بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی مهندسی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته مهندسی شیمی

گرایش جداسازی

بررسی آزمایشگاهی شکست حرارتی-کاتالیستی نفتا بر روی کاتالیست‌های فلزی گروه عناصر واسطه بر پایه نانولوله‌های‌کربنی برای تولید اولفین‌های سبک

نگارنده

مینا علیانی

استاد راهنما

آقای دکتر جعفر توفیقی‌داریان

استاد مشاور

آقای دکتر سید مجتبی صدرعاملی

اسفند ۱۳۸۸

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا در سایه

درخت پربار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و در سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا

که این دو وجود پس از پروردگار، مایه هستی‌ام بوده‌اند، دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب

آموختند.

آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند.

تشکر و قدردانی

اکنون که در سایه لطف الهی پروژه خود را به اتمام می رسانم، بر خویش لازم می دانم که مراتب سپاس و تشکر خود را نثار عزیزان و سرورانی نمایم که انجام این پروژه، مرهون راهنمائیها و مساعدت های ایشان می باشد.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان که در تمامی مراحل تحقیق از راهنمائیهای ارزنده و بی دریغ ایشان بهره بردم، نهایت سپاس و امتنان را دارم.

از استاد محترم، جناب آقای دکتر مجتبی صدرعاملی که مشاوره پایان نامه اینجانب را بر عهده گرفتند، کمال تشکر را دارم.

از دوستان و همکاران گرانقدر، آقای مهندس کامیار کیوانلو و آقای دکتر محمد علیزاده به خاطر همفکری و کمک های بی-شائبه شان در انجام این تحقیق تشکر می کنم.

چکیده

در این تحقیق شکست حرارتی نفتا و همچنین شکست حرارتی-کاتالیستی آن در حضور کاتالیست آهن بر پایه نانولوله‌کربنی مورد بررسی قرار گرفت. پس از ساخت و راه‌اندازی واحد آزمایشگاهی، آزمایش‌هایی بر اساس روش CCD (Central Composite Design) طراحی شد و مورد آزمون قرار گرفت. بر اساس این آزمایش‌ها با تغییر دما و میزان بارگذاری آهن بر روی نانولوله‌کربنی، نتایج مختلفی برای بازده محصولات بخصوص اتیلن و پروپیلن بدست آمد. برای بررسی تغییرات بازده محصولات به ازای تغییر متغیرهای عملیاتی مانند دما و میزان بارگذاری آهن بر روی پایه کاتالیست، از مدلسازی آماری استفاده شده و نقاط بیشینه بازده مواد تولید شده تعیین گردید، بطوریکه بیشترین بازده اتیلن و پروپیلن در دمای $۶۲۸^{\circ}C$ و میزان بارگذاری آهن بر روی نانولوله‌کربنی برابر با ۱۰ درصد وزنی حاصل شدند و مقادیر آنها به ترتیب برابر با ۱۹/۰۶ و ۱۲/۷۸ درصد وزنی بدست آمد. در نهایت نتایج حاصل از شکست حرارتی-کاتالیستی با نتایج به دست آمده از شکست حرارتی نفتا مقایسه شد و برتری روش شکست حرارتی-کاتالیستی نسبت به شکست حرارتی و همچنین اثرات مثبت استفاده از نانولوله‌کربنی به عنوان پایه کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. بطوریکه در دمای $۶۲۰^{\circ}C$ بازده اتیلن و پروپیلن در فرایند شکست حرارتی-کاتالیستی نفتا نسبت به فرایند حرارتی نفتا به ترتیب ۷ و ۳ درصد وزنی افزایش داشته‌اند.

