
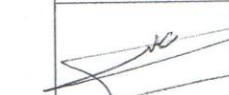


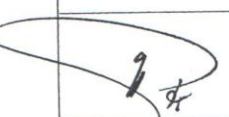


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

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

خاتم سمیه شببانی پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان سنتز کانالیست بر پایه نانولوله های کربنی برای تولید الفین های سبک در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱ 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 جعفر توفیقی داریان	استاد	
استاد مشاور	دکتر علی محمد علیزاده	استادیار	
استاد ناظر	دکتر محمدرضا امیدخواه نسرین	استاد	
استاد ناظر	دکتر محمد کاظمینی	استاد	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر محمدرضا امیدخواه نسرین	استاد	

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

## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به این که 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 قبلا 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 نگارنده سمیه شیبانی در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۹۰ در دانشکده فنی و مهندسی 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.

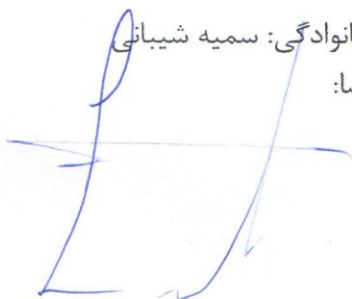
**ماده ۴:** در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس تادیه کند.

**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 از محل توقیف کتاب های عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

**ماده ۶:** اینجانب سمیه شیبانی 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: سمیه شیبانی

تاریخ و امضا:



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

قدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسان‌ها که لازمه سکوفایی 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 ناوین 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.

بصره: 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.

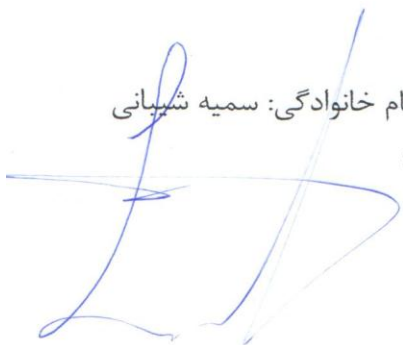
ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه / رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

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 جری 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 صوب رسیده و از تاریخ تصویب لازم‌الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می‌باشد.

نام و نام خانوادگی: سمیه شهبانی

امضا:





دانشگاه تربیت مدرس

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی مهندسی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته مهندسی شیمی

گرایش ترموسینتیک

**ساخت کاتالیست‌های بر پایه نانو لوله‌های کربنی برای تولید اولفین‌های سبک**

نگارنده

سمیه شیبانی

استاد راهنما

آقای دکتر جعفر توفیقی‌داریان

استاد مشاور

آقای دکتر علی محمد علیزاده

بهمن ۹۰

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

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

درخت پر بار وجودشان بیایم و از ریشه آنها شاخ و برگ بگیرم و در سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

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

که این دو وجود پس از پروردگار مایه هستی ام بوده اند، 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.

## مشکر و قدردانی

اکنون که در سایه لطف الهی پروژه خود را به اتمام می‌رسانم، بر خویش لازم می‌دانم که مراتب سپاس و تشکر خود را نشان

عزیزان و سرورانی بنایم که انجام این پروژه، مریحون راهمتهایا و مساعدت های ایشان می باشد.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان که در تمامی مراحل تحقیق از راهمتهایا ارزنده و بی دریغ ایشان

بهره بردم، نهایت سپاس و امتنان را دارم.

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

## چکیده

در این پایان نامه به منظور بررسی شکست کاتالیستی حرارتی نفتا، از نانو لوله‌های کربنی چند دیواره به عنوان پایه کاتالیست استفاده شد. به دلیل مقاومت حرارتی کم نانو لوله‌های کربنی، افزایش مقاومت حرارتی با استفاده از پوشش ۱۰٪ اکسید سیلیس مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه بر این، به منظور افزایش فعالیت، نانو لوله‌های کربنی توسط سریم اصلاح شدند. ترتیب اولویت پوشش نانو لوله‌ها توسط سیلیس و سریم و همچنین تاثیر شستشو بر خواص کاتالیست و عملکرد آن در شکست کاتالیستی حرارتی نفتا، در این تحقیق بررسی شد.

