

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته مهندسی شیمی

گرایش طراحی فرآیند

تاثیر جایگزینی H_2S به جای DMDS در شکست حرارتی پروپان و بوتان

نگارنده

کامران دانایی نیا

استاد راهنما

دکتر رامین کریم زاده

اسفند ۸۹

سلام الله عليكم



بسمه تعالی

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

آقای کامران دانایی نیا پایان نامه ۹ واحدی خود را با عنوان تاثیر جایگزینی H₂S به جای DMDS در شکست حرارتی پروپان و بوتان در تاریخ ۱۳۸۹/۱۲/۱۴ 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.

امضا	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیات داوران
	دانشیار	دکتر رامین کریم زاده	استاد راهنما
	استاد	دکتر مجتبی صدر عاملی	استاد ناظر
	دانشیار	دکتر عبدالصمد زرین قلم مقدم	استاد ناظر
	دانشیار	دکتر سید مهدی علوی	استاد ناظر
	استاد	دکتر مجتبی صدر عاملی	مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)

این نسخه به عنوان نسخه نهایی پایان نامه / رساله مورد تایید 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 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

امضاء


امیران رانجبار
۲۹/۱۱/۹۰

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 کامران دانایی نیا در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۸۹ در دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی دکتر رامین کریم زاده، 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.

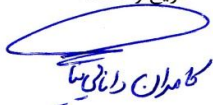
ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تادیه کند.

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، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب کامران دانایی نیا 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

تاریخ و امضاء


کامران دانایی نیا
۹۰۱۱/۲۹



پایان نامه

دوره کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی

عنوان

تاثیر جایگزینی H_2S به جای DMDS در شکست حرارتی پروپان و بوتان

نگارش

کامران دانایی نیا

استاد راهنما

دکتر رامین کریم زاده

اسفند ۱۳۸۹

تقدیر و تشکر

پس از حمد و ستایش پروردگار متعال، بر خود لازم می‌دانم مراتب سپاس و قدردانی خود را نسبت به راهنمایی‌های مشفقانه و ارزنده استاد ارجمند جناب آقای دکتر رامین کریم‌زاده که قبول زحمت نموده و راهنمایی پایان‌نامه اینجانب را برعهده داشتند، ابراز نمایم.

از آقای سید مهدی جزایری که پیشبرد این تحقیق مرهون راهنمایی‌ها و مساعدت‌های دلسوزانه آنان است، نیز نهایت سپاسگزاری را دارم.

چکیده

شکست حرارتی^۱ ال پی جی^۲ (عمدتاً شامل 70٪ وزنی پروپان و 28٪ وزنی نرمال بوتان) ، به همراه افزودنی های هیدروژن سولفید^۳ و دی ام دی اس^۴ به طور جداگانه (که در حین فرآیند افزوده می شوند) در یک راکتور همزده^۵ کوارتز^۶ در مقیاس آزمایشگاهی در فشار یک اتمسفر مورد بررسی قرار گرفت. محدوده تغییرات دمایی 825 تا 875 درجه سانتی گراد و محدوده تغییرات زمان اقامت 0/4 تا 0/6 ثانیه می باشد ، نسبت بخار به هیدروکربن^۷ در 0/7 ثابت نگه داشته شد و غلظت گوگرد در محیط واکنش از 0 تا 50 پی پی ام^۸ تغییر داده شد. اثر دما ، زمان اقامت ، غلظت و نوع ماده افزودنی و نوع نمونه فلزی شامل اینکلوئ^۹ و فولاد ضدزنگ با شکل و سطح مشابه (که در درون راکتور قرار داده می شود) مورد بررسی قرار گرفت و طراحی آزمایشات به روش CCD انجام شد. افزایش دما ، زمان اقامت و غلظت گوگرد ، میزان تشکیل کک را شدت می بخشد. افزایش دما ، تولید اتیلن و مونوکسید کربن را افزایش می دهد اما تولید پروپیلن را کاهش می دهد. افزایش زمان اقامت بر تولید مونوکسید کربن اثری ندارد اما میزان پروپیلن تولیدی را کاهش می دهد و در مورد اتیلن ابتدا مقدار تولید آن را افزایش داده و سپس کاهش می دهد. افزودن هیدروژن سولفید ، میزان اتیلن و مونوکسید کربن تولیدی را کاهش می دهد اما تولید پروپیلن را ابتدا افزایش داده و سپس کاهش می دهد. مشاهده شد که هیدروژن سولفید اثر قابل توجهی بر روی کاهش بازده تولید مونوکسید کربن در غلظت های زیر 10 پی پی ام از افزودنی هیدروژن سولفید دارد.

