

سنتز و ارزیابی کاتالیست کامپوزیتی نانوساختار SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%) جهت استفاده در تبدیل متانول به اتیلن و پروپیلن

بهمن محمدخانی^{۱،*}، محمد حقیقی^{۱،*}، عرفان آقایی^{۲،۱}

^۱ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵/۱۹۹۶، ایران
^۲ مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵/۱۹۹۶، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۲۹ تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۱/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۱۰

چکیده

در کار حاضر، کاتالیست‌های نانوساختار SAPO-34 و ZSM-5 از کاتالیست‌های شناخته شده برای فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک (MTO) هستند. کاتالیست SAPO-34 انتخاب‌پذیری بالایی برای الفین‌های سبک دارد و کاتالیست ZSM-5 دارای پایداری بالایی است. ترکیبی از این کاتالیست‌ها می‌تواند منجر به تولید یک کاتالیست کامپوزیتی با انتخاب‌پذیری و پایداری بهینه شود. در این مطالعه کاتالیست کامپوزیتی SAPO-34/ZSM-5 با نسبت وزنی ۱۰٪ از ZSM-5 و با اضافه کردن آن به ژل سنتزی SAPO-34 به روش هیدروترمال سنتز شد. همچنین کاتالیست SAPO-34 جهت مقایسه سنتز گردید. خصوصیات کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای مختلف مانند BET، EDX، FESEM، XRD و FTIR بررسی شد. با توجه به آنالیز XRD مشاهده شد که اضافه کردن پودر ZSM-5 به ژل SAPO-34 منجر به کاهش بلورینگی شده است که سبب افزایش میزان تبدیل گردیده است. همچنین پیک‌های مربوط به ساختار ZSM-5 با شدت پایین ظاهر شد که دلیلی برای وجود ZSM-5 در کاتالیست کامپوزیتی است. در کاتالیست کامپوزیتی ذرات کروی شکل از تجمع ذرات مکعبی تشکیل شده‌اند. عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در فرآیند تبدیل متانول به اتیلن و پروپیلن در مقیاس آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفت. انتخاب‌پذیری الفین‌ها برای هر دو کاتالیست با گذشت زمان تقریباً یکسان بود، اما کاتالیست کامپوزیتی پایداری بالاتری داشت. پس از ۱۰۰۰ دقیقه از زمان عبور جریان، انتخاب‌پذیری الفین‌ها در هر دو کاتالیست به تدریج کاهش یافت. عملکرد مناسب کاتالیست کامپوزیتی می‌تواند به علت بهبود خواص آن در حضور ZSM-5 باشد.

واژگان کلیدی: SAPO-34، SAPO-34/HZSM-5، متانول، اتیلن، پروپیلن

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، تقاضای جهانی برای اتیلن و پروپیلن که مهم‌ترین الفین‌های پایه می‌باشند و جهت ساخت پلیمرهای مختلف استفاده می‌شوند، افزایش یافته است [۱]. از این رو تولید این محصولات از منابع مختلف مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به محدودیت منابع نفت خام و افزایش قیمت جهانی آن، توجه به فرآیندهای جایگزین برای تولید الفین‌های سبک افزایش یافته است. فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها (MTO) مناسب‌ترین فرآیند برای تولید الفین‌های سبک می‌باشد [۲-۵]. در این فرآیند می‌توان از خوراک‌های جایگزین مانند گاز طبیعی، زغال سنگ و بایومس به عنوان جایگزین خوراک معمول نفتا استفاده نمود.

انجام فرایند MTO در کشوری مانند ایران به دلیل بهره‌مند بودن از منابع عظیم گاز طبیعی (به عنوان خوراک در فرآیند تولید متانول) دارای مزایای فراوانی است. از جمله این مزایا می‌توان به ایجاد روشی نوین و با صرفه اقتصادی برای تولید خوراک مورد نیاز صنایع پتروشیمی و نیز ایجاد ارزش افزوده بالا از منابع عظیم گاز طبیعی در کشور اشاره کرد.

با کشف کاتالیست‌های ZSM-5 و SAPO-34، دو کاتالیست شناخته شده برای فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک، محققان در تلاش برای یافتن کاتالیستی مناسب‌تر برای فرایند MTO می‌باشند که از نظر تبدیل، پایداری و انتخاب‌پذیری محصولات مناسب باشد. تا به حال تلاش‌های فراوانی برای افزایش پایداری کاتالیست SAPO-34 در فرآیند MTO انجام شده است [۶-۹]. آگوا^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ اظهار داشتند که مهم‌ترین کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها ZSM-5 و SAPO-34 می‌باشند [۱۰]. کاتالیست SAPO-34 دارای انتخاب‌پذیری بالایی برای الفین‌ها می‌باشد اما مشکل اصلی آن غیرفعال شدن سریع است که به علت تشکیل کک و مسدود شدن حفرات و کانال‌های آن می‌باشد [۱۱، ۱۲]. کاتالیست ZSM-5 نسبت به SAPO-34 دارای انتخاب‌پذیری پایین‌تری می‌باشد اما پایداری آن بالاتر است. با تغییر نسبت Si/Al در کاتالیست HZSM-5، تعداد و قدرت سایت‌های اسیدی تغییر می‌کند که با تنظیم آن می‌توان به بالاترین عملکرد کاتالیستی دست یافت. از این‌رو هر دو کاتالیست SAPO-34 و ZSM-5 دارای مزایا و معایبی می‌باشند که با تلفیق این دو کاتالیست و تولید کامپوزیت آن‌ها می‌توان از جنبه‌های مثبت این دو کاتالیست به صورت همزمان در فرآیند MTO استفاده نمود.

هو ژانگ چای^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ کاتالیست‌های SAPO-34، HZSM-5، مخلوط فیزیکی^۲، کامپوزیت دانه‌ای^۳ و کامپوزیت متوالی^۴ را مورد مقایسه قرار دادند و نشان دادند که کامپوزیت متوالی از ZSM-5 و SAPO-34 بیشترین انتخاب‌پذیری اتیلن و پروپیلن را داراست [۱۳]. چو دوان^۵ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ بر روی تبدیل اتانول به پروپیلن به روش کامپوزیت ZSM-5/SAPO-34 به تحقیق پرداختند. آنها ابتدا ژل SAPO-34 را آماده کردند و سپس مقداری از پودر HZSM-5 با $Si/Al_2=25$ را داخل ژل ریختند و با عملیات هیدروترمال کاتالیست کامپوزیتی را سنتز نمودند. با مقایسه‌ی HZSM-5 و SAPO-34 سنتز شده نشان دادند که نمونه کامپوزیتی بهترین عملکرد را داشته است [۱۴]. در کار دیگری از چو دوان و همکارانش در سال ۲۰۱۳ فرآیند تبدیل اتانول به پروپیلن بر روی کاتالیست‌های کامپوزیتی HZSM-5/SAPO-34 که به روش مخلوط کردن فیزیکی پودر کاتالیست‌ها تهیه شده بودند، انجام شد [۱۵]. نتایج نشان داد که کاتالیست بدست آمده از مخلوط فیزیکی SAPO-34 و HZSM-5 با نسبت وزنی $HZSM-5/SAPO-34=4$ (نسبت وزنی HZSM-5 به SAPO-34 برابر با ۴) و نسبت مولی $Si/Al=25$ در HZSM-5 در مقایسه با کاتالیست HZSM-5 مناسب‌ترین شرایط واکنشی و بالاترین محصول

¹ Ho Jeong Chae

² Physical mixture

³ Seed Composite

⁴ Series Composite

⁵ Chao Duan

پروپیلن تولیدی را داراست. پس می‌توان ضمن وارد نمودن HZSM-5 به ژل SAPO-34 به بالاترین عملکرد کاتالیست در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک دست یافت، که این مهم به لحاظ تجاری و اقتصادی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد.

در این کار تحقیقاتی کاتالیست کامپوزیتی نانوساختار SAPO-34/HZSM-5 با نسبت ۱۰٪ وزنی HZSM-5 سنتز شده است و عملکرد آن در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک مورد بررسی قرار گرفته است. در کارهایی که پیشتر انجام شده، معمولاً از میزان بالایی از HZSM-5 (۲۵ و ۵۰٪ درصد وزنی و بالاتر) در سنتز کاتالیست کامپوزیتی استفاده شده بود. هم‌چنین تأکید بر روی تهیه کاتالیستی با مخلوط مکانیکی SAPO-34 و HZSM-5 بوده و نیز در فرآیندهای دیگری از قبیل تبدیل اتانول مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این کار از میزان اندکی از کاتالیست HZSM-5 به عنوان دانه کریستالی^۱ به منظور سنتز در محل^۲ بلورهای SAPO-34 بر روی آن، استفاده شده است. به منظور مقایسه‌ی خواص و عملکرد کاتالیست کامپوزیتی با کاتالیست‌های SAPO-34، کاتالیست SAPO-34 به طور جداگانه سنتز شد. مشخصات کاتالیست‌های سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، FESEM، EDX، BET و FTIR تعیین شد و عملکرد این کاتالیست‌ها توسط سامانه آزمایشگاهی ساخته شده مورد ارزیابی قرار گرفته است. معیار انتخاب کاتالیست‌های مناسب بر اساس فعالیت و پایداری آن‌ها می‌باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز کاتالیست‌های نانوساختار

برای تهیه‌ی ژل SAPO-34، آلومینیوم‌تری‌ایزوپروپیلات (Merck, ۹۸٪) به عنوان منبع آلومینیوم، فیومد سیلیکا (Aldrich, ۹۹/۹٪) به عنوان منبع سیلیس، فسفریک اسید (Merck, ۸۵٪) به عنوان منبع فسفر، تری اتیل آمونیوم هیدروکسید (Merck, ۲۰٪) به عنوان ماده قالب‌دهنده و آب مقطر به عنوان محیط سنتز استفاده شده‌اند. برای تهیه‌ی HZSM-5، آلومینات سدیم (Merck, ۹۹٪) به عنوان منبع آلومینیوم، فیومد سیلیکا (Aldrich, ۹۹/۹٪) به عنوان منبع سیلیس، تتراپروپیل آمونیوم بروماید (Merck, ۹۹/۹٪) به عنوان ماده قالب‌دهنده، سدیم‌هیدروکسید (Merck, ۹۷٪) به عنوان منبع سدیم، آمونیوم نیترات (Merck, ۹۸/۵٪) برای تعویض یونی NaZSM-5 به HZSM-5 و آب مقطر به عنوان محیط سنتز استفاده شده‌اند.

