

تأثیر اختلاط در سنتز کاتالیست نانوساختار ZnSAPO-34 به روش هیدروترمال جهت استفاده در فرآیند تبدیل متانول به اتیلن و پروپیلن

محسن یزدانی^۱، محمدحقیقی^{۱*}، سوگند آقامحمدی^۲

^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: ۹۴/۰۷/۱۰ تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۸/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۸/۲۳

چکیده

کاتالیست نانوساختار ZnAPSO-34 با روش هیدروترمال در شرایط همزده و ساکن با موفقیت سنتز شد. تاثیر دور همزن بر روی بلورینگی، مورفولوژی، سطح ویژه و عملکرد کاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست های سنتزی با روش های مختلف از قبیل *BET*، *FESEM*، *XRD* و *FTIR* تعیین خصوصیات شدند. با افزایش دور همزن، در ابتدا بلورینگی نسبی افزایش یافت و با افزایش بیشتر دور همزن، به علت کریستالیزاسیون مجدد، بلورینگی نسبی کاهش یافت. با استفاده از روش هیدروترمال همزده، نانوذرات ZnAPSO-34 با توزیع اندازه ذرات یکنواخت تولید شد. کاتالیست های سنتز شده در فرآیند MTO مورد استفاده قرار گرفتند و تاثیر شرایط سنتز بر روی عملکرد کاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه ی سنتز شده در دور ۳۰۰ rpm پایداری طولانی تری از خود نشان داد و تولید متان در این نمونه کم بود.

واژگان کلیدی: هیدروترمال، ZnAPSO-34، اختلاط، MTO، نانوساختار.

۱-مقدمه

اولفین های سبک (C₂-C₄) یکی از مهم ترین محصولات پتروشیمی هستند که اغلب به وسیله ی کراکینگ با بخار آب و کراکینگ کاتالیستی مواد اولیه ی سنگین (نفت خام) به دست می آیند. با توجه به افزایش تقاضا برای الفین های سبک و کاهش منابع نفتی در آینده، تکنولوژی تبدیل متانول به الفین (MTO) به عنوان فرآیندی جایگزین برای تولید الفین های سبک از منابع غیر نفتی، مورد توجه دانشگاه و صنعت قرار گرفته است [۱-۳]. فرآیند MTO به وسیله چانگ و سیلوستری اولین بار در سال ۱۹۷۷ گزارش شد [۴]. ساختار و مشخصات شیمیایی کاتالیست ها بر توزیع محصولات و طول عمر آن ها در فرآیند MTO تأثیرگذار خواهد بود [۵، ۶]. در میان کاتالیست های مختلفی که برای فرآیند تبدیل متانول به الفین های سبک مورد مطالعه قرار گرفته اند، غربال های مولکولی سیلیکواآلومینوفسفات ها، نتایج بهتری را در این فرآیند داشته اند. در میان این گروه کاتالیست های SAPO، غربال مولکولی کوچک حفره ی SAPO-34 در فرآیند MTO از لحاظ تبدیل و انتخاب پذیری نتایج مناسب تری را نشان داده است [۷-۱۱].

