



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

امکان سنجی انجام و بررسی توزیع محصولات واکنش متانول / اتانول و
آمونیاک در شرایط زیر و فوق بحرانی با استفاده از کاتالیزور اکسید نیکل -
اکسید کبالت / گاما آلومینا

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

امین جواهری کوپایی

استاد راهنما

دکتر سید حسن قاضی عسکر

زمستان ۱۳۹۲



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

آقای امین جواهری کوپایی

تحت عنوان

امکان سنجی انجام و بررسی توزیع محصولات واکنش متانول / اتانول و آمونیاک در شرایط زیر و فوق بحرانی با استفاده از کاتالیزور اکسید نیکل - اکسید کبالت / گاما آلومینا

در تاریخ ۹۲/۱۱/۰۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر سید حسن قاضی عسکر

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر عبدالحسین دباغ

۲- استاد مشاور پایان نامه

دکتر محمدتقی جعفری

۴- استاد داور پایان نامه

دکتر عبدالرضا حاجی پور

۵- استاد داور پایان نامه

دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این
پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

پدر و مادر بزرگوارم که همیشه یاورم هستند

و

برادر عزیزم که با وجود تمام سختی‌ها دست

از اهدافش نکشید



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

تعهد نامه اصالت رساله یا پایان نامه تحصیلی

اینجانب امین جواهری کوپایی دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد ناپیوسته در رشته شیمی تجزیه که در تاریخ ۱۳۹۲/۱۰/۱ از پایان نامه خود تحت عنوان امکان‌سنجی انجام و بررسی توزیع محصولات واکنش متانول / اتانول و آمونیاک در شرایط زیر و فوق بحرانی با استفاده از کاتالیزور اکسید نیکل - اکسید کبالت / گاما آلومینا دفاع نموده‌ام بدینوسیله متعهد می‌شوم :

(۱) این پایان نامه / رساله حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه، کتاب، مقاله و ...) استفاده نموده‌ام، مطابق ضوابط و رویه موجود، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آنرا در فهرست مربوطه ذکر و درج کرده‌ام.

(۲) این پایان نامه / رساله قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح، پایین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاهها و موسسات آموزش عالی ارائه نشده است.

(۳) چنانچه بعد از فراغت از تحصیل، قصد استفاده و هرگونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب، ثبت اختراع و ... از این پایان نامه یا رساله را داشته باشم، از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی اصفهان، مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم.

(۴) چنانچه در هر مقطع زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود، عواقب ناشی از آن را می‌پذیرم و دانشگاه صنعتی اصفهان مجاز است با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی‌ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت.

نام و نام خانوادگی:

تاریخ و امضاء:

فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

فهرست مطالب	هشت
فهرست جداول	ده
فهرست شکل ها	یازده
چکیده	۱

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- کاتالیزور	۲
۳-۱- دسته بندی سامانه های کاتالیزوری	۲
۱-۳-۱- دسته بندی کاتالیزورهای جامد	۳
۴-۱- دی اتیل اتر به عنوان سوخت جایگزین	۴
۱-۴-۱- مروری بر کارهای انجام شده برای تبدیل اتانول به دی اتیل اتر	۶
۵-۱- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه سنتز استونیتریل	۹
۶-۱- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه سنتز متیل آمین ها	۱۰
۷-۱- زیرکونیای سولفاته شده	۱۱
۸-۱- اهداف پروژه	۱۳

فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲- مقدمه	۱۴
۲-۲- ساخت کاتالیزور	۱۴
۱-۲-۲- ساخت کاتالیست اکسید نیکل-اکسید کبالت/گاما-آلومینا	۱۴
۲-۲-۲- ساخت کاتالیست اکسید مس/گاما-آلومینا	۱۵
۳-۲- دستگاهوری استفاده شده برای تبدیل اتانول و متانول	۱۵
۱-۳-۲- تانک نیتروژن و آمونیاک	۱۶
۲-۳-۲- پمپ	۱۶
۳-۳-۲- گرمخانه اصلی	۱۷
۴-۳-۲- سامانه کنترل دمایی	۱۷
۵-۳-۲- رآکتور	۱۷
۶-۳-۲- سرد کننده ی دمایی برای پایین آوردن دمای سیال	۱۸

- ۱۸-۲-۳-۷- تنظیم کننده‌ی فشار برگشتی
- ۱۸-۲-۳-۸- ظرف جمع‌آوری نمونه
- ۱۸-۲-۴- تجزیه کمی محصولات واکنش
- ۱۹-۲-۵- عبارت‌های ریاضی مورد استفاده
- ۲۰-۲-۶- مواد مصرفی
- ۲۱-۲-۷- تجهیزات به کار گرفته شده جهت شناسایی ساختار کاتالیزورها و محصول‌های تولید شده

