

سنتر زئولیت ZSM-5

به عنوان کاتالیست فرایند تبدیل متانول به پروپیلن

محمد فیروزی، مرتضی بقالها*⁺

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، صندوق پستی ۹۴۶۵-۱۱۳۶۵

موسی اسدی

تهران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، صندوق پستی ۱۴۴۵۸

چکیده: در این پژوهش، کاتالیست زئولیتی ZSM-5 با نسبت بالای سیلیسیوم به آلومینیم برابر ۸۰۰ برای فرایند تبدیل متانول به پروپیلن (MTP) سنتز شده است. در سنتز این کاتالیست از قالب آلی تترا پروپیل آمونیوم برمید استفاده شده است که نسبت به تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید که به طور معمول به عنوان قالب آلی استفاده می شود، به مراتب ارزان تر است. آزمون راکتوری کاتالیست سنتز شده در شرایط عملیاتی دما ۴۶۰ درجه سانتیگراد، فشار اتمسفری، WHSV برابر $1 h^{-1}$ و خوراک شامل محلول ۵۰ درصد وزنی آب و متانول انجام شده است. نتیجه های به دست آمده از آزمون راکتوری کاتالیست سنتز شده با نتیجه های آزمون راکتوری یک کاتالیست تجاری در شرایط یکسان مقایسه شده است. برای تعیین ویژگی های کاتالیست از تجزیه های BET، TPD، SEM، XRD و ICP استفاده شده است. نتیجه ها بیانگر آن است که بالاترین میزان گزینش پذیری کاتالیست سنتز شده نسبت به اولفین های سبک به ویژه پروپیلن ۵۴ درصد می باشد که این عدد برای کاتالیست تجاری ۴۰ درصد است. همچنین پس از گذشت ۱۵۰ ساعت از عمر کاتالیست، کاتالیست سنتز شده دارای درصد تبدیل بالاتری نسبت به کاتالیست تجاری می باشد که به ترتیب ۹۹٫۷ و ۹۹٫۵ می باشد.

واژه های کلیدی: پروپیلن، هیدروترمال، گزینش پذیری، ZSM-5، MTP.

KEY WORDS: Propylene, Hydrothermal, Selectivity, ZSM-5, MTP.

مقدمه

ذخایر عظیم گازی، ما را به سمت فرایندهای نوینی رهنمون می شوند که از گاز طبیعی به عنوان خوراک به طور مستقیم یا غیر مستقیم استفاده می کنند. از جمله فرایندهای نوین برای تولید اولفین ها که توجه زیادی را به خود جلب کرده اند، فرایند تبدیل متانول به اولفین های سبک (MTO) و فرایند تبدیل متانول

اولفین های سبک عناصر کلیدی در صنایع پتروشیمی هستند که به طور معمول به روش های کراکینگ گرمایی با بخار و کراکینگ کاتالیستی سیال و به عنوان فرآورده های جانبی تولید می شوند. روند رو به رشد مصرف اولفین های سبک به ویژه پروپیلن [۱]، نبود توازن در میزان تولید فعلی اولفین ها با میزان مصرف آنها و پیدایش

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: baghalha@sharif.ir

ریخته شده و عملیات شستشو با همزدن محلول به مدت ۲۰ تا ۳۰ دقیقه انجام شد. با صاف کردن بلورها از این محلول جدا شد. این عملیات ۳ بار تکرار شد. کاتالیست در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد به مدت یک شب خشک شده و در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت درون کوره لوله‌ای و در حضور جریان هوا عملیات تکلیس انجام شد. تعویض یونی کاتالیست ۴ مرتبه با محلول ۱ مولار آمونیوم نترات در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و هر بار به مدت ۴ ساعت در شرایط بازروانی انجام شد. عملیات شستشو، فیلتراسیون، خشک کردن و تکلیس یک بار دیگر تکرار شده است. توسط دستگاه قرص‌ساز، کاتالیست به شکل قرص ساخته شده و با غربال‌های در اندازه‌های ۷۶۰ میکرومتر تا ۱ میلی‌متر، مش‌بندی و آماده آزمون راکتوری شد.

