مروری بر فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌های

٤ تا ٨ کربنه جهت تولید پروپیلن

علیرضا علمشاهی*، امین احمدپور

پژوهنده، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

چکیده

پروپیلن بعد از اتیلن دومین محصول با تولید بالا در جهان به حساب می‌آید. مقدار پروپیلن تولیدی از فرآیندهای شکست حرارتی با بخار بعنوان اولین منبع تولید اتیلن و پروپیلن محدود می‌باشد. مقداری از تقاضای رو به رشد پروپیلن به کمک روشهای جدید تولید الفین‌ها (هیدروژن زدایی پروپان، تبدیل متانول به الفین ها، تبدیل متانول به پروپیلن و ...) قابل تامین است. فرآیندهای تبدیل میانی الفین‌ها می‌تواند **با تبدیل بخشی از الفین‌های سبک‌تر و یا سنگین‌تر حاصل از کوره‌های شکست حرارتی و با افزایش مقدار محصول پروپیلن بخشی از نیاز بازار را تامین نماید. در این مقاله به بررسی فناوری و اقتصادی تعدادی از فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌های ۴ تا ۸ کربنه پرداخته‌ایم. فرآیندهای بررسی شده در این گزارش** بمنظور تبدیل کاتالیستی محصول جانبی الفین‌های سنگن‌تر به پروپیلن، **شامل فرآیندهای امگا، OCP (Olefin Cracking Process)، سوپرفلکس، پروپیلور و فرآیند MOI (Mobil Olefin Interconvertion)** می‌باشد.

کمات کلیدی: پروپیلن، شکست کاتالیستی، الفین

*a.alamshahi@gmail.com ۱

۱- مقدمه

پروپیلن بهمراه اتیلن یکی از محصولات پر مصرف شیمیایی می‌باشد. بیشترین مصرف پروپیلن در تولید پلی پروپیلن می‌باشد. همچنین پروپیلن جهت تولید محصولات میانی نظیر پروپیلن اکساید، اکریلونیتریل، کیومن، آکریلیک اسید و پروپیل الکل کاربرد دارد. تقریباً ۸۰٪ پروپیلن تولیدی از منابع شکست حرارتی هیدروکربن‌های سبک و یا فرآیندهای پالایشگاهی شکست کاتالیزوری بستر سیال بدست می آید. هر چند که این منابع بخش عظیمی از پروپیلن مورد نیاز را تولید می‌کنند ولی باید توجه داشت که محصول اصلی کوره‌های شکست با بخار، اتیلن بوده و فرآیندهای شکست کاتالیزوری بستر سیال نیز اولویت تولید بنزین و سوخت دیزل را برعهده دارند. بیشتر اتیلن و پروپیلن توسط کوره‌های اتیلن با سوخت هیدروکربن‌های سبک نظیر اتان، پروپان، بوتان، میعانات گازی و نفتای سبک بدست می‌آید. سوخت‌های سبک، اتیلن بیشتر درحالیکه سوخت‌های سنگین‌تر پروپیلن و ترکیبات سنگین‌تر تولید می‌نماید. معمولاً پروپیلن بعنوان محصول جانبی کوره‌ها درنظر گرفته می‌شود درحالیکه محصول اصلی اتیلن می‌باشد. منبع مهم دیگر پروپیلن از فرآیندهای پالایشگاهی شکست کاتالیزوری بستر سیال می‌باشد که بعنوان محصول جانبی فرآیند شکست کاتالیستی تولید می‌شود. مقدار پروپیلن حاصل از فرآیند شکست کاتالیزوری بستر سیال را می‌توان با تغییر شرایط عملیاتی و نیز به اقتصاد محصولات اصلی فرآیند شامل بنزین و سوخت دیزل تنظیم نمود. [۱,۲]

در حال حاضر تقریبا ۵۰٪ تولید جهانی پروپیلن از فرآیندهای شکست با بخار و ۲۹٪ از واحدهای پالایشگاهی FCC حاصل می‌شود. هر چند که در سالهای اخیر تکنولوژی‌های جدید تولید پروپیلن مورد توجه قرار گرفته‌اند. با بهره برداری از فرآیندهای جدید تولید پروپیلن در دهه اخیر، سهم تولید پروپیلن با این فرآیندها از ۵٪ در سال ۲۰۰۶ به ۲۲٪ در سال ۲۰۱۶ افزایش یافته و پیش بینی می‌شود تا ۲۸٪ در سال ۲۰۲۲ رشد داشته باشد. [۳]

۲*a.alamshahi@gmail.com

انتظار می‌رود که تقاضای پروپیلن با نرخ تقریبی ۳/۹٪ در بین سالهای ۲۰۲۶-۲۰۱۶ رشد داشته باشد. در حالیکه پیش‌بینی می‌شود ظرفیت تولید در این سالها ۳/۵٪ افزایش داشته و نرخ عملیاتی تولید نیز با اندکی رشد در محدوده ۸۵-۸۰ ٪ باقی بماند. از طرفی پلی پروپیلن بصورت تاریخی بیشترین مصرف پروپیلن را به خود اختصاص داده است بطوریکه پیش بینی می‌شود در بین سالهای ۲۰۲۶-۲۰۱۶ با رشد ۴,۳ درصدی نیز مواجه باشد.[۴]

قیمت پروپیلن نیز با افتی که در سالهای ۲۰۱۸-۲۰۱۵ تجربه کرده، مجدداً با افزایش تقاضا با افزایش قیمتی در سالهای اخیر مواجه شده و به تنی ۱۲۰۰ دلار رسیده است. همچنین C4 رافینت بعنوان خوراک فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها با قیمتی کمتر از ۸۰۰ دلار به ازی هر تن می‌تواند ارزش افزوده مناسبی را برای فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها به پروپیلن به همراه داشته باشد.[۴]

۲- فرآیندهای تبدیل الفین‌ها

فرآیندهای تبدیل جریانهای الفینی و یا جریانهای غنی از ترکیبات الفینی به پروپیلن عمدتا به عنوان فرآیندهای تبدیلی درون فرآیندی (بخشی از یک فرآیند بزرگتر) بکار برده می‌شوند. هر چند که می‌توان هر یک از این فرآیندها را به تنهایی جهت تولید پروپیلن از جریانهای سبک الفینی نظیر اتیلن و یا جریانهای سنگین‌تر نظیر بوتیلن و یا الفین‌های ۵ کربنه و یا سنگین‌تر بکار گرفت. این فرآیندها غالبا به عنوان بخش کوچکی از یک واحد اتیلنی بزرگتر در نظر گرفته می‌شوند.

