





بسمه تعالی

## تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

خانم فاطمه خدادادیان پایان نامه ۹ واحدی خود را با عنوان افزایش پایداری کاتالیستهای زئولیتی در شکست حرارتی کاتالیستی نفتا توسط عناصر کمیاب خاکی در تاریخ ۱۳۹۰/۱/۳۱ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر جعفر توفیقی داریان	استاد	
استاد ناظر	دکتر علی حق طلب	استاد	
استاد ناظر	دکتر مجتبی صدر عاملی	استاد	
استاد ناظر	دکتر محمد کاظمینی	استاد	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر علی حق طلب	استاد	

### آیین نامه چاپ 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 فعالیتهای 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 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 **فاطمه خدادادیان** در رشته **مهندسی شیمی** است که در سال **۱۳۹۰** در دانشکده **مهندسی شیمی** دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر **جعفر توفیقی داریان** 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 اهدا 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 رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت 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، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب **فاطمه خدادادیان** 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: فاطمه خدادادیان

تاریخ و امضا: ۹۰/۱/۳۱



## 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، دانش آموختگان 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 دانش آموختگی 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 آئین‌نامه‌های 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

فاطمه خدادادپان

امضاء





دانشگاه تربیت مدرس  
دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه دوره‌ی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

# افزایش پایداری کاتالیست های زئولیتی در شکست حرارتی کاتالیستی نفتا توسط عناصر کمیاب خاکی

فاطمه خدادادیان

استاد راهنما:

دکتر جعفر توفیقی داریان

فروردین ۱۳۹۰

به پدر، مادر و ریحانه عزیزم

## تشکر و قدردانی

حال که در سایه الطاف الهی این تحقیق به پایان رسید بر خود لازم می دانم تا از تمامی سرورانی که اینجانب را در انجام آن یاری رسانده اند، کمال تشکر و قدردانی را به جای آورم.

از استاد عزیز و فرهیخته جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان به سبب افتخاری که نصیب اینجانب نموده و پذیرای "استاد راهنما"ی پایان نامه اینجانب شدند و همچنین به سبب راهنمایی های دلسوزانه و حمایت های مادی و معنوی ایشان در طول مدت انجام این تحقیق، تشکر می نمایم.

از تمامی دوستان عزیز در آزمایشگاه اولفین دانشگاه تربیت مدرس و به ویژه جناب آقای مهندس کامیار کیوانلو به دلیل همکاری مؤثر ایشان در به ثمر رسیدن این پایان نامه تشکر می نمایم. همچنین از جناب آقای مهندس شریف نجفی که با راهنمایی های ارزشمند خود اینجانب را یاری دادند سپاسگزاری می نمایم.

در پایان از خانواده بسیار عزیزم که در طول سالها همواره در گذر از تمامی مراحل زندگی از حمایت ها و محبت های بی دریغشان بهره برده ام، سپاسگذاری می کنم.

## چکیده

در این پروژه با هدف دستیابی به کاتالیستی که بتواند پایداری خود را در شرایط سخت عملیاتی فرایند شکست کاتالیستی-حرارتی به منظور تولید اولفین های سبک حفظ کند، زئولیت HZSM-5 به دلیل ساختار و خصوصیات منحصر به فرد آن با نسبتهای مختلف Si/Al انتخاب شد. به جهت بهبود خصوصیات اسیدی و قلیایی کاتالیست و عملکرد بهتر در واکنش های شکست، عنصر سریوم برای اصلاح کاتالیست انتخاب شد. همچنین به جهت حفظ ساختار کاتالیست در شرایط دشوار عملیاتی در حضور بخار آب و دمای بالا، اصلاح کاتالیست توسط عنصر فسفر نیز انجام گرفت. کاتالیست ها با مقادیر مختلفی از سریوم و فسفر به روش تلقیح مرطوب بارگذاری شدند. کاتالیست های تهیه شده، تحت آزمایش های تعیین مشخصات شامل SEM، XRD، BET و  $\text{NH}_3$ -TPD قرار گرفتند.

در مرحله بعد عملکرد کاتالیست ها در واکنش های شکست کاتالیستی حرارتی نفتا در مدت زمان طولانی مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط عملیاتی دمای  $680^\circ\text{C}$ ، نسبت بخار به نفتا  $0.5 \text{ g/g}$ ، WHSV برابر  $39/6 \text{ h}^{-1}$  و مدت زمان ۲۰ ساعت عملیات شکست کاتالیستی حرارتی انجام گرفت. بازده اولفین های سبک و به خصوص پروپیلن در مقایسه با فرایند شکست حرارتی و همچنین فرایند شکست کاتالیستی حرارتی با زئولیت اصلاح نشده افزایش یافت. نتایج حاصل از آزمایش نشان داد که با افزایش فسفر میزان افت بازده اولفین های سبک در طی مدت آزمایش نسبت به کاتالیست اصلاح نشده به میزان چشمگیری، کاهش می یابد و در میزان مشخصی از فسفر به صفر می رسد. همچنین در میزان بهینه ای از نسبت Si/Al، سریوم و فسفر بازده اولفین های سبک بیشینه می شود. در میان کاتالیست های تهیه شده، کاتالیست با نسبت Si/Al برابر ۱۳۰، میزان بارگذاری ۶٪ وزنی سریوم و ۱/۱٪ وزنی فسفر، بالاترین بازده اولفین های سبک را برابر ۵۲/۵٪ وزنی نشان داد، به نحویکه بازده اتیلن و پروپیلن به ترتیب برابر ۱۶/۵٪ و ۳۶٪ وزنی به دست آمد. همچنین در طی مدت ۲۰ ساعت از آغاز فرایند کاهشی در بازده اولفین های سبک برای این کاتالیست مشاهده نشد.

