

مروری بر پارامترهای مؤثر در فرایند MTO و چگونگی تأثیر آنها

ریحانه گلستانی، روئین حلاج*، سیما عسکری

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: halladj@aut.ac.ir

چکیده

طی سالهای اخیر فرایند تبدیل متانول به اولفین (MTO) به عنوان روشی غیر مستقیم برای پاسخگویی به تقاضای بازار نسبت به تولید اولفین‌های سبک که به طور عمده شامل اتیلن و پروپیلن می‌باشند بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله به مرور تأثیر پارامترهای مختلفی نظیر دما، اندازه ذرات، قدرت اسیدی، ساختار طبیعی کاتالیزگر و ترکیب آن با برخی از فلزات که تأثیرگذار در میزان فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزگر در راه رسیدن به اولفین‌های سبک می‌باشند و همچنین انواع راکتورهای مورد استفاده در این فرایند، تأثیر دما، فشار و نسبت خوراک ورودی در عملکرد آنها، بر اساس کارهای تحقیقاتی مختلف در این زمینه، پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: تبدیل متانول به اولفین، اتیلن، پروپیلن، کاتالیزگر، راکتور

۱- مقدمه

اولفین‌های سبک مانند اتیلن، پروپیلن و بوتیلن در صنعت پتروشیمی بسیار مهم می‌باشند و با استفاده از فرایندها و خوراک‌های مختلفی می‌توانند تولید شوند که در تمام فرایندها به طور معمول مجموعه‌ای از محصولات اصلی و جانبی حاصل می‌شود و درصد محصولات خروجی وابسته به فرایند و خوراک استفاده شده است. پیش‌بینی شده است که در سال‌های (۲۰۱۵-۲۰۱۰) رشد سالانه تقاضا در مورد پروپیلن ۳/۴٪ باشد که در این صورت مقدار این تقاضا به ۱۰۱/۳۸۵ میلیون تن در سال خواهد رسید. حال آنکه سعی بر آنست تا در سال ۲۰۱۵ ظرفیت تولید پروپیلن در جهان به ۱۰۸/۶۵۳ میلیون تن برسد که بیشترین افزایش ظرفیت مربوط به آسیا و خاورمیانه می‌باشد [۱]. روش‌های اصلی برای تولید اولفین‌ها در صنعت پتروشیمی عبارتند از:

۱. کراکینگ هیدروکربن‌هایی نظیر (نفتا، اتان، گازوئیل و ال‌پی‌جی) با بخار آب: این روش به عنوان پیرولیز (تفکافت)

هیدروکربن‌ها شناخته شده و اصلی‌ترین روش برای تولید اولفین‌ها می‌باشد. لازم به ذکر است که تمام اتیلن و ۷۰٪ پروپیلن در جهان به روش کراکینگ با بخار آب تولید می‌شود [۲].

۲. کراکینگ کاتالیزی روغن پالایش شده: طی سال‌های اخیر تقریباً ۳۱/۲ میلیون تن در سال یا ۲۸٪ از پروپیلن تولیدی در جهان به این روش تولید می‌شود [۲] که در آن، گازوئیل سنگین حاصل از پالایشگاه به اجزای سبکتر شکسته می‌شود. مهم‌ترین محصول تولیدی در این حالت، بنزین است و اولفین‌های سبک نیز به عنوان محصول جانبی تولید می‌شوند [۳].

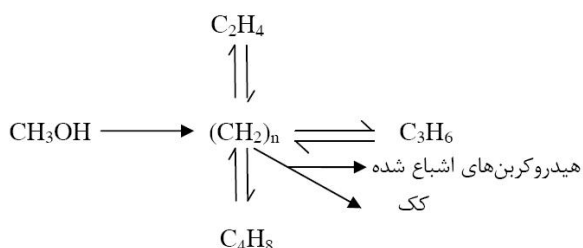
۳. هیدروژن‌زدایی از پارافین‌ها: هیدروژن‌زدایی از پروپان در سالهای اخیر با توجه به افزایش مصرف پروپیلن، برای تولید پلی‌پروپیلن مورد توجه خاصی قرار گرفته است. روشهای متفاوتی برای هیدروژن‌زدایی از پروپان وجود دارد که از آن جمله می‌توان به هیدروژن‌زدایی سیال^۱ اشاره کرد. تکنولوژی‌های متفاوتی نیز

1. Fluidized Bed Dehydrogenation

مراحل اصلی واکنش تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد.

۱. آب‌زدایی از متانول و تبدیل آن به دی‌متیل اتر
۲. شکل‌گیری مخلوط تعادلی که شامل متانول، دی‌متیل اتر و آب می‌باشد
۳. تبدیل مخلوط تعادلی به اولفین‌های سبک
۴. تبدیل اولفین‌های سبک به پارافین‌ها، آروماتیک‌ها، نفتن‌ها و اولفین‌های سنگین توسط واکنش‌هایی نظیر تبادل هیدروژن، آلکیل‌دار کردن و سرد شدن‌های متوالی^۴

در این فرایند شاهد شکل‌گیری پیوندهای C-C هستیم؛ واکنش‌هایی که طی آن این پیوندها شکل می‌گیرند به دو دسته کلی واکنش‌های متوالی و واکنش‌های موازی تقسیم می‌شوند. در سال ۱۹۹۳، دال و کولبو^۵ نشان دادند که در فرایند MTO واکنش‌های متوالی مناسب نیست، بنابراین مکانیسمی را تحت عنوان مکانیسم کربن مشترک که شاخه‌ای از واکنش‌های موازی می‌باشد پیشنهاد دادند. در این مدل طی حالتی دینامیک، فضاهای کربنی درون قفسه‌های موجود در ساختار شکل می‌گیرد. این ترکیبات کربنی مرتباً سبب افزایش واکنش دهنده‌ها و تولید محصولات می‌شوند [۱۲].



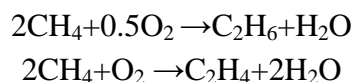
در فرایند MTO سعی بر آن است که به بیشترین میزان تولید اولفین‌های سبک در جریان تبدیل متانول دست پیدا کنیم که از جمله موارد مؤثر در این راستا نوع کاتالیزگر مصرفی، راکتور انتخابی و شرایط عملیاتی در آن می‌باشد که در ادامه به بررسی هر یک از این موارد خواهیم پرداخت.

۲- بررسی کاتالیزگرهای مورد استفاده در فرایند MTO

در سال ۱۷۵۶ یک معدن‌شناس سوئدی به نام کرانستد^۶ اولین

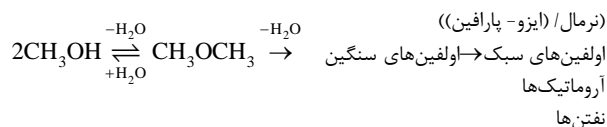
برای هیدروژن‌زدایی از اتان وجود دارد، ولی هنوز راکتور مناسبی که صرفه اقتصادی داشته باشد در این زمینه ساخته نشده است [۴]. اشکال اصلی روش هیدروژن‌زدایی این است که دارای شرایط تعادلی محدودکننده بوده و به دمایی بالا نیاز دارد [۵].

۴. اکسایش متان: در سال ۱۹۸۲، کلر و بازین^۶ طی تحقیقاتشان در آزمایشگاه یونیون کرباید به این نتیجه رسیدند که با اکسایش یک جفت از مولکول متان می‌توان اتان و اتیلن تولید کرد.



در اوایل، ابتدا کاتالیزگر را اکسید کرده و سپس متان را با کاتالیزگر اکسید شده مواجه می‌کردند اما بعدها هینسن^۲ و همکارانش نتایجی را ارائه کردند که سبب شد تا متان و اکسیژن را همزمان در تماس با کاتالیزگر قرار دهند [۷]. البته شرکت‌های نفتی زیادی بر روی این فرایند کار کرده‌اند و کاتالیزگرهای استفاده شده توسط آنها به روش (کو-ژل)^۳ آماده می‌شود [۸]. مشکل موجود در این روش، محدودیت گزینش پذیری C₂ و گرمازا بودن واکنش است که باید راکتور خاصی با ساختار فلزی برای آن طراحی شود [۹].

۵. فرایند تبدیل متانول به اولفین‌ها (MTO): متانول یکی از مواد شیمیایی اصلی در جهت تولید گسترده وسیعی از محصولات شیمیایی می‌باشد. تولید اولفین‌ها از متانول، اولین بار در سال ۱۹۷۷ با توسعه فرایند تبدیل متانول به بنزین (MTG) توسط شرکت موبایل انجام گرفت. این فرایند روشی غیر مستقیم را برای تبدیل منابع فسیلی به اولفین‌های ارزشمند صنعتی و دیگر محصولات با ارزش فراهم کرد [۱۰] که طی انجام آن با گرفتن آب از متانول می‌توان به میزان قابل توجهی اولفین‌های سبک (C₂-C₄) تولید کرد. این فرایند در حضور ژئولیت‌ها به عنوان کاتالیزگر انجام می‌گیرد [۱۱] که مکانیسم آن به صورت زیر است:



4. Poly Condensation
5. Dahl & Kolboe
6. Cronstedt

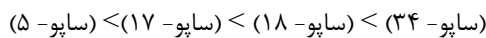
1. Keller & Bhasin
2. Hinsen
3. Co-gel

کاتالیزگر دارد. دوبیس^۴ و همکارانش در سال ۲۰۰۳ با ایجاد تغییراتی نظیر اضافه کردن نیکل، منگنز و کبالت به ساختار (ساپو-۳۴)، یافتند که در این حالت فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزگر در جهت تولید اتیلن است و همچنین اصلاح ساختار (ساپو-۳۴) توسط منگنز سبب بهبود طول عمر کاتالیزگر می شود [۱۴]. حضور Ni در کاتالیزگر نیز سبب تغییر میزان متان در محصولات می گردد که این امر ناشی از محل قرار گیری Ni درون کاتالیزگر است [۱۱].

