دانشگاه تربیت مدرّس
دانشکده فنی و مهندسی

پایان‌نامه دوره‌ی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی–طراحی فرآیند

بررسي اثر قالب‌هاي مختلف در سنتز کاتالیست SAPO-34 جهت تبدیل متانول به الفین‌هاي سبک

شیما معصومی

استاد راهنما:

دکتر جعفر توفیقی داریان

استاد مشاور:

دکتر علی محمدعلیزاده

پاییز ۱۳۹۲

دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده مهندسی شیمی

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

خانم **شیما معصومی** پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان **اثر قالب های مختلف در سنتز SAPO-۳۴ جهت تبدیل متانول به الفین های سبک** در تاریخ ۱۳۹۲/۸/۲۸ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر جعفر توفیقی داریان	استاد	
استاد مشاور	دکتر علی محمد علیزاده	استادیار	
استاد ناظر	دکتر عبدالصمد زرین قلم مقدم	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر سعید صاحبدل فر	استادیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر عبدالصمد زرین قلم مقدم	دانشیار	

این نسخه به عنوان نسخه نهایی پایان نامه/رساله مورد تائید است

امضاء استاد راهنما:

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین نامه های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می شود.

نام و نام خانوادگی: شیما معصومی

امضاء

آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه،دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۹۲ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان، مشاوره جناب آقای دکتر علی محمدعلیزاده از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواندخسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده‌نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب شیما معصومی دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: شیما معصومی

تاریخ و امضا:

۹۴/۸/۲۸

تقدیم به

مادر و پدر عزیزم

که از صبرشان ایستادگی آموختم

و

برادر عزیزم مهدی

که از رفتارش محبت را آموختم

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس به درگاه ایزد منان که توان کسب علم و دانش را به بشر ارزانی نمود و مرا در به پایان رساندن این پایان نامه یاری نمود.

بر خود لازم می دانم که از زحمات بی دریغ و راهنمایی های ارزشمند استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان صمیمانه تشکر و قدردانی کنم و برایشان سلامتی و تندرستی آرزو نمایم.

همچنین بدین وسیله مراتب سپاسگزاری و قدردانی خود را از جناب آقای دکتر علیزاده که مشاوره این پروژه را بر عهده داشتند، تقدیم می دارم و با سپاس از دوستان خوبم در آزمایشگاه الفین ۱ و ۲ که همواره همراهم بودند و از هیچ کمکی دریغ نکردند.

چکیده

در این پروژه اثر قالب‌های مختلف در سنتز کاتالیست SAPO-34 جهت تبدیل متانول به الفین-های سبک بررسی شد. در واقع نوع ماده‌ی قالب‌ساز پارامتر بسیار مؤثری در سنتز SAPO-34 است که بر روی بلورینگی، خلوص فاز، خواص اسیدی و در نهایت عملکرد کاتالیست در فرآیند تأثیرگذار است. به این منظور با استفاده از سه نوع قالب مختلف تترااتیل‌آمونیوم هیدروکسید، تری‌اتیل‌آمین و مورفولین با نسبت‌های مختلف مولی، ۹ نمونه کاتالیست سنتز شد. این نسبت‌های مولی با استفاده از طراحی آزمایش CCD و بر طبق فرمول $1Al_2O_3: 1P_2O_5: 0.6\ SiO_2: 2x$ TEA:2y TEAOH: 2(1-(x+y))MOR بدست آمدند. به منظور تعیین دقیق مشخصات کاتالیست از آنالیزهای XRD، SEM، FTIR، BET، NH_3-TPD، EDX استفاده شده‌است. در واقع نتایج مشخصه‌یابی از کاتالیست‌ها نشان داد غلظت بالای قالب تری‌اتیل‌آمین در داخل ژل، بلورینگی را پایین می‌آورد همچنین عدم استفاده از قالب تترااتیل‌آمونیوم‌هیدروکسید در ژل باعث می‌شود کاتالیستی با اندازه کریستال‌های بزرگ‌تر داشته باشیم.

