

سنتر کاتالیست CeLa/HAPSO-34 و بررسی عملکرد آن در فرایند تبدیل متانول به پروپیلن

معصومه قلبی آهانگری^{*,*}

پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیده: در این تحقیق کاتالیست‌های (HSAPO-34) به روش هیدروترمال سنتز شدند. از نرمال پروپیل آمین به عنوان عامل ایجاد کننده ساختار مزو، استفاده شد. این کاتالیست‌ها در اثر تشکیل کک، طول عمر کوتاهی دارند. کک‌ها که اصولاً آروماتیک‌ها و ایزومرهای شاخه‌دار می‌باشند، در داخل فضا‌های خالی کاتالیست تشکیل شده و به صورت بازگشت‌ناپذیری بر سایت‌های اسیدی جذب می‌شوند، در نتیجه غلظت سایت‌های اسیدی کاتالیست، کاهش می‌یابد. استفاده از فلزهای گوناگون از جمله لانتانیدها به عنوان بهبود دهنده ساختار کاتالیست، اسیدیته کاتالیست را اصلاح می‌کند، لذا از ترکیب نمک فلز Ce و La جهت بهبود ساختار و افزایش طول عمر کاتالیست سنتز شده، استفاده شد. برای تعیین ویژگی‌های کاتالیست سنتز شده (CeLa/HSAPO-34)، از روش‌های گوناگون (BET, NH₃-TPD, FESEM, XRD) استفاده شد. عملکرد کاتالیستی (CeLa/HSAPO-34) در یک راکتور بستر ثابت در واکنش تبدیل متانول به پروپیلن مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های آزمون کاتالیستی، تبدیل متانول بالای (۹۰٪) و گزینش‌پذیری نسبت به پروپیلن (۴۸/۵٪) را نشان داد و مدت زمان ۸ ساعت طول کشید تا کاتالیست غیرفعال شود.

واژگان کلیدی: هیدروترمال، پروپیلن، متانول، لانتانیدها.

KEYWORDS: Hydrothermal, Propylene, Methanol, Lanthanides.

مقدمه

آلومینا فسفات‌ها با ساختار حفرات ریز، سایت‌های اسیدی متوسط است که بهترین عملکرد را در افزایش انتخاب‌پذیری نسبت به پروپیلن به خود اختصاص داده است. قدرت اسیدی مناسب و اندازه حفره‌های کوچک با پایداری حرارتی بالا از مهم‌ترین ویژگی‌های کاتالیست زئولیتی (SAPO-34) است که سبب افزایش فعالیت کاتالیستی و گزینش‌پذیری آن نسبت به پروپیلن می‌شود [۱،۲].

مشکل اصلی کاتالیست (SAPO-34) عمر کوتاه آن به علت تشکیل کک است. کک‌ها که اصولاً آروماتیک‌ها و ایزومرهای

از آنجایی که پروپیلن از حدواسط‌های مهم برای صنعت پتروشیمی است، بنابراین یافتن راه کار برای بالابردن انتخاب‌پذیری آن در فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها بسیار حائز اهمیت است. تلاش‌های فراوانی برای افزایش انتخاب‌پذیری نسبت به پروپیلن و توسعه کاتالیست‌هایی با طول عمر بیشتر، در فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها صورت گرفته است.

از معروف‌ترین کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرایند، کاتالیست غربال مولکولی نانو ساختار (SAPO-34) از خانواده سیلیکا

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: ahangarym@ripi.ir

(۱) Silicoaluminophosphates

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در سنتز

برای تهیه کاتالیست (Ce La / HSAPO-34) به روش هیدروترمال، آلومینیوم ایزوپروپوکساید (۹۸٪ Merck) به عنوان منبع آلومینیوم، ارتو فسفریک اسید (۸۵٪ Merck) به عنوان منبع فسفر، فیومد سیلیکا به عنوان منبع سیلیسیم، تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید (۲۰٪ Merck) و نرمال پروپیل آمین (۹۹٪/۹ Merck) (وزنی) به عنوان قالب‌دهنده مورد استفاده قرار گرفتند. نمک سریم نیترات و نمک لانتانیم نیترات (۹۹٪/۹ Merck) (وزنی) به عنوان منبع فلز افزودنی وارد ژل شدند.

روش سنتز

کاتالیست بر اساس روش هیدروترمال سنتز شد [۷]. برای تهیه (HSAPO-34) مقدار معینی از آلومینیوم ایزوپروپوکسید در آب دی‌یونیزه حل شد، سپس اسید اورتوفسفریک به مخلوط افزوده شد و مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. در این مرحله فیومد سیلیکا به تدریج به مخلوط افزوده شده و بمنظور تهیه ژلی یکنواخت، به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شد. بدنبال آن مقدار مشخصی از تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید و نرمال پروپیل آمین به مخلوط افزوده شد. ژل به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت و در دمای محیط هم زده شد. ژل به دست آمده در اتوکلاو تفلونی بمدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۰۰°C قرار داده شد تا عملیات هسته زایی و کریستالیزاسیون به روش هیدروترمال انجام شود. با پایان مرحله تبلور، کریستال‌های جامد بدست آمده پس از چند بار شستشو به کمک آب مقطر و سانتریفوژ، در دمای ۱۲۰°C به مدت زمان ۲۴ ساعت قرار گرفتند تا خشک شوند. کاتالیست‌ها در نهایت بمنظور عملیات کلسیناسیون به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۵۰°C قرار گرفتند. در ادامه سریم نیترات و لانتانیم نیترات به عنوان منبع فلزی بهبوددهنده در آب دی‌یونیزه حل شد و به پودر کاتالیست به دست آمده افزوده شد. محصول به دست آمده در ۱۲۰°C خشک شد و در دمای ۵۵۰°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد [۸].

