازولين. وكذلك يُكاثف بخار التمديد في هذا البرج. يُفصل الغازولين المكثف وبخار التمديد عند قاعدة البرج (أو في فاصل للزيت والماء متّصل بالقعر). يجري التحكم



بالفصل عن طريق المحافظة على قيم pH المناسبة عبر حقن عوامل تعديل. يُحافظ على درجة حرارة القعر عند 80 إلى 85°C لاسترجاع الحرارة في خدمات التسخين المتنوّع عند المستويات المنخفضة. يساعد الماء المُكثّف في السيرورة بعد إزالة الغازات الحمضيّة وبعض الهيدروكربونات المُنحلّة في إعادة تدوير الماء والمحافظة عليه، بهدف إبقاء الفاقد الكلي أصغرياً والتحكّم بنوعيّة ماء بخار التمديد.

**ضغط الغاز المحطّم وإزالة الغاز الحمضي وتجفيفه.** يُضغَط الغاز المحطّم الذي يُغادر برج التبريد المائي السريع إلى 32-37 bar في ضاغط بالقوّة النابذة ذي أربع إلى خمس مراحل. إنّ درجات الحرارة المقبولة عند التفريغ تضع حدوداً على مدى انسداد الآلة وتُحدّد عدد المراحل. (تميل ثنائيات الأوليفينات في الغاز المحطّم إلى التبلمر عند درجات حرارة مرتفعة، مما يُسبّب تدهور أداء الضاغط). يجري فصل الماء والهيدروكربونات المتكاثفة من الغاز المحطّم بين المراحل. يُعاد الماء إلى نظام التبريد المائي السريع. وترسَل الهيدروكربونات من المراحل الثلاث الأولى إلى نازع الغازولين بالتحلل الحراري، في حين يُرسل ناتج تكاثف المرحلة الأخيرة إلى نازع الإيثان. تجري قيادة الضاغط بعنفة استخلاص اتكاثف منفردة.

تُزال الغازات الحمضيّة (ثاني أكسيد الكربون، وثنائي سلفيد الهيدروجين) بعد المرحلة الثالثة أو الرابعة من الضغط. إنّ الإزالة بواسطة محلول الصود الكاوي الممدّد أمرٌ اقتصادي، لأنّ كبريت التغذية الداخلة منخفض في الحالة العادية. يتوفّر برج غسيل بالصود الكاوي ذو مرحلتين أو ثلاثة لتحقيق استعمال أعظمي للصود الكاوي. المحلول الجاري عند القمّة يحوي 8-12% من هيدروكسيد الصوديوم، ويجري ضبط الاستعمال الكلي للصود الكاوي بين 80 و 90%. وهناك قسم غسل بالماء عند قمّة برج الغسيل لإزالة أي صود كاوي مسحوب مع الغاز لتفادي أي أذى يمكن أن يصيب نظام الضاغط. يُغادر الغاز المحطّم برج الغسيل وفيه أقل من 1 ppm من الغازات الحمضيّة ليلبي الخواص الفنيّة المطلوبة من المُنتج النهائي. يحتاج الصود الكاوي المُستهلك في برج الغسيل بالصود الكاوي إلى مُعالجة لاحقة قبل أن يصبح بالإمكان التخلّص منه بشكل آمن.



الشكل 6.1.6: مخطط تدفق نموذجي.

يعتمد التشغيل الخالي من المشاكل لنظام الغسيل بالصدود الكاوي على المحافظة على نقطة ندى الهيدروكربون المناسبة، وتركيز محلول الصدود الكاوي الجاري، والاستعمال الكلي للصدود الكاوي. ومنعاً من وقوع ظاهرة تكاثف الدول aldol، يمكن حقن مثبطات كيميائية في الغازات المَحطمة.

إنّ الإزالة الكاملة للماء أساسية عند التحضير لعملية الفصل البارد جداً، وهي تجري بعملية ادمصاص فوق مناخل جزيئية. نموذجياً، يتكوّن النظام من مُجفّتين، في الوقت الذي تكون أحدهما قيد العمل الطبيعي، تكون الثانية قيد إعادة التوليد. تُصمّم المجفّفات بحيث تعمل الواحدة من 24 إلى 36 ساعة من العمل المستمر بين عمليتي إعادة توليد. يُستعمل عادة الميثان العالي الضغط المُسخّن بالبخار حتى  $225^{\circ}\text{C}$ ، بصفته وسط إعادة توليد، لأنّ هذا التيار جاف ومتوفّر بسهولة ضمن منشأة الإيثيلين. يجري عادة تبريد الغاز المَحطّم بواسطة مُبرّد من البروبيلين للحدّ من حجم المُجفّف. تبقى درجة حرارة التبريد أعلى من درجة حرارة تكوّن الهيدرات، التي تعتمد على ضغط النظام.

**قطار التبريد ومزيل الميثان.** يشتمل قطار التبريد على تبريد متتابع لشحنة الغاز أساساً عند ضغط ثابت في تبادل حراري مع مراحل مختلفة من المُبرِّد الذي يغلي، ومع تيارات باردة تحتاج إلى أن يجري تبخيرها، أو أن يُعاد تسخينها. تُفصل المواد المتكاثفة في كل مرحلة وتُعاد تغذيتها في المرحلة المناسبة من عمود إزالة الميثان. يُسحب الهيدروجين (نموذجياً بنقاء قدره 95% مولياً) من الفاصل صاحب أخفض درجة حرارة، ويمكن تنقيته تنقية إضافية، بعد إعادة تسخين، في نظام ادمصاص بتأرجح الضغط، أو في نظام من نمط الغسيل. منذ عام 1980، ومخطَّط الدفع التقليدي القياسي في شركة لوموس يستعمل مزيل ميثان منخفض الضغط. تخفض هذه المُقاربة الاحتياجات الإجمالية للطاقة بسبب الاختصار الجوهري في اللاعكوسية الترموديناميكية (العائدة للتفاضل الحراري الكبير) في نظام التجزيء، وتخفض الاستثمار في الوقت نفسه. يتكون الخرج السفقي من برج إزالة الميثان أساساً من الميثان (حوالي 95% مولياً) مع الهيدروجين، وأول أكسيد الكربون، وبعض الإيثيلين.

**مزيل الإيثان، ودرجة الأستيلين، ومُجزئ الإيثيلين.** تجري تجزئة مركبات  $C_2$  والأثقل، من سفليات برج إزالة الميثان، في عمود إزالة الإيثان إلى تيار  $C_2$  عند السقف، ومُنتج سفلي من مركبات  $C_3$  وهيدروكربونات أثقل. تجري المحافظة على مواصفات  $C_2$  عند القعر لتتوافق مع مواصفات مُنتج البروبيلين. يعمل هذا البرج نموذجياً تحت 20 إلى 25bar.

يُعالج تيار  $C_2$  إمّا لإزالة الأستيلين أو لتحويله ليحقق مواصفات مُنتج الإيثيلين المرغوبة. ونظراً إلى محدودية الطلب على الأستيلين، تُحوّل معظم المنشآت الحديثة الأستيلين انتقائياً إلى إيثيلين. يُجرى هذا التفاعل في الطور البخاري بوجود البالاديوم بصفته مُحفّزاً. التفاعل ناشر للحرارة، وبغية التحكم بانتقائية الهدرجة، تُستعمل مضاجع متعدّدة مع تبريد وسيط. نموذجياً، يحتوي خرج المُفاعل على 1 ppm من الأستيلين. الضبط الفعّال لعملية هدرجة الأستيلين أمرٌ أساسي لتحقيق المواصفات المطلوبة للمُنتج باستمرار. يترافق التفاعل الكيميائي أيضاً مع تفاعلات جانبية تُكوّن أوليفينات تتراوح أعداد ذرات الكربون فيها من 4 إلى 20 أو أكثر، وهذا ما يُفقد

المُحفّز نشاطه تدريجياً، ويتطلّب زيادة درجة حرارة المُفاعل للمحافظة على نشاط المُحفّز. بعد عدّة أشهر من التشغيل يجب إعادة توليد المُحفّز ليسترجع نشاطه.

يُجزأ مزيج الإيثيلين-إيثان لنستحصل على منتج الإيثيلين من النوعية البوليميرية. ويُعاد تدوير وتحطيم الإيثان الذي يُسحب من قعر البرج حتّى يتم التخلّص منه. يُزوّد البرج عادة بقسم "بسترة" pasteurization لإزالة النهايات الخفيفة.

**تنقية البروبيلين والمنتجات الأثقل.** تُرسل سفليات مزيل الإيثان إلى مزيل البروبان لفصل مركّبات  $C_3$  من مركّبات  $C_4$  والهيدروكربونات الأثقل. يميل مُنتج القعر في مزيل البروبان إلى التبلر بسبب وجود مركّبات البوتاديين وثنائيات أوليفين أثقل. يتطلّب هذا أن يجري تشغيل البرج عند درجات حرارة أخفض عند سفلياته، وهذا يتطلّب مكثفاً بدرجة حرارة أخفض يستعمل سائل تبريد غير ماء التبريد، مما يزيد المتطلبات الطاقية لعملية الفصل. نموذجياً، تتكوّن الوحدات الفعّالة طاقياً من نظام ذي برجين بضغط تشغيل مختلفة في كلٍّ منهما. يُكاثف مزيل البروبان ذو الضغط الأعلى باستعمال ماء التبريد لجعل الحاجة إلى استعمال سائل التبريد في مزيل البروبان الثاني ذي الضغط المنخفض أصغرية.

تُعالج سفليات مزيل البروبان معالجة لاحقة في مزيل البوتان لفصل مركّب  $C_4$  عن غازولين التحلل الحراري. يعمل مزيل البوتان نموذجياً عند 4 إلى 6 bar، ويجري التكاثف باستعمال ماء التبريد.

يُعالج تيار  $C_3$  من سقف مزيل البروبان ليُحوّل إلى ميثيل الأستيلين والبروباديين لتحقيق النقاء المطلوب في المُنتج، وكذلك لتلافي التراكم الزائد لهذه المركّبات في برج الفصل. يجري التفاعل في طور البخاري أو في طور السائل بوجود مُحفّز على أساس البالاديوم. يُشبه نظام طور البخار نظام هدرجة الأستيلين الموصوف آناً. أمّا نظام طور السائل فهو نظام وحيد الحوض وتشغيله أبسط. وتجري إزالة حرارة هذا التفاعل الناشر للحرارة بالمحافظة على دورة سائلة. وفي حالة البروبيلين من النوعية البوليميرية، فليس للمحتوى من MAPD في تيار المُفاعل تأثير حرج، لأنّه يُعادر المُفاعل مع البروبان. وعليه تجري أمثلة تشغيل المُفاعل للمحافظة على انتقائية أعلى.

إنّ فصل مزيج البروبيلين-بروبان أصعب من تجزئة مزيج الإيثيلين-إيثان، وذلك بسبب انخفاض خواصهما الطيارة النسبية. وبسبب توفر حرارة منخفضة المستوى في ماء الإطفاء، يمكن إجراء هذا الفصل تحت ضغط أعلى بدون الحاجة إلى أي طاقة ميكانيكية غير الدفع الراجع أو مضخات نقل السوائل (في حالة نظام ذي برجين). يمكن اعتماد مجزئ للبروبيلين ذي ضغط مُنخفض حيث تُبرّر التكاليف الطاقية هذه المقاربة. وبشكل مُشابه لحالة مجزئ الإيثيلين، يمكن إقحام قسم "بسترة" لرفض المكونات الخفيفة بغية تلبية المواصفات الفنية المطلوبة للمنتج. ويُعاد تدوير تيار البروبان وتحطيمه من قعر البرج بشكل طبيعي حتى الانتهاء.

**نظام التبريد.** يجري توفير متطلّبات التبريد في منشأة إيثيلين تقليدية بواسطة أنظمة تبريد على قاعدة الإيثيلين، والبروبيلين والميثان (أو الموسّعات العنفيه turboexpanders على قاعدة ميثان/هيدروجين، أو إعادة تدوير الميثان على ضاغط غاز). يتطلّب فصل الغاز المُحطّم عبر التكاثف والتجزئة تبريداً على طول كامل مجال درجات الحرارة، من درجة حرارة الجو إلى  $-140^{\circ}\text{C}$ . وفي بعض الحالات يمكن تحقيق درجات حرارة أخفض باستعمال توسيع جول-تومسون لتيارات السيرورة. عادة ما تجري قيادة ضواغط الإيثيلين والبروبيلين باستعمال عنفات بخارية.

## تكامل مصفاة تكرير النفط ومنشأة الإيثيلين

### Refinery and ethylene plant integration

تعطي مصفاة تكرير نפט مُكاملة مع منشأة إيثيلين فرصاً محسوسة لتطوير هيدروكربونات متنوعة إلى منتجات ذات قيمة أعلى. تُوسّع فرص المُكاملة الربح المُتاح أمام العملية المركّبة، مما يُحسّن العائد الكلي لرأس المال. تشتمل التغذيةيات الممكنة من مصفاة تكرير النفط لمنشأة الإيثيلين على التيارات الغازية المحتوية على الإيثان، والبروبان، والبوتان، وعلى التيارات السائلة بدءاً من  $\text{C}_4$  LPG حتى مركّبات النافثا، والمكررات، وزيت الغاز، وزيت غاز الخلاء، ونواتج التقطير المحطّمة هيدروجينياً، وغيرها. وكذلك تمكن مُكاملة تيارات الأوليفينات مثل غازات FCC، وتيارات البروبيلين مع قسم الاسترجاع في منشأة الإيثيلين. ويمكن

كذلك مزج تيارات مختلفة من منشأة الإثيلين، مثل غازولين التحلل الحراري، وزيت الوقود مع مجمل خرج المصفاة. كما يمكن أن يُزوّد فائضُ الهيدروجين من منشأة الإثيلين المصفاةً باحتياجاتها.

بالإضافة إلى مُكاملة تيار السيرورة، هناك فرص محسوسة لمُكاملة المنتفعات التي يمكن أن ينتج منها زيادة في كفاءة استعمال الطاقة، وخفض في الاستثمارات لمجمل عمليّة التشغيل. أحد هذه الأمثلة هو مثال نظام البخار. نموذجياً، تمتلك منشأة الإثيلين فائضاً من البخار المنخفض الضغط، في حيث تكوّن عمليات المصفاة مستهلكات ضخمة للبخار المنخفض الضغط. لذلك، ينتج من مُكاملة نظامي البخار كفاءة أعلى في استعمال الطاقة.

## Recent technology advances **التطورات التكنولوجية الحديثة**

إنّ تقنيّة إنتاج الإثيلين والبروبيلين بتحطيم البخار هي تقنيّة ناضجة إلى حدّ ما. ومع أنّ التحسينات التي تُدخل على توزيع سخّان التحطيم، وأقسام استحصال المُنتج، مستمرّة في رفع كفاءة السيرورة، إلا أنّ كيمياء السيرورة ومخطّطات التدفق الأساسية بقيت نسبياً دون تغيير. لقد واجه منتجو الأوليفين عدداً من التحديات في السنوات الأخيرة. الأوّل هو في إنقاص انبعاثات غازات الدفيئة عن طريق خفض كمية الوقود المحترق في مرحلة التحطيم الحراري، وبخفض استهلاك الطاقة في قسم استحصال المُنتج. والثاني هو في خفض مستوى الاستثمار المُرتبط بالمرافق الجديدة. والتحدّي الثالث هو في تحسين معدّل العائد من هذه الاستثمارات بتحسين هوامش التشغيل عبر صحيفة منتجات محسّنة.

للمساعدة في مواجهة هذه التحديات، تمتلك شركة لوموس برنامج بحث وتطوير مستمرّ يركّز على تغيير كيمياء سيرورة تيار سخّانات التحطيم، وإعادة ترتيب أساسيّة لمخطّطات التدفق. تشمل بعض التحسينات في هذا البرنامج على ما يلي:

- تطبيق كيمياء المناقلة metathesis في مخطّطات دفق منشأة الإثيلين.
- تطبيق تقنيّة الهدرجة بالتقطير المُحفّز <sup>®</sup> CDHydro.

- مُكاملة العنفات الغازية مع سخانات التحطيم.
- تطبيق تقنيات التبريد الثنائي والثلاثي.
- سخانات تحطيم ذات ساعات عالية.
- مفاهيم حرّاقات ذات انبعاثات  $NO_x$  منخفضة، وتصاميم حرّاقات مطوّرة باستخدام نماذج علم تحريك السوائل الحسابي computational fluid dynamics

## تطبيق كيمياء المناقلة Application of metathesis chemistry

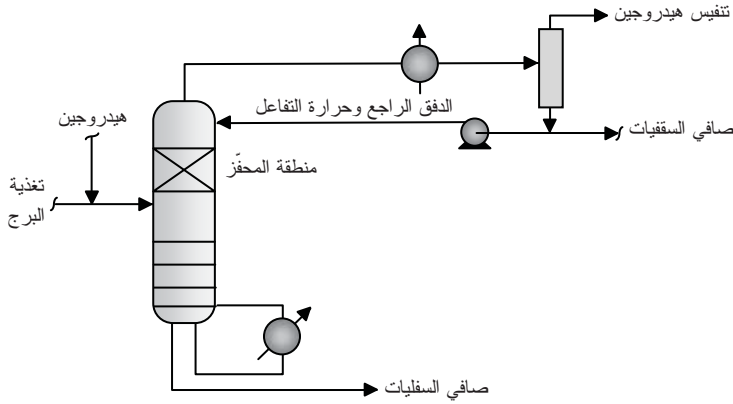
يمكن لتطبيق كيمياء المناقلة على منشأة إيثيلين أن تحسّن مجال التشغيل بزيادة قيم صحيفة المنتجات الجانبية. في هذا التطبيق، يُستعمل تفاعل المناقلة لمفاعلة مركبات البوتيلين مع الإيثيلين لإنتاج البروبيلين. تفيد المناقلة في إنقاص كمية الوقود المستهلك في سخانات التحطيم لأنّ هذا التفاعل متوازن طاقياً بشكل أساسي، وتُخفّض استهلاك الطاقة بحوالي 13%، ونتاج غازات الدفيئة بالنسبة نفسها. ستناقش هذه التقنية بتفصيل أكبر في الفصل 4.10.

## تطبيق تقنية الهدرجة بالتقطير المُحفّز $CDHydro^{\circledR}$

### Application of $CDHydro$ catalytic distillation hydrogenation technology

في مخطّطات التدفق في محطّات البخار التقليدية يجري تحقيق الهدرجة الانتقائية لمركّبات  $C_2$  والأستيلينات والديئينات الأثقل، وإشباع مركّبات  $C_4$  والأوليفينات الأثقل، بواسطة سلسلة من أنظمة المفاعلات بمضاجع ثابتة. وكما هو مبين في الشكل 7.1.6، تجمع سيرورة  $CDHydro$  بين مرحلة الهدرجة، ومرحلة التقطير، فتحدف بذلك أنظمة المفاعل ذات المضاجع الثابتة المنفصلة. لسيرورة التقطير، فوائد متعدّدة عند مقارنتها بأنظمة المضاجع الثابتة التقليدية. تجري تجزئة الديميرات والأوليغوميرات من منطقة المُحفّز بمفعول الغسل للسائل المتدفّق نزولاً. يمنع هذا فساد المُحفّز بالتراكمت، وفقدان نشاطه، الأمر الذي نلاحظه في حالة الأنظمة ذات المضجع الثابت، بتجاوز الحاجة إلى مفاعل احتياطي. تجري

تجزئة الزيت الأخضر مع المنتج السفلي ملغياً بذلك الحاجة إلى مرفق إزالة منفصل. وتتحقق انتقائية أعلى بسبب خفض معدل فساد المحفز بالتراكمات. وتُجمع عمليتا التفاعل والتقطير في آن معاً، الأمر الذي يلغي من التجهيزات المتعلقة بنظام المفاعل ذي المضجع الثابت، بما يشمل المفاعلات، ومُسخّنات التغذية الداخلة، ومبرّدات الخرج. يؤدي هذا إلى خفض الكلفة الاستثمارية، ويحسن كفاءة التشغيل.



الشكل 7.1.6: برج CDHydro.

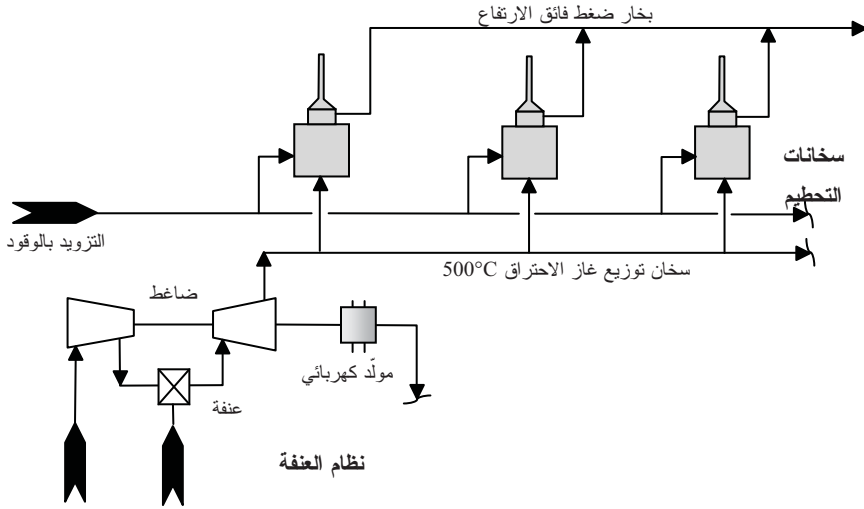
### مُكاملة العنفات الغازية مع سخانات التحطيم

#### Integration of gas turbines with cracking heaters

تُخفّف مُكاملة العنفات الغازية مع سخانات التحطيم - باستعمال غاز عادم حارّ غني بالأوكسجين كغاز احتراق لتوليد الطاقة- تخفيفاً محسوساً الطاقة النوعية لإنتاج الإيثيلين. إنّ هذا الخيار هو خيار جذاب في حالة المنشآت التي تقع في مناطق تكون كلفة الطاقة فيها مرتفعة جداً، وتتوفر فيها مصارف تصدير البخار والطاقة. يحتاج اختيار عنفة غازية لتطبيق معيّن، أن يأخذ في الحسبان سيرورات متنوعة، واعتبارات ميكانيكية، وتشغيلية، وأخرى تتعلق بالكلفة. تُوفّر عملية مُكاملة عنفة غازية ما بين 10 إلى 20% من الاحتياجات الكلية للطاقة في منشأة إيثيلين. يبيّن الشكل 8.1.6 مخطط تدفق نموذجياً لمُكاملة عنفة غازية. وتعمل الآن بنجاح إحدى عشرة منشأة مُصمّمة من قبل شركة لوموس مؤسّسة على قاعد مفهوم المُكاملة هذا.



تطبيق تقنيات التبريد الثنائي والثلاثي. لقد طوّرت شركة لوموس مخطّطاً، موضوع براءة اختراع مسجلة، لمبرّدات مختلطة، تتيح تبريداً على كامل المجال من درجة الحرارة المحيطة وحتى  $-140^{\circ}\text{C}$ ، متخلّصة بذلك من الحاجة إلى ثلاثة أنظمة تبريد منفصلة، كما هي الحال في المخطّط التقليدي. يؤدي هذا إلى خفض عدد الأجزاء الدوّارة في مصنع الإيثيلين، فيوفّر في الاستثمار، بدون انعكاس سلبي على الطاقة، ومع زيادة في الوثوقيّة وانخفاض في كلفة الصيانة. يجمع هذا النظام الثنائي نظامي تبريد الميثان والإيثيلين. في حين يجمع نظام التبريد الثلاثي أنظمة تبريد الميثان والإيثيلين والبروبيلين. يلاقي كلا هذين النظامين احتياجات تغيير الحمل في منشأة الإيثيلين الناتج من التغيرات في تركيب التغذية الداخلة وقساوة التحطيم. لقد جرى تطبيق هذه الأنظمة في أربع منشآت، اثنتين منها قيد التشغيل الناجح، واثنتين قيد التصميم والبناء.



الشكل 8.1.6: مكمّلة سخّان تحطيم/عنفة غازيّة.

## سَخّانات تحطيم ذات سعّات عالية Large-capacity cracking heaters

يمكن بناء سخّان تحطيم منفرد من نوع SRT ليعطي طاقة إنتاجيّة قدرها 300,000 MTA من الإيثيلين. يتراوح القياس المتوسط لسخّان تحطيم جديد بين 100,000 و 200,000 MTA. تُصمّم السخّانات العالية الإنتاجيّة لتستعمل الحيز

المتاح بكفاءة أكبر، وتقلل الاستثمار في الأنابيب والتمديدات. يمكن بناء منشآت عالية الإنتاجية بخمسة أو ستة سخانات عاملة لتحقيق إنتاجيات من مرتبة 1.5 مليون MTA فتخفّض من ثَمّ الاستثمار الكليّ خفصاً جوهرياً.

**مفاهيم حرّاقات ذات انبعاثات  $NO_x$  منخفضة، وتصاميم حرّاقات مطوّرة باستعمال نماذج علم تحريك السوائل الحسابي**

### **Low $NO_x$ burner concepts and heater designs using computational fluid dynamics**

تاريخياً، جرى تصميم السخانات باستعمال نماذج مفصّلة لإنتاجية السيرورة، بتوزيع منتظم للحرارة في علبة الاحتراق، أو بتوزيع مناطقي مبسّط للحرارة في علبة الاحتراق. وافترضَ أن ليس للحرّاقات نفسها أي تأثير محسوس في حسابات الأداء بل هي تقدّم الحرارة فحسب.

قادت التوجهات الحديثة في تصميم وتشغيل منشآت الإيثيلين إلى سخانات تحطيم أكبر وأشدّ اتقاداً. في العقد الماضي، تضاعفت تقريباً الطاقة الإنتاجية لسخان تحطيم نموذجية، ومن المتوقع أن تزداد بنسبة 40% إضافية في السنوات الخمس القادمة. يعمل السخان المتقد بشدّة قريباً من الحدود التعدينية، مما يزيد أهمية نمط التدفق الحراري المولّد من الحرّاقات، ومن تأثيرها في درجات حرارة المعدن، وفي أداء السيرورة. ومن الضروري، بهدف تصميم سخانات تحطيم شديدة الإيقاد، أن يؤخذ بعين الاعتبار الأداء الفعلي لكل حرّاق منفرداً. ما يُعقدّ التصميم أكثر هو مطلب خفض انبعاثات  $NO_x$ . تُصمّم الحرّاقات الجدارية والأرضية ذات انبعاثات  $NO_x$  المنخفضة، بحيث تسحب غاز المدخنة من حجرة الاحتراق لتمديد اللهب وتأخير الاحتراق. يؤدي هذا إلى خفض درجة حرارة ذروة اللهب، ومن ثمّ التكوين اللاحق لغازات  $NO_x$  الحرارية. وهو يؤثر بأنماط تحرّر الحرارة داخل حجرة الاحتراق، وكامل السيرورة وأداء السخان.

يُعتبر علم تحريك السوائل الحسابي (CFD) أداة متقدّمة يمكن استعمالها للتنبؤ بأثر تصميم الحرّاق والتشغيل في أداء ملف التحطيم. ليس استعمال CFD لنمذجة

سخانات التحطيم بالأمر الجديد؛ إذ توجد في الأدبيات عدة أمثلة، ولكن في هذه الحالات كانت المحاكاة باستعمال CFD تقتصر على أيروديناميكية حجرة الاحتراق. ومنذ عدة سنوات خلت، بذلت شركة لوموس جهداً مكثفاً لتطوير نموذج CFD لسخان تحطيم، ولقد كان النموذج المطور فريداً من عدة جوانب. أولاً، يجمع النموذج بين نموذج حجرة الاحتراق ونموذج التحلل الحراري للتفاعلات التي تجري داخل ملف التحطيم. ثانياً، بالاستفادة من القدرات الحسابية الحديثة، تمكن نمذجة الحركات المنفردة، لتشمل نفاثات الوقود الصغيرة التي تُعرفُ أداء الحراق، ومن ثم أنماط تحرير الحرارة ضمن السخان. وأخيراً، إنّ النموذج من الكير بحيث يشمل على 50% من السخان بدلاً من شريحة صغيرة منه. إضافة إلى التنبؤ بأيروديناميكية كامل حجرة الاحتراق، فهو يبيّن أثر تصميم الحراق، وتشغيله، وموقعه على نمط توزع درجات حرارة الملف والتفاعلات التي تجري فيه. يُبنى النموذج المتكامل من مكونات منفردة موثوقة، وهو حالياً يُستعمل في جميع الأفران الجديدة أو المُعاد أمثلتها، إضافة إلى إصلاح السخانات القديمة الموجودة في الاستخدام.

## العمليات التجارية Commercial operations

يعتمد أكثر من ثلث الإنتاج العالمي من الإثيلين على تقنية سخانات SRT من شركة لوموس. تُعالج هذه المنشآت تنوعاً من التغذيةات الداخلة من الهيدروكربونات، تمتد من الإيثان إلى زيوت غاز الخلاء بدرجات حرارة نهائية فوق  $550^{\circ}\text{C}$ . يبيّن الجدول 3.1.6 المدى النموذجي لتحويل موسطات التشغيل. العديد من هذه المنشآت مصمّم للتعامل مع تغذيات متعدّدة لتحسين اقتصاديات التشغيل اعتماداً على التوفر الموسمي للتغذية. وهي تشمل أيضاً تصاميم تستفيد من التكامل التآزري لمنشآت الإثيلين مع نواتج مصافي تكرير النفط من بتروكيمائيات، ووحدات فصل الغاز الطبيعي.

## الجوانب الاقتصادية Economic aspects

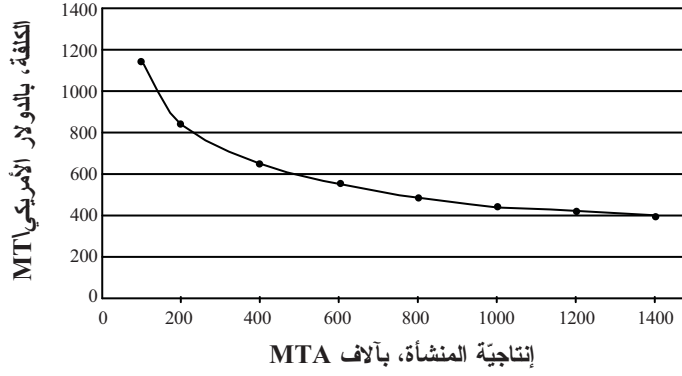
إنّ التغذيةات الداخلة في تصنيع الإثيلين هي إما مكوّات الغاز الطبيعي أو مختلف نواتج تجزئة البترول. لذلك تتأثر الاقتصاديات تأثراً كبيراً بالعوامل التي

تتحكم بأسواق الغاز الطبيعي والبتروول. تُنتج تغذية الإيثان الإيثيلين أساساً مع كميات ضئيلة جداً من منتجات جانبية أخرى، تُعطي التغذية الأثقل كميات أكبر من المنتجات المشاركة. يتجاوز حجم النواتج الجانبية مجتمعةً من المنشآت التي تعالج النافثا أو التغذية الأثقل معدل إنتاج الإيثيلين بنسبة 2. لذلك تؤثر أسعار المنتجات المشاركة والطلب عليها في اقتصاديات منشأة الإيثيلين تأثيراً محسوساً. تُحسن المنتجات القيمة هوامش الربح وتخفف من أثر القيم الحدية في تغيرات أسعار المنتجات والمنتجات المشاركة الجانبية والطلب عليها.

تتبع كلفة المواد الأولية والمنفعات والطاقة وقيمة سوق المنتجات طبيعة كل منشأة بعينها وهي يمكن أن تتغير تغيراً محسوساً، فتؤثر بالقرارات الاقتصادية. كامل رأس المال الاستثماري هو الأصغر في حالة المنشآت ذات التغذية بالميثان، وتزداد تدريجياً بازدياد ثقل التغذية. ولكن هامش الربح يزداد أيضاً بسبب الدخل الإضافي الناتج من ازدياد حجم المنتجات الجانبية المشاركة. يمكن أن تؤثر هذه الزيادة إيجابياً في عائد رأس المال المستعمل، ويبرر من ثم ارتفاع رأس المال المستثمر. إنتاجية المنشأة هي عامل معنوي آخر يؤثر في رأس المال الاستثماري. تُحبذ الاقتصاديات الاستثمار في المنشآت ذات الطاقة الإنتاجية الأكبر، ويستمر التوجه نحو المنشآت ذات الطاقة الإنتاجية الأكبر. نموذجياً، تتأثر القيمة العظمى للطاقة الإنتاجية لقطار إنتاج منفرد بحدود إطار الضاغط.

### الجدول 3.1.6: المدى النموذجي لتحوّل موسطات التشغيل

750 – 900%	درجة حرارة خرج سخان التحطيم
1.5 – 2.8 bar	ضغط خرج سخان التحطيم
65 – 75%	تحويل الإيثان
80 – 95%	تحويل البروبان
0.4 – 0.7 للتغذية السائلة	نسبة البروبيلين الإيثيلين
0.25 – 1 وزنياً تبعاً للتغذية	نسبة بخار التمديد هيدروكربون
30 – 38 bar	تفريغ شحنة غاز الضاغط
7 – 32 bar	مزيل الميثان
20 – 27 bar	مزيل الإيثان
10 – 18 bar	مزيل البروبان
4 – 6 bar	مزيل البوتان
8 – 20 bar	مُجزئ الإيثيلين
8 – 20 bar	مُجزئ البروبيلين



الشكل 9.1.6: الكلفة النموذجية لـ ISBL مَقام.

يعرض الشكل 9.1.6 كلفة تشييد حدود البطارية الداخلية (ISBL) inside battery limit المقامة. في حين تتراوح كلفة حدود البطارية الخارجية (OSBL) outside battery limit من مرافق الدعم بين 30 و 50% من استثمار ISBL تبعاً لمرافق البنى التحتية والتخزين.

## الفصل 2.6

# تقنية ستون ووبستر لإنتاج الإيثيلين

## Stone & Webster Ethylene Technology

كولين ب. بوين

شركة ستون ووبستر

هيوستون، تكساس

### Introduction

### مقدمة

تتمتع تقنية شركة ستون ووبستر (S&W) Stone & Webster لإنتاج الإيثيلين بسمعة عالمية. في وقت كتابة هذا البحث، كان قد جرى اختيار تقنية S&W لأكثر من 120 وحدة إنتاج جديدة، ومنذ عام 1990 ساهمت تقنية S&W في إنتاج حوالى ثلث الإنتاج العالمي، بما في ذلك أكبر وحدة إنتاج في العالم حتى يومنا هذا [وحدة Nova/Dow E-3 ألبرتا، كندا، التي تعمل حالياً بطاقة إنتاجية قدرها 1.5 مليون طن متري سنوياً (MMTA) من الإيثيلين]. تمثل المشاريع الجديدة الستة عشر المُجازة للشركة منذ عام 1990 طاقة إنتاجية إجمالية بحوالى 10 مليون MTA. كما تحتل شركة S&W المركز الأول عالمياً في مجال تجديد منشآت الإيثيلين الذي يُجرى في أغلب الأحيان على وحدات مُصممة من أطراف أخرى. ولقد جرى تنفيذ مشاريع إعادة تجديد إنتاجيتها حوالى 5 مليون MTA منذ 1990. لقد اكتسبت منشآت الإيثيلين المصممة لدى S&W سمعة عالمية بسبب وثوقيتها التشغيلية العالية، وسرعة بدء تشغيلها، وأدائها المتفوق.

تُغطي تقنيّة إنتاج الإثيلين مجالاً واسعاً من العمليات، والتفاعلات الحراريّة والمحفّزة، وأنظمة انتقال الحرارة والمادّة، ودرجات حرارة وضغوط مرتفعة جداً، وأخرى منخفضة جداً. سنغطّي في هذا الفصل عدداً من الموضوعات المتعلّقة بهذه التقانة المفتاحيّة.

## Economic drivers

## الدوافع الاقتصاديّة

يستمر إنتاج الإثيلين الذي يقترب حالياً من 100 MMTA بالتزايد بمعدلات تفوق الناتج المحلي الإجمالي (GDP) . يعود هذا إلى التحسينات في أداء مشتقات الإثيلين، والاستعاضة المستمرة عن العديد من المنتجات الطبيعيّة بالبولىميريات على أساس الإثيلين. لقد حقّقت تقانة إنتاج الإثيلين تقدماً ملحوظاً، ولقد كانت شركة S&W رائدة في إدخال العديد من التحسينات في حقل تقانة الإثيلين، وهي مانحة معترف بها للعديد من التراخيص. إنّ سوق الإثيلين ومشتقاته اليوم سوق عالميّة، وعليه يسعى جميع المنتجين إلى المحافظة على التنافسيّة الاقتصاديّة. يُترجم هذا السعي في حالة إنتاج الإثيلين في خفض كلفة دورة الحياة، ويشتمل على عدّة عناصر، يرتبط معظمها بالتقانة المستعملة. لقد جرى تلخيص هذه العناصر أدناه، وهذا ما سيزودنا بمقدّمة اقتصاديّة لمختلف مجالات هذه التقانة التي سيجري وصفها في الأقسام اللاحقة من هذا الفصل.

1. كلفة المواد الأوليّة. هذه هي الكلفة الوحيدة الأعلى في إنتاج الإثيلين. وغالباً ما تعدّ كلفة التغذيةيّة المُحصّلة (أي كلفة المواد الأوليّة مطروحاً منها قيمة المنتجات الجانبيّة) مؤشراً اقتصادياً أكثر صلاحية. لتخفيض التكاليف المتعلّقة بالتغذية الداخلة، يجب أن تكون السيرورة قادرة على تحطيم التغذيةيّة الداخلة في المجال المُختار بأعلى مردود. إنّ التسعير الموسمي والانتهازي للمواد الأوليّة يتطلّب أن تكون معظم المنشآت قادرة على تحطيم التغذيةيات الداخلة في مجال واسع نسبياً للمحافظة على الربحيّة. تُغطّي تقانة شركة S&W كامل طيف التغذيةيات الداخلة الممكنة.

2. الانتقائية. هذا متغير اقتصادي أساسي لأنه يؤثر مباشرة في كلفة التغذية المحصّلة. تتحدّد انتقائية التحطيم أساساً بزمن الإقامة، والمخطّط الحراري، والضغط الجزئي للهيدروكربون، وهي بدورها تتبع هندسة ملفّ مشع فرن التحطيم، وشروط التشغيل المفروضة. لقد تنبّهت شركة S&W إلى أهميّة هذه المتغيّرات في الخمسينيات من القرن الماضي، وسجّلت في أواخر الستينيات براءة اختراع بأبعاد الملف المشع ذي زمن الإقامة المنخفض (التحويل الفائق الانتقائية Ultra Selective Conversion (USC))، واستمرّت في تطوير وتحقيق تقدّم في مجال الانتقائية.

3. الفعاليّة. تُمثّل الطاقة حوالي 25% من كلفة الإنتاج في يومنا هذا. لذلك يُعد الاستهلاك النوعي للطاقة (kcal لكلّ kg إيثيلين) مُعامل تقييم مفتاحي في مقارنة تقانات الإيثيلين. يُقسم استهلاك الطاقة تقريباً بنسبة 50-50 بين قسمي التحطيم والاسترجاع في منشأة الإيثيلين. واستجابة لتكاليف الطاقة المتزايدة باستمرار، يستعمل جميع مانحي التراخيص لهذه التقانة إجراءات معيارية لاختزال الطاقة، وقد جرى خفض قيم استهلاك الطاقة النوعية خفصاً محسوساً في السنوات الخمس والعشرين الأخيرة. اشتملت هذه الإجراءات على خفض الضياع الحراري في الأفران، وزيادة في استرجاع الحرارة الضائعة، وغير ذلك من التحسينات المتعلّقة بالاحتراق. إنّ أكبر المكونات الطاقية هي حرارة التحطيم، وهي أساساً ثابتة. لذلك فإنّ قسم الاسترجاع هو الحيزّ الأفضل لتوفير الطاقة. لقد حققت شركة S&W سبقاً واضحاً في هذا المجال من التقانة عن طريق براءة الاختراع المسجّلة باسم نظام الاسترجاع المتقدم (ARS) Advanced Recovery System.

4. قابليّة التشغيل والتوفر والوثوقيّة. مع أنّ جوانب الأداء هذه أقلّ قابليّة للتعريف من المُعاملات السابقة، ولكنها ليست أقلّ أهميّة في تعيين كلفة دورة الحياة. يمكن لكل من كلفة فترة التوقّف، وتوهج الطوارئ، والصيانة، واستبدال التجهيزات أن تمثّل نسبة محسوسة من كامل كلفة الإنتاج. وخصوصاً، فإنّه من المهمّ بمكان توفّر القدرة على التشغيل بفعاليّة وبطاقة إنتاجية كاملة ولفترة



طويلة يمكن التنبؤ بها (نموذجياً ما يزيد على خمس سنوات) بين عمليات الإيقاف المبرمجة مسبقاً. تصبّ تصاميم S&W اهتماماً خاصاً على هذه المسائل بتجنّب ظروف تراكم النفايات في المواقع الحرجة عن طريق استبدال أو إزالة المكونات الحساسة ميكانيكياً (مثل أنابيب وقواقع مبدّلات الإطفاء، ومضخات التبريد)، وبتصميم تجهيزات وأنظمة تحكم، تهدف إلى الإقلال من التوهّج أثناء بدء تشغيل المنشأة أو إيقافها.

5. تكاليف الاستثمار. مع أنّ هذا ليس أهمّ المعاملات في تحديد تكاليف دورة الحياة، ولكنه أيسرها قابليّة للتحديد، وخصوصاً في حالة المشاريع التي يجري فيها التعاقد على أساس تسليم المفتاح بمبلغ مقطوع lump-sum turnkey (LSTK). تُساهم عدّة عوامل في تكلفة الاستثمار، يتحكّم المالك بالعديد منها (مثلاً، رمّازات التصميم، والمعايير، وتفضيلات التشغيل، وفلسفة الاحتياط، وهوامش فائض الإنتاجية، وغيرها). ولكن التكنولوجيا تُساهم بالتأكيد في مجمل كلفة الإنشاء (TIC) total installed cost من جهة حد البطارية الداخلية (ISBL) inside battery limit ومن جهة حد البطارية الخارجية (OSBL) outside battery limit. المعامل الأساسي الذي يمكن لكلّ من المالك والمصمّم أن يستعمله بفعاليّة هو اقتصاديات مضاعفة الإنتاج. في يومنا هذا، تُحقّق الميغا-وحدات العالمية النطاق (أكثر من 1 MMTA) تخفيضاً ملموساً في الكلفة مقارنةً بالمنشآت الأقدم (أسّ كلفة التضاعف يساوي تقريباً 0.65). يمكن أن يساهم تبسيط التقانة، وتكثيف تصميم السيروورة، وأمثلة هذا التصميم في تخفيض كلفتي الاستثمار والتشغيل في آن معاً. وفي هذا السياق لعبت شركة S&W دوراً قيادياً، عندما بنت أكبر وحدة إنتاج في العالم [وحدة Nova/Dow E-3 ألبرتا، كندا، التي تعمل حالياً بطاقة إنتاجية قدرها 1.5 مليون طن متري سنوياً (MMTA) من الإيثيلين]، وأكبر أفران تحطيم في العالم (USC-32M بطاقة إنتاجية 0.23 MMTA)، وأنشأت ما تصل طاقته الإنتاجية إلى 11 MMTA اعتماداً على سيروورة الاسترجاع ARS، جاعلة بذلك واجبات نظام التجزئة والتبريد البارد، وتكاليف نظام OSBL/ISBL أصغرية.

الجدول 1.2.6: مركبات كلفة إنتاج الإيثيلين<sup>a,b</sup>

الموقع	شمال شرق آسيا وأوروبا الغربية	الشرق الأوسط	الولايات المتحدة
التغذية	نافثا	إيثان	إيثان
كلفة التغذية (\$/t)	320 <sup>c</sup>	62 <sup>d</sup>	317 <sup>e</sup>
محصلة كلفة التغذية (\$/tC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>f</sup>	55	68	266
كلفة الطاقة (\$/tC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	194	16	144
تكاليف ثابتة (\$/tC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>g</sup>	66	56	51
إجمالي كلفة الإنتاج (\$/tC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	315	140	457
سعر المبيع في العقد (\$/tC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	650 – 700		

<sup>a</sup> تخادم التكاليف مع رأس المال المُستثمر غير مأخوذة بعين الاعتبار.

<sup>b</sup> أساس احتساب التكاليف : الربع الأول عام 2004 .

<sup>c</sup> كلفة الناфта في هذه المناطق حوالي \$37.5/BBL حوالي 130% من سعر النفط الخام.

<sup>d</sup> كلفة الإيثان في هذه المناطق حوالي \$1.25/MMBtu .

<sup>e</sup> كلفة الإيثان في هذه المناطق حوالي \$5.45/MMBtu للغاز الطبيعي و \$1.0/MMBtu للاستخراج.

<sup>f</sup> هذا هو كلفة التغذية مطروحاً منها سعر جميع المنتجات الجانبية غير الإيثيلين.

<sup>g</sup> تشمل التكاليف الثابتة على اليد العاملة، والمراقبة، والصيانة، والتأمين وغيرها.

يسرد الجدول 1.2.6 مركبات كلفة إنتاج الإيثيلين النسبية في مناطق الإنتاج الأساسية. تؤكد هذه المعطيات، المبنية تكاليف الربع الأول من عام 2004، على مزايا انخفاض تكلفة المواد الأولية والطاقة، وهي المحفزات الأساسية لمشاريع الشرق الأوسط الحالية.

ما لا يبيته الجدول هو تأثير مُكاملة مصدر المواد الأولية مع تسويق المشتقات الناتجة في الاقتصاديات بمجملها. وضوحاً، تفيد هذه المُكاملة المالك (أو الشركاء في المشاريع المشتركة) من مخطط العمل المشترك.

## تاريخ التطور: التحلل الحراري Development history: pyrolysis

حتى يومنا هذا كان معظم اصطناع الإيثيلين يؤسس على قاعدة التحلل الحراري. لقد جرى وصف العديد من موسطات التحلل الحراري، والعلاقات المتبادلة بينها في نهاية الأربعينيات وبداية الخمسينيات من القرن الماضي على يد اثنين من التقنيين القياديين في شركة S&W هما Schutt و Zdonik<sup>1</sup>. أتاح هذا فهماً أعمق لتصميم فرن التحطيم وإمكانية التنبؤ بالإنتاجية. ثم جرى تطوير تصاميم متنوعة لمفاتيح مشعة لتحسين الإنتاجية والانتقائية. جميعها كانت مؤسّسة على قاعدة تصاميم أفقية أفعوانية، وكانت محدودة بتقانات التعدين المتوفرة.

وبعدها، في منتصف الستينيات، أدخلت شركة S&W تصميم ملف التحويل الفائق الانتقائية USC، على أساس ملف شاقولي ذي زمن إقامة قصير، ومبادل إطفاء خطي. تحسنت إنتاجية الإيثيلين تحسناً ملموساً، وزادت إنتاجية الفرن المنفرد، وجرى تسويق طيف من خواص التصميم الحامل.

بالتلازم مع هذا الخرق التقني، نشرت شركة S&W سلسلة من المقالات بعنوان، "اصطناع الإيثيلين" للمؤلفين: زدونيك Zdonik وجرين Green وهالي Hallee<sup>2</sup> توفر نصاً نهائياً حول تصميم أفران التحطيم نظرياً وعملياً. ونجد فيما يلي تحديداً للمفاهيم المفتاحية واستعمالها في نظام التحلل الحراري USC.

1. زمن إقامة منخفض. هذا هو المفتاح الأساسي لتحقيق تحطيم انتقائي أكبر. وبتعبير بسيط، يمكن ربط هذا إلى حقيقة أن الإيثيلين يُنتج أساساً بفصم من المرتبة الأولى لجزيئات أكبر. تُفيد التفاعلات من المراتب الثانية والثالثة لتحقيق تحطيم إضافي أو إعادة تجميع لهذا الإيثيلين إلى أنواع أقل قيمة أثقل أو أخف. يتبع زمن الإقامة حجم ملف التحطيم. ويتبع التدفق الحراري، وهو موسط متصل آخر، مساحة سطح ملف التحطيم. وعليه، لجعل زمن الإقامة أصغرياً بدون تجاوز حدود التدفق الحراري. يجب أن يكون قطر ملف التحطيم الأمثل أصغرياً وطوله مناسباً. ولأن زمن الإقامة يتحدّد أيضاً بكثافة

البخار المتفاعل، الذي هو بدوره تابع لضغط النظام، ومن ثمّ لانخفاض الضغط عبر الملف، فإنّ نسبة قطر الملف إلى طوله هي متوسط تصميم مهمّ. نموذجياً، كانت التصاميم الأولى مبنية على أساس نسبة الطول إلى القطر الداخلي حوالى 500 التي تمثّل التوازن الأمثل بين متغيرات التصميم المفتاحية.

عندما جرى تسجيل براءات اختراع تصاميم ملفات USC وأُدخلت، كانت جميع تصاميم أفران التحطيم من غير شركة S&W ما تزال تُصمّم على أساس ملفات أفعوانية أقطارها أكبر بكثير. لقد كان الأداء الحركي والميكانيكي لتصميم USC متفوقاً وضوحاً. والآن بعد انتهاء فترة حصرية براءات اختراع USC نجد معظم المصمّمين الآخرين ينسخون العديد من مبادئ USC بما في ذلك الأقطار الصغيرة للملفات، وفتحات التحكم بالدفق، ومبادلات الإطفاء الأساسية الخطية، وغير ذلك المزايا الثانوية.

2. الضغط الجزئي المنخفض للهيدروكربون. يؤدي تفاعل التحطيم إلى توسّع جزئي (مثلاً، تعطي جزيئة نافثا نموذجياً أربعة جزيئات من منتجات التفاعل المختلفة)، ولدعم هذا المفعول، يجب أن يكون ضغط النظام أصغرياً (مبدأ شاتلييه). إنّ ضغط خرج الملف في سيرورة USC منخفض، ويفرضه نمط الضغط في التيار اللاحق، والانخفاض الضئيل لضغط النظام. إضافة إلى الاستعمال التقليدي لبخار التمديد لتحقيق خفض إضافي للضغط الجزئي للهيدروكربون (HCPP). استعملت ملفات USC أقطاراً منتظمة، وذلك لصالح خفض زمن الإقامة، ولكن مع التنبّه إلى مفاعيل انخفاض الضغط الناتج من التوسّع الجزئي والحراري ومفاعيل تكوّن الكوك عند فتحة خرج الملف، جرى تعديل التصميم إلى شكل "بوق"، حيث يزداد القطر الداخلي للدفق مع المراحل عبر الملفّ وبتجاه المبادل الخطي. يفيد هذا في تحسين المردود الوسطي منذ بدء التشغيل (SOR) start of run حتى نهاية التشغيل (EOR) end of run، ويُحقّق سعة دفق أعلى، ويزيد زمن التشغيل المستمر. أمّا خفض قابلية توضع الكوك فهي فائدة ثانوية تُجنّى من مفهوم التصميم البوقي.

3. ارتفاع تحويل التحطيم. توافق إنتاجية الإيثيلين العظمى تحويلاً أشد أو أفسى. إنَّ التحلّل الحراري لإنتاج الإيثيلين هو سيرورة حرارية عالية الشدّة. تعتمد حرارة التحطيم على التغذية الداخلة والتحويل. يمكن لتحطيم الإيثان أن يتطلّب حتى 800 kcal لكل 1 kg من التغذية (حوالي 75% من التحويل). أما مستويات حرارة تحطيم النافثا في شروط قساوة عمليّة عظمى فهي حوالي 450 kcal لكل 1kg. توافق مستويات الطاقة هذه حوالي 40% من الاستهلاك الكلي للطاقة في محطّم الميثان، وحوالي 30% منها في مُحطّم النافثا. إنَّ التحويل هو تابعٌ لكلِّ من زمن الإقامة ودرجة الحرارة (راجع تعريف تابع القساوة الحركيّة أدناه).

### تعريف تابع القساوة الحركيّة Kinetic Severity Function (KSF)

#### Definition of Kinetic Severity Function (KSF)

يمكن تعريف قساوة تفاعل التحلّل الحراري للتغذية الداخلة من نوع النافثا على نحو مناسب بقياس المحتوى من n-بنتان في التغذية الداخلة، وفي خرج الفرن. يجري انتقاء الـ n-بنتان بصفته مكوناً مرجعياً لأنّه عموماً موجود في معظم التغذيةات الداخلة من السوائل الخفيفة، ولأنّ درجة تكوّنه انطلاقاً من المكونات الأخرى الأثقل أو الأخف الموجودة في التفاعل مهملة. بتطبيق الفصم من المرتبة الأولى للـ n-بنتان، يعطى تعريف القساوة بالصيغة

$$KSF = \ln \frac{1}{1-a}$$

حيث  $\ln$  = اللوغاريثم الطبيعي

$a$  = تحوّل الـ n-بنتان

بتطبيق هذا التعريف، يمكن إنشاء جدول القساوة التالي. ولقد جرى ذكر القيم العظمى للمنتجات النموذجيّة كمرجع.

	KSF	نسبة التحويل
أصغر قساوة تجارية: أعظماً بروبيلين	1.7	%82
أعظماً بوتاديين	2.3	%90
أعظماً أوليفينات متجمعة	2.7	%93
أكبر قساوة تجارية: أعظماً إيثيلين	3.9	%98

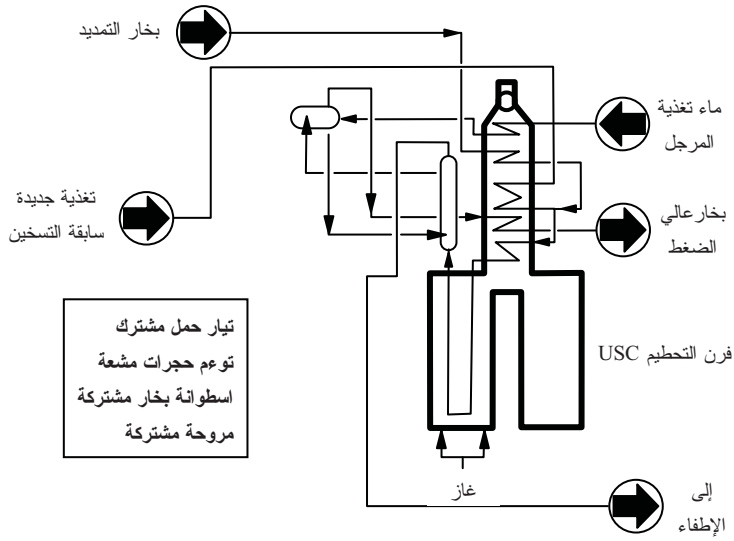
وعليه، لتحقيق أفصر زمن إقامة، يجب أن تكون درجة حرارة التحطيم مرتفعة. ويشير المزيد من الأمثلة الحركية إلى وجوب ازدياد النمط الحراري للسيرورة عبر كامل سلسلة التفاعل. ولأن نسبة السطح إلى الحجم في ملف USC مرتفعة نسبياً، فإن هذا يتيح التشغيل عند درجات حرارة مرتفعة بدون زيادة درجة حرارة معدن الأنبوب. بالنتيجة، يمكن لتصاميم ملفات USC أن تحقق في أن معاً انتقائية عالية (المعروفة بأنها الإنتاجية المجتمعة للإيثيلين، والبروبيلين، والبوتاديين من تغذية داخلية معطاة وعند نسبة تحويل معطاة) وتشغلاً عالي القساوة.

مُبادل الإطفاء الخطي. لا يتحدّد مردود الإيثيلين فقط بزمن الإقامة في ملف التحطيم، بل فعلياً بزمن الإقامة في كامل نظام التحلل الحراري. وعليه، للاحتفاظ بالإنتاجية العالية التي جرى تحقيقها في الملف بدون إتاحة المجال لتدهورها بنتيجة التفاعلات الثانوية والثالثية، من الجوهرى أن يجري "تجميد" توازن التفاعل بأسرع ما يمكن. كانت التصاميم التي سبقت USC تستعمل مبادلات قوقعة وأنبوب تقليدية، مثبتة على مخارج الملفات المتعددة. كانت هذه التصاميم تولّد حجم دخل كظوم مرتفع (مما يزيد من ثمّ زمن الإقامة، ويُقلّل الانتقائية)، وتعاني آثار تراكم الكوك على مدخل الأنبوب، فيزيد ضغط مخرج الملف، وخصوصاً تحت شروط EOR، (وهذا يؤثر مجدداً في الإنتاجية). وانتقصت مشاكل صيانة وتشغيل أخرى من ملاءمة مبادلات خطوط الانتقال (TLE) للخدمة. تنبّهت شركة S&W إلى الحاجة إلى مُبادل إطفاء من نوع مختلف تماماً لاستكمال تصاميم USC المتعددة الملفات وتفاذي المشاكل المشار إليها آنفاً. لقد جرى تطوير المُبادل الخطي الفائق الانتقائية Ultra Selective Exchanger (USX) موضوع براءة الاختراع المسجلة لتحقيق هذه الأهداف. لقد كان USX مثبتاً مباشرة عند منافذ خرج ملفات التحطيم وتفاذي

جميع مشاكل الأنابيب من نمط TLE، وجرى جعل حجم منفذ الدخل الكظوم أصغرياً، مما سبب تبريداً سريعاً لحرارة التفاعل، و"جمّد" المردود، كما انخفض الميل إلى تكوين فحم الكوك، وانخفض مقدار انخفاض الضغط عند بدء التشغيل أو إيقافه SOR/EOR. تبعاً لنوع التغذية كان يُتمّم مُبادل USX الأولي بمبادل ثانوي (TLX) ذي قوقعة وأنبوب لجعل استرجاع الحرارة الضائعة أعظميةً. استعملت التصاميم اللاحقة الجيل الثاني من المبادل الانتقائي الخطّي Selective Linear Exchanger (SLE) الذي صُمّم من قبل بورسيج Borsig شريك S&W . يجمع SLE واجب الانتقال الحراري لكل من USX الأولي و TLX الثانوي في عنصر واحد، مع المحافظة على مزايا أداء USX .

مرونة التغذية الداخلة. تنطبق المفاهيم المفتاحية المُشار إليها آنفاً على كلٍّ من التغذية الغازية والتغذية السائلة. ولكن نظراً إلى اختلاف شروط التفاعل وخواص المواد المتفاعلة، نجد هناك بعض الاختلافات في التصميم. فعند تحطيم الإيثان أو البروبان، يكون أثر التوسّع الجزيئي أقل وضوحاً منها في حالة التغذية السائلة وتكون حرارة التحطيم أعلى. لذلك يقترن هذان المتغيران الحركيان بتصاميم أمثلية مختلفة إلى حدٍّ ما لمفّات التحطيم. فملفّ USC في حالة تحطيم الإيثان/بروبان هو نسخة أكبر من الملف نفسه المستعمل لتحطيم السوائل؛ ولزمن الإقامة الأطول فيه أثر أصغري في خفض المردود، ولكنه يتيح تحطيماً ذا تحويل أعلى مع أمانة تشغيل مقبولة. وكذلك يطابق القطر الواسع للأنبوب المضاعف لمبادل الإطفاء USX قطر منفذ خرج ملف التحطيم الأكبر.

**الطاقة الإنتاجية.** إنّ منشآت الإثيلين اليوم أكبر بحوالي مئة مرّة من أولى الوحدات التجارية. ولقد زادت الطاقة الإنتاجية للفرن بحوالي عشر مرات منذ إدخال تصاميم USC في نهاية الستينيات من القرن الماضي. تصل الطاقة الإنتاجية الحالية لأفران الإثيلين إلى حوالي 250 كيلوطن سنوياً عند التغذية بالإيثان، وإلى 175 كيلوطن سنوياً عند التغذية بالنافثا. وهناك حالياً أفران أضخم قيد التصميم، يتحدّد حجم الفرن عادة بالطاقة الإنتاجية للمُشأة وعدد الأفران الأمثلي (أربعة إلى ثمانية أفران).



الشكل 1.2.6: توضيح خلية توعم.

وبهدف الاستفادة من اقتصاديات مضاعفة الإنتاج في حالة الأفران الأكبر مع المحافظة على المرونة التشغيلية لعدة أفران، يجري تصميم أفران USC الكبيرة لتحقيق هاتين الميزتين معاً. يتحقق هذا بواسطة تصميم تحطيم التغذية المناطقية ذي الحجرة المشعة الثنائية، كما هو مبين في الشكل 1.2.6. ينتج من ميزة الحجرة المشعة الثنائية تصميم مدمج أكثر، وفعال من حيث التكلفة. ويمكن تنسيقها للسماح بتحطيم التغذية ونزع الكوك على نحو مستقل ضمن الحجرة. كما يمكن أيضاً تنسيق ملفات التحطيم لتسمح لتغذيات مختلفة أن تحطم داخل حجرة مشعة واحدة.

كما إنه من الممكن إزالة الكوك من الحجرة على نحو مستقل بفضل إتاحة إمكانية إزالة الكوك إزالة تامة من الملفات ومن مبادلات الإطفاء SLE على الخط (أي مع المحافظة على درجة حرارة التشغيل الطبيعي أثناء إزالة الفحم من الهواء والبخار). بالطبع يكون مثل هذا النظام مستحيلاً إذا لم يكن بالإمكان إجراء عمليات إزالة الكوك عند درجات حرارة التشغيل الطبيعية. ولأن مبادلات TLE من نوع القوقعة والأنبوب تتطلب إزالة الكوك ميكانيكياً وبالتفجير المائي على نحو متكرر وعلى البارد (خارج الخط)، تصبح إزالة الكوك من الحجرة على نحو مستقل في مثل هذه الأفران غير متوافقة عملياً.



الفعالية. تُصمّم جميع الأفران الحديثة لفعالية حرارية مرتفعة تزيد على 92%. وحققت العديد من أفران USC فعاليات حرارية أعلى من ذلك عن طريق دمج تسخين مسبق لغاز الاحتراق، وبتصميم تسخين أمثلي مسبق للتغذيات الداخلية لتحقيق درجات حرارة منخفضة لغاز المدخنة. يمكن لهذه الأفران أن تحقق فعاليات حرارية تصل إلى 96%.

يمكن للنظام أن يحقق فعالية إضافية بربط الفرن بعنفة غازية، ومن ثمّ استرجاع حرارة نفايات عادم العنفة الغازية في الفرن. أمّا طاقة العنفة الغازية فهي نموذجياً توجّه إلى توليد الطاقة الكهربائية. تتطلّب مخططات مُكاملة العنفات الغازية هذه اختياراً دقيقاً لجميع المكونات، وأجهزة التحكم لضمان الأمان وتوافق التشغيل تحت جميع شروط التشغيل. يمكن لتصاميم مُكاملة العنفات الغازية أن تُحقّق وفراً طاقياً في وحدة الإثليلين يصل إلى 15%.

البيئة. لقد كان لتزايد المخاوف من الانبعاثات البيئية أثر كبير في كلّ من الأفران الجديدة والقائمة. إنّ التحديّ التصميمي الأكبر هو أن تحقّق مستويات انبعاث  $NO_x$  الشروط القاسية جداً التي تضعها السلطات المناطقيّة. وبهدف الالتزام بهذه الشروط، تستعمل تصاميم S&W إشعاعاً أرضياً كاملاً مع عدد أقلّ من الحرّاقات الكبيرة نسبياً ذات انبعاثات  $NO_x$  المنخفضة. تُصمّم هذه الحرّاقات بإشعاع على مراحل، وإعادة جريان غاز العادم، وحقن اختياري للبخار لتحقيق مستويات  $NO_x$  أخفض من  $70mg/Nm^3$ . وهناك تصاميم لحرّاقات جديدة قيد التطوير لخفض انبعاثات  $NO_x$  خفضاً إضافياً. وكذلك يجري تصميم مُعظم الأفران الجديدة مع منطقة تيارات حمل لنظام اختزال انتقائي محفّز متكامل بهدف خفض خرج  $NO_x$  الإجمالي إذا تطلّب الأمر ذلك.

تشتمل معايير الانبعاث الأخرى المفروضة اليوم على المعلّقات، وأوّل أكسيد الكربون، والمركّبات العضوية الطيارة (VOCs). تشتمل تصاميم أفران USC الحالية أنظمة إزالة فحم الكوك المُتحكّم بها متضمّنة في حجرة الاحتراق، لجعل مثل هذه الانبعاثات أصغر، ومكوّنات تحكّم قياسية بالمركّبات العضوية الطيارة.

**الأمان والتحكم.** تهتم صناعة الإيثيلين باستمرار بحوادث الأمان المتعلقة بالأفران؛ لقد وقع عدد من الحوادث الضخمة بنتيجة أنماط مختلفة من فشل التجهيزات، أو مشاكل التصميم، أو أخطاء التشغيل. تتمتع أفران S&W بسجل أمان أفضل من غيرها أساساً بفضل وثوقيتها الميكانيكية وخطط الأمان والتحكم الأساسية. تستعمل تصاميم أفران USC الحالية خطة إيقاف تشغيل على ثلاث مراحل: جزئي، وكلي، وقائد. يسمح مثل هذا النظام مقترناً باستعمال أدوات موضعية ومن بُعد إمكانية إيقاف التشغيل يدوياً أو آلياً تبعاً للشروط الطارئة. وهناك نظام أمان مفتاحي إضافي هو مخطط تحكم وإشعال للحراق عالي النوعية لتفادي المخاطر عند قرح بدء التشغيل.

## تاريخ التطور: الاسترجاع Development history: recovery

يتكوّن خرج فرن التحلل الحراري من طيف واسع جداً من المكونات. ويستمرّ التحدي التقني، المتمثّل في فصل النواتج الأولية من النواتج المشاركة الثانوية الأخرى بالطريقة الأكثر فعالية، في جذب اهتمام العديد من مانحي تراخيص الإيثيلين. تستعمل مقارنة شركة S&W لتقانة الفصل خليطاً من تقانات التجزئة، والتحفيز والتبريد. تكوّنت التصاميم الأولى لخطة الاسترجاع الأساسية من المتتالية التالية:

- أبراج الإطفاء بالزيت أو الماء. رفض زيت الوقود، والفصل التمهيدي للغازولين.
- ضغط الغاز المحطم. يوفّر الضغط اللازم للنظام من أجل عملية التجزئة اللاحقة عند درجات حرارة منخفضة.
- إزالة الغاز الحمضي، وإزالة الماء. يحذف  $H_2O$  و  $CO_2$  و  $H_2S$ .
- إزالة الميثان. الفصل الأساسي بين المكونات من  $C_2+$  والأجزاء الغازية الأخف، مع استرجاع أعظمي للإيثيلين والهيدروجين.
- فاصل مزيل إيثان/ $C_2$  وهدرجة/ $C_2$ . ينتج إيثيلين عالي النوعية، ويدور الإيثان.
- فاصل مزيل بروبان/ $C_3$  وهدرجة/ $C_3$ . ينتج بروبيلين عالي النوعية، ويدور البروبان.
- معالجة  $C_4+$ . فصل أجزاء  $C_4$  و  $C_5$  والغازولين.

لدم هذه الخطة الأساسية، نحتاج إلى عدد من أنظمة المنتفعات للتبريد وغيرها من حدود البطارية الداخلية ISBL، كما تمثل الأنظمة الخارجية جزءاً مهماً من الاستثمار (حتى 40% من استثمار ISBL).

لإنجاز عمليات الفصل الضرورية كانت التصاميم الأولى تستهلك مستوى عالياً من الطاقة نسبياً. في الفترة التي سبقت أزمة الطاقة كانت قيم الاستهلاك النوعي لمُحطّم نافثا نموذجياً من مرتبة 9000 kcal لكل 1kg من  $C_2H_4$ . وكرّد فعل على تكلفة الطاقة العالية جرى في فترة السبعينيات والثمانينيات توجيه جهود معتبرة نحو تحسين الكفاءة؛ فجرى اعتماداً على هذا خفض مستويات استهلاك الطاقة، لتصبح في مجال 7500 kcal لكل 1kg من  $C_2H_4$ . في حالة مُحطّات الإيثان، فالاستهلاك هو حوالي 70% من مستوى محطّم النافثا.

أثناء الفترة الزمنية نفسها، جرى إدخال عدد من التحسينات في مجال الاسترجاع. أتاحت التحسينات في مجال المحفّرات تحقيق تحويل أكثر انتقائية للأستيلينات والديينات إلى الأوليفينات الموافقة. وجرى إدخال مواد مُجفّفة مُحسّنة، وأنظمة إزالة للملوثات، مما أدى إلى إنتاج منتجات ذات مواصفات فنية أكثر صرامة. وحسّنت أنظمة الضغط ذات الفعالية العالية، وإجراءات منع تراكم النفايات والانسداد، استهلاك الطاقة ومدّدت أزمان دورات العمل. وأصبحت الموسّعات العنيفة الموثوقة ميكانيكياً، والعالية الكفاءة جزءاً لا يتجزأ من معظم التصاميم، وتحملت مُجمل واجب التبريد الفائق (تحت  $-101^{\circ}C$ ).

بالتلازم مع التقدم المشار إليه سابقاً في التجهيزات والمواد، تحقّقت تطورات بالمستوى نفسه في الثمانينيات في مجال المعدات والتحكم. تطوّرت هذه التقانات إلى درجة أصبح اليوم التحكم والمراقبة وأمثلة الإنتاج حاسوبياً وعلى-الخط مركبة معيارية في معظم وحدات الإيثيلين.

وجرى تحقيق خفض إضافي ملحوظ في استهلاك الطاقة في بداية التسعينيات عندما أدخلت شركة S&W نظام الاسترجاع المتقدّم (ARS) Advanced Recovery System. يعتمد هذا المخطّط الذي اخترع بالتشارك مع شركة Mobil Chemical، على عدد من المفاهيم العالية الكفاءة، وتشتمل على

انتقال متكامل للحرارة والمادة، وتقطير موزّع، وتحويل عالي الانتقائية للأستيلين، ومخططات تبريد بمضخات حرارية بدارات مفتوحة. أدت المفاعيل المجتمعة لهذا التركيب لعناصر ARS إلى خفض الطاقة النوعية المستهلكة في محطّ النافثا لتصبح في مجال 5000 kcal لكل 1kg من  $C_2H_4$ .

ومع ازدياد كبر منشآت الإيثيلين، أصبح مقبولاً اقتصادياً استرجاع العديد من المنتجات الجانبية الثانوية ذات القيمة المرتفعة، بدلاً من مجرد تحويلها إلى إيثيلين/بروبيلين أو إضافتها إلى تيارات الوقود. طوّرت شركة S&W عدداً من سيوروات الاستخلاص والاسترجاع لفصل مثل هذه المنتجات الثانوية، مثل الأستيلين، والميثيل أستيلين/بروباديين، وحلقي البنناديين، والإيزوبرين. وتمنح شركة S&W بالتعاون مع مرخصين آخرين تقانات استرجاع للبوتاديين، ومركبات البوتين، والأميلين، والعطريات وغيرها.

وشركة S&W هي أيضاً صاحبة ملكية تطوير مجال آخر هو الطبق المتموّج. الذي جرى تطويره وتسجيل براءة فيه في الخمسينيات من القرن الماضي، لقد حل تصميم هذا الطبق البسيط العالي الكفاءة العديد من مشاكل الانتقال حرارة/كتلة، والانسداد بتراكم النفايات، التي كانت تعانيها التصاميم الأخرى. اليوم يُعتبر الطبق المتموّج الجزء الداخلي المفضّل في أبراج الإطفاء (استطاعة هيدروليكية عالية، وانتقال حراري، وانسداد منخفض؛ انظر الشكل 2.2.6)، وفي الكاشط بالصد الكاوي (ميل عال للانسداد بثاني أكسيد الكربون)، وغير ذلك من خدمات الانسداد. لزيادة الطاقة الإنتاجية وتجاوز مشاكل الانسداد أعادت شركة S&W ملاءمة الطبق المتموّج في التطبيقات المُجدّدة في العديد من وحدات الإيثيلين، بما يشمل تلك التي لم تصمّمها شركة S&W.



- انتقال حراري مُحسّن
- مقاومة الانسداد مُثبّنة
- استطاعة هيدروليكية عالية

الشكل 2.2.6: ميزات الطبق المتموّج.

إنّ منطقة تحفيز الهدرجة هي منطقة مفتاحية في تقانة استرجاع الإيثيلين. لقد كان المحفّزات المبكرة تؤسّس على تركيبات ألومينا نيكل وكانت غير حسّاسة نسبياً للشوائب وللمسمّات، مثل الزئبق والزرنيخ والكبريت والأكاسيد. إلا أنّ انتقائيتها لتحويل أستيلين/أوليفين و/أو إشباع الديئين المترافق كانت منخفضة نسبياً. في نهاية الستينيات، جرى إدخال أول جيل من محفّزات المعادن النبيلة (Pd, Pt). تحسّنت بذلك انتقائية التحويل، وبالمقابل ازدادت الحساسيّة للمسمّات. طوّرت شركة S&W نظام مفاعل هدرجة C<sub>2</sub> متساوي درجة الحرارة، للسماح بمستويات أستيلين أعلى عند منفذ الدخول. ولاحقاً، حسّن عددٌ من مُصنّعي المحفّزات الأداء باستعمال أنظمة معادن نبيلة ثنائية المعدن. مثل Pd/Ag و Pt/W، مع مواد حماية المضاجع الموافقة.

واليوم، يستعمل تصميم S&W واجهة تحفيز هدرجة بالطور البخاري (انتقائية أعلى، وإلغاء إعادة التوليد) مع خلفيّة اختيارية للهدرجة بالطور السائل لبقايا ميثيل أستيلين ابروباديين. ويمكن أيضاً إضافة تجزئات C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub> جزئية أو تامة، إذا كان هذا مناسباً. ترتبط معظم وحدات الإيثيلين بوحدة هدرجة غازولين التحلّل الحراري. تُقلّل أنظمة الأطوار المختلطة بوادئ اللبّان بعملية إشباع ديئين مترافق (طور مختلط، مرحلة أولى) لتتلاقى مواصفات مزيج الغازولين وأحياناً إنتاج مركّزات عطرية خالية من الكبريت والأوليفينات (طور بخاري، مرحلة ثانية) لاستخلاص . BTX

وهناك مظهر بازغ آخر في تصاميم الاسترجاع في منشآت الإيثيلين، وهو مُكاملة وحدة الإيثيلين مع مصفاة تكرير النفط المجاورة. ومع ازدياد درجة معالجة التحويل في المصفاة، يصبح استرجاع الأوليفينات الخفيفة من وحدات FCC اقتصادياً أكثر. وعليه، غالباً ما يصبح فصل غازات الأوليفينات، الصادرة من المصفاة، في وحدة الإيثيلين المجاورة أمراً جذاباً. يتطلّب هذا سلسلة من أنظمة إزالة الملوثات لتفادي الأخطار على أمان المنشأة، ومنعاً من الانحراف عن الخواص المطلوبة للمنتج، ولكنه يوفر مصدراً إضافياً للمواد الأولية القليلة التكلفة. كما جرى التفكير بمجالات أخرى من أنماط تكامل بتروكيميائيات المصفاة لتحسين

معمل اقتصاديات التشغيل، مثل تحطيم بقايا المحطّم هيدروجينياً، وتبادل غازولين التحلّل الحراري، وإدارة الهيدروجين، وتحطيم تيارات المصفاة المتنوعة، وتحويلات من نمط المناقلة وغيرها.

إنّ الاصطناع المحفّز للأوليفين مجالٌ بازغ في تقانة بتروكيمياء مصافي النفط. لقد حقّقت التطورات الجديدة في مجالات مُحفّزات FCC العالية النشاط، مجتمعة مع العديد من مزايا تقنيّة شركة S&W المتعلّقة برواسب FCC مستويات إنتاج عالية من الإيثيلين، والبروبيلين، والبوتيلين من التغذيةات الداخلة من نمط زيت غاز الخلاء (VGO) vacuum gas-oil. تُتيح آليات الاسترجاع المترابطة بين وحدات الأوليفين المحفّزة هذه ووحدة الإيثيلين القياسية تحقيق استثمار إجمالي واستهلاك طاقة أصغريين.

نجد في الفصل 2.3 من الطبعة الثالثة من كتاب سيرورات تكرير النفط الذي حرّره روبرت ميّرز *Handbook of Petroleum Refining Processes, Robert A. Meyers* وصفاً لأولّ جيل من سيرورات الأوليفين المحفّز التي تحمل اسم التحطيم العميق المحفّز (DCC) Deep Catalytic Cracking.

## Process description

## وصف السيرورة

في يومنا هذا، يأخذ الوصف غير السريّ لسيرورة شركة S&W للإيثيلين جميع النقاط المفتاحيّة في التصميم، التي جرت الإشارة إليها في المناقشة السابقة، بعين الاعتبار، ويجري استعمال أحدث التقانات لتحقيق الأهداف الاقتصادية المحدّدة.

يعتمد تصميم وحدة الإيثيلين على نوع التغذية الداخلة المستعملة. وعموماً تصنّف منشآت الإيثيلين في صنفين : ذات التغذية الغازيّة وذات التغذية السائلة. تكون العديد من المواصفات متشابهة، ولكن يبقى ما يكفي من الاختلافات بين هذين النوعين من المنشآت ليجعلنا نعرض وصفاً خاصاً لكل منهما. عموماً، يكون تصميم مُحطّم الإيثان أبسط، وفيه حوالى ثلثي المعدات، ويستهلك تقريباً ثلثي الطاقة مقارنةً بما يوافقها في مُحطّم النافثا.

## تصميم سيرورة المُحطّم ذي التغذية الغازية

### Gas-feed cracker process design

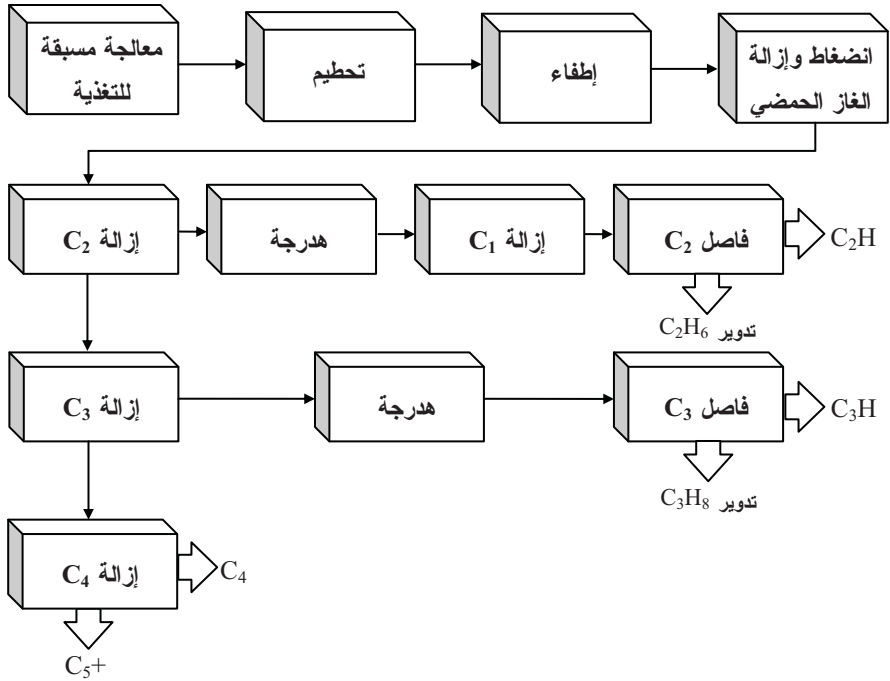
يبين الشكل 3.2.6 مخطّط التدفق الكتلي القاعدي لسيرورة تحطيم الإيثان أبروبان.

فرن التحلّل الحراري/اختيار الملف المشع. لقد لخصنا مبادئ تصميم الملف المشع في قسم المقدّمة من هذا الفصل. تمثّل هندسة ملف شركة S&W (وهو موضوع براءة اختراع مسجّلة) الهندسة المثلى من وجهة نظر انتقائية المردود، وقابلية التشغيل، وكلفة رأس المال. أما المزايا الخاصة لتقانة USC التي تقف وراء هذا الأداء فهي:

- التصميم البوقي للملف، الذي يهدف إلى التأقلم مع التمدّد الحراري أو الجزيئي لمائع السيرورة، ومفاعيل توضع الكوك.
- مسار دفق ذو منفذ دخول واحد ومنفذ خروج واحد عبر كامل الملف ومبادل الإطفاء الأولي. هذا يوافق انتقائية مثلى، ووثوقية ميكانيكية.
- تحكّم إيجابي ومنتظم بالدفق لكل ملف مشع في جميع أوضاع التشغيل أو إزالة الكوك.
- الجمع الأمثل بين زمن الإقامة وسعة الملف (ومن ثمّ نسبة مثلى لمساحة السطح إلى الحجم). يؤدي ذلك إلى تحقيق متطلبات حرارية مُحافظّة: درجة حرارة معدن منخفضة، وعمر طويل للملف.
- يوفرّ التوزيع الميكانيكي البسيط لملف USC المشع تشغيلاً مديداً وموثوقاً، ويلغي الصيانة المعقّدة المقترنة بتصاميم ملفات أكثر تعقيداً. تُشير الشركات التي حصلت على ترخيص لاستعمال ملفات S&W إلى عمر ملف يصل إلى 7 سنوات (لجميع أنواع التغذية، ونموذجياً 5 سنوات لتغذية الإيثان)، وهذا مؤشر على قوة التصميم الميكانيكي للملف.

توفّر شركة S&W عائلة من الملفات المشعة، تستعمل فلسفة تصميم قياسية؛ تجري أمثلة الطول والقطر وفق احتياجات الزبون. للملفّ الأطول (الملف

من النمط (M الانتقائية الأخفض، وسعة التغذية الأكبر، وأطول زمن تشغيل مستمر، وينتج منه الفرن ذو كلفة رأس المال الأخفض لكل وحدة مُنتجة من الإيثيلين. أمّا الملف الأقصر (الملف من النمط U) فيتمتع بالانتقائية الأعلى، ولكن سعة تغذيته هي الأصغر، وله أقصر زمن تشغيل مستمر، وأعلى كلفة للوحدة. أمّا الملف من النمط W فهو وسطي في جميع هذه الأمور.



الشكل 3.2.6: مخطط التدفق الكتلي القاعدي لسيرورة تحطيم الإيثان/بروبان.

أمّا أيُّ الملفات هو الأكثر ملاءمة لتطبيق معطى فهذا يعتمد على عددٍ من الاعتبارات الاقتصادية، مثل كلفة رأس المال، كلفة المواد الأولية، وقيمة المنتجات. وهذه بدورها تتعلق بمجال التغذيةيات الداخلة، ومجال القساوة، والميزات المطلوبة لأزمة التشغيل المستمر.

تتحكّم بعض العلاقات الأساسية بالخيارات التقانية تحت هذه الظروف. الانتقائية مرتبطة بزمن الإقامة، ولكن في حالة التغذيةيات الداخلة الأخفّ ينخفض



تأثير زمن الإقامة في الانتقائية. إضافة إلى ذلك، بسبب انخفاض قساوة التخطيم، تنخفض مزايا المردود المقترنة بالانتقائية أيضاً. لذلك جرى تصميم ملفات USC لتتسع أزمدة الإقامة فيها في المجال 0.15 إلى 0.55 ثانية لتلبية المتطلبات الحديثة التقانية والاقتصادية بأفضل حال؛ يوافق الحد الأدنى من المجال تحطيم السوائل، ويوافق الحد الأعلى تحطيم الغاز. تُعاني التصاميم خارج هذا المجال صعوبات جوهرية - تعاني الملفات ذات أزمدة الإقامة الأقصر فقدان سريع في الانتقائية وأزمدة تشغيل مستمر قصيرة بسبب تكون الكوك المتسارع؛ وتُضحي الملفات ذات أزمدة الإقامة الأطول بالانتقائية.

إنّ ملفات USC من النمط M هي الخيار الأكثر ملاءمة لتحطيم الإيثان/بروبان للأسباب التالية :

- طاقة إنتاجية أعلى/استثمار أقل
- أزمدة تشغيل مستمر طويلة بين عمليات إزالة للكوك
- مجال تحويل أوسع
- البساطة الميكانيكية، والوثوقية، وطول البقاء

وهناك اعتبار آخر هو تحويلات التخطيم النسبية التي يجب استعمالها في حالة التغذيةات الداخلة من الإيثان والبروبان. يمكن لهذه التغذيةات إما أن تُحطّم تحطيماً مشتركاً أو أن تحطّم على نحو مستقل. لأسباب تشغيلية أو استثمارية، يُفضّل إجراء المعيرة على نوع واحد من الأفران. ولربما كان من المفيد تحطيم نوعين من التغذيةات الداخلة عند تحويلات أمثلية منفردة، وخصوصاً إذا كان الهدف جعل المنتج الجانبي من البروبيلين أعظماً (ما يوافق تحطيماً ذا تحويل أخفض للبروبان).

فيما يلي بعض المزايا الميكانيكية المهمة في تصميم الملف المشع لفرن

: USC

- توضيح بصف واحد للملف المشع، مع تباعد مُحافظ للملف يجعل تغييرات درجات الحرارة المحيطة أصغرياً.

- إنَّ التصميم الميكانيكي البسيط لملف USC المشع بمنفذ دخول واحد لكل منفذ خروج هو تصميم قادر وموثوق. وليس هناك أي مَسانِد تثبيت متعدّدة الأرجل ضمن حجرة الاحتراق، يمكن لهذه المساند أن تنهار تحت تأثير الإجهاد الحراري، وتزيد تشوهات الزحف بسبب ارتفاع أوزانها. يُترجم هذا بطول عمر ملف USC المشع.
- لقد جرى صنع ملف USC المشع من خليط الكروم/نيكل المتحمّل لدرجات الحرارة المرتفعة. استعملت التصاميم الأولى تراكيب من خلائط HK و HP. تستعمل التصاميم الأحدث خلائط ذات أداء أعلى من مواد HP تحتوي على نسب متنوّعة من إضافات اللحام ومقاومة الكربنة. (مثل التنغستين ونيوبيوم). تتراوح درجات حرارة أنبوب المعدن بين 1100 و 1150°C تبعاً لنوع الخليطة المستعملة.
- ولقد جرى استعمال آخر التطورات في السطح الممتد لهندسات الملف، وطلاءات الحذف المحفّزة على أحدث ملفات USC من النوع M. تصميم الحراق. تُجهّز الأفران بإمكانية إيقاف تشغيل جزئي أو كامل أو متحكّم به. يتيح هذا إمكان إعادة بدء التشغيل عند حدوث مشكلة أو طارئ. يُستعمل الإشعال الأرضي الكامل في فرن USC-M. تشتمل فوائد هذا التصميم على التحكم الأبسط، وصيانة أسهل للحراق، وتحكّم أفسى بانبعاثات NO<sub>x</sub>.
- يجري اختيار حرّاقات الغاز المتحكّم بها ذات الإشعال الأرضي وقليلة انبعاث NO<sub>x</sub> لجعل انبعاثات NO<sub>x</sub> أصغرية على كامل مجال الوقود المتوفّر. وحديثاً، قامت شركة S&W بالتشارك مع جون زينك John Zink و REI Reaction Engineering, Inc. بتطوير تقنية CFD متقدّمة للتنبؤ بدقّة أكبر بشروط حجرة الاحتراق ومفاعيل انتقال الحرارة. تساعد تقنية المحاكاة هذه في تحقيق أداء منتظم في قسم المُشع، وفي خفض الانبعاثات.
- يتضمّن أحدث جيل من أفران شركة S & W نظاماً يوجّه خرج عمليّة إزالة الكوك من جديد نحو غرفة احتراق فرن إزالة الكوك. يوفرّ هذا في كلفة رأس المال، ويُساهم في خفض النفايات.

مُبادلات الإطفاء. إنَّ تصميم مبادل التبريد الأساسي المُستعمل في سيرورة USC-M هو المبادل الانتقائي الفائق (USX) Ultra Selective Exchanger، متبوعاً بمبادل خط انتقال (TLX) Transfer Line Exchanger. إنَّ مبادل USX الأولي هو تصميم بأنبوب مضاعف مقترن مباشرة بمنفذ خرج الملف المشع. يبرّد USX الغاز المحطّم تبريداً سريعاً إلى ما دون درجة الحرارة التي يتوقّف عندها تفاعل التحطيم، ثمَّ يجري استرجاع إضافي للحرارة في مبادل TLX. تولّد الحرارة المُسترجعة من المبادلين USX و TLX معاً بخاراً عالي الضغط يجري لاحقاً تسخينه تسخيناً فائقاً، ويكامل في منطقة السخّان الفائق من الفرن.

إنَّ نظام مبادل الإطفاء USX/TLX هو مكوّن أساسي من مكونات التحلّل الحراري لنظام S & W. إنَّ هذا التصميم المسجّل كبراءة اختراع تصميم قيمّ بوجه خاص في حالة تحطيم الإيثان/بروبان، حيث كانت عملية انسداد مدخل مبادل الإطفاء بتراكم الكوك مشكلة تشغيل أساسية في التصميمات المختلفة عن USC. وتشتمل المزايا الأخرى لنظام مبادل الإطفاء USX/TLX على ما يلي:

- انخفاض حجم خط الانتقال، مما يُسبّب تبريداً سريعاً. ويؤدّي هذا إلى خفض التفاعلات الثانوية التي تُسبّب تدهور منتجات الأوليفين، وتُسبّب تكوّن متسارعاً للكوك.
- تصميم مُضاد للكوك عائد إلى الدفق الانسيابي، وكبّر القطر الداخلي. التزايد المرحلي لقطر الأنبوب على طول الملف المشعّ ونظام مبادل الإطفاء USX يفيد في تفادي خطر الانسداد بتراكم الكوك.
- تعدّد دورات التشغيل بين عمليات إزالة الكوك خارج-الخط؛ اعتماداً على معطيات من الزبائن، معتمدة على موقع المنشأة وممارسات الصيانة المتبعة، فإنَّ هذا الفرن لا يحتاج إلى عمليات إزالة الكوك خارج-الخط غير التي تُجرى أثناء فحص وصيانة المنشأة المبرمجة كل سنتين إلى ثلاث سنوات على سبيل المثال.
- سهولة إزالة الكوك، بسبب بساطة البناء على قوّته. لا تتطلّب عملية إزالة الكوك على-الخط باستعمال البخار والهواء إيقافاً للسيرورة لمدة تزيد على 24 ساعة.

• إنَّ رأسَ تجميع الكوك ذي الحجم الكبير عند مخرج USX يمنع انسداد TLX .  
لقد أثبت هذا الرأس عند مدخل القوقعة والأنبوب بالنسبة إلى مبادل TLX فعاليته  
في منع حبيبات الكوك المتشظية من سدّ الطرف الحار من أنبوب TLX  
نظام التحكم بالفرن. نموذجياً يتضمّن الفرن أربعة أنظمة تحكّم أساسية للمحافظة  
على تشغيل مستقر:

• توزيع الدفق

• التحويل

• تيار الفرن

• مستوى أسطوانة البخار

يجري التحكم بالدفق المنتظم للهيدروكربونات ولبخار التمديد إلى كل  
منطقة من الفرن بواسطة صمام منفصل للتحكّم بالدفق. ويجري التنبّت من الدفق  
المنتظم إلى كلٍّ من الملفات المشعّة باستعمال تنقيسات للدفق الحرج.

يجري التحكم بالتحويل عن طريق ضبط مُعدّل الإشعال في الحرّاقات في كلِّ  
فرن باستعمال متوسط درجات حرارة منفذ خروج ملف الفرن  
coil outlet temperature (COT) بهدف تنظيم دفق غاز الوقود. ويُعاد ضبط COT  
للتحكّم بالتحويل على أساس ارتباطه بتركيبية الغاز المُحمّم التي يجري قياسها.

يجري التحكم بتيار الفرن بواسطة مخمّد مُنظّم عند مدخل مروحة التيار  
المحرّض، تُقاد المروحة هذه بواسطة محرك كهربائي متعدّد السرعات.

إنَّ التحكم الدقيق بمستوى أسطوانة البخار أمرٌ حاسمٌ للمحافظة على  
الاستقرار الحراري لمُبادلات الإطفاء. نموذجياً، يُستعمل نظام تحكّم ثلاثي  
العناصر، حيث يجري تحديد مُعدّل تدفق BFW بدلالة نظام التحكم بالمستوى  
وتدقق بخار SHP المولّد من أسطوانة البخار. أمّا درجة حرارة خرج TLX  
فيجري التحكمّ بها بواسطة تدفق BFW عبر TLX المضبوط من قبيل المُشغّل.

يجب إيلاء حماية فرن التحطيم من الإجهادات الحرارية غير الضرورية  
اهتماماً خاصاً. ولتوفير الحرية العظمى من أنبوب إعادة التدوير الحراري، ولحذف

المشاكل الكامنة في تشطّي الكوك، والتلف المحتمل للعزل والحراريات، الذي يمكن أن ينجم عن الإيقاف المتكرّر للفرن، يجري استعمال ترتيب إيقافٍ مرحليٍّ وموجّه. نظام برج التبريد المائي السريع. يتلقّى برج التبريد المائي السريع خرج فرن التحطيم، فيكثف بخار التمديد من الغاز المُحطّم، ويلفظ الملوثات الثقيلة، ويسترجع حرارة السيرورة الضائعة لصالح تيارات السيرورة الأخرى.

تقليدياً كان ينتج من تحطيم الغاز ماء إطفاء عالي التلوّث. وكان هذا التلوّث بالقطران، والزيوت البوليميريّة، ومعلّقات الكوك يستدعي عمليات تنظيفٍ مكلفةٍ للتغذية بالماء لبخار التمديد، وتكاليف مرتفعة لمعالجة الخرج. يولّد تحطيم التغذية الغازيّة هيدروكربونات ثقيلة، وقطران تحلّل حراري كثافته قريبة من كثافة الماء. كما إنّ الحقن المستمر للكبريت في تغذية الفرن، بصفته طريقة للتحكّم بتكوّن الكوك وأوّل أكسيد الكربون، يؤدي إلى تعقيد التحكّم بالـ pH في سفليات برج الإطفاء، وعملية فصل الزيت والماء. وما أن يُصبح مزيج الماء والهيدروكربون مستحلباً حتى يصبح من الصعب جدّاً فصلهما. سعت شركة S & W إلى جعل هذه المشكلة أصغريرة بتصميم برج التبريد المائي السريع بدورتي تبريد مائي منفصلتين توافقان قسم الإشباع وقسم التكاثف.

في قسم إشباع السفليات، يُبرّد الغاز المحطّم ويُشبع بماء الإطفاء إلى ما يزيد بعدّة درجات حرارة فقط على نقطة التندّي الكظوم للغاز. يبقى كامل بخار التمديد في الطور الغازي. تنخفض درجة الحرارة بهذا التبريد، وينتج منها تكاثف للقطران وللهيدروكربونات الثقيلة. يُسحب ماء الإشباع الدائر إلى أوّل فاصل للزيت والماء (OSW-1) oil-water separator.

الهدف من OSW-1 هو إجراء فصل بثلاثة أطوار لتيار ماء السيرورة. يُفصل الطور الثقيل، الذي يحوي القطران وحبيبات الكوك، من مجمل التيار ويُغذّى في فاصل التخلّص من القطران، الذي يُسحب منه القطران دورياً. بعد فصل قطران التحلّل الحراري في OSW-1، يجري فصل أطوار الماء المتبقي والهيدروكربونات الخفيفة بمقصورات الفصل التقليدية. يُعاد تدوير الطور المائي إلى قسم الإشباع، ويُضح طور الغازولين إلى الأمام للمعالجة اللاحقة.

يمر الخرج المُشبع للفرن من قسم الإشباع إلى قسم البرج العلوي المسؤول عن التكاثر عبر أطباق المدخنة. في هذا القسم يُكاثف بخار التمديد من الغاز المُحطّم. ولأنه قد جرت إزالة الهيدروكربونات الثقيلة في قسم الإشباع، فإنّ نوعيّة ماء التبريد في الجزء العلوي تكون نسبياً أنظف، وتسبّب مشاكل انسداد أقلّ لدارة التبريد. يجري التبريد المائي السريع عن طريق استرجاع الحرارة من سيرورة إلى أخرى بالهواء و/أو عبر تبادل ماء التبريد. يُعاد ماء التبريد إلى قمة برج الإطفاء عند أقرب نقطة لدرجة حرارة المصب الحراري المتوقّف. لذلك يُبرّد الغاز المحطّم بقدر المستطاع بهدف جعل الطاقة اللازمة لعملية ضغطه اللاحقة أصغر. ويُستعمل تيارٌ من ماء التبريد كتغذية مائيّة لنظام بخار التمديد.

إنّ هذا الترتيب لدارات ماء التبريد يجعل انسداد مُبادلات استرجاع الحرارة أصغرٍ وينتج عنه تشغيل موثوق ومتناغم لماء التبريد ونظام بخار التمديد. وهو يزيل إحدى أكثر المشاكل تكراراً في حالة التحطيم العالي القساوة للغاز ألا وهي معالجة وتنظيف ماء التبريد الزيتي.

توليد بخار التمديد. يجري سحب ماء التغذية، لتوليد بخار التمديد، من الدارة الأولى لماء الإطفاء النظيفة. يجري إشباع ماء التغذية بالغاز الحمضي والهيدروكربونات الخفيفة. في البدء يجري ترشيح الماء ومعالجته لإزالة الزيوت المستحلبة والمنحلّة، ويوجّه نحو مرحلة المعالجة المُسبقة. تستعمل سيرورة المعالجة المُسبقة، التي طورتها حديثاً شركة S&W، عملية استخلاص سائل-سائل على أساس مذيبات لإزالة أي قطران/زيت متبق (حرّ أو منحل أو مستحلب) من ماء تغذية بخار التمديد. يُسترجع المذيب ويُعاد تدويره مع القليل من الإصلاح والتنظيف.

يجري بعد ذلك ضخ ماء التغذية المنقى إلى برج تعرية ثنائي الوظيفة، ويُغلى مع بخار MP. يُعرّى المذيب المنحل ويُعاد تدويره إلى برج التبريد السابق. ويُسحب بخار التمديد. أمّا محصّلة السفليات فتوجّه للاسترجاع والمعالجة خارج المنشأة.

يُفضّل هذا النظام على نظام إشباع غاز التغذية المستعمل من قبل الآخرين لأنه يوفر طريقة أكثر وثوقية لتوليد بخار التمديد وبخار إزالة الكوك بدون خطر انسداد.

انضغاط الغاز. تستعمل مُعظم محطات الإيثان/بروبان ضاغط غاز مُحطَّم بأربع مراحل، ومبرّدات بين المراحل، واسطوانات صعق، وأنظمة إزالة الغاز الحمضي، ومزيلات هيدرات، وأنظمة هدرجة. يعتمد اختيار عدد مراحل نظام الضغط على الخواص المميزة لسيرورة كل تطبيق على حدة، ويعتمد تقييم كل نظام أساساً على المتغيرات التالية:

- النسبة الكليّة لانضغاط الامتصاص والتفريغ، أي ضغوط التشغيل المُختارة لنظام إزالة الميثان ولمنفذ خروج ملف أفران التحطيم.
- درجة حرارة ماء التبريد المتوفّر.
- درجات حرارة التفريغ بين المراحل، مع أو بدون حقن مياه.
- التسامح في انخفاض الضغط بين المراحل.
- موضع نظام إزالة الغاز الحمضي.

عادة يوضع برج الصود الكاوي عند تفريغ المرحلة ما قبل الأخيرة لأنّ التشغيل عند الضغط الأخفض يؤدي إلى خفض الانسداد، والمتطلبات المجملّة للطاقة، وكلفة رأس المال.

يمكن إضافة برج صود كاوي متعدّد الأقسام بهدف جعل استعمال الصود الكاوي أصغرياً، ولتوليد تيار من الصود الكاوي المُستعمل يحتوي على أقلّ من 1% من الصود الكاوي الحر. تُزال الغازات الحمضيّة من الغاز المُحطَّم عبر جريان محاليل قويّة وضعيفة من الصود الكاوي. يفيد قسم الغسل المائي في قمّة البرج في جعل الصود المحمول إلى الضاغط أصغرياً. ويخفض المبرّد درجة حرارة السقف مما يؤدي إلى خفض المحتوى المائي في السقيّات. وتُستعمل الأطباق المتموجة في برج الصود الكاوي لمنع الانسداد. يُغذى الصود الكاوي المستهلك في أسطوانة إزالة غاز لاستحصال نهائي للهيدروكربونات قبل إرساله إلى وحدة معالجة الفضلات.

إزالة الإيثان. يُجفّف الغاز المضغوط قبل توجيهه إلى قسم الاسترجاع لتفقيّة وتجزئة مُنتج الإيثيلين. المرحلة الأولى من المعالجة هي إزالة الأستيلين. وقبل إدخال الغاز المُحطَّم إلى مُفاعل هدرجة الأستيلين يُجزأ تجزئة مسبقة لإزالة أيّ مركّبات ثقيلة

$C_3+$ . إذ يمكن لمثل هذه المواد الثقيلة أن تتدخل في تفاعل الهدرجة وأن تستعجل استبدال أو إعادة توليد المحفّز.

تستعمل شركة S&W واجهة إزالة إيثن ثنائيّة الضغط لإجراء هذا الفصل. يُوجّه بخار السقف في مزيل الإيثان ذي الضغط المرتفع (HP) إلى مفاعل الهدرجة. ويجري ضبط درجة حرارة سفليات مزيل الإيثان ذي الضغط المرتفع منعاً من الانسداد بتسريب مركّبات  $C_2+$  إلى مزيل الإيثان ذي الضغط المنخفض (LP). يعمل برج الضغط المنخفض بصفته معرفياً بسيطاً؛ يُعاد تدوير البخار إلى ضاغط غاز التحطيم، وتخرج السفليات من منتجات  $C_3+$  للمعالجة اللاحقة.

إنّ يحمي نظام إزالة الإيثان وحدات التنقية اللاحقة ويتفادى مشاكل الانسداد المقترنة بمعالجة الأجزاء غير المشبعة من  $C_3+$ .

**هدرجة الأستيلين.** إنّ نظام واجهة الهدرجة الحديث هو السيروورة المُختارة لعدد من الأسباب المثبتة جيداً. يجري تخفيف معدّل التفاعل بواسطة أول أكسيد الكربون من الغاز المحطّم في التحلّل الحراري، إلّا أنّ هذا المعدّل يعتمد أساساً على تركيز الأستيلين ودرجة الحرارة. ويجري التحكم بالسيروورة عن طريق ضبط درجة حرارة مدخل مضجع المحفّز.

هناك تفاعل صغير، يمكن أن ينتج منه توليد ديميرات أو ما يشبهها (زيت أخضر). يفقد المحفّز نشاطه ببطء، وهو من ثمّ لا يحتاج إلى مرافق إعادة توليد. الانتقائيّة مرتفعة ويمكن التنبؤ بها لسنوات عدّة. وتتوفر عدّة محفزات على أساس البالاديوم لعدد من المصنّعين أصحاب الخبرة.

إنّ دورة نظام المفاعل بسيطة وأمنة وتعتمد على مبدأ حبس دفع التغذية وتنفيس الضغط. إضافة إلى ذلك، فإنّ مسامات حامل المحفّز، التي تتحكّم بنشاطه، لا تقبل أنواعاً هيدروكربونيّة عند درجات حرارة أعلى. وعليه يجري آلياً تبريد سريع لأي ارتفاع بدرجة الحرارة سببه تفاعلات إيثيلين-إثيلين، ويمنع أي تفاعل لاحق، قبل الوصول إلى درجات حرارة خطيرة.

تنتج أنظمة المفاعلات في الواجهة مُنتج إيثيلين نهائياً متناسقاً وذا نقاء أعلى بكثير من ذلك الذي تنتجه أنظمة الهدرجة الخلفيّة. ولأنّه من غير الضروري توفير



تيار هيدروجين منفصل من سقفيات مزيل الإيثان، فإنّ مخطّط مُفاعل الأستيلين في الواجهة سهل الإقلاع، مما يقلّل من زمن الإقلاع الإجمالي.

يتكوّن مخطّط الهدرجة في الواجهة من مُفاعلين على التسلسل، مع تبريد بين المراحل متبوع بمفاعل نزع ماء ثانوي منفرد. وعند الاضطراب لإيقاف أحد المفاعلات عن الخدمة يمكن تعديل شروط تشغيل الوحدة الأخرى (عند انتقائيّة محصّلة أخفض) للمحافظة على مستوى الأستيلين الصادر.

إزالة الميثان. يحتوي الغاز المُحمّط الخالي من الأستيلين على الإثيلين والإيثان والميثان والهيدروجين. يجري تعرية الميثان والهيدروجين (مع بعض بقايا أول أكسيد الكربون) من جزء  $C_2$  في نظام إزالة الميثان. يوجّه تيار مُنتج  $C_2$  من قمر مزيل الميثان إلى مُجزئ الإثيلين اللاحق. إنّ مزيل الميثان هو قسم متطلّب للطاقة في المُنشأة؛ وتُستعمل أمثّلة ضخمة لأنظمة التبريد لجعل محصلة استهلاك الطاقة أصغرية. يستعمل تبريد بدئيّ لغاز التغذية مُقابل مبرّدات بروبيلين-إثيلين متتابعة. وتتحقّق أخفض مستويات التبريد، اللازمة للفصل النهائي للإثيلين-هيدروجين، بواسطة التمدّد المتساوي الأنتروبيّة للغاز الغني بالهيدروجين عبر مجموعة موسّع وضغط بمرحلتين. وفي الحالة الضعيفة الاحتمال التي يُقصر فيها الموسّع، يجري توسيع غاز السيرورة على نحو متساوي الأنتالبيّة؛ فيُحافظ على إنتاج الإثيلين وخواصّه مع ازدياد في محصّلة الإثيلين المتسرب عبر الغاز المتبقي.

تجزئة الإثيلين. يتحقّق فصل الإثيلين-إيثان في مُجزئ بالضحّ الحراري ذي دارة مفتوحة. يجري ضبط ضغط التشغيل في نظام تجزئة الإثيلين-إيثان هذا لتحقيق توازن أمثلي بين كلفة الاستثمار وكلفة التشغيل. يعمل النظام تحت ضغط منخفض نسبياً، فيزيد بذلك قابليّة التطاير النسبيّة، ويخفض نسبة الدفق الراجع وعدد الأطباق اللازمة.

يُحقّق نظام الفصل  $C_2$  وفراً محسوساً بالطاقة، باستعمال نظام مضخة حراريّة ذات دارة مفتوحة. توفّر المضخة الحراريّة الدحلّ الحراري لإعادة الغليان والدفق الراجع للتبريد. يُعاد تسخين سقفيات البرج بتيّارات البخار لمُفاعل إعادة

الغليان والدفق الراجع. ويُستعمل تبريد منخفض المستوى بالبروبيلين على التوازي مع قعر مُفاعل إعادة الغليان لتوفير أي تكاثف ضروري. ويجري حذف معظم حرارة الانضغاط بتبريد الماء عند ضاغط المضخة الحرارية حيث يجري تفريغ السخانات الفائقة.

يُحقّق نظام التجزيء المهم هذا فعالية ترموديناميكية عالية، وتشغياً موثوقاً وبسيطاً، وتوزيعاً أمثلماً. وهو يخفض استهلاك الطاقة خفصاً جوهرياً مقارنةً بنظام الضغط العالي السابق ذي التبريد غير المباشر.

يُتيح جمع نظام هدرجة الأستيلين ونظام تجزئة الإيثيلين/إيثان ذي الدورة المفتوحة إنتاج الإيثيلين بأعلى درجات النقاء وأخفض استهلاك للطاقة. إنّ تراكيز الهيدروجين وأول أكسيد الكربون في مُنتج الإيثيلين صغيرة إلى درجة يصعب قياسها (أقل من 0.1ppm).

**أنظمة التبريد.** تجري مُكاملة دارة ضاغط المضخة الحرارية مع دارة تبريد  $C_2$ . يجري أداء واجبات التبريد في المنشأة بتبريد  $C_2/C_3$  على مراحل. وتُستعمل مستويات مختلفة من عمليات استرجاع التبريد من سيرورة إلى سيرورة أخرى. وتجري أمثلة ضغوط الامتصاص والتفريغ الموافقة تبعاً للأوساط المتكاثفة المتوافرة ومميزات المعدات. وجميع ضواغط التبريد مزودة بأفقال غاز-جاف مُحكمة منعاً من التلوّث بالزيت.

**معالجة  $C_3/C_4$ .** يتكوّن تيار سفليات مزيل الإيثان المنخفض الضغط (LP) من مكونات  $C_3+$  مع تركيز مرتفع نسبياً للمركّبات غير المشبعة. وتبعاً للمواصفات المطلوبة للمنتجات الجانبية من  $C_3$  و  $C_4+$ ، تجري معالجة التيار بإزالة البروبان، والهدرجة، والتجزئة. بافتراض أنّ المُنتج الجانبي المرغوب هو بوليمير من النوع البوليميري، عندئذ تجري هدرجة جزء  $C_3$  ليحوّل مجمل الميثيل أستيلين/بروباديين إلى بروبيلين، ثمّ يُجزأ تجزئة فائقة ليُلبّي الخواص المطلوبة للمنتج الجانبي (99.6% من  $C_3H_6$ ). ثمّ يُعاد تدوير مُنتج البروبان السفلي، ويُضاف إلى تغذية البروبان الجديدة.

من المُحتمل أن تخرج سفليات مزيل البروبان ككتّيار  $C_4$  غير مُعالج. واعتماداً على الاحتياجات المحدّدة يمكن أن يُجزأ مجدّداً لجزء  $C_4$  (بمحتوى بوتاديين مرتفع) وجزء  $C_5+$ .

**النتيجة.** يُقدّم مخطّط شركة S&W لتحطيم واسترجاع الإيثان والبروبان العديد من المزايا التقنيّة والتشغيليّة والاستثماريّة. وهي تجسّد عدّة أجيال من تطوّر تصاميم السيرورة، وأحدث تطوّرات المعدات والمحفّرات، مُكاملة لتحقّق نتائج مجمّلة مثلى. ويُجسّد مُحطّم Nova/Dow E-3- وهو أكبر محطّم إيثان في العالم وأكثرها فعاليّة- العديد من المزايا الموصوفة. يُنتج من هذا التصميم منشأة آمنة، وموثوقة واقتصاديّة تُحقّق أقلّ تكلفة لدورة الحياة.

### تصميم سيرورة المُحطّم ذي التغذية السائلة

#### Liquid-feed cracker process design

يبين الشكل 4.2.6 مخطّط التدفق الكتلي القاعدي لسيرورة تحطيم السوائل.

فرن التخلّل الحراري. كما هو مبين في قسم التخلّل الحراري، عند تحطيم تغذيات سائلة، يجمع التصميم الأمثل للفرن بين مزايا الانتقائيّة العالية، والقساوة المرتفعة، والفعالية العالية، والإنتاجيّة المرتفعة. العديد من مبادئ التصميم لأفران التحطيم ذات التغذية السائلة تشبه تلك الموافقة لأفران تحطيم التغذية الغازيّة.

يتعلّق التشكيل الدقيق لقسم فرن تحطيم السوائل بمجال التغذية السائلة المستعملة [نافثا خفيفة (LN)/زيت غاز جوّي (AGO)/بقايا محطّم مائي (HCR) /زيت غاز الخلاء (VGO)]، وعلى ترتيب التحطيم المُختار لإعادة التدوير (إيثان/بروبان/ $C_4$ ).

تتكوّن مُعظم المحطّطات الكبيرة من قسم فرن تحطيم سوائل مقترن بفرن أو أفران لإعادة تدوير الإيثان/بروبان. لقد جرى وصف ميزات تصاميم أفران إعادة التدوير في القسم السابق. تجمع بعض تصاميم الأفران تحطيم كلٍّ من التغذية الجديدة وتلك المعاد تدويرها في فرن واحد. وفي يومنا هذا تصل الطاقة الإنتاجيّة العظمى



النموذجية لملف مشع في فرن عالي الانتقائية هي قطر داخلي 55mm-40mm وطول 18m-27m. وعليه، يمكن أن تحتوي الأفران الحديثة العالمية النطاق حتى 250 مروراً في ملف مشع.

تؤمن فوهة الأنبوب الموجودة في منفذ دخول كل ملف مشع توزيعاً منتظماً للتغذية في جميع الملفات المشعة. يخلق عنصر التدفق هذا تدفقاً حرجاً يتبع الضغط في الجزء السابق من التيار فقط، ومستقلاً تماماً عن الضغط في الجزء اللاحق من التيار. لذلك يبقى التدفق في كل ملف ثابتاً في كل الأوقات، حتى عندما يتغير مقدار انخفاض الضغط بين ملف مشع وآخر بسبب تفاوت معدلات تكون الكوك. تعطي فوهات الأنابيب توزيع ضغط منتظماً ما دامت نسبة الضغط المطلق عند منفذ الخروج إلى الضغط المطلق عند منفذ الدخول أقل من 0.90. وبعدها يُزود كل مرور في المشع بمبادل إطفاء SLE.

يزداد القطر الداخلي للملف المشع في كل مرحلة، وتقريباً بدءاً من منتصفه بهدف تحسين نسبة المردود إلى السعة، ولخفض خطر انسداد الملف بالكوك المتشطي. يمتلك الملف ذو زمن الإقامة الأمثل ميزة القدرة على تحطيم التغذية السائلة بدرجات تحويل عالية، وانتقائية مرتفعة مع المحافظة على أزمنا عمل مستمر طويلة على نحو استثنائي.

نموذجياً تُصنع الملفات المشعة من خلائط الصب HK-40 و HP المعدلة (Cr-Ni-Nb). يتجاوز عمر الملف الواسطي سبع سنوات على ما يقوله المُجازون من شركة S&W. إن أقصى درجة حرارة تشغيل للمعدن هي نموذجياً 1100 إلى 1150°C وإلا حُدّت نسبة ضغط فوهة أنبوب الدخول من زمن التشغيل المتواصل للفرن. يطوّر مصنّعو الملفات والمصمّمون باستمرار أساليب التعدين والتوزيع الهندسي بهدف توسيع حدود التشغيل للملفات المشعة.

تصميم الحراق. يجري إشعال كل حجرة مشعة أرضياً بشكل كامل باستعمال حرّاقات حديثة ذات انبعاثات NO<sub>x</sub> منخفضة. تُصمّم الحرّاقات لإشعال وقود غاز المنشأة المتبقي و/أو الغاز الطبيعي مع فائض هواء بنسبة 10%. يُزود كل حراق بنظام قيادة

مستقل. السحب اللازم للاحتراق تُقدّمه مروحة سحب موجودة بعد قسم تيارات الحَمَل الحراري. ويجري التحكم بضغط القوس (الانتقال من المشع إلى الحمل) ليكون أخفض قليلاً من الضغط الجوّي بواسطة سرعة المروحة أو عمل المخمد.

**مبادلات الإطفاء.** يتكوّن نظام الإطفاء لخرج الفرن من مرحلتين. الإطفاء الأولي الذي يجري في مبادلات SLE مثبتة في السقف، واحدة لكل خط ملف مشع. مبادل SLE هو مبادل خطّي ذو أنبوب مضاعف يُؤدّ بخاراً عالي الضغط (حتى 130 bar(g)). إنّ تكوّن الكوك في SLE أصغري، وعملية إزالته على الخط فعالة جداً، حيث جرى عملياً حذف التنظيف الميكانيكي. في حالة تحطيم التغذيةات السائلة الثقيلة، يُبرّد الغاز المُحطّم من SLE تبريداً إضافياً بالحقن المباشر بزيت إطفاء.

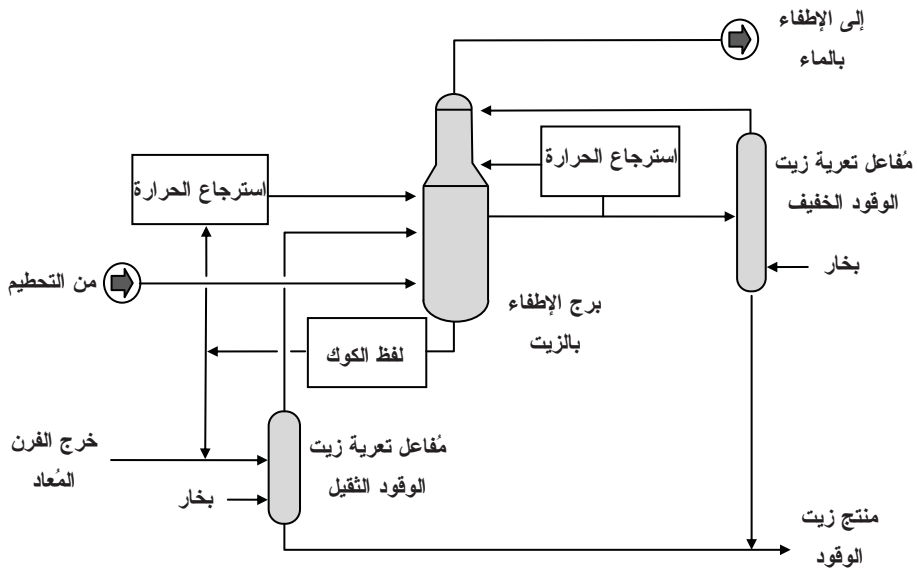
يُقدّم ماء تغذية المرجل (BFW) boiler feed water إلى مبادلات الإطفاء المولدة للبخار من أسطوانة البخار ذي الضغط العالي. يُسخّن BFW تسخيناً سابقاً في المناطق العليا من قسم تيارات الحمل. يُسخّن التوازن في استرجاع حرارة تيارات الحمل تسخيناً سابقاً التغذيةية ويُبخرها ويُسخّن كذلك تسخيناً سابقاً كلاً من بخار التمديد وبخار الضغط المرتفع SHP. إنّ أسطوانة البخار مزودة بفواصل لإنتاج بخار عالي النوعية (جزء بخار يفوق 99.9%)، ولخفض انسداد العنفة أو السخان الفائق. يُصدّر بخار الضغط المرتفع إلى عنفات ضاغطة منطقة الاسترجاع.

تُكوّن هيدروكربونات التحلّل الحراري كمية كبيرة من الكوك الذي يتوضّع في الملف المشع، فيزيد درجة الحرارة الوسطية للمعدن وكذلك انخفاض الضغط، وخصوصاً عند منفذ خروج الأنبوب. يجب إزالة الكوك من الأفران دورياً باستعمال البخار والهواء. تُسبّب هذه الإجراءات أكسدة الكوك وتشطّيه من سطوح الملف ومبادلات التبريد. تُصمّم الأفران لتتّيح حقن خرج عملية إزالة الكوك إلى حجرة الاحتراق ليجري حرقه. وتحرّق أيضاً غازات النفايات التي تصدر من مختلف أقسام الاسترجاع في هذه الغرفة أيضاً.

**نظام برج الإطفاء بالزيت.** تستعمل أغلب مُحطّمات السوائل من S&W تصميم برج إطفاء بالزيت لدرجات الحرارة المرتفعة ( $220^{\circ}\text{C}+$ ) (الشكل 5.2.6). يسترجع هذا

النظام الحرارة من الغاز المُحطَّم عند مستويات مُثلى باستعمال زيت تبريد دائر، وماء إطفاء في مستويات درجات حرارة متتابعة. يُضخ زيت التبريد الحار من سفليات برج التبريد ويُستعمل لتقديم الحرارة إلى مراحل بخار التمديد. ويُرسَل تيار من أسفل برج مُفاعل تعرية زيت الوقود الثقيل إلى تجهيزة الإطفاء المثبتة على خرج فرن إعادة التدوير. يجري التحكّم بلزوجة زيت الإطفاء بإعادة تدوير مكونات زيت الوقود ذات درجات الغليان الوسطية، عن طريق إعادة تدوير سفليات مُفاعل التعرية مجدداً إلى زيت الإطفاء. تُتيح هذه الدورة لبرج زيت الإطفاء أن يعمل عند درجات حرارة أعلى للسفليات، جاعلة بذلك استعمال حرارة خرج الفرن استعمالاً أعظماً. يُضخ زيت الوقود المُنتج من سفليات مُفاعل التعرية عبر مبرّد لتجري تعيئته.

في القسم المتوسط من برج زيت الإطفاء، تُزيل حلقة زيت الحرارة عند درجة حرارة أخفض إلى حدّ ما؛ تُستعمل هذه الحرارة في عددٍ من الخدمات. يُعرى تيارٌ متسرب من حلقة الزيت وسحب صغير من قسم التصحيح مع بخار التمديد في مُفاعل تعرية زيت الوقود الخفيف ليزيل مركّبات  $C_8$  والمواد الأخف. نموذجياً يُمزج تيار سفليات مُفاعل التعرية مع مُنتج زيت الوقود من قعر مُفاعل تعرية زيت الوقود الثقيل. أمّا تيار سفليات مُفاعل التعرية فيُعاد تدويره إلى برج الإطفاء بالزيت.



الشكل 5.2.6: نظام الإطفاء بالزيت.

إنّ قسم التصحيح في برج الإطفاء بالزيت مُصمّم ليضمن الفصل بين أجزاء زيت الوقود والغازولين. يوفّر ناتج تكثيف الهيدروكربونات الدفق الراجع من مُفاعل فصل الزيت والماء الموجود عند قاعدة برج الإطفاء بالماء. يجري التحكّم بدرجة حرارة سقفيات برج الإطفاء بالزيت منعاً من تكاثف البخار في القسم العلوي من البرج ولجعل استرجاع الحرارة أعظماً.

إنّ الأطباق المتموجة الخاصة الملكية لشركة S&W هي أجزاء داخلية مثلى في برج الإطفاء بالزيت، وذلك بسبب ساعاتها العالية، ونقلها الحراري المرتفع، ومميزاتها المقاومة للانسداد. وهي تستعمل أيضاً في مُفاعل تعرية زيت الوقود لتخفيف مفاعيل الانسداد.

توجّه سقفيات برج الإطفاء بالزيت إلى برج الإطفاء بالماء. تسترجع دورة مائيّة أوليّة الحرارة عند مستوى درجات الحرارة التي يمكن الاستفادة منها في العديد من المراحل والسخانات في قسم الاسترجاع من المنشأة. ويُزال فائض الحرارة بالهواء أو بماء التبريد في مُشدّبات التبريد. وتُزيل دورة مائيّة ثانويّة كمّيّة إضافية من الحرارة من ماء الإطفاء في عملية تبريد المياه. وبعد ذلك تُوجّه سقفيات برج الإطفاء بالماء لتغذية نظام ضغط الغاز المُحطّم.

يُستعمل أيضاً برج الإطفاء بالماء الأطباق المتموجة. يُحقّق فاصل الزيت والماء عند قعر البرج عملية فصل الماء والغازولين الضروريّة، منعاً من انسداد دارات الماء اللاحقة في التيار، ونظام توليد بخار التمديد. ويُستعمل ناتج تكثيف الهيدروكربون بصفته دفقاً راجعاً لبرج الإطفاء بالزيت. ويُغذّي ناتج تكثيف الهيدروكربون المحصل مُعرّي ناتج التقطير.

**توليد بخار التمديد.** يُسحب ماء تغذية نظام توليد بخار التمديد من دورة ماء الإطفاء. تُزيل المرشحات والمجمّع مُعظم الهيدروكربونات ومعلّقات الكوك المسحوبة مع الماء. ثمّ يُسخن ماء تغذية بخار التمديد بالتماس مع الزيت قبل أن يدخل في مُفاعل تعرية الماء المنخفض الضغط. وتُعرّى الهيدروكربونات الطيّارة الموجودة في ماء تغذية برج الإطفاء بالماء باستعمال بخار التمديد. يُضخ تيار السفليات الناتج ويُسخن بواسطة



التماس مع الزيت وناتج التكثيف، ثم يُغذَى في مولّد بخار التمديد (DSG). ولتخفيف أثر الانسداد، يُصمّم مولّد بخار التمديد كأسطوانة ومَاضة (flash drum) بدون أي أطباق داخلية. يُستعمل زيت الإطفاء والبخار المتوسط الضغط لرفع بخار التمديد في مراحل DSG. يُبرّد النفط السفلي من أسفل الأسطوانة مُقابل ماء التبريد قبل رميه. يُسخّن بخار التمديد من DSG تسخيناً فائقاً مُقابل بخار متوسط الضغط فائق السخونة. الانضغاط. يستعمل نظام ضغط الغاز المحطّم في مُعظم مُحطّات السوائل ضاغطاً بخمس مراحل. يُغذي تيار السقف، من برج الإطفاء بالماء، مرحلة الشفط الأولى من الضاغط. يُبرّد تفريغ المرحلة الأولى بماء التبريد وتُغذى به أسطوانة شفط المرحلة الثانية. تفصل هذه الأسطوانة السائل إلى تيار ماء وتيار هيدروكربون. يُعاد تيار الماء إلى أسطوانة شفط المرحلة الأولى ويُضخّ إلى برج الإطفاء بالماء. أمّا تيار الهيدروكربون فيُضخ مباشرة إلى مُعريّ ناتج التقطير. أمّا البخار فيُوجّه إلى المرحلة الثانية من ضاغط الغاز المُحطّم.

يُعالج مُعريّ ناتج التقطير النازع للبتان فائض ناتج التكثيف الهيدروكربون من فاصل الزيت والماء في سفليات برج التبريد المائي السريع، وكذلك ناتج التكثيف من مراحل الانضغاط الأربع الأولى. تُكوّن السفليات بعد إزالة البوتان منها جزءاً من تيار خام الغازولين للتحلّل الحراري. أمّا بخار السقف فيُعاد تدويره إلى برج التبريد المائي السريع. ويستعمل الزيت لإعادة غليان مفاعل تعرية ناتج التقطير.

تُبرّد مراحل الضاغط المتتابعة بواسطة ماء التبريد، ويُعاد الغاز المتكاثف إلى أسطوانة الشفط السابقة. يُسخّن الغاز المحطّم الذي يُغادر أسطوانة تفريغ المرحلة الرابعة بواسطة ماء الإطفاء، ويُرسَل إلى أسفل برج الصود الكاوي ثلاثي الأقسام. في القسمين السفليين، يوضع الغاز في تماس مع تيار مُعكس من محلول الصود الكاوي، يتناقص تركيزه تدريجياً من الأعلى نحو الأسفل. أمّا القسم الثالث (العلوي) من برج الصود الكاوي، فهو قسم الغسيل بالماء البارد لحماية المعدّات اللاحقة. تُستعمل الأطباق المتموجة على طول هذا البرج لتوفير تماس جيّد غاز-سائل مع مقاومة للانسداد. هناك سخّان عند مدخل برج الصود الكاوي، يُسخّن الغاز المحطّم تسخيناً فائقاً لمنع تكاثف الهيدروكربونات وتوفير درجة حرارة

التفاعل المثلى. يُمدد الصود الكاوي من خارج المنشأة بالماء البارد المنزوع الهواء قبل أن يُحقن في البرج. يُضاف أيضاً ماء تغذية المرجل إلى حلقة الغسيل بالماء لتعويض التبخر داخل البرج.

يُبرد تيار السقفيات من برج الصود الكاوي مُقابل عملية تبريد البروبيلين. ويُعاد الماء المتكاثف من أسطوانة الصعق الموجودة لاحقاً في التيار إلى المرحلة الرابعة من أسطوانة الشفط. يُسخن الهيدروكربون السائل المتكاثف، ويزال الفحم منه، ويُجفف قبل أن يُغذى في مزيل البروبان العالي الضغط. يُجفف البخار من أسطوانة الصعق ويُغذى إلى مدخل مزيل البروبان، وسقف المُبادل قبل أن يدخل مزيل البروبان العالي الضغط.

يتكوّن نظام تجفيف الغاز المحطّم في منشأة عالميّة النطاق نموذجياً من ثلاثة أوعية تحتوي على مناخل جزيئية من النمط 3A، اثنين قيد العمل والثالث قيد إعادة التوليد. تستغرق دورة بدء التشغيل 48 ساعة. يتكوّن كلّ مزيل ماء من قسم أساسي، وقسم حماية. وهناك مُحلل رطوبة متوضع بين المضجع الأولي ومضاجع الحماية لمراقبة خروقات المياه.

إزالة البروبان. إنّ نظام إزالة البروبان الثنائي الضغط من شركة S&W مُصمّم ليُجعل مكوثات C<sub>4</sub> والأثقل منها تتخطى واجهة الهدرجة وقسم التجزئة البارد من المنشأة. في نظام التقطير الموزّع هذا يُجري مزيل البروبان العالي الضغط فصلاً حاداً بين C<sub>2</sub> والمكوثات الأخف، و C<sub>4</sub> والمكوثات الأثقل. ويُضبط الدفق الراجع للتحكم بمحتوى سقفيات البرج من البوتاديين. ويجري التحكم بدرجة حرارة السفليات لتكون أخفض من مستوى الانسداد عن طريق تفريق مكوثات C<sub>3</sub> بين تيارَي السفليات والسقفيات. تُبرد سفليات مزيل البروبان العالي الضغط بواسطة ماء التبريد وتُرسل إلى مزيل البروبان المنخفض الضغط.

المرحلة الخامسة لضغط الغاز المحطّم هي مضخة حرارية لنظام إزالة البروبان العالي الضغط. يُعاد تسخين بخار السقف في مبادل التغذية السقفيات ويُضغط

في المرحلة الخامسة إلى ضغط متوافق مع فصل الميثان والإيثيلين بواسطة مبرد الإيثيلين عند  $-101^{\circ}\text{C}$  في برج تكثيف مُزِيل الميثان. يُفرَّغ تيار الضاغط عبر مُفاعلات هدرجة  $\text{C}_2$  قبل أن يُبرَّد بواسطة ماء التبريد. يُجفَّف الغاز في المُجفِّف الثانوي، ويُكثَّف جزئياً بواسطة سفليات مُفاعل ما قبل التجزئة في مزيل الميثان وتبريد البروبيلين، ويُغذَّى في أسطوانة الدفع الراجع لمزِيل البروبان ذي الضغط المرتفع. يُومَض الدفع الراجع إلى البرج؛ ويُغذِّي الفائض السائل مفاعل التجزئة السابق لمزِيل الميثان. يُغذِّي البخار من أسطوانة الدفع الراجع سلسلة التبريد اللطيف لمزِيل الميثان. يفصل مزيل البروبان المنخفض الضغط المكونات  $\text{C}_3$  من المكونات  $\text{C}_4 +$ . يُكثَّف تيار البرج السقي بواسطة تبريد البروبيلين. وتُصخَّح محصلة السقييات إلى تيار نظام معالجة  $\text{C}_3$  اللاحق. وتُغذِّي سفليات البرج مزيل البوتان. ويعاد تسخين مُزِيلَي البروبان بواسطة الحرارة من نظام الزيت.

هدرجة الأستيلين. يتوضَّع نظام هدرجة الأستيلين في الواجهة عند مخرج تفريغ المرحلة الخامسة من ضاغط الغاز المُحطَّم. يُغذِّي التفريغ نظام الهدرجة عبر مفاعل تغذية تبريد/تسخين. يُتيح هذا ضبط درجة حرارة منفذ الدخول إلى النظام اعتماداً على عمر ونشاط المُحفِّز ومستوى أول أكسيد الكربون عند المدخل. تُستعمل ثلاثة مضاجع للمحفِّز. ويجري التبريد بين المضاجع وعند منفذ الخروج من المفاعل الثالث بواسطة ماء التبريد. ليس هناك حاجة لمفاعل احتياطي إذ ليست هناك إعادة توليد في الموقع. نموذجياً، يتراوح عمر المحفِّز بين خمس إلى سبع سنوات. إنَّ فائض الهيدروجين في غاز التغذية، والضغط الجزئي المرتفع للهيدروجين يتطلَّبان درجات حرارة تشغيل أخفض، مما يتيح سرَّعاً للحيز<sup>(\*)</sup> أكبر من تلك التي يُتيحها نظام الهدرجة الخلفي. إنَّ تكون الزيت الأخضر منخفض جداً، وهو عموماً مادة منخفضة الوزن الجزيئي، وتُعاد إلى مزيل البروبان ذي الضغط المرتفع عبر أسطوانة الدفع الراجع.

(\*) سرعة الحيز هي كمية التغذية (مقدرة بأمثال من حجوم المُفاعل) التي تجري مُعالجتها في واحدة الزمن (المترجم).

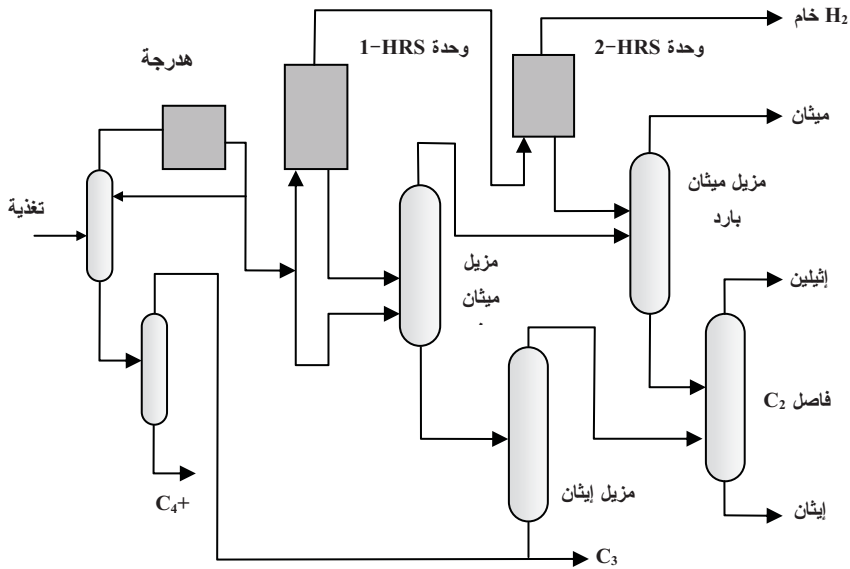
إزالة الميثان. إنّ منطقة التجزيء البارد من وحدة استرجاع الإيثيلين هي أكثر المناطق استهلاكاً للطاقة بسبب التجزيء المبرّد اللازم لفصل الإيثيلين من النوع البوليميري من الميثان والإيثان عند مستويات استرجاع مرتفعة جداً. يحلّ نظام الاسترجاع المتقدّم ARS هذا التحديّ بفعاليّة باستعمال تركيبة من خدمات التقطير الموزّع، وتجهيزات التبريد والتجزيء المسبق المتزامنين. يُجزأ التقطير الموزّع ليولّد تيار سقف منفرد أو تياراً سفلياً منفرداً وفق شروط قاسية، فيختزل من ثمّ الطاقة اللازمة لإعادة الغليان أو الدفق الراجع. يتيح التبريد والتجزيء المسبق المتزامنان لتغذية مزيل الميثان جعل عبء التبريد أصغرياً، ويستعجل تعرية الميثان (فيخفض العبء الواجب على مزيل الميثان)، وفي الوقت نفسه يُجزئ الإيثيلين والإيثان تجزئة مسبقة. يبيّن الشكل 6.2.6 مبدأ هذه الخطة تخطيطياً، وهي موصوفة أدناه.

يُبرّد البخار من أسطوانة الدفق الراجع من مزيل البروبان تبريداً قاسياً بواسطة تبريد البروبيلين، وتيارات التبريد في السيرورة. ويُغذي السائل من الأسطوانة الوماضة الأخيرة مجزئ إزالة الميثان المسبق. وتغذي مباشرة محصلة السائل من أسطوانة الدفق الراجع في مزيل البروبان مجزئ إزالة الميثان المسبق. يُبرّد البخار، من آخر أسطوانة وماضة في قطار التبريد القاسي، تبريداً متعاقباً باستعمال مستويات مبرد الإيثيلين للقضاء على المركبات  $C_3+$ . يُغذي السائل الذي جرى توميزه مجزئ إزالة الميثان المسبق، ويُغذي البخار الذي جرى توميزه مكثفاً جزئياً، أو أي تجهيزة مشابهة لانتقال حرارة وكتلة متزامنين. إنّ المكثف الجزئي (\*\*\*) dephlegmator هو مُبادل ذو شفرات شاقوليّة يُعطي التجزيء المناسب لفصل  $C_2$  والمكونات الأخف عن السفليات السائلة الغنيّة بمكونات  $C_3$ . أمّا البخار من سقف تجهيزة المكثف الجزئي هذه فيبرّد تبريداً قاسياً إضافياً ويُصلح في تجهيزة ثانية ماثلة، ولكنها تعمل عند درجة حرارة أخفض. يتكوّن بخار السقف من المرحلة الثانية من الميثان والهيدروجين فقط؛ في حين يتكوّن سائل سفلياته من  $C_2$  مع كميّة ضئيلة من الميثان.

(\*\*) تجهيز يُستعمل في جهاز تقطير لتبريد مزيج بخاري، فنكاثف الأجزاء ذات درجات الغليان الأعلى (المترجم).

يُسخن المجزئ المسبق لمزيل الميثان باستعمال بخار مبرد البروبيلين الدافئ. يستعمل المجزئ المسبق تيار السقفيات من مزيل الإيثان بصفته وسط تكاثف. تتكون سقفيات المجزئ المسبق لمزيل الميثان من  $C_2$  ومكونات أخف؛ وتُغذي سفلياته مزيل الإيثان.

يُغذى بخار المجزئ المسبق والسائل من تجهيزة المكثف الجزئي من المرحلة الثانية في مزيل الإيثان ذي الحرارة المنخفضة. تتكون هذه التغذية أساساً من مركبات  $C_2$  والمواد الأخف. لذلك، لا تحتاج السفليات من هذا العمود إزالة الإيثان بل تُغذي مباشرة فاصل  $C_2$ . يُسخن مزيل الميثان ذو درجة الحرارة المنخفضة ببخار البروبيلين، ويكثف الدفق الراجع بواسطة مبرد الإيثيلين عند  $-101^\circ C$ . تُبرد سفليات مزيل الميثان باستعمال مبرد البروبيلين وتوجه مباشرة إلى فاصل  $C_2$ .



الشكل 6.2.6: مخطط التدفق الكتلي لنظام الاسترجاع المتقدم.

تُغذي بقايا بخار الغاز، من تجهيزة المكثف الجزئي الأخيرة، نظام استرجاع الهيدروجين ذي المرحلتين والمبرد ذاتياً. يومض السائل الغني بالميثان من أول أسطوانة هيدروجين إلى ضغط متوافق مع ضغط نظام إعادة التنشيط. والبخار من الأسطوانة الثانية هو مُنتج الهيدروجين الذي يُغذي في النهاية مُفاعل الميثان أو

وحدة ادمصاص أرجحة الضغط (PSA) pressure swing adsorption . يُسخّن تيار الغاز المتبقي وتيار الهيدروجين على التوالي في تجهيزة المكثف الجزئي، والمُبرّدات الدونيّة. يمرّ الهيدروجين بعدها إلى مُفاعل الميثان أو وحدة ادمصاص أرجحة الضغط، حيث يجري إنتاج هيدروجين عالي النقاوة.

يُسخّن بخار سقف مزيل الميثان بواسطة نظام تبريد الإيثيلين، ويُجمّع مع فائض الغاز المتبقي، ويُمدّد في المرحلة الأولى من موسّع الغاز المتبقي. يُعاد تسخين التيار في تجهيزة المكثف الجزئي قبل أن يتمدّد في المرحلة الثانية. وبعد المرحلة الثانية من التمدّد، يُسخّن التيار مجدداً ويُضغط، ويُمزج مع غاز إعادة التنشيط من نظام استرجاع الهيدروجين ويُسلّم إلى نظام غاز الوقود.

إزالة الإيثان. تُفصل السفليات من المُجزّئ المسبق لمزيل الميثان إلى تيار  $C_2$  سقفي وتيار  $C_3$  سفلي في مزيل الإيثان غير القابل للانسداد. تُكثّف سقفيات البرج كلياً بواسطة مبرّد البروبيلين، وتُغلى السفليات مجدداً بواسطة ماء الإطفاء. يُبرّد المُنتج السفلي قبل أن يُغذّي نظام هدرجة  $C_3$  الاختياري. ويُبرّد مُجمل سائل السقفيات تبريداً دونياً بواسطة تبريد البروبيلين. يُستعمل جزء من هذا التيار بصفته مبرّداً في قطار إزالة الميثان السابق قبل أن يدخل فاصل  $C_2$ .

تجزئة الإيثيلين. إنّ فاصل  $C_2$  هو برجٌ منخفض الضغط مُكامل مع ضاغط مُبرّد  $C_2$  / مضخة حراريّة، ويعمل كنظام مضخة حراريّة بدارة مفتوحة. يُجزّئ فاصل  $C_2$  التغذيةيات من أسطوانة الدفع الراجع من مزيل الإيثان، ومن سفليات مزيل الميثان. تفصل تجزئة فاصل  $C_2$  تغذية الإيثيلين/إيثان إلى بخار سقف من الإيثيلين العالي النقاوة، وتيار سفليات من الإيثان لدورة التحطيم الراجعة. وتُحدّد درجة النقاوة متطلبات الدفع الراجع، مخفّفة بذلك استهلاك الطاقة.

يُعاد تسخين تيار السقف من فاصل  $C_2$  ويُغذّى إلى المرحلة الرابعة من ضاغط مبرّد  $C_2$ /المضخة الحراريّة. يُبرّد بخار تفرغ المرحلة الرابعة من الضاغط بواسطة ماء التبريد ويُفصل إلى ثلاثة تيارات. يُزال أحد هذه التيارات من النظام على أنه بخار الإيثيلين المُنتج. ويُكثّف التياران الآخران، واحدٌ في مرجل فاصل  $C_2$

والثاني في مكثف المضخة الحرارية لـ  $C_2$ . يتدفق الإيثيلين المتكاثف من أسطوانة الدفق الراجع من فاصل  $C_2$ . يبرد جزء من سائل أسطوانة الدفق الراجع من فاصل  $C_2$  باستعمال مُبرّد  $C_3/C_2$  ومبرّد مُنتج الإيثيلين، ثمّ يوجّه إلى أوعية تخزين الإيثيلين السائل بصفته منتجاً نهائياً. ويبرد السائل المتبقي تبريداً دونياً ويُعاد إلى الطبقة العليا من فاصل  $C_2$  بصفته دفقاً راجعاً. يُسخّن البرج بواسطة بخار الإيثيلين المضغوط في مرجل فاصل  $C_2$ ، ويُسحب الإيثان من سفليات البرج ويُعاد تدويره عن طريق نظام استرجاع تبريد مزيل الميثان، قبل أن يوجّه إلى فرن إعادة التدوير لِيُحطّم.

**معالجة البروبيلين.** إن نظام هدرجة  $C_3$  هو نظام مُفاعل وحيد المرحلة في الطور السائل. يُغذى النظام من سائل سفليات مزيل البروبان المنخفض الضغط، ومن سفليات مزيل الإيثان. النظام مصمّم ليهدرج انتقائياً ميثيل الأستيلين (MA) والبروباديين (PD) في تغذية قسم استرجاع البروبيلين. يُغذي الهيدروجين من مُفاعل الميثان أو وحدة PSA المفاعل. أمّا خرج المُفاعل فيبرد بواسطة ماء التبريد ويغذى به فاصل  $C_3$ . وهناك مُفاعل احتياطي، يوضع في الخدمة عندما يكون مُحفّز المُفاعل الأوّلي قيد إعادة التنشيط. واعتماداً على مواصفات مُنتج البروبيلين، وعلى دورة إعادة تدوير البروبان يمكن حذف نظام هدرجة  $C_3$ .

عموماً، يتكوّن نظام استرجاع البروبيلين من برجين على التسلسل، برج تعرية وبرج تصحيح. تُدخّل تغذية  $C_3$  إلى مُفاعل التعرية، وتُغذى سفلياته برج التصحيح. تُكثّف سفليات برج التصحيح بواسطة ماء التبريد. تُعرّى الطرفيات الخفيفة التي يجري إقامها مع الهيدروجين في نظام الهدرجة في قسم البسترة من البرج لتحقيق مواصفات البروبيلين المطلوبة. ويجعل مكثف تنفيس نظام إعادة تدوير الغاز المُحطّم أصغرياً. يُؤخذ منتج البروبيلين من النوع البوليميري من عمود التصحيح. يُعاد تسخين كلا البرجين بواسطة ماء الإطفاء. يُسلّم الدفق الراجع إلى قسم البسترة من عمود التصحيح، ثمّ من سفليات عمود التصحيح إلى الطبقة العليا من المُعرّي.

**معالجة مكوثات  $C_4$ .** يُغذى تيار سفليات مزيل البروبان ذات الضغط المنخفض إلى مزيل البوتان. يفصل مزيل البوتان مركبات  $C_4$  من المواد ذات درجات

الغليان الأعلى. تخرج مركّبات  $C_4$  من السقيّات كتيار  $C_4$  خام. يمكن تجزئة أو استخلاص منتجات  $C_4$  للحصول على مجموعة من منتجات  $C_4$  (بوتاديين، وإيزوبوتيلين، وبوتين-1)، ويمكن أيضاً هدرجتها جزئياً لتوفير تيار خليط بوتان للتخطيط المُحفّز أو الحراري. أمّا سفليات مزيل البوتان من مركّبات  $C_5+$  فيجري جمعها مع الغازولين من سفليات مُفاعل تعرية ناتج التقطير، وتُبرّد بواسطة ماء التبريد، وتُسلّم إلى وحدة هدرجة خارج المنشأة. يُعاد تسخين مزيل البوتان بالبخار ذي الضغط المنخفض ويُكثّف بواسطة ماء التبريد.

أنظمة التبريد. يجري توفير احتياجات التبريد في السيروورة بواسطة عدّة مستويات متتالية من مبرّدات البروبيلين والإثيلين، التي يجري دعمها بتبريد من تيارات داخلية مماثلة. يوفّر موسّع عنفي أخفض مستويات التبريد. يُكاثف البروبيلين بواسطة ماء التبريد. أمّا التبريد القاسي في سلسلة مزيل الميثان فيجري الحصول عليه من آلة إثيلين بثلاث مراحل. يُكثّف الإثيلين بواسطة مبرّد البروبيلين. التكامل الحراري بين السيروورات محصور بالتيارات ضمن نظام معطى، مما يفيد في تفادي أي عدم استقرار محتمل في تشغيل المنشأة.

## مشاكل تصميم المنشآت الفائقة الضخامة

### Megaplant design issues

ستتراوح الطاقة الإنتاجية في الجيل القادم من منشآت الإثيلين بين 1 و 1.8MMTA. المحفّز الأساسي وراء إنشاء مثل هذه الوحدات الضخمة هو الاستثمار في اقتصاديات مضاعفة الإنتاج investment-scale economies. ستبقى هذه المنشآت بصيغة سلسلة واحدة من الوحدات، ولكنها ستصمّم بأنماط حرارة وضغط مختلفة بهدف جعل حجوم التجهيزات وكلفة التمديدات أصغر. سنلخص فيما يلي المجالات المفتاحية في فلسفة التصميم.

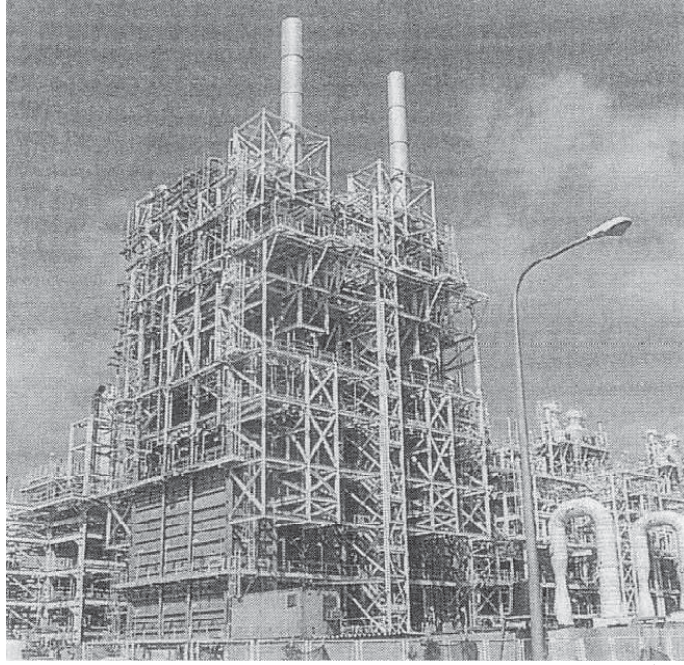
يتراوح عدد الأفران الأمثل في وحدات الإثيلين اليوم بين أربعة وثمانية. تُعطي توائم الخلايا المشعة اقتصاديات مضاعفة الإنتاج للوحدات الضخمة بالقدرة



المثالية على تشغيل 25%×4 من المناطق، وإزالة الكوك من 50%×2 منها. تُترجم آخر تصاميم مخططات زيادة الحدة (مثل تصميم USC-SU المتناظر المُسجّل)، مقرونة بالتصاميم المثبتة لأفران واسعة النطاق، في أفران منفردة تصل طاقتها الإنتاجية إلى 300 KTA من الإثيلين في حالة مُحطّات الغاز، و 230 KTA في حالة مُحطّات السوائل. يُبيّن الشكل 7.2.6 فرناً حديث البناء يستعمل المزايا السابقة. وعليه يمكن لمُحطّ طاقته الإنتاجية 1.5MMTA ألا يتكوّن من أكثر من خمسة أفران ثنائية الخلية والتشغيل، مع فرن اختياري لتحطيم المدوّرات، لمعالجة المدوّرات الخفيفة. ولقد جرت مواجهة التحديات الميكانيكية والتشغيلية لهذه الوحدات بنجاح.

تشتمل منطقة الإطفاء في المنشأة على بعض من أكبر المعدّات. من المحتمّ أن يجري تصنيع أبراج الإطفاء في الموقع، ما لم تُتِح شروطٌ استثنائيةٌ ذلك. من المهمّ جعل كلفة أنظمة إزالة الحرارة أصغرية باختيار حكيم لنوع المبادلات، وترتيبات التنظيف، ودارات الأنابيب المُدمجة. وستؤخذ مبادلات اللوحة والإطار ومبرّدات الهواء بعين الاعتبار. وقد نحتاج إلى مولّدات بخار تمديد متوازية في حالة مُحطّات سوائل، لأنّ عدد المبادلات التي تُخدّم مولّد بخار تمديدٍ واحدٍ محدودٌ لاعتبارات هيدروليكية. إنّ أبعاد وأوزان أبراج الإطفاء المائية والزيتية لمُحطّ 1.8MMTA ستكون أقلّ من تلك الأبراج التي تُبنى في الموقع في مصافي تكرير النفط والوحدات البتروكيميائية.

إنّ توفّر معدّات مُبرّهنة دوّارة هو حدٌّ مفتاحي في تعيين حجم المنشأة. من المفضلّ أن تجري مُلاءمة معدّلات الإنتاجية المرتفعة للإثيلين في مُستوعبات سلسلة منفردة من الأبعاد المتوفرة بدون اللجوء إلى خطوط ضواغط على التوازي أو رفع ضغط الشفط. ولقد بيّن النقاش مع البائعين أنّه بالإمكان مُلاءمة المعدّلات في سلسلة منفردة من الضواغط بدون الحاجة إلى رفع ضغط الشفط في الضاغط. (يؤثر رفع ضغط شفط ضاغط الغاز المُحطّم في إنتاجية الفرن، ويتطلّب المزيد من التغذية الطازجة).



الشكل 7.2.6: فُرنا USC-SU رُبَاعِيًا التَحطِيم، وثانِيَا الخَلِيَّة بطاقة إنتاجية كبيرة، مُنشَأَن فِي شركة فورموزا بلاستيك/تايوان، بصفتها جزء من توسع وتجديد كبيرين. تشمل التغذية على النافثا، و LPG والإيثان/بروبان المدورين.

تستعمل سيرورة S&W لإنتاج الإثيلين ضواغط تبريد ومضخات حرارية لا تتجاوز أبعاد مستوعباتها تلك المثبتة خدمتها حتى في حالة طاقة إنتاجية للإثيلين تصل إلى 1.8MMTA. الخدمة الحرجة هي جملة قيادة وضغط الغاز المُحطَّم. تشمل الاعتبارات المفتاحية على ما يلي:

- السعة الهيدروديناميكية لمنفذ دخول المرحلة الأولى.
- القدرة على إقحام العدد اللازم من الأجزاء الدوارة الدافعة على طول محور دوران معطى مع تخصيص لتباعد الفوهات الواسعة الأقطار.
- العدد الأمثل للدورات في الدقيقة في كل مرحلة.
- القدرة على توفير قيادة بسرعة متغيرة وبالطاقة المناسبة.
- مشاكل التصميم الميكانيكية للضاغط والعنفة (مثل سرعات الرؤوس، أنواع التحميل، أبعاد الدوافع، وغيرها).

اعتماداً على الاعتبارات السابقة، فإنّ تصميم ضاغط الغاز المُحطّم لوحدة تحطيم سوائل يستعمل ترتيباً من سلسلة منفردة مع قيادة ثنائية. الاستطاعة الكليّة لمحور الدوران هي حوالي 85MW. ويستعمل تصميم المرحلة الأولى الحساسة غطاء ذا مرحلتين لاستيعاب تيار الشفط السريع. يحلّ مثل هذا الترتيب تحديات الدفع المرتفع عند منفذ الدخول عند ضغط شفط منخفض مُلائم مع السماح بمرونة القيادة، وعدد أمثلي للدورات في الدقيقة.

إنّ دفع شفط المرحلة الأولى، في حالة مُحطّم نافثا إنتاجيّة 1.5MMTA وضغط امتصاص قدره 4 psig [0.275 bar(g)]، هو حوالي 300,000 ACFM (140m<sup>3</sup>/s) ، ومُجمّل الاستطاعة اللازمة للسلسلة تساوي حوالي 115,000 BHP (85 MW). تُوزّع الاستطاعة على عنفتين. ومن وجهة نظر توازن البخار، فإنّ استعمال أنظمة قيادة متعدّدة، كما في حالة عدّة تصاميم سابقة، يتيح المزيد من المرونة.

بالإتفاق مع مصنّعي الضواغط والعنفات، أكّدت شركة S&W أنّه بالإمكان تجميع الضواغط بأحجام المُستوعبات المتوفرة وعنفات البخار ذات السرعات المتغيرة لتحقيق متطلبات الدفع والحرارة اللازمة.

يمكن لهذا الترتيب أن يُغذّي بالطاقة المرحلة الأولى (مرحلة مضاعفة بمستوعب واحد) إضافة إلى المرحلتين الثانية والثالثة بواسطة عنفة واحدة. أمّا المرحلتان الرابعة والخامسة فنغذيان بالطاقة بعنفة منفصلة ذات سرعة دوران أعلى.

وهناك اعتبار آخر يجب الأخذ به يتعلّق بمعدّات الانضغاط في المنشأة الفائقة الحجم هو حجم وتوجيه الأنابيب بين المراحل. لقد جعلت شركة S&W تصميم المعدّات، وأنماط الضغوط في الأنابيب، وتوزيعها أمثلياً بهدف جعل عدد قطع المعدّات، وكلفة أنظمة الأنابيب أصغريين.

اعتماداً على موقع المنشأة، وأسلوب الوصول إليها، وتوفّر مرافق التصنيع محلياً، ومعدّات الرفع الثقيلة يؤدي الاختيار بين الأوعية المشتركة وتلك المصنّعة في الموقع دوراً مهماً، ويجب تقريره في وقت باكراً جداً في مثل هذه المشاريع. إذا كان موقع المنشأة قريباً من مرفأ أو قناة حيث يمكن إحضار أوعية وتجهيزات

السيرورة الكبيرة إلى المنشأة باستعمال بوارج فعندها يصبح شراء الأوعية الضخمة المصنعة ممكناً وفعالاً من حيث التكلفة. في بعض الحالات، يمكن ضبط شروط تصميم السيرورة للسماح بشراء المعدات بدلاً من تصنيعها في الموقع. فمثلاً يمكن التساهل في نقاء الدورات الداخلية لخفض حجوم المُجزّات الفائقة الحرجة، وتنصيب شفرات مفاعلات الفصل في الاسطوانات، ويمكن استعمال الأطباق العالية الاستطاعة في الأبراج لجعل أبعاد الأوعية أصغرية.

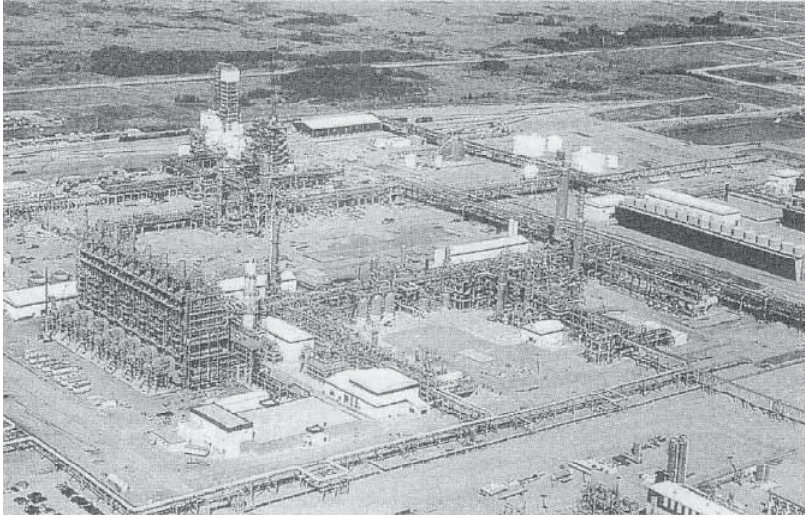
تُمثّل منطقة الاسترجاع في المنشأة تحدياً جديداً. تتطلب مبادلات سلاسل التبريد القاسي ذات الشفرات المسطّحة قواقع أو أجسام متعدّدة مع تكاليف أعلى ومشاكل تصميمية أعمق. يمكن أمثلة وحدات اللب-في-البرج أو وحدات اللب-في-المرجل. وقد يكون من الواجب تشغيل المُجفّفات أو المفاعلات على التوازي بسبب الحدود الموضوعية على توليد الغاز. كما قد تظهر الحاجة إلى صمّامات عزل لجعل زمن الهبوط أصغرياً وتسهيل المتطلبات على خدمة المعدات الأساسية. يمكن أن تتطلب الأبعاد الضخمة لحجوم التحرير مع تخطيطات متعدّدة، صمامات تحرير ذات نقاط تثبيت متداخلة لجعل أحمال التوهج الآني أصغرية.

عموماً، إنّ أسّ التضاعف المقبول هو 0.65 ويُطبّق في تحديد قياسات المُعدّات منفردة. ولكن في حالة أنظمة الأنابيب تُصبح كلفة قطع التثبيت والصمامات مرتفعة على نحو غير متناسب، وينخفض عدد الباعة القادرين على توفير ما يلزم، وتصبح مشاكل التوزيع والتحكّم حاسمة. تجري زيادة هبوطات الضغط عبر الأنابيب والمعدّات الموافقة لجعل تأثير التكلفة إجمالية أصغرياً. ويتطلّب هذا إعادة تقييم لمواقع التجهيزات وتوجيهها. لقد جرى استعمال عدد من المفاهيم الجديدة لجعل تعقيدات تمديد الأنابيب أصغرية، مثل تصميم فواصل متكاملة لما بين المبرّدات، ومبادلات اللب-في-المرجل، وأنظمة أبراج أمكثافات/مراحل متكاملة.

ومع ازدياد حجم المنشآت، تزداد أهمية المعاملات المقترنة بالمشروع. من هذه المسائل، نجد مسألة توفير المرافق اللوجستية للتعامل مع النواتج الجانبية من محطّات السوائل، وحجم الأنظمة الداعمة خارج الموقع، والاحتواء الآمن لكميات

ضخمة من الهيدروكربون، ومتطلبات الصيانة واختبارات الضبط والإقلاع الخاصة المتعلقة بأنظمة الاحتواء الضخمة.

لقد جرى استعمال العديد من المفاهيم الموصوفة آنفاً في أكبر منشأة وحيدة السلسلة في العالم، وهي وحدة Nova/Dow E-3 في ألبرتا، كندا، التي أشرنا إليها سابقاً. إنّ هذا التصميم من شركة S&W في الخدمة منذ عام 2000؛ وكانت الطاقة الإنتاجية للتصميم الأصلي حوالى 1.275 MMTA على أساس التغذية بالإيثان. أمّا معدلات التشغيل الحالية فهي تقترب من 1.5 MMTA (الشكل 8.2.6).



الشكل 8.2.6: وحدة Nova/Dow E-3 لتعطيم الإيثان في ألبرتا، كندا.

## Project execution aspects

## جوانب تنفيذ المشروع

لقد وصفنا في القسم السابق النقاط المفتاحية في تقانة الإيثان لدى شركة S&W، والاقتصاديات المتعلقة بها. لعلّ وحدات الإيثان هي أكبر الوحدات البتروكيميائية المنفردة التي تُبنى في يومنا هذا. تتطلب المراحل المتنوعة لتنفيذ مثل هذه المشاريع تخطيطاً موسعاً، وتنظيماً، وتحكماً. نلخص فيما يلي المسائل المفتاحية التي يجب التعامل معها. عادة ما تُمنح هذه المشاريع على أساس تسليم المفتاح مقابل مبلغ مقطوع (LSTK)، أو تُتابع تحت إشراف قريب من الزبون

الذي يراقب مراحل تطور المشروع المتلاحقة (الموافقة والاختيار والتعريف والتنفيذ) ويوافق على جميع النقاط الأساسية. في جميع الأحوال، يعتمد الأداء النهائي للمنشأة وتكلفة المشروع أساساً على القرارات التي تُتخذ أثناء مرحلة بدء المشروع. وعليه فإنّ نوعيّة التقانة، وقاعدة المعلومات الداعمة لها، وخبرة فريق التصميم هي أمور حيويّة للنجاح الكلي للمشروع.

يشتمل برنامج المشروع على الأطوار المفتاحيّة التالية التي تُتجزّ تسلسلياً مع بعض النشاطات التي تُجرى على التوازي.

1. تصميم السيرورة. هذا هو طور البداية، الذي يضع التعاريف الأساسية لتوصيف المنشأة، وتصميمها، وأحجام المُعدات، والأداء التشغيلي، وشروط التصميم الميكانيكي المفتاحيّة. يجري تطوير معظم هذه المعلومات باستعمال أنظمة برمجية ذكية تُتيح التطوير اللاحق وتعريف مراحل التصميم اللاحقة. في هذه المرحلة يجري أساساً وضع مخطّط تدفق السيرورة، والتوازنات الحرارية والماديّة المقترنة بها.

2. التصميم الهندسي القاعدي. يُوسّع تصميم السيرورة بتفاصيل إضافيّة باستعمال برمجيات مرتبطة. تُضمّن الرمازات الخاصّة، والمعايير، والأنظمة، وغيرها في التصميم. وعادة يساعد المصمّم الزبون في هذه المرحلة في الحصول على الموافقات البيئيّة اللازمة. جزء كبير من جهد التصميم القاعدي هو إتمام مخطّط الأنابيب والأجهزة، الذي يُعرّف تفاصيل التجهيزات، وتوزيع الأنابيب ومواصفاتها وأبعادها، وأنظمة أجهزة الأمان. ويجري وضع النقاط الأخيرة على التصميم الميكانيكيّة لجميع المُعدات، ويُنبّط الرسم التخطيطي لجميع الأنابيب في هذه المرحلة. وتُربط جميع النشاطات السابقة بواسطة دراسات الخطورة، والوثوقيّة، والتشغيل، التي تُركّز على المسائل المفتاحيّة المتعلّقة بالأمان، وقابليّة البناء، والتشغيل، والصيانة وغيرها. يعمل على هذه الدراسات فرق من عمال التصميم، والتشغيل والصيانة والبناء. ولتخفيض زمن إنجاز هذه المرحلة، يمكن تحديد ووضع بعض المُعدات ذات السمعة تحت الطلب.



عند انتهاء مرحلة التصميم الهندسي القاعدي، يجب أن يكون بالإمكان تعريف كلفة المنشأة بخطأ لا يتجاوز  $\pm 25\%$ . وبافتراض تحقيق تقديرات الكلفة هذه الأهداف المرجوة، يحصل المشروع على الموافقة للمتابعة.

3. تفاصيل التصميم الهندسي. هذه هي أوسع مرحلة تصميم، حيث توضع النقاط النهائية على جميع تعاريف التصميم الميكانيكي. وجزء كبير من هذا الجهد يقترن بتصميم، وتوزيع، وتحليل إجهادات جميع أنظمة الأنابيب. وتوضع أبعاد جميع المعدات وتوجيهها، والفوهات، والصمامات، والتجهيزات وغيرها. المفتاح الأساسي لمعظم هذا النشاط هو استعمال التصميم الثلاثي الأبعاد بمساعدة الحاسوب والنمذجة، التي ترتبط بقاعدة معطيات التصميم الذكيّة التي جرى تطويرها في المراحل السابقة. ومن جديد تُجرى في هذه المرحلة دراسات الخطورة، والوثوقيّة، والتشغيل قبل إخراج وثائق التصميم وإرسالها إلى التصنيع والبناء. وفي البيئة التنافسيّة ليوماً هذا، من الشائع تسليم الكثير من تفاصيل هذا الجهد الهندسي إلى مكاتب تصميم مُحلّقة منخفضة التكلفة. يجعل نظام قاعدة المعطيات المرتبط والنموذج الثلاثي الأبعاد هذا النوع من توزيع الأعمال مُنتجاً وفعالاً ويسمح لمكتب التصميم الرئيسي بالمحافظة على رؤية شاملة. وفي المرحلة النهائية من تفصيل التصميم الهندسي، يوضع تقدير جديد للتكلفة المنشأة بخطأ لا يتجاوز  $\pm 10\%$  للحصول على قبول أو موافقة نهائية.

4. المشتريات. بعد أن تمّ إعداد وثائق السيرورة والتصميم الميكانيكي، يجري جمعها مع مواصفات المعدات المطوّرة لدى شركة S&W على مدى المشاريع التي قامت بتنفيذها، إضافة إلى العديد من التعليمات المتعلّقة بالزبون. يُكوّن تصريح التصميم هذا الأساس لطلبات الشراء التي تُرسل إلى الباعة المؤهّلين. وبعدها يبدأ المزوّد المُختار بتصنيع المُعدّات تحت المراقبة الروتينية من شركة S&W والزبون. وعند الضرورة يجري إخضاع المُعدّات لمستويات متنوّعة من التجاوز، والتسريع، والاختبار. وتبعاً لنوع وموقع المشروع، يمكن إنتاج العديد من المُعدّات والمواد محلياً، وغالباً، برقابة على الدّخل من الزبون. وفي

مثل هذه الحالات توفر شركة S&W مستويات متنوعة من المساعدة في الإنجاز.

5. ضبط المشروع. من الجوهرى على طول مراحل الهندسة والإنجاز أن تكون هناك رقابة لصيقة للتكاليف، وبرامج العمل، وعدد الرجال-ساعة، وسجلات الوثائق وغيرها. هناك نقطة مهمة أخرى مرتبطة بذلك هي تقييم النوعية، وضبطها، وهو أمرٌ يُجرىه فريق مستقل من المشروع. مفتاح عملية الضبط المُنتج للمشروع هو مفهوم بنية العمل الهرمية. فهي تتيح جعل كل نشاط معرفاً بدقة، ومسماً لجهة محددة، ومراقباً، ومحدد التكلفة.

6. البناء. مع أن مرحلة البناء تأتي بعد المراحل السابقة من حيث برنامج العمل الكلي، إلا أن المشاريع الناجحة تشتمل على فريق إدارة عملية البناء منذ البداية. بهذه الطريقة يمكن دمج العديد من المسائل المتعلقة بالبناء بدون الحاجة إلى إعادة توفير النشاطات الهندسية. يشغل العمل الميداني عادة أطول مرحلة في مجمل برنامج المشروع (20± شهراً)، وله أعلى كلفة رجل-ساعة (حوالي 25% من التكلفة الكلية)، وهو المجال الذي تتفاعل فيه المتطلبات الهندسية السابقة في التيار واللاحقة. يبدأ تحضير الموقع مع بداية المشروع. نموذجياً، تُنجز الأساسات والأنابيب الأرضية في حوالي اثني عشر شهراً، ثم تبدأ مراحل الإنشاء الأساسية. وعموماً، تتكوّن سلسلة الإنشاء بالتدرّج من الأبراج الكبرى، والأفران، وحوامل الأنابيب، ونصب الأنابيب، والمعدات الدوّارة، وغير ذلك من التجهيزات والأجهزة. مفتاح الإنجاز بنجاح هو الاختبار المُخطّط، والتسليم، واختبار ضبط كامل أنظمة المنشأة بهدف القيام بسلسلة منطقية من عمليات الاختبار والضبط.

7. الضبط وبدء التشغيل. بعد إنجاز المرحلة الميكانيكية من وحدة الإثيلين، وأنظمة المنتفعات الداعمة، تبدأ مرحلة عمليات اختبار وضبط مخطّطة ومُنفّذة بدقة وهي مفتاح النجاح الأخير للمشروع. قبل إدخال الهيدروكربون تجري نشاطات ضبط وتوليف متنوّعة. النشاط الأولي يشمل فريقَي التشغيل والبناء، وهو يتمثّل بـ "كلمة قاسية" لكامل الوحدة للتيقّن من تمام وصحة الإنشاء وفق



وثائق التصميم. يجب أن يكون تيار التغذية من خارج المنشأة جاهزاً بأسرع وقت. يتيح هذا اختبار الضغط، ونظام الوماض، وغيرها من النشاطات. ثمّ يمكن بعد ذلك تنظيف منطقة الفرن تنظيفاً كيميائياً. تُجفّف المنشأة بتيار الهواء من ضاغط الغاز المُحطّم بعد إزالة الأقفال. وهناك نشاط حيوي آخر هو تجفيف نظام التبريد الفائق. ثمّ تُسحّن المحفّزات والمُجفّفات بعناية، وتُختبر للتوثق من الهبوط المنتظم للضغط. جميع الأجزاء الدوّارة تدورّ داخلياً، وتُختبر الأنظمة والتجهيزات، ويُجفّف الفرن تحت شروط احتراق مضبوطة، كما يجري اختبار سماحيات تمدّد أنابيب الفرن. وتُختبر دارات التبريد بالماء منعاً من وجود شظايا، وتُطبّق معالجة كيميائية وتراقب تكراراً أثناء بدء التشغيل.

يبدأ الاختبار والضبط المسبق قبل ستة أشهر على الأقل من بدء التشغيل الفعلي. قبل بدء التشغيل تُمَلأ كامل الوحدة وتُنظّف بدفق من غاز خامل، ويختبر ضغطها، ثمّ تُمَلأ بالهيدروكربونات، وتُختبر جميع الآلات الرئيسيّة تحت شروط إعادة التدوير أو الخلاء.

تطوّر سلسلة بدء التشغيل أثناء مرحلة الهندسة، بالتنسيق مع فريق عمل الزبون وتنفذ تحت إشراف S&W. تُدرّب فرق التشغيل والصيانة مسبقاً تدريباً شاملاً (دروس نظريّة، وأجهزة محاكاة، وتدريب في منشآت مُستضيفّة).

تبدأ الوحدة المصمّمة، والمبنيّة، والمختبرة والمضبوطة بأسلوب صحيح العمل بسلاسة. إنّ أقصر زمن بدء تشغيل لوحدات S&W الجديدة هو فقط 15h. وفي عدّة أيام تبلغ الوحدة طاقتها الإنتاجيّة وفق التصميم.

8. إحصائيات المشروع. تُمثّل وحدة إثيلين اليوم واحدة من أعقد مشاريع المنشآت في الصناعة البتروكيميائيّة. ونجد مؤشراً على اتساع إطار الهندسة، والمشتريات، والبناء في الجدول 2.2.6.

الجدول 2.2.6: الإحصاءات النموذجية لوحدة إيثيلين عالمية النطاق بطاقة إنتاجية 1000 KTA من الإيثيلين والبروبيلين

الهندسة	520,000 رجل-ساعة
البناء	7,000,000 رجل-ساعة
طول الأنابيب المنصوبة	173 km
حجم الإسمنت المصبوب	15,000 m <sup>3</sup>
وزن الفولاذ المنصوب	6450 طناً
عديد فريق البناء	3,000 نسمة
عديد التجهيزات المنصوبة	383 تجهيزة
عديد المصنّعين المساهمين	125 شركة

## References

## المراجع

1. Schutt, H. C. and S. B. Zdonik, in: *Oil and Gas Journal*: 13 February 1956; 2 April 1956; 14 May 1956; 25 June 1956; 30 July 1956, and 10 September 1956.
2. Zdonik, S. B., E. J. Green, and L. P. Hallee. *Manufacturing Ethylene* (articles reprinted from: *Oil and Gas Journal* (1966-1970)). Tulsa, Okla.: Petroleum Publishing Co., 1970.



## الفصل 3.6

### تقانة الإيثيلين SCORE™ من KBR

### KBR Score™ Ethylene Technology

ستيفن بورسوس وستيفن رونسزي

شركة كلوغ براون و روت (KBR)

هيوستون، تكساس

#### Development and history

#### التطوير والتاريخ

شكّلت KBR بدمج منشآت الهندسة والبناء في شركة كلوغ M.W. Kellogg Company و براون وروت Brown & Root عام 1998. في السنة ذاتها، وقعت KBR اتفاق ترخيص مع شركة كيماويات إكسون موبيل ExxonMobil Chemical Company، الأمر الذي أنتج اتحاداً في خبرات التقانة والتصميم والتشغيل في منشآت التحطيم البخاري. الاتحاد مع التحسين في هذه التقانات الثلاث المنفصلة سابقاً هو أساس تقانة SCORE™ KBR ( Selective Cracking, Optimum REcovery ) أي (التحطيم الانتقائي، والاسترجاع الأمثلي).

تعود تجربة أوليفينات KBR إلى أوائل أيام صناعة الأوليفينات. بنت كلوغ أول مكسر نافثا عام 1951 لصالح ICI في ويلتون، إنكلترا وبنّت براون C.F. Braun، التي أدمجت لاحقاً ضمن براون و روت، أول مكسر زيت الغاز في العالم عام 1952 لصالح إسو Esso في باتون روج، لويزيانا.

استمرّ تطوّر التقانات الموافقة حتى الستينيات بحيث أصبحت كلوغ أول مصمّم يُضمّن المكثّفات الجزئية ومبادلات حرارة ذات شفرات مسطّحة في مخططات تدفق منشأة الإثيلين عام 1965. في عام 1967 قادت براون تطوير محوّل أستيلين في الواجهة وأدخلت مخطط تدفقي لإزالة الإيثان في الواجهة لتطعيم الإيثان.

تابعت كلوغ تطوير المخطط التدفقي مع إدخال مخطط تدفقي لإزالة الميثان في الواجهة. حسّنت تعديلاتٌ أبعد من ذلك خلال السبعينيات الوثوقيّة التشغيلية وخفّضت تكاليف المنشآت وحسّنت الفعالية الطاقية وزادت من حجم المنشأة. وقد تُوجت هذه التطويرات في بناء أكبر منشأتي إثيلين وحيدتي السلسلة في حينها، إحداهما عند منشأة شل Shell في ديربارك، تكساس، والأخرى في مباني إكسون في بيتاون، تكساس، وكلّ منهما ما زالت قيد العمل اليوم.

في الثمانينيات، أدخلت براون تصميم تقانة الإثيلين المنخفض التكلفة Low Cost Ethylene Technology (LCET)، الذي استخدم كثيراً عمليات وحدة الضغط المنخفض ودمج السيروورة مثل التقطير المضخّ حرارياً. قادت تحسينات إضافية على تصميم براون LCET وعلى تقانة مزيل الميثان في الواجهة من كلوغ إلى تحسينات أساسية في فعالية طاقة قسم الاسترجاع خلال السبعينيات والثمانينيات.

ومع تراجع صدمات أسعار الطاقة في منتصف الثمانينيات، عاد الاهتمام ثانية إلى تخفيض رأس مال الاستثمار ومجمل تكاليف المشروع. استعملت كلوغ إمكانياتها في تنفيذ المشاريع لنقلّص أزمنة العمل المبرمجة. أنجزت مشاريع الإثيلين غرين فيلد green field بزمن وجيز لم يتجاوز 29 شهراً، ابتداءً من توقيع العقد إلى مرور الإثيلين في خط الأنابيب. كانت كلوغ رائدة في أبحاث التحلّل الحراري بزمن تماس قصير وذلك في منشآتها للبحث والتطوير، ممّا قاد إلى بناء أول فرن اختبار ميلّي ثانية في توكوياما، اليابان في عام 1973. بُنيت أوائل أفران الميلّي ثانية التجارية في تشانل فيو، تكساس عام 1982، وفي عام 1985 رُخصت أول منشأة إثيلين ميلّي ثانية بكاملها في تشايبا Chiba، اليابان. وأخيراً، صممت كلوغ وبنت ما يزيد على 100 فرن تطعيم ميلّي ثانية في أرجاء العالم.

في السبعينيات بدأت الشركة الكيماوية إكسون تطوير أفران التحطيم بزمّن التماس القصير. استعملت إكسون في تحسين تصميم فرنها على تطويرها المحلي، إضافة إلى خبرة تجارية واسعة. وقد تُوّج ذلك بالتزام إكسون عام 1987 بتصميم فرن LRT-II بزمّن تماس قصير. وأخيراً، في عام 1998، اتحدت تقانات، هذه الشركات الصناعية الرائدة الثلاث، في تقانة الإيثيلين SCORE من KBR.

## تقانة أفران التحطيم الانتقائي

### Selective Cracking Furnace Technology

تُقدّم تقانة التحلّل الحراري بالتحطيم الانتقائي (SC) من KBR: SCORE إلى صناعة الأوليفينات اختياراً واسعاً من تصاميم ميرهنه لملفات الأفران. وتتراوح هذه التصاميم من تصاميم ملف أفعواني (SC-4) إلى ملفات ثنائية المرور (SC-2) وتشكيلات أنابيب مستقيمة عالية الانتقائية مع زمّن إقامة قصير (SC-1). يمثّل تصميم الفرن SC-1 تقدماً على التقانات السابقة عبر تأمين انتقائية عالية تجاه الإيثيلين المتوافر للصناعة من أفران التحطيم بزمّن التماس الأقصر. يجمع تصميم SC-1 بين التشكيل الميكانيكي والسيرورة بحيث يسمح لتفاعلات التحطيم بأن تحدث خلال 0.1 s تقريباً. التشكيل الميكانيكي بسيط، يجعل الفرن متيناً جداً ووثوقياً وسهل التشغيل كما تؤمّن بنى التحكم مرونة تشغيل أكبر.

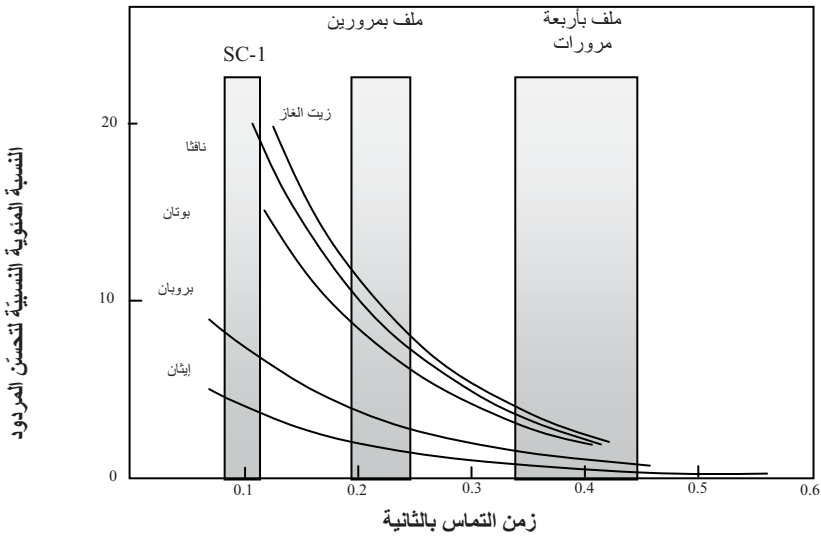
### أثر التحطيم ضمن زمن تماس قصير

### Impact of Short-Contact-Time Cracking

الفائدة الأساسية من فرن التحلّل الحراري بزمّن الإقامة القصير SC-1 من KBR هو انتقائيته العالية، أو مردوده تجاه الأوليفينات الخفيفة القيمة. إنّ تخفيض زمن الإقامة يزيد من مردود الإيثيلين على كامل مجال التغذية- من الإيثان إلى زيوت غاز الفراغ.

يحدّد زمن التماس القصير التفاعلات الأساسية التي تولّد أوليفينات خفيفة عالية القيمة، مما ينتج المزيد من الإثيلين في واحدة التغذية. يقلّ زمن التماس القصير من التحطيم الثانوي وتفاعلات البلمرة التي تخربّ الأوليفينات وتشكّل مكوّنات الوقود. والنتيجة هي مركّب عالي القيمة. ولأنّه تُعالج في قسم الاسترجاع القليل من النواتج الثانوية ذات القيمة المنخفضة، تحتاج المنشأة إلى استثمار أقلّ في رأس المال وإلى طاقة دخل أقلّ لكلّ واحدة من الإثيلين المنتج.

الأثر النسبي لزمن تماس التحلّل الحراري على مردود الإثيلين من أجل تنوّع في التغذية موضّح في الشكل 1.3.6. من أجل الإيثان، فإنّ التحطيم بزمن التماس القصير سيولّد أكثر من 4% من الإثيلين في واحدة التغذية عمّا يمكن أن يولّده نموذجياً ملف أفعواني رباعي المرور المستعمل غالباً في هذا المجال. وعند تحطيم تغذية سائلة من مجال زيت الغاز والنافثا، فإنّ هذه الميزة تزيد إلى أكثر من 12% من الإثيلين بالنسبة إلى التصاميم النموذجية المستعملة.



الشكل 1.3.6: تأثير زمن التماس في مردود الإثيلين.

يُظهر الجدول 1.3.6 المردوديات النموذجية SC-1 بمرور أحادي في حالات تغذية مختلفة.

الجدول 1.3.6: مردوديات نموذجية SC-1 (قساوة عالية؛ % وزناً)

زيت غاز جوي	نافثا خفيفة	بروبان	إيثان	
0.7	1.2	1.9	4.7	H <sub>2</sub>
10.2	17.1	22.6	5.3	CH <sub>4</sub>
0.6	1.0	0.9	0.9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
27.2	33.6	38.9	57.3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
2.6	2.3	2.6	25.0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
0.8	1.2	1.3	0.1	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
13.9	15.1	13.2	1.1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
0.5	0.3	8.0	0.2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
5.8	5.4	2.8	2.5	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
4.1	3.9	1.1	0.2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
0.1	0.3	-0-	0.1	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
16.6	15.4	6.34	2.44	RPG
16.8	2.1	0.3	0.1	FO
0.1	0.1	0.06	0.06	CO+CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S
100.0	100.0	100.0	100.0	المجموع

### اقتصاديات التحطيم بزمن تماس قصير

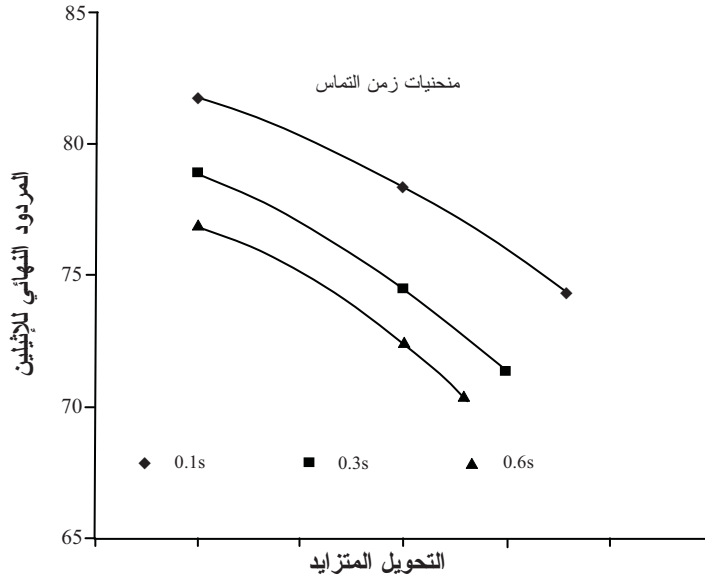
#### Economics of Short-Contact-Time Cracking

فوائد التحطيم بزمن إقامة قصير: تغذية الإيثان. إنَّ تغير مردود الإيثيلين مع تغير زمن الإقامة في حالة تغذية الإيثان موضَّح في الشكل 2.3.6. في هذا الرسم، مردود الإيثيلين النهائي (الإنتاج النهائي من الإيثيلين من تغذية الإيثان، بما فيها إعادة التدوير لتحطيم الإيثان غير المتكسر في مخرجات الفرن)، مرسوم عند ثلاثة أزمنة تماس مختلفة وذلك من خلال طيف عريض من تحولات الإيثان أحادي المرور. يزداد مردود الإيثيلين النهائي مع تناقص زمن الإقامة في ملفِّ الفرن.

إنَّ ترجمة هذا الاختلاف في الانتقائية إلى مقارنة في موازين مواد المنشأة الإجمالي المؤسسة على معدل تغذية من الإيثان ثابت، وعند نسبة تحوّل للإيثان 75%، تعطي النتائج الموضحة في الجدول 2.3.6. يُشتقَّ هامش الربح (قيمة



المنتجات مطروح منها قيمة التغذية) الموضَّح في الجدول 2.3.6 من القيم التاريخية لتغذية الإيثان ونتاج الإيثان والوقود. في حالة منشأة بطاقة إنتاجية من الإيثان 1 مليون طنناً في العام على أساس تحطيم الإيثان، فإنَّ الزيادة في هامش الربح من منشأة ذات ملف SC-1 بالنسبة إلى ملف رباعي المرور هو تقريباً 15 مليون إلى 20 مليون دولار بالعام.

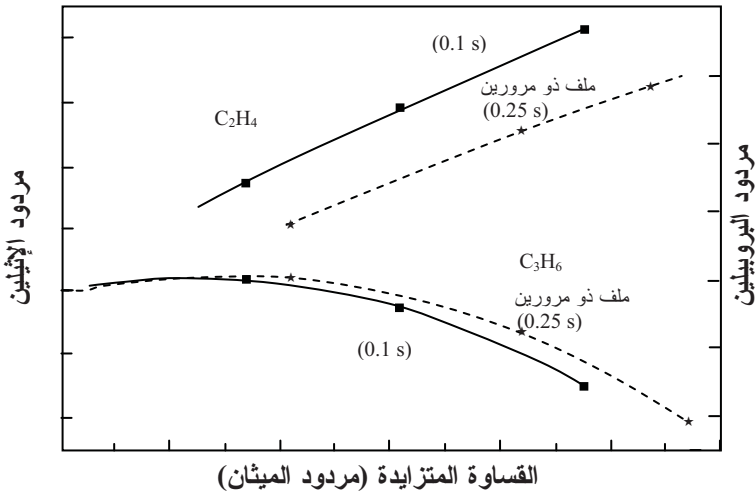


الشكل 2.3.6: تأثير زمن الإقامة على مردود تحطيم الإيثان.

الجدول 2.3.6: ميزان المواد الإجمالي: تحطيم الإيثان عند تحوّل 75%

ملف رباعي المرور	SC-1	
1355	1355	تغذية (KTA)
		النواتج (KTA)
1000	1050	إيثان
130	127	C <sub>3</sub> والتقيلات
225	178	غاز الوقود/زيت الوقود
268	284	هامش الربح، \$MM/yr
	16+	الفرق، \$MM/yr

فوائد التحطيم بزمان إقامة قصير: تغذية الناфта. كما هو موضَّح في الشكل 1.3.6، فإنّ الزيادة في المردود في حالة زمن تماس منخفض تكون أكبر كلما كانت التغذية أقل. يظهر الشكل 3.3.6 مقارنة في مردوديات الإيثيلين والبروبيلين من SC-1 وفرن ملف ثنائي المرور، وذلك في حالة طيف كامل نموذجي من الناфта كتابع للقساوة Severity (مردود الميثان). ليس لزمن الإقامة عند التحطيم أثرٌ كبير في مردود البروبيلين، وكل تصاميم الأفران قادرة على إنتاج كميات متقاربة من البروبيلين من كل واحدة تغذية. إلا أنّ الملف بزمن تماس قصير هو أكثر انتقاء تجاه الإيثيلين، والكمية الكلية من الأوليفينات الخفيفة القيمة (إيثيلين وبروبيلين) تكون أعلى في فرن SC-1. ولما كان مردود الإيثيلين أعلى، فإنّ النسبة بروبيلين إلى إيثيلين (P:E) تسعى إلى أن تصبح أدنى في الملف SC-1. يعلّل بعضهم ذلك خطأ على أنه عدم قدرة أفران زمن التماس القصير على إنتاج البروبيلين، في حين أنها في الواقع تنتج فعلياً مزيداً من الإيثيلين عند المردود ذاته من البروبيلين، ممّا يؤدي إلى تخفيض النسبة P:E.



الشكل 3.3.6: تأثير زمن الإقامة في مردود الإيثيلين والبروبيلين (تغذية ناфта).

يُظهر الجدول 3.3.6 مقارنة بموازين المواد الإجمالية في منشأتين إحداهما لفرن زمن التماس القصير والأخرى لفرن الملف ثنائي المرور، وكليهما لتحطيم ناфта خفيفة، منخفضة القساوة (P:E=0.6) وعالية القساوة (P:E=0.45). يُعدّ ملفّ

SC-1 أكثر انتقائية تجاه الأوليفينات من ملف المرور الثنائي، وذلك عبر كامل طيف قساوة التشغيل. باستعمال القيم التاريخية لتغذية النافثا والنواتج الثانوية المختلفة، فإنه يمكن تقدير هامش ربح المنشآت. كما هو موضَّح، فإن منشأة 1 مليون طن بالعام ذات أفران بزمن تماس صغير، تعمل بهامش ربح تقريبي بين 15 إلى 25 مليون طن بالعام أكثر من منشأة ذات ملفات ثنائية المرور.

### الجدول 3.3.6: موازين المواد الإجمالية، تحطيم نافثا

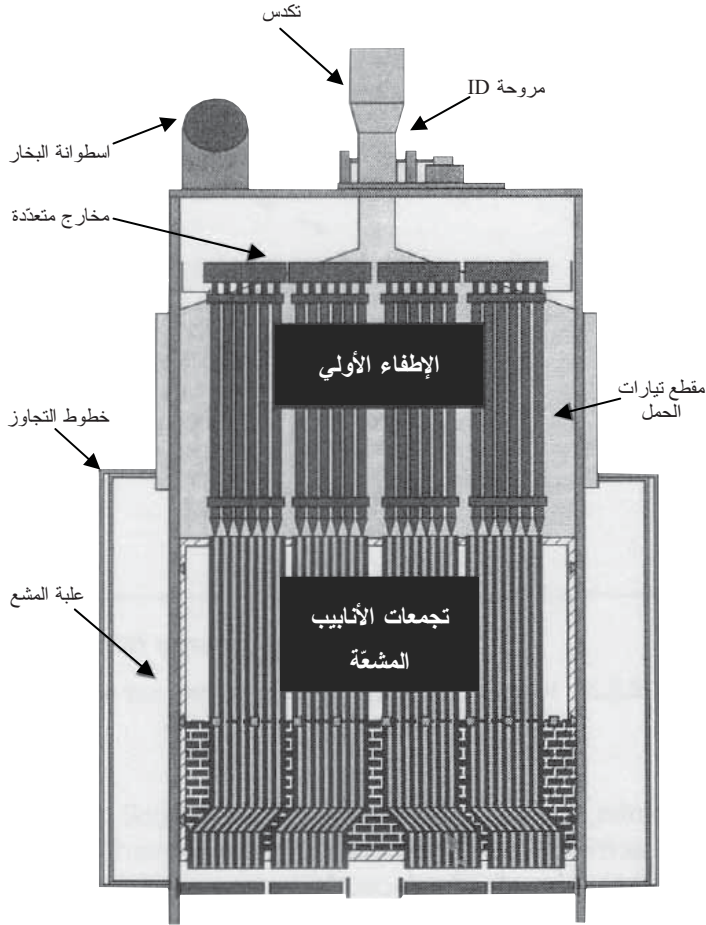
منخفض القساوة (P:E=0.45)		منخفض القساوة (P:E=0.60)		الزبون
ملفّ ثنائي المرور	SC-1	ملفّ ثنائي المرور	SC-1	
2806	2806	3012	3012	نافثا (KTA)
				نواتج (KTA)
1000	1045	1000	1035	إثيلين
426	453	549	575	بروبيلين
264	277	382	410	C <sub>4</sub> ممزوجة
(134)	(158)	(158)	(180)	(بوتاديين)
492	431	569	503	غازولين
(294)	(243)	(234)	(211)	(BTX)
624	600	603	580	غاز الوقود/زيت
435	455	480	499	هامش الربح، \$MM/yr
	+20		+19	الفرق، \$MM/yr

### Features of the SC-1 furnace

### مميزات فرن SC-1

يقدم الشكل 4.3.6 مسقطاً مبسطاً للفرن SC-1. يضمّ مخطط نمونجي للفرن SC-1 صفيين متوازيين من الأنابيب المشعة داخل حجرة الاحتراق. التصميم أكثر ترصاً من تصميم فرن بخليتين توعم ويشغل حجماً أقل. في الواقع، من الممكن أن نضع سبعة أفران SC-1 في الحيز نفسه الذي تشغله ستة أفران توعمية الخلية ولها ذات الطاقة الإنتاجية.

تقوم الأنابيب المشعة بمرور وحيد صاعد ضمن الصندوق المشع. ليس للأنابيب المشعة انحناءات عودة، مما يلغي مشكلة الإجهاد الميكانيكي الرئيسية. يسمح هذا التصميم الميكانيكي البسيط للغاية والتمتين لكل أنبوب أن يعمل عند درجة الحرارة ذاتها مع أنه ينحني على نحو مستقل. يسمح هذا المرور الوحيد، عبر تشكيل التدفق الصاعد، بوصول سهل إلى المداخل المتعددة بغية الصيانة. مع هذا التصميم، لا توجد لحامات متوضعة ضمن المنطقة المشتعل من الفرن. يجري قرن مبادلات الإطفاء الرئيسية بشكل وثيق مع منافذ الأنبوب المشع، مما يؤدي إلى مدة إقامة كظومة وقصيرة وغير مشتعلة. وهذا يساهم بالانتقائية العالية للأوليفينات الخفيفة.



الشكل 4.3.6: مسقط مبسط للفرن SC-1.

تكون الحرّاقات مشعّلة أرضياً 100%، ممّا يؤدي إلى تنضيد بسيط لأنابيب الوقود ووصول سهل لصيانة الحرّاق. إضافة إلى ذلك، يمكن استعمال حرّاق ذي ملكية له إصدار منخفض من  $NO_x$  وذلك عندما يلزم ضبط إصدارات  $NO_x$  من الأفران.

تستعمل تقانة فرن SC-1 نظام إطفاء مفاجئ ثنائي الأنبوب، يولّد بخاراً عالي الضغط من دون أن يُسدّ أثناء تحطيم تغذيات من مجال النافثا الخفيفة و LPG والإيثان. وهذا ما يُجنّب الصيانة المصاحبة للنفث المائي للقوقعة وأنبوب مبادلات خطوط الانتقال TLX كما يُلغي الحاجة إلى التخلّص من مياه الصرف الحاوية على كوك ناعم. مع التغذية الأثقل مثل زيوت الغاز، فإنّ الفحم سوف يترسّب داخل مبادل الإطفاء المفاجئ، ولكنه يُزال مع الكوك الآتي من الملفّ المشع أثناء حلقة نزع الكوك. ولذلك، حتى مع تغذيات زيت الغاز الثقيلة، من الممكن استرجاع الحرارة لتوليد بخار عالي الضغط.

يستعمل الفرن SC-1 أنبوباً صغير القطر بمرور وحيد، للوصول إلى زمن تفاعل في مجال 0.1s. ولأنّ قطر الأنبوب صغير، فإنّ أفران SC-1 مصمّمة عموماً للعمل طيلة فترة تتراوح بين 30 إلى 35 يوماً وذلك وفقاً لطبيعة التغذية وقساوة التحطيم. مع ذلك، فإنّ عملية نزع الكوك هي أيضاً قصيرة نسبياً في المجال 18 إلى 24 ساعة. وهذا يؤمّن فعالية على-التيار on-stream عالية تتراوح بين 96% و98% وهي بهذا مقاربة لمثيلاتها في أفران ذات أنابيب مشعة بأقطار أكبر. يجري تنظيف مبادلات الإطفاء المفاجئ الأساسية عندما يُنزع الكوك عن الأنابيب المشعّة بفضل هندسة النظام، وهي تستمر بتوليد بخار عالي الضغط أثناء عملية نزع الكوك.

وباستعمال تقانة تحكّم مملوكة، يكون لأفران SCORE القدرة على أن تكسّر بأن واحد تغذيات مختلفة في أماكن مختلفة من الفرن ذاته، وكلّ منها وفق قساوته الأمثلية. وهذا يسمح لفرن عالي الطاقة الإنتاجية (مع ميزة اقتصادية هي اقتصاد مضاعفة الإنتاج) أن يكون ذا مرونة استثنائية. فعلى سبيل المثال، يمكن لفرن SCORE وحيد أن يكسّر تيار إعادة تدوير إيثان/بروبان بنسب تحوّل عليا (ليحدّ من

تدفقات إعادة التدوير)، بينما يكسّر ميزان الفرن نافثا بقساوة منخفضة ليكون مردود البروبيلين في حده الأعلى. وهذه المرونة التي بُرهنّت بشكل روتيني في المنشآت العاملة، هي نتيجة كلّ من الميزات الميكانيكية ونظام التحكم الفريد المستعمل.

يمكن أيضاً استعمال نظام تحكّم SCORE بصفته تقانة خاصة لنزع الكوك على الخط، ممّا يؤدي إلى تخفيض زمن الفرن خارج الخط offline المرتبط نموذجياً بنزع الكوك بخار/هواء التقليدي. تسمح هذه التقانة بمرور دفق في الفرن مرة أو أكثر لنزع الكوك، بينما تبقى مرورات الدفق المتبقية تنتج تحطيماً لتغذية الهيدروكربونات. وهذه التقانة الموثوقة، التي بُرهنّت في الكثير من المنشآت تمّد بشكل ملحوظ حلقات عمل الفرن بين عمليتي نزع الكوك بخار-هواء خارج الخط. ولهذا ليس مطلوباً وجود فرن احتياطي كامل للحفاظ على إنتاج دائم للمنشأة أثناء نزع الكوك على الخط.

إنّ المعرفة المجتمعة من KBR وإكسون موبيل التي أنتجت تقانة SCORE، قد ولّدت القدرة على بناء أفران عالية الطاقة الإنتاجية في المجال 200,000 إلى 250,000 طناً في العام من الإثيلين في حجرة احتراق وحيدة. وقد تحقّق هذا بدمج ميزات مثبتة تجارياً من كلتا التقانتين. إنّ نظام الإطفاء المفاجئ الرئيسي والملف المشعّ ذا المرور الوحيد هو كمفهوم ذو وحدات متكاملة وهو سيرورة سهلة نسبياً لرفع الطاقة الإنتاجية. إنّ فرن زمن التماس القصير الأضخم والذي هو قيد العمل موجود في منشأة بي تاون BOP-X من إكسون موبيل، تكساس وله طاقة إنتاجية تفوق 200,000 طن في العام من الإثيلين في حجرة احتراق وحيدة. وهناك عدد من الأفران ذات الطاقات الإنتاجية الفردية التي تتجاوز 200,000 طن في العام من الإثيلين هي في مراحل مختلفة من التصميم والبناء.

## تصميم قسم الاسترجاع الأمثلي

### Optimum recovery-section design

إنّ استعمال الأفران العالية الانتقائية يقلّل جوهرياً تكلفة رأس المال واستهلاك الطاقة بفضل حركة المرور المخفضة في قسم الاسترجاع في المنشأة. تضمّ تقانة

SCORE أيضاً تقانة قسم استرجاع أمثلي (ORE) optimum recovery section وذلك للائحة التغذية المحددة للمنشأة. تقدّم KBR ثلاثة مخططات تدفق لقسم الاسترجاع، وكلّ منها مُبرهن في عمليات تجارية. مخطط تدفق مزيل الإيثان في الواجهة هو عرض KBR الرئيسي لتغذيات الإيثان والإيثان-بروبان (E/P). ومزيل البروبان في الواجهة هو عرض KBR الرئيسي لتغذية البروبان والثقلات، وهو أيضاً طيّع لتغذيات الإيثان. ويمكن استعمال تصميم مزيل الميثان في الواجهة لتغذيات زيت الغاز والنافثا والبروبان، وكذلك لتغذيات الإيثان حيث المرونة تجاه التغذية الأثقل هي من متطلبات التصميم.

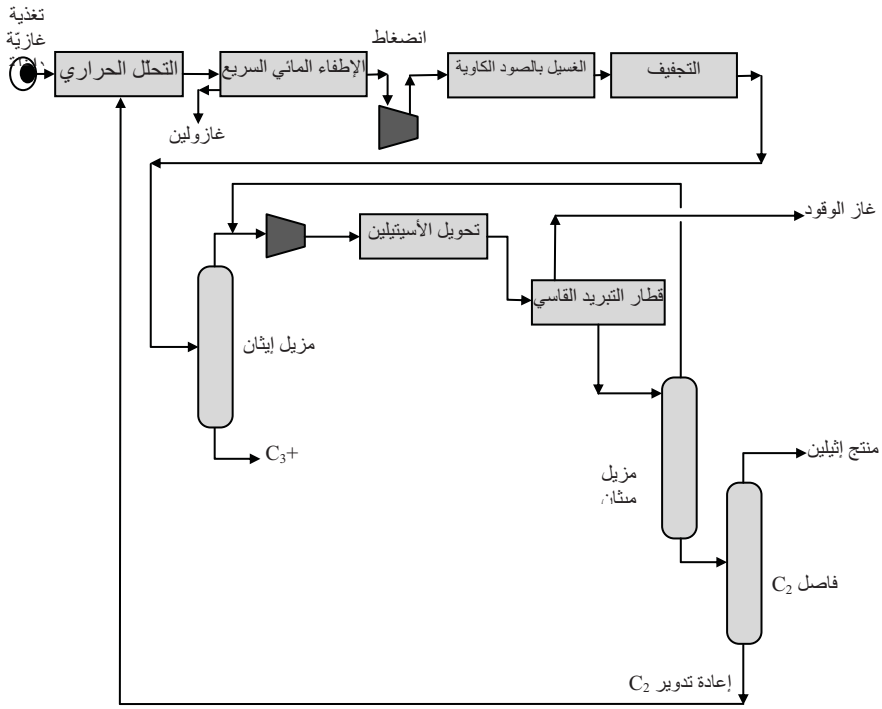
كلّ من تصاميم قسم الاسترجاع هذا، قد جرت أمثلتها عبر استعمال PINCH وتحليل العمل الضائع وبتفعيل مفاهيم الفصل المُسبق والتقطير الموزّع وذلك لتخفيض استهلاك الطاقة وتكاليف رأس المال. من خلال أمثلة السيرورة، أوّلت KBR اهتماماً بالمحافظة على مرونة نظام الاسترجاع وفعاليتها.

تؤمّن كلّ من مخططات التدفق لمزيل الإيثان في الواجهة ومزيل البروبان في الواجهة اقتصاديات مضاعفة الإنتاج على نحو ممتاز، وكذلك تكلفة منخفضة في حالة المشاريع ذات الطاقة الإنتاجية الكبيرة، ولكلا التصميمين فعالية عالية ومرونة في التغذية. كما تؤمّن تصاميم الأبراج المنخفضة الضغط في مخططات التدفق، تخفيضاً ملموساً في أوزان الأبراج ولا تفرض مشاكل في التصنيع والنقل والبناء المصاحبة لأبراج الضغط العالي التي توجد في تصاميم أخرى. جرت أمثلة حمولات الضاغط باستعمال تقانات التقطير منخفض الضغط. جرى إزاحة الحمولات من ضاغط تبريد البروبيلين إلى ضاغط تبريد الإثيلين الصغير وإلى قسم الضغط العالي من ضاغط غاز السيرورة. لذلك تستطيع كسارات هائلة استعمال آلات متماثلة في الحجم. إضافة إلى ذلك، تستعمل كثيراً مخططات التدفق أنظمة مضخات الحرارة، مستغنية عن مضخات وأسطوانات وبنى مرافقة عادة لأنظمة التقطير التقليدي. إنّ نتيجة تخفيض كل من ضغط التشغيل في قسم الاسترجاع ومخزون الهيدروكربونات هو مباشرة منشأة أكثر أماناً.

## مميزات مزيل الإيثان في الواجهة

### Features of the front-end deethanizer

يُظهر الشكل 5.3.6 مخطط تدفق كتلي لمزير الإيثان في الواجهة. يُستعمل هذا التصميم عندما تكون التغذية الأساسية هي الإيثان أو إيثان-بروبان (E/P). مزير الإيثان في الواجهة مرّن، ويستطيع أن يُعالج قائمة التغذية التي تضم نسبة مئوية كبيرة من البروبان.



الشكل 5.3.6: مخطط تدفق كتلي لمزير الإيثان في الواجهة.

قسم الإطفاء. في حالة التغذية الخفيفة وزيت الوقود والغازولين يكون الإنتاج منخفضاً، ولا يلزم مجزئ. يمكن لمخرجات الفرن أن تُقاد مباشرة إلى برج إطفاء مفاجئ من الماء. يُستعمل بعض من الحرارة المرسلّة إلى المياه الجارية على أنها حرارة السيورورة، ويُرسَل الباقي إلى الماء البارد أو إلى الجوّ عبر المبرّدات الهوائية.



مزيل الإيثان وضغط غاز السيرورة. يرفع ضاغط غاز السيرورة ضغط الغاز المكسر قيد التحضير، وذلك لفصله إلى نواتج مختلفة. يلزم نموذجياً فقط أربع مراحل من الانضغاط، وذلك بسبب الضغوط المنخفضة الإجمالية المستعملة في تصميم قسم الاسترجاع SCORE. يؤمن مزيل الإيثان في الواجهة ذو الضغط المنخفض فصلاً فعالاً وهو جوهرياً منخفض التلوث. يُستعمل ضاغط الغاز المكسر على أنه مضخة حرارة لسيرورة الفصل ولتأمين التبريد. وكنتيجة لذلك، ليس مطلوباً تبريد الإيثيلين منخفض درجة الحرارة، وكذلك تبريد الميثان، موفراً بذلك تكاليف كبيرة.

**هدرجة الأستيلين في الواجهة.** يُستعمل الهيدروجين الموجود أصلاً في تيار غاز السيرورة لهدرجة الأستيلين إلى الإيثيلين. محوّل الأستيلين متوضّع في نظام ضاغط غاز السيرورة لجعل التدفق مستقرّاً عبر المفاعل تحت كلّ شروط التشغيل. يُبسّط نظام التحويل في الواجهة المنشأة ويُخفّض التكاليف لعدم الحاجة إلى نظام تنقية الهيدروجين.

يُعدّل وجود أول أكسيد الكربون في تغذية المفاعل حركية المفاعل، ويُحسّن من انتقائية تفاعل الهدرجة تجاه الإيثيلين أكثر من الإيثان. تعمل حركية التفاعل المعتدلة والوجود الطبيعي لمنهيات السلسلة على جعل تشكّل زيت أخضر في حدّه الأدنى، وكذلك على خفض تلوث المحفّز. حلقة التشغيل للمحوّلات في الواجهة هي خمس سنوات أو أكثر. وكنتيجة لذلك، لا حاجة إلى مفاعل احتياطي، وإلى أنظمة إعادة التوليد "ضمن الموقع"، مما يؤمن توفيرات كبيرة في تكلفة رأس المال.

**منظومة مزيل الميثان.** نظام تغذية مزيل الميثان هو نظام فعّال متكامل حرارياً يستعمل أحدث تجهيزات نقل الطاقة لجعل الحاجة إلى تبريد فائق البرودة في حدها الأدنى. لا توجد حاجة إلى مضخات ارتداد فائقة التبريد. يجري استرجاع الغاز الذليل Tail gas المؤلف من الهيدروجين والميثان لاستعماله كوقود. يمكن تضمين تعديلات في التصميم لتأمين ناتج من الهيدروجين.

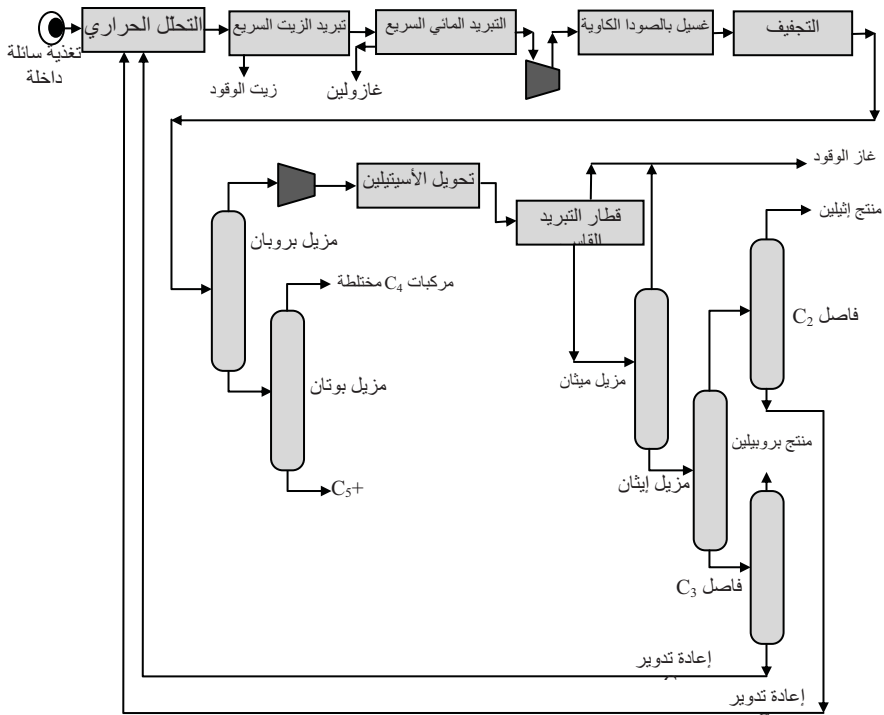
**منظومة تنقية الإيثيلين.** إنّ فاصل  $C_2$  هو وحدة مضخة حرارية مدمجة مع نظام تبريد الإيثيلين. وهذا يلغي أسطوانة الارتداد ومضخات الارتداد، ويخفّض على نحو

ملموس حمولات ضاغط تبريد الإثيلين. يعمل فاصل  $C_2$  عند ضغوط أخفض بكثير من تلك الموافقة لفواصل تقليدية، ولهذا فهو يتطلب أطباقاً أقلّ وقوعدة برج أرقّ بكثير. وهناك فائدة كبيرة للمنشآت العالية الطاقة الإنتاجية لأنها تسهّل التصنيع والنقل والتشبيد.

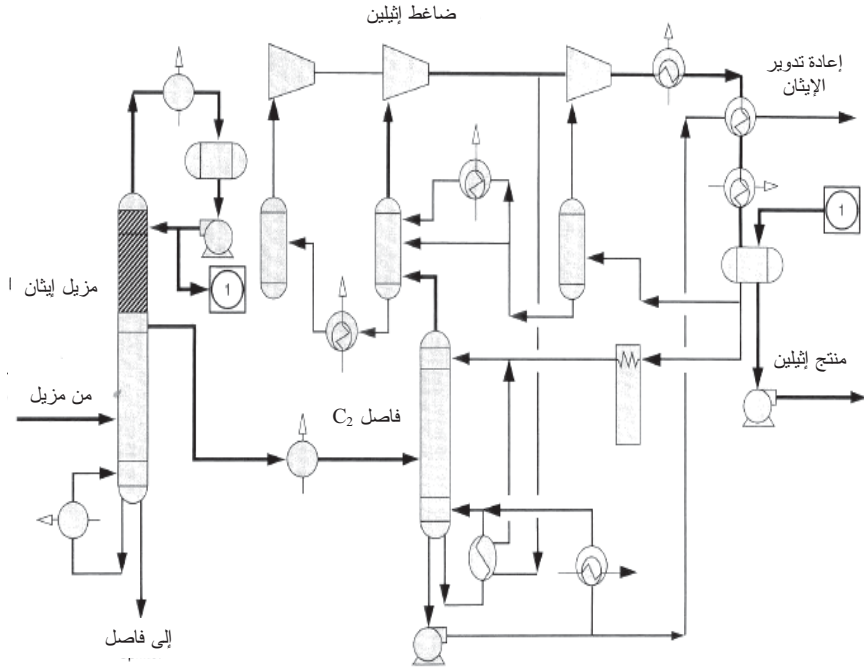
### مميزات مزيل البروبان في الواجهة

#### Features of the front-end depropanizer

يُظهر الشكل 6.3.6 مخطط تدفق كتلي لمزيل البروبان في الواجهة. يُستعمل هذا التصميم عندما يكون البروبان أو المواد الأثقل هو تغذية التحطيم الأساسية. يمكن تأمين مرونة في تصميم مزيل البروبان في الواجهة لقبول تغذيات متنوعة بما فيها تلك الحاوية نسبة مئوية عالية من الإيثان.



الشكل 6.3.6: مخطط تدفق كتلي لمزيل البروبان في الواجهة.



الشكل 7.3.6: نظام استرجاع  $C_2$  المتقدم.

**التجزئة والإطفاء.** يصبح إنتاج الغازولين وزيت الوقود كبيراً عندما تحتوي لائحة تغذية منشأة الأوليفينات على النافثا وزيتوت الغاز. في هذه الأوضاع، يُستعمل مجزئ تحلل حراري لاسترجاع زيت الوقود ومنتجات الغازولين الثقيلة.

تُقاد مخرجات الأفران المجموعة إلى أسفل المجزئ. يُستعمل زيت إطفاء جارٍ لتبريد مخرجات الفرن وتكثيف زيت الوقود. المحافظة على لزوجة زيت الإطفاء الجاري أمر أساسي لأداء نظام المجزئ. يؤمن تصميم المجزئ المملوك من KBR وسيلة لإزالة قطران النفكك الحراري من زيت الإطفاء الجاري. ولأنّ زيت الإطفاء الجاري لا يحتوي عندئذ على أي قطران، تمكن المحافظة على لزوجات منخفضة عند درجات حرارة تشغيل عالية، محسنة بذلك فعالية استرجاع الحرارة. تُستعمل الحرارة الفائضة، التي جرت استعادتها من قبل الزيت الجاري، على أنها منبع حراري منخفض المستوى ضمن منشأة الأوليفينات لتوليد بخار تمديد ولتسخين مسبق لتغذيات الفرن. يُرتد المجزئ بالغازولين الثقيل المكثف في

برج الإطفاء بالماء للمحافظة على مواصفات ناتج الغازولين. تُقاد أبخرة سقفيات المجزئ إلى برج الإطفاء بالماء.

سيرورة مزيل البروبان في الواجهة وضغط الغاز. تماماً كما في تصميم مزيل الإيثان في الواجهة، يلزم عادة فقط أربع مراحل من الانضغاط. درجة حرارة التفريغ في كل من هذه المراحل منخفضة، وانسداد الضاغظ في حدّه الأدنى.

يؤمّن نظام مزيل البروبان فصلاً فعالاً وتراكماً منخفضاً للنفايات. يستعمل هذا النظام أيضاً ضاغظ غاز السيرورة على أنه مضخة حرارة لسيرورة الفصل.

هدرجة الأستيلين في الواجهة. تماماً كما في تصميم مزيل الإيثان في الواجهة، يحافظ هذا التشكيل على تدفق عبر المفاعل تحت تغييرات كبيرة في شروط التشغيل لأنه مضمّن في نظام ضغط غاز السيرورة. يهدرج أيضاً محوّل الأستيلين جزءاً كبيراً من ميثيل الأستيلين والبروباديين (MAPD) المحتوى في الغاز المكسّر، إلى بروبيلين. وحسب متطلبات المنتج ولائحة التغذية، يمكن للهدرجة الجزئية لـ MAPD أن تلغي الحاجة إلى محوّل MAPD لاحق.

نظام مزيل الميثان. يُبرّد نظام تغذية مزيل الميثان، ويكثّف الغاز المحطّم على مراحل. يجري انتزاع تيار من الهيدروجين الخام، بنقاوة من 85 إلى 96 بالمئة عموماً، من نظام التغذية على أنه ناتج.

تنقية الإيثيلين. يظهر في الشكل 7.3.6 تطوير على منظومة استرجاع مزيل البروبان في الواجهة الخاص بـ SCORE وهو نظام استرجاع  $C_2$  متطور، وله براءة اختراع تملكها KBR. في هذا التصميم، يستطيع مزيل الإيثان أن ينتج حتى 40% من ناتج الإيثيلين من النوع البوليميري. يجري تخفيض الدفق إلى الفاصل  $C_2$  اللاحق بكمية موافقة، ممّا يؤدي إلى توفير في الطاقة ورأس المال. تسهّل منظومة استرجاع  $C_2$  المتطورة تصميم منشآت تحطيم السائل ذات الطاقة الإنتاجية الكبيرة جداً، لأنّ الفاصل  $C_2$  أصغر وأخفّ من التصميم التقليدي، ممّا يسهّل التصنيع والنقل والتشبيد.

تتحرى KBR باستمرار استعمال تصاميم نظم استرجاع بديلة وتقانات فصل جديدة لتثبت تنافسية تقانتنا، خصوصاً ما يتعلّق بتصميم وبناء وتشغيل منشآت كبيرة جداً. ومن خلال هذه التحريات، هدف KBR هو إيجاد طرق لتخفيض تكلفة رأس المال واستهلاك الطاقة مع الاهتمام الكبير بالأمان والوثوقية ومتطلبات البيئة.

الجزء السابع

الميثانول

**Methanol**



## الفصل 1.7

# تقانة ميغاميثانول من لورغي LURGI

## LURGI Megamethanol<sup>®</sup> Technology

ألكساندر فراي

شركة لورغي المحدودة لكيمياء زيت الغاز  
فرانكفورت أم ماين، ألمانيا

### History

### التاريخ

إنّ اصطناع الميثانول-وهو مادة كيميائية خام أساسية- هو إحدى تقانات السيوررات الأساسية التي عُرِفَت بها شركة لورغي على نطاق العالم، تحت اسم سيوررة الميثانول المنخفضة الضغط لشركة لورغي Lurgi Low-Pressure Methanol Process. أساساً تتكوّن سيوررة الميثانول من توليد غاز الاصطناع، واصطناع الميثانول، وتقطير الميثانول. يمكن توليد الغاز انطلاقاً من مواد أولية متنوّعة (مثل الغاز الطبيعي، النافثا، البقايا الثقيلة، والفحم الحجري).

لقد دخل إنتاج الميثانول نطاق الإنتاج الصناعي عام 1923 عندما أنشأت شركة BASF Ludwigshafen معمل اصطناع ميثانول على أساس مُحفّز كروم/توتياء. ولأنّ هذا النوع من المحفّز لم يكن شديد الفعالية، كان من الواجب تطبيق ضغوط تشغيل تتراوح بين 300 و 400bar، ودرجات حرارة تتراوح بين 350 و 400°C. واعتماداً على هذا النوع من المحفّز ذي الضغط المرتفع، بنت شركة لورغي ستة مصانع في بلدان مختلفة، تستعمل غاز اصطناع مولّد من الغاز



الطبيعي، أو إعادة التشكيل البخاري للنافثا الخفيفة، أو بالأكسدة الجزئية لبقايا الزيت الثقيلة، ولقد وصلت الطاقة الإنتاجية المُجملة إلى 181,000 طن متري سنوياً (MTA).

وبهدف تحسين اقتصاديات السيرورة، بدأت في الستينيات من القرن الماضي شركة لورغي في تطوير سيرورة تسمح بمعالجة الميثانول تحت ضغوط ودرجات حرارة منخفضة. تركّز عمل التطوير في مركز البحث والتطوير لدى شركة لورغي في البحث عن مُحفّز مُناسب. ولقد جرت أول اختبارات الميثانول المنخفض الضغط LP عام 1969. ولأنّ شركة لورغي بحدّ ذاتها ليست شركة مصنّعة للمحفّزات، فقد بدأت بالتعاون مع شركة كيمياء الجنوب Süd-Chemie AG بتصنيع المُحفّز عام 1970. وفي العام نفسه، بنت شركة لورغي وحدة إراءة نصف تجاريّة بمُفاعل ميثانول ذي 100 أنبوب.

اعتمد تصميم مُفاعل الميثانول وتقناته على قاعدة مُفاعل مُبرّد بالماء، أثبت وجوده في الخدمة في مُنشأة الاصطناع فيشر- تروبش Fisher-Tropsch التابعة لشركة لورغي. وفي مصنع الإراءة هذا أُجريت أعمال بحث وتجريب واسعة شملت تقريباً جميع أنواع غازات الاصطناع، بقطع النظر عن منشئها، أي سواء كانت محضرة بإعادة التشكيل البخاري للغاز الطبيعي، أو النافثا، أو محضرة من الأكسدة الجزئية لبقايا الزيوت الثقيلة. ولقد جرى أيضاً، في وحدة الإراءة، تحريّ أثر المكونات الضارة على مُحفّز الميثانول في العمق. لقد أُنعت النتائج التشغيلية لوحدة الإراءة زبائن شركة لورغي إلى حدّ جعلت ثلاثة منهم يُوقّعون عقوداً لإنشاء مصانع لسيرورة الميثانول المنخفضة الضغط من شركة لورغي في العام نفسه، بطاقة إنتاجية إجمالية تتجاوز 300,000 MTA. ولما كانت هذه المصانع تعتمد على موادّ أولية مختلفة- بقاء ثقيلة من مصافي النفط، والغاز الطبيعي، ومجال تغذية يتراوح بين الغاز الطبيعي والنافثا- فقد كان باستطاعة شركة لورغي أن تثبت أنّ سيرورة الميثانول المنخفضة الضغط قادرة على التعامل مع جميع هذه الأنواع من المواد الأولية المختلفة. وبفضل المعرفة والخبرة التي اكتسبتها الشركة من وحدة الإراءة، فقد استطاعت أن تضع المعامل الثلاثة في الخدمة بدون مشاكل مع بداية عام 1973.

وفي الوقت نفسه فقد جرى تطوير مُحفِّز الميثانول تطويراً جوهرياً، فيما يتعلّق بالانتقائيّة، ومعدّلات التحويل، وطول البقاء عبر جهود بحثيّة مشتركة لشركتي لورغي و Süd-Chemie AG. تمتلك شركة لورغي اليوم محفّزات عالية النشاط والفعاليّة، لتوافق شروطاً متنوّعة للسيرورة، لتمكن إلى حدّ كبير تكوّن النواتج الجانبيّة. وكذلك جرى تحسين اقتصاديات السيرورة تحسّيناً مستمراً فيما يتعلّق بالمعدّات، ومتطلّبات المواد الأوليّة، والطاقة الإنتاجيّة. لقد بنّت شركة لورغي 41 مصنعاً لسيرورة الميثانول المنخفض الضغط، باستطاعة كليّة تصل إلى 20.1 MTA يُمثّل هذا حوالى ثلث الطاقة الإنتاجيّة العالميّة.

تتوفّر مخزونات واسعة من الغاز الطبيعي، والغازات المرتبطة بالنفط في مناطق نائية وبكلفة منخفضة ومستقرّة. لذلك فاستراتيجيّة العقود القادمة تعتمد على الجمع بين المواد الأوليّة المنخفضة التكلفة وتقانة الاصطناع بخط الإنتاج الواحد، وذلك لتحقيق انخفاض ملحوظ في كلفة الإنتاج.

لقد طورت شركة لورغي تقانته التي تحمل اسم تقانة ميغاميثانول MegaMenthol® على أساس تقانات غاز الاصطناع المتوفرة في التسعينيات من القرن العشرين، أي إعادة التشكيل البخاري التقليديّة، وتقانات إعادة التشكيل مجتمعة مع مفاهيم اصطناع جديدة. تُعتبر سيرورة الميغاميثانول تقانة متقدّمة لتحويل الغاز الطبيعي إلى ميثانول بتكلفة منخفضة وبكميات كبيرة. إنّها تسمح ببناء منشآت بخط إنتاج واحد عالية الكفاءة، وتُفوق إنتاجيّة ضعفي إنتاجيّة الوحدات القائمة في يومنا هذا. يمهدّ هذا الطريق لإقامة صناعات جديدة تستعمل الميثانول بصفته مادّة أوليّة مُنافسة.

## Megamethanol technology

## تقانة الميغاميثانول

لقد جرى تطوير تقانة الميغاميثانول من شركة لورغي، لإنشاء مصانع ميثانول عالميّة النطاق بطاقات إنتاجيّة تفوق 1 MMTA. لتحقيق هذه الإنتاجيّة بخط إنتاج واحد، تبرز الحاجة إلى تصميم سيرورة خاصّة، تجمع بين تقانات

متقدّمة ومُثبتة وموثوقة، ذات كفاءة طاقيةً أمثليةً التكلفة، ومنخفضة الأثر البيئي، وأخيراً ذات كلفة استثمارية منخفضة.

إنّ الميزات الأساسية للسيرورة التي تتيح تحقيق هذه الأهداف هي:

- إعادة تشكيل الغاز الطبيعي المنفوخ بالأوكسجين، إمّا مجمعةً مع إعادة التشكيل البخاري للميثان أو كإعادة تشكيلٍ خالصةٍ ذاتية الحرارة.
- اصطناع ميثانول بمرحلتين في مُفاعلات مبرّدة بالماء والغاز تعمل وفق طريق التفاعل الأمثل.
- ضبط تركيب غاز الاصطناع بواسطة إعادة تدوير الهيدروجين.

يعتمد ترتيب سيرورة إعادة التشكيل - سواء أكانت ذاتية الحرارة أو مُجمّعة - أساساً على تركيب المواد الأولية الداخلة، التي يمكن أن تتغير من الغاز الطبيعي الخفيف (بمحتوى 100% ميثان تقريباً) إلى الغازات المقترنة بالزيت. الهدف هو توليد غاز اصطناع أمثل، يتميّز بالعدد الستوكيومتري المعطى فيما يلي:

$$SN = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2.0 - 2.1$$

تتكوّن سيرورة الميغاميثانول لشركة لورغي، المؤسسة على قاعدة إعادة تشكيل الهيدروكربونات الغازية، وخصوصاً الغاز الطبيعي، من الخطوات الأساسية التالية:

- نزع الكبريت Desulfurization .
- مرحلة ما قبل إعادة التشكيل (اختياري).
- الإشباع.
- إعادة تشكيل خالصة ذاتية الحرارة أو مجمّعة.
- اصطناع الميثانول.
- تقطير الميثانول.

يبين الشكل 1.1.7 قسم توليد غاز الاصطناع في مصنع ميغاميثانول باستعمال إعادة تشكيل مجمّعة.

## وصف السيرورة

### Process description

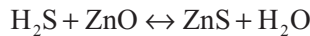
إنّ قسم إنتاج غاز الاصطناع في منشأة ميثانول تقليديّة مسؤول عمّا يزيد على نسبة 50% من تكلفة رأس مال كامل المنشأة. وعليه، فإنّ أمثلة هذا القسم تؤدي إلى تحقيق فوائد محسوسة من جهة التكلفة. كما إنّ تطبيق طريقة إعادة التشكيل البخاري للميثان التقليديّة يكون اقتصادياً فقط في حالة المنشآت ذات الحجم المتوسط أو الصغيرة، مع طاقة إنتاجية لخط إنتاج واحد لا تتجاوز 3000 طن متري يومياً (MTD). في يومنا هذا، تعتبر طريقة إعادة التشكيل للغاز الطبيعي المنفوخ بالأوكسجين، سواء أكانت مجمعة مع إعادة التشكيل البخاري، أو كانت إعادة تشكيل خالصة ذاتية الحرارة، من أكثر الطرائق التي تناسب تقانات مصانع غاز الاصطناع الكبيرة. وسبب هذه الإشادة هو أنّ غاز الاصطناع المتولد عبر تقانة نفخ الأوكسجين يصبح متوفرّاً بنسب ستوكيومترية وتحت ضغط مرتفع جداً. وهكذا يمكن إنتاج كميات كبيرة بخط إنتاج واحد وباستعمال معدّات معقولة الصغر.

## نزع الكبريت

### Desulfurization

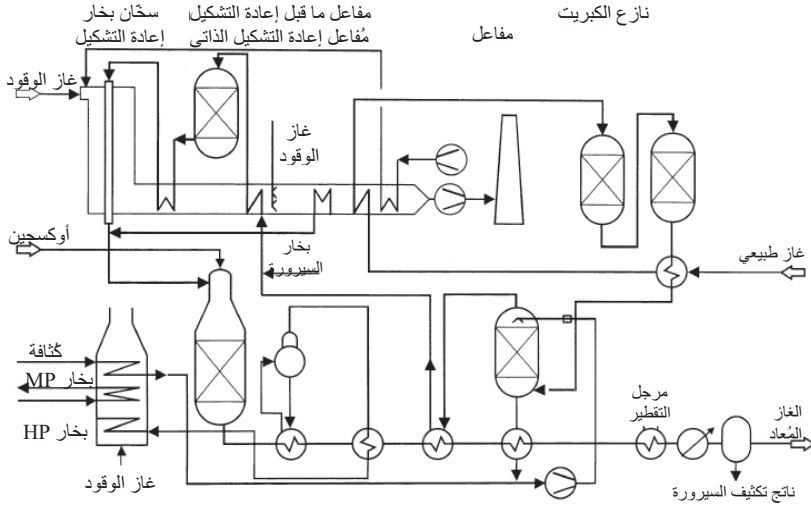
يتأثر نشاط المحفّز جدياً حتى بآثار من مسمّات المحفّز قد تكون موجودة في غاز التغذية الداخلة. من بين هذه المسمّات، تخفض مركّبات الكبريت على الخصوص نشاط المحفّز خفصاً جوهرياً.

وبهدف حماية محفّزات إعادة التشكيل والاصطناع من التسمم الكبريتي، يجب نزع الكبريت من التغذية الداخلة. تجري عملية نزع الكبريت عند درجات حرارة من 350 إلى 380°C في مُفاعل نزع الكبريت. تمرّ التغذية في مضاجع أوكسيد التوتياء، حيث يُمتص كبريت الهيدروجين وفق المعادلة التالية:



وإذا كانت التغذية الداخلة تحوي مركّبات كبريتية عضوية مثل مركّبات الميركابتان والثيوفين، وجبت هدرجتها قبل عملية نزع الكبريت. غالباً ما يجري هذا في مُفاعل منفصل حيث تُهدرج التغذية الداخلة على محفّزات كوبالت-

موليبدينوم بعد إضافة كمية صغيرة من غاز اصطناع الميثانول الغني بالهيدروجين. يمكن الوصول إلى محتوى كبريتي متبق أقل من 0.1ppm ويمكن تقبل هذا المحتوى في السيرورات اللاحقة.



الشكل 1.1.7: توليد غاز الاصطناع باستعمال إعادة التشكيل المجمع في سيرورة الميغاميثانول.

## Saturation

## الإشباع

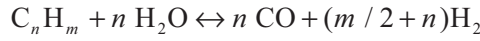
بعد نزع الكبريت، يُبرّد غاز التغذية من الغاز الطبيعي ثم يدخل إلى الجزء العلوي من مفاعل الإشباع، مع الماء الذي يُقدّم الجزء الأكبر من  $H_2O$  اللازم لمفاعلات إعادة التشكيل. ويغذى ماء الجريان الساخن في القسم العلوي من مفاعل الإشباع بعد أن يُشكّل مع كثافة السيرورة ومن الماء الناتج من التقطير. يُسحب ماء الجريان من قعر مفاعل الإشباع بواسطة مضخة إعادة تدوير ويُسخن بواسطة سخان ماء في قطار تبريد غاز إعادة التشكيل، قبل أن يُغذى مجدداً في مفاعل الإشباع.

### مرحلة ما قبل إعادة التشكيل (اختيارية) Pre-re-forming (optional)

إذا احتوت التغذية على أجزاء من هيدروكربونات أعلى، يمكن أن يتأثر مُحفّز إعادة التشكيل البخاري بتوضعات الكربون بسبب تفاعلات التحطيم عند التشغيل تحت نسب بخار كبريت منخفضة. يجب تفادي وقوع هذا الأمر بتمرير التغذية في مفاعل ما قبل إعادة التشكيل. يؤدي تحويل الهيدروكربونات الأعلى في

مُفاعل كظوم إلى إنتاج غاز غني بالميثان والهيدروجين يكون مناسباً جداً لمرحلة إعادة التشكيل البخاري اللاحقة. يتوضّع مُفاعل ما قبل إعادة التشكيل ذي المضجع الثابت بين سخّان تغذية السيرورة الفائق ومُفاعل إعادة التشكيل البخاري. توجّه التغذية المنزوعة الكبريت، مع بخار السيرورة المُضاف، عبر مضجع المُحفّز حيث تجري إعادة تشكيل، جميع الهيدروكربونات العالية تقريباً إضافة إلى نسبة مئوية صغيرة من الميثان، بالبخار وفق المعادلات التالية :

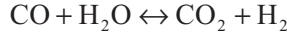
إعادة تشكيل بالبخار للهيدروكربونات العالية :



تكوين الميثان :



تفاعل انزياح غاز الماء :



يجري إنتاج غاز مرحلة ما قبل إعادة التشكيل عند 380 إلى 480°C، وتكون المحصلة الحرارية المجملّة للتفاعل ماصّة للحرارة أو ناشرة لها تبعاً إلى محتوى التغذية من الهيدروكربونات العالية. يحتوي الغاز الناتج من مرحلة ما قبل إعادة التشكيل فقط على بضعة أجزاء بالمليون من هيدروكربونات أعلى من الميثان، ويُتيح إمكان خفض نسبة البخار إلى الكربون إلى 1.8 في مفاعل إعادة التشكيل. يسمح انخفاض نسبة البخار إلى الكربون والتسخين الفائق في مرحلة ما قبل إعادة التشكيل بخفض حجم مُفاعل إعادة التشكيل البخاري. وكذلك يخفض هذا كميّة الحرارة الضائعة عن طريق توفير إيقاد مُفاعل إعادة التشكيل البخاري عند استعمال إعادة التشكيل المُجمّع.

### Autothermal re-forming

### إعادة التشكيل الذاتية الحرارة

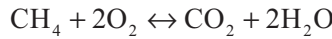
يمكن تطبيق إعادة التشكيل الخالصة والذاتيّة الحرارة لإنتاج غاز الاصطناع في منشآت الميغاميثانول عند توفّر تغذية للسيرورة من الغاز الطبيعي الخفيف. تجري إعادة تشكيل التغذية، المنزوعة الكبريت والمارة في مرحلة ما قبل

التشكيل الاختيارية، مع البخار لتكوين غاز الاصطناع عند ضغط 40 bar تقريباً باستعمال الأوكسجين بصفته مُعامل إعادة تشكيل. تُتيح السيروورة مرونة تشغيلية كبيرة تمتد على مجال واسع ليلاقى العديد من المتطلبات المحددة. تتراوح درجة حرارة منفذ خروج مفاعل إعادة التشكيل بين 950 و 1050°C. يُضغظ غاز الاصطناع إلى الضغظ المطلوب لعملية اصطناع الميثان في ضاغظ غاز اصطناع وحيد التعليب ذي مرحلة إعادة تدوير مُكاملة.

بمساعدة نموذج حسابي ثلاثي الأبعاد لتحريك سوائل (CFD)، مُثبتٍ وخاص الملكية، (الشكل 2.1.7)، جرت مُحاكاة تدفقات الغاز والأنماط الحرارية بهدف تصميم الحراق والمفاعل في وحدة واحدة. إنَّ السيروورات الذاتية الحرارة تولد الحرارة اللازمة لتكوين الغاز عبر الاحتراق الجزئي لغاز التغذية الذي سيُحوّل في المفاعل. وعادة يُضاف الأوكسجين لهذه الغاية. التغذيةات المناسبة لإعادة التشكيل المحفزة والذاتية الحرارة هي الغازات الطبيعية الخفيفة، أو الغازات المُعاد تشكيلها بالبخار ذات المحتوى المتبقي العالي من الميثان.

التفاعلات الكيميائية الأساسية المتعلقة بهذه السيروورة هي تفاعلات

الاحتراق الكامل للميثان:

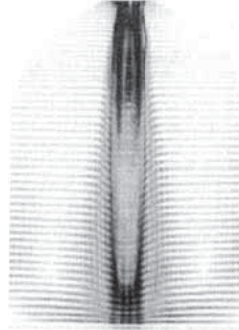


والأكسدة الجزئية للميثان:

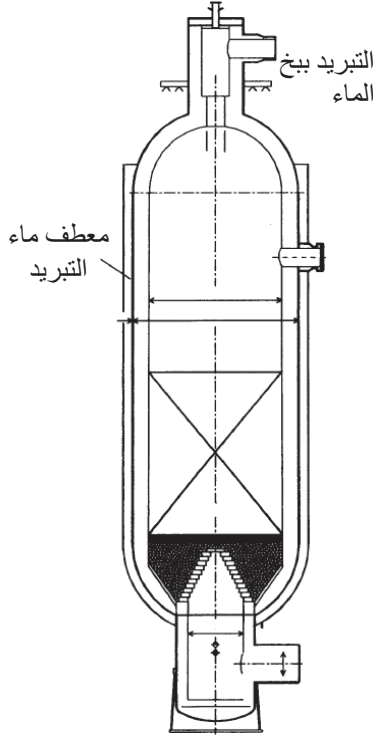


إضافة إلى تفاعل إعادة تشكيل الميثان والهيدروكربونات الأعلى، وتفاعل

انزياح CO الموصوف تحت عنوان "إعادة التشكيل البخاري".



الشكل 2.1.7: مُحاكاة المفاعل الذاتي الحرارة باستعمال نموذج CFD ثلاثي الأبعاد.



الشكل 3.1.7: مفاعل إعادة التشكيل الذاتي الحرارة.

إنّ الاحتراق (الأكسدة الجزئية) هو تفاعل ناشر جداً للحرارة، في حين يكون تفاعل إعادة التشكيل ماصاً للحرارة. وللوصول إلى نوعيّة الغاز المنتج المرغوبة، يجري اختيار درجة حرارة منفذ خروج المفاعل وضبطها عن طريق قياس كمية الأوكسجين للمحافظة على التوازن الحراري بين التفاعلات الناشئة للحرارة وتلك الماصة لها. إنّ مفاعل إعادة التشكيل الذاتي الحرارة (ATR) هو وعاء خطّي مقاوم للحرارة. يُبين الشكل 3.1.7 مقطعاً عرضياً في مفاعل ATR. يحتوي الجزء الأسطواني السفلي من المفاعل على محفّز إعادة التشكيل. وكامل هيكل مفاعل ATR محميّ ببطانة من الأجر المقاوم للحرارة. وهناك خلّاط في المقطع العلوي من مفاعل ATR يوفّر مزجاً سريعاً ومنتظماً لمزيج الغاز والبخار مع الأوكسجين المسبقّ التسخين. تقع منطقة الاحتراق والتسخين السابق للتفاعل فوق مضجع المحفّز. المحفّز المستعمل هو محفّز إعادة التشكيل البخاري. وبسبب شروط التشغيل، من الواجب إقامة شعلة محيطية مستقرة لحماية جدران المفاعل والمحفّز من درجات الحرارة



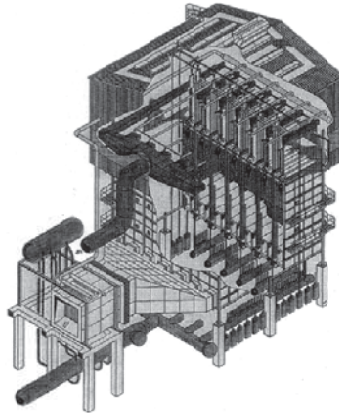
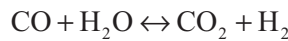
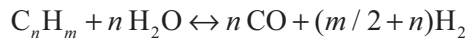
المرتفعة. وحتى عند استعمال الميثان الخالص بصفته تغذية داخلية لإعادة التشكيل الذاتية الحرارة، يجب تكيف غاز الاصطناع لأنّ عدده الستوكيومتري أخفض من 2.0. الطريق الأكثر اقتصادية لتحقيق التركيب الغازي المطلوب هو بإضافة الهيدروجين، المسحوب من تيار تنظيف اصطناع الميثانول بواسطة وحدة غشائية أو وحدة ادمصاص تأرجح ضغط (PSA) pressure swing adsorption.

تعتبر شركة لورغي، مقارنة بمنافسيها، الأكثر مرجعية وخبرة في مجال تقانة إعادة التشكيل. ولقد جرى استعمال هذه السيرورة في مصانع لورغي منذ الخمسينيات من القرن العشرين.

### Combined re-forming

### إعادة التشكيل المُجمّعة

إنّ لجمع إعادة التشكيل الذاتية الحرارة ذات الأوكسجين المنفوخ مع إعادة التشكيل البخاري للميثان التقليدية، فيما يُسمى بعملية إعادة التشكيل المجمّعة، فائدة توليد غاز اصطناع ذي تركيب أمثل وتحت ضغط أعلى. يُبين الشكل 4.1.7 مقطعاً في مُفاعل إعادة التشكيل البخاري، يجري تحويل الهيدروكربونات والبخار بوجود محفّزات إلى هيدروجين وأكاسيد الكربون. ويجري الوصول إلى تركيب الغاز المُنتج تبعاً لتفاعلات التوازن التالية:



الشكل 4.1.7: مقطع في مُفاعل إعادة التشكيل من شركة لورغي.

التفاعل المُجمل هو تفاعلٌ ماصٌّ جداً للحرارة، لذلك يجب توفير حرارة التفاعل من مصدر خارجي. يتميز غاز الاصطناع بضغط منخفض نسبياً، وبفائض من الهيدروجين. بإضافة ثاني أكسيد الكربون، يمكن التحكم بتركيب غاز الاصطناع ليكون أكثر ملاءمة لإنتاج الميثانول.

إنّ مُفاعل إعادة التشكيل البخاري الأنبوبي هو أتمن قطعة منفردة في مصنع ميثانول عند استعمال إعادة التشكيل المجمع.

في مُقابل هذه الخلفية طوّرت شركة لورغي مُفاعل لورغي لإعادة التشكيل Lurgi Reformer™، الذي يسمح ببناء مُفاعلات إعادة تشكيل كبيرة جداً تحوي حتى 1000 أنبوب مُحفّز في خلية واحدة. وأكبر مُفاعل Lurgi Reforme مُنجز حتّى الآن يحتوي على 720 أنبوباً.

إنّ مُفاعل Lurgi Reforme مُفاعلٌ ذو انقاد علويّ، وبهذه الصفة، فإنّه يتمتّع بجميع ميزات هذا التصميم النموذجي:

- أنابيب متعدّدة الصفوف، مما يؤدي إلى خفض عدد الحرّاقات وخفض الضياع الحراري.
- درجة حرارة الجدران منتظمة التوزيع تقريباً على طول الأنبوب المُسخّن.
- ضبط أسهل للحرّاقات، وانخفاض في صيانة الحرّاقات بسبب قلّة عددها.
- تكوّن أقلّ لغازات NO<sub>x</sub> بسبب التوزيع المتساوي والأكثر دقة للوقود وهواء الاحتراق في الحرّاقات.
- سهولة كتم الضجيج.

أمّا مواصفات هذا التصميم لمُفاعل إعادة التشكيل فهي:

- تصميم مجذول متقدّم لمنفذ الدخول.
- عزل داخلي عند قمة أنبوب المحفّز في مُفاعل إعادة التشكيل.
- نظام دعم للأنابيب بواسطة أثقّال مُعاكسة.
- نظام منفذ خروج على أساس الأنبوب المرن.

إن الميزة الأساسية لسيرورة إعادة التشكيل المُجمّع على مثيلاتها من السيرورات البديلة تتمثل بمجزئ تيار غاز التغذية في مُفاعل إعادة التشكيل البخاري الذي هو موضوع براءة اختراع مسجّلة. يُمكن تحقيق التركيبة الستوكيومترية المثلى عن طريق اختيار نسبة تجزئة التيار المناسبة. ولما كان أقلّ من نصف غاز التغذية يوجّه نحو مُفاعل إعادة التشكيل البخاري، تؤوّل مُجمل احتياجات السيرورة من البخار إلى نصفها تقريباً مقارنةً بالسيرورات الأخرى التي تستعمل مُفاعل إعادة تشكيل ذاتي الحرارة بعد مُفاعل إعادة التشكيل البخاري بدون مُجزئ التيار هذا. يُترجم هذا الانخفاض في استهلاك البخار في انخفاض في الاحتياجات الطاقية، وفي خفض تكلفة رأس المال.

إنّ توليد غاز اصطناع الميثانول بواسطة إعادة التشكيل المُجمّعة هو تقنية مُثبتة. في حالة الغازات الطبيعية والغازات المقترنة بالزيت بمحتوى ميثان يفوق 80% ولإنتاج الميثانول بطاقة إنتاجية تفوق 1500 MTD من الميثانول، تُقدّم هذه السيرورة توفيراً محتملاً في استثمار رأس المال مقارنةً بسيرورات إعادة التشكيل البخاري التقليدية.

يتحدّد تركيب غاز الاصطناع المولّد بالعدد الستوكيومتري:

$$SN = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2}$$

في حالة سيرورة إعادة التشكيل البخاري للميثان، تقوّد النسبة المعطاة C:H، من الغاز الطبيعي والهيدروجين المُضاف بتحلّل البخار، إلى عدد ستوكيومتري أعلى من النسبة المثالية لتوليد الميثانول. ويجب ضغط فائض الهيدروجين لجعله يتصرف كغاز خامل في دورة الاصطناع. يزيد هذا من حجم المُعدّات ويجب تفريغه مع غاز التنظيف. ولا يمكن استعماله إلاّ كغاز وقود للاحتراق. في حالة إعادة التشكيل الذاتية الحرارة، يجري توليد الحرارة اللازمة بالاحتراق الجزئي لغاز التغذية. ولأنّ مُفاعل ATR هو وعاء ضغط مبطّن داخلياً، فإنّ حدوده المتعلقة بالضغط والحرارة تكون أقلّ صرامة من تلك المفروضة على أنبوب إعادة التشكيل البخاري. درجة الحرارة محدودة فقط بالاستقرار الحراري

للمُحَفِّز وللبطانة الداخليّة. ومن ناحية أخرى، إذا كُنّا سنطبّق إعادة تشكيل ذاتي الحرارة كسيرورة منفردة، تُولّد بالأوكسجين الحرّ الحرارة المطلوبة لإعادة التشكيل، وعندها يُبدي غاز الاصطناع الناتج نسبة تحت ستوكيومترية.

لذلك، جمعت شركة لورغي السيورنتين معاً بحيث يُوجّه للمرور عبر مُفاعل إعادة التشكيل البخاري فقط كمية الغاز الطبيعي اللازمة لتوليد غاز اصطناع نهائيّ عدده الستوكيومتري هو العدد المطلوب، أي حوالي 2.05. وعليه، لكل طن من الميثانول، تتخفف الحاجة إلى غاز الاصطناع بحوالي 25% مقارنةً بإعادة التشكيل البخاري للميثان. وتبعاً لتركيّب الغاز الطبيعي، يجري فقط تحويل 30% من الهيدروكربونات في مُفاعل إعادة التشكيل البخاري للميثان، وعليه يحتلّ مُفاعل إعادة التشكيل البخاري للميثان في سيرورة إعادة التشكيل المُجمّعة، فقط حوالي ربع حجم مفاعل إعادة التشكيل في سيرورة إعادة التشكيل البخاري للميثان التقليديّة. يعني هذا وفراً كبيراً في التكلفة والطاقة. وبسبب الضغط المرتفع في قسم إعادة التشكيل، يجري اختزال الطاقة اللازمة للانضغاط، ويصبح رفع الضغط إلى المستوى اللازم للاصطناع ممكناً باستعمال ضاغط ذي مرحلة واحدة.

إنّ الكلفة الموفّرة مقارنةً بإعادة التشكيل البخاري للميثان التقليديّة أعلى من الاستثمار في وحدة فصل الهواء. بالإضافة إلى أنّ وفراً في الطاقة يصل إلى 8% يتحقّق بسيرورة إعادة التشكيل المُجمّعة.

وهناك مفعول ثانوي مهمّ هو أنه يجري الحصول على هواء التجهيزات، وهواء المصنع، والنتروجين اللازم في المصنع كنواتج جانبية من وحدة فصل الهواء، وليست هناك حاجة إلى النظر في إقامة مرافق منفصلة.

## استرجاع الحرارة الضائعة Waste heat recovery

قسم تبريد غاز المدخنة. عند استعمال سيرورة إعادة التشكيل المُجمّعة لإنتاج غاز الاصطناع توجّه غازات الاحتراق التي تغادر أنابيب مُفاعل إعادة التشكيل البخاري عبر أوعية إلى قسم استرجاع الحرارة الضائعة.

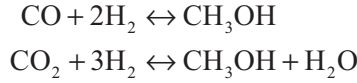
ويهدف استعمال حرارة غاز المدخنة، توضع صفوف أنابيب مبادلات حرارية على التسلسل. ويوضع سخان التغذية الأولي، الذي يفيد في تسخين الغاز الطبيعي أو مزيج بخار السيرورة، عند منفذ خروج مُفاعل إعادة التشكيل. وبعدها، يجري تسخين فائق للبخار ذي الضغط المرتفع، وذي الضغط المتوسط. قبل أن تُستهلك غازات المدخنة تُبرّد أكثر من خلال تسخينها أنياً لهواء الاحتراق. توفّر مروحة غاز المدخنة السحب اللازم من أجل إيقاد مُفاعل إعادة التشكيل، ونقل غاز المدخنة عبر قسم استرجاع الحرارة الضائعة وإيصاله إلى المدخنة.

قسم تبريد الغاز المُعاد تشكيله. يُمثل الغاز المُعاد تشكيله الذي يُغادر قاعدة مُفاعل ATR عند درجات حرارة تتراوح بين 950 و 1050°C، مصدراً مهماً للحرارة مع إمكانية استرجاع هذه الطاقة. مباشرة عند منفذ خروج مُفاعل ATR يدخل الغاز مرجل الحرارة الضائعة لتوليد بخار مشبع عالي الضغط. إنّ مرجل الحرارة الضائعة هو مبرّد متوضّع أفقياً، ومتّصل بأسطوانة بخار الضغط العالي بواسطة صواعد ونوازل وفق نظام الدوران الطبيعي. يُبرّد الغاز المُعاد تشكيله الذي يُغادر مرجل الحرارة الضائعة في المسخّن الأولي للغاز الطبيعي فترتفع في الوقت نفسه درجة حرارة هذا الأخير. وبعدها يُوجّه الغاز المُعاد تشكيله الذي يُغادر سخان الغاز الطبيعي إلى سخان الماء الدوّار، حيث يجري تسخين أولي لماء مُفاعل الإشباع. ثم يجري تبريد إضافي في قسم التقطير حيث يجري استعمال حرارة غاز إعادة التشكيل في أداء واجبات المرجل. وهناك تبريد نهائي لدرجة حرارة شفت ضاغط غاز الاصطناع في المبرّد النهائي. أثناء عمليّة التبريد، تتخفّض درجة حرارة الغاز إلى ما دون درجة تندي الماء. يجري بعدها فصل مُكثّفات السيرورة ويُوجّه الغاز المُعاد تشكيله والمُشبع إلى وحدة اصطناع الميثانول.

## Methanol synthesis

## اصطناع الميثانول

في سيرورة ميغاميثانول لشركة لورغي يُصطنع الميثانول من الهيدروجين، وأوّل أكسيد الكربون، وثاني أكسيد الكربون بوجود مُحفّز عالي الانتقائيّة على أساس النحاس. تفاعلات الاصطناع الأساسيّة هي كما يلي:



إنّ هذه التفاعلات ناشرة للحرارة بنحو كبير، وتجب إزالة حرارة التفاعل مباشرة من مصدره. يجري هذا بفعالية عالية في مُفاعلات ميثانول لورغي الموصوفة أدناه.

إنّ التحويل الفعّال في وحدة اصطناع الميثانول أساسي لإنتاج الميثانول بكلفة منخفضة. إضافة إلى ذلك، يعطي الاستعمال الأمثل لحرارة التفاعل ميزات من حيث التكلفة، وتوفيراً في الطاقة لكامل المنشأة.

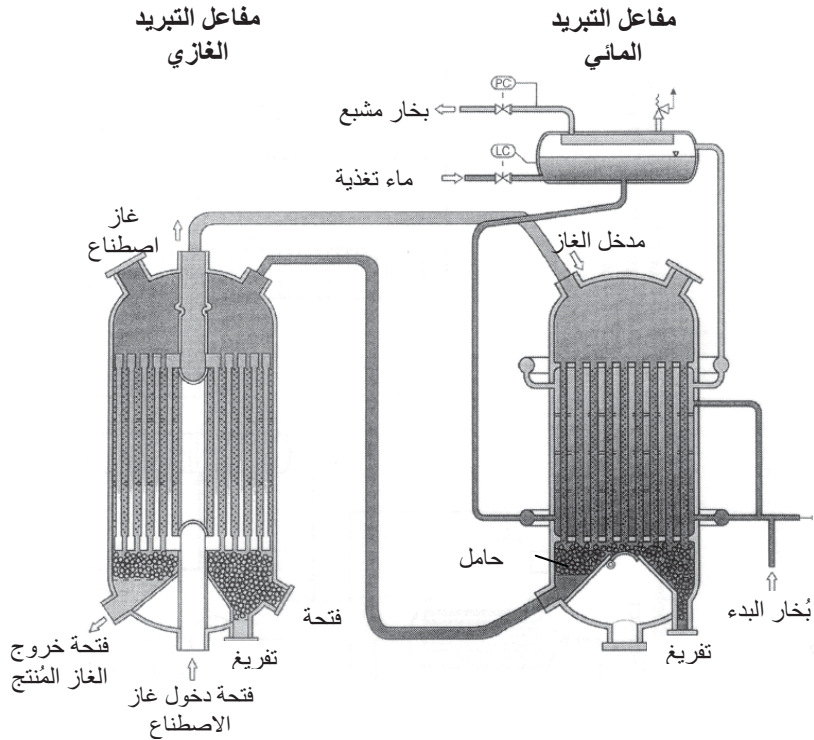
في يومنا هذا، يُستعمل نوعان من المُفاعلات ذات المضجع التحفيزي الثابت: مُفاعلات رفع البخار، ومُفاعلات الغاز المبرّد. منذ بدايات عصر تقانة الضغط المنخفض، كانت شركة لورغي تزوّد منشآتها للميثانول بمُفاعل أنبوبي تنتقل فيه حرارة التفاعل إلى الماء الغالي.

إنّ مُفاعل الميثانول المبرّد بالماء (WCR) Water Cooled Methanol Reactor لشركة لورغي، هو أساساً مُبادل حراري شاقولي من نوع قوقعة وأنبوب مع صفائح أنابيب ثابتة. يوضع المُحفّز في الأنابيب في مضجع من مواد خاملة. يُسحب مزيج الماء والبخار المولّد بحرارة التفاعل تحت صفيحة الأنبوب العلوي. ويُتيح التحكم بضغط البخار تحكّماً دقيقاً بدرجة حرارة التفاعل. يُحقّق المفاعل ذو درجة الحرارة شبه الثابتة إنتاجية مرتفعة جداً عند نسب إعادة تدوير منخفضة، ويجعل إنتاج نواتج جانبية أصغرياً.

