



ایمنی در واحدهای اتوکسیلاسیون

سعید ایرانپور^{*}، رضا ثقفی، مسعود کمبرانی، رامین حسان

خیابان انقلاب، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، گروه پژوهشی طراحی فرایندهای شیمیایی جهاد دانشگاهی

چکیده

یکی از فرایندهای مهم در صنایع شیمیایی فرآیند اتوکسیلاسیون است. در فرآیند اتوکسیلاسیون مواد طبیعی یا سنتزی بر اثر واکنش با اتیلن اکساید ماده جدید با قابلیت نو را عرضه می نماید. امروزه واحدهای اتوکسیلاسیون قسمتی از تولیدات خود را به تهیه مواد فعال سطحی و امولسیفایرها اختصاص داده اند. فرآیند اتوکسیلاسیون با توجه به بکارگیری گاز اتیلن اکساید که ترکیبی ناپایدار و واکنش پذیر است نیاز به تدابیر ایمنی ویژه ای دارد. این فرآیند در صورت عدم رعایت موازین ایمنی می تواند به فرآیندی مخاطره آمیز و حادثه ساز تبدیل گردد. به همین منظور لازم است ضمن رعایت نکات ایمنی شخصی و عمومی معمول در واحدهای اتوکسیلاسیون نسبت به رعایت مواد ایمنی در شرایط خاص نیز توجه گردد. در این مقاله پس از بررسی کلی فرآیند اتوکسیلاسیون به مسائل ایمنی این فرآیند پرداخته، با ذکر نمونه هایی از حوادث فرآیندی بوجود آمده در واحدهای تولیدی، ضمن ارائه اطلاعات از خطرات، نسبت به پیشگیری و توجه به مسائل احتمالی آگاهی لازم داده می شود. در پایان به بحث و نتیجه گیری خواهیم پرداخت.

کلمات کلیدی: اتوکسیلاسیون، اتیلن اکساید، ایمنی

مقدمه:

اتوکسیلاسیون یا اتوکسیله شدن یک فرآیند شیمیایی است که طی آن اتیلن اکساید (با نام شیمیایی ۲۱ اپوکسی اتان) به ترکیباتی نظیر اسیدهای چرب روغن‌ها، استرها، آمین‌ها و... به منظور افزایش حلالیت در آب اضافه می گردد. بطور کلی واکنش یک آلکوکسید نظیر اتیلن اکساید یا پروپیلن اکساید را آلکوکسیلاسیون گویند. به عنوان مثال اتوکسیلاسیون سدیم لوریل سولفات باعث تشکیل سدیم لورت سولفات می گردد که به

^{*} iranpour110@gmail.com



عنوان ماده کف کننده در شامپو و خمیر دندان و پاک کننده های صنعتی مورد استفاده قرار می گیرد. ترکیبات اتوکسیله عموماً برای افزایش حلالیت در آب یا افزایش امولسیون شدن مواد خام و ایجاد خواص مطلوب و ملایم پیشنهاد شده اند. [۱].

۱- مروری بر فرآیند اتوکسیلاسیون:

۱-۱- مواد اولیه فرآیند اتوکسیلاسیون :

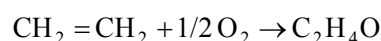
همانطور که اشاره شد فرآیند اتوکسیلاسیون شامل واکنش بین اتیلن اکساید و یک جزء اتوکسیله شونده در حضور کاتالیست می باشد. که به طور مختصر به هر یک می پردازیم.

۱-۱-۱- اتیلن اکساید :

ترکیب شیمیایی اتیلن اکساید یک ترکیب مهم در صنایع شیمیایی است که به عنوان یک ماده حد واسط در تولید اتیلن گلیکول و ترکیبات دیگر مورد استفاده قرار می گیرد. از کاربردهای دیگر این ماده استریل کردن مواد غذایی و لوازم پزشکی می باشد.

اتیلن اکساید یک گاز بی رنگ و قابل اشتعال و یا به صورت مایع کندانس شده با بوی شیرین (faintly sweet odor) می باشد.

این ماده برای اولین بار در سال ۱۸۵۹ توسط Charles Wurtz شیمیدان فرانسوی از واکنش کلرواتانول با یک باز تهیه شد. در طی جنگ جهانی اول تولید این ماده به جهت استفاده در تولید اتیلن گلیکول به عنوان ضد یخ و گاز خردل اهمیت پیدا کرد در سال ۱۹۳۱ Theodore Lefort شیمیدان دیگر فرانسوی، آنرا از واکنش مستقیم اتیلن و اکسیژن با استفاده از کاتالیست نقره تهیه نمود. از سال ۱۹۴۰ روش صنعتی تولید اتیلن اکساید اغلب با استفاده از این روش بوده است. براساس این واکنش، محصول از واکنش بین اتیلن و اکسیژن بر روی کاتالیست نقره در دمای ۲۰۰ تا ۳۰۰ °C تهیه می گردد معادله واکنش به صورت زیر است.