انگیزه اصلی برای توسعه فرآیندهای تبدیلی میانی الفین‌ها تغییر تقاضا برای الفین‌های مختلف (اتیلن، پروپیلن، بوتیلن) و در نتیجه تغییرات قیمت این محصولات در بازار می‌باشد. پیش‌بینی می‌شود که تقاضای پروپیلن در سال های آینده رشد بیشتری را نسبت به اتیلن تجربه کند. از طرف دیگر انتظار می‌رود که تولید پروپیلن از روشهای موسوم شکست حرارتی به دلیل افزایش خوراک‌های سبک‌تر نسبت به خوراک نفتا رو به کاهش باشد. حتی با افزایش خوراک های مایع و

نفتای سبک نیز نسبت پروپیلن به اتیلن را می‌توان به میزان محدودی افزایش داد. فرآیندهای میانی تبدیل الفین‌ها، روش‌هایی را جهت تبدیل آسان ترکیبات الفینی با ارزش پایین به پروپیلن ارائه می‌کنند. طیف وسیعی از فرآیندهای تبدیل الفین‌های سبک و سنگین‌تر به پروپیلن وجود دارد. برخی از این فرآیندها که قابلیت تجاری سازی دارند عبارتند از متاتسیس اتیلن و بوتیلن، شکست کاتالیستی الفین‌ها و تبدیل مستقیم اتیلن به پروپیلن. برخلاف فرآیند شکست با بخار، تمامی این فرآیندها کاتالیستی می‌باشند.[۴]

۳- شکست کاتالیستی الفین‌ها

یکی از فرآیندهای تبدیل میانی الفین‌ها شامل شکست کاتالیستی الفین‌های C_4^+ به منظور تولید پروپیلن می‌باشد. عموماً یک کاتالیست زئولیتی ZSM-S برای فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها استفاده می‌شود.[۵, ۶, ۷, ۸, ۹] کاتالیست طوری طراحی شده است که انتخاب‌پذیری پروپیلن بالا رفته در حالیکه تولید الفین‌های سبک‌تر همانند الفین‌های سنگین‌تر C_5^+ در حداقل مقدار نگهداشته شود.

در مقایسه با شکست حرارتی مرسوم هیدروکربن‌های پارافینی یا نفتا، فرآیند شکست الفین‌ها مزایای متعدد مهمی در بر دارد. مهمترین مزیت فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها، نسبت تولید پروپیلن به اتیلن بالا در مقایسه با فرآیندهای شکست حرارتی می‌باشد. فرآیند شکست الفین‌ها ارائه شده توسط شرکت آسایی کاسئی[۱]، نسبت پروپیلن به اتیلن تولیدی نزدیک به عدد ۴ دارد، در حالیکه فرآیندهای شکست با بخار مرسوم، نسبت پروپیلن به اتیلن تولیدی در حدود ۰/۶۵ تا ۰/۷ ارائه می‌کنند.[۴]

همچنین گرمای واکنش فرآیندهای کاتالیستی بطور قابل ملاحظه‌ای از فرآیندهای حرارتی کمتر است. بنابراین امکان استفاده از راکتورهای آدیاباتیک تک مرحله‌ای در این فرآیندها مزیت اقتصادی

[1] . Asahi Kasei

۴*a.alamshahi@gmail.com

مهمی بشمار می‌آید. در نهایت دمای واکنش فرآیندکاتالیستی در حدود ۶۰۰-۵۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد که بطور معنی‌داری از دمای واکنش فرآیندهای حرارتی (۸۵۰ °C- ۸۰۰)، کمتر است.[۴]

مقاله حاضر ۵ فرآیند صنعتی شکست کاتالیستی الفینهای C_4 و C_5 به پروپیلن را مورد بررسی قرار داده است. اولین فرآیند، فرآیند امگا[۱] ارائه شده توسط آسایی کاسئی جهت تولید پروپیلن از تبدیل کاتالیستی جریان‌های الفینی C_4 می‌باشد. دومین فرآیند بر پایه اختراع‌های اخیر توتال/فینا[۲] و یو او پی[۳] بنا نهاده شده است. این فرآیند با تبدیل کاتالیستی الفین‌های $C_4 - C_8$ پروپیلن تولید می‌نماید. لیوندل بازل[۴] فرآیند سومی را بنام سوپرفلکس[۵] توسعه داده که توسط کی بی آر[۶] بازاریابی شده است. این فرآیند با بهره‌گیری از یک راکتور بستر سیال خوراک‌های مختلف نظیر ترکیبات C4، C5، نفتا، بنزن/تولوئن/زایلن[۷] و ... را به الفین‌های سبک‌تر تبدیل می‌کند. فرآیند دیگری بنام فرآیند پروپیلور[۸] توسط لورگی/ لینده[۹] ارائه شده است که الفین‌های C4 و C5 را بوسیله شکست کاتالیستی در یک راکتور بستر ثابت به اتیلن و پروپیلن تبدیل می‌کند. پنجمین فرآیند، فرآیند MOI می‌باشد که اکسون موبیل[۱۰] توسعه داده است. این فرآیند می‌تواند خوراکهای مختلف نظیر C4 کرک شده، بنزین پیرولیز سبک و نفتای سبک شکست کاتالیزوری بستر سیال را به پروپیلن تبدیل نماید.

۱-۳- فرآیند امگا شرکت آسایی کاسئی

---

[1] . Omega
[2] . Total/Fina
[3] . UOP
[4] . lyondellBasell
[5] . Superflex
[6] . KBR
[7] . BTX
[8] . Propylur
[9] . Lurgi/Linde
[10] . ExxonMobil

*a.alamshahi@gmail.com

شرکت آسایی کاسئی فرآیندی را جهت تولید پروپیلن از جریان‌های هیدروکربنی غنی الفینی توسعه داده و صنعتی کرده است. آسائی یک تکنولوژی قدیمی به نام فرآیند آلفا جهت تولید آروماتیک‌ها از جریان‌های غنی الفینی داشت. فرآیند امگا با ترکیب یک کاتالیست پایدار با انتخاب‌پذیری بالای تولید پروپیلن و دانش فنی فرآیند آلفا توسعه داده شده است. اولین واحد صنعتی این فرآیند با ظرفیت ۵۰ هزار تن در سال پروپیلن در سال ۲۰۰۶ در اُکایامای ژاپن آغاز بکار نمود. این واحد هم اکنون توسط شرکت پتروشیمیایی ساینو[1] خریداری شده است.[۴]

