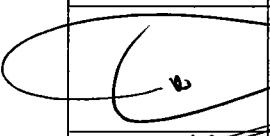

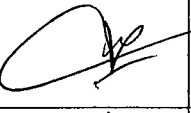
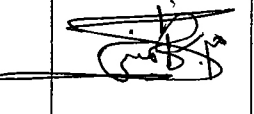
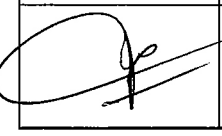


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

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

خانم فروغ ممیز پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان سنتز کاتالیست های حاوی نانو ذرات سریم و زیرکونیم بر پایه HZSM-۵ برای تولید الفین های سبک در تاریخ ۱۳۹۱/۸/۲۸ 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
	استاد	دکتر جعفر توفیقی داریان	استاد راهنما
	استادیار	دکتر علی محمد علیزاده	استاد مشاور
	استاد	دکتر مجتبی صدر عاملی	استاد ناظر
	استاد	دکتر محمد کاظمینی	استاد ناظر
	استاد	دکتر مجتبی صدر عاملی	مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)

## 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



## 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 نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۹۰ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر جعفر توفیقی، مشاوره جناب آقای دکتر علی محمدعلیزاده 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، 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 نسترن تقی پور 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: فروغ ممیز  
تاریخ و امضا:  
۱۳۹۱/۸/۲۸



دانشگاه تربیت مدرس  
دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه دوره‌ی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - طراحی فرآیند

## سنتز کاتالیست‌های حاوی نانو ذرات سریم و زیرکونیم بر پایه HZSM-5 برای تولید اولفین‌های سبک

فروغ ممیز

استاد راهنما:

دکتر جعفر توفیقی داریان

استاد مشاور:

دکتر علی محمدعلیزاده

پاییز ۱۳۹۱

---

شکر و سپاس خدا را که بزرگترین امید و یاور در لحظه لحظه زندگیست

تقدیم به پدر و مادرم

که از نگاهشان صلابت

از رفقایشان محبت

و از صبرشان ایستادگی را آموختم

## مشکر و قدردانی

الکون که به لطف پروردگار توانا موفق به اتمام دوره کارشناسی ارشد شده‌ام، لازم می‌دانم از تمام اساتید و دوستانی که من را در این کار همراهی کردند تشکر کنم. سپاس فراوان از زحمات استاد عزیزم جناب آقای دکتر جعفر توفیقی که در تمامی مراحل کار از پشتیبانی و نظرات ارزشمند ایشان بهره‌بردم. سپاس بی‌کران از جناب آقای دکتر علی محمد علیراده که از میزبانی و کلی‌دین‌نگرند و بارها به منی دلسوزانه باعث پیشرفت این پروژه شدند. از دوستان عزیزم در آزمایشگاه اولفین به خاطر همکاری و کمک‌های ارزنده‌شان در انجام این تحقیق تشکر می‌کنم.

## چکیده

در این پروژه با هدف دستیابی به بازده بالا برای اولفین‌های سبک و نسبت بالای پروپیلن به اتیلن، HZSM-5 به کمک دو فلز سریم و زیرکونیم اصلاح شد. به منظور بهبود خواص زئولیت در فرآیند شکست کاتالیستی حرارتی نفتا، درصدهای مختلف این دو فلز به صورت جداگانه و همزمان به کمک روش تلقیح مرطوب اولیه بر روی آن نشانده شد. کاتالیست‌ها در دو دمای  $650^{\circ}\text{C}$  و  $700^{\circ}\text{C}$ ، نسبت بخار به هیدروکربن  $0.5\text{ g/g}$  و WHSV برابر  $60\text{ hr}^{-1}$  مورد آزمایش قرار گرفت. آزمایش‌های مربوط به شکست حرارتی نفتا در این دو دما و نیز شکست کاتالیستی حرارتی کاتالیست پایه و کاتالیست‌های اصلاح شده به کمک سریم و زیرکونیم در شرایط عملیاتی یکسان برای بررسی تاثیر دما، کاتالیست و اصلاح کاتالیست انجام شد. به منظور تعیین دقیق مشخصات، کاتالیست‌های سنتز شده تحت آنالیزهای XRD, BET, SEM و  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  قرار گرفت.