ولقد جرى تحقيق تحسين ملموس في تقنيّة الاصطناع بجمع مُفاعل WCR مع مُفاعل التبريد الغازي (GCR) Gas Cooled Reactor الذي يأتي لاحقاً. يُبين الشكل 5.1.7 ما يُسمّى مُحوّل الاصطناع المُجمّع. يسمح الانتقال الحراري الممتاز في مُفاعل WCR لهذا المُفاعل أن يعمل بتركيز مرتفع لمكونات التفاعل في غاز المدخل. ينتج هذا الغاز المرتفع التركيز من الانخفاض الكبير لمعدل إعادة التدوير. تحت هذه الشروط يُحقّق مفاعل WCR مردود ميثانول مرتفعاً جداً. يُغذى خرج مُفاعل WCR المُحتوي على الميثانول في مُفاعل GCR اللاحق. في مُفاعل GCR يجري التفاعل تحت درجات حرارة تنخفض باستمرار مع المحافظة على

طريق التفاعل الأمثل. يتحقق النمط الحراري الأمثل اعتماداً على التسخين  
المُعاكس للتيار عند مدخل الغاز إلى مُفاعل WCR .

تُمْكِّن الأجيال الحديثة من محفّزات الميثانول اختيار درجة حرارة الخروج  
من مُفاعل GCR حوالي  $220^{\circ}\text{C}$  .



الشكل 5.1.7: ما يُسمّى مُحوّل الاصطناع المُجمّع.

## Methanol synthesis loop

## حلقة اصطناع الميثانول

لَمَّا كان من غير الممكن تحقيق تحويل اقتصادي لغاز الاصطناع إلى  
الميثانول بمرور واحد في المُفاعل، يُعاد تدوير الغازات غير المتفاعلة في حلقة،  
مما يؤدي إلى زيادة معدل التحويل. يُبيّن الشكل 6.1.7 مخططاً نموذجياً لحلقة  
الاصطناع مع قسم التقطير. يجري مزج غاز إعادة التدوير مع غاز الاصطناع  
ويُسخّن في سخّان التشذيب عن طريق تبريد غاز خرج المُفاعل، ثمَّ يوجّه غاز  
الاصطناع وغاز إعادة التدوير إلى مُفاعل GCR . عند جهة الأنبوب من مُفاعل

GCR يُسخّن الغاز الداخل تسخيناً إضافياً ليصل إلى درجة حرارة مدخل مُفاعل WCR أي حوالي  $240^{\circ}\text{C}$ .

يدخل ماء المرجل من أَسطوانة البخار جانب المُفاعل من الأسفل عبر موزّع ويرتفع إلى المَخرج عند القمّة اعتماداً على المفعول الحراري. يُفصل مزيج البخار والماء الذي يخرج من جانب المُفاعل في أَسطوانة البخار. يُفرّغ البخار المشبع ذو الضغط المتوسط من أَسطوانة البخار عبر صمام تحكّم بالضغط، ويُعاد تدوير الماء إلى المُفاعل. التَحكّم بالضغط عند منفذ خروج أَسطوانة البخار يضبط الضغط داخل قوقعة المُفاعل، ومن ثمّ درجة غليان الماء، وهذا بدوره يتحكّم بدرجة حرارة التفاعل. يُوجّه الغازُ السابقُ التحويل إلى جانب مُفاعل GCR المملوء بالمُحفّز، ويتحقّق التحويل النهائي إلى ميثانول تحت درجة حرارة تتخفّف باستمرار وفق طريق التفاعل الأمثل. تُستعمل حرارة التفاعل في التسخين المُسبق لغاز منفذ الدخول إلى المُفاعل داخل الأنايب.

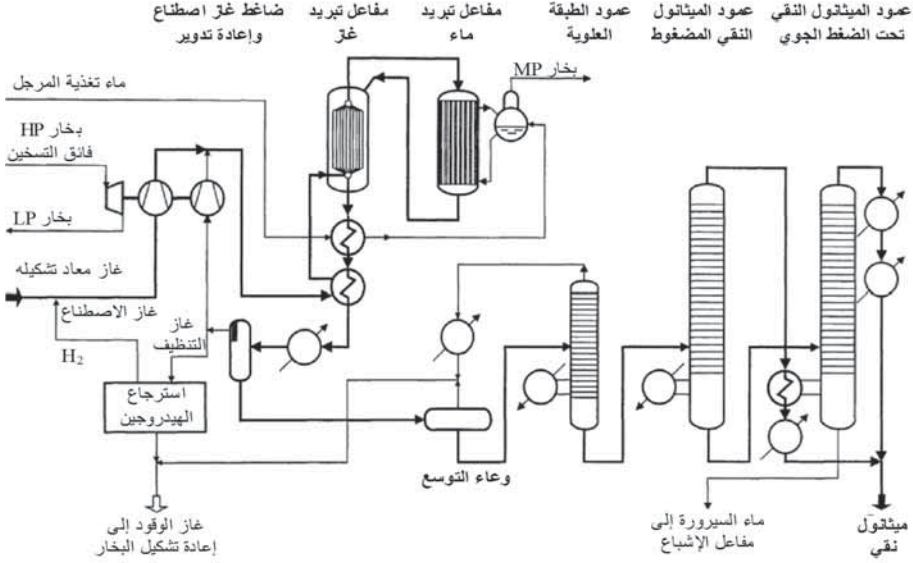
إلى جانب الميثانول وبخار الماء يحتوي غاز مخرج المُفاعل غازات غير متفاعلة من  $\text{H}_2$  و  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$  وأخرى حيادية مثل  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$ ، وبعض الأجزاء بالمليون من النواتج الجانبية للتفاعل. يحتاج هذا الغاز أن يُبرّد إلى حوالي  $40^{\circ}\text{C}$  حتّى يُكاثف ويفصل  $\text{CH}_3\text{OH}$  و  $\text{H}_2\text{O}$  من الغازات. يوجّه الغاز الساخن إلى السخّان المسبق لماء تغذية المرجل ذي الضغط المتوسط MP-BFW، حيث تُستعمل الحرارة في التسخين المسبق لماء تغذية المرجل ذي الضغط المتوسط لأَسطوانة البخار. ثمّ يُستعمل التيار الغازي في التسخين المُسبق لغاز إعادة التدوير، وغاز الاصطناع إلى المُفاعل في سخّان التشذيب.

وأخيراً يُبرّد الغاز في مبرّد هواء الاصطناع، وفي المبرّد النهائي بتبريد الماء. يحتوي الميثانول الخام المُكثّف، إلى جانب الماء والميثانول، على غازات منحلّة ونواتج جانبية للتفاعل.

يجري فصل الميثانول الخام عن الغازات غير المتفاعلة في مُفاعل فصل الميثانول. يترك الميثانول الخام الوعاء عند مستوى مضبوط للتقطير، حيث يُفطّر الميثانول النقي ويفصل عن الماء وغيره من الشوائب. ويُعاد تدوير الجزء الأكبر



من الغاز إلى مفاعلات الاصطناع عن طريق ضاغط غاز إعادة التدوير لتحقيق تحويل كلي مرتفع. ويُسحب جزء صغير عند تجهيزة التحكم بالضغط كنوع من تنظيف الغاز لتفادي التراكم الزائد للغازات المحايدة في الحلقة.



الشكل 6.1.7: قسم اصطناع الميثانول مع التقطير.

يوجّه الجزء الأكبر من غاز التنظيف إلى وحدة استرجاع الهيدروجين، حيث يُسترجع هناك. يُمزج الهيدروجين الناتج مع غاز الاصطناع، في حين يُعاد تدوير الغاز المتبقي بصفته غاز وقود. أثناء بدء التشغيل وعند إيقافه، يوجّه غاز التنظيف إلى الشعلة. وتُستعمل كمية صغيرة من غاز التنظيف لهدرجة الغاز الطبيعي ونزع الكبريت.

الميزات الأكثر أهمية لمحوّلات الاصطناع المجمعّة هي:

- كفاءة عالية في تحويل غاز الاصطناع. عند كفاءة التحويل نفسها، فإنّ نسبة إعادة التدوير هي حوالى نصف النسبة في حالة مفاعل التبريد المائي بمرحلة واحدة.
- كفاءة عالية في استهلاك الطاقة. يمكن توليد حوالى 0.8t من البخار بضغط 50 إلى 60 bar لكل طن واحد من الميثانول في المفاعل. إضافة إلى ذلك، يمكن استرجاع جزء مهم من الحرارة عند منفذ خروج مفاعل تبريد الغاز.
- انخفاض تكلفة الاستثمار. إنّ اختزال حجم المحفّز في مفاعل التبريد المائي، وحذف السخان الكبير للتسخين المسبق لغاز التغذية، والتوفير الناتج من غيرها

- من المُعدّات بسبب انخفاض نسبة إعادة التدوير، تُترجم في تحقيق وفر نوعي بحوالى 40% في حلقة الاصطناع.
- ارتفاع الطاقة الإنتاجية لخط الإنتاج الواحد. لقد أثبت تصميم مُنشأتين أنه بالإمكان إنشاء مصانع ذات خط إنتاج واحد بطاقة إنتاجية تفوق 5000 MTD.

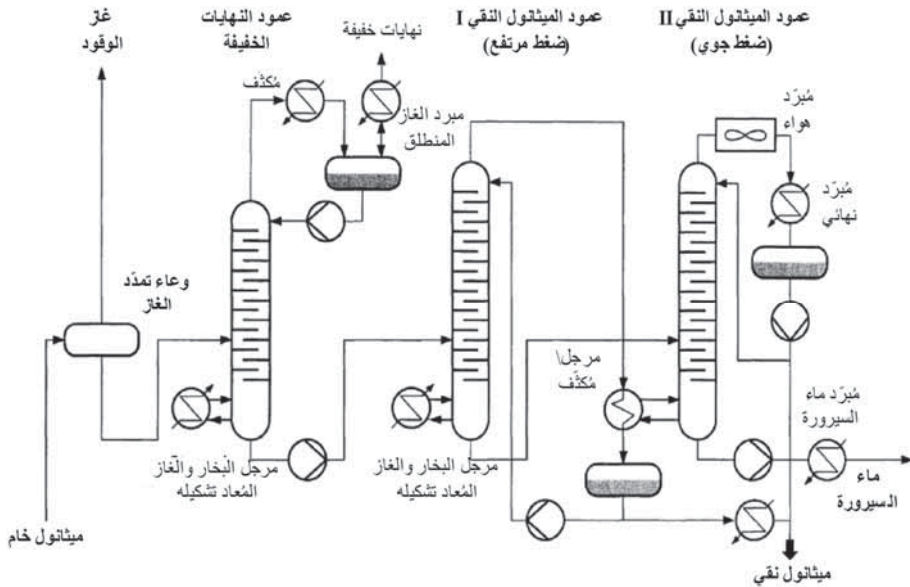
## Methanol distillation

## تقطير الميثانول

يحتوي الميثانول المُنتج في وحدة اصطناع الميثانول على الماء، وغازات مُنحلّة وكمية من النواتج الجانبية غير المرغوبة، التي لا يمكن تفاديها، التي تمتلك نقاط غليان أخفض أو أعلى من نقطة غليان الميثانول. الهدف من وحدة التقطير هو إزالة هذه الشوائب بهدف الوصول إلى الميثانول النقي وفق المواصفات. يُبين الشكل 7.1.7 عملية تقطير الميثانول بثلاثة أعمدة.

يتحقّق هذا بخطوات السيرورة التالية:

- نزع الغاز.
- إزالة المنتجات الجانبية ذات نقاط الغليان المنخفضة.
- إزالة المنتجات الجانبية ذات نقاط الغليان المرتفعة.



الشكل 7.1.7: تقطير الميثانول بثلاثة أعمدة.

تُسحب الغازات المُنحلّة في الميثانول الخام، بومضها تحت ضغط منخفض في وعاء توسّع الغاز. وتجرى إزالة النهايات الخفيفة وبقية الغازات المنحلّة في عمود النهايات الخفيفة. وأخيراً يُفصل الميثانول من النهايات الثقيلة في قسم تقطير الميثانول النقي المكوّن من عمود أو عمودين. تسمح تجزئة عمود التكرير إلى اثنين بتحقيق طاقة إنتاجية عالية في حالة الخط الواحد. لا يتأثر نقاء الميثانول بهذا، ولكن تعتمد على مفهوم التقطير كل من الطاقة الإنتاجية للخط الواحد، واستهلاك البخار، وتكلفة الاستثمار.

يعمل أوّل عمود تقطير عند ضغط مرتفع، والثاني تحت الضغط الجويّ. تُسخّن أبخرة سقف العمود المضغوط حوضّ العمود ذي الضغط الجوي. وهكذا يجري توفير 40% من بخار التسخين، وبدورها 40% من الاستطاعة التبريدية. تسمح تجزئة عمود التكرير إلى اثنين بتحقيق طاقة إنتاجية عالية في حالة الخط الواحد.

## مراجع أحدث مشاريع الميثانول لشركة لورغي

### Latest LURGI methanol project references

1700 MTD, 1992	الولايات المتحدة،	Methanex •
2400 MTD, 1992	النروج،	Statoil •
340 MTD, 1993	الصين،	CINOPEC •
2000 MTD, 1994	أندونيسيا،	KMI •
2000 MTD, 1995	إيران،	NPC •
400 MTD, 1996	جنوب أفريقيا،	Sastech •
2500 MTD, 1997	ترينيداد،	Titan •
2000 MTD, 1998	الكويت،	PIC •
1200 MTD, 1999	الأرجنتين،	YPF •
5000 MTD, 2000	ترينيداد،	Atlas •
5000 MTD, 2000	إيران،	ZAGROS •
2400 MTD, 2002	التشيلي،	Methanex •
5000 MTD, 2004	إيران،	ZAGROS II •
2000 MTD, 2004	الصين،	Hainan Methanol •
6750 MTD, 2004	قطر،	QAFAC •

الجزء الثامن

# مركبات الأوكسو كحول

**OXO Alcohols**



## الفصل 1.8

# سيرورة الأوكسوكحول لجونسون ماتّي

## Johnson Matthey OXO Alcohols Process <sup>TM</sup>

جين بوتشر و جيوف رينولدس

شركة محفّزات جونسون ماتّي

بيلينغهام، إنكلترا

### Introduction

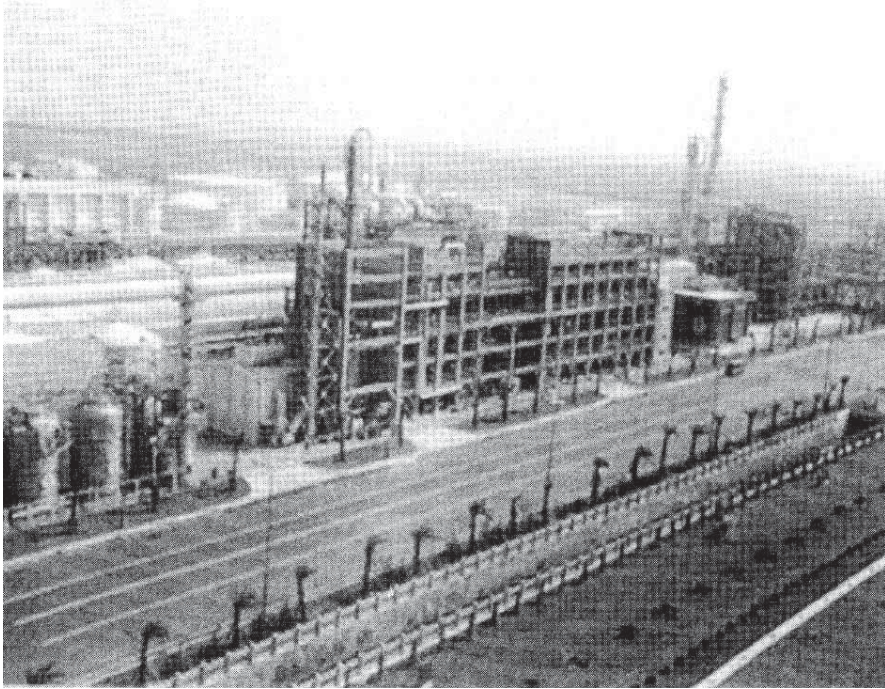
### مقدمة

يمكن استعمال سيرورة جونسون ماتّي لمركبات الأوكسو كحول لتحويل طيف واسع من مركبات الأوليفين إلى الكحولات الموافقة. يُحوّل الأوليفين إلى الألدheid بتفاعله مع أول أوكسيد الكربون والهيدروجين. هذا التفاعل يسمّى هيدروفورميليّة hydroformylation، أو تفاعل الأوكسو oxo reaction. ثمّ يُهدرج الألدheid ليتحوّل إلى كحول، ويُنقى الكحول بالتقطير واختيارياً بالتكرير الهيدروجيني. انظر الشكل 1.1.8.

يمكن تحويل الكحولات إلى إسترات تُستعمل في تليدين البولي كلوريد الفينيل (PVC). في بعض الحالات تُستعمل الإسترات في صياغات المزلّقات الاصطناعيّة. ويمكن تحويل الكحول المحضّر من الأوليفينات الخطيّة إلى منظفات. ويمكن تحويل مركبات الألدheid الوسطيّة من الأوليفينات الخطيّة إلى مركّبات أمين ذات سلاسل طويلة مع طيف من التطبيقات في تصنيع الكيماويات الخاصّة.

الخاصة المميزة التي تُميّز سيرورة جونسون ماتي لمركبات الأوكسو كحول عن السيرورات التي تقترحها شركات أخرى، هي أنها تستعمل مُحفّز روديوم غير معقّد unliganded في تفاعل الهيدروفورميليّة. لقد صار هذا ممكناً بسبب تطوير سيرورة عالية الكفاءة لحصاد الروديوم<sup>1</sup>. استعمال الروديوم غير المعقّد في هذه السيرورة يعني أنها قادرة على تحويل طيف واسع من الأوليفينات الخطيّة والمتشعّبة (نموذجياً  $C_6$  إلى  $C_{14}$ ) لتعطي أدهيدات وكحولات مع تكوين أصغري للنواتج الجانبية، ومن ثمّ استعمال منخفض للمواد الأولية.

يُتيح هذا المُشغلي مصافي التكرير أن يُحسّنوا تيارات الغاز الأوليفيني من قيمة الغازولين أو الوقود إلى القيمة الأعلى لكيمابويات وسيطة.



الشكل 1.1.8: مصنع INA ذو الطاقة الانتاجية 100 KTA المصمّم والمُختبر لصالح زبون آسيوي (من اليسار إلى اليمين) قسما الهدرجة، والهيدروفورميليّة، وفي الخلف صالة الآلات، وبناء التحكّم، وقسم التقطير والتخزين.

## وصف السيرورة

### Process description

أفضل طريقة لوصف سيرورة جونسون ماتي لمركبات الأوكسوكحول هي بتجزئتها إلى أقسام.

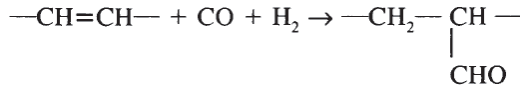
## الهيدروفورميليّة

### Hydroformylation

تجري مُفاعلة تغذية من الأوليفين (جديدة أو نهايات خفيفة مُعاد تدويرها) في مزيج 50-50 من أول أكسيد الكربون والهيدروجين عند ضغط 245 bar(g) ودرجة حرارة في المجال 95 إلى 180°C.

يولّد هذا أدهيداً يحتوي على ذرة كربون واحدة أكثر من الأوليفين الداخل. تعتمد درجة الحرارة الخاصّة المُستعملة، على الأوليفين الداخل والخواص المطلوبة من الكحول المُنتج.

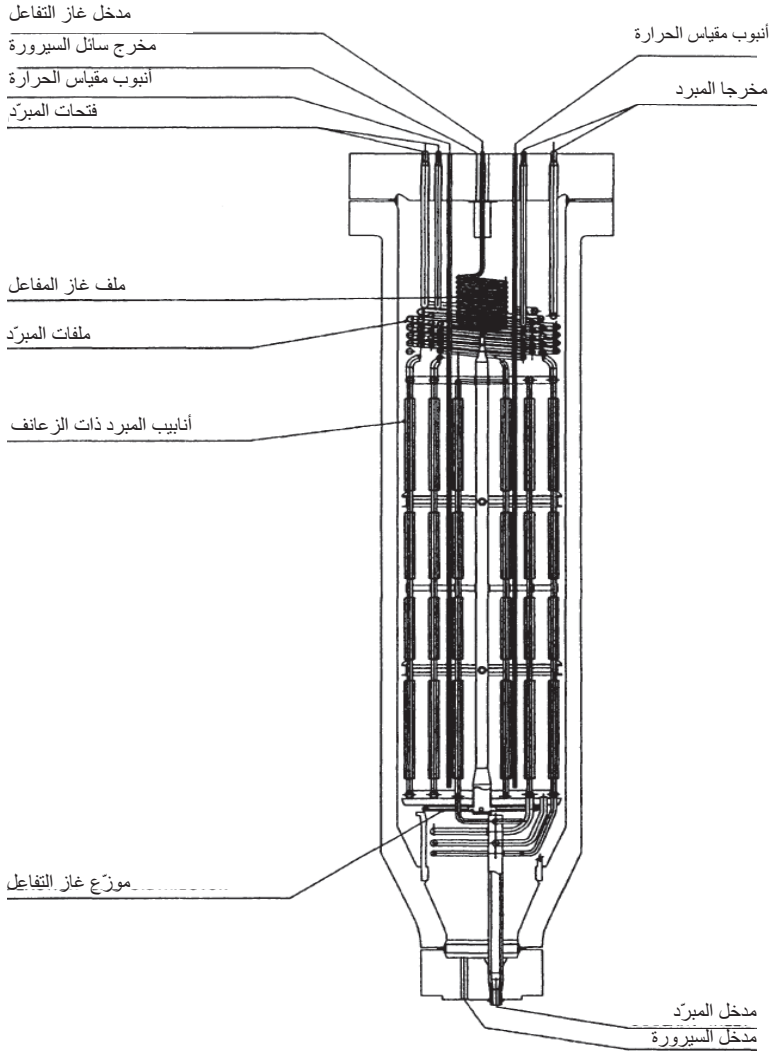
الكيمياء الأساسيّة في مرحلة الهيدروفورميليّة هي:



التفاعل ناشئٌ للحرارة، ويُجرى في سلسلة من المفاعلات المُتساوية الحجم المبرّدة بالماء. يتحدّد عدد المفاعلات بالطاقة الإنتاجيّة المطلوبة للمُنشأة. (انظر الشكل 2.1.8).

يُحفّز التفاعل بمحفّز روديوم متجانس غير مُعقّد منخفض التركيز. يُضاف هذا كملح روديوم منحلّ في تغذية الأوليفين. بوجود أول أكسيد الكربون والهيدروجين يتحوّل ملح الروديوم إلى أنواع مُحفّزة فعليّة. تحت الشروط المُستعملة في تفاعل الهيدروفورميليّة، يُحفّز تفاعل الهيدروفورميليّة وليس تفاعل هدرجة الأدهيد. يُقلّل هذا من تكوّن النواتج الجانيّة مقارنةً بتقانات الهيدروفورميليّة البديلة، ويعطي استعمالاً أقل للمواد الأوليّة.





الشكل 2.1.8: الترتيب العام لمفاعل الهيدروفورميليّة.

لمركّبات الأوليفين ذات الأربع ذرات من الكربون أو أكثر العديد من الأشكال الإيزوميريّة. ولعدد من الأسباب (مثل الإعاقة الفراغيّة) يكون من الصعب إخضاع بعض هذه الإيزوميرات لتفاعل هيدروفورميليّة. إضافة إلى تحفيزه تفاعل الهيدروفورميليّة، باستطاعة الروديوم أن يزيح الروابط المضاعفة إلى أماكن أخرى في الجزيئة. بإزاحة هذه الروابط المضاعفة، يُصبح بالإمكان إخضاع هذا الإيزومير للتفاعل. وبالعكس، في حالة الأوليفينات النهائيّة ( $\alpha$ -أوليفين)، يكون

عادة من المهمّ التوثق أنّ الرابطة المضاعفة لا تتحرك. في الحقيقة، يمكن ضبط شروط مرحلة تفاعل الهيدروفورميليّة بحيث تتحرك الروابط المضاعفة أو تبقى في أماكنها، وذلك تبعاً لخواص الكحول المطلوبة.

## حصاد مُحفّز الروديوم Rhodium catalyst harvesting

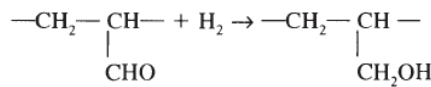
يُحرّر هبوط الضغط الذي يتبع مرحلة الهيدروفورميليّة أوّل أكسيد الكربون والهيدروجين، بعض هذه المواد يُعاد تدويرها إلى قسم الهيدروفورميليّة، ويُرسَل الباقي إلى نظام غاز الوقود.

وبعد هبوط الضغط، يمرّر مزيج الألدريد والأوليفين عبر سلسلة من مضاجع راتنجيّة للتبادل الشاردي، يجري فيها استخلاص ("حصاد") الروديوم. يُزال كلُّ ثلاثة أسابيع الراتنج المليء بالروديوم من المنشأة ويُرمَد. ويوضع في الوقت نفسه حوض راتنج جديد على الخط.

يخفّض الترميد الحجم المُجمَل لبقايا الروديوم فيسهل شحنها. كما يُحوّل الترميد الروديوم إلى أكسيد الروديوم، الأكثر استقراراً والأيسر استرجاعاً ليُعاد تحويله إلى ملح الروديوم بواسطة مُعالج مُختص بالمعادن الثمينة.

## الهدرجة Hydrogenation

يحوّل الألدريد المُشَفَى - يُسمّى كذلك لأنّ المُحفّز قد أُزيل منه - إلى كحول بالهدرجة في الطور البخاري فوق مُحفّز نحاس/توتياء (Pricat CZ 29/2):



في التصميم المعياري تجري هذه المرحلة تحت ضغط تشغيل قدره .235 bar(g)

يمكن استعمال هدرجة تحت ضغط أخفض، أو في الطور السائل تبعاً لتفاعليّة التغذية الداخلة، ولخصوصيّة التقنيّة المُطبّقة.

لقد جرى تطوير مُحفّز النحاس/توتياء Pricat CZ 29/2 لتحقيق هدرجة فعّالة للألدهيد إلى كحول مع جعل تحوّل الأوليفينات المتبقية إلى بارافين بعد مرورين أصغرياً (أقلّ من 10% من تغذية الأوليفين). المُحفّز عالي الانتقائيّة، وتكوّن النواتج الجانبية أصغري. كما تضمن تشكيلة المُحفّز مُقاومته للكبريت الموجود في بعض التغذيةيات الأولية من الأوليفين. يعتمد عمر المُحفّز على الشوائب الموجودة في التغذيةية الأوليفينية وتراكيزها. باستعمال مركّبات أوليفين من موردين متنوعين، ولكن مستقاة أساساً من منشآت "متعدد الغاز" polygas، يمكن إعطاء المُحفّز فترة حياة تُقدّر من اثني عشر شهراً إلى ثمانية عشر شهراً. أمّا استعمال مركّبات أوكتين "ديمرسول" Dimersol octenes، ذات المحتوى الضئيل من الكبريت والكلور، فيمكن أن يجعل عمر المحفّز يصل إلى عامين اثنين.

أمّا النواتج الجانبية ذات نقاط الغليان المرتفعة (النهايات الثقيلة) الناتجة من مجمل السيرورة، فهي أساساً إيثرات مع إسترات وكحولات ديميرية. في حالة الأوليفينات ذات أعداد الكربون المرتفعة، تبقى بعض إيزوميرات الأوليفين تماماً غير متفاعلة. يُفصل هذا الأوليفين غير المتفاعل، مع أيّ بارافين موجود في تغذية الأوليفين أو ناتج من السيرورة، في تيار يحمل اسم النهايات الثانوية الخفيفة.

### **التقطير والتكرير الهيدروجيني Distillation and hydrorefining**

يجري تقطير الكحول الخام، باستعمال ثلاثة أعمدة تقطير، لإنتاج أربعة أجزاء:

- تيار النهايات الخفيفة المحتوي على بارافين وأوليفين غير متحوّل. يُمكن إعادة تدوير هذه النواتج إلى قسم الهيدروفورميلية.
- تيار يحتوي كمية صغيرة غير متحوّلة من الألدهيد في الكحول. وهذا يُعاد تدويره باستمرار إلى مرحلة الهدرجة في المنشأة.
- الكحول المُكرّر. وهذا يمكن إرساله مباشرة إلى التخزين أو التكرير الهيدروجيني.

• تيار النهايات الثقيلة التي تحوي نواتج جانبية من إيثرات وإسترات. يمكن استعمال هذا التيار كوقود أو يباع بصفته مذبياً.

في المرحلة النهائية من السيرورة، يمكن إخضاع الكحول إلى تكرير هيدروجيني بتمريره على محفّز النيكل HTC 400 بوجود الهيدروجين. تعمل السيرورة في الطور السائل عند  $100^{\circ}\text{C}$  وتحت ضغط 10 إلى 30 bar(g). يحذف هذا الآثار غير المشبعة وأي بقايا للكربونيل.

في حالة بعض مركّبات الكحول، يكون مدى انتشار نقاط غليان الإيزوميرات من السعة بحيث يصبح من غير الممكن فصل بعض إيزوميرات الأدهيد عن الكحول بالتقطير. يمكن إزالة هذه الأدهيدات المُحتجزة بواسطة التكرير الهيدروجيني.

### التشغيل بمرور واحد أو مرورين Single- and two-pass operation

تتفاوت التفاعلية الهيدروفورميلية لإيزوميرات الأوليفين في أي تغذية داخلية. يمكن تقسيم تفاعليتها إلى ثلاثة مجالات : التفاعلي، ووسطي التفاعلية، وغير التفاعلي. وتبعاً لكل أوليفين بعينه نجد نسباً مختلفة تنتمي إلى كل واحد من هذه المجالات. ولأنّ المواد الأولية من الأوليفين هي المركبة الأكثر أهمية من تكلفة الكحول النهائي، فإنّ كفاءة تحويل الأوليفين إلى كحول هي أهم موصل من الموصطات المتغيرة للتكلفة.

تمكن معالجة التغذية المحتوية على أوليفينات تفاعلية بمرور واحد يُحوّل 95% من التغذية إلى أدهيد. (منتجات الأوكتين المشتقة من سيرورة "ديمرسول" IFP هي مثال على هذه التغذية). تُرسل النهايات الخفيفة من عملية مرور واحد إلى مزج البترول أو الوقود.

تحتوي معظم الأوليفينات على الأشرطة الثلاثة. لقد جرى تصميم سيرورة جونسون ماتي لمركبات الأوكسوكحول لتعمل بمرورين عند استعمال هذه الأنواع من التغذية الداخلة لتحقيق كفاءة أوليفينية عالية.

في المرور الأول يجري تحويل الأوليفين التفاعلي وجزء من الأوليفين المتوسط التفاعلية إلى أدهيد. وهذا يمثّل نموذجياً تحويل 80% من الأوليفين.

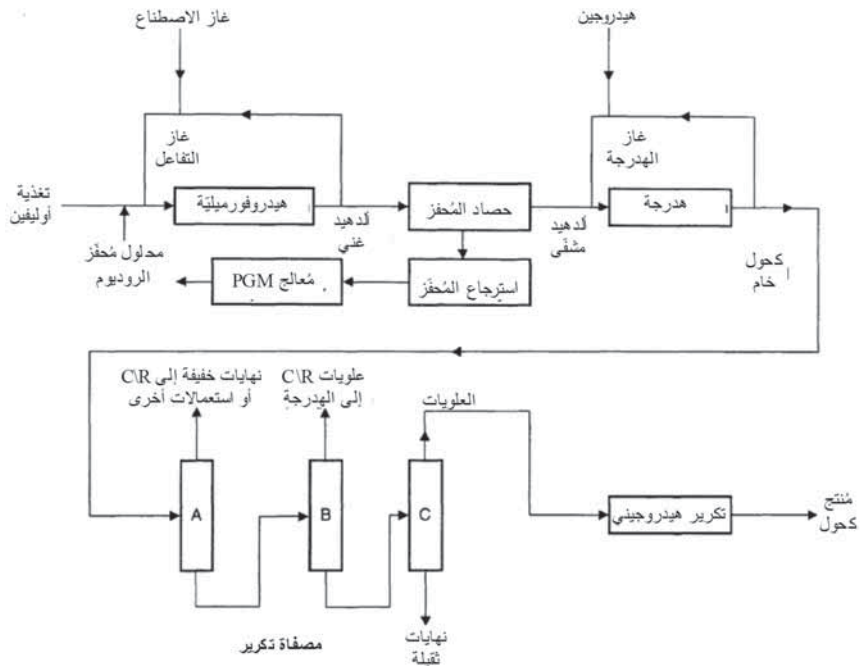
تحديد التحويل بهذه النسبة يجعل تكوّن النواتج الجانبية أصغرياً). وتُسترجع الأوليفينات غير المتحوّلة (وهي أساساً نهايات خفيفة) وتُخزّن لتُستعمل تغذيةً للمرور الثاني.

تُجرى هيدروفورميليّة المرور الثاني تحت شروط إلى حدّ ما أفضى من درجة الحرارة وتركيز المُحفّز. نموذجياً، يجري تحويل 75% من الأوليفينات المتبقية إلى ألدهيد في المرور الثاني. النهايات الخفيفة التي تُجمع من المرور الثاني (النهايات الخفيفة الثانوية) هي غير تفاعلية بشكل كامل، ويمكن استعمالها في مزج مع البترول أو الوقود.

ولأنّ للكحولات الناتجة من المرور الأوّل وتلك الناتجة من المرور الثاني أشكالاً إيزوميريّة مختلفة، فإنّه من الضروري مزج الناتجين للحصول على منتج كحولي معياري.

## مخطط تدفق السيرورة Process flowsheet

يُبين الشكل 3.1.8 مخططاً مبسطاً لتدفق السيرورة الأساسية.



الشكل 3.1.8: مخطط مبسط لتدفق سيرورة الأوكسوكحول.

## فوائد تقنية جونسون ماتى

### Benefits of the Johnson Matthey technology

#### Feedstock efficiency

#### كفاءة المواد الأولية

المواد الأولية من الأوليفين هي عادة المركبة الأكثر أهمية في التكلفة في أي سيرورة جونسون ماتى لمركبات الأوكسوكحول. لقد جرى تطوير التقنية لتعطي تحويلاً عالياً من الأوليفين إلى كحول مع تكوين أصغري لنواتج جانبية.

تقع نسبة استعمال التغذيةيات لأكثر الكحولات المنتجة شيوياً ( $C_8-C_{10}$ ) في المجال 0.87t إلى 0.93t لكل طن من الكحول. ويتعلق الاستعمال الفعلي على نوع الكحول ونوع التغذيةية الأوليفينية.

تضمن فائدة معدل التحويل المرتفع هذا في كونها تجعل نسبة استعمال التغذيةية أصغرية، وتحدف تكاليف التشغيل ورأس المال المتعلقة بالتعامل مع النواتج الجانبية، كما هي حالة السيرورات التي تُحفظ بالكوبالت.

#### Process flexibility

#### مرونة السيرورة

تضمن فائدة إضافية من هذه السيرورة في مجال مركبات الكحول التي يمكن إنتاجها من عدد كبير من التغذيةيات الأوليفينية. يمكن استعمال التقنية لاصطناع كحولات  $C_7$  إلى  $C_{10}$  انطلاقاً من الأوليفينات الموافقة (أخذين بالاعتبار إضافة ذرة كربون إلى السلسلة الكربونية في عملية الاصطناع).

تستقى المواد الأولية الأوليفينية من غازات مصافي التكرير ( $C_2$ ،  $C_3$  و  $C_4$ ) باستعمال سيرورة متعدّد الغاز UOP Polygas، وسيرورة "ديمرسول" IFP، أو سيرورة من نوع تنمية الإيثيلين.

يمكن إجراء التحويلات التالية :

- هكسين ← إيزوهبتانول
- هبتين ← إيزو-أوكتانول

- ثنائي إيزوبوتين ← نونانول
- أوكتين ← إيزونونانول
- نونين ← إيزوديكانول
- بروبيلين تيترامير ← تريديكانول
- $C_{10}$ - $C_8$  - $\alpha$  أوليفين ← كحولات  $C_{11}$ - $C_9$
- $C_{14}$ - $C_{12}$  - $\alpha$  أوليفين ← كحولات  $C_{15}$ - $C_{13}$

من مركّبات الأوليفين التي يمكن مُعالجتها بمرور واحد يمكن اصطناع منتجات أدهيد خالية من الروديوم تكون من النقاء إلى درجة تسمح باستعمالها في سيوررات لاحقة بدون تنقية وسيطة. بسبب مرحلة إزالة المُحفّز الفعّالة والنظيفة، يكون من الممكن إنتاج مركّبات أدهيد خالية من الفوسفور، وذلك بعكس السيوررات التي تستعمل ربيطة (ليكاند) ثلاثي فينيل فوسفين (TPP) لإزالة المُحفّز. الفائدة المُستقاة من هذه المرونة في السيوررة هي أنّ بعض التغذيةيات الأوليفينية غير المناسبة للاستعمال في طرائق أخرى يمكن استعمالها في سيوررة جونسون ماتي لمركبات الأوكسو كحول.

### التغيير الانسيابي للمنتج

يمكن عموماً الانتقال من منتج إلى آخر باستعمال تقنيّة تُعرّف باسم الانتقال الجاري running switch. يجري تغيير المنتج من كحول إلى آخر في عملية مستمرة بدون انقطاع. الفائدة التي نجنيها من عملية تغيير المنتج الانسيابية هذه هي تحسين انشغالية المنشأة، أو، بالعكس، تخفيض تكلفة رأس المال للمنشأة عند طاقة إنتاجية مُعطاة.

### Seamless product changes

### ضعف الأثر البيئي

إنّ لسيوررة جونسون ماتي الخاصة بمركّبات الأوكسو كحول أثراً بيئياً ضعيفاً. هناك عدّة أسباب لهذا:

- هناك نسبة تحويل مرتفعة لتغذية الأوليفين إلى منتج كحولي.
- هناك مستوى عالٍ من استرجاع محفّر الرديوم المستعمل في السيرورة.
- يُسر إعادة معالجة المحفّرات المستهلكة من نحاس اتوتياء (17t/2yr) ونيكل (10t/5yr) من مُعالجات معادن مختصة.
- سهولة تقبل تيارات النفايات النهائية في السيرورة، والنفايات الخفيفة الثانوية والنفايات الثقيلة، بصفقتها وقوداً أو بصفقتها تغذية إعادة تشكيل أو مذيبات، في حالة النفايات الخفيفة. كلا التيارين خاليان من الكبريت.
- تستعمل اتكون السيرورة قدرأ منخفضأ جداً من الماء (300 kg/h)، وعليه فإنّ تكلفة معالجة ماء النفايات منخفضة.
- ليست هناك انبعاثات غازية في حالة التشغيل الطبيعي غير منتجات الاحتراق من السخانات المُتّدة وهي خالية من الكبريت.
- الفائدة التي تُجنى من ضعف الأثر البيئي لهذه التقنية هي أنها تُلاقي بل تتجاوز الشروط البيئية المحلية المفروضة حالياً وفي المستقبل.

## Feed specifications

## مواصفات التغذية

### General

### العموميات

يمكن تحويل طيف واسع من مركّبات الأوليفين-خطية أو متشعبة، نهائية أو داخلية- إلى الألدھيدات الموافقة. عموماً، تحتوي التغذيةات الداخلة مزيجاً من الإيزوميرات وأعداد الكربون. تسهل درجة صغيرة من التشعب التفاعلية في مرحلة الهيدروفورميلية، ويجب تحديد مجال التقطير (مدى انتشار أعداد الكربون) منعاً من التداخل مع مجال تقطير الكحولات المشتقة.

يُشار لاحقاً إلى بعضٍ من الشوائب الأكثر أهمية. يجب المحافظة على تراكيزها أخفض من قيم محددة إمّا لتحقيق مستوى مقبول من التفاعلية في تفاعل الهيدروفورميلية أو لتفادي الفشل المبكر لمحفّز الهدرجة.



## مركبات الديئين والبيروكسيدات

## Dienes and peroxides

تُعلّق مركبات الديئين نفسها حول مُحفّز الروديوم بـ "كلاّبات" وتقلّفه فعلياً، مما يُبطئ تحويل مركبات وحيد الأوليفين إلى ألدهيدات. يتهدرج الديئين ببطء إلى وحيد الأوليفين، ويزداد معدّل التفاعل. يُظهر تثبيط الديئين نفسه كفترة تحريض للتفاعل.

الديئين، الذي يُقاس عادة كقيمة أنهيدريد الماليك، ليس موجوداً بشكل طبيعي في مركبات الأوليفين المُنتجة من سيرورات "بولي غاز" أو "ديمرسول" أو تنمية الإثيلين. ولكنه يمكن أن يظهر بشكل غير مباشر إذا كان الأوليفين مخزناً بتماس مع الهواء بحيث تتكوّن مركبات بيروكسيدية. ظاهرياً تخفض مركبات البيروكسيد التفاعلية بتحطّمها مكونة مركبات ديئين. من الطبيعي تثبيط تكوّن البيروكسيد في خزانات الأوليفين بإضافة مُضاد أكسدة فينولي مُناسب.

## الكبريت

## Sulfur

يمكن تفريق مركبات الكبريت في زمرتين:

1. مركبات الميركابتان، وهي تعمل كريبطات، وتسلّك سلوك مسمّات مؤقتة لمُحفّز الروديوم، مما يؤدي إلى فترة تحريض. يجب ألاّ يتجاوز محتوى التغذية الداخلة من كبريت الميركابتان عن 1 ppm. مركبات الميركابتان ليست موجودة طبيعياً في أنواع التغذية الشائعة الاستعمال.
2. مركبات كبريت أخرى مجمّعة معاً بصفتها كبريت غير ضار، ونسبتها وفق المواصفات أقل من 50 ppm. ومع أنّ هذا التركيز من الكبريت لا يؤثّر في الهيدروفورميليّة إلاّ أنّه يُقصر عمر مُحفّز الهدرجة.

## الكلور

## Chlorine

لا يؤثّر الكلور العضوي في سيرورة الهيدروفورميليّة، ولكنه يسمّم تسميماً نهائياً مُحفّز الهدرجة. ويمكنه أن يقود إلى تخفيض في مقاومة حبيبات مُحفّز النحاس اتوتياء. لذا يجب ألاّ يتجاوز المحتوى من الكلور مقدار 1 ppm. إنّ

المواصفات الفنية لمركبات الأوكتين المبيّنة في الجدول 1.1.8 مُعطاة كأمتلة، وكذلك هي مواصفات الإيزونونانول المشتق المبيّنة في الجدول 2.1.8 .

### الجدول 1.1.8: المواصفات الفنية النموذجية لتغذية الأوكتين

المظهر	صاف، وخال من المعلقات
الوزن النوعي (15.5 / 15.5 °C)	0.734 – 0.728
اللون (مقياس Saybolt)	+20 على الأكثر
الكبريت، ppm wt/wt	5 على الأكثر
الكلور، ppm wt/wt	1 على الأكثر
محتوى بيروكسيد، ppm wt/wt	5 على الأكثر
محتوى الأوليفين، % vol/vol	98 على الأكثر
مجال التقطير، (ASTM D1078):	
نقطة الغليان البدئية °C	115 على الأقل
نقطة الغليان النهائية °C	135 على الأكثر
97 – 5 %	3 على الأكثر
محتوى C <sub>8</sub> ، % wt/wt	98 على الأقل
عدد الحمض الكلي (mg KOH/g)	0.05 على الأكثر
الراسب عند التبخير (mg/100 mL)	5 على الأكثر

### الجدول 2.1.8: المواصفات الفنية النموذجية للإيزونونانول

المظهر	صاف، وخال من المعلقات
الوزن النوعي (20 / 20 °C)	0.840 – 0.836
اللون (مقياس بلاتين-كوبالت)	10 على الأكثر
مجال التقطير، (ASTM D1078):	
نقطة الغليان البدئية °C	199 على الأقل
نقطة الجفاف °C	210 على الأكثر
ماء، % wt/wt	0.05 على الأكثر
كربونيل (C = O)، % wt/wt	0.01 على الأكثر
عدد الهيدروكسيل (mg KOH/g)	396 – 380
حمض الكبريت، لون بلاتين-كوبالت	30 على الأكثر
قيمة الحمض (mg KOH/g)	0.01 على الأكثر

### الجدول 3.1.8: استهلاك المواد الأولية والمحفّزات

طن/طن <sup>(*)</sup> IDA	طن/طن <sup>(*)</sup> INA	
--	0.88	مركبات الأوكسين
0.92	--	مركبات النونين
0.22	0.238	غاز الاصطناع (50-50)
0.026	0.027	هيدروجين
-0.08	-0.06	نواتج جانبية من النهايات الخفيفة
-0.08	-0.06	نواتج جانبية من النهايات الثقيلة
-0.026	-0.025	نواتج جانبية من غاز الوقود

**ملاحظة:** يعتمد استهلاك محفّز الروديوم، وكذلك محفّز النحاس اتوتياء والنيكل، على طبيعة التغذية من الأوليفينات مثل محتوى الكبريت والتشعب. (\*): يكافئ: ليبرة/ليبرة.

### الجدول 4.1.8: استهلاك المنتفعات

2500 m <sup>3</sup> /h	ماء التبريد
400 m <sup>3</sup> /yr	ماء مقطر أو مكثف
10000 kg/h	بخار متوسط الضغط [21 bar(g)]
150 kg/h	بخار منخفض الضغط [7 bar(g)]
250 Nm <sup>3</sup> /h	هواء المصنع
300 Nm <sup>3</sup> /h	هواء التجهيزات
750 Nm <sup>3</sup> /h	نتروجين منخفض الضغط
3130 kW	كهرباء

## Process economics

## اقتصاديات السيورة

المنشأة سهلة التشغيل بعدد قليل من العاملين لأنّ التحكم بالتشغيل أمرٌ بسيط نسبياً في حالة منشأة بهذا الحجم. يُبين الجدول 3.1.8 الاستهلاكات في حالة اثنين من أكثر مركّبات الكحول استعمالاً: الإيزونونانول (INA) والإيزوديكانول (IDA).

وبيّن الجدول 4.1.8 المنتفعات اللازمة والاستهلاك الأعظمي المتوقع في حالة منشأة (INA) بطاقة إنتاجية قدرها 100,000 t/yr .

تتوفّر احتياجات السيرورة للوقود جزئياً من نفايات غاز الوقود ومن تيارات النهايات الثقيلة التي تولّدها السيرورة نفسها. أما بقية الاحتياجات للحرارة فهي تتطلّب ما يلي :

- LPG مُبخر
- عند بدء التشغيل 450 kg/h
- عند التشغيل الطبيعي 50 kg/h
- زيت الوقود 300 kg/h

وإضافة إلى ما سبق، يوجد استعمال إضافي ضئيل للميثانول.

## Capital costs

## تكاليف رأس المال

إنّ تكلفة رأس المال للبطارية الداخلية ISBL في منشأة إيزونونانول تستعمل سيرورة جونسون ماتي لمركبات الأوكسو كحول بطاقة إنتاجية 100,000 t/yr، هي حوالي 75 مليون دولار أمريكي (في عام 2000). تتضمن هذه التكلفة جميع أجور الهندسة والترخيص. ويجب التأكيد أنّ تقدير كلفة رأس المال هذه مؤسس على قاعدة المعايير المطبّقة في المملكة المتحدة، وقد يختلف اعتماداً على موقع المنشأة والمُتطلّبات الخاصة للزبون.

## Operational experience

## الخبرة التشغيلية

تأسست سيرورة جونسون ماتي لمركبات الأوكسو كحول (سابقاً : سيرورة ICI لمركبات أوكسو بالضغط العالي) على ما يزيد على 30 عاماً من الخبرة التشغيلية، والتطوير المستمر للسيرورة المُحفّزة بالروديوم غير المعقّد في موقع شركة ICI في بيلينغهام. تشتمل نقاط قوّة السيرورة على المرونة في سعة طيف التغذيةيات الممكنة، وانخفاض كلفة التشغيل، وضعف الأثر البيئي.

في الفترة من 1961 إلى 1994، جرى استعمال مرونة السيرورة لصنع طيف من الكحولات من  $C_7$  إلى  $C_{15}$ ، بشكل أساسي للملدنات، ولكن أيضاً لتطبيقات المزلقات وخافضات التوتر السطحي، باستعمال مركبات  $\alpha$ -أوليفين والأوليفينات المشتقة من سيرورات عديد غاز. لقد جرى تطوير القدرة على التغيير السريع بين منتجات الكحول المختلفة لجعل خرج المنشأة أعظماً، وللسمح بالاستجابة السريعة للاحتياجات المتغيرة لزبائن ICI الداخليين والخارجيين.

لقد جرى الاعتراف بنقاط قوة سيرورة جونسون ماتي لمركبات الأوكسو كحول من قبل العديد من المشغلين العالميين. ولقد مُنح ترخيص إلى مُنتج كيميائي آسيوي كبير. وهكذا دخلت مُنشأة INA/IDA العالمية النطاق، التي تستعمل سيرورة جونسون ماتي لمركبات الأوكسو كحول، في الإنتاج في شهر ديسمبر (كانون الأول) من عام 2001 وهي تعمل بالطاقة الإنتاجية المُقرّرة (115,000 t/yr).

ولقد مُنح ترخيص تقنيّة حصاد المُحفز لمُنتج أوربي كبير، لتجري ملاءمتها في سيرورة مركبات الأوكسو كحول ذات الضغط العالي القائمة. دخلت هذه المنشأة الخدمة في نهاية عام 2003 وهي تعمل وفق المعدل المُقرّر.

## Reference

## المراجع

1. Patent WO02/20541, "Recovery of Metals by Incineration of Metal-Containing Basic Ion Exchange Resin." 14/3/2002.

الجزء التاسع

# الفينولات والأسيتون

**Phenols and Acetone**



## الفصل 1.9

# سيرورات بوليميري يوروبا لتحضير

## كومين-فينول

### Polimeri Europa Cumene-Phenol Processes

موريزيو غيرارديني وموريزيو تامبيري

بوليميري يوروبا

سان دوناتو ميلانيز، إيطاليا

#### Introduction

#### مقدمة

طُوّرت سيرورة كومين-فينول في الأربعينيات عندما أدخلت UOP بدايةً تقنية الكومين لزيادة عدد الأوكتان لمكوّنات الغازولين وفيما بعد طُوّرت BP وهيركبوليز Hercules طريقاً تجارية للوصول إلى الفينول والأسيتون عبر أكسدة بيروكسيدية peroxidation للكومين. ومنذ ذلك الوقت، أصبح الكومين التغذية الأساسية في صناعة الفينول، ولهذا فإنّ سيرورة الأكسدة الهيدروبيروكسيدية hydroperoxidation للكومين هي حالياً وراء حوالي 95% من الفينول المنتج في العالم. لذلك، فمن المنطقي أن نعتبر سيرورتي الكومين والفينول معاً للوصول إلى طاقات إنتاجية جديدة من الفينول، إضافة إلى تقييم كلّ تقانة مستقلة لتجديد منشآت قائمة.

تُشغّل بوليميري يوروبا Polimeri Europa (سابقاً EniChem) وحداتها من الكومين والفينول منذ بدايات الستينيات وقد حدّثتها على مرّ السنين عبر تطوير



تحسينات كبيرة في أقسام منفردة من المنشأة، وأيضاً عبر إدخال تقانات مبتكرة، كما في حالة سيرورة الكومين.

## Cumene technology

## تقانة الكومين

طوّرت UOP سيرورة الكومين باستعمال محفّز SPA في الأربعينيات. إنّ محفّز SPA هو مادة مركّبة من حمض الفوسفور ومادة صلبة رابطة، مثل تراب كيزيل غور Kieselguhr أو دياتوماسس diatomaceous. حتى منتصف التسعينيات، كانت سيرورة SPA التقانة المهيمنة على تصنيع الكومين، مع وجود أكثر من 40 منشأة مرخصة في أرجاء العالم.

إلا أن لتقانة SPA حدوداً متعلّقة بها، معظمها مرتبط بنقاوة المنتج والمردود، بسبب تشكّل أوليغومير البروبيلين وثنائي إيزوبروبيل بنزين (DIPB)، إضافة إلى قضايا تشغيلية وبيئية، مثل مشاكل تآكل المنشأة والتخلّص المتكرر من المحفّز (عادة ليس أقل من مرة بالعام).

في الثمانينيات وَجِدَتْ تقانةً بديلةً، تعتمد على الألكلة بالطور السائل باستعمال  $AlCl_3$  كانت قد طُوّرت أصلاً لإنتاج إيثيل البنزين، بعض التطبيقات في الكومين، ولكنّ المشاكل البيئية التي حصلت مع تقانة SPA، وبالتحديد، تآكل المنشأة والتخلّص من المحفّز، كانت هنا أسوأ.

في أواخر الثمانينيات طُوّرت سيرورات جديدة للكومين تستثمر محفّزات تعتمد على الزيوليت. وما زالت مطبّقة منذ أواسط التسعينيات وقد سمحت للمنتجين بتجاوز القضايا البيئية المذكورة أعلاه مع زيادة كبيرة لكفاءة السيرورة.

أقلعت منشأة الكومين الخاصة ببوليميري يوروبا والمعتمدة على تقانة مملوكة، وعلى محفّز SPA مملوك، في منتصف الستينات في بورتو توريس Porto Torres، ساردينيا. أثناء الثمانينيات، قاد تعاونٌ ما بين مراكز أبحاث مجموعة ENI إلى تطوير محفّز مملوك يعتمد على بيتا زيوليت (PBE-1)، وقد جرى تحميله في عام 1996 في مفاعل ضمن المنشأة، ثمّ في مفاعل ثانٍ بعد سنة. في الوقت ذاته، أُنجِزَت الدراسات

الحركية لتوضّح نموذجَ مفاعل الألكلة والألكلة التبادلية بحيث يكون قادراً على محاكاة النتائج الصناعية. وعلى أساس هذه الخلفية التقنية والنتائج الصناعية الإيجابية، انطلقت في عام 2000 كامل منشأة بورتو توريس بفضل محفّز PBE-1 من الطاقة الإنتاجية 290 كيلو طن بالعام (KTA) إلى 400 KTA من الكومين، وذلك عبر تعديلات طفيفة، باستثناء قسم الألكلة التبادلية.

خلال هذه السنوات القليلة الأخيرة، جرى تحسين مستمر على كلّ من أداء المحفّز وأمثلة السيرورة، بحيث تستطيع بوليميري يوروباً حالياً أن تقدّم واحدة من أفضل التقانات القائمة في السوق لإنتاج الكومين.

## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

إنّ ألكلة الهيدروكربونات العطرية معروفة باسم تفاعل فريدل كرافتس Friedel-Crafts. وهو تفاعل إلكتروفيلي؛ إنّ المحفزات النموذجية للتفاعل هي حموض لويس ( $\text{BF}_3$ ،  $\text{AlCl}_3$ ) وحموض برونشند ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ،  $\text{HF}$ ) والزيوليتات الحمضية.

في حالة الكومين، يكون عامل الألكلة هو البروبيلين، والركيزة هي البنزين. التفاعل ناشر للحرارة وسريع وغير عكوس. وعلى الرغم من أنّ جميع المحفزات المذكورة أعلاه فعّالة، فإنّ  $\text{AlCl}_3$  و  $\text{H}_3\text{PO}_4$  والزيوليتات الحمضية هي المفضّلة تجارياً.

يحصل التفاعل بوجود فائض من البنزين بغية رفع انتقائية البروبيلين عبر تخفيض تفاعلات البروبيلين الجانبية، مثل ألكلة إضافية لتشكيل ثنائيات إيزوبروبيل البنزين (DIPBs) وتشكيل أوليغوميرات من الهكسين أو النونين أو حتى أوليفينات أثقل. وبينما يمكن استرجاع DIPBs عبر الألكلة التبادلية، فإنّ الأوليغوميرات تمثّل ضياعاً صافياً في البروبيلين. فهي تؤثر في دليل البروم، الذي يقيس محتوى الأوليفينات في الناتج النهائي. كما أنها من الممكن أيضاً أن تتفاعل مع العطريات لتشكّل ألكيلات البنزين الأثقل مثل مركبات هكسيل البنزين ونونيل البنزين، التي

تقود عبر تفاعلات التحطيم إلى تشكّل إيثيل البنزين، ومركبات بوتيل البنزين ومركبات البيفينيل.

وجود حمض قوي وفائض من البنزين، يمكن إعادة DIPBs إلى الكومين. إنّ تفاعلات الألكلة التبادلية محدودة بالتوازن، وهي بمعظمها حيادية فيما يخصّ تحرير الحرارة، كما أنها أبطأ من تفاعلات الألكلة. تستعمل السيرورات المعتمدة على محفزات الزيوليت الألكلة التبادلية لتحسين مردود الكومين الإجمالي عبر فصل الـ DIPB من المخرجات في أسفل عمود الكومين وإعادة تدويره في مفاعل ألكلة تبادلية مملوء بمحفز زيوليتي، هو غالباً ذاته المستعمل في الألكلة. إنّ  $AlCl_3$  هو أيضاً فعّال في الألكلة التبادلية، في حين أنّ حمض الفوسفور الصلب ليس فعّالاً كمحفز ألكلة تبادلية.

مركب ثانوي آخر ذو أهمية هو نظامي بروبييل البنزين (NPB) الذي يتشكّل من الألكلة غير الانتقائية للبنزين مع البروبيلين، ومن تفاعل الإيزوميرية على الكومين. ولما كان معدّل توليد NPB مرتبطاً بقوة بدرجة الحرارة، فإنّ تشكّله قابل للضبط حركياً من خلال انتقاء مناسب لشروط التفاعل.

يمكن لشوائب التغذية من البنزين والبروبيلين أن تؤدي إلى تشكّل عدد من النواتج الثانوية. البروبان هو الشائبة الرئيسية في تغذية البروبيلين، بتركيز يقع نموذجياً في المجال 4% إلى 8% في حالة البروبيلين من النوع الكيميائي و30% إلى 50% في حالة النوع المكرّر. مع ذلك، فإنّ البروبان حامل أثناء تفاعلات الألكلة، وهو يُسترجع عادة في سيرورة الكومين على أنه وقود أو غاز بترول مسيل. تضمّ شوائب البروبيلين الثانوية الإيثيلين والبوتيلين وحلقي البروبان، التي يمكن بألكلة البنزين أن تشكّل إيثيل البنزين ومركبات بوتيل البنزين ونظامي بروبييل البنزين بالترتيب.

من بين شوائب تغذية البنزين، يمكن للتولين أن يؤدي إلى تشكّل مركبات السيمين (مركبات إيزوبروبيل التولين)، في حين يمكن بسهولة للثيوفين أن يخضع لألكلة ليعطي إيزوبروبيل الثيوفين. يُقطّر بعض من هذه المركبات الثانوية مع

الكومين. وعلى الرغم من أن تراكيزها عموماً أقل من 500 ppm، فهي تؤدي إلى تشكّل ملوثات نموذجية في منشأة الفينول. وبهذا يشكّل إيثيل البنزين ونظامي بروبيل البنزين الألدھيدات (ملوثات الأستون)، كما تشكّل مركبات السيمين الكريزول (شوائب الفينول)، وتوجد مركبات بوتيل البنزين في ألفا-ميثيل الستايرين المنقى.

## Process features

## مميزات السيرورة

تعتمد سيرورة الكومين في بوليميري أوروبا على PBE-1، وهو محفّز جديد مؤسس على الزيوليت ومصمّم خصيصاً للإنتاج الصناعي للكومين وإيثيل البنزين. إنّ انتقائية محفّز PBE-1 تجاه الكومين أعلى من تلك التي للزيوليتات الشائعة والمحفّزات الأخرى التي أساسها الزيوليت. إنّ المحفّز PBE-1 هو فعّال على قدم المساواة للألكلة والألكلة التبادلية لعددات إيزوبروبيل البنزين لتحضير الكومين. يسمح المحفّز PBE-1 بتشكّل نواتج ثانوية في حدها الأدنى، ويعطي مردوداً عالياً ونقاوة منتج عالية.

تضمّ الخواص الرئيسية لمحفّز PBE-1:

- نشاطية عالية تجاه ألكلة البنزين مع البروبيلين.
- نشاطية منخفضة تجاه تفاعلات أوليغوميرية البروبيلين، وإيزوميرية الكومين وتفاعلات التحطيم التي تعطي شوائب الناتج.
- استقرارية عالية لتسمح بحلقات عمل مستمر طويلة (ما يزيد على 15 طناً من الكومين لكل كيلوغرام من المحفّز).
- إعادة توليد سريعة وعمر محفّز طويل (من المفترض أن يتجاوز 15 طناً من الكومين لكل كيلوغرام من المحفّز).
- زيادة في نقاوة المنتج.
- لا مشاكل في التخلّص من النفايات.
- لا مشاكل تخصّ التآكل.
- القدرة على الألكلة التبادلية للمنتجات المتعددة الألكلة لتحضير الكومين.

- تضمّ مزايا سيروورة الكومين من محفّز PBE-1:
- تستعمل محفّزاً قابلاً للتوليد وبمخزون منخفض.
- تلغي المشاكل المرتبطة بالنفايات والصيانة بسبب وجود محفّز حمض الفوسفور الحر.
- تسمح ببناء منشآت بأكملها من الفولاذ الكربوني مع تكاليف استثمار منخفضة.
- تُجنّب تركيب تجهيزات (مضخات وأسطوانات) لحقن إضافات مضادة للتآكل.
- تُجنّب تركيب وحدة تخفيض دليل البروم.
- تسمح بتكاليف إنتاج منخفضة.
- تؤمّن زيادة محسوسة في الطاقة الإنتاجية عندما يجري تجديد وحدة كومين قائمة تعتمد على تقانة SPA السابقة.

## Process description

## وصف السيروورة

تعتمد تقانة الكومين من بوليميري يوروبا على ألكة وألكة تبادلية فوق مضاجع ثابتة من المحفّز PBE-1 (محفّز مملوك من يوروبا بوليميري). يُغذي البنزين الجديد قسم المعالجة المسبقة (اللازمة لنزع الأوكسجين المنحل وماء الانحلال المحتوي ربما على الكلور) ثمّ يدخل قسم التقطير، حيث يُضخّ البنزين المعاد تدويره والبروبيلين ضمن قسم الألكة.

يُغذي المزيج المتشكّل في قسم الألكة قسم التقطير، حيث ينفصل في ثلاثة أعمدة إلى البروبان (غاز منطلق) ليُرسل إلى شبكة غاز الوقود، والبنزين المعاد تدويره، ونتاج الكومين (نقاوة أعلى من 99.9% وزناً)، والثقلات، وبنزين الخرج. يُعاد تدوير التيار الأخير إلى الوحدة العطرية.

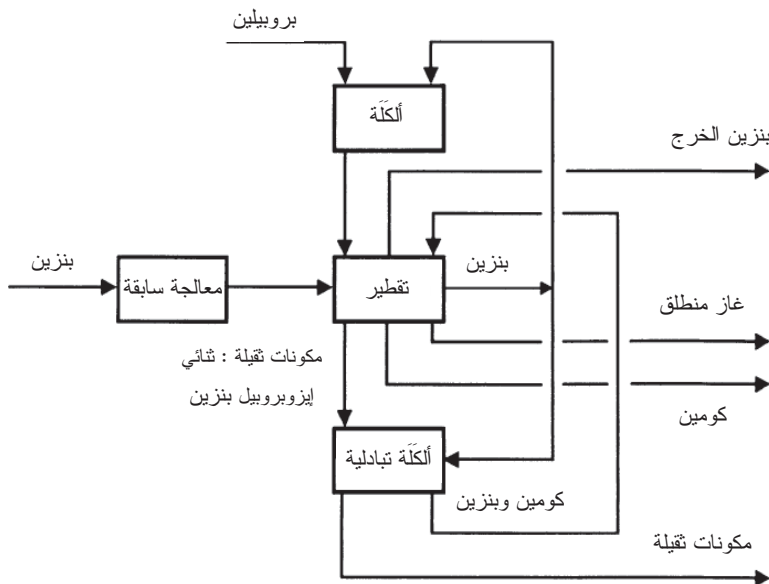
يُلقم تيار الثقلات، المؤلّف من مركّبات DIPBs والسفليات، في قسم الألكة التبادلية، حيث يفصل عموداً مركّبات DIPBs عن السفليات؛ تُلقم مركّبات DIPBs في المفاعل ممزوجةً بتيار من البنزين قادم من قسم التقطير، ويمكن إرسال السفليات

إما إلى منشأة إنتاج عطرية أو للحرق. يُعاد تدوير ناتج مفاعل الألكلة التبادلية إلى قسم التقطير لفصل الكومين الناتج من البنزين ومركبات الـ DIPBs غير المتحوّلة.

يوضح الشكل 1.1.9 مخططاً كتلياً مبسطاً عن السيرورة. يجري إنتاج الكومين من قسم التقطير بنقاوة عالية جداً (انظر الجدول 1.1.9). يمكن تغذية سيرورة الكومين من بوليميري أوروبا بمجال واسع جداً من نقاوة البروبيلين، تتراوح بين البروبيلين من النوع المكرر إلى الكيميائي فالبوليميري، مع محتوى من البروبان بين 50% إلى 1% وزناً.

### الجدول 1.1.9: مواصفات الناتج الرئيسي من الكومين

الكومين	99.94% وزناً على الأقل
دليل البروم	5 على الأكثر
إيثيل البنزين	100 ppm وزناً على الأكثر
نظاما بروبييل البنزين	300 ppm وزناً على الأكثر
بوتيل البنزين	100 ppm وزناً على الأكثر



الشكل 1.1.9: مخطط كتلي مبسط لسيرورة بوليميري أوروبا للكومين.

## Yields and materials balance

## المردود وميزان المواد

يُظهر الجدول 2.1.9 ميزان المواد في منشأة الكومين.

## Process economics

## اقتصاديات السيرورة

يُظهر الجدول 3.1.9 استهلاك المنتفعات الخاص بمنشأة الكومين. وتُقدّر تكلفة منشأة الكومين ذات الطاقة الإنتاجية 270-KTA ISBL بحوالى 20 مليون يورو (على أساس NWE).

### الجدول 2.1.9: ميزان المواد في منشأة الكومين

طن متري	المادة
لكلّ طن متري من الكومين	
	<i>التغذية</i>
0.652	البنزين (بنسبة 100%)
0.352	البروبيلين (بنسبة 100%)
	<i>الناتج</i>
1.000	الكومين
	نواتج ثانوية
0.005	الثقيلات
*	غاز الوقود (بروبان)
†	بنزين عادم

\* تابع لنقاوة البروبيلين.

† تابع للاعطريات في تغذية البنزين.

### الجدول 3.1.9: استهلاك المنتفعات في منشأة الكومين

لكلّ طن متري من الكومين	المنتفعات
1100 kg	البخار الداخلى [32 bar(g)]
266 kg	البخار الخارج [2.5 bar(g)]
52 m <sup>3</sup> (*)	ماء التبريد
15 kWh	كهرباء

(\*) لم تُحتسب مبرّدات الهواء.

## النفايات والإصدارات

## Wastes and emissions

لا تنتج السيرورة أي إصدارات بخارية أو سائلة، باستثناء تنفيس مضخة الخلاء. يمكن إعادة توليد المحفّز المستهلك، عدة مرات، وفي نهاية مدة حياته يمكن أن يُطرح في مكبات نفايات عادية.

## تقانة الفينول

## Phenol technology

قبل الحرب العالمية الثانية، كان الفينول يُنتج بالاسترجاع من قطران الفحم ومن سيرورات سلفنة البنزين والكثورة، يتبعه حلمة للوصول إلى الفينول مع أملاح كنواتج ثانوية. في الأربعينيات، طوّرت BP وهيركيوليز طريقاً إلى الفينول والأسيتون عبر أكسدة هيدروبيروكسيدية للكومين بحيث أصبحت سريعاً سيرورة الاصطناع الأكثر أهمية للفينول. في السبعينيات، أُدخلت إلى الصناعة سيرورة جديدة ابتداء من التولوين، وذلك من قبل DSM وهي تقوم على أكسدة محفّزة للتولوين للوصول إلى حمض البنزويك، ثم إخضاعه لعملية أكسدة مع نزع للوظيفة الكربوكسيلية oxydecarboxylation ليعطي الفينول. إلا أنّ انتقائيتها الإجمالية المنخفضة مقارنةً بسيرورة الكومين جعلتها أقلّ جاذبية من وجهة نظر تجارية.

أنشأت بوليميري يوروبا منشأة للفينول في مانتوا Mantua، إيطاليا في الستينيات تقوم على أكسدة هيدروبيروكسيدية للكومين. في عام 1970 وصلت الطاقة الإنتاجية للمنشأة إلى 100 KTA وقد تضاعفت في عام 1979. خلال الثمانينيات، أُدخلت بعض التحسينات مثل التقطير الاستخلاصي لتحسين جودة الفينول، والتحطيم المحفّز للقطران لتحسين فعالية السيرورة الإجمالية، واستعمال نماذج مفاعلات لتفاعلات الأكسدة والفصم cleavage بغية جعل تشكّل نواتج ثانوية أصغرياً. في عام 1990 ازدادت الطاقة الإنتاجية للمنشأة إلى 300 KTA، وقد أُدخلت بعض التحسينات الطفيفة في السنوات الأخيرة لرفع وثوقية المنشأة.

هناك منشأة أخرى للفينول تديرها بوليميري يوروبا في بورتو توريس Porto Torres، ساردينيا منذ أواخر الستينيات، تعتمد على ذات تقانة الأكسدة



الهيدروبيروكسيدية للكومين. إلا أنه، وفي أقسام قليلة، جرى تبني تطبيقات تقنية مغايرة لتلك في منشأة مانتوا بحيث صار ممكناً التحقق عملياً من الوصول إلى أعلى كفاءة ممكنة. في أواخر الثمانينيات، وصلت المنشأة إلى طاقة إنتاجية قدرها 100 KTA، وفي عام 2000 جرى تحديثها لتصل طاقتها الإنتاجية إلى 180 KTA، مستثمرة نماذج مفاعلات الأكسدة والفصم ومدخلة إلى كل قسم التقانة الأكثر فاعلية وذلك من تجربة بورتو توريس ومانتوا.

سمحت هذه المعرفة المكتسبة لبوليميري يوروبا أن تقدم عروضاً تقنية طيعة ومتقدمة لبناء منشآت فينول جديدة أو لتحديث أخرى قائمة. وعلى سبيل المثال، في عام 1995 جرى تحديث منشأة فينول في شرق ألمانيا من طاقة إنتاجية 60 KTA إلى 160 KTA وذلك بترخيص من بوليميري يوروبا (EniChem) في ذلك الوقت).

## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

إن سيرورة الفينول معقدة للغاية وذات عدة حلقات إعادة تدوير وتحسينات على الناتج الثانوي لرفع الكفاءة الإجمالية. يمكن تعريف ثلاثة أقسام رئيسية.

أكسدة الكومين إلى هيدروبيروكسيد الكومين. تجري أكسدة الكومين في الطور السائل بوجود الهواء المضغوط عند درجات حرارة في المجال 90 إلى 120°C. إنه تفاعل تسلسلي بالجذور الحرة يُستهلّ بوجود كميات صغيرة من هيدروبيروكسيد الكومين (CHP). تنتج الجذور المتولدة CHP ولكن أيضاً بعض النواتج الثانوية، مثل ثنائي ميثيل فينيل كاربينول وأستوفينول وثنائي كيوميل بيروكسيد والميثانول وحمض النمل وحمض الخل. يزداد تشكّلها بزيادة تركيز CHP ودرجة الحرارة؛ لذلك يجب ضبط هذين الموسطين بعناية، وتُستخدم عادة أمثلة المعايير لجعل انتقائية CHP عظمى. يجب أيضاً تعديل حموضة المزيج، باستعمال محاليل كربونات الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم، وذلك لتجنّب فصم CHP وتشكّل الفينول، حتى ولو إلى مدى محدود (أعشار من ppm)، الذي يمكن أن يحتجز الجذور ويُخفّض فاعلية الأكسدة.

فصم هيدروبيروكسيد الكومين إلى فينول وأسيتون. بعد تركيز الناتج المؤكسد لإعادة تدوير الكومين غير المتفاعل، يجري فصم محلول CHP بوجود كميات صغيرة من محفز حمضي، هو عادة حمض الكبريت المركز، ليعطي الفينول والأسيتون عند درجات حرارة تتراوح بين 70 إلى 90°C. إلى جانب التفاعل الرئيسي، تحصل تفاعلات أخرى مثل فصم ثنائي كيوميل بيروكسيد، ونزع ماء ثنائي ميثيل فينيل كاربينول ليعطي ألفا-ميثيل ستايرين، وإضافة ثنائي ميثيل فينيل كاربينول إلى الفينول لتشكيل كيوميل فينول، وقرن ونزع ماء من الأسيتون للوصول إلى أوكسيد مزينيل. يجب أن تُضبط بعناية مستويات التفاعل مثل درجة الحرارة، وتراكيز الحمض والماء، وزمن الإقامة، وبشكل أفضل بالاستعانة بنماذج مفاعل، لجعل فعالية التفاعل عظمى.

قسم التقطير. بعد تعديل المحلول، يجري استرجاع الأسيتون والفينول في أقسام مختلفة، حيث تزال شوائب محددة بالتقطير. يجري استرجاع ألفا-ميثيل ستايرين لباع جزء منه، وليُهدرج جزئياً إلى الكومين الذي يُعاد تدويره للأكسدة، بينما يمكن حرق الأسيتون ومركبات كيوميل فينول والتقيلات الأخرى أو تُسترجع جزئياً ليجري بيعها أو حتى تحطيمها للوصول إلى الفينول وألفا-ميثيل ستايرين ثانية.

## Process features

## مميزات السيرورة

- استهلاك إجمالي من الكومين فقط 1.330 kg لكل kg من الفينول.
- مؤكسيدات مملوكة ومصممة لزيادة الانتقائية تجاه CHP ولجعل حجم المفاعل أصغرياً لضمان شروط أكثر أمناً.
- نقاء الفينول هو 99.99%.
- أقل من 150 ppm شوائب كروماتوغرافية غازية كئيبة.
- كل من الفينول والأسيتون مناسب لتطبيقات نوع بيسفينول A الخاص بالبولي كربونات.
- يضمن تصميم مفاعل الفصم المملوك انتقائية منخفضة تجاه الشوائب وشروطاً أكثر أمناً.

- في قسم التركيز هنالك مخزون منخفض من CHP.
- معالجة النفايات غير مطلوبة باستثناء المياه.
- خبرة تشغيل تتجاوز الأربعين عاماً.

## Process description

## وصف السيرورة

تعتمد تقانة الفينول من بوليميري يوروبا على أكسدة الكومين. يُلقم الكومين الجديد مع الكومين المعاد تدويره، والقادم من قسمي تركيز هيدروبيروكسيد الكومين (CHP) ودرجة ألفا-ميثيل ستايرين، إضافة إلى الهواء داخل قسم أكسدة الكومين، حيث يُنتج CHP؛ يصل تركيز CHP إلى حوالي 30% وزناً عند المخرج في مزيج للكومين. تُغذي كميات صغيرة من مركب قاعدي ضمن محلول مائي المؤكسيدات لتعدل النواتج الثانوية الحمضية.

تمرّ الغازات الخارجة من مفاعلات الأكسدة عبر قسم معالجة الغاز الخارج، حيث يجري استرجاع الهيدروكربونات، قبل أن يُرسل هذا التيار إلى الغلاف الجويّ. يُرسل مزيج CHP المنتج في قسم الأكسدة إلى قسم غسيل CHP لإزالة آثار المركبات القاعدية، ثمّ يجري تركيزه إلى حوالي 80% وزناً في قسم التركيز بينما يُعاد تدوير المنتج السقي (معظمه من الكومين) إلى قسم أكسدة الكومين.

يجري فصم المزيج المركز CHP في قسم فصم CHP، بواسطة حمض معدني كحمض، وذلك إلى أسيتون وفينول ونواتج ثانوية. يجري تعديل ناتج الفصم الحمضي في قسم التعديل للتخلص من المحتوى الملحي، ثمّ يُخزّن على أنه تغذية لقسم التقطير.

يتألف قسم التقطير، بعد فصل أوّل لخام فينول-أسيتون، من قسمين فرعيين: قسم تنقية الأسيتون وقسم تنقية الفينول. في قسم الأسيتون، يجري إنتاج الأسيتون النقي (نقاوة تزيد على 99.8% وزناً) وطور مائي. في قسم الفينول، يجري إنتاج الفينول النقي (نقاوة تزيد على 99.8% وزناً في المنتج الجاف) عبر تقطير استخلاصي وقطعة غنية بالهيدروكربونات. تلّم القطعة الغنية

باليهدروكربونات، القادمة من التقطير الرئيسي، في قسم استرجاع الهيدروكربونات حيث يجري إنتاج تيار من الكومين وألفا-ميثيل الستايرين وتنظيف للمركبات ثقيلة. يمكن إرسال الثقيلات إلى الحرق.

تيار الكومين وألفا-ميثيل الستايرين هو تغذية لقسم هدرجة ألفا-ميثيل الستايرين، حيث يجري تحويل ألفا-ميثيل الستايرين إلى كومين، ويُعاد تدويره كمادة خام إلى قسم الأكسدة. إذا لزم الأمر، يمكن استرجاع بعض من ألفا-ميثيل الستايرين ليصار إلى بيعه. وأيضاً عند اللزوم، يمكن لإنتاج الفينول أن يُغذي كلياً أو جزئياً قسم التنقية الفائقة، الذي يستطيع أن ينتج فينول بنقاوة أعلى من 99.99% وزناً (من نوع البولي كربونات).

يمكن تشييد منشآت فينول عالية الطاقة الإنتاجية (أكثر من 200 KTA) مع قسم تحطيم محفز (غير موجود في هذا الوصف) قبل قسم استرجاع الهيدروكربونات من أجل جعل كمية الثقيلات المنتجة أصغر.

يوضح الشكل 2.1.9 مخططاً كتلياً مبسطاً للسيرورة، بينما يُظهر الجدولان 4.1.9 و 5.1.9 مواصفات نموذجية لكل من نقاوة الفينول والأسيتون.

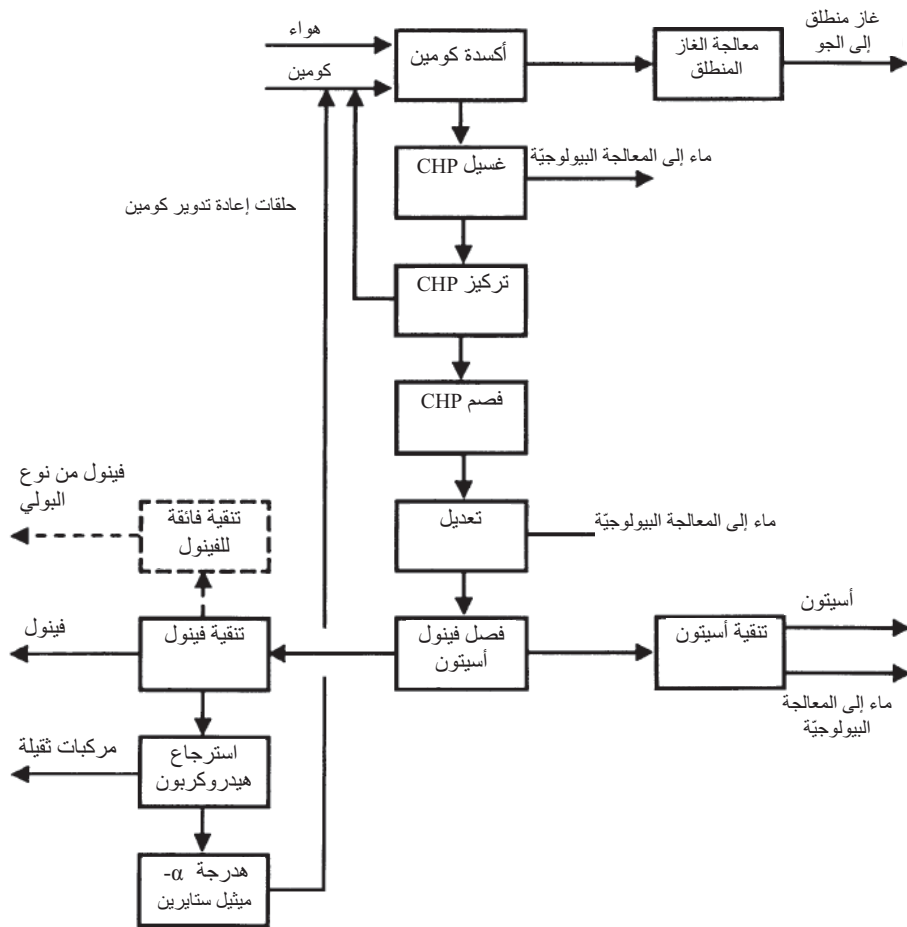
#### الجدول 4.1.9: مواصفات المنتج الرئيسي من الأسيتون

أسيتون	99.8% وزناً على الأقل (جاف)
ماء	0.2% وزناً على الأكثر
بنزين	10 ppm وزناً على الأكثر
ميثانول	200 ppm وزناً على الأكثر
اختبار البرمنغانات	180 min min

#### Yields and materials balance

#### المردود وميزان المواد

يُظهر الجدول 6.1.9 ميزان مواد منشأة الفينول.



الشكل 2.1.9: مخطط كتلي مبسّط لسيرورة بوليميري أوروبا للفينول.

### الجدول 5.1.9: مواصفات المنتج الرئيسي من الفينول

فينول فائق النقاوة	فينول نقي	
99.99% وزناً على الأقل (جاف)	99.96% وزناً على الأقل (جاف)	فينول
10 ppm وزناً على الأكثر	100 ppm وزناً على الأكثر	-α ميثيل ستايرين
60 ppm وزناً على الأكثر	200 ppm وزناً على الأكثر	كامل الشوائب العضوية (كريزول غير محسوب)
60 ppm وزناً على الأكثر	120 ppm وزناً على الأكثر	مركبات كريزول

## الجدول 6.1.9: ميزان المواد في منشأة الفينول

المادة	طن متري	لكل طن متري من الكومين
<i>التغذية</i>		
الكومين (بنسبة 100%)	1.330	
كيميائيات ثانوية	0.020	
<i>النواتج</i>		
فينول	1.000	
<i>نواتج ثانوية</i>		
أسيتون	0.626	
تقيلات	0.053	
ماء السيرورة	0.493	

### Process economics

### اقتصاديات السيرورة

يُظهر الجدول 7.1.9 استهلاك المنتفعات الخاص بمنشأة الفينول. وتُقدّر تكلفة ISBL لمنشأة الفينول ذات الطاقة الإنتاجية KTA-200 بحوالي 95 مليون يورو (على أساس NWE).

### الجدول 7.1.9: استهلاك المنتفعات في منشأة الفينول

المنتفعات	لكل طن متري من الفينول
البخار الداخل [18 bar(g)]	1900 kg (*)
البخار الخارج [5 bar(g)]	880 kg (**)
ماء التبريد	220 m <sup>3</sup>
كهرباء	180 kWh

(\*) يتطلّب الفينول الفائق النقاوة 2660 kg

(\*\*) يتطلّب الفينول الفائق النقاوة 570 kg

## Wastes and emissions

## النفايات والانبعاثات

### النفايات :Wastes

- مياه السيورة مع العضويات والأملاح (معالجة بيولوجية عادية تكون مناسبة).
- العضويات الثقيلة يمكن أن تُرسل إلى المرجل أو إلى المرمدة.

### الانبعاثات :Emissions

- هواء العادم من قسم أكسدة الكومين (تسمح المعالجة لاسترجاع المواد العضوية المحتواة بالتفريغ إلى الغلاف الجوي).
- انبعاثات مضخة التفريغ.

## الفصل 2.9

# سيرورة SUNOCO/UOP لتحضير الفينول

## SUNOCO/UOP Phenol Process

روبرت ج. شميدت

UOP LLC

دي بلن، إلينوي

### Introduction

### مقدمة

باستعمال طريق هيدروبيروكسيد الكومين لإنتاج الفينول، تبقى سيرورة Sunoco/UOP السيرورة المثلى لإنتاج الفينول. لقد حسنت ابتكارات حديثة في التصميم من مردود السيرورة، واقتصاديات/التكلفة، وأمان السيرورة. في هذا الفصل يُسلط الضوء على بعض من هذه الابتكارات. من المتوقع أن تستمر سيرورة Sunoco/UOP بأداء دور مهم في المستقبل لأنّ الفينول هو مركّب وسيطي أساسي للأسواق النامية من راتجات الفينول والبيسفينول A.

لقد دُرّس تاريخ سوق الفينول بتفصيل كبير في الأدبيات مع نقاشات كثيرة فيما يخص استعمال الناتج، والأسواق البازغة، واقتصاديات السيرورة على مدار العقدين الماضيين.<sup>1</sup> يعتمد حالياً أكثر من 90% من إنتاج الفينول العالمي على طريق هيدروبيروكسيد الكومين. تمثّل سيرورة Sunoco/UOP (سابقاً AlliedSignal/UOP) أفضل ما توصلت إليها نقانة إنتاج الفينول. وهي تعتمد على أكسدة الكومين المحفزة ذاتياً، وعلى فصم بحمض ممدّد (تفكّك هيدروبيروكسيد



الكومين). تصبّ الكثير من التطورات الحديثة في هذه التقنية في مجال تحسين المرود والاقتصاد كنتيجة لتحسينات نوعيّة في السيرورة والتصميم. لذلك فالتركيز في هذا الفصل هو لمراجعة التحسينات الأخيرة التي تمّت خلال العقد الماضي على تقنية Sunoco/UOP.

## Cumene production

## إنتاج الكومين

الكومين هو التغذية الرئيسية المستعملة في إنتاج الفينول وهو يُنتج تجارياً عبر أكلة البنزين بالبروبيلين فوق محفّز حمضي. على مدى سنوات، اقتُرحت الكثير من المحفزات المختلفة لتفاعل الأكلة، تضمّ ثلاثي فلوريد البورون وفلوريد الهيدروجين وكلوريد الألمنيوم وحمض الفوسفور. تطوّرت سيرورات الكومين بين 1939 و1945 لتحقيق متطلبات غازولين الطيران العالي الأوكتان وذلك خلال الحرب العالمية الثانية<sup>2,3</sup>. في عام 2000 حوالي 95% من الطلب على الكومين قد استُعمل على أنه وسيط لإنتاج الفينول والأسيتون. وقد استُعملت نسبة مئوية صغيرة منه في إنتاج  $\alpha$ -ميثيل الستايرين (AMS). ازداد الطلب على الكومين بمعدل وسطي 2 إلى 4 بالمئة بالعام من<sup>4,5</sup> 1970 إلى 2003. ويُتوقّع باستمرار هذا التوجه حتى على الأقل عام 2010.

حالياً، يُنتج معظم الكومين تجارياً باستعمال سيرورات تعتمد على الزيوليت. في حين يقوم عدد محدود من الوحدات المتبقية على سيرورة محفّز حمض الفوسفور المحمول (SPA) على مضجع ثابت من تراب كيزيل غور التي طورتها UOP، ونظام المحفّز المتجانس من  $AlCl_3$  وكلوريد الهيدروجين المطوّر من قبل Monsanto. لقد طوّرت سيروراتان جديدتان تستعملان محفّزاً يعتمد على الزيوليت في أواخر الثمانينيات. وهما تضمّان تقنية تعتمد على نظامي المضجع الثابت التقليدي والتقطير المحفّز<sup>6-9</sup>. وحالياً أحدث ما توصلت إليه سيرورة إنتاج الكومين تعتمد على الطور السائل Q-Max<sup>TM</sup> المقدّمة من UOP وتعتمد على نظام محفّز زيوليت بيتا<sup>10</sup>.

خلال العقد الماضي، حصل تطور كبير في تحسين وأمثلة صياغات المحفّز للوصول إلى مردود محسّن ونوعية جيدة لمنتج ألكلة الكومين. يُظهر الجدول 1.2.9 خواص منتج الكومين النظامي من تقانة الزيوليت بينا Q-Max الأحدث مقابل تقانة SPA الأقدم. لاحظ أنه يمكن تحقيق نقاوة للمنتج قدرها 99.97% وزناً. وهذا مرغوب بقوة في سيرورة الفينول اللاحقة بسبب المستويات المنخفضة من الشوائب التي تقود إلى ملوّثات غير مرغوبة في منتجيّ الأستيتون والفينول النهائيين.

### الجدول 1.2.9: مزايا منتج الكومين المحسّن

SPA	Q-Max	
99.92	99.97	نقاوة الكومين، وزناً %
200-100	10	بوتيل البنزين، ppm وزناً
100-50	1>	دليل البروم
300	10	مجموع اللاعطريات، ppm وزناً
50-5	20	إيثيل البنزين، ppm وزناً
300-200	300-250	نظامي بروبييل البنزين، ppm وزناً

يُظهر الجدول 2.2.9 شوائب تغذية الكومين النموذجية التي تقود إلى ملوّثات غير مرغوبة في نواتج الفينول و AMS والأستيتون. تُخفّض كثيراً سيرورة Q-Max شوائب الكومين مثل بوتيل البنزين واللاعطريات التي تؤدي إلى شوائب في الفينول و AMS. وهكذا فالجمع بين سيرورتي Q-Max و Sunoco/UOP لتحضير الفينول يقود إلى أفضل خواص للمنتج وإلى أعلى مردود إنتاج إجمالي قائم في الصناعة.

### الجدول 2.2.9: شوائب منتج الكومين الشائعة

الملوّث	المنبع	ما يُقلق في وحدة الفينول اللاحقة
اللاعطريات	اللاعطريات	يشكّل حموضاً ونواتج ثانوية، انخفاض المردود
إيثيل البنزين	إيثيلين، إيثانول	يشكّل أستالدهيد، ملوّث الأستيتون
نظاما بروبييل البنزين	حلقي البروبان	يشكّل بروبيونألدهيد، ملوّث الأستيتون
مركبات بوتيل البنزين	مركبات البوتيلين والبوتانول	تقاوم الأكسدة، ملوّث $\alpha$ -ميثيل ستايرين
مركبات السيمين	تولوين وميثانول	تشكّل مركبات الكريزول، ملوّثات الفينول
عديداً الألكيلات	تفاعلات ثانوية	تشكّل مركبات ألكيل الفينول، انخفاض المردود

يمتدّ سوق الفينول الآن على مدار قرون ثلاثة، مع الكثير من تقانات الإنتاج واستعمالات الناتج التي تطورت على مدار الزمن. كان فينول القرن التاسع عشر مشتقاً بصورة رئيسية من قطران الفحم ويُستعمل في إنتاج منتجات مثل المعقّمات وحمض الساليسيليك. في أوائل القرن العشرين، أُنتج الفينول بدايةً باستعمال البنزين وتقانات السلفنة والكلورة، وذلك لدعم صناعة الراتنجات الفينولية النامية بعد الحرب العالمية الأولى. منذ أواسط الأربعينيات حتى أواسط الستينيات، بدأ تطوّر سيرورة الأكسدة البروكسيدية للكومين بحيث أصبح مع حلول 1990 أكثر من 90% من طلب الفينول محققاً عن طريق الكومين. وقد كانت عدة قوى سوق وراء تحسينات على السيرورة على مرّ العقد الماضي، وبالتحديد:

1. نمو سوق البيسفينول A، مدفوعاً بطلب من صناعات السيارات والإلكترونيات على راتنجات الإيبوكسي والبولي كربونات.

2. نمو سوق راتنج الفينولات، مدفوعاً بطلب من الصناعات المنزلية وصناعات الأثاث على راتنجات الخشب المركّب.

ولأنّ أيضاً المنافسة في هذه المجالات على تمييز المنتج وسعره قد أصبحت شديدة جداً، فقد دُفع مزودو تقانة الفينول إلى تحسين مردود الإنتاج، وأمان السيرورة، وميزات منتج الفينول-أسيتون كي يبقوا منافسين. تمثّل سيرورة الفينول Sunoco/UOP التقانة الأكثر تقدماً في إنتاج الفينول عبر طريق الأكسدة البروكسيدية للكومين. يُشار أدناه إلى تطورات حديثة، مع تفاصيل أكثر عن السيرورة في التحليل التالي قسماً قسماً.

## طريق أكسدة الكومين البيروكسيدية SUNOCO/UOP لإنتاج الفينول

### SUNOCO/UOP cumene peroxidation route to phenol production

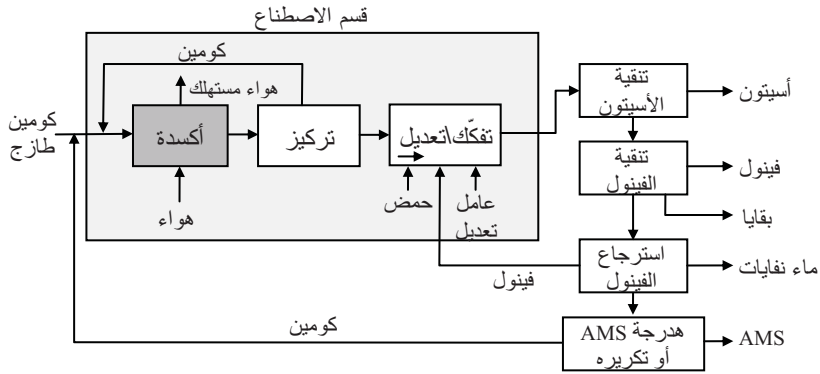
تنتج سيرورة الفينول من Sunoco/UOP فينولاً وأسيتوناً عاليي النقاوة بطريق الأكسدة البيروكسيدية للكومين باستعمال أوكسجين الهواء. تمتاز هذه السيرورة بأكسدة منخفضة الضغط لتحسين المردود والأمان، وفصم CHP متقدّم بانثقائية عالية تجاه المنتج، وسيرورة تعديل مباشرة ومبتكرة للمنتج بحيث تجعل نفايات المنتج أصغرية، ومخطط استرجاع للمنتج محسّن ومنخفض التكلفة. والنتيجة هي نسبة استهلاك تغذية من الكومين منخفضة جداً بمقدار 1.31 كومين وزناً/فينول وزناً بحيث تتحقّق بدون إعادة تدوير الأسيتون وبدون تحطيم القطران. تُنتج أيضاً السيرورة منتجاً عالي النقاوة برأس مال وتكاليف تشغيل منخفضة. وقد أثبتت خبرة تجارية كبيرة هذه الادعاءات. وقد نوقشت هذه التحسينات في كلٍّ من الأقسام الرئيسية لهذه السيرورة.

### وصف السيرورة الإجمالي وكيمياؤها

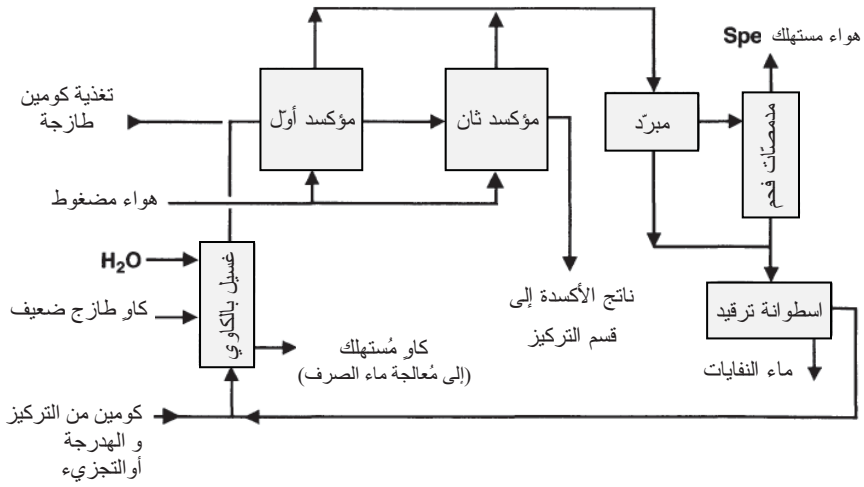
#### Overall process description/chemistry

يظهر في الشكل 1.2.9 التفاعلات الرئيسيان لإنتاج الفينول والأسيتون عبر أكسدة بيروكسيدية للكومين. كلا التفاعلين ناشران جداً للحرارة. تحصل أكسدة الكومين إلى هيدروبيروكسيد الكومين (CHP) عبر آلية الجذر الحر وهي أساساً ذاتية التحفيز بـ CHP. تفاعل التفكك محفّز بقوة بواسطة حمض لاعضوي قوي وهو عالي الانتقائية تجاه الفينول والأسيتون. عملياً، تجري أمثلة شروط السيرورة لتصبح الكثير من التفاعلات الثانوية الحاصلة في الوقت ذاته مع التفاعلات السابقة أصغرية. يُعدّ ثنائي ميثيل فينيل كاربينول (DMPC) الناتج الثانوي الرئيسي، وتؤدّي التفاعلات DMPC/AMC دوراً مهماً في المنشأة، كما يظهر في الشكل 2.2.9.

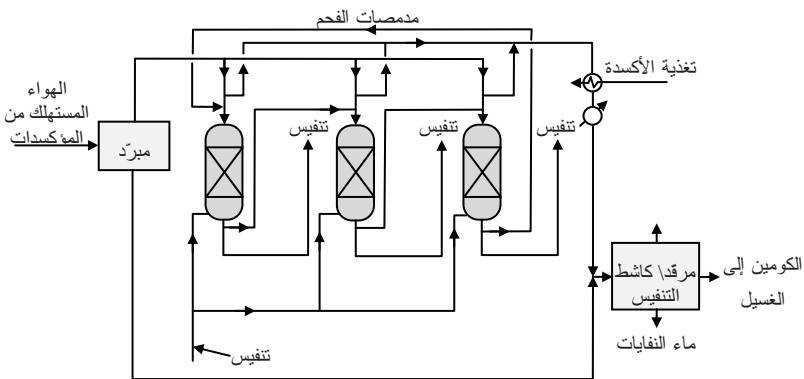




الشكل 3.2.9: سيرورة الفينول Sunoco/UOP.



الشكل 4.2.9: قسم الأكسدة.



الشكل 5.2.9: استرجاع الكومين من هواء المؤكسدات المستهلك.

## تدفق السيرورة والتطورات التكنولوجية الحديثة

### Process flow and recent technology advances

#### تدفق سيرورة قسم الأكسدة Oxidation section process flow

يمثل الشكل 4.2.9 تدفقاً سلسلياً نموذجياً لترتيب مفاعل أكسدة ثنائي لتقانة الضغط المنخفض. يمكن استعمال خمسة مفاعلات أو أكثر في قطارات تفاعل متعددة، وذلك حسب الطاقة الإنتاجية للوحدة وموقعها وأهداف المعالجة. تسمح هذه المرونة بزيادة الاستثمار على مراحل لتأمين متطلبات الطاقة الإنتاجية النامية.

تُضخّ تغذية الكومين الجديد من خزان نهاري للأكسدة إلى أسطوانة جيشان surge drum التغذية المجتمعة. وعندما تُجمع تيارات الكومين المعاد تدويرها من الأقسام الأخرى من المنشأة، فإنها تمرّ عبر عمود الغسيل المسبق للتغذية، حيث تُزال الحموض العضوية بالكشط بقلوي ضعيف مع الماء. يجتمع بعد ذلك الكومين المعاد تدويره مع تغذية الكومين الجديد في أسطوانة جيشان التغذية المجمعة. تُضخّ التغذية المجمعة في المؤكسد رقم 1.

يُستعمل الكومين أيضاً لأهداف مفيدة متعددة ضمن المنشأة. يُرسل الكومين من الخزان النهاري إلى قسم استرجاع الفينول على دفعات للتعويض عن المذيب. كما أنه يُستعمل أيضاً على أنه تدفق مفاجئ لتنظيف سادات إحكام المضخات في أقسام مختلفة من المنشأة.

المؤكسدان متوضعان على التسلسل بالنسبة إلى تدفق السائل، ولكن على التوازي بالنسبة إلى تدفق الهواء. تُزوّد احتياجات المؤكسدات من الأوكسجين عبر الهواء الجوي. يُرشحّ الهواء بداية، ثم يُضغَط قبل أن يذهب إلى المؤكسدات عبر مرشّ. تُوازن حرارة التفاعل في المؤكسد الأول عبر التحكم بدرجة حرارة تغذية الكومين الباردة، بحيث لا يلزم أي تبريد آخر.

في وحدات الفينول الضخمة، يكون اقتصادياً استرجاع حرارة التفاعل من المؤكسد الثاني عبر تكامل حراري مع قسم التركيز. يُستعمل التيار السائل الجاري من

المؤكسيد الساخن في تسخين المبخّر العلوي لعمود ما قبل الوميض. يتدفق مباشرة صافي الأكسدة من المؤكسيد رقم 2 (مخرجات قسم الأكسدة) إلى قسم التركيز.

كما يمكن أن يظهر في مخطط التدفق في الشكل 5.2.9، فإنّ تيارات الهواء المستهلك من كلا المؤكسدين تُجمع وتُقاد عبر مكثف مبردّ بالماء، ومكثف معتدل البرودة، وفاصل بالسحب entrainment separator وذلك لتحقيق إزالة بعدها الأعظم من الهيدروكربونات والكومين. يتدفق الهواء من الفاصل بالسحب إلى ماصّات من الفحم. اثنتان من المدمصات هي دوماً على الخطّ وبالتسلسل مع التدفق بينما يُعاد توليد الثالثة بالبخار. يجري تنفيس الهواء المنظّف من ماصّات الفحم للتخلّص منه في الغلاف الجوي على نحو آمن. لا تلزم عادة مرمدّة محفزة للوصول إلى حدود الانبعاثات المطلوب، ولكن يمكن تزويد المنشأة بوحدة إذا كانت الأنظمة تحدّد الحرق بالمرمدة كطريقة لضبط الانبعاثات. يجري استرجاع الكومين المجمع بالادمصاص على الفحم من خلال نزع الادمصاص desorption ببخار منخفض الضغط متبوع بتكثيف للبخار وترقيد الكومين والأطوار المائية. يُعاد بعد ذلك تدوير الكومين إلى عمود الغسيل المسبق للتغذية.

## تطورات حديثة في تقانة قسم الأكسدة

### Recent advances in oxidation section technology

تضمّ التحسينات على قسم الأكسدة (1) استعمال فحم لادمصاص عالي الفعالية لاسترجاع آثار النواتج من الهواء المستهلك، (2) استعمال تمديدات لبخاخ مياه للحالات الطارئة وإلغاء أقراص انقطاع المؤكسد، (3) تخفيض في محتوى الأوكسجين في غاز التنفيس مما يخفّض من سعة ضاغط الهواء، (4) إلغاء الحاجة إلى الكشط بالمركبات الكاوية للتغذية الجديدة من وحدة الكومين الزيوليتية، (5) استعمال برج غسيل بمادة كاوية مخفّفة ليحلّ محلّ نظام غسيل التغذية خلاط/مرقّد، (6) دمج المرقّد مع نظام التفريغ في قسم التركيز وإلغاء كشط غاز التنفيس، (7) دمج جامع التغذية في أسطوانة جيشان التغذية المجمعة، (8) استعمال قطع

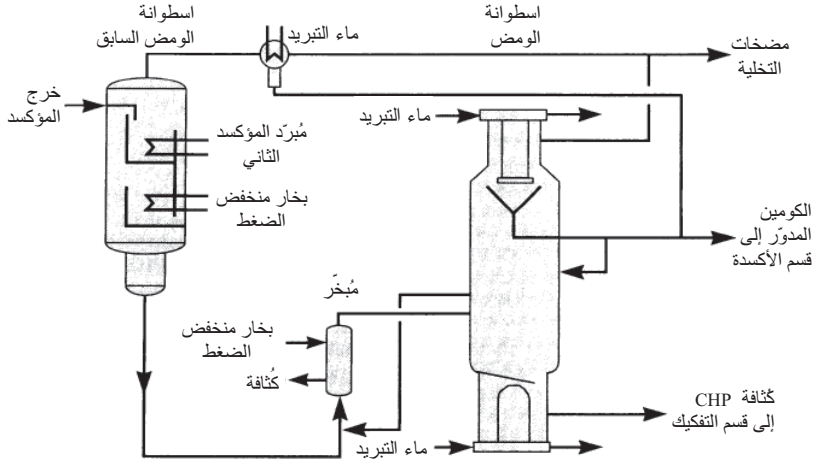


احتياطية شائعة لكل من مضخات المؤكسد ومبرّدات الحالات الطارئة. تفيد جميع هذه التحسينات في تخفيض رأس المال وتكاليف تشغيل السيروورة، جاعلة منها واحدة من أكثر سيروورات الفينول القائمة فعالية.

إنّ الأكسدة تحت الضغط المنخفض Sunoco/UOP، ونزع الهواء مدمجاً مع تجزئة بالحموض وصولاً إلى الكثافة في نظام استرجاع الكومين من هواء التنفيس، وأخيراً القلوبات الضعيفة لكشط الكومين المعاد تدويره، كلها فعالة جداً بحيث إنه لا تلزم طريقة أخرى لإزالة الحمض.

### تدفق سيروورة قسم التركيز Concentration section process flow

يظهر في الشكل 6.2.9 مثال على تدفق نموذجي إلى قسم التركيز في السيروورة حيث يجري تركيز CHP من مخرجات مفاعل الأكسدة إلى مستوى 75 إلى 85% وزناً قبل تفككه إلى فينول وأسيتون. تجري المادة المتأكسدة من آخر مؤكسد إلى قسم التركيز لاسترجاع الكومين غير المتفاعل. في حالة وحدات الفينول الضخمة، يكون اقتصادياً استعمال نظام تركيز ثنائي العمود، حيث يُستعمل بخار ذو ضغط منخفض جداً وحرارة التفاعل من المؤكسد رقم 2 لتبخير الكومين فيما قبل عمود الوميض الأول، مخفضاً بذلك أبعاد عمود الوميض الرئيسي. تعمل أسطوانة ما قبل الوميض، وكذلك عمود الوميض تحت الخلاء لتكون درجة الحرارة اللازمة لتركيز CHP أصغر. يُولّد الخلاء نموذجياً بنظام قذف. تحت الخلاء في أسطوانة ما قبل الوميض، يتبخّر الكومين في المبخر العلوي باستعمال الحرارة من مبرّد المؤكسد الثاني. يتبخّر كومين إضافي في المبخر السفلي بالحرارة التي يزودها بخار ذو ضغط منخفض جداً. يجري تحقيق تركيز CHP النهائي في مبخر العمود الوميضي وفي العمود الوميضي، وكلّ منهما يعمل تحت فراغ أعمق مما في أسطوانة ما قبل الوميض. يجري تيار سفليات أسطوانة ما قبل الوميض عبر مبخر العمود الوميضي، حيث يتبخّر المزيد من الكومين باستعمال الحرارة من بخار ذي ضغط منخفض.



الشكل 6.2.9: قسم التركيز.

يجري جعل محتوى CHP في سقفيات العمود الومضي أصغرياً من خلال التصحيح في عمود الوميض باستعمال إما أطباق مناخلية أو حشوة، أيها أكثر اقتصادية. يُعاد تدوير سقفيات العمود الومضي، المتشكلة أساساً من الكومين، إلى قسم الأكسدة من خلال عمود الغسيل المسبق للتغذية. تتجمع CHP المتركَزة في المجمع/المبرِّد المتصلين عند أسفل العمود الومضي، حيث تُبرِّد إلى درجة حرارة آمنة. يُضحَّ بعدئذٍ CHP المركَّز من مخزن سقفيات عمود الوميض إلى قسم التفكك.

في هذا القسم يجري التزويد بصهرج التبريد السريع وذلك لتبريد سريع آلي في حالات الطوارئ لمختلف الأقسام الاستراتيجية من قسم التركيز، للمحافظة عند اللزوم على درجات حرارة تشغيل آمنة في مستهل أي تحوّل عن تفكك CHP.

### تطورات حديثة في تقانة قسم التركيز

#### Recent advances in concentration section technology

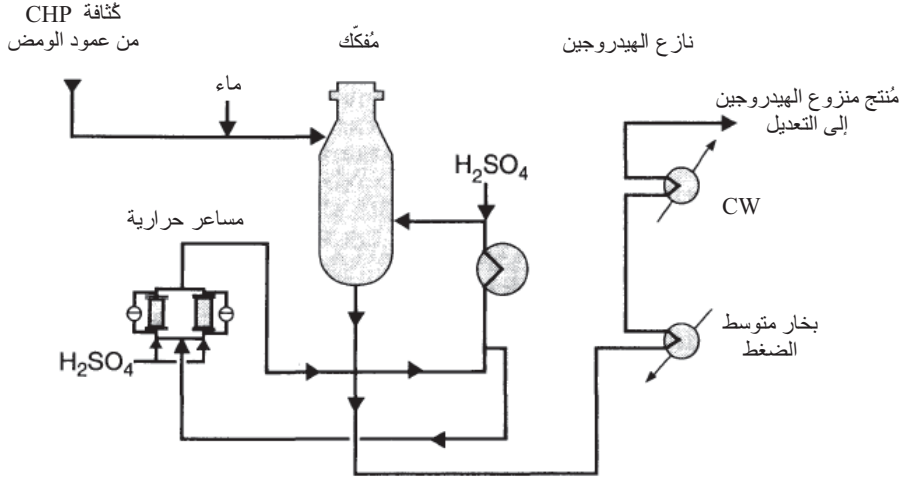
تضمّ التحسينات الحديثة (1) تكامل حراري مع قسم الأكسدة، (2) قسم تركيز ثنائي المرحلة مؤلّف من عمود وميض وآخر ما قبل الوميض، (3) إلغاء المجمّعات السقفية، (4) استعمال مبادل باكينوكس Packinox ذي الصفيحة الملحومة في مكثّف العمود الومضي، (5) استعمال مصيدات طاقة عوضاً عن

أوعية الكثافة المضخّة والمضبوطة المستوى. تخفّض كلّ هذه التحسينات من تكلفة رأس مال السيرورة.

## تدفّق سيرورة قسم التفكّك Decomposition section process flow

يستخدم قسم التفكّك أو الفصم في السيرورة التفكّك المحفّز لـ CHP المركز بوجود مستويات بأجزاء من المليون من الحمض للوصول إلى الفينول الخام والأسيتون. إنّ التقانة الأكثر فاعلية في هذا القسم هي سيرورة فريدة ثنائية المرحلة موصوفة في براءة اختراع أمريكية (USP) برقم 4,358,618<sup>11</sup> موضوعة من قبل شركة سيفنيادس آلايد Sifniades/Allied Corp. عام 1982. تتضمّن السيرورة استعمال قسم مفاعل رجعيّ المزج عند درجات حرارة منخفضة/زمن تماس أعلى لمرحلة تفكك CHP الرئيسية، يليه قسم إزالة الماء بتدفق مكبسي عند درجات حرارة عالية/زمن تماس قصير لتحويل ثنائي كوميل بيروكسيد (DCP) إلى AMS. تمثّل السيرورة اختراقاً في تحسين مردود AMS وهي حالياً مستعملة من قبل جميع المرخصين على أنها السيرورة المثلى لتقانة الفينول الحديثة والمرنفة المردود.

وتعدّ السيرورة المعروضة من قبل Sunoco/UOP في الشكل 7.2.9 مثالاً على تقانة التفكك الأكثر تقدماً. تتألف من أسطوانة بسيطة جداً، ولكنها ممتازة ومن تصميم مفاعل حلقي حيث يتدفق CHP المركز، من قبل قسم التركيز إلى أسطوانة التفكك، مع كمية مقاسة من الماء، للحفاظ على شروط تفاعل مثلى في مفكك إعادة التدوير الحلقي. يُرسل حمض الكبريت عبر مضخات الحقن في الحلقة لتأمين المحفّز اللازم لتفكك CHP إلى فينول وأسيتون. تزوّد مضخة جريان ليجري محتوى المفكك. يُحقن حمض الكبريت في التيار الجاري إلى حدّ يسمح بضبط دقيق لتفكك CHP ولنزع الماء من ثنائي ميثيل فينيل كاربينول (DMPC) الذي هو ناتج ثانوي مفتاحي من تفاعل الأكسدة. تجري مراقبة مستوى CHP غير المتفكك عبر مساعِر حرارية، حيث يُقاد إليه دفق المحفّز الحمضي.



الشكل 7.2.9: قسم التفكك.

تُصخّ مخرجات المفكك إلى نازع الماء، حيث تُسخن بداخله المخرجات إلى درجة حرارة يُنزع عندها الماء من DMPC المتبقي ويُحوّل DCP إلى AMS بمرود عالٍ جداً. إنّ هذه فائدة فريدة تمتاز بها تقانة تفكك Sunoco/UOP. تُنتج سيرورة Sunoco/UOP حوالي 90% من إنتاج AMS ابتداءً من DMPC. وينتج منها أيضاً مرود أعلى من الفينول، وبالتالي استهلاك أقل من الكومين وتشكّل بقايا أقل (مثال القطران).

### تطورات حديثة في تقانة قسم التفكك

#### Recent Advances in decomposition section technology

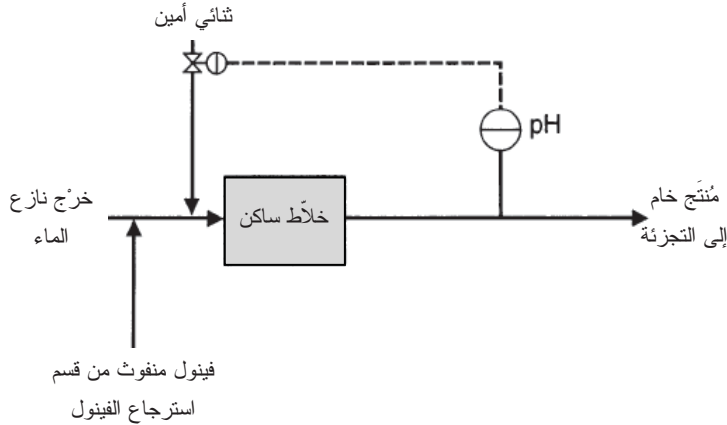
إضافة إلى المرود العالي جداً ضمن قسم التفكك، فإنّ تقانة Sunoco/UOP تقدّم التحسينات الحديثة التالية: (1) تزويد بتحكّم سيرورة متقدّم (APS)، (2) تخفيض في معدل إعادة التدوير اللازم من 100:1 إلى 25:1، (3) إلغاء مضخات وصهريج حقن الماء، (4) استعمال حاويات الحموض لإلغاء صهريج الحمض المتعلّق بحجم الوحدة وتفضيل الزبون، (5) تصميم الوحدة لتحقيق احتواء آمن في حالات الإنقاذ الأكثر احتمالاً وإلغاء صهريج التوقّف المؤقت. الميزة الأساسية في هذه التحسينات

هي تكاليف رأس مال مُخفّضة وإنتاج واقتصاد سيرورة محسّنين. وقد بُرهن على مردود عالٍ من AMS يُقارب 85 إلى 90 بالمئة ضمن قسم التفكّك، جاعلاً من تقانة Sunoco/UOP واحدة من أكثر العروض انتقائية في الصناعة اليوم.

### تدفق سيرورة قسم التعديل وتطورات تقنية حديثة

#### Neutralization section process flow and recent technology advances

يجب تعديل المحفّز الحمضي المضاف إلى قسم التفكّك، وذلك لتجنّب انخفاض المردود بسبب التفاعلات الجانبية وللحماية من التآكل في قسم التجزئة. تستعمل سيرورة فينول Sunoco/UOP مقارنة جديدة للتعديل: يُعدّل المحفّز الحمضي بحقن كمية ستوكيومترية (المترجم: أي وفق الأمثال التفاعلية) من ثنائي أمين لا تلتزم إزالته من السيرورة، كما هو موضّح في الشكل 8.2.9.



الشكل 8.2.9: التعديل المباشر لثنائي الأمين.

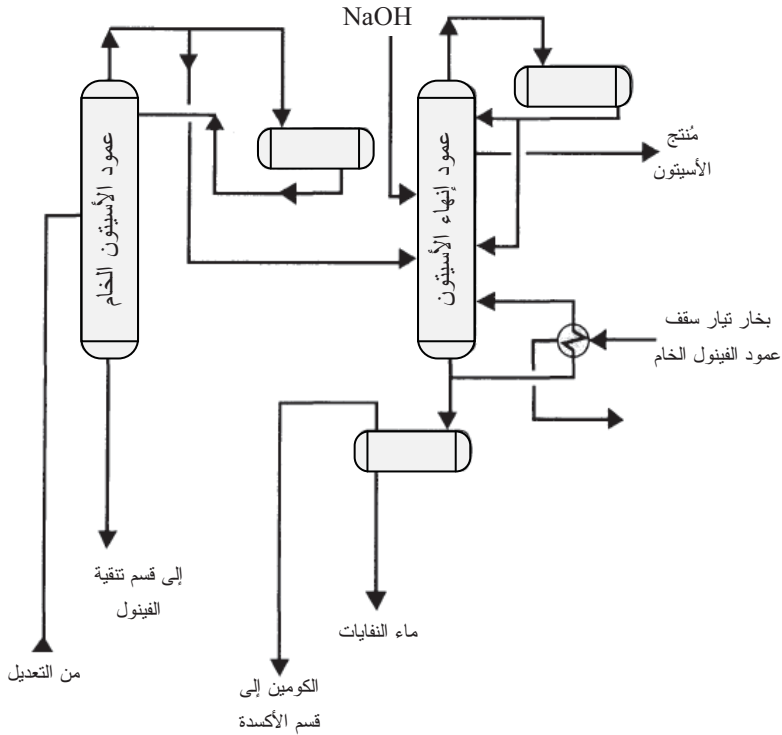
الملح ثنائي الأمين قابل للانحلال ضمن قطار التقطير ويُغادر الوحدة مع تيار البقايا. لا يُساهم ملح ثنائي الأمين بشكل كبير (إن ليس على الإطلاق) في غازات  $SO_x$  أو  $NO_x$  عندما تُستعمل البقايا على أنها وقود للمرجل. المزايا الرئيسية لتعديل مباشر بثنائي أمين على النظم الأخرى هي (1) تصميم جديد/مبسّط سهل العمل يُخفّض تكلفة رأس المال، (2) استعمال أملاح حلولة تُخفّض من انسداد المرجل كما

تُخفّض من تكلفة الصيانة (3) لا حاجة إلى إضافة الماء للتعديل، مما يُخفّض بدوره من تشكّل مياه الصرف ويُخفّف من منتفعات التقطير. بالاستعاضة عن تقانة رانتج التبادل الشاردي القديمة بسيرورة التعديل المباشر الجديدة، فإنه يمكن تخفيض إنتاج مياه الصرف الفيولية بحوالي 45% أو أكثر وبتكلفة رأس مال أقل.

### تدفق سيرورة قسم تكرير الأسيتون وتطورات تقنية حديثة

#### Acetone refining section process flow and recent technology advances

الأسيتون هو ناتج ثانوي كبير من سيرورة أكسدة CHP لإنتاج الفينول. يتعلّق الاقتصاد الإجمالي للسيرورة كثيراً على إنتاج أسيتون عالي النوعية (مثال على النقاوة من 99.7 إلى 99.9 بالمئة) لبيعه في أسواق المذيبات وأسواق البيسفينول A. يظهر في الشكل 9.2.9 مخطط تدفق نموذجي لسيرورة Sunoco/UOP.



الشكل 9.2.9: قسم تكرير الأسيتون.

تذهب تغذية التجزئة من صهرج تغذية التجزئة إلى عمود الأسيون الخام. يُحقن الماء عند اللزوم إلى أسفل عمود الأسيون الخام لزيادة تطاير الأسيون وللمحافظة على درجة حرارة في الأسفل. يتدفق تيار أعلى العمود، المكوّن من الأسيون والماء وبعض الكومين إلى عمود الأسيون النهائي (FAC).

الشوائب الأساسية المزالة من الـ FAC هي الأدهيدات، التي كانت تاريخياً تُحلّل باختبار زوال لون التدريجي للبرمنغنات، والماء. حديثاً، ومع تزايد الطلبات على أسيون ذي جودة، فإنّ معظم منتجي الفينول يستعملون الكروماتوغرافيا الغازية (GC) على أنها الطريقة المعترف بها لتحديد محتوى الأدهيد. إنّ اختبار زوال لون البرمنغنات هو ببساطة ليس فعالاً في حالة الأدهيدات ما لم يكن مستواها في مجال عدة مئات من الأجزاء في المليون أو أكثر. تُحقن القلويات ضمن عمود الـ FAC لتحفيز تكاثف آثار الأدهيدات. تكون نواتج التكاثف الأثقل أقلّ تطايراً وتغادر مع سفليات الـ FAC. يتدفق أسيون عالي النقاوة وفق الجاذبية من فتحة جانبية للـ FAC قرب قمة العمود إلى صهرج نهاري للأسيون. يُظهر الجدول 3.2.9 خواص أسيون عالي الجودة جرى تحضيره وفق السيرة. لاحظ أنّ هذا المواصفات كافية لتلبية المواصفات المطلوبة لصناعة البيسفينول A بل تفوقها.

### الجدول 3.2.9: نوعية منتج الأسيون النموذجي

5	اللون، pt-co
99.97	نقاوة الكومين، وزناً %
0.792-0.790	الوزن النوعي، 20/20 °C
250	مجموع شوائب GC، ppm وزناً
0.3 (يمكن تصميمه لـ 0.2)	محتوى الماء، وزناً %
10 >	القلوية، ppm وزناً على أنها نشادر
0.001	الحموضة، على أنه حمض الخل، وزناً %
0.001	مادة غير متطايرة، g/100 mL
ينجح	انحلالية الماء
ينجح (<4 ساعات)	مواد مُرجعة (اختبار البرمنغنات)
56.1 °C	مجال التقطير، °C
0.5 °C	من البداية إلى الجفاف، يضمّ 56.1 °C

وأخيراً، يتدفق التيار السفلي الصافي من الـ FAC إلى أسطوانة سفليات الـ FAC، حيث يجري فصل الكومين والماء. يذهب الماء إلى منفذ التصريف، بينما يُعاد تدوير الكومين إلى قسم الأكسدة. تضمّ التحسينات الحديثة لسيرورة Sunoco/UOP استعمال مكثّفات مقحمة وإلغاء المجمّعات السقفية، عندما يكون ذلك مناسباً، لتوفير تكلفة رأس المال.

### تدفق سيرورة قسم تجزئة وتنقية الفينول

#### Phenol fractionation and purification section process flow

ما إن يُنتج الفينول الخام، حتى تلزم تجزئته فيما بعد لتحضير منتج نهائي بنقاوة كافية لتلبية مواصفات المستخدم النهائي. ويظهر في الشكل 10.2.9 مثال على تنقية الفينول باستعمال هدرجة AMS كوسيلة لتدوير المنتج الثانوي AMS لجعل إنتاج الفينول أعظماً.

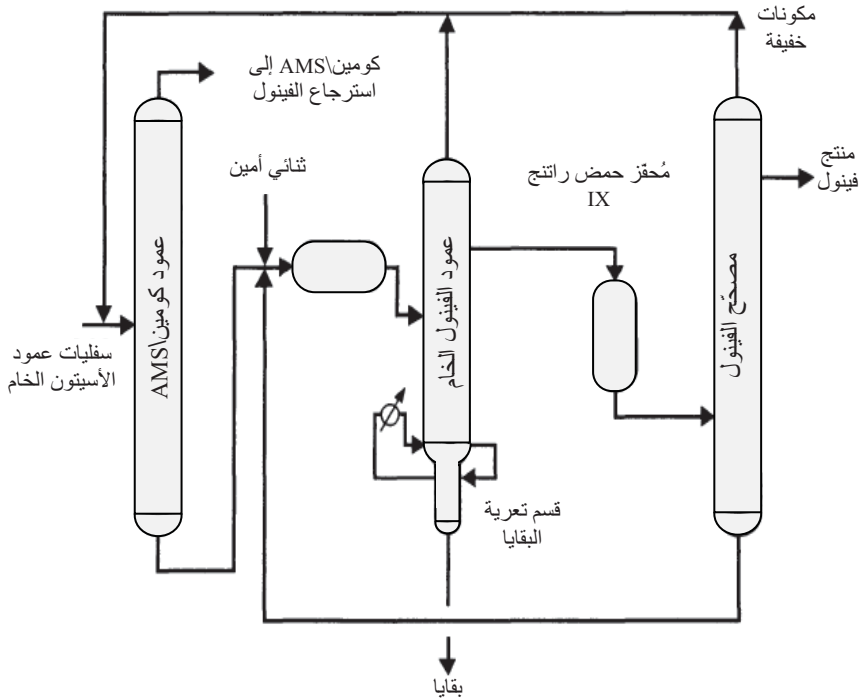
تتدفق مواد السفليات من عمود الأسيوتون الخام إلى عمود الكومين/AMS، حيث تجري استعادة الكومين وAMS من الأعلى وترسل إلى عمود الغسيل القلوي للكومين في قسم استعادة الفينول. يجري حقن عامل كيميائي في النصف السفلي من العمود لإزالة شوائب الكربونيل مثل الأستول  $\alpha$ - (هيدروكسي أسيوتون) وأوكسيد الميزيتيل من الفينول. تُقاد السفليات من العمود إلى مفاعل معالجة كيميائية الذي يؤمّن زمن إقامة لحصول تفاعلات المعالجة الكيميائية.

تتدفق المخرجات من مفاعل المعالجة الكيميائية إلى عمود الفينول الخام، حيث تتسلّ المكونات الثقيلة إلى القيعان، ثمّ تجري في عمود تعرية البقايا وذلك لإزالة صافي الناتج الثانوي المتبقي. يسمح عمود تعرية البقايا المنفصل هذا بأن تجري التعرية النهائية للفينول عن البقايا تحت الخلاء العالي، ممّا يسمح لعمود الفينول الخام وعمود تعرية البقايا بأن يسخنا بخار متوسط الضغط. وبالتالي فلن يكون مطلوباً بخارٌ عالي الضغط لمنشأة الفينول! يتّصف منتج البقايا بخواص تدفق



واحتراق مشابهة لتلك الموافقة لزيت الوقود رقم 6 وهو يُحمل نموذجياً إلى حرق متخصص في فرن المرجل.

لعمود الفينول الخام قسم بَسْتَرَة pasteurizing علوي لإزالة الكميات الصغيرة من النواتج الثانوية المتولدة أثناء التقطير. يُؤخذ الناتج الرئيسي من العمود عبر فتحة جانبية ويندفع إلى معالجات من راتنج للتبادل الشاردي (IX)، حيث يُحفز بداخلها الراتنج IX تحوّل مركبات ميثيل بنزوفيوران (MBF) و AMS المتبقي إلى مكونات عالية درجة الغليان، وإلا كان من الصعب إزالة MBF و AMS بالتقطير. تذهب المخرجات من معالجات راتنج IX إلى مصحح الفينول، حيث تُقطر المكونات الثقيلة وبعض الفينول إلى القاع، ويُعاد تدويرها إلى عمود الفينول الخام. ولمصحح الفينول قسم بَسْتَرَة علوي لإزالة كميات صغيرة من النواتج الثانوية الخفيفة المتولدة أثناء التقطير. ينندفع ناتج الفينول بفعل الثقالة من الفتحة الجانبية للمصحح إلى التخزين.



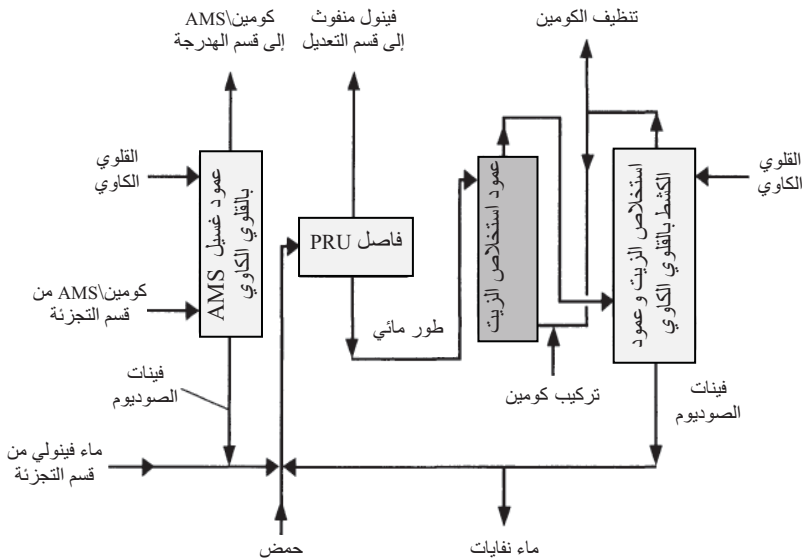
الشكل 10.2.9: مخطط تجزيء الفينول وتنقيته باستعمال هدرجة AMS.

## تطورات حديثة في تقانة قسم تجزئة وتنقية الفينول

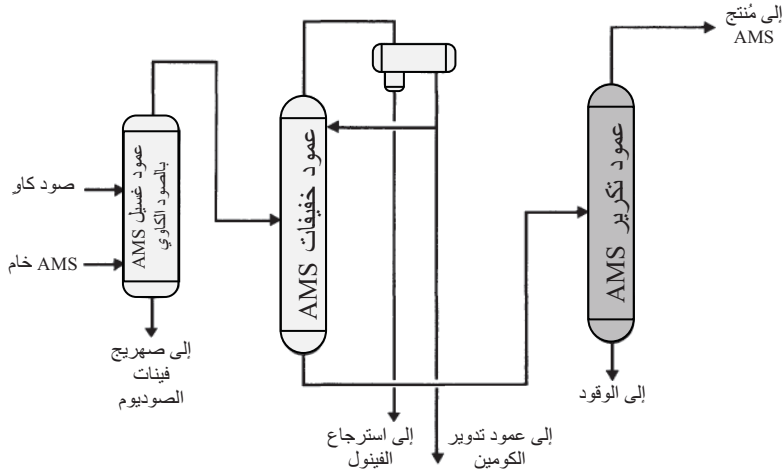
### Recent advances in phenol fractionation and purification section technology

تضمّ التحسينات في قسم تجزئة وتنقية الفينول (1) الاستعاضة عن مُعريّ الفينول الأريوتروبي بمعالجة كيميائية/رانتجية، (2) إلغاء نظام تعديل الحمض، (3) استعمال مكثّفات مزروعة داخلاً وإلغاء المجمّعات السقفية عندما يكون ذلك مناسباً. كانت الفائدة الرئيسية من هذه التغييرات هو تكلفة رأس مال/منتفعات مخفّضة مع المحافظة على جودة ناتج الفينول الإجمالي العالية جداً. أكثر من ذلك، انخفضت كثيراً أبعاد التجهيزات ومياه الصرف عبر تنفيذ تقانة إعادة تدوير فينول Sunoco/UOP كما هو مبين في الشكل 11.2.9.

يوجد في هذا القسم صهريجا سيرورة: صهريج مياه صرف فينولي يضمّ مختلف مياه الصرف الفينولية من مختلف أقسام المنشأة، وصهريج فينات الصوديوم يضمّ فينات الصوديوم (من تفاعل الصود الكاوي والفينول) من الأقسام الأخرى للمنشأة. يؤدي هذا القسم عدة وظائف: إزالة الفينول من مزيج كومين-AMS قبل هدرجة AMS أو تنقية AMS واسترجاع الفينول من فينات الصوديوم "بالبروغ" springing بحمض الكبريت واسترجاع الفينول من مياه الصرف الفينولية.



الشكل 11.2.9: قسم استرجاع الفينول.



الشكل 12.2.9: قسم تكرير  $\alpha$ -ميثيل ستايرين (AMS).

يمكن أن يُنَبِّط الفينول تفاعل الأكسدة إذا لم يُنزع من الكومين وAMS التي سيعاد تدويرها في النهاية إلى قسم الأكسدة. وبسبب تشكّل آزيوتروبات، فإنّ إزالة الفينول من مزيج كومين-AMS، من العمود ذي الاسم ذاته، إلى المستويات المطلوبة المنخفضة جداً ليس ممكناً عبر التقطير. مع ذلك، فإنّ الفينول يُنزع بسهولة عبر غسله بهيدروكسيد الصوديوم (الصود الكاوي)، مشكّلاً فيينات الصوديوم التي هي منحلة في الماء. تجري هذه العملية في عمود الغسيل الكاوي للكومين، التي هي متوضّعة في قسم استرجاع الفينول. تتدفق فيينات الصوديوم الناتجة إلى صهرج فيينات الصوديوم. يتدفق الطور العضوي من عمود الغسيل الكاوي للكومين (مزيج كومين-AMS) عبر مرشّح رملي، لإزالة أيّ كاوٍ محتجز في الطور العضوي، ثمّ إلى قسم هدرجة AMS أو تنقية AMS. إذا كان هنالك سوق للـ AMS المنتج على أنه ناتج ثانوي في سيرورة الفينول، فيمكن أن يُسترجع عبر التقطير بصفته ناتجاً عالي النقاوة لاستعماله في أسواق راتنج ABS واللواصق. يُظهر الشكل 12.2.9 مخططاً نموذجياً للتجزئة اللازمة لاسترجاع AMS عالي الجودة. لتحقيق مردود عالٍ من AMS (نموذجياً استرجاع < 93%)، يجب أن يُغسل الخام بمركب كاوٍ لتحويل شوائب AMS التي تغلي مع AMS إلى نواتج ثانوية ثقيلة يُمكن أن تُنزع بالتجزير. يُجزأ الناتج المغسول بعد ذلك لإزالة الكومين والفينول، تتبّع تجزئة في عمود إنهاء AMS لإزالة

النواتج الثانوية الثقيلة، مما يؤدي إلى ناتج AMS نهائي عالي الجودة، كما يظهر في الجدول 4.2.9.

#### الجدول 4.2.9: نوعية منتج AMS النموذجي

نوعية نموذجية	مواصفات نموذجية	
مرور	رائق، سائل أبيض مائي	المظهر
مرور	AMS، مميزة	الرائحة
10	20، حد أقصى	اللون، pt-co
0.914	0.915-0.912	الوزن النوعي، 15.5/15°C
99.8 (حتى) 99.6-99.2	99.0 حد أدنى	محتوى AMS، وزناً%
وزناً / Q-Max)		
مرور	خالٍ من SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	مركبات الكبريت
مرور	بدون تقزح لوني، رمادي أو أسود	اختبار تآكل النحاس
5	20	محتوى الفينول، ppm
15	10-20	مستوى المثبط، PTBC، ppm
165.4°C، تضم 0.4°C	165.4°C، تضم 0.5°C	مجال التقطير، 5 إلى 95%، °C

يُسترجع الفينول المزال من تيار سقفيات عمود الكومين\AMS عبر مزج تيار فينات الصوديوم من صهرج فينات الصوديوم مع حمض الكبريت، الذي يُحوّل فينات الصوديوم ويعيدها إلى فينول. يُشكّل الفينول بعدئذٍ طوراً عضوياً منفصلاً. ويُشار إلى هذه العملية عادةً "ببزوغ" الفينول. يتدفق المزيج إلى فاصل وحدة استرجاع الفينول، حيث يجري استرجاع الفينول المنزوع بترقيد طور الفينول من أعلى الوعاء وإعادة تدويره إلى قسم التعديل، حيث ينضمّ إلى مخرجات قسم التفكك.

يتحدّ الطور المائي من وحدة استرجاع الفينول مع الفينول الحاوي ماء من صهرج مياه الصرف الفينولية ثمّ يتدفق إلى عمود استخلاص الزيت لإزالة الفينول المتبقّي. يُستعمل الكومين على أنه مذيب الاستخلاص لاستخلاص الفينول من الماء في عمود استخلاص ذي التيار المعاكس. إنّ سفليات عمود الاستخلاص هي واحدة من تيارات مياه الصّرف الصّرفة من وحدة الفينول. يُكشّط بعدئذٍ الكومين المذيب من

الفينول من قمة عمود الاستخلاص في عمود الكشط الكاوي ذي التيار المعاكس، مشابه إلى عمود الغسيل الكاوي للكومين/ AMS. يتدفق بعدئذ محلول فينات الصوديوم الناتج إلى صهريج فينات الصوديوم. يُعاد تدوير الكومين المُشَفَّى إلى عمود الاستخلاص.

يؤدي استعمال محفز رانتج IX، الذي هو أفضل في ضبط كامل الكربونيلات و2-MBF في الفينول، إلى ناتج فينول ذي نقاوة عالية جداً في مجال أقل من 15 ppm من كامل الكربونيل وأقل من 1 ppm من 2-MBF. وهذا يُقارن بادعاءات بأقل من 20 ppm من كامل الكربونيل وأقل من 5 ppm من 2-MBF لبعض سيوروات هيدروبيروكسيد الكومين المنافِسة.

يُظهر الجدول 5.2.9 نوعية ناتج الفينول النموذجي المتوقع من السيوروة لنوعين مختلفين من الفينول: (1) نقاوة عالية مناسبة لمعظم تطبيقات السوق التجاري merchant market والكثير من أسواق البيسفينول A و(2) نقاوة فائقة تلزم لأسواق البولي كربونات والبيسفينول A الأكثر تطلباً. لاحظ أن كلا الناتجين يمكن توفيره في سيوروة Sunoco/UOP عبر تعديلات مناسبة لشروط التجزئة وعمل السيوروة.

### الجدول 5.2.9: نوعية ناتج فينول نموذجي.

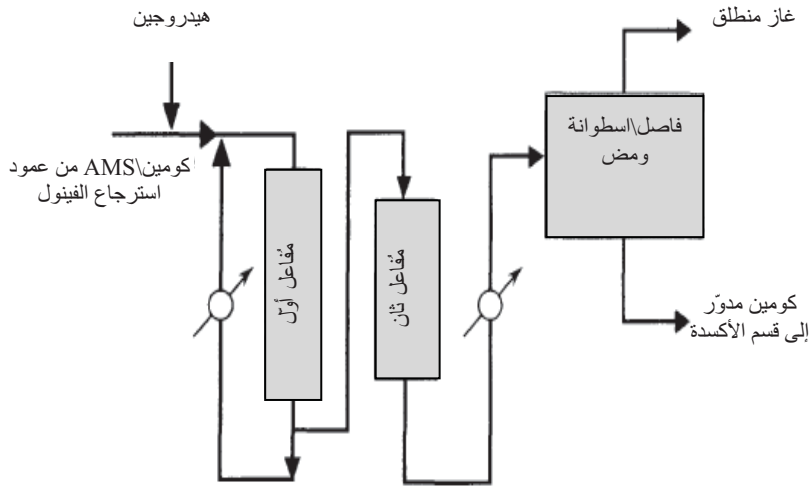
فينول عالي النقاوة	فينول فائق النقاوة	
5	5	اللون، pt-co
>300	>300	الماء، ppm وزناً
40.8	40.8	نقطة التصلب، °C
>15	>30	كامل الكربونيل، ppm وزناً
>30	>100	كامل شوائب GC، ppm وزناً
>25	>50	مركبات الكريزول، ppm وزناً
≤1	≤5	2-MBF، ppm وزناً

## تدفق سيرورة قسم هدرجة AMS

### AMS hydrogenation section process flow

تستعمل سيرورة فينول Sunoco/UOP تقانة هدرجة AMS المطورة من قبل Huels هيولز. إنّ سيرورة Huels MSHP<sup>TM</sup> هي سيرورة هدرجة معتدلة مؤسّسة على نظام محفّز يضمّ Pd يعمل عند ضغط متوسط. تحقّق السيرورة تحوّلاً تاماً تقريباً لـ AMS مع انتقائية عالية جداً تجاه الكومين، مما يؤدي إلى نسبة استهلاك إجمالي للسيرورة منخفضة جداً من كومين-فينول 1.31 وزن/وزن. برهنت السيرورة البسيطة الموضّحة في الشكل 13.2.9 قدرتها على العمل بدون خفض كبير في نشاط المحفّز على مدى سنوات عدّة.

في هذا القسم تجري هدرجة AMS انتقائياً، في تيار الكومين AMS من قسم استرجاع الفينول، إلى كومين وفق السيرورة MSHP هيولز. تُمزج تغذية الكومين AMS الجديدة مع مخرجات المفاعل المدورة والهيدروجين. تمرّ التغذية المجتمعة عبر تفاعل الهدرجة رقم 1، حيث تجري هدرجة كتلة الـ AMS إلى كومين. التفاعل ناشر جداً للحرارة. تُبرّد مخرجات المفاعل المدورة قبل أن تتضمّ إلى التغذية الجديدة. يذهب الدفق الصافي إلى مفاعل الهدرجة رقم 2 على أنه مفاعل إنهاء لإكمال تحوّل AMS إلى كومين. يذهب الناتج من المفاعل الثاني عبر مبرّد الناتج، ومن ثمّ إلى فاصل الناتج. يكون تدفق الهيدروجين أكثر بقليل من الأمثال التفاعلية. يجري تنظيم معدّل تدفق تغذية الهيدروجين على أساس تدفق فائض الهيدروجين والغازات الخفيفة من فاصل المنتج. تتفصل الغازات المنحلة التي تخرج من المحلول عندما يومض السائل إلى الضغط المنخفض، في أسطوانة الوميض. يُعاد تدوير الناتج من سائل الكومين إلى الأكسدة. تضمّ التطورات الحديثة في تقانة هدرجة AMS الخاصة بـ Sunoco/UOP/Huels (1) إلغاء ضاغط الهيدروجين المدورّ و(2) إلغاء المضخات وأسطوانة وميض الهيدروجين. توفّر كلّ من هذه التحسينات في تكلفة رأس المال والمنفعات.



الشكل 13.2.9: قسم هدرجة AMS سيرورة (Hüels MSHP™).

## Tar cracking

## تحطّم القطران

لم يعد مطلوباً تحطيم النواتج النهائية في سيرورة فينول Sunoco/UOP وذلك بفضل التحسين في مردود السيرورة الذي تحقّق خلال السنوات العشر. تحسّنت نقاوة منتج الفينول بإلغاء تحطيم القطران، إضافة إلى التكريرات الإضافية للكومين وتفانة تجزيء الفينول، بحيث إنّ مجموع الشوائب العضوية انخفضت إلى مستوى أقلّ من 30 ppm.

## Phenol process safety

## أمان سيرورة الفينول

تضمّ اعتبارات الأمان في إنتاج الفينول والأسيتون من الكومين معايير تصميم وتشغيل لمعالجة الوسيط CHP. يتفكك CHP بسرعة إلى فينول وأسيتون عندما يتعرّض إلى حموض قوية، حتى عند درجات حرارة منخفضة. هذا التفاعل ناشر جداً للحرارة وهو المرحلة الثانية في السيرورة. عند درجات حرارة عالية، يمكن أيضاً لمعدل تفكك CHP المحفّز بحموض ضعيفة أن يصبح كبيراً. إضافة إلى ذلك، يمكن لـ CHP أن يتفاعل مع الكومين ليشكّل ثنائي ميثيل فينيل

كاربينول. يحصل هذا التفاعل إلى مدى معيّن تحت الشروط العادية في أقسام الأكسدة والتركيز والتفكك، ولكن المعدّل يصبح كبيراً عند درجات حرارة عالية. وعند درجات حرارة أعلى يتفكك CHP حرارياً ليشكّل الأستوفنون والميثان. يمكن أن يصبح تفكك CHP المحفّز بالحموض الضعيفة وتفاعلات CHP الحرارية معتبراً من وجهة نظر الأمان فقط في حال لم تجرِ إزالة الحرارة. في هذه الحالة تؤدي زيادة درجة الحرارة نتيجة لحرارة التفاعل إلى زيادة سرعة التفاعل، مما يولّد احتمالاً لتفاعل غير متحكم به.

وعليه، فإن إتاحة مبادلات حرارية، ووسط مبرّد، ومضخات لتبريد خلائط CHP ضروري من وجهة نظر الأمان.

إن ميزة هامة لتقانة أكسدة Sunoco/UOP تحت الضغط المنخفض إضافة إلى المردود العالي هي درجة الحرارة المعتدلة جداً (نموذجياً من 82 إلى 90 درجة مئوية) المطلوبة للسيرورة. تُترجم درجة حرارة عمل المؤكسد المخفّضة بإطالة كبيرة في الزمن المسموح به لتجاوب المشغّل عندما يلزم التدخل نتيجة اضطراب بحيث يمنع درجات حرارة المؤكسد العالية بما يكفي أن تعزز التفكك الحراري لـ CHP. يمكن لزمن استجابة التدخل أن يكون طويلاً بمقدار 24 ساعة أو أكثر لتجنّب درجات الحرارة العالية ومعدلات تفكك CHP مرتفعة في المؤكسدات. في السيرورات العالية الضغط المقدّمة من قبل مرخصين آخرين، يكون زمن الاستجابة أقصر بكثير، من رتبة ساعات قليلة فقط، لمنع تفكك حراري متسارع لـ CHP نتيجة لدرجات حرارة ابتدائية أعلى للسيرورة (نموذجياً من 95 إلى 100 درجة مئوية أو أكثر).

تعتمد معايير تشغيل وتصميم سيرورة فينول Sunoco/UOP على توجيهات احتمالية 10,000-سنة مقبولة صناعياً. تضمّ أحكام السلامة مبردات ومضخات في حالات الطوارئ وإمدادات الطاقة الموثوقة وكذلك إمدادات مياه التبريد الموثوقة. وتضمّ أحكاماً احتياطية أخرى القدرة على استعمال مياه الإطفاء كمياه تبريد وإمكانية استعمال الكومين البارد لتخفيض درجة الحرارة (إطفاء سريع). لجميع خدمات التبريد المسماة أساسية، إذا لم يصبح التبريد متوافراً، يجب أن يكون ممكناً تأمين التبريد خلال 20 ساعة بوثوقية 99.99%. أظهرت التحاليل أن تحقيق معيار المتاحية هذا



يتطلب نظام إمداد بالماء البارد مع ثلاث مضخات على الأقل، اثنتان منها تعملان بصورة عادية والثالثة في وضع الاستعداد ومصادر طاقة مستقلة متعددة للمضخات ومروحة لبرج التبريد. ولجميع خدمات الضخ المسماة أساسية، إذا لم يصبح الضخ متوافراً، يجب أن يكون ممكناً تأمين الضخ خلال 20 ساعة مع وثوقية 99.99% . يتطلب نموذجياً تحقيق هذا المعيار عدة مصادر من الطاقة.

يمكن أن تتضمن خيارات لمصادر الطاقة المتعددة والمستقلة، ولكنها ليست بالضرورة محصورة بها، مولد طاقة كهربائية للطوارئ أو عنفة مقادة بالبخار، أو محرك قيادة مباشرة أو إمدادات طاقة كهربائية خارجية مستقلة ومتعددة. وبينما تكون الخيارات الثلاثة الأولى موثوقة أقل من الطاقة الكهربائية العادية، فإن تركيب مصادر طاقة متعددة يؤمن نظاماً أكثر متانة من إمداد نموذجي خارجي ووحيد للطاقة الكهربائية. على سبيل المثال، إذا استعمل مولد طاقة كهربائية لحالات الطوارئ يعمل على الديزل، فإن احتمالاً قدره 97% مميز ونموذجي. مولدات الحالات الطارئة أقل وثوقية من الطاقة الكهربائية العادية بسبب الاحتمالات المرتبطة بفشل الإقلاع وفشل التشغيل وعدم الجاهزية نتيجة للاختبار والصيانة. يجري تقييم كمّي للخطر نموذجياً للتحقق من وثوقية نظم كهذه.

## Conclusion

## النتيجة

يظهر في الجدول 6.2.9 ملخص عن مختلف تحسينات المردود والسيرورة وذلك في حالة سيرورة Sunoco/UOP المنخفضة الضغط مقابل تقانة الضغط العالي المنافسة. تُظهر النتائج أنه يمكن تحقيق قيم مردود أعلى بتكلفة أخفض مع سلامة محسنة للسيرورة كنتيجة لشروط تفاعل أكسدة معتدلة وتفكك متطور وتقانة تنقية ناتج مستخدمة في سيرورة Sunoco/UOP. مع نسبة استهلاك من تغذية كومين/ناتج فينول (وزن/وزن) قدرها 1.31، فإن السيرورة تمثل المردود الأعلى والتقانة الأرخص ثمناً المتوفرة في الصناعة اليوم.

## الجدول 6.2.9: أكسدة منخفضة الضغط مقابل العالية الضغط

أكسدة مرتفعة الضغط	Sunoco/UOP	
5	0.2	ضغط مخرج الأكسدة، kg/cm <sup>2</sup>
متعددة	وحيدة	مراحل الضاغط
مرتفعة (أو موسَّع عنفي)	منخفضة	منتفعات الانضغاط
6-3	2	عدد المؤكسيدات
93 ~	95.7	انتقائية CHP
نعم	لا	الحاجة لتحطيم القطران
أعلى	أساسي	تكلفة رأس المال بما فيها تحطيم القطران
> 1.35 بدون تحطيم القطران	1.31	نسبة استهلاك كومين/فينول، وزن/وزن

## References

## المراجع

1. M. Bentham [et al.] "Process Improvements for a Changing Phenol Market," paper presented at: De Witt Petrochemical Review Conference, Houston, Texas, 19-21 March 1991.
2. G. Stefanidakis and J. E. Gwyn, in: J. J. McKetta and W. A. Cunningham (eds.). *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, vol. 2. New York: Marcel Dekker, 1977, p. 357.
3. W. Keirn and M. Roper, in: W. Gerhartz (ed.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. vol. A1. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985, p. 185.
4. Z. Sedaglat-Pour. "Cumene," *CEH Data Summary*, SRI International, Menlo Park, Calif., March 1989, p. 638.5000A.
5. *Chem Mark Rep*: vol. 232, no. 10, 1987, p. 54.

6. J. D. Shoemaker and E. M. Jones, Jr. "Cumene by Catalytic Distillation." 1987 NPRA Annual Meeting, 29-31 March 1987.
7. E. M. Jones, Jr., and J. Mawer. "Cumene by Catalytic Distillation," AIChE Meeting, New Orleans, 6-10 April 1986.
8. W. P. Stadig, in: *Chem. Process.* vol. 50, no. 2, 1987, p. 27.
9. J. D. Shoemaker and E. M. Jones, Jr., *Hydrocarbon Process:* vol. 66, no. 6, 1987, p. 57.
10. R. Schmidt, A. Zarchy, and G. Petersen. "New Developments in Cumene and Ethylbenzene. Alkylation," Paper 124b, 1<sup>st</sup> Annual Aromatic Producers Conference, AIChE Spring Meeting, New Orleans, 10-14 March 2002.
11. U.S. Patent no. 4,358,618 (9 November 1982), S. Sifniades, A. A. Turnick, F. W. Koff (to Allied Corporation).

## الفصل 3.9

# سيرورة KBR لتحضير الفينول

## KBR Phenol Process

آلان مور و رونالد بيركوف

شركة كلوغ براون و روت (ك.ب.ر)

هيوستون، تكساس

### Introduction

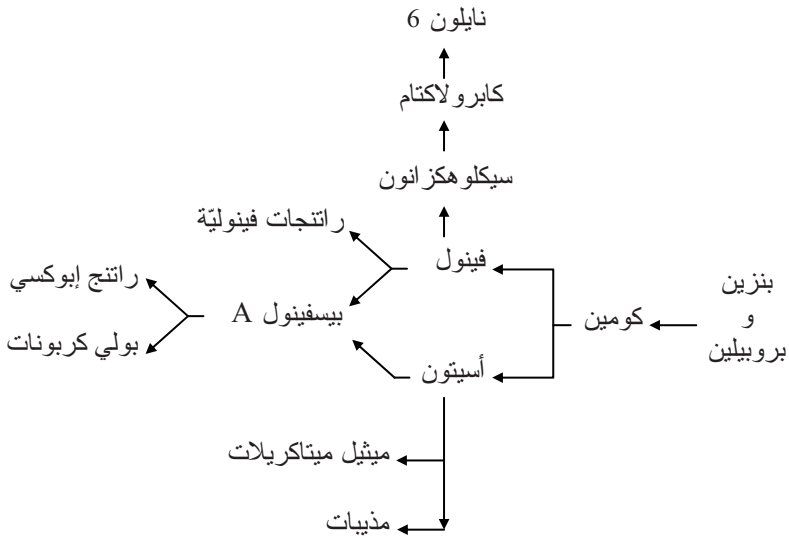
### مقدمة

الفينول هو مادة كيميائية يمكن أن تُنتج بعدة سيرورات مختلفة. ويُعدّ اليوم طريق هيدروبيروكسيد الكومين السيرورة المسيطرة حتى الآن، ولكنّ طرقاً أخرى متنوعة استُعملت في الماضي، وطرقاً حديثة وجديدة هي في طور الاستقصاء.

تتألف سيرورة الفينول المؤسسة على الكومين (إيزوبروبيل البنزين) من تفاعل إجمالي تقليدي اثنين في واحد يجري فيه تحويل الكومين إلى فينول وأسيتون بنسبة ثابتة. نادراً ما تحتاج السوق لسوء الحظ إلى الفينول والأسيتون كليهما بالنسبة ذاتها التي ينتجان بها. نتج من عدم التوازن هذا تطويراً لسيرورات مقصودة للأسيتون فقط (مثال الأسيتون من إيزوبروبانول) أو سيرورات مقصودة للفينول بدون ناتج جانبي (مثال تحويل البنزين مباشرة إلى فينول).

يُعدّ الفينول والأسيتون مكونين أساسيين في سلسلة قيمة الكومين، كما يظهر

في الشكل 1.3.9.



الشكل 1.3.9: سلسلة قيمة الكومين.

التركيز في هذا الفصل على تقانة الفينول الحالية KBR، التي تجمع بين التحسينات المستمرة والمبتكرة على السيرورة لأكثر من خمسين عاماً. إن تقانة فينول KBR هي سيرورة الفينول الرائدة عالمياً، وقد رُخصت لإنتاج أكثر من نصف الطاقة الإنتاجية من الفينول في العالم. وقد وُصفت ميزات هذه السيرورة من مردودية عالية، ومنتجات عالية النقاوة، واستثمار رأس مال منخفض، ومتطلبات طاقة منخفضة، وتحكم بيئي فعّال، وعمل آمن، في الأقسام التالية من هذا الفصل.

## History

## تاريخ

بدأ الاصطناع التجاري للفينول في بدايات القرن العشرين لإنتاج حمض الساليسيليك ومركّبات راتنج/قالب الفينولية. استخدمت السيرورات الأولى كلورة البنزين (سواء منها المباشرة أو الأوكسي كلورة) والسلفنة.

بدأت شركة هيركيوليز Hercules وشركة الكيماويات BP المحدودة (شركة ديستيلرز Distillers Co.) تطوير سيرورة إنتاج الفينول عبر أكسدة الكومين في أواخر الأربعينات. عملت KBR على توسيع نطاق معطيات المنشأة الرائدة لهيركيوليز وديستيلرز لتصميم منشأة تجارية. وكانت النتيجة أول منشأة في العالم

لتحويل الكومين إلى فينول في شاوينيغان B.A.Shawinigan في مونتريال، كندا، في عام 1952.

منذ تسويقها الأول عام 1952، أصبحت سيرورة هيركيوليز/BP التقانة المهيمنة في العالم لإنتاج الفينول والأسيتون. لقد طوّرت التقانة باستمرار من قبل هيركيوليز و BP/distillers و KBR. وقد تمّ ترخيصها لأكثر من نصف الطاقة الإنتاجية للفينول عبر العالم، بما فيها المنشآت وحيدة القطار الأكبر والأكثر فعالية. في عام 1991، أصبحت KBR المرخص الوحيد لهذه التقانة، وهي الآن تملك وتقدّم حصرياً سيرورة فينول KBR لترخيصها في العالم مع طيف كامل من خدمات البناء والهندسة. من خلال هذه المساهمة المستمرة والطويلة في تقانة الفينول، أدّت KBR دوراً أساسياً في تطوير الكثير من التحسينات على منشأة الفينول والمرتبطة بتخفيض رأس المال، وتكاليف العمل، وتحسين أمان المنشأة وقابلية التشغيل، وتحسين المردود وتخفيض الانبعاثات.

اليوم، يُنتج حوالي 95% من الفينول المصطنع عبر طريق الكومين، وحوالي 5% عبر سيرورة أكسدة التولوين. تجري أيضاً استعادة كمية صغيرة من الفينول من تغويز الفحم coal gasification وسيرورات النفط والفحم الأخرى.

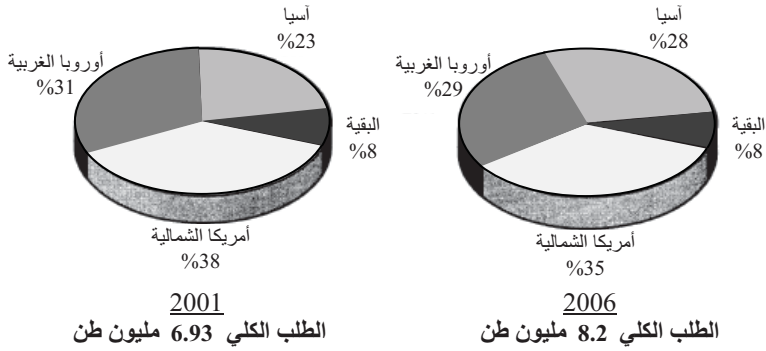
## Markets

## الأسواق

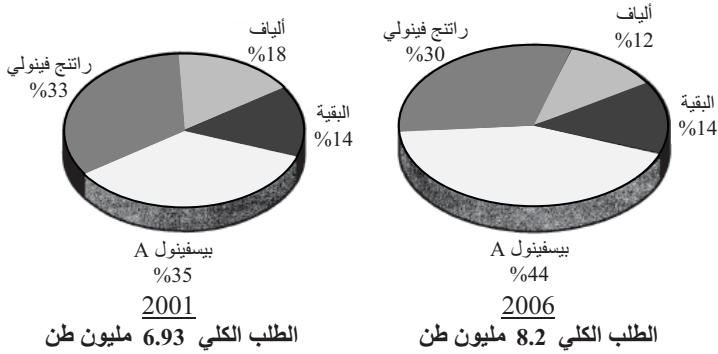
### Phenol demand by region

### الطلب على الفينول حسب المناطق

بسبب التعقيدات المرتبطة بالشحن، فإنّ إنتاج الفينول تاريخياً كان يقع قرب موقع الاستهلاك، أي عند الدول الأكثر صناعية. ومع انزياح أساس التصنيع الصناعي إلى آسيا، فإنّ جزءاً كبيراً من نمو الطلب على الفينول والطاقة الإنتاجية حديثاً قد حصل في تلك المنطقة. ويُتوقع أن ينمو الطلب السنوي في العالم من 6.93 مليون طنناً مترياً عام 2001 إلى 8.2 مليون طنناً مترياً عام 2006، ومعظم هذا النمو (7% في العام) حاصل في آسيا. (الشكل 2.3.9).



الشكل 2.3.9: الطلب العالمي على الفينول تبعاً للمنطقة، 2006-2001.

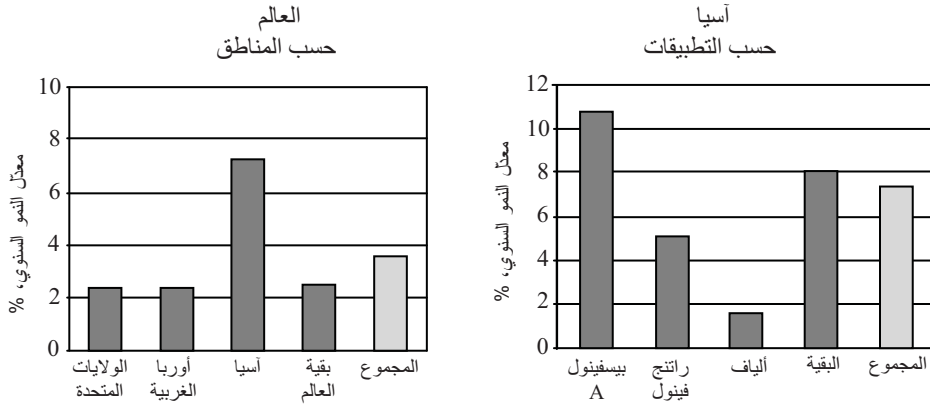


الشكل 3.3.9: الطلب العالمي على الفينول تبعاً للتطبيق النهائي، 2006-2001.

### الطلب على الفينول حسب التطبيق

#### Phenol demand by application

إنّ سوق النمو المهيمن بالنسبة إلى الفينول، في آسيا إضافة إلى باقي العالم، هو البيسفينول A (BPA). وبدوره فإنّ وقود هذا النمو هو معدل النمو العالي للبولي كربونات وإلى مدى أقلّ راتجات الإيبوكسي. ويُتوقَّع أن تزداد حصة BPA من الاستهلاك الكليّ للفينول من 35% في عام 2001 إلى 44% في عام 2006 (الشكل 3.3.9). إنّ معدلات النمو السنوية الوسطية، حسب المنطقة وحسب التطبيق، المتوقَّعة على طلب الفينول من عام 2001 إلى 2006 ملخّصةً في الشكل 4.3.9.

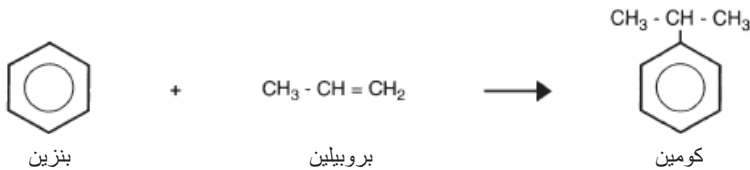


الشكل 4.3.9: نمو الطلب العالمي على الفينول تبعاً للمنطقة وللتطبيق النهائي، 2001-2006.

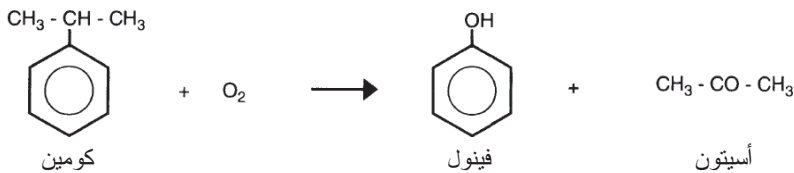
## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

الكيمياء الإجمالية الصافية لسيرورة الفينول المؤسسة على الكومين هي إضافة ذرة واحدة من الأوكسجين على البنزين لتشكيل الفينول وإضافة ذرة واحدة من الأوكسجين على البروبيلين لتشكيل الأسيتون. تُنجز هذه التفاعلات في وحدتي سيرورة. بداية، يُنتج الكومين (إيزوبروبيل البنزين) بألكلة البنزين بالبروبيلين (في منشأة الكومين).

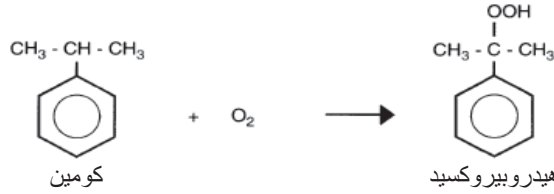


في الخطوة الثانية، (أي في منشأة الفينول)، يجري تحويل الكومين إلى فينول وأسيتون بالأكسدة في الهواء. والكيمياء الإجمالية لوحدة الفينول هي:

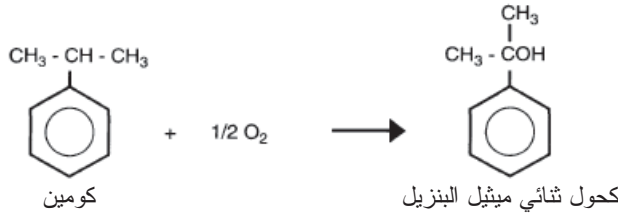




في سيرورة الفينول، يُمزَج الكومين والهواء في مفاعل الأكسدة. التفاعل الرئيسي في مفاعل الأكسدة هو تشكّل هيدروبيروكسيد الكومين (CHP) بتفاعل الكومين والأوكسجين.



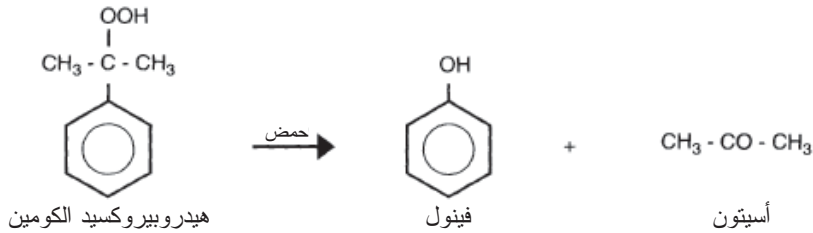
إنّ أكسدة الكومين إلى هيدروبيروكسيد الكومين هو تفاعل ناشر للحرارة. وحرارة هذا التفاعل هي 36 kcal/g.mol. تحصل تفاعلات منافسة إضافية، مشكلة كحول ثنائي ميثيل البنزيل (DMBA) وكمية صغيرة من أسيتوفينون (AP).



يجري انتقاء شروط الأكسدة ليكون تشكّل AP أصغرياً. مردود المؤكسد من CHP ابتداء من الكومين أكبر من 95% من المردود النظري. وإذا لم تجر استعادة  $\alpha$ -ميثيل ستايرين (AMS) على أنه ناتج ثانوي، فإنّ المردود النهائي للفينول من الكومين سيكون حتى أعلى، نتيجةً لتحوّل DMBA عائداً إلى كومين عبر درجة  $\alpha$ -ميثيل ستايرين. في هذه الحالة، يمكن لمردود المنشأة النهائي أن يتجاوز 98% من المردود النظري.

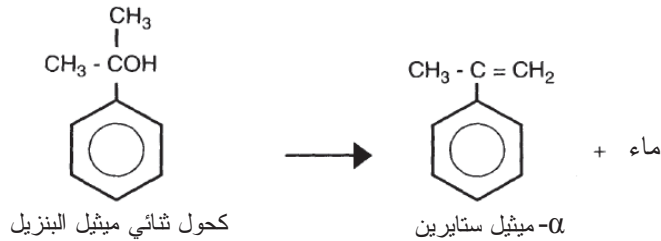


وظيفة تفاعل الفصم هو تفكك هيدروبيروكسيد الكومين (CHP) ليعطي نواتج منشأة الفينول-أي فينول وأسيتون. هذا التفاعل سريع وناشر جداً للحرارة مع حرارة تفاعل قدرها 53 kcal/g.mol.

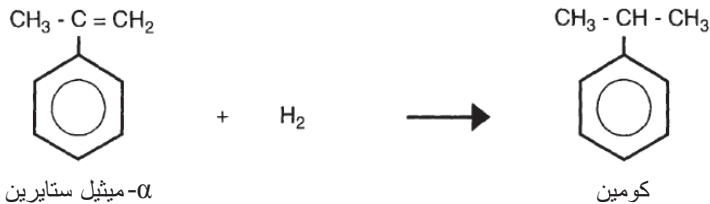


يعمل نظام الفصم المتطور من KBR عند شروط زمن إقامة ومحفز من حمض الكبريت أمثلية ليكون تشكل النواتج الثانوية غير المرغوبة أصغرياً. تحت شروط مضبوطة بعناية من تركيز الحمض ومحتوى الماء والأسيتون ودرجة الحرارة وزمن الإقامة، فإنّ تحوّل CHP إلى فينول وأسيتون يكون أكبر من 99% من النظري.

إضافة إلى ذلك، أثناء الفصم، يُنزع الماء من DMBA إلى AMS.



يمكن استرجاع AMS وهدرجته إلى كومين لتحسين التحوّل الإجمالي من الكومين إلى الفينول.



في هذا التفاعل يتحد AMS مباشرة مع كمية ستوكيومترية من الهيدروجين الجزيئي ليشكل الكومين، الذي يُعاد تدويره إلى قسم الأكسدة.

## Process description

## وصف السيرورة

تتألف منشأة فينول نموذجية مؤسسة على تقانة KBR من قسمي سيرورة رئيسيين. في الواجهة أو في منطقة التفاعل، تجري أكسدة الكومين ليشكل هيدروبيروكسيد الكومين (CHP)، الذي يُفصم لاحقاً لينتج الفينول والأسيتون. يستخدم الطرف الخلفي أو قسم استرجاع الناتج، التجزيء لاسترجاع وتنقية ناتج الفينول والأسيتون. تتألف المخرجات الصافية من قسم تفاعل الواجهة من الأسيتون والفينول والماء والهيدروكربونات مثل الكومين وAMS والمركبات العضوية الأوكسجينية التي يلزم فصلها. هذه المكونات ليست مثالية على نحو عالٍ، وفي كثير من الأحيان قريبة في درجات غليانها. لقد طوّرت KBR منظومة عالية التكامل تفصل المواد المختلفة بأقل إنفاق ممكن من الطاقة مع إنتاج عالي النقاوة جداً من الفينول (99.99%) والأسيتون (99.75%). يضم الطرف النهائي من المنشأة أيضاً أقسام استرجاع  $\alpha$ -ميثيل ستايرين (AMS)، والتنقية والهدرجة، التي تسمح للناتج الثانوي AMS بأن يُهدرج عائداً إلى الكومين ويُعاد تدويره إلى الواجهة للأكسدة، أو كحل بديل، يمكن أن يُسترجع على أنه ناتج ثانوي قابل للبيع.

شرح أكثر تفصيلاً عن خطوات المعالجة المستخدمة في الحقلين السابقين

هو التالي:

الواجهة/تفاعل	الطرف الخلفي/استرجاع الناتج
الأكسدة	تجزيء الأسيتون
تركيز الكومين	تجزيء الفينول وإزالة النهايات الثقيلة
تفاعل الفصم	هدرجة AMS والتنقية
التعديل	

تلتزم عادة مراحل سيرورة إضافية مرتبطة بالبيئة، مثل نزع الفينول dephenolation ونظام إدارة تنفيس السيرورة، لتلبي الأنظمة المحلية. يجري استرجاع كميات صغيرة من تيارات النفايات التي تضم مركبات عضوية ثقيلة

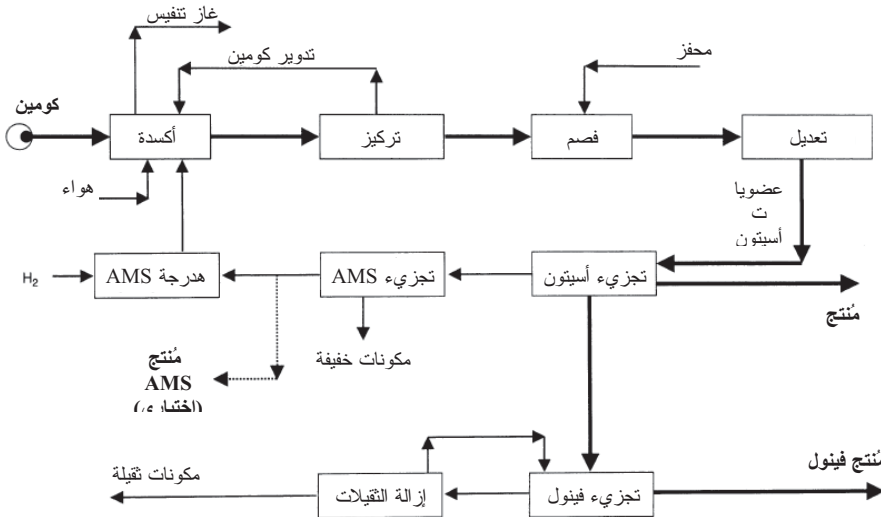
وخفيفة يمكن حرقها في مرجل OSBL لتوليد بخار الماء. وهكذا ليست هناك تيارات نفايات عضوية تتطلب اهتماماً عند التخلص منها. لقد نوقشت هذه القضايا في تفصيل أكبر في القسم الفرعي الخاص بالبيئة في هذا الفصل.

يظهر في الشكل 5.3.9 مخطط تدفق كتلي لمنشأة فينول KBR يوضح ترابط مراحل السيرورة. يتبع ذلك وصف أكثر تفصيلاً لوظائف أقسام السيرورة المختلفة.

## Oxidation

## الأكسدة

المرحلة الأولى في سيرورة KBR لإنتاج الفينول والأسيتون من الكومين هي تشكّل مركّب وسطي من هيدروبيروكسيد الكومين (CHP). ويتحقق هذا عبر أكسدة الكومين بالهواء في سيرورة الأكسدة الجافة المتوسطة الضغط من KBR التي تعمل عند شروط معتدلة من درجات الحرارة والضغط. يحصل تفاعل التفكك في الوقت ذاته مع تفاعل الأكسدة، مع الأثر الواضح ألا وهو الانخفاض في مردود الفينول والأسيتون والزيادة في كمية النواتج الثانوية غير المرغوبة. وبما أنّ معدلات تشكّل النواتج الثانوية وتفكك CHP تزداد كلّها مع تركيز CHP، فيوجد تركيز أمثلي من CHP يحدّد مستوى التحول للسيرورة.

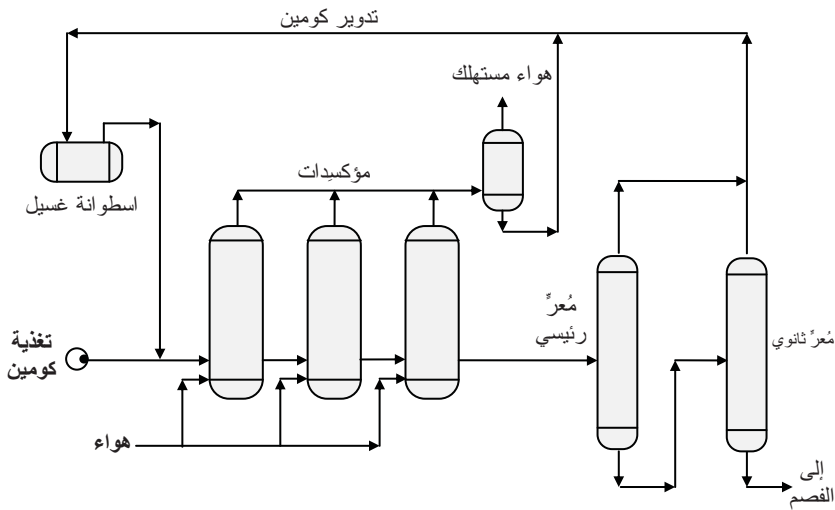


الشكل 5.3.9: مخطط تدفق كتلي لسيروية KBR للفينول.

يتطلّب التشغيل المناسب لقسم الأكسدة إعداد التغذية واسترجاع الكومين من الهواء المستهلك (الشكل 6.3.9). إنّ عمليات الوحدة المرتبطة بهذين القسمين هي جزء متكامل من منطقة الأكسدة. يمكن أن يحتوي الكومين المعاد تدويره آثاراً من الحموض والفينول الناتجة من التفكك الحراري لـ CHP في منطقة التعرية. يلزم الغسل بالصود الكاوي لإزالة المستويات الأثرية من الفينول و/أو الحموض العضوية الموصوفة سابقاً، التي يمكن أن تعمل كمبطنات لتفاعل الأكسدة.

تتدخل الحرارة في مفاعل المؤكسد نتيجة لطبيعة تفاعل الأكسدة الناشئة للحرارة. يُزال جزء من هذه الحرارة عبر تبخير الماء والسوائل العضوية (كومين بمعظمها) أثناء إشباع الهواء عندما يصعد من خلال السائل. وما تبقى من الحرارة يُزال بجريان محتويات المفاعل عبر مبرّدات خارجية.

يضمّ تيارُ الهواء المستهلك من قبل المؤكسدات الكومين الذي ينبغي إزالته لأسباب اقتصادية وبيئية. في قسم معالجة الهواء المستهلك، يجري استرجاع الكومين بالتكاثف، أما المركبات العضوية الطيارة المتبقية volatile organic compounds (VOCs) في الهواء المستهلك فيجري حرقها من أجل تحقيق المعايير البيئية الصارمة.



الشكل 6.3.9: الأكسدة وتركيز الكومين.

إنّ مردود الأكسدة تابع بمعظمه إلى درجة الحرارة وتركيز CHP وعدد مراحل الأكسدة. في سيرورة KBR، تتراوح درجات حرارة الأكسدة بين 90 و98 درجة مئوية، ويُحافظ عادة على التركيز الأعظمي لـ CHP أقل من 25%، وعدد مراحل الأكسدة هو ثلاثة أو أربعة وفقاً للطاقة الإنتاجية للمنشأة. يؤمّن هذا تصميمًا أمثلياً اقتصادياً، مع مردود للأكسدة بين 95 و96 بالمئة من النظري. يمكن تحقيق قيم مردود أعلى، ولكنها لا تُعتبر أمثليةً اقتصادياً.

### Cumene concentration

### تركيز الكومين

تضمّ مخرجات المؤكسد نموذجياً ما بين 20 و28 بالمئة وزناً من CHP، والباقي مكوّن من الكومين غير المتفاعل وكمية صغيرة من نواتج ثانوية للأكسدة. تجري تعرية الكومين من مخرجات المؤكسد بالتقطير تحت الخلاء بسبب عدم استقرار CHP عند درجات حرارة مرتفعة. يُعاد تدوير الكومين المسترجع إلى منطقة الأكسدة. تُلقم المادة المؤكسدة المركزة التي تضمّ من 80 إلى 85 بالمئة من CHP إلى الفصم. الشكل 6.3.9 هو مخطط للسيرورة يوضّح كلاً من منظومتي أكسدة الكومين والتركيز.

### Cleavage reaction

### تفاعل الفصم

يتشكّل الفينول والأسيتون بتفكك CHP المحفّز حمضياً. تجري هذه الخطوة في منظومة فصم على مرحلتين (الشكل 7.3.9) حيث تُضبط الشروط التجريبية ليكون مردود كلٍّ من الفينول والأسيتون وAMS أعظماً، ويكون تشكّل النواتج الثانوية أصغرياً. يجري تحقيق انتقائية تجاه الفينول ابتداءً من CHP أكبر من 99% في منظومة فصم متطورة لـ KBR.

يُلقم محلول CHP المركز من قسم تعرية الكومين إلى أول مفاعل فصم. يُستعمل أسيتون معاد تدويره لضبط درجة حرارة التفاعل، إضافة إلى جعل تشكّل النواتج الثانوية غير المرغوبة أصغرياً. إضافة إلى ذلك، يجري نزع الماء من كحول ثنائي ميثيل البنزيل (DMBA)، أحد النواتج الثانوية للأكسدة، ليتحوّل إلى AMS.

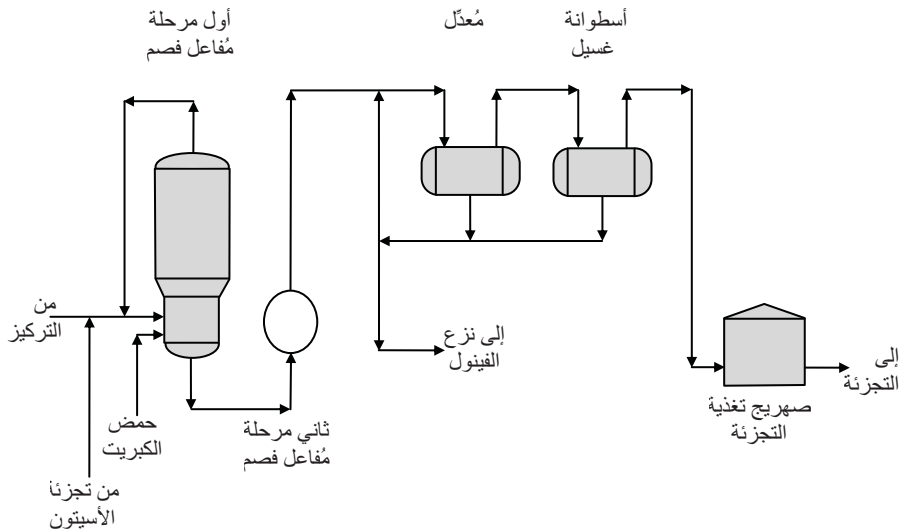
يجري ضخّ ناتج المفاعل الصافي إلى مفاعل المرحلة الثانية لإنهاء تفاعل CHP وثنائي كومييل بيروكسيد (DCP). يُبرّد ناتج القصّ قبل دخوله قسم التعديل.

## التعديل

تضمّ مخراجات الفصم حمض الكبريت، المستعمل على أنه محفّز لتفاعل الفصم، إضافة إلى حمض النمل وحمض الخل المتشكّلين من تفاعلات فصم ثانوية. لتجنّب مشاكل التآكل في التجهيزات اللاحقة، يجب استخلاص الحموض وتعديلها. يجري هذا في وعاءين. يجري استخلاص الحموض من الطور العضوي إلى طورٍ مائي ثم تُعدّل بفينات الصوديوم. يظهر قسما الفصم والتعديل تمثيلاً في الشكل 7.3.9.

## تجزئة الأسيتون

بعد الفصم والتعديل، تجري تجزئة المركبات العضوية الممزوجة وتنقيتها. تخدم تجزئة الأسيتون هدف (1) الفصل الأوّلي للأسيتون والهيدروكربونات عن الفينول والثقلات في الناتج المعدّل و(2) تنقية ناتج الأسيتون.



الشكل 7.3.9: تفاعل الفصم والتعديل.

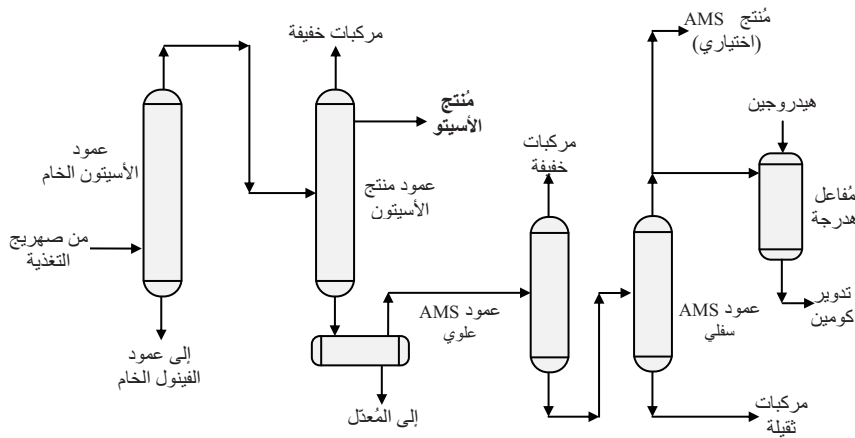
يتألف قطار تجزئة الأسيتون من عمودين-عمود الأسيتون الخام وعمود ناتج الأسيتون- كما هو موضَّح في الشكل 8.3.9. في عمود الأسيتون الخام، تجري تجزئة ناتج التعديل إلى تيار سقفي، مكوّن من الأسيتون والماء والكومين و AMS وغيرها من المواد الخفيفة، وآخر سفلي مكوّن من الفينول والمكونات الأثقل. تُرسل القطارة distillate البخارية إلى عمود ناتج الأسيتون لتنقية الأسيتون. تُستعمل الأزيوتروبات Azeotropes المتشكّلة في هذا العمود لتحسين فعالية الفصل.

يعمل عمود ناتج الأسيتون تحت الخلاء، ويُنتج أسيتوناً نوعياً عبر إزالة المركّبات النهائية الخفيفة وفصل الماء والهيدروكربونات.

### تجزئة الفينول وإزالة الثقيلات

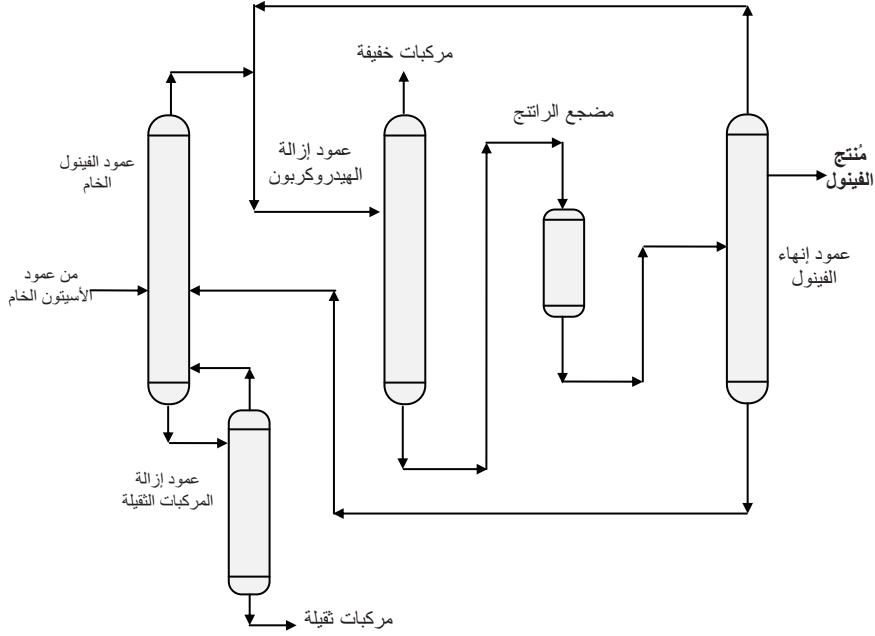
#### Phenol fractionation and heavies removal

يُلَقَّم قسم تجزئة الفينول بالسفليات من عمود الأسيتون الخام. يتكوّن هذا التيار بصورة رئيسية من الفينول والأسيتوفينون والمركبات العضوية الثقيلة مثل كوميل فينول وديميرات AMS والقطران. الهدف من قسم تجزئة الفينول هو عزل ناتج الفينول وتنقيته، واسترجاع العضويات المفيدة لإعادة التدوير. يتحقّق هذا في قطار تجزئة من ثلاثة أعمدة يضمّ عمود الفينول الخام، وعمود إزالة الهيدروكربونات، وعمود إنهاء الفينول، كما هو موضَّح تمثيلاً في الشكل 9.3.9.



الشكل 8.3.9: تجزئة الأسيتون وتجزئة AMS وهدرجته.





الشكل 9.3.9: تجزئة الفيول.

في عمود الفيول الخام، يُسترجع إجمالي الفيول من الأعلى مع كل العضويات الخفيفة تقريباً. يُلقم التيار السفلي من عمود الفيول الخام إلى عمود إزالة الثقيلات، حيث يجري استرجاع الفيول في التيار السفلي وإعادة تدويره. تيار المركبات النهائية الثقيلة مناسب للحرق في مرجل البخار. تُلقم القطارة السائلة من عمود الفيول الخام إلى عمود إزالة الهيدروكربونات (HRC). يفصل هذا العمود الهيدروكربونات عن الفيول باستعمال الماء بصفته عاملاً أزيوتروبياً وذلك في القسم العلوي. يجري نزع الماء من الفيول في القسم السفلي من العمود.

إنّ مضج راتنج تنقية الفيول يحسّن نقاوة الفيول عبر تحويل شوائب الكربونيل المحتواة في الفيول الخام إلى ثقيلات يمكن أن تُزال بسهولة بالتقطير في عمود إنهاء الفيول. تحصل التنقية النهائية للفيول في عمود إنهاء الفيول. يُعاد تطهير القطارة (الحاوي على أي ماء متبق) إلى HRC. يُعاد تدوير تيار السفليات إلى عمود الفيول الخام. يضمّ ناتج الفيول النهائي أقلّ من 30 ppm من الشوائب العضوية.

## تجزئة AMS والهدرجة والتنقية

### AMS fractionation, hydrogenation, and purification

أحد أهم النواتج الثانوية من سيرورة فينول/أسيتون هو  $\alpha$ -ميثيل الستايرين (AMS)، الذي يتشكل من نزع الماء من كحول ثنائي ميثيل البنزيل (DMBA)، وهو أحد النواتج الثانوية للأكسدة في الفصم. في هذا القسم، تُزال كميات أثرية من الفينول من AMS الخام، الذي يُجزأً بعدئذ ويُهَدْرَج إلى كومين لإعادة تدويره إلى الأكسدة، كما هو موضَّح في الشكل 8.3.9. يمكن أن تجري الهدرجة فوق محفز من معدن نبييل أو نيكل أو نحاس، في نظام مفاعل ذي مضجع ثابت عادةً.

على نحو بديل، يمكن استرجاع AMS على أنه ناتج ثانوي من منشأة الفينول، وفي هذه الحالة يُستدعى التقطير لإنتاج AMS عالي النقاوة، نموذجياً 99.5%.

### Dephenolation

### نزع الفينول

يُحضَّر قسم نزع الفينول نفايات الماء للمعالجة الحيوية، ويسترجع الفينول من تيارات الماء لأسباب اقتصادية للسيرورة. يُزال الفينول من مياه الصرف باستعمال عمود استخلاص مذيبي متعدّد المراحل. يُستخَلَص الفينول أولاً من الطور المائي إلى المذيب العضوي. يُرسل الطور المائي خارج الموقع للمعالجة الحيوية. يُعاد توليد المذيب الغني بالفينول بالصود الكاوي.

### نظام التنفيس وكاشط التنفيس في حالة الطوارئ

### Vent system and emergency relief scrubber

نظام التنفيس مصمّم ليجمع تيارات البخار لاسترجاع الفينول والأسيتون والهيدروكربونات وللتحقّق من أنّ المنشأة تحقّق الأنظمة البيئية عبر تكثيفها أولاً هذه المواد من البخار. أي متبقّيات غير قابلة للتكثيف في أبخرة نظام التنفيس توجّه

بعدئذ إلى محرقة الهواء المستهلك. يمتلك نظام كاشط للتفيس القدرة على تبريد سريع وتنظيف للأبخرة من مناطق التجزئة.

## Feedstock and product properties      خواص الناتج والتغذية

### Cumene

### الكومين

يظهر الجدول 1.3.9 مواصفات شراء نموذجية للكومين. في الممارسة الحالية، تُنتج سيرورات الكومين الزيوليتية الحديثة الكومين بنقاوة +99.5 بالمئة مع دليل بروم أقل من 10. تستطيع سيرورة فينول KBR معالجة تنوعات ومستويات من الشوائب في تغذية الكومين كبيرة إذا لزم الأمر، مع إنتاجها المستمر لأسيتون وفينول عاليي النقاوة.

### Phenol production

### ناتج الفينول

يظهر الجدول 2.3.9 مواصفات نموذجية للفينول المنتج من قبل منشأة تستخدم تقانة KBR. ناتج الفينول هذا، بمحتواه المنخفض من الكربونيل، مناسب خصوصاً لإنتاج BPA عالي الجودة لاستعماله في صناعة بولي كربونات من النوع الممتاز.

### Acetone product

### ناتج الأسيتون

متطلبات نقاوة ناتج الأسيتون هي أيضاً عالية جداً نتيجة لطلبات التطبيقات اللاحقة. المواصفات الأكثر أهمية هي الماء وزمن البرمنغانات والحموضة. إذا تحققت هذه المواصفات، فإنّ المواصفات الأخرى مثل كامل الشوائب العضوية تتحقق أيضاً. إنّ عمود إنهاء الأسيتون (AFC) مصمّم ليحقق مواصفة الماء الأقل من 0.2% وزناً. يمكن ضبط زمن البرمنغانات الذي هو قياس للألدهيد المحتوى في ناتج الأسيتون، ومحتوى الميثانول الذي هو عامل مهم في عمر محفز BPA، عبر تشغيل AFC.

### الجدول 1.3.9: مواصفات شراء نموذجية للكومين

المواصفة	الخاصة
99.9% وزناً على الأقل	محتوى الكومين
ماء أبيض	المظهر
1.0°C على الأكثر	مجال التقطير (بضمّ 152.5°C)
50 حدّ أقصى	دليل البروم
15 ppm < وزناً	أورثو - سيمين
100 ppm < وزناً	كامل مركبات السيمين
300 ppm < وزناً	إيثيل البنزين
300 ppm < وزناً	نظاما بروبييل البنزين
200 ppm < وزناً	بوتيل البنزين
1 ppm < وزناً	كبريت

### الجدول 2.3.9: مواصفات فينول نموذجي

المواصفة	الخاصة
شفاف	المظهر
99.99% وزناً على الأقل	النقاوة (أساس جاف)
30 ppm < وزناً	كامل الشوائب العضوية
200 ppm < وزناً	ماء
5 <	اللون (APHA)
40.85°C على الأقل	نقطة التجمّد (مادة جافة)
10 ppm < وزناً	كامل مركبات الكربونيل على أنها أوكسيد الميزيتيل
2 ppm < وزناً	2-ميثيل بنزوفوران (2-MBF)
95 min %	اختبار زوال لون حمض الكبريت (SAD)
0.2 ppm < وزناً	حديد

يُنْتَج الأستيون ذو النقاوة العالية جداً من خلال سيرورة KBR، وكما الفينول المشار إليه سابقاً، فهو مناسب خصوصاً لإنتاج BPA ذي الجودة العالية لاستعماله في صناعة بولي كربونات من النوع الممتاز. يمكن الوصول إلى

محتوى من الماء أقل من 0.2% وزناً وإلى زمن اختبار البرمنغانات عالٍ جداً. يُظهر الجدول 3.3.9 خواص الأسيتون النموذجية.

### الجدول 3.3.9: مواصفات الأسيتون النموذجية

المواصفة	الخاصة
99.75% وزناً على الأقل	النقاوة
0.7930-0.7910	الوزن النوعي، 20/20°C
5 على الأكثر	اللون، ASTM pt-co
<4 ساعات	اختبار البرمنغانات
<0.25% وزناً	ماء
<10 ppm وزناً	حموضة، مثل حمض الخل

### ناتج $\alpha$ -ميثيل الستايرين (اختياري)

#### $\alpha$ -Methylstyrene product (optional)

يمكن استرجاع  $\alpha$ -ميثيل الستايرين (AMS) على أنه ناتج ثانوي بنقاوة نموذجية قدرها 99.5% وزناً. يُستعمل AMS على أنه معدّل في صناعة راتنجات ABS المقاومة حرارياً مع تطبيقات في الصناعات الكهربائية وصناعات السيارات.

### الجدول 4.3.9: مردود الإنتاج الإجمالي

المادة	كيلوغرام لكل كيلوغرام من الفينول
<i>المواد الأولية</i>	
كومين	1.308
هيدروجين	0.001
<i>النواتج</i>	
فينول	1.000
أسيتون	0.617
$\alpha$ -ميثيل الستايرين	*

(\*  $\alpha$ -ميثيل الستايرين يُهدرج كلياً ويُعاد تدويره داخلياً.)

## مردود الإنتاج

## Production yields

سيرورة فينول KBR ذات كفاءة عالية-1.308 kg من الكومين المستهلك مقابل كيلوغرام من الفينول المنتج، مع درجة كاملة للمنتج الثانوي AMS. يُلخّص الجدول 4.3.9 استهلاكات الوحدة من التغذية وما يوافقها من نواتج من منشأة الفينول.

## متطلبات المنتفعات

## Utility requirements

المنتفعات النموذجية المطلوبة لمنشأة فينول KBR ملخّصة في الجدول 5.3.9.

### الجدول 5.3.9: استهلاك المنتفعات النموذجي

المنتفع	الكمية لكل طن من الفينول
البخار	2.32 طناً
ماء التبريد (ارتفاع 10°C)	290 متراً مكعباً
كهرباء	170 كيلوواط ساعي
غاز الوقود	0.06×10 <sup>6</sup> كيلوكالوري
نتروجين	0.51 نيوتن. متر مكعب

## تخزين الناتج وشحنه

## Product storage and shipping

يجب إيلاء الانتباه المناسب لتصميم صهاريج تخزين الناتج ومنشآت تحميل الفينول والأسيتون لضمان عمليات الأمان ولمنع تلوث الناتج المشحون. يُخزّن ناتج الفينول في صهاريج فولاذ مبطّنة براتنتجات الفينول أو صهاريج فولاذ مقاومة للصدأ 304. يُستعمل الفولاذ المقاوم للصدأ 304 بكثافة أكثر في أوعية التخزين والشحن معاً بسبب مواصفات الحديد الصارمة التي يفرضها مستعملو الفينول اللاحقون. إنّ محفّز بيسفينول A وأنظمة التفاعل حساسة جداً إلى محتوى الحديد (محددة بأقل من 0.2 ppm)، وتعدّ صهاريج التخزين وأوعية الشحن المصدر الأكبر احتمالاً للتلوث. هنالك أيضاً قلق من صهاريج حفظ ناتج الفينول وخطوط

الإنتاج المرتبطة به يكمن في المحافظة على المحتويات فوق درجة حرارة تجمّد الفينول  $40.9^{\circ}\text{C}$ . يجري تتبّع خطوط الإنتاج نموذجياً بالكهرباء كما يجري عزلها. تُعزل صهاريج التخزين وتزوّد بملفّات مسطحة خارجية أو ملف تسخين داخلي.

ويُخزّن ناتج الأستون في صهاريج فولاذ كربوني مطلي بالتوتياء اللاعضوي ومزوّدة بسقف طافٍ داخلي. صهاريج حفظ الناتج مبطنّة بالنتروجين ومزوّدة بنظام استرجاع البخار. تُزوّد عادة أنظمة منفصلة مهينة للضخ من أجل شحن نواتج الفينول والأستون و/أو تحميلها في شاحنات. تُنصّب أذرع تحميل مع خطوط إرجاع البخار عند مواقع التحميل الموافقة.

## Environmental features

## مميزات بيئية

طوّرت KBR أحدث ما توصّلت إليه تقانات التحكم لتكون الإصدارات والانبعاثات إلى البيئة معدومة أو في حدّها الأدنى. وفيما يلي وصف مقتضب لمصادر النفايات وأنظمة التحكم المستعملة.

## Gaseous emissions

## الانبعاثات الغازية

تستخدم KBR نظاماً مركزياً لإدارة التهوية يضمّ رؤوس التقاط وفصل، ومبرّدات، وكاشط، وغيرها من التجهيزات. يحقّق هذا النظام فعاليات استرجاع عالية جداً بينما يجعل استثمار رأس المال أصغرياً. يلتقط النظام تيار الهواء المستهلك ويعالجه من مؤكسيدات الكومين، كما يلتقط تيارات تنفيس السيرورة في مناطق الأكسدة وتركيز الكومين. تُبرّد منفسّات السيرورة للإزالة الفعّالة للهيدروكربونات القيمة واسترجاعها قبل توجيهها إلى محرقة الهواء المستهلك.

لتلبية الأنظمة البيئية الحالية في الولايات المتحدة الأمريكية والخاصة بالمنشآت الحديثة، تُستخدم محرقة الهواء المستهلك لإتلاف الكميات الأثرية من المركبات العضوية الطيارة (VOCs) المتبقية في الهواء المستهلك وغيرها من منفسّات السيرورة بعد تبريد السقفيات وفصل الكثافة.

## النفايات السائلة العضوية

## Organic liquid waste

يجري إنتاج كمية صغيرة من النفايات العضوية في مناطق تجزئة AMS وتجزئة الفيول من السيرورة. هذه التيارات مؤلفة من الزيوت الثقيلة والخفيفة المنفصلة عن السيرورة وهي تُمزج نموذجياً، وتُستعمل على أنها وقود لتوليد البخار.

## نفايات مياه الصرف

## Wastewater effluent

يجري فصل تيارات المخرجات المائية من منشأة الفيول إلى قسمين: نفايات السيرورة ونفايات المنطقة الملوثة المحملة بمياه الأمطار والمياه السطحية الأخرى runoff. يمكن تفرغ هذه النفايات في منشآت المعالجة الحيوية خارج موقع المعمل. تُجمع تيارات مياه صرف السيرورة والحاوية على فيول وتوجه إلى منشآت نزع الفيول، حيث يجري ضبط الـ pH وينخفض بشكل كبير محتوى الفيول قبل تفرغه في منشآت المعالجة الحيوية. تستعمل المنظومة لإزالة الفيول من تيارات نفايات السيرورة بطريقة استخلاص بالمذيب يُشار إليها على أنها طريقة نزع الفيول. تسمح هذه الطريقة بتخفيض محتوى الفيول في مياه الصرف كثيراً لتسمح بمعالجة حيوية فعالة للنفايات. يُستعمل الصود الكاوي المستخدم في استخلاص الفيول من المذيب في تعديل مخرجات الفصم، مجنباً بذلك استعمال المزيد من الصود الكاوي الجديد. تعرض KBR نظام نزع فيول فعال جداً يخفض تركيز الفيول في التيار الفوقي من مياه صرف السيرورة للمعالجة الحيوية إلى ما دون 50 ppm. يضمّ تصميم منشأة الفيول أنظمة صرف منفصلة. اثنتان هما منظومتان مغلقتان تعالجان صرف السيرورة وتعيدان تدويره، وأخرى تعالج النفايات الفيولية من غسيل التجهيزات، بينما تجمع رابعة مياه المنطقة الملوثة المحملة بمياه الأمطار والمياه السطحية الأخرى. تجعل أنظمة الصرف المنفصلة هذه التحميل إلى منطقة معالجة النفايات أصغرياً وتحسّن كفاءة نظام إدارة النفايات الإجمالي.

## الأمان

## Safety

لقد قامت منظومة الأمان المتكاملة من KBR بإسهام كبير في الرقم القياسي للأمان غير المسبوق في المنشآت المصممة من KBR. يأخذ التصميم في



الحسبان في منطقة الأكسدة، والتركيز والفصم الطبيعيةً النشطة جداً لـ CHP. لقد كان تطوير نظام شامل لمعالجة CHP، يضم إنتاج CHP وتركيزه ونقله وفصمه، إسهاماً كبيراً من KBR في حقل أمان المنشأة.

## أمان منطقة الأكسدة Oxidation area safety

يقدّم نظام أكسدة KBR العديد من مزايا الأمان، وهي بالتحديد:

- نظام صمام تحرير المؤكسد مصمم ليعالج التفكك الحراري، وذلك عندما تفشل كل الاحتياطات الأخرى. تُقاد التفريغات من محرّرات المؤكسدات الفردية إلى أسطوانة انطفاء للتفريغ الطارئ الآمن.
- تستخدم الأكسدة حجوماً صغيرة من المؤكسد وتراكم منخفضة من CHP. وهكذا يكون الحجم الفعلي لـ CHP أقل.
- يجري التزويد بتحكّمات مختصة للمحافظة على درجة حرارة التشغيل.
- تجري مراقبة درجات الحرارة بنظام داعم عبر كل مفاعل أكسدة. يضمن تبريد خارجي مع معدل تدفق متغير لماء التبريد ضبطاً دقيقاً لدرجة حرارة كل مؤكسد.
- يجري تضمين أنظمة خاصة لضبط التشابك تقوم آلياً بالبداة بآليات الإغلاق الآمن في حالة الاضطرابات.
- تجري مراقبة مستمرة للتدفق والمستويات والضغوط ودرجات الحرارة الحدية عبر المؤكسدات ونظام الهواء المستهلك. تُقلع شروط الإنذار آليات الإغلاق الآمن والمناسب، الذي يمكن أن يضم إغلاقاً لتغذية الكومين والهواء المؤكسد وإزالة ضغط مفاعلات الأكسدة.

## أمان منطقة التركيز Concentration area safety

مع تركيز CHP، فإن الطاقة التي يمكن أن تتحرّر من تفكك حجم معين من المائع تزداد. لزيادة الأمان في منطقة التركيز، تستخدم KBR هذه الميزات في التصميم:

- يجري استخدام تصميم التدفق الثقالي في المركز، وذلك ليكون عدد مضخات CHP المركز أصغرياً.
- يجري تزويد مضخات معالجة CHP بخطوط جريان تدفق أصغري لمنع التوجهات المغلقة للمضخات.
- كلّ الخطوط الحاوية CHP المركز مصممة بدون جيوب أو أرجل ميتة. يجري سحب السوائل الحاوية على CHP المركز من المقلع وخطوط إعادة التدوير، أو يجري غسلها باستمرار لمنع عائق راكد من CHP.

### Cleavage safety

### أمان الفصم

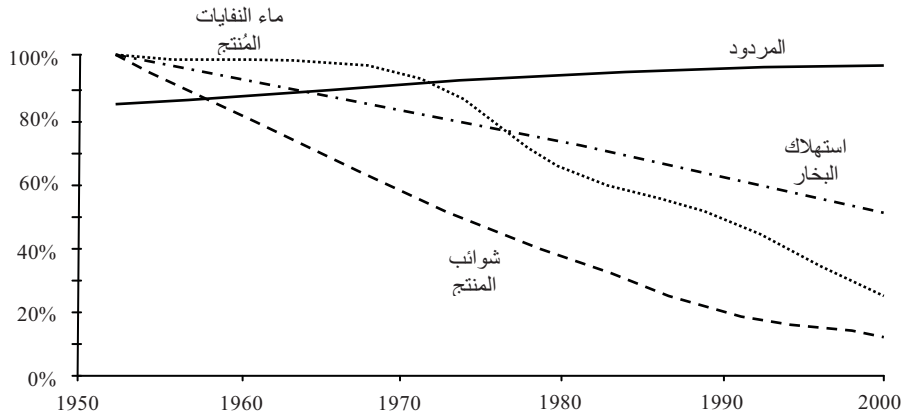
- إنّ تصميم مفاعل الفصم المتقدّم المستخدم من قبل KBR يسمح لتفكك CHP، الناشر جداً للحرارة ليعطي الفينول والأسيتون، أن يجري بأمان وتحت المراقبة والضبط. تضمّ اعتبارات الأمان في تصميم المفاعل:
- إزالة حرارة التفاعل بغلي الأسيتون وإعادة ارتداده (تقطير مرتد).
  - المحافظة على مستويات منخفضة من بقايا CHP ومخزون منخفض من السوائل.
  - أجهزة إغلاق آلية ومملوكة تُوقِف بأمان التدفق إلى المفاعل قبل تراكم تراكيز خطرة من CHP.

### Operating economics

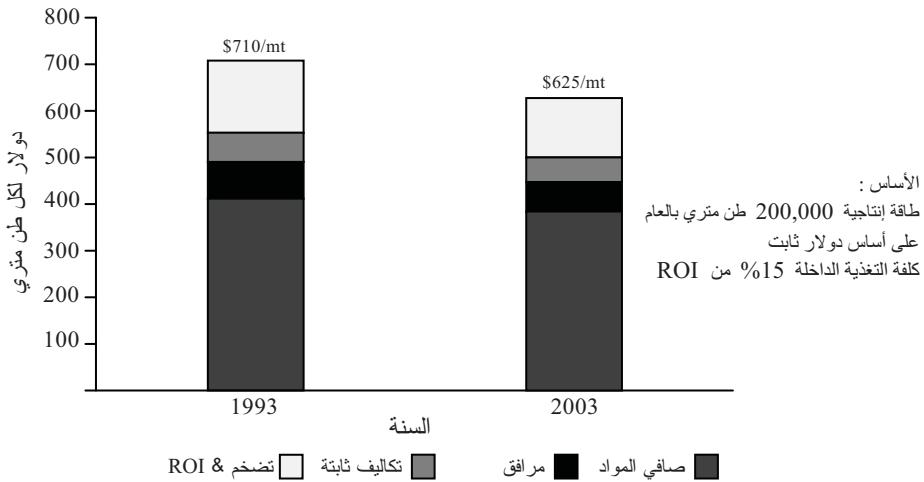
### اقتصاديات التشغيل

لقد حسّنت كثيراً تطورات في تقانة فينول KBR اقتصاديات التشغيل الإجمالية لإنتاج الفينول/أسيتون. تقيّم تاريخي لهذه التحسينات التقنية معطى بالشكل 10.3.9 يُظهر التغيير في بعض المتوسطات منذ أول منشأة فينول، مؤسسة على الكومين والمهندسة من قبل KBR في بداية الخمسينيات، حتى الحديثة اليوم. لقد تحسّنت إنتاجية السيروورة الإجمالية ونقاوة الناتج بينما انخفضت متطلبات الطاقة وانبعاثات المنشأة. وبينما يكون من الصعب المقارنة مباشرة تكاليف 1952 مع تكاليف 2004، فإنّ الانخفاض في عدد التجهيزات بمقدار 40% يؤدي إلى انخفاض في تكلفة رأس المال أيضاً.

لقد كانت التحديات لمصمم منشأة الفينول هي تخفيض التكلفة الكلية لإنتاج الفينول (كلتا التكلفة المتغيرة والثابتة) بينما يجري تحسين الأمان والتشغيل ونقاوة الناتج (فينول وأسيتون) وتخفيض الانبعاثات إلى البيئة. لقد خفّض على سبيل المثال البرنامج المستمر من KBR للتطوير التقني تكلفة إنتاج الفينول بحوالي 15% (أي ما يكافئ 85 دولاراً لكل طن متري) وذلك على مدار السنوات العشر الأخيرة، كما هو مبرهن في الشكل 11.3.9.



الشكل 10.3.9: التحسينات على تقانة KBR على مدى خمسين عاماً.



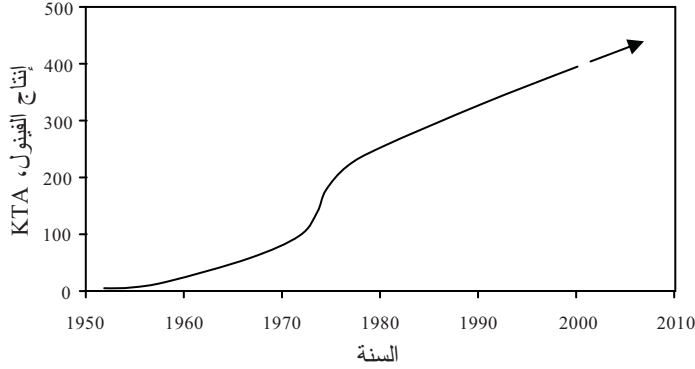
الشكل 11.3.9: تكلفة إنتاج الفينول - تأثير عشر سنوات من التطوير التقني (\*).

(\*) ROI تشير إلى Return On Investment العائد على الاستثمار (المترجم).

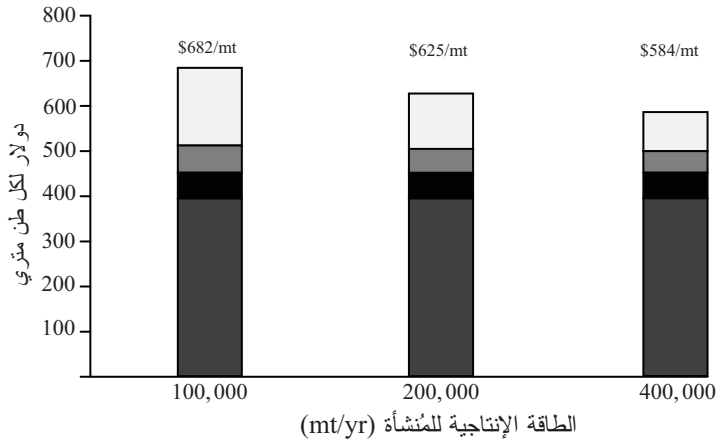
## الاستثمار/اقتصاديات مضاعفة الإنتاج

### Investment/economies of scale

يمكن لاقتصاديات مضاعفة الإنتاج أن تُخفّض كثيراً الاستثمار الإجمالي لكل واحدة طن من الإنتاج، ومن ثمّ تكلفة المنتج. لقد كانت الطاقة الإنتاجية لمنشأة الفينول الأولى المؤسسة على الكومين لشاوينيغان B.A.Shawinigan في مونتريال، كندا، هي 6000 طن متري بالعام. لمنشآت الفينول الحالية على النطاق العالمي طاقات إنتاجية تزيد على 400,000 طن متري بالعام أي ما يقارب 70 مرة زيادة في الطاقة الإنتاجية خلال خمسين عاماً. إنّ النمو النموذجي في أحجام منشأة على النطاق العالمي موضّح في الشكل 12.3.9.



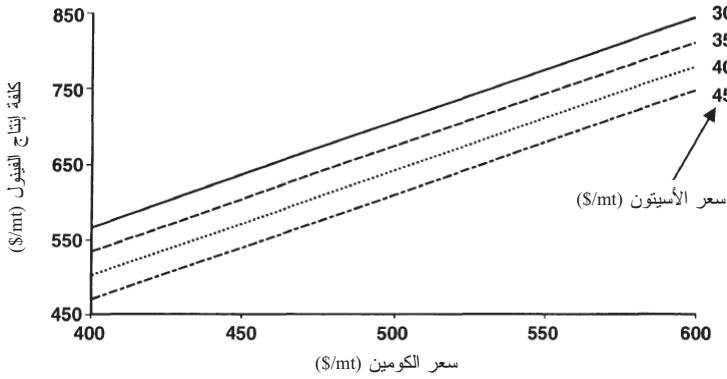
الشكل 12.3.9: الحجم النموذجي لمنشأة فينول عالمية النطاق.



ROI & تضخم □ تكاليف ثابتة ■ مرافق ■ صافي ■

الشكل 13.3.9: تكلفة إنتاج الفينول - تأثير اقتصاديات مضاعفة الإنتاج.

يمكن أن نرى بوضوح أثر اقتصاديات مضاعفة الإنتاج على تكلفة إنتاج الفينول في الشكل 13.3.9، الذي يُظهر عناصر تكلفة الإنتاج في ثلاثة سيناريوهات لمنشآت متماثلة باستثناء اختلافها في طاقتها الإنتاجية 100 و200 و400 كيلوطن متري بالعام. تضمّ عناصر "المواد الصافية" الأثر الصافي لاستهلاك التغذية (الكومين) وثمان شرائها وإنتاج الأسيبتون وثمان بيعه. إنّ تغييراً في أيّ من هذه الأسعار له أثر كبير في تكلفة إنتاج الفينول الصافية، كما هو موضّح في الشكل 14.3.9.



الشكل 14.3.9: كلفة إنتاج الفينول- تأثير أسعار الكومين والأسيبتون.

## Acetone netback

## عائد الأسيبتون

تتأثر بقوة تكلفة إنتاج الفينول المحسوبة أو ربحية منشأة الفينول بالسعر الواصل لنواتج الأسيبتون المشارك. لقد أصبح هذا خصوصاً عاملاً معيارياً في تجارة إنتاج الفينول في السنوات الحديثة. إنّ كمية الأسيبتون المنتجة إلى جانب الفينول في سيرورة أكسدة الكومين مثبتة عند مول من الأسيبتون إلى مول من الفينول (أو علاقة وزنية تكافئ 620 طناً من الأسيبتون لكل 1000 طن من الفينول). إنّ معدّل نمو سوق الفينول هو تقريباً 60% أعلى من ذلك الموافق للأسيبتون. ولأنّ المنشآت تُشغّل لتلبية طلب سوق الفينول، فإنّ النمو الموافق في إمداد الأسيبتون قد نجم عنه فائض من الأسيبتون في السوق وانخفاض حادّ في سعر المبيع. اليوم، في 2004، يُباع الأسيبتون بسعر أرخص من سعر البروبيلين الذي

يُصنَع منه. هذا الانخفاض في عائدية الناتج المشارك يؤدي إلى زيادة في تكلفة الإنتاج المحسوبة للفينول، كما يظهر هذا في الشكل 14.3.9.

## Technology advantages

## مميزات التقنية

تضمّ الميزات الأساسية لسيرورة فينول KBR النقاط التالية :

- مردود فينول وأسيتون عالٍ، ناتج من أكسدة عالية الفعالية (+95%)، وفصم متطور، ونظام استرجاع ونزع فينول متكامل بقوة. استهلاك الكومين قد خُفِّض إلى أقلّ من 1.31 كيلوغرام من الكومين لكلّ كيلوغرام فينول ناتج.
- يجري بفعالية إنتاج فينول وأسيتون عاليي النوعية من خلال هذه السيرورة، تلبيةً للمتطلبات الصارمة لصانعي البيسفينول A الأكثر تطلباً.
- كانت KBR في بداية السبعينيات الرائدة في منشآت الفينول ذات الاستهلاك المنخفض من الطاقة. ومنذ ذلك الحين، استمرت KBR في تحسين نظام تكامل الحرارة وتفعيله لتحقيق تخفيض إضافي في استهلاك الطاقة.
- منشآت الفينول المصممة من KBR ذات رقم قياسي غير مسبوق في الأمان، وتستمر KBR في تطوير أنظمة أمان محسّنة وجديدة، مستفيدة من التطورات المستمرة في الإلكترونيات والحواسيب.
- تبقى منشآت الفينول المصممة من KBR في المقدمة فيما يتعلّق بالوقاية من التلوّث، بهدف الوصول إلى الحد الأدنى من الانبعاثات الصناعية. تُعدّ نظم الوقاية من التلوّث والتحكّم البيئي جزءاً أساسياً في تصميم منشأة الفينول.
- تكاليف صيانة سنوية منخفضة.

## Bibliography

المراجع

- J. Wallace and R. Birkhoff, Phenol technology for the 21<sup>st</sup> century, 1<sup>st</sup> Asian Petrochemicals Conference, Taiwan, May 2001; also 3<sup>rd</sup> European Petrochemicals Technology Conference, Vienna, June 2001.
- J. Wallace, Phenol: Past, Present and Future, 12<sup>th</sup> KBR Phenol Conference, Shanghai, 2002.
- Nexant (Chern Systems), PERP Report, Phenol/Acetone/Cumene, 01102-2, September 2002.
- J. Wallace, Phenol, entry in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4<sup>th</sup> ed. New York: Wiley, 1998.
- J. Wallace, Integrated Cumene and Phenol Facilities, WGI Technology Conference, Boston, MA, October 2002.
- M. Weber, O. Gerlich [et al.]. *U.S. Patent 6,307,112*, 13 October 2001.
- A. P. Moore and J. Wallace, Integration of Cumene, Phenol and BPA Plants. Indonesian Conference of Aromatics, November 1995.
- H. E. Gimpel, A. P. Moore, M. J. Van Sickels, and J. Wallace, *Phenol and Bisphenol A Plants*.  
Houston, TX: *DeWitt Petrochemical Review*, March 1995.

## الفصل 4.9

# سيرورة QBIS™ لتحضير البيسفينول A العالي النقاوة

## QBISTM Process for High-Purity Bisphenol A

إد فريني ودون وست وجورج ميغنين

شركة داو الكيماوية

ميدلاند، ميشيغان

### Overview

### نظرة عامة

البيسفينول A (BPA) هو مونومير أساسي لإنتاج بوليميرين رئيسيين: راتجات الإبوكسي والبولي كربونات. وبالتالي، فهو المستعمل النهائي للفينول والأسيتون الأسرع نمواً، مع معدل نمو في العالم مقدّر بـ 7% بالعام.

إنّ تقنية QBIS™ لإنتاج البيسفينول A العالي النقاوة من داو Dow هي سيرورة متطورة تنتج BPA مناسباً لإنتاج الإبوكسي والبولي كربونات عند تكلفة تصنيع منخفضة. فيما يلي مزايا أساسية لتقانة QBIS™ لإنتاج البيسفينول A العالي النقاوة من داو Dow.



## High selectivity to BPA

تستخدم هذه السيرورة نظام محفّز راتنجي QCAT<sup>TM</sup> مملوك وقد برهن باستمرار القدرة على تحقيق كفاءة أكبر من 98% في استعمال المواد الخام. محفّز QCAT المستعمل في المفاعلات الرئيسية هو محفّز فريد يؤمّن استعمالاً عالي القيمة وعمراً طويلاً. إنّ محفّز QCAT المملوك المستخدم في مفاعل إعادة الترتيب rearrangement قد صُمّم لتأمين انتقائية محسنة تجاه النفاعل الإيزوميري وامتصاص اللون.

## Low capital cost

لهذه السيرورة خطوات معالجة أقلّ، ممّا يؤدي إلى تعدادٍ أخفض للتجهيزات وتكلفة رأس مال أقلّ من السيرورات التجارية الأخرى المحفّزة بالراتنج. ولأنّ هناك عدداً أقلّ من التجهيزات، فإنّ هذه السيرورة تتطلب مخطّط بناءً صغيراً، وهي أكثر سهولة في التشغيل من السيرورات المنافسة. يُستعمل نظام تعزيز ثابت، بحيث لا تلزم عتاديات hardware لإزالة هذا المعزّز.

## ناتج عالي الأداء/عالي النقاوة

## High-purity/high-performance product

تعتمد سيرورة BPA من داو على البلّورة المائية التي تؤمّن ميزات فريدة فيما يتعلق بجودة المنتج. تنتج سيرورة داو مستوى منخفضاً جداً من شوائب مشكّلة للون. لقد برهنت على قدرتها على إنتاج راتنج إيبيوكسي وبولي كربونات بقيم دليل اصفرار (YI) yellowness index الأقلّ في الصناعة. إنّ ناتج BPA من هذه السيرورة هو أيضاً مادة أولية مناسبة على نحو جيد لسيرورة بولي كربونات في الطور المنصهر، منتجاً سابقاً بوليميرياً prepolymer منخفض اللون إلى حد كبير عند المقارنة بمنتجات BPA المنافسة.

## Product form

## شكل الناتج

يمكن لـ BPA أن يُنتج في شكل بلّوري أو رقائقٍ أو حُببي لتأمين تحميل وتغليف سهلين.

## استهلاك طاقة منخفض

## Low energy consumption

لا يلزم تقطير الفينول المعاد تدويره. إنه بجودة كافية للاستعمال في غسّلات الفصل، وفي تغذية المفاعل. تُستعمل فقط مرحلة واحدة فقط من بلورة الفينول، مخفّضة بالتالي فينول الغسيل ومبسّطاً إدارة ميزان منشأة الفينول. تُجرى بلورة الضمّامة adduct crystallization بدون أي مذيب مشارك عضوي متبخّر ممّا يؤدي إلى استهلاك بخار إجمالي منخفض.

## صيانة منخفضة

## Low maintenance

تكاليف الصيانة مخططة لأن تكون منخفضة عند 2% من تكاليف رأس المال داخل حدود البطارية ISBL في العام وذلك نتيجة للتجهيزات المنتقاة وتصميم تشغيلها المتين.

## انبعاثات بيئية منخفضة

## Low environmental emissions

إنّ السيروورة مصممة لتلبية الأنظمة البيئية الأكثر صرامة أو حتى تتجاوزها. لا تستعمل السيروورة ميركابتان حراً، مبسّطة بذلك التنفيس ومعالجة النفايات.

## دعم تقنيّ عالٍ

## Superior technology support

تُحسّن داو باستمرار سيروورة BPA الخاصة بها وعروضها من المحفّز وذلك من خلال منظمة بحث وتطوير (R&D) على المستوى الدولي للتأكد من أنّ BPA الخاص بها يلبي احتياجات سيروورها الخاصة من البولي كربونات، إضافة إلى احتياجات المرخصين بإنتاج BPA من حيث الجودة والتكلفة. يكفل هذا للمرخصين سيروورة نوعية منخفضة التكلفة، ابتداء من الهندسة مروراً باختبارات ضبط المتوسطات والإقلاع، إضافة إلى إمكانية تحسينات ودعم تقنية مستمرة على مدار سنوات التشغيل.

## متطلبات يد عاملة للتشغيل منخفضة

### Low operating manpower requirements

إنَّ سيرورة BPA من داو مستقرة وبسيطة التشغيل ولها عامل بقاء على التيار مرتفع On-stream factor (المترجم: عدد أيام العمل في السنة). تتطلَّب لذلك منشأة BPA التي تستخدم تقانة داو، طاقم تشغيل صغير فقط. طاقم منشأة أو يد عاملة ممثلة لموقع نموذجي في ساحل الخليج في الولايات المتحدة (USGC) هي كالتالي: 11 عامل (المجموع يغطي كلَّ المناوبات)، 2 كبير عمال، 1 مراقب، 1 مشرف مخبري.

### تصميم طاقة إنتاجية على النطاق العالمي

#### World-scale capacity design

يمكن بسهولة ضبط نطاق السيرورة. المنشآت التي تستعمل سيرورة BPA من داو مصممة لطاقت إنتاجية 90,000، 100,000، 120,000 طنناً مترياً في العام. يوضِّح الشكل 1.4.9 مخططاً تدفقياً كتلياً للسيرورة.

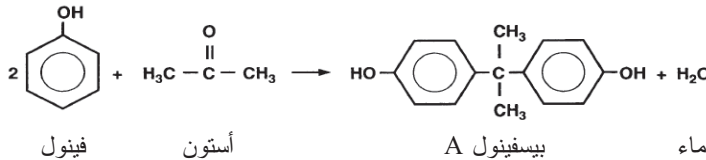
#### Process description

#### وصف السيرورة

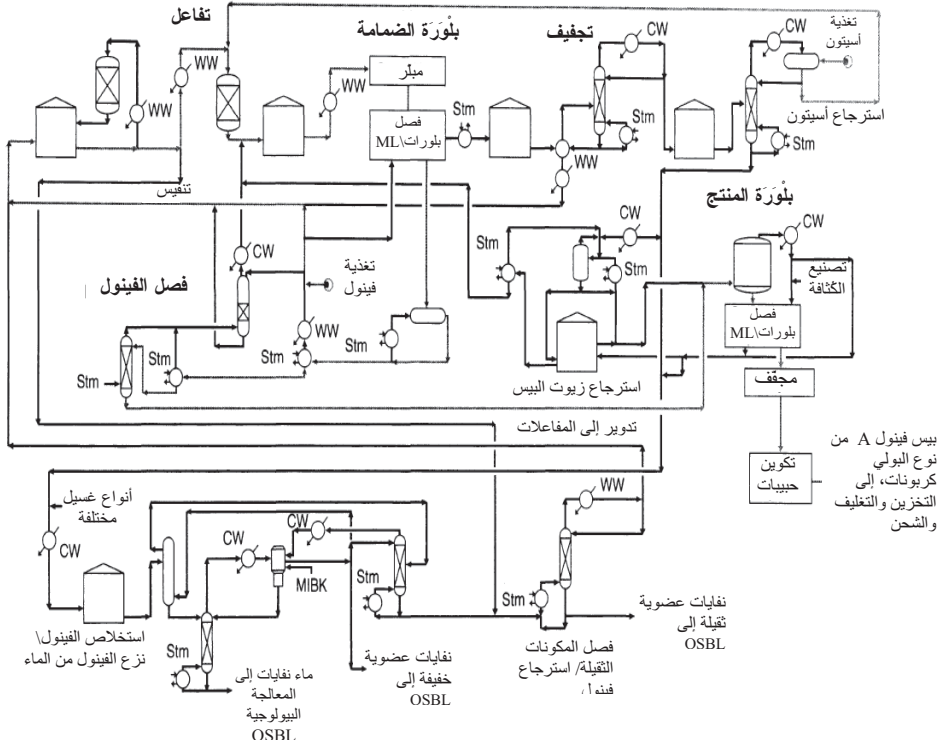
#### Bisphenol reaction

#### تفاعل البيسفينول

يجري إنتاج BPA بتفاعل مول واحد من الأسيتون مع مولين من الفينول في تفاعل تكاثف محفَّز حمضياً. التفاعل ناشر للحرارة والماء هو الناتج الثانوي الأساسي للتفاعل.



يحفَّز راتنج التبادل الكاتيوني QCAT تفاعل BPA. يجري تعزيز المحفَّز على دفعات من خلال نظام خاص الملكية لتحقيق الانتقائية المناسبة تجاه الإيزومير بارا، بارا. يحصل التفاعل بوجود فائض كبير من الفينول، وتعمل المفاعلات بشكل كظوم.



الشكل 1.4.9: مخطط التدفق الكلي لسيرورة داو BPA QBIS الفائقة النقاوة.

تخفّض السيرورة إلى الحد الأدنى تشكّل النواتج الثانوية القابلة وغير القابلة لإعادة الترتيب.

باستعمال تيار إعادة تدوير في السيرورة، فإنّ الشوائب القابلة لإعادة الترتيب تصل إلى توازن بحيث أنّ تفاعل الفينول والأسيتون يُنتج بصورة رئيسية باراً، باراً-بيسفينول A العالي النقاوة.

المنشأة لها عدة مفاعلات ذات مضاجع ثابتة. عندما تصبح فعالية محفّز المفاعل منخفضة جداً ويوقّف المفاعل، تجري إزالة المحفّز المستهلك ويُعاد تبديله بمحفّز QCAT قبل إعادة المفاعل إلى العمل من جديد.

### تفاعل إعادة الترتيب Rearrangement reaction

يجري تمرير جزء من تغذية المفاعل عبر مفاعل إعادة ترتيب، ويُعاد إلى صهريج تغذية المفاعل. يستعمل المفاعل محفّز رانتج كاتيونوي QCAT فريداً آخر

لتحويل النواتج الثانوية إلى الناتج المرغوب، في حين تكون له فعالية منخفضة تجاه النواتج الثانوية غير المرغوبة. يُحسّن هذا الفعالية الإجمالية للمادة الأولية.

## Adduct crystallization

## بلورة الضمّامة

يجري تلقيم مخرجات المفاعلات إلى مُبلورات الضمّامة أو الفينول، حيث يجري إنتاج ضمّامة بلورة مكونة من النسبة المولية 1:1 من الفينول إلى البيسفينول. يجري تحقيق البلورة عبر تبريد المحلول. يُلقم معلق البلورة الخارج من المبلورات إلى منظومة تستعمل منظومة فصل مملوكة. يجري غسل البلورات بالفينول لإزالة الملوثات من سطح البلورة. بلورات الضمّامة المسترجعة عالية النقاوة.

تُلقم بعدئذ البلورات (ضمّامة BPA والفينول) إلى قسم فصل الفينول. تجري إعادة تدوير الرشاحة الرئيسية ورشاحة الغسل إلى قسم المفاعل من خلال قسم استرجاع الأسيتون الجاف، ويُعاد تدوير رشاحة الغسل إلى مُبلورات الضمّامة.

## استرجاع الأسيتون/فصل الماء Acetone recovery/water separator

تُلقم الرشاحات من نظام الفصل المملوك إلى عمود التجفيف، حيث يُزال الأسيتون غير المتفاعل والناتج الثانوي من الماء. يعمل البرج تحت الخلاء وعند درجات حرارة غير مرتفعة كثيراً.

تُلقم السقفيات من عمود التجفيف إلى عمود استرجاع الأسيتون الذي يفصل الأسيتون عن الماء. يُستعمل مخطط تحكّم مملوك للتحقق أنه يجري استرجاع الأسيتون ذي النقاوة الأعلى للتدوير. يُجمّع الأسيتون الجديد مع أسيتون التعويض، ويجري تلقيمهما إلى المفاعلات الرئيسية. يُرسل الماء إلى نظام استخلاص الفينول. يحصل تبادل حراري بين التيار السفلي من عمود التجفيف والتغذية، ثم يُبرّد قبل أن يجري إرساله إلى قسم التفاعل لمعالجة لاحقة.

## Phenol separation

## فصل الفينول

يجري صهر بلورات الضمّامة فينول/BPA، والفينول المتبقي تجري تعريته واسترجاعه. يكون الفينول المسترجع بجودة كافية ليُستعمل مع الفينول

الجديد ليُعاد تدويره جزئياً على أنه غسيل البلورة. ويُعاد تدوير الباقي إلى قسم التفاعل. يُرسل BPA النهائي والمنصهر إلى مُبلورات الناتج لتتقىة إضافية. إن استعمال خطوة بلورة فينولية وحيدة تجعل ميزان فينول المنشأة سهل المعالجة.

## بلورة مائية للناتج Product water crystallization

تنتج البلورة المائية ناتجاً ذا شوائب تُلوّن البولي كربونات أقل مما يمكن تحقيقه بالأنماط الأخرى من سيرورات البلورة. وهذا مفيد خصوصاً لمنشآت البولي كربونات التي تستعمل تقانة الطور المنصهر.

في وحدة العمل هذه، يجري مزج BPA المنصهر بالماء ويُلقم إلى المُبلورات المائية. يُغذي معلق البلورات والماء و BPA المتبقي مثقلة الفصل. تُلقم البلورات بعدئذ إلى قطار التجفيف، وترسل الرشاحة وماء الغسل إلى قسم استرجاع زيوت البيس.

## تجفيف الناتج Product drying

تُجفف البلورات النهائية في سلسلة من نواقل الحركة اللولبية.

## تشكيل حبيبات Prilling

تُصهر بلورات BPA من قطار التجفيف وتُضخ إلى قمة برج الحبيبات. يجري تشكيل حبيبات صلبة في البرج عندما يجري BPA وفق تيار معاكس لتيار نتروجين جارٍ. يمرّ أولاً النتروجين الذي يغادر قمة برج الحبيبات عبر كيس ترشيح لإزالة أيّ عوالق ناعمة، ثم يُبرّد ويُعاد جريانه إلى برج الحبيبات. تمرّ الحبيبات التي غادرت أسفل البرج عبر منخل مهتزّ. تُزال النواتج ذات القياس الزائد ويُعاد تدويرها إلى السيرورة. يمكن أن يُنقل الناتج المُحبّب إلى سلّوات (صوامع) silos التخزين قبل التعبئة.

## استرجاع زيوت البيس Bis-oils recovery

الهدف من هذا القسم هو فصل المركبات المرتبطة بـ BPA الموجودة في الغسيل من تثقيل الناتج واسترجاعها. يجري ترقيد الماء والـ BPA وفصلهما في

صهريج الفصل. يُرسل الطور المائي إلى قسم استخلاص الفينول. يُعاد تدوير الطور العضوي، ويُجمَع مع التغذية إلى قسم استرجاع الأسيتون/تجفيفه.

### استخلاص الفينول/نزع الفينول من الماء

#### Phenol extraction/water dephenolation

يسترجع هذا القسم الفينول من الماء بهدف زيادة الاستعمال الإجمالي للفينول ولتحقيق تركيز فينول أصغر في التيار المائي الواصل إلى حدود بطارية حامل الترخيص لمنشأة BPA. يفصل قسم استرجاع الفينول، الفينول المحتوي في التيارات المائية من مسترجعات زيوت البيس والأسيتون والغسلات المتقطعة مفاعلات/أوعية، ويعيد تدويره. يُغذّي الطور العضوي من المستخلص (Extractor) عموداً آخر حيث يجري استرجاع مذيب التعرية، ثم يُجمَع مع مذيب التعويض الجديد ويُعاد تدويره إلى المستخلص. يؤخَذ من هذا التيار تطهير عضوي خفيف.

#### الجدول 1.4.9: ملخص تقني QBIS عن بيسفينول A عالي النقاوة من داو

التفاعل	
مضجع ثابت	نوع التفاعل
راتنج QCAT	نوع المحفّز
نعم، معزّر ثابت	المعزّر
98.7	الانتقائية، فينول %
راتنج QCAT	محفّز إعادة الترتيب
	الاسترجاع
نعم	تقطير الأسيتون
لا	تقطير مُسبق
2	مراحل التبلور
ضمّامة/ماء	نوع التبلور
فصل/تثقيب مملوك	صلب/سائل فصل
نعم	M/L إعادة التدوير إلى المفاعل
نعم	مفاعل إعادة الترتيب
راتنج QCAT	نوع محفّز إعادة الترتيب
36×106	مخطط البناء، m×m

## فصل الثقيلات واسترجاع الفينول

### Heavies separation and phenol recovery

يسترجع هذا القسم الفينول من تيارات الثقيلات (مركبات فينولية عالية الوزن الجزيئي). يُغذي تيارُ الفينول من نظام المستخلص مع تيار تطهير من تيار حلقة تدوير الفينول/المحلول الأم عمودَ الثقيلات. يُخفّض تيار التطهير تراكم الثقيلات غير القابلة لإعادة الترتيب في حلقة تدوير الفينول. في عمود الثقيلات، تجري تعرية الفينول وتركيز الثقيلات في القاع. يُعاد تدوير الفينول إلى قسم المفاعل، وتُخزّن الثقيلات لنقلها إلى محرقة OSBL. يُزوّد الجدول 1.4.9 بملخص تقني عن السيرورة. يُظهر الجدولان 2.4.9 و 3.4.9 متطلبات المواد الأولية.

#### الجدول 2.4.9: متطلبات المواد الأولية من الفينول

الوحدات	القيمة	الخاصة
وزناً %	99.9	النقاوة، حدّ أدنى
	10	اللون، منصهر، حدّ أعلى
<sup>0</sup> C	40.8	نقطة التصلّب، حدّ أدنى
وزناً %	0.1	ماء، حدّ أعلى
جزء من المليون	0.5	حديد، حدّ أعلى
جزء من المليون	20	أوكسيد الميزيتيل، حدّ أعلى
جزء من المليون	20	هيدروكسي أسيتون، حدّ أعلى
جزء من المليون	30	كربونيات، حدّ أعلى

#### الجدول 3.4.9: متطلبات المواد الأولية من الأسيتون

الوحدات	القيمة	الخاصة
وزناً %	99.7	النقاوة، حدّ أدنى
	5	اللون hazen، حدّ أعلى
وزناً %	0.3	ماء، حدّ أعلى
وزناً %	0.002	حموضة (كحمض خل)، حدّ أعلى
وزناً %	0.001	قلوية (ككشار)، حدّ أعلى
جزء من المليون	0.5	حديد، حدّ أعلى
ساعة	2	اختبار البرمنغنات، حدّ أدنى



## الخبرة التجارية

## Commercial experience

إنّ خبرة داو الواسعة في تطوير تقانة BPA والهندسة والتصميم وتشغيل منشآت BPA فريدة في الصناعة. مازالت داو تنتج BPA منذ الستينيات. في الوقت الحالي، داو هي واحدة من منتجي BPA الرائدة في العالم بطاقة إنتاجية كلية قدرها 300,000 طن متري بالعام في أربع منشآت واقعة في الولايات المتحدة وألمانيا. يُظهر الجدول 4.4.9 مواقع المنشآت الأربع التي هي قيد التشغيل حالياً.

خضع كلٌّ من موقعي فريبورت Freeport وشتاد Stade إلى العديد من التوسّعات مع تطورات تقنية منذ إقلاعهما. عرض بنجاح موقعُ شتاد تقانة QBIS الخاصة بـ BPA العالي النقاوة عام 2001.

كانت شركة لدائن نان يا Nan Ya Plastics Corp. أول من رُخص له، من تقانة الجيل الأول لـ BPA من شركة كيموايات داو، وذلك لشركتها الجديدة من BPA ذات الطاقة الإنتاجية 90,700 طن متري سنوياً في ميلياو Mailiao، تايوان. دخلت المنشأة في العمل في الربع الأول من 1999 وقد لبّت بنجاح كلّ ضمانات الأداء.

استمرت داو بتحسين سيرورة BPA، منذ ترخيص لدائن نان يا وإقلاعهما، وهي الآن تعرض للترخيص مباشرة تقانتها QBIS لتحضير BPA العالي النقاوة.

### الجدول 4.4.9: موقع وسنة إقلاع أربع منشآت BPA

سنة الإقلاع	الموقع	المنتج
1972	فريبورت، تكساس	داو الولايات المتحدة
1977	شتاد، ألمانيا	داو أوروبا
1987	شتاد، ألمانيا	داو أوروبا
1991	فريبورت، تكساس	داو الولايات المتحدة

يجري صنع BPA من نوع البولي كربونات PARABIS™ من قبل داو، ويُستعمل من قبلها لإنتاج راتنج بولي كربونات من نوع الوسط البصري

CALIBRE 1080 DVD™. يُستعمل تجارياً راتنج CALIBRE 1080 DVD™ من قبل طيف واسع من الشركات لإنتاج منتجات لبينية أوساط بصرية مثل أقراص مدمجة بأنواعها DVDs و CD-videos و CD-RWs و CD-ROMs و CDs سماعية. تباع داو حالياً بولي كربونات من نوع الوسط البصري مؤسس على PARABIS بيسفينول A في شمال أمريكا، وأوروبا، وجنوب أمريكا، ومناطق المحيط الهادئ الآسيوية (الجدول 5.4.9).

### النفائات والانبعاثات: الأداء المتوقع

#### Wastes and emissions: expected performance

تنتج سيرورة BPA من داو انبعاثات منخفضة، وهي مصممة لتلبي الأنظمة البيئية الأكثر صرامة.

الجدول 5.4.9: خواص الناتج النموذجي QBIS بيسفينول A من داو

الخاصة	القيمة	الوحدات
النقاوة	99.92	وزناً %
إيزومير (أورثو، بارا)	700	ppm وزناً
شوائب عضوية أخرى	100	ppm وزناً
فينول	<10	ppm وزناً
حديد، أعظماً	<0.1	ppm وزناً
لون قلوي	20	APHA
لون كحول	10	APHA

#### Gaseous emissions

#### الانبعاثات الغازية

يجري تجميع كلّ التنفيسات المحتوية على فينول وأسيتون في رأس مشترك. وتبعاً للأنظمة المحلية، فإنّ تيار التنفيس يمكن أن يُرسل إلى كاشط، أو

شعلة صغيرة مستقلة، أو محرقة، أو شعلة قائمة أصلاً. إنّ نظام جمع التنفيس والتخلّص من النفايات هو لأسباب بيئية، وليس لحالات شعلة الطوارئ.

## Aqueous effluent

## النفايات المائية

تحقق منشأة BPA مصممة من داو تركيزاً منخفضاً من الفينول في مياه النفايات المغادرة وحدة المعالجة. ويتحقق هذا من خلال استخلاص الفينول من مياه النفايات في قسم استخلاص الفينول أو نزع الفينول من الماء ضمن المنشأة. بالقيام بذلك، يتحسن عامل استعمال الفينول الإجمالي، وكذلك يصبح التحميل على وحدة معالجة مياه النفايات اللاحقة (OSBL) أصغرياً. يمكن عادة تصنيف مياه نفايات المشروع إلى قسمين رئيسيين حسب المنشأ، مياه نفايات السيرورة ومياه الأمطار. مياه نفايات السيرورة هي تلك التي تكون في تماس مع تيارات السيرورة أو النواتج التجارية، وبالتالي فهي ملوثة. في منشأة BPA المصممة من داو، يوجد ثلاثة مصادر لمياه نفايات السيرورة:

- المياه المتولدة باستمرار من خلال وحدة السيرورة.
- المياه المتولدة على نحو متقطع من خلال وحدة السيرورة (مثل مياه الغسل أثناء تغيير المحفز).
- مياه الصرف (باستثناء مياه الأمطار الملوثة بالنفايات).

يجري تجميع التيارات المستمرة والمتقطعة المتولدة من السيرورة (أي بدون مياه الصرف) في صهريج وتُعالج عبر قسم استخلاص الفينول/نزع الفينول من الماء في منشأة BPA قبل تفرغها في محطة معالجة مياه النفايات خارج المنشأة.

## Organic effluent

## النفايات العضوية

تولد منشأة BPA المصممة من داو تيارين صغيرين من النفايات العضوية، يجري تجميع كل منهما ويُضخّان إلى حدود البطارية للتخلّص منهما. يمكن أن تُملّي الأنظمة المحلية كيفية التخلّص منهما، ولكن الحرق ضمن المرمدة منصوص به.

الجدول 6.4.9: اقتصاديات سيرورة QBIS لتحضير بيسفينول A عالي النقاوة

من داو

\$55.3 (شاطئ الخليج، موكّلة، لا رسوم للرخصة)	MM\$ ISBL	100K mtpa رأس المال،
\$64.2 (شاطئ الخليج، موكّلة، لا رسوم للرخصة)	MM\$ ISBL	120K mtpa رأس المال،
		الاستهلاك/lb BPA
0.836		lb الفينول،
0.261		lb أسيتون،
رانتج QCAT		محفّز إعادة الترتيب
		منتفعات
2.3		بخار (16 kg/cm <sup>2</sup> )، t/t BPA
180		الطاقة الكهربائية، kWh/t BPA
230 ( $\Delta T = 6^\circ C$ )		ماء التبريد، m <sup>3</sup> /t BPA
2.0		%ISB، الصيانة،
		متطلبات اليد العاملة
11		عامل
2		كبير عمال
1		مراقب
1		مشرف مخبري
8250±		زمن العمل المستمر المتوقع، h/yr

## النفايات الصلبة

## Solid waste

النفايات الصلبة الوحيدة من منشأة BPA المصممة من داو هي المحفّز الراتنجي المستهلك، وهي نفايات غير مستمرة. إذا نُظِّفَت (عُسلت) كما يجب داخل المفاعل قبل إزالتها، يمكن للمحفّز المستهلك أن يُوضع في مكبّ النفايات، تبعاً للأنظمة المحلية. إلا أنّ داو تنصح عادة بحرق المحفّز المستهلك ليكون التلويث البيئي الممكن أصغرياً.

## اقتصاديات السيرورة

## Process economics

يوضّح الجدول 6.4.9 اقتصاديات السيرورة.

الجزء العاشر

البروبيلين ومركبات

الأوليفين الخفيفة

**Propylene and Light Olefins**



## الفصل 1.10

# تقانة لورغي LURGI MTP®

## LURGI MTP® Technology

فالدمار ليبندر

شركة لورغي Lurgi AG

فرانكفورت أم ماين، ألمانيا

### Introduction

### مقدمة

إنّ تقنية تحطيم البخار التقليديّة مسؤولة عن مُعظم الإنتاج العالمي من البروبيلين. ولأنّه في هذه السيورة يكون البروبيلين مُنتجاً جانبياً إلى جانب المُنتج الرئيسي الذي هو الإيثيلين، لا تمكن الاستجابة لمعدّل النمو السنوي المتوقع للبروبيلين، الذي هو أعلى من الإيثيلين، باستعمال التقنيات الموجودة وحدها.

لقد جرى اعتبار إنتاج البروبيلين من الميثانول طريقاً مثيرة للاهتمام بديلاً من طريق الإنتاج التقليديّة للبروبيلين من البترول. يُعتبر الميثانول مُنتجاً بسيطاً غير مستعمل حتى الآن من الغاز الطبيعي، وهو يسير التخزين والإدارة. لذلك تمكن تلبية الطلب المتزايد في السوق العالميّة على البروبيلين باستعمال الميثانول الزهيد الثمن.

تمثّل سيورة شركة لورغي الجديدة : ميثانول-إلى-بروبيلين (MTP®) تقانة بسيطة، فعالة من حيث التكلفة، وعالية الانتقائيّة تعطي مُنتجاً ذا قيمة مُضافة عالية لاستعمال احتياطات الغاز الطبيعي عبر غاز الاصطناع وسيورة الميغاميثانول لشركة لورغي Lurgi MegaMethanol®.

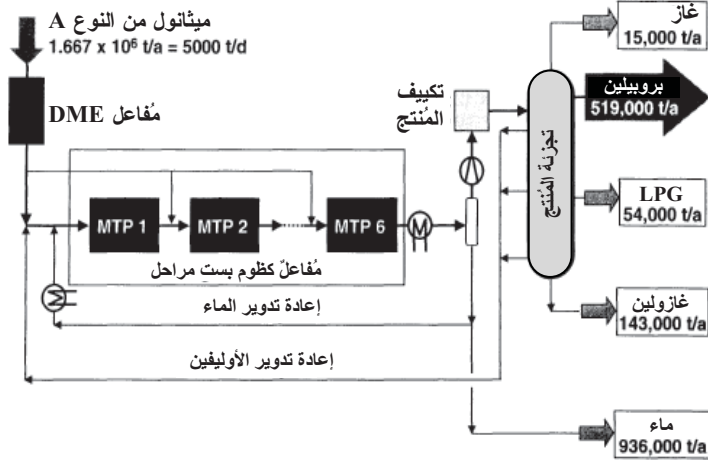


## نظرة عامة على السيرورة

### Process overview

تعتمد سيرورة MTP الجديدة لشركة لورغي على الجمع الفعال بين نظام المفاعل الأكثر ملاءمة ومُحفّز مستقر عالي الانتقائية على أساس الزيوليت. تُصنّع شركة كيمياء الجنوب Süd-Chemie AG هذا المُحفّز تجارياً، وهو يوفر انتقائيةً أعظميةً للبروبيلين، وميلاً ضعيفاً نحو تكوين الكوك، ومردوداً منخفضاً جداً للبروبان، وتكويناً محدوداً للمنتجات الجانبية. يقود هذا بدوره نحو خطة تنقية مبسطة تحتاج فقط إلى نظام حجرة باردة مختزل مقارنةً بعملية فصل الإيثيلين-بروبيلين بناء على المواصفات.

اعتماداً على الشكل 1.1.10 يمكن وصف السيرورة باختصار كما يلي : تُرسل تغذية الميثانول (MeOH) من منشأة الميغاميثانول إلى مفاعل DME سابق كظوم، حيث يُحوّل الميثانول إلى ثنائي ميثيل إيثر (DME) وماء. يُحقّق النشاط المرتفع، والانتقائية العالية للمُحفّز شبه توازن ترموديناميكي. يُوجّه تيار الميثانول-ماء-DME نحو المرحلة الأولى من مفاعل MTP حيث يُضاف البخار. يُحوّل الميثانول وDME بنسبة 99% وزناً إلى بروبيلين بصفته مُنتجاً هيدروكربونياً مُسيطرًا. وهناك تفاعلات تتابع في خمس مراحل MTP. يجري اختيار شروط السيرورة في مراحل مفاعل MTP الست لضمان تماثل شروط التفاعل، وتحقيق إنتاجية مجمّلة أعظمية للبروبيلين. ثم يُبرّد بعد ذلك المُنتج الخليط، ويُفصل إلى مُنتج غازي وسائل عضوي وماء.



الشكل 1.1.10: مخطط تدفق كتلي مبسط.

يُضغَط الغاز المُنتَج، وتُزال منه آثار الماء و  $CO_2$  و DME بالتقنيات المألوفة. ثم يُعالج الغاز المنقى مُعالجة إضافية، فيُعطي البروبيلين بالنوعية الكيميائية، مع نقاوة نموذجية أعلى من 97% وزناً، أو بالنوعية البولييميرية بنقاوة قدرها 99.6% وزناً إذا كان هذا الأمر مطلوباً. وتجري إعادة العديد من التيارات الحاوية مركبات الأوليفين إلى دورة الاصطناع الأساسية بصفتها مصدراً إضافياً للبروبيلين. ومنعاً من تراكم المواد الخاملة في هذه الحلقة، تبرز الحاجة إلى إجراء تنظيفات صغيرة من النهايات الخفيفة وقطفات  $C_4/C_5$ . نحصل على الغازولين بصفته ناتجاً جانبياً مهماً.

يُعاد تدوير الماء إلى مولد البخار في السيروورة. ويُرْمى فائض الماء الناتج من تحويل الميثانول. يمكن استعمال ماء السيروورة بصفته ماءً خاماً للسقاية بعد مُعالجة بيولوجية مناسبة وزهيدة الثمن. حتى إنه بالإمكان مُعالجته ليصبح ماء شرب عند الحاجة.

يبين الشكل 1.1.10 حساب الكتلة المُجمَل بالاعتماد على مُنشأة ميغاميثانول\MTP. فعلى تغذية بمعدل 5000t من الميثانول يومياً (1,667 مليون طن سنوياً)، يُنتج حوالي 519,000t من البروبيلين سنوياً. وتشتمل النواتج الجانبية على غاز الوقود، وغاز البترول المُسال (LPG)، إضافة إلى الغازولين السائل وماء السيروورة.

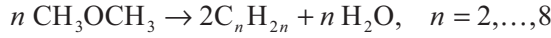
## وصف تفصيلي للسيروورة Detailed process description

يرتبط الوصف التفصيلي للسيروورة بمخطّط التدفق الكتلي لمُنشأة MTP (الشكل 2.1.10). إنه يصف تدفق تفاعلات السيروورة، والانضغاط، وفصل المُنتجات، فيعطي بذلك نظرة شاملة على سيروورة MTP.



لتحقيق مقاربة أفضل لشروط تساوي الحرارة، جرى تصميم مفاعل MTP بست مراحل تشتمل على ستة مضاجع للمحفز. يُجزأ مُنتَج مفاعل DME إلى ستة تيارات كل منها يُغذّي واحدة من مراحل مفاعل MTP. تُمزج تغذية أول مراحل MTP بتيار إعادة تدوير الهيدروكربون وبعض بخار إعادة التدوير، ثم يُسخن المزيج تسخيناً إضافياً، ويُحم في مفاعل MTP.

في مفاعل MTP، يُحوّل مزيج DME-MeOH إلى أوليفينات على محفز ذي أساس زيوليتي وفق مُعادلة التفاعل المجملّة التالية :



يُحوّل مُحفّز MTP تقريباً كامل مزيج DME-MeOH بانتقائيّة عالية إلى مركّبات أوليفين منخفضة الوزن الجزيئي. حوالى نسبة 85% وزناً من كربون التغذية الطازجة (DME أو MeOH) يتفاعل متحوّلاً إلى مركّبات أوليفين في المجال  $\text{C}_2$  إلى  $\text{C}_8$  مع ذروة عند البروبيلين.

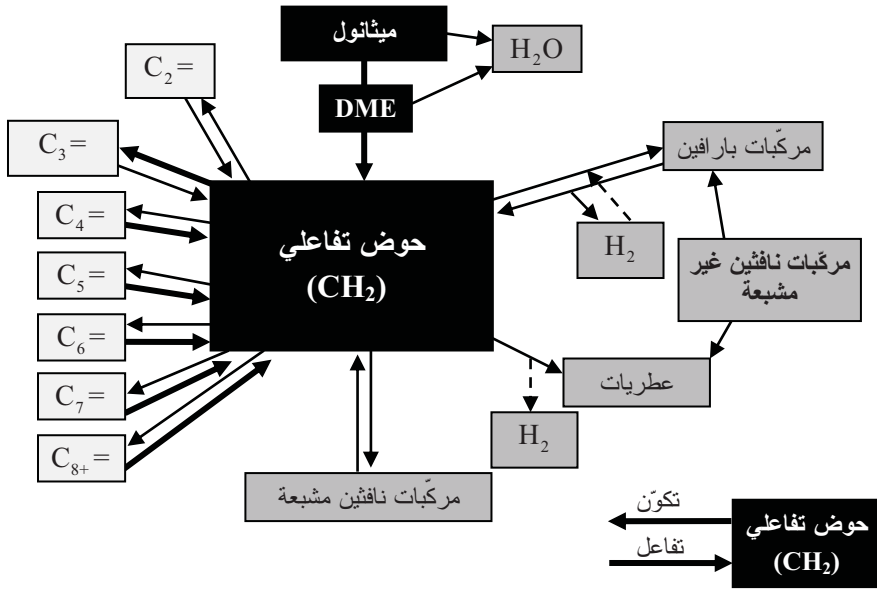
يجري ضبط كمّيّة DME-MeOH الطازجة التي تُغذّي كلّ مضجع مُحفّز بحيث يكون مقدار ارتفاع درجة الحرارة الكظوم الذي يُسببه التفاعل الناشر للحرارة متساوياً في جميع المضاجع. هذا يضمن تماثل شروط التفاعل، ويؤدّي إلى مردود أعظمي من مركّبات الأوليفين ذات الوزن الجزيئي المنخفض.

تتطلّب الانتقائيّة العالية نحو الأوليفين المُشار إليها أعلاه، درجات حرارة تشغيل مرتفعة نسبياً عند مضاجع المُحفّز وضغوطات تشغيل منخفضة.

تبرّد نواتج التفاعلات الوسطيّة من المراحل 1 إلى 5، وتُمزج مع تغذية طازجة إضافيّة من DME-MeOH قبل الدخول في مرحلة التفاعل التالية. أثناء التشغيل، تتكوّن كميات صغيرة من الهيدروكربونات الثقيلة التي تُعيق جزئياً المواقع النشطة من المُحفّز. ولجعل عمليّة الكربنة carbonization أصغرّيّة، يُضاف البخار لتغذية المرحلة الأولى من تفاعل MTP. يعمل البخار أيضاً مصبّاً حرارياً للتفاعل الناشر للحرارة، ويدعم التحكم بارتفاع درجة الحرارة فوق المُحفّز.

