دانشکده شیمی

گروه شیمی کاربردی

پایان نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد در رشته شیمی کاربردی

عنوان

تهیه کاتالیزورهای نانوساختار زئولیتی برای فرایند تبدیل متانول به پروپیلن

استاد راهنما

دکتر داریوش سالاری

استاد مشاور

دکتر علیقلی نیایی

پژوهشگر

جواد رییسی پور

شهریور ۱۳۹۲

بسم الله الرحمن الرحيم

حمد و سپاس فراوان پروردگار بی‌همتا را که هستی‌ام بخشید و مرا به طریق علم و دانش رهنمون ساخت و به همنشینی رهروان دانش مفتخرم نمود، گذر از این راه و فائق آمدن بر مشـکلات ودشـواری‌ها ممکن نبود، مگر به لطف و یاری **او**

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آنان که راستی قامتم در شکستی قامتشان تجلی یافت والدینی که بودنشان تاج افتخاریست بر سرم و دلیلیست بر بودنم چرا که این دو پس از پروردگار مایه هستی ام بودند و هستند.

با تقدیر و تشکر از:

- جناب آقای دکتر داریوش سالاری استاد گرانقدر راهنما و مدیریت محترم گروه شیمی کاربردی به خاطر سرپرستی و راهنمایی‌های ارزنده‌شان در طول مراحل انجام پایان‌نامه
- جناب آقای دکتر علیقلی نیایی استاد گرانقدر مشاور و مدیریت محترم گروه مهندسی شیمی به خاطر راهنمایی‌ها و مشاوره سازنده و بی دریغ شان در طول مراحل انجام پایان نامه
- جناب آقای دکترسید حسین حسینی به خاطر قبول زحمت داوری این پایان نامه
- جناب آقای دکتر میرقاسم حسینی ریاست محترم دانشکده شیمی
- جناب آقای دکتر ناصر ارسلانی معاونت محترم آموزشی دانشکده شیمی
- جناب آقای دکتر رضا نجار معاونت محترم پژوهشی دانشکده شیمی
- اساتید محترم دانشکده شیمی که در مراحل مختلف تحصیل از محضر ایشان بهره‌مند شده‌ام
- کارکنان محترم دانشکده در بخش‌های مختلف اداری،آموزشی و خدماتی
- دوستان هم آزمایشگاهی در آزمایشگاه های نفت و فرایند های پتروشیمی و کاتالیست و طراحی راکتور
- کلیه دوستان گروه شیمی کاربردی در سایر آزمایشگاه های دانشکده شیمی

نام خانوادگی دانشجو: رییسی پور **نام:** جواد

عنوان پایان‌نامه: تهیه کاتالیزورهای نانوساختار زئولیتی برای فرایند تبدیل متانول به پروپیلن

استاد راهنما: دکتر داریوش سالاری

استاد مشاور: دکتر علیقلی نیایی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** شیمی **گرایش:** کاربردی **دانشگاه:** تبریز

دانشکده: شیمی **تاریخ فارغ‌التحصیلی:** شهریور ۱۳۹۲ **تعداد صفحات:**۸۷

کلید واژه‌ها: کاتالیزور، زئولیت، متانول، پروپیلن

چکیده:

تولید الفین‌های سبک مانند اتیلن و پروپیلن از متانول دارای ارزش افزوده‌ی بیشتری است که متانول به شکل تجاری از گاز طبیعی تولید می‌شود. بنابراین تبدیل متانول به پروپیلن از لحاظ صنعتی دارای اهمیت زیادی است.

در این کار پژوهشی تهیه نانوساختارهای زئولیتی برای فرایند تبدیل متانول به پروپیلن پیشنهاد شد. زئولیت مورد نیاز برای این فرایند زئولیت ZSM-5 با ساختارکریستالی مخصوص خود با کد سه حرفی MFIمی باشد، که این زئولیت با استفاده از منبع سیلیسیم و منبع آلومنیوم ویک عامل ساختاردهنده بنام تمپلیت که یک نمک آمونیوم بنام تتراپروپیل آمونیوم برمید TPABr در محیط قلیایی و به روش هیدروترمال قابل سنتز می باشد.

