بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی

موضوع:

ساخت نانو کاتالیست ZSM-5

استاد راهنما:

دکتر مجید تقی زاده

استاد مشاور:

دکتر علی الیاسی

نگارش:

سیده سمانه حسینی

بهمن ۸۹

دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

دانشکده مهندسی شیمی

پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد در رشته مهندسی شیمی

موضوع:

ساخت نانو کاتالیست ZSM-5

استاد راهنما:

دکتر مجید تقی‌زاده

استاد مشاور:

دکتر علی الیاسی

اساتید داور:

دکترکامیار موقرنژاد

دکترمحمد حسن ایکانی

نگارش:

سیده سمانه حسینی

بهمن۸۹

باسمه تعالي

دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

معاونت آموزشي
تحصيلات تكميلي

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

نام و نام خانوادگی دانشجو: سیده سمانه حسینی — شماره دانشجوئی : ۸۷۵۳۷۱۰۰۳

رشته تحصیلی : مهندسی شیمی — مقطع : کارشناسی ارشد

سال تحصیلی : اول ۹۰-۸۹

عنوان پایان نامه :

" ساخت نانو کاتالیست zsm_5 "

تاریخ دفاع : ۸۹/۱۱/۱۲

نمره پایان نامه (به عدد) : ۱۹/۵

نمره پایان نامه (به حروف) : نوزده و نیم

هیات داوران :

استاد راهنما : دکتر مجید تقی زاده — امضا

استاد مشاور : دکتر علی الیاسی — امضا

استاد مدعو : دکتر کامیار موقر نژاد — امضا

استاد مدعو: دکتر محمد حسن ایکانی — امضا

نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی : دکتر احمد رحیم پور — امضا

دانشگاه صنعتی (نوشیروانی) بابل
آموزش دانشکده
مهندسی شیمی

سپاسگزاری

اکنون که به فضل و اراده خداوند رحمان، موفق به تنظیم و تدوین این پایانامه شده ام وظیفه خود می دانم از تمام عزیزانی که به هر نحو، در اجرای پروژه و پیشرفت آن یاری رسان من بودند تشکر و قدردانی کنم:

با تشکر و سپاس فراوان از استاد راهنما ارجمندم **جناب آقای دکتر مجید تقی زاده** و همچنین استاد مشاور گرامی **جناب آقای دکتر علی الیاسی** به پاس تمام زحمت ها و راهنمایی های دلسوزانه و سعه صدر و تلاشی خستگی ناپذیر، راهنمای اینجانب در انجام این پروژه بوده اند.

با تشکر و سپاس ویژه از جناب آقای **مهندس فریدون یاری پور**، که افتخار داشتم از یاری ایشان بهره مند گردم.

تقدیم به پدر و مادر و همسر عزیزم

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری فداکار و همسری مهربان نصیبم ساخته تا در سایه درخت پربار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

آموزگارانی که برایم زندگی؛ بودن و انسان بودن را معنا کردند حال این برگ سبزی است تحفه درویش تقدیم به آنان و به همه ی آنهایی که دوستشان دارم و دوستم می دارند.

چکیده :

هدف اصلی انجام این پروژه، ساخت نانو کاتالیست زئولیتی ZSM-5 به روش هیدروترمال، بررسی ساختار و شکل شناسی کاتالیست ها و بررسی عملکرد کاتالیستی آن در سنتز دی متیل اتر (DME) می باشد تا بهترین کاتالیست انتخاب شود.

