



دانشگاه تبریز

دانشکده فنی و مهندسی مکانیک

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته‌ی مهندسی شیمی

عنوان

سنتز و شناسایی کاتالیست‌های کامپوزیتی نانو اکسید آهن - کروموسیلیکات و ارزیابی فعالیت کاتالیستی آن‌ها در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن

استاد راهنمای اول

دکتر سید حسین حسینی

استاد راهنمای دوم

دکتر معصومه خاتمیان

استاد مشاور

دکتر فائزه آقازاده

پژوهشگر

ابراهیم صادقی

شهریور ۹۳



الحمد لله رب العالمين
والصلاة والسلام على
سيدنا محمد وآله الطيبين
الطاهرين
فلا...

ای پدر از تو هر چه می گویم باز هم کم می آورم

خورشیدی شدی و از روشنائی ات جان گرفتم و در ناامیدی مانا زم را

کشیدی و لبریزم کردی از شوق

اکنون حاصل دستان خسته ات رمز موفقیتم شد

به خودم تبریک می گویم که تو را دارم و دنیا با همه بزرگیش مثل تو را ندارد.....

و تو ای مادر ای شوق زیبای نفس کشیدن

ای روح مهربان، هستی ام

تو رنگ شادی هایم شدی و سخطه های دلگیر با تمام وجود از من دور کردی و

عمری هستگی دارا به جان خریدی تا اکنون توانستی طعم خوش

پیروزی را به من بخشانی

تقدیر و تشکر:

سپاس بی‌کران پروردگاریت را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونان شد و به ہم‌نشینی رحروان علم و دانش مستقرمان نمود و خوشه‌چینی از علم و معرفت را روزی‌ان ساخت.

باتقدیر و تشکر شایسته از اساتید فرهیخته و فرزانه سرکار خانم دکتر مصومه خاتمین و جناب آقای دکتر سید حسین حسینی و استاد مشاور کرامی سرکار خانم دکتر فائزه آقازاده که با نکته‌های دلاویز و گفته‌های بلند، صحیفه‌های سخن را علم پرور نموده و بهواره راه‌سواران گشای بنده در اتمام و اکمال پایان نامه بوده‌اند.

باسپاس بی‌دریغ از دوستان آزمایشگاه شیمی فیزیک معدنی سرکار خانم دکتر دیوبند، خانم دکتر ساکت و خانم دکتر یآوری که با کمک‌های بی‌شائبه و راه‌نمایی‌های ارزنده‌ی خود، این راه را بر من بهوار نمودند.

هم‌چنین...

از جناب آقای مهندس قاسمی در آزمایشگاه مرکزی شرکت پتروشیمی تبریز و جناب آقای مهندس محمدی در قسمت تحقیق و توسعه شرکت پتروشیمی تبریز، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

سپاس بیکران بر بهدلی و بکامری دوستان کران‌مایه ام، آقایان شهاب ایزدخواه و روح... خدایی مهر که باعث دلگرمی بنده در اتمام این پایان نامه بوده‌اند.

از خانواده‌ی عزیزم که در این مدت با سعی صدر خود، بنده را تحمل کرده و پشتیبان من در این راه بودند، با تمام وجود قدردانی و از خداوند برایشان طول عمر توأم با بهروزی آرزوی کنم.

و با تشکر خالصانه خدمت همه‌کسانی که به نوعی مراد به انجام رساندن این مهم‌یاری نموده‌اند.

نام خانوادگی دانشجو: صادقی	نام: ابراهیم
عنوان پایان نامه: سنتز و شناسایی کاتالیست‌های کامپوزیتی نانو اکسید آهن- کروموسیلیکات و ارزیابی فعالیت کاتالیستی آن‌ها در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن	
استاد راهنمای اول: دکتر سید حسین حسینی	
استاد راهنمای دوم: دکتر معصومه خاتمیان	
استاد مشاور: دکتر فائزه آقازاده	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: مهندسی شیمی گرایش: فرآیند دانشگاه: تبریز	
دانشکده: مکانیک تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۹۳ تعداد صفحه: ۱۱۱	
کلید واژه‌ها: دهیدروژناسیون اتیل بنزن، استایرن، دهیدروژناسیون اکسایشی، کروموسیلیکات، کاتالیست‌های کامپوزیتی	
<p>۱- چکیده:</p> <p>در این پایان نامه ابتدا پتاسیم- کروموسیلیکات و سدیم- کروموسیلیکات به عنوان ساپورت کاتالیستی، به روش هیدروترمال سنتز شدند. سپس نانو اکسید آهن به فرم مگمیت تهیه شده و با درصد‌های وزنی ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ بر روی ساپورت‌های کروموسیلیکات به روش پخش شدن در حالت جامد (SSD) نشانده شدند. به این ترتیب ۱۴ نوع کاتالیست (۸ نوع به صورت کامپوزیتی و ۶ نوع به صورت ساپورت خالص) تهیه شدند. به منظور شناسایی این نمونه‌ها از آنالیزهای XRD، SEM (EDX) و BET استفاده شد. بررسی فعالیت کاتالیستی این نمونه‌ها در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن در یک راکتور بستر ثابت ضد زنگ فولادی در فشار اتمسفریک و دمای 600°C در حضور کربن دی اکسید انجام گرفت. آنالیز محصولات فرآیندی توسط کروماتوگرافی گازی (GC) انجام گرفت.</p> <p>در این پایان نامه در فصل اول مقدمه‌ای بر فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن و شرایط مختلف این فرآیند در مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی ارائه شده است. همچنین مروری بر کارهای انجام گرفته در زمینه دهیدروژناسیون اتیل بنزن و انواع کاتالیست‌های فرآیند مربوطه مد نظر قرار گرفته است. در فصل دوم</p>	

