دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

گرایش ترموسینتیک و کاتالیست

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان

ساخت نانوکاتالیست به منظور ارتقاء کیفی فرآیند تبدیل متانول به فرمالدهید (MTF)

دانشجو

فرناز منصوری

استاد راهنما

دکتر بهمن زارع نژاد

اسفند ماه ۱۳۹۲

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

به آن دو که سایه‌بان

عشق‌اند و آرامش

و تکیه‌گاه امن و آسایش

به برترین آموزگاران خوش‌بینی و امید

به پاس محبت‌ها و زحمات بی‌دریغشان

تقدیر و تشکر

باسپاس از آنکه مرا آموخت تا بیاموزم؛

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به هم‌نشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

از استاد گران قدر، جناب آقای دکتر بهمن زارع نژاد که راهنمائی‌های ایشان همواره روشنگر راهم بوده صمیمانه قدردانی و تشکر می‌نمایم. همچنین از استاد بزرگوار جناب آقای مهندس سعید سلطانعلی خالصانه قدردانم.

از دوستان و همکارانی که در مراحل پژوهش، دانش و آموخته‌هایشان را از من دریغ نکردند و در مراحل اجرا حامی و یاورم بودند به خصوص آقایان مهندس مهران واشقانی فراهانی و امین طباطبایی کمال تشکر و قدردانی را می‌نمایم.

با این امید که در نقدی منصفانه قوت کار را محصول تلاش بزرگان این دانش تا به امروز و ضعف آن را حاصل تجربه اندک و بضاعت ناچیز علمی پژوهش‌گر بدانیم و از نظرات و پیشنهادات سازنده خود او را بی بهره نسازیم.

چکیده

فرآیند MTF یا تبدیل متانول به فرمالدهید به علت در دسترس و ارزان بودن متـانول و همچنـین راحتـی و کـم هزینه‌تر بودن اجزای فرآیند صنعتی آن، امروزه مورد توجه قرار گرفته و در حال حاضر تمامی فرمالدهید تولیدی در سطح جهان از اکسیداسیون متانول به کمک کاتالیست فلـزی در حضـور هـوا تولیـد مـی‌گـردد. در کارهـای پژوهشی گذشته، مطالعه کاتالیستی اکسیداسیون جزئی متانول به فرمالدهید بر روی فلزاتی مانند کروم، مس، آهن، نیکل، کبالت، مولیبدن ،نقره و ... بعنوان کاتالیست یا فلز فعال بر روی زئولیت‌هایی از جمله ZSM-5 بـه عنـوان پایه کاتالیست انجام شده و نتایج بدست آمده قابل قبول بوده است. در این پروژه تاثیر اکسیدهای فلزی بـر روی پایه‌ی مزوپور SBA-15 در تبدیل متانول به فرمالدهید مورد بررسی آزمایشی قرار گرفته تا گامی موثر در بهبـود فرآیند اکسیداسیون متانول برداشته شود. نتایج تحقیقات گذشته نشان می‌دهند اضافه نمودن Zr به ساختار SBA-15 باعث بهبود فعالیت کاتالیستی و افـزایش مقاومـت حرارتـی SBA-15 مـی‌شـود. در ایـن مطالعـه عملکـرد کاتالیستSBA-15 و همچنین تاثیر فلز نقره و آلیاژ نیکل- مولیبدن برروی Zr-SBA-15 به عنوان سـاپورت در فرآیند مورد نظر آزمایش شده است. همچنین مشخصات ساپورت و کاتالیست از طریق آنالیزهای BET، XRD، SEM، EDX و TPR بدست آمده است. میزان فعالیت کاتالیست سنتز شده در رابطه با اکسیداسیون متـانول در مینی راکتور با بستر ثابت اندازه‌گیری گردیده است. نتایج بوضوح نشـان دهنـده افـزایش بـیش از ۷۴ درصـد در میزان تبدیل متانول در مجاورت کاتـالیزور Ni-Mo بـر روی سـاپورت SBA-15 و افـزایش ۷۰ درصـد تبـدیل متانول با استفاده از کاتالیزور نقره بر روی SBA-15، نسبت به SBA-15 خالص می‌باشد.

