بسم الله الرحمن الرحیم

۱۷۹۷۹۶

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

تبدیل کاتالیستی متانول به دی متیل اتر (DME)

استاد راهنما:

دکتر محمد حسن پیروی

استاد مشاور:

دکتر رستم مندگاریان

دانشجو:

وحید زارعی

۱۳۸۸/۱۰/۲۷

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تهیه مدارک

۱۲۹۳۹۶

تاریخ .....
شماره .....
پیوست.....

دانشگاه شهید بهشتی

بسمه تعالی

«صورتجلسه دفاع پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد»

ان ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳ اوین
ن: ۲۹۹۰۱

بازگشت به مجوز دفاع شماره / ۲۰۰/د مورخ / ۶ / ۸۸ جلسه هیأت داوران ارزیابی پایان نامه آقای وحید زارعی به شماره شناسنامه ۱۸۱صادره از مرودشت متولد ۱۳۶۲ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته شیمی – شیمی فیزیک

با عنوان :

تبدیل کاتالیستی متانول به دی متیل اتر (DME)

به راهنمائی:

آقای دکترمحمدحسن پیروی

طبق دعوت قبلی در تاریخ / ۶ / ۸۸ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت داوری و با عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۷۵/۱۰/۲۵ پایان نامه مزبور با نمره ۱۹/۳۸ درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

۱ -استاد راهنما : آقای دکتر محمدحسن پیروی

۲- استاد مشاور : آقای دکتر رستم منتظریان

۳- استاد داور: آقای دکتر مهدی رشیدزاده

۴-استاد داور و نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر منصور زاهدی

به خاطر محبت هایی که مرا توان جبران آن نیست

تقدیم به:

پدرم، اسوه تلاش و نیک اندیشی

مادرم، اسوه صداقت و فداکاری

که مهر و محبت شان را بی دریغ نثارم کردند تا با آن رشد کنم و درس یکرنگی و صداقت بیاموزم.

برادران و خواهران عزیزم

که همراهان همیشگی زندگی ام بودند و حضورشان مایه دلگرمی ام بوده است.

خداوند را شاکرم که به من فرصت گام برداشتن در مسیر علم را هدیه داد و از تمامی بزرگانی که با علم و اندیشه خود مرا در پیمودن این مسیر یاری نمودند، سپاسگزارم. اگر چه بیان یک عبارت کوتاه برای پاس داشتن زحمات کسانی که در این مقطع تحصیلی همراهی ام کردند کافی نیست اما بر خود می دانم:

در ابتدا از پدر و مادرم سپاسگزارم چرا که کمک های همه جانبه آنان همواره همراه من بوده است.

از استاد راهنمای عزیزم و بزرگوارم جناب آقای دکتر محمد حسن پیروی که با ارائه رهنمودهای ارزنده خود همیشه راهگشای من بودند، بی نهایت سپاسگزارم.

از استاد مشاور محترم جناب آقای دکتر رستم مندگاریان که در تمام این مدت مشاوره های ارزنده ایشان روشنگر راهم بوده، صمیمانه سپاسگزارم.

از اساتید محترم، جناب آقای دکتر زاهدی و جناب آقای دکتر رشیدزاده که داوری این پایان نامه را پذیرفتند و مرا از نظرات و راهنمایی های ارزشمند خود بهره مند ساختند، متشکرم.

همچنین از تمامی دوستان خوبم و هم آزمایشگاهی های عزیزم، آقایان و خانم ها: محمدرضا طوسی، بهروز صبور، طوبی حموله، رضا صادقی، امیر رخشانی، حسن قرائت، احسان خضری، الیاس نظرپرور، ابراهیم

چوبداری، روح الله احمدی، ارسلان نیک پسند، راحیل حسینی، فائزه مفیدی، ندا ابولفتحی، منیره حاج ملک، فرناز حیدرزاده، فاطمه بهمنی، سجاد کشتی پور، حامد روحی، عزت الله نجفی، امید صادقی، غلامحسین محمدنژاد، وحید امانی، یوسف فضائلی، قاسم باخدا، حمید عابدی، هادی حسینی، مهدی صفائی، حامد توکلی، حسین خانلری، حمید مفخم، شهرام صیدی، مهدی حاج محمدی، حسن خدابنده، علی سزاوار، وسام محمد کریم و...