روش‌های تعیین ویژگی‌ها

برای شناسایی فازهای بلوری در ساختار کاتالیست از تجزیه XRD استفاده شد. بررسی اثر برخورد کلیه آزمایش‌های XRD با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس مدل Nova 2000 D8 Advance Brooks و توسط پرتو تک فام CuK α با طول موج ۱٫۵۴۲ انگستروم و ولتاژ ۴۰ kV و شدت جریان ۳۰ mA انجام شد. اندازه‌گیری‌ها برای زاویه‌های تابش (2θ)، در بازه ۵ تا ۷۰ $^\circ$ انجام شد.

برای اندازه‌گیری مساحت سطح نمونه از دستگاه Nova 2000 مدل ۷/۱۱، ساخت شرکت Quantachrome آمریکا و بر اساس ایزوترم‌های ۵ نقطه‌ای حاصل از جذب و دفع سطحی N $_2$ در دمای ۷۷/۳۵ کلوین (نقطه جوش نیتروژن مایع) استفاده شد. پیش از انجام آزمایش شناسایی، نمونه مورد نظر با استفاده از دستگاه Flow Degasser ساخت شرکت Quantachrome در معرض عملیات پیش تصفیه با استفاده از جریان گاز N $_2$ ، در دمای ۳۰۰ $^\circ$ C و برای مدت ۲ hr نگاه داشته شد.

برای به‌دست آوردن اطلاعات میکرو ساختاری از سطح نمونه، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی رومیزی (SEM) مدل VEGA/TESCAN استفاده شد. با استفاده از تصاویرهای SEM می‌توان مورفولوژی سطح کاتالیست، میزان و چگونگی تجمع ذرات کاتالیست و اندازه متوسط ذرات کاتالیست را شناسایی کرد. اساس کار این دستگاه مبتنی بر هم‌کنش الکترون با سطح ماده مورد تجزیه می‌باشد که منجر به ایجاد الکترون‌های ثانویه یا برگشتی می‌شود.

به پروپیلن (MTP) بر روی کاتالیست‌های ژئولیتی می‌باشد [۴-۲]. در این فرایندها، متانول با از دست دادن یک مولکول آب به مخلوط تعادلی متانول، آب و دی‌متیل اتر تبدیل شده و در مرحله بعد به اولفین‌های سبک‌تر تبدیل می‌شود. در صورتی که این فرایند با فنون عملیاتی متوقف نشود، اولفین‌های سنگین، آروماتیک‌ها و پارافین‌های سنگین نیز تولید می‌شوند. پژوهش‌های زیادی در شرایط عملیاتی، ترکیب خوراک ورودی و کاتالیست‌های ژئولیتی مورد استفاده، انجام شده است [۶، ۵]. ژئولیت‌های ZSM-5 و SAPO-34 کارآمدترین کاتالیست‌هایی هستند که در این فرایندها استفاده می‌شوند و به ترتیب گزینش‌پذیر نسبت به پروپیلن و اتیلن می‌باشند.

در این پژوهش برای سنتز ژئولیت ZSM-5 از قالب آلی تترا پروپیل آمونیم برمید استفاده شده است که نسبت به تترا پروپیل آمونیم هیدروکسید که به طور معمول به عنوان قالب آلی استفاده می‌شود، به مراتب ارزان‌تر است. آزمون راکتوری کاتالیست سنتز شده در شرایط عملیاتی دمای ۴۶۰ درجه سانتیگراد، فشار اتمسفری، WHSV برابر ۱ h $^{-1}$ و خوراک شامل محلول ۵۰ درصدوزنی آب و متانول انجام شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون راکتوری کاتالیست سنتز شده با نتیجه‌های آزمون راکتوری یک کاتالیست تجاری در شرایط یکسان مقایسه شده است.