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۲۲-۳-۱- مقدمه
- ۲۲-۳-۲- شناسایی محصولات واکنش اتانول و آمونیاک با استفاده از کاتالیزورهای متفاوت
- ۲۶-۳-۳- شناسایی محصولات واکنش اتانول بر روی کاتالیزور اکسید نیکل-اکسید کبالت/گاما آلومینا
- ۳۳-۳-۴- اندازه‌گیری کمی محصولات واکنش اتانول بر روی کاتالیزور اکسید نیکل-اکسید کبالت/گاما آلومینا
- ۳۵-۳-۵- اثر متغیرهای مختلف بر واکنش اتانول و آمونیاک با استفاده از کاتالیزور اکسید نیکل-اکسید کبالت/گاما آلومینا
- ۳۵-۳-۵-۱- اثر دما
- ۳۵-۳-۵-۲- اثر فشار
- ۳۹-۳-۶- مقایسه محصولات بدست آمده از واکنش اتانول و آمونیاک با استفاده از کاتالیزور اکسید نیکل-اکسید کبالت/گاما آلومینا با کارهای پیشین
- ۴۰-۳-۷- بررسی طیف XRD
- ۴۲-۳-۸- بررسی نتایج BET
- ۴۲-۳-۹- بررسی طیف FT-IR
- ۴۳-۳-۱۰- نتیجه‌گیری
- ۴۳-۳-۱۱- آینده نگری
- ۴۴-۳- مراجع

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- مثالی از فازهای ممکن و کاتالیزورهای ناهمگن	۳
جدول ۱-۲- دسته‌بندی کاتالیزورهای ناهمگن	۴
جدول ۱-۳- خواص کلی دی‌اتیل اتر (DEE) به عنوان سوخت و مقایسه با سوخت‌های معمول دیگر	۵
جدول ۱-۴- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه تولید دی‌اتیل اتر از اتانول	۷
جدول ۲-۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در تهیه کاتالیزورها، انجام واکنش‌ها و اندازه‌گیری کمی محصولات	۲۰
جدول ۳-۱- پارامترها مربوط به منحنی تنظیم و همچنین حد تشخیص بدست آمده	۳۴
جدول ۳-۲- تأثیر دما بر درصد بهره محصولات در واکنش تبدیل اتانول با کاتالیزور در فشار ۴۵ بار و شدت جریان ۰/۲ میلی لیتر بر دقیقه و مقدار ۲ گرم کاتالیست	۳۵
جدول ۳-۳- تأثیر فشار بر درصد بهره محصولات در واکنش تبدیل اتانول و آمونیاک با کاتالیست در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد و شدت جریان ۰/۲ میلی لیتر بر دقیقه اتانول و آمونیاک با مقدار ۲ گرم کاتالیزور	۳۸
جدول ۳-۴- تأثیر فشار بر بهره نرمالیزه شده محصولات در واکنش تبدیل اتانول و آمونیاک با کاتالیست در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد و شدت جریان ۰/۲ میلی لیتر بر دقیقه اتانول و آمونیاک با مقدار ۲ گرم کاتالیزور	۳۸
جدول ۳-۵- مقایسه محصولات تولید شده در کارهای پیشین با محصولات در شرایط زیر و فوق بحرانی	۳۹
جدول ۳-۶- نتایج BET مربوط به دو حالت کاتالیزور	۴۱

