



دانشکده مکانیک

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی

عنوان

توسعه مدل سینتیکی برای فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن با استفاده
از نانو کاتالیزور زئولیت بهبود یافته

اساتید راهنما

دکتر علیقلی نیائی - دکتر علی فرضی

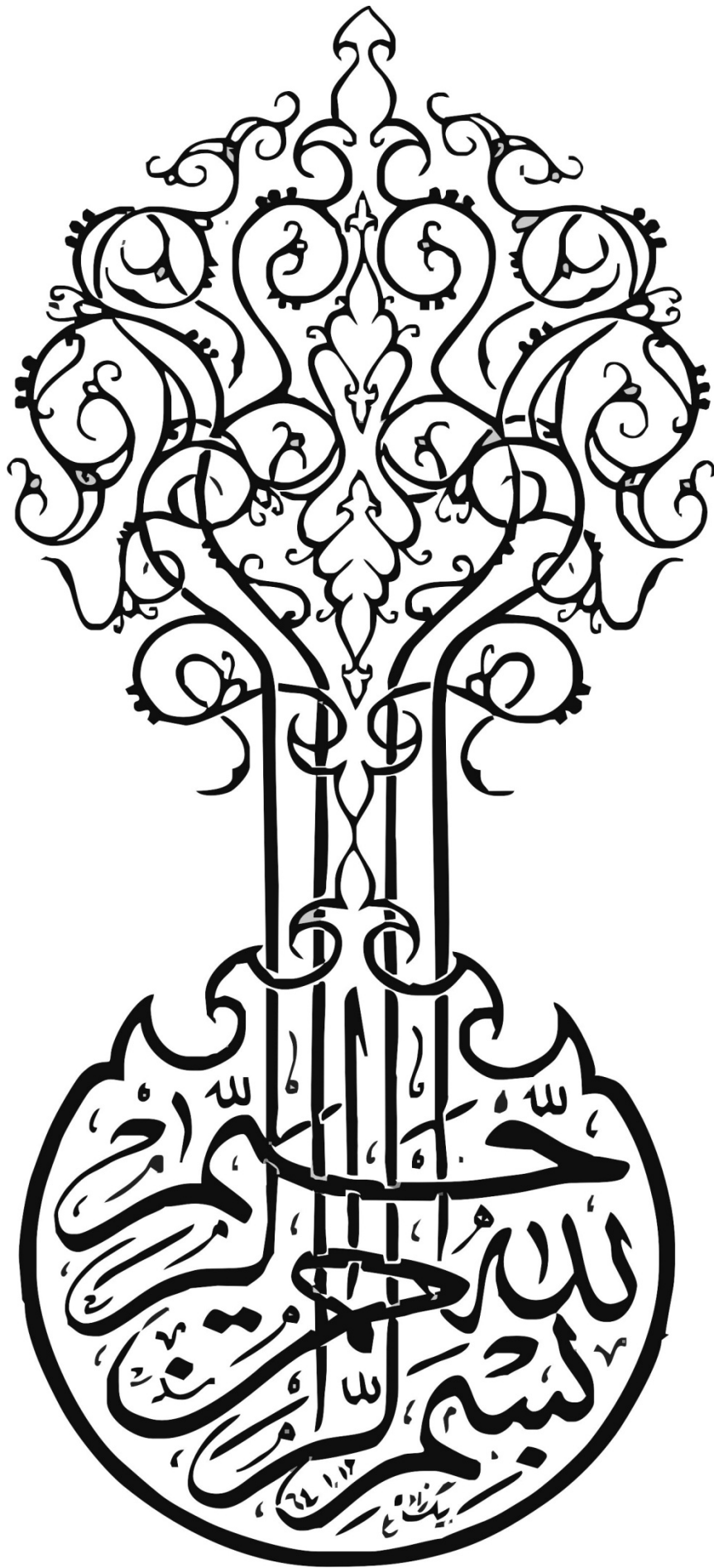
استاد مشاور

دکتر رحیم خوشبختی سرای

پژوهشگر

ناصر هادی

بهمن ماه ۱۳۹۰



با تقدیر و تشکر از:

- جناب آقای دکتر علیقلی نیائی استاد گرانقدر راهنمای اول به خاطر سرپرستی و راهنمایی - های ارزنده شان در طول مراحل انجام پایاننامه
- جناب آقای دکتر علی فرضی استاد گرانقدر راهنمای دوم به خاطر سرپرستی و راهنماییهای سازنده شان
- جناب آقای دکتر رحیم خوشبختی سرای استاد گرانقدر مشاور، به خاطر راهنمایی پایاننامه
- جناب آقای دکتر حسن اقدسی نیا به خاطر قبول زحمت داوری پایاننامه
- جناب آقای دکتر علیقلی نیائی، مدیریت محترم گروه مهندسی شیمی
- جناب آقای دکتر محمد تقی شروانی تبار ریاست محترم دانشکده مکانیک
- جناب آقای دکتر محبوب خواه، معاونت محترم آموزشی دانشکده
- جناب آقای دکتر سید محمد سید محمودی معاونت محترم پژوهشی دانشکده
- اساتید محترم دانشکده شیمی و دانشکده مکانیک که در مراحل مختلف تحصیل در طول دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد از محضر علمی ایشان بهره مند شده ام.
- کارکنان محترم دانشکده شیمی و مکانیک در بخشهای مختلف اداری، آموزشی و خدماتی
- مسئول محترم آزمایشگاه خدماتی دانشکده شیمی جناب آقای دکتر زارع و آقای شریفی
- دوستان هم آزمایشگاهی آقایان حسینی، موسوی، نوایی، رزاقی، آق بلاغی، امان پور، ایزد خواه، حیدری
- سرکارخانمها پناهی، خوئینی، مسعودی، شایگان، بابایی، عارفی
- تمام دوستان عزیزم در دانشکده شیمی و مکانیک
- و همچنین از تمام کسانی که به نحوی در پیشبرد این کار پژوهشی سهیم بوده اند.