نتایج نشان داد که کاتالیست با پوشش ابتدایی توسط سیلیس، سپس شستشوی نمونه و در نهایت اصلاح با ۱۰٪ اکسید سریم بیشترین نقاط فعال را دارا می‌باشد که موجب افزایش بازده اولفین‌های سبک در دمای عملیاتی  $680^{\circ}\text{C}$ ، زمان اقامت  $0/5\text{s}$  و نسبت بخار به هیدروکربن  $0/5\text{ g/g}$ ، تا  $43\%$  شد. در ضمن بازده اتیلن و پروپیلن این نمونه به طور مجزا به ترتیب برابر  $18\%$  و  $25\%$  بدست آمد. این بازده حاصل از شکست کاتالیستی حرارتی افزایش  $280\%$  نسبت به بازده شکست حرارتی با بخار آب راتحت شرایط عملیاتی یکسان نشان می‌دهد. از طرف دیگر نانو لوله‌های با پوشش اولیه سریم و سپس سیلیس و در نهایت شستشو، در شرایط بارگذاری یکسان نسبت به سایر نمونه‌ها، دارای حدود  $140^{\circ}\text{C}$  تاخیر در شروع تخریب در حضور هوا نسبت به حالت نانو لوله‌های بدون پوشش است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که در این نمونه سوختن با شیب ملایم‌تری اتفاق می‌افتد و این به معنای افزایش چشمگیر در پایداری حرارتی نانو لوله‌های کربنی است.

**کلید واژه:** اولفین‌های سبک، شکست کاتالیستی حرارتی، نانو لوله کربنی، پایداری حرارتی.



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	مقدمه
۳	۲. فصل اول : فن آوری های تولید اولفین های سبک
۴.....	۱-۱ مقدمه
۵.....	۲-۱ شکست حرارتی با بخار
۹.....	۳-۱ شکست کاتالیستی حرارتی
۱۰.....	۴-۱ ضرورت شکست کاتالیستی حرارتی
۱۵	۳. فصل دوم : مروری بر تحقیقات گذشته
۱۶.....	۱-۲ مقدمه
۱۶.....	۲-۲ شکست حرارتی با بخار
۱۹.....	۳-۲ شکست کاتالیستی حرارتی
۳۴.....	۴-۲ قابلیت نانولوله ها به عنوان پایه کاتالیستی
۳۵.....	۱-۴-۲ خواص ساختاری
۳۵.....	۲-۴-۲ خواص الکترونی
۳۶.....	۳-۴-۲ خواص جذب سطحی
۳۷.....	۴-۴-۲ خواص مکانیکی
۳۸.....	۵-۴-۲ خواص حرارتی
۴۰	۴. فصل سوم: اصلاح نانولوله های کربنی توسط سیلیس و سریم

۴۱.....	۱-۳	مقدمه
۴۴.....	۲-۳	مراحل ساخت کاتالیست
۴۴.....	۱-۲-۳	محاسبه میزان آب مورد نیاز ساخت محلول نمک فلزات
۴۵.....	۲-۲-۳	مقاومسازی حرارتی نانولوله های کربنی
۴۶.....	۳-۲-۳	اصلاح نانو لوله های کربنی توسط سریم
۴۶.....	۳-۳	ساخت نمونه ها
۴۶.....	۱-۳-۳	ساخت کاتالیست با پوشش سیلیس و سریم همزمان
۴۷.....	۲-۳-۳	ساخت کاتالیست با پوشش سیلیس و سریم همزمان و سپس شستشو
۴۷.....	۳-۳-۳	ساخت کاتالیست با پوشش سیلیس و سپس سریم
۴۷.....	۴-۳-۳	ساخت کاتالیست با پوشش سیلیس، شستشو و سپس پوشش توسط سریم
۴۸.....	۵-۳-۳	ساخت کاتالیست با پوشش سریم و سپس سیلیس
۴۸.....	۶-۳-۳	ساخت کاتالیست با پوشش سریم، سپس سیلیس و در نهایت شستشو
۴۸.....	۴-۳	تعیین مشخصات کاتالیست
۴۹.....	۱-۴-۳	آنالیز پراکنش اشعه X (XRD)
۴۹.....	۲-۴-۳	آنالیز طیف سنجی رامان
۴۹.....	۳-۴-۳	آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۴۹.....	۴-۴-۳	آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۴۹.....	۵-۴-۳	آنالیز تعیین تخلخل و سطح ویژه
۵۰.....	۶-۴-۳	آنالیز حرارتی
۵۰.....	۷-۴-۳	آنالیز دفع برنامهریزی شده دمایی آمونیاک (TPD)