ابتدا به روش‌های سنتز کاتالیست و سنتز کروموسیلیکات پرداخته شده است. در ادامه این فصل، سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده در آزمایشگاه به طور کامل معرفی شده است. و فصل سوم مربوط به نتایج شناسایی کاتالیست‌های سنتز شده، نتایج عملکرد کاتالیست‌ها در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن، بحث و نتیجه‌گیری نهایی و ارائه پیشنهادات می‌باشد.

فهرست مطالب

فصل اول: بررسی منابع و کلیات.....	۱
۱- مقدمه ای بر تولید استایرن.....	۲
۱-۱- استایرن.....	۲
۱-۱-۱- دهیدروژناسیون اکسایشی توسط اکسیژن.....	۵
۱-۱-۱-۱- فرآیند (SNOW).....	۵
۲-۱- دهیدروژناسیون همراه بخار آب (Steam).....	۶
۱-۲-۱- عملکرد کاتالیست دهیدروژناسیون در حضور بخار آب.....	۹
۳-۱- دهیدروژناسیون اکسایشی به همراه CO_2	۱۱
۱-۳-۱- نقش CO_2 در فرآیند دهیدروژناسیون و کاتالیستهای فرآیندی.....	۱۱
۱-۳-۱-۲- مقایسه فعالیت کاتالیست آلومینا در فرآیند دهیدروژناسیون در حضور CO_2 و N_2	۱۵
۴-۱- تاثیر ارتقا دهنده ها (پروموترها).....	۱۵
۵-۱- غیر فعال شدن کاتالیست.....	۱۹
۶-۱- مکانیسم های ارائه شده برای فرآیند دهیدروژناسیون در حضور CO_2	۳۲
۱-۶-۱- نقش واکنش RWGS در دهیدروژناسیون اتیل بنزن در حضور CO_2	۳۴
۷-۱- غربال های مولکولی.....	۳۶
۱-۷-۱- زئولیت ها.....	۳۶
۲-۷-۱- زئولیت ZSM-5.....	۳۷
۸-۱- روش های سنتز کاتالیست.....	۳۹
۱-۸-۱- روش هیدروترمال.....	۳۹
۲-۸-۱- روش سل ژل.....	۳۹
۳-۸-۱- روش ته نشینی.....	۴۰
۴-۸-۱- کروموسیلیکات، ساپورت کاتالیست.....	۴۰
۹-۱- اهداف پایان نامه.....	۴۱
۱۰-۱- نتیجه گیری.....	۴۲
فصل دوم: مواد و روش ها.....	۴۶
۱-۲- مواد مورد استفاده و دستگاه های استفاده شده به منظور آنالیز مواد و محصولات فرآیند.....	۴۷
۱-۱-۲- مواد مورد استفاده.....	۴۷

