

بررسی تأثیر غلظت منگنز و نیکل در سنتز کاتالیست نانوساختار MnNiAPSO-34 برای تبدیل متانول به الفین‌های سبک

پریسا صادقیپور

تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۹۹۶ - ۵۱۳۳۵

محمد حقیقی*+

تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، صندوق پستی ۱۹۹۶ - ۵۱۳۳۵

چکیده: غرنال مولکولی نانوساختار SAPO-34، بهترین عملکرد را در تولید الفین‌های سبک به خود اختصاص داده است. همچنین به دلیل اهمیت فرایند MTO پژوهش‌های گوناگونی برای بهبود ویژگی‌های کاتالیست SAPO-34 انجام گرفته است. از این رو مطالعه و بررسی سنتز این کاتالیست در کنترل ساختار و بهبود ویژگی‌های آن مؤثر می‌باشد. استفاده از فلزهای گوناگون از جمله فلزهای واسطه با ایجاد سایت‌های اسیدی جدید، اسیدیته کاتالیست را اصلاح کرده و سبب افزایش طول عمر این کاتالیست‌ها می‌شوند. از این رو، در این پژوهش به منظور بهبود عملکرد کاتالیست‌ها، زئولیت‌های SAPO-34 با توزیع غلظت‌های متفاوتی از بهبوددهنده‌های Mn و Ni در ساختار کاتالیست‌ها تهیه شدند. کاتالیست‌های $Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34$ و $Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34$ با ماده الگوساز DEA به روش هیدروترمال تهیه شده و ویژگی‌ها و فعالیت آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از مرحله‌های سنتز، ویژگی‌های کاتالیست‌ها توسط آنالیزهای XRD، FESEM، EDX، BET و FTIR ارزیابی شده و آزمون‌های راکتوری برای بررسی ویژگی‌های کاتالیستی به منظور استفاده در فرایند MTO انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده از آنالیزهای XRD و FESEM نشان داد که کاتالیست‌های $Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34$ و $Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34$ به ترتیب دارای بلورهایی با اندازه در حدود ۴۴٫۵ و ۴۷٫۲ نانومتر و ذره‌هایی در حدود ۱۵ و ۱۲٫۲ میکرومتر شده‌اند. از نتیجه‌های آنالیز BET سطح ویژه بالایی برای کاتالیست تهیه شده با غلظت بالایی از Mn دیده شد. نتیجه‌های به دست آمده از آزمون‌های راکتوری نشان داد که میزان تبدیل متانول در بازه‌ی دمایی بررسی شده برای همه کاتالیست‌ها حدود ۱۰۰٪ به دست می‌آید. همچنین کاتالیست $Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34$ نسبت به نمونه $Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34$ از پایداری و فعالیت بالاتری برخوردار بود. به طوری که این کاتالیست با داشتن سطح ویژه بالا بعد از گذشت ۶ ساعت انتخاب پذیری ۷۸٪ نسبت به الفین‌های سبک داشت.

واژه‌های کلیدی: MnNiAPSO-34، غلظت فلز، متانول، الفین‌های سبک.

KEY WORDS: MnNiAPSO-34, Metal concentration, Methanol, Light olefins.

مقدمه

رشد کشف میدان های جدید گازی در مقایسه با منابع نفتی و بهبود روش های بازیافت گازهای همراه نفت موجب افزایش استفاده از گاز طبیعی برای تولید فراورده های پالایشگاهی و پتروشیمی شده است. همچنین در صنایع پتروشیمی، به دلیل وجود تولیدکنندگان بسیار مواد پایه، استفاده از فناوری های نوین بسیار به صرفه خواهد بود. یکی از این روش ها تبدیل متانول به الفین ها می باشد، این فرایند به منظور تبدیل ماده شیمیایی ارزان و فراوان متانول به دست آمده از منابع عظیم گاز طبیعی به فراورده های با ارزش الفینی مانند اتیلن و پروپیلن دارای اهمیت است [۴ - ۱] طی این فرایند ابتدا گاز طبیعی توسط ریفورمینگ با بخار آب یا کربن دی اکسید به گاز سنتز ($H_2 + CO$) تبدیل می شود [۸ - ۵]. سپس گاز سنتز به متانول تبدیل شده و متانول در واحد MTO توسط کاتالیست زئولیتی مناسب، مخلوطی از الفین های سبک را تولید می کند [۱۲ - ۹]. کاتالیست مورد استفاده در این فرایند به خانواده سیلیکا آلومینا فسفات ها^(۳) متعلق بوده و با نام اختصاری SAPO-34 شناخته می شود [۱۶ - ۱۳].

قدرت اسیدی مناسب و اندازه حفره های کوچک از مهم ترین ویژگی های کاتالیست زئولیتی SAPO-34 است که سبب افزایش فعالیت کاتالیستی و گزینش پذیری آن نسبت به الفین های سبک می شود [۱۹ - ۱۷]. مشکل اصلی کاتالیست SAPO-34 در فرایندهای صنعتی، عمر کوتاه آن به علت تشکیل کک است. غیرفعال شدن کاتالیست در اثر تشکیل کک به سبب پوشاندن سایت های اسیدی و بسته شدن حفره ها صورت می گیرد. در سال ۱۹۴۵ میلادی، وریس مطابق با رابطه (۱) مدلی را برای تعیین مقدار کک رسوب کرده روی سطح کاتالیست بعد از گذشت مدت زمان t ارایه کرد [۱۹]:

$$C_C = At^n \quad (1)$$

در این رابطه C_C غلظت کربن روی سطح کاتالیست و A و n پارامترهای رسوب هستند که به سرعت خوراک وابسته می باشند. با تشکیل کک بر سطح کاتالیست، آروماتیک ها و ایزومرهای شاخه دار در داخل فضاهای خالی کاتالیست تشکیل شده و به صورت بازگشت ناپذیری بر سایت های اسیدی جذب می شوند، از این رو سایت های اسیدی کاتالیست بسته شده و غلظت

این سایت ها کاهش می یابند [۲۰، ۲۱]. آنچه که در بحث کاتالیست مورد استفاده در فرایند دارای اهمیت است میزان تخلخل و قدرت اسیدی کاتالیست است که نقش به سزایی در سرعت غیرفعال شدن آن دارد. از جمله روش هایی که برای اصلاح ساختار SAPO-34 به کار می رود همراهی آن با یک یون فلزی است که از واکنش های جانبی که سبب تولید پارافین ها و آروماتیک ها می شود جلوگیری کرده و تأثیر به سزایی بر قدرت اسیدی و ویژگی های کاتالیست دارد. وارد کردن فلزها به ساختار کاتالیست دارای فایده های زیر است:

- (الف) ایجاد کاتالیست هایی با پتانسیل جدید کاتالیستی
- (ب) تولید سایت های فعال اسیدی با قدرت اسیدی مناسب
- (ج) افزایش طول عمر کاتالیست تهیه شده
- (د) آشکارسازی برتری برخی فلزهای بهبوددهنده در ساختار کاتالیست.

افزودن فلز به ساختار کاتالیست زمانی مفید واقع می شود که فلز توانایی وارد شدن به ساختار کریستالی کاتالیست را داشته باشد [۲۴ - ۲۲]. ورود فلزات بهبوددهنده به ساختار غربال مولکولی SAPO-34 به روش های تلقیح^(۳)، تبادل یونی^(۴) و جانشینی^(۵) امکان پذیر است. مطابق با پژوهش های انجام گرفته روش جانشینی دارای تأثیر مثبتی بوده و بیش ترین کاربرد را در توزیع فلز به خود اختصاص داده است [۲۴]. روش های تلقیح و تبادل یونی به عنوان روش های غیرمستقیم ورود هترواتم ها به ساختار، متفاوت از روش جانشینی می باشند. با این حال دستیابی به اطلاعات توزیع هترواتم ها به روش جانشینی در ساختار سیلیکا آلومینا فسفات ها به دلیل غلظت پایین این کاتیون های فلزی دشوار به نظر می رسد [۲۵، ۲۲]. در روش های تلقیح و تبادل یونی پس از اتمام مراحل اولیه تهیه، فلزات بهبوددهنده به ساختار کاتالیست وارد می شوند. در این روش های غیرمستقیم به طور معمول کاتیون های فلزی در سطح کاتالیست توزیع می شوند [۲۶]. اما روش جانشینی به صورت جایگزینی یک عنصر در ساختار کریستالی، با عنصری همانند از نظر شعاع یونی و شرایط کوئوردینانسی طی مراحل سنتز تعریف می شود [۲۷].

تاکنون فلزهای گوناگونی از جمله Be، Mg، Mn، Fe، Ni به روش جانشینی وارد ساختار SAPO-34 شده اند. تفاوت در میزان اسیدیته ایجاد شده در کاتالیست، عامل اصلی برتری روش جانشینی نسبت به سایر روش هاست. طبق این نوع جانشینی

(۱) MTO: Methanol To Olefins

(۲) Silicoaluminophosphates

(۳) Impregnation

(۴) Ion exchange

(۵) Isomorphous

روش تهیه کاتالیست‌های نانوساختار

شکل ۱ مراحل تهیه کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 تهیه شده با ماده الگوساز DEA و با غلظت‌های متفاوتی از منگنز و نیکل را برای استفاده در فرایند تبدیل متانول به الفین‌های سبک نشان می‌دهد. این مرحله، شامل شیوه تهیه و مرحله‌های آماده‌سازی کاتالیست‌های MnNiAPSO-34 می‌باشد. تهیه این کاتالیست‌ها به روش هیدروترمال در دما و فشار بالا با تغییرهایی در غلظت فلزهای بهبوددهنده Mn و Ni در داخل اتوکلاو غیرقابل نفوذ انجام شد. به طور کلی تهیه این غربال‌های مولکولی شامل مراحل زیر است:

الف - تهیه ژل: ترکیب مخلوط پیش واکنش نقش اساسی در ویژگی‌های فرآورده‌ی پایانی دارد. ترکیب ژل SAPO-34 بهبود یافته شامل منابع تأمین‌کننده موردنیاز (منابع فسفر، آلومینیوم و سیلیسیم)، آب، کاتیون‌های آلی (با عنوان الگوساز و هدایت‌کننده ساختار) و فلزات واسطه Mn و Ni می‌باشد. از آنجایی که قدرت اسیدی بر فعالیت کاتالیستی تأثیرگذار است، جانمایی فلزها در این مرحله راه حل مناسبی جهت کنترل و اصلاح رفتار کاتالیست می‌باشد. برای تهیه ژل در هر نمونه، ابتدا مقدار مشخصی از آلومینیوم ایزوپروپیلات در آب حل شده و به مدت ۹۰ دقیقه هم زده شد. سپس ارتو فسفریک اسید در شرایط اختلاط، قطره قطره به مخلوط افزوده شد. پس از نیم ساعت اختلاط، فیومید سیلیکا به مخلوط افزوده شده و تا یکنواختی مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. در ادامه نیترا‌ت‌های نیکل و منگنز به عنوان منابع فلزهای بهبوددهنده با ترکیب‌های مولی $\text{Ni} = 0.1$ ، $\text{Mn} = 0.05$ و $\text{Ni} = 0.05$ ، $\text{Mn} = 0.1$ با نسبت‌های مولی گوناگون (۲ و $\text{Mn/Ni} = 0.5$) به مخلوط افزوده شده و پس از افزودن هر کدام، نیم ساعت اختلاط صورت گرفت. سرانجام ماده الگوساز دی اتیل آمین به آرامی به مخلوط اضافه شد. ترکیب‌های مولی این کاتالیست‌ها به صورت زیرنویسی در فرمول مولکولی آن‌ها نمایش داده شده است. فاصله زمانی تشکیل مخلوط همگن از واکنش دهنده‌ها تا اعمال گرما برای تبلور را زمان‌دهی می‌نامند. زمان‌دهی اثر مهمی بر ویژگی‌های شیمیایی ژل مانند سینتیک هسته‌زایی و رشد کریستال‌های زئولیت دارد. زمان‌دهی در این سنتز ۲۴ ساعت و همراه با اختلاط است.