کلید واژه: شکست حرارتی، شکست حرارتی-کاتالیستی، نفتا، اولفین‌های سبک، کاتالیست نانولوله‌کربنی

فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

فصل اول : مقدمه

۱-۱ مقدمه..... ۲

۱-۲ شرح کلی فرایند شکست..... ۳

۱-۲-۱ فرایند شکست حرارتی..... ۶

۱-۲-۲-فرایند شکست حرارتی-کاتالیستی..... ۶

۱-۳-کوره شکست ۶

۱-۴ عوامل موثر بر توزیع محصولات..... ۷

۱-۴-۱ نوع خوراک..... ۷

۱-۴-۲ دما..... ۸

۱-۴-۳ زمان اقامت..... ۸

۱-۴-۴ بخار رقیق‌کننده..... ۹

۱-۵ کک..... ۱۰

۱-۶ سختی..... ۱۱

۱-۶-۱ نسبت پروپیلن به اتیلن..... ۱۱

۱-۶-۲ شاخص KSF ۱۲

۱-۶-۳ پارامتر تولید متان ۱۲

۱-۷ بیان مسئله، اهمیت تحقیق و فرضیه‌ها ۱۳

فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته

۲-۱ مقدمه ۱۶

۲-۲ مروری بر فرایند شکست کاتالیستی ۱۶

۲-۲-۱ کاتالیست‌های مورد استفاده در فرایند شکست کاتالیستی ۱۶

۲-۲-۱ مطالعات انجام شده بر روی شکست هیدروکربن‌ها ۲۰

فصل سوم: شرح آزمایش‌ها و تحلیل نتایج

۳-۱ مقدمه ۲۷

۳-۲ شرح واحد آزمایشگاهی ۲۷

۳-۲-۱ بخش تغذیه ۲۸

۳-۲-۲ سیستم پیش‌گرمکن ۲۹

۳-۲-۳ کوره و راکتور شکست حرارتی ۲۹

۳-۲-۴ جداسازی مایعات از محصولات گازی ۳۱

۳-۲-۵ بخش آنالیز..... ۳۱
۳-۳ آنالیز خوراک..... ۳۲
۳-۴ ساخت کاتالیست..... ۳۶
۳-۴-۱ روش ساخت کاتالیست آهن بر پایه نانولوله‌کربنی..... ۳۹
۳-۵ طراحی آزمایش آماری..... ۴۰
۳-۶ روش‌های تجزیه و تحلیل آماری..... ۴۲
۳-۷ انجام آزمایش‌ها..... ۴۳
۳-۷-۱ آزمایش‌های مربوط به شکست حرارتی-کاتالیستی نفتا بر روی
کاتالیست Fe/CNT..... ۴۵
۳-۸ محاسبات مربوط به آزمایش‌ها..... ۵۲
۳-۸-۱ زمان ماند..... ۵۲
۳-۸-۲ محاسبات بازده محصولات..... ۵۴
۳-۹ بررسی نتایج آزمایشگاهی..... ۵۵
۳-۹-۱ اثر دمای خروجی راکتور بر توزیع محصولات..... ۵۵
۳-۹-۲ اثر درصد بارگذاری آهن بر روی نانولوله‌کربنی در توزیع محصولات..... ۶۲
۳-۹-۳ مقایسه نتایج شکست حرارتی-کاتالیستی و شکست حرارتی در
دمای مشابه..... ۷۱

۳-۱۰ بررسی تغییرات پارامترهای خروجی با تغییر متغیرهای عملیاتی با استفاده
از مدل‌های آماری..... **۷۳**
۳-۱۱ خلاصه بحث و نتیجه‌گیری..... **۷۷**
۳-۱۲ پیشنهادها..... **۷۹**

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱ شمای کلی واحد شکست حرارتی برای خوراک نفتا[۷]..... **۵**

شکل ۳-۱ شمای کلی پایلوت آزمایشگاهی مورد استفاده در شکست حرارتی و حرارتی-کاتالیستی نفتا..... **۲۸**

