

بررسی عوامل موثر بر مورفولوژی و سرعت نشست کک در کوره های شکست حرارتی

سید محمدرضا شجاع^{۱*}، یوسفعلی قربانی^۱، مریم شانه ساز^۱، علیرضا رحیمی زیناب^۱، داریوش سالاری^۲

^۱ پژوهنده، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

^۲ استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

دریافت: ۹۳/۶/۱۰ پذیرش: ۹۴/۷/۱

چکیده

شکست حرارتی هیدروکربن‌ها از فرایندهای مهم صنعتی می باشد که حاصل این فرایند تشکیل الفین‌ها به‌ویژه اتیلن و پروپیلن به‌عنوان محصولات مطلوب می باشد. محصول نامطلوب این فرایند کک می‌باشد. از اثرات سو تشکیل کک می توان به کاهش انتقال حرارت، افزایش افت فشار در راکتور، افزایش سوخت مصرفی، کاهش عمر راکتور و غیره اشاره کرد. در نتیجه با انتخاب آلیاژ مناسب در ساخت راکتورها و یا انتخاب خوراک مناسب یا استفاده از برخی بازدارنده ها می توان میزان تشکیل کک را کاهش داد. در این مقاله با استفاده از نفتای سبک و سنگین به عنوان عمومی ترین خوراک ورودی به راکتورها و نرمال هپتان (برش نفتی مشابه نفتا به عنوان شاخصی از خوراک بدون گوگرد)، آلیاژهای HP mod، SS316، SS304 و HP mic و همچنین با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDAX) به بررسی تغییرات ساختاری و چگونگی تشکیل کک پرداخته ایم.

کلمات کلیدی: شکست حرارتی، نشست کک، نفتای سبک و سنگین، آلیاژهای نیکلی و میکروسکوپ الکترونی روبشی.

مقدمه

صنعت پتروشیمی صنعتی است که با استفاده از مواد نفتی و هیدروکربن‌های نفتی و انجام یک سلسله فعل و انفعالات شیمیایی، فراورده های گوناگونی تولید می نماید. شکست حرارتی هیدروکربن‌ها از فرایندهای مهم در صنعت پتروشیمی می باشد. حاصل این فرایند الفین‌ها، به‌ویژه اتیلن و پروپیلن به‌عنوان محصولات مطلوب می باشد. بر این اساس کوره شکست حرارتی، قلب یک واحد الفین به‌شمار می آید. در واقع گرمای

*Shojasmr@ripi.ir



لازم جهت انجام واکنش‌ها، توسط کوره شکست حرارتی که راکتور در داخل آن قرار گرفته تأمین می‌گردد. همچنین کک به‌عنوان یک محصول ناخواسته در جداره راکتور نشست کرده و می‌تواند شرایط عملیاتی و راندمان کوره را تحت تأثیر قرار دهد. راندمان محصولات تولیدی در راکتورهای شکست حرارتی به پارامترهای عملیاتی متعددی بستگی دارد که از آن جمله می‌توان به ترکیب و مقدار خوراک، دما و ... اشاره نمود [۱].

همان‌طور که اشاره شد یکی از نامطلوب‌ترین محصولات جانبی تولید شده در فرآیند شکست حرارتی کک می‌باشد که از ترکیبات آروماتیکی پلی‌سیکلیک تشکیل شده و به صورت یک رسوب جامد غنی از کربن در دیواره راکتور نشست می‌کند. اثرات نامطلوب تجمع کک در دیواره های راکتور عبارتند از: کاهش انتقال حرارت، افزایش افت فشار در راکتور، افزایش سوخت مصرفی، افزایش درجه حرارت دیواره راکتور، کربونیزاسیون لوله های راکتور و کاهش عمر راکتور.

این اثرات نامطلوب ناشی از نشست کک باعث متوقف شدن راکتور جهت عملیات کک زدائی می‌گردد. به‌دلیل اهمیت این پدیده و اثر مخربی که بر عملیات پیرولیز و بازده محصولات دارد، تحقیقات زیادی روی این پدیده صورت گرفته و عواملی از قبیل ترکیب خوراک، نسبت بخار رقیق کننده به خوراک، فشار و غیره را در تشکیل کک مؤثر دانسته اند.

خوراک ورودی به کوره های صنایع پتروشیمی از تنوع بسیار زیادی برخوردار است، به‌طوریکه می‌توان از گاز پالایش، اتان، پروپان، نفتا، بنزین، نفت سفید، گازوئیل و الگین ها استفاده کرد. هر چه خوراک سبک تر باشد، کک و مواد آروماتیکی بیش‌تری تولید می‌گردد [۲-۷]. همچنین افزایش درجه حرارت به افزایش تشکیل کک کمک می‌نماید و به‌همین دلیل است که بیش‌ترین مقدار کک در خروجی راکتور که دارای دمای بالاتری است تشکیل می‌گردد. سرعت تشکیل کک به خصوصیات خوراک از جمله وزن مولکولی، میزان سولفور موجود در آن و آنالیز^۱ PIONA بستگی دارد [۸-۱۲]. سرعت تشکیل کک با رفتن از پارافین به سمت نفتن ها و از نفتن ها به هیدروکربنهای آروماتیکی افزایش می‌یابد. آروماتیک ها یکی از مهم‌ترین منابع تشکیل کک را شامل می‌شوند. ساختار آروماتیک شبیه به ساختار کک می‌باشد. جدول ۱ سرعت های نسبی تشکیل کک را برای خوراک های مختلف در لوله های شکست بیان می‌کند [۱۳].