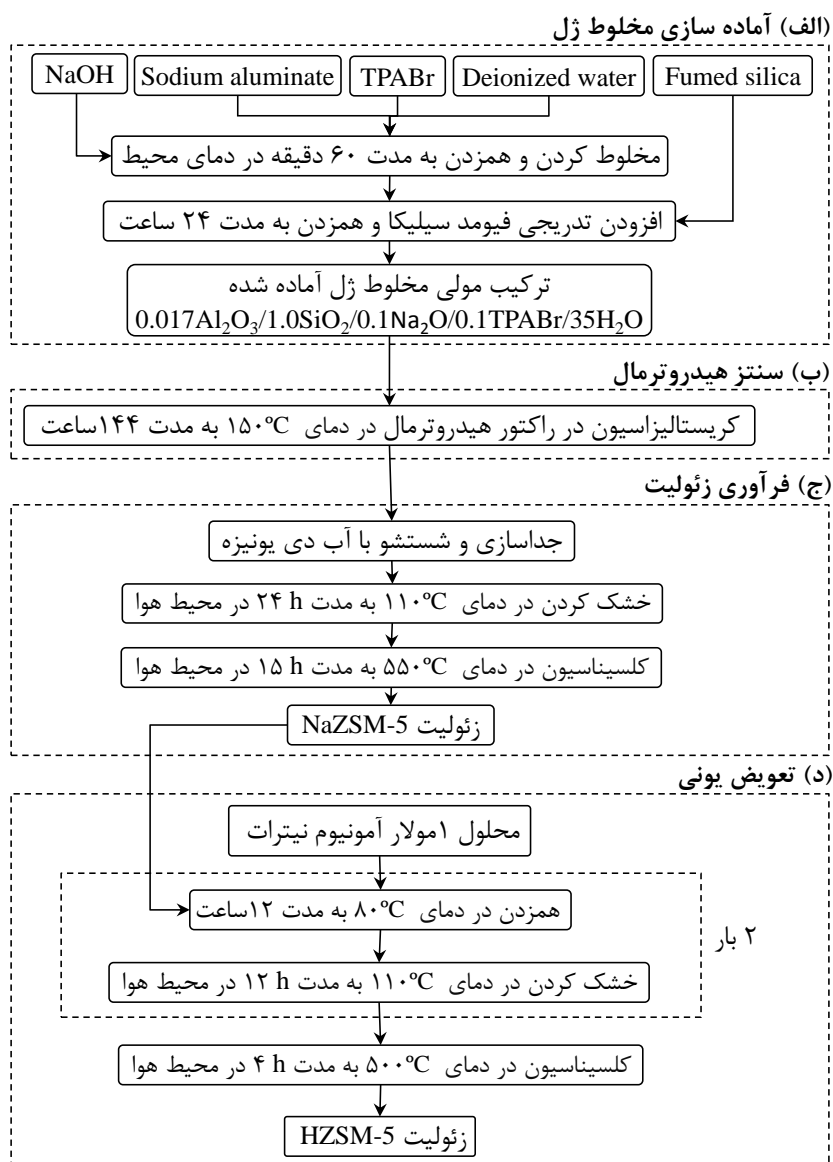
۲-۲- روش سنتز کاتالیست‌های نانوساختار

مطابق **Error! Reference source not found.** برای سنتز NaZSM-5، ابتدا قرص هیدروکسید سدیم در آب دی یونیزه حل شد و پس از یکنواخت شدن محلول هیدروکسید سدیم، آلومینات سدیم به محلول افزوده شد. پس از یکنواخت شدن محلول مقدار لازم تترا پروپیل آمونیوم بروماید به محلول افزوده گردید و محلول آماده شده به مدت ۶۰ دقیقه تحت اختلاط

¹ Seed

² In Situ

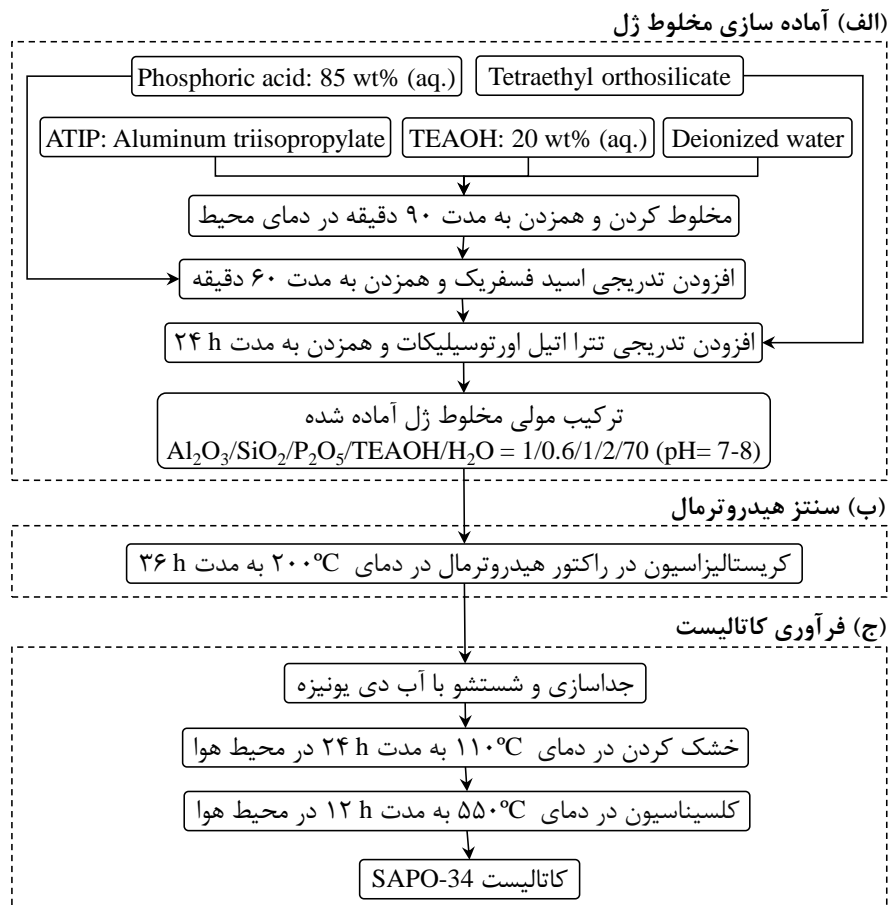
قرار گرفت. پس از زمان مذکور فیومد سیلیکا به آن اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تحت شرایط همزده قرار داده شد. پس از این زمان ژل نهایی داخل اتوکلاو استیل با لایه داخلی تفلون ریخته شد و به مدت ۱۴۴ ساعت در دمای 150°C داخل آن قرار داده شد. در نهایت محصولات تولیدی پس از فیلتراسیون با آب مقطر شسته شد و سپس در دمای 110°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. در نهایت عملیات کلسیناسیون^۱ در دمای 550°C به مدت ۱۵ ساعت انجام شد. برای تبادل یونی NaZSM-5 و تعویض یون Na^+ با یون H^+ از محلول نیترات آمونیوم استفاده شد. ۱۰ گرم NaZSM-5 داخل ۱۰۰ میلی لیتر محلول نیترات آمونیوم ۱ مولار ریخته شد و به مدت ۱۲ ساعت و در دمای 80°C تحت اختلاط قرار گرفت. سپس در دمای 110°C به مدت ۸ ساعت خشک شد. به منظور کامل شدن عملیات تعویض یونی، این مرحله دو بار تکرار شد. در ادامه عملیات تکلیس در دمای 500°C و به مدت ۴ ساعت انجام شد و در نهایت کاتالیست HZSM-5 حاصل گردید.