شکل ۳-۲ پروفایل دمائی بر حسب طول راکتور..... **۳۰**

شکل۳-۳ تصویر آنالیز TEM نانولوله‌کربنی چند دیواره..... **۳۸**

شکل۳-۴ تصویر آنالیز SEM نانولوله‌کربنی چند دیواره..... **۳۸**

شکل ۳-۵ بازده اتیلن و پروپیلن بر حسب دمای واکنش..... **۵۵**

شکل ۳-۶ بازده متان، اتان و پروپان بر حسب دمای واکنش..... **۵۸**

شکل ۳-۷ بازده بوتن و بوتادین بر حسب دمای واکنش..... **۵۹**

شکل ۳-۸ هیدروکربن‌های مایع تولیدی بر حسب دمای واکنش..... **۶۰**

شکل ۳-۹ درصد تبدیل نفتا بر حسب دمای واکنش..... **۶۱**

شکل ۳-۱۰ بازده اتیلن و پروپیلن بر حسب میزان بارگذاری آهن..... **۶۳**

شکل ۳-۱۱ بازده متان، اتان و پروپان بر حسب میزان بارگذاری آهن..... ۶۴

شکل ۳-۱۲ بازده بوتن، بوتادی‌ان و هیدروکربن‌های مایع تولیدی بر حسب میزان بارگذاری آهن..... ۶۴

شکل ۳-۱۳ تصویر SEM نانولوله‌کربنی با ۱۰ درصد وزنی آهن قبل از تست..... ۶۶

شکل ۳-۱۴ تصویر SEM نانولوله‌کربنی با ۱۰ درصد وزنی آهن بعد از تست در دمای ۶۲۰°C..... ۶۷

شکل ۳-۱۵ تصویر SEM نانولوله‌کربنی با ۱۱/۶۶ درصد وزنی آهن قبل از تست..... ۶۸

شکل ۳-۱۶ توزیع عنصر آهن بر روی نانولوله کربنی در ۶ درصد وزنی آهن قبل از تست..... ۶۹

شکل ۳-۱۷ توزیع عنصر آهن بر روی نانولوله کربنی در ۶ درصد وزنی آهن بعد از تست در دمای ۶۲۸°C..... ۷۰

شکل ۳-۱۸ نمودار مقایسه بازده اتیلن در فرایند شکست حرارتی و حرارتی-کاتالیستی نفتا..... ۷۲

شکل ۳-۱۹ نمودار مقایسه بازده پروپیلن در فرایند شکست حرارتی و حرارتی-کاتالیستی نفتا..... ۷۳

شکل ۳-۲۰ تغییر بازده اتیلن با تغییر دما و میزان بارگذاری عنصر آهن بر روی نانولوله‌کربنی..... ۷۴

شکل ۳-۲۱ تغییر بازده پروپیلن با تغییر دما و میزان بارگذاری عنصر آهن
بر روی نانولوله‌کربنی..... **۷۵**
شکل ۳-۲۲ تغییر بازده متان با تغییر دما و میزان بارگذاری عنصر آهن
بر روی نانولوله‌کربنی..... **۷۶**
شکل ۳-۲۳ تغییر بازده اتان با تغییر دما و میزان بارگذاری عنصر آهن
بر روی نانولوله‌کربنی..... **۷۷**

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول۳-۱ مشخصات فیزیکی و آنالیز نفتای مورد استفاده به عنوان خوراک..... **۳۲**

جدول۳-۲ مشخصات فیزیکی نمک‌آهن..... **۳۶**

جدول۳-۳ مشخصات نانولوله‌کربنی..... **۳۷**

جدول۳-۴ ماتریس طراحی آزمایش‌ها به روش CCD و مقادیر کدها..... **۴۴**

جدول۳-۵ نتایج شکست حرارتی-کاتالیستی نفتا بر روی کاتالیست

آهن بر پایه نانولوله‌کربنی..... **۴۸**

جدول ۳-۶ ضرایب رابطه (۳-۶)، مقادیر F-Test و P-Value..... **۵۰**

جدول۳-۷ نتایج شکست حرارتی نفتا در دمای واکنش‌های

شکست حرارتی-کاتالیستی..... **۵۱**

جدول ۳-۸ درصد تبدیل نفتا بر حسب دمای واکنش..... **۶۰**

جدول۳-۹ بازده اتیلن و پروپیلن مربوط به شکست حرارتی

و حرارتی-کاتالیستی نفتا..... **۷۲**

فهرست نمادها و نشانه‌ها

- HC: هیدروکربن
- WHSV: سرعت فضائی گاز درون کاتالیست

(Weight Hourly Space Velocity)