إعادة تدوير الهيدروكربون إلى المرحلة الأولى من تفاعل MTP تؤدي إلى زيادة مردود البروبيلين بتحويل مركبات الأوليفين ذات عدد الكربون الأصغر من 3 (بروبيلين) أو الأكبر منه. وإضافة إلى ذلك تعمل الهيدروكربونات مصباً حرارياً للتفاعل الناشر للحرارة، وتدعم مجدداً التحكم بارتفاع درجة الحرارة فوق المحفز.

تجب إعادة تجديد محفز مفاعل MTP عندما ينخفض مجمل تحويل تغذية DME-MeOH تحت الحد الاقتصادي. تجري إعادة التجديد في الموقع بالاحتراق المتحكم به للكوك في مزيج من الهواء والأزوت. ولتحقيق تشغيل مستمر للمنشأة، يتكوّن التصميم من ثلاث سلاسل من مفاعلات MTP. في الوقت الذي تكون فيه اثنتان قيد التشغيل تكون الثالثة في إعادة التجديد أو في حالة الاستعداد.



الشكل 3.1.10: نموذج تفاعل مبسط.

يُبين الشكل 3.1.10 نموذجاً مبسطاً لتفاعل تحويل الميثانول. يُفترض وجود ما يسمى حوضاً تفاعلياً على سطح الزيوليت يحتوي أجزاء  $\text{CH}_2$ . من غير

المعقول أن تتكوّن فعلياً أنواع  $CH_2$ ، ولكن لأسباب توضيحية، يمكن افتراض أن شبه النوع هذا يتكوّن بإزالة ماء الميثانول (أو DME) ويُفيد كحجر بناء للمنتجات الأوليفينية في تفاعل MTP. إضافة إلى ذلك، يمكن تقريباً تحويل جميع منتجات التفاعل على المُحفّز، لذلك يمتلئ الحوض التفاعلي من مصادر مختلفة، ولكن يبقى DME-MeOH أكثرها أهمية.

الانتقائيات الفعلية لتفاعل MTP والتوزيع المُجمَل للمُنْتَج، أي معدّلات التفاعل النسبية من الحوض التفاعلي إلى كل واحد من الأنواع المُنتجة، هي ميزة أصيلة للمُحفّز النوعي المستعمل، ويعتمد على مساماته وبنية الذرية. لقد جرت أمثلة المُحفّز لتحقيق مردود أعظمي من البروبيلين وانتقائيات أوليفينية كئيّة أعظمية.

إنّ مثل هذه الأحواض التفاعلية موصوفة بشكل واسع في الأدبيات لتفاعلات الهيدروكربون على الزيوليت، ولقد جرى إثبات وجودها بواسطة تجارب تبادل النظائر.

### برج التبريد السريع ومُعري الماء

#### Quench tower and water stripper

يحتوي المُنتج الذي يُغادر المفاعل على مركّبات نافثين، وبارافين، ومكوّنات عطرية، ونهايات خفيفة، إضافة إلى الأوليفينات وماء السيرورة والتفاعل. إنّ مردود الهيدروكربون المؤسّس على تغذية DME-MeOH الطازج هو 85% أوليفين وزناً، و9% بارافين وزناً، وأقلّ من 3% من المركّبات العطرية وزناً، وأقلّ من 2% من النافثين وزناً، إضافة إلى مكوّنات خفيفة ( $H_2, CO, CO_2$ ). يُبرّد مُنتج التفاعل في المُبادلات الحرارية، وأخيراً في برج التبريد السريع، حيث يُفصل مُنتج الهيدروكربون من مُعظم الماء. تُغادر الهيدروكربونات برج التبريد السريع بصفته بخار سقق، في حين يُكاثف الماء ويُرسَل إلى عمود استرجاع الميثانول.

يُغادر مُنتج المُفاعل مُفاعل MTP تحت ضغط منخفض ويجب أن يُرسَل إلى أولى مراحل الضاغط مع هبوط صغير جداً في الضغط. لذلك فإنّ استعمال مُبرّد وفاضل إضافيين بدلاً من برج التبريد السريع، مع نقصان شبه مُهمَل في الضغط، يُسبّب مشاكل في الحدّ الأعلى المسموح به لهبوط الضغط.

إضافة إلى المكونات المذكورة سابقاً، يُكوّن التفاعل فوق المُحفّز المؤسّس على الزيوليت كميات صغيرة من الحموض العضويّة مثل حمض الخل وحمض البروبيونيك. قبل سحبه، يجري تعديل ماء السيرورة الذي تتراوح قيمة pH فيه بين 3 و 4، بإضافة محلول قلوي كاوٍ إلى ماء برج التبريد السريع. يجري تبخير الكميّة الصغيرة من كُثافة الماء، ويُعاد تدويرها كبخار تمديد للمرحلة الأولى من تفاعل MTP، في حين يُوجّه مُعظم ماء السيرورة إلى عمود استرجاع الميثانول حيث يُسترجع الميثانول وDME. يُوجّه الماء المُعرّى الذي يحتوي على حوالي 3500 ppm وزناً من الميثانول إلى حدود البطاريّة بصفته ماء السيرورة. تمكن معالجة هذا الماء بيولوجياً بسهولة ليُتمّ الماء الخام المستعمل في السقاية. يُعاد تدوير كمية صغيرة من ماء السيرورة من عمود استرجاع الميثانول في السيرورة ليُستعمل مُديباً في نظام نزع DME.

## Compression

## الانضغاط

يُضغَط بخار الهيدروكربون المُنتج الصادرُ من عمود التبريد السريع بواسطة ضاغط عنفي متعدّد المراحل. يُبرّد المنتج بين مراحل الضغط، ويُفصل الماء المتبقي والهيدروكربون السائل من الطور البخاري، الذي يُضغَط ضغطاً إضافياً. يُعاد تدوير الماء المتبقي إلى بُرج التبريد السريع، في حين يُرسل كلُّ من الهيدروكربون السائل وبخار الهيدروكربون إلى مُجفّف، لا يظهر في مخطّط التدفّق الكتلي لمُنشأة MTP. يُزيل المُجفّف الماء المتبقي بالادمصاص على مناخل جزيئيّة.

## Separation

## الفصل

يُغذي الهيدروكربون السائل عمود إزالة البوتان، في حين يُعالج بخار الهيدروكربون المُجفّف معالجة إضافيّة في نظام إزالة DME. يفصل عمود تقطير البوتان المكونات ذات نقاط الغليان المنخفضة من هيدروكربونات  $C_4$  و DME عن  $C_{5+}$ . تُغذي سفليات  $C_{5+}$  عمود تقطير إزالة الهكسان، حيث تُفصل مكونات النافثا الخفيفة في المجال  $C_5$  و  $C_6$  من أجزاء الغازولين الأثقل التي تحوي

هيدروكربونات  $C_{7+}$  (بارافين، أوليفين، نافثين) ومشتقات البنزين الألكيلي من تولوين وكزيلين وثلاثي ميثيل البنزين.

يُعاد تدوير مُنتج السقف  $C_6/C_5$  (بارافين، أوليفين، نافثين) إلى المرحلة الأولى من تفاعل MTP لتحويل إضافي للأوليفينات العليا إلى بروبيلين. ويُخرج تيار صغير من  $C_6/C_5$  من دورة التفاعل ليُضاف عادة إلى جزء  $C_{7+}$  ليُكوّن الناتج الجانبي من الغازولين.

إنّ بخار الهيدروكربون المُجفّف والمضغوط—بما يشمل الأوليفينات الخفيفة و DME - مع تيار مُنتج سقفيات مزيل البوتان  $C_4-/DME$ ، يُغذيّان معاً في نظام إزالة DME، حيث تُفصل هناك الهيدروكربونات  $C_3-$  من أجزاء هيدروكربونات  $C_4$ . إضافة إلى ذلك يُفصل DME عن الهيدروكربونات. مُنتج السقفيات  $C_3-$  خالٍ من DME ( $> 1$  ppm وزناً) أو أي مُكوّن حاوٍ الأوكسجين، وهو يُغذي عمود تقطير إزالة الإيثان.

يحتوي الطور السائل الذي يُغادر الوحدة على الميثانول و DME ويُعاد تدويره إلى عمود استرجاع الميثانول. أمّا جزء الهيدروكربون  $C_4$ ، فينتقي من مُعظم المُكونات الأوكسجينية ويدور إلى نظام تفاعل MTP ليُحوّل مجدداً إلى مركّبات بوتين وبروبيلين. ويُزال جزء صغير من دورة التفاعل ليُكوّن منتجاً جانبياً من غاز بترول مُسال  $C_4$ .

في عمود تقطير إزالة الإيثان، يُفصل جزء هيدروكربون  $C_3-$  إلى  $C_2-$  (يحتوي إيثيلين وإيثان وبعض النهايات الخفيفة من ميثان، وهيدروجين، و CO و  $CO_2$ ) ومُنتج  $C_3$  يحتوي على البروبيلين (حوالي 97% وزناً) والبروبان (والى 3% وزناً) ولكنه لا يحتوي على مركّبات غير مُشبعة مثل الميثيل أستيلين أو البروباديين (التركيز التحليلي لهذه المركّبات أقل من 1 ppm وزناً). وبالمقابل، يمكن لسيرورة MTP إنتاج البروبيلين من النوع الكيميائي كخروج لسقفيات مزيل الإيثان، أو البروبيلين البوليميري باستعمال عمود تقطير إضافي فاصل لـ  $C_3$  يفصل البروبيلين النقي (99.6% وزناً) من البروبان كمُنتج جانبي. تُمزج عادة



المنتجات الجانبية من البروبان وغاز البترول المُسال  $C_4$  لتكوّن مُنتج غاز بترول مُسال محتوٍ على  $C_3$  و  $C_4$ .

يتكوّن مُنتج  $C_2$  من سقفيات مزيل الإيثان من تيارين لهما تركيبتان مختلفتان. بدايةً، تُضغَط أبخرة سقف مزيل الإيثان في ضاغط وحيد المرحلة من ضغط تشغيل العمود إلى ضغط مرتفع. ثم يُكاثف المُنتج السقفي جزئياً بواسطة مُبرّد بروبيلين. في أسطوانة الدفع الراجع يُفصل البخار غير المتكاثف عن السائل. يُسحب البخار غير المتكاثف بصفته أوّل منتج سقفي لمزيل الإيثان. ويُستعمل جزئياً السائل المتكاثف دفقاً راجعاً إلى العمود، في حين يُسحب الجزء المتبقي من العمود مكوّناً ثاني منتج سقفي لمزيل الإيثان. البخار غير المتكاثف أغنى بالنهايات الخفيفة (ميثان وهيدروجين و  $CO$  و  $CO_2$ ). لذلك، يُخرَج من حلقة التفاعل ويُستعمل داخلياً كغاز وقود. أمّا السائل السقفي فهو أغنى بالإيثيلين. يُبخَر ويوجّه نحو مُفاعل ادمصاص ذي مناخل جزيئية لإزالة  $CO_2$  (لا يظهر في مخطّط التدفق الكتلي لمُنشأة MTP)، ثمّ يُدوّر إلى نظام تفاعل MTP ليُحوّل الإيثيلين تحويلاً إضافياً إلى بروبيلين. يُفصل  $CO_2$  من تيار تدوير  $C_2$  منعاً من تراكم هذا المُكوّن.

### منتجات، ومنتجات جانبية، ونفايات، وانبعاثات

#### Products, by-products, wastes, and emissions

إنّ المنتجات، والمنتجات الجانبية، والنفايات والانبعاثات المبيّنة أدناه توافق معدّل تغذية قدره 5000 t/d من الميثانول (الشكل 1.1.10).

#### Product

#### المُنتج

بروبيلين : 64,875 kg/h

النوع البوليميري : 99.6% وزناً

#### By-products

#### نواتج جانبية

غازولين : 17,875 kg/h

التركيب :

- مركّبات الأوليفين : حوالى 20% وزناً.
- مركّبات البارافين : حوالى 50% وزناً.
- عطريات (مشتقات البنزين المُمثّلة methylated) : حوالى 30% وزناً.
- لا يوجد بنزين.
- لا يوجد كبريت.

لقد جرى تحليل الغازولين في مخابر مصفاة تكرير النفط في ستاتويل Statoil، نرويج. لقد جاء هذا الغازولين من وحدة تجريبية في تيلدبيرغودن Tjeldbergodden، نرويج. ولقد جرى إعطاؤه قيمة "ممتاز وخال من الرصاص" تقريباً، وهي تعرّف غازوليناً نموذجياً ذا عدد أوكتان بحثي (RON) قدره 95 وعدد أوكتان محرّك (MON) قدره 85.

غاز البترول المُسال LPG : 6850 kg/h

ماء السيرورة : 117,000 kg/h

يُستعمل ماء السيرورة كمتّم للماء الخام أو كماء سقاية بعد مُعالجته حيويّاً، ويُستعمل غاز الوقود (الشكل 1.1.10) داخليّاً.

## Wastes

## النفايات

إنّ مُحفّز مُفاعل DME هو مُحفّز أوكسيد الألمنيوم ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) بعمر متوقّع قدره 10 سنوات، في حين أنّ عمر مُحفّز مُفاعل MTP المؤسّس على الزيوليت أكثر من سنة واحدة. من السهل التخلّص من كلا المُحفّزين بطمرهما في مكبات النفايات بعد الاستعمال.

## Emissions

## الانبعاثات

الانبعاثات الوحيدة الملحوظة هي غازات المداخن المعتادة، والناجمة من السخّانات المتّقدة والمراجل، وعمليات إعادة توليد المُحفّزات، التي تتكوّن أساساً من هواء ممدّد بالآزوت مع محتوى مرتفع إلى حدّ ما من  $\text{CO}_2$ .

## الوضع التقني والتجاري

### Technical and commercial status

يمكن تلخيص الوضع التقني لسيرورة MTP في مجالات السيرورة والمُحفّز كما يلي : إنّ المعطيات الأساسية للتصميم مُستقاة من أكثر من 9000 ساعة تشغيل لمنشأة تجريبية في مركز الأبحاث والتطوير العائد لشركة لورغي. إضافة إلى أمثلة شروط التفاعل، فقد جرى تحليل محاكاة عدد من حلقات إعادة التدوير .

بالتوازي مع ذلك، فقد عمدت شركة لورغي إلى بناء وحدة تجريبية على نطاق أكبر لاختبار السيرورة الجديدة في إطار منشأة ميثانول عالمية النطاق تعمل على نحو مستمر 24/7 باستعمال تغذية الميثانول من منشأة قائمة. الغرض الأساسي من هذا الاختبار كان إثبات أنّ عمر المُحفّز يلبي، بل يتجاوز الهدف التجاري المتمثل بثمانية آلاف ساعة تشغيل مستمرّ على التيار. بعد توقيع اتفاق تعاون مع شركة ستاتويل ASA في شهر كانون الثاني من عام 2001، جرى تجميع الوحدة التجريبية في ألمانيا ثم نُقلت إلى مصنع ستاتويل للميثانول في تيلدبيرغودن، نرويج، في تشرين الثاني (نوفمبر)، من عام 2001 (الشكل 4.1.10) . وبعدها انضمت شركة بورياليس Borealis إلى الشراكة عام 2002 .

بدأ تشغيل الوحدة التجريبية في كانون الثاني (يناير) من عام 2002، وبقيت المنشأة قيد التشغيل منذئذ. بحلول شهر نيسان من عام 2004 بلغ زمن العمل على التيار لأول دفعة مُحفّز ثمانية آلاف ساعة، وجرى استعمال ثلاثة آلاف ساعة إضافية للاختبارات مع دفعة جديدة.

لقد كانت الدورات بين فترات إعادة التوليد أطول من المتوقع. وانخفضت معدلات فقدان النشاط في تفاعل تحويل الميثانول مع زمن التشغيل. وكانت انتقائية البروبيلين والمردود في المجال المتوقع لهذه الوحدة، فقط بوجود إعادة تدوير جزئي. وللتحقّق من إمكانية إعادة التدوير لجميع الأوليفينات الأخف أو الأثقل، سيجري إنشاء وحدة تجريبية مخبرية مع قسم تنقية كامل في مركز البحث والتطوير لدى لورغي. سيُثبت هذا مُجدداً النوعية البوليميرية للمنتج، أي غياب

مُسمّات البلمرة. لقد جرى إثبات ذلك أولاً بإنتاج كؤوس بولي بروبيلين من دفعة بروبيلين من MTP جرى تقطيرها خارج الخط في مركز البحث والتطوير، ثمّ جرت بلمرتها في مخابر بوريليس.

لقد جرى تحليل مُنتج الغازولين من الوحدة التجريبية في مخبر تابع لمصفاة تكرير ستاتويل والذي أشار إلى أنّ له نوعية "غازولين ممتاز". لقد انتهت عملية تطوير المُحفّز، والمورّد يُصنّع تجارياً المُحفّز، الذي يُستعمل في تطبيقات مماثلة.

أتاحت مُكاملة جميع هذه النتائج والشروط الإيجابية والمبشّرة لشركة لورغي أنّ تُحصّر تصاميم تجارية لمُنشآت MTP متوسطة وواسعة النطاق. لقد كانت هذه التصاميم الأساس لحساب التكاليف الداخلية والاختبار. ولقد جرى التوصل إلى دراسات جدوى عملية لإنشاء مُجمّعات بولي بروبيلين ضخمة. وفوق هذا تقدّم شركة لورغي اليوم تقانة MTP على أسس تجارية. ومع حلول شهر تموز (يوليو) 2004 وصلت المُفاوضات لإنشاء أوّل مُنشأة MTP بحجم تجاري إلى مراحلها النهائية.

## Process economics

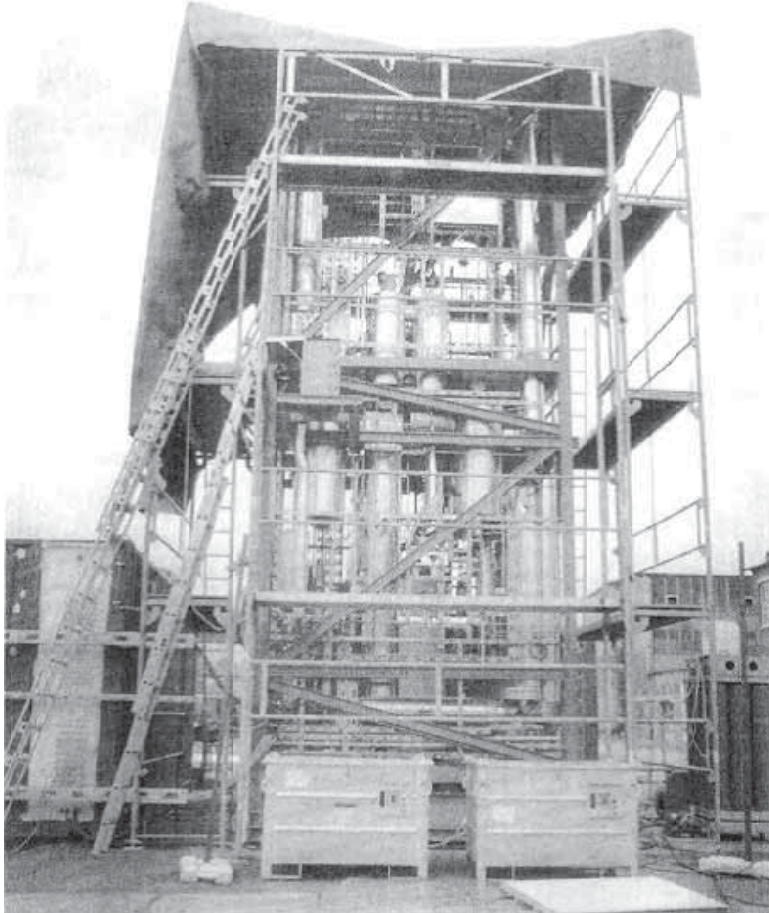
## اقتصاديات السيرورة

لما كان البروبيلين نفسه منتجاً وسيطاً وليس نهائياً، فلقد وضعت التقديرات الاقتصادية على أساس مُجمّعات ميثانول- بروبيلين- بولي بروبيلين. هذا يتطلب فقط إضافة كتلة اصطناع بولي بروبيلين إلى الشكل 1.1.10.

لذلك يتضمّن التقييم الاقتصادي طريق MTP مع وحدة بولي بروبيلين لإنتاج مُنتج أكثر رواجاً وأعلى قيمة. الحالة المُقدّمة هنا مؤسسة على قاعدة دراسة جدوى لمُجمّع في منطقة الشرق الأوسط والخليج العربي، وهي تأخذ بعين الاعتبار الاحتمالات المختلفة للطريق المطوّر حديثاً. ومع أنّ تقدير تكلفة الاستثمار مرتفع إلى حدّ ما، إلا أنّ عائداً جذاباً يبقى متوقعاً كما يبيّن الجدولان 1.1.10 و 2.1.10. أساس الأسعار لتقدير كلفة الاستثمار هو الربع الثالث من عام 2002.

الحقائق الجديدة بالملاحظة هنا هي انخفاض تكاليف إنتاج المنتجات الوسيطة من ميثانول وبروبيلين والمنتج النهائي من البولي بروبيلين. تترك هذه

المجال لهوامش ربح صحّية، ولتطبيقات جديدة مثل MtPower® (الاستعمال المباشر للميثانول أو DME في توليد الطاقة) و MtSynfuels®، والطريق المؤسّس على MTP إلى وقود الديزل والغازولين.



الشكل 4.1.10: وحدة إرعاة في تيلديرغودين، نرويج.

أخذين بعين الاعتبار أنّ منشآت الميغاميثانول تُبنى مُقابل 300 إلى 320 مليون دولار أمريكي كتكلفة استثمار، وأنّه بالإمكان تعويض التكاليف الطارئة بالوفر الذي تُحقّقه عمليات المُكاملة الإضافيّة، فإنّ هذا الطريق يبدو أكثر طرائق استعمال الغاز الطبيعي اقتصاديّة ووعداً.

### الجدول 1.1.10: كلفة الإنتاج : مجمّع متكامل ميغاميثانول-PP-MTP

PP	MTP	ميثانول	
520,000	520,000	1,700,00	الطاقة الانتاجيّة، TPY
165	215	350	كلفة الاستثمار EPC، مليون US\$
33	43	70	كلفة المالك، بما يشمل فائدة رأس المال، مليون US\$
بروبيلين \$174/t	ميثانول \$43/t	غاز طبيعي \$0.5/MMBtu	كلفة التغذية، US\$
261	210.1	42.9	كلفة الإنتاج، US\$/t
212.8	150.3	14.4	مواد أوليّة، US\$/t
6.8	5.6	1.6	منفعات، US\$/t
8.6	11.3	5.6	تشغيل وصيانة، US\$/t
9.2	12.1	6.0	OVHD المصنع والتأمين، US\$/t
23.6	30.8	15.3	الاهتلاك، US\$/t
--	-35.7	--	الاعتماد للنفثا كمنتج جانبي، US\$/t
261	174	43	كلفة المُنتج عند ROI = 0، US\$/t

### الجدول 2.1.10: مجمّع متكامل ميغاميثانول-PP-MTP (عائد على الاستثمار (ROI)

ميثانول-PP-MTP	
730	كلفة الاستثمار EPC، مليون US\$
146	كلفة المالك، بما يشمل فائدة رأس المال، مليون US\$
غاز طبيعي \$0.5/MMBtu	كلفة التغذية، US\$
154.3	كلفة الإنتاج، مليون US\$
49.7	مواد أوليّة، مليون US\$
9.1	منفعات، مليون US\$
19.9	تشغيل وصيانة، مليون US\$
21.2	OVHD المصنع والتأمين، مليون US\$
54.4	الاهتلاك، مليون US\$
356.6	العائدات، مليون US\$
18.6	نافثا (US\$130/t)، مليون US\$
338	بروبيلين (US\$650/t)، مليون US\$
23.1	عائد الاستثمار (ROI،%)

## Bibliography

## المراجع

1. MTP as part of the GTC technologies group (including MtSynfuels®): Gas to chemicals: Technologically advanced natural gas monetization, by Harald Koempel and Waldemar Liebner, Lurgi Oel · Gas · Chemie GmbH, Gas to Liquids Europe, Milan, Italy, July 2002.
2. MTP as R&D project: Demonstrating the methanol-to-propylene (MTP) process, by Martin Rothaemel and Jens Wagner, Lurgi Oel · Gas · Chemie GmbH, Staale Jensen, Ola FØrre Olsvik, Statoil ASA, presentation at AIChE Spring National Annual Meeting, New Orleans, March 30-April 3, 2003.
3. MTP as economic undertaking: An Economical Route from Natural Gas to Propylene, by Waldemar Liebner, Lurgi Oel · Gas · Chemie GmbH, PETCHEM 2003, Monte Carlo, Monaco, 25-26 September 2003.

## الفصل 2.10

# سيرورة UOP/HYDRO MTO

## UOP/Hydro MTO Process

بيتر ر. بوجادو و جايمس م. أندرسون

شركة UOP LLC

دي بلن، إيلينوي

### Introduction

### مقدمة

إنّ تحويل الغاز الطبيعي إلى غاز اصطناع هو المرحلة الأولى في استعمال الغاز الطبيعي لإنتاج الميثانول، وفي تحويل الغاز إلى منتجات هيدروكربونية سائلة. يعطي الميثانول بصفته مادة كيميائية قاعدية فرصاً محدودة لاستعمال الغاز الطبيعي ما لم يجرِ ربطه بأسواق مشتقة أخرى. تتيح تقانة الغاز - إلى - سائل (GTL) باستعمال محفّزات من نوع فيشر- تروپش Fischer-Tropsch فرص أسواق واسعة لاستعمال الغاز الطبيعي، ولكنها تواجه تحديات اقتصادية مثل التكاليف العالية لرأس المال، مع الانخفاض النسبي لقيم منتجات وقود وسائل النقل.

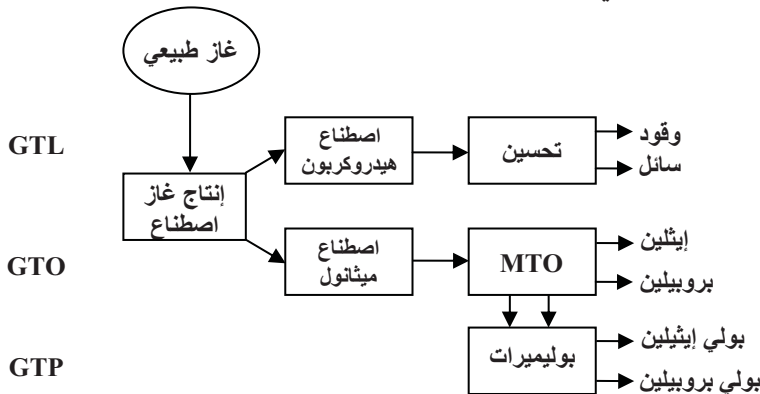
تُحقّق اليوم تقانات إنتاج غاز الاصطناع والميثانول اقتصاديات أكبر من حيث توسيع نطاقها. فقد ضاعفت مرافق إنتاج الميثانول العالمية النطاق من حجمها إذا ما قورنت بما كانت عليه قبل عدّة سنوات فقط، وعندما تُجمع مع أسعار الغاز الطبيعي من المناطق النائية، تُحقّق هذه المرافق كلفة إنتاج أخفض بمقدار جوهري إذا ما قورنت بالمنشآت القائمة. ومع أنّه بالإمكان شحن الميثانول اقتصادياً من



مناطق الغاز النائية، إلا أنّ النمو الطبيعي للطلب على الميثانول للاستعمالات التقليدية لا يبرّر إضافة العديد من المصانع الجديدة.

كان يجري تحويل الميثانول إلى مكونات الوقود تجارياً بواسطة سيرورة موبيل ميثانول-إلى-غازولين<sup>4-1</sup> (Mobil MTG) في منشأة قريبة من بلايموث Plymouth في نيوزيلندا، إلا أنّ هذه المنشأة أغلقت منذئذ بسبب الضعف النسبي للعائد الاقتصادي من إنتاج الغازولين. ولكن برهنت شركة موبيل أنّه باستعمال مُحفّز زيوليتي من نوع ZSM-5 (MFI)، يمكن تحويل الميثانول إلى منتج عطريّ كبير، يصل إلى الدورين Durene، ولكن مع نسبة كبيرة من مركبات الأوليفين، البروبيلين أساساً. لقد طوّرت شركة لورغي حديثاً نسخة معدّلة من هذه السيرورة تجعل إنتاج جزء الغازولين أصغرياً، وجزء البروبيلين أعظماً ليصل إلى 70%؛ تُعرف هذه السيرورة باسم سيرورة الميثانول - إلى - بروبيلين<sup>5</sup>. MTP.

يمكن أيضاً تحويل الميثانول إلى إيثيلين وبروبيلين بواسطة سيرورة UOP/Hydro MTO، التي تفتح بذلك فرصاً جديدة لاستعمال الميثانول. يمكن بعد ذلك استعمال الإيثيلين والبروبيلين للاستجابة إلى الطلب المتزايد للسوق على مركّبات البولي أوليفين، أو يمكن استعماله في إنتاج غيرها من مشتقات الأوليفين. عموماً، إنّ استراتيجيّات MTO، بشأن غاز المناطق النائية، تأخذ بعين الاعتبار إمّا عمليّة شحن الميثانول من المواقع النائية إلى البلاد حيث الطلب مرتفع على الأوليفين، أو شحن الحبيبات البوليميريّة من مرافق الغاز - إلى - بولي أوليفين المتكاملة الموجودة في المناطق النائية.



الشكل 1.2.10: خطوات تحويل الغاز الطبيعي إلى سوائل أو بولي أوليفين.

يبين الشكل 1.2.10 البدائل المختلفة لاستعمال الغاز الطبيعي، في إنتاج إما أنواع الوقود السائل أو المشتقات البتروكيميائية. وفي الوقت الحاضر هناك اهتمام متجدد ونشاط مُعتبر في التخطيط والبناء لمرافق GTL واسعة النطاق. إن تقنية GTL جذابة لأنها تعطي إمكانات واسعة لتحسين قيمة الغاز الطبيعي بالاستفادة من الأسواق الواسعة لمنتجات الوقود. يُعتبر تنفيذ GTL وغيرها من مشاريع تحويل الغاز الواسعة النطاق تحدياً وبسبب ارتفاع كلفة الاستثمار، وعدم إمكان إثبات نجاعة هذه التقانات اقتصادياً في حالة المنشآت الصغيرة النطاق الحالية، ووجود منافسة على المنتجات المؤسسة على الزيت الخام، وكون مواقع المنشآت هي عموماً في المناطق النائية. إحدى طرائق تحسين اقتصاديات مشاريع GTL هي إنتاج منتجات ذات قيمة مُضافة أعلى. يمكن أن يشمل هذا استرجاع البارافينات الطبيعية لإنتاج ألكيل خطي للبنزين (LAB) linear alkyl benzene ، وخصوصاً الزيوت المزلّقة، والميثانول، والأوليفينات، والبولي أوليفينات. يمكن لأسواق بعض هذه المنتجات أن تحدّ من فرص الإنتاج في مرافق GTL. أمّا أسواق الأوليفين والبولي أوليفين فهي واسعة بشكل استثنائي، وتعطي هذه المنتجات قيمة مُضافة مرتفعة.

تتضمّن مرافق GTL وGTP وحدات غاز اصطناع ضخمة في الواجهة تُستعمل في معالجة الغاز الطبيعي، كما هو موضّح في الشكل 1.2.10. إنّ هذه الوحدات هي المساهم الأساسي في رفع كلفة الاستثمار التي يجب وضعها في هذه المُجمّعات. ينتج من ذلك أنه يمكن أن ينجم عن مُكاملة هذه المرافق وفرّ تأزري جوهري. يمكن أن ينتج الوفر في مُجمّعات GTL/GTP مما يلي:

- الاشتراك في مُنشأة غاز الاصطناع.
- الاشتراك في نظام المنفعات، واستعمال النواتج الجانبية.
- الاشتراك في مرافق معالجة ماء النفايات.
- الاشتراك في مرافق الإدارة، والمخابر والصيانة.
- جعل الحاجة لمرافق تخزين النواتج الوسيطة أصغرياً.

وهناك ميزات أخرى للمرافق المتكاملة، مثل المُكاملة في الخلف لإنتاج البولي أوليفين:

- خفض تكليف الإنتاج النقدية.

- حذف تكاليف التعامل مع المنتجات الوسيطة وشحنها.
- الاتساق والتحكّم الأفضل في نوعيّة التغذية الداخلة.

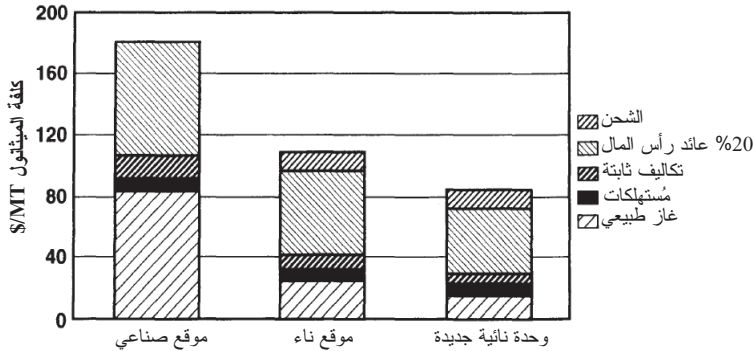
عندما ينظر أحدهم في مُنشأة متكاملة لتحويل الغاز الطبيعي إلى بولي أوليفين (GTP)، يجد ثلاث تقانات سيرورات رئيسيّة مشاركة. يجب أن تتلاءم هذه التقانات معاً في طاقة إنتاجيّة عالميّة النطاق لتُحقّق تكاملاً مثالياً. ستجري مناقشة كل واحدة من هذه التقانات في الفقرات التالية.

تتوفّر تقانة سيرورة غاز الاصطناع اميثانول من عدّة مانحي امتياز معروفين. حتّى وقت قريب، كانت الطاقة الإنتاجيّة العالميّة من الميثانول تتراوح بين 2500 و 3000 طن متري يومياً (MT/D). والآن هناك عددٌ من المشاريع قيد الإنشاء بطاقات إنتاجيّة تصل إلى 5000 MT/D، ويُناقش مرخصو (مانحو امتياز) تقانات غاز الاصطناع اميثانول طاقات إنتاجيّة مرتفعة مثل 10,000 MT/D. تعكس مُعظم الطاقات الإنتاجيّة التي تحقّقت حديثاً، أو ستتحقّق قريباً، ميلاً متزايداً تنتقل فيه عملية إنتاج الميثانول من الدول الصناعية إلى المواقع حيث يتوفّر الغاز الطبيعي بأسعار زهيدة.

إنّ جمع مرافق الإنتاج الواسعة النطاق مع التغذية من الغاز الطبيعي الزهيدة الثمن يخفض خفصاً جوهرياً التكاليف الأساسيّة لعملية إنتاج الميثانول، كما هو مبين في الشكل 2.2.10.

يوجد اليوم العديد من المنشآت الأصغر في المناطق الصناعيّة. الكلفة النقديّة للإنتاج في هذه المنشآت يزيد نموذجياً على \$100/MT من الميثانول، وهذا يعود أساساً إلى كلفة الغاز الطبيعي. وعند إضافة كلفة رأس المال لتُحقّق عائداً ربحياً نسبته 20% مثلاً، يُصبح سعر الميثانول عند التسليم حوالي \$180/MT. تُحقّق المنشآت الواسعة النطاق في المناطق النائية فوائد جديرة بالاهتمام بسبب انخفاض التكلفة النقديّة، واقتصاديات مضاعفة الإنتاج، وذلك حتى بعد أخذ تكاليف الشحن إلى الأسواق البعيدة بعين الاعتبار. في حالة هذه الوحدات النائية تكون الكلفة النقديّة للإنتاج أقلّ من \$50/MT. ويمكن لهذه الوحدات أن تُسَلّم الميثانول

بسرر 110\$/MT تقريباً، وذلك حتى بعد إضافة كلفة رأس المال وأجور الشحن. كما إن المشاريع الفائقة الضخامة الحديثة تتمتع بمزايا أكبر، ويمكن أن تُحقّق اقتصاديات جذابة مع ميثانول يُسلّم بسرر أقل من 90\$/MT. يفسح هذا المجال لتطبيقات جديدة للميثانول مثل خلايا الوقود، أو التحويل إلى أوليفين، وبتيح إمكانات توسّع جديدة للسوق.



- "موقع صناعي" مؤسس على طاقة إنتاجية 1500MT/D مع 2.50\$ لكل مليون Btu غاز
- "موقع ناء" مؤسس على طاقة إنتاجية 3000MT/D مع 0.75\$ لكل مليون Btu غاز
- "وحدة نائية جديدة" مؤسّسة على طاقة إنتاجية 6000MT/D مع 0.50\$ لكل مليون Btu غاز

### الشكل 2.2.10: أمثلة على تكاليف إنتاج الميثانول.

تنتج البولي أوليفينات إنتاجاً واسعاً باستعمال التقانات المتوفرة لدى عدد من مانحي الامتيازات، ويمكن أن تشتمل على المرونة التي تتيح إنتاج عدّة أنواع من البوليميرات المتجانسة والبوليميرات المشتركة. الطاقة الإنتاجية العالمية لسيرورة البولي إيثيلين هي عموماً في المجال 300 إلى 350 كيلوطن متري سنوياً (kMTA)، والطاقة الإنتاجية العالمية لسيرورة البولي بروبيلين هي عموماً في المجال 250 إلى 300 kMTA.

## MTO technology

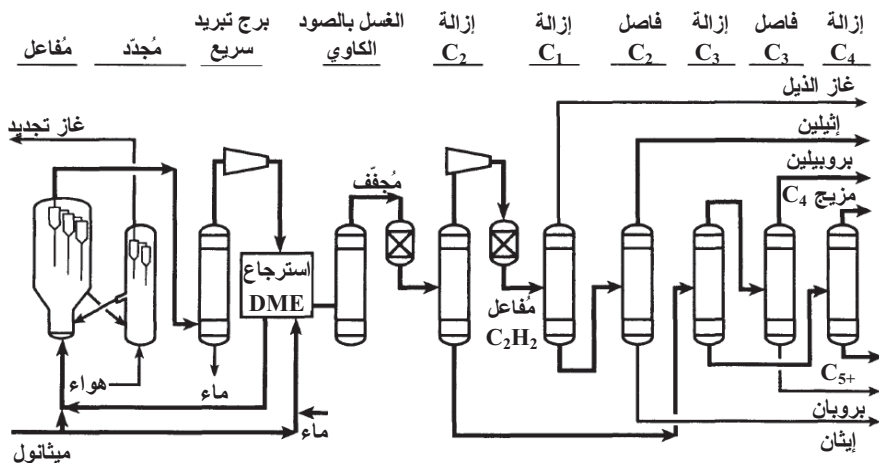
## تقانة MTO

الجزء التقاني المتبقي في منشأة GTP متكاملة هو وحدة MTO قادرة على تحويل الميثانول إلى أوليفينات خفيفة: إيثيلين وبروبيلين. تُقدّم سيرورة UOP/Hydro

MTO الرابط المفتاحي بين الغاز الطبيعي وإنتاج البولي أوليفين. إنها تُقدّم وسائل مفيدة لتحديد سعر الغاز النائي، وتُتيح فرصاً جديدة لاستعمال الغاز الطبيعي. إنَّ سيرورة MTO هي طريق مبتكر لإنتاج الأوليفينات من الغاز الطبيعي. وهي تُتيح مرونة في الإنتاج تسمح بتسليم البروبيلين إضافة إلى الإثيلين، وتُحقّق الطلب على البروبيلين الذي لا يمكن تلبيةه اعتماداً على مُنشآت الإثيلين التقليدية فقط<sup>2</sup>.

تطلّب تحويل الميثانول إلى أوليفينات مُحفّزاً انتقائياً يعمل عند درجات حرارة معتدلة إلى مرتفعة. التفاعل ناشر للحرارة، لذلك يمكن استرجاع الحرارة من المُفاعل. يمرّ الميثانول أولاً عبر مركّب وسطي هو ثنائي ميثيل إيثر (DME)، ثم يُتابع التفاعل في عملية نزع ماء لاحقة ليعطي الإثيلين والبروبيلين. وتنتج كميات محدودة من البوتين وأوليفينات أعلى أيضاً. وتبعاً لتصميم وتشغيل وحدة MTO يمكن أن يصل مُجمل مردود الإثيلين زائداً البروبيلين إلى حوالي 80 إلى 90%، وذلك على قاعدة المحتوى الكربوني لتغذية الميثانول.

يتراكم الكربون أو الكوك على المُحفّز، ويجب إزالته للمحافظة على نشاط المُحفّز. يُزال الكوك بالاحتراق بالهواء في نظام إعادة توليد المُحفّز. يُعتبر نظام مُفاعل مُجدّد ذي مضجّع مميّع fluidized-bed نظاماً مناسباً بوجه مثالي لسيرورة MTO. يعمل المُفاعل في الطور البخاري عند درجات حرارة بين 350 إلى 550°C وتحت ضغوط تتراوح بين 1 و 3bar(g). ويجري تدوير تيار من المُحفّز إلى المُجدّد للمحافظة على نشاط مرتفع. يمكن تشغيل سيرورة UOP/Hydro MTO على ميثانول خام أو غير مُقطّر كما يمكن تشغيلها على الميثانول النقي. يعتمد اختيار نوعية التغذية الداخلة عموماً على أوضاع خاصّة بالمشروع، إذ توجد مميزات لكل من الحالتين. يُوضّح الشكل 3.2.10 مخطّطاً مبسطاً لتدفّق سيرورة MTO UOP/Hydro. بعد قسم استرجاع المادّة المتأكسجة، يُعالج دفق الخرج مُعالجة إضافية في قسم التجزئة والتنقية لفصل المنتجات المفتاحية عن المكونات الجانبية. يُنتج الإثيلين والبروبيلين من النوعية البوليميرية تُرسل النواتج إلى التخزين.



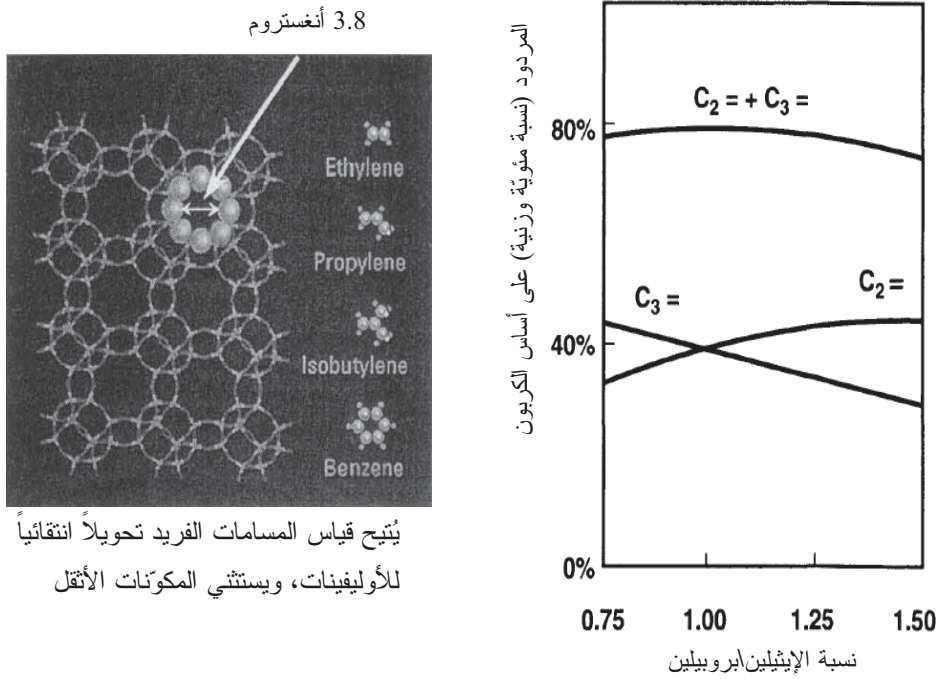
الشكل 3.2.10: مخطط تدفق سيرورة MTO.

إنّ المُحفّز MTO-100 العالي الانتقائيّة مؤسّس على SAPO-34، وهو منخل جزيئي على أساس السيليكوألومينوفوسفات مع بنية شابازيت بقياس مسامات وحيد حوالي  $3.8 \text{ \AA}$  (الشكل 4.2.10). يتحكّم قياس المسامات بحجم مركّبات الأوليفين التي تخرج من مسامات المُحفّز. تنتشر الأوليفينات الأكبر بمعدلات أخفض. في حين تُسيطر الأوليفينات الصغيرة على مُنتج المُفاعل. وبالمُقابل، إذا أُجري التفاعل على مُحفّز MFI زيوليتي بمسامات حجمها  $5.1 \text{ \AA}$  إلى  $5.6 \text{ \AA}$ ، فإنّ المنتج سيتضمّن جزيئات أكبر بكثير، وهكذا حتّى الوصول إلى العطريات.

عند التشغيل النموذجي يجري تحويل حتّى 80% من تغذية الميثانول (نسبة مئويّة على أساس الكربون) إلى إيثيلين وبروبيلين، مع حوالي 10% من البوتين. ويمكن رفع المردود الكربوني الكلي للأوليفينات الخفيفة إلى 90% تقريباً عن طريق تحويل المنتجات الجانيّة من C<sub>4+</sub> أساساً إلى بروبيلين.

تُتيح سيرورة UOP/Hydro MTO مجالاً واسعاً من المرونة لتغيير الكميات النسبيّة من الإيثيلين والبروبيلين عن طريق ضبط قساوة التشغيل في المُفاعل. يمكن تصميم سيرورة MTO لتحقيق نسبة مُنتج إيثيلين-إلى-بروبيلين بين 0.75 و 1.5. يتغيّر المردود الكلي من الأوليفينات الخفيفة (إيثيلين وبروبيلين) تغيراً خفيفاً على كامل هذا المجال، مع أعلى المردودات في حالة كميات متساوية تقريباً

من الإيثيلين والبروبيلين، مثلاً في المجال بين 0.8 و 1.25. يضع هذا أخفض المتطلبات على الميثانول، ولكن يمكن ضبط النسبة لتعكس حالة السوق من حيث الطلب على كل من الإيثيلين والبروبيلين وأسعارهما.



الشكل 4.2.10: بنية SAPO-34 ومردود سيرورة MTO من الأوليفينات الخفيفة.

يبين الجدول 1.2.10 مثلاً على حساب المواد لإنتاج 600,000 MTA من الأوليفينات الخفيفة مع كميات متساوية من الإيثيلين والبروبيلين. تقريباً يتطلب إنتاج طن من الأوليفينات حوالي 3 طن من الميثانول. يُمثل هذا مردوداً قدره يُمثل هذا مردوداً قدره 80% تقريباً على أساس الكربون.

بسبب ارتفاع المردود من الأوليفينات وانخفاض اصطناع النهايات الخفيفة، لا تحتاج سيرورة MTO نظام تبريد إيثيلين. ومع أنها ليست مُسوّقة بعد، ولكن جرى تحقيق توفير في التكاليف المتوقعة عن طريق أمثلة تصميم المُفاعل وهندسة

القيم والتحليل المعمق لاستهلاك الطاقة. ولقد جرى تحضير عدد من رزم التصميم المتكاملة بهدف تحديد متطلبات التصميم والتكلفة لمشاريع MTO. شملت هذه الدراسات متطلبات التصميم والتكلفة للمواقع الخارجية وأنظمة المنتفعات المقترنة بمشاريع MTO قائمة بذاتها أو مُكاملة ضمن مشاريع GTP.

### الجدول 1.2.10: حساب المواد في سيرورة MTO لإنتاج 600,000 MTA من الأوليفينات الخفيفة (إيثلين وبروبيلين)

التغذيات الداخلة MT/D	المنتجات MT/D
5204	ميثانول(*)
882	إيثلين
882	بروبيلين
272	خلائط مركبات بوتان
100	هيدروكربونات C <sub>5+</sub>
88	غاز الوقود
2980	غيرها (ماء، CO <sub>x</sub> ، كوك،...)
5204	المجموع

(\*) يتطلّب مقدار 5204 MT/D من الميثانول حوالي (4.2 مليون N.m<sup>3</sup>/day) من الغاز الطبيعي بافتراض أنّ النواتج الجانبية من MTO تُستعمل وقوداً.

## Economic basis

## القاعدة الاقتصادية

بهدف الوصول إلى مقارنة اقتصادية ذات معنى، وضعنا عدداً من الفرضيات على الأسعار. وجرى ضبط تكاليف الاستثمار لتعكس حالة موقع ناء. وجرى افتراض أن مخصصات المواقع الخارجية والمنتفعات تكافئ 35% من تقديرات تكاليف بناء حدود البطارية الداخلية (ISBL-EEC). من المتوقع أن يعطي هذا تقريباً معقولاً للمرافق المُكاملة.



لقد جرى تقدير أسعار المنتجات لتوافق تقريباً أسعار النفط الخام \$18/bbl (1bbl يعادل تقريباً  $0.159 \text{ m}^3$ ). وافترض أن سعر الغاز الطبيعي هو حوالى \$0.50 لكل مليون Btu، بما يعكس سعر الغاز في المناطق النائية. لقد افترض أيضاً أن المنتجات السائلة لسيرورة GTL تمتلك قيمة إجمالية أعلى من سعر النفط الخام بحوالى \$5/bbl، أما المنتجات الغازية فجرى تقييمها على نحو يكافئ قيمة الوقود المحلي.

لقد جرى افتراض أن مردود البولي أوليفين هو 98% وزناً من معدل التغذية من وحيد الأوليفين. ولقد جرى تحديد أسعار منتج البولي أوليفين على قاعدة متوسط السعر في حقبة تاريخية، والأسعار التعاقدية لأوروبا الغربية، التي توافقت مع سعر \$18/bbl للنفط الخام.

وجرى تقدير تكاليف الشحن بهدف تقدير صافي الإيرادات بعد النقل البحري من المواقع النائية وحتى الأسواق الصناعية كأوروبا الغربية أو الولايات المتحدة. يمكن لهذه التكاليف أن تتغير تغيراً جوهرياً تبعاً للمشروع ومواقع الأسواق وأسعار الوقود. كما يمكن لأجور النقل والمعالجة ورسوم الاستيراد أن تؤثر في صافي الإيرادات.

ولقد جرى تعيين تكاليف الإنتاج الثابتة على قاعدة 5% من (ISBL-EEC) وذلك لتغطية تكاليف أجور العمال، والإشراف والصيانة والضرائب والتأمين، وفوائد رأس المال العامل. راجع الجدول 2.2.10 للتفاصيل.

## Investment estimates

## تقديرات الاستثمار

لقد جرى تقدير تكاليف الاستثمار على أساس توسيع نطاق تقديرات تكاليف بناء وحدات السيرورة. جرى تحديد هذه التكاليف بمقارنة معلومات التكاليف المبينة في ورقات بحث ونشرات متنوعة بالإضافة إلى المعلومات الداخلية لشركة UOP. وسنشرح الأسس والافتراضات المستعملة في تقدير هذه التكاليف شرحاً إضافياً في الفقرات اللاحقة.

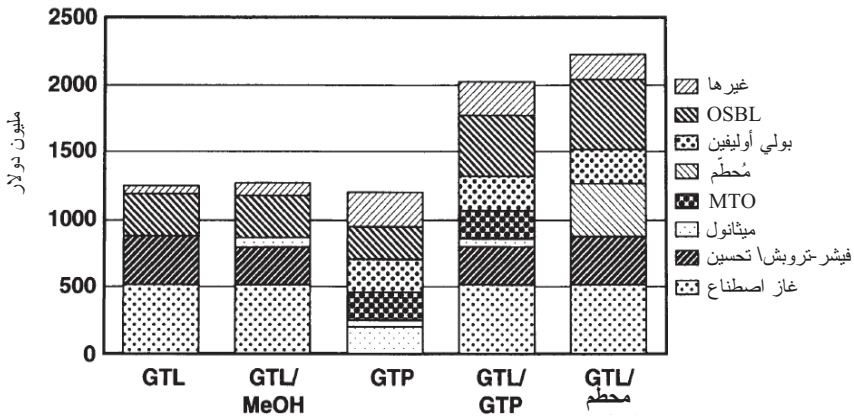
## الجدول 2.2.10: اقتصاديات GTL/GTP الأساسية

المادّة	الكلفة
حدود البطارية الداخلية (ISBL)-كلفة بناء	على أساس المناطق النائية
المواقع الخارجيّة والمرافق	35% من ISBL المفترض
تكاليف أخرى <sup>(*)</sup>	مشمولة
فترة العمل المستمر	340 يوماً في العام
عمر المشروع	20 عاماً (17 قيد التشغيل)
النفط الخام (الموافق)	\$18/bbl
تغذية بالغاز الطبيعي	\$0.50/million Btu
منتجات GTL	\$23/bbl
بولي إثيلين	\$800/MT
بولي بروبيلين	\$705/MT
ميثانول	\$120 و \$85/MT
الشحن	\$12/MT للسوائل
	\$40/MT بولي أوليفين
تكاليف تشغيل ثابتة	5% من ISBL بناء

(\* ) تشمل التكاليف الأخرى المحفّزات ورسوم الإجازة، والمخصصات لتكاليف أخرى لأصحاب الملكية.

يُقارن الشكل 5.2.10 تقديرات تكاليف الخيارات المدروسة في هذا الفصل. تكاليف الاستثمار في حالة GTL، و GTL المُكاملة مع إنتاج الميثانول متماثلة وهي حوالي 1.2 بليون دولار. تتطلّب وحدة GTP استثماراً مماثلاً. تزيد إضافة مُكاملة مرافق إنتاج أوليفين أو بولي أوليفين كلفة الاستثمار بحوالي 2.0 بليون دولار. استثمار GTL. يتطلّب مُجمّع GTL لإنتاج 50,000 BPSD تحويل حوالي 450 مليون SCF من الغاز الطبيعي يومياً بتكلفة رأس مال تقدّر بحوالي 1.25 بليون دولار. تفترض هذه التكلفة تكلفة المصنع بالكامل في منطقة نائية بحوالي \$25,000/BPSD. ويُفترض أن تساهم تكلفة مرافق غاز الاصطناع بحوالي 60% من تكلفة ISBL لمُجمّع GTL.<sup>3</sup>

استثمار ميثانول/GTL. تساهم أقسام اصطناع الميثانول والتنقية بحوالي 28% من كلفة ISBL في منشأة ميثانول تقليدية<sup>4</sup>. لمنشأة ميثانول عالمية النطاق طاقة إنتاجية تقدر بحوالي 5000 MT/D (حوالي 1.7 مليون MTA). ومع توسيع نطاق تكاليف مرافق اصطناع وتنقية الميثانول إلى النطاق العالمي، يُقدّر أنّ تكاليف رأس المال لهذه الأقسام ستصبح تقريباً 80 مليون دولار. ومُكاملة هذه المرافق مع مرافق غاز الاصطناع نفسها المستعملة في منشأة 50,000 BPSD-GTL الموصوفة أعلاه يتطلب حوالي 38% من غاز الاصطناع لإنتاج الميثانول. تُنتج مثل هذه المنشأة حوالي 5300 MT/D من الميثانول العالي النقاء، إضافة إلى 31,000 BPSD من منتجات GTL السائلة. بالطبع ينخفض حجم وتكلفة مرافق اصطناع فيشر - ترويش (FT) ومرافق تحسين المنتج بسبب انخفاض الطاقة الإنتاجية لوحدة GTL. وبعد إضافة تكاليف حدود البطارية الخارجية (OSBL)، والمخصّصات والمُحفّزات ورسوم الإجازة وغير ذلك من التكاليف، نرى أنّ الكلفة الكلية لمرفق ميثانول \ GTL سيكون فقط أعلى بقليل من تلك الموافقة لمرفق GTL.



الشكل 5.2.10: مقارنة استثمار رأس المال.

استثمار GTP. ما يُحدّد حجم مُجمّع GTP عالمي النطاق هو أساساً الطاقة الإنتاجية لوحدة الميثانول والبولي أوليفين. تمتلك وحدات البولي أوليفين العالمية النطاق طاقات إنتاجية حوالي 300,000 MTA. وفي حالة الحاجة إلى كميات متماثلة من البولي إيثيلين والبولي بروبيلين، فإنّ وحدة MTO تحتاج حوالي 1.8 مليون MTA

من الميثانول لدعم 600,000 MTA من إنتاج البولي أوليفين. يمكن تبسيط قسم تنقية الميثانول تبسيطاً كبيراً في حالة مُجمَع GTP متكامل، إذ يمكن استعمال الميثانول الخام مباشرة في تغذية وحدة MTO. وعليه في حالة المنشأة المتكاملة، هناك وفرّ ملموس في منشأة الميثانول، وتكون كمية المنتج الوسيط المخزّنة أصغر. الكلفة التقديرية لمجمَع GTP من هذا النوع هي حوالي 1.21 بليون دولار. يشمل هذا تكاليف مخصصات OSBL، والمحفّزات، ورسوم الإجازة، وغيرها من التكاليف، وهي مؤسّسة على أساس الموقع النائي بافتراض أنّ مُعامل الموقع أعلى بنسبة 15% من التكلفة على ساحل الخليج في الولايات المتحدة.

استثمار GTL/GTP. تُتيح إضافة وحدة MTO ووحدات بولي أوليفين تحويل الميثانول إلى أوليفينات ثمّ بولي أوليفينات. التحويل إلى بولي أوليفينات ضروري لأنّه سيكون مكلفاً جداً شحن الأوليفينات من مناطق نائية. تُشحن البولي أوليفينات اقتصادياً لمسافات بعيدة. الكلفة التقديرية لمرفق GTL/GTP مُتكامل هي حوالي 2 بليون دولار. يشمل هذا تكاليف مخصصات OSBL، والمحفّزات، ورسوم الإجازة، وغيرها من التكاليف، وهي مؤسّسة على أساس الموقع النائي بافتراض أنّ مُعامل الموقع أعلى بنسبة 15% من التكلفة على ساحل الخليج في الولايات المتحدة.

استثمار GTL/مُحطّم/بولي أوليفين. إنّ أكثر طرائق إنتاج البولي إيثيلين والبولي بروبيلين شيوعاً اليوم هي عبر تحطيم بخار النافثا. تشتمل منتجات GTL السائلة على مُنتج النافثا في مجال الغليان. النافثا مُنتجٌ جَذاب في تطبيقات تحطيم البخار بسبب ارتفاع تركيز المكونات البارافينية الطبيعية. يُعطي هذا مردوداً مرتفعاً من الإيثيلين عند تحطيم النافثا. يمكن شحن النافثا من أماكن نائية إلى المناطق الصناعية حيث توجد مُحطّمات نافثا، وهذا هو مخرج الاستعمال الأكثر شيوعاً لمُنتج النافثا من GTL. ولأنّ هذا الفصل يُناقش المزايا الكامنة في مُكاملة إنتاج البولي أوليفين مع GTL، فمن المناسب التفكير في مُكامل التحطيم التقليدي. يمكن أن يتنوّع جزء النافثا من خَرَج GTL تنوعاً كبيراً تبعاً لنوع المُحفّز المستعمل وشروط التشغيل في وحدة فيشر - ترويش (FT). وبسبب أغراض هذا الفصل جرى افتراض أنّ

قطفة النافثا تمثّل 28% حجماً من مجموع سوائل FT. يوفّر هذا حوالى 14,000 BPSD من النافثا، ولكن هذه الكميّة بدّد ذاتها صغيرة لتدعم مُحطّم نافثا عالمي النطاق. والاقتصاديات الناتجة ستكون ضعيفة لمثل هذا المشروع، وتبرز الحاجة إلى الحصول على قطفات أكبر من سوائل FT.

لقد افترضنا أنّ 56% من سوائل FT ستُستعمل تغذية داخلة للمُحطّم. ونقدّر أنّ هذا المقدار من 28,000 BPD من التغذية الغنيّة بالبارافينات الطبيعية يمكن أن يدعم إنتاج 442,000 MTA من البولي إيثيلين و 166,600 MTA من البولي بروبيلين. هذا المردود من الإيثيلين أعلى بشكل محسوس من مردود مُحطّم على قاعدة التغذية التقليدية. الكلفة التقليدية لمرافق ISBL لمثل هذا المُحطّم هي حوالى 380 مليون دولار، والكلفة التقديرية الموافقة لمرافق ISBL للبولى أوليفين هي حوالى 360 مليون دولار. ويُقدّر الاستثمار الكلي لهذا المُجمّع بما يفوق قليلاً 2.2 بليون دولار. يشمل هذا تكاليف مخصصات OSBL، والمحفّزات، ورسوم الإجازة، وغيرها من التكاليف، وهي مؤسّسة على أساس الموقع النائي بافتراض أنّ مُعامل الموقع أعلى بنسبة 15% من التكلفة على ساحل الخليج في الولايات المتحدة.

## Economic comparisons

## مُقارنات اقتصاديّة

تُعطي مُكاملة إنتاج الميثانول مع GTL تحسناً في الاقتصاديات شريطة أن يكون سعر مبيع الميثانول حوالى \$120/MT أو أكثر. ولكنّ استهلاك الميثانول في التطبيقات التقليدية (أي فورمالدهيد، MTBE، مركبات كلوروميثان، حمض الخل،...) يتيح فرصاً محدودة لاستعمال الغاز في المناطق النائية. الطلب الحالي على الميثانول هو حوالى 30 مليون MTA، ويُتوقّع أن ينمو إلى 37 مليون MTA خلال السنوات العشر القادمة. يمكن لهذه الزيادة في الطلب على الميثانول أن تستدعي على الأكثر إنشاء مُنشآت أو ثلاث لإنتاج الميثانول على النطاق العالمي، وتستهلك من الغاز الطبيعي حوالى 665 مليون SCF يومياً (17.8 مليون  $N \cdot m^3$  في اليوم). من المُحتمل أن تؤدي مشاريع الميثانول الجديدة إلى إغلاق بعض المصانع القائمة ذات كلفة الإنتاج الأعلى، ولكنّ هذا لا يتيح إلاّ فرصاً

محدودة، ولا يدعم أسعاراً أعلى للأسواق. العديد من الاستعمالات البديلة للميثانول (مثل خلايا الوقود أو التحويل إلى أوليفينات) تتطلب أسعاراً أخفض للميثانول لتكون تنافسية في أسواقها. في المقارنة الاقتصادية أدناه، نستعمل سعراً بديلاً للميثانول قدره \$85/MT، لإعطاء مثال على اقتصاديات تكامل GTL\ميثانول حيث يُوجّه الميثانول نحو أسواق بديلة مثل MTO. في مثل هذه الحالات تكون اقتصاديات منشآت GTL واقتصاديات منشآت GTL\ميثانول المُكاملة متماثلة جوهرياً. انظر الجدول 3.2.10.

### الجدول 3.2.10: مقارنة اقتصادية لـGTL مُكامل بإنتاج ميثانول

GTL\ميثانول \$85/MT	GTL\ميثانول \$120/MT	GTL	
1264	1264	1250	الاستثمار، مليون دولار
450	450	450	الغاز المستهلك، مليون SCF يومياً
31,000	31,000	50,000	منتجات GTL، BPSD
5309	5309		منتجات ميثانول، MT/D
80	80	80	كلفة الغاز، مليون دولار سنوياً
78	78	78	كلفة التشغيل، مليون دولار سنوياً
158	158	158	مجمّل الكلفة النقدية، مليون دولار سنوياً
396	459	391	عائد الإنتاج، مليون دولار سنوياً
-38	-38	-27	تكاليف نقل
357	421	364	العائد الصافي، مليون دولار سنوياً
200	263	206	الربح، مليون دولار سنوياً
1.31	1.72	1.34	الربح، دولار لكل مليون SCF غاز
48.9	64.2	50.0	الربح، دولار لكل $\text{m}^3 \cdot \text{kN}$ غاز
%15.7	%20.7	%16.5	العائد البسيط على الاستثمار
%12.1	%16.6	%12.8	IRR <sup>(*)</sup> (قبل الضريبة)

(\* ) معدل العائد الداخلي : Internal Rate of Return.

إذا جرى تحويل الميثانول إلى مركّبات أوليفين وبولي أوليفينات، فإنّ هذا يزيد زيادة إضافية القيمة المُضافة على المنتجات المُشتقة من الغاز الطبيعي. لقد

قارنت أوراق بحث أخرى اقتصاديات استراتيجيات غاز المناطق النائية بما يشمل LNG و GTL و GTP.<sup>5,6</sup> يتمتع GTP باقتصاديات جذابة مع تقريباً مستوى الاستثمارات نفسها التي توافق GTL، وذلك بسبب القيمة الأعلى للمنتجات البولي أوليفينية مقارنةً بأنواع الوقود السائل، حتى عندما تكون هذه الأنواع ممتازة مقارنةً بأنواع الوقود التقليدية. تُعطي GTP أرباحاً تُعادل \$5.70 لكل 1000 SCF من الغاز المستعمل. وهذا أكثر من أربعة أضعاف الربح الذي تقدمه GTL، لذلك يمكن استعماله في حقول الغاز المتوسطة أو الكبيرة الحجم.

#### الجدول 4.2.10: مقارنة اقتصادية لـ GTL مُكامل بإنتاج بولي أوليفين مُكامل

\GTL محطم/ بولي أوليفين	GTP\GTL	GTP	GTL	
2030	2030	1210	1250	الاستثمار، مليون دولار
450	434	155	450	الغاز المستهلك، مليون SCF يومياً
22,000	31,000	-	50,000	منتجات GTL، BPSD
1300	882	882	-	منتجات بولي إيثيلين، MT/D
490	882	882	-	منتجات بولي بروبيلين، MT/D
490	-	-	-	منتجات جانبية أخرى، MT/D
80	77	27	80	تكلفة الغاز، مليون دولار سنوياً
<u>176</u>	<u>150</u>	<u>99</u>	<u>78</u>	تكلفة التشغيل، مليون دولار سنوياً
256	227	126	158	مجملة التكلفة النقدية، مليون دولار سنوياً
708	694	452	391	عائد الإنتاج، مليون دولار سنوياً
<u>-42</u>	<u>-41</u>	<u>-24</u>	<u>-27</u>	تكاليف نقل
666	653	428	364	العائد الصافي، مليون دولار سنوياً
410	426	301	206	الربح، مليون دولار سنوياً
2.68	2.89	5.72	1.34	الربح، دولار لكل مليون SCF غاز
100.0	107.9	213.5	50.0	الربح، دولار لكل $\text{kN} \cdot \text{m}^3$ غاز
%18.4	%21.0	%24.9	%16.5	العائد البسيط على الاستثمار
%14.6	%16.9	%20.0	%12.8	معدل العائد الداخلي IRR (قبل الضريبة)

تتيح GTL إمكانات ضخمة لاستعمال الغاز لأنها تربط الغاز الطبيعي بأسواق كانت تُزوّد تاريخياً بمنتجات مشتقة من النفط الخام. ولهذا أهمية استراتيجية للكثيرين، لأنّ الاحتياطي العالمي للغاز أكبر من الاحتياطي العالمي للنفط، كما إنّ مُعدّل اكتشاف الغاز يفوق معدّلات اكتشاف النفط. وعندما تكون أسعار النفط الخام مرتفعة، تمنح GTL اقتصاديات جذّابة، ولكنّ احتمال أسعار نفط منخفضة يثير القلق حول المخاطر الاقتصادية التي تحيق بتقانة GTL. أحد الطرق لمواجهة هذه المخاطر هو في إنتاج منتجات ذات هوامش قيمة أعلى. هذا موضّح في مثال GTP\GTL المبين في الجدول 4.2.10.

في مثال GTP\GTL، جرى استعمال 38% من غاز الاصطناع لإنتاج الميثانول، ثمّ جرى تحويله أساساً إلى إيثيلين وبروبيلين، ومن ثمّ إلى بولي إيثيلين وبولي بروبيلين. وجرى تحويل نسبة 62% المتبقية من غاز الاصطناع إلى سوائل FT. ومع أنّ هذا يتطلّب استثماراً أعلى، إلّا أنّه يُضاعف الأرباح لكل ألف قدم مكعب من الغاز الطبيعي المستهلك، ويرفع IRR المشروع من حوالي 13% في حالة GTL إلى 17% تقريباً في حالة مشروع GTP\GTL مُكامل. في هذا المثال تُستعمل مُنتجات MTO الجانبية من  $C_{4+}$  بصفقتها وقوداً. يُؤدّي هذا إلى جعل كمية المنتجات الجانبية من المُجمّع صُغرى، ولكنه في الوقت نفسه لا يُعطي لهذه المنتجات إلاّ القيمة الدنيا. وإذا جرى شحن هذه المنتجات على نحو منفصل أو جرى مزجها مع تيارات منتجات FT السائلة، أمكنها أن تقدّم قيمة أعلى، وأن تزيد من تمّ قيمة IRR للمشروع.

يُبين أيضاً الجدول 4.2.10 اقتصاديات مُكاملة مُحطّم بخار تقليدي ومُنشآت بولي أوليفين مع GTL. هناك تآزر أضعف في هذه المُكاملة، إذ يجب تحويل غاز الاصطناع أولاً إلى سوائل FT. في هذا المثال، يتبقّى 22,000 BPSD من سوائل FT ليجري شحنها، إضافة إلى أكثر من 350,000 MTA من النواتج الجانبية من سوائل المُحطّم. تتكوّن هذه النواتج الجانبية من مركّبات  $C_4$  الخام (~33%)، وغاز التحلّل الحراري (~59%)، وزيت الوقود (~8%). ويمكن إنشاء مرافق



إضافية، مُقابل استثمار أعلى بشكل جوهري، بهدف استرجاع البوتاديين والبنزين والتولوين ومركبات الكزيلين من هذه التيارات. سيتطلب هذا أيضاً إمكانيات تخزين إضافية لهذه المنتجات الإضافية. يُتيح خيار مُكاملة GTL والمُحطَم اقتصاديات أفضل إلى حدٍّ ما مُقارنةً بـ GTL منفردة، ولكنها تتطلَّب أكبر قدر من الاستثمار، وتُنتج أكبر عدد من المنتجات التي يجب شحنها من المناطق النائية، وهي أقلُّ اقتصاديةً من مُكاملة GTP/GTL.

يُتوقَّع أن يصل الطلب المتزايد على الإيثيلين والبروبيلين إلى حوالي 60 مليون MTA من الإيثيلين الإضافي و 30 مليون MTA من البروبيلين الإضافي بحلول عام 2015. وإذا افترضنا أن حوالي 3 مليون BPSD من الطاقة الإنتاجية لمنشآت GTL ستدخل الخدمة في الفترة نفسها، استنتجنا أن حوالي 840,000 BPSD من النافثا المشتقة من FT ستنتج، وسيستهلك من الغاز الطبيعي حوالي 27 بليون SCF يومياً (723 مليون نيوتن.متر مكعب). وإذا جرى تحطيم هذه النافثا لتوليد الإيثيلين والبروبيلين فستمكن من إنتاج 14 مليون MTA من الإيثيلين و 5 مليون MTA من البروبيلين. وتبقى الحاجة إلى إيجاد مصادر أخرى لتوفير نسبة 75% من الإيثيلين الإضافي اللازم، ونسبة 80% من البروبيلين الإضافي اللازم.

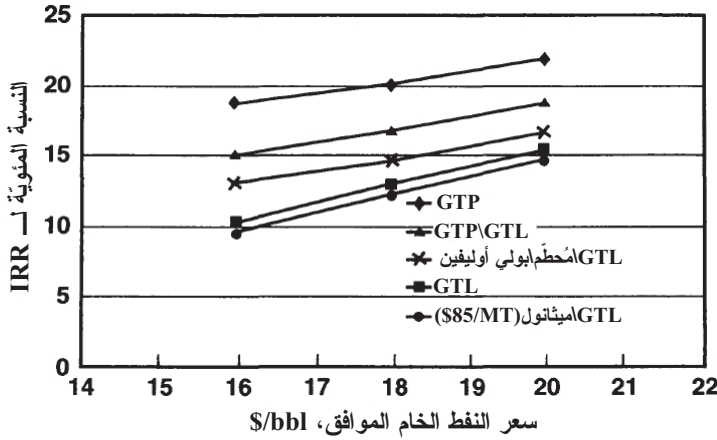
وفي حال استهلاك كمّية الغاز الطبيعي نفسها في مرفق GTL\GTP مُتكاملاً، لكان بالإمكان إنتاج حوالي 1.86 مليون BPSD من سوائل GTL أو 521,000 MTA من النافثا المشتقة من FT. إضافة إلى ذلك، يمكن بواسطة سيرورة MTO إنتاج 18.4 مليون MTA من الإيثيلين و 18.4 مليون MTA من البروبيلين. وبافتراض أن النافثا ستُشحن إلى مواقع أخرى ليجري تحطيمها إلى أوليفينات أخفّ، فإنّ هذا سيجعل الإنتاج الكلي من الإيثيلين حوالي 27.1 مليون MTA (18.4+8.7) وسيجعل الإنتاج الكلي من البروبيلين حوالي 21.5 مليون MTA (18.4+3.1). ومع ذلك تبقى الحاجة إلى إيجاد طرق أخرى لتوفير نسبة 55% من الإيثيلين الإضافي، وكذلك نسبة 30% تقريباً من البروبيلين الإضافي لسد الحاجة المتبقية.

## الحساسية الاقتصادية

## Economic sensitivity

يبين الشكل 6.2.10 الأثر الاقتصادي لأسعار تنوع من النفط الخام. عموماً، تسعى أسعار البولي أوليفينات إلى تتبّع أسعار النفط الخام، ولكن يمكن أن يكون هناك الكثير من التشتت في هذه الأسعار بسبب شروط السوق. إلا أن كل واحد من هذه الخيارات يُحقّق عائداً اقتصادية أفضل مع ارتفاع أسعار النفط الخام. إن تقنية GTL هي إلى حد ما أكثر حساسية لأسعار النفط الخام، وستقترب من اقتصاديات GTP مع اقتراب أسعار النفط الخام من \$30/bbl.

يمكن أن تظهر مشاريع GTL القائمة بذاتها جذابة عندما تكون أسعار النفط الخام في جوار \$20/bbl أو أعلى. ويمكن لمشاريع GTP/GTL المتكاملة أن تعطي عائداً مماثلة توافق أسعار السوق النفط الخام المُسعّر عند \$16/bbl أو أعلى.



الشكل 6.2.10: الحساسية الاقتصادية لسعر النفط الخام الموافق.

## Conclusions

## النتائج

- يتطلّب إنتاج منتجات ذات قيمة أعلى من قيمة أنواع الوقود استثماراً أكبر، ولكنه يُحسّن من اقتصاديات مشاريع GTL.
- يفسح إنتاج الأوليفينات والبولي أوليفينات إمكانات تسويق أكبر فيما يتعلّق باستعمال غاز المناطق النائية، وذلك مقارنةً بأسواق الميثانول التقليدية.

- يمكن لتقانات إنتاج الميثانول الجديدة مجتمعة مع أسعار الغاز في المناطق النائية أن تُتيح تسليم الميثانول بأسعار أخفض من \$90/MT .
- توفر سيرورة UOP / Hydro MTO الرابط المثالي بين الميثانول وإنتاج البولي أوليفين بطاقات إنتاجية عالمية النطاق.
- توفر GTP العائدات الأعلى فيما يتعلق بتسعير غاز المناطق النائية.
- تُتيح مُكاملة GTP\GTL إمكانيات تسويق أكبر بما يتعلق بتسعير غاز المناطق النائية، وتُحقق اقتصاديات أفضل بشكل محسوس من مجرد مشاريع GTL ، ولكنها تتطلب كلفة استثمارية أعلى.
- تُتيح مُكاملة GTP\GTL تكلفة أقل، وعائدات اقتصادية أفضل عند مقارنتها بمُكاملة GTL مع مرافق تحطيم وإنتاج بولي أوليفين تقليدية.
- يمكن لمُكاملة GTP\GTL أن تُتيح اقتصاديات جذابة عند أسعار سوق توافق سعراً للنفط الخام حوالى \$16/bbl أو أعلى.

## References

## المراجع

1. S. L. Wedden, "GTL Prospects," *Oil Gas Journal*: 12 March 2001, pp. 58-63.
2. C. Eng, G. A. Peterson, T. Fuglerud, S. Kvisle, and H. Nilsen, "The UOP/Hydro MTO Process for Higher Natural Gas Profitability," Association Française de Techniciens et Professionnels du Pétrole (AFTP) Seminar, Paris, France, 7 October 1998.
3. Proceedings of the Gas-to-Liquids Clean Fuels Strategy Conference, London, November 1998.
4. Chern Systems, "Developments in Methanol Production Technology," Process Evaluation Research Planning (PERP), 96/97S 14 August 1998.
5. B. V. Vora, C. N. Eng, E. C. Arnold, H. Nilsen, S. Kvisle, and T. Fuglerud, "Natural Gas Utilization at Its Best," paper presented at: Petrotech 98, Bahrain, September 1998.
6. J-M. Jaubert, F. Bouvard, S. A. Gembicki, and J. M. Andersen, "Natural Gas to Polyolefins," Qatar, March 2001.

## الفصل 3.10

# سيرورة UOP OLEFLEX™

## UOP Oleflex™ Process

جوزيف غريغور و دانييل واي

شركة UOP LLC

دي بلن، إيلينوي

### Introduction

### مقدمة

إنّ سيرورة أولفلكس UOP Oleflex™ هي تقانة نزع هيدروجين محفّز بهدف إنتاج الأوليفينات الخفيفة من البارافين الموافق. يمكن لوحدة أولفلكس أن تنزع هيدروجين من تغذيات البروبان والإيزوبوتان ونظامي البوتان والإيزوبنتان منفصلةً أو كخلائط بحيث تمتدّ على عدديّ كربون متتاليين. لقد جرى تسويق هذه السيرورة عام 1990، ومع حلول 2004 نجد أنّ وحدات أولفلكس المنتشرة في مواقع مختلفة من العالم قد أنتجت ما يزيد على 1,250,000 طن متري سنوياً (MTA) من البروبيلين وما يزيد على 2,800,000 MTA من الإيزوبوتيلين.

### Process description

### وصف السيرورة

إنّ أفضل وصف لسيرورة أولفلكس من UOP يجري عبر فصل التقانة إلى ثلاثة أقسام مختلفة :

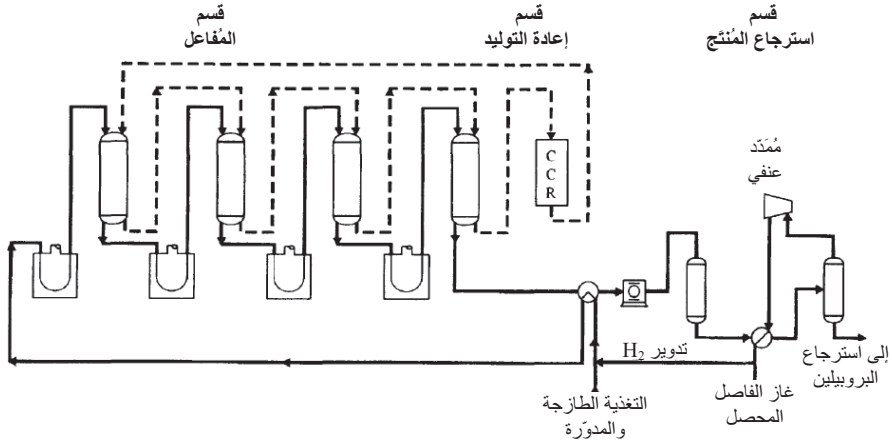
- قسم المُفاعل.
- قسم استرجاع المُنتج.
- قسم إعادة توليد المُحفز.

## Reactor section

## قسم المُفاعل

يجري مزج التغذية الهيدروكربونية بغاز إعادة التدوير الغني بالهيدروجين (الشكل 1.3.10). تُسخن هذه التغذية المجمعة إلى درجة حرارة منفذ دخول المُفاعل ويجري تحويلها عند انتقائية عالية لأحادي الأوليفين في المُفاعلات.

يتكوّن قسم المُفاعل من عدّة مُفاعلات شعاعية الدفع، مع سخانات للشحنة وبين المراحل، ومُفاعل تبادل حراري للتغذية الداخلة والخروج. يُبين المُخطّط وحدة ذات أربعة مُفاعلات، وهو الوضع النموذجي في حالة وحدة تعالج تغذية بروبان. تُستعمل ثلاثة مُفاعلات لنزع هيدروجين البوتان أو الإيزوبنتان. وتُستعمل ثلاثة مُفاعلات للتغذيات من خلائط  $C_3-C_4$  أو  $C_4-C_5$ .



الشكل 1.3.10: تدفق سيرورة أولفكس.

ولأنّ التفاعل ماصّ للحرارة، تجري المحافظة على التحويل عن طريق تزويده بالحرارة بواسطة سخانات بين المراحل. يُغادر سائل الخروج المُفاعل الأخير، ويتبادل الحرارة مع التغذية المُجمعة، ويُرسَل إلى قسم استرجاع المُنتج.

## قسم استرجاع المنتج

### Product recovery section

يُبيّن الشكل 1.3.10 أيضاً قسم استرجاع المنتج على نحو مُبسّط. يُبرّد خَرَج المُفاعل، ويُضغَط، ويُجفّف، ثمّ يُرسل إلى نظام فصل شديد التبريد. تُؤدّي المُجفّفات وظيفتين : (1) إزالة آثار الماء المتكوّنة من عمليّة إعادة توليد المُحفّز، (2) وإزالة كبريت الهيدروجين. يُكاثف الخَرَج المُعالج جزئياً في نظام الفصل المبرّد ويُرسل إلى مُفاعل فصل.

يخرج من قسم أولفلكس لفصل المنتجات مُنتجان: غاز مُفاعل الفصل وسائل مُفاعل الفصل. يُمدّد الغاز من مُفاعل الفصل البارد ذي الضغَط المرتفع، ويُقسم إلى تيارين: غاز التدوير والغاز الصافي. يُسترجع الغاز الصافي بنسبة مئويّة للهيدروجين تتراوح بين 90 و 93% مولياً. وتتكوّن الشوائب في مُنتج الهيدروجين أساساً من الميثان والإيثان. أمّا سائل مُفاعل الفصل، الذي يتكوّن أساساً من مُنتج الأوليفين والبارافين غير المُحوّل، فيُرسل إلى المُعالجة اللاحقة.

## قسم إعادة توليد المُحفّز

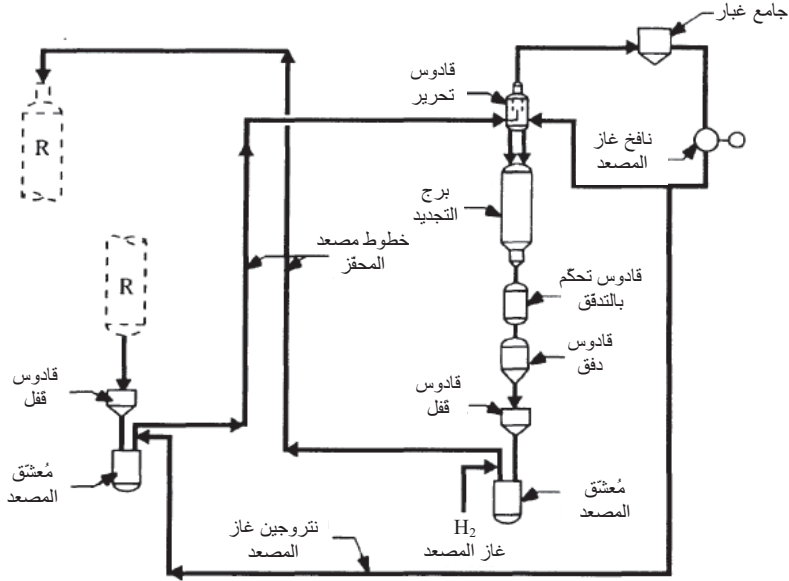
### Catalyst regeneration section

يُشبهه قسم إعادة توليد المُحفّز، المبين في الشكل 2.3.10، وحدة CCR™ المُستعملة في سيرورة المنصّات UOP Platforming™. تُؤدّي وحدة CCR أربع وظائف :

- إحراق الكوك المتراكم على المُحفّز.
- إعادة توزيع البلاتين.
- إزالة فائض الرطوبة.
- إرجاع المُحفّز قبل إعادته إلى المُفاعلات.

يدور مضجع المُحفّز المتحرّك ببطء في حلقة عبر المُفاعلات وقسم إعادة التوليد. يمكن ضبط زمن الدورة بين حدود واسعة، ولكنّه نموذجياً يقع في مكان بين خمسة إلى عشرة أيام، وذلك تبعاً لقساوة تشغيل أولفلكس، ومدى الحاجة إلى

إعادة التوليد. يمكن إيقاف قسم إعادة التوليد زمنياً بدون إيقاف سيرورة إزالة الهيدروجين المحفزة في المفاعل أو أقسام الاسترجاع.



الشكل 2.3.10: قسم تجديد المحفز في سيرورة أولفلكس.

## Dehydrogenation plants

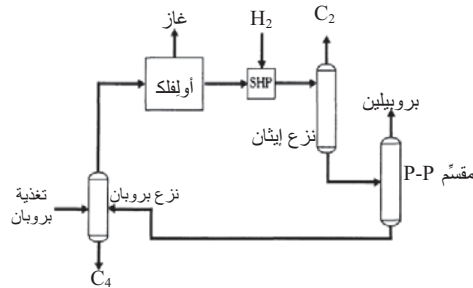
## مُنشآت نزع الهيدروجين

### Propylene plant

### مُنشأة بروبيلين

نموذجياً، تعمل وحدات أولفلكس مترافقة مع مُفاعلات تجزيء ووحدات سيرورات أخرى ضمن مصنع إنتاج. في مُنشأة بروبيلين (الشكل 3.3.10)، تُرسل تغذية من غاز البترول المُسال (LPG) غنيّة بالبروبان إلى نازع بروبان، يلفظ مركبات البوتان والهيدروكربونات الأثقل. تُرسل سقفيات نازع البروبان نحو وحدة أولفلكس. إنَّ معدّل تحويل البروبان في المرور الواحد هو حوالي 40% وهو قريب من قيمة التوازن المعرّفة بشروط سيرورة أولفلكس. حوالي 90% من تفاعلات تحويل البروبان انتقائيّة للبروبيلين والهيدروجين، والنتيجة هي انتقائيّة كتليّة للبروبيلين بنسبة 85% وزناً. ويتولّد تياران من المنتجات ضمن وحدة أولفلكس من النمط  $C_3$ : مُنتج بخاري غني بالهيدروجين، ومنتج سائل غني بالبروبان والبروبيلين.

تُزال آثار ميثيل الأستيلين والبروباديين من سائل مُنتَج أولفلكس بالهدرجة الانتقائية. تجري خطوة هدرجة ثنائي الأوليفين والأستيلين بواسطة سيرورة Hüls SHP، المتوفرة لدى شركة UOP المانحة للإجازة. تقوم سيرورة SHP على إشباع مركبات ثنائي الأوليفين والأستيلينات انتقائياً إلى أحاديات الأوليفين بدون إشباع البروبيلين. تتكوّن هذه السيرورة من مُفاعل طورٍ سائلٍ منفرد. إنّ المحتوى النهائي لمنتج البروبيلين من مركبات ثنائي الأوليفين والأستيلين أقلّ من 5 ppm وزناً. يدخل مع التغذية الطازجة الإيثان والمواد الأخرى (التي تتولّد أيضاً من التفاعلات غير الانتقائية داخل وحدة الأولفلكس) إلى مُنشأة البروبيلين. تُلفظ هذه النهايات الخفيفة من المُجمّع بواسطة عمود إزالة الإيثان. ثمّ توجّه سفليات عمود إزالة الإيثان إلى مقسّم البروبان-بروبيلين (P-P). يُنتج المقسّم هذا بروبيلين عالي النقاء بصفته ناتجاً سقيماً. يتراوح نقاء البروبيلين النموذجي بين 99.5 و 99.8% وزناً. أمّا البروبان غير المحوّل من وحدة أولفلكس فيزداد تركيزه في سفليات المقسّم، ويُعاد إلى مُزيل البروبان ليُدوّر إلى وحدة الأولفلكس.



الشكل 3.3.10: مُنشأة أولفلكس لـ C<sub>3</sub>.

## Ether complex

## مُجمّع إيثر

يُبيّن الشكل 4.3.10 مُجمّع إيثرّة etherification نموذجي، لإنتاج إيثر ميثيل بوتيل ثالثي (MTBE) انطلاقاً من مركبات البوتان والميثانول. يمكن الاستعاضة عن الميثانول بالإيثانول لاصطناع إيثر إيثيل بوتيل ثالثي (ETBE) باستعمال مخطّط السيرورة نفسه. إضافة إلى ذلك يمكن استعمال الإيزوبنتان إضافة إلى، أو بدلاً من، مركبات البوتان الحقلية لاصطناع إيثر ميثيل أميل ثالثي

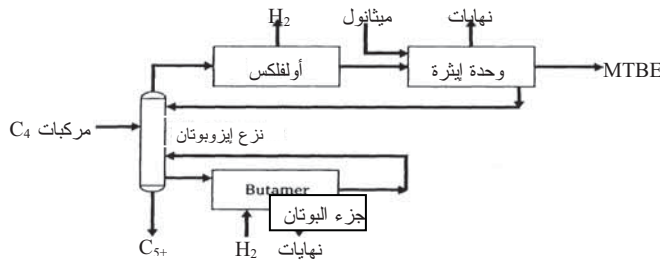


(TAME) أو إيثر إيثيل أميل ثالثي (TAEE). يتغير مخطط المجمع في حالة مجمع نزع هيدروجين  $C_5$  تبعاً لتركيب التغذية الداخلة وأهداف المعالجة. تستعمل أساساً ثلاث سيرورات مُحفزة في مجمع MTBE :

- تفاعل إيزوميري للبارافين لتحويل البوتان إلى إيزوبوتان.
- نزع الهيدروجين لتحويل الإيزوبوتان إلى إيزوبوتيلين.
- تفاعل إيثرية لمفاعلة الإيزوبوتيلين مع الميثانول لتكوين MTBE.

تُعدّ مركبات البوتان الحلقية، وهي خليط من نظامي البوتان والإيزوبوتان الذي نحصل عليه من كثافة الغاز الطبيعي، عمود نزع الإيزوبوتان (DIB). يُحضّر عمود DIB مُنتج إيزوبوتان سقفي، ويلفظ أيّ بنتان أو مادة أثقل في سفليات DIB، ويصنع قطفات جانبية من نظامي البوتان لتغذية وحدة التحويل الإيزوميري للبارافين. تُوجّه سفليات DIB إلى وحدة أولفلكس. إنّ معدّل تحويل الإيزوبوتان في المرور الواحد هو حوالي 50%. حوالي 91% من تفاعلات تحويل الإيزوبوتان انتقائية للإيزوبوتيلين والهيدروجين، وعلى أساس الكتلة، تكون انتقائية الإيزوبوتيلين هي 88% وزناً. ويتولّد تياران من المنتجات ضمن وحدة أولفلكس من النمط  $C_4$ : مُنتج بخاري غني بالهيدروجين، ومنتج سائل غني بالإيزوبوتان والإيزوبوتيلين.

يجري إرسال الناتج السائل من أولفلكس من النمط  $C_4$  إلى وحدة الإيثرية، حيث يتفاعل الميثانول مع الإيزوبوتيلين لتحضير MTBE. يكون تحويل إيزوبوتيلين أكبر من 99 بالمئة، وانتقائية MTBE أكبر من 99.5 بالمئة. يجري نزع البروبان والموادّ الأخفّ من مكرّر وحدة الإيثرية. تُجفّف بعدئذ سفليات نازع البروبان وتُسبّع وتُعاد إلى عمود DIB.



الشكل 4.3.10: مرفق إنتاج MTBE.

## اقتصاديات إنتاج البروبيلين

### Propylene production economics

لقد جرى اختيار منشأة لإنتاج 350,000 MTA من البروبيلين لتوضيح اقتصاديات السيرورة. وإذا أُعطينا التوازن المُحَبَّد لأوليفينات  $C_4$  و  $C_5$ ، تكون تكاليف إنتاج البوتيلين والأميلين أخفض لكل وحدة أوليفين عند ضبطها لأي قيمة تفضيلية للتغذية الداخلة.

يبيِّن الجدول 1.3.10 الأساس المُستعمل لحساب الاقتصاديات. هذا الأساس نموذجي فيما يتعلَّق بالأسعار القائمة في ساحل الخليج في الولايات المتحدة في منتصف 2004، ويمكن استعمالها لتبيان أنّ عائد الاستثمار قبل الضريبي لمثل هذه المنشأة هو حوالي 24%.

### Material balance

### الحساب المادي

إنّ المكوّن الأكثر كلفة في إنتاج البروبيلين هو التغذية من غاز البترول المُسال. تتحدّد أساساً كمية البروبان المُستهلكة لكل وحدة من البروبيلين المُنتج بانقائية وحدة الأوفلِكس، لأنّ ضياعات التجزيء على طول منشأة البروبيلين صغيرة. إنّ انتقائية الأوفلِكس للبروبيلين هي 90% مولياً (أو 85% وزناً)، وإنتاج طن متري واحد من البروبيلين يتطلّب تقريباً 1.2 طناً مترياً من البروبان.

يبيِّن الجدول 2.3.10 حساب كتل كلي لإنتاج بروبيلين من النوع البوليميري انطلاقاً من  $C_3$  LPG، وذلك في حالة منشأة مُنتجة للبروبيلين البوليميري تُعطي 350,000 MTA على أساس 8000 ساعة تشغيل سنوياً. يُفترض أنّ التغذية الطازجة من LPG تتكوّن من 94% LV من البروبان مع 3% LV إيثان و 3% LV بوتان. يُلفظ الإيثان الأصلي الداخل مع التغذية مباشرة من مزيل الإيثان لِيُستعمل مع النهايات الخفيفة المُنتجة في وحدة أوفلِكس وقوداً في السيرورة. وكذلك تُلفظ مركّبات البوتان من سفليات مزيل البروبان. يُمكن استعمال هذا التيار الغنيّ بالبوتان إمّا مُنتجاً جانبياً أو وقوداً. في هذا المثال تُستعمل سفليات مزيل البروبان وقوداً ضمن المنشأة.

تُنتجُ سيرورة أولفلكس هيدروجيناً عالي النوعية. وتتحسن اقتصاديات المشروع عند توفر مُستهلك للهيدروجين قريب من منشأة البروبيلين. وإذا لم يكن بالإمكان تصدير الهيدروجين الكيميائي فعندئذ يُستعمل وقوداً. يفترضُ هذا التقييم أن الهيدروجين يُستعملُ وقوداً في المنشأة.

### الجدول 1.3.10: قيم المنتفعات والتغذية والمنتجات للحسابات الاقتصادية

قيم المنتفعات		
غاز الوقود	\$2.80 لكل مليون Btu	\$11.10 لكل مليون kcal
ماء تغذية المرجل	\$0.45 لكل klb	\$1.00 لكل MT
ماء تبريد	\$0.12 لكل kgal	\$0.03 لكل m <sup>3</sup>
طاقة كهربائية	\$0.05 لكل kWh	\$0.05 لكل kWh
قيم المنتج والتغذية		
C <sub>3</sub> LPG (94% LU بروبان)	\$0.35 لكل gal	\$180 لكل MT
بروبيلين (99.5% وزناً)	\$0.19 لكل lb	\$420 لكل MT

ملاحظة: MT = طن متري.

### الجدول 2.3.10: حسابات المواد في حالة منشأة بروبيلين طاقتها 350,000

#### MTA

معدل تدفق	معدل تدفق	
تدفق	h\MT	MTA
		التغذية :
440,000	55.00	C <sub>3</sub> LPG (94% LU بروبان)
		المنتجات :
350,000	43.75	بروبيلين (99.5% وزناً)
90,000	11.25	المنتجات الجانبية من الوقود
440,000	55.00	الانتاج الكلي

ملاحظة: h\MT طن متري في الساعة، MTA طن متري سنوياً.

## متطلبات المنتفعات

## Utility requirements

يُلخّص الجدول 3.3.10 متطلبات المنتفعات لمنشأة تُنتج 350,000 MTA من البروبيلين. أُسِّت هذه التقديرات على استعمال عنفة بُخاريّة تُدير ضاغط خرج مُفاعل أولفلكس. يُستعمل مُكثّف سطحي مُبرّد بالماء على غاز عادم عنفة البخار. ولقد جرى اختيار مُحرّك مُكثّف بخاري في هذا المثال ليعمل بصفته ضاغط المضخة الحراريّة في مقسم البروبان-بروبيلين.

## تكاليف إنتاج البروبيلين

## Propylene production costs

يُبيّن الجدول 4.3.10 تكاليف تمثيلية لإنتاج 350,000 MTA من البروبيلين البوليميري باستعمال سيرورة الأولفلكس. أُسِّت هذه التكاليف على قيم التغذية والمنتجات المُعرّفة في الجدول 1.3.10. تتكوّن النفقات الثابتة في الجدول 4.3.10 من تقديرات أجور العمل، والصيانة، ورسوم الضرائب المحليّة، والتأمين، والفائدة على رأس المال العامل.

## الجدول 3.3.10: محصّلة المنتفعات في حالة منشأة بروبيلين طاقتها 350,000 MTA

كلفة المنتفعات			
\$/MTA C <sub>3</sub>	\$/h	الاستهلاك	متطلبات المنتفعات
7.43	325	kW 6,500	طاقة كهربائيّة
0.23	10	MT/h 10	ماء تغذية المرجل
4.11	180	m <sup>3</sup> /h 6,000	ماء تبريد
3.31	145	kcal/h 13.1 مليون	غاز الوقود
15.08			محصّلة المنتفعات

ملاحظة: h\MT طن متري في الساعة، MTA طن متري سنوياً.

**الجدول 4.3.10: تكاليف إنتاج 350,000 MTA من البروبيلين البوليميري  
باستعمال سيرورة أولفلكس**

التكاليف			
\$/MT C <sub>3</sub>	مليون دولار سنوياً	مليون دولار سنوياً	العائدات، مليون دولار سنوياً
-	-	147.0	مُنتج البروبيلين
226.3	79.2	-	تغذية البروبان
15.1	5.3	-	محصلة المنتفعات
10.9	3.8	-	محفّز وكيمواويات
20.0	7.0	-	نفقات ثابتة
272.3	95.3	147.0	الحساب الإجمالي

ملاحظة: MT طن متري في الساعة، MTA طن متري سنوياً.

### Capital requirements

### متطلبات رأس المال

إنّ كلفة بناء حدود البطارية الداخلية ISBL-EC لوحدة أولفلكس تُنتج 350,000 MTA من البروبيلين البوليميري هي حوالى 145 مليون دولار (تكلفة بناء ساحل الخليج في الولايات المتحدة، منتصف 2004). يشمل هذا العدد أقسام المُفاعل واسترجاع المُنتج، ووحدة CCR ووحدة Hüls SHP، وقسم تجزئة مكوّن من مزيل بروبان، ومزيل إيثان، ومُقسّم بروبان - بروبيلين بمضخة حرارية. أُسست هذه التكاليف على أساس قيادة ضاغط خرّج المُفاعل بعنفة استخلاص بخارية، ومضخة حرارية مُقادة بالبخار. تعتمد تكاليف رأس المال اعتماداً كبيراً على عدّة عوامل مثل الموقع، وكلفة العمل، وحملُ العمل النسبي لمزوّدَي التجهيزات.

تشتمل التكاليف الإجمالية للمشروع على تكاليف بناء البطاريتين الداخليّة والخارجيّة وجميع تكاليف الملاك. يفترض هذا المثال كلفة إجمالية قدرها 215 مليون دولار مقترنة في منتصف 2004، وتشمل:

- تكاليف بناء البطارية الداخلية ISBL لجميع وحدات السيرورة.

- تكاليف بناء البطارية الخارجية OSBL (مثل المنفعات خارج الموقع، التخزين والتعبئة، المخبر، المستودعات).
- شحنات المُحفّز والماصّ البدئية.
- رسوم التقانة.
- تطوير المشروع، بما يشمل شراء الموقع وتحضيره.

### Overall economics

### الاقتصاديات الإجمالية

لأنّ المواد الأولية تمثّل جزءاً كبيراً من الكلفة المجملة للإنتاج، فإنّ اقتصاديات سيرورة أولفلكس تعتمد اعتماداً كبيراً على فارق السعر بين البروبان والبروبيلين. وبافتراض أنّ سعر البروبان هو \$180/MT وسعر البروبيلين \$420/MT بفارق قدره \$240/MT، فإنّ العائد على الاستثمار قبل الضريبة هو حوالي 24% في حالة منشأة طاقتها الإنتاجية 350,000 MTA من البروبيلين.



## الفصل 4.10

# إنتاج البروبيلين عبر تقانة تحويل الأوليفينات من أب ب لوموس غلوبال

## ABB Lummus Global Propylene Production via Olefins Conversion Technology

كاثرين أ. برا و جايمس ت.ك. فو

شركة آ.ب.ب لوموس غلوبال

هيوستون، تكساس

### Introduction

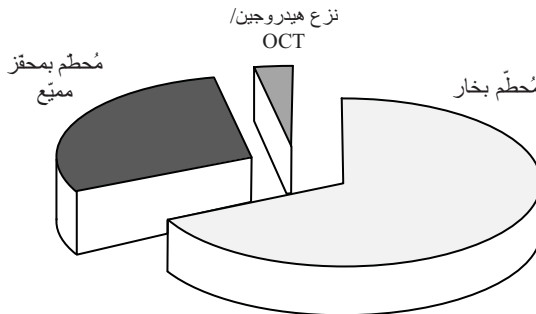
### مقدمة

البروبيلين هو لبنة بتروكيميائية مفتاحية، وهو يُستعمل لإنتاج طيف واسع من البوليميرات والمواد الوسيطة. المشتقات الأساسية من البروبيلين هي البولي بروبيلين، والأكريلونتريل وأوكسيد البروبيلين وكيموايات الأوكسو والكومين، التي تُستعمل في صنع الأغلفة والطلاءات والأنسجة والسيارات والمنتجات الطبية والألياف وغيرها من المنتجات الاستهلاكية. ومع ازدياد الحاجة إلى هذه المنتجات، تزداد كذلك الحاجة إلى البروبيلين. يُتوقع ازدياد الطلب العالمي على البروبيلين بنسبة 6-8% سنوياً، ويُتوقع أن يتجاوز الطاقة الإنتاجية العالمية الحالية. وستبرز الحاجة إلى إيجاد مصادر بديلة لمُجارية الطلب المتزايد. وهناك اهتمام متزايد من أصحاب المنشآت البتروكيميائية ومصافي التكرير بإيجاد أساليب بديلة لإنتاج



البروبيلين لا تؤثر سلباً في مُنتجاتهم الأساسية، وتمتلك في الوقت نفسه استثماراً منخفضاً في رأس المال، وفعالة طاقياً، وتحسن هوامش الربح.

كما يبيّن الشكل 1.4.10 فإنّ معظم مؤونة العالم من البروبيلين تُنتج بمحطّات بخار ووحدات تحطّم ذات مُحفّز مُميّع (FCC). في هذه السيوررات، يُنتج البروبيلين بصفته ناتجاً جانبياً من عملية إنتاج الإيثيلين، أو وقود السيارات. يمكن لمحطّات البخار أن تزيد من إنتاج البروبيلين بخفض قساوة التحطيم ضمن حدود التجهيزات القائمة. ولكنّ العديد من المحطّات الحديثة تستعمل تغذية من الإيثان، وهي تنتج من البروبيلين مقداراً أقلّ مما تنتجه محطّات التغذية السائلة (نافثا/زيت الغاز). تاريخياً، استطاعت وحدات FCC تأمين البروبيلين عن طريق تعديل القساوة (ومن ثمّ خفض إنتاج الغازولين). وتُستعمل سيوررة نزع هيدروجين البروبان - وهي مصدر آخر للبروبيلين - عند توفّر مخزون كبير منخفض التكلفة من البروبان كمادّة أوليّة. إنّ تقانة تحويل مركّبات الأوليفين (OCT) من شركة أ.ب.ب لوموس غوبال (Lummus) هي خيار بازغ منخفض رأس المال وذو استهلاك منخفض للطاقة لإنتاج البروبيلين. تعتمد OCT تفاعل مُناقلة metathesis في الأوليفينات - وهو تفاعل توازن بين مركّبي أوليفين تُكسرُ فيه روابطهما المُضاعفة وتتكوّن أوليفينات جديدة من تبادل أجزاء من المكونات المتفاعلة. ولجعل إنتاج البروبيلين أعظماً، تُفاعل سيوررة OCT مركّبات البوتين مع الإيثيلين لتكوين البروبيلين.



الشكل 1.4.10: مصادر الإنتاج العالمي من البروبيلين، التي تنتج حوالي 60 مليون MTA. مع تجاوز الطلب على البروبيلين الطلب على الإيثيلين ومركّبات  $C_4$ ، تمتلك تقنيّة المُناقلة القدرة الكامنة على إحداث تحسين ملموس في هوامش تشغيل محطّات البخار أو وحدات FCC، وذلك بزيادة إنتاج البروبيلين مع خفض المنتج

من  $C_4$ . لإنتاج البروبيلين، يستهلك تفاعل المناقلة 740 kg من 2-بوتين و 300 kg من الإيثيلين ليُكوّن 1000 kg من البروبيلين (و 40 kg من أوليفينات  $C_5$  أو أثقل). إنّ تحسين 740 kg من أوليفينات  $C_4$  ذات القيمة الأعلى بقليل من قيمة الوقود إلى قيمة البروبيلين عند مفاعلها مع 300 kg فقط من الإيثيلين، الذي تراوحت قيمته بين 90 و 125% من قيمة البروبيلين في العقد الماضي، تزيد هوامش التشغيل. وحديثاً، فاق سعرُ البروبيلين سعرَ الإيثيلين في مناطق عديدة من العالم.

تُحقّق سيرورة OCT اقتصاديات أفضل، مُقارنة بالطرائق المُنافسة لاصطناع البروبيلين. وهي طريقة ممتازة لتنويع بطاقة المُنتج للتوافق مع تذبذب الطلبات من وحدات FCC اللاحقة، ولتحسين المرونة والأداء.

## تاريخ التطوير والتجارة

### Development and commercial history

تتّبّه الكيميائيون إلى تفاعل المُناقلة في الأوليفينات في الخمسينيات من القرن الماضي. وصُمّم أول تطبيق مهمّ لتفاعل المناقلة في إنتاج البروبيلين من قبل شركة لوموس عام 1985 لصالح Lyondell Petrochemical.

حصلت شركة لوموس على التقانة عام 1997 وبدأت برنامج تطوير مُكثّف لأُمثلة وتوسيع تطبيقات كيمياء تفاعلات المُناقلة. وتستمرّ شركة لوموس بإجراء دراسات شاملة على منشآت تجريبية وبتطوير التصاميم لتحسين السيرورة. وستبدأ شركة سابينا Sabina، وهي ثمرة مشروع مشترك بين شركتي BASF و Fina في الولايات المتحدة، وحدة OCT في منتصف عام 2004 بصفتها جزءاً من أكبر مُنشأة أوليفينات وحيدة السلسلة في العالم. وستبدأ شركة Mitsui Petrochemicals في اليابان، وحدة OCT في نهاية عام 2004، وكذلك من المُخطّط أن تبدأ شركة Shanghai SECCO Petrochemical Company، الصين وحدةً عام 2005. وهناك قيد التصميم، في الشرق الأقصى، وحدتان أخريان كلتاها تستعملان مركّبات  $C_4$  من مصافي التكرير كتغذيات داخلية، وإحداهما تستعمل الإيثيلين المسترجع من

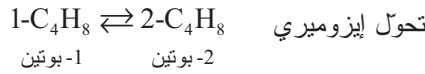
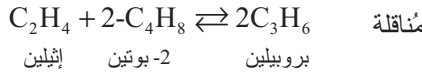
غازات FCC المنطلقة. وهذه الوحدات مجتمعة ستحقّق طاقة إنتاجية تعادل 1.5 مليون طن متري سنوياً من البروبيلين.

## Process chemistry

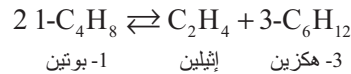
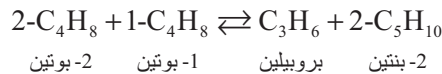
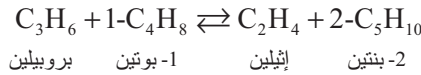
## كيمياء السيروورة

لإنتاج البروبيلين من الإيثيلين ومركبات البوتين، يحدث تفاعلاً توازنياً أساسياً: تفاعل مُناقلة وتفاعل تحوّل إيزوميري. يتكوّن البروبيلين بتفاعل مُناقلة للإيثيلين و 2-بوتين، ويتحوّل 1-بوتين إيزوميرياً إلى 2-بوتين، مع استهلاك الأخير في تفاعل المُناقلة. وإلى جانب التفاعل الرئيسي تحدث تفاعلات جانبية بين الأوليفينات أيضاً.

التفاعلات الرئيسية:



تفاعلات جانبية نموذجية:



اعتماداً على ستوكيومترية التفاعل، يُنتج 3t من البروبيلين من 2t من البوتيلين و 1t من الإيثيلين، ولكنّ التفاعلات الجانبية تُسبب انخفاضاً في استهلاك الإيثيلين وزيادة في استهلاك 2-بوتين.

## Process description

## وصف السيروورة

الشكل 2.4.10 هو مخطّط تدفق بسيط لسيروورة OCT.

## معالجة التغذية الداخلة

## Feedstock treatment

يمكن استعمال تيارات تغذية من الإيثيلين المُمدّد أو من النوع البوليميري. أيُّ هيدروكربونات مُشبعة، مثل الإيثان أو الميثان لا تتفاعل، ولذلك يمكن استعمال التقانة مع تيارات  $C_4$  متنوّعة (مثل مركّبات  $C_4$  من FCC، أو مركّبات  $C_4$  من مُحطّات البخار، أو نواتج استخلاص البوتاديين أو MTBE من نواتج  $C_4$  من مصافي التكرير). إنّ مُحفّز المناقلة حسّاس لمُسمّات المحفّز، مثل الأرسين والزنّيق والمركّبات المؤكسّجة والميركابتان والنتريل وغيرها، لذلك تُعالج التغذية قبل الدخول إلى مُفاعل المناقلة. وإذا لم يجرِ استرجاع البوتاديين كمنتج من تيار  $C_4$ ، تقترح الاقتصاديات أن تجري هدرجه انتقائياً لإنتاج تغذية إضافيّة من مركّبات البوتيلين لمُفاعل المناقلة OCT. تُتيح وحدة الهدرجة الانتقائيّة مُحفّزاً عالي الانتقائيّة لهدرجة البوتاديين إلى مركّبات بوتين مع ضياع أصغري للإشباع.

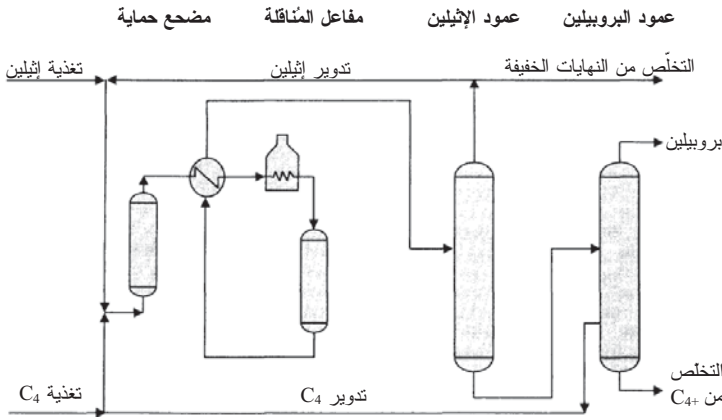
اعتماداً على كميّة مركّبات الإيزوبوتان والإيزوبوتين في تغذية  $C_4$ ، يمكن أن يشتمل تصميم الوحدة على مُزيل إيزوبوتان أو مُزيل إيزوبوتين بهدف إطالة أزمّة التشغيل المستمرّ بين توقّفات إعادة التوليد ويخفّض الجهد المُلقى على وحدة OCT مما يُعطي منشأةً بكلفة رأس مال أخفض. هذا هو برج تقطير مُحفّز يُجري تحويلاً إيزوميرياً لمركّب 1-بوتين إلى 2-بوتين (أي تقانة  $CDHydro^{\circledR}$ ) ويُجزئ الإيزوبوتان/إيزوبوتين من مركّبات نظامي البوتين لجعل استرجاع تغذية OCT أعظماً.

## التفاعل وإعادة التوليد

## Reaction and regeneration

تُمزج التغذية من مركّبات  $C_4$  مع الإيثيلين، وتُسخن قبل دخولها مُفاعل المناقلة ذي المضجع الثابت والطور البخاري، حيث تجري تفاعلات التوازن والتحويل الإيزوميري. وكما ذُكر سابقاً، يُعزّز المُحفّز تفاعل الإيثيلين و 2-بوتين لتكوين البروبيلين، وفي الوقت نفسه يُحوّل 1-بوتين إلى 2-بوتين تحويلاً إيزوميرياً. إنّ معدّل التحويل بالمرور الواحد لمركّب 2-بوتين أعلى من 60%،

مع انتقائية إجمالية للبروبيلين تفوق 92%. التفاعلات التي تحدث هي عموماً متساوية درجة الحرارة. يحتوي خرّج مُفاعل OCT بشكل رئيسي على البروبيلين والتغذية غير المتفاعلة. وهو يُبرّد تبريداً قاسياً قبل أن يدخل قسم استرجاع المُنتج. عند إعادة التوليد، يجري إحراق الكوك المتوضّع على المُحفّز في جوّ مضبوط من الهواء والنتروجين.



الشكل 2.4.10: مخطط تدفق تقانة تحويل الأوليفينات.

## Recovery section

## قسم الاسترجاع

يحتوي خرّج مُفاعل OCT مزيجاً من البروبيلين، والإيثيلين غير المُحوّل ومركّبات البوتين وبعض المكوّنات من  $C_{5+}$  الناتجة من التفاعلات الجانبية. بعد التبريد، يُرسَل خرّج المُفاعل إلى قسم الاسترجاع، الذي يتكوّن أساساً من برجين. البرج الأوّل يفصل الإيثيلين غير المتفاعل ليُعاد تدويره إلى مُفاعل OCT. يُعالج البرج الثاني السفليات من برج استرجاع الإيثيلين ليُنتج تيار سقفيات من البروبيلين البوليميري وتيار إعادة تدوير من  $C_4$ . وبعكس الطرائق الأخرى الخاصة بالبروبيلين، ليست هناك حاجة إلى مجزئ فائق للبروبيلين/بروبان لإنتاج البروبيلين من النوع البوليميري. فالبروبان ليس ناتجاً ثانوياً للتفاعل، والبروبان الوحيد في النظام هو ذلك الداخل مع التغذية. تُزال تيارات التخلّص من المواد الخفيفة غير التفاعلية ومركّبات البوتان والأثقل منها وتُرسَل إلى حدود البطارية الخارجية OSBL.

إنّ سيرورة OCT هي خيار منخفض التكلفة لإنتاج البروبيلين سواء جرى تجميعها مع مُحطّم بخار، أو مع وحدة FCC أو بصفتها مشروعاً قائماً بذاته. إنّها توفّر مرونة في المُنتج لزيادة إنتاج البروبيلين وتحسين فائض مركّبات البوتيلين بهدف تحقيق قيم أعلى للمُنتج وهوامش ربح أفضل. سنناقش تطبيقات مُحطّم بخار بصفته مثلاً على ذلك.

تُنتج مُحطّمات البخار النموذجية ذات التغذيةات السائلة الإيثيلين والبروبيلين ومزيجاً من مركّبات C<sub>4</sub> كنواتج جانبية. ومع توفّر مركّبات C<sub>4</sub> والإيثيلين، توفّر OCT وسيلة ممتازة لتحسين مركّبات C<sub>4</sub> بتحويلها إلى بروبيلين عالي القيمة. وعند مكاملتها مع مُحطّم بخار، تجعل OCT عملية إنتاج البروبيلين أمثلية وتخفض استهلاك الطاقة.

نموذجياً، يمكن تطبيق OCT على حساب مواد مُنشأة إيثيلين بطريقتين: إمّا لإنتاج مُنتج ذي نسبة بروبيلين-إلى-إيثيلين (P/E) تتراوح بين 0.6 و 0.7، أو لجعل إنتاج البروبيلين أعظماً من التحطيم البخاري لإنتاج نسبة P/E أكبر من 1.0.

يُبيّن الجدول 1.4.10 حساب مواد نموذجي لمُحطّم بخاري للنافثا يُنتج 1 مليون MTA من الإيثيلين. وبتوفّر صافي إنتاج ثابت من الإيثيلين والبروبيلين، يُحسّن المُحطّم البخاري المُكامل مع وحدة OCT تحسناً كبيراً حساب المواد الشامل للمُنشأة: حالة التكامل تستهلك نسبة 2% أقل من التغذية الطازجة، وتُنتج نسبة 50% أكثر من البنزين، وتُنتج فقط 60% من غازولين التحلّل الحراري المنخفض القيمة. باستعمال متوسط أسعار المواد الأولية والمُنتجات في ساحل الخليج في الولايات المتحدة في الفترة من 1991 إلى 2000، يتحسن هامش الربح (قيمة المُنتجات والمنتجات الجانبية مطروحاً منها تكلفة المواد الأولية) في حالة تكامل مُحطّم بخاري/وحدة OCT بمقدار 16 مليون دولار سنوياً، أي بزيادة قدرها 3%. تُظهر الأسعار التاريخية في مناطق أخرى من العالم تحسناً إضافياً.

### الجدول 1.4.10: حساب المواد في مُحطَم بخاري للنافثا

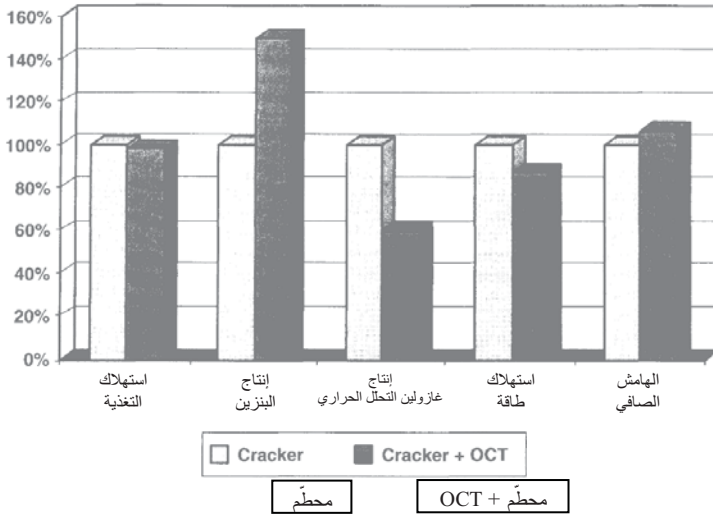
0.65	نسبة البروبيلين إلى الإيثيلين
3335 kMTA	استهلاك تغذية النافثا
1000 kMTA	إنتاج الإيثيلين
650 kMTA	إنتاج البروبيلين
95 kMTA	إنتاج البنزين

هناك فائدة مهمة أخرى هي أنّ استهلاك الطاقة في حالة تكامل مُحطَم بخاري واحدة OCT هو أخفض بنسبة 13%. وهذا يعود إلى إنتاج قدر أقل من الأوليفينات بالتحطيم الحراري في حالة المنشأة المتكاملة، ممّا يخفض واجب الاتقاد على سخانات التحطيم والطاقة المستهلكة في قسم الاسترجاع. أي أنه في حالة المُحطَم البخاري المنفرد، يُنتج التحطيم الحراري 1,65 مليون MTA من الإيثيلين والبروبيلين، أمّا في حالة المنشأة المتكاملة فيُنتج فقط 1.48 مليون MTA من الإيثيلين والبروبيلين بالتحطيم الحراري، في الوقت الذي تُنتج فيه بقية البروبيلين بتفاعل المناقلة المحايد حرارياً. يُؤدّي الخفض بنسبة 13% في استهلاك الطاقة إلى خفضٍ بالنسبة نفسها من انبعاثات غاز الدفيئة. وإذا عرفنا الهامش الصافي للربح بأنه قيمة المنتجات والمنتجات الجانبية مطروحاً منها تكاليف المواد الأولية والطاقة، فإنّ انخفاض تكاليف الطاقة يُؤدّي إلى زيادة في الهامش الصافي للربح بمقدار 26 مليون دولار سنوياً في حالة نظام مُحطَم بخاري/وحدة OCT متكامل وذلك مقارنة بحالة مُحطَم بخاري منفرد. وهذا يمثّل تحسیناً بنسبة 6%. يوضّح الشكل 3.4.10 هذا، فهو يُبيّن أنّ نظام مُحطَم بخاري/وحدة OCT متكامل، يُؤدّي إلى ما يلي:

- خفض استهلاك الوقود.
- إنتاج إضافي للبنزين.
- خفض المنتجات الجانبية من الغازولين المنخفض القيمة.
- خفض استهلاك الطاقة.

تكاليف الاستثمار هي أيضاً أخفض. وتنخفض تكاليف رأس المال بما يزيد على 30 مليون دولار في مُجمل تكاليف حدود البطاريتين الداخلية والخارجية ISBL و OSBL. تنخفض تكاليف الاستثمار المقترنة بحدود البطارية الداخلية لمنشأة الإيثيلين بسبب انخفاض إنتاجية المنشأة، وواجب الاتقاد المنخفض، والانخفاض المحسوس في

حجم نظام تجزيء البروبيلين، الذي هو البرج الأكثر كلفة في مُنشأة الإثيلين. وكذلك تنخفض كلفة استثمار مُفاعل المعالجة الهيدروجينية لغازولين التحلل الحراري بسبب انخفاض الإنتاجية، وانخفاض المحتوى من الأوليفين وثنائي الأوليفين. وكذلك انخفاض كلفة الاستثمار لوحدة استخلاص العطريات بسبب ارتفاع المحتوى العطري لغازولين التحلل العطري. وأخيراً تنخفض أيضاً تكاليف OSBL بنتيجة انخفاض استهلاك الطاقة بنسبة 13%. إنّ الوفر المقترن بهذه الوحدات يزيد على تكاليف الاستثمار المتعلقة بوحدة OCT.



الشكل 3.4.10: مقارنة بين مُحطَم منفرد ونظام مُحطَم/OCT متكامل.

يمكن تطبيق كيمياء المناقلة على مُنشأة الإثيلين لرفع إنتاج البروبيلين إلى ما فوق المستويات التقليدية. يمكن لمُجمَع مُحطَم بخاري/OCT متكامل يعمل في وضع الإنتاجية العظمى من البروبيلين أن يُنتج نسبة P/E تفوق 1.0. وهذا يفوق بكثير نسبة P/E العظمى التي يمكن تحقيقها في حالة مُحطَم بخاري منفرد، التي تتراوح بين 0.65 و 0.7. تُحسن نسبة P/E الأعلى هوامش التشغيل تحسناً جوهرياً مقارنةً بالمُحطّات التقليدية.

وعند تطبيق OCT على وحدات FCC، فهي تجعل مردود البروبيلين والغازولين أعظميين. بالنتيجة يمكن تطبيق OCT على كل من المُحطّات البخارية ووحدات FCC بهدف زيادة إنتاج البروبيلين وتحسين العائدية الإجمالية.



## ملخص ميزات السيرورة

### Summary of process features

- يفوق تحويل البوتيلين في المرور الواحد نسبة 60%، مع انتقائية كلية للبروبيلين تتراوح بين 92 و 96% وذلك تبعاً لتركيبية التغذية الداخلة وشروط التشغيل.
- يجري إنتاج البروبيلين فائق النقاء، بمواصفات تفوق مواصفات البروبيلين البوليميري، بدون استعمال نظام تجزيء البروبيلين لأن المصدر الوحيد للبروبان هو ذلك المحتوى في التغذية من  $C_4$  والإيثيلين.
- هناك انخفاض كبير في استهلاك الطاقة، وفي انبعاثات غاز الدفيئة الموافق، وذلك مقارنةً بطرائق البروبيلين التجارية الأخرى (تحتيم بخاري، FCC، أو نزع هيدروجين البروبان).
- ليس هناك دخل طاقوي لمرحلة التفاعل. في الحقيقة التفاعل هو تفاعل ناشر للحرارة بشكل ضعيف. ولا تُستهلك الطاقة إلا في فصل النواتج الجانبية للتفاعل.
- ليست هناك حاجة إلى مفاعلات تجزئة فائقة، ولا إلى تعدين خاص، مما يُبقي كلفة رأس المال منخفضة.
- يمكن مُكاملة السيرورة بسهولة مع وحدة FCC أو مصنع إيثيلين لأمتلة الطاقة والمنتجات.

### Conclusion

### النتيجة

تُشير التوقعات حول الإيثيلين والبروبيلين إلى أنّ معدل نمو البروبيلين سيفوق معدل نمو الإيثيلين. تتيح تقانة تحويل الأوليفينات (OCT) حلاً منخفض التكلفة لتوسيع مرونة البروبيلين وعائديته في سيرورات إنتاج البروبيلين الكبرى، مثل FCC والمُحطّات البخارية. في تطبيقات FCC تحوّل OCT النواتج الجانبية من بوتيلين وإيثيلين إلى بروبيين من النوع البوليميري. وفي تطبيقات المُحطّات البخارية، يمكن لتقانة OCT أن تزيد نسبة P/E من المجال التقليدي بين 0.45 و 0.65 إلى قيم تفوق 1.0. وهي تحسّن المرونة في بطاقة المنتج لتوافق متطلّبات السوق.

## الفصل 5.10

# البروبيلين عبر CATOFIN® تقانة نزع هيدروجين البروبان Propylene via Catofin Propane Dehydrogenation Technology

ف.ك. أرورا

شركة آ.ب.ب لوموس غلوبال

بلوم فيلد، نيوجرسي

### Introduction

### مقدمة

إنّ سيرورة CATOFIN® لنزع الهيدروجين هي سيرورة مُحفّزة، عالية الانتقائيّة تهدف إلى إنتاج الأوليفينات وفق الطلب. تستعمل تقانة CATOFIN لنزع هيدروجين البروبان نظام مُفاعل CATOFIN المستعمل في نزع هيدروجين الإيزوبوتان نفسه، وسيرورة CATADIENE® لإنتاج البوتاديين. يسرد الجدول 1.5.10 جميع الوحدات قيد التشغيل حالياً من نوع CATOFIN/CATADIENE®.

يجري إنتاج 3% من إنتاج البروبيلين العالمي، الذي هو حوالي 55 مليون MTA، بواسطة منشآت نزع هيدروجين البروبان (PDH). معظم البروبيلين (أكثر من 65%) يُنتج من المحطّات البخارية بصفته مُنتجاً مُشاركاً مع الإثيلين. وتُسترجع البقيّة من وحدات التحطيم ذات المُحفّز المميّع. ولأنّ الطلب على

البروبيلين يتزايد على نحو أسرع من الطلب على الإيثيلين، فمن المتوقع أن تزداد الحاجة إلى تقنية إنتاج بروبيلين حسب الطلب.

إن سيرورة CATOFIN هي توسيع لسيرورة CATADIENE، التي جرى استعمالها في الستينيات والسبعينيات من القرن الماضي بهدف إنتاج البوتاديين من تغذية من  $n$ -بوتان. وفي أواخر الثمانينيات، ولّد الأمر الرسميّ بأكسجة حوض الغازولين في الولايات المتحدة، طلباً ضخماً على الإيزوبوتيلين بصفته مادة أولية لإنتاج إيثر ميثيل بوتيل ثالثي (MTBE). وعندئذ كانت العديد من وحدات CATOFIN المؤسسة على قاعدة  $iso-C_4$  تُبنى لإنتاج الإيزوبوتيلين وذلك لتلبية الطلب المتزايد على MTBE. وفي بداية التسعينيات بلغ عدد وحدات CATOFIN لنزع هيدروجين  $iso-C_4$  التي جرى بناؤها الثمانية، وكانت تُنتج 2.8 مليون MTA من الإيزوبوتيلين، وهي بدورها تُنتج ما يزيد على 30% من الإنتاج العالمي من MTBE. ومعظم وحدات CATOFIN هذه ما تزال قيد التشغيل.

لقد جرى تصميم ثلاث وحدات CATOFIN لنزع هيدروجين البروبان (PDH) بطاقة إنتاجية كلية حوالى 1 مليون MTA من البروبيلين، بما يشمل أكبر وحدة PDH في العالم (455,000 MTA).

### الجدول 1.5.10: منشآت CATADIENE/CATOFIN العاملة

المنتج الأساسي	الطاقة الإنتاجية MTA	بدء الإنتاج	الزبون والموقع
بروبيلين	455,000	قيد الإنشاء	Saudi Polyolyfins Co. الجبيل، المملكة العربية السعودية
إيزوبوتيلين — MTBE	315,000	1995	Dubai Natural Gas
إيزوبوتيلين — MTBE	452,000	1994	IBN SINA \SABIC الجبيل، المملكة العربية السعودية
إيزوبوتيلين — MTBE	452,000	1993	IBN ZAHR 2 \SABIC الجبيل، المملكة العربية السعودية
بروبيلين	250,000	1991	North Sea Petrochemicals أنطورب، بلجيكا

إيزوبوتيلين لـ MTBE	315,000	1991	Super-Octanos خوسيه، فنزويلا
إيزوبوتيلين لـ MTBE	235,000	1990	Texas Petrochemicals هيوستن، تكساس
إيزوبوتيلين لـ MTBE	310,000	1988	IBN ZAHR 1 \ SABIC الجبيل، المملكة العربية السعودية
بوتاديين	180,000	1988	توبولسك، روسيا

**ملاحظة :** لا يضم هذا الجدول عدداً من المنشآت التي بُنيت وشُغلت ثم أوقفت لأسباب اقتصادية محلية.

## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

إنّ التفاعل الأساسي في سيرورة CATOFIN PDH هو تفاعل نزع هيدروجين البروبان بوجود مُحفّز خاص المُلكيّة لا يحتوي على أيّ معدن نبيل :



تُسبب التفاعلات الجانبية التي تحدث في الوقت نفسه مع التفاعل الرئيسي تكون بعض الهيدروكربونات الثقيلة، وكذلك تُسبب توضع فحم الكوك على المُحفّز.

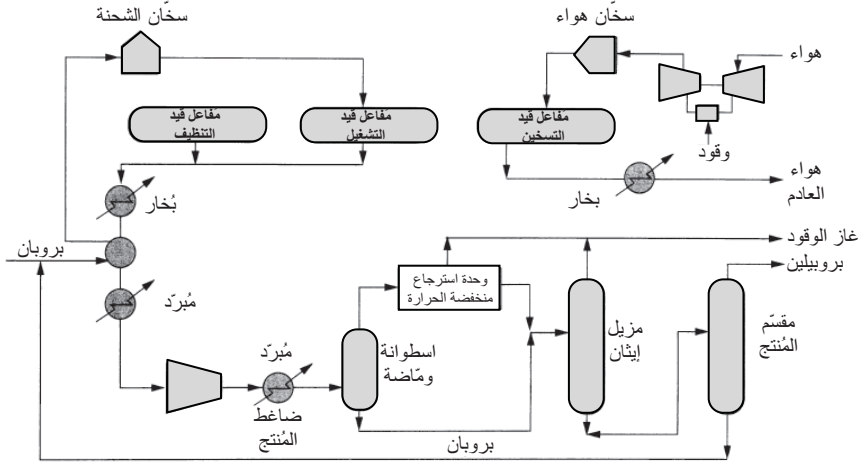
إنّ تفاعل نزع الهيدروجين الأساسي تفاعل ماص للحرارة، مع كمية حرارة تفاعل قدرها 720 kcal/kg. يزداد المردود من منتج البروبيلين مع انخفاض الضغط وارتفاع درجة الحرارة إلى أن تتجاوز درجة حرارة التغذية الهيدروكربونية 600°C، حيث يغلب انخفاض الانتقائية على التحسن في التحويل.

تُميّز سيرورة CATOFIN PDH نفسها بأنها تعمل تحت ضغط أخفض من الضغط الجوي. يقود هذا الضغط المخفّف التفاعل نحو تحويل مرتفع وانتقائية أعلى، ويزيل الحاجة إلى الهيدروجين الذي يُستعمل في أنظمة تفاعل أخرى.

## Process description

## وصف السيرورة

الشكل 1.5.10 هو مخطّط تدفق سيرورة بسيط لسيرورة CATOFIN PDH.



الشكل 1.5.10: مخطّط تدفق سيرورة نزع هيدروجين البروبان CATOFIN PDH.

## Reaction section

## قسم التفاعل

يتكوّن قسم التفاعل في نظام CATOFIN PDH من سلسلة منفردة تحوي ثلاثة مفاعلات ذات مضاجع ثابتة متوازية أو أكثر، إضافة إلى نظام هواء إعادة توليد. تعمل المفاعلات في دورات بحيث يكون في كلّ لحظة بعض المفاعلات على التّيّار (لتفاعل نزع الهيدروجين)، وبعضها في دور إعادة التوليد/التسخين، وبعضها في وضع الاستعداد. في الدورة الواحدة-التي تستغرق حوالي 10 دقائق- ينزع المفاعل هيدروجين التغذية الهيدروكربونية، يُنظّف بالبخار، ويُنفخ فيه الهواء ليُسَخّن ويُزال الكوك من المُحفّز، ويُخلّى، ويمرّ بعملية إرجاع. كلّ مفاعل يمر بهذه الدورة نفسها وفق تسلسل آليّ محدّد.

ينتج من لوجستية هذه التسلسل دفقاً مستمراً غير منقطع من الهيدروكربون والهواء عبر كامل الوحدة. يجري تفعيل صمامات العزل المُشغّلة هيدروليكيّاً، التي تتحكّم بدفق تيارات السيرورة إلى المفاعلات المنفردة، بواسطة آلية مركزية لتوقيت الدورة. يجري منع اختلاط تيارات الهواء والهيدروكربون عن طريق تشغيل مُحركات إقفال الصمامات كهربائياً.

تُجمع تغذية البروبان الطازجة مع التغذية المدوّرة من أسفل مقسم المُنتج، ويُخزّن بواسطة التبادل الحراري مع تيارات السيرورة في قسم الانضغاط بالبخار.

ثم تُسخن كلُّ التغذية المتبخرة بالتبادل الحراري مع خرج المُفاعل، في المُبادل الحراري لتغذية اخرج المُفاعل. ثم ترفع حرارة التغذية الكلية إلى درجة حرارة التفاعل في سخان الشحنة العامل بالغاز وترسل إلى المُفاعل. يُبرد تيار خرج المُفاعلات عن طريق توليد بخار في مولد بخار خرج المُفاعل، وبالتبادل الحراري مع تغذية المُفاعل ومع الدفق إلى قسم الانضغاط في المنشأة.

في المُفاعلات، تحدث تفاعلات الهيدروكربون تحت ضغط أخفض من الضغط الجوي. وفي نهاية مرحلة التفاعل، وفي الوقت الذي ما يزال فيه النظام تحت الخلاء، يُطهر المُفاعل تطهيراً كاملاً بالبخار، فتجري بذلك تعرية المُحفز والمُفاعل من بقايا الهيدروكربون إلى نظام الاسترجاع.

نموذجياً، يجري التزويد بهواء التجديد/التسخين من عفة غاز التجديد أو من ضاغط هواء ويُسخن في سخان غاز التجديد قبل أن يُرسل إلى المُفاعلات. يُفيد هواء التجديد في إعادة النمط الحراري في المضجع إلى حالته البدئية في شروط التشغيل على التيار، وفي إحراق الكوك عن المُحفز. وتُضاف حرارة إضافية أثناء فترة التجديد بحقن مضبوط لغاز الوقود الذي يُحرق ضمن مضاجع المُحفز.

ومع انتهاء مرحلة التجديد/التسخين، يُحلى المُفاعل مُجدداً، ليُصبح جاهزاً لمرحلة التشغيل على التيار. قبل إدخال شحنة البروبان التالية، يُدخل غاز وقود غني بالهيدروجين في المُفاعل فترة قصيرة من الزمن بهدف إزالة الأوكسجين المُمتز على مضجع المُحفز، وبفعل ذلك، تُضاف كمية من الحرارة. تخفض مرحلة الإرجاع هذه الضياع في التغذية عن طريق احتراق الهيدروكربون أثناء فترة التشغيل.

يتدفق تيار هواء التجديد الذي يُغادر المُفاعلات إلى محرقة حرارية. يحتوي تيار الهواء كميات ضئيلة من CO والهيدروكربونات التي تُحوّل إلى ماء و CO<sub>2</sub> باحتراق حراري أو مُحفّز. يمكن خفض مستوى NO<sub>x</sub> بإضافة مضجع مُحفّز إرجاع انتقائي (SCR). ثم يتدفق غاز المدخنة إلى مرجل النفايات الحرارية- الذي يولد ويُسخن تسخيناً فاتحاً بخاراً عالي الضغط إضافياً- قبل أن يُصرف في المدخنة.

## قسم الانضغاط

## Compression section

في هذا القسم يُبرّد غاز خرج المُفاعل ويُضغَط إلى المستوى المُناسب لتشغيل قسم الاسترجاع. يُكاثَف أي ماء بعد كلِّ مرحلة من الانضغاط ويُفصل في الأسطوانات بين المراحل، كما إنّه يُعرَى بُخارياً من الهيدروكربونات قبل أن يوجّه خارجاً. يُبرّد بخار تفريغ الضاغَط، ويُفصل مزيج البخار-سائل الناتج في أسطوانة استرجاع ومّاطة بدرجة حرارة منخفضة. ويُرسَل تيارا البخار والسائل على نحو منفصل إلى قسم الاسترجاع.

## قسم الاسترجاع

## Recovery section

يُزيل قسم الاسترجاع الغازات الخاملة والهيدروجين والهيدروكربونات الخفيفة من خرج المُفاعل المضغوط. ويُرسَل البروبيلين والبروبان والمكوّنات الأثقل إلى قسم تنقية المُنتج.

تُجفّف كثافة خرج المُفاعل من قسم الانضغاط وتُرسَل إلى مزيل الإيثان لحذف الهيدروكربونات الخفيفة (ميثان وإثيلين وإيثان وغازات خاملة). أمّا خرج المُفاعل غير المتكاثف فيتدفّق إلى قسم الاسترجاع المُخفض الحرارة، حيث يُبرّد تبريداً إضافياً ليتكاثف فيسترجع  $C_3$  المُتبقي والهيدروكربونات الأثقل. يُرسَل أيضاً تيار  $C_3$  المُسترجع إلى مزيل الإيثان. ويمكن إرسال تيار الغاز المفلوظ من قسم الاسترجاع ذي درجة الحرارة المنخفضة إلى وحدة PSA لاسترجاع الهيدروجين، إذا أردنا ذلك. يُرسَل الغاز المُتبقي إلى أسطوانة خفض اندفاع الغاز في قسم المُفاعل وإلى مرفق غاز الوقود. أمّا سائل سفليات مُزيل الإيثان فيتدفّق نحو قسم تنقية المُنتج.

## قسم تنقية المُنتج

## Product purification section

إنّ قسم تنقية المُنتج مُصمّم لاستخلاص مُنتج البروبيلين من النوع البولييميري العالي النقاء وذلك من البروبان ومن مواد أثقل. يُضخ تيار سفليات مزيل الإيثان من قسم الاسترجاع عبر وحدة إزالة الكبريت قبل إرساله إلى مقسم المُنتج. ويُستعمل نظام مضخة حراريّة بحلقة مفتوحة لتوفير حرارة المرجل. يُنتج مقسم المُنتجات مُنتج

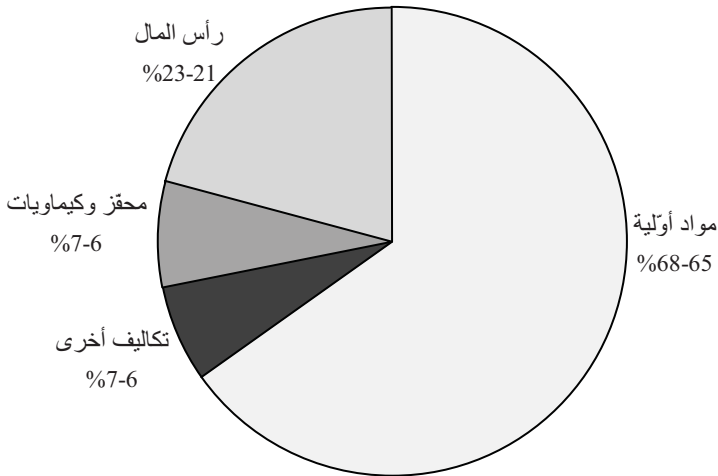
بروبيلين سقياً ببقاء قدره 99.5% وزناً أو أعلى. يُعاد تيار السفليات من مقسم المنتجات إلى قسم مُفاعل CATOFIN بصفته تغذية بروبان مدوّرة.

## Process economics

## اقتصاديات السيورة

إنّ سعر البروبان عاملٌ اقتصادي مؤثّر وأساسي لتحديد مدى قابليّة حياة وحدة PDH. وكذلك فإنّ فارق السعر بين البروبان والبروبيلين، وموقع المنشأة بالنسبة إلى السوق هما عاملان مهمان أيضاً. تجعل هذه العوامل مناطق مثل الشرق الأوسط مواقع مُفضّلة لمنشآت PDH.

إنّ تكلفة بناء جزء البطارية الداخليّة ISBL لوحدة CATOFIN PDH عالميّة النطاق (455,000 kMTA) هي حوالي 180 مليون دولار. أمّا تكلفة الإنتاج (بما فيها رأس المال والأفراد) لمنشأة نموذجية في منطقة الشرق الأوسط فيمكن تقديرها في المجال US\$260 إلى US\$290 لكل طن من البروبيلين. يُبين الشكل 2.5.10 المجالات النموذجيّة والمساهمات النسبيّة للعناصر المختلفة في تكلفة الإنتاج.



الشكل 2.5.10: المجالات النموذجيّة للعناصر المختلفة الداخلة في تكلفة إنتاج البروبيلين من سيورة CATOFIN.



## التغذية واستهلاك المنتفعات

### Feedstock and utility consumption

يمكن تصميم وحدة CATOFIN PDH لتُعالج تنوعاً واسعاً من التغذيةيات. ويمكنها أن تُعالج التغذيةيات التي تحتوي نموذجياً على نسبة 95-97% مولياً من البروبان (الجدول 2.5.10)، وذلك بعكس تقنيات أخرى تتطلب تغذية ذات نقاء أعلى. ولقد جرت مُعالجة تيارات أقل نقاءً (تحتوي حتى 3% مولياً من الأوليفين وحوالي 7% مولياً من مركّبات C<sub>4</sub>) في وحدات CATOFIN PDH بدون أي مُعالجة سابقة للتغذية، ولكن أي زيادة في مستوى الشوائب الأساسية سيؤدي إلى زيادة في الغاز المُنتقل من المنشأة و/أو المنتجات الجانبية وسيؤثر في استهلاك المنتفعات، وغير ذلك.

بيّن الجدولان 3.5.10 و 4.5.10 بالترتيب التغذيةيات وقيم استهلاك المنتفعات النموذجية في حالة وحدة CATOFIN PDH عالميّة النطاق تُنتج البروبيلين بنقاء قدره 99.5% مولياً. إنّ نقاء التغذيةية يؤثر في هذه القيم إلى حدّ ما.

### الجدول 2.5.10: تركيب نموذجي للتغذية

بروبان	95 – 97% مولياً
إيثان	1.0 – 3.0% مولياً
مركّبات بوتان	1.0 – 3.0% مولياً
مركّبات بنتان أو أثقل	لا يوجد
ماء	10 ppmw على الأكثر
كبريت	30 ppmw على الأكثر
معادن	5 ppmw على الأكثر

### الجدول 3.5.10: مواد أولية لكل طن متري من المنتج

تغذية بروبان	536,000 MTA على أساس 100% من C <sub>3</sub>
منتج بروبيلين بوليميري	455,000 MTA

### الجدول 4.5.10: المنفعات النموذجية لكل طن متري من المنتج

طاقة	60 kWh
ماء تغذية المرجل	0.67 طن متري (صافي الوارد)
ماء التبريد	78 m <sup>3</sup>
وقود	3.0-2.5 MW
غاز خامل	25-15 N.m <sup>3</sup>

### نوعية المنتج والمنتجات الجانبية

#### Product quality and by-products

يُبين الجدول 5.5.10 المواصفات النموذجية لمُنتج البروبيلين. وعادة يجري حرق الغاز المنطلق من قسم الاسترجاع ذي درجة الحرارة المنخفضة ومن مزيل الإيثان، إضافة إلى تيارات النفايات المكوّنة من كميات قليلة من الهيدروكربونات الأثقل بصفتها وقوداً. ويمكن عند الرغبة استرجاع نسبة 65 إلى 70% من الهيدروجين في الغاز المنطلق من قسم الاسترجاع ذي درجة الحرارة المنخفضة بهيئة هيدروجين عالي النقاء (99.99%)، وذلك باستعمال وحدة ادمصاص تأرجح الضغط (PSA).

## الجدول 5.5.10: مميزات مُنتج نموذجي

بروبيلين	99.5% وزناً على الأقل
إيثان + بروبان	0.5% وزناً على الأكثر
إثيلين	100 ppmw على الأكثر
ثنائي أوليفين + أستيلينات	25 ppmw على الأكثر
إجمالي الكبريت (H <sub>2</sub> S)	1 ppmw على الأكثر
أول أكسيد الكربون	30 ppbw على الأكثر
ثاني أكسيد الكربون	2 ppmw على الأكثر
أوكسجين	2 ppmw على الأكثر
ماء	2 ppmw على الأكثر

## استهلاك المُحفز والكيميائيات

### Catalyst and chemical consumption

تحتوي مُفاعلات نزع الهيدروجين مزيجاً من مُحفّز خاصّ الملكيّة على أساس الألومينا ومواد خاملة. العمر المتوقّع لعمر المُحفّز هو سنتان. تُسترجع المواد الخاملة ويُعاد استعمالها عند تغيير المُحفّز. كما إنّ مرّج الحرارة الضائعة مزوّد بمحفّز SCR لجعل انبعاثات NO<sub>x</sub> أصغرِيّة.

تُستعمل أيضاً في السيرورة كميات ضئيلة من عوامل الكبريّة، والتحييد، وزيت الغسيل، والمدمصات.

تتراوح التكلفة السنوية للمحفّزات والكيميائيات/مدمصات على أساس إنتاج 455,000 MTA من البروبيلين البوليميري بين US\$8.0 و US\$9.0 لكل طن متري من مُنتج البروبيلين.

### Environmental emissions

### الانبعاثات البيئيّة

الانبعاثات من سيرورة CATOFIN PDH هامشيّة. يشتمل الخرج السائل على ماء نفايات (حوالي 0.1 m<sup>3</sup> لكل طن متري من البروبيلين)، الذي تسهل

مُعالجته في مرفق ماء النفايات. أمّا انبعاثات  $NO_x$  فهي أصغرٍ بسبب استعمال حرّاقات منخفضة انبعاث  $NO_x$  في المصادر المتّقدّة، وذلك بالإضافة إلى نظام SCR في مرّجل الحرارة الضائعة. أمّا المُحفّزات المستهلكة والمدمّصات فهي تُرمى في المكبّات بدون مُعالجة سابقة.

## ملخص مميزات التّقنيّة Summary of technology features

- استهلاك التغذية أخفض (وسطياً أقلّ من 1.2 طن متري من البروبان لكل طن متري من البروبيلين على مدى عمر المُحفّز) من تقانات PDH الأخرى للأسباب التالية :
  - التشغيل تحت ضغط أخفض يدعم تحويلاً أعلى.
  - زمن الإقامة الأخفض يدعم انتقائيّة أعلى.
  - انخفاض درجة حرارة التسخين المسبق للهيدروكربون (أقلّ من  $600^\circ C$ ) يدعم انتقائيّة أعلى (وسطياً ~89%).
- تتمتع السيروورة بتسامح كبير مع الشوائب في التغذية. ولقد جرى تجارياً ولمدّة طويلة اختبار تغذيات تحوي حتّى (3% وزناً) من الأوليفينات و حتّى (7% وزناً) من مُجمّل مركّبات  $C_4$  في مُفاعلات CATOFIN .
- لا حاجة إلى حلقة إعادة تدوير الهيدروجين لإزالة الكوك، بسبب لطف شروط التشغيل. إنّ إضافة الهيدروجين تخفض مردود البروبيلين وتزيد الطلب على الطاقة بسبب زيادة الواجب على الضاغط.
- تُحرّق كمّيّة الكوك الصغيرة (أقلّ من نسبة 0.1% وزناً من المُحفّز) حرّاقاً كاملاً عن المُحفّز في كلّ دورة إعادة توليد، وتُستعمل الحرارة المرافقة في تفاعل نزع الهيدروجين.
- إنّ حقن الكبريت لتخميل المعدن منخفض جداً بسبب انخفاض ضغط التشغيل.
- كلفة المُحفّز منخفضة لأنّه يستعمل معدناً غير ثمين.
- لا يوجد ضياع في المُحفّز في وضعيّة المضجع الثابت للمُفاعل.
- يُعاد توليد المُحفّز بالهواء الساخن بدلاً من المواد الكيميائية.

- لا تطرح شروط التشغيل اللطيفة أي مشاكل انسداد تُذكر.
- إنّ تصميم الغرفة الباردة هو تصميم عالي الكفاءة يجعل عدد التجهيزات وحاجة الضاغط إلى الطاقة أصغريين.
- يلغي مقسّم المُنتَج ذو الضغط المنخفض الحاجة إلى مضخّات تغذية.
- يلغي مقسّم المُنتَج ذو الضغط المنخفض المُكامل مع نظام تبريد البروبيلين كنظام مضخة حراريّة بحلقة مفتوحة الحاجة إلى ضاغط بروبيلين منفصل لمقسّم المُنتَج.
- تولّد السيروورة ما يكفي من البخار لتلبية طلب مستعملي السيروورة وقيادة الضاغط (لا حاجة إلى استيراد بخار).

الجزء الحادي عشر

الستايرين

**Styrene**



## الفصل 1.11

### تقانة الستايرين LUMMUS/UOP

### “CLASSIC” وتقانة الستايرين

### LUMMUS/UOP SMART<sup>SM</sup>

### Lummus/UOP “Classic” Styrene Technology and Lummus/UOP Smart<sup>SM</sup> Styrene Technology

ستيفان بول و سانجيف رام

شركة آ.ب.ب لوموس غلوبال

بلوم فيلد، نيوجرسي

#### Introduction

#### مقدمة

إنّ مونومير الستايرين (SM) أو فينيل البنزين، هو مادة كيميائية صناعية مهمة تُستعمل في اصطناع تنوع من البوليميرات. يجعل نشاط زمرة الفينيل مونومير الستايرين سهل البلمرة منفرداً أو بالتشارك مع العديد من المونوميرات الأخرى. ولقد جرى تطوير سيرورات تجارية لإنتاج الستايرين عن طريق نزع هيدروجين إيثيل البنزين (EB) في ألمانيا والولايات المتحدة في الثلاثينيات من القرن الماضي. ونتج من الطلب على المطاط الصناعي أثناء الحرب العالمية الثانية زيادة كبيرة في الإنتاج، كما أنّ النمو في استعمال البوليميرات الستايرينية قد استمر



في تغذية الطلب عليه. فاقت الطاقة الإنتاجية للستايرين عام 2003 مقدار 22 مليون طن متري سنوياً (MTA).

يُستعمل ما يزيد على 60% من كامل الستايرين المُنتَج حالياً في صنع البولي ستايرين. ويُستعمل الباقي في إنتاج طيف واسع من البوليميرات المُشتركة السائلة والصلبة، مثل ستايرين الأكريلونتريل (SAN)، والأكريلونتريل بوتاديين ستايرين (ABS)، ولاكس الستايرين بوتاديين (SB) ومطاط الستايرين بوتاديين (SBR).

استعملت المنشآت المبكرة لنزع هيدروجين EB إما مُفاعلاً كظوماً مع تغذية مُشتركة كبيرة من البخار، أو مُفاعلاً أنبوبياً بنمط حراري أكثر تساوياً في الحرارة. ومع ازدياد كبر المصانع، أثبت المُفاعل الكظوم أنه أكثر اقتصاديّة، وأخيراً تطوّر إلى نظام ذي مُفاعلين مع إعادة تسخين بين المراحل. أتاحت التحسينات على مُحفّزات أوكسيد الحديد وعلى تصاميم داخل المُنشأة تحقيق خفض في كميّة بخار التغذية المُشتركة. تستعمل سيرورات الستايرين الحديثة نصف كميّة بخار التصاميم الأولى، وتمتلك حوالى ثلث الضياعات كمنتجات جانبية.

## Process perspective

## منظور السيرورة

كان عام 1972 أوّل ما وضعت فيه تقنيّة نزع الهيدروجين Lummus/UOP "classic" SM قيد الاستعمال التجاري. إنّ نظام مُفاعل نزع الهيدروجين الفريد مُصمّم للعمل تحت ضغط تشغيل اقتصادي أصغري (خلاء "عميق") لتحقيق أعلى الانتقائيّة لمونومير الستايرين وأعلى نسب تحويل. ومنذ تقديمها، جرى اختيار هذه التقنيّة في أكثر من 50 مشروعاً كبيراً، من بينها 42 مُنشأة عاملة حالياً. يُبين الجدول 1.1.11 سرداً كاملاً لوحداث SM كلاسيكية مُجازة من Lummus/UOP.

تستعمل تقنيّة نزع الهيدروجين Lummus/UOP "classic" SM مُحفّزات نزع هيدروجين تجاريّة على أساس أوكسيد الحديد في مرحلتي تفاعل كظوم عند

درجات حرارة مرتفعة ( $600^{\circ}\text{C}$ ). وهناك حاجة إلى إعادة تسخين بين المراحل بسبب الطبيعة الماصة للحرارة للتفاعل. تجري المحافظة على درجات حرارة المُفاعل بواسطة التبادل الحراري مع بخار فائق التسخين على درجات حرارة المُفاعل بواسطة التبادل الحراري مع بخار فائق التسخين (حتى  $900^{\circ}\text{C}$ ) يُستعمل لاحقاً بصفته تغذية مشتركة للمفاعل.

تستعمل سيرورة مونومير الستايرين Lummus/UOP SMART<sup>SM</sup> تقنية إعادة تسخين مؤكسد في الموقع لحذف الحاجة إلى معدّات تبادل حراري. كما تحذف إعادة التسخين المؤكسد جزءاً من الهيدروجين المُنتج في تفاعل نزع الهيدروجين. مُحرّرة بذلك شرط التوازن الترموديناميكي. في وحدات نزع الهيدروجين التقليدية، ترتبط الانتقائية والتحويل بصيغة تجعل تحقيق انتقائية عالية وتحويلاً مرتفعاً في آن معاً أمراً غير ممكن. لتحقيق انتقائية عالية يبقى التحويل محدوداً بأقل من 70%. ولكنّ تقنية SMART SM تسمح بتحقيق انتقائية أعلى وتحويل أعلى، وينتج منها أيضاً خفض محسوس في التدفق عبر المنشأة عند طاقة إنتاجية مُعطاة، وهذا ما يزيد الكفاءة ويخفض كلفة رأس المال.

في هذا الإطار، إنّ تقنية SMART SM مهيأة بشكل فريد لزيادة الطاقة الإنتاجية للمنشآت القائمة بأقل استثمار ممكن. إنّ الجمع بين مُعدّل تحويل EB مرتفع وإعادة التسخين بين المراحل الذي توفّره مرحلة إعادة التسخين المؤكسد يؤدي إلى التحرّر من قيود عنق الزجاجة المفروضة عادة على المُعدّات- تجزيء SM\EB ونظام تسخين فائق للبخار- وهذا ما يوفّر زيادة أكثر من 50% في الطاقة الإنتاجية.

### الجدول 1.1.11: مشاريع SM "Classic"

الحالة	منح الإجازة	MTA	الموقع	الزبون
هندسة	2002	715,000	المملكة العربية السعودية	Chevron Phillips Chemical
هندسة	2002	500,000	الصين	BP-SPC (SECCO)
بناء	2001	330,000	اليابان	Asahi Kasei
تشغيل	2001	84,000	الصين	BYPC
تشغيل	2000	170,000	جمهورية التشيك	Kaucuk
تشغيل	1996	200,000	أندونيسيا	P.T. SMI II
تشغيل	1996	500,000	المملكة العربية السعودية	SADAF

السعودية	السعودية	السعودية	السعودية	السعودية	السعودية
تشغيل	1996	130,000	جمهورية التشيك	Kaucuk	
تشغيل	1996	180,000	البرازيل	Innova	
تشغيل	1996	427,000	كندا	Nova (3 awards)	
بالانتظار	1996	500,000	أندونيسيا	PTTPI	
تشغيل	1996	100,000	الصين	Jilin	
تشغيل	1995	100,000	بولونيا	Chemical Company	
				Dwory	
تشغيل	1995	245,000	بلجيكا	BASF	
تشغيل	1995	200,000	تايلاند	TPI	
تشغيل	1994	120,000	الصين	Yangzi/BASF	
بالانتظار	1993	120,000	روسيا	Angarsk	
تشغيل	1992	100,000	الصين	Maoming	
بالانتظار	1992	370,000	اتحاد الدول المستقلة	AKPO	
			الاتحاد السوفيتي سابقا		
تشغيل	1992	350,000	اليابان	Mitsubishi Chemicals	
تشغيل	1992	130,000	تايبوان	Grand Pacific (2 awards)	
بالانتظار	1992	100,000	الهند	Supreme	
بالانتظار	1992	60,000	الهند	Supreme (Polychem)	
تشغيل	1992	200,000	ماليزيا	Idemitsu IV	
بالانتظار	1992	250,000	أمريكا الشمالية	Pemex II	
تشغيل	1992	250,000	اليابان	Chiba Styrene Monomer	
تشغيل	1991	240,000	اليابان	Mitsui Chemical	
تشغيل	1991	95,000	إيران	TPC	
بالانتظار	1990	120,000	أندونيسيا	P.T. GSP	
مُلغى	1990	80,000	البرازيل	Petroflex	
مُلغى	1990	80,000	آسيا	Confidential	
تشغيل	1990	100,000	أندونيسيا	P.T. SMI I	
تشغيل	1988	200,000	اليابان	NSMC	
تشغيل	1988	180,000	كوريا	LG II	
تشغيل	1988	200,000	اليابان	Idemitsu III	

إن إدخال إعادة التسخين المؤكسد في السيرورة يؤدي إلى حذف معدات إعادة تسخين المفاعل، ويُبسِّط نظام التسخين الفائق للبخار، ويختصر اختصاراً مهماً حلقة إعادة تدوير EB بسبب ارتفاع نسبة التحويل في المرور الواحد. يسمح هذا بتحقيق توسيع جوهري في الطاقة الإنتاجية للمنشأة بدون الحاجة إلى استبدال المعدات الضخمة والمرتفعة الثمن، مثل سخان البخار الفائق، ومبادلات الحرارة الضائعة على تيار خرج المفاعل، وضغط الغاز المنطلق، ومقسم EB/SM. أما انخفاض معدل دفع إعادة التدوير فيخترل استهلاك المنتفات.

دخلت أول منشأة تجارية على أساس SMART SM الإنتاج عام 1995 عندما أطلقت شركة ميتسوبيشي منشأتها في كاشيما Kashima، اليابان. يسرد الجدول 2.1.11 قائمة مشاريع SMART SM المُجازة، ويُحدّد المنشآت الخمس الموضوعه قيد التشغيل حالياً.

جرى توسيع منشأة كاوكوك Kaucuk في جمهورية التشيك ذات الطاقة الإنتاجية 130,000 MTA من مونومير الستايرين لتصبح 170,000 MTA بإضافة مُفاعل SMART. وبالمثل رُفعت الطاقة الإنتاجية للمنشأة التابعة لشركة Beijing Yanshan Petrochemical Co.(BYPC) من 60,000 MTA إلى 84,000 MTA. وبسبب بساطة التعديلات على المنشأة، فلقد أُنجز المشروعان في فترة 12 شهراً من منح الإجازة.

### الجدول 2.1.11: مشاريع SMART SM المُجازة

الزبون	الموقع	MTA	منح الإجازة	بدء الإنتاج	الحالة
BYPC	الصين	84,000	2001	2001	تشغيل
Kaucuk	جمهورية التشيك	170,000	2000	2001	تشغيل
Nova	كندا	427,000	1996	1998	تشغيل
Angarsk	روسيا	120,000	1993		بالانتظار <sup>(*)</sup>
Mitsubishi	اليابان	350,000	1992	1995	تشغيل
TPC	إيران	95,000	1991	1998	تشغيل
Petroflex	البرازيل	80,000	1990		ملغى <sup>(*)</sup>
Confidential	آسيا	80,000	1990		ملغى <sup>(*)</sup>

(\* ) التصاميم الهندسية الأساسية مُنجزه.

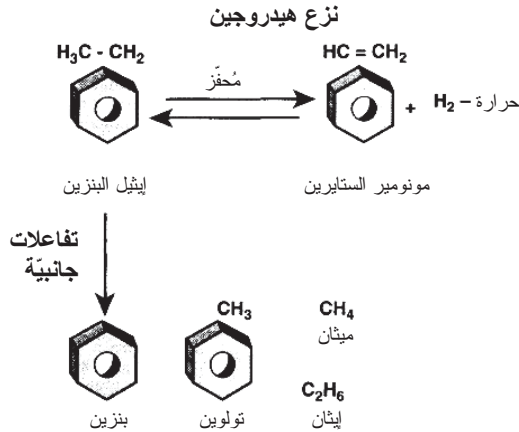
## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

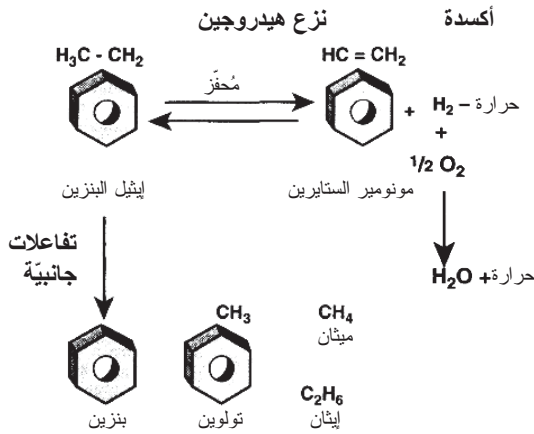
إنّ التفاعل الرئيسي في سيرورة الستايرين SM "classic" هو تفاعل نزع هيدروجين EB لتحويله إلى SM وهيدروجين. تُنتج التفاعلات الجانبية البنزين والتولوين وبعض المركبات الخفيفة. هذه التفاعلات مُبيّنة في الشكل 1.1.11.

التفاعلات الرئيسية في سيرورة الستايرين SMART هي تفاعل نزع هيدروجين EB، ثمّ أكسدة لاحقة للهيدروجين الناتج من التفاعل الأول. تُنتج

التفاعلات الجانبية لتفاعل نزع الهيدروجين البنزين والتولوين وبعض المركبات الخفيفة. هذه التفاعلات مُبيّنة في الشكل 2.1.11.



الشكل 1.1.11: كيمياء سيرورة الستايرين "classic".



الشكل 2.1.11: كيمياء سيرورة الستايرين SMART.

## Process descriptions

## وصف السيرورة

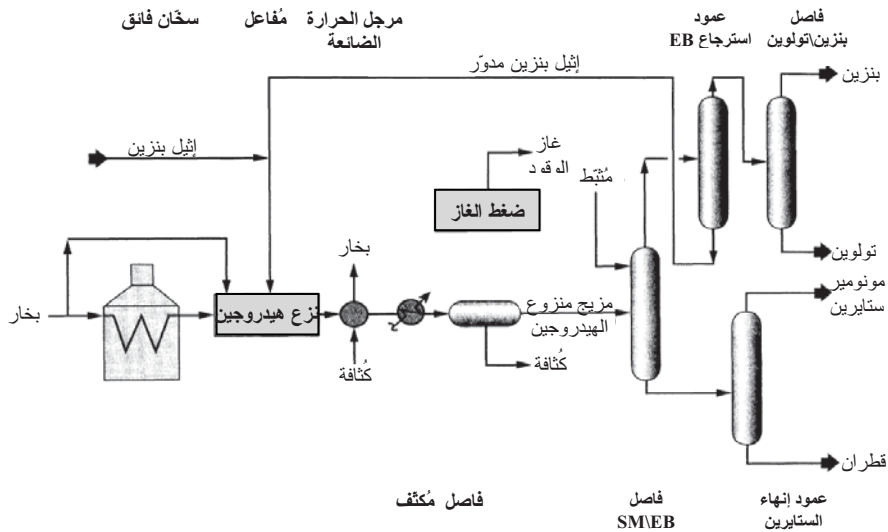
### "Classic" styrene

### الستايرين "Classic"

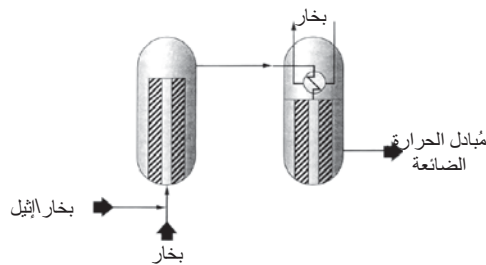
الشكل 3.1.11 هو مخطط تدفق مبسّط لسيرورة SM "classic". يُجمع EB (الطازج والمُدور) مع جزء من البخار ويُسخن تسخيناً فائقاً. يُجمع مزيج

EB والبخار مع بخارٍ إضافي فائق التسخين ويُزَع هيدروجينه في نظام مُفاعل ذي دفق شعاعي متعدد المراحل. (الشكل 4.1.11).

يُبرّد خرج المُفاعل الساخن ويُكاثف في مُبادل الحرارة الضائعة لاسترجاع الحرارة. وتُضغَط الغازات غير القابلة للتكاثف ثم تُعالج لاسترجاع الهيدروكربون قبل أن يُغذَى بها نظام غاز الوقود. يُفصل السائل إلى طبقة كثافة مائيّة ومزيج عضوي منزوع الهيدروجين (DM).



الشكل 3.1.11: مخطّط تدفق مبسّط لسيرورة SM "classic".



الشكل 4.1.11: نظام مُفاعلات سيرورة SM "classic".

يُفصل مُنتج الستايرين SM من DM (ستايرين و EB غير متفاعل وبنزين وتولوين ومكوّنات ذات درجات غليان أعلى) بالتجزئة. أولاً، يُفطّر DM في مقسّم SM/EB لأخذ EB والمكوّنات الأخف من السقفيات. يُغذي تيار سقف مقسّم

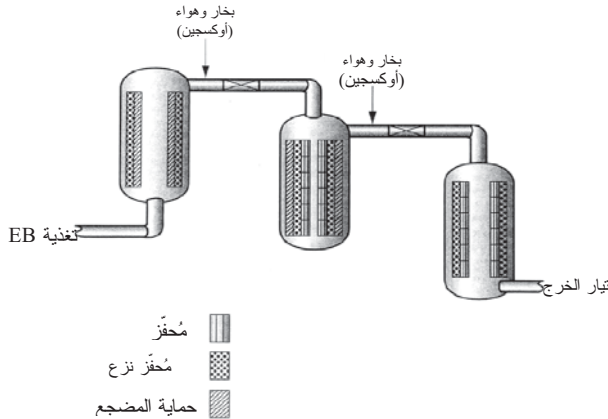
SM\EB عمود استرجاع EB، حيث تُفصل النواتج الجانبية من بنزين وتولوين عن EB. يُدور تيار EB عائداً إلى مُفاعل نزع الهيدروجين. يُفصل تيار سقف عمود استرجاع EB مُجدداً إلى بنزين عالي النقاء وتولوين أو يُرسل إلى مصفاة تكرير مُجاورة كمزيج من البنزين والتولوين.

تُجزأ سفليات مقسم SM\EB (SM والمكونات الأثقل) في عمود إنهاء الستايرين الذي يُنتج المُنتج SM بصفته تيار سقف، وكمية صغيرة جداً من القطران كسفليات. يُستعمل القطران وقوداً في السخان الفائق للبخار.

### Smart styrene

### الستايرين SMART

عدا عن اختلاف بسيط في تصميم المُفاعل، فإنّ مخطط تدفق سيرورة SMART SM يتطابق مع مخطط سيرورة "classic" SM. كما هو مبين في الشكل 5.1.11، يحتوي نظام المُفاعل المتعدّد المراحل والمُحفّز ذو الدفق الشعاعي على مُحفّزين اثنين: مُحفّز تقليدي لنزع هيدروجين إيثيل البنزين ومُحفّز أكسدة. في خطوة إعادة التسخين المؤكسد، يُفاعل الهيدروجين الناتج من تفاعل نزع الهيدروجين EB-إلى SM- الماص للحرارة مع الأوكسجين فوق مُحفّز عالي الانتقاء. يزيد حذف الهيدروجين من السيرورة معدّل تحويل EB في المرور الواحد زيادةً جوهريّةً، وذلك مع المحافظة على انتقائية SM العالية. تُستعمل الحرارة المولدة في إعادة تسخين مزيج التفاعل، ومن ثمّ يجري تقادي المُعدّات المرتفعة الثمن للتبادل الحراري بين المراحل.



الشكل 5.1.11: نظام مُفاعل سيرورة SMART SM.

يُبرّد خرج المُفاعل الساخن ويُكاثف في مُبادل الحرارة الضائعة لاسترجاع الحرارة. وتُضغَط الغازات غير القابلة للتكاثف، ثم تُعالج لاسترجاع الهيدروكربون قبل أن يُغذَى بها نظام غاز الوقود. يُفصل السائل إلى طبقة كثافة مائيّة ومزيج عضوي منزوع الهيدروجين (DM). إنّ فصل SM من DM وجميع المراحل اللاحقة هي نفسها التي توجد في حالة سيرورة "classic" SM.

بيّن الجدول 3.1.11 المجال النموذجي لموسطات التشغيل في كلتا السيورتين.

### الجدول 3.1.11: المجالات النموذجية لموسطات التشغيل

SMART SM	"Classic" SM	
1.075 – 1.065	1.060 – 1.055	الاستهلاك المتوقع
1.50 – 1.15	1.15 – 1.0	نسبة البخار-إلى-الزيت
سنتان ونصف	سنتان ونصف	زمن حياة المُحفّز
0.45 h <sup>-1</sup>	0.45 h <sup>-1</sup>	سرعة الحيز السائل الساعية <sup>(*)</sup>
%75 – 65	%65 – 63	معدل التحويل في المرور الواحد
620°C\620°C	627°C\622°C	درجات حرارة المُفاعل، EOR\SOR
0.8-0.6	5.8	ضغط منفذ خرج آخر مُفاعل، psia

(\* liquid hourly space velocity) هي نسبة الحجم المُعالج في الساعة إلى حجم المُحفّز (المترجم).

## Economics

## الاقتصاديات

### Investment costs

### تكاليف الاستثمار

إنّ الكلفة الاستثمارية لحدود البطارية الداخلية ISBL، وفق أسعار ساحل الخليج في الولايات المتحدة في الربع الثالث من عام 2003، لوحدة ستايرين "classic" نموذجية طاقتها الإنتاجية 500,000 MTA هي تقريباً 75 مليون دولار أمريكي.



## التغذيات الداخلة

## Feedstocks

إنّ التغذية الداخلة من إيثيل البنزين لمُنشآت الستايرين "classic" و SMART تمتلك نموذجياً المواصفات المبينة في الجدول 4.1.11.

## نوعية المنتج والمردود

## Product quality and yields

يُبين الجدول 5.1.11 نوعية مُنتج نموذجي من الستايرين. يتراوح نقاء مُنتج الستايرين بين 99.85% و 99.95%. تُعطي السيرورة مردوداً عالياً بسبب الجمع الفريد بين المُحفز وشروط التشغيل السائدة في المُفاعلات، واستعمال مُتنبطات بلمرة عالية الفعالية في أعمدة التجزئة.

## المواد الأولية واستهلاك المُنتجات

## Raw materials and utilities consumption

يُلخص الجدول 6.1.11 المواد الأولية واستهلاك المُنتجات في السيرورة.

### الجدول 4.1.11: المواصفات النموذجية لتغذية إيثيل البنزين

إيثيل البنزين	99.8 – 99.95% وزناً
اللون، APHA	15
الوزن النوعي (15.5° C / 15.5° C)	0.869 – 0.872
الحمضية	معتدلة
بنزين	توازن
تولوين	500 ppm وزناً
لاعطريات	500 ppm وزناً على الأكثر
ثنائيات إيثيل البنزين	10 ppm وزناً على الأكثر
عطريات C <sub>10</sub>	300 ppm وزناً على الأكثر

### الجدول 5.1.11: المواصفات النموذجية لنوعية الستايرين المنتج

ستايرين	99.9% وزناً على الأقل (*)
اللون، APHA	10 على الأكثر
بوليمير	10 ppm وزناً على الأكثر
كبريت (S)	1 ppm وزناً على الأكثر
ألدهيدات (مثل بنزالدهيد)	30 ppm وزناً على الأكثر
بيروكسيدات (مثل بيروكسيد الهيدروجين)	20 ppm وزناً على الأكثر
كلوريدات (مثل الكلور)	2 ppm وزناً على الأكثر

(\*) يمكن الوصول إلى نقاء أعلى من 99.95% وزناً.

### الجدول 6.1.11: المواد الأولية والمنتفعات لكل طن متري

إيثيل البنزين	1055 kg
المنتفعات	29 دولاراً أمريكياً

#### Summary of process features

#### ملخص ميزات السيرورة

- تستعمل التصاميم نظام تفاعل فريد لتحقيق معدل تحويل مرتفع بالمرور الواحد، وانتقائية عالية مع تأمين تشغيل موثوق وآمن. إنّ نظام التفاعل المؤلف من السخان الفائق للبخار، وأنابيب نقل البخار الفائق التسخين، والمفاعلات، ومبادل خرج المفاعل مُصمّم بصفته وحدة ميكانيكية وحرارية متكاملة. ينتج من ذلك تصميم آمن ومدمج وموثوق.
- معظم الوقود اللازم للسخان الفائق للبخار يُقدّمه الغاز المُنتج من تفاعل نزع الهيدروجين وقطران الستايرين.
- اعتماداً على الخبرة التشغيلية، فإنّ العمر المفيد لمحفّز نزع الهيدروجين ومُحفّز الأكسدة هي حوالي 24 إلى 30 شهراً.
- يُستعمل مُنبّط بلمرة للستايرين خاص الملكية في نظام تقطير الستايرين. يُجمع مُنبّط حقيقي مع مُنبّط تبطيء لتحقيق أعلى فائدة على التكلفة.
- يسترجع نظام استرجاع حراري آزوتروبي مُسجّل البراءة حوالي 500kcal لكل 1kg من الستايرين ذي الطاقة المنخفضة للاستعمال داخل منشأة SM. والنظام لا يحتاج إلى أيّ مُعدات انضغاط.

- إن هبوط الضغط عبر نظام نزع الهيدروجين - بما يشمل مُفاعلات نزع الهيدروجين، ومُبادلات الحرارة الضائعة، ونظام تكاثف خَرَج المُفاعل- أصغري بهدف توفير أعلى ضغط ممكن عند مدخل شفت الضاغط مع توفير أخفض ضغط عملي في مُفاعلات نزع الهيدروجين في الوقت نفسه. وهكذا يجري تحقيق الضغط المنخفض، الذي يُحبذ الانتقائيّة، بدون التأثير سلباً في طاقة الانضغاط أو كلفة رأس المال.

تعطي تقنية Lummus/UOP "classic" SM المميزات التالية المؤسّسة على تصميم متكامل لنظام مُفاعل نزع الهيدروجين وشروط الخلاء العميق/كظوم:

- المتطلّبات الأخفض للتغذية المشتركة من البخار للمفاعلات (نسبة بخار-إلى-زيت) في التقنية الكظومة. ومع نظام استرجاع الحرارة الآزوتروبي، فإنّ كامل متطلّبات البخار الكليّ أخفض من أيّ سيروورة منافسة.
- أزمنة تشغيل مستمرّ طويلة للمُفاعلات، وذلك مع استعمال مُحفّز لنزع الهيدروجين عالي الانتقائيّة منقّدم.

تعطي تقنية Lummus/UOP SMART SM مميزات السيروورة التالية على تقنيات الستايرين بمجرد نزع هيدروجين إيثيل البنزين التقليديّة :

- حذف الهيدروجين يزيح توازن نزع الهيدروجين للحصول على معدّل تحويل يصل إلى 80% بالمرور الواحد، وهذا ما يفيد في إنجاز توسيع منخفض التكلفة للمنشآت.
- يوفّر تفاعل الأكسدة الناشر للحرارة التسخين بين المراحل للمفاعل.
- نظام سخان البخار الفائق أبسط.
- تتحقّق انتقائيات SM تنافسيّة مع معدّل تحويل EB أعلى.
- يتفق عمر مُحفّز الأكسدة مع عمر مُحفّز نزع الهيدروجين، أي حوالي 24 إلى 30 شهراً.

## الفصل 2.11

### تقنية الستايرين

#### STONE&WEBSTER(BADGER)

#### Stone & Webster (Badger) Styrene Technology

##### فتسنت ولش

شركة الترخيص بادجر LLC

كامبريدج، ماساشوستس

#### Introduction

#### مقدمة

تمنح شركة Badger Licensing LCC ، وهي الآن جزءاً من شركة Stone & Webster ، سويةً مع شركة ATOFINA Petrochemical الإجازات المتعلقة بتقنية اصطناع مونومير الستايرين (SM). ولأنّ هذه الشراكة قد بدأت في أوائل الستينيات من القرن الماضي، فقد طوّرت شراكة Badger – ATOFINA ستة أجيال فريدة من التقنية، ومنحت الإجازة إلى 47 منشأة تفوق طاقتها الإنتاجية مجتمعة تسعة ملايين طن متري. ولتزويد منشأة الستايرين بالتغذية من إيثيل البنزين (EB)، تمنح Badger سويةً إجازات لتقنية EB المتممة، وذلك بالشراكة مع Exxon/Mobil ولأنّ هناك القليل أو لا يوجد استعمال لإيثيل البنزين غير كونه تغذيةً لإنتاج الستايرين، نجد هاتين التقنيتين عاليتي التكامل، وعادة ما تُمنحان الإجازة معاً. إضافة إلى ذلك، تمنح Badger الإجازة لتقنيتين ملحقتين متعلقتين

بالستايرين هما : تقنيّة إرجاع فينيل الأستيلين، التي تختزل كثيراً تركيز آثار شوائب فينيل الأستيلين المحتواة في مُنتج الستايرين النهائي، وتقانة ترسيخ استقرار المحفّز، وهي تقنيّة مبتكرة يُستعاض بها عن مُعزّز الفعاليّة المفتاحي الموجود على مُحفّز نزع الهيدروجين، فتزيد بذلك عمر المُحفّز و/أو تزيد معدّل تحويل EB .

## Styrene industry

## صناعة الستايرين

الستايرين هو واحدٌ من أهمّ المونوميرات التي تُنتجها الصناعات البتروكيميائيّة في يومنا هذا. إنّهُ سلعة كيميائيّة حيويّة تجري المُتاجرة بها بحجوم ضخمة عبر العالم الصناعي. في عام 2005، سيُقارب الطلب على مونومير الستايرين 24 مليون طن متري سنوياً (MTA). معدّل النمو السنوي المتوقّع في السوق خلال السنوات الأربع أو الخمس القادمة، هو وسطياً 4.5%. وفي المناطق النامية، مثل شمال شرق آسيا، وخصوصاً في الصين والهند، فإنّ نموّ السوق يزداد على نحو أسرع. الطلب على الستايرين في هذه المنطقة أعلى بكثير من قدراتها على إنتاجه. ولذلك يجري استيراد الستايرين إلى هذه المناطق من الشرق الأوسط وكوريا وسنغافورة واليابان. ونظراً إلى الانخفاض النسبي في كلفة التغذية من إيثيل البنزين والطاقة، يتمتّع المُنتجون الموجودون في بلاد مثل المملكة العربيّة السعوديّة بميزة واضحة في كلفة التشغيل المتغيرة عند مُقارنتهم بآخرين من خارج المنطقة. وعلى المدى الطويل، يحتاج مُنتجو الستايرين في شمال أمريكا، أمام أسعار الطاقة المتزايدة والأنظمة البيئيّة الأكثر صرامة، إلى تحسين الكفاءات بهدف البقاء في المنافسة. وإنّه ليس من غير المتوقّع أن نرى الآن عدداً من المنتجين الأمريكيين يُجدّدون مُنشآتهم الأقدم لتخفيض استهلاك الطاقة خفصاً جوهرياً.

يُستعمل الستايرين استعمالاً واسعاً في البوليميرات لعدّة أسباب. فهو، بعكس بعض المونوميرات الأخرى، سائل ذو ضغط بخار منخفض في الشروط المحيطة، مما يجعله سهل الشحن، والاستعمال، والتخزين. وفيما يتعلّق ببقية اللبنات الأساسيّة الشائعة الأخرى في بناء البوليميرات يشغل استهلاك الستايرين المرتبة الرابعة بعد

البولي إيثيلين و كلوريد الثينيل والبولي بروبيلين. يمكن بلمرة الستايرين منفرداً أو بلمرته بلمرة مشتركة بواسطة العديد من الطرائق الشائعة للحصول على عدد كبير من البوليميرات ذات الخواص المختلفة.

المواد الأولية لإنتاج SM هي البنزين والإيثيلين، وكلاهما يُنتجان بكميات كبيرة ومتوفران ببس من معظم المُجمّعات البتروكيميائية أو مصافي التكرير. عادة ما تتوضع وحدات SM/EB قريبة من مُحطّ إيثيلين، الاستثناء هو في حالة ساحل الخليج في الولايات المتحدة حيث يجري توفير الإيثيلين بواسطة أنابيب النقل. وبالعكس، يمكن توفير البنزين من داخل المُجمّع البتروكيميائيّ أو مصفاة التكرير، أو يُشحن من مواقع نائية بواسطة أنابيب النقل أو مراكب نقل البضائع. وليكونوا منافسين، نجد العديد من مُنتجي SM "مُكاملين خلفاً"، أي نجدهم يملكون مرافق تحطيم إيثيلين أو مرافق إنتاج بنزين، وبعضهم يملك الاثنيين معاً.

على النطاق الصناعي، هناك 50 شركة تُنتج SM، بعض أكبرها هي شركات Dow و BASF و ATOFINA و SABIC و Shell. يمتلك العديد من الشركات مرافق إنتاج متعدّدة مُتوضّعة على الأغلب في الموقع نفسه. ومع أنّ عدد المُنشآت العاملة في الصناعة يتذبذب بين سنة وأخرى، هناك حالياً حوالي 85 مُنشأة منفردة لإنتاج الستايرين. تتنوّع الطاقة الإنتاجية وفق البطاقة للمُنشآت الستايرين تنوعاً كبيراً، وتتراوح بين 35 kMTA و 700 kMTA، وفي حالة المُنشأة الوسطية 250 kMTA. ولأسباب تتعلّق بالاستثمار واقتصاديات مضاعفة الإنتاج ولخفض تكاليف السقفيات، فإنّ الطاقة الإنتاجية وفق البطاقة للمُنشآت الجديدة تتراوح نموذجياً بين 500 kMTA و 700 kMTA.

إنّ السوق وكيمياء تطبيقات البوليميرات اللاحقة في التيار يُمليان بشكل كبير مواصفات نوعية مونومير الستايرين المُنتج. في السنوات الحديثة، كان هناك توجّه نحو إنتاج أكثر فأكثر نقاءً. ومع أنّه لعقود كان نقاء النوع التجاري من SM حوالي 99.80% وزناً، إلّا أنّ معظم المُنشآت الحديثة تُنتج SM بنقاء قدره 99.90% وزناً، أو حتّى 99.95% وزناً. وفي تباين صارخ، نجد بعض مُنشآت SM التي تتوضع

قريبة من وحدات بولي ستايرين وتُنتج الستايرين مُنخفض النقاء، حوالي 99.7% وزناً أو أقل. في هذه الحالات تدور شوائب SM (غير القابلة للبلمر) إلى وحدة الستايرين، لنفادي الخسارة الموافقة في المردود. الشوائب الأكثر أهميةً لمصنعي البوليميرات هي إيثيل البنزين، و  $\alpha$ -مثيل ستايرين وفينيل الأستيلين، والكومين، والكزيلينات، والألدهيدات، والبيروكسيدات، والبوليميرات.

## استعمال مونومير الستايرين Use of styrene monomer

إنّ مونومير الستايرين هو اللبنة الأساسية في صنع طيف واسع من اللدائن. يتبلر الستايرين باتباع أيّ من الطرائق الشائعة المستعملة في تقانات اللدائن لإنتاج تنوع واسع من البوليميرات والبوليميرات المشتركة. أهمّ هذه المنتجات هي البولي ستايرين الصلب (PS)، بأنواعه : ذو الغرض العام، والمتبلور، والمتحمل للصدم، والبولي ستايرين التمددي (EPS)، ولاتكس الستايرين بوتاديين (SBL)، وأكريلونتريل-بوتاديين-ستايرين/تربوليمير (ABS)، وراتجات البوليستر غير المشبعة (UPR)، ومطاط الستايرين-بوتاديين (SBR). يُستعمل الستايرين ومشتقاته في التغليف والعزل، ومواد البناء، وصناعة السيارات، والسلع المنزلية، والألعاب، والطلاءات الورقية، وأدوات الطعام، والتجهيزات الكهربائية. إنّ تطبيقات البولي ستايرين والبولي ستايرين التمددي تمثل حوالي 65% من السوق، في حين يستهلك ABS حوالي 12 إلى 15% من السوق.

## الخواص Properties

إنّ الستايرين وسطي السمية، وذو قابلية اشتعال عالية، كما إنه نشيط للغاية. إنه سائل زيتي لا لون له، ذو رائحة عطرية لطيفة مميزة. ويمكن اكتشافه بواسطة الرائحة عند تراكيز منخفضة جداً، إذ إن عتبة رائحته أخفّ من 0.5 ppm في الهواء. وهو قليل الانحلال في الماء وغير محدود الانحلال في الإيثانول والأسيتون ورباعي كلوريد الكربون و  $n$ -هبتان. للستايرين وزن جزيئي قدره 104.15، ويغلي عند  $145.5^{\circ}\text{C}$  تحت الضغط الجوي، ويتجمّد عند  $-30.6^{\circ}\text{C}$ .

كثافة سائل الستايرين عند 20°C هي 0.906 g/cm<sup>3</sup>. نقطة غليان الستايرين الصافي بصفته تابعاً للضغط مبيّنة في الجدول 1.2.11.

### الجدول 1.2.11: نقطة الغليان للستايرين النقي كتابع للضغط

درجة الحرارة (°C)	الضغط (mmHg)
21.7	5
65.6	50
82.2	100
101.1	200
145.5	760

تقريباً يُستهلك كامل الستايرين المُنتَج تجارياً في سيوررات البلمرة والبلمرة المشتركة. تفاعل البلمرة ناشر للحرارة، ويمكن أن يصبح عنيفاً في حال احتجازه. إذا لم تجرِ إزالة حرارة التفاعل، يمكن أن ترتفع الحرارة إلى درجة تصبح فيها عملية البلمرة ذاتية الاستدامة، وسريعاً ما تطلق كميات كبيرة من الحرارة. عند نقطة الغليان تحت الضغط الجوي يكون مُعدّل البلمرة حوالي 38% في الساعة. عند التعرّض للهواء والضوء، يتبلر الستايرين ببطء ويتفاعل مع الأوكسجين ليكون مركّبات البيروكسيد والألدهيد. عموماً تحدث بلمرة الستايرين بتفاعلات الجذر الحرّ وتبادر حرارياً أو بواسطة محفّزات. النقطة الحاسمة في صناعة المونومير، وخصوصاً في مرحلة التنقية، هي حقيقة أنّه بالإمكان تأخير مُعدّل بلمرة الستايرين أو تثبيطه أو كلاهما معاً بإضافة تنوع من الإضافات تُسمّى مجتمعة كيماويات التثبيط.

## Styrene manufacturing

## تصنيع الستايرين

في حالة الإنتاج التجاري يُنتَج الستايرين كُليّة باستعمال تغذية إيثيل البنزين (EB)، ما عدا استثناءً واحداً غير مُهمّ. وفي قاعدة عامّة تجري مُكاملة مرافق إنتاج الستايرين مع منشأة EB سابقة في التيار. إنّ هذا التكامل مُهمّ من وجهة نظر الطاقة لأنّ مصنع الستايرين مُستهلكٌ كبير لبخار الماء، في حين يكون مصنع EB مُصدراً للطاقة بسبب الطبيعة الناشرة للحرارة لتفاعل الألكلة. لإنتاج EB، تمنح شركة Badger إجازة سيوررة EBMax العالية الكفاءة بالشراكة مع Exxon/Mobil.



يستهلك اصطناع الستايرين عن طريق إيثيل البنزين أكثر من 50% من البنزين التجاري عالمياً. لأكثر من 60 عاماً كان الطريق الأكثر اقتصادية لإنتاج SM هو نزع هيدروجين إيثيل البنزين. تنجز عادة سيرورات نزع الهيدروجين الحديثة التفاعل الماص للحرارة تحت ضغط منخفض، وذلك تحت شروط خلاء مع فائض من البخار بوجود مُحفّز أو أكسيد الحديد المُعزّز بالبوتاسيوم.

في الوقت الحاضر، يُنتج حوالي 70% من SM عبر طريق نزع الهيدروجين، وفي أكثر من نصف الحالات يجري هذا في مُفاعلات كظومة ذات دفع شعاعي ومضاجع ثابتة. من بين أكثر من 70 وحدة نزع هيدروجين EB عاملة في العالم، تستعمل غالبيتها مُفاعلين على التسلسل. وفي الوقت الحاضر هناك حوالي ست منها تستعمل ثلاثة مُفاعلات على التسلسل. مع استثناء واحد، أضيف المُفاعل الثالث إلى نظام أصلي ذي مُفاعلين اثنين بصفته جزءاً من عملية تجديد أو توسيع للطاقة الإنتاجية. في حالة المُنشآت الجديدة، يكون نظام المُفاعلين أكثر اقتصادية سواء من جهة رأس مال الاستثمار أو تكلفة التشغيل.

إنّ وحدات نزع هيدروجين EB التي لا تعتمد المقاربة الكظومة تستعمل أشكالاً متنوعة من المُفاعلات الأنبوبية المتساوية الحرارة. ونظراً إلى التكلفة العالية نسبياً للمُعَدّات، والطاقة الإنتاجية المحدودة، والانتقائية المحدودة، كانت اقتصاديات التقنية الأنبوبية المتساوية الحرارة قاصرة مقارنةً بالتقنية الكظومة التقليدية. وهكذا انخفض عدد الوحدات الأنبوبية المتساوية الحرارة في السنوات القليلة.

أمّا بقية إنتاج الستايرين غير المؤسّس على نزع الهيدروجين فيجري الحصول عليه من الإنتاج المشترك لأوكسيد البروبيلين (PO) والستايرين (SM). مقارنةً بطريقة نزع الهيدروجين، فإنّ طريق الإنتاج المشترك أكثر تعقيداً بما لا يُقاس ويتطلّب رأس مال استثمارياً أكبر بكثير. إضافة إلى ذلك، فإنّ السوق الصغيرة لأوكسيد البروبيلين تقود اقتصاديات تشغيل هذه المُنشآت. وبهذه الصفة، جرى في السنوات القليلة تطوير سيرورات مقتصرة على إنتاج PO، مما أدى إلى اختصار الأهمية الكامنة في طريق PO – SM.



نسب البخار. نموذجياً، تعمل مُنشآت Badger المزودة بأحدث أجيال التقنية عند نسبة موليّة من البخار -إلى- EB قيمتها 1:7 أو أقل (أو 1.2 وزناً).

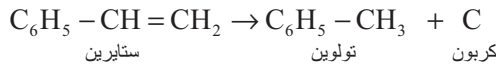
يُقدّم مُحفّز نزع الهيدروجين إلى الصناعة من قبل عددٍ من المصنّعين منهم Criterion (CRI) و Süd-Chemie و BASF و Dow. يتكون مُحفّز نزع هيدروجين EB أساساً من أكسيد الحديد مع أكسيد البوتاسيوم بصفته مُعزّزاً. ولقد جرى استعمال أكاسيد أخرى بصفنتها مُفعّلات متممة، بما يشمل الكروم والقصدير والكالسيوم والبلاتين والتيتانيوم. تُسيطر على سوق المُحفّزات شركتان CRI و Süd-Chemie. إنّ مُحفّز CRI الذي يحمل اسم Hypercat هو أكثر مُحفّزات السوق استقراراً وانتقائيّةً في حالة التطبيقات ذات نسبة البخار -إلى- EB المنخفضة. إنّ مُحفّز Hypercat معروف بمقاومته الميكانيكيّة المرتفعة وانخفاض معدّل تآكله بالاحتكاك. وعلى مدى العقد الماضي، استعملت مُعظم مُنشآت Badger المحفّز الذي تقدّمه شركة CRI.

تؤثّر سرعة الحيزّ أساساً في درجة الحرارة اللازمة لإنجاز التحويل. يجب أن تُرفع درجات حرارة منفذ دخول المُفاعل مع ازدياد سرعة الحيزّ والعكس بالعكس. ولأنّ المُحفّز يفقد تدريجياً نشاطه، أساساً بسبب نقصان المُعزّز من البوتاسيوم، فمن الشائع عملياً اللجوء إلى رفع درجات حرارة مدخل المُفاعل لتعويض تناقص نشاط المحفّز للمحافظة على نسبة تحويل ثابتة. وأخيراً عند وصول درجات حرارة منفذ دخول المُفاعل إلى حدّ التصميم الميكانيكي للمعدّات، يمكن للمُنشأة أن تمدّ بعمر المُحفّز عن طريق خفض الإنتاجيّة، ومن ثمّ سرعة الحيزّ عبر المُفاعلات. ولجعل التكاليف المتعلّقة بالصيانات المتكرّرة لاستبدال المُحفّز أصغريّة يجري ضبط سرعة الحيزّ نموذجياً لتحقّق زمن تشغيل مستمر يتراوح بين 24 شهراً و 36 شهراً.

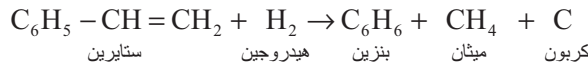
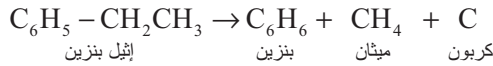
كما لوحظ سابقاً، مع تقدم فترة عمل المحفّز وبعد وصول قسم التفاعل إلى حدود التصميم الميكانيكي من حيث درجات الحرارة، يجب على المُنتج أن يوقف المُنشأة لاستبدال المحفّز أو أن يخفض الإنتاجيّة، وكلا الأمرين يُسببان عواقب اقتصادية سيئة. لمواجهة سيورة تقادم المُحفّز هذه، طوّرت شركة Badger تقنيّة جديدة لجعل مُحفّز نزع الهيدروجين مستقراً أو لإعادة تنشيطه سُمّيّت

(CST) catalyst stabilization technology أي تقنية ترسيخ استقرار المحفز. لقد جرى إثبات نجاعة هذه التقنية في منشأتين تجاريتين، المفهوم الأساسي وراء CST هو تعويض نقصان نشاط المُعزّرات، وهي عادة مركّبات البوتاسيوم، مع بقاء المنشأة قيد التشغيل. بالقيام بذلك يجري تبطّء فقدان الفعاليّة، ومن ثمّ تأجيل الحاجة إلى استبدال المحفّز. تُشير المعطيات المُستقاة من تشغيل كلّ من منشأة تجارية، وأخرى تجريبية، أنّ استعمال CST يمكن أن يمدّ عمر المحفّز بنسبة 50%.

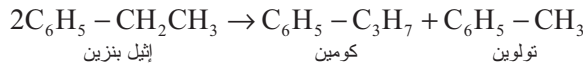
المنتجات الجانبيّة الأساسيّة من تفاعل نزع الهيدروجين هي التولوين والبنزين. ومع أنّهما يمثلان فقداناً في المردود ولكنهما من المنتجات ذات القيمة المرتفعة. يُعاد تدوير البنزين عدّة مرات إلى وحدة EB، في حين إمّا أن يُعاد التولوين إلى وحدة العطريّات أو أن يُباع إلى مصافي التكرير. يُنتج التولوين عبر كل من إيثيل البنزين والستايرين، إلّا أنّ الجزء الأكبر منه يأتي عن طريق الستايرين.



وبالمماتلة، يتكوّن البنزين أيضاً عبر إيثيل البنزين والستايرين وفق ما يلي :



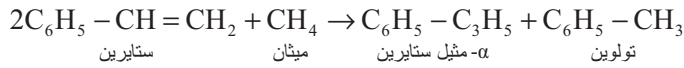
تشمل الشوائب التي تؤثر في نقاء المُنتج كلاً من  $\alpha$ -ميثيل الستايرين والكومين. تُنتج هذه المركّبات الثقيلة من  $\text{C}_9$  في مُفاعلات نزع الهيدروجين، يتكون الكومين بشكل أساسي في المناطق الخالية (أي بعيداً عن المحفّز)، مع EB بصفته البادئ الأوّلي.



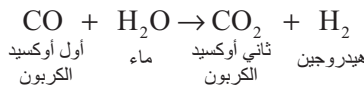
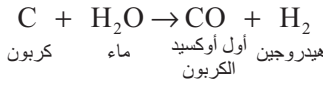
جزء كبير من الكومين المكوّن بهذا التفاعل، بالإضافة إلى أي كومين يدخل منشأة الستايرين مع إيثيل البنزين الطازج، يُنزع هيدروجينه بتأثير المُحفّز ليكوّن  $\alpha$ -ميثيل ستايرين.



ولكن، عموماً، يُصنع مُعظم مركّب  $\alpha$ -ميثيل ستايرين على المُحفّز مع الستايرين بصفته البادئ الأولي.



يؤدي البخار دوراً مهماً وهو يُضاف إلى ثلاثة أسباب. الأول، إنه يفيد بصفته مصدراً لحرارة التفاعل. والثاني، هو المفعول الممدّد للبخار الذي يخفّض الضغوط الجزئية للستايرين والهيدروجين مما يزيح التوازن الترموديناميكي مُحبّداً التحويل إلى EB. وأخيراً، يتفاعل البخار مع الكوك المتوضّع على سطح المُحفّز عبر تفاعل انزياح غاز-الماء، مما يساهم في المحافظة على نشاط المُحفّز. ويُزال الكربون الذي يتوضّع على المُحفّز، بصفته ناتجاً جانبياً من تفاعل تكوّن البنزين والتولوين، يُسرّ كثنائي أوكسيد الكربون بتفاعله مع البخار. وبسبب درجات الحرارة المرتفعة في مُفاعلات نزع الهيدروجين، يكون إنتاج ثاني أوكسيد الكربون أكبر من إنتاج أول أوكسيد الكربون بمرتبة كير واحدة.



## Process description

## وصف السيرورة

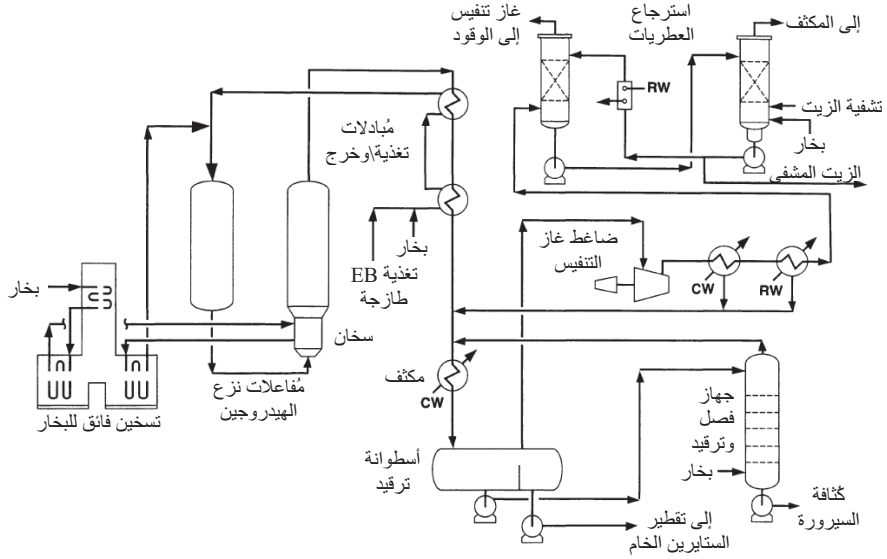
تتألّف سيرورة Badger/ATOFINA لإنتاج الستايرين من قسمين أساسيين: التفاعل والتقطير. يشتمل قسم التفاعل على سخّان فائق للبخار، واثنين من مُفاعلات الدفع الشعاعي، ومُبادل إعادة تسخين بين المفاعلات، ومبادل حراري للتغذية

ولتّيَار الخرج، ومُكثّف تيار الخرج، وفاصل بخار/ماء، ونظام ضغط غاز التنفيس. ولقد جرت الإشارة سابقاً إلى أنّ نظام تفاعل نزع الهيدروجين Badger/ATOFINA يستعمل اثنين من مُفاعلات الدفع الشعاعي ذات المضجع الثابت على التسلسل (الشكل 1.2.11).

قبل الدخول إلى المُفاعلات، تُمزج التغذية من EB الطازج والمُدور (المسترجع من قسم التقطير) مع بخار منخفض الضغط في بداية مبادل التغذية/الخرج. يُضاف البخار في هذه المرحلة لمنع تكوّن الكوك والكرينة المعدنيّة اللاحقة عند درجات الحرارة المرتفعة. في مُبادل التغذية/الخرج، تُبخر أولاً التغذية ذات الطورين ثمّ تُسخّن تسخيناً فائقاً. وبعدها يُجمع هذا التيار من EB-بخار مع بخار فائق التسخين إضافي، لإعطاء كامل مزيج الدخول درجة حرارة التفاعل المرغوبة. وقبل دخول المُفاعل الأوّل يُمزج البخار من السخان مع التغذية EB-بخار مزجاً عميقاً في سلسلة من الخلّاطات الخاصّة الملكيّة للتوثق من تجانس المزيج ومن ثمّ انتظام التوزيع: بخار-إلى EB. وتُفضّل سرّع موائع عالية وأزمنة إقامة منخفضة لجعل التفاعلات الحراريّة غير المحفّزة قبل مضجع المحفّز أصغريّة. تستعمل سيرورة Badger/ATOFINA أجزاء داخلية خاصة الملكيّة في قلب المُفاعل لخفض زمن الإقامة وللتوزيع المنتظم للتغذية على طول مضجع المحفّز في آن معاً. درجة حرارة منفذ الدخول إلى المُفاعل مضبوطة بحيث يكون معدّل تحويل إيثيل البنزين بين 35 و 40%.

يُسخّن تيار خرج المُفاعل الأوّل مجدّداً بالتبادل الحراري مع البخار الفائق التسخين في مُبادل حراري متوضّع مباشرة قبل المُفاعل الثاني. وتخفيفاً للتفاعلات الحراريّة غير المحفّزة يُقرن مُبادل إعادة التسخين مع المُفاعل الثاني مباشرة. وما أن يُعاد تسخين التيار حتى يتدفّق إلى المُفاعل الثاني، حيث يحدث التحويل الإضافي. اعتماداً على أسعار المواد الأوّليّة والطاقة، فإن نسبة التحويل الكليّة في المرور الواحد تتراوح بين 60 و 70%. وفي حالة مُحفّز محدّد يتطلّب تحقيق نسب تحويل أعلى تشغيل المُفاعل عند درجات حرارة أعلى، ولكن هذا يؤدي إلى خفض

الانتقائية وعمر المُحفِّز. كما جرى شرحه في مناقشة كيمياء السيرورة، يتكوّن بالإضافة إلى الستايرين كميات ضئيلة من البنزين والتولوين (T\B) وغير ذلك والشوائب في المُفاعلات. يجري استرجاع T\B وإزالة معظم الآثار الأخرى بفعالية في قسم تقطير SM.



الشكل 1.2.11: مخطط تدفق لسيرورة Badger/ATOFINA نموذجية.

يُبرّد خرّج المُفاعل الثاني أوّلاً في مبادل دخل/أخرج، ثم يُكثف خرج المُبادل جزئياً في مُكثّف الستايرين الخام. وتبعاً لاقترادات الموقع، يكون المُكثف إمّا مُبادلاً من نوع قوقعة-و-أنبوب يستعمل ماء التبريد، أو مُبادلاً من نوع الزعانف الهوائية. إضافة إلى ذلك، في بعض المنشآت حيث تكون درجات الحرارة العظمى المحيطة مرتفعة (أي 40°C إلى 50°C)، يُتبع المبادل الزعانف الهوائية بمكثف تشذيب مائي التبريد.

تقدّم Badger/ATOFINA اختيارياً، آلية لاسترجاع الحرارة تسترجع الطاقة من نكثيف تيار خرّج المُفاعل. بعد استرجاع مستوى مرتفع من الطاقة من تيار الخرج في مُبادل التغذية/الخرج، يبرّد التيار تبريداً إضافياً، ويكثف جزئياً عن طريق تبخير مزيج أزيوتروبي EB-ماء. عند نسبة محدّدة يُكوّن إيثيل البنزين والماء مزيجاً أزيوتروبياً ذا نقطة غليان أصغر، تكون عندها نقطة الغليان أخفض

بشكل جوهري من نقطة غليان كل من المكوّنين. عند تبخير المزيج الأزيوتروبي؛ لكل مول واحد من EB متبخّر يتبخّر أيضاً 2.5 إلى 3.2 مولاً من بخار الماء. ما أن يُبخّر ويُضغط حتّى يُستعمل هذا التيار تغذيةً للمُفاعل، فيُخفّض بذلك الاستهلاك الكلي للبخار في نظام المُفاعل. من المُبخّر الأزيوتروبي، يُكثّف خرج المُفاعل جزئياً، مما يقلّل أيضاً بشكل جوهري الحاجة إلى ماء التبريد. إنّ الارتفاع المتزايد لأسعار الغاز الطبيعي، والارتفاع النسبي لأسعار البخار والوقود في الشرق الأقصى جعلاً من آليّة استرجاع الحرارة هذه جذّابة بشكل معقول. وحالياً تُستعمل هذه الآليّة في خمس منشآت Badger .

ومن المكثّف يتدفّق التيار إلى أسطوانة ترقيد. يُفصل الطوران العضوي والمائي، ويُحرّر التيار البخاري من فتحة تنفيس الغاز. يوجّه الطور المائي (كثافة السيرورة)، الذي يحتوي على آثار منحلّة من الهيدروكربون، إلى عمود تعرية، حيث تُزال الهيدروكربونات والغازات الخفيفة - أساساً: ثاني أكسيد الكربون - بالتعرية المباشرة للبخار. وبعد مغادرة جهاز التعرية تُرشح كثافة السيرورة ويُعاد استعمالها مجدداً بصفتها ماء تغذية للمراجل إمّا لمولّد بخار السيرورة أو لمراجل خارج المنشأة. يتكوّن غاز التنفيس من أسطوانة الترقيد من مكونات غير قابلة للتكاثف (الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون والميثان أساساً) ومن عطريات وماء. وهو يتدفّق نحو شفاط ضاغط غاز التنفيس. من الضاغط يُبرّد غاز التنفيس في سلسلة من المُبادلات مما يؤدي إلى تكاثف مُعظم الماء والعطريات. ثمّ تدور السوائل المتكاثفة إلى أسطوانة الترقيد الخام. بعد مرحلة التبريد، يوجّه غاز التنفيس مباشرة إلى نظام تعرية وامتصاص لاسترجاع البقايا العطريّة. في عمود الامتصاص، يوضع تيار غاز التنفيس على تماس مع تيار زيت مُشفّى قارس البرودة، هو عادة تيار عطري أثقل مثل تيار رواسب وحدة EB. في عمود الامتصاص تُزال تقريباً جميع العطريات من غاز التنفيس. ويوجّه الزيت الغني من سفليات عمود الامتصاص إلى عمود تعرية، حيث يُعاد توليد الزيت المُشفّى بتعرية البخار. ومن سفليات عمود التعرية يُعاد تدوير العطريات وبخار التعرية إلى أسطوانة الترقيد عبر مكثّف الستايرين الخام. عادة ما يجري حرق غاز التنفيس الغني بالهيدروجين من وحدة الستايرين بصفته وقوداً إمّا في سيرورة التسخين الفائق للبخار أو في مرجل خارج المنشأة. ويسعى عددٌ ضئيل من



المنشآت إلى استرجاع هيدروجين عالي النقاء من غاز التنفيس باستعمال تقنية PSA مقارنة باستعماله وقوداً، يتطلب استرجاع الهيدروجين بواسطة PSA أن يكون غاز التنفيس مضغوطاً إلى ضغوط أعلى بشكل ملموس.

يُضخُّ طور الهيدروكربون الراقِد (الستايرين الخام) من أسطوانة الترقيد إلى قسم التقطير والتنقية. يتكوّن قسم تنقية الستايرين من ثلاثة أعمدة تقطير بدرجات حرارة منخفضة وجميعها تعمل تحت الخلاء. وظيفة هذه الأعمدة هي توليد مونومير الستايرين العالي النقاء، واسترجاع المنتج الجانبي القيم من البنزين/التولوين، وتدوير إيثيل البنزين غير المُحوّل رجوعاً إلى قسم المُفاعل.

وكما نوقش سابقاً، إنّ معدل بلمرة الستايرين مهمّ حتى عند درجات حرارة منخفضة. ولجعل تكوّن البوليمير أصغرياً، تُجرى عمليات تقطير الستايرين عند درجات حرارة منخفضة نسبياً، عادةً  $100^{\circ}\text{C}$  أو أقل، بوجود مواد كيميائية مُبطّئة/مُنْبِطَة. تبعاً لمتطلبات الفصل وحجم السائل المحتجز في النظام، يتراوح ضغط سقفيات أعمدة تقطير الستايرين نموذجياً بين 30 و 200mmHg.

وكما أُشير أعلاه، لخفض تكوّن البوليمير عبر قسم التقطير، فإنّه من الممارسات التقليدية إضافة مواد كيميائية للتبطين أو التثبيط إلى التغذية من الستايرين الخام قبل أعمدة التقطير. معظم المثبّطات المُطبّقة اليوم هي مكوّنات عطريّة مع زمر وظيفيّة من الهيدروكسيل والنثرو والأمين مثل ثنائي نيتروفينول، وثنائي نيتروكربزول، وثنائي أمين الفينيلين. هناك عدّة مُثبّطات تُقدّمها إلى الصناعة عدّة شركات مثل Crompton و GE Betz و Ondo Nalco و AH Marks. وبسبب الطبيعة العالية التنافسيّة للتزويد بالمثبّطات، فإنّ العديد من الإضافات الكيميائية هي خاصّة الملكية ومغطّاة ببراءات حماية الملكية.

تعمل هذه الإضافات الكيميائية بصفحتها مُنهيّات للجذور تُبَطِّئ أو تُثبِّط تفاعل البلمرة. إضافة إلى الكفاءة التثبيطيّة، هناك عدد من العوامل الأخرى التي يجب أخذها بعين الاعتبار عند انتقاء المثبّطات: السميّة، الاستقرار الحراري، التطاير، انخفاض اللزوجة، وأخيراً تطلّب وجود الأوكسجين الجزيئي. وبالمثل،

مُعظم المُثبّطات هي مركّبات ثقيلة غير طيّارة تُغادر السيورورة مع تيّار الرواسب. نتيجة ذلك يُكوّن النتروجين الموجود في المُثبّط عند الاحتراق  $NO_x$ . وعليه فإنّ أحد العوامل الأكثر أهميّة عند انتقاء المُثبّط اليوم هو المحتوى النتروجيني نسبة إلى الكفاءة التثبيطيّة. ولأنّ الأنظمة والشروط البيئيّة أصبحت أكثر تقييداً فيما يتعلّق بانبعاثات  $NO_x$ ، وخصوصاً في الولايات المتحدة وأوروبا، فإنّ الصناعة تتحوّل تدريجياً نحو إضافات تحوي القليل أو الأقلّ من النتروجين.

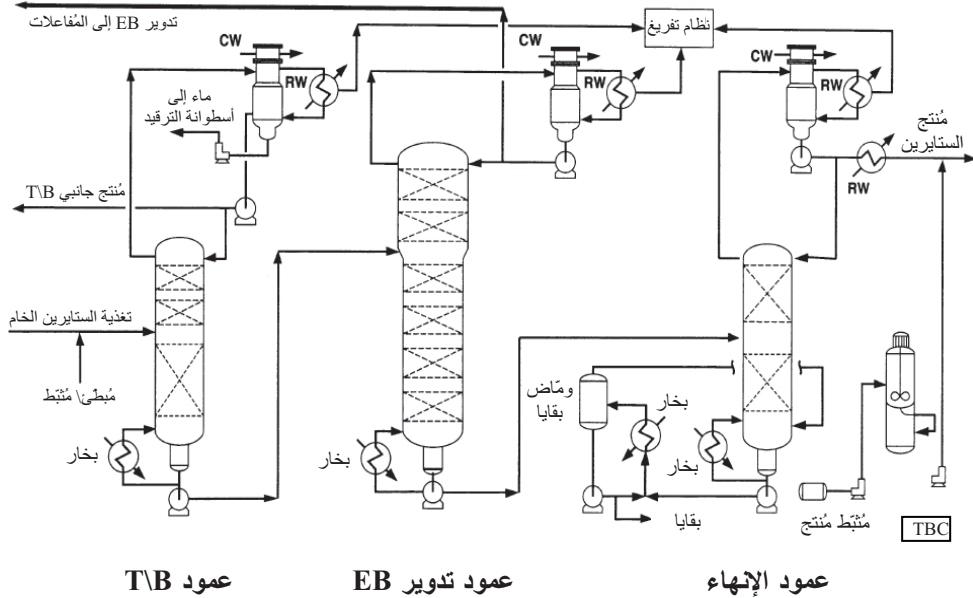
يُبيّن الشكل 2.2.11 الترتيب الأساسي لقسم لتقطير. في العمود الأوّل، عمود T\B، يُفصل البنزين والتولوين المنتجان في مُفاعلات نزع الهيدروجين عن إيثيل البنزين والستايرين. وغالباً ما تُرسل القطارة السقيّة من عمود T\B إلى مقسّم البنزين-تولوين لاسترجاع البنزين إلى وحدة EB، أمّا مُنتج التولوين الجانبي فيُعاد إلى وحدة عطريات، فيُباع منتجاً جانبياً أو يُحوّل إلى بنزين في مُفاعل نزع الكُلكة. ومع الانتقائيّة العالية للستايرين في مُعظم المُنشآت الحديثة، أصبح من الصعب تبرير إقامة وحدة مختصّة لنزع الكُلكة التولوين.

يُرسَل تيار سفليات عمود T\B إلى عمود تدوير EB حيث تُفصل مركّبات  $C_8$ ، وخصوصاً إيثيل البنزين، عن الستايرين وتُدوّر رجوعاً إلى المُفاعلات. إنّ هذا الفصل مهمّ بوجه خاص لأنّ أيّ مركّبات  $C_8$  (إيثيل البنزين والكريلينات) تُغادر سفليات العمود تصبح شوائب في منتج الستايرين. وبسبب التقارب النسبي بين نقاط غليان الستايرين وإيثيل البنزين فإنّ فصلهما صعب. فعند ضغط قدره 100 mmHg تكون نقطة غليان إيثيل البنزين  $74^\circ C$  مُقابل نقطة غليان الستايرين  $82^\circ C$ . وسطيّاً، في حالة التصاميم الجديدة، يتراوح المحتوى من EB (مركّبات  $C_8$ ) وفق المواصفات في مُنتج مونومير الستايرين بين 100 و 1000 ppm وزناً. ومع ذلك، ولتمييز منتجهم من منتج SM لمنتجين آخرين، فإنّ عدداً كبيراً من المنشآت تنتج أقلّ من 100 ppm وعدداً أقلّ تنتج أقلّ من 10 ppm. ومع أنّ الحصول على النوعيّة العالية من المُنتج يتطلّب طاقة أعلى، ولكن قلّما يستطيع المنتجون الحصول على أسعار أعلى.

يؤدي الجمع بين تقارب نقاط الغليان، وانخفاض المحتوى من EB في السفليات إلى ضرورة إجراء عدد كبير من مراحل التقطير النظرية لتحقيق الفصل

المرغوب بين EB والستائيرين. إضافة إلى ذلك، يجب المحافظة على ضغط تشغيل منخفض في العمود لخفض درجات حرارة التشغيل، ومن ثمّ لخفض عمليات تكوّن البوليميرات. حتّى منتصف الثمانينيات، كانت تُستعمل أطباق مناخل متخصصة لإنجاز ذلك. وعلى الرغم من الهبوط النسبي الضعيف في الضغط مقارنةً بأطباق المناخل التقليدية، فإنّ استعمال الأطباق أدّى إلى زيادة درجات حرارة السفليات إلى  $120^{\circ}\text{C}$ . وبما لا يمكن تفاديه، فقد أدّى ارتفاع درجات حرارة السفليات والحجم المحتجز، إلى زيادة في معدّلات تكوّن البوليميرات.

الممارسة المعتادة اليوم هي استعمال حشوات عالية الكفاءة، منخفضة الضغط ذات بنية قطرات مثل تلك التي تقدّمها شركات Koch-Glitsch و Sulzer Chemtech. تمتلك حشوات البنى فائدتين مهمّتين مقارنةً بالأطباق: الأولى هي أنّ هبوط الضغط في كل مرحلة نظريّة أخفض بكثير، والثانية هي في كون السائل المحتجز مُختزلاً اختزلاً مهماً. تبعاً لكثافة تعبئة الحشوات (مساحة السطح لكلّ وحدة حجم)، يتراوح الارتفاع في كلّ طبقة نظريّة Height per theoretical plate (HETP) بين 250 و 500 mm مع هبوط بالضغط أقل من 1 mmHg في كل مرحلة.



الشكل 2.2.11: الترتيب الأساسي لقسم التقطير.

أخذين في الاعتبار هذه المميزات المفيدة، يُتيح استعمال الحشوات أمثلة ضغط تشغيل الأعمدة فيما يتعلّق برأس مال الاستثمار وتكاليف التشغيل (بخار، وماء التبريد، وتكوّن البوليميرات، واستهلاك المثبطات). بوجه عام، يؤدي التصميم الأمثل إلى سفليات درجة حرارتها أخفض من  $100^{\circ}\text{C}$ ، وفي الحالات الحديثة حوالي  $85^{\circ}\text{C}$ . أدى الجمع بين خفض هبوط الضغط (خفض درجة حرارة السفليات)، واختزال حجم السائل المحتجز، إلى خفض كمية البوليمير المكوّن خفصاً مهماً، وذلك مقارنةً بتصميم الأعمدة ذات الأطباق. وبالمقابل هناك أيضاً انخفاض في استهلاك المثبطات إلى حدّ بعيد مع استعمال حشوات منضّدة.

يُغذي تيار السفليات من عمود تدوير EB عمود إنهاء الستايرين. تحتوي تغذية العمود على الستايرين وكميات صغيرة من إيثيل البنزين، وعطريات  $\text{C}_9$ ، ومكوّنات ثقيلة متعددة الحلقات، وبوليمير ومثبّط. عملية الفصل المفتاحية في عمود الإنهاء هي إزالة المكوّنات العطرية  $\text{C}_9$ ، أساساً  $\alpha$ -ميثيل ستايرين، من مُنتج الستايرين النهائي. يُبرّد الستايرين المُنقى، المسترجع من السقفيات بصفته قطارة، تبريداً معتدلاً بدايةً قبل أن يُرسَل إلى التخزين خارج المنشأة. تُضخ المواد الأثقل من سفليات العمود إلى نظام أسطوانة ومآضة لاسترجاع الستايرين من البقايا. تُضبط درجة حرارة نظام الومض هذا بحيث تحتوي هذه البقايا ما بين 5 و 10% من الستايرين وزناً. إضافة إلى ذلك، تتحكّم بعض المنشآت بالكمية الكلية من المكوّنات الطيارة في هذا التيار من البقايا لتلبية شروط اللزوجة أو نقطة الوميض. وكما ذُكر سابقاً، تُحرق بقايا الستايرين بصفقتها وقوداً، سواء في سخانات اتقاد السيرورة أو في مراحل خارج الموقع.

يُخزّن مُنتج الستايرين في حاويات مُبرّدة. وإذا لم يجرِ استهلاك الستايرين مباشرة، ومنعاً من تكوّن البوليمير، يجب تثبيطه للتخزين والنقل بواسطة 4-بوتيل ثالثي-كاتيكول (TBC). النسبة الصناعية المعيارية من TBC هي 10 إلى 15 ppm وزناً. يسمح هذا المستوى من التثبيط استعماله في العديد من سيرورات البلمرة بدون إزالة المثبّط، وفي الوقت نفسه توفير عمر التخزين المناسب. ليكون TBC فعّالاً، يجب ضبط درجة حرارة التخزين بعناية، ويجب توفير الأوكسجين

المنحلّ. فمثلاً، عند مستوى 10 ppm ودرجة حرارة تخزين 24°C، يتراوح زمن التخزين الأعظمي المنصوح به ما بين 4 و 5 أسابيع، في حين يمكن أن يتراوح بين شهرين وثلاثة أشهر إذا جرى التخزين عند 15°C.

## مواصفات المنتج Product specification

يُملَى كلُّ من السوق والتطبيق البوليميري المُستهدف بشكل كبير المواصفات الفنيّة لمونومير الستايرين. ولكن عموماً، تتوجّه الصناعة نحو نقاء أعلى فأعلى. فبينما كان، منذ حوالي عشر سنوات، النقاء التصميمي النموذجي 99.80% وزناً، تُصمّم المُنشآت اليوم لتحقيق نقاء قدره 99.90% وزناً على الأقلّ. بوجه عام، إنّ نقاء قدره 99.9% وزناً يوافق خفضاً لمجمل الشوائب إلى مستويات منخفضة كفاية لتناسب تقريباً جميع التطبيقات البوليميريّة. الأسباب التي يمكن أن تقف وراء سعي المُستهلكين إلى الحصول على درجات أعلى من النقاء تشتمل على الرغبة في تفادي التحسّس بالطعم في مغلّفات الطعام الرغوية، وخفض المُعالجة المائيّة في مُنشآت الستايرين القابل للتمدّد، وخفض الانبعاثات من المُنتجات النهائيّة مثل خلفيات سجّادات اللاتكس. يبيّن الجدول 2.2.11 المواصفات الفنيّة النموذجية لمنتج SM نموذجي من النوع البوليميري.

### الجدول 2.2.11: المواصفات الفنيّة النموذجية لمنتج SM بوليميري نموذجي

الستايرين	99.8 – 99.95% وزناً
مركّبات C <sub>8</sub> (EB+كزيلينات)	100 – 1000 ppm وزناً
α-ميثيل ستايرين	150 – 500 ppm وزناً
فينيل أستيلين	100 ppm وزناً
بوليمير	5 – 10 ppm وزناً
ألدهيدات (بنزألدهيد)	30 – 50 ppm وزناً
بيروكسيدات (بيروكسيد الهيدروجين)	30 ppm وزناً
مُنبّط (TBC)	10 – 15 ppm وزناً
مركّبات كلورية	2 – 5 ppm وزناً
كبريت	2 – 5 ppm وزناً
لون، APHA	10 – 15 على الأكثر

### الجدول 3.2.11: الاستهلاك النموذجي من مواد أولية وطاقة

واحدة لكل كيلوغرام SM	المفردات، الواحدات
1.057	إيثيل البنزين، kg
0.029	منتج جانبي بنزين أتولوين، kg
2.550	بخار، kg
0.090	وقود، 1000 kcal
0.215	ماء تبريد، m <sup>3</sup>

#### Operating economics

#### اقتصاديات التشغيل

بصفتها قاعدة عامّة، تجري مُكاملة مُنشآت الستايرين مُكاملة كبيرة من وجهة نظر حساب البخار مع وحدة إيثيل البنزين السابقة في التيار. فوحدة EB هي مُنتج صاف للبخار، في حين تكون وحدة الستايرين مُستهلكاً كبيراً للبخار. مُعظم استهلاك البخار في وحدة الستايرين يتطلّب مستويات ضغط منخفضة، تتراوح نموذجياً في المجال من 1.0 إلى 5.0 kg/cm<sup>2</sup>. ويعود حوالي 80% من التكلفة التشغيلية المتغيرة في وحدة الستايرين إلى المواد الأولية، من بنزين وإثيلين عبر إيثيل البنزين. وبنتيجة موازنة حسابات نسب البخار-إلى-EB مُقابل انتقائية الستايرين، تجري أمثلة الشروط التشغيلية لكل مُنشأة ستايرين لتوافق الأسعار المحلية للمواد الأولية والطاقة (أساساً الوقود والبخار). إنّ استهلاك الوحدة المبيّن في الجدول 3.2.11 هو استهلاك نموذجي لمُنشأة SM قائمة بذاتها في منطقة ساحل الخليج في الولايات المتحدة.

لاحظ أنّ أعداد الاستهلاك المبيّنة في الجدول تشمل فقط بنود تجهيزات وحدة الستايرين في الموقع. أمّا العدد الموافق لاستهلاك الوقود فيفترض أنّ كلاً من غاز تنفيس وحدة الستايرين وبقايا هذه الوحدة تُحرق ووقوداً.



## الفصل 3.11

# تقنية سيرورة الستايرين POLIMERI EUROPA

## Polimeri Europa Styrene Process Technology

ليوناردو ترنتيني و أرماندو غالبيوتي

مركز بحث "سي بيونربا"

مانتوفا، إيطاليا

### Introduction

### مقدمة

إنّ الستايرين هو واحدٌ من أكثر المواد الكيميائية الأساسية أهمية. بدأ إنتاجه على نطاق واسع في الولايات المتحدة أثناء الحرب العالمية الثانية، عندما انقطع التزويد بالمطاط الطبيعي من منطقة جنوب آسيا من قبل دول التحالف. وبعد الحرب، دفع الاستعمال المتزايد للمطاط الصناعي من الستايرين، وللبولي ستايرين نحو انتشار المنشآت على نطاق العالم. وفي الوقت نفسه، أدى تطوّر التقنيّة والمُحفّزات إلى تحقيق زيادة كبيرة في الطاقة الإنتاجيّة للمنشآت وفي زيادة كفاءتها، وفي أمانها البيئي. في عام 2003، قاربت الطاقة الإنتاجيّة العالميّة من الستايرين حوالي 25 مليون طن متري سنوياً (MTA).

في بداية الستينيات من القرن الماضي بدأت شركة Polimeri Europa (التي كانت حينئذ تسمى Montedison ثمّ EniChem) إنتاج الستايرين في مانتوفا،



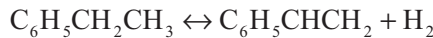
إيطاليا. مُقَادَة بمركز أبحاثها في مانتوفا، بدأت الشركة في النصف الثاني من السبعينيات بتطوير تقنية خاصة الملكية عن طريق تحسين السيرورة والمعدّات المفتاحية في الوحدات القائمة. وتمثّلت النتيجة النهائية لهذا المجهود في تصميم وحدة إنتاج ستايرين جديدة دخلت الإنتاج مع بداية التسعينيات في مانتوفا. أتاحت فرصة تشغيل وحدة إنتاج ستايرين خاصة الملكية لشركة Polimeri Europa أن تمتلك خبرة واسعة في المناحي المختلفة لتقنية الستايرين، وبشأن أي حدث يمكن أن يقع أثناء التشغيل الصناعي.

وفي السوق التنافسية الحالية للستايرين، يمكن لاختلافات ضئيلة في المواد الأولية، أو في الاستهلاك المتعلّق بالمنتجات أن يؤثّر بنقل كبير في الأرباح. لهذا السبب، كان من المهمّ أن يؤخذ في الحسبان أي شيء يمكن أن يؤثّر في اختيار مستويات السيرورة في الوحدة الجديدة. الهدف هو إيجاد التصميم الأمثل، والمُفصّل على وجه التحديد بما يتناسب مع شروط الموقع وحاجات الزبون. إنّ شركة Polimeri Europa هي الآن في موقع القدرة على تقديم تقنية ستايرين تنافسية وذلك بالاستفادة من خبرتها الطويلة في تصميم وصنع وحدات الستايرين.

## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

يأتي حوالي 90% من الإنتاج العالمي للستايرين من نزع هيدروجين إيثيل البنزين في الطور الغازي. يمكن إجراء نزع هيدروجين إيثيل البنزين بتفاعل حراري بسيط. ولكن استعمال محفّز يُتيح تحقيق انتقائية للستايرين أعلى بكثير. التفاعل ماصٌّ كبير للحرارة ( $\Delta H_{610^\circ C}^\circ = 29.80 \text{ kcal/mol}$ )، ويحدث مع عدد متزايد من المولات، كما هو مبين أدناه:



إنّه تفاعلٌ توازن، ولهذا السبب هو محدودٌ ترموديناميكياً. يُحسب ثابت التفاعل، كما يلي :

$$K_p = \frac{P_{\text{sty}}P_{\text{H}_2}}{P_{\text{eb}}}$$

حيث  $p_i$  هو الضغط الجزئي للمكوّن  $i$ ، ويمكن كتابته أيضاً كما يلي:

$$K_p = \frac{n_{\text{sty}} n_{\text{H}_2}}{n_{\text{cb}}} \cdot \frac{P}{\sum n_i}$$

حيث  $n_i$  هو عدد مولات المكوّن  $i$ ، و  $P$  هو الضغط الكلي لنظام المُفاعل. إنَّ  $K_p$  ثابتٌ عند درجات حرارة ثابتة. استناداً إلى المُعادلة الثانية، من الممكن زيادة المنتجات ( $n_{\text{sty}}$  و  $n_{\text{H}_2}$ ) عن طريق خفض ضغط التشغيل الكلي، وهو الحد الآخر الموجود في البسط. بهذه الطريقة، ليس فقط سيزداد معدّل تحويل إيثيل البنزين، ولكن ستتحسّن أيضاً الانتقائيّة للستايرين.

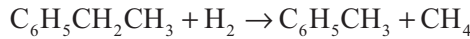
قبل دخول التفاعل، يُضاف البخار إلى إيثيل البنزين. إنه يؤدي الدور الأساسي في توفير الحرارة اللازمة للتفاعل، وخصوصاً تحت الشروط الكظومة. بالنظر إلى المُعادلة الثانية أعلاه، من الممكن أيضاً زيادة معدّل تحويل إيثيل البنزين بزيادة العدد الكلي للمولات  $\sum n_i$  في النظام، أو خفض الضغط الجزئي لإيثيل البنزين بالتمديد. من الواضح أنّ للبخار أيضاً مفعولاً ترموديناميكياً مباشراً على توازن التفاعل : فيزداد معدّل تحويل إيثيل البنزين مع ازدياد نسبة البخار - إلى - إيثيل البنزين.

للبخار مفعولان إيجابيان آخران على المُحفز فهو:

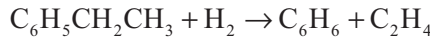
- يخفض كمية الكوك أو بوائئ الكوك المكوّنة بتفاعلات تحطيم على التوازي لإيثيل البنزين عن طريق تفاعلات إعادة التكوين بالبخار.
- يجنب الإرجاع الزائد للمُحفز وفقدان نشاطه عن طريق التحكم بحالة أكسدة الحديد؛ فالبخار الذي يتمتّع بخواص مؤكسدة يوازن القدرة الإرجاعيّة العالية للهيدروجين عند تراكيز ودرجات حرارة مرتفعة.

المنتجات الجانبيّة الأساسيّة للتفاعل هي التولوين والبنزين. يُعتقد أنّهما

يأتيان من التفاعلين التاليين :



$$(\Delta H^\circ_{610^\circ\text{C}} = 24.26 \text{ kcal/mol})$$



$$(\Delta H^\circ_{610^\circ\text{C}} = -15.56 \text{ kcal/mol})$$

ثاني أكسيد الكربون هو أيضاً مُنتج جانبي مهم. إنه يأتي من تفاعل إعادة التشكيل البخاري مع الكوك المتوضع على المُحفّز. عندئذ، وبفضل درجة حرارة التشغيل المرتفعة تتكوّن كمية صغيرة من المكونات الثقيلة. ومع ذلك تكون كميتها مهمّة لأنها تُسبب استهلاكاً للمواد، وتؤثر من ثمّ في انتقائيّة السيرورة.

يمكن كتابة مُعدّل التفاعل في حالة التفاعل الرئيسي كما يلي:

$$r_{\text{sty}} = k_{\text{sty}} \frac{b_{\text{eb}} \left( \frac{p_{\text{eb}} - p_{\text{sty}} p_{\text{H}_2}}{K_p} \right)}{1 + b_{\text{eb}} p_{\text{eb}} + b_{\text{sty}} p_{\text{sty}}}$$

حيث  $k_i$  هو الثابت الحركي و  $b_i$  وهو مُعامل الادمصاص على المواقع النشطة من المُحفّز للمكوّن  $i$ .

تؤثر الضغوط الجزئية للإيثيل بنزين ( $p_{\text{eb}}$ ) والستايرين ( $p_{\text{sty}}$ ) والهيدروجين ( $p_{\text{H}_2}$ ) في مُعدّل التفاعل. الضغطان الجزئية للستايرين والهيدروجين يُثبّطان مُعدّل التفاعل لأنهما يظهران في بسط الكسر مسبقين بإشارة سالبة. والنتيجة هي أنه كلما زاد مُعدّل تحويل إيثيل البنزين واقترب تركيز الستايرين من التوازن الترموديناميكي، نقص مُعدّل التفاعل.

ونجد فيما يلي معادلات مُعدّلات التفاعل للمنتجات الجانبية الأساسية :

$$r_{\text{tol}} = k_{\text{tol}} \frac{b_{\text{eb}} p_{\text{eb}}}{1 + b_{\text{eb}} p_{\text{eb}} + b_{\text{sty}} p_{\text{sty}}}$$

و:

$$r_{\text{bz}} = k_{\text{bz}} \frac{b_{\text{eb}} p_{\text{eb}}}{1 + b_{\text{eb}} p_{\text{eb}} + b_{\text{sty}} p_{\text{sty}}}$$

وبعكس حالة معادلة الستايرين السابقة، لا يوجد في هذه الحالة مُعامل مُثبّط متعلّق بالستايرين والهيدروجين. النتيجة هي أنه عند مُعدّل تحويل مرتفع (قريباً من التوازن)، يُصبح مُعدّل تفاعل الستايرين أبطأ، وأبطأ من مُعدّل تفاعل التولوين والبنزين، مما يخفّض الانتقائيّة للستايرين.

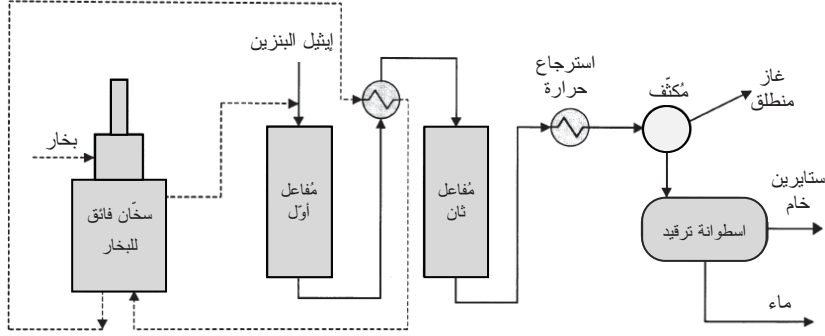
## تفاعل نزع الهيدروجين

## Dehydrogenation reaction

يُبين الشكل 1.3.11 وحدة نزع هيدروجين نموذجية. يُمزج إيثيل البنزين الطازج أو المُدوّر مع بخار فائق التسخين مباشرة قبل منفذ الدخول إلى المُفاعل الأول. ثمّ يتدفّق مزيج التفاعل عبر مضجع المُحفّز بين مناخل متركزة، منتشراً شعاعياً من المركز نحو القوقعة الخارجية. يوفّر التصميم الشعاعي مساحة تدفق واسعة، ويجعل هبوط الضغط عبر المُحفّز أصغرياً.

عموماً، لسيرورات الستايرين مُفاعلات كظومة. ولأنّ تفاعل نزع الهيدروجين ماصٌ للحرارة، تتخفّض درجة حرارة المزيج المتفاعل ومضجع المُحفّز تدريجياً بدءاً من منفذ الدخول وحتى منفذ الخروج. وكلما كان معدّل التحويل مرتفعاً انخفضت درجة الحرارة أكثر. درجة الحرارة النموذجية عند منفذ دخول مُفاعل صناعي كظوم هي حوالي  $600^{\circ}\text{C}$ ، وهي تتخفّض بحوالي  $50^{\circ}\text{C}$  عبر المُفاعل. مُعدّل التفاعل عند درجة حرارة منفذ الخروج من المُفاعل منخفّضٌ جداً. لهذا السبب، من الضروري إعادة تسخين المزيج قبل أن يدخل مرحلة جديدة للحصول على تحويل أقرب إلى التوازن الترموديناميكي للتفاعل. يُستعمل عادة مُفاعلات إلى ثلاثة على التسلسل مع إعادة تسخين بين المراحل. يجري التزويد بالحرارة بواسطة البخار الفائق التسخين الذي سيدخل في نهاية دورة المُفاعل الأول ممزوجاً مع إيثيل البنزين.

يُرسل المزيج المنزوع الهيدروجين النهائي، بعد استخلاص حرارته، إلى القسم اللاحق حيث تُكاثف المركّبات العضوية والبخار وتُفصل عن الغازات المنطلقة (هيدروجين وثنائي أوكسيد الكربون وميثان وإيثيلين وغيرها). يُعرّف هذا القسم عموماً باسم المنطقة الباردة، بينما يُعرّف قسم التفاعل، بما يشمل التسخين الفائق واسترجاع حرارة الخرج باسم المنطقة الحارة.



الشكل 1.3.11: قسم نزع الهيدروجين (ذو مرحلتي تفاعل).

يُزال الغاز المنطلق بواسطة ضاغط يضمن تحقيق ضغط تحت الضغط الجوي في المفاعلات. يُفصل الطوران المائي والعضوي في أسطوانة ترقيد. ثم يُنقى الماء ويُعاد استعماله استعمالاً طبيعياً، في حين يُرسل الطور العضوي إلى قسم التقطير.

يمثل الشكل 1.3.11 مخططاً قاعدياً مبسطاً للسيروورة. وبالرجوع إلى هذا المخطط يمكن لشركة Polimeri Europa أن تقدم حلولاً مختلفة لهذه السيروورة، وذلك بما يستجيب لحاجة الزبون.

فمثلاً، في حالة المنطقة الحارة، البدائل الأساسية المتوفرة هي:

1. التفاعل. اعتماداً على الحساب الكلي لمختلف النواحي الاقتصادية (المتعلقة بالطاقة والمواد الأولية والمحفز والطاقة الإنتاجية)، يمكن تقديم واحد من الخيارين التاليين:

أ. مرحلتا تفاعل.

ب. ثلاث مراحل تفاعل.

2. استرجاع حرارة نواتج التفاعل. اعتماداً على نسبة تكلفة البخار EB، يمكن تقديم واحد من الخيارين التاليين:

أ. في المرحلة الأولى، تسخين أولي لإيثيل البنزين مع بخار ماء أولي، ثم، في المرحلة الثانية، غلي الماء والبخار الفائق التسخين قبل الإرسال إلى الفرن.

ب. فقط توليد بخار فائق التسخين متوسط الضغط لتغذية عنفة لقيادة ضاغط تخلية الغاز المنطلق؛ ويجري التسخين المسبق لمزيج البخار الأولي وإيثيل البنزين في منطقة تيارات الحمل للسخان الفائق للبخار.

## Distillation

## التقطير

يُبين الشكل 2.3.11 قطار تقطير نموذجياً في وحدة ستايرين من Polimeri Europa. يُغذى الستايرين الخام المحتوي على الستايرين (حوالي 70%)، وإيثيل البنزين والبنزين والتولوين وبعض المكونات الثقيلة إلى العمود الأول، حيث يجري استرجاع البنزين والتولوين في التيار السقيفي. ثم يمر المزيج إلى عمود آخر، يعمل عموماً تحت الضغط الجوي، حيث يُفصل البنزين والتولوين.

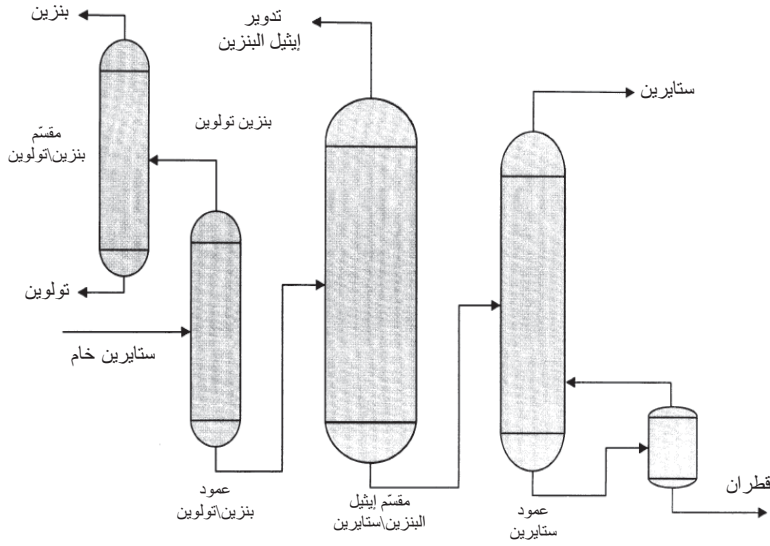
يُرسل إيثيل البنزين والستايرين والقطران إلى العمود التالي في قطار التقطير. هذه عملية فصل صعبة لأن نقاط غليان إيثيل البنزين والستايرين تختلفان فقط بمقدار 9°C. يُشغل العمود المزود بحشوات منتظمة البنية<sup>(\*)</sup> structured packing تحت الخلاء للحصول على النقاء المطلوب للستايرين (وهو لا يقل عادة عن 99.9%)، يجب أن يكون المحتوى المتبقي من إيثيل البنزين في تيار السفليات منخفضاً جداً (عموماً لا يزيد على 100 ppm). ولتحقيق هذا الهدف، نحتاج إلى العديد من المراحل النظرية، عادة 80 على الأقل. يُسترجع إيثيل البنزين، مع بعض بقايا الستايرين (عادة أقل من 2%) من تيار السفليات ويُدور إلى قسم نزع الهيدروجين.

تُضخ السفليات إلى العمود التالي، حيث يُسترجع الستايرين الصافي من السقف. ثم تُعالج السفليات مُعالجة إضافية في مُعدّات الإنهاء لاسترجاع بعض الستايرين الإضافي. يُضاف إلى بخار السقف في عمود الستايرين مركب p-بوتيل ثالثي-كاتيكول (TBC) منعاً من تبلر الستايرين أثناء التخزين.

(\*) تتكوّن الحشوات المنتظمة البنية أساساً من صفائح معدنية متموجة ورقيقة مرتبة بحيث تدفع السائل للمرور عبر ممرات طويلة ومعقدة في عمود التقطير لزيادة سطح التماس بين الأطوار المختلفة (المترجم).

ومع أنّ أعمدة تقطير الستايرين تعمل تحت الخلاء، يمكن أن تتراوح درجة حرارة السفليات بين 85 و 110°C. لهذا السبب، من الضروري إضافة مثبّط لنفاذي ضياع الستايرين بسبب البلمرة. إنّ هذه المواصفة مواصفة حاسمة جداً للتصميم إذ إنّ لتكوّن البوليمير داخل قطار التقطير أثراً سلبياً، ليس فقط على استهلاك المواد الأولية، ولكن أيضاً على تكلفة الصيانة، وأكثر من ذلك على وثوقيّة المنشأة. يمكن لهذا الهدف استعمال عدد من المواد المختلفة. العائلات الأكثر شيوعاً هي مشتقات النترو، والجذور الحرّة وغيرها؛ يمكن استعمالها منفردة أو مجمّعة مع بعضها البعض للحصول على مفعول تآزري محتمل. منعاً من تكوّن البوليمير، تسمّى جميع الأنظمة المستعملة مثبّطات على وجه العموم، ولكن في الحقيقة يمكن تفريق هذه المركّبات إلى نوعين : مثبّطات حقيقيّة ومُبطّطات. المثبّط الحقيقي يخفض معدّل البلمرة إلى ما يقارب الصفر إلى أن يُستهلك، وبعد ذلك يزداد معدّل البلمرة إلى القيمة التي كان سيأخذها في حال عدم استعمال المثبّط. أمّا المُبطّي فإنه يخفض معدّل البلمرة على مستوى منخفض جداً، يزداد تدريجياً مع مرور الزمن.

لكلّ من النوعين ميزاته وسيّئاته. تُسبّب المثبّطات تكوين كميّة أقلّ من البوليمير أثناء فترة التشغيل الطبيعيّة، ولكنها سرعان ما تستهلك. أمّا المُبطّطات، من ناحية أخرى، فمع أنّها ليست فعّالة جداً في منع تكوّن البوليمير، إلّا أنّها تُحافظ على فعّاليتها لفترة أطول. هذا أمرٌ مهمّ في حالة إيقاف النظام، حيث يوفر المُبطّي الحماية في فترة التوقّف إلى حين العودة إلى التشغيل الطبيعي، أو إلى حين هبوط درجات حرارة العمود إلى النقطة التي تكون عندها البلمرة مهملة. لهذا السبب، ليس من المنصوح به استعمال مثبّط حقيقي بصفته المانع الوحيد للبلمرة. يمكن أن ينتج من تركيبه من مثبّط ومُبطّي أداءً ممتازاً (الشكل 3.3.11، الحالة D).

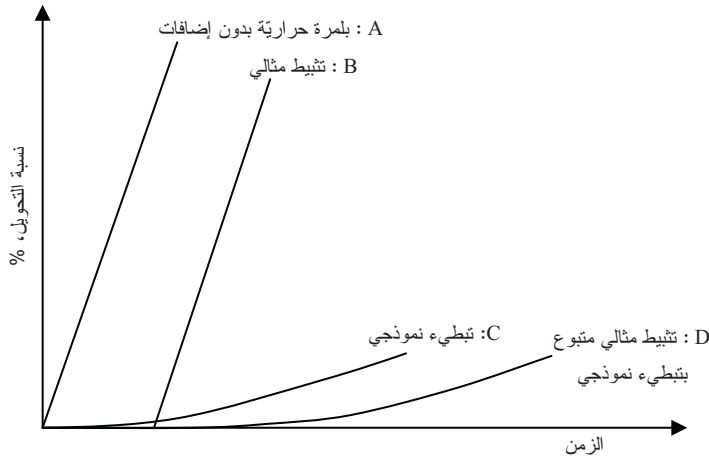


الشكل 2.3.11: قطار تقطير نموذجي.

إنّ مراقبة محتوى المُنبط في قسم التقطير بعناية أمرٌ في غاية الأهمية، وذلك منعاً من تكوّن بوليمير الستايرين-ثنائي فينيل البنزين، إضافة إلى البولي ستايرين (إنّ مركّب ثنائي فينيل البنزين هو ناتج جانبي موجود في الستايرين الخام بأقلّ من 100ppm). إنّ بوليمير الستايرين-ثنائي فينيل البنزين مادة متشبّكة تصالبياً وغير قابلة للانحلال، تُسمّى "بوليمير الفشار" popcorn polymer بسبب مظهرها. يحتوي بوليمير الفشار جذوراً عالقة، ويمكنها أن تبدأ بلمرة الستايرين. عندما ينتشر مونومير الستايرين في بوليمير الفشار، يُضاف إلى الجذور العالقة، وينفخ الفشار بطريقة غير عكوسة. يُجزئ الانتفاخ الفشار، ويكسر الروابط مولّداً جذوراً جديدة.

لقد جرت دراسة قسم التقطير دراسة موسّعة من قبل شركة Polimeri Europa، وأدى هذا إلى وضع تصميم عصري، يشمل ترتيبات خاصة مناسبة لتحقيق ضياعات منخفضة في المواد، واستهلاك منخفض للطاقة مع استهلاك منخفض جداً للمُنبت. ولقد جرى اختبار طيف واسع من المُنبطات والمُبطّات التي يمكن اقتراح استعمالها. وكذلك طوّرت شركة Polimeri Europa برامج محاكاة مناسبة لأمتلّة جرعات المنبت/مبطن بما يتوافق مع توقع تكوّن البوليمير.





الشكل 3.3.11: منحنيات زمن - تحويل نموذجية في حالات مختلفة.

## التصميم الميكانيكي وتصميم السيروورة، مواصفات متقدمة

### Process and mechanical design advanced features

عند تصميم وحدة ستايرين جديدة، يجب تحقيق عددٍ من الأهداف المختلفة.

وهذا يشمل:

- استهلاك منخفض لإيثيل البنزين.
- نسبة مرتفعة تحويل/مردود.
- استهلاك منخفض للطاقة.
- عمر مديد للمُحفز.
- وثوقية المنشأة.
- كلفة صيانة منخفضة.

وبسبب تعارض هذه الأهداف مع بعضها البعض، جزئياً على الأقل، لا بُدَّ من إيجاد حلٍّ وسط، وذلك في كلِّ حالة على حدها، وفق ما يتعلَّق بشروط الموقع وحاجات الزبون. بهذا الهدف يمكن لشركة Polimeri Europa تقديم حلول مناسبة، مُحقِّقة أفضل ما يمكن من مختلف ميزات التصميم.

تأتي خلفيات شركة Polimeri Europa وخبرتها في تقنية الستايرين من:

- خبرة التصنيع المباشر، مثل بدء التشغيل وإيقافه والصيانة والأمان، والقضايا البيئية.
- الاختبارات في المخبر وفي المنشآت التجريبية لمُحفّزات نزع الهيدروجين، ومثبطات ومبطّات البلمرة.
- تُغذّي المراقبة المستمرة لمرافق الإنتاج، ونتائج الاختبارات المخبرية التطوير والتحسين المستمرين لهذه التقنية.

### تصميم السيرورة

### Process design

إنّ تقنية شركة Polimeri Europa مرنة؛ فكما ذكرنا سابقاً، يمكن اعتماد حلول مختلفة تتعلّق بحساب الطاقة وأداء السيرورة وحياء المُحفّز. ويمثّل التحليل الحراري والتحريكي بواسطة علم تحريك السوائل الحسابي (CFD) مُطبّقاً على مُفاعلات ومُبادلات وأنابيب المنطقة الحارة أداة إضافية مهمّة. الأهداف الأساسية التي يمكن تحقيقها بمثل هذا النظام هي زيادة الاسترجاع الحراري، وخفض هبوط الضغط، واختزال النقص في تجانس التوزيع.

ولقد أجريت دراسات نوعيّة في الحالات التالية :

- خلاط EB-بخار بهدف خفض زمن إقامة إيثيل البنزين عند درجات حرارة مرتفعة.
- شكل المفاعل (المخروط الداخلي، الوعاء الخارجي) بهدف العمل عند هبوط منخفض في الضغط، بدون التأثير بشكل سيئ في أنماط الدفق عبر مضاجع المُحفّز.
- مبادلات الحرارة بهدف موازنة هبوط الضغط الداخلي ومُعادلة نمط الدفق عند منفذ دخول القوقعة.

إنّ الاهتمام الكبير في جعل الحيز الحرّ الفارغ، حيث تقع التفاعلات المنخفضة الانتقائيّة، أصغرياً، والاختيار الدقيق في إجراء التفاعل تحت ضغط منخفض، أدّى إلى تصميم مطوّر يجعل كلاً من أداء المُحفز والانتقائيّة الكليّة للسيرورة أعظميين.

## Mechanical design

## التصميم الميكانيكي

إنّ جميع جوانب التصميم الميكانيكي هي موضع اهتمام كبير لشركة Polimeri Europa. الدقّة في هذا الحقل أساسيّة جداً لأنها تؤثر مباشرة في وثوقيّة الوحدة. التحليلان الحراري والميكانيكي هما أداتان مُناسبتان جداً. الأهداف الرئيسيّة هي جعل التدرّجات الحراريّة أصغريّة، وجعل الانقطاعات في سماكات الجدران ملساء، وتحسين توزيع الإجهادات.

ولقد أجريت دراسات نوعيّة في الحالات التالية:

- سلال المفاعل.
- فوهات منافذ الدخول والخروج الواسعة.
- أربطة تعليق صفائح الأنابيب والأوعية.
- موجّهات وحوامل الأنابيب والتجهيزات.
- مفاعيل الهزّات الأرضيّة.

جميع مكوّنات المنشأة، مثل أوعية المنطقة الحارّة وأنابيب الوصل، ستصل إلى مستوى عالٍ من الوثوقيّة الميكانيكيّة بفضل الاهتمام البالغ بالتفاصيل، واختيار أفضل المواد وأكثر الحلول التّقنيّة أماناً، حتّى ولو كانت هذه الحلول أغلى ثمناً بقليل فيما يتعلّق بكلفة الاستثمار في البدء.

لا يجب تصوّر هذه الإنجازات منفردة كلّ على حدته؛ إذ غالباً ما يكون من الضروري التمكن من الاستفادة منها جميعاً حتّى نتمكّن من الوصول إلى الحل الوسط الجيد.

هذه هي الحال مثلاً عند تخطيط المنطقة الحارّة، حيث يجري اختيار مواقع المفاعلات والمبادلات لجعل زمن الإقامة عند درجات الحرارة المرتفعة في الأنابيب التي تصل بينها أصغرياً، آخذين بعين الاعتبار هبوط الضغط ومرونة الأنابيب.

آخذين في الحسبان جميع المبادئ التوجيهية المذكورة آنفاً، ستكون الوحدة الجديدة أمثلية وفق متطلبات المرخص له، ومتوازنة من جميع جهات النظر المتعلقة بالسيرورة، وموثوقة ميكانيكياً.

## Process performance

## أداء السيرورة

في حالة وحدة ستايرين ذات مُفاعل بثلاث مراحل، يذكر الجدول 1.3.11 مجموعة نموذجية من موسطات السيرورة. يتعلّق استهلاك المنتفعات بالخطّة المعتمدة وحاجات الزبون.

### الجدول 1.3.11: الاستهلاك النوعي لوحدة ستايرين نموذجية

إيثيل البنزين	1055 kg لكل طن من الستايرين
بخارازيت	1.4
زمن العمل المستمر	3 سنوات
نقاء مونومير الستايرين	99.9%
نسبة التحويل	72%

## Commercial experience

## الخبرة التجارية

هناك مُنشأتان اثنتان لإنتاج الستايرين مؤسّستان على قاعدة تقنيّة خاصّة الملكية على التيار في إيطاليا :

- 1972 ، 430 KTA ، مُفاعلٌ بمرحلتين، مع استرجاع لحرارة التغذية الخرج.
  - 1992 ، 190 KTA ، مُفاعلٌ بثلاث مراحل، مع توليد لبخار فائق التسخين متوسط الضغط، لقيادة ضاغط الغاز المنطلق.
- وهناك ثلاثة طاقتها الإنتاجية (60 KTA) على التيار أيضاً في المملكة المتحدة. وستبدأ وحدة ستايرين بطاقة إنتاجية قدرها (600 KTA) مُجازة من Polimeri Europa الإنتاج في إيران عام 2005 .

