دانشگاه مازندران

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی

موضوع:

بررسی روشهای نوین در ساخت نانو کاتالیست سنتز متانول و مطالعه روش ساخت جهت افزایش مقاومت مکانیکی کاتالیست

استاد راهنما:

دکتر مجید تقی زاده مازندرانی

استاد مشاور:

محسن بهمنی

دانشجو:

رضا میر عمادالدین

شهریور ماه ۱۳۸۹

بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه مازندران

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی

موضوع:

بررسی روشهای نوین در ساخت نانو کاتالیست سنتز متانول و مطالعه روش ساخت جهت افزایش مقاومت مکانیکی کاتالیست

استاد راهنما:

دکتر مجید تقی زاده مازندرانی

استاد مشاور:

محسن بهمنی

اساتید داور:

دکتر حسین عیسی زاده

دکتر محمد جواد چایچی

دانشجو:

رضا میرعمادالدین

شهریور ماه ۱۳۸۹

با تقدیر و سپاس فراوان از آقایان محسن بهمنی و فریدون یاری پور که در مدت انجام این پروژه از هیچ کمکی به اینجانب دریغ نکردند.

چکیده

در این پایان نامه به بررسی روش های نوین در ساخت کاتالیست سنتز متانول پرداخته شده است روش هایی که انتخاب شده اند بر مبنای همان سه اکسید مس، روی و آلومینیوم کاتالیست های صنعتی و بدون حضور پروموتر می باشند. با این توصیف از بین روش های موجود ۱۰ کاتالیست انتخاب و ساخته شد برای بررسی رفتار کاتالیست هایی که از کاتالیست مرجع بهتر بودند مقایسه با کاتالیست های صنعتی دو شرکت Johnson-mattey و Sud-Cheime انجام شد. به طور کلی کاتالیست ها در دو دسته کاتالیست های روش هم رسوبی و اگرالات قرار دارند. از گروه اول ۶ و از گروه دوم ۴ کاتالیست تهیه گردید.

رفتار کاتالیست ها در شرایط مختلف گازی مختلفی از غلظت های دی اکسید کربن و مونواکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت. تست های شناسایی کاتالیست شامل XRD، BET، Pore size distributin، جذب شیمیایی و TPR انجام گرفت و با نتایج حاصل از تست راکتوری بررسی شد.

نتایج نشان داد در بین کاتالیست های همرسوبی کاتالیست C2-HPC بیشترین پایداری و کمترین افت فعالیت را در محیط های غنی از مونو اکسید کربن دارد. در محیط های غنی از CO_2 کاتالیست C7-oxa-eth بیشترین فعالیت را داشت میزان فعالیت این کاتالیست در محیط های غنی از CO_2 با کاتالیست های صنعتی برابری و یا برتری دارد.

کلید های واژه ای:

سنتز متانول، روش همرسوبی، روش اگزالات، سورفکتانت، عامل ژلاتین کننده

نشانه ها و علائم اختصاری

k_{abs}	ثابت سرعت مشاهده شده
$k_{\mathrm{int}\,r}$	ثابت سرعت ذاتی
N_T	تعداد مکان های فعال
η	ضریب موثر
α	کسر مکان های فعال نسبت به کل مکان ها
a	فعالیت کاتالیست
k_d	سرعت غیر فعال شدن
θ	زاویه پراش
λ	طول موج پراش
d	فاصله صفحات بلوری
I	شدت پرتو تابیده
t	متوسط ابعاد بلور
k	ثابت معادله شرر
p	فشار تعادلی جذب

V	حجم جذب شونده
V_m	حجم جذب تک لایه
S_g	سطح ویژه کاتالیست
V_s	حجم یک مول گاز در شرایط استاندارد
G	وزن نمونه
A	سطح فعال مس
N_A	عدد آووگادرو
F_s	ضریب استوکیومتری جذبN_2O
ρ_{atom}	چگالی سطحی اتم های مس
V_m	حجم مولی هیدروژن
D	درصد پراکندگی مس
V_a	حجم هیدروژن مصرف شده
ε_2 ، ε_1	پیشرفت واکنش
kp_2 ،	ثابت های تعادلی واکنش تولید متانول
kp_1	
$\dot{n}$	دبی مولی خوراک