بخش تجربی

سنتز کاتالیست

برای سنتز ژئولیت ZSM-5 از لادوکس (محلول ۳۰ درصد سیلیکا در آب) به عنوان منبع سیلیسیوم، آلومینیم نترات به عنوان منبع آلومینیم، تترا پروپیل آمونیم برمید به عنوان قالب آلی، سدیم هیدروکسید و آب دو بار تقطیر استفاده شد.

برای سنتز کاتالیست از نسبت‌های مولی مشخص استفاده شد و ابتدا قالب آلی در آب حل و محلول سود به آن اضافه شد. در مرحله بعد منبع آلومینیم به محلول اضافه شد. در همه مرحله‌ها از همزن برای اختلاط استفاده شد. سرانجام منبع سیلیسیوم به محلول اضافه شده و محلول به‌دست آمده به مدت یک ساعت در دمای محیط با همزن مخلوط شد. محلول به‌دست آمده به اتوکلاو ریخته شده و درون آن با دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. تبلور به مدت ۴۰ ساعت انجام شده و پس از آن فراورده‌ها به درون مقدار زیادی آب دو بار تقطیر

به همین منظور از یک کندانسور و یک مخزن جداکننده دوجداره استفاده می‌شود. ترکیب‌های هیدروکربنی سنگین‌تر به همراه آب و ترکیب‌های محلول در آن به صورت مایع جدا شده و فرآورده‌های سبک‌تر به صورت گاز خارج می‌شوند. به منظور تجزیه نمونه گازی و نمونه‌های مایع آبی و هیدروکربنی از سه دستگاه GC متفاوت استفاده شد. درصد تبدیل متانول و گزینش پذیری پروپیلن با استفاده از معادله‌های زیر محاسبه شده‌اند.

$$X_{\text{MeOH}} = \frac{n^i_{\text{CH}_3\text{OH}} - (n^o_{\text{CH}_3\text{OH}} + 2n^o_{\text{DME}})}{n^i_{\text{CH}_3\text{OH}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Selectivity}_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{3n^o_{\text{C}_2\text{H}_6}}{n^i_{\text{CH}_3\text{OH}} - (n^o_{\text{CH}_3\text{OH}} + 2n^o_{\text{DME}})} \times 100\% \quad (2)$$

n^o و n^i به ترتیب بیانگر مول‌های ورودی و خروجی ترکیب‌ها می‌باشند.

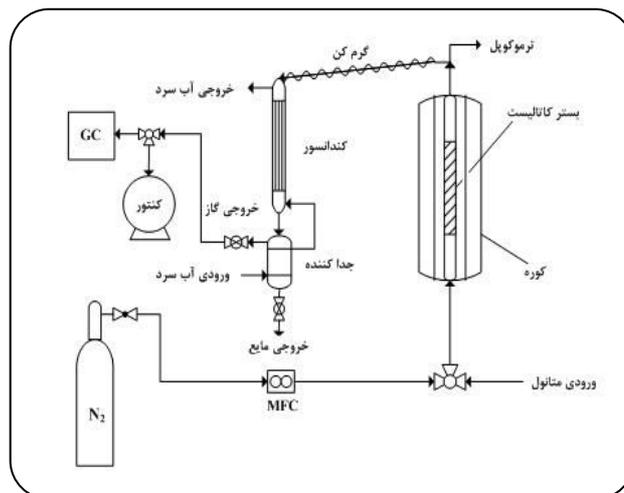
نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های کاتالیست

شکل ۲ نشان دهنده طیف مربوط به تجزیه XRD برای زئولیت ZSM-5 می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود طیف‌دارای پیک‌های شاخص مربوط به زئولیت ZSM-5 می‌باشد. بلورینگی نسبی این کاتالیست نسبت به یک مرجع و با در نظر گرفتن پیک‌های شاخص بین زاویه ۲۲ تا ۲۵ درجه محاسبه شدند. این کاتالیست دارای بلورینگی نسبی ۱۰۰ درصد می‌باشد.

شکل ۳ تصویرهای به‌دست آمده از تجزیه SEM برای کاتالیست ZSM-5 را نشان می‌دهد. بلورهای به‌دست آمده دارای اندازه‌هایی در حدود ۲ تا ۳ میکرومتر بوده و ساختاری مکعبی شکل دارند. بلورها به صورت جدا از هم در شکل دیده می‌شوند.