پودر به دست، طی عملیات پرس و شکل دهی به ذراتی با اندازه ۱ میلی‌متر تبدیل شده و در میکروراکتور شیشه‌ای بستر ثابت بارگذاری شد و در فرایند تبدیل متانول به پروپیلن مورد استفاده قرار گرفت. فرایند سنتز مرحله به مرحله‌ی کاتالیست (Ce La / HSAPO-34) در شکل ۱ آورده شده است.

شاخه‌دار می‌باشند، سبب پوشاندن سایت‌های اسیدی و انسداد حفره‌ها می‌شوند [۳]. یکی از دستاوردهای اخیر برای دستیابی به کاتالیست با طول عمر بالا و گزینش‌پذیری بیشتر نسبت به پروپیلن، اصلاح ساختار زئولیت است که با ایجاد حفرات مزو در کنار حفرات میکرو، انجام می‌شود. این کاتالیست زئولیتی با عنوان کاتالیست (HSAPO-34) دارای دو ساختار (مزوپور و میکروپور) است که محل‌های مناسب را به عنوان فازهای فعال فراهم می‌کند [۴]. از طرفی جانشینی فلز در ساختار زئولیت‌ها نیز، فعالیت، انتخاب‌پذیری و طول عمر آن‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. از جمله روش‌هایی که برای اصلاح ساختار (SAPO-34) به کار می‌رود، همراهی آن با یک یون فلزی است که از واکنش‌های جانبی که سبب تولید پارافین‌ها و آروماتیک‌ها می‌شود جلوگیری کرده و تاثیر فراوانی بر قدرت اسیدی و ویژگی‌های کاتالیست دارد.

تاکنون فلزهای گوناگونی وارد ساختار (SAPO-34) شده‌اند، تفاوت در میزان اسیدیته ایجاد شده در کاتالیست است. نوع و غلظت یون‌های فلزی بهبوددهنده و شیوه وارد کردن این عنصرهای به درون ساختار کاتالیست (SAPO-34) می‌تواند در افزایش طول عمر و بهبود عملکرد کاتالیست تاثیرگذار باشد. پژوهش‌ها نشان داده است که حضور یون‌های فلزی در ساختار کریستالی کاتالیست به‌طور معمول انتخاب‌پذیری را نسبت به الفین‌ها افزایش داده [۵].

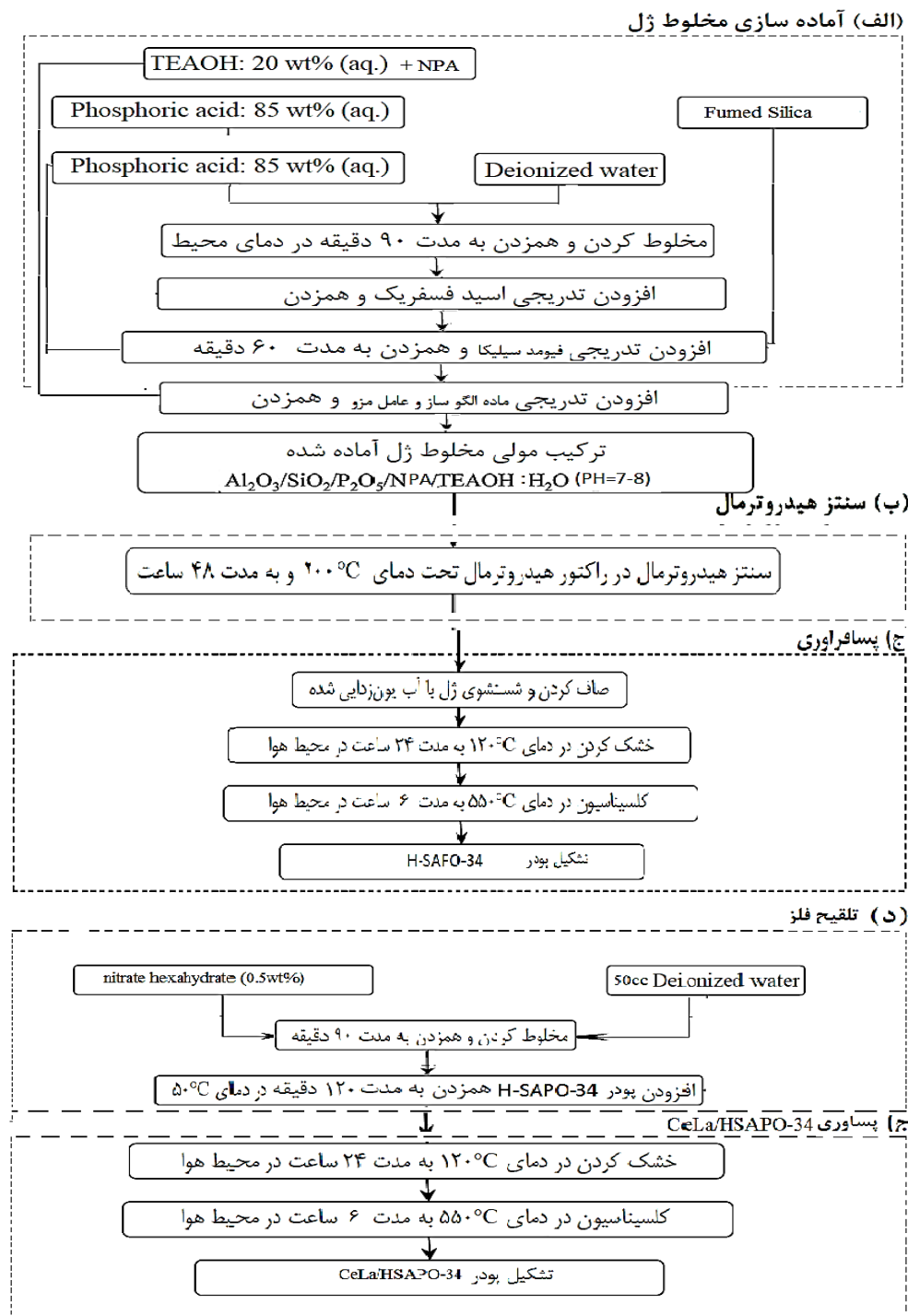
این یون‌های فلزی می‌توانند فلزاتی مانند (Be, Mg, Ti, Mn, Co, Ni, Fe) باشد که سبب ایجاد موادی با ویژگی‌های اسیدی متفاوت با نام (MeAPSO-34) می‌شود [۶]. بر اساس گزارش‌های موجود، با توزیع لانتانیدهای سریم و لانتانیم در ساختار کاتالیست (HSAPO-34) انتخاب‌پذیری نسبت به پروپیلن افزایش یافته است [۷، ۸]. به نظر می‌رسد به کارگیری هم‌زمان این فلزها، راه حل مفیدی برای بهبود عملکرد کاتالیست فرایند (MTP) و افزایش طول عمر آن باشد.