ب - تهیه هیدروترمال: گرمادهی برای تشکیل محلول دوغابی شامل غربال‌های مولکولی کریستالی: عملیات گرمادهی

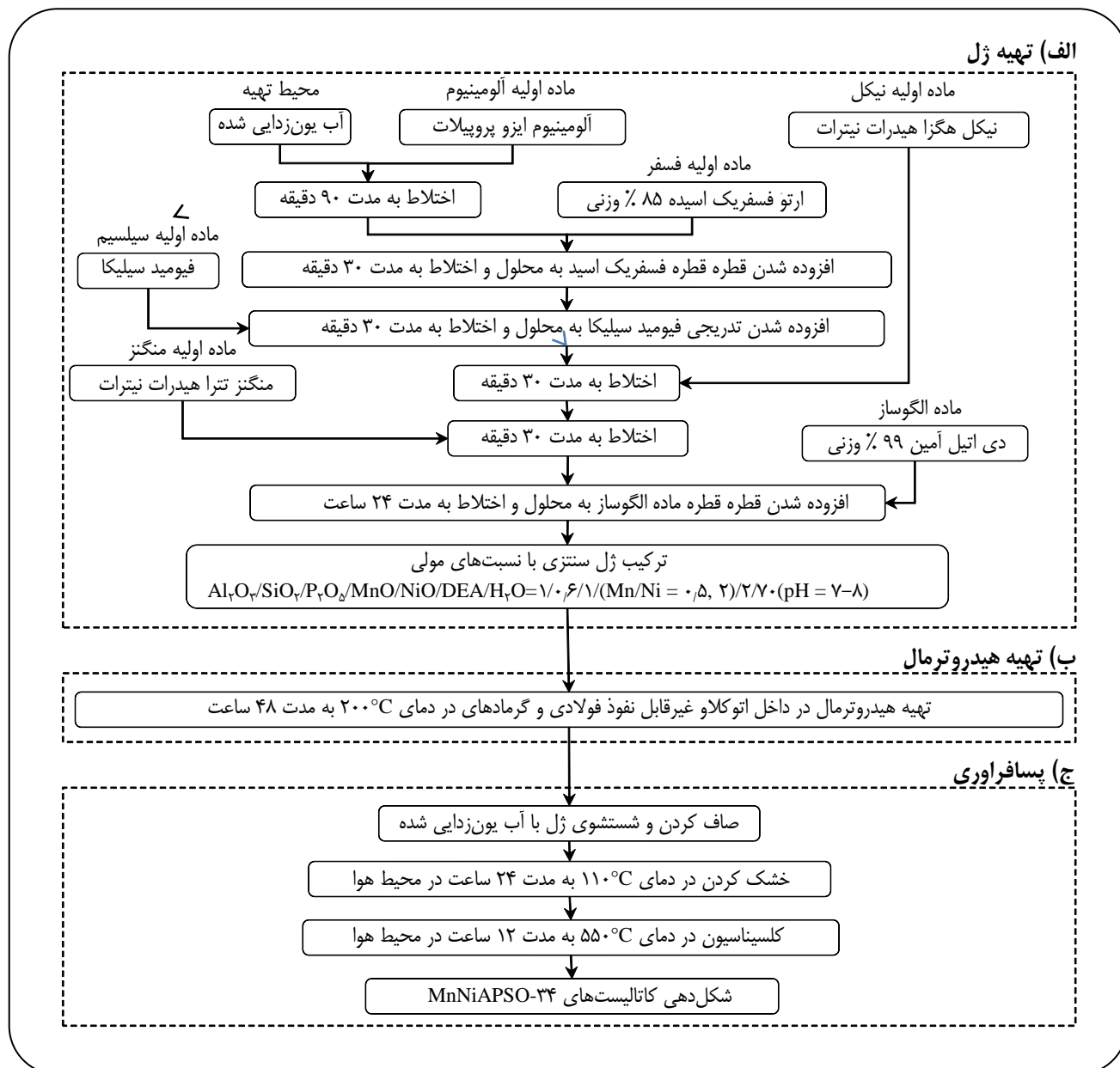
شیوه نام گذاری به صورت MeAPSO-34 گزارش می‌شود. با وارد شدن فلز به ساختار کاتالیست، انحراف ناچیزی در ساختار الکترونی ایجاد شده و تعادل یونی ساختار به هم می‌ریزد. سرانجام با تبادل یک پروتون تعادل بارالکتریکی در ساختار ایجاد می‌شود و سایت‌های اسیدی برونتشد در داخل حفره‌های SAPO، پس از خارج شدن ماده الگوساز^(۱) طی کلسیناسیون به وجود می‌آیند. این سایت‌های اسیدی جدید تشکیل یافته با توزیع مناسب Si در ساختار کریستالی، عملکرد کاتالیست را بهبود می‌بخشد [۳۰ - ۲۸]. نوع و غلظت یون‌های فلزی بهبوددهنده و شیوه وارد کردن این عناصر به داخل ساختار کاتالیست SAPO-34 می‌تواند در افزایش طول عمر و بهبود عملکرد کاتالیست تأثیرگذار باشد. مطابق با مراجع، با توزیع فلز Ni در ساختار کاتالیست SAPO-34 انتخاب‌پذیری نسبت به اتیلن افزایش یافته و کاتالیست بهبودیافته با فلز Mn طول عمر بالاتری داشته است [۳۱]. از این رو به کارگیری همزمان این فلزها و بررسی نسبت‌های متفاوتی از آن‌ها می‌تواند راه حل مفیدی جهت بهبود عملکرد کاتالیست فرایند MTO باشد. از این رو در این پژوهش، عنصرهای واسطه Mn و Ni در زمان تهیه و با غلظت‌های گوناگون وارد ساختار SAPO-34 شدند. پس از سنتز کاتالیست‌های MnNiAPSO-34 و نیز برای بررسی چگونگی تأثیر فلزات بهبود دهنده در تهیه این کاتالیست‌ها، ویژگی‌های آن‌ها توسط آنالیزهایی ارزیابی شد. همچنین برای بررسی عملکرد کاتالیست‌های تهیه شده آزمون‌های راکتوری در بازه دمایی $500 - 300$ °C انجام شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در تهیه کاتالیست‌های نانوساختار

برای تهیه کاتالیست‌های MnNiAPSO-34 به روش هیدروترمال با ماده الگوساز DEA، آلومینیوم ایزوپروپیلات (۹۸٪، مرک) به عنوان منبع آلومینیوم، ارتو فسفریک اسید (۸۵٪، مرک) به عنوان منبع فسفر، فیومید سیلیکا (۹۹/۸٪، آلدریج) به عنوان منبع سیلیسیم و دی اتیل آمین ۹۹٪ وزنی (DEA) به عنوان ماده الگوساز (آلدریج) برای ایجاد ساختار CHA مورد استفاده قرار گرفتند. نمک‌های شش‌آبه نیکل نیترا‌ت و چهار آبه منگنز نیترا‌ت (مرک، خیلی خالص) به عنوان منابع فلزهای افزودنی وارد ژل شدند. همچنین آب یون‌زدایی شده خریداری شده از شرکت کسری برای تهیه محلول‌های تهیه مورد استفاده قرار گرفت.

(۱) Template



شکل ۱- نمودار جریان مرحله‌های تهیه کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل جهت استفاده در فرایند تبدیل متانول به الفین‌های سبک.

این قرص برای استفاده در فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها و قرارگیری در راکتور بستر ثابت به اندازه‌هایی در حدود ۱ تا ۲ میلی‌متر خرد شد.

روش‌های تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های نانوساختار

در این مرحله، ویژگی‌های کاتالیست‌های تهیه شده توسط آنالیزهای XRD، FESEM، EDX، BET و FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند.

در تهیه این غربال‌های مولکولی به روش هیدروترمال در دمای ۲۰۰ °C و داخل اتوکلاو غیرقابل نفوذ انجام شد.

ج - پسا فراوری: بعد از مرحله کریستالیزاسیون کاتالیست‌های

تهیه شده، کاتالیست‌ها شست‌شده و سپس خشک شدند و برای حذف ماده الگوساز باقی مانده در داخل حفره‌ها، فرایند کلسیناسیون در دمای ۵۵۰ °C انجام شد. بعد از آماده سازی کاتالیست‌ها، پودر آن‌ها شکل دهی شده و به قرص تبدیل شد.