**کلید واژه:** شکست کاتالیستی-حرارتی، اولفین های سبک، زئولیت HZSM-5، عناصر کمیاب خاکی، پایداری کاتالیست



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ج	فهرست جدول‌ها.....
د	فهرست شکل‌ها .....
۱	<b>فصل ۱- مقدمه ..</b> .....
۲	۱-۱- پیشگفتار.....
۲	۲-۱- شکست حرارتی با بخار آب.....
۵	۳-۱- شکست کاتالیستی- حرارتی .....
۶	۴-۱- ضرورت شکست کاتالیستی حرارتی .....
۹	<b>فصل ۲- مروری بر تحقیقات گذشته .....</b>
۱۰	۱-۲- شکست کاتالیستی حرارتی.....
۱۸	۲-۲- قابلیت زئولیت‌ها به عنوان کاتالیست.....
۱۹	۱-۲-۲- خصوصیات اسیدی .....
۲۱	۲-۲-۲- انتخابگری.....
۲۴	۳-۲- جمع بندی.....
۲۶	<b>فصل ۳- مواد و روش‌ها.....</b>
۲۷	۱-۳- سنتز کاتالیست‌ها.....
۲۷	۲-۳- تعیین مشخصات کاتالیست.....
۲۹	۳-۳- شرح سیستم آزمایشگاهی .....
۲۹	۱-۳-۳- بخش تغذیه .....
۳۰	۲-۳-۳- تبخیر کننده و پیش گرم کن خوراک و آب.....
۳۰	۳-۳-۳- کوره و راکتور شکست حرارتی .....
۳۱	۴-۳-۳- سردسازی و جداسازی محصولات.....
۳۱	۵-۳-۳- بخش کنترل.....
۳۱	۶-۳-۳- بخش کک زدایی و تکلیس کاتالیست‌ها.....
۳۱	۷-۳-۳- بخش آنالیز.....
۳۲	۴-۳- نحوه انجام آزمایش‌ها .....
۳۳	۱-۴-۳- محاسبات بازده محصولات .....
۳۳	۲-۴-۳- محاسبه WHSV.....
۳۴	۵-۳- آنالیز خوراک.....
۳۴	۶-۳- طراحی آزمایش.....

۳۵	۱-۶-۳	روش پاسخ سطح
۳۶	۲-۶-۳	طراحی آزمایش به روش Box-Behnken
۳۷	۷-۳	آزمایش های شکست کاتالیستی-حرارتی
<b>۳۹</b>	<b>۴</b>	<b>نتایج و بحث</b>
۴۰	۱-۴	نتایج تعیین مشخصات کاتالیست
۴۰	۱-۱-۴	آنالیز SEM
۴۲	۲-۱-۴	آنالیز XRD
۴۵	۳-۱-۴	آنالیز BET
۴۶	۴-۱-۴	آنالیز دفع برنامه ریزی شده آمونیاک
۴۹	۲-۴	نتایج آزمایش شکست حرارتی با بخار آب
۴۹	۳-۴	نتایج حاصل از فرایند شکست کاتالیستی حرارتی
۵۲	۴-۴	تحلیل آماری
۵۶	۱-۴-۴	اثر نسبت Si/Al
۵۹	۲-۴-۴	اثر بارگذاری سربوم
۶۷	۳-۴-۴	اثر بارگذاری فسفر
۷۲	۴-۴-۴	بررسی آثار متقابل متغیرها بر بازده اولفین های سبک
۷۷	۵-۴-۴	بررسی آثار متقابل متغیرها بر بازده پروپیلن
۸۱	۶-۴-۴	بررسی آثار متقابل متغیرها بر کاهش بازده اولفین های سبک
۸۶	۵-۴	آنالیز حرارتی TGA/DTA
۹۱		نتیجه گیری
۹۲		پیشنهادات
<b>۹۳</b>		<b>فهرست مراجع</b>