بازده این واکنش ۷۰ تا ۸۰ درصد می باشد و محصول جانبی شامل دی اکسید کربن، ناشی از احتراق اتیلن می باشد. روشهای متعددی برای تولید با درصد بالاتر پیشنهاد شده است اما هیچکدام از روشهای پیشنهادی از لحاظ صنعتی حائز اهمیت نمی باشند [۳ و ۲].



۱-۲- جزء اتوکسیله شونده :

در فرآیند اتوکسیلاسیون، با توجه به دامنه وسیع کاربرد این مواد، مواد مختلفی به عنوان جزء اتوکسیله شونده مورد استفاده قرار می گیرند. از مهمترین ترکیباتی که در صنایع شوینده و بهداشتی بکاربرده می شوند، می توان به مواد زیر اشاره نمود :

- ۱- اسیدهای چرب
- ۲- استرهای اسیدچرب
- ۳- استرهای گلیسرول
- ۴- استرهای سوربیتول
- ۵- نونیل فنل
- ۶- لانولین

۱-۳- کاتالیست :

اغلب در فرآیندهای شیمیایی، جهت سهولت واکنش و بهینه نمودن فرآیند از کاتالیست استفاده می شود. کاتالیست پیشنهادی جهت فرآیند اتوکسیلاسیون اسیدهای چرب، استرهای اسیدچرب و ترکیبات مشابه، عموماً "بازهای معدنی نظیر KOH و NaOH می باشد. یکی از اثرات مهم کاتالیست بازی، جلوگیری از پلیمریزاسیون اتیلن اکساید می باشد. امروزه برای تهیه ترکیبات اتوکسیله شده خاص، کاتالیستهای دیگری نیز پیشنهاد گردیده اند [۲].

۲- انواع مختلف واحد اتوکسیلاسیون :

دستیابی واحدهای اتوکسیلاسیون به اتیلن اکساید براساس نزدیکی و دور بودن واحد اتوکسیلاسیون از واحد تولید اتیلن اکساید می باشد بطوریکه این انتقال می تواند بوسیله خطوط لوله به مخزن ذخیره واحد اتوکسیلاسیون صورت گیرد. در صورت دور بودن واحد تولید اتیلن اکساید به واحد اتوکسیلاسیون انتقال اتیلن اکساید بوسیله کامیونهای مخزن دار، قطارهای حمل گاز به مخازن موجود در واحدهای اتوکسیلاسیون منتقل می شود.



دومین همایش علوم و فناوری مواد فعال سطحی و صنایع شوینده

دانشگاه صنعتی شریف

۱۹ و ۲۰ خرداد ۱۳۸۹

برای تولید اتوکسیلاتهای مشترک در مقیاس بالا، نزدیکی واحد تامین اتیلن اکساید به واحد اتوکسیلاسیون قابل قبول است. در مواردی که تولید اتوکسیلاتها در مقیاس کم می باشد نزدیکی محصول به مشتری در نظر گرفته می شود. راکتورهای اتوکسیلاسیون براساس ظرفیت واحد، نوع و تعداد محصولات اتوکسیله ای که ساخته می شود دارای اشکال مختلفی می باشند.

حلالهای اتوکسیله شده با زنجیره کوتاه مانند اتانول آمین ها، اتیلن گلیکول ، دی اتیلن گلیکول و ... را می توان در راکتورهای لوله ای پیوسته تهیه نمود . اتیلن اکساید و واکنشگر ، آمونیاک، آب، اتانول ، گلیکول تحت فشار با مقداری از کاتالیست مورد نیاز خورنده می شوند.

تولید مقادیر بالای اتیلن گلیکول و پلی اتیلن گلیکول (PEG) در تعدادی از راکتورهای همزن دار پیوسته صورت می گیرد که اتیلن اکساید در فاز مایع یا گازی تزریق می شود. از آنجائیکه سرعت واکنش متناسب با فشار جزئی اتیلن اکساید است فشار عملیاتی بالاتر از فشار اتمسفری است تا جذب و واکنش بخار اتیلن اکساید زیاد گردد. ترکیبی از راکتور لوله ای و راکتور همزن دار نیز برای تولید پیوسته اتوکسیلاتهای کوتاه زنجیر مناسب است. برای تولید اتوکسیلاتها با زنجیر بلند استفاده از فرایندهای نیمه پیوسته که اتیلن اکساید به عنوان خوراک به صورت پیوسته به مخلوط واکنش شامل واکنشگر و کاتالیست اضافه می گردد، مناسب است. شکل متداول راکتورها اغلب یک راکتور همزن دار است که عموماً همراه با یک لوپ چرخشی خارجی برای افزایش ظرفیت تبادل حرارتی راکتور است.

