

بررسی دو فرایند مهم فناوری هیدروژن زدایی پروپان و ضرورت استفاده از این فناوری در صنعت پتروشیمی ایران

محمد مهدی برجسته*، حسین زمانی
تهران، شرکت پتروشیمی سلمان فارسی

چکیده ...

صنعت پتروشیمی شاخه‌ای از صنایع شیمیایی است که از مواد اولیه به شکل نفت و گاز برای تولید محصولات صنعتی استفاده می‌کند. در این مسیر انواع فرایندهای شیمیایی یا فیزیکی برای تولید محصول بهینه به کار گرفته می‌شود. از محصولات کلیدی و راهبردی در صنعت پتروشیمی می‌توان به پروپیلن و پلی پروپیلن اشاره کرد. هیدروژن زدایی پروپان (PDH-Propane Dehydrogenation) فناوری کاتالیزوری پربازدهی است که برای تبدیل پروپان به پروپیلن و نهایتاً پلی پروپیلن استفاده شده و امروزه مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. پروپیلن یکی از محصولات میانی است که در بسیاری از کاربردهای پتروشیمی مانند ساخت رزین‌های پلی پروپیلن، اسیدهای اکریلیک، پروپیلن گلیکول، آکریلونیتریل، کومن/فنل و سایر محصولات صنعتی، استفاده می‌شود. معمولاً، پروپیلن از شکستن نفتای مشتق شده از نفت به دست می‌آید و محصول جانبی تولید اتیلن است، اما در حال حاضر به‌منظور تولید گسترده‌تر پروپیلن، از فرایند هیدروژن زدایی پروپان استفاده می‌شود. با افزایش تقاضای جهانی برای پروپیلن در بخش خودرو، تولید درب بطری، پارچه، مواد بسته‌بندی و تولید مواد شیمیایی، صنعت پتروشیمی لاجرم با سرعت فزاینده‌ای به سمت تولید هدفمند پروپیلن، در حال حرکت است. این هدف عمدتاً از طریق هیدروژن زدایی پروپان، که در آن پروپان به‌طور انتخابی هیدروژن می‌شود (حذف هیدروژن از جریان پروپان)، قابل دستیابی خواهد بود. بررسی‌های حاصل از این پژوهش علاوه بر مشخص کردن روش مناسب‌تر تولید پروپیلن از پروپان (Oleflex یا Catofin)، نشان‌دهنده این موضوع است که اجرای طرح‌های PDH در کشور، علاوه بر تأمین نیاز صنایع داخلی، تکمیل زنجیره‌های ارزش را هم برای صنعت پتروشیمی کشور به ارمغان خواهد آورد.

واژه‌های کلیدی:

پتروشیمی،
هیدروژن زدایی از پروپان،
پروپیلن،
پلی پروپیلن،
کاتالیزور

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
mmbarjesteh@yahoo.com

۱ مقدمه

پروپان (C_3H_8) آلکانی سه کربنی است که در حالت گاز یا مایع فشرده مورد استفاده قرار گرفته و معمولاً از فراوری نفت در پالایشگاه‌های نفت یا از کارخانه‌های گاز طبیعی تولید می‌شود. پروپان به‌عنوان منبع سوخت در موتورها، اجاق‌گازهای قابل حمل، سامانه‌های گرمایش و سرمایش مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد. فراوری مناسب‌تر پروپان منجر به تولید محصولات با ارزش افزوده بالاتر مانند پروپیلن (C_3H_6) و پلی‌پروپیلن (PP) خواهد شد. پروپیلن هیدروکربنی غیراشباع با پیوند دوگانه کربن-کربن است که به‌عنوان خاویار صنعت پتروشیمی بعد از آمونیاک و اتیلن پرمصرف‌ترین محصول پایه پتروشیمی در دنیا بوده و ماهیتاً به‌عنوان محصولی نهایی شناخته نمی‌شود. این ماده در صنعت پتروشیمی مدرن محصول میانی (مونومر) بوده که قابلیت به‌کارگیری برای تبدیل به سایر محصولات از جمله پلی‌پروپیلن (۶۴٪)، پروپیلن اکسید (۷٪)، آکریلونیتریل (۶٪)، کیومن (۵٪)، آکریلیک اسید (۴٪)، اکسوالکل‌ها (۳٪)، ایزوپروپیل‌الکل (۲٪)، الیگومرها (۱٪) و سایر محصولات صنعتی را دارد [۱و۲]. مهم‌ترین محصول به‌دست‌آمده از پروپیلن که جامد بوده و به‌شکل گرانول است، پلی‌پروپیلن بوده که بیشترین سهم مصرف پروپیلن در دنیا را به‌خود اختصاص داده است. پلاستیک پلی‌پروپیلن یکی از محصولات مورد علاقه در بسیاری از کاربردهای صنعتی است و در محصولات روزمره مانند صنعت اتومبیل‌سازی، صنعت بسته‌بندی، صنعت ساخت اسباب‌بازی، ساخت لوازم ورزشی و غیره استفاده می‌شود. با توجه به توسعه مصرف پلی‌پروپیلن، روش‌های سنتی و تولید دیگر قادر به پاسخگویی به نیازهای روز افزون صنعتی نبوده و بنابراین، توسعه فناوری‌های نوین و کارآمد تولید پروپیلن و پلی‌پروپیلن، هم از نظر علمی و هم از نقطه‌نظر اقتصادی اهمیت حیاتی دارد. تولید پروپیلن از روش‌های متفاوتی صورت می‌پذیرد که از آن جمله می‌توان به این موارد اشاره داشت: ۱- فرایند بازبازی جریان‌های پالایشگاهی (واحدهای (FCC/RFCC/DCC)) ۲- کراکینگ با بخار ۳- تولید از گاز متان (تولید پروپیلن از روش GTO یا MTP/MTO و GTTP) ۴- جداسازی هیدروژن از پروپان (PDH-Propane Dehydrogenation) که یکی از روش‌های نوین و با بازدهی بالای تولید پروپیلن است [۲]. دلایل ظهور روش‌های با بازدهی بالا در تولید پروپیلن را می‌توان بدین‌گونه بیان کرد: ۱- حجم تولید روزافزون خوراک‌های سبک مانند متان، اتان، پروپان و بوتان در مناطق مختلف دنیا از جمله خاورمیانه ۲- بازدهی پایین تولید پروپیلن در فرایندهای کراکر با بخار ۳- اهمیت موضوع

رقابت تجاری در بین مجتمع‌های پتروشیمی (تنوع در تولید محصولات) ۴- لزوم توسعه فناوری‌های نوین در هر کشور مبتنی بر توانمندی‌های بومی و افزایش مزیت رقابتی با توسعه فرایندهای با بازدهی بالا.

