

پلاستیکها و الاستیکها

فرآوردهای پتروشیمی و شیمی پلیمرها (ماکر و مملکولها)

P. V. C

(پلی وینیل کلراید یا کلرورپلی وینیل)

از: ناصر شریفی

مقدمه:

پیشرفت سریع صنایع پتروشیمی و اهمیت اقتصادی روز افزون آن بخصوص برای کشورهای دارنده مواد اولیه، وازهمه مهمتر انعقاد بعضی قرار دادهای تشکیل همبستهای پتروشیمی در ایران، وجود طرحهای تولیدی تکاملی این صنایع و دور نمای درخشان صنعتی شدن کشور، ما را بر آن داشت که نوشته‌هایی چند از چگونگی ایجاد صنایع پتروشیمی و تهیه پلیمرها و یاما کر و مملکولها در ایران، بخصوص بررسی طرحهای در حال اجرا، چگونگی مواد خام اولیه و تبدیل آن به فرآوردهای صنعتی، خواص، موارد استعمال، روشهای قالب گیری و نخ کردن و سایر مشخصات این محصولات بمنظور جلب توجه بیشتر مردم در آشنائی با صنایع پتروشیمی و اهمیت زیاد آن، در مورد محصولات مهم پتروشیمی و شیمی پلیمرها نظیر P. E و P. V. C (پلی اتیلن) و سایر فرآوردهای آنرا از نظر خوانندگان گرامی بگذرانیم.

تاریخچه و امکانات ایجاد مجتمع پتروشیمی

صنایع پتروشیمی و شیمی پلیمرها در فاصله دو جنگ جهانی به علت احتیاجات مبرم و روز افزون صنایع اتومبیل سازی و هواپیمائی و استعمال زیاد آنتی-ژلها و آدیتوها رو به توسعه نهاد و در آخر این دوره تهیه موفقیت آمیز کائوچوهای سنتزی و بعضی پلاستیکها نصیب این صنایع گردید و از زمان جنگ جهانی دوم به بعد محصولات سنتزی شیمیائی، مخصوصاً صنایع

شیمیائی کربن، بعلت قوه محرکه تقاضا، انقلاب سریع تکنیکها، تغییرات فوق العاده ساختمانی و تأسیسات، رو به پیشرفت و توسعه گذارد.

در آمریکا صنایع پتروشیمی از سال ۲۰-۱۹۱۹ با ساختن ایزوپروپیل الکل یعنی اولین ترکیب ساخته شده از مواد نفتی با آب دادن به هیدرو کربورهای اتیلنی (اولفینها) و تهیه مشتقات مختلف آنها، نظیر اکسید اتیلن، اتیلن گلیکول، گلیکول اتر و... شروع گردید. در زمان جنگ دوم و بالاخره پس از جنگ سنتز پلاستومرها و الاستومرهای مختلف از منابع اولیه مواد نفتی باموفقیت عملی گردید و هم اکنون استعمال نفت و گازهای نفتی به عنوان منبع تهیه محصولات شیمیائی بکمک تغییرات ساختمان ملکولی آنها باندازه‌ای پیشرفت نموده است که تنها منبع و منشأ جوا بگوی تقاضاهای روز افزون صنایع شیمیائی گردیده است، بطوریکه محصولات جدید سنتزی نظیر دترژانها، الیاف سنتزی، پلاستیکهای معمولی، کائوچوهای سنتزی، کودهای شیمیائی همه و همه از فرآوردهای پتروشیمی میباشند. بعلاوه محصولات فرعی و حد واسط تولیدی این صنایع بعنوان قوه محرکه سایر صنایع نظیر صنایع فولاد سازی، مشتقات سلولزی، کاغذ، الیاف طبیعی، صابون و غیره بکار میرود.

دلایلی که اهمیت و برتری صنایع پتروشیمی را نسبت به سایر صنایع تولیدی شیمیائی تضمین مینماید،

تهیه محصولات کاملا خالص از گازها و مواد نفتی ،
سهولت استخراج مواد مختلف شیمیایی از این منابع ،
تهیه مقدار کافی از مواد مورد لزوم که ساختن آنها از
راههای کربوشیمی تکافوی مصرف آنرا ندارد، قیمت
تهیه شده مناسب از مواد اولیه نفتی و بسیاری دلایل
دیگر است که انتخاب این روش را ارجح میداند.