الجزء الثاني عشر

**حمض التيريفتاليك**

**Terephthalic Acid**



## الفصل 1.12

### سيرورة E PTA من Lurgi\Eastman\SK

#### E PTA: The Lurgi/Eastman/SK Process

فرانك كاستيلو-قلتر

شركة لورغي المحدودة لكيمياء زيت الغاز

فرانكفورت أم ماين، ألمانيا

#### Introduction

#### مقدمة

يشير الرمز E PTA إلى حمض التيريفتاليك ذي النوع البوليميري من إيستمان وهو اختصار لـ Eastman polymer-grade terephthalic acid . إن E PTA مادة أولية ممتازة لإنتاج راتنج بولي إيثيلين تيريفتالات (PET)، الذي يُستعمل في اللدائن الهندسية ومواد التغليف، مثل القوارير وغيرها من حاويات الطعام، إضافة إلى الأغشية. وكذلك فإن E PTA مادة أولية مناسبة لإنتاج ألياف بوليستر في صناعة النسيج. ولقد أُثبتَ أنّ السيرورة مناسبة لإنتاج جميع أنواع الألياف والحاويات بدون حدود، بما في ذلك الملاء الحارّ بنوعيّة عالميّة من الدرجة الأولى.

ألّفت شركتا Eastman Chemical Co. و Lurgi Oel Gas Chemie GmbH، في عام 2000، تحالفاً لمنح تراخيص تقانة E PTA. اعتماداً على تصميم شركة إيستمان لمصنع روتردام الذي طاقته الإنتاجيّة 290 kMTA، الذي بدأ الإنتاج عام



1997، نفذت شركتا إيستمان ولورغي برنامج تقييم هندسي وأمثلة لتكاليف التشغيل. ولتقديم الضمان والمعرفة وأفضل مساعدة للمرخّص لهم بشأن إنتاج الألياف بجميع النوعيات من E PTA، جرى توقيع اتفاق تعاون مع شركة SK Chemicals عام 2002. ومنذ ذلك الحين صارت التقنية تُقدّم بصفتها سيرورة E PTA من Lurgi\Eastman\SK.

إن، تعتمد تقنية E PTA على الموارد المجمعّة من شركات إيستمان ولورغي و SK Chemicals. مع سعة وخبرة وقدرة تفوق ما تستطيع تقديمه أي شركة منفردة، يمكن لهذا التحالف أنّ يقدم تقنية حمض التيريفتاليك التي يحتاجها سوق الغد.

إنّ شركة إيستمان التي تُنتج أكثر من 1.5 مليون MTA من البوليستر، هي أكبر مُنتج PET للحاويات في العالم، وهي ضامنة للنوعية الأفضل للقوارير المُنتجة من E PTA. يشمل الإنتاج قوارير PET للماء والمشروبات الغازية والجرة، بالإضافة إلى حاويات PET للطعام. ولقد أثبتت التقنية نفسها عن طريق مصانع إيستمان في الولايات المتحدة وأوروبا لأكثر من 40 عاماً.

تُشغل شركة SK Chemicals مصنع E PTA الذي يخصّها بطاقة إنتاجية تفوق 420 kMTA وتستعمل E PTA لإنتاج جميع أنواع ألياف البوليستر، بما يشمل الخيوط المسحوبة بالكامل، وخيوط ميكرودينير microdenier، والألياف الثنائية المكونات. وعبر شراكتها مع Huvis أصبحت شركة SK Chemicals أكبر مُنتج لألياف النيلة في العالم.

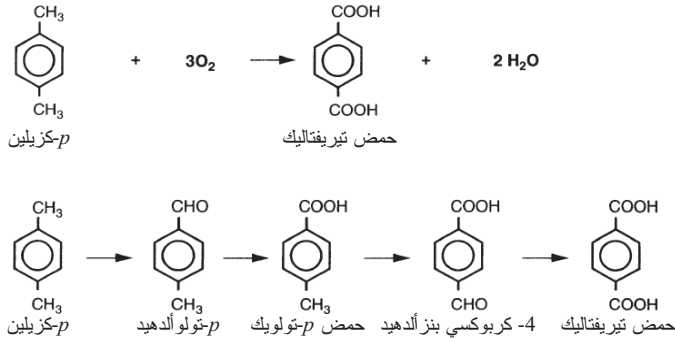
شركة لورغي مسؤولة عن منح الترخيص والهندسة. وبسبب خبرتها الواسعة في تطوير التقانة، والبحث والتطوير، والتقييم الهندسي، وتصميم المنشآت، وكذلك بسبب حصولها على عقود تنفيذ خمسة مشاريع لحمض التيريفتاليك عالمياً، فإنّها مؤهلة بشكل مثالي للمساعدة في إنشاء منشآت E PTA عالمياً النطاق بأمان، وفي الوقت المُحدّد، وبنوعية عالية مع الالتزام بالموازنة المقترحة.

## نظرة شاملة على الكيمياء ومواصفات المنتج

### Chemistry overview and product specification

يبين الشكل 1.1.12 كيمياء تكوين حمض التيريفتاليك (TPA) انطلاقاً من *p*-كزيلين والأوكسجين.

ويبين الجدول 1.1.12 المواصفات النموذجية لمنتج E PTA .



الشكل 1.1.12: الكيمياء الأساسية لسيرورة.

### الجدول 1.1.12: مواصفات منتج E PTA

القيم النموذجية	البند
بُورات بيضاء جافة، حرّة التدفق	المظهر
675	القيمة الحمضية، mg KOH/g
5.0 >	محتوى الرماد (مجمّل المعدن) ، ppm وزناً
0.8 >	حديد (Fe) ، ppm وزناً
3 >	كوبالت ، ppm وزناً
200 >	4-كربوكسي بنزألدهيد ، ppm وزناً
10 >	حمض $p$ -تولويك ، ppm وزناً
0.04 >	مواد طيارة (حمض الخل) ، نسبة مئوية وزنية
86 ± 3	النفاذية نسبة مئوية عند طول موجة 340nm
3.2	$b^*$
99 – 98.5	$L^*$ ، نسبة مئوية
2 >	$\Delta Y$
85	وسطي قياس الحبيبية (تحليل رطب) ، $\mu m$

## وصف السيرورة

## Process description

يُبين الشكل 2.1.12 مخطط تدفق مُبسّط لسيرورة E PTA .

## مجموعة صهاريج السيرورة

## Process tank farm

تتكوّن مجموعة صهاريج السيرورة من صهريج حمض الغسيل، وصهريج مؤكسد الدفق الراجع، وصهريج الرُشاحة. يؤدّي صهريج حمض الغسيل مثل خزان حمض الخلّ دور سدّ العجز الحمضي في كلّ من صهريجي الرُشاحة ومؤكسد الدفق الراجع. وكذلك يوفّر صهريج حمض الغسيل نظام حمض الغسيل ذا الضغطين المنخفض والمرتفع بهدف التنظيف والدفق المفاجئ في الوصلات عند خدمة المعلق slurry service.

يجري بخّ الحمض الضعيف من صهريج الدفق الراجع للمؤكسد عند قمم المؤكسدات منعاً من ترحيل مكوّنات صلبة إلى عمود إزالة الماء.

يجمع صهريج الرُشاحة محلول المُحفز المُحضّر وبروميد الهيدروجين، إضافة إلى الرُشاحة من قسم معالجة الرُشاحة، ومن مُرشّحات التخلية الدوّارة E PTA، ومن نقاط أخرى متنوّعة من السيرورة. تُغذّى الرُشاحة ذات مُحفّزٍ مضبوط وتركيزٍ حمضي مع p-كزيلين في المؤكسدات.

## الأكسدة وإزالة الماء

## Oxidation and water removal

تعمل المؤكسدات بصفقتها أوعية مفاعلات أوليّة لتحويل p-كزيلين إلى حمض تيريفتاليك. تتكوّن التغذية السائلة للمؤكسدات من p-كزيلين ورُشاحة من صهريج الرُشاحة. يجري التحكم بتراكيز المُحفز في المؤكسدات عن طريق المحافظة على تركيز مُستهدَف في صهريج الرُشاحة. يُرشّ الهواء المضغوط من ضاغط الهواء الأساسي عبر حلقة هوائية عند قاعدة الأوعية لتوفير التحريك والمزج الجيّد. يُضبط مُعدّل الهواء للمحافظة على تركيز مُحدّد للأوكسجين في الجزء غير القابل للتكثيف من غاز المؤكسد المنطلق. يتطلّب التشغيل الصحيح للمؤكسد مزجاً حميماً للمُحفز، والهواء

والـp-كزيلين. مزيج التفاعل المهُوَى المحتوي على حمض التيريفتاليك هو مزيج متجانسٌ أساساً. يُنتِج الجمع المناسب للحرارة والضغط ومستويات التحفيز تحويلاً شبه تام لـp-كزيلين إلى حمض تيريفتاليك. يُغذَى الدفق الراجع من المؤكسد (وهو محلول مدوّر من حمض الخل الضعيف) عبر فوهات البخّ في حيز رأس البخار لخفض التريجل الصلب، ويمثّل مرحلة من مراحل فصل حمض الخلّ والماء.

وبسبب المستوى المرتفع للشوائب، وخاصّة CBA-4، يظهر مُنتج هذه المؤكسدات بصفته حمض تيريفتاليك خام (CTA). يُضخّ هذا المُنتج المعلّق الطيني القوام إلى المُثقلات.

تتصل المؤكسدات بعمود إزالة الماء (WRC) عبر خطوط بخار واسعة. إنّ عمود إزالة الماء هو الوسيلة الأساسية لإزالة الماء من السيرورة. يؤدّي عدم القدرة على إزالة الماء إلى فقدان المحفّز لنشاطه في المؤكسدات. إنّ تفاعلات الأكسدة في المؤكسدات ناشرة للحرارة، والحرارة الناتجة تُبخّر حمض الخلّ، والماء، والمركّبات ذات نقاط الغليان المنخفضة. يُغذّي هذا البخار، مع النتروجين والأوكسجين غير المتفاعل وكميات صغيرة من أول أوكسيد الكربون وثاني أوكسيد الكربون، قاعدة عمود إزالة الماء. يمتلك هذا البخار من الأنتالبية (الحرارة) ما يكفي لنفي الحاجة إلى مرجل تسخين.

يُستعمل الدفق السفلي من عمود إزالة الماء، الذي يحتوي أساساً على حمض الخلّ، على أنه محلول التبادل في مُثقلات EPTA، وبصفته تغذية لمُبخّر حمض الخلّ. ويبرّد فائض الدفق السفلي ويُعاد إلى نظام حمض الغسيل. يُغذّى تيارّ سقفيات عمود إزالة الماء في مُكثّفات WRC، تُبرّد الكثافة تبريداً إضافياً بواسطة مبرّد الدفق الراجع من WRC، ثمّ يُضخّ عائداً إلى قِمّة العمود على شكل دفق راجع، أو يُرسَل إلى نظام مُعالجة ماء النفايات. يتكوّن أساساً تيارّ السقفيات غير القابل للتكاثف من عمود إزالة الماء من غازات التفاعل المنطلقة، ومن موادّ عضوية ذات نقاط غليان منخفضة، وآثار من أنواع تحتوي على البروم مثل بروميد الميثيل. يُرسَل هذا التيار إلى قسم معالجة الغاز المنطلق.



ثمَّ يوجّه الغاز المنطلق إلى المُمدّد لاسترجاع الطاقة. يقود مُمدّد الغاز المنطلق مع محركٍ كهربائيٍّ ومُمدّد غازٍ استرجاع الطاقة ضاغطَ الهواء الأساسي للسيرورة في المنشأة. يُجمع تيار الغاز المنطلق من مُمدّد الغاز المنطلق مع الغاز المنطلق المدوّر من نظام نقل الغاز ويغذى في مؤكسد التجديد الحراري (RTO)، حيث تجري أكسدة المكونات المكونات العضويّة الطيارة مثل حمض الخل إلى ثاني أكسيد الكربون وماء. يُحوّل بروميد الميثيل إلى بروم ( $Br_2$ ) وبروميد الهيدروجين (HBr). الفعالية النموذجيّة للأكسدة في RTO هي 99% من أكسدة المواد العضويّة الطيارة، وبروميد الميثيل وأوّل أكسيد الكربون.

يُصبح الغاز المنطلق المؤكسد جاهزاً للمعالجة الإضافيّة في نظام الكشط الكاوي لإزالة البروم وبروم الهيدروجين.

يجري تزويد المؤكسدين اللاحقين بالهواء بواسطة مقوِّ ضاغط هواء ذي قيادة كهربائيّة، مُغذّى من ضاغط هواء السيرورة الأساسي.

## فصل حمض التيريفتاليك الخام (CTA) CTA separation

كما ذكرنا سابقاً، يحتوي الدفق السفلي ذو قوام المعلق الطيني والقادم من المؤكسدات على مستويات مرتفعة من الشوائب، التي تحتاج إلى أن تُزال أو أن تُفاعل لإنتاج حمض التيريفتاليك. إنّ سيرورة E PTA مصممة لتحقيق هذا الهدف.

يُفصل الطور الصلب من الدفق السفلي للمؤكسد من محلول حمض الخل الملوّث باستعمال مُنقّلات. تُمدّد كعكة CTA من المُنقّلات بواسطة حمض غسيل طازج من عمود إزالة الماء. ويغذّى التيار الطيني السفلي من المُنقّلات في مؤكسدات لاحقة محرّكة. أمّا فائض المُنقّلات، الذي يتكوّن من حامل المُحفّز الحمضي الأصلي، ومن المكونات الصلبة في CTA وشوائب فيومض ويُرسَل إلى وحدة معالجة الرُشاحة لإزالة الشوائب القابلة للانحلال وتلك غير القابلة للانحلال، إضافة إلى استرجاع المُحفّز وحمض الخل.

إن تبادل السوائل في المُثَقَّلات أمرٌ مهمٌ لعدّة أسباب : أولاً، العديد من الشوائب مثل حمض p-تولويك، وحمض الإيزوفتاليك وغيرها تقبل الانحلال في حمض الخل. وبمبادلة سائل المُذيب، تجري إزالة هذه الشوائب فعلياً من المُنتج النهائي. إضافة إلى ذلك، تكوّن المُحفّزات (Co و Mn و Br) مُعقّلات قابلة للانحلال في الماء وحمض الخل. وبمبادلة السوائل يمكن تدوير نسبة عالية من هذه المُحفّزات.

## Postoxidation and crystallization الأوكسدة اللاحقة والتبلر

تعمل المؤكسدات اللاحقة بصفقتها مُفاعلات لإتمام تفاعلات المنتجات المؤكسدة جزئياً من p-كزيلين (حمض p-تولويك و 4-CBA) إلى حمض تيريفتاليك (TPA)، مما يؤدي إلى تحقيق تحويل أكثر اكتمالاً من p-كزيلين إلى TPA. العائق الأساسي لإنجاز نسبة تحويل مرتفعة p-كزيلين إلى TPA هي محدودية انتقال الكتلة المقترنة بانتشار الأوكسجين في 4-CBA وحمض p-تولويك المُضمّنين في حمض التيريفتاليك. ولتحقيق مستويات منخفضة من حمض p-تولويك و 4-CBA نحتاج نوعاً من الأوكسدة اللاحقة أو الأوكسدة ذات زمن الإقامة الطويل. يتحقّق هذا عن طريق تشغيل المؤكسدات اللاحقة عند درجات حرارة وضغوط أعلى. تُغذّى كمّيّة صغيرة من الهواء المضغوط في المؤكسد اللاحق الأول بصفقتها مصدراً للأوكسجين لتفاعل الأوكسدة، ويُغذّى أيضاً بخار حمض الخل الساخن إلى المؤكسد اللاحق الأول للمحافظة على درجة الحرارة والضغط. يقود ترتيب تسلسلي للأوكسدة اللاحقة إلى خفض مستويات حمض p-تولويك و 4-CBA في المنتج النهائي (E PTA).

تشتمل معدّات دعم المؤكسدات اللاحقة على مبخّر حمض الخل. يتلقّى مبخّر حمض الخل الحمض من الدفق السفلي لعمود إزالة الماء ويُسخّن ببخار عالي الضغط للوصول إلى درجات الحرارة والتبخير المطلوبة.

يغذّى الخرج الطيني القوام من المؤكسد اللاحق الثاني المُبلّر، الذي يعمل بصفته وعاء ومضٍ كظوماً.

ومن المُبلّر، تُسترجع طاقة غاز التنفيس عن طريق توليد بخار منخفض الضغط (LP) بواسطة مولّد بخار LP. يُستعمل البخار المولّد داخلياً من قبل مُستهلكي البخار المنخفض الضغط، ثمّ يوجّه غاز التنفيس المكثف جزئياً إلى مكثّف المُبلّر، وأخيراً يُنقل إلى صهريج الدفق الراجع المؤكسد.

يُغذي التيار الطيني القوام من المُبلّر أسطوانة ومّاض التخلية، وأسطوانة مُنتج المؤكسد اللاحق، التي هي أيضاً صهريج ومض كظوم آخر يعمل في شروط الخلاء. وهنا تجري مرحلة التبلور الأخيرة. يوجّه البخار من أسطوانة ومّاض التخلية إلى مكثّف أسطوانة ومّاض التخلية، حيث يُكثّف مُجمل البخار. تشمل المعدات الداعمة لنظام البلورة والتبريد الوماض على وحدة تخلية.

## فصل المُنتج وتجفيفه Product separation and drying

ما إن يُنجز التبريد الومضي لمُنتج المؤكسد اللاحق حتّى يُرسل إلى المُجفّفات المرشحات المستمرة. الهدف من مرشّحات التخلية الدوّارة هو فصل E PTA من الحامل السائل لحمض الخل-المُحفّز، وغسل الكعكة، وتفريغ الكعكة الرطبة في المُجفّفات الموافقة. تسحب أسطوانة المرشّح، المغطّاة بوسط قماشى والعاملة تحت الخلاء، E PTA الطيني القوام من الخزان. أمّا محلول حمض الخل-المُحفّز فيُسحب عبر الوسط القماشى، ويُجمع في أسطوانة استقبال الرُشاحة، ويُجمع E PTA فوق القماش. وبعد ذلك تُغسل الكعكة بواسطة حمض الخلّ المبرّد من صهريج حمض الغسيل. وتُلقى الكعكة الرطبة فوق الطبقة العلوية من نظام التجفيف.

يُخزّن لولبٌ مُفرّغٌ دوّارٌ مُسخنٌ بالبخار حمض الخلّ من الكعكة وينقلها عبر طبقات نظام التجفيف. ويسقط مسحوق E PTA المُجفّف عبر صمّام دوّار متوضّع تحت المُجفّف. ويُنقل مسحوق E PTA المُجفّف بواسطة غاز ناقل إلى صومعة . E PTA

يُؤخذ الغاز الناقل من أسطوانة الدفق الراجع لعمود إزالة الماء. يُبرّد هذا الغاز المضغوط ويُجفّف بواسطة وحدة تجفيف الغاز المنطلق قبل أن يوزّع في



أنظمة النقل. يُجمع غاز النقل من الصوامع بواسطة معدّات جمع غبار الصوامع، ويُرشّح، ويُبرّد بواسطة نفّاخ إلى وحدة RTO لتدمير الملوّثات.

## مُعالجة الرُّشاحة واسترجاع المُحفِّز

### Filtrate treatment and catalyst recovery

الهدف العامّ من وحدة مُعالجة الرُّشاحة هو إزالة الشوائب الموجودة في الرُّشاحة، إما بسبب درجة نقاء الـ p-كزيلين أو بسبب التفاعلات الجانبية غير المرغوبة التي تحدث في المؤكسدات. تحتاج هذه الشوائب إلى أن تُزال مع أقلّ ضياع ممكن في حمض الخل والمُحفِّزات، ومع إبقاء تكاليف التشغيل ورأس المال بأخفض قدر ممكن.

تُبنى وحدة مُعالجة الرُّشاحة من عدّة وحدات سيرورة، تبخير، وتقطير أزيوتروبي، واستخلاص وترشيح، وكذلك وحدة كشط التنفيس لتنظيف الغاز.

## النقاط الهامة وفوائد تقانة E PTA

### Highlights and benefits of E PTA technology

توفّر تقنيّة E PTA فوائد جديدة بالذكر مقارنةً بسيرورات PTA التقليدية.

#### سيرورة أكسدة لطيفة وفريدة

- استهلاك p-كزيلين أصغري (646 kg لكل طن E PTA).
- مردود أعظمي (98.3%).
- أقل قدر من استهلاك حمض الخل (36 kg لكل طن E PTA).
- أقل تركيز للمُحفِّز.

والفوائد الناتجة هي : توفيرات متنوّعة في التكاليف.

• أقل قدر من مُعدات الحرارة/الضغط.

• أصغر ضاغط للهواء.

والفوائد الناتجة هي : خفض تكلفة الاستثمار والتشغيل.

### مفاعل أكسدة فريد

- لا قطع داخلية ولا هزّارات.
- والفوائد الناتجة هي: خفض تكلفة الاستثمار والتشغيل.

### استرجاع مُحفّر فريد

- استرجاع أعظمي (<95%) .
- والفوائد الناتجة هي : توفيرات متنوّعة في التكاليف.

### تكامل طاقة فريد

- تنفيذ بسيط.
- توليد طاقة حوالى 10,000 kW .
- والفوائد الناتجة هي: توفيرات محسوسة متنوّعة في التكاليف.

### معالجة فريدة للغاز المنطلق

- لا مُرّمّات متّقدة.
- لا مُحفّرات من معادن ثمينة.
- تشغيل سهل.
- متوافقة مع أنظمة الهواء النظيف الألمانية "TA Luft".
- والفوائد الناتجة هي : خفض تكلفة الاستثمار والتشغيل.

### لا تنقية بالهدرجة، ومنه

- لا معدّات ضغط عالٍ ثابتة أو دوّارة لاحقة في التيار.
- لا مُحفّرات من معادن ثمينة.
- لا مصدرَ حراريّاً ذا درجة حرارة فائقة الارتفاع (بخار ذو ضغط فائق/زيت حار).

- كميّة أقل من ماء النفايات للمعالجة البيولوجية.
- عدد أقل من الأفراد للتشغيل.
- إيقاف روتيني مستقل للمنشأة (لا تغيير سنوي للمحفّر).
- والفوائد الناتجة هي : خفض محسوس في تكلفة الاستثمار والتشغيل والصيانة.

## أثر بيئي أصغري

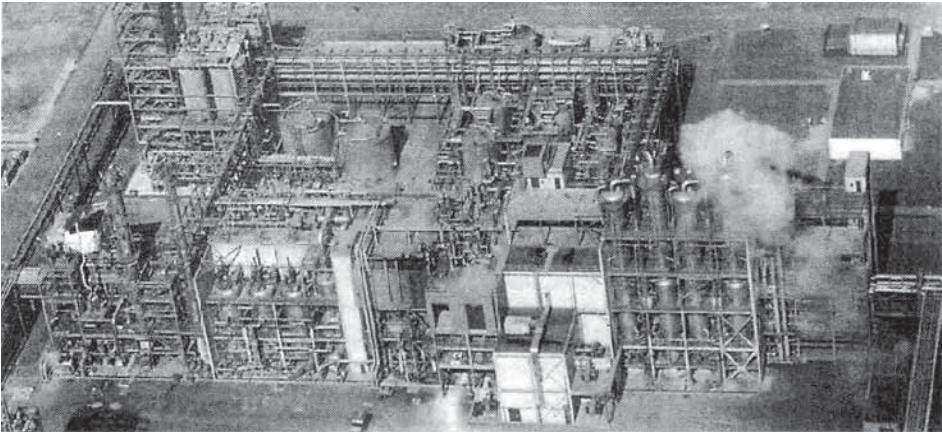
- تُلتدق دفق ماء النفايات.
  - خُمس جمل ماء النفايات.
  - أنظف غاز منطلق من المفاعل.
  - فضلات صلبة سهلة المُعالجة.
- والفوائد الناتجة هي : خفض محسوس في تكلفة الاستثمار والتشغيل.

## وثوقية عالية للمنشأة

- معدّات بسيطة وسهلة التشغيل.
  - لا مشاكل تتعلّق بالانسداد بالمواد الصلبة.
  - تُشير الأرقام القياسية لتشغيل روتردام Rotterdam إلى عمل مستمر على التيار قدره 8300h سنوياً.
- والفوائد الناتجة هي : أرباح محسوسة.

## مكاسب إضافية

تؤدّي هذه الفوائد إلى كلفة إنتاج مُختزلة حوالي 50 دولاراً أمريكياً لكل طن من E PTA، وذلك تبعاً للشروط المحليّة القابلة للتطبيق، وذلك مقارنةً بسيرورات PTA التقليدية. يمثّل الشكل 3.1.12 منظرًا جويًا لمنشأة إيستمان لإنتاج E PTA في روتردام. تظهر المؤكسدات على الطرف الأيمن من الصورة.



الشكل 3.1.12: مصنع إيستمان لإنتاج E PTA في روتردام، هولندا.

### الجدول 2.1.12: استهلاك، مواد أولية، مُحفّز وكِماويات

الاستهلاك	البند
0.646	p-كزيلين، $t/t_{EPTA}$
0.036	حمض الخل، $t/t_{EPTA}$
$0.012 \times 10^{-3}$	كوبالت (معدن Co)، $t/t_{EPTA}$
$0.001 \times 10^{-3}$	منغنيز (معدن Mn)، $t/t_{EPTA}$
0.0012	بروميد (محلول HBr، 48% وزناً)، $t/t_{EPTA}$
0.0002	خلات n-بروبيل (NPA)، $t/t_{EPTA}$
$0.95 \times 10^{-3}$	الصود الكاوي (محلول 50% وزناً)، $t/t_{EPTA}$
$0.88 \times 10^{-3}$	سلفيت هيدروجين الصوديوم (محلول 40% وزناً)، $t/t_{EPTA}$

### الجدول 3.1.12: استهلاك منتفعات

الاستهلاك	البند
96	كهرباء، kWh/ $t_{EPTA}$
0.355	بخار ضغط عال، $t/t_{EPTA}$
0.453	بخار ضغط متوسط، $t/t_{EPTA}$
0.4	ماء مُقطّر، $t/t_{EPTA}$
251	ماء تبريد ( $\Delta t = 10^\circ C$ )، $t/t_{EPTA}$
7.9	هواء تجهيزات، $N \cdot m^3/t_{EPTA}$

## اقتصاديات تقانة E PTA

### Economics of E PTA technology

#### Specific consumption figures

#### أرقام الاستهلاك النوعي

يبين الجدول 2.1.12 الاستهلاك المتوقع من المُحفّز والكِماويات للاستعمال

في سيرورة E PTA، الأرقام هي لكل طن من E PTA، أي هي نسبة المواد أو

الكيمويات المستعملة في إنتاج طن متري واحد من E PTA . ويبيّن الجدول 3.1.12 الاستهلاك المتوقع من المنتفعات في سيرورة E PTA .

#### الجدول 4.1.12: تقدير للتكلفة وتكلفة إنتاج منشآت جديدة نموذجية

الرقم	عنصر التكلفة	التكلفة
1.	استثمار ISBL بدون رسوم الإجازة	136 مليون دولار
2.	تكلفة إنتاج	458\$US/t <sub>E PTA</sub>
1.2	تكلفة متغيرة	
	a. مواد أولية، محفز، كيمويات	386\$US/t <sub>E PTA</sub>
	b. منتفعات، معالجة ماء النفايات	23\$US/t <sub>E PTA</sub>
2.2	تكلفة ثابتة (يد عاملة 14 لكل دور، إدارة المنشأة، صيانة وغيرها)	18\$US/t <sub>E PTA</sub>
3.2	خدمة رأس المال، بما فيها التضخم (10% تضخم و 5% معدل فائدة على رأس المال الثابت غير العامل)	31\$US/t <sub>E PTA</sub>

ملاحظة: الطاقة الإنتاجية 660 kMTA، زمن العمل المستمر 333 يوماً في السنة، التقدير في الربع الرابع من عام 2003 .

#### تكلفة إنتاج E PTA

يُعطى الجدول 4.1.12 المعلومات حول تكاليف الاستثمار والإنتاج في منشأة E PTA نموذجية.

#### Commercial experience

#### الخبرة التجارية

إنّ خبرة شركة لورغي المتعلقة بمشاريع حمض التيريفتاليك، ومرجعيات شركة إيستمان المتعلقة بمرافق إنتاج E PTA مبيّنة في الجدولين 5.1.12 و 6.1.12 بالترتيب.

### الجدول 5.1.12: ارتباط شركة لورغي بتقانة PTA/E PTA

السنة	الدولة	التقانة	الطاقة الإنتاجية	المجال
1982	الصين	Amoco	36 kMTA PTA	EPCM
1989	الصين	Amoco	450 kMTA PTA	EPCM
1991	اسبانيا	Amoco	250 kMTA PTA	EP
1997	الهند	Mitsui	250 kMTA PTA	EP
2003	الصين	Lurgi/Eastman/SK	600 kMTA E PTA	EP

### الجدول 6.1.12: مرجعيات شركة إيستمان لإنتاج E PTA

مُنْتَجو E PTA	الموقع	الدولة	الطاقة الإنتاجية
إيستمان	كينغسبورت، تنسي	الولايات المتحدة	215 kMTA
إيستمان	كولومبيا، كارولينا الشمالية	الولايات المتحدة	240 kMTA
إيستمان	روتردام	هولندا	290 kMTA
SK Chemicals(*)	أولسان	كوريا الجنوبية	420 kMTA
PT Polysindo (*)	كاراوانغ	اندونيسيا	350 kMTA

(\*) مع تطبيقات لبقية كاملة.



الجزء الثالث عشر

# مركبات الكزولين

**Xylenes**





## الفصل 1.13

### PXMAX<sup>SM</sup> من إكسون موبيل لتحضير

### بارا-كزيلين من التولوين

### Exxonmobil PxMax<sup>SM</sup> P-Xylene from Toluene

تيري بريدي

الشركة الكيماوية إكسون موبيل

باي تاون، تكساس

#### Introduction

#### مقدمة

كانت الطريقة التقليدية في إنتاج بارا-كزيلين (PX) هي إعادة التشكيل المحفز catalytic reforming للنافثا مع استرجاع للـ PX المحتوى والتفاعل الإيزوميري لأورثو-كزيلين وميتا-كزيلين لزيادة مردود PX. ولأنّ البولي إستر، وهو تطبيق المستعمل النهائي للـ PX، قد حلّ محلّ موادّ أخرى في الكثير من تطبيقات الألياف والأغشية والقوارير الواسعة الاستعمال، فإنّ PX قد تمتع بوحدة من أعلى معدلات النمو من بين المنتجات البتروكيميائية. مع هذا النموّ السريع في طلب PX، فإنّ الصناعة قد سعت إلى سيرورات تستعمل تغذيات بديلة لـ PX.

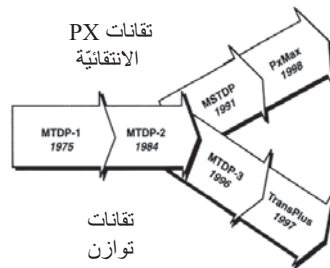
السيرورة التي بزغت لتلبّي نمو الطلب على PX هي القائمة على تفاعل غير متناغم<sup>(\*)</sup> disproportionation للتولوين. تنشأ تقانة التفاعل غير المتناغم

---

(\*) تفاعل غير متناغم disproportionation للتولوين: هو تفاعل أكسدة وإرجاع ذاتي للتولوين (المترجم).

للتولوين من اكتشاف محفزات زيوليت انتقائية تجاه الشكل في السبعينيات ومن القدرة على تطبيق هذه المواد الفريدة في السيوررات البتروكيميائية. لقد جرى إدخال الجيل الأول من تقانة التفاعل غير المتناغم للتولوين عام 1975 وقد عُرِفَت باسم سيوررة موبيل للتفاعل غير المتناغم للتولوين Mobil Toluene Disproportionation (MTDP<sup>SM</sup>). تنتج MTDP كسراً من الكزيلين بتركيز PX يقارب 24%، وهو محدود بالتوازن الكيميائي بين PX وإيزوميرات الكزيلين الأخرى. يجري استرجاع PX في كسر الكزيلين من خلال البلورة أو الادمصاص. تُعالج إيزوميرات الكزيلين المتبقية، ميتا-كزيلين وأورثو-كزيلين، نموذجياً في وحدة التفاعل الإيزوميري ليصبح مردود PX أعظماً. وينجم عن هذا حلقة إعادة تدوير واسعة لتحويل الإيزوميرات بأكملها إلى PX.

أدخلت السيوررة الانتقائية للتفاعل غير المتناغم للتولوين من موبيل Mobil Selective Toluene Disproportionation (MSTD<sup>SM</sup>) في التسعينيات، ممثلة تقدماً رئيسياً في تقانة PX. تقوم السيوررة على معالجة مسبقة جديدة في نوعها "في الموقع" للمحفز بحيث إنه، وللمرة الأولى، أمكن تجاوز تركيز PX في التوازن، منتجة أكثر من 80% من PX في كسر الكزيلين. حُسنت انتقائية محفز التفاعل غير المتناغم ووسّعت فيما بعد خلال العقد وذلك مع إدخال سيوررة PxMax<sup>SM</sup>. في PxMax، يجري تفعيل انتقائية المحفز أثناء التصنيع وتنتج السيوررة أكثر من 90% من PX في ناتج الكزيلين. يخفّض التركيز العالي جداً من PX تكلفة منشآت تنقية PX كثيراً ويلغي الحاجة إلى التفاعل الإيزوميري للكزيلين ليكون مردود PX أعظماً. التقدّم النسبي لتقانة الأكسدة والإرجاع الذاتية للتولوين من إكسون موبيل موضّح في الشكل 1.1.13.

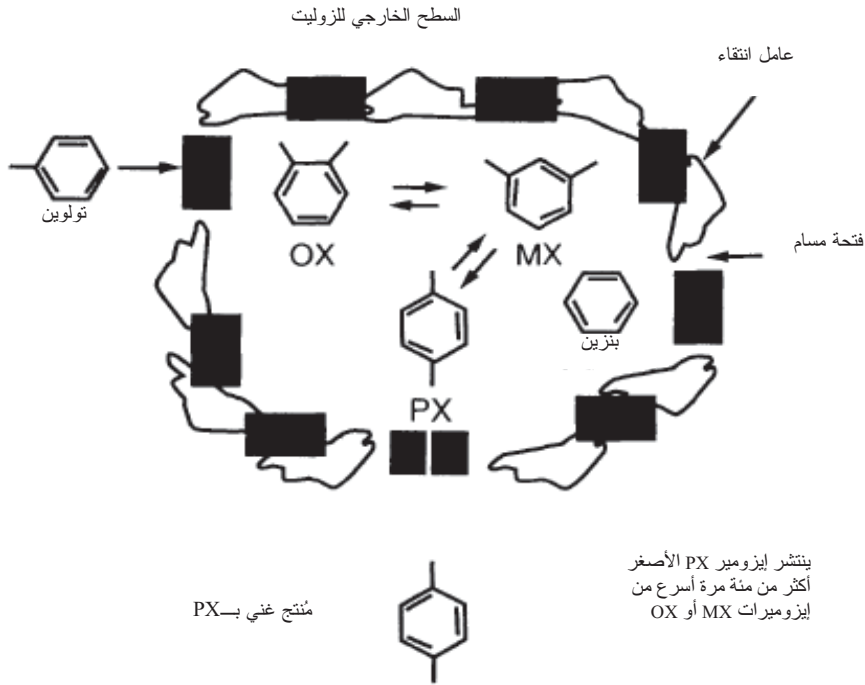


الشكل 1.1.13: تطوّر تقانة التفاعل غير المتناغم للتولوين.

إنّ أساس هذه الانتقائية المميزة لمحفّز PxMax مقارنةً بالتقانة التقليدية للتفاعل غير المتناغم هو انتقائية الشكل من قبل محفّز الزيوليت، مضافاً إليها عامل انتقاء جديد. يستفيد المحفّز، المعدّ كما يجب للانتقاء، من الانتشارية النسبية relative diffusivity لـ PX مقارنةً بالإيزوميرات الأكبر أورثو-كزيلين وميتا-كزيلين. عندما يدخل التولوين الزيوليت، فإنه يخضع لتفاعل غير متناغم محفّز ليعطي البنزين ومزيجاً متوازناً من ثلاثة إيزوميرات للكزيلين. وبسبب الانتشارية النسبية الأعلى، فإنّ PX يغادر المسام بسرعة أكبر بمئة مرة من الإيزوميرين الآخرين. يبقى الأورثو-كزيلين والميتا-كزيلين في المحفّز معرّضين لعمله الإيزوميري ويدخلان في توازن جديد ليعطيا المزيد من PX. تُبطل أيضاً آلية الانتقائية نشاط المواقع على السطح الخارجي لجسيمات المحفّز، مخفضةً بذلك إمكانية تحوّل PX إلى إيزومير آخر عند مغادرته مسام المحفّز. يجري تمرير الهيدروجين في المفاعل لمنع تشكّل الكوك، وللمحافظة على ضغط جزئي للهيدروكربونات مرغوب. يُظهر الشكل 2.1.13 أداء محفّز الزيوليت في سيرورة PxMax.

وبسبب الفعالية المتزايدة للمحفّز المستعمل في سيرورة PxMax، فإنّ درجات الحرارة لبدء التشغيل start-of-run هي أخفض بخمسين درجة مئوية من تلك الموافقة لـ MSTDP. تقلّ درجة الحرارة الأخفض من استهلاك الطاقة وتُلغي تكوّن غاز خفيف، مخفضةً بذلك من ضياع التغذية في نواتج ثانوية منخفضة القيمة.

من دون الحاجة إلى مقدرة انتقائية في الموقع عند درجة حرارة عالية، فإنّ المنشأة سيكون لها تجهيزات أقلّ ودرجة حرارة تعدين أخفض، مما ينتج منه تكاليف رأس مال أخفض للوحدات الجديدة أو المقدرة على تعديل التقانة إلى نطاق أوسع في وحدات المعالجة الهيدروجينية hydroprocessing التقليدية التي يمكن أن تكون غير عاملة أو احتياطية. والأكثر أهمية، هو أنّ الانتقائية دائمة، وليست هناك حاجة إلى تفعيل الانتقائية على الخط تلي ملئاً أولياً للمحفّز أو إعادة توليد.

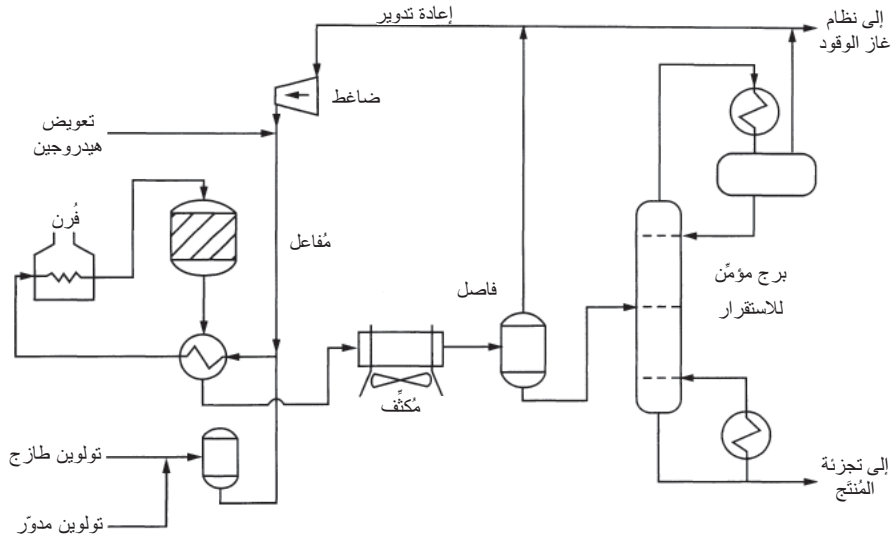


الشكل 2.1.13: نموذج لانثقائية p-كزيلين في الزوليت.

## Process description

## وصف السيرورة

يتألف تدفق السيرورة للتفاعل غير المتناغم للتولوين من ثلاثة أجزاء رئيسية: قسم المفاعل، والتجزئة، واسترجاع PX. يجري مزج تغذية التولوين الداخلة والتولوين غير المتفاعل - المعاد تدويره من قسم التجزئة - مع الهيدروجين، ثم يخضع المزيج إلى تسخين أولي بالتماس مع مخرجات المفاعل، ويدخل إلى المفاعل. يُضبط الهيدروجين نموذجياً عند النسبة المولية 1.0 إلى 1.5 من الهيدروجين إلى الهيدروكربون في تيار تغذية المفاعل. يساعد الهيدروجين في المحافظة على ضغط جزئي من الهيدروكربون مرغوب فيه، وذلك ليكون تشكل الكوك من المحفز أصغرياً. إن معدل إضافة الهيدروجين هذا أخفض بكثير من النسبة 1.0 إلى 2.5 المستعملة من قبل التقانات الأخرى للتفاعل غير المتناغم للتولوين. تُجرى هذه التفاعلات في طور البخاري وهي ناشرة قليلاً للحرارة. يُظهر الشكل 3.1.13 قسم التفاعل.

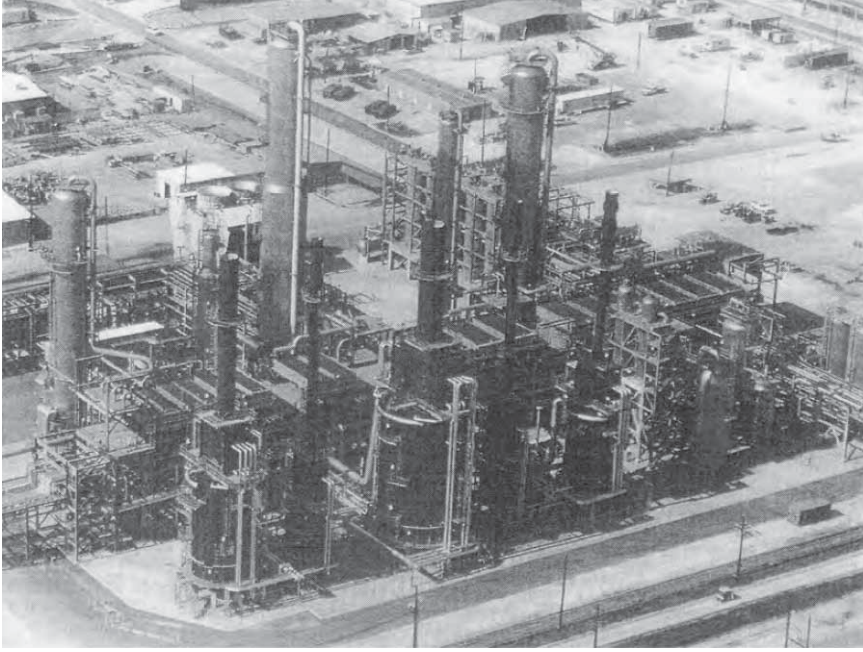


الشكل 3.1.13: قسم تفاعل PxMax.

تُبرد نواتج التفاعل وتُدخَل إلى برج مُؤمَّن للاستقرار stabilizer، حيث يُفصل الهيدروجين غير المتفاعل عن العطريات السائلة. يُطهر جزء من الغاز الفوقى إلى وقود لضبط نقاوة الهيدروجين الجاري من المتبقي المضغوط، وإصلاحه بالهيدروجين الداخل وإعادته إلى المفاعل. إنَّ تطهير حلقة الهيدروجين ضروري لضبط نقاوة الهيدروجين، لأنَّ حجماً صغيراً من غاز هيدروكربوني خفيف يُنتج في المفاعل خلال التفاعلات الثانوية للتطعيم.

تتابع العطريات السائلة من سفليات مُؤمَّن الاستقرار إلى مراحل التجزئة التقليدية التالية التي يجري فيها فصل كل من ناتج البنزين، والتولوين غير المتفاعل، والكزيلينات المختلطة، وكمية صغيرة من العطريات C<sub>9</sub>+ ناتج البنزين المسترجع من PxMax هو بجودة قياسية صناعية وبدون أيِّ معالجة إضافية. يُعاد تدوير التولوين غير المتفاعل إلى مدخل المفاعل. تؤخَذ الكزيلينات المختلطة إلى قسم استرجاع PX لتنقية الناتج PX.

يُظهر الشكل 4.1.13 منشأة PxMax الخاصة بإكسون موبيل الكيماوية في بومونت Beaumont في تكساس. كانت منشأة بومونت التطبيق الجديد الأول لـ PxMax.



الشكل 4.1.13: منشأة PxMax من ExxonMobil في بومونت. يظهر في الصورة خمسة أبراج تقطير تفصل المنتجات من مفاعل سيرورة PxMax (تولوين، بنزين، p-كزيلين غير مَنقى، عطريات ثقيلة، غاز خفيف). وعاء التفاعل هو أطول الأوعية الثلاثة إلى جانب الطريق، على يمين الصورة. في هذه الوحدة، يُسترجع p-كزيلين بالتبليّر. المبلورات هي صفّ الأوعية الشاقوليّة وراء أبراج التقطير.

## Operating performance

## أداء التشغيل

الفائدة الرئيسية من PxMax مقابل التقانات الانتقائية الأخرى للتفاعل غير المتناغم للتولوين هو النقاوة +90 بالمئة من PX في تيار الكزيلين المختلط. إضافة إلى جعل إنتاج PX أعظماً ابتداءً من حجم معطى لتغذية التولوين، فإنّ مستوى النقاوة هذا يجعل مقاس منشآت استرجاع PX وكلفتها أصغريين. إضافة إلى ذلك، وعند مستوى النقاوة هذا، فإنّ تقانة البلّورة الثنائية المرحلة لاسترجاع PX الأزهد ثمناً، تصبح خياراً في المنشآت الجديدة، مقدّمةً بذلك فرصة أمام تخفيض التكاليف. تساهم درجة الحرارة المنخفضة لبداية الحلقة بالانتقائية المحسّنة، ولكنها تؤمّن أيضاً توفيراً بالمنفعات وزمن حلقة أطول، وتُخفّض إلى حدّ أدنى تردّي التغذية إلى وقودٍ منخفض القيمة ونواتج ثانوية من غاز البترول المُسال LPG. لقد برهنت

حالياً وحدات PsMax قيد التشغيل على أطوال حلقة تفوق الخمسة أعوام، مقابل أقل من عامين لتقانات تفاعل غير متناغم أخرى.

فيما يخص إنتاج البنزين، تؤمن PxMax إنتاج بنزين أخفض مما تنتجه تقانات أخرى انتقائية تجاه PX وتعتمد على التفاعل غير المتناغم للتولوين، وذلك أثناء التشغيل العادي، ولكن السيرورة والمحفز قادران على العمل عند قساوة أعلى وتوليد المزيد من البنزين عندما توفر قوى السوق حافزاً لمزيد من الإنتاج. لا يؤثر كثيراً التشغيل العالي القساوة في تقدم المحفز. يلبي ناتج البنزين جودةً قياسية صناعية بدون معالجة إضافية ضمن وحدة استخلاص.

## تطبيقات التعديل بـ PxMAX وفك العرقلة

### PxMax retrofit and debottleneck application

واحدة من المزايا الرئيسية لسيرورة PxMax هي قدرتها على فك العرقلة أو توسيع الطاقة الإنتاجية لوحدة استرجاع PX القائمة، التي تسترجع PX من تغذيات الكزيلين المختلطة، كتلك الناتجة من التفاعل الإيزوميري للكزيلين أو سيرورات التفاعل غير المتناغم للتولوين غير الانتقائية. أنجزت ثلاث دراسات حالة لتبرهن على إمكانيات PxMax لفك العرقلة. تضم السيناريوهات المعتمدة

1. إضافة وحدة PxMax جديدة إلى قطار استرجاع PX من الكزيلينات المختلطة.

2. تعديل PxMax ضمن وحدة تقليدية انتقائية للتفاعل غير المتناغم للتولوين.

3. تعديل PxMax ضمن وحدة غير انتقائية للتفاعل غير المتناغم للتولوين.

توجد عادة تقانتان مستعملتان في استرجاع PX: تقانات مؤسسة على الادمصاص، وأخرى على البلورة. أظهرت الدراسات أن تطبيق PxMax يمكن أن يوسع الطاقة الإنتاجية لـ PX لوحدة استرجاع المبلور من 20 إلى 40 بالمئة.



ولأنّ التقانة الأكثر هيمنة والمستعملة حالياً في صناعة استرجاع PX هي الادمصاص، فإنّ هذا الفصل سوف يُركّز على كيفية قدرة PxMax على زيادة الطاقة الإنتاجية لـ PX في وحدة استرجاع مؤسسة على الادمصاص مثل تلك الخاصة بالسيرورة Axens'Eluxyl™.

## وصف مُجمَع العطريات ووحدة PxMAX

### Aromatics complex and PxMax unit description

يضمّ مُجمَع العطريات النموذجي الظاهر في الشكل 5.1.13 معيد تشكيل، ووحدة استخلاص مع تجزئة استرجاعية لاحقة، وحلقة كزيلينات تتألف من عمود الكزيلين، ووحدة استرجاع PX، ووحدة التفاعل الإيزوميري للكزيلين.

في معظم الحالات، تكون إمكانية توسيع مجمَع PX محدودة بإمكانية وحدة الاسترجاع. السببان الرئيسان وراء عرقلة استرجاع PX المؤسس على الادمصاص هما: (1) معدّل التغذية الأعظمي من عطريات C<sub>8</sub> إلى وحدة الاسترجاع، الذي تملّيه سعة حجرات الادمصاص أو حدود هيدروليكية، (2) معدّل ناتج التنقية (المكرّر) الأعظمي من C<sub>8</sub> المنضّب من PX والذي تملّيه سعة تجزئة عمود التكرير. وهناك عائق آخر ممكن في وحدة استرجاع PX وهو حدود سعة تجزئة أعمدة الإنهاء أو الاستخلاص. يعتمد العائق الفعلي على ترتيب الموقع النوعي.

لزيادة سعة المجمع من PX بدون الحاجة إلى استثمار إضافي في رأس المال لاسترجاع PX أو التفاعل الإيزوميري للكزيلين، فإنّ التولوين المشتق من مُعاد التشكيل reformate مع التولوين المنتج من التفاعل الإيزوميري للكزيلين، يمكن أن يُغذّى وحدة PxMax (ضمن الصندوق المنقّط في الشكل 5.1.13).

فيما يلي أمثلة على السيناريوهات المختلفة، حيث يمكن أن تستعمل PxMax للتغلب على عوائق وحدة استرجاع PX.



لقد جرى تكميم مزايا PxMax لسيناريوهين. في إحدى الحالتين، (الحالة IA)، يجري تشغيل وحدة استرجاع PX عند حدّ تغذية C<sub>8</sub>. في الحالة الثانية، (الحالة IB)، يجري تشغيل وحدة استرجاع PX عند حدّ ناتج تنقية (مكرّر) C<sub>8</sub>. يُستعمل فقط التولوين المشتق داخلياً من معاد التشكيل لتغذية PxMax. يُظهر الجدول 1.1.13 نتائج الحالة I.

كما هو ظاهر في الحالة IA، فإنّ إضافة وحدة PxMax بينما يجري التشغيل عند سرعة تغذية C<sub>8</sub> لوحدة استرجاع PX كتلك التي في الحالة الأساس، يؤدي إلى زيادة الطاقة الإنتاجية من PX للمجمّع بمقدار 77,000 MTA وزيادة الطاقة الإنتاجية من البنزين بمقدار 94,000 MTA. ويمكن تحقيق ذلك بينما تُغذى الكزيلينات المختلطة المشتراة (40,000 MTA) ويُستعمل فقط 221,000 MTA من التولوين كتغذية لوحدة PxMax. كما هو موضح في الحالة IB، إذا جرى التشغيل عند سرعة ناتج التنقية C<sub>8</sub> ذاتها التي في الحالة الأساس، فإنّ إضافة سيورورة PxMax، التي تحوّل كل التولوين (273,000 MTA)، والمشتراة من الكزيلينات المختلطة والبالغة فقط 25,000 MTA، تسمح للطاقة الإنتاجية من PX أن تزداد بمقدار 122,000 MTA مع إنتاج مشترك من البنزين 121,000 MTA. إذا كانت وحدة الاسترجاع تحدّ من الطاقة الإنتاجية لـ PX، فإنّ التزويد بمنشأة PxMax الجديدة يمكن أن يقود إلى زيادة من 11 إلى 17 مليون دولار في صافي الدخل السنوي.

### الجدول 1.1.13: حوافز لإضافة PxMax جديدة

وصف الحالة	حالة I، أساس: حالة أساسية حلقة الكزيلينات	حالة IA: جديدة PxMax	حالة IB: جديدة PxMax
عائق وحدة الاسترجاع التغذيات، kMTA	تغذية C <sub>8</sub> أو ناتج تنقية C <sub>8</sub>	تغذية C <sub>8</sub>	ناتج تنقية C <sub>8</sub>
معاد التشكيل	أساس	0	0
كزيلينات مختلطة مشتراة	40	-40	-15
هيدروجين	أساس	+1	+2

		النواتج، kMTA	
+9	+6	أساس	غاز الوقود
0	0	أساس	ناتج تنقية الاستخلاص
+121	+94	أساس	البنزين
-273	-221	+273	التولوين
472	427	350	بارا-كزيلين
+8	+5	أساس	العطريات الثقيلة
+17	+11	أساس	صافي الدخل، *، † M\$ بالعام
40	35	-	استثمار رأس المال لوحدة
			M\$ ‡ الجديدة، PxMax

\* صافي الدخل التراكمي (العائدات مطروح منها تكلفة التشغيل) معرف على أنه الفرق بين إضافة وحدة PxMax والحالة الأساسية. تضم تكلفة التشغيل المنتفعات، واليد العاملة، والمحفز، والشحن، والعائد على رأس المال العامل، وغيرها من التكاليف المتنوعة الأخرى.

† يعتمد التسعير على متوسط CMAI<sup>(\*)</sup> التاريخي من 1987 إلى 2002. الأداء في الماضي لا يشكل أي ضمان لأداء السوق في المستقبل.

‡ يضمّ تقدير رأس مال PxMax الجديدة ISBL (المعالجة المسبقة للتغذية، دارة المفاعل، التجزئة)، وOSBL، التصميم الهندسي، ورسوم المقاول.

في هذين السيناريوهين، تأتي القدرة على فكّ عقدة وحدة الاسترجاع من التركيز العالي جداً من PX في ناتج PxMax. وأيضاً، من أجل معدل ثابت إلى وحدة استرجاع PX، فإنّ التركيز الأخفض من ميتا-كزيلين، وأورثو-كزيلين، وإيثيل البنزين في ناتج PxMax يؤدي إلى انخفاض كبير في معدل تيار ناتج التنقية C<sub>8</sub>. يسمح هذا بزيادة معدل التغذية إلى وحدة استرجاع PX، بافتراض وجود سعة كافية، بينما لا يجري تجاوز حدّ ناتج التنقية C<sub>8</sub>.

## الحالة II: تعديل TDP الانتقائي إلى PxMax

### Case II: retrofit of selective TDP to PxMax

تبرهن دراسة الحالة هذه ميزة تعديل تقانة STDP قائمة، مثل MSTDP إلى سيرورة PxMax. إنّ مجمّع العطريات، الذي عُرض في الشكل 5.1.13،

(\*) CMAI اختصار لـ Chemical Market Associates, Inc. (المترجم).

يعالج مُعاد التشكيل 30 KBD، في الحالة الأساس (الحالة II، الأساس). ويجري تحويل كل إنتاج التولوين (273,000 MTA) عبر الوحدة MSTDP، وليس هناك أيّ كزيلين مختلط مشترى. معدّل إنتاج PX الناتج هو 446,000 MTA. في هذا السيناريو، تعمل وحدة استرجاع PX عند حدّ ناتج تنقيتها C<sub>8</sub>.

تنشأ ميزات تعديل وحدة MSTDP بـ PxMax من تحسّن نقاوة PX، وتحسّن مردود الناتج، وشروط السيرورة الأكثر قبولاً. لقد بُرهنّت هذه الميزات في الحالتين IIA و IIB الموضحتين في الجدول 2.1.13.

في الحالة IIA، التي تمثّل استبدالاً بسيطاً عادياً للمحفّز، جرت الاستعاضة عن محفّز MSTDP بمحفّز مستعمل في سيرورة PxMax. للمحافظة على ناتج التنقية C<sub>8</sub> عند المعدّل ذاته الذي هو للحالة الأساس، وبالتالي جعل الطاقة الإنتاجية لـ PX أعظماً، جرى إحضار 18,000 MTA إضافي من الكزيلينات المختلطة إلى المجمع. يؤدّي مجرد التعديل البسيط PxMax إلى زيادة في الطاقة الإنتاجية بمقدار 20,000 MTA (5%)، بينما ينخفض كلّ من إنتاج البنزين وغاز الوقود. تؤدّي هذه المزايا مجتمعة إلى زيادة في الدخل الصافي بمقدار 3 مليون دولار بالعام. لا يتطلب هذا السيناريو إلا استثماراً أصغرياً في رأس المال لأنّ هذا التعديل ما هو أساساً إلا استبدال عادي للمحفّز.

إنّ إمكانية سيرورة PxMax على العمل عند سرعة حيّز وزنية ساعياً weight hourly space velocity (WHSV) أعلى ونسبة مولية هيدروجين إلى هيدروكربونات أخفض مقارنة بـ MSTDP، تسمح بتوسّع وحدة STDP بمقدار 20 إلى 100%، بفرض عدم وجود عوائق أخرى في الوحدة. في الحالة IIB، التي تمثّل حدّ حلقة مفاعل STDP، جرى مضاعفة معدّل تغذية التولوين الجديد إلى وحدة STDP (546,000 MTA معدّل التغذية الجديدة إلى STDP) عبر شراء 273,000 MTA من التولوين. في هذا السيناريو، تزداد الطاقة الإنتاجية لكل من PX والبنزين بمقدار 144,000 MTA (+30%) و 120,000 MTA بالترتيب، بينما يجري إلغاء (18,000 MTA) من الكزيلينات المختلطة المشتراة، ومع ذلك ما

يزال العمل عند حدّ ناتج التنقية C<sub>8</sub>. إذا جرت الاستعاضة عن MSTDP بـ PxMax وجرى توسيع حلقة المفاعل بمقدار 100%، فإنّ صافي الدخل السنوي يمكن أن يزداد بـ 20 مليون دولار. قد يلزم بعض التعديلات على التجهيزات لتتمّ الاستفادة من كامل مقدرات التوسّع التي تقدّمها PxMax؛ على الرغم من الزيادة العالية في صافي الدخل السنوي، فإنّ عائداً عالياً على رأس المال متوقّع.

### الجدول 2.1.13: حوافز لتعديل وحدة MSTDP إلى PxMax

وصف الحالة	حالة II، أساس:	حالة IIA:	حالة IIB:
	حالة أساسية وحدة STDP	PxMax، بدون توسّع TDP	حالة IIB: حدة حلقة المفاعل
عائق وحدة الاسترجاع	ناتج تنقية C <sub>8</sub>	ناتج تنقية C <sub>8</sub>	ناتج تنقية C <sub>8</sub>
التغذيات، kMTA			
معاد التشكيل	أساس	0	0
تولوين مشترى	0	0	+273
كزيلينات مختلطة مشتراة	0	+18	0
هيدروجين	أساس	+1	+2
النواتج، kMTA			
غاز الوقود	أساس	-1	+8
ناتج تنقية (المكرّر)	أساس	0	0
البنزين	أساس	-3	+117
تولوين	أساس	0	0
بارا-كزيلين	446	466	585
العطريات الثقيلة	أساس	+3	+11
صافي الدخل، *، † M\$ بالعام	أساس	+3	+20

\*صافي الدخل التراكمي (العائدات مطروح منها تكلفة التشغيل) معرّف على أنه الفرق بين إضافة وحدة PxMax والحالة الأساسية. تضم تكلفة التشغيل المنتفعات، واليد العاملة، والمحفّز، والشحن، والعائد على رأس المال العامل، وغيرها من التكاليف المتنوعة الأخرى.

† يعتمد التسعير على متوسط CMAI التاريخي من 1987 إلى 2002. الأداء في الماضي لا يشكّل أي ضمان لأداء السوق في المستقبل.

### الحالة III: تعديل TDP غير الانتقائي إلى PxMax

#### Case III: retrofit of nonselective TDP to PxMax

تبرهن دراسة الحالة هذه الموضّحة في الجدول 3.1.13 مزايا تعديل وحدة TDP غير انتقائية، مثل MTDP-3، إلى PxMax. الحالة الأساس (حالة III، أساس) مشابهة إلى الحالة II، أساس. يعالج المجمع العطري KBD 30 من معاد

التشكيل، ويُحوّل كلّ التولوين المحلي عبر وحدة TDP، ولا يُجلب أي كزليينات مشتراة إلى المجمع. تُستعمل تقانة MTDP-3 من إكسون موبيل، التي تحوّل التولوين إلى البنزين والكزليينات المختلطة عند مردود عالٍ، على أنها أساس هذه الحالة. تبلغ الطاقة الإنتاجية من PX في الحالة-الأساس 446,000 MTA. وعلى نحو مشابه للحالة II، فقد افترضنا أنّ وحدة استرجاع PX تعمل عند حدّ ناتج تنقيتها.

عبر الاستعاضة عن ناتج TDP من الكزليينات المختلطة بناتج PxMax من PX العالي النقاوة، فإنّ معدّل جريان حلقة الكزليينات قد انخفض كثيراً. يسمح هذا بكزليينات مختلطة إضافية أن تُحضّر إلى المجمع لاستعمال كامل قدرات وحدة استرجاع PX. أيضاً، ولأنّ TDP وPxMax تعملان بتحويلين للتولوين مختلفين تماماً (48% من أجل TDP مقابل 30% من أجل PxMax)، فإنّ تنصيب PxMax باستعمال قطار TDP القائم أساساً، يؤدي إلى قدرات معالجة تولوين أقلّ بسبب المعوقات المواجهة في قسم المفاعل والتجزئة اللاحقة. ونتيجة لذلك، فإنّ جزءاً من التولوين المنتج داخلياً يجب أن يُزال من تغذية وحدة PxMax ويُباع على أنه ناتج. كما يظهر في الحالة IIIA، يفرض أنّ معدّل تغذية المفاعل PxMax هو ذاته كما في الحالة الأساس، فإنّ تعديل الوحدة TDP إلى PxMax يؤدي إلى 70,000 + MTA (15%+) من إنتاج PX بينما يجري استعمال 107,000 MTA أقلّ من التولوين وإنتاج 29,000 MTA أقلّ من البنزين. ويمكن تحقيق هذا التعديل بتغييرات أصغر على التجهيزات، مما يؤدي إلى صافي دخل سنوي إضافي بمقدار 5 مليون دولار لمجمع العطريات.

لتعديل وحدة TDP إلى PxMax واستعمال كلّ التولوين المحلي، يمكن تعديل قسم مفاعل TDP وقطار التجزئة حسب الطلب. كما هو موضّح في الحالة IIIB، فإنّ تعديل الوحدة TDP إلى PxMax واستعمال كلّ التولوين المحلي وتغذية 141,000 MTA من الكزليينات المختلطة المشتركة، يُوسّع الطاقة الإنتاجية لـ PX بمقدار 111,000 MTA (25%) ويزيد صافي الدخل السنوي بمقدار 12 مليون دولار. إذا لم تتوفّر كميات كافية من الكزليينات المختلطة، فهناك مقارنة بديلة لزيادة الطاقة الإنتاجية من PX تقوم على توسيع إضافي في الطاقة الإنتاجية في

وحدة PxMax. كما هو موضَّح في الحالة IIC، فإنَّ استعمال كلِّ التولوين الداخلي إضافة إلى شراء 226,000 MTA من التولوين سوف يزيد إنتاج PX بمقدار 111.000 MTA (25%)، مما يؤدي إلى زيادة في صافي الدخل السنوي بمقدار 17 مليون دولار. إذا لزمَت دائرة مفاعل TDP جديدة وتجهيزات تجزئة لهذين السيناريوهين، فإنَّ متطلبات استثمار رأس المال ستكون 40 مليون دولار و60 مليون دولار للحالة IIB والحالة IIC بالترتيب.

### الجدول 3.1.13: حوافز لتعديل وحدة TDP إلى PxMax

وصف الحالة	حالة III، أساس: حالة أساسية وحدة TDP	حالة IIIA: PxMax، حدّ تغذية المفاعل	حالة IIB: PxMax، استعمال كامل التولوين المحلي	حالة IIC: PxMax، تولوين مشتري/ كزيلينات غير مشتراة
عائق وحدة الاسترجاع التغذيات، kMTA	نتاج تنقية C <sub>8</sub>	نتاج تنقية C <sub>8</sub>	نتاج تنقية C <sub>8</sub>	لا يوجد
معاد التشكيل	أساس	0	0	0
تولوين مشتري	0	0	0	+226
كزيلينات مختلطة مشتراة	0	+148	+141	0
هيدروجين	أساس	+3	+4	+3
النواتج، kMTA				
غاز الوقود	أساس	+8	+12	+10
نتاج تنقية	أساس	0	0	0
بنزين	أساس	-29	+18	+103
تولوين	أساس	+107	0	0
بارا-كزيلين	446	516	563	563
العطريات الثقيلة	أساس	-5	-2	-1
صافي الدخل، *، † M\$	أساس	+5	+12	+17
بالعام				
استثمار رأس المال لوحدة PxMax الجديدة، ‡ M\$	-	-	40	60

\* صافي الدخل التراكمي (العائدات مطروح منها تكلفة التشغيل) معرّف على أنه الفرق بين إضافة وحدة PxMax والحالة الأساسية. تضم تكلفة التشغيل المنتفعات، واليد العاملة، والمحفّز، والشحن، والعائد على رأس المال العامل، وغيرها من التكاليف المتنوعة الأخرى.

† يعتمد التسعير على متوسط CMAI التاريخي من 1987 إلى 2002. الأداء في الماضي لا يشكّل أي ضمانّة لأداء السوق في المستقبل.

‡ يضمّ تقدير رأس مال PxMax الجديدة ISBL (المعالجة المسبقة للتغذية، دائرة المفاعل، التجزئة)، وOSBL، التصميم الهندسي، ورسوم المتعاقد.



## النتيجة

## Conclusion

إنّ PxxMax التي تطوّرت من خلال تقدمات أساسية في تقانة الانتقاء والزيوليت في إكسون موبيل، تقدّم إمكانيات فكّ عرقلة أساسية في وحدات استرجاع PX قائمة. جرى تقييم ثلاث دراسات حالة تضمّ (1) إضافة وحدة PxxMax جديدة إلى حلقة استرجاع الكزيلينات وفق التفاعل الإيزوميري موجودة أصلاً، (2) تعديل وحدة تفاعل غير متناغم للتولين انتقائية إلى PxxMax، (3) تعديل وحدة تفاعل غير متناغم للتولين غير انتقائية إلى PxxMax. لقد جرى التقدير بأنّه في هذه السيناريوهات الثلاثة يمكن توسيع الطاقة الإنتاجية لـ PX من 15 إلى 30 بالمئة. تنشأ قدرات التوسيع في سيرورة PxxMax من ميزات عديدة، منها ناتج عالي الانتقائية PX، ومردود ممتاز، وبساطة في التشغيل، ودورات تشغيل طويلة جداً. وميزة أخرى ذات أهمية عُلّيا هي أنّ PxxMax يمكن أن تُنصّب مع خطر أصغري لأنّ السيرورة ما هي إلاّ تقانة معالجة هيدروجينية بسيطة. ومنذ دخولها التجاري في عام 1996، فإنّ PxxMax قد استعملت في سبع تطبيقات في أرجاء العالم، بما فيها منشآت جديدة أو تعديل على منشآت قائمة. يُظهر الشكل 4.1.13 التطبيقات الحالية لـ PxxMax.

### الجدول 4.1.13: التجربة التجارية لـ PxxMax

الموقع	نوع التطبيق	الإقلاع
تشمليت، لوس أنجلس	تعديل	1996
بومونت، تكساس	جديدة	1997
بي تاون، تكساس	تعديل	1998
اليابان	تعديل	2001
غير مُعلن	تعديل	2002
كوريا	جديدة	2003
غير مُعلن	تعديل	2003

## الفصل 2.13

# XYMAX<sup>SM</sup> من إكسون موبيل للتفاعل الإيزوميري للكزيلين

## Exxonmobil XyMaxSM Xylene Isomerization

تيري بريديلي

الشركة الكيماوية إكسون موبيل

باي تاون، تكساس

### Introduction

### مقدمة

قادت التطورات في محفزات زيوليت إكسون موبيل إلى تحسينات كبيرة في تقانة التفاعل الإيزوميري للكزيلين المتوافرة للصناعة البتروكيميائية. سيرورة إكسون موبيل الأكثر تطوراً في مجال التحول الإيزوميري معروفة باسم XYMAX<sup>SM</sup>. إن XYMAX مصممة للتيارات المنضبة من باراكزيلين (PX) كتلك التي يجري الحصول عليها عند استعمال وحدات استرجاع PX من النوع الادمصاصي. مقارنة بتقانات تقليدية أخرى، فإن XYMAX تقدّم مردوداً محسناً من PX، وضياًعاً أقلّ من الكزيلين، وتحويلاً أعلى لإيثيل البنزين (EB)، وإمكانية لفكّ العرقلة في منشآت قائمة أساساً.

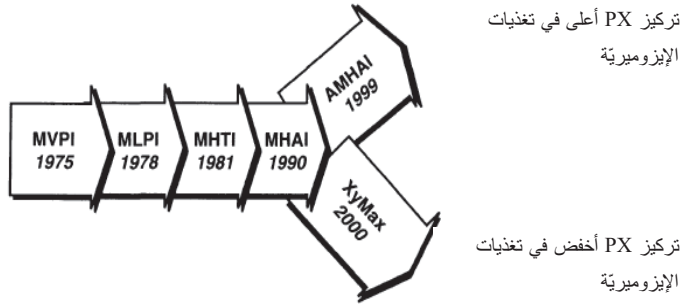
منذ اكتشاف ZSM-5، وهو زيوليت محفّز استعمل بداية على أنه محفّز للتحطيم المحفّز مائعيّاً، فإنّ إكسون موبيل أصبحت رائدة في تقانة الزيوليت لأكثر

من 30 عاماً. لقد طُبِّقت هذه الخبرة بسرعة على المحفزات والسيرورات البتروكيميائية المتطورة، وذلك مع إدخال الإيزوميرية في الطور البخاري من موبيل (سيرورة MVPI<sup>SM</sup> عام 1975). استعملت MVPI لأول مرة محفزاً للتفاعل الإيزوميري للكزيلين المعتمد على زيوليت عالي الفعالية. في عام 1978، أُدخلت سيرورة الإيزوميرية ذات الضغط المنخفض من موبيل Mobil Low Pressure Isomerization (MLPI<sup>SM</sup>) وكانت قادرة على العمل بدون جريان هيدروجيني، في حين تُحقَّق ضياعات كزيلين منخفضة ومُدَد حلقات للمحفز طويلة.

في عام 1981 أُدخلت سيرورة الإيزوميرية عالية درجة الحرارة من موبيل (MHTI<sup>SM</sup>)، وقد أحدثت ثورة في مجال إنتاج العطريات. كانت MHTI قادرة على العمل عند تحويلات من EB أعلى ومع ضياعات من الكزيلين أخفض مقارنةً بسابقتها. وكنتيجة لذلك، استعاضت الكثير من وحدات الإيزوميرية من كلِّ الأنواع محفزاتها بـ MHTI لتوسيع الطاقة الإنتاجية لـ PX. تقانات MHTI وإيزوميرية إكسون موبيل التي تبعتها، تزيل EB عبر نزع ألكته لإنتاج البنزين والإيثان.

في عام 1990، دفعت سيرورة الإيزوميرية العالية الفعالية من موبيل Mobil High Activity Isomerization (MHAI<sup>SM</sup>) مقدرة السيرورات المعتمدة على الزيوليت أكثر وذلك من خلال سماحها بالعمل حتى عند تحويلات أعلى لـ EB مع درجات حرارة أخفض وضياعات كزيلين أخفض. عملت MHAI عند تحويلات EB في المجال 60 إلى 75 بالمئة، وسرعة حيز وزنية عالية، ونسب مولية هيدروجين إلى هيدروكربون منخفضة. تسمح هذه الميزات للمنتجين بفكِّ أكبر لعوائق الوحدات مع تعديلات أصغر، أو حتى بدونها، على العتاديات.

في عام 1999، خفّضت MHAI المتقدمة (أو AMHAI<sup>SM</sup>) ضياعات الكزيلين، مقدّمةً مجالاً عريضاً لتحويل EB وعاملةً عند درجات حرارة أخفض بكثير من سابقتها. إنّ AMHAI مناسبة خصوصاً لتغذيات كزيلين من منشآت تستعمل البُورة لاسترجاع PX. إذ تحتوي التغذية عندها مستويات من PX أعلى من تلك الموجودة في كزيلينات من وحدة استرجاع من نوع ادمصاصي.



الشكل 1.2.13: تطور تقانة تكوين إيزومير الكزيلين.

تُعدّ XyMax الإضافة الأكثر حداثة في حقيبة portfolio تقانة إيزوميرية الكزيلينات من إكسون موبيل، وهي الموضوع الرئيس لهذا الفصل. كان المحفّز المطوّر من أجل سيرورة XyMax مصاعاً خصيصاً ليستفيد من التغذية المنخفضة المحتوى من PX، كذلك التي نجدها في مواقع تستخدم وحدات استرجاع PX من النوع الادمصاصي. تخفّض XyMax إلى حدّ كبير ضياعات الكزيلين عند تحويلات EB عالية. التطور النسبي لتقانة التفاعل الإيزوميري للكزيلين من إكسون موبيل موضحة في الشكل 1.2.13.

## Process chemistry

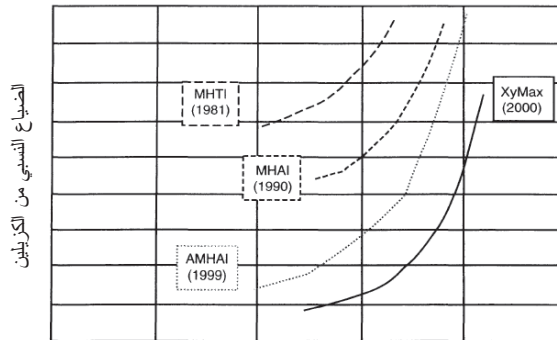
## كيمياء السيرورة

التفاعلات الكيميائية الرئيسية في XyMax هي تحويل EB إلى بنزين وإيثيلين، وتحطيم اللاعطريات، والتفاعل الإيزوميري للتغذية المنضبة من PX ليعطي مزيجاً متوازناً من الكزيلينات. تجري هذه التفاعلات في مفاعل ذي مضجع ثابت بمحفّز زبوليت مختلفين. في المضجع العلوي، المحفّز مصمم ليحوّل EB إلى بنزين وإيثيلين عبر نزع الألكلة، وليحطّم اللاعطريات. يُهدّج الإيثيلين الناتج بمعظمه إلى إيثان في المضجع العلوي أيضاً، مخفّضاً بذلك احتمال ضياع الكزيلين عبر الألكلة إلى عطريات ثقيلة. تجري أمثلة المحفّز في المضجع السفلي لتحقيق كامل التفاعل الإيزوميري للكزيلين في جوار مستويات توازن PX. فصلّ الحجمان النسبيان لمضجعي المحفّز ليناسباً تركيب التغذية النوعي لكل تطبيق.

إنّ تقانات الإيزوميرية مصممة لتتعامل مع الملوّث EB باستعمال أحد التفاعلين: (1) نزع ألكلة EB (إلى بنزين وإيثيلين) أو (2) تفاعل إيزوميري لـ EB

(إلى كزيلينات). تستعمل كل تقانات الإيزوميرية ثنائية المضجع من إكسون موبيل نزع ألكة EB لإزالة EB. إذ لنزع الألكة ميزة جوهرية وهي أنها ليست مقيدة بتوازن. مع الفعالية العالية لمحفز XyMax يمكن الوصول إلى مستويات عالية من تحويل EB. بالمقابل، تحويل EB بالإيزوميرية محدود بالتوازن الكيميائي، مما يؤدي إلى تحويل متواضع لـ EB، وحجم إعادة تدوير من EB أكبر، وتكلفت أعلى. في الحالات التي عدلت فيها إكسون موبيل وحدات تستخدم سابقاً تقانة من النوع الإيزوميري لـ EB إلى تقانات من نوع نزع ألكة EB، لوحظ ازدياد في إنتاج PX يصل إلى 40%. التغيير الرئيسي المطلوب نموذجياً للتحويل إلى تقانة نزع ألكة EB هو إضافة برج تجزئة البنزين.

إنّ ميزة نزع ألكة EB ضمن XyMax مهمة لفهم ميزات XyMax مقابل تقانات تقليدية. إنّ EB مكوّن غير مرغوب في العطريات C<sub>8</sub> المسترجعة من مُعاد التشكيل. إنّ تحويلاً عالياً لـ EB مهم للتشغيل الفعال لحلقة إيزوميرية الكزيلين. لقد دفع كل جيل متعاقب من تقانة إيزوميرية الكزيلين من إكسون موبيل تحويل EB إلى سقف أعلى جديد. يُعاد تدوير الـ EB غير المتحوّل في المفاعل خلال السيرورة، جاعلاً استرجاع PX أكثر صعوبة، ومستهلكاً الطاقة، وشاغلاً ساعات كان من الممكن أن تستعمل لإنتاج PX. لذلك، تُوفّر غالباً تحويلات أعلى لـ EB الفرصة لفكّ إعاقة وحدات استرجاع PX قائمة. إنّ التحسين النسبي في تحويل EB على مرّ الزمن موضّح في الشكل 2.2.13.



تحويل إيثيل البنزين، نسبة مئوية وزنية

الشكل 2.2.13: تحويل إيثيل البنزين في تفاعل إيزوميرية الكزيلين.

مجموعة أخرى من المكونات غير المرغوبة في معاد التشكيل، التي لها إمكانية إعاقة استرجاع فعالٍ للنتاج هي اللاعطريات. يفيد مضجع المحفز العلوي أيضاً في التحطيم الهيدروجيني لللاعطريات إلى غاز خفيف يُزال بسهولة من قبل برج استقرار stabilizer tower يلي المفاعل. وتماًماً كما في حالة EB، فإنّ تحويل اللاعطريات مهم لتجنّب تركيزها في تيار إعادة تدوير ناتج الإيزوميرية، وشغل ساعات ورفع التكاليف.

## Process description

## وصف السيرورة

إنّ الطريق الرئيسي إلى PX هو عبر إعادة التشكيل المحفزة catalytic reforming للنافثا لإنتاج تغذية مختلطة من الكزيلين يُسترجع منها PX. يتبع استرجاع PX من التغذية الداخلة، تفاعل إيزوميري لتيار الكزيلين المنضّب من PX لتحويل أورثو كزيلين (OX) وميتا كزيلين (MX) إلى مزيج توازني يضمّ PX.

تُجمع تغذية الكزيلين الداخلة مع الكزيلينات المعاد تدويرها وتُجزأ لإزالة  $C_9+$  العطرية لأنّ العطريات الثقيلة يمكن أنّ تعزّز تشكّل الكوك فوق محفّز XyMax، مخفضة بذلك الفعالية، ومن ثمّ طول الحلقة. تُلقم الكزيلينات المجزأة بعدئذ إلى وحدة استرجاع PX. يتحقق استرجاع PX نموذجياً إما بالبلورة المجزأة fractional crystallization أو عبر سيرورات من النوع الادمصاصي. في البلورة، يُستعمل الفرق بين نقاط تجمّد الإيزوميرات الثلاث لتحقيق الفصل. في سيرورات الادمصاص، تُفصل الإيزوميرات على أساس معدّلات مختلفة للادمصاص ونزع الادمصاص على مواد خاصة. تُستعمل كلتا السيرورتين على نحو واسع في الصناعات البتروكيميائية.

يُمزج OX وMX الخارجان من وحدة الاسترجاع مع الهيدروجين، ويخضعان إلى تسخين مُسبقٍ بملامسة مخرجات المفاعل، ثمّ تُسخن تسخيناً إضافياً بسخّان متقد إلى حوالي  $405^{\circ}C$ . يُدخّل المزيج المسخّن إلى المفاعل الإيزوميري. يُستهلك الهيدروجين في المفاعل لإشباع الإثيلين الناتج من نزع ألكلة EB، والكميات الأثرية من الأوليفينات في التغذية. يُنبّط الهيدروجين تشكّل الكوك ويضبط الضغط الجزئي من الهيدروكربونات ضمن مجال مرغوب. تجري

المحافظة على نقاوة الهيدروجين الجاري 80% حجماً على الأقل عبر إضافة تعويض من الهيدروجين. إنَّ معدّل إضافة الهيدروجين إلى المفاعل هو نموذجياً مضبوط بنسبة مولية للهيدروجين إلى الهيدروكربون بين 1.0 إلى 1.5 وذلك تبعاً لمواصفات التطبيق.

في المفاعل، يجري تحويل EB واللاعطريات في المضجع العلوي، ويجري التفاعل الإيزوميري للكزيلين في المضجع السفلي، مع خليط متوازن للكزيلينات المنتجة من أسفل المفاعل. تُبرّد مخرجات المفاعل بلامسة تغذية المفاعل ثم تُبرّد أكثر بماء التبريد قبل دخول أسطوانة الفاصل لإزالة الهيدروجين غير المتفاعل، الذي يُضغَط بعدئذ لإعادة تدويره إلى المفاعل. تجري تجزئة الناتج السائل من الفاصل ضمن برج استقرار ليجري فصل إلى درجة أكبر للغازات الخفيفة الفوقية، بنزين/تولوين والكزيلينات الخاضعة للإيزوميرية. يُعاد تدوير تيار الكزيلين الخاضع للإيزوميرية إلى بداية السيرورة، حيث يُمزَج مع التغذية الجديدة الداخلة.

الميزة المفتاحية لتقانات XyMax و AMHAI مقارنة بتقانات الإيزوميرية الأخرى، هي استعمال نظام المحفّز المطبّق المضاعف المضجع. باستخدام خبرة إكسون موبيل في مجال التحفيز انتقائي الشكل، فإنّ المحفزات المزدوجة مفصّلة لأمتلّة نزع ألكلة EB وتحطيم اللاعطريات في المضجع العلوي وتحقيق التفاعل الإيزوميري في المضجع السفلي. يعزّز المضجع السفلي التفاعل الإيزوميري بينما تكون في حدّها الأدنى التفاعلات غير المرغوبة من ألكلة تبادلية وأكسدة وإرجاع ذاتية التي تحطّم الكزيلينات.

تعدّ تقانات المضجع المضاعف من إكسون موبيل بدائل عن كثير من تقانات نزع ألكلة EB أو إيزوميرية EB. وفي حين أنّ نظام المضجع المضاعف فريد، فإنّه يمكن تحميل المحفّزين إلى أي من مفاعل التدفق الصاعد أو الهابط لأنّ المضجعين مفصولان فقط بمنخل. لقد جرى بنجاح تعديل المفاعلات ذات التدفق القطري وبدون تكلفة باهظة لتسمح باستعمال تقانات المضجع المضاعف من إكسون موبيل. إنّ سيرورة إكسون موبيل XyMax موضّحة في الشكل 3.2.13.

## أداء التشغيل

## Operating performance

يجري تحقيق أداء XyMax ذي المردود المحسّن بصورة أساسية عبر تخفيض في ضياعات الكزيلين بحوالي 65% مقارنة بـ MHAI عندما تعمل بتغذيات منخفضة من PX وعند تحويل EB ثابت. إنّ ضياعات الكزيلين الأقل هي نتيجة للانتقائية العالية لمحفز نزع الألكلة EB المملوك. إضافة إلى ذلك، جرى إلغاء التفاعلات غير المرغوبة. والنتيجة النهائية هي إنتاج PX أعلى وإنتاج منخفض من التولوين وعطريات ثقيلة.

تُقارن مردوديات XyMax بسيرورات MHAI وAMHAI، كما هو موضّح في الجدول 1.2.13. انزياحات الناتج والتغذية المطلقة هي بالآلاف من الطن المتري (kMTA). عند إنتاج ثابت من PX قدره 300 kMTA، يجري تحقيق فائدة اقتصادية عبر تخفيض الاحتياجات من التغذية الجديدة بمقدار 19,000 MTA مقارنة بـ MHAI. عند تغذية جديدة ثابتة، يمكن زيادة الطاقة الإنتاجية من PX بمقدار يزيد على 15,600 MTA. إنّ شروط التشغيل هي متكافئة لكل مجموعة من المردودات.

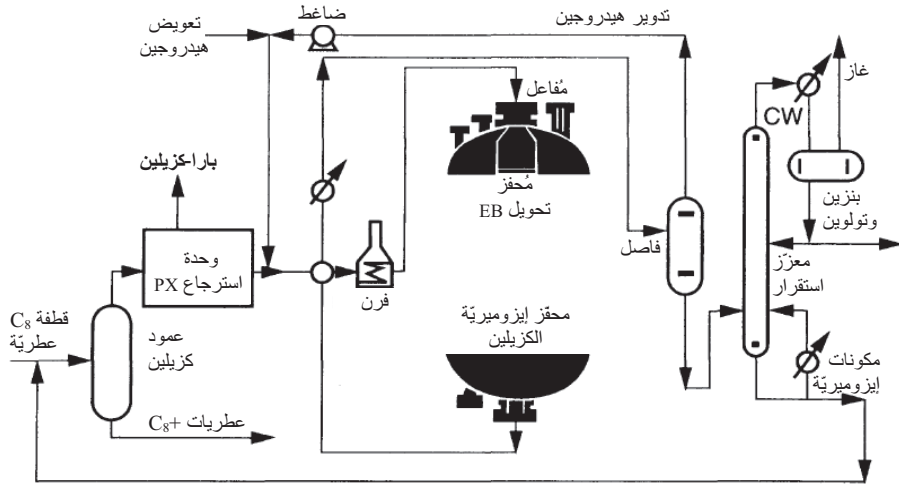
### الجدول 1.2.13: مردودات XyMax

تغيّر مطلق مقابل MHAI تقليدي				
XyMax		MHAI متطورة		MHAI تقليدية
FF ثابت	PX ثابت	FF ثابت	PX ثابت	
-	(19.1)	-	(6.5)	كزيلينات مختلطة، kMTA أساس
أساس	أساس	-20	-20	درجة حرارة SOC، °C أساس
				نواتج، kMTA
0.4	(0.4)	0.2	(0.1)	غاز خفيف أساس
3.5	1.6	20	1.5	بنزين أساس
(14.3)	(14.8)	(6.0)	(6.4)	تولوين أساس
15.6	-	5.1	-	بارا-كزيلين 300
(5.1)	(5.5)	(1.3)	(1.5)	تقيلات أساس

أسس: (1) FF تغذية جديدة، وزناً % : EB-15، PX-21، MX-43، OX-21؛ (2) تحويل EB

ثابت؛ (3) استرجاع بارا-كزيلين من النوع الامصاصي.





الشكل 3.2.13: سيرورة تفاعل الإيزوميرية الثنائية المضجع من إكسون موبيل.

لقد حُضِرَ هذا المثال لموقع يستعمل وحدة استرجاع PX من النوع الادمصاصي. إنَّ XyMax مصممة خصيصاً لمعالجة تيارات كزيلين، تحوي كميات منخفضة من PX، والمنتجة من قبل وحدات استرجاع ادمصاصية. في الحالات التي تضمّ فيها تغذية الكزيلين المزيد من PX، كتلك الصادرة عن منشآت تستعمل البلورة، يُنصح عادة بالسيرورة AMHAI.

إضافة إلى مرونة تشغيل الوحدة للوصول إلى PX أعظمي أو للحفاظ على المواد الأولية، فهناك خيارات أخرى مفتوحة أمام المُنتِج الذي يستعمل XyMax. على سبيل المثال، المرونة المحسّنة وإمكانية فك العرقلة هما أيضاً نتيجة تحويل أعلى لـ EB ونسبة مولية أخفض لهيدروجين إلى هيدروكربون. تمكن أمثلة XyMax لتعمل عند نسب تحويل EB عالية تصل إلى 85%، أعلى من أي تقانة إيزوميرية تجارية أخرى. يزيد تحويل أعلى لـ EB سعة معالجة التغذية الطازجة لوحدة التفاعل الإيزوميري للكزيلينات عبر تقليص حجم حلقة إعادة التدوير وتركيز الكزيلينات في التغذية.

وبسبب الطبيعة الفائقة الاستقرار للمحفزات المستعملة في سيرورة XyMax، فإنَّ النسبة هيدروجين إلى هيدروكربون يمكن أن تُختزل إلى قيمة منخفضة بقدر 1.0. هذه النسبة أخفض من أيّ تقانة أخرى للتفاعل الإيزوميري للكزيلين معتمدة على نزع

ألكلة EB متوفرة تجارياً. إنّ للنسبة الأخفض للهيدروجين إلى الهيدروكربون أثراً كبيراً على اقتصاديات المنشأة في كلا تطبيقاتها المعدلة والجديدة. في التطبيقات الجديدة عند معدّل تغذية كزيلينات مختلطة ثابت، يمكن تقليص حجم ضاغط الغاز المدوّر ومنشآت معالجة الغاز المرافقة، مما يقود إلى توفيرات كبيرة في تكلفة الاستثمار. في التطبيقات المعدلة، يمكن تخفيض تكلفة المنتفعات عند إنتاج ثابت من PX. تفيد أيضاً نسبة هيدروجين إلى هيدروكربون مخفّضة التطبيقات المعدلة عبر تمكينها من فكّ العرقلة في وحدة التفاعل الإيزوميري في حالات يجري فيها الحدّ من تغذية الكزيلينات المختلطة بحجم ضاغط إعادة التدوير أو العوائق الهيدروليكية.

إضافة إلى مردودها الأفضل، يحوّل المحفّز المستخدم في XyMax المزيد من اللاعطريات في التغذية أكثر ممّا تفعل المحفّزات المستعملة في سيرورة MHAI. ولأنّ XyMax قادرة على نحو أفضل على معالجة التغذية غير المستخلصة، فهي تسمح للمنتجين باستعمال مصادر كزيلين أقلّ تكلفة وتجعل سعة وحدة الاستخلاص متوفرة لمعالجة تغذيات أخرى.

## XyMax cycle length

## طول حلقة XyMAX

إنّ طول الحلقة cycle length هو مصدر قلق نموذجي لمانحي الترخيص المتوقعين لسيرورة تستعمل محفزاً ذا مضجع ثابت. يُتوقّع حلقات تشغيل طويلة بين إعادتي توليد من ثلاث إلى خمس سنوات، وذلك بفضل الميزات الثلاث التالية:

1. نظام محفّز ثنائي المضجع. في XyMax، يحصل تحويل EB في محفز المضجع العلوي، الذي هو معاً عالي الانتقائية، ومقاوم جداً لتشكّل الكوك. مع إنجاز شبه كامل لنزع ألكلة EB، يؤدي محفّز المضجع السفلي وظيفة التفاعل الإيزوميري ببيئة ذات قساوة منخفضة ومعدّل تقادم منخفض.
2. وظيفة معدن محفّز عالي الفعالية. تفقد وظيفة معدن عالي الانتقائية إلى حدّ أدنى من ناتج منخفض النوعية ومن تقادم المحفّز.

3. وظيفة حمضية مفصلة للمحفز تنتج القليل من سوابق الكوك. الوظيفة الحمضية للمحفز مصممة بحيث إنّ الفعالية الحمضية الأعلى متوضّعة حيث المحفز أكثر انتقائية والفعالية الحمضية الأخفّ متوضّعة حيث المحفز أقلّ انتقائية. هذا التوزّع للوظيفة الحمضية يخفف إلى الحد الأدنى الكيمياء غير المرغوبة وتقدم المحفز المرافق.

تستخدم سيرورة MHAI أيضاً نظام محفز ثنائي المضع خضع لتجربة حلقات أولى تجاوزت الأربع سنوات، كما عمل مع أحد حاملي الترخيص عشر سنوات بدون إعادة توليد. ومن المتوقع أن يكون محفز سيرورة XyMax على الأقلّ باستقرار المحفزات المستعملة في MHAI.

وهناك مؤشر آخر على استقرار المحفز هو في التطبيق التجاري الأول لـ XyMax في مجمع العطريات في سينغافورة من إكسون موبيل. بقي المحفز قيد التشغيل لأكثر من أربع سنوات وبهدف تحويل EB خلال تلك الفترة بمقدار 80%. وبالاعتماد على معدّل التقادم الملحوظ، يُتوقع طول حلقة يتجاوز الخمس سنوات.

### الجدول 2.2.13: التجربة التجارية لـ XyMax و AMHAI

XyMax	AMHAI	
		1999
	X	تشالميت، لوس أنجلس
	X	اليابان
		2000
X		سينغافورة
	X	اليابان
	X	أمريكا الشمالية
	X	اليابان
		2002-2003
X		غير معلوم
X		روتزدام
X		بي تاون، تكساس
	X	غير معلوم
	X	آسيا

## الخبرة التجارية

## Commercial experience

إنّ لتقانات التفاعل الإيزوميري للكزيلين من إكسون موبيل حضوراً في مختلف أرجاء العالم، كما أُشير إلى ذلك في المقدمة. يوجد حالياً 21 وحدة في أنحاء العالم تستعمل تقانات التفاعل الإيزوميري للكزيلين من إكسون موبيل. تتمثل هذه الوحدات ما يزيد على 30% من الطاقة الإنتاجية في العالم من PX بدءاً من التفاعل الإيزوميري للكزيلين. لقد أُدخلت تقانة التفاعل الإيزوميري للكزيلين الأكثر حداثة من إكسون موبيل في مجمّع العطريات في سينغافورة لإكسون موبيل عام 2000. تطبيقات أخرى لـ AMHAI و XyMax موضحة في الجدول 2.2.13.



## الفصل 3.13

# سيرورة PAREX™ من UOP لتحضير

## بارا-كزيلين

### UOP Parex™ Process for P-Xylene Production

سكوت كوميساريس

شركة UOP LLC

دي بلن، إيلينوي

#### Introduction

#### مقدمة

إنّ سيرورة Parex™ من UOP هي طريقة فصل ادمصاصية مبتكرة لاسترجاع الباراكزيلين من الكزيلينات المختلطة. إنّ مصطلح الكزيلينات المختلطة يشير إلى خليط من الإيزوميرات العطرية C<sub>8</sub> التي تضمّ إيثيل البنزين، باراكزيلين، وميتا-كزيلين، وأورثو-كزيلين. تغلي هذه الإيزوميرات مع بعضها بتقارب يجعل فصلها بالتقطير التقليدي غير عملي. تؤمّن سيرورة Parex وسيلة فعّالة لاسترجاع باراكزيلين باستعمال زيوليت صلب ادمصاصي وانتقائي تجاه باراكزيلين. وعلى النقيض من الكروماتوغرافيا التقليدية، فإنّ سيرورة Parex تُحاكي تدفق التيار العكسي لتغذية سائلة فوق مضجع صلب ادمصاصي. تدخل التغذية والنواتج إلى السرير ادمصاصي وتغادره باستمرار عند تراكيب ثابتة



إنّ وحدات Parex من UOP مصممة لاسترجاع أكثر من 97% وزناً من بارا-كزيلين من التغذية بمرور وحيد بنقاوة ناتج قدرها 99.9% وزناً أو أفضل. إنّ تصميم Parex فعّال طاقياً، وبسيط ميكانيكياً، وعالي الوثوقية. نموذجياً، تتجاوز المعاملات على التيار on-stream factors قيمة 95% في وحدات Parex.

## Parex مقابل البلّورة

### Parex versus crystallization

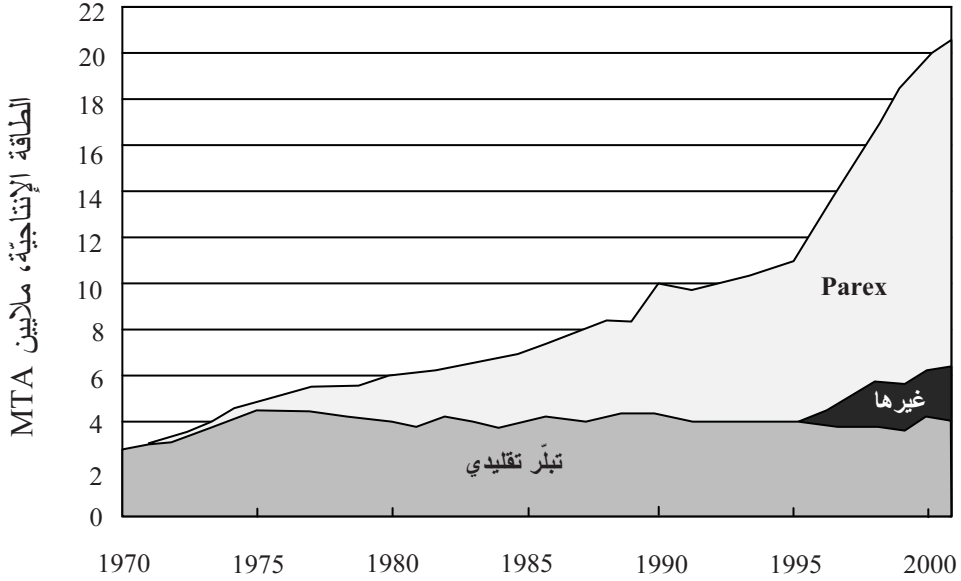
قبل إدخال السيروورة Parex، كان بارا-كزيلين يُنتَج حصرياً بالبلّورة المجزأة. في البلّورة، يجري تبريد تغذية الكزيلينات المختلطة إلى  $-75^{\circ}\text{C}$  ( $-100^{\circ}\text{F}$ )، عند هذه النقطة يترسّب الإيزومير البارا-كزيلين على شكل صلب بلوري. يجري بعدئذ فصل الجسم الصلب من المحلول الأمّ بالنتفيل أو بالترشيح. يجري إنجاز التنقية النهائية بغسيل بلّورات البارا-كزيلين إمّا بالتولوين أو بجزء من ناتج البارا-كزيلين.

أصبحت بسرعة سيروورة Parex من UOP، فور إدخالها عام 1971، التقانة المفضّلة في العالم لاسترجاع البارا-كزيلين. منذ ذلك الوقت، أصبحت تقريباً كلّ الطاقة الإنتاجية الجديدة من البارا-كزيلين مؤسسة على سيروورة Parex من UOP (الشكل 2.3.13).

الميزة الرئيسية لسيروورة الفصل الادمصاصي Parex على تقانة البلّورة هي قدرة سيروورة Parex على استرجاع أكثر من 97% من البارا-كزيلين من التغذية عند كلّ مرور. يجب أن تتعامل المُبلّورات مع حدود التركيب الأوتكتيكي الذي يحدّ من استرجاع البارا-كزيلين إلى حوالي 65% عند كلّ مرور. إنّ نتائج هذا الاختلاف معبّر عنه بوضوح في الشكل 3.3.13: يُقارَن مُجمّع Parex الذي ينتج 250,000 MTA من بارا-كزيلين مع مُجمّع مبلور ينتج 168,000 MTA. تشير الأعداد العلوية في الشكل إلى معدلات التدفق عبر مُجمّع Parex؛ بينما تشير الأعداد السفلية إلى معدلات التدفق عبر مُجمّع مبلور قابل للمقارنة. يمكن لمُجمّع Parex أن يُنتج حوالي 50% من بارا-كزيلين، ابتداء من عمود كزيلين بحجم معين ووحدة للتفاعل الإيزوميري، أكثر من مُجمّع يستعمل البلّورة. إضافة إلى ذلك، يتحصّن مردود بارا-



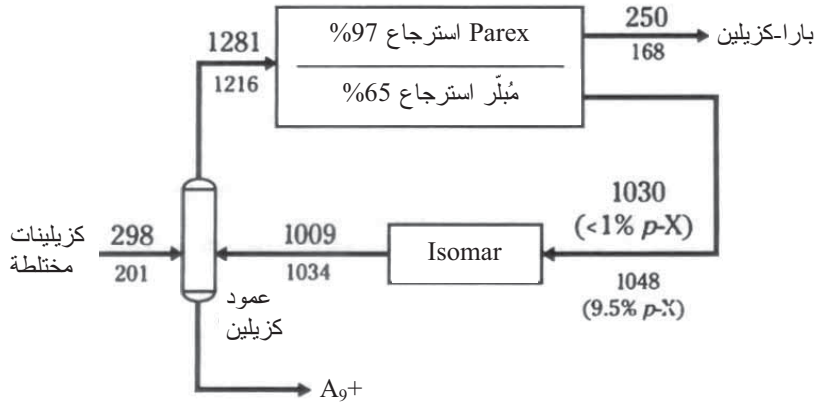
كزيلين في واحدة التغذية الجديدة لأنّ تدفق إعادة تدوير أصغر نسبياً يعني ضياعات أقلّ في وحدة التفاعل الإيزوميري. يمكن أيضاً مقارنة التقانات بالمحافظة على معدّل ناتج بارا-كزيلين ثابت. في هذه الحالة، يلزم عمود كزيلين أكبر ووحدة تفاعل إيزوميري أكبر لإنتاج الكمية ذاتها من بارا-كزيلين، مما يزيد من كلفة الاستثمار واستهلاك المنتفعات في المجمع.



الشكل 2.3.13: الطاقة الإنتاجية الكلية من Parex. مثّلت Parex عام 2002 ما يعادل 69% من الطاقة الإنتاجية الكلية.

إنّ معدّل إعادة تدوير أعلى من بارا-كزيلين في مجمع البلّورة لا يزيد فقط حجم التجهيزات في حلقة إعادة التدوير واستهلاك المنتفعات خلال الحلقة، بل أيضاً يجعل الاستعمال غير فعّال لسبب التفاعل الإيزوميري للكزيلين. إنّ بقايا السائل المُستخلص من وحدة Parex منضبة على نحو شبه كامل من البارا-كزيلين (أقل من 1% وزناً)، في حين يحتوي السائل الأمّ من مُبلّورة نموذجية على حوالي 9.5% وزناً من البارا-كزيلين. لأنّ وحدة التفاعل الإيزوميري لا تستطيع تجاوز تركيز التوازن من بارا-كزيلين (23% إلى 24% وزناً)، وأي بارا-كزيلين في تغذية وحدة التفاعل الإيزوميري تخفّض من كمية البارا-كزيلين المنتجة في تلك الوحدة عند كلّ مرور.

وهكذا، فإنّ وحدة التفاعل الإيزوميري ذاتها تنتج حوالي 60% أكثر من بارا-كزيلين عند كلّ مرور، عندما تعالج بقايا الاستخلاص من Parex، مما تنتجه عندما تعالج السائل الأم من المُبلور.



معدلات التدفق مُقاسة بـ KMTA

### الشكل 3.3.13: مقارنة Parex بالتبلر.

في عام 1997، قَدّرت شركات UOP ومجموعة واشنطن العالمية Washington Group International وتقانة سيرورة نيرو Niro Process Technology القيمة التي يمكن أن تجلبها الشركات الثلاث إلى السوق عبر دمج تصميم سيروراتها المجمعة خلال +80 عاماً ومعارفها لإعادة تقييم إنتاج بارا-كزيلين من وجهة نظر متعددة الاختصاص. في عام 1998، أدخل هذا التحالف سيرورة HySorb XP، وهي سيرورة مبسّطة، وحيدة الحجرة، تقوم على الانمصاص ومقرونة مع بلّورة وحيدة المرحلة وتقانة عمود الغسيل من نيرو. هذا الجمع بين التقانات يمكن أن يزيد من إنتاج بارا-كزيلين بمقدار 500% عندما يُكامل مع منشآت قائمة للبلّورة متعددة المراحل. تنتج سيرورة Hysorb مُركّزاً concentrate من بارا-كزيلين 95% وزناً، ملغياً بذلك عوائق الأوتكتيك وممكناً من الاسترجاع بالبلّورة الأحادية المرحلة يفوق 90% وذلك مع استهلاك منفعات مُحسّن كثيراً. لقد صنّف إنتاج البارا-كزيلين باستعمال بلّورة أحادية المرحلة على أنه "غيرها" في الشكل 2.3.13. تشير دراسات اقتصادية أنّ تشكيل HySorb XP لا توفّر أي ميزات في

التكلفة أو الأداء بالنسبة إلى سيرورة Parex لتصاميم جديدة أو لتوسيع الطاقة الإنتاجية لوحدة Parex قائمة.

## أداء السيورة Process performance

إنّ نوعية الباراكزولين المطلوبة من قبل السوق قد تزايدت كثيراً خلال السنوات العشرين الماضية. عندما أُدخلت سيرورة Parex عام 1971، كانت النقاوة القياسية للباراكزولين المباع في السوق 99.2% وزناً. بحلول عام 1992، أصبحت النقاوة القياسية 99.7% وزناً ويستمرّ التوجّه نحو نقاوات أعلى. كلّ وحدات Parex المبنية بعد عام 1991 مصممة لإنتاج باراكزولين بنقاوة 99.9% وزناً وباسترجاع قدره 97% وزناً عند كلّ مرور. يمكن أيضاً تعديل معظم وحدات Parex الأقدم لتنتج بنقاوة 99.9% وزناً.

## اعتبارات التغذية Feedstock considerations

يجري إنتاج معظم الكزيلينات المختلطة المستعملة في إنتاج باراكزولين من النافثا النفطية بإعادة التشكيل المحفّزة. تعمل معظم وحدات منصات UOP CCR عند قساوة عالية بحيث أنّ كسر  $C_8+$  من معاد التدوير لا يحوي تقريباً أي شوائب لا عطرية. نتيجة لذلك، يمكن تليم هذه العطريات  $C_8$  مباشرة إلى قسم استرجاع الكزولين في المجمع. في الكثير من المجمعات العطرية المتكاملة، يجري إنتاج أكثر من نصف كامل الكزيلينات المختلطة من تحويل التولين والعطريات  $C_9$  في وحدة Tatoray من UOP.

تزيد الشوائب غير العطرية ضمن تغذية وحدة Parex من استهلاك المننفعات وتشغل حيزاً في وحدة Parex، ولكنها لا تؤثر في نقاوة ناتج الباراكزولين أو أداء الاسترجاع في وحدة Parex.

يجب إجراء تجزئة مسبقة لتغذية Parex بغية عزل كسر  $C_8$  العطري والمعالجة بالصلصال لحماية المادة الادمصاصية. إذا كانت وحدة Parex متكاملة

مع مصفاة تكرير سابقة لها أو منشأة إيثيلين، يجري تصميم التجزئة المسبقة والمعالجة الصلصالية ضمن المجمع. إذا جرى شراء كزيلينات مختلطة إضافية وجرى نقلها إلى الموقع، يجب أولاً تعريضها، ومعالجتها بالصلصال وإعادة تقطيرها قبل تحميلها إلى وحدة Parex. بصورة عامة، يجب أن تلبى التغذية إلى وحدة Parex المواصفات المشار إليها في الجدول 1.3.13.

## وصف تدفق السيرورة

### Description of the process flow

إنّ مخطط التدفق لوحدة Parex نموذجية موضّح في الشكل 4.3.13. يحصل الفصل في حبرات المواد الامصاصية. يجري تقسيم كلّ حجرة ادمصاصية إلى عدد من مضاجع الامصاص. وكل مضجع ادمصاصي مدعّم من الأسفل بقطع داخلية متخصصة جرى تصميمها لتوليد توزع تدفق عالي الفعالية. ويجري ربط كلّ قطعة داخلية إلى الصمام الدوار عبر "خط المضجع". يجري استعمال القطع الداخلية بين كل مضجعين ادمصاصيين لحقن أو سحب السائل من الحجرة وبأن واحد جمع السائل من المضجع الفوقي وإعادة توزيعه فوق المضجع السفلي.

### الجدول 1.3.13: مواصفات تغذية Parex

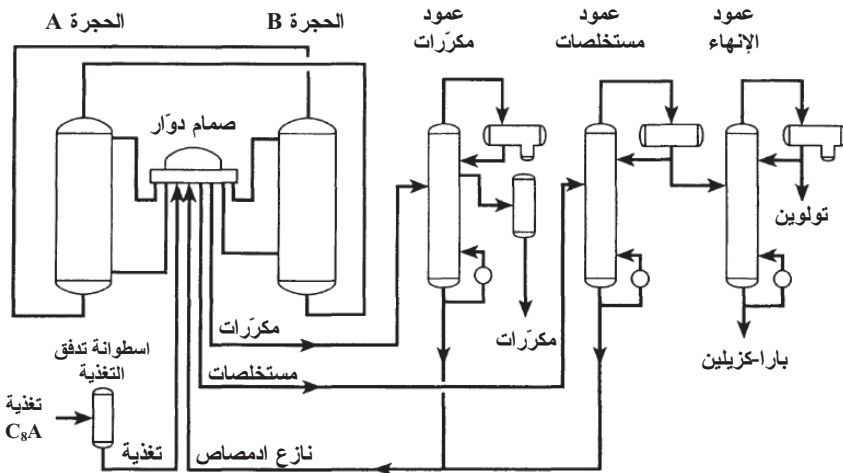
التوصيف	الخاصة
18	بارا-كزيلين، % وزناً، أصغري
20	إيثيل البنزين، % وزناً، أعظمي
0.5	تولوين، % وزناً، أعظمي
1.5	C <sub>9</sub> وهيدروكربونات عطرية ذات نقطة غليان أعلى، % وزناً، أعظمي
0.3	هيدروكربونات غير عطرية، % وزناً، أعظمي
1.0	نتروجين، mg/kg، أعظمي
1.0	كبريت، mg/kg، أعظمي
لا يوجد حمض حرّ	حموضة
*	المظهر
من 0.865 إلى 0.875	الكثافة النسبية، 15.56/15.56 <sup>0</sup> C

أو:

0.872 إلى 0.862	الكثافة، $20^{\circ}\text{C}$ ، $\text{g/cm}^3$
20	اللون، سلّم Pt/Co أعظمي
5	مجال التقطير، عند ضغط (760 mmHg) 101.3 kPa، أصغري، $^{\circ}\text{C}$
137	درجة حرارة الغليان الابتدائية، أصغرية، $^{\circ}\text{C}$
143	نقطة الجفاف، أعظمي، $^{\circ}\text{C}$

\* سائل شفاف خالٍ من الرواسب والعكر عندما يُراقب عند 18.3 إلى 25.6 درجة مئوية (65 إلى 78 درجة فهرنهايت).

تعدّ سيرورة Parex واحدة من أفراد عائلة Sorbex<sup>TM</sup> لسيرورات الفصل الادمصاصي من UOP. المبادئ الرئيسية لتقانة Sorbex هي ذاتها، بقطع النظر عن نوع الفصل الجاري، وهي مناقشة في الفصل 3.10 من كتاب سيرورات تكرير البنزول *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 3d ed. المحرر من قبل روبرت ميّرز Robert A. Meyers لدار النشر McGraw-Hill عام 2004. يتغيّر عدد المضاجع الادمصاصية وخطوط المضاجع مع كلّ تطبيق Sorbex. لوحدة Parex نموذجية 24 مضجعا ادمصاصياً، و 24 خطاً مضجعيّاً تربط المضاجع إلى صمام دوّار. وبسبب اعتبارات بناء تطبيقية، تتألّف معظم وحدات Parex من حجبرتي ادمصاص على التسلسل مع 12 مضجعا في كلّ حجرة.



الشكل 4.3.13 مخطّط تدفق Parex.

لسيرورة Parex أربع تيارات رئيسية موزعة إلى حجرات الادمصاص عبر الصمام الدوّار. تضمّ هذ التيارات الصافية:

- التغذية الداخلية: تغذية كزيلينات مختلطة.
- مستخلص ممدّد: ناتج بارا-كزيلين ممدّد بنازع الادمصاص.
- باقي الاستخلاص الممدّد الخارج: إيثيل البنزين، ميتا-كزيلين، أورثو-كزيلين ممدّد بنازع الادمصاص.
- نازع الادمصاص الداخل: نازع الادمصاص المعاد تدويره من قسم التجزئة.

عند أي زمن معطى، فقط أربع خطوط مضجعية تحمل بفعالية التيارات الصافية إلى داخل وخارج حجرات الادمصاص. يُستعمل الصمام الدوّار ليغيّر دورياً مواضع التغذية السائلة ونقاط السحب عندما يتحرّك نمط التركيب إلى أسفل الحجرة. تؤمّن مضخة جريان السائل من أسفل حجرة الادمصاص الأولى إلى قمة الثانية. وتؤمّن مضخة ثانية الجريان من أسفل حجرة الادمصاص الثانية إلى قمة الأولى. بهذه الطريقة، تعمل حجرتا الادمصاص على أنهما حلقة وحيدة مستمرة من مضاجع الادمصاص.

يُرسل المستخلص extract الممدّد من الصمام الدوّار إلى عمود المستخلص لفصل المستخلص عن نازع الادمصاص desorbent. يُرسل السقيّ من عمود المستخلص إلى عمود الإنهاء، حيث يجري فصل ناتج بارا-كزيلين عالي النقاوة عن أي تولوين يمكن أن يكون موجوداً في التغذية.

يُرسل السائل الممدّد المتبقي بعد الاستخلاص من الصمام الدوّار إلى عمود مخصص للسائل المتبقي عن الاستخلاص لفصل هذا السائل عن نازع الادمصاص. يضمّ السقيّ من العمود المخصص للسائل المتبقي عن الاستخلاص المركّبات العطرية C<sub>8</sub> غير المستخلصة: إيثيل البنزين، وميتا-كزيلين، وأورثو-كزيلين، مع غير العطريات التي يمكن أن تكون موجودة في التغذية. يُرسل السائل المتبقي عن الاستخلاص إلى وحدة التفاعل الإيزوميري، حيث يتشكّل المزيد من البار-كزيلين، وبعندئذ يُعاد تدويره إلى وحدة Parex.

تجري إعادة تدوير نازع الادمصاص من أسفل كلا عمودَي المُستخَصَّص والسائل المتبقي من الاستخلاص إلى حجرات الادمصاص عبر صمام دوّار. تتراكم أيّ ملوّثات ثقيلة في التغذية ضمن نازع الادمصاص. لمنع هذا التراكم، تُجرى بعض الاحتياطات بأخذ تيار متسرّب من نازع الادمصاص المعاد تدويره إلى عمود صغير لإعادة تشغيل نازع الادمصاص، حيث تُرفض أيّ ملوّثات ثقيلة. أثناء التشغيل العادي، تجري تعرية الكزيلينات المختلطة، وتُعالج بالصلصال، ويُعاد تقطيرها قبل أن تُرسَل إلى وحدة Parex. وهكذا، تحتاج الملوّثات الثقيلة والقليلة إلى أن تُنزع من أسفل عمود إعادة تشغيل نازع الادمصاص.

## اعتبارات التجهيزات Equipment considerations

تزوّد UOP رزمة من التجهيزات المتخصصة التي تُعتبر أساسية لأداء ناجح لسيرورة Parex. تضمّ هذه الرزمة الصمّام الدوّار؛ والقطع الداخلية لحجرة الادمصاص؛ ونظام التحكم لكلّ من الصمّام الدوّار، ومضخة، والتدفقات الصافية. تضمّ التكلفة التقديرية التي تؤمّنها UOP لسيرورة Parex تكلفةً هذه الرزمة من التجهيزات.

الصمّام الدوّار قطعة معقدة مهندسة بعناية من ضمن تجهيزات السيرورة، جرى تطويره من قبل UOP خصيصاً لعائلة سيرورات Sorbex. إنّ الصمّام الدوّار UOP أساسي لنقاوة ناتج بارا-كزيلين وللوثوقية غير المسبوقة لسيرورة Parex. لقد تطوّر تصميم الصمّام الدوّار من UOP خلال 40 عاماً من خبرة تشغيل Sorbex التجارية.

القطع الداخلية لحجرة الادمصاص هي أيضاً أساسية لأداء سيرورة Parex. تُستعمل هذه القطع الداخلية المتخصصة لدعم كلّ مضجع ادمصاصي ولمنع تسرّب المادة الادمصاصية الصلبة إلى تيارات السيرورة. يعمل كلّ تجمّع للقطع الداخلية أيضاً على أنه مجمّع وموزّع للتدفق ويُستعمل لحقن أو سحب التدفق الصافي من حجرة الادمصاص أو لإعادة توزيع تدفق السائل الداخلي من أحد المضاجع

الادمصاصية إلى الأخرى. ومع زيادة حجم وحدات Parex مع مرور السنين، فإنّ تصميم القطع الداخلية لحجرة الادمصاص قد تطوّر لضمان توزيع تدفق مناسب فوق أوعية ذات قطر أكبر أكثر فأكثر.

إنّ نظام تحكّم Parex المزوّد من قبل UOP هو نظام متخصص يراقب ويتحكّم بمعدّلات التدفق للتيارات الصافية وجريان حجرة الادمصاص ويضمن العمل المناسب للصمام الدوّار.

وبسبب شروط التشغيل المعتدلة المستعملة في سيرورة Parex، فإنه يمكن أن تُبنى المنشأة بأكملها من الفولاذ الكربوني.

تكون سيرورة Parex عادة متكاملة حرارياً مع عمود الكزيلين الذي يسبقها. يُستعمل عمود الكزيلين لإعادة تمرير التغذية إلى وحدة Parex. تؤخذ الكزيلينات المختلطة فوقياً، وتُزال العطريات الثقيلة من أسفل العمود. قبل أن يُلقم البخار الفوقي من عمود الكزيلين إلى قسم الادمصاص من وحدة Parex، فإنه يُستعمل لإعادة تسخين أعمدة كل من ناتج الاستخلاص والسائل المتبقي من الاستخلاص من وحدة Parex.

تقدّم UOP نظام أنابيب للتبادل الحراري عالي الأداء High Flux<sup>TM</sup> للوصول إلى فعالية تبادل حراري محسّنة. نظام أنابيب High Flux مصنوع مع طلاء خاص يعزّز الغليان بالتثوية ويزيد معامل انتقال الحرارة لنظام الأنابيب التقليدي بمعامل 10. إنّ تضمين مواصفات نظام الأنابيب High flux من UOP لمراحل مجزئ Parex من شأنه تخفيض حجم المراحل، ويمكن أن يسمح أيضاً لعمود الكزيلين أن يُصمّم للعمل عند ضغط أخفض. إنّ تصميم عمود الكزيلين عند ضغط أخفض يخفّض تكلفة العمود ويخفّض من استهلاك المنقعات في ذلك العمود.

تقدّم UOP أيضاً أطباق تقطير MD<sup>TM</sup> لأداء تجزيء محسّن. تُستعمل أطباق MD لحمولات سائلة كبيرة وهي فعّالة خصوصاً عندما تكون النسبة الحجمية بين معدّلات البخار والسائل منخفضة. يؤمّن استعمال أطباق MD طول سياح كلي كبير



ويخفّض من الارتفاع على الطبق. ولأنّ الارتفاع أخفض، فإنّ أطباق MD يمكن أن تُركّب ضمن حيز للأطباق أصغر من ذلك لأطباق التقطير التقليدي. ينتج من استعمال أطباق MD في تصاميم عمود جديدة قطراً أصغر وارتفاع عمود أخفض. وبالنتيجة، تُحدّد غالباً أطباق MD لأعمدة الكزيلين الضخمة، وخاصة عندما يكون استعمال أطباق MD يحافظ على تصميم عمود الكزيلين في قوقعة وحيدة.

## Case study

## دراسة حالة

يظهر في الجدول 2.3.13 ملخص عن تكلفة الاستثمار واستهلاك المنقعات لوحدة Parex نموذجية. أساس هذه الحالة هو وحدة Parex تنتج 700,000 MTA من ناتج الكزيلين النقي 99.9% وزناً. هذه الحالة توافق دراسة الحالة لمجمّع عطريات UOP متكامل في الفصل 1.2 من كتاب سيرورات تقطير البترول. *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 3d ed. المحرّر من قبل روبرت ميّرز Robert A. Meyers لدى McGraw-Hill عام 2004. وبسبب كون وحدة Parex متكاملة حرارياً بشدة مع عمود الكزيلين الذي يسبقها، فإنّ تقديرات كلفة الاستثمار واستهلاك المنقعات يضمّ الاثنتين معاً. تفترض تكاليف الإنشاء المقدّرة لهذه الوحدات بناء على موقع ساحل الخليج في US عام 2002. يضمّ مجال التقدير الهندسة، والإنجاز، ونصب التجهيزات في الموقع، والمخزون الأولي لمواد الإدمصاص ونزع الإدمصاص لـ Parex.

### الجدول 2.3.13: تكلفة الاستثمار واستهلاك المنقعات(\*)

الكلفة التقديرية، مليون دولار أمريكي:	
32	عمود الكزيلين
98	وحدة Parex
استهلاك المنقعات:	
5300	طاقة كهربائية، kW
20 (رصيد دائن 44.05)	بخار متوسط الضغط، MT/h (klb/h)
174 (766)	ماء تبريد، m <sup>3</sup> /h (gal/min)
125 (497)	وقود مشتعل، مليون kcal/h (مليون Btu/h)

(\*) أساس: 700,000 MTA من ناتج بارا-كزيلين.

## الخبرة التجارية

## Commercial experience

إنّ تجربة UOP مع الفصل الادمصاصي كبيرة. إنّ نقانة Sorbex التي اخترعت من قبل UOP في الستينيات، كانت أول تطبيق تجاريّ على نطاق واسع لفصل ادمصاصي مستمر. إنّ أول وحدة Sorbex تجارية، وحدة Molex™ لفصل البارافينات الخطية، دخلت على التيار عام 1964. وأول وحدة Parex تجارية دخلت على التيار عام 1971. لقد رخصت UOP أكثر من 100 وحدة Sorbex في أرجاء العالم. يضمّ هذا المجموع 73 وحدة Parex، منها 71 وحدة قيد التشغيل، واثنان أخريان في مراحل مختلفة من التصميم والبناء. تتراوح وحدات UOP Parex في الحجم من 24,000 MTA من ناتج بارا-كزيلين إلى أكثر من 700,000 MTA.

## المراجع

## Bibliography

- Jeanneret, J. J. "Developments in p-Xylene Technology," *DeWitt Petrochemical Review*, Houston, March 1993.
- Jeanneret, J. J. "p-xylene Production in the 1990s," UOP Technology Conferences, various locations, May 1995.
- Jeanneret, J. J., C. D. Low, and V. Zukauskas: "New Strategies Maximize p-xylene Production," *Hydrocarbon Processing*, June 1994.
- Prada, R. E., [et al.]. "Parex Developments for Increased Efficiency," UOP Technology Conferences, various locations, September 1992.



الجزء الرابع عشر

**البولي إيثيلين**

**Polyethylene**



## الفصل 1.14

### تقانة بازل سفيريلين BASELL

### SPHERILENE لإنتاج LLDPE و HDPE

### Basell Spherilene Technology for LLDPE and HDPE Production

موريتسيو دوريني و جيس تن برج

شركة بازل بولي أوليفين *Basell Polyolefine GmbH*

فرانكفورت، ألمانيا

#### General process description

#### وصف عام للسيرورة

إنّ تقانة السفيريلين Spherilene هي سيرورة أُرْجَحة جرى تصميمها لتسمح بإنتاج تنوع مرّنٍ عالي النوعية يشمل البولي إيثيلين العالي الكثافة (HDPE)، والبولي إيثيلين المتوسط الكثافة (MDPE)، والبولي إيثيلين الخفّي المنخفض الكثافة (LLDPE)، وأخيراً البولي إيثيلين المنخفض الكثافة جداً (VLDPE). تتألّف السيرورة من وحدة بلمرة ذات مُفاعليّ بلمرة بالطور الغازي مزوّدين بمضجع مُمَيّع موصولين على التسلسل، ويجري فيهما تحويل الإيثيلين والمونوميرات المُشاركة مثل البوتين-1 إلى أنواع متنوّعة من البوليميرات، يلي قسم التفاعل قسم إنهاء المُنتج ووضع الإضافات والبنق.

## كيمياء السيرورة وتيرموديناميكها

### Process chemistry and thermodynamics

إنّ مركّبات البولي إيثيلين التقليديّة هي موادّ ملدّنة حراريّاً ذات خواصّ تُميّزُها عادةً المتوسطات الأساسيّة التاليّة :

- الوزن الجزيئيّ (MW)، الذي يميّز بالمقدار MIE (g/10 min).
- توزع الوزن الجزيئيّ (MWD) الذي يُعبّر عنه بالنسبة MIF/MIE.
- الكثافة ( $g/cm^3$ )، التي يُحدّدها تشعّب السلسلة البوليميريّة وبنيتها.

في أيامنا هذه، يمكن الحصول على تصاميم بوليميريّة معقّدة، وعلى تحسينات مهمة على السيرورة، باستعمال سيرورات الطور الغازي.

### Linear polyethylene

### البولي إيثيلين الخطّي

تشمل عائلة مركّبات البولي إيثيلين الخطيّة ما يلي :

- البولي إيثيلين العالي الكثافة (HDPE).
- البولي إيثيلين العالي الكثافة ذو الوزن الجزيئي المرتفع (HMWPE).
- البولي إيثيلين ذو الوزن الجزيئي الفائق العلو (UHMWPE).
- البولي إيثيلين الخطّي المنخفض الكثافة (LLDPE).
- البولي إيثيلين المنخفض الكثافة جداً (VLDPE).

وهذه جميعاً يجري صنعها بواسطة تقنيات منخفضة الضغط، وبعكس حالة البولي إيثيلين المنخفض الكثافة LDPE من سيرورة الضغط العالي التقليديّة، يجري التحكم بمستوى التبلور فقط عن طريق المحتوى من المونومير المُشارك.

يجري تطعيم المونومير المُشارك على طول السلسلة الجزيئيّة الرئيسيّة، مكوّناً فروعاً من سلاسل جانبيّة قصيرة "تُعيق" قدرة الجزيئات الضخمة على "التراص" ومن ثمّ على تكوين البلّورات. وبالنتيجة كلّما كان المحتوى من المونومير المُشارك أكبر كانت كثافة البوليمير أخفض. في حالة LDPE من سيرورة الضغط العالي تكون

السلاسل الفرعية الطويلة والقصيرة موجودة؛ وينكوّن البوليمير فقط من وحدات الإثيلين (بوليمير واحد)، ويتأثر مستوى الكثافة بتغيرات موسطات السيرورة، مثل الضغط ودرجة الحرارة. في مركبات البولي إثيلين الخطية تحدث البلمرة المشتركة عن طريق إقحام مركبات  $\alpha$ -أوليفين تتراوح بين البروبيلين والأوكتين.

تتغير خواص البوليمير تبعاً لنوع المونومير المشارك وكميته. عموماً، بعض الخواص تتحسن مع الزيادة في أطوال الفروع القصيرة بدءاً من البروبيلين إلى البوتين إلى الهكزين/4-ميثيل-1-بنتين إلى الأوكتين.

يولد غياب المونوميرات المشاركة بوليميرات واحدة، التي تظهر وضوحاً أعلى درجات الكثافة بين مركبات البولي إثيلين الخطية.

**البولي إثيلين العالي الكثافة (HDPE).** إنّ البولي إثيلين العالي الكثافة هو أقدم عضو في مجموعة مركبات البولي إثيلين الخطية، إذ بدأ إنتاجه التجاري عام 1956. يُصنع اليوم HDPE باستعمال سيرورات بثلاث تقانات عند الضغط المنخفض أو المتوسط: المعلق الطيني القوام، والطور الغازي والمحلول. يُستعمل صفان أساسيان من المحفزات: تلك المؤسسة على أكسيد الكروم، وتلك المؤسسة على أنظمة زيغلر-ناتا Ziegler-Natta. الأول قادر عموماً على إنتاج HDPE ذي MWD متوسط العرض، في حين ينتج الثاني بوليميرات ذات MWD أضيق.

تستطيع المنشآت حيث يتوفر مفاعلاً بلمرة أو أكثر إنتاج HDPE ثنائي النمط bimodal مع توزع واسع للوزن الجزيئي، وذلك حتى عند استعمال محفزات Z-N.

اصطلاحاً تتراوح كثافة HDPE بين 0.940 و 0.970 g/cc. ويتراوح مستوى التبلور الموافق بين 60 و 80%، ودرجة حرارة الانصهار بين 130 و 135°C. وتُصنّف البوليميرات التي تتراوح كثافتها بين 0.926 و 0.940 g/cc بصفتها بوليميرات بولي إثيلين متوسطة الكثافة.



إنّ مجال الوزن الجزيئي لـ HDPE واسع جداً؛ يتناسب دليل الميوعة fluidity index عكساً مع الوزن الجزيئي MW، ويتراوح بين 0.4 وما يزيد على 25 g/10min (الشرط E في اختبار دليل الانصهار).

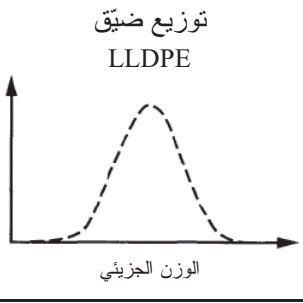
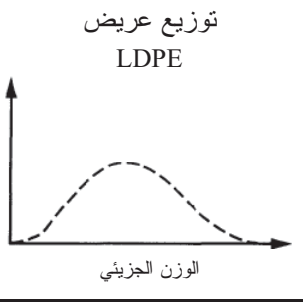
يُبدى HDPE غير المعدّل (البوليمير الواحدي) أعلى قيمة للتبلور، ومن ثمّ أعلى جساءة، وأعلى مقاومة للحرارة، وخواص حجز. يخفض التعديل، بحوالى 1 إلى 2% من مونومير مُشارك، قيمة التبلور ومستوى جساءة البوليمير، ولكنه يُحسّن مقاومة التصدّع بالإجهاد تحسیناً كبيراً.

**البولي إيثيلين العالي الكثافة نو الوزن الجزيئي المرتفع (HMWPE).** تتميز بوليميرات HMWPE بأنّ وزنها الجزيئي أعلى من الوزن الجزيئي لبوليميرات HDPE التقليدية. تتراوح أوزانها الجزيئية نموذجياً بين 200,000 و 500,000، ويتراوح دليل الميوعة (الشرط F في اختبار دليل الانصهار) بين 1 و 15 g/10min. يمكن صنع بوليميرات HDWPE بواسطة تقانات المعلق الطينيّ أو ذات الطور الغازي، ويمكن استعمال كل من أنظمة تحفيز أكسيد الكروم أو Z-N. الأنواع التجارية هي أساساً بوليميرات مشتركة تحوي كميات ضئيلة من المونومير المُشارك مع كثافة تتراوح بين 0.944 و 0.955 g/cc.

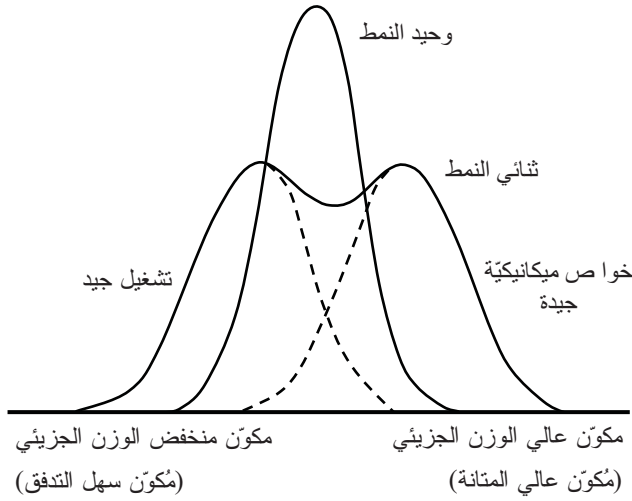
النقطة المهمّة جداً التي يجب التحكم بها أثناء بلمرة HMWPE هي توزّع الوزن الجزيئي MWD. إنّ الوزن الجزيئي المرتفع للراتنج يجعل منه صعب المعالجة والمعالجة بواسطة المعدات التقليدية، وذلك بسبب لزوجة صهارته المرتفعة. ويجعل التوزيع الضيق للوزن الجزيئي MWD من المستحيل تحويل البوليمير اقتصادياً، في حين يؤدي توزيع عريض للوزن الجزيئي إلى خفض مقاومة الصهارة وعدم استقرار التدفق.

لذلك يجب أن يكون توزيع الوزن الجزيئي للراتنج عريضاً نسبياً لكي نحصل على أفضل توازن بين طلبات المعالجة وخواص الاستعمال النهائي. اليوم، تتيح الراتنجات ثنائية النمط الفرصة للتحكّم بهذا التوازن على نحو أفضل، لإنتاج

الكمية المطلوبة من الأجزاء ذات الوزن الجزيئي المنخفض وتلك ذات الوزن الجزيئي المرتفع (الأشكال 1.1.14 و 2.1.14).

توزيع ضيق LLDPE	توزيع عريض LDPE	
		
الوزن الجزيئي	الوزن الجزيئي	
وسط	جيد	قابلية المعالجة
منخفض	مرتفع	مقاومة الصهارة
جيد	وسط	الشّد السفلي

الشكل 1.1.14: توزيع الوزن الجزيئي لبوليميرات البولي إيثيلين.



الشكل 2.1.14: التوزيعان الوحيد النمط والثنائي النمط للوزن الجزيئي في بوليميرات البولي إيثيلين.

يجري تحويل HMWPE أساساً بواسطة تقانة البثق، وبفضل التوازن الممتاز بين خواصه، مثل الجساءة ومقاومة التصدّع بالإجهاد ومقاومة الصدم

والحتّ، يُستعمل البوليمير للتطبيقات الخاصّة مثل الأغشية الرقيقة العالية المقاومة، وأنابيب الضغط، والأسطوانات، والصفائح للتطبيقات الصناعيّة.

**البولي إيثيلين العالي الكثافة ذو الوزن الجزيئي الفائق العلو (UHMWPE).** إنّ بوليميرات UHMWPE هي بوليميرات بولي إيثيلين مرتفعة الكثافة بوزن جزيئيّ يفوق الثلاثة ملايين؛ السلاسل البوليميريّة أطول بعشرة إلى عشرين ضعفاً من سلاسل HDPE. إنّ HDPE و UHMWPE متماثلان كيميائياً؛ فكلاهما بوليميرات خطيّة ذات سلاسل مستقيمة، ولكنّ قلّما يتجاوز الوزن الجزيئي لبوليمير HDPE التقليدي قيمة 50,000. أما قيمة تبلور UHMWPE فهي نموذجياً حوالي 45%. تستعمل سيرورة بلمرة UHMWPE تقانة المعلق الطينيّ القوام باستعمال نظام تحفيز Z-N.

تتوفّر في السوق أنواع من UHMWPE بأوزان جزيئيّة تتراوح بين 3 و 6 مليون، وهي توافق تقريباً لزوجة جوهريّة قدرها 20 إلى 30 dL/g بالترتيب. إنّ السلاسل الجزيئيّة الطويلة مسؤولة عن صعوبة معالجة المادّة في معدّات القولبة والبتق التقليديّة. عادة يُحوّل UHMWPE بواسطة القولبة بالضغط، ثمّ يُشغّل بمساعدة أدوات حادّة.

يمكن إنتاج ألياف UHMWPE ذات مقاومة عالية باستعمال تقنيات غزل وشدّ معقّدة. وبفضل معامل شدّها المرتفع وانخفاض كثافتها، تستعمل بدلاً من ألياف الأراميد، في عدد من القطاعات التطبيقية في تقوية بنى المواد المركّبة، وفي قوارب السباق الشراعيّة.

ينتمي UHMWPE إلى اللدائن الهندسيّة الحقيقيّة، وبفضل مقاومته المتميّزة للصدم والحتّ، وللمواد الكيميائيّة ومقاومة التآكل، فقد وجد تطبيقات في عدد من قطاعات السوق المتخصّصة جداً. وتُستعمل التروس والبكرات والسطوح المنزلقة والآليات المصنوعة من UHMWPE بنجاح في عدد من القطاعات الصناعيّة.

**البولي إيثيلين الخطي المنخفض الكثافة (LLDPE).** إنّ LLDPE هو بولي إيثيلين خطّي ذو سلاسل جانبيّة قصيرة، قادرة على خفض كثافته إلى 0.925 g/cc أو أقلّ.

من بين بوليميرات البولي إيثيلين الخطية يُعتبر LLDPE أكثر أعضاء هذه الزمرة شباباً، مع وجود ثابت على الساحة التجارية منذ عام 1980. وهو يمثل اليوم حوالى 23% من الاستهلاك الكامل للبولي إيثيلين.

إنّ تقنيات البلمرة الأساسية لإنتاج LLDPE هي تقنيات الضغط المنخفض في الطور الغازي أو المحلول. ويمكن استعمال أنظمة التحفيز من زيغلر (تيتانيوم) أو فيليبس (كروم).

وحدثاً، جرى إنتاج كميات صغيرة من أنواع LLDPE باستعمال مُحفزات من نوع كامينسكي (ميتالوسين metallocene). ومُقارنةً بأنظمة التحفيز التقليدية، يَنْتُج من هذه المُحفّزات "الوحيدة الموقع" توزيعٌ أضيق للوزن الجزيئي، وتوزيع أكثر انتظاماً للمونوميرات المُشاركة. وبالنتيجة، تُبدي هذه الراتنجات خواص ميكانيكية أفضل، مع قابلية أخفض للمعالجة من تلك الموافقة لأنواع LLDPE التقليدية.

تجري البلمرة المشتركة للإيثيلين مع مركبات  $\alpha$ -أوليفين مثل البوتين أوالهكزين أو الأوكتين، التي تُحدّد كميتها مستوى كثافة البوليمير. يُؤثر طول السلاسل البوليميرية الجانبية في خواصها الميكانيكية.

وكما لاحظنا سابقاً، يختلف LLDPE بنيوياً عن LDPE التقليدي، وذلك بفضل غياب السلاسل الفرعية الطويلة، والتوزيع الضيق للوزن الجزيئي. ونتيجة لهذا يتمتع البوليميران بخواص ريولوجية وميكانيكية فيزيائية مختلفة. وأثناء عملية البثق يكون LLDPE أقل حساسية للقص shear بفضل التوزيع الضيق للوزن الجزيئي، وبسبب غياب التشعبات الطويلة السلاسل مما يجعل الصهارة أكثر لزوجة من الأنواع الموافقة من LDPE.

ولذلك فإنّ موسطات بثق الأغشية مختلفة عن تلك المستعملة في تحويل LDPE التقليديّة. تتطلّب اللزوجة العالية لبوليميرات LLDPE استعمال طاقة أكبر عند البائق وتؤدي إلى درجة حرارة صهارة وضغط أعلى. ويجب توسيع فوهات البثق منعاً من الحصول على خرج أخفض بسبب الضغط الخلفي العالي واحتمال تكسر الصهارة. وتظهر الحاجة إلى نظام تبريد للفقاعة أشدّ وأكثر تعقيداً منعاً من عدم استقرارها في حالة إنتاج الأغشية المنفوخة.

يتمزج العديد من بوائق LDPE بوليميرات LLDPE مع LDPE بنسبة تصل إلى حوالي 50% لجعل الفائدة من البوليميرين أعظمية : قابلية المعالجة الجيدة والخواص البصرية لبوليمير LDPE مع الخواص الميكانيكية الجيدة لبوليمير LLDPE .

تتراوح كثافة LLDPE بين 0.910 و 0.925 g/cc (مثل حالة LDPE)، ولكن، بسبب غياب التشعبات ذات السلاسل الطويل، تكون قيمة تبلورها أعلى من تلك الموافقة لبوليمير LDPE التقليدي، وكذلك تكون نقطة انصهاره التي هي أعلى بحوالي 10 إلى 15°C. وبسبب ارتفاع قيمة تبلره يُبدي LLDPE خواص بصرية أدنى وخواص ميكانيكية أفضل من LDPE التقليدي.

إنّ السوق الأساسية لبوليمير LLDPE هي في قطاع الأغشية، حيث يُستهلك ما يزيد على 70% منه. كما يستعاض به عن LDPE في العديد من التطبيقات. أمّا المجالات حيث سيستمر LDPE بالبقاء مُسيطرًا فهي في حقل الطلاء بالبنق (حيث قابلية المعالجة الجيدة أمرٌ مطلوب) وفي حقل الأغشية ذات الشفافية العالية.

**البولي إيثيلين المنخفض ذو الكثافة المنخفضة جداً (VLDPE / ULDPE).** تُبدي هذه البوليميرات الخطية المشتركة من الإيثيلين كثافة أقلّ من 0.915 g/cc. تتراوح كثافة بوليميرات VLDPE المتوفرة تجارياً بين 0.880 و 0.915g/cc وهي تشمل بوليميرات البولي إيثيلين ذات الكثافة الفائقة الانخفاض.

تُصنع بوليميرات البولي إيثيلين هذه باللمرة المشتركة للإيثيلين مع مركبات  $\alpha$ -أوليفين التي جرت الإشارة إليها باستعمال تقانة الطور الغازي أو سيرورة المحلول. أمّا نظام التحفيز فمؤسّس على Z-N-Ti لأنّ نظام أكسيد الكروم غير قادر على تحقيق مستويات تبلور إلى هذه الدرجة من الانخفاض.

تُبدي هذه البوليميرات، بفضل كثافتها المنخفضة جداً، مرونة عالية، ومقاومة للانقلاب، ومقاومة للتمزق وقدرة على الإحكام. تمتلك بوليميرات VLD خواص مشابهة لحوالي 4 إلى 18% من بوليميرات EVA المشتركة فيما يتعلّق بالمرونة والقدرة على الإحكام مع المحافظة على الخواص الفيزيائية لبوليميرات LLDPE. أمّا

الخواص الريولوجية، ومن ثمّ السلوك أثناء سيرورات التحويل، فهي تُشبه خواص LLDPE .

الأسواق الأكبر لبوليميرات VLDPE هي تلك حيث تكون مطلوبة: المتانة ومقاومة الانتقاب ومقاومة الصدم مجمعة مع الليونة والمرونة، مثل حالة أغشية تغليف اللحوم وتغليف الأدوية، وأغشية الامتطاط والانكماش، والزجاجات اللينة، والأنابيب والألعاب اللينة.

## نظرة على سيرورة السفيريلين

### Spherilene process perspective

#### نظرة على تاريخ تطوّر السفيريلين

#### An overview of spherilene development

في عام 1968 اكتشفت مونتيديسون (Montedison)، إحدى شركات بازل Basell السالفة، مُحفّزات عالية المردود مدعومة بكلوريد المغنيزيوم. أدى هذا إلى حدوث ثورة في الصناعة الكيميائية ودفع إلى الأمام فعاليات البولي إيثيلين. وأدت التحسينات على مُفاعلات بلمرة الطور الغازي والبلمرة المُجملة (المُفاعل الثوري ذو النقاة الحبيبية RGT) إلى تطوير سيرورة السفيريول Spheripol لإنتاج البولي بروبيلين عام 1982 ووسّعت خواص عائلة منتجات البولي إيثيلين.

في الفترة من 1990 إلى 1993، أدى برنامج بحثي مُكثّف جرى في ثلاث منشآت تجريبية إلى تطوير تقنية أرجحة جديدة مبتكرة للبولي إيثيلين في الطور الغازي إنّها سيرورة السفيريلين Spherilene. لقد جرى هذا التطوير لتحقيق استفادة كاملة من الجمع بين تقنية الطور الغازي ومرونة مزج المُنتج: من بوليمير VLDPE بكثافة أخفض من 0.900 g/cc إلى بوليمير HDPE بكثافة تزيد على 0.962 g/cc باستعمال عائلة وحيدة من مُحفّزات زيغلر-ناتا على قاعدة التيتانيوم. تعتمد تقنية السفيريلين للبولي إيثيلين على تقنية المُفاعل الحبيبي الراسخة. تعمل جسيمات مُحفّز زيغلر الكروية الشكل بصفتها "مُفاعلات ميكروية" على طول السيرورة. يحدث هذا في مُفاعلات الطور الغازي الأوّل والثاني، حيث تنمو

"جسيمات البلمرة" تدريجياً على نفسها، مع المحافظة على شكلها الكروي البدئي مما يتيح التحكم التام في مورفولوجيا البوليمير النهائي.

يستفيد جيل اليوم من المحفزات استفادة كاملة من الإمكانيات الكامنة في سيرورة السفيريلين عن طريق قدرتها على إنتاج عائلات جديدة من المنتجات المعتمدة على المُفاعل والتي تُبدي خواصَّ مُتحكَّم بها بشكل كامل ومُحسَّنة.

### الخواص المميزة المفتاحية لسيرورة السفيريلين

#### Spherilene process key characteristics

الأمان. تستعمل تقنية سيرورة السفيريلين مُفاعلات متوسطة الضغط في الطور الغازي تعمل بأزمة إقامة منخفضة، مما يشير إلى أنّ كمية المونومير المُحتجزة أصغر، ويمكن تشغيل المنشأة بأمان. وبهدف رفع مستوى الأمان المرتفع أصلاً لهذه التقنية، يشتمل تصميم أي منشأة لسيرورة السفيريلين على عدد من مواصفات الأمان، مثل:

- نظام خاص الملكية لإيقاف نشاط المحفز يوقف كل التفاعل مباشرة.
- أقفال داخلية تُساعد في تفادي أخطاء المُشغّل.
- أنظمة إيقاف عند الطوارئ يتحكَّم بها الحاسوب.
- وحدات عدم انقطاع للتيار الكهربائي (UPS) للتحكَّم الحاسوبي ولمعدات التحكم الحرجة.
- كواشف غاز تُحدّد مباشرة وتُوضّح على لوح بياني سهل القراءة مصدر أي هيدروكربونات في حال حدوث تسرب إلى الجو.
- أنظمة آلية للحماية من الحريق.

تبعاً لقساوة الحالة، يمكن إيقاف المنشأة يدوياً خطوة خطوة أو بسرعة أكبر بأسلوب متحكَّم به يدوياً وبواسطة التحكم الحاسوبي أو بواسطة الإيقاف الآلي الآني.

البيئة. لسيرورة السفيريلين أثرٌ بيئي أصغر. يسمح استعمال الهيدروكربونات الخفيفة بصفاتها حوامل للمُحفز بدلاً من الغاز الخامل باسترجاع كامل للمونوميرات غير المتفاعلة، التي يُعاد تدويرها رجوعاً إلى المُفاعل. وعند الضرورة، يمكن

إرسال دفقات تنظيف غير مستمرّة من الهيدروكربون إلى "استرجاع الغاز المنطلق" (دقق إيثان قادم مع تغذية الإثيلين) ليُستعمل وقود تغذية لنظام إشعال.

لا تستعمل سيرورة السفيريلين أيّ مُمدّات من الهيدروكربونات الثقيلة، ولا ملوثات كيميائية، ولا يتحرّر من قسم التبخير/التجفيف في المنشأة إلاّ ماء النفايات وهو من نوعيّة كثافة البخار.

## Process description

## وصف السيرورة

تمتلك تقانة السفيريلين التي تستعمل المحفّزات المقدّمة من شركة بازل القدرة الفريدة على إنتاج كرات بوليميريّة منتظمة مباشرة في المُفاعل، وهي تختلف اختلافاً كبيراً عن الجسيمات الحبيبيّة الصغيرة ذات الأشكال غير المنتظمة التي تُنتجها التقانات الأخرى.

تتضمّن سيرورة السفيريلين المراحل التالية (الشكل 3.1.14):

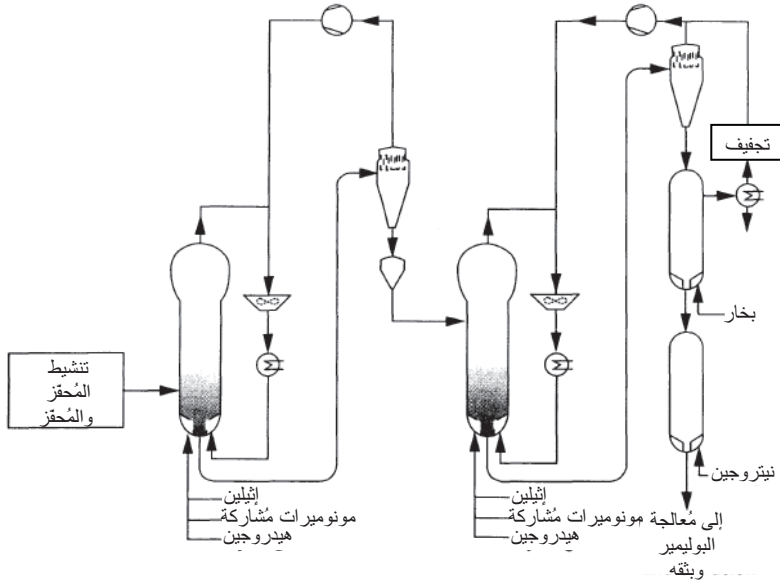
- تنشيط المُحفّز والتغذية.
- البلّمة : بلّمة بمرحلتين في الطور الغازي.
- الإنهاء.

تُغذّى مكونات المُحفّز بالنسب المناسبة في قسم البلّمة مع كميات من هيدروكربون خفيف حامل يُستعمل حاملاً.

يتكوّن كلُّ نظام تفاعل من مُفاعل بلّمة. يُحرّك ضاغط بالقوّة النابذة الغاز عبر شبكة توزيع للمحافظة على سرعة التميّع المناسبة. تجري إزالة حرارة البلّمة بواسطة مُبرّد موجود في حلقة دوران الغاز. يجري التحكّم بنوع البوليمير عن طريق تركيب الغاز، وبمعدل الإنتاج عن طريق معدّل التغذية المونوميريّة وزمن إقامة البوليمير.

يُفرّغ البوليمير من نظام المُفاعل الأوّل، عبر تجهيزة خاصّة الملكيّة، إلى وعاء مُنخفض الضغط. ثمّ يُغذّى البوليمير المُزال غازه من وعاء الضغط المنخفض، المرحلة الثانية من تفاعل الطور الغازي عبر نظام "قفل قفاز" خاصّ الملكيّة. ويُعاد تدوير الغاز إلى المُفاعل الأوّل.





الشكل 3.1.14: مخطط تدفق مبسط لسيرورة السفيريلين.

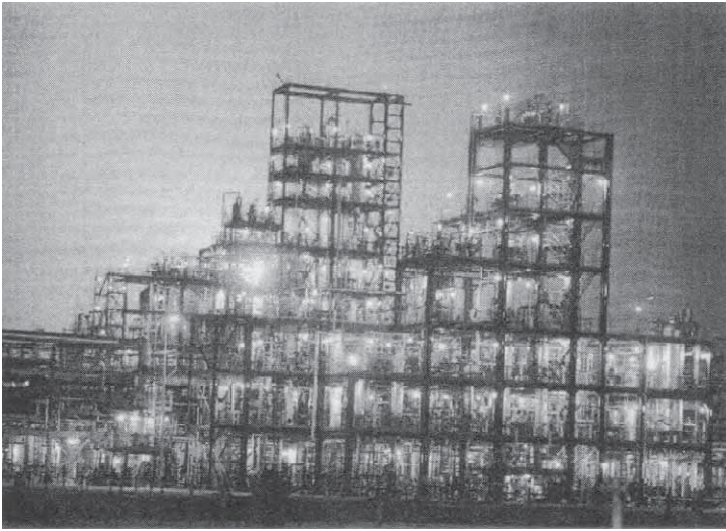
لا تدخل كمية مهمة من الغاز من المفاعل الأول إلى المفاعل الثاني. ولذلك يمكن إيجاد تركيبة غازية مستقلة تماماً في مفاعل الطور الغازي الثاني، وهذا ما يُتيح (عند الحاجة) تنمية جزء بوليميري مختلف في حاضنة الجسيم البوليميري التي جرت تتميتها في المرحلة الأولى.

يمكن اختيار شروط الضغط والحرارة على نحو مستقل في كل من مرحلتَي التفاعل؛ بدون الحاجة إلى مركبات تحفيزية إضافية. يُشابه ترتيب المفاعل الثاني ترتيب المفاعل الأول. يُفرغ البوليمير باستمرار في وعاء منخفض الضغط، حيث يُعاد ضغط الغاز منه ويدور رجوعاً إلى المفاعل الثاني.

يُفرغ البوليمير بعدئذ إلى وحدة خاصة المُلكية للتعرية النهائية من المونومير، ولإيقاف نشاط المحفز في جسيمات المنتج الكرويّة. دُفق البخار المُعاكس للتيار يُعري تعرية كاملة الهيدروكربونات من البوليمير، فتسترجع وتُجفّف وتدور إلى التفاعل.

وأخيراً يُجفّف البوليمير الرطب القادم من قسم التبخير بالنتروجين في نظام دائرة مُغلقة. ويُنقل البوليمير إلى قسم الإضافات والبنق، حيث تُضاف مُرسّات استقرار ويُثق البوليمير بهيئة حبيبات.

تُصمَّم مُنشآت السفيريلين لتلبي المتطلّبات الخاصّة بكل حاصل على الترخيص. يمكن تصميم مرافق سيرورة السفيريلين (انظر الشكل 4.1.14) بطاقة إنتاجية تتراوح بين 100,000 و 350,000 طن متري سنوياً (MTA). في حالة تقنية السفيريلين، يكون الانتقال من نوع بوليميري إلى آخر أمراً بغاية السهولة وغير باهظ الثمن، إذ تُصنع جميع الأنواع من عائلة واحدة من مُحفّزات زيغلر-ناتا المتوافقة المؤسّسة على قاعدة التيتانيوم. تسمح تفاعلية المُحفّز المرتفعة باحتفاظ منخفض للبوليمير في المُفاعل وتجعل حجم المواد الانتقالية أصغرياً.



الشكل 4.1.14: وحدة سيرورة السفيريلين.

## Products and applications

## مُنتجات وتطبيقات

إنّ سيرورة السفيريلين قادرة على تغطية مجالات منتجات واسعة (HDPE و LLDPE و VLDPE) بواسطة عائلة واحدة من مُحفّزات زيغلر-ناتا على أساس التيتانيوم.

### LLDPE

### بوليميرات LLDPE

يجري الحصول على البولي إيثيلين المنخفض الكثافة الخطي (LLDPE) ببلمرة الإيثيلين بواسطة نظام تحفيز زيغلر-ناتا متخصص، بوجود كميات صغيرة

من المونوميرات المشاركة مثل البوتين أو الهكزين. السلسلة البوليميرية الناتجة هي أساساً جزيئة خطية. بينما تُعطي السلاسل الفرعية القصيرة للبوليمير كثافته المنخفضة. تتراوح الكثافة المنتجة بتقانة السفيريلين بين 910 و 930 g/L.

تحتل الأغشية المجال الأوسع في سوق LLDPE :

- تكون الأغشية الزراعية مُجمل السوق؛ والتطبيقات الأساسية هي أغشية الدفيئة، وأغشية المهاد، وأغطية الحقول والأثلام، ومصدات الرياح والشمس.
- أما ثاني استعمال نهائي للأغشية من حيث السعة فهو في الأكياس من نوعين : أكياس البيع بالتجزئة، والأكياس للسلع اللينة (مثل الأنسجة، والملابس وغيرها). وكذلك فإن الطلب على الحقائب المتينة للأغذية بالجملة وتعليب الأسمدة هو أيضاً في تزايد.
- أما القطاع الثالث فهو في أغشية الامتطاط لتغليف وحدات الشحن، وفي التغليف الآلي.

وتشتمل مجالات أصغر على القولية بالحقن، مع التجهيزات المنزلية بصفتها تطبيقات الاستعمال النهائي. وكذلك يُستعمل VLDPE في الأغشية الأرضية Geomembranes (\*).

## الاستعاضة عن بوليميرات LDPE ببوليميرات LLDPE

### LDPE replacement by LLDPE

إنّ الكلفة المرتفعة والأداء الميكانيكي الأردأ لبوليمير LDPE في العديد من الأسواق، هما حافزان لتعديل وتحسين المعدات لزيادة استعاضة LDPE ببوليمير LLDPE (التقليدي السهل المعالجة و/أو الجيل الثاني من LLDPE). إنّ المعدات الجديدة والتعديلات على آلات المعالجة الموجودة تتيح إمكانية جعل نسب LLDPE/LDPE أعلى.

(\*) أغشية غير نفوذة تستعمل لتبطين الأفنية أو البحرات أو حاويات النفايات (المترجم).

وفي الوقت نفسه، هناك ميل نحو المعالجة السهلة لأنواع الجيل الثاني التي يمكن استعمالها في الوحدات القديمة. وستهتم مشاريع البولي إيثيلين الجديدة أكثر فأكثر بتقانات LLDPE من الجيل الثاني السهل المعالجة.

## HDPE

## بوليميرات HDPE

يجري الحصول على البولي إيثيلين العالي الكثافة (HDPE) عن طريق بلمرة الإيثيلين بنظام تحفيز زيغلر-ناتا مكرّس لهذا الهدف. إنه بوليمير بولي إيثيلين واحدي أو تمكن بلمرته بوجود كميات ضئيلة من مونومير مشارك، فينتج بوليمير HDPE مشترك بكثافة أخفض إلى حدّ ما. تتراوح كثافة HDPE المُنتج بتقانة السفيريلين بين 940 و 965 g/L.

تمكن معالجة HDPE بواسطة تقانات التحويل الرئيسيّة؛ وأكثرها استعمالاً القولية بالنفخ والبتق والقولبة بالحقن. الأنواع العالية الوزن الجزيئي ذات التوزيع العريض للوزن الجزيئي هي المناسبة أكثر لتقانات القولية بالنفخ والبتق، في حين تُستعمل عادة المنتجات ذات الميوعة الأعلى (وزن جزيئي أخفض) والتوزيع الأضيق للوزن الجزيئي في سيرورة القولية بالحقن.

أكثر من نسبة 55% من استهلاك HDPE هو في صناعة التغليف (قوارير وأسطوانات وأغشية وأقفاص وغيرها) أمّا بقية التطبيقات فتتوزع بالتساوي في قطاعات الصناعة والبناء (أنابيب ومقاطع وصفائح) والاستهلاك (التجهيزات المنزلية والألعاب وغيرها) والزراعة (الأنابيب والشبكات والصفائح وغيرها).

- القولية بالنفخ هي أكبر استعمال نهائي في السوق. إنّ استعمال HDPE في الحاويات الصغيرة في تزايد متسارع، وكذلك يُستهدف سوق الأسطوانات للاستعمال في المواد الكيميائية والزيوت والزراعة ومنتجات الأغذية المُجمّلة.
- الأغشية هي ثاني أكبر استعمال نهائي في السوق، ومُعظمها في مجال الأكياس.
- القولية بالحقن هي استعمال نهائي آخر في السوق بثلاثة تطبيقات رئيسيّة هي الألعاب والأجهزة المنزليّة والأقفاص.

- تتكوّن سوق بثق الأنابيب أساساً من أنابيب السقاية والمجاري المتموّجة، وأنابيب ماء الشرب، وأنابيب توزيع الغاز.
- تكوّن الألياف والشعيرات قطاع استعمال نهائي وثيق الصلة، وهو يتكوّن من إنتاج حقائب وأكياس مُحَاكَة، وأكياس الرمل، والحياكة والأنسجة غير المغزولة المستعملة في الملابس الطبيّة. ويتمثّل أكبر هذه التطبيقات في سوق الأكياس المُحاكَة (النسج الرافيّ).
- وكذلك يتوفّر MDPE للقبولة الدوّارة (المستعمل في الصهاريج).
- في حالة HDPE الوحيد النمط مع كثافة متزايدة، تتناقص مقاومة الصدم والشفافيّة ومقاومة التصدّع بالإجهاد.
- تستعمل تقنيات البلمرة في الطور الغازي المنفردة عائلات مختلفة من المُحفّز (على أساس Cr) لتوسيع توزيع الوزن الجزيئي. تستطيع سيرورة السفيريلين- بفضل ترتيب المفاعلات على التسلسل- الجمع بين فوائد استعمال عائلة واحدة من محفّزات زيغلر-ناتا مع فوائد المعالجة الثنائية النمط لإنتاج بنية HDPE ذات توزيع الوزن الجزيئي الثنائي النمط.

## HP products

## منتجات HP

إنّ زمرة منتجات البولي إيثيلين العالية الأداء HP التي تُنتج بتقنيّة السفيريلين هي زمرة جديدة خاصّة الملكيّة من أنواع تجمع بين سهولة المعالجة التي تُقارن ببوليميرات LDPE وخواصّ ميكانيكيّة مُحسنّة في مجال واسع من الكثافات :

• HP-VLDPE

• HP-LLDPE

• HP-MDPE

• البوليميرات الرباعيّة.

ولقد جرى إثبات ما يلي:

- إنّ قابليّة معالجة أنواع HP-LLDPE تُماثل تلك التي لخلائط LLDPE / LDPE (LDPE بنسبة 15-25%) المُكافئة.

- الخواص الميكانيكية العامة، وخصوصاً مقاومة الصدم، لأنواع بوليمير HP الثلاثية هي أفضل من أنواع البوتين التقليدية، وحتى عند استعمال البروبيلين الأزهد ثمناً كأحد المكونات.
- الخواص الميكانيكية العامة، وخصوصاً مقاومة الصدم، لأنواع بوليمير HP الرباعية (على أساس تجميع خاصّ من بوتين-1 والبروبيلين والهكزين-1) هي مماثلة أو أفضل من أنواع HAO (هكزين/أوكتين) التقليدية وحتى مع استعمال أنواع البروبيلين الأزهد ثمناً وكميات ضئيلة من الهكزين بصفتها مكونات.
- إن استقرار فقاعة غشاء HP-LLDPE المنفوخ أثناء البثق يفوق استقرار الأنواع التقليدية.
- تبدي تطبيقات الشدّ لأغشية HP-LLDPE قابلية شدّ أفضل في التطبيقات التجارية.
- عموماً، عند إنتاج أنواع HP، يُكافئ معامل تيار المنشأة وتكلفة المواد الأولية أنواع البوتين وأقل بحوالى 8 إلى 10% من أنواع HAO التقليدية للتطبيقات نفسها.

## Process economics

## اقتصاديات السيرورة

### Reliability

### الوثوقية

إنّ المورفولوجيا الجيدة (الشكل الكروي للبوليمير، الكثافة المجملّة المرتفعة، وتوزيع القياس في المجال 0.5 إلى 3 mm) هي الضمان الأوّل لسيرورة خالية من المشاكل : فليس هناك بنى ناعمة، ولا تجمّعات دقيقة، ولا انسداد. وبسبب غياب تكوّن القطع الصغيرة، تُتيح المورفولوجيا الفريدة تدفقاً حرّاً مستمراً لتفريغ البوليمير من المُفاعل عبر صمام تحكّم بسيط موثوق.

لا تتطلّب تقنية السفيريلين بنوراً راتنجية للبدء. في السيرورات الأخرى، يتطلّب الحقن المباشر للمحفز توزيعاً دقيقاً داخل الكتلة البوليميرية، ونتيجة لذلك، لا يمكن بدء المُفاعل وهو خالٍ. وبهذه الصفة، تظهر الحاجة إلى تجهيزات إضافية

لتوفير بذور راتجية لبدء التشغيل. تُتيح سيرورة السفيريلين بدء تشغيل المصنع بمفاعلات خالية، أو أن يجري تفريغ أو ملء المفاعلات أثناء الانتقال بين الأنواع.

### الجدول 1.1.14: الاستهلاك النوعي النموذجي (لكل 1000 kg من منتج PE)

HDPE (بوليمير واحد) للقولبة بالحقن	LLDPE (أنواع) أغشية بوتين-1	HP (أنواع أغشية) بوتين-1	
1002	1002	1002	مونوميرات (kg) *
0.60	0.17	0.14	هيدروجين (kg) †
30-26	30-26	32-28	محفزات وكيمويات (\$) ‡
420-410	420-410	430-420	طاقة كهربائية (kWh) ‡
200	200	235	بخار (kg) §
150	150	170	ماء تبريد (m <sup>3</sup> ) ¶
20-13	20-13	24-15	نتروجين (N m <sup>3</sup> )

\* الاستهلاك الصافي بما يشمل 100% من مونومير/مونومير مُشارك.

† تبعاً لتركيب غاز المُفاعل، بما يتوافق مع MI البوليمير.

‡ البثق مشمول، والاستهلاك يعتمد على MI المُنتج.

§ يشمل البخار المنخفض الضغط أو متوسطه.

¶ عند  $\Delta T = 10^\circ C$ .

إضافة إلى معدلات التشغيل المرتفعة، تُحافظ المُنتجات المُصنعة بسيرورة السفيريلين على مستوى ثابت من النوعية العالية، من تشغيل إلى آخر، وهي متماثلة من مصنع إلى آخر حيثما كانت هذه المصانع.

## Consumptions

## الاستهلاك

إنّ رأس مال مُنشأة سيرورة السفيريلين وتكاليف تشغيلها تنافسيان (الجدول

1.1.14) وذلك نتيجة للنقاط التالية:

- حجوم المفاعلات الصغيرة.
- زمن الانتقال الفعّال جدّاً.
- الاستهلاك المنخفض للمونومير.
- الاستعمال الأمثل للمونوميرات المنخفضة الكلفة.
- الوثوقية المتميزة للسيرورة.

## الفصل 2.14

### تقانة بورستار BORSTAR

### لإنتاج LLDPE و HDPE

### Borstar LLDPE and HDPE Technology

تاريا كورفينويا وهنريك أندتسيو

وكلاوس نيفورس وغونار بيرغرين

شركة بورياليس بوليمرز *Borealis Polymers O/Y*

بورفو، فنلندا

#### Process description

#### وصف السيرورة

#### General

#### عموميات

لقد جرى تطوير سيرورة بورستار Borstar للبولي إيثيلين أساساً لإنتاج بولي إيثيلين عالي المقاومة ومن النوع الثنائي النمط. يتكوّن جزء المُفاعل من السيرورة من تتابع مُفاعل حلقة ذي معلق طينيّ القوام متبوع بمُفاعل طور غازي ذي مضجع مميّع. السيرورة مُناسبة لإنتاج طيف واسع من أنواع البولي إيثيلين الثنائيّة النمط ذات الكثافات المنخفضة أو المرتفعة باستعمال مُحفّزات من نمط زيغلر-ناتا. يُصنع الجزء ذو الوزن الجزيئي المنخفض في مُفاعل الحلقة، ويُصنع الجزء ذو الوزن الجزيئي المرتفع في مُفاعل الطور الغازي (GPR).



لقد بدأت أول منشأة تجارية الإنتاج في فنلندا عام 1995. يُبين الشكل

1.2.14 صورة منشأة نموذجية.

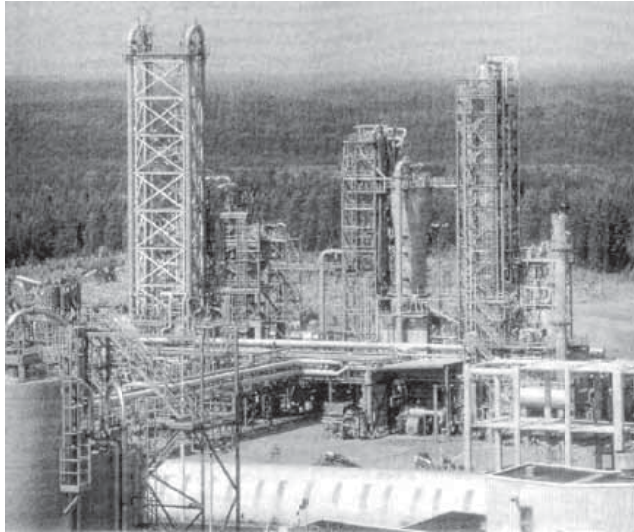
تتكوّن السيروورة من المناطق التالية (الشكل 2.2.14):

*النهاية الرطبة:*

- تحضير التغذية.
- معالجة المحفّز.
- حلقة المفاعل.
- فصل الممدّد والاسترجاع.
- مفاعل طور غازي وتنظيف البوليمير.

*النهاية الجافة :*

- تكوين الحبيبات.
- المزج.
- التعبئة والتخزين.



الشكل 1.2.14: مصنع بورستار للبولي إيثيلين في فنلندا.

**Wet end**

**النهاية الرطبة**

تتكوّن سيروورة بورستار للبولي إيثيلين على التسلسل من مفاعل ما قبل البلمرة، ومفاعل حلقي، ومفاعل طور غازي. المادة الأولية الأساسية هي الإيثيلين.



التنقية والمعالجة النموذجيتان لكل مادة أولية مُستعملة في سيرورة بورستار، هما كما يلي:

**الإيثيلين.** نموذجياً، يُنقى الإيثيلين في ثلاثة مضاجع، مُعالج CO ومُعالج O<sub>2</sub> ومُجفّف، لإزالة الماء وغيره من المكونات القطبيّة قبل أن تجري تغذيته إلى المفاعلات. يُضغَط الإيثيلين قبل أن يُرسل إلى مُفاعل ما قبل البلمرة ومُفاعل الحلقة.

**المونومير المُشارك.** تشتمل مُعالجة المونومير المُشارك على صهريج احتباس المونومير المُشارك، ومضخات التغذية، ومُجفّف.

**الهيدروجين.** تنقية الهيدروجين ليست مطلوبة، وذلك بفضل المستوى العالي لنقاء الهيدروجين المتوفّر، ويشتمل التعامل مع الهيدروجين على ضغطه إلى المستوى المطلوب في مُفاعل ما قبل البلمرة ومُفاعل الحلقة.

**المُمدّد.** تتكوّن عملية تنقية البروبان نموذجياً من مُجفّفات، ومُعالجات إزالة الكبريت، ومُعالج إزالة الأرسين، ومُعالج هيدروجيني، ومُزيل للمركّبات الخفيفة. يُضخ المُمدّد في السيرورة انطلاقاً من صهريج إزالة الغاز.

**النتروجين.** النتروجين المُنقى ضروري لمعالجة المُحفّز، لذلك يُنقى جزءٌ من النتروجين في مُعالج إزالة الأوكسجين ومُجفّف.

**التعامل مع المُحفّز والمُحفّز المُشارك.** يُسلّم المُحفّز الصلب في شكل جاف تحت غطاء من النتروجين في أسطوانات نقل المُحفّز. تُفرّغ أسطوانات النقل في صهاريج تغذية المُحفّز، ومن هناك يُلقَم المُحفّز بواسطة صمام تلقيم خاص في مُفاعل ما قبل البلمرة. يُخزّن المُحفّز المُشارك، ثلاثي إيثيل الألمنيوم (TEAL)، في منطقة محصنة تحت ضغط النتروجين.

تشتمل مواصفات المُحفّز على ما يلي:

- نشاط مرتفع تحت جميع الظروف.
- عمر بلمرة طويل الأمد.

- مورفولوجيا جيدة للجسيمات.
- حساسية مرتفعة للمونومير المشارك وللهيدروجين.
- تحضير جيد القابلية للتكرار.

**مُفاعل ما قبل البلمرة.** إنّ مُفاعل ما قبل البلمرة هو مُفاعل حلقة صغير حيث يُطلى المُحفز بالبوليمير منعاً من تحطّم المُحفز لاحقاً في السيروورة. يُغذّى المُحفز إلى مُفاعل ما قبل البلمرة، حيث تُغذّى أيضاً كميات محدّدة من المُحفز المشارك، والإثيلين والهيدروجين و 1-بوتين (بما يوافق الوصفة). يجري التحكّم بزمن إقامة المُحفز السابق البلمرة عن طريق التغذية بممدّد. ويُغذّى المُحفز السابق البلمرة من مُفاعل ما قبل البلمرة المُفاعل الحلقي على نحو مستمرّ.

**المُفاعل الحلقي.** يُنتج الجزء ذو الوزن الجزيئي المنخفض من البولي إيثيلين الثنائي النمط في المُفاعل الحلقي. تجري البلمرة تحت شروط فائقة الحديّة في معلق طينيّ ممدّد بالبروبان. تُغذّى جميع المواد الأولية باستمرار (إثيلين و 1-بوتين وهيدروجين وممدّد مدور) في المُفاعل مع المُحفز المتبلر جزئياً من مُفاعل ما قبل البلمرة.

تجري المحافظة على درجة حرارة المُفاعل بين 85 و 100°C وذلك تبعاً للبوليمير الذي يجري إنتاجه. يُحدّد ضغط بخار كلّ من المُمدّد والمونومير المنحلّ والهيدروجين الضغطّ الأصغري في المُفاعل. نموذجياً، يُستعمل ضغط قيمته 65bar(g)؛ أي يعمل المُفاعل تحت شروط فائقة الحديّة بالنسبة إلى البروبان.

في المُفاعل الحلقي، يكون البولي إيثيلين جسيمات منقطعة على كلّ حبيبة من المُحفز. يُدور مزيج التفاعل بسرعة عالية بواسطة مضخة محوريّة الدفق على الخطّ. يتراوح تركيز البوليمير في المعلق الطيني بين 30 و 50% وزناً. يجري التحكّم فيه بواسطة معدّل تغذية المُمدّد في المُفاعل وبإزالة المواد الصلبة من المُفاعل. كما يجري التحكّم بمعدّل البلمرة بواسطة تركيز الإثيلين ومعدّل تغذية المُحفز.

يتألّف المُفاعل الحلقي من أنابيب شاقوليّة مغلّفة، وانحناءات علويّة وسفليّة تصل بينها مكونة حلقة. تُزال حرارة المُفاعل بواسطة نظام تبريد بالماء ذي دارة مغلّقة. يجري التحكّم بحرارة المُفاعل بواسطة حرارة ماء التبريد. يتكوّن نظام

التبريد بالماء من مضخة دوران، ومُبرّد ومسخّن وخزان تمُدّد. البلمرة هي تفاعل ناشر بشكل كبير للحرارة (3700 kJ/kg). إنّ إنتاج طن واحد في الساعة من البولي إيثيلين يولّد 1 MW من الحرارة.

يُسحب المعلق البوليميري من حلقة المُفاعل عبر أنبوب ومّاض إلى خزان ومّاض. يمكن إيقاف التفاعل في المُفاعل الحلقي عن طريق حقن CO، أو يمكن تفريغ مُحتوى المُفاعل في خزان نفايات عند حدوث اضطراب في السيرورة.

**فصل المُمدّد.** يُفَرِّغ المعلق الطيني البوليميري من المُفاعل الحلقي إلى خزان الومض، حيث يجري تبخير المُمدّد والمونومير غير المتفاعل والمونومير المُشارك وفصلها عن مسحوق البوليمير. ثمّ يمر تيار البخار عبر قطار استرجاع وتنقية ويُدوّر راجعاً إلى المُفاعل. وبنتيحة كون نظام الاسترجاع فعّالاً جداً، تمكن المحافظة على استهلاك المونومير والمونومير المُشارك منخفضاً، ويبقى الضياع في المُمدّد صغيراً جداً.

يُفَرِّغ البوليمير المفصول في خزان الومض من الأسفل عبر منخل إلى مُفاعل الطور الغازي.

**استرجاع المُمدّد.** إنّ منطقة استرجاع المُمدّد مصمّمة لاسترجاع المُمدّد (بروبان) والمونومير (الإيثيلين) والمونومير المُشارك (1-بوتين) ولإعادة تدوير المكونات رجوعاً إلى المُفاعل الحلقي. الهدف الآخر هو إزالة الشوائب مثل مُسمّات المُحفّز (CO) ومنع تراكم المكونات الخاملة (إيثان وميثان ونتروجين وغيرها)، إضافة إلى الهيدروكربونات الثقيلة والأوليغوميرات.

يجري ذلك نموذجياً كما يلي : يوجّه الغاز الومّاض من خزان الومض إلى عمود المكونات الثقيلة، حيث تُفصل المكونات الثقيلة من التيار وتفرّغ عند أسفل العمود. أمّا السقيفيات من عمود المكونات الثقيلة فتكتفّ جزئياً، ويُضح جزء من السائل المُقطّر إلى عمود المكونات الخفيفة. ويوجّه الجزء غير المتكاثف إلى ضاغط الغاز الخفيف.

يحتوي مُنتج أسفل عمود المكونات الخفيفة أساساً على البروبان، ولكنه يحوي أيضاً بعضاً من 1-بوتين. يُجمع تيار البخار من سقف العمود مع تيار السقيفيات غير

المتكاثفة من عمود المكونات الثقيلة. ويُضغَطُ مُعْظَمُ الغاز المُجمَع في ضاغط الغاز الخفيف ويُعاد إلى مُفاعل الحلقة. يُؤخذ جزء من الغاز من الضاغط لإزالة الغازات الخاملة ومسمّات المُحفِّز. يُرسل هذا التيار إلى مُفاعل تحطيم للاسترجاع.

يمكن توجيه مُنتج السفليات من عمود المكونات الخفيفة إلى عمود المونومير المشارك. يُؤخذ المونومير المُشارك المُنقى للتدوير من أسفل عمود المونومير المشارك ويُؤخذ المُمدّد المُدوّر من سقّفه. يُجمع المُمدّد المُدوّر في خزّان تجميع المُمدّد المُدوّر ويُضخّ رجوعاً إلى مُفاعل ما قبل البلمرة والمفاعل الحلقي.

عند إنتاج الأنواع ذات الكثافة المرتفعة، يمكن قَصْرُ عمود المونومير المُشارك، ويُؤخذ المُمدّد المُدوّر مباشرة من تيار سفليات عمود المكونات الخفيفة. **مُفاعل الطور الغازي وتنظيف البوليمير.** يوجّه البوليمير إلى مُفاعل الطور الغازي للبلمرة بدون إضافة مُحفِّز إضافي. مُفاعل الطور الغازي هو مُفاعل ذو مضجَع مُمَيِّع. يجري إنتاج بوليميرات مشتركة ذات وزن جزيئي مرتفع، مما يوسّع توزيع الوزن الجزيئي (MWD) للمُنتج البوليميري النهائي. يمكن ضبط نسب الإنتاج بين المُفاعلين بما يُناسب خواص المُنتج المُستهدف. يعمل المُفاعل عادة عند 80 إلى 90°C وتحت 20bar.

يبقى البوليمير من المُفاعل الحلقي نشطاً ويستمر في التبلر في مُفاعل الطور الغازي. يبرّد غاز التمييع الدائر مع ضاغط غاز الدوران في مُبرّد غاز الدوران لإزالة حرارة التفاعل والانضغاط. تعتمد كميّة التبريد على معدّل الإنتاج الحالي ونوع المُنتج.

يُحقن كلُّ من 1-بوتين بهدف التحكم بكثافة المُنتج، والهيدروجين للتحكّم بـ MFR، والإيثيلين للتحكّم بمعدّل الإنتاج في خطّ دوران الغاز. يُستعمل البروبان والنتروجين بصفتها مكونين خاملين في الغاز المُمَيِّع. ويُستعمل أول أكسيد الكربون (CO) لإيقاف التفاعل في مُفاعل الطور الغازي، وذلك في حالة اضطراب السيروورة أو عند الطوارئ.

يجري التحكم بدرجة حرارة المُفاعل عن طريق ضبط درجة حرارة منفذ دخول غاز الدوران. ويجري التحكم بضغَط المُفاعل عن طريق ضبط المكونات

الخاملة. أمّا مستوى المُفاعل فيجري التحكّم به عن طريق إقلاع المُنتج. يُسحب البوليمير من المُفاعل على نحو مستمر مع السيطرة على المستوى. ويوجد نظام منفذ خروج للدفعات.

تُسترجع الغازات المُحرّرة من نظام التغذية البوليميرية ونظام خراج المُنتج، وتُضغَط في ضاغط استرجاع الغاز وتدوّر رجوعاً إلى مُفاعل الطور الغازي.

بعد مُفاعل الطور الغازي، يدخل مسحوق البوليمير في صندوق التنظيف، حيث يُعالج المسحوق بالآزوت والبخار لخفض المحتوى الهيدروكربوني وإزالة نشاط بقايا المُحفّز. ومن صندوق التنظيف يُنقل البوليمير في نظام نقل نتروجيني بدارة مغلقة إلى صناديق تغذية المساحيق في قسم النهاية الجافة.

### النهاية الجافة (الشكل 3.2.14) (Fig. 14.2.3) Dry end

بناءً تكوين الحبيبات. يُنقل مسحوق البوليمير من صندوق التنظيف هوائياً إلى صناديق تغذية المساحيق. تؤدّي صوامع المساحيق دور مناطق فاصلة بين قسم التفاعل وتكوين الحبيبات. يُصهر مسحوق البوليمير من صناديق تغذية المساحيق، ويُجانَس ويُشكّل في حبيبات مُناسبة في الباتق. وفي الوقت نفسه، تُمزج معه الإضافات المُناسبة، بما يشمل جرعة أسود الكربون الرئيسية (CBMB) للمُنتجات السوداء اللون. تستعمل تقنية بورستار باتقاً توعمي اللولب مُناسباً لكلا النوعين : الطبيعي والأسود.

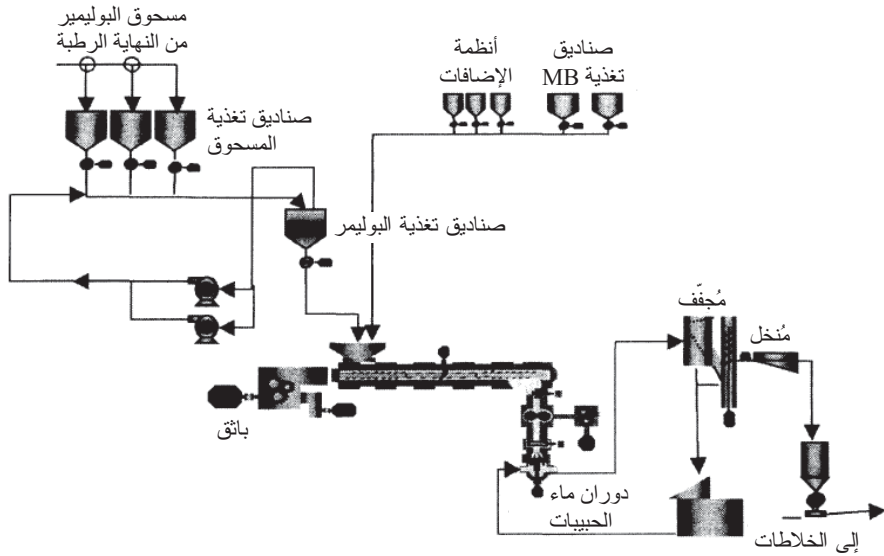
يُضغَط قليلاً التّيّار السابق للباتق بالنتروجين لتوفير مادة خالية من الأوكسجين للباتق. أمّا نظام التّيّار اللاحق بعد الباتق فيتكوّن من نظام ماء الحبيبات ونظام النقل الهوائي لنقل الحبيبات إلى خلّاطات الحبيبات أو الصوامع الانتقالية.

يتكوّن نظام ماء الحبيبات، من معدّات دوران ماء الحبيبات، ومُجفّف بالطرّد المركزي، ومنخل للمُنتج، وهو يُستعمل للتبريد والتجفيف ونقل حبيبات البوليمير.

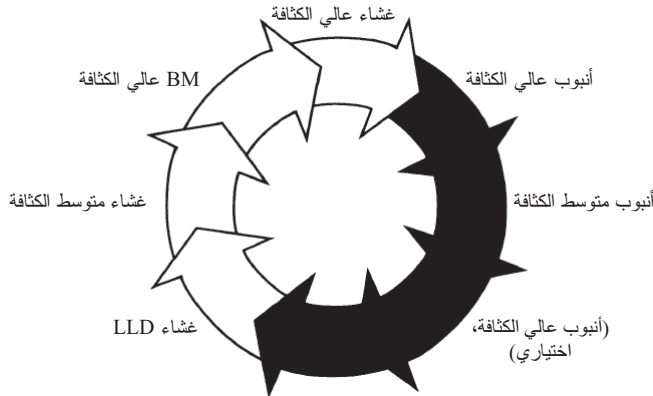
منطقة الخلط. تُنقل حبيبات البوليمير الجافة هوائياً من قسم تكوين الحبيبات إلى الخلّاطات. تُجرى المُجانسة بتوزيع الحبيبات بواسطة نظام النقل الهوائي.

ومن الخلّاطات تُنقل الحبيبات البوليميريّة هوائياً إلى صوامع عبر نواخب هوائيّة elutriator. تُستعمل النواخب الهوائيّة لإزالة الغبار. يُنقل المُنتج إلى النواخب الهوائيّة عند القمة، ويتدفّق الهواء النظيف عكس التيار من الأسفل. يُفرغ المُنتج النظيف من الأسفل ويوجّه نحو صوامع التخزين.

التعبئة والتخزين. تُنقل حبيبات البوليمير من الصوامع هوائياً إلى خطّ التعبئة. يتضمّن كلّ خطّ تعبئة أيضاً خطّ تكوين حبيبات وخطّ تقليص. ويمكن بدلاً من ذلك أن تُسَلَّم الحبيبات بالجملة في شاحنات النقل (الشكل 4.2.14).



الشكل 3.2.14: سيرورة بورستار للبولي إيثيلين، النهاية الجافة.



الشكل 4.2.14: دورة بورستار لإنتاج البولي إيثيلين النموذجية (5 إلى 6 أسابيع).



### Introduction

إنّ BorAPC هو نظام التحكم المتقدم بالسيرورة الخاصّ الملكية المطوّر من قبل شركة بورياليس Borealis بهدف التحكم بمنشآت البولي أوليفين. الهدف من BorAPC هو:

- جعل إنتاج المُفاعلات مستقرّاً.
  - تحسين مردود النوع البوليميري المُنتج بواسطة التحكم على الخط بالدارة المغلقة لتفاعل البلمرة.
  - جعل الطاقة الإنتاجية أعظميّة عن طريق التشغيل بتحكم كامل ومستقر قريباً من الإمكانية العظمى مع احترام القيود على المنشأة.
  - تحسين أداء المنشأة عند الانتقال من نوع إلى آخر.
- يُساعد نظام BorAPC المُشغل في مراقبة مُفاعلات البلمرة والخواص المفتاحية النوعية للبوليميرات المُنتجة والتحكم بها وذلك بهدف أمثلة أداء المنشأة.

هناك وظيفتان أساسيتان:

- التحكم الإشرافي بهيئة أنظمة تحكم لاخطية بعدة متحولات تجعل الشروط في المُفاعلات وخواص نوعية البوليمير مستقرة. هذه سيرورة تحكم بدارة مغلقة في الزمن الحقيقي.
- الحسابات الأساسية هي حسابات السيرورة على الخط وهي تحسب وتُقدّر المتغيرات الأساسية التي لا يمكن قياسها مباشرة. تُستعمل هذه المعلومات، من جهة أولى، في التحكم بالسيرورة على الخط لمُساعدة المُشغل، وتُستعمل من جهة ثانية خارج الخط من قبل مهندسي المنشأة في وضع التقارير والمتابعة.

لقد جرى تطوير نظام BorAPC اعتماداً على خبرة بورياليس التشغيلية وجرى تنصيبه في عدّة منشآت بلمرة. ويمكن تنصيبه في آن واحد مع أي نظام تحكم موزّع Distributive Control System حديث.

**متعددة المتغيرات.** تحتوي BorAPC على نظام تحكّم متعدّد المتغيرات. لسيرورات البلمرة أفعال متبادلة قويّة، وهذا ما يعني أنّ تعديلات في قيم متغيّر واحد (MV) تؤثر في قيم عدد من المتغيرات المتحكّم بها (CV). التحكّم المتعدّد المتغيرات هو أداة تُعوّض بأسلوب نظامي هذه الأفعال المتبادلة وتحسب مجموعة أمثليّة من التعديلات على المتغيرات MV لتعطي لجميع المتغيرات CV القيم المقرّرة. يمنح هذا ميزة جوهرية لأنظمة التحكّم هذه على أنظمة التحكّم ذات الدخل الواحد والخرج الواحد، التي لا يمكنها مواجهة الأفعال المتبادلة.

لا خطية. تختلف BorAPC عن معظم أنظمة التحكّم المتعددة المتغيرات الأخرى تقريباً، وذلك بالميزة المهمة جداً المتمثلة بامتلاك BorAPC نماذج لخطية أساسية. صالحة على كامل نافذة التشغيل للمنشأة، وعليه يمكن لنظام التحكّم أن يُستعمل أثناء معظم مراحل الانتقال بين الأنواع. وهذه ميزة قويّة مقارنةً بأنظمة التحكّم الخطية التقليدية التي يجب إيقاف تشغيلها وتغيير موسطات النموذج عند الانتقال بين الأنواع.

تتعامل مع القيود. القدرة على مراقبة واحترام القيود المتعددة هي ميزة مهمة أخرى لنظام BorAPC مقارنةً بأنظمة التحكّم الموزعة. فمثلاً يمكن تشغيل المنشأة بطاقتها العظمى والاستمرار باحترام القيود الموضوعية مثل حمل مضخة دوران المفاعل، والمحتوى الصلب في المفاعل الحلقي، وسعة نظام التبريد المائي.

### نظام التحكّم المتقدّم للسيرورة Advanced process control system

تمتلك BorAPC أنظمة تحكّم تنبؤية على أساس أنظمة متعددة المتغيرات مناسبة خصوصاً للتعامل مع سيرورات البلمرة. وتشمل أمثلة على المتغيرات التي يجري التحكّم بها ما يلي:

- تراكيز المُحفّز، والإثيلين، والمونومير المشارك في المفاعلات.
- كمية البوليمر الصلب في المفاعلات.

- معدّلات التفاعل في كل مُفاعل.
- التوازن بين مُعدلات التفاعل في ما قبل البلمرة، والمُفاعل الحلقي ومُفاعل الطور الغازي.

تمتلك BorAPC نموذج سيرورة فيزيائي لا خطي أساسي يستعمل معلومات القياسات من المُنشأة لتقدير المتغيرات المفتاحية للسيرورة ولتوقع سلوكها المستقبلي. تُستعمل التنبؤات لتزويد المُشغل بالمعلومات وللتحكّم بالمتغيرات المتعدّدة في الحلقة المغلقة. يجري تنصيب تطبيق التحكّم BorAPC على حاسوب منفصل مع واجهة تخاطب مع نظام تحكّم موزّع DCS. يستعمل المُقدّر المعلومات على الخط من قياسات السيرورة وتحليل المعطيات من المُختبر لتحديث المتوسطات المُختارة في نماذج التنبؤ بهدف التوثق من أنّ نماذج التنبؤ تعكس المُنشأة الحقيقية بأقرب شكل ممكن.

## Basic calculations

## الحسابات الأساسية

تُساعد حزمة الحسابات الأساسية المُشغل بتوفير حسابات السيرورة لعدد كبير من المتغيرات المهمة مثل:

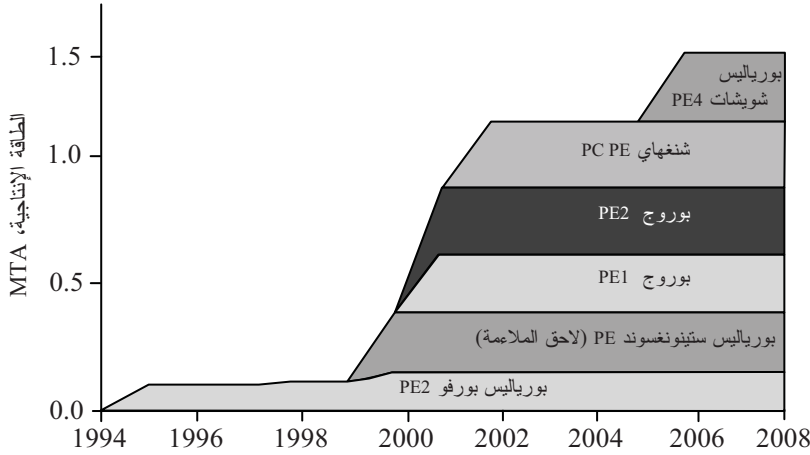
- معدّل الإنتاج على أساس حسابات الطاقة.
- تراكيز المكونات الصلبة في المعلق الطيني القوام.
- درجة الحرارة والضغط الحديين.
- كثافات السائل والغاز.
- الخواص الفيزيائية والترموديناميكية.
- كثافة البوليميرات المُنتجة ومعدّل تدفق صُهارتها (MFR) melt flow rate.

توفّر حزمة الحسابات الأساسية حسابات بالزمن الحقيقي للخواص بالجودة نفسها التي توفّرها أدوات محاكاة السيرورة في الوضع المستقرّ التقليديّة أو تكون أفضل منها. ويمكن تنصيبها على حاسوب منفصل أو يمكن ترتيبها بهيئة مجموعة من المُعادلات في نظام التحكّم الموزّع DCS.

## الطاقات الإنتاجية لمنشآت بورستار لإنتاج البولي إيثيلين ومواقعها

### Capacities and locations of Borstar PE plants

يمكن رؤية انتشار تقانة بورستار للبولي إيثيلين في الشكل 5.2.14. جميع الطاقات الإنتاجية مُحَقَّقة، وجميع المنشآت قيد التشغيل إلا منشأة Schwechat PE4 التي ستبدأ في أكتوبر (تشرين الأول) من عام 2005.



الشكل 5.2.14: الطاقات الإنتاجية لمنشآت بورستار لإنتاج البولي إيثيلين.

### منتجات البولي إيثيلين من بورستار Borstar PE products

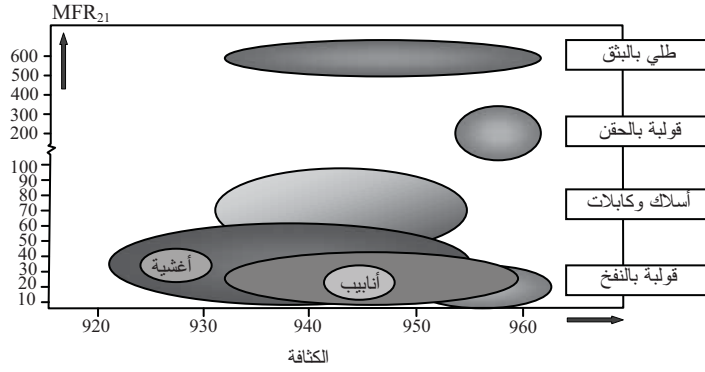
يمكن باستعمال سيرورة بورستار للبولي إيثيلين إنتاج طيف كامل من المنتجات، بدءاً من LLDPE إلى HDPE، ومن الوزن الجزيئي المنخفض إلى الوزن الجزيئي المرتفع مع تنويعات في توزيع الوزن الجزيئي. إضافة إلى ذلك يمكن إنتاج أنواع لاستبدال LDPE ذي الضغط المرتفع. وسيجري توسيع طيف المنتجات توسيعاً إضافياً عند إدخال المحفز الوحيد الموقع ذي الملكية الخاصة من بوربليس في السيرورة.

تُبدى المنتجات خواص ممتازة في تطبيقات متنوعة. حتى في حالة المونومير المشارك الاقتصادي 1-بوتين. يمكن تحقيق خواص متميزة مقارنةً بأي منتجات وحيدة النمط. كما يمكن تحسين خواص المنتجات تحسيناً إضافياً بواسطة مونوميرات مشتركة أخرى. وكذلك فإنه من الممكن تجميع مونوميرات مُشاركة

باستعمال مونوميرات مشاركة مختلفة في كل من المُفاعلين، فيتيح ذلك مقارنة جديدة لتفصيل خواص المنتجات وفق الرغبة.

إن إحدى الميزات الأساسية لمنتجات البولي إيثيلين من بورستار هي في جمعها بين الخواص الميكانيكية المميزة والإمكانية الممتازة لمعالجتها. إن مفتاح إنجاز هذا التركيب هو في تفصيل توزيع الوزن الجزيئي بالشكل المرغوب بفضل السيورورة الثنائية النمط للمُفاعلين المستقلين والمحفّز المصمّم خصيصاً لهذه الغاية. هذا يجعل عدد السلاسل البوليميرية أعظماً ويحسن قابلية المعالجة والجساءة في آن واحد مع السلاسل الأخرى مما يُعطي مقاومة ميكانيكية. وفي الوقت نفسه، يمكن جعل عدد السلاسل البوليميرية القصيرة جداً، المسؤولة عن توليد مشاكل الدخان والروائح أثناء البثق، أصغرياً. ويمكن أيضاً جعل كمية المواد ذات الوزن الجزيئي المرتفع جداً، التي تسبب مشاكل في التجانس عند البثق، أصغرية. من المستحيل إجراء هذا النوع من التفصيل لتوزيع الوزن الجزيئي في الخطوط ذات المُفاعل الوحيد. وبالإضافة إلى ذلك يمكن تفصيل توزيع المونومير المُشارك في السلاسل البوليميرية، بفضل وجود مُفاعلين مستقلين يعملان على التسلسل. فمثلاً يمكن إقحام المونومير المُشارك فقط إلى سلاسل ذات أطوال محدّدة، للمساهمة في مقدار أعظمي من جزيئات الربط بين صفيحات البوليمير، مما يزيد في مقاومة المُنتج.

تُعطي الخواص الميكانيكية الممتازة منافع واضحة لمحوّل تلددين. يمكن إدخال المنتجات في مناطق جديدة تماماً تتطلب مقاومة عالية، مثل تصنيفات الأنابيب ذات الضغط العالي، أو الأنابيب ذات الأقطار الكبيرة. يمكن توفير حوالى 30% من المواد بسبب هذه المقاومة الأعلى. في حالة أغشية LLD، جرى تحقيق وفورات في المواد بين 31 و 47% في الحفاضات، وأغشية الصفائح وذلك مقارنةً بخلائط LD/HD أو LD/LLD. وفي حالة المواد الكيميائية المنزلية أو الصناعية المتعلقة بتطبيقات القلوية بالنفخ، جرى تحقيق وفر في المواد بنسبة 20 إلى 30% بمقارنةً بالأنواع ذات النمط الواحد. وهناك فائدة إضافية تتمثل في إمكان تحقيق درجة أعلى من إعادة تدوير اللدائن، وذلك بفضل تحسّن الخواص الميكانيكية في الراتنج البكر (الشكل 6.2.14).



الشكل 6.2.14: مجال منتجات البولي إيثيلين من بورستار.

## Film

## الأغشية

تُغطي أنواع الأغشية من HD و MD و LLD من تقنية البولي إيثيلين لبورستار مجالاً واسعاً من التطبيقات والتقنيات في صناعة أغشية التغليف. الميزة الأساسية لمنتجات أغشية بورياليس الثنائية النمط هي جودة الخواص الميكانيكية مجتمعة مع قابلية المعالجة الممتازة، وهذا ما يتيح تحقيق وفر معنوي في المواد في العديد من التطبيقات.

إنّ معدل دفع الصّهارة (MFR) وقيم كثافة أغشية البولي إيثيلين من منتجات بورستار هي كما يلي:

الكثافة، kg/m <sup>3</sup>	MFR <sub>21</sub>	
946	6	غشاء بولي إيثيلين عالي الكثافة HD من بورستار
931	20	غشاء بولي إيثيلين متوسط الكثافة MD من بورستار
923	22	غشاء بولي إيثيلين منخفض الكثافة خطي LLD من بورستار
923	MFR <sub>2</sub> =1	غشاء بولي إيثيلين منخفض الكثافة خطي جديد من بورستار

أغشية LLD. يمتلك LLD العادي المُنتج بخطوة واحدة في مُفاعل منخفض الضغط خواص ميكانيكية أفضل من مواد LDPE العالي الضغط. ومن جهة أخرى، من الأسهل بثق المواد ذات الضغط العالي بفضل التشعيب ذي السلاسل الطويلة. ولأنّه من الأصعب بثق LLD فإنّه لم يحلّ محلّ LD بالسرعة التي

يتوقعها المرء، وذلك على الرغم من خواصه الميكانيكية الجيدة. ولكن الضغوط البيئية تقود نحو الميل إلى خفض سماكة الأغشية، لذلك تستمر الاستعاضة عن بوليميرات LDPE ببوليميرات LLDPE في العديد من التطبيقات.

الفكرة وراء LLD الثنائي النمط هي في صنع مُنتج سهل المعالجة وخواصه الميكانيكية ممتازة. وبفضل قابلية المعالجة المُحسنة مقارنة بـ LLD الوحيد النمط، يمكن صنع أنواع جديدة تماماً بواسطة سيرورة البولي إيثيلين من بورستار.

الخواص المفتاحية لتطبيقات LLD هي قابلية المعالجة الممتازة، بما يشمل استقرار الفقاعة والسحب المرتفع، مجتمعاً مع خواص ميكانيكية جيدة جداً، مثل ارتفاع مقاومة الصدم، ومقاومة الشدّ ومقاومة الخضوع، وخواص اللزوجة الحارة.

التطبيقات النموذجية لأغشية LLDPE الفائقة القوة من بورستار هي البطانات الصناعية، وأكياس الاستعمال القاسي، والتغليف المضغوط للحفاضات ومواد العزل، وتغليف التجميد القاسي، والتطبيقات الزراعية.

وتتوفر أيضاً نسخ عالية الانزلاق من راتنج أغشية LLDPE لبورستار. وكذلك جرى تطوير غشاء LLDPE جديد من أجل البثق المشترك لبوليميرات LDPE .

**أغشية MD.** إنّ راتنج غشاء MDPE من بورستار مرّن، ولكنه أكثر جساءة من LLDPE . التطبيقات النموذجية لراتنجات أغشية MD هي أكياس النقل، والحقائب الرقيقة، والتغليف بالانضغاط.

**أغشية HD.** تستعمل راتنجات أغشية HDPE من بورستار نموذجياً في أكياس النقل، والبطانات الصناعية، وأكياس الاستعمال القاسي، وغيرها من التطبيقات حيث تبرز الحاجة إلى المقاومة العالية. إنّ أغشية HD أكثر ضبابية مقارنة بمواد LLDPE و LDPE . ومن بين راتنجات الأغشية العالية الكثافة، تُبدي المواد الثنائية النمط خواص ميكانيكية متميزة.

أهمّ خواص مواد الأغشية العالية الكثافة هي ارتفاع مقاومة "سقوط السهم" ومقاومة التمزق المتوازن، وجودة البنية الميكروية للغشاء، وانخفاض مستوى الهلام. لقد جرى تحقيق هذا الجمع بين الخواص بواسطة تركيبة تشمل مُحفزاً خاص الملكية

مع شروط السيروورة حيث تُنتج مواد ذات توزيع عريض للوزن الجزيئي. يُنتج الجزء ذو الوزن الجزيئي المنخفض في المفاعل الحلقي يضمن مقاومة مرتفعة لترقيق القص، ويُسهّل من ثمّ المعالجة. أمّا الجزء ذو الوزن الجزيئي المرتفع الذي يُنتج في مفاعل الطور الغازي فيحقّق استقراراً عالياً للفقاعة، وخواص ميكانيكية متميزة.

## Blow molding

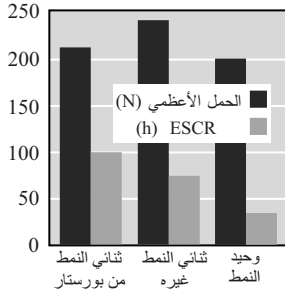
## القولبة بالنفخ

تُعطي تقنية البولي إيثيلين من بورستار أنواعاً للقولبة بالنفخ من القوارير والحاويات الصغيرة. لهذه المنتجات مقاومة عالية، تُنتج إنتاج "أو نفخ" سلع ذات جدران أقلّ ثخانة. وجرى تطوير أنواع قولبة بالنفخ لحاويات كبيرة مع تركيبة جيّدة جداً من قابلية البثق والخواص الميكانيكية.

القولبة بالنفخ لحاويات الكيماويات المنزلية والصناعية HIC. إنّ القيم النموذجية لمعدل تدفق الصهارة والكثافة لمُنتج بولي إيثيلين للقولبة بالنفخ HIC من بورستار هي  $MFR_{21} = 28$  وكثافة  $958 \text{ kg/m}^3$ . الميزة الأساسية لأنواع بولي إيثيلين للقولبة بالنفخ من بورستار للقوارير والحاويات الصغيرة هي خفة وزنها اعتماداً على مقاومتها الممتازة للتصدّع بالإجهاد البيئي (ESCR)، وحسن قابليتها للمعالجة، وانخفاض انتفاخها. كما إنّ سهولة بنقها، بفضل توزيع الوزن الجزيئي الثنائي النمط، يُعطي سطحاً ذا نوعية عالية، وإنتاجية أعلى بالمقارنة مع الأنواع الوحيدة النمط التقليديّة. يُتيح انخفاض الانتفاخ إمكانية استعمال فتحات بثق أوسع، وهذا بدوره يتيح إنتاجاً أكثر استقراراً، بسماكة جدران أخفض، ويفسح المجال من ثمّ لخفض المقاييس. ومع توزيع المونومير المُشارك المتحكّم به (الذي يعني أعلى قدر من الكثافة في المفاعل الحلقي مع أخفض قدر منها في المفاعل الغازي)، يمكن تحقيق قيمة ESCR أعلى بخمس إلى عشر مرّات. هذا يعني نوعاً واحداً لجميع التطبيقات. كما تفسح قيمة ESCR مرتفعة المجال لاستعمال كثافة أعلى ( $958 \text{ kg/m}^3$ )، وهذا يُحسّن وضوحاً قمة مقاومة التحميل مع استعمال وزن أخفض للقوارير. وبسبب انخفاض قيمة ESCR في أنواع القولبة بالنفخ التقليدية، لا يكون استعمال كثافات مرتفعة من نحو  $958 \text{ kg/m}^3$  ممكناً.



التطبيقات الأساسية لنوع القولبة بالنفخ للقرارير هي الأنواع المختلفة لحاويات المواد الكيميائية في الاستعمالات المنزلية والصناعية، مثل المنظفات والشامبو والزيت والمطهرات. يمكن صنع حاويات تصل سعاتها إلى 10 L من هذه الأنواع. يمكن رؤية فوائد نوع بولي إيثيلين للقولبة بالنفخ من بور ستار في الشكل 7.2.14.



- إن قيمة ESCR لدى HDPE أعلى بثلاث إلى أربع مرات عند الحمل الأعظمي نفسه.
- إن قيمة الانتفاخ لدى HDPE أخفض بحوالي 15-20% مقارنة بوحيد النمط.
- إن لبوليميرات HDPE من بورستار درجة حرارة صهارة وضغط صهارة أخفض.
- إن لبوليميرات HDPE من بورستار مثالية لإنتاج قوارير منخفضة الوزن رقيقة الجدران بمعدلات إنتاج مرتفعة واستهلاك منخفض للطاقة.

الشكل 7.2.14: بوليميرات HDPE من بورستار مقارنة بـ HDPE ووحيد النمط في القولبة بالنفخ.

## Injection molding

## القولبة بالحقن

إن القولبة بالحقن هي أهم طريقة في تقانة معالجة اللدائن. ومُناسبة خصوصاً للبضائع ذات الإنتاج الكمي في عدد غير محدود تقريباً من التطبيقات مثل الصناديق والأغطية والإغلاقات والمصدات والأدوات المنزلية والأقراص المدمجة والألعاب وفراشي الأسنان وأثاث الحدائق وغيرها. تقليدياً، غالباً ما تُستعمل القولبة بالحقن بواسطة قالب واحد أو تمكّن قولبة عدّة أجزاء في آن معاً.

الخواص المهمة للبولي إيثيلين التي ستستعمل في القولبة في الحقن هي تقلّصه أثناء المعالجة وسلوك دفته. أمّا الخواص المهمة للمنتج النهائي فهي مقاومته للصدم، وجسأته، وزحفه وانفتاله وتقلّصه. نموذجياً، تمتلك مواد القولبة بالحقن معدّل دفق صهارة مرتفع، للسماح بسرعة إنتاج عالية.

في حالة سيرورة بورستار، وعلى الرغم من كونها سيرورة ثنائية النمط، ولكنه يجري إنتاج معظم أنواع القولية بالحقن الوحيدة النمط النموذجية وفق الكثافات ومعدلات دفع الصهارة التالية:

الكثافة، kg/m <sup>3</sup>	MFR <sub>2</sub>	
964	8	القولبة بالحقن النوع 1
958	20	القولبة بالحقن النوع 2
954	4	القولبة بالحقن النوع 3

النوع 1 هو بولي إيثيلين عالي الكثافة ذو مقاومة صدم ومثانة ممتازتين. يجري جعل هذا النوع مستقراً بواسطة الأشعة فوق البنفسجية (UV)، وهذا ما يجعله مناسباً للتطبيقات في الهواء الطلق. وهو مخصص للمنتجات التي تتطلب مقاومة صدم عالية جداً، وخواص دفع جيدة. التطبيقات النموذجية هي حاويات القمامة، وصناديق الأسماك، وعلب التغليف والتخزين في الصناعات الميكانيكية، وذلك بالإضافة إلى منتجات تقنية متنوعة.

النوع 2 هو بولي إيثيلين عالي الكثافة ذو خواص صلابة جيدة. وهذا النوع مُصمّم للقولبة بالحقن لسلع تتطلب جساءة وخواص دفع جيدة. التطبيقات النموذجية هي الصناديق والدلاء والأدوات المنزلية.

النوع 3 هو بولي إيثيلين عالي الكثافة ثنائي النمط ذو ESCR متميز، وخواص دفع ممتازة مع توازن جيد بين مقاومة الصدم والجساءة. وهذا هو أول نوع ثنائي النمط للقولبة بالحقن يدخل سوق القولبة بالحقن. التطبيقات النموذجية هي الدلاء التي تُستعمل للسوائل على أساس المذيبات، والأغطية، والإغلاقات، وحاويات النفايات، وعلب وصناديق التخزين للصناعات الميكانيكية.

## Pipes

## الأنابيب

يمكن تقسيم مواد الأنابيب إلى مواد أنابيب الضغط، ومواد دون تقييمات الضغط بشأنها. أعلى تصنيفات البولي إيثيلين لأنابيب الضغط هي PE100 و PE80. ويمكن إنتاج كلا النوعين بواسطة سيرورة البولي إيثيلين من بورستار.

إنّ القيم النموذجية للكثافة ومعدلات تدفق الصُّهارة لمنتجات أنابيب الضغط من البولي إيثيلين لدى شركة بورستار هي كما يلي:

الكثافة، kg/m <sup>3</sup>	MFR <sub>5</sub>	
959	0.4	أنبوب بورستار PE100 عالي الكثافة
956	0.5	أنبوب بورستار PE80 عالي الكثافة
950	0.9	أنبوب بورستار PE100 وسطي الكثافة

تُستعمل أنابيب الضغط أساساً في تطبيقات الماء والغاز. نموذجياً تكون أنابيب الماء سوداء أو زرقاء في حين تكون أنابيب الغاز صفراء أو برتقالية. كما إنّه من الممكن أن يكون الأنبوب نفسه أسود اللون مع خطوط زرقاء أو صفراء برتقالية لتحديد ما إذا كان الأنبوب للماء أو الغاز.

إنّ أهم خواص المنتج هي قابليّة المعالجة الجيدة، والمقاومة الجيدة للضغط الهيدروستاتي، ولانتشار التشققات، ومقاومة عالية للزحف، ومقاومة ممتازة للتصدّع بالإجهاد البيئي ومقاومة جيدة للصدم وحتى عند درجات حرارة منخفضة.

في مجال الكثافة العالية، يتوجّه التطوّر نحو أنابيب ضغط من صفّ أعلى، ما يسمّى راتنجات MRS 10 (PE100)، الذي أصبح منذ يومنا هذا المعيار المطلوب في العديد من الأسواق. إنّ المقاومة الأصغرّيّة المطلوبة (MRS) Minimum required strength هي الإجهاد التصميمي المتوقع المُستقرّ أبعـد استثناء مُعامل أمان. في حالة PE100 فإنّ MRS يساوي 10MPa عند 20°C و 50 سنة. يجعل هذا بالإمكان إنتاج أنابيب باستهلاك للمواد الأولية أقلّ بنسبة 30%، واستعمالها تحت ضغوط أعلى. كما إنّ يفتح الباب لمجالات جديدة في حقل تطبيقات الأنابيب. (مثل إمكانيّة صنع أنابيب من اللدائن ذات أقطار أكبر).

مع أنّ الميل الواضح في التطوّر في مجال الأنابيب العالية الكثافة يتّجه نحو أنواع أعلى من PE100، إلّا أنّ الجيل الثاني من الأنابيب العالية الكثافة المسمّى راتنج MRS 8 (PE80) ما يزال يُستعمل على نحو واسع. وكذلك تُلبّي

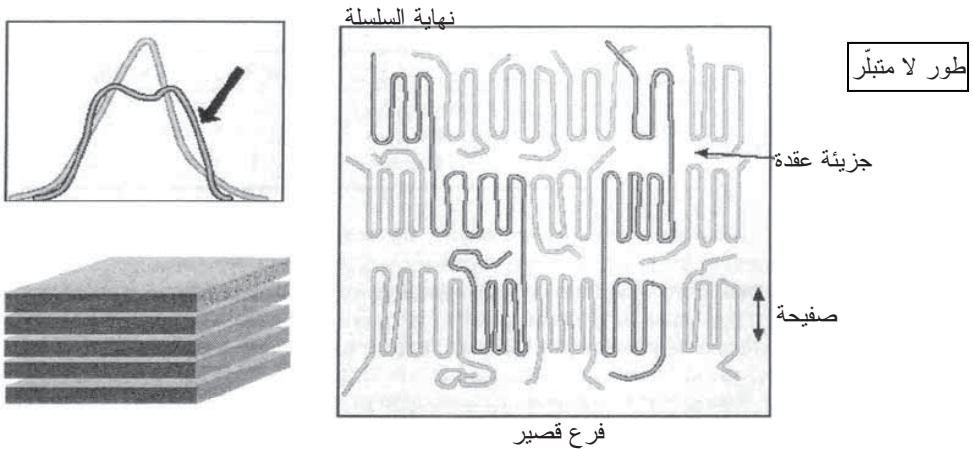
راتنجات أنابيب بورستار المتوسّطة الكثافة الأكثر مرونة تصنيف PE80. في أنابيب PE80 يكون الإجهاد التصميمي المتوقّع بعد استثناء مُعامل أمان عند  $20^{\circ}\text{C}$  و 50 سنة مساوياً  $8.0\text{ MPa}$ .

لقد كان من الصعب تحقيق خاصّتي النمو البطيء للصدوع، والانتشار السريع للصدوع في آن معاً. ولكنّ مُنتجات بورستار تُلبّي هذين الشرطين معاً بفضل الوزن الجزيئي المُفصّل حسب الطلب وتوزيع المونومير المُشارك. إنّ ESCR خاصّة مهمّة لراتنجات الأنابيب. في حالة الراتنجات الثنائيّة النمط، تكون هذه الخاصّة ممتازة، شريطة إقحام ما يكفي من المونومير المُشارك في الجزء ذي الوزن الجزيئي المرتفع.

تمتلك الأنابيب من منتجات بورستار ترقّق قصّ واضح، وهذا ما يجعل هذه الراتنجات تمتلك إمكانيّة معالجة جيّدة عند خطوط بثق الأنابيب. ويجري تحقيق مستويات منخفضة في الطعم والرائحة، وهي خواص مهمّة لمواد أنابيب المياه، باستعمال مُحفّز خاص المُلكيّة، وعملية فعّالة لإزالة الغاز من المسحوق، وإيقاف نشاط المحفّز والمحفّز المُشارك في خزانات التطهير والجيشان. إنّ أنابيب بورستار مناسبة للأقطار الكبيرة جداً بسبب انخفاض خواص تدليّها.

يُبيّن الشكل 8.2.14 لماذا تكون ثنائيّة النمط مهمّة في مواد أنابيب الضغط

العالي.



الشكل 8.2.14: لماذا تكون ثنائيّة النمط مهمّة في مواد أنابيب البولي إيثيلين.

إنّ راتنجات أسلاك وكابلات البولي إيثيلين العالي الكثافة HDPE من بورستار موجهة نحو التطبيقات القياسية وذات القمصان الخاصة. ولكن هناك عدّة أنواع جديدة في طور التطوير. إنّ سيرورة البولي إيثيلين من بورستار مثالية لإنتاج طيف واسع من راتنجات الأسلاك والكابلات بدءاً من المنتجات ذات الكثافة المنخفضة LLD ووصولاً إلى تلك العالية الكثافة HD.

تمتلك منتجات HDPE التجارية من بورستار قيم MFR والكثافات التالية :

الكثافة، kg/m <sup>3</sup>	MFR <sub>2</sub>	
954	1.7	بورستار PE HD للتطبيقات الخاصة
954	0.5	بورستار PE HD للقمصان القياسية

إنّ قابليّة المعالجة الجيدة، وانخفاض الانكماش، وجودة ESCR، والمقاومة الميكانيكية الجيدة، وارتفاع قساوة السطح هي الخواص المفتاحية لمواد هذا التطبيق. يمكن التمييز بين عدّة توجّهات تتعلّق بالقمصان. في منطقة الكثافة المنخفضة هناك توجّه نحو المواد الخطيّة LLD من المواد المنخفضة الكثافة (LD) العالية الضغط، وذلك أساساً بسبب خواصّها الميكانيكية المحسّنة. وأكثر من ذلك، هناك عموماً، طلب متزايد على أنواع قابلة للتلوين، تتطلّب عمليّة جعلها مستقرّة بتأثير الأشعة فوق البنفسجية. أحد الأسباب هو توسّع سوق الألياف البصريّة، التي تتطلّب غالباً أنواع قمصان قابلة للتلوين. يمكن أيضاً استعمال أنواع القمصان القابلة للتلوين لاستبدال قطع البولي فينيل كلورايد (PVC).

هناك توجّه عام لاستبدال قمصان البولي إيثيلين بقمصان البولي فينيل كلورايد. المشكلة هي في الانكماش الأعلى للبولي إيثيلين عند مقارنته بالبولي فينيل كلورايد.

تسمح سيرورة البولي إيثيلين ثنائية النمط من بورستار بتحقيق تركيبة جيّدة من الخواص الميكانيكية والانكماش المنخفض. العامل الحرج هنا هو إمكانيّة

تفصيل توزيع الوزن الجزيئي. هذا مهمٌ لأنه يتيح القدرة على تحقيق التوازن المناسب بين قابليّة المعالجة وانكماش المادّة.

## Extrusion coating

## الطلاء بالبنق

يجري الطلاء بالبنق على خطّ ذي سرعة عالية، وهذا ما يجعل التطبيق مُتطلباً جداً. يجب أن تكون لزوجة المادّة عند شروط المعالجة منخفضة لضمان إنتاجيّة عالية.

تتيح تقنية البولي إيثيلين ثنائيّة النمط من بورستار بوليمير بولي إيثيلين مُفصلّ يحقّق التوازن بين الشدّ نحو الأسفل Draw-Down (المكوّنة ذات الوزن الجزيئي المنخفض) والاختزال في السماكة neck-in (المكوّنة ذات الوزن الجزيئي المرتفع). وفي بعض حالات تراكيب الورق-الورق المقوّى-البولي إيثيلين، يجري الحصول على خواص ميكانيكيّة مُحصّنة مثل مقاومة الانفجار، ومقاومة الانتقاب، ومقاومة الشد، والامتطاط بدون الانتقاص من قابلية المعالجة. وبدلاً من ذلك يمكن تحقيق أداء مماثل بخفض سماكة الطبقات (اختزال المنبع). إضافة إلى ذلك، فإنّ الخواص المثيرة للحواس organoleptic لمواد التغليف المطلية لدى بورستار تجعلها متفوّقة على المواد التقليديّة. تمتلك تقنية بورستار أنواع طلي بالبنق لكلا تطبيقات LLD و HD.

## Process economics

## اقتصاديات السيرونة

تعتمد تكلفة إنتاج البولي إيثيلين اعتماداً كبيراً على تكلفة المونومير والمونومير المشارك. إنّ كلفة الاستثمار في حالة سيرونة ثنائيّة المُفاعل لإنتاج منتجات ثنائيّة النمط أعلى بقليل من تلك التي توافق مُنشأة وحيدة المُفاعل بالطاقة الإنتاجيّة نفسها. ولكن، من ناحية أخرى يُباع المُنتج الثنائي النمط بأسعار أعلى.

في المؤتمّر الحادي عشر لمركّبات البولي أوليفين الذي أُقيم 1999، عرض كنيث ب. سنكلير Kenith B. Sinclair دراسة مقارنة بين تقانات الجيل الجديد للبولى إيثيلين. فيما يلي سرد لبعض اكتشافاته :

- تقع تكاليف الاستثمار لجميع التقانات ضمن  $\pm 15\%$  من القيمة الوسطيّة.

- الاختلافات في كلفة الإنتاج بين التقانات صغير، وهي أقل من \$50/t.
- إن امتداد أسعار بيع المُنتج (PE-C<sub>2</sub>) أعلى بثلاث مرات من التغيرات في التكاليف.

ثم استنتج أنّ نفعيّة مُنشأة تعتمد أكثر على سعر المُنتج من اعتمادها على تكاليف الاستثمار أو التشغيل. وتعتمد تكاليف الاستثمار اعتماداً كبيراً على مداها، وتختلف اختلافاً كبيراً بين أوروبا والشرق الأوسط والولايات المتحدة.

انظر الجدول 1.2.14.

#### الجدول 1.2.14: الاستهلاك النموذجي للمواد الأولية والمنتفعات لكل طن PE

LLDPE	HDPE	
1010	1010	مجموع المونوميرات، kg/t
920	993	الإيثيلين، kg/t
90	17	1-بوتين، kg/t
10	10	مُمدّد بروبان، kg/t
0.3	0.3	هيدروجين، kg/t
0.04	0.08	مُحفّز، kg/t
500	500	طاقة، kWh/t
300	200	بُخار منخفض الضغط، kg/t
80	80	نتروجين، N·m <sup>3</sup> /t

#### Wastes and emissions

#### النفايات والانبعاثات

إنّ الانبعاثات والنفايات أصغرِيّة في هذا النوع من المُنشآت. المُنتج الجانبي الوحيد المُكوّن في هذه السيرورة هو كميات ضئيلة من الأوليغوميرات التي يمكن استعمالها وقوداً في مرجل. وبسبب استعمال الهيدروكربونات في المُنشأة، لا يمكن تفادي الانبعاثات الهاربة تفادياً تاماً.

يتولّد بعض ماء النفايات في نظام ماء الحبيبات لأنّ المحتوى يحتاج إلى التبدل تدريجياً. يجري شطف بعض البوليمير المسفوح بالماء، وينتهي في حفرة مُقشّدة حيث يُسترجع. تُستبدل مضاجع التنقية كل عدّة سنوات وتُرسل إلى إعادة التدوير أو إتلاف النفايات.

## الفصل 3.14

# سيرورة مُفاعل الحلقة ذي المعلق الطيني

## القوام من CHEVRON PHILLIPS

### لبلمرة البولي إيثيلين الخطي

## Chevron Phillips Slurry-Loop-Reactor Process for Polymerizing Linear Polyethylene

مايك سميث

شركة شفرن فيليبس الكيماوية LP

كينغوود، تكساس

### History

### التاريخ

لقد جرى اختراع التصميم الأصلي لمُفاعل الحلقة ذي المعلق الطيني القوام من قبل شركة فيليبس بتروليموم Phillips Petroleum Company في مركز الأبحاث التابع لها في بارتلزفيل، أوكلاهوما، في أواخر الخمسينيات من القرن الماضي. لقد جرى تجريب وضبط أول مُفاعلات حلقة ذات معلق طيني القوام تكون تجاريّة للبولي إيثيلين عام 1961 قرب هيوستن، تكساس. لقد كانت سعة هذه المفاعلات التجارية الأولى 2700 gal، في حين تصل سعة أكبرها اليوم إلى 35,000 gal. ولأنّ معدّل الإنتاج متناسب مع حجم المُفاعل، فلقد تضاعفت الطاقة الإنتاجيّة النظرية بأكثر من عشر مرّات في الأربعين عاماً الأخيرة.



لقد كانت هذه السيرورة ذات المعلق تحسیناً مهماً جداً على السيرورات الأقدم للبلمرة البولي إثيلين، مثل مفاعلات المحلول، ومفاعلات خزان التحريك المستمر (CSTR) على التسلسل، ومفاعلات البولي إثيلين ذات الضغط المرتفع (مثلاً: المحمّ والمفاعل الأنبوبي). لقد كان هذا التحسين مهماً جداً إلى درجة أنه جرى توقيع خمسة تراخيص للسيرورة الجديدة أثناء أول سنة من التشغيل، وجاء العديد منها بعد ذلك. لقد سوّقت شركة فيليبس بتروليوم سيرورة محلول في عام 1956 لإنتاج البولي إثيلين. ومع أن سيرورة المحلول هذه كانت تُنتج بوليمير البولي إثيلي عالي الكثافة (HDPE) جيّد النوعية، فقد كانت تكلفة تشغيلها مرتفعة بسبب استهلاكها المرتفع للطاقة، وكانت غير قادرة على إنتاج بولي إثيلين ذي وزن جزيئي أعلى. لم تكن تقنية مفاعل المحلول مفيدة بقدر تقنية مفاعل الحلقة ذي المعلق الطيني لإنتاج البولي إثيلين، ولذلك جرى إيقافها في وقت لاحق.

في بداية الخمسينيات اخترع الباحثان الكيميائيان بول هوغان Paul Hogan وروبرت بانكس Robert Banks من شركة فيليبس بتروليوم عائلة جديدة من مُحفّزات البلمرة، فيها كروم محمول على السيليكا قادت إلى الاكتشافات الضخمة المتمثلة بالبولي إثيلين العالي الكثافة الخطّي والبولي بروبيلين (PP).

في فترة الخمسينيات، اكتشفت شركات كيميائية أخرى مُحفّزات يمكنها إنتاج البولي إثيلين الخطّي، ولكن توزيع الوزن الجزيئي (MWD) للبوليمير الناتج كان ضيقاً. وبهدف إنتاج بولي إثيلين توزيع وزنه الجزيئي أكثر اتساعاً، ويمتلك من ثمّ خواص فيزيائية أفضل وقابلية معالجة أسهل، وجدت هذه الشركات أنه من الضروري ربط مفاعلين أو أكثر على التسلسل. مفاعل يصنع بولي إثيلين منخفض الوزن الجزيئي، والمفاعل الآخر يصنع بولي إثيلين مرتفع الوزن الجزيئي، بحيث يمتلك البولي إثيلين النهائي توزيعاً عريضاً للوزن الجزيئي. بالطبع، إنشاء مفاعلين أعلى ثمناً من مجرد بناء مفاعل واحد. لقد تمكّن قسم الكيماويات في شركة فيليبس بتروليوم Phillips Petroleum، المعروف اليوم باسم الشركة الكيماوية شيفرون فيليبس Chevron Phillips Chemical Company (CPChem)، من إنتاج بوليمير بولي إثيلين توزيع وزنه الجزيئي عريض في مفاعل واحد بفضل مُحفّزاته الجديدة الخاصة الملكية

من سيليكيا الكروم، وهذا ما جعل سيرورة الحلقة ذات المعلق الطيني القوام تصبح أكثر السيرورات شعبية في العالم لإنتاج البولي إيثيلين العالي الكثافة HDPE .

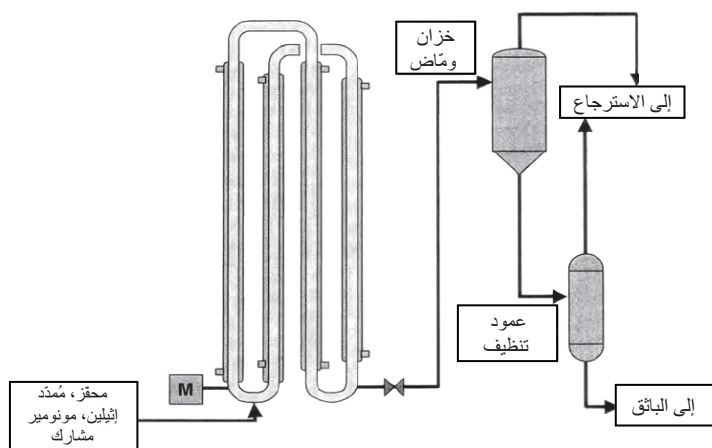
## Process description

## وصف السيرورة

### Overview

### نظرة عامة

في قلب السيرورة المستمرة للبولي إيثيلين من شركة CPCChem يوجد مفاعل الحلقة الأنوبيّة ذو المعلق الطيني القوام. وهو ببساطة مقاطع من أنابيب الفولاذ الكربوني موصول بعضها ببعض لتشكل حلقة مستمرة (الشكل 1.3.14). إنه يحتوي على هيدروكربون ذي درجة غليان منخفضة (إيزوبوتان)، وهو مذيب ضعيف للبولي إيثيلين. يُستعمل الإيزوبوتان بصفته مُمدداً لتعليق المُحفز وحلّ المونومير (غاز الإيثيلين) والمونومير المُشارك (1-هكزين)، ونقل الحرارة المنتشرة من تفاعل البلمرة إلى السطوح المُبرّدة للمفاعل. يُشغّل هذا المفاعل مليوناً بالساتل تحت ضغط قدره 600 psig (40 kg/cm<sup>2</sup>g)، وتُستعمل مضخة محوريّة لتحريك المُتفاعلات وجسيمات البوليمير الناتجة. يولد تفاعل بلمرة البولي إيثيلين حوالي 1460 Btu/lb من البولي إيثيلين المُنتج، حيث تجب إزالة حوالي 1400 Btu/lb من PE عبر جدار المفاعل.



الشكل 1.3.14: مفاعل الحلقة الأنوبيّة ذو المعلق للبولي إيثيلين من شركة شفرورن فيليبس الكيميائية.

إذا لم تجرِ إزالة الحرارة بفعالية من المفاعل، يمكن أن ينصهر البوليمير ويتحوّل إلى سائل. إنّ المفاعل الحلقي مثالي لإزالة هذه الحرارة، ويقوم بذلك عن

طريق تمرير تيار ماء تبريد مُعاكس في قميص للأنبوب يمتد على الطول الكامل للمفاعل تقريباً.

نظراً إلى أن درجات حرارة جسيمات البولي إيثيلين لا ترتفع بما يكفي لتتصهر وتدخل في المحلول فهي تكوّن جسيمات بيضاء منفصلة بحجم حبات الرمل وهي تشكّل المعلق الطيني في الإيزوبوتان السائل، ويمكن فصلها فيزيائياً بسهولة لاحقاً من الإيزوبوتان باستهلاك أصغري للطاقة. يجري هذا الفصل عن طريق السماح لتيّار طرح المعلق الطيني للمفاعل أن يغادر السيرورة ويهبط ضغطه من حوالى  $40 \text{ kg/cm}^2\text{g}$  إلى الضغط الجوّي. يُبخر هذا الهبوط في الضغط مُمدّد الإيزوبوتان، في حين تسقط جسيمات البوليمير المتبقية بتأثير الثقالة في مضجع مُميّع من جسيمات البوليمير، حيث تجري إزالة معظم الهيدروكربونات المتبقية بواسطة دفق مُعاكس للتيار من النتروجين. وبشكل طبيعي يُعاد تدوير الإيثيلين و 1-هكزين والإيزوبوتان إلى المفاعل.

وما أن تجفّ جسيمات البولي إيثيلين نسبياً حتّى يجري نقلها هوائياً إلى بائق تجاري، حيث تُجمّع مع كميات صغيرة من كيماويات خاصّة لحماية أو تحسين البوليمير. ثمّ تُخلط هذه الإضافات خطأً إضافياً في البوليمير عند صهره في البائق، ويُشكّل من ثمّ في حبيبات.

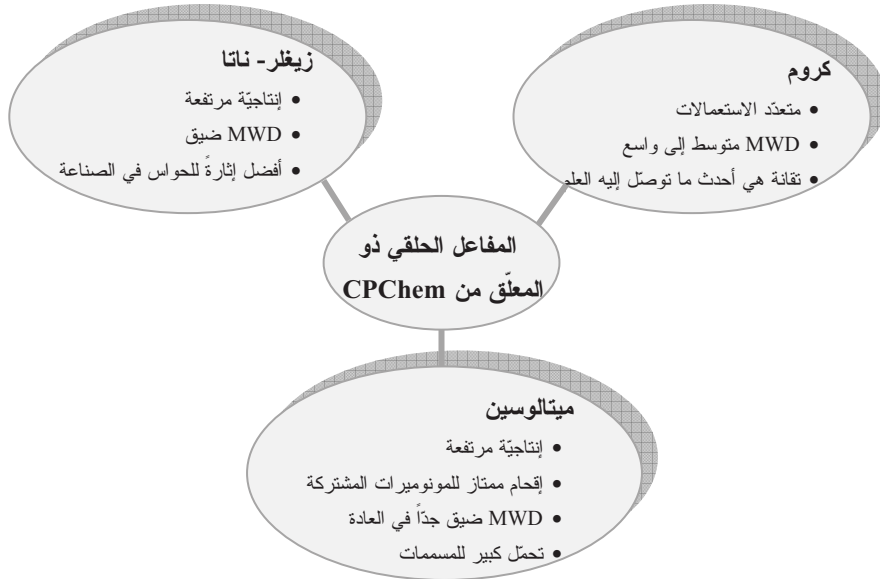
تبعاً للمنتج، يمكن تغليب حبيبات البولي إيثيلين في أكياس أو صناديق أو حاويات نقل بحري، أو قواديس شاحنات أو عربات قطارات. كما يمكن تغليب جسيمات البولي إيثيلين غير المشكّلة في حبيبات، ولكنّ هذا ليس شائعاً بسبب قصر عمر تخزينه، ولأنّ شحنه ليس مجدياً من حيث التكلفة.

## عائلة المحفّزات المستعملة في سيرورة الحلقة ذات المعلق الطينيّ القوام من CPChem

### Catalyst families used in the CPChem slurry-loop process

يمكن استعمال ثلاث عائلات من المحفّزات في سيرورة البلمرة بالحلقة ذات المعلق الطينيّ القوام من شركة شفرون فيليبس الكيماويّة لإنتاج البولي إيثيلين الخطي، كما هو مبين في الشكل 2.3.14.

وأشهر هذه العائلات إلى حدّ بعيد هو عائلة محفّز سيليك الكروم. يمكن لهذه المحفّزات أن تُنتج بولي إيثيلين توزيع وزنه الجزيئي متوسط العرض أو واسع، مع كثافات تتراوح بين  $0.920 \text{ g/cm}^3$  للبوليميرات المشتركة إلى بوليميرات وحادية بكثافات تزيد على  $0.960 \text{ g/cm}^3$ .



الشكل 2.3.14: المحفّزات الخاصة الملكية من CPChem.

## محفّزات سيليك الكروم **Chrome silica catalysts**

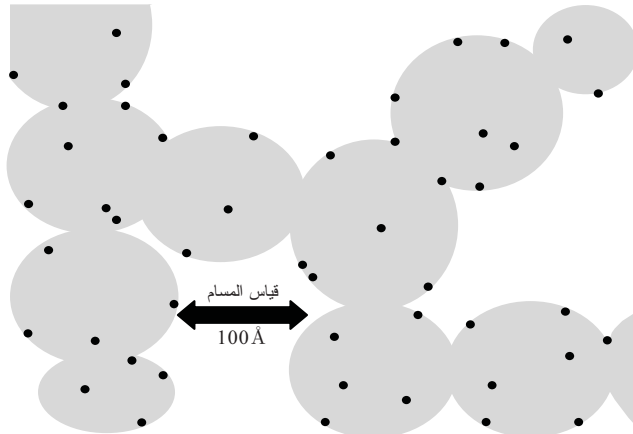
تتوفّر محفّزات سيليك الكروم الخاصة المملّكية من شركة CPChem لدى أطراف ثالثة مُصنّعة. يأتي هذا النوع من المحفّزات كمسحوق جاف في أسطوانات من الورق المقوّى أو المعدن.

يُحمل الكروم على سيليك عالية المسامية (الشكل 3.3.14) ويجب أن يُفعل عند درجات حرارة مرتفعة في مضجع مُميّع للتنشيط بهدف تحويله إلى حالة تكافؤ تمكّن تفاعل البلمرة في المُفاعل.

يجري هذا التحويل في وحدة تفعيل المحفّز باتباع طريقة موصوفة تتحكّم بدرجات الحرارة، وزمن التنشيط، وتدفّق الهواء، وتضاف مواد إضافية مُساعدة للتحكّم بالموسطات الجزيئية للبوليمير الناتج.

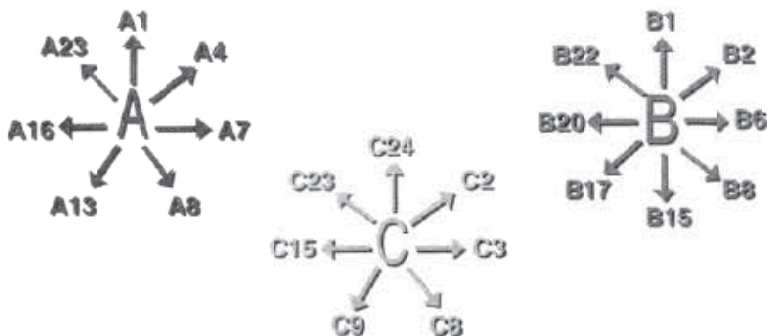
يمكن تفعيل المُحفِّز غير النشط باستعمال أي واحدة من عدّة وصفات ممكنة (الشكل 4.3.14)، وهذا ما يُتيح للمنتج مرونة تفصيل التنشيط المطلوب لمُحفِّز سيليكيا الكروم فقط عدّة ساعات قبل استعماله في المُفاعل. تماماً مثل عملية شراء الطلاء من مخزن، حيث توجد فقط عدّة ألوان أساسية، ثم تُضاف الملونات للحصول على اللون الذي يرغب به الزبون، وكذلك يحتفظ مُنتج الحلقة ذات المعلق الطيني بعضاً من مُحفِّزات الكروم الأساسية في مخزنه ويصنّعها وفق الطلب أثناء سيرورة التحفيز. هذا يُعطي المُصنّع مرونة أعظمية في التحكم بالموسطات الجزيئية للبوليمير باستعمال هذا النظام للتعديل في الوقت المناسب للمحفِّز.

تتكوّن وحدة تفعيل المُحفِّز من وعاء داخلي يحتوي على مضجع المُحفِّز. يجري تسخين الوعاء الداخلي والمحفِّز تسخيناً غير مباشر عن طريق تمرير غاز العادم، المنطلق من سخان متقد بالغاز، على السطح الخارجي للوعاء في الوقت الذي يجري فيه تمييع المُحفِّز في الداخل. يجري تفريغ غاز التمييع عبر مرشّح يُعيد جسيمات المُحفِّز رجوعاً إلى مضجع المحفِّز. وهناك وعاء خارجي يحتوي الغاز الساخن ويوجّهه نحو الأعلى عبر الفراغ الحلقي حيث يُبرّد ويُرشّح عبر HEPA (\*) قبل أن يُطلق في الجو.



الشكل 3.3.14: مورفولوجيا مُحفِّز CPCChem تُبيّن مواقع الكروم النشط على السيليكيا.

(\*) أي مرشّح جسيمات عالي الكفاءة: high efficiency particulate air filter (المترجم).



الشكل 4.3.14: قائمة جرد محفز كروم أصغرية، ومحفزات كروم مفعلة في الوقت المناسب.

حيث

تمثل A و B و C و... محفزات الكروم غير المنشطة، وترمز الأعداد 1 و 2 و 3 و... إلى وصفات التنشيط المختلفة.

يجري التحكم بحالة تكافؤ الكروم على المحفز بواسطة درجة حرارة غاز العادم المُسخن ومعدل تمييع المحفز.

بعد انتهاء مرحلة التنشيط، يُفرغ المحفز المنشط تحت شروط خاملة في وعاء تخزين. ثم يؤخذ هذا الوعاء إلى منطقة المُفاعل ليُحمل في نظام تغذية المحفز. تدوم الدفعة النموذجية من المحفز يوماً ونصف اليوم إلى يومين من التشغيل في منشأة عالمية النطاق. تتراوح إنتاجيات المحفز في حالة محفزات سيليكات الكروم نموذجياً بين 2500 و 3500 kg/kg. تتأثر إنتاجية المحفز بالنوع المُختار من المحفز، ونقاء المواد الأولية التي تغذي المنشأة. يمكن ضبط موسطات التحكم بالمُفاعل لتحقيق تحسينات متواضعة في إنتاجية المحفز. إن إنتاجية المحفز كافية لكي لا تتطلب إزالة بقايا المحفز من المُنتج البوليميري.

## Titanium magnesium catalysts

## محفزات التيتانيوم مغنزيوم

لقد جرى تطوير عائلة ثانية من المحفزات الخاصة الملكية من شركة CPCChem، وهي مكونة من التيتانيوم والمغنزيوم. وهي تُعرف بالاسم العام: "محفزات زيغلر - ناتا". تُباع هذه المحفزات من طرف ثالث. تُستلم هذه المحفزات بهيئة معلق هيدروكربوني طيني القوام في أسطوانات. ولأن المحفز يكون نشطاً

يُشحن مباشرة في نظام تغذية المُحفّز. تمتلك راتنجات البولي إيثيلين المصنوعة بهذه المحفّزات واحدة من أقلّ المؤثرات في الحواس أي ذات خواص مثيرة للحواس organoleptics (أي أقل قدر من الطعم والرائحة) في الصناعة.

## محفّزات الميتالوسين **Metallocene catalysts**

تشمل الميتالوسينات عائلة ثالثة من المحفّزات الخاصة المُلكيّة المستعملة في سيرورة البولي إيثيلين من شركة CPCChem. وهذه عادة محفّزات وحيدة المواقع تُنتج هندستها المقيدة بوليميراً فريداً من البولي إيثيلين - وهو عادة ذو توزيع ضيق للوزن الجزيئي. تمتلك هذه المحفّزات إنتاجية أفضل من إنتاجية محفّزات التيتانيوم مغنزيوم (انظر الشكل 8.3.14).

## مفاعل الحلقة ذو المعلق الطيني **Slurry-loop reactor**

### معالجة التغذية الداخلة **Feedstock treatment**

تمرّ جميع تغذيات المفاعل عبر مجفّفات صلبة المضاجع لإزالة مسمّات المحفّزات. تشمل المسمّات النموذجية للمحفّز الماء والكحول و  $CO_2$  و  $CO$  والأستيلين ومركّبات الكربونيل ومركّبات الكبريت. وعادة، هذه خطوة معالجة وحيدة لكلّ تغذية داخلة، ولا تتطلب بالضرورة خطوات معالجة إضافية. والخدمة النموذجية تتطلب وعاءين، أحدهما في التشغيل والآخر قيد التجديد أو في وضع الاستعداد.

وتبعاً لنوعية تغذية المونومير المشارك، قد تبرز الحاجة إلى خطوة إزالة غاز لضمان نوعية البلمرة.

## منطقة التفاعل **Reaction area**

تُستعمل حلقة أنبوبية مستمرة للمفاعل. يُغذى المفاعل بممدّد من الإيزوبوتان لحلّ تغذيات الأوليفين ولتوفير وسط ناقل لجسيمات البوليمير يُكوّن معلقاً طيني القوام في المفاعل الحلقي. لا تدخل الجسيمات البوليميرية المكوّنة في

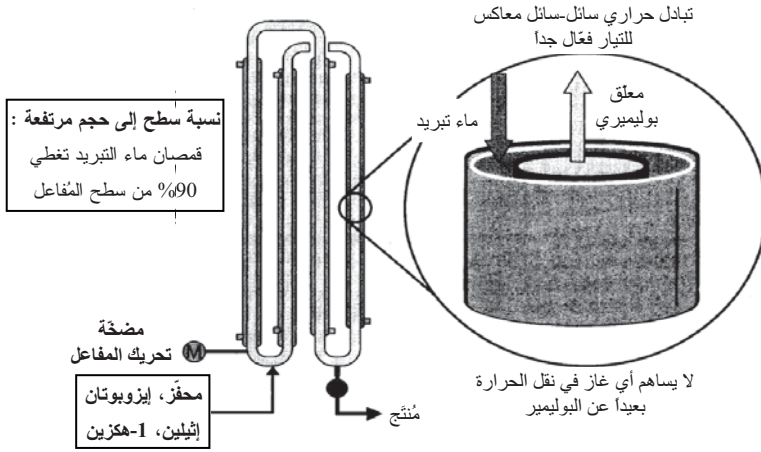
المحلول بل تبقى جسيمات منقطعة في المعلق الطيني. تستعمل مضخة ذات دفع محوري لتحريك المعلق الطيني في الأنبوب الحلقي بسرعة كبيرة إلى حدّ يضمن عدم اضطراب حركة البوليمير.

يُحاط أنبوب المفاعل الحلقي بأنبوب خارجي يشكل قميصاً، ويمتد على طول أطرافه الشاقوليّة. يجري تمرير ماء تبريد في تيار عكسي عبر المنطقة الحلقية بين أنبوب المفاعل والأنبوب الخارجي (الشكل 5.3.14). يُزيل ماء التبريد هذا حرارة البلمرة بكفاءة عالية. يدور مُبرّد المفاعل هذا في نظام مُغلق ويستعمل ماءً نظيفاً، كماء مقطر أو منزوع الشوارد، بهدف جعل الانسداد من جهة المبرّد في المفاعل أصغرياً. يُبرّد جزء من ماء التبريد الدائر بالتبادل الحراري مع برج تبريد بالماء. يجري التحكم بدرجة الحرارة عن طريق التحكم الدقيق بدرجة حرارة المُبرّد الراجع إلى قمصان المفاعل.

تتأثر خواص البولي إيثيلين الناتج بعدد من المتغيرات مثل درجة حرارة المفاعل وتراكيز المونوميرات والمونوميرات المشاركة، وزمن الإقامة، فقط لذكر بعض هذه المتغيرات. هناك أنظمة تحكّم للتحكّم بهذه المتغيرات وإبقائها ضمن الشروط المفروضة لإنتاج مُنتج وفق المواصفات وبالمعدلات المقرّرة عند التصميم.

عند استعمال محفّز كروم، يجري إحضاره من منطقة التنشيط، ثمّ شحنه في وعاء مزج، حيث يُمزج مع المُمدّد ويغذّى به المُفاعل. يجري ضبط تغذية المُحفّز للتحكّم بمعدل إنتاج المُفاعل.





الشكل 5.3.14: يمتلك مفاعل الأنابيب الحلقي ذو المعلق الطيني من CPChem قدرة عالية على سحب الحرارة.

## Polymer recovery

## استرجاع البوليمير

يُزال منتج المفاعل من المفاعل على نحو مستمرّ في معلق طيني مركز. يُسخّن المعلق الطيني إلى درجة حرارة مضبوطة، ثمّ يومض لفصل الممدّد الهيدروكربوني والمونومير والمونومير المشارك غير المتفاعلين من المنتج البوليميري.

يسقط البوليمير بفعل الجاذبية في وعاء التنظيف، حيث يُعرى أيّ هيدروكربون باق من البوليمير باستعمال النتروجين. يُزال النتروجين من وعاء التنظيف، وكذلك تُزال الهيدروكربونات المُعرّاة وترسل جميعاً إلى وحدة استرجاع. تُعاد الهيدروكربونات إلى نظام استرجاع الممدّد، ويُعاد النتروجين المُنقى إلى وعاء التنظيف.

بعدئذ يُرسل البوليمير المُنقى إلى نظام تغذية البائق أو إلى تخزين وسطي. يستعمل نظام نقل المسحوق بحلقة مغلقة غازاً خاملاً لنقل البوليمير.

## Diluent recovery

## استرجاع الممدّد

تُغادر الهيدروكربونات التي جرى ومضها من قمة وعاء الومض. ثمّ تُرشح وتُكاثف وترسل إلى وعاء تخزين وسطي. وتُضخ السوائل من وعاء

التخزين رجوعاً إلى المُفاعل. يُنقى جزء من هذه السوائل تنقية إضافية لإزالة الغازات الخاملة الداخلة مع الإثيلين. وتمكن إعادة تيار تنفيس من سيرورة التنقية هذه، وهو مكون أساساً من الإثيلين، إلى منشأة الإثيلين لاسترجاعه. هناك أيضاً تيار صغير جداً متقطع من الهيدروكربونات الثقيلة يُرسل إلى نظام الشعلة في مرحلة التنقية. يتكوّن هذا التيار الصغير أساساً من مونوميرات مُشاركة غير متفاعلة وأي شوائب مستلمة مع تغذية المونومير المشارك. يمكن أيضاً استعمال تيار التنظيف هذا أثناء الانتقال إلى منتجات ذات كثافة أعلى.

## Control system

## نظام التحكم

نموذجياً هناك نظام تحكم موزّع (DCS) distributive control system للتحكم بالمنشأة. هناك حاجة لمجرد تحكم تنظيمي لتشغيل المنشأة بأمان وإنتاج مُنتج عالي النوعية. ويمكن إضافة نظام تحكم منقّدم بالسيرورة (APCS) لتحسين عمل المنشأة، ولكن هذا الأمر ليس ضرورياً.

## إنهاء البوليمير وتعليبه

## Polymer finishing and packaging

يُخلط مسحوق البوليمير الجاف بكميات صغيرة من إضافات كيميائية متنوّعة قبل أن يُغذّي البائق. يصهر البائق البوليمر والإضافات ويحولها إلى حبيبات. تُنخل حبيبات البوليمير لضمان انتظام القياسات وتُنقل إلى عملية الخلط والتخزين. وتتوفر صهاريج مع قدرة على المزج لضمان انتظام المُنتج ضمن كل دفعة من الإنتاج.

ثمّ تُنقل حبيبات البولي إثيلين إلى مناطق شحن المُنتج، حيث يمكن تعليبها في أكياس أو صناديق أو قواديس شحن أو عربات قطارات. وفي بعض الحالات، يمكن شحن مسحوق البوليمير غير المحوّل إلى حبيبات، ولكنّ هذا الأمر ليس شائعاً.

هناك حاجة إلى أنظمة منتفعات للكهرباء، والبخار، والكثافة والنتروجين وماء التبريد وغاز الوقود وهواء الأدوات والتجهيزات وغاز الإشعال. يعود استهلاك حوالي 50% من الكهرباء إلى الباق. والمستهلك الثاني هو مضخة دوران المفاعل. المستهلكات الأساسية الأخرى هي مضخة تبريد المفاعل، ومضخة تغذية الممدد في المفاعل، وضغط غاز التنظيف، ونوافخ نقل المواد الصلبة. ويُعادل مجموع استهلاك هؤلاء حوالي 80% من استهلاك الطاقة. أكبر استعمال للبخار هو في تسخين مُنتج المفاعل. ويُستعمل جزء أصغر في منطقة تنقية الممدد. هذان هما مُستعملان متقطعان للبخار-الأول عند بدء تشغيل المفاعل والآخر عند بدء تشغيل الباق. ونموذجياً هناك نظام تكثيف. يمكن استعمال الكثافة المسترجعة في نظام ماء الحبيبات أو يمكن إرجاعها إلى مزود البخار.

يُستعمل النتروجين في جميع أنحاء المنشأة للتطهير. أكبر مستهلك منفرد للنتروجين هو تجديد وسط معالجة التغذية الداخلة. ويُستعمل نظام ضغط صغير لتوفير النتروجين العالي الضغط لعدد من المستعملين في منطقة التفاعل.

يُستعمل معظم ماء التبريد لسحب حرارة تفاعل البلمرة من نظام تبريد المفاعل. وهناك مُستعمل كبير آخر للماء هو نظام ماء الحبيبات. ويُستعمل أيضاً في منطقة تنقية الممدد وفي أنظمة نقل المكونات الصلبة.

يُستهلك غاز الوقود أساساً من نظام الإشعال للمحافظة على محتوى هيدروكربوني كاف للاحتراق. وتُستهلك كمية أقل من غاز الوقود في منطقة تحضير المُحفز.

يُستعمل هواء الأدوات أساساً في التجهيزات، إضافة إلى إرسال كمية أصغر إلى منطقة تحضير المُحفز.

يؤدي أي نقص أو ضياع في الطاقة أو ماء التبريد إلى ضرورة إرسال محتوى المُفاعل إلى وعاء الاسترجاع. يُومض جزء من المحتوى الهيدروكربوني ويوجّه إلى نظام الإشعال. وهذا يمثّل نموذجياً أوسع سيناريو إغاثة لنظام الإشعال.

## المزايا التقنيّة لسيرورة الحلقة ذات المعلق الطينيّ القوام من شفرون فيليبس لإنتاج البولي إيثيلين

### Technical advantages of the Chevron Phillips slurry-loop process for PE

تمتلك سيرورة البولي إيثيلين من CPEChem العديد من المزايا عند مقارنتها بسيرورات البولي إيثيلين المنافسة. بعض هذه المزايا الأساسيّة ملخصّ فيما يلي:

#### الاستعمال الفعّال للمونومير Efficient monomer use

يفوق معدّل تحويل الإيثيلين نسبة 96% في المرور الواحد لأنّ مُفاعل الحلقة لا يعتمد على حركة الإيثيلين لسحب حرارة التفاعل. وعادة تجري إعادة الكميّة الصغيرة من الإيثيلين غير المُحوّل إلى وحدة الإيثيلين وتُسترجع استرجاعاً كاملاً. إنّ الهكزين-1 هو المونومير المشارك المُختار في المُفاعل الحلقي من CPEChem بسبب نسبة التكلفة/المنفعة. يوفرّ الهكزين-1 تحسیناً محسوساً في خواص المُنتج عند مقارنته بالبوتين-1 عند استعماله بصفته مونوميراً مُشاركاً في البولي إيثيلين. ويُحقّق الأوكتين-1 منفعة إضافية ولكن مُقابل كلفة أعلى بكثير. تؤديّ العائلات الثلاث من المحفزات المستعملة في البلمرة المشتركة للإيثيلين والهكزين-1 في مُفاعل الحلقة ذي المعلق الطينيّ عملاً ممتازاً في إقحام المونومير المشارك.

#### السحب الفعّال للحرارة Efficient heat removal

إنّ تفاعل بلمرة الإيثيلين هو تفاعل ناشر جداً للحرارة. إنّ السحب الفعّال للحرارة من كتلة التفاعل مهمّ جداً لإنتاج منتجات نوعيّة. المُفاعل الحلقي هو أساساً مُبادل حراري ثنائي الأنبوب أي تجهيزة فعّالة جداً في الانتقال الحراري، وخصوصاً بسبب جريان محتوى المُفاعل عند معدّل دفع مرتفع، يُسبب تدفقاً

مضطرباً. ولأنّ معدّل جريان المعلق الطيني القوام في المُفاعل الحلقي مرتفع كان معدّل الانتقال الحراري مرتفعاً أيضاً. يخضع معدّل الانتقال الحراري الكلي أثناء الإنتاج الاعتيادي للمراقبة، ولا يحدث تغيير محسوس مع مرور الزمن. يخلط الاضطراب محتوى المُفاعل ويحافظ على جدران المُفاعل نظيفة وخالية من توضعرات الراتنج. تُنقل الحرارة المولّدة من التفاعل بعيداً عن جسيمات البوليمير النامية بواسطة سائل التمديد ثمّ تمرّر إلى ماء التبريد عبر جدران المُفاعل. جميع أنماط الانتقال الحراري هي أنماط انتقال سائل-صلب فعّالة، وليست أنماط انتقال غاز-صلب غير فعّالة، كما هي الحال في سيرورات أخرى.