با سپاس و قدر دانی مخصوص از

جناب آقای دکتر علیقلی نیائی

به خاطر سرپرستی و راهنمایی پایان نامه

تقدیم به

خانواده عزیزم،

پدر بزرگوارم،

مادر مهربانم.

که همواره یار و یاور من در تمام مراحل زندگی بوده اند.

نام: ناصر	نام خانوادگی دانشجو: هادی
<p>عنوان پایان نامه: توسعه مدل سینتیکی برای فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن با استفاده از نانو کاتالیزور زئولیت بهبود یافته</p>	
<p>اساتید راهنما: دکتر علیقلی نیائی – دکتر علی فرضی استاد مشاور: دکتر رحیم خوشبختی سرای</p>	
<p>مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: مهندسی شیمی گرایش: پیشرفته دانشگاه: دانشگاه تبریز دانشکده: مکانیک تاریخ فارغ التحصیلی: بهمن ماه ۱۳۹۰ تعداد صفحه: ۱۳۶</p>	
<p>کلید واژه ها: مدل سینتیکی، تبدیل متانول به پروپیلن، مکانیسم لامپ، مکانیسم استخر هیدروکربنی، الگوریتم ژنتیک هیبریدی، نانو ساختار زئولیتی (H-ZSM-5) اصلاح شده</p>	
<p>چکیده</p> <p>بحران دسترسی به منابع نفت خام، بشر را وادار به یافتن روش‌های جدید برای تأمین انرژی مورد نیاز خود و تولید مواد استراتژیکی کرد که قبلاً از نفت خام به دست می‌آمد. یکی از این مواد استراتژیکی، پروپیلن می‌باشد که امروزه به طور گسترده در صنایع تبدیلی گاز و صنایع پتروشیمی به کار می‌رود. پروپیلن به عنوان خوراک بسیار مهمی برای تولید انواع پلاستیک‌های پرکاربرد از قبیل: پلی پروپیلن، پلی آکریلونیتریل، اکرولین، اکریلیک اسید و غیره مطرح می‌باشد. این پلاستیک‌ها، به سرعت جایگزین مواد غیر پلاستیکی از قبیل چوب و فلز شدند. بنابراین بازار تقاضا برای پروپیلن به سرعت در حال رشد است. در چند سال اخیر، فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن به عنوان یک روش نو در راستای تولید پروپیلن مطرح شده است. از آنجایی که متانول از طریق گاز سنتز (مخلوط CO و H₂) به دست آمده از گاز طبیعی و ذغال سنگ تولید می‌شود، لذا با این روش وابستگی به خوراک نفت خام و برش‌های نفتی تا حدود زیادی از میان می‌رود و با توجه به فراوانی منابع گاز طبیعی در کشورمان، می‌توان در آینده بر روی این روش به عنوان یک روش اقتصادی، برای تولید ماده استراتژیکی پروپیلن حساب کرد.</p> <p>در این کار به خاطر یافتن کاتالیزور بهینه برای تولید پروپیلن از طریق فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن، از عنصر فسفر و تعدادی از فلزات، جهت اصلاح نانو کاتالیزورهای H-ZSM-5 استفاده شد. نانو ساختار زئولیت H-ZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم ۲۰۰ به عنوان پایه کاتالیزورها به کار رفت. فعالیت کاتالیزور با افزودن یک درصد وزنی از کلسیم، منگنز، کروم، آهن، نیکل، نقره، سریم و عنصر فسفر بهبود یافت. بالاترین انتخاب پذیری برای پروپیلن از طریق کاتالیزور Mn1%/H-ZSM-5 به دست آمد. یک راکتور ایزوترمال، بستر ثابت و جریان قالبی (Plug flow) برای انجام آزمایش‌ها به کار برده شد. مخلوط آب و متانول با نسبت مولی ۸۰٪ به ۲۰٪ به عنوان خوراک فرآیند استفاده شد. دمای واکنش در بازه ۵۵۰-۳۵۰ °C بود. سه دبی مختلف برای خوراک متانول به کار برده شد: ۲/۵۱ gr.h⁻¹، ۵/۴۲ gr.h⁻¹ و ۸/۱۷ gr.h⁻¹. یک مکانیسم واکنش بر اساس تلفیقی از تئوری‌های استخر هیدروکربنی و ترکیب مکانیسم‌های</p>	

متیلاسیون / شکست (کراکینگ) برای واکنش تبدیل متانول به پروپیلن، پیشنهاد گردید. رفتار راکتور به صورت ریاضی، مدل‌سازی شد و الگوریتم ژنتیک هیبریدی برای تخمین پارامترهای سینتیکی، به کار گرفته شد. توافق خوبی بین داده‌های تجربی و نتایج به دست آمده از مدل‌سازی راکتور برقرار بود. وابستگی پارامترهای سینتیکی به دمای واکنش به وسیله رابطه اصلاح شده آرنیوس مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر دما بر انتخاب پذیری پروپیلن مورد مطالعه قرار گرفت.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۱	۱-۱- اهمیت موضوع
۱	۲-۱- پیدایش فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن و تاریخچه آن
۲	۳-۱- تفاوت‌های دو فرآیند MTO و MTP
۳	۴-۱- بررسی کاتالیزورهای مورد استفاده در فرآیند متانول به الفین‌ها
۴	۵-۱- تکنولوژی‌های صنعتی تولید الفین‌های سبک از متانول
۵	۱-۵-۱- فرآیند موبیل
۵	۲-۵-۱- فرآیند یو او پی/ هیدرو نورسک
۷	۳-۵-۱- فرآیند لورگی