شکل ۱- مراحل سنتز کاتالیست نانو ساختار HZSM-5

^۱ Calcination

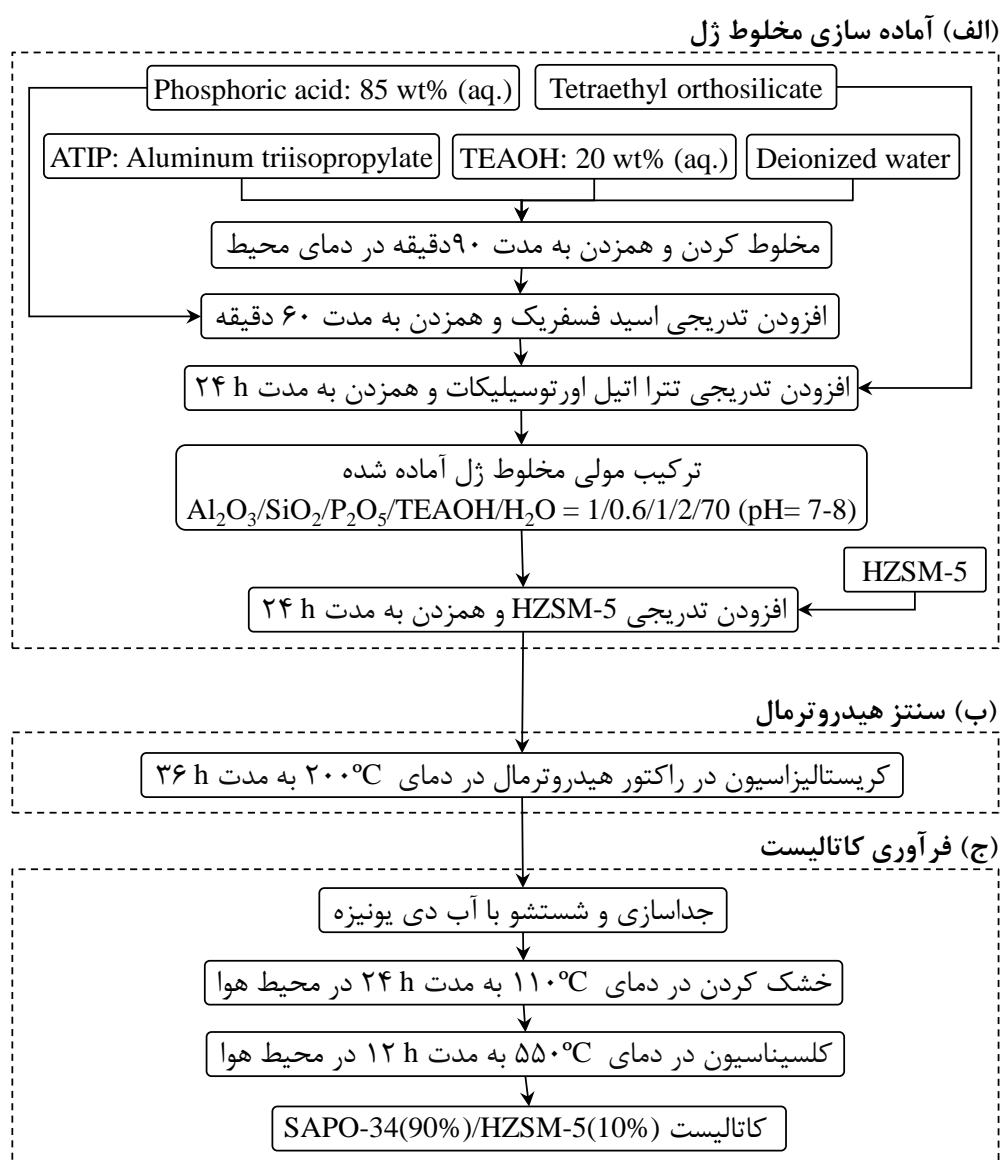
برای سنتز SAPO-34 همان‌طور که در **Error! Reference source not found.** نیز مشخص است در ابتدا ماده الگوساز تترا اتیل آمونیوم هیدروکساید (TEAOH) و آلومینیوم‌تری ایزوپروپیلات با آب مقطر به مدت ۹۰ دقیقه در دمای محیط به وسیله همزن مغناطیسی همزده می‌شود. پس از این مدت یک مخلوط همگن سفید حاصل می‌شود در مرحله بعد محلول اورتوفسفریک اسید قطره قطره توسط پمپ پریستالتیک^۱ به ژل حاصل اضافه شد و به مدت یک ساعت همزده شد. در مرحله آخر فیومد سیلیکا به ژل اضافه گردید. ژل حاصل به مدت ۲۴ ساعت تحت اختلاطی با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت. بعد از سپری کردن این مراحل، ژل در یک راکتور هیدروترمال به مدت زمان ۳۶ ساعت تحت دمای ۲۰۰°C قرار گرفت. بعد از کریستالیزه شدن، جامد و مایع توسط عملیات سانتریفیوژ از هم جدا شدند. محصول جامد بعد از شستشو و دستیابی به ۷-۸ pH طی زمان ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰°C در آون خشک شد. در نهایت عملیات کلسیناسیون در دمای ۵۵۰°C به مدت ۱۲ ساعت انجام شد. در این مرحله پودر SAPO-34 سنتز گردید و در ادامه این پودر شکل‌دهی شد.



شکل ۲- مراحل سنتز کاتالیست نانوساختار SAPO-34

^۱ Persitaltic

همان‌طور که در **Error! Reference source not found.** مشاهده می‌شود سنتز کامپوزیت SAPO-34/HZSM-5 شبیه سنتز SAPO-34 می‌باشد با این تفاوت که مقداری از پودر HZSM-5 سنتز شده طبق **Error! Reference source not found.** را یک ساعت بعد از ریختن آخرین ماده مربوط به سنتز SAPO-34 (فیومد سیلیکا) اضافه می‌کنیم. به ازای سنتز SAPO-34 با ۷۰CC آب مقطر به عنوان مبنا طبق **Error! Reference source not found.** ۵ گرم از کاتالیست SAPO-34 بدست می‌آید. جهت سنتز کاتالیست کامپوزیتی، مقدار مناسب از پودر HZSM-5 را به ژل سنتزی SAPO-34 اضافه می‌شود به طوری که مقدار پودر HZSM-5 به کل کاتالیست حاصله ۱۰٪ شود.



شکل ۳- مراحل سنتز کاتالیست کامپوزیتی نانوساختار SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%)

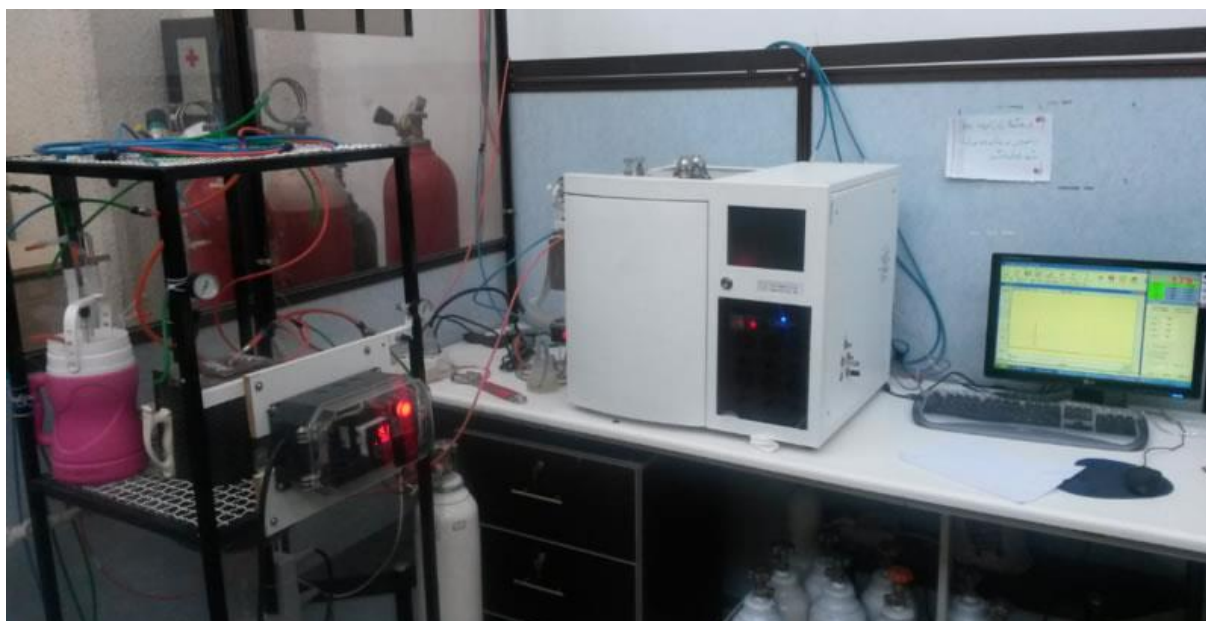
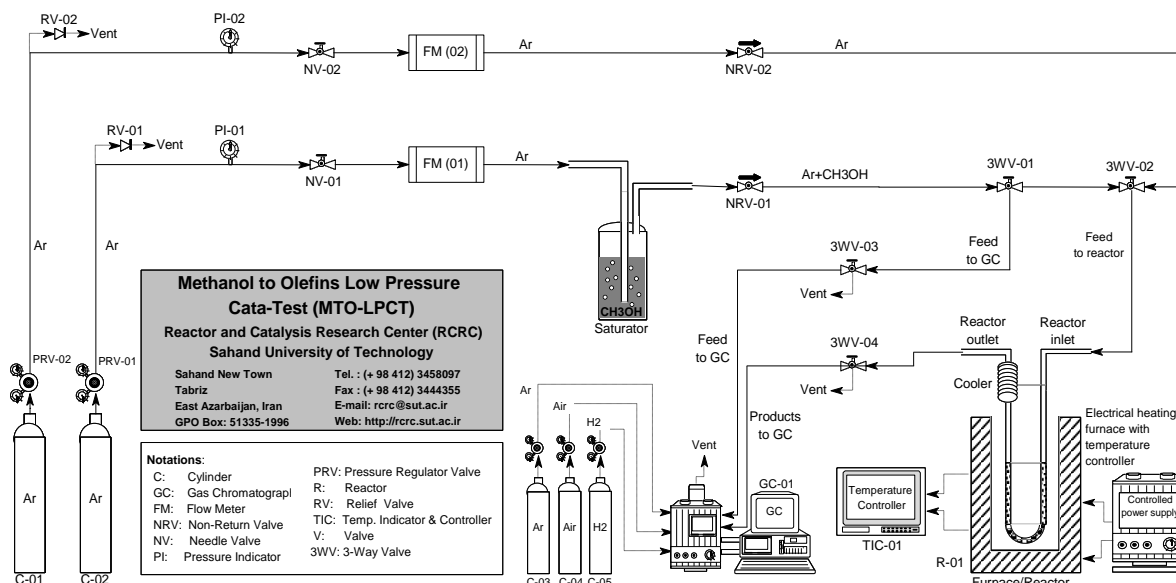
۳-۲- روشهای تعیین خصوصیات کاتالیستهای نانوساختار

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. در این تحقیق از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) به منظور تشخیص فاز تشکیل شده، ساختار بلوری مواد و خصوصیات فیزیکی استفاده شد. از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) به منظور تشخیص مورفولوژی و اندازه ذرات استفاده شد. از آنالیز EDX برای تشخیص توزیع و پراکندگی اجزاء و درصد اجزاء استفاده گردید. اندازه‌گیری سطح ویژه کاتالیست‌ها با استفاده از جذب نیتروژن (BET) که تکنیکی است برای تعیین مساحت سطح پودرها و جامدات، انجام شد. از آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) که یک آنالیز تحلیلی است، جهت شناسایی مواد آلی و تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح استفاده شد.