در ابتدا آزمایش ها با استفاده از روش طراحی آزمایش (طراحی عاملی کامل[1]) تعیین شدند. نمونه کاتالیست های زئولیتی با نسبت Si/Al برابر۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ در دماهای برابر۱۷۰، ۱۸۰ و ۱۹۰ درجه سانتیگراد ساخته شده و تاثیر این پارامترها روی خواص زئولیت سنتزی مورد بررسی قرار گرفت. ساختار و شکل شناسی کاتالیست ها توسط روشهای آنالیز XRD, SEM , NH_3-TPD ,TGA/DTA و BET مطالعه گردید. نتایج نشان داد کاتالیست Z1 (Si/Al=۱۰۰ و T=۱۷۰ ^oC) بیشترین میزان اسیدیته و مساحت سطح و کمترین اندازه کریستال را داراست. آزمون راکتوری در یک راکتور بستر ثابت تحت شرایط عملیاتی یکسان (T=۵۷۳ K، P=۱ atm، WHSV=۲۶/۰۷ h^{-1}) بر روی کاتالیست ها انجام شد. برای به دست آوردن میزان تبدیل تعادلی، آزمایشاتی با WHSV های مختلف بر روی یکی از کاتالیست ها (Z1) انجام شد. کاتالیست بهینه به مدت ۳۰ ساعت مورد آزمون راکتوری قرار گرفت تا پایداری آن بررسی شود. مطابق نتایج آزمایشگاهی کاتالیست ZSM-5 با نسبت Si/Al برابر ۱۰۰ و دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد بیشترین فعالیت را در آبگیری از متانول و تولید دی متیل اتر داشت.

واژهای کلیدی: زئولیت ZSM-5، هیدروترمال، دی متیل اتر DME، طراحی آزمایش

[1] Full factorial

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: دی‌متیل اتر و کاتالیست‌های فرآیند سنتز غیرمستقیم دی‌متیل اتر