فصل دوم: بررسی منابع

۹	۱-۲- بررسی انواع کاتالیزورهای بهبود یافته برای فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها
۱۳	۲-۲- بررسی مکانیسم واکنش MTO و MTP
۱۳	۱-۲-۲- تشکیل دی متیل اتر
۱۴	۲-۲-۲- تشکیل پیوند اولیه کربن-کربن
۱۴	۱-۲-۲-۲- مکانیسم تشکیل یون کاربنیوم
۱۵	۲-۲-۲-۲- مکانیسم تشکیل تری متیل اکسونیوم
۱۵	۳-۲-۲-۲- تشکیل یون کاربن
۱۶	۳-۲-۲- تبدیل محصول‌های اولیه به الفین‌ها
۱۶	۳-۲- مکانیسم استخر هیدروکربنی
۱۸	۴-۲- مکانیسم ارائه شده توسط کارشولم و همکارانش
۱۹	۵-۲- مکانیسم ارائه شده توسط وو و همکارانش
۲۰	۶-۲- هدف از ارائه و بررسی مدل سینتیکی
۲۱	۷-۲- بررسی مدل‌های سینتیکی فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها
۲۱	۸-۲- مکانیسم‌های ارائه شده برای واکنش تبدیل متانول به الفین‌ها
۲۳	۹-۲- مدل‌های سینتیکی ارائه شده برای واکنش تبدیل متانول به الفین‌ها
۲۳	۱-۹-۲- مدل سینتیکی چن و ریگان

۲۴	۲-۹-۲- مدل سینتیکی چانگ
۲۹	۳-۹-۲- تحقیق‌های انجام شده توسط اونو و موری
۳۰	۱-۳-۹-۲- مکانیسم مرحله اول فرآیند پیشنهاد شده توسط اونو و موری
۳۱	۲-۳-۹-۲- مکانیسم مرحله دوم فرآیند ارائه شده توسط اونو و موری
۳۴	۴-۹-۲- مدل شیپر و کرامبک در رابطه با غیر فعال شدن کاتالیزور
۳۶	۵-۹-۲- مدل سینتیکی سدران و همکارانش
۳۹	۶-۹-۲- مدل سینتیکی میهاییل و همکارانش
۴۰	۱-۶-۹-۲- واکنش‌های اولیه متانول و دی متیل اتر
۴۰	۲-۶-۹-۲- تشکیل الفین‌های سبک از یون کاربن
۴۰	۳-۶-۹-۲- تشکیل الفین‌های سنگین‌تر
۴۱	۴-۶-۹-۲- به وجود آمدن متان
۴۱	۵-۶-۹-۲- تعادل الفین‌ها و یون‌های کاربنیوم سنگین‌تر
۴۱	۶-۶-۹-۲- تشکیل الفین‌های سنگین‌تر از یون‌های کاربنیوم و الفین‌های سبک
۴۱	۷-۶-۹-۲- تشکیل پارافین‌ها و دی‌ان‌ها
۴۲	۸-۶-۹-۲- تشکیل پارافین‌ها و سیکلو دی‌ان‌ها از دی‌ان‌ها
۴۲	۹-۶-۹-۲- تشکیل آروماتیک‌ها و پارافین‌ها از سیکلو دی‌ان‌ها
۴۲	۱۰-۶-۹-۲- واکنش‌های متراکم‌سازی و دو حلقه‌ای شدن بنزن
۴۳	۱۱-۶-۹-۲- واکنش‌های آلکیلاسیون ترکیبات آروماتیکی
۴۳	۱۲-۶-۹-۲- واکنش‌های تجزیه پارافین‌ها به الفین‌ها و متان
۴۳	۷-۹-۲- مدل بوس و همکارانش
۴۵	۸-۹-۲- مدل گایوبو و همکارانش
۴۸	۹-۹-۲- مدل الوهابی و فرومنت
۴۹	۱-۹-۹-۲- مرحله تشکیل دی متیل اتر
۴۹	۲-۹-۹-۲- مرحله تشکیل متان
۴۹	۳-۹-۹-۲- مرحله تشکیل الفین‌ها
۵۰	۱۰-۲- اهداف پروژه حاضر

فصل سوم: مواد و روش‌ها

- ۵۲ ۱-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده
- ۵۴ ۲-۳- نحوه تهیه کاتالیزورهای اصلاح شده
- ۵۴ ۱-۲-۳- اصلاح کاتالیزور تجاری به فرم پروتونی آن
- ۵۵ ۲-۲-۳- اصلاح کاتالیزور پروتون دار شده با افزودن عنصر فسفر و فلزات مختلف به آن
- ۵۷ ۳-۳- دستگاه‌های مورد استفاده
- ۵۷ ۱-۳-۲- دستگاه طیف سنجی پراش اشعه ایکس
- ۵۸ ۲-۳-۳- میکروسکوپ الکترونی پویشی
- ۵۸ ۳-۳-۳- دستگاه کروماتوگرافی گازی
- ۶۰ ۴-۳- سیستم آزمایشگاهی فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن
- ۶۲ ۱-۴-۳- میکرو پمپ
- ۶۴ ۲-۴-۳- پیش گرمکن الکتریکی
- ۶۴ ۳-۴-۳- سیستم کندانسور برای میعان هیدروکربن‌های سنگین‌تر
- ۶۵ ۴-۴-۳- جمع آوری محصولات
- ۶۵ ۳-۵- بررسی تأثیر کاتالیزورهای اصلاح شده روی توزیع محصولات به خصوص پروپیلن
- ۶۶ ۳-۶- آنالیز محصولات توسط کروماتوگرافی گازی
- ۶۶ ۳-۶-۱- آنالیز محصولات گازی
- ۶۹ ۳-۶-۲- آنالیز محصولات مایع
- ۷۰ ۳-۶-۱- تعیین درصد تبدیل متانول
- ۷۴ ۳-۶-۲- آنالیز محصولات مایع به منظور تعیین هیدروکربن‌های سنگین موجود در آن
- ۷۶ ۳-۷- نرم‌افزار مورد استفاده
- ۷۷ ۳-۷-۱- نرم‌افزار MATLAB
- ۷۷ ۳-۷-۲- بخش‌های مختلف MATLAB
- ۷۹ ۳-۷-۳- الگوریتم ژنتیک
- ۸۱ ۳-۷-۱- اصطلاحات مورد استفاده در الگوریتم ژنتیک
- ۸۳ ۳-۷-۲- نحوه عملکرد الگوریتم ژنتیک
- ۸۵ ۳-۷-۳- مقایسه روش‌های بهینه سازی کلاسیک ریاضی با روش‌های هوشمند
- ۸۵ ۳-۷-۴- طرح کلی الگوریتم ژنتیک