سیستم راکتور شامل دو راکتور بستر ثابت آدیاباتیک می‌باشد. یکی از راکتورها در سرویس بوده و دیگری در حال احیای کاتالیست می‌باشد. دمای واکنش بسته به ترکیب خوراک بین ۵۳۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد و فشار راکتور ۱ تا ۵ اتمسفر می‌باشد. کاتالیست مورد استفاده از نوع زِئولیتی با پایداری بالا و انتخاب پذیری بالای تولید پروپیلن می‌باشد. در طی واکنش کاتالیست غیرفعال شده و نیاز به احیاء دوباره با جریان کنترل شده اکسیژن جهت سوزاندن کک های سطح کاتالیست دارد. احیاء کاتالیست در دمای کنترل شده ۵۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌پذیرد.[۴]

جریان خروجی از راکتور به برج دی پروپانایزر ارسال می‌شود تا ترکیبات $C3^-$ از $C4^+$ جدا شود. ترکیبات C3 و سبک‌تر می‌توانند به بخش جداسازی C3 واحد اتیلنی فرستاده شده و یا به برج دی‌اتانایزر هدایت شوند تا محصول پروپیلن جداسازی گردد. ترکیبات C2 و سبک‌تر به کوره بازگردانده می‌شوند. ترکیبات $C4^+$ نیز می‌توانند به کوره های شکست حرارتی برگردانده شده و یا به راکتور بازگشت داده شوند. همچنین این ترکیبات می‌توانند بعنوان خوراک فرآیند آلفا مورد استفاده قرار گیرند.[۴]

مزیت فرآیند امگا نسبت به تکنولوژی‌های مرسوم تولید الفین‌ها، مصرف حداقل ۳٪ انرژی کمتر، کاهش قابل ملاحظه انتشار دی اکسید کربن و انتخاب‌پذیری بالای پروپیلن می‌باشد. نسبت پروپیلن به اتیلن (P/E) در فرآیندهای مرسوم نفتا تقریباً ۰/۶۵ می‌باشد که این نسبت در فرآیند امگا، ۴:۱

[1] . Sayno

۶*a.alamshahi@gmail.com

است و درصورت یکپارچه‌سازی این فرآیند با فرآیندهای شکست نفتا، نسبت تولید پروپیلن به اتیلن به ۰/۸ افزایش می‌یابد.

۲-۳- فرآیند پروپیلور

این فرآیند بطور انحصاری از طریق لینده برای استفاده در فرآیندهای شکست با بخار ارائه شده است. فرآیند پروپیلور یک فرآیند کم فشار و درجه حرارت پایا، کاتالیستی و آدیاباتیک برای تبدیل الفین‌های C4-C7 به پروپیلن، همراه با تولید اتیلن و +C5 است. نیروی محرکه این فرآیند تنظیم نسبت پروپیلن به اتیلن است. از آنجا که تقاضای پروپیلن بسیار زیاد بوده است، این فرآیند وسیله‌ای برای افزایش تولید پروپیلن و از بین بردن برخی دیگر از محصولات جانبی حاصل از واحدهای تولید اتیلن را فراهم می‌کند. فرآیند پروپیلور می‌تواند در پالایشگاهها و هر منبع دیگری از الفین‌های +C4 همانند تبدیل متیل ترشیو بوتیل اتر اعمال شود. این فرآیند همچنین می‌تواند برای الفین‌های C4/C5 تولید شده در یک واحد FCC نیز استفاده شود.[۱۰]

در فرآیند پروپیلور شرکت لورگی از یک کاتالیست زئولیتی مقاوم در برابر بخار که توسط سودکمی توسعه داده شده است، استفاده می‌شود. کاتالیست استفاده شده در راکتور از نوع ZSM-5 با نسبت اتمی Si/Al در حدود ۵۰ می‌باشد. کاتالیست در سیکل‌های منظم واکنش و احیاء با هوا قرار گرفته تا همواره کاتالیست با کارآیی بالا جهت عملیات فرآیند در دسترس خوراک قرار گیرد.[۱۰]

۳-۳- فرآیند سوپرفلکس

سوپرفلکس یک تکنولوژی فرآیندی برای تولید الفین‌های سبک/ پروپیلن از جریانهای خوراک کم هزینه از قبیل بنزین سبک ناشی از فرآیند FCC پالایشگاه (مشابه واحد الفین) و جریانهای مخلوط C4 وC5 می‌باشد. فرآیند کاتالیستی این خوراکها را با گزینش پذیری بالا توسط کاتالیست اختصاصی ZSM-5 به محصول تبدیل می‌کند. این فرآیند بر پایه یک راکتور کاتالیستی بستر سیال

بنا نهاده شده که می‌تواند با یک واحد الفینی موجود یکپارچه شده و به جریانهای بیشمار فرآیندی در دسترس واحدهای الفینی انعطاف داشته باشد. این تکنولوژی همچنین می‌تواند در پالایشگاههای نفت مورد استفاده قرار گیرد تا بتواند جریانهای فرآیندی کم ارزش را ارتقا داده و تولید پروپیلن را افزایش دهد. در هر دو کاربرد، پتانسیل تبدیل مواد کم ارزش به محصولات خالص با صرفه اقتصادی خوب وجود دارد. این تکنولوژی می‌تواند همزمان با فرآیندهای دیگر و به خوبی آنها برای تولید پروپیلن استفاده شده و صرفه اقتصادی خوبی هم دارد.[۱۱]

اولین واحد جهانی سوپر فلکس توسط کی بی آر برای ساسول در آفریقای جنوبی ساخته شد. بر طبق پروژه ساسول (پروژه توربو) حدود ۲۵۰۰۰۰ متریک تن در سال پروپیلن به همراه اتیلن اضافی تولید می‌شود. این اولین کارخانه سوپرفلکس در آفریقای جنوبی می‌باشد.[۱۱]

خوراک فرآیند سوپرفلکس در محدوده هیدروکربنهای C4 تا C8 می‌باشد. بطور معمول، مقدار زیاد الفین موجود در خوراک، تولید پروپیلن و اتیلن را افزایش می‌دهد. همچنین پارافین‌ها و نفتن‌ها موجود در خوراک با درصد تبدیل کمتری نسبت به الفین‌ها در رآکتور شکسته می‌شوند. حضور الفین‌ها در خوراک سبب افزایش درصد تبدیل هیدروکربن‌های اشباع می‌شود.[۱۲] خوراک نیازی به تفکیک ندارد، زیرا کلیه ایزومرهای الفینی و پارافینی در تولید پروپیلن شرکت می‌کنند. جریان مخلوط خوراک همچنین می‌تواند شامل آروماتیک‌ها، نفتن‌ها و ترکیبات بی‌اثر از قبیل نیتروژن باشد، اما مقدار بنزن نباید بیشتر از ۳۰ درصد وزنی کل خوراک باشد. در غلظتهای بنزن بالای ۴۰ درصد وزنی، آلکیلاسیون مهم بوده و بازدهی الفین‌های سبک کاهش می‌یابد.[۱۱]