۲-۱ قدرت اسیدی

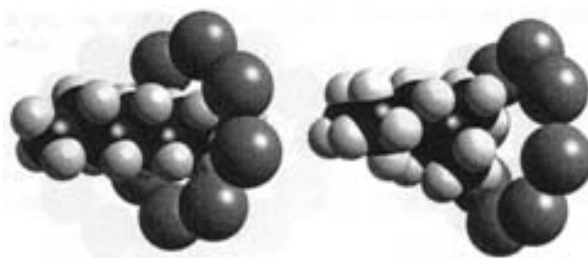
ساختار آلومینیم فسفات (AlPO₅) خنثی بوده و قدرت اسیدی ندارد و به همین دلیل استفاده از آن به عنوان کاتالیزگر اسیدی محدود می شود. اضافه کردن عنصر Si به ساختار آلومینیم فسفات سبب ظهور قدرت اسیدی در کاتالیزگر شده و سیلیکوالومینوفسفات (SAPO₅) به عنوان یک کاتالیزگر اسیدی می تواند مورد استفاده قرار گیرد. افزایش مقدار Si سبب افزایش قدرت اسیدی می شود که در تولید ساپو دستیابی به کاتالیزگری با مقدار زیادی Si امری مهم است [۱۵ و ۱۶].

در سال ۱۹۹۴، چن^۵ و همکارانش بر روی نمونه هایی از (ساپو-۵)، (ساپو-۱۷)، (ساپو-۱۸) و (ساپو-۳۴) برای یافتن قدرت اسیدی مطالعاتی انجام دادند [۱۷] و به این نتیجه رسیدند که قدرت اسیدی در این کاتالیزگرها به ترتیب عبارت است از:



اینوی و کانگ^۶ در سال ۱۹۹۷، ذرات P، Si و Ni را به ساختار (ساپو-۳۴) اضافه کردند و مشاهده کردند که با حضور این مواد بلوری در ساختار کاتالیزگر به گزینش پذیری بالاتری نسبت به اتیلن دست پیدا می کنند (۸۸٪) و همچنین این مواد سبب کاهش سرعت غیرفعال شدن کاتالیزگر در مواجهه با مقدار کمی کک و بهبود قدرت اسیدی می شود [۱۸]. لازم به ذکر است که با افزایش مدت کریستالیزاسیون می توان (ساپو-۵) را به (ساپو-۳۴) تبدیل کرد [۱۹].

زئولیت^۱ معدنی به نام استیل بایت^۲ را کشف کرد که ساختاری شبیه کریستال ها داشت و به طور عمومی شامل عناصر Si، Al و O₂ بود. همچنین طی تحقیقاتی که توسط دانشمندان در سال های (۱۹۳۲-۱۸۴۰) انجام گرفت، شاخه های گوناگونی از زئولیت ها نظیر تبادل یونی برگشت پذیر و قابلیت استفاده از آنها به عنوان غربال مولکولی^۳، که با توجه به شکل و اندازه مولکولها به آنها اجازه عبور از میان خلل و فرجها را می دهد، شکل (۱)، شناخته شد [۱۰].



شکل ۱- نمونه ای از اثر غربال مولکولی. مولکول نرمال اکتان (سمت چپ) به راحتی از حلقه ۸ تایی مربوط به زئولیت 5A عبور می کند، در حالی که مولکول ایزو اکتان (سمت راست)

نمی تواند [۱۳]

اکثر زئولیت ها به طور طبیعی معدنی هستند و تنها تفاوت زئولیت های معدنی با زئولیت های مصنوعی، نداشتن عنصر فسفر است. ارتقای ساختار آلومینوفسفات ها که زئولیت های مصنوعی هستند منجر به کشف ساختار (ساپو-n) شد که در آن n وابسته به نوع ساختار بود. از آن پس ساختار ساپو به عنوان کاتالیزگر در فرایند MTO بسیار مورد توجه قرار گرفت. آنچه در بحث کاتالیزگر مورد استفاده در این فرایند حائز اهمیت است میزان تخلخل و قدرت اسیدی کاتالیزگر است که نقش بسزایی در سرعت غیر فعال شدن آن دارد، از اینرو محققان به دنبال یافتن راهی برای بهینه سازی عملکرد کاتالیزگر، کنترل و مینیمم کردن سرعت تشکیل کک بر روی آن هستند. از جمله روش هایی که برای اصلاح ساختار ساپو به کار می رود همراهی آن با یک یون فلزی است که از واکنش های جانبی که سبب تولید پارافین ها و آروماتیک ها می شود جلوگیری می کند و تأثیر بسزایی بر قدرت اسیدی و خواص فیزیکی

1. Zeolite
2. Stillbite
3. Molecular Sieve

4. Dubois
5. Chen
6. Inui & kang

۲-۲ شکل و اندازه ذرات

شکل و اندازه ذرات کاتالیزگر نیز دارای اهمیت عمده‌ای است که به واسطه آن گستره وسیعی از خواص فیزیکی و شیمیایی تعیین می‌گردد و تأثیر مستقیمی بر بروی کیفیت محصول تولیدی دارد [۲۰]. اندازه ذرات تأثیر بسزایی در سینتیک واکنش و پایداری کاتالیزگر دارد [۲۱] و همچنین شکل آنها بر میزان مؤثر بودن کاتالیزگر اثر می‌گذارد [۲۲].

اندازه کریستال یا به طور جزئی‌تر اندازه تخلخل کریستال تأثیر بسزایی بر روی سرعت غیرفعال شدن کاتالیزگر و طول عمر آن دارد [۲۳]. محدودیت‌هایی که به واسطه کوچک بودن اندازه تخلخل‌های کریستال اعمال می‌شود و سبب تولید ترکیبات شاخه‌دار می‌گردد، تولید و رسوب کک را آسان می‌کند و در نهایت سرعت غیرفعال شدن کاتالیزگر را بالا می‌برد [۲۴]. با توجه به تحقیقات میلر^۱ در سال ۱۹۹۴ [۲۵] و کامپلو و لافنت^۲ در سال ۱۹۹۵ [۲۶]، هندسه و اندازه کانال‌های موجود در ساپو عاملی مؤثر در تشکیل ایزومر (همپار)هایی با یک شاخه فرعی می‌باشد. آنها دریافتند که سیلیکو آلمینو فسفات با تخلخل‌های متوسط برای ایزومریزاسیون (همپارش) آلکان‌های خطی بسیار مناسب است.

۲-۳ غیرفعال شدن کاتالیزگر بر اثر تشکیل کک

کاهش فعالیت کاتالیزگر یکی از مشکلاتی است که در فرایند MTO با آن مواجه می‌شویم. این امر می‌تواند ناشی از عواملی نظیر کهنه و فرسوده شدن کاتالیزگر، رسوب گرفتن یا نشستن کک بر روی آن و سمی شدن کاتالیزگر باشد که از میان این عوامل غیرفعال شدن کاتالیزگر به واسطه تشکیل کک در واکنش‌هایی که شامل هیدروکربن‌ها هستند رایج‌تر است. به طور کلی طی انجام واکنش، مقداری کک روی سطح کاتالیزگر رسوب می‌کند. در سال ۱۹۴۵، وریس^۳ مدلی برای تعیین مقدار کک رسوب کرده بر روی سطح کاتالیزگر بعد از مدت t ارائه کرد:

$$C_c = A t^n$$

در حالی که C_c غلظت کربن روی سطح و n و A پارامترهای رسوب هستند که وابسته به سرعت خوراک ورودی می‌باشند [۲۷]. با توجه به تحقیقات فرامنت^۴ و همکارانش در سال ۱۹۹۲، غیرفعال شدن کاتالیزگر توسط کک و تأثیر آن بر گزینش‌پذیری محصولات، وابسته به روشی است که کک روی کاتالیزگر رسوب می‌کند. همچنین آنها به این نتیجه رسیدند که شرایط عملیاتی نیز نقش مهمی در سرعت غیرفعال شدن کاتالیزگر دارد. آنها با آزمایش بر روی (ساپو-۴۴) نشان دادند که رسوب کک بر روی کاتالیزگر با افزایش دما و آب موجود در خوراک ورودی کاهش می‌یابد [۲۸].

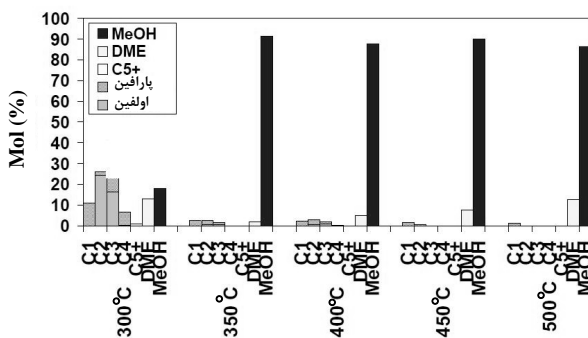
در سال ۱۹۹۵، باس^۵ و همکارانش نیز به این نتیجه رسیدند که ترکیبات کک روی کاتالیزگر مؤثرترین عامل بر گزینش‌پذیری و فعالیت کاتالیزگر است [۲۹] و برای رسیدن به نسبت اتیلن به پروپیلن در حدود یک یا بالاتر، حدود ۸-۷ درصد وزنی کک بر روی کاتالیزگر باید موجود باشد [۳۰]. روشی دیگر برای فهم چگونگی غیرفعال شدن کاتالیزگر ساختار تخلخل آن می‌باشد که به دلیل خلل و فرج‌های کوچک، زئولیت‌ها تنها هیدروکربن‌های خطی را جذب کرده و از ورود هیدروکربن‌های شاخه‌دار یا آروماتیک‌ها که حجیم هستند جلوگیری می‌کنند [۲۹].