براساس توضیحات ذکر شده در بالا، کاهش تشکیل کک یکی از موارد مهم و اساسی در صنعت پتروشیمی می‌باشد که باید به آن توجه ویژه داشت. مطالعات انجام شده در سال‌های اخیر راه‌هایی را برای کاهش سرعت تشکیل کک بیان کرده است که از آن جمله می‌توان به استفاده از آلیاژ مناسب در ساخت راکتور، استفاده از پوشش روی سطح داخلی راکتور و استفاده از بازدارنده هایی مثل کربن دی سولفید^۲ و دی متیل دی سولفید^۳ اشاره کرد [۱۴-۱۸]. در این بین، یکی از راه‌های اصلی پیشگیری از تشکیل کک استفاده از آلیاژ مناسب در ساخت راکتور کراکینگ حرارتی می‌باشد که تا حد زیادی از نشست کک جلوگیری کرده و در نتیجه به طولانی شدن عمر راکتورها کمک می‌کند.

¹ Paraffins, Iso Paraffins, Naphtenes, Aromatics (PIONA)

² Carbon Disulfide

³ Dimethyl Disulfide

جدول ۱. سرعت نسبی تشکیل کک برای هیدروکربن‌ها

خوراک	سرعت نسبی تشکیل کک در لوله‌های شکست
پارافین	۰/۲ - ۰/۸
الفین‌ها	۱/۰۳ - ۰/۷۳
بوتادین	۱/۶۸
نفتن‌ها	۱/۲
آروماتیک‌ها	۱/۵
پلی آروماتیک‌ها	-

نتایج و بحث
آلیاژهای راکتور کراکینگ حرارتی

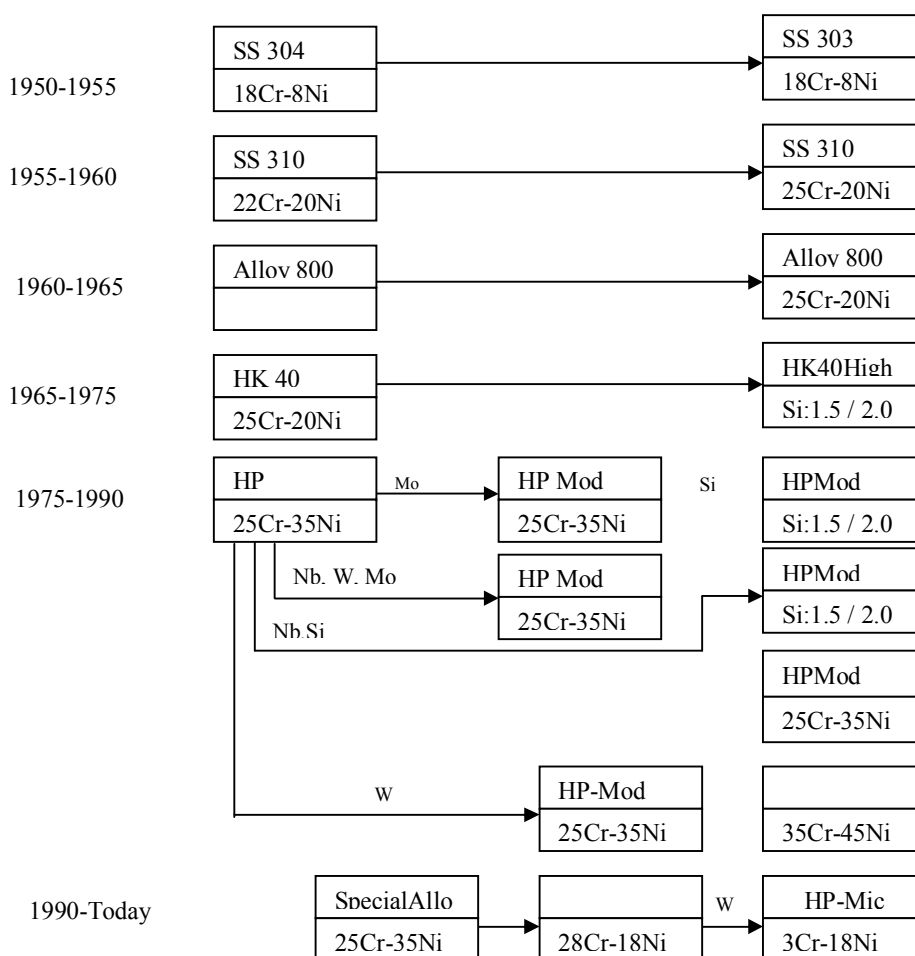
لوله های کوره های کراکینگ در دهه ۱۹۴۰ به طور عمده از فولاد کروم دار و یا آلیاژهایی از فولاد ضدزنگ ساخته می شد. در ادامه برای افزایش طول عمر این لوله ها نیاز به لوله هایی با غلظت کربن بالا برای بالا بردن سختی و مقاومت در برابر افزایش دما احساس گردید. اولین آلیاژی که به طور عمده به عنوان لوله مبدل در دهه ۱۹۵۰ مورد استفاده قرار گرفت آلیاژ^۱ HK40 بود. این آلیاژ در اصل از لحاظ طراحی مشابه فولاد ضد زنگ ۳۱۰ (SS310)، یعنی دارای ۲۵ درصد وزنی کروم، ۲۰ درصد وزنی نیکل و بقیه آهن می باشد با این فرق که آلیاژ HK40، ۰/۴ درصد وزنی کربن دارد؛ درحالی که SS310، ۰/۰۸ درصد وزنی کربن دارد که این افزایش غلظت کربن باعث افزایش مقاومت دمایی HK40 درمقایسه با آلیاژ SS310 می شود که حتی تا دمای ۱۰۰۰°C نیز مقاومت خزشی و دمایی قابل قبولی را از خود نشان می دهد.

در دهه ۱۹۶۰ آلیاژهای HP (۲۵ درصد وزنی کروم، ۳۵ درصد وزنی نیکل، ۰/۵ درصد وزنی کربن) جهت افزایش مقاومت خزشی و دمایی در دماهای بسیار بالا ساخته شد.

