

سنتز غربال مولکولی SAPO-34 نانوساختار با بکارگیری قالب ترکیبی TEA و MOR با نسبت

متغیر جهت استفاده در تبدیل متانول به اتیلن و پروپیلن

طیبه سوری^{۱،۲}، محمدحقیقی^{۱،۲*} و سوگند آقامحمدی^{۱،۲}^۱دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران
^۲مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۶/۱۰ تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۸/۱ تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۸/۱۵

چکیده:

غربال مولکولی نانوساختار SAPO-34 بهترین کاتالیست شناخته شده از جهت انتخاب پذیری برای فرایند تبدیل متانول به الفین های سبک (MTO) می باشد. در سنتز غربال های مولکولی ماده الگوساز نقش های مهمی را ایفا می کند. در تحقیق حاضر، برای سنتز SAPO-34 از مخلوط الگوسازهای تری اتیل آمین و مورفولین استفاده شد. برای ارتباط دادن خواص کاتالیستهای سنتز شده با عملکرد آنها در فرایند از آنالیزهای *FTIR* و *BET PSD EDX FESEM XRD* استفاده شد. در نمونه سنتز شده با ۷۵٪ ماده الگوساز تری اتیل آمین و ۲۵٪ مورفولین ساختارهای رمبهدرال و هگزاگونال که به ترتیب مربوط به ساختارهای SAPO-34 و SAPO-5 هستند، مشاهده شد. نتایج حاصل از آنالیز *XRD* نیز در تطابق کامل با نتایج *FESEM* بود، که در آن پیک های شاخص SAPO-34 و SAPO-5 به صورت همزمان در الگوی *XRD* مشاهده شدند. تست های عملکرد کاتالیست ها برای بررسی تاثیر دما بر روی فعالیت کاتالیستی در بازه دمایی 300-500 °C انجام شد. کاتالیست های سنتز شده با مواد الگوساز ترکیبی تری اتیل آمین و مورفولین بر اساس انتخاب پذیری نسبت الفین های سبک در فرایند MTO تقریباً دارای توزیع محصولات یکسانی بودند.

واژگان کلیدی: غربال مولکولی، SAPO-34، قالب دوتایی، متانول، اتیلن، پروپیلن.

۱- مقدمه:

الفین های سبک (اتیلن و پروپیلن) در شمار اصلی ترین محصولات پایه پتروشیمی قرار دارند که در سال های اخیر تقاضای جهانی این محصولات روند رو به رشدی داشته است [۱-۴]. این مواد اغلب از طریق فرایند کراکینگ حرارتی نفت خام تولید می شوند. اما با توجه به کاهش ذخایر نفتی و افزایش قیمت جهانی آن، فرایندهای تهیه الفین های سبک از منابع غیر نفتی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۵-۷]. روش تبدیل متانول به الفینها (MTO: Methanol to Olefins) فرایندی است که در آن متانول تولیدی از گاز سنتز طی یک واکنش کاتالیستی به الفین های سبک تبدیل می شود [۸-۱۱]. این فرایند افزون بر نو و اقتصادی بودن برای کشورهایی مانند ایران که از ذخایر فراوان گاز طبیعی برخوردارند امتیازهای ویژه ای دارد. همچنین در این روش متانول که از جمله منابع تجدیدپذیر و سازگار با محیط زیست است به عنوان خوراک استفاده می شود. در میان کاتالیست های استفاده شده در فرایند MTO، غربال مولکولی شبه زئولیتی سیلیکواآلومینافسفات (SAPO-34) با ساختار زئولیت طبیعی با نام چابازیت، اسیدیتته متوسط، اندازه حفره های مناسب (۰/۴۳-۰/۵ nm)، انتخاب پذیری بالای ۸۰٪ برای C₂-C₄ و تبدیل ۱۰۰٪ برای متانول به عنوان بهترین کاتالیست فرایند MTO شناخته شده است [۱۲-۱۷]. بر این

اساس، پژوهش در خصوص SAPO-34 به عنوان کاتالیست این فرایند نیز مورد توجه بوده و تلاش‌های بسیاری برای بهبود عملکرد کاتالیستی آن انجام شده است [۱۸، ۱۹]. مشکل اصلی در ارتباط با این کاتالیست غیر فعال شدن سریع و طول عمر کوتاه به دلیل تشکیل کک در طول واکنش است [۲۰-۲۲]. بنابراین تهیه کاتالیستی با مقاومت بالا در برابر تشکیل کک ضروری است. از جمله عوامل اثرگذار بر خواص فیزیکی و شیمیایی SAPO-34 نوع ماده الگوساز مصرفی است [۲۳-۲۵]. در سنتز SAPO-34 ماده الگوساز نقش مهمی را در هدایت ساختاری، ایجاد حفرات منظم و توازن کنندگی بار ایفا می‌کند [۲۰، ۲۶، ۲۷]. جهت بهبود خواص SAPO-34، افزایش عملکرد و طول عمر کاتالیست از مخلوط الگوسازها برای سنتز استفاده شده است. در این تحقیق اثر نسبت‌های مختلف تری اتیل آمین و مورفولین ررسی شد. نهایتاً پس از تعیین خصوصیات، کاتالیست در فرایند MTO استفاده و عملکرد آن مورد ارزیابی قرار گرفت.

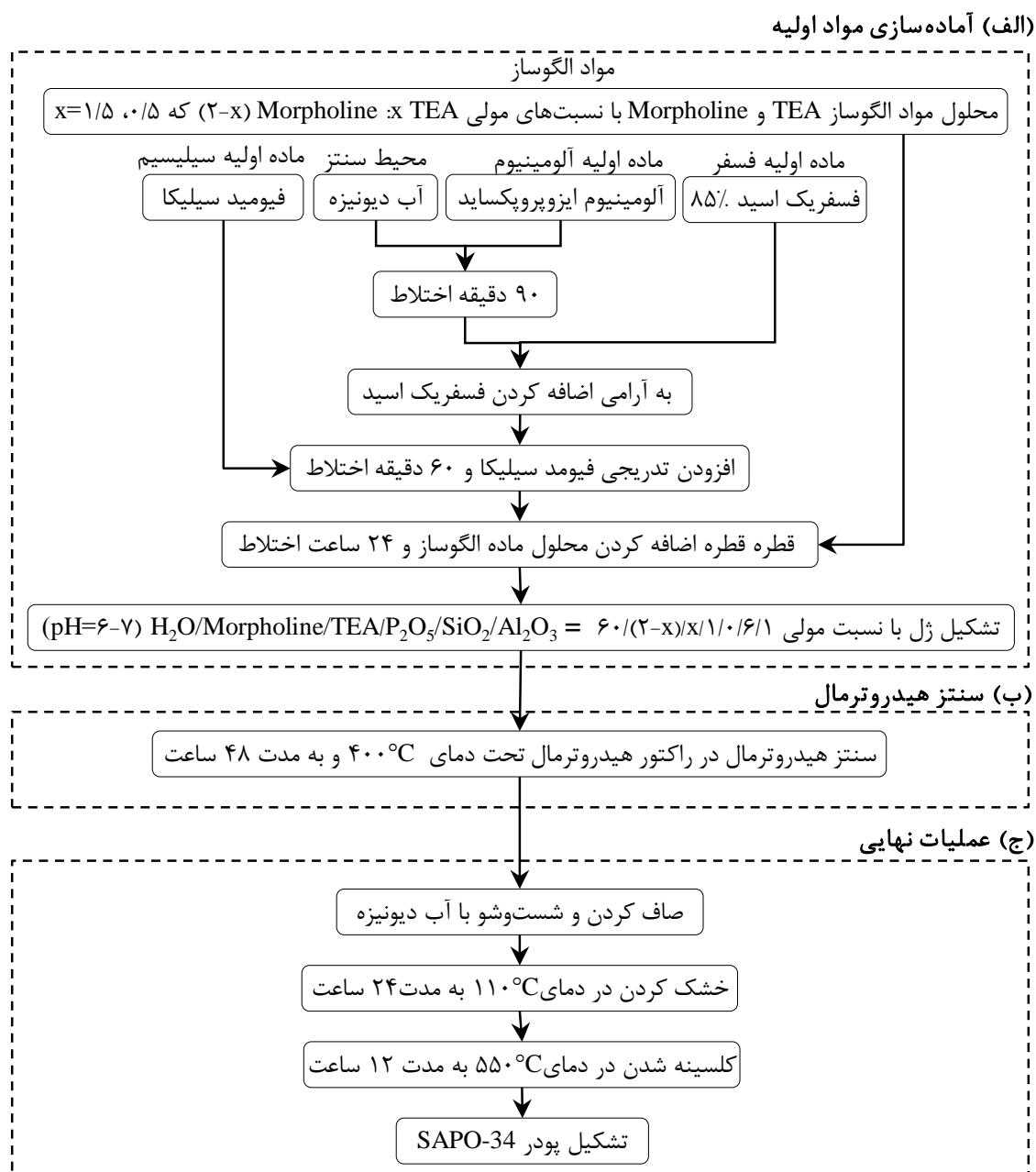
۲- مواد و روشها:

در این قسمت به معرفی مواد شیمیایی به کار رفته پرداخته شده است. سپس روش سنتز کاتالیستها توسط روش هیدروترمال تشریح خواهد شد. هم چنین به صورت خلاصه روشها و تکنیک‌های تعیین خصوصیات از طریق آنالیزهای XRD، FESEM، dot-mapping، EDX، BET و FTIR شرح داده می‌شود. در نهایت نحوه کار و بخش‌های مختلف سامانه آزمایشگاهی تبدیل متانول به الفین‌های سبک آورده شده است.

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز کاتالیستهای نانوساختار:

۲-۱-۱- روش سنتز کاتالیستهای نانوساختار:

کاتالیست SAPO-34 به روش هیدروترمال سنتز شد. بدین منظور ابتدا آلومینیوم ایزوپروپوکساید (Aldrich، ۹۸٪) با آب مقطر به نسبت مولی ۱ به ۶۰ مخلوط و به مدت ۹۰ دقیقه با همزن مغناطیسی همزده شد. سپس اورتوفسفریک اسید قطره قطره توسط پمپ به ژل حاصل اضافه شد.



شکل ۱. نمودار جریان مراحل سنتز کاتالیست نانوساختار SAPO-34.

بعد از افزودن تدریجی فیومد سیلیکا (Aldrich، ۹۹/۹۹٪) و ۶۰ دقیقه اختلاط، محلول مواد الگوساز تری اتیل آمین و مورفولین (با نسبت های مولی Morpholine:TEA = ۱/۵ : ۰/۵ و ۰/۵ : ۱/۵) به آرامی به مخلوط اضافه شد. کاتالیست های سنتز شده با نسبت مولی Morpholine:TEA = ۱/۵ : ۰/۵ و Morpholine:TEA = ۰/۵ : ۱/۵ به ترتیب به صورت SAPO-34(T0.5M1.5) و SAPO-34(T1.5M0.5) نام گذاری شدند. در ادامه ژل حاصل به مدت ۲۴ ساعت تحت اختلاطی با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت. بعد از سپری کردن این مراحل، ژل حاصل در یک راکتور هیدروترمال به مدت ۴۸ ساعت تحت دمای ۲۰۰°C قرار گرفت. بعد از فرآیند تبلور، جامد و مایع توسط عملیات سانتریفیوژ از هم جدا شد. محصول جامد بعد از شست و شو و دستیابی به pH=۷-۸ طی زمان ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰°C در آون خشک شد. در نهایت

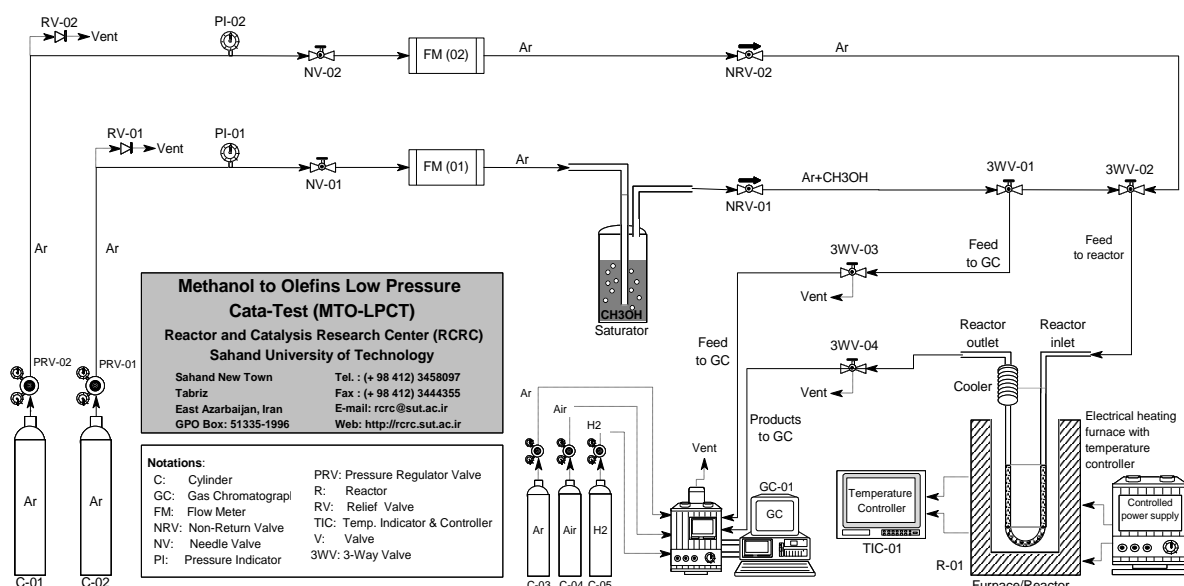
عملیات کلسینه کردن در دمای 550°C به مدت ۱۲ ساعت انجام شد.

۲-۱-۲- روشهای تعیین خصوصیات کاتالیستهای نانوساختار:

دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل D5000 ساخت کشور Siemens با سرعت روبشی $4^{\circ}/\text{s}$ ، محدوده $2-50$ و تابش پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ جهت شناسایی فازها و تعیین میزان بلورینگی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (FESEM) مدل S-460 ساخت شرکت Hitachi استفاده شد. همچنین آنالیز EDX dot-mapping جهت توجیه چگونگی پراکندگی عناصر در ساختار SAPO-34، آنالیز طیف سنجی فوریه مادون قرمز (FT-IR) توسط دستگاه UNICAM 4600 مدل Mattson در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ برای تشخیص گروه‌های عاملی و آنالیز BET جهت تعیین سطح ویژه کاتالیست به وسیله دستگاه Quantachrome (Chambet) ساخت آمریکا انجام شدند.

۲-۱-۳- روش ارزیابی عملکرد کاتالیستهای نانوساختار:

به منظور بررسی عملکرد کاتالیست از سامانه آزمایشگاهی که نمودار آن در شکل ۲ نشان داده، استفاده شد. در این سامانه گاز نیتروژن پس از عبور از یک دی سنج، با دی ثابت ۷۰ میلی لیتر در دقیقه از درون ظرف اشباع کننده که حاوی ۱۰٪ مولی متانول و ۹۰٪ مولی آب بود، عبور کرد و وارد راکتور بستر ثابت شد. این راکتور U شکل، با قطر داخلی در حدود ۸ میلی‌متر، ارتفاع ۳۲ سانتی‌متر، از جنس پیرکس و حاوی ۱ گرم کاتالیست با اندازه حدود ۱ میلی‌متر بود. واکنش تبدیل متانول به الفین‌ها در بازه دمایی $300-500^{\circ}\text{C}$ انجام شد که از کوره‌ی الکتریکی جهت تأمین گرمای مورد نیاز استفاده و راکتور داخل آن قرار داده شد. غلظت گازهای ورودی و محصولات خروجی از راکتور در دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC Chrom، شرکت طیف گستر فراز، ایران) به کمک شناساگر FID مورد آنالیز قرار گرفت. ستون PLOT-Q در دستگاه به کار برده شد.