فصل چهارم: نتایج و بحث

- ۸۸ ۱-۴- شناسایی کاتالیزور
- ۸۸ ۱-۱-۴- شناسایی کاتالیزور با استفاده از نتایج اسپکتروسکوپی پراش اشعه ایکس
- ۸۹ ۲-۱-۴- شناسایی کاتالیزور با تصاویر میکروسکپ الکترونی پویشی
- ۹۱ ۲-۴- توسعه مدل سینتیکی بر پایه آزمایش‌های کاتالیزور H-ZSM-5
- ۹۳ ۱-۲-۴- مکانیسم انجام واکنش
- ۹۴ ۲-۲-۴- مدل‌سازی راکتور
- ۹۹ ۳-۴- تأثیر دما بر انتخاب پذیری اتیلن و پروپیلن با استفاده از کاتالیزور HZSM5
- ۱۰۰ ۴-۴- عملکرد کاتالیزورهای اصلاح شده با برخی فلزات و فسفر در تولید پروپیلن
- ۱۰۳ ۵-۴- توسعه مدل سینتیکی بر پایه آزمایش‌های کاتالیزور Mn1%/H-ZSM-5
- ۱۰۵ ۱-۵-۴- مدل‌سازی ریاضی راکتور
- ۱۰۵ ۲-۵-۴- مکانیسم پیشنهاد شده برای واکنش MTP بر روی Mn1%/H-ZSM-5
- ۱۰۸ ۳-۵-۴- مدل سینتیکی ارائه شده بر پایه آزمایش‌های Mn1%/H-ZSM-5
- ۱۱۷ ۶-۴- کاتالیزورهای اصلاح شده با درصد‌های مختلف فسفر
- ۱۱۸ ۱-۶-۴- کاتالیزورهای اصلاح شده با فسفر به روش تلقیح خشک
- ۱۲۰ ۲-۶-۴- کاتالیزورهای اصلاح شده با فسفر به روش تلقیح تر
- ۱۲۱ ۳-۶-۴- مقایسه درصد مولی پروپیلن در دو حالت تلقیح تر و خشک
- ۱۲۲ ۷-۴- کاتالیزورهای اصلاح شده با درصد‌های مختلف منگنز- فسفر
- ۱۲۴ ۱-۷-۴- مقایسه درصد مولی اتیلن، پروپیلن و بوتن کاتالیزورهای ترکیبی منگنز- فسفر
- ۱۲۴ ۸-۴- کاتالیزورهای اصلاح شده با درصد‌های مختلف منگنز
- ۱۲۶ ۱-۸-۴- مقایسه درصد‌های مولی محصول‌های عمده، به دست آمده از کاتالیزورهای منگنز
- ۱۲۷ ۹-۴- کاتالیزورهای اصلاح شده دوفلزی
- ۱۲۸ ۱۰-۴- توسعه مدل سینتیکی بر پایه آزمایش‌های کاتالیزور Mn8%-Ce1%/H-ZSM-5
- ۱۳۰ ۱-۱۰-۴- مدل‌سازی ریاضی راکتور
- ۱۳۰ ۲-۱۰-۴- مکانیسم پیشنهادی برای واکنش MTP بر روی Mn8%-Ce1%/H-ZSM-5
- ۱۳۰ ۳-۱۰-۴- مدل سینتیکی ارائه شده بر پایه آزمایش‌های Mn8%-Ce1%/H-ZSM-5

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۱۳۵	۱-۵- نتیجه گیری
۱۳۶	۲-۵- پیشنهادات
۱۳۷	مراجع

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱- فرآیند طراحی شده توسط شرکت یو او پی برای تبدیل متانول به الفین ها
۶	شکل ۱-۲- نمودار جریان در تکنولوژی یو او پی [۵]
۷	شکل ۱-۳- شماتیک فرآیند لورگی [۷]
۱۰	شکل ۲-۱- سیستم کانال های ZSM-11
۱۰	شکل ۲-۲- سیستم کانال های ZSM-5
۱۰	شکل ۲-۳- ساختار حفرات ZSM-48
۱۱	شکل ۲-۴- تصویر SEM گرفته شده از عملیات قلیایی انجام شده بر روی کاتالیزور زئولیت [۲]
۱۲	شکل ۲-۵- توزیع محصولات برای کاتالیزورهای بهبود یافته توسط لیو و همکارانش [۱]
۱۳	شکل ۲-۶- تولید اولیه دی متیل اتر حاصل از آلکیلاسیون متانول
۱۴	شکل ۲-۷- مکانیسم واکنش برای تشکیل دی متیل اتر به وسیله آب زدایی از متانول بر روی ZSM-5
۱۵	شکل ۲-۸- مکانیسم تشکیل تری متیل اکسونیوم
۱۶	شکل ۲-۹- تولید اتیلن از طریق متیل اتیل اتر
۱۷	شکل ۲-۱۰- مکانیسم استخر هیدروکربنی
۱۹	شکل ۲-۱۱- مکانیسم ارائه شده توسط کارشولم و همکارانش [۳۷]
۲۰	شکل ۲-۱۲- مسیر واکنش پیشنهاد شده توسط وو و همکارانش برای تولید پروپیلن در واکنش تبدیل متانول به پروپیلن [۳۸]
۲۰	شکل ۲-۱۳- مسیر واکنش پیشنهاد شده توسط وو و همکارانش برای تولید اتیلن در واکنش تبدیل متانول به پروپیلن [۳۸]
۲۹	شکل ۲-۱۴- مقایسه مسیرهای واکنش به صورت تئوری و تجربی برای تبدیل متانول به هیدروکربن ها [۴۲]
۳۰	شکل ۲-۱۵- تجزیه گروه های متوکسیل که منجر به تشکیل هیدروکربن ها می شود
۳۱	شکل ۲-۱۶- دو ساختار رزونانس گروه متوکسیل موجود در سطح زئولیت
۳۲	شکل ۲-۱۷- درصد توزیع محصولات در برابر زمان واکنش [۳۳]

