بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکدة شيمي

گروه شيمي معدني

پـــا يـــا نـنـــا مـه

برای دریافت درجهٔ دکتری تخصصی در رشتهٔ شیمی معدنی

عنوان

تهیه کاتالیستهای جدید بر پایه فری سیلیکات و بررسی چگونگی احیای مجدد کاتالیستهای مستعمل صنعتی بر پایه اکسید آهن و ارزیابی فعالیت کاتالیزگری آنها در فرایند دهیدروژناسیون اتیل بنزن

استادان راهنما

دکتر معصومه خاتمیان

دکتر علي اکبر خاندار

استاد مشاور

دکتر محمد حقيقي

پژوهشگر

محمد قديري

تقدير و تشكر:

سپاس ايزد دانا را كه فرصت آموختنم بخشيد

در اينجا لازم ميدانم از كليه اساتيد بزرگواري كه افتخار شاگردي آنها را داشتم بخصوص از زحمات، راهنماييها و همكاريهاي مدبرانه و بيدريغ سركارخانم دكتر معصومه خاتميان و جناب آقاي پروفسورعلي اكبرخاندار به عنوان اساتيد راهنماي پايان نامه در جهت انجام اين پروژه تشكر و قدرداني نمايم.

از جناب آقاي دكتر محمد حقيقي استاد مشاور اين پايان نامه و رياست محترم مركز تحقيقات كاتاليست و راكتور دانشگاه صنعتي سهند كه تجربيات علمي و عملي خود را بيدريغ در اختيار قرار دادند تشكر و قدرداني مي‌نمايم.

از جناب آقاي پروفسور مهران غياثي استاد دانشگاه صنعتي اصفهان و جناب آقاي دكتر محمد حسن پيروي استاد دانشگاه شهيد بهشتي بخاطر قبول زحمت مطالعه، بازخواني و داوري پايان نامه تشكر و قدرداني مي‌نمايم.

از جناب آقاي دكتر حسيني رياست محترم دانشكده شيمي، جناب آقاي دكتر نجار معاونت محترم پژوهشي، جناب آقاي دكتر سيد ابو الفضل حسيني مديريت محترم گروه شيمي معدني نهايت تشكر و امتنان را دارم.

از جناب آقاي دكتر بهروزشعباني و جناب آقاي دكتر داريوش سالاري كه هميشه اينجانب را مورد لطف و عنايت خويش قرار دادند و بخاطر رهنمودهاي ارزشمندشان بسيار سپاسگزارم.

ازمساعدتهاي مالي شركت پژوهش و فناوري پتروشيمي همچنين از جناب آقاي دكتر صاحبدلفر ناظر پروژه به خاطر همكاري صميمانه شان تشكر و قدرداني مي‌نمايم.

همچنين از كليه همكاران شركت پژوهش و فناوري پتروشيمي به خصوص واحد كاتاليست و خصوصا از آقاي مهندس ياري پور و خانم مهندس حسن وند و خانم مهندس بهارمند كه در مدت انجام اين پروژه با من همكاري داشتند تشكر و قدرداني مي‌نمايم.

از همكاري بسيار صميمانه مسئولين و كارشناسان محترم شركت پژوهش و فناوري پتروشيمي تهران، آزمايشگاه خدماتي و شيشه گري دانشكده شيمي دانشگاه تبريز، شركت كلر پارس ، آزمايشگاه XRD و SEM دانشگاه تبريز، آزمايشگاه TEM دانشگاه دويسبورگ آلمان و آزمايشگاه TGA دانشگاه تربيت معلم آذربايجان سپاسگزاري مي‌نمايم.

از دوستان و همراهان خوبم جناب آقاي دكتر عبدالرحمن دادوند، دكتر ادريس محمودي، دكتر حسن فلاح گل، دكتر سيد اميرزارعي، دكترمحمدكريم خسروپناه، مهندس طاهرشاماتي و دانشجويان گروه شيمي معدني و آزمايشگاه شيمي فيزيك معدني خانم ها: دكترعابدي، دكتر شقاقي، دكتر دولتياري، ديوبند، ساكت،نصيري راد، پورميرزايي،دروگر،سركاري،علاجي، شعار،رضايي،سموعي،كشفي، ياوري، حسين نژاد، فضايلي،احمدی،قويدل،ايراني و آقايان دكتر بختياري،ميرتميزدوست، محمودي،افخمي،حنيفه پور،جعفري نژاد، مسعودي و تمامي عزيزاني كه به هر نحوي در اجراي اين پروژه مساعدت داشتند نهايت تشكر وسپاسگزاري را دارم.

در پايان سپاسگزارم از زحمات و حمايتهاي بيدريغ خانواده ام پدر بزرگوارم، برادران و خواهران خوبم كه قلبم مالامال از عشق ايشان است و مخصوصا همسر گراميم كه همگام با من بودند و بدون مساعدتهاي آنها طي اين طريق مشكل مي‌نمود.

اميدوارم اين پروژه گامي در جهت پيشرفت هر چه بيشتر دانش ايران عزيز باشد.

تقدیم به:

روح بزرگوار مادرم این فرشته به مهر سرشته
که هر قدم از پیشرفت من برف سفیدی بود بر مو های نازنینش،
به پاس قلب بزرگش که فریاد رس من بود،
وسرگردانی و ترسم در پناهش
به شجاعت می‌گرایید.

پدر بزرگوارم
که هستی من است ودرس چگونه زیستن و عشق ورزیدن را به من آموختند .

همسرم مهربانم
آینه صداقت، عاطفه و پارسایی، که زندگی با او برایم همه عشق بوده
و وجودش برایم همه مهر.به پاس محبت بی دریغش
که در سخت ترین شرایط، روحم را از
تنهایی و نومیدی رهایی می‌دهد.

برادر عزیزم غفور
که وجود سبزشان بزرگترین سرمایه زندگیم است و افتخار وجودشان
از هر مدرکی برایم با ارزش تر است. بزرگترین مشوق و حامی من در زندگی
هستند و تمام پیشرفتهایم را مدیون ایشان هستم.

