

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

آقای میثم حاج حیدری پایان نامه ۹ واحدی خود را با عنوان شکست کاتالیستی [۱][۲]

در مجاورت ژئولیت ها در تاریخ ۱۳۹۰/۴/۱۵ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا

برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر رامین کریم زاده	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر عبدالصمد زرین قلم مقدم	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر حسن پهلوانزاده	استاد	
استاد ناظر	دکتر یداله مرتضوی	استاد	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر حسن پهلوانزاده	استاد	

این نسخه به عنوان نسخه نهایی پایان نامه / رساله مورد تأیید است.

امضای استاد راهنما:

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسان‌ها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان‌نامه‌ها/ رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد.  
تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آیین‌نامه‌های مصوب انجام می‌شود.  
ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم‌الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می‌شود.

نام و نام خانوادگی: سید محمد حاج میری  
امضاء: سید محمد حاج میری

## آئین نامه پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیت های علمی پژوهشی دانشگاه است. بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

**ماده ۱:** در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به دفتر "دفتر نشر آثار علمی" دانشگاه اطلاع دهد.

**ماده ۲:** در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:  
" کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده میثم حاج حیدری در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۹۰ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی دکتر رامین کریمزاده، از آن دفاع شده است.

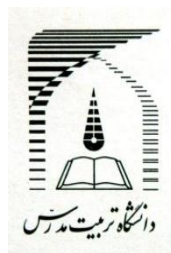
**ماده ۳:** به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به "دفتر نشر آثار علمی" دانشگاه اهداء کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

**ماده ۴:** در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

**ماده ۵:** دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت های بهای خسارت، دانشگاه مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند، به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

**ماده ۶:** اینجانب میثم حاج حیدری دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی صمیم کارفرما  
تاریخ و امضاء  
۱۳۹۵/۷/۸



دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته مهندسی شیمی

گرایش طراحی فرآیند

# شکست کاتالیستی LPG در مجاورت زئولیت‌های

## ZSM-5 اصلاح شده

نگارنده

میثم حاج‌حیدری

استاد راهنما

دکتر رامین کریم‌زاده

تیر ۱۳۹۰

تقديم به

پدرم و مادرم

## تقدیر و تشکر

فصل دیگری از زندگی‌ام به پایان رسید. به نظر این دوره خیلی زود گذشت، اما تقریباً سه سال از مهمترین سال‌های زندگی‌ام را به خودش اختصاص داد. در طول این سه سال افراد زیادی بودند که من را پشتیبانی کردند، تشویق کردند و تحمل کردند. در اینجا اجازه می‌خواهم که از همه این افراد تشکر و قدردانی کنم که بدون وجود آنها انجام این پروژه ممکن نبود.

در ابتدا لازم می‌دانم، از پدر و مادر عزیزم که همواره در تمام مراحل زندگی‌ام یاور و پشتیبان من بوده و هیچگاه محبت غویش را از من دریغ نداشته‌اند تشکر و قدردانی کنم، بدون وجود عزیزشان طی این مراحل سفت برایم غیر ممکن بود.

از جناب آقای دکتر رامین کریم‌زاده که در تمام مراحل انجام این پروژه راهنمایی اینجانب را بر عهده داشتند تشکر و قدردانی می‌کنم.

از جناب آقای معتمد قشقائی، به عنوان استاد مشاور اینجانب، به خاطر همه تلاش‌هایشان در جهت انجام پروژه و راهنمایی‌هایشان در تمامی مراحل انجام پروژه، تشکر و قدردانی می‌کنم.

از جناب آقای دکتر سید مهدی جزایری به خاطر همه مشاوره‌هایشان و همه تلاش‌هایشان جهت انجام پروژه تشکر و قدردانی می‌کنم.

از سرکار خانم جوزانی مسئول آزمایشگاه اشعه ایکس دانشگاه تهران به خاطر همه لطفی که در انجام آزمایشات اینجانب داشتند تشکر و قدردانی می‌کنم.

از سرکار خانم حسن‌وند مسئول آزمایشگاه شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی به خاطر همه تلاش‌هایشان جهت انجام آزمایشات اینجانب تشکر و قدردانی می‌کنم.