چن و همکارانش در سال ۱۹۹۴، بر روی نقش کک رسوب کرده بر روی میزان تبدیل متانول به اولفین‌ها در حضور (ساپو-۳۴) به عنوان کاتالیزگر مطالعاتی انجام دادند [۱۷] که بر اساس یافته‌های آنها افزایش میزان تشکیل کک بر روی کاتالیزگر سبب افزایش گزینش‌پذیری نسبت به اتیلن می‌گردد، شکل (۲) تأثیر مقدار کک را بر نسبت تولید اتیلن به پروپیلن در یک راکتور سیال بستر با سیستم گردش جریان نشان می‌دهد [۳۱]. البته مشاهده شده است که در این فرایند با سوزاندن رسوبات کک توسط هوایی با دمای ۸۲۳ K دوباره می‌توان فعالیت کاتالیزگر را به آن بازگرداند [۳۲]. آنها به این نتیجه رسیدند که ککی که از اکسایش تولید می‌شود و به صورت کک فعال درمی‌آید، سبب افزایش تولید اولفین‌ها و کاهش تولید دی‌متیل‌اتر شده و ککی که از اولفین‌ها تولید می‌شود، کک غیرفعال بوده که تنها اثر غیرفعال کردن دارد [۲۳].

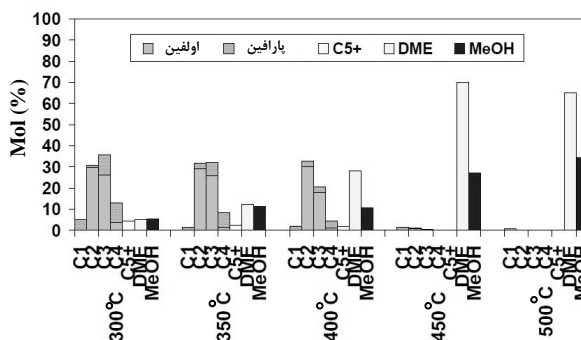
1. Miller
2. Campello & Lafont
3. Voorhies

4. Froment
5. Bos

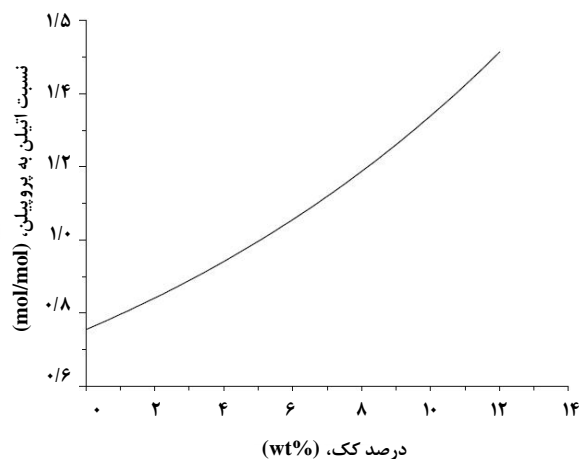
سرعت غیرفعال شدن کاتالیزگر نیز بالا می‌رود، در این میان گزینش‌پذیری کاتالیزگر نیز نسبت به تولید اولفین‌های سبک با افزایش دما کاهش می‌یابد. با توجه به شکل (۴) مشاهده می‌کنیم که با آسیاب کردن ذرات کاتالیزگر، فعالیت و توزیع محصولات بهبود می‌یابد. در این حالت تا دمای 400°C شاهد حضور اولفین‌ها در محصولات می‌باشیم که در دماهایی بالاتر از 400°C شاهد حضور متانول و دی‌متیل‌اتر به عنوان ترکیبات اصلی در جریان خروجی از راکتور خواهیم بود. البته در اینجا کاهش ناگهانی تولید اولفین‌ها با افزایش دما انتظار نمی‌رفت که در مطالعات دویس در سال ۲۰۰۲ نیز که در این مورد انجام گرفته است به مقادیری متفاوت برای تولید اولفین‌ها در مقایسه با آنچه در اینجا مشاهده می‌شود برمی‌خوریم [۱۴].



شکل ۳- تأثیر دما بر توزیع محصولات (ساپو-۳۴) آسیاب نشده [۱۱]



شکل ۴- تأثیر دما بر توزیع محصولات (ساپو-۳۴). بعد از ۱۵ دقیقه آسیاب کردن [۱۱]



شکل ۲- تأثیر کک بر نسبت اتیلن به پروپیلن در راکتور سیال بستر با سیستم گردش جریان [۳۱]

۲-۴ اثر دما و نوع کاتالیزگر ساپو بر واکنش MTO

اگرچه هریک از کاتالیزگرهای (ساپو-۳۴)، (ساپو-۴۴) و (ساپو-۴۷) که هر سه دارای ساختار CHA هستند، به عنوان گزینه‌ای برای فرایند MTO به شمار می‌روند ولی در این میان، تنها (ساپو-۳۴) است که به مرحله تجاری رسیده است. در این بخش به مطالعه تأثیر دما بر چگونگی توزیع محصولات به سبب از بین بردن اولیگومرها^۱ در مورد این کاتالیزگرها می‌پردازیم که مبتنی بر تحقیقات لاکنر^۲ در سال ۲۰۰۵ می‌باشد. راکتور انتخابی در این حالت یک راکتور ثابت بستر است [۱۱]. همچنین در بررسی نوع کاتالیزگر مورد استفاده در این فرایند بر روی هر کاتالیزگر دو آزمون انجام شده و اثر تغییر اندازه ذرات بر فعالیت، طول عمر و گزینش‌پذیری آن بررسی شده است. برای بررسی تأثیر اندازه ذرات، نمونه برای مدت ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه آسیاب می‌شود. این فرایند، پیوسته است و در فشار ۱ اتمسفر صورت می‌گیرد، $WHSV = 0.5 \text{ hr}^{-1}$ و دمای بستر کاتالیزگر 400°C است.

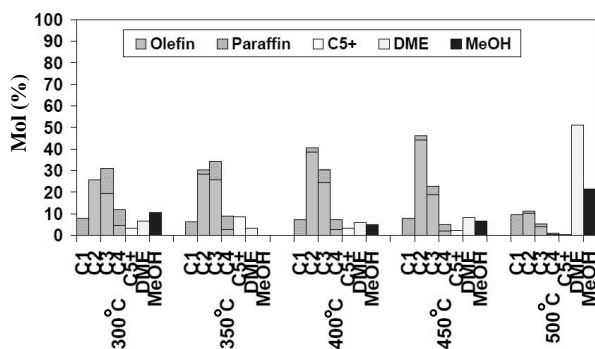
۲-۴-۱ اثر دما بر روی کاتالیزگر (ساپو-۳۴)

شکل‌های (۳) و (۴) توزیع محصولات را در دماهای متفاوت برای کاتالیزگر (ساپو-۳۴) نمایش می‌دهد. بر همین اساس به نظر می‌رسد که دمای 300°C ، دمایی بسیار مناسب برای تولید اولفین‌های ($\text{C}_2\text{-C}_4$) است که با افزایش دما درصد تبدیل متانول کاهش یافته و

1. Oligomers
2. Luckner

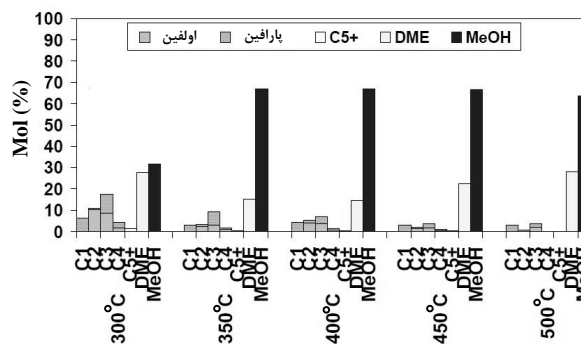
۲-۴-۲ اثر دما بر روی کاتالیزگر (ساپو- ۴۴)

در این مورد نیز تمام شرایط آزمایش مانند (ساپو-۳۴) است. در مورد کاتالیزگر (ساپو-۴۴) با توجه به شکل (۵)، درمی‌یابیم که اولفین‌ها و پارافین‌ها در تمام بازه‌های دمایی برای کاتالیزگر آسیاب نشده تولید می‌شوند ولی با افزایش دما این مقادیر کاهش می‌یابند. درصد تبدیل متانول در این حالت کامل نیست و دی‌متیل‌اتر تولیدی در 300°C حدود ۲۷٪ می‌باشد که با افزایش دما تا 400°C کاهش یافته و به ۱۴٪ می‌رسد. البته این مقدار در دمای 500°C دوباره افزایش یافته و به ۲۸٪ می‌رسد. این امر به علت اینست که دی‌متیل‌اتر محصول واسطه است و به علت کم بودن تولید اولفین‌ها در 350°C و غیرفعال شدن کاتالیزگر در 500°C به بیشترین مقدار خود می‌رسد.



