

فرآیندهای مختلف تبدیل متانول به الفین ها

امین رستمی^۱

^۱ فوق لیسانس مهندسی شیمی گرایش طراحی فرآیند

چکیده

الفین های سبک همچون اتیلن، پروپیلن و بوتیلن از مهمترین مواد حد واسط صنایع پتروشیمی می باشند. فرایند تبدیل متانول به الفین تکنولوژی جدیدی است که بر اساس کراکینگ کاتالیزوری بنا شده است و با توجه به نیاز بالای صنایع پتروشیمی به الفین ها یکی از فرآیندهای مورد توجه در تولید الفین ها است.

صنعت پتروشیمی صنعتی است که با استفاده از مواد و هیدروکربن های نفتی و انجام پاره فعل و انفعالات شیمیایی فرآورده های گوناگونی با ارزش افزوده ای نزدیک به ده تا پانزده برابر ارزش نفت خام و گاز تولید می نماید [۱]. در سال های آغازین گسترش این صنعت، اغلب صنایع پتروشیمی در آمریکای شمالی متمرکز بود ولی در سال های اخیر مرکز ثقل این صنایع بتدریج به اروپا و ژاپن منتقل شده است و به موازات این انتقال، این صنعت در کشور های جهان سوم نیز جای باز کرده است. بطوریکه این صنعت امروزه یکی از مهمترین صنایع مادر به شمار می رود، چرا که از برشهای نفتی که کاربرد کمتری دارند استفاده کرده، امکانات بسیار زیادی در تولید هزاران فرآورده در مقیاس بالا و با ارزش افزوده بالا، تولید می نماید که اکثر آنها بعنوان ماده اولیه در دیگر بخش ها بخصوص صنایع پایین دستی یا کشاورزی مورد استفاده قرار می گیرد که حذف این موارد زندگی روزمره ما را دچار اختلال خواهد کرد. روش تحقیق کتابخانه ای می باشد.

کلمات کلیدی: متانول، الفین، فرآیند، تبدیل

مقدمه

اولفین‌ها نقش بزرگی در صنعت پتروشیمی دارند و اساسا سعی بر این است که تکنولوژی اولفین‌ها مخصوصا اتیلن که یکی از محصولات اولیه این واحدها می باشد، بهبود بخشیده شود. محصولات جانبی دیگری که از واحد اولفین‌ها بدست می آیند؛ عبارتند از پروپیلن، بوتادین، بوتن، هیدروژن، آروماتیک‌ها و کک. از شکست حرارتی انواع مختلفی از هیدرو کربن‌های اشباع، اتان، پروپان، ایزوبوتان، نفتا، گازوئیل، اتانول، متانول و هگزان، اولفین‌های سبک بخصوص اتیلن تهیه می شود [۲].

براساس بررسی‌هایی که بین سال‌های ۱۹۹۸-۱۹۸۵ توسط شرکت CMAI بدست آمده است، متانول پایین‌ترین و اولفین‌ها بالاترین سطح درآمد را دارند؛ از طرفی می توان متانول را بر حسب نوع کاتالیزور و شرایط عملیاتی به بنزین یا اولفین‌های سبک- که ترکیبات مهمی برای صنعت پتروشیمی می باشند- تبدیل کرد. اولفین‌ها بعنوان محصول اولیه صنایع پتروشیمی، ماده اولیه بسیاری از صنایع دیگر می باشند.

استفاده از فناوری‌های نوین با قابلیت‌های بیشتر، یکی از روش‌های بهبود بخشیدن به کیفیت کار و برتری جویی در رقابت با سایر تولیدکنندگان و در اختیار گرفتن بازار است. در صنایع پتروشیمی به خصوص در خاورمیانه، به سبب وجود تولیدکنندگان متعدد و رقابت نزدیک کشورهای تولیدکننده مواد پایه، استفاده از فناوری‌های نوین بسیار به صرفه خواهد بود.

یکی از این روش‌ها تبدیل متانول به الفین و بنزین است که افزون بر نو و اقتصادی بودن، برای کشورهای که از گاز طبیعی به عنوان خوراک پتروشیمی استفاده می کنند، امتیازهای ویژه ای دارد.

اتیلن و پروپیلن مهمترین الفین‌های پایه هستند که جهت ساخت پلیمرهای مختلف، بازارهای بزرگی را به خود اختصاص داده اند.

در فرایند تبدیل متانول به الفین، متانول خام به اتیلن و پروپیلن تبدیل می گردد. در طی این فرایند نخست گاز طبیعی به متانول خام تبدیل می شود و در مرحله دوم متانول به دست آمده، از طریق یک واکنش کاتالیستی به اتیلن و پروپیلن تبدیل می شود.

پیدایش فرآیند تبدیل متانول به اتیلن^۱ و تاریخچه آن

واکنش‌های تبدیل متانول به بنزین، توسط شرکت موبیل اویل^۲، تکنولوژی فرآیند متانول به هیدروکربن^۳ و اساساً فرآیندهای تبدیل متانول به بنزین^۴ و متانول به الفین‌ها^۵ به عنوان یک روش جدید برای تبدیل ذغال سنگ و گاز طبیعی، به بنزین با عدد اکتان بالا و مهم‌تر از آن جهت تولید الفین‌های با ارزش افزوده بالا، مطرح گردید [۳]. در سال‌های اخیر، فرآیند تبدیل متانول به اتیلن به عنوان یک روش نو در جهت تولید اتیلن با بازده بالا از خوراک متانول توسعه یافته است. این روش از روش تبدیل متانول به الفین‌ها نشأت گرفته است. از آنجایی که متانول از طریق گاز سنتز (مخلوط CO و H₂) به دست آمده از ریفرمینگ^۶ گاز طبیعی و فرآیند گازی سازی ذغال سنگ^۷ تولید می‌شود، لذا با این روش وابستگی به خوراک نفت خام و برش‌های نفتی تا حدود زیادی از میان می‌رود و با توجه به فراوانی منابع گاز طبیعی در کشورمان، می‌توان در آینده بر روی این روش به عنوان یک روش اقتصادی، برای تولید ماده استراتژیک اتیلن حساب کرد. شایان ذکر است که از طریق روش‌های بیوتکنولوژی نیز می‌توان متانول را تولید کرد.

۳-۱- تفاوت‌های دو فرآیند MTO و MTP

هدف فرآیند MTO بالا بردن انتخاب پذیری برای الفین‌های سبک از قبیل اتیلن، پروپیلن و بوتن‌ها می‌باشد. در حالی که هدف فرآیند MTP فقط بالا بردن انتخاب پذیری ماده ارزشمند پروپیلن می‌باشد [۳]. انتخاب‌پذیری پروپیلن در یک بار عبور از رآکتور و همچنین نسبت پروپیلن به اتیلن (P/E) در فرآیند متانول به پروپیلن همچنان در حد پایینی قرار دارد. لذا در

^۱ Methanol to ethylene (MTO)

^۲ Mobil Oil

^۳ MTHC

^۴ MTG

^۵ MTO

^۶ Reforming

^۷ Coal Gasification

حال حاضر بر روی سیستم‌های برگشت متانول تبدیل نشده به راکتور کار می‌شود تا بتوان نسبت P/E در فرآیند متانول به پروپیلن را افزایش داد. در مقایسه با فرآیند MTO رایج که در آن اتیلن به عنوان محصول غالب مد نظر است، نسبت بالای پروپیلن به اتیلن (P/E) مشخصه اصلی فرآیند MTP می‌باشد. در سال‌های گذشته، توجه فراوانی به فرآیند MTO گردیده است به نحوی که فرآیند MTP کمتر مد نظر بوده است. نسبت بالای پروپیلن به اتیلن می‌تواند تحت شرایط پایین بودن فشار جزئی متانول در خوراک بدست آید. این شرایط را می‌توان با به کار بردن گاز حامل اضافی، یا با افزایش نسبت آب به متانول در خوراک، ایجاد کرد. هر چند که فشار بخار بسیار پایین متانول در خوراک، باعث غیر اقتصادی شدن فرآیند می‌گردد. با مطالعه منابع مختلف، به نظر می‌رسد که نسبت بهینه آب به متانول، ۸۰٪ مولی به ۲۰٪ مولی باشد [۴]. چانگ^۸ و همکارانش گزارش کردند که کاهش اسیدیته برونشده ژئولیت H-ZSM-۵ می‌تواند انتخاب پذیری آن را نسبت به پروپیلن افزایش دهد [۵].