- شکل ۲-۱۸- تغییرات ترکیب محصول گازی در دمای ۵۱۲ کلوین [۳۳] ۳۳
- شکل ۲-۱۹- ترکیب فاز گازی مخلوطی از متانول با فشار جزئی ۷.۳۱ و اتیلن با فشار جزئی ۰.۳۹ کیلوپاسکال در دمای ۵۱۲ کلوین [۳۳] ۳۳
- شکل ۲-۲۰- تغییرات بازده تولید هیدروکربن‌ها بر حسب زمان برای خوراک‌های مختلف [۳۳] ۳۴
- شکل ۲-۲۱- رفتار پارامتریک معادلات دیفرانسیل ۲-۳۷- الف و ۲-۳۷- ب ۳۹
- شکل ۲-۲۲- طرح سینتیکی ارائه شده توسط بوس و همکارانش [۳۹] ۴۴
- شکل ۲-۲۳- طرح سینتیکی اول گایوبو [۴۸] ۴۶
- شکل ۲-۲۴- طرح سینتیکی دوم و ساده شده گایوبو [۴۸] ۴۸
- شکل ۳-۱- پیک‌های استاندارد بدست آمده از نمونه حاوی ۹۰٪ مولی پروپیلن ۵۹
- شکل ۳-۲- طرح شماتیک سیستم آزمایشگاهی تبدیل کاتالیتیکی متانول به پروپیلن ۶۱
- شکل ۳-۳- تصویری از میکرو پمپ و سرنگ شیشه ای ۶۳
- شکل ۳-۴- پیک‌های استاندارد به دست آمده از دستگاه GC آزمایشگاه پژوهش‌های نفت و فرآیندهای شیمیایی دانشکده شیمی که از تزریق گاز کراکینگ شده واحد الفین پتروشیمی تبریز حاصل شده است ۶۷
- شکل ۳-۵- پیک‌های به دست آمده از دستگاه GC آزمایشگاه پژوهش‌های نفت و فرآیندهای شیمیایی دانشکده شیمی که از تزریق نمونه گازی فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن بر روی کاتالیزور Ce/H-ZSM-5 حاصل شده است ۶۸
- شکل ۳-۶- پیک‌های نمونه استاندارد برای آنالیز متانول در فاز مایع ۷۱
- شکل ۳-۷- کروماتوگرام حاصل از تزریق محصول مایع کاتالیزور Mn8% -Fe1%/H-ZSM-5 ۷۳
- شکل ۳-۸- کروماتوگرام حاصل از تزریق محصول مایع کاتالیزور Ce1%/H-ZSM-5 ۷۵
- شکل ۳-۹- نتایج آنالیز محصولات مایع توسط آزمایشگاه پتروشیمی تبریز ۷۵
- شکل ۴-۱- پراش اشعه ایکس برای کاتالیزور ZnO/H-ZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم ۲۰۰ ۸۹
- شکل ۴-۲- تصاویر SEM ZnO/H-ZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم ۲۰۰ ۸۹
- شکل ۴-۳- تصاویر SEM ZnO/H-ZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم ۲۰۰ ۹۰
- شکل ۴-۴- مسیر پیشنهادی واکنش برای کاتالیزور H-ZSM-5 تحت سه دمای ۳۵۰، ۴۵۰ و ۵۵۰ ۹۴
- شکل ۴-۵- تغییرات درصد مولی محصولات و واکنش دهنده‌ها بر حسب طول رآکتور در دمای ۳۵۰ ۹۷
- شکل ۴-۶- تغییرات درصد مولی محصولات و واکنش دهنده‌ها بر حسب طول رآکتور در دمای ۴۵۰ ۹۸
- شکل ۴-۷- تغییرات درصد مولی محصولات و واکنش دهنده‌ها بر حسب طول رآکتور در دمای ۵۵۰ ۹۸
- شکل ۴-۸- تأثیر دما بر روی درصد مولی تولید پروپیلن و اتیلن با کاتالیزور H-ZSM-5(Si/Al=200) ۹۹
- شکل ۴-۹- توزیع محصولات کاتالیزورهای اصلاح شده مختلف HZSM-5 (Si/Al=200) ۱۰۲