کاتالیست اصلاح شده اختصاصی ZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم (Si/Al) ۲۰ تا ۶۰ در فرآیندسوپرفلکس استفاده می‌شود.[۱۳،۱۴،۱۵،۱۶]

۴-۳- فرآیند OCP

فرآیندOCP جهت استفاده الفین های C4-C8 از منابع مختلف نظیر کوره‌های شکست با بخار، پالایشگاهها و واحدهای تبدیل متانول به الفین (MTO)، توسعه داده شده است. کاتالیست OCP همچنین می‌تواند الفین‌های سنگین‌تر نظیر الفین‌های C5 و نفتای سبک کاتالیزوری (LCN) را نیز تبدیل نماید. بنابراین ترکیبات الفین C5 واکنش نداده نیز می‌توانند بهمراه C4 واکنش نداده برگشت داده شوند تا راندمان تولید پروپیلن بهبود داده شود. امکان استفاده از جریان الفین C5 با توجه به ارزش کمتر این خوراک در این محدوده مزیت قابل توجه‌ای بشمار می‌رود.[۴]

فرآیند OCP از کاتالیست پایه زئولیتی با ساختار آلومینیوم سیلیکات بلوری استفاده می‌کند. نسبت سیلیکون به آلومینیوم در کاتالیست از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بطور کلی، بمنظور دستیابی به کارآیی مورد نظر نسبت سیلیکون به آلومینیوم بایستی حداقل از ۱۸۰ بزرگتر باشد. واکنش‌های انتقال هیدروژن به قدرت و دانسیته سایت‌های اسیدی کاتالیست بستگی دارد. این واکنش‌ها منجر به تشکیل کک در طی تبدیل الفین‌ها می‌شود که در نتیجه آن پایداری کاتالیست در طول زمان کاهش پیدا می‌کند. علاوه براین، این واکنش‌ها تمایل به تولید ترکیبات اشباع نظیر پارافین‌ها، ترکیبات دی‌اِن ناپایدار حد واسط، آروماتیک‌ها و الفین‌های حلقوی دارد که هیچ یک از آن‌ها مساعد شکست به الفین‌های سبک نیستند. نسبت بالای سیلیکون/آلومینیوم در ساختار کاتالیست اسیدیته کاتالیست را کاهش داده و بنابراین پایداری آن افزایش پیدا می‌کند. با یک خوراک پایه الفین (۵۰-۳۰ wt%) می‌توان به یک تبدیل پایدار الفینی به پروپیلن با راندمان بالا دست پیدا کرد.[۱۷]

۵-۳- فرآیند تبدیل الفین‌ها موبیل (MOI)

فرآیند تبدیل الفینی موبیل، شاخه ای از تکنولوژی‌های بر پایه متانول موبیل نظیر متانول به بنزین (MTG)، متانول به الفین (MTO) و الفین‌ها به بنزین/میعانات (MOGD) می‌باشد. در این فرآیندها الفین‌های کوچک در اثر یکسری واکنشهای اولیگومریزاسیون و شکست تحت فشارهای نسبتاً بالا و دماهای نسبتا پایین به الفین‌های بزرگتر رشد پیدا می‌کند. فرآیند MOI بر پایه درک ترمودینامیک

*a.alamshahi@gmail.com

حاکم بر تبدیل الفین‌ها بنا نهاده شده است که دماهای نسبتاً بالا و فشارهای نسبتا پایین توزیع محصولات را به الفین‌های سبک‌تر محدود می‌کند. فرآیند(MOI) بر اساس تکنولوژی شکست کاتالیستی سیال (FCC) با استفاده از کاتالیست زئولیتی بنا نهاده شده است.[۱۸]

کاتالیستهای زئولیتی (برای مثال MCM-22 و ZSM-5) سازگار شده جهت بهبود انتخاب‌پذیری اتیلن و پروپیلن، قلب فرآیند MOI می‌باشند. در کاتالیستهای زئولیتی موثر نسبت مولی سیلیکا به آلومینا حداقل ۱:۲۵ بوده و توانایی تبدیل ۳۰-۱۰ درصد وزنی C5-C12 در یک عملیات بستر سیال یکبار گذر را دارند.[۱۹]

۴- بحث و نتیجه گیری

جدول ۱ مقایسه‌ای اجمالی از ۵ فرآیند شکست کاتالیستی مورد اشاره در این گزارش را ارائه می‌کند. چهار فرآیند از پنج فرآیند مورد مطالعه صنعتی شده و تنها فرآیند MOI در فاز مهندسی باقی مانده است. فرآیند MOI و سوپرفلکس در راکتور بستر سیال و دیگر فرآیندها در بستر ثابت انجام می‌گیرند. عمدتاً فرآیندها در فشار اتمسفریک و دمای حدودی $۵۰۰^{0}C$ قابل انجامند.

هر یک از فرآیندها از کاتالیست اختصاصی زئولیتی با نسبت Si/Al جهت شکست الفین‌ها بهره می‌گیرند. بطورکلی هر چند که محتوای دی الفینی خوراک، مقدار بوتادین و استیلن در خوراک و همچنین مقدار ایزوبوتیلن در خوراک بایستی کنترل شود تا از تشکیل کک و غیر فعال سازی کاتالیست جلوگیری بعمل آید ولی محتوای دی الفینی خوراک در فرآیند پروپیلور تا ۱/۵ درصد وزنی و فرآیند امگا تا ۲/۵ درصد وزنی می‌تواند افزایش داشته باشد. در بین فرآیندهای مطالعه شده، فرآیندهای MOI و سوپرفلکس توانایی تبدیل خوراک‌های متنوع را داشته و بالاخص در فرآیند سوپرفلکس ترکیبات پارافینی و نفتن‌ها با درصد کمتری نسبت به الفین‌ها در راکتور شکسته

*a.alamshahi@gmail.com

می‌شوند. همچنین خوراک می‌تواند شامل ترکیبات آروماتیک باشد ولی مقدار بنزن نباید بیشتر از ۳۰ درصد وزنی کل خوراک باشد.