از سرکار خانم رحمانی مسئول آزمایشگاه اسپکتروسکوپی گروه زمین‌شناسی دانشگاه تربیت مدرس به خاطر کمک‌هایشان در جهت انجام آزمایشات اینجانب تشکر و قدردانی می‌کنم.

از جناب آقای علیرضا جهانگیری و همه دوستانی که در طول انجام این پروژه همیشه و همه جا پشتیبانم بودند تشکر و قدردانی می‌کنم.

## چکیده

شکست کاتالیستی هیدروکربن‌های سبک یکی از راه‌های مؤثر برای تولید اولفین‌ها به عنوان سنگ بنای صنایع پتروشیمی است که بارزترین مزیت آن کاهش مصرف انرژی و دمای عملیاتی فرایند است. همچنین با توجه به سخت‌تر شدن قوانین زیست محیطی در جهت جلوگیری از تولید گازهای گلخانه‌ای، فرایند شکست کاتالیستی توجه زیادی را به خود جلب نموده است. از طرفی در بین کاتالیست‌های مورد استفاده جهت تولید اولفین‌های سبک، کاتالیست ZSM-5 به دلیل گزینش‌پذیری بالا نسبت به اولفین‌های سبک، پایداری در طول انجام واکنش و نیز مقبولیت صنعتی، کاتالیست مناسبی برای انجام تحقیقات کاربردی محسوب می‌شود.

گاز مایع سوخت مناسبی برای تولید انرژی است. با توجه به اینکه ترکیب این خوراک عمدتاً از پروپان و بوتان تشکیل شده است، می‌تواند منبع مهمی برای تولید اولفین‌های سبک باشد. در این پروژه، پس از انجام تبادل یون، ساخت کاتالیست، و تعیین مشخصات کاتالیست، شکست کاتالیستی گاز مایع بر روی کاتالیست‌های زئولیتی NaZSM-5، HZSM-5 و FeHZSM-5 جهت تولید اولفین‌ها مورد مطالعه قرار گرفته و در نهایت روند تولید درصد تبدیل خوراک، بازده اولفین‌های سبک و بازده آروماتیک‌ها برای سه کاتالیست فوق بر حسب زمان عملیات مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

نتایج حاصل نشان داد که کاتالیست هیدروژنی با بازده متوسط اتیلن و پروپیلن به ترتیب ۱۳/۲۵ و ۱۰/۲۸ درصد جرمی در دمای  $625^{\circ}\text{C}$  بالاترین بازده اولفین‌های دو و سه کربنه را در طی ۲۸۰ دقیقه زمان انجام واکنش نشان داده است. در عین حال، کاتالیست حاوی آهن راندمان بالاتری در هیدروژن‌زدایی و تولید اولفین‌های چهارکربنه داشت. همچنین، علیرغم میزان تبدیل پایین‌تر در بین کاتالیست‌های مورد مطالعه، گزینش‌پذیری کاتالیست حاوی آهن به سمت اولفین‌های سبک در حدود ۹۲ درصد بود. هرچند، میزان کل اولفین‌های تولیدی برای هر سه کاتالیست تقریباً یکسان بود.

**کلمات کلیدی:** شکست کاتالیستی، LPG، اتیلن، پروپیلن، آروماتیک، FeHZSM-5، HZSM-5

NaZSM-5



## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست جدول ها	أ.....
فهرست شکل ها	ب.....
فهرست علائم و نشانه ها	ت.....
فصل ۱ پیشگفتار	۱.....
۱-۱ ضرورت و هدف از انجام پروژه	۲.....
۱-۲ شکست حرارتی و کاتالیستی	۳.....
فصل ۲ تبدیل کاتالیستی هیدروکربن ها در مجاورت زئولیت HZSM-5	۵.....
۱-۲ مقدمه	۶.....
۲-۲ زئولیت	۸.....
۳-۲ کاتالیست ZSM-5	۱۲.....
۴-۲ اصلاح زئولیت ZSM5 برای تولید اتیلن و پروپیلن	۱۴.....
۵-۲ خلاصه ای از فصل های پیش رو	۲۸.....
فصل ۳ سیستم آزمایشگاهی و روش آزمایش	۲۹.....
۱-۳ مقدمه	۳۰.....
۲-۳ ساخت و آماده سازی کاتالیست	۳۰.....
۳-۳ تعیین مشخصات کاتالیست	۳۳.....
۱-۳-۳ آزمایش طیفسنجی پراش پرتو ایکس	۳۳.....
۲-۳-۳ آزمایش طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه	۳۴.....
۳-۳-۳ آزمایش طیفسنجی فلورسانس پرتو ایکس	۳۵.....
۴-۳-۳ آزمایش دفع برنامه ریزی شده دمایی آمونیاک	۳۵.....
۴-۳ آنالیز خوراک و محصولات واکنش	۳۶.....
۵-۳ شرایط عملیاتی	۳۷.....
۶-۳ شرح فرآیند	۳۸.....
فصل ۴ نتایج و بحث	۴۲.....
۱-۴ مقدمه	۴۳.....