- ۴۷..... ۲-۱-۲- دستگاه پراش اشعه X.....
- ۴۸..... ۳-۱-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
- ۴۸..... ۴-۱-۲- دستگاه آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC).....
- ۴۸..... ۲-۲- تهیه کامپوزیت ها به روش پخش شدن در حالت جامد (SSD).....
- ۵۰..... ۳-۲- سنتز پتاسیم (و سدیم) - کروموسیلیکات (بستر کاتالیستی).....
- ۵۲..... ۱-۳-۲- حذف کروم- اکسیدهای خارج از شبکه‌ی موجود در ساختار سدیم- کروموسیلیکات.....
- ۵۲..... ۴-۲- تبادل یونی سدیم- کروموسیلیکات با آهن (III) کلرید.....
- ۵۲..... ۱-۴-۲- تهیه محلول ۰/۱ مولار آهن (III) کلرید.....
- ۵۲..... ۲-۴-۲- تهیه ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار اسید کلریدریک.....
- ۵۳..... ۳-۴-۲- تهیه ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۵ درصد آمونیاک.....
- ۵۳..... ۵-۲- سنتز Fe_2O_3
- ۵۴..... ۶-۲- روش پخش شدن در حالت جامد برای سنتز کاتالیست های کامپوزیتی.....
- ۵۵..... ۷-۲- سامانه ارزیابی کاتالیست های دهیدروژناسیون اتیل بنزن جهت تولید استایرن.....
- ۵۵..... ۱-۷-۲- تشریح اجزای سامانه آزمایشگاهی.....
- ۵۶..... ۱-۱-۷-۲- راکتور هتروژن برای دهیدروژناسیون اتیل بنزن جهت تولید استایرن.....
- ۵۷..... ۲-۱-۷-۲- کوره الکتریکی و کنترل کننده جهت تامین دمای لازم برای راکتور دهیدروژناسیون اتیل بنزن.....
- ۵۸..... ۳-۱-۷-۲- پیش گرم کن مخلوط اتیل بنزن و آب برای تزریق به راکتور هتروژن دهیدروژناسیون اتیل بنزن.....
- ۵۹..... ۴-۱-۷-۲- پمپ تزریق اتیل بنزن و آب در سامانه کاتالیستی هتروژن برای دهیدروژناسیون اتیل بنزن.....
- ۶۰..... ۵-۱-۷-۲- کندانسور محصولات در سامانه کاتالیستی هتروژن برای دهیدروژناسیون اتیل بنزن.....
- ۶۱..... ۶-۱-۷-۲- سیستم تبخیر کننده خوراک مایع.....
- ۶۲..... ۷-۱-۷-۲- کاربری آسان و ایمنی پیلوت.....
- ۶۲..... ۸-۲- تشریح بکارگیری سامانه آزمایشگاهی و مراحل کار.....
- ۶۶..... فصل سوم: نتایج و بحث.....
- ۶۷..... ۱-۳- شناسایی نانو کاتالیست های اکسید آهن - کروموسیلیکات با ساختار ZSM-5.....
- ۶۷..... ۱-۱-۳- نتایج آنالیز XRD برای تعیین فاز کریستالی و میزان بلورینگی.....
- ۶۷..... ۱-۱-۱-۳- نتایج آنالیز XRD نمونه‌های کامپوزیتی نانو اکسید آهن - سدیم کروموسیلیکات.....
- ۷۲..... ۲-۱-۱-۳- نتایج آنالیز XRD نمونه‌های کامپوزیتی نانو اکسید آهن - پتاسیم کروموسیلیکات.....

- ۳-۱-۲- نتایج آنالیز SEM برای تعیین مورفولوژی سطح ۷۷
- ۳-۱-۳- نتایج آنالیز BET ۸۴
- ۳-۱-۴- دهیدروژناسیون کاتالیتیکی اتیل بنزن ۸۵
- ۳-۱-۴-۱- نتایج عملکرد کاتالیست های صنعتی در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در حضور CO_2 ۸۵
- ۳-۱-۴-۲- نتایج عملکرد کامپوزیت های نانو اکسید آهن- سدیم کروموسیلیکات تبادل شده با آهن ۸۸
- ۳-۱-۴-۳- نتایج عملکرد کاتالیست های کامپوزیتی نانو اکسید آهن- پتاسیم کروموسیلیکات ۹۲
- ۳-۱-۴-۴- بررسی پایداری کاتالیستی ۹۶
- ۳-۱-۴-۵- بررسی عملکرد کاتالیست سدیم- کروموسیلیکات تبادل یون شده با آهن در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن ۹۷
- ۳-۲- نتیجه گیری ۹۹
- ۳-۳- پیشنهادات ۱۰۰
- مراجع ۱۰۲