کلید واژه‌ها : متانول، فرمالدهید، کاتالیست‌های فلزی، مزوپور SBA-15

فهرست مطالب

فهرست شکل‌ها.....و

فهرست جدول‌ها.....ح

فهرست علائم.....ط

فصل۱ مقدمه.....۱

۱-۱. پیشگفتار.....۳

۱-۲. متانول.....۳

۱-۲-۱. نگاه کلی.....۳

۱-۲-۲. تاریخچه متانول.....۴

۱-۲-۳. تولید متانول.....۴

۱-۲-۴. کاربرد متانول.....۵

۱-۲-۵. نکات ایمنی در مورد متانول.....۶

۱-۳. فرمالدهید.....۶

۱-۳-۱. نگاه کلی به فرمالدهید.....۶

۱-۳-۲. تاریخچه تولید فرمالدهید.....۶

۱-۳-۳. کاربرد فرمالدهید.....۷

۱-۳-۴. مشتقات فرمالدهید.....۹

۱-۳-۵. تولید فرمالدهید در ایران.....۹

۱-۳-۶. نکات ایمنی مربوط به فرمالدهید.....۹

فصل۲ مروری بر تحقیقات گذشته..... ۱۱

۲-۱. معرفی کاتالیست..... ۱۳

۲-۱-۱. معرفی نانوکاتالیست..... ۱۳

۲-۱-۲. انواع نانو مواد کاتالیستی..... ۱۴

۲-۲. معرفی کاتالیست مزوپور..... ۱۴

۲-۲-۲. فعالیت کاتالیست..... ۱۹

۲-۲-۳. گزینش پذیری..... ۱۹

۲-۲-۴. پایداری..... ۲۰

۲-۳. مکان های سطح..... ۲۱

۲-۴. پدیده جذب..... ۲۲

۲-۴-۱. جذب فیزیکی و شیمیایی ۲۲
۲-۵. مروری بر فرآیند تبدیل متانول به فرمالدهید ۲۳
۲-۵-۱. اکسیداسیون کاتالیستی متانول ۲۳
۲-۵-۱-۲. تحقیقات انجام گرفته بر روی اکسیداسیون کاتالیستی متانول ۲۵
۲-۵-۱. روش‌های شناسایی SBA-15 ۲۷
۲-۵-۱-۱. تکنیک پراش اشعه ایکس ۲۷
۲-۵-۱-۲. میکروسکوپ الکترونی روبشی ۲۹
۲-۵-۱-۳. سیستم آنالیز BET ۳۰
۲-۵-۱-۴. آنالیز احیا با برنامه‌ی دمایی TPR ۳۱
۲-۵-۱-۵. سیستم آنالیز EDX ۳۳
فصل۳ تجربی ۳۵
۳-۱. مقدمه‌ای بر سنتز کاتالیست ۳۷
۳-۲. ساختمان و مواد لازم برای تهیه کاتالیست ۳۸
۳-۲-۱. پایه کاتالیست ۳۸
۳-۳. روش های ساخت کاتالیست ۳۹
۳-۳-۱. روش رسوب دادن و تشکیل ژلاتین ۴۰
۳-۳-۲. مخلوط کردن ۴۱
۳-۳-۳. تلقیح ۴۲
۳-۴. عملیات لازم برای ساخت کاتالیست ۴۲
۳-۴-۱. شستشو ۴۲
۳-۴-۲. خشک نمودن ۴۳
۳-۴-۳. شکل دادن کاتالیست ۴۳
۳-۴-۴. تکلیس و فعال نمودن ۴۴
۳-۵. ساخت و آماده سازی کاتالیست ها ۴۴
۳-۵-۱.SBA-15 ۴۵
۳-۵-۲. سنتز Zr-SBA-15 ۴۶
۳-۵-۳. سنتز Ag/Zr-SBA-15 ۴۶
۳-۵-۴. سنتز NiMo/Zr-SBA-15 ۴۷
۳-۶. تکنیک های تعیین مشخصات کاتالیست‌ها ۴۸
۳-۶-۱. آنالیز BET ۴۸