هرچند که نسبت پروپیلن به اتیلن تولیدی در فرآیندهای مرسوم تولید الفین‌های سبک (کوره‌های شکست با بخار) ۰/۶ تا ۰/۶۵ می‌باشد، این نسبت در فرآیندهای شکست کاتالیستی از ۱:۲ در فرآیندهای MOI و سوپرفلکس تا ۴:۱ در دیگر فرآیندها قابل افزایش است؛ بطوریکه با یکپارچه‌سازی فرآیند شکست با بخار با فرآیندهای شکست کاتالیستی نسبت پروپیلن به اتیلن تولیدی تا ۰/۸ و در برخی موارد (فرآیند پروپیلور) تا ۱/۰ افزایش می‌یابد. جدیدترین فرآیند شکست کاتالیستی الفین‌ها، فرآیند OCP می‌باشد که در سال ۲۰۰۹ با فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها (MTO) جفت شده و اولین واحد صنعتی آن با ظرفیت ۲۹۵۰۰۰ هزار تن در سال چین احداث گردید. نسبت پروپیلن به اتیلن تولیدی در این فرآیند (MTO/UOP) می‌تواند بین ۱/۲۵ تا ۱/۸ افزایش داشته باشد.

*a.alamshahi@gmail.com

جدول ۱- مقایسه فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها [۴،۱۰،۱۱،۱۸]

Table 1. Comparison of olefins catalytic cracking processes

Processes	Omega	OCP	Superflex	Propylur	MOI
License	Asahi Kasei	Total /UOP	KBR/ LyondellBasell	Lurgi/Linde	ExxonMobil
Commercial Plant					
Capacity (MT/Y)	50,000	295,000*	240,000	---	---
Started (Year)	2006	2013	2006	2003	---
Location	Okayama, Japan	Nanjing, China	South Africa	BP's Worringen/ Germany	---
Reactor	Adiabatic Fixed-bed	Fixed-bed	Fluidized-bed	Adiabatic Fixed-bed	Fluidized-bed
Temperature (°C)	530-600	500-600	500-700	500	400-600
Pressure (atm)	1-5	1-5	1-2	1-2	1-2
Feedstock					
	C4 Raffinate	Light Catalytic Naphtha (LCN)	FCC Naphtha or C4s	C4 Raffinate-I	Cracked C4s
		C5 fraction of LCN	Cracked Naphtha	Raffinete-II	Light PYolysis Gasoline
		C4 Raffinate-II	BTX	PYolysis Gasoline	FCC Light Naphtha
			MTBE Raffinate C5 Olefins from Gasoline		
di-Olefin Content	<2.5%	<0.1%	---	<1.5%	---
Catalyst	Ag/Na/ZSM-5	MFI	H-ZSM-5	ZSM-5	MCM-22
Si/Al	800-2000	280-1000	20-60	~50	20-40
Modified by			1wt% Phospherous		
Raw Material Consumption (per lb propylene)	2.16 lb	2.49 lb	3.03 lb	1.91 lb	3.80 lb
Propylene Yield (wt%)	46	40	33-48	50-60	14-26
P/E	4:1	4:1	2:1	4:1	2:1
P/E (integrated with Naphtha Cracker/MTO)	0.8	1.25-1.8	0.8	1.0	0.75

***MTO/UOP process**

*a.alamshahi@gmail.com

۱-۴- مقایسه اقتصادی فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها

در این گزارش به هزینه‌های تولید هر یک از فرآیندهای شکست کاتالیستی برای ظرفیت‌های مختلف واحد صنعتی پرداخته شده است. با توجه به اینکه داده‌ها و برآوردهای اقتصادی بدست آمده برای فرآیندهای مختلف مربوط به سالهای مختلف می‌باشد (از سال ۱۹۹۹ برای فرآیند MOI، سال ۲۰۰۱ فرآیند پروپیلور، سال ۲۰۰۸ فرآیند سوپرفلکس تا سال ۲۰۱۷ برای فرآیندهای امگا و OCP)، با بروز کردن اطلاعات با استفاده از PEP Cost Index, August 2020 [۲۰] امکان مقایسه فراهم گردید.

هزینه سرمایه‌گذاری ثابت کل (TFC) بروز شده تا August 2020 برای فرآیندهای شکست کاتالیستی در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به ظرفیت‌های مختلف واحدها، هزینه سرمایه‌گذاری لازم به ازای تولید lb ۱ پروپیلن محاسبه شده است تا امکان مقایسه بهتر مقادیر TFC فراهم گردد.

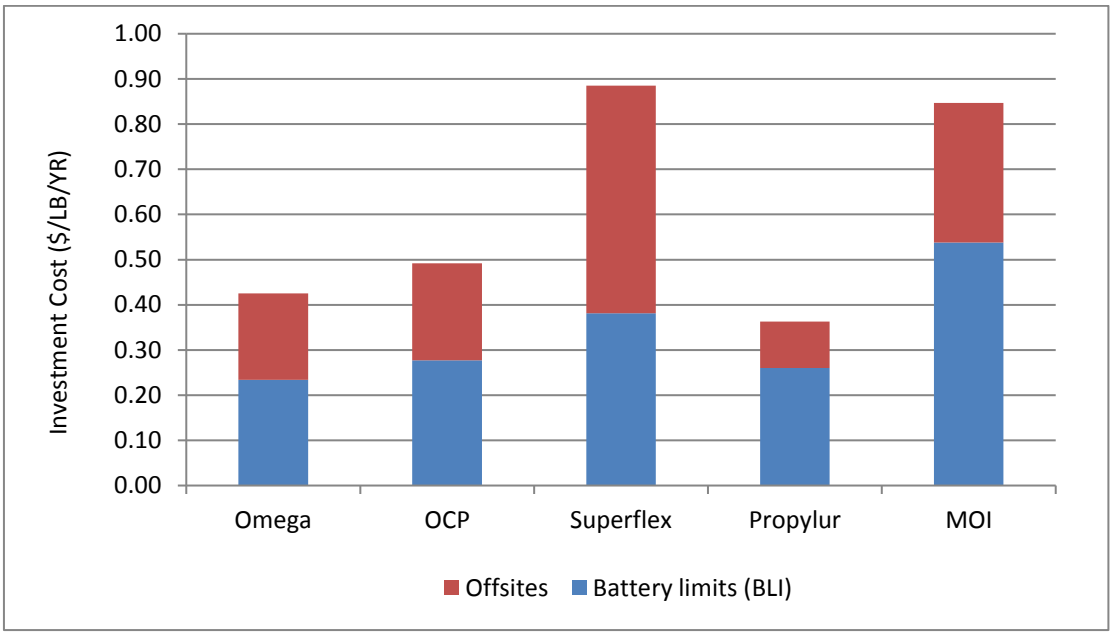
جدول ۲- مقایسه TFC فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها [۴،۱۰،۱۱،۱۸،۲۰]

Table 2. Comparison of total fixed capital of olefins catalytic cracking processes