در این مطالعه، (HSAPO-34) با استفاده از نرمال پروپیل آمین سنتز شد و نیترات‌های سریم و لانتانیم برای بهبود ساختار و افزایش پایداری به آن افزوده می‌شود. ویژگی کاتالیست سنتز شده با استفاده از روش‌های دستگاهی (XRD, FESEM, NH₃-TPD و BET) بررسی شد.

برای بررسی پایداری و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های تهیه شده و مقایسه آن‌ها با هم، آزمون‌های راکتوری در شرایط عملیاتی دمای ۴۵۰°C، فشار اتمسفری، (WHSV) برابر ۱ h⁻¹ و خوراک شامل مخلوط متانول و آب با نسبت وزنی ۱ به ۳ انجام شده است.

(۱) Mesoporous & microporous
(۳) Weight Hourly Space Velocity

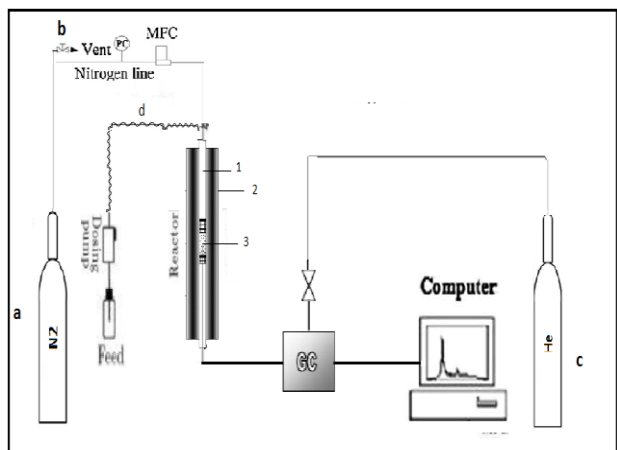
(۲) Methanol To Propylene



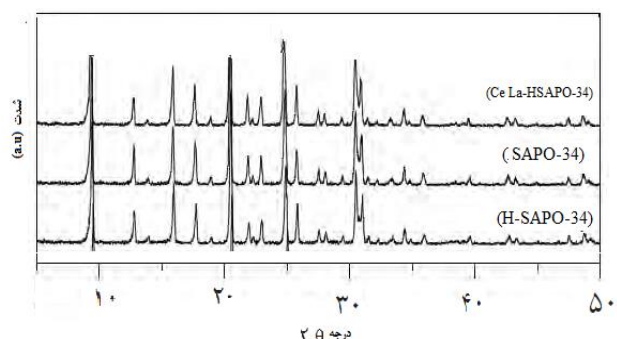
شکل ۱- نمودار جریان مرحله‌های سنتز کاتالیست CeLa/HSAPO-34

پراش سنج پراش ایکس ساخت شرکت Philips در محدوده 2θ بین (۵۰-۵) جهت بررسی ویژگی‌های بلوری و ساختار بلوری کاتالیست سنتز شده، انجام شد. از آنالیز میکروسکوپ الکترونی SEM برای تعیین ریخت شناسی و اندازه‌ی ذره‌های کریستالی کاتالیست سنتز شده

روش‌های تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های نانو ساختار
جهت بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های سنتز شده آنالیزهای (XRD، SEM، BET و NH₃-TPD) مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز پراش پرتو ایکس XRD توسط دستگاه



شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده



شکل ۳- نمودارهای XRD کاتالیست‌های سنتز شده

سنتز شده (Ce La/HSAPO-34) ذرات مکعبی شکل با ریخت‌شناسی یکنواخت مشاهده شده است. کریستال‌های (Ce La/HSAPO-34) به دلیل حضور فلز، کمی بزرگ‌تر از کریستال‌های نمونه‌های سنتزی بدون فلز می‌باشند.