$\dot{m}$	دبی جرمی خوراک
$\dot{V}$	دبی حجمی خوراک
G	شدت جریان گاز خروجی از سیستم
L	شدت جریان مایع خروجی از سیستم
F	شدت جریان خوراک
M_m	جرم مولی متانول
M_E	جرم مولی اتانول
M_H	جرم مولی آب
M_{cd}	جرم مولی دی اکسید کربن
M_{cm}	جرم مولی منوکسید کربن
STY	راندمان زمانی تولید متانول

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: متانول، کاتالیست های سنتز متانول و فرایند تولید

۱-۱- مقدمه..... ۲

۱-۲- کاتالیست های سنتز متانول..... ۸

۱-۳- کاتالیست های همرسوبی مس و اکسید روی..... ۹

۱-۳-۱- رسوب گیری..... ۹

۱-۳-۲- پیر سازی..... ۱۰

۱-۳-۳- صاف کردن و شستشو..... ۱۱

۱-۳-۴- خشک کردن..... ۱۲

۱-۳-۵- تکلیس..... ۱۲

۱-۳-۶- افزایش مقاومت مکانیکی کاتالیست و شکل دهی ۱۳

۱-۳-۷- احیای کاتالیست..... ۱۳

۱-۴- انواع دیگر کاتالیست های سنتز متانول..... ۱۴

۱-۴-۱-کاتالیست های مس رانی..... ۱۴

۱-۴-۲-کاتالیست های ترکیب بین فلزی..... ۱۵

۱-۴-۳- کاتالیست های برمبنای پالادیم ۱۶

۱-۵- تعیین مشخصات کاتالیست..... ۱۶
۱-۵-۱= پراش پرتو X ۱۶
۱-۵-۲-اندازه‌گیری مساحت سطح کاتالیست..... ۱۸
۱-۵-۳- تعیین سطح مس با استفاده از جذب شیمیاییN_2O ۲۱
۱-۵-۴- آزمون احیای برنامه دمایی..... ۲۲
۱-۶- ترمودینامیک ، سینتیک و مکانیزم واکنش تولید متانول..... ۲۴
۱-۷- معرفی فرایندهای صنعتی سنتز متانول..... ۲۹
۱-۷-۱- راکتور فرایند ICI..... ۲۹
۱-۷-۲- راکتور فرایند Lurgi ۳۲
۱-۷-۳- فرایند ICI ۳۳
۱-۷-۴- فرایند Lurgi ۳۴
۱-۷-۵- شبیه سازی فرآیند سنتز متانول به کمک نرم افزار HYSYS..... ۳۷

فصل دوم: بررسی روش های نوین ساخت کاتالیست سنتز متانول

۲- ۱- مقدمه..... ۴۴
۲-۲- روش های ساخت کاتالیست سنتز متانول..... ۴۵
۲-۲-۱- هم رسوبی..... ۴۶
۲-۲- ۲- روش هم رسوبی در حضور سورفکتانت..... ۵۴
۲-۲-۲-۱- سورفکتانت..... ۵۴

۲-۲-۲-۲- سورفکتانت های آنیونی..... ۵۵
۲-۲-۲-۳- سورفکتانت های کاتیونی..... ۵۵
۲-۲-۲-۴- سورفکتانت های آمفوتر..... ۵۶
۲-۲-۲-۵- سورفکتانت های غیر یونی..... ۵۶
۲-۲-۳- سورفکتانت و کاتالیست سنتز متانول..... ۵۶
۲-۲-۴- هم رسوبی در حضور سل آلومینا..... ۵۹
۲-۲-۵- هم رسوبی به کمک اگزالات ژل در محیط آبی و اتانول..... ۶۰
۲-۲-۶- رسوب گیری به کمک ژلاتین..... ۶۱
۲-۲-۷- رسوب گیری به کمک اکسید پروپیلن..... ۶۱
۲-۲-۸-تلقیح..... ۶۲
۲-۲-۹- میکرو امولسیون..... ۶۴
فصل سوم: ساخت کاتالیست و آزمون راکتوری
۳-۱- ساخت کاتالیست..... ۶۶
۳-۲- تعیین مشخصات کاتالیست..... ۷۵
۳-۲-۱- پراش پرتو X..... ۷۵
۳-۲-۲- اندازه گیری مساحت سطح کاتالیست..... ۷۵
۳-۲-۳- تعیین سطح مس با استفاده از جذب شیمیایی N_2O ۷۵
۳-۲-۴– آزمون احیای برنامه دمایی..... ۷۷
۳-۳- آزمون راکتوری..... ۷۸