جدول ۱- ویژگی‌های دستگاه‌های مورد استفاده برای تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34

ردیف	نام آنالیز	ویژگی‌های دستگاه
۱	پراش پرتو ایکس (XRD)	مدل D5000 ساخت شرکت Siemens
۲	میکروسکوپ الکترونی (FESEM)	مدل S-4160 ساخت شرکت Hitachi
۳	پراکندگی عناصر (EDX)	دستگاه Cam Scan MV 2300 ساخت جمهوری چک
۴	سطح ویژه (BET)	دستگاه Quantachrome (Chambet 3000) ساخت آمریکا
۵	طیف سنجی فروسرخ (FTIR)	دستگاه UNICAM 4600 مدل Mattson

شناسایی شد. همچنین از شناساگر FID برای آشکارسازی جریان گاز و از ترموکوپل نوع K به منظور اندازه‌گیری دما استفاده شد. پیش از شروع کار با GC این دستگاه به کمک گازهای استاندارد برسنجی شده و بررسی داده‌های به دست آمده توسط نرم افزار Peaksimple انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های تهیه شده

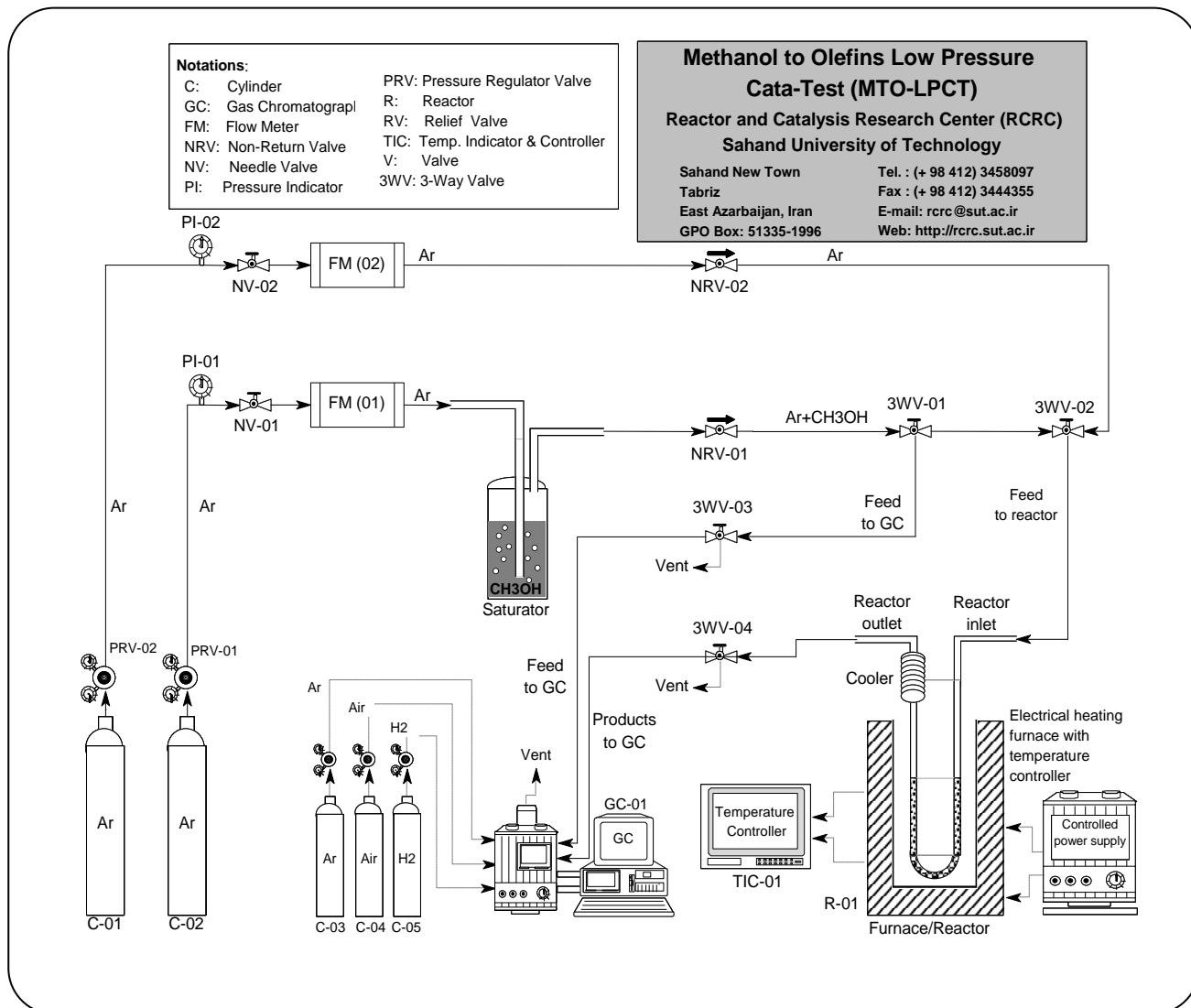
آنالیز XRD کاتالیست‌های نانوساختار

نمودارهای XRD کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 تهیه شده با ماده الگوساز DEA و با غلظت‌های متفاوتی از فلزهای منگنز و نیکل در شکل ۳ و در بازه‌ی $2\theta = [50-80]$ نشان داده شده است. وجود پیک‌های شاخص در زوایای 31° و 20.6° ، 12.8° ، 9.5° در تمام نمونه‌های تهیه شده مطابق با کد (JCPDS:01-087-1527)، همانند پیک‌های غربال مولکولی SAPO-34 بوده و بیانگر بلورهای سیلیکا آلومینا فسفات با ساختار CHA است [۳۱، ۳۲]. همچنین فاز بلوری این ساختارهای Rhombohedral چابازیت سنتز شده مطابق با مراجع، به صورت گزارش شده است. شدت پیک‌های نمودار و سطح زیر آن‌ها، رابطه مستقیمی با میزان بلورینگی ذره‌های بلوری دارد. پارامترهای گوناگونی در میزان بلورینگی کاتالیست‌ها مؤثر می‌باشند، در سنتز کاتالیست‌های MnNiAPSO-34 تهیه شده با غلظت‌های متفاوتی از فلزهای واسطه منگنز و نیکل، مقدار و درصد مشارکت یون‌های فلزی وارد شده به ساختار کریستالی کاتالیست‌ها و نوع ماده الگوساز به کار رفته، در میزان بلورینگی نمونه‌ها تأثیرگذار است. مقایسه پیک‌های این نمونه‌ها نشان می‌دهد که شدت و پهنای پیک‌های کاتالیست‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوتی از فلزهای بهبوددهنده متفاوت می‌باشند.

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) ویژگی‌های بلوری و ساختار بلوری کاتالیست‌های تهیه شده را تعیین کرد. از آنالیز میکروسکوپ الکترونی (FESEM) مورفولوژی، توزیع ذره‌ها و اندازه آن‌ها به دست آمد. آنالیز EDX برای تعیین عناصر موجود و پراکندگی آن‌ها در ساختار کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفت. از آنالیز BET برای یافتن سطح ویژه کاتالیست‌های تهیه شده استفاده شد و گروه‌های عاملی کاتالیست‌های تهیه شده نیز با استفاده از روش تحلیلی بسط فوریه (FT-IR) شناسایی شدند. جدول ۱ ویژگی‌های دستگاه‌های به کار رفته برای بررسی ویژگی‌های کاتالیست‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.

روش ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار

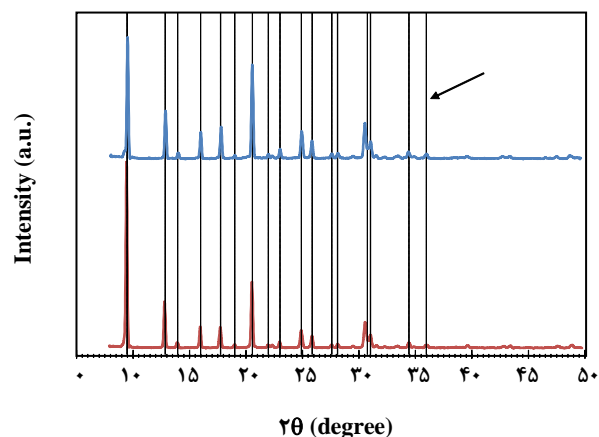
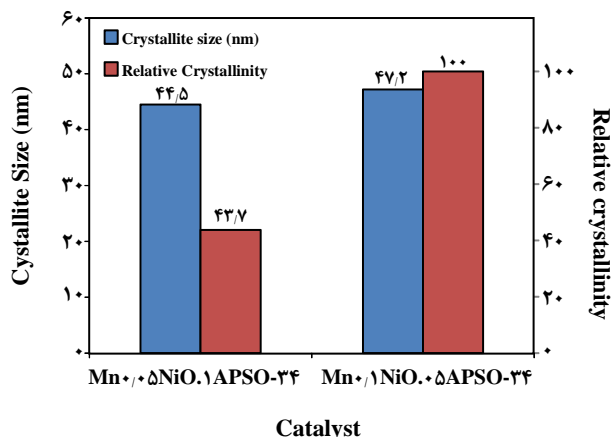
برای تأمین غلظت خاصی از متانول به عنوان خوراک راکتور، جریان‌های از گاز آرگون با شدت جریان ثابت $70 \text{ cm}^3/\text{min}$ از درون ظرف اشباع کننده دارای مخلوط ۳۰٪ متانول و ۷۰٪ آب گذرانده شد. گاز حامل آرگون پس از عبور از این سامانه حبایی و غنی شدن از متانول (در شرایط اشباع که دمای آن نزدیک به 0°C می‌باشد) وارد راکتور U شکل از جنس پیرکس با ضخامت جداره ۲ mm و قطر داخلی ۸ cm شد. جریان گاز پس از عبور از بستر بی اثر پیش گرم شده و به بستر کاتالیستی (یک گرم کاتالیست) رسید و در آنجا دسته واکنش‌هایی که منجر به تولید الفین‌ها از متانول می‌شد، رخ داده و فراورده‌های فرایند از راکتور خارج شد. شکل ۲ تصویر سامانه کاتالیستی را برای ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل را در فرایند تبدیل متانول به الفین‌های سبک نشان می‌دهد. غلظت گازهای ورودی به راکتور و فراورده‌های خروجی به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گاز (GC Chrom، شرکت طیف گستر فراز، ایران) و با استفاده از ستون Plot-U فراورده‌ی شرکت Agilent



شکل ۲- سامانه آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار $MnNiAPSO-34$ با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل در فرایند تبدیل متانول به الفین‌های سبک.

در شکل ۴ نشان داده شده است. میزان بلورینگی نسبی برای این نمونه‌ها به ترتیب برابر ۴۳/۷٪ و ۱۰۰٪ به دست آمد. کاتالیست دیگر دارد، در نتیجه توزیع غلظت بالای از فلز Mn در ساختار کاتالیست SAPO-34 در مقایسه با فلز Ni تعداد هسته‌های سازنده کریستال‌ها را بیشتر کرده و در نتیجه میزان بلورینگی را افزایش می‌دهد. همچنین مطابق با شکل، اندازه بلورهای این نمونه‌ها تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند. به طوری که اندازه متوسط کریستال‌های نمونه‌ها به ترتیب برابر با ۴۴/۵ و ۴۷/۲ nm تعیین شد که اندازه‌های به دست آمده، ساختار نانویی

کاتالیست تهیه شده با غلظت بالای از فلز منگنز (ب) نسبت به نمونه دیگر دارای پیک‌هایی با شدت بیش تری بوده و در نتیجه میزان بلورینگی بالای برای این کاتالیست به دست آمده است. نکته چشمگیر در الگوهای به دست آمده نشان می‌دهد که هیچ پیک ویژه‌ای از نیکل و منگنز در پیک‌های این نمونه‌ها دیده نشد. این امر می‌تواند ناشی از پخش بالای فلزهای Ni و Mn در سطح کاتالیست‌ها، مقدار کم آن‌ها و یا ورود یکنواخت این فلزها به درون ساختار بلوری SAPO-34 باشد. نتیجه‌های به دست آمده از بلورینگی نسبی و اندازه بلورهای نمونه‌های $Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34$ و $Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34$



شکل ۴- آنالیز ساختاری کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل: Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34.