آنالیز NH₃-TPD

دو پیک (TPD) در دو دمای گوناگون برای نمونه‌های سنتز شده مشاهده می‌گردد. پیک مشاهده شده در دمای پایین‌تر مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف می‌باشد و پیک مشاهده شده در دمای بالاتر، مربوط به سایت‌های اسیدی قوی می‌باشد. سایت‌های اسیدی قوی ناشی از حضور سیلیس در ساختار (SAPO-34) می‌باشد [۱۲]. با ورود فلز به ساختار کاتالیست، مقدار توزیع سیلیس در ساختار تغییر یافته و در نتیجه قدرت سایت‌های اسیدی قوی و ضعیف در مجموع کاهش می‌یابد [۱۳]. نتیجه‌های بدست آمده از آنالیز (NH₃-TPD) که میزان اسیدیته کاتالیست‌های سنتزی را بیان می‌کند، در جدول ۱ نشان داده شده است.

استفاده شد. آنالیز سطح ویژه BET برای یافتن سطح ویژه و تعیین حجم روزه‌های کاتالیست سنتز شده به کار رفت و برای شناسایی قدرت اسیدی کل و مکان‌های اسید قوی و ضعیف، روش دفع برنامه‌ریزی شده گرمایی NH₃-TPD با استفاده از مولکول آمونیاک انجام شد.

شرح سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده

به منظور بررسی عملکرد کاتالیست از سامانه آزمایشگاهی که نمودار آن در شکل ۲ نشان داده شده، استفاده شد. داده‌های آزمایشگاهی در یک راکتور بستر ثابت از جنس پیرکس (به طول ۵۰ سانتی‌متر و قطر ۱ سانتی‌متر) در فشار اتمسفر در محدوده دمایی ۳۵۰ °C تا ۵۰۰ °C بدست آمد. از کوره الکتریکی برای تأمین گرما استفاده شد. میزان کاتالیست بارگذاری شده در هر آزمایش ۱ گرم است. خوراک شامل مخلوط متانول و آب با نسبت وزنی ۳۰٪ متانول و ۷۰٪ آب است. عملیات آماده‌سازی اولیه کاتالیست‌ها در دمای ۳۰۰ °C با عبور جریانی از گاز نیتروژن، با دبی ثابت ۶۰ میلی‌لیتر در دقیقه از درون ظرف اشباع‌کننده که حاوی متانول و آب است، به مدت ۲ ساعت انجام شد. محصولات به صورت گاز از راکتور خارج شده و برای آنالیز به صورت پیوسته وارد دستگاه گاز کروماتوگرافی (مدل Agilent 6890 با آشکارسازهای TCD و FID) شد.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های سنتزی

آنالیز XRD

شکل ۳ نمودارهای XRD کاتالیست‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. در این آنالیز پیک‌های شاخص از نظر مکانی همانند پیک‌های غربال مولکولی (SAPO-34) بوده که در مراجع گوناگون آمده است [۹]. قرار گرفتن فلز در ساختار بلوری سبب بلورینگی بیش‌تر کاتالیست و تیزتر شدن پیک‌های بدست آمده شده است. اما با توجه به آن که فلز سریم و لانتانیم به مقدار کمی در ساختار کاتالیست قرار گرفته‌اند، تغییر محل پیک‌های آن چندان قابل دیدن نمی‌باشد [۱۰].

آنالیز FESEM

شکل ۴ تصویرهای گرفته‌شده با میکروسکوپ الکترونی را برای کاتالیست‌های سنتز شده، نشان می‌دهد. بر اساس نتیجه‌های این آنالیز، ریخت‌شناسی کاتالیست‌های سنتز شده مطابق با مراجع، با ساختار مکعبی شکل (SAPO-34) هماهنگ می‌باشند [۱۱]. در کاتالیست

(۱) Flame Ionization Detector

(۲) Thermal Conductivity Detector

جدول ۲- آنالیز سطح ویژه، حجم کل حفرات و حجم حفرات مزو برای کاتالیست‌های سنتز شده

نمونه کاتالیست	سطح ویژه (m ² /g)	حجم کل (cm ³ /g)	حجم مزو (cm ³ /g)	
			حجم مزو	حجم کل
(SAPO-34)	۶۰۰/۲	۰/۱۶	۰/۰۲	۰/۱۶
(HSAPO-34)	۵۱۰/۴	۰/۲۳	۰/۱۳	۰/۱۰
(Ce La /HSAPO-34)	۳۹۰/۲	۰/۲۶	۰/۱۷	۰/۰۹

تبدیل شده به فراورده‌ها به میزان متانول ورودی خوراک بیان می‌شود [۱۵]. شکل ۵ درصد تبدیل متانول را برای کاتالیست‌های تهیه شده اصلاح نشده و کاتالیست‌های تهیه شده اصلاح شده با کاتیون‌های فلزی سریم و لانتانیم در بازه دمایی ۳۵۰-۵۰۰ °C را نشان می‌دهد. مطابق شکل، درصد تبدیل متانول برای هر سه نمونه در دمای ۴۵۰ °C، بالای ۹۰٪ به دست آمده است. در حالی که در دماهای پایین‌تر، این درصد تبدیل به میزان ۹۰-۸۰٪ کاهش می‌یابد که بدلیل کاهش فعالیت می‌باشد. چنانچه دیده می‌شود توزیع فلزهای بهبوددهنده سریم و لانتانیم در ساختار این کاتالیست‌ها، تأثیر جزئی بر درصد تبدیل متانول دارد.