با مقایسه نتایج شکست حرارتی و شکست کاتالیستی حرارتی، تاثیر کاتالیست در افزایش بازده اولفین‌ها و به خصوص پروپیلن آشکار شد. آزمایش‌ها بر روی کاتالیست‌های بارگذاری شده نشان دهنده‌ی افزایش بازده پروپیلن بعد از بارگذاری به کمک زیرکونیم است. به گونه‌ای که کاتالیست با بارگذاری  $2\%$  زیرکونیم در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  با افزایش بازده اولفین‌های سبک به میزان  $40/4\%$  وزنی نسبت به کاتالیست پایه دارای بیشترین میزان بازده است. سریم نیز بازده اولفین‌ها را افزایش داد. بازده اتیلن با اصلاح کاتالیست‌های مختلف تغییر چندانی نداشت. بارگذاری همزمان این دو فلز به دلیل کاهش چشمگیر اسیدیته برای اصلاح مناسب نبود. دما نیز بر روی بازده موثر است. با افزایش دما برای تمام کاتالیست‌ها بازده اتیلن افزایش یافت اما بازده پروپیلن در برخی از کاتالیست‌ها با افزایش دما کاهش یافت که به دلیل پیش‌روی واکنش‌ها به سمت اشباع شدن است.

کلید واژه: شکست کاتالیستی حرارتی، اولفین‌های سبک، زئولیت، سریم، زیرکونیم



## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست جدول‌ها.....	ج
فهرست شکل‌ها.....	د
فصل ۱ روش‌های تولید اولفین‌های سبک و اهمیت بررسی شکست کاتالیستی حرارتی.....	۱
پیشگفتار.....	۲
۱-۱ شکست حرارتی با بخار.....	۴
۲-۱ شکست حرارتی بستر سیال (FCC).....	۵
۳-۱ شکست کاتالیستی-حرارتی (TCC).....	۶
۴-۱ عوامل موثر بر توزیع محصولات.....	۹
۱-۴-۱ نوع خوراک.....	۹
۲-۴-۱ زمان اقامت.....	۹
۳-۴-۱ درجه حرارت.....	۱۰
۴-۴-۱ بخار رقیق کننده و فشار جزئی.....	۱۰
۵-۴-۱ تأثیر واحدهای پیرولیز.....	۱۱
۶-۴-۱ تأثیر کاتالیست.....	۱۲
۵-۱ کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند شکست کاتالیستی.....	۱۲
۶-۱ زئولیت‌ها.....	۱۳
۱-۶-۱ ساختار.....	۱۴
۲-۶-۱ اسیدیته.....	۱۴
۷-۱ کک.....	۱۵
۸-۱ سختی.....	۱۶
۱-۸-۱ نسبت پروپیلن به اتیلن.....	۱۶
۲-۸-۱ شاخص KSF.....	۱۷
۳-۸-۱ پارامتر تولید متان.....	۱۷
فصل ۲ مروری بر تحقیقات گذشته.....	۱۸
۱-۲ شکست کاتالیستی حرارتی.....	۱۹
۲-۲ جمع بندی.....	۲۵
فصل ۳ سنتز مواد و تعیین مشخصات کاتالیست.....	۲۷
۱-۳ سنتز کاتالیست.....	۲۸
۲-۳ تعیین مشخصات کاتالیست.....	۲۹
۱-۲-۳ آنالیز SEM.....	۳۰