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱. مولکول استایرن ۲
- شکل ۱-۲. طرح شماتیکی از فرآیند SNOW..... ۶
- شکل ۱-۳. انرژی‌های پیوندی مولکول اتیل بنزن..... ۸
- شکل ۱-۴. مقایسه فعالیت کاتالیستی $K_2Fe_{22}O_{34}$ و ۲٪ دوپه شده با کروم در فرآیند دهیدروژناسیون..... ۱۹
- شکل ۱-۵. درصد تبدیل اتیل بنزن تحت شرایط واکنش..... ۲۰
- شکل ۱-۶. چرخه طول عمر مفید یک نمونه کاتالیست استایرن بدون افزودنی (بجز پتاسیم)، که توسط مولر و همکاران او ارائه شده است..... ۲۷
- شکل ۱-۷. رسم انرژی‌های دفع یون‌های پتاسیم و اتم‌های پتاسیم در مقابل یکدیگر و رابطه آن‌ها با غیر فعال شدن کاتالیست..... ۲۸
- شکل ۱-۸. شماتیکی از مکانیسم غیر فعال شدن کوتاه مدت کاتالیست..... ۳۱
- شکل ۱-۹. مکانیسم کوپلینگ و مکانیسم چرخه‌ای اکسایش - کاهش برای واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن..... ۳۲
- شکل ۱-۱۰. ساختار کریستالی به هم پیوستن AlO_4 و SiO_4 ها و به وجود آوردن ژئولیت..... ۳۷
- شکل ۱-۱۱. مقایسه اندازه حفره در سطح خارجی کریستال ZSM-5 و SAPO-34..... ۳۸
- شکل ۱-۲. مراحل سنتز کروموسیلیکات (ساپورت کاتالیست)..... ۵۱
- شکل ۲-۲. راکتور هتروژن برای دهیدروژناسیون اتیل بنزن جهت تولید استایرن..... ۵۶
- شکل ۲-۳. کوره الکتریکی و کنترل کننده جهت تامین دمای لازم برای راکتور دهیدروژناسیون اتیل بنزن..... ۵۷
- شکل ۲-۴. پیش گرم کن مخلوط اتیل بنزن و آب برای تزریق به راکتور هتروژن دهیدروژناسیون اتیل بنزن..... ۵۸
- شکل ۲-۵. پمپ تزریق اتیل بنزن و آب در سامانه کاتالیستی هتروژن برای دهیدروژناسیون اتیل بنزن..... ۵۹
- شکل ۲-۶. سرنگ‌های شیشه‌ای ۱۰۰ میلی لیتری به منظور تزریق اتیل بنزن و آب..... ۵۹
- شکل ۲-۷. کندانسور محصولات در سامانه کاتالیستی هتروژن برای دهیدروژناسیون اتیل بنزن..... ۶۰
- شکل ۲-۸. سیستم تبخیر کننده خوراک مایع..... ۶۱
- شکل ۲-۹. سامانه ارزیابی کاتالیست‌های دهیدروژناسیون اتیل بنزن برای تولید استایرن..... ۶۳

- شکل ۲-۱۰. طرح شماتیکی از سامانه دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل بنزن جهت تولید استایرن..... ۶۴
- شکل ۲-۱۱. مراحل کار با سامانه آزمایشگاهی دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل بنزن..... ۶۵
- شکل ۳-۱. الگوی XRD نمونه ۲٪ اکسید آهن - سدیم کروموسیلیکات..... ۶۷
- شکل ۳-۲. الگوی XRD نمونه ۵٪ اکسید آهن - سدیم کروموسیلیکات..... ۶۸
- شکل ۳-۳. الگوی XRD نمونه ۱۰٪ اکسید آهن - سدیم کروموسیلیکات..... ۶۸
- شکل ۳-۴. الگوی XRD نمونه ۲۰٪ اکسید آهن - سدیم کروموسیلیکات..... ۶۹
- شکل ۳-۵. الگوی XRD نمونه سدیم کروموسیلیکات پس از شستشو با آب مقطر..... ۶۹
- شکل ۳-۶. الگوی XRD نمونه سدیم کروموسیلیکات قبل از شستشو با آب مقطر..... ۷۰
- شکل ۳-۷. الگوی XRD نمونه $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ۷۰
- شکل ۳-۸. الگوهای XRD مربوط به (Cat.11) سدیم - کروموسیلیکات پس از شستشو، (Cat.12) سدیم - کروموسیلیکات قبل از شستشو، (Cat.14) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ۷۱
- شکل ۳-۹. الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های (Cat.1) ۲٪ نانو اکسید آهن - سدیم کروموسیلیکات، (Cat.2) ۵٪ نانو اکسید آهن - سدیم کروموسیلیکات، (Cat.3) ۱۰٪ نانو اکسید آهن - سدیم کروموسیلیکات، (Cat.4) ۲۰٪ نانو اکسید آهن - سدیم کروموسیلیکات..... ۷۲
- شکل ۳-۱۰. الگوی XRD مربوط به نمونه ۲٪ اکسید آهن - پتاسیم کروموسیلیکات..... ۷۳
- شکل ۳-۱۱. الگوی XRD مربوط به نمونه ۵٪ اکسید آهن - پتاسیم کروموسیلیکات..... ۷۳
- شکل ۳-۱۲. الگوی XRD مربوط به نمونه ۱۰٪ اکسید آهن - پتاسیم کروموسیلیکات..... ۷۴
- شکل ۳-۱۳. الگوی XRD مربوط به نمونه ۲۰٪ اکسید آهن - پتاسیم کروموسیلیکات..... ۷۴
- شکل ۳-۱۴. الگوی XRD نمونه پتاسیم - کروموسیلیکات پس از شستشو با آب مقطر..... ۷۵
- شکل ۳-۱۵. الگوی XRD نمونه پتاسیم - کروموسیلیکات قبل از شستشو با آب مقطر..... ۷۵
- شکل ۳-۱۶. الگوهای XRD مربوط به (Cat.9) پتاسیم - کروموسیلیکات پس از شستشو، (Cat.10) پتاسیم - کروموسیلیکات قبل از شستشو، (Cat.14) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ۷۶