- شکل ۴-۱۰- توزیع کسر جرمی الفین‌ها و پارافین‌ها بر حسب زمان ماند خوراک در رآکتور؛ (دمای 400°C) ۱۱۴
- شکل ۴-۱۱- توزیع کسر جرمی الفین‌ها و پارافین‌ها بر حسب زمان ماند خوراک در رآکتور؛ (دمای 430°C) ۱۱۴
- شکل ۴-۱۲- توزیع کسر جرمی الفین‌ها و پارافین‌ها بر حسب زمان ماند خوراک در رآکتور؛ (دمای 460°C) ۱۱۵
- شکل ۴-۱۳- توزیع کسر جرمی الفین‌ها و پارافین‌ها بر حسب زمان ماند خوراک در رآکتور؛ (دمای 490°C) ۱۱۵
- شکل ۴-۱۴- توزیع کسر جرمی الفین‌ها و پارافین‌ها بر حسب زمان ماند خوراک در رآکتور؛ (دمای 520°C) ۱۱۶
- شکل ۴-۱۵- توزیع کسر جرمی الفین‌ها و پارافین‌ها بر حسب زمان ماند خوراک در رآکتور؛ (دمای 550°C) ۱۱۶
- شکل ۴-۱۶- تأثیر دمای واکنش بر درصد جرمی پروپیلن و اتیلن بر روی کاتالیزور Mn/H-ZSM-5 ۱۱۷
- شکل ۴-۱۷- نمودار توزیع محصولات بر روی کاتالیزورهای اصلاح شده با فسفر به روش تلقیح خشک ۱۱۸
- شکل ۴-۱۸- نمودار درصد مولی اتیلن، پروپیلن و بوتن بر روی کاتالیزورهای اصلاح شده با فسفر به روش تلقیح خشک ۱۱۹
- شکل ۴-۱۹- نمودار توزیع محصولات بر روی کاتالیزورهای اصلاح شده با فسفر به روش تلقیح تر ۱۲۰
- شکل ۴-۲۰- مقایسه در صد مولی اتیلن، پروپیلن و بوتن کاتالیزورهای فسفر دار شده به روش تلقیح تر ۱۲۱
- شکل ۴-۲۱- مقایسه در صد مولی پروپیلن در دو حالت تلقیح تر و خشک ۱۲۲
- شکل ۴-۲۲- نمودار توزیع محصولات بر روی کاتالیزورهای اصلاح شده ترکیبی منگنز- فسفر ۱۲۳
- شکل ۴-۲۳- مقایسه در صد مولی اتیلن، پروپیلن و بوتن بدست آمده از کاتالیزورهای ترکیبی منگنز- فسفر ۱۲۴
- شکل ۴-۲۴- نمودار توزیع محصولات بر روی کاتالیزورهای اصلاح شده با درصدهای مختلف منگنز ۱۲۵
- شکل ۴-۲۵- مقایسه در صد مولی اتیلن، پروپیلن و بوتن بدست آمده از کاتالیزورهای منگنز با درصدهای مختلف ۱۲۷
- شکل ۴-۲۶- نمودار توزیع محصولات بدست آمده از کاتالیزورهای اصلاح شده دو فلزی ۱۲۸
- شکل ۴-۲۷- نحوه اجرای الگوریتم ژنتیک هیبریدی؛ نمایشگر متوسط و بهترین نتیجه در هر نسل ۱۳۱
- شکل ۴-۲۸- توزیع کسر جرمی الفین‌ها و پارافین‌ها بر حسب زمان ماند خوراک در رآکتور؛ دمای 440°C ۱۳۳
- شکل ۴-۲۹- توزیع کسر جرمی الفین‌ها و پارافین‌ها بر حسب زمان ماند خوراک در رآکتور؛ دمای 470°C ۱۳۳
- شکل ۴-۳۰- توزیع کسر جرمی الفین‌ها و پارافین‌ها بر حسب زمان ماند خوراک در رآکتور؛ دمای 500°C ۱۳۴

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۸	جدول ۱-۱- مقایسه شرایط عملکردی تکنولوژی‌های صنعتی
۲۸	جدول ۱-۲- تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها در دمای 370°C در فشارهای مختلف [۴۲]
۵۳	جدول ۱-۳- مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده جهت انجام آزمایش‌ها

- ۵۳ جدول ۳-۲- مشخصات فیزیکی پایه زئولیت به کار رفته (برگرفته از کاتالوگ شرکت زئوکم)
- ۶۰ جدول ۳-۳- برنامه دمایی برای آنالیز محصول مایع
- ۶۳ جدول ۳-۴- نتایج کالیبراسیون میکرو پمپ
- ۶۷ جدول ۳-۵- زمان بازداری و درصد مولی هریک از مواد موجود در نمونه گاز شکسته شده واحد الفین پتروشیمی تبریز
- ۶۹ جدول ۳-۶- زمان بازداری و درصد مولی هریک از مواد موجود در نمونه گاز فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن بر روی کاتالیزور Ce1%/H-ZSM-5
- ۷۲ جدول ۳-۷- نتایج پیک‌های حاصل از محصول مایع کاتالیزور Mn8% -Fe1%/H-ZSM-5
- ۸۱ جدول ۳-۸- برخی از تفاوت‌های ژنتیک الگوریتم، با الگوریتم‌های استاندارد و کلاسیک بهینه سازی [۵۰]
- ۹۱ جدول ۴-۱- در صدهای مولی به کار رفته برای تخمین پارامترها، بدست آمده از کاتالیزور HZSM5، در سه دمای مختلف
- ۹۶ جدول ۴-۲- پارامترهای سینتیکی به دست آمده از مدل سینتیکی و الگوریتم ژنتیک (مدل شکل ۴-۴)
- ۱۰۲ جدول ۴-۳- مقادیر درصد مولی محصولات کاتالیزورهای اصلاح شده مختلف بر پایه زئولیت
- ۱۰۴ جدول ۴-۴- در صدهای جرمی بکار رفته برای تخمین پارامترها، بدست آمده از کاتالیزور Mn/H-ZSM-5
- ۱۱۳ جدول ۴-۵- پارامترهای سینتیکی بدست آمده از مدل سینتیکی و الگوریتم ژنتیک (مدل ۳-۱۷ واکنشی)
- ۱۱۹ جدول ۴-۶- مقادیر عددی درصد مولی محصولات بر روی کاتالیزورهای اصلاح شده با فسفر به روش تلقیح خشک
- ۱۲۰ جدول ۴-۷- مقادیر عددی درصد مولی محصولات بر روی کاتالیزورهای اصلاح شده با فسفر به روش تلقیح تر
- ۱۲۳ جدول ۴-۸- مقادیر عددی محصولات بدست آمده بر روی کاتالیزورهای اصلاح شده ترکیبی منگنز- فسفر
- ۱۲۶ جدول ۴-۹- مقادیر عددی درصد مولی محصولات بر روی کاتالیزورهای اصلاح شده با درصدهای مختلف منگنز
- ۱۲۸ جدول ۴-۱۰- مقادیر عددی درصد مولی محصولات بدست آمده از کاتالیزورهای اصلاح شده دو فلزی
- ۱۲۹ جدول ۴-۱۱- در صدهای جرمی بکار رفته برای تخمین پارامترها، بدست آمده از کاتالیزور Mn8%Ce1%/H-ZSM-5
- ۱۳۲ جدول ۴-۱۲- پارامترهای سینتیکی بدست آمده از مدل سینتیکی و الگوریتم ژنتیک (مدل ۱۷ واکنشی)