در جدول‌های ۱ و ۲ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کاتالیست ZSM-5 در مقایسه با کاتالیست تجاری، که تجزیه‌های TPD، BET و ICP به‌دست آمده دیده می‌شود. زئولیت‌ها به طور معمول دارای سه دسته سایت‌های اسیدی ضعیف، متوسط و قوی می‌باشند. این دسته بندی بر اساس دمایی است که قله پیک در آن دما ظاهر می‌شود. پیک‌هایی که قله آنها در بازه دمایی ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد، ۳۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد و ۴۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد ظاهر می‌شوند به ترتیب بیانگر سایت‌های اسیدی ضعیف، متوسط و قوی می‌باشند [۸، ۷]. میزان قدرت اسیدی زئولیت ZSM-5 به طور خطی به مقدار غلظت آلومینیم



شکل ۱- نمایی از دستگاه آزمون راکتوری.

برای تعیین میزان قدرت اسیدی زئولیت و تعداد سایت‌های اسیدی آن از سامانه دفع به روش برنامه ریزی دمایی $(\text{NH}_3\text{-TPD})$ استفاده شده و تجزیه با استفاده از یک دستگاه Pulse Chemisorbed TPD/TPR مدل ۲۹۰۰ ساخت شرکت Micromeritics که مجهز به یک آشکار ساز هدایت گرمایی یا TCD و یک کنترلر دیجیتال برای تنظیم دمای کوره‌های دستگاه نیز می‌باشد، انجام شد. همچنین به منظور تعیین مقدار نسبت سیلیسیوم به آلومینیم از تجزیه ICP استفاده شد.

شرح دستگاه آزمون راکتوری

شکل ۱ نمایی از دستگاه آزمون راکتوری مورد استفاده را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، برای ارسال خوراک درون راکتور از یک پمپ سرنگی استفاده شده که خوراک را به صورت مایع به سامانه پمپ می‌کند.

راکتور مورد استفاده از جنس استیل است و به طور کامل داخل کوره قرار می‌گیرد. بستر کاتالیست در وسط راکتور قرار گرفته و دو طرف آن توسط دانه‌های یک‌دست کوارتز پر می‌شود. بستر کوارتز که در مسیر خوراک مایع وجود دارد در واقع نقش نوعی پیش‌گرم‌کن را بازی کرده و موجب ایجاد جریان یکنواختی از خوراک درون راکتور می‌شود.

فرآورده‌های این فرایند شامل بازه وسیعی از هیدروکربن‌ها، آب و ترکیب‌های اکسیژن دار محلول در آب می‌باشد که برای تجزیه فرآورده‌ها لازم است یک جداسازی اولیه انجام شود.

در ترکیب زئولیت بستگی دارد. نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه $\text{NH}_4\text{-TPD}$ توافق مناسبی با میزان حضور آلومینیم در ترکیب زئولیت دارد.

عملکرد کاتالیست

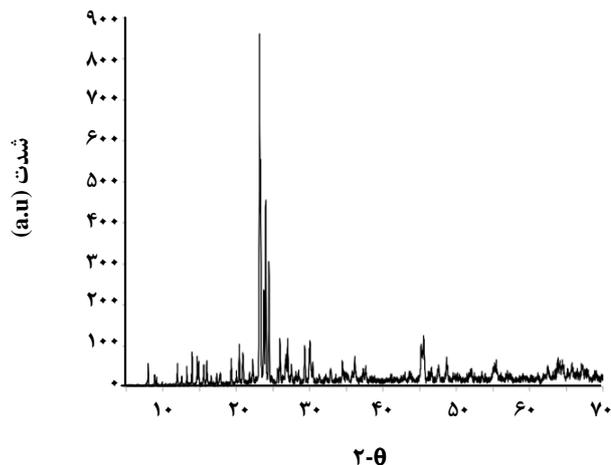
مقایسه عملکرد کاتالیست ZSM-5 سنتز شده با کاتالیست ZSM-5 تجاری در فرایند تبدیل متانول به پروپیلن در مدت ۱۹۰ ساعت در شکل ۴ نشان داده شده است.

