

فرایند تبدیل متانول به اولفین ها
MTO & MTP

تبدیل متانول به الفین MTO

استفاده از تکنولوژیهای نوین با قابلیت های بیشتر، یکی از روشهای بهبود کیفیت و برتری در رقابت با سایر تولیدکنندگان و در اختیارگرفتن بازار میباشد. در صنایع پتروشیمی، خصوصاً در خاورمیانه به دلیل وجود تولیدکنندگان متعدد و رقابت نزدیک کشورهای تولیدکننده مواد پایه، استفاده از تکنولوژیهای نوین بسیار به صرفه خواهد بود. یکی از این روشها تبدیل متانول به الفین میباشد که علاوه بر نو و اقتصادی بودن آن دارای امتیازات ویژه ای برای کشورهای است که از گاز طبیعی به عنوان خوراک پتروشیمی استفاده میکنند. اتیلن و پروپیلن مهمترین الفینهای پایه میباشند که جهت ساخت پلیمرهای مختلف، بازارهای بزرگی را به خود اختصاص داده اند. این دو مونومر امروزه از طریق کراکینگ گرمایی هیدوکرکینهای اشباع شده همچون اتان بدست می آیند.

تبدیل اتان به الفینهای نظیر اتیلن و پروپیلن، در سالهای آتی با مشکلاتی قابل توجه روبرو شده است. عمده این مشکلات، تامین اتان برای واحدهای روبه رشد پتروشیمی از منابع هیدوکرکری و اشباع بازار برخی مشتقات این مواد نظیر پلی اتیلن و اتیلن میباشد. این مسائل در کنار یکدیگر نیاز به تکنولوژی جدیدی را که از محدودیتهای فرآیند کراکینگ گرمایی عاری باشد، ایجاد نموده است. یکی از این فرآیندها تبدیل کاتالیستی ترکیبات متوکسی نظیر متانول و یا دی متیل اتر به مخلوط الفینها میباشد. این پروسه که MTO یا "متانول به الفین" نام دارد، متانول خام را به اتیلن و پروپیلن تبدیل می نماید. در طی این فرآیند ابتدا در مرحله اول، گاز طبیعی به متانول خام تبدیل میگردد و در مرحله دوم متانول حاصله از طریق یک واکنش کاتالیستی به اتیلن و پروپیلن تبدیل میگردد. از عمده ویژگیهای این فرآیند تبدیل عمده ترین جزء گاز طبیعی (متان) به الفین میباشد. متان حدود ۹۰ درصد از گاز طبیعی را تشکیل میدهد، از اینرو تبدیل آن به الفین بسیار پرمصرفه میباشد. اتیلن و پروپیلن تولیدی با خلوص بالای ۹۷ درصد بوده و میتوان آنرا به راحتی جدا ساخته و به واحد پلیمرسازی فرستاد.

نحوه کشف فرایند تبدیل متانول به اولفین

روش تبدیل متانول یا دی متیل اتر به اولفینها بوسیله شرکت موبیل کشف گردید؛ کشف این روش به طور تصادفی اتفاق افتاد. در حین آزمایش، فرآیندی که به قصد تولید نوعی سوخت انجام پذیرفت، مقادیر کمی الفین به صورت محصول جانبی تولید کرد که منجر به جلب توجه متخصصان امر شد. این فرآیند در طول سالهای بعد به دقت مورد تکمیل و اصلاح قرار گرفت و کاتالیست آن به کاتالیست بستر مایع تغییر یافت.

در فرآیندهای اولیه مورد استفاده جهت تبدیل متانول به الفین، نیاز به گرم کردن خوراک از طریق مبدلهای ویژه بود که در مراحل بعد این مشکل از طریق ایجاد جریان پلاک ساده برای تماس کاتالیست MTO و خوراک برطرف گردید. در این فرآیند ابتدا خوراک متانول مورد نظر، تحت یک کاتالیست اسیدی با از دست دادن مولکول آب به دی متیل اتر تبدیل شده و پس از ورود به راکتور MTO، در مجاورت با کاتالیست موردنظر در دما، فشار و زمان معین به محصولات مورد نظر تبدیل میگردد. واکنش تبدیل متانول به اولفین واکنشی گرماگیر بوده و به ازای تبدیل هر مول

متانول به اولفین حدود 6000 Btu گرما نیاز دارد. محصولات جانبی واکنش، مخلوط بوتان، هیدروکربنهای C_5 ، پارافینهای $C_4 - C_1$ ، آب، زغال کک، اکسیژن، H_2 و CO_x میباشد.