- شکل ۳-۱۷. الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های (Cat.5) ۲٪ نانو اکسید آهن- پتاسیم کروموسیلیکات، (Cat.6) ۵٪ نانو اکسید آهن- پتاسیم کروموسیلیکات، (Cat.7) ۱۰٪ نانو اکسید آهن- پتاسیم کروموسیلیکات، (Cat.8) ۲۰٪ نانو اکسید آهن- پتاسیم کروموسیلیکات..... ۷۷
- شکل ۳-۱۸. تصاویر SEM مربوط به نمونه سدیم- کروموسیلیکات قبل از شستشو با آب مقطر..... ۷۸
- شکل ۳-۱۹. تصاویر SEM مربوط به نمونه پتاسیم- کروموسیلیکات قبل از شستشو با آب مقطر..... ۷۹
- شکل ۳-۲۰. تصاویر SEM مربوط به نمونه پتاسیم- کروموسیلیکات پس از شستشو با آب مقطر..... ۸۰
- شکل ۳-۲۱. تصاویر SEM مربوط به نمونه سدیم- کروموسیلیکات تبادل یونی شده با آهن..... ۸۱
- شکل ۳-۲۲. تصاویر SEM مربوط به نمونه سدیم- کروموسیلیکات با ۲۰٪ نانو اکسید آهن..... ۸۲
- شکل ۳-۲۳. تصاویر SEM مربوط به نمونه پتاسیم- کروموسیلیکات با ۲۰٪ نانو اکسید آهن..... ۸۲
- شکل ۳-۲۴. تصاویر SEM مربوط به نمونه سدیم- کروموسیلیکات با ۵٪ نانو اکسید آهن..... ۸۳
- شکل ۳-۲۵. تصاویر SEM مربوط به نمونه Fe_2O_3 ۸۴
- شکل ۳-۲۶. بازده استایرن کاتالیست‌های صنعتی در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در محدوده دمایی $550-610^{\circ}C$ در فشار ۱ atm در حضور CO_2 ۸۶
- شکل ۳-۲۷. عملکرد کاتالیست‌های صنعتی در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن..... ۸۷
- شکل ۳-۲۸. مقایسه درصد تبدیل اتیل بنزن برای کاتالیست‌های صنعتی در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در حضور CO_2 ۸۸
- شکل ۳-۲۹. بازده استایرن و گزینش پذیری کاتالیست‌های کامپوزیتی سدیم- کروموسیلیکات در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن در دمای $600^{\circ}C$ و در حضور CO_2 با دبی‌های متفاوت..... ۹۰
- شکل ۳-۳۰. درصد تبدیل اتیل بنزن برای کاتالیست‌های نانو اکسید آهن- سدیم کروموسیلیکات در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در دمای $600^{\circ}C$ ۹۱
- شکل ۳-۳۱. بررسی نقش افزودن نانو اکسید آهن به سدیم- کروموسیلیکات تبادل شده با آهن در گزینش پذیری و درصد تبدیل اتیل بنزن..... ۹۲
- شکل ۳-۳۲. بازده استایرن و گزینش پذیری کاتالیست‌های کامپوزیتی پتاسیم- کروموسیلیکات در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن در دمای $600^{\circ}C$ و در حضور CO_2 با دبی‌های متفاوت..... ۹۴

شکل ۳-۳۳. درصد تبدیل اتیل بنزن برای کاتالیست‌های نانو اکسید آهن- پتاسیم کروموسیلیکات در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در دمای 600°C ۹۵

شکل ۳-۳۴. بررسی نقش افزودن نانو اکسید آهن به سدیم- کروموسیلیکات تبادل شده با آهن در گزینش پذیری و درصد تبدیل اتیل بنزن..... ۹۶