تمامی استادانم
که از کودکي تا به حال الفباي زیستن را در مکتب مقدس ترین آمال برایم هجي کردند.

و

نور چشمانم

میدیا و رامان

فصل اول:

بررسی منابع و کلیات

۱- مقدمه:..... ۱

۱-۱ غربالهای مولکولی..... ۲

۱-۱-۱ زئولیت ها..... ۳

۱-۱-۱-۱ خواص فیزیکی ٤

۱-۱-۱-۲ خواص شیمیایی..... ٤

۱- ۱-۱-۳ خواص اسیدی ٤

۱- ۱-۱-٤ تهیه زئولیت ها..... ٥

۱-۱-۱-٥ زئولیت ZSM-5 ..... ٦

۱-۱-۲ فری سیلیکات ها ۹

۱-۱-۲-۱ تهیه فری سیلیکاتها..... ۱۱

۱-۱-۲-۲ شناسایی فری سیلیکاتها..... ۱۲

۱-۱-۲-۳ کاربرد فری سیلیکاتها..... ۱٦

۱-۱-۳ افزودن Fe^{3+} به غربالهای مولکولی دارای حفره های بزرگ..... ۱۹

۱-۱-٤ فری سیلیکاتهای نوع پنتاسیل..... ۲۰

۱-۱-٥ مطالعات و پژوهشهای اخیر..... ۲۳

۱-۱-٦ اهداف کلی پایان نامه در قسمت اول..... ۲۸

۱-۲ مروری برفرایند دهیدروژناسیون اتیل بنزن و کاتالیستهای آن..... ۳۰

۱-۲- ۱ تاریخچه تولید استایرن..... ۳۰

۱-۲- ۲ دهیدروژناسیون اتیل بنزن..... ۳۱

۱-۲- ۳ مکانیسم عملکرد کاتالیست ها..... ۳۲

۱-۲- ٤ عوامل موثر بر عملکرد کاتالیست های دهیدروژنا سیون اتیل بنزن..... ۳٥

۱-۲- ٤- ۱ دوپه کردن کروم..... ۳٥

۱-۲- ٤- ۲ پروموترها یا تقویت کننده ها..... ۳۸

۱-۲- ٤- ۳ بخار آب..... ٤۲

۱-۲- ٤- ٤ کربن دی اکسید..... ٤٦

۱-۲- ٥ غیر فعال شدن کاتالیست..... ٤۹

۱-۲- ۵-۱ کک گرفتگی ۵۳
۱-۲-۵-۲ توزیع مجدد یا خروج تقویت کننده ۵۹
۱-۲- ۵-۳ تغییر عدد اکسایش آهن ٦۵
۱-۲- ۵-٤ تخریب فیزیکی ٦۷
۱-۲-٦ اهداف کلی پایان نامه در قسمت دوم ٦۸

فصل دوم:

مواد و روشها

۲-۱ مواد بکار رفته ٦۹
۲-۲ وسایل وتجهیزات بکار رفته ۷۰
۲-۳ تهیه نانوکاتالیستهای فری سیلیکات ۷۱
۲-۳-۱ تهیه Na-FZ به روش هیدروترمال ۷۱
۲-۳-۲ تهیه K-FZ به روش هیدروترمال ۷۳
۲-۳-۳ تهیه Fe-NaFZ30 و Fe-KFZ30 به روش تبادل یون ۷۵
۲-۳-٤ تهیه H-NaFZ30 و H-KFZ30 به روش تبادل یون ۷٦
۲-۳-۵ تهیه Na-FZ30[Fe]، K-FZ30[Fe] و Na-FZ30[Cr] به روش تلقیح و Na-FZ30(KFe) به روش واکنش فاز جامد ۷٦
۲-٤ سامانه ارزیابی کاتالیستهای دهیدروژناسیون اتیل بنزن ۷۷
۲-٤-۱ تشریح اجزای پایلوت آزمایشگاهی ۷۸
۲-٤-۱-۱ راکتور بستر ثابت برای هیدروژن زدایی از اتیل بنزن جهت تولید استایرن ۷۹
۲-٤-۱-۲ کوره الکتریکی و کنترل کننده جهت تامین دمای لازم برای راکتور هیدروژن زدایی از اتیل بنزن ۸۰
۲-٤-۱-۳ پیش گرم کن مخلوط اتیل بنزن و آب برای تزریق به راکتور هیدروژن زدایی از اتیل بنزن ۸۱
۲-٤-۱-٤ پمپ تزریق اتیل بنزن و آب در پایلوت آزمایشگاهی دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل بنزن ۸۲
۲-٤-۱-۵ کندانسور محصولات در پایلوت آزمایشگاهی دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل بنزن ۸۳
۲-٤-۱-٦ سیستم ایمنی ۸٤
۲-٤-۲ تشریح پتانسیلهای پایلوت آزمایشگاهی ۸٤
۲-٤-۲-۱ چند منظوره بودن پایلوت آزمایشگاهی ۸٤

۲-٤-۲-۲ محدوده عملیاتی پایلوت آزمایشگاهی..... ۸٤
۲-٤-۲-۳ سیستم تبخیر کننده خوراک مایع..... ۸٦
۲-٤-۲-٤ کاربری آسان و ایمنی پایلوت آزمایشگاهی..... ۸٦
۲-٤-۳ تشریح بکارگیری پایلوت آزمایشگاهی و مراحل کار..... ۸٦
۲-٤-٤ عملیات پیش راه اندازی تست نشتی وراه اندازی..... ۹۰
۲-۵ آزمونهای رآکتوری فعالسازی مجدد کاتالیستهای مستعمل واحد استایرن پتروشیمی..... ۹۱
۲-٦ دستگاه کروماتوگرافی گازی جهت آنالیز نمونه ها..... ۹۲

فصل سوم:

نتایج وبحث

۳-۱ شناسایی نانوکاتالیستهای فری سیلیکات با ساختارZSM-5 ..... ۹٤
۳-۱-۱ نتایج آنالیز XRD..... ۹٤
۳-۱-۱-۱ اثر زمان بر کریستالیزاسیون نمونه های K-FZ30..... ۹٦
۳-۱-۱-۲ اثر pH بر کریستالیزاسیون نمونه های K-FZ30..... ۹۷
۳-۱-۱-۳ اثر دما بر کریستالیزاسیون نمونه های Na-FZ30..... ۹۹
۳-۱-۱-٤ اثر نسبت$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$ بر کریستالیزاسیون نمونه های Na-FZ..... ۱۰۰
۳-۱-۱-۵ اثر نوع سیستم قلیایی(Na^+یاK^+) بر کریستالیزاسیون..... ۱۰۲
۳-۱-۲ نتایج آنالیزFT-IR ۱۰٤
۳-۱-۳ نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM..... ۱۰۷
۳-۱-٤ نتایج آنالیزمیکروسکوپ الکترونی عبوریTEM ۱۲۰
۳-۱-۵ نتایج آنالیز TGA..... ۱۳۲
۳-۱-٦ نتایج آنالیز سطح به روشهای BET و DR..... ۱۳۳
۳-۱-۷ نتایج آنالیز ICP..... ۱۳۵
۳-۱-۸ نتایج آنالیز برنامه ریزی دمایی واجذب آمونیاک NH_3-TPD..... ۱۳٦
۳-۱-۹ نتایج آنالیز احیاء به روش برنامه ریزی دمایی H_2-TPR..... ۱٤۳

۳-۲ ارزیابی فعالیت کاتالیزگری نانوکاتالیستهای فری سیلیکات با ساختار ZSM-5 در فرایند دهیدروژناسیون اتیل بنزن ۱٤٦
۳-۲-۱ اثر دمای واکنش ۱۵۰
۳-۲-۲ اثر خوراک بخار آب و N_2O ۱۵۰
۳-۲-۳ اثر نسبت مولی SiO_2/Fe_2O_3 ..... ۱۵۳
۳-۲-٤ اثر دما و زمان هیدروترمال تهیه کاتالیستها در فعالیت کاتالیستی آنها ۱۵٦
۳-۲-۵ اثر فری سیلیکات به عنوان ساپورت ۱۵۸
۳-۲-٦ اثر تبادل آهن و گاز CO_2 در خوراک ۱٦۰
۳-۲-۷ اتر نوع کاتیون فلز قلیایی ۱٦۲
۳-۳ بررسی فعالسازی مجدد کاتالیستهای مستعمل تجاری فرایند دهیدروژناسیون اتیل بنزن ۱٦۳
۳-۳-۱ روشهای شناسایی ۱٦۳
۳-۳-۱-۱ نتایج آنالیز XRD ۱٦۳
۳-۳-۱-۲ نتایج آنالیز FT-IR ۱٦۸
۳-۳-۱-۳ نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ۱۷۰
۳-۳-۱-٤ نتایج آنالیز ICP ۱۸۲
۳-۳-۱-۵ نتایج آنالیز BET ۱۸۳
۳-۳-۱-٦ نتایج آنالیز برنامه ریزی دمایی واجذب آمونیاک NH_3-TPD ۱۸٦
۳-۳-۱-۷ نتایج آنالیز احیاء به روش برنامه ریزی دمایی H_2-TPR ۱۹۱
۳-۳-۱-۸ نتایج آنالیز اکسیداسیون به روش برنامه ریزی دمایی (TPO) در نمونه مستعمل ۱۹۷
۳-۳-۲ بررسیهای فعالسازی مجدد کاتالیست ها ۱۹۹
۳-۳-۲-۱ اثر دمای واکنش ۱۹۹
۳-۳-۲-۲ اثر هوا ۲۰۲
۳-۳-۲-۳ اثر بخار آب ۲۰۵
۳-۳-۲-٤ اثر N_2O ۲۰۷
۳-۳-۲-۵ اثر CO_2 ..... ۲۱۱
نتیجه گیری ۲۱۷
پیشنهادها ۲۲۳
منابع ۲۲٤
پیوست ها ۲۳۵

جدول (۱-۱) : تأثیر پروموترها بر فعالیت کاتالیستی کاتالیستهای Fe , V با پایه Ac (مقادیر داخل پرانتز mmol جزء فلزی در یک گرم پایه است) ٤٢

جدول (۱-۲): ترکیب کاتالیست با توجه به آنالیز XRF ٦٤

جدول (۱-۳): مقایسه پایداری هماتیت $K\text{-}Fe_2O_3$، $KFeO_2$ و $K_2Fe_{10}O_{16}/K_2Fe_{22}O_{34}$ در محیطهای مختلف گازی ٦٦

جدول (۲-۱): مواد مورد استفاده ٦٩

جدول (۲-۲): دستگاه و تجهیزات مورد استفاده..... ۷۰

جدول (۲-۳): اجزای پایلوت آزمایشگاهی دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل بنزن جهت تولید استایرن..... ۷۸

جدول (۲-٤): شرایط فعالسازی مجدد کاتالیستهای مستعمل دهیدروژناسیون اتیل بنزن..... ۹۲

جدول (۲-۵): ویژگیهای دستگاه GC و برنامه آنالیز کروماتوگرافی گازی.....۹۳

جدول (۳-۱): مقایسه نتایج تجربی XRD نمونه نانو فری سیلیکات سنتزی Na-FZ30 با الگوی ساختار زئولیت ZSM-5 ..... ۹۵

جدول (۳-۲): اعداد موجی مدهای ارتعاشی مختلف در فری سیلیکات K-FZ30 با ساختارZSM-5 ..... ۱۰٤

جدول (۳-۳): آنالیز عنصری انواع نمونه های فری سیلیکات با توجه به داده های EDX..... ۱۱۹

جدول (۳-٤) : داده های حاصل از آنالیز عنصری EDAX تصاویرTEM نمونه های نانو فری سیلیکات-Na FZ30، Fe-NaFZ30، H-NaFZ30 و H-KFZ30 ..... ۱۲۹