شکل ۲. سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد کاتالیستهای نانوساختار SAPO-34 برای تبدیل متانول به اتیلن و پروپیلن.

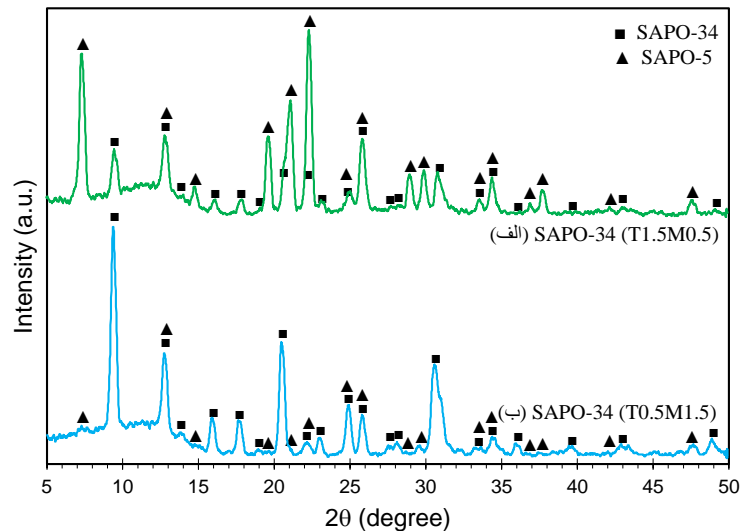
۳- نتایج و بحث:

۳-۱- تعیین خصوصیات کاتالیستهای نانوساختار سنتزی:

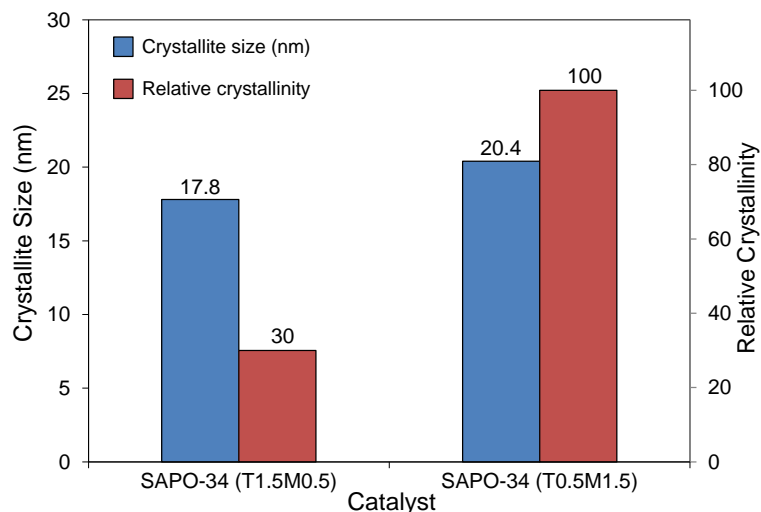
۳-۱-۱- آنالیز XRD کاتالیستهای نانوساختار:

شکل ۳ نمودار نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس کاتالیستهای سنتز شده در $2\theta = 5-50$ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل و مراجع در نمونهی سنتز شده با غلظت بالای تری اتیل آمین علاوه بر فاز SAPO-34 فاز SAPO-5 نیز شناسایی شد. پیکهای شاخص SAPO-34 که در $2\theta = 9/63, 20/82, 31/08$ دیده شد، کاملاً با الگوی استاندارد XRD (JCPDS 01-087-1527) همخوانی داشت و نوع سیستم کریستالی در این مرجع رمبوهدرال گزارش شده است. پیکهای SAPO-5 نیز در $2\theta = 7/5, 14/9, 19/8, 21/1, 22/5$ مطابق با الگوی استاندارد مربوطه (JCPDS 00-049-0659) بود و ساختار کریستالی آن شش وجهی می‌باشد [۱۳]. در نمونهی سنتز شده با مقدار تری اتیل آمین بیشتر (T1.5M0.5) شدت پیکهای SAPO-5 نسبت به SAPO-34 بیشتر و فاز غالب است. در صورتی که در نمونهی تهیه شده با مقدار بالایی از مورفولین (T0.5M1.5) هیچ‌گونه ناخالصی SAPO-5 دیده نشد (ب). این نتایج نقش هدایت‌کنندگی ساختار ماده الگوساز را نشان می‌دهد.

برای بررسی بلورینگی نسبی و اندازه کریستال‌های هر یک از نمونه‌های سنتز شده مطابق با شکل ۴ محاسبه گردید. نتایج حاصل از محاسبات صورت گرفته توسط رابطه‌ی شر نشان می‌دهد اندازه‌ی بلور SAPO-34 در کاتالیست‌های T0.5M1.5 و T1.5M0.5 به ترتیب برابر $20/4$ و $17/8$ نانومتر است. اندازه‌ی نهایی کریستال‌ها می‌تواند نشان از مقدار نسبی سرعت هسته-زایی در کنار رشد کریستال‌ها باشد. در نمونه‌های مورد مطالعه سرعت رشد کریستال برای کاتالیست سنتز شده با درصد بالایی از مورفولین بیشتر است. قرار گرفتن ابعاد کریستال‌های کاتالیست‌های مذکور در ابعاد نانومتری می‌تواند تاییدی بر نانوساختار بودن آنها باشد. بلورینگی نسبی بر اساس شدت پیک در 2θ برابر $9/5$ برای هر یک از نمونه‌ها محاسبه شد. بر این اساس، بلورینگی نسبی نمونه‌های T1.5M0.5 و T0.5M1.5 به ترتیب برابر 30 و 100 درصد محاسبه شد. بالابودن بلورینگی نسبی نمونهی سنتز شده با درصد بالایی از مورفولین در تطابق کامل با مراجع موجود است [۱۳]. به طوریکه اغلب نمونه‌های سنتز شده با ماده الگوساز مورفولین دارای بلورینگی بالایی نسبت به نمونه‌های سنتز شده با سایر مواد الگوساز هستند. کاهش بلورینگی در کاتالیست T1.5M0.5 می‌تواند ناشی از عدم توانایی رشد کریستال‌های کوچک و یا تشکیل فاز آمورف آن ماده باشد که آنالیز XRD توانایی شناسایی آن را نداشته‌است. برای بررسی بیشتر می‌توان از آنالیز FESEM بهره گرفت.



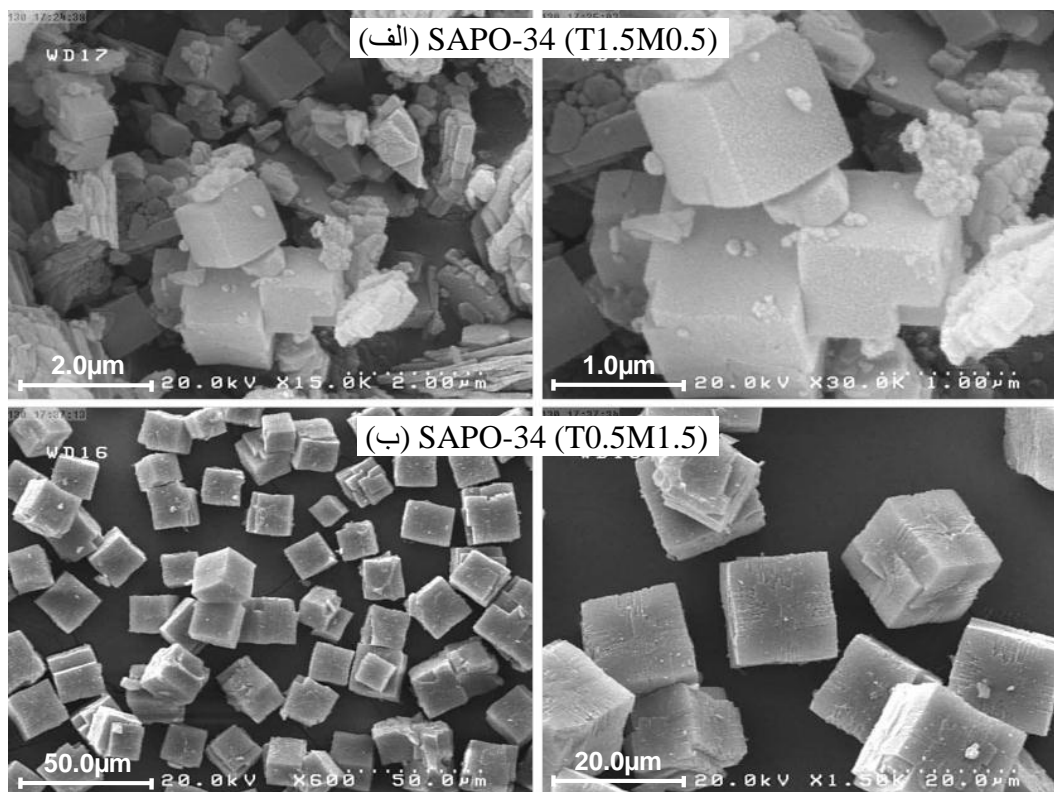
شکل ۳. آنالیز XRD کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 (T1.5M0.5) و (ب) SAPO-34 (T0.5M1.5).