زئوتیپ SAPO-34 یک غربال مولکولی سیلیکواآلومینوفسفات است که دارای ساختار چابازیت (CHA) و کانال‌هایی با قطر در حدود ۱ nm است که با پنجره‌های ۸ ضلعی به قطر ۰/۳۸ nm به هم متصل شده‌اند [۲، ۳، ۱۲]. کاتالیست SAPO-34 به دلیل حفرات کوچک، اسیدیته متوسط، ساختار حفره‌ای منظم در ابعاد مولکولی و پایداری دمایی/هیدروترمالی بالا دارای گزینش پذیری مناسبی نسبت به الفین‌های سبک (اتیلن و پروپیلن) می‌باشد و کمترین میزان محصولات جانبی را در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک تولید می‌نماید [۱۳، ۱۴]. از طرفی کاتالیست SAPO-34 به دلیل مسدود شدن کانال‌های داخلی به وسیله کک، به سرعت غیرفعال می‌شود. با استفاده از کاتالیست SAPO-34 با اندازه ذرات کوچک دسترسی مولکول‌های متانول به قفس‌ها و مراکز فعال کاتالیستی افزایش می‌یابد که منجر به بازده بهتر این کاتالیست می‌شود. اگرچه سنتز نانوذرات یکنواخت SAPO-34 دشوار است اما کنترل اندازه ذرات SAPO-34 فاکتور بسیار مهمی جهت بهبود فعالیت و طول عمر کاتالیست به شمار می‌رود. جهت بهینه کردن این کاتالیست، گروه‌های زیادی از جانشینی فلزات واسطه در این کاتالیست استفاده کرده‌اند [۱۵]. انتخاب پذیری بالای این کاتالیست‌ها نسبت به الفین‌های سبک را می‌توان به اصلاح قدرت اسیدی، توزیع و اندازه حفرات و کانال‌های غربال مولکولی SAPO-34 با الحاق فلزات نسبت داد. محققین دریافتند که الحاق فلز Zn در غربال مولکولی SAPO-34 سبب تولید سایت‌های قوی‌تر از الحاق Si می‌شود [۱۶]. الحاق Zn(II) در چارچوب غربال مولکولی می‌تواند یک گروه P-OH به ازای هر یون فلز ایجاد کند، بنابراین منجر به افزایش تعداد سایت‌های اسیدی می‌شود. برهم‌کنش یون‌های فلز (مراکز لوئیس) با گروه‌های P-OH (سایت‌های اسیدی ضعیف) ممکن است قدرت اسیدی این کاتالیست را افزایش دهد [۱۷].

از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر کیفیت کاتالیست‌های سنتزی، نوع و ترکیب ژل مواد اولیه و همچنین نحوه‌ی آماده سازی آن می‌باشد. دست‌یابی به شرایط مناسب سنتز، جهت کاهش هزینه‌ها و تولید محصول مناسب یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی سنتز کاتالیست‌های زئولیتی می‌باشد. کاتالیست SAPO-34 عموماً به روش هیدروترمال سنتز می‌شود. با استفاده از روش هیدروترمال می‌توان به محصولاتی با بلورینگی بسیار بالا و نیز اندازه ذرات بسیار کوچک دست یافت؛ از طرفی در صورتی که واکنش شیمیایی مورد نیاز، زمان‌بر باشد مشکل رشد بلورهای محصول و افزایش بیش از حد اندازه‌ی ذرات پیش می‌آید. به همین دلیل برای رسیدن به ذراتی کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر، شرایط کریستالیزاسیون مسئله بسیار مهمی می‌باشد. اغلب راکتورهای هیدروترمال استاتیک هستند. عدم اختلاط ممکن است منجر به تشکیل ساختارهای مختلف [۱۸، ۱۹]، توزیع اندازه ذرات پهن [۱۸]، مورفولوژی متفاوت ذرات [۲۰، ۲۱]، سرعت کریستالیزاسیون کم و غلظت نامناسب کریستال شود [۱۸، ۲۲]. سنتز زئولیت‌ها فرآیند پیچیده‌ای می‌باشد. نرخ هسته‌زایی، سرعت رشد کریستالها، نوع محصولات تشکیل شده و مشخصات ذرات آن‌ها به پارامترهای زیادی وابسته می‌باشد. نیروی محرکه‌ی مورد نیاز برای هسته‌زایی و رشد کریستال‌ها، فوق‌اشباع بودن است که تفاوت بین پتانسیل شیمیایی یک مولکول در محلول و مولکول دیگر در فاز کریستالی توده می‌باشد.