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳: مشخصات کاتالیست های مورد استفاده در این تحقیق.....	۲۷
جدول ۲-۳: مشخصات عمومی و درصد ترکیب هر یک از گروه‌های هیدروکربنی در برش نفتا.....	۳۴
جدول ۳-۳: متغیرها و سطوح مورد استفاده در شکست حرارتی نفتا با کاتالیست P-Ce /HZSM-5.....	۳۷
جدول ۴-۳: کاتالیست های تهیه شده جهت انجام آزمایش های شکست حرارتی کاتالیستی نفتا.....	۳۸
جدول ۵-۳: شرایط عملیاتی برای شکست کاتالیستی حرارتی نفتا.....	۳۸
جدول ۱-۴: اطلاعات ساختاری کاتالیست های تهیه شده بر اساس آنالیز BET.....	۴۵
جدول ۲-۴: خصوصیات اسیدی کاتالیست ها که توسط آنالیز NH <sub>3</sub> -TPD به دست آمده است.....	۴۹
جدول ۳-۴: نتایج حاصل از شکست حرارتی نفتا.....	۴۹
جدول ۴-۴: نتایج حاصل از واکنش های شکست کاتالیستی حرارتی نفتا در آغاز فرایند.....	۵۰
جدول ۵-۴: نتایج حاصل از واکنش های شکست کاتالیستی-حرارتی نفتا پس از گذشت ۲۰ ساعت.....	۵۱
جدول ۶-۴: آنالیز واریانس بازده پروپیلن از طراحی آزمایش.....	۵۳
جدول ۷-۴: آنالیز واریانس بازده اولفین های سبک از طراحی آزمایش.....	۵۴
جدول ۸-۴: آنالیز واریانس برای کاهش بازده اولفین های سبک از طراحی آزمایش.....	۵۴
جدول ۹-۴: آنالیز واریانس مدل های به دست آمده از تحلیل آماری.....	۵۵
جدول ۱۰-۴: نتایج حاصل از آنالیز حرارتی DTA/TGA.....	۹۰

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: نمای کلی یک واحد شکست حرارتی [۵].	۴
شکل ۲-۱: نمای کلی یک کوره شکست حرارتی.	۵
شکل ۳-۱: وجود شکاف بین عرضه و تقاضای پروپیلن که باید از طریق روشهای جدید پر شود [۱].	۶
شکل ۱-۲: ساختار زئولیت HZSM-5.	۱۹
شکل ۲-۲: مراکز اسیدی برونشده و مکانیزم تشکیل آن [۴۱].	۲۰
شکل ۳-۲: تشکیل مراکز اسیدی لوئیس [۴۲].	۲۱
شکل ۴-۲: مراحل انتخابگری زئولیت [۳۸].	۲۲
شکل ۱-۳: نمای کلی واحد آزمایشگاهی شکست کاتالیستی حرارتی.	۲۹
شکل ۲-۳: نحوه انتخاب سطحها در طراحی آزمایش به روش طرح پاسخ سطح Box-Behnken.	۳۶
شکل ۱-۴: تصویر آنالیز SEM زئولیت اصلاح نشده HZSM-5.	۴۰
شکل ۲-۴: تصویر آنالیز SEM زئولیت اصلاح شده 2%P-10%Ce/HZSM-5.	۴۰
شکل ۳-۴: چگونگی توزیع اندازه ذرات کریستالی در زئولیت اصلاح نشده HZSM-5.	۴۱
شکل ۴-۴: چگونگی توزیع اندازه ذرات کریستالی در زئولیت اصلاح شده 2%P-10%Ce/HZSM-5.	۴۱
شکل ۵-۴: الگوهای XRD کاتالیست های HZSM-5 اصلاح نشده.	۴۲
شکل ۶-۴: الگوهای XRD برای اثر افزودن سریوم بر ساختار کریستالی HZSM-5.	۴۳
شکل ۷-۴: نتایج حاصل از آنالیز XRD برای افزودن فسفر به ساختار HZSM-5.	۴۴
شکل ۸-۴: اثر افزایش نسبت Si/Al بر خصوصیات اسیدی کاتالیست HZSM-5.	۴۶
شکل ۹-۴: اثر افزایش نسبت Si/Al بر خصوصیات اسیدی کاتالیست 2%P-6%Ce/HZSM-5.	۴۷
شکل ۱۰-۴: اثر افزایش فسفر بر خصوصیات اسیدی کاتالیست 6%Ce/HZSM-5.	۴۷
شکل ۱۱-۴: اثر افزایش سریوم بر خصوصیات اسیدی کاتالیست HZSM-5.	۴۸
شکل ۱۲-۴: اثر افزایش سریوم بر خصوصیات اسیدی کاتالیست 1.1%P/HZSM-5.	۴۸
شکل ۱۳-۴: اثر نسبت Si/Al بر عملکرد کاتالیست HZSM-5 اصلاح نشده.	۵۷
شکل ۱۴-۴: اثر نسبت Si/Al بر (الف) بازده اولفین های سبک (ب) بازده پروپیلن.	۵۸
شکل ۱۵-۴: اثر تغییرات نسبت Si/Al بر افت بازده اولفین های سبک.	۵۹
شکل ۱۷-۴: افزایش سریوم بر بازده اتیلن برای کاتالیست HZSM-5 (25).	۶۰
شکل ۱۶-۴: اثر افزایش سریوم بر بازده پروپیلن برای کاتالیست HZSM-5 (25).	۶۰
شکل ۱۸-۴: اثر افزایش سریوم بر عملکرد کاتالیست HZSM-5 (130).	۶۱
شکل ۱۹-۴: اثر افزایش سریوم بر بازده پروپیلن برای کاتالیست HZSM-5 (250).	۶۲
شکل ۲۰-۴: اثر افزایش سریوم بر بازده اتیلن برای کاتالیست HZSM-5 (250).	۶۲
شکل ۲۱-۴: اثر افزایش سریوم بر عملکرد کاتالیست های 1.1%P/HZSM-5(25).	۶۳