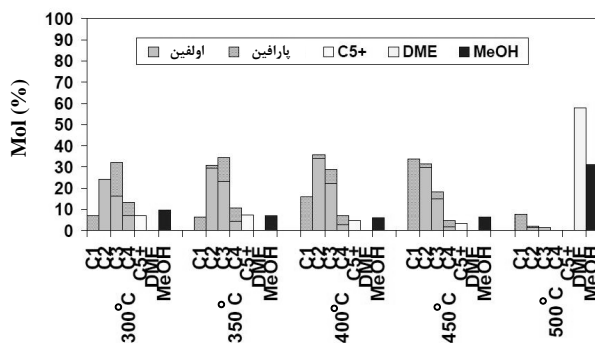
شکل ۶- تأثیر دما بر توزیع محصولات (ساپو-۴۴) بعد از

۱۵ دقیقه آسیاب کردن [۱۱]



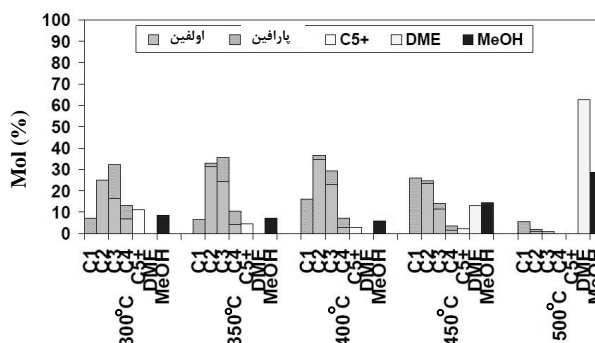
شکل ۵- تأثیر دما بر توزیع محصولات (ساپو-۴۴)

آسیاب نشده [۱۱]



شکل ۷- تأثیر دما بر توزیع محصولات (ساپو-۵۶) حاوی

۰/۶ درصد مولی سیلیسیم بدون آسیاب کردن [۱۱]



شکل ۸- تأثیر دما بر توزیع محصولات (ساپو-۵۶) حاوی ۰/۶

درصد مولی سیلیسیم بعد از ۱۵ دقیقه آسیاب کردن [۱۱]

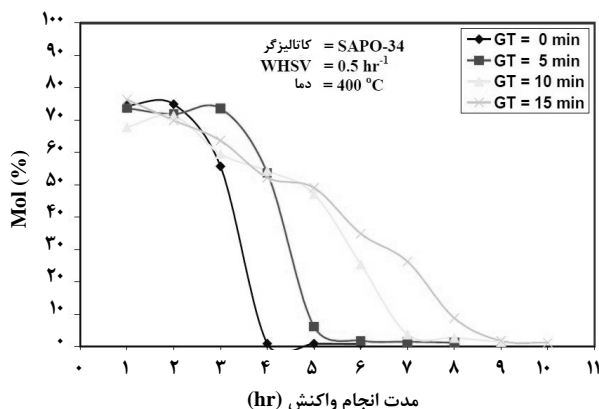
با توجه به شکل (۶) مشاهده می‌شود که با آسیاب کردن کاتالیزگر میزان تولید محصولات و فعالیت کاتالیزگر افزایش می‌یابد. در این حالت بجز در دمای 500°C که مقدار متانول و دی‌متیل‌اتر در جریان خروجی زیاد است، مقدار اولفین‌ها قابل توجه است. به نظر می‌رسد این کاتالیزگر دارای مقاومت بالایی در برابر تولید متانول و دی‌متیل‌اتر می‌باشد. در میان ۵ نقطه دمایی موجود، 450°C بهترین نقطه عملیاتی است که در آن نسبت تولید اتیلن به پروپیلن حداکثر است و متانول و دی‌متیل‌اتر موجود در مقایسه با اولفین‌ها کم می‌باشند.

۲-۴-۳ اثر دما بر روی کاتالیزگر (ساپو-۵۶) حاوی ۰/۶ درصد

مولی سیلیسیم

شکل‌های (۷) و (۸) نتایج حاصل از تأثیر دما بر کاتالیزگر

به بیشترین مقدار خود یعنی ۷۵٪ خواهد رسید. بعد از ساعت دوم مقدار (C₂-C₄) به شدت افت می‌کند و در ساعت چهارم به صفر می‌رسد.



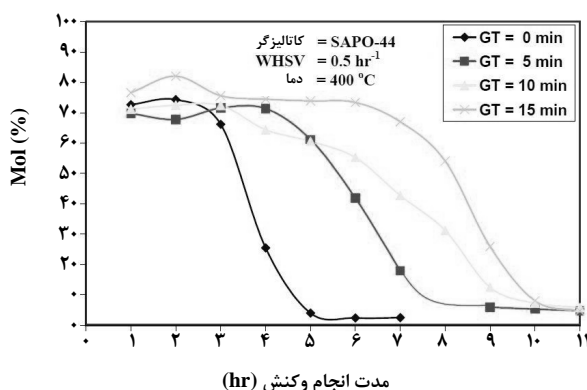
شکل ۱۰- تأثیر آسیاب کردن ذرات بر نحوه توزیع محصولات (مدت زمان آسیاب کردن=GT) [۱۱]

همچنین مشاهده می‌شود که آسیاب کردن ذرات کاتالیزگر برای ۵ دقیقه سبب افزایش فعالیت و بهبود توزیع محصولات می‌گردد. در این حالت کاتالیزگر اندکی کمتر از شش ساعت فعال است. با آسیاب کردن ذرات کاتالیزگر به مدت ۱۰ دقیقه، شاهد ظهور سریع متانول و دی‌متیل‌اتر در جریان مواد می‌باشیم. مقدار اولفین‌های (C₂-C₄) در یک ساعت اول واکنش، بالا بوده ولی با گذشت زمان، شروع به کاهش می‌کند. با اینکه تولید کک خیلی زود آغاز شده و سریعاً افزایش می‌یابد، کاتالیزگر برای هفت ساعت فعال باقی می‌ماند. زمانیکه ذرات کاتالیزگر به مدت ۱۵ دقیقه آسیاب شوند، تولید کک نیز خیلی سریع آغاز می‌شود، با این حال کاتالیزگر در این مورد نیز تا ۱۰ ساعت فعال می‌باشد.

پس بطور کلی می‌توان گفت که در مورد این کاتالیزگر افزایش مدت آسیاب کردن ذرات سبب افزایش طول عمر و گزینش پذیری اولفین‌های (C₂-C₄) می‌شود.

۲-۴-۶ تأثیر عنصر سیلیسیم بر کارایی کاتالیزگر (ساپو-۵۶) (ساپو-۵۶) کاتالیزگری جدید با ساختار AFX می‌باشد که اطلاعات چندانی در مورد آن در دسترس نمی‌باشد. زمانی که عنصر سیلیسیم به ساختار آلومینوفسفات اضافه می‌شود، غریبال مولکولی، توانایی بروز

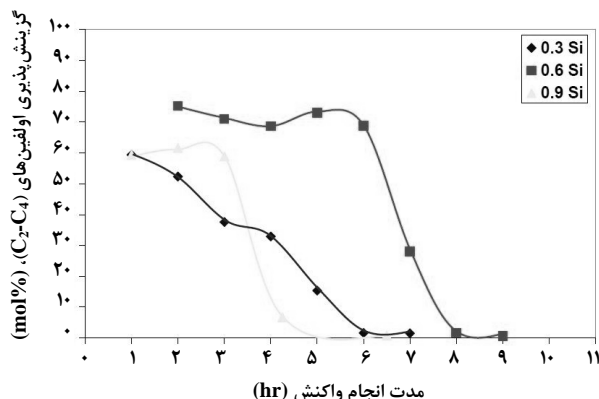
۲-۴-۴ اثر آسیاب کردن ذرات بر روی کاتالیزگر (ساپو-۴۴) در شکل (۹) شاهد ارزیابی کلی تأثیر آسیاب کردن ذرات کاتالیزگر (ساپو-۴۴) بر فعالیت و میزان تولید محصولات می‌باشیم. بر این اساس مشاهده می‌شود که با افزایش مدت زمان آسیاب کردن کاتالیزگر، میزان فعالیت و گزینش‌پذیری اولفین‌های (C₂-C₄) افزایش می‌یابد. بدون انجام عمل آسیاب کردن، غیر فعال شدن کاتالیزگر خیلی سریع اتفاق می‌افتد. در این حالت، کاتالیزگر برای ۶ ساعت فعال باقی می‌ماند که در ۳ ساعت اول مقدار تولید (C₂-C₄) قابل توجه بوده و از ساعت دوم کاتالیزگر شروع به غیرفعال شدن می‌نماید، حال آنکه ذرات کاتالیزگر بعد از ۱۵ دقیقه آسیاب کردن بسیار ریز می‌شوند که در این حالت در ساعت دوم، گزینش‌پذیری (C₂-C₄) به بیشترین مقدار یعنی ۸۲٪ می‌رسد. البته نتایج ارائه شده برای این کاتالیزگر در حالت آسیاب نشده توسط ادکانات^۱ در سال ۲۰۰۳ با نتایج ارائه شده در اینجا اندکی تفاوت دارد. بر اساس گزارش‌های وی، کاتالیزگر در ۴ ساعت اول فعال بوده و میزان تولید اولفین‌ها در بیشترین مقدار خود به ۸۷٪ خواهد رسید [۳۳].



شکل ۹- تأثیر آسیاب کردن ذرات بر نحوه توزیع محصولات (مدت زمان آسیاب کردن=GT) [۱۱]

۲-۴-۵ اثر آسیاب کردن ذرات بر روی کاتالیزگر (ساپو-۳۴) شکل (۱۰) نیز تأثیر اندازه ذرات را بر گزینش‌پذیری اولفین‌های (C₂-C₄) در مورد کاتالیزگر (ساپو-۳۴) نشان می‌دهد. زمانیکه ذرات آسیاب نشده‌اند، در این حالت کاتالیزگر تنها برای مدت ۴ ساعت فعال می‌باشد که در دو ساعت اول مقدار تولید اولفین‌های (C₂-C₄)

می‌باشد که فشار کلی درون راکتور ۱/۰۴ bar انتخاب شده و از آب به عنوان همراه در خوراک ورودی استفاده شده است.