۳۲.....	۲-۲-۳ آنالیز XRD.....
۳۸.....	۳-۲-۳ آنالیز BET.....
۴۰.....	۴-۲-۳ آنالیز NH <sub>3</sub> -TPD.....
۴۵.....	<b>فصل ۴ واحد آزمایشگاهی شکست کاتالیستی حرارتی</b> .....
۴۶.....	مقدمه.....
۴۶.....	۱-۴ شرح واحد آزمایشگاهی.....
۴۷.....	۱-۱-۴ بخش تغذیه.....
۴۸.....	۲-۱-۴ سامانه‌ی پیش گرم کن.....
۴۸.....	۳-۱-۴ کوره و راکتور شکست حرارتی.....
۵۰.....	۴-۱-۴ سردسازی و جداسازی محصولات.....
۵۰.....	۵-۱-۴ بخش آنالیز محصولات.....
۵۱.....	۲-۴ چگونگی انجام آزمایش‌ها.....
۵۳.....	۳-۴ انجام محاسبات.....
۵۳.....	۱-۳-۴ محاسبه بازده محصولات.....
۵۴.....	۲-۳-۴ محاسبه WHSV.....
۵۴.....	۳-۳-۴ نسبت پروپیلن به اتیلن.....
۵۴.....	۴-۴ آنالیز خوراک.....
۵۸.....	<b>فصل ۵ بحث و نتایج</b> .....
۵۹.....	۱-۵ آزمایش‌های شکست حرارتی با بخار آب.....
۶۱.....	۲-۵ آزمایش‌های شکست کاتالیستی حرارتی نفتا.....
۶۶.....	۳-۵ تکرارپذیری آزمایش‌ها.....
۶۸.....	۴-۵ بررسی نتایج حاصل از آزمایش‌ها.....
۶۸.....	۱-۴-۵ اثر افزودن کاتالیست.....
۶۸.....	۲-۴-۵ اثر بارگذاری سریم.....
۷۰.....	۳-۴-۵ اثر بارگذاری زیرکونیم.....
۷۲.....	۴-۴-۵ اثر بارگذاری سریم و زیرکونیم به طور همزمان.....
۷۳.....	۵-۴-۵ اثر تغییرات دما.....
۷۴.....	۵-۵ مقایسه نتایج به دست آمده با دیگر تحقیقات مشابه.....
۷۵.....	۶-۵ نتیجه گیری.....

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۴	جدول ۱-۱ درصد وزنی محصولات تولید شده از شکست خوراک‌های متفاوت [۴]
۶	جدول ۲-۱ فناوری‌های DCC &، مقایسه میزان تولید [۴]
۳۷	جدول ۱-۳ محاسبه درصد بلورینگی کاتالیست‌های اصلاح شده
۳۹	جدول ۲-۳ اطلاعات ساختاری کاتالیست‌های سنتز شده بر اساس آنالیز BET
۴۴	جدول ۳-۳ خصوصیات اسیدی کاتالیست‌ها که توسط آنالیز NH <sub>3</sub> -TPD به دست آمده است
۵۵	جدول ۱-۴ مشخصات فیزیکی و آنالیز نفتای مورد استفاده به عنوان خوراک
۵۹	جدول ۱-۵ شرایط عملیاتی برای شکست حرارتی نفتا
۶۰	جدول ۲-۵ نتایج حاصل از شکست حرارتی با بخار آب
۶۲	جدول ۳-۵ نتایج حاصل از شکست کاتالیستی حرارتی در دمای ۶۵۰°C
۶۳	جدول ۴-۵ نتایج حاصل از شکست کاتالیستی حرارتی در دمای ۷۰۰°C
۶۷	جدول ۵-۵ بررسی تکرارپذیری آزمایش‌ها
۷۰	جدول ۶-۵ درصد تغییرات بازده اولفین‌ها بعد از بارگذاری سریم
۷۲	جدول ۷-۵ درصد تغییرات بازده اولفین‌ها بعد از بارگذاری زیرکونیم
۷۵	جدول ۸-۵ تحقیقات انجام شده بر روی واحد شکست کاتالیستی در آزمایشگاه تحقیقات اولفین