- SSA: سطح ویژه کاتالیست

(Specific Surface Area)

- CNT: نانولوله‌کربنی

(Carbon Nano Tube)

- S.R: نسبت بخار به هیدروکربن ورودی به سیستم

(Steam Ratio)

- MWNTs: نانولوله‌کربنی چند دیواره

(Multi Wall Nanotubes)

- SWNTs: نانولوله‌کربنی تک دیواره

(Single Wall Nanotubes)

- X_f: تبدیل نفتا

(Conversion of Naphtha)

- P/E: نسبت پروپیلن به اتیلن

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه

با پیشرفت روزافزون صنایع پتروشیمی و تقاضای رو به رشد فرآورده‌های این صنعت در بازار، هر ساله نیاز به مواد هیدروکربنی بیشتر احساس می‌شود. شکست فراورده‌های تقطیری سنگین و مواد نفتی باقیمانده، موجب تهیه بنزین و مواد تقطیری حد واسط سبک مورد نیاز بعنوان سوخت‌های دیزل و مواد سوختی گرمازای مورد مصرف محلی و آن دسته از اولفین‌های با وزن مولکولی کم می‌شود که مورد نیاز صنایع پتروشیمی است. با آغاز سال ۱۹۱۲ میلادی، خصوصیات برجسته شکست گرمایی آشکار شد، "برتون" اولین روش صنعتی شکست حرارتی را در شرکت "استاندارد اویل پنسیلوانیا" به کار برد. بعدها "کلارک" از روش "برتون" به صورت مداوم استفاده کرد .در اوایل دهه ۱۹۳۰ میلادی، صنایع پتروشیمی شروع به رشد کرد و گازهای اولفینی(به ویژه پروپیلن و اتیلن) از عملیات شکست گرمایی به عنوان مواد اولیه اساسی برای تولید مواد شیمیایی آلیفاتیک مورد استفاده واقع شد[۱].

شکست هیدروکربن‌هائی که در محدوده اتان تا گازوئیل هستند، منبع اصلی تولید اولفین‌ها و آروماتیک بوده که این هیدروکربن‌ها خوراک اصلی در صنایع پتروشیمی محسوب می‌شوند[۲] . این مواد یکی از عظیم‌ترین مواد شیمیائی واسطه تولید شده در صنایع شیمیایی هستند که به طور متوسط بالغ بر ۳۰۰ میلیارد پوند در سال تولید می‌شوند[۳]. مصرف نفت خام برای تولید اولفین‌ها و مواد شیمیایی وابسته حدود ٪۱۰ است[۳].

اتیلن که به عنوان ماده اصلی صنایع پتروشیمی در نظر گرفته می‌شود، به صورت تجاری توسط شکست حرارتی اتان، مخلوط اتان-پروپان یا نفتا در حضور بخار تولید می‌شود[۴]. در حال حاضر اتیلن به طور

عمده از طریق شکست حرارتی تولید می‌شود و پروپیلن محصول جانبی فرایند شکست حرارتی است. ترکیبات C_4 نیز از مواد پتروشیمی باارزشی هستند که کاربردهای زیادی مانند تولید اتیلن و پروپیلن دارند. ترکیبات C_4 از فرایند شکست حرارتی و کاتالیستی تولید می‌شوند. کاربرد اصلی این ترکیبات در صنایع شیمیائی، اولفین‌های C_4 هستند در حالی‌که آلکان‌های C_4 به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روزها تولید اتیلن و پروپیلن تقاضای رو به رشد مواد پتروشیمیائی را تامین نمی‌کند. برای توسعه تکنولوژی و روش‌های جدید به منظور افزایش تولید اتیلن و پروپیلن از طریق شکست کاتالیستی اولفین‌های C_4 ، پارافین C_4 و هیدروکربن‌های C_4، بسیار قابل توجه بوده و برای صنعت پتروشیمی مهم هستند[۵] .