شکل ۱۲- تأثیر غلظت عنصر سیلیسیم بر گزینش پذیری اولفین‌ها در حضور (ساپو-۵۶) به عنوان کاتالیزگر، بعد از ۱۵ دقیقه آسیاب کردن [۱۱]

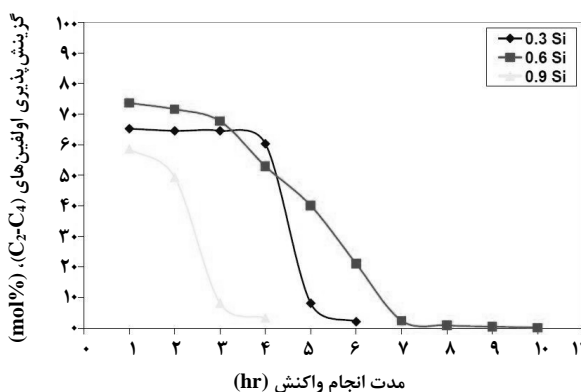
۳-۱ راکتور تکدما

یکی از راکتورهای مورد استفاده در فرایند MTO، راکتور تکدماست که نتایج حاصل از شبیه‌سازی فرایند در این راکتور در 440°C در شکل (۱۳) نشان داده شده است. درصد تبدیل متانول در خروجی از راکتور حدود ۹۰٪ بوده و میزان تولید اتیلن و پروپیلن نیز حدود ۱۲ و ۱۳ درصد وزنی می‌باشد. البته در مورد راکتور تکدما مشکلاتی وجود دارد که از آنجمله می‌توان به این مورد اشاره کرد که در عملیات تکدما به راکتوری با چند لوله^۴ نیاز داریم که هزینه آن برای این فرایند در ابعاد تجاری بسیار گران خواهد بود، پس به بررسی عملیات آدیباتیک می‌پردازیم [۱۰].

۳-۲ راکتور آدیباتیک

راکتور آدیباتیک به دلیل ساختار ساده ای که دارد، یکی از اولین راکتورهایی است که در این فرایند مورد توجه قرار می‌گیرد. البته یک راکتور آدیباتیک تک بستر، برای فرایند گرم‌مازایی مانند MTO مناسب نیست. در این حالت دمای درون راکتور به بیش از 250°C رسید و درصد تولید متان به صورت غیر قابل قبولی بالا می‌رود که این امر سبب نشستن سریع کک روی کاتالیزگر و

قدرت اسیدی برونستد^۱ را یافته و می‌توان از آن به عنوان عامل اسیدی استفاده کرد. در اینجا به بررسی تأثیر مقدار این عنصر بر کاتالیزگر (ساپو-۵۶) پرداخته‌ایم. شکل‌های (۱۱) و (۱۲) تغییرات گزینش‌پذیری اولفین‌ها را در حضور این کاتالیزگرها، قبل و بعد از آسیاب کردن ذرات، نشان می‌دهد. با افزایش مقدار سیلیسیم از ۰/۳ درصد مولی به ۰/۶ شاهد افزایش گزینش‌پذیری اولفین‌ها می‌باشیم، اگرچه افزایش این مقدار به ۰/۹ درصد مولی تأثیری معکوس بر گزینش‌پذیری کاتالیزگر دارد. این امر نشان دهنده آنست که مقدار بیش از اندازه این عنصر در ساختار کاتالیزگر اثری زیانبار بر کارایی آن دارد. بعد از آسیاب کردن نیز شاهد بهبود اندکی در خواص کاتالیزگر حاوی ۰/۶ و ۰/۹ درصد مولی سیلیسیم می‌باشیم.



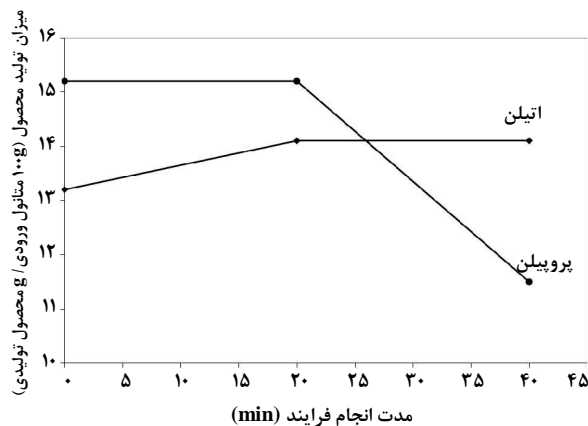
شکل ۱۱- تأثیر غلظت عنصر سیلیسیم بر گزینش‌پذیری اولفین‌ها در حضور (ساپو-۵۶) به عنوان کاتالیزگر، بدون آسیاب کردن [۱۱]

۳- انواع راکتورهای مورد استفاده در فرایند MTO

به دلیل گرم‌مازایی بالایی که واکنش MTO دارد (دمای آدیباتیک آن برای متانول خالص به عنوان خوراک تا 250°C بالا می‌رود)، دما مهم‌ترین شاخصه برای انتخاب نوع راکتور است که ما را بر آن می‌دارد تا به بررسی تفاوت میزان تولید محصول^۲ و گزینش‌پذیری و همچنین اثر دما، فشار و ترکیب خوراک ورودی در راکتورهای مورد استفاده در این فرایند بپردازیم. در این میان نتایج ارائه شده برای هریک از راکتورها مبتنی بر تحقیقات الوهابی^۳ در سال ۲۰۰۳

1. Bronsted
2. Yield
3. Al Wahabi

در این راکتور به دلیل غیر فعال شدن کاتالیزگر، مدت فرایند متغیر است. همانطور که در شکل (۱۵) مشاهده می‌شود بعد از گذشت ۲۰ دقیقه، میزان تولید پروپیلن تغییری نکرده و میزان تولید اتیلن به نسبت لحظه اول که اتیلنی نداشتیم، ۸٪ افزایش می‌یابد.



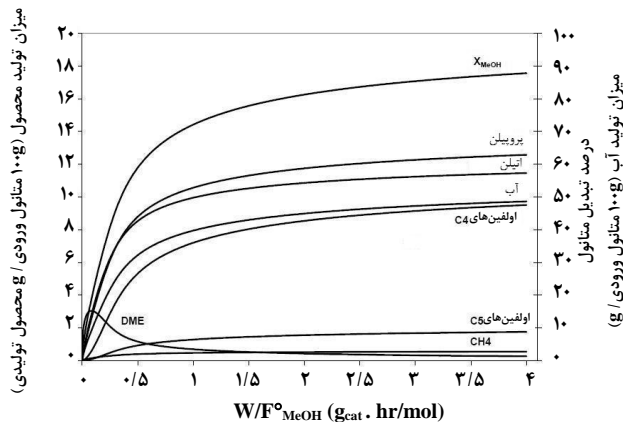
شکل ۱۵- میزان تولید اتیلن و پروپیلن در مدت‌های متفاوت فرایند در راکتور آدیاباتیک با ۴ بستر، کاتالیزگر: (ساپو-۳۴) و $P=1/0.4 \text{ bar}$ و $P_{MeOH}=0.5 \text{ bar}$ [۱۰]

طی انجام واکنش، کاتالیزگر غیر فعال می‌شود که افزایش دما نمی‌تواند کاهش فعالیت آن را جبران کند، بنابراین برای بازیابی کاتالیزگر از راکتوری دیگر که به صورت موازی با راکتور اصلی قرار می‌گیرد استفاده می‌شود. البته در این مورد با افزایش هزینه مواجه خواهیم شد. عملیاتی که طی آن کاتالیزگر احیا می‌شود بسیار مورد توجه می‌باشد و به این منظور راکتوری با بستر سیال پیشنهاد شده است [۱۰].

۳-۳ راکتورهای سیال بستر

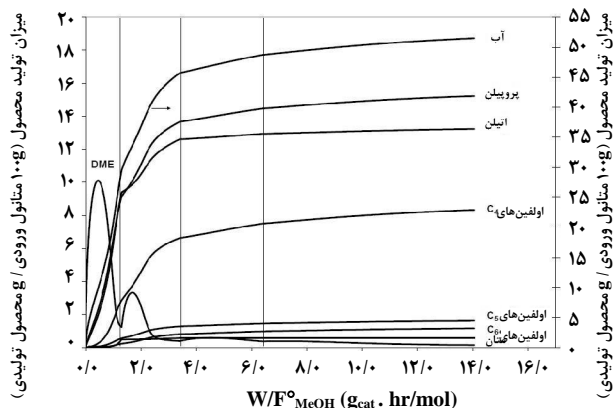
دسته دیگری از راکتورهای مورد استفاده در این فرایند راکتورهای سیال بستر می‌باشند که دارای مزیت‌های زیادی نسبت به راکتورهای ثابت بستر هستند که از آنجمله می‌توان به انتقال آسان ذرات جامد معلق از یک مخزن به مخزن دیگر، ضریب انتقال گرمای بیشتر به دلیل تلاطم بالا در مخلوط (جامد- مایع)، کاهش مقاومت نفوذی ذرات به دلیل اندازه کوچکتر آنها و افت فشار کمتر نسبت به راکتورهای ثابت بستر اشاره کرد.