شکل ۳- آنالیز پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل: (الف) Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و (ب) Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34.

به طوری که ۶۵٫۲٪ از اندازه ذره‌های تهیه شده در این نمونه در بازه ۱۵-۱۰ میکرون تغییر کرده است. همچنین متوسط اندازه ذره‌های تهیه شده در نمونه با نسبت مولی Mn/Ni=۲ برابر ۱۲٫۲ میکرون به دست آمده است. مطابق شکل، پراکندگی اندازه ذره‌های سنتز شده در این دو نمونه همانند بوده و در بازه ۳۵-۵ میکرون تغییر می‌کند. نتیجه‌های به دست آمده نشان‌دهنده این واقعیت است که غلظت متفاوت فلزها در ساختار ژل اولیه افزون بر الگوی ساختاری فرآورده‌های نهایی بر مورفولوژی، سرعت رشد بلورها و سرانجام توزیع اندازه ذره نیز تأثیرگذار است [۳۲]. به‌طور معمول صاف و هموار بودن سطح ذره‌ها در تصویرها به دست آمده از FESEM می‌تواند نمادی از بلورینگی بالاتر باشد. با مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز XRD و اندازه بلورها در نمونه‌های Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34، استفاده از نسبت مولی Mn/Ni=۰٫۵ منجر به افزایش سرعت رشد کریستال ها و سرانجام تولید ذره‌هایی با اندازه بزرگ تر شده است.

آنالیز EDX کاتالیست‌های نانوساختار

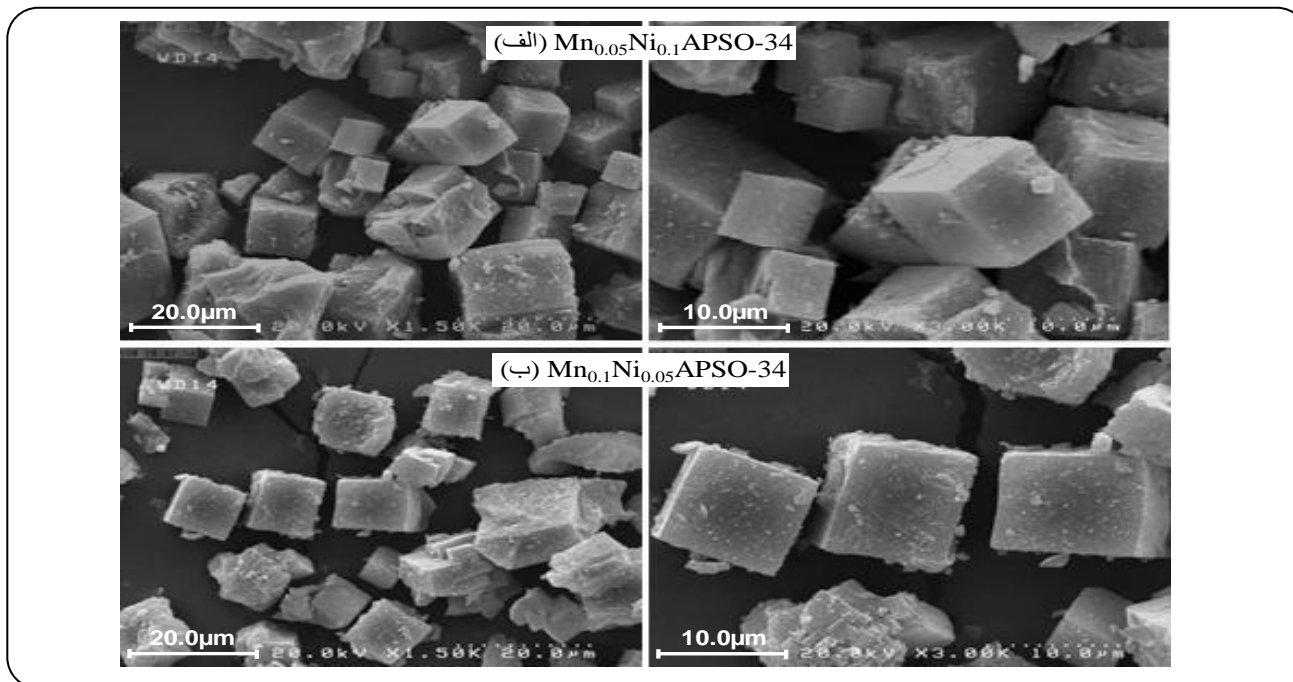
برای توجیه چگونگی پراکندگی عناصر و به ویژه بررسی تفاوت در میزان توزیع کاتیون‌های فلزی بهبوددهنده در ساختار SAPO-34، برای این کاتالیست‌ها از آنالیز متفرق کننده انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شده است. شکل ۷ نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز EDX نمونه‌های تهیه شده با توزیع

کاتالیست‌ها را تأیید کرد. با این حال توزیع غلظت بالایی از فلز Mn در ساختار کاتالیست SAPO-34 سرعت اولیه رشد بلورها را در مقایسه با نمونه دیگر افزایش داده و منجر به تشکیل بلورهایی با اندازه‌های بزرگ‌تر شده است.

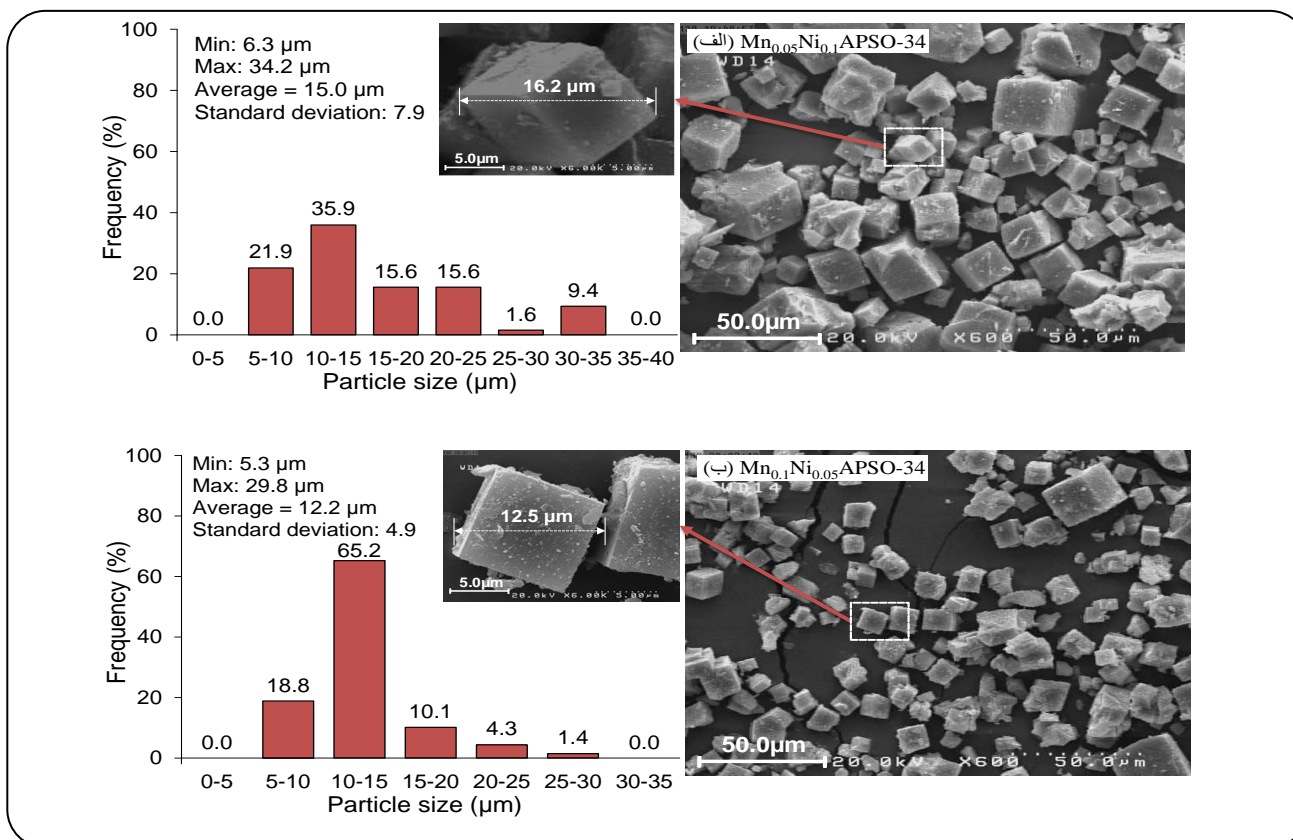
آنالیز FESEM کاتالیست‌های نانوساختار

شکل ۵ تصویرهای گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی (FESEM) را برای کاتالیست‌های نانوساختار Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 نشان می‌دهد. بر اساس نتیجه‌های این آنالیز، مورفولوژی کاتالیست‌های Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 سنتز شده با غلظت‌های متفاوت از فلزها بهبوددهنده Mn و Ni مطابق با مراجع با ساختار مکعبی شکل SAPO-34 هماهنگ می‌باشند [۳۳]. تصاویر گرفته شده با مقیاس ۱۰ و ۲۰ μm بزرگمایی شده‌اند.

