

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

# «ساخت پایه کاتالیست آلومینات کلسیم»

توسط :

مریم صفائی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی مواد - سرامیک

اساتید راهنما:

دکتر محمد رضا قاسمی

دکتر علیرضا میرحبیبی

استاد مشاور:

دکتر رویا آقابابازاده

مهندس حمید بنیاد

اسفند ماه ۱۳۸۱

تقدیم بہ :

پدر و مادر عزیزم

## چکیده

هدف از این تحقیق تهیه پایه سرامیکی آلومینات کلسیم به شکل چهارسوراخه می باشد. این پایه ها در فرایند تبدیل متان به کمک بخار آب (فرایند تولید هیدروژن) در صنایع پتروشیمی مورد استفاده قرار می گیرند.

در همین راستا برای ساخت این پایه های سرامیکی روش پرس استفاده شد و از سیمان سکار ۸۰ و هیدروکسید آلومینیوم بعنوان مواد اولیه سرامیکی و پلی وینیل الکل بعنوان چسب و عامل تخلخل ساز بکار برده شد. تأثیر درصد ترکیب سیمان سکار ۸۰ و هیدروکسید آلومینیوم و PVA و نیز شرایط تهیه پایه از قبیل فشار پرس، نحوه هیدراسیون و دمای زینترینگ بر روی خواص شیمیایی و فیزیکی و مکانیکی پایه های شکل داده شده به روش پرس مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور شناسایی کامل خواص فیزیکی و شیمیایی و مکانیکی پایه ها، از روش های مختلفی از قبیل: پراش اشعه ایکس (XRD)، فلورسانس اشعه ایکس (XRF)، میکروسکوپ الکترونی (SEM)، اندازه گیری سطح ویژه (BET)، تخلخل سنجی با جیوه (MERCURY POROSIMETRY) اندازه گیری درصد تخلخل و اندازه گیری استحکام مکانیکی استفاده گردید.

مقایسه نتایج حاصله از آزمایش های فیزیکی و شیمیایی و مکانیکی نشان داد که ترکیب مواد اولیه، فشار پرس، نحوه هیدراسیون، دمای زینترینگ و مقدار افزودنی تأثیر به سزایی بر روی ویژگی های پایه دارند.

## « سپاسگزاری »

خداوند بزرگ را سپاس می گویم که توفیق عنایت فرمود گامی هر چند ناچیز در جهت تحقیقات و خود کفائی صنعتی کشور بردارم. بر خود لازم می دانم از اساتید راهنما و مشاور به خاطر راهنمایی های بی وقفه و بی شائبه شان تقدیر و سپاسگزاری نمایم. همچنین از کلیه افرادی که به نحوی در به ثمر رساندن پروژه مساعدت هایی داشته اند تشکر و قدردانی می نمایم.

صفحه	عنوان
	• فصل اول:
۲	۱-۱ روند گزارش
	• فصل دوم: مروری بر منابع مطالعاتی
۴	۱-۲ مقدمه
۴	۲-۲ تاریخچه
۶	۳-۲ تعریف کاتالیست
۶	۴-۲ انواع واکنش های کاتالیستی
۷	۵-۲ تولید هیدروژن در چند سال اخیر و اهمیت فرایند تبدیل گاز متان به کمک بخار آب
۹	۶-۲ واکنش و کاتالیست تبدیل متان به کمک بخار آب
۱۴	۷-۲ پایه کاتالیست تبدیل متان به کمک بخار آب
۱۵	۱-۷-۲ شکل هندسی پایه
۱۹	۲-۷-۲ ترکیب شیمیایی پایه
۲۱	۸-۲ پایه های آلومینات کلسیم
۲۳	۹-۲ سیمان های آلومینات کلسیم
۲۳	۱-۹-۲ ترکیب شیمیایی
۲۵	۲-۹-۲ طبقه بندی
۲۶	۳-۹-۲ ارتباط بین ترکیب شیمیایی و مینرالوژی
۲۸	۴-۹-۲ مینرالوژی و شیمی بلور آلومینات های کلسیم
۲۸	۵-۹-۲ انواع سیمان های تجارتي
۳۳	۶-۹-۲ هیدراسیون
۳۷	۷-۹-۲ زیترینگ سیمانهای آلومینات کلسیم
۳۹	۱۰-۲ چسب ها
۴۱	۱-۱۰-۲ پلی وینیل الکل