شکل ۴. آنالیز ساختاری کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: SAPO-34 (T0.5M1.5) و SAPO-34 (T1.5M0.5).

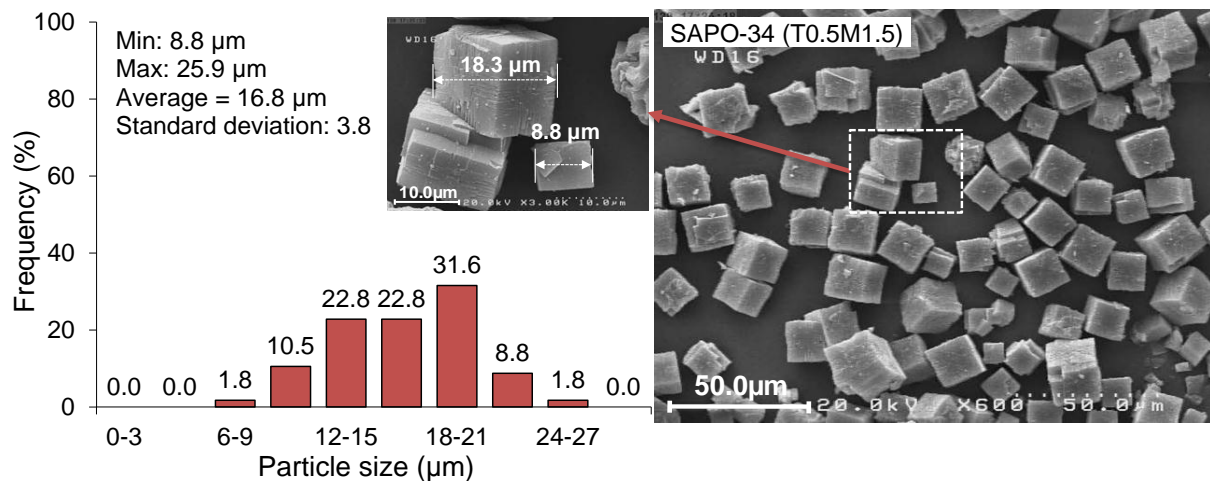
۳-۱-۲- آنالیز FESEM کاتالیست‌های نانوساختار:

برای بررسی ساختار و مورفولوژی کاتالیست‌های سنتز شده با مواد الگوساز ترکیبی متفاوت از آنالیز FESEM استفاده شد. تصاویر حاصل از نتایج FESEM در شکل ۵ نشان داده شده است. تری اتیل آمین (TEA) به عنوان یک ماده الگوساز عالی برای سنتز ساختار AFI (SAPO-5) شناخته شده است. در تصاویر مربوط به نمونه‌ی سنتز شده با نسبت بالای تری اتیل آمین شش ضلعی‌هایی مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به فاز SAPO-5 باشد که مطابق با نتایج XRD است. در نمونه‌ی T0.5M1.5، وجود ذرات مکعبی شکل حاکی از تشکیل ساختار چابازیت برای نمونه‌ی سنتز شده می‌باشد. این نتایج حاکی از آن است که مورفولوژی ذرات ارتباط نزدیکی با نوع ماده الگوساز مصرفی دارد. نتایج حاصل از بررسی کیفی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان از آن دارد که نمونه سنتز شده با درصد بالایی از تری اتیل آمین دارای اندازه ذرات کوچکتر است. این مشاهدات با نتایج بدست آمده از آنالیز XRD همخوانی دارد. زیرا تولید ذرات کوچکتر و عدم رشد آنها مانع از تقویت اندازه ذرات شده و در نتیجه‌ی پیک های مشاهده شده در الگوی XRD برای نمونه سنتزی T1.5M0.5 ضعیف است.



شکل ۵ آنالیز FESEM کاتالیستهای نانوساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 (T1.5M0.5) و (ب) SAPO-34 (T0.5M1.5). هم چنین وجود برخی ذرات غیر مکعبی در نمونهی T1.5M0.5 می تواند تشکیل فاز آمورف در این کاتالیست را تایید کند. همانطور که در این تصاویر دیده می شود به کار بردن مادهی الگوساز ترکیبی با نسبت مولی Morpholine: TEA = 0.5: 1.5 باعث بزرگ شدن اندازه ذرات شده است. سطوح ذرات کاتالیستی T0.5M1.5 نسبت به ذرات کاتالیست T1.5M0.5 صاف تر است که می تواند موید بالابودن بلورینگی نسبی آن باشد.

برای بررسی دقیق تر نتایج حاصل از آنالیز FESEM توزیع اندازهی ذرات کاتالیست به کمک نرم افزار ImageJ بدست آمد [۲۸]. شکل ۶ توزیع اندازه ذرات کاتالیست T0.5M1.5 را نشان می دهد. با توجه به شکل متوسط اندازه ذرات کاتالیست ۱۶/۸ میکرومتر بدست آمد.



شکل ۶ آنالیز توزیع اندازه ذرات کاتالیست نانوساختار سنتزی: SAPO-34 (T0.5M1.5).

۳-۱-۳- آنالیز EDX کاتالیستهای نانوساختار:

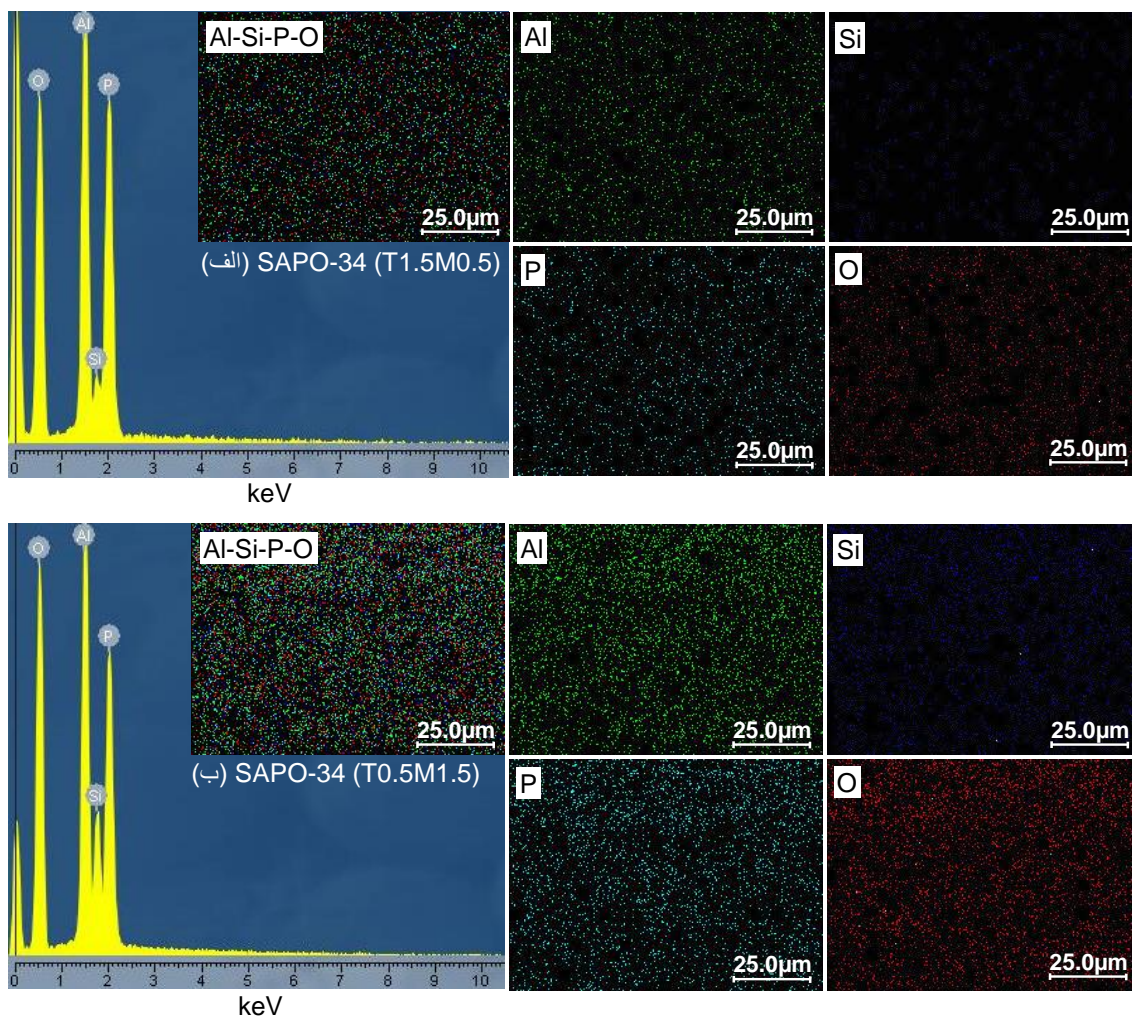
شکل ۷ آنالیز EDX کاتالیستهای SAPO-34 سنتزی با نسبت مواد الگوساز متفاوت را نشان می‌دهد. نتایج حاصل حاکی از حضور عناصر Al, P, O و Si می‌باشد که این مساله می‌تواند موید صحت سنتز کاتالیست‌های بررسی شده باشد. همان‌گونه که از نتایج مشخص است توزیع Si در محصول بسته به نسبت مواد الگوساز مصرفی است. تصاویر گرفته شده بیانگر بالابودن میزان پراکندگی فلزات در نمونه تهیه شده با درصد بالایی از الگوساز مورفولین است. در غربال‌های مولکولی سیلیکا آلومینافسفات، مقدار فلز Si در تعیین نوع ساختار دارای اهمیت ویژه‌ای است. مطابق با نتایج موجود در مراجع با تغییر فاز از SAPO-5 به SAPO-34 مقدار Si در محصول بیشتر شده است [۱۳، ۲۹]. در این پژوهش نیز، با توجه برخورداری نمونه‌ی T1.5M0.5 از فاز SAPO-5 با توپولوژی AFI مقدار Si کمتر از نمونه‌ی T0.5M1.5 است. بنابراین نتایج آنالیز EDX نیز در تطابق کامل با نتایج آنالیزهای XRD و FESEM است.

شکل ۸ درصد مولی عناصر تشکیل دهنده در داخل ژل سنتزی و نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. این آنالیز به صورت محلی بوده و تعمیم درصد‌های به دست آمده به کل کاتالیست از اعتبار کمی برخوردار است. با این حال، کلیه درصد‌های مولی به دست آمده از آنالیز EDX با مقادیر مولی محاسبه شده برای ژل سنتزی، تقریباً هماهنگی دارند. شدت پیک‌های بدست آمده و مقایسه‌ی آن با ترکیب ژل اولیه نشان می‌دهد استوکیومتری مورد نظر در سنتز کاتالیست‌ها به صورت نسبی بدست آمده است.

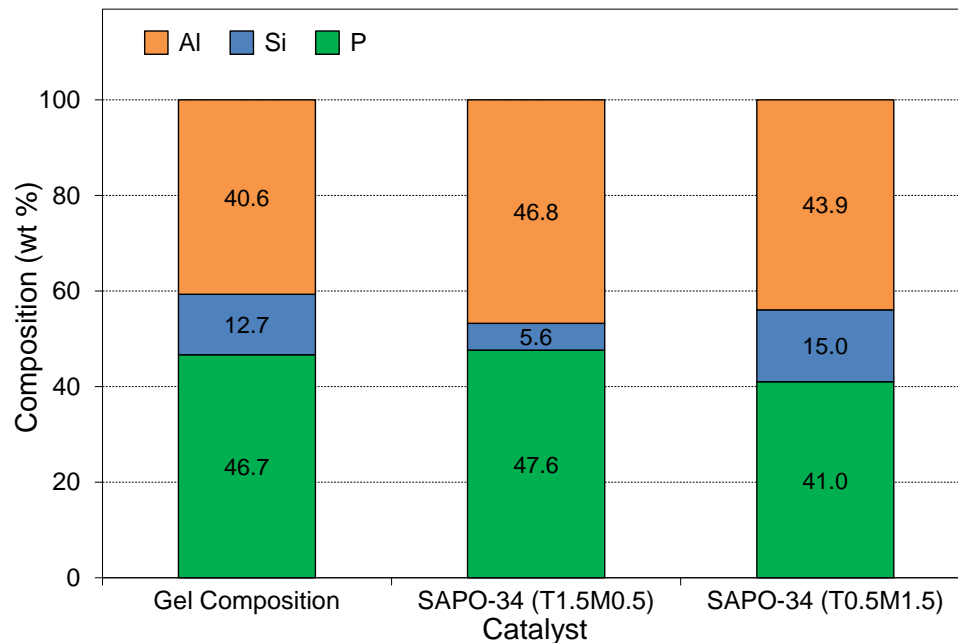
۳-۱-۴- آنالیز سطح ویژه BET کاتالیستهای نانوساختار:

یکی از ویژگی‌های مهم کاتالیست سطح ویژه‌ی آن است. برای اندازه‌گیری سطح ویژه از آنالیز BET استفاده می‌شود. در تحقیق حاضر از جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ K و روش BET برای اندازه‌گیری سطح ویژه‌ی کل کاتالیست استفاده شد. نتایج آنالیز BET نشان داد که کاتالیستهای نانوساختار SAPO-34 (T1.5M0.5) و SAPO-34 (T0.5M1.5) به ترتیب

دارای سطح ۲۱۳ و $402 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد. کاتالیست T0.5M1.5 دارای سطح بیشتری نسبت به کاتالیست T1.5M0.5 است. مطابق با نتایج آنالیزهای XRD و FESEM دلیل این امر به وجود غربال مولکولی SAPO-5 در ساختار برمی گردد. چرا که غربال مولکولی SAPO-5 با ساختار AFI سطح کمتری نسبت به SAPO-34 با توپولوژی CHA دارد [۱۳].