را گرفته است. استعمال فرآوردهای پتروشیمی در تمام
زمینه ها حتی در امور ساختمانی بعلت مقاومت در
مقابل خوردگی (Corrosion)، عوامل جوی، سبکی
و نرمی نمود کرده است و از همه مهمتر، با کشف روشهای
جدید و تکنیکهای تازه قیمت آن روز بروز ارزان تر و
محصولات حاصلی آن میگردد.

فاکتورهای مختلف و مهمی که بر روی صنایع
تأثیر مینمایند از جمله باید مواد اولیه طبیعی، موقعیت
مکانی، وضع حمل و نقل، تهیه مواد استاندارد،
وضع ثابت تولیدی، وجود تعداد زیادی کارگر،
تکنیسین، مهندس و شیمی دان، تغییر وضع تکنولوژی
بر حسب شرایط زمانی، رقابتهای جدید تولیدی و
بالاخره ازدست دادن بازارها و بسیاری عوامل دیگر
را پیش بینی نمود. مثلا برای تهیه اتیلن در واحد تولیدی
به ظرفیت 1,000 تن در سال سرمایه لازم برای هر
تن اتیلن \$ 570 و برای ظرفیت 100,000 تن در سال
این سرمایه گزاری به \$ 250 برای هر تن کاهش
می یابد و برای تهیه P.V.C بطرفیت تولیدی 6000
تن در سال قیمت هر تن در حدود \$ 285 تمام میشود
در حالیکه اگر ظرفیت تولیدی به 20,000 تن در سال
برسد این قیمت به \$ 170 تقلیل می یابد. بعلاوه مسئله
بالا رفتن سطح زندگی عمومی، افزایش مخارج
فردی، ایجاد بازارهای جدید، تحقیقات تازه تر
و رقابتهای بیشتر در مقابل سایر مواد اولیه نظیر
ملاس (بمنظور تهیه الکل)، قطران زغال سنگ
(تهیه بنزن و ...)، پنبه، پشم و کائوچوی طبیعی
و غیره را نباید از نظر دور داشت. خوشبختانه
امروز فرآوردهای پتروشیمی، بسیاری از بازارهای
محصولات طبیعی و یا نیمه مصنوعی را ربوده است،
بطوریکه هم اکنون الیاف سنتزی جای پنبه و پشم،
لاستیک سنتزی بعلت نوع بهتر، ارزاتر و قیمت ثابت تر
جای کائوچوی طبیعی، و پلی اتیلن جای شیشه و سلوفان

در هر حال ایجاد صنایع پتروشیمی مستقل
سرمایه گزاری گزاف است که اگر قدرت مصرف زیاد
موجود باشد، تنها برای کشورهاییکه مواد اولیه نفتی
و گاز طبیعی، شرایط مناسب صادراتی در بازارهای
بین المللی داشته باشد، مقرون بصرفه است.

مختصری از موارد استعمال پلیمرها :

در لوله های سفت، نرم، ضد خوره، لوله های
ناقل آب در شهرها و مزارع، ورقه های نازک شفاف و
امپر مابل، عایق کابل های زیر دریایی و کابل شهرها، در
دستگاههای رادار و الکتریکی، عایق صوت و حرارت
و عایق شفاف. استعمال در فرکانسهای بالا، پریزهای
برق و بجای فلزات سبک و سنگین در سوپاپها، دیافراگم
پمپها، موتورها، ژنراتورها، ترانسفورماتورها،
پوشش فلزات، اجاقها، ظروف شیرینی پزی، وان
پوشش سیمان و بتون آرمه.