۳-۳-۱- دستگاه آزمون راکتوری ۷۸
۳-۳-۲- شرایط آزمون راکتوری و احیای کاتالیست ۸۰
۳-۳-۳- آنالیز محصولات ۸۵
۳-۳-۳-۱ تئوری کروماتوگرافی ۸۶
۳-۳-۳-۲- تفکیک پذیری ۹۰
۳-۳-۳-۳- آشکارساز ها ۹۰
۳-۳-۳-۴ ستون های کروماتوگرافی ۹۴

فصل چهارم: نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه ۹۹
۴-۱-۱- نتایج آزمون **BET** و توزیع حفرات ۹۹
۴-۱-۲- نتایج آزمون جذب شیمیایی N_2O ۱۰۷
۴-۲-۳- نتایج آزمون TPR ۱۰۸
۴-۲- نتایج آزمون راکتوری ۱۱۳
۴-۲-۱ نتایج آزمون راکتوری کاتالیست صنعتی C79-5GL ۱۱۴
۴-۲-۲- نتایج آزمون راکتوری کاتالیست های روش های هم رسوبی ۱۱۶
۴-۲-۳- نتایج آزمون راکتوری کاتالیست های روش های اگزالات و پروپیلن اکسید ۱۳۱
۴-۲-۳- نتیجه گیری ۱۴۰
۴-۳-۱- پیشنهادات ۱۴۳

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱) ایزوترمهای جذب برای جامداتی با تخلخل میکرو، مزو و ماکرو	۲۰
شکل ۱-۲) شمای کلی مکانیزم سنتز متانول روی کاتالیست مس	۲۸
شکل۱-۳) راکتور فرایند ICI	۳۰
شکل ۱-۴) راکتور فرایند ICI با جریان خنک کننده ی داخلی	۳۱
شکل۱-۴) تغییرات دما در راکتورهای فرایند ICI دارای جریان سرد و خنک کننده ی داخلی	۳۲
شکل۱-۵) راکتور فرایند Lurgi	۳۳
شکل۱-۶) نمودار تغییرات دما در راکتور فرایند Lurgi در طول لوله ها	۳۴
شکل ۱-۷) انتخاب مواد در HYSYS	۳۸
شکل ۱-۸) انتخاب معادله حالت در HYSYS	۳۹
شکل ۱-۹) انتخاب واکنش ها در HYSYS	۴۰
شکل ۱-۱۰) فرآیند تولید متانول	۴۰
شکل۲-۱) طرحی ساده از روش تشکیل رسوب	۴۸
شکل۲-۲) فعالیت و سطح مس کاتالیست هم رسوبی $Cu/ZnO/ZrO_2/Al_2O_3/Ga_2O_3$ به صورت تابعی از میزان سدیم در کاتالیست	۵۰
شکل۲-۳) انتخاب پذیری و فعالیت کاتالیست ساخته شده در حضور سورفکتانت پلی اکسی اتیلن اکتیل فنول اتر CO_2 در خوراک	۵۷
شکل۲-۴) طیف XRD کاتالیست ساخته شده در حضور سورفکتانت پلی اکسی اتیلن اکتیل فنول اتر	۵۸

شکل۲-۵) شدت طیف XRD کاتالیست ساخته شده در حضور سورفکتانت پلی اکسی اتیلن اکتیل فنول اتر ۵۸