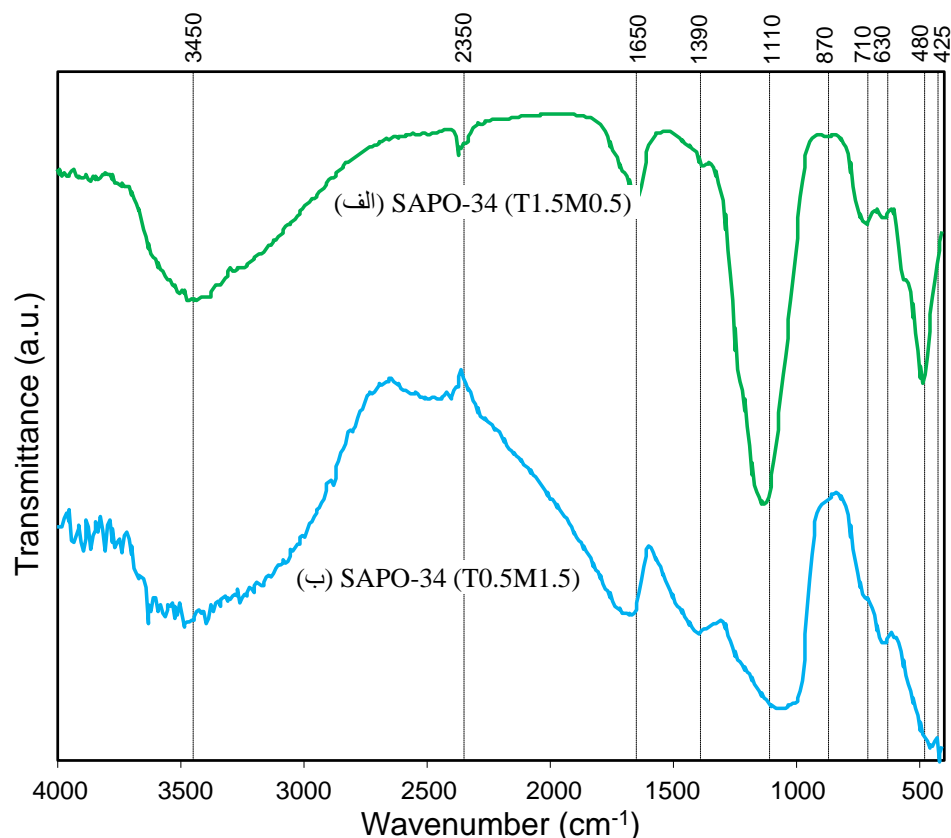
شکل ۷. آنالیز EDX کاتالیستهای نانو ساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 (T1.5M0.5) و (ب) SAPO-34 (T0.5M1.5).



شکل ۸. آنالیز ژل اولیه و کاتالیستهای نانوساختار سنتزی: SAPO-34 (T1.5M0.5) و SAPO-34 (T0.5M1.5).

۳-۵- آنالیز FTIR کاتالیستهای نانوساختار:

شکل ۹ نشان‌دهنده‌ی آنالیز FTIR کاتالیست‌های تهیه شده است. این بررسی در محدوده‌ی طول موج 4000 cm^{-1} انجام شده است. پیک‌های اصلی به ترتیب در طول موج های 3450 ، 1650 ، 1390 ، 1110 ، 870 ، 710 ، 630 cm^{-1} شناسایی شده‌اند. ارتعاشات ساختاری مشاهده شده نشان از سنتز موفق ساختارهای سیلیکا آلومینا فسفاتی است. پیوندهای ترکیبات اکسید فلزی در طول موج های حدود $800 - 400\text{ cm}^{-1}$ می‌توانند وجود داشته باشند [۳۰]. بنابراین پیک موجود در طول موج 500 cm^{-1} می‌تواند به دلیل ارتعاشات خمشی PO_4 ، AlO_4 و یا SiO_4 باشد. همچنین پیک موجود در طول موج 3450 cm^{-1} مربوط به باندهای -SiOHAl- داخل جفت حلقه ۶ تایی متعلق به سایت‌های اسیدی فعال است. پیک 1650 cm^{-1} مربوط به آب جذب شده در نمونه است [۳۱-۳۳]. پیوندهای موجود در اعداد طول موج $1200 - 450\text{ cm}^{-1}$ معمولاً برای شناسایی انواع مختلف زئولیت‌ها بکار می‌رود. پیک‌های موجود در اعداد طول موج 1110 و 710 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای ارتعاشی نامتقارن و متقارن O-P-O است. لازم به توضیح است ارتعاشات نامتقارن نسبت به نوع متقارن آنها در اعداد طول موج بزرگتری ظاهر می‌شوند. پیک 630 cm^{-1} نیز ناشی از خمش جفت حلقه‌ی ۶ تایی موجود در ساختار است. اعداد طول‌موج مربوط به نمونه‌ی SAPO-34(T0.5M1.5) در مقایسه با نمونه‌ی SAPO-34(T1.5M0.5) به مقادیر کوچکتری انحراف پیدا کرده‌اند. علت این امر می‌تواند به وجود ساختارهای متفاوت در نمونه‌های ذکر شده مربوط باشد. وجود گروه‌های هیدروکسیل ساختاری با چگالی بیشتر در کاتالیست SAPO-34(T0.5M1.5) می‌تواند منجر به بهبود خواص اسیدی کاتالیست و در نهایت عملکرد مناسب آن در فرایند MTO شود.



شکل ۹. آنالیز FTIR کاتالیستهای نانوساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 (T1.5M0.5) و (ب) SAPO-34 (T0.5M1.5).

۳-۷- ارزیابی عملکرد کاتالیستهای نانوساختار در تبدیل متانول به اتیلن و پروپیلن:

۳-۷-۱- تبدیل متانول روی کاتالیستهای نانوساختار:

در شکل ۱۰ میزان تبدیل متانول بر روی کاتالیستهای نانوساختار سنتز شده در دماهای مختلف ترسیم شده است. کاتالیستهای موردنظر در شرایط عملیاتی ۱ atm در راکتور بستر ثابت قرار گرفتند. بعد از بارگذاری هر کدام از نمونه‌ها، جریان نیتروژن با دبی ۷۰ ml/min و در دمای ۵۰۰ °C و به مدت یک ساعت جهت آب زدایی از بستر کاتالیستی عبور کرد. ارزیابی فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک در محدوده‌ی دمایی ۳۰۰-۵۰۰ °C انجام گرفت. برای اطمینان از غیر فعال نشدن هر کدام از کاتالیست‌ها در طول تست‌های دمایی، خوراکی با ۱۰٪ متانول و مقدار ۱ گرم کاتالیست استفاده شد. مقدار سرعت فضایی برابر $GHSV = 4200 \text{ cm}^3/\text{g.h}$ محاسبه شد. همچنین برای اطمینان از به وجود آمدن شرایط پایا بعد از رسیدن دمای بستر کاتالیستی به هر کدام از دماهای مدنظر، به مدت ۱ ساعت ثابت نگه داشته شد و هر کدام از آزمایشات جهت پی بردن به تکرار پذیری داده‌ها ۳ بار تکرار شدند. از نمودار عملکرد کاتالیست دیده می‌شود درصد تبدیل متانول روی هر دو کاتالیست در تمام دماها ۱۰۰٪ است.

۳-۷-۲- انتخاب پذیری محصولات روی کاتالیستهای نانوساختار:

در شکل ۱۱ انتخاب‌پذیری محصولات بر روی کاتالیستهای سنتز شده در دماهای مختلف نشان داده شده است. الفین‌ها به‌خصوص اتیلن و پروپیلن دو محصول اصلی فرایند MTO بوده که همواره تولید بیشتر این محصولات از اهمیت قابل توجهی

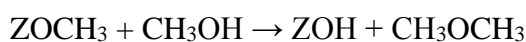
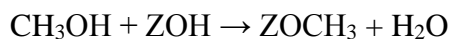
برخوردار بوده است. نتایج حاکی از کاهش تدریجی گزینش‌پذیری پروپیلن و بوتن با افزایش دما است. از سوی دیگر گزینش‌پذیری اتیلن به طور پیوسته با دمای واکنش (تا غیرفعال شدن کاتالیست) افزایش می‌یابد. دلیل این پدیده الیگومریزاسیون پروپیلن و بوتن و شکسته شدن آن‌ها به اتیلن در دماهای بالا است. همچنین تغییر گزینش‌پذیری می‌تواند به اثر کک برگردد، زیرا با افزایش دما و در نتیجه زمان کارکرد کاتالیست کک بیشتری بر روی حفرات SAPO-34 قرار می‌گیرد. این کاهش اندازه حفرات مانع از عبور مولکول‌های بزرگ‌تر مانند پروپیلن و بوتن و افزایش گزینش‌پذیری اتیلن می‌شود. بنابراین اگر تولید پروپیلن هدف باشد، باید فرایند در دماهای پائین انجام شود و در صورتی که هدف تولید اتیلن باشد دماهای بالاتر مناسب‌اند. حداکثر نسبت پروپیلن/اتیلن در دمای 500°C اتفاق می‌افتد که این مقدار در کاتالیست T0.5M1.5 بیشتر و برابر ۲/۱۲ می‌باشد. در کل انتخاب‌پذیری الفین‌ها با دما افزایش می‌یابد، این افزایش تا زمان کاهش فعالیت کاتالیست ادامه دارد. متانول به راحتی در سایت‌های اسیدی قوی به الفین‌ها تبدیل می‌شود، اما هنگامی که قفس‌های کاتالیست توسط کک اشغال شود، انتخاب‌پذیری الفین‌ها کاهش می‌یابد. پس از غیر فعال شدن کاتالیست در واکنش تبدیل متانول به الفین‌ها، فرایند تبدیل متانول به دی‌متیل‌اتر می‌تواند در سایت‌های اسیدی ضعیف روی سطح خارجی کاتالیست رخ دهد.