در راکتورهای Press industria مخلوط واکنش از بین یک مبدل حرارتی به یک لوپ چرخشی پمپ می شود و به کنتاکتور گاز/ مایع برای افزایش جذب بخار اتیلن اکساید در مخلوط واکنش اسپری می گردد. پیشرفته بودن این نوع راکتور نسبت به راکتور مجهز به همزن مشابه توسط E.Santacesaria و همکارانش بیان شده است. فشار عملیاتی معمولی برای دو فرآیند نیمه پیوسته ۴ تا ۵ بار است. اخیراً راکتور Buss loop مشابه راکتور هیدروژناسیون Buss برای تولید اتوکسیلاتها نصب شده است. فشار مطلق عملیاتی در این نوع راکتور ۱۴ بار است. در فرآیند نیمه پیوسته بر اثر محصولات حاصل از واکنش اتوکسیلاسیون افزایش حجم مخلوط واکنش سبب افزایش تراکم فازگازی می شود. عامل محدود کننده فشار ابتدائی فرآیند و نسبت تراکم فازگازی ماکزیمم حد مجاز فشار در راکتور است.

شرایط دیگر عملیاتی نظیر واکنشگر، کاتالیست، دمای فرآیند، بستگی به دستورالعمل در نظر گرفته شده و راکتور مورد استفاده دارد.



یکی از فرآیندهای متداول که از سال ۱۹۹۰ گسترش یافته فرآیند BLR (Buss Loop Reactor) است که امروزه چندین واحد فعال با استفاده از این فرآیند در جهان به تولید می پردازند. شکل واحد اتوکسیلاسیون براساس فرآیند BLR می تواند شامل یک ، دو یا سه بخش زیر باشد.

1- Pre - treatment

2- Post – treatment

3- Reaction

عملیات هر بخش در حالت بچ (ناپیوسته) انجام می گیرد و مراحل فرآیند را می توان سه مرحله فرآیند بچ در نظر گرفت.

۱- Pre – treatment

مواد اولیه با دقت به داخل مخزن Pre – treatment ریخته می شود تا خواص محصول مورد نظر جهت مطابقت با شرایط واکنش اصلی فراهم شود.

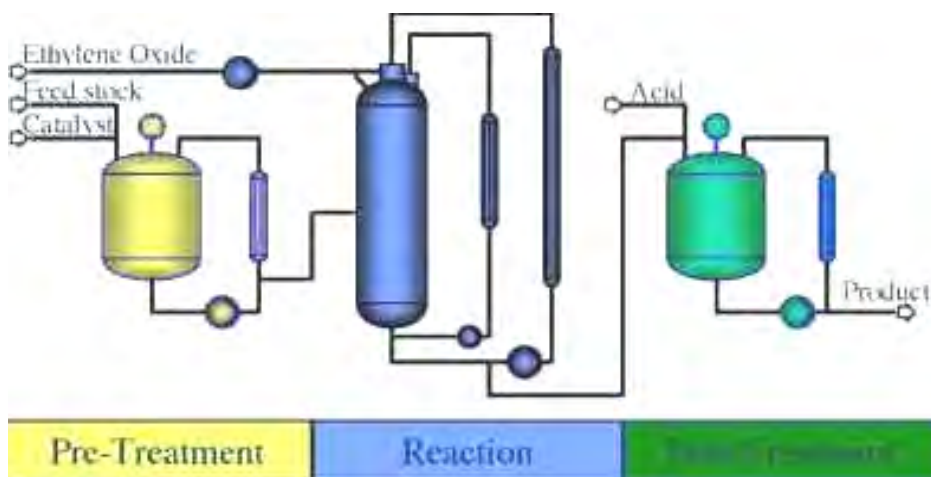
۲- Post – treatment

در این بخش ، خنثی نمودن محصول فرآیند ، صورت می گیرد.