شکل۲-۶) فعالیت کاتالیست های ساخته شده در حضور سل آلومینا ۵۹

شکل۲-۷) طیف XRD کاتالیست ساخته شده به روش اگزالات ۶۰

شکل۲-۸) نمونه های TEM کاتالیست ساخته شده به کمک ژلاتین ۶۱

شکل۳-۱) دستگاه ساخت کاتالیست شامل سیرکولاتور، پمپ، راکتور و دستگاه سنجش دما وpH ۶۶

شکل۳-۲) رسوب کاتالیست پایه در زمان های مختلف، از سمت راست بالا: ۱۵ دقیقه پس از رسوب گیری، ۳۵ دقیقه پس از رسوب گیری، آغاز پیر سازی، پایان پیرسازی ۶۷

شکل۳-۳) کوره تیوپی ۶۹

شکل ۳-۴) دستگاه قرص ساز ۷۰

شکل ۳-۵)نمودار تغییر pH در زمان رسوب‌گیری و پیرسازی برای کاتالیست C0 ۷۳

شکل ۳-۶) نمودار تغییر pH در زمان رسوب‌گیری و پیرسازی برای کاتالیست C4-DBS ۷۴

شکل ۳-۷) نمودار تغییر pH در زمان رسوب‌گیری و پیرسازی برای کاتالیست C1-HPC ۷۴

شکل۳-۸) شمای کلی دستگاه اندازه‌گیری سطح فلز به کمک جذب شیمیایی N_2O ۷۶

شکل ۳-۱۰) راکتور سنتز متانول ۷۹

شکل ۳-۱۱) مجموعه راکتور تولید متانول ۸۰

شکل ۳-۱۲) مشخصات کروماتوگرام ۸۷

شکل ۳-۱۳) بشقاب های فرضی ۸۸

شکل ۳-۱۴) انتشار ادی ۸۹

شکل ۳-۱۵) آشکار ساز FID ۹۳

شکل ۳-۱۶) آشکار ساز TCD ۹۴

شکل ۴-۱) نمودار BJH کاتالیست C0 قبل و بعد از تست راکتوری ۱۰۱

شکل ۴-۲) نمودار BJH کاتالیست C1-HPC قبل و بعد از تست راکتوری ۱۰۱

شکل ۴-۳) نمودار BJH کاتالیست C2-HPC قبل و بعد از تست راکتوری ۱۰۲

شکل ۴-۴) نمودار BJH کاتالیست C3-HPC قبل و بعد از تست راکتوری ۱۰۲

شکل ۴-۵) نمودار BJH کاتالیست C4-DBS قبل و بعد از تست راکتوری ۱۰۳

شکل ۴-۶) نمودار BJH کاتالیست C5-Alsol قبل و بعد از تست راکتوری ۱۰۳

شکل ۴-۷) نمودار BJH کاتالیست C6-oxa-wat قبل و بعد از تست راکتوری ۱۰۴

شکل ۴-۸) نمودار BJH کاتالیست C7-oxa-eth قبل از تست راکتوری ۱۰۴

شکل ۴-۹) نمودار BJH کاتالیست C8-gel قبل و بعد از تست راکتوری ۱۰۵

شکل ۴-۱۰) نمودار BJH کاتالیست C79-5GL قبل و بعد از تست راکتوری ۱۰۵

شکل ۴-۱۱) نمودار TPR کاتالیست C0 ۱۰۸

شکل ۴-۱۲) نمودار TPR کاتالیست C1-HPC ۱۰۹

شکل ۴-۱۳) نمودار TPR کاتالیست C2-HPC ۱۰۹

شکل ۴-۱۴) نمودار TPR کاتالیست C3-HPC ۱۱۰

شکل ۴-۱۵) نمودار TPR کاتالیست C4-DBS ۱۱۰

شکل ۴-۱۶) نمودار TPR کاتالیست C5-Alsol ۱۱۱

شکل ۴-۱۷) نمودار TPR کاتالیست C6-oxa-wat ۱۱۱

شکل ۴-۱۸) نمودار TPR کاتالیست C7-oxa-eth ۱۱۲

شکل ۴-۱۹) نمودار TPR کاتالیست C8-gel ۱۱۲

شکل ۴-۲۰) نمودار TPR کاتالیست C79-5GL ۱۱۳
شکل ۴-۲۱) طیف به دست آمده از پراش پرتو X برای کاتالیست‌های تکلیس شده ۱۱۴
شکل ۴-۲۲) طیف به دست آمده از پراش پرتو X برای کاتالیست‌های تکلیس شده ۱۱۷