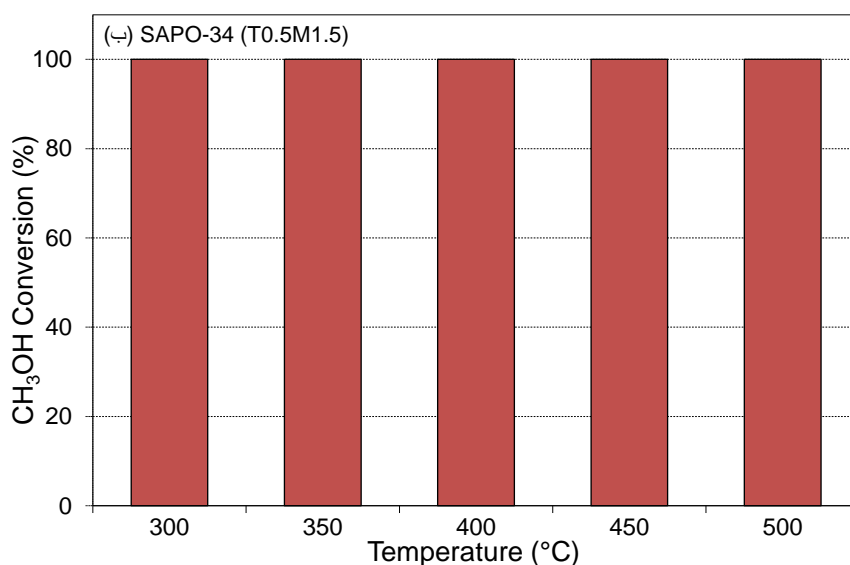
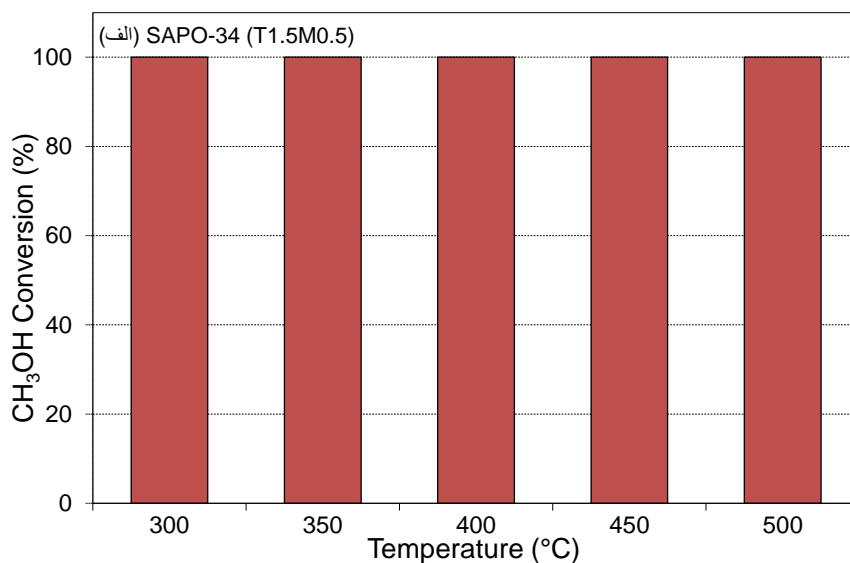
افزایش دما منجر به افزایش میزان متان در جریان گاز خروجی می‌شود. واکنش‌هایی که منجر به تولید متان می‌شود به

صورت زیر می‌تواند ارائه گردد:

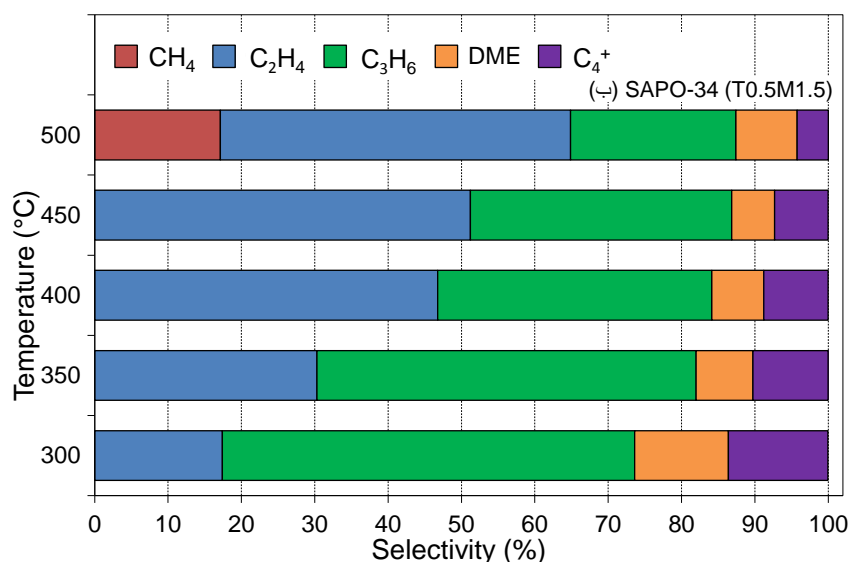
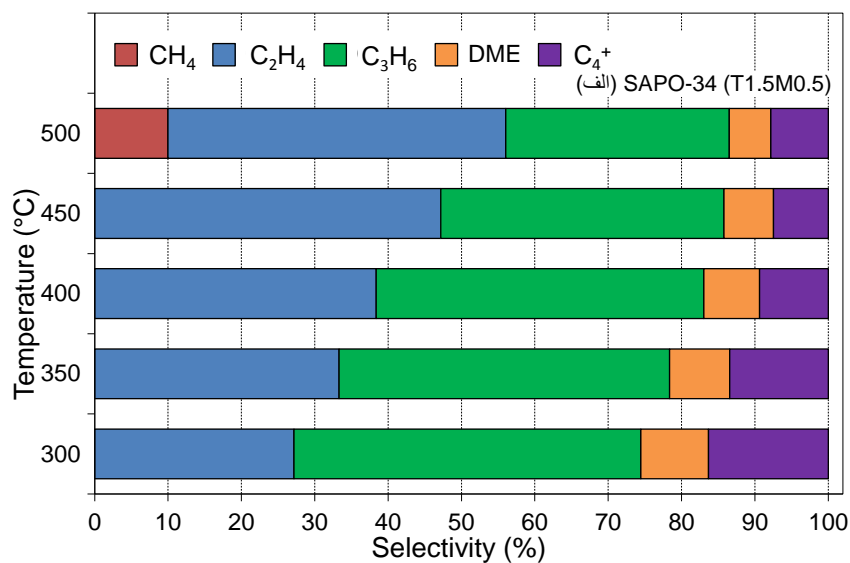


همانطور که مشاهده می‌شود، از لحاظ ترمودینامیکی تجزیه حرارتی DME به متان و کربن دی‌اکسید توسط واکنش‌های فوق امکان پذیر است. در ادامه به نحوه‌ی تشکیل هیدروکربنها توسط متانول بر روی سایت‌های اسیدی برونشده اشاره خواهد شد [۳۴]. مولکول‌های متانول در اثر واکنش با سایت‌های اسیدی برونشده موجود در سطح تشکیل گروه‌های متوکسی سطح (ZOCH_3) را می‌دهند. واکنش این گروه‌های عاملی با سایر مولکول‌های متانول منجر به تشکیل هیدروکربنهای سنگین‌تر مثل DME می‌شود.