۳- واکنش Reaction

سرعت خوراک اتیلن اکساید بوسیله شرایط مونیتورینگ در راکتور کنترل می شود. زمانیکه واکنش کامل شد اتیلن اکساید باقیمانده سریعاً به غلظت کمتر از ۱ ppm رسانده می شود. تمام واکنش در شرایط خنثی (Inert) انجام می شود که در این حالت، تشکیل مخلوط گازهای قابل انفجار کاملاً از بین می رود. در بخش واکنش، عملیاتی که انجام می شود در یک سیستم بسته بوده و هیچ گازی به همراه اتیلن اکساید شارژ نمی شود.

شکل (۱) نمایی از سه بخش از این فرآیند را نشان می دهد. [۱].



شکل (۱) - نمایی از فرآیند اتوکسیلاسیون

۳- مثالی از یک واحد اتوکسیلاسیون :

در این قسمت به ذکر یک نمونه از واحد اتوکسیلاسیون به همراه مختصری از فرآیند، تجهیزات اصلی مورد نیاز، مواد اولیه و محصول نهایی می پردازیم.

۳-۷- مختصری از فرآیند :

مواد اولیه آلی در راکتور به یک پیش گرمکن (in - line preheater) منتقل می شود . هیدروکسیدپتاسیم به عنوان کاتالیست اضافه می شود و بیج در شرایط خلاء خشک می گردد. راکتور بوسیله گاز نیتروژن به فشار مورد نظر می رسد و اتیلن اکساید در دما و فشار کنترل شده (۵ بار ، 150°C) اضافه می گردد. زمانیکه واکنش به پایان رسید محصول از میان یک in - line cooler به قسمت مخزن اختلاط محصول منتقل می شود.



دومین همایش علوم و فناوری مواد فعال سطحی و صنایع شوینده

دانشگاه صنعتی شریف

۱۹ و ۲۰ خرداد ۱۳۸۹

۳-۲- تجهیزات اصلی :

- ۲ مخزن ذخیره EO استینلس استیل ($2 \times 22 \text{ te}$).
- یک راکتور صنعتی تحت فشار (با ظرفیت $5/5 \text{ te}$) به همراه پیش گرمکن (in – line) و سرد کن نهایی مبدل های حرارتی.
- ۶ مخزن اختلاط استینلس استیل ($2 \times 30 \text{ m}^3$ $4 \times 20 \text{ m}^3$).
- اتاق کنترل با PLG و لوپ کنترل محلی.

۳-۴- مواد اولیه :

- اتیلن اکساید
- الکلهای چرب
- الکلهای سنتزی
- کوکونات مونوگلیسیرید
- کاتالیست (هیدروکسید پتاسیم)

۳-۵- محصول نهایی :

- الکلهای چرب اتوکسیله شده
- الکلهای چرب سنتزی اتوکسیله
- کوکونات مونوگلیسیرید اتوکسیله

۴- مروری تاریخی بر حوادث ایجاد شده در واحدهای اتیلن اکساید و اتوکسیلاسیون:

۴-۱- انفجار در واحد اتیلن اکساید Doe Run olin

یکی از حوادث قدیمی ایجاد شده در واحد اتیلن اکساید مربوط به ۱۷ آوریل سال ۱۹۶۲ در واحد Doe Run olin Matheison است. این حادثه در مخزن ذخیره ۲۶ متر مکعبی اتیلن اکساید رخ داد. در اثر این حادثه ابری از بخارات ناشی از انفجار منطقه را فراگرفت و به تجهیزات اطراف صدماتی وارد گردید.



عامل حادثه: علت این حادثه واکنش شدید اتیلن اکساید جریان برگشتی محلول آمونیاک از یک راکتور لوله ای اتانول آمین به مخزن ذخیره اتیلن اکساید بوده است. از آنجائیکه اتیلن اکساید با شدت در حضور مقادیر ناچیز آمونیاک واکنش می دهد لزوم نصب تجهیزات برای جلوگیری از جریان برگشتی از راکتور اتوکسیلاسیون به مخزن خوراک اتیلن اکساید ضروری است. هر جریان برگشتی از مخلوط واکنش اتوکسیلاسیون به مخزن ذخیره اتیلن اکساید می تواند ما را با واکنشهای خطرناک مشابه مواجه کند.

۴-۲- حادثه ایجاد شده در واحدهای Basle :

حوادث بسیاری در واحدهای اتوکسیلاسیون رخ داده که یا جزئیات این حوادث منتشر نشده است و یا بندرت بصورت گزارش مکتوب در آمده است. حادثه Basle در ۷ دسامبر ۱۹۸۷ در فرآیند Pressindustria صورت گرفت.