۴۳	روانساها ۱۱-۲
۴۴	عوامل تخلخل ساز ۱۲-۲
۴۵	عوامل تخلخل ساز جامد ۱-۱۲-۲
۴۶	عوامل تخلخل ساز مایع ۲-۱۲-۲
۴۶	روش شکل دهی پایه کاتالیست ۱۳-۲
۴۷	مزایای کاربرد روش پرس پودر در شکل دهی ۱۴-۲
۴۷	تأثیر خصوصیات مواد اولیه در پایه نهایی ۱۵-۲
۴۸	مخلوط سازی و گرانولسازی ۱۶-۲
۴۹	قالب پرس پودر ۱۷-۲
۵۰	اثر فشار در فرایند شکل دهی به روش پرس ۱۸-۲
۵۱	خشک کردن ۱۹-۲
۵۲	عملیات پخت ۲۰-۲
۵۳	زیتتر شدن درحالت جامد ۱-۲۰-۲
۵۹	شناسایی خواص فیزیکی و شیمیایی پایه کاتالیست ۲۱-۲
۵۹	شناسایی عناصر شیمیایی ۱-۲۱-۲
۶۰	شناسایی فازهای کریستالی ۲-۲۱-۲
۶۰	بررسی خواص فیزیکی ۳-۲۱-۲
۶۰	بررسی خواص مکانیکی ۴-۲۱-۲
	• فصل سوم: روش تحقیق
۶۲	مقدمه ۱-۳
۶۲	ویژگی های کاتالیست تجارتي ۴-۲۵-ICI ۲-۳
۶۴	مواد مصرفی ۳-۳
۶۸	تجهیزات ۴-۳
۶۸	دستگاههای مورد استفاده برای آنالیز ۵-۳
۶۸	فلورسانس اشعه ایکس ۱-۵-۳
۷۴	جذب اتمی ۲-۵-۳
۷۴	پراش اشعه ایکس ۳-۵-۳

- ۷۴ ..... ۳-۵-۴ اندازه گیری توزیع اندازه ذرات
- ۷۵ ..... ۳-۵-۵ اندازه گیری سطح ویژه
- ۷۵ ..... ۳-۵-۶ تخلخل سنجی با جیوه
- ۷۵ ..... ۳-۵-۷ اندازه گیری دانسیته
- ۷۵ ..... ۳-۵-۸ اندازه گیری مقاومت مکانیکی
- ۷۶ ..... ۳-۵-۹ اندازه گیری فشردگی پودر
- ۷۶ ..... ۳-۵-۱۰ مطالعات توپوگرافی و آنالیز EDX با میکروسکوپ الکترونی
- ۷۷ ..... ۳-۶ ساخت پایه های کاتالیستی از نوع آلومینات کلسیم
- ۷۸ ..... ۳-۶-۱ فرمولاسیون
- ۷۸ ..... ۳-۶-۲ آماده سازی مواد بر شکل دهی
- ۸۰ ..... ۳-۶-۳ شکل دهی
- ۸۱ ..... ۳-۶-۴ هیدراسیون پایه شکل دهی شده
- ۸۴ ..... ۳-۶-۵ خشک کردن و زیتترینگ پایه های هیدراته شده

• فصل چهارم: نتایج و بحث

- ۸۸ ..... ۴-۱ نتایج
- ۸۹ ..... ۴-۲ اثر دما و فشار بر روی نمونه های Re
- ۹۲ ..... ۴-۳ اثر افزودنی هیدروکسید آلومینیوم در دو دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  و  $1450^{\circ}\text{C}$
- ۹۲ ..... ۴-۳-۱ اثر دما
- ۹۹ ..... ۴-۳-۲ اثر افزودنی هیدروکسید آلومینیوم به پایه و زیتترینگ آن در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$
- ۱۰۵ ..... ۴-۳-۳ اثر افزودنی هیدروکسید آلومینیوم به پایه و زیتترینگ آن در دمای پایین
- ۱۱۰ ..... ۴-۴ اثر افزودنی PVA بر روی خواص پایه
- ۱۱۳ ..... ۴-۵ نتیجه گیری
- ۱۱۴ ..... ۴-۶ پیشنهادات
- ۱۱۵ ..... - مراجع