شکل ۴-۲۳) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست C79-5GL ۱۲۰
شکل ۴-۲۴) نمودار فعالیت تولید متانول کاتالیست C79-5GL ۱۲۰
شکل ۴-۲۵) نمودار تبدیل CO و CO_2 کاتالیست C79-5GL ۱۲۱
شکل ۴-۲۶) نمودار گزینش پذیری کاتالیست C79-5GL ۱۲۱
شکل ۴-۲۷) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست C0 ۱۲۲
شکل ۴-۲۸) نمودار بهره تولید متانول کاتالیست C0 ۱۲۲
شکل ۴-۲۹) نمودار تبدیل کربن کاتالیست C0 ۱۲۳
شکل ۴-۳۰) نمودار گزینش پذیری کاتالیست C0 ۱۲۳
شکل ۴-۳۱) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست C1-HPC ۱۲۴
شکل ۴-۳۲) نمودار بهره تولید متانول کاتالیست C1-HPC ۱۲۴
شکل ۴-۳۳) نمودار تبدیل کربن کاتالیست C1-HPC ۱۲۵
شکل ۴-۳۴) نمودار گزینش پذیری کاتالیست C1-HPC ۱۲۵
شکل ۴-۳۵) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست C2-HPC ۱۲۶
شکل ۴-۳۶) نمودار بهره تولید متانول کاتالیست C2-HPC ۱۲۶
شکل ۴-۳۷) نمودار تبدیل کربن کاتالیست C2-HPC ۱۲۷
شکل ۴-۳۸) نمودار گزینش پذیری کاتالیست C2-HPC ۱۲۷
شکل ۴-۳۹) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست C3-HPC ۱۲۸

شکل ۴-۴۰) نمودار بهره تولید متانول کاتالیست C3-HPC ۱۲۸
شکل ۴-۴۱) نمودار تبدیل کربن کاتالیست C3-HPC ۱۲۹
شکل ۴-۴۲) نمودار گزینش پذیری کاتالیست C3-HPC ۱۲۹
شکل ۴-۴۳) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست C4-DBS ۱۳۰
شکل ۴-۴۴) نمودار بهره تولید متانول کاتالیست C4-DBS ۱۳۰
شکل ۴-۴۵) نمودار تبدیل کربن کاتالیست C4-DBS ۱۳۱
شکل ۴-۴۶) نمودار گزینش پذیری کاتالیست C4-DBS ۱۳۱
شکل ۴-۴۷) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست C5-Alsol ۱۳۲
شکل ۴-۴۸) نمودار بهره تولید متانول کاتالیست C5-Alsol ۱۳۲
شکل ۴-۴۹) نمودار تبدیل کربن کاتالیست C5-Alsol ۱۳۳
شکل ۴-۵۰) نمودار گزینش پذیری کاتالیست C5-Alsol ۱۳۳
شکل ۴-۵۱) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست9-51 ۱۳۴
شکل ۴-۵۲) نمودار بهره تولید متانول کاتالیست 9-51 ۱۳۴
شکل ۴-۵۳) نمودار تبدیل کربن کاتالیست 9-51 ۱۳۵
شکل ۴-۵۴) نمودار گزینش پذیری کاتالیست 9-51 ۱۳۵
شکل ۴-۵۵) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست C6-oxa-wat ۱۳۷
شکل ۴-۵۶) نمودار بهره تولید متانول کاتالیست C6-oxa-wat ۱۳۷
شکل ۴-۵۷) نمودار تبدیل کربن کاتالیست C6-oxa-wat ۱۳۸
شکل ۴-۵۸) نمودار گزینش پذیری کاتالیست C6-oxa-wat ۱۳۸
شکل ۴-۵۹) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست C7-oxa-eth ۱۳۸