Processes	**Omega**	**OCP**	**Superflex**	**Propylur**	**MOI**
Capacity (Million LB/Y)	110.00	110.00	513.00	326	448
Cost Index (Y)	Q1 2017	Q1 2017	2008	2001	1999
Investment ($Millions)					
Battery limits (BLI)	23.50	27.90	125.80	43.20	122.00
Offsites	19.30	21.60	166.50	17.10	70.00
Total Fixed Capital (TFC)	**42.80**	**49.50**	**292.30**	**60.30**	**192.00**
Cost Index Update (Y)[20]	Q2 2020	Q2 2020	Q2 2020	Q2 2020	Q2 2020
Investment ($Millions)					
Battery limits (BLI)	25.70	30.51	195.46	84.79	241.02
Offsites	21.11	23.62	258.69	33.56	138.29
Total Fixed Capital (TFC)	**46.81**	**54.13**	**454.15**	**118.36**	**379.32**
Investment ($/LB/Y)[20]					
Battery limits (BLI)	0.23	0.28	0.38	0.26	0.54
Offsites	0.19	0.21	0.50	0.10	0.31
Total Fixed Capital (TFC)	**0.43**	**0.49**	**0.89**	**0.36**	**0.85**

*a.alamshahi@gmail.com

هزینه سرمایه‌گذاری به ازای تولید lb ۱ پروپیلن در فرآیندهای MOI و سوپرفلکس بیشترین مقدار می‌باشد؛ بطوریکه هزینه سرمایه‌گذاری لازم به دو برابر فرآیندهای دیگر می‌رسد. هزینه سرمایه‌گذاری در فرآیند پروپیلور کمترین مقدار در بین فرآیندهای مطالعه شده را دارا می‌باشد. برای درک بهتر این موضوع به شکل ۱ توجه می‌کنیم.



شکل ۱- هزینه سرمایه‌گذاری ثابت کل به ازای تولید lb ۱ پروپیلن در فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها [۴,۱۰,۱۱,۱۸,۲۰]

Figure 1. Total fixed capital - Olefins catalytic cracking processes

Capacity: 1lb/y (propylene)

هزینه‌های سرمایه‌گذاری در بخش تجهیزات سایت[۱] برای فرآیندهای پروپیلور، امگا و OCP تقریباً یکسان بوده و پایین بودن هزینه سرمایه‌گذاری کل فرآیند پروپیلور به هزینه‌های کم این فرآیند در بخش آف سایت[۲] مربوط می‌شود. اطلاعات حاصل از جدول ۳ نشان می‌دهد که هزینه‌های آف سایت فرآیند پروپیلور بدلیل عدم پیش‌بینی سرویس‌های خنک‌سازی دما پایین، کاهش داشته است. فرآیندهای MOI و سوپرفلکس نسبت به دیگر فرآیندها هزینه سرمایه‌گذاری تجهیزات بالایی دارند که ناشی از راکتور بستر متحرک آنها و همچنین کمپرسورهای مورد نیاز واحد می‌باشد. از

[1] . Battery Limits
[2] . Offsite

*a.alamshahi@gmail.com

طرفی فرآیند سوپرفلکس هزینه آف سایت بالایی نیز دارد که به سرویس‌های خنک‌سازی واحد مربوط می‌شود.

جدول ۳- هزینه سرمایه‌گذاری فرآیندهای شکست کاتالیستی به ازای تولید lb ۱۰۰۰ پروپیلن ($/1000LB/Y) [۴،۱۰،۱۱،۱۸،۲۰]

Table 3. Total investment- Olefins catalytic cracking processes- Capacity: 1000lb/y (propylene)

	Omega	OCP	Superflex	Propylur	MOI
Battery Limits Equipment					
Reactors	0.6	0.7	23.3	16.3	16.8
Columns	4.5	6.2	21.6	16.6	2.1
Vessels	1.7	2.4	6.5	1.2	15.7
Heat Exchangers	4.6	5.8	22.2	29.0	11.2
Furnaces	4.1	4.5	7.8	4.8	21.0
Compressors	18.7	19.5	25.1	11.1	71.5
Pumps	1.6	2.6	1.7	0.6	1.1
Miscellaneous Equipment			3.2		
Total	**35.8**	**41.7**	**111.4**	**79.6**	**139.4**
Direct Installation Costs	81.8	98.6	129.6	78.2	141.1
Indirect Costs	52.6	61.4	36.2	57.3	110.7
Unscheduled Equipment, 10%	17.0	20.2	27.7	10.8	39.1
Battery Limits, Installed	**187.3**	**221.8**	**304.9**	**225.9**	**430.3**
Contingency, 25%	46.8	55.5	76.2	33.9	107.6
Battery Limits Investment	**234.1**	**277.3**	**381.1**	**259.8**	**537.9**
Off-Sites, Installed					
Clarified water	6.6	6.6	6.9	2.0	4.4
Cooling Water	9.1	14.4	36.7	0.5	22.4
Prosses Water	3.4	3.4	4.0	1.0	2.8
Boiler Feed Water	11.6	11.6	12.6	6.7	7.5
Steam	26.7	26.7	58.9	35.8	30.1
Refrigeration	49.2	56.6	252.2		
Tankage	17.6	18.3	1.8		26.7
Utilities and Storage	**124.1**	**137.5**	**373.3**	**46.0**	**93.8**
General Service Facilities	17.9	20.7	12.6	30.6	126.4
Waste Treatment	11.7	13.9	17.5	13.0	26.9
Total	**153.7**	**172.1**	**403.4**	**89.6**	**247.1**
Contingency, 25%	38.4	43.0	100.8	13.4	61.8
Off-Sites Investment	**192.2**	**215.1**	**504.2**	**103.0**	**308.9**
Total Fixed Capital	**426.2**	**492.4**	**885.3**	**362.9**	**846.8**

۲-۴- سرویسهای جانبی مورد نیاز در فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها

سرویسهای جانبی مورد نیاز جهت تولید lb ۱ پروپیلن در فرآیندهای مطالعه شده در این گزارش در جدول ۴ خلاصه شده است. مصرف آب سردکن در فرآیندهای MOI و سوپرفلکس بسیار بیشتر از فرآیندهای دیگر می‌باشد. همچنین فرآیند سوپرفلکس بدلیل داشتن نسبت پروپیلن به اتیلن تولیدی پایین و همچنین تولید اتیلن پلیمر گرید در بخش جداسازی نیاز به سرمایش ^{0}F ۱۴۰- دارد.

فرآیند پروپیلور کمترین مصرف آب سردکن را داشته، از طرفی بالاترین مصرف بخار و جریان الکتریسیته را در بین فرآیندهای مطالعه شده داراست. مصرف بالای الکتریسیته نیز به هیترهای الکتریکی فرآیند مربوط می شود.