از سوی دیگر راکتورهای سیال بستر دارای اشکالاتی نیز هستند که



شکل ۱۳- تغییرات درصد تبدیل متانول و میزان تولید wt% محصولات مختلف در راکتور تکدما. دما: 440°C ، فشار: $1/0.4 \text{ bar}$ و متانول خالص به عنوان خوراک [۱۰]

غیر فعال شدن آن می‌گردد، به همین دلیل از راکتور آدیاباتیکی با چند بستر و یک تبادله گر گرمای میانی برای این فرایند استفاده می‌شود. در بهینه سازی مدل طراحی شده برای این راکتورها مشکلاتی وجود دارد، که این مشکلات در فرایند MTO حداکثر کردن میزان تولید اتیلن یا پروپیلن است [۳۴] درصد تبدیل متانول در این راکتور حدود ۹۳٪ است، که تولید محصولاتی همچون اولفین‌های سنگین، پارافین‌ها و آروماتیک‌ها در آن محدود می‌گردد. مطابق با شکل (۱۴) میزان تولید پروپیلن، اتیلن و اولفین‌های C4 در خروجی از راکتور به ترتیب عبارتند از: $15, 13, 8 \text{ (kg / 100 kg MeOH)}$ ، البته بیش از ۵۰ درصد وزنی از متانول ورودی به این راکتور تبدیل به آب می‌شود، که امری منفی در فرایند MTO به‌شمار می‌رود.

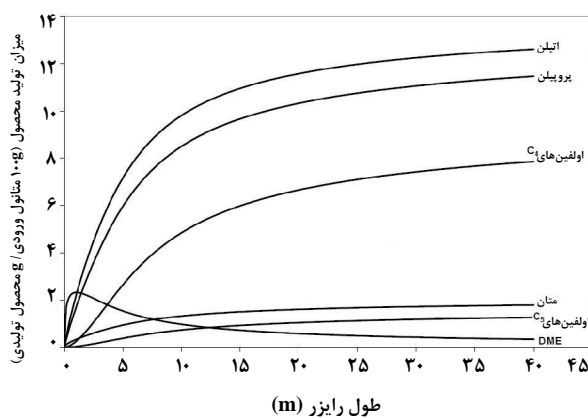


شکل ۱۴- میزان محصولات تولید شده در راکتور آدیاباتیک با ۴ بستر. کاتالیزگر: (ساپو-۳۴)، مدت فرایند: min دما در هر بستر: $T=648^\circ \text{C}$ ، $P=1/0.4 \text{ bar}$ و $P_{MeOH}=0.5 \text{ bar}$ [۱۰]

۳-۴ راکتورهای رایزر

دسته دیگری از راکتورها، راکتورهای رایزر می‌باشند که بر خلاف سیال بستر حبابی^۳، ذرات در این راکتورها به‌طور یکنواخت پخش می‌شوند، بنابراین جریان گاز و جامد هر دو به صورت پلاگ می‌باشند [۳۸]. همچنین به دلیل شدت جریان جرمی بالای جامد که مورد استفاده قرار می‌گیرد، مقدار C_{6+} رسوب کرده بسیار کم و غیر فعال شدن کاتالیزگر در هر مرحله قابل چشم‌پوشی است، در نتیجه بازیابی کاتالیزگر تنها بعد از انجام تعداد مراحل زیاد مورد نیاز خواهد بود. همین امر سبب انتخاب راکتورهای رایزر با سرعت بالا در مورد کاتالیزگر ورودی در فرایند MTO می‌شود. البته راکتور سیال بستر با شدت جریان کمتری از گاز و جامد می‌تواند جایگزین خوبی برای این راکتور گردد [۱۰].

در شکل (۱۷) مشاهده می‌شود که میزان تولید اتیلن و پروپیلن، به ترتیب، ۱۲/۵ و ۱۱/۵ درصد وزنی می‌باشند. در این حالت میزان تولید بالای اتیلن و پروپیلن به دلیل دمای بالای خوراک ورودی است.



شکل ۱۷- تغییرات میزان تولید محصولات مختلف متناسب با طول رایزر، دمای خوراک: 465°C ، جزء مولی متانول در خوراک: $1/0.4$ فشار کل: $1/0.4 \text{ bar}$ ، شدت جریان جامد = 196 (t/hr) و

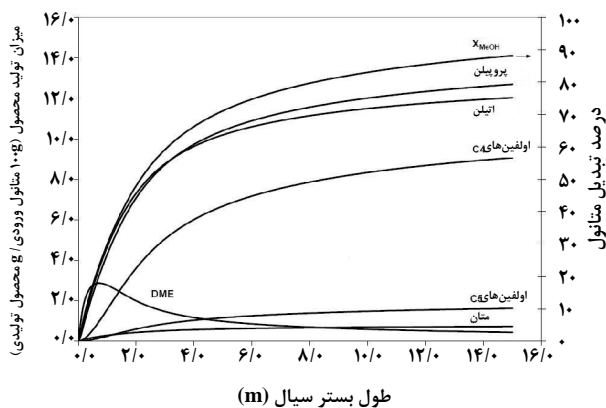
شدت جریان گاز = 28 (t/hr) [۱۰]

۴- تأثیر نمودار دمایی بر میزان تبدیل متانول به اولفین‌ها

همانگونه که گفته شد فرایند تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها

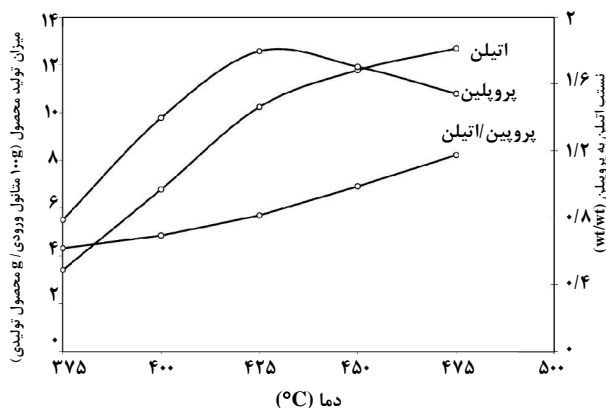
از آنجمله می‌توان به اختلاط محوری گاز که بر روی میزان تبدیل متانول اثری نامطلوب می‌گذارد، زمان اقامت غیر یکنواخت ذرات جامد درون آن، سرعت بالای آسیب دیدگی کاتالیزگر، فرسایش لوله‌ها و مخازن به دلیل سایش ذرات و پیچیدگی عملیات اشاره کرد [۳۵].

در سال ۱۹۵۹، تبدیل متانول در یک راکتور سیال بستر حبابی توسط می^۱ [۳۶] مدلسازی شد. بعدها این مدل به صورت جزئی‌تر توسط وان‌دیمتر^۲ و فرامنت [۳۷ و ۴۳] مورد بررسی قرار گرفت. در این مدل حباب‌ها در حین بالا آمدن از درون بستر رشد می‌کنند تا به یک اندازه ماکسیمم برسند که در این حالت ناپایدار شده، می‌ترکند و به حباب‌های کوچکتری تبدیل می‌شوند. خروجی از راکتور وابسته به اندازه حباب‌ها می‌باشد. هرچه دمای بستر بالاتر رود اندازه راکتور کوچکتر می‌گردد و این در حالی است که دمای بالا سبب تولید متان بیشتر می‌شود [۱۰]. پروفایل تغییر درصد تبدیل متانول و میزان تولید محصولات مختلف بر اساس درصد وزنی در این راکتور در نمودار (۱۶) نمایش داده شده است. دمای خوراک ورودی 430°C ، درصد تبدیل متانول ۹۰٪، میزان تولید پروپیلن و اتیلن، به ترتیب، ۱۳ و ۱۷ درصد وزنی و همچنین میزان تولید متان کمتر از ۰/۸ درصد وزنی می‌باشد.



شکل ۱۶- تغییرات درصد تبدیل متانول و میزان تبدیل محصولات مختلف بر حسب درصد وزنی متناسب با طول راکتور سیال بستر. دمای خوراک: 430°C ، جزء مولی متانول در خوراک: $1/0.4$ فشار کل: $1/0.4 \text{ bar}$ [۱۰].

همچنین در تمام این حالات میزان تبدیل متانول ۸۵٪ می‌باشد [۴۰].



شکل ۱۹- تأثیر دما بر میزان تولید اتیلن و پروپیلن در راکتور تکدما با جریان پلاگ و درصد تبدیل ۸۵٪ و متانول خالص به عنوان خوراک ورودی [۴۰].

۵- تأثیر فشار بر میزان تبدیل متانول به اولفین‌ها

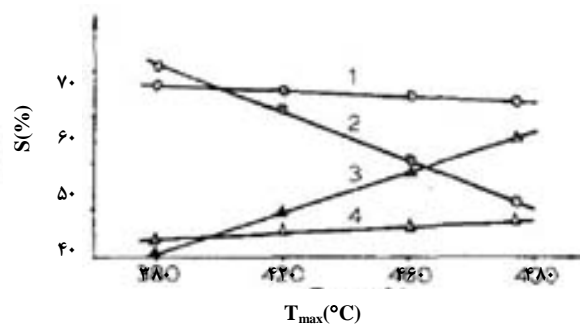
انتخاب بهترین فشار، فاکتور مهمی است که بواسطه آن می‌توان به بیشترین پایداری کاتالیزگر و گزینش پذیری مورد نظر در حین انجام فرایند رسید. در این فرایند هرچه فشار کمتر باشد میزان تولید هیدروکربن‌های گازی افزایش می‌یابد و این در حالی است که با افزایش فشار، میزان تولید هیدروکربن‌هایی با پنج اتم کربن و بیشتر افزایش می‌یابد. بر اساس مطالعات صورت گرفته در راکتور ثابت بستر، انجام فرایند تبدیل متانول به اولفین‌ها در فشار اتمسفریک سبب تولید محصولات آروماتیکی بیشتر می‌گردد که این امر به سبب افزایش گزینش پذیری آروماتیکی‌ها در شکست^۲ هیدروکربن‌های C₅₊ می‌باشد [۴۱]. در این میان، مقدار تشکیل کک بر روی کاتالیزگر نیز به عنوان تابعی از افزایش فشار بوده که با افزایش فشار، افزایش می‌یابد [۴۲].