## Uniform reactor contents

## المحتوى المنتظم للمُفاعل

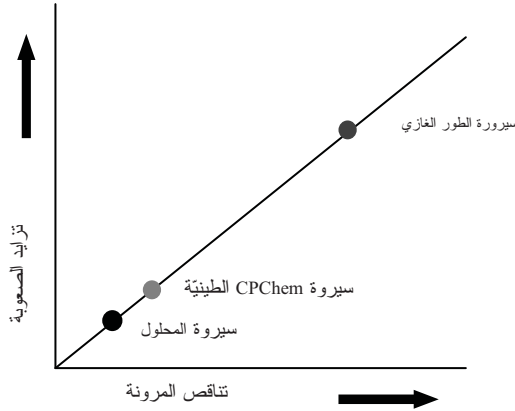
يُنْتِج المُفاعل الحلقي من CPChem أكثر أنواع البولي إيثيلين انتظاماً، بسبب الحالة المضطربة لمحتوى المُفاعل والنظام الدقيق جداً لتبريد المُفاعل. وبسبب هذا الاضطراب لا توجد دوّامات أو نقاط ميتة داخل حلقة المُفاعل. يضمن هذا توزيعاً منتظماً لكلّ من محتوى المُفاعل ودرجة حرارته، ويلغي عملياً النقاط الحارة داخل المُفاعل التي يمكن، لو كانت موجودة، أن تعطي منتجات بعيدة عن المواصفات المطلوبة. يجري التحكم بدرجة الحرارة بحدود  $0.1^{\circ}\text{C}$  في الاتجاهين العرضاني عبر مقطع المُفاعل، والطولي على طول محوره. إنّ انتظام توزّع الحرارة مهمٌّ لأنّ الحرارة تتحكّم بالموسطات الجزيئيّة التي تؤثر بقابليّة المعالجة وبالخواص الفيزيائيّة للراتنج. وإن مقارنة البولي إيثيلين المُنتج بسيرورات أخرى، يُعتبر البولي إيثيلين المصنوع في مُفاعل الحلقة ذي المعلق الطيني أكثرها انتظاماً بين الدفعة والأخرى، وبين تشغيل مستمر والتشغيل الذي يليه. غالباً ما يكون تدفق غاز الإيثيلين في مُفاعلات الطور الغازي تدفقاً غير منتظم، وهذا ما يؤدي إلى جعل درجة حرارة المُفاعل غير منتظمة التوزيع، فتتكوّن في المفاعل نقاط حارة موضعيّة. يمكن أن تؤدي هذه النقاط الحارة لاحقاً إلى تكوّن قطع من البوليمير المنصهر وتجعل نوعيّة المنتج متقلّبة.

يمتلك المُفاعل الحلقي من CPChem مُعامل خدمة على التيار مرتفعاً جداً. إذ ليس من غير الشائع أن نجد معاملات خدمة على التيار حوالى 97-98% أو أكثر بين ما يزيد عن ثمانين مُفاعلاً قيد التشغيل حالياً. أحد الأسباب وراء ارتفاع معامل الخدمة على التيار للمُفاعل الحلقي هو عدم انسداد المُفاعل، وعدم انسداد المبادل الحراري أثناء الحالة المستقرّة للتشغيل مما يمكن أن يستدعي إيقافاً للتشغيل بهدف التنظيف. وسبباً آخر وراء ارتفاع معامل الخدمة على التيار لمُنشأة CPChem هو استعمال معدّات احتياطية إضافية مركّبة في المواقع المناسبة.

### الانتقال السريع من منتج إلى آخر Quick product transitions

إذا كانت هناك رغبة في إنتاج عدّة أنواع من البولي إيثيلين لسد حاجة السوق، فيمكن لسيرورة المُفاعل الحلقي من CPChem أن تفعل ذلك بسهولة. وبسبب زمن الإقامة القصير للمُفاعل، يمكنه أن يُجري انتقالاً سريعاً جداً من نوع إلى آخر. يشمل هذا تغييرات أكثر جذرية في النوع مثل الانتقال من بولي إيثيلين خطّي منخفض الكثافة LLDPE إلى بولي إيثيلين عالي الكثافة HDPE، الذي يأخذ فقط عدّة ساعات في هذه السيرورة. نموذجياً يعمل المُفاعل الحلقي بحوالى ساعة واحدة من زمن الإقامة، ولكنه ليس من غير العادي أن يعمل بأزمة إقامة قصيرة بين 35 و 45 دقيقة. يمكن خفض زمن الإقامة عن طريق استعمال محفّزات أكثر نشاطاً.

إنّ كميّة المُحفّز المتبقية في البوليمير صغيرة، حتّى في حالة أزمة الإقامة الأقصر، إلى درجة أنّها لا تؤثر في نوعيّة الراتنج وفق ما يحكم به الزبائن. يمكن في حالة تقانات الطور الغازي المنافسة أن تطول أزمة الانتقال أياماً (الشكل 6.3.14). وكلّما طال زمن الانتقال زادت الكميّة المنتجة من الراتنج الخارج على المواصفات.



الشكل 6.3.14: سيروة تآرجح حقيقيّة بين LLDPE و HDPE بسبب سرعة عمليّة الانتقال بين الأنواع.

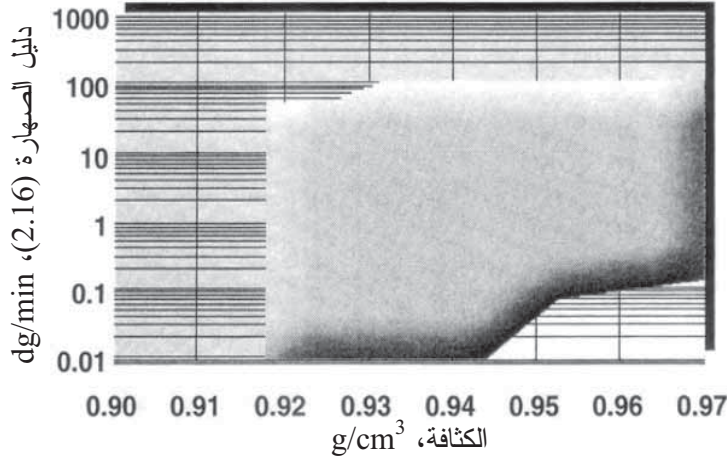
### لا قيود على الأوزان الجزيئية أو الكثافة

#### No limitation on molecular weight or density

في حالة سيروة بمفاعل ذي معلق طينيّ لا تتعلّق لزوجة المائع داخل حلقة المفاعل بالوزن الجزيئي للراتنج، وذلك بعكس سيروة المحلول. يتيح هذا إنتاج راتنجات ذات أوزان جزيئية مرتفعة جداً. إنّ السيروات القائمة على إذابة البوليمير في محلول مقيّدة باللزوجة وذلك مع ازدياد الوزن الجزيئي. لذلك، فهي لا تستطيع إنتاج الراتنجات المتطلّبة ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة جداً لتطبيقات مثل الأسطوانات ذات سعة 200L أو خزانات وقود السيارات. يمكن لسيروة البولي إيثيلين ذات المعلق الطينيّ من شفرون فيليبس أن تنتج بولي إيثيلين ذا وزن جزيئي فائق الارتفاع (الشكل 7.3.14) باستعمال أي واحد من مُحفّزاته تقريباً.

قبل سنوات التسعينيات من القرن الماضي لم يكن المفاعل الحلقي ذو المعلق الطينيّ يُنتج بوليمير البولي إيثيلين بكثافة أقلّ من  $0.935 \text{ g/cm}^3$ . ولقد جرى رفع هذه القيد عندما أتاحت تحسينات على السيروة ومُحفّزات جديدة للحلقة ذات المعلق من شفرون فيليبس صنع راتنجات كثافتها أقلّ من  $0.920 \text{ g/cm}^3$  تجارياً (انظر الشكل 7.3.14). يمكن صنع هذه الراتنجات الأخفض كثافة بواسطة أي عائلة من المُحفّزات، ولكن أكثر الراتنجات المنخفضة الكثافة شيوعاً التي يمكن

إنتاجها تجارياً هي mLLDPE و LDLPE، وهي إصدارات أسهل قابلية للمعالجة من LLDPE.



الشكل 7.3.14: يُنتج مُفاعل الحلقة ذو المعلق الطيني من CPChem كامل طيف الكثافة.

### لا نواتج جانبية غير مرغوبة

لأنّ المُحفّزات المستعملة في سيرورة CPChem نشطة جداً، لا تتكوّن أيّ أنواع من الشمع أو الشحم. في سيرورات أخرى يتكوّن الشمع وتجب إزالته من تيار إعادة التدوير، مما يُضيف تكاليف رأس مال وتشغيل إلى السيرورة.

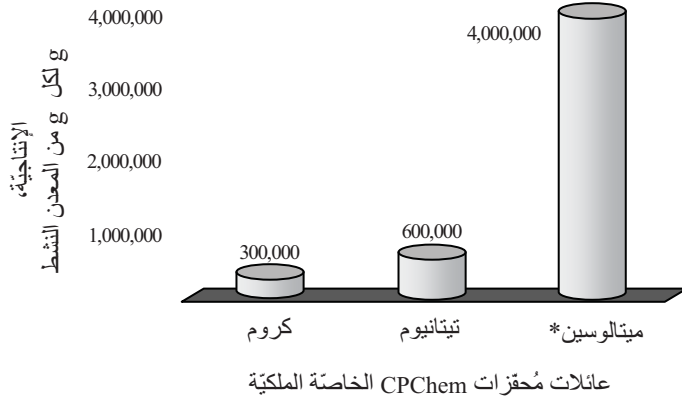
يستعمل مُفاعل الحلقة الإيزوبوتان بصفته المُمدّد في المُفاعل. ولأنّ للإيزوبوتان نقطة غليان منخفضة، يكون فصل البوليمير من الهيدروكربون سهلاً جداً وفعالاً من جهة استهلاك الطاقة. يؤدي استعمال مُمدّات أثقل إلى زيادة تكاليف فصل البوليمير من الهيدروكربون المُمدّد، ثمّ استرجاع المُمدّد الهيدروكربوني بخطوات استخلاص أو غسل.

### القدرات العالية النشاط للمُحفّز

لأنّ مُفاعل الحلقة يكوّن البوليمير في مُمدّد سائل، يمكن سحب حرارة تفاعل البلمرة بسرعة كبيرة من جسيمات البوليمير. يؤلف الأنبوب الحلقي نفسه تجهيزة فعّالة للانتقال الحراري وهي مناسبة على نحو مثالي لاستعمال مُحفّزات عالية التفاعلية مثل



الميتالوسينات (الشكل 8.3.14). تواجه السيوررات التي تعتمد على الانتقال الحراري غير الفعّال غاز-صلب صعوبات مع المحفزات العالية النشاط بسبب سوء عمليّة إزالة الحرارة مما يقود إلى تكوّن قطع وتكتلات بوليميريّة منصهرة. ويجب في مُعظم الحالات إضافة مُفاعل سابق قبل مُفاعلات الطور الغازي هذه لتبطيء المُحفز قبل حدوث البلمرة بطريقة مضبوطة، ولكنها أقلّ فعاليّة.



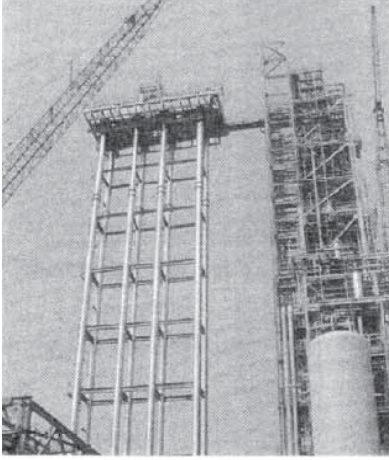
(\*) أظهرت بعض التجارب المخبريّة بعض التنويعات بإنتاجيات تفوق هذه بعشرة أضعاف

الشكل 8.3.14: تعمل سيوررة CPCChem بشكل جيّد حتّى مع مُحفّزات إنتاجيتها مرتفعة جداً.

## قابليّة الإنشاء Constructability

يجري إنشاء المُفاعل الحلقي من أنبوب فولاذ كربوني مُطرق وهو سهل التصميم وثنم إنشائه زهيد. يمكن لسيوررات أخرى أن تمتلك أوعية مُفاعلات معقّدة ذات هندسة دقيقة، وتشطّيبات سطوح خاصّة، وإحكامات ضغط عال، أو عدّة أوعية (الشكل 9.3.14).

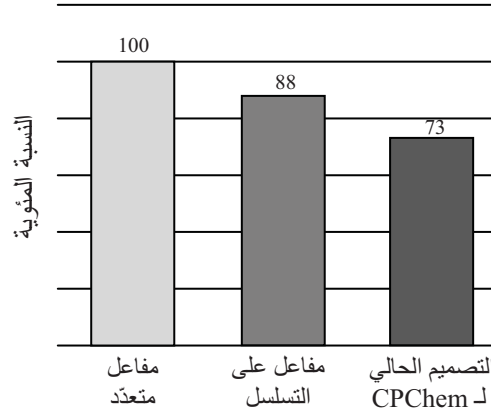
يمكن عند الرغبة تجميع أنابيب مُفاعل الحلقة ذي المعلق الطينيّ من شفرور فيليبس تجميعاً سابقاً خارج الموقع في مجموعات مكوّنة من قائمتين أو أربعة قوائم؛ ثمّ تُشحن في بوارج وتوضع في مكانها بواسطة روافع. يوفرّ التجميع المسبق للمُفاعل عدداً من أيام استعمال الروافع المُكلفة. كما يمكن تجميع القوائم الشاقوليّة لمُفاعل الحلقة ذي المعلق الطينيّ في مكان الإنشاء قبل أن يجري رفعها ووضعها في مكانها.



- تصميم بسيط، مكون من وحدات يُتيح خفض تكلفة الإنشاء.
- المفاعل مكون من مقاطع أنبوبية وليس له شكل هندسي غير معتاد يتطلب صلباً مكافئاً.
- مادة الإنشاء هي الفولاذ الكربوني الزهيد الثمن.
- منطقة الإنشاء أو سطحه هي منطقة مترابطة مدمجة.

الشكل 9.3.14: مزايا مفاعل الحلقة الأنبوبية من شركة CPCChem.

بالطبع، يتطلب نظام متعدد المفاعلات بالطاقة الإنتاجية نفسها التي لمفاعل منفرد كلفة رأس مال أعلى. فمثلاً تكلف كل سيرة تستعمل مفاعلين على التسلسل حوالي 20% أكثر من مفاعل واحد بالطاقة الإنتاجية نفسها (الشكل 10.3.14). وإذا تطلبت عملية بلمرة الإيثيلين لتحضير بولي إيثيلين أكثر من مفاعلين زادت الكلفة بأكثر من 30% عن حالة المفاعل الواحد بالطاقة الإنتاجية نفسها.



الشكل 10.3.14: كلفة رأس مال التقديرية للمفاعل الحلقي من شركة CPCChem بمقارنة بأنظمة متعددة المفاعلات.

## Expandability

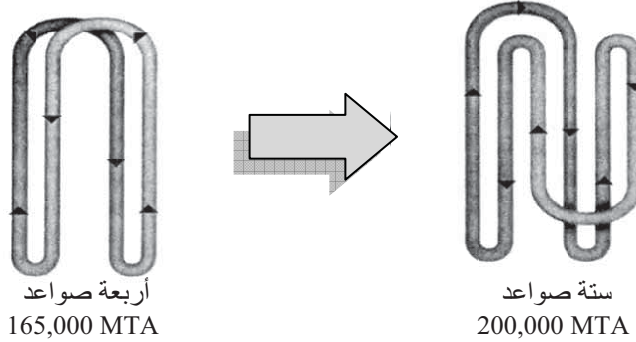
## قابلية التوسيع

إنه لمن السهل جداً زيادة خرج المفاعل الحلقي عن طريق زيادة طول المفاعل (ومن ثم زيادة حجمه). يجري هذا عن طريق إضافة المزيد من الأنابيب

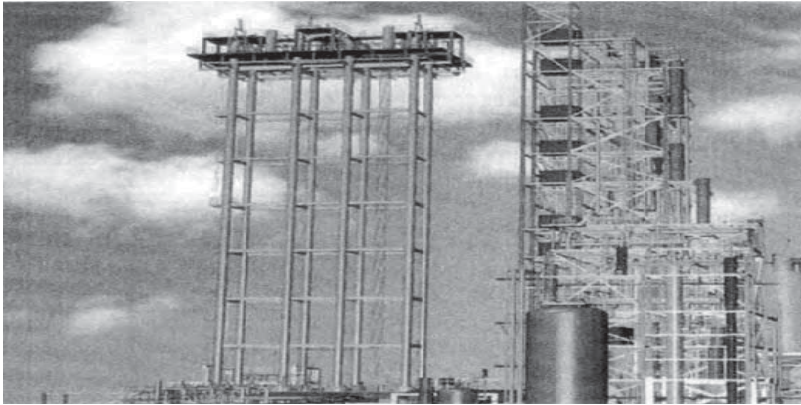
على شكل قوائم شاقوليّة إضافية. فيُضاف أوتوماتيكياً سطح تبادل حراري إضافي مع القائمة المُضافة بهيئة قميص تبريد (الشكل 11.3.14). مُعظم التقانات الأخرى لا يمكنها زيادة حجم مُفاعلاتها، بل يجب في هذه الحالات بناء مُفاعل إضافي مع بنية تحتية إضافية.

### سعة الحلقة ليست محدودة Loop not limited in capacity

لأكبر مُفاعل حلقي مُنفرد من شفرون فيليبس طاقة إنتاجية قدرها 320,000 MTA. ولقد أنجزت دراسة جدوى لمُفاعل طاقته الإنتاجية 400,000 MTA (الشكل 12.3.14). وحتى هذه الطاقة الإنتاجية هي ليست الحد الحقيقي لمُفاعل منفرد يستعمل سيرورة حلقة المعلق من شركة CPCChem.



الشكل 11.3.14: من السهل زيادة الطاقة الإنتاجية للمُفاعل الحلقي من شركة CPCChem.

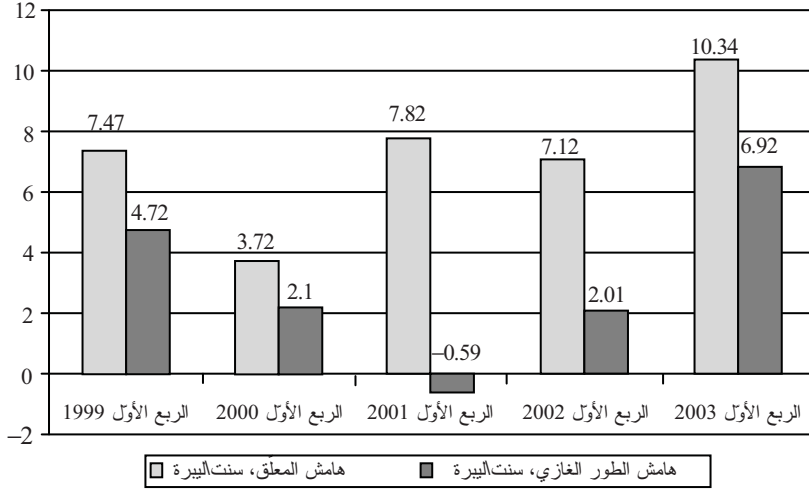


الشكل 12.3.14: تُوفّر مُفاعلات CPCChem العالمية النطاق مرونة ممتازة في الحجم.

## الربحية

## Profitability

مع مرور السنين حافظت السيرورة ذات المعلق الطيني من شفرون فيليبس على تقدّمها على السيرورات الأخرى لإنتاج البولي إيثيلين العالي الكثافة بدلالة هامش الربح. (الشكل 13.3.14). ومع أنّ تكاليف التشغيل بين سيرورة شفرون فيليبس ومنافستها الأقرب، أي سيرورة الطور الغازي، متماثلة تقريباً إلا أنّ الطلب في السوق على HDPE المصنوع بسيرورة شفرون فيليبس أعلى بسبب تميّز خواصّه وقابليّة معالجته.



الشكل 13.3.14: إنّ هامش ربح سيرورة CPChem ذات المعلق الطيني للبولي إيثيلين هو على الدوام أعلى من السيرورات المنافسة الأقرب.

## الملخص

## Summary

لأنّ لسيرورة مفاعل الحلقة ذي المعلق الطيني من شفرون فيليبس تاريخاً طويلاً في إنتاج HDPE العالي النوعيّة، فقد أصبحت تحتل المركز الأوّل في أمريكا الشماليّة والعالم، مع ما يزيد على 86 مفاعلاً قيد الخدمة. هذا يمثّل ما يعادل نصف إنتاج أمريكا من HDPE وما يزيد على ثلث الإنتاج العالمي.

ولقد ساعدت التحسينات الحديثة على سيرورة الحلقة ذات المعلق الطيني من سفرون فيليبس المُنتجين على تحقيق خفض محسوس في كلٍّ من كلفة رأس المال وكلفة التشغيل لصنع هذه الراتجات، بما يجعلها الأكثر تنافسية في الصناعة.

ولقد ساعدت التحسينات على الخواص الفيزيائية للبوليمير وقابلية معالجته مستعملي هذه السيرورة على طلب السعر الأعلى للراتجات المُنتجة بسيرورة مفاعل الحلقة الطينية. تشمل هذه التحسينات القدرة على إنتاج راتجات LLDPE و mLLDPE، فالسيرورة قادرة الآن على إنتاج طيف كامل من البولي إيثيلين الخطي.

لقد ساعد باستمرار كلٍّ من انخفاض تكاليف التشغيل والعلو على الأسعار على تحقيق أفضل هامش ربح لسيرورة الحلقة ذات المعلق الطيني مقارنة بالسيرورات الأخرى.

والياً لا توجد قيود معروفة على الطاقة الإنتاجية لهذه السيرورة، مما يضعها في موقع جيد للمستقبل، عند ظهور الحاجة لمفاعلات أكبر للاستفادة بشكل أمثل من اقتصاديات مضاعفة الإنتاج.

## الفصل 4.14

# تقانة سيرورة الضغط العالي لإنتاج LDPE

## من EXXONMOBIL

### Exxonmobil High-Pressure Process Technology for LDPE

تشارلز ي. شوستر

الشركة الكيماوية إكسون موبيل

باي تاون، تكساس

#### Introduction

#### مقدمة

لقد كان اكتشاف البولي إيثيلين النتيجة غير المتوقعة لتجربة أجريت أثناء بحث علمي بحت. في بداية الثلاثينيات من القرن العشرين، وبدون هدف تجاري مباشر منتظر، قررت شركة ICI Imperial Chemical Industries في بريطانيا أن تُقيم تأثير الضغوط المرتفعة جداً على حوالى 50 تفاعلاً كيميائياً.

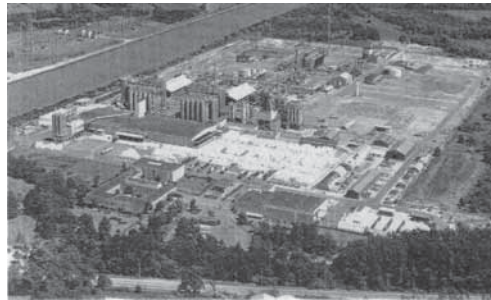
وفي عام 1933 أجريت تجربة ضغط غاز الإيثيلين إلى 1400 bar. فتكوّن جسم صلب أبيض اللون في وعاء من الفولاذ الثقيل، وتبيّن أنه بوليمير بولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE). وبيّن عمل لاحق أنّ آثاراً ضئيلة من الأوكسجين قد سبّبت البلمرة، ولكن يمكن لكميات أكبر من الأوكسجين أن تسبب بوقوع انفجارات عنيفة. أُعطي الفضل في هذا الاكتشاف إلى فاوسيت Fawcett وغيبسون Gibson

من ICI وحصلت على براءة اختراع عام 1936. ومع انتهاء عام 1935 كانت منشأة تجريبية بمفاعل سعته 80-mL تُنتج كميات صغيرة من LDPE بخواص مُنتجٍ مثيرة جداً للاهتمام.

خواص عزل كهربائيّ متميّزة مجتمعة مع متانة ومرونة وخفة وزن وخمول كيميائي. وعندما بدأت أول منشأة تجارية عملها عند نهاية عام 1939، كان LDPE يُستعمل في كابلات الاتصالات والرادار، أحد أهم الأسلحة العلميّة في الحرب العالمية الثانية. ومع انتهاء الحرب كانت إنكلترا تُنتج من البولي إيثيلين أكثر من عشرين ضعف ما كانت تنتجه عند بدايتها.

كانت المفاعلات الأصليّة تؤسس على سيرورة محمّ، تعتمد على المزج الرجعي للمواد المتفاعلة الحارّة مع الإيثيلين الداخل البارد للمحافظة على استقرار المواد المتفاعلة. وبعدئذ، جرى تطوير سيرورة مُفاعل أنبوبي مع نظام تدفّق مكبسي، يُنتج وزناً جزيئياً متناسقاً. وحالياً ما يزال كلا نظامي المفاعلات قيد الاستعمال التجاري. ومع أنّها تعمل تحت ضغوط مرتفعة جداً (حتى 3000 bar)، فقد مضى على بقاء بعض هذه المفاعلات في الخدمة المستمرة ما يزيد على ثلاثين عاماً.

دخلت الشركة الكيماوية إكسون موبيل ExxonMobil Chemical Company مجال صناعة LDPE عام 1968 عند بدء تشغيل مصنع باتون روج بلاستيكس Baton Rouge Plastics في لوزيانا. وحالياً تُشغّل ExxonMobil والشركات التابعة مرافق إنتاج LDPE ليس فقط في لوزيانا ولكن أيضاً في تكساس وبلجيكا وأستراليا والمملكة العربية السعوديّة. يُبيّن الشكل 1.1.14 منشأة ميرهاوت Meerhout في بلجيكا.



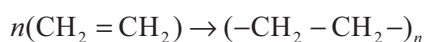
الشكل 1.1.14: منشأة ExxonMobil لإنتاج LDPE في ميرهاوت، بلجيكا.

ومع مرور السنين، استمرت ExxonMobil في تطوير وتحسين التقنية الأساسية للسيرورة لأنها تبقى واحدة من قادة صناعة إنتاج LDPE المعترف بهم عالمياً. إذ لديها خبرة تزيد على 35 عاماً في التشغيل مع تطوير سيرورات منتجات LDPE انطلاقاً من تقنية سيرورة الضغط العالي من ExxonMobil لإنتاج LDPE. توفر هذه التقنية تراخيص سيرورة مرنة (على قاعدة مُفاعل أنبوبي أو محمّ) تُعطي منتجات واسعة الطيف باستعمال تصميم سيرورة فعّال من حيث التكلفة وعالي النوعية.

## آلية التفاعل Reaction mechanism

إنّ تفاعل البلمرة في سيرورة تقنية الضغط المرتفع من ExxonMobil لإنتاج LDPE، هو تفاعل بلمرة بالجزر الحر، مع مركّبات بيروكسيدية عضوية لتوفير مصدر الجذور الحرّة. كانت تقنية سيرورات LDPE الأولى تستعمل الهواء (الأوكسجين) بصفته مصدراً للجذور الحرّة، ولكن جرى أساساً الاستعاضة عن هذه التقنية بمركّبات البيروكسيد العضوية.

الجزر الحرّ هو وسيط تفاعلي قصير العمر له إلكترون غير متزاوج. يبدأ التفاعل عندما يتفاعل جزر حرّ مع جزيئة إيثيلين، مكوناً جذراً جديداً يؤدي إلى انتشار التفاعل مع جزيئات الإيثيلين حتّى ينتهي نمو سلاسل طويلة من الجزيئات. تفاعل البلمرة الكلّي هو:



عند الضغوط المرتفعة التي نتحدّث عنها، تكون خطوات البلمرة سريعة جداً. وعلى الرغم من أنّ بوليميرات البولي إيثيلين التجارية ذات بنى معقدة جداً على المستوى الجزيئي، يمكن وصف سيرورة البلمرة بواسطة الوصف التقليدي لحركية البلمرة بالجزر الحرّ.

عند تبسيط آلية الجزر الحر، يمكن تمييز الخطوات الأربع الآتية :



1. البدء أو المبادرة. تتكوّن مواقع جذور حرّة للبلمرة بالتفاعل بين أجزاء الجذور الحرّة للبادئ الأولي وجزيئات مونومير الفينيل.
  2. الانتشار. ثمّ تُتابع بعد ذلك البلمرة عبر سلسلة من إضافات للجزيئات المونوميريّة إلى السلسلة البوليميريّة المتنامية، حيث يقفز، بعد كلّ إضافة، موقع الجذر الحرّ إلى نهاية السلسلة المتنامية.
  3. الإنهاء. يجري تدمير الجذور الحرّة النشطة عند تلاقي موقعين لجذور حرّة فينفاعلان ويكوّنان سلسلة بوليميريّة ممتدة أو سلسلتين.
- إنّ خطوات التفاعل الثلاث هذه (بدء وانتشار وإنهاء) هي جزء من الآليّة التي تُحدّد مُعدّل البلمرة. هناك صفّ آخر من التفاعلات التي تُحدّد الوزن الجزيئي وتوزيع الوزن الجزيئي للبوليمير وهذه التفاعلات هي:
4. تفاعلات انتقال السلسلة. تقفز مواقع الجذور الحرّة النشطة في نهاية السلاسل المتنامية إلى مواقع أخرى على جزيئة البوليمير نفسها، أو على جزيئة بوليمير أخرى، أو جزيئة مُذيب أو مونومير أو جزيئة مُعدّل. يُؤثّر انتقال السلسلة في القياس أو البنية أو الزمر النهائية للبوليمير. إنّ عوامل انتقال السلسلة (أو المُعدّلات) قادرة على منح ذرات الهيدروجين إلى التفاعل.
- يتحكّم نوع البيروكسيد وتركيزه بالإضافة إلى درجة حرارة المُفاعل بمُعدّل تفاعل البدء. يزداد مُعدّل الانتشار بازدياد الضغط ودرجة الحرارة. أمّا مُعدّل إنهاء السلاسل فيجري التحكّم به بواسطة تركيز الجذور الحرّة وبكميّة عامل انتقال السلسلة الموجود في مزيج التفاعل.
- أثناء الانتشار، تتحرّر كمّيّة كبيرة من الحرارة مع تحوّل الروابط المُضاعفة في الإثيلين إلى روابط وحيدة. حرارة تفاعل البلمرة هي حوالي 22 kcal/mol. ولكن بسبب انخفاض الوزن الجزيئي للإثيلين، فإنّ هذه الحرارة مرتفعة على أساس الوزن، وهذا ما يجعل سحبها من التفاعل أمراً حيوياً على المستوى التجاري.
- الخواص الفيزيائيّة لبوليمير LDPE محكومة أساساً بمتوسّط الوزن الجزيئي، وتوزيع الوزن الجزيئي، وبعدهد فروع السلاسل القصيرة، وعدد فروع السلاسل الطويلة.

يجري التحكم بدرجة التبلر (كثافة البوليمير) أساساً بواسطة عدد فروع السلاسل القصيرة (ذرتا كربون إلى أربع في كل فرع). تتكوّن فروع السلاسل القصيرة بنتيجة الانتقال الداخلي الجزيئي للسلسلة، والذي يحدث في آن واحد مع نمو السلسلة. في هذا الانتقال الداخلي الجزيئي للسلسلة يؤدي تكوّن حلقة خماسية الكربون مع استخلاص ذرة هيدروجين من الكربون الخامس إلى نقل الجذر الحرّ من نهاية السلسلة إلى ذرة الكربون الخامسة. ويستمر الموقع النشط بالانتشار تاركاً فرع بوتيل. وهناك انتقال داخلي جزيئي ممكن آخر للسلسلة يمكنه تحويل فرع البوتيل إلى فرعي إيثيل. إنّ انخفاضاً في درجة الحرارة أو ارتفاعاً في الضغط يؤديان إلى خفض هذا النوع من تكوّن الفروع.

أمّا الخواص الريولوجية للبوليمير المنصهر فيجري التحكم بها بواسطة الوزن الجزيئي وتوزيع الوزن الجزيئي وعدد فروع السلاسل الطويلة. يجري تحديد الوزن الجزيئي للبوليمير بواسطة قياس يُسمّى دليل الصهارة *melt Index*. إنّ قياس دليل الصهارة هو خرّج اختبار بوليميري قياسي، وله علاقة تناسب عكسي مع الوزن الجزيئي للبوليمير. يُمثّل دليل صهارة منخفض بوليمير LDPE مرتفع الوزن الجزيئي، ويصف دليل صهارة أعلى بوليمير LDPE ذا وزن جزيئي أخفض.

في حالة سيرورة LDPE ذات الضغط العالي، لا يكون الوزن الجزيئي لسلاسل البوليمير المنفردة موزعاً بانتظام. يعتمد عرض توزيع الوزن الجزيئي على سيرورة التفاعل (أنبوبي أو محم) ويمكن أن يتأثر أيضاً بشروط التفاعل.

يؤدي انتقال السلسلة بين جزيئة بوليميرية مكتملة وأخرى قيد النمو، أو بين جزيئتين في قيد النمو إلى تكوّن فروع سلاسل طويلة. يُهاجم الجذر النشط السلسلة الميتة عند ذرة كربون داخلية، وينقل إليها نشاطه، وينتهي نفسه. ثم يتابع النوع الجديد انتشاره من موقع الجذر الحر الداخلي، مكوناً سلسلة فرعية طويلة. يزداد هذا التفاعل بازدياد درجة حرارة التفاعل، وانخفاض الضغط، وبالطبع بازدياد زمن إقامة البوليمير.

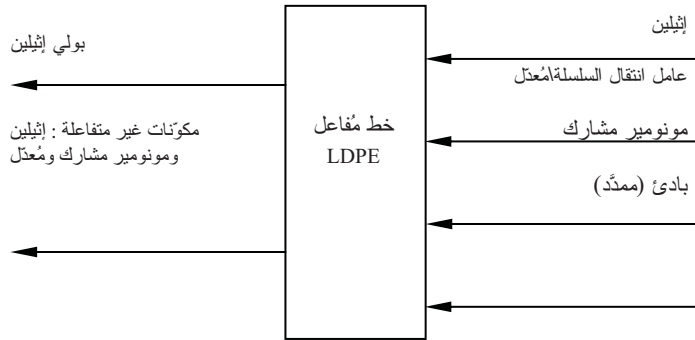
## وصف السيرورة Process overview/description

إنّ الوصف الشامل لسيرورات أنظمة المفاعل الأنبوبي ومفاعل المحم متقارب جداً، وذلك باستثناء تصميم نظام المفاعل نفسه. إنّ لتقناتي المفاعل هاتين

القدرة على إنتاج منتجات مختلفة ولأسواق استعمال نهائي مختلفة. يمكن أن نلقي نظرة عامة شاملة ومبسطة على نظام تغذية الدخل والخرج في الشكل 2.4.14.

في سيرورة الضغط العالي لإنتاج LDPE من ExxonMobil، يجري تزويد حدود البطارية بالإيثيلين البوليميري، حيث يُضغَط إلى حوالي 300 bar(g) بواسطة الضاغط الأولي. يُبرَد هذه الإيثيلين المُجهَّز ويُقسَم إلى تيارين. يغذي أحد هذين التيارين مقطع امتصاص الضاغط الثانوي، في حين يُضاف الثاني إلى مزيج الإيثيلين-بوليمير عند صمام التحكم بضغط المُفاعل (المعروف أيضاً باسم صمام هبوط الضغط العالي) عند نهاية المُفاعل بصفته تيار تبريد منخفض الضغط.

في مقطع الامتصاص من الضاغط الثانوي، يُجمع الغاز من نظام إعادة التدوير ذي الضغط المرتفع مع الإيثيلين من الضاغط الأولي. وتحقق إضافة إلى ذلك عوامل انتقال السلسلة وأو المونوميرات المشاركة. ثم يرفع الضاغط الثانوي الضغط من خرج الضاغط الأولي إلى ضغط تشغيل المُفاعل. نموذجياً، يتراوح ضغط تشغيل المُفاعل بين 2500 و 3100bar(g) في حالة المُفاعل الأنبوبي وبين 1200 و 2000 bar(g) في مُفاعل المِحَم.



الشكل 2.4.14: نظرة عامة شاملة على نظام تغذية الدخل والخرج.

ثم يتدفق بعدئذ مزيج الإيثيلين إلى نظام المُفاعل (أنبوبي أو محم) حيث تُحقن خلأئط من مركّبات البيروكسيد العضوي الممدّدة بمذيب هيدروكربوني لبدء تفاعل البلمرة الناشر للحرارة. وبعد ذلك يُخفّض انضغاط مزيج التفاعل (بولي إيثيلين وإيثيلين غير متفاعل) عبر صمام التحكم بضغط المُفاعل ليصبح حوالي 300 bar(g).

## المفاعل الأنبوبي

### Tubular reactor

في حالة المفاعلات الأنبوبية يُقسم تدفق خرج الضاغط الثاني إلى عدّة تيارات مطلوبة كتيارات أمامية وجانبية للمفاعل. يُسخن تيار الدفع الأمامي إلى المفاعل، في حين تُبرد تيارات الدفع الجانبية، ثم تُغذي التيارات الجانبية المفاعل عبر نقاط الحقن على طول المفاعل الأنبوبي.

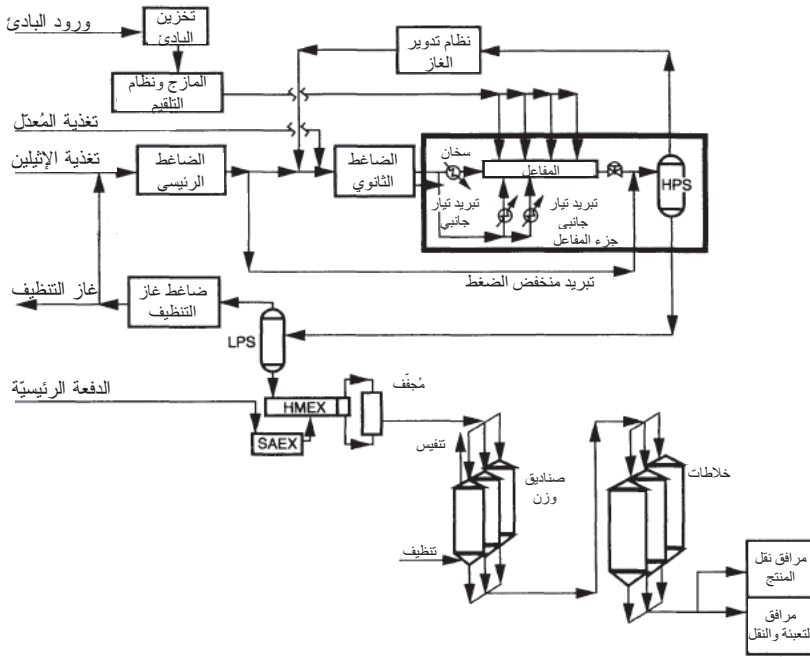
المفاعل الأنبوبي هو في جوهره مفاعل تدفق ميكبسي مستمر. تُستعمل عدّة نقاط حقن بالبيروكسيد على طول المفاعل لجعل تحويل الإيثيلين إلى LDPE أعظميةً، ولأمثلة خواص المنتج. في معظم مفاعلات ExxonMobil الأنبوبية هناك ثلاث نقاط حقن أو أكثر. وقد جرى تحقيق معدلات تحويل بنسبة 40% تقريباً.

ولأغراض توضيحية نجد في الشكلين 3.4.14 و 4.4.14 مفاعلاً ذا أربع نقاط تفاعل. في مفاعل ذي أربع نقاط تفاعل، يجري حقن مزيج من مركبات البيروكسيد في مذيب عضوي عند منفذ دخول المفاعل وعند ثلاث نقاط لاحقة في التيار. تبدأ مركبات البيروكسيد تفاعل البلمرة بالجذر الحر. وتُسحب حرارة التفاعل عن طريق رفع درجة حرارة الإيثيلين، بحقن التيار الجانبي من الإيثيلين البارد، وبالانتقال الحراري عبر جدران المفاعل إلى قميص دارة مغلقة لنظام تبريد بالماء. ويجري جعل معدل تحويل الإيثيلين إلى بوليمير أعظميةً بواسطة استعمال ماء قميص المفاعل عند درجات حرارة ماء التبريد. إن ماء القميص البارد هذا، يجعل الانتقال الحراري عبر الجدران السمكية لأنابيب المفاعل أعظميةً. ويجري جعل هبوط الضغط على طول المفاعل أصغريةً عن طريق استعمال نمط درجيّ لأقطار أنابيب المفاعل. إضافة إلى ذلك، فإنّ هذا النمط الدرجيّ يجعل سرعة الغاز على طول المفاعل أمثليةً، ويحذف عملياً أي انسداد أو ترسب على الجدار الداخلي للمفاعل الأنبوبي.

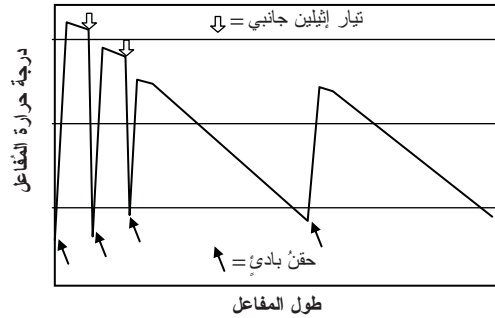
يُستعمل نظام تحكّم حاسوبي موزّع شامل للتحكّم بشكل توزّع درجات حرارة المفاعل، وغير ذلك من المتغيرات المفتاحية للسيرورة. إضافة إلى ذلك، فقد جرى تطوير العديد من التطبيقات الحاسوبية الخاصة الملكية لأمثلة عملية ضبط الجودة على الخط للخواص المفتاحية للمنتج، وهذا ما أعطى أداءً متميزاً لجودة المنتج.

يبين الشكل 4.4.14 نمطاً نموذجياً لدرجات حرارة المفاعل في مفاعل أنبوبي.

بعد البلمرة، يجري خفض ضغط سائل التفاعل عبر صمام التحكم بضغط المفاعل إلى حوالي 300 bar(g) ويُبرّد تبريداً سريعاً بواسطة خرج الضاغط الأولي. ثم يُغذى المزيج في مفاعل فصل عالي الضغط حيث يُفصل البوليمير من الإيثيلين غير المتفاعل. يؤدي استعمال التبريد السريع المنخفض الضغط إلى جعل عملية تكون الهلام أصغرية، ويحسن نوعية البوليميرات المُعدة لتطبيقات أغشية التغليف العالية الوضوح.



الشكل 3.4.14: مخطّط تدفق سيرورة المفاعل الأنبوبي لإنتاج LDPE من ExxonMobil.



الشكل 4.4.14: نمط درجات الحرارة في مفاعل أنبوبي.

يجري بعد ذلك خفض إضافي لضغط البوليمير المنصهر، وكميات ضئيلة من الإيثيلين منجرفة معه، إلى حوالي 0.7bar(g) عبر صمام التحرير ذي الضغط المنخفض، لتجري تغذية مُفاعل الفصل المنخفض الضغط. عند هذه النقطة يجري فصل مُعظم الإيثيلين المتبقي عن LDPE ويُرسَل إلى نظام ضغط غاز التنظيف.

يضغط ضاغط غاز التنظيف الغازات المنطلقة من فاصل الضغط المنخفض ويُرسله إلى مقطع السحب في الضاغط الأولي (الذي يُشغَل تحت ضغط أنبوب نقل الإيثيلين). عند هذه النقطة، يُرسَل جزء من الغاز المستقى من خط LDPE إلى نظام استرجاع الإيثيلين، في حين يُعاد تدوير مُعظمه عبر الضاغط الأولي رجوعاً إلى نظام المُفاعل.

تُغذي صهارة البوليمير، من فاصل الضغط المنخفض، باثق الصهارة الحارة حيث تُمزج إضافات. يجري هذا نموذجياً بواسطة باثق جانبي باستعمال تقنية الدفعة الرئيسية. لاحظ أن الدفعة الرئيسية يمكنها أن تحتوي على مزلق ومضاد تكتل ومضاد أكسدة. وبدلاً من ذلك يمكن النظر في حقن إضافات سائلة.

يجري تقطيع جدائل البوليمير التي تغادر فتحة الباثق إلى حبيبات تحت الماء. تُبرّد الحبيبات وتُجفّف وتُنقل هوائياً إلى صناديق الوزن أو الخلاطات، حيث تُنظّف الحبيبات لخفض تركيز الإيثيلين المتبقي إلى تركيز آمن للتخزين (أقل من 50ppm وزناً). وبعد الخلط تُنقل الحبيبات إلى مرافق التحميل المُجمل أو التعليب.

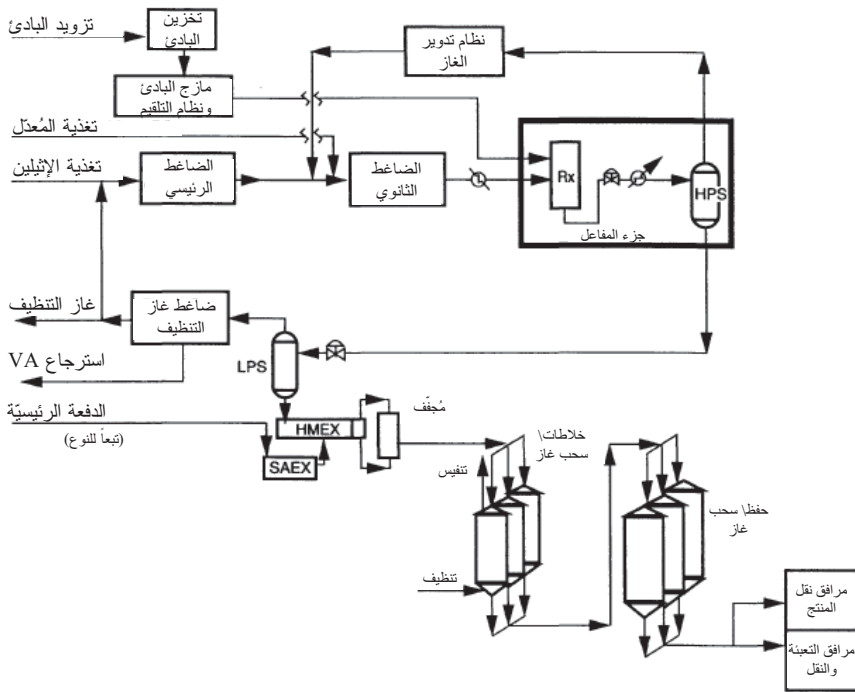
## Autoclave reactor

## مُفاعل المِحَمّ

يُجزأً دفق خرج الضاغط الثانوي إلى عدد من تيارات تغذية المُفاعل. تُبرّد تيارات تغذية المُفاعل ثم يُلقَم المِحَمّ بها عبر نقاط حقن مختلفة. مُفاعل المِحَمّ هو صهريج ذو تحريك مستمرّ (CSTR) continuous-stirred-tank reactor مزوّد بخفّاق لتحقيق مزج جيّد. تُنتج المناطق المتعدّدة في المُفاعل التلاعب بنمط الحرارة فيه بما يسمح بتفصيل خواص المُنتج حسب الطلب. يوضّح الشكل 5.4.14 مخطّط تدفق سيرورة مُفاعل المِحَمّ.

يجري حقن محاليل البيروكسد العضوي من نقاط متعدّدة في المفاعل لبدء تفاعل البلمرة بالجذر الحر الناشر للحرارة. ولأنّ المحمّ هو مفاعل كظوم فإنّ إضافة تغذية طازجة أكثر برودة من الإثيلين تؤدي إلى معادلة الحرارة المنتشرة من البلمرة. وكما لوحظ سابقاً، يُستعمل نظام تحكّم حاسوبي موزّع شامل للتحكّم بشكل توزّع درجات حرارة المفاعل، وغير ذلك من المتغيّرات المفتاحيّة للسيرورة. إضافة إلى ذلك، فقد جرى تطوير العديد من التطبيقات الحاسوبية الخاصّة الملكية لأمتلّة عمليّة ضبط الجودة على الخطّ للخواص المفتاحيّة للمنتج، وهذا ما أعطى أداءً متميّزاً لجودة المنتج.

بعد البلمرة، يجري خفض ضغط سائل التفاعل عبر صمام تحرير الضغط العالي إلى حوالي 800 bar(g) ويُبرّد بواسطة مُبرّد المنتج. ثمّ يُغذى المزيج في فاصل الضغط العالي، حيث يُفصل البوليمير عن الإثيلين غير المتفاعل. وبدءاً من هذه النقطة تصبح خطوات السيرورة مماثلة للخطوات الموصوفة سابقاً في مقطع المفاعل الأنوبي.



الشكل 5.4.14: مخطّط تدفق سيرورة مفاعل المحمّ لإنتاج LDPE من ExxonMobil.

## خواص البوليمير ومتغيرات السيرورة المفتاحية

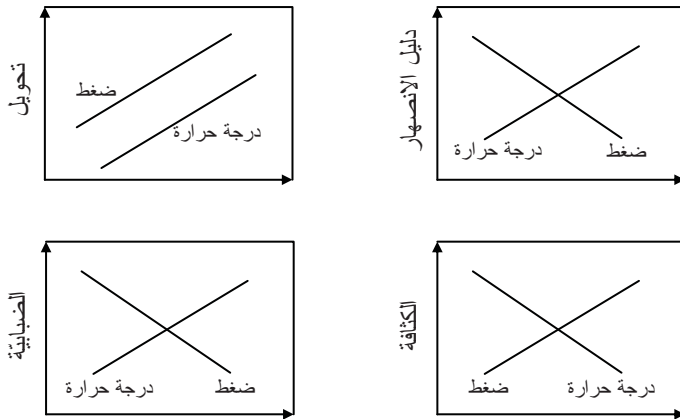
### Key polymer properties and process variables

يسرد الجدول 1.4.14 العلاقة بين الخواص المهمة لبوليمير LDPE ومتغيرات السيرورة المفتاحية التي تؤثر في هذه الخواص.

وتبين المخططات في الشكل 6.4.14 التأثير المباشر لدرجة حرارة المفاعل وضغطه على هذه الخواص نفسها.

#### الجدول 1.4.14: المتغيرات المفتاحية في سيرورة LDPE

خاصة المنتج	متغيرات السيرورة الأساسية للتحكم بهذه الخاصية
دليل الانصهار	تركيز عامل انتقال السلسلة
الكثافة	نوع المونومير المشارك
	ذروة درجة حرارة المفاعل
	كثافة المفاعل
الضبابية	ضغط المفاعل
	درجة حرارة المفاعل



الشكل 6.4.14: العلاقات بين متغيرات السيرورة وخواص المنتج.



إنّ لسيرورة الضغط العالي لإنتاج LDPE من ExxonMobil تاريخاً من توفير أمان متميّز سواء من حيث التصميم أو التشغيل التجاري. فنظام المفاعل (سواء كان أنبوبياً أم محمّاً) محميّ بتجهيزات تخفيف الضغط، وبنظام تعشيق منطقي لإيقاف المفاعل يضمن تحريراً فورياً لمحتوى المفاعل عند حدوث تفاعل جامح. عادة يُشار إلى التفاعل الجامح بأنه تفاعل تحلّل أو تفكّك. تحت شروط محدّدة خارج مجال التشغيل الطبيعي للمفاعل، يمكن أن يمرّ الإثيلين بتفاعل تفكّك شديد النشر للحرارة. التفاعلات التي تحدث أثناء تفكّك الإثيلين هي تكوّن الكربون والهيدروجين والميثان. يُسبب تفاعل التفكّك هذا ارتفاعاً حاداً في ضغط المفاعل ودرجات حرارته.

إنّ قلب نظام التحرير، أو الإغاثة، عند الطوارئ هو نظام التعشيق المنطقي. إنّ هذا النظام مصمّم لأداء أفعال تصحيحية لتبطين أو إيقاف تفاعل البلمرة، عن طريق خفض ضغط المفاعل، والأنظمة المحيطة به، خفضاً جزئياً أو كلياً.

إنّ حوادث تفكّك المفاعل هي عموماً نادرة الوقوع، بنتيجة تصميم سيرورة ExxonMobil، وأنظمة التحكم الحاسوبية، وممارسات التشغيل وإجراءاته.

## LDPE مقابل LLDPE

### LDPE versus LLDPE

عندما يُقرّر مُصنّع إنتاج بوليمير البولي إيثيلين المنخفض الكثافة، عليه غالباً الاختيار بين LDPE المنتج بسيرورة الضغط المرتفع، و LLDPE المنتج بالسيرورات الأخفض ضغطاً، مثل سيرورات الطور الغازي أو المحلول. إنّ LDPE بوليمير متعدّد الاستعمالات، فهو يُستعمل في طيف واسع من التطبيقات حيث يأخذ قيمته من التوازن بين خواص المقاومة، والامتطاط، والوضوح، والقدرة على الإحكام، ومقاومة الصدم عند درجة الحرارة المنخفضة، والالتصاق. يُستعمل LLDPE استعمالاً واسعاً في سوق الأغشية بسبب التوازن بين خواص المتانة، ومقاومة الانتقاب، والجساءة. يُلخّص الجدول 2.4.14 الاختلافات الأساسية بين سيرورة الضغط العالي لإنتاج LDPE وسيرورة الطور الغازي لإنتاج LLDPE.

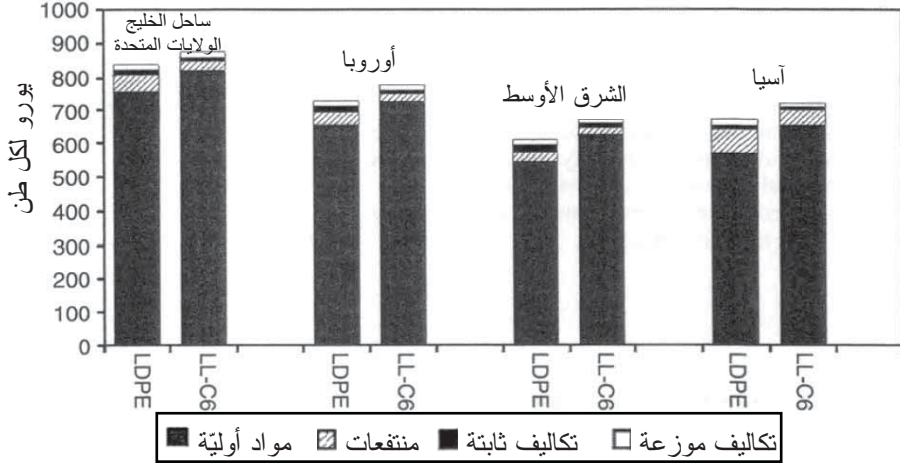
الجدول 2.1.14: سيرورة الضغط المرتفع مقابل سيرورة الضغط المنخفض  
(الطور الغازي)

سيرورة الضغط المرتفع	سيرورة الطور الغازي
زمن الإقامة في المفاعل	2-3 min (مفاعل أنبوبي)
20-40 s (مفاعل مِحَم)	1-4h
مرونة تغيير النوع	منخفضة
استعمال مونومير قطبي	لا
كلفة المونومير	أقل
كلفة الطاقة	أقل
كلفة الاستثمار	أقل

في دراسة أجريت عام 2001 قارنت شركة نكسانت لمنتد<sup>1</sup> Nexant Ltd. تكلفة إنتاج البولي إيثيلين بواسطة سيرورة الضغط العالي وكلفة إنتاجه بواسطة سيرورة الطور الغازي. يتطلب LDPE كلفة استثمار أعلى قليلاً، ويستعمل طاقة أكثر من بعض سيرورات الطور الغازي (GP) ذات الضغط المنخفض. ولكن جرى، في هذه الدراسة، تعويض هذه التكاليف بالتكاليف الأعلى للمونوميرات المشاركة المطلوبة في حالة السيرورة ذات الضغط المنخفض وبكفاءة التشغيل الأعلى (نسبة تشغيل المفاعل إلى نوعية المنتج) في حالة السيرورة ذات الضغط المرتفع. يبين الشكل 7.4.14 نتائج هذه الدراسة. لقد كانت الكلفة النقدية لإنتاج 1t من البولي إيثيلين أخفض في حالة سيرورة الضغط العالي لإنتاج LDPE.

تعطي تقانة سيرورة الضغط العالي من ExxonMobil أداء عالمي النطاق في المجالات المفتاحية مثل مُعامل خدمة المفاعل (نسبة التشغيل على الخط)، ونوعية المنتج، ومرونة المفاعل. يعمل المفاعلان الأنوبيان العالميا النطاق في مرفق ExxonMobil لإنتاج LDPE في ميرهاوت، بلجيكا، بمُعامل خدمة مفاعل يزيد على 98%. يعود هذا المستوى المرتفع من ساعات التشغيل المستمر إلى التصميم الميكانيكي القوي جداً، وإجرائيات الصيانة التي هي أحدث ما توصل إليه العلم، وإجراءات التفتيش الدقيقة، والتطبيقات المتقدمة للتحكم بالسيرورة. أنتج هذان

المُفاعِلان نفسهما أكثر من 98% من المنتج ذي النوعية الممتازة. لقد جرى تحقيق هذه الإنجازات المؤثرة مع دعم لجدول قوي من أنواع البوليميرات وما ينتج من ذلك من عدد كبير من الانتقالات في المفاعل في السنة الواحدة.



الشكل 7.4.14: مقارنة الكلفة النقدية بين سيرورات HP و GP تبعاً للمناطق، الربع الثاني 2001 (الطاقة الإنتاجية 350-kMTA).

## إمكانات المنتج/قائمة الأنواع Product capability/grade slate

مع سيرورة الضغط العالي لإنتاج LDPE من ExxonMobil يمكن إنتاج قائمة واسعة ومتنوعة من أنواع البولي إيثيلين. إنّ إمكانات قائمة الأنواع في حالة تقنية محمّ الضغط العالي من ExxonMobil هي:

- بوليمير LDPE واحدي تتراوح كثافته بين 0.910 و 0.935g/cm<sup>3</sup>.
- بوليميرات مشتركة من الإيثيلين فينيل أسيتات حتى محتوى 40% وزناً من فينيل أسيتات.
- بوليميرات مشتركة تخصّصية من الإيثيلين ميثيل أكريلات، والإيثيلين حمض أكريليك، والإيثيلين n-بوتيل أكريلات.
- أنواع الطلي بالبتق.
- الأنواع العالية الشفافية لتطبيقات الأغشية.

إنّ إمكانات قائمة الأنواع في حالة التقنيّة الضغط العالي الأنبوبيّة من

ExxonMobil هي:

- بوليمير LDPE واحدي تتراوح كثافته بين 0.910 و 0.935g/cm<sup>3</sup>.
- بوليميرات مشتركة من الإثيلين فينيل أسيتات حتى محتوى يزيد على 30% وزناً من فينيل أسيتات.
- الأنواع ذات الشفافيّة العالية جداً لتطبيقات الأغشية المتخصصة.

## LDPE markets

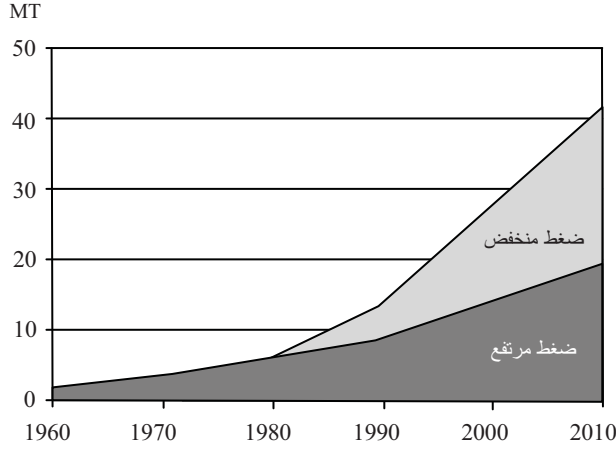
## أسواق LDPE

إنّ تطبيقات LDPE (كما في الجدول 3.4.14) وأسواقها قويّة ومستمرّة في النمو، وتتراوح بدءاً من التغليف المرن والأغشية الزراعيّة وصولاً إلى الكابلات الكهربائيّة. وبعد مرور سنتين عامّاً، يستمر الطلب بالتزايد على LDPE المُنتج عبر سيرورة الضغط العالي بمعدّل نمو قدره 2% سنوياً (الشكل 8.4.14).

تتبع قيمة منتجات LDPE العالية الشفافيّة من خواصها الضوئيّة الممتازة في تطبيقات الأغشية. وتوفّر الأنواع المتوسطة الكثافة جساءة متزايدة وحاجزاً أعلى ونقاط انصهار أعلى في حالة تطبيقات الأغشية المتخصصة. تُستعمل البوليميرات المشتركة من الإثيلين فينيل أسيتات (EVA) استعمالاً واسعاً في الأغشية المرنة. وبفضل انخفاض درجات حرارة الإحكام، وارتفاع القطبيّة، والخواص البصريّة المتميّزة تستعمل بوليميرات EVA المشتركة استعمالاً واسعاً في تطبيقات الأغشية المتخصّصة والغرويات والمواد اللاصقة وتطبيقات البثق.

### الجدول 3.4.14: تطبيقات الاستعمال النهائي في حالة LDPE

التطبيق	الاستعمال
أغشية	65%
الطلي بالبثق	10%
أنماط بثق أخرى	8%
قوالب بالحقن	7%
قوالب بالنفخ	4%
غير ما سبق	6%



الشكل 8.4.14: السوق العالمي للبولي إيثيلين.

إنّ ثبات خواص المنتج ونقاؤه يجعلان من LDPE بوليميراً مثالياً للتطبيقات الحرجة في الطلاءات والتصفّيح. هذا مهمّ لتعليب الطعام، حيث يكون عمر التخزين والمظهر عاملين أساسيين لأغراض التسويق. إضافة إلى ذلك، فإنّ خواص الإحكام السهلة تجعل من LDPE والبوليميرات المشتركة EVA المواد المفضّلة لتكوين الطبقات الداخليّة من أغشية المواد المركّبة المتعدّدة الطبقات.

إنّ بوليمير LDPE هو أسهل بوليميرات البولي إيثيلين للمعالجة بواسطة التحويل. إنّ توازن خواص LDPE ومقاومته المرتفعة للانصهار تجعل منه المادّة المُختارة لعدّة تطبيقات:

- الأغشية العريضة، حيث يكون استقرار الفقاعة أمراً حرجاً.
  - التطبيقات الغرويّة، حيث تكون مقاومة الانهيار في الطور المنصهر أمراً أساسياً.
  - الطلي بالبخار، حيث تكون خواص انخفاض مرونة الصهارة مطلوبة.
- كما إنّهُ يكوّن المادّة المثاليّة لتُمزج بأيّ نسبة مع بوليميرات أخرى لتحسين قابليّة المعالجة.

ونظراً إلى تنوّع التطبيقات التي جرى وصفها والتي تستعمل LDPE، فمن السهل إدراك سبب التزايد المستمر في الطلب على هذا البوليمير المتعدّد الاستعمال.

## نقاط قوّة تقانة ExxonMobil

### Strengths of Exxonmobil technology

يمتلك البولي إيثيلين (LDPE و LLDPE و HDPE) العمل المركزي لشركة ExxonMobil الكيميائية. ومع مرور السنين استمرت شركة ExxonMobil بالاستثمار في مرافق LDPE التجاري. يسرد الجدول 4.4.14 مرافق ExxonMobil لإنتاج LDPE. إضافة إلى ذلك فقد استمرت الاستثمارات في تقانة السيرورة والمنتج اللازمة لتطوير ودعم مرافق الإنتاج العالمية النطاق. ولقد حسّنت سنوات من الخبرة التشغيلية في 25 مفاعلاً الممارسات والإجراءات التشغيلية التجارية. وبنسبة ذلك، فإنّ تقانة السيرورة المرخصة هي انعكاس مباشر للنجاح التجاري لشركة ExxonMobil وموقعها المعترف به بصفتها قائدة في صناعة LDPE. يبيّن الشكل 9.4.14 مفاعلاً أنبوبياً في مرفق لصاحب ترخيص من شركة ExxonMobil.

نقاط قوّة تقانة سيرورة الضغط العالي لإنتاج LDPE من ExxonMobil

هي:

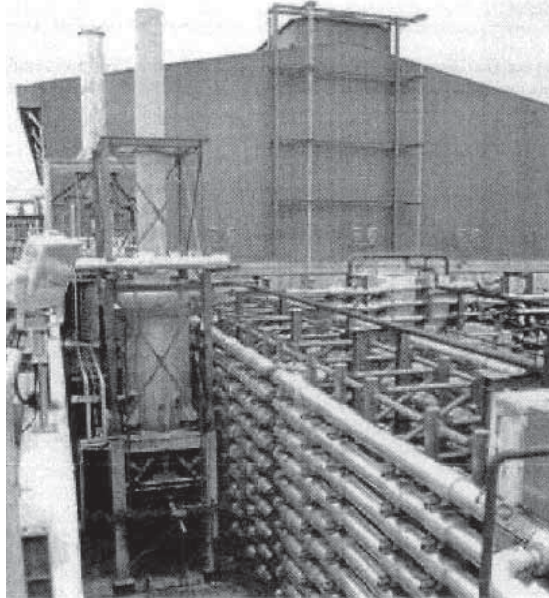
- تصميم ميكانيكي قوي للضغط العالي مدعوم بإجراءات صيانة تؤدي إلى تحقيق كفاءات تشغيلية مرتفعة.
- القدرة على ضبط النمط الحراري للمفاعل وتوزيع غاز التفاعل بهدف تفصيل خواص منتج LDPE وفق الطلب.
- نوعية منتج متميزة مؤسّسة على قاعدة إجراءات تشغيل جيّدة التعريف، وتقنية منتج نظيفة، وضبط جودة على الخط.
- معدلات تحويل عالمية للمفاعل تصل إلى حوالي 40%.
- تصاميم المفاعلات أمثلية لتحقيق أفضل توازن بين أعلى معدلات للتحويل وخواص المنتج.
- سيرورة وتصاميم ميكانيكية بطاقات إنتاجية تصل إلى 400 kMTA.

**الجدول 4.4.14 مرافق ExxonMobil لإنتاج LDPE (2003)**

عدد الخطوط	البلد	موقع المعمل
4 أنبوبي 2 محم	الولايات المتحدة الأمريكية	باتون روج
2 أنبوبي	بلجيكا	ميرهاوت
3 أنبوبي	الولايات المتحدة الأمريكية	بومونت
6 محم	بلجيكا	أنتورب
1 أنبوبي	المملكة العربية السعودية	الجبيل <sup>(*)</sup>
4 محم	أستراليا	سيدني <sup>(*)</sup>

(\* ) مشاريع مشتركة مع ExxonMobil .

بدأت شركة ExxonMobil بمنح التراخيص لتقانة الضغط المرتفع لإنتاج LDPE في منتصف التسعينيات من القرن الماضي. ونجد في الجدول 5.4.14 جدولاً بأصحاب التراخيص الحاليين من شركة ExxonMobil. لقد استفاد هؤلاء من نقاط القوة المذكورة آنفاً ومن الصلة مع مراكز تقانة ExxonMobil العالمية في باي تاون، وتكساس، وبروكسل في بلجيكا. واليوم جميع أصحاب التراخيص يعملون بطاقة إنتاج أعلى من الترخيص الممنوح.



الشكل 9.4.14: مُفاعل أنبوبي مُرخص.

## الجدول 5.4.14: سيرورات ExxonMobil لإنتاج LDPE المرخصة

موقع المنشأة	البلد	نوع المفاعل	الطاقة الإنتاجية المرخصة	سنة بدء التشغيل
دياسان	كوريا الجنوبية	محم	85 kMTA	1998
جوهور	ماليزيا	أنبوبي	200 kMTA	1999
الجبيل	السعودية	أنبوبي	200 kMTA	2000
يانشان	الصين	أنبوبي	200 kMTA	2002
ماب تا فوت	تايلاند	محم مجدّد	90 kMTA	2003
ساسولبورغ	جنوب أفريقيا	أنبوبي	220 kMTA	2005

### Summary

### الخلاصة

إنّ تقنية الضغط العالي لإنتاج LDPE من ExxonMobil هي تقانة متعدّدة الاستعمالات تتميز بتصاميم منشآتها الفعالة من حيث التكلفة، وبالمرونة التي تعطيها القدرة على إنتاج قائمة متنوّعة من المنتجات ذات النوعيّة المتميّزة. إضافة إلى ذلك، ينتج من خبرة التشغيل والإجرائيات المتقدّمة مُعامل خدمة مرتفع جداً للمفاعل مع تلبية معايير الأمان البيئي العالميّة. وبنتيجة ما سبق، تكون سيرورة ExxonMobil مثاليّة من حيث كونها مناسبة لتنتيح لصاحب الإجازة النجاح في سوق LDPE ذي التنافسيّة المرتفعة.

### Reference

### المراجع

1. "High Pressure and Gas Phase Polyethylene Process Cost Comparison," Nexant ChemSystems, October 2001. (Nexant's Petroleum and Chemical Division acquired the ChemSystems business in 2001).



حقوق النشر لشركة ExxonMobil 2003 ©. مع أنّ المعلومات دقيقة إلى أقصى حدود معرفتنا واعتقادنا في تاريخ إنجاز هذه الدراسة، ولكنها تقتصر على المعلومات كما وردت. ولا يوجد أي ضمان، مُعلن أو ضمني، فيما يتعلّق بالمعلومات أو اكتمالها، أو قابليّة المتاجرة بها، أو ملاءمتها لحالة خاصّة بعينها. المُستعمل وحده مسؤول عن كل ما يفعله فيما يتعلّق باستعمال هذه المعلومات، ونحن نتنصّل من المسؤوليّة تجاه أي ضياع أو أضرار يمكن أن تقع نتيجة استعمال هذه المعلومات. تُستعمل التعابير "نحن" و"خاصتنا" و"شركة ExxonMobil الكيمياءيّة" أو مجرد "ExxonMobil" لملاءمتها، ويمكن أن تشمل أيّاً كان من شركة ExxonMobil الكيمياءيّة، أو أيّ من الشركات التابعة لها مباشرة أو بشكل غير مباشر. إنّ علامة من شركة ExxonMobil الكيمياءيّة وتجهيزه الإقفال الداخلي "Interlocking X" هي علامات تجاريّة لشركة Exxon Mobil.

## الفصل 5.14

# تقانة الضغط العالي لإنتاج البولي إيثيلين

## من POLIMERI EUROPA

### Polimeri Europa Polyethylene High-Pressure Technologies

مورو ميرو

شركة بوليميري يوروبا

ميلانو، إيطاليا

#### Introduction

#### مقدمة

يُنْتَج البولي إيثيلين المنخفض الكثافة (LDPE)، أقدم راتجات البولي إيثيلين، باستعمال سيرورات الضغط المرتفع. لقد اكتُشفت كيمياء السيرورة في مخابر شركة ICI (أو Imperial Chemical Industries)، وبدأ أول إنتاج تجاري في بداية الأربعينيات من القرن الماضي. ومنذ نهاية الأربعينيات تطوّرت تقاننا ضغط مرتفع لإنتاج LDPE واحدة على أساس مفاعل مَحَمّ والأخرى على أساس مفاعل أنبوبي. ولقد جرى تطوير هاتين السيرورتين على أساس البلمرة الجذريّة بواسطة مركّبات البيروكسيد العضويّة، وكلاهما تُستعملان استعمالاً واسعاً في الصناعة حيث يجري اختيارهما من قبل مُنتجي البولي إيثيلين وبشكل أساسي تبعاً لمتطلبات الخليط المنتَج.

تُستعمل اليوم راتجات البولي إيثيلين من تقانة الضغط العالي، بسبب الخواص المتأصلة فيها، في أشكال مختلفة تُغطي معظم التطبيقات الشعبيّة في حقل

الأغشية مثل الأكياس ومواد التغليف والأغشية الزراعية وطلاءات السطوح والأنابيب ومواد العزل. تتراوح كثافة LDPE بين 915 و 935 g/L.

وعلى مرّ السنين بنت شركة بوليميري أوروبا Polimeri Europa عملية قيمة جداً، عن طريق تطوير وإنتاج عدد كبير من البوليميرات المشتركة من الإثيلين فينيل أسيتات (EVA) مع مونومير الفينيل أسيتات (VAM). ولقد جرى حديثاً وضع أنظمة تحفيز خاصة الملكية على أساس زيغلر-ناتا (Ziegler-Natta) لسيرورات الضغط العالي، تُتيح اليوم إنتاج معظم أنواع LLDPE ووسّعت الإمكانات إلى أنواع VLDPE بكثافة أخفض من 915 g/L للأغشية التخصصية وإلى البوليميرات المطاطية من ULDPE بكثافة تصل إلى 890 g/L.

إنها مهمة سهلة أن يجري تعديل منشأة LDPE لتعمل وفق سيرورة جديدة تستعمل محفّزات زيغلر - ناتا، ممّا يتيح إنتاج العديد من أنواع البولي إثيلين الخطي المنخفض الكثافة LLDPE والبولي إثيلين ذي الكثافة المنخفضة جداً VLDPE مقابل استثمار معقول في رأس المال واقتصاديات تنافسية. واليوم، زادت التطورات في التصنيع الميكانيكي وفي عملية البلمرة من قدرات المفاعلات الجديدة، فأتاحت بذلك تصاميم كبيرة وحيدة السلسلة تصل طاقتها الإنتاجية إلى 400,000 طن متري سنوياً (MTA) وسيرورات فعّالة يمكنها أن تتنافس مع LLDPE فيما يخصّ استثمار رأس المال والاقتصاديات، جاعلة بذلك مشاريع LDPE الجديدة أكثر جاذبية.

بدأت شركة بوليميري أوروبا نشاطها في مجال صناعة البولي إثيلين في الستينيات من القرن الماضي؛ ولديها اليوم طاقة إنتاجية تزيد على 1.5 مليون MTA من البولي إثيلين المنتج بتقانة الضغط العالي، تشمل 800 MTA من الطاقات الإنتاجية المرخّصة في أوروبا وأماكن أخرى.

تنتج شركة بوليميري أوروبا، ثاني أكبر الشركات المنتجة للبولي إثيلين في أوروبا، أكثر من 1.5 مليون MTA من الراتنجات بواسطة تقانة الضغط العالي، وسيرورات الطور الغازي والسيرورة ذات المعلق الطينيّ وسيرورة المحلول، مغطّية بذلك مجالات LDPE و LLDPE و HDPE.

## العلامات التجارية لشركة Polimeri Europa

### Polimeri europa trademarks

بدأت شركة بوليميري يوروبا بمنح إجازة تقانة الضغط العالي للبولي إيثيلين في السبعينيات (مُفعلان أنبوبيان) في الجزائر ورومانيا. وفي نهاية الثمانينيات تحسّن النشاط تحسناً حقيقياً بعد دخول شركة CdF Chemie، المانحة القديمة لتراخيص مُفاعلات المِحَم، داعمة أصحاب التراخيص مثل QAPCO التي تمتلك مُنشآت في قطر، و LG Chemicals و Toso في الشرق الأقصى، و IPCL في الهند، و Polilago في جنوب أفريقيا. وفي سنوات التسعينيات جرى توقيع عقود جديدة في تقانات المِحَم والمفاعل الأنبوبي، مثل LDPE في QAPCO الشرق الأوسط، والبوليميرات المشتركة EVA مثل BOCW في الصين، و Formosa Plastics في تايوان، وذلك بما يوافق طاقة إنتاجية إجمالية قدرها 450 kMTA. تقدّم تقانة بوليميري يوروبا طيفاً واسعاً من الراتجات متوفرة في السوق بعلامات تجارية مختلفة (الشكل 1.5.14).

### Riblene®

### الربلين® Riblene®

هذه هي راتجات LDPE عالية التنافسية مفصلة خصيصاً للاستجابة إلى متطلبات السوق الأوربية، وتغطي معظم التطبيقات، العامة أو التخصصية. هذه راتجات مفاعل أنبوبي تقدّم طيفاً كاملاً من الكثافات والأوزان الجزيئية المرتفعة مما يُعطي أفضل النتائج فيما يتعلق بقابلية المعالجة والخواص البصرية للأغشية؛ وهي أيضاً قابلة جداً لخفض القياسات مما يجعلها مناسبة للأغشية العالية الشفافية وأغشية الصفائح. وكذلك تضمّ أنواع الكابلات بسبب نقاء الراتج. يُنصح بمنتجات المِحَم لتتنوع واسع يمتلك خواص ميكانيكية تتراوح بين الأغشية الزراعية، وأغشية الانكماش المتينة، وأنواع الحقن، ومواد طلي السطوح.

### Greenflex®

### غرينفلكس® Greenflex®

هذه بوليميرات مشتركة للإيثيلين مع مونوميرات الفينيل أسيتات VA. وهي متوفرة بطيف كامل يمتد من 2% إلى ما يزيد على 30% من VA، التي تُناسب

قطاعات أكثر تخصصاً في السوق مثل الأغشية العالية الشفافية، والأغشية المستعملة في الدفيئات والأنابيب وراتنجات الحقن للأحذية وأنواع الغرويات، وذلك بالإضافة إلى طيف واسع من الراتنجات القاعدية لمنتجات الصهارة الساخنة.

### Flexirene®

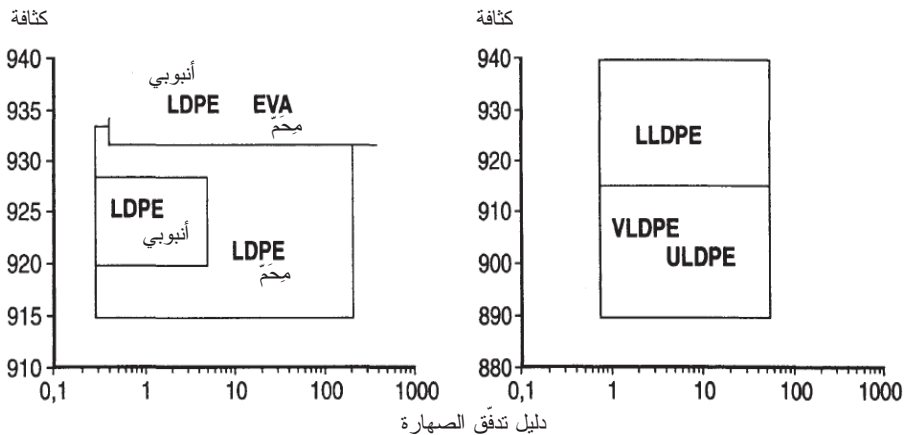
### فلكسيريون® Flexirene®

تُمكن هذه الخلطة تقانة الضغط العالي أن توفر راتنجات لمُعظم أسواق LLDPE الواسعة، مثل أغشية الصب أو المط، وراتنجات الحقن، والقولبة الدوّارة مع كثافات تتراوح بين 915 و 930 g/L.

### Clearflex®

### كليرفلكس® Clearflex®

هذه هي راتنجات عالية النوعية كثافتها أخفض من 915 g/L، مناسبة لأكثر القطاعات قيمة من أغشية LLDPE، وراتنجات النفخ والصب، وتطبيقات VLDPE التخصصية مثل أغشية الصب اللاصقة، وبدائل PVC. يُمثل مجال ULDPPE عائلات بوليمرات بكثافات تتراوح بين 900 و 890 g/L وتعطي نوعيات متخصصة لأسواق البوليميرات المطاطية وتعديل البوليميرات مثل الأوليفينات المتلدّنة حرارياً المقاومة للصدمات.



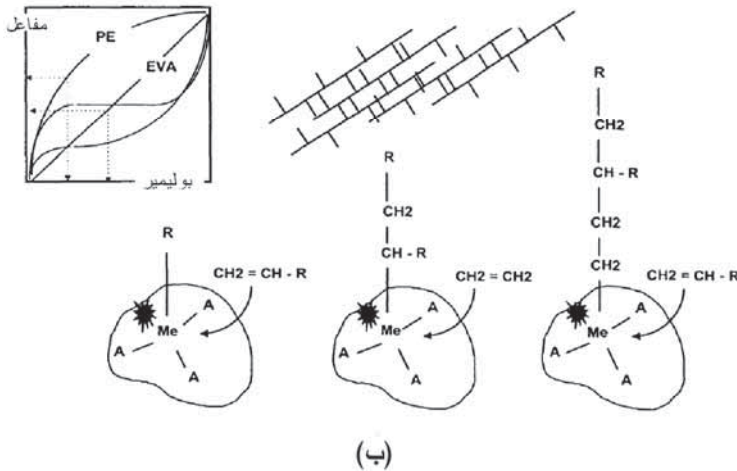
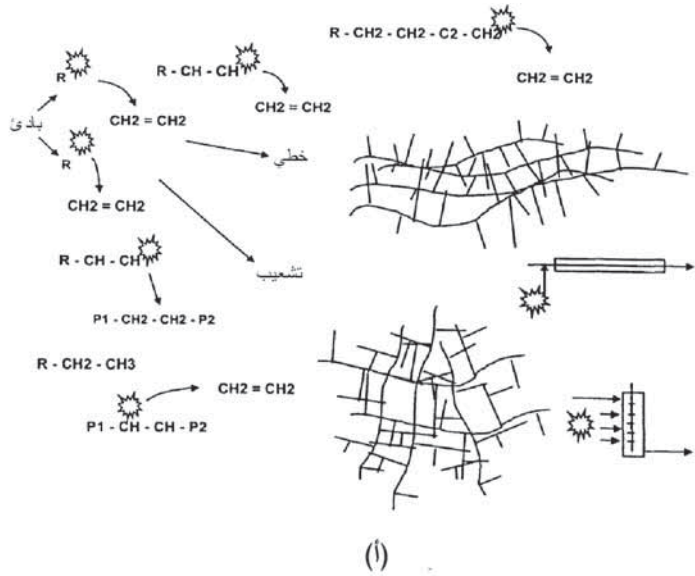
الشكل 1.5.14: مجالات خلطات الراتنج

## الكيمياء والترموديناميك Chemistry and thermodynamics

إنّ بلمرة الضغط العالي لبوليميرات LDPE هي تفاعل مُعزّز بالجذر الحرّ وعالي النسر للحرارة، يحدث بتأثير مركّبات البيروكسيد العضويّة والأوكسجين (الشكل 2.5.14). يُمكن استعمالُ شروط ترموديناميكيّة فائقة الحديّة الإثيلين أن يسلك سلوك مذيّب للبوليمير. حرارة تفاعل البلمرة هي حوالي 920 kcal/kg، ويجري سحبها أساساً بأسلوب كظوم، وعليه، لتحسين أداء المُفاعل، يجب بدء التفاعل عند أخفض درجة حرارة ممكنة تسمح ببناء البنية الجزيئيّة المطلوبة. تصنع سيرورة الضغط العالي سلاسلها الجانبية الخاصة بها بهدف خفض كثافة الراتنج وتكوين سلاسل طويلة متشعبة بالأسلوب الصحيح لتسهيل معالجة LDPE. وفيما يخص انتقائيّة المُفاعل، فإنّ ميّزات البنية الجزيئيّة ترتبط بتوزيعات أزمنة الإقامة للجذور الحرّة والبوليمير. تُساهم الجذور الحرّة في البوليميرات المتنامية مساهمة أساسية في آليّة التشبيك، مع بيّنة أنّ المزيد من البنى الجزيئيّة المتشابكة يعطي سلوكاً ميكانيكياً أفضل وخواص بصريّة أسوأ. يُنتج المُفاعل الأنبوبي بنى بلوريّة أكثر، مع كثافة بوليميريّة أعلى ووزن جزيئي أخفض، وتوزيع أضيق للوزن الجزيئي، في حين يُعطي مُفاعل المحمّ نتائج أفضل في ميّزات الانتفاخ ومقاومة صهارة الراتنج.

بالبلمرة المشتركة للإثيلين مع مونومير الفينيل أسينات المشارك، يمكن إنتاج طيف واسع من الخلطات بمحتويات مختلفة من VA. ويمكن أيضاً إنتاج بوليميرات مشتركة مع حمض الأكريليك (EAA) و/أو الميثيل أكريلات (EMA) بأسلوب مماثل لبوليمير LLDPE.

تستفيد أنظمة محفّزات زيغلر-ناتا نوعيّة بديلة من آليّة بلمرة مشتركة تساندية بين LLDPE ومركّبات  $\alpha$ -أوليفين مما يتيح إقحام  $C_4(C_6)$  في السلاسل، وذلك على أساس نسبة تفاعليتهم، فتكوّن فروعاً منتظمة ومرتبّة تُساهم في خفض الكثافة بشكل متناسب، وتزيد مقاومة صهارة البوليمير، مُحسّنة بذلك الخواص الميكانيكيّة للمنتج.



الشكل 2.5.14: آليات البلمرة: (أ) بلمرة بالجذر الحر؛ (ب) آلية تساندية للبلمرة المشتركة بمحفز زيغلر-ناتا.

في الوقت الذي تدعم فيه الشركات القائمة التي تقدّم مجالاً واسعاً من مركبات البيروكسيد تطوير محفّزات البيروكسيد لتطبيقاتهم النوعية، فإنّ مُحفّز زيغلر-ناتا الخاص الملكية هو نتيجة المعارف الخاصة بشركة بوليميري يوروبا.

هناك حدّ أعلى لدرجات حرارة التشغيل يصبح بدءاً منها الإيثيلين غير مستقر ترموديناميكياً؛ لذلك يجري التحكم تحكماً كاملاً بالتفاعل عن طريق حقن إيثيلين جديد بارد في المفاعل من عدّة نقاط، وفي حالة المفاعل الأنوبي، بواسطة التبريد عبر جدران الأنبوب. وفي جميع الأحوال، يُعتبر وقوع تفاعل هارب(\*) أمراً ممكناً، لذلك فإنّ نظام انفلات طوارئ لحي ضروري لكي يجري تنفيس غازات محتوى المفاعل إلى الجو في مثل هذه الحالة. وبسبب الاستجابة السريعة المطلوبة، فقد صممت شركة بوليميري يوروبا وأقامت نظام تفرّغ أمان للمفاعل في حالة الطوارئ عالي الوثوقيّة. إنّه نظام خاصّ الملكية ومنصوح به لتمديد والتبريد السريع للغاز لتفادي اشتعال سحابة البخار الهيدروكربوني.

## تقانات مفاعلات الضغط العالي

### High-pressure reactor technologies

يجري استعمال تقناتي مفاعلات : مفاعل محمّ كظوم مع التحريك و مفاعل أنوبي ذو قميص حاوٍ على وسط تبريد (الشكل 3.5.14). لمفاعلات الضغط المرتفع أزمنة إقامة قصيرة جداً، مما يؤدي إلى انتقال سريع بين الأنواع المختلفة التي ينتجها المفاعل. فالسيرورة إذن مرنة جداً، وتتيح المجال لإنتاج عدد كبير من المنتجات في المفاعل الواحد.

يجرى الحصول على البوليمير بشكله المنصهر. وتعمل سيرورتا التفاعل كل مقطع تدفق على حدّته عن طريق حقن تيارات التغذية الطازجة والمُحفّزات. يزداد تركيز البوليمير على طول المفاعل وتجرى المحافظة على نوعيّة الراتنج عند درجة حرارة التشغيل المناسبة بواسطة أنواع البيروكسيد وذلك على أساس درجة حرارة تفككها النوعيّة ومعدلات تفاعلها. ولضبط الوزن الجزيئي تجري تغذية تيار المونومير بمعدّلات قطبيّة أو هيدروكربونات أليفاتيّة.

---

(\*) التفاعل الهارب هو تفاعل تفكك الإيثيلين ينتج منه هيدروجين وميثان وغازات أخرى (المترجم).



لقد كانت سيرورة المحمّ الأولى في التشغيل التجاري، حيث يجري التفاعل في وعاء دائم التحريك يعمل بشكل كظوم بدون سحب كبير للحرارة عبر جدرانه. يُبرّد مزيج التفاعل تبريداً سابقاً في مُبادل حراري ثنائي الأنبوب للاستفادة الأعظميّة من الكمون الكظوم قبل الدخول إلى المفاعل. يجري ضبط درجة الحرارة بحقن إيثيلين طازج بارد في مناطق مختلفة، وكلُّ منها يعمل تحت درجة حرارة مختلفة، محقّقة بذلك النمط الحراري التصميمي. يجري حقن مركّبات بيروكسيد مختلفة في المناطق بما يُلائم النمط الحراري للنوع المُنتج؛ وهي تُحلُّ في مُذيب هيدروكربوني بصفته حاملاً. إنّه من المهم استهلاك البودائ استهلاكاً كاملاً في المفاعل، وإلاّ استمرّ التفاعل مُسبباً اضطرابات في السيرورة ويمكن أن يؤدي إلى انخفاض في نوعيّة المنتجات. يمتلك مُفاعل المحمّ خلاطاً لتحقيق المزج الجيّد، وهو يعمل بأسلوب كظوم في سلسلة من مفاعلات صهاريج التحريك المستمر (CSTR). يُبنى المحرّك الكهربائي داخل منطقة ذروة المفاعل وهو يُبرّد بواسطة جزء من تيار تغذية الإيثيلين. يجمع الشكل المتداول للمُفاعل بين متطلّبات التصنيع والتصميم الوظيفي. إنّه عبارة عن أسطوانة طويلة مع نسبة طول/قطر قريبة من 12؛ وهناك أيضاً مجموعات داخلية وحواجز تقسم ممرّ التفاعل على طوله إلى مناطق بدرجات حرارة مناسبة.

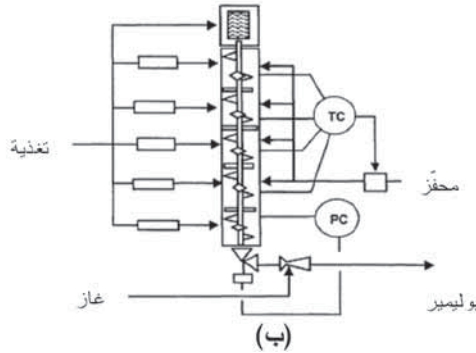
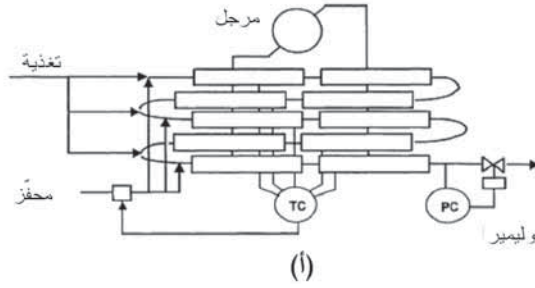
تتراوح الحجوم في مُفاعلات المحمّ بين 1000 لتر و 2000 لتر في حالة المُفاعلات الأكثر ضخامة، مع أزمّة إقامة من مرتبة أعشار الثانية. توضع العناصر الحراريّة وتجهيزات تحرير الضغط في أجران تقوب في جدران المُفاعل وهي مُصمّمة لمراقبة وضبط موسطات التشغيل: درجات الحرارة بين  $180^{\circ}\text{C}$  و  $300^{\circ}\text{C}$ ، والضغط بين 180 MPa و 220 MPa، وضغط أخفض من 100 MPa في حالة البلمرة المشتركة لبوليميرات LLDPE.

يُستعمل فائض من الإيثيلين الطازج لسحب الحرارة المتولّدة من تفاعل البلمرة الناشر للحرارة. يُمكن حساب معدّل تحويل الإيثيلين إلى بوليمير بخشونة بواسطة فرق درجات الحرارة الكظومة على طول المُفاعل وهو قريب من 20% لكلّ مرور. وبسبب حساسيّة مفعول جول - تومسون العكسي للإيثيلين، ترتفع درجة حرارة المزيج، ولكنّ مضخة نفّاثة، وهي تصميم قاذف خاص الملكيّة، توفّر التبريد

لتيار البوليمير، وتساهم في الوقت نفسه في توفير الطاقة في السيرورة. في الحقيقة، يُمثّل جزءٌ من الغازِ الطازج الذي يجب ضغطه.

في سيرورة المُفاعل الأنبوبي، تُبرّد المواد المتفاعلة في أنبوب طويل بالماء في قميص يحيط بالأنبوب. وما أن يدخل المفاعل وضع التشغيل حتى يجري توليد واضح للبخار؛ يوفّر مرجل إنتاج البخار عن طريق غلي الماء الساخن الدائر في قمصان المفاعل المسؤولة عن سحب حرارة البلمرة.

يتألف التصميم الميكانيكي لجانب السيرورة من المُفاعل الأنبوبي من أنبوب ضغط ذي أقطار داخلية من 3 إلى 5 بوصات تتحمّل ضغطاً يصل إلى 350 MPa وتصل سماكتها إلى حوالي ½ بوصة. تُبنى المفاعلات من أنابيب طول كل منها 10 إلى 15m في بنية أفعوانية ضمن حوض اسمنتي.



الشكل 3.5.14: مفاعلات البلمرة: (أ) مُفاعل أنبوبي؛ (ب) مُفاعل المِحَمّ.

تتراوح مستويات التشغيل بين 250 و 300MPa مع درجة حرارة ذروة قدرها 320°C. جزءٌ من الأنبوب مُخصّص للتسخين السابق للغاز بهدف إتاحة

المجال للبيروكسيد ببدء التفاعل. ومع تقدّم التفاعل نجد في نمط درجات الحرارة عدّة ذُرَى، تتوافق كلُّ واحدة مع حقن للإيثيلين الطازج وتوازن مُناسب للبيروكسيد والأوكسجين. تعمل نهاية المُفاعل وكأنها مُبرّد، يضبط درجة الحرارة في فاصل الضغط العالي (HPS).

توضع العناصر الحراريّة على طول المُفاعل لمُتابعة تقدّم تفاعل البلمرة. لا يُوفّر التحكّم بطول السلسلة البوليميرية بواسطة درجة الحرارة الحرّيّة الكافيّة لفصل الخواص البوليميريّة. ولذلك من الضروري توفير عامل انتقال السلسلة. نموذجياً، تُستعمل مُعدّلات قطبية، في حين يمكن، عند درجات حرارة بلمرة مرتفعة، استعمال هيدروكربونات أليفاتيّة خاملة. ينتج التحويل أساساً من فروق درجات الحرارة بين منفذ الدخول ومنفذ الخروج من المُفاعل، ومن ذُرَى درجات الحرارة ودورات التبريد، التي تُوفّر مزايا فروق درجات الحرارة عند جدران الأنبوب؛ ومنه فإنّ الميل نحو مركّبات بيروكسيد أكثر تفاعليّة وتعدد في الوظائف يمكنه أن يساهم في تجديد وتحسين إمكانات المُفاعلات الموجودة.

بسبب الانتقال الحراري عبر جدران المُفاعل، يمتلك المُفاعل الأنبوبي مُعدّل تحويل إلى بوليمير أعلى من مُفاعل المحمّ، ويمكن تحقيق معدلات تحويل تصل إلى 30% بسهولة. يُوثر معدّل التحويل إلى بوليمير في خواص المُنتج. عند معدّل تحويل أعلى، تزداد درجة التشعّب على الرغم من شفافيّة الراتنج. يجري التحكّم بضغط التشغيل بواسطة صمام عند منفذ خروج المُفاعل، مما يؤدي إلى هبوط واسع بالضغط لعدّة مئات من البار على مدى الـ 2500m من أنابيب السيروورة.

## الوصف المُفصّل للسيروورة

يُلخّص الشكل 4.5.14 التصميم الأساسي للسيروورة في حالة كلا النوعين من المفاعلات. ليست هناك اختلافات حقيقيّة في المخططات بين نموذجي المُفاعلين فيما عدا المتطلبات المتأصلة المتعلّقة بأوضاع البلمرة المختلفة والمرافق النوعية الضروريّة لعملهما. وبشكل أساسي، هناك بعض الاختلافات ذات الأسباب التاريخيّة، والناجمة من اختلاف خلفيات وخبرات مانحي الإجازة.

وبسبب الضغط المرتفع المستعمل في السيروورة، هناك حاجة لمعدات وتقانة خاصة. تُعتبر مميزات التشغيل وتفصيل التصميم معلومات خاصة الملكية. ترتبط معايير التصميم للمفاعلات بالأوعية والأنابيب السميكة الجدران. يتطلب الضغط المرتفع استعمال ضواغط ومضخات تبادلية. أكثر الضواغط المستعملة في سيروورة الضغط العالي نموذجية وأهمية هو الضاغط الفائق بمرحلتين مع تبريد للغاز بين المرحلتين. إنه يزود المفاعل بغاز التفاعل مضغوطاً إلى ضغط مرتفع جداً (200 إلى 300 MPa في حالة LDPE، و 50 إلى 80 MPa في حالة LLDPE)، مُستقبلاً الإيثيلين الطازج المُحضّر من حدود بطارية المنشأة وجامعاً غاز تيار إعادة تدوير غير المتفاعل.

يرفع المُعزّز Booster والضاغط الأولي، وهي ضواغط متعددة المراحل بديلة مع تبريد للغاز بين المراحل، ضغط الإيثيلين إلى 30 MPa. يتعلّق عدد خطوات الضغط بشروط تزويد الإيثيلين. ونظراً إلى الحاجة لسحب الحرارة الناتجة من التفاعل الناشر للحرارة، هناك فائض من الإيثيلين في المفاعل. يُعاد تدوير الغاز غير المتفاعل رجوعاً إلى السيروورة، مجتمعاً مع الإيثيلين الطازج عند مخرج الضاغط الأولي، حيث يُغذي مقطع شفت الضاغط الفائق عند 30 MPa.

يجري توليف بوادئ البيروكسيد أو أنظمة المحفّزات بما يتوافق مع مستويات التفاعل؛ يجري ضبط الكمية المضافة عن طريق التحكم بسرعة مضخات الضغط العالي. يجري خفض ضغط المفاعل بواسطة صمام تحرير الضغط العالي إلى حوالي 20 إلى 30 MPa. ترتفع درجة الحرارة مع انخفاض الضغط (مفعول جول-تومسون). ولكن، تفكك الإيثيلين هو القيد الأساسي على درجة حرارة خروج مزيج التفاعل من المونومير والبوليمير، وهي من ثمّ تتحكم بمعدّل التحويل الكيميائي للمفاعل.

يُفصل البوليمير والغاز غير المتفاعل بواسطة ومض كظوم في فاصل ضغط مرتفع HPS يعمل عند 25 إلى 30 MPa. يُبرّد التيار الغازي من HPS في سلسلة من مبرّدات ماء التبريد. يمكن استرجاع جزء من حرارة التفاعل في هذا القسم لتوليد



الباقى. بعد تكوين الحبيبات يُجفّف المُنتَج، ويُصنّف تحضيراً لإزالة النفايات، ويُخزّن مؤقتاً، وتُختبر نوعيته في أوعية التحليل. يمكن مزج الراتنج في صوامع مصمّمة خصيصاً لمجانسة الدفعات لخفض الآثار الضئيلة الناجمة عن شروط التشغيل. وبسبب انحلائية الإثيلين في صهارة البوليمير، ولتفادي خطر وقوع حريق في الصوامع، من الضروري إجراء عمليات إزالة الغاز بعد البثق، عن طريق تهوية الراتنج بواسطة الهواء في صوامع خاصّة قبل التخزين أو التعليب أو التحميل المجمع.

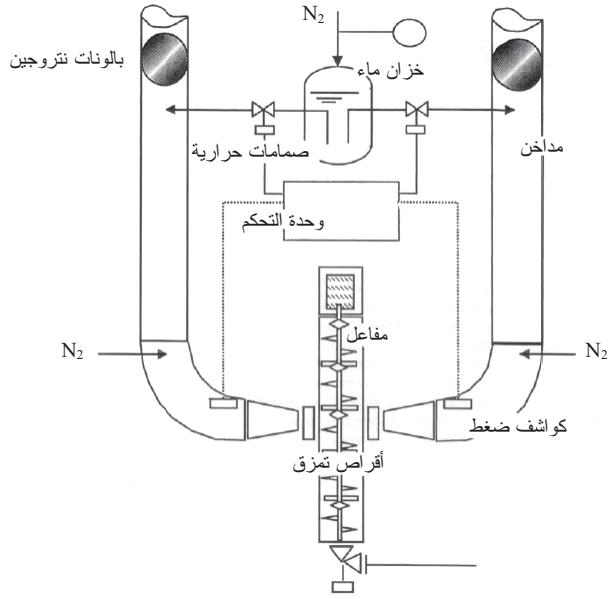
## نظام التفريغ الأمين للمفاعل

### Reactor safety discharge system

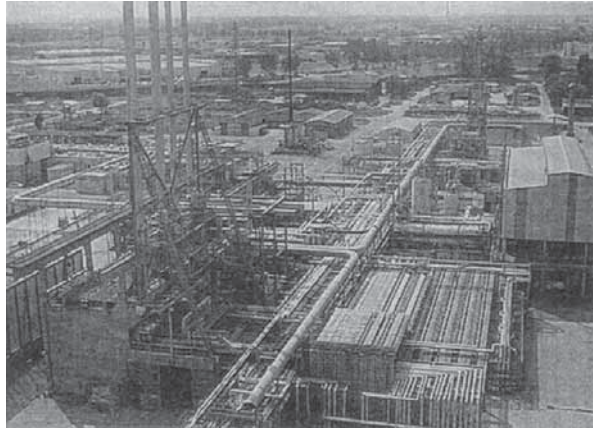
يمكن في بعض الأحيان أن تحدث في مفاعل الضغط المرتفع للبولي إثيلين تفاعلات هاربة (تفكك الإثيلين) بازدياد سريع في درجة الحرارة والضغط. في حالة التفكك، أو عند ازدياد خارج عن التحكم بالضغط داخل المفاعل، تُكسر أقراص التمزق وتُفتح صمامات الأمان وتُطلق الغازات مباشرة في الجو عبر مداخن. ينتشر المزيغ الغازي في الجو، ويمكن أن يلاقي شروطاً انفجارية.

لتفادي مثل هذه الأوضاع، جرى تطوير نظام حماية بهدف تغطية كل مدخنة من مداخن المفاعل بالنتروجين وحقن الماء البارد لتمديد الغازات الحارة المحرّرة من وعاء الضغط المرتفع وتبريدها تبريداً سريعاً. لقد بقي هذا النظام الممتاز، وهو تصميم خاص المُلْكِيّة، قيد الاستعمال وما يزال منذ فترة طويلة وهو مبين في الشكل 5.5.14.

تتصل المدخنتان بالمفاعل، وهما مسدودتان، بواسطة بالون مطاطي مملوء بالنتروجين. ويخضع وعاء الماء لضغط النتروجين. وعند انفجار قرص تمزق، يتلقى كاشف ضغط في المدخنة الموافقة المعلومات ويرسل إشارة إلى وحدة التحكم الكهربائي. تأمر الوحدة الصمام أن يُفتح بسرعة، ويتدفق الماء عبر تجهيزات الحقن لتبريد الغازات. يحدث هذا بسرعة فائقة، حوالي 20ms، وهي سرعة كافية للسماح بتمديد وتبريد سحابة الهيدروكربون الساخن قبل أن تصل إلى منفذ خروج المدخنة. تجري إدارة دارة العطل هذه بواسطة وحدة تحكم كهربائية. يبيّن الشكل 6.5.14 صورة فوتوغرافية لمنشأة نموذجية.



الشكل 5.5.14: نظام الطوارئ SD.



الشكل 6.5.14: منشأة فرارا.

## Process performance

## أداء السيرورة

إنّ معدلات التحويل المرتفعة والمفاعلات الواسعة النطاق والمعدات النوعية وتصميم الآلات وإجرائيات التشغيل المثبتة تتيح جعل استهلاك المونومير ومتطلبات الطاقة أصغر. يسرد الجدول 1.5.14 قيم الاستهلاك في منشأة نموذجية بافتراض المواصفات المرجعية لتغذية الإثيلين.

### الجدول 1.5.14: قيم استهلاك المنشأة (وسطياً لكل طن من الخليط الراتنجي)

LLDPE	LDPE (محم)	LDPE (أنبوبي)	
1014	1009	1009	المواد الأولية، kg
			المنتفعات
640	970	900	الطاقة الكهربائية، kWh
5	6	7.5	الطاقة الحرارية، kg/FOE (*)
0	0	1	إنتاج بخار، t
200	200	200	ماء تبريد (دائر)، cm <sup>3</sup>
10	10	10	نتروجين، Ncm
2	5.2	3	محفز، €
6.5	4.7	4	مواد كيميائية ومزقات، €
0.3	1.3	4.5	حزمة الإضافات، €

(\* ) أي kg\المكافئ من زيت الوقود، عند 104 kcal/kg.

إنّ لانتقائية محفّز زيغلر- ناتا وللاستعمال الضخم للمونومير المشارك، الذي يزيد من خرج ضاغط السيرورة، ويخفض ضغط تشغيل المُفاعل إلى 80 MPa، أثراً كبيراً في قدرات المُفاعل، فهو يزيد إنتاج الراتنج ويخفض استهلاك المنشأة للطاقة إلى حوالى نصف ما تستهلكه في حالة إنتاج LDPE. يتطلب إنتاج كل هذه البوليميرات المشتركة إجراء بعض التعديلات على سيرورة LDPE الأساسية، وهذه هي الفرصة لإعادة بناء وتجديد منشأة LDPE قائمة.

#### Plant battery limits

#### حدود بطارية المنشأة

تنتج مُفاعلات التحطيم الحديثة الإيثيلين بالنقاء الكافي ليُستعمل في سيرورة الضغط العالي بدون الحاجة إلى تنقية إضافية. يمكن عادة تسليم الإيثيلين الطازج إلى المنشأة بواسطة شبكة من الأنابيب أو مباشرة من مُفاعل التحطيم بصفته غازاً أو سائلاً بدرجة نقاء 99.9% وتحت ضغط يتراوح بين 1 و 10 MPa. عموماً يجري التزويد بعوامل انتقال السلسلة أو المونوميرات المشتركة بالنوعية الكيميائية بعد فحصها والموافقة عليها. يُرسل تيار صغير من الغاز المنطلق رجوعاً إلى مُفاعل التحطيم أو إلى وحدة تنقية متخصصة، وذلك للحدّ من تراكم الشوائب في السيرورة.



تقتصر التيارات الخارجة من السيرورة على النفايات والماء. تُنتج مُنشآت الضغط العالي للبولي إيثيلين فقط كميات صغيرة من النفايات. تُرفض فضلات البوليمير المتكوّنة أثناء بدء تشغيل الباثق وكذلك النواعم والعناقيد، وذلك عند تصنيف الحبيبات؛ الحبيبات البوليميريّة المُخرَجة من خطوط النقل ومواد تغليف المواد الأوليّة الداخلة هي النفايات غير الخطرة الأساسيّة.

يمكن أن تحتوي النفايات الخطرة فقط على فضلات المذيبات، وفضلات الزيت والشموع البوليميريّة المُنتجة داخل المُفاعل والمفصولة عن تيار الغاز المدوّر بعد التبريد. يُنصح أن تُستعمل فضلات المذيبات والزيوت بصفقتها تغذية أو وقوداً لمفاعل التحطيم. وبعض الأحيان يمكن أن تُباع الشموع البوليميريّة بصفقتها منتجات جانبية.

تستهلك المنشأة القليل من الماء. يقتصر ماء السيرورة وماء النفايات على الكميّة اللازمة لإنتاج البخار، وأبراج تبريد الماء، إن وُجدت، وأنظمة تبريد ماء الحبيبات.

يمكن جعل كمية الغبار والجسيمات في الهواء المسؤول عن النقل الهوائي للحبيبات، والذي يساهم أساساً في انبعاث الغبار، أصغرية بتطبيق تقنيات مثل نواقل الطور الكثيف والدوامات وأو المرشحات مجتمعة مع ممارسات التشغيل الجيدة. وتُجعل الانبعاثات الهاربة أصغرية باستعمال تصاميم معدات نوعيّة ومعايير هندسية مناسبة، بما يوفرّ تقديراً للفاقد الهارب وتقنيات معدات مراقبة.

يبقى الراتنج الذي جرى تحويله إلى حبيبات تحت درجات حرارة مرتفعة محتويّاً على بقايا من البوليمير والبوليمير المشارك والمذيب. لذلك يمكن أن تكون هناك انبعاثات عضويّة مستمرّة أثناء عمليات الإنهاء وفي صوامع الخلط وفي أوّل مرحلة من مراحل تخزين الحبيبات. يمكن خفض هذه الانبعاثات الكامنة بواسطة تقنيات مختلفة تسعى إلى جعل مستوى الهيدروكربونات في البوليمير أثناء المُعالجة أصغريّاً. ويهدف معالجة الغازات العضوية الطيارة المنبعثة من الصوامع يجب النظر في تقانات الترميد الحراري، أو المُحفز أو في إمكانية إرسال هذا التيار إلى فرن.

## الفصل 6.14

### تقانة BASELL HOSTALEN لإنتاج البولي

### إثيلين العالي الكثافة الثنائي النمط

### Basell Hostalen Technology for Bimodal HDPE Production

د. راينهارد كويل و جيس تن برج

شركة بازل بولي أوليفين

فرانكفورت، ألمانيا

#### General process description

#### وصف عام للسيرورة

إنّ تقانة سيرورة هوستالين *Hostalen* مُصمّمة لإنتاج بوليمير البولي إيثيلين العالي الكثافة (HDPE) الوحيد النمط أو الثنائي النمط من النوعية الممتازة انطلاقاً من مونومير الإثيلين (ومونومير البوتين المشارك). تتكوّن السيرورة من مفاعلين اثنين للبلمرة يمكن تشغيلهما على التوازي (في حالة مُنتج وحيد النمط) أو على التسلسل (في حالة منتج ثنائي النمط)؛ التحويل بين النوعين يستغرق زمن تغيير قصير. يُحقن المُحفز في مفاعلات المعلق الطيني القوام ذات الخلاط، حيث يتكوّن الطور السائل من الهكسان بصفته عامل تعليق. بعد التفاعل، يُفصل البوليمير عن المعلق ويُجفّف. ثم يُنقل مسحوق البوليمير إلى قسم الإضافات والبنق.

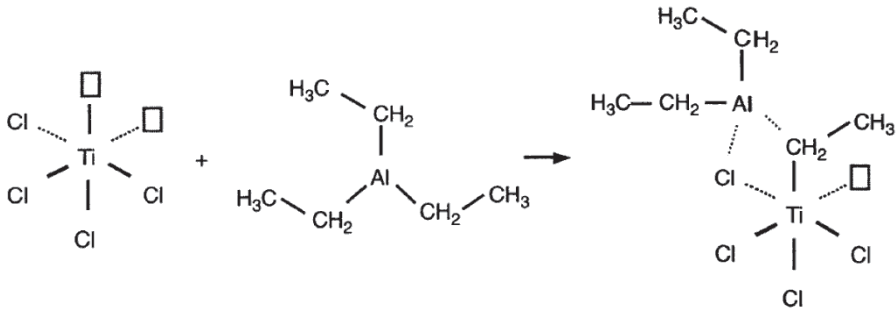
#### Process chemistry

#### كيمياء السيرورة

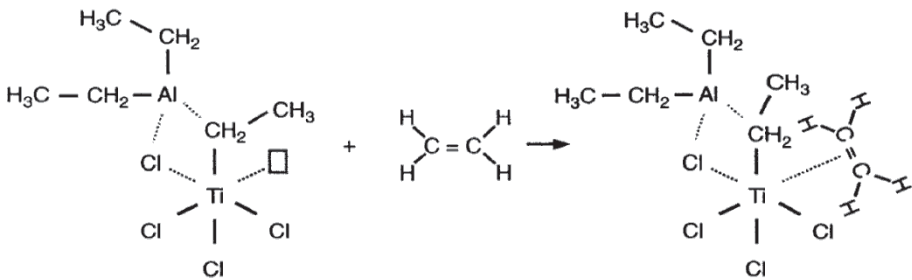
#### Reaction mechanism

#### آلية التفاعل

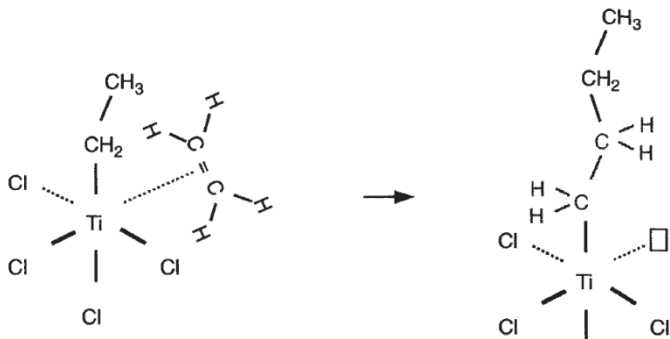
تعتمد تقانة سيرورة هوستالين على آلية تفاعل زيغلر Ziegler مع ما يُعرف باسم مُحفّزات زيغلر. تُنتج هذه المُحفّزات من  $TiCl_4$  و  $Al(C_2H_5)_3$  تبعاً للصيغة التالية:



المركب الناتج هو معقد Ti ثماني الوجوه مع فجوة تساندية تؤدي دور مركز فعال تبدأ عنده السلسلة البوليميرية. هذه الفجوة التساندية هي موقع ربيطة فارغ قادر على الارتباط مع جزيئة مونومير (مبين في الصيغة التالية). هذه هي نقط البدء لسلسلة البولي إيثيلين.



أما انتشار السلسلة فهو عملية إقام حيث ترتبط جزيئة المونومير بمعقد التيتانيوم، ثم تُقحم بين السلسلة البوليميرية والمركز المعدني النشط. تتكرر هذه المرحلة العديد من المرات. وللتبسيط فقط لا يظهر المحفز المشارك مع ذرة الألمنيوم في الصيغة التالية.





من الواضح الآن أنّ الهيدروجين يُستعمل بصفته أداة تحكّم بالوزن الجزيئي، ولكنّه، على التوازي، يوقف نشاط معقد التيتانيوم. لإنتاج بوليمير منخفض الوزن الجزيئي علينا زيادة تركيز الهيدروجين والعكس بالعكس.

الخواص المميزة الأساسيّة للمحفزات من نمط زيغلر هي إنتاجيتها واستجابة الهيدروجين. يُبدي الجيل الثالث من المُحفّز استجابة ممتازة للهيدروجين مجتمعة مع إنتاجيّة عالية. يؤدي هذا إلى طيف واسع من المنتجات مع منتجات مُفصّلة حسب الطلب.

### نظرة على سيرورة هوستالين Hostalen process perspective

تُعطي سيرورة هوستالين لشركة بازل، وهي تقانة تسلسليّة قيادية ذات معلق طينيّ القوام، منتجات HDPE ذات توزيع جزيئي ثنائي النمط متميز. مع طاقة إنتاجية حاليّة تزيد على 3 مليون طن متري سنوياً (MTA)، وكذلك يمكن تطوير منتجات HDPE مُخصّصة، بالاتفاق مع المرخّص لهم من بازل، وذلك وفقاً لمتطلبات السوق المحليّة.

لقد جرى توسيع سيرورة هوستالين باستمرار بدءاً من مفاعلات ساعاتها  $16 \text{ m}^3$  إلى حجم التصميم الحالي حوالي  $200 \text{ m}^3$ ، مما يوفر طاقة إنتاجيّة تصل إلى  $350 \text{ kMTA}$ . ولقد تطوّرت وفقاً لذلك تقانة البثق بهدف أمتلّة أداء المُجانسة في متطلبات المنتج الثنائي النمط.

إنّ سيرورة هوستالين هي اليوم نتيجة أربعين عاماً من البحث و التطوير المستمرين نتج عنها تحسينات في المحفزات والسيرورة والمُنتج.

### نظرة شاملة على تطوّر سيرورة هوستالين

#### An overview of hostalen process development

في عام 1953، اكتشف البروفسور كارل زيغلر وزملاؤه أول سلسلة بولي إيثيلين خطية بسيرورة ذات درجة حرارة وضغط منخفضين باستعمال محفّز معدن

انتقالي مع مركّب ألومنيوم عضوي بصفته محفّزاً مشاركاً. ولقد بُنيت أوّل مُنشأة إنتاج غير مستمرة عام 1955 باستعمال مُحفّز BC، وهو أوّل محفّزات زيغلر للإنتاج الصناعي للبولي إيثيلين.

ومنذُ تطوّرت تقانات السيرورة والمحفّز تطوراً كبيراً. وبعد تطوير أوّل محفّز طويل الأمد لسيرورة هوستالين عام 1969، أنتجت شركة هويكست Hoechst، وهي واحدة من أسلاف شركة بازل، أوّل HDPE ثنائي النمط في عام 1971 في سيرورة غير مستمرة، تُعرّف باسم سيرورة هوستالين K0.

وفي عام 1975 كان إطلاق أوّل مُنشأة إنتاج تعتمد تقانة هوستالين باستعمال الهكسان بصفته مُمدّداً وتقانة مُفاعل كبير.

في الثمانينيات من القرن الماضي سهّل اكتشافُ الجيل الثاني من المحفّزات العالية الأداء، الإنتاجَ المستمر المتسلسل لبوليمير HDPE الوحيد النمط أو ثنائياً في مُنشأة واحدة. لتحسين نوعيّة المُنتج وزيادة الخواص الميكانيكيّة لراتنجات HDPE للأغشية، والقولبة بالنفخ والأنابيب، فقد جرى تطوير سيرورة البثق على نحو مستمر، وأدّى ذلك في عام 1989 إلى إقامة أوّل خط بثق حديث بمضخات ذات مسننات.

وفي الفترة من عام 1990 حتّى 1995، أدّى برنامج بحثي مكثّف إلى تطوير الجيل الثالث من المحفّزات، Avant Z 501، وقاد أيضاً إلى بُعد جديد من تطبيقات الأنابيب، ألا وهو صفّ بوليميرات PE 100. وترافق بدء عمل مُنشأة إنتاج المحفّز عام 1995 مع بدء مُنشأة جديدة للبلمرة المستمرة والبثق في إنتاجها لأفضل أنواع راتنجات الأنابيب PE 80 و PE 100 في صفوفها.

أمّا جيلُ اليوم من المحفّزات فهو يوفّر تحسیناً إضافياً من قدرات سيرورة هوستالين، ويُتوقّع أن تقدّم التطورات الحديثة نظام محفّز-محفّز مشارك منفرد، يمكنه أن يحسّن باستمرار مجال تطبيقات HDPE.

## الخصائص المميزة المفتاحية

## Key characteristics

إنّ سيرورة هوستالين هي سيرورة تسلسلية ذات معلق طيني عالية التقنية تعطي منتجات HDPE متعدّدة الصيغة وعالية النوعية. المواصفة المفتاحية هي الجمع الممتاز بين قابلية المعالجة والأداء النهائي للمنتج.

وتبعاً لاحتياجات المنتج، يمكن تشغيل سيرورة هوستالين باستعمال عدّة أوضاع للمفاعلين. في حالة HDPE الوحيد النمط، يمكن تشغيل المفاعلين على التوازي أو على التسلسل في شروط متماثلة؛ وأمّا في حالة HDPE الثنائي النمط، فيشغل المفاعلان على التسلسل تحت شروط تفاعل مختلفة. يمكن لكلا النمطين تحقيق الطاقة الإنتاجية نفسها، ويمكن الانتقال من نمط إلى آخر بزمن انتقال قصير.

الأمان ومنع الضياع. يمكن أن تُلبّي المنشآت التي تستعمل سيرورة هوستالين جميع متطلبات الأمان والحفاظ على البيئة. يجري تفاعل البلمرة في مُمدّد الهكسان تحت غطاء من النتروجين عند درجة حرارة وضغط منخفضين.

انخفاض شدة المصادر. يساعد طول زمن استعمال المحفّزات، وغياب المنتجات الجانبية غير المرغوبة من التفاعل، ونظام الهكسان ذو الحلقة المغلقة أثناء البلمرة، على خفض استهلاك المصادر، ويخفض الانبعاثات من سيرورة هوستالين.

تكاليف إنتاج مُلائمة. إنّ معدّل التحويل المرتفع حتى 99.5% للإثيلين؛ واسترجاع البوتين وإعادة تدوير الهكسان، تقود جميعاً إلى ضياعات ضئيلة في المونومير المُشارك والمُمدّد. إنّ انخفاض تكاليف المحفّز يعود إلى أنّ وحدة تحضير المحفّز في حالة محفّزات الجيل الثاني من THE/THB و THT مشمولة في المنشأة.

مرونة التصميم. تتراوح الطاقة الإنتاجية لخط إنتاج منفرد بين 40 و 350 KTA. القيد الوحيد على الطاقة الإنتاجية العظمى 350 KTA لخط إنتاج منفرد هو في قسم البثق.

تعدّد استعمالات السيرورة. سهولة التشغيل مع طيف واسع من راتنجات HDPE لجميع تطبيقات HDPE. تُتيح سيرورة هوستالين الإحكام الانتقائي للمونوميرات المشتركة في طور الموافق للوزن الجزيئي المرتفع والفصل الكامل بين مرحلتي

المُفاعلين، وهذا يمكن من تفصيل نسبة معدّل التدفّق (FRR) flow rate ratio وفق حاجات الزبون.

نوعيّة المُنتج. إنّ نوعيّة HDPE التي لا نظير لها، والتناسق في المُنتج عائدان إلى الاستقرار الممتاز للسيروورة.

الاقتصاديّة. تمتلك سيروورة هوستالين ميّزات تكلفة نقدية على السيروورات الأخرى لإنتاج HDPE الثنائي النمط. ليست هناك حاجة إلى وحدة تنقية المونومير إذا كان مصدر المونومير هو مفاعل تحطيم حديث.

## Process description

## وصف السيروورة

تتضمّن سيروورة هوستالين المراحل التالية (الشكل 1.6.14):

- تحضير المُحفّز والتغذية.
- البلمرة.
- تجفيف المسحوق.
- البثق ومعالجة الحبيبات.
- تدوير الهكسان.
- تدوير البوتين.
- مجموعة الصهاريج.

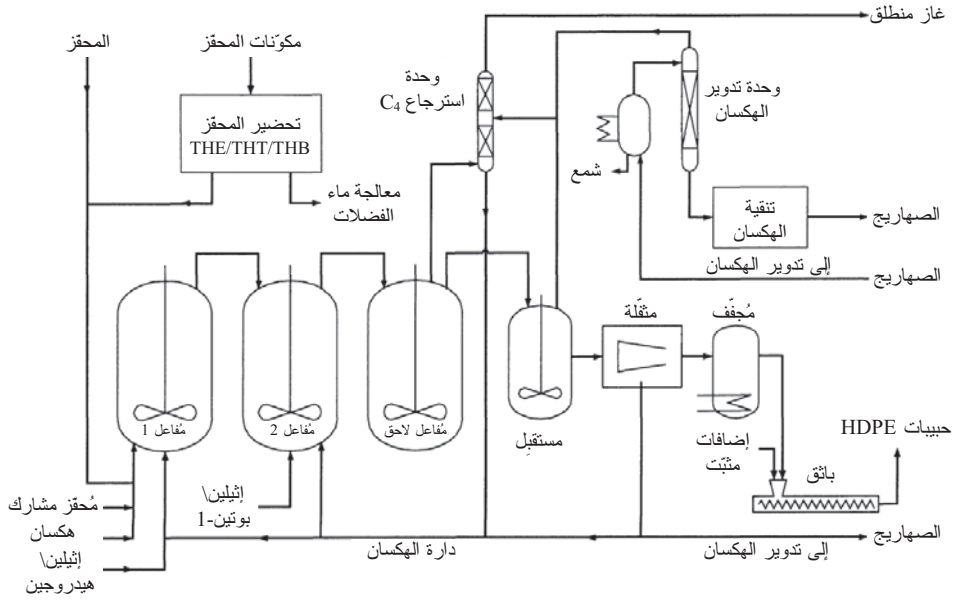
## Catalyst preparation

## تحضير المُحفّز

يجري تحضير مُحفّز THT/THE/THB على دفعات انطلاقاً من أربعة مكونات متوفرة تجارياً في وعاء واحد لتحضير المُحفّز تحت شروط معرفة بدقّة. تُنقل دفعات المُحفّز الجاهزة إلى أوعية تمديد المُحفّز حيث تُمدّد تمديداً إضافياً لتصل إلى التركيز الصحيح.

يُعبأ مُحفّز Avant Z 501 الجاف الذي تقدّمه شركة بازل مباشرة في وعاء تمديد المُحفّز ويُعلّق بالهكسان. ومن أوعية التمديد، يُغذّى معلق المُحفّز عبر تجهيزات مُعايرة المُحفّز مباشرة في مُفاعلات البلمرة.





الشكل 1.6.14: مخطط مبسط لتدفق السيرونة.

## Polymerization

## البلمرة

المفاعلات هي صهاريج ذات تحريك مستمرّ (CSTR) stirred-tank reactors يجري تشغيلها تحت شروط تشغيل وأزمنة إقامة مختلفة. المتغير الأساسي في تحديد حجم المفاعل هو المردود حيّز- زمن لنظام التحفيز. تجري مُجانسة المعلق الطيني القوام في المفاعل بواسطة خلاط لضمان تماثل شروط التفاعل في جميع أنحاء الوعاء. يُغذّى المفاعل باستمرار بمزيج من المونومير والهيدروجين والمحفز المشارك والهكسان المدور من السيرونة. في المفاعلات تجري بلمرة الإيثيلين بصفتها تفاعلاً شديداً للنشر للحرارة عند ضغط يتراوح بين 5 و 10 bar وعند درجات حرارة تتراوح بين 75 و 85°C. تُسحب حرارة البلمرة بواسطة ما يُسمّى نظام المبرّد الخارجي عبر ماء التبريد. يُضخ المعلق الطيني المتفاعل عبر هذا المبرّد الخارجي بواسطة مضخة طرد مركزي. يجري التحكم بالبلمرة وخواص المنتج والمردود عن طريق قياس تركيز المونوميرات، والهيدروجين وألكيل الألمنيوم داخل المفاعل وتجري تغذيتها وفق القيم المقررة في الوصفة. يجري تحديد متوسط الكتلة الجزيئية وتوزيع الوزن

الجزئي وكثافة البوليمير في المفاعلات بواسطة نظام المحفّز وتراكم كل من المحفّز والمونومير المشارك والهيدروجين لأنواع المختلفة من البولي إيثيلين.

**السيروورة من النمط BM.** تعمل المفاعلات على التسلسل مع شروط مختلفة في كل مفاعل، تشمل محتوى هيدروجينياً منخفضاً ومحتوى مرتفعاً من المونومير المشارك في المفاعل الثاني. يسمح هذا بإنتاج HDPE ذي توزيع ثنائي النمط للكتلة الجزيئية ومحتوى معرفاً من المونومير المشارك في سلاسل HDPE ذات الوزن الجزيئي المرتفع.

**السيروورة من النمط K2.** تعمل المفاعلات على التسلسل مع شروط مختلفة في كل مفاعل. يسمح هذا بإنتاج HDPE ذي توزيع عريض للكتلة الجزيئية ومحتوى معرفاً من المونومير المشارك في سلاسل HDPE ذات الوزن الجزيئي المرتفع.

**السيروورة من النمط K1.** تعمل المفاعلات على التوازي، أي تحت شروط بلمرة متماثلة. تستعمل هذه السيروورة إذا كان مطلوباً الحصول على توزيع ضيق إلى حدّ ما للكتلة الجزيئية، مثلاً في حالة منتجات القولبة بالحقن.

يتدفّق المعلق الطيني من المفاعلات إلى مفاعل لاحق مشترك حيث تجري البلمرة النهائية، مُحَقَّقة معدّل تحويل يزيد عن 99% من المونومير المستعمل، وفي الوقت نفسه خافضة مقدار ضياع المونومير. يُضخّ المعلق بعد ذلك إلى وعاء استقبال المعلق.

## تجفيف مسحوق HDPE/فصل المُمدّد

### HDPE powder drying/diluent separation

يُفصل المعلق الذي يُغادر المُستقبل في مُنقَل مُرَقَّد إلى جزء سائل وآخر صلب. الجزء الصلب، الذي يحتوي على بقايا رطوبة، يُغذى إلى مجفّف ذي مضجّع مُميّع مُشغّل بالنتروجين. أمّا الجزء السائل (الهكسان المدوّر) فيذهب راجعاً إلى المفاعلات. في المُجفّف، يُبخّر الهكسان المتبقي ويُسترجع في نظام تكاثف. بعد التكاثف، يُعاد استعمال النتروجين في المُجفّف ذي المضجّع المميّع في دارة مغلقة.

يمرّ مسحوق HDPE المُجفّف عبر منخل ويُنقل هوائياً بالآزوت مباشرة إلى قسم البثق. ولأسباب تتعلق بالوثوقيّة، توضع صوامع المسحوق عادة قبل البثق.

## البثق وتكوين الحبيبات Extrusion and pelletization

انطلاقاً من وعاء تخزين بسيط، يُعايَر المسحوق في لولب الخلط مع نسبة مضبوطة من المثبتات والمائات الاختيارية والأصبغ وغيرها. ومن هنا يُغذى المزيج في البثق. يجري التزويد بالطاقة لمعالجة المواد في البثق بواسطة المحرّك الرئيسي عبر سرعة اللولب وتصميم اللولب. إنّ المهارة العملية والمعرفة اللازمة - وخصوصاً في حالة المنتجات الثنائيّة النمط- هي أمر مهمّ جداً. في قسم المزج من البثق، يُضغَط مزيج المسحوق ويُصهر ويُجانَس.

تُغذَى الصُّهارة في مُصنّع حبيبات تحت الماء بواسطة مضخة ذات مسنّن وتُضغَط عبر صفيحة قالب وتُقَطَّع إلى حبيبات صغيرة بواسطة سكاكين دوّارة. تُبرّد الحبيبات في تيار مائي. وبعد ذلك تُجفّف الحبيبات وتُنقَل هوائياً إلى صوامع المُجانسة. إنّ مرحلة المُجانسة ضروريّة بسبب ضرورة تحقيق تناسق عالي الجودة لتطبيق المُنتج. وبعد اختبار الجودة النهائي، تُحرّر دفعة المُنتج وتوجّه إلى المركز اللوجستي.

## وحدة تدوير الهكسان Hexane recycling unit

في المُفاعلات يُستعمل مُجدّداً فقط جزء من الهكسان المُدوّر. أمّا الجزء الآخر فيجب تنظيفه لمنع تراكم الشوائب، التي تنتج عن التفاعلات الجانبية أو تدخل مع تيارات التغذية. يتكون نظام تنظيف الهكسان من سيرورة تقطير بمرحلتين. يُبخّر الهكسان في المرحلة الأولى، وتُزال النهايات الثقيلة المتبقية، وتغذى في قسم معالجة لاحق. أمّا تيار السقف من الهكسان فيُعالج مُعالجة إضافية في عمود تقطير. تُفصل النهايات الخفيفة من الهكسان وتُغذى في وحدة استرجاع البوتين. وأخيراً يُجفّف الهكسان ويُرسَل رجوعاً إلى سيرورة هوستالين.

## وحدة استرجاع البوتين

## Butene recovery unit

تُرسل غازات الذيل من المُفاعل اللاحق والنهيات الخفيفة من وحدة تقطير الهكسان إلى كاشط يُشغّل بالهكسان المُنقى. يُسترجع المونومير المشترك غير المتفاعل ويدورّ راجعاً إلى المُفاعل. وترسل الغازات المنطلقة المتبقية إلى محطة مرجل لاسترجاع الطاقة أو تُحرق في شعلة.

## مجموعة الصهاريج

## Tank farm

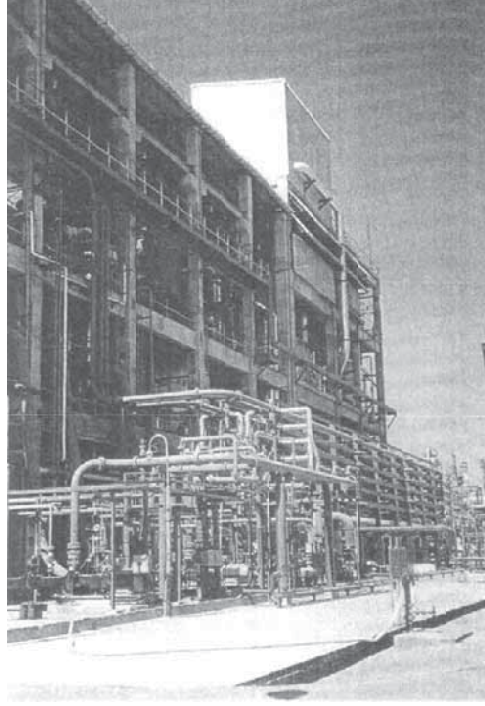
تتكوّن مجموعة الصهاريج عادة من صهاريج لتدوير الهكسان، وصهاريج للهكسان المُنقى، وأخرى للمونوميرات المُشاركة وللمُحفزات المُشاركة. يعتمد حجم صهاريج الهكسان على توفّر الهكسان الطازج في السوق وعلى الكمية الكلية للهكسان المُحتجز في منطقة البلمرة. يجب أن يكون حجم صهريج الهكسان المدورّ من الكبر بحيث يتسع للهكسان المُحتجز في المنشأة في حالة إيقافها. تُزوّد خزانات المُحفّز المُشارك بمحطة تفريغ خاصّة لألكيلات الألمنيوم. بعد التفريغ تُمدّد المُحفّزات إلى التركيز المناسب للاستعمال في المنشأة. يجب أن تكون هناك مسافة أمان بين مجموعة الصهاريج ومعدّات السيروورة، ومسافة أمان خاصّة بين صهريج ألكيل الألمنيوم ومحطة تفريغه من جهة ومجموعة الصهاريج الأخرى والسيروورة من جهة أخرى.

## الأمان والبيئة

## Safety and environment

تبنى منشآت سيروورة هوستالين وفق معايير الأمان لتصاميم بازل (انظر الشكل 2.6.14) ويجب أن تخضع لفحوصات أمان قبل التجريب وبدء التشغيل. تتلقى جميع المواقع المرخّصة زيارات لفريق من المختصين أصحاب الخبرات في مجالات مختلفة تشمل:

- الأمان ومنع الضياعات.
- الصحة وشؤون البيئة.
- عمليات السيروورة.
- التجهيزات، والتصاميم الميكانيكيّة والكهربائيّة.



الشكل 2.6.14: قسم البلمرة وإعادة تدوير الهكسان.

يتحقّق هذا الفريق أنّ المنشأة مبنية وفق معايير الأمان لشركة بازل، ويساعد المرخص له في مسائل الأمان أو الصحة أو البيئة المتعلقة بالسيرورة والمرافق الملحقة بها.

إنّ استعمال المحفزات الطويلة العمر، وغياب أي منتجات جانبية من التفاعل، ونظام دارة الهكسان المغلقة في البلمرة يساهم في جعل السيرورة نظيفة وذات أثر بيئي أصغري.

الأمان المتأصل في السيرورة. إنّ الاستقرار الذاتي لسيرورة هوستالين والسلوك الآمن حتّى أثناء وبعد إيقاف المنشأة عند الطوارئ يمثلان إحدى ميزات السيرورة. في حالة عطل في الإمداد بالطاقة الكهربائية لا يحدث أيّ تفاعل بلمرة خارج عن السيطرة، ولا أي توليد للحرارة. يجري التحكم بجميع العمليات من غرفة تحكّم مع تجهيزات تحكّم معقدة (نظام تحكّم موزّع مع معدات إلكترونية بشكل كامل).

ويتوفّر نظام إيقاف طوارئ (ESD) إضافي مع نظام إقفال داخلي لتأمين تدخل آلي في حالة الطوارئ لوضع المنشأة في شروط أمانة بدون أي تأخير عائد لتأخر قرار المُشغّل. إضافة إلى ذلك، يتضمّن تصميم أي منشأة هوستالين عدداً من مواصفات الأمان مثل:

- وحدات عدم انقطاع للتيار الكهربائي (UPS) للتحكّم الحاسوبي ولتجهيزات التحكّم الحرجة.
- خزان طوارئ لهواء التجهيزات.
- نظام تغوير طوارئ.
- أنظمة وقاية آليّة من الحريق.

بعد إيقاف للطوارئ، يمكن لمنشأة سيرورة هوستالين أن تعود إلى العمل بدون أي تفرّغ أو تنظيف للنظام، وبدون ضياع للمواد المُعدّاة. وهذه ميزة مهمّة عندما تكون وثوقيّة التزويد بالتيار الكهربائي لمنشأة ليست أمثليّة.

## Process capability

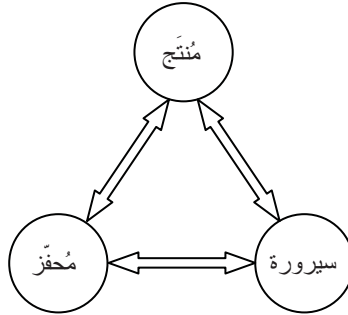
## قدرات السيورة

إنّ سيرورة هوستالين ذات المعلق الطينيّ من بازل هي نقانة بلمرة ممتازة للبولي إثيلين. تشتمل ميزاتها على السهولة والتكرارية الدقيقة للبلمرة والانتقال الحراري السريع (لا "نقاط حارة") مع نظام تبريد فريد. وبسبب نظام التبريد هذا، لا توجد قيود نظريّة على قدرات نظام المُفاعل على البلمرة.

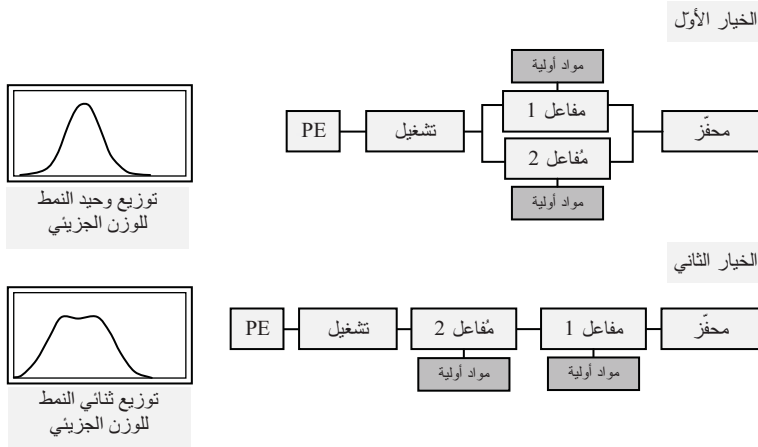
تقود التحسينات المستمرّة في سيرورة المعلق الطيني المنخفض الضغط إلى صنع HDPE ذي توزيع ثنائي النمط للوزن الجزيئي. تعتمد خواص مركّبات البولي أوليفين أساساً على بنية البوليمير. العلاقات الأساسية مبينة في الشكل 3.6.14. تُسهّل مرونة سيرورة هوستالين ضبط المنتجات وتصنّع منتجات مُفصّلة وفق حاجة الأسواق المختلفة.

تأرجح المنشأة بين وحدانية النمط وثنائية النمط. كما وُصف سابقاً، تستطيع سيرورة هوستالين أن تُشغّل عدّة أنماط من المُفاعلات وذلك تبعاً للطلب على

المُنْتَج. في حالة HDPE الوحيد النمط يُشغَل المُفاعِلان على التوازي؛ وفي حالة HDPE الثنائي النمط يُشغَل المُفاعِلان على التسلسل (الشكل 4.6.14). يُحَقِّق هذان النمطان من التشغيل الطاقة الإنتاجية نفسها، ويمكن الانتقال من أحدهما إلى الآخر بزمَن انتقال قصير.

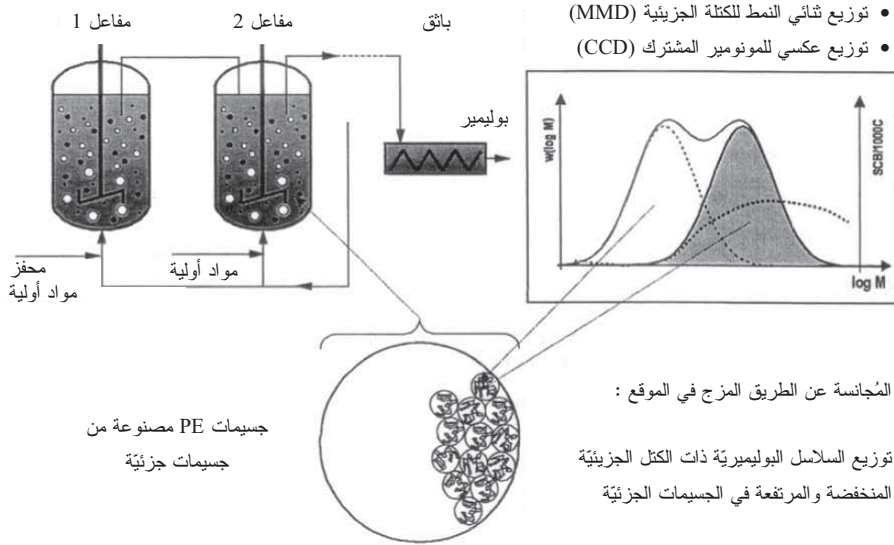


الشكل 3.6.14: العلاقات المتبادلة المُحفَظ-السيرورة-المُنْتَج.



الشكل 4.6.14: أنماط التشغيل الوحيدة النمط أو الثنائية النمط.

التجانس الممتاز على أساس المزج في الموقع داخل المُفاعِل. يتيح التطوّر الذي جرى على مُحفّزات سيرورة هوستالين، وخصوصاً مُحفّزات الجيل الثالث، الفرصة لتحقيق المزج داخل مُفاعِل البلمرة مع تجانس ممتاز، وهو ما نحتاجه إلى تلبية متطلبات راتنجات HDPE المتميّزة لأجل تطبيقات الأنابيب والأغشية (الشكل 5.6.14).



الشكل 5.6.14: المزج في الموقع لثنائية النمط.

**مجال المنتج المفصل وفق الطلب.** يمكن إنتاج جميع أنواع HDPE التي تتراوح بين المنتجات المنخفضة الكتلة الجزيئية للقولبة بالحقن والمنتجات المرتفعة الوزن الجزيئي لأنواع الأغشية والأنابيب والقولبة بالحقن مع كثافات موافقة للكتل الجزيئية تتراوح بين 0.940 و 0.965 g/cm<sup>3</sup>. إن منشآت سيرورة هوستالين مُصممة لتحقيق المتطلبات الفريدة لكل من أصحاب التراخيص. وبنتيجة النمط التسلسلي، تمتلك السيرورة المرونة اللازمة لتوليف المنتجات تبعاً لاحتياجات سوق HDPE الموافق لصاحب الترخيص. يمكن تحقيق التوازن الأمثل للخواص في حالة نوع معين عن طريق اختيار الشروط المناسبة لسيرورة البلمرة. يمنح هذا لصاحب الترخيص الفرصة لمتابعة التحسينات والتغيرات المطلوبة في السوق المستقبلية.

**حجم المنشأة وإمكان توسيعها.** يمكن بسهولة توسيع سيرورة هوستالين بسبب التجانس على النطاق الماكروي. يجب اختيار حجم المفاعل للمحافظة على زمن الإقامة ضمن مستوى مناسب، كما هو معطى بمردود الحيـز-الزمن. لقد جرى تصميم مرافق سيرورة هوستالين من أجل خط بلمرة منفرد تتراوح طاقته الإنتاجية بين 40 و 350 kMTA، وخط بثق واحد على أساس 8000 ساعة تشغيل سنوياً،



ولائحة منتجات معيارية. ترتبط القيود على الطاقة الإنتاجية لمنشأة وحيدة الخط بالطاقة الإنتاجية للباقي.

## Product range and applications مجال المنتجات والتطبيقات

### Overview نظرة عامة

الخصائص المميزة لمنتجات HDPE هي:

- انخفاض الكثافة مقارنة باللدائن الأخر (أقل من  $0.965 \text{ g/cm}^3$ ).
- المقاومة العالية للتصدع بالإجهاد، تبعاً للنوع.
- ارتفاع المتانة والاستطالة عند الكسر.
- الخواص الكهربائية والعازلية الجيدة جداً.
- المقاومة الكيميائية الجيدة جداً.
- خواص المعالجة والتشغيل الجيدة.

### خواص HDPE وبناءه الأساسية

#### Basic HDPE structures and properties

تتعيّن خواص HDPE أساساً بالكثافة، وبتوزيع الوزن الجزيئي، وبتوزيع المونوميرات المشتركة. بازدياد الكثافة (ارتفاع التبلر)، تزداد الخواص التالية:

- مقاومة الشد.
- معامل المرونة (الجساءة).
- القساوة.
- مقاومة الكيماويات.
- اللانفوذية للغازات والبخار.
- أمّا زيادة الوزن الجزيئي فهي تؤدي إلى قيم أعلى لكل مما يلي:
- مقاومة الصدم.
- مقاومة الصدم المثلوم.
- مقاومة الشد.

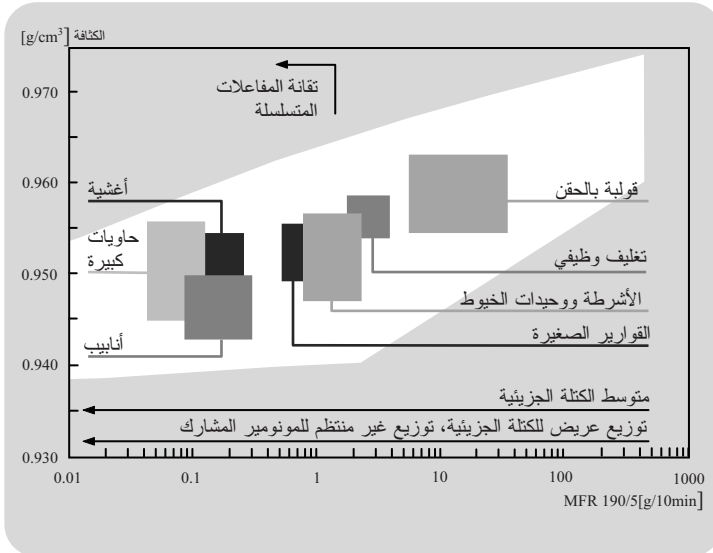
• الاستطالة عند الكسر .

• مقاومة التصدّع بالإجهاد البيئي (ESCR) .

في حالة HDPE الوحيد النمط تتخضع مقاومة الصدم ومقاومة التصدّع بالإجهاد بازدياد الكثافة.

تتحسّن الخواص الميكانيكيّة لأنواع هوستالين الثنائيّة النمط تحسناً محسوساً عند مقارنتها بالأنواع الوحيدة النمط، ومثال ذلك العلاقة بين الجساءة ومقاومة التصدّع بالإجهاد. جزيئات البولي إيثيلين متشعبّة. ولدرجة التشعب في السلاسل الجزيئيّة وطول السلاسل الجانيّة أثر مهم في خواص البولي إيثيلين. المُنْتِجات من سيرورة هوستالين هي "بولي إيثيلين خطّي". لأنواع HDPE المُنْتِجة في السيرورة درجة منخفضة من التشعب مع مجرد سلاسل جانيّة قصيرة.

تقدّم سيرورة هوستالين محفظة منتجات واسعة في مجال كثافة يتراوح بين  $0.940$  و  $0.965 \text{ g/cm}^3$  (الشكل 6.6.14). يتراوح معدل تدفق الصهارة (MFR) الذي واحدته  $(\text{g}/10\text{min})$  بين 2.2 لمعدّل تدفق صهارة 190/21.6 (مُنْتِج عالي الوزن الجزيئي لنوع القولية بالنفخ) إلى حوالي 60 لمعدّل تدفق صهارة 190/5 (نوع القولية بالحقن)



الشكل 6.6.14: مجال المنتج وتطبيقاته.

## Applications of Hostalen products

**منتجات الأنابيب الثنائية النمط.** يمكن تحقيق راتنجات وقطع نهائية ذات خواص متميزة مع HDPE الثنائي النمط. يُبدي توزيع الكتلة الجزيئية لهذا النوع ذروتين، حيث يكون الجزء ذو الوزن الجزيئي المنخفض بشكل أساسي الجزء المتبلر، ويكون الجزء ذو الوزن الجزيئي المرتفع بشكل أساسي الجزء اللامتبلر مع عدد كبير من جزيئات العقد الرابطة بين الصفائح المتبلرة في واحدة الحجم. وإذا كان المونومير المشارك (بوتين-1) مُقحماً بشكل أساسي في السلاسل الطويلة يكون للمادة الثنائية النمط كثافة أعلى من HDPE الوحيد النمط.

تُبدى هذه "السبائك البوليميرية" أو "مزائج المُفاعلات" جساءة مرتفعة مجتمعة مع متانة لا سابقة لها بسبب الإقحام الفعال جداً للمونومير المشارك في السلاسل الطويلة. يزداد مستوى مقاومة التصدّع بالإجهاد بعدة مراتب من الكبر مقارنة بالأنواع الوحيدة النمط.

لقد استعملت راتنجات الأنابيب Hostalen PE 80 من قبل الزبائن لعقود. ولقد ازدادت قوّة هذا الموقع القيادي عندما جرى تسويق راتنجات الأنابيب PE 100 الثنائية النمط في منتصف التسعينيات من قبل شركة سالفة لشركة بازل. حققت هذه الراتنجات بسهولة المعايير المطلوبة مع هوامش أمان مرتفعة : مقاومة انقطاع الزحف، مقاومة التصدّع بالإجهاد ومقاومة الانتشار السريع للصدوع. ولفائدة المستعملين النهائيين، فلقد صادقت جمعية PE 100+ المرموقة على اعتبار Hostalen CRP 100 بصفته جزءاً من قائمة المواد الإيجابية.

وفق زبائن بازل يعتبر Hostalen CRP 100 مُقوماً جداً للانتشار السريع والبطيء للصدوع. يُبين اختبار الحالة المستقرة الصغيرة النطاق  $S^4$  (small-scale steady-state) أنّ الضغط الحرج للأنابيب الثنائية النمط أكبر بما يزيد على مرتبة كبر واحدة عند مقارنته براتنجات الأنابيب الوحيدة النمط التقليدية.

خاصةً أخرى مهمة من خواص الأنابيب هي سلوك الزحف تحت الضغط الداخلي، التي يمكن دفعها إلى ما وراء الحدود النموذجية باستعمال النوع الثنائي النمط مثل *Hostalen CRP 100*.

**منتجات الأغشية الثنائية النمط.** تُستعمل راتنجات HDPE الثنائية النمط استعمالاً واسعاً لإنتاج أغشية رقيقة، جاسئة وشبيهة بالورق. إنها تمتلك معدل تدفق صُهارة منخفضاً جداً، ومتوسط كثلة جزيئية مرتفعاً، وتوزيعاً عريضاً ثنائي النمط للكثلة الجزيئية، وسلاسل بوليميرية خطية تقريباً مع القليل فقط من السلاسل الفرعية القصيرة. إن سماكة أغشية HDPE هي أقل من نصف تلك التي توافق أغشية LDPE للتطبيق نفسه.

نموذجياً يجري تحويل راتنجات HDPE إلى أغشية رقيقة بواسطة سيرورة نفخ. بعد بثق صُهارة البوليمير عبر فوهة حلقيّة، يُمطّ الأنبوب ويُنفخ ليُكوّن غشاءً. ومع أنه داخل البائق تكون خواص القص هي الأكثر أهمية، فإنّ السلوك تحت الانفعال هو الحاسم بعد المرور من الفوهة.

لتحقيق إنتاجية عالية مع المحافظة على ضغط رجعي مقبول في البائق، يجب أن تكون كلٌّ من لزوجة القص والمرونة منخفضتين تحت شروط المعالجة. يمكن تحقيق هذا النمط الريولوجي الملائم وتفصيله بواسطة تصميم جزيئي ثنائي النمط.

بالإضافة إلى الخواص الميكانيكية المحبّذة، تُتيح الراتنجات الثنائية النمط مميزات معالجة تحويلية مثل استقرار الفقاعة وإمكانية خفض الفائق للأبعاد. عند ضغوط أعلى، تزداد الإنتاجية بحوالي 20% أو بالعكس، عند الإنتاجية نفسها يمكن خفض ضغط الآلة بقدر محسوس مقارنة بالأنواع الوحيدة النمط.

إنّ أحد الخواص الميكانيكية المميّزة للأغشية هي قيمة اختبار سقوط السهم *DD* (DD) dart drop. ومع أنها تعتمد على خشونة السطح وغير ذلك من الموسطات، إلّا أنّ قيمة DD تشير إلى نافذة المعالجة الأمثلّة بدلالة نسبة النفخ أو الإنتاجية أو طول العنق.

تطبيقات الأغشية ذات الأوزان الجزيئية المتوسطة. بتعاون وثيق مع مُنتج أغشية، جرى تطوير نوع HDPE خاص ذي وزن جزيئي متوسط بهدف تغليف قطع الحلوى. إنها تكون الجزء الأساسي من غشاء لفّ مغطى مثل شطيرة في سيرورة بثق مشترك لغشاء صب. تُؤدّي سيرورة امتطاط خاصة إلى غشاء مُفصلّ ذي قابليّة جيّدة للطيّ واللفّ وسلوك مقبول "للطيّة النهائيّة". على رأس هذه الخواص الميكانيكيّة، يُبدي الراتنج تدفقيّة جيّدة، وضغطاً راجعاً منخفضاً، وخرجاً عالياً و سطح غشاء جيّداً.

وبالمقارنة بنوع الراتنج الوحيد النمط السالف، يُبدي النوع الجديد الثنائي النمط مزايا تقانة هوستالين الثنائيّة النمط وهي تتجاوز متطلّبات السوق المُعدّة المتعلقة بخواص المعالجة وقابليّة الامتطاط والمتانة و"عيون السمكة" والحجز. تذهب التطبيقات الحاليّة أبعد من أغشية الصب إلى أغشية النفخ (عق قصير، نسبة نفخ أقل من 4) وكذلك القولية الصغيرة بالنفخ مع قيمة مُلائمة لمقاومة التصدّع بالإجهاد البيئي عند آلات العمل القاسي.

ولقد جرى تطوير نوع غشاء ثنائي النمط عالي الأداء من أجل أغشية تغليف الطعام يمكنها أن تُحقّق حاجز رطوبة ممتازاً. إنه معرفّ بكثافة أخفض (0.949 مقابل  $0.952 \text{ g/cm}^3$ ) وتوزيع كتلة جزيئيّة أضيق (قيمة MFR 21.6/MFR 5 هي 11 مقابل 21). تكون الأغشية من هذا النوع مرنة نسبياً وشفافة وذات سطح أملس. تُفضّل هذه الأغشيّة لتغليف الحبوب في آلات "شكل-املا-أغلق بإحكام" ذات السرعة العالية.

**منتجات القولية بالنفخ.** لقد جرى استعمال أنواع القولية بالنفخ من سيرورة هوستالين بنجاح، وعلى مدى عقود بدءاً من صنع القوارير الصغيرة إلى غُلب جيري Jerry والأسطوانات والمستوعبات المتوسطة الحجم أو صهاريج تخزين وقود التدفئة. وفي حالة العديد من مواد تغليف البضائع الخطرة، أظهرت أنواع هوستالين نتائج متميّزة فيما يتعلّق بمقاومة الصدم البارد ومقاومة تصدّع الإجهاد البيئي والمقاومة الكيميائيّة لعوامل الملء.

تعكس المتطلّبات العامّة لنوع مُناسب من HDPE الخطوتين الأساسيتين لسيرورة القولية بالنفخ: بثق الحُبابة والنفخ/للحام. تتطلّب الأولى قابليّة معالجة

ممتازة تحت القص والإجهاد إضافة إلى مقاومة صُهارة مرتفعة وتتطلب الثانية تمددية وقابلية لحام جيدتين.

وفي تطبيقات أخرى، يُعدّ توزيع الوزن الجزيئي (MWD) عنصراً مفتاحياً في تفصيل أنواع القولبة بالنفخ. في حالة القوارير الصغيرة، يمكنه أن يكون وحيد النمط تقريباً. ولكن، في حالة الحاويات الأكبر، يظهر أنّ وجود نمط ثان مرتبط بنظام خاص محفّز/محفّز مشارك أمرٌ وثيق الصلة بالموضوع. قادت تجارب منظّمة في عمليات تسلسلية إلى تحقيق تحسينات في مقاومة التصدّع بالإجهاد الذي يجري قياسه بواسطة اختبار زحف النّلم الكامل full notch creep test (FNCT)، في حين يمكن إبقاء المتوسطات الأخرى بدون تعديل تقريباً.

**الأشرطة ووحيدات الخيوط.** هناك أنواع خاصّة من هوستالين للأشرطة مناسبة للعمل على آلات امتطاط الأغشية العالية الأداء مع نسبة امتطاط تصل إلى 1:8. تُبدي هذه الأشرطة مقاومة ميكانيكية عالية جداً، وتُستعمل للفواكه والخضار، أو بصفتها نسيجاً محاكاً لأغراض الزراعة أو البناء.

تُستعمل أنواع وحيادات الخيوط من هوستالين في الحبال وخبوطاً في صناعة الإنهاء والأنسجة الأرضية geotextiles.

**منتجات القولبة بالحقن.** يستعمل الزبائن أنواع القولبة بالحقن من هوستالين للقوارير، وأقفاص الأسماك والصناديق والسدادات والأغطية والعديد من السلع المنزلية الأخرى.

## **اقتصاديات السيرورة Process economics**

إنّ سيرورة هوستالين هي سيرورة معلق طيني داخل صهريج وتحت التحريك، وهي موثوقة وقوية. ومقارنة بالسيرورات الثنائية النمط الأخرى، تُعتبر تكاليف تشغيل منشآت سيرورة هوستالين الأخفض في الصناعة بنتيجة النقاط التالية:

- المتاحية العالية للمُنشأة.
- معدّل التحويل المرتفع حوالى 99.5% من الإيثيلين.
- سرعة تغيير النوع المُنتج.
- قصر الزمن اللازم لتغيير المُحفّز.
- النسبة المرتفعة للأنواع المتميّزة.

- المردودية المرتفعة للمُحفِّز مثل Avant Z 501 .
- التجانس العالي ما بين الدفعات المختلفة.
- انخفاض تكاليف الصيانة بسبب تجهيزات الضغط المنخفض.

#### الجدول 1.6.14: الاستهلاك النوعي النموذجي/التكلفة (لكل 1000 kg من مُنتج PE)

HDPE	الوحدة	
1017	kg	مونومير *
0.7	kg	هيدروجين
6-2	€	محفِّز + محفِّز مشارك †
4+3=7	kg	هكسان ‡
25-4	€	مُثَبِّتات §، †
550-450	kWh	طاقة كهربائية *
500	kg	بخار
180	m <sup>3</sup>	ماء تبريد ¶

\* قيمة متوسطة، تعتمد على لائحة الأنواع.

† تعتمد على النوع، التكلفة في ألمانيا 2002.

‡ السيرورة + تحضير المُحفِّز .

§ مُثَبِّتات أشعة فوق البنفسجية ومُثَبِّتات خاصة فقط، ويستثنى أسود الكربون والملونات.

¶ عند  $\Delta T = 10^\circ C$  .

#### Low catalyst cost

#### انخفاض تكلفة المُحفِّز

عادة ما يحصل المُرخَّص لهم على حق إنتاج مُحفِّزات زيغلر من أنواع THE و THT و THB ضمن المُنشأة. ينتج من التصنيع البسيط في المنشأة لهذه المُحفِّزات انطلاقاً من مواد أولية تجارية خفضاً في تكاليف المُحفِّزات.

#### Raw materials

#### المواد الأولية

إنَّ المكونات الأساسية لتغذية سيرورة المعلق الطيني من هوستالين هي الإثيلين والمونوميرات المشاركة والهيدروجين. يمكن استعمال الإثيلين المُنتج من مُفاعل تحطيم حديث مباشرة في سيرورة المعلق الطيني من هوستالين بدون تنقية.

#### Consumption and utility figures

#### أرقام الاستهلاك والمنتفعات

يعتمد تصميم المُنشأة على افتراض توفر المواد الأولية والمواد المُساعدة باستمرار ضمن حدود البطارية. أرقام الاستهلاك في الجدول 1.6.14 تشمل البلمرة والبتق.

## الفصل 7.14

# تقانة LUPOTECH G من BASELL لإنتاج البولي إيثيلين العالي والمتوسط الكثافة

## Basell Lupotech G Technology for HDPE and MDPE Production

سيروس أحمد زاده و جيس تن برج

شركة بازل بولي أوليفين

فرانكفورت، ألمانيا

### General process description

### وصف عام للسيرورة

إنّ تقانة سيرورة لوبوتك Lupotech G مُصمّمة لإنتاج بوليمير البولي إيثيلين العالي الكثافة (HDPE) أو بوليمير البولي إيثيلين المتوسط الكثافة (MDPE) من النوعية الممتازة، انطلاقاً من مونومير الإيثيلين (ومن 1-هكزين بصفته مونوميراً مشاركاً). يمكن تحقيق طاقة إنتاجية لخط إنتاج واحد قدرها 350,000 طن متري سنوياً (MTA)، وقد أثبتت السيرورة أنّ وثوقيتها مرتفعة جداً.

تتكوّن السيرورة من مُفاعل بلمرة وحيد بالطور الغازي مع مضجع مُميّع.

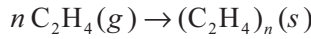
يلي قسم المُفاعل قسم إنهاء المُنتج، والإضافات والبنق (الشكل 1.7.14).



## كيمياء وترموديناميك السيرورة

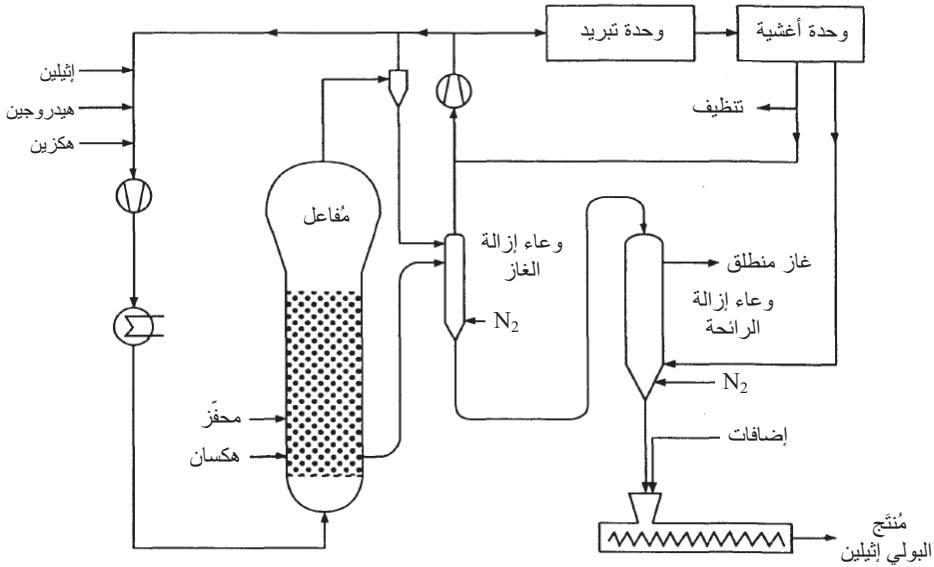
### Process chemistry and thermodynamics

يجري تكوين مسحوق البولي إيثيلين، الذي يملك بنية بلورية ونقطة انصهار بحدود  $125^{\circ}\text{C}$  تقريباً، وذلك تبعاً لنوع المنتج بواسطة البلمرة المحفزة للإيثيلين الغازي. البلمرة هي تفاعل ناشر للحرارة:



تجري البلمرة تحت ضغط 20 إلى 25 bar(g) ودرجة حرارة 85 إلى  $116^{\circ}\text{C}$  تبعاً لنوع البولي إيثيلين المُنتَج. ويمكن تطبيق البلمرة المشتركة مع مونومير 1-هكزين.

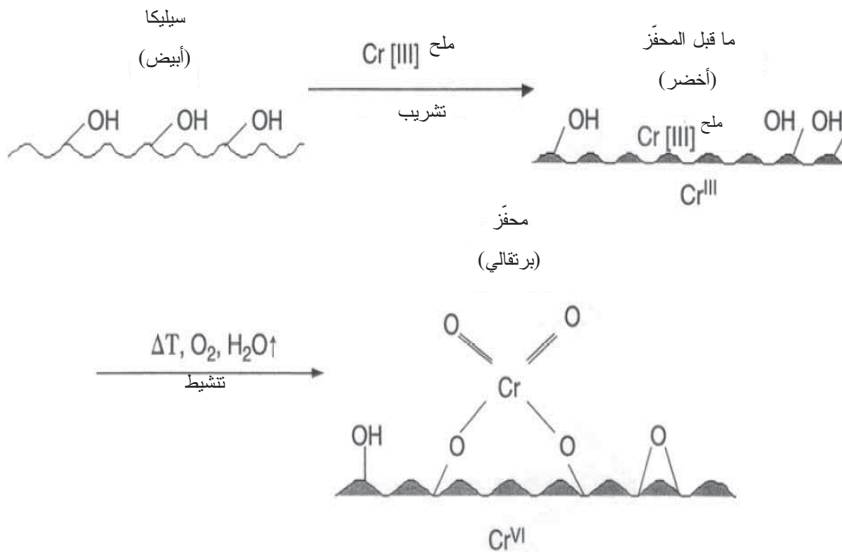
المحفز لاصطناع MDPE و HDPE في سيرورة لوبوتك G، هو محفز على أساس الكروم Cr ويتطلب محفزاً مشاركاً (مكون أمنيوم-عضوي). في سيرورة لوبوتك G، يُغذى المحفز مباشرة في المُفاعل بدون استعمال مرحلة سابقة للبلمرة.



الشكل 1.7.14: مخطط مبسط لتدفق السيرورة.

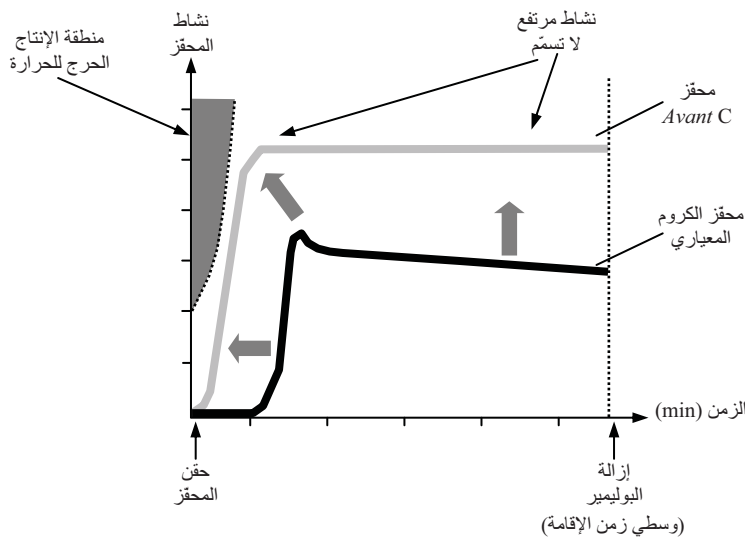
تحدث البلمرة في السطح البيني بين المُحفِّز الصلب والحاضنة البوليميريّة المُنتبجة بالمونوميرات أثناء البلمرة. عند التحوّل من مونومير في الحالة الغازيّة إلى بوليمير في الحالة الصلبة يخضع الإثيلين إلى تحوّل فيزيائي-كيميائي في زمن قصير جداً. تتغيّر بيئة البلمرة بتغيّر المُحفِّز، وتركيب المواد المتفاعلة ودورة المُفاعل وشروط تشغيله.

يتكوّن محفِّز الكروم من بازل المستعمل في سيرورة البلمرة من ثالث أكسيد الكروم (VI) المثبت كيميائياً على هلام السيليكا. يجري إنتاج المُحفِّز تحت شروط مؤكسدة بتسخين هلام السيليكا الذي جرت إصابته بأملاح الكروم (III). أثناء المُعالجة الحراريّة يتأكسد الكروم (III) إلى الكروم (VI)، يتثبّت الكروم (VI) وتُحذف زمرة الهيدروكسيل من هلام السيليكا على شكل ماء (الشكل 2.7.14).



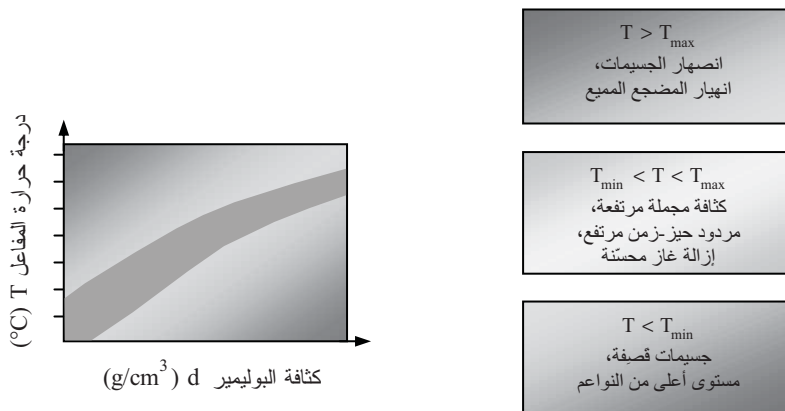
الشكل 2.7.14: كيمياء تنشيط محفِّز الكروم.

يزداد نشاط المُحفِّز ازدياداً كبيراً بإضافة كميات صغيرة من ألكيلات الألمنيوم (محفِّز مشارك). ينخفض زمن الاستجابة، فيقود ذلك إلى خفض زمن الإقامة. وتزداد بالإضافة إلى ذلك إنتاجيّة المُحفِّز (الشكل 3.7.14).



الشكل 3.7.14: ميزات محفز Avant C من بازل في التشغيل.

تعمل سيروورة لوبونك G بمحفز الكروم عند درجات حرارة مرتفعة للمفاعل قريبة من نقطة انصهار المنتج لتحسين القوة المحركة لعملية سحب الحرارة ولخفض كمية النواعم في المضجع. تجري المحافظة على درجة حرارة المفاعل ضمن المنطقة الأعم ذات شكل قوس الفرح المبينة في الشكل التفسيري (الشكل 4.7.14).



الشكل 4.7.14: نافذة التشغيل المثلى لمحفز الكروم.

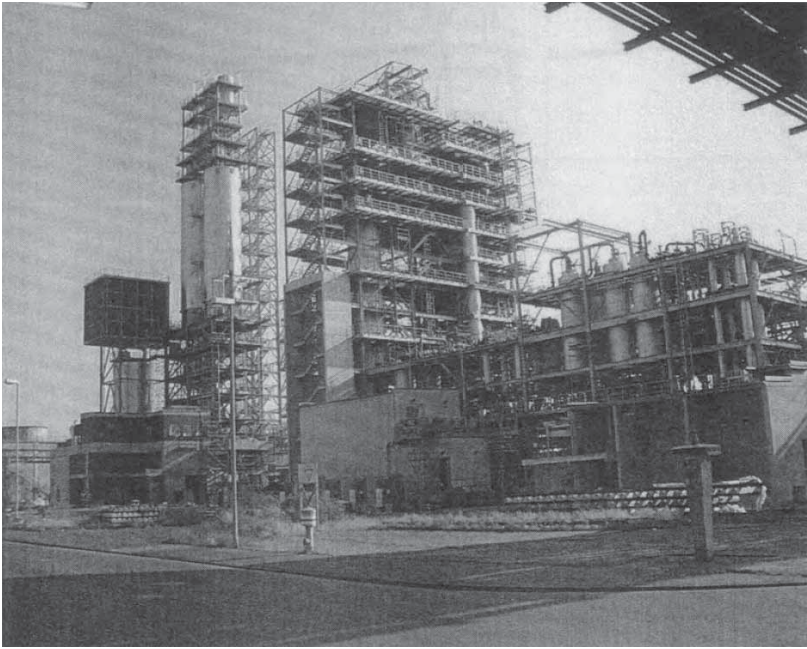
في هذا المجال تكون كمية النواعم صغيرة، والكثافة المجملة مرتفعة. يقود أي انخفاض في درجات الحرارة إلى مستويات مرتفعة من النواعم لأن الجسيمات

تصبح أكثر هشاشة ومسامية. في حين يسبب ارتفاع درجات الحرارة فقدان التميع لأنّ جزيئات البولي إيثيلين تبدأ بالانصهار وتلتصق ببعضها البعض مسببة إيقاف السيرورة.

## نظرة على سيرورة لوبوتك G

### Lupotech G process perspective

لقد جرى تطوير سيرورة لوبوتك G في الثمانينيات من القرن الماضي من قبل شركة سالفة لشركة بازل؛ وبدأت أول وحدة تجارية الإنتاج عام 1992. وبدأت وحدة ثانية عالمية النطاق إنتاجها عام 2000 (الشكل 5.7.14). وصار الترخيص لسيرورة لوبوتك G متوفراً بدءاً من عام 2000 ولقد جرى بيع ترخيصين اثنين منذئذ. لقد جرى توسيع لائحة المنتجات وتحسينها باستمرار، وهي تشمل جميع أنواع MDPE و HDPE التي يمكن تحقيقها بتقانة مفاعل الطور الغازي المنفرد للبولي إيثيلين. إنّ جودة المنتجات المؤسسة على قاعدة الكروم عالية جداً بسبب الأداء الممتاز لمحفّزات Avant C وخواصها.



الشكل 5.7.14: وحدة إنتاج مع قسم بلمرة ووحدة تحضير المونومير ووحدة استرجاعه ووحدة إزالة الرائحة.

## وصف السيرورة

## Process description

### تنقية ومعايرة التغذية الداخلة

#### Purification and dosing of feedstock

التنقية ضرورية إذا لم تكن نوعية التغذية الداخلة تحقق المتطلبات اللازمة للبلمرة. المواد الأولية المستعملة في البلمرة هي:

- الإثيلين و 1-هكزين بصفتهم مونوميران.
- المحفزات والمحفّزات المشاركة.
- n-هكسان لخفض تكوّن الغبار في المضاجع المميعة، وبصفته مذيباً للمحفّز المشارك، وللعوامل المضادة للكهرباء الساكنة.
- العوامل المضادة للكهرباء الساكنة لمنع التوضّعات في نظام دوران الغاز.

عند الحاجة، يُعالج مونومير 1-هكزين لإزالة غاز أول أكسيد الكربون؛ ويُنقى الهكسان و 1-هكزين على مناخل جزيئية لإزالة الماء بشكل أساسي؛ ويُنقى الإثيلين في عدّة مراحل باستعمال مُحفّزات ومنخل جزيئي لإزالة CO أساساً، والأستيلين والماء بالادمصاص الفيزيائي، والهدرجة وبتفاعل أكسدة.

### البلمرة ومعالجة المسحوق

#### Polymerization and powder handling

إنّ مُفاعل المضجع المميّع هو وعاء ضغط شاقولي. تجري المُحافظة على مضجع مميّع من الجسيمات البوليميرية في مزيج غازي بواسطة ضاغط غاز الدوران. يدخل غاز الدوران المُفاعل عبر صفيحة مُوزّعة في القعر لتحقيق توزيع عادل لتدفّق الغاز على كامل المقطع العرضي للمفاعل. وفي الجزء العلوي من المُفاعل المخروطي، تتخفض سرعة الغاز بازدياد قطر المُفاعل لإبقاء الجسيمات في المضجع المميّع.

تؤدي صفيحة التوزيع في قعر المُفاعل دوراً مهماً في عمل المُفاعل. لتحقيق توزيع عادل للغاز، يجب أن يكون هبوط الضغط عبر صفيحة التوزيع

ضمن نسبة محدّدة من هبوط الضغط عبر المضجع المميّع. ولأنّ جسيمات البوليمير ليست حارّة ونشطة يجب منع الترقّد لتفادي التجمّع. إنّ المحافظة على معدّل تدفقّ غاز الدوران عبر صفيحة التوزيع لتحقيق التميّع عند قاعدة المضجع أمر مهم جداً لعمل مُفاعل البلمرة ذي المضجع المميّع.

يُغادر الغاز غير المتفاعل المُفاعل عند الذروة. وتجري إزالة الجسيمات المحمولة معه بواسطة دوّامة للمحافظة على نقاء دارة غاز الدوران. يوجّه الجزء الخشن إلى وعاء إزالة الغاز. تجري إزالة تدفق حرارة التفاعل وطاقة الضاغط بواسطة مُبرّد غاز الدوران، ثمّ يوجّه الغاز رجوعاً إلى منفذ الدخول في قعر المُفاعل عبر ضاغط غاز الدوران.

تجري تغذية المواد الأولية من الإيثيلين و 1-هكزين ومحفزات وهيدروجين (إن وجد) و n-هكسان مع المحفزات المشاركة والعوامل المضادة للكهرباء الساكنة باستمرار إلى داخل المُفاعل أو غاز الدوران.

الإيثان هو مكوّن خامل يتجمّع في نظام غاز الدوران بسبب احتواء تيار التغذية بالإيثيلين على الإيثان من مُفاعل التحطيم. وكذلك يجري دوماً توليد إيثان إضافي بكميات ضئيلة في عمود تنقية الإيثيلين عن طريق هدرجة الإيثيلين.

يجري تفريغ خليط الغاز والبولي إيثيلين من المُفاعل عبر أنابيب تفريغ ويُخفض ضغطه في وعاء إزالة الغاز. يحتوي مسحوق البولي إيثيلين على هيدروكربونات ممتزّة adsorbed وهي  $C_6$  أساساً. لإزالة معظم  $C_6$  يجري إرسال تيار مستمر من النتروجين إلى وعاء إزالة الغاز. يُسحب الطور الغازي- المتكوّن من غاز حامل من المُفاعل ومن دوّامة تفريغ، وغاز النتروجين المُعرّي، و  $C_6$  المُعرّي- من القمة بصفته غازاً مُسترجعاً ويُضغط في ضاغط متعدّد المراحل ويُدوّر جزئياً إلى المُفاعل. يُرسل الجزء الآخر إلى قسم المعالجة ليُكاتف  $C_6$  ويفصل النتروجين عن الإيثيلين لتحسين استعمال الإيثيلين. والتيار المتبقي يُرسل إلى شعلة منعاً من تراكم الإيثان أو أي مكونات خاملة أخرى.

## معالجة غاز الاسترجاع واسترجاع الهيدروكربونات

### Recovery gas treatment and HC recovery

يدخل تيارُ الغاز المسحوب من قمة وعاء إزالة الغاز ضاغط الاسترجاع، الذي هو ضاغط متعدّد المراحل. يُضغَط غاز الاسترجاع إلى ضغط التفاعل ويُدوّر رجوعاً تحت ضغط مضبوط إلى دورة غاز دوران المفاعل بعد دوامة غاز الدوران وبعد أن يُبرّد في المبرّد اللاحق. وتدوّر الكثافة رجوعاً إلى السيروورة.

### Offgas treatment معالجة الغاز المنطلق

منعاً من تراكم غاز النتروجين في النظام، يُسحب تيار جانبي من غاز الاسترجاع، ثم يُبرّد لاسترجاع المواد المتكاثفة، التي تدوّر رجوعاً إلى السيروورة. أمّا جزء البخار فيرسَل إلى وحدة أغشية لفصل النتروجين عن الهيدروكربون الذي هو أساساً إيثيلين.

يؤدّي إنشاء وحدة الأغشية إلى جعل الاستهلاك النوعي للإيثيلين أصغرياً، كذلك لجعل استهلاك النتروجين الطازج أصغرياً عن طريق إعادة تدويره. يخترق جزء الهيدروكربون (الجزء النافذ) الذي هو أساساً من الإيثيلين والإيثان الغشاء بفضل نفاذيّته الانتقائيّة ويُدوّر رجوعاً بصفته تغذية إلى ضاغط غاز الاسترجاع. أمّا الجزء الآخر (الجزء المحتجز) فيتكوّن أساساً من النتروجين. ويتحكّم بتدفقه مقدار تركيز النتروجين في حلقة غاز الدوران. يُستعمل النتروجين بصفته وسط تعرية سواء في وعاء إزالة الرائحة أو في وعاء إزالة الغاز إذا كانت درجة نقائه فيما يتعلّق بمستوى الهيدروكربون كافية.

### Deodorization إزالة الرائحة

يُنقل مسحوق البولي إيثيلين من وعاء إزالة الغاز إلى صوامع إزالة الرائحة. وقبل أن يدخل مسحوق البولي إيثيلين صوامع إزالة الرائحة يُفصل النتروجين الحامل عن المسحوق.

في صوامع إزالة الرائحة تُزال أي بقايا من الهيدروكربون بالتنظيف بواسطة مزيج من النتروجين الحار (وبخار الماء عند الضرورة) ولزمن إقامة كاف. ثم يُفرّغ مسحوق البولي إيثيلين من قعر صوامع إزالة الرائحة إلى قسم البثق.

## مواصفات المنتج

### Product specifications

تعتمد الخواص الفيزيائية والميكانيكية لمادة البولي إيثيلين على الكثافة، ودرجة التبلر وتوزيع وزنها الجزيئي وغير ذلك من الخواص المميزة مثل نسبة الانتاج. ويجري التحكم بهذه المتغيرات بدورها بواسطة شروط البلمرة، وهي ليست مستقلة عن بعضها البعض.

يمكن التأثير في هذه المتوسطات بطرائق مختلفة أثناء البلمرة. الكثافة هي مقياس لدرجة التبلر، وهي بدورها تتحدد بمدى تشعب البولي إيثيلين. إحدى الإمكانيات العامة بهدف التأثير بالكثافة هي بالبلمرة المشتركة مع مركبات  $\alpha$ -أوليفين مثل 1-هكزين التي تزيد درجة التشعب. (مثل 6.7.14).




في البوليميرات المشتركة التجارية، تحتوي عموماً الأجزاء العالية الوزن الجزيئي قدرأ أقل من الوحدات المونوميرية المشتركة ومقداراً أقل من السلاسل الفرعية، في حين يتراوح محتوى الأجزاء ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة من المونوميرات المشتركة بين ضعفين إلى أربعة أضعاف محتوى الأجزاء ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة.

إن استعمال محفزات مختلفة يجعل من الممكن إنتاج منتجات ذات توزيعات متنوعة للكتلة الجزيئية وللوزن الجزيئي. مع أنواع محفزات الكروم، يعتمد الوزن الجزيئي على درجة حرارة تنشيط المحفز. كلما زادت درجة حرارة المحفز انخفض الوزن الجزيئي، وأصبح توزيع الوزن الجزيئي أضيق.

وكخاصة مميزة عامة يمكننا القول إن محفز الكروم يعطي توزيعاً عرض للوزن الجزيئي من محفز زيغلر-ناتا.

تتعين الراتجات التجارية أساساً بالكثافة والوزن الجزيئي (دليل الصهارة). أما خواص المعالجة والاستعمال النهائي فهي محكومة أساساً بهذه المتغيرات. مجال الكثافة لبوليميرات MDPE و HDPE هو من 0.93 إلى  $0.96\text{g/cm}^3$ . أما تطبيقات المنتجات من سيرورة لوبونك G فهي بثق الأغشية، وأغراض القولية بالنفخ الصغيرة والكبيرة (القوارير وعُلب جيري Jerry والأسطوانات والمستوعبات الإجمالية المتوسطة) (الجدول 1.7.14).



	HDPE 0.93-0.97 g/mL
	LLDPE 0.91-0.93 g/mL
	LDPE 0.91-0.93 g/mL

الشكل 6.7.14: تشعب سلاسل البوليمر البولي إيثيلين مبسطاً.

### الجدول 1.7.14: الخواص الفيزيائية والتطبيقات

التطبيق	MFI 21.6/190 (g/10min)	الكثافة (kg/m <sup>3</sup> )
غشاء	13	933
غشاء	13	937
مستوعبات، IBCs	6	945
قوارير	(*)0.25	950
قوارير	(*)0.25	955
علب جيري، أسطوانات	10	955

MFI 2.16/190 (\*)

### الجدول 2.7.14: الاستهلاك النوعي

الاستهلاك	
1010-1008	الإيثيلين، و 1-هكزين، kg
370	الطاقة الكهربائية، kWh
130-90	بخار، kg
150	ماء تبريد (ΔT = 10K)، t

## Process economics

## اقتصاديات السيورة

بفضل مفهوم المفاعل المنفرد ذي المضجع المميع للبلمرة في الطور الغازي، والمعدات البسيطة المتعلقة به، تكون قيم الاستثمار تنافسية جداً مقارنة بتقانات الطور الغازي المشابهة لإنتاج البوليمر البولي إيثيلين. إنَّ الاستهلاك الإجمالي النموذجي لكل طن متري من البوليمر البولي إيثيلين (تبعاً للمزيج المنتَج) منخفضٌ (الجدول 2.7.14).

## الفصل 8.14

### تقانة LUPOTECH T من BASELL لإنتاج

### البولي إيثيلين المنخفض الكثافة LDPE

### والبوليمير المشترك إيثيلين فينيل أسيتات EVA

### Basell Lupotech T Technology for LDPE and Eva-Copolymer Production

أندريه-أرماند فينيت و جيس تن برج

شركة بازل بولي أوليفين

فرانكفورت، ألمانيا

#### General process description

#### وصف عام للسيرورة

إنّ تقانة سيرورة لوبوتك Lupotech T مُصمّمة لإنتاج بوليمير البولي إيثيلين المنخفض الكثافة (LDPE) أو البوليميرات المشتركة من الإيثيلين فينيل أسيتات (EVA) بالبلمرة المشتركة مع مونوميرات مشتركة مثل الفينيل أسيتات أو مركبات الأكريلات. ويمكن تقديم طاقة إنتاجية لخط واحد قدرها 400,000 طن متري سنوياً (MTA).

تحدث البلمرة، بعد البدء بتغذية كميات صغيرة من بادئ مثل بيروكسيد أو أوكسجين، تحت ضغط مرتفع في مُفاعل أنبوبي. يمكن تقديم نظام المُفاعل الأنبوبي

بترتيب يتضمّن تغذية منفردة أو تغذية متعددة. يُفصل البوليمير المُنتج في المفاعل من بقايا الإيثيلين. ثمّ تضاف إضافات إلى البوليمير ويُنقّى في هيئة حبيبات صلبة، ويُعاد تدوير المونومير، ويُضغَط إلى ضغَط العمل في المفاعل. سنُعطي أدناه مخططات تدفق سيرورات لوبوتك TS ولوبوتك TM.

## كيمياء السيرورة وترموديناميكها

### Process chemistry and thermodynamics

#### Reaction mechanism

#### آلية التفاعل

يمكن توضيح سيرورة البلمرة بالجزر الحرّ لصنع LDPE بمخطط حركيّ مفصّل. يتيح هذا المخطّط حساب الخواص البنيويّة مثل توزيع الوزن الجزيئي وتكرارات التشعّب. وهو لذلك يميّز عدّة خطوات تفاعل، مثل تفكك البادئ، وانتشار السلسلة الجذرية، وانتقال السلسلة إلى المونومير وإلى المُعدّل، وانتقال السلسلة داخل الجزيئة وبين الجزيئات، والقص في الموقع  $\beta$  للجزور الثانوية وإنهاء السلسلة.

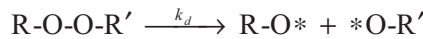
يحدث مجمل التفاعل وفق الخطوات التالية :

بدء ← انتشار + انتقال السلسلة ← إنهاء

البدء أو المبادرة. يمكن بدء بلمرة الإيثيلين تحت ضغَط مرتفع بواسطة :

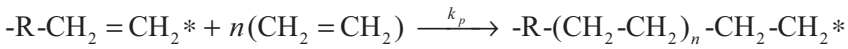
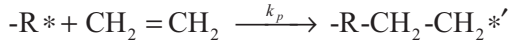
- مركّبات تنفكّ إلى جذور حرّة (مثل البيروكسيدات).
- أوكسجين.

تحدث أبسط أنواع بدء البلمرة بواسطة تفكك البيروكسيد إلى جذرين :



بهدف بدء البلمرة وضبط الوزن الجزيئي في بلمرة الجزر الحرّ للإيثيلين، يمكن تطبيق تجميع مكوّن من عدد من المواد. نموذجياً تنتمي بوائئ البلمرة بالجزور الحرّة المستعملة إلى صفوف مركّبات البيروكسيد الثنائيّة الألكيل، وإسترات البيروكسي الألكيل، والبيروكسي كربونات، ومركّبات ثنائي أسيل البيروكسيد. يعتمد اختيار البادئ

أساساً على نصف عمره عند درجة حرارة التطبيق. ولتوليد مستوى تركيز شبه ثابت للجنور على مدى مجال أوسع من درجات الحرارة (مثلاً 150 إلى 300°C)، من الشائع تطبيق تركيب من بوائى مختلفة. يتكوّن مزيج نموذجي من بيروكسيد يتفكك عند درجة حرارة منخفضة وآخر عند درجة حرارة مرتفعة منحلّ بالهيدروكربونات. الانتشار. يتكوّن البوليمير عن طريق الإضافة المتتالية للمونومير إلى طرف الجذر الحرّ من السلسلة البوليميريّة النامية :



الحرارة المتولّدة أثناء تفاعل البلمرة هي حوالى 3600 kJ لكل kg من البوليمير .

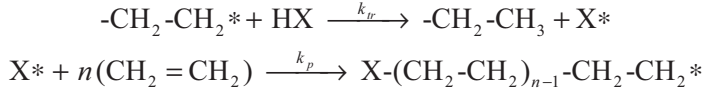
عندما يحتوي مزيج التفاعل، ليس فقط على الإثيلين، بل أيضاً على ما يسمّى مونوميرات مُشاركة مثل البروبيلين أو الفينيل أسيتات أو الأكريلات يكون التفاعل أكثر تعقيداً:



يتميّز كل واحد من هذه التفاعلات بثابت معدّله الموافق  $k_{ij}$ . يتعيّن تركيب البوليمير بواسطة موسطات البلمرة المشتركة  $r_1 = k_{11} / k_{12}$  و  $r_2 = k_{22} / k_{21}$ . فإذا كان  $r_1 = r_2 = 1$  كان المونومير المشترك موزّعاً توزيعاً عشوائياً في السلسلة البوليميريّة. وهذه إلى حدّ كبير هي الحالة عند البلمرة المشتركة للفينيل أسيتات مع الإثيلين.

انتقال السلسلة. إلى جانب التفاعل مع الإثيلين أو مع مونومير مشترك، يمكن لسلسلة بوليميريّة متنامية أن تتفاعل مع عوامل انتقال (معدّلات). المعدّلات هي مركّبات كيميائيّة تنتقل بسهولة ذرّة هيدروجين H إلى طرف الجذر الحر من السلسلة البوليميريّة المتنامية. بهذا التفاعل، يصبح المعدّل نفسه جذراً. يمكن أن يبدأ

هذا الجذر سلسلة بوليميريّة جديدة في حين يوقف نمو السلسلة البوليميريّة التي انتقلت إليها ذرّة الهيدروجين H .

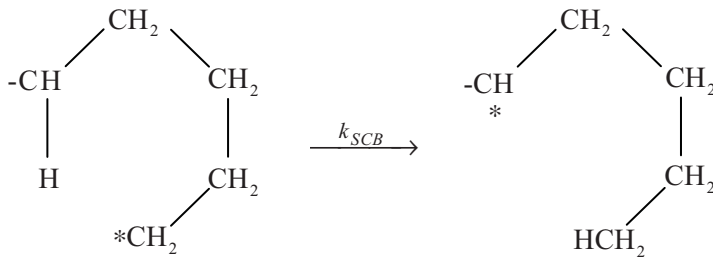


لا يُحذف الجذر الحرّ على السلسلة البوليميريّة المتنامية من التفاعل بل يُنقل إلى جزيئة أخرى.

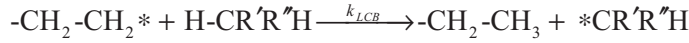
تعتمد فعاليّة المعدّل على بنيته الكيميائيّة، وعلى تركيزه ودرجة الحرارة والضغط. إنّ ثابت انتقال السلسلة هو مقياسٌ لفعاليّته، مستقلٌّ عن التركيز، ويُعرّف بأنّه نسبة المُعاملات الحركيّة لتفاعل الانتقال لهذه المادّة وتفاعل انتشار جذر السلسلة. عادة ما تزداد فعاليّة معامل انتقال السلسلة بارتفاع درجة الحرارة وبانخفاض الضغط. يتناقص ثابت انتقال السلسلة للمعدّلات من الألدّهيدات، التي هي أكثر فعاليّة من مركّبات الكيتون والإستر، إلى مركّبات الهيدروكربون. نموذجياً تمتلك الهيدروكربونات غير المشبعة ثوابت انتقال أعلى من الهيدروكربونات المشبعة، ويجب النظر في مفعول أقوى على كثافة البوليمير بسبب القدرة على البلمرة المشتركة التي تعطي تكراراً أعلى للفروع ذات السلاسل القصيرة في البوليمير.

حتّى البوليمير نفسه يمكنه أن يتفاعل بصفته عامل انتقال السلسلة. في هذه الحالة، يجب أن يميّز المرء بين انتقال السلسلة داخل الجزيء أو بين الجزيئات.

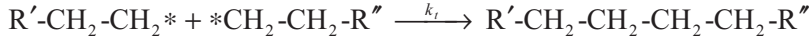
يقود انتقال السلسلة داخل الجزيء إلى تشعّب ذي سلاسل قصيرة مع فروع مكوّنة بمعظمها من زمر بوتيل :



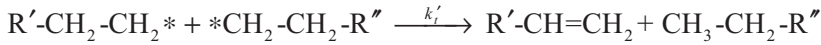
يُكوّن انتقال السلسلة بين الجزيئات فروعاً ذات سلاسل طويلة:



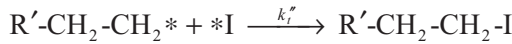
الإتهاء. يمكن إيقاف نمو جذور السلسلة البوليميرية بواسطة تفاعلات متنوعة. مثلاً، يمكن لجذري سلسلتين أن يجتمعا مع إشباع للتكافؤات الحرّة :



يُكوّن هذا التفاعل جزيئات كبيرة جداً. وكذلك، يمكن لجذري سلسلتين أن يكوّنا رابطة نهائية مُضاعفة (تفاعل عدم تناغم) :



لا يتأثر طول السلسلة بهذا التفاعل. وأخيراً يمكن لجذر سلسلة أن يتفاعل مع جذر بادئ :



في جميع هذه الحالات يختفي جذران حرّان من مزيج التفاعل. وبهدف المحافظة على تركيز الجذور في مزيج التفاعل ثابتاً يجب أن تتفكك جزيئة بادئ جديدة إلى جذور حرّة.

حركية التفاعل. تحدث جميع التفاعلات السابقة في آن واحد في مُفاعل البلمرة. ولكن، تعتمد معدّلات التفاعلات المنفردة على تراكيز المواد المتفاعلة الداخلة في كل منها، وعلى ثوابت معدّلات التفاعل  $k_i$ . وثوابت المعدّلات هذه تعتمد اعتماداً كبيراً على الضغط ودرجة الحرارة:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{^A E_i + \Delta V_i (P - P_0)}{RT}\right)$$

يتميز كل ثابت معدّل تفاعل  $k_i$  بقيمة خاصّة للمعامل  $A_i$ ، وطاقة التنشيط  $^A E_i$ ، وحجم التنشيط  $\Delta V_i$ .

وفي حالة البلمرة تحت ضغط ثابت، يمكننا أن نكتب:

$$k_i = A_i' \exp(-^A E_i / RT)$$

يمكن تطبيق شروط الضغط العالي لبلمرة الإيثيلين مع تنوع واسع من المونوميرات المختلفة كيميائياً بواسطة الآلية الحركية للجذر الحر. تُستعمل المونوميرات المشتركة القطبية مثل حمض الأكريليك وحمض الميثاكريليك وإستراتهما بالإضافة إلى الفينيل أسيتات في الإنتاج الواسع النطاق. تختلف خواص المنتج في هذه البوليميرات المشتركة اختلافاً كبيراً عن البولي إيثيلين الواحدي (LDPE) وتعتمد اعتماداً كبيراً على نوع المونومير المشترك ونسبة المونوميرات. لقد جرى آنفاً وصف سيرورات التصنيع بالضغط المرتفع الأساسية. يجري اختيار السيرورة اعتماداً على طبيعة المونوميرات المشاركة وذلك فيما يتعلّق بقدرات الخلط الخلفي. ويكون لتوزيع زمن الإقامة لمزيج التفاعل ولمفهوم البلمرة المطبق تأثير قوي في بنية البوليمير، وتجانس المنتج، وقابلية عمل السيرورة.

عموماً، يجب التمييز بين ثلاث حالات من سلوك البلمرة المشتركة : البلمرة المشتركة للإيثيلين مع مونوميرات مشتركة ذات تفاعلية أعلى (مثل مركبات الأكريلات، والميتاكريلات والستايرين)، أو مع مونوميرات ذات تفاعلية مماثلة (مثل الفينيل أسيتات)، أو مع مونوميرات ذات تفاعلية أخفض (مثل مركبات الفينيل إيثر، والبروبيلين والأوليفينات الأعلى). تتقدّم البلمرة المشتركة بالفينيل أسيتات بأسلوب مثالي تقريباً، وهذا يعني أنّ للبوليمير تركيب المزيج المونوميري المشترك نفسه تقريباً في أيّ وقت من أوقات البلمرة. ومن ناحية أخرى، يتبلر حمض الأكريليك والميثاكريليك وإستراتهما بأسلوب أسرع من الإيثيلين، لذلك يمكن تكوين بوليمير مع محتوى أعلى من المونومير المشارك انطلاقاً من مزيج مونوميري يحتوي فقط على كميات صغيرة من المونوميرات المشتركة.

إلى جانب تركيب المونومير المشترك وتوزيعه على طول السلسلة البوليميرية المشتركة، يمتلك توزيع الوزن الجزيئي (MWD) ودرجة التشعب أهمية خاصة لتطبيقاتهما. فمثلاً، إنّ المنتجات البوليميرية المشتركة من الإيثيلين وحمض الأكريليك، مع درجات عالية من البلمرة، تمتلك خواص معززة للالتصاق في تطبيقات طلاء

أنابيب الفولاذ. يمكن ضبط الوزن الجزيئي بإضافة مُعدّلات مثل الألدھيدات أو الكيتونات، وذلك على الرغم من حقيقة أنّ المونوميرات المشتركة نفسها تمتلك قدرات انتقال سلسلة جذريّة عالية، ممّا يحدّ من مقدار الوزن الجزيئي الأعظمي الذي يمكن تحقيقه. يجب أخذ ثوابت معدل انتقال السلسلة بعين الاعتبار في سيرورة البلمرة، وذلك مع أنّ مُعظم قيمها هي في الغالب غير دقيقة عند شروط تفاعل مُناسبة.

## Polymerization techniques

## تقنيات البلمرة

**التحكّم بالحرارة.** أثناء بلمرة الإثيلين تتولّد كميّة كبيرة من الحرارة. ومن الضروري، في حالة سيرورة تجري بسلاسة، أن يُضبطَ عن قُرب التوازن الحراري لتفاعل البلمرة. يتطلّب الاستقرار التيرموديناميكي للإثيلين ألاّ تتجاوز ذروة درجة الحرارة لمزيج التفاعل مقدار  $350^{\circ}\text{C}$ . لذلك، يجب سحب ما يزيد على نصف الحرارة المتولّدة من مزيج التفاعل بواسطة الانتقال الحراري عبر جدران الأنابيب.

يتعيّن الانتقال الحراري الإجمالي بالفرق في درجات الحرارة بين مزيج التفاعل ووسط التبريد في قمصان الأنابيب وبالانتقال الحراري:

1. من مزيج التفاعل إلى السطح الداخلي لأنابيب المُفاعل.
2. من أنابيب المُفاعل إلى الماء الساخن في القمصان.

من المهمّ لتحقيق انتقال حراري جيّد إلى السطح الداخلي لأنابيب المُفاعل أن تجري المُحافظة على تدفق مضطرب داخل الأنابيب. ولذلك فمن الضروري زيادة السرعة ضمن الأنابيب من وقت إلى آخر بنبضات (بخفض ضغط المُفاعل بعضاً من 100 bar). ومن المهمّ، لسحب الحرارة من الأنابيب، تفادي أي تبخّر لوسط التبريد داخل القمصان. لذلك يجب أن يُحصَر تدفق وسط التبريد في القمصان لتحقيق ضغط معقول عند منفذ خروج كل دائرة تبريد.

تبعاً لضغط التفاعل، يبدأ تفاعل ببادئ الأوكسجين عند درجة حرارة حوالى 170 إلى  $180^{\circ}\text{C}$ . ويمكن لمركّبات بيروكسيد تتفكّك بدرجات حرارة منخفضة أن تبدأ التفاعل عند درجات حرارة من 140 إلى  $150^{\circ}\text{C}$ .



## ضبط خواص المُنتج

## Control of product properties

الكثافة ودليل تدفق الصهارة. يمكن وصف الارتباط بين كثافة البوليمير  $D$  من جهة، وذروة درجة حرارة المفاعل  $T$  وضغطه  $P$  من جهة أخرى، بالعلاقة التالية:

$$D = a_0 - a_1 \times T + a_2 \times P$$

في هذه المعادلة،  $a_1$  و  $a_2$  ثابتان، في حين  $a_0$  هو تابع لكل من دليل تدفق الصهارة ونوع المُعدّل.

إنّ سبب الانخفاض في الكثافة بازدياد ذروة درجة الحرارة هو ازدياد التشعّب ذي السلاسل القصيرة بسبب انتقال السلاسل داخل الجزيئات بازدياد درجات الحرارة. ولكن مع ازدياد الضغط، يُحذف التشعّب ذي السلاسل القصيرة لصالح تنامي السلسلة. هذا هو السبب وراء ازدياد الكثافة بازدياد الضغط عند ثبات ذروة درجة الحرارة.

ومن المعادلة السابقة يمكن كميّاً اشتقاق ارتباط بين الكثافة والتحويل. ولأنّ التحويل يتعيّن إلى حدّ كبير بالفرق بين درجة حرارة البدء ودرجة حرارة الذروة، يجب أن يزداد التحويل بازدياد درجة حرارة الذروة. ونتيجة ذلك هي أنّ:

1. ازدياد الضغط يزيد التحويل عند الكثافة نفسها.
2. عند ضغط ثابت، يكون التحويل أعلى في حالة المواد ذات الكثافة المنخفضة منه في حالة المواد ذات الكثافة المرتفعة.

يجري التحكم بدليل تدفق الصهارة (MFI) بواسطة المُعدّل المُستعمل أثناء البلمرة. ولكن، هناك فارقاً مهماً بين ما يُسمّى مُعدّلات قوية ومُعدّلات ضعيفة مثل البروبان والبروبيلين.

يتأثر نشاط انتقال السلسلة لمُعدّل قوي، مثل الألدھيدات، تأثراً خفيفاً فقط بدرجة الحرارة. يتعيّن دليل تدفق الصهارة لمُنتج حصرياً بتركيز المُعدّل في مزيج التفاعل؛ يزداد MFI بازدياد كميّة المُعدّل التي يُغذّى بها المفاعل في الساعة.

إنّ سلوك مُعدّل ضعيف، مثل الهيدروكربونات، مختلف تماماً عن سلوك المعدّل القوي. يعتمد نشاط انتقال السلسلة لمُعدّل ضعيف أساساً على درجة حرارة التفاعل، في حين يكون لتغيّر التركيز أثر ضئيل في MFI. وعليه من الضروري، لتغيير قيمة MFI في حالة مُعدّل ضعيف، أن يجري تغيير ذروة درجة الحرارة. وعادة يجري هذا عن طريق تغيير تركيز البادئ (تغيير تدفق البيروكسيد) في المُفاعل، ولكن تغيير درجة الحرارة سيغير أيضاً الكثافة. وللمحافظة على الكثافة ثابتة في هذه الحالة، علينا توليف الضغط وذروة درجة الحرارة وتدفّق المُعدّل في آن واحد معاً.

**التحكّم بالتحويل.** يتعيّن التحويل في المُفاعل الأنبوبي بواسطة التوازن الحراري. معادلة التوازن الحراري الإجمالي هي:

$$Q = G \times H \times dU = G \times C_p \times dT_g + \pi \times D \times k \times (T_g - T_w) \times dL$$

حيث:

$G$  = تدفق الكتلة عبر الأنابيب.

$H$  = الأنتالبية.

$U$  = التحويل.

$C_p$  = الحرارة النوعية لمزيج التفاعل.

$T_g$  = درجة حرارة المزيج المتفاعل.

$Q$  = الحرارة المولدة.

$D$  = القطر الداخلي لأنابيب المُفاعل.

$k$  = ثابت الانتقال الحراري الكلي.

$T_w$  = درجة حرارة الماء في القمصان.

$L$  = الطول الفعال لمنطقة التفاعل.

من هذه المعادلة يمكن للمرء أن يستنتج أن التحويل  $U$  يزداد:

- بزيادة  $dT_g$  لمزيج التفاعل.

- بقيمة أعلى لثابت الانتقال الحراري  $k$
- بازدياد الفرق بين درجة حرارة التفاعل  $T_g$  ودرجة حرارة الماء  $T_w$
- بطول فعال أكبر لمنطقة التفاعل.

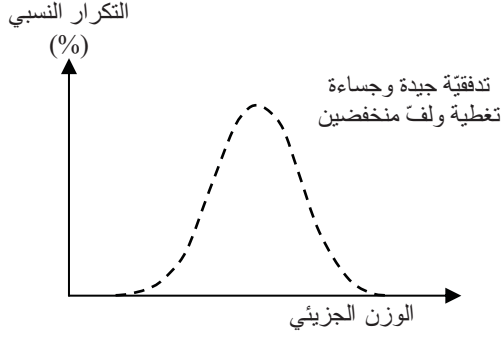
الحدود  $G$  و  $H$  و  $C_p$  و  $D$  ثابتة في حالة تصميم مُعطى للمُفاعل، ولا يمكن تغييرها.

إنّ الزيادة في  $dT_g$  محدودة من جهة أولى بقيمة درجة حرارة البدء للبادئ، ومن جهة أخرى بذروة درجة الحرارة، التي تتعین بقيمة كثافة المُنتج المطلوبة. يمكن أن يتأثر ثابت الانتقال الحراري  $k$  عن طريق فتح صمام التحكم بضغط المُفاعل دورياً. وهذا سوف يزيد معدّل تدفق مزيج التفاعل ويحسن الانتقال الحراري المضطرب إلى جدران الأنابيب. ولكن، لأنّ هذا النبض يمكن أن يُسبب أحمال إجهاد قويّة جداً على مادة الأنبوب، يُنصح بجعل مطال وتواتر النبضات أصغريين.

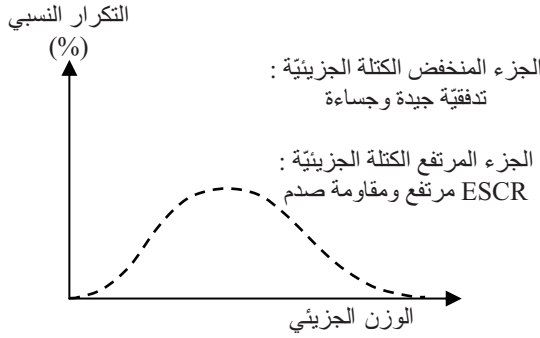
عند ذروة معطاة لدرجة الحرارة  $T_g$  يمكن التأثير بالفرق  $T_g - T_w$  فقط عن طريق درجة حرارة  $T_w$ . إنّ خفض  $T_w$  لا يزيد الفرق  $T_g - T_w$  فحسب، ولكنه يزيح النمط الحراري اللاحق في التيار ويزيد الطول الفعال  $L$  لمنطقة التفاعل الفعلية. وإذا جرى خفض درجة حرارة القميص خفضاً كبيراً، تناقصت قيمة ثابت الانتقال الحراري  $k$  بسبب ازدياد سماكة الطبقة الجدارية.

**التحكم بمخطط درجة الحرارة.** يجري التحكم بمخطط درجة الحرارة تحكماً إضافياً بواسطة درجة حرارة السخان السابق، وضغط التفاعل  $P$  وتركيز البادئ. تُعطى مجالات جميع إجراءات التحكم هذه بدلالة الكثافة وقيمة MFI المطلوبتين للمنتج وباستقرارية التفاعل.

**تأثير شروط التفاعل في خواص المُنتج.** لقد جرى سابقاً وصف تأثير الضغط وذروة درجة الحرارة ونوع المُعدّل في كثافة البوليمير. وجرى أيضاً شرح تأثير ذروة درجة الحرارة ونوع المُعدّل وتركيزه في دليل تدفق الصهارة MFI. إلى جانب هذه الارتباطات، فإنّ للضغط وذروة درجة الحرارة وتركيز البادئ ونوع المُعدّل وتركيزه تأثيراً في البنية الجزيئية للبوليمير (الشكلين 1.8.14 و 2.8.14).



الشكل 1.8.14: توزيع ضيق للوزن الجزيئي لقطع القولية بالحقن.



الشكل 2.8.14: توزيع عريض للوزن الجزيئي للقولية بالنفخ والأغشية.

تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى تضيق توزيع الكتلة الجزيئية، وهذا ما يؤدي إلى تحسين خواص الغشاء. تؤدي زيادة ذروة درجة الحرارة وتركيز البادئ إلى توسيع توزيع الكتلة الجزيئية وتدهور خواص الأغشية. تعطي تراكيز مرتفعة للمعدّل توزيعاً ضيقاً للكتلة الجزيئية. (الجدول 1.8.14).

لقد ذكر سابقاً أن خواص LDPE تعتمد في الأصل على توزيع الوزن الجزيئي، وعلى توزيع فروع السلسلة فيما يتعلق بأطوال هذه الفروع وتكراراتها. يمكن أن تكون كروماتوغرافيا استبعاد المقاس size-exclusion chromatography (SEC) الطريقة الأكثر أهمية لتحليل توزيع الوزن الجزيئي للمادة البوليميرية، بسبب بساطتها وقابليتها للتطبيق على مجال واسع من الأوزان الجزيئية. القيمة الأصلية التي يجري تحليلها بهذه الطريقة هي كمية جزيئات البوليمير مُجزأة وفقاً لأحجامها الهيدروديناميكية. لا يعتمد هذا

الحجم الهيدروديناميكي فقط على الوزن الجزيئي بل أيضاً على البنية التشعبية للجزيئة ( وخصوصاً على التشعب ذي السلاسل الطويلة). هذا يعني وجوب ارتباط حجم SEC الهيدروديناميكي بالوزن الجزيئي لعينات البولي إيثيلين المعين، مثلاً، بانتثار الضوء أو بطرائق التنقل الفائق. ولأنه لا يمكن إجراء هذا الارتباط لكل عينة، تتجم بعض الأخطاء عن البنى المنفردة.

#### الجدول 1.8.14: الارتباط بين شروط التفاعل والبنية الجزيئية<sup>(\*)</sup>

Mw/Mn	Mn	LCB	SCB		
↘	↗	↘	↘	↑	الضغط
↗	↘	↗	↑	↑	ذروة درجة الحرارة
↗	↓	↗	→	↑	البادئ
↘	↓	↓	→	↑	المعدّل
↑	→	↗	→	↑	التحويل

(\*) SCB: تشعب قصير السلاسل؛ LCB: تشعب طويل السلاسل؛ Mn: الكتلة الجزيئية

العديّة؛ Mn/Mw: توزيع الكتلة الجزيئية.

إنّ مطيافية الطنين النووي المغناطيسي لـ  $^{13}\text{C}$  (NMR) هي أداة فعالة جداً للتحليل الكمي للبنية التشعبية. واليوم يمكن تمييز أطوال سلاسل حتى 10 ذرات كربون، والدقة النسبية هي حوالي 10% فيما يتعلّق بسلاسل قصيرة موجودة بشكل أكثر تكراراً مثل الميثيل - والإثيل - والبوتيل - و 2-إيثيل هكزيل - .

غالباً ما يجري تقديم الخصائص البنوية بشكل قيم متوسطة، مثل المتوسط العددي للوزن الجزيئي والمتوسط الوزني للوزن الجزيئي، أو متوسط عدد السلاسل القصيرة لكل 1000 ذرة كربون. وللحصول على صورة أكثر تفصيلاً للبنية الجزيئية، يمكن تطبيق طرائق تحليلية مختلفة مجتمعة مع ما سبق. أحد هذه الأمثلة هو الجمع بين SEC وتجزئ الجرف الراجع للحرارة (TREF) temperature-rising elution fractionation. تُصنّف طريقة TREF العينة البوليميرية إلى أجزاء ذات ميول مختلفة نحو التبلر، وترتبط ارتباطاً كبيراً مع تكرار تشعبات السلاسل القصيرة. بعد تطبيق طريقة TREF التحضيرية هذه، يمكن تحليل الأجزاء بواسطة SEC،

وبواسطة  $^{13}\text{C}$  NMR، مثلاً، للحصول على معلومات أكثر تفصيلاً عن توزيع أطوال السلاسل الرئيسية والفروع.

## نظرة على سيرورة لوبوتك T

### Lupotech T process perspective

لقد جرى منح ترخيص سيرورة لوبوتك T لإنتاج البولي إيثيلين المنخفض الكثافة (LDPE) في مفاعلات أنبوبية بنجاح في جميع أنحاء العالم. كما إن 50 عاماً من خبرة التصنيع، مجتمعة مع الأدوات الحديثة من محاكاة السيرورة، والتحكم المتقدم، وأبحاث البوليمرات وأمثلة المواد والمعدات تجعل جميعها من سيرورة لوبوتك T أكثر تقانات المفاعلات الأنبوبية لإنتاج LDPE جاذبية.

يجري تحسين سيرورة لوبوتك T وتوسيعها باستمرار، ولقد صار اليوم بالإمكان تحقيق طاقات إنتاجية حتى 400 kMTA للخط المنفرد. تُغطي منتجات لوبوتك T كامل مجال الاصطناع، ويمكن أن تستعمل في جميع تطبيقات LDPE، بما يشمل تطبيقات البوليمر المشترك لفينيل أسيتات. إن سيرورة لوبوتك T من بازل هي نتيجة عقود من التطوير على أساس برنامج بحث وتطوير قوي يُركّز على جميع المواصفات المفتاحية للتقانة (سيرورة ومعدات ومنتجات وتطبيقات).

## نظرة شاملة على تطوّر سيرورة لوبوتك T

### An overview of Lupotech T development

لقد اكتُشف LDPE عام 1933 واكتسب أهمية تجارية بسبب عزله الكهربائي وخواصه البصرية والميكانيكية. وأصبحت أول منشأة تجارية على أساس تقانة بازل قيد التشغيل في الخمسينيات من القرن الماضي. ومنذئذ، عبر البحث والتطوير، جعلت التطورات الكبيرة على سيرورة لوبوتك T منها تقانة عالمية.

وفي السبعينيات، كان إدخال أنواع معدلة من فولاذ الضغط العالي مع متانة زائدة بصفاتها مواد قاعدية لأنابيب المفاعل يمثل اختراقاً كبيراً فيما يتعلق بأمان

السيروورة ووثوقية المنشأة ونوافذ التشغيل. أدى هذا إلى تحقيق تكامل متميز للمنشأة ومكّن من استعمال ضغوط تشغيل أعلى، مما وسّع حقيبة منتجات LDPE بإضافة أنواع LDPE ذات كثافة أعلى، وحسّن من جودة الأغشية.

وفي الثمانينيات، أدخلت البيروكسيدات العضوية بصفتها بوادئ جذرية، مما أدى إلى معدلات تحويل أعلى وتحكماً أكثر فعالية بالسيروورة. وفي سنوات التسعينيات ركّز البحث والتطوير مجدداً على توسيع المنشآت، ومحاكاة السيروورة والنمذجة والتحكّم المتقدّم.

أدى إدخال برنامج المحاكاة لوبوسيم *Luposim T* الخاص الملكية من بازل لمحاكاة المفاعلات الأنوبية ذات الضغط المرتفع إلى توفير أداة فعّالة للسيروورة ولتطوير وتحسين المنتج. وفيما يتعلّق بالتوسيع حققت تقانة لوبوتك T اختراقاً في كانون الثاني (يناير) من عام 2001 مع بدء تشغيل أكبر منشأة LDPE في العالم في أوبت Aubette، فرنسا، بطاقة إنتاجية للخط المنفرد قدرها 320 kMTA. يُعتبر التشغيل الناجح لهذه المنشأة الفريدة حالة رائدة لتقانة السيروورة هذه.

اعتماداً على المحاكاة المتقدّمة للسيروورة، والتي جرى التيقن من صحتها في المنشآت الموجودة وجرى إثبات قدرتها عند التوسيع إلى منشأة LDPE ذات طاقة إنتاجية قدرها 320 kMTA، فقد أصبحت بازل الآن في موقع القدرة على تحقيق خط منفرد طاقته الإنتاجية 400 kMTA بتصميم مُخصّص للزبون.

## Key characteristics

## الخواص المميزة المفتاحية

إنّ سيروورة لوبوتك T هي تقانة مُفاعل أنبوبي ذي ضغط عالٍ مطوّرة لكامل مجال منتجات LDPE، بما يشمل البوليميرات المشتركة من الإيثيلين فينيل أسيتات المحلّمة (HEVA).

الأمان ومنع الفاقد. تحدث بلمرة الإيثيلين تحت ضغط مرتفع في مُفاعل أنبوبي وداخل الإيثيلين بصفته مُمدداً فائق الحرج. لذلك لا حاجة إلى مذيّب إضافي.

يمكن للمنشآت التي تستعمل سيرورة لوبوتك T أن تُلبي جميع المتطلبات البيئية والأمان. وحول العالم، جرى توليد ما يزيد على 50 مليون طن متري بواسطة تقانة لوبوتك T بدون حوادث كبيرة.

**خفض شدة المصادر.** في سيرورة لوبوتك T يجري استرجاع المونوميرات غير المتفاعلة وتدور باستمرار. وعند الضرورة يجري إرسال دفعات تنظيف من الهيدروكربون إلى "الاسترجاع الحراري" أو إلى نظام الشعلة. ونظراً إلى انعدام الحاجة إلى الهيدروكربونات بصفقتها مذيبيات لا توجد تيارات منطلقة كبيرة.

**مقدرة التصميم والمرونة.** يمكن تحقيق طاقة إنتاجية لخط منفرد تصل إلى 400 kMTA (على أساس 8000 ساعة تشغيل سنوياً) وتُغطي كامل مجال منتجات LDPE.

**تنوع استعمالات السيرورة.** فيما يتعلّق بالمزايا النوعية للسيرورة، يمكن لتقانة لوبوتك T أن تُنتج كامل مجال منتجات LDPE، بما يشمل HEVA و LDPE المُعدّل بـ *N*-بوتيل أكريلات. وتضمنُ تغييراتُ النوع السريعة أن تكون كمية المواد المُنتجة في المرحلة الانتقالية أصغر، مما يُتيح إنتاج لائحة عريضة من المنتجات في مُفاعل واحد.

**نوعية المُنتج.** تعطي سيرورة لوبوتك T منتجاً متجانس النوعية جداً مع مستوى هلام مُخفض مما يعني عدم الحاجة إلى صوامع مزج أو مُجانسة.

**الاقتصادية.** إنّ تكاليف رأس المال لسيرورة لوبوتك T منخفضة بسبب التصميم الفعّال جداً. وذلك على أساس انخفاض قيم استهلاك المواد الأولية والطاقة. وتتميّز سيرورة لوبوتك T بتكاليف التشغيل التنافسية، في حين يُباع المُنتج النهائي بسعر أعلى من أسعار منتجات البولي إيثيلين الأخرى. إنّ الجمع بين تكاليف الاستثمار والتشغيل المنخفضة يجعل من سيرورة لوبوتك T سيرورة ضغط مرتفع للبولي إيثيلين جذابة جداً.



## وصف السيرورة

## Process description

في سيرورة لوبونك T تجري بلمرة الإثيلين إلى LDPE عند درجات حرارة أعلى من 150°C وتحت ضغط يتراوح بين 2000 و 3100 bar. ولإنتاج البوليميرات المشتركة، تستعمل مونوميرات مشتركة نوعيّة مثل الفينيل أسيتات أو البوتيل أكريلات.

يمكن تقسيم كامل سيرورة التصنيع إلى الخطوات أو الوحدات التالية :

- الضغط المسبق للإثيلين.
- الضغط إلى شروط التفاعل.
- تفاعل البلمرة.
- إعادة تدوير الغازات غير المتفاعلة.
- البثق وتصنيع الحبيبات.
- إزالة الغاز.
- التخزين والتعليب.

وتقدّم المفاعلات الأنبوبية المرتفعة الضغط عموماً في شكلين مختلفين، كما يبيّن الشكلان 3.8.14 و 4.8.14.

في مُفاعل TS، يجري تسخين كامل دفق الإثيلين من الضاغط الفائق تسخيناً سابقاً إلى 150°C-180°C ويُغذى إلى منفذ دخول أول منطقة تفاعل. يبدأ التفاعل بحقن بيروكسيدات عضوية. وعندما يبرد مزيج التفاعل بعد أول ذروة تفاعل، يُضاف بادئ بيروكسيد إضافي لبدء منطقة تفاعل ثانية. يمكن أن يكون هناك نقاط حقن بيروكسيد إضافية، معطية 3-5 مناطق تفاعل.

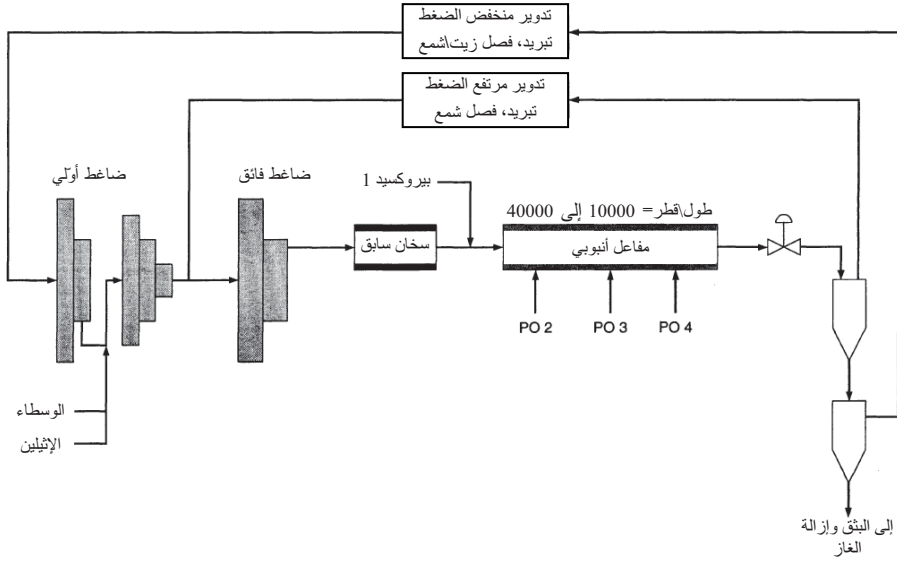
في مُفاعل TM (حقن متعدد للغاز البارد) ، يُجزأ الإثيلين المضغوط إلى عدّة تيارات ويُغذى في المُفاعل عند عدد من النقاط. إضافة إلى ذلك، تمكن معايرة الإثيلين مع الأوكسجين قبل الانضغاط. وتقريباً حوالي 40 إلى 70% من كامل

الإثيلين يُسخّن تسخيناً سابقاً إلى حوالي  $150^{\circ}\text{C}$ – $180^{\circ}\text{C}$  قبل إضافة البيروكسيد، الذي إلى جانب الأوكسجين، يُطلق أوّل منطقة تفاعل. أمّا نسبة 30 إلى 60% من الإثيلين المتبقية فتُبرد وتُجزأ مجدداً إلى مقادير متساوية إلى حدّ ما، وتُحقن في مواقع مختلفة على طول المُفاعل. وهذا مجموعاً مع إضافة البادئ يؤدي إلى العدد المطلوب من مناطق التفاعل. ويمكن توليد مناطق تفاعل إضافية بإضافة البيروكسيد مباشرة إلى المُفاعل.

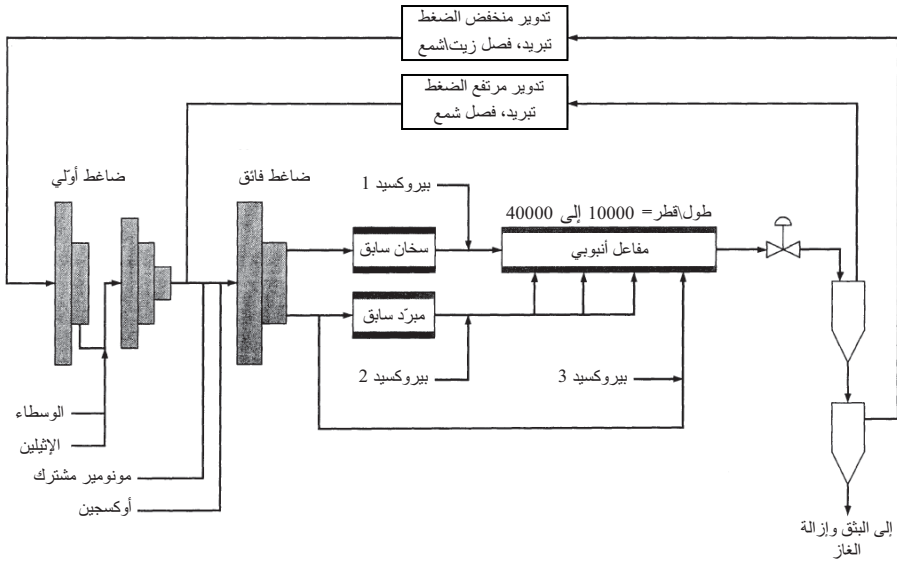
يمكن امتصاص حرارة التفاعل في هذا النوع من المُفاعلات بواسطة التغذيةات من الغاز البارد، مع السيئة أنّ لهذا الجزء من غاز التغذية زمن إقامة قصير في المُفاعل. يمكن أن يؤدي التوازن بين هذين المفعولين إلى تحقيق معدلات تحويل أعلى وذلك تبعاً للنوع المُنتج. يمكن أن يكون لمُفاعل TM زيادة درجتيّة في قطر المُفاعل، ويمكن أن تتغير سرعة تدفق المزيغ المتفاعل تغييراً محسوساً نظراً إلى التغذيةات الإضافية بالغاز. والمُفاعل مزوّد بصمام تحكّم بالضغط مماثل لمُفاعل TS

## أقسام سيرورة LDPE

1. الضغط المُسبق للإثيلين. يُضغط الإثيلين البوليميري والإثيلين المدور بواسطة الضاغط الأولي إلى حوالي 300 bar. ويُضاف معدّل (مثل الهيدروكربون أو الكيتون أو الأدهيد) للتحكّم بالوزن الجزيئي.
2. الضغط إلى شروط التفاعل. يُضغط تيار الإثيلين، مع الإثيلين المدور الخارج من دارة التدوير ذات الضغط المرتفع. ضغطاً إضافياً بواسطة الضاغط الفائق إلى حوالي 3100 bar. الضاغط الفائق هو ضاغط متناظر ثنائي المرحلة ذو خطين (تيار A وتيار B). في المرحلة الأولى، يُضغط غاز تغذية الضاغط من حوالي 270 bar(g) إلى 1250 bar(g) تقريباً. ويجري تبريد الغاز بعد المرحلة الأولى فقط. يُضغط الغاز في التيارين في المرحلة الثانية إلى ضغوط تصل إلى 3200 bar. بعد كل مرحلة، يمر الغاز عبر مُخمّد نبض. وأخيراً يجب تسخين الإثيلين المُفرّغ تسخيناً إضافياً حتّى يحدث التفاعل.



الشكل 3.8.14: سيرورة لوبوتك TS



الشكل 4.8.14: سيرورة لوبوتك TM.

3. تفاعل البلمرة. يُغذي مزيج التفاعل عند مُغادرة الضاحط الفائق مُفاعلاً أنبوبياً مكوناً من ثلاثة مقاطع مختلفة. في السخان السابق، يُسخن مزيج التفاعل إلى درجة حرارة البادئ التي هي بين 150 و 180°C، يتبع ذلك متتالية من مناطق

التفاعل والتبريد. يتألف المُفاعل من عدد كبير من الأنابيب ذات القمصان بنسبة كليّة للطول على القطر تتراوح بين 10,000 و 40,000. ويمكن أن يتراوح القطر الداخلي لأنابيب الضغط المرتفع بين 10 و 100 mm، وهي تُعالج من 10 إلى 190 t/h من المونومير.

أمّا ضغط البلمرة فهو يتراوح نموذجياً بين 2000 و 3200 bar، ودرجات الحرارة أخفض من 350°C. تحت شروط البلمرة يُذاب البوليمير بالإيثيلين الفائق الحرّج، مما يؤدي إلى مزيج تفاعل وحيد الطور.

في مناطق التفاعل، تبدأ البلمرة بإضافة بادئ بلمرة (أوكسجين أو بيروكسيد). وبفضل طبيعة بلمرة الإيثيلين الناشئة للحرارة، يسخن مزيج التفاعل، ويبقى البولي إيثيلين الناتج منحلّاً بالإيثيلين الفائق الحرّج. يجري التحكم بدرجة الحرارة بواسطة تركيز البوادئ المُضافة ونوعها، وذلك بالإضافة إلى دارة الماء الساخن. يمكن أن تُستعمل التيارات الجانبية من الإيثيلين الطازج المُبرّد بهدف التبريد السريع لمزيج التفاعل وانطلاق البادئ مجدّداً. يمكن بهذه الإجراءات تحقيق معدّل تحويل يزيد على 35% للمرور الواحد.

4. فصل البوليمير والغاز. عند انتهاء التفاعل يُزال ضغط مزيج البوليمير والإيثيلين غير المتفاعل ويُمرّر على مبرّد يلي المُفاعل ويدخل في فاصل المُنتج ذي الضغط المرتفع. يُفصل الإيثيلين غير المتفاعل من صهارة البوليمير عند حوالي 300 bar. تُفرّغ صهارة البوليمير عبر صمّام المُنتج في فاصل المُنتج ذي الضغط المُخفض (0.2 إلى 2.0 bar تقريباً) لنزع الإيثيلين المتبقي في الراتنج.

5. تدوير الغاز غير المتفاعل. يُعاد تدوير تيّاريّ الإيثيلين من الفاصلين إلى الضواغط الموافقة بالتبريد الدّرجي. يُدوّر التيار ذو الضغط المرتفع إلى الضاغط الفائق والتيار ذو الضغط المنخفض إلى مرحلة الإطلاق من الضاغط الأولي. ولتفادي تراكم الشوائب والغازات الخاملة في الحلقات، تُسحب كمية

ضئيلة من الإثيلين بصفتها تيار غاز تنظيف، وترسل إلى وحدة استرجاع الإثيلين عند حدود البطارية.

6. البثق وتصنيع الحبيبات. تُمرّر الصُّهارة التي ما تزال تحتوي على كميات ضئيلة من الإثيلين من فاصل المُنتج ذي الضغط المنخفض إلى البائق لإزالة بقايا الغاز وإقحام الإضافات، عند الطلب، ولتصنيع الحبيبات بواسطة نظام تقطيع تحت الماء. ويمكن أن يكون البائق آلة وحيدة اللولب أو آلة ثنائية اللولب.

7. نزع الغاز. بعد المرور عبر البائق، تبقى الحبيبات حاوية على آثار من الإثيلين، لذلك تُرسل إلى صوامع إزالة الغاز، حيث تُنظّف بواسطة تيار ثابت من الهواء. وبعد مرور فترة من الزمن تتحرّر الهيدروكربونات المتبقية من الحبيبات. إن تدفق الهواء مُصمّم للإبقاء على مستوى تركيز الإثيلين آمناً.

8. التركيز والتعبئة. تُنقل الحبيبات هوائياً إلى صوامع التخزين؛ ومن هناك يمكن شحن المنتجات بالجملة أو تُعبأ وتُعبأ.

## Process safety

## أمان السيرورة

تمتلك شركة بازل سجل أمان لا مثيل له في الصناعة. وبحلول عام 2003 حققت تقانات بازل حوالي سبعة ملايين ساعة تشغيل بدون حادث مهم.

### مواصفات الأمان النوعية للوبوتك T

1. سلسلة أمان سريعة الاستجابة (مزدوجات حرارية، مراسلات ضغط، نظام هيدروليكي).

2. تحرير سريع للضغط إلى مستويات آمنة في نظام المفاعل في حالة الإيقاف الآمن للمفاعل (برنامج إيقاف المفاعل RSD).

3. انكماش ذاتي autofretage لمعدات المفاعل ذات الضغط المرتفع المصنوعة من الفولاذ-K 10 X (النتيجة: تسرب قبل الكسر).

4. كمرات تلفزيونية لمراقبة شاملة للمفاعل والمنشأة.

5. نظام تخميل لصوامع إزالة غاز الحبيبات في حالة ارتفاع تركيز الإيثيلين في جو الصومعة أو نفاثات هواء احتياطية إضافية.

**نظام إغاثة أمان آلي للمفاعل.** تؤمن سيرورة البلمرة بواسطة أنظمة أمان محدثة مركبة على نحو مستقل، بالإضافة إلى نظام التحكم الموزع. إن هذا النظام مربوط عتادياً فهو إذن موثوق جداً. ويحقق جميع المعايير المتبعة في مثل هذه المنشآت.

ينقل برنامج إيقاف المفاعل (RSD) وحدة المفاعل إلى شروط أمانة عن طريق تحرير ضغط الضواغط والمفاعل. وبعد مضي وقت قصير يصبح نظام المفاعل جاهزاً للإقلاع مجدداً.

إن منشأة LDPE مزودة بأجهزة الحماية التقليدية المشغلة ميكانيكياً وذلك للوقاية من ارتفاع الضغط. وتحتوي أقسام التفاعل ذات الضغط المرتفع وأقسام التدوير ذات الضغط العالي أيضاً على صمامات تحرير طوارئ للخفض السريع لضغط المنشأة في حال وقوع شروط تشغيل غير طبيعية وهي تُفعل بواسطة أنظمة تفعيل آلية.

إن أنظمة تحرير الضغط الفعالة هي أنظمة حاسمة لأمان مفاعلات الضغط العالي الأنبوبية. المتطلبات هي:

- الاكتشاف المبكر لانتشار حراري في المفاعل.
- استجابة سريعة وفاعلة لتحرير سريع لضغط المفاعل.
- تفريغ محتوى المفاعل بأمان.
- إزالة البوليمير لخفض التلوث بالغبار.
- مكونات النظام المفتاحية التي هي موثوقة وفعالة، ويمكن بسهولة الحصول عليها.

أنظمة الحماية والتحرير تتكوّن من:

- صمامات توسيع طوارئ تعمل هيدروليكيًا على أنظمة المفاعل وأنظمة التدوير ذات الضغط المرتفع، وهي تفتح استجابةً إلى إشارة من سقاطات نظام حماية. تفتح الصمامات آلياً في حال انخفاض ضغط الزيت الهيدروليكي.
- صمامات تحرير ضغط عالي بنوابض مشدودة أو أقراص متفجرة في المفاعل، وفي أنظمة إعادة تدوير الضغط المرتفع.
- صمامات تحرير عادية بنوابض مشدودة أو أقراص متفجرة في أجزاء السيرورة التي تعمل بضغوط أخفض من 300 bar(g).

الفلسفة الأساسية هي في تجنب انطلاق الهيدروكربون في الجو، كلما كان ذلك ممكناً. ولتحقيق ذلك:

- توجيه صمامات التحرير التي تحرّر الهيدروكربونات إلى شعلة (في حين توجيه الأقرص المتفجرة إلى الجو):
- للأقسام التي تعمل فوق 20 bar(g)، وخصوصاً تلك التي تعمل عند 325 أو 1600 bar، يمكن أن تظهر درجات حرارة منخفضة جداً لاحقاً في التيار بعد صمام التحرير، ويجب من ثمّ تصميم نظام التحرير والشعلة على هذا الأساس.
- توضع عند الضرورة قمصان بخار على فتحات التنفيس، التي يمكن أن تحتوي على بوليميرات أو شموع، للوقاية من الانسداد بالبوليمير. وتُفحص هذه الفتحات دورياً بالتنظيف بالنتروجين بحثاً عن انسدادات محتملة.

في أنظمة التنفيس، يجب تجنب النقاط المنخفضة حيثما يكون ذلك عملياً، وفي النقاط المتبقية توضع مجمّعات لجمع السائل مع إنذارات سوية عند النقاط المنخفضة للتحذير من أي تراكم للسوائل.

**إيقاف الطوارئ.** إنّ الخطر الأساسي المؤثر في قسم التفاعل هو المتعلّق بتفاعل تفكك الإثيلين. التفكك الحراري للإثيلين (وكذلك تفاعل البلمرة في هذه السيرورة) هو تفاعل جذري، يقود إلى تكوّن الكربون والهيدروجين والميثان. يحدّد الضغط المرتفع والحرارة المرتفعة هذا التفاعل وهو ناشر قوي للحرارة، ويُفترض أن عوامل أخرى مثل الشوائب وأكاسيد الحديد وأكاسيد معدنيّة أخرى تُسهّل بدء هذا التفاعل. تحدث تفاعلات التفكك عند حوالي 3100 bar و 355°C.

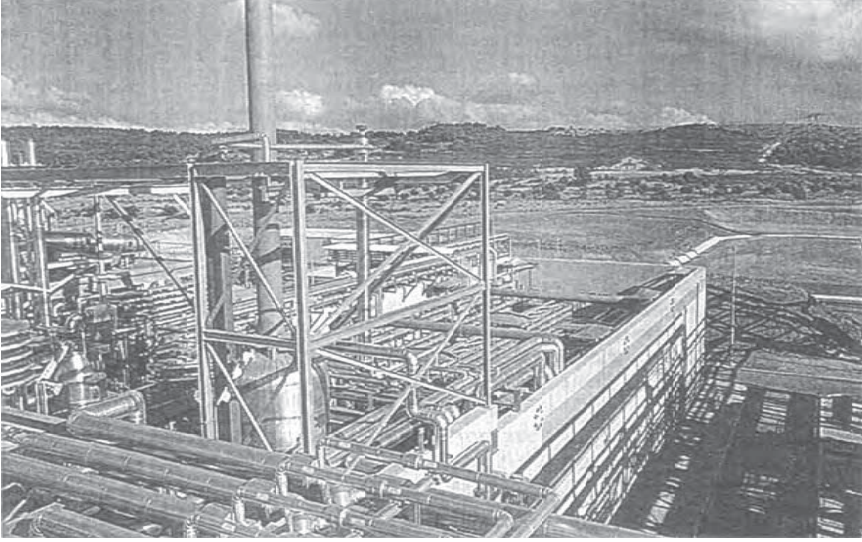
تفكك الإثيلين هو ناشر قوي للحرارة ويحدّد الضغط المرتفع. تسبب حرارة التفاعل الموافقة ازدياداً أنياً للضغط ودرجة الحرارة في المفاعل، مما يسبب تسارعاً ذاتياً لتفاعل التفكك. يمكن أن يقود هذا إلى ضغوط ودرجات حرارة مرتفعة جداً في عدّة ثوانٍ. حينما يُكتشف وضع غير طبيعي في قسم المفاعل يجب إيقاف المنشأة وتحرير ضغطها بواسطة نظام حماية أصيل فيها.

إلى جانب تفاعل تفكك الإثيلين هناك مخاطر أخرى تتعلّق بالجزء ذي الضغط المرتفع في منشأة LDPE:

- عطل كبير في الضاغط الفائتق.
- تحرّر كبير للغاز في أقسام الضاغط أو المفاعل أو إعادة التدوير ذي الضغط العالي.

إنّ الحماية النهائية من هذه المخاطر هي إيقاف المنشأة بتحرير سريع للضغط. وكما شُرح سابقاً، هذه هي الطريقة الوحيدة للتخفيف المباشر للمخاطر المتعلّقة بضغط التشغيل المرتفع. يُبيّن الشكل 5.8.14 وحدة بلمرة لمنشأة طاقتها الإنتاجية 320 kMTA.





الشكل 5.8.14: وحدة بلمرة لمنشأة طاقتها الإنتاجية 320 kMTA.

## Product specifications

## مواصفات المنتج

### Overview

### نظرة عامة

بواسطة تنوّعات على شروط السيرورة، يمكن الحصول على طيف واسع من المنتجات تبدأ من أنواع LDPE القياسية وتصل إلى البوليميرات المشتركة EVA أو البوليمير المشترك *N*-بوتيل أكريلات المعدّل. لا تضع السيرورة أي قيود على عدد الأنواع، ويمكن توليف خليط المنتج ليلائم متطلبات السوق والمجالات الاقتصادية للمنتج (الشكل 6.8.14). يمكن إنتاج أنواع تتراوح قيم MFR فيها من 0.15 إلى 50 وتتراوح كثافتها بين 0.917 و 0.934 g/cm<sup>3</sup>. وفي حالة البوليميرات المشتركة، يتراوح جزء المونومير المشترك من 3% إلى 28% ويكون له الأثر الأكثر أهمية في موسطات المنتج المفتاحية، وخصوصاً خواص أنواع HEVA الشبيهة بالمطاط. يمكن بسهولة إقحام الإضافات المتوافرة عادة، كما هي مستعملة عالمياً، ضمن المنتج لتعطي المنتج النهائي.

إنّ لوبولِن *Lupolen* LDPE هو الاسم التجاري لراتنجات البولي إيثيلين المنخفضة الضغط من بازل، وهي تشمل بوليمرات واحدة وبوليميرات مشتركة. يتكوّن مجال التطبيقات من منتجات للأغشية وللقولبة بالحقن وللقولبة بالنفخ وأغلفة الكابلات والأسلاك والأنابيب الفولاذيّة والصفائح. المواصفات الخاصّة لبوليميرات لوبولِن LDPE هي سعة مجال التطبيقات، وسهولة المعالجة والمقاومة الجيدة لتصدّع الإجهاد البيئي، الجمع المتوازن الجيد بين الخواص الميكانيكيّة والبصريّة وخواص السحب الجيدة، والتناسق الإجمالي الممتاز للمنتج.

### Applications of LDPE

### تطبيقات LDPE

اعتماداً على نوع التطبيق ومزيج الخواص المطلوبة، يجري اختيار نوع لوبولِن الموافق وذلك بما يشمل مزيج الإضافات المناسب (مزلّقات، مضادات تكثّل، ومثبّات لتطبيقات محدّدة). إنّ أنواع EVA مناسبة بوجه خاص لتطبيقات درجات الحرارة المنخفضة. وتمثّل مقاومة إجهاد التصدّع المحسّنة والمرونة والشفافيّة خواص متميّزة أخرى.

الأغشية. يمكن الطيف الواسع لمنتجات كلّ من البوليميرات الواحديّة والبوليميرات المشتركة من مجال واسع من تطبيقات الأغشية، بما يشمل أغشية التغليف المتقلّصة والكثيرة الاستعمال، وأغشية الصفائح، وأكياس الحمل، والأغشية المركّبة، وأكياس التبريد العميق، والأغشية الزراعيّة مثل أغشية المهاد والدفنات. القولبة بالحقن والقولبة بالنفخ. تُستعمل البوليميرات الواحديّة والمشاركة في العديد من التطبيقات القياسيّة. وتعتبر بوليميرات لوبولِن LDPE الواحديّة مناسبة جداً للقطع الطبيّة والصيدلانيّة وذلك بسبب نقائها. يوافق خط المنتج الخواص التقنيّة المطلوبة، وتحديدًا التدفّقيّة، والصلابة ومقاومة التصدّع بالإجهاد. ويشمل مجال الأنواع منتجات متخصصة للتطبيقات الصيدلانيّة ومنتجات ذات خواص مثيرة للحواس بصورة جيدة.

طلاء الأنابيب. توفرّ أنواع لوبولِن لطلاء أنابيب الفولاذ حماية فعليّة من التآكل مع خواص متوازنة توازنًا جيّدًا، وذلك بما يشمل خواص طويلة الأمد جيّدة، ومعالجة ممتازة، ومقاومة ميكانيكيّة عالية، ومقاومة كيميائيّة جيّدة.

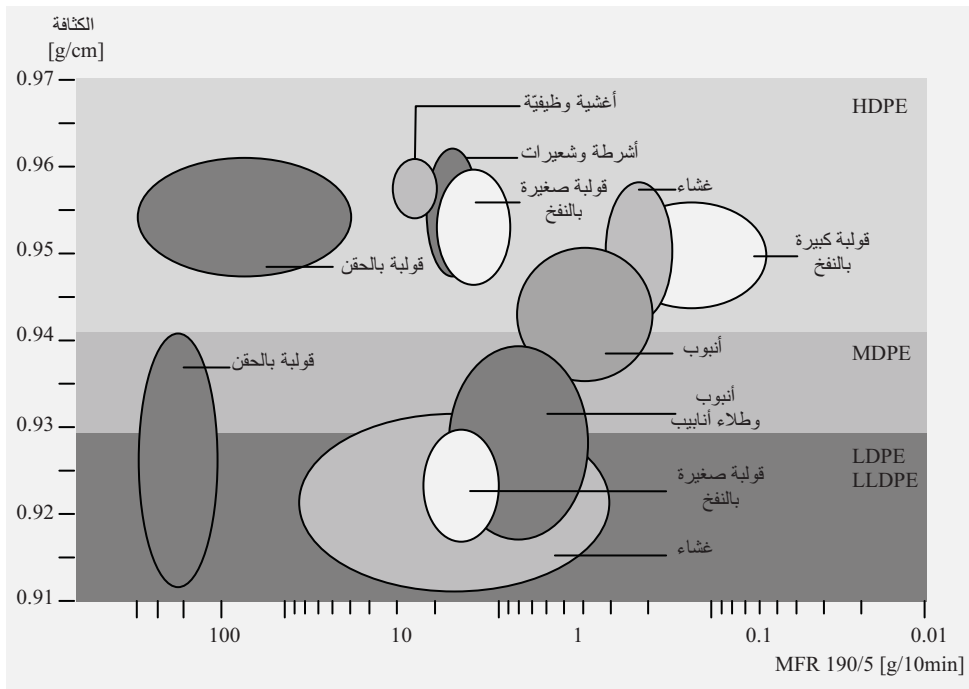
الكابلات والأسلاك. تغطي بوليميرات لوبولن الواحديّة مجال تطبيقات الكابلات، من كابلات الطاقة الكهربائيّة، وعزل الكابلات المحوريّة، والكابلات الهاتفيّة إلى موادّ التغليف أو الأعمدة ذات المقاومة المرتفعة جداً لتصدّع الإجهاد البيئيّ.

## Process economics

## اقتصاديات السيرونة

إنّ تكاليف رأس المال والتشغيل لسيرونة لوبوتك T تنافسيّة وراحة بنتيجة:

- تصميم للمفاعل وتوزيع للمُنشأة فعّالين.
- معدلات تحويل مرتفعة.
- استهلاك منخفض للمونومير.
- زمن انتقال قصير جداً.
- وثوقيّة عالية للسيرونة.
- مفهوم تكامل الحرارة الضائعة (الجدول 2.8.14)



الشكل 6.8.14: عائلات منتج البولي إيثيلين.

الجدول 2.8.14: الاستهلاك النوعي النموذجي/التكلفة (لكل 1000 kg من منتج PE)

LDPE	الوحدة	
1010	kg	مونومير
0.25	kg	بادئ
2.5	kg	إضافات المُنْتَج*
1000-700	kWh	طاقة كهربائية* †
1200 – (صادر)	kg	بخار* †
100-75	m <sup>3</sup>	ماء تبريد
1.4	m <sup>3</sup>	ماء تغذية المرجل* †
4	N m <sup>3</sup>	نتروجين
25	N m <sup>3</sup>	هواء الأجهزة

\* نموذجي؛ يعتمد كثيراً على لائحة المنتجات.

† البثق مشمول، يعتمد على لائحة المنتجات والطاقة الإنتاجية للمنشأة.



## الفصل 9.14

### سيرورة الطور الغازي UNIPOL™ PE:

### قيمة مضافة في صناعة البولي إيثيلين

### Unipol™ PE Gas-Phase Process: Delivering Value to the PE Industry

ماردي ماك كاون كاوس

شركة يونيفيشن تكنولوجيز Univation Technologies LLC

هيوستون، تكساس

#### Introduction

#### مقدمة

إنّ يونيفيشن تكنولوجيز Univation Technologies هي مشروع مشترك بين شركتي داو Dow Chemical Company وإكسون موبيل ExxonMobil Chemical Company وشراكة تهدف إلى قيادة تجديد في تقانة البولي إيثيلين (PE) حول العالم وتقديم قيمة مضافة لصناعة البولي إيثيلين.

لقد كانت شركة Union Carbide التابعة لشركة داو Dow Chemical Company هي المطور الأصلي لسيرورة يونيبول UNIPOL™PE، أول تقانة تصنيع بولي إيثيلين في الطور الغازي، والقائد العالمي لمنح تراخيص تقانة البولي إيثيلين. وفي غمرة بناء هذا الموقع، جرى إنشاء تنظيم منح تراخيص هذه التقانة المبرزة في الصناعة وإجراءات دعم ما بعد منح التراخيص وكل هذا قائم اليوم ضمن شركة يونيفيشن.

لقد كانت شركة ExxonMobil Chemical الأولى في تطوير أنظمة تحفيز على أساس الميتالوسين metallocene لأجل سيرورة الطور الغازي يونيبول PE. وكذلك طوّرت شركة ExxonMobil Chemical أيضاً تقانة النمط الفائق التكتيف (SCM-T) الذي يمكن أن يزيد زيادة كبيرة الطاقة الإنتاجية لأنظمة يونيبول الموجودة لتفاعل البولي إيثيلين.

يعزّز المشروع المشترك مُحفّزات PE الأكثر تقدماً وتقانة السيرورة والمعارف المتعلقة بالمنتج والتطبيقات المتركزة حول سيرورة الطور الغازي يونيبول PE. إنّ مهمة شركة يونيفيشن تكنولوجيز هي أن تبني على أساس أفضل سيرورة في الصناعة، وأفضل محفّز وأفضل تقانات مُنتج، لتُقدّم:

- تقانة المحفّز وسيرورة الطور الغازي يونيبول.
- محفّزات يوكات UCAT™ التقليدية، بما يشمل زيغلر- ناتا والكروم.
- محفّزات الميتالوسين إكسكات XCAT™ لإنتاج mLLDPE العالي الأداء (HPR) والسهل المعالجة (EZP).
- تقانة المحفّزات الثنائية النمط بروديجي PRODIGY™ للحصول على فوائد خواص المنتج الثنائي النمط مُنتجة باقتصاديات المفاعلات المنفردة.
- تقانات توسيع الطاقة الإنتاجية (CET)، بما يشمل تقانة النمط الفائق التكتيف (SCM-T).

تمتلك شركة يونيفيشن مصانع لتصنيع المحفّزات في مونت بلفيو Mont Belvieu وسيدريفت Seedrift، تكساس، وسان تشارلز St. Charles، لويزيانا. تمنح المرافق في سيدريفت وسان تشارلز تراخيص لأحدث ما جرى التوصل إليه في أنظمة محفّزات زيغلر- ناتا وتلك المؤسسة على الكروم. ولقد زادت مرافق إنتاج محفّز الميتالوسين من يونيفيشن في مونت بلفيو، تكساس، من طاقتها الإنتاجية لتلبي الطلب العالمي المستقبلي، وهي قادرة على توفير محفّزات لصنع ما يُكافئ 2.5 مليون طن من البولي إيثيلين سنوياً.

تشتمل سيرورة يونيبول PE للمنشآت الجديدة على ما يلي:

- أحدث ما جرى التوصل إليه في مجال تقانة يونيبول PE.
- أنظمة محفزات زيغلر-ناتا والكروم ومقدرات المُنْتَج.
- أنظمة محفزات ميتالوسين ومقدرات المُنْتَج.
- أنظمة محفزات ثنائِيَّة النمط ومقدرات المُنْتَج.
- أنظمة التحكم المتقدِّم بالسيرورة.

وتشتمل سيرورة يونيبول PE للمنشآت المُجَدِّدة على ما يلي:

- أنظمة محفزات ميتالوسين وثنائيَّة النمط ومقدرات المُنْتَج.
- تقانة توسيع الطاقة الإنتاجية (CET)، التي تضم:
  - تحليل كامل للأنظمة.
  - تشغيل بالنمط الكثيف.
  - تشغيل بالنمط الفائق التكتيف.
  - أنظمة التحكم المتقدِّم بالسيرورة.

تقدِّم حزم تراخيص تقانة البولي إيثيلين من يونيفيشن الميزات التالية:

- إمكانية الوصول إلى التطورات التي تجربها أكبر أنشطة البحث والتطوير في العالم المركِّزة على سيرورة البولي إيثيلين في الطور الغازي والمحفَّزات المتقدِّمة.
- القدرة على إنتاج أوسع طيف من المنتجات.
- تكاليف استثمار وتشغيل منخفضة.
- أكثر من ثلاثين عاماً من الخبرة بما يشمل الهندسة والبحث والتطوير ودعم التصنيع.
- تقانات المحفزات المتقدمة من ميتالوسين و HDPE ثنائي النمط مع أداء مُثَبَّت في سيرورة يونيبول PE.



- تزويد موثوق لمحفزات زيغلر- ناتا، ومحفزات الميتالوسين والكروم و HDPE ثنائي النمط.
- فرص لتحسين الطاقة الإنتاجية، ومن ثم قيمة أعمال أصحاب التراخيص الموجودين، مع تجديد يستعمل ابتكارات الصيغة المكثفة وتقانة الصيغة الفائقة التكنيف.

## History

## التاريخ

### خبرة شركة يونيفيشن في بولي إيثيلين الطور الغازي

#### Univation's experience in gas-phase PE

على مدى حوالي أربعين عاماً جرى تطوير وتحسين سيرورة يونيبول PE بإدخال العديد من التحسينات على المحفزات والمنتجات والسيرورة (الشكل 1.9.14). وقد حققت سيرورة يونيبول PE موقعاً مهماً في منح التراخيص في الأسواق على النطاق العالمي.

لقد سُوِّقت تقانة يونيبول PE أول مرة عام 1968، ولقد شكّلت منذ البدء نقطة تغيّر في اقتصاديات وتعدد استعمالات إنتاج البولي إيثيلين. وقد أصبحت التقانة المُختارة على أوسع نطاق في العالم حيث يُشغّل المرخص لهم مرافق في خمسة وعشرين بلداً. ومع أكثر من 1500 مفاعل- سنة من التشغيل الآمن والناجح أصبحت اعتمادية هذه التقانة مثبتة. واليوم هناك أكثر من 90 مفاعل يونيبول PE في التشغيل على النطاق العالمي. الطاقة الإنتاجية الكلية لسيرورة يونيبول PE هي حوالي 15 مليون طن متري سنوياً. ولقد تراوحت تراخيص يونيبول بين مُنتجين حديثين ومنتجين مُثبتين قادة في صناعة بوليميرات البولي أوليفين. وأكد العديد من المرخص لهم خياراتهم مجدداً ببناء منشآت يونيبول إضافية.

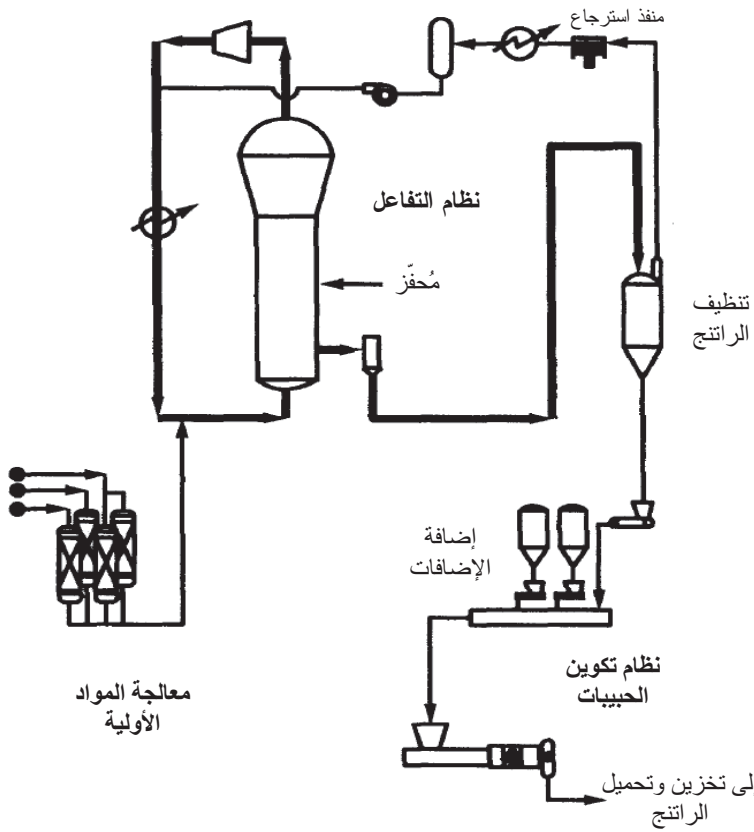
إنّ تقانة يونيبول PE مدعومة بالتزام من شركتي Dow و ExxonMobil بالمحافظة على المنصة في مقدمة تطوير تقانة PE ذات القيمة المضافة وبالاستمرار في تقديم القيمة لصناعة البولي إيثيلين.