در پایان عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک در دمای۴۱۰ $^{\circ}C$ و$WHSV= ۶/۵\ h^{-1}$بررسی شد. نتایج نشان داد بلورینگی، خلوص فاز، اندازه کریستال و خواص اسیدی به شدت بر روی عملکرد و بازده اتیلن و پروپیلن تأثیرگذار است و این خواص نیز به شدت تحت تأثیر ماده‌ی قالب ساز آلی هستند. استفاده از مخلوط این سه قالب با نسبت‌های مولی در بازه ۰/۵-۰ برای تری‌اتیل‌آمین و ۱-۰/۵ برای تترااتیل‌آمونیوم هیدروکسید کاتالیست‌هایی با بلورینگی بالا و اندازه کریستال مطلوب و در نتیجه عملکرد مناسب تولید کرد. همچنین بر اساس نتایج طراحی آزمایش مشخص شد در$x=۰/۱۷$ و $y=۰/۳۴$ (کاتالیستی با نسبت مولی ۰/۳۴TEA، ۰/۸MOR و ۰/۸۶TEAOH)، بازده اتیلن(۵۹/۲۲٪) و پروپیلن (۲۹/۰۳٪وزنی) ماکزیمم است.

کلید واژه: فرآیند MTO، الفین‌های سبک، سنتز کاتالیست،SAPO-34، نوع ماده‌ی قالب‌ساز آلی

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست جدول‌ها ..... د
فهرست شکل‌ها ..... ه

پیشگفتار ۱

فصل ۱ بررسی اهمیت تبدیل متانول به الفین های سبک ۴

۱-۱ لزوم تولید الفین های سبک ۴
۱-۲ روش های تولید الفین های سبک ۴
۱-۲-۱ شکست حرارتی در حضور بخار آب ۵
۱-۲-۲ شکست کاتالیستی حرارتی ۶
۱-۲-۳ فرایند تبدیل متانول به الفین ها ۶
۱-۳ تکنولوژی های تولید الفین از متانول ۸
۱-۳-۱ فرآیند شرکت موبیل ۸
۱-۳-۲ فرآیند شرکت UOP/Hydro ۸
۱-۴ مکانیسم فرآیند تبدیل متانول به الفین ۱۰
۱-۴-۱ تشکیل دی متیل اتر ۱۱
۱-۴-۲ تشکیل محصولات هیدروکربنی اولیه ۱۲
۱-۴-۳ شکل گیری اولفینهای سنگینتر ۱۲
۱-۵ زئولیت ها و شبه زئولیت ها ۱۳
۱-۵-۱ شبه زئولیت SAPO-34 ..... ۱۵
۱-۱-۵-۱ ساختار SAPO-34.. ..... ۱۶
۱-۱-۵-۲ خواص اسیدی شبه زئولیت SAPO-34 ..... ۱۶
۱-۱-۵-۳ سنتز شبه زئولیت های SAPO-34 ..... ۱۸
۱-۱-۵-۴ بهبود عملکرد SAPO-34 ..... ۲۰

فصل ۲ مروری بر پژوهش های پیشین ۲۲

۲-۱ پارامترهای مؤثر در سنتز کاتالیست SAPO-34: ۲۲
۲-۱-۱ منابع واکنش دهنده ها ۲۲
۲-۱-۲ ماده ی قالب ساز آلی ۲۳
۲-۱-۳ اثر سیلیسیوم در مخلوط پیش واکنش ۲۷
۲-۱-۴ حرارت دهی ۲۸
۲-۲ بهبود عملکرد کاتالیست SAPO-34 ..... ۲۹
۲-۳ عوامل مؤثر بر بازده الفین های سبک در فرآیندMTO ۳۱