شکل ۴-a مقایسه میزان درصد تبدیل متانول را برای هر دو کاتالیست نشان می‌دهد. هر دو کاتالیست دارای درصد تبدیل بالایی هستند لیکن آهنگ نزول در فعالیت کاتالیست تجاری بیشتر از کاتالیست سنتز شده است که بعد از ۱۰۰ ساعت به روشنی دیده می‌شود.

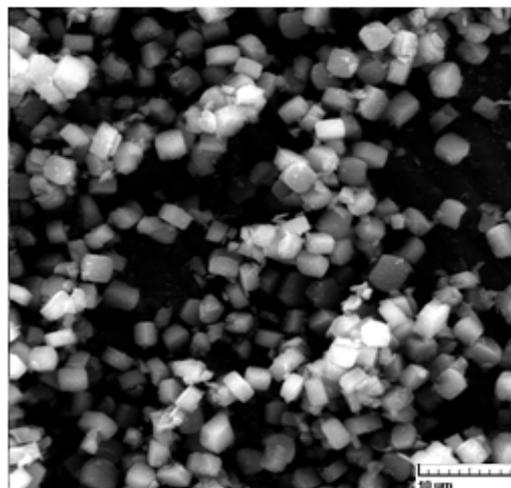
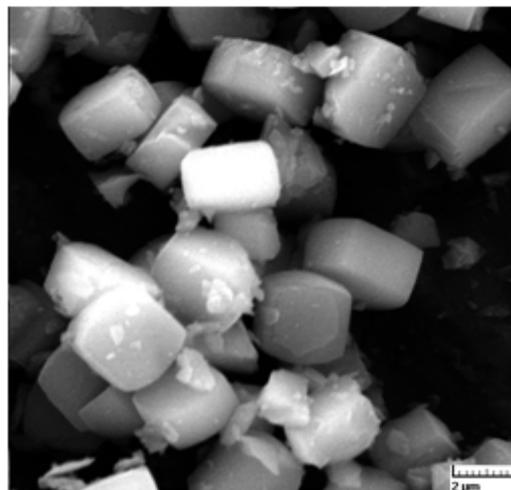
شکل ۴-b بیانگر گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها نسبت به اتیلن می‌باشد. هر دو کاتالیست رفتار همانندی از خود نشان داده و روند نزولی نسبت به گزینش‌پذیری اتیلن دارند.

شکل ۴-c نشان دهنده گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها نسبت به پروپیلن می‌باشد. هر دو کاتالیست دارای گزینش‌پذیری بالایی نسبت به پروپیلن می‌باشند ولی تفاوت بیشتری در مقدار گزینش‌پذیری پروپیلن در عملکرد کاتالیست‌ها دیده می‌شود. کاتالیست ZSM-5 سنتز شده گزینش‌پذیری به مراتب بالاتری را نسبت به پروپیلن از خود نشان می‌دهد. این تفاوت با افزایش زمان بیشتر شده و در بیشترین مقدار به ۱۴ درصد می‌رسد. علت افزایش ناگهانی در مقدار گزینش‌پذیری نسبت به پروپیلن در عملکرد کاتالیست ZSM-5 سنتز شده را می‌توان به غیر فعال شدن سایت‌های اسیدی قوی پس از گذشت نیمی از زمان فرایند و فعال شدن سایت‌های اسیدی متوسط که تمایل بیشتری برای تولید ترکیب‌های سبک مانند پروپیلن دارند، نسبت داد.

شکل ۴-d بیانگر گزینش‌پذیری هر دو کاتالیست نسبت به اولفین‌های سبک $\text{C}_2\text{-C}_4$ می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود، در ۱۰۰ ساعت اول واکنش، گزینش‌پذیری نسبت به اولفین‌های سبک در کاتالیست تجاری بیشتر است که نشان دهنده تولید مقدار بیشتر بوتن توسط این کاتالیست نسبت به کاتالیست سنتز شده می‌باشد ولی پس از ۱۰۰ ساعت و با افزایش میزان تولید پروپیلن، هر دو کاتالیست به گزینش‌پذیری یکسانی نسبت به مجموع اولفین‌های سبک خواهند رسید.