- شکل ۴-۲۲: اثر افزایش سریوم بر عملکرد کاتالیست های  $2\%P/HZSM-5(130)$  ..... ۶۳
- شکل ۴-۲۳: اثر افزایش سریوم بر عملکرد کاتالیست های  $2\%P/HZSM-5(130)$  ..... ۶۴
- شکل ۴-۲۴: اثر افزایش سریوم بر عملکرد کاتالیست های  $1.1\%P/HZSM-5(250)$  ..... ۶۵
- شکل ۴-۲۵: اثر تغییرات سریوم بر (الف) بازده اولفین های سبک (ب) بازده پروپیلن ..... ۶۶
- شکل ۴-۲۶: اثر تغییرات میزان بارگذاری سریوم بر افت بازده اولفین های سبک ..... ۶۷
- شکل ۴-۲۷: اثر افزایش فسفر بر عملکرد کاتالیست  $6\%Ce /HZSM-5(25)$  ..... ۶۸
- شکل ۴-۲۸: اثر افزایش فسفر بر بازده و پایداری کاتالیست  $2\%Ce/HZSM-5(130)$  ..... ۶۸
- شکل ۴-۲۹: اثر افزایش فسفر بر بازده و پایداری کاتالیست  $10\%Ce/HZSM-5(130)$  ..... ۶۹
- شکل ۴-۳۰: اثر افزایش فسفر بر بازده و پایداری کاتالیست  $6\%Ce/HZSM-5(250)$  ..... ۷۰
- شکل ۴-۳۱: اثر تغییرات میزان بارگذاری فسفر بر (الف) بازده اولفین های سبک (ب) بازده پروپیلن ..... ۷۱
- شکل ۴-۳۲: اثر تغییر میزان بارگذاری فسفر در افت بازده اولفین های سبک ..... ۷۲
- شکل ۴-۳۳: اثر متقابل متغیرهای نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری سریوم بر بازده اولفین های سبک .. ۷۳
- شکل ۴-۳۴: روند تغییرات بازده اولفین های سبک بر حسب نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری سریوم(الف) نمودار سه بعدی (ب) برش عرضی نمودار سه بعدی ..... ۷۴
- شکل ۴-۳۵: اثر متقابل متغیرهای نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری فسفر بر بازده اولفین های سبک ..... ۷۵
- شکل ۴-۳۶: روند تغییرات بازده اولفین های سبک بر حسب نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری فسفر ..... ۷۵
- شکل ۴-۳۷: اثر متقابل متغیرهای میزان بارگذاری سریوم و فسفر بر بازده اولفین های سبک ..... ۷۶
- شکل ۴-۳۸: روند تغییرات بازده اولفین های سبک بر حسب نسبت میزان بارگذاری سریوم و فسفر(الف) نمودار سه بعدی (ب) برش عرضی نمودار سه بعدی ..... ۷۷
- شکل ۴-۳۹: اثر متقابل متغیرهای نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری سریوم بر بازده پروپیلن ..... ۷۸
- شکل ۴-۴۰: تغییرات بازده پروپیلن بر حسب نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری سریوم(الف) نمودار سه بعدی (ب) برش عرضی نمودار سه بعدی ..... ۷۹
- شکل ۴-۴۱: اثر متقابل متغیرهای نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری فسفر بر بازده پروپیلن ..... ۸۰
- شکل ۴-۴۲: تغییرات بازده پروپیلن بر حسب نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری سریوم(الف) نمودار سه بعدی (ب) برش عرضی نمودار سه بعدی ..... ۸۱
- شکل ۴-۴۳: اثر متقابل نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری سریوم بر میزان کاهش بازده اولفین های سبک ..... ۸۲
- شکل ۴-۴۴: تغییرات در افت بازده اولفین های سبک بر حسب نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری سریوم(الف) نمودار سه بعدی (ب) برش عرضی نمودار سه بعدی ..... ۸۳
- شکل ۴-۴۵: اثر متقابل نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری فسفر بر میزان کاهش بازده اولفین های سبک ..... ۸۳
- شکل ۴-۴۶: تغییرات در افت بازده اولفین های سبک بر حسب نسبت  $Si/Al$  و میزان بارگذاری فسفر(الف) نمودار سه بعدی (ب) برش عرضی نمودار سه بعدی ..... ۸۴
- شکل ۴-۴۷: اثر متقابل میزان بارگذاری سریوم و فسفر بر میزان کاهش بازده اولفین های سبک ..... ۸۵

شکل ۴-۴۸: تغییرات در افت بازده اولفین های سبک بر حسب میزان بارگذاری سربوم و فسفر(الف) نمودار سه بعدی (ب) برش عرضی نمودار سه بعدی. .... ۸۶

شکل ۴-۴۹: آنالیز TGA مربوط به کاتالیست های HZSM-5 با نسبت Si/Al=25 ..... ۸۷

شکل ۴-۵۰: آنالیز TGA برای کاتالیستهای Ce-P/HZSM-5(250) ..... ۸۷

شکل ۴-۵۱: پروفایل حرارتی حاصل از آنالیز DTA برای کاتالیست های HZSM-5 اصلاح شده با نسبت Si/Al=250 ..... ۸۹

شکل ۴-۵۲: پروفایل حرارتی حاصل از آنالیز DTA برای کاتالیست های HZSM-5 اصلاح شده با نسبت Si/Al=250 ..... ۸۹