جدول (۳-۵): نتایج مربوط به آنالیز عنصری ICP و خصوصیات سطح انواع نانو فری سیلیکاتها..... ۱۳٦

جدول (۳-٦): داده های مربوط به موقعیت پیکها در پروفایل برنامه ریزی دمایی واجذب آمونیاک انواع فری سیلیکاتها..... ۱٤۰

جدول (۳-۷): داده های مربوط به موقعیت پیکها در پروفایل احیای برنامه ریزی شده دمایی نانو فری سیلیکاتهای Na-FZ30 و K-FZ30 ..... ۱٤٦

جدول (۳-۸): فعالیت کاتالیزگری فری سیلیکاتهایNa-FZ30، K-FZ30، Na-FZ60 و Na-FZ120 در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن در حضور N_2O و بخار آب..... ۱۵٦

جدول (۳-۹):فعالیت کاتالیزگری انواع فری سیلیکاتها به عنوان کاتالیست و ساپورت کاتالیست در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن با فضای واکنش متفاوت ۱٦۰

جدول (۳-۱۰): فعالیت کاتالیزگری فری سیلیکات Na-FZ30و Fe-NaFZ30 در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن با دما و فضای واکنش متفاوت..... ۱٦۱

جدول (۳-۱۱): آنالیز عنصری انواع نمونه های کاتالیستی با توجه به داده های EDX ۱۷۷

جدول (۳-۱۲): آنالیز عنصری برشهای تهیه شده ازانواع نمونه های کاتالیستی با توجه به داده های EDX.... ۱۸۲

جدول (۳-۱۳): آنالیز عنصری نمونه های کاتالیست تازه و مستعمل با توجه به داده های ICP..... **۱۸۳**

جدول (۳-۱٤): داده های مربوط به آنالیز BET و ایزوترم DR نمونه های کاتالیست تازه، مستعمل و فعالسازی شده R1، R2، R3وR4 ..... ۱۸۵

جدول (۳-۱۵): داده های مربوط به موقعیت پیکها در پروفایل برنامه ریزی دمایی واجذب

آمونیاک نمونه های کاتالیست تازه، مستعمل و فعالسازی شده R1، R2، R3وR4..... ۱۸۷

جدول (۳-۱٦): داده های مربوط به موقعیت پیکها در پروفایل احیای برنامه ریزی شده دمایی نمونه های کاتالیست تازه، مستعمل و فعالسازی شده R1، R2، R3،R4وR5..... ۱۹۵

جدول (۳-۱۷): شرایط انجام واکنش، تبدیل اتیل بنزن و گزینش پذیری استایرن در نمونه های کاتالیستی فعالسازی شده توسط بخار آب و CO_2 ..... ۲۰٤

جدول (۳-۱۸): تبدیل اتیل بنزن و گزینش پذیری استایرن در انواع کاتالیست ها در مجاورت بخار آب ۲۰۹

شکل (۱-۱) مکانهای اسیدی برونشتد و لوئیس در زئولیتها..... ۵

شکل (۱-۲): مراحل تهیه زئولیت به روش هیدروترمال.....٦

شکل (۱-۳): حفرات موجود در کانالهای سینوسی A° (۵/۵ × ۵/۱) و کانالهای مستقیم A° (۵/۳×۵/٦) در زئولیت ZSM-5..... ۷

شکل (۱-٤): موقعیتهای مختلف اجزای آهن در ساختار فری سیلیکات..... .. ١٤

شکل (۱-۵): پروفایل NH_3-TPD برای (a) Ga-MTS ، (b)Al-MTS ، (c) Fe-MTS و (d) Si-MTS ۱۷

شکل (۱-٦): قرار گیری مولکول پارازایلن در حفره ZSM-5 ..... ۱۸

شکل (۱-۷): یک واحد پنتاسیل همراه با بخش ZSM-5 ..... ۲۱

شکل (۱-۸): واحدهای دوازده اتمی تشکیل دهنده MFI ونحوه اتصال آنها به یکدیگر..... ۲۲

شکل (۱-۹):ساختار فری سیلیکات بر پایه ZSM-5 ..... ۲۳

شکل (۱-۱۰): راههای ممکن برای تجزیه N_2O برروی اجزای آهن در فری سیلیکات Fe-ZSM-5 ..... ۲۵

شکل (۱-۱۱): شمایی از (a) کلاستر M-ZSM-5 (M = Fe, Co) (b) کانال Fe-ZSM-5 ..... ۲٦

شکل (۱-۱۲): شمای واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن..... ۳۱

شکل (۱-۱۳): شمای کلی واکنشهای مربوط به دهیدروژناسیون اتیل بنزن ۳۳

شکل (۱-۱٤): دهیدروژناسیون اتیل بنزن برسطح اکسید آهن..... ۳۳

شکل (۱-۱۵): مکانیسم واکنش پیشنهادی و هیدروژناسیون اتیل بنزن بر روی $\alpha - Fe_2O_3$. ۳٤

شکل(۱-۱٦): تصاویر SEM فریت $(a)K_2Fe_{22}O_{34}$دوپه نشده و (b) دوپه شده با 2%Cr..... ۳٦

شکل (۱-۱۷): ساختار جامد(a) $K_2Fe_{22}O_{34}$ (b) $K_xFe_{22}O_{34}$ دوپه شده با کروم و (C) حوزه‌های Fe_2O_3 در فضای بین لایه‌ای با دوپه شدن مقادیر زیاد کروم..... ۳٦

شکل (۱-۱۸): مقایسه فعالیت کاتالیستی $(K_2Fe_{22}O_{34})$ دوپه نشده و دوپه‌شده با ۲٪ کروم در دهیدروژناسیون اتیل بنزن ۳۷

شکل (۱-۱۹) : الگوهای پراش اشعه x برای کاتالیست استاندارد R_1 بر پایه $Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - K_2CO_3$ در مقایسه با کاتالیست ارتقاء یافته با $V_2O_5(3), TiO_2(2)$ ۳۹