در تهیه صافیهای هوایی و شیمیایی، صافیهای تصفیه
آب، متهها، بدنه کشتیها و هواپیماها، وسائل نجات غریق،
نخهای صید ماهی، انواع واقسام اسباب بازیها، وسائل
آشپزخانه و یخچال، مبلمان، کف پوش، لوازم
آزمایشگاه، قالب دندان، پر کردن دندان و تهیه
دندانهای مصنوعی، چشمهای مصنوعی، کلاه، سندلی
اتومبیل، وسائل اپتیک، وسائل جراحی و پزشکی،
اطاقهای متحرک و اطاقهای هوایی پنوماتیک، تشکهای
بادی، شیشه های آلی، شانه، موهای مصنوعی، مسواک،
جعبه های تلفن، رادیو، تلویزیون سفینه های فضائی،
قسمت داخلی موشکها، قسمتی از بال هواپیما، قالبهای

مصنوعی، شیشه‌های ضد گلوله، شیشه‌های محافظ هواپیماها و شیشه‌های نشکن اتومبیل‌ها، نوارهای ضبط صوت، پلاسمای مصنوعی، تیغهای تراش، لاستیک‌های ماشین، هواپیما، دوچرخه، تیوب، اسفنج، ابر حمام، تخت کفش، کفشهای ورزشی، چرم مصنوعی توپ پیک‌پنک، فیلم‌ها، الیاف مختلف بشورپوش، نایلون‌ها، داکرون (ترگال)، اورلون، ابریشم مصنوعی، طناب‌های مقاوم و نسوز، لباسهای نسوز، قالی‌های نسوز، الیاف استات سلولز و مواد منجره، روغن‌ها و گریسهای مختلف هواپیما، ماشین و موتورها و بعنوان بالابردن ضریب و یسکوزیته روغن‌ها و تثبیت و یسکوزیته آنها در درجات حرارت مخیلف، واكس صابون یا دترژانها، شامپو، خمیردندان، لاک ناخن، سقز، صمغ‌های مختلف، توپهای بازی، رنگهای پلاستیکی مقاوم در مقابل حرارت، رنگهای پلاستیکی دیوار، هواپیما، ماشین، بخاری، در نقاشی و تهیه ورنیهای مختلف، مجسمه‌ها و بعنوان مواد و یکسوز در حفر چاههای نفتی و غیره ... بکار میروند.

کشورهای تهیه کننده: امروزه تولید اصلی پلیمرها در دست ایالات متحده، شوروی، اروپای غربی و ژاپن است که با استثنای شوروی تقریباً در حدود $\frac{1}{4}$ جمعیت دنیا را تشکیل میدهند، بدین ترتیب در حدود $\frac{3}{4}$ مردم دنیا در راه تولید و توسعه صنایع پلیمرها تلاش و کوشش مینمایند و بعضی از کشورها نظیر، استرالیا، برزیل، هند، اسرائیل، اسپانیا، آفریقای جنوبی و ایران در حال تأسیس و یا توسعه محصولات پتروشیمی خود میباشند و بعضی از تولیدکنندگان این مواد در حدود ۱۰ برابر سرمایه‌احداث صنایع، مواد پلاستیکی بفروش میرسانند.

بررسی مواد اولیه: جهت تهیه پلیمرهای مختلف، در آمریکا بیشتر از گازهای طبیعی نظیر اتان، گازهای مایع شده (L.P.G)، گازهای حاصله

از کراکینگ کاتالیزری که از اولفینها غنی می‌باشند و آروماتهای حاصل از رفورمینگ اسانسها، و در اروپا بیشتر از منابع گازهای طبیعی، اسانسهای سبک و محصولات متوسط تقطیر و بطور کلی در کشورهایی که از هیدروکربورهای اولیه نفتی فقیر هستند، مخصوصاً ژاپن از پیرولیز ربرش نفتا بغات قیمت مناسب و سهولت حمل و نقل بمیزان قابل ملاحظه‌ای استفاده میشود (همچنین هند و بعضی کشورهای اروپائی)، و در کشورها خوشبختانه و فور گازهای طبیعی چاههای نفتی، گازهای تصفیه خانه‌ها و برش نفتا امکانات مختلفی را برای توسعه صنایع پتروشیمی ایجاد نموده است.

همچنین عملیات متعددی که بر روی روغنهای خام نظیر کراکینگ، رفورمینگ، تقطیر در فشار کم، الکیلاسیون، و پلیمریزاسیون انجام میگردد، موجب تشکیل مواد مختلفی میگردد. مثلاً از کراکینگ روغن‌ها، هیدروکربورهای فراری که حاوی مقدار زیادی ترکیبات غیر اشباع اتیلنی هستند بوجود میآید که پس از تخلیص برای تهیه پلیمرها مصرف میگردد.