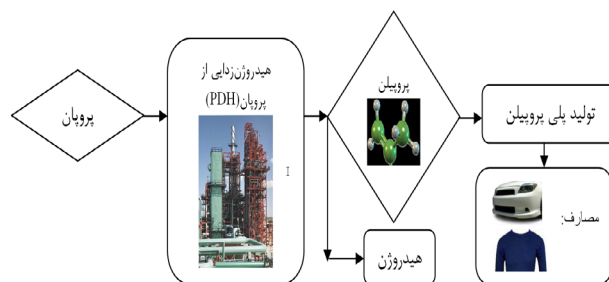
در حال حاضر، در بین فرایندهای مختلف تولید مستقیم پروپیلن، فرایند PDH به‌دلیل میزان سرمایه‌گذاری مناسب‌تر در مقایسه با دیگر روش‌ها و همچنین در دسترس بودن خوراک ارزان (LPG-Liquid Petroleum Gas) در کشور از سوی مسئولین امر بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. گاز مایع (LPG) از مخلوط گاز پروپان (C_3H_8) و گاز بوتان (C_4H_{10}) با درصدهای مختلف تشکیل شده است. گاز بوتان نیز خود شامل دو ترکیب هیدروکربنی به نام‌های ایزوبوتان و نرمال بوتان است. PDH فناوری تقریباً جدیدی بر مبنای کاتالیزور است که برای تبدیل پروپان به پروپیلن برای کاربردهای پتروشیمی استفاده شده است. هیدروژن‌زدایی از خوراک هیدروکربنی شامل دو مرحله است: ۱- هیدروژن‌زدایی خوراک هیدروکربنی و ۲- حذف هیدروژنی که توسط واکنش هیدروژن‌زدایی تشکیل می‌شود [۱]. محصول نهایی فرایند PDH فقط پروپیلن بوده که از این لحاظ فرایندی اختصاصی محسوب می‌شود. PDH فرایند گرماگیر تعادلی تبدیل پروپان به پروپیلن و هیدروژن است که در دمای بالا ($525-625^\circ C$) و فشار کم (۱-۲ bar) در حضور کاتالیزور پلاتین (Pt) یا کروم (Cr) انجام می‌شود [۳]. سازوکار واکنش‌های شیمیایی در فرایند PDH با حضور فلزات را می‌توان به سه بخش اصلی تقسیم کرد: (الف) جذب پروپان، (ب) فعال‌سازی C-H و شکستن پیوند و (ج) تشکیل H_2 و رهاسازی پروپیلن. بنابراین کاتالیزورها در فرایند PDH بایستی در جهت شکستن پیوند C-H فعال بوده ولی از تحرک کمتری نسبت به فعال شدن پیوندهای C-C برخوردار باشند. کروم و پلاتین دو کاتالیزوری هستند که مناسب‌ترین کارایی را در واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان از خود، نشان داده‌اند. از آنجاییکه کروم دارای خصوصیات سمی است، پلاتین که دارای سرعت واکنش و پایداری بالاتری است، ترجیح داده می‌شود [۴و۲]. در دماهای بالا احتمال انجام واکنش‌های جانبی، تشکیل دوده و در نتیجه کند شدن واکنش مطلوب، افزایش می‌یابد. لذا در این حالت استفاده از کاتالیزور مناسب، می‌تواند واکنش‌های جانبی را که اغلب از نظر ترمودینامیکی در شرایط واکنش مطلوب‌تری هستند را به حداقل برساند [۵]. شکل ۱ نشان‌دهنده طرح‌واره‌ی تبدیل پروپان به پروپیلن مطابق با واکنش تعادلی $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$ ($\Delta H_{298K} = -124 kJ/mol$) است. تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی نشان می‌دهد که

پلی پروپیلن در صنعت پتروشیمی کشور را تضمین کند. همچنین بنابر گزارش‌های منتشر شده در سطح جهان، پیش بینی می‌شود تا سال ۲۰۳۵ میلادی هر ساله میزان درخواست پروپیلن ۲ تا ۳ درصد افزایش یابد [۱۰ و ۹]. بنابراین بدیهی است که سرمایه‌گذاری روی تولید این محصول راهبردی در کشور، بسیار حایز اهمیت است و توجه ویژه مسئولین تصمیم‌گیر را طلب می‌کند. نتیجه این توجه، توسعه زنجیره ارزش گاز مایع بوده که مزایای آن ایجاد ارزش افزوده، صرفه‌جویی ارزی، افزایش درآمد دولت و اشتغال‌زایی خواهند بود.

۲ دو روش مهم هیدروژن زدایی از پروپان

۲-۱ روش Oleflex توسعه داده شده توسط UOP

فرایند Oleflex فرایند کاتالیزوری بستر متحرک است که برای هیدروژنه کردن انتخابی خوراک پارافین سه الی چهار کربنه به تک‌الفین مربوطه طراحی شده است. این فناوری به‌علت هزینه‌های تولید پایین، بازده سرمایه‌گذاری بالا و اثرات زیست‌محیطی کم مورد توجه مهندسان صنعت پتروشیمی جهان قرار گرفته است. با استفاده از این فرایند می‌توان خوراک گاز مایع غنی از پروپان (LPG) را به محصولات پروپیلن شیمیایی یا پلیمری تبدیل کرد. در این روش از راکتور بستر متحرک شعاعی (Commercial Radial Moving Bed Reactor)، برای هیدروژن زدایی پروپان استفاده می‌شود. راکتور شامل دو استوانه هم‌محور است که کاتالیزور بین آن‌ها تحت تأثیر گرانش به آرامی به سمت پایین حرکت می‌کند. خوراک گازی شامل مخلوطی از پروپان و هیدروژن از پایین وارد شده و از بستر کاتالیزور عبور می‌کند و محصولات از طرف دیگر، راکتور را ترک می‌کنند. جریان شعاعی افت فشار را کاهش می‌دهد. این راکتور خود مشتمل بر چهار مجموعه راکتور بی‌دررو است که باعث تسهیل انجام واکنش هیدروژن زدایی گرماگیر می‌شود. واکنش‌ها در فاز بخار رخ می‌دهند. راکتورهای Oleflex در فشار پایین و دمای بالا کار کرده و تبدیل بالا و گزینش پذیری خوب در راکتورها، با گردش مداوم کاتالیزور حفظ می‌شود. در این روش اینترهیترها دقیقاً بعد از هر راکتور برای حفظ دمای واکنش مورد نظر قرار داده می‌شوند. همچنین سامانه بازسازی کاتالیزور پیوسته (Continuous Catalyst Regeneration-CCR) برای بازسازی مداوم کاتالیزورهای مصرف‌شده در سامانه طراحی شده است. CCR به واحد اجازه می‌دهد تا به‌طور مداوم بدون نیاز به خاموش شدن برای فعال‌سازی مجدد کاتالیزور



شکل ۱ نمودار جریان فرایند تولید پلی پروپیلن (PP) از طریق هیدروژن زدایی پروپان (PDH).

تبدیل تعادلی به صورت تصاعدی با فشار کاهش می‌یابد، بنابراین کاهش فشار جزئی هیدروکربن می‌تواند برای افزایش تبدیل مفید باشد [۴]. در حال حاضر پنج فناوری تجاری PDH توسط صاحبان صنایع مختلف توسعه داده شده است که عبارتند از [۴ و ۶]:

- ۱- روش Oleflex توسعه داده شده توسط (Universal Oil Products-UOP)
- ۲- روش Catofin توسعه داده شده توسط Lummus
- ۳- روش هیدروژن زدایی بستر سیال توسعه داده شده توسط Snamprogetti
- ۴- روش هیدروژن زدایی از پروپان توسعه داده شده توسط Linde-BASF-Statoil
- ۵- روش Steam Active Reforming (STAR) توسعه داده شده توسط Krupp Udhe

بدیهی است که هر یک از این فناوری‌ها مزایا و معایب خاص خود را داشته و تفاوت روش‌ها در نوع کاتالیزورهای مورد استفاده، فرایند فناوری، شرایط عملیاتی (دما و فشار) و بازده نهفته است. در حال حاضر فرایندهای Catofin و Oleflex تنها فناوری‌های تجاری PDH هستند که عملکرد آن‌ها به اثبات رسیده است [۷ و ۸]. با توجه به این موضوع، در این مقاله سعی بر آن شده است که با تمرکز روی این دو روش، درک بهتری از فرایندهای شیمیایی مرتبط با این فناوری‌ها (Catofin و Oleflex) ارائه شود. و همچنین مقایسه لازم در ارتباط با ظرفیت تولید پروپیلن، نوع/پیکربندی راکتور، کاتالیزور واکنش، شرایط عملیاتی، عملکرد، مزایا و معایب مورد تحلیل و بررسی واقع شود.