۱-۴- اتیلن محصول کلیدی صنایع پتروشیمی

اتیلن یکی از مهمترین محصولات واحد های اولفین و نیز مهمترین ماده سنتزی آلی می‌باشد [۶]. از طرف دیگر؛ از اتیلن برای تهیه پروپیلن و دیگر مواد استفاده می‌شود. سرعت تولید اتیلن از ۲۹ میلیون پوند در سال ۱۹۸۵ به ۴۶/۷ میلیون پوند در سال ۱۹۹۵ افزایش یافته است [۷]. تقاضای حدود ۱۰۰ میلیون تن اتیلن در سال ۲۰۰۰، شاخص صنعت پتروشیمی در جهان و وجود بازارهای گسترده مواد پتروشیمی و پلیمر، همگی حکایت از این دارند که نباید حتی یک قدم از قافله ایجاد و گسترش این صنعت، عقب بمانیم. با توجه به پایه های ساختاری اولیه مواد شیمیایی و تنوع پلاستیک در سراسر جهان، اکنون تقاضا برای اتیلن تقریباً بیش از دو برابر ۱۵ سال قبل است که ناشی از سرعت رشد تقاضای این ماده در سراسر جهان است. براین اساس سرمایه گذاری بیشتر و قابل توجه تری در واحدهای اولفین- که مناسب این تقاضا باشد- مورد نیاز خواهد بود.

نظر به اینکه می‌توان اتیلن را از خوراک های مختلفی بدست آورد، انتخاب یک خوراک و نیز یک روش تهیه مناسب مانند کراکینگ حرارتی و یا تبدیل کاتالیستی، تحت تاثیر بازار و سودآوری هر پروسه خواهد بود.

^۸ Chang

۵-۱- فرآیندهای تولید الفین

۱-۵-۱- کراکینگ با بخار آب

کراکینگ با بخار آب برش‌های نفتی اصلی‌ترین فرآیند تولید الفین‌ها است. در واقع تمام اتیلن و حدود ۷۰ درصد پروپیلن تولیدی با استفاده از این فرآیند تولید می‌شود. خوراک این واحدها عمدتاً شامل اتان، نفتا، نفت گاز، پروپان و هیدروکربن‌های دیگر بوده و توزیع محصولات شدیداً وابسته به خوراک مصرفی واحد پیرولیز است. خوراک با وزن مولکولی پایین، مقادیر زیادی اتیلن تولید می‌کند. هرچه وزن مولکولی خوراک مورد استفاده بالاتر باشد بهره پروپیلن افزایش پیدا خواهد کرد [۸].

جدول ۱-۱ درصد وزنی محصولات تولیدی توسط فرآیند پیرولیز با استفاده از خوراک‌های مختلف [۸]

	Ethane	Propane	Naphtha	Gas Oil
Ethylene	۷۶	۴۲	۳۱	۲۳
Propylene	۳	۱۶	۱۶	۱۷
Butene	۲	۵	۹	۹
Hydrogen	۹	۲	۲	۱
Methane	۶	۲۸	۱۷	۱۱

با وجود اینکه روش‌های متفاوتی برای انجام این فرآیند وجود دارد، تمامی آن‌ها با ورود خوراک و بخار آب به کوره‌ی پیرولیز شروع می‌شود. در کوره پیرولیز مخلوط خوراک و بخار آب تا دمای کراکینگ گرم شده و به دمای لازم جهت شروع واکنش‌های کراکینگ می‌رسد (حدوداً ۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد). این دما برای کراکینگ اتان نسبت به خوراک‌های سنگین‌تر بیشتر است [۹].

اگرچه کراکینگ با بخار آب اصلی ترین فرآیند تولید الفین می باشد ولی بازده این فرآیند نسبت به پروپیلن بسیار پایین است. در طی دهه‌ی اخیر تکنولوژی‌های جدیدی به منظور

بهبود مقدار پروپیلن خروجی توسعه داده شده است. تکنولوژی‌هایی مثل آسی تی توسط شرکت لوموس^۹، تکنولوژی سوپر فلکس توسط شرکت کلوگ^{۱۰} و تکنولوژی پروپیلر توسط شرکت لورجی^{۱۱} بوجود آمده‌اند. فرآیند آسی تی بر پایه‌ی تبدیل یک مول اتیلن و یک مول بوتیلن به دو مول پروپیلن طراحی شده و با فرآیند کراکینگ با بخار آب ترکیب می شود. این فرآیند توانایی افزایش نسبت پروپیلن به اتیلن از ۰/۶۵ به ۱ را دارد [۱۰]. از طرف دیگر تکنولوژی‌های سوپرفلکس و پروپیلر توانایی تولید هیدروکربن‌های سنگین تر و نسبت پروپیلن به اتیلن تا حدود ۰/۸ را دارند.

۱-۵-۲- کراکینگ کاتالیستی بستر سیال

در حال حاضر ۳۱/۲ میلیون تن در سال یا ۲۸ درصد پروپیلن جهان از طریق فرآیند کراکینگ کاتالیستی بستر سیال تولید می‌شود. در این فرآیند نفت گاز سنگین به هیدروکربن‌های سبک تر شکسته می‌شود [۹].

اخیرا تکنولوژی کراکینگ کاتالیستی بستر سیال جدیدی توسط پژوهشگران چینی به نام کراکینگ کاتالیستی عمیق^{۱۲} توسعه داده شده است. فرق اساسی این فرآیند با فرآیندهای معمولی حداکثر تولید پروپیلن و ایزو الفین‌ها می‌باشد. مقایسه بین محصولات تولیدی توسط این فرآیند و فرآیند کراکینگ کاتالیستی بستر سیال در جدول ۱-۲ نشان داده شده است که بیان گر افزایش قابل توجه در میزان الفین‌های سبک تولیدی توسط فرآیند جدید کراکینگ کاتالیستی بستر سیال است [۱۱].

جدول ۱-۲ مقایسه بین درصد وزنی محصولات تکنولوژی‌های FCC و DCC [۱۱]

^۹OCT by Lummus

^{۱۰}Superflex by Kellogg

^{۱۱}Propylur by Lurgi

^{۱۲}Deep Catalytic Cracking

	Deep Catalytic Cracking (DCC)	Fluid Catalytic Cracking (FCC)
Ethylene	۶،۱	۰،۸
Propylene	۲۱	۴،۹
Isobutylene	۵،۱	۱،۹

۱-۵-۳- هیدروژن زدائی از پارافین ها

در سال‌های اخیر به خاطر افزایش مصرف پروپیلن برای ساخت پلی پروپیلن، فرآیند هیدروژن زدائی از پروپان اهمیت زیادی پیدا کرده است. چهار تکنولوژی کتوفین^{۱۳}، اف بی دی^{۱۴}، اورفلکس^{۱۵} و استار^{۱۶} ارائه کننده این فرآیند هستند.

فرآیند مشابهی برای هیدروژن زدائی از اتان توسعه داده شده ولی تا به حال راکتور مناسب تجاری برای این فرآیند طراحی نشده است [۱۲].

۱۳ CATOFIN

۱۴ FBD

۱۵ Oleflex

۱۶ STAR

مهمترین مانع در جهت تجاری‌سازی فرآیندهای هیدروژن زدائی، محدودیت‌های ترمودینامیکی و دمای عملکرد بالا است. درصد تبدیل پایین واکنش، جداسازی و برگشت مواد واکنش نداده به راکتور را اجتناب‌ناپذیر می‌کند. برای غلبه بر این دو محدودیت محققان دو راه‌حل پیشنهاد کرده‌اند:

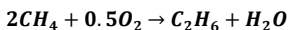
(۱) استفاده از سیستم‌های غشایی برای دسترسی به تبدیل بالا در دمای پایین بوسیله‌ی جداسازی هیدروژن و جابه‌جایی نقطه‌ی تعادل واکنش

(۲) هیدروژن‌زدائی اکسایشی جهت غلبه بر محدودیت‌های ترمودینامیکی و کار در دمای پایین [۱۳].

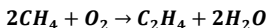
۱-۵-۴- جفت شدن اکسایشی متان^{۱۷}

در سال ۱۹۸۲ با انتشار مقاله‌ای توسط موسسه‌ی یونیون کرپید^{۱۸} پیشرفت غیر منتظره‌ای در زمینه شیمی متان رخ داد که ثابت می‌کرد می‌توان دو مولکول متان را به صورت اکسایشی جفت کرده و به اتیلن و اتان تبدیل کرد [۱۴].