۲-۴- روش ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار

جهت بررسی عملکرد و فعالیت کاتالیست‌های نانوساختار تهیه شده در فرایند MTO، از سامانه‌ی طراحی و ساخته شده در مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست واقع در دانشگاه صنعتی سهند استفاده گردید. طرح شماتیک سامانه مورد استفاده در شکل ۴ نشان داده شده است. از گاز آرگون به عنوان گاز حامل استفاده شد. دبی جریان گاز حامل به کمک کنترل‌کننده‌ی دبی جرمی، در دبی $70 \text{ cm}^3/\text{min}$ تنظیم شد و وارد اشباع‌ساز گردید. به منظور ایجاد شرایط پایا، اشباع‌ساز در حمامی از آب و یخ در دمای ثابت $9-8^\circ\text{C}$ قرار داده شد. پودر کاتالیست سنتز شده، پس از شکل‌دهی با اندازه‌های یکسان در حدود 1 mm خرد شد و در میکروراکتور U شکل بارگذاری گردید. به منظور تأمین گرمایی مورد نیاز برای انجام واکنش‌های فرآیند MTO، میکروراکتور درون کوره‌ی الکتریکی قرار داده شد که قابلیت کنترل دما برای این کوره وجود داشت. برای ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها، $4/0$ گرم از کاتالیست شکل‌دهی شده در داخل راکتور بستر ثابت ریخته شد و راکتور در داخل کوره قرار داده شد. با عبور گاز حامل از اشباع‌ساز، غلظت ثابتی از متانول همراه با بخار آب وارد راکتور شده و فرآیند MTO با سرعت فضایی^۱ (GHSV) برابر $10000 \text{ cm}^3/\text{g.h}$ در دمای معین انجام گرفت. از ترکیب متانول و آب با نسبت ۳ به ۷ به عنوان خوراک استفاده شد. خروجی اشباع‌ساز که حاوی متانول و آب می‌باشد به درون راکتور وارد شد. قسمت دیگر سامانه‌ی آزمایشگاهی آنالیز محصولات می‌باشد که با استفاده از دستگاه کراماتوگرافی گازی (GC Chrom، ساخت شرکت طیف گستر ایران) محصولات خروجی از راکتور مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. به منظور بررسی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار سنتز شده، کارکرد کاتالیست‌ها در دماهای مختلف 235 تا 415°C بررسی شد. هم‌چنین در این مرحله دمای بهینه از نقطه نظر تبدیل متانول و انتخاب‌پذیری محصولات مشخص شد و در این دما اثر زمان عبور جریان مورد بررسی قرار گرفت.

¹ Gas Hourly Space Velocity



شکل ۴- سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد کاتالیست کامپوزیتی نانوساختار (SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%) جهت استفاده در تبدیل متانول به اتیلن و پروپیلن

۳- بحث و نتیجه گیری:

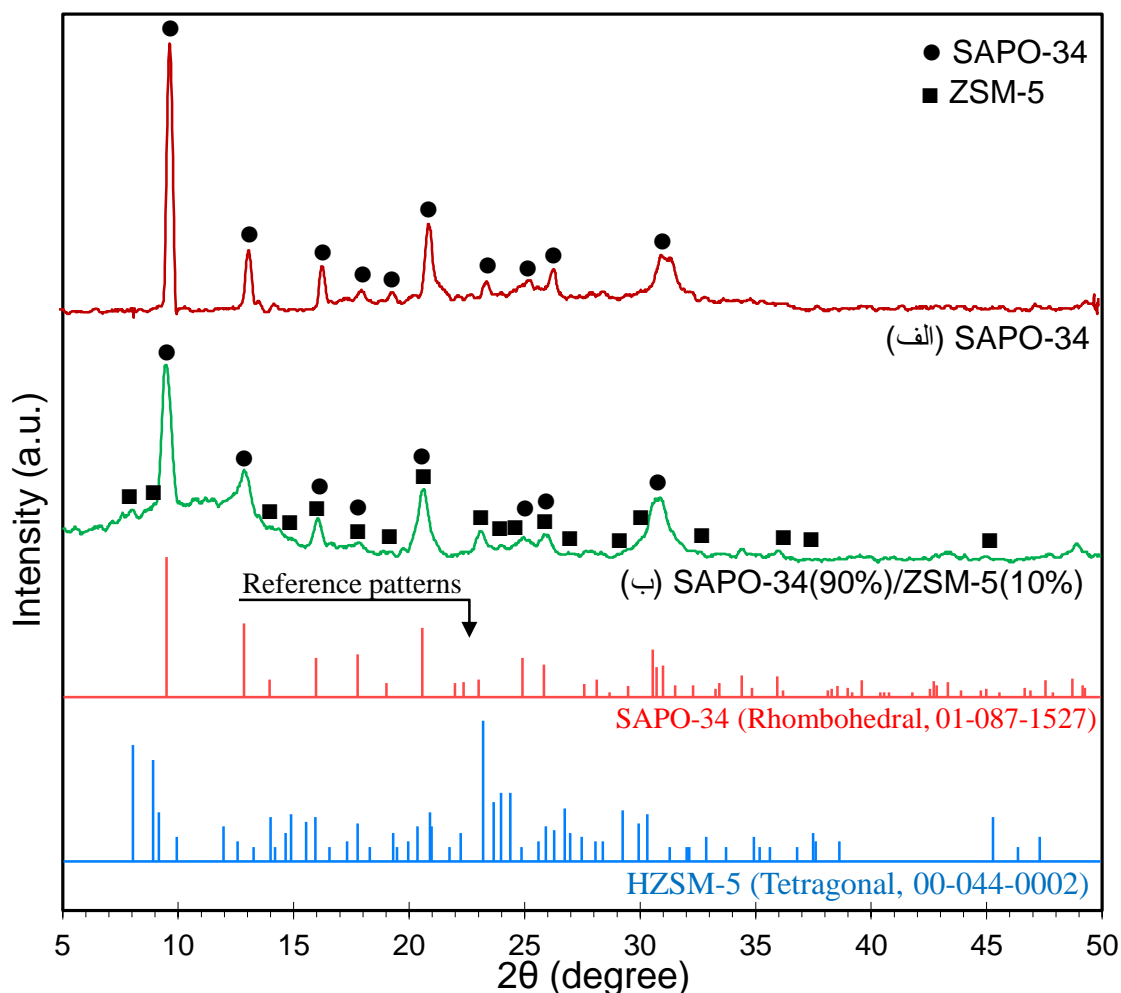
۳-۱- تعیین خصوصیات کاتالیستهای نانوساختار سنتزی

۳-۱-۱- آنالیز XRD کاتالیستهای نانوساختار

نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ها در **Error! Reference source not found.** نمایش داده شده است. زوایای پیک‌های شاخص تشکیل شده در نمونه‌ی (الف) مشابه با پیک‌های شاخص غربال مولکولی SAPO-34 موجود در منابع مختلف می‌باشد [۱۶-۱۸] که بیانگر تشکیل ساختار چابازیت^۱ در نمونه‌ی SAPO-34 سنتز شده می‌باشد. فاز کریستالی تشکیل

^۱ Chabazite

تشکیل شده منشور شش‌وجهی^۱ است که منطبق با کد JCPDS^۲ = ۰۱-۰۸۷-۱۵۲۷ می‌باشد [۶، ۸]. آنالیز XRD پس از عملیات تکلیس انجام شد که وجود تمام پیک‌های شاخص SAPO-34 حاکی از پایداری حرارتی نمونه‌ی سنتز شده تحت شرایط کلسیناسیون می‌باشد. در نمونه‌ی (ب) مشاهده می‌شود که بلورینگی به صورت چشم‌گیری کاهش یافته است. هم‌چنین علاوه بر پیک‌های مربوط به غربال مولکولی SAPO-34 پیک‌های ساختار ZSM-5 با شدت بسیار پایین نیز مشاهده شد که منطبق با کد ۰۰-۰۴۴-۰۰۰۲ می‌باشد. از این‌رو در نمونه‌ی کامپوزیت پیک‌هایی از هر دو نمونه‌ی SAPO-34 و ZSM-5 مشاهده می‌شود که گواهی بر تشکیل کامپوزیت می‌باشد. از آنجا که مقدار پودر ZSM-5 در ژل سنتزی کم بود و ژل SAPO-34 اطراف ذرات ZSM-5 رشد می‌یابد در نتیجه شدت پیک‌های ساختار ZSM-5 پایین می‌باشد.