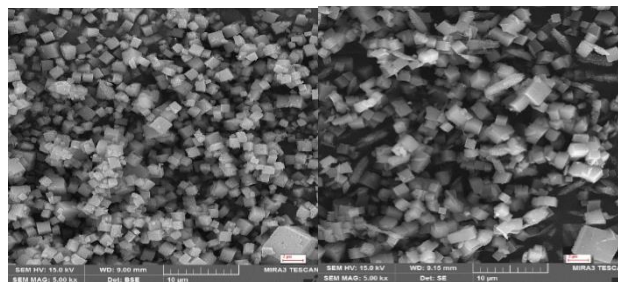
ارزیابی توزیع فراورده‌ها در کاتالیست‌های سنتزی

جدول ۳ توزیع فراورده‌ها را روی کاتالیست‌های سنتزی در دمای ۴۵۰ °C که بالاترین میزان تبدیل متانول در آن وجود دارد، نشان می‌دهد. پروپیلن یکی از فراورده‌های اصلی تولید شده در فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها می‌باشد که تولید بیش‌تر آن، به دلیل تقاضای بالای این فراورده، از اهمیت به‌سزایی برخوردار است.

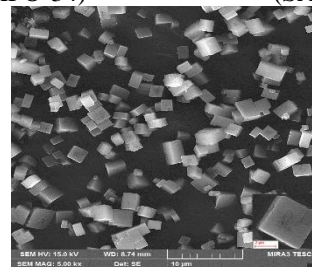
مطابق جدول ۳، در نمونه‌های تهیه شده، انتخاب‌پذیری پروپیلن (۴/۵٪) می‌باشد. انتخاب‌پذیری یک فراورده‌ی خاص، به صورت نسبت فراورده‌ی موردنظر تولید شده به کل فراورده‌های تولیدی بیان می‌شود. بنابراین توزیع کاتیون‌های فلزی سریم و لانتانیم، سبب افزایش انتخاب‌پذیری نسبت به پروپیلن می‌شود. این افزایش انتخاب‌پذیری نسبت به پروپیلن، ناشی از اصلاح در میزان اسیدیته کاتالیست مادر و توزیع مناسب اندازه حفرات کاتالیست می‌باشد. هر چند دانسیته اسیدی و قدرت اسیدی در تبدیل متانول به پروپیلن مهم است، اما افزایش بیشتر آنها، تمایل به ایجاد واکنش‌های جانبی را افزایش می‌دهد که منجر به غیر فعال شدن کاتالیست می‌شود. اصلاح کاتالیست سنتزی با فلز، اسیدیته مناسب برای واکنش تبدیل متانول به وجود می‌آورد که این اسیدیته، شرایط لازم برای ادامه واکنش‌های جانبی را فراهم نمی‌کند. همچنین از واکنش‌هایی که در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها، بین اتیلن و بوتیلن تولیدی پدید می‌آید، واکنش

جدول ۱- مقادیر NH₃-TPD و مقدار اسیدیته کاتالیست‌های سنتز شده

نمونه کاتالیست	مقدار اسیدیته (mmol NH ₃ /g)		دمای ماکزیمم پیک (°C)	
	ضعیف	قوی	پیک اول	پیک دوم
			۱۹۴	۳۹۹
(SAPO-34)	۱/۲۸	۱/۵۶	۱۹۴	۳۹۹
(HSAPO-34)	۱/۰۲	۱/۱۶	۱۸۰	۳۹۰
(Ce La /HSAPO-34)	۰/۹۹	۱/۱۳	۱۷۶	۳۸۴



(HSAPO-34) (SAPO-34)



(Ce La /HSAPO-34)

شکل ۴- تصویرهای گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی برای کاتالیست‌های سنتز شده

آنالیز BET

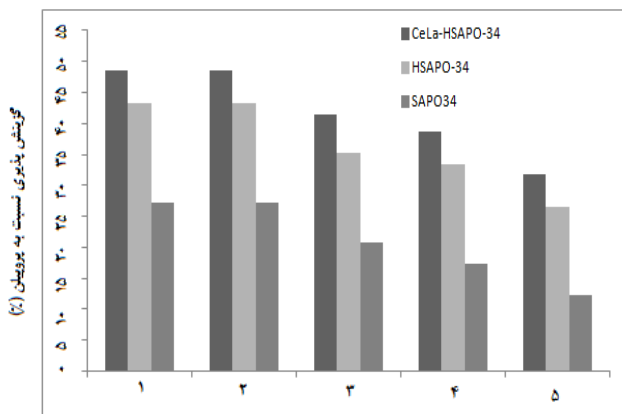
یکی از ویژگی‌های مهم کاتالیست سطح ویژه آن است که با استفاده از آنالیز (BET) تعیین می‌شود [۱۴]. نتیجه‌های بدست آمده از آنالیز سطح ویژه کاتالیست‌های سنتز شده به همراه توزیع حفرات در جدول ۲ ارائه شده است.

سطح ویژه کاتالیست (Ce La /HSAPO-34) کمتر از کاتالیست مادر اصلاح نشده می‌باشد. این کاهش می‌تواند به علت مسدود شدن جزئی روزه‌ها و یا پر شدن فضاهای خالی با ذره‌ها فلزی باشد. ورود فلز در ساختار کاتالیست سبب می‌شود که تعداد سایت‌های اسیدی بیش‌تری در دسترس واکنش دهنده‌ها قرار گیرند که موجب بهبود عملکرد کاتالیست می‌شود، با وجود اینکه از سطح ویژه کمتری برخوردار است.

ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتزی در تبدیل متانول به پروپیلن

ارزیابی میزان تبدیل متانول کاتالیست‌های سنتزی

در این بررسی درصد تبدیل متانول به صورت نسبت متانول



مدت زمان عبور خوراک از روی کاتالیست (ساعت)

شکل ۶- میزان انتخاب پذیری نسبت به پروپیلن به عنوان تابعی از زمان برای کاتالیست‌های سنتز شده در دمای واکنش ۴۵۰°C

متانول و ظاهر شدن دی متیل اتر در فراورده‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. از آنجایی که یکی از عوامل غیر فعال شدن کاتالیست، رسیدن میزان تبدیل متانول به زیر ۶۰٪، در نظر گرفته می‌شود. براین اساس میزان تبدیل کاتالیست‌های سنتزی در شرایط بهینه واکنش در دمای ۴۵۰°C مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بررسی میزان تبدیل به متانول را در دمای ۴۵۰°C را برای کاتالیست‌های سنتز شده، نشان می‌دهد. در این نمودار دیده می‌شود که در نمونه‌ی (SAPO-34) پس از گذشت ۵ ساعت، در نمونه (HSAPO-34) پس از گذشت ۶ ساعت و در نمونه (Ce La /HSAPO-34) پس از گذشت ۸ ساعت از زمان عبور جریان خوراک از بستر کاتالیستی، میزان تبدیل متانول به زیر ۶۰٪ می‌رسد. با گذشت زمان، با عبور خوراک از بستر کاتالیست، محل‌های فعال جهت انجام واکنش با تشکیل کک و بسته شدن حفرات، غیرفعال شده و توانایی خود را در تبدیل متانول، از دست می‌دهد. این کاهش دسترسی به محل‌های فعال واکنشی در کاتالیست (Ce La /HSAPO-34) دیرتر اتفاق می‌افتد [۱۸، ۱۹].

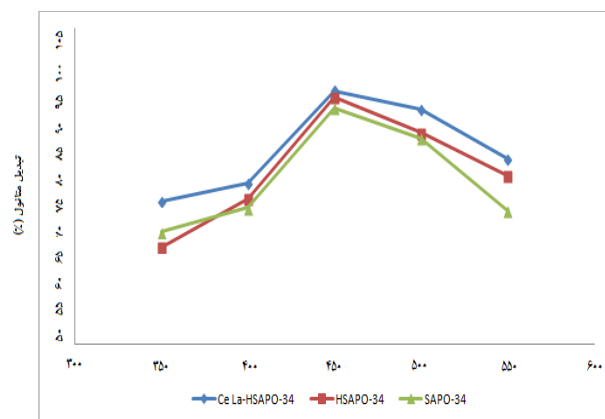
از عامل‌های دیگر غیرفعال شدن کاتالیست، ظاهر شدن دی‌متیل اتر^۲ در محصولات می‌باشد. همان گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود با افزایش زمان عبور جریان خوراک، انتخاب‌پذیری دی‌متیل اتر به تدریج افزایش یافته‌است. ظاهر شدن بیش از حد دی‌متیل اتر در فراورده‌ها به گونه‌ای غیرفعال شدن کاتالیست را نشان می‌دهد. با توجه به آن که فرایند تبدیل متانول به الفین‌ها از جمله پروپیلن طی دو مرحله اصلی انجام می‌شود، با غیرفعال شدن

جدول ۳- توزیع فراورده‌های ناشی از فرایند تبدیل متانول به پروپیلن برای کاتالیست‌های سنتز شده در دمای واکنش ۴۵۰°C

	(SAPO-34)	(H-SAPO-34)	(Ce La /HSAPO-34)
درصد تبدیل متانول (%)	۹۴/۸	۹۶/۹	۹۸/۲
گزینه پذیرش (C%)			
^a C ₁₋₄	۱۸/۵	۶/۹	۵/۳
C ₂ H ₄	۱۷/۲	۱۳/۵	۱۱/۵
C ₃ H ₆	۲۷/۱	۴۳/۲	۴۸/۵
C ₄ H ₈	۱۶/۶	۲۲/۳	۲۱/۲
C ₂ =-C ₄ =	۶۰/۹	۷۹/۰	۸۱/۶
P/E ratio	۱/۵۷	۳/۲	۴/۶
^b C ₅ +	۲۰/۶	۱۴/۱	۱۳/۱

a: saturated hydrocarbons

b: C₅ and higher hydrocarbons and aromatics



دما (°C)

شکل ۵- ارزیابی میزان تبدیل متانول کاتالیست‌های سنتزی در بازه دمایی ۳۵۰-۵۰۰ °C

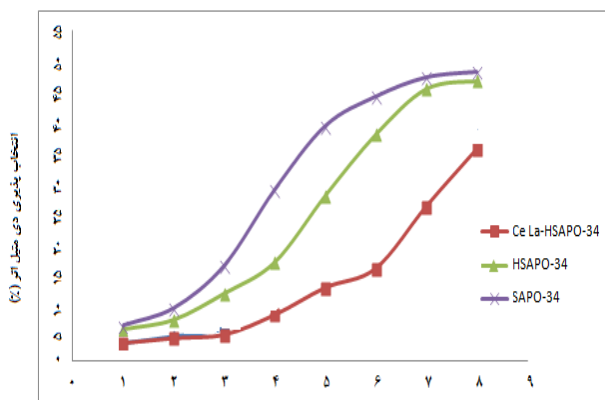
متاتسیس^۱ است که محصول عمده آن پروپیلن می‌باشد [۱۶، ۱۷]. اندازه روزنه‌های بزرگ‌تر در این کاتالیست، سبب افزایش مدت زمان توقف فراورده‌ها در داخل حفرات کاتالیست می‌شود. بنابراین انجام واکنش متاتسیس می‌تواند یکی از دلیل‌های کاهش در انتخاب پذیری اتیلن و بوتیلن، و افزایش در انتخاب پذیری پروپیلن در کاتالیست سنتزی اصلاح شده با فلزات سریم و لانتانیم (Ce La /HSAPO-34) باشد.