(۱-۱)



(۲-۱)



پژوهش‌های اولیه نشان می‌داد که در یک چرخه‌ی کاتالیستی واکنش اکسایش متان به خوبی انجام می‌شود. در سال‌های بعد نتایج بدست آمده از روی کارهای هینسن و همکارانش [۱۴]

^{۱۷} OCM

^{۱۸} Union Carbid

مشخص کرد که وارد کردن همزمان متان و اکسیژن به راکتور، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. یک سال بعد لانسفورد و همکارانش [۱۵] مقاله‌ای در مورد فعالیت بالای کاتالیست‌های لیتیم و اکسید منگنز تحت شرایط خوراکی همزمان اکسیژن و متان منتشر کردند. از طرف دیگر وارد کردن کلرین به جریان مواد ورودی راکتور تاثیر خوبی در انتخابگری نسبت به اتیلن نشان می‌داد [۱۴].

بخاطر قیمت پایین گاز طبیعی در طول دهه‌ی گذشته، تحقیقات بسیار وسیعی توسط شرکت‌های نفت و گاز و سایر سازمان‌ها مانند شرکت‌های گاز بیریتش، موبیل، بی پی و آرکو^۱ در مورد این فرآیند انجام شده است. به عنوان مثال کاتالیست سدیم کلراید/اکسید منگنز/سیلیکات^۲ تهیه شده توسط شرکت بی پی، ۳۰ درصد انتخابگری نسبت به اتیلن دارد [۱۶].

بر خلاف حجم زیاد تحقیقات انجام شده بر روی فرآیند جفت شدن اکسایشی متان، موانع زیادی در راه تجاری سازی این فرآیند وجود دارد. این موانع شامل انتخاب‌گری محدود نسبت به اتیلن و گرمای بسیار بالای تولیدی که نیازمند طراحی خاصی از راکتور است. علاوه بر این موارد، فلزاتی که معمولاً در ساخت راکتورهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند واکنش احتراق کامل متان را تسریع کرده و باعث تولید دی‌اکسید و مونوآکسید کربن در حجم بسیار بالایی می‌شوند [۱۵].

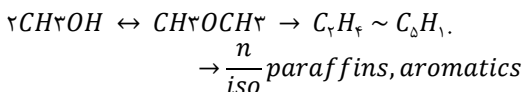
۱-۶- تبدیل متانول به الفین

متانول مهمترین ماده‌ی اولیه در ساخت فرمالدئید، ام تی بی ئی، استیک اسید و طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی است. کاهش نرخ مصرف ام تی بی ئی بخصوص به خاطر ممنوعیت مصرف آن در تولید بنزین، تولید کنندگان متانول را مجبور به پیدا کردن مصرف جدیدی برای متانول کرده است [۸].

^۱ British gas, Mobil, BP and Arco

^۲ NaCl/MnOx/SiO₂

تولید الفین‌های سبک از متانول نخستین‌بار توسط شرکت موبیل^{۲۱} در سال ۱۹۷۷ در طول تحقیقات انجام شده برای فرآیند تبدیل متانول به بنزین شناخته شد [۱۷]. در فرآیند تبدیل متانول به بنزین بر روی کاتالیست زد اس ام-۲۴۵، ابتدا متانول آبیگری شده و به دی متیل اتر تبدیل می‌شود. در ادامه، مخلوط تعادلی دی متیل اتر، آب و متانول به الفین‌های سبک تبدیل شده و در مرحله‌ی نهایی الفین‌های سبک به مخلوطی از الفین‌های سنگین، پارافین‌ها، آروماتیک‌ها و نفتن‌ها تبدیل می‌شوند:



با متوقف کردن واکنش در مرحله دوم بجای تولید بنزین، می‌توان مستقیماً الفین‌های سبک تولید کرد. در سال‌های بعد تلاش‌های زیادی برای افزایش انتخابگری نسبت به الفین‌های سبک‌تر بخصوص بر روی ژئولیت‌های با حفره‌های ریزتر انجام گرفت [۱۷].

از میان ژئولیت‌های بررسی شده زد اس ام-۵ و ساپو-۳۳۴^{۲۲} بخاطر کارایی عالی در تبدیل متانول به الفین، توجه‌یادی را به خود جلب کرده‌اند. متاسفانه با استفاده از زد اس ام-۵ طیف وسیعی از محصولات، بویژه آروماتیکها و پارافین‌ها تولید می‌شود. به منظور بهبود انتخابگری نسبت به الفین‌های سبک، روش‌های زیادی از جمله کار در شرایط عملیاتی با زمان ماند پایین و درصد تبدیل پایین متانول و همچنین برخی تغییرات بر روی کاتالیست مورد بررسی قرار گرفته است. روش اول نیازمند برگشت مقدار زیادی متانول واکنش نداده به راکتور و در نتیجه غیرفعال شدن سریع‌تر کاتالیست است. از طرف دیگر تلاش‌های قابل توجهی در جهت بهبود کاتالیست زد اس ام-۵ برای افزایش انتخابگری کاتالیست نسبت به الفین‌های سبک انجام شده است [۱۸].

^{۲۱} Mobil

^{۲۲}ZSM-۵

^{۲۳}SAPO-۳۴

مروری جامع توسط چنگ [۱۹] بر چگونگی این تغییرات و تاثیر آن‌ها انجام شده است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که در تمامی موارد، مقادیر قابل توجهی آروماتیک تولید می‌شود.

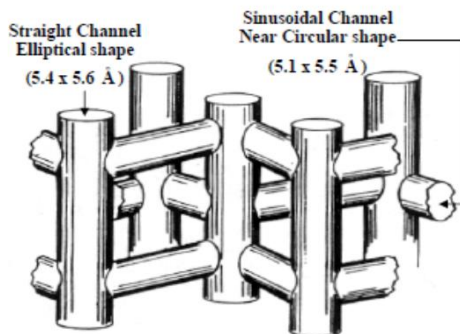
استفاده از ژئولیت‌های با حفره‌های ریز، بویژه ساپو-۳۴ اجازه‌ی تشکیل گزینشی الفین‌های سبک حتی در تبدیل کامل متانول را می‌دهد. این عملکرد مربوط به ساختار سه بعدی شبکه ساپو-۳۴ نسبت به ساختار کانالی زد اس ام-۵ و قدرت اسیدی متوسط این کاتالیست نسبت به زد اس ام-۵ است.

۷-۱- بررسی کاتالیزورهای مورد استفاده در فرآیند متانول به الفین‌ها

در این بخش به بررسی و مقایسه‌ی ساختار و قدرت اسیدی دو کاتالیست مهم این فرآیند یعنی ژئولیت‌های زد اس ام-۵ و ساپو-۳۴ پرداخته شده است.

۷-۱-۱- ساختار

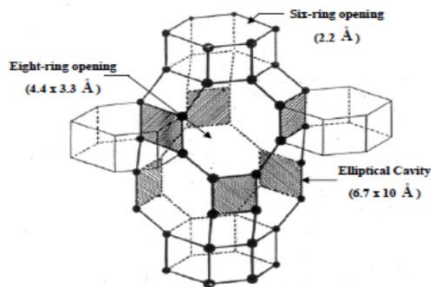
کاتالیست زد اس ام-۵ دو مدل کانال متقاطع دارد: کانال‌های سینوسی با مقطع نزدیک به دایره با ابعاد تقریبی $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ و کانال‌های مستقیم با سطح مقطع $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$ شکل ساده‌ای از کانال‌های زد اس ام-۵ در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۲۰].