شکل (۱-۲۰) : منحنی‌های TPR اکسید آهن تهیه شده از آهن نیترات (N) ، آهن کلرید (C) و آهن سولفات (S) و آهن اکسید ارتقاء یافته با آلومینیم..... ٤۱

شکل (۱-۲۱): درصد تبدیل اتیل بنزن در نسبتهای متفاوت بخار آب به اتیل بنزن ٤۳

شکل (۱-۲۲): نمودار TG مربوط به کاهش Fe_2O_3 در حضور گاز هیدروژن (ρH_2=0.003 atm) ٤٤
شکل (۱-۲۳): مدلی برای کاتالیست دهیدروژناسیون اتیل بنزن تحت شرایط واکنش..... ٤٥
شکل (۱-۲٤): واکنش دهیدروژناسیون EB همراه با واکنش RWGS و تاثیر نسبت مولی اجزا خوراک و دما بر تبدیل تعادلی EB در 0.1 Mpa ٤٧
شکل (۱-۲٥) مسیردو مرحله ای و یک مرحله ای دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در حضور CO_2 ..... ٤٨
شکل (۱-۲٦): تاثیر مقدار CO_2 از گاز همراه خوراک، بر بهره تعادلی استایرن..... ٤٩
شکل(۱-۲۷) : ساز و کارهای غیر فعال شدن کاتالیست ها. (A) کک گرفتگی، (B) مسموم شدن، (C) کلوخه شدن ذرات فعال فلزی، (D)کلوخه شدن و انتقالات فاز جامد-جامد و تلفیق ذرات فعال فلزی به یکدیگر..... ٥٢
شکل (۱-۲۸): راههای مختلف تشکیل کک..... ٥٥
شکل (۱-۲۹): اکسایش برنامه ریزی شده دمائی (TPO) در کاتالیست کار کرده..... ٥٦
شکل (۱-۳۰): مقدار کک تشکیل شده تجربی (نقاط) و محاسبه‌ای (خط) در طول واکنش..... ٥٧
شکل (۱-۳۱): سرعت تشکیل کک به عنوان تابعی از مقدار کک کاتالیست..... ٥٧
شکل (۱-۳۲): گروههای آروکسیل در کک فعال نشست کرده بر روی اکسیدهای اسیدی..... ٥٨
شکل (۱-۳۳): مکانیسم دهیدروژناسیون اکسایشی اتیل بنزن بر روی کربن فعال..... ٥٩
شکل (۱-۳٤): شمایی از چرخه عملکرد کاتالیست تهیه استایرن..... ٦٠
شکل(۱-۳٥): راههای نفوذ بین لایه ای پتاسیم در$K_2Fe_{22}O_{34}$ و خروج آن..... ٦٣
شکل (۱-۳٦): شمای نشان دهنده (a) قرارگیری ایده آل هسته و جداره (b) قرارگیری واقع بینانه تر هسته و جداره شکسته شده (c) کاتالیست غیر فعال شده..... ٦٣
شکل (۲-۱): مراحل تهیه ی انواع فری سیلیکاتهای Na-FZ، Fe-NaFZ ، K-FZ، Fe-KFZ ، H-NaFZ و H-KFZ..... ٧٤
شکل (۲-۲): ساختار راکتورهیدروترمال اتوکلاو..... ٧٥
شکل (۲-۳): راکتور بستر ثابت برای هیدروژن زدایی از اتیل بنزن جهت تولید استایرن ٧٩
شکل (۲-٤): کوره الکتریکی و کنترل کننده جهت تامین دمای لازم برای راکتور هیدروژن زدایی از اتیل بنزن..... ٨٠
شکل (۲-٥) : پیش گرم کن مخلوط اتیل بنزن و آب برای تزریق به راکتور هیدروژن زدایی از اتیل بنزن..... ٨١
شکل (۲-٦): پمپ تزریق اتیل بنزن و آب در پایلوت آزمایشگاهی دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل بنزن ٨٢

شکل (۲–۷): کندانسور محصولات در پایلوت آزمایشگاهی دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل بنزن..... ۸۳
شکل (۲–۸): نمودار جریان پایلوت آزمایشگاهی دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل بنزن جهت تولید استایرن..... ۸۵
شکل (۲–۹): تصویری پایلوت آزمایشگاهی دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل بنزن جهت تولید استایرن..... ۸۷
شکل (۲–۱۰): نمودار جریان مراحل کار با پایلوت آزمایشگاهی دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل بنزن..... ۸۹
شکل(۳–۱): الگوی XRD نمونه فری سیلیکات Na-FZ30..... ۹۵
شکل (۳–۲): طیف XRD نمونه های فری سیلیکات K-FZ30 سنتز شده در زمانهای کریستالیزاسیون مختلف (a) ۲٤h (b)،٤۸h (c)،۷۲h (d)،۹٦h و (e)۱۲۰h..... ۹۷
شکل (۳–۳): الگوی XRD نمونه های K-FZ30 سنتز شده در مقادیر pH مختلف (a) $pH\sim4$ (b)، $pH\sim6$ (c)، $pH\sim7$ (d)، $pH\sim9$..... ۹۹
شکل (۳–٤): : الگوی XRD نمونه های Na-FZ30 سنتز شده در دماهای کریستالیزاسیون مختلف (a) Na-FZ_{100} (b)، Na-FZ_{130} (c)، Na-FZ_{150} (d)، Na-FZ_{170} و (e) Na-FZ_{180}..... ۱۰۰
شکل (۳–۵): الگوی XRD نمونه های Na-FZ سنتز شده با نسبتهای متفاوت $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$ (a)= 15 ، $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$ (b)=30، $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$= 60 (c) ، $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$= 120 (d)..... ۱۰۱
شکل (۳– ٦): الگوی XRD انواع نمونه های فری سیلیکات سنتز شده. (a) K-FZ30، (b) Fe-KFZ30، (c) Na-FZ30 قبل از کلسینه کردن، (d) Na-FZ30 بعداز کلسینه کردن، (e) Fe-NaFZ30، (f) H-NaFZ30(در تمامی نمونه ها دمای کریستالیزاسیون ۱۷۰°C ،زمان کریستالیزاسیون فرایند هیدروترمال ٤۸ ساعت بوده، pH در ۹ تثبیت شده است و نسبت مولی SiO_2/Fe_2O_3برابر با ۳۰ می‌باشد)..... ۱۰۳
شکل (۳–۷) : طیف FT-IRفری سیلیکات K-FZ30 و زئولیت H-ZSM-5 تجاری با مشخصات Si/Al=12, BET surface area=313 m^2/g..... ۱۰٦
شکل (۳–۸): (a) تصاویر SEM نمونه Na-FZ30 با بزرگنمایی ۵۰۰۰ و ۳۰۰۰۰ ، (b) آنالیز EDX نمونه Na-FZ30..... ۱۰۷
شکل (۳–۹): تصاویر SEM نمونه های Na-FZ30 با بزرگنمایی ۱۰۰۰ و زمانهای هیدروترمال متفاوت: (a)۷۲h، (b) ۹٦ h، (c) ۱۲۰h..... ۱۰۹
شکل (۳–۱۰): تصاویر SEM نمونه های Na-FZ30 با بزرگنمایی ۵۰۰۰ و دماهای هیدروترمال متفاوت: (a) Na-FZ_{130}، (b) Na-FZ_{170}..... ۱۱۰
شکل (۳–۱۱): تصاویر SEM نمونه های Na-FZ با بزرگنمایی ۱۰۰۰ و نسبتهای مختلف SiO_2/Fe_2O_3 : (a) Na-FZ15، (b) Na-FZ30 و (c) Na-FZ 60..... ۱۱۲