عامل حادثه: نشت الکلهای چرب و EO سبب ایجاد آتش گردید و انفجار در محوطه تولید در فضای باز صورت گرفت. در همان سالها درسوئیس دو انفجار در فاز گازی گزارش شده که در راکتور اتوکسیلاسیون همزندان رخ داده است.

در همان سال انفجار در راکتور لوله ای تولید اتانول آمین از EO و آمونیاک در آلمان گزارش شده است.

عامل حادثه: علت انفجار تجمع گاز در محل کوچک در داخل لوله بوده است.

حادثه دیگر که در ایتالیا گزارش شده که مربوط به اتوکسیلاسیون یک آمین در فرآیند راکتور همزندان است. **عامل حادثه:** علت این حادثه مربوط به انباشتگی غیر منتظره EO زمانیکه واکنش بدون کنترل انجام گردیده گزارش شده است. در فرآیند تولید EO و دیگر موارد شرح داده شده، محلول اتیلن اکساید تولید میشود و در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتیگراد ذخیره می گردد. برای غلظتهای بالای ۱۰ درصد وزنی گرم شدن خود به خودی مایع اتفاق می افتد. برخی محلولها فعال هستند و دمای آنها باید کنترل شده باشد.

۴-۳- انفجار در واحد اتیلن اکساید/گلیکول BASF Antwerp (BASANT) [۵]

در ۷ مارس سال ۱۹۸۹ انفجاری در واحد BASANT سبب تخریب منطقه وسیعی گردید.

عامل حادثه: در جریان بازسازی ثابت گردید که ناحیه انفجار ستون آلدئید بوده است. اتیلن اکساید نشت یافته با مواد مرطوب جداشده به همراه زنگ در دمای ۱۸۰ تا ۱۲۰ درجه سانتیگراد تولید پلی اتیلن گلیکول



می نماید. بعداً نشان داده شد که PEG با طول زنجیر بالاتر از چهار مونومر می تواند در پشم شیشه، اکسید شود و باعث ایجاد نقاط داغ بالاتر از دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد گردد. ایجاد دمای بالا برای تجزیه اتیلن اکساید در لوله ها کفایت می کند [۶].

انفجار واحد BASANT درسهایی به ما می آموزد که نهایت دقت در جوشکاری لوله ها و مخازن واحد EO صورت گیرد و کنترل نشستی مواد بعد از نصب با دقت فراوان صورت پذیرد تا از جمع شدن مواد مایع به صورت راکد در لوله های کوچک در صورتیکه دما بالاتر از ۸۰ درجه سانتیگراد باشد جلوگیری گردد. همچنین انتخاب دقیق مواد عایق و کنترل از جهت بدون غبار بودن لوله ها و مواد عایق با استفاده از S.S برای EO و ساده سازی فرآیند تا حد امکان نیز نکاتی است که باید رعایت شود.

۴-۴- انفجار واحد اتیلن اکساید در BP Chemical Antwerp در ۳ ژوئیه سال

۱۹۸۷

در این حادثه واحد EO به علت انفجار شدید در ستون خالص سازی EO سبب تخریب فراوان گردید. عامل حادثه: علت این انفجار نشت EO از فلنچ (Man-Hole) به پکیج عایق در پایه ستون بود. تشکیل PEG و اکسیداسیون با هوا تولید نقاط داغ را می نماید که آغازگر تجزیه EO در یک فاصله راکد داخل ستون می گردد. درسهایی که از این حادثه می آموزیم شبیه نکاتی است که در حادثه واحد Basant بیان شد.

۴-۵- انفجار واحد اتیلن اکساید Seadriff Texas در ۱۲ ماه مارس ۱۹۹۱

انفجار در تقطیر مجدد اکساید (Oxide Redistillation) هنوز به دقت تحت بررسی می باشد.

عامل حادثه: تحقیقات نشان داده است که بعد از لوله Dry-Out، بخار اتیلن اکساید می تواند با ذرات ته نشین شده در دمای بخار وارد واکنش گردد و تولید نقاط داغ با دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد را نماید که می تواند به عنوان آغازگری برای تجزیه اتیلن اکساید باشد. مجموعه ای از حوادث صورت گرفته در واحد های اتیلن اکساید در مقاله Trevoi Kletz در سال ۱۹۸۸ به چاپ رسیده است [۷]. خصوصیات حوادث تاریخی را می توان به صورت زیر بیان نمود:



- در معرض شعله قرار گرفتن خطوط لوله EO متصل به ستون تقطیر سبب انفجار ستون گردید (۱۹۵۵).
- خرابی پمپ رفلاکس باعث از بین رفتن دمای مایع EO گشته و ماده تجزیه شده به خط لوله وارد شد.
- بر اثر تماس با آتش، چندین انفجار با علت‌های متفاوت در تانکر کامیون‌های حمل مواد EO رخ داده است.
- ناشی ناشی از پمپ، سبب آتش سوزی گردید. انتشار شعله های آتش به تجهیزات سبب انفجار گردید.