## فهرست مطالب (ادامه)

صفحه	عنوان
۴۳	۲-۴ تعیین مشخصات کاتالیست‌های مورد استفاده
۴۳	۱-۲-۴ آزمایش طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس
۴۷	۲-۲-۴ آزمایش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه
۵۰	۳-۲-۴ آزمایش طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس
۵۱	۴-۲-۴ آزمایش دفع برنامه‌ریزی شده دمایی آمونیاک
۵۳	۳-۴ بررسی فعالیت کاتالیست در شکست کاتالیستی LPG
۵۴	۱-۳-۴ میزان تبدیل خوراک
۵۶	۲-۳-۴ بازده گرمی اتیلن
۵۷	۳-۳-۴ بازده گرمی پروپیلن
۵۸	۴-۳-۴ مجموع اولفین‌های سبک
۶۰	۵-۳-۴ ترکیبات آروماتیک تک حلقه‌ای
۶۱	فصل ۵ نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۶۲	۱-۵ مقدمه
۶۲	۲-۵ نتیجه‌گیری
۶۴	۳-۵ پیشنهادات
۶۵	مراجع

## فهرست جدول‌ها

---

جدول ۱-۳	مشخصات کاتالیست سدیمی خریداری شده.....	۳۱
جدول ۲-۳	شرایط عملیاتی در آزمایشات کاتالیستی شکست LPG.....	۳۷
جدول ۳-۳	ترکیب درصد وزنی خوراک LPG.....	۴۱
جدول ۱-۴	خاصیت بلوری کاتالیست‌های سدیمی، هیدروژنی و هیدروژنی بارگذاری شده با آهن..	۴۶
جدول ۲-۴	عدد موج باندهای موجود در طیف مادون قرمز کاتالیست سدیمی.....	۴۸
جدول ۳-۴	خاصیت بلوری بدست آمده بوسیله طیف‌های مادون قرمز.....	۵۰
جدول ۴-۴	مقادیر سایت‌های اسیدی قوی و ضعیف برای کاتالیست‌های NaZSM-5، HZSM-5 و FeHZSM-5.....	۵۲


## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲ نمایی از منفذ کاتالیست و مراحل یک واکنش کاتالیستی بر روی کاتالیست ..... ۷
- شکل ۲-۲ اسیدهای برونشند و لوئیس در ساختار زئولیت‌های آلومینوسیلیکات ..... ۱۰
- شکل ۳-۲ سایت‌های اسیدی برونشند و تعویض یونی در زئولیت‌ها ..... ۱۱
- شکل ۴-۲ ساختار بلوری پنتاسیل ..... ۱۴
- شکل ۵-۲ واکنش‌های نرمال بوتان در فرآیند شکست کاتالیستی ..... ۲۵
- شکل ۱-۳ نمای کلی از سیستم آزمایشگاهی ..... ۳۹
- شکل ۱-۴ نمایی از نمودار XRD کاتالیست سدیمی ..... ۴۴
- شکل ۲-۴ نمودارهای XRD کاتالیست‌های Fe(0.01mmol/g)HZSM-5 (۱)، NaZSM-5 (۲) و HZSM-5 (۳) ..... ۴۵
- شکل ۳-۴ نمودار الگوی کریستالی  $Fe_2O_3$  ..... ۴۶
- شکل ۴-۴ طیف مادون قرمز کاتالیست سدیمی ..... ۴۷
- شکل ۵-۴ حلقه ۵ عضوی دوتایی موجود در ساختار MFI ..... ۴۸
- شکل ۶-۴ طیف‌های مادون قرمز هر سه کاتالیست سدیمی، هیدروژنی و هیدروژنی بارگذاری شده با آهن ..... ۴۹
- شکل ۷-۴ نمودار TPD کاتالیست سدیمی ..... ۵۱
- شکل ۸-۴ نمودار TPD کاتالیست‌های (الف) بارگذاری شده با آهن، (ب) سدیمی و (پ) هیدروژنی ..... ۵۲
- شکل ۹-۴ نمودار تغییرات درصد تبدیل خوراک بر حسب زمان انجام واکنش ..... ۵۴
- شکل ۱۰-۴ نمودار تغییرات بازده جرمی اتیلن بر حسب زمان انجام واکنش ..... ۵۶
- شکل ۱۱-۴ نمودار تغییرات بازده جرمی پروپیلن بر حسب زمان انجام واکنش ..... ۵۷
- شکل ۱۲-۴ نمودار تغییرات بازده جرمی کل اولفین سبک بر حسب زمان انجام واکنش ..... ۵۸
- شکل ۱۳-۴ نمودار تغییرات بازده جرمی آروماتیک‌ها بر حسب زمان انجام واکنش ..... ۶۰