۱-۱- مقدمه ۲

۱-۲- دی‌متیل اتر ۳

۱-۳- خواص فیزیکی و شیمیایی دی‌متیل اتر ۵

۱-۴- کاربردهای DME ۷

۱-۵- روش‌های تولید DME ۸

۱-۵-۱- سنتز غیرمستقیم یا دو مرحله‌ای (آبگیری از متانول) ۱۰

۱-۵-۲- سنتز مستقیم (تک مرحله‌ای) DME از گاز سنتز ۱۲

۱-۵-۳- سنتز همزمان متانول و DME ۱۳

۱-۶- کاتالیست های سنتز DME ۱۴

۱-۷- کاتالیست های جامد- اسیدی ۱۶

۱-۷-۱- گاما-آلومینا ۱۷

۱-۷-۲- SiO_2/Al_2O_3 ..... ۱۷

۱-۷-۳- آلومینیوم‌فسفات ۱۸

۱-۷-۴- زئولیت ها ۱۸

۱-۸- ترکیب شیمیایی و ساختار کریستالی زئولیت ها ۲۰

۱-۹- انواع کاتالیست‌های زئولیتی در فرآیند آبگیری متانول ۲۳

۱-۹-۱- پنتاسیل ۲۳

۱-۹-۲- چابازیت ۲۶

۱-۹-۳- موردنیت ۲۷

فصل دوم: روش های ساخت نانو کاتالیست ها

۲-۱ مقدمه ۲۹

۲-۲- نانو کاتالیست ها ۲۹

۲-۳- روش تولید نانو کاتالیست ۳۰

۲-۳-۱- سل ژل ۳۰
۲-۳-۲- هم رسوبی ۳۲
۲-۳-۳- آبی حرارتی ۳۳
۲-۳-۴- میکرو و نانو امولسیون ۳۴
۲-۳-۵- تبخیر لیزری ۳۵
۲-۴- ساخت نانو زئولیت ۳۶
۲-۴-۱- روش رفلاکس ۳۶
۲-۴-۲- بلورینگی اتمسفری با دانه های سیلیس ۳۷
۲-۴-۳- روش هیدروترمال ۳۷
فصل سوم: طراحی فاز عملیاتی و بررسی دستگاه‌های آزمایشگاهی
۳-۱- مقدمه ۳۹
۳-۲- روش کلی تحقیق ۳۹
۳-۳- طراحی آزمایش ها ۴۰
۳-۴- تجهیزات مورد نیاز برای تولید DME از فرآیند آبگیری متانول ۴۳
۳-۴-۱ بخش ساخت و آماده سازی کاتالیست ۴۴
۳-۴-۱-۱ ساخت کاتالیست ۴۴
۳-۴-۱-۲ آماده سازی کاتالیست ۴۶
۳-۴-۲- بخش بررسی خصوصیات کاتالیست ۴۸
۳-۴-۲-۱ آنالیز حرارتی (Thermal Analysis) ۴۸
۳-۴-۲-۲ اندازه‌گیری مساحت سطح کاتالیست با روش BET ۴۹
۳-۴-۲-۳ دفع به روش برنامه ریزی دمایی (Temperature-Programmed Desorption یا TPD) ۵۰
۳-۴-۲-۴ پراش سنجی اشعه ایکس (X-Ray Diffraction یا XRD) ۵۲
۳-۴-۲-۵ میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy یا SEM) ۵۵
۳-۴-۳- آزمون راکتوری کاتالیست ها ۵۶
۳-۴-۳-۱ مشخصات کلی دستگاه کاتاتست ۵۷
۳-۴-۳-۲ مشخصات اجزای تشکیل دهنده دستگاه کاتاتست ۵۸
۳-۴-۳-۳ عملیات آزمون راکتوری کاتالیست‌ها ۵۹
فصل چهارم: نتایج آزمایشگاهی و بحث
۴-۱- مقدمه ۶۴
۴-۲- ساخت نانو کاتالیست های ZSM-5 ..... ۶۵

۴-۳- بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست ها ۶۹
۴-۳-۱- تعیین دمای کلسیناسیون نمونه های خشک شده با آزمون TGA ۷۰
۴-۳-۲- آزمون پراش سنجی اشعهٔ ایکس (XRD) نمونه ها ۷۱
۴-۳-۳- اندازه گیری اندازه کریستال ها با استفاده از روش XRD ۷۷
۴-۳-۴- آزمون اندازه‌گیری مساحت سطح نمونه‌ها با روش BET ۷۸
۴-۳-۵-آزمون اندازه‌گیری میزان اسیدیته سطح نمونه‌ها با روش NH_3-TPD ۷۹
۴-۳-۶- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۸۲
۴-۴- آزمایش راکتوری ۸۴
۴-۴-۱ - ارزیابی راکتوری کاتالیست ها : ۸۵
۴-۴-۲ - بررسی اثر دبی خوراک ۸۸
۴-۴-۳- بررسی عملکرد و پایداری طولانی‌مدت کاتالیست بهینه ۹۰
۴-۴-۵- بررسی اثر آب در خوراک ۹۱
۴-۴-۶- بررسی نتایج با استفاده از نرم افزار MINI TAB ۹۲
۴-۴-۶-۱- بهره دی متیل اتر به عنوان پاسخ ۹۳
فصل پنجم: جمع بندی و پیشنهاد
۵-۱- نتایج ۹۷
۵-۳- پیشنهادها ۹۸
منابع ۹۹
پیوست ها ۱۰۳