همچنین از احد کشاورز، مهرداد کاووسی، امین زارعی، شهرام شهواری، مجتبی زارعی و الهام زارعی، لیلا حسن شاهی، شهدخت حسن شاهی، سعیده روستائی کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در نهایت سلامتی و موفقیت همگی عزیزان را از دانای مهربان خواستارم.

این پایان نامه از حمایت مالی شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی برخوردار بوده

است و بدین وسیله از زحمات جناب آقای دکتر صاحبدل فر، رئیس بخش کاتالیست

و جناب آقای مهندس باکری، مشاور صنعتی شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

تشکر و قدردانی می شود.

به نام خدا

چکیده

در این تحقیق زئولیت Y با استفاده از سدیم سیلیکات و سدیم آلومینات به ترتیب حاوی مقادیر ($13.6\%Na_2O,28.8\%SiO_2$) و ($41\%Na_2O,51\%Al_2O_3$) بدست آمد.سپس با محلول نیترات آمونیوم در دمای ^{o}C ۱۰۰به مدت ۳۰ دقیقه سه بار تبادل یون می شود در مرحله بعدی کلسینه کردن تا فرم هیدروژنه زئولیت (HY) بدست آید.

سپس با استفاده از نمک نیترات هر یک از فلزات Ni,Na,Zr,Al,Zn به روش هم رسوبی کاتالیست هایی با نسبت ۵ درصد وزنی از اکسید فلز هر یک از نمونه ها تهیه شد. در مرحله دوم کاتالیست هایی شبیه مرحله قبل تهیه شد با این تفاوت که با تغییر نسبت Si/Al در مرحله تولید زئولیت Y، تاثیر نسبت Si/Al بر روی واکنش آبگیری از متانول و تولید دی متیل اتر بررسی شد.

آزمایشات راکتوری در راکتور بستر ثابت که به طور مستقیم به GC متصل است انجام گرفت.خوراک، متانول، با فلوی cc/h ۲ تزریق شد تمام واکنش ها در محدوده دمایی ^{o}C ۴۵۰-۲۵۰ انجام گرفت. فلوی نیتروژن به عنوان گاز حامل در تمامی واکنش ها ۲۰cc/h در نظر گرفته شد و گزینش پذیری و درصد تبدیل تمام کاتالیست ها محاسبه و با هم مقایسه شدند.بهترین کاتالیست برای انجام واکنش آبگیری از متانول و تولید دی متیل اتر، کاتالیست Ni-HY که دارای نسبت Si/Al پایین تر می باشد گزارش شد.