با تحقیقاتی که در زمینه سنتز زئولیت ها انجام گرفت، شرایط بهینه دمایی، فشاری، غلظتی و نوع مواد اولیه مناسب جهت سنتز بدست آمد و با کنترل دقیق شرایط فرایندی سنتز و بدون استفاده از ماده گرانقیمت تمپلیت یا ساختاردهنده، زئولیت ZSM-5 با خلوص بالا بدست آمد.

زئولیت ZSM-5 با نسبت های سیلیسیم به آلومنیوم ۴۵،۱۰۰،۲۰۰،۳۰۰و۴۰۰ سنتز شد. زئولیت های سنتز شده توسط عناصر فسفر، سریم و تنگستن به روش تلقیح اصلاح شد و در فرایند تبدیل متانول به پروپیلن بکاربرده شد. نتایج نشان داد که زئولیت ZSM-5 با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم ۳۰۰ و اصلاح شده با فسفر دارای بیشترین درصد تبدیل و انتخاب پذیری بالایی برای محصول پروپیلن می باشد.

فهرست

۱-۱- مقدمه ۲

۱-۲-ویژگی انتخاب متانول ۲

۱-۳-کاربردهای پروپیلن ۲

۱-۴-روش های تولید پروپیلن ۳

۱-۵-بررسی انتخاب نوع زئولیت برای تبدیل متانول به پروپیلن ۳

۱-۶-بررسی انتخاب نانو زئولیت ZSM-5..... ۵

۱-۷-معرفی زئولیت ها، خواص و ویژگی ها ۶

۱-۸-غربال مولکولی ۶

۱-۹-تعریف زئولیت ۷

۱-۱۰-انواع دسته بندی زئولیت ها ۸

۱-۱۱-دسته بندی بر اساس منشاء تشکیل زئولیت (زئولیت طبیعی و سنتزی) ۸

۱-۱۲-دسته بندی زئولیت ها بر اساس سایز حفرات ۹

۱-۱۳-دسته بندی زئولیت ها بر اساس نسبت سیلیسیم به آلومنیوم ۹

۱-۱۴-بررسی زئولیت ها از نظر ساختار ۱۲

۱-۱۵-واحدهای ساختاری شبکه زئولیت ۱۳

۱-۱۶-سه روش معمول نشان دادن واحد ساختاری ترکیب (CBU s)..... ۱۴

۱-۱۷-منافذ Pores یا دریچه ها Windows ۱۷

۱-۱۸-قفسه یا Cage..... ۱۸

۱-۱۹-حفرات یا Cavities ۱۸

۱-۲۰-کانالها یا Channels ۱۹
۱-۲۱-نام گذاری زئولیتها ۲۰
۱-۲۲-زئولیت ZSM-5 با ساختار شبکه MFI ۲۰
۱-۲۳-انواع روشهای سنتز ۲۲
۱-۲۴-مواد اولیه مورد استفاده(منبع سیلیسیم، منبع آلومنیوم، نوع تمپلیت) ۲۳
۱-۲۵-بررسی شرایط فرایندی و اصلاح کاتالیست ۲۶
۱-۲۶-اهداف پژوهش حاضر ۳۳
۲-۱-مواد شیمیایی مورد استفاده ۳۵
۲-۲-دستگاه های مورد استفاده ۳۶
۲-۳-ساخت راکتور هیدروترمال ۳۷
۲-۴-سنتز کاتالیست زئولیت Na-ZSM-5 ..... ۳۸
۲-۵-روش اصلاح کاتالیست زئولیت Na-ZSM-5 ..... ۳۸
۲-۶-سیستم آزمایشگاهی تبدیل متانول به پروپیلن ۴۰
۲-۷-بخش خوراک ۴۱
۲-۸- بخش پیش گرمکن ۴۲
۲-۹-بخش واکنش ۴۲
۲-۱۰-بخش جداسازی محصولات ۴۴
۲-۱۱-آنالیز محصولات ۴۴
۲-۱۲-روش انجام تبدیل کاتالیستی متانول به پروپیلن ۴۷
۳-۱-سنتز زئولیت ۴۹
۳-۲-بررسی نسبت سیلیسیم به آلومنیوم ۴۹