۳-۶-۲. آنالیز XRD ۴۸
۳-۶-۳. آنالیز SEM ۴۸
۳-۶-۴. آنالیز TPR ۴۹
۳-۶-۵. آنالیز EDX ۴۹
۳-۷. سیستم تست راکتوری ۴۹
۳-۷-۱. شرح سیستم تست راکتوری ۴۹
۳-۷-۱-۲. نحوه عمل دستگاه تست راکتوری ۵۰
۳-۸. شناسایی فرمالدهید بروش کروماتوگرافی گازی ۵۱
۳-۹. انجام تستهای راکتوری ۵۲
۳-۱۰. ارزیابی کاتالیستی ۵۳
فصل۴ نتایج و بحث ۵۵
۴-۱. آنالیز BET ۵۷
۴-۲. آنالیز XRD ۵۷
۴-۳. آنالیز SEM ۵۹
۴-۴. آنالیز TPR ۶۰
۴-۵. آنالیز EDX ۶۲
۴-۶. بحث پیرامون نتایج تست فرآیندی ۶۴
۴-۶-۲. تاثیر دما بر واکنش اکسیداسیون متانول ۶۷
۴-۶-۲-۱. میزان تبدیل متانول ۶۸
۴-۶-۲-۲. میزان بازده فرمالدهید ۶۹
۴-۶-۲-۳. میزان گزینش پذیری فرمالدهید ۷۰
فصل۵ نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۷۳
۵-۱. نتیجه‌گیری ۷۵
۵-۲. پیشنهادها ۷۶
۵-۳. مراجع ۷۷

فهرست شکل‌ها

شکل۲-۱. فرآیند خود سازی در سنتز سل-ژل ۱۶
شکل۲-۲. پراش اشعه X مربوط به SBA-15 زاویه کم ۲۸
شکل۲-۳. پراش اشعه X مربوط به SBA-15 زاویه پهن ۲۹
شکل۲-۴. تصویر SEM یک نمونه SBA-15 ۳۰
شکل۳-۱. شمایی از دستگاه تست راکتوری ۵۰
شکل۴-۱. نتایج آنالیز XRD ۵۸
شکل۴-۲. نتایج تفسیر XRD با زاویه پهن ۵۹
شکل۴-۳. تصویر SEM نمونه AG/ZR-SBA-15 ۶۰
شکل۴-۴. تصویر SEM نمونه NIMO/ZR-SBA-15 ۶۰
شکل۴-۵. تصویر SEM نمونه ZR-SBA-15 ۶۰
شکل۴-۶. تست TPR نمونه AG/ZR-SBA-15 ۶۱
شکل۴-۷. تست TPR نمونه NIMO/ZR-SBA-15 ۶۲
شکل۴-۸. نتایج آنالیز EDX ۶۳
شکل۴-۹. میزان تبدیل متانول به تفکیک نوع کاتالیست در دماهای مختلف ۶۹
شکل۴-۱۰. میزان بازده به تفکیک نوع کاتالیست در دمای ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی گراد ۷۰
شکل۴-۱۱. میزان گزینش پذیری به فرمالدهید به تفکیک نوع کاتالیست در دماهای مختلف ۷۱

فهرست جدول‌ها

جدول۲-۱. محصولات اکسیداسیون متانول و سایت‌های سطحی مسئول فعال [۲۷]..... ۱۸

جدول۲-۲. تحقیقات انجام گرفته روی اکسیداسیون متانول با کمک کاتالیستهای فلزی..... ۲۶

جدول۳-۱. شرایط اعمال شده بر دستگاه کروماتوگرافی گازی..... ۵۲

جدول۴-۱. نتایج مربوط به آنالیز BET..... ۵۷

جدول۴-۲. درصد وزنی عناصر موجود در کاتالیست‌ها..... ۶۴

جدول۴-۳. نتایج کروماتوگرافی گازی کاتالیست SBA-15 در دماهای مختلف..... ۶۵

جدول۴-۴. نتایج کروماتوگرافی گازی کاتالیست ZR-SBA-15 در دماهای مختلف..... ۶۵

جدول۴-۵. نتایج کروماتوگرافی گازی کاتالیست AG/ZR-SBA-15 در دماهای مختلف..... ۶۶

جدول۴-۶. نتایج کروماتوگرافی گازی کاتالیست NIMO/ZR-SBA-15 در دماهای مختلف..... ۶۷

جدول۴-۷. میزان تبدیل متانول به تفکیک نوع کاتالیست در دماهای مختلف..... ۶۸

جدول۴-۸. میزان بازده به تفکیک نوع کاتالیست در دماهای مختلف..... ۶۹

جدول۴-۹. میزان گزینش پذیری به فرمالدهبد به تفکیک نوع کاتالیست در دماهای مختلف..... ۷۱