شکل ۱-۱ ساختار هندسی زد اس ام-۵ [۲۰]

کاتالیست ساپو-۳۴ دارای ساختار کابازیت^{۲۴} بوده که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. این ساختار متشکل از حلقه‌های شش ضلعی است که در هر سلول کاتالیست یک حفره ایجاد می‌کنند. ابعاد این حفرات تقریباً ۶٫۷ تا ۱۰ آنگستروم بوده و این حفره‌ها بوسیله‌ی روزنه‌هایی به ابعاد $4.4 \times 3.3 \text{ \AA}$ به شش روزنه‌ی دیگر متصل هستند [۲۱]. انواع مختلف SAPO ها به صورت مخفف با SAPO-n نمایش داده می‌شوند. از پر کاربردترین کاتالیزورهای SAPO می‌توان به SAPO-۱۱، SAPO-۱۸، SAPO-۳۴ اشاره کرد. اندازه حفرات

SAPO-۱۸ و SAPO-۳۴ نسبت به SAPO-۱۱ کوچکتر می‌باشند. اندازه گیری سایت-های اسیدی نشان می‌دهد که SAPO-۳۴ نسبت به دو SAPO دیگر، قدرت اسیدی بالایی دارد [۲۲]، ولی به علت کوچک بودن اندازه حفرات این کاتالیزور، عمل غیر فعال شدن این نوع SAPO، سریع‌تر اتفاق می‌افتد. به خاطر غیر فعال شدن سریع SAPO-۳۴، این کاتالیزور نیاز به بازیابی مداوم دارد. بنابراین برای فرآیندهایی که SAPO-۳۴ در آن به کار می‌رود، استفاده از رآکتور بستر سیال به دلیل تسهیل عملیات کک زدایی کاتالیزور، بهترین انتخاب می‌باشد [۲۲].



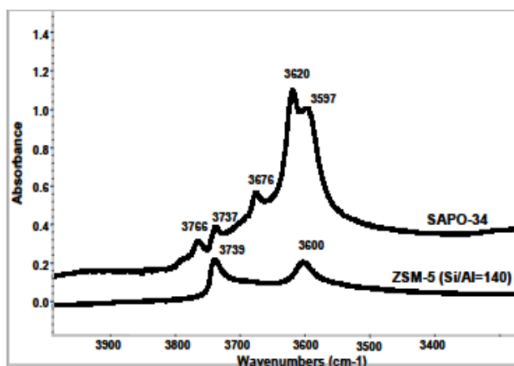
شکل ۱-۲ ساختار هندسی ساپو-۳۴ [۲۰]

^{۲۴}chabazite

در ساختار کاتالیست‌های ژئولیتی دو نوع سایت کاتالیستی لوئیس و برونشند وجود دارد که سهم سایت‌های اسیدی لوئیس در تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها در مقایسه با سایت‌های اسیدی برونشند تقریباً قابل صرفنظر کردن است. اندرسون و همکارانش [۲۳] نشان دادند که سایت‌های فعال در تبدیل متانول، سایت‌های برونشند هستند.

به منظور مقایسه‌ی قدرت اسیدی این دو کاتالیست، آنتونی و همکارانش [۲۴] دو نمونه از زد اس ام-۵ و ساپو-۳۴ را با استفاده از آنالیز اف تی آی آر^{۲۵} با همدیگر مقایسه کردند. این آنالیز (شکل ۱-۳) نشان می‌دهد که ساپو-۳۴ دارای گروه‌های هیدروکسیل بیشتری نسبت به زد اس ام-۵ است. گروه‌های بازی کاتالیست ساپو-۳۴ مربوط به باندهای ۳۶۷۵ و ۳۷۴۰ دارای

قدرت اسیدی ضعیفی هستند و برای واکنش‌های کاتالیستی اسیدی هیچ گونه فعالیتی نشان نمی‌دهند. در نتیجه الفین‌های سبک تولیدی بر روی این کاتالیست‌ها تبدیل به پارافین و یا ترکیبات حلقوی نمی‌شوند. دو سایت اسیدی دیگر مربوط به باندهای ۳۶۲۰ و ۳۵۹۶ دارای قدرت اسیدی قویتری هستند و فعالیت بالای کاتالیست ساپو-۳۴ در تبدیل متانول به الفین‌های سبک وابسته به وجود گروه‌های هیدروکسیل مربوط به باند ۳۶۱۰ است.



شکل ۱-۳ آنالیز اف تی آی آر برای ساپو-۳۴ و زد اس ام-۵ [۸]

در پژوهشی دیگر که توسط اندرسون و همکارانش [۲۴] انجام شده است تاثیر نسبت سیلس به آلومینیوم بر قدرت اسیدی این کاتالیست‌ها بررسی شده است. این پژوهش نشان می‌دهد که در حالی که قدرت اسیدی کاتالیست زد اس ام-۵ با افزایش این نسبت کاهش پیدا می‌کند، قدرت اسیدی ساپو-۳۴ با افزایش این نسبت، افزایش پیدا می‌کند.

۱-۷-۳- غیر فعال شدن کاتالیست ساپو-۳۴

فرآیند غیر فعال شدن کاتالیست زمانی آغاز می‌شود که آروماتیک‌ها و هیدروکربن‌های سنگین شروع به تشکیل در داخل حفره‌های کاتالیست کنند. این مولکول‌ها به خاطر بزرگ بودن قطرشان نسبت به منافذ کاتالیست قادر به نفوذ در داخل ساختار کاتالیست ساپو-۳۴ و خروج از این کاتالیست نبوده، بنابراین در داخل کاتالیست تجمع کرده و مانع دسترسی مولکول‌های متانول به سایت‌های فعال می‌شوند.

شرایط عملیاتی نقش مهمی در سرعت غیر فعال شدن کاتالیست بازی می‌کند. مارچی و فرومنت [۲۵] با افزایش دما و اضافه کردن آب به خوراک ورودی راکتور، نرخ غیر فعال شدن کاتالیست را به شدت کند کردند. اضافه کردن آب موجب ضعیف کردن سایت‌های اسیدی و کند کردن واکنش هیدروژن دار شدن الفین‌های سبک می‌شود و افزایش دما برای افزایش سرعت تشکیل الفین‌ها نسبت به آروماتیک‌ها موثر است.

۱-۸- فرایند MTO در ایران

در صنایع پتروشیمی، خصوصاً در خاورمیانه به دلیل وجود تولیدکنندگان متعدد ورقابت نزدیک کشور های تولید کننده مواد پایه، استفاده از تکنولوژی های نوین بسیار به صرفه خواهد بود. فرایند تبدیل متانول به اولفین از این موارد می باشد که علاوه بر نو و اقتصادی بودن آن دارای امتیازات ویژه ای برای کشورهایی است که از گاز طبیعی به عنوان خوراک پتروشیمی استفاده می کنند. در کشور ما بدلیل نیاز به تولید مواد، با ارزش افزوده از نفت خام و گاز طبیعی، احداث واحد های متعدد پتروشیمی در دستور کار قرار گرفته است. تعدادی از این واحدها به بهره برداری رسیده و یا در حال انجام می باشد. علاوه بر این در مورد احداث واحدهای قابل توجه دیگر پیش بینی هایی انجام شده و برنامه ریزی هایی صورت پذیرفته است.

وقور گاز طبیعی و سهولت تبدیل آن به متانول از طریق واحد های متانول، نظیر خارک و ماهشهر و همچنین وجود بزرگترین واحد تولید متانول جهان در ایران (پتروشیمی زاگرس در عسلویه) با ظرفیت تولید سالانه یک میلیون و ۶۵۰ هزار تن عامل مهم دیگری در زمینه اقتصادی بودن این تکنولوژی برای کشور می باشد. با توجه به این که میزان تقاضای اتیلن در سال های آتی دچار نوسانات عمده ای شده و برای پروپیلن بازار مناسبی فراهم خواهد آمد، استفاده از تکنولوژی MTO در واحد های صنایع پتروشیمی کشور می تواند آینده ای مناسب را برای پتروشیمی کشور رقم زده و نگرانی های موجود در زمینه اشباع بازار مشتقات اتیلن را کاهش دهد [۲۶].

۱-۹- تکنولوژی های صنعتی تولید الفین های سبک از متانول

فرآیند صنعتی تبدیل متانول به الفین‌ها، در سی سال اخیر توسط شرکت‌های مختلفی همچون آکسون موبیل^{۲۶}، لورگی^{۲۷}، هیدرو نورسک^{۲۸}، یوآپی^{۲۹}، ونجیک^{۳۰} و موبیل اویل^{۳۱} ارتقا داده شده است. هر دو روش تولید مستقیم الفین‌ها از متانول و آن‌هایی که الفین‌ها را از واسطه‌های تشکیل شده از مشتق‌های الکلی (دی متیل اتر یا اتانول) تولید می‌کنند، پیشنهاد و بررسی شده‌اند. امروزه فرآیندهای تولید مستقیم الفین‌های سبک از متانول با جزئیات زیادی مشخص شده است. به طوری که واحدهایی نیز با موفقیت در برخی کشورها از جمله چین و بلژیک تجاری‌سازی شده‌اند. همچنین یک واحد بزرگ تولید الفین از متانول در سال ۲۰۰۶ در نیجریه راه افتاده است.