۵- بررسی عوامل مهم در حوادث

۵-۱- تاثیر جنس مواد همزن و ناخالصیها بر روی پایداری دائمی اتیلن اکساید:

پایداری حرارتی EO در حضور مواد تشکیل دهند ساختمانی جهت بررسی سازگاری این مواد با EO توسط برخی از نویسندگان مورد تحقیق قرار گرفته است. یکی از موارد مورد مطالعه بررسی پایداری حرارتی EO در حضور ناخالصیهایی شبیه آب انجام شده است. بطور عملی بررسی پایداری حرارتی با استفاده از ARC (Accelerating Rate Calorimetry) انجام شده است. T.J.Snee و B.G.Freeder [۸]. پایداری حرارتی ۱/۸ گرم نمونه EO مخلوط با ۰/۲ گرم محلول هیدروکسید سدیم با غلظت مولی بین ۰/۱۲۵ و ۰/۱ را مورد بررسی قرار دادند. پایداری حرارتی اتیلن اکساید خالص بوسیله L.G.Britton [۹] و همچنین تست ARC بررسی گردید.

۵-۲- واکنش EO با آب ، آمونیاک و نمکهای فلزات :

آمونیاک به عنوان ماده واکنش دهنده با EO در راکتور های تولید اتانول آمین شناخته شده است. بنابر این از حضور آب آمینها و آمونیاک در مخازن ذخیره EO باید جلوگیری نمود. ترکیبات حاصل از خوردگی که به زنگ معروف هستند میتوانند به عنوان آغازگر واکنش پلیمریزاسیون آهسته EO در دمای متعارفی عمل نمایند. در دمای بالاتر پلیمریزاسیون سریعتر می گردد. سطح بالای اکسید آهن سبب می شود که تجزیه



EO در دمای ۹۸ درجه سانتیگراد صورت گیرد. کلرید آلومینیوم، کلرید قلع، تیتانیوم و آهن باعث کاهش پایداری حرارتی EO می شود.

۵-۳- تاثیر مواد عایق بر پایداری حرارتی EO :

مواد عایق موجود نیز بر روی پایداری حرارتی EO موثر است. تست ARC بر روی شارژ ۲ گرم مواد عایق انجام شده است. آستانه سرعت حرارت از ۰/۰۲ درجه سانتیگراد بر دقیقه برای آزمون در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد برای عایق سیلیکات کلسیم و ۱۲۰ درجه برای پرلیت و ۱۵۰ درجه سانتیگراد برای پشم شیشه بدست آمد.

آتش سوزی در مواد عایق بطور متناوب سبب ایجاد انفجار در واحد تولید EO و واحد اتوکسیلاسیون گردیده است. نشأت EO در مواد عایق تا تشکیل PEG ادامه دارد. مواد ناشی از خوردگی به همراه ترکیبات عایق، کاتالیزست شناخته شده برای پلیمریزاسیون EO در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد است. PEG ایجاد شده در مواد عایق می تواند بعداً اکسید شود و بطور خود به خودی به دمای بالای ۵۰۰ °C برسد. این دمای بالا برای تجزیه EO در فرآیند جانبی کفایت می کند. Laurence G و H.Giesbrecht این پدیده را در انفجار واحد BASANT بررسی نموده اند. [۹ و ۱۰]

نشأت EO در حضور پشم شیشه مرطوب باعث ایجاد PEG در دمای زیر ۸۰ °C تا ۱۲۰ °C می گردد [۶]. در شرایط اشاره شده خصوصاً در حالتیکه مواد عایق از Fe_2O_3 و یک درصد CrO باشد، ۵۰ درصد PEG تشکیل شده دارای طول زنجیر ۴ یا بیش از ۴ موثرتر است.

نتایج بدست آمده از کارهای آزمایشگاهی نشان می دهد که ترکیب ساختمانی تجهیزات فاقد مواد ناشی از زنگ زدگی برای فرآیند EO مناسب است. به عنوان نمونه جنس مواد مناسب برای فرآیند اتوکسیلاسیون S می باشد. بهترین انتخاب برای مواد عایق foam glass بدون تخلخل و درز است که اکسیداسیون PEG در آن صورت نمی گیرد.