## فهرست جداول

صفحه	عنوان
	• فصل دوم:
۵	جدول (۱-۲): برخی از از کاتالیست های مهم صنعتی
۸	جدول (۲-۲): رشد تقاضای صنایع غیرپالایشی آمریکا برای هیدروژن
۹	جدول (۳-۲): منابع تولید هیدروژن و ظرفیت آن در جهان
۹	جدول (۴-۲): نسبت $\frac{CO_2}{H_2}$ در فرایندهای مختلف تولید هیدروژن
۱۷	جدول (۵-۲): مقایسه عملکرد بین تک سوراخه و چهار سوراخه
۲۱	جدول (۶-۲): نام و ترکیب شیمیایی کاتالیست های تجاری فرایند تبدیل
	هیدروکربن ها به کمک بخار آب
۲۲	جدول (۷-۲): سطح ویژه پایه های کاتالیستی با نسبت های مختلف مولی $\frac{CaO}{Al_2O_3}$
۲۵	جدول (۸-۲): ترکیب شیمیایی و رنگ ظاهری سیمان های آلومینات کلسیم
۲۸	جدول (۹-۲): خواص فیزیکی و داده های کریستالوگرافی آلومیناتهای کلسیم در سیمان
۲۸	جدول (۱۰-۲): ترکیب های شیمیایی (%wt) سیمانهای آلومینات کلسیم تجاری
۳۲	جدول (۱۱-۲): مشخصات کلی سکار ۷۱ و ۸۰
۳۳	جدول (۱۲-۲): مقایسه بین سکار ۷۱ و ۸۰
۳۵	جدول (۱۳-۲): دانسیته و تغییرات حجمی محصولات هیدراسیون در دماهای مختلف
۴۴	جدول (۱۴-۲): روانسازهای معمول
۴۶	جدول (۱۵-۲): عوامل تخلخل ساز
۴۸	جدول (۱۶-۲): تأثیر دانه بندی بر روی خواص نهایی پایه
۵۶	جدول (۱۷-۲): رابطه بین سطح ویژه ، حجم حفره و متوسط شعاع حفره با دما
۵۷	جدول (۱۸-۲): شدت نسبی فاز هیپونیت

جدول (۲-۱۹): خواص نهایی پایه آلومینات کلسیم با درصد افزودنی  $TiO_2$  ..... ۵۷

• فصل سوم:

جدول (۳-۱): ترکیبات شیمیایی کاتالیست ICI ۲۵-۴ ..... ۶۲

جدول (۳-۲): اندازه گیری استحکام فشاری در جهت شعاعی ..... ۶۴

جدول (۳-۳): ترکیب شیمیایی پودر سیمان Secar 80 ..... ۶۴

جدول (۳-۴): آنالیز شیمیایی کاتالیست تولید هیدروژن (ICI ۲۵-۴) ..... ۷۸

جدول (۳-۵): محدوده درصد اکسیدهای پایه ..... ۷۸

جدول (۳-۵): مشخصات پایه های ساخته شده ..... ۷۹

• فصل چهارم:

جدول (۴-۱): نتایج آزمایشات پایه های ساخته شده ..... ۸۸

صفحه	عنوان
	• فصل دوم:
۷	شکل (۱-۲): تغییرات انرژی برای انجام واکنش
۱۰	شکل (۲-۲): کوره و راکتور واکنش متان با بخار آب برای تولید هیدروژن
۱۱	شکل (۳-۲): مراحل انجام واکنش تبدیل متان به کمک بخار آب
۱۲	شکل (۴-۲): کاهش سطح کاتالیست زینتر شده نسبت به سطح کاتالیست زینتر نشده
۱۳	شکل (۵-۲): مسمومیت فلز نیکل توسط سولفور
۱۴	شکل (۶-۲): رسوب کربن روی سطح کاتالیست
۱۶	شکل (۷-۲): اشکال مختلف پایه کاتالیست در فرایند تبدیل متان به کمک بخار آب
۱۷	شکل (۸-۲): میزان افت فشار بر تعداد سیکل‌های واحد در اشکال مختلف
۱۸	شکل (۹-۲): چگونگی شکست پایه های کاتالیست با شکلهای هندسی متفاوت
۲۴	شکل (۱۰-۲): طبقه بندی سیمان ها در سیستم $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
۲۷	شکل (۱۱-۲): سیستم $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (a) اتمسفر بدون رطوبت (b) اتمسفر با رطوبت معمولی
	رطوبت معمولی
۲۹	شکل (۱۲-۲): شبکه بلوری فازهای موجود در سیمان های آلومینات کلسیم با خلوص بالا
	خلوص بالا
۳۰	شکل (۱۳-۲): تصاویر میکروسکوپی فازهای موجود در سیمان های آلومینات کلسیم با خلوص بالا
	آلومینات کلسیم با خلوص بالا
۳۴	شکل (۱۴-۲): فازهای اصلی هیدراته بلوری در سیمان آلومینات کلسیم در مدت نگهداری
	مدت نگهداری
۳۶	شکل (۱۵-۲): عکس های میکروسکوپی از سه فاز $\text{C}_3\text{AH}_6$ ، $\text{CAH}_{10}$ ، $\text{AH}_3$

- شکل (۲-۱۶): تغییرات فازی آلومینا با افزایش دما ..... ۳۷
- شکل (۲-۱۷): تغییرات مینرالوژیکی در خمیرهای CA با حرارت دادن ..... ۳۸
- شکل (۲-۱۸): منحنی های DTA خمیرهای CA قبل و بعد از حرارت تا ۱۱۰°C ..... ۳۹
- شکل (۲-۱۹): ساختار مولکولی پلی وینیل الکل ..... ۴۲
- شکل (۲-۲۰): اثرات عامل تخلخل ساز ..... ۴۵
- شکل (۲-۲۱): توزیع مایع در میان ذرات در مدت خشک کردن آرام ..... ۵۲
- شکل (۲-۲۲): مراحل تراکم در فرایند زیتترینگ ..... ۵۴
- شکل (۲-۲۳): سطح ویژه پایه کاتالیست در نسبت های مختلف مولی  $\frac{BaO}{Al_2O_3}$  ..... ۵۸
- شکل (۲-۲۴): تأثیر دمای کلسیناسیون بر روی سطح ویژه برای پایه نوع آلومینا ..... ۵۹

### و پایه آلومینات باریم

#### • فصل سوم:

- شکل (۳-۱): الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیست ۲۵-۴ ICI ..... ۶۳
- شکل (۳-۲): الگوی پراش اشعه ایکس سکار ۸۰ ..... ۶۵
- شکل (۳-۳): الگوی پراش اشعه ایکس هیدروکسید آلومینیوم ..... ۶۶
- شکل (۳-۴): توزیع اندازه ذرات (و درصد حجمی اندازه ذرات) هیدروکسید آلومینیوم ..... ۶۷
- شکل (۳-۵): الگوی پراش اشعه ایکس گرافیت ..... ۶۹
- شکل (۳-۶): دستگاه پرس آزمایشگاهی ..... ۶۹
- شکل (۳-۷): قالب برای شکل دهی قطعات تک سوراخه ..... ۷۰
- شکل (۳-۸): سنبه و ماتریس قالب برای شکل دهی قطعات چهار سوراخه ..... ۷۰
- شکل (۳-۹): سنبه قالب برای شکل دهی قطعات چهار سوراخه ..... ۷۱
- شکل (۳-۱۰): ماتریس قالب برای شکل دهی قطعات چهار سوراخه ..... ۷۱
- شکل (۳-۱۱): نمای دیگر از ماتریس قالب برای شکل دهی قطعات چهار سوراخه ..... ۷۲
- شکل (۳-۱۲): راکتور اتوکلاو برای هیدراسیون الف) نمای بیرونی راکتور ..... ۷۳