فصل اول

مقدمه

۱-۱- اهمیت موضوع

در صنعت پتروشیمی مدرن، پروپیلن به عنوان خوراک بسیار مهمی جهت تولید انواع پلاستیک‌های پلی-پروپیلن، پلی آکریلونیتریل، پروپیلن اکسید و اکریلیک اسید به کار می‌رود و همچنین بسیاری از کالاهای شیمیایی دیگر که از پروپیلن مشتق می‌شوند، می‌توانند به عنوان جایگزینی برای مواد غیر پلاستیکی نظیر کاغذ، فولاد و چوب، به کار گرفته شوند. بنابراین بازار تقاضا برای پروپیلن در دهه‌های اخیر به سرعت در حال رشد بوده است. در سال‌های گذشته، پروپیلن بیشتر به عنوان یک محصول جانبی از طریق فرآیندهای کراکینگ با بخار آب و کراکینگ کاتالیزوری برش‌های نفتی به دست می‌آمد. چنین روش‌هایی بدون استثنا به منابع عظیم نفت خام نیاز دارند. لذا به خاطر بحران دسترسی به نفت خام در آینده‌ای نه چندان دور و کافی نبودن مقدار پروپیلن تولیدی از روش‌های رایج کنونی، یافتن روش جدیدی برای تولید پروپیلن از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است [۱].

۱-۲- پیدایش فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن^۱ و تاریخچه آن

از زمان کشف سری واکنش‌های تبدیل متانول به بنزین، توسط شرکت موبیل اویل^۲، تکنولوژی فرآیند متانول به هیدروکربن^۳ و اساساً فرآیندهای تبدیل متانول به بنزین^۴ و متانول به الفین‌ها^۵ به عنوان یک روش جدید برای تبدیل ذغال سنگ و گاز طبیعی، به بنزین با عدد اکتان بالا و مهم‌تر از آن جهت تولید الفین‌های با ارزش افزوده بالا، مطرح گردید [۱]. در سال‌های اخیر، فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن به عنوان یک روش نو در جهت تولید پروپیلن با بازده بالا از خوراک متانول توسعه یافته است. این روش از روش تبدیل متانول به الفین‌ها نشأت گرفته است. از آنجایی که متانول از طریق گاز سنتز (مخلوط CO و H₂) به دست آمده از ریفرمینگ^۶ گاز طبیعی و فرآیند گازی سازی ذغال سنگ^۷ تولید می‌شود، لذا با این

¹ Methanol to Propylene (MTP)

² Mobil Oil

³ MTHC

⁴ MTG

⁵ MTO

⁶ Reforming

⁷ Coal Gasification

روش وابستگی به خوراک نفت خام و برش‌های نفتی تا حدود زیادی از میان می‌رود و با توجه به فراوانی منابع گاز طبیعی در کشورمان، می‌توان در آینده بر روی این روش به عنوان یک روش اقتصادی، برای تولید ماده استراتژیک پروپیلن حساب کرد. شایان ذکر است که از طریق روش‌های بیوتکنولوژی نیز می‌توان متانول را تولید کرد.