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱-۱- دستگاهوری استفاده شده توسط توشیدا و همکارانش برای تولید دی اتیل اتر از اتانول	۷
شکل ۱-۲- درصد گزینش پذیری مونومتیل آمین (MMA)، دی متیل آمین (DMA) و تری متیل آمین (TMA) بر حسب درصد تبدیل متانول با استفاده از کاتالیزور HMOR20-M در $P_{(MeOH;NH_3)} = 5 \times 10^3 \text{ Pa}$, $T=633 \text{ K}$	۱۰
شکل ۱-۳- درصد گزینش پذیری در صد گزینش پذیری مونومتیل آمین (MMA)، دی متیل آمین (DMA) و تری متیل آمین (TMA) و دی متیل اتر (DME) با استفاده از کاتالیزور HMOR20-M در $P_{(MeOH;NH_3)} = 5 \times 10^3 \text{ Pa}$, $T=633 \text{ K}$	۱۱
شکل ۱-۴- فعالیت کاتالیزور SZ برای استری شدن متقاطع تری کاپرلین با سه الکل متفاوت با نسبت مولی ۱۲:۱ از تری کاپرلین به الکل در ۱۲۰ درجه سانتی گراد و فشار ۶/۸ اتمسفر	۱۲
شکل ۱-۵- اثر تعداد چرخه واکنش بر فعالیت کاتالیزور SZ در واکنش با نسبت مولی ۱۲:۱ از تری کاپرلین به الکل در ۱۲۰ درجه سانتی گراد و فشار ۶/۸ اتمسفر	۱۲
شکل ۲-۱- دستگاهوری استفاده شده برای تبدیل اتانول به دی اتیل اتر بر روی کاتالیزور نیکل-کبالت/گاما-آلومینا	۱۶
شکل ۳-۱- کروماتوگرام محصول واکنش متانول و آمونیاک (نسبت حجمی ۱:۱) با استفاده از کاتالیزور اکسید نیکل-اکسید کبالت/گاما آلومینا برای تری متیل آمین (۱)، دی متیل اتر (۲) و متانول (۳) به ترتیب در زمان های بازداری ۲، ۲/۸ و ۴ دقیقه	۲۳
شکل ۳-۲- کروماتوگرام محصول واکنش متانول و آمونیاک (نسبت حجمی ۱:۱) با استفاده از کاتالیزور آمبرلیست ۳۶ برای تری متیل آمین (۱)، دی متیل اتر (۲) و متانول (۳) به ترتیب در زمان های بازداری ۲ و ۴ دقیقه	۲۴
شکل ۳-۳- کروماتوگرام محصول واکنش متانول و آمونیاک (نسبت حجمی ۱:۱) با استفاده از کاتالیزور اکسید مس/گاما-آلومینا برای تری متیل آمین (۱)، دی متیل اتر (۲) و متانول (۳) به ترتیب در زمان های بازداری ۲، ۲/۵، ۳/۷ و ۴/۲ دقیقه	۲۴
شکل ۳-۴- کروماتوگرام محصول واکنش متانول و آمونیاک (نسبت حجمی ۱:۱) با استفاده از کاتالیزور زغال فعال سولفونه شده برای تری متیل آمین (۱)، دی متیل اتر (۲) و متانول (۳) به ترتیب در زمان های بازداری ۲، ۲/۸ و ۳/۷ دقیقه	۲۵
شکل ۳-۵- کروماتوگرام محصول واکنش متانول و آمونیاک (نسبت حجمی ۱:۱) با استفاده از کاتالیزور زیر کونیا سولفات ه شده برای تری متیل آمین، دی متیل اتر و متانول به ترتیب در زمان های بازداری ۶/۴، ۶/۹، ۷/۴ و ۷/۹ دقیقه	۲۵
شکل ۳-۶- مکانیسم تولید استونیتریل در حضور اتانول و آمونیاک	۲۶
شکل ۳-۷- واکنش تولید استونیتریل از اتیل آمین در حضور اسید	۲۶
شکل ۳-۸- مکانیسم تولید محصولات بدون نیتروژن از اتانول	۲۷

- شکل ۳-۹- کروماتوگرام کل یونهای تولید شده (TIC) نسبت به زمان بازداری در دستگاه GC-MS برای نمونه گرفته شده از واکنش اتانول و آمونیاک در شرایط زیر و فوق بحرانی با استفاده از کاتالیزور اکسید نیکل-اکسید کبالت/گاما آلومینا... ۲۸
- شکل ۳-۱۰- طیف جرمی بدست آمده مربوط به پیک دی اتیل اتر در زمان بازداری ۱/۵۶۴..... ۲۹
- شکل ۳-۱۱- طیف جرمی کتابخانه‌های دی اتیل اتر دستگاه GC-MS..... ۲۹
- شکل ۳-۱۲- طیف جرمی بدست آمده مربوط به پیک اتانول در زمان بازداری ۱/۶۲۷..... ۳۰
- شکل ۳-۱۳- طیف جرمی کتابخانه‌های اتانول دستگاه GC-MS..... ۳۰
- شکل ۳-۱۴- طیف جرمی بدست آمده مربوط به پیک اتیل آمین در زمان بازداری ۱/۶۲۷..... ۳۱
- شکل ۳-۱۵- کروماتوگرام کل یونهای تولید شده نسبت به زمان بازداری در دستگاه GC-MS..... ۳۱
- شکل ۳-۱۶- طیف جرمی بدست آمده مربوط به پیک N,N-دی اتیل استامید در زمان بازداری ۲/۰۹۷..... ۳۲
- شکل ۳-۱۷- کروماتوگرام کل یونهای تولید شده نسبت به زمان بازداری در دستگاه GC-MS..... ۳۲
- شکل ۳-۱۸- منحنی تنظیم استفاده شده برای اندازه‌گیری محصولات واکنش کاتالیزوری مربوط به N,N-دی اتیل استامید، تری اتیل آمین، دی اتیل اتر، استونیتیل و اتانول..... ۳۳
- شکل ۳-۱۹- کروماتوگرام بدست آمده از تزریق نمونه خروجی از سامانه پیوسته در شرایط واکنش ۳۵۰ درجه سانتیگراد و فشار ۴۵ بار..... ۳۴
- شکل ۳-۲۰- نمودار فازی اتانول..... ۳۶
- شکل ۳-۲۱- نمودار فازی آمونیاک..... ۳۷
- شکل ۳-۲۲- شکل تأثیر فشار بر درصد بهره محصولات در واکنش تبدیل اتانول بر روی کاتالیست در دمای ۳۵۰ درجه و سرعت جریان ۰/۲ میلی لیتر بر دقیقه از اتانول با مقدار ۲ گرم کاتالیزور استفاده شده..... ۳۷
- شکل ۳-۲۳- شکل تأثیر فشار بر بهره نرمالیزه شده در واکنش تبدیل اتانول بر روی کاتالیست در دمای ۳۵۰ درجه و سرعت جریان ۰/۲ میلی لیتر بر دقیقه از اتانول با مقدار ۲ گرم کاتالیزور استفاده شده..... ۳۹
- شکل ۳-۲۴- طیف پراش اشعه ایکس برای کاتالیزور قبل از واکنش و کاتالیزور بعد از واکنش..... ۴۰
- شکل ۳-۲۵- کارت های XRD مربوط به Al70Co20Ni10، Co3O4 و γ -آلومینا..... ۴۱
- شکل ۳-۲۶- طیف مادون قرمز کاتالیزور اکسید نیکل-اکسید کبالت/گاما آلومینا، قبل و بعد از واکنش..... ۴۲