کلید واژه ها: زئولیت Y، کاتالیست، متانول، دی متیل اتر، آبگیری

فهرست مطالب

فصل اول: زئولیت

۱-۱) تاریخچه ۲

۱-۲) ساختار زئولیت ها ۳

۱-۳) طبقه بندی زئولیت ها ۶

۱-۴) سیستم کانالها درساختمان زئولیتها ۱۱

۱-۵) مواضع کاتیونی در ساختمان زئولیتها : ۱۳

۱-۶) سنتز زئولیت ها ۱۵

۱-۷) انواع زئولیت ۱۷

۱-۸) تفاوت زئولیت های سنتزی وطبیعی ۱۹

۱-۹) زئولیت Y ۱۹

۱-۱۰) پارامترهای موثربر سنتز زئولیت ۲۳

۱-۱۰-۱) ترکیب مولی ۲۳

۱-۱۰-۲) پیرسازی ۲۴

۱-۱۰-۳) میزان قلیایی ۲۵

۱-۱۰-۴) درجه حرارت وزمان ۲۹

۱-۱۰-۵) جوانه زایی ۳۱

۱-۱۱) خواص فیزیکی زئولیتها ۳۳

۱-۱۱-۱)خواص فیزیکی ۳۳
۱-۱۱-۲) خواص شیمیایی زئولیت ها ۳۷
۱-۱۲) ویژگی ها و موارد استفاده زئولیت ها ۴۰
۱-۱۳) کاربردهای صنعتی زئولیت ها ۴۱
۲-۱) متانول ۴۴
۲-۱-۱) نگاه کلی ۴۴
۲-۱-۲) تاریخچه ۴۵
۲-۱-۳) تولید ۴۶
۲-۱-۴) کاربرد ۴۷
۲-۱-۵) خواص فیزیکی متانول ۴۸
۲-۱-۶) نکات ایمنی ۴۹
۲-۲) دی متیل اتر ۴۹
۲-۲-۱) نگاه کلی ۴۹
۲-۲-۲) تاریخچه ۵۱
۲-۲-۳) دی متیل اتر در ایران و جهان ۵۱
۲-۲-۴) خواص فیزیکی و شیمیایی دی متیل اتر ۵۴
۲-۲-۵) ایمنی ۶۰
۲-۲-۶) کاربرد ۶۱
۲-۲-۷) DME گرید سوخت ۶۲

۲-۲-۸) بازارهای بالقوه ی دی میتل اتر ۶۳
۲-۲-۹) چگونگی حمل وذخیره سازی DME ۷۲
۲-۲-۱۰) تاسیسات تخلیه ی DME و ترمینال دریافت آن در خشکی ۷۳
۲-۲-۱۱) وضعیت تولید ۷۳
۲-۲-۱۲) نتایج حاصل از ارزیابی اقتصادی شرکت Haldor-Topsoe ۷۹
۲-۲-۱۳) فواید و موارد استفاده دی متیل اتر ۸۰
۲-۲-۱۴) مراحل انجام یک واکنش کاتالیستی ۸۱
۲-۲-۱۵) بررسی مدل سنتیکی فرایند آبگیری از متانول و تولید دی متیل اتر ۸۱
۳-۱) تهیه کاتالیست ۹۰
۳-۲) مراحل تهیه ی زئولیت NaY ۹۱
۳-۳) تهیه زئولیت Y ۹۲
۳-۴) ساخت زئولیت HY از زئولیت NaY ۹۴
۳-۵) ساخت کاتالیست ۹۵
۳-۶) نتایج طیف XRD ۹۶
۳-۷) تست راکتوری ۹۸
۳-۸) تعیین و تشخیص اجزای خارج شده از رآکتور بعنوان محصولات ۹۹
۳-۹) تولید دی متیل اتر در آزمایشگاه و مشخص کردن پیک آن در GC ۱۰۰
۳-۱۰) نتایج نهایی ۱۰۳
۳-۱۱) تاثیر تغییر نسبت Si/Al در زئولیت NaY در فرایند آبگیری از متانول و تبدیل آن به دی متیل اتر (DME) ۱۱۲

۳-۱۲) تاثیر نسبت Si/Al ۱۱۹

۳-۱۳) تاثیر کاتیون ۱۲۰

۴-۱) بحث و نتیجه گیری پیرامون بهترین شرایط برای ساخت زئولیت ۱۲۲

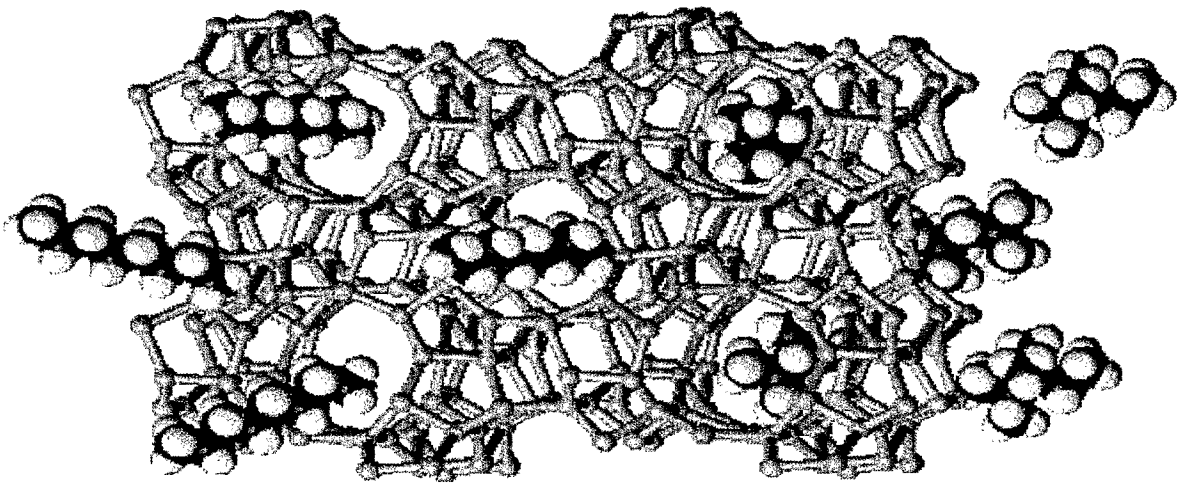
۴-۲) نتایجی که می توان از بخش آزمایشات راکتوری استخراج نمود ۱۲۸