انتخاب فلنج و واشر مناسب از اهمیت بالایی برخوردار است. همچنین فلنج های بزرگ نباید از عایق پوشیده شود تا از نشأت مواد به داخل مواد عایق جلوگیری گردد. استفاده از واشر هایی که با EO واکنش می دهند و یا نسبت به حرارت مقاومت پایین دارند و متورم می گردند می تواند باعث بروز حوادث گردد لذا باید از بکاربردن آنها اجتناب نمود. استفاده از واشرهایی که سریعاً در آتش سوزی از بین می روند توصیه نمی شود. در کشورهای اروپایی واشرهای گرافیکی (Spiral wound graphite) در این واحدها مورد استفاده قرار



می گیرد که در برابر آتش از مقاومت بالایی برخوردار هستند. در انتخاب واشرهای کامپوزیت بایستی این نکته در نظر گرفته شود که اجزای مورد استفاده در کامپوزیت در طول زمان در EO حل نشوند.

۵-۴- انتخاب جنس مواد برای مخزن ذخیره EO

شرایط ذکر شده در بالا را نیز می توان برای جنس مواد جهت ذخیره EO در نظر گرفت. طراحی مخازن ذخیره EO براساس زمان و محل نصب تجهیزات ممکن است کمی متفاوت باشد. شاید برای مخازن ذخیره سازی در نزدیکی واحدهای تولید EO یا حتی تجهیزات اتوکسیلاسیون از کربن استیل به جهت قیمت پایین تر نسبت به سایر موارد استفاده گردد. کربن استیل به کار گرفته شده باید فاقد اکسید آهن باشد تا از تشکیل PEG جلوگیری گردد.

بنا به دلایل یکسان و با در نظر گرفتن شرایط ایمنی، این مخازن سرد شده و با عایق جدا می گردند. ممکن است لازم باشد در زمانهای مختلف عایق مخازن برداشته شده و بازرسی ضخامت و خوردگی صورت گیرد. اگر در انتخاب تجهیزات از S.S استفاده شود، سرد کردن و عایق بندی کمتری مورد نیاز است. در این حالت نیاز به بازرسی و به حداقل می رسد و بازرسی آسانتر می گردد.

مخازن ذخیره کوچکتر در استخر آب قرار می گیرند قسمتی این مخازن در زیر آب قرار می گیرند و یا مخازن را کاملاً در آب قرار می دهند. در حالیکه قسمتی از مخازن در زیر آب قرار می گیرد، قسمت فوقانی مخازن بوسیله اسپری آب خنک می شود. مخازن ذخیره ساخته شده کربن استیل که در معرض آفتاب و بدون سرد کردن قرار می گیرند از حداقل استاندارد برخوردار هستند.

مخازن ذخیره EO، جهت جلوگیری از جوشیدن و مانع شدن از انفجار ناشی از تجزیه فاز گازی و آسان شدن پمپاژ مواد راکتور، تحت فشار گاز نیتروژن هستند.

در واقع نیاز به ذخیره در فشار بالاتر از فشار راکتور اتوکسیلاسیون جهت جلوگیری از جریان برگشتی از راکتور به مخزن ذخیره تنها برای فرآیندهای اتوکسیلاسیون در فشار کم ۴ تا ۵ بار وجود دارد. برای فرآیندهای فشار بالاتر از ۱۰ بار اشکال ذخیره در فشار بالا ممکن است بیش از فایده جلوگیری از جریان برگشتی باشد.



۶- خطرات ناشی از انفجار فاز گازی :

دامنه انفجار بخار EO در هوا در فشار اتمسفری از ۲/۶ درصد حجمی تا ۱۰۰ درصد حجمی و حداقل انرژی لازم برای اشتعال ۰/۰۶۵mJ است. بخار EO خالص دارای قابلیت اشتعال سریع است و بدون حضور هوا با شعله ور شدن تجزیه می گردد. حداقل انرژی لازم برای تجزیه که به اختصار به (Minimum MDE Decomposition Energy) نشان داده

می شود برای بخار EO به دما، فشار و به عوامل دیگر بستگی دارد.

MDE بخار اتیلن اکساید توسط M.Glor و R.Siwiek پیشنهاد گردید. مشخص گردید که MDE بخار اتیلن اکساید در فشار مطلق ۳/۵ بار برابر ۲۰۰ mJ است. دما بر روی MDE اتیلن اکساید بین ۲۵°C و ۱۰۰°C تاثیری ندارد. [۱۱].