نیاز مصرف کنندگان و صنایع به آلیاژهای مقاوم تر به حرارت باعث تولید آلیاژهای نیکلی جدیدی به نام HP-modified در دهه ۱۹۷۰ گردید. این آلیاژهای جدید از لحاظ ترکیبات سازنده شبیه آلیاژهای HP اولیه می باشند با این فرق که ۱ درصد وزنی نیوبیوم اضافی دارند. این آلیاژهای اصلاح شده به طور عمده در کوره های کراکینگ پتروشیمی به علت افزایش قابل توجه مقاومت دمایی و خزشی تا دمای ۱۰۵۰°C و همچنین مقاومت بالا در برابر نشست کک سالیان سال مورد استفاده قرار گرفت. افزایش نیوبیوم باعث ترسیب کربیدهای اولیه از نوع M_7C_3 ، $M_{23}C_6$ و MC (M همان کروم اولیه) به محض جامدسازی می شود که با گذر زمان در این کربیدها نیوبیوم جایگزین تعدادی از کروم ها می گردد و در نهایت کمپلکس نیوبیوم-کروم-کربید تولید می گردد که مقاومت خزشی و دمایی بسیار بالایی را نشان می دهد.[۱۹]

¹ Austenitic cast stainless steel

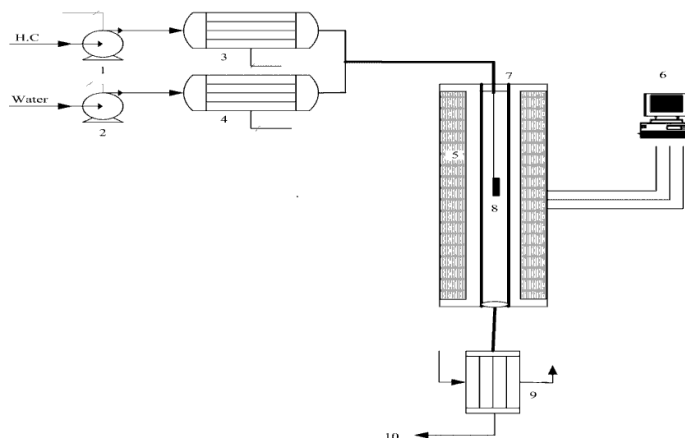
در دهه ۱۹۸۰ با افزایش نیاز صنعت به آلیاژهایی مقاوم به شرایط بسیار سخت و با طول عمر بیش‌تر از ۱۰۰۰۰۰ ساعت و نیز آلیاژهایی بسیار مقاوم در برابر نشست کک منجر به تولید آلیاژهای HP-micro شد. (این آلیاژ با علامت تجاری HPMA نیز شناخته می‌شود). مواد سازنده آلیاژ HP-micro پایه شیمیایی مشابه HP-modified دارند به همراه افزودنی‌های آلیاژی در حد میکرو؛ تیتانیوم معمول‌ترین افزودنی میکرو در آلیاژ HPMA می‌باشد و از دیگر افزودنی‌های میکرو می‌توان به زیرکونیوم، تانتالیوم و تنگستن اشاره کرد که این افزودنی‌های میکرو با ایجاد پراکندگی مناسب کربید نوع MC باعث افزایش مقاومت خزشی و مقاومت دمایی تا دمای 1093°C می‌گردند. شکل ۱ گروه‌های اساسی آلیاژها در کوره‌های شکست حرارتی را در حالت کلی نشان می‌دهد. [۲۰]



شکل ۱. گروه‌های اساسی آلیاژها در کوره‌های شکست حرارتی

سیستم‌ها و مواد مورد نیاز

کلیه کارهای عملی این پروژه در یک سیستم آزمایشگاهی انجام گردیده است که طرح دیاگرام این سیستم در شکل ۲ نشان داده می‌شود. خوراک هیدروکربن مایع مورد استفاده نفتای سبک می‌باشند.



شکل ۲. شمای کلی از سیستم آزمایشگاهی کراکینگ حرارتی نفتا جهت مطالعه نشست کک (۱ و ۲: میکروپمپ‌ها، ۳: پیش گرم کن هیدروکربن، ۴: پیش گرم کن آب، ۵: کوره الکتریکی، ۶: سیستم کنترل دمای کوره الکتریکی، ۷: راکتور کوارتزی، ۸: نمونه آلیاژی که برای نشست کک روی سطح آن در داخل راکتور لوله ای تعبیه شده است، ۹: مبدل حرارتی جهت سرد نمودن گازهای خروجی، ۱۰: خروج گازهای حاصل از کراکینگ جهت نمونه برداری و آنالیز)

جهت مطالعه تشکیل کک طی پیرولیز نفتا آزمایش ها در فشار اتمسفری و در دمای $820-840^{\circ}\text{C}$ انجام شده است. در این آزمایش ها با استناد به تمامی منابع و مقالات معتبر از بخار آب به عنوان یک رقیق کننده بی اثر استفاده شده است. همان گونه که ذکر گردید برای بررسی اثر نوع خوراک بر سرعت تشکیل کک آزمایشات را با خوراک های نفتای سبک و سنگین انجام می دهیم. همچنین آزمایشات را برای بررسی اثر نوع آلیاژ روی سرعت تشکیل کک با آلیاژهای مختلف صنعتی نیکل از جمله HP mod ، SS316 ، SS304 و HP mic انجام می دهیم. همه آزمایش ها تحت شرایط کراکینگ حرارتی مشخصی اجراء شده است به طوری که در جدول ۲ نشان داده می شود.