۳-۳-استفاده از تمپلیت یا هدایت کننده ساختارکریستالی زئولیت ۵۱
۳-۴-درصد میزان آب در محیط واکنش..... ۵۳
۳-۵-بررسی اثر شرایط سنتز بدون استفاده ازشرایط هیدروترمال ۵۴
۳-۶-بررسی اثر سونوکاسیون بدون استفاده از شرایط هیدروترمال ۵۶
۳-۷-بررسی شرایط دمایی هیدروترمال ۱۸۰ درجه سانتیگراد ۵۷
۳-۸-بررسی شرایط دمایی هیدروترمال ۱۹۰ درجه سانتیگراد ۵۸
۳-۹-بررسی شرایط دمایی هیدروترمال ۲۰۰ درجه سانتیگراد ۶۰
۳-۱۰-شناسایی زئولیت توسط پراش اشعه ایکس(XRD) ۶۱
۳-۱۱-تعیین درصد خوراک ورودی ۶۲
۳-۱۲-تعیین دمای فرایند ۶۳
۳-۱۳-دبی وزنی خوراک ورودی نسبت به وزن کاتالیست WSHV ۶۳
۳-۱۴-بررسی تاثیر نسبت سیلیسیم به آلومنیوم درفرایند تبدیل متانول به پروپیلن ۶۳
۳-۱-۱۴-بررسی درصد تبدیل زئولیت با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم ۴۵ ..... ۶۴
۳-۲-۱۴- بررسی درصد تبدیل زئولیت با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم ۱۰۰ ..... ۶۵
۳-۳-۱۴- بررسی درصد تبدیل زئولیت با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم ۲۰۰ ..... ۶۵
۳-۴-۱۴- بررسی درصد تبدیل زئولیت با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم ۳۰۰ .....۶۶
۳-۵-۱۴- بررسی درصد تبدیل زئولیت با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم ۴۰۰ ..... ۶۷
۳-۱۵-بررسی تاثیرنسبت سیلیسیم به آلومنیوم و اصلاح کننده های فسفر،سریم و تنگستن... ۶۹
۳-۱-۱۵-بررسی تاثیر نسبت سیلیسیم به آلومنیوم ۶۹
۳-۲-۱۵- بررسی تاثیر اصلاح کننده سریم ۷۰
۳-۳-۱۵-بررسی تاثیر اصلاح کننده فسفر ۷۱

۴-۳-۱۵- بررسی تاثیر اصلاح کننده تنگستن ۷۲
۳-۱۶-نتیجه گیری ۷۳
۳-۱۷-پیشنهادات ۷۴
مراجع ۷۶

فهرست شکل ها

شکل ۱-۱ ..... ۱۳

شکل ۱-۲ ..... ۱۴

شکل ۱-۳ ..... ۱۵

شکل ۱-۴ ..... ۱۶

شکل ۱-۵ ..... ۱۷

شکل ۱-۶ ..... ۱۸

شکل ۱-۷ ..... ۱۹

شکل ۱-۸ ..... ۱۹

شکل ۱-۹ ..... ۲۰

شکل ۱-۱۰ ..... ۲۰

شکل ۱-۱۱ ..... ۲۱

شکل ۲-۱ ..... ۳۷

شکل ۲-۲ ..... ۴۰

شکل ۲-۳ ..... ۴۱

شکل ۲-۴ ..... ۴۲

شکل ۲-۵ ..... ۴۶

شکل ۳-۱ ..... ۵۴

شکل ۳-۲ ..... ۵۶

شکل ۳-۳ ..... ۵۷

شکل ۳-۴ ..... ۵۸

شکل ۳-۵ ..... ۵۹

شکل۳-۶..... ۶۰
شکل۳-۷..... ۶۱
شکل۳-۸..... ۶۲
شکل۳-۹..... ۶۵
شکل۳-۱۰..... ۶۶
شکل۳-۱۱..... ۶۷
شکل۳-۱۲..... ۶۸
شکل۳-۱۳..... ۶۹
شکل۳-۱۴..... ۷۰
شکل۳-۱۵..... ۷۱
شکل۳-۱۶..... ۷۲
شکل۳-۱۷..... ۷۳