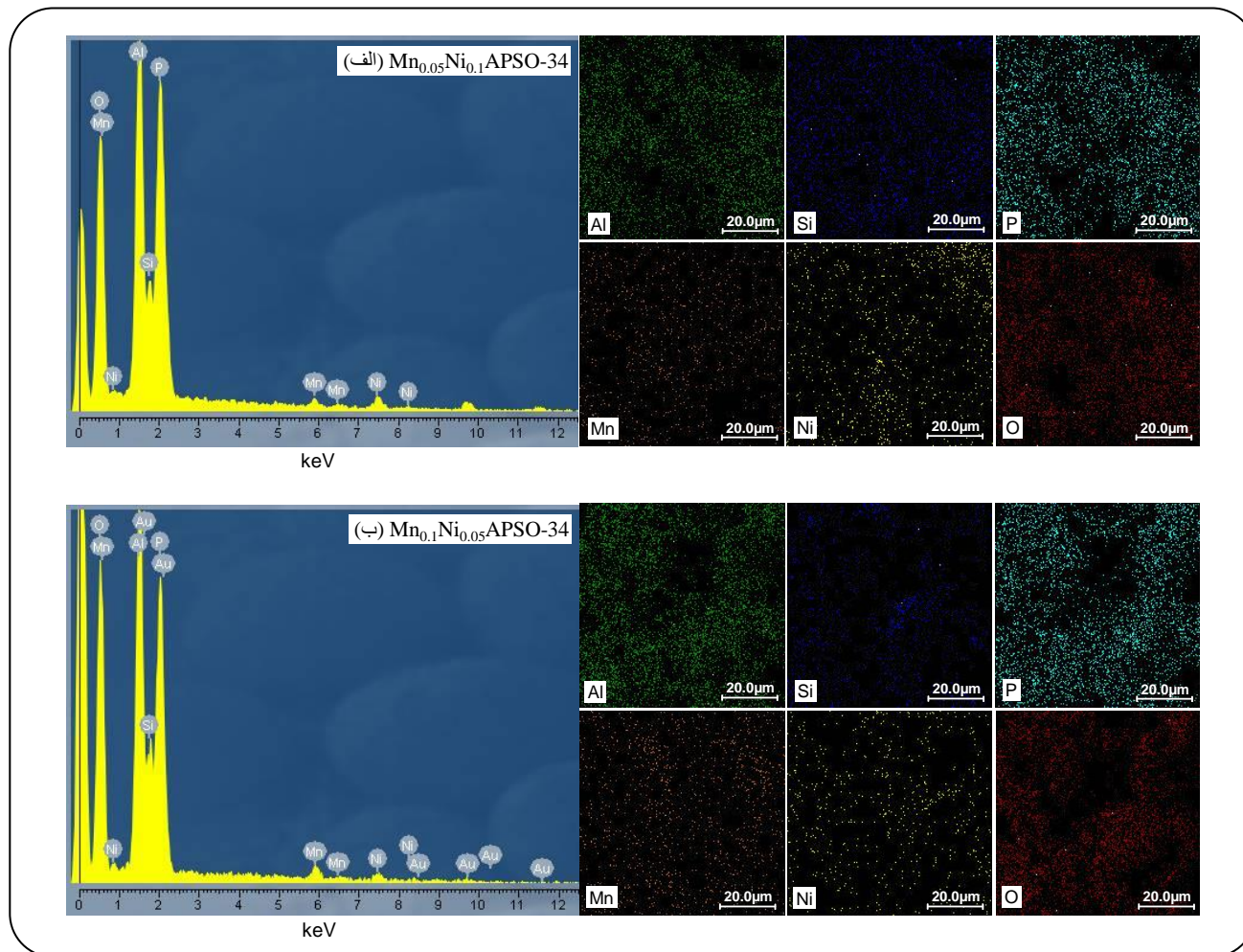
شکل ۶ بر اساس نتیجه‌های آنالیز FESEM، توزیع اندازه ذره‌ها را برای کاتالیست‌های تهیه شده نشان می‌دهد. در قسمت الف، کمترین و بیشترین اندازه ذره‌های تهیه شده برای کاتالیست با نسبت مولی Mn/Ni=۰٫۵ به ترتیب برابر ۶٫۳ و ۳۴٫۲ میکرون محاسبه شده است. به طوری که متوسط اندازه ذره‌های تهیه شده در کاتالیست Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 برابر ۱۵ میکرون به دست آمده است. استفاده از غلظت بالای Mn در تهیه کاتالیست SAPO-34 منجر به ایجاد مورفولوژی یکنواختی شده است،



شکل ۵ - آنالیز FESEM کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل: (الف) $Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34$ و (ب) $Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34$.



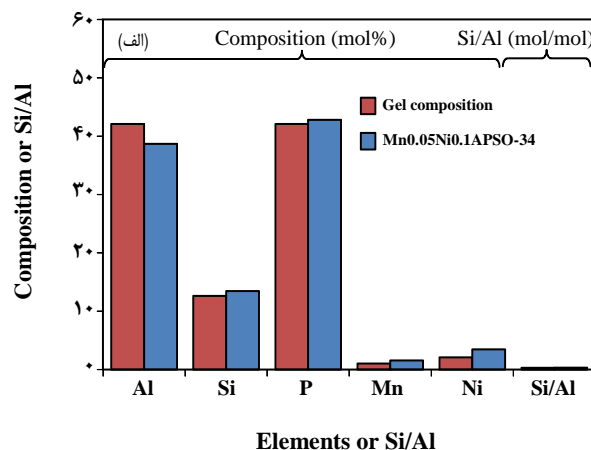
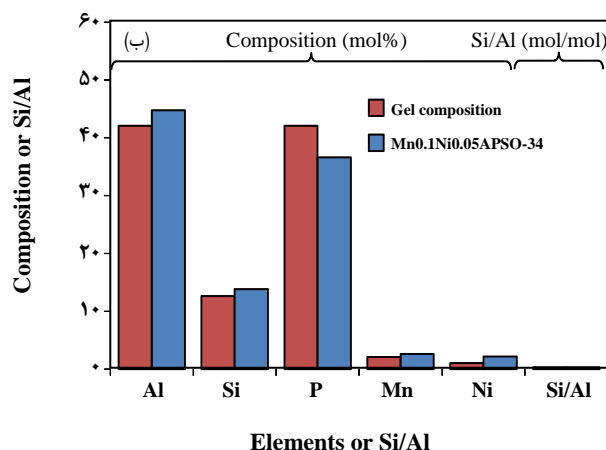
شکل ۶ - آنالیز اندازه ذره‌های کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل: (الف) $Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34$ و (ب) $Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34$.



شکل ۷ - آنالیز EDX کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل: (الف) $Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34$ و (ب) $Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34$.

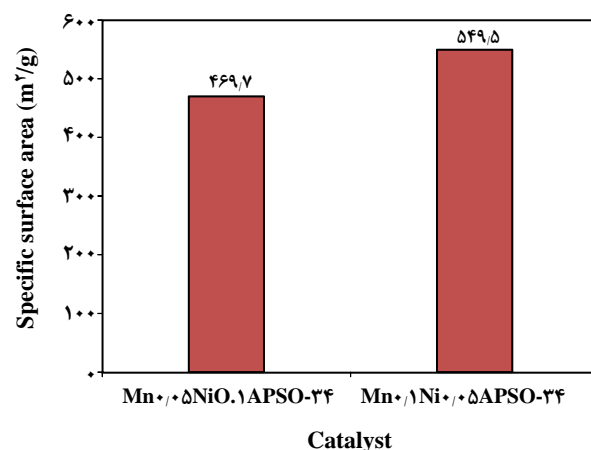
در ساختار نمونه‌ها توزیع شده‌اند، فلز Mn توزیع مناسب‌تری نسبت به فلز نیکل در ساختار کاتالیست‌ها دارد به گونه‌ای که مطابق با مراجع، توزیع فلز Ni در ساختار غربال‌های مولکولی به سختی صورت می‌گیرد [۳۴، ۲۶]. از این رو در کاتالیست‌های تهیه شده به دلیل توزیع مناسب Mn در ساختار و تشکیل سایت‌های اسیدی برونشده در داخل حفره‌های SAPO، بعد از خارج شدن ماده الگوساز طی کلسیناسیون، سایت‌های اسیدی جدید تشکیل یافته با توزیع مناسب Si در ساختار کریستالی، عملکرد کاتالیست را بهبود می‌بخشد [۲۹، ۲۸، ۲۳]. به دلیل غلظت بالای فلز Ni در کاتالیست $Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34$ در این نمونه فلز Ni توزیع مناسب‌تری نسبت به نمونه $Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34$ دارد. همچنین در کاتالیست تهیه شده

فلزهای Ni و Mn با نسبت‌های مولی ۲ و ۰٫۵ $Mn/Ni=$ را نشان می‌دهد. این نتیجه‌ها بیانگر حضور تمامی عناصر ادعا شده و مورد استفاده در تهیه (P و Al، Si،) و توزیع فلزهای بهبوددهنده در ساختار کاتالیست‌ها می‌باشند وجود اکسیژن می‌تواند مربوط به ترکیب‌های مولکولی SiO_2 ، Al_2O_3 و P_2O_5 باشد. همچنین وجود پیک‌های ضعیف طلا (Au) در نمونه $Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34$ ناشی از پوشش دهی سطح نمونه با لایه نازکی از طلا برای افزایش رسانایی کاتالیست و انجام آنالیز عنصری می‌باشد. شدت پیک‌ها در تصویرها، بیان‌گر دست‌یابی نسبی به استوکیومتری مورد نظر در تهیه کاتالیست‌های نانوساختار می‌باشد. مقایسه تصویرهای گرفته شده از نمونه‌های تهیه شده بیان‌گر آن است که عناصر P و Al به نسبت‌های به تقریب مساوی



شکل ۸ - مقایسه آنالیز ترکیبات در ژل اولیه و کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل: (الف) Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و (ب) Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34.

کلیه درصد‌های مولی توزیع شده در فراورده و نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز EDX با مقادیرهای مولی محاسبه شده برای ژل تهیه شده، هماهنگی دارند. مطابق شکل، درصد مولی فلز Mn در ساختار ژل اولیه و فراورده‌ی پایانی در نمونه Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 با غلظت بالایی از فلز Mn بیش‌تر از درصد‌های مولی فلز Ni در ساختار ژل اولیه و فراورده‌ی نهایی است. همچنین درصد‌های مولی فلز Ni در ساختار ژل اولیه و فراورده‌ی نهایی، در کاتالیست Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 بیش‌تر از نمونه سنتزی با غلظت پایینی از Ni (Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34) می‌باشد.



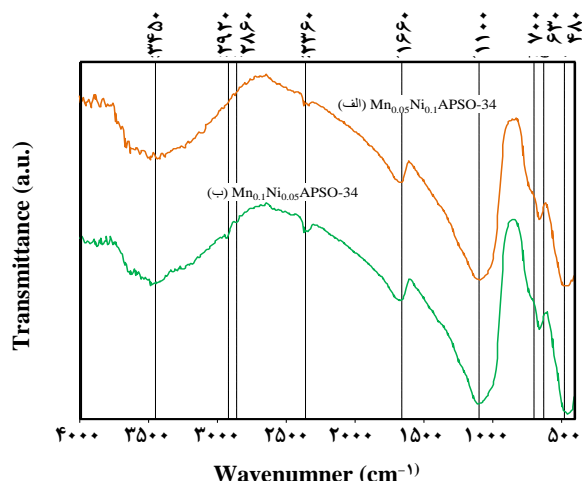
آنالیز سطح ویژه BET کاتالیست‌های نانوساختار

مساحت ویژه کاتالیست‌های Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 و Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 به دست آمده از آنالیز BET در شکل ۹ نشان داده شده است. سطح ویژه این نمونه‌ها به ترتیب برابر ۴۶۹٫۷ و ۵۴۹٫۵ m²/gr به دست آمده است. سطح ویژه کاتالیست‌ها به پارامترهای گوناگونی وابسته می‌باشد. تنها پارامتر متفاوت در نمونه‌های تهیه شده غلظت یون‌های بهبوددهنده وارد شده به ساختار SAPO-34 می‌باشد، پس تفاوت در سطح ویژه این نمونه‌ها ناشی از اختلاف در مقادیرهای کاتیون‌های فلزی توزیع شده در ساختار کاتالیست‌ها است. کاتالیست Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 با نسبت مولی Mn/Ni=۲ به دلیل داشتن میزان بلورینگی بالا و ذره‌های کوچک‌تر با توزیع یکنواخت مطابق با آنالیز FESEM و نیز به جهت توزیع مناسب کاتیون فلزی Mn در ساختار بلوری

شکل ۹ - آنالیز سطح ویژه BET کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل: Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 و Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34.