۴-۳) پیشنهادات برای آینده ۱۳۱

مراجع ۱۳۲

فصل اول

زئولیت



۱-۱) تاریخچه

زئولیت ها خانواده بزرگی از کانی های آلومینوسیلیکاته را تشکیل می دهند که از قرن ۱۸ میلادی برای دانشمندان و معدن شناسان شناخته شده بودند ولی تا حدود ۷۰ سال پیش کار علمی و یا عملی قابل توجهی بر روی آن ها انجام نشده بود. بعدها و پس از شناخت خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد آنها، توجه بسیاری از محققان به این رشته علمی جلب گردید به گونه ای که طی ۳۰ سال گذشته گسترش فوق العاده ای در زمینه علوم زئولیت ها پدید آمده است.

اصطلاح زئولیت به وسیله یک معدن شناس سوئدی در سال ۱۷۵۶ میلادی پیشنهاد شد که در اصل از واژه های یونانی "زین "[1] به معنی جوشان و " لیتوس "[2] به معنی سنگ تشکیل شده و برای این دسته از کانی ها که در اثر افزایش دما جوشان به نظر رسیده و بخار آب تولید می کردند، به کار گرفته شده است. کشف خاصیت دهیدراسیون بدون تخریب ساختمان بلوری زئولیت ها توسط دامور در سال ۱۸۵۷ و عدم عبور برخی از مایعات مانند بنزین، الکل، کلروفرم و جیوه از زئولیت های دهیدراته توسط فریدل در سال ۱۸۹۶ شیمیدان ها را به مطالعه این نوع کانی ها ترغیب نمود. در سال ۱۹۰۹ جذب سطحی گاز هیدروژن، آمونیاک، هیدروژن سولفید و هوا بر روی شابازیت[3] توسط گرادجین[4] و درسال ۱۹۲۵ خاصیت جذب سطحی مولکول های کوچک و دفع مواد آلی بزرگتر به

---

[1] -Zein

[2] -Lithos

[3] -Chabazite

[4] -Gradjean

وسیله زئولیت های دهیدراته توسط ویگل و اشنهف[1] گزارش شد. تاکنون بیش از ۴۰ نوع زئولیت مختلف از طبیعت کشف شده است و نزدیک به ۱۵۰ زئولیت مصنوعی سنتز شده است[۱].

جدول (۱-۱) : برخی از زئولیت های طبیعی و مصنوعی [۲]

زئولیت	فرمول اکسید
طبیعی:	
آنالسیم	$Na_2O.Al_2O_3,4SiO_2,2H_2O$
شابازیت	$CaO.Al_2O_3,4SiO_2,6.5H_2$
موردنیت	$Na_2O.Al_2O_3,10SiO_2,6H_2O$
فوجاسیت	$(Na_2,Ca,Mg,K_2)O.Al_2O_3,4,5SiO_2,7H_2$
کلینوپتیلولیت	$(Na_2,K_2)O.Al_2O_3,10SiO_2,8H_2O$
مصنوعی:	
A	$Na_2O.Al_2O_3,2SiO_2,4,5H_2O$
L	$(K_2,Na_2)O.Al_2O_3,6SiO_2,5H_2O$
P	$Na_2O.Al_2O_3,2-5SiO_2,5H_2O$
ZSM-۵	$(TPA,Na)_2O.Al_2O_3,5-100SiO_2.YH_2O$