الموجودة. وعادة، تُستعمل المناخل الجزيئية لإزالة الماء من جميع المواد الأولية الأساسية. وتبعاً لنوعية المواد المختلفة المستعملة، قد يكون من المناسب إضافة مرحلة أو مرحلتين تنقية للمواد الأولية المُختارة لإزالة الشوائب الأخرى.

نموذجياً تظهر الحاجة إلى مراحل التنقية المشمولة في السيرورة فقط بصفاتها مضاعف وقاية من الذرى المفاجئة في مقادير الشوائب. إنّ عمر المضجع بين عمليتي إعادة توليد طويل نسبياً (يقاس بالأشهر وليس بالأيام).

إنّ مُحفّزات البلمرة حساسة أيضاً للمُسمّات التقليدية مثل الكبريت، والكاربونيل وغيرها؛ ولكن نادراً ما تكون هذه المواد موجودة بكمية كافية لتستدعي القلق.



الشكل 2.9.14: ملخص يونيبول PE.

## المحفز

## Catalyst

يجري شحن وتخزين جميع محفزات البلمرة المشتركة من يونيفيشن في حاويات خاصة تحت غطاء من النتروجين. وهي تُشحن في شكل جاهز للاستعمال.

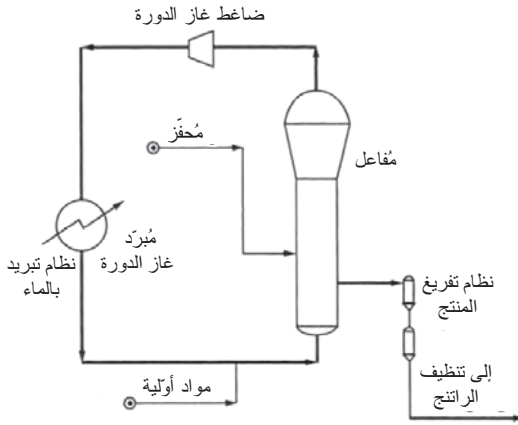
## التفاعل

## Reaction

يمكن تقسيم نظام التفاعل إلى عدّة أقسام: حلقة التفاعل، وتغذية المحفز، وتفريغ المُنتج والفصل (الشكل 3.9.14). وسنناقش هذه الأجزاء كلّاً على حدّيه.

## حلقة التفاعل

- تتكوّن حلقة التفاعل من مُفاعل، وضغط غاز الدورة، ومبرد غاز الدورة. المُفاعل هو مُفاعل مستمرّ ذو مزج رجعي يحوي مضجعاً مميعاً من راتنج البولي إيثيلين الحبيبي مع آثار من المُحفز. يُحرّك ضغط الدورة غاز التفاعل عبر المضجع، موفراً التحريك اللازم للمزج الرجعي الجيد ومزوداً مواقع التفاعل بالمواد الأولية، وجارفاً بعيداً حرارة التفاعل.

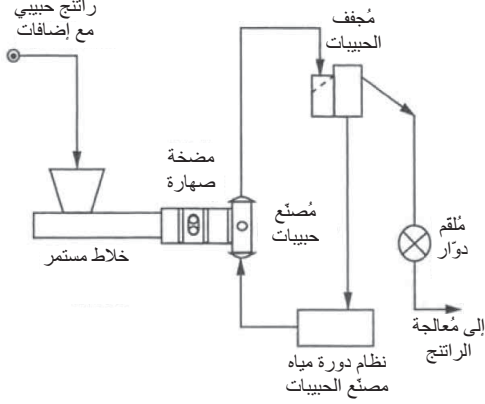


← بسيطة ميكانيكياً...

- تشغيل بسيط جداً مع عدد قليل من موصلات التحكم بخواص المُنتج:
  - نوع المحفز
  - تركيب الغاز
  - درجة حرارة التفاعل
- لا قطع متحركة في المُفاعل
  - لا كواشط ميكانيكية
  - ولا محرّكات أو خلطات ميكانيكية
- يوفر القسم الموسّع للمُفاعل فصل الصلب والغاز. ولا حاجة إلى دوامة أو تجهيزة فصل ميكانيكية.
- حلقة غاز دورة التفاعل منظمّة لجعل انجراف الراتنج والحاجة إلى تنظيف

الشكل 3.9.14: نظام تفاعل يونيبول PE.

- لا توجد تدرجات لدرجة الحرارة أو التركيب داخل مضجع المائع. تُسحب حرارة التفاعل من الغاز الدائر بواسطة مبادل حراري خارجي. واعتماداً على شروط التفاعل، يمكن لنسبة من الغاز أن تتكاثف في طور سائل يُحسّن في إزالة الحرارة من التفاعل. اعتماداً على تقانات النمط المتكاثف والنمط الفائق التكاثف من يونيفيشن، يمكن بسهولة تحقيق تشغيل عند نسبة مرتفعة من الحيز على الزمن (أي عدد أطنان المُنتَج في وحدة الحجم).
  - يجري التحكم بخواص المُنتَج عن طريق ضبط شروط التفاعل. وتُستعمل نماذج حاسوبية لتعيين شروط التفاعل المطلوبة على أساس نوع المُحفز والمُنتج الذي يجري إنتاجه.
  - يجري التحكم بتركيب الغاز بواسطة أنظمة تحليل، ويُحافظ على ضغط النظام ثابتاً عن طريق ضبط معدل التغذية بالمواد الأولية. درجة حرارة مضجع التفاعل متوسطة وتُضبط عند قيمة ثابتة لكل مُنتَج عن طريق ضبط درجة حرارة غاز الدورة الراجع إلى المُفاعل. ويمكن تنويع توزيع الوزن الجزيئي بتغيير نوع المُحفز.
  - يمكن إيقاف تفاعل البلمرة أو تبطينه بواسطة نظام "قتل" للحماية عند الطوارئ.
  - إن حلقة التفاعل مصممة لتستقبل بيسر جميع أنظمة المُحفزات، بدءاً من أنظمة زيغلر-ناتا والكروم التقليدية إلى أنظمة الميتالوسين مع تعديلات بسيطة أو بدونها.
- ملقّم المُحفز.** يجري التزويد بمُحفّزات البلمرة بالشكل الجاهز للاستعمال. تأتي مُحفّزات زيغلر-ناتا ومُحفّزات HDPE الثنائي النمط إما بهيئة مسحوق جاف أو بهيئة معلق طيني وذلك تبعاً لعائلة المُحفز. وتأتي مُحفّزات الكروم والميتالوسين بهيئة مساحيق جافة. وتُغذى جميعها مباشرة من حاويات الشحن إلى داخل نظام تلقيم التفاعل بالمحفز.



← نموذجياً، يستعمل نظام تصنيع الحبيبات خلاطاً مع مضخة للصهارة لتحقيق استعمال كفاء للطاقة وتناسق في نوعية الحبيبات الراتنجية.

- تؤدي "المزوجة اللصيقة" لتصنيع الحبيبات إلى تغذية راتنجية حارة لنظام تصنيع الحبيبات، مما يختزل من حجم المحرك ومن المتطلبات الطاقية بالاستفادة من حرارة الراتنج.
- تحذف المزوجة اللصيقة الحاجة إلى تخزين مرحلي، وإضافة مُثَبِّتات ويوفّر التكاليف الإضافية اللازمة لتخزين المُثَبِّت.
- هناك أربعة أنظمة بيع تجارية مُثَبِّتة لخدمة يونيبول PE.

الشكل 4.9.14: تصنيع الحبيبات.

معالجة الإضافات الراتنجية. تتوافر مرافق للتعامل مع الإضافات الصلبة والسائلة. تُضاف الإضافات الصلبة إلى تيار الراتنج الحبيبي الرئيسي، وتُضخّ الإضافات السائلة مباشرة من حاوية الشحن إلى نظام تصنيع الحبيبات.

**تصنيع الحبيبات.** يُنتج مُفاعل يونيبول راتنجاً حبيباً مع توزيع متناسق لحجم الجسيمات التي يجري منها تصنيع الحبيبات بيسر. يتيح استقرار ووثوقية سيرورة يونيبول PE لعملية تصنيع الحبيبات أن تتمّ بأكثر الأشكال اقتصادية، وذلك عن طريق المزوجة اللصيقة بين الخلاط وعمليات تصنيع الحبيبات من جهة ونظام المُفاعل من جهة أخرى. يتدفق الراتنج والإضافات بفعل النقلة مباشرة إلى نظام تصنيع الحبيبات المنخفض الطاقة الذي يستعمل نموذجياً خلاطاً مع مضخة للصهارة. يُنتج نظام تصنيع الحبيبات حبيبات تُنقل هوائياً إلى التخزين (الشكل 4.9.14).

## التعامل النموذجي مع الراتنج، مزج وتخزين وشحن

### Typical resin handling, blending, storage, and shipping

تعتمد أنظمة التعامل مع الراتنج ومزجه وتخزينه وشحنه على معدات تقليدية ومتوفرة تجارياً وتستعمل النقل الهوائي للإنتاج. تستعمل مرافق يونيبول PE التي هي في التشغيل تنوعاً من أنظمة التعامل مع الراتنج تبعاً لتفضيلات المالك المتعلقة بجرد المخازن، وخطط التشغيل ومرافق التوزيع والتعليب وغير ذلك.

### أنظمة التحكم Control systems

يجري التحكم بكامل السيرورة بواسطة تجهيزات تقليدية، وهي عادة نظام تحكم موزع (DCS). وتُجري نسخة مُحسّنة من برنامج التحكم المتقدم بالسيرورة (APC+) حسابات تحكم خاصة لأمتلّة شروط التشغيل ولتسريع الانتقالات بين أنواع المنتج، وذلك بما يشمل الدارة المغلقة للرقابة للصيقة على التجهيزات التقليدية. وهناك أجهزة تحليل على الخط لتراقب مراقبة دورية الشوائب الموجودة في تيارات التغذية. وتزوّد أجهزة التحليل المستمر على الخط ضبطاً بدارة مغلقة لتركيب غاز التفاعل لضبط خواص الراتنج اعتماداً على تنبؤات النموذج. ولقد جرى تطوير نماذج على أساس المبادئ الأولى لكل نظام تحفيز لضبط خواص الراتنج.

### برنامج التحكم المتقدم بالسيرورة (APC+)

#### Advanced process control (APC+) software

إنّ برنامج APC+ هو ابتكار جديد من يونيفيشن وهو حزمة متكاملة للتحكم بالسيرورة يمكنها تحسين أداء وحدة سيرورة يونيبول PE تحسناً كاملاً. لقد جرت هندسة APC+ خصيصاً لسيرورة يونيبول PE، وهو أداة مثالية لضمان عمل المنشآت بكفاءة وإنتاجية أمتلّتين.

يُحسّن برنامج APC+ أداء المنشأة عن طريق:

- جعل معدّل الإنتاج أعظماً.

- خفض مقدار المنتج خارج النوع.
- زيادة تناسق نوع المنتج المُستهدف.
- تحسين وثوقية النظام.

لقد جرى تطوير APC+ باستعمال المبادئ الهندسيّة الأولى لتقانة البلمرة وخصوصاً في حالة أوضاع مُفاعلات يونيبول PE وتقانات المُحفّز الفريدة. لقد أبدت التقانة مُعامل خدمة مرتفعاً ومعدل صيانة منخفضاً على مدى العديد من سنوات تشغيل مُفاعل يونيبول PE. لقد جرى تنصيب APC+ على منصّة متينة مفتوحة لتحقيق توسيع مبسّط وتوافقية واسعة مع منصّة يونيبول.

مع APC+ يمكنك الاعتماد على:

- معدّلات إنتاج متزايدة مع ثبات في هذه المعدلات.
- عدد أقل من حالات أعطال المُفاعل وأزمنة إيقاف أقل.
- تحكّم أفضل عند معدّلات إنتاج أعلى.
- انتقالات ثابتة ومتناسقة.
- إنتاج متزايد من النوع المُستهدف.
- نوعيّة مُحسّنة وثابتة من الراتنج.

**النتائج المُثبتة.** عند التشغيل التجاري، أبدى برنامج APC+ تحسينات تُترجم بملايين الدولارات من التوفير سنوياً:

- زيادة من 5 إلى 9% في معدّل الإنتاج.
- خفض بنسبة 5 إلى 7% في المنتجات من غير النوع المُستهدف.
- خفض بنسبة 1 إلى 2% في أزمنة الإيقاف من خارج الخطّة.

مدعومة بخبرة يونيبول التي لا مثيل لها. للمشغلين عدّة خيارات عند البحث عن برنامج للتحكّم بالسيرورة. ولكن فقط APC+ تتضمن أفضل ممارسات يونيبول المُثبتة وتستعمل أوّل المبادئ الهندسيّة للبلمرة بالطور الغازي ومعرفة عميقة بنظام مُفاعل يونيبول PE - ليس مجرد النماذج التجريبيّة أو المُقاربات العامّة. فقط مع APC+



يمكن للمرء أن يحصل على فوائد خبرة يونيفيشن الواسعة في التشغيل التجاري، وضبط تركيبة الغاز والتحكم بمعدل الإنتاج وأمنته، والتحكم الآلي بخواص المنتج.

## Process perspective

## نظرة على السيرة

يُظهر الشكل 5.9.14 مواقع المنشآت الموجودة ومواقع المنشآت التي هي قيد الإنشاء.



الشكل 5.9.14: مواقع إنتاج يونيبول PE حول العالم.

## مواصفات المنتجات والمنتجات الجانبية

### Product and by-product specifications

#### UNIPOL PE products

#### منتجات يونيبول PE

يمتلك تفاعل المضجع المميع ذي الطور الغازي من يونيبول PE القدرة على صنع طيف من المنتجات أوسع من قدرة أي تقانة أخرى. كما إن الجمع بين

سيرورة يونيبول PE وأنظمة المحفزات المتقدمة من يونيفيشن يوسّع أكثر إمكانات الإنتاج لمُنتج الراتج. تمتد المنتجات التجارية على مجالات أدلة صُهارة من 0.01 إلى 150 dg/min، وكثافة من 0.910 إلى  $0.970\text{g/cm}^3$ ، وهي تغطي توزيعات الوزن الجزيئي الضيقة، والمتوسطة والعريضة والثنائية النمط-الأخير في حالة HDPE فقط. هذا المجال من الخواص ليس متوفراً في حالة سيرورات الطور الغازي أو المعلق الطيني أو الطور السائل المنافسة. وبنتيجة هذه الإمكانيات الواسعة، تكون منتجات منشآت سيرورة يونيبول PE تنافسية في جميع تطبيقات السوق (الشكل 6.9.14).

تُصنع المئات من راتجات البولي إيثيلين حول العالم بسيرورة يونيبول PE مع محفزات زيغلر-ناتا UCAT والكروم التقليدية المُنتجة بتقانات يونيفيشن. ويمكن لاستعمال محفزات الميثالوسين XCAT والمحفزات الثنائية النمط PRODIGY أن يوسّع أكثر إمكانات المنتج الواسعة أصلاً.

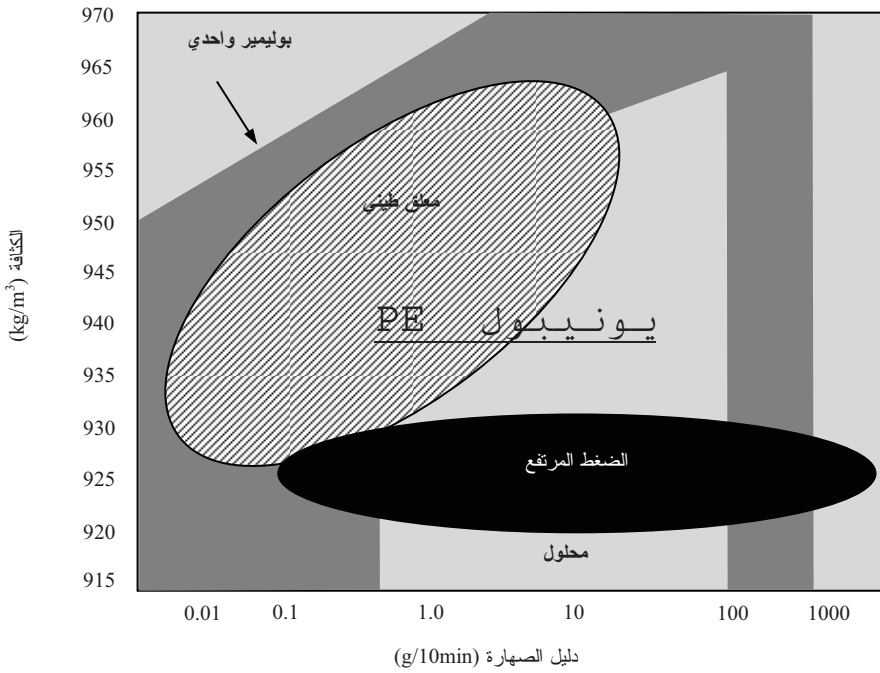
يجري تسويق راتجات البولي إيثيلين على نطاق العالم من قبل ممنوحي الإجازة من يونيفيشن تحت علامات تجارية مثل ExxonMobil Polyethylene من Exxon Mobil و Ladene من شركة Saudi Basic Industries Corp، و Alkatoff من Qenos Australia و Asrene من شركة Chandra Asri، و Flexirene و Clearfex و Eraclene من شركة Polimeri Europa، و Liten من شركة Chemopetrol، و Titanex من شركة Titan، و Noratec من شركة Mitsubishi Petrochemical Co.

يغطي البولي إيثيلين طيفاً واسعاً من التطبيقات بفضل تعدّد استعماله، وخواص منتجاته، واقتصادياته. ومنذ إدخال LDPE في الثلاثينيات من القرن الماضي، ازداد الطلب على البولي إيثيلين بسرعة، ووضع التطور متطلبات متزايدة على أداء منتجات PE.

يمثّل البولي إيثيلين أكبر حجم من البوليميرات المستهلكة في العالم (الشكل 7.9.14). إنّه بوليمير متعدّد الاستعمالات ويُحقّق أداءً عالياً بالنسبة إلى بوليميرات

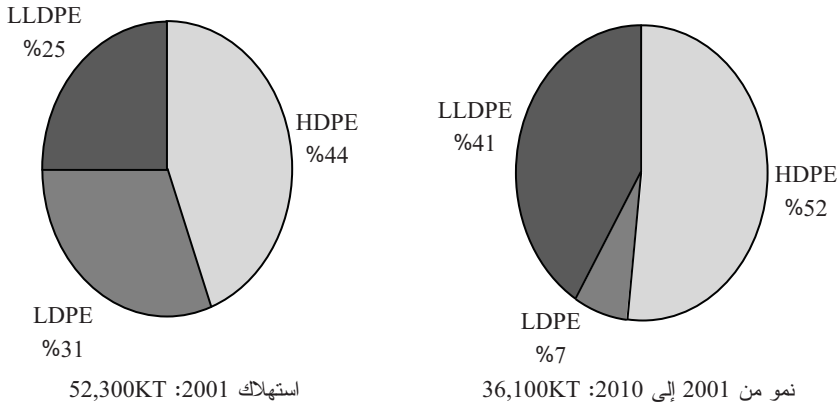
أو مواد بديلة أخرى مثل الزجاج أو المعادن أو الورق. تعطي شركة يونيفيشن تكنولوجيا لممنوحي الإجازة القدرة على تصنيع أوسع حقيبة من منتجات البولي إيثيلين في الصناعة.

إنّ بوليمير البولي إيثيلين الخطي المنخفض الكثافة LLDPE هو أسرع الراتجات نمواً بسبب اختراجه لسوق الأغشية، مقدماً توازناً جيداً بين المتانة والجساءة (الشكل 8.9.14). فلقد فتحت متانته المتميزة بالنسبة إلى المنتجات الأخرى مجالات تطبيقات أخرى بالإضافة إلى تسهيلها تحقيق وفر في المواد عبر إفساح المجال لتصغير التطبيقات القائمة. يُستعمل LLDPE إما نقياً أو في مزائج غنيّة مع LDPE على معدّات بثق مُصممة لأمتلّة الخرج.



يمكن لسيرورة يونيبول أن تغطي كامل مجال الكثافة ودليل الصهارة، وهذا ما لا تستطيعه السيرورات الأخرى.

الشكل 6.9.14: سيرورة يونيبول PE: إمكانات واسعة للمنتجات.

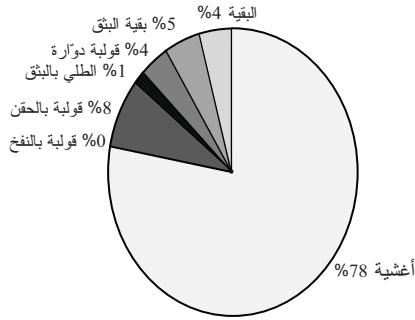


- ينمو الاستهلاك بمعدل 6% سنوياً بين 2001 و 2010 .
  - معدلات النمو تبعاً للمنتج:
  - في حالة HDPE 6.8% سنوياً، في حالة LDPE 1.6% سنوياً، في حالة LLDPE 8.8% سنوياً.
  - معدل اختراق LLDPE في LDPE من 45% عام 2001 إلى 60% عام 2010 .
- المصدر: يونيفيشن تكنولوجيز .

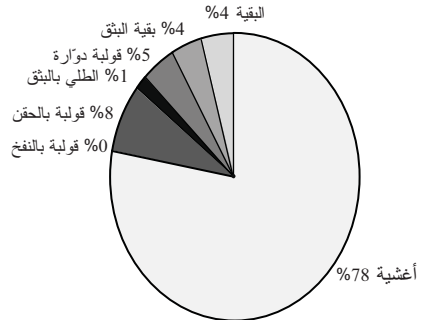
#### الشكل 7.9.14: الاستهلاك العالمي تبعاً لمُنتَج PE .

لقد كان البولي إيثيلين المنخفض الكثافة (LDPE) واحداً من أكثر بوليميرات البولي أوليفين التي جرى إنتاجها من حيث الفائدة وتعدّد الاستعمالات ( الشكل 9.9.14). تُعطي كلٌّ من تقانتي المِحَمّ والضغط المرتفع تركيبة ممتازة تجمع بين تكلفة التصنيع المنخفضة وأداء المُنتَج، وهذا ما يجعل من LDPE مكوناً مفتاحياً في آلاف من التطبيقات.

يُستعمل البولي إيثيلين العالي الكثافة ذي الوزن الجزيئي المرتفع (HMW HDPE) في تنوّع من تطبيقات الأغشية، بما يشمل بطانات علب الحاويات، وأكياس السّمانة، وأكياس البضائع (الشكل 10.9.14). ومع استمرار الصناعة في خفض تكاليف الإنتاج عبر تصغير أبعاد المنتجات، ظهرت الحاجة للتعويض بمنتجات أكثر قساوة. لقد جرى تصميم مجال راتنجات HMW HDPE لتحقيق بثق سهل وهي مثاليّة لتنوّع واسع من التطبيقات.



استهلاك 2001: 13,143KT

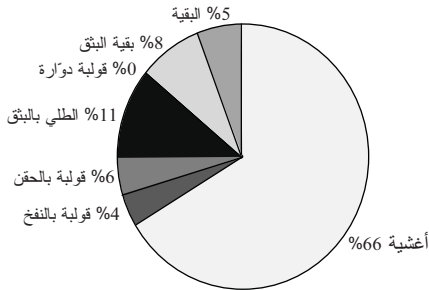


نمو من 2001 إلى 2010: 14,820KT

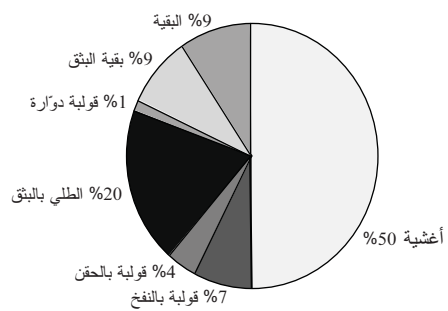
- ينمو الاستهلاك بمعدل 8.8% سنوياً بين 2001 و 2010
- القطاعات ذات معدلات النمو فوق المتوسط هي:  
الطلي بالبثق 12.9% سنوياً، القابلة الدوارة 9.5% سنوياً.
- للأغشية معدل نمو حول المتوسط.

المصدر : Nexant/ChemSystems

#### الشكل 8.9.14: الاستهلاك العالمي من LLDPE تبعاً للقطاع.



استهلاك 2001: 16,077KT

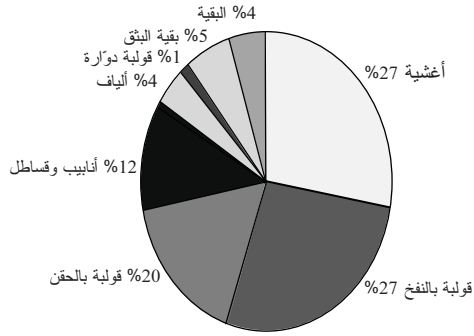


نمو من 2001 إلى 2010: 2,515KT

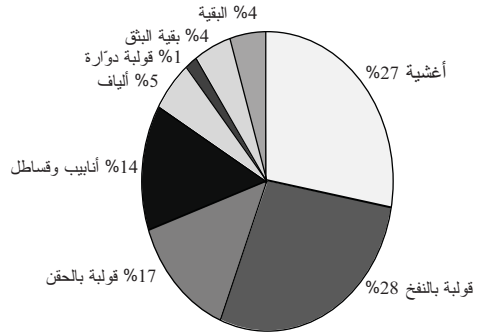
- ينمو استهلاك LDPE بمعدل 1.6% سنوياً بين 2001 و 2010 .
- القطاعات ذات معدلات النمو فوق المتوسط هي:  
القابلة بالنفخ 2.8% سنوياً، الطلي بالبثق 2.7% سنوياً، القابلة الدوارة 2.7% سنوياً.

المصدر : Nexant/ChemSystems

#### الشكل 9.9.14: الاستهلاك العالمي من LDPE تبعاً للقطاع.



استهلاك 2001: 23,125KT



نمو من 2001 إلى 2010: 18,800KT

- ينمو استهلاك HDPE بمعدل 6.8% سنوياً بين 2001 و 2010
  - القطاعات ذات معدلات النمو فوق المتوسط هي:  
الأنابيب والقساطل 7.8% سنوياً، الألياف 7.4% سنوياً، الأغشية 7% سنوياً.
  - للقولبة بالنفخ والقولبة الدوارة معدلات نمو حول المتوسط.
- المصدر : Nexant/ChemSystems

الشكل 10.9.14: الاستهلاك العالمي من HDPE تبعاً للقطاع.

## Wastes and emissions

## النفايات والانبعاثات

### نظام تفريغ المنتج (PDS)

#### Product discharge system (PDS)

مع تغذية المفاعل بالمحفز والمواد الأولية يتراكم البولي إيثيلين المنتج في المضجع المميّع الموجود داخل المفاعل، مما يُسبب ارتفاع مستوى المضجع. وعندما يصل مستوى المضجع ارتفاعاً محدداً مسبقاً، تُعطى الإشارة لبدء سلسلة تفريغ المنتج آلياً. يُفتح صمام التفريغ ليمح لجزء من مائع المضجع بالمرور إلى نظام التفريغ. إنّ نظام التفريغ مُصمّم لجعل كمية الراتنج التي تُغادر المفاعل أعظمية وجعل كمية الغاز المتفاعل التي تُغادره أصغرية. وبعدئذ يتدفق البولي إيثيلين إلى نظام نقل يُحرّك الراتنج إلى نظام التنظيف. يجري التحكم بمستوى المضجع عن طريق تغيير تواتر تفريغ المنتج.

## نزع غاز الراتنج واسترجاع غاز التنفيس

### Resin degassing and vent recovery

يحتوي الراتنج الذي يترك المُفاعل على هيدروكربونات مُمتصّة. تُنظّف هذه الهيدروكربونات وتُسترجع من الراتنج وذلك لتلبية معايير الأمان والبيئة واستعمال المونومير وجودة المُنتج. يُحقّق الراتنج الذي جرى تنظيفه من الهيدروكربونات جميع متطلبات الأمان والبيئة.

### Process economics

### اقتصاديات السيرورة

#### UNIPOL PE process economics      اقتصاديات سيرورة يونيبول PE

اعتماداً على تحليل تنافسي، فإنّ يونيفيشن واثقة من أنّ سيرورة يونيبول PE توفر الخيار الأقل استثمارياً لإنتاج البولي إيثيلين. يمكن ليونيفيشن أن تقدّر بثوقيّة الجزء المتعلّق بداخل حدود البطارية (ISBL) لمرفق يونيبول PE يُبنى على ساحل الخليج في الولايات المتحدة. إنّ الطريقة المُستعملة في هذا التقدير هي نفسها الطريقة المُستعملة من قبل الشركات السابقة المالكة لشركة يونيفيشن بشأن مرافق يونيبول PE الخاصة بها.

يمكن لمقاول عروض متخصصّ بسيرورة يونيبول PE أن يعطي تقديرات أكثر دقة للتكاليف الاستثمارية على أساس الموقع الفعلي للمنشأة ووضع الزبون. يمكن لتقدير من هذا النوع أن يكون موثقاً كفاية للاستعمال في تأمين التمويل واعتماد المشروع وغير ذلك.

### Manufacturing cost elements

### عناصر كلفة التصنيع

إنّ استعمال المنفعات التي تشمل ماء التبريد، والبخار والطاقة الكهربائية والنروجين والهواء اللازمة لسيرورة يونيبول PE منخفضة ومستقلة أساساً عن الطاقة الإنتاجية على أساس الاستهلاك لكل طن من الراتنج.

المواد الأولية الأساسية لسيرورة يونيبول PE هي الإيثيلين والبولين والهكزين والهيروجين والمُحفز. وكذلك تكون المتطلبات من المواد الأولية لكل ليبرة من الراتنج مستقلة عن الطاقة الإنتاجية لخط المُفاعل ومعدلات التشغيل. وإضافة إلى ذلك فإن معدل تحويل المونومير (إثيلين) والمونومير المُشارك (بولين وهكزين) إلى بولي إثيلين مرتفع جداً في سيرورة يونيبول PE حوالي 98 إلى 99%.

تمتلك مُفاعلات يونيبول PE قدرات خفض إنتاج واسعة. ضمن حدود موسطات توليف نظام التحكم، يمكن عملياً تشغيل النظام عند أي مُعدل إنتاج من بدون التأثير في خواص المنتج. يمكن لخطوط المُفاعلات ذات الطاقة الإنتاجية المرتفعة أن تعمل بمعدلات منخفضة باقتصاديات تمكن مُقارنتها باقتصاديات المُفاعلات الأصغر من تقانات أخرى. ولأن تكاليف الاستثمار لسيرورة يونيبول PE تتمتع باقتصاديات محبذة لمضاعفة الإنتاج، يكون التفكير في إنشاء خطوط مُفاعلات أكبر أمراً جذاباً بضمان التوقيت المتوقع للنمو المستقبلي للسوق.

إن انخفاض متطلبات اليد العاملة، بما يشمل تشغيل وصيانة مُنشأة البولي إثيلين، هي المفتاح لجعل دورة المُنشأة أو تكاليفها الثابتة أصغر. إن مقدار اليد العاملة اللازمة في مُنشأة يونيبول PE منخفضة مقارنة بالطاقة الإنتاجية للمُنشأة. تتطلب منطقة ISBL لوحدة يونيبول PE فقط أربع وظائف مُشغل مع مناوبة ووظيفة عامل مُختبر واحدة مع مناوبة. وليست هناك حاجة إلى مركز مُناوبة دائم للصيانة؛ وعليه تمتلك يونيبول PE تكاليف ثابتة متواضعة جداً وذلك بالنسبة إلى كل طن من الراتنج المُنتج. أمّا مستوى مهارة المُشغلين، وعمال الصيانة والمحللين المخبريين فهي مماثلة لتلك المعهودة في الصناعات البتروكيميائية، ولا حاجة إلى مهارات فريدة. وبسبب بساطة الأعمال المختلفة، يمكن للمُشغلين أن يتعلموا بسهولة جميع الأعمال، وتمكن مُداورتهم بين جميع الوظائف على فترات منتظمة.

## Catalyst overview

## نظرة شاملة على المُحفز

تمتلك شركة Univation catalyst business البنى التحتية لتصنيع وتوزيع مُحفزات البولي إثيلين وتسليمها في جميع أنحاء العالم. وهي المُنتج الأول



للمُحفّزات في صناعة البولي إيثيلين مع حقيبة تشمل مُحفّزات زيغلر- ناتا، ومحفّزات الكروم، ومُحفّزات الميتالوسين والمُحفّزات الثنائية النمط.

## Catalyst evolution

## تطوّر المحفّزات

مع مرور السنين، مرّت مُحفّزات PE بتطور دراماتيكي (الشكل 11.9.14). بدءاً من سنوات الثلاثينيات والأربعينيات من القرن الماضي، كانت أول بوليميرات البولي إيثيلين تُنتج في مُفاعلات الضغط العالي باستعمال مُحفّزات الجذور الحرة التي كانت تُنتج بعضاً من الفروع ذات السلاسل الطويلة ومجموعة متنوعة من الفروع ذات السلاسل القصيرة للبولي إيثيلين المنخفض الكثافة. وفي الخمسينيات أُدخلت مُحفّزات زيغلر- ناتا والمُحفّزات على أساس الكروم لصنع بوليميرات بولي إيثيلين عالية الكثافة بواسطة سيورورات تحت ضغط منخفض في الطور السائل، ومع تحسينات استمرّت حتّى سنوات السبعينيات.

في أواخر الستينيات، اكتشفت شركة Union Carbide (التي هي الآن جزء من شركة Dow Chemical Company) كفيّة استعمال أنواع مُحفّزات زيغلر- ناتا والكروم في الطور الغازي لإنتاج HDPE، وفي أواخر السبعينيات، اكتشفت الشركة نفسها كفيّة توسيع طيف عمل هذه المحفّزات لصنع بوليميرات بولي إيثيلين خطية منخفضة الكثافة (LLDPE). وتستمر مع هذه المُحفّزات التحسينات في الطور الغازي حتى يومنا هذا. وفي النصف الأخير من عقد التسعينيات طوّرت شركة ExxonMobil أول مُحفّزات الميتالوسين الوحيدة الموقع التجارية للاستعمال في الطور الغازي وذلك باستعمال تقانة يونيبول PE التي تخصها بصفتها منصّة تطوير.

وفي أوائل سنوات 2000 بدأت يونيفيشن بالتركيز على تسويق جيل جديد من المُحفّزات قادر على إنتاج منتجات ثنائية النمط في مُفاعل منفرد. تقليدياً، إذا أراد المنتجون بوليمير بولي إيثيلين ذا متانة وجساءة ومقاومة صدم مجتمعة مع سهولة المعالجة وجب عليهم استعمال مُفاعلين لتحقيق هذه الأهداف.

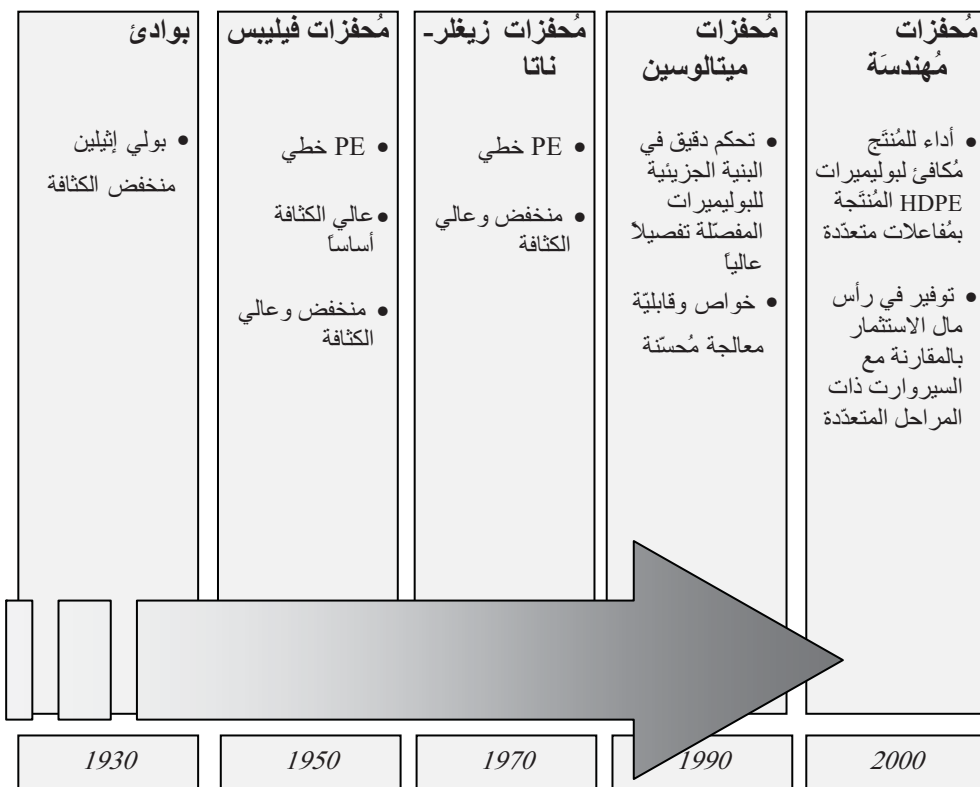
تقدّم راتنجات HDPE ، المصنوعة باستعمال اختراق يونيفيشن المتمثل بمحفّز PRODIGY الثنائي النمط، الأفضل من العالمين : قابلية معالجة جيدة وخواص أداء مُحسّنة. تسوّق شركة يونيفيشن حالياً تقانة المُحفّز الثنائي النمط لصنع HDPE الثنائي النمط الذي يحقّق هذه الخواص في مُفاعل يونيبول PE واحد.

## تطبيقات سوق يونيبول PE UNIPOL PE market applications

يُتيح ترخيص يونيبول PE الحصول على كامل حقبة المُحفّزات-الكروم وزيفلر- ناتا وميتالوسين وثنائي النمط. يتيح الجمع بين هذه الحزمة من المُحفّزات وسيرورة يونيبول PE إنتاج كامل طيف منتجات البولي إيثيلين-عالي الكثافة ومنخفضها، ومرتفع الوزن الجزيئي ومنخفضه، وضيق توزيع الوزن الجزيئي وعريضه.

## تصميم المُحفّزات Catalyst design

يجب أن يمتلك مُحفّز البلمرة الجيد إنتاجية مُرتفعة ليوفّر إنتاجاً منخفضاً للبقايا من دون الحاجة إلى إزالة الرماد بتكلفة جذّابة لكلّ وحدة من PE. كما يجب أن يتيح المحفز الجيد إمكانية التحكم بمورفولوجيا الجسيمات لتحقيق مميّزات مَرَج جيدة، وكثافة مُجملة مرتفعة، ونقلًا خالياً من الصعوبات. ويجب أن يكون له النمط الحركي الصحيح لتحقيق قابلية تشغيل وزمن بقاء على التيار جيدين، ولضمان نوعية منتظمة للمنتج، ويجب أن تكون له استجابة جيدة لآليات انتقال السلسلة ولعملية إقحام المونومير المشارك لتوفير سيطرة جيدة على الوزن الجزيئي والكثافة، ويجب أن يوفّر أيضاً التوازن الصحيح بين قابلية المعالجة وخواص المُنتج. ومع الخبرة الواسعة لشركتي Dow و ExxonMobil صار لشركة يونيفيشن والأدوات والرؤى اللازمة لتطوير هذه المُحفّزات. والنتائج واضحة من خلال مرونة قدرات المُنتج والإمكانات المتميزة لعمل السيرورة التي تتيحها تقانة يونيبول PE (الجدول 1.9.14).



الشكل 11.9.14: الخط الزمني لتطور المحفزات.

محفّز الميتالوسين XCAT. يجلب التحفيز بالميتالوسين فوائد مهمة من تقانة السيرورة إلى إنتاج البولي إثيلين في الطور الغازي، يمكن استعمالها لتحسين كفاءة التصنيع بسيرورة يونيبول PE. باستعمال محفزات ميتالوسين نوعية يمكن الجمع بين نشاط التحفيز المرتفع، ومميزات استجابة السيرورة الفريدة، والسيطرة على البنية الجزيئية البوليميرية جمعاً تآزرياً في سيرورة يونيبول PE لتحسين كفاءات التصنيع. تُنتج محفزات الميتالوسين من يونيفيشن XCAT راتجات تمتلك القليل من الوزن الجزيئي المنخفض، والقليل من الجزيئات ذات المحتوى المرتفع من المونوميرات المُشاركة، مما يؤدي إلى القليل من المكونات القابلة للاستخلاص، وإلى حجز غشائي منخفض، وانخفاض خواص الطعم والرائحة. وهي كذلك تمتلك القليل من الوزن الجزيئي المرتفع، والقليل من الجزيئات ذات المحتوى المنخفض

من المونوميرات المشاركة، مما يؤدي إلى شفافية ممتازة، وذرى نقاط انصهار مُتحكّم بها، ودرجات حرارة بدء إحكام حراري منخفضة، ومجال إحكام أوسع. إنها تملك توزيعات تركيبية ضيقة، مما يؤدي إلى متانة متفوقة، والتصاق حار مرتفع، وخطوط إنتاج أسرع. توفّر توزيعات الأوزان الجزيئية الضيقة جداً لراتنجات XCAT العالية الأداء mLLDPE و mVLDPE أغشية متوازنة متينة ذات قدرات سحب أعلى. توفّر راتنجات XCAT EZP mLLDPE ذات التوزيع الأعرض للوزن الجزيئي مقاومة صُهارة مُتحكّم بها، واستقرار جيد للفقاعة، وقدرات سحب ممتازة مع قابلية معالجة وشفافية مُحسّنتين تحسناً كبيراً (الشكل 12.9.14).

إلى جانب الميزات التقليدية لتقانة يونيبول PE، توفر تقانة الميتالوسين توسيعاً لقدرات السيرورة لإنتاج مُنتجات مُحسنة للأسواق التقليدية ومنتجات جديدة لأسواق جديدة لا يمكن الوصول إليها بواسطة المُحفّزات الأقدم. وأيضاً، تختزل محفزات الميتالوسين هذه استعمال المونوميرات المشاركة والهيدروجين، وتُحسن الكثافة المُجملة، وتخفف التصاق الراتنج، وفي حالة المنتجات المنخفضة الكثافة توفّر الفرصة للعمل عند معدلات خرج أعلى للمفاعل (الجدول 2.9.14).

**المحفّزات الثنائية النمط PRODIGY.** إنّ محفزات PRODIGY الثنائية النمط من يونيفيشن هي جيل جديد قادر على إنتاج منتجات ثنائية النمط في مُفاعل يونيبول PE منفرد. ومع أن التركيز الحالي يقع على تسويق أغشية HDPE وأنايبب PE-100 الثنائية النمط، إلا أنّ عائلة المحفّز قادرة، بالإضافة إلى ما سبق، على إنتاج منتجات ثنائية النمط مناسبة لتطبيقات أخرى مثل منتجات القولية بالنفخ المتقدمة (الجدول 3.9.14).

## Catalyst summary

## تلخيص المُحفّزات

تزوّد المحفّزات المتوفرة للاستعمال مع سيرورة يونيبول PE أصحاب التراخيص بالقدرة على تصنيع أوسع تنوع من المنتجات في الصناعة. إنّ حوالى أربعين عاماً من الخبرة في تطوير المُحفّزات مقروناً بالالتزام المستمر بالبحث والتطوير يضمن تياراً مستمراً من المحفّزات الجديدة (الشكل 13.9.14).

## الجدول 1.9.14: محفزات UCAT التقليدية

الكروم		زيغلر - ناتا	
راتتجات البولي إيثيلين			
UCAT-B	UCAT-G	UCAT-A	UCAT-J
LLDPE	MDPE	LLDPE	LLDPE
MDPE	HDPE	MDPE	MDPE
HDPE		HDPE	HDPE
التطبيقات النموذجية			
قوية بالنفخ عالية الكثافة للحاويات المتوسطة الحجم والخرطوم وتطبيقات القساطل	أغشية عالية الكثافة، أنابيب والقوية بالنفخ للقطع الكبيرة	أغشية خطية منخفضة الكثافة منفوخة أو مصبوبة لأكياس القمامة، والبطانات الصناعية، والأكياس المتعددة الاستعمال، وأغشية الامتطاط، والبنى المتعددة الطبقات	أغشية خطية منخفضة الكثافة منفوخة أو مصبوبة لأكياس القمامة، والبطانات الصناعية، والأكياس المتعددة الاستعمال، وأغشية الامتطاط، والبنى المتعددة الطبقات
		خطا منخفض الكثافة ومرتفع الكثافة للقوية بالحقن والقوية الدوارة	خطا منخفض الكثافة ومرتفع الكثافة للقوية بالحقن والقوية الدوارة

## الجدول 2.9.14: محفزات الميتالوسين XCAT

الميتالوسين السهل المعالجة		الميتالوسين العالي الأداء	
راتتجات البولي إيثيلين			
EZP mLLDPE		HPR mLLDPE	
HPR mVLDPE		HPR mLLDPE	
التطبيقات النموذجية			
أغشية التغليف من البوليميرات الميتالوسين الخطية المنخفضة الكثافة للأغذية وغير الأغذية؛ الأغشية الوحيدة الطبقة والمتعددة الطبقات؛ الرقائق للأغذية المجمدة، واللحوم، والأنكماش للمجموعات الأغشية الصناعية	أغشية التغليف من البوليميرات الميتالوسين الخطية المنخفضة الكثافة للأغذية وغير الأغذية؛ الأغشية الوحيدة الطبقة والمتعددة الطبقات؛ الرقائق للأغذية المجمدة، واللحوم، والأنكماش للمجموعات الأغشية الصناعية	أغشية التغليف من البوليميرات الميتالوسين الخطية المنخفضة الكثافة والمنخفضة الكثافة جداً للأغذية وغير الأغذية؛ الأغشية الوحيدة الطبقة والمتعددة الطبقات؛ الرقائق للأغذية المجمدة، واللحوم، والأنكماش للمجموعات الأغشية الصناعية	أغشية التغليف من البوليميرات الميتالوسين الخطية المنخفضة الكثافة والمنخفضة الكثافة جداً للأغذية وغير الأغذية؛ الأغشية الوحيدة الطبقة والمتعددة الطبقات؛ الرقائق للأغذية المجمدة، واللحوم، والأنكماش للمجموعات الأغشية الصناعية
الأكياس المتعددة الاستعمالات	الأكياس المتعددة الاستعمالات	أغشية الامتطاط المنفوخة والمصبوبة	أغشية الامتطاط المنفوخة والمصبوبة
أغلفة الانكماش للنصائح النقالة	أغلفة الانكماش للنصائح النقالة		

### الجدول 3.9.14: محفزات PRODIGY الثنائية النمط

ثنائي النمط الهندسي

راتنجات البولي إيثيلين

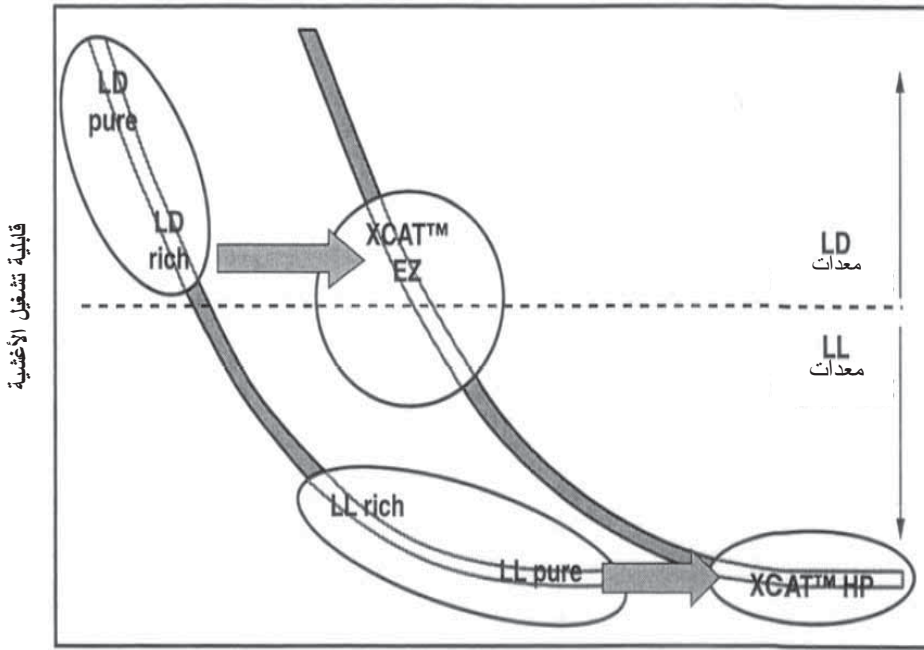
HDPE BMC-100 ثنائي النمط

HDPE BMC-200 ثنائي النمط

التطبيقات النموذجية

أنابيب الضغط لتوزيع ماء الشرب، والغاز الطبيعي، الأغشية العالية الكثافة الثنائية النمط - أكياس وغيرها من التطبيقات المتطلبّة حيث تُستعمل السمانّة العالية المقاومة، وأكياس التسوق وبطانات منتجات الأنابيب من PE-100 حاويات القمامة

القولبة بالنفخ - القوارير الصغيرة، وقوارير HIC، الأسطوانات الصناعية، وأنابيب الضغط لتوزيع ماء الشرب والغاز الطبيعي



خواص الأغشية

الشكل 12.9.14: محفزات الميتالوسين XCAT لبوليميرات LLDPE؛ بنى وتوجهات سوق أغشية LD و LLDPE



- معدات بسيطة.
- وضعية التكثيف.
- تحكّم متقدّم بالسيرورة.
- استرجاع وإعادة استعمال لتيارات التنفيس.
- تدفّق بالتقالة للراتنج مقترن بالتحويل إلى حبيبات.

تعني سيرورة يونيبول PE القيادة في تقانة تصنيع البولي إيثيلين للمنشآت الجديدة:

- أحدث ما توصلت إليه تقانة يونيبول PE.
- أنظمة محفزات زيغلر-ناتا والكروم وإمكانات المنتج.
- أنظمة محفزات ميتالوسين وإمكانات المنتج.
- أنظمة محفزات ثنائية النمط وإمكانات المنتج.
- تحكّم متقدّم بالسيرورة.

### **وفي حالة المنشآت القديمة المُجدّدة**

- أنظمة محفزات ميتالوسين وثنائية النمط وإمكانات المنتج.
- تقانة توسيع الطاقة الإنتاجية (CET)، وتشمل:
- تحليل كامل للأنظمة.
- تشغيل بوضعية التكاثف.
- تشغيل بوضعية التكاثف الفائق.
- تحكّم متقدّم بالسيرورة.

القدرة على تسليم قيمة إلى الأسواق التقليدية المتوسّعة، بالإضافة إلى التطبيقات الجديدة لتلبية الحاجات النوعية للزبون.





## الفصل 10.14

### تقانة SCLAIRTECH™ LLDPE/HDPE

### المتأرجحة من NOVA CHEMICALS

### Nova Chemicals Sclairtech™ LLDPE/HDPE Swing Technology

#### كيث وايزمان

شركة نوفا للكيماويات

كالغاري، ألبرتا، كندا

#### Introduction

#### مقدمة

اعتماداً على عدد من التطورات الكبيرة في تقانة السيروورة التي بدأت في أواخر الثلاثينيات، وتستمر حتى يومنا هذا، يحتلّ البولي إيثيلين بأشكاله المختلفة المركز الأول عالمياً من جهة حجم استعماله. لقد تحقّق هذا الموقع للبولي إيثيلين بجزئه الأكبر بفضل الجمع بين مجالات متنوعة من خواص الأداء، واقتصاديات تصنيع واستعمال جذّابة، نتج منها القدرة على إزاحة العديد من المواد الأكثر تقليديّة (مثل الزجاج والمعدن والخشب) وإيجاد تطبيقات جديدة في قطاعات السوق عبر عدد من الصناعات. أدت هذه العوامل إلى تحقيق معدّلات نموّ تاريخيّة للبولي إيثيلين تجاوزت الناتج المحلي الإجمالي على أساس عالمي مما أدّى إلى تحقيق طلب سنوي يُقارب 60,000kt عام 2004.

لقد اخترعت أول نسخة من هذا البوليمير من قبل شركة الصناعات الكيميائية الامبراطورية Imperial Chemical Industries في أواخر الثلاثينيات من القرن الماضي باستعمال درجات حرارة وضغوط مرتفعة مع بواى بجذور حرّة لبلمرة جزيئات الإثيلين في سلاسل عالية التشعب، وقد أصبحت هذه النسخة معروفة باسم بولي إثيلين الضغط العالي المنخفض الكثافة LDPE. يُنتج هذا البوليمير نموذجياً بكثافة تتراوح بين 0.915 و 0.930 g/cm<sup>3</sup>، ولقد وجد قبولاً واسعاً لسنوات عديدة في مجالات مثل الأغشية الزراعية، وفي طيف واسع من تطبيقات التغليف المرن والطلاء وذلك بالاعتماد بشكل رئيسي على مميزات الأداء من مرونة وبصريات ومتانة وقابلية معالجة. تُتيح التطورات الحديثة على السيوررة إنشاء مصانع ذات طاقات إنتاجية عالمية النطاق، وتضمن اقتصاديات الاستثمار المحسنة لهذه المادة الاستمرار في أداء دور كبير في صناعة البولي إثيلين.

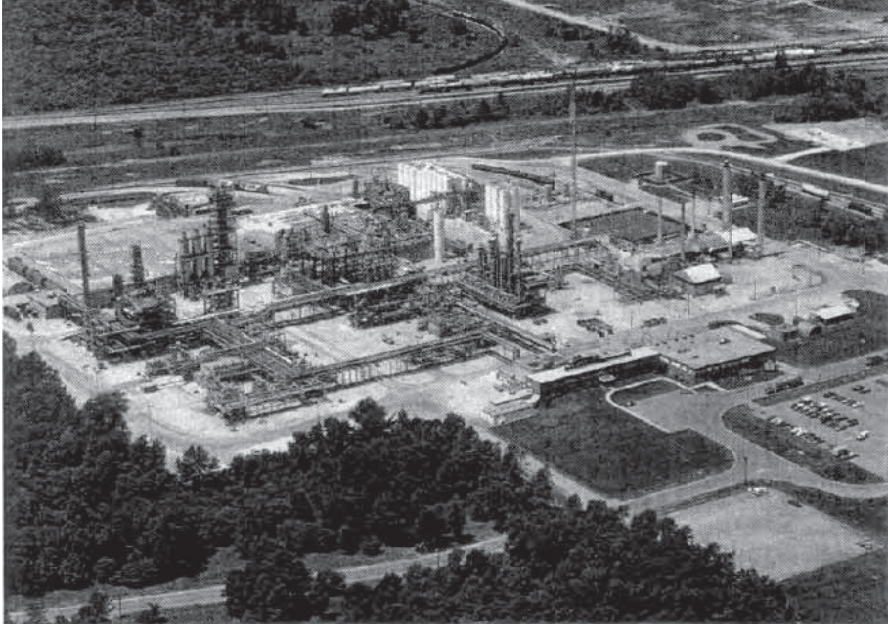
وفي الخمسينيات من القرن الماضي، أدى اكتشاف المحفزات المؤسّسة على قاعدة المعادن الانتقالية، وقدرتها على بلمرة الإثيلين تحت شروط أكثر اعتدالاً من تلك الموافقة لبوليميرات الضغط العالي LDPE، إلى شكل جديد من البولي إثيلين. إنّ التطورات على السيوررة الأولى من قبل فيليبس بتروليموم Phillips Petroleum في الولايات المتحدة (باستعمال محفزات على أساس الكروم) وبسرعة بعدها من قبل Hoechst في أوروبا (باستعمال محفزات زيغلر-ناتا على أساس التيتانيوم) أدت إلى اختراع بوليمير بولي إثيلين "خطي" مع القليل من التشعبات أو بدونها، ومع درجة تبلر أعلى بشكل محسوس من LDPE السابق. كان للبوليمير المُنتج كثافة نموذجية في المجال 0.947 و 0.965 g/cm<sup>3</sup> وأصبح معروفاً باسم البولي إثيلين العالي الكثافة (HDPE). والآن، مع القدرة على تقديم مميزات أداء مع جساءة ومقاومة شد وقساوة ومقاومة للحرارة أعلى، وجدت هذه الراتنجات استعمالاً في أسواق جديدة مثل التغليف الصلب (قوارير وحوايات التعامل مع المواد) وأنابيب الضغط، وهذا ما أدى إلى إتاحة فرص نمو جديدة في صناعة البولي إثيلين.

استناداً إلى تطبيق محفزات زيغلر-ناتا من قبل الشركة الأم في الولايات المتحدة بهدف إنتاج HDPE، كانت شركة دوبون كندا DuPont Canada الأولى في

توسيع المجال لإنتاج بوليميرات أقل كثافة بواسطة سيرورة محلول عبر البلمرة المشتركة لمركبات  $\alpha$ -أوليفين الخطية (1-بوتين و 1-أوكتين) مع الإثيلين. ولقد مثلت هذه المواد المُنتجة بكثافة في المجال 0.915 إلى  $0.940 \text{ g/cm}^3$  ودليل صهارة يتراوح تقريباً بين 0.5 و 10، الاختراع الذي عُرف لاحقاً باسم البولي إثيلين الخطي المنخفض الكثافة (LLDPE) والبولي إثيلين الخطي المتوسط الكثافة (LMDPE). ولقد جرى لاحقاً توسيع قدرات سيرورة المحلول هذه لتشمل كثافات تصل نزولاً إلى  $0.905 \text{ g/cm}^3$  (PE ذو كثافة منخفضة جداً VLDPE) وأدلة صهارة من حوالي 0.2 إلى ما يزيد على 150. أظهرت هذه البوليميرات الخطية المشتركة سلسلة فريدة من خواص الأداء المُحسنة، مثل المتانة ومقاومة تصدع الإجهاد وقابلية إحكام ممتازة، وبصريات أغشية مُحسنة. أدت القدرة على الجمع بين الأداء المُحسن ومميزات المعالجة المُفصلة وفق الحاجة إلى نمو ملموس، وخصوصاً في ساحة التغليف المرن، بالإضافة إلى تطبيقات مثل تلبيس الكابلات، والأغطية والسدادات، وحاويات الشحن الصناعية، صهاريح التخزين. وبالإضافة إلى إنتاج LLDPE و LMDPE، كانت هذه السيرورة الجديدة قادرة على إنتاج HDPE، كثافته تصل إلى  $0.965 \text{ g/cm}^3$ ، بكفاءة على خط الإنتاج نفسه - وهي مقدرّة وُصفت في النهاية بصفة سيرورة البولي إثيلين الخطي "المترّاحة" وصارت تُمنح إجازتها على نطاق العالم تحت اسم تقانة سكليرتك SCLAIRTECH™ للبولي إثيلين الخطي. يؤدي الجمع بين تعدّد استعمالات المُنتج ومرونة السيرورة إلى سد حاجات طيف واسع من الأسواق والتطبيقات المتنوّعة عبر تقديم ميزات أداء البولي إثيلين المتنوّعة.

اشترت شركة NOVA Chemical Corporation تقانة سكليرتك عام 1994 ومباشرة استثمرت موارد في تنميتها وتطويرها. وفي فترة قصيرة من الزمن، أدت تطويرات كبيرة أجرتها الشركة في مجال المُحفّز إلى اختراع مُحفّز زيغلر-ناتا مُتقدّم، وسرعان ما ظهرت بعد ذلك عائلة فريدة من المحفّزات الوحيدة الموقع. وجمع هذه المحفّزات مع هندسة جديدة للمُفاعل وسلسلة من التحسينات على السيرورة، جرى عام 1998 الإعلان عن سيرورة مطوّرة عُرفت باسم تقانة سكليرتك المتقدّمة للبولي إثيلين، وسوّقت للمرة الأولى في جوفر Joffre، ألبرتا، كندا عام 2001 (الشكل 1.10.14). وتنتج هذه التقانة المترّاحة، كسابقتها، راتنجات على كامل مجال الكثافة،

وأدلة صُهارة من أجزاء الواحد إلى ما يفوق 150، وطيف واسع من مميزات توزيع الوزن الجزيئي، التي تسمح الآن بإنتاج راتنجات مُفصّلة وفق احتياجات الزبائن الأكثر تطلباً في السوق العالمية للبولي إيثيلين.



الشكل 1.10.14: منشآت نوكفا كيميكالز بتقانة سكليرتك في أونتاريو، كندا.

## Chemistry and catalysis

## المحفزات والكيمياء

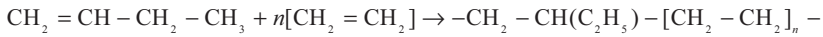
في سيرورة سكليرتك، تجري بلمرة الإيثيلين بوجود مُذيب، واختيارياً مع مونومير مُشارك من  $\alpha$ -أوليفين (1-بوتين أو 1-أوكتين)، بواسطة مُحفّز عند درجة حرارة أعلى من نقطة انصهار البوليمير الناتج. تحت هذه الشروط تكون المونوميرات وكذلك البوليمير منحلّين في المذيب، مما يولّد طوراً واحداً داخل المُفاعل. في غياب مونومير  $\alpha$ -أوليفين مُشارك تُنتج التقانة بولي إيثيلين مرتفع الكثافة. يجري توضيح ذلك في حالة بلمرة الإيثيلين بالتفاعل العام التالي:

تفاعل البوليمير الواحد



ومع إدخال مستويات متزايدة من المونوميرات المشتركة إلى المُفاعل، يجري إقحام المونومير المشترك في السلسلة المونوميريّة المتنامية، ليولّد فروعاً قصيرة السلاسل. تُخفّض هذه السلاسل القصيرة قدرة البوليمير على التبلّر في الحالة الصلبة، وتُخفّض بالنتيجة كثافة المُنتج النهائي. يجري توضيح ذلك في حالة البلمرة المشتركة للإيثيلين/1-بوتين بالتفاعل العام التالي:

تفاعل بلمرة مشتركة



يُستعمل نوع ومستوى المونومير المُشارك في التحكّم بالكثافة النهائيّة للمُنتج في مجال يتراوح بين 0.905 و  $0.965\text{g/cm}^3$ . ينتج من المونوميرات المشتركة المختلفة خواص فيزيائيّة مختلفة، وذلك حتّى عند الكثافة نفسها. ونموذجياً، ضمن مجال يصل إلى ثماني ذرات كربون، كلما زاد طول سلسلة مركّب الـ  $\alpha$ -أوليفين في المونومير المشترك تحسّنت الخواص الفيزيائيّة للبوليمير الناتج. فمثلاً، في سيرورة سكليرتك، يؤدي استعمال 1-أوكتين إلى تشكّل راتنج ذي أداء ميكانيكي متفوق على الأنواع المُشابهة المُنتجة بواسطة مونومير 1-بوتين المُشارك.

يُستعمل أيضاً الهيدروجين في العديد من الأنواع بصفته عامل تحكّم بالوزن الجزيئي. فعند إضافته إلى سيرورة البلمرة يُنهي الهيدروجين السلاسل البوليميريّة المتنامية ويولّد رابطة من نوع هيدروجين-معدن انتقالي يمكن أن يُقحم فيها الإيثيلين، ويبدأ جزيئة بوليمير جديدة.

إنّ بلمرة الإيثيلين والمونومير المشترك ناشرة جداً للحرارة، ويجري تشغيل المُفاعلات في سكليرتك على نحو كظوم (أي لا تُسحب أي حرارة من التفاعل بالتبريد). تتغير حرارة المُفاعل مع تغيّر النوع البوليميري، ونظام المُحفّز، وتقانة السيرورة المتبعة. يجب ضبط حرارة التفاعل، إلى جانب عوامل أخرى مثل مستوى الهيدروجين، لتوليد السلسلة البوليميريّة بالطول المرغوب والوزن الجزيئي الموافق. يتحقّق هذا عن طريق تبريد تيار تغذية المُفاعل والتحكّم بتركيز كل من الإيثيلين (في التغذية) والنسبة الكتلّيّة للإيثيلين المُحوّل. بهذه الطريقة، يوفرّ حرارة التفاعل مُعظم الطاقة اللازمة لعملية فصل البوليمير والمذيب اللاحقة.

نموذجياً يجري تحقيق نسبة تحويل مرتفعة جداً (أعلى من 95%) في المرور الواحد. إنَّ معدل تحويل المونومير المُشارك أخفض بكثير بفضل انخفاض تفاعليته مقارنةً بالإثيلين، وتعتمد قيمته على عدد من المُعاملات مثل نوع المُحفِّز ونوع المونومير المُشارك ونسبة تغذية المونومير المُشارك إلى الإثيلين. يُفصل المونومير المُشارك غير المتفاعل من المُذيب ويُقَى ويدورّ رجوعاً إلى المُفاعل.

زمن الإقامة في المُفاعل قصير جداً (من مرتبة عدّة دقائق)، وتُستعمل مُحفِّزات فائقة النشاط لتحقيق معدّل تحويل مرتفع للإثيلين بدون مستويات مرتفعة من بقايا المُحفِّز في المُنتج.

يُستعمل طيف من أنظمة المُحفِّزات الخاصّة الملكيّة سواء من أنواع زيغلر-ناتا التقليديّة أو الأنواع الوحيدة الموقع في سيرورات سكليرتك وسكليرتك المتقدّمة. يجري توليد المُحفِّزات نموذجياً في الموقع انطلاقاً من مواد تجاريّة بدنيّة بسيطة. تُضخ هذه المكونات بهيئة محاليل وتُمزج تحت شروط مُناسبة من زمن ودرجة حرارة ونسب موليّة لتوليد أنواع المُحفِّز النشطة مباشرة على الخط في توليفة بسيطة على الخط سابقة لمفاعل أو مُفاعلات البلمرة. ينتج من استعمال مُحفِّز زيغلر-ناتا راتنجاً ذا توزيع جزئيّ بوليميري عريض وتوزيعاً لفروع السلاسل القصيرة يكون فيه للجزيئات ذات الوزن الجزئيّ الأصغر محتوى أعلى من المونومير المُشارك. وينتج من استعمال مُحفِّز وحيد الموقع توزيعاً ضيقاً جداً للوزن الجزئيّ وتوزيعاً أكثر انتظاماً للفروع ذات السلاسل القصيرة على كامل مجال الأوزان الجزيئيّة. ولكلا هذين النوعين من المُحفِّزات يمكن التعامل مع هذه المُعاملات عبر استعمال تصاميم متعدّدة المُفاعلات تُشغّل منفردة أو على التسلسل.

في سيرورة سكليرتك، المُحفِّزات مؤسّسة على قاعدة مزيج من مركبات الفاناديوم والتيتانيوم وتُستعمل بالتلازم مع مركبات ألكيل ألومنيوم متنوعة بصفتها محفِّزات مُشاركة وصائدات للشوائب. في سيرورة سكليرتك المتقدّمة، يُستعمل نوع متقدّم من مُحفِّز زيغلر-ناتا على أساس كيمياء المغنزيوم/تيتانيوم. إنَّ هذا المُحفِّز فائق النشاط وينتج منه مستويات منخفضة من بقايا المُحفِّز في الراتنج. ولقد سوّقت

شركة NOVA Chemicals حديثاً نظام مُحفّز وحيد الموقع يُستعمل في سيرورة سكليرتك المتقدّمة الثنائيّة المُفاعل. وبعكس العديد من المحفزات الوحيدة الموقع الأخرى، أثبت نظام المُحفّز هذا أنه مستقرّ جداً وموثوق في التشغيل التجاري.

وما يستحق اهتماماً خاصاً في تقانة سكليرتك هو قدرة نظام تحفيز وحيد (سواء كان محفز زيغلر- ناتا أو محفزاً وحيد الموقع) على إنتاج راتجات عبر مجال من الكثافات والأوزان الجزيئيّة وتوزيعات الأوزان الجزيئيّة بهدف خدمة خط عريض من تطبيقات السوق. وهذا بعكس مُعظم سيرورات البولي إيثيلين المنافسة التي تتطلّب عدّة مُحفّزات فريدة لكي تتعامل بفاعليّة مع مميزات الراتج النوعيّة (وأهمها توزيع الوزن الجزيئي). وغالباً ما تكون أنواع المُحفّزات المختلفة هذه غير متوافقة، وعليه يمكن أن يتطلّب الانتقال من أحدها إلى الآخر أثناء انتقال الراتج في دورة الإنتاج زمناً وجهداً محسوسين. لا تعاني تقاننا سكليرتك وسكليرتك المتقدّمة مُعضلات الانتقال هذه والمرتبطة بتغيير المُحفّز سواء في عائلة مُحفّزات زيغلر- ناتا أو المحفزات الوحيدة الموقع.

## Process overview

## نظرة شاملة على السيرورة

يمكن تقسيم مرفق تصنيع على أساس تقانة سكليرتك إلى ثلاث مناطق أساسيّة للسيرورة :

- التفاعل.
- التقطير.
- الإنهاء.

يُبيّن الشكل 2.10.14 مخططاً مرجعياً. وسنقدّم أدناه وصفاً موجزاً لكلّ قسم.

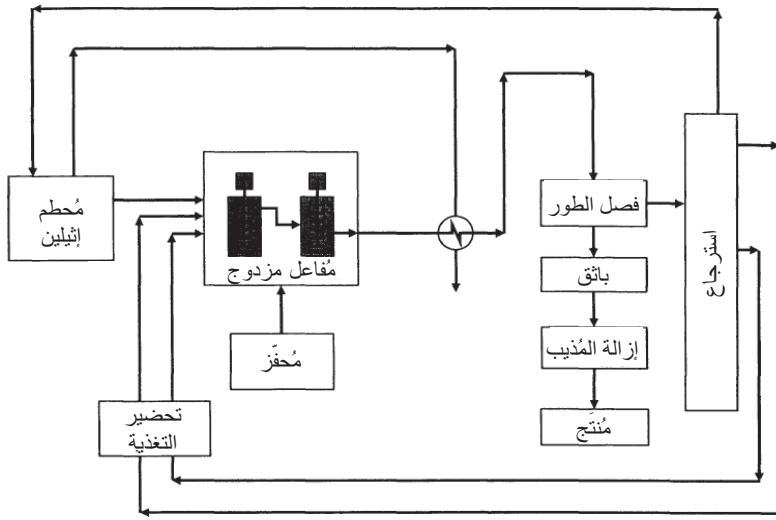
## Reaction area

## منطقة التفاعل

بهدف إزالة آثار الماء والأوكسجين وغيرها من الشوائب الشائعة التي تؤثر في نشاط المُحفّز، تجري تنقية تيارَي المُذيب والمونومير المُشارك باستعمال أنظمة



ادمصاص ذات مضجع ثابت تقليديّة. وغالباً ما تجري تغذية الإثيلين من خارج حدود البطاريّة إلى نظام التفاعل من دون الحاجة إلى تنقية إضافيّة. وبفضل معدل التحويل المرتفع للإثيلين، نموذجياً أكثر من 95%، لا يحتاج الإثيلين غير المتفاعل إلى إعادة التدوير داخل المنشأة بل تجري إعادته إلى مرفق مُفاعل التحطيم. وفي الحالات، حيث لا يوجد مُفاعل تحطيم مُناسب لمنشأة البولي إثيلين، يجري نصب المُعدات اللازمة لإعادة تدوير الإثيلين داخل منطقة عمل المنشأة.



الشكل 2.10.14: مخطّط سيرورة تقانة سكليرتك للبولي إثيلين.

يُصنع محلول من الإثيلين والمُذيب، وعند الحاجة يضاف مونومير مُشارك، على الخط ويُضغَط إلى ضغَط المُفاعل ويُضخّ لضمان أن يبقى البوليمير في المحلول على طول نظام المُفاعل. تستعمل المونوميرات المُشاركة مثل 1-بوتين و 1-أوكتين استعمالاً شائعاً. كما يمكن إنتاج بوليميرات ثلاثيّة باستعمال مزيج من 1-بوتين و 1-أوكتين. تُتيح هذه الميزة القدرة الفريدة لأُمثلة أداء المُنتج والتكلفة المتغيرة.

في سيرورة سكليرتك، تُشغَل المُفاعلات ممتلئة تماماً (أي لا يوجد حيّر بخار فيه)، وتجري مُجانسة محتويات المُفاعلات بالمزج الشديد، أو يمكن بدلاً من ذلك إدخال سلوك مناطقي في المُفاعل.

تُستعمل أيضاً صيغة مُفاعلين اثنين. في سيرورة سكليرتك الأصلية، يتكوّن نظام المُفاعل من مُفاعل أنبوبي على التسلسل أو على التوازي مع مُفاعل صهريجي مستمرّ التحريك (CSTR) continuously stirred tank reactor. يتيح تغيير كمية البوليمير المُنتجة في كلِّ مُفاعل، بالإضافة إلى الشروط في كلِّ مُفاعل، إمكانية إنتاج طيف واسع من المنتجات. وفي سيرورة سكليرتك المتقدّمة المُطوّرة حديثاً، يُستعمل مُفاعلاتن صهريجيان مستمرّاً التحريك بدلاً من مُفاعل أنبوبي ومفاعل CSTR. يمكن تشغيل مُفاعل منفرد، أو يمكن تشغيل المُفاعلين على التسلسل.

يُمثّل استعمال مُفاعلات متعدّدة ميزة مهمة من ميزات هذه التقانة. تتيح مرونة ترتيب المُفاعل درجة عالية من التحكم في بنية البوليمير ويُستعمل في تعديل الوزن الجزيئي للبوليمير، وتوزيع الوزن الجزيئي، وتوزيع الفروع ذات السلاسل القصيرة، ويفيد في أمثلة الخواص الفيزيائية وقابلية معالجة الراتنج النهائي.

المرحلة النهائية في نظام التفاعل هي مرحلة فصل الطور. وهنا، يُخفّض الضغط لتُزال الهيدروكربونات، المكوّنة من المُذيب، والمونوميرات المشتركة غير المتفاعلة، والإيثيلين غير المتفاعل بصفقتها بخاراً في قسم التقطير، ويُغذى البوليمير المُنصهر مباشرة إلى الباتق بصفته المرحلة الأولى من عملية الإنهاء.

## Distillation area

## منطقة التقطير

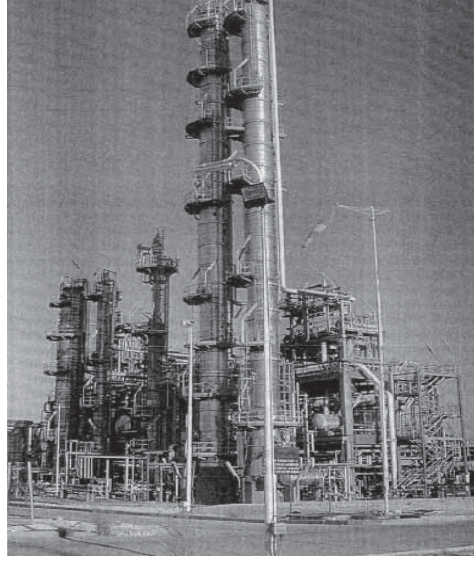
يُستعمل نظام تقطير بسيط بشكل أولي لفصل المُذيب، والمونومير المشارك والإيثيلين غير المتفاعلين (الشكل 3.10.14). وبالإضافة إلى ذلك، تُزال أي شوائب أو نواتج جانبية يجري إنتاجها في منطقة التفاعل. وبعدها يدور المُذيب والمونوميرات المشاركة مباشرة إلى منطقة التفاعل. أمّا الإيثيلين فيُعاد إلى وحدة تحطيم أو يُدور داخلياً.

## Finishing area

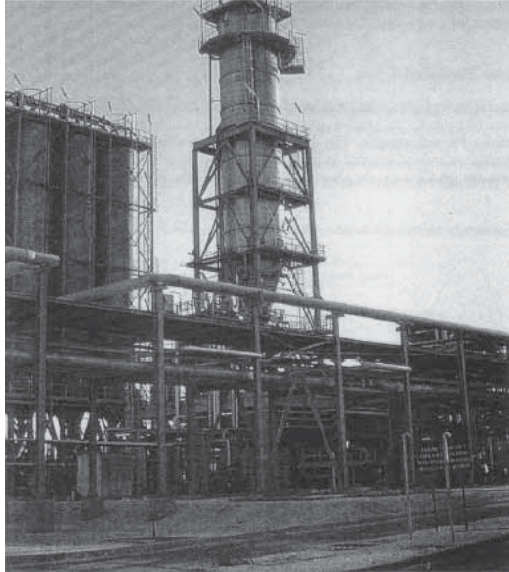
## منطقة الإنهاء

يُعالج البوليمير المُنصهر من منطقة التفاعل مُعالجة إضافية في الباتق. أتاحت تصاميم خاصة الملكية للباتق لمرافق تقانة سكليرتك أن تجعل مُعدلات الإنتاج

أعظمية. وإضافة إلى ذلك، لأنّ البوليمير يُغذى في الباق في حالته المنصهرة، نحتاج إلى محرك صغير نسبياً مقارنةً بتقانات سيورورات أخرى حيث تكون المادة صلبة وتُصهر أثناء مرحلة البثق. يُستعمل نظام البثق لإدخال الإضافات المطلوبة، بالإضافة إلى تصنيع حبيبات البوليمير.



الشكل 3.10.14: منطقة التقطير.



الشكل 4.10.14: وعاء لإزالة المذيب المتبقي.

وبعدئذ تُعزى الحبيبات بواسطة بخار منخفض الضغط في وعاء تدفق مكبسي بتصميم خاصّ المُلْكِيَّة لإزالة المذيب المتبقي. يُعزّز تصميم الوعاء انتشار المذيب من الحبيبات ويجعل الضياعات عند الانتقال بين أنواع البوليمير المختلفة أصغرياً (الشكل 4.10.14).

تجعل تقانة التعرية هذه الأداء البيئي أمثلياً عن طريق استرجاع كل المذيب المتبقي في البوليمير، بما يتيح لسيرورة سكليرتك أن تلبّي أفضى المعايير البيئية حول العالم. وبعدئذ يُعلّب المُنتَج ويحضّر للشحن إلى الزبائن.

### فوائد منصة تقانة سكليرتك

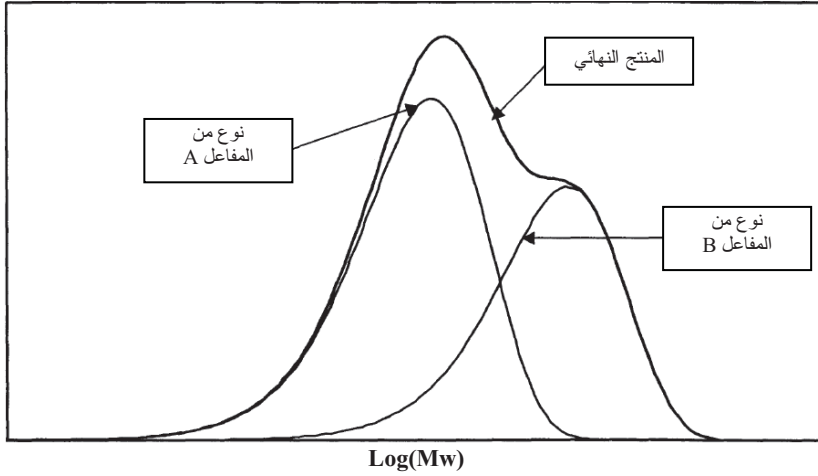
#### Advantages of the SCLAIRTECH technology platform

### فوائد صيغة المفاعل المزدوج

#### Advantages of the dual-reactor configuration

توفّر صيغة المفاعل المزدوج، سواء أكانت بمفاعلي CSTR، أم بمفاعل أنبوبي ومفاعل CSTR منفرد، القدرة على التحكم بهيئة توزيع الوزن الجزيئي للراتجات التي يجري إنتاجها. تُتيح القدرة على التحكم بالشروط في كل مفاعل على نحو مستقل لمُشغّل سيرورة سكليرتك أن يُفصل خواص البوليمير المُنتَج بما يوافق المتطلبات النوعية للتطبيق النهائي.

وهذا صحيح بوجه خاص في صيغة سكليرتك المتقدّمة. إذ يُتيح استعمال مفاعلي CSTR أن يجري اصطناع مكونة دقيقة في كل مفاعل. وهذا يسمح بصنع منتجات تكون ثنائية الصيغة في كل من توزيع الوزن الجزيئي وتوزيع المونومير المشارك. يُبيّن الشكل 5.10.14 مثلاً على ممثل لتوزيع الوزن الجزيئي لنوع بوليميري من مفاعل مزدوج.



الشكل 5.10.14: ممثل لتوزيع الوزن الجزيئي لنوع بوليميري من مفاعل مزدوج.

## أزمنة الانتقال الأصغرية Minimal transition times

تُنتج جميع منتجات البولي إيثيلين طيفاً من المنتجات. إنّ استعمال مفاعلات ذات أزمنة إقامة قصيرة جداً يعني أن الانتقال من نوع إلى آخر يمكن أن يتحقق بفعالية أكبر مقارنةً بالتقانات المنافسة. والنتيجة هي مقدار أقل من المواد الانتقالية الخارجة عن المواصفات، وتعددية استعمال أكبر للمنشأة. ولقد جرى الاعتراف، في السنوات الأخيرة، أنّ جعل زمن الانتقال بين الأنواع أصغرياً هو مفتاح القدرة على الاستجابة استجابة مربحة لاحتياجات السوق.

في سيرورة سكليرتك، تجري المحافظة على البوليمير في المحلول على طول تيار التفاعل. في بعض تقانات البولي إيثيلين المنافسة، يجب المحافظة على درجة حرارة السيرورة تحت درجة حرارة الالتصاق للمنتج. يؤدي هذا إلى الحد من كمية الإيثيلين التي يمكن أن تتفاعل، وهذا يؤدي إلى ضرورة أن تكون كمية البوليمير التي يحبسها المفاعل كبيرة نسبياً. إلى جانب الآثار السلبية على أزمنة الانتقال، فإن لهذا تأثيراً في استقرار المفاعل، كما سنناقش لاحقاً.

ولأنّ زمن الانحباس في المفاعل قصير جداً في تقانة سكليرتك، يمكن أن ينقلب محتواه بسرعة كبيرة، بظرف بضع دقائق نموذجياً. يُتيح هذا إجراء تغيير

الأنواع ضمن معدلات التشغيل مع زمن انتقال أصغري. وغالباً ما تتراكم مواصفات المنتجات المتتابعة، مما يؤدي إلى عدم وجود ضياعات انتقال في المُفاعل. وهناك ميزة فريدة أخرى تتمتع بها سيرورة سكليرتك، إنها القدرة على إنتاج كامل مجال المنتجات بواسطة نظام تحفيز واحد. هذا يحذف الخسائر الناتجة من الحاجة إلى إيقاف المُفاعل، وتنظيفه، وإعادة تشغيل مع المُحفز الجديد. تظهر هذه الحاجة في بعض تقانات تصنيع البولي إيثيلين المُنافسة، وبشكل أساسي عند الانتقال بين الأنواع ذات توزيعات الأوزان الجزيئية الضيقة وتلك العريضة منها، حيث يمكن أن تكون عدم توافقية المُحفز مُعضلة.

### سجل أمان عالمي النطاق World-Class safety record

تتمتع تقانة سكليرتك بسجل أمان تُحسد عليه. تمتلك شركتا DuPont Canada و NOVA Chemicals مجتمعتين خبرة تشغيلية تزيد على 71 مُفاعل - سنة من دون وقت ضائع ناجم عن حادث متعلق بالسيرورة.

إنّ معدّل تحويل الإيثيلين بالمرور الواحد في المُفاعل هو واحد من العوامل المُساهمة في سجل الأمان الممتاز هذا. في التقانات حيث يوجد مُعدّل تحويل منخفض نسبياً في كل مرور في المُفاعل، يمكن أن توجد في المُفاعل كمية كبيرة من الإيثيلين الحرّ. في هذه الحالة، أي اضطراب يمكنه أن يزيد من مُعدّل التفاعل من شأنه أن يؤدي إلى وقوع تفاعل "هارب" (أي تفاعل تفكك). يمكن أن تشمل هذه الاضطرابات زيادات غير مُتحكّم بها في درجات حرارة التغذية.

في سيرورة سكليرتك، يمكن جعل معدّل التحويل أعظماً إلى قيمة اقتصادية مثلى بدون أي مصادر قلق متعلّقة بالأمان. ولأنّ معدّل تحويل الإيثيلين بالمرور الواحد مرتفع جداً، يبقى القليل من الإيثيلين الحرّ في المُفاعل. وفي الوضع الذي ذُكر سابقاً يؤدي ارتفاع غير متوقّع في درجة حرارة التغذية إلى انتشار أصغري لحرارة إضافية.

لأسباب اقتصادية، تُشغّل المُفاعلات عند درجات حرارة أعظمية بالنسبة إلى المُحفز. ولذلك يكون التفاعل مستقرّاً ذاتياً. وأي اضطراب يمكن أن يزيد على نحو غير متوقّع درجة حرارة التفاعل يُعكّس بانخفاض بسيط في نشاط المُحفز.

## تكاليف تشغيل منخفضة

### Low operating costs

إنّ قدرة منصة سكليرتك على استعمال الإثيلين والبوتين بنقاوة أقل من تلك التي تعتبر عادة "النوع البوليميري" هي مواصفة فريدة من مواصفات هذه المنصة. إذن، يمكن للمرفق أن يستعمل تغذية أزهد ثمناً من تلك التي يمكن استعمالها مع تقانات أخرى.

على المدى الأبعد، يمكن لهذا أن يكون له فوائد أكبر على كامل المجمع البتروكيميائي. إذ لن تكون هناك حاجة إلى إزالة العوائق من منشآت أخرى في المجمع مع ازدياد إنتاج البوليمير. حيث يمكن لمرفق سكليرتك أن تزاح لتعمل على التغذية المتوفرة ذات النقاء الأخفض محررةً بذلك سعة في وحدات أخرى من المجمع.

## سهولة توسيع الطاقة الإنتاجية

### Ease of capacity expansion

أتاحت سلسلة من الابتكارات التقنيّة للمُشغّلين زيادة الطاقة الإنتاجيّة لمنشآت سكليرتك بنجاح بحوالي 50% أو أكثر باستثمار أصغري في رأس المال. وهذا يعود إلى حدّ كبير إلى القدرة على زيادة تركيز البوليمير في المُفاعل بدون زيادة موافقة في مُعدّل المُذيب - وهذا ما يحذف الحاجة إلى إجراء تغييرات في منطقة التقطير وأنظمة تغذية المُفاعل.

## الاقتصاديات

### Economics

يتطلّب تقدير نجاح مشروع بولي إثيلين النظر في كلّ من عاملي التكلفة والعائد. يُقارن الجدول 1.10.14 عدداً من العوامل الاقتصادية ذات العلاقة بين مشروع يعتمد على مرفق تقانة سكليرتك، وآخر على تقانة مُنافسة نموذجية منخفضة الضغط للبولي إثيلين.

في الوقت الذي تكون فيه تكلفة الاستثمار لمُنشأة على أساس تقانة سكليرتك أعلى تزايدياً من تلك التي توافق بعض التقانات المنخفضة الضغط المُماثلة، يمكن لهذه التكاليف أن تعوّض أو يزداد عليها عن طريق القيمة التي يمكن تحقيقها في

السوق. تأتي هذه القيمة المضافة من الجمع بين الراتنجات المتخصصة ذات الأسعار الأعلى، ومن لائحة المنتجات المفصلة وفق احتياجات الاستعمال النهائي. يمكن لمالك مرفق سكليرتك أن يُحقّق، باستعمال كامل إمكانيات التقانة، قيمة أعلى بشكل محسوس من الأصول.

#### الجدول 1.10.14: مقارنة بين العوامل الاقتصادية

سكليرتك	تقانات منخفضة الضغط مُنافسة
أعلى	أخفض
مماثلة	مماثلة
أخفض	أعلى
أخفض	أعلى
أعلى	أخفض
أعلى	أخفض

#### Product capability

#### إمكانيات المنتج

يمكن تصميم الخواص المميزة لأداء الاستعمال النهائي وقابلية التشغيل عن طريق التلاعب بأربعة مستويات مفتاحية للراتنج وهي نموذجياً تستعمل لوصف راتنج البولي إيثيلين (أي الكثافة، ودليل الصهارة وتوزيع الوزن الجزيئي وتوزيع المونومير المُشارك). وتمنح الإضافات التي يمكن إقحامها في أي نوع، إما من قبل مُصنّع الراتنج أو من قبل المُعالج، خواص مهمة للراتنج.

يجري إنتاج راتنجات البولي إيثيلين عبر كامل مجال الكثافة من VLDPE إلى البولييمير الواحد HDPE بواسطة تقانة سكليرتك. يُغطي المجال النموذجي المتوفّر للكثافة من 0.905 إلى 0.965 g/cm<sup>3</sup>. أما مقدرة الوزن الجزيئي (دليل الصهارة I<sub>2</sub>، مُقاساً وفق معيار ASTM D1238) فهي تتراوح بين أجزاء الواحد إلى ما يزيد على 150 dg/min. وبالتلاعب بصيغة المُفاعلات المتعدّدة التي تميّز هذه التقانة، يمكن أيضاً تنويع توزيع الوزن الجزيئي من ضيق إلى عريض بواسطة نظام المُحفّز نفسه. يمكن أيضاً صنع بولييميرات مشتركة بمُفاعلة الإيثيلين إما مع البوتين أو مع الأوكتين



بصفتها مونوميرين مُشاركين، أو مع كليهما في آن واحد، لإنتاج بوليميرات ثلاثية مشتركة من الإيثيلين - بوتين - أوكتين. يتيح التلاعب بالتركيب النسبي للمونومير في هذه البوليميرات الثلاثية المقدرّة الفريدة على أمثلة العلاقة بين الأداء والاقتصاديات لراتنج بما يُناسب المتطلبات النوعية لزبون أو لسوق تطبيق.

تقدّم الراتنجات المُنتجة بتقانة سكليرتك تركيبة ممتازة من قابلية التشغيل والأداء الفيزيائية، كما إنها تُبدي بقايا منخفضة، ومركبات قابلة للاستخلاص قليلة، وخواص بصريّة ممتازة للأغشية (التي تُقاس بمستويات الضبابية واللمعان والهلام)- وهي مميزات تجعل هذه الراتنجات جذابةً بوجهٍ خاص لتطبيقات تغليب الطعام. لقد كانت هذه الراتنجات تُسوّق في أمريكا الشماليّة منذ عام 1960 وعلى نطاق العالم لأكثر من 30 عاماً، مكتسبة سمعة ممتازة بسبب نوعيتها في التطبيقات المُتطلّبة الأعلى سعراً.

تسمح سيرورةً مثل تقانة سكليرتك المتقدّمة، التي تستعمل مُفاعلات CSTR متعدّدة، بإنتاج أنواع فريدة في كلِّ مُفاعل- وتُجمَع في الموقع لتكوّن المُنتج النهائي. بهذه الطريقة، يمكن تحقيق توازن مستهدف بين الخواص المميّزة من دون الحاجة إلى مُفاعل مزج لاحق مُكلفٍ ضروري في الأحوال الأخرى لتحقيق هذا الأداء. وبالإضافة إلى القدرة على أن يجري تصميمها بمقادير مختلفة من المُكونات في كلِّ مُفاعل، يُمكن لهذه الراتنجات أن تكون حقيقةً ثنائيةً التركيبية من جهة المحتوى من المونومير المشترك، ومن جهة الوزن الجزيئي. لذلك يمكن أن تُصمّم الراتنجات بعدد شبه لانهائي من التركيبات لتلبية احتياجات زبون مُستهدف أو سوق.

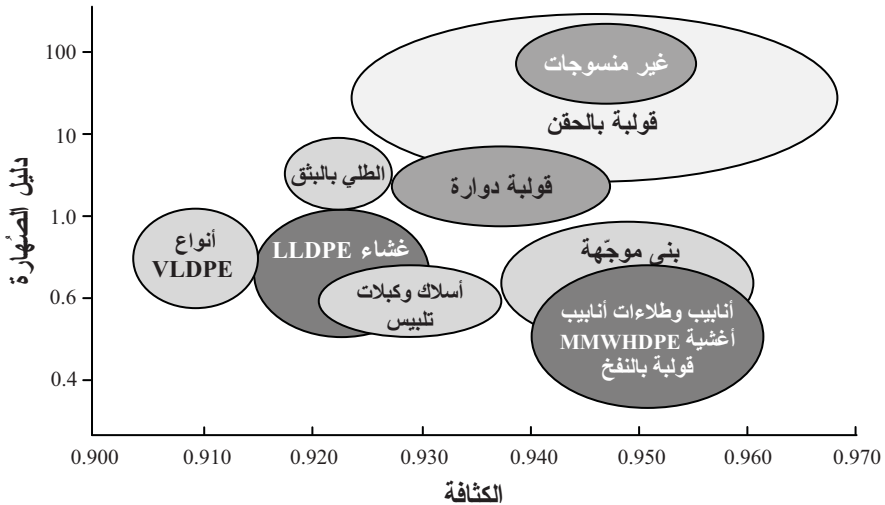
تمنح تقانة سكليرتك المتقدّمة أيضاً إمكانية اختيار نظام المُحفّز لتوسيع إمكانيات المُنتج توسيعاً إضافياً. تُعطي الراتنجات التي تُنتج باستعمال محفّز زيغلر-ناتا المتقدّم من الشركة تركيبةً ممتازة من الأداء وقابلية المعالجة للتطبيقات المُتطلّبة. وعند الحاجة إلى متانة استثنائية وبصريّات وأداء إحكام، يُستعمل المحفّز الوحيد الموقع الخاص المُلكية من NOVA Chemicals. تُتيح القدرة على التحكم بالريولوجيا، باستعمال مُفاعلات متعدّدة، تحقيق خواص الأداء الاستثنائية هذه من

دون تدهورٍ في قابليّة المعالجة المقترن عادة بالراتجات المؤسّسة على قاعدة المُحفّزات الوحيدة الموقع.

في العديد من الحالات، تُشتق مميزات أداء فريدة ومدى مُناسبتها لتطبيق في السوق من إضافات نوعيّة تُستعمل في الراتنج. تُقدّم تقانة سكليرتك حرّيّة كبيرة لتفصيل مميزات الأداء عبر التلاعب بصيغ الإضافات. واعتماداً على تقنية المعالجة التي ستستعمل والمواصفات المرغوبة، يمكن أن تشمل الإضافات مساعدات معالجة ومثبّات حرارية، ومعاملات انزلاق ومضادات كهرباء ساكنة ومضادات تكتل، إضافة إلى مُثبّات ضوء فوق البنفسجي.

إنّ الجمع بين تعدّدية الاستعمالات المتأصلة والمرونة الفريدة للسيروورة، التي تسمح بالانتقال السريع والاقتصادي بين الأنواع، يتيح تفصيل راتجات لمجال واسع من سوق الاستعمالات النهائيّة للبولي إيثيلين. يوضّح الشكل 6.10.14 إمكانيات المُنتج الواسعة من تقانات سكليرتك.

يوضّح الجدول 2.10.14 اختياراً مختصراً لما يزيد على 100 من الأنواع المختلفة التي جرى إنتاجها بواسطة سيروورة سكليرتك للبولي إيثيلين إمّا من قبل شركة NOVA Chemicals أو من ممنوحي التراخيص حول العالم.



الشكل 6.10.14: إمكانيات المُنتج والسوق لتقانات سكليرتك.

## الجدول 2.10.14: مجموعة مختارة من راتنجات تقانات سكليرتك

تطبيق السوق	مونومير مشارك	توزيع الوزن الجزئي	دليل الصهارة (dg/min)	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )	
مُكَمَش موجّه اثنائي المحور	C4/C8	ضيق	0.5	0.912	غشاء
مانع تسرب VLDPE	C8	ضيق	0.9	0.912	
مانع تسرب شفاف	C8	ضيق	1.0	0.917	
امتطاط مصبوب	C8	ضيق	4.0	0.917	
تغليف آلي	C4	ضيق	0.75	0.919	
تصقيح	C8	ضيق	0.75	0.919	
تغليف سوائل	C4	ضيق	0.72	0.920	
تغليف عالي الأداء	C8	ضيق	1.0	0.920	
أكياس متعددة الاستعمال	C8	ضيق	0.8	0.926	
أغشية ضحية	C8	ضيق	2.7	0.934	
بثق مشترك	C4	عريض	0.72	0.936	
تغليف الورق	C8	ضيق	0.72	0.942	
أغشية حجز الرطوبة	بوليمير أحادي	عريض	1.2	0.960	
طلّي الورق	C8	ضيق	5.3	0.919	الطلّي بالبثق
طلّي الأقمشة غير المنسوجة	بوليمير واحد	ضيق	18.2	0.963	
أدوات منزلية	C4	ضيق	19	0.924	القولبة بالحقن
أدوات منزلية	C4	ضيق	35	0.926	
أغطية جدران رقيقة	C8	ضيق	150	0.932	
حاويات النفايات	C4	ضيق	4.8	0.947	
حاويات المتلجات	C4	ضيق	51	0.951	
الدلاء الصناعية	C8	ضيق	7.0	0.953	
أغطية جدران رقيقة	C4	ضيق	62	0.952	
أقفاص	بوليمير واحد	ضيق	10	0.964	
ألعاب	C4	ضيق	19	0.924	قولبة دوارة
حاويات كيميائية	C4	ضيق	4.8	0.925	
حاويات شحن	C8	ضيق	5.2	0.937	
صهاريج تخزين كبيرة	C8	ضيق	1.7	0.942	
حقن قولبة بالنفخ	C4	ضيق	1.8	0.939	قولبة بالنفخ

## الجدول 2.10.14: مجموعة مختارة من راتنجات تقانات سكليرتك

تطبيق السوق	مونومير مشارك	دليل الصهارة توزيع الوزن الجزئي (dg/min)	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )		
علب وقود محمولة	C4	عريض	0.34	0.947	
قوارير منظفات	C4	عريض	0.67	0.950	
كيماويات منزلية	C4	عريض	0.41	0.957	
أنابيب عامة الاستعمال	C4	عريض	0.32	0.942	أنابيب أو طلاء
طلاء أنابيب قولاذية	C4	عريض	0.38	0.941	أنابيب
قاعدة تشبيك أنابيب	C4	ضيق	3.3	0.944	
قوارير ماء	بوليمير أحادي	عريض	0.38	0.961	أسلاك وكابلات
قاعدة تشبيك سيلان	C4	ضيق	11.5	0.922	
قاعدة تلبيس كابلات	C4	عريض	0.72	0.936	
قاعدة مُبَطَّى لهب	C4	عريض	0.62	0.942	
شبيكات مبثوقة	C8	ضيق	0.95	0.931	بنى موجهة
شبيكات مبثوقة	C4	ضيق	1.77	0.936	
غير منسوجات	C4	ضيق	31.5	0.951	
أقمشة منسوجة	بوليمير واحد	عريض	0.55	0.961	

### Commercial installations

### المنشآت التجارية

يتيح تعدد استعمالات تقانة سكليرتك ومرونتها تصنيع لائحة معقدة جداً من الراتنجات العالية الأداء بأسلوب اقتصادي لملاقة حاجات مقطع واسع من سوق البولي إيثيلين. تعود الخبرة التجارية إلى عام 1960، ومنذ بداية السبعينيات، كانت هذه الراتنجات تسوق عالمياً من كندا إلى ما يزيد على 60 بلداً، مكتسبة سمعة صلبة بسبب انتظام إنتاجها بين دفعة وأخرى ونوعيتها وأدائها. ولقد أثبتت هذه السيرورة نفسها تجارياً بطاقة إنتاجية سنوية حوالى 385,000 t ويمكن اقتصادياً استعمالها في منشآت وحيدة السلسلة تصل إلى ما يزيد على 400,000 t/yr.

إنّ الجمع بين لائحة منتجات معقدة مع اقتصاديات جذابة وسمعة عالمية لجودة المنتجات جعل من تقانة سكليرتك خياراً جذاباً في مجال عمل تراخيص البولي إيثيلين

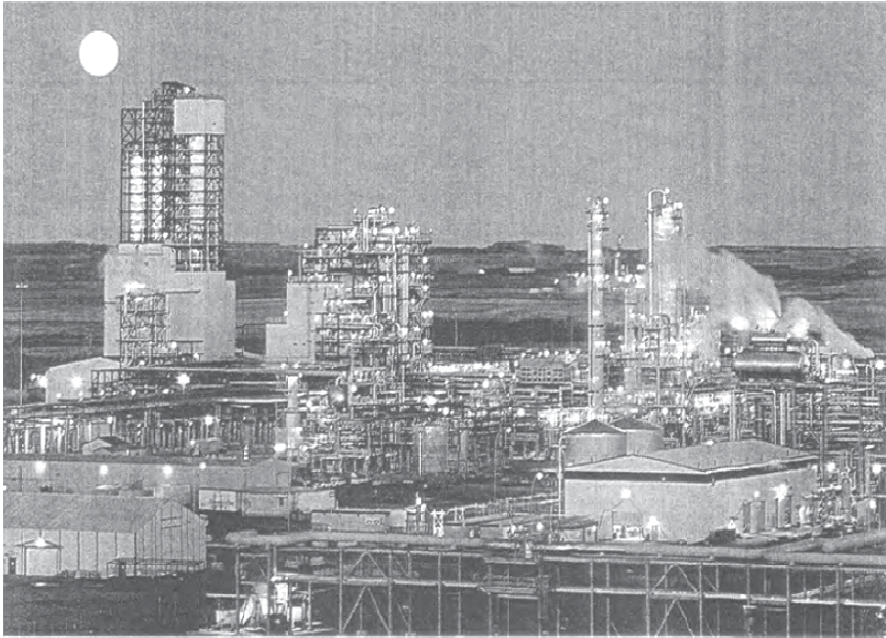
الخطي. يسرد الجدول 3.10.14 مجموعة منشآت NOVA Chemicals والمنشآت التي رخصت لها حول العالم في نهاية عام 2003. ولقد أدت السهولة النسبية التي تتيح فيها سيرورة سكليرتك لنفسها زيادة الطاقة الإنتاجية بأسلوب اقتصادي، إلى أن معظم هذه المرافق قد تجاوزت طاقتها الإنتاجية التصميمية الأولية من دون عقبات.

### الجدول 3.10.14: منشآت سكليرتك العالمية للبولى إيثيلين وطاقاتها الإنتاجية

المرخص له	الموقع	الطاقة الإنتاجية (t/yr)	تاريخ البدء
NOVA Chemicals(A-line)	كورونا، كندا	125000	1960
NOVA Chemicals(B-line)	كورونا، كندا	180000	1977
Polimeri Europa	بريولو، إيطاليا	185000	1987
SK Corporation	أوسلان، جنوب كوريا	190000	1990
Fushun Ethylene Company	فوشون، الصين	100000	1992
Politeno Industria e Comercio S.A.	كاماكاري، البرازيل	195000	1992
Reliance Industries, Ltd. الأول	هازيرا، الهند	220000	1992
Reliance Industries, Ltd. الثاني	هازيرا، الهند	220000	1997
Polinter	التابلازو، فنزويلا	190000	1994
Eleme Petrochemicals Limited	بورت أركور، نيجيريا	270000	1995
GAIL (India) Limited	إيتاوا، الهند	160000	1999
Uzbekneftegaz	قارشى، أوزبكستان	125000	2002
NOVA Chemicals	جوفر، كندا*	385000	2001

\* منشأة تقانة سكليرتك المتقدمة الجديدة

إنّ تقانة سكليرتك للبولي إيثيلين الخطي من NOVA Chemicals هي سيرورة متأرجحة حقيقية قادرة على الإنتاج الاقتصادي للائحة معقدة من الراتنجات عبر مجال من الكثافات، وأدلة الصُّهارة، وتوزيعات الوزن الجزيئي. إن الاستجابة السريعة للسيرورة، والاختيار المناسب من عائلة محفّزات زيغلر- ناتا المتقدّمة أو المحفّزات الوحيدة الموقع ذات المُلْكِيَّة الخاصّة من NOVA Chemicals، تُتيحان إمكانيّة تفصيل راتنجات نوعيّة وفق الاحتياجات الفرديّة لزبائن أو أسواق بعينها، وذلك بالاعتماد على استراتيجيّة العمل لمُشغل منفرد. للتقانة تاريخ طويل من التشغيل الآمن والموثوق في العديد من البلدان حول العالم. وبالإضافة، تُحافظ الراتنجات على سمعة عالمية ممتازة للجودة وأدائها، ممّا يجعل من تقانة سكليرتك اختياراً جذاباً وشعبياً في ساحة الترخيص للبولي إيثيلين عالمياً (الشكل 7.10.14).



الشكل 7.10.14: منشآت تقانات سكليرتك المتقدّمة من NOVA Chemicals من ألبرتا، كندا.

## Acknowledgment

## شكر

يرغب الكاتب بتقديم الشكر لكل من ديف هاوزر Dave Houser والدكتور ستيف براون Steve Brown لمساهماتهما في محتوى هذا الفصل، ولكل من جيمي نيلسن Jamie Nielsen وروب جارون Rob Jarron لمساعدتهما في إعداده.

## Disclaimer

## تنصّل

حقوق النشر لشركة Nova Chemicals Corporation © 2004 . تُقدّم هذه المعلومات من دون ضمان، أو تمثيل، أو شروط، أو التزام من أي نوع. جميع الضمانات والشروط المُستتَجَة (بما يشمل الضمانات وشروط الجودة والمتاجرة والملاءمة لهدف بعينه) هي بالتحديد مُستثناة. ولا يجب استنتاج الحرية في أيّ خرق لبراءة اختراع تملكها Nova Chemicals أو غيرها.

الجزء الخامس عشر

**البولي إيثيلين تيريفتالات**

**Polyethylene Terephthalate**





## الفصل 1.15

# سيرورة البلمرة في الطور الصلب UOP SINCO لإنتاج راتج PET والألياف التقنية

## UOP Sinco Solid-State Polymerization Process for the Production of PET Resin and Technical Fibers

ستيفن م. ميترو وجيمس ف. ماك غيهي

شركة UOP-LLC

دي بلن، إيلينوي

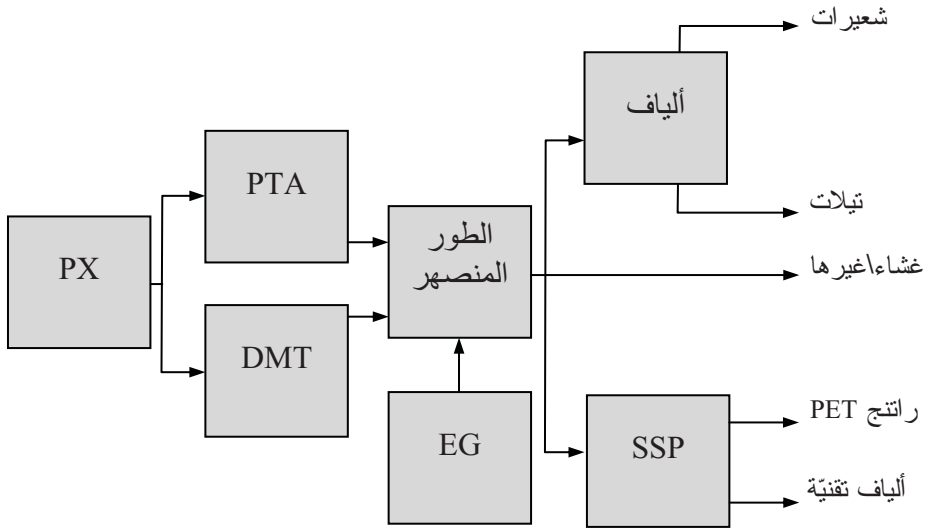
### Introduction

### مقدمة

يعود تاريخ بولي إسترات التلدن الحراري إلى عام 1929 مع العمل الرائد لكاروثرز W.H. Carothers، الذي اصطنع البولي إسترات الأولى من الحمض الأديبي مع الإثيلين غليكول. أصبحت البولي إسترات ذات أهمية صناعية عام 1941 مع اصطناع نواتج ذات نقطة انصهار عالية (وزن جزيئي عالٍ) مؤسسة على حمض التيريفتاليك. في الخمسينيات، بدأت دوبون DuPont والصناعات الكيماوية الامبراطورية المحدودة Imperial Chemical Industries, Ltd. بصناعة منتجات بولي إسترات اصطناعية من ألياف بغزل الصُّهارة. ومع ذلك لم يجرِ استخدام بولي إسترات التلدن الحراري على أنها موادّ بناء إلاّ حتى أواسط الستينيات. هذه البولي إسترات كانت بولي إيثيلين تيريفتالات (PET) من النوع ذي التبلور السريع تضمّ

إضافات تعطي مورفولوجيا مضبوطة ومنتظمة. بعد وقت قصير، جرى تطوير بولي إسترز مشتركة مع خواصّ محسّنة. أُدخِلت حاويات PET المشكّلة بالقوالب بالنفخ والمطّ في الولايات المتحدة من قبل DuPont في أواسط السبعينيات. ومنذ ذلك الوقت، نما سوق PET بمقدار 10% بالعام، مع نموّ أولي تولّد بسبب الاستعاضة المباشرة عن الزجاج والمعادن، إضافة إلى إدخال منتجات جديدة مثل حاويات المجموعة الحرارية.

اليوم، يُستعمل PET لإنتاج تنوّع من المنتجات، بما فيها الأسلاك، وألياف النيلة، والأغشية، وأسلاك الإطارات، والخيوط التقنية، وراتنجات التعليب. يجري إنتاج PET نموذجياً عبر اتحاد الإيثيلين غليكول إمّا مع حمض تيريفتاليك منقى (PTA) أو ثنائي ميثيل تيريفتالات (DMT) بوجود محفّز معدني. لقد كان PTA التغذية المفضّلة منذ تطوير سيرورة PTA العالي النقاوة في الستينيات. يجري إنتاج PET في وحدة سيرورة البلمرة في الطور المنصهر، وهي موضوع لفصل آخر. كتلة البناء الأساسية لـ PET هي الباراكزيلين، المنتج بسيرورة Parex<sup>TM</sup> من UOP، التي جرى تناولها في الفصل 3.13. راجع الشكل 1.1.15 لوصف عام لسلسلة البولي إستر.



الشكل 1.1.15: سلسلة البولي إستر.

وفقاً لتقارير الصناعة لعام 2004، فإنّ لـ PET إنتاجاً عالمياً يتجاوز 30 مليون طن متري بالعام (MTA). ومعظمه بوليمير واحد، يُستعمل بصورة أساسية لصناعة ألياف من الشعيرات والتيلات. تقريباً ثلث الإنتاج الكلي من PET المنتج اليوم في طور الصلب باستعمال سيرورة بلمرة في طور الصلب solid-state polymerization (SSP) process. أُدخلت SSP بداية لإنتاج ألياف تقنية صناعية مثل أسلاك الإطارات، التي تتطلب أوزاناً جزيئية أعلى لتوليد المقاومة الميكانيكية والتماسك المرغوبين. إنّ SSP، بالتعريف، هي المعالجة اللاحقة لبوليمير في "الحالة الصلبة" (أكثر صحة، حالة شبه صلبة أو "زجاجية" فوق درجة الانتقال الزجاجي) لزيادة الوزن الجزيئي إلى مستويات أعلى مما يمكن تحقيقه بسهولة في طور المنصهر. الهدف الرئيسي من سيرورة SSP هو زيادة الوزن الجزيئي للبوليمير، والكثافة، واللزوجة، وبالتالي تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية لتطبيقات مختارة.

القياس الأكثر شيوعاً للوزن الجزيئي للبوليمير هو اللزوجة الجوهرية (IV) intrinsic viscosity. يُلخص الجدول 1.1.15 بعضاً من التطبيقات الرئيسية لمنتجات في طور الصلب واللزوجة الجوهرية الموافقة والأوزان الجزيئية.

#### الجدول 1.1.15: تطبيقات شائعة لمنتجات PET في طور الصلب

Mn(g/mol)	IV (dL/g)	التطبيق
من 17,000 إلى 21,000	من 0.57 إلى 0.65	ألياف نسيجية(*)
من 18,500 إلى 21,000	من 0.60 إلى 0.65	أغشية(*)
من 24,000 إلى 31,000	من 0.72 إلى 0.85	قوارير
من 31,000 إلى 36,000	من 0.85 إلى 0.95	أطباق غذاء مجمّد
من 36,000 إلى 42,000	من 0.95 إلى 1.05	ألياف تقنية

(\*) SSP غير مطلوبة.

الكمية الأكبر من PET في طور الصلب هي لإنتاج راتنج PET من نوع القوارير، متجاوزة الـ 95% من كلّ المواد المنتجة. تضمّ تطبيقات راتنج PET

من نوع القوارير، قوارير المياه المعدنية (بلزوجة جوهريّة من 0.72 إلى 0.78) وقوارير المشروبات الغازية (بلزوجة جوهريّة من 0.78 إلى 0.85). تزيد سيرورة SSP من مقاومة الشدّ لراتنج PET، مع السماح للشكل الأولي preform ذي السرعة العالية، وكذلك للقولبة بالنفخ والمطّ بإنتاج قوارير ذات شفافية ممتازة ومقاومة عالية للتصدّع بالإجهاد. تُخفّض أيضاً السيرورة كمية الشوائب في الراتنج، مثل الأستالدهيد (AA)، الذي يضيف على الغذاء والمشروبات طعماً سيئاً. إنّ راتنج PET من نوع القوارير هو نموذجياً بوليمير مشترك يضمّ 2 إلى 4 بالمئة من حمض الإيزوفتاليك (IPA). يمكن أيضاً إنتاج ألياف تقنية عالية التماسك مثل الخيوط الصناعية وأسلاك الإطارات من بوليمير واحد PET في الطور الصلب (أي بدون IPA) مع لزوجة جوهريّة للناتج أكبر من 1.05 dL / g.

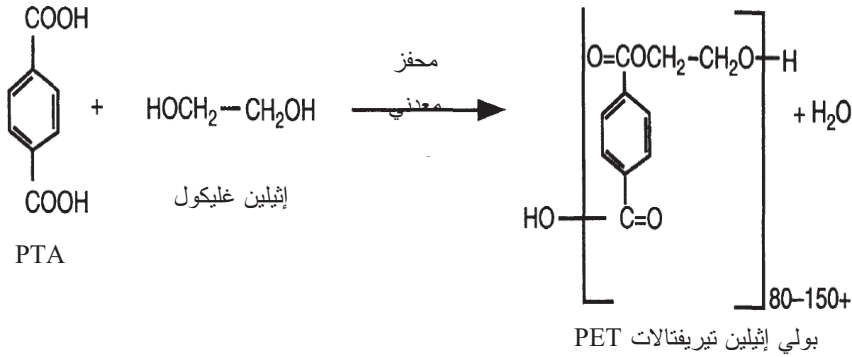
إنّ سيرورة البلمرة بالتكاثف في الطور الصلب يمكن أن تكون على دفعات أو مستمرة. تُستعمل المعالجة SSP العاملة على دفعات لإنتاج كميات صغيرة من منتجات في الطور الصلب باستعمال أسطوانة تجفيف تحت الخلاء. أما المعالجة SSP المستمرة فهي أكثر ملاءمة لإنتاج كميات من راتنجات تجارية أكثر من 30 طناً مترياً باليوم (10,000 MTA, MTD). إنّ سيرورة SSP من UOP Sinco هي سيرورة مستمرة بطاقة إنتاجية تتراوح بين 1 و 800 MTD. تستمرّ حدود الطاقة الإنتاجية لوحدة SSP بالازدياد اعتماداً على متطلبات السوق لكميات إنتاج متزايدة من راتنجات مفيدة بكلف أرخص.

إنّ سيرورة SSP ليست محدودة فقط بتطوير بوليمير PET، ولكن أيضاً تُستعمل تجارياً للبولي بوتيلين تيريفتالات (PBT) في الطور الصلب، وبولي إيثيلين نافتالات (PEN)، وبولي ثلاثي ميثيلين تيريفتالات (PTT)، وبوليميرات أخرى مثل البولي أميدات. تُستعمل سيرورة SSP أيضاً في تطوير يلي استخدام قوارير PET (تطبيقات إعادة تدوير R-PET). يركّز هذا الفصل على تطوير PET النقي لأنها بامتياز التطبيق الأكثر شيوعاً لسيرورة SSP.

## بلمرة طور الصهارة

## Melt-phase polymerization

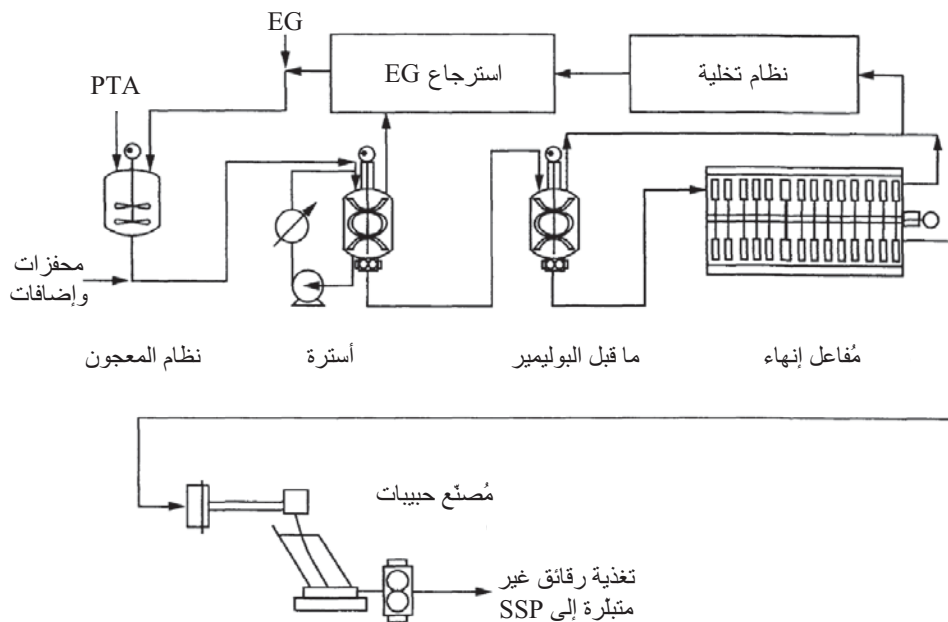
كما ذكرنا سابقاً، فإنّ إحدى الطرق لإنتاج PET هو تفاعل حمض التيرفتالك المنقى (PTA) مع أحادي إيثيلين غليكول (EG). الكيمياء الإجمالية ممثلة في الشكل 2.1.15.



الشكل 2.1.15: الكيمياء الإجمالية للسيرورة: PTA إلى PET.

كما هو موضّح في الشكل 1.1.15 فإنّ إنتاج راتنج PET للتغليف والألياف التقنية يجري نموذجياً وفق مرحلتين. ترتبط المرحلة الأولى بإنتاج بوليمير PET منخفض الوزن الجزيئي في وحدة سيرورة بلمرة الصهارة المستمرة. تستخدم المرحلة الثانية وحدة سيرورة SSP منفصلة لتزيد أكثر الوزن الجزيئي للبوليمير، وذلك للتطبيقات الأكثر تطلباً. وبينما يكون التركيز في هذا الفصل على السيرورة SSP، فإنّ سيرورة بلمرة الصهارة موصوفة أدناه لتأمين خلفية من معلومات إضافية. تجدر الإشارة إلى أنّ SSP مطلوبة لأنه ليس ممكناً أو عملياً إنتاج بوليمير عالي الوزن الجزيئي ضمن وحدة سيرورة بلمرة الصهارة وحدها (التي تعمل عند درجات حرارة أعلى) بسبب التفكك الحراري للناتج بصورة رئيسية.

إنّ سيرورة بلمرة الصهارة المستمرة، كما هي مستعملة لإنتاج راتنج PET من النوع الغذائي، موضحة تخطيطياً في الشكل 3.1.15. إنّ PET هو بوليمير نمو السلسلة يخضع لبلمرة بالتكاثف بوجود محفّز. يتألف خطّ البلمرة المستمرة في الطور المنصهر من ثلاثة إلى خمسة مفاعلات، مرتبة كما يلي:



الشكل 3.1.15: سيرورة بلمرة الصهارة المستمرة.

1. أستر EG و DEG ومزيج من PTA و IPA لإنتاج مزيج متوازن من الأوليغوميرات الخطية والحلقية ذات درجة بلمرة (DP) من 1 إلى 7. هذه السيرورة محفزة ذاتياً بصورة رئيسية. يجري تطبيق الحرارة على المواد المتفاعلة على شكل معلق طيني، التي هي غير قابلة للانحلال تبادلياً. يُزاح التفاعل بالاتجاه المباشر لأنّ الأوليغوميرات تحلّ الحموض الفتالية الداخلة.
2. في مرحلة ما قبل البلمرة، تُضاف محفزات التيتانيوم والأنتيموان وغيرها من الإضافات إلى مزيج التفاعل لتزيد أكثر الوزن الجزيئي للبوليمير المتشكل. في هذه المرحلة، يجري تطبيق الحرارة والخلاء لإزالة EG و  $H_2O$  بغية إزاحة التوازن باتجاه المزيد من البلمرة؛ يُسحب الفائض من EG و  $H_2O$  ومن ثمّ يُعاد استرجاعه.
3. يُستخدم مفاعل إنهاء في المرحلة الأخيرة لرفع درجة البلمرة إلى أكثر من 30. يمكن أن يكون لمفاعل الإنهاء عدد من التصاميم ذات الملكية؛ يسحب نموذجياً صفائح أو أغشية من صهارة عالية اللزوجة باستعمال تقنيات تشجّع انتقال

الكتلة. يجري استعمال خلاء شديد، تقريباً 3mmHg، لتوليد قوة دافعة قوية لإزاحة فائض EG و H<sub>2</sub>O.

يجري إنهاء سيرورة الطور المنصهر بالثق وتبريد البوليمير المنصهر، ومن ثم تقطيع الشرائط المتصلبة إلى أشكال أسطوانية من 2 mm إلى 3 mm قطراً وطولاً باستعمال جهاز صنع الحبيبات شريطي تحت الماء. وحديثاً، استخدم بعض المنتجين تجهيزات قطع تحت الماء لإنتاج كرات PET. بعد ذلك يجري تنخيل حبيبات PET أو الرقاكات اللامتبلرة، وتصنيفها وتجفيفها وإرسالها إلى صوامع وسيطة قبل أن تُلقم إلى وحدة SSP.

### SSP process chemistry

### كيمياء سيرورة SSP

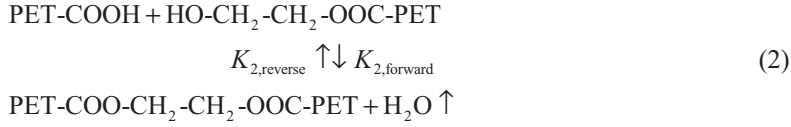
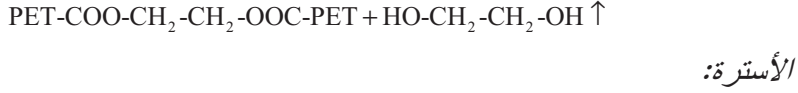
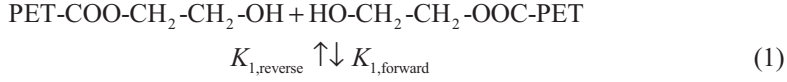
تتحقق سيرورة SSP بتسخين البوليمير على شكل رقاكات صلبة إلى درجات حرارة أعلى من درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمير (80°C) ولكن أخفض من درجة انصهاره (بحدود 250°C). تجري نموذجياً سيرورة SSP في جو من الغاز الخامل مثل النتروجين لمنع تفكك البوليمير عند درجات الحرارة المرتفعة. في الطور الصلب، تحدث تفاعلات مشابهة لتلك الحاصلة في سيرورة البلمرة في الطور المنصهر. تجري زيادة الوزن الجزيئي لـ PET بالبلمرة بالتكاثف (نمو السلسلة). يمكن تمثيل نمو السلسلة كالتالي:

$$(n = \text{بوليميرنو درجة بلمرة}) + (m = \text{بوليميرنو درجة بلمرة}) = (n+m = \text{بلمرة})$$

حيث تشير درجة البلمرة إلى عدد الوحدات المتكررة. بوليميرات أخرى مثل البولي إيثيلين أو البولي بروبيلين هي بوليميرات النمو المرحلي step-growth polymers، حيث تُضاف الوحدات المتكررة الواحدة تلو الأخرى. PET هو بوليمير خطي لأغراض عملية، ما لم يجر إدخال عوامل تفرع. يمكن أن تحدث زيادة في الوزن الجزيئي (بربط سلسلتين معاً) بواحد من تفاعلين أساسيين، البلمرة بالتكاثف، أو الأسترة. تحذف البلمرة بالتكاثف جزيء من EG لكل جزيء PET، وتحذف الأسترة جزيء ماء لكل جزيء من PET.



البلمرة بالتكاثف:



إنّ البلمرة بالتكاثف والأسترة هي تفاعلات عكوسة. في الطور المنصهر، عند درجات حرارة أعلى، وعندما يكون PET على شكل سائل، فإنّ ثابتي معدلي التفاعل المباشر  $K_{\text{forward}}$  و العكسي  $K_{\text{reverse}}$  يصبحان متساويين بعد زمن معين في أي مرحلة. يُسمّى هذا توازناً كيميائياً. إلا أنه في الطور الصلب، يجري تأمين الشروط لإزالة نواتج التفاعل بسرعة باستعمال غاز لا عضوي جاف. يجري الافتراض عموماً أنّ ثابت معدل التفاعل المباشر  $K_{\text{forward}}$  أكبر بكثير من ثابت معدل التفاعل العكسي  $K_{\text{reverse}}$  وذلك تحت شروط تشغيل جيدة.

يُعتبر PET على أنه بزمر طرفية "حية" "living"، مما يعني أنّ البوليمير ليس "ميتاً" أو غير فعّال. يستطيع أيّ PET أن يخضع لرفع أو تخفيض الوزن الجزيئي تحت الشروط المناسبة. على سبيل المثال، يمكن لهذا أن يحصل تحت التسخين مع أو بدون رطوبة، كما يحصل أثناء التجفيف أو القولية بالبنثق للراتنج.

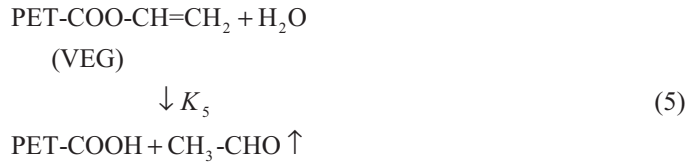
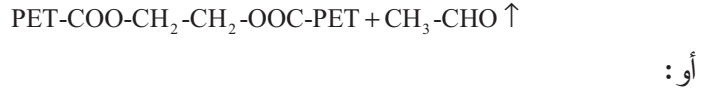
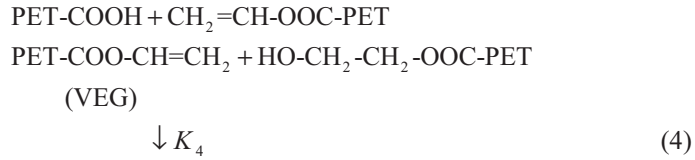
## Side reactions

## التفاعلات الجانبية

تفاعلات مهمة أخرى من شأنها التأثير في نوعية PET هي تلك التفاعلات الجانبية التي تظهر من الآثار الحرارية أو المحفزة، والمسمّاة تفاعلات التقهقر degradation reactions. أهمها تفاعلات تشكّل الأستالدهيد، وفصم السلسلة (الكسر) Chain scission، وتشكّل اللون.

تشكّل الأستالدهيد. في سيرورات الطور المنصهر من PET التقليدية، يمكن لمحتوى الأستالدهيد أن يتراوح بين 20 ppm و 100 ppm، الذي ينحلّ في رقاقة

التغذية الصلبة. إنّ آلية تشكّله هي من التفاعلات الحرارية في نهاية سيرورة الطور المنصهر حيث تتشكّل زمر فينيل إستر طرفية (VEG) عبر نزع الماء من إيثيلين غليكول طرفي. ومن ثمّ يتفاعل VEG وفق تفاعل بلمرة بالتكاثف ليعطي سلسلة PET وجزء أستالدهيد:



إنّ الماء مؤدّ خصوصاً في الطور الصلب لأنه يعكس الزيادة في الوزن الجزيئي وفق الثابت  $K_{2,\text{reverse}}$  في التفاعل (2). يقود أيّ تفاعل يتسبب في فصم السلسلة إلى تخفيض الوزن الجزيئي واللزوجة الجوهرية.

تشكّل اللون. يمكن أن يشكّل PET لوناً أصفر غير مرغوب بوجود الأوكسجين فوق  $180^\circ\text{C}$ . التفاعلات غير نوعية، ولكن من المعتقد أنها تفاعلات نزع ماء محفّزة بالأوكسجين:



هذه الجزيئات المضاعفة الرابطة يمكن أن تتابع بالتكاثف أو التشابك التصالبي لتعطي بنى أخرى تظهر صفراء في الضوء المنعكس، أو أن تتألق فلورياً

تحت الضوء فوق البنفسجي. يخفّض الطورُ الصلب كثيراً من هذه التفاعلات إلى حدّها الأدنى في بيئة كلها نetroجين ضمن سيرورات SSP من UOP Sinco. ضياع الأوليغومير. إنّ أوليغوميرات PET هي تلك البوليميرات الخطية أو الحلقية التي لها درجة بلمرة من 1 إلى 6. تتفاعل الأوليغوميرات عادة بسرعة في SSP لتشكّل PET عالي الوزن الجزيئي. قسمٌ منها، مع ذلك، يمكن أن يتبخّر ويتفاعل مع النتروجين ليشكّل غباراً ناعماً يُزال من قبل مرشّح الغاز. توجد أيضاً كمية صغيرة جداً من حمض التيريفتاليك الحرّ التي يمكن أن نجدها في الغبار.

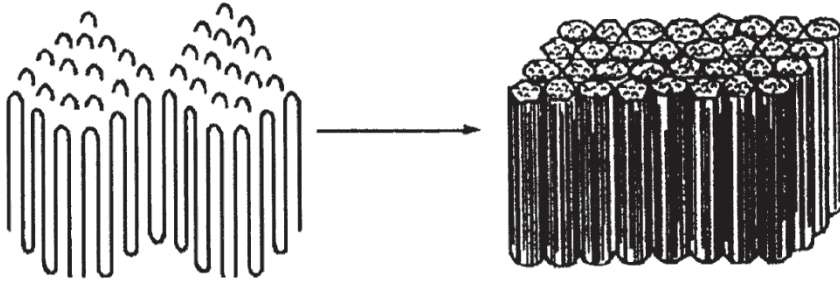
## Crystallization of PET

## بَلُورَة PET

إنّ PET كما البولي أميدات، يوجد إمّا في حالة لامتبلّرة أو متبلّرة جزئياً. يتوقّف شكل البلورات على إذا ما كانت المادة موجّهة (بَلُورَة محرّضة بالانفعال ميكانيكياً) أو ناتجة من تسخين المادة اللامتبلّرة فوق درجة انتقالها الزجاجي. في الحالة الأولى، تكون مناطق البَلُورَة أقلّ من طول موجة الضوء، وتبقى المادة شفافة. مثال على ذلك هو توجّه الجدار الجانبي من حاوية PET مقولبة بالنفخ. في الحالة الثانية، تكون مناطق البَلُورَة أكبر، وتصبح مادة PET غير شفافة. يحصل هذا عند مرحلة البَلُورَة الأولية السريعة النموذجية عند  $180^{\circ}\text{C}$  إلى  $200^{\circ}\text{C}$  ضمن وحدة SSP.

تظهر مناطق البَلُورَة بأشكال مدوّرة تحت الضوء المستقطب وهي تُسمّى المتكوّرات *spherulites*. قد لا تكون كروية تماماً؛ باستعمال تقنيات عصرية مثل إجهارية القوة الذرية (AFM)، بدأت تظهر فقط حديثاً صورة صحيحة عنها. وفقاً لدراسة حديثة<sup>7</sup> تحصل سيرورة البَلُورَة في PET الخطي عندما تستقيم السلاسل الجزيئية في الطور اللامتبلّر وتنطوي لتشكّل سلاسل جزيئية مستقيمة على المستوى النانومتري، وتتشكّل بَلُيرات *crystallites* صغيرة. هذا ممثّل في الشكل 4.1.15. تتجمّع البَلُيرات وتستقيم مع بعضها في قضبان مضلعية عندما تُشاهد عند سلّم من أجزاء الميكرن. وأخيراً، تتشكّل بَلُيرات كبيرة بقياس ميكروني وتظهر في المنطقة

الطرفية من داخل المقطع العرضي لحبيبة PET عندما تُقسَم إلى جزأين. البنى غير منتظمة بالأبعاد وتضم الكثير من مواد لامتبلة وضعيفة الانتظام.



الشكل 4.1.15: تكون البنية الداخلية لبليرة PET.

إن صورة البلورة الثانوية أقل وضوحاً. ولكن كمالاً أعلى للبنى البلورية معروف بكونه غير مرغوب لفعالية SSP جيدة لأن الزمر الطرفية المختبئة صعبة التفاعل، مما يخفّض معدّل التفاعل الإجمالي.<sup>8</sup> ولهذا السبب نجد غالباً سطح المادة في الحالة الصلبة بوزن جزيئي أعلى من ذلك لداخل الجسيم.

وكما أوضحنا سابقاً، فإنّ الهدف الرئيس من سيرورة SSP هو زيادة الوزن الجزيئي للبوليمير وتطوير المادة لتطبيقات ومنتجات نهائية أكثر تطلباً. تجري سيرورة SSP عند درجة حرارة مرتفعة، نموذجياً في المجال  $195^{\circ}\text{C}$  إلى  $220^{\circ}\text{C}$ ، كما هو موصّف في القسم السابق. سوف تلتصق رقاقات التغذية، ذات البنية الجزيئية اللامتبلة، فيما بينها، أو تتكتّل فوق بعضها بعضاً إذا تبلمرت مباشرة ضمن قادوس Hopper (مفاعل SSP) عند درجات حرارة مرتفعة. لمنع التكتّل، تجري بلورة رقاقات التغذية اللامتبلة، نموذجياً إلى مستوى بلوري يتراوح بين 30 إلى 50 بالمئة. ضمن مرحلة البلورة، يجب تحريك الجسيمات كفاية لمنع التماس المسانيد ما بين الجزيئات، والذي يمكن أن يقود إلى الالتصاق تحت هذه الشروط. تصبح الرقائق المتبلرة جزئياً متدفقة بحرية بعد خطوة المعالجة المسبقة هذه وذلك للسماح بمعالجة تالية.

تحصل البلّورة الأولى بتسخين الرقائق اللامتبلّرة بعد تطرية PET عند  $80^{\circ}\text{C}$  (درجة الانتقال الزجاجي). يجري تشكّل البلورات الأولى بسرعة، خصوصاً على سطح الرقاقة وتتشكّل بصورة رئيسة عند وزن جزيئي منخفض. عندما تُسخّن PET أكثر من ذلك، تحصل البلّورة الثانوية، وتزداد درجة البلّورة. البلّورة الثانوية هي نتيجة إعادة ترتيب البلّورات الأولى حيث تصبح أكثر "كمالاً". يمكن فقط برقائق متبلّرة على نحوٍ كافٍ إنجاز التطوير على الرقائق بدون أيّ مشكلة التصاق.

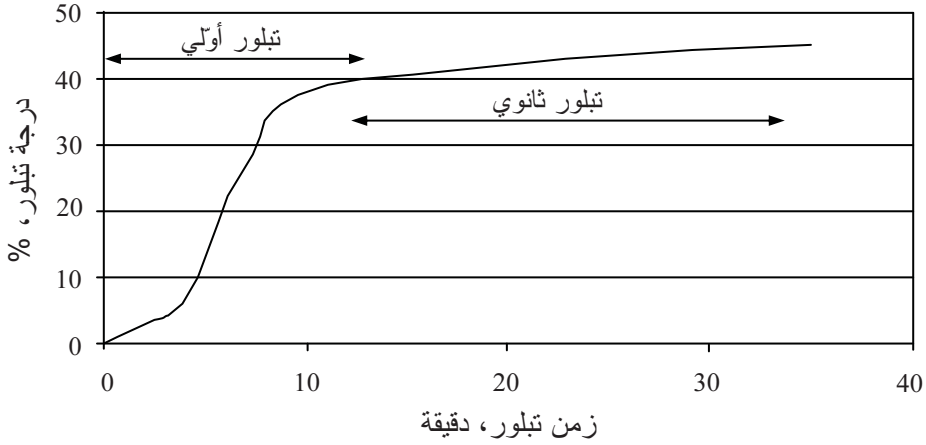
تنجز سيرورة SSP من UOP Sinco البلّورة على مرحلتين: البلّورة الأولى ضمن سابق بلّورة ذي مضجع مائع والبلّورة الثانوية ضمن مُبلّور ذي شفرات محورية، الذي سيوصّف فيما بعد عند الوصف المفصّل للسيرورة (الشكل 5.1.15).

## نزوع PET إلى الالتصاق Sticking tendency of PET

تساهم عوامل عديدة في نزوع رقائق PET إلى الالتصاق أثناء المعالجة، بما فيها درجة حرارة الرقاقة، وسرعة الرقاقة، وزمن التماس رقاقة-رقاقة، وبلّورة الرقاقة، والمعالجة المسبقة للرقاقة قبل التفاعل، والإضافات/مستويات التعديل، وزمن التفاعل SSP، وضغط تماسك الرقائق في مفاعل SSP، وشكل الرقاقة/هندسة/مساحة السطح، وخشونة سطح الرقاقة، ومحتوى الأوليغوميرات والنواعم.

العوامل الثلاثة الرئيسية المرتبطة بالميل إلى الالتصاق والتكتّل هي:

1. محتوى رقاقة PET من حمض الإيزوفتاليك (IPA)؛ يزداد الميل إلى التكتّل مع ازدياد المحتوى من IPA.
2. درجة حرارة تفاعل SSP؛ يزداد الميل إلى التكتّل مع ازدياد درجة الحرارة.
3. المعالجة المسبقة للبوليمير (البلّورة)؛ تأثير متغير.



الشكل 5.1.15: تبلور PET

### Detailed process description

### وصف مفصّل للسيرورة

تخضع معظم سيرورات SSP المستمرة التجارية إلى مراحل المعالجة التالية:

1. ما قبل البلّورة.
2. البلّورة.
3. تفاعل SSP (بلمرة بالتكاثف).
4. تبريد ناتج الرقاقت.
5. التنقية بالنتروجين.

يُرجى العودة إلى مخطط تدفق السيرورة المبسّط المحتوى في الشكل

6.1.15 بصفته مرجعاً لوصف السيرورة.

تجري سيرورة SSP Sinco من UOP في جوّ من النتروجين وتتبع

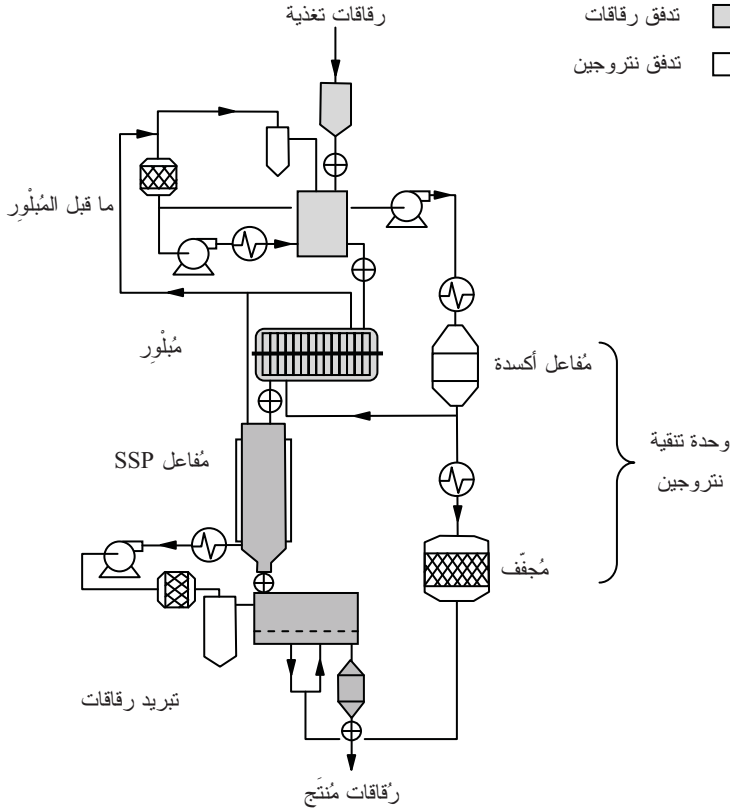
المراحل السابقة كما يلي.

### Precrystallization

### ما قبل البلّورة

يجري نقل رقاقت PET اللامتبلّرة من صوامع حفظ المواد الخام عبر نظام نقل بالطور الكثيف إلى قسم تغذية الرقاقت من وحدة سيرورة SSP. يجري تحميل

رقاقات تغذية PET اللامتبلرة باستمرار ضمن ما قبل المُبلور من خلال صمام دوّار. يفيد الصمام الدوّار في عزل نظام النقل عن وحدة سيرورة SSP، مانعاً بذلك الهواء من دخول سابق البلورة.



الشكل 6.1.15: مخطط تدفق سيرورة SSP Sinco UOP

تخضع الرقائق الداخلة لسابق البلورة إلى تدفق غاز عالٍ عند درجة حرارة بحدود  $190^{\circ}\text{C}$  ( $374^{\circ}\text{F}$ )، محافظاً على الجسيمات في درجة عالية من الحركة. يهدف تمييع الرقائق إلى منعها من الالتصاق مع بعضها البعض عندما يتجاوز البوليمير درجة الانتقال الزجاجي ( $80^{\circ}\text{C}$ ). يُستعمل النetroجين المتدفق في دارة مغلقة لجعل الرقائق تتحرك كماء داخل ما قبل المُبلور، وهو مبادل حراري من نوع المضجع المميّع. يستخدم ما قبل المُبلور Sinco من UOP منطقتي تمييع داخليتين مستقلتين تعملان عند شروط مختلفة لأمثلة سيرورة ما قبل البلورة.

نموذجياً يكون لرقاقات التغذية اللامتبلرة الداخلة إلى سيرورة SSP غبار PET على سطح الرقاقات تلزم إزالته. ينجز ما قبل المبلور أيضاً عملية نزع الغبار، مزيلاً بذلك جسيمات صغيرة ذات أثر سلبي في المعالجة.

تتألف حلقة غاز ما قبل المبلور من نافخ، ومسخن، وإعصار، ومرشح. يمكن للمسخن أن يكون مبادلاً حرارياً يعمل بالكهرباء، أو البخار، أو زيت حار ناقل للحرارة diathermic oil. يُعدّ غالباً الزيت الناقل للحرارة وسط التسخين الأمثل نظراً إلى وفرته من وحدة بلمرة الصهارة المستمرة التي تصاحب غالباً وحدة سيرورة SSP.

تخرج الرقاقات من قسم ما قبل البلورة والنزع الحار للغبار عبر صمام دوّار متوضع فوق المبلور.

### Crystallization section

### قسم البلورة

يجري تلقيم رقائق PET المنزوعة الغبار والمحصّرة للبلورة إلى مبلور Sinco من UOP عبر صمام دوّار. المبلور هو مبادل حراري ميكانيكي أفقي يستعمل محركاً مقادماً بنواقل لولبية ذات شفرات لتسخن الرقاق وتَهزّها بلطف. يندفق زيت ناقل للحرارة، معروف أيضاً باسم مادة ناقلة للحرارة (HTM)، ضمن الشفرات، وكذلك ضمن الغلاف الخارجي للمبلور. يقوم تصميم الآلة على أمثلة انتقال الحرارة وبلورة رقاقات PET.

يجري HTM ضمن المبلور من خلال مضخة. تندفق الرقاقات من المدخل إلى مخرج الآلة الأفقية في حركة قريبة من التدفق المكبسي.

يُستعمل النتروجين المتدفق عكس تيار تدفق الرقاقات داخل المبلور لمسح وإزالة الأستالدهيد وغيره من المركبات الطيارة المتحررة أثناء التسخين وسيرورة البلورة. تستخدم Sinco من UOP منهجية أخرى لتحسين البلورة، وقد طوّرتها بعد عدة سنوات من البحث التطبيقي.

يُسخن المبلور الرقاقات من حوالي  $190^{\circ}\text{C}$  أي  $(374^{\circ}\text{F})$  إلى حوالي  $220^{\circ}\text{C}$   $(428^{\circ}\text{F})$  ويزيد البلورية إلى أدنى مستوى مطلوب ليسمح للرقاقات



بالتدفق الحرّ ضمن مفاعل SSP. يضبط المُبلور درجة حرارة تفاعل SSP، وليس هنالك أي حرارة أخرى تُضاف أو تُزال. يصل زمن المعالجة الكلية قبل تفاعل SSP إلى حوالي ساعة، وذلك عندما نعتبر معاً مرحلتَي ما قبل البلورة والبلورة.

### قسم تفاعل بلمرة التكاثف في الطور الصلب (SSP)

#### Solid-state polycondensation (SSP) reaction section

تدخل رقاقت PET الحارة الصادرة عن المُبلور إلى أعلى مفاعل SSP وذلك من خلال صمّام دوّار متوضّع عند مدخل المفاعل. يحصل تفاعل SSP ضمن مفاعل SSP، الذي هو وعاء أسطواني طويل من نوع القادوس. وتتدفق الرقاقت إلى أسفل المفاعل الأنبوبي بفعل الجاذبية.

يُحصل نموذجياً تفاعل بلمرة التكاثف في مجال درجات الحرارة من 205 إلى 220°C (أي من 401°F إلى 428°F)، ولكنه متعلّق بخواص البوليمير. تُبنى اللزوجة الجوهرية ضمن مدة زمنية من 10 إلى 15 ساعة (نموذجيًّا لراتنج PET من نوع القوارير) وذلك عبر ضبط زمن إقامة المضجع المتحرك من الرقاقت. تتطلّب الألياف التقنية العالية التماسك مثل راتنج PET لأسلاك الإطارات أزمّة إقامة أطول، إضافة إلى درجات حرارة تشغيل مختلفة. يعتمد زمن الإقامة المطلوب على خواص التغذية والنتاج، ودرجة حرارة المفاعل، وحجم المفاعل، إلخ. تصل رقاقت الناتج إلى مستوى من البلورة في المجال 50 إلى 60 بالمئة، وهو يتعلّق بعدد من المتحوّلات.

يتدفق النتروجين المُدخّل إلى أسفل المفاعل باتجاه الأعلى، عكس تدفق الرقاقت. يزيل تيار النتروجين الشوائب الطيّارة مثل EG، والماء، والأوليغوميرات، والأستألهيد، والتي تتحرّر بالانتشار من الرقاقت الصلبة أثناء SSP. إنّ إزالة EG والماء أمر مهم لأنّ حركية التفاعل محددة بالضغط الجزئي لـ EG والماء، إضافة إلى درجة حرارة التفاعل. يجري تشغيل السيرورة عند نسبة غاز إلى صلب منخفضة، وهي إحدى ميزات سيرورة Sinco SSP من UOP التي سُجّلت لها براءة اختراع.

يجري تفرّغ رقاقت PET الحارة من المفاعل إلى قسم تبريد الرقاقت ونزع الغبار عنها وذلك من خلال صمّام دوّار.

## قسم تبريد المنتج

## Product cooling section

يجري تبريد رقائق PET الحارة تحت درجة الحرارة  $60^{\circ}\text{C}$  أي (  $140^{\circ}\text{F}$  ) كما ينبغي، باستعمال مُبرِّد المضجع المائي Sinco من UOP. يُنجز أيضاً مُبرِّد المضجع المائي إزالة غبار نهائية. يمكن أيضاً استعمال مبادل حراري من نوع قوقعة وأنبوب (مُبرِّد سكوني للرقاقة) بالتزامن مع مُبرِّد المضجع المائي لتبريد الرقاقة بغية تخفيض استهلاك الطاقة الكهربائية.

تخرج رقائق المنتج من قسم التبريد عبر صمّام دوّار وتُنقل نموذجياً عبر الهواء إلى صوامع الحفظ، أو عمليات التغليف، أو مباشرة إلى آلات القلوبة بالحقن لإنجاز الإنتاج. لإنتاج ألياف تقنية (أسلاك إطار، إلخ)، يمكن نقل رقائق الناتج الحار مباشرة إلى آلات غزل، وإلغاء مراحل التبريد وإعادة التسخين، وبالتالي توفير الطاقة الحرارية الإجمالية.

## قسم تنقية النتروجين

## Nitrogen purification section

كما نوقش سابقاً، فإنه يجري تحرير الهيدروكربونات العضوية الطيارة والماء أثناء مرحلتي التبلور ومعالجة النفاخل ويلزم إزالتها لإراحة توازن النفاخل لتحبيذ زيادة طول سلسلة البوليمير واللزوجة الجوهرية وتقليل النفاخلات غير المرغوبة إلى حدّها الأدنى. تستخدم سيروورة Sinco SSP من UOP وحدة تنقية النتروجين (NPU) لتنقية النتروجين الجاري. إن NPU هي ميزة أخرى من سيروورة Sinco SSP من UOP سُجّلت لها براءة اختراع. تُزيل سيروورة احتراق محفزة الهيدروكربونات؛ وتُزال الرطوبة الناتجة أثناء الاحتراق باستعمال مجفّفات تضمّ مناخل جزئية ادمصاصية.

تجري إزالة الهيدروكربونات بالاحتراق المحفّز ضمن المفاعل باستعمال محفّز UOP من معدن نفيس. يجري إدخال كمية مضبوطة بدقة من الهواء إلى مفاعل الأكسدة لتأمين شروط تفاعل قريبة من الأمثل التفاعلية. تزوّد محلّلات الأوكسجين والهيدروكربون تغذية راجعة لحلقة ضبط الاحتراق. إن ضبط تركيز الأوكسجين الخارج من المفاعل مهم جداً لأنّ تراكيز أعلى من شأنها أن تتفاعل مع البوليمير المراد معالجته، وسيكون لها تأثير سلبيّ في خواص لون المنتج.

يمرّ تيار النتروجين الحار الغني بالرطوبة، والخالي من الهيدروكربونات، عبر مبادل لتبريد جزئياً قبل أن يُقاد إلى مجففات من نوع المناخل الجزيئية. يلتقط المبادل الحرارة ويُحوّلها إلى تيار الغاز الداخل إلى مفاعل الأكسدة، محافظاً بذلك على الطاقة الحرارية الكلية في النظام.

يجري تلقيم معظم تيار الغاز الحار الغني بالرطوبة والصادر عن مفاعل الأكسدة إلى زوج من أوعية التجفيف من خلال مبادل يعمل بالماء البارد. تستخدم المجففات مضجع ادمصاص من المناخل الجزيئية UOP ذات العمر الطويل والسعة العالية. تشتغل المجففات وفق حلقة مبرمجة. إذ بينما يجفف أحدها تيار السيرورة، فإن الآخر يُعاد توليده. تُزِيل تماماً دارة التجفيف الماء المدمص (الممتز) من قبل المناخل الجزيئية أثناء حلقة تشغيل سابقة.

يجري إرسال تيار الغاز المبرّد والمنقى إلى قسم التبريد وقسم تفاعل SSP. ولتعويض أي تسرب في وحدة سيرورة SSP، فإنه يجري إدخال كمية صغيرة من النتروجين المتمم لمنع أي هواء من الدخول إلى النظام.

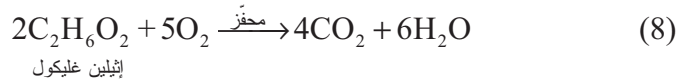
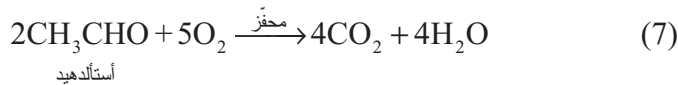
## تفاعلات نظام تنقية النتروجين التحفيزي

### Reactions of the catalytic nitrogen purification system

#### Oxidation unit

#### وحدة الأكسدة

في هذه القسم تجري أكسدة الهيدروكربونات (EG، أستالدهيد، وأثار من الهيدروكربونات الأثقل) في مفاعل ذي مضجع تحفيزي مستعملاً وسطاً الهواء في شروط قريبة من الأمثال التفاعلية. تتأكسد الهيدروكربونات كلياً لتشكل ثاني أوكسيد الكربون والماء:



## وحدة التجفيف

## Drying unit

في هذه القسم يجري ادمصاص الماء على المناخل الجزيئية. هذا ربط فيزيائي للماء بالمجفف، المسمى زيوليتاً، وهو ليس تفاعلاً كيميائياً. الماء المدمص هو مجموع الماء الموجود فيزيائياً في التغذية، والماء الناتج من تفاعل الأسترة في SSP، وماء الاحتراق من التفاعلات السابقة في وحدة الأكسدة.

## أكسدة PET

## Oxidation of PET

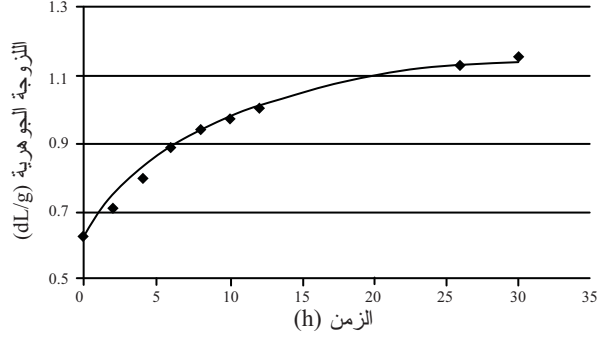
أيضاً، عند درجات حرارة السيرورة العالية التي تجري عندها سيرورة SSP (على سبيل المثال، فوق  $180^{\circ}\text{C}$ )، فإنّ بوليمير PET سوف يتفاعل مع الأوكسجين ويتفكك، ما ينتج منه لونٌ "b" وشفافيةً بصريةً رديئةً لتطبيقات راتنج PET من نوع القوارير. لمنع الأكسدة، تجري معالجات وتفاعل السيرورات ضمن بيئة خاملة. يجري نموذجياً استعمال نتروجين عالي النقاوة في سيرورات SSP التجارية. بعد إعداد بوليمير PET (أي بلورته)، يمكن تحميله إلى مفاعل SSP لزيادة اللزوجة الجوهرية للبوليمير إلى المستوى المطلوب ومن ثم يُبرّد. إنّ تبريد رقاقت المنتج عند درجات حرارة أخفض من  $180^{\circ}\text{C}$  لن يكون له عادة أيّ أثر قابل للقياس على لون المنتج أو موسطات الجودة الأخرى.

## متحوّلات السيرورة

## Process variables

كما جرى الوصف سابقاً، فإنّ المتحوّلين الرئيسيين اللذين يُضبطان في سيرورة Sinco SSP من UOP هما زمن إقامة الرقاقة ودرجة الحرارة ضمن مفاعل SSP. وكلاهما لهما تحكّم مباشر باللزوجة الجوهرية لرقاقة المنتج، التي هي موصل الجودة للمنتج الرئيسي.

كما هو موضّح في الشكل 7.1.15، فإنّ معدّل التفاعل يزداد إلى حدّ ما بأسلوب خطي مع الزمن خلال مجال اللزوجة الجوهرية المطلوب لراتنج PET من نوع القوارير، ولكن ينخفض عند قيم اللزوجة الجوهرية فوق 0.90، كما هو مطلوب للخيوط التقنية ذات التماسك العالي (لزوجة جوهرية من 0.95 إلى 1.05).



الشكل 7.1.15: مُعدّل ما بعد البلمرة بالتكاثف لـ PET.

كما جرى الذكر في قسم كيمياء السيرورة من هذا الفصل، فإنّ بلمرة التكاثف والأسترة هي تفاعلات عكوسة. إنّ تفاعل بلمرة التكاثف مضبوطة بانتقال الكتلة-الانتشار الجزيئي لـ EG والماء في الحاضنة الصلبة من حبيبات PET، وكذلك عند الحدّ الفاصل جسيم-غاز. تجري المحافظة على الشروط أثناء الطور الصلب لإزالة نواتج التفاعل بسرعة باستعمال غاز جاف خالٍ من العضويات، وبالتالي يقود التفاعل بالاتجاه المباشر لإنتاج بوليمير بوزن جزيئي أعلى.

تتعلّق الفعاليّة الإجمالية بالعديد من الخصائص، بما فيها نوع المحفّز وكميّته، وبقايا الزمر الطرفية OH/COOH، وهندسة الرقاقة، ونوع المونومير المشترك وكميته. فيما يلي ملخص عن طرائق زيادة معدّل التفاعل:

- رفع درجة حرارة التفاعل.
- رفع كمية المحفّز (مثال Sb).
- أمثلة المحتوى من الزمر الطرفية (COOH).
- زيادة المحتوى من المونومير المشارك.
- تخفيض مقياس الرقاقة.
- زيادة نسبة الغاز إلى الصلب (تخفيض محتوى الماء و EG).

## Feed properties

## خواص التغذية

يضمّ الجدول 2.1.15 خواص تغذية نموذجية PET لا متبلور من نوع القوارير.

## الجدول 2.1.15: تغذية نموذجية PET لا متبلرة من نوع القوارير

الخاصة	القيمة
اللزوجة الجوهرية، dL/g	0.60
ثنائي إيثيلين غليكول، % m/m	1.5
حمض الإيزوفتاليك، % m/m	2.0
زمر طرفية كربوكسيل، mEq/kg	من 35 إلى 45
الأنثيموان (Sb)، ppm	250
الكوبالت، ppm (Co)	10
الفوسفور، ppm (p)	20
أستالدهيد، ppm	60
محتوى الرطوبة، وزناً %	0.4
وزن الرقاقت (الواحدة)، mg	18
أبعاد الرقاقة، mm	2×2.5×3
نقط سوداء/جسيمات غريبة	لا يوجد
محتوى الغبار، ppm	300 (حد أعظمي)
نقطة الانصهار، °C	250 ~
درجة حرارة الرقاقة، °C	محيطية

تتغير التغذية PET اللامتبلرة إلى وحدات SSP ما بين المنتجين المتعددين لراتنج PET من نوع القوارير، بما فيها:

- نوع المحفز. إن المحفز الأكثر استعمالاً هو الأنثيموان؛ ولكن بعض منتجي راتنج PET التجاري (بوليمير مؤسس على TPA) يستعملون التيتانيوم، الجرمانيوم، الفوسفور، إلخ. يجري استعمال التوتياء والمنغنيز نموذجياً لسيرورات بلمرة الصهارة المؤسسة على DMT.
- المونوميرات المشتركة. الأكثر شيوعاً هما DEG و IPA، ولكن جرى استعمال CHDM أيضاً. يتراوح محتوى المونومير المشترك نموذجياً من 2 إلى 6 بالمئة لراتنج PET من نوع القوارير. تخفض المونوميرات المشتركة مثل IPA نقطة انصهار البوليمير، معدل البلورة من الصهارة، والميل للتصدع تحت الإجهاد. تسمح المونوميرات المشتركة بصناعة أشكال مسبقة

أكثر سماكة وأشكال حاويات فريدة. تُستعمل البوليميرات الواحدية في إنتاج خيوط صناعية وألياف تقنية.

- هندسة الرقاقة. يمكن إنتاج رقاقت التغذية على شكل حبيبات (منتجة من جهاز تشكيل حبيبات شريطي)، أو أفراس (أنصاف كرات منتجة على مشكّل دوّار)، أو كرات (من قاطع صهارة تحت الماء)، أو مساحيق، أو نُدْف (نُدْف بعد الاستهلاك لإعادة تدويرها). الشكل الأكثر شيوعاً هو الحبيبات الأسطوانية النموذجية من جهاز تصنيع حبيبات شريطي. ينتج المنتجون المختلفون لراتنج PET رقاقت مختلفة الأبعاد إضافة إلى أنواع الرقاقت الموصوفة لتوّه.
- لزوجة جوهريّة أوليّة. نموذجياً، يكون هذا في المجال 0.52 إلى 0.64 ولكنه يمكن أن يكون منخفضاً إلى 0.25 في حالة بعض التقانات الحديثة لراتنج PET من الأجيال الجديدة.

## Product properties

## خواص المنتج

يضمّ الجدول 3.1.15 خواص ناتج راتنج PET نموذجي من نوع القوارير.

## Product yield

## مردود المنتج

يلزم نموذجياً 1.007 kg من التغذية اللامتبلرة لإنتاج 1.000 kg من المنتج. تضمّ التغذية المستهلكة غباراً على رقاقت التغذية الداخلة، ورطوبة في رقاقت التغذية، وEG وAA وماء منطلقة أثناء تفاعل البلمرة بالتكاثف، إضافة إلى كميات صغيرة من الغبار المتولّد من معالجة الرقاقت الصلبة.

## Wastes and emissions

## النفايات والانبعاثات

النفايات الوحيدة المتولّدة من سيرورة Sinco SSP من UOP هي كميات صغيرة من الماء المتكثّف والمتشكّل في وحدة تنقية النتروجين. إنّ الماء المتكثّف شفاف ويحوي كمية صغيرة من CO<sub>2</sub>. لا يوجد أي نفايات من تيارات غازية أو انبعاثات.

### الجدول 3.1.15: منتج راتنج PET نموذجي من نوع القوارير

الخاصة	القيمة
اللزوجة الجوهرية، dL/g	0.85
رفع اللزوجة الجوهرية، dL/g	0.25
زمر طرفية كربوكسيل، mg/kg	أقل من راتنج من النوع الأساسي
أستألهيد، ppm	1
البُورة، %	أكثر من 50
الغبار (نواعم)، ppm	100 حد أعظمي
نقط سوداء/جسيمات غريبة	لا يوجد
أستألهيد، ppm	60
درجة حرارة الرقاقة، °C	60 حد أعظمي

ملاحظات: (1) اللون L واللون b هما من موسطات الجودة الأساسية الأخرى. يمكن للأوكسجين في السيروورة أن يكون له أثر سلبي في اللون b. يجري ضبط اللون L بسيروورة CP وهو غير متأثر بـ SSP. (2) عد إلى الجدول 1.1.15 لمنتجات أخرى تُنتج في الطور الصلب ولزوجاتها الأصلية الموافقة.

## Utilities

## المنتفعات

تختلف المنتفعات تبعاً للطاقة الإنتاجية لوحدة السيروورة وترتيبها. تضمّ المنتفعات المطلوبة الكهرباء، وHTM، وماء التبريد، والنتروجين، والهواء.

## Equipment considerations

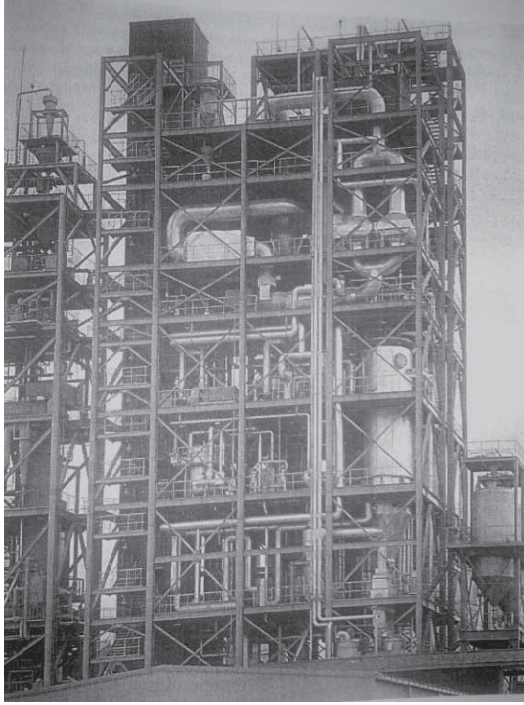
## اعتبارات التجهيزات

لأنّ سيروورة SSP تعمل تحت شروط تشغيل معتدلة نسبياً، تتنفي الحاجة إلى مواد بناء خاصة. يجري بناء تجهيزات السيروورة والأنابيب من الفولاذ المقاوم للصدأ 304، ضامنين تشغيلاً خالياً من التلوّث لتطبيقات التماس مع الغذاء. تؤدي بساطة تصميم السيروورة واستعمال تعدين تقليديّ إلى انخفاضٍ في استثمار رأس المال وتكاليف صيانة سيروورة SSP.

تستخدم Sinco SSP من UOP تجهيزات سيروورة متخصصة مختبرة حقيقياً جرى تطويرها لتقانة SSP. تزوّد Sinco UOP، مع ترخيص السيروورة



والتصميم الأساسي، تجهيزات السيرورة الأساسية، بما فيها ما قبل المُبلور، والمُبلور، ومبردّ المضجع المائي. لقد جرى تطوير مناخل جزيئية ومحفّزات لتطبيق SSP من قبل UOP وجرى تضمينها مع التصميم، والترخيص، ورسمة التجهيزات (الشكل 8.1.15).



الشكل 8.1.15: وحدة سيرورة SSP Sinco UOP.

## Commercial experience

## الخبرة التجارية

بنت UOP Sinco (سابقاً "هندسة Sinco" من مجموعة M&G) وطوّرت وحدة سيرورة SSP التجارية الأولى عام 1986، ذات طاقة إنتاجية قدرها 70 MTD من رانتج PET من نوع القوارير. ولقد جرى ترخيص أول وحدة سيرورة SSP تجارية من قبل UOP Sinco عام 1992، بطاقة إنتاجية قدرها 90 MTD. لقد كانت UOP Sinco رائدة في الكثير من التطورات التقنية بما فيها تسويق وحدات SSP ذات الطاقات الإنتاجية الأكبر، بادئةً بوحدة 300 MTD عام 1993.

بالاعتماد على متطلبات السوق لطاقت إنتاجية أعلى وتكاليف إنتاج أخفض، دفعت UOP Sinco بطاقتها الإنتاجية إلى ما يفوق 500 MTD لوحدة SSP وحيدة القطار و1000 MTD لوحدة SSP ذات قطار سيرورة مضاعف، وهما حالياً قيد العمل. لقد أُدخلت أولى وحدات أسلاك الإطارات و PBT من UOP Sinco عام 1996.

لقد رخصت UOP Sinco أكثر من سبعين وحدة سيرورة بطاقة إنتاجية للمجموع تفوق 4.5 مليون MTA. كما رخصت UOP Sinco أكثر من 40 بالمئة من الطاقة الإنتاجية لـ SSP في أرجاء العالم منذ عام 2000 بعد أن هيمنت على أعمال SSP Sinco. سوف تستمرّ UOP في الابتكار وإدخال تحسينات لجعل القيمة عظمى لمنتجي راتنج PET.

## References

## المراجع

1. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5<sup>th</sup> ed. New York: Wiley VCH, 1997. Vol. 28
2. *Encyclopedia of Chemical Terminology*, 4<sup>th</sup> ed. New York: Wiley, 1995. Vol. 19.
3. McGehee, J. E, and A. R. Witt. "Future Directions in Solid State Polymerization of Polyethylene Terephthalate." paper presented at: AIChE Spring Meeting, March 2003, New Orleans, LA.
4. Bhatt, G. M., and L. Fike. "Effect of Copolymer Content on the Tackiness of PET Chips During Continuous SSP." paper presented at: The Polyester 2000 World Congress, Zurich, Switzerland.
5. "Polyethylene Terephthalate." Report 02/03-6, Nexant Chern Systems, White Plains, NY, Sept.2000.
6. Rieckmann, T., and S. Volker. "Solid State Polycondensation of PET." Conference Paper, August 2001.
7. Lu, W. [et al.]. "Structural Features of Crystallized Poly (ethylene terphthalate) Polymers." *Journal of Polymer Science [B] Polymer Physics*: vol. 40, 2002, pp. 245-254.
8. Hayes, N. W. [et al.], "Crystallization of PET from the Amorphous State: Observation of Different Rates for Surface and Bulk Using

- XPS and FTIR.” *Surface and Interface Analysis*: vol. 24, no. 10, 1996, pp. 723-728.
9. Giordano, D., “Approach to Crystallization for the Optimization of the SSP Process.” Paper presented at: ACHEMA, Frankfurt, Germany, 1997.
  10. Mallon, E K., and W. H. Ray. “Modelling of Solid-State Polycondensation: I. Particle Models.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 69, 1998, pp. 1233-1250.
  11. Jacobson, L. L., and W. H. Ray. “Analysis and Design of Melt and Solution Polycondensation Processes.” *AIChE Journal*: vol. 38, 1992, pp. 911-925.
  12. James, D. E., and L. G. Packer. “Effect of Reaction Time on Polyethylene Terephthalate Properties.” *Industrial and Engineering Chemistry Research*: vol. 34, 1995, pp. 4049-4057.
  13. “Crystallization Kinetics.” supplement in: *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: Wiley, 1990.
  14. Kang, C. K. “Modeling of Solid-State Polymerization of Polyethylene Terephthalate.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 68, 1998, pp. 837-846, 1998.
  15. Huang, B., and J. Walsh. “Solid-Phase Polymerization Mechanism of Polyethylene Terephthalate Affected by Gas Flow Velocity and Particle Size.” *Polymer*: vol. 39, 1998, pp. 6991-6999.
  16. Jabarin, S. A., and E. A. Lofgren. “Solid State Polymerization of Polyethylene Terephthalate: Kinetic and Property Parameters.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 32, 1986, pp. 5315-5335.
  17. Bensoin, J. M., and K. Y. Choi. “Identification and Characterization of Reaction By-products in the Polymerization of Polyethylene Terephthalate.” *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*: C29(1), 1989, pp. 55-81.
  18. U.S. Patent No. 4238593, to Duh, 1980.

الجزء السادس عشر

**البولي بروپيلين**

**Polypropylene**



## الفصل 1.16

### تقانة *Spheripol* من Basell

### إنتاج البولي بروبيلين

### Basell *Spheripol* Technology for PP Production

موريتسيو دوريني وجيس تِن برج

شركة بازل بولي أوليفين

فرانكفورت، ألمانيا

#### General process description

#### وصف عام للسيرورة

إنّ تقانة سيرورة Spheripol مصممة لنتج بدءاً من البروبيلين طيفاً عريضاً عالي النوعية من البوليميرات الواحديّة من البولي بروبيلين (PP)، والبوليميرات المشتركة العشوائية، والبوليميرات المشتركة المتغايرة الطور المضادة للصدم وذلك بالبلمرة المشتركة مع مونوميرات مشتركة مثل الإثيلين والبولين. يمكن تحقيق طاقة إنتاجية ببلمرة بخطّ وحيد تفوق 45,000 طن متري بالعام (MTA). تتألف السيرورة من وحدة بلمرة مع مفاعل (مفاعلات) حلقي نموذجي يجري فيه معلق طيني القوام من البروبيلين السائل و PP الصلب؛ وفي حالة إنتاج بوليمير مشترك متغاير الطور ومضاد للصدم، يتبع هذا مفاعل ذو مضجع مميّع في الطور الغازي. يلي قسم التفاعل قسم إنهاء المنتج والإضافات والبنق.

## كيمياء السيرورة والترموديناميك

### Process chemistry and thermodynamics

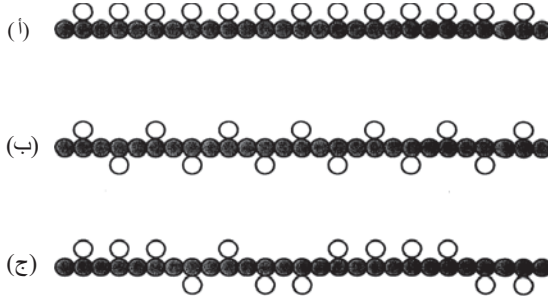
#### Homopolymer

#### البوليمير الواحد

كانت بلمرة البروبيلين النوعية فراغياً stereospecific الموضوعة من قبل البروفسور ناتا Giulio Natta عام 1954 اختراقاً علمياً نوعياً مع نجاح صناعي مباشر. لقد جرى اصطناع بولي بروبيلين إيزوتاكتيكي isotactic متبلور بمردود عالٍ على نحو يمكن استثماره تجارياً عبر توجيه جزيئات البروبيلين. لقد اعترف بهذا الإنجاز، الذي لقي اهتماماً في الكيمياء العضوية المعدنية organometallic، إضافة إلى البلمرة، عبر منح جائزة نوبل لعام 1963 في الكيمياء إلى ناتا وزيجلر، وهذا الأخير لأنه اكتشف نظام المحفز الرئيسي لبلمرة الإثيلين.

يمكن صنع PP إيزوتاكتيكي من بلمرة البروبيلين مع أنظمة المحفزات اللامتجانسة المتنوعة في وسط هيدروكربوني ممدد في الطور السائل أو الطور الغازي.

**تفاعل البلمرة.** يمكن للبروبيلين أن يتبلر في ثلاث سلاسل بنيوية متميزة: إيزوتاكتيكي، وسينديوتاكتيكي syndiotactic وأتاكتيكي atactic. يحصل PP إيزوتاكتيكي عندما تترتب كل زمر الميثيل، المرتبطة بذرة كربون من أصل كلّ ذرتين متتاليتين، في الجهة ذاتها من السلسلة الكربونية، كما هو موضح في الشكل 1.1.16 (أ). يحصل PP سينديوتاكتيكي عندما تتناوب زمر الميثيل، المرتبطة بذرة كربون من أصل كلّ ذرتين متتاليتين، بالتوضع في جهتين مختلفتين من السلسلة، كما هو موضح في الشكل 1.1.16 (ب). ويحصل PP أتاكتيكي عندما تتوزع زمر الميثيل بصورة عشوائية على طول السلسلة الكربونية، كما هو موضح في الشكل 1.1.16 (ج).



الشكل 1.1.16: البنية الفراغية النوعية لسلسلة PP (أ) إيزوتاكتيكي (ب) سينديوتاكتيكي (ج) أتاكتيكي.

في البوليميرات الواحدية لـ PP، يكون للتوازن بين جزأي البوليميرات الأتاكتيكية والإيزوتاكتيكية أثر مباشر في العديد من الخواص الفيزيائية المهمة مثل الجساءة ومقاومة الصدم وهو ذو أهمية كبيرة عند مناقشة كيمياء البوليمير. يتطلب إنتاج PP سينديوتاكتيكي أنظمة مانح ومحفز متخصصة لم يجر استخدامها كلياً تجارياً.

دور مكونات نظام المحفز. تتألف أنظمة المحفز من ثلاثة أقسام أساسية: (1) محفز صلب، عادة  $TiCl_4$  المحمل على  $MgCl_2$ ، و(2) عوامل منظّمة فراغياً، أساس لويس خارجي وداخلي، و(3) ألكيل الألمنيوم.

وظيفة المحفز. يتألف المحفز من عنصرين أساسيين: ملح معدن انتقالي وبنية حاملة خاملة. إن لبنية الحامل من  $MgCl_2$  أدواراً مختلفة. فهو يولّد بنية بلورية عالية عدم الانتظام. وهكذا تكون المراكز الفعّالة، حيث تحصل البلمرة، أكبر عدداً وفعالية من تلك الموافقة للمحفّزات التقليدية. هذا يفسّر الفعالية العالية لهذه النظم المحفّزة. يساهم  $MgCl_2$  بصورة غير مباشرة بالنوعية الفراغية العائدة إلى التأثيرات المتبادلة مع المانح. أخيراً، وبفضل خواصه الفيزيائية والكيميائية، يمكن تحويل  $MgCl_2$  إلى جسيمات ذات مقاسات وأشكال مضبوطة. ويجري نقل هذه الخصائص أيضاً إلى المحفز والبوليمير.

الجزء الفعّال من المحفز هو رباعي كلوريد التيتانيوم  $TiCl_4$ . ولكنه في هذا الشكل، سوف لن يُبلّمر بفعالية ويتطلّب "تنشيطاً" بألكيل الألمنيوم وأساس لويس.



تطوّر المحفّز. يعود التسويق الناجح والسريع لصناعة PP بصورة رئيسية إلى التطوير المستمر لمحفّزات جديدة ومحسّنة. وكلّ تطور أو جيل من المحفّزات يخفّض من تعقيد سيرورة التصنيع ويوسّع من التحكّم بمورفولوجية الراتنج. ملخص مقتضب عن تطوّر محفّز PP موضّح في الجدول 1.1.16.

### الجدول 1.1.16: أداء مختلف أجيال المحفّز

الجيل	تركيب المحفّز	مردود، كلّ PP لكل محفّز g	دليل إيزوتاكتيكي، % وزناً	تحكم مورفولوجي	متطلبات السيرورة
1	TiCl <sub>3</sub> /AlCl <sub>3</sub> + DEAC	1	94-90	غير ممكن	نزع الرماد وإزالة الأتاكتيك
2	TiCl <sub>3</sub> + DEAC	15-10	97-94	ممكن	نزع الرماد
3	TiCl <sub>4</sub> /ester/MgCl <sub>2</sub> +AIR <sub>3</sub> /ester	15-30	90-95	ممكن	نزع أتاكتيكي
4	TiCl <sub>4</sub> /diester/MgCl <sub>2</sub> +TEA/silane (HY/HS)	60-30	99-95	ممكن	-
5	TiCl <sub>4</sub> /diether/MgCl <sub>2</sub> +TEA	120-70	99-95	ممكن	-
6	زيركونوسين+MAO	-	99-90	-	-

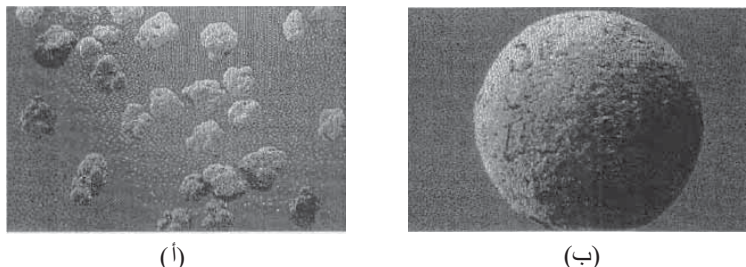
ملاحظة: DEAC هو ثنائي إيثيل ألومنيوم كلورايد، TEA هو ثلاثي إيثيل ألومنيوم، MAO هو ميثيل ألومنيوكسان.

مقاس/شكل المحفّز. إنّ مقاس ندّف البوليمير وشكلها هو نسخة مكبّرة عن مقاس وشكل جسيمات المحفّز. يعتمد القطر الوسطي لجسيمات البوليمير على القطر الوسطي للمحفّز، وعلى مدى تقدّم تفاعل البلّمة.

فعالية المحفّز. إنّ فعالية المحفّز هي ميله وقدرته على بلّمة البروبيلين (والمونوميرات المشاركة الأخرى) تحت شروط قياسية. يجري قياس الفعالية بوحدات تُسمّى زيغلرات Zieglers. ويُعرّف الزيغلر الواحد على أنه غرام واحد من البوليمير لكلّ ميلي مول من TiCl<sub>3</sub> وبضغط من البروبيلين قدره واحد جوّ في الساعة.

أنواع المحفّز. يمكن استعمال محفّزات عديدة في تقانة Spheripol، وكلّ منها مضبوط ومفصّل للتطبيق النهائي للبوليمير. يمكن للمحفّز أن يكون حبيبيّاً أو كرويّاً

الشكل؛ ويمكن تفصيله ليكون له دليل إيزوتاكتيكي عالياً جداً، ومدى عالياً جداً، إلخ. يظهر في الشكل 2.1.16 صور مجهرية لجسيمات محفّز كروية وحبيبيّة.



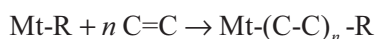
الشكل 2.1.16: (أ) نظرة من قرب على ندف المحفّز (ب) نظرة من قرب على المحفّز الكروي.

مُعامل النسخ. إنّ توزّع مقاس الجسيمات (PSD) لندف PP هو نسخة عن PSD للمحفّز. في السيرورة الصناعية، يجري الحصول على توزّع لمقاس جسيمات PSD الندف أعرض من ذلك الذي في البلمرة على دفعات. يجري إنتاج جسيمات أكثر نعومة لأنّ الاحتكاك في المفاعلات، وخط الوميض، وغيرها من تجهيزات المعالجة. يجري أيضاً إنتاج جسيمات ناعمة بفضل توزّع زمن الإقامة الذي يكون مختلفاً في البلمرة على دفعات مقارنة بسيرورة المنشأة المستمرة. في البلمرة على دفعات، يكون لكلّ جسيمات المحفّز الزمن ذاته لتنمية البوليمير وصنعه. في المفاعل الحلقي، يوجد توزّع لأزمنة الإقامة. هنالك جسيمات تبقى في المفاعل لدقائق قليلة فقط وأخرى تبقى لساعات قليلة.

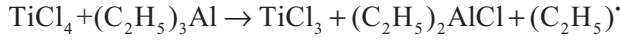
تُسمّى النسبة بين القطر الوسطي للرقاقة و قطر المحفّز بمعامل النسخ replication factor. إنّ معامل النسخ متناسب مع الجذر التكعيبي للمدى. كلّما كان المدى أعلى، كانت جسيمات البوليمير المنتج أكبر. يُحسب معامل النسخ عادة بالعلاقة:

$$\text{معامل النسخ} = [(g \text{ PP/g cat.}) \times (2/0.9)]^{1/3} \quad \text{حيث cat. تعني محفّزاً.}$$

ألكيل الألمنيوم. ترتبط بلمرة الأوليفينات بمحفّزات زيغلر وناتا، بإدخال مرحليّ للمونومير إلى رابطة كربون-معدن انتقالي كما يلي:



يتطلب تحفيز البروبيلين وجود ألكيل الألمنيوم. من أجل بلمرة البروبيلين، فإنّ الألكيل الأوسع استعمالاً هو ثلاثي إيثيل الألمنيوم  $(C_2H_5)_3Al$  أو اختصاراً TEAL. إنّ تفاعل التنشيط هو كالتالي:



التفاعل ناشر للحرارة مع  $\Delta H$  قدرها 131.6 kcal/kg  $TiCl_4$ .

يعمل TEAL، إضافة إلى مساعدة تفاعل البلمرة، كصيّد لبعض مسمات المونومير، وأكثرها خصوصية الماء، الذي يمكن أن يعيق بشدة التفاعل أو يوقفه كليّة. لذلك، تجري إضافة TEAL إلى التفاعل بكميات أكبر من الكمية الستوكيومترية (الأمثال التفاعلية) المطلوبة لتنشيط المحفّر. تعتمد كميّة الفائض من TEAL بصورة رئيسية على نقاوة المونومير.

**الانتظام الفراغي والإيزوتاكتيكية: وظيفة المانح.** أثناء البلمرة، يمكن إدخال الأوليفينات إلى رابطة كربون-معدن وفق توجيهين مختلفين. سيُنتج الإدخال العشوائي مادة ذات بنية عالية عدم الانتظام، أو أتاكتيكية. إنّ PP الأتاكتيكي طريّ ودَبِق وذو قيمة منخفضة كمادة. يزيد كثيراً تضمينُ أساس لويس أو مانح إلكتروني في تفاعل البلمرة من الانتظام الذي يجري فيه إدخال جزيئات الأوليفين إلى السلسلة البوليميرية، مولداً بوليميراً منتظماً فراغياً (إيزوتاكتيكياً) ذا قابلية استعمال عالية. تُسمّى مانحات الإلكترون اختصاراً *مانحات*. ومع تطوّر المحفّرات، كان هناك تطوّر موازٍ للمانحات.

تُقاس الدرجة التي يتبلر عندها البروبيلين بانتظام أو بطريقة منتظمة فراغياً بكمية المادة البلوريّة المنتجة. ويُسمّى هذا بالدليل الإيزوتاكتيكي *isotactic index* وهو يُقاس بالنسبة المئوية الوزنية. عموماً، يجري إنتاج البوليمير الواحدي PP بدليل إيزوتاكتيكية في المجال 92 إلى 99 بالمئة. تُضبط زيادة أو نقصان كمية المانح دليل إيزوتاكتيكية البوليمير.

إنّ قياس دليل الإيزوتاكتيكية هو اختبار معقّد عملياً باستعمال الاستخلاص بالهبتان الغالي. وعموماً جرت الاستعاضة عن هذا الاختبار بقياس الجزء الأتاكتيكي الذي يستعمل الكزيلين، وحديناً تُستعملُ تقانة الطنين المغناطيسي. وتشير

معظم المنشآت إلى الجزء الأتاكتيكي في البوليمير بمنحلات الكزيلين xylene (XS) solubles. لقد استعمل مصطلح منحلات الكزيلين ودليل الإيزوتاكتيكية تبادلياً، مع أنهما ليسا الشيء ذاته.

**ضبط طول سلسلة البوليمير.** إنّ لطول سلسلة البوليمير أثراً كبيراً على أدائه، وخصوصاً قابليته للتدفق. إنّ هذا موسط حرج للاستعمال اللاحق للراتنج. إنّ القياس المباشر لطول السلسلة البوليميرية صعب وهو غير مناسب لمخابر المنشأة. بدلاً من ذلك، جرى قياس طول سلسلة البوليمير بصورة غير مباشرة بطرق متعددة. لسنوات كثيرة، قيست اللزوجة الجوهرية (IV) Intrinsic viscosity للبوليمير. كانت نتائج IV متناسبة مباشرة مع طول سلسلة البوليمير. أي أنّ قيم IV الأعلى، توافق متوسط طول السلسلة الأطول.

وبينما ماتزال IV تُستعمل إلى مدى معيّن أثناء إنتاج بوليميرات مشتركة متحملة للصدم، فقد جرت الاستعاضة عنها بمعدل تدفق الصهارة melt-flow rate (MFR) الأكثر سرعة والأكثر قابلية للتكرار. وكما يشير الاسم، فإنّ MFR هو وزن البوليمير المنصهر الذي يمكن أن يتدفق عبر فتحة نوعيّة تحت حمل قياسي عند درجة حرارة وزمن معطين.

- الحمل القياسي يساوي 2.16 kg.

- درجة الحرارة القياسية تساوي 230°C (في حالة منتجات ذات MFR عالية جداً، يجري استعمال درجات حرارة أخفض).

- الزمن القياسي يساوي 10 min.

وكما هو متوقّع فإنّ نتائج MFR هي مقلوب طول السلسلة<sup>(\*)</sup>. أي أنّ البوليميرات ذات طول السلسلة الطويل سيكون لها MFR أخفض.

مع تطوير آلات اختبار مؤتمنة في أواخر السبعينيات، أمكن قياس MFR بسرعة مع دقة وتكرارية عاليتين.

(\*) إنّ نتائج MFR وبكل دقة متناسبة مع مقلوب طول السلسلة (المترجم).

تجري إضافة الهيدروجين إلى تفاعل البلمرة لضبط الوزن الجزيئي للبوليمير (أي طول السلسلة) حيث يعمل كعامل انتقال السلسلة. يزيد الهيدروجين من فعالية المحفز.

الوزن الجزيئي للبوليمير مقابل MFR. إنَّ طول سلسلة البوليمير (أو الوزن الجزيئي) مرتبطة مباشرة بـ MFR. لقد أظهر العمل المخبري العلاقة التي تُقرب إلى الصيغة التالية:

$$\log MW = -0.2773 \times \log MFR + 5.7243 \quad (r^2 = 0.9780)$$

توزع الوزن الجزيئي (MWD) للبوليمير. كما في كلِّ التفاعلات، فإنَّ أطوال السلاسل البوليميرية ليست متساوية. مع ذلك، ففي حالة منظومة محفز-مانح معينة، يكون توزع أطوال السلاسل ثابتاً. وسوف يؤثر كثيراً التغيير في درجة حرارة التفاعل، وزمن الإقامة، إلخ على التوزع.

هنالك قياس أساسي لـ MWD هو كروماتوغرافيا نفاذ الهلام *gel permeation chromatography* (GPC)، المعروف حالياً باسم كروماتوغرافيا استبعاد المقاس *size-exclusion chromatography*، التي تتجاوز مع المقاس الفيزيائي للجزيئات المختلفة في المحلول الممدد. في هذه التقنية، يمرّ المحلول البوليميري فوق وسط مسامي حيث تُجرّف الجزيئات المختلفة المقاس عند أزمنة مختلفة. يصبح منحنى المادة المجروفة بدلالة الزمن MWD. من ذلك المنحني، يمكن حساب المعدل الوزني MW ( $M_w$ ) والمعدل العددي MN ( $M_n$ ). تُستعمل كثيراً نسبة هذين الاثنين،  $M_w/M_n$  المسماة *التشتت البوليميري polydispersity* لوصف MWD.

رياضياً:

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{و} \quad M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

حيث  $n_i$  هو عدد مولات الكسر  $i$

$M_i$  هو الوزن الجزيئي للجزيئات في الكسر  $i$

ولأن ريبولوجية PP تتجاوب بقوة مع MWD، فقد وُجد ترابط بين التشتت البوليميري من GPC وموسط ريبولوجي يُسمّى دليل التشتت البوليميري *polydispersity index (PI)*. إن PI أسهل كثيراً في تحديده، وبالتالي يزداد استعماله. يتوافق أيضاً انتفاخ قالب (من جهاز قياس معدل تدفق الصهارة) مع PI، مما يؤمن طريقة بسيطة نسبياً لقياس PI.

يؤدي MWD لبوليمير دوراً مهماً في أداء الراتنج. إن MWD ضيق مفيد لتطبيقات الألياف، في حين أن MWD عريض يحسن أداء الراتنج في الأغشية الموجّهة.

في سيرورة *Spheripol* يمكن تحقيق تعريض لـ MW عبر بلمرة أوزان جزيئية مختلفة تماماً (أي بمعدلات تدفق صهارة مختلفة) ضمن مراحل منفصلة للمفاعل، ولكن هذه المقاربة محدودة بالدرجة التي يمكن فيها للزوجات المختلفة أن تتجانس في سيرورة البثق. تُسمّى هذه الطريقة في البلمرة باسم *ثنائية النمط*. في البلمرة الثنائية النمط من المهم أن تشكل المركبة ذات الوزن الجزيئي العالي على الأقل 50% من المجموع. يمكن للمادة ذات الوزن الجزيئي المنخفض أن تُمزج مع المادة ذات الوزن الجزيئي المرتفع بدون أي مشاكل.

وبالعكس، فإن إضافة بيروكسيدات الألكيل إلى البوليمير أثناء سيرورة البثق سوف تتسبب بكسر جزيئات السلاسل الطويلة، وتُضيق بذلك من MWD. تُسمّى هذه السيرورة بكسر للزوجة *visbreaking* أو *التحطيم*.

**المدى.** وبينما جرى تعريف أداء المحفز أو المردود بوضوح ودقة، فإن الواحدة زيغلر لا تستعمل في منشآت التصنيع. والتعبير الأكثر عمومية والأقل دقة الشائع الاستعمال لقياس الأداء ومقارنته هو المدى. يُعرّف المدى على أنه كيلوغرامات PP المنتجة لكل غرام من المحفز.

لتركيز البروبان أثر في المدى. إن زيادة تركيز البروبان يُخفّض من المدى لأن تركيز البروبيلين عند المواقع الفعّالة من المحفز قد انخفض. يجب دوماً عند مقارنة نتائج المدى أن تجري معتمدة على نتائج تستعمل أساس البلمرة ذاته.

**مردود المحفّز:** أثر زمن الإقامة. يتأثر مدى المحفّز مباشرة بزمن الإقامة-وهي المدة من الزمن التي يمضيها المحفّز داخل المفاعلات. فإنّ العمر الطويل للمحفّز، من حركيته، يسمح بزمن إقامة أطول، وبالتالي إمكانية مدى أعلى.

وبتساوي كلّ الأشياء الأخرى، يجب المحافظة على كثافة المعلق الطيني القوام في المفاعلات الحلقية عند أعلى قيمة قدر الإمكان ليكون زمن الإقامة أعظماً، وبالتالي يكون كذلك مدى المحفّز. مع ذلك، هنالك حدّ علويّ. إذ للوصول إلى قدرة معالجة جيدة للمعلق الطيني القوام، فإنّ الكمية المناسبة من المونومير غير المتفاعل مطلوبة للمحافظة على البوليمير معلقاً بصورة جيدة. الوسط الذي يُعرّف حدود تركيز المعلق الطيني القوام هو الاستهلاك الطاقى من قبل مضخات جريان المفاعل.

**مردود المحفّز: أثر MFR.** كما نوقش سابقاً، فإنّ MFR للبوليمير متناسب مع كمية الهيدروجين المضاف إلى التفاعل. ولما كان الهيدروجين يعمل على زيادة فعالية المحفّز، فإنّ مدى المحفّز هو إذاً متناسب مع MFR. عند مقارنة مدى المحفّز، يجب أن يجري هذا عند MFR ذاتها.

**مردود المحفّز: أثر تركيز البروبان.** عامل آخر مهم يؤثّر في أداء المحفّز هو تركيز البروبان في المفاعلات. تدخل كمية صغيرة من البروبان إلى المفاعلات على أنه جزء من تيار تغذية البروبيلين (عادة 0.2 إلى 0.7 بالمئة) تعبر حدود بطارية المنشأة. تعمل المنشآت ذات فواصل البروبان عند كمية من البروبان تصل إلى 6 بالمئة في تغذية البروبيلين. من الواضح، أنه كلما كان تركيز البروبان أعلى في المفاعل، كان تركيز البروبيلين أخفض. ولما كان معدّل البلمرة هو تابع مباشر لتركيز المراكز الفعالة في المحفّز وتركيز المونومير، فإنّ تركيزاً أعلى للبروبان، يخفّض من الفعالية.

لا يتفاعل البروبان الداخل مع تغذية المونومير. تقريباً 50 بالمئة من المونومير الداخل إلى المفاعلات يتبلر، في حين أنّ الباقي يُفصل ويُسترجع ويُعاد تدويره. وهكذا يتزايد تركيز البروبان في المفاعل مع مرور الزمن. إنّ زيادة مستوى البروبان تخفّض من مدى المحفّز. ولمنع ضياع ملموس في المدى، يجب

تنفيس تيار صغير من البروبان باستمرار. تخفّض زيادة تركيز البروبان تكلفة المونومير النقي ولكنها تزيد من تكلفة المحفّز (أي مدى أخفض). وبذلك، يوجد ميزان اقتصادي بين مدى المحفّز ومستوى البروبان في المفاعلات. يعتمد هذا الميزان على تكلفة المونومير وتكلفة المحفّز.

**نوعية المونومير.** إنّ لنوعية المونومير في المفاعلات أثراً كبيراً على كلّ من مدى المحفّز ونوعية الراتنج. تقع ملوّثات المونومير في أنواع عامة عديدة وفقاً لكيفية تأثيرها في التفاعل. الزمرة الأولى من الملوّثات تتفاعل مع المحفّز المشارك من ألكيل الألمنيوم وتخفّض كثيراً مردود المحفّز عندما توجد بمستوى أجزاء في المليون. أمثلة على هذه المواد يمكن أن تكون  $CO_2$  و  $H_2S$  و  $H_2O$ . يُعدّ الماء بالتأكيد المسمّم الأكثر شيوعاً في هذه الزمرة.

تتفاعل الزمرة الثانية من الملوّثات مع المواقع الفعّالة من المحفّز وتخفّض بشدّة مردود المحفّز عندما توجد بمستوى أجزاء بالليون. أمثلة على هذه السموم  $CO$ ، والأرساين  $AsH_3$ ، والفوسفين  $PH_3$ ، إلخ.

النوع الثالث من الملوّثات هي المركّبات المُهدرِجة، التي لها أثر كبير في MFR أو البوليمير وبالتالي في المردود. بعض من هذه المركّبات سوف يؤثّر في النوعيّة الفراغية stereospecificity للبوليمير—رافعاً بذلك مستوى الأتاكينكية عموماً.

## Random copolymer

## البوليمير المشترك العشوائي

**معامل العشوائية.** تنتج إضافة الإثيلين مباشرة إلى مفاعل(ات) البلمرة بوليميراً مشتركاً عشوائياً. تجري إضافة جزيئات الإثيلين إلى السلسلة البوليميرية عند مواقع عشوائية. كلما ارتفع تركيز الإثيلين في التغذية، ازداد احتمال وجود جزيئتين أو أكثر من الإثيلين مرتبطة بين جزيئات البروبيلين. معامل العشوائية هو النسبة بين النسبة المئوية للإثيلين وحيد الارتباط ومجموع النسب المئوية للإثيلين المرتبط. كلما ارتفع تركيز الإثيلين في التغذية، انخفض معامل العشوائية. بكلمات أخرى،



زيادة تركيز الإيثيلين في تفاعل البلمرة المشتركة يزيد من احتمال الوصول إلى سلاسل بولي إيثيلين قصيرة بين جزيئتين من البروبيلين. لم يجرِ تطوير موسطات لضبط معامل العشوائية. يولد المحفز جوهرياً معامل العشوائية.

**تفاعل البلمرة.** لإنتاج بوليمير مشترك عشوائي، يُضاف الإيثيلين مباشرة إلى مفاعلات البلمرة. إضافة الإيثيلين يزيد من معدل البلمرة كثيراً. يمكن تفسير ذلك بافتراض أنّ إدخال البروبيلين في رابطة تيتانيوم-كربون أسهل عندما يجري ارتباط وحدة الإيثيلين بالمعدن الانتقالي، أو أنّ إدخال الإيثيلين بعد إدخال غير منتظم الموقع regioirregular للبروبيلين يعيد تنشيط موقع "نائم" dormant site. إنّ نسبة التنشيط هي النسبة المولية إيثيلين - بروبيلين في البوليمير مقسومة على نسبة الإيثيلين - بروبيلين في المونومير السائل الجاري في المفاعل.

**تكتيكية البوليمير.** تزيد إضافة الإيثيلين إلى البوليمير من الجزء المنحل بالكزليلين. يعطي وسطياً، 1 بالمئة من الإيثيلين المرتبط في البوليمير المشترك زيادة في منحلّات الكزليلين بحوالي 1 بالمئة. ولذلك، فعند تحضير بوليمير واحد بثلاثة بالمئة من منحلّ الكزليلين، فإنّ ما يوافقه من البوليمير المشترك العشوائي random copolymer (RACO) ذي 3.5 بالمئة سيكون له مستوى من منحلّات الكزليلين الكلية قدره 6.5 بالمئة. يزيد هذا من دَبَق البوليمير ويساهم في مشاكل معاملته ومعالجته.

لا يؤثر الإيثيلين في العلاقة هيدروجين-بروبيلين. أي أنّ الكمية ذاتها من الهيدروجين مطلوبة لتحقق MFR نوعي لكل البوليميرين الواحد والمشارك.

إنّ إضافة الإيثيلين إلى البوليمير تخفّض نقطة الانصهار كثيراً. مع جزء أتاكتيكي من ثلاثة إلى أربعة بالمئة، تكون نقطة انصهار البوليمير الواحد من البولي بروبيلين بحدود  $165^{\circ}\text{C}$ ، في حين أنّ نقطة انصهار البوليمير المشترك بنسبة إيثيلين مرتبطين 2% هي بحدود  $150^{\circ}\text{C}$ .

**الخصائص الفيزيائية لـ RACOs.** إنّ إضافة الإيثيلين إلى سلسلة البوليمير الواحدي تعدّل الخواص الفيزيائية للراتنج كما يلي:

- تزيد الشفافية (وهذا مفيد لتطبيقات القلوبة بالحقن، مثل نوع الراتنجات المستعملة في أوعية الطعام).

- يخفّض درجة حرارة الانصهار (مفيد لبعض تطبيقات الأغشية).
- يخفّض الجساءة.
- يزيد مقاومة الصدم (عند درجات حرارة معتدلة).

## البوليمير المشترك غير المتجانس الأطوار Heterophasic copolymers

بنية البوليمير. إنّ البوليميرات المشتركة غير المتجانسة الأطوار (الشائعة التسمية بالبوليميرات المشتركة المضادة للصدم، أو HECOs) هي مزيج حميم من بوليمير واحد وبوليميرات ثنائية bipolymers. إنّ البوليميرات الثنائية هي أساساً موادّ لا متبلّرة تنتج عبر بلمرة الإثيلين والبروبيلين في مفاعل الطور الغازي Gas-phase reactor (GPR) المبنى بعد المفاعلات الحلقية. يجري إنتاج البوليمير الواحد في المفاعلات الحلقية. تجري النّدفة إلى GPR حيث يجري تلقيم الإثيلين والبروبيلين وفق نسبة محدّدة مسبقاً. تحصل البلمرة الثنائية ضمن الـ GPR وينمو البوليمير الثنائي داخل كرة البوليمير الواحد. والنتيجة هي حاضنة متبلّرة جزئياً (البوليمير الواحد) مع مكون مرّن لا متبلّر تقريباً (البوليمير الثنائي) منشّتت ضمنها. إنّ الناتج النهائي متغاير الطور لأنه مزيج من ناتجين مختلفين: البوليمير الواحد والبوليمير الثنائي. في الواقع من الممكن فصل المادتين بالتجزئة عن بعضهما البعض.

**متطلبات المحفّز.** لإنتاج بوليمير بالخصائص المرغوبة، يجب إنتاج كمية مناسبة من المطاط في مرحلة البلمرة المشتركة، وبالنتيجة، تلزم بنية محفّز طويل الأجل ذات فعالية متبقية عالية بعد مرحلة البلمرة الواحدية. أكثر من ذلك، يجب الاحتفاظ بالمطاط داخل حبيبة النّدفة وتشتيتها بشكل متجانس في حاضنة البوليمير الواحد لمنع انسداد غير مرغوب للمفاعل. وبالتالي، فإنّ بناءً مناسباً للمحفّز مطلوب. تتصرف تقنية البلمرة هذه بطريقة ينمو فيها المطاط حول الحبيبة المكروية للبوليمير الواحد. يجري شغل الفجوات الداخلية من البوليمير الواحد بالمطاط النامي، الذي يهاجر بدوره بعد ملء المسامات إلى سطح الجسم. لذلك فإنّ مسامية عالية تكون مطلوبة كي تحمل الكمية المرغوبة من المطاط داخل الحبيبة وتمنع هجرتها إلى السطح مع ما يتبع ذلك من انسداد المفاعل ومشاكل التشغيل.

نسبة الفعالية. إن البوليمير الثنائي الذي يُنتج من غاز ذي تركيب معيّن من الإيثيلين والبروبيلين سوف يكون له تركيب مختلف عن الغاز بسبب الفعاليات المختلفة لكل مونومير مع المحفز. إن الإيثيلين أكثر فعالية من البروبيلين في الطور الغازي. بمعرفة نسبة الفعالية وتركيب الغاز، من الممكن حساب تركيب البوليمير الثنائي. ونتيجة لذلك، يمكن إنتاج تركيب بوليمير ثنائي نوعي عبر ضبط نسبة الغاز في الـ GPR.

يجري ضبط نسبة الغاز  $(C_2^-)/(C_2^- + C_3^-)$  بعناية كي يُنتج التركيب الصحيح للبوليمير الثنائي. يجب أن يكون للبوليمير الثنائي خواصّ مرنة جيدة، وبهذا يحسّن مقاومة البوليمير المشترك للصدم، وهي خاصة مرغوبة بقوة.

التحكّم بالخواص الفيزيائية. مع البوليميرات الواحدية، حيث تؤدي الخواص الفيزيائية دوراً أقلّ أهمية، يجري التحكّم فقط بالوزن الجزيئي للبوليمير (أي MFR) وكمية المادة الأتاكيتيكية (منحلات الكزيلين). يجري استعمال الهيدروجين لضبط الـ MFR، والنسبة TEAL-مانح لضبط مستوى منحلات الكزيلين.

مع البوليميرات المشتركة غير المتجانسة الأطوار، تؤدي كمية جزء البوليمير الثنائي وتركيبه دوراً مهماً في تحديد الخواص الفيزيائية للبوليمير. تُضبط الخواص الفيزيائية كما يلي:

تُضبط بواسطة	الخاصة الفيزيائية/الموسيط
كثافة المعلق الطيني في المفاعل	مدى المحفز/نشاطية
تركيز الهيدروجين في المفاعل (الحلقي)	MFR للبوليمير الواحدي
نسبة T/D في المفاعل (الحلقي)	XS للبوليمير الواحدي
مجموع $C_2^-$ الملقم إلى GPR	محتوى $C_2^-$ في البوليمير المشترك
نسبة الغاز $C_2 / (C_2 + C_3)$ في GPR	محتوى $C_2^-$ في البوليمير الثنائي
نسبة الهيدروجين $H_2/C_2$ في GPR	IV للبوليمير الثنائي
نسبة الهيدروجين $H_2/C_2$ في GPR	MFR النهائي للبوليمير المشترك

توازن الخواص الفيزيائية. الخواص الفيزيائية الأساسية للبوليمير المشترك هي MFR، ومعامل الانعطاف flexural modulus، ومقاومة الشدّ tensile strength،

وصدم آيزود، وصدم الوزن الساقط dropped-weight impact، وHDT. في المواد البوليميرية يوجد توازن بين الجساءة stiffness ومقاومة الصدم. يجب تخفيض الجساءة لزيادة مقاومة الصدم. هذه العلاقة تبقى صحيحة ضمن أي بنية بوليميرية مشتركة معطاة. إلا أنه من الممكن إلى حد ما زيادة كل من الجساءة والصدم بتغيير أنظمة المحفز أو المانح أو كليهما.

يظهر الجدول 2.1.16 كيفية تأثر الخواص الفيزيائية بالتغيرات في بنية البوليمير. يجب أن يُستعمل هذا الجدول على أنه مؤشّر عام فقط لأنّ المكونات المضافة يمكن أن تؤثر في الخواص النهائية للراتنج.

### الجدول 2.1.16: البوليميرات المشتركة المتغيرة الطور: المتوسطات القياسية مقابل الخصائص الميكانيكية والضوئية

الفاعل ↑	الوحدة	معامل الانعطاف	أيزود	سقوط الكرة		درجة الانتقال	الطاقة	خضوع الشد	المعان	القساوة	HDT
				ابيضاض الإجهاد	ابيضاض الإجهاد						
بوليمير واحد											
معدل تدفق الصهارة	g/10 min	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↑
توزع الوزن الجزيئي	-	↑	↓	X							
دليل الإيزوتاكتيكية	%	↑	X		X			↑		↑	↑
بوليمير ثنائي											
كامل كمية البوليمير الثنائي C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	% وزناً	↓	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓
منحلات الكزيلين من البوليمير الثنائي	% وزناً	↓	↑	↓	↑	↓	↓	↓	X	↓	↓
IV لمنحلات الكزيلين	dL/g	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓
محتوى الإثيلين في منحلات الكزيلين	% وزناً	↓	↑	↓*	↑	↓*	↓*	↓*	↓	↓	↓
غير منحلات في الكزيلين (بوليمير ثنائي متبلر)	% وزناً	↓*	↑*	↓*	↑*	↓*	↓*	↓*	↓*	↓*	↓*
IV لغير منحلات الكزيلين	dL/g	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓
محتوى الإثيلين في غير منحلات الكزيلين	% وزناً	↓	↑	↓*	↑*	↓*	↓*	↓*	↓	↓	↓
بولي إثيلين	% وزناً	↓*	↑*	↓*	↑*	↓*	↓*	↓*	↓*	↓*	↓*

**ملاحظة:** عندما يزداد الفاعل (↑)، فإنّ المتوسطات في العمود اليميني، والخواص الميكانيكية والضوئية تزداد ↑، أو تنخفض (↓)، أو تبقى غير متغيرة (X).  
\* عند محتوى ثابت للجزء اللامتبلر. تتعكس هذه الترابطات إذا كانت زيادة هذا الجزء تعني تخفيضاً للامتبلر.

## نظرة على سيرورة Spheripol Spheripol process perspective

إنّ سيرورة Spheripol اليوم هي نتيجة 40 عاماً من التحسين المستمر. ولكن لتقديرٍ حقيقيٍّ لإمكانات هذه التقنية، من المفيد فهم تطور صناعة PP والاكتشافات المهمة التي قادت إلى اكتشاف سيرورة Spheripol.

في الستينيات، استخدمت سيرورات PP الجيل الأول من المحفّزات المنخفضة المردود (أقل من 1000 kg من PP لكلّ kg محفّز) وذلك ضمن مفاعلات تحت التحريك الميكانيكي ومملوءة بهيدروكربون خامل ممدّد. كان البوليمير المنتج بهذه المحفّزات يضم بقايا عالية غير مقبولة من المعادن، كما كان يحوي 10 بالمئة من PP الأتاكتيكي الذي يلزم فصله. ارتبطت إزالة بقايا المحفّز والـ PP الأتاكتيكي بمعالجة البوليمير بالكحول، وبمرات عديدة من الغسيل العضوي (و/أو) المائي، وبتجفيف متعدد المراحل، وبنظم فصل معقدة للمذيب واللامتبلّر والمحفّز. كانت هذه السيرورات باهظة التكلفة وصعبة التشغيل؛ كما إنها أيضاً تتطلّب منشآت ضخمة لمعالجة المياه ونظماً للتخلّص من بقايا المحفّز.

جرى الوصول إلى مرحلة وسطية مع الجيل الثاني من المحفّزات، بزيادة المردود (6000 إلى 15,000 kg من PP لكلّ kg محفّز) مع إيزوتاكتيكية، ولكن ليس بعد عند مستوى يسمح بتبسيط سيرورة الإنتاج.

في السبعينيات، ألغى اكتشاف الجيل الثالث من المحفّزات العالية المردود (15,000 إلى 30,000 kg من PP لكلّ kg من المحفّز) الحاجة إلى إزالة بقايا المحفّز، ولكنّ الأتاكتيكية ما زالت عالية. هذا يُبسّط الغسيل ولكن لا يُلغي مراحل الاستخلاص الأتاكتيكية.

في الثمانينيات، ألغى الجيل الرابع من المحفّزات العالية المردود، والعالية الانتقائية (HY/HS) (30,000 kg من PP لكلّ kg من المحفّز) الحاجة إلى إزالة المحفّز والأتاكتيكية. يبسّط هذا السيرورة أكثر ويُحسّن نوعية المنتج. حصلت تطورات مهمة أخرى في تصميم السيرورة عبر تنقية الطور الغازي ومفاعلات البلورة الكتلية التي قادت إلى تطوير تقنية Spheripol عام 1982.

اليوم، تحسّنت أكثر إمكانيات سيرورة Spheripol بفضل الجيل الحالي من المحفّزات، التي لها قدرة إنتاج عائلات جديدة من نواتج معتمدة على المفاعل ذات خواصّ محسّنة. كما توفّر تحكّماً أكبر بالمورفولوجيا، والإيزوتاكتيكية، والوزن الجزيئي، وتتحدّى باستمرار حدوداً جديدة في تطوير بوليميرات البولي بروبيلين.

حتى أواسط 2003 مُنح 91 ترخيصاً لخطوط Spheripol PP بطاقة إنتاجية تفوق 16 مليون طنّ بالعام. تمثّل تقانة Sheripol 45 بالمئة من كامل تقانات PP المتوافرة، العالية المردود والعالية الانتقائية.

## Process description

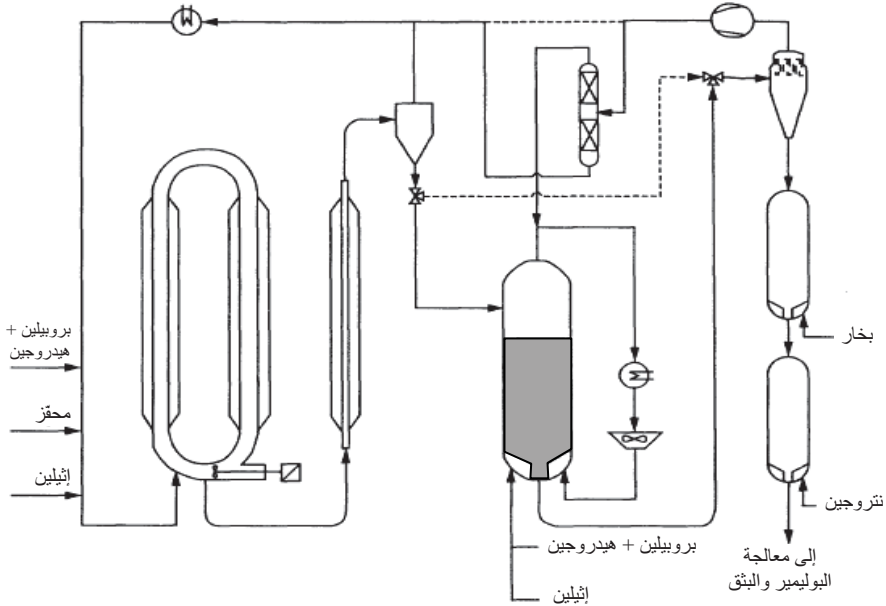
## وصف السيرورة

إنّ سيرورة Spheripol التي تستعمل محفزات HY/HS المزوّدة من قبل بازل Basell لها القدرة الفريدة على إنتاج كرات بوليميرية مباشرة في المفاعل. يختلف PP الكروي كثيراً عن الجسيمات الحبيبيّة الصغيرة وذات الشكل غير المنتظم التي تُنتج بتقانات أخرى وتؤمّن فوائد كبيرة من جهة وثوقية السيرورة.

إنّ سيرورة Spheripol (الشكل 3.1.16) هي تقانة ذات مراحل. وفي أكثر تشكيلاتها المعتمدة، يرتبط بقسم البلمرة الوحدات الرئيسية التالية:

- تلقيح المحفّز.
- البلمرة.
- ما قبل البلمرة.
- البلمرة الكتلية (بوليمير واحد/بوليمير مشترك عشوائي وبوليمير ثلاثي).
- بلمرة في الطور الغازي (بوليمير مشترك متغاير الطور ومضاد للصدم ومتخصص)، واختيارياً (يمكن أن تُضاف وحدة البلمرة المشتركة في الطور الغازي في مرحلة تالية من دون أن تؤثر في تشكيل المنشأة الأولي أو تقضي بتكلفت توطين كبيرة)
- الإنهاء.

نظام التحفيز ثلاثة مكونات: المحفز الصلب، وأكسيد الألمنيوم يُستعمل لتنشيط المحفز، وأساس لويس يُستعمل لضبط بلورة نوع البوليمير الواحد. يجري تلقي المكونات الثلاث بصورة منفصلة في المنشأة، تُفرغ في أسطوانات صغيرة وتُقاد إلى قسم البلمرة. يمكن أن تعالج المونوميرات الملقمة إلى المفاعل لإزالة السموم. تستخدم البلمرة الكتلية مفاعلات حلقة أنبوبية محاطة بقميص ومملوءة بالبروبيلين السائل لإنتاج البوليمير الواحد والبوليمير المشترك العشوائي والبوليمير الثلاثي. يجري تلقي المحفز، والبروبيلين السائل، والهيدروجين لضبط الوزن الجزيئي، باستمرار في المفاعل الحلقي. زمن الإقامة في المفاعل أصغر من التقانات الأخرى؛ بسبب كثافة المونومير العالية ونشاطية المحفز المتزايدة. تفاعل البلمرة ناشر للحرارة؛ تجري إزالة حرارة التفاعل بواسطة ماء التبريد الجاري في قمصان المفاعل. يجري استعمال المفاعل الحلقي لأنه يقدّم تكلفة منخفضة وانتقال حرارة عالياً ويحافظ على توزع منتظم لدرجة الحرارة والضغط والمحفز. ينتج من زمن الإقامة القصير انتقالات قصيرة أثناء تغيرات النوع، بينما يلغي الماء الكامل للمفاعلات أي خطر للتلوّث بين الأنواع المختلفة بسبب وجود سطح فاصل بين حجم التفاعل الفعلي والسحب.



الشكل 3.1.16: مخطط سيرورة مبسط لسيرورة Spheripol.

يجري مزيج متجانس من كرات PP المسامية (حيث يكمن المحفز الفعال) ومعلّق في البروبيلين السائل داخل حلقة المفاعل بواسطة مضخة مكرّسة لذلك. إذا كان مرغوباً إنتاج بوليمير مشترك عشوائي أو بوليمير ثلاثي، يجري تلقيم الإثيلين و/أو البوتين-1 -بنسبة محدّدة مع الطاقة الإنتاجية المنشأة- إلى المفاعل الحلقي. تنجز هذه السيروورة تركيزاً صلباً عالياً جداً (على الأقلّ 50% وزناً) وإزالة حرارة ممتازة (عبر جريان الماء في قميص المفاعل) وتحكماً بدرجة الحرارة (لا نقاط حارة). يجري تفريغ البوليمير الناتج باستمرار من المفاعل من خلال سخّان ومضي إلى وعاء نزع غاز في المرحلة الأولى. يجري استرجاع البروبيلين غير المتفاعل من وعاء الوميض، ويكثّف ويُسخّن من جديد إلى المفاعل الحلقي.

لإنتاج بوليميرات مشتركة مقاومة للصدم وذات الخصوصية تجاه الصدم، يجري تلقيم البوليمير من وعاء الوميض الأول إلى مفاعل المضجع المائي في الطور الغازي الذي يعمل على التسلسل مع المفاعل الحلقي. (عندما يجري إنتاج بوليمير واحد أو بوليمير مشترك عشوائي فإنه يمكن تجاوز هذا المفاعل ذي الطور الغازي). في هذا المفاعل، يتبلر مطاط (مطاط إثيلين/بروبيلين) ضمن حاضنة البوليمير الواحد الذي نتج من مرحلة التفاعل الأولى. تسمح المسامات النامية بعناية ضمن جسيم البوليمير الواحد بنمو الطور المطاطي داخلها بدون أن تُظهر الطبيعة الدبّقة للمطاط التي تعيق التشغيل عبر تشكيلها لتجمّعات.

تجري المحافظة على التمييع بإعادة جريان مناسبة للغاز المتفاعل؛ تجري إزالة حرارة التفاعل من الغاز المعاد تدويره بالمبرّد، ويجري تدوير الغاز المبرّد من جديد إلى أسفل مفاعل الطور الغازي للتمييع. هذا النوع من المفاعل في الطور الغازي فعّال لأنه يحافظ على درجة عالية من الاضطراب لتحسين انتشار المونومير ومعدّلات التفاعل ويقدم نظاماً فعّالاً لإزالة الحرارة.

عند إنتاج بوليمير مشترك مقاوم للصدم، يجري إنتاج 60% على الأقل من المنتج النهائي في المفاعل الحلقي في المرحلة الأولى. إضافة إلى ذلك، ولأنّ الإثيلين أكثر فعالية من البروبيلين، فإنّ مفاعلات الطور الغازي أصغر من تلك



المطلوبة إذا كان التصميم سيُستعمل لإنتاج بوليمير واحد. تؤمّن المورفولوجيا الكروية وثوقيةً عاليةً وإغاءً لظاهرة الانسداد، التي تتسبب غالباً باضطراب أنظمة الطور الغازي الأخرى.

يجري البوليمير المفرّغ من المفاعلات إلى فاصل منخفض الضغط ومن ثمّ إلى وعاء معالجة بخاري حيث يجري تعديل بقايا المحفّز، ويُزال المونومير المنحل لتجري استعادته ويُعاد تدويره ثانية إلى نظام المفاعل.

ابتداءً من المبخر، يجري تفريغ البوليمير في محفّف ذي مضجع ممّيع مع نظام حلقي مغلق بالننتروجين الحار لإزالة الرطوبة. يجري نقل المنتج النهائي إلى وحدة بثق حيث يجري مزجه مع مواد مضافة ويُنثَق إلى حُببيبات.

## الخصائص المفتاحية لسيرورة Spheripol

### Spheripol key characteristics

تقدّم سيرورة Spheripol للمرخّص لهم طريقة بسيطة واقتصادية لإنتاج طيف واسع من منتجات PP ذات النوعية الأعلى. اليوم، تستعمل معظم الشركات سيرورة Spheripol أكثر من استعمال التقانات الثلاث المنافسة الأقرب إليها مجتمعةً.

### Safety and environment

### الأمان والبيئة

إنّ لـ Basell أداءً قياسيًّا في الأمان لا نظير له في الصناعة. بحلول 2003 تكون تقانة Basell قد أنجزت ما يقارب 7 مليون ساعة تشغيل بدون أي حادث مهم. الأمان الأصيل للسيرورة. يضمّ تصميم كلّ منشأة لسيرورة Spheripol عدداً من ميزات الأمان، مثل

- نظام ذو ملكية لإزالة تفعيل المحفّز، يوقف مباشرة أي تفاعل.
- أقفال داخلية تُساعد في تفادي أخطاء المشغل.
- أنظمة إيقاف عند حالة الطوارئ مضبوطة حاسوبياً.

- وحدات عدم انقطاع للتيار الكهربائي (UPS) للتحكم الحاسوبي وضبط التجهيزات المهمة.
- دارئ هوائي في حالات الطوارئ.
- نظام في حالة الطوارئ لتفريغ المنشأة بسرعة عند حدوث الطارئ.
- كواشف غازات تحدّد لحظياً وتشير (على لوح بياني سهل القراءة) إلى مصدر أيّ هيدروكربونات حال تسربها إلى الجوّ.
- نظام وقاية من الحريق مؤتمت.

تبعاً لشدة الوضع، يمكن للمنشأة أن تتوقّف يدوياً مرحلة عقب أخرى، أو بسرعة أكبر وفق نمط مضبوط من التحكم اليدوي والحاسوبي معاً، أو بواسطة إيقاف مؤتمت أي.

**تخفيض شدة الموارد.** تساعد ميزات سيرورة Spheripol في تخفيض كل من استهلاك الموارد والانبعاثات. وهي تشمل استعمال محفزات عالية المردود وعالية الخصوصية الفراغية؛ واسترجاعاً للمونوميرات غير المتفاعلة وإعادة تدويرها؛ وغياب النواتج الثانوية؛ واستهلاك طاقة منخفض.

## Process capability

## إمكانات السيرورة

**مرونة التصميم.** منشآت سيرورة Spheripol مصممة لتلبي الاحتياجات الفردية الخاصة بحاملي الترخيص، إضافة إلى أنها طيّعة على نحو كافٍ لتوسّع بسهولة لتلبي احتياجات مستقبلية تنشأ مع تطور العمل. يمكن بسهولة توسيع عاملي تصميم مهمين هما الطاقة الإنتاجية ومجال المنتج.

يجري توفير المجال لخطّ إنتاج وحيد بطاقة إنتاجية من 40 إلى 450 كيلو طن بالعام لكل من البوليمير الواحدي، أو البوليمير المشترك العشوائي، أو البوليمير المشترك المقاوم للصدم والمتغير الطور إما باستعمال بروبيلين من النوع البوليميري (99.5% عينة تحليل نموذجية) أو بروبيلين من النوع الكيميائي (94% عينة تحليل نموذجية). يسمح هذا المجال الواسع من الطاقة الإنتاجية ومقاربة التصيب ذات

الوحدات، بالتحرّر وضمن حدود من قيود عنق الزجاجية. يجعل هذا تكلفة رأس المال الأولية أصغرية ويسمح بإضافة طاقات إنتاجية جديدة فيما بعد عند الطلب.

يمكن بسهولة توسيع مجال المنتج أيضاً. سيني غالب الداخلين الجدد إلى مجال أعمال PP منشأة لإنتاج منتجي البوليمير الواحد والبوليمير المشترك العشوائي فقط لأنهما الأقل تكلفة، والأسهل عملاً، ويشكلان 75% من كل PP المباع في العالم. يمكن بسهولة توسيع منشأة بوليمير واحد أساسية لإنتاج بوليمير مشترك مقاوم للصدم والمتغير الطور وبوليمير مشترك مقاوم للصدم تخصصي. إن البوليميرات المشتركة المقاومة للصدم هي منتجات أكثر تخصصاً، وتتطلب استثماراً إضافياً في رأس المال ودعمًا تقنياً.

لا يتطلب التصميم البسيط لمنشأة سيرورة Spheripol تجهيزات أو لوائح بياعي تجهيزات/كهربائيات إجبارية. توجد لائحة بالمزودين المناسبين والتجهيزات المهمة، ما يمكن المشتري من الاستفادة من عروض الأسعار المتوافرة الأكثر اقتصادية.

تعددية الاستعمالات. مقارنة بأي تقانة أخرى كلها في الطور الغازي، فإن منشأة سيرورة Spheripol تقدّم خطّ بلمرة وحيد مع أوسع طيف من البوليميرات الواحدية، والبوليميرات المشتركة العشوائية، والبوليميرات الثلاثية، إضافة إلى بوليميرات مشتركة متغيرة الطور مقاومة للصدم وبوليميرات مشتركة مقاومة للصدم تخصصية مغطية بذلك كامل حقول تطبيقات PP. تضمن جهود حديثة في تطوير تطبيقات المنتج في كل مجالات السوق الرئيسية في العالم أن نواتج Basell من منتجات PP تحافظ على موقع رائد في معظم قطاعات السوق الربحية، مع نتائج ممتازة لـ PP التخصصي والتطبيقات المتطلبة لنوعية عالية.

ومفتاح تعددية الاستعمال هذا هو تطبيق محفزات Basell الحديثة والعالية المردود والعالية الانتقائية:

- فعالية بلمرة عالية (مدى يتجاوز 40,000 kg من PP لكل kg محفّز)، ما ينتج منه بوليمير عالي النقاوة.

- ضبط فراغي نوعي للبوليمير.
- ضبط مورفولوجي لقياس الحبيبات وشكلها وتوزعها.
- ضبط لتوزع الوزن الجزيئي.
- استعمال لمونومير من النوع البوليميري أو الكيميائي.
- بوليمير واحد، وبوليميرات مشتركة عشوائية، وبوليميرات ثلاثية للصدمة متغايرة الطور واختصاصية.

## Process economics

## اقتصاديات السيرورة

### Reliability and operability

### الوثوقية وقابلية التشغيل

لقد برهنت سيرورة Spheripol أنها عالية الوثوقية. وقد حُسنّت وجرى أمثلتها باستمرار منذ استعمالها عام 1982. أظهرت استبيانات سنوية في مختلف أرجاء العالم على خطوط عاملة لسيرورة Spheripol أنّ معدّل التشغيل بدون توقّف على التيار بحدود 98%، وبمعدّل توقّف عن العمل 2%، يعود منه أقلّ من 1% إلى سمات السيرورة.

تضمّ المساهمات المفتاحية لقابلية التشغيل العالية:

- تصميم مباشر وبسيط بتجهيزات بسيطة وموثوقة.
- تغيير سهل للمنتج على الخط.
- إعادة إقلاع سريعة بعد الإغلاق.
- لا توقف مبرمج عن العمل للصيانة ولأغراض التنظيف أو الفحص.

## Consumptions

## الاستهلاكات

إنّ رأس مال منشأة سيرورة Spheripol وتكاليف التشغيل هي من بين الأخفض في الصناعة نتيجة لـ:

- حجوم أصغر للمفاعل (مملوء تماماً بالسائل المتفاعل، لا يوجد فراغ ميت).
- زمن انتقال أصغري (بسبب زمن الإقامة المنخفض جداً).

- استهلاك هو الأخفض من المونومير (استرجاع كامل للمونومير غير المتفاعل).
- استعمال مونومير من النوع البوليميري أو من النوع الكيميائي منخفض التكلفة.
- استهلاك منخفض للطاقة الكهربائية والبخار (الجدول 3.1.16).

### الجدول 3.1.16: استهلاك نوعي نموذجي (لكل 100 kg من PP المنتج)

بوليمير واحد	بوليمير مشترك مقاوم للصدم	
1002	1002	المونوميرات، kg*
من 0.01 إلى 0.5	من 0.01 إلى 0.5	هيدروجين، $\dagger$ N.m <sup>3</sup>
من 23 إلى 26	من 22 إلى 25	محفّرات وكيمويات، \$ (استقرار عام الغرض نموذجي)
من 280 إلى 300	من 250 إلى 270	طاقة كهربائية، ‡kWh
280	280	بخار، ♣ kg
120	110	ماء تبريد، §m <sup>3</sup>
15	15	نتروجين، N.m <sup>3</sup>

\* استهلاك صاف من 100% مونوميرات/ مونوميرات مشتركة مضمنة.

† تبعاً لتركيب الغاز المتفاعل، وفق MI للبوليمير.

‡ تضم البثق، استهلاك يتوقّف على MI للمنتج.

♣ استهلاك البخار المنخفض الضغط والبخار العالي الضغط لصفحة قالب البائق أو لتسخين البرميل غير متضمّن.

§ عند  $\Delta T = 10^\circ C$ .

## Products and Applications

## النواتج والتطبيقات

إنّ PP الإيزوتاكتيكي مناسب جداً لعدد من الاستعمالات النهائية، الممتدة من التعليب الجاسئ والمرن إلى الألياف والأجزاء المقولبة الكبيرة للسيارات ومنتجات المستهلك. إنّ PP قابل لإعادة التدوير، وهو اعتبار مهم في الكثير من تطبيقات التعليب والعربات، ويمكن أن يُحرق من دون انبعاثات سامة. كما يمكن أن يُعالج باستعمال معظم الطرائق بما فيها البثق، وطلاء البثق، والقولبة بالنفخ، وقولبة النفخ بالمطّ، والقولبة بالحقن، والتشكيل الحراري. يمكن تحسين خواصه الفيزيائية بسهولة من خلال إضافة موالئ مثل كربونات الكالسيوم والتالك. للبولي بروبيلين مقاومة كيميائية ممتازة وخواص عازلة كهربائية.

تضمّ التطبيقات النموذجية لمنتجات PP المصنّعة بسيرورة Spheripol الألياف والخیوط، والأغشية المسكوبة والموجهة، ومواد القولية بالحقن، والقوارير والأجزاء المقولبة بالنفخ، والحاويات المشكّلة حرارياً.

يمكن إنتاج البوليميرات المشتركة العشوائية بخواص بصرية ممتازة ودرجات حرارة بدء الإحكام (SIT) في توافق مع أنظمة إدارة العقاقير والغذاء الأمريكية (FDA) للتماس مع الأغذية.

يمكن الحصول على بوليميرات مشتركة متغايرة الطور مع سلوك ممتاز عند درجات الحرارة المنخفضة، ومقاومة صدم عالية، وجساءة محسّنة، وذلك ضمن المجال الأوسع من لزوجات الصهارة.

وكمعدّل إجمالي، تمثّل البوليميرات الواحديّة 65 إلى 70 بالمئة من كامل إنتاج PP؛ في حين يمثّل البوليمير المشترك العشوائي والبوليمير الثلاثي 10 إلى 15 بالمئة، ويمثّل البوليمير المشترك غير المتجانس 15 إلى 20 بالمئة.

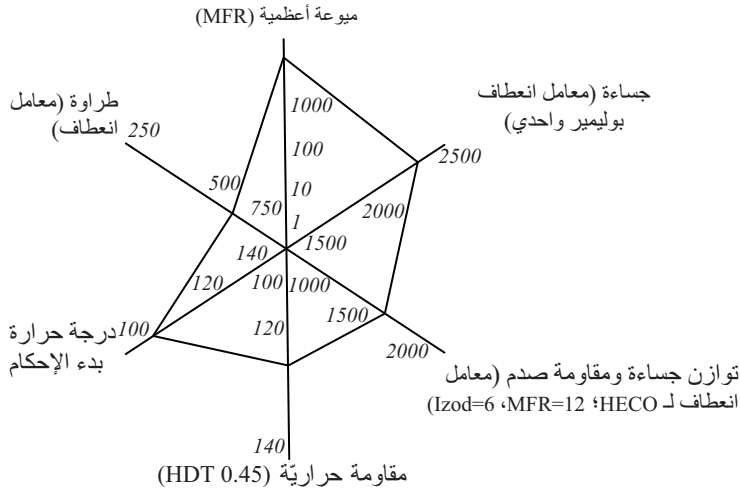
الأغشية والألياف هما المكوّنان الأكبران في سوق PP الإجمالي، كما تمثّل القولية بالحقن/النفخ والبتق كميات كبيرة. تضمّ سيرورات تصنيع PP النموذجية واستعمالاته النهائية الحقول الرئيسية التالية:

سيرورة التصنيع	الأسواق/ الاستعمالات النهائية
بتق الأغشية	غشاء BOPP/غشاء WQB/غشاء مسكوب (تغليف طيّع للأسجة والحلويات والمخبوزات ولفّ السجائر)
متعددات الخيوط	الأكياس المنسوجة/ شريط ملّيف لدعم السجاد، أسجة أرضية، حبال وحبال مجدولة، تنجيد
اللامنسوجات (منفوخات الصهارة ومربوطة بالغزل)	المنسوجات الأرضية، تطبيقات طبيّة
قولبة بالحقن	سيارات، أدوات كهربائية منزلية، أثاث، منتجات للمستهلك، التعليب (صناديق، علب، أغطية، حاويات شفافة ورقيقة الجدران)
قولبة بالنفخ	تغليف
بتق المقاطع	أنابيب، وصلات، صفائح متعرجة، طلاء بالبتق للكابلات والأسلاك، تصفيح

إنّ محفّرات Basell الجديدة قادرة على صناعة منتجات بتراكيب متنوعة من الخواص الفيزيائية (انظر الشكل 4.1.16 والجدول 4.1.16) لتلبي المتطلبات

المتزايدة للمستثمرين، وذلك في تطبيقات جديدة وأكثر تحدياً. مقارنةً بأي تقانة في الطور الغازي، فإنّ منشأة سيرورة Spheripol تجعل متوافراً على خطّ بلمرةٍ وحيدٍ الطيفِ الأوسع من منتجات PP، بما فيها البوليميرات الواحديّة، والبوليميرات المشتركة العشوائية، والبوليميرات الثلاثية، إضافة إلى بوليميرات مشتركة مقاومة للصدم ومتغايرة الطور وأخرى مقاومة للصدم تخصصية مغطّية بذلك كلّ حقول تطبيقات PP. لقد مكّن تطويرٍ مكثّف لتطبيق المنتج منتجات سيرورة Spheripol أن تُحافظ على موقع قيادي في معظم قطاعات السوق في العالم، وخصوصاً في تخصصات PP والتطبيقات المتطلّبة لمستويات عالية من الجودة، حيث حققت نتائج ممتازة.

لتقييم أفضل لإمكانات سيرورة Spheripol ولبرهان أدائها مقابل التقانات المنافسة، مسروذٌ أدناه بعض منتجات سيرورة Spheripol من Basell في قطاعات سوق PP العالية الأداء والتخصصية:



الشكل 4.1.16: إنتاج البوليميرات المشتركة المقاومة للصدم.

#### الجدول 4.1.16: إمكانيات سيرورة Spheripol

من 0.3 إلى أكثر من 1600	MFR، g/10 min
من 90 إلى 99	لا منحلّات الكزيلين، %
من 0.3 إلى 5.0	مقاس الجسيمات، mm
من 130 إلى 165	نقطة الانصهار، °C

## البوليميرات الواحديّة

## Homopolymers

- BOPP ذو قابلية معالجة عالية جداً، لتطبيقات على آلات الشد السريعة جداً (فوق 300 m/min).
- أغشية وحيدة ومتعددة الطبقات منتجة على خطوط عالية السرعة باستعمال أنواع جديدة مناسبة خصوصاً للسماكات الرقيقة.
- منتجات من خيوط مستمرة برهافة denier ناعمة وقماش غير منسوج من أجل الأقمشة وحيدة الاستعمال، والتبطين، والمعقمات الطبية، والعناية الأثوية، والفوط الصحية، ووقاية المحاصيل الزراعية.
- مواد مقاومة لأشعة غاما وعالية الشفافية للمحاقن.
- إضافة إلى ذلك، فقد جرى وبنجاح إدخال عدد من الأنواع التجارية الحديثة إلى السوق من البوليميرات الواحديّة ذات الجساءة العالية (معامل الانعطاف أعلى من 2300 MPa) وذلك من أجل الحقن والتشكيل الحراري.

## البوليميرات المشتركة العشوائية والبوليميرات الثلاثية

## Random copolymers and terpolymers

- إنّ أنواع البوليميرات الثلاثية للبتق المشترك مع BOPP بدرجة حرارة بدء الإحكام SIT منخفضة  $115^{\circ}\text{C}$ ، والتحام حار جيد، وخواصّ بصرية ممتازة، هي مناسبة أيضاً لإنتاج أغشية قابلة للتقلّص على خطوط BOPP الأنبوبية.
- بوليميرات مشتركة عشوائية عالية معدل تدفق الصهارة MFR مناسبة للحقن والقولبة بالنفخ للمواد الطبية.
- بوليمير مشترك عشوائي لأنواع قولبة النفخ بالمطّ للقوارير الشفافة مع بريق ممتاز لحفظ ماء الشرب وغيره من المشروبات غير الغازية (لتحلّ محلّ PVC وPET)، أيضاً لحاويات القولبة بالحقن مع بريق وشفافية جيدة للمواد الغذائية والأدوات المنزلية، وأغطية مواد التجميل، وسدادات، وأغطية الأدوات.



وقيد التطوير حالياً عائلةً جديدةً من البوليميرات المشتركة العشوائية من البروبيلين والبوتين-1 ذات شفافية عالية جداً وقابلية استخلاص بالهكسان أقلّ (مهمة جداً لتماس المواد الغذائية). تضمّ الاستعمالات المتوقّعة تطبيقات أغشية السكب العالية الأداء مع رزمة من المثبتات المختلفة، إضافة إلى تطبيقات البثق، مثل التشكيل الحراري، والقولبة بالنفخ، وبثق الصفائح، والأغشية المنفوخة.

### البوليميرات المشتركة المقاومة للصدم والمتغيرة الطور

#### Heterophasic impact copolymers

- توازن محسّن بين الصدم/الجساءة للبوليميرات المشتركة من أجل الأنابيب المتعرّجة، والحقن، والحقن رقيق الجدران. (لقد أُدخلت هذه الأنواع حديثاً على النطاق التجاري، وأصبحت متوافرة لحاملي ترخيص سيرورة Spheripol)
- بوليميرات مشتركة ذات MFR عالية جداً للحقن رقيق الجدران. (يجري بانتظام إنتاج أنواع تجارية مُحبّبة ذات MFR 70 و 100 g/min في منشآت سيرورة Spheripol من Basell).
- بوليميرات مشتركة متغيرة الطور للصدم التخصصي من أجل مانعات الصدم في السيارات، مبديةً مقاومة عالية جداً للصدمات حتى عند درجات حرارة منخفضة جداً. (لقد جرى تطوير أنواع هذه المفاعلات في سيرورة Spheripol لمتطلبات مصنعي السيارات الرئيسيين في أوروبا).
- تطبيقات خاصة للصدم العالي مثل نوع منخفض MFR خالٍ من عيون السمك للأغشية والأشرطة أو للبثق والقولبة بالنفخ.

إضافة إلى ذلك، تتوفر الآن بوليميرات مشتركة متغيرة الطور مع مقاومة للزحف creep عالية جداً لتطبيقات الأنابيب. يوجد الآن أيضاً عائلة من الأنواع "الفائقة" ذات الجساءة العالية لتطبيقات الحقن السريع، إضافة إلى أنواع مقاومة للصدم عالية الشفافية لتعليب مواد التجميل والأدوات المنزلية.

## الفصل 2.16

# تقانة Spherizone من Basell لإنتاج البولي بروبيلين

## Basell Spherizone Technology for PP Production

ريكارديو رينالدي وجيس تِن برج

شركة بازل بولي أوليفين

فرانكفورت، ألمانيا

### General process description

### وصف عام للسيرورة

إنّ تقانة سيرورة Spherizone مصممة لتنتج بدءاً من البروبيلين طيفاً عريضاً عالي النوعية من البولي بروبيلين (PP) الواحدي، والبوليميرات المشتركة العشوائية، والبوليميرات المشتركة المتغايرة الطور المضادة للصدم وذلك بالبلمرة المشتركة مع مونوميرات مشتركة مثل الإثيلين والبولين-1. تتوفر الآن طاقة إنتاجية لبلمرة ذات خطّ وحيد تفوق 400,000 طن متري بالعام (MTA)؛ وستُصمّم طاقات إنتاجية أعلى في المستقبل القريب.

تتألف السيرورة من وحدة بلمرة ثوريّة مع مفاعل جريان متعدد المناطق multizone circulating reactor (MZCR). في حالة إنتاج بوليمير مشترك

متغاير الطور ومضاد للصدم، يتبع MZCR مفاعلاً ذا مضجع ممّيع في الطور الغازي. يلي قسمُ التفاعل قسمَ إنهاء المنتج، والإضافات، والبتق.

## كيمياء السيرورة والترموديناميك

### Process chemistry and thermodynamics

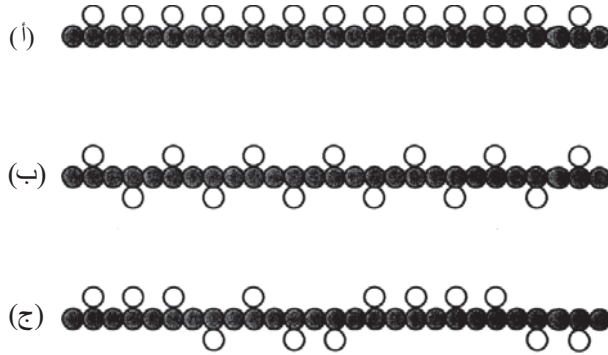
#### Homopolymer

#### البوليمير الواحدي

كانت بلمرة البروبيلين النوعية فراغياً stereospecific الموضوعة من قبل ناتا Natta عام 1954 اختراقاً علمياً نوعياً مع نجاح صناعي مباشر. لقد جرى اصطناع بولي بروبيلين PP إيزوتاكتيكي متبلور بمرود عالٍ على نحو يمكن استثماره تجارياً وذلك بالحصول على توجيه لجزيئات البروبيلين. لقد أُعترف بهذا الإنجاز، الذي لقي اهتماماً في الكيمياء العضوية المعدنية، إضافة إلى البلمرة، عبر منح جائزة نوبل لعام 1963 في الكيمياء إلى ناتا وزيجلر، وهذا الأخير لأنه اكتشف نظام المحفز الرئيسي لبلمرة الإثيلين.

يمكن صنع PP إيزوتاكتيكي من بلمرة البروبيلين مع أنظمة المحفزات اللامتجانسة المتنوعة في وسط هيدروكربوني ممدّد في الطور السائل أو الطور الغازي.

**تفاعل البلمرة.** يمكن للبروبيلين أن يتبلر في ثلاث سلاسل بنيوية متميزة: إيزوتاكتيكية، وسينديوتاكتيكية وأتاكتيكية. يحصل PP إيزوتاكتيكي عندما تترتب كل زمر الميثيل، المرتبطة بذرة كربون من أصل كل ذرتين متتاليتين، في الجهة ذاتها من السلسلة الكربونية، كما هو موضّح في الشكل 1.2.16 (أ). يحصل PP سينديوتاكتيكي عندما تتناوب زمر الميثيل، المرتبطة بذرة كربون من أصل كل ذرتين متتاليتين، بالتوضع في جهتين مختلفتين من السلسلة، كما هو موضّح في الشكل 1.2.16 (ب). ويحصل PP أتاكتيكي عندما تتوزّع زمر الميثيل بصورة عشوائية على طول السلسلة الكربونية، كما هو موضّح في الشكل 1.2.16 (ج).



الشكل 1.2.16: البنية الفراغية النوعية لسلسلة PP (أ) إيزوتاكتيكي (ب) سينديوتاكتيكي (ج) أتاكتيكي.

في البوليميرات الواحدية لـ PP، يكون للتوازن بين جزئي البوليميرات الأتاكتيكية والإيزوتاكتيكية أثر مباشر في العديد من الخواص الفيزيائية المهمة مثل الجساءة ومقاومة الصدم وهو ذو أهمية كبيرة عند مناقشة كيمياء البوليمير. يتطلب إنتاج PP سينديوتاكتيكي أنظمة مانح ومحفز متخصصة لم يتم استعمالها كلياً تجارياً.

**دور مكونات نظام المحفز.** تتألف أنظمة المحفز من ثلاثة أقسام أساسية: (1) محفز صلب، عادة  $TiCl_4$  المحمل على  $MgCl_2$ ، و(2) عوامل منظمة فراغياً، أساس لويس خارجي وداخلي، و(3) ألكيل الألمنيوم.

**وظيفة المحفز.** يتألف المحفز من عنصرين أساسيين: ملح معدن انتقالي وبنية حاملة خاملة. إن لبنية الحامل من  $MgCl_2$  أدواراً مختلفة. فهي تولد بنية بلورية عالية عدم الانتظام. وهكذا تكون المراكز الفعالة، حيث تحصل البلورة، أكبر عدداً وفعالية من تلك الموافقة للمحفزات التقليدية. يفسر هذا الفعالية العالية لهذه النظم المحفزة. يساهم  $MgCl_2$  بصورة غير مباشرة بالفراغية النوعية stereospecificity العائدة إلى التأثيرات المتبادلة مع المانح. أخيراً، وبفضل خواصه الفيزيائية والكيميائية، يمكن تحويل  $MgCl_2$  إلى جسيمات ذات مقاسات وأشكال مضبوطة. ويجري نقل هذه الخصائص أيضاً إلى المحفز والبوليمير.

الجزء الفعال من المحفز هو رباعي كلوريد التيتانيوم  $TiCl_4$ . وفي شكله هذا، سوف لن يُلمر المحفز بفعالية ويتطلب "تنشيطاً" بألكيل الألمنيوم وأساس لويس.

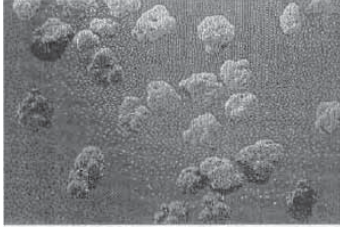
تطوّر المحفّز. يعود التسويق الناجح والسريع لصناعة PP بصورة رئيسية إلى التطوير المستمر لمحفّزات جديدة ومحسّنة. ويخفّض كلّ تطور أو جيل من المحفّزات من تعقيد سيرورة التصنيع ويوسع التحكم بمورفولوجية الراتنج. ملخصاً مقتضباً عن تطوّر محفّز PP موضّح في الجدول 1.2.16.

### الجدول 1.2.16: أداء أجيال المحفّز المختلفة

الجيل	تركيب المحفّز	مردود، kg PP لكلّ g محفّز	دليل إيزوتاكتيكي، % وزناً	تحكم مورفولوجي	متطلبات السيرورة
1	TiCl <sub>3</sub> /AlCl <sub>3</sub> + DEAC	1	94-90	غير ممكن	نزع الرماد
2	TiCl <sub>3</sub> + DEAC	15-10	97-94	ممكن	نزع الرماد
3	TiCl <sub>4</sub> /ester/MgCl <sub>2</sub> +AlR <sub>3</sub> /ester	30-15	95-90	ممكن	نزع أتاكتيكي
4	TiCl <sub>4</sub> /diester/MgCl <sub>2</sub> +TEA/silane (HY/HS)	60-30	99-95	ممكن	-
5	TiCl <sub>4</sub> /diether/MgCl <sub>2</sub> +TEA	120-70	99-95	ممكن	-
6	زيركونوسين+MAO	-	99-90	-	-

ملاحظة: DEAC هو ثنائي إيثيل ألومنيوم كلورايد، TEA هو ثلاثي إيثيل ألومنيوم، MAO هو ميثيل ألومينوكسان. silane : السيلان، ester : إستر، diester : ثنائي إستر.

مقاس/شكل المحفّز. إنّ مقاس ندْف البوليمير وشكلها هو نسخة مكبّرة عن مقاس وشكل جسيمات المحفّز. يعتمد القطر الوسطي لجسيمات البوليمير على القطر الوسطي للمحفّز وعلى مدى تفاعل البلّمة. فعالية المحفّز. إنّ فعالية المحفّز هي ميله وقدرته على بلّمة البروبيلين (والمونوميرات المشاركة الأخرى) تحت شروط قياسية. يجري قياس الفعالية بوحدات تُسمّى زيغلرات Ziegler. ويُعرّف الزيغلر الواحد على أنه غرام واحد من البوليمير لكلّ ميّلي مول من TiCl<sub>3</sub> وبضغط من البروبيلين قدره واحد جوّ في الساعة. أنواع المحفّز. يمكن استعمال محفّزات عديدة في تقانة Spherizone، وكلّ منها مضبوط ومفصّل للتطبيق النهائي للبوليمير. يمكن للمحفّز أن يكون حُببيّ أو كرويّ الشكل؛ ويمكن تفصيله ليكون له دليل إيزوتاكتيكي عالياً جداً، ومدى عالياً جداً، إلخ. تظهر في الشكل 2.2.16 صور مجهرية لجسيمات محفّز كروية وحبيبيّة.



(أ)



(ب)

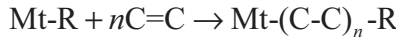
الشكل 2.2.16: (أ) نظرة من قرب على ندف المحفّز (ب) نظرة من قرب على المحفّز الكروي.

**معامل النسخ.** إنّ توزّع مقاس الجسيمات (PSD) لنُدْف PP هو نسخة عن PSD للمحفّز. في السيروورة الصناعية، يجري الحصول على PSD للندف أعرض من ذلك الذي في البلمرة على دفعات لأنه يجري إنتاج جسيمات أكثر نعومة بسبب الاحتكاك في المفاعلات، وغيرها من تجهيزات المعالجة. يجري أيضاً إنتاج جسيمات ناعمة بفضل توزّع زمن الإقامة الذي يكون مختلفاً في البلمرة على دفعات مقارنة بسيروورة المنشأة المستمرة. في البلمرة على دفعات، يكون لكلّ جسيمات المحفّز الزمن ذاته لتنمية البوليمير وصنعه. في مفاعل جريان متعدد المناطق، يوجد توزّع لأزمنة الإقامة. هنالك جسيمات تبقى في المفاعل لدقائق قليلة فقط وأخرى تبقى لساعات قليلة.

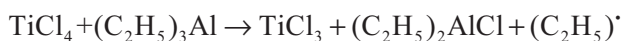
تُسمّى النسبة بين القطر الوسطي للندفة وقطر المحفّز بمعامل النسخ. إنّ معامل النسخ متناسب مع الجذر التكعيبي للمدى. كلّما كان المدى أعلى، كانت جسيمات البوليمير المنتّج أكبر. يُحسَب معامل النسخ عادةً بالعلاقة:

$$\text{معامل النسخ} = [(g \text{ PP/g cat.}) \times (2/0.9)]^{1/3} \text{ حيث cat. تعني محفّز.}$$

**ألكيل الألمنيوم.** من المنفق عليه عموماً أن ترتبط بلمرة الأوليفينات بواسطة محفّزات زيغلر وناتا بمرحلة إدخال المونومير إلى رابطة كربون-معدن انتقالي كما يلي:



يتطلّب تحفيز البروبيلين وجود ألكيل الألمنيوم. من أجل بلمرة البروبيلين، يكون الألكيل الأوسع استعمالاً هو ثلاثي إيثيل الألمنيوم  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  أو اختصاراً TEAL. إنّ تفاعل التنشيط هو التالي:



التفاعل ناشر للحرارة مع  $\Delta H$  قدرها 131.6 kcal/kg  $\text{TiCl}_4$ .

يعمل TEAL، إضافة إلى مساعدة تفاعل البلمرة، كصياد لبعض مسمّات المونومير، وأكثرها خصوصية الماء، الذي يمكن أن يعيق بشدة التفاعل أو يوقفه كليّة. لذلك، تجري إضافة TEAL إلى التفاعل بكميات أكبر من الكمية الستوكيومترية (الأمثال التفاعلية) المطلوبة لتنشيط المحفّز. تعتمد كمّيّة الفائض من TEAL بصورة رئيسية على نقاوة المونومير.

**الانتظام الفراغي والإيزوتاكتيكية: وظيفة المانح.** أثناء البلمرة، يمكن إدخال الأوليفينات إلى رابطة كربون-معدن وفق توجيهين مختلفين. سيُنتج الإدخال العشوائي مادة ذات بنية عالية عدم الانتظام، أو أتاكتيكية. إنّ PP الأتاكتيكي طريّ ودَبِق وله كمادة قيمة قليلة. يزيد كثيراً تضمين أساس لويس أو مانح إلكتروني في تفاعل البلمرة من الانتظام الذي يجري فيه إدخال جزيئات الأوليفين إلى السلسلة البوليميرية، مولدًا بوليميراً منتظماً فراغياً أو إيزوتاكتيكياً ذا قابلية استعمال عالية. تُسمّى مانحات الإلكترون اختصاراً *مانحات*. ومع تطوّر المحفّزات، كان هناك تطور موازٍ للمانحات.

تُقاس الدرجة التي يتبلر عندها البروبيلين بطريقة مرتّبة أو منتظمة فراغياً بكمية المادة البلوريّة المنتجة. يُسمّى هذا *بالدليل الإيزوتاكتيكي* وهو مقاس بالنسبة المئوية الوزنية. عموماً، يجري إنتاج البوليمير الواحدي PP بدليل إيزوتاكتيكي في المجال 92 إلى 99 بالمئة. تُضبط زيادة أو نقصان كمية المانح الدليل الإيزوتاكتيكي للبوليمير.

إنّ قياس الدليل الإيزوتاكتيكي هو اختبار معقّد عملياً يستعمل الاستخلاص بالهبتان عند الغليان. وعموماً جرت الاستعاضة عن هذا الاختبار بقياس الجزء الأتاكتيكي الذي يستعمل الكزيلين، وحديثاً تُستعمل تقانة الطنين المغناطيسي. وتشير معظم المنشآت إلى الجزء الأتاكتيكي في البوليمير بمنحلات الكزيلين (XS). لقد جرى استعمال منحلات الكزيلين والدليل الإيزوتاكتيكي من دون تمييز بينهما، مع أنّهما ليسا الشيء ذاته.

**ضبط طول سلسلة البوليمير.** إنّ لطول سلسلة البوليمير أثراً كبيراً على أدائه، وخصوصاً قابليته للتدفّق. وهذا موثّق حرج للاستعمال اللاحق للراتج. إنّ القياس المباشر لطول السلسلة البوليميرية صعب وهو غير مناسب لمخابر المنشأة. بدلاً من ذلك، جرى قياس طول سلسلة البوليمير بصورة غير مباشرة بطرق متعددة. لسنوات كثيرة، قيست اللزوجة الجوهرية (IV) Intrinsic viscosity للبوليمير. كانت نتائج IV متناسبة مباشرة مع طول سلسلة البوليمير. وبذلك كلما كانت قيم IV أعلى، كان طول السلسلة الوسطي أطول.

وبينما ماتزال IV تُستعمل إلى مدى معيّن أثناء إنتاج بوليميرات مشتركة مقاومة للصدم، فقد جرت الاستعاضة عنها بمعدّل تدفّق الصهارة (MFR) الأسرع والأكثر قابلية للتكرار. وكما يشير الاسم، فإنّ MFR هو وزن البوليمير المنصهر الذي يمكن أن يتدفّق عبر فتحة محددة تحت حمل قياسي عند درجة حرارة وزمن معطين.

- الحمل القياسي يساوي 2.16 kg.

- درجة الحرارة القياسية تساوي 230°C (في حالة MFR عالية جداً، يجري استعمال درجة حرارة أخفض).

- الزمن القياسي يساوي 10 min.