فهرست جداول

جدول۲-۱..... ۳۵
جدول۲-۲..... ۳۶
جدول۲-۳..... ۴۳
جدول۲-۴..... ۴۷
جدول۳-۱..... ۵۰
جدول۳-۲..... ۵۲

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

۱-۲-ویژگی انتخاب متانول

فرایند تبدیل متانول به هیدروکربنها[1]MTH بر روی کاتالیست های اسیدی زئولیت، امید به تولید هیدروکربن ها مستقل از صنعت نفت را ایجاد کرده است. متانول به راحتی می تواند از زغالسنگ و گاز طبیعی تولید کرد که منابع آن بسیار غنی تر از نفت می باشد. محصولات مختلفی با توجه به انتخاب پذیری و شرایط متفاوت فرایند و نوع ساختار کاتالیست، و اسیدیته می تواند تولید شود که به اختصار تبدیل متانول به گازولین[2] MTG و متانول به اولفین[3] MTO که در آن بازده واکنش مخلوطی از اتیلن و پروپیلن می باشد و متانول به پروپیلن[4] MTP که در آن بازده واکنش با درصد تبدیل پروپیلن بیشتری نسبت به اتیلن می باشد. امروزه فرایند تبدیل متانول به پروپیلن بیشتر از متانول به اولفین به علت بازار قوی پروپیلن نسبت به اتیلن مورد توجه می باشد درفرایند متانول به اولفین کاتالیست پایه، کاتالیست سیلیکو آلومینوفسفات، SAPO-34 می باشد و کاتالیست پایه برای فرایند متانول به پروپیلن آلومینوسیلیکات، زئولیت[5] ZSM-5 با درصد سیلیس بالا تا ۲۰۰ درصد می باشد که می تواند بازده بالا و مقاومت بالا در مقابل دی اکتیو شدن کاتالیست ارائه دهد[۱].

۱-۳-کاربردهای پروپیلن[6]

پروپیلن یکی از مواد خام برای تولید پلی‌پروپیلن, آکریلونیتریل، پروپیلن‌اکسید، فنول، اکسوالکل، اسیدآکریلیک، ایزوپروپیل‌الکل، الیگومرها و دیگر مواد واسط مختلف که در نهایت به صورت مواد مورد نیاز صنایع الکترونیک، خودروسازی، ساختمان‌سازی، بسته‌بندی و نظیر آن مورد استفاده قرار می‌گیرند[۲].

[1] Methanol To Hydrocarbon

[2] Methanol To Gasoline

[3] Methanol To Olefins

[4] Methanol To Propylene

[5] Zeolite

[6] Propylene

۱-۴-روش های تولید پروپیلن

امروزه پروپیلن بیشتر از روش کراکینگ بخار و کراکینگ کاتالیستی نفتا تولید می شود. اخیرا بازار مصرف پروپیلن دارای رشد سالیانه بوده است و با توجه به قیمت بالای نفت خام و مسائل زیست محیطی روش های دیگر تولید پروپیلن مد نظر است[۳].

در این راستا پروپیلن را از روشهای متفاوتی تولید می کنند:

۱- محصول جانبی واحد های اتیلن از کراکینگ نفتا و کراکینگ اتان

۲- محصول فرعی از پالایشگاه های نفت خام

۳- فرایند هیدروژن زدایی از پروپان PDH

۴- فرایند تسهیم نامتناسب بوتیلن و اتیلن

۵- تولید مستقیم از متانول MTP

متانول یکی از محصولات پتروشیمی است که در کشور از گاز سنتز (مخلوط منوکسید کربن وهیدروژن) در حضور کاتالیست $CuO/ZnO/Al_2O_3$ و به میزان بالایی تولید می شود و به دلیل داشتن کمترین قیمت در تولیدات پتروشیمی و ضرورت تبدیل آن به یک محصول باارزش تر همواره مورد توجه محققان بوده است. بنابراین روش تولید پروپیلن از متانول دارای ارزش افزوده مناسبی است[۴].