چکیده

در این پروژه، عبور همزمان اتانول و آمونیاک گازی بر روی سطح کاتالیزور اکسید نیکل-اکسید کبالت/گاما آلومینا انجام شد که منجر به تشکیل محصولات متعددی شد. با استفاده از تکنیک GC-MS محصولات شناسایی شدند. عمده محصولات شامل N,N-دی اتیل استامید، دی اتیل اتر، استونیتریل و تری اتیل آمین بودند. با بکارگیری تکنیک GC-FID برای اندازه گیری‌ها، درصد بهره، به ترتیب ۳۹/۵±۰/۶، ۴/۴±۰/۲، ۷/۳±۰/۱۲ و ۵/۶±۰/۷ درصد محاسبه شد. به منظور بهینه‌سازی شرایط واکنش، در هر مرحله با تغییر یکی از پارامترها و ثابت نگه داشتن دیگر شرایط، فشار و دمای بهینه به ترتیب ۱۳۰ بار و ۳۵۰°C به دست آمد. به منظور بررسی ویژگی‌های کاتالیزور استفاده شده، از تکنیک‌های BET، XRD و FT-IR استفاده شد. براساس نتایج بدست آمده، امکان‌سنجی انجام واکنش‌های آبیگری، آمیناسیون و استامیداسیون اتانول در حضور آمونیاک در شرایط زیر و فوق بحرانی بر روی سطح کاتالیزور اکسید نیکل-اکسید کبالت/گاما آلومینا صورت گرفت.

در مقایسه با واکنش‌های انجام شده قبلی مشخص شد در شرایط زیر و فوق بحرانی (شرایط فوق بحرانی برای اتانول و آمونیاک به ترتیب در ۲۴۰/۸۵°C و ۱۳۲/۵°C برای دما و ۶۱ و ۱۱۳ و ۹۹ بار در فشار اتفاق می‌افتد). محصولات جدیدی از قبیل N,N-دی اتیل استامید، دی اتیل اتر، استونیتریل و تری اتیل آمین توسط کاتالیزور اکسید نیکل-اکسید کبالت/گاما آلومینا تولید می‌شود. در محصولات واکنش متانول با آمونیاک نیز بر اساس نتایج GC-MS مشخص شد که محصولات از قبیل متیل آمین، پروپانول، ایزوبوتانول و دی متیل اتر با راندمان بالا تولید می‌شوند. بدلیل کمبود امکانات اندازه گیری و تعیین کمی این محصولات به آینده موکول شد.

کلمات کلیدی:

کاتالیزور ناهمگن، حالت فوق بحرانی، آمیناسیون، استامیداسیون، اتری شدن

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

محصولات با ارزش واکنش‌های آمیناسیون، استامیداسیون و اتری شدن به علت ارزش بالا مورد توجه محققان و صنعتگران هستند. کاتالیزورهایی که توانایی تولید همزمان این محصولات را داشته باشند، مورد اقبال دانشمندان و صنایع قرار دارند. بسیاری از محصولات این فرایندها، حدواسطها و مواد پیش‌نیاز بسیاری از تولیدات پایین‌دستی هستند، که بعنوان مثال از افزودنی‌های سوختی، حلال‌های آلی و پلاستیسایزر اشاره نمود.

افزایش روزافزون نیاز به تولید مواد جدید، زمینه مناسبی را برای تبدیل ترکیبات با ارزش کم به ساختارهای با ارزش بالاتر، فراهم کرده است. از جمله این تبدیل‌ها، تبدیل الکل‌های سبک و ارزان قیمت مانند متانول و اتانول به ترکیبات با ارزش اقتصادی بیشتر است. در طول این پروژه دو کار متفاوت در زمینه این تبدیل‌ها انجام گرفت.