اگر محصولات تقطیر جزء جزء را کراکینگ نمائیم، مسلماً ترکیبات سبکتری با مقدار زیادتری اولفین نتیجه خواهد شد. هم‌اکنون در کشورهای اروپائی، Fuel-oil، گازولین و لوبریکنت‌ها تقاضای خرید و مصرف زیادی دارد، لذا استفاده از برش نفتا بمنظور کراکینگ با بخار آب با توجه به مقدار قابل ملاحظه تشکیل اولفین جالب توجه است. همچنین از پالایشگاهها و همبستهای هه‌جوار آن مقدار نسبتاً زیادی اولفین با اوزان ملکولی کم حاصل میشود که میتواند برای سنتزهای شیمیائی و یا مستقیماً در تهیه پلیمرها بکار روند.

بکمک اولفین‌ها و اولفین‌ها میتوان کلیه صنایع پتروشیمی را سیر آب کرد بعنوان مثال از اتیلن علاوه بر پلی اتیلن میتوان ما کرو پلیمرهای متعدد دیگری نیز تهیه

کرد. اگر اتیلن را کمره نموده و سپس هیدروکلریناسیون انجام دهیم و نینل کلراید حاصل میشود که علاوه بر P. V. C. کوپلیمرهای عالی با خواص مخصوص از آن نتیجه میشود. اگر اتیلن را به بنزن اضافه نموده و اتیل بنزن را دهید رزنه نمائیم استیرن یا وینیل بنزن که مونومر تهیه پلی استایرن، پلی استایرن تغییر یافته، ABS، لاستیکهای سنتزی (SBR) و کوپلیمرهای دیگری است از آن بدست میاید. اگر اتیلن را مستقیماً اکسیده نمائیم، اتیلن اکسید بمنظور تهیه پلی اکسی اتیلن و از هیدراتاسیون اتیلن اکسید، اتیلن گلیکول حاصل میشود که جهت سنتز پلی اتیلن ترفتالات (داکرون)، بعنوان تهیه فیلمها و الیاف بکار میرود. این مثال، اهمیت اولفینها مخصوصاً خود اتیلن را در صنایع پتروشیمی نشان میدهد. بدینجهت است که مصرف سالانه اتیلن اروپا که در سال ۶۴ - ۱۹۶۳ در حدود ۱/۴ میلیون تن متریک بوده است در سال ۶۷-۱۹۶۶ به ۱/۱۸ میلیون تن متریک رسیده است و این رقم بطور سرسام آوری رو با افزایش است.

بطور کلی تمام محصولات ماکرومولکولی میتوانند از فرآوردهای پتروشیمی نتیجه گردند، تنها از پلیمرهای مهم هیدروکربورها بصورت هموپلیمر و یا کوپلیمر، میتوان محصولات مختلف زیر را نام برد: پلی اتیلن، پلی ایزوبوتیلن، بوتیل رابر، کوپلیمر بوتادین - استیرن، پلی پروپیلن، پلی بوتن - I، الاستومرهای پلی اولفین (دیسیکلوپنتادین، I-5 سیکلوپنتادین، دی وینیل سیکلو بوتان، هکزادین 4 و 1، 2 - متیل پنتادین و ...)

پلی بوتادین سیس - 1, 4، پلی ایزوپرن سیس 1, 4، پلی ایزوپرن ترانس - 1, 4، پلی استیرن ایزوتاکتیک، پلی استیرن سندیوتاکتیک، پلی - 4 - متیل پنتن - I، ایزوتاکتیک (الیاف)، کوپلیمر اتیلن - بوتن - 2، اتیلن - سیکلو اولفین، کوپلیمر (سیکلوپنتن، سیکلو

هپتن)، پلی سیکلو بوتن، پلی پنتامر الاستومر (Pentamer = سیکلوپنتن) پلی پنتادین - 1, 3، کوپلیمر بوتادین - پنتادین (لاستیک).