۱-۲) ساختار زئولیت ها

زئولیت ها در اصل آلومینوسیلیکات های هیدراته بلوری عناصر گروه I و II اصلی جدول تناوبی شامل سدیم، منیزیم، کلیسیم، استرانسیم و باریم می باشند. شبکه زئولیت از نقطه نظر ساختمانی

[1] -Weigle & Stenhoff

چار چوبی[1] آلومینوسیلیکاتی است که از یک شبکه سه بعدی بی پایان از چهار وجهی های SiO_4 و AlO_4 که به وسیله اکسیژن هایشان به هم متصل شده اند، به طوری که هیچ اکسیژن غیر مشترکی موجود نمی باشد تشکیل شده است [۳].

بنابراین ساختار هر زئولیت از شبکه های ساختمانی چهار وجهی، TO4 (T=Si , Al) تشکیل شده است. یک گروه تتراهدرال SiO_4 به تنهایی بار ۴= دارد، اما در جامدی با نسبت O/T برابر ۲ (همانگونه که در تمام ساختارهای زئولیت دیده می شود) این واحد خنثی است، زیرا هر اتم اکسیژن پلی بین انم های T است. در مقابل، بار الکتریکی واحدهای AlO_4 معادل ۱- است. بنابراین شبکه زئولیت در کل دارای بار منفی است. این بارهای منفی می توانند از طریق کاتیون های آلی یا معدنی جبران شوند[۴].

شبکه شامل کانال ها و حفرات به هم متصل شده هستند که به وسیله کاتیون ها و یا مولکول های آب اشغال شده است. کاتیون ها کاملا متحرک هستند و معمولا امکان تعویض با کاتیون های دیگر را دارند. آب داخل شبکه بلورین زئولیت ها در انواع بسیاری از آن می توانند به صورت برگشت پذیر خارج شوند، اما در برخی از انواع زئولیت ها، چه از نوع زئولیت طبیعی و چه انواع سنتزی، تعویض یونی و یا آبزدایی ممکن است تغییر ساختاری در شبکه ایجاد کند. در هیدراتاسیون غیر برگشت پذیر ساختار شبکه ای و مواضع کاتیون های فلزی به هم می ریزد بنابراین ساختاری که حتی به طور جزئی به هم ریخته است، آبزدایی کاملا برگشت پذیر نیست. در کاربردهای که از زئولیت ها به عنوان غربال مولکولی استفاده می شوند، ساختمان زئولیت بعد از آبزدایی کامل باید بدون تغییر باقی بماند[۵].

[1] -Framework

از لحاظ بلورشناسی بهترین فرمول ساختمانی بر ای بیان سلول واحد زئولیت ها عبارت است از :

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$$

که M نشان دهنده کاتیون موجود در شبکه با ظرفیت n و w تعداد مو لکول های آب است. مجموع x+y نمایانگر تعداد کل چهاروجهی های موجود درسلول واحد یک زئولیت بوده و جزۀ موجود در داخل کروشه [] بیانگر ترکیب چارچوب زئولیت ها می باشد. نسبت y/x در مورد بیشتر زئولیت ها طبیعی و زئولیت های محتوی سیلیس کم و متوسط مقادیر ۵-۱ و در مورد زئولیت ها با سیلیس بالا ۱۰۰-۱۰ می باشد[۳].

از لحاظ شیمیایی زئولیت ها با نسبت Si/Al موجود در چار چوب یونی آن ها از یکدیگر متمایز می شوند.این نسبت بین ۱، در زئولیت نوع A و بینهایت در سیلیکالیت[1] (یک نوع سیلیس بلوری اصلاح شده و عاری از آلومینیم) متغییر است[۶]. دامنه تغییرات Si/Al در برخی از زئولیت ها در جدول ۱-۲ نشان داده شده است[۷].