۱-۲- کاتالیزور

کاتالیزور از دو بخش "کاتا" به "معنای پائین افتادن" و "لیزور" به معنای "قطعه قطعه شدن" تشکیل شده است. کاتالیزور ماده‌ای است که بدون تغییر کردن یا مصرف شدن، سرعت واکنش ممکن از نظر ترمودینامیکی را افزایش می‌بخشد [۱]. کاتالیزورها باعث تغییر در انرژی فعالسازی بدون تاثیر روی سطح انرژی مواد اولیه و محصولات می‌شوند [۲].

۱-۳- دسته‌بندی سامانه‌های کاتالیزوری

در حقیقت می‌توان سامانه‌های کاتالیزوری را به دو دسته مجزا تقسیم کرد:

۱- وقتی کاتالیزور و واکنش‌دهنده‌ها در یک فاز بوده و هیچ مرز فازی بین آنها وجود نداشته باشد. در این حالت واکنش کاتالیزوری را همگن یا یکنواخت می‌نامند. این نوع کاتالیزورها در حالات زیر اتفاق می‌افتد: الف) در فاز

^۱Kata

^۲Lyzer

گازی، بعنوان مثال وقتی اکسید نیتروژن اکسیداسیون، دی اکسید گوگرد را کاتالیزور می کند. ب) در فاز مایع، وقتی که اسیدها و بازها موتاراتاسیون گلوکز^۱ را کاتالیزور می کند.

۲- وقتی کاتالیزور با واکنش دهنده ها دو فاز جداگانه تولید می کند، به آن کاتالیزور، هتروژن یا ناهمگن صحبت گفته می شود.

تعدادی از ترکیبات فازی و کاتالیزورهایی که تا کنون استفاده شده اند بعنوان نمونه در جدول ۱-۱ آورده شده است.

جدول ۱-۱- مثالی از فازهای ممکن و کاتالیزورهای ناهمگن [۳]

کاتالیست	واکنش دهنده	مثال
مایع	گاز	پلیمراسیون آلکانها بوسیله فسفریک اسید
جامد	مایع	تخریب هیدروژن پراکسید بوسیله طلا
جامد	گاز	سنتز آمونیاک با کاتالیزور آهن
جامد	گاز + مایع	هیدروژناسیون نیتروبنزن به آنیلین با کاتالیزور پالادیوم

بهرحال از گروههای بسیار مهمی از مواد که در این تقسیم بندی نمی گنجد نیز وجود دارند. آنزیمها نه کاتالیزورهای همگن و نه ناهمگن هستند. آنها موکولهای پیچیده آلی بزرگی بوده که معمولا پروتئینی هستند و یک کلوئید چربی دوست ایجاد می نمایند. این نه یک سامانه همگن است و نه ناهمگن، بلکه چیزی بین این دو است. بنابراین باید کاتالیزورهای آنزیمی کاملا متفاوت از دو دسته دیگر در نظر گرفته می شوند [۳].

۱-۳-۱- دسته بندی کاتالیزورهای جامد

عمل کاتالیزوری اساسا یک پدیده شیمیایی است. توانایی یک ماده برای عمل کردن بصورت کاتالیزور در یک سیستم ویژه، به طبیعت شیمیایی آن بستگی دارد. در کاتالیزورهای ناهمگن باید به خواص شیمیایی سطح ماده انتخاب شده، توجه نمود. البته این خواص از شیمی توده ماده جامد نیز تاثیر می پذیرد و بعضی از اطلاعات مفید در

مورد فعالیت‌های سطحی، از اطلاعات مربوط به خواص توده جامد حاصل می‌شود [۳]. در جدول ۱-۲ دسته‌بندی گروهی و مختصری از جامدات بسته به تواناییهای کاتالیزوری آنها ارائه شده است. این جدول می‌تواند با استفاده از مفهوم کیفی "سازگاری" بین کاتالیزور، واکنش‌دهنده و محصولات تشریح شود [۳].

جدول ۱-۲- دسته‌بندی کاتالیزورهای ناهمگن [۳]

کاتالیزور	کاتالیزور ناهمگن	عمل کاتالیزوری	گروه
مایع	فلزات	هیدروژناسیون د هیدروژناسیون هیدروژنولیز (اکسیداسیون)	Ag, Pt, Pd, Ni, Fe
جامد	نیمه هادیها، اکسیدها و سولفیدها	اکسیداسیون دهیدروژناسیون دسولفوریزاسیون (هیدروژناسیون)	Cr ₂ O ₃ , MnO ₂ , ZnO, NiO, WS ₂ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃
جامد	اکسیدهای نارسانا	آبگیری پلیمریزاسیون	MgO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃
جامد	اسیدها	ایزومریزاسیون کراکینگ آلکیلاسیون	Zeolites, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃

۱-۴- دی‌اتیل اتر به عنوان سوخت جایگزین

در جدول ۱-۳ خواص کلی دی‌اتیل اتر و همچنین مقایسه آن با دیگر سوخت‌ها آورده شده است. بعلا پائین بودن حلالیت آب در این ترکیب و نیز داشتن نقطه جوش پائین، می‌توان این ترکیب را جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فعلی دانست. لازم بذکر است که بالا بودن حلالیت آب در سوخت منجر به ایجاد خوردگی در تانک سوخت