شکل ۳-۳۵. الگوی XRD مربوط به نمونه سدیم- کروموسیلیکات تبادل شده با آهن..... ۹۸

فهرست جداول

- جدول ۱-۱. نگاهی اجمالی به مهم‌ترین مونومرهای تولیدی از لحاظ حجم تولید..... ۳
- جدول ۱-۲. نگاهی اجمالی به کاتالیست‌های با ساپورت آلومینا استفاده شده در فرآیند ODH..... ۱۴
- جدول ۱-۳. نگاهی به داده‌های مربوط به ساپورت آلومینا به تنهایی در فرآیند دهیدروژناسیون..... ۱۴
- جدول ۱-۲. لیست مواد استفاده شده در پروژه..... ۴۷
- جدول ۲-۲. درصد نانو اکسید آهن بر روی ساپورت سدیم کروموسیلیکات تبادل یون شده با آهن..... ۵۴
- جدول ۲-۳. درصد نانو اکسید آهن بر روی ساپورت پتاسیم کروموسیلیکات..... ۵۴
- جدول ۱-۳. خصوصیات بافتی نمونه‌های M[Cr]ZSM-5..... ۸۵
- جدول ۲-۳. شرایط ترمودینامیکی متفاوت کاتالیست‌های استفاده شده در فرآیند دهیدروژناسیون و نتایج مربوط به آنالیز محصولات..... ۸۶
- جدول ۳-۳. دبی گازهای CO₂ و N₂ برای کاتالیست‌های نانو اکسید آهن - سدیم کروموسیلیکات..... ۸۹
- جدول ۳-۴. دبی گازهای CO₂ و N₂ برای کاتالیست‌های سدیم کروموسیلیکات و γ -Fe₂O₃..... ۸۹
- جدول ۳-۵. دبی گازهای CO₂ و N₂ برای کاتالیست‌های نانو اکسید آهن - پتاسیم کروموسیلیکات..... ۹۳
- جدول ۳-۶. دبی گازهای CO₂ و N₂ برای کاتالیست‌های سدیم کروموسیلیکات و γ -Fe₂O₃..... ۹۳

فصل اول: بررسی

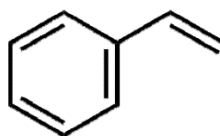
منابع و کلیات

۱- مقدمه‌ای بر تولید استایرن

استایرن مونومر یکی از مواد شیمیایی پر مصرف در صنعت می‌باشد. تعداد کاربردها و تقاضاهای آن، هر روز در حال افزایش است. در حال حاضر تولید استایرن با واکنش کاتالیستی دهیدروژناسیون یا توسط فرآیند پراکسیداسیون همراه با پروپن اکسید انجام می‌شود. این فرآیندها دارای معایبی از جمله: نیاز به انرژی بالا، درصد تبدیل تعادلی پایین و دارای هزینه‌های سرمایه‌گذاری بالایی می‌باشند. انتظار توسعه‌ی فرآیندهای کنونی چندان منطقی به نظر نمی‌رسد، اما فرآیندهای دهیدروژناسیون دیگر پتانسیل بالایی را برای توسعه این واکنش نشان می‌دهند. این فرآیندها عبارتند از: دهیدروژناسیون کاتالیستی به همراه CO_2 ، دهیدروژناسیون اکسایشی کاتالیستی، دهیدروژناسیون کاتالیستی ترکیب شده از اتان و اتیل بنزن [۱].

۱-۱- استایرن

استایرن یک هیدروکربن بی‌رنگ، با فرمول شیمیایی C_8H_8 می‌باشد که دمای جوش آن 145°C است. این ماده به شکل مایع بوده و به شدت آتش‌زا است. نام دیگر آن فنیل اتن است (شکل (۱-۱) را ببینید).



شکل ۱-۱. مولکول استایرن [۱].

بهترین و شناخته شده‌ترین کاربرد مولکول استایرن (شکل (۱-۱) برای تشکیل پلی استایرن است اما انواع دیگری از کاربردهای مولکول استایرن مانند تهیه پلاستیک استایرن- بوتادی‌ان^۱، لاستیک استایرن- بوتادی‌ان^۲، اکریلونیتریل- بوتادی‌ان- استایرن^۳، رزین‌ها، الیاف و چسب وجود دارد [۲-۴]. این فهرست و بازارهای آن هم‌چنان

¹ (SBR) Styrene Butadiene Rubber

² (SBL) Styrene Butadiene Latex

³ ABS

در حال افزایش و گسترش است. کارایی استایرن به علت واکنش پذیری پیوند دوگانه این مولکول است که به راحتی می‌تواند در واکنش‌های پلیمریزاسیون با خود یا دیگر مونومرها شرکت کند.

هر ساله تقاضا برای تولید استایرن متناسب با افزایش مشکلات اقتصادی در دنیا در حال رشد است. جای تعجب نیست که اقتصاد آینده دنیا دلیل اصلی برای افزایش این تقاضا می‌باشد. در سال ۲۰۱۰ در حدود ۲۷ میلیون تن استایرن مونومر تولید شده است. این عامل باعث شده که استایرن به عنوان چهارمین مونومر از نظر تولید عمده محسوب شود (جدول (۱-۱)). قیمت گزارش شده از استایرن به طور مداوم در حال نوسان است و علت این امر تفاوت در تولید و تقاضا و ظرفیت بازار به علت احداث واحدهای جدید در سال‌های اخیر می‌باشد [۱].