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ نمای کلی از واحد شکست حرارتی [۸]	۸
شکل ۲-۱ طرح کلی از ساختار حفرات. ZSM-5 [۴]	۱۴
شکل ۱-۳ دستگاه Rotary Evaporator [۴۳]	۲۹
شکل ۲-۳ تصویر آنالیز SEM الف) HZSM-5 ب) 8%Ce/HZSM-5 ج) 8%Zr/HZSM-5 د) 8%Ce,8%Zr/HZSM-5	۳۰
شکل ۳-۳ الگوهای XRD برای اثر افزودن سریم بر ساختار بلوری HZSM-5	۳۳
شکل ۴-۳ الگوهای XRD برای اثر افزودن زیرکونیم بر ساختار بلوری HZSM-5	۳۴
شکل ۵-۳ الگوهای XRD برای اثر افزودن سریم بر ساختار بلوری 2%Zr/HZSM-5	۳۵
شکل ۶-۳ الگوهای XRD برای اثر افزودن زیرکونیم بر ساختار بلوری 2%Ce/HZSM-5	۳۵
شکل ۷-۳ اثر بارگذاری سریم بر خصوصیات اسیدی HZSM-5	۴۱
شکل ۸-۳ اثر بارگذاری زیرکونیم بر خصوصیات اسیدی HZSM-5	۴۲
شکل ۹-۳ اثر بارگذاری همزمان سریم و زیرکونیم بر خصوصیات اسیدی HZSM-5	۴۳
شکل ۱-۴ نمای کلی از سامانه‌ی آزمایشگاهی	۴۷
شکل ۲-۴ پروفایل دمایی بر حسب طول راکتور	۴۹
شکل ۱-۵ مقایسه بازده اولفین در شکست کاتالیستی حرارتی کاتالیست‌های اصلاح شده در دمای ۶۵۰°C	۶۴
شکل ۲-۵ مقایسه بازده اولفین در شکست کاتالیستی حرارتی کاتالیست‌های اصلاح شده در دمای ۷۰۰°C	۶۴
شکل ۳-۵ نسبت پروپیلن به اتیلن تولیدی در دمای ۶۵۰°C	۶۵
شکل ۴-۵ نسبت پروپیلن به اتیلن تولیدی در دمای ۷۰۰°C	۶۵
شکل ۵-۵ اثر بارگذاری سریم بر بازده اولفین‌های سبک	۶۹
شکل ۶-۵ اثر بارگذاری زیرکونیم بر بازده اولفین‌های سبک	۷۱
شکل ۷-۵ مقایسه بازده اتیلن در دو دمای متفاوت	۷۳
شکل ۸-۵ مقایسه بازده پروپیلن در دو دمای متفاوت	۷۴

---

فصل ۱ روش های تولید و لفظین های سبک و اهمیت بررسی  
شکست کاتالیستی حرارتی

## پیشگفتار

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 فرآورده‌های تقطیری سنگین و مواد نفتی باقیمانده، موجب تهیه بنزین و مواد تقطیری حد واسط سبک بعنوان سوخت‌های دیزل و مواد سوختی گرمازا 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 اوایل 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].

اولفین‌های سبک شامل اتیلن و پروپیلن مواد شیمیایی بسیار مهمی در فرآیندهای سنتز مواد آلی هستند. دلیل این امر فعالیت شیمیایی بالای این مواد در طی واکنش‌های شیمیایی است. اولفین‌های سبک برای تولید انواع پلاستیک‌ها، الیاف مصنوعی، لاستیک‌ها، شوینده‌ها و غیره کاربرد دارند. گسترش روزافزون صنایع پتروشیمی که از این مواد به عنوان خوراک اولیه استفاده می‌کنند سبب شده است تا میزان تقاضا برای آن‌ها در سال‌های اخیر به شدت افزایش یابد.