می‌شود. در مبحث سوخت‌ها دو واژه عدد ستان^۱ و عدد اکتان^۲، بعنوان دو عامل بیان کیفیت معرفی می‌شوند. عدد ستان یک معیار اندازه گیری جهت نشان دادن زمان تاخیر، احتراق سوخت می‌باشد بدان معنی که زمان تاخیر میان شروع پاشش به داخل محفظه احتراق و شروع احتراق سوخت که در طی این تاخیر زمانی، سوخت جمع شده و سپس محترق می‌گردد و این احتراق به صورت انفجار صورت گرفته تا بتواند یک ضربه قدرت تولید نماید. هر چه زمان تاخیر کمتر باشد احتراق یکنواخت تر خواهد بود. حداقل عدد ستان برای نفت گاز ۵۰ است. میزان عدد ستان بستگی به فرایندی دارد که نفت گاز از آن تولید می‌شود. نفت گاز تولید شده به روشهای^۳ GTL عدد ستان بالایی داشته و کیفیت احتراق آنها بسیار خوب است. عدد اکتان مقیاسی است برای نشان دادن مقاومت بنزین و یا دیگر سوخت‌ها در مقابل گرما، فشار و شروع احتراق خود بخود (بدون جرقه). به ایزو اکتان عدد ۱۰۰ و به نرمال هپتان عدد صفر داده می‌شود. عدد اکتان بنزین عبارت است از درصد ایزواکتان در نرمال هپتان که دارای خاصیت ضد کوبشی برابر با بنزین مورد آزمایش در شرایط آزمون استاندارد باشد. به زبان ساده هر چه عدد اکتان یک سوخت بیشتر باشد آن سوخت در مقابل پدیده احتراق مخرب فشار و گرما مقاوم تر است.

جدول ۱-۳- خواص کلی دی‌اتیل اتر (DEE) به عنوان سوخت و مقایسه با سوخت‌های معمول دیگر [۴].

Biodiesel	Gasoline	CNG ^۴	Propane	MeOH	EtOH	DEE	
۱۸۰-۳۴۰	۲۵-۲۲۵	-	-	۶۵	۷۸	۳۵	نقطه جوش (°C)
-	۸-۱۵	-	۱۷۰	۴/۶	۲/۳	۱۶	فشار بخار (psi) در ۳۸°C
>۴۸	۱۳-۱۷	کم	کم	کم	>۵	>۱۲۵	عدد ستان
۳۱۵	۲۶۰	۵۳۰	۴۶۵	۴۶۳	۴۲۲	۱۶۰	دمای اشتعال (°C)
۱۲۰۹۱۰	۱۱۴۰۰۰	-	۸۳۹۰۰	۷۶۰۰۰	۷۳۰۶۷	۸۶۵۲۱	محتوای حرارتی (Btu/gal)