در حال حاضر در ایران با توسعه فازهای پارس جنوبی، ظرفیت تولید گاز پروپان به حدود ۱۰ میلیون تن در سال رسیده که این ظرفیت بالای تولید پروپان می‌تواند برای مدت دست‌کم ۲۰ تا ۲۵ سال آینده طرح‌های تبدیل پروپان به پروپیلن و

سنگین تر است که در راکتور تشکیل شده‌اند. خروجی راکتور خنک شده و سپس در کمپرسورها و خنک‌کننده‌های چندمرحله‌ای فشرده می‌شود. سپس گاز فشرده شده به واحد جداسازی فرستاده می‌شود.

۲- واحد جداسازی محصول: سامانه جداکننده H_2 را از هیدروکربن جدا کرده و پروپان تبدیل نشده را با مراحل زیر بازیافت می‌کند:

الف- گاز هیدروژن با خلوص ۸۵ تا ۹۳ مول بازیابی می‌شود (H_2 بازیافتی).

ب- الفین تولید شده به واحد هیدروژناسیون انتخابی به نام SHP (Selective Hydrogenation Process) فرستاده می‌شود که در آن استیلن‌ها به مونو الفین‌ها اشباع می‌شوند.

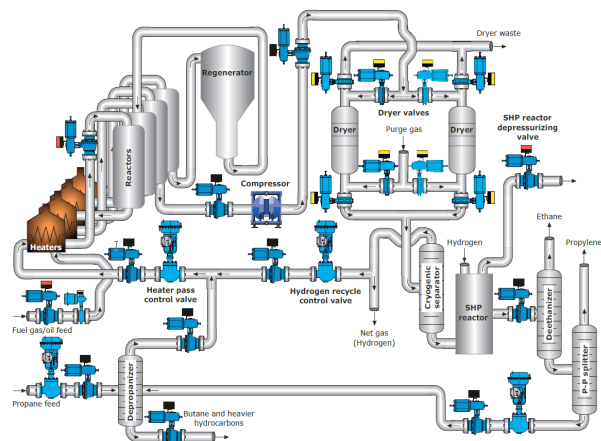
ج- این جریان به Deethanizer فرستاده می‌شود تا محصولات هیدروکربنی سبک از بین رفته و محصول پایین (سنگین) در راستای تولید محصول پروپیلن با درجه پلیمر، به تقسیم‌کننده پروپان پروپیلن (P-P) وارد شود.

د- پروپان تبدیل نشده به بخش راکتور بازیافت می‌شود.

۳- واحد بازسازی کاتالیزور (CCR): این بخش به اپراتور اجازه می‌دهد تا سطح بالایی از عملکرد بخش راکتور را با بازسازی، کاتالیزور Oleflex به دلیل تشکیل بیش از حد دوده در سطح خود به سرعت غیرفعال می‌شود. بخش احیاکننده CCR به‌طور مداوم دوده را سوزانده و فعالیت کاتالیزور، گزینش پذیری و پایداری را به سطوح کاتالیزور، باز می‌گرداند. این واحد اساساً از دو بخش بازسازی کاتالیزور و گردش کاتالیزور تشکیل شده است. بازسازی کاتالیزور به شش مرحله اساسی نیاز دارد:

۱- حذف گوگرد از کاتالیزور ۲- پاکسازی نهایی کاتالیزور ۳- سوزاندن دوده ۴- اکسیدکننده و پراکندن محرک‌های فلزی ۵- حذف کلر اضافی و ۶- کاهش محرک‌های فلزی فعال. مرحله اول در جمع‌کننده کاتالیزور (Catalyst Collector) واقع شده در زیر آخرین راکتور، مرحله دوم در قیف جداکننده (Disengaging Hopper) و سه مرحله بعدی در برج بازسازی (Regeneration Tower) عملیاتی می‌شوند. قیف جداکننده در بالای برج بازسازی قرار دارد. ششمین مرحله نیز در منطقه کاهش در بالای راکتور اول اتفاق می‌افتد.

با حذف کاتالیزور مصرف‌شده با سرعت منظم از راکتورها و ارسال آن به بخش اختصاصی CCR Regenerator برای بازسازی، عملاً گردش کاتالیزور اتفاق خواهد افتاد. حرکت کاتالیزور در مدار احیا و بازسازی با استفاده از تجهیزات خاصی صورت می‌پذیرد. اصولاً این سامانه برای سوزاندن



شکل ۲ فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان UOP Oleflex [۱۲].

پردازش کند. هیدروژن‌زدایی پروپان از طریق Oleflex پروپیلن خالص را بدون هیچ محصول مشترکی تولید می‌کند مگر اینکه بازیابی هیدروژن مورد نظر باشد [۱۱]. در این فرایند حذف H_2S و COS از خوراک پروپان قبل از پردازش در Oleflex مورد نیاز است. طرح‌واره این روش در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۲].

در این روش، پروپان خالص شده با مقادیر کمی گاز غنی از هیدروژن بازیافتی مخلوط شده و از مبدل حرارتی عبور داده می‌شود. این عمل باعث افزایش دمای خوراک (پروپان) می‌شود. این خوراک وارد اولین هیتر شده و در نتیجه دمای آن به سرعت تا دمای واکنش گرماگیر خودبه‌خودی ۶۳۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. پروپان از میان چهار راکتور که به‌صورت سری (با کاتالیزور بستر متحرک)، به یکدیگر متصل هستند، حرکت می‌کند. محصول راکتور اول دوباره در گرمکن دوم گرم می‌شود تا دمای واکنش خوراک، قبل از ورود به راکتور دوم حفظ شود. همین روش برای دو مرحله آخر (در مجموع ۴ مرحله) تکرار می‌شود. مقدار کمی از کاتالیزور به‌طور مداوم از پایین راکتور ۴ حذف می‌شود در حالی که معادل همین مقدار از یک کاتالیزور بازسازی شده، به بالای راکتور ۱ اضافه می‌شود. همانگونه که در شکل ۲ مشخص است واحد Oleflex از سه قسمت اصلی تشکیل شده است:

۱- واحد راکتورهای هیدروژن‌زدایی: شامل الف- چهار راکتور جریان شعاعی (Radial-flow) ب- خشک‌کن‌های بین مرحله‌ای (Inter-stage Heaters) و ج- مبدل حرارتی خوراک- خروجی (Feed-effluent Heat Exchanger). خروجی راکتور ترکیبی از پروپیلن، پروپان تبدیل نشده، گازهای سبک مانند متان، اتان و اتیلن، دیولفین‌ها و برخی از اجزای هیدروکربنی

یکی از فرایندهای مهم در تولید پروپیلن از پروپان، تصفیه پروپیلن (حداقل ۹۹/۵ درصد وزنی) با استفاده از انواع جاذب‌ها است. هدف از این فرایند حذف ناخالصی‌های موجود در جریان تولید پروپیلن است. ناخالصی‌هایی که معمولاً در تصفیه‌کننده‌های پروپیلن برای حذف، مورد هدف قرار می‌گیرند عبارتند از: سولفیدکربونیل (COS)، دی‌اکسیدکربن (CO₂)، مونوکسیدکربن (CO)، اکسیژن (O₂)، فسفین (PH₃)، آرسین (AsH₃)، آنتیموان (به‌عنوان SbH₃) و رطوبت (H₂O).