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

فصل اول –

شکل ۱ - ۱: دی‌متیل اتر ۴

شکل ۱ - ۲:تبدیل تعادلی گاز سنتز در دمای ۲۶۰°C و فشار ۵atm ۱۰

شکل ۱ - ۳: طرح نمودار فرایند سنتز غیرمستقیم دی‌متیل اتر ۱۱

شکل ۱ - ۴: طرح نمودار جریان فرآیند سنتز مستقیم DME ۱۳

شکل ۱ - ۵: طرح نمودار جریان روش تولید همزمان DME/MeOH ۱۴

شکل ۱ - ۶: انواع سایت های اسیدی در کاتالیست‌های آلومینیوم‌فسفات ۱۸

شکل ۱ - ۷: سایت T شکل چهاروجهی ۲۰

شکل ۱ - ۸: توپولوژی حفره های داخلی زئولیت ها ۲۲

شکل ۱ - ۹: شمایی از ZSM-5 با کانال هایی با حلقه های ۱۰ عضوی ۲۳

شکل ۱ - ۱۰: ساختار ۱۰ حلقه های زئولیت ZSM-5 و ساختار تعادلی کلاستر اتمی ۲۵

شکل ۱ - ۱۱: ساختار شماتیک زئولیت چابازیت ۲۶

فصل دوم –

شکل ۲ - ۱: تشکیل میسل معکوس در ژل حاوی سورفکتانت ۳۶

فصل سوم –

شکل ۳ - ۱: شمای کلی مراحل انجام تحقیقات ۳۹

شکل ۳ - ۲: شمای همزن مکانیکی و راکتور استنلس استیل با پوشش تفلونی ۴۶

شکل ۳ - ۳: شمای کلی آون ۴۷

شکل ۳ - ۴: شمای کلی پمپ هوا و کوره الکتریکی تیوپی ۴۷

شکل ۳ - ۵: PFD دستگاه کاتاتست ۵۷

شکل ۳ - ۶: شمای دستگاه کاتاتست ۵۸

شکل ۳ - ۷: تغییرات دانسیته محلول متانول در آب در دمای آزمایشگاه ۶۱

شکل ۳ - ۸: شمای دستگاه گاز کروماتوگراف به‌همراه سیستم کنترلر آن ۶۲

فصل چهارم –

شکل ۴ - ۱: نمودار TGA/DTA کاتالیست Z1 خشک شده ۷۰

شکل ۴ - ۲: الگوی XRD نمونه زئولیت Z1 ..... ۷۱

شکل ۴ - ۳: الگوی XRD نمونه زئولیت Z2 ..... ۷۲

شکل ۴ - ۴: الگوی XRD نمونه زئولیت Z3 ..... ۷۲

شکل ۴ - ۵: الگوی XRD نمونه زئولیتZ4 ..... ۷۳

شکل ۴ - ۶: الگوی XRD نمونه زئولیت Z6 ..... ۷۳

شکل ۴ - ۷: الگوی XRD نمونه زئولیت Z7 ..... ۷۴

شکل ۴ - ۸: الگوی XRD نمونه زئولیت Z7 ..... ۷۴

شکل ۴ - ۹: الگوی XRD نمونه زئولیت Z8 ..... ۷۵

شکل ۴ - ۱۰: الگوی XRD نمونه زئولیت Z9 ..... ۷۵

شکل ۴ - ۱۱: نمودار مقایسه‌ای الگوهای XRD کاتالیست‌های ساخته شده ۷۶

شکل ۴ - ۱۲: ایزوترم‌های جذب/واجذب نیتروژن برای نمونه کاتالیست‌های منتخب ۷۸

شکل ۴ - ۱۳: نمودار NH_3-TPD کاتالیست Z3 ..... ۸۰

شکل ۴ - ۱۴: نمودار NH_3-TPD کاتالیست Z6 ..... ۸۰

شکل ۴ - ۱۵: نمودار NH_3-TPD کاتالیست Z7 ..... ۸۱

شکل ۴ - ۱۶: نمودار NH_3-TPD کاتالیست Z8 ..... ۸۱

شکل ۴ - ۱۷: نمودار NH_3-TPD کاتالیست Z9 ..... ۸۲

شکل ۴ - ۱۸: آنالیز SEM کاتالیستZ1 ..... ۸۳

شکل ۴ - ۱۹: آنالیز SEM کاتالیست Z4 ..... ۸۳

شکل ۴ - ۲۰: میزان تبدیل متانول در کاتالیستهای مختلف ۸۷

شکل ۴ - ۲۱: میزان گزینشپذیری نسبت به دیمتیل اتر بر روی کاتالیستهای مختلف ۸۴

شکل ۴ - ۲۲: میزان بهره دیمتیل اتر بر روی کاتالیستهای مختلف در حالت پایا ۸۸