^۱Cetane Number

^۲Octane Number

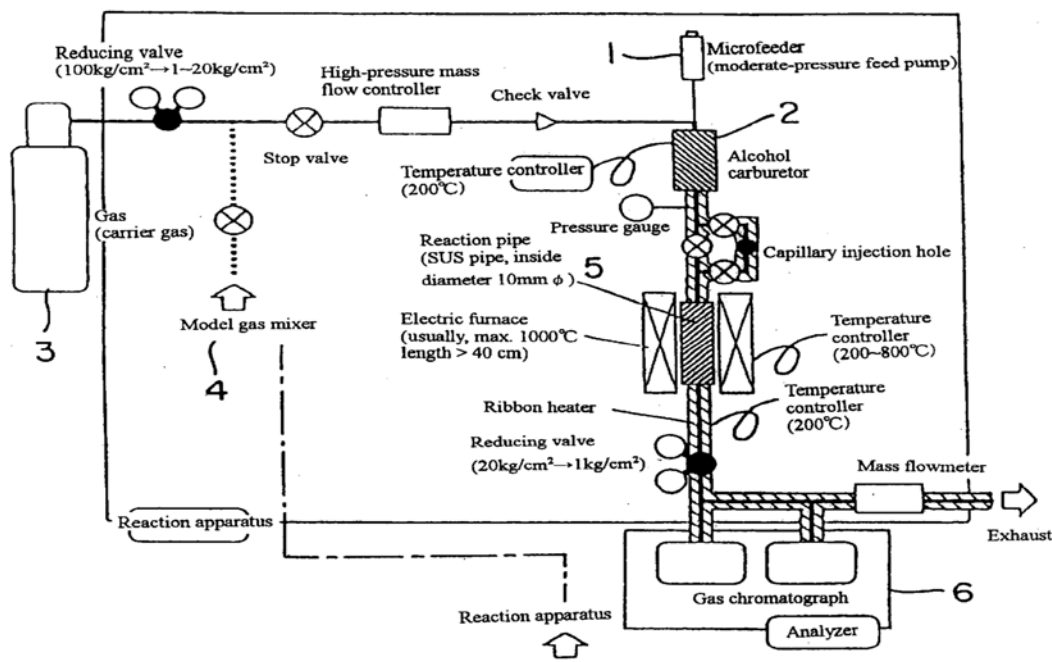
^۳Gas to Liquid

^۴Condensed Natural Gas

۱-۴-۱- مروری بر کارهای انجام شده برای تبدیل اتانول به دی اتیل اتر

از قدیمی ترین روشهای تولید دی اتیل اتر، آبیگری از اتانول در حضور سولفوریک اسید است [۵]. بزرگترین عیب این روش تولید محصولات گازی (اتیلن) در دماهای بالاتر از ۱۵۰ درجه سانتی گراد و همچنین خوردگی بالای سولفوریک اسید در دماهای بالاست. در اقدامی جدید، وانوی^۱ و همکاران با استفاده از آمبرلیستهای ۱۵، ۳۵، ۳۶ و ۷۰ موفق به سنتز دی اتیل اتر از اتانول شدند [۶].

زنولیتها بعنوان کاتالیزورهای معدنی مقاوم به فشار و دارای خصلت اسیدی توانائی انجام این واکنش را دارند، لذا تاکاهارا^۲ و همکارانش از زنولیتها در بازه دمایی ۱۸۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد استفاده کردند [۷،۸]. در مطالعه‌ای دیگر مادیرا و همکارانش از زنولیتها در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۳۰ بار استفاده کردند [۹]. رامش^۳ و همکارانش با استفاده از زنولیت ZSM-5 اصلاح شده با فسفریک اسید ثابت کردند راندمان و گزینش پذیری واکنش شدیداً وابسته به دما و اسیدیته کاتالیزور است [۱۰]. در اقدامی متفاوت توشیدا^۴ و همکارانش از کاتالیزور هیدروکسی آپاتیت اصلاح شده با مقادیر متفاوت آلومینیوم برای سنتز استفاده کردند [۱۱].



شکل ۱-۱- دستگاهی استفاده شده توسط توشیدا و همکارانش برای تولید دی اتیل اتر از اتانول [۱۱].

^۱Vanoy

^۲Takahara

^۳Ramesh

^۴Toshida

علاوه بر روشهای فوق دانشمندی دیگر با استفاده از کاتالیزورهای مختلف، موفق به سنتز دی اتیل اتر از اتانول شدند. در جدول ۴-۱ مقایسه‌ای از کاتالیزورهای استفاده شده در سنتز دی اتیل اتر از اتانول آورده شده است.

جدول ۴-۱- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه تولید دی اتیل اتر از اتانول [۴].

مرجع	راندمان دی اتیل اتر (%)	دمای واکنش (°C)	فشار واکنش (بار)	روش ساخت کاتالیزور	درصد	کاتالیست
[۶]	۰/۵٪	۱۵۰	۱۵	-	-	p-TSA
[۶]	۱۰٪	۱۵۰	۱۵	-	-	Amberlyst 15,35,36,70
[۹]	۲۵	۳۵۰	۳۰	-	-	Zeolite HFAU
[۱۰]	۲۴	۲۵۰	اتمسفر	بارورسازی	۲۰	Zeolite H-ZSM-5
[۱۰]	۹/۳۵	۳۵۰	اتمسفر	بارورسازی	۲۰	Zeolite H-ZSM-5
[۱۲]	۴۰	۱۴۰	اتمسفر	-	-	Zeolite H-MFI
[۱۳]	۶۹	۲۰۰	اتمسفر	-	-	HZSM-5
[۱۳]	۶۷	۲۰۰	اتمسفر	بارورسازی	۲	PHZSM-5
[۱۳]	۶۷	۲۰۰	اتمسفر	بارورسازی	۰/۲۵	La-2%PHZSM-5
[۱۳]	۷۳	۲۰۰	اتمسفر	بارورسازی	۰/۵	La-2%PHZSM-5
[۱۳]	۱/۲	۲۳۰	اتمسفر	-	-	PMO ₁₂
[۱۴]	۲۰	۲۳۰	اتمسفر	بارورسازی	-	PMO ₁₂
[۱۵]	۴۰	۲۰۰	اتمسفر	-	-	TPA