جدول ۴- سرویسهای جانبی مورد نیاز به ازای تولید lb ۱ پروپیلن در فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها [۴،۱۰،۱۱،۱۸،۲۰]

Table 4. Utilities summary- Olefins catalytic cracking processes- Capacity: 1lb/y (propylene)

Processes		**Omega**	**OCP**	**Superflex**	**Propylur**	**MOI**
Utilities	**Unit**	**Consumption per LB**	**Consumption per LB**	**Consumption per LB**	**Consumption per LB**	**Consumption per LB**
Cooling Water	GAL	6.2	11.7	28.9	0.257	32.6
Steam, 150 PSIG	BL	0.948	1.8	4.15	6.29	3.02
Steam, 600 PSIG	BL	--	--	--	--	0.216
Electricity	KWH	0.0685	0.0766	0.147	0.238	0.136
Natural Gas	BTU	1420	1640	2520	1090	1200
Fuel Oil	BTU	--	--	--	--	3600
Refrigeration, -45F	TON-HR	0.00638	0.00609	--	--	--
Refrigeration,20F	TON-HR	0.0415	0.0573	--	--	--
Refrigeration, -140F	TON-HR	--	--	0.00476	--	--
Refrigeration,-40F	TON-HR	--	--	0.177	--	--
Refrigeration,50F	TON-HR	--	--	0.013	--	--

*a.alamshahi@gmail.com

۳-۴- ملاحظات زیست محیطی فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها

در سالهای اخیر علاوه بر فاکتورهای اقتصادی، ملاحظات زیست محیطی فرآیند در مواجه با انتشار کربن و مصرف آب نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده است. ملاحظات کربن شامل انتشار مستقیم و غیرمستقیم دی‌اکسیدکربن توسط فرآیند می‌شود. انتشار مستقیم دی‌اکسیدکربن ناشی از جریان‌های مختلف فرآیندی از جمله تجهیزات جانبی‌هایی نظیر بخارسازها و هیترهایی که مصرف گاز طبیعی دارند، می‌باشد. انتشار غیرمستقیم دی‌اکسیدکربن ناشی از مصرف الکتریسیته می‌باشد که در تولید کننده‌های جریان برق اتفاق می‌افتد. ملاحظات آب شامل هدر رفت آب در برج‌های خنک‌کننده و مصارف بخار می‌باشد. همچنین بطور غیرمستقیم دربرگیرنده مصرف آب سردکن مورد نیاز تجهیزات جانبی نظیر سردکن‌ها می‌باشد. جدول ۵ پارامترهای زیست محیطی دو نمونه از فرآیندهای جدید شکست کاتالیستی الفین‌ها را مقایسه کرده است. متاسفانه در مورد فرآیندهای قدیمی‌تر اطلاعات زیست محیطی قابل ارائه‌ای یافت نگردید.

جدول ۵- ملاحظات زیست محیطی فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها [۴]

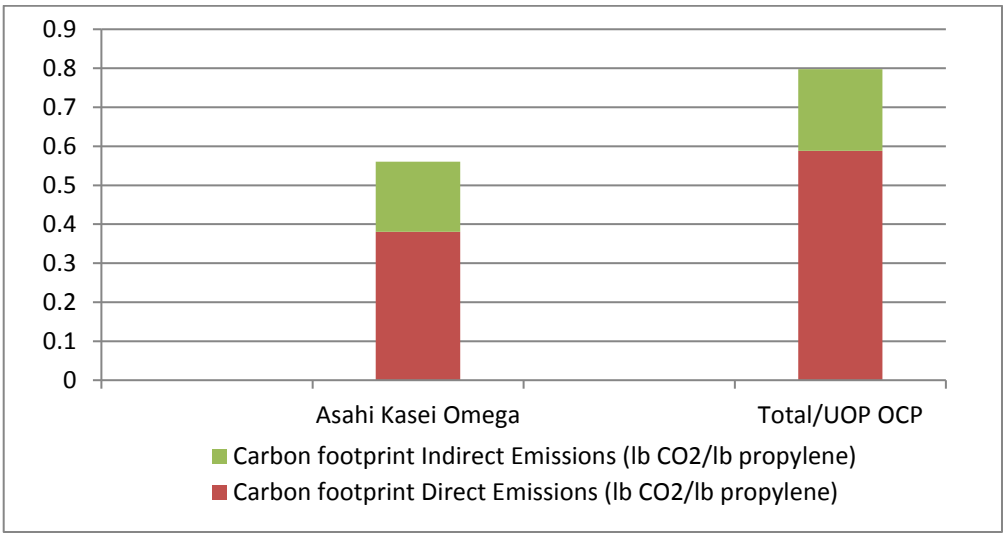
Table 5. Environmental footprints of Olefins catalytic cracking processes

Processes	Asahi Kasei Omega	Total/UOP OCP
Carbon footprint		
Direct Emissions (lb CO2/lb propylene)	0.381	0.588
Indirect Emissions (lb CO2/lb propylene)	0.179	0.210
Total Emissions (lb CO2/lb propylene)	0.560	0.798
Water Requirement (lb water/lb propylene)	2.45	3.49

شکل ۲ و شکل ۳ مقایسه‌ای از انتشار دی اکسید کربن و مصرف آب در دو فرآیند امگا و OCP را نشان می‌دهد. انتشار کربن و مصرف آب عمدتاً با مصارف سرویسهای جانبی واحدها همبستگی دارد. انتشار مستقیم کربن از فرآیند OCP بیشتر است که ناشی از مصارف بالای گاز طبیعی و بخار نسبت به فرآیند امگا می‌باشد. همچنین این فرآیند بعلت مصرف بالای الکتریسیته، انتشار