امروزه تحقیق و توسعه بر روی فرآیند MTO بوسیله شرکت‌های هیدرو و UOP نروژ بطور موفقیت آمیزی پیگیری میشود. یک نمونه از پلنت متانول به اولفین بوسیله شرکت هیدرو 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 gas fuel میباشد. این واحد در حال حاضر روزانه حدود ۷۵۰ هزار تن در روز متانول را به عنوان خوراک مصرف می نماید که عمدتاً از گاز سنتز ($CO+H_2$) بدست می آید. عمده ترین منبع گاز سنتز، گاز طبیعی است. این گاز را میتوان از محصولات نفتی چون نفت و زغال سنگ نیز بدست آورد.

کاتالیست

کاتالیست مورد استفاده بوسیله شرکت هیدرو، $MTO_{\lambda..}$ با ترکیب سیلیکونیوم فسفات، به صورت غربال مولکولی میباشد. این کاتالیست به شدت انتخاب پذیر (selective) بوده و بدین وسیله به تولید اتیلن و پروپیلن میپردازد. کاتالیستهای دیگر مورد استفاده، کاتالیست زئولیتی ZMS - 5 به کار رفته توسط شرکت موبیل و کاتالیست SAPO 34 - میباشد.

امتیازات فرآیند MTO

بسته به زمان و مکانهای مختلف، بازارهای متفاوتی برای اتیلن و پروپیلن وجود دارد. در آمریکا و اروپا تقاضا برای اتیلن اغلب بیشتر از پروپیلن میباشد؛ در حالیکه در اقیانوسیه تقاضا برای پروپیلن بیشتر از اتیلن است.

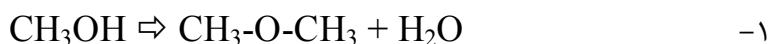
اقتصادی بودن این پروسه به عواملی نظیر قیمت و بازار فروش اولفینها، هزینه خوراک متانول، هزینه کاتالیست و پلنت بستگی دارد. در کشور ما بدلیل نیاز به تولید مواد باارزش افزوده از نفت خام و گاز طبیعی، احداث واحدهای متعدد پتروشیمی در دستور کار قرار گرفته است. تعدادی از این واحدها به بهره برداری رسیده و یا در حال انجام بوده و در مورد احداث تعداد واحدهای قابل توجه دیگر پیش بینی هایی انجام شده و برنامه ریزی هایی صورت پذیرفته است. محصولات پایه نظیر اتیلن و پروپیلن، عمده ترین محصولات واحدهای کشور میباشند. تولید این محصولات در واحدهای مذکور به همان شیوه سابق، یعنی کراکینگ اتان صورت می پذیرد که در مقایسه با روش تبدیل متانول به اولفین از محدودیتهای زیادی برخوردار میباشد. با توجه به این که میزان تقاضای اتیلن در سالهای آتی دچار نوسانات عمده ای شده و برای پروپیلن بازار مناسبی فراهم خواهد آمد. استفاده از تکنولوژی MTO در واحدهای صنایع پتروشیمی کشور میتواند آینده ای مناسب را برای پتروشیمی کشور رقم زده و نگرانی های موجود در زمینه اشباع بازار مشتقات اتیلن را کاهش دهد. وفور گاز طبیعی و سهولت تبدیل آن به متانول از طریق واحدهای متانول، نظیر خارک و ماهشهر عامل مهم دیگری در زمینه اقتصادی بودن این تکنولوژی برای کشور میباشد.

الف- مخازن ذخیره

در این فرایند متانول به عنوان خوراک استفاده می شود و دی متیل اتر (DME) محصول میانی فرایند است ولی محصولات اصلی این فرایند بجز آب سنتز، گاز مایع (LPG)، بنزین پیرولیز و پروپیلن می باشند و برای هرکدام دو مخزن دیده شده است تا در صورت خطا و تولید محصول نامطلوب امکان برگرداندن محصول و پالایش مجدد آن وجود داشته باشد.