جدول ۲. شرایط عملیاتی شکست حرارتی نفتا

$820-840^{\circ}\text{C}$	دمای واکنش در داخل راکتور
۰/۵ sec	زمان اقامت در داخل راکتور
۶۴۰ mmHg	فشار
۲۰ min	زمان عملیات
۲ cc/min	دبی نفتا
۰/۸۷ cc/min	دبی آب
۰/۷ kg بخار آب ، ۰/۷ kg هیدروکربن	نسبت دبی جرمی آب به دبی جرمی هیدروکربن



بخش خوراک

این بخش شامل دو جریان خوراک است: هیدروکربن و بخار رقیق کننده. هیدروکربن مایع و آب توسط دو عدد میکروپمپ که دبی آن‌ها قابل تنظیم است وارد بخش پیش گرمکن می شوند. خوراک های هیدروکربن مایع مورد استفاده نفتای سبک، نفتای سنگین و نرمال هپتان (برش نفتی مشابه نفتا به عنوان شاخصی از خوراک بدون گوگرد) می باشند. نسبت دبی جرمی آب به دبی جرمی نفتا با استناد به تمامی منابع و مقالات معتبر در تمامی آزمایش ها ۰/۷ در نظر گرفته شده است.

بخش راکتور

جهت تحقیق درباره نشست کک بر دیواره راکتورها و تاثیر بازدارنده ها، در مرحله اول طراحی و ساخت یک سیستم آزمایشگاهی که قادر به تولید داده ها در زمان کوتاه باشد لازم خواهد بود. به همین منظور پس از مطالعه روی سیستم های موجود در مراکز تحقیقاتی دنیا [۲۱-۲۶] و با توجه به امکانات ساخت، سیستم آزمایشگاهی مورد نظر طراحی و ساخته شده است [۱].

راکتور استوانه ای جهت انجام واکنش های شکست حرارتی از جنس کوارتز و به حجم ۷۰۶/۵cc می باشد که در داخل یک کوره الکتریکی (ساخت شرکت اکسایتون^۱) تعبیه شده است. دمای راکتور در محدوده ۸۰۰-۹۰۰°C قابل تغییر بوده که در این سیستم، دمای راکتور توسط یک سیستم کامپیوتری قابل کنترل می باشد و مدت زمان اقامت در داخل راکتور نیز توسط دبی جریان خوراک تنظیم می گردد.

برای اندازه گیری میزان نشست کک برش های کوچکی از جنس آلیاژهای نیکلی زیر:

SS304^۲ (Cr: 17.02 wt% , Ni: 8.82 wt%)

SS316^۳ (Cr: 16.07 wt% , Ni: 10.68 wt%)

HP-mic^۴ (Cr: 25.0 wt% , Ni: 35.0 wt% , C: 0.5 wt%)

HP-mod^۵ (Cr: 25.0 wt% , Ni: 35.0 wt% , C: 0.5 wt% , Nb: 1.0 wt%)

به ابعاد ۱۰mm×۲۰mm بصورت معلق توسط یک سیم در داخل راکتور قرار می گیرد و سپس با وزن کردن آن قبل و بعد از آزمایش نتایج بررسی می شود.

مواد مورد نیاز

نفتای سبک و سنگین تهیه شده از پتروشیمی تبریز [۱]، هپتان نرمال (Merck)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA/TESCAN مرکز متالورژی رازی تهران)، آلیاژهای نیکلی SS304، SS316، HP-mic و HP-mod.

^۱ Exiton

^۲ Stainless Steel 304

^۳ Stainless Steel 316

^۴ HP-micro

^۵ HP-modified

روش کار

سمت ورودی این سیستم آزمایشگاهی کراکینگ حرارتی شامل هیدروکربن و آب مقطر برای تهیه بخار رقیق کننده می باشد که از دو مخزن جداگانه توسط دو میکروپمپ که دبی آنها قابل تنظیم است وارد بخش پیش گرمکن می شوند. دمای پیش گرمکن در حدود 300°C می باشد که در این دما هم آب و هم هیدروکربن به صورت بخار در می آیند و سپس بخار آب و هیدروکربن گازی به طور کامل با همدیگر مخلوط شده و وارد راکتور می شوند.

دمای راکتور در حدود $820-840^{\circ}\text{C}$ می باشد. در تمامی آزمایشات برای بررسی اثر خوراک بر میزان نشست کک از نفتای سبک به عنوان خوراک هیدروکربنی استفاده شده است. برای اندازه گیری میزان نشست کک و بررسی اثر نوع آلیاژ برش های کوچکی از آلیاژهای نیکلی به ابعاد $10\text{mm} \times 20\text{mm}$ به صورت معلق هر کدام توسط یک سیم در داخل راکتور قرار می گیرد. با اندازه گیری وزن برش ها قبل و بعد از تست می توان به میزان تشکیل کک پی برد. با این سیستم می توان از طریق تغییر دبی خوراک، مدت زمان های اقامت متفاوتی را ایجاد نمود و با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDAX) می توان به ساختار کک تشکیل شده پی برد.

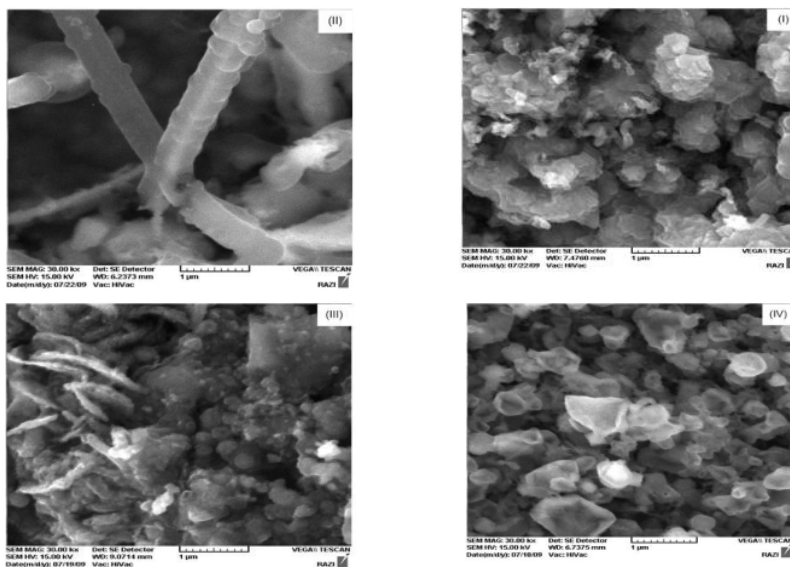
مورفولوژی لایه کک ترسیب شده روی برش استیل