شکل ۲- طیف مربوط به تجزیه XRD.



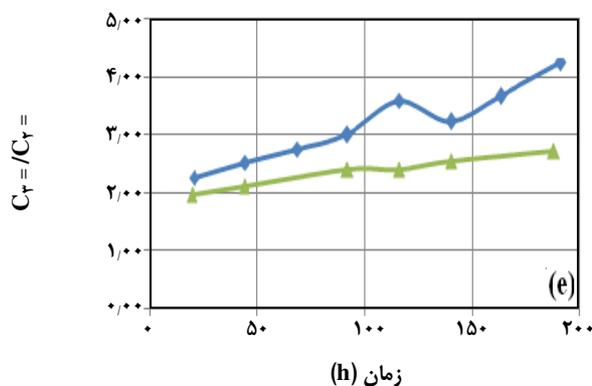
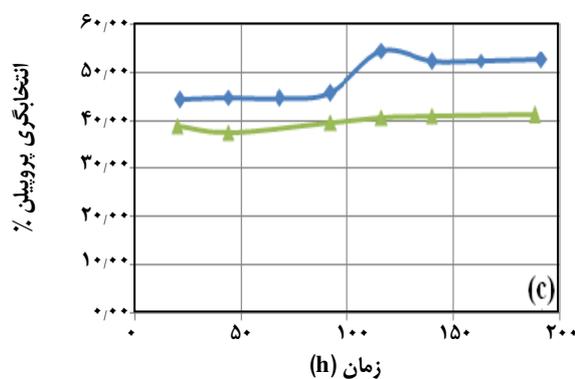
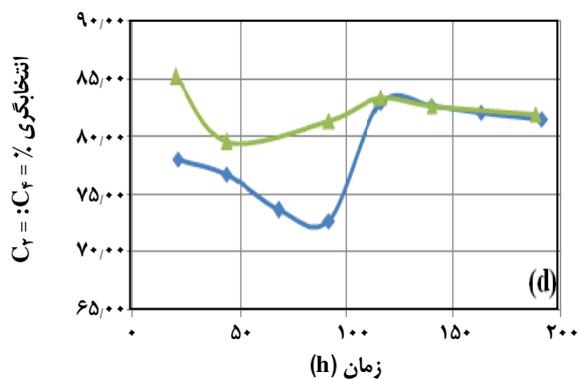
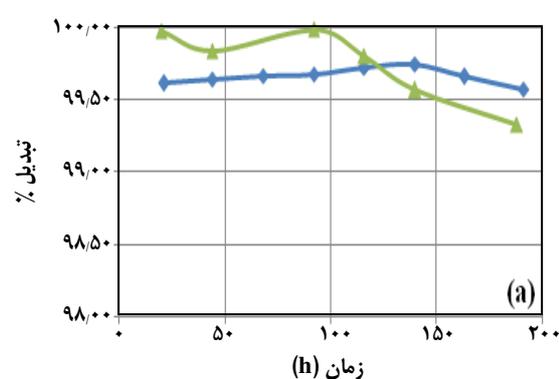
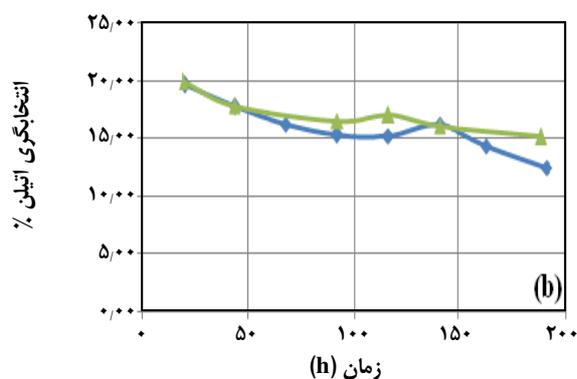
شکل ۳- تصویرهای به دست آمده از تجزیه SEM.