مشاهده شد که دی ام دی اس و هیدروژن سولفید اثر مشابهی در افزایش سرعت تشکیل کک و افزایش و کاهش بازده محصولات دارند اما بازده اتیلن ، پروپیلن و مونوکسید کربن در فرآیندهای با دی ام دی اس بالاتر از فرآیندهای با هیدروژن سولفید است و میزان افزایش سرعت های تشکیل کک در فرآیندهای با افزودنی دی ام دی اس پایین تر از فرآیندهای با افزودنی هیدروژن سولفید است. سرانجام آنالیز آماری نتایج سرعت های تشکیل کک و بازده محصولات از طریق روش ANOVA انجام شد و مقادیر R^2 بالای 0/9 حاصل از آنالیز ANOVA ، نشان از همپوشانی خوب داده های تجربی با مدل درجه دو ANOVA داشت.

واژگان کلیدی: شکست حرارتی، ال پی جی، کک، هیدروژن سولفید، اتیلن ، پروپیلن ، مونوکسید کربن ، دی متیل دی سولفید.

¹ Steam Cracking Or Thermal Cracking

² LPG(Liquefied Petroleum Gas)

³ Hydrogen Sulfide(H₂S)

⁴ DMDS(Dimethyl Disulfide)

⁵ Mixed Reactor

⁶ Quartz

⁷ Steam Ratio(S.R)

⁸ ppm

⁹ Incoloy600

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ج	فهرست جدول‌ها
د	فهرست شکل‌ها
و	فهرست علائم و نشانه‌ها
1	فصل 1 مقدمه و مروری بر مطالعات انجام شده
2	1-1 اهمیت و ضرورت انجام پروژه
3	2-1 شرح فرایند شکست حرارتی
8	3-1 عوامل موثر بر فرایند شکست حرارتی
9	1-3-1 دمای واکنش
10	2-3-1 زمان اقامت
10	3-3-1 فشار واکنش
10	4-3-1 خوراک مورد استفاده در فرایند شکست حرارتی
11	5-3-1 نسبت وزنی یا مولی بخار به خوراک در جریان ورودی به کوره شکست حرارتی
12	6-3-1 حضور ترکیبات گوگردی در خوراک
13	7-3-1 جنس راکتور
15	4-1 تشکیل کک
17	1-4-1 مکانیسم‌های تشکیل کک
19	2-4-1 معادله سرعت نشست کک
24	5-1 تشکیل مونوکسیدکربن
26	6-1 استفاده از مواد افزودنی به خوراک فرایند شکست حرارتی
27	1-6-1 دی‌متیل‌دی‌سولفید
28	2-6-1 هیدروژن سولفید
30	فصل 2 شرح سیستم آزمایشگاهی
31	1-2 مقدمه
31	2-2 آزمایشات شکست حرارتی
32	3-2 لیست اجزای دستگاه شکست حرارتی و شرح تفصیلی آن
32	1-3-2 بخش تغذیه

34	2-3-2 راکتور شکست حرارتی
38	3-3-2 سیستم مبرد و جداسازی محصولات
39	4-2 نحوه انجام آزمایشات
40	1-4-2 اندازه‌گیری میزان نشست کک
41	2-4-2 بخش آنالیز
42	5-2 طراحی آزمایش
45	فصل 3 نتایج و بحث
46	1-3 مقدمه
49	2-3 بررسی آماری
50	3-3 تحلیل نموداری نتایج بدست آمده
69	فصل 4 نتیجه‌گیری و پیشنهادات
70	1-4 تاثیر پارامترها روی بازده محصولات
70	1-1-4 اثر دما
70	2-1-4 اثر زمان اقامت
71	3-1-4 اثر غلظت افزودنی ماده افزودنی
72	2-4 پیشنهادات
73	مراجع
78	عنوان انگلیسی
79	چکیده انگلیسی