## ۵. فصل چهارم: واحد آزمایشگاهی شکست کاتالیستی حرارتی

۵۱

۱-۴	مقدمه	۵۲
۲-۴	شرح واحد آزمایشگاهی	۵۲
۱-۲-۴	بخش تغذیه	۵۳
۳-۲-۴	سیستم پیشگرمکن	۵۳
۴-۲-۴	کوره و راکتور شکست حرارتی	۵۴
۵-۲-۴	جداسازی مایعات از محصولات گازی	۵۶
۶-۲-۴	بخش آنالیز	۵۶
۳-۴	آنالیز خوراک	۵۶
۴-۴	انجام آزمایشها	۶۰
۵-۴	آزمایش های مربوط به شکست حرارتی-کاتالیستی نفتا بر روی کاتالیستهای ساخته شد	۶۱
۶-۴	محاسبات مربوط به آزمایشها	۶۲
۱-۶-۴	زمان ماند	۶۲
۲-۶-۴	محاسبات بازده محصولات	۶۳

۶۵

## ۶. فصل پنجم: نتایج و بحث

۱-۵	مقدمه	۶۶
۲-۵	نتایج تعیین مشخصات کاتالیست	۶۶
۱-۲-۵	تحلیل نتایج XRD	۶۶
۲-۲-۵	نتایج آنالیز طیف سنجی رامان	۷۰
۳-۲-۵	تحلیل نتایج SEM	۷۶
۴-۲-۵	تحلیل نتایج آنالیز تعیین تخلخل سطح BET	۷۹

۸۱.....	تحلیل نتایج آنالیز حرارتی	۵-۲-۵
۸۷.....	تحلیل نتایج آنالیز $\text{NH}_3\text{-TPD}$	۶-۲-۵
۸۹.....	تحلیل نتایج TEM	۷-۲-۵
۹۱.....	نتایج حاصل از آزمایش های شکست کاتالیستی حرارتی نفتا	۳-۵
۹۷.....	بررسی نتایج بدست آمده در واحد آزمایشگاهی اولفین در دانشگاه تربیت مدرس	۴-۵
۹۸.....	بحث و نتیجه گیری	۴-۵
۹۹.....	ارائه پیشنهادها.....	۵-۵
۱۰۰	منابع:	

## فهرست شکل ها

صفحه

عنوان

- 
- شکل ۱-۱: شمای کلی یک واحد شکست حرارتی [۶]..... ۸
- شکل ۲-۱: نمای کلی یک کوره شکست حرارتی..... ۹
- شکل ۳-۱: تقاضای منطقه ای برای پروپیلن [۷] ..... ۱۱
- شکل ۴-۱: وجود شکاف بین عرضه و تقاضای پروپیلن [۱]..... ۱۲
- شکل ۱-۲: نانو لوله های کربنی (الف) تک دیواره (ب) چند دیواره..... ۳۵
- شکل ۱-۴: شمای کلی پایلوت آزمایشگاهی شکست حرارتی و حرارتی-کاتالیستی نفتا در واحد تحقیقاتی اولفین دانشگاه تربیت مدرس..... ۵۴
- شکل ۲-۴: پروفایل دمایی بر حسب طول راکتور..... ۵۵
- شکل ۱-۵: تصاویر آنالیز XRD نمونه های ساخته شده..... ۶۹
- شکل ۲-۵: تصاویر آنالیز طیف سنجی رامان از کاتالیست های (الف) CNT (ب) CNT/10%Si (ج) CNT/10%Si-10%Ce..... ۷۲
- شکل ۳-۵: تصاویر آنالیز طیف سنجی رامان بعد از ۴ ساعت استفاده در فرایند شکست حرارتی نفتا در دمای  $680^{\circ}\text{C}$ ..... ۷۵
- شکل ۴-۵: آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM..... ۷۸
- شکل ۵-۵: آنالیز SEM نمونه پس از ۴ ساعت در فرایند شکست کاتالیستی حرارتی نفتا در دمای  $680^{\circ}\text{C}$ ..... ۷۹
- شکل ۶-۵: نمودارهای آنالیز TGA نمونه ها..... ۸۳
- شکل ۷-۵: نمودارهای آنالیز TGA نمونه ها..... ۸۴