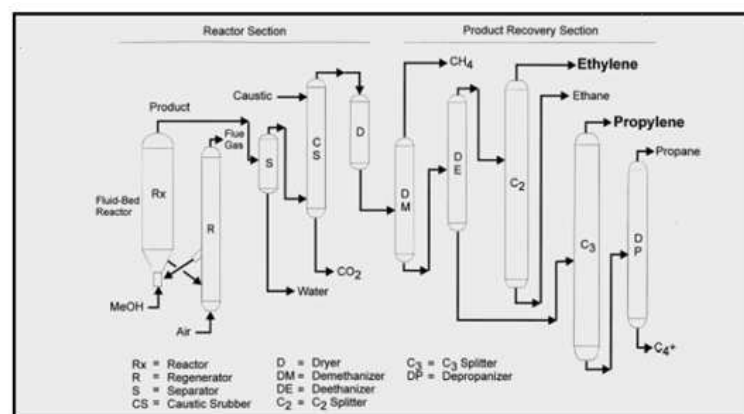
۱-۳- تفاوت‌های دو فرآیند MTO و MTP

هدف فرآیند MTO بالا بردن انتخاب پذیری برای الفین‌های سبک از قبیل اتیلن، پروپیلن و بوتن‌ها می‌باشد. در حالی که هدف فرآیند MTP فقط بالا بردن انتخاب پذیری ماده ارزشمند پروپیلن می‌باشد [۱]. انتخاب‌پذیری پروپیلن در یک بار عبور از رآکتور و همچنین نسبت پروپیلن به اتیلن (P/E) در فرآیند متانول به پروپیلن همچنان در حد پایینی قرار دارد. لذا در حال حاضر بر روی سیستم‌های برگشت متانول تبدیل نشده به رآکتور کار می‌شود تا بتوان نسبت P/E در فرآیند متانول به پروپیلن را افزایش داد. در مقایسه با فرآیند MTO رایج که در آن اتیلن به عنوان محصول غالب مد نظر است، نسبت بالای پروپیلن به اتیلن (P/E) مشخصه اصلی فرآیند MTP می‌باشد. در سال‌های گذشته، توجه فراوانی به فرآیند MTO گردیده است به نحوی که فرآیند MTP کمتر مد نظر بوده است. نسبت بالای پروپیلن به اتیلن می‌تواند تحت شرایط پایین بودن فشار جزئی متانول در خوراک بدست آید. این شرایط را می‌توان با به کار بردن گاز حامل اضافی، یا با افزایش نسبت آب به متانول در خوراک، ایجاد کرد. هر چند که فشار بخار بسیار پایین متانول در خوراک، باعث غیر اقتصادی شدن فرآیند می‌گردد. با مطالعه منابع مختلف، به نظر می‌رسد که نسبت بهینه آب به متانول، ۸۰٪ مولی به ۲۰٪ مولی باشد [۲]. چانگ^۱ و همکارانش گزارش کردند که کاهش اسیدیته برونشستد زئولیت H-ZSM-5 می‌تواند انتخاب پذیری آنرا نسبت به پروپیلن افزایش دهد [۳].

¹ Chang

۴-۱- بررسی کاتالیزورهای مورد استفاده در فرآیند متانول به الفین‌ها

آگوآیو^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ اظهار داشتند که مهمترین کاتالیزورهای مورد استفاده در فرآیند متانول به الفین‌ها، ZSM-5 و SAPO^۲ می‌باشند. نانو ساختار زئولیتی ZSM-5 با اندازه حفرات متوسط برای فرآیند متانول به بنزین مناسب می‌باشد؛ در حالی که غربال‌های مولکولی با اندازه حفرات کوچک، مناسب فرآیند MTO است. انتخاب پذیری اتیلن و بوتن‌ها بر روی SAPO در حد بالایی است. انواع مختلف SAPO ها به صورت مخفف با SAPO-n نمایش داده می‌شوند. از پر کاربردترین کاتالیزورهای SAPO می‌توان به SAPO-11، SAPO-18 و SAPO-34 اشاره کرد. اندازه حفرات SAPO-18 و SAPO-34 نسبت به SAPO-11 کوچکتر می‌باشند. اندازه گیری سایت‌های اسیدی نشان می‌دهد که SAPO-34 نسبت به دو SAPO دیگر، قدرت اسیدی بالایی دارد [۴]؛ ولی به علت کوچک بودن اندازه حفرات این کاتالیزور، عمل غیر فعال شدن این نوع SAPO، سریع‌تر اتفاق می‌افتد. به خاطر غیر فعال شدن سریع SAPO-34، این کاتالیزور نیاز به بازیابی مداوم دارد. بنابراین برای فرآیندهایی که SAPO-34 در آن به کار می‌رود، استفاده از رآکتور بستر سیال به دلیل تسهیل عملیات کک زدایی کاتالیزور، بهترین انتخاب می‌باشد [۴]. شکل ۱-۱ نمونه‌ای از کاربرد رآکتور بستر سیال در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱- فرآیند طراحی شده توسط شرکت یو او پی برای تبدیل متانول به الفین‌ها

¹ Aguayo

² Silicoaluminophosphate

۱-۵- تکنولوژی‌های صنعتی تولید الفین‌های سبک از متانول

فرآیند صنعتی تبدیل متانول به الفین‌ها، در سی سال اخیر توسط شرکت‌های مختلفی همچون اکسون موبیل^۱، لورگی^۲، هیدرو نورسک^۳، یوآپی^۴، ونجیک^۵ و موبیل اویل^۶ ارتقا داده شده است. هر دو روش تولید مستقیم الفین‌ها از متانول و آن‌هایی که الفین‌ها را از واسطه‌های تشکیل شده از مشتق‌های الکلی (دی متیل اتر یا اتانول) تولید می‌کنند، پیشنهاد و بررسی شده‌اند. امروزه فرآیندهای تولید مستقیم الفین‌های سبک از متانول با جزئیات زیادی مشخص شده است. به طوری که واحدهایی نیز با موفقیت در برخی کشورها از جمله چین و بلژیک تجاری‌سازی شده‌اند. همچنین یک واحد بزرگ تولید الفین از متانول در سال ۲۰۰۶ در نیجریه راه افتاده است.

علاوه بر روش تبدیل متانول به الفین‌ها، MTO، تکنولوژی‌های دیگری نیز برای تبدیل غیر مستقیم متانول به الفین‌ها وجود دارد. اما نسبت به MTO بازده کمتری دارند و اقتصادی نیستند. تکنولوژی MTO مزایای زیادی دارد:

۱- تولید اتیلن و پروپیلن با ارزش استثنایی با گرید پلیمری، ۲- خلوص بالای ۹۸٪ اتیلن و پروپیلن و امکان استفاده مستقیم از آن‌ها در محصول‌های شیمیایی، ۳- تولید محصول‌های جانبی کم در مقایسه با روش مرسوم کراکینگ با بخار آب و در نتیجه ساده‌تر شدن مراحل بازیابی و خالص‌سازی محصول، ۴- انعطاف پذیری در تولید الفین‌ها با نسبت‌های مختلفی از اتیلن به پروپیلن.

هم اکنون سه فرآیند صنعتی برای تولید الفین‌ها از متانول وجود دارد. یکی از آنها را MobilOil و دیگری را UOP با همکاری شرکت نروژی NorskHydro به راه انداخته است. تکنولوژی دیگر مربوط به شرکت Lurgi می‌باشد که با هدف تولید حداکثری پروپیلن طراحی شده است. هر سه فرآیند از سه

¹ Exxon Mobil Corporation

² Lurgi

³ HydroNorsk ASA

⁴ UOP LLC

⁵ Van Djic Technologies

⁶ Mobil Oil Corporation