۲-۳-۱ اثر خواص ساختاری کاتالیست ۳۱
۲-۳-۲ اثر دبی خوراک ۳۴
۲-۳-۳ اثر دما بر توزیع محصولات ۳۴
۲-۳-۴ اثر فشار ۳۵
۲-۳-۵ اثر افزودن آب به خوراک ۳۶
۲-۳-۶ اثر افزودن اتیلن و پروپیلن به خوراک ۳۶
فصل۳ مواد و روش ها ۳۹
۳-۱ سنتز کاتالیست SAPO-34 ۳۹
۳-۱-۱ منابع مورد استفاده در سنتز کاتالیست SAPO-34 ۳۹
۳-۱-۲ مراحل سنتز کاتالیست SAPO-34 ۳۹
۳-۱-۲-۱ تشکیل مخلوط پیش واکنش ۴۱
۳-۱-۲-۲ کریستالیزاسیون ۴۲
۳-۱-۲-۳ شستشو وبازیابی غربال مولکولی ۴۲
۳-۲ تعیین مشخصات کاتالیست ۴۲
۳-۳ شرح سیستم آزمایشگاهی فرآیند تبدیل متانول به الفین ۴۴
۳-۳-۱ بخش خوراک ۴۶
۳-۳-۲ کوره و راکتور سیستم آزمایشگاهی ۴۶
۳-۳-۳ جداسازی مایعات از محصولات گازی ۴۷
۳-۳-۴ آنالیز محصول گازی ۴۸
۳-۴ محاسبات ۴۸
۳-۴-۱ محاسبات بازده محصولات گازی ۴۸
۳-۴-۲ محاسبات WHSV ۴۹
۳-۵ طراحی آزمایش و تحلیل آماری ۴۹
۳-۵-۱ روش سطح پاسخ ۵۰
فصل ۴ نتایج و بحث ۵۳
۴-۱ نتایج مشخصه یابی نمونه ها ۵۳
۴-۱-۱ نتایج مشخصه یابی توسط پراش اشعه ایکس(XRD) ۵۳
۴-۱-۲ نتایج مشخصه یابی توسط میکروسکوپ الکترونی(SEM) ۵۶
۴-۱-۳ نتایج مشخصه یابی توسط آنالیز FTIR ۵۸
۴-۱-۴ نتایج مشخصه یابی توسط آنالیز EDX ۵۹
۴-۱-۵ نتایج مشخصه یابی توسط BET ۶۱
۴-۱-۶ نتایج مشخصه یابی NH_3-TPD ۶۲
۴-۲ نتایج آزمایشات تبدیل متانول به الفین ها ۶۴
۴-۳ تجزیه و تحلیل آماری نتایج حاصل از فرآیندMTO ۷۱
۴-۳-۱ بررسی اثر قالب تری اتیل آمین ۷۵

۴-۳-۲ بررسی اثر قالب تتراتیل آمونیوم هیدروکسید ۷۵
۴-۳-۳ بررسی اثر متقابل قالب TEAو TEAOH بر بازده اتیلن ۷۶
۴-۳-۴ بررسی اثر متقابل قالب TEAو TEAOH بر بازده پروپیلن ۷۷
۴-۳-۵ بهینه سازی بازده اتیلن و پروپیلن ۷۸
۴-۴ مقایسه نتایج به دست آمده با دیگر تحقیقات ۷۸

فصل ۵ نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۸۲

۵-۱ نتیجه‌گیری ۸۲
۵-۲ پیشنهادها ۸۲

فهرست مراجع ۸۵

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱ مراحل اولیه برای شکل گیری الفین‌های سنگین‌تر ۱۳
جدول۳-۱ مشخصات منابع مورد استفاده در سنتز SAPO-34 ..... ۴۰
جدول۳-۲ نسبت‌های استوکیومتری به‌کار رفته در سنتز نمونه‌ها ۴۱
جدول۳-۳ شرایط عملیاتی واکنش ۴۵
جدول۴-۱ درصد بلورینگی و اندازه کریستال مربوط به نمونه‌های سنتز شده ۵۵
جدول۴-۲ نتایج حاصل از آنالیز عنصری ۶۰
جدول۴-۳ نتایج حاصل از آنالیز BET ۶۲
جدول۴-۴ نتایج آزمایشات فرآیند MTO ۷۲
جدول۴-۵ آنالیز واریانس بازده اتیلن بدست آمده از طراحی آزمایش ۷۳
جدول۴-۶ آنالیز واریانس بازده اتیلن بدست آمده از طراحی آزمایش ۷۴
جدول۴-۷ نتایج بازده و محدوده اطمینان در نقطه بهینه ۷۸
جدول ۴-۸ مقایسه نتایج بدست آمده با دیگر تحقیقات ۷۹
جدول۴-۹ مقایسه نتایج بدست آمده با تحقیقات مشابه ۸۰