۱-۲ شرح کلی فرایند شکست

۱-۲-۱ فرایند شکست حرارتی

مهم‌ترین فرایند تجاری برای تولید اولفین‌های سبک، شکست حرارتی در حضور بخار آب است که از نفت سبک مانند نفتا یا هیدروکربن‌های سبکی چون اتان استفاده می‌شود. افزایش تقاضای جهانی منجر به کمبود نفت سبک شده است. از اینرو برای تولید اولفین‌های سبک از خوراک‌های سنگین‌تر استفاده می‌شود[۶].

شکست حرارتی در حالت کلی به سه مرحله تقسیم می‌شود[۷]:

۱. تششع
۲. Primary fractionation/compression
۳. جداسازی محصولات

۱. تشعع

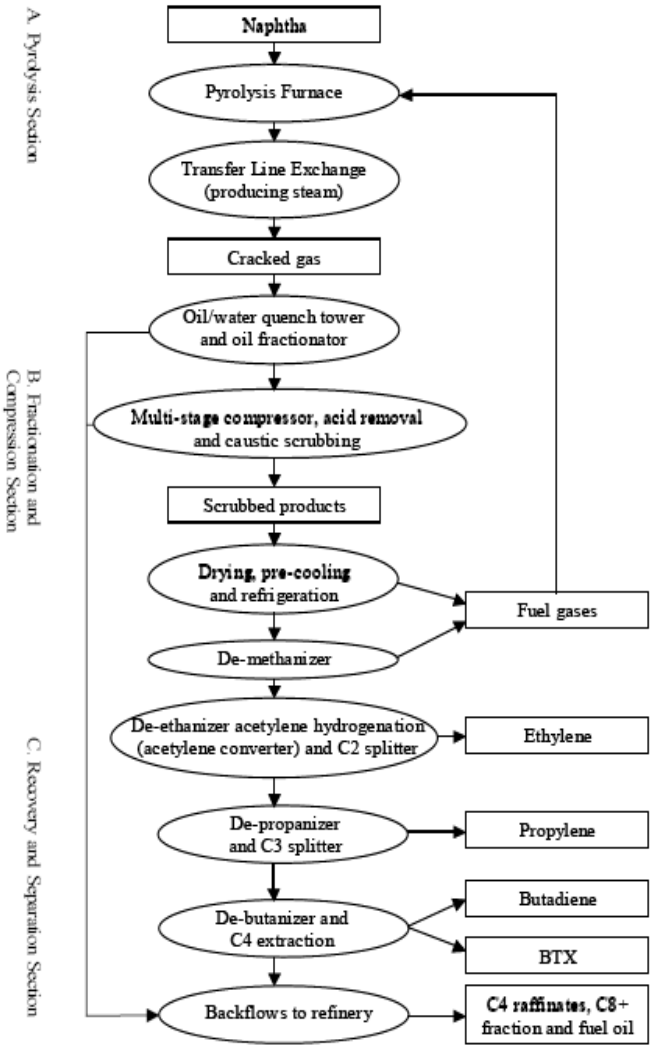
این مرحله اصطلاحا قلب فرایند شکست حرارتی به شمار می‌آید. خوراک ابتدا وارد ناحیه پیش‌گرمکن کوره شده که در آنجا یک سری مبدل‌های حرارتی قرار گرفته‌اند که دمای خوراک را به ۶۵۰ ^{o}C می-رسانند. سپس خوراک تبخیر شده همراه با بخار آب داغ پس از عبور از لوله‌هایی که دمای آنها بین ۷۵۰-۹۰۰^{o}C است، از طریق مکانیسم رادیکال آزاد و در غیاب کاتالیست به مولکول‌های کوچک شکسته می‌شوند. رادیکال‌های آزاد منجر به شکل‌گیری اولفین‌های سبک در حالت گازی می‌شوند. پس از ترک بخش کوره، مخلوط گازی متعاقبا در یک مبدل خط انتقال تا دمای ۵۵۰ ^{o}C خنک می‌شود. مبدل خط انتقال همراه با یک سری مبدل‌های حرارتی است که می‌توانند مخلوط گازی را تا ۳۰۰ ^{o}C خنک کنند. این انتقال حرارت از پیشرفت واکنش‌های ثانویه جلوگیری می‌کند و در عین حال بخار پرفشاری را تولید می‌کند که برای حرکت کمپرسور مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲. Primary fractionation/compression