۱-۵-بررسی انتخاب نوع زئولیت برای تبدیل متانول به پروپیلن

هو سی[1] و همکارانش در سال ۲۰۱۲ تشکیل انتخاب پذیر بالای پروپیلن از متانول را بر روی زئولیت سیلیکای بالای EU-1 بررسی کردند. که زئولیت EU-1 مورد استفاده دارای نسبت سیلیسیم به آلومنیوم

[1] Hu si

۴۰۰ بود[۵].

هو سی[1] و همکارانش در سال ۲۰۱۲ تشکیل انتخاب پذیر پروپیلن از متانول را بر روی ورقه های نانو زئولیت سیلیکای بالا با ساختار هندسی MFI بررسی کردند و به انتخاب پذیری ۵۱ پروپیلن دست یافتند و نسبت پروپیلن به اتیلن ۱۲/۱ گزارش کردند[۶].

چانگ سونگ می[2] و همکارانش در سال ۲۰۰۸ تولید انتخاب پذیر پروپیلن از متانول را بر روی زئولیت سیلیکای بالای مزو حفره مورد مطالعه قرار دادند. آنها تولید زئولیت مزو حفره را با استفاده از سیلیکون زدایی از آلکالین و روش ساختاردهنده نرم انجام دادند که در نهایت به انتخاب پذیری پروپیلن ۴۲/۲ درصد و نسبت پروپیلن به اتیلن ۱۰/۱ دست یافتند[۷].

رو چائو وی[3] و همکارانش در سال ۲۰۱۱ اثر تعویض یون آمونیوم و نسبت سیلیسیم به آلومنیوم را در زئولیت ZSM-5 با حفرات بزرگ در فرایند تبدیل متانول به پروپیلن بررسی کردند. رو چائو وی گزارش کرد که هر دو خصلت اسیدیته و سایت های اسیدی برونشتد و نسبت سیلیسیم به آلومنیوم در انتخاب پذیری پروپیلن نقش دارد و زئولیت Na-ZSM-5 با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم بالا تمایل به تولید پروپیلن دارد و زئولیت Na-ZSM-5 که در مقایسه با H-ZSM-5 با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم ۲۲۰ بیشترین انتخاب پذیری را در تولید پروپیلن از خود نشان داد[۸].

[1] Hu Si

[2] Changsong Mei

[3] Ruchao Wei

۱-۶-بررسی انتخاب نانو زئولیت ZSM-5

آقای فیروزی[1] و همکارانش در سال ۲۰۰۹ اثر اندازه های میکرو و نانو کاتالیست ZSM-5 را بر روی انتخاب پذیری متانول به پروپیلن مورد بررسی قرار دادند.آنها با استفاده از نتایج حاصله از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM[2] اندازه میکرو و نانو سایز بودن کاتالیست خود را اثبات کردند و با استفاده از نتایج آزمون BET مساحت سطح کل را محاسبه کردند که نتایج نشان داد با کاهش اندازه ذرات مساحت سطح کل افزایش پیدا می کند و با استفاده از نتایج NH3-TPD سایت های اسیدی قوی و میزان اسیدیته سطح کاتالیست را اندازه گیری کردند و نتایج نشان داد که تعداد سایت های اسیدی متوسط در زئولیت با اندازه میکرو خیلی بیشتر از سایت های اسیدی قوی است و در کل تعداد کل سایت های اسیدی در زئولیت با ساختار میکرو از زئولیت با ساختار نانو بیشتر است. در کل آنها نتیجه گرفتند که درصد تبدیل در زئولیت ZSM-5 با اندازه نانو بیشتر از زئولیت ZSM-5 با اندازه میکرو می باشد. همچنین انتخاب پذیری پروپیلن، زئولیت با اندازه ذرات نانو بیشتر از زئولیت با اندازه میکرو می باشد[۹].

زئولیت ZSM-5 یک کاتالیست فعال و یک ساپورت برای طیف بسیاری از واکنش های شیمیایی مثل کراکینگ، الکیلاسیون، آروماتیساسیون وایزومراسیون هیدروکربنها است و کاربرد های متنوع و بالای آن به علت خواصی مثل: انتخاب پذیری بر اساس شکل مولکول، جایگزینی یونی در ساختار کاتالیست ساختار حفره ای خاص و سه بعدی، سایز حفرات میکرو، شکل و مرفولوژی سطحی وسطح ویژه بالای زئولیت ZSM-5می باشد[۱۰].