# فصل ۱ - مقدمه

## ۱-۱- پیشگفتار

اولفین های سبک همچون اتیلن و پروپیلن، پایه های اصلی صنعت پتروشیمی محسوب می شوند. این مواد خوراک اولیه بسیاری از تولیدات پلاستیکی، فیبرهای سنتزی و لاستیک ها هستند. گسترش روزافزون صنایع پتروشیمی که از این مواد به عنوان خوراک اولیه استفاده می کنند سبب شده است تا میزان تقاضا برای آنها در سالهای اخیر به شدت افزایش یابد. تکنولوژی های رایج برای تولید این مواد اولیه، عبارتند از واحد شکست حرارتی با بخار آب<sup>۱</sup> و شکست کاتالیستی بستر سیال<sup>۲</sup> با استفاده از کاتالیستهای زئولیتی ZSM-5، شکست کاتالیستی عمیق<sup>۳</sup> و فرایند متانول به اولفین<sup>۴</sup>. تکنولوژی های بسیار دیگری مورد مطالعه قرار گرفته و توسعه یافته اند، اما به مرحله اجرای تجاری نرسیده اند؛ در این مورد می توان از شکست کاتالیستی حرارتی<sup>۵</sup> و هیدروژن زدایی اکسایشی<sup>۶</sup> نام برد [۱]. میزان تولید جهانی برای اولفین های سبک در سال ۲۰۱۰ به میزان ۲۳۰ میلیون تن بوده است و انتظار می رود که به میزان ۲۶۷/۹۲ میلیون تن در سال ۲۰۲۰ افزایش یابد [۲].

با توجه به افزایش تقاضای جهانی برای اتیلن و پروپیلن، به نظر می رسد که روش های تجاری مرسوم همچون شکست حرارتی در حضور بخار آب، شکست کاتالیستی بستر سیال و غیره، که تا حد ممکن برای تولید اولفین ها بهبود یافته و بکار گرفته شده اند، دیگر جوابگوی نیاز های رو به رشد به این مواد نمی باشند. به ویژه تولید پروپیلن که از محصولات جانبی تولید اتیلن به شمار می آید، از چالش های پیش روی صنعت پتروشیمی است. علاوه بر این مصرف بالای انرژی و تولید قابل ملاحظه ی گازهای گلخانه ای<sup>۷</sup> از دیگر معایب این روش ها محسوب می شوند.

به همین جهت، تلاش برای جایگزینی روش های مرسوم با روش های جدید تولید اولفین ضروری به نظر می رسد. شکست کاتالیستی-حرارتی نمونه ای از این روش های جایگزین است که گرچه هنوز در مراحل اولیه توسعه می باشد، اما نتایج اولیه حاکی از برتری این روش نسبت به دیگر روش های تولید از حیث افزایش بازده و صرفه جویی در مصرف انرژی است.

## ۱-۲- شکست حرارتی با بخار آب

امروزه اتیلن و پروپیلن به عنوان محصول اصلی واحد شکست حرارتی با بخار آب که یک فرایند غیر کاتالیستی است، تولید می شوند. همچنین بسته به نوع خوراک محصولات جانبی شامل برش C<sub>4</sub> غنی از

<sup>1</sup> Thermal Cracking

<sup>2</sup> Fluid Catalytic Cracking (FCC)

<sup>3</sup> Deep Catalytic Cracking (DCC)

<sup>4</sup> Methanol-to-Olefin (MTO)

<sup>5</sup> Thermal Catalytic Cracking (TCC)