- شکل ۵-۸: نمودارهای آنالیز TGA نمونه ها ..... ۸۶
- شکل ۵-۹: نتایج آنالیز TPD نمونه های ساخته شده ..... ۸۸
- شکل ۵-۱۰: تصویر TEM نمونه CNT/10% Si ..... ۹۰
- شکل ۵-۱۱: تصویر آنالیز TEM از نمونه CNT/10%Ce ..... ۹۰
- شکل ۵-۱۲: میزان تولید اولفین های سبک در شکست کاتالیستی حرارتی نفتا ..... ۹۵
- شکل ۵-۱۳: بازده اتیلن، پروپیلن و مجموع الفین های سبک نمونه های ساخته شده ..... ۹۶

## فهرست جدول ها

صفحه

عنوان

---

جدول ۱-۳: محاسبه میزان آب مورد نیاز ساخت محلول نمک فلزات	۴۴
جدول ۱-۴: مشخصات فیزیکی و آنالیز نفتای مورد استفاده به عنوان خوراک	۵۷
جدول ۱-۵: نتایج آنالیز BET نمونه ها	۸۰
جدول ۲-۵: دمای شروع اکسیداسیون نمونه ها ی ساخته شده	۸۷
جدول ۳-۵: میزان و قدرت مراکز اسیدی نمونه ها	۸۹
جدول ۴-۵: نتایج شکست حرارتی-کاتالیستی نفتا بر روی کاتالیست Ce بر پایه نانولوله کربنی	۹۲
جدول ۵-۵: تحقیقات انجام شده بر روی واحد شکست کاتالیستی حرارتی در آزمایشگاه تحقیقاتی اولفین	۹۷

## مقدمه

اولفین‌های سبک همانند اتیلن و پروپیلن مواد تشکیل دهنده بسیاری از مواد پلاستیکی، فیبرهای مصنوعی و لاستیک‌ها می‌باشند و پیکره صنعت پتروشیمی را می‌سازند. یکی از تکنولوژی‌های متداول تولید اولفین‌های سبک، شکست حرارتی با بخار است که دارای مصرف بالای انرژی و تصاعد گازهای گل‌خانه‌ای است. همچنین با توجه به نیاز رو به رشد صنعت به اولفین‌های سبک، نیاز به بررسی روش‌های نوین برای تولید بیشتر این مواد به خوبی احساس می‌شود. در نتیجه شکست کاتالیستی حرارتی به عنوان یک راه حل جانبی امید بخش برای تولید اولفین‌های سبک توسعه یافت.

پیش‌بینی می‌شود که کمبود تهیه پروپیلن از طریق فرایند شکست کاتالیستی حرارتی جبران خواهد شد. در نتیجه تحقیق برای بدست آوردن روش‌هایی که بتوانند نسبت تولید پروپیلن به اتیلن را افزایش دهند بسیار مهم خواهد بود. از طرفی در شکست کاتالیستی حرارتی امکان استفاده از خوراک‌های سنگین‌تر از نفتا مانند گازوییل وجود دارد. گازوییل و باقیمانده‌های سنگین، ارزانتر از نفتا و اتان هستند و قادر به تولید محصولات با ارزش به کمک تکنولوژی‌های کاتالیستی می‌باشند. به این ترتیب تبدیل خوراک‌های سنگین کم ارزش به محصولات اولفین سبک با ارزش ( به خصوص پروپیلن ) قابل توجه به نظر می‌رسد.

دستیابی به کاتالیستی که بتواند با اضافه شدن به فرایند شکست حرارتی معمول، مصرف انرژی را کاهش دهد و بازده تولید اولفین‌های سبک به ویژه پروپیلن را افزایش دهد بسیار حایز اهمیت است. تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده است اما روش‌های حاصل هنوز به مرحله صنعتی نرسیده است، زیرا نیاز به کاتالیستی هست که در شرایط سخت عملیاتی در برابر غیر فعال شدن مقاومت کند و در این صورت حضور کاتالیست در یک فرایند صنعتی و تجاری توجیه اقتصادی داشته باشد. نانولوله‌های کربنی با توجه به خواص خاص خود از قبیل سطح ویژه بالا، هدایت حرارتی بالا، اندازه و ساختار منظم حفرات و مقاومت و سختی زیاد



می‌توانند در پایه‌های کاتالیستی مورد استفاده قرار گیرند. در این تحقیق شکست کاتالیستی حرارتی با استفاده از نانولوله‌های اصلاح شده با سیلیس و سریم مورد مطالعه قرار گرفته شد.