شکل (۳-۱۲): تصاویر SEM نمونه های مختلف فری سیلیکات دارای پتاسیم با بزرگنمایی ۱۰۰۰ : (a)-K FZ30 قبل از کلسینه کردن، (b) K- FZ30 بعد از کلسینه کردن ، (c) Fe-KFZ30(نمونه مبادله شده با یون آهن) ۱۱٤

شکل (۳-۱۳): تصویر SEM ذره کروی درشت نمونه فری سیلیکات Fe-KFZ30 با بزرگنمایی ۳۰۰۰ ..... ۱۱۵

شکل (۳-۱٤): تصاویر SEM نمونه های مختلف فری سیلیکات دارای سدیم : (a)Na-FZ30 ، (b) -Fe NaFZ30 ..... ۱۱٦

شکل (۳-۱۵): تصاویر SEM نمونه های مختلف فری سیلیکات دارای سدیم جهت بررسی آنالیز عنصری آنها : (a) Fe-NaFZ30 ، (b) Na-FZ60 ، (c) Na-FZ30 در ۱۲۰h ، (b) Na-FZ15 ..... ۱۱۷

شکل (۳-۱٦): تصاویر TEM و طیف EDAX نواحی تیره نمونه Na-FZ30 قبل از کلسیناسیون..... ۱۲۱

شکل (۳-۱۷): تصاویر TEM و طیف EDAX نواحی روشن نمونه Na-FZ30 قبل از کلسیناسیون..... ۱۲۲

شکل (۳-۱۸): تصاویر TEM و طیف EDAX نواحی روشن نمونه H-NaFZ30..... ۱۲٤

شکل (۳-۱۹): تصاویر TEM و طیف EDAX نواحی تیره نمونه H-NaFZ30..... **۱۲۵**

شکل (۳-۲۰): تصاویر TEM و طیف EDAX نواحی روشن نمونه Fe-NaFZ30..... ۱۲٦

شکل (۳-۲۱): تصاویر TEM و طیف EDAX نواحی تیره نمونه Fe-NaFZ30 ..... **۱۲۷**

شکل (۳-۲۲): تصاویر TEM و طیف EDAX نواحی کاملا تیره نمونه Fe-NaFZ30 ..... **۱۲۸**

شکل (۳-۲۳): تصاویر TEM و طیف EDAX نواحی روشن نمونه H-KFZ30..... ۱۳۰

شکل (۳-۲٤): تصاویر TEM و طیف EDAX نواحی تیره نمونه H-KFZ30..... ۱۳۱

شکل (۳-۲۵): پروفایل مربوط به آنالیز TGA/DTA نمونه کلسینه نشده Na-FZ30..... ۱۳۳

شکل (۳-۲٦): مقادیر مساحت سطح نمونه های مختلف نانوفری سیلیکات..... ۱۳٤

شکل (۳-۲۷): پروفایل مربوط به برنامه ریزی دمایی واجذب آمونیاک (NH_3-TPD) در تعدادی از نانو فری سیلیکاتها ۱۳۹

شکل (۳-۲۸): پروفایل مربوط به برنامه ریزی دمایی واجذب آمونیاک (NH_3-TPD) در فری سیلیکاتهای -Na FZ60، Na-FZ120 و Na-FZ30(KFe)..... ۱٤۲

شکل (۳-۲۹): پروفایل مربوط به احیاء به روش برنامه ریزی دمایی (H_2-TPR) نانو فری سیلیکاتهای Na-FZ30 و K-FZ30 ..... ۱٤٤

شکل (۳-۳۰): پروفایل مربوط به آنالیز GC نمونه های استاندارد. (a)اتیل بنزن، (b) استایرن، (c) بنزن و (d) تولوئن ۱٤۸

شکل (۳-۳۱): کروماتوگرام مربوط به آنالیز GC محصول بدست آمده از واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن در حضور نمونه کاتالیست K-FZ30 و با عبورگاز N_2O ودردمایC°۶۱۰..... ۱٤۹

شکل (۳-۳۲): اثر دما بر واکنش کاتالیزگری K-FZ30 و Na-FZ30 در فرایند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در حضور بخار آب ۱۵۱