<sup>6</sup> Oxidative Dehydrogenation

<sup>7</sup> Green House Gas



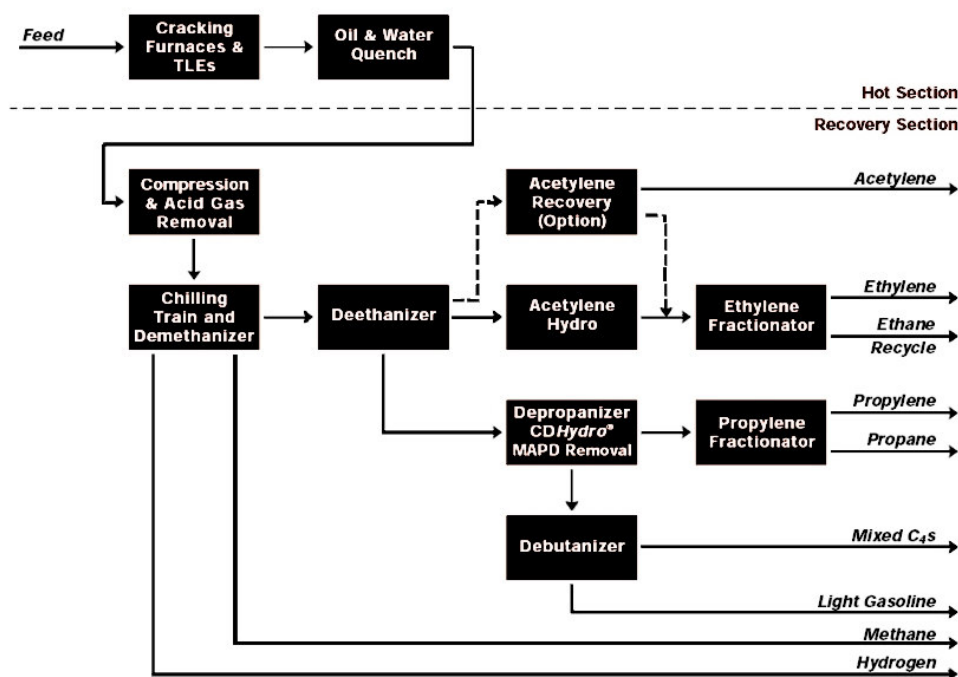
بوتادیان و برش  $C_5^+$  حاوی مقادیر زیادی آروماتیک ها (به ویژه بنزن) نیز تولید می‌شوند. این محصولات جدا از محصولات سبک و سنگینی می‌باشند که می‌توانند به عنوان منبع انرژی قابل توجه در واحد شکست حرارتی با بخار آب، تولید شوند و واحد را به درجه بالایی از خودکفایی انرژی برسانند. خوراک واحدهای اولفین بسیار متنوع است؛ بطوریکه می‌توان از گازهای پالایشگاهی، اتان، پروپان، بوتان، نفتا، گازوئیل و باقیمانده‌های نفتی برای تولید اتیلن و پروپیلن استفاده کرد. به طور خلاصه می‌توان گفت عواملی چون فراوانی و در دسترس بودن خوراک، قیمت خوراک، ارزش محصولات جانبی و پیچیدگی واحد تولید کننده، در انتخاب خوراک واحدهای اولفین مؤثرند. فراوانی و در دسترس بودن خوراک عامل اساسی در انتخاب خوراک واحدهای اولفین است. این فرآیند در حضور بخار آب و در دمای بالا انجام می‌شود. هدف عمده در استفاده از بخار آب به عنوان رقیق‌کننده خوراک هیدروکربنی، کاهش فشار جزئی هیدروکربن ها و در نتیجه افزایش بازده محصولات مورد نظر می‌باشد. کاهش فشار جزئی هیدروکربن ها، سرعت واکنش های ثانویه را که عامل تولید کک هستند، کاهش می‌دهد. علاوه بر این بخار داغ به عنوان یک منبع انرژی عمل می‌کند که می‌تواند در این سری واکنش های شدیداً گرماگیر، شرایط هم دمای بهتری را ایجاد کند. بخار آب با کک نشسته بر دیواره رآکتور واکنش می‌دهد و قسمتی از آن را از روی دیواره زوده، و با خود می‌برد. واکنش های شکست حرارتی، با محدوده دمای واکنشی  $700^{\circ}C$  تا  $1000^{\circ}C$ ، به شدت گرماگیر می‌باشند. دما به عنوان یک عامل مهم اثر قابل توجهی بر بازده واحد اولفین دارد. افزایش دما یا به عبارتی افزایش جریان حرارتی روی سطح لوله، واکنش های شکست را تسریع کرده و باعث افزایش میزان محصولات تولیدی خواهد شد؛ که در این میان محصول ناخواسته کک هم با شدت بیشتری تولید می‌شود. لذا کنترل دمای رآکتور باید به گونه‌ای انجام گیرد که در عین افزایش محصولات تولیدی، میزان تولید کک کاهش یابد. نشست کک روی دیواره کوره باعث تشکیل نقاط داغ شده و حتی به دیواره لوله آسیب می‌رساند. خوراک های سبکتر (دارای جرم مولکولی پایین‌تر)، که در آن ها پیوند میان اتم های کربن قوی‌تر است، نسبت به خوراک های سنگین‌تر مانند نفتا به دمای بالاتری برای شکست حرارتی نیازمندند. علاوه بر این دمای کوره تأثیر زیادی روی گزینش‌پذیری محصولات تولیدی دارد که بسته به نوع خوراک این تأثیر متفاوت است. زمان اقامت<sup>1</sup> را می‌توان مهمترین متغیر عملیاتی مؤثر در فرایند شکست حرارتی دانست. زمان اقامت را به صورت نسبت حجم رآکتور به دبی حجمی مخلوط در رآکتور تعریف می‌کنند و عامل مؤثری در تعیین ترکیب مخلوط گازی خروجی از رآکتور است؛ بدین ترتیب که با کاهش زمان اقامت زمان لازم برای انجام واکنش های ثانویه (فرعی) کاهش یافته و تجزیه اولفین ها کمتر می‌شود. از طرف دیگر با افزایش زمان اقامت میزان تبدیل افزایش یافته و در نتیجه مقدار تولید محصولات عمده بیشتر می‌گردد. زمان اقامت در رآکتورهای صنعتی معمولاً کمتر از ۱ ثانیه است. از طرفی وقتی شکست حرارتی در دمای بالا انجام می‌گیرد، اگر زمان اقامت زیاد باشد مقدار کک تولید شده روی دیواره کوره (در اثر بسپار شدن مکرر اولفین‌ها و به هم چسبیدن حلقه-های بنزنی) افزایش می‌یابد و این عامل باعث افزایش افت فشار و کاهش مدت کارکرد کوره‌ها می‌شود لذا

---

<sup>1</sup> Residence Time

همواره سعی بر این است که با استفاده از زمان اقامت کمتر این مشکل را حل کنند. به منظور دسترسی به زمان‌های اقامت پایین‌تر از کویل‌هایی با قطر کمتر استفاده می‌گردد. قطر کویل‌ها بین ۲۵/۴ تا ۱۰۱/۶ میلیمتر است. قطر کوچکتر کویل باعث افزایش نسبت سطح به حجم می‌شود که این عامل موجب می‌شود تا مقدار حرارت مورد نیاز برای شکست بتواند در طول کمتری وارد راکتور شود [۳].