فهرست جداول

- جدول ۱-۱ ثوابت نسبی سرعت تشکیل کک از عوامل تشکیل دهنده کک غیراشباع 20
- جدول ۱-۲ مدل‌های مختلف واکنش‌های تشکیل کک از اتیلن و پروپیلن و پروپان 22
- جدول ۱-۲ سطوح پارامترهای موثر در شکست حرارتی خوراک پروژنه 44
- جدول ۱-۳ نتایج مربوط به شکست حرارتی ال پی جی به همراه افزودنی هیدروژن سولفید 47
- جدول ۲-۳ نتایج مربوط به شکست حرارتی ال پی جی به همراه افزودنی دی‌ام‌دی‌اس 48
- جدول ۳-۳ بررسی آماری پارامترها 49
- جدول ۳-۴ بررسی آماری نتایج بدست آمده 49

فهرست شکل‌ها

- شکل 1-1 شمای مکانیسم کاتالیستی ناهمگن در تشکیل کک 18
- شکل 1-2 شمای رشد کک از طریق مولکول غیراشباع 1-هگزن 18
- شکل 1-2 کنترل کننده شدت جریان گاز 33
- شکل 2-2 پمپ پرستالتیک برای تزریق آب 34
- شکل 2-3 کوره شکست حرارتی 35
- شکل 2-4 پیش‌گرمکن مواد 35
- شکل 2-5 راکتور همزده از جنس کوارتز 38
- شکل 2-6 مبدل دولوله‌ای به منظور خنک‌سازی ناگهانی 39
- شکل 2-7 نمونه فلزی مورد استفاده برای نشست کک 40
- شکل 2-8 شمای کلی دستگاه شکست حرارتی با بخار 41
- شکل 2-9 فلر دستگاه شکست حرارتی با بخار 42
- شکل 3-1 نمودار سرعت تشکیل کک برحسب دما در غلظت‌های افزودنی H_2S مختلف در نمونه فولاد ضدزنگ 50
- شکل 3-2 نمودار سرعت تشکیل کک برحسب دما در غلظت‌های افزودنی H_2S مختلف در نمونه اینکلوی 50
- شکل 3-3 نمودار سرعت تشکیل کک برحسب غلظت‌های افزودنی H_2S در زمان‌های اقامت مختلف در نمونه اینکلوی 52
- شکل 3-4 نمودار سرعت تشکیل کک برحسب غلظت‌های افزودنی H_2S در زمان‌های اقامت مختلف در نمونه فولاد ضدزنگ 53
- شکل 3-5 نمودار مقایسه سرعت تشکیل کک با افزودنی هیدروژن سولفید برحسب دما در دو نمونه فولاد ضدزنگ و اینکلوی 54
- شکل 3-6 نمودار مقایسه سرعت تشکیل کک برحسب غلظت افزودنی H_2S در دو نمونه فولاد ضدزنگ و اینکلوی 55
- شکل 3-7 نمودار مقایسه سرعت تشکیل کک با افزودنی هیدروژن سولفید برحسب زمان اقامت در دو نمونه فولاد ضدزنگ و اینکلوی 55
- شکل 3-8 نمودار بازده اتیلن برحسب دما در غلظت‌های افزودنی H_2S مختلف 56
- شکل 3-9 نمودار بازده اتیلن برحسب زمان اقامت در غلظت‌های افزودنی H_2S مختلف 59
- شکل 3-10 نمودار بازده پروپیلن برحسب غلظت‌های افزودنی H_2S در دماهای مختلف 60