برای داشتن رشد منظم باید فوق اشباع در اطراف سطوح کریستال در حال رشد، به طور یکسان و متوازن باشد. یک رشد نامتوازن منجر به ایجاد تنش موضعی در سطح شده و در نتیجه نقص کریستال را به دنبال خواهد داشت. علاوه بر این گرادیان غلظت که به وجود آمده در وجوه مختلف کریستال، سبب نوساناتی در فوق اشباع می شود که تأثیر جدی بر نرخ رشد کریستال می گذارد. برای غلبه بر این مشکل و برای از بین بردن این گرادیان غلظت نامطلوب می توان از ایجاد اختلاط در حین فرآیند کریستالیزاسیون، بهره برد. اختلاط سبب افزایش ضریب انتقال جرم در محلول شده و ضخامت لایه نفوذ را نیز کاهش می دهد. بنابراین اختلاط با بهبود انتقال جرم می تواند سرعت انتقال اجزاء واکنش دهنده را از فاز مایع به سطح کریستال های زئولیت در حال رشد را افزایش دهد و تشکیل هسته های مناسب رشد را برای افزایش سرعت کریستالیزاسیون و رشد کریستال را نیز افزایش دهد. شایان ذکر است که، اختلاط سبب ایجاد یک انتقال حرارت اجباری مناسب در حین کریستالیزاسیون می شود که یک توزیع دمایی یکنواخت را در محلول جهت هسته زایی و رشد مناسب ایجاد می کند. بنابراین یک توزیع دمایی یکنواخت در محلول ایجاد می شود که در نتیجه شرایط هموزن تری از هسته زایی و رشد را ایجاد می کند. از طرف دیگر، اختلاط می تواند سبب تسریع انحلال هسته های مناسب رشد یا کریستال های زئولیت شود که منجر به کاهش سرعت کریستالیزاسیون و رشد کریستال می شود.

اگرچه سنتز نانوکریستال های یکنواخت SAPO-34 مشکل است اما تکنیک های مختلفی برای بهبود تشکیل نانوکریستال های SAPO-34، بکار گرفته شده است. لازم به ذکر است که علاوه بر روش های استفاده شده، ایجاد اختلاط در حین فرآیند کریستالیزاسیون، روشی مفید برای سنتز نانو ذرات، به ویژه برای نانو کاتالیست ها می باشد. برخلاف روش های قبل این روش بسیار ساده، سریع و بدون نیاز به تجهیزات پیچیده ای می باشد. در این روش با تغییر متغیرهای مربوط به اختلاط، اندازه ذرات به آسانی قابل کنترل می باشند.

بنابراین می توان از اختلاط جهت بهبود خواص محصولات هیدروترمال استفاده کرد. ایجاد اختلاط همزمان با فرآیند کریستالیزاسیون می تواند با تغییر نسبی ساختار بلوری و یا جلوگیری از رشد بلورها، موجب کاهش زمان فرآیند، کاهش اندازه ذرات و یکنواختی محصول و ایجاد ساختارهای جدید بلوری گردد.

به دلیل اینکه عموماً سنتز به روش هیدروترمال دارای فشار بالایی می باشد، با مشکلاتی مانند آب بندی مناسب راکتور مواجه خواهیم بود. به همین دلیل تحقیقات زیادی در زمینه بررسی تأثیر اختلاط همزمان با فرآیند کریستالیزاسیون بر مشخصات کاتالیست های سنتزی به روش هیدروترمال، به خصوص زئولیت ها و شبه زئولیت ها انجام نگرفته است. ایجاد اختلاط در حین فرآیند هیدروترمال زئولیت ها و شبه زئولیت ها دارای مشکلات و محدودیت هایی می باشد، که با رفع این محدودیت ها و ایجاد اختلاط مناسب در حین کریستالیزاسیون آن ها می توان به محصولاتی با خواص و ویژگی های مناسب تری دست یافت.

در این مطالعه جهت افزایش انتخاب پذیری الفین های سبک در فرآیند MTO بر روی کاتالیست نانو ساختار SAPO-34، سعی بر وارد کردن فلز Zn در داخل ساختار آن شده است. همچنین به منظور کنترل خواص و عملکرد این کاتالیست، به بررسی تأثیر اختلاط همزمان در حین فرآیند کریستالیزاسیون، بر روی فرآیند تبلور هیدروترمال و نیز خواص محصولات سنتز شده و عملکرد آنها در فرآیند MTO پرداخته شده است.