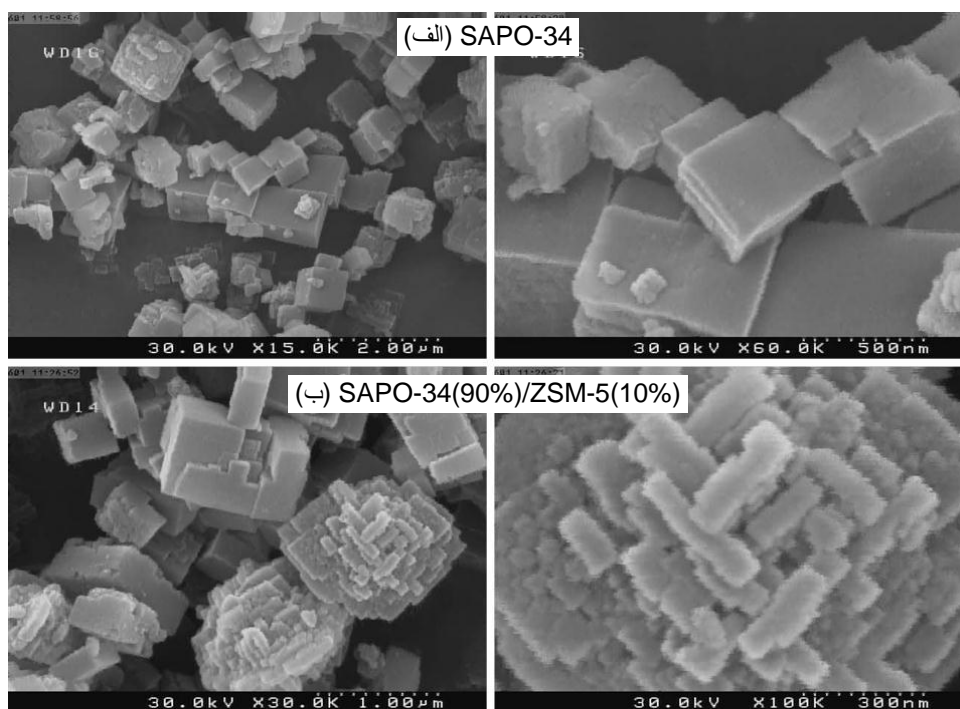
شکل ۵- آنالیز XRD کاتالیستهای کامپوزیتی نانوساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 و (ب) SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%)

¹ Rhombohedral

² Joint Committee On Powder Diffraction Standards

۳-۱-۲- آنالیز FESEM کاتالیستهای نانوساختار

مورفولوژی و اندازه ذرات کاتالیستهای سنتز شده با استفاده از آنالیز FESEM مورد بررسی قرار گرفت. غربال مولکولی SAPO-34 با ساختار چابازیت دارای ذرات مکعبی شکل می‌باشد [۱۹، ۲۰]. همانطور که در **Error! Reference source not found** دیده می‌شود نمونه‌ی (الف) به صورت ذرات مکعبی شکل بوده و این با نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه X که تشکیل ساختار CHA را تایید کرده بود در تطابق می‌باشد. در کاتالیست کامپوزیتی ذرات مکعبی و ذرات شبه کروی به طور همزمان تشکیل شدند. پودر ZSM-5 داخل ژل SAPO-34 به عنوان دانه^۱ عمل می‌کند به عبارت دیگر مکعب‌های SAPO-34 اطراف پودر ZSM-5 رشد می‌کنند و در نتیجه این ذرات شبه کروی تشکیل می‌شوند. همچنین اندازه ذرات مکعبی SAPO-34 که بر روی سطح ذرات کروی تشکیل شده‌اند، بسیار کوچک می‌باشد و در حدود مقیاس نانو می‌باشند. انتظار می‌رود که این ذرات کوچک مکعبی عملکرد کاتالیستی مناسبی در فرآیند MTO داشته باشند. همچنین ذرات تولیدی در کاتالیست کامپوزیتی دارای ذرات مکعب مستطیلی می‌باشند که نشان می‌دهد وجود پودر ZSM-5 در ژل سنتزی بر روی سرعت کریستالیزاسیون و جهت رشد کریستال‌ها تأثیر گذاشته است.



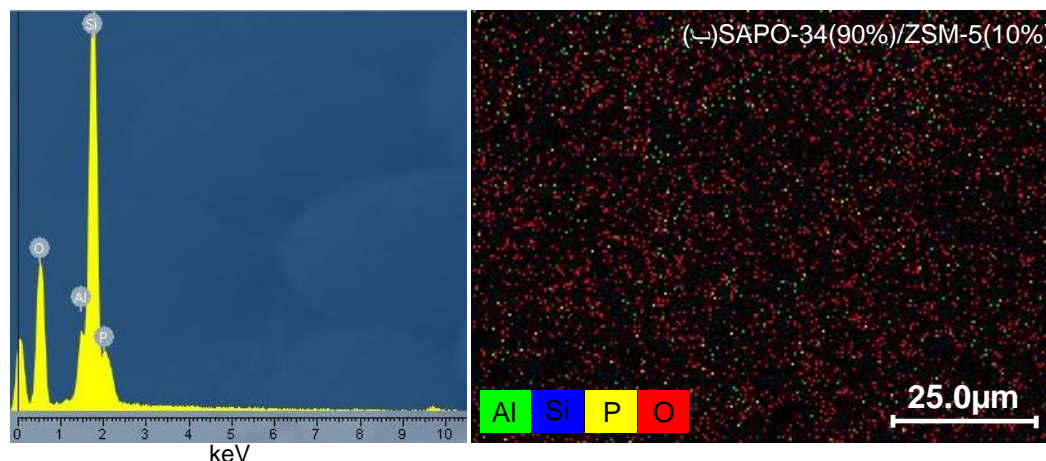
شکل ۶- آنالیز FESEM کاتالیستهای کامپوزیتی نانوساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 و (ب) SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%)

۳-۱-۳- آنالیز EDX کاتالیستهای نانوساختار

Error! Reference source not found. نتایج حاصل از آنالیز EDX را نشان می‌دهد. همانگونه که در تصاویر مشاهده می‌گردد ساختارهای کریستالی SAPO-34 و SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%) متشکل از اجزای Si، Al، P و O می‌باشند.

^۱ Seed

این آنالیز می‌تواند تشکیل زئولیت‌های سیلیکواآلومینوفسفات و آلومینوسیلیکات را تا حدودی نشان دهد و تاییدی بر نتایج آنالیزهای XRD و FESEM باشد. همچنین این آنالیز نشان می‌دهد که توزیع عناصر در ساختار برای هر دو نمونه یکنواخت می‌باشد. این مورد مؤید این موضوع است که روش هیدروترمال روشی مناسب برای سنتز کاتالیست کامپوزیتی SAPO-34/HZSM-5 می‌باشد. هر چند که این آنالیز موضعی است اما بنابر نتایج آنالیز XRD و FESEM که تشکیل ساختار کریستالی کامل را برای کاتالیست‌ها تأیید نمود، می‌توان نتایج این آنالیز رو به صورت کلی برای کریستال‌های تشکیل شده استفاده نمود.



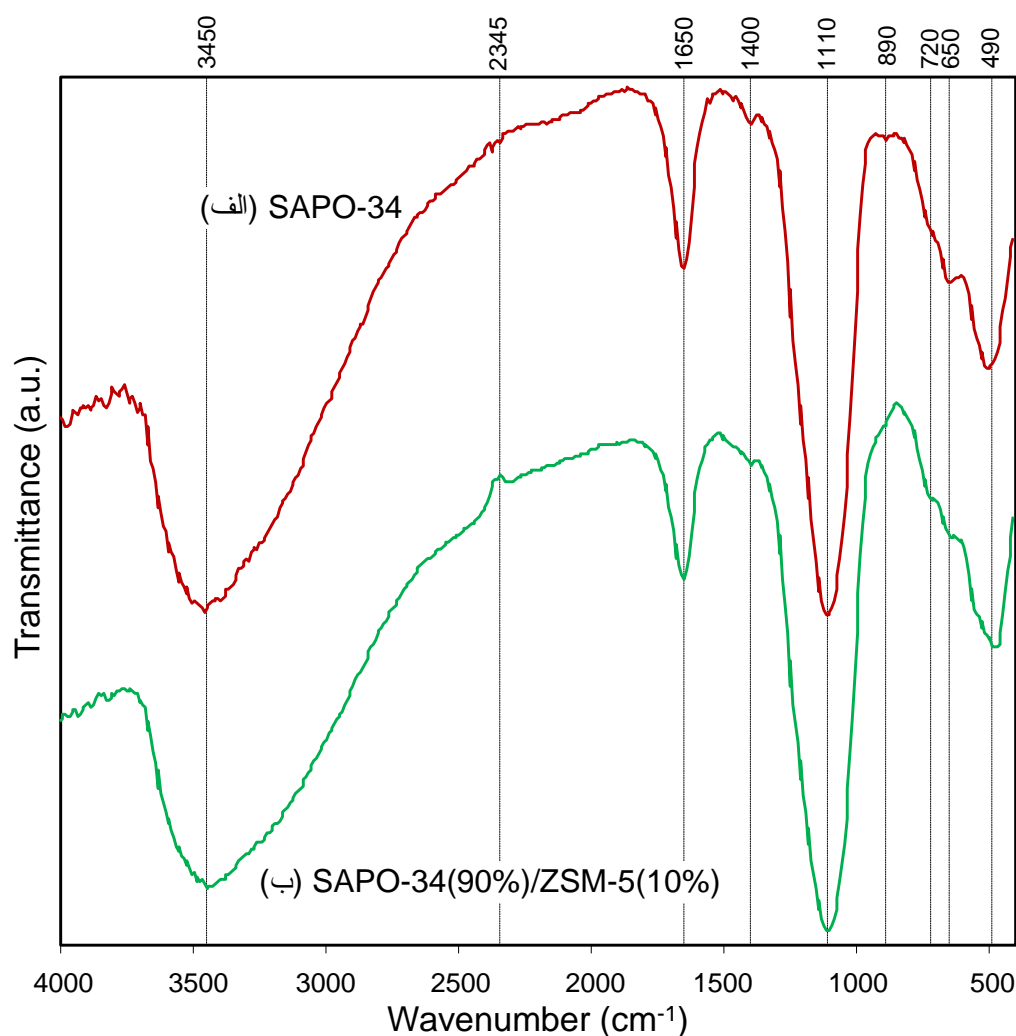
شکل ۷- آنالیز EDX کاتالیست‌های کامپوزیتی نانوساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 و (ب) SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%)