به‌طور معمول، رطوبتی که در خوراک اولیه (LPG) وجود دارد، به‌طور بالقوه می‌تواند محصول پروپیلن را از مشخصات کیفی مطلوب، خارج کند. بنابراین، در واحد تولید پروپیلن، مجموعه‌ای از خشک‌کن‌های غربال مولکولی، در مدار قرار داده می‌شوند تا آب در بالادست تصفیه‌کننده‌های پروپیلن حذف شود. در مواردی که حذف کربونیل‌سولفید (COS) و یا دی‌اکسیدکربن (CO₂) مورد نظر است، پروپیلنی که رطوبت آن گرفته شده است، به سمت تصفیه‌کننده‌های مجهز به جاذب آلومینا (توسعه داده شده توسط UOP) هدایت شده و با این روش پروپیلن از COS/CO₂ تصفیه می‌شود. در واحد Oleflex، در زمانی که بستر در حال کار است، با اعمال حرارت به جاذب جهت حذف ناخالصی‌های جاذب شده و سپس خنک کردن آن، با استفاده از نیتروژن به‌عنوان احیاکننده، تصفیه‌کننده‌ها مجدداً بازسازی می‌شوند. جاذب مخصوص مجموعه GB از اکسیدهای فلزی (محصول UOP) می‌تواند آثار فسفین، آرسین و آنتیموان را از پروپیلن پاکسازی کند. این دسته از جاذب‌ها، اکسیدها یا سولفیدهای فلزی با ظرفیت بالا و غیراحیاکننده هستند که برای حذف آلاینده‌های کمیاب مانند PH₃، AsH₃ و SbH₃ تا سطوح پایین در حد (ppb-part per Billion) از گازها و مایعات مختلف هیدروکربنی استفاده می‌شوند [۲۳]. آلاینده‌ها با اکسید فلز از طریق واکنش‌های کاهش-اکسایش (Redox) واکنش داده و آب را به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌کنند. واکنش‌های کاهش-اکسایش که آلاینده‌ها را به دام می‌اندازند، به آسانی معکوس نمی‌شوند و به همین دلیل، جاذب موجود در این تصفیه‌کننده‌ها قابل بازسازی نبوده و پس از اتمام آن‌ها و مشاهده پیشرفت، نیاز به تعویض دارند. واکنش کاهش-اکسایش نوعی واکنش شیمیایی است که شامل انتقال الکترون بین دو گونه است. واکنش کاهش-اکسایش هر واکنش شیمیایی است که در آن عدد اکسایش یک مولکول، اتم یا یون با به دست آوردن یا از دست دادن یک الکترون تغییر می‌کند. مواد مبتنی بر اکسیدمس، که بخشی از مجموعه GB اکسیدهای فلزی هستند، به‌طور گسترده در این روش (Oleflex) برای تصفیه پروپیلن از

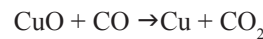
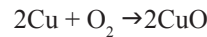
دوده از کاتالیزور، توزیع مجدد پلاتین، حذف رطوبت اضافی و بازگرداندن کاتالیزور به حالت تازه، طراحی و در مدار قرار داده شده است.

از دیگر تجهیزات و سامانه‌های موجود در این روش می‌توان به موارد ذیل اشاره داشت:

- سامانه‌های لوله‌کشی با بازده بالا
- سامانه‌های کنترل (OCS) Oleflex Control System
- کاتالیزورهای موردنیاز در روش Oleflex
- سامانه کنترل تصفیه‌کننده‌های پروپیلن
- جاذب برای واحد Oleflex
- مشعل‌های UOP Callidus برای گرم‌کن‌های بخش راکتور واحد Oleflex
- سامانه جذب نوسان فشار چندبستر Polybed Pressure (Swing Adsorption) (PSA)

در فرایند Oleflex اغلب، از کاتالیزور مبتنی بر پلاتین برای تسهیل و سرعت بخشیدن به انجام واکنش هیدروژن زدایی استفاده می‌شود [۱۵-۱۳]. اخیراً کاتالیزورهای کارآمدی مانند مجموعه کاتالیزورهای DeH ساخته شده‌اند که بارگذاری پلاتین را بیشتر کاهش داده و گزینش پذیری پروپیلن را افزایش می‌دهند. کاتالیزور مبتنی بر پلاتین با نام تجاری DeH-16 پایداری دوده‌سازی ۳۰٪ فراتر از DEH-14(Pt-Sn-based) را دارا بوده و در عین حال از همان فعالیت و گزینش پذیری بالا کاتالیزور DeH-14 برخوردار می‌باشد. از طرف دیگر، DeH-16 سرمایه‌گذاری پلاتین کمتری نسبت به کاتالیزورهای قبلی، نیاز دارد. تحقیقات بر روی کاتالیزورهای نسل جدید مبتنی بر Pt توسط پژوهشگران همچنان ادامه داشته و این فناوری در حال توسعه است، جدیدترین نوآوری‌های کاتالیزور Oleflex در DeH-26 به اوج خود رسیده است [۲۲-۱۶]. در فرایندهای نوین Oleflex که توسط شرکت Honywell UOP توسعه داده شده است، پروپان به‌طور انتخابی با استفاده از کاتالیزور پلاتین روی آلومینا (Pt-Sn/Al₂O₃) به پروپیلن تبدیل می‌شود [۲ و ۳]. از مهم‌ترین ویژگی‌های کاتالیزورهای مبتنی بر Pt-Sn می‌توان به این موارد اشاره داشت [۱۵ و ۱]: ۱- کاتالیزورها از طریق رسوب دوده و تف‌جوشی تحت سازوکار مضاعف (Double Mechanism) پیرسازی قرار می‌گیرند. ۲- این نوع کاتالیزورها به‌خوبی تجمع دوده را تحمل کرده و فعالیت کاتالیزوری کافی را حفظ می‌کنند. این سازوکار باعث می‌شود که واکنش‌ها چندین ساعت بدون نیاز به بازسازی انجام شوند. ۳- فعالیت کاتالیزور در حضور هیدروژن افزایش می‌یابد. ۴- بازسازی با اکسیژن/بخار/هوا امکان‌پذیر است.

CO و/یا O₂ استفاده می‌شوند. واکنش‌های شیمیایی درگیر در حذف CO و O₂ به شرح زیر هستند:



سازوکار جذب آلاینده‌ها توسط انتقال جرم کنترل می‌شود. با حرکت سیال در بستر جذب، آلاینده به داخل جذب کشیده شده و یک ناحیه انتقال جرم تشکیل می‌شود. در شروع منطقه انتقال جرم، سطح آلاینده با سطح آلاینده در خوراک در تعادل بوده و در انتهای ناحیه انتقال جرم، خوراک اساساً عاری از ناخالصی است.

مواد جذب که توسط UOP طراحی و توسعه داده شده‌اند، باوجود اینکه میل ترکیبی بالایی برای مولکول‌های آلاینده هدف دارند، از نظر کاتالیزوری نسبت به پروپیلن بی‌اثر هستند. به‌طور کلی، جذب، که برای حذف آلاینده‌ها در تصفیه‌کننده‌های پروپیلن استفاده می‌شود، بر اساس دو سازوکار مختلف انجام می‌شود:

۱- جذب فیزیکی: در این سازوکار جذب، مولکول‌های آلاینده توسط جذب بر اساس نیروهای فیزیکی حفظ می‌شوند و مولکول‌های آلاینده را می‌توان از طریق بازسازی در دمای بالاتر با استفاده از جریان ماده بی‌اثر دیگری به‌عنوان احیاکننده از جذب حذف کرد. نیروهای فیزیکی معمولاً وابسته به قطبیت مولکول آلاینده هستند، به‌طوری که مولکول‌های بسیار قطبی مانند آب، به‌شدت به سمت جذب جذب می‌شوند.