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱ نمودار عرضه وتقاضا برای اتیلن(a) و پروپیلن(b) ۵
شکل۱-۲ فرآیند تولید متانول از گاز طبیعی..... ۷
شکل۱-۳ منابع گاز طبیعی جهان..... ۸
شکل۱-۴ نمای کلی فرایندUOP/Hydro MTO..... ۹
شکل ۱-۵ مکانیسم تشکیل دی متیل اتر بر روی کاتالیست .ZSM-5..... ۱۱
شکل۱-۶ شماتیک واکنش ها درفرایندMTO..... ۱۲.
شکل۱-۷ ساختارچهاروجهی SiO4 و AlO4 در زئولیت..... ۱۴
شکل۱-۸ جانشینی اتم سیلیسیوم در ساختار آلومینوفسفات‌ها..... ۱۵
شکل۱-۹: ساختار SAPO-34..... ۱۶
شکل۱-۱۰ جانشینی اتم سیلیسیوم در ساختار به جای فسفر..... ۱۸
شکل۳-۱ مراحل سنتزSAPO-34..... ۴۰
شکل۳-۲ شمای کلی واحد آزمایشگاهی مورد استفاده جهت تبدیل متانول به الفین..... ۴۵
شکل۴-۱ الگوی XRD کاتالیست SAPO-34موجود در مراجع..... ۵۳
شکل۴-۲ نتایج XRD مربوط به نمونه‌های ۱ تا ۹..... ۵۴
شکل۴-۳ عکس‌های SEM مربوط به ۹ نمونه سنتز شده..... ۵۷
شکل۴-۴ نمودارهای FTIR مربوط به ۹ نمونه سنتز شده..... ۵۹
شکل۴-۵ نتایج آنالیز NH3-TPD..... ۶۳
شکل۴-۶ نمودارتغییرات بازده با زمان مربوط به S1..... ۶۶
شکل۴-۷ نمودارتغییرات بازده با زمان مربوط به S2..... ۶۶
شکل۴-۸ نمودارتغییرات بازده با زمان مربوط به S3..... ۶۷
شکل۴-۹ نمودارتغییرات بازده با زمان مربوط به S4..... ۶۸
شکل۴-۱۰ نمودارتغییرات بازده با زمان مربوط به S5..... ۶۹
شکل۴-۱۱ نمودارتغییرات بازده با زمان مربوط به S6..... ۶۹
شکل۴-۱۲ نمودارتغییرات بازده با زمان مربوط به S7..... ۷۰
شکل۴-۱۳ نمودارتغییرات بازده با زمان مربوط به S8..... ۷۱
شکل۴-۱۴ نمودارتغییرات بازده با زمان مربوط به S9..... ۷۱
شکل۴-۱۵ اثر قالب تری‌اتیل‌آمین بر روی بازده اتیلن(a) و پروپیلن(b)..... ۷۵
شکل۴-۱۶ اثر قالب تتراتیل‌آمونیوم‌هیدروکسید بر روی بازده اتیلن(a) و پروپیلن(b)..... ۷۵
شکل۴-۱۷ اثر قالب تتراتیل‌آمونیوم‌هیدروکسید و تری‌اتیل‌آمین بر بازده اتیلن..... ۷۶
شکل۴-۱۸ نمودار سه‌بعدی و برش عرضی تأثیر TEAوTEAOH بر بازده اتیلن..... ۷۶

شکل۴-۱۹ اثر قالب تترااتیل‌آمونیوم‌هیدروکسید و تری‌اتیل‌آمین بر بازده پروپیلن..... ۷۷
شکل۴-۲۰ نمودار سه‌بعدی و بش عرضی تأثیر TEAوTEAOH بر بازده پروپیلن..... ۷۷