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

یکی از ویژگی‌های مهم کاتالیست سطح ویژه آن است که با استفاده از آنالیز BET تعیین می‌شود. سطح ویژه کاتالیست‌های SAPO-34 و SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%) به ترتیب برابر ۵۹۲ و ۵۶۵ m²/g است که در تطابق خوبی با گزارش‌های ارائه شده در مراجع می‌باشد [۱۱]. سطح ویژه کاتالیست HZSM-5 کمتر از SAPO-34 می‌باشد. سطح هر دو نمونه برای فرآیند MTO مناسب می‌باشند ولی برای نمونه‌ی کامپوزیتی تا حدودی کاهش یافته است که می‌تواند به علت مسدود شدن جزئی حفرات ZSM-5 با کریستال‌های SAPO-34 باشد. همچنین تجمع ذرات مکعبی کوچک SAPO-34 در نمونه‌ی کامپوزیتی بیشتر است که می‌تواند تا حدودی باعث کاهش سطح ویژه شود. به عبارت دیگر افزودن ZSM-5 منجر به انباشت ذرات در کنار هم و پر شدن فضاهای خالی شده است و برآیند این اتفاقات در قالب تشکیل ذرات کلوخه‌ای موجب کاهش نسبی میزان تخلخل و مساحت سطح ویژه شده است. همچنین با توجه به آنالیز XRD، مشاهده شد که نمونه‌ی کامپوزیتی در مقایسه با نمونه‌ی SAPO-34 دارای بلورینگی کمتری است. از این رو بر اساس نتایج آنالیز XRD انتظار می‌رفت که نمونه‌ی کامپوزیتی دارای سطح ویژه کمتری باشد.

۳-۱-۵- آنالیز FTIR کاتالیستهای نانوساختار

Error! Reference source not found. طیف‌های بدست آمده از آنالیز FTIR را برای نمونه‌های نانوساختار SAPO-34 و SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%) نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌گردد در تمامی نمونه‌ها باندهای ساختار چابازیت که بیانگر تشکیل زئولیت‌های SAPO-34 و ZSM-5 می‌باشند، دیده می‌شوند. کاتالیست SAPO-34 دارای پیک‌هایی در 720 ، 490 و 1110 cm^{-1} بوده که به ترتیب مربوط به خمش SiO_4 و کشش نامتقارن و متقارن O-P-O است [۲۱، ۲۲]. پیک موجود در 650 cm^{-1} که مربوط به خمش جفت حلقه‌های شش‌تایی ساختار چابازیت است و در هر دو نمونه نیز مشاهده شد که به نحوی نتایج آنالیزهای XRD و FESEM را تأیید می‌نماید [۲۳]. همچنین باند موجود در 890 cm^{-1} مربوط به پروتونه شدن ماده‌ی الگوساز (TEAOH) می‌باشد. همچنین با توجه به آن که زئولیت‌ها ذاتاً دارای قدرت جذب می‌باشند، پیک جذب فیزیکی آب نیز در 1650 cm^{-1} در هر دو نمونه دیده شد [۲۴-۲۶]. در طول موج 2345 cm^{-1} پیک مجزایی دیده می‌شود که مربوط به جذب فیزیکی CO_2 از محیط اطراف می‌باشد [۲۷-۲۹]. همچنین در طول موج 3450 cm^{-1} یک پیک با شدت بالا مشاهده شد که مربوط به گروه‌های OH ساختاری (هیدروکسیل) می‌باشد [۳۰-۳۲]. گروه‌های OH ساختاری معمولاً در ساختارهای با بلورینگی بالا به صورت Si-OH-Al می‌باشند. این مراکز فعال کاتالیستی سایت‌های اسیدی برونشده نامیده می‌شوند و نقش مهمی در تبدیل متانول به الفین‌های سبک دارند [۳۳]. شدت این پیک برای نمونه‌ی کامپوزیتی بالاتر می‌باشد که به نحوی نشان‌دهنده میزان بیشتر مراکز فعال کاتالیستی برای این نمونه می‌باشد و در نتیجه باعث بهبود عملکرد نمونه در فرآیند MTO خواهد شد.



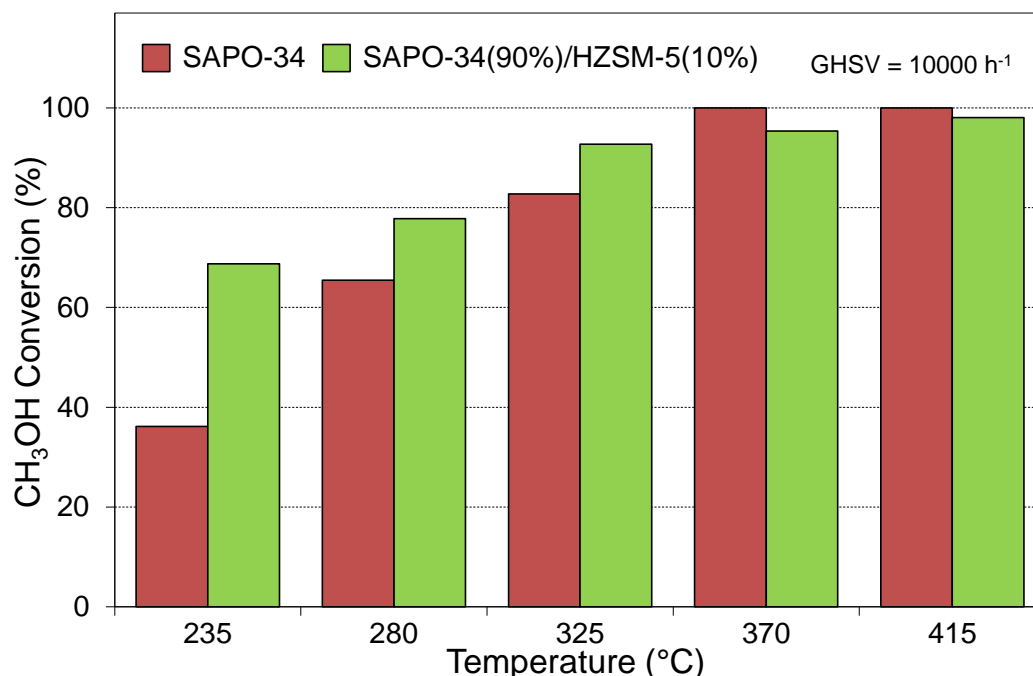
شکل ۸ - آنالیز FTIR کاتالیستهای کامپوزیتی نانوساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 و (ب) SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%)

۳-۲- ارزیابی عملکرد کاتالیستهای نانوساختار در تبدیل متانول به اتیلن و پروپیلن

۳-۲-۱- مقایسه تبدیل متانول روی کاتالیستهای نانوساختار

میزان تبدیل متانول در دماهای مختلف برای کاتالیستهای نانوساختار SAPO-34 و SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%) در دماهای بالاتر تمامی خوراک برای SAPO-34 و ۹۸٪ آن برای کاتالیست SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%) تبدیل می‌گردد. در دماهای پایین تبدیل متانول برای نمونه‌ی کامپوزیتی بیشتر از SAPO-34 می‌باشد سپس با افزایش دما از ۳۷۰ به ۴۱۵°C تبدیل SAPO-34 بیشتر از کاتالیست کامپوزیتی است. این نتایج نشان می‌دهد که در دماهای پایین کاتالیست کامپوزیتی

فعال تر است که می‌تواند گواهی بر حضور ZSM-5 باشد. این دما می‌تواند در فرآیند صنعتی در حال توسعه نیز بهتر باشد. در دماهای پایین سرعت حرکت مولکول‌های گازی کمتر می‌باشد و از آنجا که کاتالیست کامپوزیتی دارای ذرات مکعبی کوچک-تری است، امکان دسترسی متانول به مراکز فعال کاتالیستی بیشتر می‌باشد و در نتیجه تبدیل متانول بر روی کاتالیست کامپوزیتی بیشتر خواهد بود. با افزایش دمای واکنش محدودیت سرعت مولکول‌های گازی خوراک مرتفع می‌شود و به دلیل فعالیت بالاتر SAPO-34 نسبت به ZSM-5، تبدیل بالاتری برای کاتالیست SAPO-34 در دماهای بالاتر مشاهده گردید. البته در دماهای خیلی بالا (415°C) به علت انرژی فراوان در دسترس واکنش‌دهنده‌ها و سرعت بالای اجزاء اختلاف در تبدیل متانول برای کاتالیست‌ها خیلی کم می‌باشد. از این رو با استفاده از کاتالیست کامپوزیتی می‌توان فرایند MTO را در دمای پایین انجام داد که به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد.