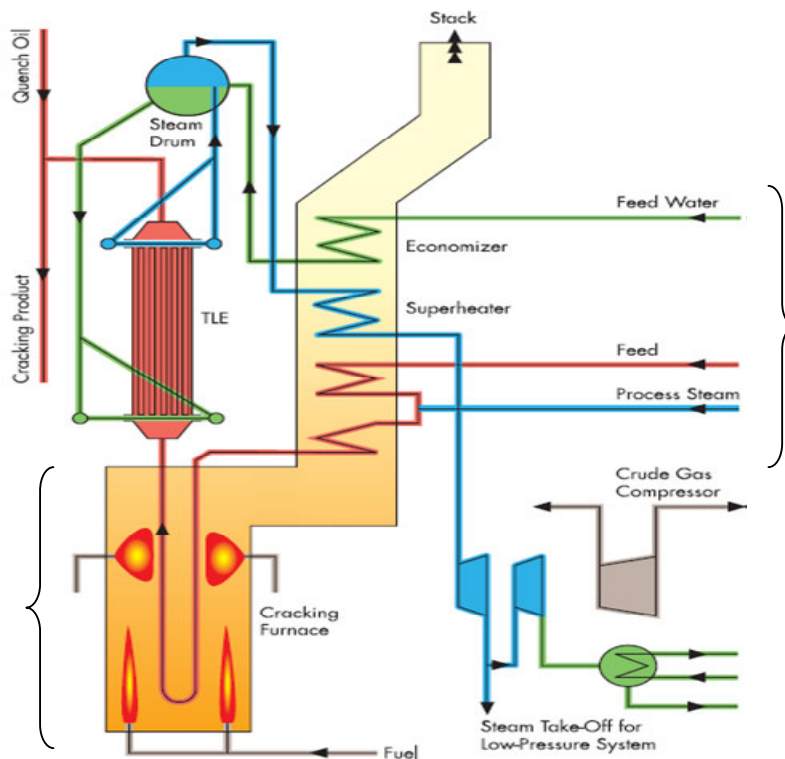
در این فرایند خوراک هیدروکربنی و بخار رقیق‌کننده بطور جداگانه در قسمت پیش‌گرمکن حرارت داده می‌شوند تا به بخار تبدیل شوند، سپس با هم مخلوط شده و با عبور از پیش‌گرمکن‌های بعدی به دمای واکنش رسیده و وارد راکتور می‌شوند. واکنش‌های شکست، درون راکتور اتفاق می‌افتد. جهت توقف واکنش‌های ناخواسته و جلوگیری از پیشرفت آنها، محصولات خروجی از راکتور به سرعت در یک مبدل خط انتقال تا دمای  $300^{\circ}\text{C}$  سرد می‌شوند. انرژی حاصل از این کار جهت تولید بخار پر فشار در مخزن بخار، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مرحله بعد با تزریق مستقیم روغن و آب، این مخلوط گازی تا دمای نزدیک به دمای محیط، سرد شده و اجزای سنگین از محصولات جدا می‌شوند. محصولات سبک باقیمانده در مخلوط پس از افزایش فشار تا ۳۵ بار، به قسمت جداسازی ارسال شده و در نهایت محصولات اصلی از هم جدا می‌شوند [۴]. نمایی از فرآیند شکست حرارتی در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. شکست حرارتی یک فرایند گرماگیر است که حرارت مورد نیاز برای این فرایند توسط مشعل‌هایی که در جداره کوره قرار گرفته‌اند، تامین می‌شود.



شکل ۱-۱: نمای کلی یک واحد شکست حرارتی [۵].

مهمترین بخش یک واحد اولفین، بخشی است که واکنش‌های شکست در آن اتفاق می‌افتد. این قسمت عبارت است از راکتوری از لوله‌هایی با آرایش خاص که در داخل یک کوره حرارتی قرار دارد و

حرارت مورد نیاز آن توسط مشعل های کوره، تامین می شود. همانطور که در شکل ۲-۱ مشاهده می شود، یک کوره شکست حرارتی از سه قسمت همرفتی، تشعشی و دودکش تشکیل شده است. در منطقه جابجایی از انرژی باقیمانده در گازهای احتراق، به منظور گرم کردن خوراک هیدروکربنی استفاده می شود. مخلوط خوراک هیدروکربنی و بخار رقیق کننده که در دمای شروع واکنش قرار دارند به منطقه تشعشع وارد شده و با دریافت انرژی بیشتر در این منطقه واکنش های شکست حرارتی اتفاق می افتد. گازهای حاصل از احتراق پس از عبور از قسمت تشعشع، باقیمانده انرژی خود را در قسمت جابجایی به بخار آب و خوراک هیدروکربنی داده و در نهایت وارد دودکش شده و با استفاده از یک فن به سمت بیرون هدایت می شوند.



شکل ۲-۱: نمای کلی یک کوره شکست حرارتی.