شکل ۴-۶۰) نمودار بهره تولید متانول کاتالیست C7-oxa-eth ۱۳۹
شکل ۴-۶۱) نمودار تبدیل کربن کاتالیست C7-oxa-eth ۱۴۰
شکل ۴-۶۲) نمودار گزینش پذیری کاتالیست C7-oxa-eth ۱۴۰
شکل ۴-۶۳) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست C8-gel ۱۴۱
شکل ۴-۶۴) نمودار بهره تولید متانول کاتالیست C8-gel ۱۴۱
شکل ۴-۶۵) نمودار تبدیل کربن کاتالیست C8-gel ۱۴۲
شکل ۴-۶۶) نمودار گزینش پذیری کاتالیست C8-gel ۱۴۲
شکل ۴-۶۷) نمودار راندمان تولید متانول کاتالیست C9-prop ۱۴۳
شکل ۴-۶۸) نمودار بهره تولید متانول کاتالیست C9-prop ۱۴۳
شکل ۴-۶۹) نمودار تبدیل کربن کاتالیست C9-prop ۱۴۴
شکل ۴-۷۰) نمودار گزینش پذیری کاتالیست C9-prop ۱۴۴

فهرست جداول

عنوان صفحه

جدول۱-۱) خواص فیزیکی متانول ۳

جدول۱-۲) دانسیته و ویسکوزیته محلول متانول و آب در غلظت های مختلف ۵

جدول۱-۳) مواد شیمیایی تولید شده از متانول و واکنش های مربوطه ۶

جدول۱-۴) نام وترکیب شیمیایی فاز های مختلف موجود در پیش ماده کاتالیست $Cu/ZnO/Al_2O_3$ ۹

جدول۱- ۵) تبدیل تعادلی CO و CO_2 در دما و فشارهای مختلف ۲۵

جدول۱- ۶) تبدیل تعادلی کربن دی اکسید ۴۱

جدول۱- ۷) تبدیل تعادلی کربن مونو اکسید ۴۲

جدول۱- ۸) تبدیل تعادلی کل کربن ۴۲

جدول ۳-۱) شرایط ساخت کاتالیست ۶۸

جدول ۳-۲) نام و ترکیب درصد کاتالیست های ساخته شده ۷۲

جدول ۳-۳) شرایط خوراک ورودی واحدهای صنعتی ۸۲

جدول ۳-۴) الف: شرایط آزمون راکتوری ۸۳

جدول ۳-۴) ب: شرایط احیا ۸۳

جدول ۳-۵) تبدیل تعادلی در شرایط آزمون راکتور به کمک نرم افزار HYSYS ۸۵

جدول ۳-۶) **مقایسه آشکار سازها** **۹۲**

جدول ۳-۷) خواص فاز های ساکن مرسوم در ستون های جذب ۹۴

جدول ۴-۱) مساحت ویژه، حجم و قطر حفرات کاتالیست ها قبل از تست راکتوری ۹۹

جدول۴-۲) مساحت ویژه، حجم و قطر حفرات کاتالیست ها بعد از تست راکتوری ۱۰۰

جدول ۴-۳) سطح فلز مس و میزان پراکندگی آن قبل و بعد از تست راکتوری ۱۰۷

جدول۴ -۴) بهترین دمای احیا برای کاتالیست های ساخته شده ۱۰۸

جدول ۴-۵) فازهای موجود در پیش ماده کاتالیست های ساخته شده ۱۱۴

جدول ۴-۶) راندمان اولیه، راندمان نهایی، فعالیت، گزینش پذیری و تبدیل نهایی CO و CO_2 ۱۳۶

جدول ۴-۷) مشخصات کاتالیست C7-oxa-eth و C79-5GL در محیط غنی از CO_2 ۱۴۵