---

اتیلن با فرمول شیمیایی  $C_2H_4$  و دارای یک باند دوگانه کربن-کربن، به عنوان مهمترین محصول در صنایع پتروشیمی، بیشترین حجم تولید را در میان محصولات پتروشیمی دارا است. این ماده به عنوان خوراک بسیاری از واحدهای پتروشیمی کاربرد دارد. بیش از ۸۰٪ اتیلن، جهت تولید اکسید اتیلن، دی کلرید اتیلن و انواع پلی اتیلن مصرف می شود. همچنین از اتیلن به عنوان ماده اولیه برای تولید الکل ها، استالدهید و وینیل استات استفاده می شود.

پروپیلن دیگر ماده شیمیایی مهمی است که با فرمول شیمیایی  $C_3H_6$  همچنین دارای یک پیوند دوگانه کربن-کربن و یک گروه متیل در مجاورت این پیوند می باشد، به عنوان خوراک برای واحدهای تولید محصولاتی نظیر پلی پروپیلن، اکسید پروپیلن، پروپانول و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد [۲].

فناوری های رایج برای تولید اولفین های سبک، واحد شکست حرارتی با بخار آب<sup>۱</sup> و شکست کاتالیستی سیال شده<sup>۲</sup> با استفاده از کاتالیست های زئولیتی می باشند. از موارد مهم دیگر، می توان شکست کاتالیستی عمیق<sup>۳</sup> و فرآیند متانول به اولفین<sup>۴</sup> را نام برد. فناوری های دیگری نیز مورد مطالعه قرار گرفته و توسعه یافته اند، اما متأسفانه هنوز به مرحله اجرای تجاری نرسیده اند که می توان از شکست کاتالیستی حرارتی<sup>۵</sup> و هیدروژن زدایی اکسایشی<sup>۶</sup> نام برد [۳].

---

<sup>1</sup> Steam Cracking(SC)

<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

## ۱-۱ شکست حرارتی با بخار

شکست حرارتی با بخار (پیرولیز<sup>۱</sup>) از خوراک‌های هیدروکربنی مهم‌ترین منبع تولید الفین‌های سبک هستند. تقریباً تمام اتیلن و حدود ۷۰٪ پروپیلن جهان توسط شکست با بخار تولید می‌شود. اغلب مواد اولیه هیدروکربنی شامل اتان، نفتا، نفت‌گاز و در برخی موارد پروپان و سایر هیدروکربن‌ها هم ممکن است به عنوان خوراک مورد استفاده قرار بگیرند. در کوره شکست، خوراک و بخار تا درجه حرارت شکست  $800-900^{\circ}\text{C}$  گرم می‌شوند. درجه حرارت مورد نیاز برای خوراک‌های سبک به دلیل محکم‌تر بودن پیوند کربن-کربن بالاتر از مواد اولیه سنگین است. خوراک مورد استفاده به شدت بر روی توزیع محصولات مؤثر است. همانطور که در جدول ۱-۱ نشان داده شده است، خوراک‌های با وزن مولکولی کمتر (به عنوان مثال اتان) درصد بالایی از اتیلن تولید می‌کند و بازده پروپیلن نیز با افزایش وزن مولکولی خوراک (مثل نفتا) افزایش می‌یابد [۴].

جدول ۱-۱ درصد وزنی محصولات تولید شده از شکست خوراک‌های متفاوت [۴]

اتان	پروپان	نفتا	نفت‌گازی	
۷۶	۴۲	۳۱	۲۳	اتیلن
۳	۱۶	۱۶	۱۴	پروپیلن
۲	۵	۹	۹	C <sub>4</sub>
۹	۲	۲	۱	هیدروژن
۶	۲۸	۱۷	۱۱	متان

<sup>1</sup> Pyrolysis



## ۲-۱ شکست حرارتی بستر سیال (FCC)

بر اساس گزارشات ارائه شده، ۳۱/۲ میلیون تن در سال یا ۲۸٪ از تولید پروپیلن جهان در واحد FCC تولید می‌شود. در واحد FCC نفت‌گاز سنگین که از پالایشگاه‌ها بدست می‌آید به برش‌های سبک‌تری شکسته می‌شود. مهمترین محصول تولیدی، بنزین و الفین‌های سبک تولیدی به عنوان محصول جانبی هستند [۴].