- شکل 3-11 نمودار بازده مونوکسیدکربن برحسب دما در غلظت‌های افزودنی H_2S مختلف... 61
- شکل 3-12 نمودار بازده مونوکسیدکربن برحسب غلظت افزودنی H_2S در دماهای مختلف... 61
- شکل 3-13 نمودار بازده متان برحسب دما در غلظت‌های افزودنی H_2S مختلف..... 63
- شکل 3-14 نمودار بازده متان برحسب زمان اقامت در غلظت‌های افزودنی H_2S مختلف..... 64
- شکل 3-15 مقایسه سرعت تشکیل کک با افزودنی‌های $DMDS$ و H_2S برحسب دما در نمونه اینکلوی..... 66
- شکل 3-16 مقایسه سرعت تشکیل کک با افزودنی‌های $DMDS$ و H_2S برحسب دما در نمونه فولاد ضدزنگ..... 66
- شکل 3-17 مقایسه بازده مونوکسیدکربن با افزودنی‌های $DMDS$ و H_2S برحسب غلظت گوگرد افزوده شده..... 66

علائم و نشانه‌ها

عنوان	علامت اختصاری
غلظت ماده تشکیل دهنده کک روی سطح	C_A
سرعت تشکیل کک روی لایه‌های کک	r_c
زمان	t
نسبت جرمی بخار به هیدروکربن	SR
زمان اقامت	RT
دما	T
فشار	P
ثابت گازها	R
دبی حجمی	Q
نسبت رقیق‌سازی	DR
جرم مولکولی	M_w

۱

مقدمه

و مروری بر مطالعات

انجام شده

۱-۱ اهمیت و ضرورت انجام پروژه

اتیلن و پروپیلن، اصلی‌ترین محصولات پایه‌ی پتروشیمی هستند، که ارزش افزوده‌ی بالایی نسبت به مواد اولیه‌ی پتروشیمی نظیر گاز و نفتا دارند و غالباً از آن‌ها برای تولید پلاستیک‌ها، فیبرها و مواد شیمیایی دیگر استفاده می‌شود. در اروپای غربی ۹۵ میلیون تن اتیلن و ۷۵-۷۰ میلیون تن پروپیلن توسط فرآیند شکست حرارتی^۱ تولید می‌شود، از درصد باقیمانده‌ی پروپیلن ۲۸ میلیون تن آن از واحدهای شکست کاتالیستی بستر سیال^۲ پالایشگاه و ۲ میلیون تن آن از هیدروژن‌زدایی پروپان^۳ به دست می‌آید. به طور کلی فرآیند شکست حرارتی در تولید الفین‌ها نقش غالب و اصلی را دارد [۱]. در فرآیند شکست حرارتی هیدروکربن‌ها بعضی پدیده‌ها نظیر نشست کک در لوله‌های راکتور و تولید گاز مونوکسیدکربن اثرات نامطلوبی بر روی فرآیند و یا واحدهای پایین دست فرآیند دارند، که باعث بالا رفتن هزینه‌های عملیاتی و کاهش میزان سودآوری واحد می‌شوند، در این صورت باید از این اثرات جلوگیری کرد و یا تا جایی که امکان دارد آن‌ها را کاهش داد. با نشست کک در لوله‌های راکتور بازدهی حرارتی کوره افت می‌کند و بعد از مدتی باید راکتور کک‌زدایی شود. تولید گاز مونوکسیدکربن نیز باعث هدر رفتن مواد با ارزش شده و کاتالیست‌های واحدهای پایین دست کوره را مسموم می‌نماید، با توجه به موارد گفته شده باید از نشست کک و تولید گاز مونوکسیدکربن جلوگیری کرد و یا مقدار آن‌ها را به حداقل رساند. از معمول‌ترین شیوه‌ها استفاده از مواد افزودنی^۴ به عنوان بازدارنده است. از مهم‌ترین کاربردهای آن‌ها می‌توان به جلوگیری (یا کاهش) تشکیل و نشست کک و تولید گاز مونوکسیدکربن در فرآیندهای

^۱Thermal Cracking or Steam Cracking

^۲FCC(Fluidized Catalytic Cracking)