شکل ۴ - ۲۳: تغیرات درصد تبدیل متانول با میزان WHSV در کاتالیست Z1 ..... ۹۰

شکل ۴ - ۲۴: آزمون پایداری طولانی‌مدت کاتالیست Z1 در واکنش آبگیری از متانول ۹۱

شکل ۴ - ۲۵: اثر پارامتر نسبت مولی Si/Al و دما مختلف بر بهره دی متیل اتر ۹۴

شکل ۴ - ۲۶: اثر متقابل نسبت مولی Si/Al و دما مختلف بر روی بهره دی متیل اتر ۹۴

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

فصل اول -

جدول ۱ - ۱: خواص DME در مقایسه با سایر سوخت‌ها ۷

جدول ۱ - ۲: مشخصات زیست محیطی، ایمنی و بهداشتی DME ۷

جدول ۱ - ۳: واکنش‌های مهم در تولید DME ۹

جدول ۱ - ۴: ویژگی های مشخصه آلومیناسیلیکات ها ۲۳

فصل سوم -

جدول ۳ –۱:عامل ها و سطوح بکار برده شده در طراحی آزمایش ۴۳

جدول ۳ - ۲: طرح آزمایش انتخابی با استفاده از عامل کامل ۴۳

جدول ۳ - ۳: تغییرات جرم حجمی محلول متانول در آب در دمای $۲۵^{o}C$ ۶۰

جدول ۳ - ۴: مشخصات مخلوط استاندارد گازی ۶۲

فصل چهارم –

جدول ۴ - ۱: نامگذاری کاتالیست ها ۶۶

جدول ۴ - ۲: نتایج محاسبات مقادیر مواد اولیه مورد نیاز برای ساخت کاتالیست ZSM-5 ..... ۶۷

جدول ۴ - ۳: اندازه کریستال های ZSM-5 ..... ۷۷

جدول ۴ - ۴: نتایج آزمون BET نمونه کاتالیست‌های منتخب ۷۸

جدول ۴ - ۵: میزان اسیدیته سطح نمونه کاتالیست‌های منتخب ۷۹

جدول ۴ - ۶: نتایج عملکرد راکتوری کاتالیستهای زئولیت ZSM-5 در واکنش آبگیری از متانول ۸۶

جدول ۴ - ۷: درصد تبدیل متانول در دبی های مختلف خوراک ورودی ۸۹

جدول ۴ - ۸: مقایسه حضور و عدم حضور آب در خوراک بر عملکرد کاتالیست بهینه‌ی Z1 در واکنش آبگیری متانول ۹۲

جدول ۴ - ۹: تحلیل واریانس برای بهره دی متیل اتر ۹۵

فهرست علائم و اختصارات

دی متیل اتر	DME
تغییرات آنتالپی	ΔH
میکروسکوپ الکترونی روبشی	SEM
دور در دقیقه	rpm
درجه سانتی گراد (Celsius)	^{o}C
درجه کلوین (Kelvin)	K
واحد فشار بر حسب اتمسفر (Atmosphere)	atm
پراش‌سنجی پرتو ایکس	XRD
طول موج پرتو ایکس (آنگستروم)	λ
زاویه تابش	θ
کمیسیون مشترک استانداردهای پراش‌سنجی پودر	JCPDS
اندازه بلورها	L
طول پهنای پیک	β
آشکارساز یونش شعله ای	FID
آشکارساز رسانش حرارتی	TCD
دستگاه کروماتوگرافی گازی	GC
پهنای پیک در نصف ارتفاع	FWHM
سرعت فضایی	WHSV
بازده	Y
گزینش پذیری	S

فصل اول

دی‌متیل اتر وکاتالیست‌های فرآیند

سنتز غیرمستقیم دی‌متیل اتر

۱-۱- مقدمه

امروزه بحران انرژی را می‌توان یکی از مهمترین معضلات بشر دانست. بنابراین استفاده بهینه از تمامی مشتقات نفتی در چنین زمانی، فکری کاملاً پسندیده و معقول می‌باشد. قرن بیست و یکم عصر گاز طبیعی است، به همان صورتی که زغال‌سنگ، سوخت قرن بیستم بود.