اخیراً، فناوری جدیدی از شکست کاتالیستی به نام شکست کاتالیستی عمیق (DCC) ارائه شده است. این فرآیند بوسیله یک موسسه تحقیقاتی چینی معرفی شده است. DCC، اولفین‌های سبک را از خوراک‌های سنگین با بازده بالا تولید می‌کند.

عملکرد این فرآیند متکی بر گزینش‌پذیری بالای کاتالیست‌ها و شرایط عملیاتی واکنش است. جدول ۲-۱ مقایسه بین DCC و FCC را نشان می‌دهد که افزایش قابل توجهی در بازده الفین‌های سبک با استفاده از فناوری جدید DCC مشاهده می‌شود [۴].

اولفین‌های سبک از طریق فرآیندهای SC و FCC تولید می‌شود، بنابراین تقاضای رو به رشد این مواد با فناوری‌های فعلی تامین نمی‌شود. بعلاوه قوانین سخت زیست محیطی نیازمند تولید گازهای گل‌خانه‌ای به میزان کمتر است. مصرف انرژی بالا، فشار زیادی به صنعت اولفین وارد می‌کند. فناوری‌های اصلی تولید اولفین به نظر می‌رسد که به انتهای پتانسیل خود رسیده اند و نمی‌توانند تقاضای فعلی در صنعت پتروشیمی را تامین کنند [۵].

جدول ۲-۱ فناوری‌های DCC & مقایسه میزان تولید [۴]

DCC	FCC	
		(در صد وزنی) بازده کلی
۱۱/۹	۳/۵	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>
۴۲/۲	۱۷/۶	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>
۲۶/۶	۵۴/۸	نفثا C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
۶/۶	۱۰/۲	نفث سبک حلقوی
۶/۱	۹/۳	نفث دکانته
۶/۰	۴/۳	کک
۰/۶	۰/۳	اتلافات
		(در صد وزنی) بازده اولفین‌ها
۶/۲	۰/۸	اتیلن
۲۱/۰	۴/۹	پروپیلن
۵/۱	۱/۹	ایزوبوتیلن
۱۴/۳	۸/۱	مجموع بوتیلن‌ها