پیشگفتار

الفین‌های سبک (اتیلن و پروپیلن) مواد کلیدی در صنعت پتروشیمی هستند و انتظار می‌رود نقش برجسته‌ای در آینده‌ی اقتصاد صنایع شیمیایی ایفا کنند. امروزه به دلیل قیمت بالای نفت خام، استفاده از گاز طبیعی به عنوان خوراک برای تولید محصولات پتروشیمی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است. از آنجایی که تکنولوژی تولید متانول از گاز طبیعی، ذغال سنگ و هر منبع کربنی دیگر در دسترس می‌باشد، واکنش تبدیل متانول به الفین‌ها دیدگاهی جدید در تبدیل سوخت‌های فسیلی به هیدروکربن‌های با ارزش می‌باشد. این روش به خصوص برای کشور ما که یکی از بزرگترین دارندگان ذخایر گازی است بسیار حائز اهمیت است. نوع کاتالیست و شرایط عملیاتی در واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک نقش بسیار زیادی در توزیع محصولات دارد. کاتالیست-های غربال مولکولی از مهمترین کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرایند می‌باشند. آلومینوفسفات‌ها دسته‌ای از غربال مولکولی می‌باشند که مانند زئولیت‌ها، از کانال‌ها و فضاهای خالی با ابعاد مولکولی تشکیل شده‌اند، اما این غربال‌های مولکولی بر خلاف زئولیت‌ها کاتیون آزاد ندارند و این کاربرد کاتالیستی آن‌ها را محدود می‌کند. جانشینی سیلیسیوم به جای برخی از اتم های فسفر در ساختار آلومینوفسفات‌ها سبب ایجاد دسته دیگری از غربال‌های مولکولی به نام سیلیکوآلومینوفسفات‌ها می‌شود. بر خلاف ساختار آلومینوفسفات‌ها ساختار سیلیکوآلومینوفسفات‌ها دارای بار منفی و به سبب آن مراکز اسیدی برونشتد می‌باشد. وجود این مراکز اسیدی سبب کاربرد این غربال‌های مولکولی در فرایندهای کاتالیستی شده‌است. در میان شبه زئولیت‌های سیلیکوآلومینوفسفات، کاتالسیت SAPO-34 دارای گزینش‌پذیری بالایی در تبدیل متانول به الفین‌های سبک می‌باشد.

پارامترهای متفاوتی در حین سنتز کاتالیست SAPO-34 وجود دارد که می تواند بر نوع فاز کریستالی تشکیل شده، اندازه ذرات، خواص اسیدی و در نهایت فعالیت کاتالیستی آن تاثیرگذار باشد و بر روی بازده الفین‌های سبک تأثیرگذارد. یکی از این پارامترها نوع ماده قالب ساز بکار رفته در سنتز این کاتالیست می‌باشد. در این پروژه سعی شده است با بکارگیری نسبت‌های متفاوت از مخلوط دو و سه ماده قالب ساز کاتالیست مناسبی با نسبت بهینه‌ای از قالب‌ها جهت فرایند تبدیل متانول به الفین‌های سبک ارائه شود.

مطالب ارائه شده در این پایان نامه به صورت زیر است:

۱- در فصل اول مقدمه‌ای از فرایند تبدیل متانول به الفین و خلاصه‌ای از چگونگی سنتز و عملکرد کاتالیستSAPO-34 در فرایند تبدیل متانول به الفین‌های سبک بیان شده است.

۲- در فصل دوم به بررسی مختصری درباره پارامترهای تأثیرگذار در سنتز کاتالیست SAPO-34 و پارامترهای مؤثر در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک که در مراجع گزارش شده است می‌پردازیم.

۳- در فصل سوم مراحل کار آزمایشگاهی که شامل ۱- سنتز کاتالیست SAPO-34 و ۲- راه‌اندازی سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده برای فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک می‌باشد، بیان شده‌است.

۴- در فصل چهارم ابتدا نتایج حاصل از تعیین مشخصات کاتالیست‌های سنتز شده ارائه و سپس به بررسی عملکرد کاتالیستی این نمونه‌ها پرداخته شده است و در آخر نتایج حاصل از طراحی آزمایش ارائه شده‌است.

۵- در فصل پنجم با توجه به مطالعات انجام شده در این پروژه نتیجه‌گیری کرده و سپس به ارائه پیشنهادات پرداخته شده‌است.