شکل (۳-۳۳): اثر دما بر واکنش کاتالیزگری K-FZ30 در فرایند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در حضور N_2O ۱۵۲

شکل (۳-۳٤): اثر نسبت مولی SiO_2/Fe_2O_3 بر واکنش کاتالیزگری انواع مختلف فری سیلیکاتها در فرایند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در حضور N_2O ($۲۰ml.min^{-1}$) و در دمای C ۶۱۰° ۱۵۵

شکل (۳-۳۵): اثردما و زمان فرایند هیدروترمال بر واکنش کاتالیزگری فری سیلیکاتهای Na- FZ30 (SiO_2/Fe_2O_3=۳۰) در فرایند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در حضور N_2O ($۲۰ml.min^{-1}$) و در دمای C°۶۱۰. ..... ۱۵۷

شکل (۳-۳۶): واکنش کاتالیزگری فری سیلیکات Na-FZ30(KFe) در فرایند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در حضور N_2O ($۲۰ml.min^{-1}$) و در دمای C ۶۱۰°..... ۱۵۹

شکل (۳-۳۷): الگوی پراش اشعه X نمونه های کاتالیستی تازه (Fresh)، مستعمل (Used) و فعالسازی شده R6 ، R7 وR8..... ۱۶۵

شکل (۳-۳۸): الگوی پراش اشعه X نمونه های کاتالیستی فعالسازی شده R9 ،R3 ، R1 وR5..... ۱۶۸

شکل (۳-۳۹) : طیف FT-IR نمونه های کاتالیستی Fresh و Used..... ۱۶۹

شکل (۳-٤۰) : طیف FT-IR نمونه های کاتالیستی نمونه های کاتالیستی فعالسازی شدهR1، R3، R4وR5..... ۱۷۰

شکل (۳-٤۱): تصاویر SEM کاتالیست تجاری تازه (Fresh) با بزرگنمایی ۱۰۰۰ (a)، ۵۰۰۰ (b)..... ۱۷۲

شکل (۳-٤۲): تصاویر SEM سطح خارجی کاتالیست مستعمل (Used-1) با بزرگنمایی ۱۰۰۰ (a)، ۵۰۰۰ (b) و قسمتهای داخلی کاتالیست مستعمل(Used-2) با بزرگنمایی ۱۰۰۰ (c) و ۵۰۰۰ (d)..... ۱۷٤

شکل (۳-٤۳): تصاویر SEM سطح خارجی کاتالیست R5 (R5-1) با بزرگنمایی ۱۰۰۰ (a)، ۳۰۰۰ (b) و قسمتهای داخلی کاتالیست R5 (R5-2) با بزرگنمایی ۱۰۰۰ (c) و ۵۰۰۰ (d)..... ۱۷۵

شکل (۳-٤٤): تصاویر SEM برش عرضی کاتالیست تازه با بزرگنمایی ۲۱ (a)، ۵۰۰ (b) ، ۳۰۰۰ (c) و ۱۰۰۰۰(d)..... ۱۷۸

شکل (۳-٤٥): تصاویر SEM برش عرضی کاتالیست مستعمل (Used) با بزرگنمایی ۲٤ (a)، ۵۰۰ (b) ، ۱۰۰۰ (c) و ۳۰۰۰ (d) ۱۷۹

شکل (۳-٤٦): تصاویر SEM برش طولی کاتالیست مستعمل (Used) با بزرگنمایی ۲۰ (a)، ۵۰۰ (b) ، ۱۰۰۰ (c) و ۳۰۰۰(d) ۱۸۰

شکل (۳-٤۷): تصاویر SEM برش عرضی کاتالیست فعالسازی شده R5 با بزرگنمایی ۵۰ (a)، ۵۰۰ (b) ، ۱۰۰۰ (c) و ۳۰۰۰(d) ۱۸۱

شکل(۳-٤۸) : سطح مخصوص نمونه های مختلف کاتالیستی مطابق آنالیز BET ۱۸٤

شکل (۳-٤۹): پروفایل مربوط به برنامه ریزی دمایی واجذب آمونیاک (NH_3-TPD) در نمونه Fresh..... ۱۸۸

شکل (۳-۵۰): پروفایل مربوط به برنامه ریزی دمایی واجذب آمونیاک (NH_3-TPD) در نمونه Used **۱۸۸**

شکل (۳-۵۱): پروفایل مربوط به برنامه ریزی دمایی واجذب آمونیاک (NH_3-TPD) در نمونه R1..... **۱۸۹**

شکل (۳-۵۲): پروفایل مربوط به برنامه ریزی دمایی واجذب آمونیاک (NH_3-TPD) در نمونه R3..... **۱۸۹**

شکل (۳-۵۳): پروفایل مربوط به برنامه ریزی دمایی واجذب آمونیاک (NH_3-TPD) در نمونه R2..... ۱۹۰

شکل (۳-٥٤): پروفایل مربوط به برنامه ریزی دمایی واجذب آمونیاک (NH_3-TPD) در نمونه R4..... **۱۹۰**

شکل (۳-۵۵) : پروفایل احیای برنامه ریزی شده دمایی کاتالیست های تازه (Fresh)، مستعمل (Used) و R1..... ۱۹۲

شکل (۳-۵٦) : پروفایل احیای برنامه ریزی شده دمایی کاتالیست های R2، R3، R4و R5..... **۱۹٦**

شکل (۳-۵۷): پروفایل مربوط به آنالیز **اکسیداسیون به روش برنامه ریزی دمایی(TPO)** نمونه مستعمل **۱۹۸**

شکل (۳-۵۸): مقایسه تبدیل اتیل بنزن وگزینش پذیری استایرن در کاتالیست تجاری تازه در دمای مختلف..... **۲۰۰**

شکل (۳-۵۹): مقایسه راندمان تولید بنزن، تولوئن و استایرن در کاتالیست تجاری تازه در دمای مختلف..... **۲۰۱**

شکل (۳-٦۰): مقایسه راندمان تولید بنزن، تولوئن و استایرن در دمای مختلف در کاتالیست RC..... ۲۰۳