۲- جذب شیمیایی: در این حالت، مواد جذب با مولکول‌های آلاینده از طریق واکنش شیمیایی که منجر به حذف آلاینده از جریان پروپیلن می‌شود، برهم‌کنش می‌کنند. برای اینکه ماده جذب در تصفیه محصول پروپیلن موثر باشد، مولکول‌هایی که محصول واکنش شیمیایی هستند و از تصفیه‌کننده خارج می‌شوند، یا نباید بر انطباق با مشخصات محصول تأثیر بگذارند، یا در صورت وجود، باید به‌راحتی در دستگاه دیگری حذف شوند. از عوامل تأثیرگذار بر فرایند تصفیه و افزایش خلوص پروپیلن به‌منظور تولید محصول با کیفیت مطلوب می‌توان به موارد زیر اشاره داشت:

۱- دمای جریان خوراک پروپیلن: تأثیر دمای جریان خوراک بر عملکرد جذب به نوع فرایند جذب بستگی دارد. برای جذب‌های مبتنی بر جذب فیزیکی، افزایش دمای جریان، در غلظت ثابت آلاینده در جریان خوراک، ظرفیت تعادل جذب برای نگهداری آلاینده را کاهش می‌دهد. ظرفیت جذب کمتر منجر به کاهش زمان پیشرفت و کاهش کلی حذف

آلاینده‌ها در هر چرخه خواهد شد.

برای جذب‌های مبتنی بر جذب شیمیایی، ظرفیت تعادلی جذب برای حذف آلاینده به‌طور کلی مستقل از دمای جریان خوراک است. فعل‌وانفعالات شیمیایی درگیر در فرایند جذب معمولاً واکنش‌های اکسایش اسید-باز یا احیا هستند که در شرایط انتخابی تقریباً تبدیل کامل می‌شوند. در چنین حالتی، ظرفیت تعادل جذب برای حذف آلاینده تا حد زیادی توسط فرمول جذب تعیین می‌شود.

۲- نرخ جریان خوراک پروپیلن: اگر سرعت جریان مواد در سراسر جذب خیلی زیاد باشد، منطقه انتقال جرم می‌تواند طولانی‌تر شود و آلاینده می‌تواند زودتر از زمان مورد انتظار از طریق تصفیه‌کننده(ها) وارد محصول شود.

۳- فشار جریان خوراک پروپیلن: در طول جذب، انتظار می‌رود که دستگاه‌های پروپیلن پر از مایع کار کنند. انتظار می‌رود فشار عملیاتی در تصفیه‌کننده‌ها به‌طور قابل‌توجهی بیشتر از فشار نقطه حباب (Bubble Point Pressure) باشد و تا زمانی که فشار بالاتر از این حد باقی بماند، تأثیر فشار کاری در جذب تأثیر کمی بر عملکرد جذب خواهد داشت. به‌طور کلی، برای تمام واحدهای جذب، جریان تک‌فازی (یا فاز مایع یا فاز بخار) اجباری است.

۴- ناخالصی‌ها در جریان پروپیلن: در مورد جذب‌های مبتنی بر جذب شیمیایی، تأثیر غلظت آلاینده خوراک بر ظرفیت حذف تعادلی بستر جذب به‌طور کلی ناچیز است.

یکی دیگر از بخش‌های مهم در فرایند Oleflex، سامانه جذب نوسان فشار چندبستر (PSA) است. هنگامی که بازسازی جذب با کاهش فشار کل سامانه انجام می‌شود، این فرایند جذب نوسان فشار نامیده می‌شود، فشار کل سامانه بین فشار بالا در تغذیه و فشار کم در بازسازی نوسان می‌کند [۲۴]. سامانه PSA شامل اجزای اصلی جذب‌ها، شیر، ابزار دقیق و لوله‌کشی، سامانه کنترل و مخازن است. در این سامانه هیدروژن خالص تولیدشده در سامانه تصفیه هیدروژن پردازش شده و سپس برای تأمین هیدروژن خالص برای استفاده در کارخانه و واحد پلی پروپیلن فشرده می‌شود. فرایند PSA دارای چهار مرحله مشتمل بر جذب، کاهش فشار، بازسازی و فشار مجدد است. جذب ناخالصی‌ها در فشار بالا انجام می‌شود که این فشار توسط فشار گاز تغذیه تأمین می‌شود. گاز تغذیه از طریق مخازن جذب در جهت بالا جریان می‌یابد. ناخالصی‌هایی مانند آب، هیدروکربن‌های سنگین، هیدروکربن‌های سبک، CO₂، CO، و نیتروژن به‌طور انتخابی بر روی سطح جذب‌ها جذب می‌شوند. هیدروژن بسیار خالص از مخزن جذب در بالا خارج

خلوص بالا. ۷- تأثیرات زیست محیطی کمتر. ۸- از توانایی تبدیل مستقیم مواد اولیه گاز مایع غنی از پروپان (C3 LPG) به محصولات پروپیلن شیمیایی یا پلیمری برخوردار است.

۲-۲- روش Catofin توسعه داده شده توسط Lummus

فرایند هیدروژن زدایی Catofin فرایند قابل اعتماد و اثبات شده تجاری برای تولید الفین هایی مانند پروپیلن از پروپان است. در واقع این فناوری برای هیدروژن زدایی انتخابی و دی آلیکلاسیون هیدروکربن ها به منظور تولید هدفمند پروپیلن، با استفاده از کاتالیزور خاص مورد استفاده قرار می گیرد. این فرایند به چهار بخش تقسیم می شود [۲۹]: ۱- واکنش هیدروژن-زدایی پروپان به پروپیلن ۲- فشرده سازی محصولات راکتور ۳- واحد بازیابی محصول و ۴- بخش پالایش.

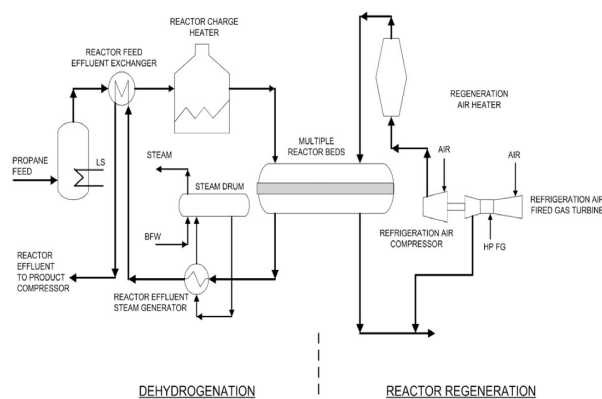
بر خلاف روش Oleflex (بستر متحرک-راکتورهای سری) در فرایند Catofin از راکتورهای موازی با بستر ثابت بی درو (حاوی کاتالیزور Cr_2O_3/Al_2O_3 و سامانه هوای احیا استفاده می شود (شکل ۳) [۲۹]. در فرایند Catofin از فناوری جریان مخالف، هوا به سمت پایین و هیدروکربن ها به سمت بالا استفاده می شود، به طوری که می توان محصولات بیشتری را با مواد خام کمتری به دست آورد، در نتیجه سرمایه گذاری ها و هزینه های عملیاتی قابل توجهی می شوند. همچنین استفاده از کاتالیزورهای کروم/آلومینیوم، که اجزای آن ها شامل اکسید کروم با کسر جرمی بیشتر از ۱۸ درصد است، عملکرد هیدروژن زدایی پایدار را به دنبال داشته که این امر بازده مناسب راکتور را تأمین خواهد کرد. با وجود مزیت های این روش، این فناوری دارای مصرف انرژی زیادی است. علاوه بر این، سوئیچینگ مکرر در شرایط دمایی بالا منجر به از کار افتادن شیر اصلی (Operating Valve) می شود. همچنین، در طول این فرایند درصدی از پروپان به

می شود. مرحله بازسازی اساساً شامل پنج مرحله متوالی مشتمل بر یکسان سازی فشار، پاکسازی، زباله سازی، پاکسازی مجدد و فشار مجدد است [۲۵] این مراحل به گونه ای طراحی شده اند که تلفات هیدروژن به حداقل رسانده شده، در نتیجه نرخ بازیابی هیدروژن در سامانه PSA به حداکثر می رسد. این فناوری به عنوان روش پیشرو در بسیاری از کاربردهای تصفیه گاز تکامل یافته که از آن جمله می توان به این موارد اشاره داشت: اصلاح کننده های بخار (نیروگاه های هیدروژنی)، جریان های پالایشگاهی، گاز اتیلن، گاز متانول، اکسایش جزئی/گاز سنتز، گاز کوره دوده، گاز آمونیاک، Oleflex Off-Gas، صنعت فولاد [۲۶،۲۷].