## فهرست علائم و نشانه‌ها

---

$n$	ظرفیت کاتیون
$M$	کاتیون
$\theta$	زاویه برخورد با سطح مشبک
$\lambda$	طول موج پرتو ایکس



فصل اول  
پیشگفتار

## ۱-۱ ضرورت و هدف از انجام پروژه

اولفین‌های سبک مانند اتیلن و پروپیلن مواد خام اصلی صنعت پتروشیمی هستند که انتظار می‌رود تقاضای بازار برای تولید آنها با رشد سالانه ۴-۵٪ ادامه یابد [۱]. مقدار مصرف اتیلن و پروپیلن در جهان به ترتیب ۹۰ و ۵۰ میلیون تن برای سال ۲۰۰۰ و ۱۴۰ و ۸۰ میلیون تن برای سال ۲۰۱۰ می‌باشد [۱]. از طرفی ۷۰٪ اولفین‌ها از طریق شکست با بخار، ۱۸٪ از طریق FCC، ۱۰٪ از طریق فرآیند MTO (تبدیل متانول به اولفین‌ها) و ۲٪ باقی‌مانده از طریق هیدروژن‌زدایی از پارافین (و هیدروژن‌زدایی اکسیداسیونی) و بوسیله متاسیس تولید می‌شوند [۲]. سهم عمده‌ای (۸۸٪) از اولفین تولیدی، بوسیله روش شکست با بخار و روش FCC تولید می‌شود که به دلیل دمای بالای عملیاتی، مصرف کننده شدید انرژی هستند [۳].

آلکان‌ها بزرگترین منبع آلی در جهان می‌باشند و می‌توان از آنها به عنوان خوراک جهت تولید اولفین‌ها [۴] استفاده کرد. امروزه با توسعه روش‌های کاتالیستی از آلکان‌های سبک به عنوان خوراک برای تولید اولفین‌ها در درجه حرارت به مراتب پایین‌تر استفاده می‌شود که در آن مصرف انرژی نسبت به روش کراکینگ به میزان قابل ملاحظه‌ای کمتر خواهد بود. از این میان تولید اولفین به روش شکست کاتالیستی بر روی کاتالیست‌های زئولیتی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۴].