علاوه بر روش تبدیل متانول به الفین‌ها، MTO، تکنولوژی‌های دیگری نیز برای تبدیل غیر مستقیم متانول به الفین‌ها وجود دارد. اما نسبت به MTO بازده کمتری دارند و اقتصادی نیستند. تکنولوژی MTO مزایای زیادی دارد:

۱- تولید اتیلن و پروپیلن با ارزش استثنایی با گرید پلیمری، ۲- خلوص بالای ۹۸٪ اتین و پروپیلن و امکان استفاده مستقیم از آن‌ها در محصول‌های شیمیایی، ۳- تولید محصول‌های جانبی کم در مقایسه با روش مرسوم کراکینگ با بخار آب و در نتیجه ساده‌تر شدن مراحل بازیابی و خالص سازی محصول، ۴- انعطاف پذیری در تولید الفین‌ها با نسبت‌های مختلفی از اتیلن به پروپیلن.

هم اکنون سه فرآیند صنعتی برای تولید الفین‌ها از متانول وجود دارد. یکی از آنها را MobilOil و دیگری را UOP با همکاری شرکت نروژی NorskHydro به راه انداخته است. تکنولوژی دیگر مربوط به شرکت Lurgi می‌باشد که با هدف تولید حداکثری پروپیلن طراحی شده است. هر سه فرآیند از سه مرحله اصلی تشکیل شده‌اند: الف- تولید گاز سنتز از گاز طبیعی، ب- تولید متانول از گاز سنتز و ج- تولید الفین‌ها از متانول. روش موبیل و

لورگی از H-ZSM-۵ و یوآپی از H-SAPO-۳۴ استفاده می‌کند. در ادامه به بررسی فرایندهای صنعتی موجود برای تولید الفین‌ها از متانول، می‌پردازیم.

۱-۹-۱- فرآیند موبیل^۱

آغاز پروسه تبدیل متانول به بنزین؛ به سال ۱۹۷۹ برمی‌گردد. که در آن سال کشور نیوزلند با استفاده از تکنولوژی ساسول^{۳۲} توانست گاز طبیعی را به بنزین تبدیل کند. در واقع کشف این فرایند اتفاقی بود، بطوریکه یک گروه از شرکت آلمانی موبیل^{۳۳} سعی می‌کردند که متانول را در حضور کاتالیست ZSM-۵، به دیگر ترکیبات اکسیژن‌دار تبدیل کنند، که در کنار آنها به یک سری از هیدروکربن‌های ناخواسته ای رسیدند. بعدها گروه دیگری در این شرکت، با انجام یک کار مستقل؛ اقدام به آکلیه کردن ایزوبوتان با متانول بر روی کاتالیست ZSM-۵ نمودند، که به مخلوطی از پارافین‌ها و

^{۲۶} Exxon Mobil Corporation

^{۲۷} Lurgi

^{۲۸} HydroNorsk ASA

^{۲۹} UOP LLC

^{۳۰} Van Djic Technologies

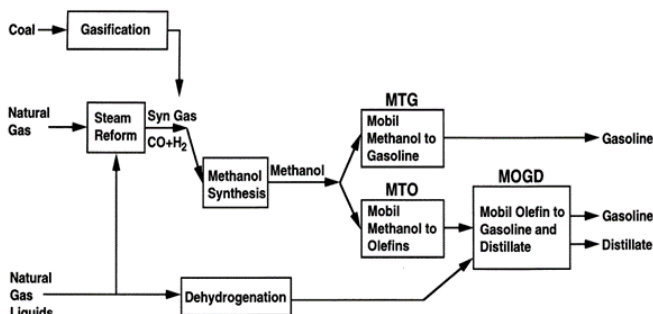
^{۳۱} Mobil Oil Corporation

^۲-Saosl

^{۳۳}-Mobil

آروماتیک‌های بنزینی دست یافتند. در این شرایط شرکت آلمانی موبیل صنعتی بودن این تکنولوژی را اعلام کرد. در آوریل سال ۱۹۸۶، یک واحد تولیدی در نیوزلند با ظرفیت ۶۰۰،۰۰۰ تن در سال شروع بکار کرد، که تولیدی معادل ۳۰٪ بنزین مورد تقاضای کل این کشور را داشت. واکنش‌های تبدیل متانول به بنزین در دمای ۴۰۰ °C و توسط کاتالیزور ZSM-۵ صورت می‌گیرد. این کاتالیزور متانول را ابتدا به اولفین تبدیل کرده و سپس اولفین‌ها را در بطن واکنش الیگومره کرده به بنزین و سایر محصولات جانبی تبدیل می‌کند [۲۷].

پروسه تبدیل متانول به اولفین‌ها از فرایندی که موبیل ارائه کرده سرچشمه می‌گیرد. در این فرایند متانول از طریق کاتالیزور ZSM-۵ به بنزین تبدیل می‌شود اولفین‌ها نیز بعنوان حدواسط در این فرایند مشاهده می‌شوند. متانول بعنوان ماده اولیه فرایندهای شیمیایی، از گاز سنتز حاصل از گاز طبیعی یا ذغال سنگ، تهیه می‌شود. گاز طبیعی توسط فرایند فرمینگ با بخار به گاز سنتز- که مخلوطی از گاز مونواکسید کربن و هیدروژن است- تبدیل می‌شود سپس گاز سنتز بر روی کاتالیست $Zn/Al_2O_3/Cu$ یا کاتالیست مشابه به متانول تبدیل می‌شود. متانول نیز طی فرایند تبدیل متانول به اولفین‌ها، به مخلوطی از اولفین‌های سبک- عمدتاً اتیلن و پروپیلن- تبدیل می‌شود.



شکل ۱-۴- نمایش شماتیکی از تکنولوژی موبیلز برای فرایندهای تبدیل متانول به اولفین‌ها و بنزین

در فرایند ارتقا یافته توسط شرکت موبیل، در سال‌های ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۰، برای فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها از کاتالیزور H-ZSM-۵ در ۳۷۵°C - ۵۰۰°C و فشار جزئی متانول تا بیش از ۹ bar در راکتور بستر سیال استفاده می‌شد. اگرچه شرکت موبیل از بنیان‌گذاران فرایند تبدیل متانول به الفین به حساب می‌آید، اما بازه تولید الفین در فرایند این شرکت نسبت به فرایندهای یو او بی و لورگی پایین‌تر است. بسته به شرایط و ترکیب کاتالیزور، بازه الفین‌های C_2-C_4 بین ۵۶٪ - ۲۶ خواهد بود. علاوه بر الفین‌ها، ۲۰-۳۰٪ محصول را هیدروکربن‌های مایع C_5 به بالا تشکیل می‌دهند که در محدوده ترکیبات بنزین هستند. بخش هیدروکربن‌های آروماتیکی در محدوده بنزین به راکتور سنتز الفین‌ها فرستاده می‌شود تا سرعت واکنش بالا رود. این فرایند که شامل محصول‌های الفینی C_2-C_4 و بنزین می‌باشد، در یک واحد پالوت در آلمان با خروجی ۴۰۰۰ تن محصول الفین در حال کار است. به هر حال این فرایند خیلی توسعه نیافت، چون بنزین تولیدی استاندارد لازم را نداشت.

فرایند تبدیل متانول به اولفین‌ها در کشور ما از اهمیت بالایی برخوردار است [۲۷]. چون اولاً دلیل استفاده از برش نفتادر تولید اولفین‌ها در صنایع پتروشیمی کشور، ایران به یکی از وارد کنندگان بزرگ بنزین تبدیل شده است.