فهرست علائم

ردیف	علامت اختصاری	توضیحات
۱	MTBE	Methyl tertiary butyl ether
۲	MTF	Methanol to Formaldehyde
۳	MCM	Mobil composition of matter
۴	IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
۵	CTAB	cetyl trimethyl ammonium
۶	XRD	X-Ray Diffracrion
۷	TPR	Temperature programmed reduction
۸	TEOS	Tetra ethyle ortho silicate
۹	DME	Dimethyl ether
۱۰	SEM	Scanning electron microscopy
۱۱	XRD	X-ray diffraction
۱۲	BET	Brunauer Emmett Teller
۱۳	DMM	Di methoxy mathane
۱۴	MF	Methyle formate

فصل ۱

مقدمه

۱-۱. پیشگفتار

با درک اهمیت کاتالیست‌ها در ۸۰-۷۰ سال اخیر و تولید مواد شیمیایی در اندازه‌های صنعتی تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه شروع شده است. انجام فرآیندهای شیمیایی به کمک کاتالیست‌های فلزی از این جهت مورد توجه قرار گرفته شده که طراحی آن در اندازه‌ی صنعتی به علت اینکه در شرایط راحت‌تری از نظر دما و فشار انجام می‌گیرد، راحت‌تر و کم هزینه‌تر است. امروزه بسیاری از مواد شیمیایی با فرآیند تبدیل کاتالیستی در صنعت تولید می‌گردد.

از جمله این مواد شیمیایی می‌توان به تولید اسید بنزوئیک از تولوئن به وسیله کاتالیست فلزی تنگستن و مولیبدن که کاربرد فراوانی در زمینه صنایع غذایی و داروسازی دارد و همچنین از معروف‌ترین این نوع فرآیندها تهیه آمونیاک از نیتروژن و هیدروژن در حضور کاتالیست فلز آهن که به فرآیند هابر مشهور است، نام برد [۱].

فرآیند کاتالسیتی تولید فرمالدهید از متانول به علت در دسترس و ارزان بودن متانول و همچنین راحتی و کم هزینه‌تر بودن اجرای فرآیند صنعتی آن، امروزه مورد توجه قرار گرفته و در حال حاضر تمامی فرمالدهید تولیدی در سطح جهان از اکسیداسیون متانول به کمک کاتالیست فلزی در حضور هوا تولید می‌گردد [۱].

۱-۲. متانول

۱-۲-۱. نگاه کلی

متانول یک ترکیب شیمیایی با فرمول CH_3OH بوده و ساده‌ترین نوع الکل است که به نام متیل الکل و الکل چوب هم شناخته می‌شود. متانول یک ماده پایه‌ای برای تولید دیگر مواد شیمیایی محسوب

می‌شود و به همین دلیل با حجم زیادی در جهان تولید می‌شود. متانول مایعی سبک، بدون رنگ و قابل اشتعال است. در اثر سوختن در هوا دی اکسید کربن و آب تولید می‌کند. متانول با شعله‌ای تقریباً بی‌رنگ می‌سوزد. این ترکیب از متابولیسم غیر هوازی گونه‌های زیادی از باکتری‌ها تولید می‌شود. لذا همواره مقدار اندکی از بخار متانول در جو وجود دارد. متانول موجود در اتمسفر بعد از گذشت چند روز توسط اکسیژن و نور خورشید به CO_2 اکسید می‌شود.

$$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O \quad (۱-۱)$$

۱-۲-۲. تاریخچه متانول

متانول خالص، اولین بار توسط رابرت بویل[1] از چوب استخراج شد. در سال ۱۸۳۴ شیمیدان‌های فرانسوی انجمن Jean-Babtist ترکیب عناصر آن‌را بدست آوردند و همچنین کلمه متیلن را به شیمی آلی معرفی کردند. در سال ۱۹۲۳ شیمیدان آلمانی،" ماتیس پیر"[2]، متانول را از گاز سنتز (مخلوطی از CO و H_2 که از کک بدست می‌آید) تولید کرد. در این فرآیند، از کرومات روی به عنوان کاتالیست استفاده می‌شد و واکنش در شرایط سخت هم چون فشار ۳۰۰-۱۰۰۰ اتمسفر و دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌گرفت. امروزه در شیوه مدرن تولید متانول از گاز سنتز، از کاتالیست‌هایی استفاده می‌شود که در فشارهای پایین عمل می‌کنند و کارایی موثری دارند [۱].