### ۳-۱ شکست کاتالیستی-حرارتی (TCC)

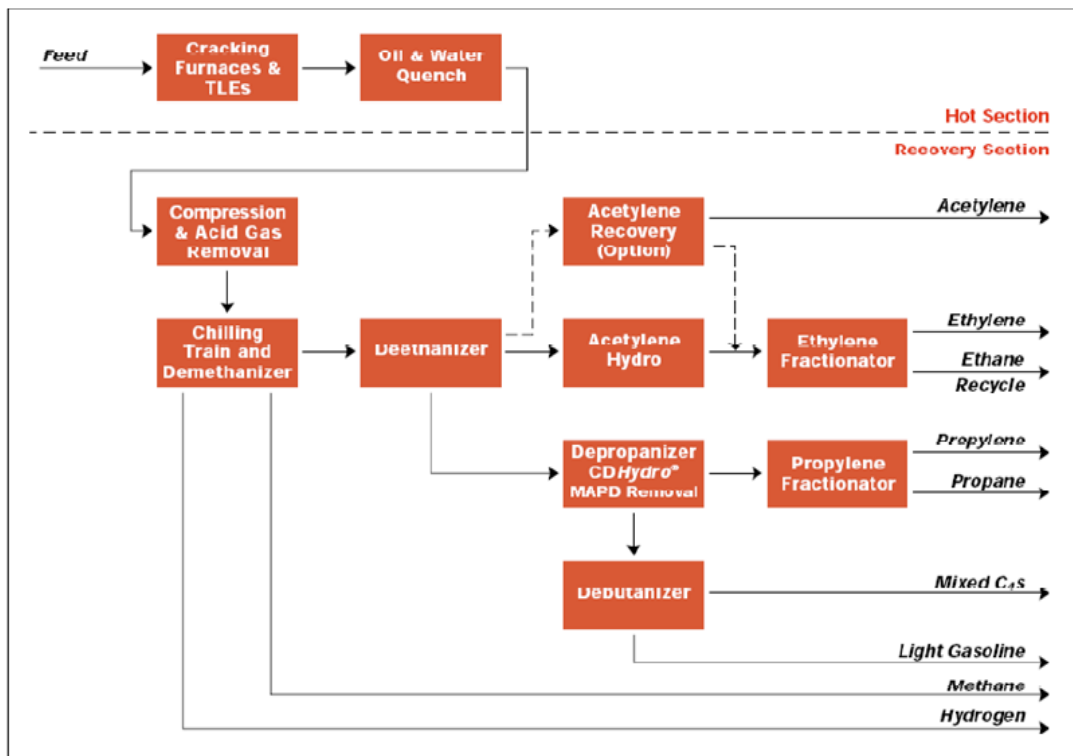
شکست کاتالیستی-حرارتی به عنوان راه جانبی قابل اعتمادی برای تولید اولفین‌های سبک تشخیص داده شده است. هم اکنون پروژه‌های ملی در ژاپن برای سنتز کردن کاتالیست‌های مقاوم و انتخاب‌پذیر به اولفین‌های سبک در حال انجام است [۶]. اگر چه این فرآیند هنوز در مرحله توسعه است، نتایج نشان می‌دهد

---

که TCC مزیت‌های بیشتری نسبت به SC دارد که عبارتند از: تولید محصول بیشتری از ترکیب اتیلن و پروپیلن، تصاعد کمتر گازهای گل‌خانه‌ای، صرفه جویی چشمگیر در انرژی و قابلیت کاهش محصولات کم‌ارزش سنگین.

فرآیند TCC، بطور انتخاب‌پذیر باعث تولید اولفین‌های سبک می‌گردد [۷]. در این فرآیند خوراک هیدروکربنی و بخار رقیق کننده 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 با سرعت در 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 می‌گردد. نمایی از فرآیند شکست حرارتی در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۸]. بخار برای کاهش باقیمانده کک در راکتور و افزایش گزینش‌پذیری اولفین‌های سبک به خوراک اضافه می‌شود [۹].

شکست حرارتی فرآیندی گرماگیر است که حرارت مورد نیاز برای این فرآیند توسط مشعل‌هایی که در جداره کوره قرار گرفته‌اند، تامین می‌شود.



شکل ۱-۱ نمای کلی از واحد شکست حرارتی [۸]

مهمترین بخش 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 کوره حرارتی قرار دارد و حرارت مورد نیاز آن توسط مشعل‌های کوره، تامین می‌شود. کوره‌ی شکست حرارتی از سه قسمت جابجایی، تشعشعی و دودکش تشکیل شده‌است. در منطقه جابجایی از انرژی باقیمانده در گازهای احتراق، به منظور گرم کردن خوراک هیدروکربنی و بخار رقیق کننده که در دمای شروع واکنش قرار دارند، استفاده می‌شود. پس از پیش گرم شدن، خوراک و بخار رقیق کننده به منطقه تشعشع وارد شده و با دریافت انرژی بیشتر در این منطقه واکنش‌های شکست حرارتی اتفاق می‌افتد. 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 فن بسمت بیرون هدایت می‌شود [۸].