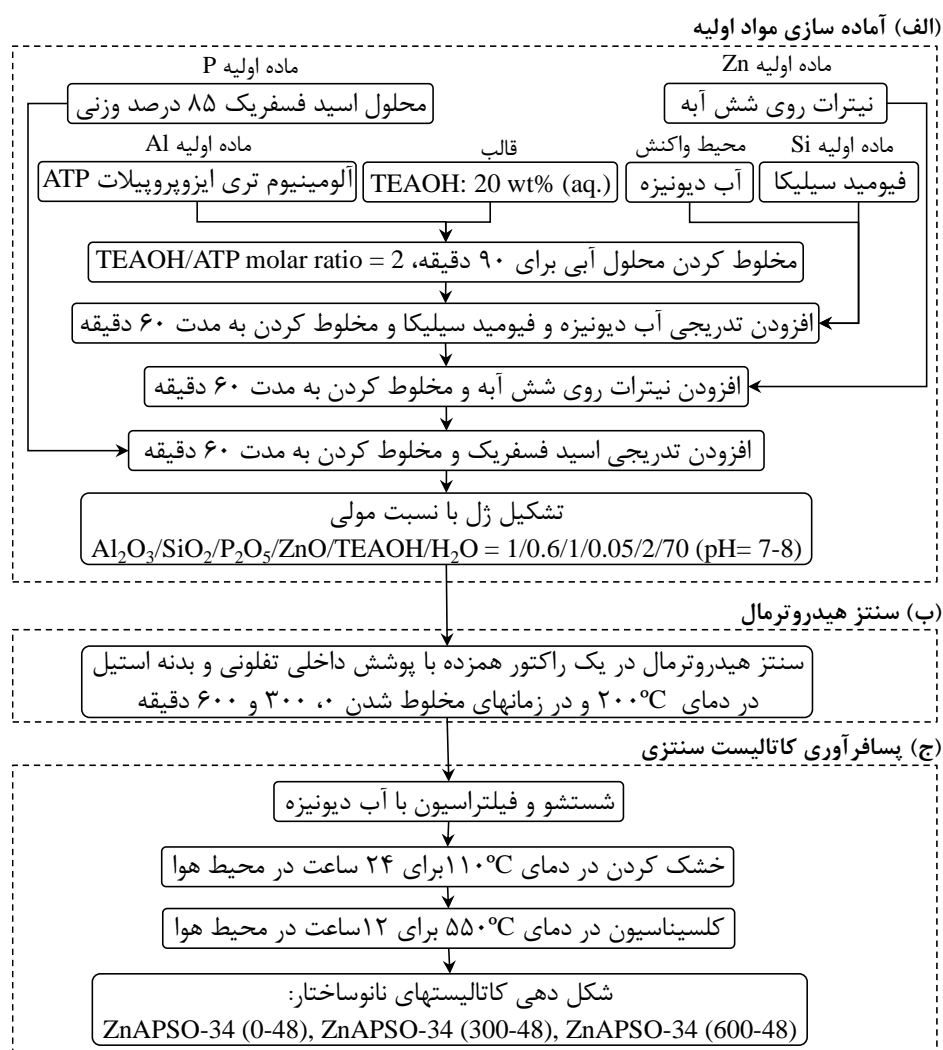
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز کاتالیستهای نانوساختار

جهت سنتز کاتالیستهای ZnAPSO-34 از ارتوفسفریک اسید (۸۵٪، مرک) به عنوان منبع فسفر، آلومینیوم تری ایزو پروپیلات (۹۹/۹٪، مرک) به عنوان منبع آلومینیوم و فیومد سیلیکا (۹۹/۸٪، آلدریچ) به عنوان منبع سیلیکون مورد استفاده قرار گرفت. تترا اتیل آمونیوم هیدرواکسید (TEAOH) (۲۰٪، مرک) نیز به عنوان قالب برای ایجاد ساختار CHA در محصول مورد استفاده قرار گرفت. همچنین نمک شش آبه نیترات روی (مرک، فوق خالص) نیز به عنوان منبع فلز افزودنی مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از آب عاری از یون به عنوان حلال طی فرآیند سنتز بهره گرفته شد. لازم به ذکر است که تمامی مواد اولیه مصرفی هیچ فرآیند آماده سازی را طی نکردند.