ارزیابی پایداری کاتالیست‌های سنتزی

برای ارزیابی کاتالیست‌های سنتزی، دو عامل میزان تبدیل

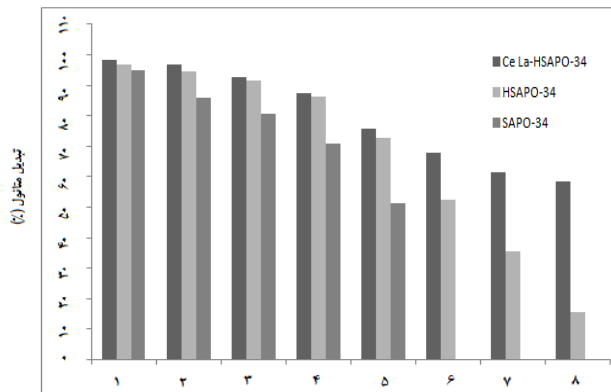
(۱) Metathesis

(۲) DME



مدت زمان عبور خوراک از روی کاتالیست (ساعت)

شکل ۸ - روند تغییرات انتخاب پذیری دی متیل اتر به عنوان تابعی از زمان برای کاتالیست‌های سنتز شده در دمای واکنش 450°C



مدت زمان عبور خوراک از روی کاتالیست (ساعت)

شکل ۷ - میزان تبدیل متانول به عنوان تابعی از زمان برای کاتالیست‌های سنتز شده در دمای واکنش 450°C

آنالیز (XRD) حفظ ساختار بلوری زئولیت و (FESEM) تغییر در مورفولوژی (اندازه ذره‌های بزرگ‌تر و سطح صاف بلورها) را در نمونه کاتالیست سنتز شده (Ce La /HSAPO-34) نشان داده‌اند. آنالیز (NH₃-TPD) تغییر اسیدیته مکان‌های اسیدی قوی و ضعیف را در کاتالیست سنتز شده، نشان داده‌است. آنالیز (BET) نشان داد، با ورود فلز به ساختار کاتالیست، حجم کل و حجم روزه‌ها مزو با ایجاد سایت‌های جدید، افزایش می‌یابد.

تغییرهای به‌وجود آمده در خواص کاتالیست سنتز شده (Ce La /HSAPO-34) سبب افزایش پایداری در برابر عبور جریان خوراک شده‌است و باعث شده تا مدت زمان بیش‌تری طول بکشد تا انتخاب‌پذیری پروپیلن کاهش یابد. نتیجه‌های آزمون کاتالیستی، تبدیل متانول بالای (۹۰٪)، گزینش‌پذیری نسبت به پروپیلن (۴۸/۵٪) و مدت زمان ۸ ساعت تا غیرفعال شدن را نشان داد.

قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی پژوهشگاه صنعت نفت در اجرای این پروژه قدردانی می‌نمایند.

محل‌های اسیدی، هنگامی که قفس‌های کاتالیست، توسط کک اشغال شده، واکنش تبدیل متانول به دی‌متیل اتر می‌تواند در محل‌های اسیدی ضعیف در سطح خارجی (SAPO-34) رخ دهد، زیرا این واکنش می‌تواند در محل‌های اسیدی ضعیف‌تر از واکنش متانول به الفین‌ها اتفاق بیفتد [۱۶]. بنابراین بعد از غیرفعال شدن کاتالیست وقتی بیشتر محل‌های اسید قوی توسط کک پوشانده شد، بازده الفین‌های سبک از جمله پروپیلن، کاهش می‌یابد که همزمان با افزایش سریع دی‌متیل اتر به عنوان ماده واسطه می‌باشد [۱۷].

با این حال، در نمونه‌ی (Ce La /HSAPO-34) مدت زمان بیش‌تری طول می‌کشد تا تمامی این محل‌ها غیرفعال شوند. بدین جهت روند افزایشی تولید دی‌متیل اتر در این نمونه نسبت به دیگر نمونه‌ها کندتر بوده و این بیانگر پایداری بالاتر این کاتالیست می‌باشد. در نتیجه دو عامل وجود ساختار مزوپوری و تلقیح فلز در کنار هم شرایط مناسبی را برای پایداری کاتالیست (Ce La /HSAPO-34) فراهم می‌کند [۲۰،۲۱].