سامانه های UOP Polybed PSA قابلیت اطمینان بیشتری را برای به دست آوردن هیدروژن با بالاترین خلوص ارائه می دهند. این سامانه اجازه می دهد تا هیدروژن تا ۹۹/۹۹۹۹ درصد خلوص بازیافت و خالص شود تا نیازهای پردازش پایین دست را برآورده کند. هیدروژن جزء کلیدی برای بهره برداری از پالایشگاه ها و کارخانه های پتروشیمی مدرن است. فرایند PSA بر این اصل استوار است که جاذب ها قادر به جذب انتخابی ناخالصی ها هستند. ناخالصی ها در جاذب با بستر ثابت در فشار بالا جمع آوری شده و در مرحله بعد با استفاده از پاکساز با خلوص بالا، نسبت به بازسازی بستر اقدام می شود. نیروی محرکه جداسازی، فشار جزئی ناخالصی ها است. پس از آن هیدروژن بازیابی شده و ناخالصی ها همراه با گاز به خروجی هدایت می شوند.

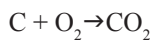
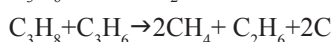
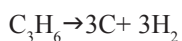
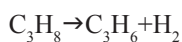
سامانه های UOP PSA برای ارائه نرخ بازیابی هیدروژن ثابت و قابلیت اطمینان در جریان تولید پروپیلن و همچنین برای پایین نگه داشتن هزینه های عملیاتی و افزایش سودآوری طراحی شده اند. از مهم ترین مزایای این سامانه ها می توان به این موارد اشاره داشت [۲۷]: ۱- قابلیت اطمینان بالا (بیش از ۹۹/۹۵ درصد). خرابی یک جزء باعث خاموشی کل واحد نمی شود. ۲- استفاده از جاذب های تخصصی که تضمین کننده بهبود یک درصدی بازیابی هیدروژن بوده که این امر سودآوری بالقوه ای را برای مشتریان به ارمغان خواهد آورد.

از مزایای روش Oleflex می توان به این موارد اشاره داشت [۲۷ و ۲۸]: ۱- امکان کنترل هزینه های تولید پروپیلن و پلی پروپیلن. ۲- برگشت سرمایه با سرعت بیشتری اتفاق می افتد. ۳- هزینه های عملیاتی پایین به علت مصرف کم مواد اولیه و انرژی. ۴- نیاز به میزان سرمایه گذاری اولیه کمتر با توجه به برخوردار بودن از فرایند مداوم و فعال. ۵- برخوردار بودن از کاتالیزورهای پایدار و توانایی تغییر کاتالیزورها بدون وقفه در تولید پروپیلن. ۶- تولید هیدروژن با کیفیت مناسب و



شکل ۳ فرایند هیدروژن زدایی پروپان Catofin [۲۹].

در اثر انجام واکنش‌های مرتبط کربن آزاد شده به صورت دوده رسوب می‌کند که این مورد منجر به کاهش دمای بستر و کاهش فعالیت کاتالیزور (تشکیل دوده و کاهش کروم) می‌شود. کاهش فعالیت کاتالیزور در نهایت کاهش میزان تبدیل پروپیلن در هر راکتور را به دنبال خواهد داشت [۳۰]. با دمیدن هوای داغ (۶۰۰-۷۰۰ °C) روی بستر، دوده تشکیل شده در اثر فرایند اکسایش، سوزانده و مجدداً کاتالیزور فعال می‌شود. این کاتالیزورها تا دو سال عمر داشته و به تدریج فعالیت خود را از دست می‌دهند [۲۹، ۳۰ و ۳۱]. معمولاً، واکنش‌های هیدروژن‌زدایی و بازسازی کاتالیزور، در این روش، به‌طور همزمان هر ده دقیقه با دوره‌های کوتاه عملیات پاک‌سازی و تخلیه انجام می‌شود. کل این عملیات به صورت رایانه‌ای تحت کنترل بوده و از میزان دخالت اپراتور و در نتیجه خطای انسانی به میزان بسیار زیادی کاسته شده است. واکنش‌های تولید پروپیلن و محصولات جانبی از پروپان را می‌توان به صورت زیر نمایش داد [۳۱-۳۵]:



زمان واکنش هیدروژن‌زدایی به مقدار گرمای سامانه بستگی دارد که به دلیل ماهیت واکنش گرماگیر، به سرعت کاهش می‌یابد. برای دستیابی به سطح معینی از دمای بستر کاتالیزور در میانه و انتهای کار، گاز سوختی در مرحله بازسازی به راکتور اضافه می‌شود. پروفیل‌های دمایی راکتورها به دلیل عملیات متناوب واکنش-بازسازی و سایر مراحل، پیچیده هستند. دما در طول واکنش وابسته به زمان، کاهش یافته، در صورتی که در طول بازسازی متناسب با زمان، افزایش می‌یابد. گاز خروجی از راکتور در کمپرسور چندمرحله‌ای برای جداسازی محصولات جانبی فشرده می‌شوند. جداسازی در واحد بازیابی محصول نهایی می‌شود. دمای گاز خروجی از بخش راکتور قبل از ورود به کمپرسور، با عبور از چند خنک‌کننده تا دمای تقریباً ۳۸ درجه سانتیگراد، خنک می‌شود. در بخش کمپرسور، فشار گاز خروجی راکتور از ۰/۳ به ۱۲ کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع افزایش می‌یابد [۱۱].

از مهم‌ترین مزایای این روش می‌توان به موارد زیر اشاره داشت:
 ۱- عدم نیاز به پیش‌تصفیه خوراک. ۲- مصرف کم خوراک اولیه. ۳- بازدهی مناسب کاتالیزور در تبدیل پروپان به پروپیلن.

پروپیلن تبدیل می‌شود، پروپان تبدیل نشده در راستای دستیابی به حداکثر محصول خالص پروپیلن به چرخه بازیافت برمی‌گردد. تا زمانی که رابطه بهینه بین انتخاب‌پذیری، تبدیل پروپان به پروپیلن و مصرف انرژی مشاهده نشود، پارامترهای شرایط عملیاتی از طریق کنترل‌های اتوماتیک تغییر داده می‌شوند، بدیهی است که اعمال این تغییرات از دست رفتن زمان تولید را در پی دارد. از دیگر موارد ضعف این روش می‌توان به استفاده از کاتالیزور مبتنی بر کروم اشاره داشت که سمی بوده و خطرات زیست‌محیطی را به همراه دارد.