^۳Metathesis

^۴Additive

شکست حرارتی اشاره کرد. در حال حاضر در کشور ما ماده‌ای گران قیمت به نام دی‌متیل‌دی‌سولفید^۱ از کشورهای خارجی به منظور افزودن به خوراک برای کاهش این اثرات، خریداری می‌شود. هدف از این پژوهش بررسی تاثیرات جایگزینی هیدروژن سولفید به جای دی‌متیل‌دی‌سولفید و همچنین بررسی شباهت‌ها و تفاوت‌های عملکرد سینتیکی آن‌ها در شکست حرارتی پروپان و بوتان می‌باشد، که این تحقیق علاوه بر این که از ورود یک ماده‌ی گران قیمت جلوگیری می‌کند، از جنبه‌ی دیگر نیز گاز سولفید هیدروژن را که دارای خطرات زیست محیطی می‌باشد، به مصرف بهینه می‌رساند. سوال این است، که چگونه و تحت چه شرایط عملیاتی می‌توان به صورت رضایت بخشی سولفید هیدروژن را جایگزین دی‌متیل‌دی‌سولفید نمود.

۱-۲ شرح فرآیند شکست حرارتی

در ابتدای این بخش به معرفی فرآیند پیرولیز به دلیل ارتباط آن با شکست حرارتی پرداخته می‌شود و سپس به معرفی فرآیند شکست حرارتی پرداخته خواهد شد.

روش شکست حرارتی بدون حضور بخار آب یا پیرولیز توسط یک مهندس روسی بنام ولادیمیر شوکو^۲ در سال ۱۸۹۱ ابداع شد، که به فرآیند شکست شوکو معروف است [۲]. واژه‌ی پیرولیز از دو کلمه‌ی یونانی پیرو^۳ به معنای آتش و لیسیز^۴ به معنای تجزیه گرفته شده است [۳]. پیرولیز هیدروکربن‌ها به طور گسترده‌ای از آغاز قرن ۲۰ بررسی شده است. در طول دهه‌ی ۱۹۳۰ علاقه‌ی محققان برای بررسی این واکنش‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت، در همین زمان رایس^۵ در سال ۱۹۳۳ قوانین کلاسیک خود را در زمینه‌ی پیرولیز هیدروکربن‌ها پیشنهاد کرد، او ادعا کرد که در طول این

^۱DMDS

^۲Vladimir Shokhov

^۳Pyro

^۴Lysis

^۵Rice

واکنش‌ها، رادیکال‌های آزاد به عنوان مواد واسطه وجود دارند. مدل‌های سینتیکی برای تجزیه‌ی هیدروکربن‌های سبک‌تر (C_۱-C_۶)، توسط بررسی‌های انجام شده به وسیله‌ی رایس و رایس در سال ۱۹۳۵، رایس در سال ۱۹۳۳ و رایس و کسیاکف^۱ در سال ۱۹۴۳، بر مبنای تئوری‌ای که رادیکال آزاد نامیده می‌شود، ارایه شده اند. بعد از آن نیز مطالعاتی روی مکانیسم پیرولیز پارافین‌ها در فشارهای پایین توسط فابوس^۲ و همکارانش در سال ۱۹۶۴ انجام شد، که بر روی اعضای سبک‌تر خانواده‌ی پارافین‌ها متمرکز بودند [۴]. اولین واحد^۳ صنعتی پیرولیز نیز در دهه‌ی ۱۹۴۰ ساخته شد [۵]. تاریخچه‌ی کارهای انجام شده در زمینه‌ی پیرولیز به صورت زیر است:

