

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

٢٠٣

۱۳۷۸ ۴۰ ۲۰

دانشگاه شهید بهشتی (ملی)

دانشکده علوم



پایان نامه

جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی

گرایش شیمی فیزیک

تحت عنوان

**تبدیل کاتالیستی متانول به فرمالدئید**

استاد مشاور

دکتر منصور زاهدی

استاد راهنما

دکتر محمد حسن پیروی

پژوهشی و نگارشی

آرتا پیشیار

نیر ۱۳۷۷

۱۳۷۸/۲

۲۴۳۰۲

این پایان نامه را تقدیم می‌کنم

به پدر عزیزم

که همواره در سخت‌ترین شرایط یار و یاور و پشتیبان من بود.

به مادر مهربانم

که در سخت‌ترین شرایط دلسوز و مشوق و غمخوار من بود.

بدون کمک این عزیزان غلبه کردن بر کوهی از مشکلاتی که بر سر راه

تحصیلاتم وجود داشت، ممکن نبود.

## تقدیر و تشکر:

برای ارائه این پایان نامه مدت یک سال و نیم وقت صرف شد که در راه انجام آن مشکلات و موانع بسیاری وجود داشت. لذا بر خود لازم می‌دانم از عزیزانی که بنحوی مرا در انجام این پروژه یاری نموده‌اند قدردانی نمایم. از استاد راهنمای فرزانه و گرانقدر خویش، جناب آقای دکتر محمد حسن پیروی که با راهنمایی‌ها و ارشادات خویش مرا در انجام هر چه بهتر این پروژه یاری فرمودند، صمیمانه سپاسگزارم. از جناب آقای دکتر منصور زاهدی مدیریت محترم گروه شیمی که از مشکلات بنده آگاهی داشتند و صمیمانه در جهت رفع موانع موجود بر سر راه ارائه این پروژه اقدام می‌فرمودند، بی‌نهایت سپاسگزارم. همچنین از جناب آقای داورانی در بخش تحقیقاتی و از دوستان عزیزم در آزمایشگاه آقایان حسین شرانلو و نجف آهوپای که بنده را یاری کردند، تشکر می‌کنم.

## چکیده

امروزه تولید فرمالدئید بعنوان یک محصول شیمیایی پر مصرف در زمینه‌های مختلف صنعتی، پزشکی و کشاورزی مورد توجه است.

تولید انبوه فرمالدئید با استفاده از فرایند صنعتی تبدیل کاتالیستی متانول به فرمالدئید میسر گردیده و طی دو فرایند انجام می‌گیرد. فرایند اول دهیدروژناسیون کاتالیستی متانول به فرمالدئید و فرایند دوم اکسیداسیون کاتالیستی متانول به فرمالدئید می‌باشند. فرایند صنعتی اکسیداسیون متانول به فرمالدئید بعلت سهولت طراحی پروسه صنعتی و کم هزینه بودن آن حائز اهمیت است. لذا آزمایشات با هدف مطالعه این فرایند به کمک کاتالیست مس و نقره انجام گرفت. ابتدا کاتالیست  $\text{Cu/SiO}_2$  و کاتالیست‌های  $\text{Ag/SiO}_2$  با درصدهای متفاوت به روش تلقیح ساخته شد. کاتالیست‌های ساخته شده بعد از انجام مراحل خشک کردن و کلسینه کردن، به کمک جریان هیدروژن احیاء شدند. آزمایشات تحت شرایط مختلف از نظر دما، دبی جریان گاز اکسیدان (اکسیژن)، غلظت اکسیدان، دبی ماده اولیه تبدیل شونده (متانول) و همچنین اثر اضافه شدن مقدار آب به خوراک متانول با استفاده از سیستم تست راکتوری انجام گرفت و مرحله به مرحله بهبود شرایط اعمال شد، تا بهترین شرایط که در آن مناسب‌ترین کاتالیست یعنی  $\text{Ag/SiO}_2$  ۱۵٪ بهترین راندمان را دارد، حاصل شد. در تمام مراحل آزمایش آنالیز نمونه‌های سنتز شده از طریق فرایند کاتالیستی بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی انجام گرفته است.