در فصل اول خلاصه‌ای از تکنولوژی‌های رایج تولید اولفین‌های سبک و ضرورت شکست کاتالیستی حرارتی آورده شده است.

در فصل دوم مروری بر تحفیفات گذشته بر روی شکست کاتالیستی حرارتی ارائه شده است.

در فصل سوم به روش ساخت کاتالیست بر پایه نانو لوله کربنی و تعیین مشخصات نمونه‌ها پرداخته شده است.

در فصل چهارم به شکست کاتالیستی حرارتی نمونه‌ها تحت شرایط عملیاتی مشخص پرداخته شده است.

در فصل پنجم نتایج حاصل از تعیین مشخصات کاتالیست و همچنین شکست کاتالیستی حرارتی نفتا، مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است.

---

## فصل اول : فن آوری های تولید اولفین های سبک

## ۱-۱ مقدمه

از آن جایی که اتیلن و پروپیلن خوراک اولیه بسیاری از تولیدات پلاستیکی، فیبرهای مصنوعی و لاستیک‌ها هستند، پایه‌های اصلی صنعت پتروشیمی محسوب می‌شوند. گسترش روزافزون این صنایع پایین-دستی در سال‌های اخیر، موجب افزایش تقاضای بازار و مصرف این مواد گردیده است. تکنولوژی‌های رایج برای تولید این مواد عبارتند از: واحد شکست حرارتی با بخار آب<sup>۱</sup>، 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>. تکنولوژی‌های دیگری که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند ولی هنوز به مرحله صنعتی نرسیده‌اند، عبارتند از: هیدروژن‌زدایی اکسایشی<sup>۵</sup> و شکست کاتالیستی حرارتی<sup>۶</sup> [۱]. میزان نیاز بازا جهانی به اولفین‌های سبک در سال ۲۰۱۰ برابر ۲۳۰ میلیون تن بوده است و پیش‌بینی می‌شود که این میزان در سال ۲۰۲۰ به ۲۶۸ میلیون تن در سال

---

<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> Oxidative Dehydrogenation

<sup>6</sup> Thermal Catalytic Cracking(TCC)

برسد [۲]. به این ترتیب به نظر می‌رسد که روش‌های تجاری مرسوم مانند شکست حرارتی با بخار آب، شکست کاتالیستی بستر سیال و غیره، که تا حد ممکن برای تولید اولفین‌های سبک بهینه و به کار گرفته شده است پاسخ‌گوی نیاز رو به رشد بازار نبوده و نیاز به روش‌های جدید به منظور افزایش تولید، احساس می‌گردد. از طرفی، قوانین سخت زیست محیطی نیازمند این است که تصاعد گازهای گل‌خانه‌ای<sup>۱</sup> در سطح کمتری صورت پذیرد. بعلاوه، مصرف انرژی بالا از مشکلات دیگری است که فشار زیادی به صنعت تولید اولفین وارد کرده است. در مجموع به نظر می‌رسد که تکنولوژی‌های رایج تولید اولفین به انتهای پتانسیل خود رسیده اند و توانایی رفع نیاز فعلی در صنعت پتروشیمی را ندارند و ضرورت گسترش تکنولوژی‌های جدید به منظور تولید اولفین‌های سبک آشکار است.

شکست کاتالیستی - حرارتی نمونه‌ای از این روش‌های جایگزین است که از سال ۱۹۹۸ مورد مطالعه قرار گرفت و گرچه هنوز در مراحل تحقیقاتی است، اما نتایج اولیه حاکی از برتری این روش نسبت به دیگر روش‌های تولید از نقطه نظر افزایش بازده و صرفه‌جویی در مصرف انرژی است. هم اکنون پروژه‌های ملی در ژاپن برای ساخت کاتالیست‌های مقاوم و انتخاب‌پذیر به اولفین‌های سبک در حال انجام است [۳].

## ۲-۱ شکست حرارتی با بخار

محصول اصلی واحد شکست حرارتی با بخار که یک فرایند غیر کاتالیستی رایج است، اتیلن و پروپیلن می‌باشد. سالانه از طریق این واحد در جهان حدود ۱۵۰ میلیون تن اتیلن و پروپیلن تولید می‌شود. بسته به نوع خوراک محصولات جانبی شامل برش  $C_4^+$  غنی از بوتادی‌ان و برش  $C_5^+$  حاوی مقادیر زیادی آروماتیک‌ها (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، به طوری که می‌توان از

---

<sup>۱</sup>Green House Gas