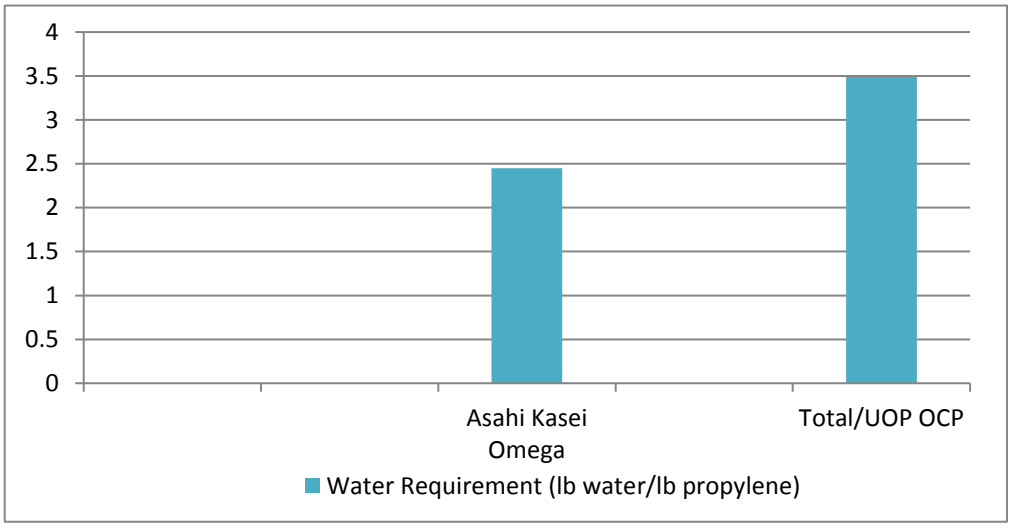
*a.alamshahi@gmail.com

غیرمستقیم دی اکسید کربن بالایی نیز دارد. نظر به ملاحظات آب نیز فرآیند امگا مصارف آب سردکن و بخار کمتری دارد، درحالیکه هدر رفت آب در فرآیند OCP نسبتاً بیشتر است.



شکل ۲- انتشار CO2 در فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها [۴]

Figure 2. Carbon emissions of Olefins catalytic cracking processes



شکل ۳- مصرف آب در فرآیندهای شکست کاتالیستی الفین‌ها [۴]

Figure 3. Water footprint of Olefins catalytic cracking processes

علی‌رغم در دسترس نبودن داده‌های زیست محیطی مربوط به دیگر فرآیندها، می‌توان از روی مصارف سرویسهای جانبی (جدول ۴) حدس زد که فرآیند سوپرفلکس که بالاترین مصرف

*a.alamshahi@gmail.com

سرویسهای جانبی در بخش آب سردکن، گاز طبیعی، بخار، الکتریسیته و سرمایش را دارد، بالاترین انتشار دی اکسید کربن و هدر رفت آب را در بین فرآیندهای مورد مطالعه به خود اختصاص خواهد داد. مصارف سرویسهای جانبی فرآیند MOI نیز قابل ملاحظه بوده و علاوه بر این که انتشار دی اکسید کربن بالایی از این فرآیند متصور است، میزان هدر رفت آب آن نیز قابل رقابت با فرآیند سوپرفلکس می‌باشد. از مزایای فرآیند پروپیلور مصرف بسیار پایین آب سردکن و لذا هدر رفت کم آب از این جریان می باشد.

*a.alamshahi@gmail.com

منابع و ماخذ

[1] Knight, J., Mehlberg, R., “Maximize Propylene from your FCC Units”. Hydrocarbon Processing, pp. 91-95, (2011).

[2] Naimi, E., Garforth, A. A., “The Effect of Zeolite Structure and Pore Systems on Maximizing Propylene Production in FCC Unit”. Chemical Engineering Transaction, 43: pp. 859-64, (2015).

[3] Todd, D., “Propylene”. IHS Markit, pp: 1-161, (2017).

[4] Girish, B., “Propylene bu Olefin Conversion Processes”. IHS Chemical, PEP Report 267C: pp. 1-114, (2017).

[5] Bellussi, G., Pollesel, P., “Industrial Application of Zeolite Catalysis: Production and Uses of Light Olefins”. Studies in Surface Science and Catalysis, 158B: pp. 1201-1212, (2005).

[6] Bricker, J.C., Glover, B., “New Catalytic Technologies for the Industrial Production of Ethylene and Propylene”. Science and Technology in Catalysis, 172: pp. 49-54, (2007).

[7] Bricker, J.C., “Cracking Catalysts for Light Olefins”. Industrial Catalyst News, 61 (2013).

[8] Vermeiren, W., Gilson, J. P., “Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry”. Topics in Catalysis, 52: pp. 1131-1161 (2009).

[9] Xieqing, W., Chaogang, X., Genquan, Z., “Catalytic Processes for Light Olefin Production”. Practical Advances in Petroleum Processing, pp. 149-168, (2006).

[10] Netzer, D., Heinen, R., “Production pf Propylene from C4”. IHS Chemical, PEP Review 98-12: pp. 1-18, (2002).

[11] Wan, V., “Propylene Production”. IHS Chemical, PEP Report 267: pp. 1-213, (2008).

[12] Leyshon, D. W., Cozzone, G. E., US Pat 5043522, Lyondell Chemical Technology LP, (1991).

[13] Gaffney, A. M., Sofranko, J. A., US Pat 5171921, Lyondell Chemical Technology LP, (1992).

[14] Gaffney, A. M., Sofranko, J. A., US Pat 5107042, Lyondell Chemical Technology LP, (1992).

[15] Gaffney, A. M., Sofranko, J. A., US Pat 5091163, Lyondell Chemical Technology LP, (1992).

[16] Gaffney A. M., Sofranko, J. A., European Patent 0511013, Lyondell Chemical Technology LP, (1996).

[17] Dath, J. P., Delorme, L., Grootjans, J. F., Vanhaeren, X., Vermeiren, W., US Pat 7087155, Total Petrochemical Research Feluy, (2006).

[18] Gajendra, K., "Petrochemicals from Refinery Streams". IHS Chemical, PEP Report 169B: pp. (2000).

[19] Le Quang N., Robert, T., US Pat 5220089, ExxonMobil Oil Crop, (1993).

[20] Gajendra, K., "PEP Cost Index Update". IHS Chemical, 102: pp. 1-20, (2020).

❋a.alamshahi@gmail.com

Processes Review of Propylene Production by Catalytic Cracking of C4-C8 Olefins

Alamshahi Alireza*, Ahmadpour Amin
Researcher, Petrochemical Research and Technology Company,
National Petrochemical Company

Abstract

Propylene is the second most widely product in the world after ethylene. The amount of propylene produced by steam cracking processes as the first source of ethylene and propylene production is limited. New methods of propylene production (dehydrogenation of propane, conversion of methanol to olefins, conversion of methanol to propylene, etc.) can supply some of its growing demands. The intermediate conversion processes of olefins can meet part of the market demand by converting some of the lighter or heavier olefins from thermal cracking furnaces and by increasing the amount of propylene product. In this paper, we study the technology and economics of a number of catalytic cracking processes of C4 to C8 carbon olefins. The processes investigated in this report for the catalytic conversion of the by-product of heavier olefins to propylene include omega, OCP, superflex, propylur, and MOI processes.

Keywords: Propylene, Catalytic Cracking, Olefin

*a.alamshahi@gmail.com