## ب) نمای داخلی راکتور

- شکل (۳-۱۳): اندازه گیری استحکام فشاری پایه های کاتالیستی چهار سوراخه ..... ۷۶
- شکل (۳-۱۴): مراحل ساخت پایه به روش پرس ..... ۷۷
- شکل (۳-۱۵): منحنی فشردگی پودر ..... ۸۱
- شکل (۳-۱۶): نمونه یک سوراخه که در آب هیدراته شده ..... ۸۲
- شکل (۳-۱۷): نمونه هیدراته شده در اتوکلاو ..... ۸۲
- شکل (۳-۱۸): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های هیدراته شده ..... ۸۳
- شکل (۳-۱۹): برنامه حرارت دهی نمونه ها برای زیتترینگ ..... ۸۴
- شکل (۳-۲۰): تصاویر نمونه های زیتتر شده چهار سوراخه ..... ۸۵
- شکل (۳-۲۱): نمونه های چهار سوراخه ..... ۸۶

### • فصل چهارم:

- شکل (۴-۱): الگوی پراش اشعه ایکس برای سه نمونه با کد Re ..... ۹۰
- شکل (۴-۲): درصد حجمی منافذ در نمونه های Re در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  و در دو فشار  $83/41 \text{ MPa}$  و  $166/81 \text{ MPa}$  ..... ۹۱
- شکل (۴-۳): اثر دما بر روی درصد تخلخل در دو دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  و  $1450^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۲
- شکل (۴-۴): اثر دما بر روی استحکام ..... ۹۳
- شکل (۴-۵): توزیع اندازه حفرات نمونه A0 در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۴
- شکل (۴-۶): توزیع اندازه حفرات نمونه A20 در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۴
- شکل (۴-۷): توزیع اندازه حفرات نمونه A0 در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۵
- شکل (۴-۸): توزیع اندازه حفرات نمونه A20 در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۵
- شکل (۴-۹): اثر دما بر روی سطح ویژه ..... ۹۶
- شکل (۴-۱۰): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۷
- شکل (۴-۱۱): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۸

- شکل (۱۲-۴) : تصویر bse از مقطع پایه A20 در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  ..... ۱۰۰
- شکل (۱۳-۴) : طیف EDX از ساختار لایه ای در پایه A20 ..... ۱۰۱
- شکل (۱۴-۴) : تصویر SEM از فاز  $\text{Ca}_2$  نمونه A20 در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  ..... ۱۰۱
- شکل (۱۵-۴) : طیف EDX و تعیین درصد اکسیدهای موجود شکل (۱۴-۴) ..... ۱۰۲
- شکل (۱۶-۴) : تصاویر پایه های A20 در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  ..... ۱۰۲
- شکل (۱۷-۴) : اثر مقدار آلومینای تامین شده از هیدروکسید آلومینیوم بر روی ..... ۱۰۵

#### درصد تخلخل

- شکل (۱۸-۴) : اثر مقدار آلومینای تامین شده از هیدروکسید آلومینیوم بر روی ..... ۱۰۶

#### درصد استحکام

- شکل (۱۹-۴) : اثر مقدار آلومینای تامین شده از هیدروکسید آلومینیوم بر روی ..... ۱۰۶

#### درصد سطح ویژه

- شکل (۲۰-۴) : الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پایه A80 ..... ۱۰۷
- شکل (۲۱-۴) : توزیع اندازه حفرات A80 ..... ۱۰۸
- شکل (۲۲-۴) : تصویر SEM از نمونه A0 در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  ..... ۱۰۸
- شکل (۲۳-۴) : تصویر bse و طیف نمونه A0 در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  ..... ۱۰۹
- شکل (۲۴-۴) : اثر افزودنی PVA بر روی درصد تخلخل ..... ۱۱۰
- شکل (۲۵-۴) : اثر افزودنی PVA بر روی درصد استحکام ..... ۱۱۰
- شکل (۲۶-۴) : اثر افزودنی PVA بر روی سطح ویژه ..... ۱۱۱
- شکل (۲۷-۴) : مقایسه بین توزیع اندازه حفرات بین دو پایه با درصد های ..... ۱۱۱

#### وزنی متفاوت در PVA

- شکل (۲۸-۴) : اثر افزودنی PVA بر روی حجم حفرات ..... ۱۱۲