## ۲-۱ شکست حرارتی و کاتالیستی

ماده LPG به طور گسترده به عنوان سوخت برای مصارف خانگی، کشاورزی، و فرآیندهای صنعتی و به عنوان عامل برای ایروسول‌ها<sup>۱</sup>، بعلاوه کاربردهای خاص دیگر استفاده می‌شود. ماده LPG از دو منبع بدست می‌آید: به طور طبیعی در چاه‌های نفت یا گاز و از دیگر اجزاء در طی فرآیند استخراج چاه نفت یا گاز جدا می‌شود، همچنین از محصولات فرعی فرآیند پالایش نفت بدست می‌آید [۵، ۶]. تولید و مصرف جهانی LPG در مناطق مختلف جهان بین ۱۹۰ و ۲۷۰ میلیون تن برای سالهای ۲۰۰۰ الی ۲۰۱۲ می‌باشد [۷]. در منطقه خاورمیانه تولید LPG از مصرف آن بیشتر بوده [۷] و مقداری از LPG صادر می‌شود که می‌توان از آن به جای خوراک در تولید اولفین‌های سبک استفاده نمود. شکست حرارتی هیدروکربن‌ها از طریق واکنش‌های زنجیره‌ای پیچیده بر مبنای تشکیل رادیکال آزاد و برهمکنش‌های رادیکال آزاد منتج شده با مولکول‌های هیدروکربن خنثی و دیگر رادیکال‌های آزاد انجام می‌شود. مکانیزم شکست کاتالیستی از طریق تشکیل یونهای اولیه به نام کربوکاتیون و برهمکنش‌های بعدی آنها با مولکول‌های هیدروکربن دیگر پیش می‌رود. توزیع کیفی محصولات حاصل از شکست کاتالیستی و حرارتی خوراک‌های یکسان، تأییدکننده تفاوت دو مکانیزم شکست کاتالیستی و حرارتی با هم می‌باشد [۸].

با تولید جهانی سالانه ۱۵۰ میلیون تن اتیلن و پروپیلن، متداول‌ترین تکنولوژی برای تولید اولفین‌های سبک شکست حرارتی هیدروکربنها می‌باشد. دلایل اصلی برای استفاده از بخار کاهش فشار جزئی هیدروکربن، و کمک به برداشتن جزئی کک تشکیل شده در جریان پیرولیز هیدروکربن می‌باشند [۳]. خوراک برای واحدهای اولفین از هیدروکربن‌های پارافینیک (یعنی اتان و پروپان، که بیشتر از منابع گاز طبیعی مختلف به دست می‌آیند) تا برش‌های نفتی مختلف یعنی نفتا یا گازوئیل<sup>۲</sup> گسترده شده

<sup>۱</sup> Aerosol

<sup>۲</sup> Gas Oil



است. در فرآیند شکست حرارتی اتیلن و پروپیلن به عنوان محصولات اصلی تولید می‌شوند و بسته به نوع خوراک انواع محصولات فرعی شامل، برش  $C_4$  غنی از بوتادین و برش  $C_5^+$  با محتوای زیاد آروماتیک، و در پایان هیدروژن و متان تولید می‌گردد. واکنش شکست حرارتی به شدت گرماگیر می‌باشد، با گستره دمایی از  $800^{\circ}C$  تا  $860^{\circ}C$ ، در این صورت زمان اقامت نیز قسمتی از یک ثانیه می‌باشد. مکانیزم واکنشهای شکست، از طریق تشکیل رادیکال‌های آزاد انجام می‌شود، یک واکنش زنجیره‌ای است که شامل آغاز (تشکیل رادیکال)، انتشار، و خاتمه (برخورد رادیکال‌های آزاد) می‌باشد [۳].

همانطور که گفته شد فرآیند شکست حرارتی سهمی ۷۰٪ در تولید اولفین‌های سبک (اتیلن و پروپیلن) دارد. این فرآیند در حدود ۴۰٪ کل انرژی مورد نیاز برای صنعت پتروشیمی را مصرف می‌کند. بنابراین، مشکلات زیادی را چه از نظر مصرف انرژی بالا و چه از نظر تولید  $CO_2$  ایجاد کرده است [۹]. از طرفی فرآیند شکست حرارتی با فقدان خوراک روبرو می‌باشد، بعلاوه نسبت پروپیلن/اتیلن پایین بوده و به سختی کنترل می‌شود [۱۰]. لذا شکست کاتالیستی هیدروکربنها برای بر طرف کردن مشکلات ناشی از فرآیند شکست حرارتی پیشنهاد می‌گردد.