## فصل سوم : ساخت کاتالیستهای ناهمگن

۲۷	(۱-۳) مقدمه
۲۸	(۲-۳) ساختمان و مواد لازم برای تهیه کاتالیست
۲۸	(۱-۲-۳) پایه کاتالیست
۲۹	(۲-۲-۳) پروموتورها
۳۱	(۳-۲-۳) تسریع کننده
۳۱	(۳-۳) روشهای ساخت کاتالیست
۳۲	(۱-۳-۳) روش رسوب دادن و تشکیل ژلاتین
۳۳	(۲-۳-۳) مخلوط کردن
۳۳	(۳-۳-۳) تلقیح
۳۴	(۴-۳) عملیات لازم برای ساخت کاتالیست
۳۴	(۱-۴-۳) شستشو
۳۴	(۲-۴-۳) خشک نمودن
۳۵	(۳-۴-۳) شکل دادن کاتالیست
۳۵	(۴-۴-۳) تکلیس و فعال نمودن

## فصل چهارم : افت فعالیت کاتالیست ناهمگن

۳۷	(۱-۴) مقدمه
۳۹	(۲-۴) افت فعالیت کاتالیست ناشی از کلوخه شدن
۴۰	(۳-۴) افت فعالیت کاتالیست ناشی از نشست کک بر روی سطح ( فولینگ )
۴۰	(۴-۴) افت فعالیت ناشی از مسموم شدن

## صفحه

## عنوان

۴۰	۱-۴-۴) مکانیسم عمل سم
۴۱	۲-۴-۴) مسمومیت پذیری
	<b>فصل پنجم: مروری بر فرایند تبدیل متانول به فرمالدئید</b>
۴۳	۱-۵) مقدمه
۴۳	۲-۵) فرایندهای تبدیل کاتالیستی متانول به فرمالدئید
۴۳	۱-۲-۵) دهیدروژناسیون کاتالیستی متانول
۴۵	۲-۲-۵) تحقیقات انجام گرفته بر روی دهیدروژناسیون کاتالیستی متانول
۴۶	۱-۲-۲-۵) تحقیقات انجام گرفته بر روی کاتالیستهای فلزی
۴۷	۲-۲-۲-۵) تحقیقات انجام گرفته بر روی ترکیبات اکسیژن دار سدیم و لیتیم
۴۹	۳-۳-۵) اکسیداسیون کاتالیستی متانول
۵۰	۴-۳-۵) تحقیقات انجام گرفته بر روی اکسیداسیون کاتالیستی متانول
۵۲	۵-۳-۵) مقایسه دهیدروژناسیون و اکسیداسیون کاتالیستی متانول
	<b>فصل ششم: شرح آزمایشات</b>
۵۴	۱-۶) مقدمه
۵۴	۲-۶) ساخت و آماده سازی کاتالیست
۵۴	۱-۲-۶) روش ساخت کاتالیست (روش تلقیح)
۵۵	۲-۲-۶) کاتالیستهای ساخته شده
۵۵	۳-۲-۶) کلسیناسیون کاتالیستها
۵۶	۴-۲-۶) عمل احیاء کاتالیست
۵۶	۳-۶) سیستم تست راکتوری

۵۶	۱-۳-۶ شرح سیستم تست راکتوری
۵۸	۲-۳-۶ نحوه عمل دستگاه تست راکتوری
۵۹	۴-۶ شناسایی فرمالدئید
۵۹	۱-۴-۶ روشهای شناسایی کیفی
۶۰	۱-۱-۴-۶ شناسایی کیفی بوسیله معرف تالز
۶۰	۲-۱-۴-۶ شناسایی کیفی بوسیله معرف فهلینگ
۶۱	۲-۴-۶ روش شناسایی کمی
۶۱	۱-۲-۴-۶ شناسایی فرمالدئید بروش کروماتوگرافی گازی
۶۳	۲-۲-۴-۶ منحنی کالیراسیون
۶۴	۳-۲-۴-۶ ساخت استانداردها
۶۵	۵-۶ تست های راکتوری
۶۷	۱-۵-۶ انجام تستهای راکتوری روی کاتالیست مس
۶۸	۱-۱-۵-۶ اثر دما بر روی واکنش
۷۰	۲-۵-۶ انجام تست راکتوری بر روی کاتالیست نقره
۷۰	۱-۲-۵-۶ اثر دما بر واکنش
۷۱	۲-۲-۵-۶ مقایسه کاتالیست مس و نقره
۷۲	۳-۵-۶ انجام تست برای بدست آوردن شرایط مناسب روی کاتالیست نقره
۷۲	۱-۳-۵-۶ اثر افزایش جریان اکسیژن بر واکنش
۷۴	۲-۳-۵-۶ اثر کاهش غلظت اکسیژن بر واکنش
۷۵	۳-۳-۵-۶ اثر افزایش غلظت متانول



صفحه

عنوان

۷۶

۴-۳-۵-۶ اثر افزایش آب بر واکنش

۷۷

۵-۳-۵-۶ اثر افزایش در صد فلز فعال بر واکنش

۷۹

فصل هفتم: بحث و نتیجه گیری

۸۳

مراجع

۸۶

پیوست

بخش تئوری

مقدمه

## مقدمه

در ۶۰ الی ۷۰ سال اخیر با درک اهمیت کاتالیستها بویژه، کاتالیستهای فلزی در تولید مواد شیمیایی در اندازه‌های صنعتی تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه انجام گرفته است. انجام فرایندهای شیمیایی به کمک کاتالیستهای فلزی از این جهت مورد توجه قرار گرفته شده که طراحی آن در اندازه صنعتی بعلت اینکه در شرایط قابل حصولتری از نظر دما و فشار انجام می‌گیرند، راحت‌تر و کم هزینه‌تر است.