آنالیز SEM لایه کک ترسیب شده با خوراک نفتای سنگین

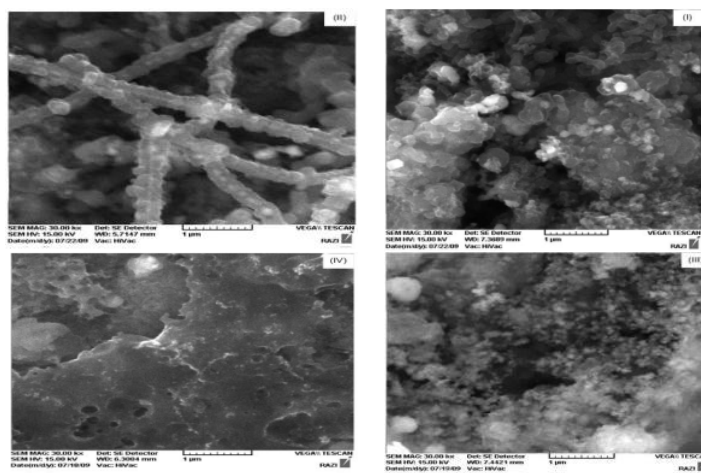
مورفولوژی لایه کک ترسیب شده روی برش به وسیله SEM مطالعه شده است. شکل ۳ نتایج مربوط به آنالیز SEM از نمونه های کک حاصل از کراکینگ نفتای سنگین، بدون حضور بازدارنده را روی ۴ آلیاژ مختلف نشان می دهد. مشاهده می شود که مورفولوژی کک در آلیاژ SS304 به طور غالب از نوع خوشه ای با شکل نامنظم است که در برخی قسمت ها کک های سوزنی شکل بین کک های خوشه ای مشاهده می گردند. این نوع کک ساختار خیلی بهم فشردده با دانسیته بالایی را داراست. مورفولوژی کک در آلیاژ SS316 عموماً از نوع رشته ای با قطر ثابت می باشد. همچنین مورفولوژی کک در آلیاژهای HP-mod و HP-mic به ترتیب از نوع خوشه ای با شکل نامنظم به همراه رشته ای ماریپیچ و تکه های نامنظم به شکل برآمده می باشد.

آنالیز SEM لایه کک ترسیب شده با خوراک نفتای سبک

شکل ۴ نتایج مربوط به آنالیز SEM از نمونه های کک حاصل از کراکینگ نفتای سبک، را بر روی ۴ آلیاژ مختلف نشان می دهد. مشاهده می شود که مورفولوژی کک در آلیاژ SS304 به طور غالب از نوع خوشه ای و رشته ای می باشد. در آلیاژ SS316 رشته ای با قطر ثابت مورفولوژی غالب می باشد. مورفولوژی کک در آلیاژ HP-mod از نوع آمورف و در برخی قسمت ها از نوع کک کروی می باشد. همچنین مورفولوژی کک در آلیاژ HP-mic از نوع لایه ای می باشد.



شکل ۳. میکروساختار کک حاصل از کراکینگ نفتای سنگین در دمای 820°C و زمان اقامت $0.5/0$ و با بزرگ‌نمایی $3000\times$ در آلیاژهای (I) SS304, (II) SS316, (III) HP-mod, (IV) HP-mic

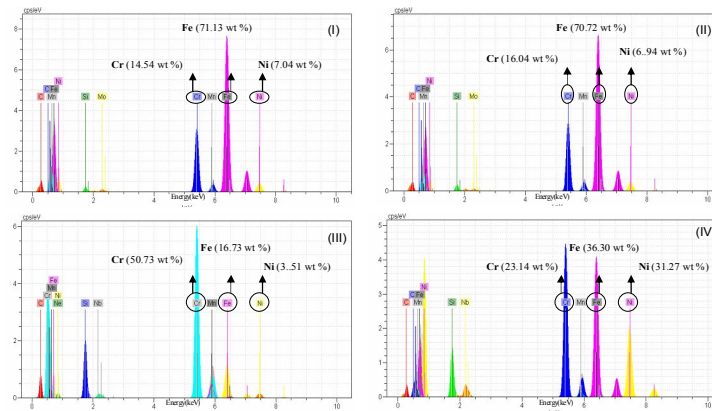


شکل ۴. میکروساختار کک حاصل از کراکینگ نفتای سبک در دمای 820°C و زمان اقامت $0.5/0$ و با بزرگ‌نمایی $3000\times$ در آلیاژهای (I) SS304, (II) SS316, (III) HP-mod, (IV) HP-mic

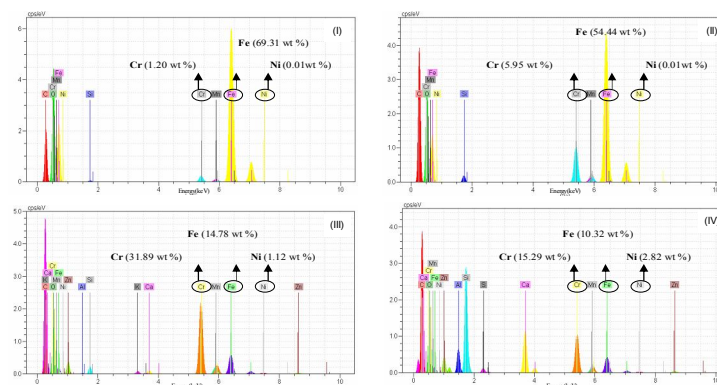
آنالیز EDAX آلیاژهای نیکلی

شکل ۵ نتایج حاصل از آنالیز EDAX آلیاژهای SS304, SS316, HP-mod, HP-mic را در حالت اولیه، تمیز و بدون کک قبل از قرار گرفتن در راکتور نشان می‌دهد.