با غلظت بالایی از فلز Mn، توزیع بهتری از کاتیون فلزی Mn نسبت به نمونه Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 دیده شده است. افزون بر این نتیجه‌های به دست آمده نشان دهنده این واقعیت است که هیچ‌گونه ناخالصی در زمان فرایند سنتز و نگهداری وارد نمونه‌های تهیه شده، نشده است.

شکل ۸ درصد مولی عناصر تشکیل دهنده ساختارهای بلوری و نسبت Si/Al را برای کاتالیست‌های تهیه شده نشان می‌دهد. این آنالیز به صورت محلی بوده و تعمیم درصد‌های مولی به دست آمده به کل کاتالیست از اعتبار کمی برخوردار است. با این حال،



شکل ۱۰- آنالیز FT-IR کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل: (الف) Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و (ب) Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34.

به CO₂ جذب شده از اتمسفر تعلق دارد [۵، ۳۶]. همان‌گونه که پیش‌تر در قسمت تحلیل داده‌های به دست آمده از آنالیز XRD بیان شد، هیچ پیک شاخصی از گونه‌هایی که در ساختارشان Ni و Mn وجود داشته باشد دیده نشد. این در حالی است که پیک‌های خفیف ناشناسی (۲۸۶۰ و ۲۹۲۰ cm⁻¹) در الگوهای به دست آمده از طیف نگاری فروسرخ دیده می‌شوند. با توجه به اینکه طیف نگاری فروسرخ داده‌های مربوط به پیوندها را نشان می‌دهد، می‌توان نتیجه گرفت که این پیک‌ها ناشی از وارد شدن فلزهای Mn و Ni به ساختار بلوری SAPO-34 می‌باشند.

ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار در تبدیل متانول به الفین‌های سبک

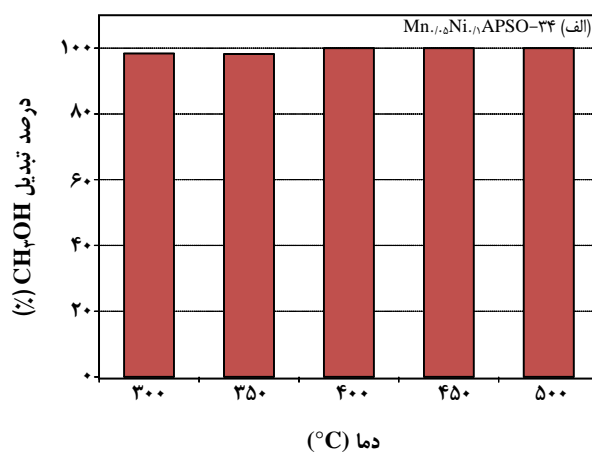
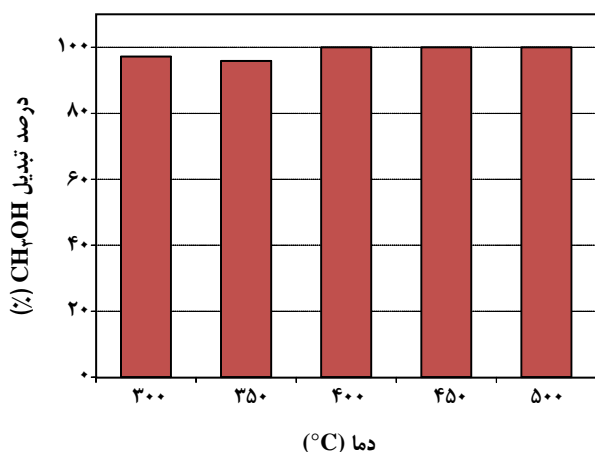
ارزیابی تبدیل متانول به الفین‌های سبک روی کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی

در بررسی‌های دمایی کاتالیست‌های Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34، نمونه‌های تهیه شده در دماهای ۳۰۰-۵۰۰ °C با فاصله دمایی ۵۰ °C به مدت نیم ساعت نگهداری شده و سپس در آن دما آنالیز دمایی انجام گرفته است. در این بررسی‌ها درصد تبدیل متانول به صورت متانول تبدیل شده به فراورده‌ها به میزان متانول ورودی خوراک و انتخاب‌پذیری یک فراورده‌ی خاص به صورت نسبت فراورده‌ی موردنظر تولید شده به کل فراورده‌های تولیدی بیان می‌شود.

SAPO-34 نسبت به نمونه Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 سطح ویژه بالایی دارد. بنابراین انتظار می‌رود در فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها این نمونه فعالیت بهتری داشته باشد. تفاوت در میزان توانایی وارد شدن فلزهای بهبوددهنده توزیع شده در ساختار کاتالیست نیز می‌تواند دلیلی برای اختلاف سطح ویژه کاتالیست‌ها باشد.

آنالیز FT-IR کاتالیست‌های نانوساختار

ویژگی‌های شیمیایی و نوع گروه‌های عاملی بر روی کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از طیف نگاری فروسرخ بررسی شد. شکل ۱۰، نشانگر طیف فروسرخ به دست آمده از کاتالیست‌های نانوساختار Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 است که به روش هیدروترمال و با غلظت‌های متفاوتی از منگنز و نیکل سنتز شده‌اند. مطابق شکل، نمونه‌های مورد بررسی دارای ارتعاش‌های ساختاری در اعداد موج ۴۸۰، ۶۳۰ و ۱۱۰۰ cm⁻¹ هستند که این کشش‌ها مشخصه نوسان‌های مربوط به ساختار SAPO-34 می‌باشند. دیدن این پیک‌ها در کنار نتیجه‌های به دست آمده از مطالعه‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، نشان‌دهنده تولید موفقیت‌آمیز ساختار SAPO-34 می‌باشد [۳۵]. در طیف‌های به دست آمده از طیف نگاری فروسرخ دو پیک شاخص ۱۶۶۰ و ۳۴۵۰ cm⁻¹ که مربوط به حضور آب جذب شده بر روی سطح و نیز پیوندهای O-H می‌باشند، دیده شده است. حضور این کشش‌های بزرگ بیانگر این موضوع است که کاتالیست‌های تولیدی فعالیت سطحی بسیار بالایی دارند و این امر می‌تواند به حضور سایت‌های اسیدی فراوان بر سطح آن‌ها ارتباط داشته باشد که این گروه‌ها تمایل بسیاری برای جذب آب دارند. مقایسه این پیک شاخص در کاتالیست‌های تهیه شده نشان می‌دهد که در کاتالیست‌های Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 این پیک شدت به نسبت بیش‌تری نسبت به نمونه دیگر داشته و از این رو این کاتالیست با داشتن تعداد سایت‌های اسیدی زیاد، فعالیت سطحی بالایی دارد که این نتیجه با مقدار سطح به دست آمده از آنالیز BET هماهنگی دارد. پیک دیده شده در ۴۸۰ cm⁻¹ متعلق به باندهای ارتعاشی اکسیدهای فلزی و پیک ۶۳۰ cm⁻¹ ناشی از خمش جفت حلقه ۶ تایی موجود در ساختار است. پیک‌های ۷۰۰ و ۱۱۰۰ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به کشش‌های متقارن و نامتقارن گروه‌های O-P-O می‌باشند و پیک دیده شده در عدد موج ۲۳۶۰ cm⁻¹ با غلظت بالایی از فلز Mn، توزیع بهتری از کاتیون فلزی Mn



شکل ۱۱ - ارزیابی تبدیل متانول به الفین‌های سبک روی کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل: Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 (ب) و Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 (الف)

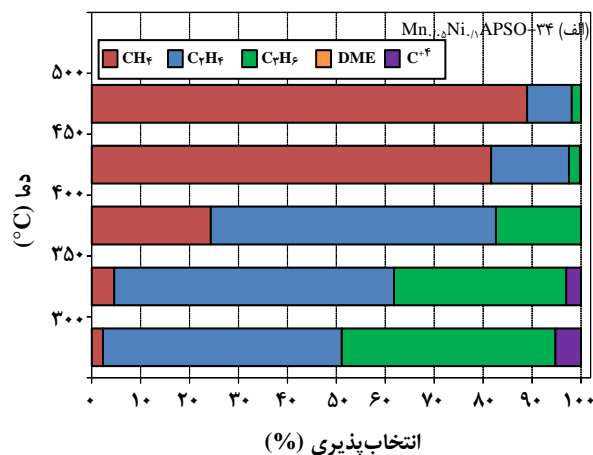
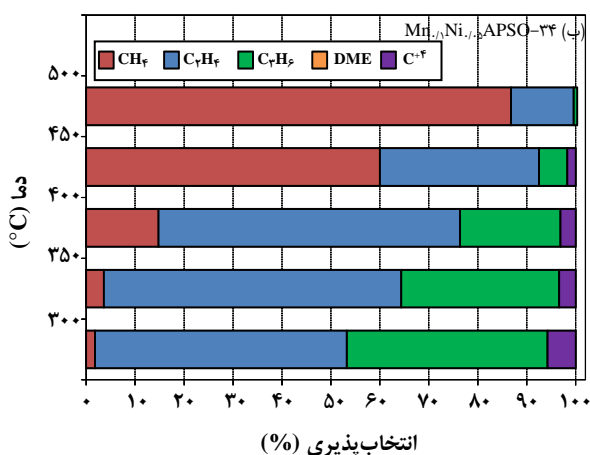
به راحتی از ورودی حفره های SAPO-34 خارج می‌شوند [۳۰]. این افزایش انتخاب‌پذیری اتیلن با کاهش انتخاب‌پذیری پروپیلن و بوتیلن همراه است. مقایسه انتخاب‌پذیری اتیلن در بازه‌ی دمایی بررسی شده بین کاتالیست‌ها نشان می‌دهد که میزان انتخاب‌پذیری اتیلن در کاتالیست Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 بیش‌تر از نمونه دیگر است. از دمای ۴۵۰ °C تا ۵۰۰ °C انتخاب‌پذیری اتیلن به علت افزایش فراورده‌های جانبی از جمله متان کاهش می‌یابد.