۱-۲-۳. تولید متانول

امروزه گاز سنتز مورد نظر برای تولید متانول مانند گذشته از ذغال بدست نمی‌آید، بلکه از واکنش متان موجود در گازهای طبیعی تحت فشار ملایم ۱۰-۲۰ اتمسفر و دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد با بخار

1 Rabert Boil

2 Maties Peier

آب و در مجاورت کاتالیست نیکل تولید می‌شود. CO و H_2 تولید شده تحت تأثیر کاتالیستی که مخلوطی از مس و اکسید روی و آلومینیوم است، واکنش داده و متانول ایجاد می‌کنند.

این کاتالیست اولین بار در سال ۱۹۶۶ توسط کمپانی ICI استفاده شد. این واکنش در فشار ۵۰-۱۰۰ اتمسفر و دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد. روش دیگر تولید متانول، واکنش دی اکسید کربن با هیدروژن اضافی است که تولید آب می‌کند.

در سال ۲۰۰۹ بیش از ۳۰ درصد متانول دنیا از طریق واحدهای جدید مگا متانول با ظرفیت بیش از ۴۵۰۰ تن در روز تأمین شده است. متانول ارزان حاصله را می‌توان در تولید اسید استیک، MTBE[1] (ماده جایگزین سرب بنزین) و همچنین به عنوان سوخت خودروها مورد استفاده قرار داد. همچنین با استفاده از تکنولوژی نوین می‌توان این ماده را به مواد با ارزشی نظیر اتیلن، پروپیلن و FMD [2] تبدیل نمود.

۱-۲-۴. کاربرد متانول

متانول به صورت محدود به عنوان سوخت در موتورهای با سیستم احتراق داخلی استفاده می‌شود. متانول تولید شده از چوب و سایر ترکیبات آلی را متانول آبی یا بیوالکل می‌نامند که یک منبع تجدید شدنی برای سوخت است و می‌تواند جایگزین مشتقات نفت خام شود. با این همه از بیو الکل ۱۰۰ درصد نمی‌توان در ماشین‌های دیزلی بدون ایجاد تغییر در موتور ماشین استفاده کرد. متانول به عنوان حلال، ضد یخ و در تهیه‌ی سایر ترکیبات شیمیایی استفاده می‌شود. این ماده همچنین در تهیه‌ی پلاستیک، تخته‌ی سه لایی، رنگ و مواد منفجره استفاده می‌شود. برای تغییر ماهیت اتانول صنعتی و جلوگیری از کاربرد آن به عنوان نوشیدنی، مقداری متانول به آن اضافه می‌کنند.

1 Methyl tertiary Butyl Ether

2 Formaldehyde

۱-۲-۵. نکات ایمنی در مورد متانول

متانول ترکیبی سمی است. محصولات متابولیت آن، اسید فرمیک سبب نابینایی و مرگ می‌شود. متانول از طریق نوشیده شدن، تنفس و جذب از راه پوست وارد بدن می‌شود. به طور مدام در معرض آن بودن و استفاده از آن بدون محافظ (ماسک و دستکش) خطرناک است. در صورت نوشیدن آن باید بلافاصله با پزشک تماس گرفته شود. اثرات سمی متانول چند ساعت بعد از مصرف شروع می‌شود.

بنابراین استفاده سریع از پاد زهر مناسب می‌تواند از بروز آسیب‌های دائمی جلوگیری کند. دوز کشنده‌ی متانول، ۱۰۰-۱۲۵ میلی لیتر است. یکی از پادزهرهای متانول، استفاده از تزریق اتانول می‌باشد که به آهستگی آن را در کبد تجزیه می‌کند، به طوری که این مواد، متابولیزه شده نمی‌توانند دوباره ترکیب شوند. نشانه‌های نوشیدن متانول شامل سردرد، سرگیجه، تهوع، عدم تعادل، پریشانی، خواب آلودگی و سرانجام بیهوشی و مرگ است.

۱-۳. فرمالدهید

۱-۳-۱. نگاه کلی به فرمالدهید

فرمالدهید گازی با بوی تند است. این ترکیب ساده‌ترین عضو گروه آلدئیدها بوده، فرمول شیمیایی آن HCHO است. این گاز به آسانی از احتراق ناقص ترکیبات حاوی کربن ایجاد می‌شود. در دود حاصل از آتش سوزی جنگل‌ها، حجم زیادی از آن وارد جو می‌شود. به غیر از این، دود حاصل از اگزوز اتومبیل‌ها و دود سیگار هم دارای مقادیری از این ماده هستند.