شکل ۱۰. تبدیل متانول روی کاتالیستهای نانوساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 (T1.5M0.5) و (ب) SAPO-34 (T0.5M1.5). تشکیل هیدروکربنهای سنگین تر در دماهای بالاتر افزایش یافته، که باعث مهیا شدن سایت‌های اهداکننده هیدروژن برای تبدیل گروه‌های متوکسی به متان می‌شود. در نتیجه درصد بالایی از متان در دماهای بالاتر ایجاد خواهد شد. افزون بر این، ضریب نفوذ مولکول‌های گازی با افزایش دما افزایش می‌یابد. با توجه به این مساله، مولکول‌های گازی مواد واکنش دهنده در دماهای بالاتر توانایی نفوذ بهتری در حفرات زئولیت را پیدا خواهند کرد و ظرفیت بالایی از کاتالیست جهت تبدیل مولکول‌های متانول به گروه‌های متوکسی استفاده خواهد شد. بنابراین در زمان ماند و غلظت خوراک ثابت، افزایش دما منجر به کاهش تعداد مولکول‌های متانول لازم جهت تبدیل گروه‌های متوکسی به هیدروکربنهای سنگین تر می‌شود و تبدیل گروه‌های مذکور به متان شدت می‌یابد. انتخاب‌پذیری نسبت به مجموع اتیلن و پروپیلن برای هر دو کاتالیست سنتز شده در دمای ۴۵۰°C به حداکثر مقدار یعنی تقریباً ۸۷٪ رسید. با توجه به مقادیر هر کدام از محصولات مطلوب در دمای ۴۵۰°C، کاتالیست T1.5M0.5 دارای پروپیلن بیشتر و کاتالیست T1.5M0.5 دارای اتیلن بیشتری است.



شکل ۱۰. انتخاب پذیری محصولات روی کاتالیستهای نانوساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 (T1.5M0.5) و (ب) SAPO-34 (T0.5M1.5).
۴- نتیجه گیری:

جهت بهبود عملکرد کاتالیست SAPO-34 از مخلوط ماده‌های الگوساز تری اتیل آمین و مورفولین استفاده شد. نتایج نشان داد که ساختار، مورفولوژی و اندازه ذرات تحت تأثیر نوع ماده الگوساز مصرفی است. از آنالیز XRD مشخص گردید که با افزایش مقدار مورفولین ساختار به سمت SAPO-34 خالص پیش می‌رود. نتایج حاصل از FESEM مکعب‌های منظم SAPO-34 و شش ضلعی‌های SAPO-5 را نشان داد که مطابق با نتایج XRD بود. همچنین آنالیز BET سطح بالای کاتالیست سنتز شده با مقدار بیشتری از مورفولین را نشان داد. آنالیز FTIR نیز تشکیل باندهای مربوط به کاتالیست SAPO-34 و SAPO-5 را تایید می‌نماید. در حالت کلی تغییر در نسبت مخلوط ماده‌های الگوساز مصرفی تأثیر چندانی بر درصد تبدیل و توزیع محصولات در فرایند MTO نداشتند.

۵-تشکر و قدردانی:

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

۶-مراجع:

- [1] N. Fatourehchi, M. Sohrabi, S.J. Royaei and S.M. Mirarefin, *Chem. Eng. Res. Des.*, **89** (2011) 811.
- [2] M. Kang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **160** (2000) 437.
- [3] D.S. Wragg, A. Grønvold, A. Voronov, P. Norby and H. Fjellvåg, *Microporous Mesoporous Mater.*, **173** (2013) 166.
- [4] M. Zokaie, D.S. Wragg, A. Grønvold, T. Fuglerud, J. H. Cavka, K. P. Lillerud and O. Swang, *Microporous Mesoporous Mater.*, **165** (2013) 1.
- [5] S. Aghamohammadi, M. Haghghi and M. Chorghand, *Mater. Res. Bull.*, **50** (2014) 462.
- [6] Y.-Q. Zhuang, X.-M. Chen, Z.-H. Luo and J. Xiao, *Comput. Chem. Eng.*, **60** (2014) 1.
- [7] S.-G. Lee, H.-S. Kim, Y.-H. Kim, E.-J. Kang, D.-H. Lee and C.-S. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20** (2014) 61.
- [8] J. Chen, J. Li, Y. Wei, C. Yuan, B. Li, S. Xu, Y. Zhou, J. Wang, M. Zhang and Z. Liu, *Catal. Commun.*, **46** (2014)36.
- [9] P. Wang, D. Yang, J. Hu, J.a. Xu and G. Lu, *Catal. Today*, **212** (2013) 62.e61.
- [10] M. Westgard Erichsen, S. Svelle and U. Olsbye, *J. Catal.*, **298** (2013) 94.
- [11] Y. Cui, Q. Zhang, J. He, Y. Wang and F. Wei, *Particuology*, **11** (2013) 468.
- [12] M. Kang and C.-T. Lee, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **150** (1999)213.
- [13] Y.-J. Lee, S.-C. Baek and K.-W. Jun, *Appl. Catal., A*, **329** (2007)130.
- [14] G. Liu, P. Tian and Z. Liu, *Chin. J. Catal.*, **33** (2012)174.
- [15] J.W. Park and G. Seo, *Appl. Catal., A*, **356** (2009)180.
- [16] J. Tan, Z. Liu, X. Bao, X. Liu, X. Han, C. He and R. Zhai, *Microporous Mesoporous Mater.*, **53** (2002)97.
- [17] L. Travalloni, A.C.L. Gomes, A.B. Gaspar and M.A.P. da Silva, *Catal. Today*, **133–135** (2008) 406.
- [18] D.S. Wragg, R.E. Johnsen, P. Norby and H. Fjellvåg, *Microporous Mesoporous Mater.*, **134** (2010) 210.
- [19] Y. Hirota, K. Murata, S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira and K. Ueyama, *Mater. Chem. Phys.*, **123** (2010)507.
- [20] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez and E. Sastre, *Catal. Today*, **179** (2012)27.
- [21] S. Askari and R. Halladj, *J. Solid State Chem.*, **201** (2013)85.
- [22] Y. Chen, H. Zhou, J. Zhu, Q. Zhang, Y. Wang, D. Wang and F. Wei, *Catal. Lett.*, **124** (2008)297.
- [23] D. Chen, K. Moljord and A. Holmen, *Microporous Mesoporous Mater.*, **164** (2012)239.
- [24] H. Hu, F. Cao, W. Ying, Q. Sun and D. Fang, *Chem. Eng. J.*, **160** (2010)770.
- [25] H.-J. Chae, Y.-H. Song, K.-E. Jeong, C.-U. Kim and S.-Y. Jeong, *J. Phys. Chem. Solids*, **71** (2010) 600.
- [26] P. Wang, A. Lv, J. Hu, J.a. Xu and G. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **152** (2012)178.
- [27] L. Ye, F. Cao, W. Ying, D. Fang and Q. Sun, *J. Porous Mater.*, **18** (2011)225.
- [28] M.D. Abramoff, P.J. Magalhaes and S.J. Ram, *Biophot. Int.*, **11** (2004)36.
- [29] A. Izadbakhsh, F. Farhadi, F. Khorasheh, S. Sahebdehfar, M. Asadi and Y.Z. Feng, *Appl. Catal., A*, **364** (2009)48.
- [30] L.P. Donald, M.L. Gary, S.K. George and R.V. James, Introduction to spectroscopy, Fourth ed., Department of Chemistry Western Washington University Bellingham, Washington, USA, 2009.
- [31] F. Rahmani, M. Haghghi and P. Estifaei, *Microporous Mesoporous Mater.*, **185** (2014) 213.
- [32] S. Allahyari, M. Haghghi, A. Ebadi and S. Hosseinzadeh, *Ultrason. Sonochem.*, **21** (2014) 663.
- [33] S.M. Sajjadi, M. Haghghi, A. Alizadeh Eslami and F. Rahmani, *J Sol-Gel Sci Technol*, **67** (2013) 601.
- [34] D. Obrzut, P. Adekkanattu, J. Thundimadathil, J. Liu, D. Dubois and J. Guin, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **80** (2003)113.