در شکل ۱۲ انتخاب‌پذیری پروپیلن برای کاتالیست‌های Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 و Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 در بازه‌ی دمایی ۳۰۰-۵۰۰ °C نشان داده شده است. انتخاب‌پذیری پروپیلن در بازه‌ی دمایی بررسی شده در مورد تمامی نمونه‌ها با افزایش دما افت می‌کند به گونه‌ای که در دمای ۵۰۰ °C میزان پروپیلن به کم‌ترین مقدار خود رسیده است. شکست مولکول‌های پروپیلن به اتیلن و نیز افزایش تولید فراورده‌های جانبی در دماهای بالا می‌تواند دلیلی بر کاهش انتخاب‌پذیری پروپیلن با افزایش دما باشد که با نتیجه‌های انتخاب‌پذیری اتیلن هماهنگی دارد. انتخاب‌پذیری نسبت به پروپیلن در مورد این نمونه‌ها در تمامی دماها به جز دمای ۴۵۰ °C به تقریب برابر می‌باشد. بنابراین توزیع یون‌های فلزی Ni و Mn با غلظت‌های متفاوت تأثیر چندانی بر انتخاب‌پذیری نسبت به پروپیلن ندارد.

همچنین در این شکل انتخاب‌پذیری نسبت به متان برای کاتالیست‌های Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 و Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 دیده می‌شود. متان از فراورده‌های فرعی و ناخواسته

شکل ۱۱ درصد تبدیل متانول را در دماهای ۳۰۰-۵۰۰ °C برای کاتالیست‌های تهیه شده با غلظت‌های مختلف از کاتیون‌های فلزی Mn و Ni نشان می‌دهد. مطابق شکل، در دماهای ۳۰۰-۵۰۰ °C درصد تبدیل متانول برای هر دو نمونه ۱۰۰٪ به دست آمده است. در حالی که در دماهای پایین‌تر ۳۰۰-۴۰۰ °C این درصد تبدیل برای کاتالیست‌ها در حدود ۹۸-۱۰۰٪ به دست آمده، کاهش درصد تبدیل در این دماها به جهت پایین بودن فعالیت کاتالیست در دماهای پایین است. با این حال توزیع فلزهای بهبوددهنده نیکل و منگنز با غلظت‌های گوناگون در ساختار این کاتالیست‌ها، تأثیر چندانی بر درصد تبدیل متانول ندارد چرا که درصد تبدیل متانول در بازه دمایی بررسی شده برای نمونه‌ها در حدود ۹۸-۱۰۰٪ می‌باشد.

ارزیابی توزیع فراورده‌ها روی کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی شکل ۱۲ عملکرد کاتالیست‌های Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34، تهیه شده با غلظت‌های متفاوتی از کاتیون‌های فلزی منگنز و نیکل را در بازه دمایی ۳۰۰-۵۰۰ °C نشان می‌دهد. اتیلن یکی از دو فراورده‌ی اصلی تولید شده در فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها می‌باشد که تولید بیش‌تر آن در فرایند MTO به دلیل تقاضای بالای این فراورده از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. مطابق شکل، در هر دو نمونه تهیه شده انتخاب‌پذیری اتیلن تا دمای ۴۰۰ °C افزایش یافته چرا که با شکست مولکول‌های بزرگ‌تر پروپیلن و بوتیلن، مولکول‌های اتیلن



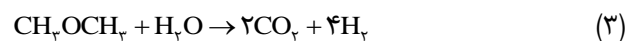
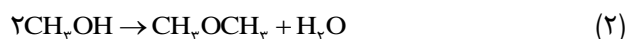
شکل ۱۲ - ارزیابی توزیع فراورده‌ها روی کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل: Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 (ب) و Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 (الف)

در مجموع الفین‌ها، دمای ۴۰۰ °C به عنوان دمایی پهنه انتخاب شده و ارزیابی پایداری در این دما بررسی شد.

ارزیابی پایداری کاتالیست‌های نانوساختار تهیه شده

برای بررسی پایداری کاتالیست‌های سنتز شده با توزیع کاتیون‌های فلزی Ni و Mn با غلظت‌های متفاوت عملکرد این کاتالیست‌ها در دمای ۴۰۰ °C مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر نشان داده شده در شکل ۱۳ الف و ب به ترتیب مربوط به بررسی پایداری کاتالیست‌های Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 در دمای ۴۰۰ °C و در مدت زمان معین می‌باشد. مطابق با مراجع بررسی شده توزیع کاتیون فلزی Mn در ساختار بلوری SAPO-34، پایداری کاتالیست را افزایش می‌دهد [۳۹، ۳۱، ۲۶] بنابراین انتظار می‌رود پایداری کاتالیست با غلظت بالایی از فلز Mn، بیش‌تر باشد. در دمای ۴۰۰ °C درصد تبدیل متانول برای کاتالیست‌های Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 و Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 تا زمان ۲ ساعت اولیه در حدود ۹۸٪ بوده و بعد از این مدت افت می‌کند. به طوری که در کم‌ترین مقدار این درصد تبدیل برای کاتالیست Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 در مدت ۵ ساعت و برای کاتالیست Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 در مدت ۸ ساعت به حدود ۶۰٪ رسیده است. توزیع کاتیون فلزی Mn با غلظت بالا در ساختار SAPO-34 در مقایسه با غلظت بالای فلز Ni سرعت افت درصد تبدیل را کاهش می‌دهد. مقایسه انتخاب‌پذیری نسبت به اتیلن و پروپیلن برای نمونه‌های الف و ب نشان می‌دهد

برای فرایند MTO می‌باشد که با افزایش دما مقدار آن افزایش می‌یابد. مکانیسم احتمالی تشکیل متان در دماهای بالا طی فرایند MTO به صورت زیر تعریف می‌شود [۳۷]:

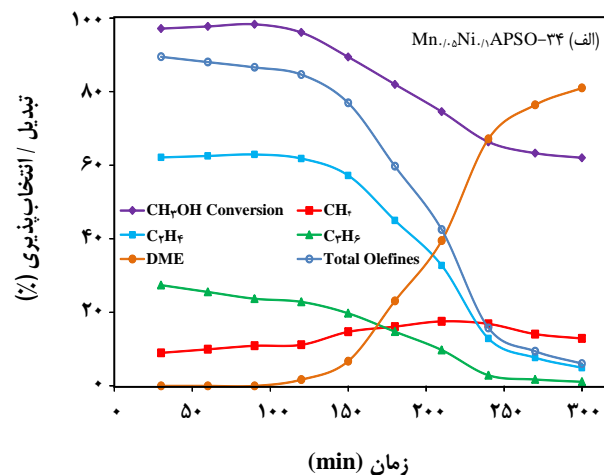
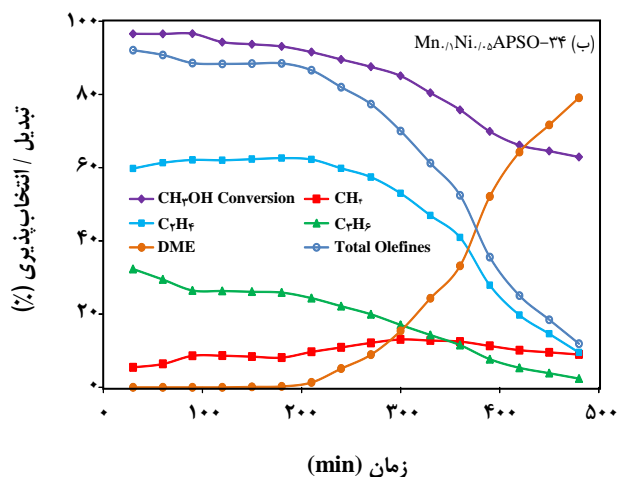


در دماهای بالا، واکنش‌های تجزیه گرمایی DME به متان و کربن دی‌اکسید مطابق با مرحله‌های (۳) و (۴) از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر می‌باشد [۳۸]. همچنین تولید متان از گاز سنتز و کربن دی‌اکسید می‌تواند طی واکنش‌های زیر انجام گیرد.



در دماهای پایین‌تر میزان متان ناچیز است، اما با افزایش دما میزان متان افزایش یافته است. میزان متان تولیدی در کاتالیست Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 بیش‌تر از کاتالیست تهیه شده با غلظت بالایی از فلز منگنز می‌باشد. همچنین مطابق با شکل مقدار C4+ در این دو نمونه ناچیز می‌باشد.

مطابق با آنالیزهای دمایی صورت گرفته و نتیجه‌های به دست آمده از درصد تبدیل متانول و میزان انتخاب‌پذیری اتیلن و پروپیلن و



شکل ۱۳ - ارزیابی پایداری کاتالیست‌های نانوساختار MnNiAPSO-34 با غلظت متفاوتی از منگنز و نیکل: Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 (ب) و Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 (الف)

نتیجه گیری

استفاده از غلظت‌های متفاوت از فلزهای منگنز و نیکل در ساختار کاتالیست‌ها موجب ایجاد تغییرهایی در بلورینگی، اندازه بلورها، اندازه ذره‌ها و سطح ویژه کاتالیست‌ها شد، این ویژگی‌ها توسط آنالیزهایی مورد ارزیابی قرار گرفته و عملکرد این کاتالیست‌های دارای ویژگی‌های متفاوت، برای تولید الفین‌ها بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی کاتالیست‌های تهیه شده نشان داد که استفاده از غلظت بالایی از کاتیون فلزی Mn در مقایسه با فلز Ni باعث ایجاد بلورینگی بالا و ذره‌های ریز با مورفولوژی یکنواخت تری شده و میزان سایت‌های اسیدی فعال بیش تری در این کاتالیست دیده شد. در این کاتالیست با نسبت مولی $Mn/Ni=2$ ، فلز Mn توزیع مناسب‌تری نسبت به نمونه Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 داشته و در نتیجه این نمونه سطح ویژه بالاتری از خود نشان داد. بنابراین در بررسی آزمون‌های راکتوری کاتالیست Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34، از نظر عملکردی و پایداری وضعیت بهتری نسبت به نمونه Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 داشت. به طوری که این کاتالیست میزان تولید متان کم تری داشته و در مدت ۶ ساعت انتخاب‌پذیری حدود ۷۸٪ را نسبت به الفین‌ها حفظ کرد، این در حالی که در کاتالیست Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 این انتخاب‌پذیری بعد از این مدت به طور چشمگیری کاهش یافت.