وكما هو متوقّع فإنّ نتائج MFR هي مقلوب طول السلسلة<sup>(\*)</sup>، أي إنّ البوليميرات ذات طول سلسلة طويل سيكون لها MFR أخفض.

مع تطوير آلات اختبار مؤتمتة في أواخر السبعينيات، أمكن قياس MFR بسرعة مع دقة وتكرارية عاليتين.

تجري إضافة الهيدروجين إلى تفاعل البلمرة لضبط الوزن الجزيئي (أي طول السلسلة) للبوليمير حيث يعمل كعامل انتقال السلسلة. كما يزيد الهيدروجين من فعالية المحفّز.

---

<sup>(\*)</sup> إنّ نتائج MFR وبكل دقة متناسبة مع مقلوب طول السلسلة (المترجم).



الوزن الجزيئي للبوليمير مقابل MFR. إن طول سلسلة البوليمير (أو الوزن الجزيئي) مرتبط مباشرة بـ MFR. لقد أظهر العمل المخبري العلاقة التي قُرِّبت إلى الصيغة التالية:

$$\log MW = -0.2773 \times \log MFR + 5.7243 \quad (r^2 = 0.9780)$$

توزع الوزن الجزيئي (MWD) للبوليمير. كما في كلِّ التفاعلات، فإن أطوال السلاسل البوليميرية ليس متساوياً. مع ذلك، ففي حالة منظومة محفز-مائع معينة، يكون توزع أطوال السلاسل ثابتاً. سوف يؤثر في التوزع بشكل محسوس تغيير درجة حرارة التفاعل، وزمن الإقامة، وغيرهما.

هنالك قياس أساسي لـ MWD هو كروماتوغرافيا نفاذ الهلام (GPC)، المعروف حالياً باسم كروماتوغرافيا استبعاد المقاس، التي تتجاوب مع المقاس الفيزيائي للجزيئات المختلفة في المحلول الممدد. في هذه التقنية، يمر المحلول البوليميري فوق وسط مسامي حيث تُجرف الجزيئات المختلفة المقاس عند أزمنة مختلفة. يشكّل منحنى المادة المجروفة بدلالة الزمن MWD. من ذلك المنحني، يمكن حساب المعدل الوزني للوزن الجزيئي ( $M_w$ ) والمعدل العددي للوزن الجزيئي ( $M_n$ ). تُستعمل كثيراً نسبة هذين الاثنتين،  $M_w/M_n$  المسماة *التشتت البوليميري* لوصف MWD.

رياضياً،

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{و} \quad M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

حيث  $n_i$  هو عدد مولات الكسر  $i$

$M_i$  هو الوزن الجزيئي للجزيئات في الكسر  $i$

ولأن ريبولوجية PP تتجاوب بقوة مع MWD، فقد وُجد ترابط بين التشتت البوليميري من GPC وموسط ريبولوجي يُسمى دليل التشتت البوليميري (PI). إن PI أسهل كثيراً في تحديده، وبالتالي يزداد استعماله. يتوافق أيضاً انقفاخ القالب (من جهاز قياس معدل تدفق الصهارة) مع PI، مما يؤمن طريقة بسيطة نسبياً لقياس PI.

يؤدي MWD لبوليمير دوراً مهماً في أداء الراتنج. إنّ MWD ضيق مفيد لتطبيقات الألياف، في حين أنّ MWD عريض يحسّن أداء الراتنج في الأغشية الموجهة.

في سيرورة Spherizone يمكن تحقيق تعريض للوزن الجزيئي عبر بلمرة أوزان جزيئية مختلفة تماماً (أي بمعدلات تدفق صهارة مختلفة) ضمن مراحل المفاعل المنفصلة، تُسمّى هذه الطريقة في البلمرة بثنائية النمط bimodal. في البلمرة ثنائية النمط، من المهم أن تشكّل المركّبة ذات الوزن الجزيئي العالي على الأقلّ 50% من المجموع. يمكن للمادة ذات الوزن الجزيئي المنخفض أن تُمزج مع المادة ذات الوزن الجزيئي المرتفع بدون أيّ مشاكل.

وبالعكس، فإنّ إضافة بيروكسيدات الألكيل إلى البوليمير أثناء سيرورة البثق سوف تتسبّب بكسر جزيئات السلاسل الطويلة، وتضيّق بذلك من MWD. تُسمّى هذه السيرورة بكسر للزوجة أو التحطيم.

المدى. وبينما جرى تعريف أداء المحفّز أو المردود بوضوح ودقة، فإنّ الواحدة زيغلر لا تُستعمل في منشآت التصنيع. والتعبير الأكثر عمومية والأقلّ دقة والشائع الاستعمال لقياس الأداء ومقارنته هو المدى. يُعرّف المدى على أنه كيلوغرامات PP المنتجة لكلّ غرام من المحفّز.

لتركيز البروبان أثر في المدى. إنّ زيادة تركيز البروبان يُخفّض من المدى لأنّ تركيز البروبيلين عند المواقع الفعّالة من المحفّز قد انخفض. يجب دوماً عند مقارنة نتائج المدى أن تجري معتمدة على نتائج باستعمال أساس البلمرة ذاته.

مردود المحفّز: أثر زمن الإقامة. يتأثر مدى المحفّز مباشرة بزمن الإقامة—وهي المدة من الزمن التي يمضيها المحفّز داخل المفاعلات. يسمح العمر الطويل للمحفّز، من حركيته، بزمن إقامة أطول وبالتالي إمكانية مدى أعلى.

مردود المحفّز: أثر MFR. كما نوقش سابقاً، فإنّ MFR للبوليمير متناسب مع كمية الهيدروجين المضاف إلى التفاعل. ولمّا كان الهيدروجين يعمل على زيادة فعالية المحفّز، فإنّ مدى المحفّز هو إذاً متناسب مع MFR. عند مقارنة مدى المحفّز، يجب أن يجري هذا عند MFR ذاتها.

**مردود المحفّز:** أثر تركيز البروبان. عامل آخر مهم يؤثّر في أداء المحفّز هو تركيز البروبان في المفاعلات. تدخل كمية صغيرة من البروبان إلى المفاعلات على أنه جزء من تيار تغذية البروبيلين (عادة 0.2 إلى 0.7 بالمئة) عابراً حدود بطارية المنشأة. تعمل المنشآت ذات مقسّات البروبان عند كمية من البروبان تصل إلى 6 بالمئة في تغذية البروبيلين. من الواضح، أنه كلّما كان تركيز البروبان أعلى في المفاعل، كان تركيز البروبيلين أخفض. ولما كان معدّل البلمرة هو تابع مباشر لتركيز المراكز الفعّالة في المحفّز وتركيز المونومير، فإنّ تركيزاً أعلى للبروبان، يخفّض من الفعّالية.

لا يتفاعل البروبان الداخل مع تغذية المونومير؛ وهكذا يتزايد تركيز البروبان في المفاعل مع مرور الزمن. إنّ زيادة مستوى البروبان تخفّض من مدى المحفّز. ولمنع ضياع ملموس في المدى، يجب تنفيس تيار صغير من البروبان باستمرار. تخفّض زيادة تركيز البروبان تكلفة المونومير النقي ولكنها تزيد من تكلفة المحفّز (أي مدى أخفض). ويمكن أن نرى بسهولة وجود ميزان اقتصادي بين مدى المحفّز ومستوى البروبان في المفاعلات. يعتمد هذا الميزان على تكلفة المونومير وتكلفة المحفّز.

**نوعية المونومير.** إنّ لنوعية المونومير في المفاعلات أثراً كبيراً في كلّ من مدى المحفّز ونوعية الراتنج. تصنّف ملوّثات المونومير أو السموم في أنواع عامة عديدة، وفقاً لكيفية تأثيرها في التفاعل.

الزمرة الأولى من الملوّثات تتفاعل مع المحفّز المشارك من ألكيل الألمنيوم وتخفّض كثيراً مردود المحفّز عندما توجد بمستوى أجزاء في المليون. أمثلة على هذه المواد هي  $CO_2$  و  $H_2S$  و  $H_2O$ . يُعدّ الماء بالتأكيد المسمّم الأكثر شيوعاً في هذه الزمرة. تتفاعل الزمرة الثانية من الملوّثات مع المواقع الفعّالة من المحفّز وتخفّض بشدّة مردود المحفّز عندما توجد بمستوى أجزاء بالليون. أمثلة على هذه السموم  $CO$ ، الأرساين  $AsH_3$ ، الفوسفين  $PH_3$ . يتألّف النوع الثالث من الملوّثات من المركّبات المهدرجة، التي لها أثر كبير في MFR أو البوليمير وبالتالي في

المردود. بعض من هذه السموم سوف يؤثر في الفراغية النوعية للبوليمير-رافعاً عادة بذلك مستوى الأتاكتيكية.

## البوليمير المشترك العشوائي Random copolymer

معامل العشوائية. تنتج إضافة الإثيلين مباشرة إلى مفاعل البلمرة بوليميراً مشتركاً عشوائياً. تجري إضافة جزيئات الإثيلين إلى السلسلة البوليميرية عند مواقع عشوائية. كلما ارتفع تركيز الإثيلين في التغذية، ازداد احتمال وجود جزيئين أو أكثر من الإثيلين مرتبطة بين جزيئات البروبيلين. معامل العشوائية هو النسبة بين النسبة المئوية للإثيلين وحيد الارتباط ومجموع النسب المئوية للإثيلين المرتبط. كلما ارتفع تركيز الإثيلين في التغذية، انخفض معامل العشوائية. بكلمات أخرى، زيادة تركيز الإثيلين في تفاعل البلمرة المشتركة يزيد من احتمال الوصول إلى سلاسل بولي إثيلين قصيرة بين جزيئين من البروبيلين. لم يجرِ تطوير موسطات لضبط معامل العشوائية. يولد المحفز جوهرياً معامل العشوائية.

تفاعل البلمرة. لإنتاج بوليمير مشترك عشوائي، يُضاف الإثيلين مباشرة إلى مفاعلات البلمرة. إنَّ إضافة الإثيلين يزيد من معدّل البلمرة كثيراً. يمكن تفسير ذلك بافتراض أنّ إدخال البروبيلين في رابطة تيتانيوم-كربون أسهل عندما يجري ارتباط وحدة الإثيلين بالمعدن الانتقالي، أو أنّ إدخال الإثيلين بعد إدخال غير منتظم الموقع للبروبيلين يعيد تنشيط موقع "تائم". إنّ نسبة الفعالية هي النسبة المولية إثيلين-بروبيلين في البوليمير مقسومة على نسبة الإثيلين-بروبيلين في المونومير السائل الجاري في المفاعل.

تاكتيكية البوليمير. تزيد إضافة الإثيلين إلى البوليمير من الجزء المنحل بالكزليلين. يعطي وسطياً، 1 بالمئة من الإثيلين المرتبط في البوليمير المشترك زيادة في منحلات الكزليلين بحوالي 1 بالمئة. ولذلك، فعند تحضير بوليمير واحد ذي ثلاثة بالمئة من منحلات الكزليلين، سيكون ما يوافقه من البوليمير المشترك العشوائي (RACO) ذي 3.5 بالمئة ذا مستوى من منحلات الكزليلين الكلية قدره 6.5 بالمئة. يزيد هذا من دَبق البوليمير، ويساهم بمشاكل معالجته والتعامل معه.

لا يؤثر الإيثيلين في العلاقة هيدروجين - بروبيلين. أي إن الكمية ذاتها من الهيدروجين مطلوبة لتحقيق MFR محدد لكلا البوليميرين الواحدي والمشارك.

تخفّض إضافة الإيثيلين إلى البوليمير نقطة الانصهار كثيراً. فعند جزء أتاكتيكي من ثلاثة إلى أربعة بالمئة، يكون للبوليمير الواحدي من البولي بروبيلين نقطة انصهار بحدود  $165^{\circ}\text{C}$ ، في حين أنّ نقطة انصهار البوليمير المشترك بنسبة إيثيلين مرتبط 2% هي بحدود  $150^{\circ}\text{C}$ .

**الخصائص الفيزيائية لـ RACOs.** إنّ إضافة الإيثيلين إلى سلسلة البوليمير الواحدي تعدّل الخواص الفيزيائية للراتج كما يلي:

- تزيد الشفافية (وهذا مفيد لتطبيقات القلوبة بالحقن، مثل نوع الراتجات المستعملة في أوعية الطعام).
- يخفّض درجة حرارة الانصهار (مفيد لبعض تطبيقات الأغشية).
- يخفّض الجساءة.
- يزيد مقاومة الصدم (عند درجات حرارة معتدلة).

### البوليمير المشترك غير المتجانس الأطوار Heterophasic copolymers

بنية البوليمير. إنّ البوليميرات المشتركة غير المتجانسة الأطوار (الشائعة التسمية بالبوليميرات المشتركة المضادة للصدم، HECOs) هي مزيج حميم من بوليميرات واحدة وبوليميرات ثنائية bipolymers. إنّ البوليميرات الثنائية هي أساساً موادّ لا متبلّرة تنتج من بلمرة الإيثيلين والبروبيلين في مفاعل الطور الغازي Gas-phase reactor (GPR) المبني بعد MZCR. يجري بداية إنتاج البوليمير الواحدي في MZCR. تجري النّدفة إلى GPR حيث يجري تلقيم الإيثيلين والبروبيلين وفق نسبة محدّدة مسبقاً. تحصل البلمرة الثنائية ضمن الـ GPR وينمو البوليمير الثنائي داخل كرة البوليمير الواحدي. والنتيجة هي حاضنة متبلّرة جزئياً (البوليمير الواحدي) مع مكوّن مطاطي لا متبلّر تقريباً (البوليمير الثنائي) متشكّلت ضمنها. إنّ الناتج النهائي متغاير الطور لأنه مزيج من ناتجين مختلفين: البوليمير الواحدي والبوليمير الثنائي. في الواقع من الممكن فصل المادتين عن بعضهما البعض بالتجزئة.

**متطلبات المحفز.** لإنتاج بوليمير بالخصائص المرغوبة، يجب إنتاج كمية مناسبة من المطاط في مرحلة البلورة المشتركة، وبالنتيجة، تلزم بنية محفز طويل الأجل ذات فعالية متبقية عالية بعد مرحلة البلورة الواحدية. أكثر من ذلك، يجب الاحتفاظ بالمطاط داخل حبيبة الندفة وتشتيتها بتجانس في حاضنة البوليمير الواحد لمنع انسداد غير مرغوب للمفاعل. وبالتالي، فإنّ بناء مناسباً للمحفز مطلوب. تتصرف تقنية البلورة هذه بطريقة ينمو فيها المطاط حول الحبيبات المكروية للبوليمير الواحد. يجري شغل الفجوات الداخلية من البوليمير الواحد بالمطاط النامي، الذي يهاجر بدوره بعد ملء المسامات إلى سطح الجسم. لذلك فإنّ مسامية عالية تكون مطلوبة كي تحمل الكمية المرغوبة من المطاط داخل الحبيبة وتمنع هجرتها إلى السطح مع ما يتبع ذلك من انسداد المفاعل.

**نسبة الفعالية.** إنّ البوليمير الثنائي الذي يُنتج من غاز ذي تركيب معيّن من الإثيلين والبروبيلين سوف يكون له تركيب مختلف عن الغاز بسبب الفعاليات المختلفة لكل مونومير مع المحفز. إنّ الإثيلين أكثر فعالية من البروبيلين في الطور الغازي. بمعرفة نسبة الفعالية وتركيب الغاز، من الممكن حساب تركيب البوليمير الثنائي. ونتيجة لذلك، يمكن إنتاج تركيب بوليمير ثنائي نوعي عبر ضبط نسبة الغاز في الـ GPR.

يجري ضبط نسبة الغاز  $(C_2^-)/(C_2^- + C_3^-)$  بعناية كي يُنتج تركيب البوليمير الثنائي الصحيح. يجب أن يكون للبوليمير الثنائي خواصّ مرنة جيدة، وبهذا يحسّن مقاومة البوليمير المشترك للصدم، وهي خاصّة مميّزة ومرغوبة بقوة. **التحكّم بالخواص الفيزيائية.** مع البوليميرات الواحدية، حيث تؤدي الخواص الفيزيائية دوراً أقلّ أهمية، يجري التحكّم فقط بالوزن الجزيئي للبوليمير (أي MFR) وكمية المادة الأتاكيتيكية (منحلات الكزيلين). يجري استعمال الهيدروجين لضبط الـ MFR، والنسبة TEAL-مانح لضبط مستوى منحلات الكزيلين.

مع البوليميرات المشتركة غير المتجانسة الأطوار، تؤدي كمية جزء البوليمير الثنائي وتركيبه دوراً مهماً في تحديد الخواص الفيزيائية للبوليمير. يجري ضبط الخواص الفيزيائية كما يلي:

الخاصة الفيزيائية/الموسيط	يجري ضبطها بالتحكم بـ
مدى المحفز/فعالية	زمن الإقامة في المفاعل
MFR للبوليمير الواحد	تركيز الهيدروجين في المفاعل
XS للبوليمير الواحد	نسبة TEAL -مانح في المفاعل
محتوى $C_2$ في البوليمير المشترك	مجموع $C_2$ الملقم إلى GPR
محتوى $C_2$ في البوليمير الثنائي	نسبة الغاز $C_2 / (C_2 + C_3)$ في GPR
IV للبوليمير الثنائي	نسبة الهيدروجين $H_2 / C_2$ في GPR
MFR النهائي للبوليمير المشترك	نسبة الهيدروجين $H_2 / C_2$ في GPR

توازن الخواص الفيزيائية. الخواص الفيزيائية الأساسية للبوليمير المشترك هي MFR، ومعامل الانعطاف، ومقاومة الشد، وصدمة آيزود، وصدمة الوزن الساقط، والانحراف الحراري بدلالة درجة الحرارة HDT. في المواد البوليميرية يوجد توازن بين الجساءة ومقاومة الصدم. تحسّن سيرورة Spherizone كثيراً التوازن جساءة/صدمة مقارنة براتنجات PP الموجودة وذلك بسبب طبيعة شروط بلمرتها. يجري تخفيض الجساءة عادة لزيادة مقاومة الصدم. تبقى هذه العلاقة صحيحة ضمن أي بنية بوليميرية مشتركة معطاة. إلا أنه من الممكن زيادة كل من الجساءة والصدمة إلى حد ما بتغيير أنظمة المحفز أو المانح أو كليهما.

يظهر الجدول 2.2.16 كيفية تأثر الخواص الفيزيائية بالتغيرات في بنية البوليمير. يجب أن يُستعمل هذا الجدول على أنه مؤشر عام فقط لأن رزمة المضافات المستعملة يمكن أن تؤثر في الخواص النهائية للراتنج.

## نظرة على سيرورة Spherizone

### Spherizone process perspective

لقد بدأ تطوير تقانة Spherizone عام 1995، ومن ثم جرى توسيعها من منشأة رائدة إلى الحجم التجاري في عام 2002، عندما جرى تنصيب مفاعل الجريان المتعدد المناطق الجديد في منشأة برينديزي من بازل Basell's Brindisi، إيطاليا. وما تزال المنشأة تعمل بصورة جيدة جداً منذ إقلاعها.

حتى في المراحل المبكرة من تطوير وتسويق السيرورة الجديدة، فإن منشأة برينديزي عملت على نحو موثوق. لأن الكثير من أجزاء السيرورة هي بنويًا مطابقة لأجزائها المكافئة في سيرورة Spheripol (انظر الفصل 1.16) مع وثوقيتها العالية المثبتة، وهذه الوثوقية في الأداء متوقعة في المنشآت المستقبلية أيضاً. ومنذ أن أصبحت السيرورة متوفرة للترخيص في تشرين الأول (أكتوبر) 2003، فقد جرى منح العديد من التراخيص.

## Process description

## وصف السيرورة

إن سيرورة Spherizone، مع محفزات Basell العالية الانتقائية والعالية المردود، لها القدرة على إنتاج جسيمات بوليميرية كروية مباشرة في المفاعل. يختلف PP الكروي كثيراً عن الجسيمات الحبيبية ذات الشكل غير المنتظم والصغيرة التي تُنتج بتقانات أخرى، وتؤمن فوائد كبيرة من جهة وثوقية السيرورة. إن سيرورة Spherizone هي تقانة ذات مراحل ونموذجياً مكونة من

الأقسام التالية:

- تلقيم المحفز.
- البلمرة.
- ما قبل البلمرة.
- البلمرة في MZCR (لأنواع البوليمير الواحد، بوليمير مشترك عشوائي ذو توزع وزن جزيئي عريض جداً، ومتوسط العرض، وبوليميرات ثلاثية، وبوليميرات ثنائية التركيب، بوليميرات مشتركة عشوائية توعمية-بوليمير واحد/بوليمير مشترك عشوائي، بوليميرات مشتركة متغايرة الطور/عشوائية) (الشكل 3.2.16).
- بلمرة في الطور الغازي في مفاعل المضجع المميع (بوليمير مشترك متغاير الطور ومضاد للصدم ومتخصص) كخيار آخر؛ يمكن أن تُضاف وحدة البلمرة المشتركة في الطور الغازي في مرحلة متأخرة من دون أن تؤثر في تشكيل المنشأة الأولى أو تقضي بتكلفت توطين كبيرة (الشكل 4.2.16).
- الإنهاء.



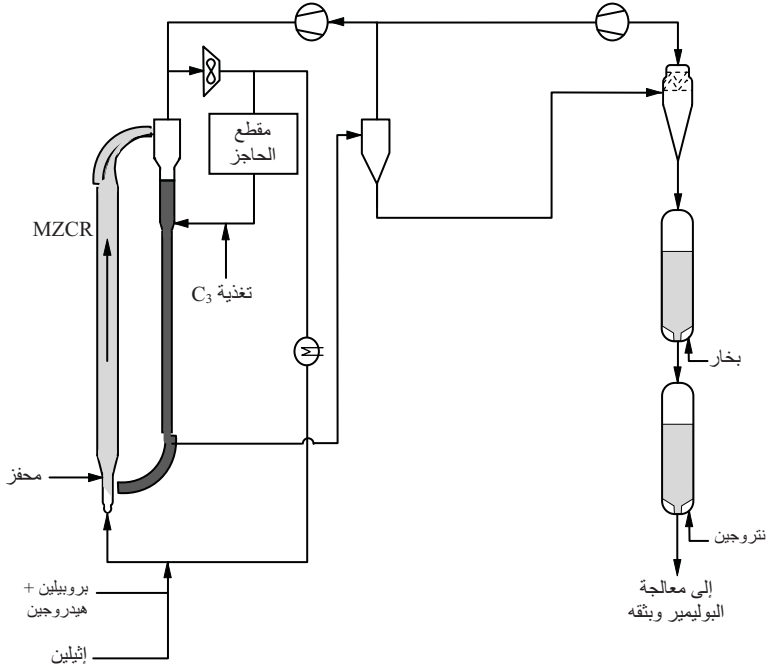
الجدول 2.2.16: البوليميرات المشتركة المتغيرة الطور: المتوسطات القياسية مقابل الخصائص الميكانيكية والبصرية

الفاعل ↑	الوحدة	معامل الانعطاف	سقوط الكرة					درجة الانتقال	أيزود	معدل تدفق الصهارة
			الاجهاد	الشد	المعان	القساوة	HDT			
بوليمير واحد										
معدل تدفق الصهارة	g/10 min	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↓	↑	معدل تدفق الصهارة
توزع الوزن الحزبي	-	↑	↓	X	↑	↓	↓	↑	↓	توزع الوزن الحزبي
دليل الإيزوتاكتيكية	%	↑	X	↑	↑	↑	↑	↑	↑	دليل الإيزوتاكتيكية
بوليمير ثنائي										
كامل كمية البوليمير الثنائي C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	% وزناً	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	كامل كمية البوليمير الثنائي C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>
منحلات الكزيلين من البوليمير الثنائي	% وزناً	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	منحلات الكزيلين من البوليمير الثنائي
IV لمنحلات الكزيلين	dL/g	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	IV لمنحلات الكزيلين
محتوى الإثيلين في منحلات الكزيلين	% وزناً	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	محتوى الإثيلين في منحلات الكزيلين
غير منحلات في الكزيلين (بوليمير ثنائي متبلر)	% وزناً	↓*	↑*	↓*	↓*	↓*	↓*	↓*	↓*	غير منحلات في الكزيلين (بوليمير ثنائي متبلر)
IV لغير منحلات الكزيلين	dL/g	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	IV لغير منحلات الكزيلين
محتوى الإثيلين في غير منحلات الكزيلين	% وزناً	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	محتوى الإثيلين في غير منحلات الكزيلين
بولي إثيلين	% وزناً	↓*	↑*	↓*	↓*	↓*	↓*	↓*	↓*	بولي إثيلين

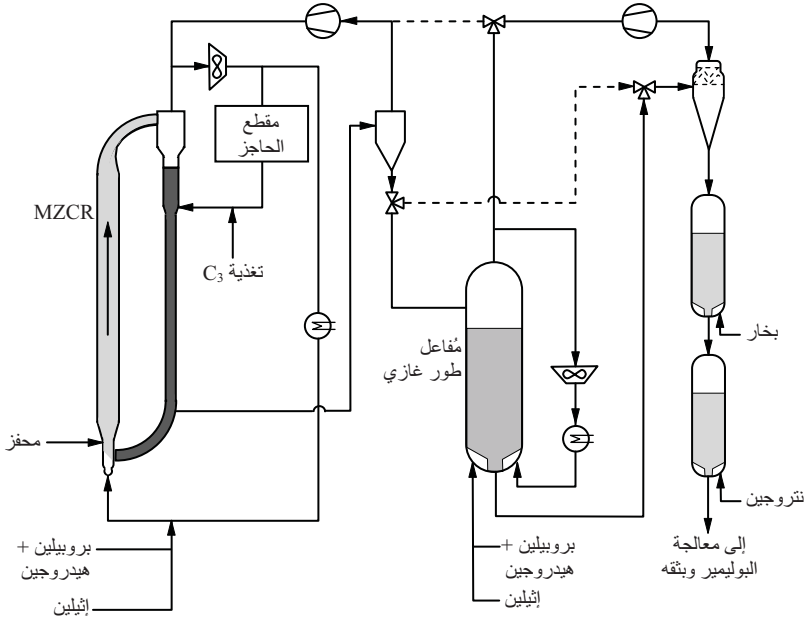
**ملاحظة:** عندما يزداد الفاعل (↑)، المتوسطات في العمود اليميني، والخواص الميكانيكية والبصرية تزداد (↑)، أو تنخفض (↓)، أو تبقى غير متغيرة (X).  
 \* عند محتوى جزء لا متبلر ثابت. إذا كانت زيادة هذا الجزء تعني تخفيضاً للا متبلر، فإنّ هذه الترابطات تنعكس.

يجري تشتيت المحفّز، وهو جسم صلب كروي له مقياس جسيمات مضبوط، ضمن مزيج من زيت بارافيني وشحم. يجري تلقيح المحفّز باستمرار إلى مفاعل الجريان متعدد المناطق (MZCR)، الذي هو نواة هذه التقانة الجديدة. يتألف هذا المفاعل الحلقي من منطقتي تفاعل واضحتين (أو أكثر)، وكلّ منها يعمل تحت نظام ديناميكي مائي فريد خاص بها.

فيما يُسمّى الصاعد (انظر أيضاً إلى الشكلين 3.2.16 و 4.2.16)، يجري سحب جسيمات البوليمير نحو الأعلى من قبل تدفق المونومير في نظام تمييع سريع. تجري المحافظة على سرعات سطحية غازية عند قيم أعلى بكثير من معدّل سرعات الجسيمات النهائية بحيث ينجم نظام تدفق عالي الاضطراب. يولّد هذا معامل تبادل حراري أمثلي بين الجسيمات والغاز المحيط ويضمن المحافظة على درجة الحرارة ثابتة على طول مضجع التفاعل. إنّ الضياعات الرأسية في هذه المنطقة تقبل المقارنة بتلك التي على طول مضجع مميّع من الجسم الصلب ذاته، بينما تجري المحافظة على فراغ مضجعي عال، وهذا نموذجي للمضاجع المميّعة السريعة.



الشكل 3.2.16: سيرورة Spherizone مع مُجرّد MZCR



الشكل 4.2.16: سيرورة Spherizone مع MZCR ومفاعل طور غازي واحد.

في أعلى المفاعل، يجري فصل الغاز الصاعد عن الجسم الصلب الذي يدخل ما يُسمى بالنازل. يعمل هذا القسم كمضجع مرصوص متحرك، مع تدفق للبوليمير باتجاه الأسفل. ولما كان يعمل على نحو كظوم، فإن حرارة التفاعل سوف تزيد من درجة حرارة المضجع مع نزول البوليمير. ولذلك، ينبغي الحرص على جريان بوليمير كافٍ لمنع تشكّل بقع حارة ذات درجات حرارة عالية على نحو مفرط، التي يمكن أن تؤدي قابلية تدفق البوليمير والجريان بذاته.

يجري ضبط جريان حلقة البوليمير وتعريفها بتوازن الضغط بين منطقتي البلمرة. فعند هبوط البوليمير بفعل الجاذبية، يصطدم البوليمير النازل بالغاز السفلي ويسترجع الضياعات الرأسية الحاصلة في الصاعد، والفاصل غاز - بوليمير، وكلّ الأقسام الأخرى في المفاعل. في الواقع، يوّد المضجع المرصوص المتحرك نمطاً من الضغط متزايداً من قمة المفاعل نحو الأسفل كما في قانون إرغن Ergun، وذلك وفقاً للضغط الرأسي اللازم للجريان. يحدّد ميزان الضغط الإجمالي رأس

الضغط المطلوب، الذي تجري المحافظة عليه طوال الوقت أخفض من القيمة العظمى التي يمكن الوصول إليها في شروط بداية التميع.

بدوره، فإنّ رأس الضغط سوف يحدّد السرعة التفاضلية (انحدار) بين الغاز الذي يجري نحو الأسفل مع الأجسام الصلبة والبوليمير بذاته. وهذا فقط تابع لديناميك مائع المفاعل، أي لتدفق الصلب وميزان الضغط الذي تلزم المحافظة عليه في المفاعل، وهو في كلّ الحالات مستقل عن شروط التفاعل. إنّ شروط ديناميك المائع الفعلية للمفاعل هي بحيث إنّ الغاز في كلّ الحالات يتدفق نحو الأسفل مع البوليمير. ولما كان رأس الضغط محدداً بالتفاضل في السرعات بين المواد الصلبة والغاز، فمن الظاهر أنّه من أجل ضياعات الرأس الإجمالية ذاتها، وبالتالي سرعة الانحدار ذاتها، فإنّ تدفق بوليمير أعلى في النازل سوف يزيد على نحو ملموس تدفق الغاز المسحوب مع البوليمير. يؤدي هذا دوراً مهماً في التشغيل الثنائي النمط للمفاعل.

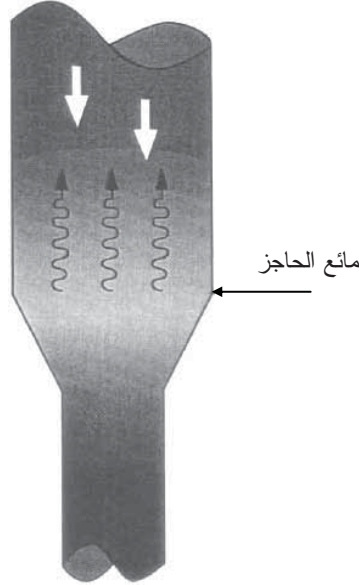
عند قاع النازل، يُعاد جريان جسيمات البوليمير في الصاعد من خلال صمام-J. أكثر منذ ذلك، أيّ صمام مناسب يمكن أيضاً أن يُنصّب عند قاع النازل على أنه جهاز إضافي ليضبط تدفق البوليمير.

إنّ ديناميك مائع المضجع المرصوص للنازل مهم للتشغيل ثنائي النمط. سيكون عادة للغاز ما بين الحبيبات التركيب ذاته لغاز الصاعد، ما ينتج منه بوليمير أحادي النمط. إلا أنّ قسمة المفاعل يمكن أن يعمل عند تراكيب مختلفة من الهيدروجين (المستعمل على أنه معامل انتقال السلسلة) والمونومير المشترك، ما يسمح بتوليد بنية بوليميرية ثنائية النمط (فيما يتعلّق بـ MFR و/أو تركيز/نوع المونومير المشترك) على مستوى الجزيئات الضخمة. يمكن تحقيق هذا عن طريق إدخال تيار بروبيلين سائل أو غازي في أعلى النازل فقط تحت مستوى البوليمير بحيث إنّ تجري الاستعاضة عن الغاز الصاعد بغاز ذي تركيب مختلف (الشكل 5.2.16). نموذجياً، يجري إنتاج بوليميرات منخفضة الوزن الجزيئي في الصاعد، بينما يسمح حقن تيار مونومير فقير بالهيدروجين في الطور السائل أو الغازي إنتاج بوليميرات مرتفعة الوزن الجزيئي في النازل.

يمكن للنسبة بين معدل تدفق الحاجز وذلك للجسم الصلب الجاري أن تكون منخفضة جداً (أقل من 0.1 وزناً). إلا أن متطلبات البروبيلين لتدفق الحاجز هي عموماً مستقلة، وهي عادة أعلى، من معدّل الإنتاج. لذلك، فإنّ صافي تدفق البروبيلين الداخل ليس بالضرورة كافياً ليضمن متطلبات التعري، ويجب استرجاع الفرق في قسم مخصص، ومن ثمّ يُعاد تدويره إلى المفاعل. توجد لذلك حاجة ملحّة إلى جعل المتطلبات، من معدل تدفق الفاصل واستهلاك الطاقة المتعلقة بالاسترجاع، أصغريين.

تركيز هيدروجين مرتفع و/أو

تركيز  $C_2$  مرتفع



تركيز هيدروجين منخفض و/أو

تركيز  $C_2$  منخفض

الشكل 5.2.16: قسم التعرية عند مدخل MCZR.

إنّ لمعدل جريان البوليمير تأثير مباشر في كمية الغاز الجاري إلى أسفل النازل، ما يؤدي إلى الحاجة إلى الحدّ من تدفق البوليمير هذا إلى حده الأدنى المسموح به بالتوازن الحراري للنازل.

في هذا، فإنّ استعمال تيار حاجز سائل مفيد للغاية لأنّ حرارته الكامنة تساعد على إزالة حرارة التفاعل المتولّدة في النازل. يجري تلقيم التيار الحاجز وتوزيعه بسهولة في المضجع المرصوص المتحرك. تبخر حرارة التفاعل وحرارة الصلب سائل الحاجز الذي يُلقم بفائض قليل عن الكمية النظرية للغاز ما بين الحبيبات المتحرك نحو الأسفل بحيث إنّه يجري توليد تدفق غاز صافٍ نحو الأعلى في النقطة الأعلى من النازل. وبذلك يشكّل مستوى البوليمير فوق نقطة الحقن "سدادة" تمنع التلوث بين منطقتي التفاعل مادامت تجري المحافظة على نظام تدفق المضجع المرصوص.

من الواضح أيضاً أنّ المفاعل يمكن أن ينتج بوليميراً واحدياً أحادي النمط، وكذلك بوليميراً مشتركاً عشوائياً عبر تشغيل القسمين تحت ذات الشروط. في هذه الحالة، يجبر عدم وجود أثر تبريدي لتيار الحاجز المتبخّر، على استعمال معدلات جريان من الصلب أعلى، للمحافظة على درجات حرارة البوليمير على طول النازل أخفض من نقطة التليّن.

يجعل الجريان الكثيف والمستمر لجسيمات البوليمير بين المنطقتين زمن الإقامة عند كلّ عبور في كلّ منطقة أصغر بمرتبة كبر واحدة من زمن الإقامة الإجمالي. في التشغيل ثنائي النمط، يسمح هذا بمزج حميم للبوليميرات المختلفة المنتجة، معطياً للمنتج النهائي تجانساً جيداً جداً. فوق ذلك، يمكن تعديل أرمنة الإقامة والبقاء في كل ساق لتغيير الفصل في الإنتاج بين المنطقتين لتلائم متطلبات مختلفة.

من أعلى المفاعل، يُعاد تدوير المونومير غير المتفاعل إلى قاع الصاعد عبر ضاغط نابذي. يجري توضع المبرّد في تلك الدارة لإزالة حرارة التفاعل وللتأكد من المحافظة على درجة حرارة التشغيل. يمكن تغيير تدفق الغاز خلال الدارة وفقاً لجريان الأجسام الصلبة بغرض المحافظة على الشروط المطلوبة من التميع السريع وتركيز المواد الصلبة في الصاعد.

تجري المحافظة على الضغط في المنظومة عبر ضبط معدلات تدفق المونومير الجديد لتكون مساوية لتلك المتفاعلة داخل المفاعل. يجري سحب تيار

جانبي مما يوصله ضاغط الجريان، ويُرسَل إلى قسم تقطير المونومير، حيث تجري استعادة معدّل تدفق الحاجز المطلوب. يُعاد تدوير الغاز العلويّ الغنيّ بالهيدروجين إلى صاعد المفاعل.

يجري سحب المنتج الكروي باستمرار من المفاعل، ويُفصل عن غاز المونومير غير المتفاعل في فاصل يعمل عند ضغط متوسّط. يجري ضغط الغاز ويُعاد تدويره إلى MZCR عبر ضاغط صغير وحيد المرحلة وعكوس.

وعلى نحو اختياري، يمكن بعدئذٍ تلقيم البولييمير إلى مفاعل المضجع المميع في الطور الغازي يعمل على التسلسل مع MZCR، حيث يمكن أن تحصل بلمرة مشتركة إضافية لتعطي بوليميراً مشتركاً PP عالي المقاومة للصدم. عندما يجري إنتاج بولييمير واحد أو بولييمير مشترك عشوائي فإنه يمكن تجاوز هذا المفاعل ذي الطور الغازي. في هذا المفاعل، يتشكّل مطاط (مطاط إيثيلين/بروبيلين) نتيجة لتبلر الإيثيلين ضمن حاضنة البولييمير الواحد الذي نتج من مرحلة التفاعل الأولى. تسمح المسامات النامية، ضمن جسيم البولييمير في مفاعل MZCR السابق، بنمو الطور المطاطي داخلها بدون تشكّل تجمّعات ناتجة من الطبيعة الدبّقة للمطاط.

تجري المحافظة على التمييع في مضجع المفاعل بإعادة جريان مناسبة للغاز المتفاعل. تجري إزالة حرارة التفاعل من الغاز المعاد تدويره بالمبرّد، ويجري تدوير الغاز المبرّد من جديد إلى أسفل مفاعل الطور الغازي للتمييع. يحافظ مفاعل الطور الغازي هذا على درجة عالية من الاضطراب لتحسين انتشار المونومير ومعدّلات التفاعل ويؤمّن نظاماً فعّالاً لإزالة حرارة الجسيمات.

وفقاً للتشكيل المتبنّى، يجري تفرّغ المنتج من فاصل الضغط الوسطي أو مفاعل المضجع المميّع إلى مرشّح ضغط منخفض، حيث يجري استرجاع غاز المونومير غير المتفاعل. بعد ذلك تجري تعرية البولييمير بالبخار من أيّ مونوميرات منحلّة متبقّية، وذلك في وعاء إضافي. تعدّل أيضاً الوحدة بذاتها المحفّز الفعّال المتبقّي. تجري إزالة الهيدروكربونات المتبقّية وتُسْتَرَجَع، ويمكن أن تُرسَل

إلى نظام المفاعل، في حين يُجفّف البوليمير من خلال نظام نتروجين بحلقة مغلقة ضمن مضجع مميّع صغير.

يجري نقل البوليمير الناتج الخالي من المواد الطيارة، تحت ضغط النتروجين إلى وحدة البثق، حيث يُمزج مع إضافات ويُنقث إلى حبيبات، نموذجياً بخط بثق وحيد. يدخل الناتج بعدئذ صومعة تجانس قبل أن يجري حفظه، أو تغليفه أو شحنه.

يمكن لتقانة Spherizone أن تعمل باستعمال بروبيلين من النوع البوليميري أو من النوع الكيميائي.

## Environmental considerations

## اعتبارات بيئية

تساعد ميزات سيرورة Spherizone في تخفيض كل من استهلاك الموارد والانبعاثات. وهي تشمل استعمال محفزات عالية المردود وعالية الخصوصية الفراغية؛ واسترجاعاً للمونوميرات غير المتفاعلة وإعادة تدويرها؛ وغياب النواتج الثانوية من التفاعل؛ واستهلاك طاقة منخفض. بفضل مفهوم MZCR، يمكن تخفيض الاستهلاك الإجمالي للطاقة في قسم البلمرة في السيرورة من 0 إلى 30 بالمئة، وفقاً لنوع البوليمير المنتج.

## Modular approach

## مقاربة ذات وحدات

يمكن ضبط التصميم للبوليميرات الواحدية، أو البوليميرات المشتركة العشوائية، أو البوليميرات المشتركة المقاومة للصدم والمتغايرة الطور. إنّ بنية الوحدات في السيرورة هي بحيث يمكن لمنشأة سيرورة Spherizone أن تُوسّع على مراحل متعاقبة، بدءاً من تجهيزات أساسية للتشغيل وحيد النمط، ومن ثمّ إضافة قسم استرجاع الحاجز ومفاعل الطور الغازي ذي المضجع المميّع لإنتاج بوليميرات مشتركة ثنائية النمط ومضادة للصدم على الترتيب.



لذلك، فإن سيرورة Spherizone يمكن أن تُصمَّم لتلبي الاحتياجات الخاصة لكلِّ حامل ترخيص، إضافة إلى كونها طيِّعة بما يكفي لتوسيعها بسهولة لتلبية المتطلبات المستقبلية مع تطوُّر العمل. قد يرغب غالب الداخلين الجدد إلى مجال أعمال PP بمنشأة لإنتاج منتَجَي البوليمير الواحدي والبوليمير المشترك العشوائي فقط لأنهما الأقل تكلفة، والأسهل تشغيلاً، ويشكَّان 75% من كلِّ PP المباع في العالم. يمكن بسهولة توسيع منشأة بوليمير واحدي أساسية لإنتاج بوليمير مشترك مقاوم للصدم متغاير الطور وبوليمير مشترك مقاوم للصدم تخصصي. إنَّ البوليميرات المشتركة المقاومة للصدم هي منتجات أكثر تخصصاً، وتتطلَّب استثماراً إضافياً في رأس المال ودعمًا تقنياً.

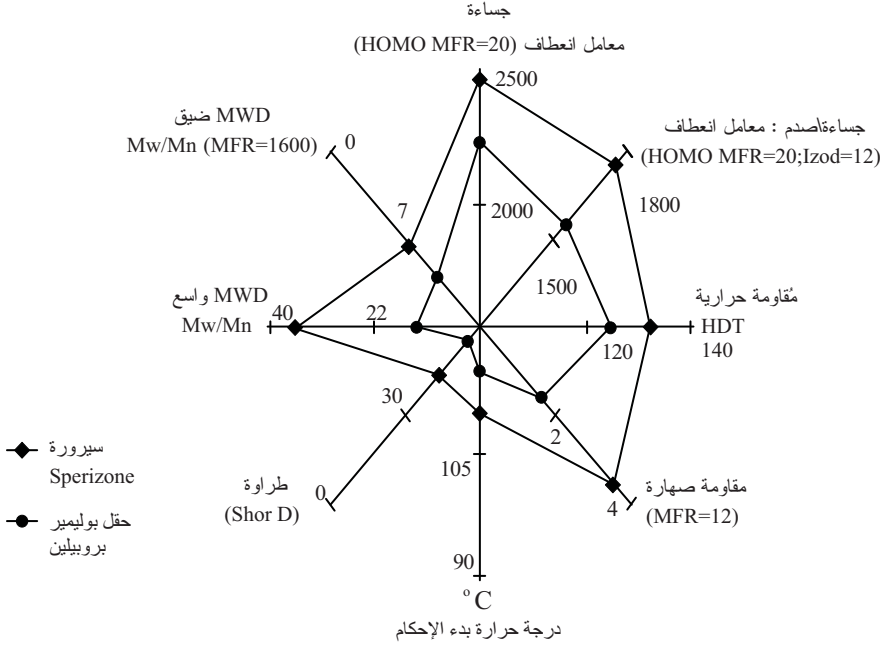
## Versatility

## تعدد الاستعمالات

فيما يتعلَّق بالمنتج، فقد جرى برهان تعددية استعمال سيرورة Spherizone من خلال طيف المنتجات العالية الجودة الذي يضمُّ كل أنواع بولي بروبيلين القياسية، إضافة إلى الكثير من المنتجات الفريدة الخاصة (الشكل 6.2.16). وأحد ملامح هذه التعددية، كما ذُكر أعلاه، هو تصميم MZCR وتشغيلها الفريدان، ما يسمح بإنتاج الكثير من الأنواع من تراكيب البوليميرات الممزوجة بحميّية. وملح آخر لتعددية الاستعمال هو تطبيق محفزات Basell الحديثة والعالية المردود والعالية الانتقائية:

- فعالية بلمرة عالية (مدى يتجاوز 40,000 kg من PP لكلِّ kg محفِّز)، ما ينتج منه بوليمير عالي النقاوة.
- ضبط نوعيِّ لفرغية البوليمير.
- ضبط مورفولوجيا مقاس الحبيبات وشكلها وتوزّعها.
- ضبط توزّع الوزن الجزيئي.
- استعمال مونومير من النوع الكيميائي أو البوليميري.

- بوليمير واحد، وبوليميرات مشتركة عشوائية، وبوليميرات ثلاثية، تركيبان (بوليمير واحد/بوليميرات مشتركة عشوائية، بوليميرات مشتركة عشوائية توأمية، بوليميرات مشتركة عشوائية/متغايرة الطور) في MZCR فقط، وإنتاج بوليمير مشترك، متغاير الطور، مضاد للصدم، وبوليمير مشترك مضاد للصدم تخصصي بمفاعل إضافي في الطور الغازي.



الشكل 6.2.16: توسيع خواص PP عبر تقانة سبروزة Spherizone

## Economics

## اقتصاديات

### Reliability and operability

### الوثوقية وقابلية التشغيل

لقد عملت سبروزة Spherizone بوثوقية جيدة في المنشأة التجارية الأولى في برينديزي Brindisi، إيطاليا، بعد توسيعها من منشأة رائدة إلى منشأة بإنتاج 160 kMTA. تبني السبروزة الجديدة على المعرفة الغزيرة التي حصلت عليها من تقانة Spheripol وتقدم ميزات تشغيلية إضافية:

- تصميم مباشر وبسيط بتجهيزات بسيطة وموثوقة.
- تغيير سهل للمنتج على الخط.
- إعادة إقلاع سريعة بعد الإغلاق.
- لا توقف عن العمل مُجدول للصيانة لأغراض التنظيف أو الفحص.

## Consumption

## الاستهلاكات

- استهلاكات نوعية نموذجية (لكلّ 1000 kg من PP المنتج) موضحة في الجدول 3.1.16.

### الجدول 3.2.16: استهلاكات نوعية نموذجية

بوليمير واحد	بوليمير مشترك للصدمة	
1002	1002	المونوميرات، kg*
0.025	0.025	محفّرات، kg
135	110	طاقة كهربائية، kWh†
120	80	بخار، kg‡
85	85	ماء تبريد، m <sup>3</sup> §

\* استهلاك صاف من 100% مونوميرات/ مونوميرات مشتركة مضمنة.

† البثق غير مأخوذ بعين الاعتبار، استهلاك يتوقّف على MI للمنتج.

‡ استهلاك البخار المنخفض الضغط والبخار العالي الضغط لصفيحة قالب البائق أو لتسخين البراميل غير متضمّن.

§ عند  $\Delta T = 10^\circ C$ .

## Products and applications

## النواتج والتطبيقات

إنّ منتجات سيرورة Spherizone ذات جودة فائقة بفضل المزج الأمثلي لمختلف الخواص البوليميرية على مستوى الجزيئات الضخمة. ونتيجة لذلك، ووفقاً لعائلة المنتج الذي جرى إنتاجه، فإنّ الخواص التالية قد جرى تحسينها لتتفوق على الخواص الممتازة للمنتجات من سيرورة Spheripol:

بوليميري واحد/ بوليمير مشترك عشوائي:

- جساءة.
- ميوعة.
- مقاومة الحرارة.
- تجانس.
- قابلية معالجة.
- بلورة مضبوطة.

بوليمير مشترك عشوائي توعمي:

- تجانس.
- خواص بصرية.
- صدم.
- درجة حرارة بداية الإحكام (SIT).

بوليميرات مشتركة عشوائية/متغايرة الطور:

- طراوة.
- خواص بصرية.
- مقاومة عند درجات حرارة منخفضة.

بوليمير مشترك متغاير الطور:

- ميوعة.
- توازن صدم/جساءة.
- مقاومة الحرارة.

تحافظ النواتج المنتجة بسيرورة Spherizone بثبات على جودة عالية من تحضير إلى آخر بسبب الضبط الجيد لشروط التفاعل ونوعية المحفز الموثوقة. يمكن لسيرورة Spherizone أن تنتج طيفاً واسعاً من المنتجات من PP واحدي عالي النوعية إلى مختلف منتجات بولي أوليفين خاصة.

عام. إنّ PP الإيزوناكتيكي مناسب جداً لعدد من الاستعمالات النهائية، الممتدة من التعليب الجاسئ والمرن إلى الألياف والأجزاء المقولبة الكبيرة للسيارات ومنتجات المستهلك. إنّ PP قابل لإعادة التدوير، وهو اعتبار مهم في الكثير من تطبيقات التعليب والسيارات، ويمكن أن يُحرق من دون انبعاثات سامة. كما يمكن أن يُعالج باستعمال معظم الطرائق بما فيها البثق، وطلاء البثق، والقولبة بالنفخ، وقولبة النفخ بالمتط، والقولبة بالحقن، والتشكيل الحراري. يمكن تحسين خواصه الفيزيائية بسهولة من خلال إضافة موائى مثل كربونات الكالسيوم والتالك. للبولي بروبيلين مقاومة كيميائية ممتازة وخواص عازلة كهربائية.

تضمّ التطبيقات النموذجية لمنتجات PP، الألياف والخيوط، والأغشية المسكوبة والموجهة، ومواد القولبة بالحقن، والقوارير والأجزاء المقولبة بالنفخ، والحاويات المشكّلة حرارياً. يمكن إنتاج البوليميرات المشتركة العشوائية بخواص بصرية ممتازة ودرجات حرارة بدء الإحكام (SIT) في توافق مع أنظمة إدارة العقاقير والغذاء الأمريكية (FDA) لتماس الأغذية. يمكن الحصول على بوليميرات مشتركة متغايرة الطور مع سلوك ممتاز عند درجات الحرارة المنخفضة، ومقاومة صدم عالية، وجساءة محسّنة، وذلك ضمن المجال الأوسع من لزوجات الصهارة.

عالمياً، تمثّل البوليميرات الواحدية 65 إلى 70 بالمئة من كامل إنتاج PP، في حين يمثّل البوليمير المشترك العشوائي والبوليمير الثلاثي 10 إلى 15 بالمئة، ويمثّل البوليمير المشترك غير المتجانس 15 إلى 20 بالمئة. الأغشية والألياف هما المكوّنان الأكبران في سوق PP الإجمالي، ولكن تمثّل القولبة بالحقن/النفخ والبثق كميات كبيرة. تضمّ سيرورات تصنيع PP النموذجية واستعمالاته النهائية الحقول الرئيسية الموضحة في الجدول 4.2.16.

بفضل التميّز في نوعية المنتجات المصنعة بسيرورة Spherizone، وباعتبار تأثيرات هذه المتوسطات في تقنيات المعالجة المتعددة أو حقول تطبيق المنتج النهائي، فمن الظاهر أنّه أساساً كلّ الأسواق يمكن أن تستفيد من هذه المنتجات. إلّا أنّه وبسبب التوافر المحدود لسيرورة Spherizone بدايةً، ستكون الأسواق الرئيسية هي التخصصات في كلّ قطاع، حيث تُدفع العلاوات للمنتجات ذات الجودة العليا.

## الجدول 4.2.16: سيرورات PP والاستعمالات النهائية النموذجية

سيرورة التصنيع	الأسواق/ الاستعمالات النهائية
بثق الأغشية	غشاء BOPP/غشاء WQB/غشاء مسكوب (تغليف طبع للأنسجة والحلويات والمخبوزات ولفّ السجائر)
متعددات الخيوط	الأكياس المنسوجة/ شريط مليّف لدعم السجاد، أنسجة أرضية geotextiles، حبال ومجدولات، تتجيد
اللامنوجات (منفوخات الصهارة ومربوطة بالغزل)	المنسوجات الأرضية، تطبيقات طبية
قولبة بالحقن	سيارات، أدوات كهربائية منزلية، أثاث، منتجات للمستهلك، التغليف (أقفاص، علب، أغطية، حاويات شفافة ورقيقة الجدران)
قولبة بالنفخ	تغليف
بثق المقاطع	أنابيب، وصلات، صفائح متعرجة، طلاء بالبثق للكابلات والأسلاك، تصفيح

إنّ تقانة Spherizone، عندما تُستعمل مع محفّزات Basell الجديدة قادرة على صناعة منتجات PP بتراكيب من الخواص الفيزيائية لا محدودة تقريباً لتلبي المتطلبات المتزايدة للزبائن في تطبيقات جديدة وأكثر تحدياً. إنّ منتجات سيرورة Spherizone، وبفضل خواصها المحسّنة، ستكون عامل قيادة آخر لاستبدال المواد، موسّعةً أكثر سوق PP وتطبيقاته التخصصية.



## الفصل 3.16

# تقانة Borstar لإنتاج البولي بروبيلين

## Borstar Polypropylene Technology

جونى كىفيليا، هيلج غرانى و تارجا كورفينوجا

شركة بورياليس بوليمرز

بورفو، فنلندا

### Introduction

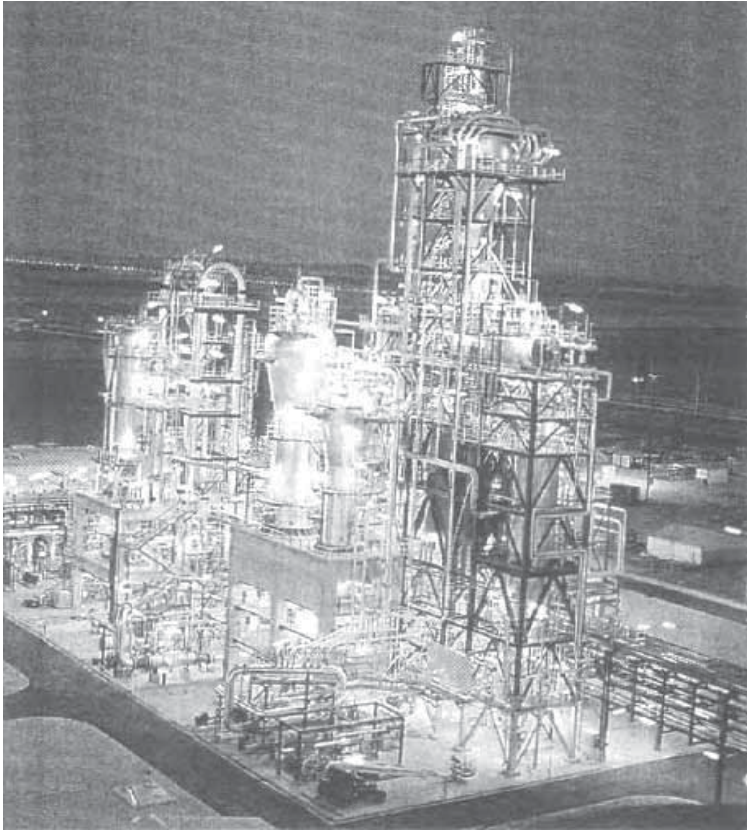
### مقدمة

إن سيرورة Borstar لإنتاج البروبيلين هي تقنية متعددة الاستعمالات. يمكن إنتاج بوليميرات واحدة، وبوليميرات مشتركة متغايرة الطور، وبوليميرات مشتركة متغايرة الطور ذات محتوى عال جداً من المطاط. السيرورة ذات وحدات، والوحدة الأساسية مكونة من تركيب مفاعل حلقي-مفاعل الطور الغازي. يُظهر الشكل 1.3.16 منشأة نموذجية.

يمكن إنتاج PP بمعدل تدفق صهارة (MFR) بين 0.1 و 1200 من خلال سيرورة Borstar. حالياً يجري استعمال محفز Ziegler-Natta زيغلر-ناتا، ولكن يمكن استعمال محفزات أحادية الموقع. عند إنتاج بوليميرات واحدة وبوليميرات مشتركة عشوائية، تتألف السيرورة من مفاعل حلقي وآخر في الطور الغازي على التسلسل. يجري ضمّ واحد أو اثنين من مفاعلات الطور الغازي Gas-phase reactor (GPR) إلى هذا الترتيب عند إنتاج بوليميرات مشتركة متغايرة الطور.



يجري تلقيم البروبيلين، والمحفّز، والمحفّز المشارك cocatalyst، والمانح، والهيدروجين والمونومير المشارك (في حالة البوليميرات المشتركة العشوائية) إلى المفاعل الحلقي، حيث يجري استعمال البروبيلين على أنه وسط بلمرة (بلمرة كتلية). يجري تشغيل المفاعل الحلقي، الذي هو مصمّم للشروط فوق الحرجة، عند 80 إلى 100°C ومن 50 إلى 60 بار. يدخل مزيج البروبيلين والبوليمير الآتي من المفاعل الحلقي إلى مفاعل الطور الغازي ذي المضجع المميّع، حيث يجري استهلاك البروبيلين. يعمل المفاعل نموذجياً عند 80 إلى 100°C ومن 22 إلى 35 باراً. يجري تلقيم البروبيلين الجديد، والهيدروجين، والمونومير المشترك (في حالة البوليميرات المشتركة العشوائية) إلى المفاعل. بعد إزالة الهيدروكربونات المتبقية، يجري نقل المسحوق البوليميري إلى البثق.



الشكل 1.3.16: منشأة بورستار للبولي بروبيلين، النمسا.

في حالة البوليميرات المشتركة المتغايرة الطور، يجري نقل البوليمير من مفاعل الطور الغازي إلى مفاعل آخر أصغر في الطور الغازي، حيث يجري تصنيع البوليمير المشترك المطاطي. بعد هذه المرحلة، تجري إزالة الهيدروكربونات، ويجري نقل المسحوق إلى البثق.

تسمح الوحدة الأساسية، المكوّنة من تركيب المفاعل الحلقي ذي الطور الغازي، بتحويل عالٍ من مرور واحد (إعادة تدوير أصغرية) لأنه يجري استهلاك المونومير غير المتفاعل من المفاعل الحلقي في المفاعل في الطور الغازي. يجري التحكم بشروط البلمرة في كلّ مفاعل على نحو مستقلّ، ممكناً بذلك من إنتاج كلّ من النوع وحيد الصيغة والنوع متعدد الصيغة وعريض الوزن الجزيئي. يمكن ضبط نسبة معدّل الإنتاج بين المفاعلات لتلبي خواص المنتج المرغوبة. يقدّم تركيب المفاعلات، ودرجات حرارة التشغيل العالية، وتقانة التنوية nucleation من Borealis بورياليس، والمحفّز الخاص الملكية:

- إنتاجية محفّز عالية جداً (من 60 إلى 80 kg بولي بروبيلين لكلّ غرام من المحفّز وفقاً للنوع المنتج).
- استعمالاً تنافسياً للكهرباء، والبخار، والمونومير.
- نافذة منتج واسعة للغاية لتفصيل منتج بتوزّع وزن جزيئي ومونومير مشترك.
- إمكانية لمنتجات ذات جساءة عالية جداً.
- إمكانية لمنتجات طرية جداً.
- تكلفة تنوية منخفضة.

إنّ تقانة Borstar لإنتاج PP مؤسسة على معرفة خاصة الملكية، وهي مغطاة بطيف واسع من براءات الاختراع. عملت المنشأة التجارية الأولى في أيار عام 2000 في النمسا، وهي تنتج طيفاً عريضاً من بوليميرات ذات قيمة مضافة معترف بها من قبل الزبائن لتكون الرائدة من بين تقانات PP الحديثة.

إنّ إمكانية منتج سيرورة Borstar عريضة للغاية، كما هو موضّح في نافذة التشغيل التالية:

من 200 إلى 2300 MPa	معامل الانعطاف
من 0.1 إلى 1200 g/min	مجال $MFR_{(2.16)}$
من 3.5 إلى 20	مجال $(M_w/M_n)$ MWD
من 95 إلى 99.2 بالمئة	مجال الإيزوتاكتيكية
بوليمير مشترك عشوائي بما لا يتجاوز 10% وزناً من الإثيلين	محتوى المونومير المشترك
مضبوط بدقة من خلال مجال الوزن الجزيئي	توزع المونومير المشترك
25% وزناً من المطاط (المنشأة نموذجية ذات الوحدة 2)	محتوى المطاط

## مميزات تقانة سيرورة Borstar PP

### Features of the Borstar PP process technology

#### Modular process

#### سيرورة ذات وحدات

إن سيرورة Borstar PP متوفرة على أنها سيرورة ذات وحدات. تضم الوحدة الأولى (1) مفاعلين على التسلسل وهي مناسبة لصنع مجال عريض من البوليميرات الواحدية والبوليميرات المشتركة العشوائية. يمكن تنصيب الوحدة الثانية مباشرة أو كاستثمار لاحق. وهذه الوحدة (الوحدة 2) تستعمل مفاعلاً ثالثاً على التسلسل مع الاثنين الأولين مما يسمح بإنتاج طيف واسع من البوليميرات المشتركة (الكتلية التعاقب) ذات الطور غير المتجانس.

**الوحدة 1:** البوليميرات الواحدية والبوليميرات المشتركة العشوائية. إن سيرورة Borstar PP مؤسسة على ذات المفهوم التقني الذي لـ Borstar PE بمميزات مفاعل حلقي ذي معلق طيني القوام ومفاعل بالطور الغازي على التسلسل، مع إمكانية ضبط كل مفاعل على نحو مستقل. يجري تقريباً تصنيع 50 بالمئة من الناتج البوليميري في كل مفاعل، ولكن يمكن لهذا أن يتغير وفقاً للنوع المنتج. يؤمن التركيب الفريد للمفاعلات ضبطاً كلياً على طيف واسع من توزعات الوزن الجزيئي للبوليميرات الواحدية والبوليميرات المشتركة العشوائية، من وحيد النمط

إلى عالي ثنائي النمط؛ إضافة إلى أنه يمكن أيضاً ضبط توزع المونومير المشترك في البوليمير المشترك لتأمين توازن اختياري بالخواص.

لقد جرى تصميم المفاعل الحلقي ذي المعلق الطيني القوام من أجل درجة حرارة مفاعل عالية تضم البروبيلين فوق الحرج على أنه ممدد المعلق الطيني القوام. إن درجة الحرارة العالية تحسّن بقوة فعالية المحفّز، ومن ثمّ تحسّن اقتصاديات الإنتاج.

**الوحدة 2: البوليميرات المشتركة (كتلية التعاقب) المتغايرة الطور.** في الوحدة 2، تجري إضافة مفاعل ثانٍ، أصغر، في الطور الغازي لإنتاج بوليميرات مشتركة متغايرة الطور بحيث لا يتجاوز المطاط المضمّن 25 بالمئة. توفر هذه المنتجات توازناً ممتازاً في الجساءة/الصدمة مقارنة بسيرورات منافسة لأنّ الحاضنة البوليميرية مصنوعة في المرحلة الأولى المتميّزة بتركيب من المفاعل الحلقي مع مفاعل الطور الغازي، حيث يمكن الوصول إلى جساءة عالية جداً.

**فوائد السيروورة: لماذا استعمال تركيب من مفاعل حلقي-طور غازي؟**

**Process benefits: why use a loop-gas-phase reactor combination?**

إنّ جوهر السيروورة، أي تركيب من مفاعل حلقي-طور غازي، يقدم إمكانيات كبيرة في تفصيل البوليمير حسب الطلب إلى بوليميرات واحدية، وبوليميرات مشتركة عشوائية، وحاضنة من البوليميرات المشتركة المتغايرة الطور:

- تكيف توزع الوزن الجزيئي.
- تكيف الإيزوتاكتيكية.
- تكيف محتوى المونومير المشترك.

يعمل مفاعل الحلقة في منطقة مرتفعة درجة الحرارة حتى شروط فوق حرجة. تجري دائماً المحافظة على ضغط مفاعل الحلقة فوق الضغط الحرج للمزيج التفاعلي. إنّ درجة حرارة المفاعل العالية مفيدة لعدد من الأسباب:

- فعالية محفّز أعلى.

- إمكانيات انتقال حراري أعلى (يسمح بمخرجات أكبر)، بفضل الفرق الكبير في درجات الحرارة بين ماء التبريد والمفاعل.
- كثافة منخفضة لسائل التفاعل، ما يسمح بتركيز أعلى للمواد الصلبة (= تحويل).
- عشوائية أفضل (توزيع المونومير المشترك).
- إيزوتاكتيكية أعلى.

يسمح طبعاً الضغط العالي في المفاعل الحلقي بتركيز عالية للهيدروجين، ما يسمح بتوليد قيم عالية جداً لـ MFR.

يشغل أيضاً مفاعل الطور الغازي الأول في منطقة مرتفعة درجة الحرارة لتكون إنتاجية المحفز أعظمية. لا توجد أي مكونات خاملة مضافة إلى GPR الأول؛ إنه يعمل في بيئة كلها مونومير. في حالة منتج ثنائي النمط، يجري عادة إنتاج الجزء ذي الوزن الجزيئي المنخفض في مفاعل الطور الغازي الأول. جرى اختيار الـ GPR في المرحلة الثانية للأسباب التالية:

- تراكم هيدروجين مرتفعة جداً ممكنة.
- قسمة الإنتاج بين الـ GPR الأول والحلقي سهلة الضبط.
- إمكانية محتويات من المونومير المشترك عالية جداً.
- يستهلك مفاعل الطور الغازي المونومير غير المتفاعل من المفاعل الحلقي، جاعلاً من التحويل بمرّة واحدة ضمن التركيب الحلقي-GPR الأول عالياً جداً.
- يأتي جزء من تبريد GPR الأول من تبخير المونومير القادم من المفاعل الحلقي.
- لا يلزم لهذا بخار لتبخير المونومير في مخرج الحلقة.

## Process description

## وصف السيرورة

يتألف جزء المفاعل من سيرورة Borstar PP من تتالي مفاعل حلقي ذي معلق طيني القوام يتبعه مفاعل ذو مضجع مميّع في الطور الغازي باستعمال

محفزات زيغلر- نانا مملوكة. السيروورة مناسبة لإنتاج طيف واسع من أنواع PP وحيدة وثنائية النمط.

تتألف منشأة Borstar PP من المناطق التالية:

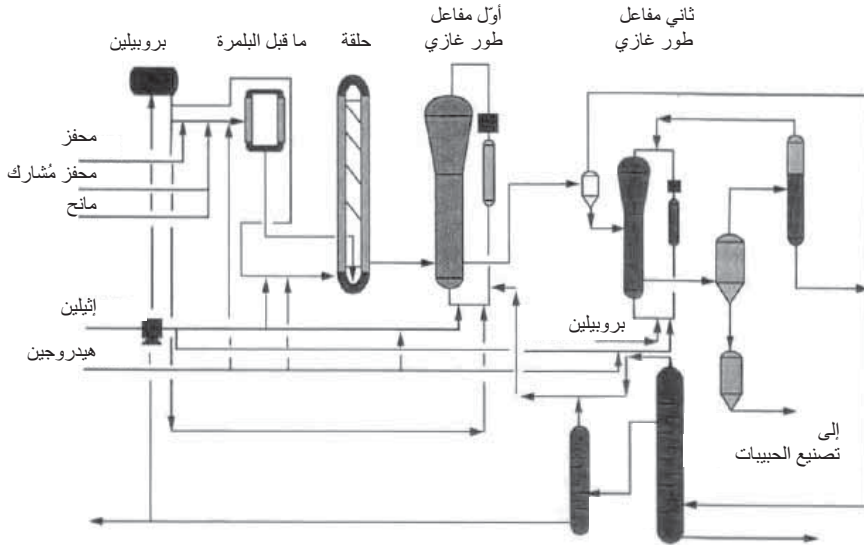
- منطقة تحضير التغذية.
- منطقة المفاعل الحلقي.
- منطقة المفاعل في الطور الغازي الأول.
- مفاعل الطور الغازي الثاني (عندما تلزم الوحدة 2 للبوليميرات المشتركة كتلية التعاقب).
- منطقة استرجاع.
- منطقة تحضير حبيبات ومزج.
- منطقة تغليف وحفظ (خارج حدود البطارية OSBL).

**Wet end (Fig. 16.3.2)**

**نهاية رطبة (الشكل 2.3.16)**

تتألف سيروورة Borstar PP من ثلاثة مفاعلات ومفاعل ما قبل البلمرة على التسلسل. يجري استعمال مفاعل ما قبل البلمرة ، والمفاعل الحلقي، ومفاعل الطور الغازي الأول في إنتاج البوليميرات الواحدية، والبوليميرات المشتركة العشوائية، وحاضنة البوليميرات المشتركة المتغايرة الطور، حيث يجري استعمال GPR الثاني لإنتاج مطاط البوليميرات المشتركة المتغايرة الطور.

المادة الأولية الرئيسة هي البروبيلين. يُستعمل الإيثيلين على أنه مونومير مشترك. لقد جرى التصميم للعمل بمحفز زيغلر-نانا المملوكة من قبل بورياليس؛ ويُستعمل ثلاثي إيثيل ألومنيوم-ألكيل (TEAL) على أنه محفّز مشارك. يجري استعمال مانح خارجي لضبط الإيزوتاكتيكية. يُستعمل الهيدروجين لضبط الوزن الجزيئي.



الشكل 2.3.16: منشأة بورستار للبولي بروبيلين، النهاية الرطبة.

**تحضير التغذية.** تتألف منطقة التغذية من صهريج تغذية البروبيلين ومضخات مجاورة وضواغط للبروبيلين السائل، والهيدروجين، والإيثيلين. وتبعاً لجودة المواد الأولية، يجب تنقية تغذيات المفاعل لإزالة مسمات المحفز. إن مسمات المحفز النموذجية هي الماء، والأوكسجين، وأول أكسيد الكربون، وثاني أكسيد الكربون، ومكونات الكبريت، والأرساين، وميثيل الأستيلين. تجري التنقية في مضاجع مملوءة بالمحفزات أو ماصات مخصصة لكل مكون سام باستعمال قطارات تنقية لكل تيار تغذية. نوع المحفز المستعمل في المضاجع متوفر عند بائعي المحفز والماص. وكل مضجع مصمم لزمان محدد تبعاً لكمية الشوائب في التغذية، بعد ذلك يُعاد توليد المضجع بغية إعادة استعماله.

**معالجة المحفز.** يجري إيصال المحفز على شكل جاف تحت غطاء من الأزوت في أسطوانات نقل المحفز. يجري تفريغ أسطوانات النقل ضمن صهاريج المحفز. تضم منطقة المحفز تحضيراً مرحلياً للمحفز في الحامل، ومضخات تغذية المحفز، والأوعية، ومضخات لتغذية المانح. يجري تلقيح محفز زيغلر- ناتا المعلق على حاملٍ من صهاريج تغذية المحفز إلى مفاعل ما قبل البلمرة بمضخات تغذية

المحفّز. يجري تخزين المحفّز المشارك، TEAL، تحت ضغط النتروجين وتلقّم إلى المفاعل بمضخة قياس.

**المفاعل الحلقي بما فيه مفاعل ما قبل البلمرة.** إنّ مفاعل ما قبل البلمرة هو مفاعل حلقي صغير يعمل عند 50 إلى 60 bar (g) ودرجات حرارة منخفضة. يُلقّم إلى المفاعل الحلقي محفّز ما قبل البلمرة، والبروبيلين، والهيدروجين، والإيثيلين (عند إنتاج بوليميرات مشتركة عشوائية). تحصل البلمرة في المفاعل الحلقي في وسط البروبيلين. تجري إزالة حرارة التفاعل عبر ماء التبريد في قميص المفاعل. يجري تشغيل المفاعل الحلقي عند 50 إلى 60 bar (g) ومن 80 إلى 100°C.

في المفاعل الحلقي، يشكل PP جسيمات منفصلة على كلّ حبيبة محفّز. يجري معلق البوليمير الناتج في المفاعل بسرعة عالية بفضل مضخة ذات دفع محوري. تركيز المعلق الطيني القوام في المفاعل 40 إلى 60 بالمئة وزناً. إنّ ضبط ضغط المفاعل الحلقي مؤسس على مخرج المنتج. يتحكّم الضغط في المفاعل الحلقي بسحب المعلق الطيني من المفاعل.

يجري تشغيل مخرج المفاعل الحلقي بنظام مستمر. ويجري تلقيح المعلق الطيني القوام من المفاعل الحلقي مباشرة إلى GPR الأول.

**مفاعل الطور الغازي الأول.** يجري نقل البوليمير إلى GPR الأول لبلمرة إضافية بدون إضافة محفّز جديد. يُنتج GPR الأول المزيد من البوليمير الواحدي والبوليمير المشترك العشوائي كما هو مطلوب. المفاعل هو مفاعل المضجع المميّع يعمل عند 22 إلى 35 bar(g) ومن 80 إلى 100°C.

في الـ GPR، يجري تبريد غاز التميّع، الجاري بضغط غاز جارٍ، في مبرّد جريان الغاز لإزالة حرارة التفاعل والانضغاط. تتوقّف كمية التبريد المطلوبة على معدّل الإنتاج الجاري ونوع الإنتاج. يجري التحكّم بدرجة حرارة المفاعل عبر ضبط درجة حرارة غاز الجريان الداخل. يجري ضبط ضغط المفاعل بتغذية البروبيلين الجديد أو بتوجيه غاز الجريان إلى قسم الاسترجاع. يجري ضبط مستوى مضجع المفاعل بإقلاع المنتج.



يجري توجيه البوليمير الواحدي/البوليمير المشترك العشوائي باتجاه مرحلة نزع غاز بوليمير السيرورة.

**مفاعل الطور الغازي الثاني.** عند إنتاج بوليميرات مشتركة كتلية التعاقب، يجري تلقيح المسحوق من GPR الأول عبر نظام نقل المسحوق إلى GPR الثاني. يجري إنتاج القسم المطاطي من البوليمير المشترك ذي الطور غير المتجانس في هذا المفاعل.

المفاعل هو مفاعل المضجع المميّع يعمل عند 15 إلى 25 bar (g) ومن 75 إلى 90°C. يدخل المسحوق البوليميري من GPR الثاني إلى مرحلة نزع غاز البوليمير.

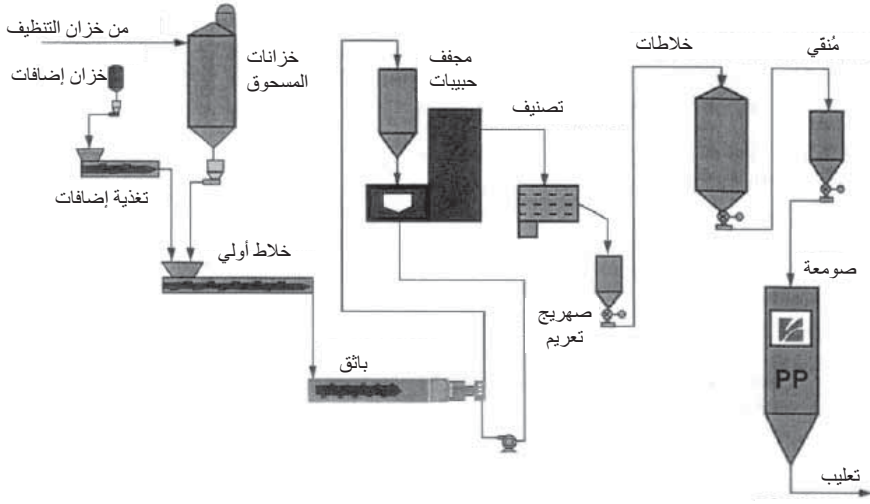
**نزع غاز البوليمير.** يدخل المسحوق البوليميري من GPR الأول والثاني إلى صهريج وميض منخفض الضغط، حيث يجري فصل مسحوق البوليمير والغازات الهيدروكربونية. يجري تلقيح الهيدروكربونات الغازية المفصولة إلى منطقة الاسترجاع. يجري البوليمير بحكم الثقالة إلى حاوية تنقية، حيث تجري معالجته بالنتروجين الحار والبخار لإزالة الهيدروكربونات المتبقية وإزالة نشاط المحفز. يجري نقل المسحوق المنقى بنظام نقل ذي حلقة مغلقة من النتروجين إلى أحد حاويات المسحوق في قسم التجفيف النهائي.

**قسم الاسترجاع.** إنّ قسم الاسترجاع مصمم لاسترجاع البروبيلين، والإثيلين، والهيدروجين، ولإعادة تدوير المكونات إلى المفاعلات. وظائف أخرى لهذا القسم هي إزالة الشوائب الخفيفة التي هي سموم المحفز، والمكونات الخاملة الخفيفة، والهيدروكربونات الثقيلة وبقايا المحفز المشارك. يجري تشغيل الاسترجاع بصورة مختلفة تبعاً لكون GPR الثاني عاملاً أو لا.

### **نهاية جافة (الشكل 3.3.16) Dry end (Fig. 16.3.3)**

**بناء الحبيبات ومنطقة المزج.** يبدأ قسم النهاية الجافة من السيرورة بعد حاوية التنقية. فمن حاوية التنقية، يجري نقل مسحوق البوليمير هوائياً بالنتروجين إلى صوامع المسحوق. تستخدم صوامع المسحوق كدارئ بين قسم التفاعل وقسم تحضير الحبيبات. من صوامع المسحوق، يجري تلقيح البوليمير من خلال حاوية سقّية إلى خلاط مستمر.

يجري نقل الإضافات الصلبة من أكياس كبيرة أو من أسطوانات الإضافات الصلبة على المستوى الأرضي لتغذية حاويات من خلال نظام نقل تحت الخلاء. من حاويات التغذية، يجري تلقيم الإضافات الصلبة إلى المازج المستمر مع ضياع في وزن الملقّات. في المازج المستمر، يجري مزج مسحوق البولييمير والإضافات-الصلبة وفي بعض الحالات سائلة - قبل تلقيمها إلى الباتق، حيث يجري صهر المزيج، ومجانسته، وتحويله إلى حبيبات.



الشكل 3.3.16: منشأة بورستار للبولى بروبيلين، النهاية الجافة.

يجري ضغط المنظومة السابقة للباتق قليلاً بالنتروجين للتأكد من أنّ مادة التغذية خالية من الأوكسجين. بعد الباتق، تتألف السيرورة من نظام مائي للحبيبات ونظام نقل هوائي ينقل الحبيبات إلى مازجات الحبيبات.

يجري استعمال النظام المائي للحبيبات، المكوّن من تجهيزات جريان مائي للحبيبات، ومجنّف بالقوة النابذة، ومنخل للمنتج، وذلك لتبريد وتجفيف وتصنيف حبيبات البولييمير.

تُنقل الحبيبات المجففة هوائياً من مصنع الحبيبات إلى مازجات متوضّعة في منطقة المازج. يجري التجانس ضمن المازجات من خلال جريان حبيبات البولييمير بواسطة نظام نقل هوائي.

**التغليف والتخزين.** من المازجات، يجري نقل حبيبات البوليمير هوائياً إلى صوامع الحبيبات، ومن ثم إلى التغليف من خلال المنقيّات elutriators، حيث يجري فصل الغبار من الحبيبات.

يتألف خطّ تغليف نموذجي من حاوية تغذية، وآلة تغليف بالأكياس، وآلة تصنيع حبيبات، وأعطية. يمكن أن تُقاد حبيبات البوليمير من صوامع التخزين إلى محطة تحميل الشاحنات، حيث يمكن أيضاً إجراء تحميل يدوي للأكياس الكبيرة.

## حلقة الإنتاج وانتقالات ما بين الأنواع

### Production cycle and grade transitions

يعتمد طول حلقة الإنتاج على متطلبات التسويق. إنّ حلقة الإنتاج المطلوبة هي نموذجياً 6 أسابيع. إنّ الكمية المتوقّعة لمادة انتقالية هي منخفضة جداً من مرتبة 0.5 بالمئة من كامل الإنتاج.

يجري ضبط الانتقالات ما بين الأنواع بسهولة، وكما في كلّ السيوررات، تعتمد الكميات الانتقالية الفعلية النسبية على نوعية التغيّر الطارئ على النوع. تُظهر التجربة من منشأة Borstar PP في النمسا والمنشأة الرائدة في فنلندا أنّه يمكن بسهولة مقارنة تقنية الإنتاج المتعددة النمط بسيوررات PP الشائعة الأخرى فيما يتعلّق بأزمة الانتقال والكميات المنتجة من أجل نوع معيّن من الانتقال.

تجري المحافظة على زمن الانتقال في سيوررة Borstar PP أصغرياً، وذلك لأنّ سيوررة Borstar PP تستعمل عائلة واحدة من المحفزات. وهذا يخفّض الانتقالات المفروضة نتيجة تغيرات المحفّز في بعض سيورراتٍ أخرى. إنّ استعمال محفّز واحد ممكن بسبب تصميم المفاعل وتشكيله الممتازين، ممّا يسمح للسيوررة، وليس لتغيير المحفّز، بالضبط الجزئي لإعطاء الخواص (خصوصاً في حالة البوليميرات المشتركة).

إضافة إلى ذلك يجري تحقيق الانتقالات الأكثر بساطة لإدارتها من قبل نظام تحكم متقدم للسيوررة مطوّراً خصيصاً لسيوررة Borstar.

## تحكم السيرورة المتطور

## Advanced process control

### مقدمة

### Introduction

إنّ BorAPC هو نظام تحكم السيرورة المتقدم المملوك والمطور من قبل بوريليس Borealis للتحكم بمنشأة البولي أوليفين. إنّ الغرض من BorAPC هو:

- استقرار الإنتاج في المفاعلات.
- تحسين مردود النوع البوليميري المُنتج بواسطة التحكم على الخط بالدارة المغلقة لتفاعل البلمرة.
- استعمال أعظمي للطاقة الإنتاجية عن طريق التشغيل بتحكم كامل ومستقرّ قرب الإمكانية العظمى مع احترام القيود على المنشأة.
- تحسين أداء المنشأة أثناء الانتقالات بين الأنواع.

يُساعد BorAPC مشغل السيرورة في مراقبة وضبط مفاعلات البلمرة والخواص النوعية المفتاحية للبوليميرات المنتجة، وذلك بهدف أمثلة أداء المنشأة.

توجد وظيفتان أساسيتان:

- تحكم إشرافيّ بهيئة أنظمة تحكم لاختيية بعدة متحولات تجعل الشروط في المفاعلات وخواص نوعية البوليمير مستقرة. هذه سيرورة تحكم بدارة مغلقة في الزمن الحقيقي. يُسمى المتحكم بعدة متحولات بـ OnSpot.
- حسابات أساسية هي حسابات السيرورة على الخط وهي تحسب وتُقدّر المتغيرات الأساسية التي لا يمكن قياسها مباشرة. تُستعمل هذه المعلومات، من جهة أولى، في التحكم بالسيرورة على الخط لمساعدة المشغل، وتُستعمل من جهة ثانية خارج الخط من قبل مهندسي المنشأة في وضع التقارير والمتابعة.

لقد جرى تطوير نظام BorAPC اعتماداً على خبرة بوريليس التشغيلية، وجرى تنصيبه في عدّة منشآت بلمرة. ويمكن تنصيبه في آن واحد مع أي نظام تحكم موزع حديث.

## نظام تحكّم بالسيرورة متطورّ Advanced process control system

إنّ لنظام BorAPC متحكّمات تشخيصية معتمدة على نموذج متعدد المتحوّلات وهو مناسب خصيصاً للتعامل مع التحكّم بسيرورات البلمرة. أمثلة على المتحوّلات المتحكّم بها:

- تراكيز المحفّز، والهيدروجين، والمونومير المشترك في المفاعلات.
- كمية البوليمير الصلب في المفاعلات.
- معدّلات التفاعل في كلّ مفاعل.
- الميزان ("الفصل") بين معدّلات التفاعل في مفاعلات ما قبل البلمرة وفي المفاعلات الحلقية ومفاعلات الطور الغازي.

يتمتع BorAPC بنموذج سيرورة أساسي فيزيائي لا خطي، يستعمل معلومات القياس من المنشأة لتقدير متحوّلات السيرورة الرئيسية وللتنبؤ بسلوكها المستقبلي. يجري استعمال التنبؤات لمساعدة المشغلّ وللتحكّم المتعدد المتحوّلات ذي الدارة المغلقة.

يجري وضع تطبيق التحكّم BorAPC في جهاز حاسوب منفصل مع واجهة تخاطب مع نظام تحكّم DCS. يستعمل المقدّر المعلومات على الخط من قياسات السيرورة وتحليل المعطيات من المخبر لتحديث موسطات مختارة في نماذج التنبؤ للتأكد من أنّ نماذج التنبؤ تعكس المنشأة الحقيقية قدر الإمكان.

توفّر حزمة الحسابات الأساسيّة حسابات بالزمن الحقيقي للخواص بالجودة نفسها التي توفّرها أدوات محاكاة السيرورة في الوضع المستقرّ التقليديّة أو تكون أفضل منها. ويمكن تنصيبها على حاسوب منفصل، أو يمكن ترتيبها بهيئة جملة من المُعادلات في نظام التحكّم الموزع DCS.

### Catalyst

### المحفّز

يعتمد طيف المنتج الذي تنتجه تقانة Borstar على استعمال عائلة من محفزات زيغلر- ناتا الخاصة الملكية والمطوّرة خصيصاً، التي تحافظ على

مستوى عالٍ من الفعالية في كلّ المفاعلات (يجري فقط حقن المحفّز عند نقطة واحدة-مفاعل ما قبل البلمرة).

## Environment

## البيئة

### Emissions to atmosphere

### الانبعاثات إلى الغلاف الجوي

تُقاد كلّ التنفيسات الحاوية على هيدروكربون إلى شعلة. يجري فقط إخراج تنفيسات النتروجين والهواء المحمول إلى الغلاف الجويّ.

### VOC emissions

### انبعاثات VOC

إنّ المصادر الأساسية لانبعاثات المركبات العضوية الطيارة VOCs يصعب السيطرة عليها. إنّ الانبعاثات المنفلتة تصدر عن تنوّع من المصادر النقطية في عمليات السيرورة، وتكون بصورة رئيسية على شكل تسرّب. تحدث هذه التسرّبات من تجهيزات الأنابيب والبيرورة مثل المضخات، والشفّيرات، والضواغط، والتنفيسات، والمصارف. المكونات الرئيسية هي:

إثيلين من 10 إلى 15 بالمئة وزناً.

بروبيلين من 85 إلى 90 بالمئة وزناً.

### Liquid effluents

### نفايات سائلة

مياه الصرف. مصادر مياه الصرف الكلية هي:

- الغسيل ودفق الماء من مناطق السيرورة (غير مستمرة).
- مياه الغسيل من الصوامع (غير مستمرة-تتغير كثيراً تبعاً لعدد الصوامع المطلوبة).
- فائض خزان ماء الحبيبات (بحدود 2000 متر مكعب في العام).
- تحليل ماء التبريد (مستمر).
- نفايات سائلة أخرى. النفايات السائلة وتيارات الضياع هي:
- زيت التنظيف الدافق من معالجة TEAL.

- هيدروكربونات (HCs) ثقيلة من استرجاع الممدّد.

## Wastes

## نفايات

تتألف النفايات الصلبة المنتجة في السيرورة من:

- مادة مضجع التنقية.
- نفايات بوليميرية.
- إضافات لتحضير الحبيبات مُنسكية.

## Operating requirements

## متطلبات تشغيلية

منتفعات، وإضافات، واستهلاك ملحقات

## Utilities, additives, and ancillaries consumption

يعطي الجدول 1.3.16 الاستهلاك النموذجي من المواد الأولية والمنتفعات لمنشأة Borstar PP من أجل طيف عريض من المنتجات يمتد من البوليمير الواحدي مروراً بالبوليميرات المشتركة العشوائية، وصولاً إلى البوليميرات المشتركة المتغايرة الطور.

## Products

## منتجات

إنّ نافذة خواص منتج سيرورة Borstar PP أوسع من ذاك للتقانات الأخرى، وذلك بسبب الجمع بين تقانة المفاعل المتطورة ومحفّز بوريليس ذي الخواص المحسنة (الشكل 4.3.16). هذا يعني عملياً أنّ Borstar، إضافة إلى سماحها بإنتاج كلّ أنواع PP التقليدية، فإنها أيضاً تزوّد بخيار إنتاج منتجات محسنة لتطبيقات قائمة وأخرى جديدة تماماً. لقد أُثبتت هذه الخواص المحسنة باختبار المستهلكين للمواد المنتجة تجارياً.

يُترجم الزحف ودرجة حرارة الانحراف الحراري (HDT) بتوفيرات ممكنة إما عبر الاستعاضة عن مواد لدائنية هندسية أكثر تكلفة أو بتخفيض مباشر

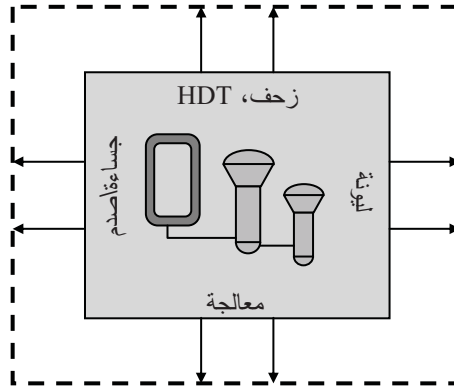
في الوزن. لقد جرى التعرف على مزايا وإمكانيات في تطبيقات تمتد من بثق الأنابيب وقولبة بضائع طويلة الأجل للسيارات ومنتجات البناء.

### الجدول 1.3.16: استهلاك نموذجي للمنتجات والمواد الأولية

استهلاك/واحدة/طن PP		واحدة لكل طن PP	مواد أولية/منتجات
متغير الطور، نموذجي	واحد/عشوائي، نموذجي		
1.010	1.010	طن	كامل المونومير
0.015	0.015	kg	محفز
0.20	0.20	kg	محفز مشارك
170	170	kg	بخار
من 0.01 إلى 0.05	من 0.01 إلى 0.05	kg	مانح
0.2	0.1	kg	هيدروجين
100	100		ماء تبريد
180	160	kWh	كهرباء، نهاية رطبة
160	160	kWh	كهرباء، نهاية جافة (متعلق بالنوع)



### توسّع سيروورة بورستار PP نافذة أداء المنتج



← مزايا السوق بدلالة نافذة الخواص الموسّعة

← وفورات التكاليف بسبب إمكانيات زيادة الخرج، والتصغير

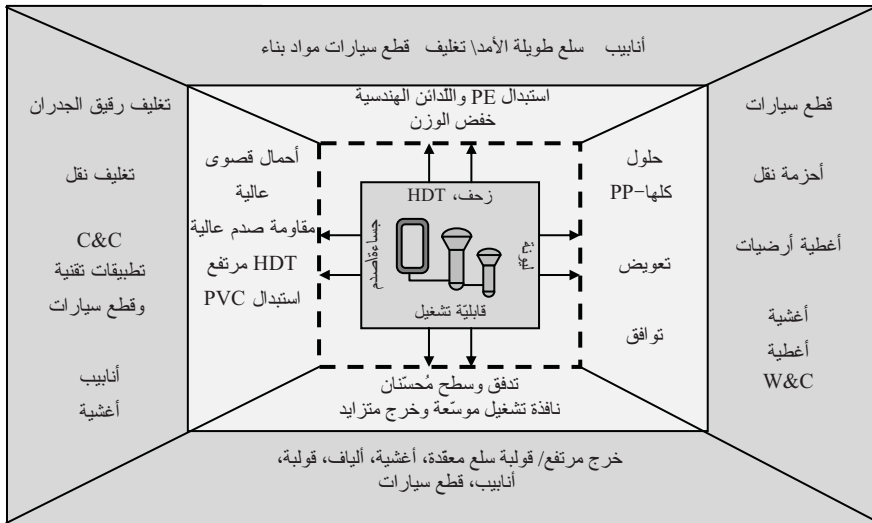
الشكل 4.3.16: نافذة أداء المنتج.



يضيف مجال منتج Borstar PP الطري ميزات جديدة تماماً إلى منشأة PP "العادية". سوف يقدّم خط الإنتاج هذا إلى السوق إمكانيات جديدة لخلق حلول "كلها-PP". لقد جرى اختبار عائلة جديدة بأكملها من PP الطري تجمع خواص ضوئية جديدة مع درجة حرارة صدم منخفضة في مختلف تطبيقات القولية وأغشية الصب. يمكن عادة تحويل قابلية المعالجة الممتازة إلى وضع تكلفةٍ ممتازةٍ عند كلِّ محوّل. لقد جرى التحقق من أنّ أنواع Borstar المتقدمة تتمتع بخرج أعلى عند غزل الألياف، والتشكيل الحراري ضمن الخط، وإنتاج أغشية مسكوبة، والعديد من تطبيقات القولية. تُظهر أيضاً الاختبارات الجارية نتائج مشجعة جداً فيما يخصّ دليل ربط الليف fiber bonding index والخواص الضوئية للأغشية المسكوبة بفضل التوزّع الإيزوتاكتيكي العالي الوثوقية والعشوائية الممتازة المحققة. ميزة أخرى للتدفق المحسّن هي تخفيض في علامات التدفق في السطح عند قولبة قطع معقدة ذات قنوات تدفق ضيقة وطويلة، وفي بثق أنواع الأنابيب ذات الوزن الجزيئي العالي (الشكل 5.3.16).



### يعطي بورستار PP فوائد مباشرة للاستعمال النهائي



الشكل 5.3.16: فوائد الاستعمال النهائي.

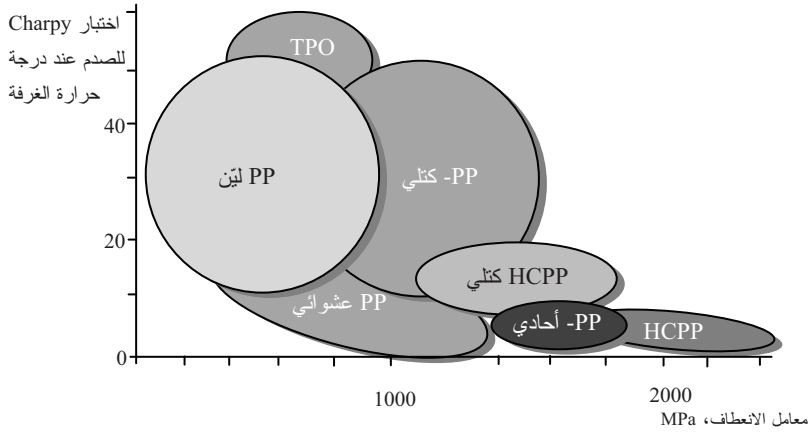
## Heterophasic copolymers

## بوليميرات مشتركة متغايرة الطور

في جميع تطبيقات البوليميرات المشتركة المتغايرة الطور، يعدّ التحسّن في ميزان الجساءة/الصدمة تحدياً قائماً للمهندسين العاملين في تطوير PP. مع الخيارات الجديدة المتوافرة من تقانة Borstar PP، جرى تحقيق زيادة كبيرة في هذه النسبة (الشكل 6.3.16).



يحقّق بورستار PP توازناً أمثليناً صدم/جساءة على مجال واسع من الجساءة



الشكل 6.3.16: توازن صدم/جساءة

وأحد الأمثلة المثيرة على هذا الانزياح المحسّن هو نوع جديد للقولبة بالحقن (MFR=12) موجهة لتطبيقات التغليف الرقيق الجدران والتغليف للنقل (الشكل 7.3.16).

مقارنةً بالنسبة إلى المرجع، فقد جرى تحقيق زيادة كبيرة في خواص الجساءة، وصدمة الوزن الساقط، والحمل الأقصى، والزحف. سيفتح هذا الميزان الجديد من الخواص الطريق أمام خيارات جديدة وعديدة في المرحلة التالية:

- أداء متميّز في التطبيقات المهمة، وهذا يعني فرص سوق جديدة.

- تخفيض في وزن القِطْع مع المحافظة على الخواص الميكانيكية للمرجع.
- تركيز التحسن في تدفق متزايد (MFR)، مما يتحوّل مباشرة إلى خرج متزايد عند القالب.

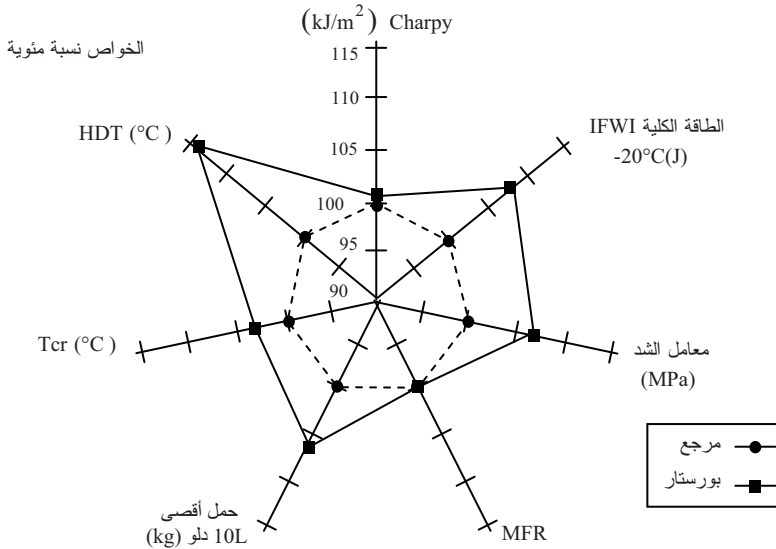
جرى تحقيق التحسّن ذاته في الخواص الميكانيكية عند MFRs أعلى (الشكل 8.3.16).

في حالة مجال MFR المنخفض، جرى البرهان على التحسّن في خواص الزحف وقابلية المعالجة مع المحافظة على الميزان المحقق جساءة/صدمة للبوليميرات المشتركة المتغايرة الطور المعدة لتطبيقات العمل الثقيل مثل التغليف للنقل (منصات التحميل، الحاويات، الأقفاس، الصناديق) والحقائب.



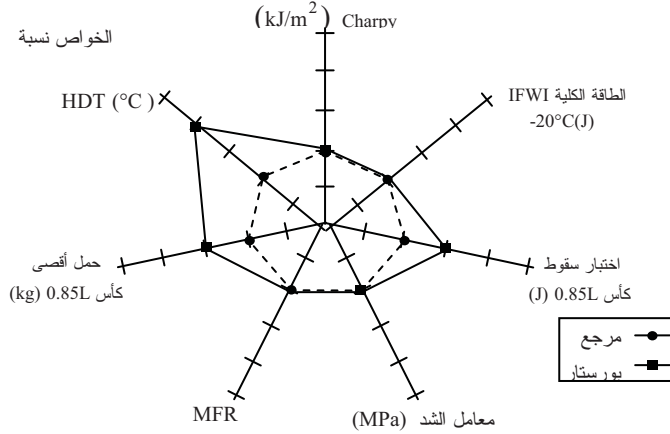
البوليمير المشترك المتقدم المتغاير الطور من بورستار

MFR = 12 نوع من أجل TWP و TP



الشكل 7.3.16: البوليمير المشترك المتقدم المتغاير الطور من بورستار.

البوليمير المشترك المتقدم المتغاير الطور من بورستار  
MFR = 45 من أجل دورة أسرع من IM



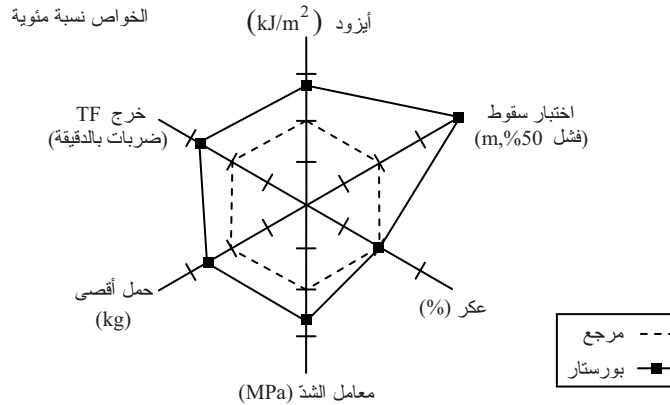
الشكل 8.3.16: البوليمير المشترك المتقدم المتغاير الطور من بورستار ذو MFR أعلى.

## Homopolymers

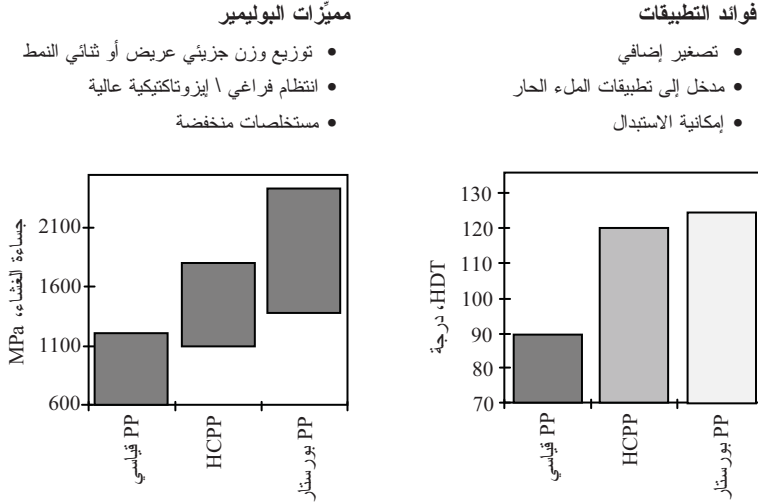
## بوليميرات واحدية

تتسع أيضاً نافذة أداء منتجات Borstar المحسنة إلى البوليميرات الواحدية والبوليميرات المشتركة العشوائية. مثال عملي هو بوليمير واحدي جديد للتشكيل الحراري (TF) حيث جرى البرهان على زيادة في الخرج بمقدار 10 إلى 15 بالمئة (الشكل 9.3.16).

البوليمير الواحدي المتقدم من بورستار  
MFR = 4 من أجل التشكيل الحراري



الشكل 9.3.16: البوليمير الأحادي المتقدم.



الشكل 10.3.16: البوليمير الواحد المتقدم.

مقارنةً بالمرجع، يبدي هذا النوع المتطور من Borstar تحسناً في كل خواص التشكيل الحراري وبالتالي سوف يقدّم، إضافة إلى الخرج الأعلى، إمكانيات التصغير. سوف تظهر أيضاً الإيزوتاكتيكية الأعلى والبلورة الأسهل كتحسينات في الخواص مثل HDT و WVTR ولمعة السطح.

إنّ السلوك ذاته مشاهد على خواص الأغشية المسكوبة (الشكل 10.3.16). تسمح خصائص البوليمير المفضلة مثل MWD عريض و/أو ثنائي النمط مع انتظام فراغي/إيزوتاكتيكية عالية ومستخلصات منخفضة، بتقييس أدنى وتطبيقات جديدة مثل الماء الحار وللاستعاضة عن حلول البوليميرات ذات المقاومة الأعلى للحرارة. سوف يحسّن أيضاً خيار Borstar في تعريض MWD بطريقة مضبوطة قابلة للمعالجة التي هي شرط مسبق لنجاح خطوط الأغشية المسكوبة العالية الخرج القادمة، حيث سيكون سلوك تدفق البوليمير والقص عاملين مهمين.

## بوليميرات مشتركة عشوائية

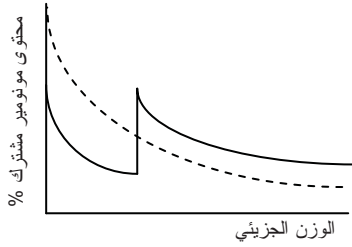
## Random copolymers

تسعى حركية بلمرة البوليميرات المشتركة العشوائية إلى تركيز المونومير المشترك من الإثيلين في الجزء المنخفض الوزن الجزيئي. يسمح ترتيب مفاعل Borstar بتوزع أضيق للمونومير المشترك، مما يقود إلى تركيب بوليميري أكثر تجانساً مع:

- كميات منخفضة من الطيَّارات.
- لا رائحة/دخان أثناء المعالجة.
- شفافية أفضل.



عشوائيات Borstar: خواص بصرية جيدة مع مستخلصات منخفضة



- توزع مونومير مشترك ضيق عبر إدخال كميات مختلفة من المونومير المشترك في أجزاء الأوزان الجزيئية المختلفة
- لا إزهار
- قبول للتماس مع الغذاء
- تطبيقات طبية

الشكل 11.3.16: أنواع Borstar مع خواص بصرية جيدة ومستخلصات منخفضة.

- ضبط محسن لقوة نقلّص الغشاء.
- محتوى أعلى من المونومير المشترك (الشكل 11.3.16).
- انظر إلى الشكل 12.3.16.



### إنّ نافذة أداء منتج Borstar تعتمد على:

- ترتيب مرن جداً للسيرورة مع نظام تحكّم متقدّم بالسيرورة خاص الملكية.
  - تشغيل تحت درجة حرارة مرتفعة.
  - نظام تنبؤ مبني على نموذج نظري وتجريبي.
  - ثبات مُحسّن للمنتج.
- تشكيل سيرورة ثنائي ومتعدد النمط.
  - نافذة تشكيل واسعة تسمح بتفصيل على المقاس للخواص المرغوبة.
  - إمكانية توفير في التكلفة فيما يتعلق بزمن حلقة مخفض وتقييس أدنى.
- محفّز خاص الملكية مع خواص محسّنة.
  - إيزوتاكتيكية عالية عند الطلب.
  - تبلّر مضبوط وبلورية.
  - تحكّم محسّن بأطوال تعاقب الإيزوتاكتيكية.
  - محتوى عالٍ من المونوميرات المشتركة وعشوائية ممتازة.
  - فعالية عالية (رماد منخفض).

---

الشكل 12.3.16: نافذة أداء Borstar.

## الفصل 4.16

# تقانة سيرورة UNIPOL™ لإنتاج البولي بروبيلين

## UNIPOL™ Polypropylene Process Technology

باري ر. إنجل

شركة داو الكيميائية

دانبري، كونيتيكت

### وصف عام لسيرورة يونيبول UNIPOL PP

#### General UNIPOL PP process description

#### Overview

#### نظرة عامة

إنّ سيرورة يونيبول UNIPOL™ PP لإنتاج البولي بروبيلين (PP) هي تقانة مثبتة بعناية تامة وقد طوّرت من قبل شركة رائدة عالمياً في تقانة سيرورة البولي أوليفينات في الطور الغازي. إنها بسيطة، ومرنة، واقتصادية، ومتفوقة على التقانات البديلة. تأتي بساطة السيرورة من التقانة المتطورة للمضج المميّع في الطور الغازي وتقانة المحفّز المتطورة. تجلب تقانة الطور المميّع الكثير من المزايا الاقتصادية للسيرورة على السيرورات المنافسة، التي تستعمل ما قبل



البلمرة، أو مفاعلات متعددة على التسلسل (حتى أربعة)، أو محرّكات ميكانيكية. تسمح تقانة المحفّز المتطورة بإلغاء مراحل من السيرورة لتحميل المحفّز، وإزالة الرماد، وإزالة البوليمير الأثاكتيكي والتخلص من النفايات. والنتيجة هي نظام مستقر جداً، ولكنه مرّن يستعمل تجهيزات بسيطة، وينتج طيفاً كاملاً من المنتجات التجارية، ويؤمّن هبوطاً turndown عريضاً مع خواص موحّدة للمنتج، وهو سهل التشغيل. توفرّ بساطة التجهيزات المستعملة وثوقية عالية وتخفّض من الحاجة إلى إمكانيات صيانة متخصصة.

جرى التحقّق من معايير الأمان العالية لتقانة سيرورة UNIPOL في أكثر من 1700 مفاعل-سنة من التشغيل الآمن (نهاية 2003). السيرورة مصممة مع تركيز على الأمان، وكسيرورة في الطور الغازي، فهي تقدّم الكثير من ميزات الأمان على التقانات البديلة. نظام التفاعل مصمّم ليُغلَق بلطف بدون تدخّل خارجي في حال حدوث عطل في المنتفعات أو في التحكّات الذاتية. لا تحتاج السيرورة إلى مذيبيات تفاعل، ومن ثمّ تجنّب تكلفة أنظمة الاسترجاع المرافقة وأيّ أخطار متعلّقة بالتعامل مع عدد كبير من السوائل القابلة للاشتعال، مثل الأخطار المصاحبة لنيران البركة السائلة liquid pool fires. إنّ ديناميك تفاعل المضجع المائع هو جوهرياً محدود ذاتياً، ويلغي الأخطار المرتبطة بزيادة الضغط في التجهيزات في حال فشل التحكّم. تتوافق كلّ مزايا التصميم هذه مع أنظمة الأمان والصحة والبيئة المحقّقة بسهولة من خلال تصميم وتشغيل مناسبين.

إنّ سيرورة UNIPOL PP التي تضمّ كلّ منشآت السيرورة من استقبال المواد الأولية حتى تشكيل الحبيبات، موصوفة في هذا القسم. يجري أيضاً التزويد بوصف مقتضب لمزج مبسّط للراتنج وأنظمة المعالجة اللاحقة لتشكّل الحبيبات. يولّد المزج الرجعي الكامل للمضجع المميّع في الطور الغازي والاستقرار الذي لا مثيل له جودة منتج منتظمة جداً، ويسمح بتخفيض كبير في منشآت التعامل والمزج مقارنةً بمتطلبات سيرورات البوليمير الأخرى.

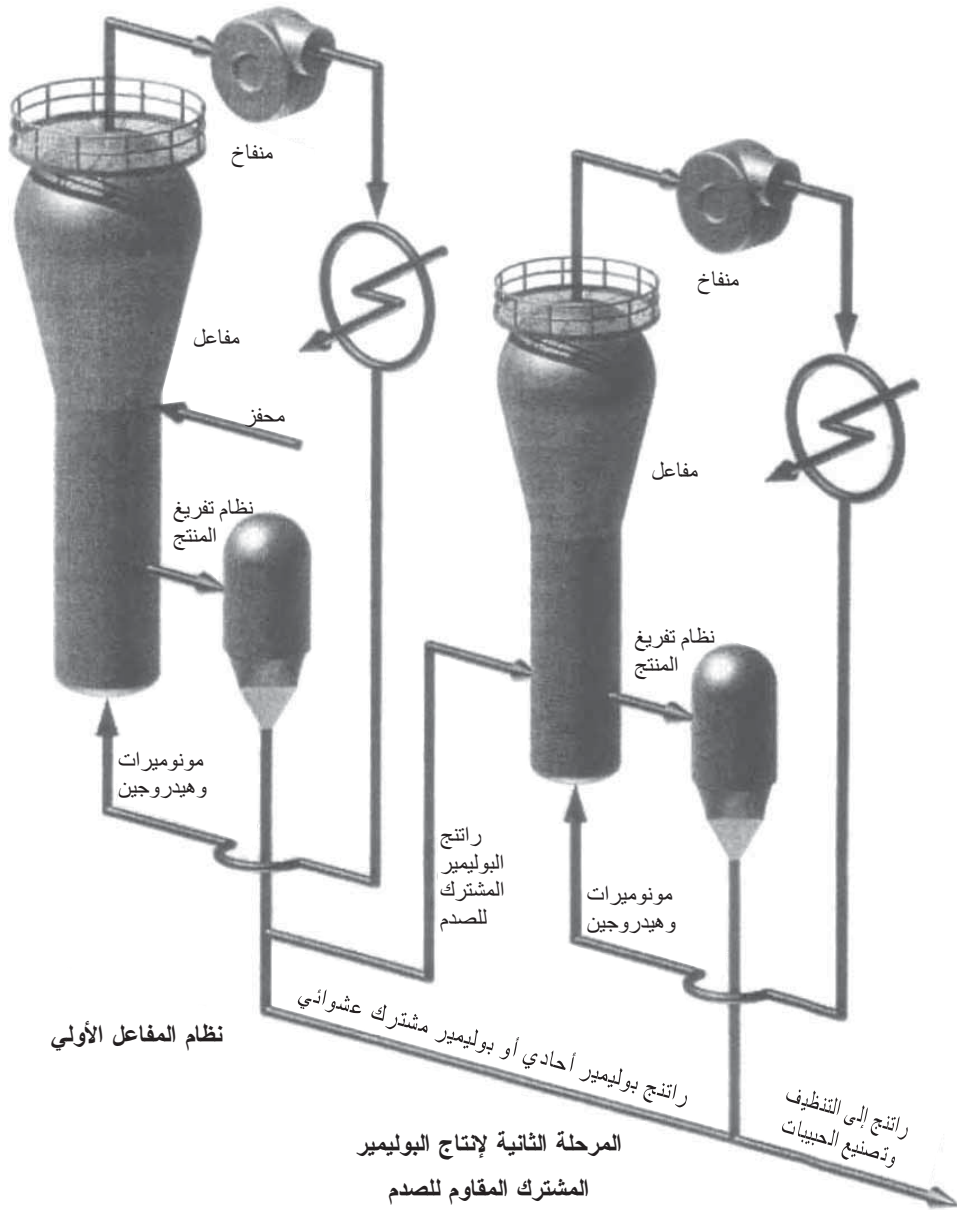
## مخطط تدفق مبسّط ممثّل في الشكل 1.4.16.

استقبال المواد الأولية والتخزين. يستعمل التصميم المعياري لمنشأة تستخدم سيرورة UNIPOL PP بروبيلين من النوع البوليميري (99.5% وزناً من البروبيلين). يمكن تعديل السيرورة لاستعمال بروبيلين منخفض النقاوة، عند الرغبة. تجري معالجة البروبيلين المتلقّى عند حدود البطارية لإزالة السموم التي يمكن أن تؤثر في أداء المحفّز.

يجري استعمال الإثيلين (المستعمل للبوليميرات المشتركة)، والهيدروجين، والنتروجين التي تلبّي مواصفات المواد التجارية القياسية، في نظام التفاعل بدون أي معالجة إضافية. يجري استعمال المواد المختلفة الأخرى ببساطة كما وصلت، بدون أي معالجة إضافية.

محفّز البلمرة. يجري إيصال محفّز البلمرة SHAC<sup>TM</sup> PP المشتري من داو Dow جاهزاً للاستعمال. يجري حفظ المحفّز ويُشحن تحت طبقة من النتروجين.

التفاعل. يتألف نظام التفاعل 1، المستعمل لإنتاج البوليمير الواحد والبوليميرات المشتركة العشوائية، من مفاعل المضجع المميّع ودارة ضاغط الغاز ودارة مبرّد الغاز وملقّم المحفّز ونظام إزالة المنتج. تمرر دارة ضاغط الغاز غاز التفاعل نحو الأعلى من خلال المضجع، موفرة بذلك الاهتزاز اللازم للتمييع، والمزج، وإزالة الحرارة. لا تلزم خلاطات ميكانيكية أو هزّازات في مفاعلات سيرورة UNIPOL. تمرر دارة الغاز الخارجة من أعلى المفاعل خلال مبرّد ينزع منها حرارة التفاعل. يغذي ملقّم المحفّز باستمرار المحفّز إلى المفاعل، بينما تجري إزالة المنتج باستعمال نظام خاص لإزالة المنتج عالي الفعالية.



الشكل 1.4.16: مخطط تدفق سيرورة UNIPOL PP .

يعمل نظام التفاعل 2 على التسلسل مع نظام التفاعل 1 لينتج بوليميرات مشتركة للصدم. نظام تفاعل الصدم هو نسخة مصغرة عن نظام التفاعل 1 ويضمّ مفاعلاً، ودائرة ضاغط الغاز، ودائرة مبرّد الغاز، ونظام إزالة المنتج. في حالة

منشأة للبوليمير الواحدي والبوليمير المشترك العشوائي فقط (منشأة H/R فقط)، لا يلزم نظام التفاعل الثاني في الطور الغازي.

نظام التفاعل مستقر جداً وسهل التشغيل والتحكم وذو خمسة متحولات مستقلة للسيرورة فقط. وكنتيجة لذلك، ينتج نظام سيرورة UNIPOL PP على نحو موثوق منتجاً قياسيياً. متحولات تحكم السيرورة الخمس هي:

درجة حرارة التفاعل: ثابتة لكل نوع راتنجي.

ضغط التفاعل: ثابت.

تركيب الغاز: ثابت لكل نوع راتنجي.

مستوى المضجع: ثابت.

معدل التفاعل: مضبوط بمعدل تغذية المحفز.

إنّ خواص الراتنج، المضبوطة بتركيب الغاز ودرجة حرارة التفاعل، هي مستقلة عن معدل التفاعل. ينجز حاسوب السيرورة الحسابات اللازمة لتكميم بعض المتوسطات التي لا يمكن قياسها مباشرة ولأمثلة معدل التفاعل، وتغيرات نوع المنتج، وغيرهما. تجري أمثلة كلّ نظام تفاعل بالنسبة إلى المونومير وطاقة الاستهلاك، وهو يمثل أفضل التقانات المتوافرة تطوراً.

نزع غاز الراتنج واسترجاع التنفيس. يجري نقل الراتنج الحبيبي من نظام تفريغ المنتج إلى وعاء للتنقية بالنتروجين لإزالة بقايا الهيدروكربونات. تجري معالجة غاز التنفيس لاسترجاع الهيدروكربونات وغاز التنقية من النتروجين الذي يُعاد إلى السيرورة. يجري مزج الراتنج المنقى مع الإضافات ويتدفق إلى جهاز تحضير الحبيبات.

تحضير الحبيبات. يغادر الراتنج نظام نزع الغاز على شكل مُحبب حرّ التدفق، ويتدفق مباشرة إلى نظام تشكيل حبيبات منخفض الطاقة. يولّد نظام تشكيل الحبيبات حبيبات منتظمة، يجري نقلها هوائياً إلى التخزين.

**معالجة نموذجية للراتنج.** تعتمد هذه النظم على تجهيزات تقليدية متوافرة تجارياً. يجري استعمال النقل الهوائي القياسي خلال نظام معالجة الراتنج. في منشآت نموذجية عاملة بسيرورة UNIPOL، يجري التزويد باثنين أو ثلاثة من تراكيب حاويات الخزن/المزج المستمر لكل خط مفاعل لاستيعاب الجيشان ولمرونة تغيير المنتج/استرجاع خارج النوع. يجري عادة الشحن في حاويات ضخمة (صناديق شاحنات، مستودعات سيارات، إلخ) أو رزم صغيرة مثل أكياس 25-kg. يجري أيضاً استعمال حاويات الشحن للخزن .

### Product yield

### مردود المنتج

إنّ معدّل تحوّل المونومير (البروبيلين) والمونومير المشترك (الإثيلين) إلى PP هو تقريباً 99% في حالة سيرورة UNIPOL PP. إنّ متطلبات المواد الأولية لكلّ رطل من الراتنج مستقلة أيضاً عن الطاقة الاستيعابية لخط المفاعل ومعدلات التشغيل.

### Process chemistry

### كيمياء السيرورة

### كيمياء السيرورة والتطور التاريخي

### Process chemistry and historical development

لقد جرى تطوير سيرورة المضجع المائع UNIPOL في الستينيات وجرى تسويقها عام 1968. يتألف نظام التفاعل المستعمل لإنتاج البوليميرات الواحديّة، والبوليميرات المشتركة العشوائية، والبوليميرات المشتركة المقاومة للصدم، من مفاعل المضجع المميّع، ودارة ضاغط الغاز، ودارة مبرّد الغاز، وملقّم المحفّز، ونظام إزالة المنتج. تمرّر دارة ضاغط الغاز غاز التفاعل نحو الأعلى خلال المضجع، مؤمّنة بذلك الاهتزاز المطلوب للتميع، والمزج الرجعي، وإزالة الحرارة. لا يلزم خلّاط ميكانيكي أو هزّاز في مفاعلات سيرورة UNIPOL.

إنّ المحفّزات المتوافرة من داو مؤسّسة على محفّزات زيغلر-ناتا العالية الفعالية والمحمولة على كلوريد المغنزيوم. يجري استعمال ألكيل الألمنيوم على أنه

محفّز مشارك. ويجري استعمال مانحات الإلكتروليت الخارجية والداخلية لتغيير الإيزوتاكتيكية وتوزّع الوزن الجزيئي؛ يمكن استعمال طيف عريض من المانحات التي تؤمّن القدرة على تعديل إمكانيات المنتج لنظام محفّزٍ وحيدٍ ببساطة عبر تغيير المانح. تضبط نسبة الهيدروجين إلى المونومير الوزن الجزيئي للمنتج (تدفق الصهارة).

تحتوي نموذجياً أنظمة الجيل الثالث من المحفّز (مثل محفّز SHAC 310) مانحاً داخلياً ذا إستر واحدٍ عطري، بينما يجري استعمال إسترٍ مشابه له كيميائياً على أنه عامل ضبط الانتقائية الخارجي (SCA). يمكن تغيير SCA الخارجي هذا عند المفاعل للتحكّم بمنحلات الكزيلين من المنتج. يجري توصيف الجيل الثالث من المحفّزات باضمحلال سريع نسبياً لمعدّل البلمرة، إضافة إلى علاقة عكسية بين الإنتاجية ودليل الإيزوتاكتيكية. ولها عادة توزّعات للوزن الجزيئي أعرض من مواد الجيل الرابع التي يمكن أن توفرّ ميزات لبعض تطبيقات المنتج.

في محفّزات الجيل الرابع (مثل محفّزات SHAC 205, 320, 330) يجري استعمال مركبات ألكوكسي السيلان لضبط الانتقائية وذلك بالتزامن مع مانحات داخلية ذات إستر عضوي. تقدّم محفّزات الجيل الرابع اضمحلالاً أخفض لمعدّل البلمرة؛ وهكذا وبينما معدّل البلمرة الابتدائي أخفض من نظام الجيل الثالث، تمنح محفّزات الجيل الرابع إنتاجية صافية أعلى بكثير على مدار زمن الإقامة في مفاعل سيروورة UNIPOL PP. محفّزات الجيل الرابع أيضاً هي عادة قادرة على أن يكون لها منتجات ذات منحلات كزيلين أخفض بكثير (انتقائية أعلى تجاه PP إيزوتكتيكي) بدون الضياع في الإنتاجية الموجودة عند محفّزات الجيل الثالث؛ لها ميزات منتج أخرى في مجالات الأوليغوميرات ومثيرات الحواس (الشم والذوق). يمكن أيضاً تفصيل توزّع الوزن الجزيئي ليلانم تطبيقاً محدداً للمنتج، وذلك عبر انتقاء SCA مناسب.

يتغير أيضاً حامل المحفّز، المؤسس على  $MgCl_2$ ، مورفولوجياً (الشكل) عن نظم المحفّز المختلفة، ويمكن أن يوفرّ خواص مميزة فيما يتعلق بالكثافة المجمّلة

لمسحوق الراتنج، وقابلية تشغيل السيروورة، ونافذة موسّعة لإمكانات المنتج. إن تاريخ عائلات محفز SHAC وخصائصها ملخصة في الجدول 1.4.16.

### الجدول 1.4.16: عائلات المحفز وميزاتها

محفزات SHAC	المجال الرئيسي للميزات	دليل إيذوتاكيني	مورفولوجية البوليمير	الميزات الناتجة
SHAC 103	سيروورة وناتج	98-90	غير منتظم	فعالية عالية جداً بحيث أن نزع الرماد لم يعد مطلوباً أوليغوميرات منخفضة ورائحة منخفضة؛
SHAC 201	ناتج	99-90	غير منتظم	MWD أضيق، قادر على الوصول إلى XS أخفض
SHAC 205	سيروورة	99-90	منتظم	زيادة الكثافة المجملة للراتنج، زيادة الكمية القابلة للقياس للبوليميرات المشتركة العشوائية زيادة كبيرة في الكثافة المجملة للراتنج معطية
SHAC 310	سيروورة	99-90	كروي	الفرصة لزيادة في الكمية بينما تجري المحافظة على تشغيل سهل للمخطط الحركي للمحفز SHAC 310
SHAC 320	سيروورة	99-90	كروي	زيادة في الكثافة المجملة للراتنج، توسع في مدى نوع المنتج
SHAC 330	سيروورة وناتج	99-90	كروي	XS أخفض بينما تجري المحافظة على فعالية عالية

### إنتاجية وانتقائية نموذجيتان

#### Typical productivity and selectivity

في مفاعلات محمّ مخبر PP التي تعمل تحت شروط قياسية لمدة ساعة واحدة وعند  $67^{\circ}\text{C}$ ، سوف تتغير الإنتاجية وفقاً لمحفز SHAC ونوع المانح الخارجي (SCA) المختارين. في حالة محفز SHAC 310، يجري الوصول إلى 22 kg من PP لكل غرام من المحفز عند 4.0% وزناً تقريباً من XS. في حالة تشغيل محمّ لما قبل البلمرة، يقدّم SHAC 205 و SHAC 320 ما مقداره 50 أو 72 أو 84 kg من PP لكل غرام من المحفز، وذلك حسب انتقاء SCA. سوف تتغير نتائج سيروورة UNIPOL PP التجارية.

## نظرة على السيرورة

## Process perspective

### تطوير التقنية

### Technology development

إنّ داو ملتزمة بالتطوير السريع لتقانة متطورة وحديثة لتلبي الاحتياجات المتزايدة أبدأً لمنتجاتي PP في الأسواق المحلية في مختلف أرجاء العالم. وبصفتها رائدة عالمياً في تقانة وإنتاج البولي أوليفينات، فإنّ لداو طيفاً واسعاً من المنشآت المخبرية العاملة على اكتشاف وتطوير وتوسيع كل من تقانات جديدة، ومحفزات، والمنتجات البوليميرية الناتجة. تضمّ المنشآت مخابر كبيرة لتحضير محفزات على القياس المخبري، ومنشآت رائدة للبولي بروبيلين والمحفز ومخابر تطبيقات البروبيلين. مواقع البحث والتطوير (R&D) الرئيسية هي:

هيوستون، تكساس (تحضير المحفز، تطبيقات منتج البولي بروبيلين).

جنوب تشارلستون، غرب فيرجينيا (منشآت رائدة للبلمرة في الطور الغازي).

باوند بروك، نيوجرسي (اختبار ريولوجية البوليمير).

ميدلاند، ميشيغان (تحضير المحفز، علم مواد البوليمير والتوصيف).

فريبورت، تكساس (علم مواد البوليمير والتوصيف).

تعاون خارجي (محفزات جديدة، طلائع محفز جديدة، اصطناع ربيطة عضوية).

مدفوعةً إلى أن تُطوّر باستمرار موقعها بصفتها الشركة الرائدة في العلوم والتقانة في الصناعة الكيميائية، فإنّ داو تقوّي منظمتها في R&D الواسعة الطيف لتوليد تقانة محفز فعال وجديد. من خلال تطبيق علم مواد البوليميرات وتقانات المسح الكيميائية مثل الكيمياء الحاسوبية والتوافقية، فإنّ استثمار داو الكبير في برامج R&D لدعم سيرورة UNIPOL PP سوف يضمن تياراً مستقراً من المحفزات الجديدة وغير المتجانسة والوحيدة الموقع المصممة لخلق أجيال من منتجات PP الرائدة في السوق.

### منشآت مرخصة عاملة

### Licensed plants in operation

لداو 35 عاماً في تجربة سيرورة UNIPOL ذي المضجع المميّع، في الطور الغازي بدءاً من منشأة البولي إثيلين التجارية الأولى عام 1968 وتوسيع تقانة الـ UNIPOL إلى UNIPOL PP عام 1986. لقد برهنت سيرورة



UNIPOL على استمراريتها، ومرونتها، ومزاياها البيئية فيما يزيد على 120 خطأ لمفاعل بولي أوليفين في العالم يضمّ 1700 مفاعل - سنة من تجربة التشغيل (عند نهاية عام 2003).

باستثناء منشآت UNIPOL PP الخاصة بدّاو، يوجد 23 من حاملي الترخيص يشغلون 34 خطّ تفاعل في 15 بلداً في القارات الست (الشكل 2.4.16). تقريباً يجري إنتاج 6 ملايين طن من PP سنوياً باستعمال سيرورة UNIPOL PP. للحصول على قائمة كاملة بالمنشآت التجارية العاملة، انظر الجدول 2.4.16.



- 23 من حاملي إجازة في التشغيل.
- منشآت في خمسة عشر بلداً وست قارات.
- إنتاج ما يزيد على 6 ملايين طن سنوياً من ستة وثلاثين خط إنتاج .

الشكل 2.4.16: الوجود العالمي لسيرورة UNIPOL PP.

## Technology delivery

## إيصال التقنية

إنّ تقانة سيرورة UNIPOL PP موثّقة بعناية في أدلة استعمال تغطي المعرفة العلمية الأساسية، وآليات تشغيل المنشأة النموذجية، ورزمة شاملة عن تصميم السيرورة التي تزود بمعلومات الهندسة الأساسية التي يستطيع ابتداء منها مهندس متعاقد أن يعمل. إنّ العاملين الخبراء يعملون عن قرب مع حاملي الترخيص في كلّ أجزاء السيرورة في تحويل التقنية الأساسية إلى منشأة جديدة.

## الجدول 2.4.16: وحدات UNIPOL PP العاملة

إمكانية المنتج	خطوط المفاعل	الإقلاع	البلد	الشركة
H/R/I	1	1985	الولايات المتحدة	Dow P-1
H/R/I	1	1988	كوريا	L. G. Caltex
H/R/I	1	1989	الولايات المتحدة	Huntsman 1
H/R	1	1989	فرنسا	Polychim
H/R/I	1	1990	كولومبيا	Propilco
H/R/I	1	1991	الولايات المتحدة	Epsilon Polymers 1
H/R/I	1	1991	أستراليا	Basell
H/R/I	1	1991	ألمانيا	Dow Wesseling
H/R	1	1991	الولايات المتحدة	Huntsman 2
H/R	2	1992	أندونيسيا	TPII
H/R	2	1992	ألمانيا	DSM (حالياً SABIC)
H/R/I	1	1992	اليابان	Japan Polychem
H/R/I	1	1992	بلجيكا	Solvay (حالياً BP) 1
H/R	1	1992	ماليزيا	Polypropylene Malaysia
H/R/I	1	1993	السعودية	SABIC 1, Ibn Zahr
H/R/I	1	1995	أندونيسيا	TPI2
H/R/I	2	1996	الهند	Reliance 1
H/R	1	1996	الولايات المتحدة	Epsilon Polymers 2
H/R/I	1	1996	الولايات المتحدة	Solvay (حالياً BP) 2
H/R/I	1	1996	كوريا	Hyosung T &C, Ltd.
H/R/I	1	1997	الكويت	PIC
H/R	1	1998	الفلبين	J. G. Summit
H/R/I	2	1999	الهند	Reliance 2
H/R	1	1999	الولايات المتحدة	ARCO
H/R/I	2	1999	الولايات المتحدة	Pinnacle Polymers
H/R/I	1	1999	الهند	Reliance 3
H/R	1	2000	السعودية	SABIC 2, Yanpet
H/R	1	2001	مصر	OPC
H/R	1	2001	السعودية	SABIC 3, Ibn Zahr 2
H/R/I	2	2003	الولايات المتحدة	Conoco Phillips

يجري تدريب حاملي الترخيص على كل أوجه تقانة UNIPOL PP - من نظرية السيرورة إلى العملي، وكذلك تدريب تجريبي. يجري عقد دورات توجيه أولية تغطي كلاً من السيرورة والنتائج للعاملين التقنيين وفريق المشروع. يجري تأمين برنامج تدريب شامل على العمليات لموظفي المنشأة قبل الإقلاع. في هذا البرنامج الأكثر شمولاً، يمضي العاملون من حاملي الترخيص، من عمليات المنشأة والصيانة ومجموعات المخبر، أسابيع في مركز التدريب على تقانة سيرورة UNIPOL في هيوستون، تكساس، وذلك ضمن برنامج على النمط الجامعي، وقد خُرج أكثر من 1500 متخرج.

يتلقى المتدربون تعليمات خبيرة في مجموعات دراسة صغيرة. يُضاف إلى الدراسة التدريبية زمنُ تدريب يمضيه المتدربون على محاكاة حاسوبية حديثة جداً للمنشأة تولدُ السلوك وشاشات غرف التحكم لمنشأة حقيقية. هذه الأداة التدريبية تختزل عدة سنوات من التدريب في أسابيع. يستطيع المدرب أن يبرمج التغيرات غير المتوقعة بالاستعانة بالمحاكي، ويمكن إعادة مشاهدة استجابات المتدربين للدراسة والتصحيح. يجري استعمال نماذج المحاكاة لتعليم تصميم المنشأة وتقانات التصميم، ويجري تزويد حاملي الترخيص بكتيبات تدريب شاملة للاحتفاظ بها كمرجع دائم.

يؤمّن فريق مدرّب من داو، يضمّ مهندساً رئيسياً وعدداً من مختصي التشغيل، مساعدة حقلية أثناء مرحلة التجريب القاسي وضبط الموسطات والإقلاع لكل منشأة جديدة تحمل الترخيص. بعد أن تبدأ المنشأة بالعمل، يمكن لحاملي الترخيص أن يشاركوا في برنامج تبادل لتلقي التحسينات التقنية.

## Bidding contractor program

## برنامج مزادات المقاولين

تعرض مجموعة مكونة من عدد من مقاولي المزادات والخبراء بالعمل مع تقانة سيرورة UNIPOL PP دعماً كبيراً للزبون قبل توقيع الترخيص. لهؤلاء المقاولين اطلاع على أحدث المعلومات التقنية السرية بحيث يمكنهم بدقة تقدير تكلفة منشأة UNIPOL PP وتزويد سعر محتمل قبل توقيع الترخيص. عند مقاولي

المزادات معرفة شاملة وخبرة في توظيف مشاريع تستخدم تقانة سيرورة UNIPOL PP. إنهم يخضعون لتدريب دوريّ واطلاع على تطويرات التقانة ويعملون عن قرب مع داو أثناء تطوير المشروع، والتخطيط، والتنصيب. إنّ مقاولي UNIPOL كمجموعة مسؤولون عن تصميم وبناء أكثر من 75% من كل خطوط إنتاج UNIPOL العاملة حالياً.

## المنتجات والنواتج الثانوية Products and by-products

تعرض سيرورة UNIPOL PP لمصنعي PP الطيف الأوسع من البوليميرات الواحدية، والبوليميرات المشتركة العشوائية، والبوليميرات المشتركة المقاومة للصدم المتوافرة اليوم. إنّ لراتنتاجات PP المنتجة من قبل سيرورة UNIPOL PP تطبيقات عريضة القطاع في الكثير من مناطق السوق. إنها تتصف بانتظام ممتاز وتغطي طيفاً عريضاً من تدفقات الصهارة، ومنحلات الكزيلين، ومحتوى المونومير المشترك. تضمّ هذه المنتجات بوليميرات مشتركة عشوائية مختصة CEFOR<sup>TM</sup> مع خواص ضوئية استثنائية وسلوك ختم حراري ممتاز وبوليميرات مشتركة عالية الصدم مع ميزان ممتاز من مقاومة الصدم والجساءة. تقريباً جرى صنع 200 منتج تجاري من سيرورة UNIPOL PP. يمكن لداو أن يؤمّن دعماً بحثياً للمنتج بحبث يُقدّم إلى حاملي ترخيص UNIPOL PP لتطوير منتجات نوعية لأسواقهم المحلية.

## بوليميرات واحدية Homopolymers

يمكن لسيرورة UNIPOL PP أن تنتج بوليميرات واحدية مبرهنة تجارياً لكلّ التطبيقات. وهي تضمّ الألياف، والخيوط، وتدعيم السجاد، والأقمشة المنسوجة وغير المنسوجة، والتبريد الأنبوبيّ بالماء، والتغليف الجاسئ والطّيع، والقولبة بالحقن لكلّ أنواع الأجزاء.

## بوليميرات مشتركة عشوائية Random copolymers

تؤمن البوليميرات المشتركة العشوائية (بوليميرات مشتركة من البروبيلين والإثيلين أو البوتين تُصنع في مفاعل واحد) شفافية عالية، ومرونة، وأداء بالختم

الحراري، ودرجة حرارة بلورة أخفض من البوليميرات الواحدية. تؤمن سيرورة UNIPOL PP بوليميرات مشتركة عشوائية للاستعمال في القولة بالنفخ، والقولة بالحقن، والأغشية وحيدة الطبقة وذات البثق المشترك.

### Impact copolymers

### بوليميرات مشتركة للصدم

إنّ البوليميرات المشتركة المقاومة للصدم هي ليست بوليميرات مشتركة حقيقية. وإلى حدّ ما، فهي مشكلة بتشتيت حميم للبوليمير الواحدي وأطوار مطاطية إثيلين-بروبيلين مولدة مباشرة من نظامي تفاعل UNIPOL PP العاملين على التوازي. تؤمن البوليميرات المشتركة المقاومة للصدم مقاومة للصدم ممتازة عند درجات حرارة منخفضة. تضمّ أهم التطبيقات النهائية، تطبيقات السيارات، والأدوات المنزلية، والأثاث، والرزم الجاسئ.

### Controlled rheology

### ريولوجيا مضبوطة

تقدّم تقانة ريولوجيا المفاعل اللاحق المضبوطة (أي تحطيم البيروكسيد) مرونة لصنع عدد من المنتجات ذات خواص مختلفة، مع أنها تستعمل شروط مفاعل البلمرة نفسها. هذه المنتجات المحطّمة لها تدفقات صهارة أعلى وتوزعات وزن جزئي أضيق من تلك الموافقة للراتجات المنتجة المؤسسة على المفاعل.

## ملخص عن خصائص منتج UNIPOL PP

### UNIPOL PP product attributes summary

#### Film grades

#### أنواع الأغشية

غشاء BOPP. خاصة أساسية لسيرورة UNIPOL PP هي قدرتها أن تفصل بسهولة وحسب الطلب محتوى منحلّات الكزيلين لتسمح بإنتاج راتجات ذات منحلّات كزيلين عالية وبدون التضحية بمعدلات الإنتاج التي يعانيتها مستعملو تقانات منافسة. تعطي منحلّات الكزيلين الأعلى امتطاطية للبوليمير وقابلية معالجة محسنة كثيراً.

يجري تصميم البولي بروبيلين الموجّه وفق محورين من UNIPOL (BOPP) للعمل عند سرع عالية (بدون كسر للشبكة) على خطوط دورنيه Dornier، وميتسوبيشي Mitsubishi، وبروكنر Brückner. لقد دُرِس واحد من أكثر أنواع UNIPOL PP شعبية 5D98K عند سرعة خط أعلى من 470 m/min وذلك عند خط بروكنر حديث جداً. لقد جرى البرهان أنّ هذا النوع هو واحد من نوعين فقط من أغشية BOPP المنتشرة في العالم العاملة عند هذه السرعة (2003).

تنشأ أيضاً امتطاطية أعلى للبوليمير مع قابلية ممتازة للمعالجة من تركيب محدد من محفّز SHAC، ومحفّز مشارك، و SCA المستعمل لصناعة هذا النوع. يساهم نظام المحفّز ببلورة بوليمير مهندس يعطي امتطاطية محسّنة كثيراً في منتجات UNIPOL BOPP.

هاتان الخاصتان - منحلات الكزيلين العالية وبلورة بوليمير واحدي فريدة- تجعلان الأنواع UNIPOL PP BOPP أفضل من الأنواع المنافسة في قابلية المعالجة وسرعة الخط.

على الرغم من منحلات الكزيلين الأعلى، فإنّ أنواع UNIPOL PP تلبّي كلّ خواص الشدّ المطلوبة لكلّ تطبيقات BOPP.

غشاء السكب. إنّ أنواع أغشية السكب من البوليمير الواحد والعشوائي UNIPOL PP رائدة في السوق في أمريكا الشمالية. تمنح أنواع أغشية السكب من البوليمير المشترك العشوائي شفافية أفضل وكذلك معامل الاحتكاك coefficient of friction (COF) وذلك مقارنةً بمنتجات منافسة أخرى. هذه الخواص الممتازة هي نتيجة لخواص إضافة المونومير المشترك الفريدة من المحفّز SHAC والمناخ الخارجي النوعي. يؤمّن تركيب المزج الرجعي من سيرورة UNIPOL مع تقانة محفّز SHAC مستويّاً محسناً من عشوائية المونومير المشترك في السلسلة الرئيسية للبوليمير. بدورها، تعطي هذه البلورة المخفضة شفافية أفضل ومعبر ارتحال سريع لمضافات الانزلاق لتوفّر بسرعة خواص COF للسطح.

**غشاء TWQ.** إنّ أنواع UNIPOL الأنبوبية والمبرّدة بالماء TWQ تضمّ كمية أمثلية من منحلات الكزليين لتعزيز ارتحال الإضافات الزالقة إلى السطح. يوفر هذا خصائص ممتازة للغشاء من نوع TWQ. إنّ صياغات TWQ تضم توازناً ممتازاً من معاملات مضادات التكتل والانزلاق، وقد جرى اختيارها من خلال خبرة سوقنا العالمية والأبحاث المركّزة على TWQ.

**غشاء الإحكام الحراري.** إنّ سيرورة UNIPOL PP خبيرة في إنتاج بوليميرات مشتركة عشوائية للإحكام الحراري مع محتوى عالٍ جداً من الإثيلين. يوفر البوليمير المشترك العشوائي العالي المحتوى من الإثيلين درجات حرارة إحكام حراري منخفضة مرغوبة وكذلك خواص التصاق حراري ممتازة. إنّ إدخال مستويات عالية من الإثيلين في البوليميرات المشتركة العشوائية هي خاصية فريدة لسيرورة المضجع المميّع في الطور الغازي؛ إذ إنّ سيرورات الطور السائل المنافسة لا يمكن أن تحقق مستوى عالي من الإثيلين بدون انخفاضات في معدلات التصنيع والفعالية.

تقدّم أيضاً لائحة المنتج UNIPOL PP البوليميرات المشتركة العشوائية من البوتين CEFOR® butene وهي منتجات للإحكام الحراري ذات شفافية عالية استثنائية.

## Textile grades

## أنواع الأقمشة

**ربط مغزول.** تعرض UNIPOL PP بوليميرات واحدة متميزة وبوليميرات مشتركة عشوائية لسوق الربط المغزول. إنّ أنواع الربط المغزول UNIPOL PP مصممة لتؤمّن توزيعات وزن جزيئي أضيق (MWDs) من تلك الموافقة لراتجات منافسة. يقود هذا التوزّع MWD الضيق المولّد بتركيب فريد من محفز SHAC، ومحفز مشارك، وSCA، ومقرون بريولوجيا مضبوطة إلى سرعة خطوط أعلى. تؤمّن أيضاً منصات محفز SHAC المتطورة محتوى منخفضاً جداً من الأوليغوميرات لأنواع الربط المغزول UNIPOL PP - وهي خاصة مهمة لتطبيقات الكم العالي، والسطح الكبير. إضافة إلى ذلك، فإنّ أنواع الربط المغزول UNIPOL PP رائدة صناعياً برزمة

**خيوط مستمرة جسيمة (BCF).** تضمّ أنواع UNIPOL PP BCF رزمة من الإضافات المصممة خصيصاً لتعزيزٍ ممتازٍ للون، حتى في تطبيقات السجادة البيضاء. لـ UNIPOL PP الكثير من خيارات الصياغة، تضمّ راتنجات مصممة لتطبيقات الاستقرار تجاه الأشعة فوق البنفسجية وعدم اضمحلال اللون غازياً. تؤمّن أنواعنا من BCF التي جرت أمثلة MWD الخاص بها أداءات سحب أفضل ومقاومة ألياف أعلى من الأنواع المنافسة. ينتج من أنواع BCF ذات منحلات الكزيلين المنخفضة وتدفق الصهارة العالي أداء ممتاز في الغزل والسلوك الحراري لتطبيقات خيوط وجه السجاد الذي يتطلب رجوعية resilience عالية.

**الشريط الرافي (Raffia).** إنّ أنواع الرافي من UNIPOL PP هي أنواع قوية (عالية التماسك) لسوق الأشرطة. إنّ أنواع UNIPOL PP مصممة لتخفيض محمول الماء لسيرورات الشريط. تعالج صياغات النوع احتياجات كلّ تطبيقات الرافي، بما فيها الاستقرار تجاه UV. تفقد أنواع الشريط UNIPOL ذات MWD الأضيق إلى إنتاج مبنوق أعلى وسرّع خط أعلى مقارنةً بالأنواع المنافسة.

## Molding and extrusion

## القولبة والبتق

البوليميرات الواحديّة. يتراوح MFR للبوليمير الواحد بين 0.5 و 100 g/10 min وهذا مناسب لتتوع عريض من تطبيقات القولبة المعقّدة والتطبيقات المتطلّبة لأزمنة حلقة قصيرة. إنّ هذه الأنواع المنوّاة وغير المنوّاة مصيعة لتضمّ إضافات مختلفة، بما فيها عوامل مضادة للكهرباء الساكنة وعوامل التحرير من القالب لكلّ تطبيقات القولبة بالحقن.

بوليميرات مشتركة عشوائية. إنّ البوليميرات المشتركة العشوائية الشفافة UNIPOL PP وذات مجال تدفق الصهارة العريض ناجحةً على نحو استثنائي في سوق العمل. هذه البوليميرات المشتركة مصيعة بعناية لتحسين الشفافية ولتأمين لمعان ممتاز لعدد من التطبيقات. تتصف أيضاً أنواع كهذه بقابلية معالجة ممتازة وأزمنة حلقات أقصر للتطبيقات المطلوبة من البوليميرات المشتركة العشوائية في السوق.



بوليميرات مشتركة مقاومة للصدم. تؤمن البوليميرات المشتركة المقاومة للصدم العالي والمتوسط طيفاً عريضاً من إمكانات تدفق الصهارة مع جساءة ممتازة لمعالجة عدد من التطبيقات. إنّ البوليميرات المشتركة المقاومة للصدم UNIPOL PP معروفة بخواص قلبية ممتازة لتطبيقات القلبية بالحقن بدون لف أو خطوط قالب وبأنواع ذات مقاومة عالية للتعرق.

توفّر إمكانية نظام المحفّز SHAC الجديدة بوليميرات مشتركة IMPAX ذات الجساءة العالية جداً ومقاومة الصدم العالية. تلقى هذه البوليميرات المشتركة الجديدة المقاومة للصدم قبولاً ممتازاً في السوق. تضمّ الأمثلة التجارية أنواعاً ذات فشل الصدم اللين العالي على نحو استثنائي عند  $8^{\circ}\text{C}$  و 30 MF. تضمّ أيضاً تقانة UNIPOL PP IMPAX طيفاً منتجاً تجارياً من أنواع القلبية بالحقن الرقيقة الجدران (TWIM) من 35 إلى 130 MF تجمع بين إنتاج ممتاز لحلقة القلبية، ومقاومة صدم عالية، وجساءة مميزة (ASTM D790/D4101) مع 1% معامل الانعطاف القاطع فوق 200,000 psi، مع استعمالها لعوامل تنوية منخفضة التكلفة.

## Wastes and emissions

## النفايات والانبعاثات

إنّ تقانة UNIPOL PP مصممة لإصدار نفايات هي أساساً غير ملوثة، التي تمكّن السيرورة من أن تلبّي الأنظمة المتعلقة بالهواء والماء والنفايات الصلبة في الكثير من البلدان. يسهّل العدد الصغير من مراحل السيرورة وغياب المذيب التوافق مع معايير انبعاثات الهيدروكربونات. لقد رُخص لمنشآت وقد بُنيت في 16 دولة على القارات الست، بما فيها دول ذات متطلبات بيئية قاسية جداً.

يجري إشعال الهيدروكربونات المفرّغة روتينياً لتخفيض الضغط في المفاعل بين حين إلى آخر. يجري استرجاع أو إشعال كل آثار الهيدروكربونات المزالة من حبيبات الراتنج. انبعاث جسيمات البوليمير إلى الهواء منخفض جداً، مع غبار مضبوط بالمرشحات على الغاز العادم من محطات النقل. يجري جمع التصريف السطحي وتنخيله لإزالة الملوثات البوليميرية وتباع على أنها خارج

النوع. تتألف النفايات الصلبة من كميات أصغرية من محفّز غير فعّال ومضاجع المعالجة، التي يمكن أن توضع في مكبّ النفايات. لا يوجد في سيرورة الطور الغازي أي تيارات نفايات سيرورة مائية على الإطلاق.

## Process economics

## اقتصاديات السيرورة

تقدّم سيرورة UNIPOL PP لمصنعي PP طريقة مرنة واقتصادية لإنتاج مجال آخذ بالنمو من النواتج النهائية. مع مجال كامل من محفزات البلمرة SHAC العالية الأداء ومفاعل كامل في الطور الغازي، لا توجد حاجة إلى إزالة متبقيات المحفّز، أو استخلاص راتنج أتاكتيكي، أو مرحلة لمعالجة السوائل. تقدّم بساطة السيرورة هذه ميزات اقتصادية كبيرة تفوق سيرورات PP التجارية الأخرى، مع توفيرات مباشرة في كلفة رأس المال وتكلفات تشغيل منخفضة، وذلك على مدار حياة المنشأة.

## Investment

## الاستثمار

تؤدي بساطة سيرورة UNIPOL PP إلى تكاليف الاستثمار الأخفض داخل حدود البطارية (ISBL) بالنسبة إلى مانحي تراخيص التقانات المنافسة. تساهم المزايا العديدة لسيرورة UNIPOL PP بتكلفة تنصيب كلية (TIC) منخفضة ومميّزة للسيرورة:

- لا هزّازات ميكانيكية في المفاعل.
- لا مذيب للتعامل معه، أو تنقيته، أو إعادة تدويره.
- يمكن استعمال معظم المواد الأولية التي تحقّق مواصفات الشراء التجارية بدون معالجة مُسبقة.
- لا تلزم معالجة مسبقة للمحفّز أو ما قبل بلمرة.
- لا خزن مرحلي للراتنج بسبب التحضير المباشر للحبيبات.
- لا مزج على دفعات للمنتج بفضل الانتظام الممتاز للمنتج.
- لا متطلبات خاصة في التصميم لاعتبارات غير اعتيادية في الأمان أو الصحة.

على نحو مشابه، تؤدي فعالية سيرورة UNIPOL PP إلى تكاليف منشآت أصغرية خارج حدود البطارية (OSBL):

- ينتج من الاستعمال الفعال للمنفعات باستثمار أخفض في تزويد الخدمات والتوزيع.

- ينتج من غياب نفايات مستمرة صلبة وسائلة، مقروناً بفعالية بلمرة عالية، منشآت معالجة نفايات وضبط للانبعاثات منخفضة العدد.

وأخيراً، لسيرورة UNIPOL PP قدرة مضاعفة إنتاج أسيّة جيدة جداً. إن قرن هذه الحقيقة بطاقة إنتاجية لخط تفاعل أحادي رائد صناعياً في سيرورة UNIPOL PP يعني أنه يمكن تحقيق طاقة إنتاجية متزايدة كثيراً مقابل استثمار صغير.

وبينما تكون تكلفة التنصيب الكلية (TIC) مرتبطة إلى حدّ كبير بهدف المشروع، والموقع، ومناخ العمل، وغيرها، يعطي الجدول 3.4.16 فكرة عن منشآت UNIPOL PP.

### الجدول 3.4.16: استثمار UNIPOL PP، أساس USGC 2003

واحد/عشوائي/صدم		البوليمير الواحد		مزيح المنتج
415	300	415	300	الطاقة الإنتاجية، kMTA
				استثمار، مليون دولار أمريكي
78.1	69.0	59.6	54.4	ISBL
35.2	30.4	34.3	29.4	OSBL
113.3	99.4	93.6	83.8	المجموع
273	331	226	279	دولار/طن/سنة

يضمّ ISBL كلّ منشآت السيرورة ابتداء من تلقّي المواد الأولية حتى تشكّل الحبيبات. أساس OSBL هو بناء المنشأة ضمن مجمّع بتروكيميائي قائم مع توفرّ المنفعات الأساسية. يضمّ OSBL توزيع المنفعات، وجمع مياه العواصف، والترشيح، والشعلة، ومعالجة المنتج، والتغليّف الصغير، إضافة إلى مستودع قادر على تخزين إنتاج ثلاثة أسابيع.

تعمل داو باستمرار على تخفيض تكلفة تنصيب منشآت سيرورة UNIPOL PP. لمعلوماتٍ حول استثمار مُحدّث، اتصلُ بمجموعة ترخيص UNIPOL PP من داو.

## Operating cost

## تكلفة التشغيل

تسمح فعالية استعمال المونومير العالية واستهلاك المنتفعات المنخفض لحاملي ترخيص UNIPOL PP أن يكونوا المنتجين الأرخص لراتنجات PP. إنّ استعمال المونومير والمنتفعات مستقل عن الطاقة الإنتاجية المسماة للمنشأة على أساس كل طن من الراتنج. إنّ فعالية تحويل مونومير (البروبيلين) والمونومير المشترك (إثيلين) إلى PP هي 99 بالمئة، وذلك على كامل مجال منتجات UNIPOL PP تقريباً.

استعمال المونومير، (*) kg من المونومير لكلّ kg من المنتج	
1.009	بوليمير واحد
1.009	بوليمير مشترك عشوائي
من 1.009 إلى 1.013	بوليمير مشترك للصدم

(\*) على أساس المونومير المحتوى.

إنّ تكاليف المنتفعات (ماء التبريد، والبخار، والطاقة، والنتروجين، وهواء المنشأة) منخفضة جداً، بمجموع بحدود 20 دولاراً للطن في حالة منتجات البوليمير الواحدي والبوليمير المشترك العشوائي و25 دولاراً للطن في حالة منتجات البوليمير المشترك المقاوم للصدم (على أساس التكلفة في ساحل الخليج في الولايات المتحدة لعام 2003).

تتغير كثيراً تكاليف الكيماويات والمحفّز مع مختلف المنتجات. لمزيد من التفاصيل، اتّصل مع مجموعة ترخيص UNIPOL PP من داو.

إنّ الاحتياجات المنخفضة في عدد العاملين أمر مفتاحي لتكون تكاليف دورة المنشأة أصغر. إنّ عدد العاملين لتشغيل وصيانة UNIPOL PP منخفض جداً مقارنةً بالطاقة الإنتاجية للمنشأة. بغضّ النظر عن الطاقة الإنتاجية، تتطلّب مساحة الـ ISBL من وحدة سيرورة UNIPOL فقط أربع مناوبات لمواقع العمال ومناوبة لموقع مخبري. لا يلزم أيّ مناوبة دائمة للصيانة.

مستويات المهارة للعمال، وموظّفي الصيانة، والمحلّلين المخبريين هي نموذجياً تلك الموجودة في الصناعة البتروكيميائية. لا تلزم مهارات فريدة. وبسبب بساطة مختلف الوظائف، يستطيع العمال بسهولة تعلّم المهارات لكلّ الوظائف والدوران على كلّ المواقع بين فترات نظامية.

## الفصل 5.16

# سيرورة CHISSO في الطور الغازي لإنتاج البولي بروبيلين

## Chisso Gas-Phase Polypropylene Process

تاكيشي شيريشي

شركة تشيسو

طوكيو، اليابان

### خلفية التقانة وتاريخها Technology background and history

إن سيرورة Chisso في الطور الغازي لإنتاج البولي بروبيلين (PP) هي النسخة الأكثر حداثة للتطوير المشترك بين كيموايات BP (شركة Amoco الكيمائية سابقاً) وشركة Chisso. لقد طُوِّرت هذه السيرورة في الطور الغازي من قبل Amoco للبولىمير الواحد في أواسط السبعينيات وجرى توسيعها من قبل Chisso لتضم إنتاج البولىمير المشترك المقاوم للصدم إيثيلين-بروبيلين عام 1987.

لقد عُدِّلت سيرورة Amoco/Chisso وحُسِّنت من قبل شركتين على مدار مدة زمنية طويلة أثناء وجود علاقة عقدية بين الشركتين المرتبطتين معاً بتبادل المعلومات التقانية وترخيص سيرورة الـ PP. إلا أن Chisso و Amoco قررتا إنهاء علاقتهما ودياً في ربيع عام 1995. ومنذ ذلك الحين، قامت كل شركة على نحو مستقل بنشاطات الترخيص. حالياً، ست منشآت PP قيد العمل التجاري باستعمال

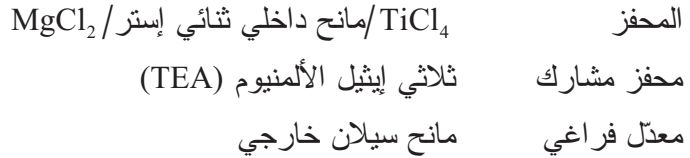
تقانة سيرورة Amoco/Chisso في الطور الغازي لإنتاج PP، وأربع منشآت لسيرورة PP في الطور الغازي وفق تقانة Chisso قيد البناء أو مخطط لها (انظر الجدول 3.5.16). تتضمن تقانة سيرورة Chisso في الطور الغازي لإنتاج PP تعديلات على المحفز إضافة إلى تعديلات على كل مرحلة من أقسام سيرورة إنتاج البوليمير المشترك.

حالياً، قامت شركتا Chisso و Japan Polychem (فرع من شركة ميتسوبيشي Mitsubishi الكيماوية في اليابان) بعمل مشترك جديد للـ PP هو شركة البولي بروبيلين اليابانية. لقد أعطيت الحقوق أيضاً لمنح ترخيص هذه التقانة إلى شركة JV الجديدة.

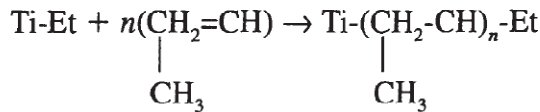
## آلية البلمرة وأنواع البوليميرات

### Polymerization mechanism and polymer type

يجري استعمال نظام المحفز التالي من نوع زيغلر-ناتا على نطاق واسع للإنتاج التجاري لـ PP:



لقد عُرضت الكثير من النظريات في الأدبيات تخصّ آلية بلمرة البروبيلين. تعالج معظم النظريات البلمرة على أنها تجري وفق آلية أنيونية تساندية مع أنواع فعالة نامية من التيتانيوم العضوي. إنّ بلمرة البروبيلين يمكن أن تجري كما يلي:



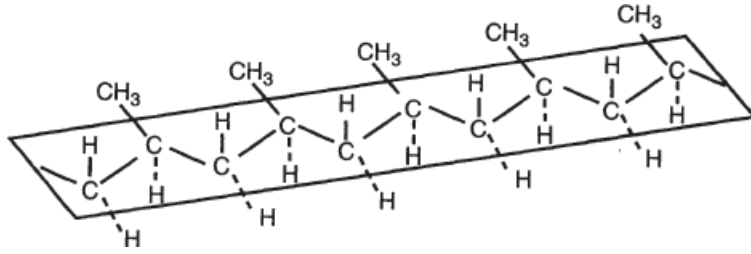
ترتبط المرحلة الأولى بالتأثير المتبادل بين TEA مع مراكز Ti الفعالة تحفيزياً على سطح المحفز المحمول. إنّ زمرة الإيثيل (Et)، التي هي متساندة مع

كلّ من Ti و Al، هي نقطة المبادرة لجزيء بوليميري إيزوتاكتيكي. تحصل المبادرة عندما يدخل جزيء بروبيلين مستقطب بين Ti و Et.

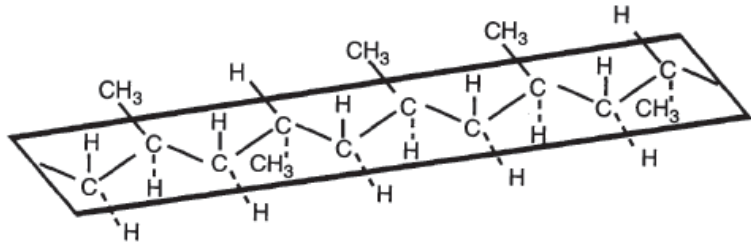
## Homopolymer

## البوليمير الواحدي

يجري إنتاج البوليمير الواحدي بالبروبيلين فقط بوصفه المونومير. من المعروف أنّ محفزات زيغلر-ناتا غير المتجانسة تنتج مزيجاً من PP بانتظامات فراغية مختلفة، أي إيزوتاكتيكية، وسانديوتاكتيكية، وأتاكتيكية. يظهر أدناه نوعا البولي بروبيلين الأكثر شيوعاً، اللذان يمكن إنتاجهما.



إيزوتاكتيكي  
(بلوري)



أتاكتيكي  
(لا متبلر)

في PP الإيزوتاكتيكي تكون زمر الميثيل موجهة في الاتجاه ذاته، ما يؤدي إلى بوليمير عالي البلورية. على الجهة الأخرى، تكون زمر الميثيل في PP أتاكتيكي موجهة عشوائياً، ما ينتج منه بوليمير لا متبلر. المادة البلورية هي المنتج المرغوب تجارياً لأنّ للبوليمير العالي البلورية خواصّ فيزيائية وميكانيكية ممتازة بفضل جسامته العالية. مع ذلك، يمكن تفصيل هذه البلورية عند اللزوم لكلّ تطبيق خاص للمنتج. المحفّز بذاته، إضافة إلى نوع مانح السيلان الخارجي المستعمل على أنه معدّل فراغي، هما مهمان جداً لضبط الانتظام الفراغي/بلورية لبوليمير PP.



## البوليمير المشترك العشوائي

### Random copolymer

إنّ البوليمير الواحدي PP معروف بنقطة انصهاره العالية (تقريباً بحدود  $165^{\circ}\text{C}$ ) وجساعته العالية. إلاّ أنه ولبعض التطبيقات مثل تطبيقات القلوبة بالنفخ (قوارير) أو الأغشية، يلزم نقطة انصهار أخفض، وشفافية أعلى، وطرأوة أكبر. ولتحسين هذه الخواص، يجري القيام بلمرة مشتركة عشوائية إيثيلين - بروبيلين. يجري إنتاج البوليمير المشترك العشوائي PP عبر بلمرة كمية صغيرة من المونومير المشترك إيثيلين مع مونومير البروبيلين. تصبح وحدات الإيثيلين موزعة بعشوائية في سلسلة بوليمير البروبيلين الأساسية، الأمر الذي يحطّم الانتظام الفراغي لسلسلة البوليمير الإيزوتاكتيكية وينتج منه تخفيض في بلوريّة البوليمير.

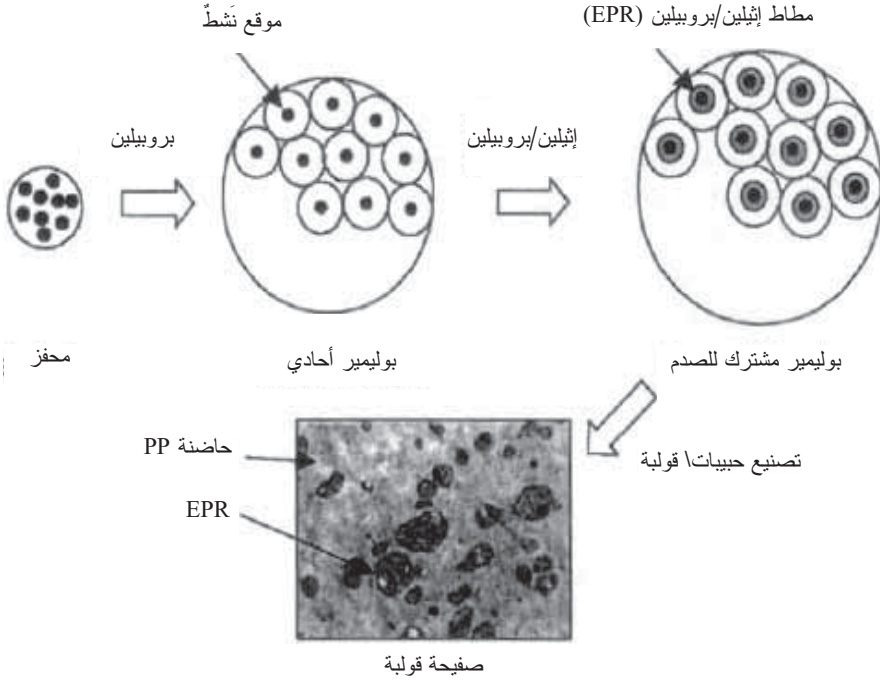
## البوليمير المشترك المقاوم للصدم

### Impact copolymer

لتحسين مقاومة الصدم للبوليمير الواحدي، يجري عادة استعمال البلمرة المشتركة "كتلية التعاقب" بواسطة مرحلة بلمرة مشتركة عشوائية إيثيلين-بروبيلين وذلك بعد مرحلة البلمرة الواحدية الأولية. يجري عادة إنتاج البوليمير المشترك المقاوم للصدم باستعمال مفاعلين أو أكثر على التسلسل. يجري إنتاج بوليمير واحد PP في المفاعل الأول، وبعده إنتاج بوليمير مشترك عشوائي إيثيلين-بروبيلين في المفاعلات الثانية واللاحقة. إنّ زمن حياة سلسلة بوليمير نشطة فعالة قصير جداً؛ لذلك فإنّ سلاسل البوليمير الواحدي المنتجة في المفاعل الأول لا يمكن اعتبارها "حية" عندما تدخل المفاعل الثاني. ولهذا فإنّ سلاسل البوليمير المشترك العشوائي هي سلاسل أخضعت لمبادرة من جديد وهي مفصولة ومتميزة من سلاسل البوليمير الواحدي. وهكذا فإنّ البوليمير المشترك للصدم هو مزيج حميم من سلاسل البوليمير الواحدي والبوليمير المشترك العشوائي (الشكل 1.5.16).

إنّ مطاط الإيثيلين-بروبيلين المنتج في المرحلة الثانية من البلمرة هو مادة بوليميرية لا متبلرة ودقيقة. لذلك تلزم أمثلة المورفولوجيا (القياس، والشكل،

والمسامية) بالاعتماد على أداء المحفّز وذلك لتحقيق سهولة تدفق المسحوق البوليميري أثناء إنتاج مساحيق البوليمير المشترك العشوائي المقاوم للصدم.



الشكل 1.5.16: إنتاج بوليميرات مشتركة للصدم.

## Process features

## مميزات السيروورة

تمتاز سيروورة Chisso PP في الطور الغازي باستعمال محرك مهتز أفقيّ مع المحفز المحمول والعالي الأداء THC-C من شركة توهو Toho اليابانية. تزوّد هذه السيروورة مع تركيب المحفّز منتجي PP بميزات الاستهلاك المنخفض للطاقة، وخواص ممتازة لمنتج البوليمير المشترك المقاوم للصدم إيثيلين - بروبيلين، وبإنتاج كمية أصغرية من المنتجات الانتقالية، وكمية بوليمير عالية، ومعامل تشغيل عالٍ لوحدة السيروورة، وتكاليف تشغيل منخفضة. لقد جرى أمثلة/تبسيط كل مرحلة من السيروورة، ما نتج منه متطلبات استثمار رأس مال أولي منخفضة وتكاليف تصنيع منخفضة، في حين يتحسّن انتظام المنتج ويتأمّن ضبط ممتاز لنوعيته.

## تقانة المفاعل: تصميم فريد للمفاعل

### Reactor technology: unique reactor design

إحدى ميزات سيرورة Chisso هي التصميم الجديد لمفاعلها. تحصل البلمرة في مفاعل أفقي يضم هزازاً ميكانيكياً، مع حقن لنظام المحفز بالقرب من إحدى نهايتي المفاعل وإزالة للمسحوق عند النهاية الأخرى. يقارب توزع زمن الإقامة (RTD) residence time distribution ذلك الموافق لحركة تدفق مكبسي ضمن المفاعل، ويُقارن بذلك الذي نحصل عليه باستعمال أكثر من ثلاثة مفاعلات ذات صهاريج محرّكة باستمرار (CSTRs) continuous stirred-tank reactors. مع إعاقة في حدها الأصغر للمحفز وحببيات البوليمير، يمكن إنتاج منتجات بوليميرات مشتركة للصدم عالية الأداء باستعمال مفاعلين Chisso على التسلسل. إضافة إلى ذلك، يُقدّر لهذا المفاعل أن يكون له مردود الحيز-زمن الأعلى (معدل الإنتاج لكل واحدة حجم من المفاعل،  $\text{kg/h.m}^3$ ) من بين تقانات PP الأكثر حداثة، وبالتالي فهو يساهم بتكاليف رأس مال منخفضة ومنافسة.

### منتجات انتقالية أصغرية Minimal transition products

مع مفاعل بتدفق مكبسي، تكون المنتجات الانتقالية سريعة وتنتهي بسهولة مع خسارة بسبب إنتاج خارج النوع صغرى. يُقدّر إنتاج مواد المنتج ذات معدل تدفق صهارة انتقالي/خارج النوع بحدود 40 بالمئة أقل من ذلك المنتج بنظام مفاعل مكافئ CSTR على التسلسل.

### فعالية طاقة Energy efficiency

إن سيرورة Chisso في طور الغازي لإنتاج PP مصممة لتكون فعالة طاقياً. يجري فيها مزج كافٍ لمسحوق البوليمير باهتزاز ميكانيكي خفيف. وعلى عكس سيرورة المعلق الطيني القوام الممدد بالهيدروكربونات أو سيرورة وسط البروبيلين، فإن استهلاك البخار يكون أصغرياً، لأنه ليس هناك حاجة إلى توميض معلق البوليمير لفصل المسحوق المنتج. وعلى نحو مشابه، وبفضل ضغوط

المفاعل المنخفضة، توجد مواد طيارة أقل انحلالاً أو احتباساً تلزم إزالتها من المسحوق البوليميري.

## Catalyst

## المحفز

تستخدم سيرورة Chisso في الطور الغازي لإنتاج PP محفزاً جديداً مطوراً THC-C محمولاً من توهو له مورفولوجيا جسيمات مضبوطة، وفعالية عالية جداً، وانتقائية فراغية عالية جداً لإنتاج البوليمير. تسهل الفعالية العالية كمية إنتاج عالية للمفاعل، إضافة إلى تبسيط السيرورة، الأمر الذي يقود إلى متطلبات استثمار رأس مال منخفضة، وتكاليف تشغيل منخفضة، وخواص منتج ممتازة. إنَّ مردود محفّز توهو THC-C المحمول هو في المجال من 25,000 إلى 45,000 kg من PP لكلّ kg من المحفز وفقاً للمنتج الذي يجري إنتاجه. إنَّ الانتقاء الفراغي للبوليمير يمكن أن يُضبط بسهولة بتغييرات مناسبة لمتحولات السيرورة لتلبي مختلف متطلبات سوق المنتج. إنَّ نظام محفّز توهو THC-C المحمول له القدرة على إنتاج منتجات مسحوقية ذات مورفولوجيا مضبوطة ومناسبة للاستعمال في سيرورة Chisso في الطور الغازي. يتّصف مسحوق البوليمير الناتج بتوزّع ضيق لمقاس الحبيبات يضمّ كميات صغيرة جداً من نواعم البوليمير. يجري تأمين تدفق مسحوق ومعالجة ممتازين لإنتاج البوليمير المشترك مع المحافظة على نافذة تشغيل واسعة لمحتوى المونومير المشترك في المنتج. مع استعمال محفّز THC-C، يجري تبسيط تصميم وحدة السيرورة وإجراءات التشغيل. ومع وجود نواعم بوليميرية أقلّ، فإنّ تشغيل المنشأة موثوق للغاية، ومستقر جداً، ويتطلّب صيانة ميكانيكية في حدها الأدنى.

## الأمان والنظافة البيئية

### Safety and environmental cleanliness

لقد أظهرت التجربة التشغيلية على مدار ما يزيد على عقد أنّ سيرورة Chisso في الطور الغازي ذات خصائص أمان متأصلة، وذلك بفضل غياب الكميات الكبيرة من سوائل هيدروكربونات السيرورة. السيرورة أيضاً نظيفة بيئياً؛

يعمل قسم التفاعل بدون تحرير أي سوائل إلى البيئة، وبكمية صغيرة من الغازات المنفوخة التي تُحرق بشعلة مدخنة المنشأة. يوجد ضبط كامل لمفاعل البلمرة ونظام تبريده لأنّ تفاعل البلمرة ناشر للحرارة ويمكن إيقافه بسهولة عبر إيقاف تغذية المحفّز إلى المفاعل. في حالة طوارئ، مثل انقطاع الطاقة الكهربائية، يمكن منع الهروب الحراري غير المضبوط عبر "قتل" تفاعل البلمرة الناشر للحرارة وتخفيض ضغط المفاعل بسرعة. بعد إيقاف إما طارئ أو "مبرمج"، يمكن إعادة تفاعل البلمرة بسرعة عن طريق إعادة ضغط المفاعل ومتابعة تلقيم المحفّز. لم تواجه إيقافات للسيروورة ناجمة عن انسداد المفاعل أو ملحقاته أثناء شروط التشغيل الروتينية. لقد أثبت تصميم المفاعل ونظام تبريده المرافق أنه موثوق جداً.

### الإمكانات المتنوعة للمنتج **Versatile product capability**

بفضل مرونة سيروورة Chisso، فإنّ تصاميم منتج بوليميري عريضة القطاع تصبح ممكنة، مثل معدلات تدفق الصهارة (MFRs)، والانتظام الفراغي/بلّورية البوليمير، ومحتوى المونومير المشترك في البوليمير المشترك العشوائي، ومحتوى المطاط في البوليمير المشترك للصدم، كما هو موضّح في الجدول 1.5.16.

#### الجدول 1.5.16: مجالات خواص نموذجية لأنواع مرخصة

بوليمير مشترك للصدم	بوليمير مشترك عشوائي	بوليمير واحد	
50-0.65	35-1.8	40-0.5	مجال MFR، g/10 min (*)
28-20	33-21	37-31	مقاومة الشد، MPa
1400-720	1200-590	1800-1100	معامل الانعطاف، MPa
125-87	105-85	135-105	درجة حرارة الانحراف الحراري، °C (عند 0.45 MPa)
من 7 إلى عدم انقطاع (70<)	7.5-3.5	20-2	صدم آيزود عند 23°C، kJ/m <sup>2</sup> ، قضيب مثلوم 3.2 mm
من 10 إلى عدم انقطاع (40<)	-	-	صدم دوبون عند -20°C (J)

(\*) سيروورة غير محدودة بـ 50 MFR. ريولوجيا مضبوطة (CR) متضمنة.

باستعمال هذه التقنية، يستطيع حاملو الترخيص إنتاج مجال عريض من المنتجات التي تخدم الكثير من التطبيقات، بما فيها قوالب الحقن، وأغشية النفخ، وأغشية السكب، وأغشية موجهة وفق محورين (BOPP)، وقوالب النفخ، والتشكيل الحراري للصفائح، والألياف. وعلى وجه الخصوص، تُظهر منتجات البولييميرات المشتركة للصدم توازناً ممتازاً بين الجساءة ومقاومة الصدم، وذلك على مجال عريض من درجات الحرارة بفضل استعمال محفز عالي الأداء THC-C وتدفق قريب من التدفق المكبسي للمحفز والمسحوق البولييميري في المفاعلات.

### تكاليف التشغيل ورأس المال المنافسة

#### Competitive capital and operating costs

بفضل بساطة تصميم السيروورة، والفعالية الطاقية، وكمية المنتج العالية، وإنتاج خارج النوع أصغري، فإنّ سيروورة Chisso ذات تكلفة منافسة تماماً لتقانات تصنيع PP الرائدة الأكثر حداثة.

#### Process description

#### وصف السيروورة

الشكل 2.5.16 هو مخطط تدفق كتلي مبسط لسيروورة Chisso في الطور الغازي لإنتاج PP. يتفاعل بخار المونومير في المفاعل باستمرار بوجود نظام محفز عالي الفعالية ليكون جسيمات صلبة من مسحوق PP البلوري. بعد فصل البخار وإزالة تفعيل بقايا نظام المحفز، يجري تحويل المسحوق البولييميري الذي جرى تثبيته إلى حبيبات ومزجه كما يلزم للشحن. الأقسام المفتاحية للسيروورة هي تنقية المونومير (كما هو مطلوب من قبل مصدر المونومير)، وتحضير المحفز، والبلمرّة، وإزالة فعالية المسحوق، وتحضير حبيبات من المنتج، كما هو موضّح أدناه.

#### تنقية المونومير (كما هو مطلوب من مصدر المونومير)

#### Monomer purification (as required by the monomer source)

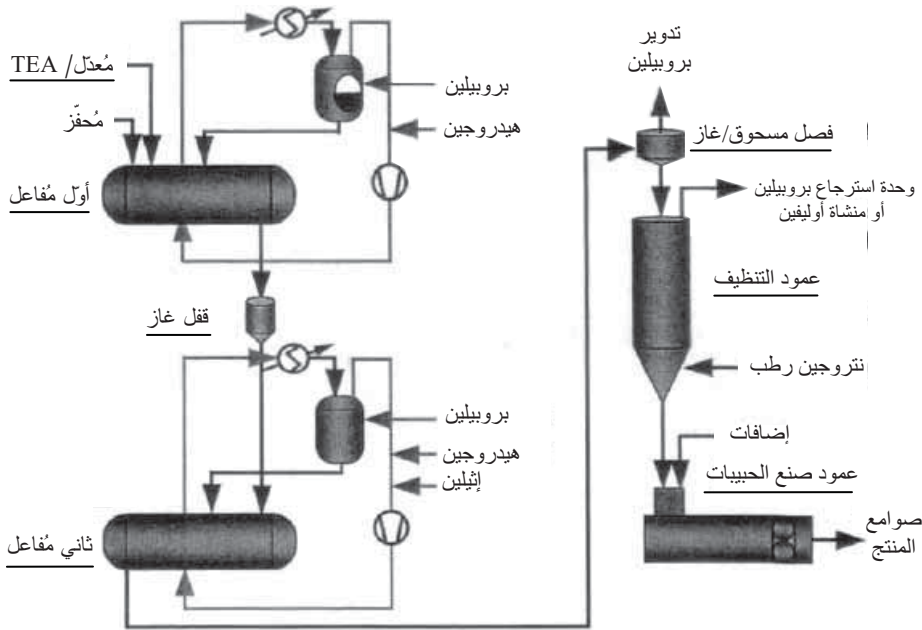
يمكن استعمال إما بروبيلين من النوع الكيميائي أو البولييميري من قبل سيروورة Chisso، شرط أن تكون مسمّات المحفز المعروفة لا تتجاوز مواصفات

السيروورة/محفز. وإلا وبهدف الوصول إلى إمكانات النشاط الأعلى لمحفز توهو THC-C المحمول، تجري إزالة هذه السموم من تيار المونومير باستعمال نظام تنقية مونومير مناسب. بهذه الطريقة، يجري تخفيض سموم المحفز النوعية إلى مستويات مقبولة مثل الرطوبة، والأوكسجين، والمركبات المؤكسجة، والمركبات الحاوية على كبريت. يجري إعادة توليد نظام التنقية وفق الحاجة.

## Catalyst preparation

## تحضير المحفز

لقد جرى تبسيط تجهيزات تحضير المحفز وتلقيم المحفز. تجري قياس كمية المحفز الذي يكون عادة ضمن معلق هيدروكربوني ويُلقم إلى المفاعل من أسطوانة حمل المحفز. يجري أيضاً على الترتيب قياس كمية ثلاثي إيثيل الألمنيوم (TEA) على أنه المحفز المشارك ثم السيلان معدّل المحفز الخارجي/مانح، وكلاهما على شكل غير ممدّد، ويُلقمان مباشرة إلى المفاعل. إنّ معدّل تغذية المحفز مضبوطة بدقة لتحقق كمية الإنتاج المطلوبة بالمحافظة على نسبة من المحفز المشارك ومعدّل المحفز/مانح مقارنةً بمعدّل تلقيم المحفز.



الشكل 2.5.16: مخطط تدفق مبسط لسيروورة تشيسو Chisso.

يعمل مفاعل Chisso عند ضغط منخفض نسبياً من 2.0 إلى 2.5 MPa ومن 60 إلى 80°C. في المفاعل، يجري تشكيل جسيمات من PP البلوري باستمرار ببلمرة المونومير في الطور الغازي بوجود نظام المحفز. يجري التكتيف الجزئي للمونومير المتبخّر المغادر للمفاعل ويُعاد تدويره إلى المفاعل. يجري بخّ المونومير السائل على مضجع من مسحوق مهتز لتأمين تبريد لتفاعل البلمرة الناشر للحرارة. يجري ضبط تدفق المونومير السائل لتأمين مخطط درجة حرارة المفاعل المطلوب. تجري إضافة المونومير الطازج إلى المفاعل للتعويض عند اللزوم. تجري إعادة الغاز غير المتكثّف إلى أسفل المفاعل عبر ضاغط إعادة التدوير. تجري إضافة الهيدروجين إلى هذا التيار لضبط الوزن الجزيئي للبوليمير. لإنتاج البوليمير الواحدي، البروبيلين هو المونومير الوحيد الملقم إلى النظام. لإنتاج البوليمير المشترك العشوائي، تجري إضافة كمية صغيرة نسبياً وبنسبة مضبوطة من الإثيلين إلى البروبيلين.

لإنتاج البوليمير المشترك المقاوم للصدم، يلزم مفاعل ثانٍ على التسلسل للبلمرة اللاحقة. في سيرورة Chisso، يجري فيزيائياً رفع المفاعل الأول، أو مفاعل البوليمير الواحدي فوق مفاعل البوليمير المشترك. يجري نقل مسحوق البوليمير الواحدي بالجاذبية عبر نظام قفل غازي بسيط، الذي يغذي بعدئذ المفاعل الثاني أو مفاعل البوليمير المشترك. يسمح نظام قفل غازي فعال وموثوق بالنقل المبسّط للمسحوق إلى مفاعل البوليمير المشترك من مفاعل البوليمير الواحدي ويمنع تسريب أيّ من المواد المتفاعلة بين المفاعلات. هذا مهم للغاية لإنتاج نواتج البوليمير المشترك ذات الجودة العليا.

إنّ تشغيل نظام المفاعل الثاني، من كلّ الجوانب تقريباً، مشابه إلى ذلك للمفاعل الأول، باستثناء أنّ الإثيلين يجري تقيمه إضافة إلى البروبيلين إلى المفاعل الثاني. يجري ضبط النسبة إثيلين إلى بروبيلين بدقة لإنتاج تركيب منتج البوليمير المشترك إثيلين - بروبيلين المرغوب.



## إزالة تفعيل المسحوق

## Powder deactivation

في حال إنتاج إما منتج البوليمير الواحدي أو البوليمير المشترك، يجري تحرير المسحوق من مفاعل البلمرة الأخير دورياً إلى نظام فصل غاز - مسحوق وإلى عمود تنقية. إنّ تحرير الضغط على المسحوق في جوار الشروط المحيطة يسهّل إزالة المونوميرات الأوليفينية وإعادة تدويرها. يزيل تدفق غاز نتروجين رطب يجري عكس التيار تفعيل بقايا نظام المحفز في عمود التنقية. يجري اختيارياً تقييم المونومير من تيار الغاز الخارج من عمود التنقية إلى وحدة استرجاع البروبيلين أو يُرسل إلى منشأة أوليفين مجاورة للاسترجاع. يجري نقل المسحوق بعدئذ إلى حاوية وزن المسحوق لقياس الوزن اللازم لتجهيزات تصنيع الحبيبات.

## تصنيع حبيبات من المنتج

## Product pelletization

في عملية تصنيع حبيبات من المنتج، يجري تحويل مسحوق البوليمير إلى تنوع واسع من الراتنجات المشكّلة على شكل حبيبات، وكلّ منها مفصّل لتطبيقات السوق النوعية. نظام البثق-تصنيع الحبيبات مصمّم ليقبس بدقة الإضافات المطلوبة للأداء الأعلى للنوع البوليميري وكذلك وثباتيته. يجري تقييم المسحوق البوليميري والإضافات باستمرار إلى نظام مازج - مضخة فعّال طاقياً، ومن ثمّ إلى قاطع يعمل تحت الماء، ويُشكّل على شكل حبيبات بوليميرية منتظمة. يجري تبريد هذه الحبيبات وتحفيفها. بعد المزج، يمكن أن تُرسل الحبيبات مباشرة إلى صوامع الشحن و/أو التخزين.

## الأمان واعتبارات بيئية

## Safety and environmental considerations

إنّ سيرورة Chisso في الطور الغازي أكثر أماناً على نحو متّصل من سيرورة PP في الطور السائل لأنه، وكما أشرنا سابقاً، تجري المحافظة على الهيدروكربون القابل للاشتعال ضمن مفاعل Chisso في حده الأدنى. إنّ ضغط

التشغيل لمفاعل Chisso في الطور الغازي هو الأخفض مقارنةً بالتقانات المنافسة لإنتاج PP في الطور الغازي. في حالة الطوارئ، يمكن تخفيض الضغط بأمان وبسرعة بالاستعانة بنظام شعلة المنشأة.

إنّ سيرورة Chisso في الطور الغازي هي سيرورة نظيفة بيئياً. وأي إصدار لانبعاثات ونفايات هو في حدّه الأدنى. ولقد جرى أيضاً إعطاء اعتبارات خاصة للتعامل المناسب مع أيّ إصدار لمواد النفايات.

## Product capabilities

## إمكانات المنتج

### خواص منتجات الأنواع المرخصة

## Product properties of license grades

إنّ مجالات خواص المنتج النموذجية للأنواع المرخصة موضّح في الجدول 1.5.16. يجري تصميم الأنواع المرخصة القياسية من Chisso لتلبي العدد الأكبر من متطلبات الزبون.

## Application and markets

## التطبيق والأسواق

- البوليمير الواحدي. القولية بالحقن، والقولية بالنفخ، والتشكيل الحراري، والصفائح، والأشرطة (الرافية)، والألياف، والأغشية المسكوبة و BOPP، وبنق المقاطع.
- البوليمير المشترك العشوائي. القولية بالحقن الرقيق الجدران، والإحكام منخفض الحرارة والأغشية العالية الشفافية، والقولية بالنفخ، والطبّيات، والتغليف، والقطع.
- البوليمير المشترك للصدمة. قطع السيارات، والأجهزة الكهربائية، والأدوات المنزلية، والتغليف الجاسئ، والقولية بالحقن، والتشكيل الحراري.

### إمكانات المنتج: نافذة عريضة لتصميم البوليمير

## Product capability: wide window for polymer design

بعض التجارب على بوليميرات من سيرورة Chisso موضّحة أدناه:

بوليمير واحد

من 94 إلى 99.5 % وزناً؛ MFR المحضر في  
المفاعل، تجزيئي، 300 g/10 min

لا منحلات الكزيلين\*

بوليمير مشترك عشوائي

حتى 6% وزناً

محتوى الإيثيلين

بوليمير مشترك للصدمة

تجزيئي، 100 g/10 min

MFR المحضر في المفاعل

حتى 60% وزناً

محتوى المطاط المحضر في المفاعل †

\* تظهر القيمة العالية انتظاماً فراغياً عالياً أو بلورة عالية للبوليمير، مما يؤدي إلى إنتاج بوليمير عالي الجساءة.

† المحتوى من مطاط إيثيلين - بروبيلين المنتج في المفاعل الثاني.

## Economics

## اقتصاديات

تضم فقط الوحدة النمذجية التي يمكن أن تنتج ليس فقط البوليمير الواحد وإنما أيضاً البوليميرات المشتركة العشوائية مفاعلين اثنين. بفضل بساطة سيرورة Chisso وفعاليتها، فقد جرى تقدير استثمار رأس المال المطلوب من قبل Chisso ليكون أقل من ذلك الذي لسيرورات PP منافسة.

تكون سيرورة الطور الغازي أكثر اقتصادية للتشغيل مقارنةً بسيرورات PP في الطور السائل. مع سيرورات PP في الطور السائل، تلزم كمية كبيرة من طاقة البخار لتبخير السائل الذي يغادر المفاعل مع البوليمير. إضافة إلى ذلك، فإن سيرورة Chisso فعالة طاقياً على نحو عالٍ وذلك بفضل الاهتزاز الميكانيكي الخفيف، وفعالية إزالة حرارة البلزمة من قبل المونومير السائل، والتشغيل المبسط لكل مرحلة في السيرورة.

أرقام استهلاك الوحدة النمذجية مؤسسة على سيرورة إنتاج بخت وحيد

300,000 MTA موضحة في الجدول 2.5.16.

### الجدول 2.5.16: استهلاك الوحدة النموذجي (واحدة لكل طن من حبيبات PP)

بوليمير مشترك للصدوم	بوليمير واحد	
1005	1005	بروبيلين وإيثيلين، kg
354	327	طاقة كهربائية، kWh
100	85	بخار، kg
127	117	ماء تبريد، t
38	35	نتروجين، N.m <sup>3</sup>

### Reference plants

### المنشآت المرجعية

يعطي الجدول 3.5.16 المنشآت المرجعية.

### الجدول 3.5.16: المنشآت المرجعية

الموقع	تاريخ الإقلاع	الطاقة الإنتاجية تصميمياً (MTA)	الطاقة الإنتاجية الحالية (MTA)
BP (سابقاً شركة Amoco الكيماوية)			
Chocolate Bayou، تكساس، رقم 2*	كانون أول 1979	110,000	218,000
Chocolate Bayou، تكساس، رقم 3*	حزيران 1992	135,000	135,000
Geel، Belgium، بلجيكا*	أيلول 1996	200,000	280,000
بولي بروبيلين اليابان (سابقاً شركة بتروكيماويات Chisso)			
Goi، اليابان، رقم 4*	حزيران 1987	30,000	65,000
---، اليابان	2006 -	†(300,000)	-
Yokkaichi، اليابان *	كانون أول 1990	40,000	77,700
يورو بتروكيماويات SABIC			

		(سابقاً DSM)	
250,000	150,000	تشرين ثان 1996	Geleen، هولندا * FCFC
300,000	300,000	حزيران 2000	Mailiao، تايوان
-	†(384,000)	حزيران 2004	Mailiao، تايوان † FPC/USA
†(360,000)	300,000	آذار 2001	Point Comfort، تكساس
1,625,700	-	-	مجموع الطاقة الإنتاجية الحالية
‡(360,000)			

\* ترخيص مشترك من تقانة Amoco/Chisso.

† قيد البناء أو مخطط بناؤها.

‡ تضم الطاقة الإنتاجية ما هو قيد البناء أو مخطط لبنائه.

الجزء السابع عشر

**البولي ستايرين**

**Polystyrene**



## الفصل 1.17

# تقانة BP/LUMMUS لإنتاج البولي ستايرين القابل للنفخ

## BP/Lummus Technology for the Production of Expandable Polystyrene

روبرت ستبانان

آ ب ب لوموس غلوبال

بلوم فيلد، نيوجرسي

### Introduction

### مقدمة

حبات البولي ستايرين القابلة للنفخ (EPS) expandable polystyrene هي كرات صغيرة من البولي ستايرين ذات الاستعمال العام (انظر الفصل 2.17) مُشْرِبةً بعامل نفخ فيزيائي (عادة البنثان) ينتفخ عند المعالجة اللاحقة (أي قولبة، بثق) لتوليد الطبيعة "ذات الحبات" المميزة لـ EPS المخصص للتغليف والعزل. لـ EPS عزل حراري جيد وخواص امتصاص صدم، ومقاومة انضغاط عالية، وكثافة منخفضة جداً، وهو مقاوم للرطوبة.

يجري تقدير الطلب الحالي على EPS بما يزيد على 3 مليون طن متري بالعام (MTA).<sup>1</sup> يمثّل الاستعمالان النهائيان الأساسيان لـ EPS-التغليف (أطباق اللحم، والصحون، الكؤوس، وحاويات الشحن) وعزل/البناء (لوح رغوي مبثوق،



ولوح عزل للأسقف)-معاً ما يزيد على 85 بالمئة من طلب EPS. تضمّ الاستعمالات الأخرى حاويات الشحن، والأثاث، وصدور الجليد، وبطانات الخوذ.

## Operating plants

## المنشآت العاملة

كما يظهر في الجدول 1.1.17، فإنّ منشآت BP المستعملة لهذه التقنية هي قيد العمل في فرنسا وألمانيا، وبطاقة إنتاجية كلية تقارب 170,000 MTA من EPS. ولقد جرى ترخيص وحدة EPS بطاقة إنتاجية 40,000 MTA إلى بترولتشاينا Petrochina وهي قيد العمل في الصين.

الجدول 1.1.17: منشآت تستعمل تقنية البولي ستايرين القابل للنفخ

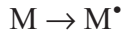
### BP/Lummus

المالك	الموقع	الطاقة الإنتاجية الكلية عند الموقع (MTA)
BP	وينغلز، فرنسا	90,000
BP	مارل، ألمانيا	80,000
بترولتشاينا Petrochina	داليان، الصين	40,000

## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

تضمّ البلمرة ثلاث مراحل: المبادرة، والانتشار، والإنهاء. وإنّ ضبط هذه المراحل (كمية الجذور الحرة المتشكّلة، طول السلسلة البوليميرية، إلخ) هو الذي يحكم على الخواص الفيزيائية للبوليمير الناتج. في مرحلة المبادرة، يجري كسر الرابطة المضاعفة على ذرة كربون لتشكيل جذر حر. يتحقق هذا عبر تطبيق حرارة أو مبادر كيميائي:

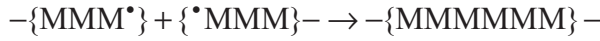


أثناء الانتشار يتحد الجذر الحرّ غير المستقر على نحو عالٍ، مع جزيء ستايرين مشكلاً جذراً حراً جديداً. تستمرّ هذه السيرورة وتتمو السلسلة البوليميرية:



(\*) الأصح كتابة المعادلة بالشكل:  $M^{\bullet} \xrightarrow{+M} MM^{\bullet} \xrightarrow{+M} MMM^{\bullet} \xrightarrow{+M} \dots \{MMMM^{\bullet}\}$  (المترجم).

في تفاعل الإنهاء، يمكن لجذرين حرّين أن يتّحدا لإنهاء السلسلة، أو يمكن استعمال كيمواويات أخرى لإنهاء السلسلة:

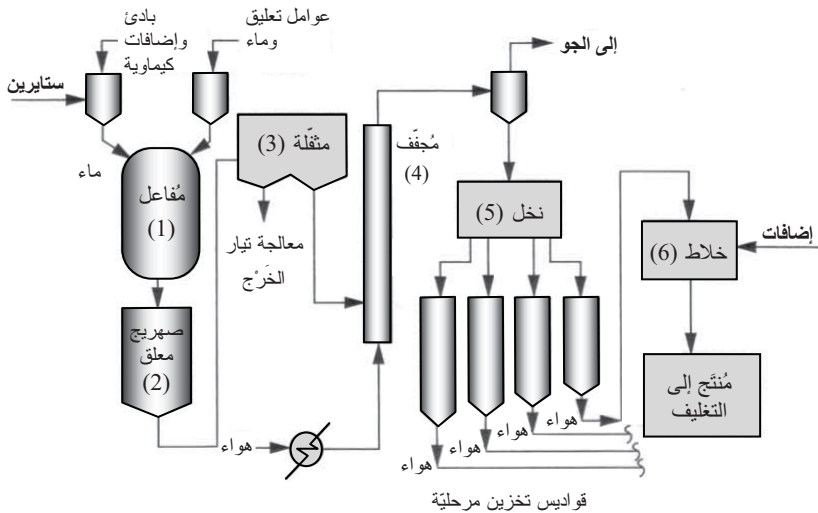


## Process description

## وصف السيرورة

إنّ تقانة بلمرة الستايرين BP/Lummus لصناعة البولي ستايرين القابل للنفخ (EPS) هي سيرورة معلق على دفعات يليها نزع مستمر للماء، وتجفيف، وتصنيف حسب المقاس. يشير الوصف التالي إلى مراحل المعالجة الموضّحة في الشكل 1.1.17.

وتبعاً للصياغة تجري إضافة مونومير الستايرين، والماء، والمبادرات، وعوامل التعليق، وعوامل التنوية، وغيرها من المكونات الثانوية إلى المفاعل (1). تخضع المحتويات بعدئذ إلى مخطط زمن - درجة حرارة تحت الاهتزاز. يشتمل الجمع بين عامل التعليق والاهتزاز المونومير ليشكّل كُريّات. وعند الوقت المناسب، يجري إدخال كمية مقاسة مسبقاً من البنّتان إلى المفاعل. تتابع بعدئذ البلمرة حتى تحويل قدره 100 بالمئة تقريباً. بعد التبريد، يجري تفريغ كريات البولي ستايرين والماء إلى صهريج المعلق (2).



الشكل 1.1.17: مخطط تدفق السيرورة.

من هذه النقطة، تصبح السيرورة مستمرة. ويخضع المعلّق كريات-ماء للتفتيل (3) بحيث تجري إزالة معظم "المحلول الأم". تدخل الكريات مجفّفاً هوائياً (4)، حيث تجري إزالة الرطوبة السطحية.

يجري بعدئذ تخيل الكريات الجافة (5)، لتعطي أربع قطفات للمنتج. تجري إضافة مزلّقات خارجية ضمن عملية مزج خاصة الملكية (6)، ويُقلّ المنتج النهائي إلى حاويات الشحن.

## مواصفات المواد الأولية/المنتج

### Feedstock/product specifications

#### Feedstock

#### المواد الأولية

إنّ تغذية مونومير الستايرين لها نموذجياً المواصفات الموضّحة في الجدول 2.1.17.

### خواص المنتج والتطبيقات

### Product properties and applications

يُظهر الجدول 3.1.17 الخواص النموذجية لمنتج EPS والاستعمالات النهائية لهذه المنتجات.

#### Waste and emissions

#### النفايات والانبعاثات

يتضمن تصميم منشأة EPS من BP/Lummus مزايا سيرورة وتجهيزات لتكون النفايات والانبعاثات الصادرة عن السيرورة صغرى. يجري ضبط النفايات الغازية من منشأة EPS لتلبي متطلبات الأنظمة الفيدرالية الأميركية لحماية البيئة.

### الجدول 2.1.17: مواصفات التغذية النموذجية

محتوى المونومير	99.8% وزناً على الأقل
أدهيدات على شكل بنز ألدهيد	200 جزء من المليون وزناً كحد أقصى
بيروكسيدات على شكل بيروكسيد الهيدروجين	100 جزء من المليون وزناً كحد أقصى
كبريت	30 جزءاً من المليون وزناً كحد أقصى
كلوريدات على شكل Cl	10 أجزاء من المليون وزناً كحد أقصى
محتوى البوليمير	سالب ميثانول أو 10 أجزاء من المليون وزناً كحد أقصى
انحلال البوليمير	كامل في البنزين
متبّط (بارا- بوتيل ثالثي كاتيول)	من 10 إلى 15 جزءاً من المليون وزناً
اللون (APHA)	10 حدّ أقصى

### الجدول 3.1.17: خواص منتج EPS والاستعمالات النهائية النموذجية

النوع	مقاس الكريات (mm)	تعليق
منتظم	1.4-0.9	كتل ذات خواص ميكانيكية وحرارية جيدة، مع زمن دورة محسّن
	0.9-0.7	كتل أو قوالب للبناء أو التغليف
	0.9-0.7	تغليف مقولب مع معالجة سريعة
	0.7-0.4	تغليف مقولب رقيق الجدران مع معالجة سريعة
مبطئ اللهب	2.0-1.4	كتل منخفضة الكثافة جداً لتخميد أثر الصوت
	1.4-0.9	كتل بسلوك ميكانيكي جيد للبناء
	0.9-0.7	كتل عالية الجودة أو قطع مقولبة للبناء
	0.7-0.4	أغطية للسقوف والأدوات التزينية، قطع مقولبة ذات مظهر سطحي جيد
الخواص الحرارية		
الكثافة، kg/m <sup>3</sup>	الناقلية الحرارية، W/m.K	
15	0.038-0.036	
20	0.036-0.034	
30	0.034-0.032	
خواص ميكانيكية		
الكثافة، kg/m <sup>3</sup>	مقاومة الانعطاف، N/mm <sup>2</sup> [DIN 53423]	مقاومة الشد، N/mm <sup>2</sup> [DIN 43430]
15	0.28-0.24	0.20-0.15
20	0.34-0.29	0.26-0.19
30	0.52-0.45	0.45-0.30

المصادر الرئيسية لانبعاثات الكربون العضوي الطيار (VOC) هي التنفيسات الهوائية من أسطوانات مزج التغذية، والمفاعلات، وصهرية المعلق. يعطي الجدول 4.1.17 الانبعاثات المختلفة من منشأة EPS.

الجدول 4.1.17 الانبعاثات النموذجية لكل طن متري من المنتج	
الكمية	نوع النفايات المنبعثة
0.0023	الانبعاث الغازي: البنجان، t
2.0	مياه الصرف (لمعالجة المياه)، t
5.0	النفايات الصلبة (EPS)، kg

### اقتصاديات السيورة Process economics

يزود الجدول 5.1.17 باستهلاك المواد الأولية، ويزود الجدول 6.1.17 باستهلاك المنتفات، وذلك لكل طن متري من بولي ستايرين القابل للنفخ.

الجدول 5.1.17: المواد الأولية لكل طن متري من المنتج	
من 1000 إلى 1015	الستايرين والبنجان، kg
من 25 إلى 45	كيماويات السيورة، kg
1000	ماء منزوع الشوارد، kg

الجدول 6.1.17: المنتفات لكل طن متري من المنتج	
150	الكهرباء، kWh
120	ماء التبريد، m <sup>3</sup>
420	بخار منخفض الضغط، kg

### مختصر عن مزايا السيورة Summary of process features

تتضمن الخصائص والمزايا الرئيسية لسيورة BP/Lummus لإنتاج البولي ستايرين القابل للنفخ:

- منتج عالي الجودة على نحو موثوق.
- توزيع ضيق لمقاس الكريات.
- إنتاجية عالية للمفاعل.
- إعادة تدوير النواعم، الأمر الذي يجعل استهلاك المواد الأولية أصغرياً.

### المراجع Reference

1. CMAI News: April 1999.

## الفصل 2.17

### تقانة BP/LUMMUS لإنتاج البولي

### ستايرينات العمومية الغرض وذات المقاومة

### العالية للصدم

## BP/Lummus Technology for the Production of General-Purpose and High-Impact Polystyrenes

روبرت ستبانيان

شركة آ ب ب لوموس غلوبال

بلومفيلد، نيوجرسي

### Introduction

### مقدمة

البولي ستايرين هو بوليمير متعدد الاستعمالات له مجال عريض من التطبيقات. يُستعمل تقريباً 40% من البولي ستايرين في التغليف والتطبيقات وحيدة الاستعمال (غشاء وصفيحة) مثل الأكواب، والأغطية، وأدوات المائدة، والتغليف الجاسئ. يجري استعمال 30 بالمئة في الإلكترونيات والأجهزة الكهربائية، بما فيها قطع البراد، وغلّاف التلفاز، وبيت الحاسوب، وعُلب الـ CD والأقراص المغناطيسية وأشرطة الفيديو. يُستعمل الباقي في المطبخ، والمخبر، والمكتب، والبضائع الطبية، والأثاث، وفي الأبنية والبناء<sup>1</sup>. في عام 2002 كانت الطاقة الإنتاجية الكلية هي تقريباً 14.8 مليون طن متري في العام (MTA)<sup>2</sup>.

يكون البولي ستايرين العمومي الغرض General-purpose polystyrene (GPPS) (المعروفة أيضاً باسم كريستال) الذي هو بوليمير واحد ذي شفافية عالية وخواص ميكانيكية جيدة، كما أنه سهل المعالجة في معظم أنواع الأجسام. ومع ذلك فهو قصيف نسبياً. وهو يُستعمل عندما تكون خواص نفوذية الضوء مهمة.

يحتوي البولي ستايرين العالي المقاومة للصدم High-impact polystyrene (HIPS) مطاطاً (عادة مطاط البولي بوتاديين) لتحسين مقاومة الصدم، ولذلك فهو حليبي المظهر أو عاتم. وهو أكثر متانة من البولي ستايرين العمومي الغرض وله قابلية معالجة جيدة.

كلا النوعين لهما مقاومة بيئية جيدة على نحو معقول. ويجري إنتاجهما في عدد من الأنواع ذات خواص فيزيائية متنوعة، مثل خواص الشد، ومعدل تدفق الصهارة، ومقاومة الصدم. يجري استعمال إضافات لتضفي خواص محددة، مثل المزلاقات لتسهيل المعالجة، والعوامل المضادة للشحنات الساكنة، والمثبتات تجاه الأشعة فوق البنفسجية (UV)، وعوامل التبييض.

يمكن إنتاج البولي ستايرين وفق بلمرة ضمن معلق، أو محلول، أو كتلياً (في الوسط). تستعمل سيرورة BP/Lummus لإنتاج البولي ستايرين سيرورة مستمرة ضمن الوسط لإنتاج طيف عريض من البولي ستيرينات العمومية الغرض والعالية المقاومة للصدم.

## Operating plants

## المنشآت العاملة

كما يظهر في الجدول 1.2.17، فإن منشآت BP التي تستعمل هذه التقانة هي قيد العمل في فرنسا (الشكل 1.2.17)، وألمانيا، والسويد مع طاقة إنتاجية كلية تقريبية 460,000 MTA من GPPS و HIPS. سوف تقلع وحدة GPPS/HIPS بطاقة إنتاجية 300,000 MTA في الصين عام 2005.

## الجدول 1.2.17: منشآت تستعمل تقانة البولي ستايرين BP/Lummus

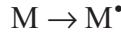
المالك	الموقع	الطاقة الإنتاجية الكلية عند الموقع (MTA)
BP	وينغلز، فرنسا	200,000
BP	مارل، ألمانيا	180,000
BP	تريلبورغ، السويد	80,000
شنغهاي SECCO (BP/SPC JV)	كاوجينغ، الصين	300,000
FCFC	نينغبو، الصين	200,000
Salavatnefteorgsintez	سالاتات، روسيا	70,000

### Process chemistry

### كيمياء السيرورة

تضمّ البلمرة ثلاث مراحل: المبادرة، والانتشار، والإنهاء. وإنّ ضبط هذه المراحل (كمية الجذور الحرة المتشكّلة، طول السلسلة البوليميرية، إلخ) هو الذي يضبط الخواص الفيزيائية للبوليمير الناتج.

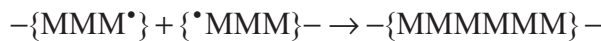
في مرحلة المبادرة، يجري كسر الرابطة المضاعفة على ذرة كربون لتشكيل جذر حر. يتحقق هذا عبر تطبيق حرارة أو مبادر كيميائي:



أثناء الانتشار، يتحد الجذر الحر غير المستقر على نحو عالٍ، مع جزيء ستايرين مشكلاً جذراً حراً جديداً. تستمرّ هذه السيرورة وتتمو السلسلة البوليميرية:

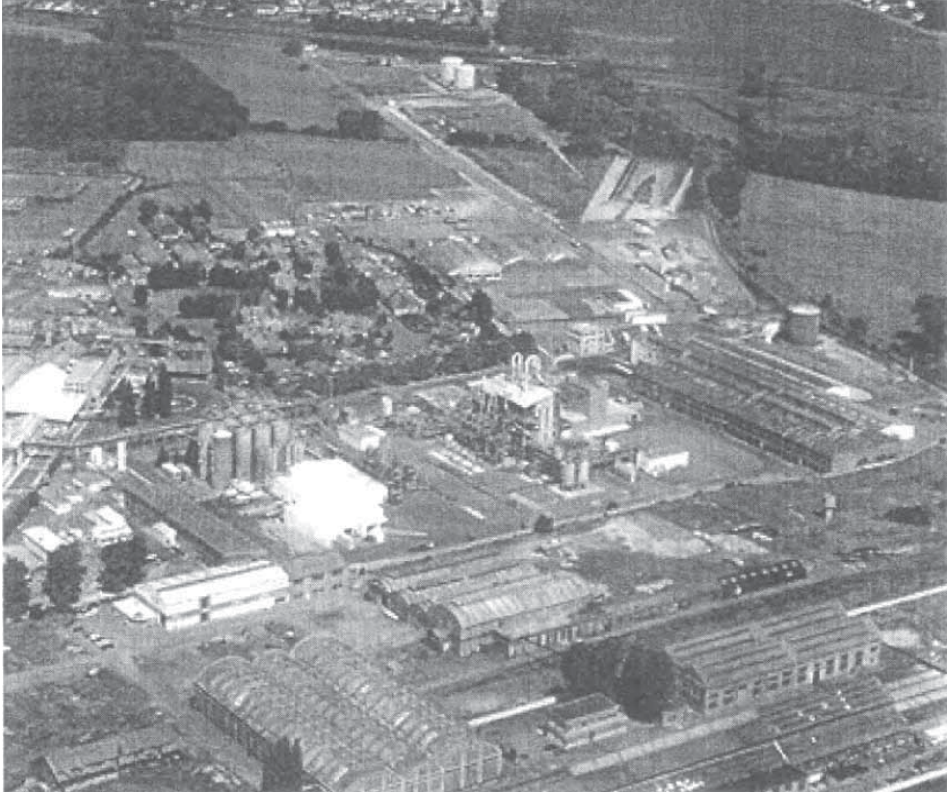


في تفاعل الإنهاء، يمكن لجذرين حريين أن يتّحدا لإنهاء السلسلة، أو يمكن استعمال كيمواويات أخرى لإنهاء السلسلة:



(\*) الأصح كتابة المعادلة بالشكل:  $M^{\bullet} \xrightarrow{+M} MM^{\bullet} \xrightarrow{+M} MMM^{\bullet} \xrightarrow{+M} -\{MMMM^{\bullet}\}$  (المترجم).





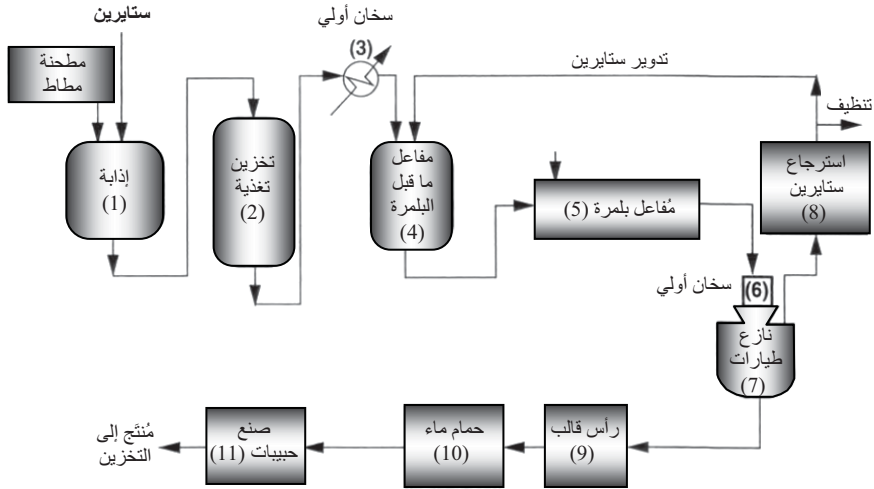
الشكل 1.2.17: مرفق البولي ستايرين من BP، وينغلز، فرنسا.

## Process description

## وصف السيرة

إنّ إنتاج البولي ستايرين العمومي الغرض والبولي ستايرين ذي المقاومة العالية للصدم هو تقريباً ذاته مع استثناء مرحلة أولية لإذابة المطاط في البولي ستايرين ذي المقاومة العالية للصدم. يشير الوصف التالي إلى مراحل المعالجة المحددة في الشكل 2.2.17.

يبدأ إنتاج البولي ستايرين ذي المقاومة العالية بتشكيل حبيبات المطاط مع غيره من الإضافات وإذابتها في مونومير الستايرين (1) ومن ثمّ نقل محلول المطاط إلى صهاريج التخزين (2). من هذه النقطة، تصبح مراحل إنتاج البولي ستايرين العمومي الغرض والبولي ستايرين ذي المقاومة العالية للصدم ذاتها. يجري تسخين أولي لمزيج التغذية (3) ويُلقم باستمرار إلى مفاعل ما قبل البلمرة (4).



الشكل 2.2.17: مخطط تدفق السيروسة.

يمكن أن تجري مبادرة ما قبل البلمرة (بلمرة أولية) حرارياً أو كيميائياً وذلك حسب المنتج المراد. بالنسبة إلى HIPS، تُعدّ هذه المرحلة أساسية في السيروسة، لأنه يجري ضبط مورفولوجيا المطاط والخواص الفيزيائية للمنتج الصادر أثناء ما قبل البلمرة.

بعد البلمرة الأولية، يجري ضخّ المزيج البوليميري عبر نظام مفاعل بلمرة (5) ذي تصميم خاص الملكية. عند مخرج المفاعل، تكون البلمرة قد انتهت تقريباً. يُسخّن المزيج البوليميري أولاً (6) تحضيراً له لمرحلة نزع الطيارات.

يجري الإبقاء على نظام نزع الطيارات (7) تحت فراغ عالٍ جداً لإزالة المونومير غير المتفاعل والمذيب من صهارة البوليمير. يجري إرسال البقايا إلى نظام استرجاع الستايرين (8)، ويُعاد تدوير الستايرين المسترجع إلى مفاعل ما قبل البلمرة. يجري ضخّ صهارة البوليمير بعدئذٍ من خلال رأس قالب (9) لتشكل أشرطة، ويبرد حمام مائي (10) الأشرطة، ومن جهاز تصنيع الحبيبات (11) يجري تصنيع الحبيبات التي تُتخلّ بعد ذلك لإزالة الحبيبات الكبيرة والنواعم. يمكن إضافة مزلق خارجي في هذا الوقت. يجري نقل المنتج الصادر هوائياً إلى قواديس الفحم، وذلك قبل الوصول إلى مرافق الحفظ والتغليف.

## تغييرات نوع المنتج

## Product grade changes

إنّ لسيرورة BP/Lummus إنتاجية عالية جداً وطاقة إنتاجية وحيدة القطار عالية، ويُعزى هذا إلى تصميم المفاعل المملوك. إنّ معدل تدفق الكتلة في واحدة حجم المفاعل هي واحدة من المعدلات الأعلى صناعياً. وبسبب ذلك، يلزم نموذجياً فقط من 2 إلى 6 ساعات للانتقال من نوع إلى آخر مقارب له، أو للتحويل من نوع GPPS إلى نوع HIPS وذلك من دون التضحية بنوعية المنتج. إلا أنه يلزم توخي الحيطه عند التحويل من نوع HIPS إلى نوع GPPS. إذ أثناء إنتاج GPPS، أي بقايا من HIPS أو من مواد حاوية مطاطاً في خط الإنتاج من شأنها أن يكون لها أثر في نوعية GPPS المنتج.

## مواصفات المواد الأولية والمنتج

## Feedstock and product specifications

### Feedstock

### المواد الأولية

إنّ تغذية مونومير الستايرين لها نموذجياً المواصفات الموضحة في الجدول

.2.2.17

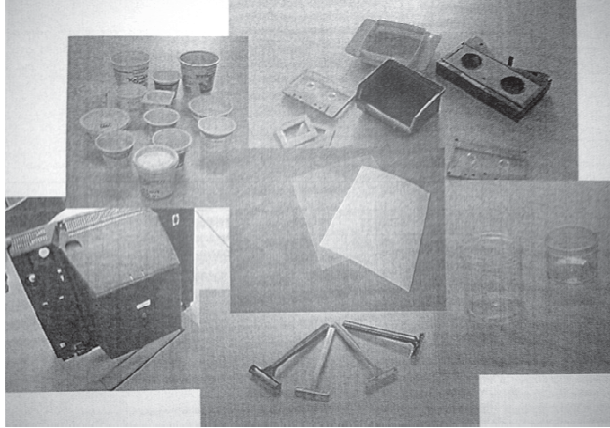
### الجدول 2.2.17: مواصفات التغذية النموذجية

99.8% وزناً على الأقل	محتوى المونومير
200 جزء من المليون وزناً كحد أقصى	أدهيدات على شكل بنزأدهيد
100 جزء من المليون وزناً كحد أقصى	بيروكسيدات على شكل بيروكسيد الهيدروجين
30 جزءاً من المليون وزناً كحد أقصى	كبريت
10 أجزاء من المليون وزناً كحد أقصى	كلوريدات على شكل Cl
سالب ميثانول أو 10 أجزاء من المليون وزناً كحد أقصى	محتوى البوليمير
كامل في البنزين	انحلال البوليمير
من 10 إلى 15 جزءاً من المليون وزناً	مثبت (بارا- بوتيل ثالثي كاتيكول)
10 حدّ أقصى	اللون (APHA)

## خواص المنتج والاستعمالات النهائية

### Product properties and end uses

يُظهر الجدولان 3.2.17 و 4.2.17 بالترتيب خواص نموذجية لمنتجَي GPPS و HIPS واستعمالاتهما النهائية. يُظهر الشكل 3.2.17 تطبيقات نموذجية للمنتج.



الشكل 3.2.17: تطبيقات نموذجية للمنتج

### الجدول 3.2.17: خواص منتج GPPS واستعمالاته النهائية النموذجية

MS	MS	HR	MS	MF	MF سهل، HR محسن	MF سهل (*)، HR قياسي	واحدات	الخاصة
استثنائي	استثنائي	عال،	استثنائي	سهل،	HR محسن	HR		تدفق الصهارة
HR	HR	MS	HR	HR عال			g/10 min	فيكات
عال	محسن	جيد	محسن				°C	درجة حرارة الانحراف (تحت الحمل)
1.4	3.1	2.5	3.8	7.4	10.0	23		مقاومة صدم تشاربي
102	90	101	93	102	88	85		إجهاد الشد
90	81	90	84	90	78	75		الانفعال الاسمي عند الكسر
16	16	14	15	8	10	9	kJ/m <sup>2</sup>	مقاومة الانعطاف
58	55	55	55	52	50	40	MPa	معامل الشد
3	2	3	3	2	2	1.5	%	الوزن النوعي
100	100	100	100	75	80	70	MPa	تطبيقات
3300	3300	3300	3300	3300	3200	3100	MPa	
1.05	1.04	1.05	1.04	1.05	1.04	1.04	g/cm <sup>3</sup>	
ألواح	غطاء	غطاء	أغلفة	ألواح	أنابيب طبية،	أطباق بنيري،		
ثنائية	الدوش،	الدوش،	،CD	عزل	ممصات،	تغليف طبي،		
التوجه	أغطية	ألواح	أكواب	رغوية	تغليف	بنق مشترك		

غذائي، بدائل الورق	شرب، كروتونات	عزل، تغليف	CD، قِطَع	(OPS)، ألواح عزل رغوية
	بيض، بثق	بالحقن المنفوخ	طبية لأشرطة سمعية	
	ضمن الخط، تغليف			

(\* ) MF = تدفق الصهارة، HR = مقاومة الحرارة، MS = مقاومة ميكانيكية.

## Waste and emissions

## النفايات والانبعاثات

يتضمن تصميم منشأة BP/Lumms مزايًا سيرورة وتجهيزات لتكون النفايات والانبعاثات الصادرة عن السيرورة صغرى. يجري ضبط النفايات الغازية من منشأة PS لتلبي متطلبات الأنظمة الفيدرالية الأميركية لحماية البيئة.

### الجدول 4.2.17: خواص منتج HIPS واستعمالاته النهائية النموذجية

HR	ESCR	صدمة عال	MF سهل،	HR عال،	MF (*) سهل،	وحدات	الخاصة
عال،	محسّن،	جدا، HR	صدمة عال	صدمة متوسط	جساءة عالية،		
صدمة عال	صدمة عال	محسّن			صدمة متوسط		
جدا	جدا						
2.5	4.3	5.5	10	5.7	22	g/10 min	تدفق الصهارة
96	89	90	85	94	80	°C	فيكات
							درجة حرارة
85	80	80	74	85	71	°C	الانحراف
							(تحت الحمل)
10	10	13	8	7	5	kJ/m <sup>2</sup>	مقاومة صدم
							تشاربي المثلوم
27	24	24	23	24	30	MPa	إجهاد الخضوع
							الانفعال الاسمي
40	65	45	50	45	35	%	عند الكسر
1900	1800	1900	2100	2450	2500	MPa	معامل الشد
1.03	1.03	1.03	1.03	1.04	1.04	g/cm <sup>3</sup>	الوزن النوعي
تجهيزات	بطانات	تغليف	أعطية،	تغليف، كووس،	أدوات منزلية،		تطبيقات
طبية،	البراد،	غذائي،	أكواب،	أطباق لـ CD	أحواض نباتات،		
خلفيات	تغليف	إلكترونيات	تغليف،		صناديق صغيرة		
تلفاز،	الأغذية	مقاطع	صناديق				
أشرطة	الدسمة	للأثاث	تخزين				
فيديو							

(\* ) MF = تدفق الصهارة، HR = مقاومة الحرارة، ESCR = مقاومة إجهاد التصدع البيئي.

### الجدول 5.2.17: تحليل غاز النفايات من سخان الزيت الحار النموذجي

المركب	Kg لكل طن متري من المنتج
CO	2.0
VOC	0.18
SO <sub>2</sub>	0.3

لا توجد أي مداخل لنفايات غازية أو انبعاثات في الهواء باستثناء سخان الزيت الحار. يُظهر الجدول 5.2.17 تحليلاً لغاز نفايات نموذجي لكل طن متري من المنتج. يعطي الجدول 6.2.17 كامل الانبعاثات من منشأة PS.

### اقتصاديات السيورة Process economics

يعطي الجدول 7.2.17 استهلاك المواد الأولية، ويعطي الجدول 8.2.17 استهلاك المنتقات وذلك لكل طن متري من البولي ستايرين.

### الجدول 6.2.17: النفايات المنبعثة لكل طن متري من المنتج

نوع النفايات المنبعثة	GPPS	HIPS
الانبعاث الغازي: t	لا يوجد*	لا يوجد*
الانبعاث السائل، t	† 0.03	
مياه الصرف، t	‡ 0.07	
النفايات الصلبة		
ألومينا مستهلكة، kg	0.2	
نواعم/زوائد، kg	1.0	

\* التتقيسات من منشأة PS هي مصدر مهم من انبعاثات VOC بسبب ضغط البخار المنخفض من الكيماويات الموافقة.

† النفايات العضوية متولدة من نظام إلغاء سديم دخان القلب.

‡ 0.02 طن من مياه الصرف لكل طن من المنتج يجري إرسالها إلى معالجة مياه الصرف الصحي و0.05 طن لكل طن من المنتج يجري إرسالها إلى فاصل مياه مطر/مياه العاصفة.

### الجدول 7.2.17: المواد الأولية لكل طن متري من المنتج

HIPS	GPPS	
937	1011	الستايرين والزيت المعدني، kg
73	-	مطاط، kg
2	1	إضافات، kg

## الجدول 8.2.17: المنتفعات لكل طن متري من المنتج

HIPS	GPPS	
110	97	الكهرباء، kWh
127	127	الوقود، 10 <sup>3</sup> kcal
26	46	ماء التبريد، m <sup>3</sup>
6	6	بخار منخفض الضغط، kg

## مختصر عن مزايا السيرورة Summary of process features

الخصائص الرئيسية لسيرورة BP/Lummus لإنتاج البولي ستايرين هي:

- طاقة إنتاجية كبيرة وحيدة القطار تصل إلى 130,000 MTA.
- منتج عالي النوعية على نحو موثوق.
- خط منتج عريض يغطي كل التطبيقات الأساسية.
- إنتاجية عالية للمفاعل، وخصائص تدفق-مكبسي أفضل مع تحكّم ممتاز بدرجة الحرارة.
- بلمرة مبادرة كيميائياً، الأمر الذي يُحسّن من خواص البوليمير؛ يجري تحسين زرع المطاط على البوليمير وتخفيض النواتج الثانوية من الأوليغوميرات.
- نظام فعّال لنزع الطيّارات مما يؤدي إلى منتجات بمحتوى منخفض من بقايا المونومير، مناسب لتطبيقات النوع الغذائي.
- تكلفة رأس مال منخفضة.
- مرونة الوحدة تسمح بتغييرات سريعة لنوع المنتج.
- إمكانية تخفيض معدل الإنتاج من دون التأثير في الخواص الفيزيائية للبوليمير.

## References

1. CMAI News, April 1999.
2. Source: Citigroup Smith Barney (New York).

## المراجع

## الفصل 3.17

# تقانة سيرورة Polimeri Europa لإنتاج البولي ستايرين العمومي الغرض

## Polimeri Europa General-Purpose Polystyrene Process Technology

فرانسيسكو باسكالي وريكاردو إنكليز

مركز بحث "سي بيونربا"

مانتوفا، إيطاليا

### Introduction

### مقدمة

ضمن طيف المونوميرات الصناعية، ربما يُعدّ الستايرين واحداً من أكثرها أهمية ودراسةً على نطاق واسع. إنّ ميله لتوليد جذور حرة حتى عند درجات حرارة منخفضة، وبالتالي لتنتشر السلسلة البوليميرية قد عُرف جيداً منذ أواسط 1800.

وبما أنه قابل للبلمرة وفق جميع الآليات الأكثر شيوعاً، مثل الآنيونية، والكاتيونية، ومحفّزات زيغلر-ناتا، فقد بُذلت الكثير من الجهود في القرن الماضي للتفرّد ولتطوير السيرورة الأكثر فعالية لإنتاج البولي ستايرين الكريستال، المعروف عادة باسم البولي ستايرين العمومي الغرض *general purpose polystyrene* (GPPS).

جرى إنتاج أول GPPS تجاري من قبل فاربن IG Farben عام (1931) وفق سيرورة على دفعات للبلمرة الكتلية. بعد اندلاع الحرب العالمية الثانية، أدت الحاجة إلى الستايرين لإنتاج المطاط الطبيعي إلى تباطؤ مفاجئ في الاستثمار في



حقل البولي ستايرين. وللسبب ذاته، فقد جرت زيادة كبيرة في إنتاج الستايرين. خلال مرحلة ما بعد الحرب، قادت الحاجة إلى سيرورة مؤتملة من وجهة نظر إنتاجية/تكلفة إلى تطوير سيرورات مستمرة من داو Dow وباسف BASF (ألمانيا) في الوقت ذاته تقريباً. ومقارنةً بتقانة الدفعات السابقة، فإنّ للسيرورة المستمرة الكثير من الميزات فيما يخصّ تكاليف الاستثمار والتشغيل، والأثر البيئي، ومحتوى المونومير المتبقي في المنتج، وانتظام مستويات الجودة للمنتج النهائي.

في عام 1971 بدأت بوليميري يوربا Polimeri Europa (كانت في ذلك الحين مونتديسون Montedison ثم أصبحت EniChem) بإنتاج GPPS باستعمال تقانة السيرورة المستمرة المطوّرة من قبل مركز أبحاث مانتوفا Mantova. المزايا الرئيسية هي التالية:

- سيرورة دقيقة ومملوكة وتصميم ميكانيكي للتجهيزات الأساسية (مفاعل، نازع الطائرات).
  - مخطط سيرورة بسيط وضبط سهل للسيرورة.
  - تقانة طيّعة تسمح بإيجاد حل مصمم خصيصاً لاحتياجات محددة من حيث الطاقة الإنتاجية للمنشأة ومجال المنتج.
  - حدٌ أدنى من كميات مواد غريبة مُدخلة إلى السيرورة.
- وعلى الرغم من أنّ تقانة إنتاج GPPS يمكن اعتبارها موطّدة جيداً، وخصوصاً في العقود الأخيرة، فإنّ متطلبات السوق من حيث النوعية والأثر البيئي لـ GPPS قد دفعت فرع البحث والتطوير (R&D) من Polimeri Europa ليحسّن باستمرار تقانته ومحفظه المنتج عبر تجديد تجهيزاته الأساسية الخاصة الملكية وأمثلة دورة السيرورة. جعلت نتائج هذا الجهد من Edistir®GPPS مع محفظة منتجاتها الواسعة معياراً ضمن السيناريو الأوروبي.

## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

إنّ سيرورة GPPS مؤسسة على البلمرة الجذرية للستايرين. من وجهة نظر جذر وحيد، فإنّ تتالي المراحل التي من خلالها يجري تحويل مونومير الستايرين إلى

بوليمير عالي الوزن الجزيئي يمكن تقسيمها إلى أربع خطوات متميزة: مبادرة تشكّل الجذر، ومبادرة تشكّل السلسلة، وانتشار السلاسل ثمّ إنهاؤها.

وعلى الرغم من أنّ الستايرين فريد تقريباً في مدى قدرته على الخضوع لبلمرة تلقائية ببساطة عبر تسخين المونومير، فإنّ سيرورات إنتاج البولي ستايرين الأكثر تطوراً تعتمد على طريقة بديلة في مبادرة بلمرة الستايرين، بإضافة مولّد معروف للجذور الحرة.

### التفكك الحراري للمبادرات

#### Thermal decomposition of initiators

لقد وُجِد أنّ العديد من الجزيئات فعّالة جداً في تعزيز مرحلة مبادرة تفاعل البلمرة. يجري استعمال المحفزات المتعددة عند درجات حرارة مختلفة تبعاً لمعدلات تفككها، ولكنّ البيروكسيدات تجد فقط استعمالاً واسعاً كمصادر للجذور لأنّ الفئات الأخرى هي عادة إما غير متوافرة بسهولة أو ليست مستقرة كفايةً.

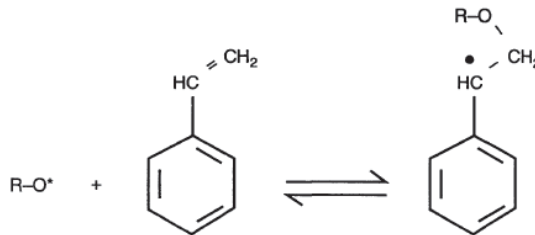
على أي حال، فهي تعمل عادة وفق آلية كالتالي: يتفكك المبادر البيروكسيدي حرارياً عبر فصم متجانس homolytic cleavage للرابطة O-O:



#### Polymer chain initiation

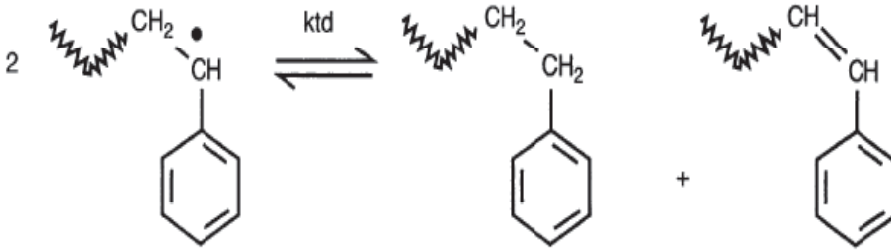
#### مبادرة السلسلة البوليميرية

يستطيع الجذر المتشكّل من قصّ البيروكسيد أن يتفاعل مع الستايرين مشكلاً جذراً ستايرينياً:





و(2) الإنهاء غير المتناغم disproportion termination.

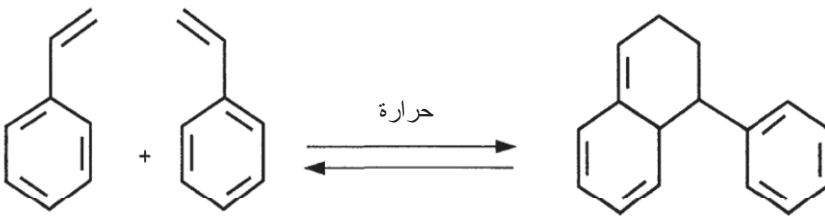


في الحالة الخاصة لجذرين حريين من البولي ستايرين عند درجة الحرارة  $80^{\circ}\text{C}$ ، يحدث الإنهاء بمعظمه تقريباً وفق الجمع. إضافة إلى ذلك، أظهرت نماذج حركية عند درجات حرارة فوق  $80^{\circ}\text{C}$  أنّ معطيات الوزن الجزيئي تجري مواعمتها على نحو أمثل بالإنهاء بالجمع، على أنه النمط الأساسي للإنهاء، أكثر منه وفق الإنهاء غير المتناغم، على الرغم من أنّ هذا لم يُثبت حصوله حصرياً. لا يوجد أي دليل واضح يدعم حدوث عدد كبير من التفاعلات غير المتناغمة لإنهاء البولي ستايرين.

### Side reactions: oligomers

### التفاعلات الجانبية: الأوليغوميرات

حتى عندما يجري استعمال مبادر البيروكسيد لتعزيز تفاعل البلمرة، فإنّ عدداً كبيراً من وحدات الستايرين تخضع لتفاعل حراري وفق الآلية الموضحة أدناه. يبدأ تفاعل المبادرة الحرارية بتفاعل ديلز-آلدر Diels-Alder بين جزيئي مونومير، مؤمناً بذلك الجذور الحرة لتفاعل البلمرة:



[1-فينيل]

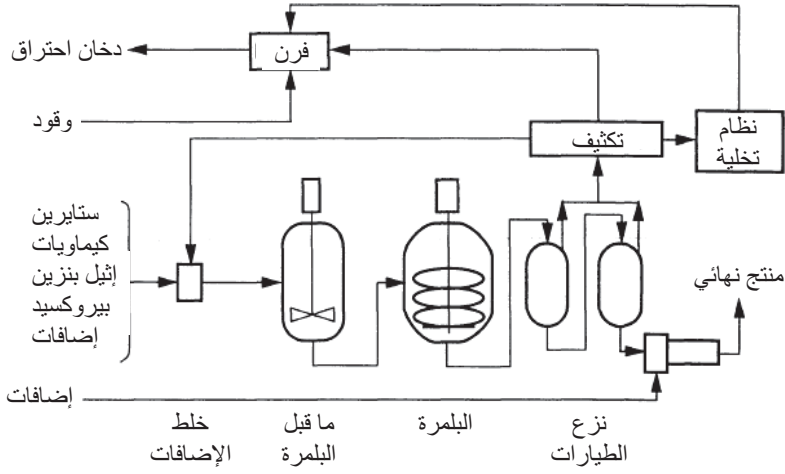
يتنافس هذا التفاعل، معاً مع ترتيبات لاحقة واقتران، مع انتشار السلسلة البوليميرية ويقود إلى تشكّل ديميرات dimers (مثل 1- فينيل تترالين المشار إليه في المثال) وتريميرات trimers. يمكن لوجود أوليغوميرات متبقية في الوسط البوليميري أن يكون لها أثر خطر في خواصه النهائية وسلوكه أثناء المعالجة عند المستعمل النهائي فيما يتعلّق إما بالأداء أو الأثر البيئي (تحرير مادة طيّارة ذات رائحة سيئة، وتلويث تجهيزات السيرورة، إلخ).

يمكن أن يحتوي بولي ستايرين تجاري نموذجي مبادر حرارياً حتى 0.1% وزناً من كامل الديميرات و1.0% وزناً من كامل التريميرات. لهذا السبب، فقد جرى تصميم منشآت سيرورة Polimeri Europa وخصوصاً المفاعل ونازعات الطائرات بطريقة تسمح بأن تصبح أداءات البلمرة المبادرة بالبيريوكسيد أعظمية. بهذه الطريقة من الممكن إنتاج GPPS بمحتوى منخفض جداً من الأوليغومير بدون التأثير في معدلات الإنتاج.

## وصف تدفق السيرورة Description of the process flow

إنّ تقانة Polimeri Europa لإنتاج GPPS مؤسسة على بلمرة مستمرة بالكتلة ومبادرة بالبيريوكسيد (الشكل 1.3.17). يجري الحصول على GPPS ببلمرة الستايرين، مضافاً إليها كيماويات في قسم المزج. يحصل تفاعل الكتلة بوجود مذيب (إيثيل البنزين، نموذجياً 5 إلى 10 بالمئة). عند الإقلاع، تجري تغذية كمية أولية من المذيب إلى المفاعل؛ أثناء التشغيل العادي، تجري الاستعاضة عن الإيثيل بنزين الأولي تدريجياً بمادة عضوية معاد تدويرها غير قابلة للبلمرة.

يجري تلقيم المزيج مع المبادر البيريوكسيدي ومساعدات المعالجة إلى قسم البلمرة، المؤلف عادة من تعاقب خزّاني مفاعلين محرّكين باستمرار continuously stirred tank reactors (CSTRs)؛ تجري إزالة حرارة التفاعل عبر تبخير المادة الطيارة. ترتيبات أخرى لقسم التفاعل ممكنة أيضاً لكي تتناسب متطلبات نوعية.



الشكل 1.3.17: مخطط تدفق السيرورة

عند نهاية قطار التفاعل، يجري إرسال المحلول البوليميري إلى وحدة نزع الطيارات تحت الخلاء، على مرحلتين متتاليتين. تجري إزالة المونومير والمركبات منخفضة نقطة الغليان من البوليمير الذي يُرسل أخيراً إلى وحدة تصنيع الحبيبات. يجري تأمين الحرارة عن طريق نظام زيت ناقل للحرارة.

تجري إعادة تدوير المزيج البخاري، عقب التكاثف، إلى قسم المزج. يجري استرجاع الأبخرة غير المتكاثفة/الغازات الخاملة من نظام التفريغ والسائل العضوي الخارج من قسم التكاثف، على أنه وقود للفرن، حيث يجري تسخين زيت السيرورة الناقل للحرارة.

### مزايا تصميم السيرورة المطور

#### Process advanced design features

حتى وإن كان مخطط السيرورة يُذكر أساساً بالتقانات الحالية الأكثر شيوعاً، فإنّ سيرورة Polimeri Europa لإنتاج GPPS مزودة بمزايا التصميم المتطورة والمملوكة التالية:

- قسم البلمرة. عادة، العنصران الأساسيان هما صهريجاً مفاعلين يجري تحريكهما باستمرار (CSTRs) مع تصميم أمثليّ للتحريك بطريقة تضمن توافق أفضل بين الضبط الحراري ومعدل إنتاج البوليمير. بضمانه لتدفق

ديناميكي وتجانس حراري، فإنّ مفاعل CSTR من Polimeri Europa يؤمّن تحكماً أعظماً لنمو الوزن الجزيئي وتوزّعه.

- قسم نزع الطيّارات. إنه قسم من مرحلتين مع معدلات عالية لانتقال الحرارة والكتلة، عند أزمنة إقامة منخفضة جداً. يقود اجتماع هذه العوامل إلى إزالة فعّالة جداً للمونومير وغيره من المادة العضوية المتبقية حتى عند درجات حرارة منخفضة نسبياً (حيث يكون تدهور السلسلة البوليميرية أصغرياً) وبدون إضافة الماء أو غيره من عوامل التعرية.

- قسم التكتيف. يسمح هذا القسم بتعديل التوازن بين تنقية المنتج من المكونات المنخفضة الوزن الجزيئي (الشموع) واستهلاك المواد الأولية النوعية. في أيّ حال، يمكن أكسدة الشموع المزالة حرارياً في فرن السيروورة معاً مع الغازات الخاملة وتيار البخار غير القابل للتكتيف، مما يقود إلى أثر بيئي أصغري للمنشأة بأكملها، وإلى استرجاع للطاقة.

- قسم تغذية المواد الأولية. يجري تلقيم المواد الأولية إلى قسم التنقية المصمّم ليزيل انتقائياً الشوائب (بمعظمها موادّ عضوية) التي يمكن أن تؤثر في حركية البلمرة، وتقلبات السيروورة، وأخيراً خصائص المنتج. يؤمّن نظام التغذية الكيميائية ووحدات المزج التوازن الأكثر فعالية بين تركيز الإضافات وتأثيرها في الخواص البوليميرية. يمكن أيضاً تلقيم الإضافات في مرحلة لاحقة مثل المزقات الداخلية وعوامل تحرير قالب، مباشرة قبل جهاز تصنيع الحبيبات بهدف أن تصبح فعالية الكيماويات وحجم التفاعل أعظميين.

- بناء المنشأة. إنّ السيروورة المتكاملة والتصميم الميكانيكي للتجهيزات الخاصة بأقسام التفاعل ونزع الطيّارات تجعل فعالية المنشأة أعظمية. يقود أيضاً البناء المدمج إلى وحدة إنتاج تحقق التوافق الأفضل بين تكلفة الاستثمار والقدرة التشغيلية تصنيع/صيانة.

- المرونة. وكنتيجة لتصميم منشأتها الأمثلي وفعالية تجهيزاتها المملوكة، فإنّ تقانة Polimeri Europa لإنتاج GPPS يمكن أن تلبي أي متطلبات من حيث محفظة المنتج، والمحافظة على نوعية البوليمير في أعلى مستوى.

## أداء السيروورة

## Process performance

لكل الأسباب المذكورة آنفاً، فإنّ تقانة Polimeri Europa لإنتاج GPPS تجعل من آثار المواد الأولية والشوائب الكيماوية على السيروورة أو على موسطات المنتج البنيوية في حدها الأصغر. ومع ذلك، فإنّ النقاوة المنخفضة للمواد الأولية، وخصوصاً الستايرين يمكن أن يتسبب بزيادة كبيرة في الاستهلاك النوعي للمنشأة. بفرض أنّ نقاوة الستايرين %99.9 فإنّ الاستهلاك النموذجي من المواد الأولية والمنتفعات لكلّ طنّ متري من البوليمير مذكور في الجدول 1.3.17.

### الجدول 1.3.17: الاستهلاك النوعي لوحدّة GPPS نموذجية

مواد أولية، kg	من 1005 إلى 1008
الطاقة الكهربائية، kWh	100
وقود غاز، kcal 10 <sup>4</sup>	من 15 إلى 20
بخار، kg	0

## الطاقة الإنتاجية للمنشأة

## Plant capacity

تقترح Polimeri Europa بصورة نموذجية مخطط السيروورة الموصوف أعلاه لمعدل إنتاج بحدود 100,000 MTA. إنّ تعددية استعمال تقانة بوليميري يوروبيا يجعل من الممكن تأمين طاقات إنتاجية أوسع تصل حتى 200 kMTA. يمكن أيضاً تفصيل حسب الطلب لتصميم السيروورة بهدف تلبية متطلبات نوعية، كأن تكون الطاقة الإنتاجية أخفض (أي 50 kMTA)، أو أنواع خاصة، و/أو مجالات منتج محددة.

## الخبرة التجارية

## Commercial experience

إنّ وحدات GPPS من Polimeri Europa المؤسسة على تقانة خاصة الملكية تعمل على التيار في إيطاليا (1971, 75 kMTA) وفي بلجيكا (1988, 80 kMTA)، جاعلةً من بوليميري يوروبيا واحداً من أهمّ منتجي البولي ستايرين العمومي الغرض في أوروبا. جرى ترخيص وحدة GPPS بطاقة إنتاجية 80



kMTA من قبل بوليميري يوروبا، وهي عاملة على التيار في هونغ كونغ منذ أوائل التسعينيات. وهناك وحدة ثانية (50 kMTA) أُلغيت في البرازيل عام 2000.

## محفظة منتج EDISTIR GPPS

### The Edistir GPPS product portfolio

تمتاز منتجات GPPS من Polimeri Europa بتوازن فريد بين خواص

مفتاحية:

- محتوى منخفض جداً من المونومير المتبقي والأوليغومير.
  - كميات منخفضة من استهلاك الكيماويات من أجل ميزان الخواص ذاته.
  - بنية جزيئية ضخمة مضبوطة بدقة (الوزن الجزيئي وتوزعه).
- تسمح هذه المجموعة من الخصائص لمحفظة منتج Edistir أن تغطي حتى أكثر حقول التطبيقات تحدياً.

### Packaging

### التعليب

- أكواب وحاويات طعام مشكّلة حرارياً ومقولة بالحقن.
- أدوات طعام وأدوات للاستعمال الوحيد مقولة بالحقن.

### Direct gassing

### إطلاق غاز مباشر

- لوحات عزل (XPS).
- أطباق ممتّعة.

### Others

### أخرى

- قولبة بالحقن لصناديق CD، وأدوات منزلية، وأدوات طبية، وألعاب.
- قولبة بالحقن لمكونات البراد الداخلية الشفافة.
- بنق لألواح شفافة وغرف الاستحمام.
- أغشية مبنوقة موجّهة وثنائية التوجيه.

## الفصل 4.17

# تقانة سيرورة Polimeri Europa لإنتاج البولي ستايرين القابل للنفخ

## Polimeri Europa Expandable Polystyrene Process Technology

داريو غيدوني وريكاردو إنكليز

مركز بحث "سي بيونريا"

مانتوفا، إيطاليا

### Introduction

### مقدمة

جرى إنتاج البولي ستايرين تجارياً من قبل فارين IG Farben عام 1931 وفق سيرورة بلمرة على دفعات. إلا أن قدرًا كبيراً من العمل قد بُذل لتطوير سيرورة فعّالة لإنتاج بولي ستايرين قابل للنفخ (EPS)، و فقط أثناء الحرب العالمية الثانية كان البولي ستايرين الرغوي قد أُنتج لأول مرة في بريطانيا العظمى. وقد أصبح المنتج متوافراً تجارياً عن طريق سيرورة بلمرة للمعلق على دفعات فقط في الولايات المتحدة من قبل شركة داو الكيماوية Dow؛ وقد جرى استعمالها لبناء طوف قابل للنفخ على منصات عائمة لنقل الجنود إلى الشاطئ.

منذ عام 1955 جرت ابتكارات كبيرة في كل من السيرورة والمنتج. في أيامنا هذه، يجري إنتاج EPS بصورة رئيسية وفق سيرورة بلمرة على دفعات

ضمن معلق على شكل خرزات بولي ستايرين قابلة لتشكيل رغويات. عامل النفخ، هو هيدروكربون منخفض درجة الغليان، يمكن تضمينه، إما أثناء تفاعل البلمرة أو فيما بعد في مرحلة تشريب لاحقة.

ترتبط طريقة أخرى بسيرورة مستمرة لإنتاج حبيبات قابلة للنفخ. تجري إضافة عامل النفخ أثناء بثق PS، ويجري تبريد الحبيبات النهائية تحت الضغط.

في عام 1974 بدأت بوليميري يوربا Polimeri Europa (كانت في ذلك الحين مونتديسون Montedison ثم أصبحت EniChem) بإنتاج EPS في إيطاليا (مانتوفا Mantova) وفي بلجيكا (فلوي Feluy) باستعمال تقانة البلمرة على دفعات ضمن معلق المطورة من قبل مركز أبحاث مانتوفا. وقد كان عامل التعليق suspending agent ملحاً عضوياً. جرى تضمين عامل النفخ أثناء البلمرة. في عام 1981 جرى تطوير عامل تعليق لا عضوي في مانتوفا، ومنذ ذلك الحين جرى تزويد كلتا المنشأتين به.

المزايا الرئيسية هي التالية:

- عامل تعليق لا عضوي، الأمر الذي يقود إلى توزع ضيق لمقاس الخرزات.
- تقانة وحيدة المرحلة (يجري تشريب الخرزات بعامل ما قبل الإرغاء أثناء مرحلة البلمرة).
- ملء جيد جداً للمفاعل ولا حاجة لغسل المفاعلات بالمذيب.
- توفر سهل في السوق للكيمواويات المستخدمة في السيرورة.
- طيف منتج عريض ومرن، مطور ومضبوط بدقة ليلبي أي متطلب للسوق.

وعلى الرغم من أنه جرى توطيد سيرورة إنتاج EPS جيداً، وخصوصاً في العقود الأخيرة، فإنّ متطلبات السوق من حيث النوعية والأثر البيئي قد دفعت فرع البحث والتطوير (R&D) من Polimeri Europa ليحسن باستمرار تجهيزاته المملوكة ويقوم بأمثلة دورة السيرورة. جعلت نتيجة هذا الجهد من Extir®EPS مع محفظة منتجاته الواسعة معياراً ضمن السياريو الأوروبي.

## Process

## كيمياء السيرورة chemistry

إنّ سيرورة EPS مؤسسة على البلمرة على دفعات ضمن معلق مائي. وبفضل وجود عامل تعليق مناسب، يجري تعليق الستايرين على شكل قطيرات صغيرة ضمن الطور المائي في مفاعل مهتز. تحصل البلمرة الجذرية المبادرة بالبيروكسيد داخل قطيرات الستايرين. يمكن تقسيمها إلى أربع مراحل متميزة: مبادرة تشكّل الجذر، ومبادرة تشكّل السلسلة، وانتشار السلاسل ثمّ إنهاؤها.

## التفكك الحراري للمبادر Thermal decomposition of initiator

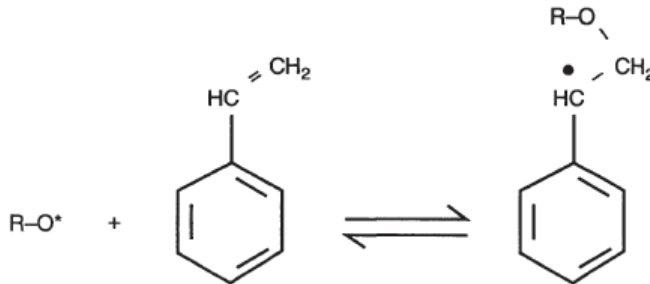
يجري استعمال مبادرات متعددة عند درجات حرارة مختلفة تبعاً لمعدلات تفككها، ولكنّ البيروكسيدات فقط تجد استعمالاً واسعاً كمصادر للجذور لأنّ الفئات الأخرى هي عادة إما غير متوافرة بسهولة أو ليست مستقرة كفايةً. يتفكك المبادر البيروكسيدي حرارياً عبر فصم متجانس homolytic cleavage للرابطة O-O:



## Polymer chain initiation

## مبادرة السلسلة البوليميرية

يستطيع الجذر المتشكّل من قصّ البيروكسيد أن يتفاعل مع الستايرين معزراً بذلك تشكّل جذر ستايريدي:

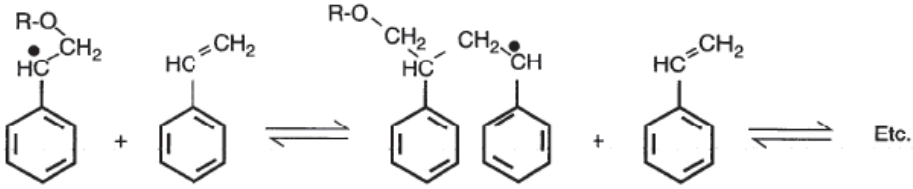


## الانتشار

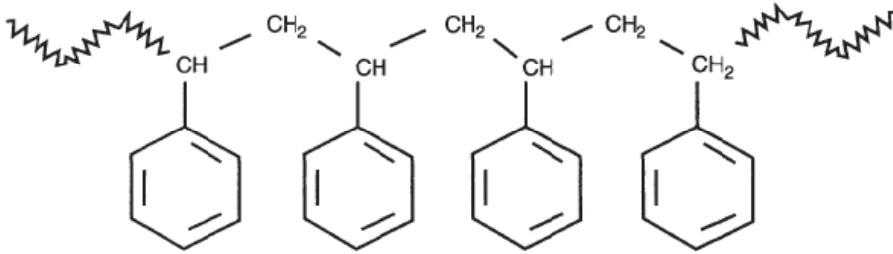
## Propagation

وهكذا يستطيع الجذر الحر المونوميري الذي خضع لمبادرة أن ينتشر وفق

المخطط التالي:



سوف يكون للنتائج البوليميري النهائي الترتيب التالي من الوحدات المونوميرية:



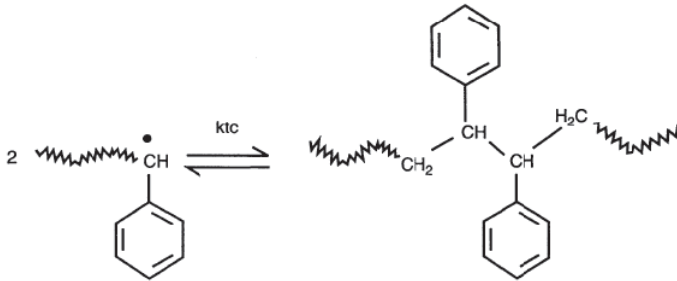
يُشار عادة إلى هذا النوع من الترتيبات بأنه توضع رأس-إلى-ذيل.

## الإنهاء

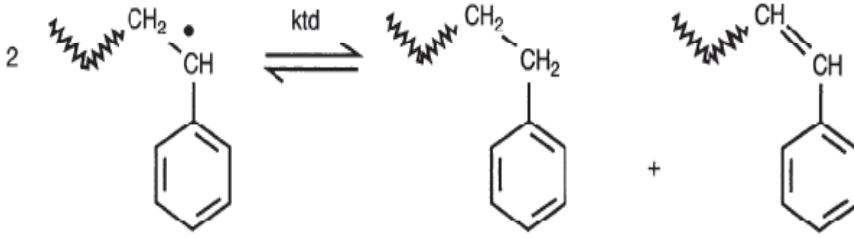
## Termination

المتطلب الأساسي لإنتاج سلاسل طويلة هو الفعالية العالية للجذور الحرة المبادرة والبوليميرية. ولأنّ هذه الجذور لا تحمل شحنات، فيمكن أن يتفاعل أي زوج منها مع بعضه بسرعة كبيرة، وفي معظم الأحوال يتطلب هذا طاقة تنشيط صغيرة أو معدومة.

لقد جرى اقتراح آليتين للتخريب المتبادل للجذور الحرة: (1) الإنهاء بالجمع أو الاقتران.



و(2) الإنهاء غير المتناغم.



في الحالة الخاصة لجذرين حرين من البولي ستايرين عند درجة الحرارة  $80^{\circ}\text{C}$  ، يحدث الإنهاء بمعظمه تقريباً وفق الجمع.

إضافة إلى ذلك، أظهرت نماذج حركية عند درجات حرارة فوق  $80^{\circ}\text{C}$  أنّ معطيات الوزن الجزيئي تجري مواعمتها على نحو أمثل بالإنهاء بالجمع، على أنه النمط الأساسي للإنهاء، أكثر منه وفق ذلك غير المتناغم، على الرغم من أنّ هذا لا يبدو أنه يحصل حصرياً. لا يوجد أي دليل واضح ليدعم حدوث عدد كبير من التفاعلات غير المتناغمة لإنهاء البولي ستايرين.

وعند وقت مناسب، تجري إضافة عامل النفخ تحت الضغط ويُضمّن في البولي ستايرين.

## Residual volatile content

## محتوى الطيارات المتبقية

هدف مهم هو الوصول إلى محتوى منخفض لكمية الطيارات المتبقية في خرزات EPS؛ وهذا مرتبط بمعظمه بشرطين أساسيين:

- نقاوة عالية للستايرين (على أمل أن تكون أعلى من 99.9 بالمئة).
- استعمال بيروكسيد فعّال لتحقيق تحويل شبه تام لمونومير الستايرين.

إنّ التفاعلات الجانبية أقلّ فعالية في شروط كهذه، حيث يجري استعمال مكثّف لمبادر بيروكسيدي عند درجة حرارة تفاعل منخفضة نسبياً، والنتيجة النهائية هي محتوى نموذجي للأوليغومير أخفض من 0.1 بالمئة.