۱-۳-۲. تاریخچه تولید فرمالدهید

در سال ۱۸۵۹ به وسیله بالترو کشف شد ولی تولید آن از قرن بیستم آغاز شده است. هزینه کم تولید، خلوص بالا و توانایی شرکت در انجام واکنش‌هایی متنوع، فرمالدهید را به مهم‌ترین ماده شیمیایی

صنعتی و تحقیقاتی تبدیل کرده است [۲].

از نظر تاریخی فرمالدهید پیوسته از متانول تهیه شده است. در طی دهه‌های بعد از جنگ جهانی دوم در حدود ۲۰ درصد از فرمالدهید تولید شده در ایالات متحده آمریکا به وسیله واکنش اکسیداسیون فاز گاز غیرکاتالیستی پروپان و بوتان تولید می‌گردید [۳]. این اکسیداسیون غیر گزینشی یک طیف گسترده از محصولات جانبی تولید می‌کند.

تبدیل هیدروکربن‌های با وزن مولکولی پایین با یک سیستم پیچیده جداسازی در یک دستگاه نیاز به انرژی با شدت زیاد دارد که با افزایش قیمت سوخت‌ها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد لذا تکمیل روش‌های تبدیل که به طور کامل‌تر و گزینش پذیرتری عمل کنند احساس می‌شد و از این رو تولید فرمالدهید از متانول ترجیح داده شد [۴].

در تلاش‌های بعدی برای تولید فرمالدهید، تولید آن به وسیله یک فرآیند مفید اکسیداسیون متان به فرمالدهید مورد توجه قرار گرفت. در این زمینه محدوده گسترده‌ای از شرایط انجام فرآیند و کاتالیست‌ها مطالعه شد. اما نتایج موفقیت آمیز و قابل قبول در زمینه تولید صنعتی آن حاصل نشد [۵-۷]. تولید فرمالدهید از منو اکسید کربن و هیدروژن از نظر شرایط اعمال دما و فشار غیرممکن است. در سال ۱۹۶۶ فرآیند تولید به وسیله اکسیداسیون دی متیل اتر از نظر صنعتی در ژاپن مورد مطالعه قرار گرفت ولی در مدت زمان کوتاهی کنار گذاشته شد [۸-۱۰]. امروزه تمامی فرمالدهید تجارتی در جهان از فرآیند تبدیل کاتالیستی متانول به وسیله کاتالیست‌های فلزی و یا کاتالیست‌های اکسید فلزی با مخلوطی از بخار آب و هوا تولید می‌شود.

۱-۳-۳. کاربرد فرمالدهید

فرمالدهید به عنوان ماده اولیه در ساختار شیمیایی محدوده‌ی وسیعی از ترکیبات آلی رزین‌های

آمینو و فنلیک تا کودهای شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد که در ادامه به شرح آن‌ها می‌پردازیم:

۱- تولید رزین‌های آمینو و فنلیک: بیشترین استفاده از فرمالدهید در ساخت رزین فنلیک و آمینو می‌باشد که ۵۵ درصد از کل تقاضا را به خود اختصاص می‌دهد. دیگر کاربردهای مهم این ترکیبات شامل ساخت محصولات چوبی و ترکیبات رزین‌های ریخته‌گری و چسب‌های پوشاننده می‌باشد.

۲- تولید کودها: تقاضا برای تولید کودهای اوره – فرمالدهید حدود ۹۰۰×۱۰^{۳} تن در سال تخمین زده شده است.

۳- تولید رزین‌های استال: که کاربرد فراوان در تولید محصولات ساختمانی دارند.

۴- تولید فرمالین: که در زمینه‌های مختلف صنعتی و پزشکی کاربرد دارد.

از فرمالین به علت خصوصیت از بین برندگی بیشتر باکتری‌ها، به عنوان محلول ضدعفونی کننده استفاده می‌شود. همچنین برای نگهداری از نمونه‌های بیولوژیکی هم مورد استفاده قرار می‌گیرد. عمده‌ترین استفاده فرمالدهید در تولید پلیمر و سایر ترکیبات شیمیایی است. رزین فنلیک و آمینو، از واکنش با فنل، اوره و ملامین ایجاد می‌شوند. این مواد معمولاً به عنوان رزین‌های چسبناک در تولید تخته‌های سه لایی، در ساخت اسفنج‌های قالب‌گیری شده و تولید اسفنج‌های عایق کاربرد دارند. بیشتر از نصف فرمالدهید تولید شده صرف تولید رزین می‌شود. در تولید مواد شیمیایی دیگر مانند بسیاری از الکل‌های چند عاملی مثل پنتاتری‌اول که در رنگ‌سازی و تولید مواد منفجره کاربرد دارد، استفاده می‌شود. از دیگر مشتقات می‌توان دی‌فنیل‌متان را نام برد که در تهیه ترکیبات مهمی مثل پلی‌اورتان که در ساخت رنگ و فوم (اسفنج) کاربرد دارد و هگزامتیلن‌تراآمین که در رزین‌های فنل و ساخت مواد منفجره استفاده می‌شود.