شکل (۳-٦۱): مقایسه راندمان تولید بنزن، تولوئن و استایرن در نسبتهای مختلف H_2O/EB در کاتالیست RC.
دمای واکنش: ٥٦۰°C ۲۰٦
شکل (۳-٦۲): شمای مربوط به چرخه عملکرد N_2O در فرایند دهیدروژناسیون اتیل بنزن..... ۲۰۷
شکل (۳-٦۳): مقایسه راندمان تولید بنزن، تولوئن و استایرن در کاتالیستهای مختلف در دمای ٦٦۰°C..... ۲۱۰
شکل(۳-٦٤): مقایسه راندمان، گزینش پذیری استایرن و تبدیل اتیل بنزن کاتالیست مستعمل. فضای فعالسازی: CO_2، دمای واکنش: ٥٦۰°C ۲۱۲
شکل (۳-٦٥): مقایسه راندمان وگزینش پذیری استایرن در حضور CO_2 و در دماهای مختلف در کاتالیست RC ۲۱٤
شکل (۳-٦٦): تأثیر گاز CO_2 بر فعالسازی کاتالیست مستعمل.....۲۱٦

فصل اول:

بررسی منابع و کلیات

۱-مقدمه

غربالهای مولکولی فری سیلیکات به عنوان کاتالیست در بسیاری از واکنشهای شیمیایی شرکت می کنند. در واکنش فیشر-تروپش[1] برای تبدیل مستقیم مخلوط کربن منوکسید و هیدروژن به هیدروکربن نقش فعالی را ایفا می نمایند. این کاتالیستها می‌توانند به عنوان عوامل اکسیداسیونی ودهیدروژناسیون بکار روند. این ترکیبات می‌توانند در واکنشهای اکسیداسیون بوتن به بوتا دی ان، اکسیداسیون اولفین ها به استرهای آلکن استات، دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن و اکسی دهیدروژناسیون ایزو بوتیریک اسید به متیل آکریلیک اسید شرکت نمایند. این ترکیبات می‌توانند در واکنشهایی که توسط آهن انجام می‌گیرند نقش فعالی داشته باشند. این کاتالیستهادر واکنشهای کراکینگ و ایزومریزاسیون نیز شرکت می کنند و این کاتالیستها نسبت به سایر غربالهای مولکولی دارای آهن، در برابر مسمومیت با آب مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهند[۱].

در قسمت نخست این پایان نامه انواع ترکیبات نانو فری سیلیکات با ساختارZSM-5 با روش هیدروترمال تهیه شده است. با توجه به اهمیت پتاسیم در حذف کک ایجاد شده در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن ، کاتالیستهای جدید حاوی پتاسیم از ماده اولیه سیلیسیک اسید تهیه شده اند. از طرفی تاثیر عواملی نظیر دمای واکنش هیدروترمال ،pH ، نسبت Si/Fe و زمان واکنش هیدروترمال بر تشکیل فاز نهایی بررسی شده است. این نمونه ها با روشهایی نظیر پراش اشعهX (XRD) ، طیف سنجیFT-IR، NH_3-TPD ، H_2-TPR ، اندازگیری سطح مخصوص به روش BET، , TEM, SEM-EDS آنالیز TGA/DTA و ICP شناسایی شده است.

همچنین جهت ارزیابی فری سیلیکاتهای تهیه شده، پایلوت مناسب برای واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن و تبدیل آن به استایرن طراحی شده است. این پایلوت دارای راکتور ازجنس استیل نسوز، کوره،

[1] Fisher-Tropsch

سیستم کنترلی دما، پیش گرم کن، پمپ تزریق خوراک مایع، کندانسور محصولات، شیرآلات و سیستم ایمنی می باشد.

بررسیهای انجام گرفته نشان داد این نوع کاتالیستها در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن دارای فعالیت بالایی هستند و عواملی نظیر نسبت مولی SiO_2/Fe_2O_3 ، وجود پتاسیم در فری سیلیکات و حضور N_2O در خوراک از اهمیت زیادی برخوردارند .

از طرفی استایرن یک ترکیب شیمیایی مهم می‌باشد که در تهیه مواد پلیمری نظیر پلی‌استایرن، استایرن اکریلونیتریل و آکریلونیتریل بوتادی‌ان‌استایرن (ABS) بکار می‌رود. اگر چه روشهای مختلفی برای تولید این ماده ارائه شده است ولی اصول کلی تهیه، در تمام آنها یکی است و شامل دهیدروژناسیون اتیل بنزن در حضور کاتالیستهای خاصی از آهن است. از آنجاییکه کاتالیستهای تجاری فرایند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن بعد از دو یا سه سال غیر فعال می گردند، فعالسازی مجدد آنها و یا افزایش طول عمر آنها از اهمیت بسزایی برخوردار است. در قسمت دوم این پایان نامه عوامل مؤثر بر غیر فعال شدن این کاتالیستها و همچنین تاثیر عواملی نظیر بخار آب، کربن دی اکسید، هوا ،N_2O و مخلوطهایی از این اجزاء بر فعالسازی مجدد نمونه های مستعمل بررسی می شود. کاتالیستهای نو، مستعمل و فعالسازی شده توسط روشهای XRD، SEM-EDX، H_2-TPR، NH_3-TPD، TPO، BET، DR، FTIR ، وICP شناسایی شده و در نهایت عملکرد کاتالیستهای فعالسازی شده در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن در پایلوت طراحی شده با یکدیگر مقایسه می‌گردد.

۱-۱ غربالهای مولکولی

غربالهای مولکولی ترکیبات جامدی هستند که دارای خلل وفرج بسیار ریز در ابعاد چند آنگستروم می‌باشند. این مواد گستره وسیعی از ترکیبات نظیر انواع زئولیت های آلومینو سیلیکاتی، مواد آمورف سیلیسی، آلومینوفسفات ها ، سیلیکو آلومینوفسفات ها، کامپوزیت های متالوسیلیکات ومتالو آلومینو