بخش Compression مختص خوراک‌های سنگینی چون گازوئیل و نفتاست. خوراک باقی مانده و سوخت‌های نفتی غنی از مواد آروماتیکی تولید شده، در مرحله شکست اولیه کندانس می‌شوند. همچنانکه اجزای مایع جدا می‌شوند، اجزای گازی از میان ۴ الی ۵ مرحله تراکم گاز با دمائی در محدوده ۱۰۰-۱۵ ^{o}C عبور کرده، سرد می‌شوند و در نهایت گازهای اسیدی، دی‌اکسیدکربن و آب آن جدا می‌شود. بیشتر بخار رقیق‌کننده دز این مرحله کندانس شده، بازیابی می‌شود و برای مصرف مجدد دوباره به سیستم برگردانده می‌شود. بیشتر محصولات در این مرحله BTX (Benzene, Toluene, Xylene)هستند. مشکل معمول در مرحله تراکم‌سازی تشکیل رسوب در کمپرسورهای گازی و کولرهای خنک کننده است.

۳. جداسازی محصولات

در این مرحله، فرایند جداسازی از طریق تقطیر، سردسازی و استخراج صورت می‌گیرد. تجهیزات استفاده شده در این مرحله برج‌های جداکننده و سردکننده هستند که شامل سردسازی، متان‌زدائی، اتان‌زدائی و... می‌باشند که در نهایت محصولات اصلی به دست می‌آیند[۷]. شمای کلی از مراحل توصیف شده در شکل ذیل نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ شمای کلی واحد شکست حرارتی برای خوراک نفتا[۷]

۱-۲-۲ فرایند شکست حرارتی-کاتالیستی

این فرایند مشابه شکست حرارتی بوده با این تفاوت که در مرحله اول ذرات کاتالیست درون راکتور به صورت بستر ثابت قرار می‌گیرند.

۱-۳ کوره شکست

مهمترین بخش یک واحد اولفین، بخشی است که واکنش‌های شکست در آن اتفاق می‌افتد. این قسمت عبارت است از راکتوری که از لوله‌هایی با آرایش خاص در داخل یک کوره حرارتی قرار دارد و حرارت مورد نیاز آن توسط مشعل‌های کوره تامین می‌شود. یک کوره شکست از سه قسمت جابجائی، تشعشعی و دودکش تشکیل شده است. در منطقه جابجائی از انرژی باقیمانده در گازهای احتراق به منظور گرم کردن خوراک هیدروکربنی و بخار رقیق‌کننده استفاده می‌شود. مخلوط خوراک هیدروکربنی و بخار رقیق‌کننده که در دمای شروع واکنش قرار دارند به منطقه تشعشع وارد شده و با دریافت انرژی بیشتر در این ناحیه شروع به انجام واکنش‌های شکست می‌کنند. گازهای حاصل از احتراق پس از عبور از قسمت تشعشع، وارد قسمت جابجائی می‌شوند. این گازها دارای انرژی حرارتی زیادی هستند. پس از آنکه گازهای حاصل از احتراق باقیمانده انرژی خود را در این قسمت از دست دادند، در نهایت وارد قسمت دودکش می‌شوند و با استفاده از یک موتور چرخاننده و ایجاد مکش در داخل کوره، به بیرون هدایت می‌شوند.