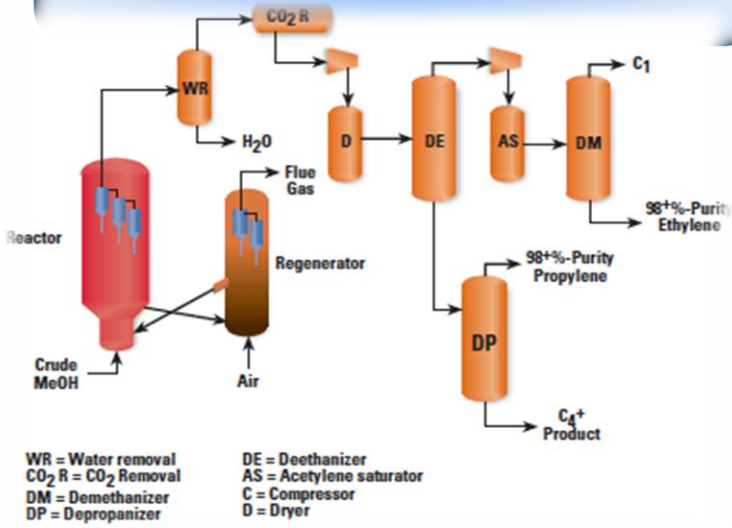
ثانیا کشور ما با وجود داشتن ذخایر غنی گازی (بطوریکه مجموع ذخایر نفت و گاز ایران ۲۷۰ میلیارد بشکه برآورد شده است که ۶۳٪ آن را گاز طبیعی و ۳۷٪ آن را نفت خام تشکیل می دهد) می توان از این منبع غنی به عنوان سوخت استفاده کرد.

۱-۹-۲- فرآیند یو او پی / هیدرو نورسک

فرآیند شرکت یو او پی که نمودار فرآیند آن در شکل ۵-۱ نشان داده شده است دارای انتخابگری بالایی نسبت به الفین های سبک است. ۸۰ درصد کربن موجود در متانول به اتیلن و پروپیلن تبدیل شده و ۱۰ درصد به بوتیلن تبدیل می شود که در کل، انتخابگری ۹۰ درصدی نسبت به الفین های سبک ارائه می دهد. [۲۸].

در نمودار جریانای فرآیند، متانول بعد از تبخیر مستقیماً وارد راکتور بستر سیال می شود که تقریباً در درصد تبدیل ۱۰۰ درصد کار می کند. کاتالیست مصرف شده به راکتور احیا منتقل شده و بعد از احیا، کاتالیست احیا شده به راکتور واکنش بازگردانده می شود.

در فرآیند یو او پی، تبدیل متانول در راکتور بستر سیال با کاتالیزور H-SAPO-۳۴ در دمای 500°C - 425°C انجام می شود [۲۹]. به خاطر غیرفعال شدن سریع کاتالیزورهای SAPO، کاتالیزور آن بطور پیوسته به واحد بازیابی فرستاده می شود تا تک آن سوزانده شود. استفاده از بستر سیال ما را ملزم می کند تا از کاتالیزوری استفاده کنیم که اندازه آن مناسب بوده و مقاومت مکانیکی آن به قدر کافی باشد تا در طول واکنش و در راکتور شکسته نشود. واکنش در فشار ۱ تا ۳ bar انجام می شود. الفین های C_2 - C_4 با بازده ۸۰٪-۷۵ تولید می شوند. با در نظر گرفتن برگشت الفین های C_4 به بالا به راکتور، به بازده ۹۰٪ هم می توان رسید [۳۰]. نسبت اتیلن به پروپیلن از ۰/۷ تا ۱/۴ بسته به شرایط واکنش قابل تغییر است. برای افزایش بازده اتیلن، دما افزایش و یا فشار جزئی متانول کاهش داده می شود. مثلاً با رقیق کردن آن با آب یا گاز خنثی می توان فشار جزئی متانول را کاهش داد.



[۲۸] شکل ۱-۵ نمودار جریان فرآیند تبدیل متانول به الفین

موازنه جرم برای تولید ۵۰۰ میلیون تن در سال اتیلن در جدول ۱-۳ نشان داده شده است. این مقدار از اتیلن نیازمند مصرف ۲۳۳۰۰۰۰ تن در سال خوراک متانول است.

نشریه تحقیقات کاربردی در شیمی

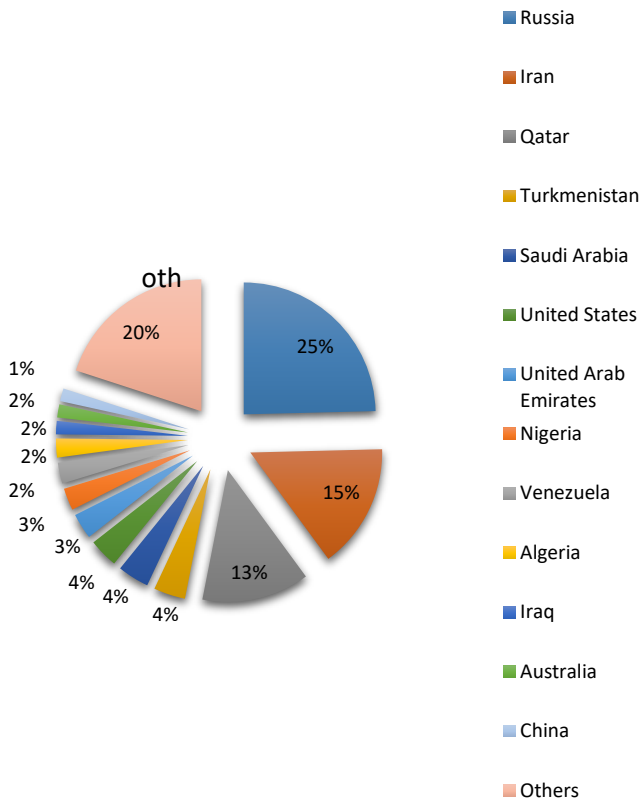
سال ۲، شماره ۱ (مسلسل: ۵)، بهار ۱۴۰۰

<https://science-journals.ir>

[۳۱] جدول ۱-۳ موازنه‌ی جرم فرآیند تبدیل متانول به الفین

	Feed	Product	Yield
Methanol	۲۳۳۰۰۰۰		
Ethylene		۵۰۰۰۰۰	۴۹
Propylene		۳۲۷۰۰۰	۳۲
Butylenes		۱۰۰۰۰۰	۱۰
C ₅ +		۲۲۰۰۰	۲
H ₂		۳۵۰۰۰	۳.۵
Cox		۵۰۰۰	۰.۵
Coke		۳۱۰۰۰	۳
Water		۱۳۱۰۰۰۰	
Total		۲۳۳۰۰۰۰	

از نظر اقتصادی، نرخ بازگشت سرمایه این طرح ۳۰ درصد بوده که در مقایسه با نرخ بازگشت ۲۶ درصدی فرآیند کراکینگ حرارتی با بخار آب طرحی اقتصادی و قابل سرمایه‌گذاری است [۳۱]. دومین عامل در انتخاب این فرآیند برای تولید اتیلن های سبک در دسترس بودن خوراک برای این فرآیند است که در نمودار زیر میزان گاز طبیعی در دسترس برای هر یک از کشورها نشان داده شده است.



شکل ۱-۶ نمودار میزان گاز طبیعی در دسترس برای هر یک از کشورهای جهان [۱۴]

امروزه تحقیق و توسعه بر روی فرآیند MTO بوسیله شرکتهای هیדרو و UOP نروژ بطور موفقیت آمیزی پیگیری می شود. یک نمونه از پلنت متانول به اولفین بوسیله شرکت هیדרو در سال ۱۹۹۶ واحدی با ظرفیت تولید ۰/۵ تن الفین در سال در نروژ نصب گردیده است. این پلنت در یک چرخه پس از مصرف کاتالیست آن را در برج احیا، بازیافت کرده و دوباره مورد مصرف قرار