تقریباً ۸۰٪ اتیلن مصرفی دنیا (غیر از آمریکا) از مواد اولیه نفتا بدست میاید و پیش بینی میشود که این میزان مصرف در سالهای آینده افزایش یابد، زیرا اتیلن در صنایع تهیه پلی اتیلن، پلی استایرن - P. V. C. پلی اکسید اتیلن، دترژانها، کوپلیمر اتیلن - پروپیلن، گلیکول و ... بکار میرود. بخصوص که امروزه در اروپا هم بعلت تبدیل مستقیم آن به استالندئید و ماده اولیه و نینل کلراید کم کم جان نشین استیلن میگردد.

در آمریکا ۴۰٪ اتیلن مصرفی از گازهای تصفیه خانهها که مستقیماً ویا از کراکینگ اتان و پروپان حاصل میشود و ۴۵٪ آن از کراکینگ پروپان و اتان گازهای طبیعی و بقیه از هیدروکربورهای مایع نتیجه میگردد و در حال حاضر اهمیت نفتای سبک بمنظور تهیه اتیلن در آمریکا و خصوصاً در اروپا علیرغم مصرف زیاد بنزین کشورها از استیلن بعنوان ماده اولیه تهیه و در بعضی کشورها از استیلن بعنوان ماده اولیه تهیه P. V. C. آکریلونیتریل، وینیل استات، ایزوپرن و ... استفاده میشود.

روشهای تهیه مونومرهای P. V. C و PE:

۱ - کراکینگ با بخار آب نفتا:

بطور کلی مشخصات نفتا و شرایط عمل (درجه حرارت، زمان مجاورت و فشار) بر روی راندمان اتیلن اثرات محسوسی خواهد داشت، بطوریکه برای هیدروکربورهای پارافینی و نفتنی (naphtheniques) در حدود ۶۹-۶۲٪ وزنی گاز خشک حاصل میشود که این روش برای تولید کنندههای آمریکائی مقرون بصره است. در روش استفاده از نفتای پارافینی ۲۸/۱ درصد وزنی ماده اولیه اتیلن (۶۹٪ گاز خشک نسبت

نقطه جوش °C	نام هیدروکربور
-۱۰۳/۹	اتیلن
-۴۷	پروپیلن
-۵	بوتن - 1
۱	بوتن - 2 (سیس)
۲/۵	بوتن - 2 (ترانس)
-۶	ایزوبوتن
-۳	بوتادین
۳۱	2 - متیل - بوتن 1
۳۸/۵	2 - متیل - بوتن - 2
۳۴	ایزوپرن
۴۳	پی پرین
۴۲/۵	سیکلوپنتادین

به ماده اولیه) و در روش نفتای نفتنی ۲/۲۴٪ اتیلن (۶/۶۲٪ گاز خشک نسبت به ماده اولیه) حاصل میشود. که بقیه مواد گازی شکل از هیدرژن (۹/۰٪) متان (۱۴/۷٪)، پروپیلن (۱۵/۳٪) و پروپان (۵/۰٪) تشکیل شده و مواد دیگری نظیر C_4H_8 ، C_1H_6 ، اسانس، روغنهای سوختنی یافت میشوند که در حدود ۳۷/۴-۳۱٪ ماده اولیه را تشکیل میدهند.

برای کشورهای اروپایی قیمت کم نفتا و سهولت حمل و نقل آن باعث شده است که بعنوان ماده اولیه کراکینگ بکمک بخار از آن استفاده شود ولی در آمریکا برعکس (نفتا برای تهیه بنزین با عدد اکتایی بالا مصرف میشود) قیمت نفتا زیاد و مقدار اتان و پروپان نا محدود و ارزان قیمت است بعلاوه گازهای تصفیه خانهها نیز امکان تهیه ۲۰۰۰۰۰-۱۵۰۰۰۰ تن اتیلن را در سال میدهد. ناگفته نماند که چگونگی حمل و نقل و رساندن ماده اولیه، ظرفیت واحدهای تولیدی، قیمت محصولات فرعی و ۰۰۰ در قیمت محصول دخالت مینماید بطوریکه بهای تمام شده جهت تهیه ۸۰۰۰۰۰ تن اتیلن در سال بکمک کراکینگ با بخار آب نفتا بطور متوسط در حدود (10,420,000(\$U.S)) و اگر از ماده اولیه اتان و پروپان استفاده شود قیمت تمام شده به 7,871,000(\$U.S) کاهش می یابد.