امروزه بسیاری از مواد شیمیایی با فرایند تبدیل کاتالیستی در صنعت تولید می‌گردند. از جمله این مواد شیمیایی می‌توان به تولید اسید بنزوئیک از تولوئن بوسیله کاتالیست فلزی تنگستن و مولیبدن که کاربرد فراوانی در زمینه صنایع غذایی و داروسازی دارد [۱] و همچنین از معروفترین این نوع فرایندها تهیه آمونیاک از نیتروژن و هیدروژن در حضور کاتالیست فلز آهن که به فرایند هابر مشهور است، نام برد.

تهیه کاتالیستی فرمالدئید از متانول بعلت در دسترس و ارزان بودن متانول و همچنین راحتی و کم هزینه‌تر بودن اجرای فرایند صنعتی آن، امروزه مورد توجه قرار گرفته و در حال حاضر تمامی فرمالدئید تولیدی در سطح جهان از اکسیداسیون متانول به کمک کاتالیست فلزی در حضور هوا تولید می‌گردد.

## تاریخچه تولید فرمالدئید

فرمالدئید در سال ۱۸۵۹ بوسیله باتلرو<sup>(۱)</sup> کشف شد ولی تولید آن از قرن حاضر آغاز شده است. هزینه کم تولید، خلوص بالا و توانایی شرکت در انجام واکنشهای شیمیایی متنوع فرمالدئید را به مهمترین ماده شیمیایی صنعتی و تحقیقاتی تبدیل کرده است [۲].

از نظر تاریخی فرمالدئید پیوسته از متانول تهیه شده است. در طی دهه‌های بعد از جنگ جهانی دوم در حدود ۲۰٪ از فرمالدئید تولید شده در ایالات متحده آمریکا بوسیله واکنش اکسیداسیون فاز گاز غیر کاتالیستی پروپان و بوتان تولید می‌گردد [۳].

این اکسیداسیون غیرگزینش پذیر یک طیف گسترده از محصولات جانبی تولید می‌نماید. تبدیل هیدروکربنهای با وزن مولکولی پائین با یک سیستم پیچیده جداسازی در یک دستگاه نیاز به انرژی با شدت زیاد دارد که با افزایش قیمت سوختها از نظر اقتصادی مقرون بصرفه نمی‌باشد لذا تکمیل روشهای تبدیل که کاملتر و گزینش پذیرتر عمل کنند احساس می‌شد و از این رو تولید فرمالدئید از متانول ترجیح داده شد [۴].

در تلاشهای انجام گرفته بعدی برای تولید فرمالدئید، تولید آن بوسیله یک فرایند مفید اکسیداسیون متان به فرمالدئید مورد توجه قرار گرفت. در این زمینه محدوده گسترده‌ای از شرایط انجام فرایند و کاتالیستها مطالعه شد. اما نتایج موفقیت آمیز و قابل قبول در زمینه تولید صنعتی آن حاصل نشد [۷-۱۵].

تولید فرمالدئید از متوکسیدکربن و هیدروژن از نظر شرایط اعمال دما و فشار غیر ممکن است. در سال ۱۹۶۶ فرایند تولید فرمالدئید بوسیله اکسیداسیون دی متیل اتر از نظر صنعتی در ژاپن مورد مطالعه و کار برد قرار گرفت ولی در مدت زمان کوتاهی کنار گذاشته شد [۱۰-۱۸]. امروزه تمامی فرمالدئید تجارتي در جهان از فرایند تبدیل کاتالیستی متانول بوسیله کاتالیستهای فلزی و یا کاتالیستهای اکسید فلزی با مخلوطی از بخار آب و هوا تولید می‌شود.

### اهمیت اقتصادی تولید فرمالدئید [۱۱]

ظرفیت جهانی تولید فرمالدئید در سال ۱۹۷۷ حدود  $10^6 \times 12/6$  تن فرمالدئید ۳۷٪ تخمین زده شده است.