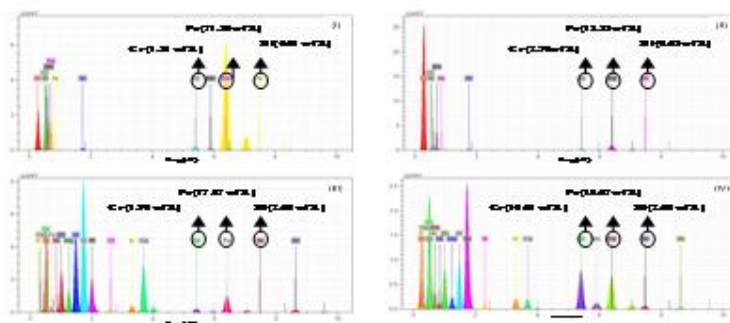
نتایج حاصل از آنالیز EDAX نمونه کک های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین و نفتای سبک، بر روی ۴ آلیاژ مختلف نیز که در اشکال ۶ و ۷ نشان داده شده است، درصدی از فلزات آلیاژی شامل Fe, Ni, Cr را در این نمونه ها نشان می دهد. وجود این ذرات فلزی در ساختار کک نشان می دهد که ترسیب کک آغازی از واکنش پیچیده بین اجزاء سطح آلیاژ و هیدروکربن های فاز گازی نتیجه شده است و ذرات فلزی از سطح راکتور کنده شده و وارد کک شده اند.



شکل ۵. آنالیز EDAX آلیاژهای (I) SS304, (II) SS316, (III) HP-mod, (IV) HP-mic تمیز و بدون کک در دمای ۸۲۰°C و زمان اقامت ۵/۰



شکل ۶. آنالیز EDAX نمونه کک های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین در آلیاژهای (I) SS304, (II) SS316, (III) HP-mod, (IV) HP-mic در دمای ۸۲۰°C و زمان اقامت ۵/۰



شکل ۷. آنالیز EDAX نمونه کک های حاصل از کراکینگ نفتای سبک در آلیاژهای (I) SS304, (II) SS316, (III) HP-mod, (IV) HP-mic در دمای 820°C و زمان اقامت $5\text{s}/0$.

مقایسه نتایج آنالیز EDAX آلیاژهای نیکلی در حضور نفتای سنگین و نفتای سبک به طور کلی جهت مقایسه، مقدار فلزات اصلی (Fe, Ni, Cr) در نمونه کک های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین و نفتای سبک در آلیاژهای مختلف در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. مقدار فلزات Fe, Ni, Cr در نمونه کک های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین و نفتای سبک در آلیاژهای (a) SS304, (b) SS316, (c) HP-mod, (d) HP-mic

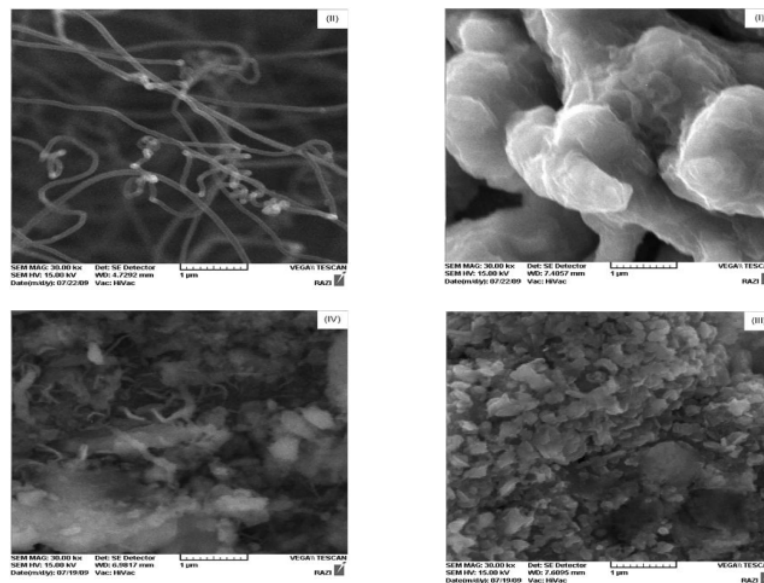
	خوراک	ترکیب درصد وزنی (wt %)		
		Ni	Cr	Fe
(a)	نفتای سنگین	0.01	1.20	69.31
	نفتای سبک	0.01	1.31	71.56
(b)	نفتای سنگین	0.01	5.95	54.44
	نفتای سبک	0.63	2.70	15.55
(c)	نفتای سنگین	1.12	31.89	14.78
	نفتای سبک	2.06	1.98	17.47

خوراک	ترکیب درصد وزنی (wt %)		
	Ni	Cr	Fe
(d) نفتای سنگین	2.82	15.29	10.32
نفتای سبک	2.64	10.01	14.67

ادامه جدول ۳. مقدار فلزات Cr, Ni, Fe در نمونه کک های حاصل از کراکینگ نفتای سنگین و نفتای سبک در آلیاژهای (a) SS304, (b) SS316, (c) HP-mod, (d) HP-mic

آنالیز SEM لایه کک ترسیب شده با خوراک هپتان

شکل ۸ نتایج مربوط به آنالیز SEM از نمونه های کک حاصل از کراکینگ هپتان را نشان می دهد. مشاهده می شود مورفولوژی کک با تزریق این خوراک در آلیاژ SS304 از نوع برآمده با دانسیته بالا، در آلیاژ SS316 از نوع سوزنی، در آلیاژ HP-mod از نوع آمورف و در آلیاژ HP-mic از نوع خوشه ای که در بعضی قسمت ها کک های سوزنی بین کک های خوشه ای رشد کرده اند، می باشد.