[1] Firoozi

[2]Scanning Electron Microscopy

مطالعات اخیر بر روی زئولیت های دارای حفرات متوسط بوده است و به دلیل انتخاب پذیری بالای آنها و سایز بزرگتر حفرات باعث عمر طولانی تر کاتالیست نسبت به زئولیت دارای حفرات کوچکتر می باشد و یکی از این زئولیت های دارای حفره متوسط H-ZSM-5 است[۱۱].

کاتالیست های بسیار عالی برای تبدیل متانول به اولفین های سبک با استفاده از فلزات قلیایی خاکی M-HZSM-5 درست درست کرده اند که می توان آنها را در دمای ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد به کار برد و دارای عمر طولانی حدود ۲۰۰۰ ساعت می باشند[۱۲].

بیشترین Yield تولید پروپیلن بر روی HZSM-5(Ga) و HZSM-5(Al) که با روش هیدروترمال تهیه شده است بدست آمده است که اصلاح کاتالیزور با استفاده از فسفر و تبدیل به P/HZSM-5(Ga) باعث ایجاد پایداری و فعالیت خوبی شده است[۱۳].

۱-۷-معرفی زئولیت ها، خواص و ویژگی ها

در سال ۱۷۵۶ یک کانی شناس سوئدی بنام کرونستد[1] اولین زئولیت که استیلبیت[2] بود را کشف و شناسایی کرد و آنرا زئولیت نامگذاری کردکه برگرفته از دوکلمه یونانی بنام زئو ولیتوس می باشد که به معانی سنگ و جوشان می باشد یعنی سنگ جوشان. زیرا هنگامی که سنگ زئولیت را حرارت می داد آبهای جذب شده درون سنک به صورت آب جوشان و بخار آب از آن بیرون می آمد[۱۴].

۱-۸-غربال مولکولی

مواد متخلخل جامد با قطر حفرات ۲-۰/۳ نانومتر را غربال مولکولی گویند که شامل: زئولیت، کربن، اکسیدهای فلزی، و شیشه می باشد.

[1] Cronstedt

[2] Stilbite

۱-۹-تعریف زئولیت

یک کریستال آلومنیوم سیلیکات به همراه عناصری از گروه های I و II اصلی مانند سدیم، پتاسیم، مننزیم و کلسیم که به فرمول کلی :

فرمول(1)

$$M_{\frac{2}{n}}Al_2O_3ySiO_2wH_2O$$

که در آن :

y بین ۲۰۰-۲ می باشد و n ظرفیت کاتیون و Wمقدار آب می باشد.

ساختار زئولیت بصورت کمپلکس بوده و در واقع یک پلیمر معدنی است که با ساختار سه بعدی که در آن AlO_4 و SiO_4 بصورت تتراهدرال به هم متصل شده اند و اتم اتصال دهنده آنها اکسیژن می باشد و هر چهار ضلعی AlO_4 در شبکه بلوری زئولیت یک بار منفی القاء می کند که با کاتیونهایی که در خارج از شبکه بلور زئولیت می باشند خنثی می شود. ساختار شبکه بلوری زئولیت شامل کریستالهای داخلی یا حفرات متصل به همدیگر داخلی است که بوسیله کاتیونها یا مولکولهای آب اشغال شده اند. کاتیونها متحرک هستند و معمولا تبادل یونی انجام می دهند و مولکول آب بصورت برگشت پذیر با حرارت قابل حذف کردن از ساختار بلور زئولیت می باشد. کانالهای درونی شبکه بلور زئولیت می تواند یک، دو یا سه بعدی باشد و ساختار اکثر زئولیت ها با واحدهای AlO_4 و SiO_4 تتراهدرال در ساختار واحد ثانویه پلی هدرال مانند: مکعبی، منشور هگزاگونال، اکتاهدرال مکعبی متبلور می شود. ضمنا زئولیت ها دارای قطر حفرات ۱-۰/۳ نانومتر می باشند.

تحقیقات اخیر نشان داده است که زئولیت ها دارای ثابت دی الکتریک K پایین و مناسب برای ریز