نتیجه گیری

در این پژوهش کاتالیست (HSAPO-34) به روش هیدروترمال با استفاده از نرمال پروپیل آمین به عنوان عامل ایجادکننده ساختار مزو، سنتز شد. از ترکیب نمک فلز (Ce و La) جهت بهبود اسیدیته و افزایش طول عمر کاتالیست سنتز شده (Ce La /HSAPO-34) استفاده شد و عملکرد آن در فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های پایداری و گزینش‌پذیری آن‌ها با کاتالیست‌های (SAPO-34 و HSAPO-34) مقایسه گردید.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۲/۰۴

مراجع

- [1] Hu H., Ying W., Fang D.J.J.o.N.G.C., 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).
- [2] Sena, F.C., De Souza B.F., De Almeida N.C., Influence of Framework Composition Over SAPO-34 and MeAPSO-34 Acidity, *Applied Catalysis A: General*, **406(1-2)**: 59-62 (2011).
- [3] Guenther D.R., Investigation of the Hydrocarbon Pool Species Responsible for Methanol to Olefin Analysis on Acidic Zeolite and Zeotype Catalysts, *University of Southern California* (2010).
- [4] Tan J., Liu Z., Bao X., Liu X., Han X., He C., Zhai R., Crystallization and Si Incorporation Mechanisms of SAPO-34, *Microporous and Mesoporous Materials*, **53(1-3)**: 97-108 (2002).
- [5] Hartmann M., Kevan L., Substitution of Transition Metal Ions Intoaluminophosphates and Silicoaluminophosphates: Characterization and Relation to Catalysis, *Research on Chemical Intermediates*, **28**: 625-695 (2002).
- [6] Zhang Y., Zhou Y., Tang M., Liu X., Duan Y., Effect of La Calcination Temperature on Catalytic Performance of PtSnNaLa/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation, *Chemical Engineering Journal*, **181-182**: 530-537 (2012).
- [7] Ghalbi-Ahangari M., R.Ranjbar P., Rashidi A.M., Teymuri M., Synthesis of Hierarchical SAPO-34 and Its Enhanced Catalytic Performance in Methanol to Propylene Conversion Process, *Petroleum Science and Technology*, **37(22)**: 2231-2237 (2019).
- [8] Ghalbi-Ahangari M., R.Ranjbar P., Rashidi A.M., Teymuri M., The High Selectivity of Ce-Hierarchical SAPO-34 Nanocatalyst for the Methanol to Propylene Conversion Process, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **122(2)**: 1265-1279 (2017).
- [9] Dubois D.R., Obrzut DL., Liu J., Thundimadathil J., Conversion of Methanol to Olefins Over Cobalt-Manganese-and Nickel-Incorporated SAPO-34 Molecular Sieves, *Fuel Processing Technology*, **83(1-3)**: 203-218 (2003).
- [10] Ye L., Cao F., Ying W., Fang D., Sun Q., Effect of Different TEAOH/DEA Combinations on SAPO-34's Synthesis and Catalytic Performance, *Journal of Porous Materials*, **18(2)**: 225-232 (2011).
- [11] Zhang D., Zhang D., Wei Y., Xu L., Chang F., Liu Z., Meng S., MgAPSO-34 Molecular Sieves with Various Mg Stoichiometries: Synthesis, Characterization and Catalytic Behavior in the Direct Transformation of Chloromethane Into Light Olefins, *J. Ind. Eng. Chem*, **116(1-3)**: 684-692 (2008).
- [12] Campelo J., Campelo J.M., Garcia A., Herencia J.F., Luna D., Conversion of Alcohols (α -Methylated Series) on AlPO₄ Catalysts, *J. Catalysis*, **151(2)**: 307-314 (1995).
- [13] Arena F., Dario R., Parmaliana A.J.A.C.A.G., A Characterization Study of the Surface Acidity of Solid Catalysts by Temperature Programmed Methods, *Appl. Catal. A: General*, **170(1)**: 127-137 (1998).

- [14] Chorghand M., Haghghi M., Aghamohammadi S.J.U.S., [The Beneficial Use of Ultrasound in Synthesis of Nanostructured Ce-Doped SAPO-34 Used in Methanol Conversion to Light Olefins](#), *Ultrasonics sonochemistry*, **21(5)**: 1827-1838 (2014).
- [۱۵] خراشه ف، رهیده ح، ایزد بخش ع، کاربرد نظریه تراوش در مدل سازی افت فعالیت راکتور بستر ثابت در واکنش کاتالیستی تبدیل؛ متانول به الفین های سبک. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۲(۴)**: ۹ تا ۲۴ (۱۳۹۰).
- [16] Gunawardena D.A., Fernando S.D.J.J.O.T., [Thermodynamic Equilibrium Analysis of Methanol Conversion to Hydrocarbons Using Cantera Methodology](#), *Journal of Thermodynamics*, **12**: 64-73 (2012).
- [17] Dudukovic M.P., Mills P.L., [Challenges in Reaction Engineering Practice of Heterogeneous Catalytic Systems](#), in *Advances in Chemical Engineering, Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, Springer, 307-389 (2012).
- [18] Gandarillas A.E.M., Geem K.M.V., Reyniers M.F., Marin G.B., [Coking Resistance of Specialized Coil Materials During Steam Cracking of Sulfur-Free Naphtha Ullmann's](#). *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **53(35)**: 13644-13655 (2014).
- [۱۹] حقیقی م، صادقیور پ، بررسی تأثیر غلظت منگنز و نیکل در سنتز کاتالیست نانوساختار برای تبدیل متانول به الفین های سبک. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران. **۳۴(۱)**: ۱۱ تا ۲۷ (۱۳۹۴).
- [20] Kang M., [Methanol Conversion on Metal-Incorporated SAPO-34s \(MeAPSO-34s\)](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **160(2)**: 437-444 (2000).
- [21] Wei Y., He Y., Zhang D., Xu L., Meng S., Liu Z., Sue B.L., [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).