شکل ۸. میکروساختار کک حاصل از کراکینگ هپتان در دمای 820°C و زمان اقامت 0.5s و با بزرگنمایی $3000\times$ در آلیاژهای (I) SS304, (II) SS316, (III) HP-mod, (IV) HP-mic

مقایسه میکروساختار نمونه کک های تشکیل شده روی آلیاژهای مختلف نیکلی بیانگر این است که میزان تخلخل مشاهده شده در کک های نشست کرده روی انواع آلیاژها در حضور نفتای سنگین بسیار بیش تر از تخلخل کک های بدون بازدارنده می باشد و آزمایشات ثابت کرده است که این نوع کک (با تخلخل بالا) نرم تر می باشد. کک نرم در شرایط هیدرودینامیکی حاکم بر راکتور صنعتی توسط جریان گاز کنده می شود و نتیجه نهائی آن در شرایط صنعتی کاهش کک ترسیب شده در جدار داخلی راکتور و کاهش مقاومت در



مقابل انتقال حرارت و افزایش مدت زمان عملیات راکتور خواهد بود. ضمناً نرم بودن کک، فرایند کک زدایی را سهل تر نموده و بالطبع آن باعث کاهش زمان کک زدایی، کاهش هوا و بخار آب مصرفی در فرایند کک زدایی می شود. کاهش مدت زمان عملیات کک زدایی باعث کاهش هزینه های سیستم های جانبی مانند سیستم بخار و هوا خواهد شد که اثرات اقتصادی مطلوبی دارد. از طرفی کاهش زمان کک زدایی باعث کاهش هوای مصرفی و بالطبع آن موجب کاهش تولید گازهای آلوده کننده محیط زیست مانند CO_x و NO_x خواهد شد.

آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC) ^۱ گازهای خروجی

برای بررسی ترکیب گازهای خروجی از کندانسور، از سیستم آنالیز گازی Shimadzu 2010 که مجهز به دکتور FID^۲ و ستون RT-QPLOT می باشد، استفاده می کنیم. برای این منظور ابتدا جهت کالیبراسیون دستگاه از گاز استاندارد با ترکیب مشخص که از پتروشیمی تبریز تهیه شده است استفاده می کنیم. در ادامه خوراک های مورد بررسی را به دستگاه GC تزریق می نماییم و با مقایسه نتایج حاصل از این تزریق با نتایج تزریق گاز استاندارد می توان به نوع ترکیبات گازهای خروجی پی برد، که این نتایج در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴. نوع ترکیبات گازهای خروجی از کندانسور

خوراک	ترکیبات
Standard gas	C_3H_6 , CH_4 , Iso- C_5 , Methyl Alcohol, Tranc-2-BUTENE, Cyclo- C_3 , C_2H_6 , 1,2-Butadien, Iso-Butane, Vinyl Alcohol, Cis-2-BUTENE, n- C_5 , H_2 , 1,3-Butadien, C_2H_4 , Iso-BUTENE, n- C_4 , C_3H_8 , 1-BUTENE, C_2H_2 .
Heptane	C_3H_6 , CH_4 , Iso- C_5 , Methyl Alcohol, C_2H_6 , 1,2-Butadien, Vinyl Alcohol, Cis-2-BUTENE, n- C_5 , H_2 , 1,3-Butadien, C_2H_4 , Iso-BUTENE, n- C_4 , C_3H_8 , 1-BUTENE, C_2H_2 .
Heavy Naphtha	C_3H_6 , CH_4 , Iso- C_5 , Methyl Alcohol, C_2H_6 , Iso- C_4 , Vinyl Alcohol, Cis-2-BUTENE, n- C_5 , H_2 , 1,3-Butadien, C_2H_4 , Iso-BUTENE, n- C_4 , C_3H_8 , 1-BUTENE, C_2H_2 .
Light Naphtha	C_3H_6 , CH_4 , Iso- C_5 , Methyl Alcohol, C_2H_6 , Iso- C_4 , Vinyl Alcohol, Cis-2-BUTENE, H_2 , 1,3-Butadien, C_2H_4 , Iso-BUTENE, n- C_4 , C_3H_8 , 1-BUTENE, C_2H_2 .

همچنین می توان با در دست داشتن ترکیب درصد مولی ترکیبات گاز استاندارد، ترکیب درصد مولی را برای ترکیبات گازهای خروجی از کندانسور محاسبه نمود.

نتیجه گیری

۱. یکی از محصولات نامطلوب جانبی تولید شده در فرآیند شکست حرارتی کک می باشد که از اثرات نامطلوب تجمع کک در دیواره های راکتور می توان به کاهش انتقال حرارت، افزایش افت فشار در راکتور، افزایش سوخت مصرفی و... اشاره کرد.

^۱Gas Chromatography

^۲Flame Ionization Detector

۲. از عوامل مؤثر بر سرعت تشکیل کک می توان به نوع خوراک (از جمله وزن مولکولی و میزان سولفور موجود در آن)، متغیرهای طراحی و جنس لوله های راکتور اشاره کرد.
۳. با انتخاب آلیاژ مناسب در ساخت راکتورها می توان از تشکیل کک تا حد زیادی جلوگیری به عمل آورد.
۴. مشاهده می شود که آلیاژ SS316 به علت درصد بالای Cr، Ni در ساختارش بیشترین سرعت نشست کک و آلیاژ HP-mic به علت داشتن افزودنی های میکرو مانند تیتانیوم و زیرکونیوم کمترین سرعت نشست کک را داراست.
۵. با انتخاب خوراک مناسب می توان سرعت تشکیل کک را تا حد زیادی کاهش داد.
۶. نفتای سبک با داشتن ترکیبات هیدروکربنی سبک تر و میزان سولفور بیش تر کمترین میزان نشست کک را در میان انواع خوراکها داراست. سولفورهای موجود در خوراک به دو روش باعث کاهش سرعت تشکیل کک می شود، یکی به روش بوجود آوردن لایه محافظ که این لایه محافظ به طور مؤثر فعالیت کاتالیستی سطح راکتور را کاهش داده و تشکیل کک را کم می کند و دیگری از طریق مشارکت در واکنش های هموزن رادیکال های آزاد فاز گازی.