ب- تبدیل و واکنش شیمیایی (Reaction)

در این فرایند دو مرحله تبدیل کاتالیستی مجزا داریم که هر دو واکنش در فاز گاز صورت می پذیرد. در واکنش شماره (۱) از هر دو مول متانول، یک مول آب گرفته می شود و ضمن کوپل شدن کربوکاتیون باقیمانده دی متیل اتر تشکیل می شود. وابستگی این واکنش با فشار زیاد نیست و برای این واکنش از اکسید آلومینیوم در فاز گاما به عنوان کاتالیست استفاده می شود. دمای مناسب برای این واکنش گرمازا حدود ۲۷۵ درجه سانتیگراد است و کاتالیست مذکور نسبت به الکلهای سنگین بسیار حساس است. همانطور که از توضیح قبل مشخص است خوراک قبل از ورود به این قسمت باید پیش گرم شده و تغییر فاز دهد و سپس متانول تبخیر شده به حالت فوق گرم درآمده و وارد راکتور شود و از آنجا که واکنش گرمازا است و راکتور آدیاباتیک، خروجی راکتور، دمای بالاتری خواهد داشت و می توان از انرژی آن برای فوق گرم کردن بخار متانول استفاده نمود. درصد تبدیل بالا و گزینش پذیری فوق العاده باعث می شود که در این مرحله محصول واسطه بدون نیاز به خالص سازی تولید شود تا بتوان به صورت مستقیم آنرا به عنوان خوراک مرحله بعد استفاده کرد؛ کاتالیستهای اتر ساز فرایند تا دو سال بدون نیاز به احیاء، فعالیت خود را حفظ می کنند. در مرحله بعدی ضمن آگیری از دی متیل اتر مطابق با واکنش شماره (۲) پروپیلن تولید می شود اما این مرحله از واکنش بسیار گرمازا است و به منظور کنترل بهینه دمای بستر، خوراک به صورت مایع وارد مراحل میانی راکتور شده و ضمن جذب گرمای نهان تبخیر باعث تعدیل دمای جریان فرایندی، قبل از ورود به مرحله بعد راکتور میشود



از طرفی چون آب یکی از محصولات این واکنش است می توان با بخار کنترل شده، پیشرفت این واکنش گرمازا را تعدیل کرد. در این شرایط، درصد تبدیل و گزینش پذیری پایینی پیش بینی می شود، به همین دلیل برای بالاتر بردن میزان تبدیل، نیاز به جریان برگشتی خواهیم داشت. از سویی برای جلوگیری از تشکیل سریع کک، در اولین مرحله، بخار نیز به جریان ورودی اضافه میشود و چون فرایند آگیری است در مراحل بعدی بخار مورد نیاز تولید خواهد شد. کاتالیست های این مرحله برای یکسال کار طراحی شده اند و هر ۲۵ روز یکبار نیاز به احیاء دارند. با توجه به تعداد مول محصولات نسبت به تعداد مول مواد اولیه، افزایش فشار در این بخش، کاهش تولید را به همراه دارد و بهترین شرایط

برای انجام این واکنش شرایط خلاء می باشد. اما از آنجا که تجهیزات خلاء بسیار گران قیمت هستند، این مرحله در فشار پایین کار می کند و سعی در کنترل فشار جزئی می شود.

ت- احیاء

همانطور که اشاره شد در راکتور دوم که وظیفه آبیگری از دی متیل اتر را به عهده دارد گزینش پذیری پایین است و به همین دلیل جریان برگشتی حتی در ایده اولیه (Concept) و طراحی مفهومی فرایند (Design Conceptual) لازمه پروسه خواهد بود. این جریان برگشتی تشکیل انواع کک را در سیستم امکانپذیر می کند و فعالیت کاتالیست در طول زمان کاهش می یابد. از انواع کک تشکیل شده بعضی محصولات مانند کک های آروماتیکی ماندگار و بعضی دیگر همانند زنجیر های بلند خطی قابل حذف می باشند؛ کک های ماندگار یکی از عوامل برگشت ناپذیری فعالیت کاتالیست به حالت اول است. در مرحله احیاء ما سعی بر آن داریم که با کنترل دما باعث سوختن کک قابل حذف باشیم. دمای بالا باعث بهم ریختن مرفولوژی (Morphology) شبکه کاتالیست می شود. در مرحله احیاء باید از وجود اکسیژن زیاد، گرمای بالای حاصل از احتراق مستقیم کک و عدم کنترل این انرژی اجتناب کرد. به همین دلیل پس از کاهش درصد تبدیل در هر دوره حدود ۲۵ روز کاری (این دوره برای کاتالیست در تحقیقات مقیاس رومیزی با توجه به میزان درصد تبدیل معقول برای اقتصادی بودن فرایند محاسبه می شود) احیاء کاتالیست با نیتروژن کنترل شده از نظر اکسیژن همراه (حدود ۱ درصد اکسیژن) اجرا می شود. فرایند احیاء، سیکل بسته ای است که به صورت پیوسته (Online) میزان اکسیژن و ترکیب درصد گازهای حاصل از احتراق در آن کنترل می شود؛ درصد اکسیژن در سیکل افزایش می یابد تا تمامی کک قابل زدایش حذف شود. افزایش میزان اکسیژن با ثابت ماندن میزان اکسیژن، منو اکسید کربن و دی اکسید کربن تا تبدیل مخلوط به هوا (۲۱ درصد اکسیژن) ادامه می یابد. در واحد صنعتی برای آنکه به پیوسته بودن جریان تولید، خدشه ای وارد نشود تجهیزات این مرحله چندگانه ساخته می شوند تا در زمان احیاء کاتالیست یکی از راکتورها، میزان تولید کل ثابت بماند.