راکتورهای متعدد بدین منظور در این فرایند تعیبه شده‌اند که سامانه راکتورهای تغذیه/محصول و سامانه بازسازی کاتالیزور به صورت پیوسته عمل کنند. هیدروژن‌زدایی پروپان (حفظ راکتور در شرایط بهینه) و بازسازی کاتالیزور (غلبه بر غیرفعال شدن تدریجی آن) از مهم‌ترین چالش‌هایی است که طراحان این فرایند با آن روبرو هستند. بین فاز هیدروژن‌زدایی و بازسازی، راکتورها باید پاک‌سازی و تخلیه شوند. واکنش هیدروژن‌زدایی گرماگیر بوده و به دمای بالایی نیاز دارد که مقدار قابل توجهی دوده تولید می‌کند. دما و فشار واکنش برای هیدروژن‌زدایی در این روش، به ترتیب در حدود ۶۰۰ °C و ۰/۵-۰/۲ بار است. در این روش پروپان با خلوص ۹۸ درصد و همچنین پروپان تبدیل‌نشده به پروپیلن به‌عنوان خوراک اولیه وارد فرایند شده و در تماس با جریان هوای داغ، پیش‌گرم می‌شوند. سپس این خوراک به سمت گرم‌کن‌های مخصوص هدایت شده تا دمای آن به دمای واکنش ۷۶۰-۵۴۰ °C رسانده شود. هنگامی که دمای خوراک یکنواخت شده و حفظ شود، دریچه‌های ورودی بخش راکتور باز شده و پروپان به راکتور کاتالیزوری چندبستر ثابت چرخه‌ای هدایت می‌شود. در این راکتور واکنش هیدروژن‌زدایی رخ می‌دهد. پروپان وارد اولین راکتور شده و در عرض ۷ تا ۱۵ دقیقه به پروپیلن تبدیل می‌شود. راکتورهای موازی دیگر نقش افزایش‌دهنده درصد وزنی پروپیلن را ایفا می‌کنند. به صورتی که درصد وزنی تبدیل پروپان به پروپیلن بعد از این راکتورها به ۴۵ تا ۵۰ درصد خواهد رسید. خروجی راکتور توسط مبدل‌های حرارتی خنک شده و بعد از فشرده شدن به منظور جداسازی محصولات گازی و مایع وارد مخزن (فرایند تقطیر) می‌شود. محصولات تقطیر به بخش بازیابی در دمای پایین فرستاده شده و واحد جذب نوسان فشار چند بستر (PSA) گازهای سبک را دریافت و پردازش کرده و گاز هیدروژن خالص (۹۹/۹٪) و CO₂ را به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌کند. مخلوط پروپان/پروپیلن تبدیل‌نشده نیز بازیافت شده و گرم می‌شود تا دوباره کل فرایند تبدیل را طی کند.

جدول ۱- مقایسه دو فناوری مهم هیدروژن زدایی پروپان.

فناوری	Catofin	Oleflex
راکتور	بستر بی دررو ثابت (موازی)	بستر بی دررو متحرک (سری)
نوع عملکرد	چرخه‌ای	پیوسته
کاتالیزور	CrOx/Al ₂ O ₃ (قلیایی)	Pt-Sn/Al ₂ O ₃ (قلیایی)
عمر کاتالیزور (سال)	۲-۳	۷-۵
نوع و زمان بازسازی کاتالیزور	در حلقه، چرخه بازسازی ۱۰-۲۰ دقیقه	بازسازی پیوسته در CCR
حرارت دهی	پیش گرم کن‌ها، بازسازی	گرمایش بین مرحله‌ای، کاتالیزور بازسازی شده
دما (درجه سانتیگراد)	۵۶۵-۶۵۰	۵۵۰-۶۲۰
فشار (بار)	۲/۰ - ۵/۰	۱-۲
زمان چرخه (دقیقه)	۱۵-۳۰	---
انتشار CO ₂	زیاد	کم
مرحله توسعه	تجاری	تجاری

کاتالیزورهای مبتنی بر CrO_x، با ایجاد Cr^{۶+} که سمی و سرطان‌زا هستند، مشکلاتی را در زمینه دفع کاتالیزورها ایجاد می‌کند. با توجه به شرایط عرضه و تقاضای پروپیلن در سطح جهانی، استفاده از روش‌های کهن جوابگو نبوده و لذا استفاده از فناوری‌های نوین برای حضور در بازار برای صنایع پتروشیمی، اجتناب‌ناپذیر است. بدیهی است که انتخاب هر فناوری در هر کشوری با توجه به شرایط خاص آن منطقه از لحاظ در دسترس بودن خوراک اولیه، شرایط تولید، شرایط سیاسی و... صورت می‌پذیرد. برای کشور ایران که دارای ذخایر و تولید محصول ارزشمند پروپان است، منطقی‌ترین تصمیم برای تولید پروپیلن احداث واحدهای PDH است. اگر چه این فرایند، نیاز به سرمایه‌گذاری ثابت بالاتری نسبت به دیگر روش‌های تولید پروپیلن دارد ولی به دلیل پایین بودن هزینه‌های تولید، این روش دارای مزیت رقابتی پایدارتری است. در بین دو روش مهم PDH نیز به نظر می‌رسد فرایند Oleflex با توجه به نوع کاتالیزور، قابلیت اطمینان عملکردی بالا و همچنین میزان کم انتشار گاز CO₂ گزینه مناسب‌تری نسبت به روش Catofin باشد.

۴- زمان راه‌اندازی سریع تر. ۵- نیاز به تأمین فشار عملیاتی کم (قیمت کمپرسور کمتر). ۶- نیاز به تأمین دمای پایین‌تر در ورودی راکتور. ۷- قیمت کاتالیزور کمتر. ۸- عدم نیاز به تجهیزات جانبی بازسازی کاتالیزور.

۳ نتیجه‌گیری

به لطف شرایط بازار مطلوب و توسعه فناوری‌های PDH، زنجیره ارزش پروپان رشد پررونقی داشته تا به شاخه اصلی صنعت (پلی)الفین تبدیل شود. در ایران، با برنامه‌ریزی در راستای احداث واحدهای PDH، مشخص است که علاقه به روش‌های نوین در راستای هیدروژن زدایی از پروپان، با هدف تولید محصولات خاص مانند پلی پروپیلن، رو به افزایش است. در این مقاله سعی شد تا دو روش مهم هیدروژن زدایی از پروپان (Catofin و Oleflex) مورد ارزیابی قرار گیرد تا با مشخص کردن نقاط قوت و ضعف هر یک از این روش‌ها مسیر روشنی پیش روی تصمیم‌گیران حوزه صنعت پتروشیمی ترسیم شود. هر دوی این روش‌ها نیاز به دمای بالا برای انجام واکنش‌ها داشته و واکنش‌ها در فشار کم انجام می‌شوند.

از عمده تفاوت‌های بین این دو فناوری به کاتالیزور مورد استفاده، روش کاهش کاتالیزور و نوع راکتور مورد استفاده می‌توان اشاره داشت. به طوری که در فرایند Catofin که بر اساس احیای ناپیوسته کاتالیزور اکسیدکروم بر پایه آلومینا طراحی شده است از راکتورهای بستر ثابت جریان محوری که به صورت موازی (افقی) به یکدیگر متصل شده‌اند، استفاده می‌شود. در حالی که فرایند Oleflex بر اساس احیای پیوسته کاتالیزور پلاتین-قلع بر پایه آلومینا و استفاده از راکتورهای بستر متحرک جریان شعاعی که به صورت متوالی (عمودی) به یکدیگر متصل شده‌اند، طراحی شده است. عمده تفاوت‌های این دو روش به منظور مقایسه در جدول ۱ آورده شده‌اند.