در وضعیت فعلی اقتصاد جهانی، گاز طبیعی به عنوان سوخت خانگی و صنعتی، سوخت برای تولید برق، ماده اولیه صنایع شیمیایی و پتروشیمی مصرف می‌گردد. اما کاربردهای جدیدی از این ماده در تولید مواد شیمیایی نظیر دی‌متیل اتر که به عنوان سوخت خودروها می‌تواند مورد مصرف قرار گیرد، نیز در حال توسعه و اقتصادی شدن به صورت تولید انبوه هستند. مقایسه فرآیندهای تبدیل گاز طبیعی به DME[1] و LNG نشان می‌دهد که فرآیند تولید دی‌متیل اتر به دلیل استفاده از میادین گازی، با ظرفیت کوچک و متوسط می‌تواند در آینده‌ای نزدیک رشد و گسترش بیشتری، به دلیل کاهش هزینه‌های جانبی داشته باشد. همچنین برآورد کارشناسان نشان داده است که احداث و تولید واحدهای LNG در میادین گازی با ظرفیت کم و متوسط از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد. نتیجه‌گیری برآورد اقتصادی- فنی کارشناسان نشان می‌دهد که روش‌های تولید الفین، DME و محصولات GTL برای کشور ایران بسیار مناسب می‌باشند و شایسته است که در مورد آنها توجه لازم مبذول شود.

از طرف دیگر، با در نظر گرفتن شرایط سیاسی و اقتصادی در جهان و مزیت‌های کشورمان، با استفاده از فن‌آوری شناخته شده تبدیل گاز طبیعی به سوخت مایع مورد نیاز وسائل نقلیه (GTL)، می‌توان گاز طبیعی را به فرآورده‌هایی از جمله متانول، دی‌متیل اتر و سایر فرآورده‌های میان تقطیری مانند بنزین، گازوئیل و نفت سفید تبدیل نمود. با این روش گاز طبیعی که ارزان‌ترین نوع انرژی است به سوختی پاک با ارزش افزوده مناسب تبدیل می‌شود. توسعه شبکه گازرسانی موجود، احداث این تأسیسات را در هر نقطه از کشور میسر می‌سازد که فرصت اشتغال‌زایی در مناطق محروم و صرفه‌جویی در حمل و نقل فرآورده‌ها از مزیت‌های آن است. با توجه به مایع بودن

[1] Dimethylether

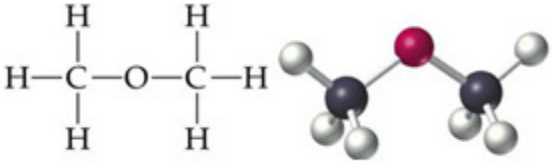
سوخت تولیدی، مشکلات تغییر زیرساخت‌های حمل و نقل را نخواهیم داشت. محصول نهایی این فن‌آوری در مقایسه با فرآورده‌های پالایشی نفت‌خام دارای کیفیتی برتر و آلایندگی کمتری است به همین دلیل از آنها به عنوان افزودنی برای افزایش کیفیت فرآورده‌های پالایشی نیز می‌توان استفاده کرد. با افزایش نگرانی‌های زیست محیطی و وضع استانداردهای خاص و در نتیجه افزایش تقاضای جهانی پالایشگاه‌ها برای نفت سبک مسلماً محصولات این فن‌آوری از مرغوبیت بیشتری برخوردار خواهند بود. این فناوری ما را قادر می‌سازد تا بدون مواجهه با چالش‌های پیش روی خط لوله (تنش‌های سیاسی و تعرفه‌ها) و محدودیت‌های بازاری پیش روی گاز طبیعی مایع (LNG) اقدام به کسب درآمد ارزی از منابع گازی بنماییم. مهم‌تر اینکه مشتریان این فرآورده‌ها، واحدهای سیاسی کشورها نبوده بلکه به صورت تک محموله در بورس‌های نفتی معامله می‌شود. [۱، ۲ و ۳].