## تقانة الطلاء

## Coating technology

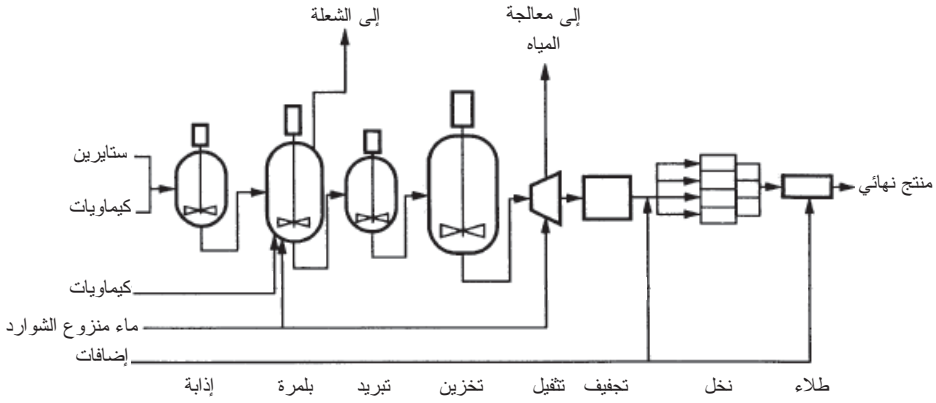
يجب بذل عناية خاصة في تقانة الطلاء التي تؤثر كثيراً في أداء EPS النهائي أثناء كل من المعالجة والاستعمال النهائي. لكل جزء EPS وصفة تزليق مناسبة، وذلك تبعاً للتطبيق النهائي؛ الإضافات الأساسية هي التالية:

- مزيج من إسترات الغليسيرول على أنها ضابطة للتأثيرات المتبادلة بين البخار وسطح الخرصات.
- أملاح ستياريك لبعض المعادن على أنها عوامل مضادة للتكتل.

## وصف تدفق السيرورة

## Description of process flow

إنّ تقانة Polimeri Europa لإنتاج EPS هي بلمرة نموذجية على دفعات ضمن معلق مع عامل تعليق لا عضوي (الشكل 1.4.17).



الشكل 1.4.17: مخطط تدفق السيرورة

يجري حلّ الكيماويات الداخلية في الستايرين. يجري بعدئذ نقل هذا المحلول، المسخن مسبقاً إلى درجة حرارة معينة، إلى مفاعل مملوء نصفه بالماء وعامل التعليق وتحت التحريك. تبدأ البلمرة وتستمر حتى يجري إنجاز محتوى محدد من البوليمير، ومن ثمّ تجري إضافة عامل النفخ. يستمر التفاعل حتى يصل محتوى الستايرين المتبقي إلى القيمة المستهدفة بالاعتماد على درجة حرارة مناسبة للحلقة والوصفة.

يجري ضبط مقاس الخرزات النهائي كيميائياً أثناء البلمرة إلى أن يصل إلى القطر المرغوب. تُرسل عوامل النفخ الخارجة من قسم البلمرة إلى الشعلة.

بعد البلمرة، يجري تبريد خرزات EPS إلى درجة حرارة متوسطة، ومن ثم تُنقل إلى صهاريج تبريد مضغوطة، حيث تصل درجة الحرارة النهائية للتفريغ. يجري نقل المعلق بعدئذ إلى صهريج معلق أكبر يمكن أن يحتوي عدة دفعات لكي يجري الوصول إلى تجانس جيد ولكي يغذي باستمرار قسم التنفيل. بعدئذ يجري باستمرار تقليم الخرزات الرطبة إلى مجفف، ومن ثم إلى قسم التنخيل ليجري تقسيمها إلى الأنواع المرغوبة. يمكن معالجة كل مياه الصرف من قبل منشأة بيولوجية عادية. يجري حفظ الأجزاء الأحادية مؤقتاً في صوامع وتخضع لتزليق على دفعات وفق وصفة طلاء مناسبة. يمكن استرجاع كل الكميات المتبقية من الأجزاء المطلية (على سبيل المثال، أوزان فائضة من قسم التزليق) في قسم صهريج المعلق.

## مزايا تصميم السيرورة المتطور

### Process advanced design features

حتى وإن كان مخطط السيرورة يُذكر أساساً بالتقانات الحالية الأكثر شيوعاً، فإن سيرورة Polimeri Europa لإنتاج EPS فريدة بمعنى أنها مزودة بمزايا التصميم المتطورة والمملوكة التالية:

- قسم البلمرة. تصميم مفاعل مملوك، قادر على إعطاء توزيع ضيق لمقاس الخرزات؛ ملء عالٍ للمفاعل ولا حاجة إلى غسيل كيميائي. نظام تعليق مملوك، مؤسس على عامل لا عضوي، قادر على:
- الوصول إلى ضبط أمثلي لتوزيع مقاس الحبيبات والبنية الخليوية الداخلية.
- الوصول إلى استقرار لقطيرات الستايرين الصغيرة، مجنباً بذلك خطر التكتل أثناء كامل حلقة البلمرة.

تقانة وحيدة المرحلة؛ يجري تشريب الخرزات بعامل سابق للإرغاء، وذلك أثناء مرحلة البلمرة، مجنباً بهذا مرحلة أخرى للتغميس steeping phase باهظة التكلفة.



مجال عريض لمقاس الخرزات من 0.2 إلى 0.3 mm؛ توزع مقاس ضيق نموذجي ( $\sigma/x$ ) بمقدار 0.18 يمكن الوصول إليه من أجل أي مقاس للخرزات. توافر سهل في السوق العالمي للكيمائيات المستعملة في السيرورة.

- قسم الطلاء. تقانة توضع طلاء مطورة على نحو عالٍ، قادرة على أن تصمم كليا أنواعاً من EPS تلبى احتياجات الزبون المرغوبة. توافر سهل في السوق العالمي للكيمائيات المستعملة في السيرورة.
- المرونة. وكنيجة لتصميم منشأتها الأمثلي ولفعالية تجهيزاتها المملوكة، فإنّ تقانة Polimeri Europa لإنتاج EPS يمكن أن تلبى أي متطلبات من حيث محافظة المنتج، مع المحافظة على نوعية البوليمير في أعلى مستوى.

## Process performance

## أداء السيرورة

إنّ تقانة Polimeri Europa لإنتاج EPS تجعل من تأثيرات المواد الأولية والشوائب الكيماوية في السيرورة أو في موسطات المنتج البنيوية في حدها الأصغر. ومع ذلك، فإنّ النقاوة المنخفضة للمواد الأولية، وخصوصاً الستايرين أو الكيمائيات يمكن أن يتسبب بإساءة إلى توزع مقاس الخرزات أو إلى عدم ثبات البلمرة ضمن المعلق. بفرض أنّ نقاوة الستايرين %99.9 فإنّ الاستهلاك النموذجي من المواد الأولية والمنتفات لكل طن متري من البوليمير مذكور في الجدول 1.4.17.

### الجدول 1.4.17: الاستهلاك النوعي لوحدة EPS نموذجي

من 1010 إلى 1015	مواد أولية، kg
150	الطاقة الكهربائية، kWh
80	نتروجين، N.m <sup>3</sup>
1.2	ماء منزوع الشوارد، m <sup>3</sup>
من 400 إلى 450	بخار، kg

## الطاقة الإنتاجية للمنشأة

### Plant capacity

تقترح Polimeri Europa نموذجياً مخطط السيرورة الموصوف سابقاً لمعدل إنتاج يمتد من 30 إلى 50 kMTA. وبالاعتماد على هذه التقنية، من الممكن تأمين حلول مناسبة لطاقات إنتاجية إما أكبر أو أخفض.

## الخبرة التجارية

### Commercial experience

إن وحدات Polimeri Europa لإنتاج EPS هي على التيار في إيطاليا (1976، 35 kMTA)، وبلجيكا (1983، 35 kMTA)، وهنغاريا (1991، 40 kMTA)، ما يجعل من Polimeri Europa واحدة من أكبر المنتجين الأوروبيين للبولي ستايرين القابل للنفخ.

## محفظة المنتج EXTIR EPS

### The Extir EPS product portfolio

تسمح تقنية Polimeri Europa لإنتاج EPS للمنتجين بالوصول إلى طيف منتج عالي النوعية يلبي كل متطلبات الزبائن الأكثر خبرة. ضمن محفظة المنتج Extir من الممكن أن نجد نوعاً مناسباً لكل تقانات المعالجة الحالية (قولبة، أو نقل، أو فراغ، أو كتل) التي يمكن أن تغطي التطبيقات الرئيسية التالية:

### عمومي الغرض (أنواع نظامية)

### General purpose (Normal Grades)

- صناديق وحاويات للغذاء والرخام.
- تعليب.
- إسمنت مخفف.
- كتل ثقيلة وخفيفة.

## Fire-resistance grades

## أنواع مقاومة للنار

- تعليب صناعي.
- صفائح وكتل للعزل في صناعة البناء.
- كتل للعزل الخارجي.
- صفائح حشوات للجدران.
- أرضيات.
- أشكال ذات استعمال وحيد.
- ملاط وأجر مخفف.

## الفصل 5.17

### تقانة سيرورة Polimeri Europa لإنتاج

### البولي ستايرين العالي المقاومة للصدم

### Polimeri Europa Hihg-Impact Polystyrene Process Technology

فرانسييسكو باسكالي وفرانكو بالستري

مركز بحث "سي بيونيربا"

مانتوفا، إيطاليا

#### Introduction

#### مقدمة

لقي البولي ستايرين العمومي الغرض (GPPS) نجاحاً في كل أرجاء العالم منذ أن جرى تسويقه الأول خلال الثلاثينيات. إلا أنه ورغم نجاحه الواضح، فقد وُجدت له مباشرة محدودية قوية تجاه الكثير من التطبيقات بسبب طبيعته القَصِفة. جرت الكثير من المحاولات لزيادة مقاومة الصدم لـ PS عبر إضافة المطاط، ولكن فقط عند نهاية الخمسينيات سُجّلت براءة اختراع لسيرورة إنتاج البولي ستايرين المعدّل بالمطاط من قبل مونسانتو Monsanto وداو Dow .

في أواخر السبعينيات، بدأت Polimeri Europa (كانت في ذلك الحين مونتديسون Montedison ومن ثمّ EniChem) بإنتاج البولي ستايرين المقاوم للصدم High impact Polystyrene (HIPS) من خلال سيرورة كتلية مستمرة في منشأتين متوضّعتين في إيطاليا وبلجيكا. وخلال العقد التالي، جرى تعديل المنشأة الإيطالية عبر إدخال تجهيزات جديدة ومطوّرة في مركز أبحاث مانتوفا Mantova.

وخلال سنوات قليلة، جرى إقلاع وحدتين جديدتين في إيطاليا، أقرتاً التقانة المملوكة والمحسنة التي طوّرها في تلك الأثناء قسم البحث والتطوير (R&D) من Polimeri Europa. المزايا الرئيسية هي كالتالي:

- سيرورة دقيقة ومملوكة وتصميم ميكانيكي للتجهيزات الأساسية (مفاعل، نازع الطائرات)
- مخطط سيرورة بسيط وضبط سهل للسيرورة
- تقانة طيّعة تسمح بإيجاد حل مصمم خصيصاً لاحتياجات محددة من حيث الطاقة الإنتاجية للمنشأة ومجال المنتج.
- حدٌ أدنى من كميات مواد غريبة مُدخلة إلى السيرورة.

وعلى الرغم من أنّ تقانة إنتاج HIPS يمكن اعتبارها موطّدة جيداً، وخصوصاً في العقود الأخيرة، فإنّ متطلبات السوق من حيث النوعية والأثر البيئي لـ HIPS قد دفعت فرع البحث والتطوير (R&D) من Polimeri Europa ليحسن باستمرار تقانته ومحفظه المنتج عبر تجديد تجهيزاته الأساسية المملوكة وأمثلة دورة السيرورة. جعلت نتائج هذا الجهد من Edistir®HIPS مع محفظه منتجاته الواسعة معياراً ضمن السيناريو الأوروبي.

## Process chemistry

## كيمياء السيرورة

الطريقة الأكثر شيوعاً لصناعة HIPS تقوم على حلّ مطاط البولي بوتاديين (PBU) في مونومير الستايرين وبلمرة المزيج في مرحلة تفاعل أولى بوجود مبادر البيروكسيد، وعوامل انتقال السلسلة، ومضادات الأكسدة حتى يجري الوصول إلى تحويل بحدود 30%.

## The phase inversion

## انقلاب الطور

ينفصل محلول الستايرين-مطاط، الذي يكون متجانساً في بداية التفاعل، إلى طورين عند تركيز لـ PS بحدود 1 بالمئة تقريباً لأنّ PS له قابلية امتزاج محدودة مع PBU. في هذه المرحلة، يتكوّن المزيج من محلولين:

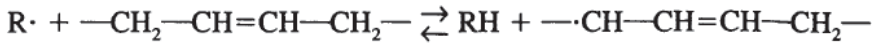
- محلول من PBU في الستايرين على أنه طور مستمر.
- محلول من PS في الستايرين على أنه طور مشتت.

ومع تقدّم البلمرة، تزداد كمية PS في المحلول، وتتنخفض نسبة محلول المطاط إلى محلول PS. وعندما يصبح حجم محلول PS في الستايرين أكبر من محلول الطور الآخر، يحصل ما يُسمّى انقلاب الطور: يصبح محلول الـ PS في الستايرين الطور المستمر، ويصبح محلول PBU في الستايرين الطور المشتت، على شكل قطيرات معلقة في الطور المستمر.

يكون انقلاب الطور مصحوباً بانخفاض حادّ في لزوجة المحلول، إذ إنّ لزوجة الطور المستمر الجديد (PS في الستايرين) أخفض بكثير من تلك الخاصة بالمحلول السابق. وبعد استكمال انقلاب الطور، تزداد اللزوجة مع استمرار البلمرة. أثناء المرحلة المبكرة من التفاعل، يحصل تفاعل كيميائي رئيسي هو التطعيم الكيميائي للطور المطاطي بحيث، مصحوباً بضرورة انقلاب الطور المذكورة أعلاه، يقود إلى تكوين جسيمات من المطاط.

### تفاعل التطعيم The grafting reaction

من المعتقد أنّ التطعيم يبدأ عادة مع هجوم جذري أولي على السلسلة الرئيسية المطاطية؛ ويصف معظم الباحثين هذا التفاعل على أنه تجريد للهيدروجين في الموقع الأليلي من جزيء البولي بوتاديين:



وعندما يبدأ الفصل، فإنّ سلاسل الـ PS و الـ PBU من البولييمير المشترك المطعم تساهم في السيروورة، مشكلةً سطحاً بينياً عند حدود كلّ طور. يؤدي البولييمير المشترك المطعم دور مادة مستحلبة emulsifier بوليميرية، تساهم في استقرار القطيرات وتخفّض من مقاس القطيرة.

ولأنّ التفاعل الحراري يمكن أن يحصل حتى عند شروط معتدلة نسبياً، فإنّ وجود مبادرات البيروكسيد تحسّن كثيراً من فعالية تطعيم سلاسل PS على جزيئات المطاط. من حيث تطعيم الستايرين، قد اعتُقد أنّ التفاعلات التالية ذات أهمية أولى:

- (1)  $IN\cdot + PBU \rightarrow PBU\cdot + S \rightarrow graft$
- (2)  $IN\cdot + S \rightarrow homo-PS$
- (3)  $PS\cdot + PBU \rightarrow PS + PBU \rightarrow graft$
- (4)  $PS\cdot + 1,2-vinyl \rightarrow graft$
- (5)  $IN + 1,2-vinyl \rightarrow graft$

حيث IN هو المبادر، و PBU هو البولي بوتاديئين، و S هو الستايرين، homo-PS هو البولي ستايرين الواحدي.

يمثل التفاعلات (3) و(4) التطعيم الحراري. ويمثل التفاعلات (1) و(5) التطعيم المحفز. يجب أن يكون تفاعل التطعيم مصحوباً بتحريك فعال جداً للمزيج التفاعلي.

وفي حقيقة الأمر، وبغياب التحريك المناسب، فإن انقلاب الطور لا يحصل، ويتكوّن المنتج من طور مطاط مستمرّ يضمّ تركيزاً مرتفعاً جداً من جسيمات PS المضمّنة داخله.

يجري عادة تنظيم الوزن الجزيئي للحاضنة، الذي يؤثر بصورة رئيسية في الميكانيك وتدفق الصهارة من خلال شروط السيورورة (درجة الحرارة، تركيز المبادر، محتوى المذيب) ومن خلال إضافة عامل مناسب لانتقال السلسلة. وبالانتقال على طول قطار التفاعل، فإن انتشار نمو السلسلة البوليميرية يجري حتى تحقيق تحوّل مناسب (نموذجياً من 65 إلى 75 بالمئة من محتوى الجسم الصلب). يُلقم المزيج البوليميري بعدئذ إلى وحدة إزالة الطيّارات حيث يحصل هناك تفاعل كيميائي آخر فريد.

## The cross-linking mechanism

## آلية التشبيك التصالبي

في المرحلة الأخيرة من تصنيع الـ HIPS، يجري نقل المزيج البوليميري إلى قسم نزع الطيّارات. في نهاية هذه الوحدة، لا يستطيع تفاعلا التطعيم والبلمرّة الواحدية، اللذان كانا سائدين حتى هذه النقطة، أن يستمرّا، لأنّ تركيز المونومير قريب من الصفر. وهكذا فإنّ إضافة جذور حرة إلى الرابطة المضاعفة في البولي بوتاديئين يمكن أن يحصل ويقود إلى تفاعل تشبيك تصالبي.

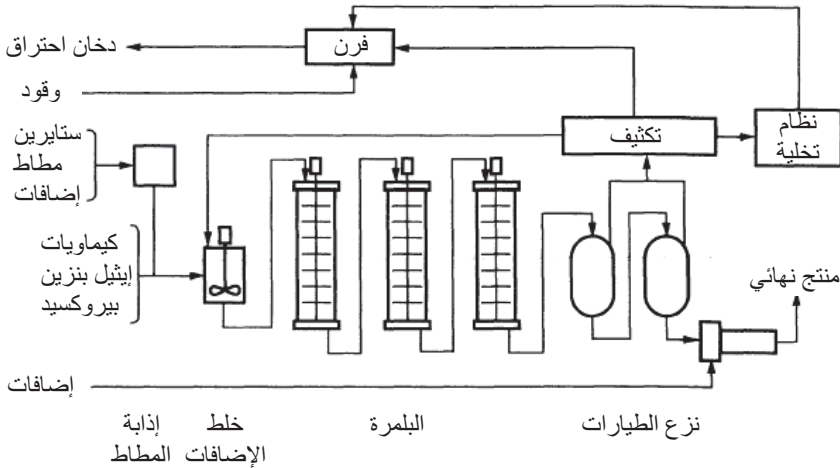
من الواضح أنه يجري توليد التشابكات التصالبية في مرحلة نزع الطيَّارات من السيروورة المستمرة؛ وهذه المرحلة متعلّقة بالزمن ودرجة الحرارة، ويجب تكيف شروط السيروورة للوصول إلى كثافة التشبيك التصالبي المرغوبة.

من جهة أولى، يمنع التشبيك التصالبي من انهيار الجسم أثناء سيروورات التصنيع. وفي الواقع، إذا كان التشبيك التصالبي منخفضاً جداً، فإنّ الخواص الفيزيائية الأصلية يُمكن أن تضع نتيجة لانهيار جسم المطاط أثناء سيروورات القولية بالحقن أو البثق العالية القصّ. من جهة أخرى، إذا كان مستوى التشبيك التصالبي عالياً جداً، فإنّ فعالية آلية تمتين الطور المطاطي يمكن أن تنخفض، مؤثرة بذلك على الخواص الفيزيائية مثل الاستطالة عند الانهيار ومقاومة الصدم بطريقة سلبية جداً. في هذا الاتجاه، فإنّ توازناً أمثلين في درجة الحرارة وزمن الإقامة هو أمر أساسي ليؤدي إلى إزالة المونومير من دون التأثير في خواص المنتج النهائي.

## Description of process flow

## وصف تدفق السيروورة

إنّ تقانة Polimeri Europa لإنتاج HIPS مؤسسة على بلمرة كتلية مستمرة مبادرةً بالبيريوكسيد (الشكل 1.5.17). يجري الوصول إلى HIPS ببلمرة الستايرين في محلول مطاط - ستايرين.



الشكل 1.5.17: مخطط تدفق السيروورة



تجري إذابة المطاط، بعد طحنه في مطحنة، في الستايرين ضمن قسم مناسب ومن ثم يُضاف إلى الكيماويات في قسم المزج. يحصل تفاعل الكتلة بوجود مذيب (إيثيل البنزين، نموذجياً من 5 إلى 10 بالمئة). عند الإقلاع، يجري تلقيم كمية أولية من إيثيل البنزين؛ أثناء التشغيل الاعتيادي، تجري الاستعاضة تدريجياً عن الإيثيل بنزين الابتدائي بمادة عضوية معاد تدويرها غير قابلة للبلمره.

يجري تلقيم هذا المزيج، معاً مع المبادر البيروكسيدي ومساعدات التشغيل، إلى قسم البلمره، المكوّن عادة من تتالي ثلاثة مفاعلات ذات تدفق مكبسي؛ يجري ضبط المخطط الحراري للتفاعل من خلال زيت ناقل للحرارة يجري ضمن الملفات الداخلية. إنّ ترتيبات أخرى لقسم التفاعل ممكنة أيضاً كي تلبّي متطلبات محددة.

في نهاية قطار التفاعل، يجري إرسال المحلول البوليميري تحت الخلاء إلى وحدة نزع الطيّارات وعلى مرحلتين متتاليتين. تجري إزالة المونومير والمركّبات المنخفضة درجة الغليان من البوليمير، الذي يُرسل أخيراً إلى وحدة تشكيل الحبيبات. يجري تأمين الحرارة عبر نظام الزيت الناقل للحرارة.

يُعاد باستمرار تدوير المزيج البخاري بعد التكتيف إلى قسم المزج. يجري استرجاع الأبخرة غير المتكاثفة/الغازات الخاملة من نظام التفريغ والسائل العضوي الخارج من قسم التكتاف، على أنها وقود للفرن، حيث يجري تسخين زيت السيرورة الناقل للحرارة.

## مزايا تصميم السيرورة المطوّر

### Process advanced design features

على نحو مشابه لما نوقش في الفصل 3.17 الخاص بـ GPPS، فإنّه حتى وإن كان مخطط السيرورة يُذكر أساساً بالتقانات الحالية الأكثر شيوعاً، فإنّ سيرورة Polimeri Europa لإنتاج HIPS مزوّدة بمزايا التصميم المتطورة والمملوكة التالية:

- قسم البلمره. العناصر الأساسية هي عادة ثلاثة مفاعلات ذات تدفق مكبسي كليّ (PFRs) plug-flow reactors؛ وبفضل الاهتزاز ومساحة سطح التبادل

الحراري النوعي العالية، فإنها تتصف بضبط دقيق جداً لمخطط التفاعل الحراري. بهذه الطريقة، من الممكن تحقيق ضبط أعظمي لمورفولوجيا الطور المشتت، معاً مع فعالية جيدة لتفاعل التطعيم المحفز. يقود هذا التآزر إلى ميزان ممتاز بين معدل الإنتاج ونوعية البوليمير.

- قسم نزع الطيَّارات. إنه قسم مكوّن من مرحلتين مع معدلات عالية لانتقال الحرارة والكتلة، عند أزيمة إقامة منخفضة جداً. يقود اجتماع هذه العوامل إلى إزالة فعالة جداً، حتى عند درجات حرارة منخفضة نسبياً (حيث يكون تقهقر السلسلة البوليميرية أصغرياً)، للمونومير والمادة العضوية المتبقية وبدون إضافة الماء أو غيره من عوامل التعرية.

- قسم التكتيف. يسمح هذا القسم بتحديد التوازن بين تنقية المنتج من المكوّنات المنخفضة الوزن الجزيئي (الشموع) والاستهلاك النوعي للمواد الأولية. في أيّ حال، تمكن الأكسدة الحرارية للشموع المزالة في فرن السيرورة معاً مع الغازات الخاملة وتيار بخار غير قابل للتكتيف، مما يقود إلى أثر بيئي أصغري للمنشأة بأكملها وإلى استرجاع للطاقة.

- قسم تغذية المواد الأولية. إنّ نظام تلقيم الكيماويات ومنشآت المزج هما بحيث يؤمنان التوازن الأكثر فاعلية بين تركيز الإضافات والتأثير في خواص البوليمير. يمكن أيضاً تلقيم الإضافات، مثل المزلقات الداخلية وعوامل تحرير قالب، في مرحلة لاحقة مباشرة قبل جهاز تصنيع الحبيبات بهدف أن تصبح فعالية الكيماويات وحجم التفاعل أعظميين. وهناك قسم اختياري يمكن تصميمه لتلقيم الأكريلونتريل، ما يسمح بإنتاج أنواع HIPS مقاومة على نحو عالٍ جداً لتصدع الإجهاد البيئي وذلك لاستعمالات خاصة في صناعة التبريد.

- بناء المنشأة. إنّ السيرورة المتكاملة والتصميم الميكانيكي للتجهيزات الخاصة بأقسام التفاعل ونزع الطيَّارات يجعلان فعالية المنشأة عظمي. يقود أيضاً البناء المدمج إلى وحدة إنتاج تحقق التوافق الأفضل بين تكلفة الاستثمار والقدرة التشغيلية لتصنيع/صيانة.

- المرونة. وكنتيجة لتصميم منشأتها الأمثلي ولفعالية تجهيزاتها المملوكة، فإنّ تقانة Polimeri Europa لإنتاج HIPS يمكن أن تلبي أي متطلبات من حيث محفظة المنتج، مع المحافظة على نوعية البوليمير في أعلى مستوى.

## Process performance

## أداء السيرورة

لكلّ الأسباب المذكورة آنفاً، فإنّ تقانة Polimeri Europa لإنتاج HIPS تجعل من آثار المواد الأولية والشوائب الكيماوية في السيرورة أو في موسطات المنتج البنيوية في حدّها الأصغر. ومع ذلك، فإنّ النقاوة المنخفضة للمواد الأولية، وخصوصاً الستايرين يمكن أن تتسبب بزيادة كبيرة في الاستهلاك النوعي للمنشأة. بفرض أنّ نقاوة الستايرين 99.9% فإنّ الاستهلاك النموذجي من المواد الأولية والمنتفعات لكلّ طن متري من البوليمير مذكور في الجدول 1.5.17.

### الجدول 1.5.17: الاستهلاك النوعي لوحدة HIPS نموذجية

1005 إلى 1008	مواد أولية، kg
130	الطاقة الكهربائية، kWh
15 إلى 20	وقود غاز، kcal 10 <sup>4</sup>
من 0 إلى 30	بخار، kg

## Plant capacity

## الطاقة الإنتاجية للمنشأة

تقترح Polimeri Europa نموذجياً مخطط السيرورة الموصوف سابقاً لمعدل إنتاج بحدود 100 kMTA. مع ذلك فإنّ تنوع تقانة Polimeri Europa يجعل من الممكن بسهولة تأمين حلول مناسبة لطاقات إنتاجية أكبر حتى 200 kMTA. يمكن أيضاً إنجاز تصميم سيرورة لتلبي متطلبات نوعية، مثل طاقة إنتاجية أخفض للمنشأة (أي 50 kMTA)، أنواع خاصة، و/أو أطيايف منتج فريد.

## Commercial experience

## الخبرة التجارية

إنّ وحدات Polimeri Europa لإنتاج HIPS المؤسسة على تقانة مملوكة هي على التيار في إيطاليا (1981، 75 kMTA؛ 1992، 40 kMTA)، وفي

هنغاريا (1991، 75 kMTA)، وفي بلجيكا (1979، 80 kMTA)، ما يجعل من Polimeri Europa واحدة من أكثر المنتجين الأوروبيين للبولى ستايرين العالي المقاومة للصدم. إحدى وحدات HIPS (80 kMTA) مرخصة من قبل Polimeri Europa تعمل على التيار في هونغ كونغ منذ بداية التسعينيات. جرى إقلاع واحدة أخرى (70 kMTA) في البرازيل عام 2000.

## محفظة منتج EDISTIR HIPS

### The Edistir HIPS product portfolio

تتصف منتجات Polimeri Europa HIPS بتوازن فريد بين الخواص

المفتاحية:

- محتوى منخفض جداً من بقايا المونومير والأوليغومير.
- فعالية عالية جداً للطور المطاطي (استهلاك مطاط مخفض).
- تشبيك تصالبي للمطاط وتقهقر بوليميري أصغريان.

تسمح هذه المجموعة من الخصائص لمحفظة منتج Edistir بتغطية حقول التطبيقات حتى منها الأكثر تحدياً.

### Refrigeration industry

### صناعة التبريد

- أنواع مقاومة لتصدع الإجهاد البيئي (ESCR) لبطانات داخلية عالية المقاومة الكيميائية.
- أنواع ذات لمعان عالٍ جداً لتحسن الخواص التجميلية للحجرة الداخلية.
- أنواع متوسطة المقاومة للصدم تجمع بين قابلية التدفق العالية والجساءة لقطع داخلية مقولبة بالحقن.

### Telectronic

### إلكترونيات

- طيف عريض من الأنواع ذات توازن جيد جداً بين المتانة والجساءة واللمعان وقابلية التدفق للقولبة بالحقن للقطع التقنية والعُلب والأغطية.

- أنواع عالية المقاومة للصدم ذات قابلية تدفق جيدة وجساءة عالية.
- أنواع عالية المقاومة للصدم ذات جساءة جيدة ومقاومة حرارية عالية.

## **Packaging**

## **التعليب**

- أنواع عالية الأداء للبتق والتشكيل الحراري للأقداح ذات الاستعمال الوحيد، وأدوات المائدة، والأكواب، والأغطية، والحاويات لمنتجات الألبان والطعام المجمد.

## **Other applications**

## **تطبيقات أخرى**

- أنواع ذات قابلية تدفق عالية من أجل القولية بالحقن السريع للألعاب والأدوات المنزلية.

الجزء الثامن عشر

**كلوريد الفينيل**

**والبولي كلوريد الفينيل**

**Vinyl Chloride and Polyvinyl  
Chloride**



## الفصل 1.18

# تقانات VINNOLIT لإنتاج كلوريد الفينيل ومعلق بولي كلوريد الفينيل

## Vinnolit Vinyl Chloride and Suspension Polyvinyl Chloride Technologies

أولريش فويكه و بيتر كامرهوفر

شركة فينوليت وشركة KG

ايسمانينغ، ألمانيا

### Company introduction

### مقدمة عن الشركة

تكوّنت شركة فينوليت Vinnolit عام 1993 عن طريق اندماج بين نشاطات البولي كلوريد الفينيل (PVC) في شركتي Hoechst AG و Wacker-Chemie GmbH. واعتمدت الشركة الجديدة على خبرات الشركتين المؤسّستين اللتين كانتا نشطتين في قطاع الفينيل لما يقارب ستين عاماً. وفي يومنا هذا تعتبر شركة فينوليت المنتج الأساسي في ألمانيا، وأحد أهم المصنّعين في أوروبا، وهي عالمياً واحدة من أول عشر شركات في صناعة الفينيل - بطاقات إنتاجية تصل إلى 650,000 طن متري سنوياً (MTA) من PVC و 630,000 MTA من كلوريد الفينيل (VCM). تُنتج شركة فينوليت وتسوّق مجالاً واسعاً من أنواع PVC تغطي



جميع تطبيقات PVC، بالإضافة إلى منتجات التحليل الكهربائي 1،2-ثنائي كلورو إيثان (EDC) و VCM .

ويجري منح التراخيص لمعارف فينوليت في EDC و VCM ومعلّق PVC أي (S-PVC) على نطاق العالم من قبل فينتك (VinTec) المركز التقني في فينوليت. لقد بدأت نشاطات منح الإجازة عام 1965، ومنذئذ، جرى تصميم وبناء العديد من المنشآت حول العالم بتعاون لصيق مع الشريك الهندسي Uhde، الذي كان في السابق جزءاً من Hoechst AG وهو اليوم جزء من مجموعة Thyssen Krupp. ويمكن لكلا الشريكين أن يقدموا تقانة عالية التنافسية لكامل سلسلة الإنتاج من التحليل الكهربائي لكلور معدن قلوي إلى إنتاج S-PVC مروراً بـ EDC/VCM .

إنّ هذه الشراكة هي اجتماع تآزري طويل الأمد بين تقانات فينوليت الحديثة والمثبتة والعالية التنافسية مع الإمكانيات الهندسية والخدمية العالمية لشركة Uhde .

## Process perspective

## نظرة على السيرورة

لقد جرى تطوير صناعة VCM و S-PVC في الثلاثينيات من القرن الماضي على أساس تغذية من الأستيلين وكلوريد الهيدروجين (HCl). وبدءاً من الخمسينيات تحولت التغذية إلى الإثيلين والكلور. وقد كانت حصّة المنشآت على أساس الإثيلين عام 2002 حوالي 94% من الإنتاج السنوي. الاستهلاك العالمي من VCM و PVC عام 2003 حوالي 27 مليون MTA. ويتوقّع أن يكون معدّل النمو السنوي في السنوات 2003-2008 حوالي 3.8%<sup>1</sup>. لقد تغيّرت حجوم المنشآت من حوالي 100,000 MTA في الستينيات إلى حوالي 350,000 MTA في عام 2003. يجري تحقيق هذه الطاقات الإنتاجية نموذجياً في منشآت مونومير VCM وحيدة التيار مع فرنّي تحطيم وفي منشآت S-PVC مع خطّي إنتاج بأربعة إلى ستة مفاعلات.

## سيرورة مونومير كلوريد الفينيل (VCM) من فينوليت

### Vinnolit Vinyl Chloride Monomer (VCM) process

#### General process description

#### وصف عام للسيرورة

تتكوّن مُنشأة كلوريد الفينيل المتوازنة من وحدات السيرورة التالية (الشكل

: (1.1.18)

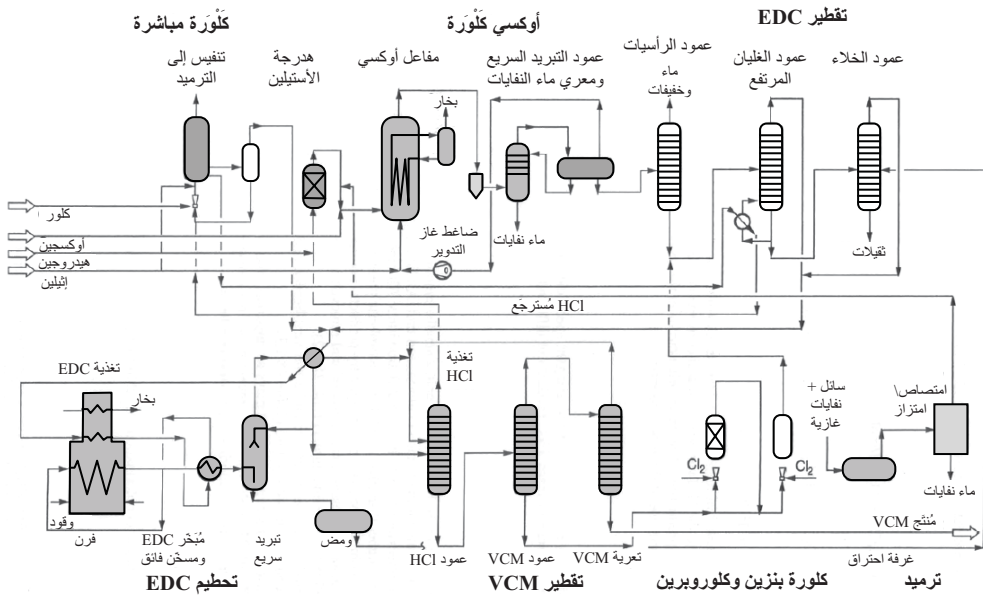
- كلورة مباشرة.
- أوكسي كلورة.
- تقطير EDC.
- تحطيم EDC.
- تقطير VCM.
- كلورة الكلوروبرين والبنزين.

تؤسّس سيرورة إنتاج مونومير كلوريد الفينيل من الإثيلين والكلور على طريقتين مختلفتين. في سيرورتي الكلورة المباشرة والأوكسي كلورة، يجري إنتاج EDC. وكلا التفاعلين ناشرّ للحرارة.

وبسبب نوعيته الجيدة، يمكن لـ EDC المُنتج بالكلورة المباشرة أن يُستعمل مباشرة في التحطيم، في حين يجب أن يمرّ مركّب EDC من سيرورة الأوكسي كلورة بمرحلة تنقية (تقطير EDC) قبل التحطيم. لوحدة تقطير EDC ثلاثة أعمدة تقطير. في العمود الأوّل، عمود الرأسيات، يُزال الماء والمنتجات ذات نقاط الغليان المنخفضة من قِمّة العمود. ويُجمع منتج قعر عمود الرأسيات مع EDC غير المُحوّل المُعاد تدويره من فُرْن التحطيم ويُغذى في عمود نقطة الغليان المرتفعة، حيث تُفصل المُنتجات ذات نقاط الغليان المرتفعة. يُضخّ تيار سقف العمود إلى صهريج تغذية فُرْن EDC، ويُنقل منتج قعر العمود إلى عمود الخلاء لتكثيف إضافي للمنتجات الجانبية ذات نقاط الغليان المرتفعة. لجعل انسداد المرجل في حده الأدنى، فإنّ هذا العمود يعمل تحت الخلاء. يُستعمل مُنتج سقف عمود

الخلاء تغذية EDC، في حين يُرسل تيار القعر بمحتوى يفوق 95% من ذوات درجات الغليان المرتفعة إلى نظام ترميد المنتجات الجانبية.

في وحدة تحطيم EDC، يُحطّم EDC لتكوين VCM و HCl. تُفصل هذه المنتجات و EDC غير المحوّل في وحدة تقطير VCM. في أوّل عمود تقطير، عمود HCl، يُغذي المُنتج السّقي من HCl وحدة الأوكسي كَلَوْرَة بصفته مادة أوليّة. أما المُنتج السّقي، الذي هو مزيج من EDC و VCM، فيُفصل في عمود VCM. تُزال آثار HCl في مُعرّي VCM وتدوّر رجوعاً إلى عمود HCl. يُرسل المُنتج النهائي، VCM، إلى موقع تخزين VCM للشحن أو للاستعمال اللاحق في منشأة PVC. تُكَلَوّر المنتجات الجانبية المنخفضة الغليان الموجودة ضمن EDC غير المحوّل (القادمة من أسفل عمود VCM) في وحدة كَلَوْرَة البنزين والكلوروبرين لتتحوّل إلى منتجات جانبية مرتفعة درجة الغليان تُزال في وحدة تقطير EDC.



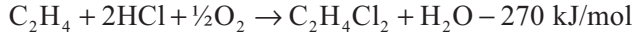
الشكل 1.1.18: مخطط تدفق مبسّط لسيرورة VCM من فينوليت.

التفاعلات الرئيسيّة هي:

الكلورة المباشرة:



الأوكسي كلورة:



تحطيم EDC :



يُعالج الماء الناتج من هذه السيرورة في منشأة تنقية مياه مناسبة. تُغذى غازات النفايات والمنتجات الجانبية السائلة إلى وحدة استرجاع HCl وتحوّل إلى HCl. يُعاد استعمال HCl إمّا لإنتاج حمض كلور الماء أو في سيرورة الأوكسي كلورة. يقود هذا إلى استعمال تام لدخل الكلور.

### Product specification

### مواصفات المُنتج

يجب أن يُحقّق VCM بصفته تغذية داخلية لعملية إنتاج PVC عدداً من المواصفات القاسية لضمان الجودة المطلوبة لمجال واسع من العديد من منتجات PVC في تطبيقات مختلفة (الجدول 1.1.18).

### Wastes and emissions

### النفايات والانبعاثات

يتكوّن أكبر قدر من المنتجات الجانبية في وحدة تحطيم EDC، ويتكوّن قدر أقل منها في وحدة الأوكسي كلورة، ومقدار مهمل في وحدة الكلورة المباشرة. تُزال جميع المنتجات الجانبية السائلة من المنتجات الوسيطة في وحدات التقطير. جميع المنتجات الجانبية المرتفعة درجة الغليان (نقطة غليان أعلى من EDC، أي فوق 84°C عند الضغط الجوي) تُزال من أسفل عمود الخلاء؛ وتُفصل المنتجات الجانبية المنخفضة درجة الغليان (نقطة غليان أخفض من EDC، أي تحت 84°C عند الضغط الجوي) وتُزال عند عمود الرأسيات (عموداً لفصل الماء والمكونات الخفيفة) (الجدول 2.1.18).

تُجمع غازات التنفيس في رأسين، رأس جاف ورأس تنفيس رطب، وتوجّه إلى وحدة الترميد للبقايا الغازية والسائلة (الجدول 3.1.18).

تؤدي كمية ونوعية مياه النفايات التي تُغادر المنشأة دوراً مهماً في أي سيرورة كيميائية حديثة (الجدول 4.1.18). المصدر الوحيد لمياه السيرورة في منشأة حديثة لكلوريد الفينيل هي ماء التفاعل في سيرورة الأوكسي كلورة (انظر أدناه).

## الاقتصاديات

## Economics

بيّن الجدول 5.1.18 اقتصاديات وحدة الكلورة المباشرة، والأوكسي كلورة وكامل منشأة VCM .

## الخبرة التجارية

## Commercial experience

منذ عام 1965، رخصت شركة فينولت سيروعة EDC / VCM الحديثة بطاقة إنتاجية عند الإنشاء تصل إلى حوالي 9.3 مليون MTA من EDC و 4 مليون MTA من VCM في منشآت على نطاق العالم (الجدول 6.1.18).

### الجدول 1.1.18: نوعية كلوريد الفينيل النموذجي

أقل من 0.5 ppm (w/w)	كلوريد الهيدروجين
غير قابل للكشف	حديد
غير قابل للكشف	معلقات صلبة
2 ppm (w/w)	بروبان
غير قابل للكشف	أستيلين
6.5 ppm (w/w)	3،1-بوتاديين
60 ppm (w/w)	كلوريد الميثيل
2 ppm (w/w)	كلوريد الإيثيل
1.5 ppm (w/w)	أحادي فنيل الأستيلين
أكثر من 99.99% (w/w)	كلوريد الفينيل

### الجدول 2.1.18: تكوّن المنتجات الجانبية السائلة المتوقع في منشأة VCM مُقاساً

#### بالنسبة المئوية الكتلية على أساس VCM المنتج

1.5	الكمية الكلية للمنتجات الجانبية ذات نقاط الغليان المرتفعة
0.5	الكمية الكلية للمنتجات الجانبية ذات نقاط الغليان المنخفضة

### الجدول 3.1.18: التركيب المتوقع لغاز التنفيس الذي يُرسل إلى وحدة الترميد

#### مُقاساً بالنسبة المئوية الحجمية

3	الإيثيلين
1	2،1-ثنائي كلور إيثان
40	ثاني أكسيد الكربون
4	أول أكسيد الكربون
متوازن	نتروجين

الجدول 4.1.18: التركيب المتوقع لمياه النفايات عند مخرج منشأة VCM الذي يُرسل إلى المعالجة البيولوجية (القيم بالمليغرام لكل لتر من الماء)

أقل من 0.5	نحاس منحل
15	مواد صلبة منحلّة
أقل من 1	هيدروكربونات مُكلّورة
2000-3000	الطلب الكيميائي على الأوكسجين (COD) <sup>(*)</sup>

(\*) مقياس بيئي غير مباشر للمحتوى من المركبات العضوية في الماء (المترجم).

## سيرورة فينوليت للكلورة المباشرة

### Vinnolit direct chlorination process

#### Process description

#### وصف السيرورة

يُنْتَج 2،1-ثنائي كلوروايثان (EDC) بتفاعل ناشر للحرارة من تغذيات الإيثيلين والكلور؛ وتصنع مادة الكلور الأولية بواسطة إحدى سيرورات الأغشية أو الحواجز أوالزئبق.

تقدّم فينوليت نوعين مختلفين من المُفاعلات:

1. مُفاعل طور سائل مع جر قسري لجريان EDC، يعمل عند درجات حرارة بين 80 و 120°C تبعاً لحدود البطارية، والمُنْتَج ومتطلّبات استرجاع الحرارة. ينحلّ الإيثيلين الغازي والكلور في تيار جريان EDC بواسطة تجهيزة مزج خاصّة. يحدث التفاعل الناشر للحرارة في الطور السائل ويُحَفّز بواسطة محفّز الكلورة المباشرة الخاصّ المُلكيّة من فينوليت عند درجة حرارة تفاعل بين 80 و 120°C في مُفاعل حلقي. تمكن إزالة حرارة التفاعل في حالة الكلورة ذات درجة الحرارة المنخفضة (LTC) عند 80°C بواسطة مبرّد هواء أو ماء؛ ويمكن استرجاع حرارة الكلورة ذات درجة الحرارة المرتفعة (HTC) عند 120°C في مرجل وحدة تقطير EDC. يُزال EDC بالتبخير، ما يُوَدّي إلى إبقاء المُحفّز في حلقة المُفاعل.



الجدول 6.1.18: منشآت VCM باستعمال تقانة فينوليت

سنة الاتفاق	الطاقة الإنتاجية، 1000 MTA			
	VCM	OC	DC	
1988-1965	1,600	1,200	1,200	مجملة الطاقة الإنتاجية حتى 1988
1988	-	-	80	AECI، جنوب أفريقيا
1989	30	-	24	SNEP، المغرب
1989	130	105	105	Pequiven، فنزويلا
2000	-	105	-	
1989	130	105	-	Finolex، الهند
1991	350	280	280	Chlorvinyl، أوكرانيا
1993	100	-	-	SCAC، الصين
1996	-	115	-	
2000	-	-	160	
2002	100	-	-	
1994	165	130	130	Sasol Polymers، جنوب أفريقيا
2002	205	164	164	
1994	-	-	260	Hydro Plast، السويد
1996	180	145	288	BSL/Dow، ألمانيا
1996	-	-	سري	Dow، الولايات المتحدة، كندا، ألمانيا
2002	-	225	-	BorosodChem، هنغاريا
1996	80	65	-	Panjin، ليوهي، الصين
1998	-	-	70	
1997	-	80	-	EPC، مصر
1997	-	80	-	
1997		120		Petkim، تركيا
2000	152		140	
1997	-	80	-	Sinopec Qilu، الصين
2002	370	295	295	
1998	-	-	260	SADAF، العربية السعودية
1998	220	175	355	QVC، قطر
2000	330	280	250	Vinnolit، ألمانيا
2003	340	272	540	Uhde، الشرق الأوسط



بدون تقطير، يُغذّى EDC تغذية مباشرة في وحدة تحطيم EDC. يمكن لتيار تنفيس الغاز من سقف المُفاعل أن يغذّى مباشرة في وحدة ترميد، أو يمكن استعماله في وحدة الأوكسي كلورة. إنّ هذه السيورورة صديقة جداً للبيئة، إذ ليست هناك حاجة إلى أي معالجة إضافية للمنتج أو لمياه النفايات، ولا يُفرغ أي جزء من المحفّز مع المنتج.

2. مُفاعل غليان في الطور السائل مع جرّ طبيعي، وهو يعمل عند درجات حرارة تتراوح بين 90 و 120°C مع استرجاع للحرارة أو بدونه.

يوفر مُفاعل الكلورة المباشرة ذو درجة الحرارة المرتفعة (HTC) الجديد من فينوليت تقانة فعّالة من حيث استهلاك الطاقة من أجل إنتاج تغذية فرن EDC بدون تقطير. يُحرّر تفاعل الطور السائل بين الإثيلين والكلور مقدار 218kJ لكل مول من EDC. في مُفاعل حلقي بسيط من الفولاذ الكربوني له شكل حرف U، يُحلّ كلُّ من الكلور والإثيلين على نحو منفصل في EDC قبل حدوث التفاعل. تجعل هذه الطريقة مجتمعة مع محفّز فينوليت الخاص تكوّن المنتجات الجانبية أصغرياً على نحو ملموس.

لاحقاً في التيار بعد منطقة التفاعل، يغلي محتوى المُفاعل بفضل انخفاض الضغط السكوني ومفعول السيوفون الحراري للجريان. يُغادر بخار EDC الوعاء الأفقي ويدخل إمّا مرجل عمود تقطير (مثلاً، مرجل العمود المرتفع الغليان، أو مرجل عمود الرأسيات أو مرجل الخلاء) أو مُبادلاً حرارياً يُكاثف بخار EDC. تُنقل حرارة التفاعل إلى العمود بأسلوب غير مباشر. يُغذّى جزء من EDC المتكاثف رجوعاً إلى المُفاعل؛ وتغذّى البقية مباشرة إلى محطّم EDC دون تقطير إضافي.

وبسبب المردودية المرتفعة، يمكن تشغيل مُفاعل الكلورة المباشرة DC من فينوليت بدون مفاعل لغاز الذيل إمّا (1) قائماً بذاته حيث تغذي غازات التنفيس وحدة ترميد أو (2) بصفته جزءاً من منشأة VCM كاملة، حيث يمكن لتيارات غاز التنفيس أن تغذّى في مُفاعل الأوكسي كلورة لاسترجاع كميات الإثيلين المتبقية. وإذا كان الهدف هو بيع EDC، فتكفي إضافة عمود تعرية صغير لنزع آثار HCl.

## كيمياء السيرورة ومعطيات التشغيل

### Process chemistry and operating data

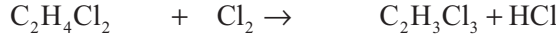
تجري الكلورة المباشرة للإيثيلين عبر آلية تفاعل قطبي في مذيب قطبي (2،1-ثنائي كلورو إيثان). يقوم محفز فينوليت الخاصّ الملكيّة، وهو معقدّ لا عضوي، باستقطاب الكلور، الذي يؤدي عندئذٍ دور عامل تفاعل إلكتروفيلي يُهاجم الرابطة الثنائيّة في الإيثيلين ويسهّل حدوث تفاعل بالإضافة.

### التفاعل الرئيسي



طاقة 2،1-ثنائي كلوروايثان كلور إيثيلين

التفاعلات الجانبية. إنّ المنتجَ الجانبي الرئيسي من هذا التفاعل هو 2،1،1-ثلاثي كلورو إيثان الذي يتكوّن بكلورة استبدالية لمركّب EDC مترافقة مع تحرير HCl. ربما يحدث هذا التفاعل بآلية جذر حرّ. يمكن تخفيض مدى تكوّن 2،1،1-ثلاثي كلوروإيثان عن طريق إضافة صيادي جذور مثل الأوكسجين. و بعدئذٍ يتفاعل HCl الآتي من تكوّن 2،1،1-ثلاثي كلورو إيثان مع الإيثيلين ليعطي كلوروإيثان:



2،1،1-ثلاثي كلوروإيثان كلورين 2،1-ثنائي كلوروإيثان



كلوروإيثان حمض كلور الماء إيثان

### موسطات التشغيل

درجة حرارة التشغيل : 80 – 120°C

ضغط التشغيل : 0.5 – 2.5 bar

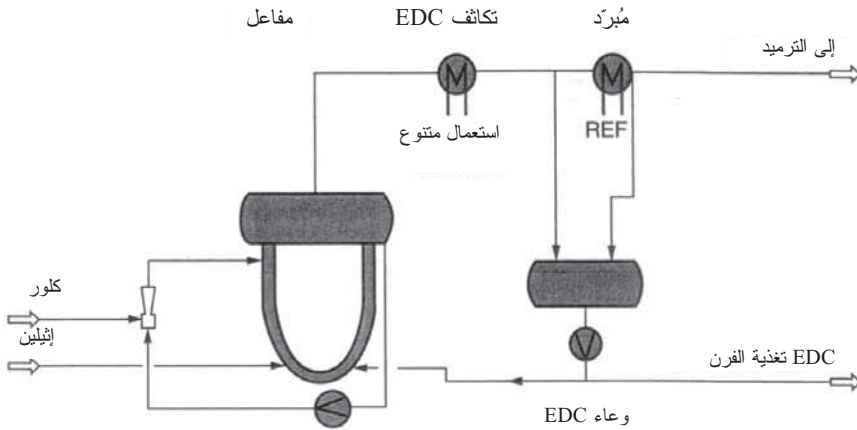
وصف مفصّل للسيرورة في حالة مفاعل الغليان (الشكل 2.1.18)

### Detailed process description for boiling reactor (Fig. 18.1.2)

تغذيات السيرورة ومفاعلها. يُحلّ الكلور القادم من غشاء أو حاجز أو منشأة زئبق في تيار EDC ويُمزج مع تيار EDC محتوٍ على الإيثيلين. يجري التحكّم بنسب

التغذيات للتوثق من وجود فائض خفيف من الإيثيلين في منطقة التفاعل. يدور EDC في حلقة المُفاعل بسبب اختلاف الكثافة بين مزيج السائل والبخار في الأنبوب اللاحق من التيار والسائل في الساق السابقة في التيار. تُسحب حرارة التفاعل بتبخير EDC. يحدث فصل السائل والبخار في أسطوانة الفصل الأفقية.

**تكاثف المنتج واسترجاع الحرارة.** لاسترجاع الطاقة، إما أن يُكاثف بخار المُنتج في المراجل الخاصة بوحدة التقطير أو في مكثف بالماء أو الهواء. يُضخ EDC المُنتج إلى صهريج تخزين EDC. يمكن استعمال المُنتج بصفته تغذية في مُحطّم EDC من دون الحاجة إلى أي تنقية إضافية. يُدور الجزء الأكبر من EDC، الذي يُستعمل فقط لسحب الحرارة من المُفاعل، في حلقة المُفاعل.



الشكل 2.1.18: مخطّط تدفق مبسّط لمُفاعل غليان الكلورة المباشرة من فينوليت

**نظام غاز التنفيس والتحكّم بالمفاعل.** يُضغَط غاز تنفيس المفاعل بواسطة ضاغط ذي حلقة سائلة ويُغذّى إلى مُفاعل الأوكسي كلّورة. ومنعاً من تكوّن مزيج غازي قابل للاشتعال (إيثيلين وأوكسجين) في نظام سقفيات المفاعل، يُضاف الإيثيلين بصفته غاز أمان. يُغذّى تيار غاز التنفيس المحتوي على الإيثيلين مُفاعل الأوكسي كلّورة. يمكن تغيير حالة تشغيل نظام تنفيس الغاز من الإيثيلين بصفته غاز أمان إلى النتروجين. في الحالة الأخيرة، يُغذّى غاز التنفيس في وحدة ترميد.

## Important process features

## المواصفات المهمة للسيرورة

- **تكاليف تصنيع منخفضة.** يضمن استعمال الفولاذ الكربوني بصفته مادة البناء الأساسية، إلى جانب ارتفاع مردود المواد الأولية (99.9% للإثيلين و 99.8% للكور) ونوعية المنتج التي لا تتطلب أي معالجة إضافية، سيرورة عالية التنافسية مع تكاليف إنتاج منخفضة. إنّ مُفاعل الغليان للكلورة ذات درجة الحرارة المرتفعة HTC مُفاعلٌ بسيطٌ لأنّه لا ضرورة لمرافق غسل EDC، أو معالجة مياه النفايات، أو تقطير EDC. ولا حاجة إلى إصلاح المحفّز.
- **توفير الطاقة.** تخفض سيرورة الكلورة المباشرة من فينوليت من استهلاك البخار في منشأة EDC/VCM متوازنة. التوفير في البخار هو حوالي 800 kg لكل طن من EDC المنتج. ويمكن استعمال حرارة المُفاعل تفضيلاً في تقطير EDC.
- **انخفاض تكاليف رأس المال.** ينتج من تصميم بسيط مع مقدار صغير من المعدات، تكاليف استثمار منخفضة.
- **لا نفايات مؤثرة في البيئة.** إنّ دورة المحفّز المغلقة، واسترجاع غاز التنفيس في وحدة الأوكسي كلورة، ونوعية EDC التي لا تتطلب أي معالجة إضافية، لا تولّد أي نفايات سائلة.
- **قابلية التشغيل والصيانة.** يُحافظ نظام تثبيط تآكل المحفّز، والمعدات البسيطة التي لا تحوي قطعاً متحركة كبيرة، على تكاليف الصيانة منخفضة.

## Feed and product specification

## مواصفات المنتج والتغذية

يمكن استعمال الإثيلين من النوع البوليميري والكلور من مصادر مختلفة مثل منشآت الغشاء أو الحاجز أوالزئبق، في سيرورة الكلورة المباشرة. وفي حالة استرجاع غاز التنفيس من الكلورة المباشرة في وحدة أوكسي كلورة، لا توجد حدود على الأوكسجين والغازات الخاملة تؤثر في المردوديات.

## النفايات والانبعاثات

## Wastes and emissions

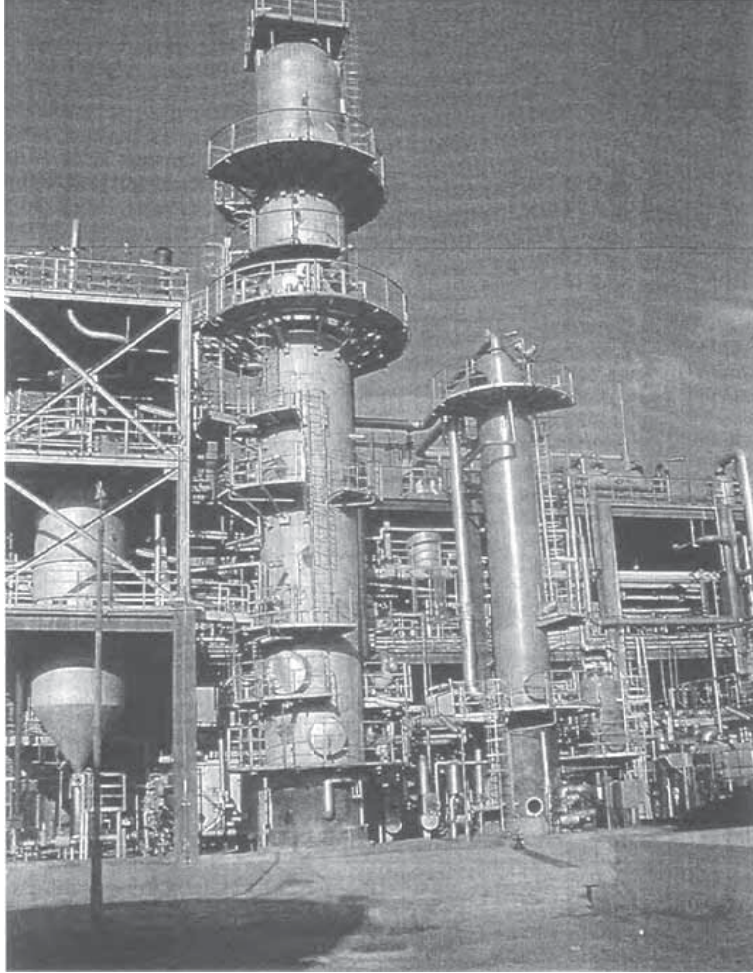
تقود المردوديات المرتفعة إلى تكوينٍ مهملٍ للمنتجات الجانبية؛ أقل من 0.07% من EDC المُنتَج. ولا حاجة إلى تنقية EDC في حالة استعمال EDC في وحدة تحطيم EDC، ولذلك لا يتولّد تيار سائل من النواتج الجانبية (الجدول 7.1.18). وفي حالة استعمال غاز التنفيس في وحدة الأوكسي كلّورة يمكن استرجاع كامل الإثيلين الموجود في تيار التنفيس (الجدول 8.1.18).

### الجدول 7.1.18: النوعية النموذجية لـ EDC بالكلورة المباشرة (تغذية EDC إلى وحدة التحطيم دون تنقية إضافية)

أقل من 400 ppm(w/w)	1،1،2-ثلاثي كلوروإيثان
أقل من 100 ppm(w/w)	كلوريد الهيدروجين
أقل من 20 ppm(w/w)	كلوروإيثان
أقل من 100 ppm(w/w)	إيثان
	مجمّل المكونات المؤكسجة والمكلورة مثل
	2-كلورو إيثانول وكلورال
أكثر من 99.93(w/w)%	1،2-ثنائي كلوروإيثان

### الجدول 8.1.18: التركيب المتوقّع لغاز التنفيس في حال استعمال النتروجين بصفته غاز أمان (يُغذى تيار التنفيس إلى وحدة ترميد المُنتَج الجانبي)

4.5	أوكسجين
3	إثيلين
0.6	ثاني أوكسيد الكربون
0.8	1،2-ثنائي كلوروإيثان
0.3	هيدروجين
متوازن	نتروجين



الشكل 3.1.18: منشأة أوكسي كلّورة من تقانة فينوليت.

### سيرورة الأوكسي كلّورة من فينوليت (الشكل 3.1.18)

Vinnolit oxychlorination process (Fig. 18.1.3)

#### Process description

#### وصف السيرورة

في سيرورة الأوكسي كلّورة من فينوليت، يجري إنتاج EDC بواسطة تفاعل ناشر للحرارة انطلاقاً من تغذيات الإثيلين وكلوريد الهيدروجين اللامائي، والأوكسجين. يجري تحفيز التفاعل الناشر للحرارة بواسطة محفّز من كلوريد النحاس

في مُفاعل ذي مضجَع مُمَيَّع وحيد الخطوة عند درجة حرارة تفاعل من 200 إلى 225°C. وإمّا أن تُستَرَجَع حرارة التفاعل عن طريق إنتاج بخار بضغَط قدره 10 bar عند مستوى ضغَط ثابت، أو عن طريق تسخين سوائِل نقل حراري أخرى.

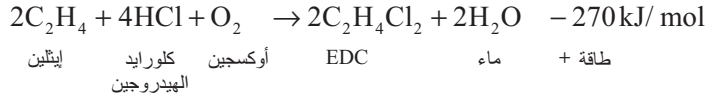
يجري فصل دقائق المُحفِّز في مُرشِّح غاز المُحفِّز الساخن المُطوَّر حديثاً، أو بدلاً من ذلك، بواسطة مُعالجة مياه النفايات التي تلبّي أكثر الأنظمة البيئية صرامة بشأن النحاس ومركّبات الديوكسين ومركّبات الفوران. تستعمل السيروورة الصديقة للبيئة غاز التدوير، الذي يُغذّى رجوعاً إلى المُفاعل بعد تبريد سريع وتكاثف كل من EDC والماء. بعد إزالة EDC، يلبي ماء السيروورة أكثر المتطلّبات البيئية صرامة.

بعد إزالة ثاني أكسيد الكربون وكلورالكلوروايثانول، يُنقى EDC الخام في وحدة تقطير EDC ويمكن أن يستعمل تغذية للفرن أو يُباع.

## كيمياء السيروورة ومعطيات التشغيل

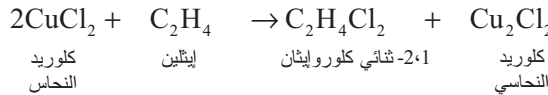
### Process chemistry and operating data

التفاعل الرئيسي. يمكن تلخيص هذا التفاعل بمعادلة واحدة:

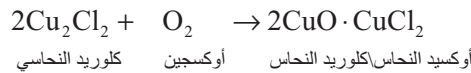


التفاعل المُحفِّز. يمكن تجزئة التفاعل الرئيسي السابق إلى الخطوات التالية:

1. إرجاع كلوريد النحاس بواسطة الإيثيلين وتكوّن 1،2-ثنائي كلوروايثان:



2. يتأكسد كلوريد النحاسي إلى أوكسيد النحاس وكلوريد النحاس بواسطة الأوكسجين:



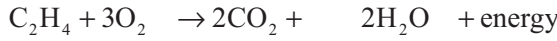
3. يتفاعل أوكسيد النحاس/كلوريد النحاس مع كلوريد الهيدروجين مكوناً كلوريد النحاس وماء:



ماء كلوريد النحاس كلوريد الهيدروجين أوكسيد النحاس كلوريد النحاس

**تفاعلات جانبية.** يمكن تلخيص التفاعلات الجانبية كما يلي:

تفاعلات أكسدة (أي يتأكسد الإيثيلين جزئياً إلى ثاني أوكسيد الكربون والماء):



إيثيلين أوكسجين ثاني أوكسيد الكربون ماء طاقة

تفاعلات استبدال (أي يَكْوَر EDC فيعطي 1،1،2-ثلاثي كلوروايثان):



EDC كلوريد الهيدروجين أوكسجين 1،1،2-ثلاثي كلوروايثان ماء

### موسطات التشغيل

درجة حرارة التشغيل: 20 – 225°C

ضغط التشغيل: 2.5 – 4.0 bar(g)

ضغط البخار: 10 bar(g)

### وصف مفصل للسيروورة (الشكل 4.1.18)

#### Detailed process description (Fig. 18.1.4)

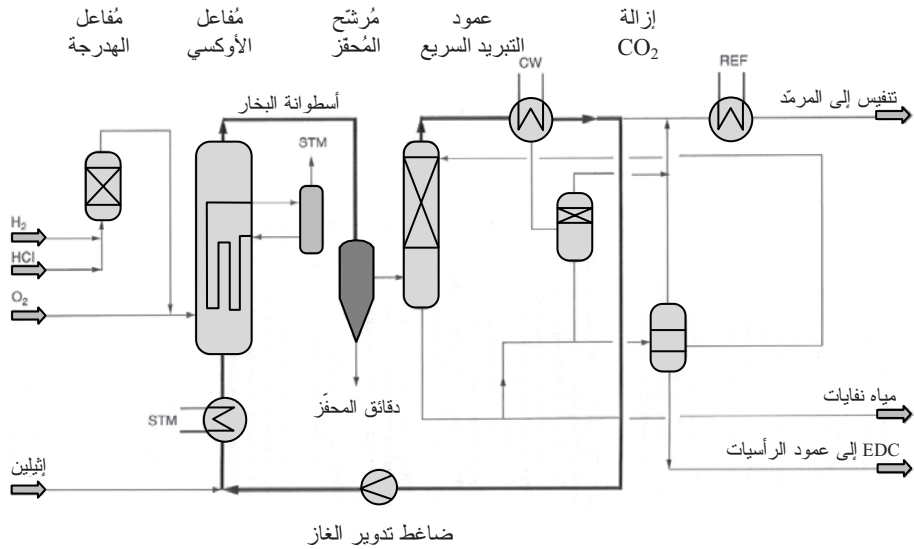
تغذيات السيروورة. يُسخن كلوريد الهيدروجين من سيروورة تحطيم EDC تسخيناً سابقاً ويُعالج في مُفاعل الهدرجة، حيث يتفاعل الهيدروجين والأستيلين ليتكوّن الإيثيلين بوجود محفّز من معدن نبيل ذي مضجع ثابت. الهدف من الهدرجة الجزئية للأستيلين هو زيادة المردود عن طريق منع تكوّن منتجات جانبية مثل ثلاثي كلوروايثيلين ورباعي كلوروايثيلين.

يُسخن الأوكسجين أيضاً تسخيناً سابقاً ويُمزج مع كلوريد الهيدروجين قبل أن يدخل مُفاعل الأوكسي كلورة. يُغذى الإيثيلين في تيار غاز إعادة التدوير، ويُسخن قبل الدخول إلى مُفاعل الأوكسي كلورة.

التفاعل وترشيح الغاز الحار. إنّ مُفاعل الأوكسي كلورة هو مُفاعل ذو مضجع مُميّع يوفر تماساً مكثفاً بين غازات تغذية السيروورة والمُحفّز. إنّ أجزاء المُفاعل



الرئيسية هي موزع الغاز، وملفات التبريد، والدوامات لفصل المحفز عن غازات التفاعل. يتوزع مقاس جسيمات المحفز بين  $20\mu\text{m}$  و  $80\mu\text{m}$  مع مميزات تدفق مشابهة للسوائل. زمن حياة المحفز غير محدود، ولا يجب تعويض إلا كميات ضئيلة من المحفز، تلك التي تمر بدوامات المفاعل، وذلك بإصلاح المحفز مرة في السنة تقريباً. يتأثر توليد دقائق المحفز (تآكل المحفز بالاحتكاك) بشكل أساسي بتصميم موزع الغاز. يُخفّض موزع الغاز المصمّم حديثاً من فينوليت تكوّن الدقائق إلى حده الأدنى. تُسحب الحرارة المتولّدة من التفاعل عن طريق التوليد المباشر للبخار في أنابيب شاقولية مغمورة في مضجع المحفز. يُغادر غاز إعادة التدوير مع EDC المنتج والماء مُفاعل الأوكسي كلورة ويدخل مرشح المحفز لإزالة جسيمات المحفز الدقيقة من غاز المُفاعل الحار. الهدف من هذا الاسترجاع الإضافي للمُحفز هو منع تلوث ماء نفايات الأوكسي كلورة بمركبات الديوكسين والفوران والنحاس من محفز الأوكسي. ويجري تصريف دقائق المحفز دورياً في أسطوانات.



الشكل 4.1.18: مخطط تدفق مبسط لوحدة الأوكسي كلورة من فينوليت.

عمود التبريد السريع وتكاثف المنتج. يجري فصل ماء التفاعل و EDC مع غاز التدوير في عمود التبريد السريع، حيث تُكثف الغازات بواسطة ماء السيروورة المُدوّر

والصود الكاوي. يُغادر EDC الغازي مع بخار الماء وغاز التدوير العمودَ عند قمتَه، في حين يجري تفرغ الماء المتكاثف في أسطوانة التعديل ويذهب بعد ذلك إلى مُعرّي مياه النفايات لفصل الهيدروكربونات المُكلّورة مثل EDC والكلوروفورم.

يُفصل الماء و EDC من غاز إعادة التدوير بالتكثيف في مُكثّف EDC الخام. في مرقدّ EDC الخام، يُفصل الطور المائي من طور EDC بواسطة النقاة. وبعد المُعالجة بالصود الكاوي، يُسخن EDC الخام إلى وحدة تقطير EDC، في حين يُدوّر الماء بصفته سائل كشط رجوعاً إلى عمود التبريد السريع.

نظام إعادة تدوير الغاز والتحكّم بالمُفاعل. يُضغَط غاز إعادة التدوير السابق التسخين بواسطة ضاغط غاز، الذي هو في الغالب ضاغط بالقوّة النابذة المركزيّة، ويُدوّر إلى مُفاعل الأوكسي كلّورة. وللمحافظة على ضغط النظام ثابتاً، يُرسل جزء صغير من غاز التدوير إلى وحدة ترميد.

وبهدف التحكّم بمفاعل الأوكسي كلّورة، يجري تحليل محتوى غاز التدوير من الإثيلين والأوكسجين مباشرة على الخط. يبيّن الجدول 9.1.18 التركيب النموذجي لغاز التدوير.

تخزين المُحفّز. أثناء الإيقاف بهدف الصيانة، وهذا يحدث مرّة كلّ سنتين، يُنقل المُحفّز إلى قادوس المُحفّز (غير ظاهر في الشكل 4.1.18). للنقل الهوائي للمُحفّز يمكن استعمال غاز التدوير أو النتروجين. ويستعمل أيضاً قادوس المُحفّز لإضافة كميات ضئيلة لتعويض المُحفّز يمكن شحنها داخل المُفاعل أثناء التشغيل.

#### الجدول 9.1.18: التركيب المتوقع لغاز التنفيس مُقاساً بالنسبة المئويّة الحجميّة

3	إثيلين
3-2	2،1-ثنائي كلوروايثان
40	ثاني أوكسيد الكربون
4	أول أوكسيد الكربون
متوازن	نتروجين

ملاحظة: يعتمد المحتوى من 2،1-ثنائي كلوروايثان على درجة حرارة تكثيف غاز التنفيس.

- الوثوقية. يضمن التحكم المستقر بدرجة الحرارة مجتمعاً مع الانتقال الحراري الممتاز والنمط المنتظم لتوزيع درجات الحرارة (بدون بقع حارة) ضمن المضجع المُمَيَّع زمنَ بقاء على التيار يفوق 99% سنوياً. يُتيح نظام مرش للمواد الأولية مصمَّ خصيصاً جعلَ فترات التشغيل تزيد على سنتين بدون صيانة. إنَّ مفاعلات الأوكسي كلورة من فينوليت مصنوعة من الفولاذ الكربوني، وبقيت في العمل حوالى ثلاثين عاماً. ومقارنة بسيروورات مُنافِسة، تسمح منطقة الانتقال الحراري الموسَّعة بدرجة حرارة وضغط أعلى للبخار في ملفات التبريد، مما يعطي هامش أمان أوسع لدرجة حرارة السطح الحرجة مع خطر وقوع تآكل عند نقطة الندى بحمض كلور الماء. يمكن استعمال جميع محفَّزات الأوكسي كلورة الشائعة المتوفرة في السوق.
- الأمان. يُمزج الأوكسجين مع كلوريد الهيدروجين اللامائي خارج المُفاعل ويُغذَى في المضجع المُمَيَّع على نحو مستقل عن الإثيلين. إنَّ تركيز الأوكسجين في تيار التدوير هو حوالى 0.5% حجماً، وهذا بعيد جداً عن المجال الانفجاري.
- المرونة. يمكن خفض الإنتاجية إلى حوالى 20% من الطاقة الإنتاجية. ويمكن زيادة حمل مُفاعل الأوكسي كلورة من 20 إلى 100% في حوالى ثلاثين دقيقة، وبالعكس. إضافة إلى ذلك، تجعل إمكانية بدء التشغيل مباشرة بعد الإيقاف، التشغيل سهلاً جداً.
- تكاليف تصنيع منخفضة. إنَّ عمر المُحفَّز غير المحدود، وانخفاض الضياعات بسبب الكفاءة العالية لنظام الدوامة (أقل من 20g محفَّز لكل طن من EDC مُنتَج)، والمردوديات العالية للمواد الأولية (98.0% إثيلين و 99% كلوريد الهيدروجين اللامائي و 93% أوكسجين)، وإمكانية استعمال أوكسجين زهيد الثمن من وحدات PSA، تضمن بمجموعها سيروورة اقتصادية جداً.

## مواصفات المنتجات والمنتجات الجانبية

### Product and by-product specification

في سيرورة الأوكسي كلورة من فينوليت يمكن استعمال، ليس فقط الإثيلين البوليميري وكلوريد الهيدروجين من سيرورة تحطيم EDC، بل أيضاً تيارات الغازات المنطلقة الحاوية على الإثيلين و/أو كلوريد الهيدروجين اللامائي (الجدول 10.1.18). مثلاً، يجري استرجاع تيارات غاز التنفيس أو التغذية المنخفضة النقاوة التالية في منشآت الأوكسي كلورة التجارية من السيرورات التالية:

- تيارات غاز التنفيس المحتوية على الإثيلين من الكلورة المباشرة ومن إنتاج الدهيد الخل وأحادي كلوروأسيستيك.
- كلوريد الهيدروجين من وحدة ترميد المنتجات الجانبية المكلورة، ومنشآت مركبات الميثان المكلورة ومركبات الإيثان المكلورة والإبيي كلوروهيدرين والإيزوسيانات [مثل ميثيلين ثنائي فينيل ثنائي إيزوسيانات (MDI)، والتولوين ثنائي إيزوسيانات (TDI)، وسداسي ميثيلين ثنائي إيزوسيانات (HDI)].
- الأوكسجين الزهيد الثمن من وحدات ادمصاص أرجحة الضغط (PSA).

### الجدول 10.1.18: النوعية النموذجية لمركب EDC الخام باستثناء الماء

#### (تغذية لوحدة التقطير)

أقل من 2000 ppm (w/w)	1،2-ثلاثي كلوروايثان
أقل من 2000 ppm (w/w)	كلوروفورم
أقل من 1000 ppm (w/w)	رباعي كلوريد الكربون
أقل من 200 ppm (w/w)	كلوروايثان
أقل من 10 ppm (w/w)	ثلاثي كلوروايثانول (كلوروال)
أقل من 150 ppm (w/w)	2-كلوروايثانول
أكثر من 99.4% (w/w)	1،2-ثنائي كلوروايثان

إنّ المردوديّة العالية هي مفتاح انخفاض تكوّن المنتجات الجانبية بأقل من 0.6% من EDC المُنتَج وتيار غاز تنفيس فقط  $100\text{N}\cdot\text{m}^3$  لطاقة إنتاجية قدرها 100,000MTA من EDC. إنّ نظام الترشيح العالي الكفاءة للغاز الحار لترشيح الكميات الضئيلة من دقائق المُحَفِّز، أو المعالجة البسيطة لمياه النفايات، تضمنان تراكيز فائقة الانخفاض من النحاس والديوكسين والفوران في مياه نفايات الأوكسي كلّورة. ولا حاجة إلى أي معالجة إضافية لمياه النفايات غير نزع EDC عن طريق تعريّة البخار، لذلك فإنه من السهل تلبية شروط المجلس الأوروبي لمُصنّعي الفينيل (ECVM) (انبعاثات أقل من 5g من EDC لكل طن من الطاقة الإنتاجية لوحدة تنقية EDC، وأقل من 1g نحاس لكل طن من الطاقة الإنتاجية للأوكسي كلّورة، وأقل من 1μg من المكونات الشبيهة بالديوكسين لكل طن من الطاقة الإنتاجية للأوكسي كلّورة).

## سيرورة التحطيم الحراري لمركّب 1,2-ثنائي كلوروايثان إلى كلوريد الفينيل من فينوليت

### Vinnolit thermal cracking process of the 1,2-dichloroethane to vinyl chloride

#### وصف السيرورة (الشكل 5.1.18) (Fig. 18.1.5) Process description

يُسخّن EDC تسخيناً مسبقاً بثلاث خطوات حتّى  $210^\circ\text{C}$  ويُبخّر في مَبخّر خارجي بواسطة غاز التحطيم الذي يُغادر الفرن. في فرن التحطيم، يُحطّم EDC النقي والجاف تحطيماً جزئياً إلى كلوريد الفينيل (VCM) وكلوريد الهيدروجين (HCl) في تفاعل ماص للحرارة عند حوالي  $490^\circ\text{C}$ . تُزوّد حرارة التفاعل ( $\text{HR} = 71\text{kJ/mol}$ ) إلى فرن التحطيم حرّاقات ذات جدران مُشعّة.

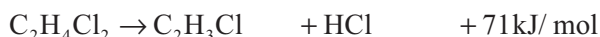
معدّل التحويل هو 55 إلى 60%. بدايةً، يُبرّد الغاز المُحطّم الذي يُغادر الفرن إلى حوالي  $270^\circ\text{C}$  في أنابيب مَبخّر EDC ثم يُبرّد إلى  $160^\circ\text{C}$  في نظام

التبريد السريع اللاحق في التيار. وتغذي التيارات الغازية والسائلة من نظام التبريد السريع عمود HCl.

## كيمياء السيرورة ومعطيات التشغيل

### Process chemistry and operating data

**التفاعل الرئيسي.** يُحطَّم EDC المُنقى في التفاعل الماصّ للحرارة التالي:

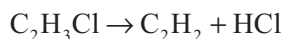


EDC                      كلوريد الفينيل                      كلوريد الهيدروجين                      - طاقة

**التفاعلات الجانبية.** إنّ التفاعلات الجانبية الرئيسية هي تكوين الأستيلين بواسطة

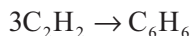
نزع كلور الهيدروجين من كلوريد الفينيل، وتكوين البنزين وأحادي-فينيل - الأستيلين من الأستيلين، وتفاعل إضافة الأستيلين وأحادي - فينيل- الأستيلين إلى الكلوروبرين.

تكوّن الأستيلين:



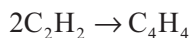
كلوريد الهيدروجين                      أستيلين                      كلوريد الفينيل

تكوّن البنزين:



أستيلين                      بنزين

تكوّن أحادي - فينيل - أستيلين:



أستيلين                      أحادي-فينيل-أستيلين

تكوّن 2-كلورو - بوتاديين ( الكلوروبرين):



2-كلورو-بوتاديين                      كلورايد الهيدروجين                      أحادي-فينيل-أستيلين

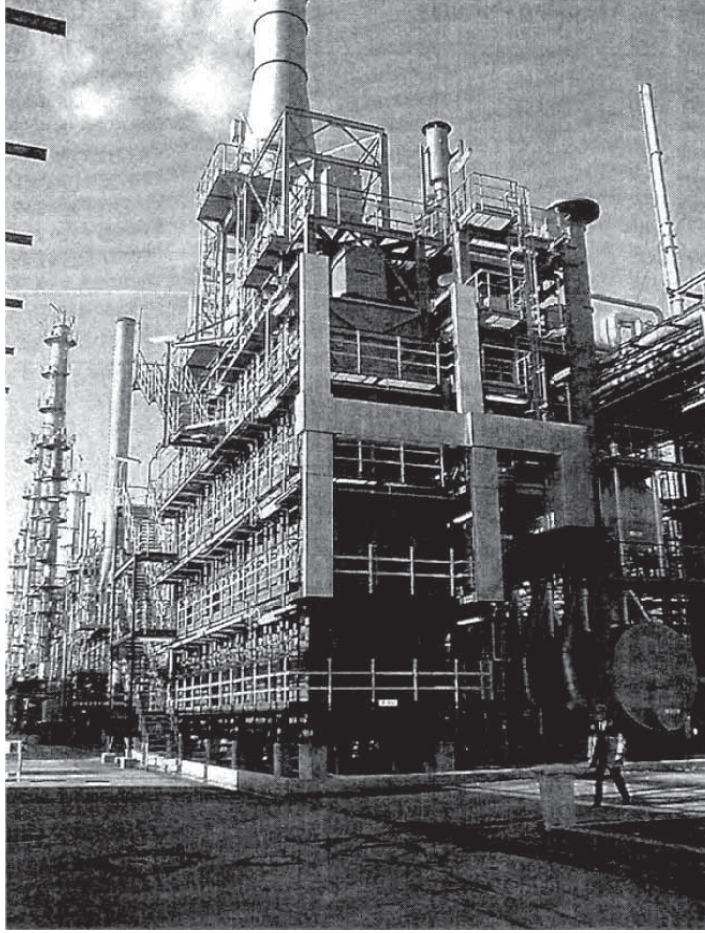


2-كلورو-بوتاديين                      كلوريد الفينيل                      أستيلين

### موسطات التشغيل

درجة حرارة التشغيل : 500°C – 480

ضغط التشغيل : 24 bar – 16

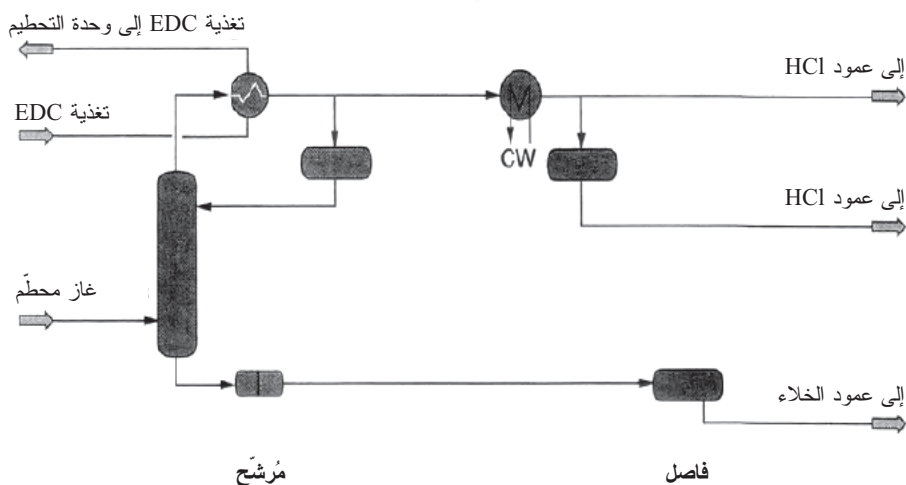
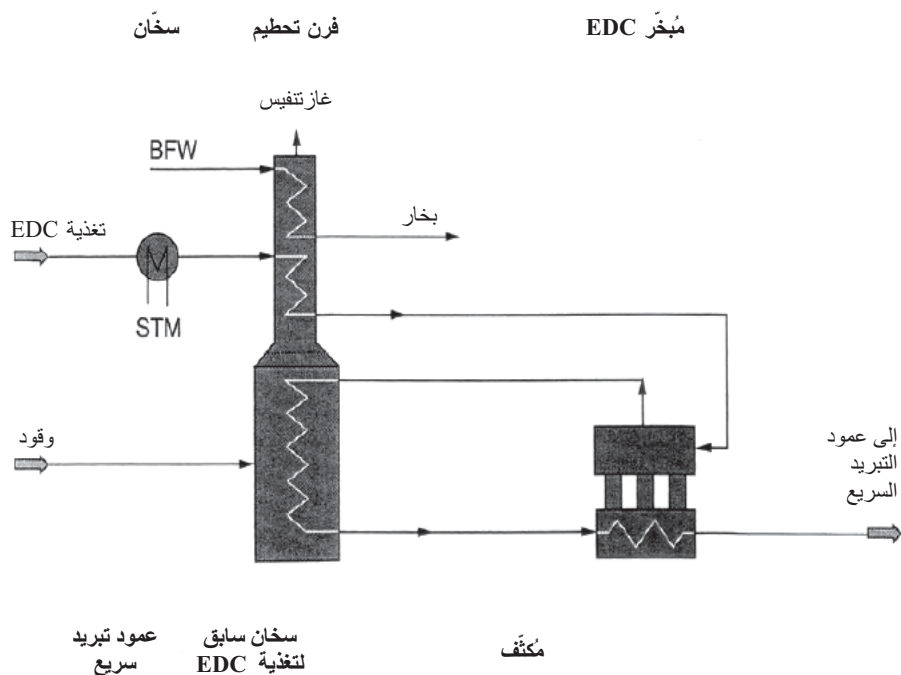


الشكل 5.1.18: منشأة كلوريد الفينيل باستعمال تقانة فينوليت.

### وصف مفصّل للسيرورة (الشكل 6.1.18)

#### Detailed process description (Fig. 18.1.6)

*التسخين المسبق للتغذية والتبخير.* في الخطوة الأولى، يُسخّن EDC (من نوع تغذية الفرن) تسخيناً سابقاً بواسطة غاز وبخار السيرورة قبل أن يدخل قسم تيارات الحمل في فرن التحطيم. يُغذّى EDC داخل المُبخر عند درجات حرارة قريبة من شروط الغليان. يُسخّن مُبخر EDC في سيرورة فينوليت بواسطة غاز التحطيم القادم مباشرة من فرن التحطيم، مما يؤدي إلى خفض استهلاك الوقود خفصاً كبيراً. يُغذّى EDC الغازي في فرن التحطيم تحت تحكم بالتدفق.



الشكل 6.1.18: مخطّط تدفّق مبسّط لوحدة تحطيم فينوليت.

فرن تحطيم EDC. إنّ فرن التحطيم هو فرنّ من النوع الصندوقي، جزؤه المُشعّ مزوّدٌ بحرّاقات جداريّة مشعّة. يمكن إشعال الحرّاقات بواسطة الغاز الطبيعي، أو الهيدروجين أو مزائج من الهيدروكربونات الغازيّة، أو الزيت الخفيف. نموذجياً، تكون الحرّاقات قسريّة الجرّ تستعمل غاز الاحتراق من مروحة شعاعيّة أو تكون



طبيعيةً الجرّ. يُقاس فائض الهواء (أوكسجين) في الفرن، ويجري التحكّم به بواسطة مُحلّل للأوكسجين موصول على الخط. في القسم المُشع، يُسخّن تدفق بخار EDC تسخيناً فاتحاً إلى حوالي  $490^{\circ}\text{C}$  في تيار مُعاكس لتدفق الغاز، ويُحطّم إلى VCM و HCl عند معدّل تحطيم حوالي 55%.

يُستعمل الجزء العلوي (قسم تيارات الحمل) من فرن التحطيم بهدف تسخين EDC تسخيناً سابقاً وبهدف توليد البخار. تتدفّق منتجات تحطيم EDC - وهي مزيج من EDC غير المُحوّل و VCM و HCl ومنتجات جانبية - من فرن التحطيم إلى مُبخر EDC بهدف استرجاع الطاقة.

إنّ معدّل تحويل التشغيل النموذجي للفرن هو 55%. ويمكن من حيث المبدأ زيادة هذا المعدّل من 55% إلى حوالي 65%، ولكن يصاحب ذلك زيادة واضحة في تكوّن منتجات جانبية وانسدادات.

**إزالة كوك الفرن.** أثناء فترة التشغيل، يتوضّع الكوك داخل أنابيب فرن التحطيم. يُراقب تكوّن الكوك بواسطة زيادة هبوط الضغط. ونموذجياً، تُستعمل طرائق التنظيف التالية:

- إزالة الكوك حرارياً بواسطة مزيج من البخار والهواء. تُزال طبقة الكوك بواسطة الأكسدة الحرارية عند درجات حرارة أعلى من  $620^{\circ}\text{C}$ .
- إزالة الكوك بواسطة حبيبات فولاذية في تدفق ننتروجيني عالي السرعة.
- تنظيف الملفات بالماء بصفته سائلاً حاملاً.

**نظام التبريد السريع.** تُبرّد الغازات المُحطّمة في عمود التبريد السريع في المُحطّم وتُعالج في نظام سقف العمود وأسفله. تُبرّد الغازات المُحطّمة أساساً بواسطة تبخير EDC و VCM المتكاثف. يضمن تصميم وتشغيل عمود التبريد السريع عدم حمل مكونات صلبة إلى وحدة تقطير VCM اللاحقة في التيار.

تجري مكثفة أبخرة سقف عمود التبريد السريع، الذي يتكوّن أساساً من HCl و VCM و EDC، في عدّة خطوات مثل مولّد بخار، وسخّان EDC، ومكثّف ماء أو

مبرّد هواء. يُستعمل السائل المتكاثف جزئياً بصفته دققاً راجعاً لعمود التبريد السريع. تُرسل تيارات الغاز والبخار من قسم التبريد السريع إلى وحدة تقطير VCM .

ويوجّه خرج سفليات عمود التبريد السريع إلى أسطوانة ومض مع تحكّم بالدفق بهدف فصل جسيمات الكوك الصلبة من التيار السائل. يُرسل تيار سقف أسطوانة الومض إلى تقطير VCM ويرسل تيار القعر المُحتوي على الكوك إلى عمود الخلاء لاسترجاع EDC .

### المواصفات المهمة للسيروورة

### Important process features

توفير الطاقة. يجري الاسترجاع الأولي والثانوي للطاقة باستعمال الطاقة من غاز التحطيم لتبخير EDC الخارجي ولتوليد البخار. ويحدث استهلاك أصغري للطاقة الكهربائية في عمود HCl بالعمل عند ضغط للمحطّم أمثلي من ناحية الطاقة والمردود.

انخفاض تكاليف التصنيع. إنّ دورات تشغيل فرن التحطيم الطويلة بين إيقافات التنظيف التي تصل إلى حوالي سنتين، وارتفاع مردود المواد الأولية (99.5% من EDC)، وإمكانية ملاءمة عملية استرجاع الحرارة لمتطلبات الزبون، كلّ ذلك، يضمن انخفاض تكاليف الإنتاج.

### سيروورة مُعلّق البولي كلوريد الفينيل (S-PVC) من فينوليت

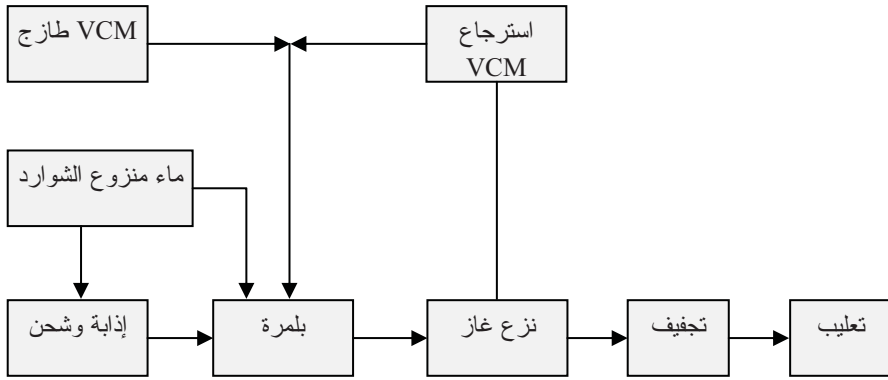
### Vinnolit suspension polyvinyl chloride (S-PVC) process

#### Process description

#### وصف السيروورة

يُعطى الشكل 7.1.18 نظرة تخطيطية على خطوات الإنتاج.

تقسّم السيروورة إلى ثلاث خطوات رئيسية. تُغذّى المواد الأولية، والماء المنزوع الشوارد، ومواد السيروورة الكيميائية إلى وحدة البلمرة، حيث يُحوّل مونومير كلوريد الفينيل إلى PVC في مُفاعلات مضغوطة.



الشكل 7.1.18: سيرورة معلق PVC.

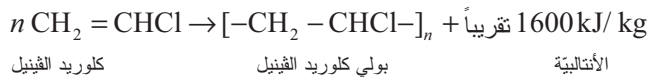
في وحدة إزالة الغاز، يُزال VCM غير المتفاعل ويُرسَل إلى وحدة استرجاع VCM، حيث يُكاثَف VCM المُسترجَع، ويُخزَن ويُعاد استعماله.

بعد الفصل الميكانيكي للماء من معلق PVC في وحدة التجفيف، تدخل الكعكة الرطبة في المُجفّف، حيث يُبخّر الماء المتبقي. يُنخَل مسحوق PVC الجاف ويوجّه إلى صومعة حيث يُعبَأ في أكياس أو يُحمَل في حاويات أو في سيارات شاحنة ويُشحن.

### كيمياء السيرورة ومعطيات التشغيل

#### Process chemistry and operating data

التفاعل الكيميائي. يمكن وصف إنتاج معلق PVC بواسطة المُعادلة التالية :



يجري هذا التفاعل في قطيرات من VCM السائل، المنتشرة في الطور المائي. عند إضافة البودائ أو المبادرات، تُكسّر الروابط المضاعفة، وتولّد حرارة تفاعل في المجال 1500 إلى 1750 kJ/kg. يعتمد طول السلسلة البوليميرية الناتجة من درجة حرارة البلمرة ويُعرّف الوزن الجزيئي لبوليمير PVC الناتج. يتعيّن الوزن الجزيئي بقياس لزوجة محلول بوليميري مُمدّد. تحوّل أعداد اللزوجة الناتجة رياضياتياً إلى قيم K، التي تُستعمل في تمييز أنواع PVC المختلفة.

## موسطات التشغيل

درجة حرارة التشغيل: 50 – 65°C

ضغط التشغيل: 7 – 11 bar(g)

مُعدّل التحويل: 80 – 94%

قيمة pH : أقل من 7

### وصف مفصّل للسيرورة (الشكل 8.1.18)

#### Detailed process description (Fig. 18.1.8)

تُجرى البلمرة في مُفاعلات مضغوطة. قبل بدء دُفعة، تُطلى الجدران الداخلية للمفاعلات المُفَرَّعة والمنظّفة بعامل مضاد للانسداد يجري التزويد به بواسطة فوهة حقن بخار. ثمّ تُغسل الجدران المطلية مُجدّداً بالماء المنزوع الشوارد. يمنع الغشاء المطلي المتبقي تراكم البوليمير على السطوح الداخلية للمفاعل.

وتبعاً للوصفة، يُغذى الماء المنزوع الشوارد، وعوامل التثنت، والإضافات والمُنشطات إلى داخل المُفاعل عبر عدّادات، ويجري التحكم بها بواسطة نظام تحكم موزّع DCS. الكيماويات الشائعة المستعملة في بلمرة S-PVC هي:

المبادر أو البادئ:

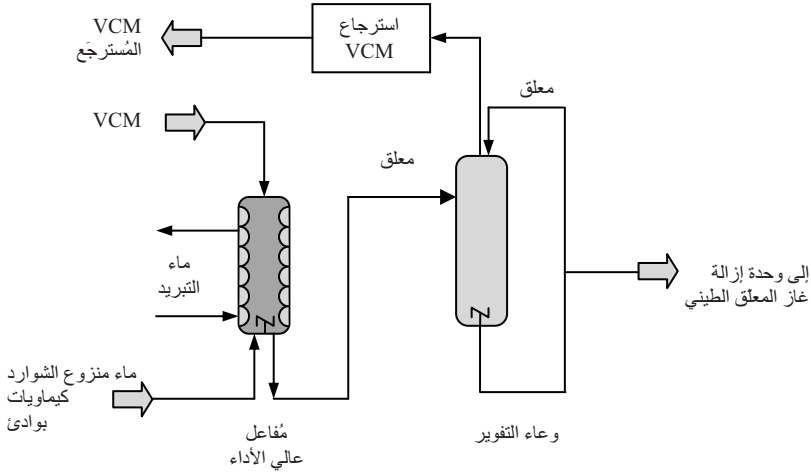
- مركّبات بيروكسيد متنوّعة.
- 40 – 50% مستحلب في الماء.
- 1.5 – 5% محتوى من الأوكسجين النشط.

عامل تثنت:

- البولي فينيل أسينات المُتصّبة جزئياً.
- إستر السيلولوز.

إضافات:

- الصود الكاوي.
- نترت الصوديوم.
- عوامل إزالة الإرغاء على أساس السيليكون.



الشكل 8.1.18: مخطط تدفق السيرورة: البلمرة.

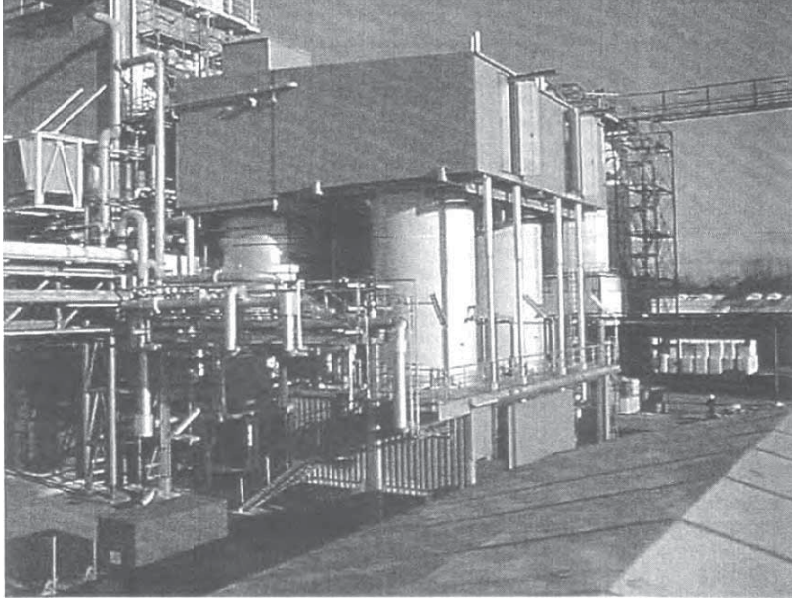
تُغذَى الكميات المناسبة من VCM ومن الماء الحار المنزوع الشوارد في آن واحد إلى المفاعل بحيث يصل محتوى المفاعل مباشرة إلى درجة حرارة البلمرة بعد شحنه. وعند بدء البلمرة، يبدأ التبريد الخارجي لضبط درجة حرارة ثابتة أثناء كامل فترة البلمرة. وأثناء البلمرة يُغذَى المفاعل تغذية مستمرة بواسطة كمية من الماء المنزوع الشوارد لتعويض انكماش الحجم.

لأسباب تتعلق بالأمان، يزود المفاعل بنظام إيقاف آلي سريع. في حال ارتفاع غير طبيعي بالضغط، يُغذَى محلول الإيقاف آلياً في المفاعل بواسطة ضغط النتروجين عبر قرص تمزق.

وما أن يصل مُعدّل التحويل VCM/PVC إلى المجال 85-90% حتى يجري تفريغ محتوى المفاعل في وعاء التفوير (الشكل 9.1.18).

وبهدف تحقيق إنتاجية عالية، ونوعية مُنتج ممتازة، وشروط أمان بيئي ممتازة، يجب أن تحقّق شروط التصميم والتشغيل لسيرورة البلمرة المتطلبات التالية:

- زمن لا تفاعل قصير (تحضير المفاعل، شحنه وتفريغه).
- زمن تفاعل قصير (تحويل VCM → PVC).
- صفات أمثلية (نوعية، واقتصادية).
- معايير أمان مرتفعة.



الشكل 9.1.18: مفاعلات عالية الأداء، مع حجم مُفاعل قدره  $115 \text{ m}^3$ ، في موقع إنتاج فينوليت في نابساك، قرب كولونيا، ألمانيا.

زمن اللاتفاعل (NRT). في سيرورة S-PVC من فينوليت، يكون زمن اللاتفاعل NRT أقصر من مئة دقيقة للمفاعلات الكبيرة التي يصل حجمها إلى  $150 \text{ m}^3$  بسبب تقانة المُفاعل المغلقة والنظيفة والتفريغ المتواقت للماء الحار و VCM.

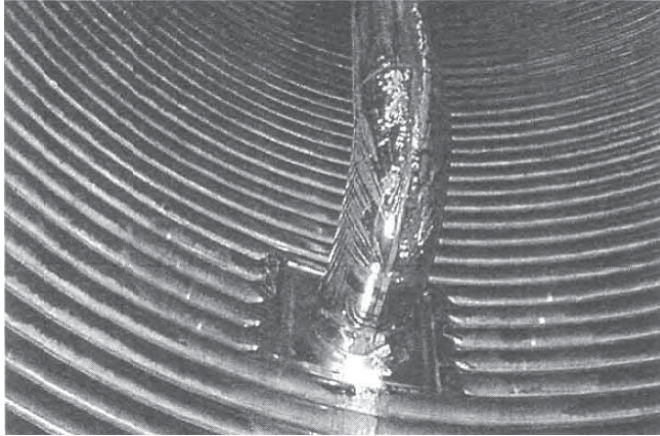
تقانة المُفاعل النظيفة. إنّ تراكم البوليمير على جدران المُفاعل أثناء البلمرّة، مع أثره المؤذي في الانتقال الحراري ونوعيّة المُنتج، هو مُشكلة أساسيّة في سيرورة PVC. إنّ استعمال عوامل منع التراكم (عوامل منع الانسداد) أمرٌ مُفيدٌ ولكنه غير كافٍ. وبعد عدد من الدفعات يجب فتح المُفاعلات وتنظيفها بالماء ذي الضغط المرتفع. يتطلّب إخراج VCM من المُفاعل قبل فتحه، وتنظيفه تحت الضغط المرتفع، وتحضيره لإعادة التشغيل (سحب الهواء والأوكسجين) وقتاً ويخفض الإنتاجية.

يمكن، باستعمال تقانة المُفاعل النظيف من فينوليت، تشغيل المُفاعل لأكثر من 300 دفعة بدون أي سيرورة تنظيف بالضغط المرتفع (الشكل 10.1.18). بعد تفريغ الدفعة، يُشطف المُفاعل بالماء تحت ضغط طبيعي لغسل بقية حبيبات PVC

المتبقية على الجدران والقطع الداخلية. لا يُضَبَّع أي وقت في فتح المفاعل ونفخه مائياً. تتميز تقانة المفاعل التنظيف من فينوليت بما يلي:

- أمثلة تصميم وبناء المفاعل وقطعه الداخلية.
- تطبيق عامل عدم انسداد عالي الفعالية.
- وصفات مكيّفة.

توصّف إجرائيّة الشحن من فينوليت بصفتها إجرائيّة شحن متواقت للماء الساخن و VCM (SHWC). تُشحن كميات مناسبة من الماء الساخن و VCM بدرجة الحرارة المحيطة في المفاعل. يتم الوصول إلى درجة حرارة البلمرة عند انتهاء إجرائيّة الشحن. تُخفّض هذه الإجرائيّة، مع الوصفات المكيّفة، الزمن مقارنة بالشحن المتسلسل للماء و VCM، ممّا يوفّر الزمن اللازم عادة لتسخين المزيج.



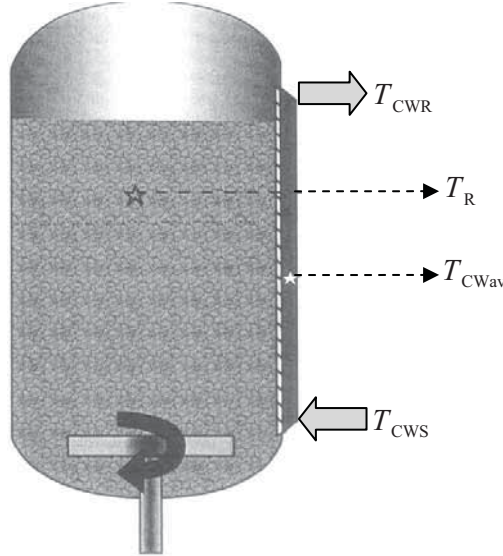
الشكل 10.1.18: مفاعل تنظيف بعد 300 دفعة.

**التفاعل.** بفضل تفاعل البلمرة الناشر للحرارة، تزداد المتطلبات على الانتقال الحراري ونظام التحريك مع ازدياد حجم المفاعل. في المفاعلات التقليدية، مع سحب حراري عبر الطور المائي، تكون الإنتاجية مقيدة بدرجة حرارة ماء التبريد إلى جانب تصميم المفاعل، والتحريك، والقطع الداخلية (الشكل 11.1.18).

يمكن تحقيق معدل تدفق  $Q$  أعلى للحرارة إلى خارج المفاعل بواسطة حلول تقنيّة مختلفة:

- فرق أعلى في درجات الحرارة (درجة حرارة ماء التبريد مطروح منها درجة حرارة البلمرة).
- مساحة أعلى لسطح التبريد.
- مُعامل انتقال حراري أعلى (ثخانة جدران أخفض).

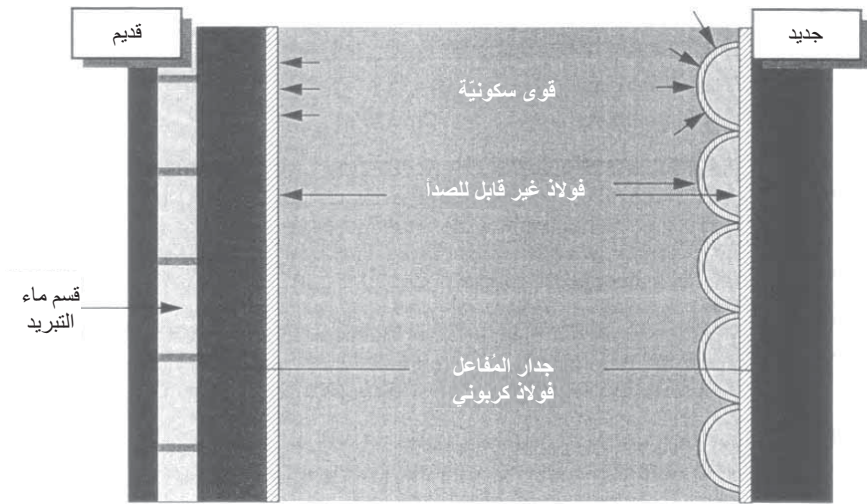
يمكن تحقيق الزيادة في الفرق بين درجات الحرارة باستعمال ماء بارد، وهذا لا يكون اقتصادياً إلا في المواقع التي تكون فيها الطاقة زهيدة الثمن جداً لأجل تحضير الماء المُبرّد. ويجري تحقيق توسيع مساحة سطح التبريد بشكل أساسي إمّا بتبريد خارجي إضافي (مثل مُكثّف دفق راجع) أو بقطع داخلية مُبرّدة (مثل مصدّات مُبرّدة). يجري تحقيق هذه المُقاربة في تقانات متنوّعة. يتميز المُفاعل العالي الأداء من فينوليت بترتيب من أنصاف أنابيب التبريد على القوقعة الداخليّة للمفاعل. يمكن تحقيق تحسين في مُعامل الانتقال الحراري عن طريق خفض ثخانة جدران المُفاعل. يُبيّن الشكل 12.1.18 مقارنة بين تصاميم المُفاعلات التقليديّة والمُفاعل العالي الأداء من فينوليت.



الشكل 11.1.18: آلية سحب الحرارة.  $T_{CWS}$  درجة حرارة ماء التبريد الوارد،  $T_{CWR}$  درجة حرارة ماء التبريد الصادر،  $T_{CWav}$  درجة الحرارة المتوسطة لماء التبريد،  $T_R$  درجة حرارة البلمرة،  $A$  مساحة سطح التبريد،  $k$  مُعامل الانتقال الحراري،  $\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta(T_R - T_{CWav})$ .



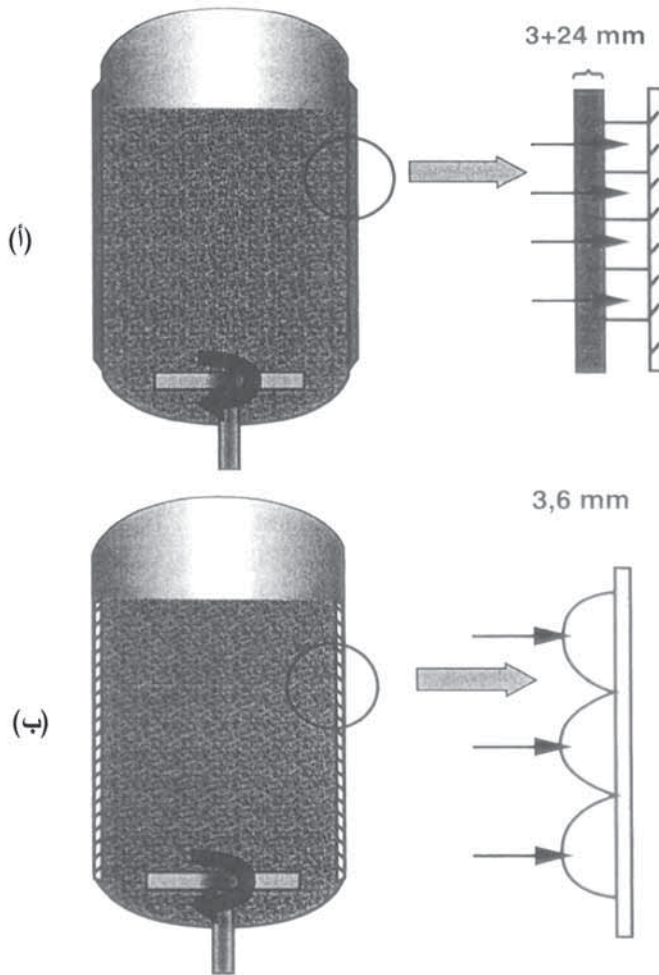
في مُفاعل تقليدي، يجب نقل حرارة البلمرة عبر جدران مُفاعل تزيد ثخانتها على ثلاثين ميليمتراً، أمّا أنصاف أنابيب التبريد داخل مُفاعل فينوليت العالي الأداء فتتراوح ثخانتها بين 3 و 4mm. تُبيّن مُقارنة الأداء بين أنظمة المُفاعلات المختلفة في الشكل 13.1.18 أنّ معدّل التدفق الحراري الأعظمي في المُفاعل العالي الأداء أعلى بما يزيد على 200% من المُفاعلات التقليدية. إنّ توسيع مساحة سطح التبريد، والانخفاض الكبير في ثخانة الجدران، والزيادة في قيمة عدد رينولد Reynold's number (اضطرابات أعلى عند جدار التبريد المرتبّ بنيوياً) تقود بمجموعها إلى هذا التحسين.



الشكل 12.1.18: مُقارنة بين المُفاعل التقليدي ومُفاعل فينوليت العالي الأداء.

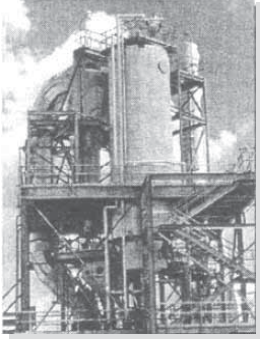
نزع الغاز. يجري تفريغ المعلق الطيني من PVC مع VCM غير المتفاعل من مُفاعل البلمرة إلى وعاء التفوير (الشكل 14.1.18). يؤدّي هذا الوعاء وظيفة خزان وسطي بين البلمرة المُشغّلة على نحو غير مستمر وعملية نزع الغاز المُشغّلة على نحو مستمر ووحدة التجفيف. وبسبب هبوط الضغط بين المُفاعل العالي الأداء ووعاء التفوير، يومض مُعظم VCM غير المُتفاعل ويُسترجع في وحدة استرجاع VCM بالضغط والتكاثف. ويمكن أن يتراوح محتوى وعاء التفوير من VCM المعلق الطيني بين 20,000 و 40,000 ppm.

ولأسباب تتعلق بتوفير الطاقة، يجري تسخين تيار المعلق إلى عمود نزع الغاز تسخيناً مسبقاً مع المعلق الطيني الذي جرى نزع غازه من عمود نزع الغاز. في الوعاء السابق لنزع الغاز يُسخن المعلق إلى حوالي  $95^{\circ}\text{C}$  بمكثفة الغاز المنطلق من عمود نزع الغاز وبواسطة حقن البخار.

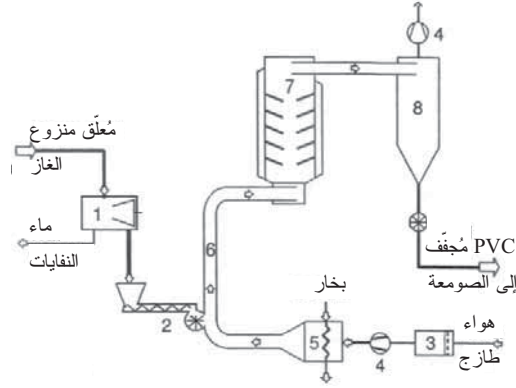


الشكل 13.1.18 مقارنة بين أنظمة مفاعلات مختلفة. (أ) مفاعل تقليدي: سطح تبريد 100%؛ انتقال حراري، 100%؛ معامل انتقال حراري 100%، أداء 100%. (ب) مفاعل عالي الأداء: سطح تبريد 122%؛ انتقال حراري، 283%؛ معامل انتقال حراري 175%، أداء 213%.





- |              |                |
|--------------|----------------|
| 1 مقلّة      | 5 سخّان هواء   |
| 2 نظام تلقيم | 6 مجفّف ومض    |
| 3 مرشح هواء  | 7 مجفّف دوّامي |
| 4 منفاخ هواء | 8 فاصل دوّامي  |



### الشكل 15.1.18: مخطط تدفق السيرورة : تجفيف PVC.

إنّ الرطوبة المتبقية في حبيبات PVC التي تُغادر المُجفّف الومّاض تقع في المجال 3-5%. يدخل بعد ذلك الهواء وجسيمات PVC إلى غرفة التجفيف أسفل المُجفّف الدوّامي. هنا تُجفّف المواد الصلبة إلى محتوى من الرطوبة المتبقية 0.2-0.3% خلال زمن إقامة من 10 إلى 20 دقيقة. درجة حرارة غاز العادم الذي يُغادر أعلى المُجفّف الدوّامي هي حوالي 50-70°C تبعاً لنوع المُنتج. ويكون لكلّ من الهواء والمواد الصلبة درجة الحرارة نفسها.

**المُجفّف الدوّامي: وظيفة وبناء.** المُجفّف الدوّامي هو وعاء أسطواني له عدّة غرف. تُفصل كلّ غرفة عن الغرفة التي تُجاورها بواسطة صفيحة أفقيّة حلقيّة مخروطيّة. يُفحمّ الغاز الساخن والمواد الصلبة بأسلوب مُماسّي داخل الغرفة السفلى. وبفضل القوى النابذة، تُفصل الجسيمات الصلبة عن الطور الغازي بحيث تدور حلقة من غبار PVC في الغرفة الأولى بسرعة عالية.

يُغادر الغاز الغرفة الأولى بتيار سريع الدوران ويدخل الغرفة الثانية. ويعاد نثر الجسيمات الصلبة من الحلقة الدوّارة المُحمّلة بالغبار في الغرفة الأولى داخل الغاز الساخن قبل دخولها إلى الغرفة اللاحقة، أوّلاً الجسيمات الصغيرة والخفيفة، وتليها الجسيمات الأكبر والأثقل.

بعد المرور بالصفحة الحاجزة الحلقية، يتوسّع التيار الصلب الدوار، وتتدفّق الجسيمات الصلبة نحو جدار المُجفّف، حيث تتباطأ سرعتها بالاحتكاك. عند جدار المُجفّف، تعكس الجسيمات جهتها وتعود راجعة نحو المركز، حيث تُنتثر مُجدداً في التيار السريع الدوران. بهذه الطريقة تمتلئ الغرف على التوالي بجسيمات صلبة، الواحدة تلو الأخرى، بدءاً من أسفل المُجفّف. وبعد فترة من الزمن تمتلئ جميع الغرف بتركيز المواد الصلبة نفسه. وعند القمة تُغادر الجسيمات الصلبة والغاز الساخن المُجفّف.

تأتي طاقة التجفيف من الغاز الساخن ومن إدخال الماء الساخن داخل القميص. يجب ألا تكون درجة حرارة الماء الساخن أخفض من درجة حرارة التندّي المحسوبة لمنع التكتاف داخل المُجفّف.

يُسبّب الجمع بين التيار السريع الدوران والحواجز الحلقية فصلاً دائماً وإعادة توزيع للغاز والجسيمات الصلبة. يجري الفصل بسبب القوى النابذة، في حين تُسبّب الثقالة إعادة التشتيت. يقود هذا إلى فرق كبير بين سرعة الغاز وسرعة الجسيمات الصلبة ينجم عنه تبادل كتلي وحراري حادّ. أثناء الإقامة في المُجفّف، تُفصل الجسيمات تبعاً للحجم والكتلة: تتبع الجسيمات الصغيرة والخفيفة تدفق الغاز، وهذا يعني زمن إقامة قصير. كلما كانت الجسيمات أكبر وأثقل زاد طول زمن إقامتها. وبفضل الفصل وإعادة التشتيت، تمتلك جسيمات PVC أزمنة إقامة متباينة في المُجفّف الدوامي، تتراوح بين 30 دقيقة و 5 ثوان، تبعاً لحجم الجسيم ووزنه.

إنّ هذا المفعول الانتقائي هو الخاصّة المُميّزة الأساسيّة للمُجفّف الدوامي من فينوليت، وينتج منها أن لجميع الجسيمات التي تُغادر المُجفّف محتوى الرطوبة ذاته بقطع النظر عن حجمها. بهذا التجفيف الانتقائي يجري منع التحلّل الحراري، وتقادي التجفيف الفائق للبضائع. وبفضل التدفق الدائر يكون المُجفّف الدوامي ذاتي التنظيف. ولا تتكوّن ترسبات أو توضعات، حتّى في حالة جسيمات صلبة حساسة حرارياً أو لاصقة. إنّ تغيير نوع المُنتج أمرٌ سهلٌ جداً ويتطلّب 20-30 دقيقة. وبسبب غياب العناصر الميكانيكيّة أو الدوّارة، الصيانة المطلوبة في حدها الأدنى.

تطبيقات نظام التجفيف الدوامي. تُستعمل المُجفّفات الدوامية أيضاً في مُنتجات أخرى غير البوليميرات، مثل اللُّباب، وبذور السمسم، والكيماويات اللاعضوية، وغيرها. ونجد نظرة عامّة على ذلك في الجدول 11.1.18.

حتى عام 2003، جرت إقامة أكثر من ثلاثين مُجفّفاً دوامياً، وكانت في التشغيل حول العالم لسنوات عدّة.

### الجدول 11.1.18 نظرة عامّة على نظام التجفيف الدوامي

مُنْتَج	المحتوى من الرطوبة		زمن الإقامة الأعظمي	درجة حرارة التجفيف
	قبل التجفيف	بعد التجفيف		
مُعلَق PVC	30%	0.1%	20 دقيقة	165°C
مستحلب PVC	45%	0.2%	13.8 دقيقة	160°C
بذور السمسم	40%	4%	5.6 دقيقة	114°C
بولي رباعي فلورإيثيلين	50%	0.01%	9.8 دقيقة	250°C
رقائق خشب الصنوبر*	54%	12.8%	10.2 دقيقة	312°C
بروتين عشبي*	35%	9%	5.3 دقيقة	206°C
دكسترين*	20.8%	2%	3.6 دقيقة	143°C
النفائيات البلدية الصلبة*	31.5%	6%	1.5 دقيقة	186°C
عديد السكاريدات*	60%	4.8%	2.6 دقيقة	196°C
بيكربونات الصوديوم*	8%	أقل من 0.5%	6.6 دقيقة	262°C
نترات البوتاسيوم*	2.8%	0.08%	6.0 دقيقة	375°C
بننا أيريثرول*	24%	0.2%	غير محدد	112°C
بولي فينيل بوثيرالين*	35%	أقل من 1%	14.2 دقيقة	90°C

\* معطيات المنتجات من شركة Babcock-BSH GmbH.

### Important process features

### المواصفات المهمة للسيرورة

لقد كانت شركة فينوليت وشركتاها الأمّ Hoechst و Wacker نشطة في حقل إنتاج S-PVC منذ عام 1938، وأمضت الكثير من الجهد لتطوير سيروراتها ولتلبية متطلبات السوق، بالإضافة إلى الاستجابة إلى القوانين والأنظمة البيئية. وقد حصلت فينوليت على المُصادقة وفق معيار DIN ISO 9001 (إدارة الجودة) ووفق معيار DIN ISO 14001 (البيئة).

البلمرة. لقد جرت أمثلة إنتاجية المُفاعل بهدف تقصير زمن دورة البلمرة. يُغطي زمن الدورة (CT) كلاً من زمن التفاعل (RT) وزمن اللانفعال (NRT)، تجعل تقانة المُفاعل العالي الأداء زمن التفاعل أصغرياً، وتحسن كفاءة المُفاعل بدون استعمال ماء مُبرّد أو مُكثّف دقق راجع.

**أمثلة نمط التفاعل.** يجري تحقيق زمن لانفعال قصير بواسطة:

- تقانة مفاعل مُغلق ونظيف. ممّا يحذف الفتح والتنظيف بالضغط العالي بعد كل تفرغ لدفعة باستعمال عاملٍ فعّالٍ مضاد للانسداد لتغطية جدار المفاعل وأجزائه الداخلية.
- الشحن المتواقت للماء الساخن و VCM، أي عدم وجود تسخين بعد الشحن، وعدم الحاجة إلى تجهيزات تسخين، ومن ثمّ تخفيض في زمن الشحن.
- تصميم أمثلي للمفاعل وقطعه الداخلية.
- وصفات مكيفة.

تسمح جميع هذه المتوسطات، مجتمعة مع نظام شحن مُتحكّم به حاسوبياً، للمُفاعل أن يعمل تحت شروط مُغلقة لفترات إنتاج طويلة بدون تنظيف ميكانيكي أو بالماء ذي الضغط العالي.

لقد جرى تحقيق حجوم مُفاعلات حتى  $150\text{m}^3$ . وجرى الوصول إلى أداء عال في المُفاعل حتى  $600\text{MTA/m}^3$ .

**فلسفة الأمان المتقدمة للمُفاعل.** لضمان إنتاج آمن وجيد وللتحكّم بمتوسطات التفاعل حتى في الحالات غير المتوقعة أو الحوادث غير الطبيعية، عطل في الطاقة الكهربائية مثلاً، يمكن توفير الوسائل أو المعدات التالية:

- تجهيزات إضافية فائضة، ونظام إيقاف سريع للطوارئ.
- إجراءات تنبئية لنفاذي شروط التشغيل الخطرة.
- خطوات تشغيل متدرّجة في حالات العطل يجب اتخاذها اعتماداً على الوضع الحالي أو حالة الدفعة.

نزع الغاز. إن عمود نزع الغاز من فينوليت هو سيرورة خاصة المُلَكِيَّة لنزع الغاز من المُعلَّق الطيني؛ وهي تؤدي إلى أقل من 1 ppm من VCM في المنتج النهائي. وبالنتيجة، يكون المحتوى المتبقي في ماء نفايات المُرَقَّد، وفي غاز عادم المُجَفِّف فائق الصغر (أقل من 1 ppm).

استهلاك منخفض للبخار (أقل من 140 kg لكل طن من PVC). تُرى بقايا قليلة من VCM في مسحوق PVC (أقل من 1 ppm في PVC العمومي الغرض، وأقل من 50 ppb للأنواع التي تُستعمل في التطبيقات الطبية). إن شروط نزع الغاز اللطيفة تؤدي إلى عدم وقوع أي تحلل حراري للمنتج.

**التجفيف.** يُجَفِّف مسحوق PVC بواسطة دوّامة فينوليت الحديثة والمُتَبَّنَّة:

- تجفيف معتدل عند مستويات درجات حرارة منخفضة.
- تبادل كثيف للحرارة والكتلة بسبب السرعة النسبية المرتفعة بين الهواء والمواد الصلبة.
- رطوبة نهائية منتظمة لكل الجسيمات، ولا مفعول كهربائياً ساكناً عائداً إلى التسخين الزائد أو التجفيف الزائد.
- تغيير النوع المُنتَج بدون فتح أو تنظيف.
- لا أجزاء متحركة، وتشغيل سهل، وتنظيف سهل.
- تكاليف استثمار منخفضة وتكاليف صيانة منخفضة.
- انحباس ضئيل لبوليمير PVC.
- ضياعات صغيرة في PVC أثناء تغيير النوع.

## Feed and product specification

## مواصفات التغذية والمنتج

- VCM (انظر الجدول 1.1.18)
- ماء منزوع الشوارد.
- ناقليّة: أقل من 1  $\mu\text{S/cm}$
- $\text{SiO}_2$ : أقل من 0.02 mg/L



- قيمة pH : بين 6.0 و 7.0 .
- اللون : شفاف لا لون له .
- أنواع مُنتَج PVC للتطبيقات الجاسئة مبيّنة في الجداول 12.1.18 و 13.1.18 .

## Waste and emissions

## النفايات والانبعاثات

ماء النفايات. إنّ ماء النفايات الذي يُغادر السيرورة المواصفات التالية:

معدّل تدفق طبيعي	$2.5 \text{ m}^3$ لكل طن من PVC
درجة حرارة	$50^\circ \text{C} - 40$ .
محتوى VCM	أقل من $0.5 \text{ mg}$ في كل $1 \text{ m}^3$ ماء .
مكونات صلبة معلّقة	أقل من $20 \text{ mg}$ في كل $1 \text{ kg}$ ماء .
قيمة pH	بين 6 و 9 .

الانبعاثات الغازية. يحتوي غاز العادم من وحدة التجفيف على:

مكونات صلبة (غبار PVC)	$10 \text{ mg/m}^3$ .
كلوريد الفينيل	$0.1 \text{ mg/m}^3$ .

مجمّل الضياعات من VCM و PVC هي كما يلي :

ضياعات VCM :

ماء النفايات	5 g لكل طن من PVC
الغاز المنطلق من وحدة التجفيف	7 g لكل طن من PVC
التسرّب	4 g لكل طن من PVC
الغاز المنطلق إلى الترميد	410 g لكل طن من PVC

ضياعات PVC :

الغاز المنطلق من وحدة التجفيف	140 g لكل طن من PVC
حوض الترقيد	200 g لكل طن من PVC
ماء النفايات	50 g لكل طن من PVC
خارج النوع	170 g لكل طن من PVC

الضياعات الكلية لـ VCM و PVC هي  $986.0 \text{ g}$  لكل طن من PVC .

### الجدول 12.1.18: أنواع مُنتَج PVC

الأنواع			طريقة الاختبار ISO	الوحدة	الموسط
C	B	A			
68-66	61-59	58-56			قيمة K
600-550	600-550	610-570	60	g/L	الكثافة المجملة تحليل المنخل
< 95	< 95	< 95	4610	%	63 µm <
1 ≥	1 ≥	1 ≥	4610	%	250 µm <
23-19	20-16	19-15	4608	%	مسامية
0.3 >	0.3 >	0.3 >	1269	%	مادة متطايرة
25 >	25 >	25 >	6186	s/150g	تدفقية
			فوهة 10-mm		
1 ≥	1 ≥	1 ≥	6401	ppm	VCM متبقي
10 ≥	10 ≥	10 ≥	VN F/5 6.2.3*	PT/250g	شوائب
40 <	30 <	30 <	VN J/8*	دقيقة	استقرار حراري

\* معايير فينوليت.

### الجدول 13.1.18: أنواع مُنتَج PVC للتطبيقات المرنة

الأنواع			طريقة الاختبار ISO	الوحدة	الموسط
G	F	E			
76-74	71-69	66-64			قيمة K
500-460	510-470	560-520	60	g/L	الكثافة المجملة تحليل المنخل
< 95	< 95	< 95	4610	%	63 µm <
1 ≥	1 ≥	1 ≥	4610	%	250 µm <
35-31	35-31	29-25	4608	%	مسامية
0.3 >	0.3 >	0.3 >	1269	%	مادة متطايرة
35 ≥	35 ≥	35 ≥	6186	s/150g	تدفقية
			فوهة 10-mm		
1 ≥	1 ≥	1 ≥	6401	ppm	VCM متبقي
10 ≥	10 ≥	10 ≥	VN F/5 6.2.3*	PT/250g	شوائب
40 <	40 <	35 <	VN J/8*	دقيقة	استقرار حراري

\* معايير فينوليت.

## الاقتصاديات

## Economics

إنّ تكاليف الإنشاء لوحدة PVC معلّق بطاقة إنتاجية 400,000MTA من S-PVC هي حوالي 180 مليون دولار (أسعار ساحل الخليج في الولايات المتحدة 2003). يستتني هذا المجموع خارج حدود البطارية. أرقام الاستهلاك. إنّ أرقام الاستهلاك المتوقعة لكل طن متري من S-PVC جاسئ بقيمة K تساوي 67، هي كما يلي :

1001 kg	كلوريد الفينيل (100%)
2.3 m <sup>3</sup>	ماء منزوع الشوارد
	منتفعات:
800 kg	بخار
170 kWh	طاقة كهربائية
192 m <sup>3</sup>	ماء تبريد (dT = 4K)

## الخبرة التجارية

## Commercial experience

لقد منحت شركة فينوليت ترخيص سيرورة معلّق PVC الحديثة منذ عام 1973 مع طاقة إنتاجية قائمة حوالي 1,440,000 MTA في 20 منشأة حول العالم، كما هو مبين في الجدول 14.1.18.

## اختصارات

## Abbreviations and acronyms

الكثورة تحت درجة حرارة مرتفعة	HTC	2،1-ثنائي كلورو إيثان	EDC
الكثورة تحت درجة حرارة منخفضة	LTC	مونومير كلوريد الفينيل	VCM
معلّق البولي كلوريد الفينيل	S-PVC	ميثيلين ثنائي الإيزوسيانات	MDI
زمن اللاتفاعل	NRT	تولين ثنائي الإيزوسيانات	TDI
مفاعل عالي الأداء	HPR	سداسي ميثيلين ثنائي الإيزوسيانات	HDI
بخار متوسط الضغط	STM	كلوريد الهيدروجين	HCl
ماء تبريد	CW	كثورة مباشرة	DC
مبرد	REF	الأوكسي كثورة	OC
ماء تغذية المرجل	BFW	الطلب الكيميائي على الأوكسجين	COD

الجدول 14.1.18: الطاقة الإنتاجية لـ S-PVC حول العالم

سنة الاتفاق	وحدة			الطاقة الإنتاجية MTA	الدولة	المرخص له
	تجفيف	نزع غاز	بلمرة			
1973	X	X	X	100,000	الولايات المتحدة	Georgia Gulf
1978		X		30,000	هولندا	Shell
1979	X	X	X	60,000	ألمانيا	Buna
1979	X	X	X	42,000	كولومبيا	Petroquimia Col.
1984	X			25,000	تايوان	Formosa Plastics
1985	X			70,000	الولايات المتحدة	Westlake
1985	X			100,000	تايوان/الولايات المتحدة	Formosa Plastics
1985	X	X	X	45,000	الأرجنتين	Indupa
1989	X			24,000	اليابان	Denka
1992	X			35,000	المغرب	SNEP
1994	X	X	X	80,000	الهند	Finolex
1994	XX			2×80,000	الولايات المتحدة	Georgia Gulf
1995	X			38,000	اليونان	EKO
1996	X			100,000	المملكة المتحدة	Hydro Polymers
1996	X			100,000	الولايات المتحدة	Condea-Vista
1997	X			45,000	المغرب	SNEP
1997	X			100,000	الولايات المتحدة	Condea-Vista
1998	X	X		120,000	الصين	SCAC
2000	X			80,000	كندا	Royal Polymers
2003	X	X	X	300,000	الشرق الأوسط	Uhde
2004	X	X	X	150,000	الهند	Finolex

## References

## المراجع

1. CMAI, *2004 World Vinyls Analysis*.
2. Christoph Heinze, in: *Chemical Engineering Progress*: vol. 7, 1984, pp. 274-279.

## الفصل 2.18

# تقانة سيرورة CHISSO لإنتاج معلق بولي كلوريد الفينيل وتقانة إزالة مونومير كلوريد الفينيل

## Chisso Polyvinyl Chloride Suspension Process Technology and Vinyl Chloride Monomer Removal Technology

زي إتشى أوشيدا

شركة تشيسو

طوكيو، اليابان

### تقانة سيرورة CHISSO لإنتاج معلق بولي كلوريد الفينيل

#### Chisso polyvinyl chloride suspension process technology

##### Introduction

##### مقدمة

تُقدّم هذه المعلومات العامّة تقانة سيرورة معلق بولي كلوريد الفينيل (PVC) التي طُوّرتُ وسوّقتُ من قبل شركة تشيسو Chisso اليابانية. إلى جانب منشآت PVC التي تملكها شركة تشيسو، فقد منحت هذه الشركة تراخيص تقانة سيرورة معلق PVC والسيرورة المستمرة الخاصّة المُلْكِيّة لإزالة مونومير كلوريد الفينيل (VCM) من معلقات PVC الطينيّة المائيّة (انظر الجدول 6.2.18).

يمكن لسيرورة تشيسو أن تُنتج طيفاً واسعاً من أنواع PVC : بوليميرات  
واحدية ذات قيمة K (قيمة K هي متوسط مميز للمنتج) تتراوح من 58 إلى 74 ،  
وبوليميرات مشتركة مع أسيتات الفينيل، بالإضافة إلى أنواع PVC التخصصية.

إنّ شركة تشيسو هي شركة رائدة في صناعة PVC اليابانية ولقد طوّرت  
قدراً كبيراً من الخبرة في مجالات إنتاج PVC ، وتركيبه وتصيغته ومعالجته.

## Process description

## وصف السيرورة

فوائد سيرورة إنتاج PVC من تشيسو. يمكن تلخيص الخصائص المهمة لسيرورة  
تشيسو كما يلي:

1. منتجات عالية الجودة. تعطي سيرورة تشيسو منتجات عالية الجودة، لكلّ منها  
خواص فيزيائية فريدة مثل الشفافية الممتازة، والاستقرار الحراري العالي،  
والتحمل الممتاز للعوامل الجوية، والخواص الكهربائية المتميزة، وكذلك قابلية  
المعالجة المتميزة، وقابلية تكوين هلام ممتازة. وقد حققت تقانة سيرورة PVC  
من تشيسو بشكل ثابت جميع متطلبات زبائنها حول العالم من جهة السيرورة  
والمنتج.

2. تكاليف إنتاج منخفضة. بتحقيق استرجاع شامل لمونومير كلوريد الفينيل مع  
وفورات جوهريّة في استهلاك الطاقة، يكون استهلاك سيرورة تشيسو من  
المواد الأولية والمنتفعات أصغرياً. ومع إدخال نظام تحكّم عالي الأتمتة  
(DCS)، يمكن تشغيل سيرورة تشيسو بواسطة عدد أصغري من التقنيين  
المدرّبين. يؤدي هذا إلى تكاليف إنتاج PVC منخفضة.

3. سيرورة آمنة غير ملوثة للبيئة. تُصمّم منشأة سيرورة تشيسو للتشغيل تحت  
درجة عالية من الأمان، وتلبّي جميع المعايير المتعلقة بالخرج من النفايات،  
كما يتبيّن بناء على الخبرة الطويلة لممنوحي التراخيص من تشيسو. إنّ كامل  
سيرورة إنتاج PVC واسترجاع المونومير هي منظومة مغلقة تقريباً.

4. متطلبات استثمار منخفضة. لقد مرّت سيرورة تشيسو بتحسينات مستمرة بحيث  
يجري تحقيق إنتاجية أعلى باستعمال مرافق إنتاج مدمجة وموثوقة وغير قابلة  
للانسداد.

يجري تصميم تقانة سيرورة PVC من تشيسو مع معدّات فريدة جرت هندستها بمهارة وعناية من قبل شركة تشيسو الهندسية Chisso Engineering co.,Ltd., اليابانية باستعمال خبرتها في الهندسة الكيميائية، التي تراكمت على مدى ما يزيد على 50 عاماً من هندسة المشاريع العمليّة. إنها هذه الخبرة التي تضمن أنّه بالإمكان إقامة منشأة سيرورة PVC من تشيسو بمتطلبات استثمار منخفضة نسبياً.

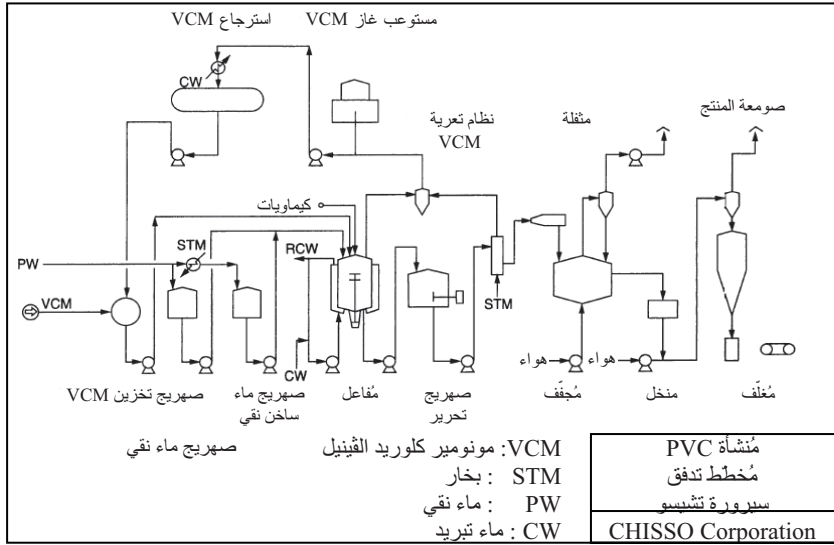
### وصف السيرورة (الشكل 1.2.18)

1. قسم البلّمة. يُشحن المُفاعل بمونومير VCM المُنقى، والماء النقي، وغيرها من الكيماويات بما يشمل بادئ البلّمة. تُحرّك محتويات المُفاعل تحريكاً قوياً بما يُحافظ على شروط معلق جسيمات PVC الطيني الجيدة. عند درجة حرارة المُفاعل المرتفعة، يتفاعل VCM ليُكوّن جسيمات PVC بوجود البادئ. وتُكوّن جسيمات بوليمير PVC الناتجة من التفاعل معلقاً طينياً بوليميرياً كثيفاً عالي التركيز. وعندما يصل المُفاعل إلى مرحلته النهائية، يُسترجع VCM غير المتفاعل في مُجمّع غاز VCM، ويُفرّغ المعلق الطيني البوليميري من المُفاعل في صهريج تجميع المعلق الطيني.
2. قسم استرجاع VCM. يُضغط غاز VCM غير المتفاعل، في مُجمّع الغاز ويُكاثف في قسم استرجاع مونومير السيرورة من المُنشأة. يُخزّن VCM السائل المُسترجع في وعاء، ويدورّ رجوعاً بصفته تغذية لتفاعلات البلّمة اللاحقة.
3. قسم إزالة VCM. يُضخّ مُعلق PVC الطيني من صهريج تخزين المعلق الطيني إلى قسم سيرورة إزالة VCM المستمرة من المُنشأة، حيث يُعرّى VCM المتبقي بفعاليّة من المعلق الطيني بواسطة البخار ويُسترجع إلى قسم سيرورة استرجاع VCM من المُنشأة. إنّ قسم سيرورة استرجاع VCM مُصمّم ومُهندَسٌ باستعمال تقنية تشيسو لإزالة VCM المُثبّنة.
4. قسم التجفيف. يُغذّى معلق PVC الطيني من قسم سيرورة إزالة VCM داخل منقّلة مستمرة التشغيل تفصل كعكة جسيمات PVC الرطبة عن الماء. تُفرّغ كعكة PVC الرطبة من المنقّلة، ثمّ تغذّى في مجفّف ذي مضجع مُميّع، حيث



تُزال الرطوبة من كعكة PVC وجسيمات المسحوق. ثم يمرُّ مسحوق PVC المُجفَّف عبر منخل هزازٍ لحذف الجسيمات ذات القياس الكبير، ثم يُنقل هوائياً إلى صوامع مسحوق المُنتج. يمتلك مسحوق مُنتج PVC نوعيةً مُنتظمةً مُمتازة ويكون جاهزاً للشحن.

5. التعامل مع مُنتج PVC. يُخزَّن مسحوق PVC تخزيناً مؤقتاً في صوامع، ثم يُعبأ في أكياس. تقوم آلة التعبئة بأعمال الوزن والتغليف آلياً. ثم تنقل الأكياس المملوءة من آلة التعبئة إلى جهاز تكديس يُرتبها في منصات التحميل. ويُمكن بدلاً من ذلك نقل مسحوق PVC من صوامع تخزين مسحوق المُنتج ويُشحن في شاحنات لشحن البوليمير المُجمَل.



الشكل 1.2.18: مخطّط تدفق السيرورة

الجدول 1.2.18: الاستهلاك النموذجي من المواد الأولية والمنافع لكل طن

### متري PVC

أقل من 1003	مونومير كلوريد الفينيل، kg
أقل من 160	طاقة كهربائية، kWh
أقل من 700	بخار، kg
أقل من 12	محفّز وكيموايات، دولار أمريكي

### الجدول 2.2.18: الأنواع النموذجية لمنتجات PVC من تشيسو

SR	SL-K	SL-P	SM	
بوليمير واحد	بوليمير واحد	بوليمير واحد	بوليمير واحد	
مسحوق أبيض	مسحوق أبيض	مسحوق أبيض	مسحوق أبيض	المظهر
60	66	66	72	قيمة K
0.54	0.56	0.51	0.49	الكثافة المجملة، g/cm <sup>3</sup>
على الأكثر 0.3	على الأكثر 0.3	على الأكثر 0.3	على الأكثر 0.3	مادة طيارة، %
100	100	100	100	مقاس الجسيمات (نسبة مئوية)
				للمرور، شبكة المنخل (42)

### الجدول 3.2.18: تطبيقات جاسئة

SL-KSR	SM	التشغيل	الخدمة	النمط
0	0	ترقيق بثق	تعليب، بناء، مواد، تصفيح تحت الخلاء	غشاء، صفيحة
0	0	بثق	استعمالات صناعية أنابيب ماء استعمالات كهربائية	أنبوب
0	0	بثق	استعمالات صناعية مواد بناء	لوح
0	0	بثق	وصلات، طوافات صيد، مراوح، نثریات	قابلة بالحقن
0		قابلة بالنفخ	استعمالات للطعام عمومي الاستعمال	قارورة، وعاء
0	0	بثق	سكك الستائر، المقولبات، الزوايا، الميزابات، ستائر	بثق

#### الجدول 4.2.18: تطبيقات ملدنة

SR	SL-P	SM	التشغيل	الخدمة	النمط
0	0	0	ترقيق بثق	استعمال زراعي، تغليب عمومي الغرض، ألعاب أدوات منزلية	غشاء
	0	0	ترقيق بثق	عمومي الغرض، تغليب أشرطة، قطع زينة، أغطية جدران	صفيحة
	0	0	ترقيق	قطع زينة، أثاث، حقائب يد، ملابس، مقاعد سيارات	جلد
	0	0	ترقيق بثق	استعمالات صناعية، قطع زينة	حزام
	0	0	بثق	خراطيم حدائق، أنابيب عامة	خرطوم، أنبوب
	0	0	بثق	عزل أعماد	طلاء أسلاك
	0	0	حقن	أحذية صنادل	قابلة بالحقن
	0	0	بثق	تغليف أبواب	بثق أنماط
	0	0	ترقيق	أرضيات، جدران	بلاط

#### Process features

#### مميزات السيرورة

يعطي الجدول 1.2.18 أرقام الاستهلاك النموذجية من المواد الأولية والمنتجات لأنواع منتجات PVC المعيارية من شركة تشيسو.

الخواص النموذجية لمنتجات PVC من تشيسو. يسرد الجدول 2.2.18 الأنواع النموذجية لمنتجات PVC من تشيسو.

إن عائلة S هي عائلة منتج PVC القياسية من تشيسو. ويُنظر إلى أنواع SM و SL-P و SL-K و SR على أنها عمومية الاستعمال. تستعمل أنواع SL-K و SR في التطبيقات الجاسئة، في حين تُستعمل أنواع SM و SL-P أساساً في التطبيقات المُلدنة.

تُعطى تطبيقات منتجات PVC من تشيسو في الجدولين 3.2.18 و 4.2.18.

## متطلبات المنشأة

## Plant equipments

إنّ الأعداد التالية مبنية على أساس منشأة PVC بطاقة إنتاجية 100,000 طن متري سنوياً (MTA).

### احتياجات السيرورة من التقنيين

مشرفون شخص واحد/مناوبة

مُشغّلون شخصان اثنان/مناوبة

ملاحظة: إنّ هذا العدد من العمال مبنيّ على أساس التشغيل الطبيعي تحت الشروط اليابانية، ومتطلبات العمل للتعامل مع المنتج، ولا يشمل أعمال الصيانة، وتشغيل مرافق المنتفعات.

مساحة موقع المنشأة المطلوب. مساحة موقع المنشأة داخل حدود البطارية : حوالي 8000m<sup>2</sup>.

الاستثمار المطلوب للمنشأة. منشأة السيرورة ضمن حدود البطارية : حوالي 300 دولار أمريكي لكل طن متري من الطاقة الإنتاجية على أساس "مفتاح باليد" وتبعاً لموقع المنشأة ومتطلبات السيرورة.

### الشروط:

1. السعر الصافي على أساس أيلول/سبتمبر 1996، جنوب شرق آسيا.
2. ستجري إقامة المنشأة في موقع مُحضّر.
3. سيجري تسليم المنتفعات والتيارات الداخلة إلى حدود بطارية موقع المنشأة.

### مجال التقدير

1. تشمل تكلفة المنشأة البنود التالية:

- تكاليف الهندسة ورسومها.
- تكاليف خدمة الإشراف ورسومها.
- آلات ومعدات.
- أنابيب.
- تجهيزات.
- كهربائيات.

- بنى فولاذية.
  - هندسة مدنية.
  - غرف المفاتيح والتحكم.
  - أعمال الإنشاء.
  - عزل وطلاء.
  - مرفق تغليب المنتج (أكياس 25 kg) وتحميل الشاحنات.
2. البنود التالية مُستثناة من تكلفة المُنشأة
- رسوم الإجازة والمعارف.
  - شراء الأراضي وتحضير الموقع.
  - مرفق التزويد بالمنفعات.
  - مرفق معالجة الماء.
  - مرفق إطفاء الحرائق.
  - مخزن المُنتج.
  - مرفق صهر يـج تخزين VCM .

### أساس تصميم السيرورة

1. الطاقة الإنتاجية السنوية، 100,000 MTA؛ ساعات التشغيل 8000 h/yr.
2. المتطلبات الأساسية من المعدات (الجدول 5.2.18).

#### الجدول 5.2.18: المتطلبات الأساسية من المعدات

القسم	السعة	العدد لكل قطار إنتاج	قطارات الإنتاج
البلمرة	100 m <sup>3</sup>	3	1
استرجاع VCM	1500 m <sup>3</sup> /h تقريباً	1	1
تعرية VCM	15 t/h	1	1
تجفيف	15 t/h	1	1
معالجة مُنتج	—	1	1

## الجدول 6.2.18: المنشآت المُجازة من تشيسو لسيرورة PVC

تاريخ البدء	الطاقة الإنتاجية، MTA	الموقع	اسم الشركة
1941	50,000	ميناماتا، اليابان	Chisso
1963	60,000	غوي، اليابان	Chisso Petrochemical
1970	70,000	ميزوشيما، اليابان	Chisso
1981	60,000	تايبوان	CGPC
1989	67,000	أندونيسيا	Asahimas Chemical
1992	70,000	أندونيسيا	Asahimas Chemical
1996	80,000	أندونيسيا	Asahimas Chemical
1997	40,000	تيانجين، الصين	Dagu Chemical Factory
1997	120,000	تايلاند	Apex Petrochemical
1997	مُجدد 56,000	أندونيسيا	Asahimas Chemical
1999	150,000	هيباي، الصين	Cangzhou
1999	توسيع 80,000	هيباي، الصين	Cangzhou
2001	64,000	تيانجين، الصين	Tianjin Dagu Chemical
(2005)	170,000	شونغ شان، الصين	CGPC
(2004)	70,000	شانغهاي، الصين	Shanghai Chloralkali Chemical
(2004)	160,000	تيانجين، الصين	Tianjin Dagu Chemical

## المنشآت التجارية المُجازة من تشيسو

### Chisso Licensed Commercial Installations

يسرد الجدول 6.2.18 منشآت PVC المُجازة التي تستعمل تقانة سيرورة تشيسو.

## تقانة سيرورة تشيسو لإزالة مونومير كلوريد الفينيل

### Chisso vinyl chloride monomer removal process technology

#### Introduction

#### مقدمة

لقد جرى تطوير وتسويق سيرورة فريدة وممتازة لإزالة مونومير كلوريد الفينيل (VCM) من معلق طيني مائي من بولي كلوريد الفينيل (PVC) من قبل شركة تشيسو اليابانية. أُنشئت أول وحدة تجارية تستعمل السيرورة، بطاقة إنتاجية

قدرها 2,5t من PVC الجاف في الساعة، عام 1977 في منشأة تشيسو ميناماتا، اليابان (الجدول 6.2.18). ومن خلال الخبرة التشغيلية المكتسبة من هذه الوحدة الأولى، وجدت شركة تشيسو أنّ أداء سيرورة إزالة المونومير كان أفضل بكثير ممّا كان متوقّعا بالنظر إلى فعالية إزالة VCM ومتطلبات الطاقة الأخفض، ونوعية PVC المنتج، وقابليّة تشغيله. ومنذئذ، جرت إضافة عدّة وحدات إلى مرافق تشيسو الأخرى لتصنيع PVC مع تحسينات وتعديلات متنوعة. ولقد جرى اعتماد السيرورة تحت الترخيص من تشيسو من قبل منتجي PVC في اليابان، وآسيا وأوروبا وشمال أمريكا وجنوبها. وحالياً هناك ما يزيد على 60 (70 حالياً) وحدة تجارية حول العالم تعمل بشكل مرضٍ. وإلى جانب هذه المنشآت، جرى منذ عام 1993، تطوير تعرية لاتكس من معجون PVC (معلّق PVC مكروي ومستحلب PVC) من شركة تشيسو. ويجري حالياً تشغيل عمودَي تعرية لاتكس تجاريين بشكل مرضٍ.

## مبادئ سيرورة إزالة VCM

### Principles of the VCM removal process

تعتمد سيرورة إزالة VCM من تشيسو على مبادئ التعرية بالبخار لبقايا VCM من معلّق PVC الطيني المائي الذي يجري الحصول عليه من عملية بلمرة المعلّق. ومع أنّ المبدأ يمثّل نقانة شائعة نسبياً، وليست -كعملية نزع غاز- جديدة بأي حال من الأحوال، فلقد بذل مهندسو تشيسو الكثير من الاهتمام أثناء تطوير السيرورة وتصميم معدّاتها على منع أي تدهور في نوعيّة المُنْتَج بسبب التفكك الحراري لـ PVC، وتفادي المشاكل التشغيلية في التعامل مع معلّق PVC الطيني القوام.

لقد جرى جمع الخبرة الهندسيّة لشركة تشيسو مع التحريّات حول معدّل انتشار VCM في جسيمات PVC، إلى جانب الخصائص المميّزة لمعلّق PVC الطيني. وقاد هذا إلى تطوير تصميم مدمج وفريد لعمود التعرية. يُتيح التصميم الداخلي الفريد لعمود تعرية البخار تحقيق تدفّق مكبسي لمعلّق PVC الطيني. وينتج من ذلك عملية تعرية VCM عالية الكفاءة بدون تفكك منتج PVC. لقد جرى الوصول إلى كفاءة التعرية التشغيلية هذه بتكلفة تشغيلية منخفضة. وتبقى السطوح

الداخلية لعمود تعرية البخار نظيفة باستعمال تجهيزة غسل خاصة تسمح بتشغيل مستمر وموثوق للمعدات.

## Process features

## مميزات السيرورة

مع أنّ فعالية تعرية VCM تعتمد اعتماداً كبيراً على طبيعة مُنتج PVC، فهي إلى حدّ ما قابلة للتعديل بالاختيار المناسب لشروط التشغيل. لقد جرى الحصول على نتائج تعرية ممتازة على النطاق التجاري في وحدات التشغيل التجارية النطاق تُقارَن من قُرب بتلك التي جرى الحصول عليها مخبرياً أو بمعدات المنشأة التجريبية.

يخفض التشغيل النموذجي والتجاري النطاق محتوى VCM في معلّق PVC الطيني لمنتج، قيمة K الموافقة له تتراوح بين 58 و 72، من حوالى 30,000 ppm إلى أقلّ من 1 ppm على أساس مسحوق PVC جاف. سيرورة التعرية مستمرة، وتمكن أتمتها أتمة كاملة بحيث لا تحتاج إلى زمن تقنيّ تشغيل إضافي. ويمكن أيضاً إقحام سيرورة التعرية بسهولة في معظم أنظمة التحكم الموزعة DCS في منشآت تصنيع PVC القائمة.

يمكن أيضاً تطبيق سيرورة تعرية VCM من تشيسو بنجاح ليس فقط في حالة معلّقات بوليميرات واحدة ذات مجال واسع من الأوزان الجزيئية، والبوليميرات المشتركة مثل كلوريد الفينيل/أسيتات الفينيل أو كلوريد الفينيل/إيثر الفينيل، بل أيضاً إلى البوليميرات من نوع المعجون.

يبين الجدول 7.2.18 المعطيات التشغيلية النموذجية لتعرية PVC التجاري.

### الجدول 7.2.18: محتوى VCM في PVC، (ppm على أساس PVC جاف)

منفذ دخول المعلق الطيني	PVC المُنتج
بوليميرات PVC واحدة	أقل من 1
(قيمة K، 87-58)	30,000 – 20,000



وكما هو مبين في هذا الجدول، يُعالج معلق PVC الطيني مع محتوى عال نسبياً من VCM معالجةً فعّالة نسبياً في عمود التعرية. وعليه يمكن، تبعاً لمتطلبات المنتج، توقع زيادة في إنتاجية كامل منشأة PVC.

يُسترجع مونومير كلوريد الفينيل المعرّى من الطين المائي ليُستعمل مجدداً في دفعات البلمرة اللاحقة. ويُقدّر أن يكون استهلاك البخار أخفض بكثير من 130kg لكل طن من PVC الجاف في الحالات العادية، على الرغم من أنه سيعتمد على خواص جسيمات PVC وشروط تغذية المعلق الطيني مثل درجة الحرارة، والمحتوى من PVC الصلب في المعلق الطيني وغيرها.

### متطلبات الاستثمار Investment requirements

إنّ عمود التعرية، الذي هو مكوّن أساسي في سيرورة استرجاع VCM، مُدمجٌ جداً، ويمكن جعل كلفة إقامة مرفق إزالة VCM في حدّها الأدنى مادام بالإمكان جمع مرحلة الاسترجاع بفعالية مع بقية مرافق تصنيع PVC القائمة. مع أنّ معظم المعدّات مصنوعة من الفولاذ غير القابل للصدأ لتفادي مشاكل التلوّث في PVC المُنتج، فإنّ كامل الاستثمار في سيرورة إزالة VCM من تشيسو هو أقل من ذلك المطلوب في سيرورات استرجاع مونومير VCM الأخرى المتوفرة تجارياً. يتطلّب مرفق إزالة VCM نموذجي بطاقة قدرها 15 t من PVC الجاف في الساعة مساحة موقع قدرها  $100\text{m}^2$  ( $10\text{m} \times 10\text{m}$ ) تقريباً.

### البراءات والترخيص Patents and license

لقد أُصدرت وسُجّلت براءات سيرورة إزالة VCM وجهازها لصالح شركة تشيسو في أكثر من عشرة بلدان، ويتوفّر ترخيص للسيرورة وللبراءات لجميع مُنتجي PVC حول العالم. يُنصح بهذه السيرورة خصيصاً في منشآت تصنيع PVC التي يجري تشغيلها تحت أنظمة تحكّم بانبعاثات VCM مُشابهة لتلك التي تُصدرها وكالة حماية البيئة (EPA) في الولايات المتحدة. وهذا بسبب الاختزال الملحوظ في المحتوى من VCM في المعلّقات المائية الطينية-PVC وبسبب الكميّة المنخفضة من VCM في غازات العادم من مُجفّفات PVC.

إنّ شركة تشيسو مُجهزة تماماً لإجراء اختبارات تعرية VCM أوليّة على راتنجات PVC مُقدّمة من راغب محتمل بالحصول على ترخيص. ويُنصح بإجراء اختبارات تجريبية فعليّة لأمثلة تصميم مرافق تعرية VCM لأنّ معدّل تعرية VCM مرتبط من قريب بصفات البلمرة وشروط التشغيل.

## المنشآت المرخّصة تجارياً Commercially licensed installations

يسرد الجدول 8.2.18 أنظمة تعرية VCM التي تستعمل تقنية سيرورة

تشيسو .

### الجدول 8.2.18: أنظمة تعرية VCM من تقنية سيرورة تشيسو

تاريخ البدء	الطاقة الإنتاجية، t/h	الشركة
1977	2.5	Chisso Corp.
1979	4	Chisso Corp.
1981	4.6	Chisso Corp.
1986	6	Chisso Corp.
1986	7	Chisso Corp.
1987	8	Chisso Corp.
1978	3.5	Japanese Company (A)
1994	5	Japanese Company (A)
1980	3	Japanese Company (B)
1981	8	Japanese Company (B)
1982	6	Japanese Company (B)
1985	4	Japanese Company (B)
1988	3	Japanese Company (B)
1989	11	Japanese Company (B)
1984	5	Japanese Company (C)
1986	4	Japanese Company (D)
1988	5	Japanese Company (D)
1987	6	Japanese Company (E)
1988	7	Japanese Company (E)
1991	4,8	Japanese Company (E)
2003	18	Japanese Company (E)
1994	7,10	Japanese Company (F)
1985	20,10,5	Taiwanese Company (G)
1998	5(× 2)	Taiwanese Company (G)
1998	5	Taiwanese Company (G)
1999	20	Taiwanese Company (G)
1999	10(× 3)	Taiwanese Company (G)
1999	20(× 2)	Taiwanese Company (G)

الجدول 8.2.18: أنظمة تعرية VCM من تقنية سيرورة تشيسو

تاريخ البدء	الطاقة الإنتاجية، t/h	الشركة
2001	5	Taiwanese Company (G)
(2004)	23	Taiwanese Company (H)
1989	5.5(× 2)	European Company (I)
1991	6	European Company (J)
1994	6	European Company (J)
1996	6 (× 3)	European Company (J)
1999	19	European Company (J)
2000	19	European Company (J)
2000	19	European Company (J)
1995	5,10	European Company (K)
1989	10	Indonesian Company (L)
1992	10	Indonesian Company (L)
1996	12	Indonesian Company (L)
1997	5	Indonesian Company (L)
1989	3	Indonesian Company (M)
1990	5 (× 2)	Korean Company (N)
1995	14	Korean Company (N)
2004	2.5 (× 2)	Korean Company (N)
2004	4	Korean Company (N)
1996	12	Korean Company (O)
1996	12	Korean Company (O)
2000	20	Korean Company (O)
1996	20	American Company (P)
2003	20	American Company (P)
1997	15	Thai Company (Q)
1997	6	Chinese Company (R)
1998	15	Chinese Company (S)
1999	15	Chinese Company (S)
2003	15	Chinese Company (S)
1999	20	Chinese Company (T)
1999	14	Chinese Company (T)
1999	8	Chinese Company (T)
2000	8	Chinese Company (U)
2003	13(× 2)	Chinese Company (V)
(2004)	12.5 (× 2)	Chinese Company (W)
(2004)	20 (× 2)	Chinese Company (W)

## الثبت التعريفي

**اختبار صدم آيزود (Izod impact test):** اختبار مُمقيس من قبل منظمة مقياس المواد واختباراتها الدولية (الأمريكية) ASTM، لقياس مقاومة الصدم. وقد سُمِّي الاختبار باسم المهندس الإنكليزي Edwin Gilbert Izod الذي وصفه أول مرة عام 1903. تُستخدم في الاختبار عادة عينة مثلومة لمنع تشوهها تحت الصدم. يجري تثبيت العينة بحيث يواجه الجزء المثلوم ذراعاً مهتزة تقوم بالصدم. تُوضع هذه الذراع على ارتفاع معين (حاملة طاقة كامنة ثابتة)، ثم تُترك لتسقط سقوطاً حراً على العينة لتكسرها. وتُحدّد مقاومة المادة للصدم بالطاقة التي امتصتها أثناء الصدم.

**ادمصاص تأرجح الضغط (Pressure swing adsorption):** هي تقانة مستعملة لفصل بعض الأنواع الغازية من مزيج غازي تحت الضغط، وذلك بناء على الخصائص الجزيئية للأنواع المراد فصلها وألفتها تجاه مادة ادمصاص معينة. تعمل هذه التقانة عند درجات حرارة قريبة من درجة الحرارة المحيطة. تُستعمل مواد ادمصاص خاصة مثل الزيوليتات على أنها مناخل جزيئية، حيث يجري ادمصاص الغاز المستهدف عند ضغط مرتفع. بعدئذ تتأرجح السيورورة نحو الضغط المنخفض مما يؤدي إلى نزع المادة المدمصة.

**إزهار (Blooming):** هو ظهور لون على البوليميرات بسبب انفصال في الطور بين مكونات المادة. وهو ينجم عن عدم توافق بين الإضافات والبوليمير.

**أزيوتروب (Azeotrope):** مزيج من سائلين أو أكثر وفق نسبة لا يمكن تغييرها بالتقطير فقط. وذلك لأنّ البخار الناتج من غليان الأزيوتروب له نسبة المكونات ذاتها التي للمزيج السائل الأصلي، ومن ثمّ لا يقبل الأزيوتروب الفصل بالتقطير المجزأ المعتاد.

**إضافات التزليق (Slip additives):** هي إضافات للبوليمير تعمل كمرلقات خارجية في الطور الصلب. من أكثر أنواع إضافات التزليق شيوعاً نذكر أميدات

الحموض الدسمة مثل إريوكاميد erucamides. وتُستعمل هذه الإضافات لمنع التصاق أكياس اللدائن الرقيقة ببعضها.

**اقتصاد الإنتاج المضاعف (Economy of sacle):** مصطلح اقتصادي يُقصد به تخفيض في تكلفة القطعة الواحدة نتيجة الزيادة في كمية الإنتاج.

**الأنسجة الأرضية (Geotextiles):** هي أنسجة نفوذة تُستعمل في التربة، ولها القدرة على الفصل أو الترشيح أو التدعيم أو الحماية، وهي تُصنع نموذجياً من البولي أوليفينات أو البولي إسترات.

**أوليغومير (Oligomer):** مركب ذو بنية تقع بين بنية المونومير والبوليمير، ويتكون من عدد محدد من الوحدات المونوميرية.

**البروباديين (Propadiene):** هو مركب عضوي له الصيغة  $H_2C=C=CH_2$  وهو أبسط أنواع الألين allene. ويكون عادة في توازن مع ميثيل الأستيلين  $H_3CC$  ويشكلان معاً مزيجاً يُعرف باسم MAPD. ويتشكل MAPD كمنتج ثانوي من تحطيم البروبان إلى برويلين. كما يتداخل مع البلورة المحفزة للبروبيلين.

**بلّيرة (Crystallite):** تُعرّف البلّيرة بأنها تلك الحالة من المادة الصلبة التي تتصف بالبنية ذاتها التي تتصف بها البلورة الأحادية. والحالات التي نصادف فيها أجساماً صلبة ذات بلورات أحادية هي حالات نادرة (أحجار كريمة، سيليكون للصناعات الإلكترونية، . . .)، أما معظم الأجسام الصلبة فهي متعددة البلورات وتتألف من عدد كبير من البلّيرات التي تربط بينها طبقات رقيقة من المادة الصلبة غير المتبلورة. أما أبعاد البلّيرات فهو بين عدة نانومترات وعدة ميليمترات.

**بوليمير مشترك (Copolymer):** هو بوليمير مكوّن من نوعين أو أكثر من الوحدات المونوميرية. ونميز منه أنواعاً حسب طرائق ارتباط الوحدات المونوميرية المشكلة له نذكر منها البوليميرات المشتركة الإحصائية والعشوائية والمتناوبة والكتلية التعاقب والمنزوعة. ونعبر عن البوليمير المشترك الذي يضمّ الوحدتين المونوميريتين A، B في حال عدم تحديد آلية ترتيب الوحدات المونوميرية بالتسمية poly(A-co-B)

**بوليمير مشترك منزوع أو مطعم (Graft copolymer):** هو بوليمير مشترك مكوّن من نوع أو أكثر من الكتل المرتبطة بالسلسلة الرئيسية على شكل سلاسل جانبية. ونعرّف الكتلة على أنها جزء من الجزيئة البوليميرية تضم وحدات مونوميرية مغايرة لتلك التي نجدها في السلسلة الرئيسية. ونعبر عن البوليمير

المشترك المنزوع الذي يضمّ الوحدتين المونوميريتين A، B بالتسمية polyA-graft-polyB حيث تمثل A الوحدة المونوميرية المشكّلة للسلسلة الرئيسية وB الوحدة المونوميرية المشكّلة للسلسلة الجانبية.

**تبلّر (Crystallinity):** وجود ترتيب ثلاثي البعد على مستوى الأبعاد الذرية. في البوليميرات يمكن لمدى الترتيب أن يكون صغيراً جداً حوالى 2nm في واحد أو أكثر من المناحي البلورية وهو عادة يصل إلى أقل من 50nm في واحد على الأقل من المناحي البلورية.

**التحطيم (Cracking):** هي سيرورة تكسير الهيدروكربونات ذات السلاسل الطويلة إلى سلاسل أقصر.

**التحطيم البخاري (Steam cracking):** هي سيرورة بتروكيميائية يجري فيها تكسير الهيدروكربونات المشبعة إلى أصغر منها تكون في الغالب هيدروكربونات غير مشبعة. وهي تُعدّ الطريقة الصناعية الرئيسية لإنتاج الألكينات الخفيفة (أو الأوليفينات) بما فيها الإثيلين والبروبيلين.

**التحطيم المحفّز مائعيّاً (Fluid catalytic cracking):** هو تحطيم تكون فيه جسيمات المحفّز معلّقة داخل تدفق صاعد من تغذية الهيدروكربونات ضمن مضجّع مميّع.

**التحطيم الهيدروجيني (Hydrocracking):** هو سيرورة تحطيم محفز بوجود ضغط جزئي مرتفع من غاز الهيدروجين.

**التحلّل بالنشادر (Ammonolysis):** أيّ تفاعل مع النشادر، بصورة مشابهة للحلمهة، يجري فيه كسر رابطة NH وإضافة الزمرة  $\text{NH}_2^-$  إلى إحدى الكسارات و  $\text{H}^+$  إلى كسارات أخرى.

**تدفق مكبسي (Plug flow):** هو نموذج بسيط لمخطط سرعة مائع يتدفق ضمن أنبوب. إذ تكون سرعة المائع ثابتة عند أي مقطع عرضي متعامد مع محور الأنبوب. يفترض نموذج التدفق المكبسي عدم وجود أي طبقة حدية مجاورة للجدار الداخلي للأنبوب.

**تربوليمير (Terpolymer):** بوليمير مشترك ثلاثي الوحدات المونوميرية.

**تشبيك تصالبي (Crosslinking):** سيرورة يجري خلالها توليد روابط تربط بين الجزيئات الضخمة المتجاورة. ويضفي التشبيك التصالبي عند كثافة منخفضة

منه على البوليمير خواص مرونة، في حين يكسب البوليمير جساءة عندما ترتفع كثافة التشبيك.

**التشتية البوليميرية (Polydispersity):** نسبة المتوسط الكتلي للكتلة الجزيئية إلى المتوسط العددي للكتلة الجزيئية أي  $M_w/M_n$ .

**التعرية (Stripping):** هي عملية إضافة غاز على شكل فقاعات دقيقة إلى سيرورة سائلة بغرض ادمصاص مكوّن من مكوّنات الطور السائل.

**تفاعل انزياح غاز الماء (Water gas shift reaction):** هو تفاعل كيميائي يتفاعل فيه أول أكسيد الكربون مع بخار الماء ليعطي ثاني أكسيد الكربون والهيدروجين:  $CO(g) + H_2O(v) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$  يمتاز هذا التفاعل بأهمية كبيرة في الصناعة، وهو يُستعمل بالترافق مع إعادة التشكيل البخاري للميثان وغيره من الهيدروكربونات. وتأتي أهميته لإنتاجه هيدروجيناً عالي النقاوة يُستعمل في اصطناع النشادر. اكتشف هذا التفاعل العالم الإيطالي فونتانا Fontana عام 1780. وهو تفاعل ناشر قليلاً للحرارة  $41 \text{ kJ/mol}$ .

**التفاعلات غير المتناغمة (Disproportionation reactions):** مصطلح يُستعمل لوصف نوع محدّد من تفاعلات الأكسدة والإرجاع يخضع فيه النوع الكيميائي بأن واحد للأكسدة والإرجاع ليعطي ناتجين مختلفين.

**تيلات (Staple fibers):** ألياف مقطّعة بطول 7 إنش تقريباً يجري غزلها لتشكيل خيوط. وتكون هذه الخيوط أكثر عرضة للتمزق من تلك المشكلة من ألياف مستمرة.

**حاضنة (Matrix):** وسط يحتوي على شيء أو يتكوّن الشيء فيه.

**حلمهة (Hydrolysis):** تفكك مركّب كيميائي بوجود الماء.

**درجة حرارة الانحراف الحراري (Heat deflection temperature):** هي درجة الحرارة التي تتشوّه عندها عيّنة بوليميرية أو لدائنية تحت حمل محدّد، وتُستعمل هذه الخاصّة عند تصميم المنتج اللدائني أو تصنيعه وتُحدّد وفقاً للمواصفة القياسية ASTM-D648A

**دليل البروم (Bromine index):** أو عدد البروم وهو يشير إلى كمية المركبات غير المشبعة (عادة الروابط المضاعفة كربون - كربون) في المنتجات البترولية.

**الديورين (Durene):** هو مركب هيدروكربوني عطري (1،2،4،5 - رباعي ميثيل البنزين) يُستعمل كمذيب، كما يدخل في صناعة اللواصق وبعض اللدائن الهندسية مثل البولي إيميد. وهو منتج ثانوي بكميات كبيرة من سيرورة تحويل الميثانول إلى غازولين المعروفة باسم MTG.

**الرش (Sparging):** هو عملية إضافة غاز على شكل فقاعات صغيرة إلى سيرورة سائلة بغرض زيادة معدل تفاعل كيميائي من خلال تحسين السطح المتوفر بين الطورين.

**زحف (Creep):** ميل المادة الصلبة إلى الانتقال ببطء أو التشوه الدائم تحت تأثير الإجهادات. ويحصل نتيجة للتعرض الطويل الأمد إلى مستويات من الإجهاد تقل عن مقاومة الخضوع.

**سرعة الحيز (Space velocity):** هي نسبة الحجم المعالج من التغذية في واحدة الزمن إلى حجم المفاعل.

**سرعة الحيز السائل الساعية (Liquid hourly space velocity):** هي نسبة الحجم المعالج من التغذية في الساعة إلى حجم المحفّز.

**سرعة حيز وزنية ساعية (Weight Hourly Space Velocity (WHSV):** هي نسبة الوزن المعالج من التغذية في الساعة إلى وزن المحفّز.

**السيفون الحراري (Thermosyphon):** مصطلح يشير إلى طريقة سلبية للتبادل الحراري تعتمد على تيارات الحمل الحرارية الطبيعية التي تسمح بجريان السائل بدون الحاجة إلى مضخات ميكانيكية.

**صهريج الجيشان (Surge tanks):** هو صهريج يهدف إلى المحافظة على مخزون كافٍ من التغذية للسيرورة مع محافظته على حيز كافٍ يسمح له بالاستمرار في تلقي التغذية عند وصولها. من الواضح أنّ الصهريج يجب أن يكون كبيراً كفاية ليتكيف مع أي تفاوتات بين الدخل والخرج خلال فترة من الزمن.

**صهريج نهاري (Day tank):** هو صهريج يُستعمل في حفظ محلول كيميائي بتركيز معروف ليكون تغذيةً لملقّم كيميائي.

**ضغط نقطة الفقاعة (Bubble point pressure):** هو الضغط الذي تظهر عنده أول فقاعة غاز عند تخفيض الضغط فوق عينة من المائع.



**الطلب الكيميائي على الأوكسجين (Chemical Oxygen Demand):** هو كمية الأوكسجين اللازمة لأكسدة المادة العضوية في العينة المدروسة باستعمال شاردة ثنائي الكرومات في وسط حمضي، وتحويل المادة العضوية إلى ثاني أوكسيد الكربون وماء.

**عامل البعد عن المركزية (Accentric factor):** لقد أُقترح هذا العامل أول مرة من قبل العالم بيتزر Pitzer على أنه قياس يعبر عن مدى اختلاف الخواص الترموديناميكية لمادة معينة عن تلك الموافقة للموائع (السائلة أو الغازية) المكوّنة من جزيئات كروية. إذ تُظهر الموائع المكوّنة من جزيئات غير كروية، أو تلك التي تضم زمراً قطبية انحرافات نظامية عن مقابلاتها الكروية، ويمكن ربطها بعامل البعد عن المركزية.

**عدد رينولد (Reynolds number):** هو عدد لا واحدة له، يقيس في ميكانيك الموائع نسبة القوى العطالية إلى قوى اللزوجة، وبالتالي فهو يقيس الأهمية النسبية لكلا هذين النوعين من القوى عند شروط معطاة للتدفق. كما تُستعمل هذه الأعداد لتوصيف مختلف أنظمة التدفق، مثل الصفائحي (قيم منخفضة لعدد رينولد) أو المضطرب (قيم مرتفعة لعدد رينولد).

**عين السمكة (Fish eye):** مصطلح شائع في الصناعات اللدائنية يشير إلى كريات كتلية من المادة اللدائنية غير ممتزجة تماماً مع المادة المحيطة بها، تعطي مظهراً شبيهاً بعين السمكة. وهي تنشأ عادة نتيجة للتشتت الرديء أثناء عملية المزج.

**غاز الاصطناع (Syngas):** هو مزيج من أول أوكسيد الكربون والهيدروجين مشتق من تحطّم المواد الحاوية على كربون وهيدروجين، يُستعمل في صناعة النشادر وغيره من الكيماويات .

**قيمة العتبة الحدية لمادة كيميائية (-Threshold Limit Value-TLV):** هي الحدّ الأعلى من مادة كيميائية الذي يُعتقَد أن بإمكان العامل أن يتعرّض له يومياً خلال فترة عمله بدون ظهور آثار مضرّة بالصحة.

**كثافة مجملة (Bulk density):** هي خاصة للمساحيق والحببيات والمواد الصلبة المجزأة. وتُعرّف على أنها كتلة جسيمات المادة مقسومة على الحجم الكلي الذي تشغله. يضمّ الحجم الكلي حجم الجسيمات وحجم المسامات الداخلية. وبالتالي لا تُعدّ الكثافة المجملة خاصة أصيلة للمادة، إذ يمكن أن تتغير حسب كيفية التعامل مع المادة.

**الكربونيلية (Carbonylation):** هو مصطلح يشير إلى التفاعلات التي تُدخل أول أكسيد الكربون على ركائز عضوية ولا عضوية.

**لاتكس (Latex):** معلق من جسيمات مطاطية أو بوليميرية في الماء. ويُستعمل في صناعة المستحلبات دهانية واللواصق.

**ما قبل البوليمير (Prepolymer):** هو جزيئة ضخمة أو جزيئة أوليغوميرية قادرة على الدخول في بلمرة لاحقة عن طريق زمر فعّالة فيها. ومن ثمّ فهي تساهم بأكثر من وحدة مونوميرية في سلسلة واحدة على الأقل من سلاسل الجزيئة الضخمة النهائية.

**متانة (Toughness):** تعبّر المتانة في علم المواد عن مقاومة المواد للكسر عندما تتعرّض للإجهاد، وتُعرّف بأنها كمية الطاقة في واحدة الحجم التي تستطيع المادة أن تمتصها قبل الانهيار، وتقاس بالجول لكل متر مكعب.

**مخطط تدفق السيروورة (Process flow diagram):** هو مخطط يُستعمل في الهندسة للإشارة إلى التدفق العام لسيروورات المنشآت والتجهيزات. يُظهر مخطط تدفق السيروورة العلاقة بين التجهيزات الرئيسية ضمن منشأة ولا يُري التفاصيل الصغيرة مثل تفاصيل وصل الأنابيب وأصناف الأنابيب وأعداد خط الأنابيب، كما لا يضمّ تجهيزات التحكم بالسيروورة وصمامات الإغلاق والعزل والأمان وتنقيسات الصيانة. وفي حالة مخططات تدفق سيروورة ذات وحدات متعددة ضمن منشأة صناعية فإنها تضمّ حينها تفاصيل أقلّ، وتُسمّى عندها مخطط التدفق الكتلي.

**المزج الرجعي (Backmixing):** هو نزوع المواد المتفاعلة أن تختلط مع التغذية غير المتفاعلة في المفاعلات، كما في حالة الصهاريج الخاضعة للتحرّيك والأبراج المنضدة.

**المضجع المميّع (Fluidized bed):** هو مضجع من الجسيمات المعلّقة (جسيمات صلبة أو مسحوقية) ضمن تدفق صاعد من الهواء أو أي غاز آخر، بحيث يسلك سلوك مائع. وهذه طريقة فعّالة في نقل الحرارة أو الرطوبة بين الغاز والمادة الصلبة، وكذلك لتوليد بعض التفاعلات الكيميائية.

**معامل الانعطاف (Flexural modulus):** قابلية المادة للحنّي، وتُعطى بنسبة الإجهاد إلى الانفعال في تشوه الانعطاف.

**معامل الشد (Tensile modulus):** يصف مرونة الشد أو ميل المادة إلى التشوّه المرّن على طول محور حين تطبيق قوى شد متعاكسة مسيطرة لذلك المحور.

ويُعرّف بنسبة إجهاد الشد إلى انفعال الشد في مادة مشوهة بصورة مرنة .

**معامل المرونة (Elastic modulus):** هو الوصف الرياضي لنزوع المادة إلى التشوه المرن (غير الدائم) حين تطبيق قوة عليها. ويُعطى بنسبة الإجهاد إلى الانفعال، أي بميل منحنى الإجهاد كتابع للانفعال (التشوه) في منطقة التشوه المرن.

**مفاعل ذو تدفق مكبسي (Plug flow reactor):** هو مفاعل ذو تدفق مثالي تجري فيه نمذجة تدفق المائع ضمن المفاعل على أنه سلسلة من الدفقات (المكابس) اللامتناهية الرقة والمترابطة فيما بينها وكلّ منها ذو تركيب منتظم، تعبر وفق محور المفاعل، بحيث يكون لكلّ دفقة تركيب مغاير لما قبلها وما بعدها. والافتراض المفتاحي هنا أنه مع تدفق كلّ دفقة من خلال المفاعل فإنّ المائع يمتزج تماماً في المنحى القطري، ولكن ليس وفق المنحى المحوري. وهكذا فإنّ كلّ دفقة معتبرة على أنها وحدة قائمة بذاتها وكأنّ المفاعل سلسلة لا متناهية من مفاعلات على دفعات. أي أنّ تحوّل الكيماويات هو تابع لموقع الدفقة ضمن المفاعل.

**مفاعل عمودي فقاعي (Bubble column reactor):** هو جهاز يُستعمل في التفاعلات الغازية-السائلة. يجري إدخال الغاز من أسفل العمود مما يُسبب تياراً مضطرباً سامحاً بذلك بتبادل غازي أمثلي. يمكن للسائل أن يكون في تدفق مواز أو معاكس للغاز.

**مقاومة الانعطاف (Flexural strength):** تُعرّف بقابلية مادة هشّة لمقاومة التشوه تحت الحمل، ويُستخدم لتحديدها اختبار الحني العرضاني الذي يحني عينة من المادة على شكل قضيب دائري أو مربع المقطع حتى تنكسر باستخدام تقنية النقاط الثلاث. وتمثل مقاومة الحني الإجهاد الأعظمي الذي تتحملة المادة عند لحظة الانهيار.

**مقاومة الخضوع (Yield strength):** تُعرّف مقاومة المادة للخضوع بالإجهاد الذي تبدأ عنده بالتشوه اللدن.

**مقاومة الشد (Tensile strength):** أكبر إجهاد شد تتحملة المادة بدون أن تتمزق أو تنقطع أو تنهار.

**مقاومة الصهارة (Melt strength):** القيمة العظمى للشدّ الذي يمكن أن يُطبّق على الصهارة بدون أن تنقطع الصهارة اللزجة أو تتمزق. وهي قياس لمدى قوة المادة اللدائنية عندما تكون في الحالة المصهورة. وتلزم معرفتها قبل تشغيل اللدائن بالبتق أو القولية بالحقن أو القولية الحرارية.

**مقاومة الضغط (Compressive Strength):** مقدرة المادة على تحمّل قوى دافعة محورياً. وعند بلوغ الحمل الحد الأقصى للمقاومة، تنهار المادة ونسبي قيمة الإجهاد عندها مقاومة الضغط.

**مكثّف جزئي (Dephlegmator):** هو جهاز يستعمل في عملية التقطير يسمح بتكثيف جزئي للبخار ليكون طوراً سائلاً أغنى بالمكوّنات ذات نقاط الغليان الأعلى من الطور البخاري الأصلي، وبالتالي يصبح الطور البخاري الناتج أغنى بالمكوّنات ذات نقاط الغليان المنخفضة.

**المناخل الجزيئية (Molecular sieves):** هي موادّ تضمّ مسامات صغيرة ذات مقاسات منتظمة ومحدّدة، تُستعمل على أنها مواد ادمصاص للغازات والسوائل. تمرّ الجزيئات الصغيرة إلى حدّ كاف من خلال المسامات ويجري ادمصاصها على عكس ما يجري للجزيئات الأكبر. وهي عادة فلزات ألومينوسيليكات، وصلصالات، والفحم النشط، والزيوليتات. تُستعمل المناخل الجزيئية عادة في الصناعات البتروكيماويات، خصوصاً عند تنقية التيارات الغازية.

**منشأة جديدة (Grassroots):** يشير هذا المصطلح في الهندسة الكيميائية إلى منشأة شُيّدت بأكملها فوق موقع بكر. أي إنها جديدة بالكامل وليست محدّثة.

**منشأة محدّثة (Revamp):** يشير هذا المصطلح في الهندسة الكيميائية إلى منشأة قائمة أصلاً، أُخضعت لتحديث وتجديد وأضيف عليها بعض التعديلات.

**موسّع عنفي (Turboexpander):** هو عنفة يتدفق من خلالها غاز عالي الضغط، ويتوسّع لينتج عملاً يُستعمل لتحريك ضاغط. ويكون الغاز المنخفض الضغط الخارج من العنفة عند درجات حرارة منخفضة جداً، لذلك تُستعمل الموسّعات العنفية بصفقتها مصادر للتبريد في السيورورات الصناعية.

**ميتالوسين (Metallocene):** هو مركّب مكوّن نموذجياً من أيونين سالبين من حلقي البنتادينيل ( $C_5H_5^-$ ) يرتبطان بمعدن مركزي (انتقالي على الأغلب) بين الحلقتين عند حالة الأكسدة II ووفق بنية سندويشية. وقد اشتقت هذه التسمية من مركّب الفيروسين الخاص بالحديد.

**ميركابتان (Mercaptan):** هو مركّب عضوي يضمّ ذرة كبريت، ويحمل الصيغة RSH حيث R هو جذر ألكيل، مثال إيثيل الميركابتان  $C_2H_5SH$  ويُعرف أيضاً باسم الثيول.

**نترتة (Nitration):** سيرورة كيميائية تقوم على إدخال زمرة نترو في مركب كيميائي.

**نقطة التندّي أو الندى (Dew point):** هي درجة الحرارة التي يجب عندها تبريد كمية معينة من الهواء الرطب عند ضغط ثابت كي يتكاثف بخار الماء إلى ماء. يُسمّى الماء المتكاثف ندى.

**نقطة تليّن (Softening point):** هي درجة حرارة تصبح عندها المادة طرية وذلك فوق حدّ طراوة اختياري. ويمكن تحديدها بطريقة Vicat أو وفقاً للمواصفة القياسية ASTM-D1525 أو ISO306. ويُستعمل مفهوم نقطة التليّن للمواد التي ليس لها نقطة انصهار معينة مثل اللدائن. وتُعرّف أحياناً على أنها درجة الحرارة التي تتحول فيها المادة من التدفق اللزج إلى التدفق اللدائني.

**نواعم البوليمير (Polymer fines):** هي جسيمات من المادة البوليميرية أصغر في مقاسها من مقاس المادة المحيطة بها.

## ثبت المصطلحات عربي – إنكليزي

atactic	أناكتيكي (لا منتظم فراغياً)
commissioning	اختبارات الضبط والإقلاع (لمنشأة)
adsorption	ادمصاص ، امتزاز
azeotrope	أزيوتروب
scale exponent	أسّ التضاعف
electrophilic substitution	استبدال إلكتروفيلي
extraction	استخلاص
esterification	أسترة
recovery	استرداد ، استرجاع
elongation at break	استطالة عند الانهيار
surge drum	أسطوانة جيشان
carbon black	أسود الكربون
metathesis	اصطناع بالمناقلة
additives	إضافات
quench	إطفاء ، تبريد سريع
catalytic reforming	إعادة التشكيل المحفزة
steam reforming	إعادة التشكيل البخار
recycling	إعادة تدوير
re-forming	إعادة تشكيل
steam re-forming	إعادة تكوين البخار
regeneration	إعادة توليد (محفز) ، تجديد
steric hindrance	إعاقة فراغية
geomembranes	أغشية أرضية
economy of scale	اقتصاديات مضاعفة الإنتاج
hydroperoxidation	أكسدة هيدروبيروكسيدية
injection-molding machine	آلة قولبة بالحقن
alkylation	ألكلة

transalkylation	ألكلة-تبادلية
staple fibers	ألياف التيلة
stoichiometry	أمثال تفاعلية
optimization	أمثلة
optimal	أمثلي
downgauging	إمكانيات التصغير
diffusion	انتشار
stereoregularity	انتظام فراغي
selectivity	انتقائية
stereoselectivity	انتقائية فراغية
grade transitions	انتقالات ما بين الأنواع
geotextiles	أنسجة أرضية
fouling	انسداد، تلوث بالانسداد
autofrettage	انكماش ذاتي
etherification	إيثرة
isotactic	إيزوتاكتيكي
twin-screw extruder	بائع تويمي اللولب
single-screw extruder	بائع وحيد اللولب
extrusion	بثق
springing	بزوغ
condensation polymerization	بلمرة بالتكاثف
suspension polymerization	بلمرة ضمن معلق
bulk polymerization	بلمرة كتلية
crystallization	بلورة
fractional crystallization	بلورة مجزأة
crystallites	بليرات
initiators	بوادئ، مبادرات
copolymer	بوليمير مشترك
block copolymer	بوليمير مشترك كتلي التعاقب
homopolymer	بوليمير واحد
step-growth polymers	بوليميرات النمو المرحلي
random copolymers	بوليميرات مشتركة عشوائية
tacticity	تاكتيكية

corrosion	تأكل
crystallization	تبلور
centrifugation	تنفيل
fractionation	تجزية
debottlenecking	التحرر من قيود عنق الزجاجة، فك العرقلة
steam cracking	تخطيم بخاري
thermal cracking	تخطيم حراري
catalytic cracking	تخطيم محفز
fluid catalytic cracking (FCC)	تخطيم محفز مائعاً
hydrocracking	تخطيم هيدروجيني
pyrolysis	تحلل الحراري
weatherability	تحمل العوامل الجوية (تجوية)
rotary vacuum	تخلية دوارة
turbulent flow	تدفق مضطرب
plug flow	تدفق مكسي
shear thinning	ترقق بالقص - تخفيف القوام بالقص (ريولوجيا)
decantation	ترقيد
lump-sum turnkey	تسليم المفتاح مقابل مبلغ مقطوع
cross-linking	تشبيك تصالبي
polydispersity	تشتت بوليميري
impregnation	تشريب
prilling	تشكيل حبيبات
thermoforming	تشكيل حراري
hot-tack	التصاق حراري
rectification	تصحيح، تعديل
environmental stress cracking	تصدع بالإجهاد البيئي
stress-cracking	تصدع بالإجهاد - شرخ بالإجهاد
compounding	تصنيع
chemical grafting	تطعيم كيميائي
purge	تطهير، تنفيس، تنظيف
structured packing	تعبئة مرتبة
neutralization	تعديل
retrofit	تعديل وأقلمة



stripping	تعرية
makeup	تعويض ، إصلاح
coal gasification	تغويز الفحم
isomerization	تفاعل إيزوميري (تماكب)
disproportionation	تفاعل غير متناغم
degradation reactions	تفاعلات التدهور
extractive distillation	تقطير استخلاصي
vacuum distillation	تقطير تحت الخلاء
hydrorefining	تكسير هيدروجيني
refining	تكسير ، تنقية
tenacity	تماسك
venting	تنفيس
purification	تنقية
drag stream	تيار السحب
bottoms stream	تيار سفلي
overhead stream	تيار سفلي
isothermal	ثابت درجة الحرارة
heavies	ثقيات
bimodal	ثنائي النمط
free radical	جذر حر
elution	جرف
stiffness	جساءة
pelletizer	جهاز تصنيع حبيبات
matrix	حاضنة
firebox	حجرة احتراق
burners	حرّاقات
shear-sensitive	حساسية تجاه القص
Ziegler-Natta catalysts	حفازات زيغلر - ناتا
ex situ	خارج الموقع
crude	خام
roughness	خشونة (لسطح)
surface roughness	خشونة سطح
sealing temperatures	درجات حرارة الإحكام

glass transition temperature	درجة حرارة الانتقال الزجاجي
heat deflection temperature	درجة حرارة الانحراف الحراري
melt index	دليل الانصهار
fluidity index	دليل الميوعة
denier	دنيير (واحدة لقياس رهافة ليف صناعي)
dimers	ديميرات
ligand	ربيطة (ليكاند)
resilience	رجوعية
filtrate	رُشاحة
foams	رغويات
end groups	زمر طرفية
residence time	زمن إقامة
run length	زمن التشغيل المستمر (دون توقف)
fuel oil	زيت الوقود
diathermic oil	زيت ناقل للحرارة
upstream	سابق
space velocity	سرعة الحيز
backbone	سلسلة رئيسية
melt polymerization process	سيرورة بلمرة الصهارة
batch process	سيرورة على دفعات
continuous process	سيرورة مستمرة
syndiotactic	سينديوتاكتيكي
flare	شعلة
preform	شكل أولي
riser	صاعد
casting	صب، سكب
formulation	صياغة
compressor	ضاغط
adduct	ضُمامة
precursors	طلائع، سوابق
chain-transfer agent	عامل انتقال السلسلة
suspending agent	عامل تعليق
antifouling agent	عامل مضاد للانسداد

antilumping agent	عامل مضاد للتكتل
blowing agent	عامل نفخ
finishing column	عمود إنهاء
mold-release agents	عوامل التحرر من القالب
dispersing agents	عوامل التشتت
stripping agents	عوامل تعرية
antistatic agents	عوامل مضادة للكهرباء الساكنة
synthesis gas, syngas	غاز الاصطناع
offgas	غاز منطلق
greenhouse gases	غازات الدفيئة
spinning	غزل
film	غشاء
separator	فاصل
cracking furnace	فرن التحطيم
separation	فصل
cleavage	فصم
homolytic cleavage	فصم متجانس
rolled carbon steel	فولاذ كربوني مُدرّفل
in situ	في الموقع
processability	قابلية المعالجة
severity	قساوة
distillate	قطارة، ناتج تقطير، مقطر
tar	قطران
cut	قطفة
stretch blow molding	قولبة النفخ بالمط
injection molding	قولبة بالحقن
compression molding	قولبة بالضغط
blow molding	قولبة بالنفخ
rotomolding	قولبة دوّارة
scrubber	كاشط
detector	كاشف
bulk density	كثافة مجملة
carbonization	كرينة

carbonylation	كربونيلية
visbreaking	كسر اللزوجة
scrubbing	كشط
adiabatic	كظوم
downstream	لاحق ، تالي
amorphous	لامتبلر
intrinsic viscosities	لزوجة جوهريّة
vulcanization	لكنة ، تقسية بالكبريت
fiber	ليف
oxidized	مؤكسد
oxidizer	مؤكسيد
prepolymer	ما قبل البوليمير
oxidate	مادة مؤكسدة
emulsifier	مادة مستحلبة
endothermic	ماص للحرارة
donor	مانح
exchanger	مبادل
cooler	مبرّد
refrigerant	مبرّد
crystallizer	مُبلور
toughness	متانة
spherulites	متكوّرات
stabilizers	مُثبّات
inhibitor	مُثبّط
organoleptic	مثير للحواس
fractionator	مجزّئ
catalyst	محفّز
autoclave	محمّ
effluents	مخرجات ، نفايات
flow diagram	مخطط تدفقي
mileage	مدى
polar solvent	مذيب قطبي
order of magnitude	مرتبة كبر

boiler	مرجل
propagation step	مرحلة الانتشار
termination step	مرحلة الإنهاء
initiation step	مرحلة المبادرة
yield	مردود، إنتاجية
sparger	مرشّ، رشاش
decanter	مُرَقَّد
intermediate	مُرَكَّب وَسَطِي أو شاردة وَسَطِيَّة
blends	مزائج - خلّاط
blending	مزج
backmixing	مزج رجعي
lubricants	مزلّقات
calorimeters	مساخر حرارية
extractor	مستخلص
rectifier	مصحّح
antioxidant	مضادات الأكسدة
bed	مضجع
guard bed	مضجع حماية
pump	مضخة
elastomers	مطاطيات
reformate	مُعاد التشكيل
flexural modulus	معامل الانعطاف
stripper	معري
promotor	معزّز
slurry	معلّق (ذو قوام طيني)
reactor	مفاعل
alkylator	مفاعل ألكلة
fluidized-bed reactor	مُفاعل ذو مضجع مميّع
bubble column reactor	مفاعل عمودي فقاعي
creep resistance	مقاومة الزحف
impact strength	مُقاومة الصدم
melt strength	مقاومة الصهارة
splitter	مقسّم

condenser	مكثّف
dephlegmator	مكثّف جزئي
condensate	مُكثّف، كُثافة، ناتج تكثيف
components	مكوّنات
coil	ملفّ
proprietary	مملوك، خاص الملكية
molecular sieves	مناخل جزيئيّة
unimodal products	منتجات وحيدة النمط
grassroots	منشأة جديدة
turboexpanders	موسّعات عنفيّة
comonomer	مونومير مشارك
mercaptan	ميركابتان
raffinate	ناتج التنقية، مكرر، باقي استخلاص
exothermic	ناشر للحرارة
naphtha	نافثا
nitration	نترتة
desorption	نزع الادمصاص
dephenolation	نزع الفينول
dehydrogenation	نزع الهيدروجين
raffia texturization	نسيج رافيّ
light transmission	نفوذية الضوء
softening point	نقطة التلين
dew point	نقطة الندى أو التندّي
chain growth	نمو السلسلة
stereospecificity	نوعيّة فراغية
hydrogenation	هدرجة
catalytic hydrogenation	هدرجة مُحفّزة
pneumatically	هوائياً
hydroformylation	هيدروفورميلية
hydrocarbons	هيدروكربونات، فحوم هيدروجينية



## ثبت المصطلحات إنكليزي - عربي

additives	إضافات
adduct	ضُمَامَة
adiabatic	كظوم
adsorption	ادمصاص ، امتزاز
alkylation	ألكلة
alkylator	مفاعل ألكلة
amorphous	لامتبلّر
antifouling agent	عامل مضاد للانسداد
antilumping agent	عامل مضاد للتكتل
antioxidant	مضادات الأوكسدة
antistatic agents	عوامل مضادة للكهرباء الساكنة
atactic	أناكتيكي (لا منتظم فراغياً)
autoclave	محمّ
autofrettage	انكماش ذاتي
azeotrope	أزيوتروب
backbone	سلسلة رئيسية
backmixing	مزج رجعي
batch process	سيرورة على دفعات
bed	مضجع
bimodal	ثنائي النمط
blending	مزج
blends	مزائج - خلأئط
block copolymer	بوليمير مشترك كتلي التعاقب
blow molding	قولبة بالنفخ
blowing agent	عامل نفخ
boiler	مرجل



bottoms stream	تيار سفلي
bubble column reactor	مفاعل عمودي فقاعي
bulk density	كثافة مجملة
bulk polymerization	بلمرة كتلية
burners	حرّاقات
calorimeters	مساخر حرارية
carbon black	أسود الكربون
carbonization	كربنة
carbonylation	كربونيلية
casting	صب، سكب
catalyst	محفّز
catalytic cracking	تخطيم محفّز
catalytic hydrogenation	هدرجة مُحفّزة
catalytic reforming	إعادة التشكيل المحفزة
centrifugation	تنفيل
chain growth	نمو السلسلة
chain-transfer agent	عامل انتقال السلسلة
chemical grafting	تطعيم كيميائي
cleavage	فصم
coal gasification	تغويز الفحم
coil	ملفّ
commissioning	اختبارات الضبط والإقلاع (للمنشأة)
comonomer	مونومير مشارك
components	مكوّنات
compounding	تصبيغ
compression molding	قولبة بالضغط
compressor	ضاغط
condensate	مُكثّف، كُثافة، ناتج تكثيف
condensation polymerization	بلمرة بالتكاثف
condenser	مكثّف
continuous process	سيرورة مستمرة
cooler	مبرّد
copolymer	بوليمير مشترك

corrosion	تأكل
cracking furnace	فرن التحطيم
creep resistance	مقاومة الزحف
cross-linking	تشبيك تصالبي
crude	خام
crystallites	بُليرات
crystallization	بُلورة
crystallization	تبلور
crystallizer	مُبَلور
cut	قطفة
debottlenecking	التحرّر من قيود عنق الزجاجة ، فكّ العرقلة
decantation	ترقيد
decanter	مُرَقّد
degradation reactions	تفاعلات التدهور
dehydrogenation	نزع الهيدروجين
denier	دينير (واحدة لقياس رهافة ليف صناعي)
dephenolation	نزع الفينول
dephlegmator	مكثف جزئي
desorption	نزع الادمصاص
detector	كاشف
dew point	نقطة الندى أو التندّي
diathermic oil	زيت ناقل للحرارة
diffusion	انتشار
dimers	ديميرات
dispersing agents	عوامل التشتت
disproportionation	تفاعل غير متناغم
distillate	قُطارة ، ناتج تقطير ، مقطّر
donor	مانح
downgauging	إمكانيات التصغير
downstream	لاحق ، تالي
drag stream	تيار السحب
economy of scale	اقتصاديات مضاعفة الإنتاج
effluents	مخرجات ، نفايات

elastomers	مطاطيات
electrophilic substitution	استبدال إلكتروفيلي
elongation at break	استطالة عند الانهيار
elution	جرف
emulsifier	مادة مستحلبة
end groups	زمر طرفية
endothermic	ماص للحرارة
environmental stress cracking	تصدع بالإجهاد البيئي
esterification	أسترة
etherification	إيثرة
ex situ	خارج الموقع
exchanger	مبادل
exothermic	ناشر للحرارة
extraction	استخلاص
extractive distillation	تقطير استخلاصي
extractor	مستخلص
extrusion	بثق
fiber	ليف
film	غشاء
filtrate	رُشاحة
finishing column	عمود إنهاء
firebox	حجرة احتراق
flare	شعلة
flexural modulus	معامل الانعطاف
flow diagram	مخطط تدفقي
fluid catalytic cracking (FCC)	تخطيم محفز مائعاً
fluidity index	دليل الميوعة
fluidized-bed reactor	مُفاعل ذو مضجع مميّع
foams	رغويات
formulation	صياغة
fouling	انسداد، تلوّث بالانسداد
fractional crystallization	بلورة مجزأة
fractionation	تجزية

fractionator	مَجزّي
free radical	جذر حر
fuel oil	زيت الوقود
geomembranes	أغشية أرضية
geotextiles	أنسجة أرضية
glass transition temperature	درجة حرارة الانتقال الزجاجي
grade transitions	انتقالات ما بين الأنواع
grassroots	منشأة جديدة
greenhouse gases	غازات الدفيئة
guard bed	مضجع حماية
heat deflection temperature	درجة حرارة الانحراف الحراري
heavies	ثقيات
homolytic cleavage	فصم متجانس
homopolymer	بوليمير واحد
hot-tack	التصاق حراري
hydrocarbons	هيدروكربونات ، فحوم هيدروجينية
hydrocracking	تخطيط هيدروجيني
hydroformylation	هيدروفورميلية
hydrogenation	هدرجة
hydroperoxidation	أكسدة هيدروبيروكسيدية
hydrorefining	تكثير هيدروجيني
impact strength	مقاومة الصدم
impregnation	تشريب
in situ	في الموقع
inhibitor	مثبط
initiation step	مرحلة المبادرة
initiators	بوادئ ، مبادرات
injection molding	قولبة بالحقن
injection-molding machine	آلة قولبة بالحقن
intermediate	مركب وسطي أو شاردة وسطية
intrinsic viscosities	لزوجة جوهرية
isomerization	تفاعل إيزوميري (تماكب)
isotactic	إيزوتاكتيكي

isothermal	ثابت درجة الحرارة
ligand	ربيطة (ليكاند)
light transmission	نفوذية الضوء
lubricants	مزلقات
lump-sum turnkey	تسليم المفتاح مقابل مبلغ مقطوع
makeup	تعويض ، إصلاح
matrix	حاضنة
melt index	دليل الانصهار
melt polymerization process	سيرورة بلمرة الصهارة
melt strength	مقاومة الصهارة
mercaptan	ميركابتان
metathesis	اصطناع بالمناقلة
mileage	مدى
mold-release agents	عوامل التحرر من القالب
molecular sieves	مناخل جزيئية
naphtha	نافثا
neutralization	تعديل
nitration	نترنة
offgas	غاز منطلق
optimal	أمثلي
optimization	أمثلة
order of magnitude	مرتبة كبر
organoleptic	مثير للحواس
overhead stream	تبار سقفي
oxidate	مادة مؤكسدة
oxidized	مؤكسد
oxidizer	مؤكسيد
pelletizer	جهاز تصنيع حبيبات
plug flow	تدفق مكبسي
pneumatically	هوائياً
polar solvent	مذيب قطبي
polydispersity	تشتت بوليميري
precursors	طلائع ، سوابق

preform	شكل أويّ
prepolymer	ما قبل البوليمير
prilling	تشكيل حبيبات
processability	قابلية المعالجة
promotor	معزّز
propagation step	مرحلة الانتشار
proprietary	مملوك، خاص الملكية
pump	مضخة
purge	تطهير، تنفيس، تنظيف
purification	تنقية
pyrolysis	تحلل الحراري
quench	إطفاء، تبريد سريع
raffia texturization	نسيج رافيّ
raffinate	ناتج التنقية، مكرر، باقي استخلاص
random copolymers	بوليميرات مشتركة عشوائية
reactor	مفاعل
recovery	استرداد، استرجاع
rectification	تصحيح، تعديل
rectifier	مصحّح
recycling	إعادة تدوير
refining	تكسير، تنقية
reformate	مُعاد التشكيل
re-forming	إعادة تشكيل
refrigerant	مبرّد
regeneration	إعادة توليد (محفز)، تجديد
residence time	زمن إقامة
resilience	رجوعية
retrofit	تعديل وأقلمة
riser	صاعد
rolled carbon steel	فولاذ كربوني مُدرفل
rotary vacuum	تخلية دوّارة
rotomolding	قولبة دوّارة
roughness	خشونة (لسطح)

run length	زمن التشغيل المستمر (دون توقف)
scale exponent	أسّ التضاعف
scrubber	كاشط
scrubbing	كشط
sealing temperatures	درجات حرارة الإحكام
selectivity	انتقائية
separation	فَصْل
separator	فاصل
severity	قساوة
shear thinning	ترقق بالقصّ - تخفيف القوام بالقص (ريولوجيا)
shear-sensitive	حساسية تجاه القص
single-screw extruder	بائع وحيد اللولب
slurry	معلّق (ذو قوام طيني)
softening point	نقطة التليّن
space velocity	سرعة الحيز
sparger	مرشّ، رشاش
spherulites	متكوّرات
spinning	غزل
splitter	مقسّم
springing	بزوغ
stabilizers	مثبتات
staple fibers	ألياف التيلة
steam cracking	تخطيط بخاري
steam reforming	إعادة التشكيل بالبخار
steam re-forming	إعادة تكوين بالبخار
step-growth polymers	بوليميرات النمو المرحلي
stereoregularity	انتظام فراغي
stereoselectivity	انتقائية فراغية
stereospecificity	نوعية فراغية
steric hindrance	إعاقة فراغية
stiffness	جساءة
stoichiometry	أمثال تفاعلية
stress-cracking	تصدع بالإجهاد - شرخ بالإجهاد

stretch blow molding	قولبة النفخ بالمط
stripper	معري
stripping	تعرية
stripping agents	عوامل تعرية
structured packing	تعبئة مرتبة
surface roughness	خشونة سطح
surge drum	أسطوانة جيشان
suspending agent	عامل تعليق
suspension polymerization	بلمرة ضمن معلق
syndiotactic	سينديوتاكتيكي
synthesis gas, syngas	غاز الاصطناع
tacticity	تاكتيكية
tar	قطران
tenacity	تماسك
termination step	مرحلة الإنهاء
thermal cracking	تخطيم حراري
thermoforming	تشكيل حراري
toughness	متانة
transalkylation	ألكلة-تبادلية
turboexpanders	موسعات عنفية
turbulent flow	تدفق مضطرب
twin-screw extruder	بائع توءمي اللولب
unimodal products	منتجات وحيدة النمط
upstream	سابق
vacuum distillation	تقطير تحت الخلاء
venting	تنفيس
visbreaking	كسر اللزوجة
vulcanization	لكنة، تقسية بالكبريت
weatherability	تحمل العوامل الجوية (تجوية)
yield	مردود، إنتاجية
Ziegler-Natta catalysts	حفازات زيغلر - ناتا





## اختصارات مركبات كيميائية

4-CBA	4-carboxybenzaldehyde	4- كربوكسي بنزألدهيد
AA	acetaldehyde	أسئالدهيد
ABS	acrylonitrile butadiene styrene	الأكريلونتريل بوتاديئين ستايرين
ACN	acetonitrile	الأستونتريل
AFC	acetone finishing column	عمود إنهاء الأسيتون
AMS	$\alpha$ -methylstyrene	ميثيل الستايرين
AP	acetophenone	أسيتوفينون
BD	butadiene	بوتاديئين
BOPP	biaxially oriented polypropylene	البولي بروبيلين الموجّه وفق محورين
BPA	bisphenol A	البيسفينول A
CHP	cumene hydroperoxide	هيدروبيروكسيد الكومين
CTA	crude terephthalic acid	حمض تيريفتاليك خام
DCP	dicumylperoxide	ثنائي كوميل بيروكسيد
DEAC	diethyl aluminum chloride	ثنائي إيثيل ألومنيوم كلورايد
DIPB	diisopropylbenzene	ثنائي إيزو بروبييل بنزين
DMBA	dimethyl benzyl alcohol	ثنائي ميثيل البنزيل كحول
DME	dimethylether	ثنائي ميثيل إيثر
DMF	dimethylformamid	ثنائي ميثيل فورم أميد
DMPC	dimethylphenylcarbinol	ثنائي ميثيل فينيل كاربينول
DMPC	dimethylphenylcarbinol	ثنائي ميثيل فينيل كاربينول
DMT	dimethyl terephthalate	ثنائي ميثيل تيريفتالات
DPE	diphenylethane	ثنائي فينيل إيثان

EB	ethylbenzene	إيثيل البنزين
EDC	1,2-dichloroethane	1، 2 ثنائي كلورو إيثان
EG	mono-ethylene glycol	أحادي إيثيلين غليكول
EPR	ethylene-propylene rubber	مطاط الإيثيلين-البروبيلين
EPS	expandable polystyrene	البولي ستايرين القابل للنفخ
Et	ethyl	زمرة الإيثيل
ETBE	ethyl tertiary butyl ether	إيثر إيثيل بوتيل ثالثي
EVA	ethylene vinyl acetate copolymers	البولييميرات المشتركة من الإيثيلين بينيل أسيتات
GPPS	general-purpose polystyrene	البولي ستايرين العمومي الغرض
HAO	hexene/octene	هكزين\أوكتين
HCl	hydrochloride	كلوريد الهيدروجين
HCs	hydrocarbons	هيدروكربونات
HDI	hexamethylene diisocyanate	سداسي ميثيلين ثنائي إيزوسيانات
HDPE	high-density polyethylene	البولي إيثيلين العالي الكثافة
HEVA	hydrolyzed EVA	البولييميرات المشتركة من الإيثيلين بينيل أسيتات المحلّمة
HIPS	high-impact polystyrene	البولي ستايرين العالي المقاومة للصدم
HMWPE	high-density high-molecular-weight PE	البولي إيثيلين العالي الكثافة ذو الوزن الجزيئي المرتفع
IPA	isophthalic acid	حمض الإيزوفتاليك
LAB	linear alkyl benzene	ألكيل خطي للبنزين
LLDPE	linear low-density polyethylene	البولي إيثيلين الخطي المنخفض الكثافة
LN	light naphtha	نافثا خفيفة
LPG	liquefied petroleum gas	غاز البترول المسال
MA	methyl acetylene	ميثيل الأستيلين
MAO	methylaluminoxane	ميثيل ألومينوكسان
MAPD	methyl acetylene and propadiene	ميثيل الأستيلين والبروباديين

MBF	methylbenzofurans	ميثيل بنزوفوران
MDI	methylene diphenyldiisocyanate	ميثيلين ثنائي فينيل ثنائي ايزوسيانات
MDPE	medium-density polyethylene	البولي ايثيلين المتوسط الكثافة
MTBE	methyl tertiary butyl ether	اثير ميثيل بوتيل ثالثي
MX	m-xylene	ميثا كزيلين
NMP	N-methylpynolidinon	ميثيل بيروليدينون ؟؟؟؟؟
NPB	n-propylbenzene	نظامي بروبييل البنزين
PBT	polybutylene terephthalate	البولي بوتيلين تيريفتالات
PD	propadiene	البروباديين
PE	polyethylene	البولي ايثيلين
PEB	polyethylated benzene	عديداات ايثيل البنزين
PEN	polyethylene naphthalate	بولي ايثيلين نافثالات
PET	polyethylene terephthalate	بولي ايثيلين تيريفتالات
PIPB	polyisopropylbenzene	عديد ايزو بروبييل بنزين
PO	propylene oxide	أوكسيد البروبيلين
PP	polypropylene	البولي بروبييلين
PR/ PBU	polybutadiene rubber	مطاط البولي بوتاديين
PS	polystyrene	البولي ستايرين
PTA	purified terephthalic acid	حمض تيريفتاليك منقى
PTT	polytrimethylene terephthalate	البولي ثلاثي ميثيلين تيريفتالات
PVC	polyvinyl chloride	البولي كلوريد اينيل
PX	p-xylene	بارا-كزيلين
SAN	styrene acrylonitrile	ستايرين الأكريلونتريل
SBL, SB	styrene butadiene latex	معلق (لاتكس) ستايرين بوتاديين
SBR	styrene butadiene rubber	مطاط الستايرين بوتاديين
SBR	styrene butadiene rubber	مطاط بوتاديين ستايرين
SM	styrene monomer	مونومير ستايرين

SPA	solid phosphoric acid	حمض الفوسفور الصلب
S-PVC	suspension PVC	معلق PVC
TAAE	tertiary amyl ethyl ether	إيثر إيثل أميل ثالثي
TAME	tertiary amyl methyl ether	إيثر ميثيل أميل ثالثي
TBC	4-tert-butyl-catechol	4-تيرت بوتيل كاتيكول
TDI	toluene diisocyanate	تولوين ثنائي إيزوسيانات
TEAL, TEA	triethyl aluminium	ثلاثي إيثل الألمنيوم
TPP	triphenyl phosphine	ثلاثي فينيل فوسفين
UHMWPE	ultrahigh-molecular-weight PE	البولي إيثيلين ذو الوزن الجزيئي الفائق العلو
UPR	unsaturated polyester	البوليستر غير المشبع
VAM	vinyl acetate monomer	مونومير اينيل أسيتات
VCM	vinyl chloride monomer	مونومير كلوريد اينيل
VEG	vinylester end group	زمر ينيل إستر طرفية
VLDPE/	very-low-density	البولي إيثيلين ذو الكثافة المنخفضة جداً
ULDPE	polyethylene	

## اختصارات في الكتاب

AFC	acetone finishing column	عمود إنهاء الأسيتون
AFM	atomic force microscopy	إجهارية القوة الذرية ميكروسكوب
AGO	atmospheric gas-oil	زيت غاز جوي
APC	advanced process control	تحكم سيرورة متقدم
APCS	advanced process control system	نظام تحكم متقدم للسيروورة نظام التحكم المتقدم
ARS	advanced recovery system	نظام الاسترجاع المتقدم
ATR	autothermal re-former	مفاعل إعادة التشكيل الذاتي الحرارة
BCF	bulk continuous filament	خيوط مستمرة جسيمة
BFW	boiler feed water	ماء تغذية المرجل
CBMB	carbon black master batch	جرعة أسود الكربون الرئيسية
CD	catalytic distillation	تقطير محفز
CET	capacity expansion technologies	تقانات توسيع الطاقة الإنتاجية
CFD	computational fluid dynamics	علم تحريك السوائل الحسابي
COD	chemical oxygen demand	الطلب الكيميائي على الأوكسجين
COF	coefficient of friction	معامل الاحتكاك
COT	coil outlet temperature	درجة حرارة منفذ خروج الملف
CP	continuous polymerization	البلمرة المستمرة
CST	catalyst stabilization technology	تقنية ترسيخ استقرار المحفز
CSTR	continuous-stirred-tank reactors	مفاعلات صهرج التحريك المستمر

CT	cycle time	زمن الدورة
CV	controlled variable	متغيّر متحكّم به
CW	cooling water	ماء تبريد
DC	direct chlorination	الكلورة المباشرة
DCC	deep catalytic cracking	التحطيم العميق المحفّز
DCS	distributive Control System	نظام تحكم موزّع
DD	dart drop	اختبار سقوط السهم
DIB	deisobutanizer	عمود نزع الإيزوبوتان
DM	dehydrogenated mixture	مزيج منزوع الهيدروجين
DP	degree of polymerization	درجة بلمرة
DSG	dilution steam generator	مولّد بخار التمديد
ECVM	European Council for Vinyl Manufacturers	المجلس الأوروبي لمُصنّعي إينيل
EOR	end of run	نهاية التشغيل
EPA	Environmental Protection Agency	وكالة حماية البيئة
ESCR	environmental stress cracking resistance	مقاومة التصدّع بالإجهاد البيئي
ESD	emergency shutdown	نظام إيقاف طوارئ
EZP	easy processing	معالجة سهلة
FAC	finished acetone column	عمود الأسيتون النهائي
FCC	fluid catalytic cracking	التحطيم المحفّز مائعيّاً
FCC	fluidized catalytic cracking	تحطيم ذو مُحفّز مُميّع
FDA	Food and Drug Administration	إدارة العقاقير والغذاء
FNCT	full notch creep test	اختبار زحف الثلم الكامل
FRR	flow rate ratio	نسبة معدّل التدفق
FT	Fischer-Tropsch	فيشر - تروبش
GCR	gas-cooled reactor	مفاعل مبرّد بالغاز
GDP	gross domestic product	الناتج المحلي الإجمالي

GPC	gel permeation chromatography	كروماتوغرافيا نفاذ الهلام
GPR	gas-phase reactor	مفاعل الطور الغازي
GTL	gas-to-liquids	الغاز - إلى - سائل
GTO	gas to olefine	غاز إلى أوليفين
GTP	gas-to-polyolefin	غاز إلى بولي أوليفين
HCR	hydrocracker residue	بقايا محطّم هيدروجيني
HDT	heat deflection temperature	درجة حرارة الانحراف الحراري
HECOs	heterophasic copolymer	البوليميرات المشتركة المتغيرة الطور
HP	high performance	أداء عال
HP	high pressure	ضغط مرتفع
HP	high-performance	عالي الأداء
HPR	high-performance reactor	مفاعل عالي الأداء
HPS	high-pressure separator	فاصل الضغط العالي
HRC	hydrocarcarbon removal column	عمود إزالة الهيدروكربونات
HTC	high-temperature chlorination	الكلورة ذات درجة الحرارة المرتفعة
HTM	heat-transfer material	مادة ناقلة للحرارة
HY/HS	High yield/High selectivity	عالي المردود/ عالي الانتقائية
ISBL	Inside Battery limits	حدود البطارية الداخلية
ISBL EEC	inside-batterylimits estimated erected cost	تقديرات تكاليف بناء حدود البطارية الداخلية
IV	intrinsic viscosity	اللزوجة الجوهرية
IX	ion-exchange	تبادل شاردي
kMTA	kilometric tons per annum	كيلوطن متري سنوياً
KSF	kinetic severity function	تابع القساوة الحركية
KTA	kilotons per annum	كيلوطن بالعام
LCB	long-chain branching	تشعب طويل السلاسل



LCET	Low Cost Ethylene Technology	تقانة الإيثيلين المنخفض التكلفة
LP	low pressure	ضغط منخفض
LPS	low-pressure separator	فاصل الضغط المنخفض
LSTK	lump-sum turnkey	تسليم المفتاح بمبلغ مقطوع
LTC	low-temperature chlorination	الكلورة ذات درجة الحرارة المنخفضة
MFR	melt-flow rate	معدّل تدفق الصهارة
MMTA	million metric tons per annum	مليون طن متري سنوياً
MON	motor research number	عدد أوكتان محرك
MP	middle-pressure	ضغط متوسط
MRS	minimum required strength	المقاومة الأصغر المطلوبة
MTA	metric tons per annum	طن متري في العام
MTD	metric tons per day	طن متري يومياً
MTG	methanol-to-gasoline	ميثانول إلى غازولين
MTO	methanol-to-olefine	ميثانول إلى أوليفين
MTP	methanol-to-propylene	ميثانول إلى بروبيلين
MV	manipulated variable	متغير معدّل
MW	molecular weight	الوزن الجزيئي
MWD	molecular weight distribution	توزيع الوزن الجزيئي
MZCR	multizone circulating reactor	مفاعل جريان متعدد المناطق
NMR	nuclear magnetic resonance	الطنين النووي المغناطيسي
NPU	nitrogen purification unit	وحدة تنقية النتروجين
NRT	nonreaction Time	زمن اللاتفاعل
OC	oxychlorination	أوكسي كلورة
OCT	olefins conversion technology	تقانة تحويل الأوليفينات
OSBL	outside Battery limits	حدود البطارية الخارجية

PDH	propane dehydrogenation	نزع هيدروجين البروبان
PDS	product discharge system	نظام تفريغ المنتج
PFRs	plug-flow reactors	مفاعل التدفق المكبسي
PI	polydispersity index	دليل التشتت البوليميري
PSA	pressure swing adsorption	ادمصاص تأرجح الضغط
PSD	particle size distribution	توزع مقاس الجسيمات
R&D	research and development	البحث والتطوير
RACO	random copolymer	البوليمير المشترك العشوائي
REF	refrigerant	مُبرّد
RGB	reactive guard bed	مضجع حماية فعال
RGT	reactor granule technology	تقانة حبيبيّة للمفاعل
ROI	Return On Investment	العائد على الاستثمار
RON	research octane number	عدد أوكتان بحثي
RSD	safety shutdown	إيقاف المُفاعل
RT	reaction time	زمن التفاعل
RTD	residence time distribution	توزع زمن الإقامة
RTO	regenerative thermal oxidizer	مؤكسد التجديد الحراري
SAD	sulfuric acid discoloration	زوال لون حمض الكبريت
SAR	silica-to-alumina ratio	نسبة السيليكا إلى الألومينا
SC	selective cracking	التحطيم الانتقائي
SC	steam cracking	تحطيم بخاري
SCA	external selectivity control agent	عامل ضبط الانتقائية الخارجي
SCB	short-chain branching	تشعب قصير السلاسل
SCM-T	Super-Condensed Mode Technology	تقانة النمط الفائق التكثيف
SCR	selective catalyst reduction	مُخفّز إرجاع انتقائي
SEC	size exclusion chromatography	كروماتوغرافيا استبعاد المقاس

SIT	sealing initiation temperatures	درجات حرارة بدء الإحكام
SLE	selective linear exchanger	المبادل الانتقائي الخطّي
SMB	simulated-moving-bed	المضجع المتحرك المحاكى
SOR	start of run	بدء التشغيل
SSP	solid-state polymerization process	سيرورة بلمرة في الطور الصلب
STM	medium-pressure steam	بخار متوسط الضغط
TDP	toluene disproportionation	التفاعل غير المتناغم للتولوين
TF	thermoforming	التشكيل الحراري
Tg	glass transition temperature	درجة حرارة الانتقال الزجاجي
TIC	total installed cost	مجمّل كلفة الإنشاء
TLE, TLX	transfer line exchangers	مبادلات خطوط انتقال
TREF	temperature-rising elution fractionation	تجزّيء الجرف الرافع للحرارة
TWC	tubular water quenched	أنبويّ ومبرّد بالماء
TWIM	thin wall injection molding	القولبة بالحقن الرقيقة الجدران
UPS	uninterruptible power supply	وحدة عدم انقطاع التيار الكهربائي
USC	ultra selective conversion	التحويل الفائق الانتقائيّة
USX	ultra selective exchanger	المبادل الخطّي الفائق الانتقائيّة
VGO	vacuum gas-oil	زيت غاز الحلاء
VOCs	volatile organic compounds	المركّبات العضوية الطيارة
WCR	water-Cooled Reactor	مفاعل مبرّد بالماء
WHSV	weight hourly space velocity	سرعة حيّز وزنية ساعياً
WRC	water removal column	عمود إزالة الماء
XS	xylene solubles	منحلّات الكزيلين
YI	yellowness index	دليل اصفرار

## فهرس

### - أ -

- أفران التحطيم الانتقائي : 269  
الأكسدة: 379، 542  
الألكلة: 102، 103، 109، 116، 138،  
151، 152  
ألكلة البنزين: 102، 145  
الألكلة التبادلية: 101، 105، 106، 108،  
109، 114، 116، 131، 132، 133،  
138، 148، 151، 152  
إنجل، باري ر.: 919  
أندتسيو، هنريك: 615  
أندرسون، جايمس م.: 431  
أنظمة التبريد: 241، 255  
أوشيد، زي أتشي: 1053  
الأولغوميرات: 979  
إيثيل البنزين: 127، 143، 156، 159،  
177  
- التكامل مع منشأة SM بنزع  
الهدرجة: 156  
- تاريخ: 127  
- درجات الغليان: 159  
الإثيلين: 137، 185، 189، 205، 210،  
415، 616  
الآزوتروبات: 383  
الاحتراق (الأكسدة الجزئية): 295  
أحمد زاده، سيروس: 719  
أرورا، ف.ك.: 473  
إزالة الإيثان: 238، 423  
إزالة الميثان: 240، 251  
إزالة مونومير كلوريد الفينيل: 1061  
إزالة اليوديد: 58  
أساندرى، فاييو: 143  
الاستالدهيد: 816  
استثمار GTL: 441  
استثمار ميثانول/GTL: 442  
استرجاع البوتين: 707  
استرجاع الكومين بالتكاثف: 380  
استرجاع المحفز: 544  
الأسيتون: 381  
- تجزئة الأسيتون: 382  
- ناتج الأسيتون: 386  
الإشباع: 292  
إعادة تدوير الهيدروكربون: 420

- البلمرة : 704 ، 720 ، 724 ، 729 ، 735  
 بلورة الضمامة : 401 ، 404  
 البوتاديين : 81-84 ، 88 ، 89 ، 92 ، 93  
 بوتشر ، جين : 309  
 بوجادو ، بيتر ر. : 431  
 بورسوس ، ستيفن : 267  
 بول ، ستيفن : 99 ، 127 ، 487  
 بولي إسترات التلدن الحراري : 809  
 البولي إثيلين الخطي المنخفض الكثافة :  
 597-599 ، 602 ، 609 ، 677 ، 681 ،  
 771 ، 787  
 البولي إثيلين العالي الكثافة : 597 ، 598 ،  
 611 ، 640 ، 677 ، 697 ، 719  
 البولي إثيلين العالي الكثافة ذو الوزن  
 الجزئي الفائق العلو : 598 ، 600  
 البولي إثيلين العالي الكثافة ذو الوزن  
 الجزئي المرتفع : 598 ، 600  
 البولي إثيلين المتوسط الكثافة : 597 ،  
 598 ، 719 ، 787  
 البولي إثيلين المنخفض الكثافة جداً :  
 597 ، 598 ، 604 ، 677  
 البولي ستايرين : 965 ، 968  
 البولي ستايرين العالي المقاومة للصدم :  
 995  
 البولي ستايرين العمومي الغرض : 975  
 البولي ستايرين القابل للنفخ : 985  
 البولي كلوريد الفينيل : 1007 ، 1033  
 بوين ، كولين ، ب. : 213  
 بيترسون ، غاري آ. : 111
- تجزئة الإثيلين : 240  
 - تغذية لإثيل البنزين : 137  
 - مصانع الإثيلين : 188  
 - من النوع البوليميري : 157  
 - مونومير مشارك في سيرورة  
 Borstar : 901  
 - مونومير مشارك في سيرورة  
 Spheripol : 737 ، 845 ، 846  
 - مونومير مشارك في سيرورة  
 Spherizone : 865 ، 873 ، 874  
 إنكليز ، ريكاردو : 975 ، 985  
 الأثيلين : 69 ، 70 ، 73  
 - استعمال نهائي عالمي : 72  
 - سوق : 71  
 - كيمياء السيرورة : 72  
 - ميزات السيرورة : 74  
 - وصف السيرورة : 73  
 الإيزوديكانول : 322  
 الإيزونونانول : 322
- ب -
- باسكالي ، فرانسيسكو : 975 ، 995  
 بانكس ، روبرت : 640  
 بالستري ، فرانكو : 995  
 البثق : 706  
 برا ، كاثرين أ. : 463  
 برمر ، روبرت : 81  
 البرويلين : 105 ، 205 ، 463 ، 473 ، 901  
 بريدلي ، تيري : 553 ، 569  
 البسترة : 360

- بيرغرين ، غونار : 615
- بيركوف ، رونالد : 69 ، 371
- البيسفينول A : 399 ، 402
- بينشيني ، إلينا : 143
- ت -**
- تابع القساوة الحركية : 220
- تازاكي ، مينورو : 53
- تامبيري ، موريزيو : 327
- تبلر : 542
- تحطم القطران : 366
- التحطيم الحراري : 1028
- تحكم سيرورة متطور BorAPC : 624 :
- 625 : 907 : 908
- تحلل بالشادر للفينول : 69
- ترنتيني ، ليوناردو : 519
- تدفق مكبسي : 73 : 354 : 662 : 667 :
- 795 : 823 : 947 : 949 : 974 :
- 1000 : 1001
- التشبيك التصالبي : 998 ، 999
- تصميم مفاعل الفصم : 393
- التطعيم : 997
- تغذية النافثا : 273
- تغويض الفحم : 373
- تفاعل فريدل كرافتس : 329
- تفاعل الهيدرو فورميلية أو تفاعل الأوكسو :
- 309 : 310
- تقانات VINNOLIT لإنتاج كلوريد اينيل  
ومعلق بولي كلوريد اينيل : 1007
- سيرورة S-PVC من ينوليت : 1033
- سيرورة VCM من ينوليت : 1009
- سيرورة الأوكسي كلورة من ينوليت :  
1021
- سيرورة ينوليت للكلورة المباشرة :  
1013
- نظرة على السيرورة : 1008
- تقانات الستايرين Classic و Smart من  
Lummus/UOP : 487
- اقتصاديات : 495
- كيمياء السيرورة : 491
- ملخص ميزات السيرورة : 497
- منظور السيرورة : 488
- وصف السيرورة : 492
- تقانات الضغط العالي لإنتاج البولي إثيلين  
من بوليميري يوروبيا : 681
- أداء السيرورة : 694
- الكيمياء والترموديناميك : 685
- الوصف المفصل للسيرورة : 690
- تقانات مفاعلات الضغط العالي :  
687
- حدود بطارية المنشأة : 695
- نظام التفريغ الآمن للمفاعل : 693
- تقانة الطلاء : 990
- تقانة Basell Lupotech G لإنتاج HDPE  
و MDPE : 719
- اقتصاديات السيرورة : 728
- كيمياء و ترموديناميك السيرورة :  
720
- مواصفات المنتج : 727

- نظرة على السيورة : 723
- وصف السيورة : 724
- وصف عام للسيورة : 719
- تقانة Basell Spherilene لإنتاج LLDPE و HDPE : 597
- اقتصاديات : 613
- كيمياء السيورة وترموديناميكها : 598
- منتجات وتطبيقات : 609
- نظرة على السيورة : 605
- وصف السيورة : 607
- وصف عام للسيورة : 597
- تقانة Borstar لإنتاج LLDPE و HDPE : 615
- اقتصاديات السيورة : 637
- التحكم المتقدم بالسيورة : 624
- الطاقات الإنتاجية للمنشآت : 627
- منتجات البولي إيثيلين من بورستار : 627
- وصف السيورة : 615
- تقانة Borstar لإنتاج PP : 895
- البيئة : 909
- المحفز : 908
- تحكّم سيورة متطوّر : 907
- حلقة الإنتاج وانتقالات ما بين الأنواع : 907
- متطلبات تشغيلية : 910
- منتجات : 910
- ميزات السيورة : 900
- وصف السيورة : 900
- تقانة BP/Lummus لإنتاج PS العمومي الغرض و PS ذي المقاومة العالية للصدم : 965
- اقتصاديات السيورة : 973
- المنشآت العاملة : 966
- النفايات والانبعاثات : 972
- كيمياء السيورة : 967
- مختصر عن مزايا السيورة : 974
- مواصفات المواد الأولية والمنتج : 970
- وصف السيورة : 968
- تقانة BP/Lummus لإنتاج PS القابل للنفخ : 959
- اقتصاديات السيورة : 964
- المنشآت العاملة : 960
- النفايات والانبعاثات : 968
- كيمياء السيورة : 960
- مختصر عن مزايا السيورة : 964
- مواصفات المواد الأولية/المنتج : 962
- وصف السيورة : 961
- تقانة CATOFIN لإنتاج البروبيلين من آب لوموس غلوبال : 473، 474
- استهلاك المحفز والكيماويات : 482
- اقتصاديات السيورة : 480
- الانبعاثات : 482
- التغذية واستهلاك المتفاعلات : 480
- كيمياء السيورة : 475
- مميزات التقنية : 483

- نوعية المنتج والمنتجات الجانبية :  
481
- وصف السيورورة : 475
- تقانة Hostalen Basell لإنتاج HDPE  
الثنائي النمط : 697
- اقتصاديات السيورورة : 717
- كيمياء السيورورة : 697
- مجال المنتج والتطبيقات : 712
- نظرة على السيورورة : 700
- وصف السيورورة : 703
- وصف عام للسيورورة : 697
- تقانة KBR SCORE لإنتاج الإثيلين : 267
- تصميم قسم الاسترجاع الأمثلي :  
277، 278
- تطورات مستقبلية : 284
- تقانة أفران التحطيم الانتقائي : 269،  
277
- فرن SC-1 : 274، 276
- تقانة SCLAIRTECH LLDPE/HDPE  
المتأرجحة من NOVA Chemicals :  
785
- اقتصاديات : 798
- الخلاصة : 805
- المحفزات والكيمياء : 788
- المنشآت التجارية : 803
- إمكانات المنتج : 799
- فوائد منصة تقانة سكليرتك : 795
- نظرة شاملة على السيورورة : 791
- تقانة Spheripol Basell لإنتاج PP : 837،  
852
- اقتصاديات السيورورة : 859
- النواتج والتطبيقات : 860
- كيمياء السيورورة والترموديناميك :  
838
- نظرة على السيورورة : 852
- وصف السيورورة : 853
- وصف عام للسيورورة : 837
- تقانة Spherizone Basell لإنتاج PP : 865
- اقتصاديات : 889
- النواتج والتطبيقات : 890
- كيمياء السيورورة والترموديناميك :  
866
- نظرة على السيورورة : 878
- وصف السيورورة : 879
- وصف عام للسيورورة : 865
- تقانة T Lupotech Basell لإنتاج LDPE  
والبوليمير المشترك EVA : 729
- اقتصاديات السيورورة : 754
- كيمياء السيورورة وترموديناميكها :  
730
- مواصفات المنتج : 752
- نظرة على السيورورة : 741
- وصف السيورورة : 744
- وصف عام للسيورورة : 729
- تقانة استخلاص البوتاديين BASF : 81
- اقتصاديات : 86
- ميزات : 89
- وصف السيورورة : 84
- تقانة إكسون موبيل / بادجر لإنتاج إيثيل  
البنزين : 155



- استهلاك المواد الخام والمنتجات : 179
- تحويل التقنية وتوسيع الطاقة الإنتاجية مع EBMax : 175
- تصميم منشأة EBMax : 181
- تفصيل تصميم السيروورة وأمثله : 172
- خواص ناتج إيثيل البنزين : 114
- كيمياء السيروورة وأداء محفز EBMax : 160 ، 163 ، 164
- متطلبات المحفز : 181
- محفزات : 160
- وصف سيروورة EBMax : 168
- تقانة التحطيم SRT من آ ب ب لوموس غلوبال لإنتاج الإثيلين : 185
- التطور والتاريخ التجاري : 187
- التطورات التقنية الحديثة : 205
- الجوانب الاقتصادية : 210
- العمليات التجارية : 210
- أنماط التغذية الداخلة : 187
- تكامل مصفاة تكرير النفط ومنشأة الإثيلين : 204
- سخان التحطيم : 194 ، 195 ، 207
- سخانات التحطيم ذات ساعات عالية : 208
- كيمياء السيروورة : 189
- مخطط تدفق السيروورة : 198
- وصف السيروورة : 198
- تقانة الستايرين من بوليميري يوروبا : 519
- أداء السيروورة : 531
- التصميم الميكانيكي : 528
- خبرة تجارية : 531
- كيمياء السيروورة : 520
- وصف تدفق السيروورة : 523
- تقانة الستايرين من ستون ووبستر (بادجر) : 499
- استعمال مونومير الستايرين : 502
- اقتصاديات التشغيل : 517
- الخواص : 502
- تصنيع الستايرين : 503
- صناعة الستايرين : 500
- كيمياء السيروورة : 505
- مواصفات المنتج : 516
- وصف السيروورة : 508
- تقانة إنتاج البروبيلين من آ ب ب لوموس غلوبال عبر تقانة تحويل الأوليفينات : 463
- اقتصاديات السيروورة : 469
- النتيجة : 472
- تاريخ التطوير والتجارة : 465
- كيمياء السيروورة : 466
- ملخص ميزات السيروورة : 472
- وصف السيروورة : 466
- تقانة إنتاج الكومين من آ ب ب لوموس غلوبال CDCumene : 99
- اقتصاديات السيروورة : 107
- كيمياء السيروورة : 101
- ملخص ميزات السيروورة : 110
- وصف السيروورة : 102
- تقانة ستون ووبستر لإنتاج الإثيلين : 213
- تاريخ التطور-الاسترجاع : 225

- وصف عام للسيرورة: 919
- تقانة سيرورة الضغط العالي لإنتاج LDPE من إكسون موبيل: 661
- LDPE مقابل LLDPE: 672
- أسواق LDPE: 675
- آلية التفاعل: 663
- إمكانات المنتج-قائمة الأنواع: 674
- نقاط قوة تقانة إكسون موبيل: 677
- وصف السيرورة: 665
- تقانة سيرورة بوليميري يوروبا لإنتاج PS العالي المقاومة للصدم: 995
- أداء السيرورة: 1002
- الخبرة التجارية: 1002
- الطاقة الإنتاجية للمنشأة: 1002
- كيمياء السيرورة: 996
- محفظة منتج EDISTIR HIPS: 1003
- مزايا تصميم السيرورة المطور: 1000
- وصف تدفق السيرورة: 999
- تقانة سيرورة بوليميري يوروبا لإنتاج PS العمومي الغرض: 975
- أداء السيرورة: 983
- الخبرة التجارية: 983
- الطاقة الإنتاجية للمنشأة: 983
- كيمياء السيرورة: 976
- محفظة منتج EDISTIR GPPS: 984
- مزايا تصميم السيرورة: 981
- وصف تدفق السيرورة: 980
- تاريخ التطور-التحلل الحراري: 218
- دوافع اقتصادية: 214
- وصف السيرورة: 229
- تقانة ستون ووبستر لإنتاج إيثيل البنزين: 155
- تقانة السفيريلين: 597
- تقانة سكليرتاك للبولي إيثيلين الخطي: 787، 796، 797
- تقانة سيرورة CHISSO لإنتاج معلق بولي كلوريد اينيل وتقانة إزالة مونومير كلوريد اينيل: 1053
- تقانة سيرورة CHISSO لإزالة مونومير كلوريد اينيل: 1053
- تقانة سيرورة CHISSO لإنتاج معلق بولي كلوريد اينيل: 1053
- تقانة سيرورة UNIPOL لإنتاج PP: 919
- اقتصاديات: 954
- اقتصاديات السيرورة: 937
- الأمان واعتبارات بيئية: 952
- المنتجات والنواتج الثانوية: 931
- المنشآت المرجعية: 955
- النفايات والانبعاثات: 936
- آلية البلمرة وأنواع البوليميرات: 942
- إمكانات المنتج: 953
- كيمياء السيرورة: 924
- ملخص عن خصائص منتج يونيبول: 932
- ميزات السيرورة: 945
- نظرة على السيرورة: 927
- وصف السيرورة: 949

- ح -  
 حبات البولي ستايرين القابلة للنفخ : 959  
 حمض التيريفتاليك : 535، 537  
 - فصل حمض التيريفتاليك الخام :  
 541  
 حمض الخل : 53، 63، 382  
 الدورة التحفيزية للكربونيلية بالروديوم :  
 56  
 - لتطبيقات البيسفينول A : 337  
 - للبولي كربونات والنايلون : 112  
 حمض التيريفتاليك الخام : 541

- خ -

خلاط هيستلوي : 58

- د -

دوريني، موريتيسو : 597، 837

- ر -

الراتنجات : 683  
 - الربلين : 683  
 - غرينفلكس : 683  
 - فلكسيرين : 684  
 - كليرفلكس : 684  
 رام، سانجيف : 99، 127، 487  
 رونسري، ستيفن : 267  
 رينالدي، ريكارديو : 865  
 رينولدس، جيوف : 309

- ز -

الزيولينات : 146، 147

تقانة سيرورة بوليميري يوروبا لإنتاج PS  
 القابل للنفخ : 985  
 - أداء السيرورة : 992  
 - الخبرة التجارية : 993  
 - الطاقة الإنتاجية للمنشاء : 993  
 - كيمياء السيرورة : 987  
 - محفظة المنتج EXTIR EPS : 993  
 - مزايا تصميم السيرورة المتطور : 991  
 - وصف تدفق السيرورة : 990  
 تقانة ميغاميثانول من لورغي : 287  
 - وصف السيرورة : 291  
 التقطير : 106، 314، 525  
 تقنية تحطيم البخار : 415  
 تقنية ترسيخ استقرار المحفز : 507  
 تقنية لورغي MTP : 415  
 - اقتصاديات السيرورة : 427  
 - الوضع التقني والتجاري : 426  
 - منتجات ومنتجات جانبية ونفايات  
 وانبعاثات : 424  
 - نظرة عامة على السيرورة : 416  
 - وصف تفصيلي للسيرورة : 417  
 تقنية جونسون ماتي : 317  
 تقنية الستايرين : 499  
 تقنية نزع الهيدروجين : 488  
 تقنية الهدرجة بالتقطير المحفز : 206  
 التكرير الهيدروجيني : 314  
 تن برج، جيس : 597، 697، 719، 729،  
 837، 865  
 التنقية : 385  
 تقنية الفينول : 359، 361

## - س -

- ستبانيان، روبرت : 959، 965  
سميث، موريس : 155، 639  
سيرورة موبيل للتفاعل غير المتناغم  
للتولوين : 554  
سيرورة هوستالين : 700، 701  
سيرورات بوليميري يوروبا لتحضير  
كومين-فينول : 327  
- إنتاج الفينول : 346، 366، 371،  
372، 381  
- تقانة الفينول : 335  
- تقانة الكومين : 328  
- فصل الفينول : 404  
- ناتج الفينول : 386  
- نزع الفينول : 385  
سيرورة الأكسدة الهيدروبيروكسيدية :  
327  
سيرورة UOP للتكاثف المُحفّز : 111  
سيرورة CHISSO في الطور الغازي لإنتاج  
PP : 941  
- خلفية التقانة وتاريخها : 941  
سيرورة EPTA من Lurgi/Eastman/SK :  
535  
- اقتصاديات : 547  
- خبرة تجارية : 548  
- نظرة شاملة على الكيمياء : 537  
- نقاط هامة وفوائد التقانة : 544  
- وصف السيرورة : 538  
سيرورة Lurgi/Eastman/SK لتحضير  
EPTA : 535
- مواصفات المنتج : 434  
سيرورة PxMax من إكسون موبيل لتحضير  
بارا كزولين من التولوين : 553  
- أداء التشغيل : 558  
- الحالة I -وحدة PxMax جديدة :  
561  
- الحالة III-تعديل TDP غير  
الانتقائي : 565  
- الحالة II-تعديل TDP الانتقائي :  
563  
- تطبيقات التعديل : 559  
- كيمياء السيرورة : 555  
- نتيجة : 568  
- وصف السيرورة : 556  
- وصف مجعّ العطريات : 560  
سيرورة UOP KLP لإنتاج البوتاديين من  
الأستيلين : 91-94  
- اقتصاديات : 96  
- الخبرة التجارية : 96  
- بوتاديين : 92  
- كيمياء : 94  
- وصف : 92  
سيرورة UOP Oleflex للأوليفين الخفيف :  
451  
- اقتصاديات إنتاج البروبيلين : 457  
- منشآت نزع الهيدروجين : 454  
- وصف السيرورة : 451  
سيرورة UOP Q-max : 111  
- أداء : 122  
- خبرة تجارية : 123

- دراسة حالة : 123
- كيمياء : 113
- وصف تدفق السيروورة : 116
- سيروورة UOP/Hydro MTO : 431
- تقانة MTO : 435
- تقديرات الاستثمار : 440
- حساسية اقتصادية : 449
- قاعدة اقتصادية : 439
- مقارنات اقتصادية : 444
- سيروورة XyMax من إكسون موبيل للتفاعل  
الإيزوميري للكزيلين : 569
- Parex مقابل البُورة : 583
- أداء التشغيل : 575
- أداء السيروورة : 586
- اعتبارات التجهيزات : 590
- اعتبارات التغذية : 586
- خبرة تجارية : 579 ، 593
- دراسة حالة : 592
- طول حلقة XyMax : 577
- كيمياء السيروورة : 571
- وصف السيروورة : 573
- وصف تدفق السيروورة : 587
- سيروورة بلمرة الصهارة : 813
- سيروورة البلمرة في الطور الصلب UOP  
Sinco لإنتاج راتنج PET والألياف  
التقنية : 809 ، 811 ، 812
- اعتبارات التجهيزات : 831
- أكسدة PET : 827
- الخبرة التجارية : 832
- المنتفعات : 831
- النفايات والانبعاثات : 830
- بلمرة طور الصهارة : 813
- بلورة PET : 818
- تفاعلات نظام تنقية النتروجين  
التحفيزي : 826
- خواص التغذية : 828
- خواص المنتج : 830
- كيمياء سيروورة SSP : 815
- متحوّلات السيروورة : 827
- مردود المنتج : 830
- نزوع PET إلى الالتصاق : 820
- وصف مفصل للسيروورة : 821
- سيروورة CDTECH EB : 127-129 ،  
142 ، 141 ، 136
- سيروورة الطور السائل Lummus/UOP  
EBOne : 127-129 ، 136 ، 141
- اقتصاديات : 136
- تاريخ السيروورة : 129
- كيمياء : 131
- مخرجات السيروورة : 139
- ميزات : 141
- وصف : 132
- سيروورة الطور الغازي UNIOPL PE :  
757
- اقتصاديات : 774
- النفايات والانبعاثات : 773
- تاريخ : 760
- مواصفات المنتجات والمنتجات  
الجانبية : 768
- وصف عام للسيروورة : 761

- سيرورة مفاعل الحلقة ذي المعلق من  
Chevron Phillips لإنتاج PE خطي :  
639  
- التاريخ : 639  
- التحكم المتقدم بالسيرورة : 651  
- المنتفعات : 650  
- مزايا السيرورة : 651  
- مفاعل الحلقة ذو المعلق : 646  
- ملخص : 659  
- وصف السيرورة : 641
- ش -**
- شركة آب. ب. لوموس غلوبال : 99،  
464، 463، 187، 185  
شركة إكسون موبيل (ExxonMobile)  
الكيميائية : 155، 677، 758، 760،  
777، 776  
شركة إستمان : 535، 536  
شركة بازل : 748  
شركة براون وروت : 267  
شركة بورباليس : 624  
شركة بوليميري يوروبا : 524، 525،  
529-529، 682، 683، 976، 980،  
986، 981  
شركة الترخيص بادجر : 155، 499  
شركة تشيسو : 1053، 1055  
شركة ديستيلرز : 372، 373  
شركة داو : 757، 760، 777  
شركة دوبون الكندية : 69، 70، 786،  
809، 797
- سيرورة الميثانول المنخفضة الضغط من  
لورغي : 287  
تقانة الميغاميثانول : 289  
سيرورة بوليميري يوروبا لإنتاج إيثيل  
البنزين : 143  
- أداء : 153  
- خبرة تجارية : 153  
- كيمياء : 145  
- ميزات : 151  
- وصف تدفق السيرورة : 148  
سيرورة بيشام : 69  
سيرورة تشايدوا أستريكا : 53، 55، 56،  
63، 65، 58  
- اقتصاديات : 65  
- انبعاثات : 64  
- رزمة خدمات : 65  
- كيمياء : 55  
- ميزات : 58  
- وصف : 59  
سيرورة جونسون ماتني لمركبات الأوكسو  
كحول : 309  
- اقتصاديات : 322  
- تكاليف رأس المال : 323  
- خبرة تشغيلية : 323  
- فوائد تقنية جونسون ماتني : 317  
- مخطط تدفق السيرورة : 316  
- مواصفات التغذية : 319  
- وصف السيرورة : 311  
سيرورة لوبوتك T : 741، 742، 744،  
754، 748

- شركة ستون ووبستر : 213 ، 219 ، 226 ،  
227 ، 233 ، 236 ، 239 ، 247
- شركة سيفنياديس آلايد : 354
- شركة شفرون فيليبس الكيماوية : 640 ،  
651
- شركة شنغهاي SECCO لصناعة  
البتروكيماويات : 465
- شركة الصناعات الكيمايائية الامبراطورية :  
661 ، 681 ، 809
- شركة فينوليت : 1007 ، 1045
- شركة فيليبس بتروليوم : 639 ، 640 ، 786
- شركة كلوغ : 267
- شركة كيماي الجنب : 416
- شركة الكيماويات BP المحدودة : 372 ،  
373
- شركة لورغي : 287 ، 288 ، 300 ، 306 ،  
548
- شركة ميتسوبيشي : 491
- شركة نكسانت لمتد : 673
- شركة هيركيولز : 372 ، 373
- شركة يونيفيشن : 760
- شركة BASF Ludwigshafen : 287
- شركة CDTECH : 100
- شركة Saudi Basic Industries Corp. :  
769
- شركة SK Chemicals : 536
- شركة Nova Chemical Corp. : 787 ، 797
- شركة Univation Catalyst business : 775
- شركة UOP : 123
- شميدت ، روبرت ج : 111 ، 343
- شوستر ، تشارلز ي. : 661
- شيريشي ، تاكيشي : 941
- ص -
- صهارة البوليمر : 669
- ط -
- الطلي بالبتق : 637
- ع -
- علم تحريك السوائل الحسابي : 209
- غ -
- غالوتي ، أرماندو : 519
- غريغور ، جوزيف : 451
- غراند ، هيلج : 895
- غيدوني ، داريو : 985
- غيرارديني ، موريزيو : 327
- ف -
- فراي ، ألكساندر : 287
- فريني ، إد : 399
- فو ، جايمس ت. ك. : 463
- فولي ، تيم : 91
- فويكه ، أولريش : 1007
- فينيت ، أندريه - أرماند : 729
- فينيل البنزين : 487
- ق -
- قاعدة ماركو فنيكوف : 113

- قانون إرغن : 882  
القولبة بالحقن : 632  
القولبة بالنفخ : 631
- ك -**
- كابور، سانجيف : 185  
كاستيلو-فلتر، فرانك : 535  
كاشط التنفيس : 385  
كامرهوفر، بيتر : 1007  
كاوس، ماردي ماك كاون : 757  
الكبريت : 320  
كروبا، ستيف : 91  
الكلور : 320  
كورفينويا، تاريا : 615، 895  
كوميساريس، سكوت : 581  
الكومين : 99-101، 111، 114، 118،  
375، 386  
- أكسدة الكومين : 376  
- إنتاج الكومين : 344  
- تركيز الكومين : 381  
كويل، راينهارد : 697  
كييفيلا، جوني : 895
- ل -**
- اللزوجة الجوهرية : 811، 871  
ليبنر، فالدمار : 415
- م -**
- ماء تغذية المرجل : 245  
ماك غيهي، جيمس ف. : 809
- ماك كول، ستيفن : 91  
مايرز، براين : 155  
مترو، ستيفن : م. 809  
المتكورات : 818  
مجمّع إيثر : 455  
المحفزات : 139  
- محفزات التيتانيوم مغنزيوم : 645  
- محفزات الروديوم : 313  
- محفزات سيليكات الكروم : 643،  
760  
- محفزات الميتالوسين : 646،  
760  
محفزات زيغلر : 697، 760  
مركبات الأوكسو كحول : 309  
مركبات البيروكسيدات : 320  
مركبات الديئين : 320  
المركبات العضوية الطيارة : 380  
مزيل الإيثان : 279، 280  
مزيل الميثان : 280، 283  
مزيل البروبان : 281  
معالجة البروبيلين : 254  
معالجة الرشاحة : 544  
مفاعل DME : 418  
مفاعل MTP : 419  
مفاعل التبريد الغازي : 301  
مفاعل الحلقة ذو المعلق الطيني : 646،  
651  
مفاعل عمود فقاعي : 54، 55، 58، 61،  
66  
مفاعل الميثانول المبرد بالماء : 301  
المفاعلات : 704



مفاعلات صهريج التحريك المستمر :  
525 : 669 ، 688 ، 704 ، 793 ، 946

المقاومة الأصغرية المطلوبة : 634

منشأة ستارين تشايبا : 130

منشأة كومين (روسيا) : 99-101

منشأة كيماويات ميتسو : 130

مور، آلان : 371

مونومير الستارين : 487 ، 502

الميثانول : 287 ، 300 ، 302

- تقطير الميثانول : 305

ميرا، مورو : 681

ميركابتان : 121 ، 291 ، 320

ميغنين، جورج : 399

## - ن -

نترتة البنزين : 70 ، 72

نزع الكبريت : 291 ، 292

نظام الاسترجاع المتقدم : 215 ، 226

نظام أنابيب للتبادل الحراري : 591

نظام التنفيس : 385

نيفورس، كلاوس : 615

## - ه -

الهدرجة : 313 ، 385

هدرجة الأستيلين : 239 ، 250 ، 280 ، 283

هوسونو، ياسيو : 53

هوغان، بول : 640

هيدروبيروكسيد الكومين : 378

## - و -

واي، دانييل : 451

وايزمان، كيث : 785

وست، دون : 399

وحدة Isomar : 582

وحدة ادمصاص أرجحة الضغط : 253 ،

296

وحدة تدوير الهكسان : 706

وحدة التقطير : 61

وحدة نزع اليوديد : 63

ولش، فنسنت : 499

ونغ، إريك و. : 69

# دليل سيرورات إنتاج البتروكيميائيات (\*)

تضم هذه السلسلة ترجمة لأحدث الكتب عن التقنيات التي يحتاج إليها الوطن العربي في البحث والتطوير ونقل المعرفة إلى القارئ العربي. يُعد هذا المرجع الفريد، المصدر الوحيد للوصول من مكانٍ واحدٍ إلى تفاصيل السيرورات البتروكيميائية المرخّصة لمعظم الكميائيات العضوية التي يصل سوقها السنوي إلى 200 مليار دولار.

يؤمن دليل سيرورات إنتاج البتروكيميائيات تفصيلاً معمقاً لكل سيرورة بغرض التقييم التجاري، وهو يغطي مجالات واسعة مثل اللدائن والبوليميرات كالأثيلين، والبولي إيثيلين، والبروبيلين، وإيثيل البنزين، والستايرين، والبولي ستايرين، وكلوريد الفينيل، وبولي كلوريد الفينيل، والكثير غيرها. ويجب عن تساؤلات تخص المردود، ووحدات التشغيل، والقيم الفيزيائية والكيميائية، والاقتصادية، وغير ذلك.

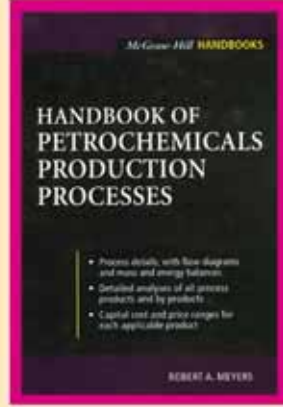
بما يحتويه من مادةٍ غزيرة وضعت من قبل مجموعة من الخبراء المعتمدين، يُعدُّ هذا الدليل مرجعاً لا بدّ منه للعاملين في حقل البتروكيميائيات وصناعتها من أكاديميين، وطلاب دراسات عليا، فضلاً عن المهندسين، وأصحاب القرار الإداري.

د. روبرت أ. ميرز: دكتوراه كيمياء عضوية من جامعة UCLA، مدير السيرورات الكيميائية في TRW. خبير وناشر للعديد من المقالات والمؤلفات في حقل الاختصاص.

د. يمن الأتاسي: باحثة في الكيمياء وعلوم المواد، وأستاذة الكيمياء في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا في دمشق.

**السلسلة:**

**الكتاب:**



(\*) الكتاب الثاني من البتروكيمياء

1. المياه
2. البترول والغاز
3. البتروكيمياء
4. النانو
5. التقنية الحيوية
6. تقنية المعلومات
7. الإلكترونيات والاتصالات والضوئيات
8. الفضاء والطيران
9. الطاقة
10. المواد المتقدمة
11. البيئة

**المؤلف:**

**الترجمة:**

سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدمة



المنظمة العربية للترجمة



مدينة الملك عبدالعزيز  
للعلوم والتقنية KACST

ISBN 978-9953-82-483-3



9 789953 824833

الثمان: 56 دولاراً  
أو ما يعادلها