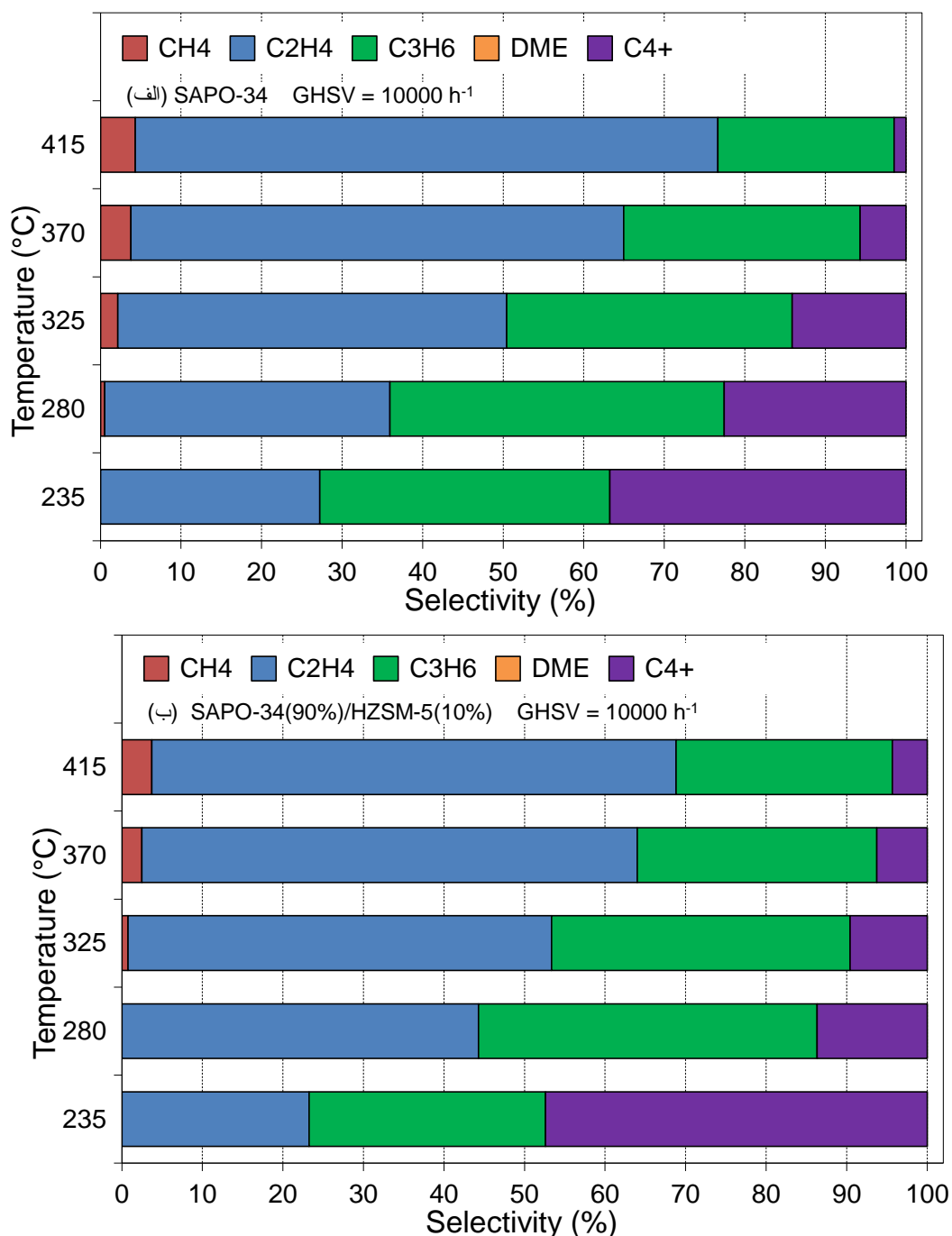


شکل ۹- مقایسه تبدیل متانول روی کاتالیست‌های نانوساختار SAPO-34 و SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%).

۳-۲-۲- مقایسه انتخاب پذیری محصولات روی کاتالیست‌های نانوساختار

انتخاب‌پذیری الفین‌ها برای کاتالیست‌های SAPO-34 و SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%) در **Error! Reference source not found.** نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد در هر دو نمونه با افزایش دما انتخاب‌پذیری اتیلن افزایش می‌یابد. این در حالی است که انتخاب‌پذیری پروپیلن و C_4^+ برای نمونه‌ها با افزایش دما سیر نزولی دارد. با افزایش دمای واکنش، هیدروکربن‌های سنگین‌تر مانند پروپیلن و C_4^+ در اثر کراکینگ به هیدروکربن‌های سبک‌تر شکسته و در نهایت به اتیلن و متان تبدیل می‌شوند. به این ترتیب با افزایش دما انتخاب‌پذیری اتیلن و متان افزایش و انتخاب‌پذیری پروپیلن و C_4^+

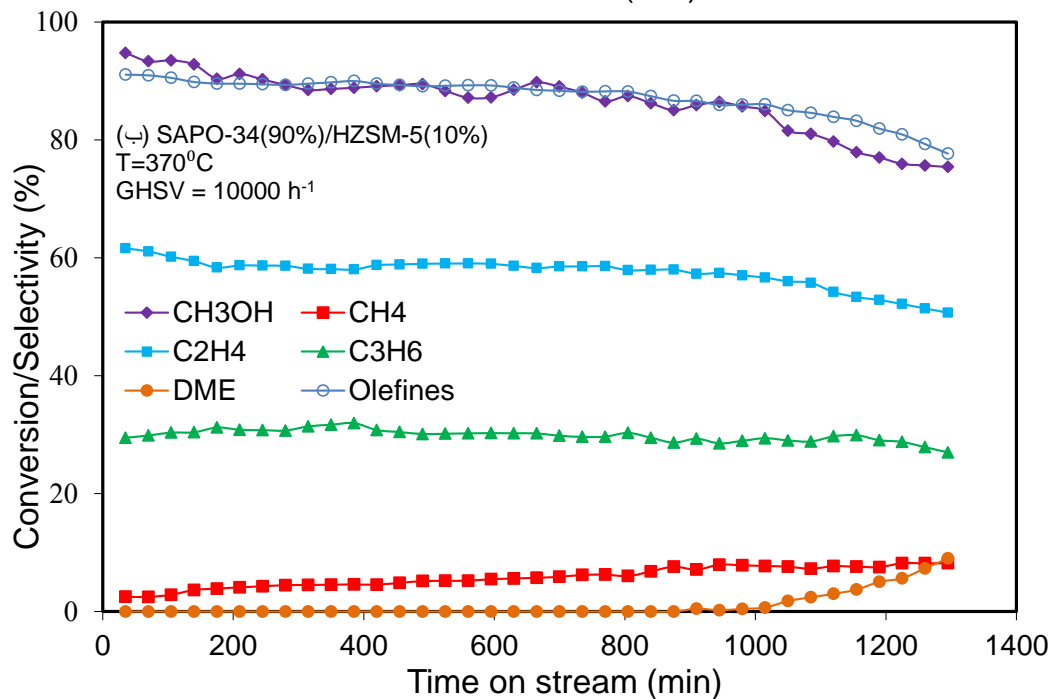
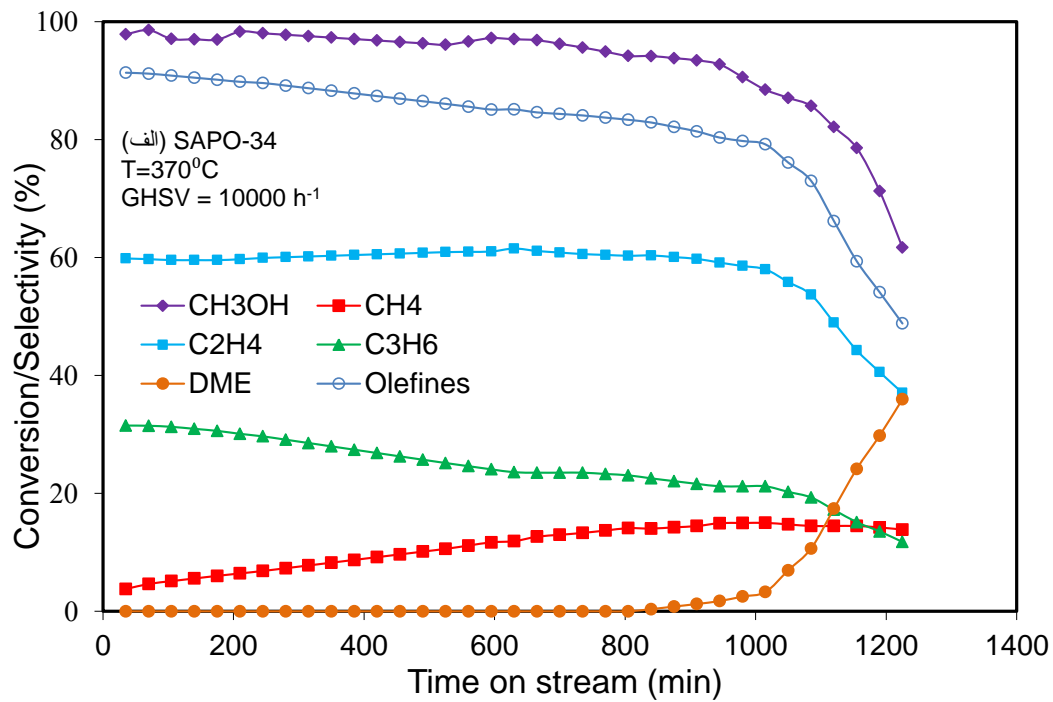
کاهش می‌یابد. با توجه به شکل مشاهده می‌گردد که در دماهای بالاتر از 235°C حضور ZSM-5 در ژل سنتزی منجر به افزایش انتخاب‌پذیری الفین‌ها شده است. این امر می‌تواند به دلیل کاهش تشکیل متان و افزایش C_4^+ در دماهای مختلف واکنش باشد. هم‌چنین با توجه به شکل مشاهده می‌شود که در تمامی دماها، انتخاب‌پذیری متان برای نمونه‌ی کامپوزیتی کمتر از نمونه‌ی SAPO-34 می‌باشد و تا دمای 280°C کاتالیست کامپوزیتی هیچگونه متانی تولید نکرده است.



شکل ۱۰- مقایسه انتخاب‌پذیری الفین‌های سبک روی کاتالیست‌های کامپوزیتی نانوساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 و (ب) SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%).