منابع

۱. شجاع، سیدمحمدرضا، بررسی کاهش نشست کک بر روی سطوح فلزی با آلیاژهای فلزی و ...، پایان نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه علوم و فناوری اطلاعات ایران، ایران، زمستان ۱۳۸۸.
۲. ماهنامه مشعل شماره ۱۱۳.
3. H.J. Lee, K.M. Kim, S.H. Kim, and C.S. Lee, Effect of steam on coking in the non-catalytic pyrolysis of naphtha components, Korean J.Chem.Eng., (2003) 252-260,
4. Keyvanloo K., Sedighi M., Towfighi J., Genetic algorithm model development for prediction of main products in thermal cracking of naphtha: Comparison with kinetic modeling , Chemical Engineering Journal, 209 (2012)255-262.
5. Marco W.M. Goethem V., Barendregt S., Grievink J., A. Moulijn J., Verheijen P. J.T.Model-based, Thermo-physical optimisation for high olefin yield in steam cracking reactors , Chemical Engineering Research and Design, 88(2010)1305-1319.
6. Jahanmiri A., Rahimpour M.R., Mohamadzadeh Shirazi M., Hooshmand N., Taghvaei H., Naphtha cracking through a pulsed DBD plasma reactor: Effect of applied voltage, pulse repetition frequency and electrode material , Chemical Engineering Journal, 191(2012)416-425.
7. B.L. Crynes, L.F. Albright, L.F. Tan, Thermal Cracking, Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3rd edition, Vol. 16(2002)613-626.
8. L.F. Albright, J.C. Marek, Coke formation during pyrolysis: roles of residence time, reactor geometry, and time of operation, Ind.Chem.Eng.Res. 27(55)(1988)743-751.
9. Seifzadeh Haghghi, S., Rahimpour M.R. , Raeissi S., Dehghani O., Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide, Chemical Engineering Journal, 228(2013) 1158-1167.



10. Guozhu L., Xuqing W., Xiangwen Z., Pyrolytic depositions of hydrocarbon aviation fuels in regenerative cooling channels, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, In Press, Corrected Proof, Available online 19 June 2013.
11. L.F. Albright, C.F. McConnel, Deposition and Gasification of Coke During Ethane Pyrolysis. *ACS Symposium Series*. 183(1979)205-224.
12. M.F. Reyniers, and G.F. Froment, Influence of metal surface and sulfur addition on coke deposition in the thermal cracking of hydrocarbons, *Ind.Eng.Chem. Res.*, 34(1995)773-785.
13. A.M. Brown, M.P. Hill, Coke Formation on Metal Surfaces, *ACS Symposium Series*. 112(1982)193-222.
14. Rahimpour M.R., Jafari M., Iranshahi D., Progress in catalytic naphtha reforming process: A review, *Applied Energy*, 109(2013)79-93.
15. D.C. Tan, R.T.K. Baker, The effect of various sulfides on carbon deposition on nickel-iron particles, *Catalysis Today*, 63(2000)3-20.
16. J. Wang, M.F. Reyniers, and G.B. Marin, Influence of Dimethyl Disulfide on Coke Formation during Steam Cracking of Hydrocarbons, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 46(2007)4134-4148.
17. Chunfei Wu, Williams P.T., Investigation of coke formation on Ni-Mg-Al catalyst for hydrogen production from the catalytic steam pyrolysis-gasification of polypropylene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 96, Issues 1-2(2010)198-207.
18. J. Wang, Influence of Additives on Coke Formation During Steam Cracking, *Universiteit Gent Faculteit Ingenieurswetenschappen Vakgroep hemische roceskunde en Technische Chemie Laboratorium voor Petrochemische Techniek*, 2006.
19. Jianxin Z., Hong X., Xiaojian L., Xiang L., Influence of the SiO₂/S coating and sulfur/phosphorus-containing coking inhibitor on coke formation during thermal cracking of light naphtha, *Fuel Processing Technology*, 104(2012)198-203.
20. Hoffman, J.J., Schutze, M., and Berghof-hasselbacher, E., 2007, *Development of an atlas of microstructures for the latest heat-resistant cast alloys*, NACE international, Paper No.07425, available at: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview>.
21. L.F. Albright, and L.L. Crynes, Pyrolysis of Propane in Tubular Flow Reactors. Kinetics and Surface Effects. *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, 8(1969)25-30.
22. A. Sacco, and J.C. Caulnare, Coke Formation on Metal Surface, *Am.Chem.Soc.*, 202(1982)92-107.
23. L.E. Reed, The effects of sulfur compounds and Phillips antifoulants in ethane pyrolysis, *ACS Symposium Series.*, 40(1995)564-605.
24. R. Idem, S. Katikaneni, , and N. Bakhshi, Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction products in the presence and Absence of steam, *Energy & Fuels.*, 10(6)(1996)1150-1162.
25. S.M. Sadrameli, A.E.S. Green, Systematics and modeling representation of naphtha thermal cracking for olefin production, *J.Anal.Appl.Pyrolysis.*, 73(2005)305-313.
26. R.P. Nageswara, and D. Kunzru, Thermal cracking of JP-10: Kinetics and product distribution, *Anal. Appl. Pyrolysis.*, 76(2)(2006)154-160.