۱-۲- دی‌متیل اتر

به لحاظ تاریخی کشف دی متیل اتر که ساده‌ترین گونه از خانواده اترها است به سال ۱۸۶۵میلادی توسط الکساندر ویلیامسون[1] بر می گردد. این ماده دارای ساختار ساده به شکل دو گروه متیل متصل به اکسیژن است (CH_3-O-CH_3) که عموماً از جایگزینی یک گروه متیل به جای هیدورژن متصل به اکسیژن در متانول (CH_3OH) به دست می‌آید. از این ترکیب شیمیایی تا امروز استفاده مهمی نشده و هنوز بصورت جدی وارد عرصهٔ صنعت و تجارت نگردیده است. حال آنکه با مشخص شدن خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب و جالب توجه این ماده محققین و متخصصان زیادی به تحقیق پیرامون تولید و کاربرد این ترکیب با ارزش پرداخته اند. پس از انتشار نتایج این تحقیقات، مطالعات زیادی در زمینه این ماده در مراکز تحقیقاتی دانشگاهی و صنعتی انجام و بررسی فرآیند تولید تجاری این ماده مورد توجه شرکت های فعال نفتی قرار گرفت. از اوایل سال ۱۹۸۰ به دلیل مشخص شدن کاربردهای جدید این ماده پژوهش ها به طور جدی تر مورد بررسی قرار گرفت. به

[1] - Alexander Wiliamson

طوری که امروزه تحقیقات وسیعی در زمینه توسعه پارامترهای موثر بر فرآیندهای تولید از جمله نـوع کاتالیسـت و راکتور در حال انجام می باشد.



شکل ۱ - ۱: دی‌متیل اتر

از چندین سال قبل شرکت هایی نظیر Haldor Topsoe A/S , Air Product و NKK Corporation فعالیتهای پژوهشی خود را در مقیاس های مختلف به منظور دستیابی به فناوری تولید این ماده آغاز کرده اند [۴].

تولید اولیه این ماده به روش آبگیری از متانول انجام گردیده است و تا دهه پیش استفادهٔ مهم و چشمگیری از آن در صنایع وجود نداشت . با رشد و افزایش علم و دانش شیمی- مهندسی شـیمی بـه تـدریج دی متیـل اتـر (DME) وارد عرصهٔ صنعت شد

از دیگر دلایلی که باعث مطرح شدن DME شده است عبارتست از :

- قیمت بسیار پایین گاز طبیعی و وفور آن بخصوص در منطقهٔ خاورمیانه بعنـوان یـک منبـع عظـیم انـرژی و از طرفی مشکلات نقل و انتقال گاز طبیعی و ذخیره سازی آن و دور بودن بازارهای مصرف آن از مخازن موجود.
- افزایش محدودیت‌های زیست محیطـی در مـورد آلـودگی هـای حاصـل از سـوختهای فسـیلی و تـلاش بـرای جایگزینی سوختهای نو.
- حصول نتایج عالی از آزمایشهای انجام شده برای جایگزینی DME با سوخت‌های دیزل متداول و LPG
- گسترش روزافزون دانش و تجربه در زمینه تبدیل مستقیم گاز سنتز حاصل از گاز طبیعی به DME

با استفاده از روش مستقیم تبدیل گاز سنتز به DME کاهش قابل توجهی در هزینـه و لـذا قیمـت تمـام شده DME حاصل خواهد شد که زمینه ساز طرح مقوله ای جدید به نـام سـنتز مسـتقیم DME از گـاز سـنتز

تحت عنوانSTD[1] گردیده است. در حال حاضر که بیش از ۲۰ سال از آغاز بحث جدی در این زمینه می‌گذرد، شرکتهای مختلفی در حال بررسی نهایی جهت تدوین دانش فنی برای احداث نخستین واحدهای تجاری فرآیند تبدیل مستقیم گاز سنتز به DME می‌باشند.