۶- تأثیر ترکیب خوراک ورودی به راکتور بر میزان تبدیل متانول به اولفین‌ها

محققان نشان دادند زمانی که فشار جزئی متانول با افزایش رقیق کننده به خوراک ورودی کاهش یابد، گزینش پذیری اولفین‌ها

گرم‌زااست و به همین دلیل رژیم‌های دمایی متفاوتی در بستر کاتالیزی راکتور مورد استفاده به چشم می‌خورد. در این میان، سرعت غیرفعال شدن ذرات کاتالیزگر وابسته به ماکسیمم دمای فرایند (T_{max}) می‌باشد که با افزایش T_{max}، سرعت غیرفعال شدن کاتالیزگر به صورت ناخطی افزایش می‌یابد. همچنین پارامترهای اصلی فرایند نظیر میزان تولید هیدروکربن‌های مایع و گاز و مقدار تولید ترکیبات آروماتیکی در محصولات واکنش نیز وابسته به T_{max} است. اگرچه گزینش پذیری کاتالیزگر در دماهای ماکسیمم مشابه وابسته به نوع راکتور است.

به عنوان مثال در شکل (۱۸) در مقایسه دو راکتور لوله‌ای^۱ و آدیاباتیک مشاهده می‌شود که با افزایش T_{max} در محل واکنش، میزان تولید هیدروکربن‌های مایع C₅₊ شروع به کاهش (خطوط ۱ و ۲) و میزان تولید هیدروکربن‌های گازی C₁-C₄ شروع به افزایش می‌نماید (خطوط ۳ و ۴). البته در مورد راکتور لوله‌ای در مقایسه با راکتور آدیاباتیک (خطوط ۲ و ۳) این تغییرات، قابل چشم پوشی می‌باشند (خطوط ۱ و ۴) [۳۹].



شکل ۱۸- تغییرات میزان تولید هیدروکربن‌های مایع C₅₊

(۱) هیدروکربن‌های گازی C₁-C₄ (۳ و ۴) با T_{max} ۱.

۲ و ۳، راکتور آدیاباتیک [۳۹]

در شکل (۱۹) نیز تأثیر دما را بر نسبت اتیلن به پروپیلن تولیدی در راکتور تکدما با جریان پلاگ مشاهده می‌کنیم. در این حالت، بیشترین میزان تولید پروپیلن ۱۲/۷ درصد وزنی بوده که در دمایی در حدود ۴۲۵°C حاصل می‌شود و بعد از آن افت کرده و به کمتر از مقدار اتیلن تولیدی می‌رسد. نسبت اتیلن به پروپیلن تولیدی با افزایش دما از ۰/۶ در ۳۷۵°C به ۱/۲ در ۴۷۵°C می‌رسد و

2. Fraction

1. Tubular Reactor

قرار می‌گیرند. همچنین این بررسی‌ها ما را به این نکته رهنمون می‌سازد که اگر ذرات کاتالیزگر برای مدتی آسیاب شده و اندازه آنها ریزتر شود، مقاومت آنها در برابر غیرفعال شدن سریع افزایش یافته و کارایی بهتری پیدا می‌کنند. از سوی دیگر می‌توان خاطر نشان کرد که اضافه کردن یک فلز به ساختار سیلیکواآلومینوفسفات‌ها که به عنوان کاتالیزگر در این فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرند، یکی از روش‌هایی است که برای بهبود ساختار کاتالیزگر و افزایش تولید اولفین‌ها به کار می‌رود. همچنین شرایط فرایندی باید به گونه‌ای طراحی شود که به بهترین توزیع محصول، گزینش پذیری اولفین‌ها، درصد تبدیل خوراک و فعالیت کاتالیزگر دست یابیم. در این میان، حضور آب در کنار متانول به عنوان خوراک ورودی و همچنین نانوقفسه‌های زئولیت، گزینش‌پذیری اتیلن را طی انجام واکنش به طور چشم‌گیری افزایش می‌دهد و میزان تولید کک نیز کاهش می‌یابد.

راکتورهای مورد استفاده در این فرایند را نیز می‌توان به دو دسته: راکتورهای ثابت بستر و سیال بستر تقسیم‌بندی کرد. در میان راکتورهای ثابت بستر، راکتور آدیاباتیک با چند بستر بهترین درصد تبدیل متانول به اولفین‌ها را در بعد صنعتی به ما می‌دهد. البته مقدار کاتالیزگر مصرفی در راکتور آدیاباتیک با چند بستر تقریباً چهار برابر این مقدار در راکتور سیال بستر می‌باشد که با توجه به این نکته و همچنین مزایای دیگری که راکتور سیال بستر دارد و در متن به آنها اشاره شد، راکتور سیال بستر گزینه مناسب‌تری برای فرایند MTO می‌باشد. همچنین پارامترهای عملیاتی فرایند نیز تأثیر بسزایی بر گزینش‌پذیری اولفین‌ها دارند. به عنوان مثال، فشار از جمله فاکتورهای مؤثر بر این فرایند است که هرچه کمتر باشد میزان تولید هیدروکربن‌های گازی افزایش یافته و میزان تولید هیدروکربن‌هایی با پنج اتم کربن و بیشتر کاهش می‌یابد.

در نهایت از جمله مواردی که در این فرایند تأثیر بسزایی دارد و باید به آنها توجه شود می‌توان به افزایش قدرت اسیدی و ساختار کاتالیزگر اشاره کرد که نقش مهمی در کاهش سرعت غیرفعال شدن آن دارند و باید به گونه‌ای انتخاب شوند که تولید هیدروکربن‌های C_{6+} کاهش یابد. در مورد طراحی راکتور در این فرایند، رژیم سیال بستر متلاطم که واسطه‌ای میان بستر شناور حبابی و رایزر است، دلیل کارایی بالا که ناشی از عدم حضور حباب‌هاست، سبب می‌شود

افزایش می‌یابد [۴۴ و ۴۳]. که در این میان با بررسی‌های صورت گرفته در راکتور لوله‌ای مشخص گشت که حضور اتیلن در خوراک ورودی سبب کاهش گزینش‌پذیری اتیلن و افزایش گزینش‌پذیری پروپیلن و بوتیلن و حضور پروپیلن در خوراک ورودی همراه متانول سبب کاهش جدی گزینش‌پذیری پروپیلن و افزایش این شاخص در مورد بوتیلن می‌گردد [۴۵]. از رقیق‌کننده‌های دیگر می‌توان به نیتروژن اشاره کرد که تأثیر چندانی بر ترمودینامیک واکنش نداشته و سبب ایجاد مشکلاتی در جداسازی محصولات می‌شود.

در میان تمام رقیق‌کننده‌های موجود، آب از آنجائی که به راحتی در دسترس می‌باشد و بخار آن ظرفیت حرارتی بالایی دارد و می‌تواند مقدار زیادی از گرمای واکنش را خارج کند، بهترین گزینه می‌باشد. به علاوه آب می‌تواند مقدار نسبی دی‌متیل‌اتر به متانول را کاهش دهد و این امر به سبب واکنش تعادلی تولید دی‌متیل‌اتر است [۴۶]. افزودن آب به خوراک ورودی سبب کاهش تولید کک و افزایش مدت فعالیت کاتالیزگر می‌شود. در سال ۱۹۹۲، فرامنت و همکارانش با بررسی بر روی راکتور ثابت بستر دریافتند که حضور آب در خوراک ورودی می‌تواند سبب افزایش تولید اولفین‌ها و کاهش گزینش‌پذیری نسبت به تولید آروماتیک‌ها و پارافین‌ها گردد. آنها این امر را ناشی از رقابت آب در برابر اولفین‌ها برای جذب روی مکان‌های اسیدی قوی دانستند در این حالت برخی از مکان‌های اسیدی فعال بر روی سطح کاتالیزگر توسط مولکول‌های قطبی آب اشغال شده و این امر مانع از اولیگومر شدن اولفین‌ها و تشکیل کک روی مکان‌های فعال می‌شود، بنابراین اولفین‌های بیشتری در راکتور تولید خواهد شد و تشکیل کک بر روی کاتالیزگر کاهش می‌یابد [۳۲].