پیل‌گریم^۴ و هرد^۵ در سال ۱۹۳۳ پیرولیز بوتان را مورد بررسی قرار دادند، پیرولیز پروپن در سال ۱۹۳۴ توسط هرد و الیرز^۶ و در سال ۱۹۷۶ توسط کرینز^۷ و قلی^۸ مطالعه شد، به دنبال آن در سال ۱۹۳۴ پیرولیز متیل‌پروپیلن و دیم‌های آن و ۲-پنتن توسط هرد و الیرز و به دنبال آن در سال ۱۹۵۰ این‌گلد^۹ و همکارانش پیرولیز نرمال‌نونان را مورد مطالعه قرار دادند، پیرولیز اتن نیز در سال ۱۹۳۴ توسط هرد و الیرز و در سال ۱۹۷۶ توسط آلبرایت^{۱۰} و براون^{۱۱} بررسی شد، پیرولیز پروپان در سال ۱۹۷۰ توسط تامای^{۱۲} و نیشی‌یاما^{۱۳}، در سال ۱۹۷۶ توسط براون و آلبرایت و در همان سال در تحقیقی دیگر توسط دانکل‌من^{۱۴} و آلبرایت انجام شد، براون و آلبرایت در سال ۱۹۷۶ و دانکل‌من و آلبرایت در همان سال پیرولیز اتان را مورد بررسی قرار دادند و سپس پیرولیز متیل‌سیکلوهگزان توسط

¹ Kossiakoff

² Fabuss

³ plant

⁴ Pilgrim

⁵ Hurd

⁶ Eliers

⁷ Crynes

⁸ Ghaley

⁹ Ingold

¹⁰ Albright

¹¹ Brown

¹² Tamai

¹³ Nishiyama

¹⁴ Dunkleman

باجوس^۱ و همکارانش در سال ۱۹۷۹ بررسی شد [۴]. حال به معرفی فرآیند شکست حرارتی پرداخته می‌شود. امروزه فرآیند شکست حرارتی هیدروکربن‌ها، مهم‌ترین فرآیند اقتصادی برای تولید اتیلن، پروپیلن و ۳-بوتادی‌ان می‌باشد. این الفین‌های با وزن مولکولی پایین مهم‌ترین مواد شیمیایی در صنایع پتروشیمی برای تولید پلیمر هستند [6]. در این فرآیند، خوراک‌های هیدروکربنی مانند نفتا، اتان و غیره در حضور بخار به الفین‌های سبک مانند اتیلن و پروپیلن و محصولات دیگر شکسته می‌شوند [۱]. شکست حرارتی در حضور بخار آب در دماهای بالا از ۸۷۳ تا ۱۱۷۳ کلوین در راکتورهای لوله‌ای که معمولاً از آلیاژهای آهن-نیکل-کروم مقاوم در برابر گرما ساخته می‌شوند، انجام می‌شود. به طور کلی می‌توان گفت که فرآیند شکست حرارتی شامل دو قسمت اصلی است: قسمتی که به اصطلاح بخش گرم نامیده می‌شود و خوراک در آن تحت شکست قرار می‌گیرد؛ و قسمت دیگر که به اصطلاح بخش سرد نامیده شده و در آن محصولات فرآیند، تفکیک و خالص سازی می‌شوند [۱].

مهم‌ترین بخش یک واحد الفین، بخشی است که واکنش‌های شکست در آن اتفاق می‌افتد. این قسمت متشکل از چندین راکتور لوله‌ای با هندسه و چیدمان خاص می‌باشد که در داخل یک کوره حرارتی قرار گرفته و توسط مشعل‌های کوره حرارت می‌بیند. در ابتدا هیدروکربن وارد قسمت جابجایی کوره (پیش‌گرم‌کن^۲) می‌شود، که یک سری از مبدل‌های گرمایی در آن قسمت قرار دارند و هیدروکربن هیدروکربن را تا 650 درجه سانتی‌گراد پیش‌گرم می‌کنند، سپس هیدروکربن به همراه بخار آب فوق داغ^۴ از درون لوله‌هایی^۵ از جنس آلیاژی از کروم و نیکل عبور داده می‌شوند، که این لوله‌ها منطبق با شرایط دمایی بالاتر از 800 درجه سانتی‌گراد ساخته شده‌اند و با دریافت انرژی بیشتر به صورت تشعشعی در این منطقه واکنش‌های شکست حرارتی اتفاق می‌افتد. در این قسمت هیدروکربن از

¹ Bajus

² olefin

³ preheater

⁴ superheat

⁵ coil