با وجود پیشرفت‌های سریع در فناوری‌های PDH در چند سال گذشته، جایگزین‌های مناسب و با کیفیتی برای کاتالیزورهای (Oleflex) Pt-Sn/Al₂O₃ و (Catofin) CrO_x/Al₂O₃ هنوز وجود ندارد. هر دو کاتالیزور مبتنی بر Pt و CrO_x فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی نسبت به الفین‌ها داشته و با انواع مختلف راکتورها سازگار هستند. کاتالیزور حاوی پلاتین دارای قیمت بالاتر بوده و روش بازیابی آن بسیار دقیق است در حالی که

مراجع

1. Sahebdehfar S., Tahriri Zangeneh F., Dehydrogenation of Propane to Propylene Over Pt-Sn/-Al₂O₃ Catalysts: The Influence of Operating Conditions on Product Selectivity, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 7, 51-57, **2010**.
2. Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T., Xu Y., Wang Y., Peiab C., Gong J., Propane Dehydrogenation: Catalyst Development New Chemistry, and Emerging Technologies, *Chemical Society Reviews Journal*, 50, 3315-3354, **2021**.
3. Fattahi M., Khorasheha F., Sahebdehfar S., Tahriri Zangeneh F., Ganji K., Saeezid M., The effect of Oxygenate Additives on the Performance of Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ Catalyst in the Propane Dehydrogenation Process, *Scientia Iranica*, 18, 1377-1383, **2011**.
4. Martino M., Meloni E., Festa G., Palma V., Propylene Synthesis: Recent Advances in the Use of Pt-based Catalysts for Propane Dehydrogenation Reaction, *Catalysts*, 11, 1070, **2021**.
5. Moghimpour Bijani P., Sahebdehfar S., Modeling of a Radial-flow Moving-bed Reactor for Dehydrogenation of Isobutane, *Kinetics and Catalysis*, 49, 599-605, **2008**.
6. Yee C.S., Prasetiawan H., Hisyam A., Azahari A., Maharon I.H., Sensitivity Study of the Propane Dehydrogenation Process in an Industrial Radial Moving Bed Reactor, *Journal of Engineering Science and Technology*, 21, 62-74, **2015**.
7. Maddah H.A., A Comparative Study between Propane Dehydrogenation (PDH) Technologies and Plants in Saudi Arabia, *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences*, 45, 49-63, **2018**.
8. Zuo C., Su Q., Research Progress on Propylene Preparation by Propane Dehydrogenation, *Molecules*, 28, 3594, **2023**.
9. Baldwin S.F., Quadrennial Technology Review: An Assessment of Energy Technologies and Research Opportunities, Technical Report, US Department of energy, Washington DC, **2015**.
10. Alper J., National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, The National Academies Press, Washington, DC, Section 4, 37-50, **2016**.
11. Nawaz Z., Light Alkane Dehydrogenation to Light Olefin Technologies: A Comprehensive Review, *Reviews in Chemical Engineering*, 31, 413-436, **2015**.
12. Stevens D., Propane Dehydrogenation-Reactor and Product Recovery, *Application Report*, 1-5, **2016**.
13. Xiao L., Ma F., Zhu Y., Sui Z., Zhou J., Zhou X., Improved Selectivity and Coke Resistance of Core-shell Alloy Catalysts for Propane Dehydrogenation from First Principles and Microkinetic Analysis, *Chemical Engineering Journal*, 377, 120049, **2019**.
14. Farsi M., Dynamic Modelling, Simulation and Control of Isobutane Dehydrogenation in a Commercial Oleflex Process Considering Catalyst Deactivation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 57, 18-25, **2015**.
15. Trirahayu D. A., Process Simulation of Propylene Production from Prude Palm Oil by Hydrodeoxygenation and Propane Dehydrogenation, *Journal of Physics: Conference Series*, 1450, 012009, **2020**.
16. Gupta P., The Profitable Path to Olefins Using UOP Oleflex™ Process, Elite Petrochemical Conference, Mumbai, India, October 11-12, **2017**.
17. Millard M., Petrochemical Technology: Vision 2030, 16th International Conference Indian Petrochem, Mumbai, India October 30, **2014**.
18. Agarwal A., A Design Approach for On-purpose Propylene Production with Safety and Sustainability Considerations, Master of Science Thesis, Texas A&M University, 2018.
19. Yang X., Liu G., Li Y., Zhang L., Wang X., Liu Y., Novel Pt-Ni Bimetallic Catalysts Pt(Ni)-LaFeO₃/SiO₂ via Lattice Atomic Confined Reduction for Highly Efficient Isobutane Dehydrogenation, *Transactions of Tianjin University*, 25, 245-257, **2019**.
20. Walker K., Techno-economic Feasibility of Propane Dehydrogenation in Novel Membrane Reactors, Master Thesis, Eindhoven University of Technology, *Department of Chemical Engineering*, **2020**.
21. Wang G., Lu K., Yin C., Meng F., Zhang Q., Yan X., Bing L., Wang F., Han D., One-step Fabrication of PtSn/-Al₂O₃ Catalysts with *in situ* Post-modification for Propane Dehydrogenation, *Catalysts*, 10, 1042, **2020**.
22. Carter J.H., Bere T., Pitchers J.R., Hewes D.G., Vandeghuchte B.D., Kiely C.J., Taylor S.H., Hutchings G.J., Direct and Oxidative Dehydrogenation of Propane: From Catalyst Design to Industrial Application, *Green Chemistry*, 23, 9747, **2021**.
23. Fernandez J.H., Guerra Y., Polo E.P., Marquez E., Effects of Different Concentrations of Arsine on the Synthesis and Final Properties of Polypropylene, *Polymers*, 14, 3123, **2022**.
24. Grande C. A., Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation, International Scholarly Research Network,

- ISRN Chemical Engineering*, 2012, 982934, **2012**.
25. The Line Group, www.linde-engineering.com, Hydrogen Recovery by Pressure Swing Adsorption, 23942_LCS_0816.
26. Luberti M., Ahn H., Review of Polybed Pressure Swing Adsorption for Hydrogen Purification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 10911-10933, **2022**.
27. Luberti M., Ahn H., Review of Polybed Pressure Swing Adsorption for Hydrogen Purification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 10911-10933, **2022**.
28. Monai M., Gambino M., Wannakao S., Weckhuysen B.M., Propane to Olefins Tandem Catalysis: A Selective Route towards Light Olefins Production, *Chemical Society Reviews*, 50, 11503-11529, **2021**.
29. Won W., Lee K. S., Lee S., Jung C., Repetitive Control and Online Optimization of Catofin Propane Process, *Computers and Chemical Engineering*, 34, 508-517, **2010**.
30. Hu R., Li X., Sui Z., Ye G., Zhou X., Process Simulation and Optimization of Propane Dehydrogenation Combined with Selective Hydrogen Combustion, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 143:107608, **2019**.
31. Oudi A., Hajatipour M., Yarmohammadian S., Modeling and Simulation of Propane Dehydrogenation Radial Flow Reactors and Investigating the Effect of Coke Formation, *Journal of Petroleum Research*, 32, 131-141, **2022**.
32. Monai M., Gambino M., Wannakao S., Weckhuysen B.M., Propane to Olefins Tandem Catalysis: A Selective Route Towards Light Olefins Production, *Chemical Society Reviews*, 50, 11503, **2021**.
33. Seo S.T., Won W., Lee K.S., Jung C., Lee S., Repetitive Control of CATOFIN Process, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 921-926, **2007**.
34. Won W., Lee K.S., Seo S., Online Optimization of CATOFIN Process, International Conference on Control, *Automation and Systems*, October 17-20, Seoul, South Korea, 250-255 **2007**.
35. Brune A., Morgenstern A.S., Hamel C., Analysis and Model-based Description of the Total Process of Periodic Deactivation and Regeneration of a VOx Catalyst for Selective Dehydrogenation of Propane, *Catalysts*, 10, 1374, **2020**,