جدول ۱-۱. نگاهی اجمالی به مهم‌ترین مونومرهای تولیدی از لحاظ حجم تولید [۱].

مونومر	تقاضای بازار جهانی (میلیون تن در سال)
اتن	۱۲۳
پروپن	۷۷
بوتن	۱۹
بوتادیان	۱۱
استایرن	۲۷
ترفتالیک اسید	۴۲

هزینه بنزن مهم‌ترین فاکتور در هزینه‌های مربوط به فرآیند تولید استایرن می‌باشد. مجوزهای معتبر برای

تولید استایرن عبارتند از: بجر^۱، لوموس^۲، لیوندل بیسل^۳، داو^۴، بی‌ای‌اس اف^۵ و شل^۶

¹ Badger

² Lummus

³ LyondellBasell

⁴ DOW

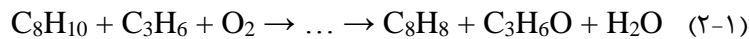
⁵ BASF

⁶ Shell

تولید استایرن (SM) همواره با استفاده از اتیل بنزن صورت می‌گیرد. اتیل بنزن توسط آلکیلاسیون بنزن و اتن تولید می‌شود. این فرآیند دارای ضریب بازده بالا با گزینش پذیری بسیار بالایی (۹۹٪-۹۸٪) می‌باشد، در نتیجه تلاش در جهت توسعه بیشتر این فرآیند، از نظر اقتصادی به صرفه نیست.

برای توسعه واکنش کاتالیزوری دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن در حضور کاتالیست‌های اکسید آهن ارتقا داده شده با پتاسیم و تجاری سازی آن، تلاش‌های زیادی در راستای ارتقای این فرآیند و کاتالیست‌های آن انجام شده است. بنابراین می‌توان اهمیت تولید استایرن را به عنوان یک کالای شیمیایی با ارزش نتیجه گرفت. در مقیاس تولید ۲۷ میلیون تن از استایرن چنین متصور می‌شود که تغییر کوچکی در ارتقای کاتالیست و عملکرد آن، بر روی انرژی‌های مورد نیاز فرآیند و هزینه کلی تاثیر خواهد گذاشت.

استایرن اغلب از واکنش (۱-۱) توسط فرآیند دهیدروژناسیون تولید می‌شود در حدود ۱۵٪ نیز از طریق فرآیند POSM^۱ یا SMPO^۲ (واکنش ۱-۲) تولید می‌شود که در این فرآیند، پروپن اکسید نیز تولید می‌شود (پروپن اکسید = PO و استایرن مونومر = SM) [۱].



با توجه به اینکه فرآیندهای دهیدروژناسیون نیاز به انرژی بسیار بالا و سرمایه گذاری هنگفتی می‌باشند، بنابراین انتظار می‌رود فرآیندهای تولیدی دیگر نیز همزمان توسعه یابند. برخی از آن‌ها در مقیاس یک واحد پایلوت و برخی از آن‌ها در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی در حال بررسی می‌باشند. مثال‌هایی که برای این فرآیندها می‌توان ذکر کرد عبارتند از: دهیدروژناسیون اکسایشی توسط اکسیژن، دهیدروژناسیون تقویت شده توسط CO₂ و فرآیند SNOW که از یک سیستم راکتور/ بازیاب کننده بهره می‌گیرد [۱].

^۱ پروپن اکسید- استایرن مونومر

^۲ استایرن مونومر- پروپن اکسید

۱-۱-۱- دئیدروژناسیون اکسایشی توسط اکسیژن

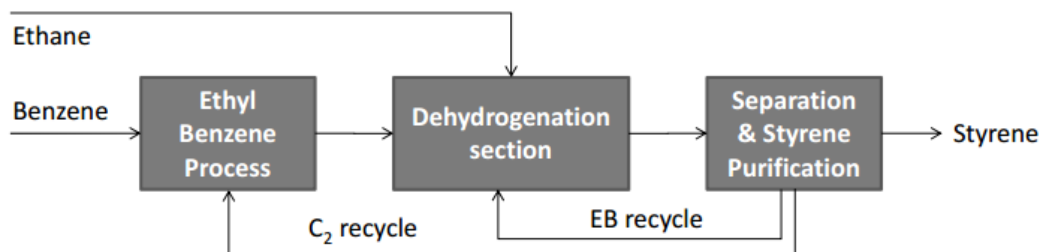
واکنش دئیدروژناسیون اکسایشی (ODH) یک واکنش شدیداً گرمازا است. این واکنش به علت اینکه محدودیت‌های تعادلی ندارد، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استوکیومتری واکنش نشان می‌دهد که به ازای هر مول اتیل بنزن ۰/۵ مول اکسیژن مورد نیاز است، اما در مقیاس آزمایشگاهی برای رسیدن به درصد تبدیل‌های بالا از اتیل بنزن به نسبت بالاتر از ۱ یا حتی بالاتر نیاز است. عیب اصلی فرآیند برای گزینش پذیری استایرن است که به علت احتراق واکنش دهنده CO₂ تولید می‌شود که حدود ۱۰/۵ مول O₂ نیاز است. دمای مورد استفاده در این فرآیند در محدوده ۳۰۰ °C تا ۶۰۰ °C می‌باشد. بیشترین درصد تبدیل اتیل بنزن که تاکنون گزارش شده است حدود ۷۰-۸۰٪ با گزینش پذیری استایرن حدود ۹۰٪ می‌باشد [۱، ۶، ۷].