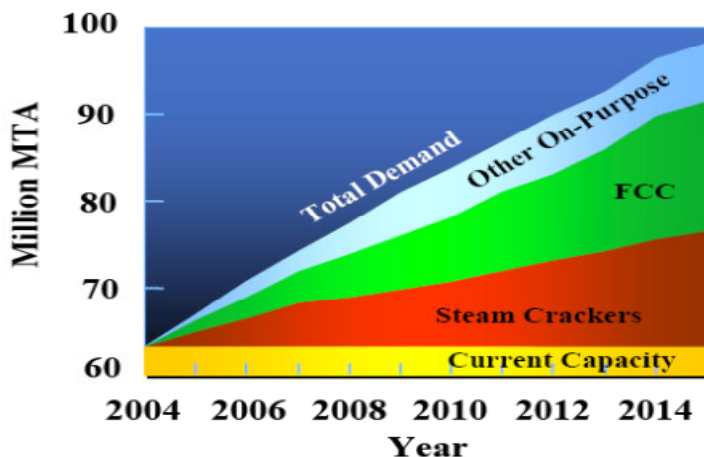
### ۳-۱- شکست کاتالیستی - حرارتی

در مقایسه با فرآیند مرسوم شکست حرارتی با بخار، شکست با بخار در حضور کاتالیست و در دماهای ملایم تری انجام می شود. این فرآیند مشابه فرآیند شکست حرارتی بوده با این تفاوت که ذرات کاتالیست درون راکتور، به صورت بستر ثابت قرار می گیرند. فرآیند شکست کاتالیستی حرارتی علاوه بر این که از مزایای شکست حرارتی با بخار سود می برد، دارای مزایای ویژه خود می باشد. از جمله می توان به محدوده وسیعی از خوراک هایی که می توان در این فرآیند مورد استفاده قرار داد، افزایش بازده و انتخابگری برای تولید اولفین ها، کاهش هزینه های انرژی و انعطاف پذیری فرآیند در توزیع محصولات به نحو دلخواه، اشاره کرد. به عبارت دیگر این فرآیند با حضور یک کاتالیست سعی بر انتخاب پذیری بالاتری

به سمت اولفین‌های سبک در دماهای پایین‌تر دارد. در شکست کاتالیستی، از محدوده وسیعی از کاتالیست‌های جامد، مخصوصاً زئولیتها، استفاده می‌شود.

## ۱-۴- ضرورت شکست کاتالیستی حرارتی

تکنولوژی‌های تولید اولفین با استفاده از کاتالیست به دلیل چند مزیت اقتصادی ایجاد شده‌اند. اولین دلیل افزایش تقاضای بازار برای اولفین‌های سبک یعنی اتیلن و به خصوص پروپیلن است که به عنوان یک عامل اقتصادی مورد بحث قرار می‌گیرد. حدود ۷۰٪ پروپیلن که به طور مستقیم تولید می‌شود از شکست حرارتی با بخار خوراک‌های مایع (عمدتاً نفتا) تولید می‌شود بقیه پروپیلن مورد تقاضا به وسیله واحدهای FCC پالایشگاهی که هدف اولیه آن تولید بنزین می‌باشد ولی با تولید میزان قابل توجهی پروپیلن به عنوان محصول جانبی به عنوان یکی از مهمترین تولید کنندگان آن به شمار می‌رود، تهیه می‌شود. همچنین هیدروژن زدایی از پروپان از دیگر منابع مهم تهیه پروپیلن می‌باشد [۱]. این در حالی است که محصول پروپیلن تولیدی از واحد شکست حرارتی میزانی ثابت است و انعطاف پذیری بسیار کمی دارد [۶]. از طرفی در چند سال آینده افزایش ظرفیت مورد انتظار در تولید اتیلن در نتیجه انتقال خوراک واحد شکست به سمت خوراک‌های سبکتر یعنی اتان که به دلیل فراوانی و قیمت ارزانتر مورد توجه قرار گرفته است، موجب کاهش تولید پروپیلن به ازای هر تن اتیلن تولیدی خواهد شد. مسئله دیگر افزایش رشد تقاضا برای پروپیلن و پیشی گرفتن آن بر رشد تقاضا برای اتیلن در سالهای اخیر و همچنین در سالهای آینده می‌باشد. انتظار می‌رود که تا سال ۲۰۱۴ تقاضا برای پروپیلن از ۰/۵۹ تن پروپیلن به ازای هر تن اتیلن به ۰/۶۲ تن پروپیلن به ازای هر تن اتیلن برسد در حالیکه به علت تمایل واحدهای شکست حرارتی به خوراک اتان این نسبت برای واحدهای شکست حرارتی مرسوم به ۰/۳۶ تن پروپیلن به ازای هر تن اتیلن خواهد رسید. نتیجه حاصل کمبود در تهیه پروپیلن از طریق فرآیند شکست حرارتی خواهد بود. بنابراین تحقیق و توسعه به روی روش‌هایی که بتوانند نسبت تولید پروپیلن به اتیلن را افزایش دهند بسیار مهم خواهد بود [۱]. شکل ۱-۳ گویای شکاف موجود میان عرضه و تقاضای پروپیلن در حال حاضر و در سالهای آتی می‌باشد.



شکل ۱-۳: وجود شکاف بین عرضه و تقاضای پروپیلن که باید از طریق روشهای جدید پر شود [۱].