۳-۲-۳- ارزیابی پایداری کاتالیستهای نانوساختار

Error! Reference source not found. نتایج حاصل از تست پایداری در دمای 370°C و $\text{GHSV}=10000\text{ h}^{-1}$ را برای کاتالیستهای SAPO-34 و SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%) نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد که در نمونهی SAPO-34 پس از گذشت ۱۱۰۰ دقیقه از زمان عبور جریان خوراک از بستر کاتالیستی، میزان انتخاب‌پذیری الفین‌ها به ۸۰٪ می‌رسد. درحالی که در نمونهی کامپوزیتی انتخاب‌پذیری الفین‌ها بعد از گذشت ۱۳۰۰ دقیقه، انتخاب‌پذیری الفین‌ها به ۸۰٪ می‌رسد. همچنین به دلیل کم بودن درصد ZSM-5 در کاتالیست کامپوزیتی، انتخاب‌پذیری الفین‌ها برای هر دو کاتالیست در لحظات اولیه‌ی واکنش و قبل از شروع به غیرفعال شدن کاتالیست‌ها، تقریباً یکسان هستند. کاتالیست ZSM-5 اضافه شده به ژل دارای نسبت Si/Al بالایی است که در نتیجه تبدیل آن پایین می‌باشد به همین دلیل تبدیل متانول برای کاتالیست کامپوزیتی در کل دوره‌ی واکنش کمتر از کاتالیست SAPO-34 می‌باشد. مزیت کاتالیست کامپوزیتی تولید کم متان است که می‌تواند نتیجه‌ی تغییر قدرت اسیدی در حضور ZSM-5 باشد. یکی از نشانه‌های غیر فعال شدن کاتالیست، ظاهر شدن DME در محصولات می‌باشد. در کاتالیست کامپوزیتی پس از ۱۰۰۰ دقیقه از گذشت واکنش، DME تشکیل شد و برای SAPO-34 بعد از ۸۰۰ دقیقه از زمان عبور جریان DME ظاهر شد و به سرعت شدت آن افزایش یافت. پس از ظاهر شدن DME در محصولات برای کاتالیست SAPO-34، تبدیل متانول و انتخاب‌پذیری الفین‌ها به سرعت کاهش یافت این در حالی است که در کاتالیست کامپوزیتی پس از ظاهر شدن DME، انتخاب‌پذیری الفین‌ها و تبدیل متانول به آرامی کاهش یافت. حضور ZSM-5 با کوچک کردن اندازه ذرات مکعبی نهایی SAPO-34 باعث بهبود پایداری آن‌ها در فرایند MTO شده است. همچنین حضور ZSM-5 در ژل سنتزی، احتمالاً باعث بهبود اسیدیته کاتالیست SAPO-34 شده است که نهایتاً منجر به افزایش مقاومت کاتالیست در مقابل تشکیل کک شده است.



شکل ۱۱- ارزیابی پایداری کاتالیستهای کامپوزیتی نانوساختار سنتزی: (الف) SAPO-34 و (ب) SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%)

۴- نتیجه گیری

کاتالیست کامپوزیتی SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%) با استفاده از HZSM-5 به عنوان دانه کریستالی با موفقیت سنتز شد. از روش هیدروترمال جهت سنتز کاتالیست کامپوزیتی استفاده گردید. آنالیز XRD حضور ZSM-5 را در کاتالیست کامپوزیتی تأیید نمود و با اضافه نمودن ZSM-5 به ژل سنتزی، بلورینگی کاهش یافت. نتایج آنالیز FESEM نشان داد که

ذرات کروی کاتالیست کامپوزیتی از تجمع ذرات مکعبی SAPO-34 تشکیل شده‌اند. نتایج BET نشان داد که با اضافه نمودن ZSM-5 به ژل SAPO-34، سطح ویژه کاهش یافت و همچنین نتایج EDX نیز پراکندگی یکنواخت اجزا را نشان داد. آنالیز FTIR تشکیل باندهای مربوط به ساختار SAPO-34 و کاتالیست HZSM-5 را تأیید نمود. حضور ZSM-5 در ژل سنتزی منجر به کاهش اندازه ذرات و تولید ذرات کوچک مکعبی SAPO-34 با مورفولوژی متفاوت شد. همچنین کاتالیست کامپوزیتی عملکرد کاتالیستی مناسب و پایداری بالایی را در فرآیند MTO از خود نشان داد. انتخاب‌پذیری الفین‌ها برای کاتالیست SAPO-34(90%)/HZSM-5(10%) با گذشت بیش از ۱۳۰۰ دقیقه از واکنش، بیش از ۸۰٪ بود که نشان‌دهنده پایداری و بازدهی مناسب این کاتالیست جهت استفاده در فرآیند MTO می‌باشد. با وجود میزان اندک HZSM-5 در کاتالیست کامپوزیتی، عملکرد آن به صورت قابل توجهی در مقایسه با SAPO-34 خالص بهبود یافت که به علت اثر همزیستی این کاتالیست‌ها در کاتالیست کامپوزیتی می‌باشد. به علت راندمان بالای کاتالیست کامپوزیتی در دماهای پایین و نیز پایداری بالای آن، می‌تواند به عنوان کاتالیست مناسب جهت استفاده صنعتی مورد توجه قرار گیرد.

۵- تشکر و قدردانی

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

۶- مراجع:

- [۱] X. Li, B. Shen, Q. Guo and J. Gao, *Catalysis Today*, **125** (2007), 270-277.
- [۲] S. Aghamohammadi and M. Haghghi, *Chemical Engineering Journal* **264** (2015), 359-375.
- [۳] P. Sadeghpour and M. Haghghi, *Journal of Advanced Materials and Processing*, **2** (2014), ۴۹-۶۶.
- [۴] M. Chorghand, M. Haghghi, S. Saedy and S. Aghamohammadi, *Advanced Powder Technology*, **25** (2014), 1728-1736.
- [۵] T. Souri, M. Haghghi and S. Aghamohammadi, *Journal of Applied Chemistry*, **8** (2013), 41-56.
- [۶] E. Aghaei and M. Haghghi, *Microporous and Mesoporous Materials*, **196** (2014), 179-190.
- [۷] E. Aghaei and M. Haghghi, *Powder Technology*, **269** (2015), 358-370.
- [۸] S. Aghamohammadi, M. Haghghi and M. Chorghand, *Materials Research Bulletin*, **50** (2014), 462-475.
- [۹] S. Aghamohammadi, M. Haghghi and S. Karimipour, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13** (2013), 4872-4882.
- [۱۰] A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, R. Vivanco, M. Olazar and J. Bilbao, *Applied Catalysis A: General*, **283** (2005), 197-207.
- [۱۱] M. Chorghand, M. Haghghi and S. Aghamohammadi, *Ultrasonics sonochemistry*, **21** (2014), 1827-1838.
- [۱۲] D.R. Dubois, D.L. Obrzut, J. Liu, J. Thundimadathil, P.M. Adekkanattu, J.A. Guin, A. Punnoose and M.S. Seehra, *Fuel Processing Technology*, **83** (2003), 203-218.

- [۱۳] H.-J. Chae, Y.-H. Song, K.-E. Jeong, C.-U. Kim and S.-Y. Jeong, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71** (2010), 600-603.
- [۱۴] C. Duan, X. Zhang, R. Zhou, Y. Hua, J. Chen and L. Zhang, *Catalysis letters*, **141** (2011), 1821-1827.
- [۱۵] C. Duan, X. Zhang, R. Zhou, Y. Hua, L. Zhang and J. Chen, *Fuel Processing Technology*, **108** (2013), 31-40.
- [۱۶] Z. Zhu, M. Hartmann and L. Kevan, *Chemistry of materials*, **12** (2000), 2781-2787.
- [۱۷] S. Lin, J. Li, R.P. Sharma, J. Yu and R. Xu, *Topics in Catalysis*, **53** (2010), 1304-1310.
- [۱۸] E. Dumitriu, A. Azzouz, V. Hulea, D. Lutic and H. Kessler, *Microporous materials*, **10** (1997), 1-12.
- [۱۹] T. Wang, X. Lu and Y. Yan, *Microporous and Mesoporous Materials*, **168** (2013), 155-163.
- [۲۰] Y. Chen, H. Zhou, J. Zhu, Q. Zhang, Y. Wang, D. Wang and F. Wei, *Catalysis Letters*, **124** (2008), 297-303.
- [۲۱] M. Salmasi, S. Fatemi and A. Taheri Najafabadi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **17** (2011), 755-761.
- [۲۲] X. Zhang, R. Wang, X. Yang and F. Zhang, *Microporous and Mesoporous Materials*, **116** (2008), 210-215.
- [۲۳] G. Liu, P. Tian, J. Li, D. Zhang, F. Zhou and Z. Liu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **111** (2008), 143-149.
- [۲۴] S. Khajeh Talkhoncheh, M. Haghghi, M. Abdollahifar and H. Ajamein, *Journal of Applied Chemistry*, **9** (2014), 89-102.
- [۲۵] S. Allahyari, M. Haghghi, A. Ebadi and S. Hosseinzadeh, *Ultrasonics Sonochemistry*, **21** (2014), 663-673.
- [۲۶] S.M. Sajjadi, M. Haghghi, A. Alizadeh Eslami and F. Rahmani, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **67** (2013), 601-617.
- [۲۷] R. Khoshbin and M. Haghghi, *Chemical Engineering Research and Design*, **91** (2013), 1111-1122.
- [۲۸] Y. Vafaeian, M. Haghghi and S. Aghamohammadi, *Energy Conversion and Management*, **76** (2013), 1093-1103.
- [۲۹] S. Saedy, M. Haghghi and M. Amirkhosrow, *Particuology*, **10** (2012), 729-736.
- [۳۰] F. Rahmani, M. Haghghi and P. Estifae, *Microporous and Mesoporous Materials*, **185** (2014), 213-223.
- [۳۱] P. Estifae, M. Haghghi, N. Mohammadi and F. Rahmani, *Ultrasonics Sonochemistry*, **21** (2014), 1155-1165.
- [۳۲] R. Khoshbin and M. Haghghi, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13** (2013), 4996-5003.

[۳۳]D. Zhang, Y. Wei, L. Xu, F. Chang, Z. Liu, S. Meng, B.-L. Su and Z. Liu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **116** (2008), 684-692.