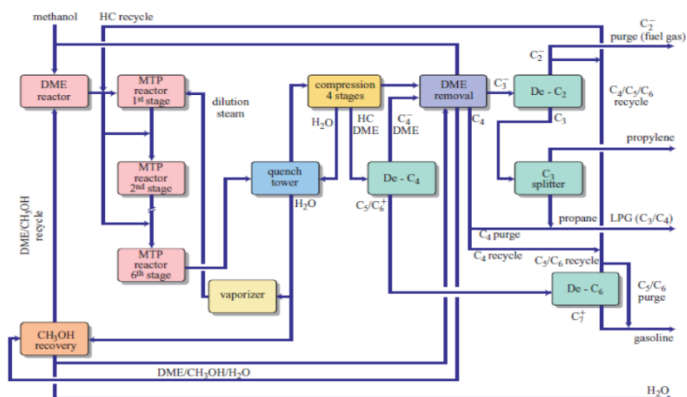
می‌دهد. خروجی این برج سوخت گازی یا fuel gas می‌باشد. این واحد در حال حاضر روزانه حدود ۷۵۰ هزار تن در روز متانول را به عنوان خوراک مصرف می‌نماید که عمدتاً از گاز سنتز (CO+H₂) بدست می‌آید. عمده‌ترین منبع گاز سنتز، گاز طبیعی است. این گاز را می‌توان از محصولات نفتی چون نفت و زغال سنگ نیز بدست آورد یک واحد بزرگ نیز در سال ۲۰۰۶ با تولید ۲۵۰۰۰۰ تن الفین در نیجر به راه اندازی شد [۳۲]. پروژه مشابهی نیز در چین توسط شرکت پتروچاینا^{۳۴} برای ساخت یک واحد فرآیندی گاز طبیعی با تولید سالانه ۱/۶۵ میلیون تن متانول، ۴۰۰۰۰۰ تن پروپیلن و ۲۰۰۰۰۰ تن اتیلن مورد استفاده قرار گرفته است. پروژه جدیدی نیز در سال‌های پس از ۲۰۰۰ توسط شرکت یو او پی با همکاری شرکت توتال برای تولید الفین هم از طریق گاز طبیعی (با تکنولوژی یو او پی) و نیز نفت خام (کراکینگ با بخار آب) شروع شد. این فرآیند در سال ۲۰۱۱ در کشور بلژیک در حال راه اندازی می‌باشد. همچنین در سال ۲۰۱۰ شرکت توتال با همکاری شرکت سی.پی.آی^{۳۵} چین، شروع به ساخت واحدی برای تولید الفین‌ها در چین و بر پایه زغال سنگ کرده است [۳۳]. تجاری سازی فرآیند یو او پی نشان دهنده مؤثر بودن این فرآیند است، ولی به هر حال غیرفعال شدن سریع کاتالیزور SAPO به واسطه کک گرفتگی، از مشکلات موجود است. مقاله‌های زیادی در سال‌های اخیر توسط شرکت‌های مختلف برای بهبود فرآیند یو او پی ارائه شده است [۳۴، ۳۵].

۱-۹-۳- فرآیند لورگی

کاتالیزور مورد استفاده در این فرآیند ZSM-۵ می‌باشد. به دلیل سرعت پایین غیر فعال شدن آن، می‌توان از راکتور بستر ثابت استفاده کرد (شکل ۱-۳) و در زمان‌های معینی کاتالیزور را بازبازی کرد. واکنش در شش راکتور سری در دمای ۵۰۰°C - ۴۰۰°C و در فشار ۱- ۰/۱ اتمسفر انجام می‌شود. در این فرآیند، غلظت متانول مصرف شده به عنوان خوراک می‌تواند ۲۵-۲۰ درصد وزنی باشد. واحد تبدیل متانول به الفین توسط شرکت لورگی در سال ۲۰۰۲ ساخته شد. پیش از آن نیز یک واحد نیمه صنعتی از این فرآیند در مرکز تحقیقات این شرکت با بیش از ۴۰۰۰ ساعت کار راه اندازی شده بود. تکنولوژی لورگی فرآیند تبدیل متانول به الفین را توسعه و بهبود بخشیده و بر خلاف فرآیند یو او پی/هیدرو، فرآیند لورگی پروپیلن بیشتری را تولید می‌کند [۳۶].

^{۳۴}Petrochina

^{۳۵}China Power Investment



شکل ۱-۷- شماتیک فرآیند لورگی [۳۲]

ابتدا متانول از واحد تولید متانول به راکتور آدیباتیک دی متیل اتر وارد شده و در آن دی متیل اتر و آب تولید می‌گردد. کاتالیزور این راکتور با فعالیت و گزینش‌پذیری بالای خود، تعادل ترمودینامیکی این فرآیند را برقرار می‌سازد. مخلوط متانول و دی متیل اتر حاصل از این راکتور به اولین راکتور MTP که به آن بخار نیز اضافه می‌گردد، فرستاده می‌شود. متانول و دی متیل اتر به پروپیلن تبدیل می‌شوند و میزان این تبدیل بیش از ۹۹ درصد است. واکنش‌های بعدی در راکتورهای دوم و سوم روی می‌دهند و فرآیند راکتور سوم به نحوی انتخاب می‌شود که بازده کل پروپیلن ماکزیمم باشد. محصول حاصل شامل الفین‌ها، پارافین‌ها، آروماتیک‌ها، نفتن‌ها و محصول‌های سبک مثل آب، کربن دی اکسید و هیدروژن می‌باشد. محصول به دست آمده سرد شده و فاز مایع آلی و آب و گازهای بدست آمده از هم جدا می‌شوند. گاز به دست آمده فشرده شده و دی اکسید کربن، دی متیل اتر و آب با تکنیک‌های استاندارد جدا می‌شوند. گاز به دست آمده فرآوری شده تا محصول شیمیایی با گرید پلیمری مشخص به دست آید. بازده کلی پروپیلن تقریباً ۷۰٪ است که البته اتیلن و الفین‌های سنگین‌تر دوباره به راکتور برگردانده می‌شوند. لازم به ذکر است که یک واحد نیمه صنعتی تبدیل متانول به پروپیلن با تکنولوژی لورگی نیز در ایران در دست ساخت می‌باشد. این واحد که در مرکز پژوهش و فناوری ماهشهر واقع است، در حال راه اندازی می‌باشد.

جدول ۴-۱ مقایسه‌ای از شرایط عملکردی این سه فرآیند مذکور صنعتی را نشان می‌دهد.

فرآیند	کاتالیزور	دمای عملیاتی (°C)	فشار (bar عملیاتی)	بازده تولید الفینهای سیک	نسبت اتیلن به پروپیلن	رقیق کننده
موئیل	H-ZSM-۵	-۵۰۰ ۳۷۵	تا بیش از ۹ بار	۲۶ - ۵۶٪	ذکر نشده	گاز خنثی
یوآپی / هیدرو	ساپو ۳۴	-۵۰۰ ۴۲۵	۱ - ۳	۷۵ - ۸۰٪	۰/۷ - ۱/۴	آب یا گاز خنثی
لورگی	ZSM-۵	-۵۰۰ ۴۰۰	۰/۱ - ۱	حدود ۷۰٪ برای پروپیلن	محصول عمدۀ پروپیلن	گاز خنثی

جدول ۴-۱ - مقایسه شرایط عملکردی تکنولوژی‌های صنعتی

منابع و مأخذ

- [۱] www.naft.itan.ir.
- [۲] E. Arnold, J.A., UOP LLC. ۱۷th Annual World Methanol Conference, ۱۹۹۹.
- [۳] Liu, J., Zhang, C., Shen, Z., Hua, W., Tang, Y., Shen, W., Yue, Y., Xu, H., Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-۵ catalyst. Catalysis Communications, ۲۰۰۹. ۱۰: p. ۱۵۰۶-۱۵۰۹.
- [۴] Mei, C.S., Wen, P., Liu, Z., Wang, Y., Yang, W., Xie, Z., Hua, W., Gao, Z., Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-۵. J. Catal, ۲۰۰۸. ۲۵۸: p. ۲۴۳-۲۴۹.
- [۵] Chang, C.D., Chu, C.T.W., Socha, R.F., Methanol conversion to olefins over ZSM-۵ I. Effect of temperature and zeolite SiO₂/Al₂O₃. J. Catal, ۱۹۸۴. ۸۶: p. ۲۸۹.
- [۶] Froment, G.F., Coke formation in the thermal cracking of hydrocarbons. Research of Chemical Engineering, ۱۹۹۰: p. ۲۹۳-۳۰۲.
- [۷] Plokin, J.S., The changing dynamics of olefin supply/demand. The changing dynamics of olefin supply/demand, ۲۰۰۵. ۱۰۶: p. ۱۰-۱۴.
- [۸] Froment, G.F., conversion of methanol to light olefins on SAPO-۳۴. Ph.D. Dissertation, Texas A&M University., ۲۰۰۵.
- [۹] www.cmaiglobal.com, CMAI World Propylene Supply Study.