۲-۲- روش سنتز کاتالیستهای نانوساختار

جهت سنتز نانو کاتالیست های ZnAPSO-34 از روش هیدروترمال استفاده شد. همانطوریکه در شکل ۱ ملاحظه می شود برای سنتز کاتالیست ها ابتدا تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید و آلومینیوم تری ایزو پروپیلات با هم مخلوط شده و پس از مدتی که ژل حاصل یکنواخت شد، آب و فیومد سیلیکا به آن اضافه شد و محلول برای مدتی تحت اختلاط قرار گرفت. پس از افزودن آب و فیومد سیلیکا و یکنواخت شدن محلول، نمک نیترات روی نیز به محلول اضافه شد و به مدت معینی تحت اختلاط قرار گرفت. از آنجا که هرگونه تغییر سریع در pH محلول ژل اولیه می تواند سبب کاهش بازدهی در مرحله ی کریستالیزاسیون شود، در این مرحله محلول ارتوفسفریک اسید به صورت قطره قطره و آرام توسط پمپ پرستالتیک به محلول افزوده شد. ژل به دست آمده در مرحله قبل، در دمای محیط و تحت اختلاط به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط پیرسازی قرار گرفت. در مرحله بعد، ژل آماده شده، به اتوکلاو منتقل شده و سپس اتوکلاو داخل کوره مخصوص قرار داده شد.



شکل ۱- نمودار جریان مراحل سنتز کاتالیستهای نانوساختار ZnAPSO-34 در دوره‌های متفاوتی از همزدن راکتور هیدروترمال

در مرحله کریستالیزاسیون پس از اینکه اتوکلاو داخل کوره قرار گرفت، از اختلاط‌های مختلف با توان های ۳۰۰، ۰ و rpm استفاده شد. دمای راکتور را به ۲۰۰ °C رسانده و به مدت زمان ۴۸ ساعت در این دما قرار داده شد تا فرآیند کریستالیزاسیون کامل شود. پس از اتمام مرحله کریستالیزاسیون و خنک شدن راکتور، محصول مورد نظر توسط آب مقطر شستشو داده شد و جهت فرآیند خشک کردن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ °C در آون قرار داده شد. سپس جهت خروج ماده الگوساز از حفرات و تولید سایت اسیدی برونشند، نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۵۰ °C و در حضور جریان هوا تکلیس شدند. نرخ افزایش دمای نمونه از دمای محیط تا دمای تکلیس ۵ °C/min بود. در این مرحله فرآیند سنتز ZnAPSO-34 تکمیل شد. نهایتاً کاتالیست به دست آمده با شکل دهی آماده ارزیابی راکتوری شد. کاتالیست‌ها بر اساس زمان و دور سنتز نامگذاری شدند. مثلاً نمونه سنتز شده در دور ۳۰۰ rpm و زمان ۴۸ ساعت با نماد ZnAPSO-34 (300-48) مشخص گردید.

۲-۳ روشهای تعیین خصوصیات کاتالیستهای نانوساختار

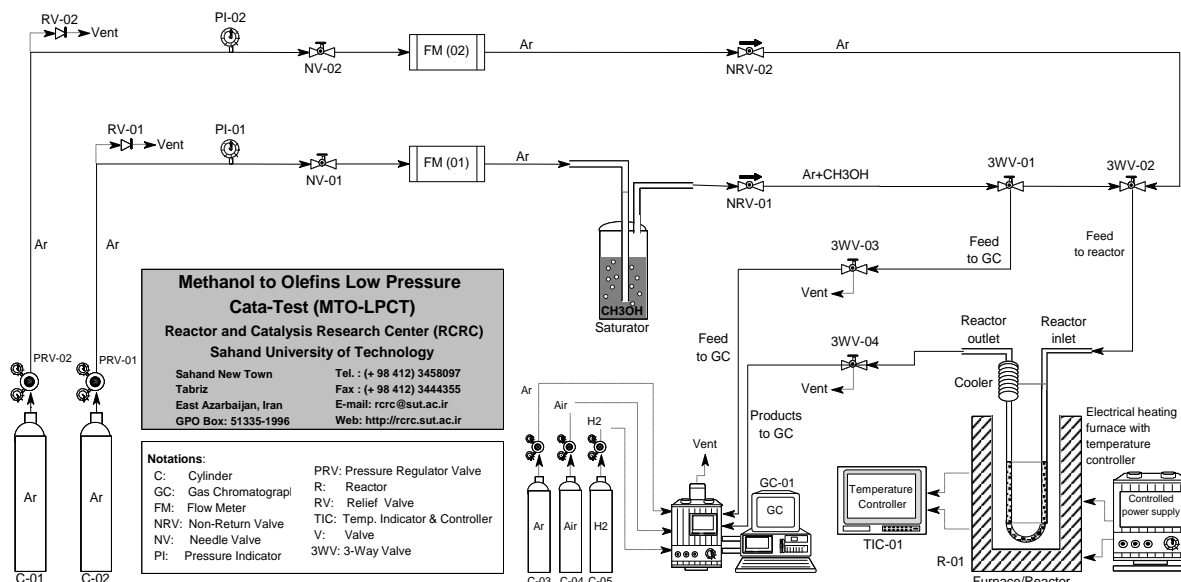
ساختار کریستالی نمونه‌ها توسط دستگاه XRD مدل D5000 ساخت شرکت siemens با سرعت روبشی 1°S^{-1} و 0.2° با محدوده 2θ بین ۸ تا 50° درجه با استفاده از تشعشع Cu-ka با طول موج 0.154056 nm در 30 kV و 40 mA انجام شده است. جهت اندازه‌گیری سطح ویژه‌ی نمونه‌ها از آنالیز جذب و دفع نیتروژن استفاده شد، که توسط دستگاه Quantachrome (ChemBET 3000) انجام شده است. جهت تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح کاتالیست‌های تهیه شده نیز از آنالیز FTIR استفاده شد. آنالیز FTIR از نمونه‌ها توسط دستگاه UNICAM 4600 مدل MATTSON 1000 و در محدوده cm^{-1} $4000-400$ انجام شد. همچنین اندازه و مورفولوژی ذرات نانو ساختار ZnAPO-34 سنتز شده با استفاده از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی بررسی گردید. این آنالیز نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی انتشار میدان (FESEM) مدل HITACHI S-4160 انجام گرفت.