فصل دوم

تبدیل کاتالیستی

هیدروکربن‌ها در مجاورت

کاتالیست **HZSM-5**

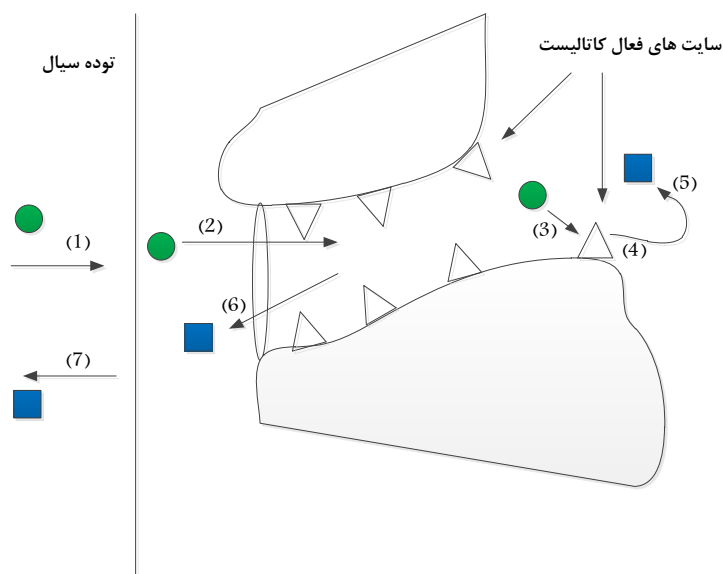
## ۱-۲ مقدمه

فرآیند شکست کاتالیستی هیدروکربنها برای تولید اتیلن و پروپیلن در دمای متوسط و در حضور کاتالیست انجام می‌شود. هدف اصلی آن شکستن مواد اولیه کم ارزش و تولید مواد سبک و متوسط با ارزش می‌باشد. شکست کاتالیستی پهنه وسیعی از کاتالیست‌های جامد، اکثراً زئولیت، را استفاده می‌کند. شکست کاتالیستی واکنشی گرماگیر و گستره دمایی آن بین  $450^{\circ}\text{C}$  تا  $600^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. شکست کاتالیستی واکنش کاتالیستی اسیدی ناهمگن می‌باشد، که از واکنش‌های شیمیایی خالصی تشکیل می‌شود. برای اینکه واکنش‌های شکست کاتالیستی رخ دهند، واکنش‌دهنده‌ها بایستی به روی سطح کاتالیست منتقل شوند. بنابراین به جز واکنش عملی شیمیایی از طریق کربوکاتیون (کربنیوم<sup>۱</sup> یا کربونیوم<sup>۲</sup>)، نفوذ، جذب سطحی، و دفع برای پیشرفت واکنش کلی دارای اهمیت بالایی هستند. در شکل ۱-۲ مراحل واکنش نشان داده شده‌اند [۳].

---

<sup>1</sup> Carbenium

<sup>2</sup> Carbonium



شکل ۱-۲ نمایی از منفذ کاتالیست و مراحل یک واکنش کاتالیستی بر روی کاتالیست [۳].

مراحل به صورت ۱) نفوذ خارجی واکنش دهنده‌ها از درون توده سیال به روی سطح کاتالیست، ۲) نفوذ داخلی واکنش دهنده‌ها به درون منفذهای کاتالیست، ۳) جذب سطحی واکنش دهنده‌ها بر روی سایت‌های فعال، ۴) انجام واکنش‌های شیمیایی بر روی سایت‌های فعال، ۵) دفع محصولات از روی سایت‌های فعال، ۶) نفوذ خلاف جهت نفوذ داخلی محصولات از درون منفذها، و ۷) نفوذ خلاف جهت نفوذ خارجی محصولات از روی سطح کاتالیست به درون توده سیال، می‌باشند [۳].

مرحله ۴ مرحله کلیدی در شکست کاتالیستی می‌باشد. به طور کلی پذیرفته شده است که شکست هیدروکربن‌ها بر روی کاتالیست‌های اسیدی (یعنی زئولیت‌ها، سیلیکا-آلومینا غیر بلوری، اکسید فلز، غیره) بوسیله مکانیزم واکنشی زنجیری نوع کربوکاتیون انجام می‌شود، که شکست پیوند C-C را درگیر می‌کند. از نقطه نظر مکانیزم باور شده که سایت‌های اسیدی (یعنی برونستد و لوئیس) سایت‌های فعال کاتالیستی می‌باشند. واکنش زنجیری کاتالیستی از طریق سه مرحله، آغاز (تشکیل کربوکاتیون)، انتشار، و خاتمه (دفع محصولات و احیاء شدن سایت‌های فعال) انجام می‌شود. در مرحله آغاز کربنیوم و/یا کربونیوم-همانند واسطه‌ها، از طریق برهمکنش هیدروکربن جذب شده با سایت‌های