جدول زیر لیست اولفینها و دی اولفینهای موجود تا C5 را که از کراکینگ نفتا بکمک بخار آب حاصل شده و بدینوسیله تعداد قابل ملاحظه ای از پلیمرها نظیر پلاستیکها، لاستیکهای سنتری، الیاف سنتری و D.D.B (دودسیل بنزن) از آنها تهیه میشود نشان میدهد. در عمل کراکینگ مقدار زیادی نیز هیدرو-کربورهای اشباع مانند اتان، پروپان، بوتان، ایزو بوتان و... حاصل میشود. بعضی هیدروکربورهای اشباع دیگر نیز وجود دارند که مقدار درصد آنها خیلی کم است. ناخالصیهاییکه موجب تشکیل فازاتقطاع و اکش

پلیمریزاسیون و یا به تشکیل واکنشهای فرعی منجر میشوند باید بحد اقل خود درمو نومر تقلیل یابند. در هر حال درجه خلوص اتیلن و یاپروپیلن نباید از ۹۹/۸٪ کمتر باشد.

۴- پیرولیز اتان و پروپان :

مصرف اتیلن در آمریکا هم اکنون به ۹-۸ بیلیون پوند در سال میرسد. تهیه آن در آمریکا در حرارت بالا و پیرولیز بدون استفاده از کاتالیزر است که تقریباً ۴۰٪ آن از گازهای تصفیه خانهها و ۴۵٪ از کراکینگ پروپان و اتان گازهای طبیعی چاههای نفتی و بقیه از هیدروکربورهای مایع است که پیشتر از گازولین استفاده میشود. راههای مختلفی جهت پیرولیز هیدرو-کربورهای مشبع به اتیلن وجود دارد که از همه بهتر استعمال کورههای لوله ای است. روشهای دیگر مبتنی بر کراکینگ ترکیبی است که قبلاً توسط بخار آب گرم شده است. بدین منظور استعمال گرم کننده های شنی، راکتورهای قشر مایعی و سربی متداول است و راندمان عمل به چگونگی کراکینگ و ماده اولیه بستگی دارد.

در طرح لاک (Iacq) فرانسه که در سال 1958 بمنظور تهیه اتیلن از اتان و پروپان و بوتان موجود در گازهای طبیعی اجرا شده است، ابتدا بروش سرد کردن گاز را تحت فشار ۹۲۰ psi عاری از سولفور نموده و پس از خشک کردن در روی سیلیکاژل، در حرارت ۷۰°C و فشار ۱۰۰۰ psi در دومرحله، یکی دز فشار ۶۴۰ psi و دیگری در ۵۰۰ psi عمل جدا کردن گاز و مواد متراکم شده انجام میشود و اتان حاصله را در واحد مجزائی در مجاور بخار آب پیرولیز مینمایند. محصول پیرولیز پس از شستن با سود جهت

درصد وزنی		ماده مورد کراکینگ
پروپیلن	اتیلن	
۱-۲	۸۰-۸۵	اتان
۱۵-۲۰	۴۰-۴۵	پروپان
۱۲-۱۶	۲۷-۳۰	گازولین طبیعی
۶-۱۲	۶-۱۷	روغن خام

یکی از امتیازات بزرگ گازهای طبیعی ایران مخصوصاً خارك مقدار قابل توجه اتان و پروپان آن است که میتوان در جدول زیر مقدار درصد گازهای تشکیل دهنده چاهها را در کشور های مختلف مقایسه کرد.

خارك ایران	De Soto (U S)	Dachava (USSR)	Corte Maggior ایتالیا	Iacq فرانسه	هیدروکربور تشکیل دهنده
۶۳/۶	۹۷/۳	۹۸	۹۵/۹	۶۹/۴	متان CH4
۱۰/۳	—	۰/۷	۱/۴	۲/۸	اتان C2H6
۴/۸	—	—	۰/۴	۱/۵	پروپان C3H8
۱/۵	—	—	۰/۲	۰/۷	بوتان C4H10
۰/۴	—	—	۰/۸	۰/۳	پنتان C5H12
۰/۲	—	—	—	۰/۳	هکزان C6 و +
۱۰/۵	—	—	—	۱۵/۲	هیدرژن سولفور H2S
۸/۵	۰/۴	۰/۸	۰/۲	۹/۵	بی اکسید کربن CO2
—	۲/۳	۱/۲	۱/۸	۰/۳	نیترژن N2