برای دمای ابتدایی ۶۰ درجه سانتی گراد و فشار ۲۵PSIG (فشار مطلق ۲/۷ بار) ، رقیق نمودن EO با نیتروژن باعث افزایش انرژی اشتعال می گردد. با ۱۰٪ حجمی نیتروژن، انرژی اشتعال یک ژول و با ۴۰ درصد حجمی نیتروژن حتی با تخلیه الکتریکی ۱۰۰۰ ژول، اشتعال مشاهده نمی شود. غلظت نیتروژن برای جلوگیری از اشتعال با ۴۵ ژول تخلیه الکتریکی از مخلوط EO و نیتروژن برای دمای بین ۶۰ و ۱۹۰°C و فشار ۱۰، ۲۵، ۴۵، ۸۰ PSIG ، فشار مطلق ۱/۷، ۲/۷، ۴ و ۶/۴ پیشنهاد شده است [۱۲]. در فرآیند با ایمنی بالا در دمای ۱۶۰°C زیر فشار مطلق ۴ بار، ۴۵ درصد حجمی نیتروژن در راکتور فاز گازی لازم است. با افزایش فشار و افزایش دما میزان غلظت نیتروژن مورد نیاز بطور پیوسته افزایش می یابد. حضور غلظت بالای نیتروژن در راکتور اتوکسیلاسیون فاز گازی، سرعت واکنش را کاهش می دهد. بنابراین لازم است که دقیقاً غلظت نیتروژن برای ترکیب واقعی فاز گازی تنظیم گردد. [۱۱ و ۱۲ و ۱۳].

این مسئله عملاً برای تولید بالای تعداد محدودی از اتوکسیلاتها امکان پذیر است. این مورد عملاً برای مقادیر کم تولید تعداد زیادی از محصولات مختلف صورت نمی پذیرد.

بحث و نتیجه گیری :

در نظر گرفتن خصوصیات و رفتار اتیلن اکساید در شرایط مختلف واکنش، تجهیزات انتقال دهنده، مخازن نگهداری و همچنین ملاحظات اساسی در انبارداری به همراه آگاهی از تجربیات و اتفاقات سایر واحدها در کشورهای مختلف این امکان را به ما خواهد داد تا امکان ایجاد خطرات ناشی از این فرآیند به حداقل کاهش یابد.



مراجع :

- ۱- ایرانپور، سعید و همکاران، کاربرد و روشهای تولید استرهای پلی اتیلن گلیکول، گروه پژوهشی طراحی فرایند های شیمیایی، جهاد دانشگاهی واحد تهران، ۱۳۸۴.
- ۲- ثقفی، رضا و همکاران، طرح تولید گلیسرول کوکوات اتوکسیله (گلیسروکس)، گروه پژوهشی طراحی فرایند های شیمیایی، جهاد دانشگاهی واحد تهران، ۱۳۸۴.
- 3- <http://www.answer.com> & www.chemfinder.com
- 4- <http://www.usedplants.com/html/ethoxilation.html>
- 5- Explosion at the BASF Antwerp Ethylene Oxide / Glycol plant, *Loss Prevention Bulletin*, vol 100, August 1991 : 1-12.
- 6- V. Schliephake, H. Giesbrecht, Ü Löffler, Formation and self-ignition of polyglycols in insulation materials : a source of danger for ethyleneoxide plants, *7th International Symposium on Loss. Prevention and Safety Promotion in the process industries*, Taormina, Italy, Paper n° 8 : 1-22, 4-8 May 1992.
- 7- Trevor A. Kletz, Fires and explosion of hydrocarbon oxidation plants, *Plant Operations Progress*, Vol. 7 n° 4, October : 226-230, (1988).
- 8- B.G. Freeder, T.J. Snee, J. Loss, *Prevention Process Ind*, Vol. 1, July : 164-168, (1988).
- 9- L.G. Britton, Thermal stability and deflagration of ethylene oxide, *Plant Operations Progress*, Vol. 9, n° 2 : 75-86, (1990).
- 10- L.G. Britton, Spontaneous fires in insulation, *Plant Operations Progress*, Vol. 10, n° 1 : 27-44, (1991).
- 11- M. Glor, R. Siwek, Minimum energy necessary to initiate decomposition of ethylene oxide vapour, *7th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the process Industries*, Taormina, Italy, paper n° 78 : 1-13, 4-8 May (1992).
- 12- R.K. June, R.F. Dye, Explosive decomposition of ethylene oxide, *Plant Operations Progress*, Vol. 9, n° 2 : 67-74, (1990).
- 13- R. Siwek, E. Rosenberg, 1989, Prevention of ethylene oxide decomposition, *International Symposium Loss Prevention and Safety Promotion in the process industries*, Oslo, paper n° 52 : 1-15, (1989).