جدول ۱- نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه ICP و BET.

کاتالیست	مساحت ویژه (BET) (m^2/g)	ترکیب شیمیایی کاتالیست (ICP-AES)	
		SiO ₂ (wt. %)	Al (wt. %)
ZSM-5	۳۷۴٫۸	۸۵٫۷	۰٫۱۵۲
کاتالیست تجاری	۳۴۵	۹۳٫۲	۰٫۰۶۷

جدول ۲- نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه NH₃-TPD.

کاتالیست	سایت‌های اسیدی متوسط mmol NH ₃ /g	سایت‌های اسیدی قوی mmol NH ₃ /g	سایت‌های اسیدی کل mmol NH ₃ /g
ZSM-5	۰٫۰۴۸	۰٫۱۵۷	۰٫۲۰۵
کاتالیست تجاری	۱٫۶۲	۱٫۹	۳٫۵۲



شکل ۴- مقایسه عملکرد کاتالیست ZSM-5 سنتز شده با کاتالیست ZSM-5 تجاری.

به پروپیلن از قالب آلی تترا پروپیل آمونیوم برمید استفاده شد که نسبت به تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید که به طور معمول به عنوان قالب آلی استفاده می‌شود، به مراتب ارزان تر است. نتیجه‌های آزمون راکتوری این کاتالیست در مقایسه با یک کاتالیست همانند تجاری نشان دهنده درصد تبدیل بالای متانول، پایداری و طول عمر بالای کاتالیست و گزینش پذیری بالای کاتالیست نسبت به پروپیلن و اولفین‌های سبک می‌باشد.

شکل ۴-e نیز نشان دهنده نسبت مولی پروپیلن به اتیلن در طول واکنش برای هر دو کاتالیست می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش زمان واکنش، نسبت مولی پروپیلن به اتیلن در هر دو کاتالیست بیشتر می‌شود ولی این افزایش در کاتالیست سنتز شده با شدت بیشتری رخ می‌دهد که خود بیانگر گزینش پذیری بالای این کاتالیست نسبت به پروپیلن می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای سنتز کاتالیست ZSM-5 با نسبت بالای سیلیسیوم به آلومینیم برابر ۸۰۰ برای فرایند تبدیل متانول

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸، ۱۲، ۲۷ ۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹، ۹، ۲۲

مراجع

- [1] Zhao G., Teng J., Xie Z., Jin W., Yang W., Chen Q., Tang Y., Effect of Phosphorus on HZSM-5 Catalyst for C4-Olefin Cracking Reactions to Produce Propylene, *J. Catalysis*, **248**, p. 29 (2007).
- [2] Kaeding W.W., Butter S.A., Production of Chemicals from Methanol: I. Low Molecular Weight Olefins, *J. Catalysis*, **61**, p. 155 (1980).
- [3] Chang C.D., Methanol Conversion to Light Olefins, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, p. 323 (1984).
- [4] Barger P.T., Vora B.V., Methanol to Olefin Process with Increased Selectivity to Ethylene and Propylene, *US Patent*, **6,534,692**, (2003).
- [5] Froment G.F., Dehertog W.J.H., Marchi A.J., Zeolite. Catalysis in the Conversion of Methanol into Olefins. *Catalysis*, **9**, p. 1 (1992).
- [6] Stocker M., Methanol-to-Hydrocarbons: Catalytic Materials and Their Behavior, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, p. 3 (1999).
- [7] Camplo J.M., Garcia A., Herencia J.F., Luna D., Marinas J.M., Romero A.A., Conversion of Alcohols (α -Methylated Series) on ALPO₄ Catalysts, *J. Catalysis.*, **151**, p. 307 (1995).
- [8] Arena F., Dario R., Pamaliana A., A Characterization Study of the Surface Acidity of Solid Catalysts by Temperature Programmed Methods, *Appl. Catal. A: General*, **170**, p. 127 (1998).