اتان بطریق زیر اتیلن تهیه مینماید: ابتدا ترکیبات سولفورده اتان را در سرما بکمک اتانل آمین جذب نموده (هیدرژن سولفورده دوباره در اثر حرارت جدا میشود) و اتان خالص را در دستگاه گرم کراکینگ میفرستند. در این عمل همیشه مقداری در حدود ۲-۳٪ استیلن حاصل میشود که مزاحم عمل است زیرا ناخالصی استیلن در موقع پلیمریزاسیون تبدیل به مقداری رزین میشود که ممکن است لولهها

جذب CO2 و خشک کردن، در دستگاه دمتانیزر (حذف متان)، مواد سبک آن نظیر هیدرژن و متان حذف شده و سپس اتان و اتیلن را از پروپان، بوتان و آروماتها جدا مینمایند. و بالاخره با جدا کردن اتان از محصول کراکینگ مخلوطی در حدود ۹۵٪ اتان - اتیلن حاصل میشود که در خاتمه با حذف ناخالصی استیلن، اتیلن تجارتهی با حداقل خلوص ۹۹٫۸٪ بدست میآید. I. G. Farben طبق روش Hauber از کراکینگ

را مسدود سازد لذا استیلن را بوسیله کاتالیزر پالا دیوم در روی سیلیس هیدرژنه و به اتیلن تبدیل مینمایند و درخاتمه اولفین‌ها را بوسیله شستشو در محلول‌های نیترات کوئورو، و اتانل آمین جدا می‌سازند و اتانل باقیمانده را نیز بکمک روغنهای معدنی خالص کرده و مجدداً وارد عمل مینمایند.

محلول‌های آمونیاکی نمک‌های کوئورو و چوبه بهتر محلول‌های قلیائی این نمک‌ها همراه با اتانل آمین، گاز اتیلن و بطور کلی اولفین‌ها را حل نموده و در مقابل پارافین‌ها بی‌اثر باقی‌می‌مانند. انحلال اولفین‌ها در سرما صورت می‌گیرد و سپس آنها را در اثر گرما و تحت فشار کم آزاد مینماید، این روش امروزه در آلمان و در کارخانجات آمریکائی متداول است.

بهترین روش تهیه اتیلن در ایران کراکینگ اتان، پروپان، بوتان و نفتا می‌باشد. در مواردیکه فقط اتیلن مورد نیاز باشد کراکینگ اتان و یا پروپان بعلت محدود بودن محصولات فرعی آن مناسبتر است ولی در مورد تأسیس یک همبست، کراکینگ بوتان و نفتا بکمک بخار آب با توجه به محصولات فرعی آن ترجیح داده میشود.

در کراکینگ پروپان بمنظور تهیه اتیلن محصولات فرعی شامل پروپیلن، گازهای سوختنی، گازولین و در کراکینگ بوتان محصول فرعی شامل پروپیلن و گازهای سوختنی است که پروپیلن آنها را بمنظور تهیه کریل-نتریل، دودسیل بنزن (تترامر) و ایزوپرن بکار می‌برند. همچنین در کراکینگ نفتا علاوه بر محصول اصلی اتیلن مقداری پروپیلن و هیدروکربورهای چهار کربنه، بوتادین، گازولین و سوخت روغنی شکل تهیه میشود.

۳- تهیه استیلن :

قیمتهای منتشره برای استیلن، بعلت همچشمی و رقابت با اتیلن و پروپیلن که محصولات ارزان قیمتی هستند نسبتاً کم است. دامنه نوسانات مصرف استیلن و اتیلن متفاوت است مثلاً امروزه ترجیح میدهند که