۱-۱-۲- فرآیند (SNOW)

در تلاش برای طراحی مجدد کامل فرآیند تولید استایرن و با صرفه‌تر کردن آن، شرکت‌های اسنامپروگتی^۱ و داو^۲ همکاری کرده و فرآیند SNOW را توسعه دادند. طرح بسته‌ای از این فرآیند در شکل ۱-۲ نشان داده شده که شامل یک فرآیند تولید اتیل بنزن، بخش دئیدروژناسیون و بخش جداسازی است. اتان به قسمت دئیدروژناسیون به عنوان خوراک تزریق می‌شود، اتان و اتان به قسمت فرآیند اتیل بنزن برگردانده می‌شوند که در آنجا با بنزن واکنش می‌دهند و اتیل بنزن (EB) تولید می‌شود. اتیل بنزن، اتان (C₂) تبدیل نشده و اتان تازه تولید شده همزمان به عنوان خوراک به بخش دئیدروژناسیون تزریق می‌شوند. استایرن پس از خالص سازی فرآیند را ترک می‌کند. مزایای اصلی این فرآیند این است که نیازی به کراکینگ بخار برای تولید اتان ندارد، نیازی به بخار به عنوان رقیق کننده ندارد (در واقع اتان به عنوان یک رقیق کننده عمل می‌کند) و سیستم انتقال حرارت موثرتری دارد. این فرآیند به ویژه به علت مواد اولیه ارزان تر می‌تواند در هزینه‌های اقتصادی حدود ۸٪ نسبت به فرآیند کنونی صرفه جویی داشته باشد [۱].

¹ Snamprogetti

² DOW



شکل ۱-۲. طرح شماتیکی از فرآیند SNOW [۱].

فرآیند SNOW در مقیاس آزمایشگاهی (پایلوت) با موفقیت تست شده و هم‌چنین تولید کاتالیستی آن نیز با موفقیت در ابعاد بزرگتر اجرا شده است. در کنار قسمت اتان، بخش اتیلن نیز به علت انتقال حرارت بهتر سیستم و عدم نیاز به بخار آب به عنوان رقیق کننده از نظر اقتصادی مورد توجه قرار گرفت. فرآیند SNOW قابلیت انعطاف پذیری را دارا بوده و می‌تواند هر دو قسمت را با هم مدیریت کند. این فرآیند تحت نامی با عنوان تکنولوژی استایرن مونومر پیشرفته تجاری سازی شده است.

۱-۲- دئیدروژناسیون همراه بخار آب (Steam^۱)

از سال ۱۹۴۰، تولید صنعتی استایرن با استفاده از کاتالیست‌های اکسید آهن ارتقا داده شده با پتاسیم، با استفاده از دئیدروژناسیون اتیل بنزین (EB) به کمک بخار آب ایجاد شده است [۳، ۸]. دئیدروژناسیون مستقیم اتیل بنزن به استایرن (معادله ۱-۱) به شدت یک واکنش گرماگیر است (125 kJ/mol) مقدار اضافی زیادی از بخار آب به همراه اتیل بنزن وارد راکتور می‌شود نسبت مولی بخار آب به EB، از ۷ تا ۱۲ متغیر است که بستگی به فرمولاسیون دقیق کاتالیست استفاده شده و نوع فرآیند (ایزوترمال یا آدیاباتیک) دارد. پس از خروج محصول از راکتور، جریان محصول باید سریعاً سرد شود تا از پلیمریزاسیون استایرن جلوگیری شود. محصولات و عامل رقیق کننده تحت یک تغییر فاز، از فاز بخار به فاز مایع تبدیل می‌شوند. بازیابی حرارت از جریان محصولات دشوار است. به همراه این پدیده، گرماگیر بودن واکنش، باعث می‌شود این فرآیند به شدت گرماگیر باشد. پس از جداسازی، آب بازیابی شده و جریان هیدروکربن به اتیل بنزن تبدیل نشده، محصول استایرن، H_2 و محصولات جانبی بنزن

^۱ بخار آب