فصل اول

بررسی اهمیت تبدیل متانول به الفین‌های سبک

فصل ۱ بررسي اهميت تبديل متانول به الفين‌هاي سبک

۱-۱ لزوم توليد الفين‌هاي سبک

الفین های سبک مانند اتیلن، پروپیلن و بوتیلن مواد واسطه‌ی مهمی برای صنایع پتروشیمیایی محسوب می‌شوند که جهت تهیه‌ی پلی اتیلن، پلی پروپیلن و... مورد استفاده قرار می‌گیرند. اتیلن ماده‌ی اولیه جهت تولید بسیاری از مواد پایین دستی صنایع پتروشیمی مورد استفاده قرار می-گیرد. از زمانیکه اتیلن از مواد نفتی به صورت صنعتی تهیه شده است، جای استیلن را به عنوان ماده اولیه در بسیاری از موارد گرفته است. اتیلن جهت تهیه پلیمرها، اکسید اتیلن، استایرن، اتیلن گلایکول و پلی وینیل کلراید مورد استفاده قرار می‌گیرد.

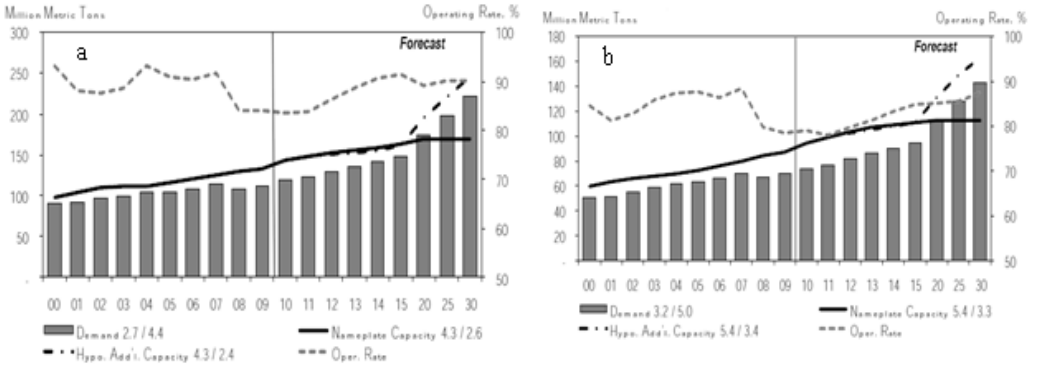
پروپیلن نیز یکی از محصولات کلیدی پتروشیمی است که به عنوان خوراک برای تولید پلیمرهای مختلف و محصولات میانی به کار می‌رود. مهمترین مشتقات پروپیلن شامل پلی‌پروپیلن، آکریلونیتریل، اکسید پروپیلن، فنول، اسید آکریلیک، ایزوپروپیل الکل و دیگر مواد واسطه‌ی مختلف که در نهایت به صورت مواد مورد نیاز صنایع الکترونیک، خودروسازی، ساختمان‌سازی، بسته‌بندی و نظیر آن مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌باشند[۱-۴]. شکل ۱-۱ میزان عرضه و تقاضای اتیلن و پروپیلن را نشان می‌دهد.

۱-۲ روش‌هاي توليد الفين‌هاي سبک

الفین‌ها را می‌توان با استفاده از چندین فرآیند و خوراک‌های متفاوت، تولید کرد. تمامی این فرایندها در این مورد که تعدادی محصول اصلی و محصول جانبی تولید می کنند، اشتراک دارند. فرایندهایی چون شکست با بخار[1](پیرولیز) هیدروکربن‌ها(اتان، نفتا و گازوئیل)، شکست

[1] Steam Cracking

کاتالیستی بسترسیال[1] و هیدروژن‌زدایی پارافین‌ها[2] از روش‌های اصلی و تجاری تولید الفین‌ها هستند. علاوه بر این سه فرآیند اصلی، فرایندهای دیگری نظیر جفت شدن اکسایشی متان[3]، هیدروژن‌زدایی اکسایشی هیدروکربن‌ها[4]، شکست کاتالیستی حرارتی[5] و تبدیل متانول به الفین‌ها[6] نیز از فرآیندهای موجود جهت تولید الفین‌ها (الفین‌های سبک) می‌باشند که امروزه بسیار مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل۱-۱ نمودار عرضه وتقاضا برای اتیلن(a) و پروپیلن(b)[۱]