[1] -Silicalite

جدول ۱-۲ : دامنه تغییرات Si/Al در برخی از زئولیت ها[۷]

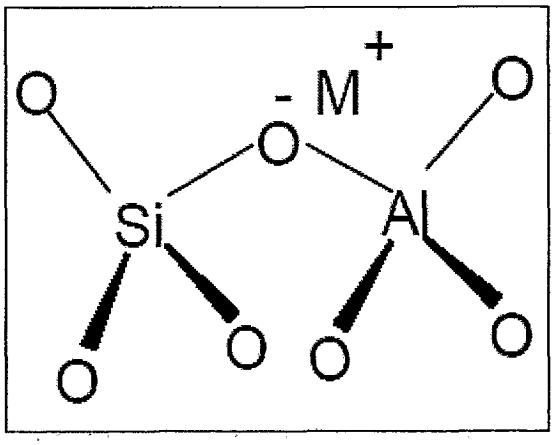
نام زئولیت	دامنه تغییرات Si/Al در برخی از زئولیت ها
A	۱
چابازیت	2.3-2.5
آنالیسم	1.5-3
ZSM-5	10-500
Y	1.5-3
X	1-1.5
سودالیت	۱

۱-۳) طبقه بندی زئولیت ها

از لحاظ ساختاری، زئولیت ها پلیمرهای بلورین هستند که در سه جهت توسط تتراهدرال TO_4 (واحدهای اولیه [۱]) ساخته شده و توسط اتم های اکسیژن که متعلق به تتراهدرال ها است به هم متصل شده اند. این ساختار باعث ایجاد واحدهای ساختمانی ثانویه[۲] (SBU) می شود که از سلول های واحد واحد ساده ترند. در نهایت یک شبکه گسترده به وسیله تکرار سلول های واحد ایجاد می شوند.

[1] -Primary Building Units (PBUs)

[2] -Secondary Building Units (PBUs)

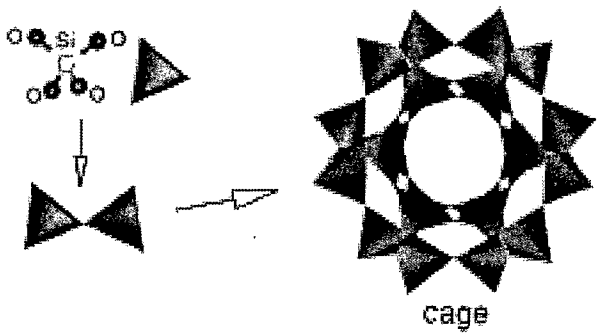


شکل (۱-۱) : نمایش چهاروجهی های TO_4 در زئولیت ها (واحدهای ساختاری اولیه)

بنابراین واحد اولیه ساختار زئولیت، تتراهدرال های $[AlO_4]^{5-}$ و $[SiO_4]^{4-}$ هستند که به فرم واحد های ساختمانی ثانویه درکنارهم قرارگرفته اند وSBUها برای ایجاد یک شبکه بهم وصل شده و می تواند به فرم ساده چندوجهی های مثل مکعبی ، منشور های شش وجهی و یا هشت وجهی باشند. وبا ترکیب بیشتر آنها حالت نهایی ایجاد می گردد که می تواند به دو دسته با شد:

۱. سیستمی شامل کانالهای یک بعدی

۲. سیستمی مرکب از خلل وفرج های داخلی که قفسها را به هم متصل می کند[۴].



شکل (۱-۲) : نمایش قفس ها در زئولیت ها

تاکنون روش های گوناگونی برای طبقه بندی ساختمانی زئولیت ها بر اساس خواص مورفولوژی ارائه شده است، ولی طبقه بندی های جدید بر اساس توپولوژی های شناخته شده زئولیت ها انجام می شود. برک[1] دسته بندی خود را بر اساس توپولوژی چارچوب زئولیت ها برای ساختارهای شناخته شده انجام داد. او زئولیت ها را در ۷ گروه تقسیم بندی کرد که در هر گروه زئولیت هایی با واحد ساختمانی ثانویه عمومی با آرایش خاص چهاروجهی های O_4(Al,Si) قرار دارند. دراین دسته بندی از توزیع Si-Al صرف نظر شده است. در ابتدا ۸ ساختار مختلف برای SBU ها در نظر گرفته شد، ولی امروزه تعداد این ساختارها به ۱۶ عدد رسیده است که می توان در شکل (۱-۳) ملاحظه نمود[۸].

[1] -Breck