در ایران با وجود یکی از بزرگترین منابع گازی جهان (مقام دوم پس از روسیه) و با اتکا به دانش و تجربه نسبتا بالای متخصصین کشور که در زمینه فرآیندهای گاز طبیعی و تبدیل گاز طبیعی به مواد با ارزش افزوده بالاتر و قابل حمل و نقل (Methanol ,DME ,GTL) مطالعات و تحقیقات قابل توجهی در این زمینه در صنایع پتروشیمی آغاز گردیده است. به دلیل اهمیت زیاد DME در کاربردهای جدید نظیر جایگزینی سوخت دیزل و LPG ، CFC[2] و حدواسط مهم در تولید ترکیبات شیمیایی و پتروشیمیایی، در سال های گذشته فعالیت‌های تحقیقاتی زیادی در اقصی نقاط جهان به منظور توسعه و اقتصادی نمودن فرآیندهای تولید این ماده شروع شده است.

در فصل حاضر ابتدا به خواص فیزیکی- شیمایی و کاربردهای DME اشاره شده و در ادامه روشهای تولید DME بررسی خواهد شد.

۱-۳- خواص فیزیکی و شیمیایی دی‌متیل اتر

دی‌متیل اتر، یکی از انواع اترها (ساده‌ترین اتر) و از گروه هیدروکربن‌های اکسیژن‌دار می‌باشد. این ماده با جرم ملکولی ۴۶/۰۷ در شرایط محیط به صورت گاز بوده و بی‌رنگ است. این ماده بویی اتر گونه داشته و به شدت آتشگیر است. نقطه جوش نرمال آن $-۲۵^{o}C$ بوده و در دمای محیط ($۲۵^{o}C$) فشار بخار اشباع آن، ۶/۱atm می‌باشد. برخلاف متانول سوختن این ماده با نورمرئی همراه است. دی‌متیل اتر خورنده نیست و با توجه به فشار بخار محیطی آن می‌توان دریافت که به راحتی مایع می‌شود. دی‌متیل اتر از نظر خصوصیات فیزیکی شبیه به LPG که عمدتاً دربرگیرنده پروپان و بوتان است، می‌باشد؛ لذا با تغییر اندکی در جنس آب‌بندی واشرها و

[1] - Syngas To DME
[2] - Chloro Fluorocarbons

تنظیمات وسایل گازسوز می‌توان از کلیه تجهیزات بکار رفته در گاز مایع، برای نگهداری و انتقال دی‌متیل اتر استفاده کرد، از اینرو ماده می تواند جایگزین مناسبی برای LPG در مصارف حرارتی و خانگی باشد.

میزان انرژی حرارتی دی متیل اتر بالاست و از این جنبه نیز به عنوان یک منبع انرژی جدید، مد نظر قرار گرفته است. این ماده به لحاظ زیست محیطی کاملا سازگار است، به نحوی که در حال حاضر در کپسول‌های اسپری مواد در تماس با بدن انسان به کار می‌رود. نیم‌عمر آن در جو زمین یک روز است و در لایه تروپوسفر جو کاملاً تجزیه می‌شود، لذا برای لایه ازون هم بی‌ضرر می‌باشد. به لحاظ شیمیایی نسبتاً بی‌اثر و غیرخورنده، غیر سرطان‌زا و غیر سمی بوده و در تماس طولانی با هوا تولید پراکسیدهای آلی نمی‌کند. به دلیل عدم وجود پیوندهای کربن-کربن و نیز دارا بودن محتوی اکسیژن زیاد، انتشار دود و ذرات معلق از آن بسیار کم است. همچنین عدم وجود گوگرد و آروماتیک در آن، یک عامل کلیدی در خواص برجسته عدم آلودگی هوای آن می‌باشد. به علاوه تولید اکسیدهای ازت و گازهای گلخانه‌ای آن هم کم است. دی‌متیل اتر به واسطه داشتن عدد ستان بالا (۶۰ به جای ۳۸ تا ۵۳ نفت گاز) می‌تواند یک جایگزین مناسب برای نفت‌گاز به عنوان سوخت موتورهای دیزل باشد. در جدول ۱-۱ خواص فیزیکی دی‌متیل اتر ،و چند سوخت دیگر آورده شده است. مشخصات زیست محیطی، ایمنی و بهداشتی دی‌متیل اتر نیز در جدول ۱-۲ گردآوری شده است.