۱-۲-۱ شکست حرارتي در حضور بخار آب

شکست حرارتی (پیرولیز) خوراک‌های هیدروکربنی مهمترین و اصلی‌ترین منبع تولید الفین-های سبک می‌باشد. خوراک‌های هیدروکربنی مورد استفاده در این فرایند شامل اتان، نفتا و گازوئیل می‌باشد. البته می‌توان از خوراک‌های دیگری نظیر پروپان و دیگر هیدروکربن‌ها نیز استفاده نمود. اگرچه نوع خوراک تأثیری بر روند فرآیند ندارد، اما بر توزیع محصولات تأثیرگذار است؛ به طوری که خوراک‌های با وزن مولکولی کمتر مانند اتان، اتیلن بیشتری تولید می‌کنند و با

[1] Fluid Catalytic Cracking (FCC)
[2] Paraffins Dehydrogenation
[3] Oxidative Coupling of Methane (OCM)
[4] Oxidative Dehydrogenation Hydrocarbons (ODH)
[5] Thermal Catalytic Cracking (TCC)
[6] Methanol to Olefins (MTO)

سنگین‌تر شدن خوراک از بازده اتیلن تولیدی کاسته و بر بازده پروپیلن افزوده می‌شود در این روش بازدهی اتیلن و پروپیلن به ترتیب بین ۵۵-۲۴٪ و ۱۸-۱/۵٪ می‌باشد که این میزان بازدهی به خوراک ورودی و شرایط عملیاتی بستگی دارد[۵و ۶]. از مشکلات موجود در فرایند شکست حرارتی در حضور بخار، مصرف زیاد انرژی می‌باشد. به علت انجام عملیات شکست در دمای بالا (۷۰۰- ۱۰۰۰°C)، نزدیک به ۴۰٪ از کل انرژی فرایند پتروشیمی، در شکست با بخار مصرف می-شود. در نتیجه تولید گازهای گلخانه‌ای از قبیل CO_2 و CH_4 و ساطع شدن آن در اتمسفر هوا از جمله مشکلات مهم زیست‌محیطی می‌باشد[۷].

۱-۲-۲ شکست کاتالیستي حرارتي

این فرایند مشابه فرایند شکست حرارتی بوده با این تفاوت که ذرات کاتالیست درون راکتور، به صورت بستر ثابت قرار می‌گیرد. فرایند شکست کاتالیستی حرارتی علاوه بر این که مزایای شکست حرارتی را دارد، دارای مزایای ویژه خود از قبیل استفاده محدوده وسیعی از خوراک، افزایش بازده و انتخابگری برای تولید اولفین‌ها، کاهش هزینه انرژی و انعطاف‌پذیری فرایند در توزیع محصولات به نحو دلخواه است. کاتالیست توانایی کاهش انرژی فعالسازی برای پیوند C-C را داراست و درنتیجه فرآیند شکست می‌تواند در دمای ملایم‌تری در مقایسه با شکست حرارتی انجام شود. کاهش دمای مورد نیاز منجر به کاهش در تولید گازهای گلخانه‌ای نیز می‌گردد که در مورد آن از جانب سازمان‌های محیط زیست قوانین سختگیرانه‌ای قرار داده شده است. از طرف دیگر کاتالیست توانایی بهبود انتخاب‌پذیری را جهت تولید محصولات مطلوب مثل پروپیلن داراست. حتی در شرایط عملیاتی مشابه با شکست حرارتی معمول، بازده اولفین‌ها به وسیله تکنولوژی پیرولیز کاتالیستی حداقل ۱۵٪ افزایش می‌یابد[۸].

۱-۲-۳ فرایند تبدیل متانول به الفین ها

در طی سه دهه اخیر، روش‌ها و مسیرهای مختلفی، مستقیم و غیر مستقیم، برای تبدیل گاز طبیعی به سوخت‌های با ارزش و محصولات پتروشیمی بررسی شده است. در واقع می توان گاز