[۱۵]	۹	۲۰۰	اتم‌سفر	-	-	MPA
[۱۵]	۵۰	۲۰۰	اتم‌سفر	-	-	STA
[۱۶]	۲۲	۲۵۰	اتم‌سفر	-	-	DTPA/mont
[۱۷]	۱۶	۳۰۰	اتم‌سفر	گرمایی	-	V-Si
[۱۸]	۵۰	۲۰۰	اتم‌سفر	بارورسازی	۷	Mg/Al ₂ O ₃
[۱۹]	۸	۲۱۰	اتم‌سفر	بارورسازی	۱۰	FeO _x /Al ₂ O ₃
[۲۰]	۲۴	۲۵۰	اتم‌سفر	-	-	Fe ₂ O ₃
[۲۰]	۱۹	۲۵۰	اتم‌سفر	-	-	Mn ₂ O ₃
[۲۰]	۱۷	۲۵۰	اتم‌سفر	مخلوط فیزیکی	۵۰:۵۰	Fe ₂ O ₃ /Mn ₂ O ₃
[۲۰]	۳۳	۲۵۰	اتم‌سفر	مخلوط فیزیکی	۴۵:۴۵:۱۰	Fe ₂ O ₃ /Mn ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
[۲۰]	۲۳	۲۵۰	اتم‌سفر	مخلوط فیزیکی	۴۵:۴۵:۱۰	Fe ₂ O ₃ /Mn ₂ O ₃ /SiO ₂
[۲۱]	۴	۲۰۰	اتم‌سفر	بارورسازی	۱:۱۵	CeO _x /γ-Al ₂ O ₃
[۲۱]	۴۹	۳۰۰	اتم‌سفر	بارورسازی	۱:۱۵	Li ₂ O/γ-Al ₂ O ₃
[۲۱]	۳۰	۳۰۰	اتم‌سفر	بارورسازی	۰/۵:۰/۵:۱۵	Li ₂ O/CeO _x /γ-Al ₂ O ₃
[۲۲]	۱۴	۳۰۰	اتم‌سفر	رسوبی	-	AlPO ₄
[۲۳]	۲۶/۳	۳۰۰	اتم‌سفر	-	-	Al ₂ O ₃
[۲۳]	۵۶	۲۵۰	اتم‌سفر	-	-	SiO ₂

[۲۳]	۶۵	۳۰۰	اتم‌سفر	رسوبی	P/Al=۰/۰۹	Aluminophosphate-Alumuina
[۲۳]	۶۸/۵	۳۰۰	اتم‌سفر	رسوبی	P/Al=۰/۴۸۸	Aluminophosphate-Alumuina
[۲۳]	۶۹	۳۰۰	اتم‌سفر	رسوبی	P/Al=۰/۶۵۷	Aluminophosphate-Alumuina
[۲۳]	۷۰	۳۰۰	اتم‌سفر	رسوبی	P/Al=۰/۷۴۶	Aluminophosphate-Alumuina
[۲۳]	۱۶/۱	۳۰۰	اتم‌سفر	بارورسازی	۹۷/۹:۲/۰۷	SiO ₂ /P ₂ O ₅
[۲۳]	۳۳/۳	۳۰۰	اتم‌سفر	بارورسازی	۹۵/۵:۴/۵	SiO ₂ /P ₂ O ₅
[۲۳]	۶۱/۷	۳۰۰	اتم‌سفر	بارورسازی	۹۰/۸:۹/۲	SiO ₂ /P ₂ O ₅
[۲۴]	۴۹/۷	۳۰۰	اتم‌سفر	رسوبی	۵۰ mol Al %	Aluminum Hydroxyapatite

۵-۱- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه سنتز استونیتریل

استونیتریل حلال و حدواسط بسیار مهمی برای صنایع مختلف از جمله داروسازی، کشاورزی و صنایع شیمیایی است [۲۵]. استونیتریل به عنوان حلال کاربردهای زیادی از جمله در کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا دارد. در روش سنتز کنونی این ماده از واکنش پروپیلن با اکسیژن در حضور آمونیاک استفاده می‌شود [۲۶]. بعلت افزایش در تقاضا برای این ماده روشهای مختلفی ارائه شده است که بعلت تشکیل محصولات جانبی خطرناک مثل اکریلونیتریل و هیدروژن سیانید و همچنین دشواری در خالص‌سازی مطلوب صنایع نیستند [۲۷].

در روش‌های قدیمی از مونوکسید کربن [۲۸]، متان و دیگر هیدروکربن‌ها [۲۹]، اتانول [۳۰] و استیک اسید [۳۱] استفاده شده‌است. از بین تمامی مواد اولیه، استفاده از اتانول مناسب‌تر به نظر می‌رسد زیرا از تشکیل محصولات جانبی سمی جلوگیری می‌کند. دو روش کلی تبدیل اتانول به استونیتریل وجود دارد، آمینواکسیداسیون [۳۰] و هیدروژن زدایی-آمیناسیون [۳۰، ۳۲] که تنها گزینه دوم از تشکیل هیدروژن سیانید جلوگیری می‌کند. در سال ۱۹۶۰ کریولکاو و همکارانش [۳۳] برای اولین بار از الکل‌ها در حضور کاتالیزور آهن موفق به سنتز استونیتریل شدند. بعد از آن تاریخ روش‌های دیگری برای سنتز استونیتریل ارائه شد [۳۰، ۳۴ و ۳۵].