- [۱۰] Propylur Rout Boosts Propylene Production. European Chemical News, ۲۰۰۰. ۷۲: p. ۴۷.
- [۱۱] Fu, A., Deep Catalytic Cracking Plant Produces Propylene in Thailand. Oil & Gas J., ۱۹۹۸. ۹۶: p. ۴۹-۵۲.
- [۱۲] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons publishers, ۱۹۹۳.
- [۱۳] Cavani, F.T., F., The Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane as an Alternative Way for the Production of Light Olefins. Catal. Today, ۱۹۹۵. ۲۴: p. ۳۰۷-۳۱۳.
- [۱۴] Hinsen, W.B., W.; Baerns, M., Oxidative Dehydrogenation and Coupling of Methane. In Proceedings of the ۸th International Congress on Catalysis, Berlin, ۱۹۸۴. ۳: p. ۵۸۱.
- [۱۵] Ito, T.W., J. X.; Lin, C. H.; Lunsford, J. H., Oxidative Dimerization of Methane over a Lithium-Promoted Magnesium Oxide Catalyst. J.Am.Chem.Soc., ۱۹۸۵. ۱۰۷: p. ۵۰۶۲.
- [۱۶] Diddams, P.A.L., I. R.; Wade, S. R, Chemical Process and Catalyst to be Used Therein. U.S. Patent, ۱۹۹۱. ۲۴.
- [۱۷] Froment, G.F.D., W. J. H.; Marchi, A. J, Zeolite Catalysis in The Conversion of Methanol into Olefins. Catalysis ۱۹۹۲. ۹: p. ۱-۶۴.
- [۱۸] Dehertog, W.J.H.F., G. F., Production of Light Alkenes from Methanol on ZSM-۵ Catalysts. Appl. Catal., ۱۹۹۱. ۷۱: p. ۱۵۳.

- [۱۹] Chang, C.D., Methanol Conversion to Light Olefins. Catal. Rev. Sci. Eng, ۱۹۸۴. ۲۶: p. ۳۲۳.
- [۲۰] Kokotailo, G.T.L., S. L.; Olson, D. H.; Meier, W. M, Structure of Synthetic Zeolite ZSM-۵. Nature, ۱۹۷۸. ۲۷۲: p. ۴۳۷-۴۳۸.
- [۲۱] Dent, L.S.S., J. V., Crystal Structure of Chabazite, A Molecular Sieve. Nature, ۱۹۵۸. ۱۸۱: p. ۱۷۹۴-۱۷۹۶.
- [۲۲] Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Vivanco, R., Olazer, M., Bilbao, J, Role of Acidity and Microporous Structure in Alternative Catalysts for the Transformation of Methanol to Olefins. Appl. Catal. A: General, ۲۰۰۵. ۲۸۳: p. ۱۹۷-۲۰۷.
- [۲۳] Anderson, J.R.M., T.; Christov, V., Mechanism of Some Conversions over ZSM-۵ Catalyst. J. Catal, ۱۹۸۰. ۶۱: p. ۴۷۷.
- [۲۴] Wu, X.A., R. G., Effect of Feed Composition on Methanol Conversion to Light Olefins Over SAPO-۳۴. Appl. Catal., ۲۰۰۱. ۲۱۸: p. ۲۴۱.
- [۲۵] Marchi, A.J.F., G. F., Catalytic Conversion of Methanol to Light Alkenes on SAPO Molecular Sieves. Appl. Catal., ۱۹۹۱. ۷۱: p. ۱۳۹.
- [۲۶] S. Zhang, B.Z., Z. Gao, Y. Han, "Ca modified ZSM-۵ for high propylene selectivity from methanol. Reac Kinet Mech Cat, ۲۰۱۰. ۹۹: p. ۴۴۷-۴۵۳.
- [۲۷] X. Wu, R.G.A., Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-۳۴. applied catalysis A: General, ۲۰۰۱. ۲۱۸: p. ۲۴۱-۲۵۰.

- [۲۸] Vora, B.V.M., T. L.; Barger, P. T.; Nilsen, H. R.; Kvisle, S.; Fuglerud, T., Economic Route for Natural Gas Conversion to Ethylene and Propylene Stud Surf Sci Catal, ۱۹۹۷. ۱۰۷: p. ۸۷-۹۸.
- [۲۹] Cai, G., Liu, Z., Shi, R., et al., Light alkenes from syngas via dimethyl ether. Appl. Catal., ۱۹۹۵: p. ۲۹.
- [۳۰] Alwahabi, S.M., Froment, G. F., Single event kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on SAPO-۲۴. Ind. Eng. Chem. Res, ۲۰۰۴. ۴۳: p. ۵۰۹۸-۵۱۱۱.
- [۳۱] Vora, B.V.L., R. A.; Marker, T. L, UOP/Hydro MTO Process: the Critical Link in Upgrading Natural Gas to Olefins. World Petrochemical Conference Chemical Market Associates Inc. Houston, TX,, ۱۹۹۶.
- [۳۲] Vora, B.V., Pujado, P. R., Miller, L. W., et al, Synthesis of lower olefins from dimethyl ether in the presence of zeolite catalysts modified with rhodium compounds. Stud. Surf. Sci. Catal, ۲۰۰۱. ۱۳۶: p. ۵۳۷.
- [۳۳] www.TotalPetrochemicals.com.
- [۳۴] Patent, U., Method for converting an oxygenate feed to an olefin product. ۲۰۰۲.
- [۳۵] Patent, U., Process for converting natural gas to higher value products using a methanol refinery remote from the natural gas source. ۲۰۰۳. ۱۴.
- [۳۶] Davenport, B., "Methanol Chemical Economics Handbook Marketing Research Report. SRI International, Menlo Park, CA, ۲۰۰۲.
- [۳۷] Rodewald, P.G., Manufacture of Light Olefin. U.S. Patent, ۱۹۷۸.

- [۳۸] Kaeding, W.W.B., S. A., Conversion of Methanol and Dimethyl Ether. U.S. Patent, ۱۹۷۵.
- [۳۹] Al-Jarallah, A.M.E.-N., U. A.; Abdillahi, M. M., Effect of Metal Impregnation on the Activity, Selectivity and Deactivation of a High Silica MFI Zeolite When Converting Methanol to Light Alkenes. Appl. Catal., ۱۹۹۷. ۱۵۴: p. ۱۱۷.
- [۴۰] Kaiser, S.W., Production of Light Olefins. U.S. Patent, ۱۹۸۵.
- [۴۱] Inui, T.P., S.; Matsuda, H., Highly Selective Synthesis of Ethene from Methanol on a Novel Nickel Silicoaluminophosphate Catalyst. J Chem. Soc. Chem. Comm, ۱۹۹۰: p. ۲۰۵.
- [۴۲] Chester, A., Chu, Y, Active zeolite catalysts of improved stability for producing gasoline from methanol. U.S. Patent, ۴۶۶۳۴۹۲, Mobil oil corporation, New York., ۱۹۸۷.
- [۴۳] Dessau, R.M., Lapierre, R. B,] On the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-۵,. Journal of Catalysis, ۱۹۸۲. ۷۸: p. ۱۳۶-۱۴۱.
- [۴۴] Zhu, Z., Hartmann. M., Keven. L., Catalytic conversion of methanol to olefins on SAPO-n (n=۱۱,۳۴ and ۳۵), Cr-SAPO-n molecular sieves. Journal of Chemical Materials, ۲۰۰۰. ۱۲: p. ۲۷۸۱-۲۷۸۷.
- [۴۵] Inue, T., Takeuchi, G, Composite zeolite catalyst for olefins synthesis prepared by a novel metal loading method. Applied Catalysis, ۱۹۸۲. ۵۸: p. ۱۵۵-۱۶۳.

- [۴۶] Dubas, D.R., Obrzut, D.L., Liu, J., conversion of methanol to olefins over Cobalt, Manganese and Nickel incorporated SAPO-۳۴ molecular sieves. Fuel processing technology, ۲۰۰۳. ۱۶۸۲: p. ۱-۱۶.
- [۴۷] M.Stocker., Methanol to olefin. Microporous and Mesoporous Material. ۱۹۹۳: p. ۳.
- [۴۸] R.Mihail, S.S., Kinetic modelling of Methanol to olefins. Ind. Eng. Chem, ۱۹۸۳. ۲۲: p. ۵۳۲.
- [۴۹] Park, T.Y.F., G. F, Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Process. ۱. Model Formulation. Ind. Eng. Chem. Res., ۲۰۰۱. ۴۰: p. ۴۱۷۲-۴۱۸۶.
- [۵۰] Highfield, J.G., Solange, A., Van Santen, The study of C-C bond formation in the Methanol to Gasoline Process. J. Am. Chem.Soc, ۱۹۷۹. ۱۱۹: p. ۵۰۲۰-۵۰۲۷.
- [۵۱] A. Sassi, M.A.W., H.J. Ahn, P. Prasad, J.B. Nicholas, J.F., Haw, Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. J. Phys. Chem, ۲۰۰۲. ۱۰۶: p. ۲۲۹۴.