۱-۳-۴. مشتقات فرمالدهید

فرمالدهید به صورت مشتقات پلی و تری اکسان و تتراکسان در دسترس است. پلی فرمالدهید یا پارافوم یک مخلوط جامد از پلیمرهای خطی پلی اکسی متیلن گلیکول‌ها با زنجیرهای با طول کم $HO(CH_2O)_nH$ می‌باشد. پلی فرمالدهید از تبخیر محلول حاوی ۵۰ درصد فرمالدهید در شرایط خلأ تولید می‌شود. حلالیت پلی فرمالدهید در آب بسیار کم است و در آب با pH های زیاد افزایش می‌یابد. پلی فرمالدهید در تولید انواع رزین‌های فلنیک، اوره‌ایک، رزورسینول و ملانین کاربرد دارد و به عنوان ضد قارچ و ضد باکتری استفاده می‌شود. تری اکسان جامد بلوری بدون رنگ به صورت تریمر فرمالدهید است که با کمک کاتالیست اسیدی در حالت مایع فرمالدهید به وجود می‌آید و کاربردهای وسیعی در تهیه پلاستیک پلی استالی دارد.

۱-۳-۵. تولید فرمالدهید در ایران

در حالا حاضر در ایران به شکل محلول فرمالین توسط دو واحد تولیدی صنایع شیمیایی فارس و صنایع شیمیایی سینا (قدس) با ظرفیت ۳۳۰۰۰ تن در سال تولید می‌شود، که در بازار مصرف در زمینه‌های مختلف صنعتی از جمله در چسب سازی و در دام و طیور داری جهت ضدعفونی کردن و گندزدایی و در امور پزشکی مصرف می‌شود در هر دو این واحدهای تولید، فرمالین تولیدی طی فرآیند تبدیل کاتالیستی متانول به کمک کاتالیست نقره دانه‌ای انجام می‌گیرد. لازم به ذکر است کلیه مراحل ساخت واحدهای تولیدی توسط متخصصان خارجی انجام گرفته و در حال حاضر کاتالیست مصرفی آن‌ها از خارج از کشور وارد می‌گردد.

۱-۳-۶. نکات ایمنی مربوط به فرمالدهید

رزین فلنیک و آمینو در ساخت بسیاری از مواد، مانند تخته سه لایی، اسفنج‌های افشانه‌ای و فوم

استفاده می‌شوند. این مواد در طول زمان به آرامی نشت می‌کنند. به این علت، یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های هوای درون خانه است. غلظت‌های بالای ۰/۱ میلی گرم در لیتر آن در هوای خانه باعث سوزش چشم، آسیب به غشای مخاطی، سر درد و احساس سوزش در نای و مشکل شدن تنفس می‌شود. نوشیدن محلول می‌تواند منجر به مرگ شود. در بدن به اسید فرمیک تبدیل شده، با نفوذ به خون، باعث بالا رفتن اسیدیته آن می‌شود.

نفس‌های تند و بریده، بیهوشی، کما و امکان مرگ از علائم نوشیدن مقدار زیادی محلول فرمالین است. در بدن می‌تواند موجب ایجاد تغییر در پروتئین‌های DNA شود. حیوانات آزمایشگاهی که در معرض دوزهای بالا قرار گرفته‌اند، در طول زندگی خود به سرطان‌های پیشرفته در نای و گلو مبتلا شده‌اند. با این همه برخی مطالعات نشان می‌دهند که غلظت‌های پایین که کارگران کارخانه‌های تخته سه لایی با آن موجه‌اند، عامل سرطان زا نیست. اما آن را در رده سرطان‌زاهای احتمالی در انسان طبقه بندی می‌کنند.

فصل ۲

مروری بر تحقیقات گذشته