ایالات متحده آمریکا، اروپای غربی و ژاپن تقریباً ۸۹٪ از کل ظرفیت تولید را در اختیار دارند. تقاضای جهانی برای فرمالدئید در سال ۱۹۷۶ تقریباً  $10^6 \times 7/5$  تن یعنی تقریباً ۶۰٪ ظرفیت

تولید را به خود اختصاص داده است.

قیمت فرمالدئید در چند کشور بین سالهای ۱۹۷۱ - ۱۹۷۸ در جدول زیر ارائه شده است.

جدول قیمت ۱۰۰ کیلوگرم فرمالدئید به دلار [ ۱۱ ]

	۱۹۷۱	۱۹۷۴	۱۹۷۶	۱۹۷۸
ایالات متحده	۷/۱	۷/۷	۱۰/۱	۱۲/۲
بلژیک	۷/۱	۸/۹	۱۰/۳	۱۲/۹
آلمان	۸/۲	۱۵/۷	۱۴/۷	۱۸/۹
هلند	۷/۷	۱۱/۵	۱۱/۷	۱۴/۷
ایتالیا	۷/۵	۹/۷	۱۰/۵	۹/۵
انگلستان	۷/۷	۱۰/۰	۱۱/۷	۱۴/۱
ژاپن		۱۰/۸	۱۴/۷	۲۰/۱

قبل از تصمیم سازمان کشورهای صادرکننده نفت مبنی بر افزایش قیمت نفت به میزان چهار برابر قیمت فرمالدئید کاملاً ثابت بود ولی بعد از آن قیمتها رو به افزایش نهاد، روند صعودی قیمت فرمالدئید طی سالهای ۱۹۷۴ به بعد نیز ادامه یافت.

با عنایت به این اطلاعات اهمیت اقتصادی بالا فرمالدئید مشخص می شود و به همین علت همچنان نیز تحقیقات در زمینه طرحهای صنعتی جدید و کم هزینه تر و تولید کاتالیستها با فعالیت و کارایی بهتر و بهینه کردن کاتالیستها قبلی ادامه دارد.

### کاربردهای فرمالدئید [ ۱۲ ]

فرمالدئید بعنوان یک واحد واسطه در ساختار شیمیایی در یک محدوده وسیعی از ترکیبات آلی از رزینهای آمینو و فنلیک تا کودهای شیمیایی کاربرد دارد که در زیر به شرح آنها می پردازیم:

تولید رزینهای آمینو و فنلیک: بیشترین استفاده از فرمالدئید در ساخت رزینهای فنلیک و آمینو می باشد که شامل ۵۵٪ از کل تقاضا را به خود اختصاص می دهد. دیگر کاربردهای مهم این

ترکیبات شامل ساخت محصولات چوبی و ترکیبات رزینهای ریخته‌گری و چسبهای پوشاننده می‌باشد.

تولید کودها: تقاضا برای تولید کودهای اوره - فرمالدئید حدود  $10^3 \times 900$  تن در سال تخمین زده شده است.

تولید رزینهای استال: که کاربرد فراوان در تولید محصولات ساختمانی دارند.

تولید فرمالین: که در زمینه‌های مختلف صنعتی و پزشکی کاربرد دارد.

### مشتقات فرمالدئید [۱۲]

فرمالدئید بصورت مشتقات پلی فرمالدئید و تری اکسان و تترااکسان در دسترس است. پلی فرمالدئید یا پارافرم یک مخلوط جامد از پلیمرهای خطی پلی اکسی متیلن گلیکول‌ها با زنجیره‌های باطول کم  $HO(CH_2O)_nH$  می‌باشد.

پلی فرمالدئید از تبخیر محلول حاوی ۵۰٪ فرمالدئید در شرایط خلاء تولید می‌شود.

حلالیت پلی فرمالدئید در آب بسیار کم است و در آب با PH های زیاد افزایش می‌یابد.

پلی فرمالدئید در تولید انواع رزینهای فنلیک، اوره‌ایک، رزورسینول و ملانین کاربرد دارد و بعنوان ضد قارچ و ضد باکتری استفاده می‌شود.

تری اکسان جامد بلوری بدون رنگ بصورت تریمر فرمالدئید است که با کمک کاتالیست اسیدی در حالت مایع فرمالدئید بوجود می‌آید و کاربردهای وسیعی در تهیه پلاستیک پلی استالی دارد.

### تولید فرمالدئید در ایران [۱۳]

در حال حاضر فرمالدئید در ایران بشکل محلول فرمالین توسط دو واحد تولیدی صنایع شیمیایی فارس و صنایع شیمیایی سینا (قدس) با ظرفیت ۳۳۰۰۰ تن در سال تولید می‌شود، که در بازار مصرف در زمینه‌های مختلف صنعتی از جمله در چسب‌سازی و در دام و طیور داری جهت ضد