استالدئید را از اکسید اسیون مستقیم اتیلن تهیه نمایند (بجای استفاده از اثر آب بر استیلن). بازار واقعی مصرف استیلن تهیه P.V.C است و انتخاب استفاده از استیلن و یا اتیلن بستگی به منابع هیدروکربور موجود، قیمت کلرویا اسید کلریدریک و مصرف محصولات فرعی دارد، در هر حال به علت قیمت زیاد ذغال والکتریستیه تهیه استیلن بر مبنای کربور کلسیم جالب نظر نمیرسد و امروزه روشهای تهیه آن از گازهای طبیعی و نفت ترجیح داده میشود. (مگر در بعضی شرایط خاص که با گرانی گاز و نفتا و یا وجود مقدار زیاد الکتریستیه ارزان قیمت مواجه گردند)

روشهای کلی تقریباً مشابه توسط شرکت‌های **Montecatini, SBA - Kellogg BASF** بکمک احتراق نفتا با اکثیرن در درجه حرارت بالا جهت تهیه استیلن بکار میرود که برای جلوگیری از تجزیه فوراً محصول عمل را مرطوب می‌سازند. مسئله مهمی که در تمام موارد تهیه استیلن وجود دارد غلظت مقدار کم محصول در گاز خروجی کوره است که جمع آوری و تخلیص آن در حدود ۶۰٪ قیمت واحد را تشکیل میدهد.

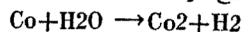
ارزش تقریبی تمام شده تولید ۳۳۰۰۰ تن استیلن از اکسید اسیون گازهای طبیعی با قیمت ارزان گاز در کشورهای اروپائی در حدود \$ U.S ۷,۱۷۷,۰۰۰ و برای کشورهای در حال توسعه در حدود (\$U.S) ۸,۱۵۷,۰۰۰ تمام میشود.

همچنین استیلن را میتوان بوسیله اکسید اسیون ناقص متان و سایر گازهای طبیعی و یا به روش قوس الکتریکی تهیه نمود این روش امروزه در آمریکا متداول و تقریباً ۴۰-۳۵ استیلن مورد نیاز از این راه حاصل میشود ولی در جمهوری فدرال آلمان روش پیرولیز بکار میرود، بدین ترتیب که گاز را قبلاً تا ۶۰۰°C گرم نموده و سپس با اکثیرن لازم مخلوط

نموده و به ديك احتراق میفرستند و گرمای حاصله از احتراق، انرژی لازم جهت تجزیه متان اضافی را در اختیار آن قرار میدهد. پس از کراکینگ، گازهای حاصل را سرد کرده و پس از حذف کربن بلاک و خیس کردن در واحد تغلیط فرستاده که در آنجا عمل جدا شدن استیلن انجام میشود. این واحد تغلیط از سه ستون تشکیل شده که در اولین ستون استیلن توسط حلالهای سنگین آلی (پیرولیدین) جذب و گازهای باقیمانده را جهت تولید آمونیاک و متانل (۱) جمع آوری و بکار میبرند. در ستون دوم استیلن را تحت فشار در مخازن مخصوص جمع آوری و نگهداری مینمایند. همبست و یا مجتمع Pardies شامل ۶ کوره

احتراقی بظرفیت تولیدی ۱۴ تن در روز استیلن است که در سال به ۲۰,۰۰۰ تن میرسد. ناخالصیهای روش تهیه استیلن از متان خیلی کم و فقط شامل مقدار جزئی مشتقات استیلنی هیدرو کربورهای بالاتر و بوی آن نسبتاً مطبوع است در حالیکه استیلن حاصله از کاربید کلسیم مقدار زیادی ناخالصی نظیر فسفن ها، آرسین ها همراه و بوئی شبیه بوی سیر میدهد.

۱- هیدروژن حاصل از تجزیه حرارتی گاز را در فشار ۵۲۵۰ Psi، در مجاور کاتالیزر و نیتروژن هوا به آمونیاک تبدیل مینمایند. درین عمل باید متواکسید کربن قبلاً از مخلوط خارج شود.



گاز کربنیک را جذب پطاس نموده و یا مستقیماً جهت تهیه اوره به واحد مربوط فرستاده میشود.

برای تهیه متانل H, Co, Co₂ را تحت فشار ۴۵۰۰ Psi کمپانی به رآکتور میفرستند و متانل حاصل را با عمل تقطیر جدا مینمایند. کمپانی فرانسوی Kuhlmann مستقیماً از گازهای طبیعی متانل را تهیه مینماید.