ث- دفع حرارتی و بازیافت متانول تبدیل نشده

از آنجا که آبیگری از دی متیل اتر فرایندی گرمازا است و واحدهای صنعتی با توجه به تئوری پینچ طراحی می شوند و سعی در حفظ انرژی دارند، خروجی داغ این مرحله برای بخار سازی، پیش گرم کردن خوراک متانول، تغییر فاز آن و ... مورد استفاده قرار می گیرد.

ج- افزایش فشار و جداسازی آب همراه

بعد از تعدیل درجه حرارت جریان گازی مورد بحث، آنرا ضمن برخورد مستقیم با آب سرد در دو مرحله، به دمای مناسب برای ورود به کمپرسورها می رسانیم، در اینجا علاوه بر سرد نمودن جریان، سعی می شود تا تمامی اجزاء همراه که قابلیت چگالیده شدن را دارند جدا شوند؛ قسمت اعظم این ته مانده، آب و متانول محلولی است که در مراحل قبل واکنش نداده است ولی ترکیبات هیدروکربنی سنگین نیز در این مرحله چگالیده شده و جدا میشوند. با توجه به ضرایب

مجاز افزایش فشار در کمپرسورها، تعداد مراحل کمپرسور تعیین خواهد شد و جریان نهایی ضمن عبور از بستر های جاذب کاملاً خشک می شود. متانول واکنش نداده نیز از آب جدا شده و برگشت داده میشود.

چ - جداسازی

برجهای جداسازی با توجه به تنوع محصول، شرایط فشار و دما می توانند چیدمان مختلفی داشته باشند ولی این قسمت را همانند بخش جداسازی واحدهای الفین طراحی می نمایند. با این تفاوت که برای جداسازی کامل ترکیبات اتری، لازم است که در مراحل اولیه جداسازی (در دی پروپانایزر) برای حل کردن اتر، الکل تزریق شود و با قرار دادن برج استخراج مایع-مایع نیز در عاری سازی محصول نهایی نسبت به این جزء کمک می شود. با حذف اتر، کاتالیستهای صنایع پایین دستی در حاشیه امنیت بالاتری کار کرده و دی متیل اتر باعث مسمومیت کاتالیستهای آنها نمی شود. اما در مورد بخش Utility، بخار فشار بالا (Steam Pressure High) هوای ابزار دقیق (Air Instrument) (Air Plant) و فرایندی (Air Plant) و نیتروژن برای بخشهای مختلف، جزء ورودیهای واحد بوده و زیر مجموعه ها با تقسیم و تغییر شرایط، ضمن توزیع، آنها را در حالت ترمودینامیکی مورد نیاز خود به مصرف می رسانند. سیکل آب سرد (Water Cooling) در این لیسانس به فرم خاصی است؛ برای مثال برج خنک کننده آب (Tower Cooling) فقط وظیفه خنک کردن گاز فرئون سرما ساز (System Refrigeration) را دارد و کل آب سرد واحد در مخزنی قرار دارد که دمای آن حدود ۱۰ درجه سانتیگراد می باشد و سیکل آب سرد واحد از این مخزن شروع و به آن ختم می شود. خروجی های اضطراری و گازهای قابل اشتعال نیز به فرم کاملاً کنترل شده و همانند واحد صنعتی به یک مشعل (Flare) متمرکز در واحد انتقال می یابند.