۷- نتیجه‌گیری و پیشنهاد

آنچه در فرایند MTO بسیار مورد توجه می‌باشد، کاتالیزگر و راکتور انتخابی است که تأثیر بسزایی در جهت افزایش میزان تولید اولفین‌های سبک دارند. در این میان، با توجه به مطالعات دمایی و کاتالیزی صورت گرفته در مورد سه کاتالیزگر (ساپو-۳۴)، (ساپو-۴۴) و (ساپو-۵۶) و مقایسه نتایج حاصل مشخص می‌شود که بهترین نقطه عملیاتی، دمایی بین $400-450^{\circ}C$ است. در این میان (ساپو-۴۴) از لحاظ تولید اولفین‌ها، قبل وبعد از آسیاب کردن، بهترین گزینه است که بعد از آن (ساپو-۳۴) و در نهایت (ساپو-۵۶)

- E., Laurent, E. and Maljean, P., Appl. Catal. 40, 40 (1988).
- [17] Chen, J., Wright, P. A., Natarajan, S., Thomas, J. M., "Studies in Surface Science And Catalysis" 84 ,1731 – 1737, (1994).
- [18] Inui, T., Kang, M., Applied Catalysis A: General 164, 211 – 223, (1997).
- [19] Ji Woong Yoon et al. "Selective Crystallization of SAPO-5 and SAPO-34 Molecular Sieves in Alkaline Condition: Effect of Heating Method". J. Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 26, No. 4, (2005).
- [20] Lohmander, S., Nordic Pulp & Paper Res. J., 15, 300, (2000).
- [21] amy a. Gribb and jillian f. Banfield. "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline tio₂". American Mineralogist, Vol 82, pp 717–728, (1997).
- [22] Buffham, B.A., Chem. Eng. Sci. 55 , 5803, (2000).
- [23] Wilson, S., Barger, P., Microporous and Mesoporous Materials 29 , 117 – 126, (1999).
- [24] Guisnet, M., Journal of Molecular catalysis: Chemical 182 – 183, 367 – 382, (2002).
- [25] Miller, S.J., Microporous Mater. 2 ,439, (1994).
- [25] Campello, J.M., Lafont, J.M. J. Catal. 156, 11, (1995).
- [27] Aguayo, A.T., del Campo, A. E., Gayubo, A.G., Tarrío, A., Bilbao, J., Journal of chemical Technology and Biotechnology 74 , 315 – 321, (1999).
- [28] A. N. Rene Bos, Peter J. J. Tromp, and Henk N. Akse. "Conversion of Methanol to Lower Olefins. Kinetic Modeling, Reactor Simulation, and Selection". J. Ind. Eng. Chem. Res.,34,PP 3808-3816, (1995).
- [29] Beyne, A.O.E., Froment, G.F., Chem. Engng. Sci. 45, 2089-2096, (1990).
- [30] A. N. Rene Bos, Peter J. J. Tromp, and Henk N. Akse "Conversion of Methanol to Lower Olefins. Kinetic Modeling, Reactor Simulation, and Selection". Ind. Eng. Chem. Res. 34 (11), 3808-3816, (1995).
- [31] S.Soundararajan, A.K. Dalai, F. Berutti. "Modeling of methanol to olefins(MTO) Process in a circulating fluidized bed reactor". Fuel 80, 1187-1197, (2001).
- [32] Froment, G.F.;Dehertog, W.J.H.; Marchi, A.J., Catalysis 9 (1992) 1.
- [33] Adekkanattu, P.A.; Internal Report "Catalytic Performance of Small Pore SilicoAluminoPhosphate (SAPO) and Nickel Modified SilicoAluminoPhosphate (NiSAPO) Molecular Sieves", 2003; Consortium for Fossil Fuel Science, U.S. Department of Energy; Auburn University, AL., see also Prakash, et al. (2003).
- [34] Froment, G. F.; Bischoff, K. B. Chemical Reactor Analysis and Design, 2nd Ed.; John Wiley: New York, (1990).
- [35] Othmer, D. Fluidization, 1st ed.; Reinhold: New York, (1956).
- [36] May, W. G. Fluidized-Bed Reactor Studies. Chem. Eng. Prog. 55, 49, (1959).
- که راکتورهای سیال بستر با سیستم گردش جریان سریع و یا متلاطم برای عملیات در ابعاد تجاری پیشنهاد شود.
- ### مراجع
- [1] Annual Production of six hundred thousand tons of cracked light oil (SUPERFLEX) project. [Http://www.fjfdi.com/cn/project.asp?Yuyan=en](http://www.fjfdi.com/cn/project.asp?Yuyan=en)
- [2] CMAI World Propylene Supply Study. CMAI Report 2001. www.cmaiglobal.com.
- [3] Fu, A. "Deep Catalytic Cracking Plant Produces Propylene in Thailand". Oil & Gas J.96, 49-52, (1998).
- [4] Kirk-othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, John Wiley & Sons publishers New York, New York (1993).
- [5] Cavani, F. Trifiro, F. "The Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane as an Alternative Way for the Production of Light Olefins". J.Catal. 24, 307-313,(1995).
- [6] Keller, G. E. Bhasin, M. M. "Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane". J.Catal., 73, 9, (1982).
- [7] Hinsén, W. Bytyn, W. Baerns, M. "Oxidative Dehydrogenation and Coupling Of Methane". In Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin (1984).
- [8] Diddams, P. A.; Little, I. R.; Wade, S. R. "Chemical Process and Catalyst to be Used Therein". U.S. Patent No. 5,051,390 September 24, (1991).
- [9] Lunsford, J. H. "Catalytic Conversion of Methane to more Useful Chemicals And Fuels: a Challenge for the 21st Century". Catal. Today, 63, 165-174,(2000).
- [10] Al Wahabi Saeed. " conversion of methanol to light olefins on sapo-34 kinetic modeling and reactor design". Degree of Doctor of Philosophy, Chemical Engineering Department, Texas A&M University, (2003).
- [11] Luckner Jean. " Effect of process parameters on methanol to olefins reactions over sapo catalysts". degree of master of science, auburn university, (2005).
- [12] Dahl, I.M., Mostad, H., Akporiaye, D., Wendelbo, R, Microporous and Mesoporous Materials 29 185 – 190, (1999).
- [13] Flanigen, E. M., Bekkum, H. Van, Jacobs, P. A., and Jansen, J. C. (Editors): Studies in Surface Science and Catalysis 137 ,pg. 14, (2001).
- [14] Dubois, Delphine R., M.S. Thesis, "Methanol To Olefins Conversion Over Modified SilicoAluminoPhosphate Molecular Sieves", Auburn University, AL, (2002).
- [15] Flanigen, E. M., Lok, B. M., Patton, R. L., Wilson, S. T. New Developments in Zeolites Science and Technology – Proceedings of the 7th International Zeolite Conference Tokyo, August 17-22, Studies in Surface Science and Catalysis 28,(1986).
- [16] Derouane, E. G., Nagy, J. B., Fernandez, C., Gabelica,

- [37] Van Deemter, J. J. Mixing and Contacting in Gas-Solid Fluidized Beds. Chem. Eng. Sci. 13, 143, (1961).
- [38] Kunii, D.; Levenspiel, O. Fluidization Engineering, 2nd ed.; Butterworth: Boston, (1991).
- [39] G.V. ECHEVSKII, K.G. IONE, G.N. NOSYREVA and G.S. LITVAK. "Effect of the Temperature Regime of Methanol Conversion to Hydrocarbons on Coking of Zeolite Catalysts and their Regeneration". Appl. Catal, 43, 85-89, (1988).
- [40] Saeed M. Alwahabi and Gilbert F. Froment. "Single Event Kinetic Modeling of the Methanol-to-Olefins Process on SAPO-34". Ind. Eng. Chem. Res. 43, 5098-5111, (2004).
- [41] C. D. CHANG, W. H. LAR'G, ASD R. L. SMITH. "The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts II. Pressure Effects". J. Catal. 56, 169-173, (1979).
- [42] R.A. Comelli and N.S. Figoli. "Effect of pressure on the transformation of methanol into hydrocarbons on an amorphous silica-alumina". Appl. Catal, 73, 185-194, (1991).
- [43] L. Liu, R.G. Tobias, K. McLaughlin, R.G. Anthony, in: R.G. Herman (Ed.), "Catalytic Conversion of Synthesis Gas to Alcohols and Chemicals", Plenum Press, New York, pp. 323-360, (1984).
- [44] Marchi, A. J.; Froment, G. F. "Catalytic Conversion of Methanol to Light Alkenes on SAPO Molecular Sieves". Appl. Catal. 71, 139, (1991).
- [45] Xianchun Wu, R.G. Anthony. "Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34". J. Catal. 218, PP 241-250, (2001).
- [46] Park, T. Y.; Froment, G. F. "Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Process. 2. Experimental Results, Model Discrimination, and Parameter Estimation". Ind. Eng. Chem. Res. 40, 4187, (2001).
- [47] Guazhen Qi, Zaiko Xie, Weimin Yang. "Behaviors of coke deposition on SAPO-34 catalyst during Methanol conversion to light Olefins". J. Fuel processing technology. 88, 437-441, (2007).
- [48] A. Izadbakhsh, F. Farhadi, F. Khorasheh, S. Sahebdehfar, M. Asadi, Yan Ze Feng, "Effect of SAPO-34's Composition on its Physico-Chemical Properties and Deactivation in MTO Process". J. Catal. 364, 48-56, (2009).
- [49] B. Valle, A. Alonso, A. Atutxa, A.G. Gayubo, J. Bilbao. "Effect of nickel incorporation on the acidity and stability of HZSM-5 zeolite in the MTO process". J. Catal. 106, 118-122, (2005).
- [50] John Q. Chen, Andrea Bozzano, Bryan Glover, Terje Fuglerud, Steinar Kvisle. "Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process". J. Catal. 106, 103-107, (2005).
- [51] Huaqun Zhou, Yao Wang, Fei Wei, Dezheng Wang, Zhanwen Wang. "Kinetics of the reactions of the light alkenes over SAPO-34". J. Catal. 348, 135-141, (2008).
- [۵۲] م. احمدی، م. دادور، ر. حلاج، مدل سازی و شبیه سازی فرایند تبدیل متانول به اولفین های سبک MTO در راکتور صنعتی بستر سیال در رژیم جریان رایزر، فرآیند نو، شماره ۲۱، (۱۳۸۸).