که نمونه Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 در مدت ۲ ساعت انتخاب‌پذیری بالای ۶۰٪ را نسبت به اتیلن و انتخاب‌پذیری بالای ۲۰٪ را نسبت به پروپیلن حفظ کرده است. در حالی که کاتالیست Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 در حدود ۵ ساعت انتخاب‌پذیری بالای ۶۰٪ را نسبت به اتیلن حفظ کرده است. همچنین این کاتالیست در مقایسه با نمونه Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 وضعیت مناسب‌تری از نظر انتخاب‌پذیری نسبت به پروپیلن دارد.

انتخاب‌پذیری فرآورده‌های جانبی متان و دی‌متیل اتر برای کاتالیست‌های تهیه شده نشان می‌دهد که این دو نمونه با گذشت زمان رفتار همانندی در انتخاب‌پذیری نسبت به متان داشته‌اند. دی‌متیل اتر بعد از گذشت به تقریب ۲ ساعت در کاتالیست Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 تولید شده است، این در حالی است که در کاتالیست Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 این فرآورده‌ی ناخواسته پس از مدت زمان ۳/۵ ساعت ظاهر شده است.

بررسی انتخاب‌پذیری نسبت به الفین‌ها در مورد کاتالیست‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت از بهبوددهنده‌های منگنز و نیکل نشان می‌دهد که کاتالیست Mn_{0.1}Ni_{0.05}APSO-34 وضعیت مناسبی از نظر انتخاب‌پذیری نسبت به الفین‌ها دارد، به گونه‌ای که در مدت ۶ ساعت این کاتالیست انتخاب‌پذیری حدود ۷۸٪ نسبت به الفین‌ها دارد. در حالی که در کاتالیست Mn_{0.05}Ni_{0.1}APSO-34 این انتخاب‌پذیری با گذشت زمان به طور چشمگیری کاهش یافته است.

قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت

تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۸/۱۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱/۲۴

مراجع

- [1] De Wispelaere K., et al., Complete Low-Barrier Side-Chain Route for Olefin Formation During Methanol Conversion in H-SAPO-34, *Journal of Catalysis*, **305**(0): 76-80 (2013).
- [2] Álvaro-Muñoz T., Márquez-Álvarez C., Sastre E., Effect of Silicon Content on the Catalytic Behavior of Chabazite Type Silicoaluminophosphate in the Transformation of Methanol to Short Chain Olefins, *Catalysis Today*, **213**(0): 219-225 (2013).
- [3] Álvaro-Muñoz T., Márquez-Álvarez C., Sastre E., Enhanced Stability in the Methanol-to-Olefins Process Shown by SAPO-34 Catalysts Synthesized in Biphasic Medium, *Catalysis Today*, **215**(0): 208-215 (2013).
- [4] Stocker M., Methanol-to-Hydrocarbons: Catalytic Materials and Their Behavior, *Microporous and Mesoporous Materials*, **29**(1): 3-48 (1999).
- [5] Vafaeian Y., Haghighi M., Aghamohammadi S., Ultrasound Assisted Dispersion of Different Amount of Ni over ZSM-5 Used as Nanostructured Catalyst for Hydrogen Production via CO₂ Reforming of Methane, *Energy Conversion and Management*, **76**: 1093-1103 (2013).
- [6] Sajjadi S.M. et al., Hydrogen Production via CO₂-Reforming of Methane over Cu and Co Doped Ni/Al₂O₃ Nanocatalyst: Impregnation vs. Sol-Gel Method and Effect of Process Conditions and Promoter, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **67**(3): 601-617 (2013).
- [7] Rahemi N. et al., Plasma Assisted Synthesis and Physicochemical Characterizations of Ni-Co/Al₂O₃ Nanocatalyst Used in Dry Reforming of Methane, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **33**(4): 663-680 (2013).
- [8] Aghamohammadi S., Haghighi M., Karimipour S., A Comparative Synthesis and Physicochemical Characterizations of Ni/Al₂O₃-MgO Nanocatalyst via Sequential Impregnation and Sol-Gel Methods Used for CO₂ Reforming of Methane, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**(7): p. 4872-4882 (2013).
- [9] Wu L. et al., Effect of SAPO-34 Molecular Sieve Morphology on Methanol to Olefins Performance, *Chinese Journal of Catalysis*, **34**(7): 1348-1356 (2013).
- [10] Wang C.-M., Wang Y.-D., Xie Z.-K., Insights Into the Reaction Mechanism of Methanol-to-Olefins Conversion in HSAPO-34 from First Principles: Are Olefins Themselves the Dominating Hydrocarbon Pool Species?, *Journal of Catalysis*, **301**(0): 8-19 (2013).
- [11] Liu Z. et al., New Progress in R&D of Lower Olefin Synthesis, *Fuel Processing Technology*, **62**(2): 161-172 (2000).
- [12] Ahmed S., Methanol to Olefins Conversion Over Metal Containing MFI-Type Zeolites, *Journal of Porous Materials*, **19**(1): 111-117 (2012).

- [13] Wang T., Lu X., Yan Y., Synthesis of SAPO-34 from Metakaolin: Crystallization Mechanism of SAPO-34 and Transformation Processes of Metakaolin, *Microporous and Mesoporous Materials*, **168**(0): 155-163 (2013).
- [14] Taghipour N. et al., The Effect of Key Factors on Thermal Catalytic Cracking of Naphtha over Ce-La/SAPO-34 Catalyst by Statistical Design of Experiments, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **99**(0): 184-190 (2013).
- [15] Askari S., Halladj R., Effects of Ultrasound-Related Variables on Sonochemically Synthesized SAPO-34 Nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, **201**(0): 85-92 (2013).
- [16] Zhuang Y.-Q. et al., CFD-DEM Modeling of Gas-Solid Flow and Catalytic MTO Reaction in a Fluidized Bed Reactor, *Computers & Chemical Engineering*, **60**(0): 1-16 (2014).
- [17] Park J.W. et al., Effects of Cage Shape and Size of 8-Membered Ring Molecular Sieves on Their Deactivation in Methanol-to-Olefin (MTO) Reactions, *Applied Catalysis A: General*, **339**(1): 36-44 (2008).
- [18] Ashraf Talesh S.S. et al., Comparative Study of Carbon Dioxide and Methane Adsorption by Synthesized Fine Particles of SAPO-34 Molecular Sieve, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29**(3): 37-45 (2010).
- [19] Fatourehchi N. et al., Preparation of SAPO-34 Catalyst and Presentation of a Kinetic Model for Methanol to Olefin Process (MTO). *Chemical Engineering Research and Design*, **89**(6): 811-816 (2011).
- [20] Chen D., Moljord K., Holmen A., A Methanol to Olefins Review: Diffusion, Coke Formation and Deactivation on SAPO type catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, **3**: 23-39 (2012).
- [21] Hu H., Ying W., Fang D., Reaction and Deactivation Kinetics of Methanol-to-Olefins Process Based on a Special TGA Reactor, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **19**(4): 409-416 (2010).
- [22] Hartmann M., Kevan L., Substitution of Transition Metal Ions Into Aluminophosphates and Silicoaluminophosphates: Characterization and Relation to Catalysis, *Research on Chemical Intermediates*, **28**(7): 625-695 (2002).
- [23] Sena F.C. et al., Influence of Framework Composition Over SAPO-34 and MeAPSO-34 Acidity, *Applied Catalysis A: General*, **406**(1): 59-62 (2011).
- [24] Sadeghpour P., Haghighi M., Synthesis of Nanostructured MnNiAPSO-34 Catalyst: Catalytic Properties and Performance, *Journal of Advanced Materials and Processing*, **2**(2): 49-66 (2014).
- [25] Rajic N.Z., Open-Framework Aluminophosphates: Synthesis, Characterization and Transition Metal Modifications, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **70**(3): 371-391 (2005).
- [26] Kang, M., Methanol Conversion on Metal-Incorporated SAPO-34s (MeAPSO-34s). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **160**(2): 437-444 (2000).
- [27] Emrani P., Fatemi S., Ashraf T.S., Effect of Synthesis Parameters on Phase Purity, Crystallinity and Particle Size of SAPO-34, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **30**(4): 29-36 (2011).

- [28] Van Niekerk M.J., Fletcher J.C.Q., O'Connor C.T., Effect of Catalyst Modification on the Conversion of Methanol to Light Olefins over SAPO-34, *Applied Catalysis A: General*, **138**(1): 135-145 (1996).
- [29] Wei Y. et al., Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Metal-Incorporated SAPO-34 for Chloromethane Transformation to Light Olefins, *Catalysis today*, **131**(1): 262-269 (2008).
- [30] Sadeghpour P., Haghghi M., DEA/TEAOH Templated Synthesis and Characterization of Nanostructured NiAPSO-34 Particles: Effect of Single and Mixed Templates on Catalyst Properties and Performance in the Methanol to Olefin Reaction, *Particuology*, **19**: 69-81 (2014).
- [31] Dubois D.R. et al., Conversion of Methanol to Olefins Over Cobalt-, Manganese-and Nickel-Incorporated SAPO-34 Molecular Sieves, *Fuel Processing Technology*, **83**(1): 203-218 (2003).
- [32] Ye L. et al., Effect of Different TEAOH/DEA Combinations on SAPO-34's Synthesis and Catalytic Performance, *Journal of Porous Materials*, **18**(2): 225-232 (2011).
- [33] Liu G. et al., Synthesis of SAPO-34 Templated by Diethylamine: Crystallization Process and Si Distribution in the Crystals, *Microporous and Mesoporous Materials*, **114**(1): 416-423 (2008).
- [34] Inui T., Kang M., Reliable Procedure for the Synthesis of Ni-SAPO-34 as a Highly Selective Catalyst for Methanol to Ethylene Conversion, *Applied Catalysis A: General*, **164**(1-2): 211-223 (1997).
- [35] Salmasi M., Fatemi S., Taheri Najafabadi A., Improvement of Light Olefins Selectivity and Catalyst Lifetime in MTO Reaction; using Ni and Mg-Modified SAPO-34 Synthesized by Combination of Two Templates, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **17**(4): 755-761 (2011).
- [36] Hadadzadeh H. et al., A Novel Method for Preparation of Alumina-Supported Rhenium-Cesium Catalyst, Re-Cs/ γ -Al₂O₃, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **27**(3): 37-43 (2008).
- [37] Alwahabi S.M., Froment G.F., Single Event Kinetic Modeling of the Methanol-to-Olefins Process on SAPO-34, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**(17): 5098-5111 (2004).
- [38] Gunawardena D.A., Fernando S.D., Thermodynamic Equilibrium Analysis of Methanol Conversion to Hydrocarbons Using Cantera Methodology, *Journal of Thermodynamics*, **12**: 64-73 (2012).
- [39] Wei Y. et al., Study of Mn Incorporation into SAPO Framework: Synthesis, Characterization and Catalysis in Chloromethane Conversion to Light Olefins, *Microporous and Mesoporous Materials*, **90**(1): 188-197 (2006).