۲-۴ روش ارزیابی عملکرد کاتالیستهای نانوساختار

در ابتدا مقدار مشخصی از کاتالیست شکل‌دهی شده درون راکتور قرار داده شد و جهت پیش گرمایش و توزیع مناسب متانول و اختلاط با گاز آرگون از چپس کوارتز در ورودی بستر کاتالیست استفاده شد. سپس دمای بستر کاتالیستی در حضور جریان آرگون تا 500°C افزایش یافت و به مدت یک ساعت در این دما نگه داشته شد و سپس به دمای واکنش برگردانده شد. جهت ایجاد جریان متانول، جریانی از گاز آرگون از درون مخزنی که در آن متانول مایع وجود داشت، گذرانده شد (شکل ۲). آرگون عبوری، که دبی آن با سیستم الکترونیکی کنترل دبی جرمی (MFC) کنترل می‌شد، پس از عبور از این سیستم حبابی و غنی شدن از متانول (در شرایط اشباع آن در دمای نزدیک 8°C) وارد راکتور U شکل از جنس کوارتز می‌شد که درون کوره-ای با سیستم کنترل دمایی قرار داشت. جریان گاز پس از عبور از بستر بی‌اثر، پیش گرم شده و به بستر کاتالیستی می‌رسید و در آنجا دسته واکنش‌هایی که منجر به تولید الفین‌ها از متانول می‌شوند، رخ داده و محصولات فرآیند از راکتور خارج می‌شدند. جریان خوراک ورودی به راکتور و نیز محصولات فرآیند توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC Chrom) ساخت شرکت طیف گستر ایران، محصول شرکت طیف گستر فراز، که از ستون Plot-U محصول شرکت Agilent بهره می‌برد، آنالیز شد. این دستگاه از آشکارساز FID برای آشکار سازی جریان گاز استفاده می‌کرد. عملکرد کاتالیست‌ها در بازه دمایی 300°C تا 500°C مورد بررسی قرار گرفت. هم چنین آزمایش پایداری در دمای 400°C انجام شد و تبدیل متانول و توزیع محصولات با گذشت زمان بر روی کاتالیست‌ها بررسی شد. میزان تبدیل متانول و میزان انتخاب‌پذیری محصولات نیز با فرمول‌های زیر محاسبه شده است:

$$(1) \quad \text{مول متانول بعد از واکنش} - \text{مول متانول قبل از واکنش} = \frac{\text{مول متانول قبل از واکنش}}{\text{مول متانول قبل از واکنش}} (\%) \text{تبدیل}$$

$$(۲) \quad \text{مول محصول نظر} / \text{مول تمام محصولات واکنش} = (\%) \text{انتخاب پذیری}$$



شکل ۲- سامانه آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد کاتالیستهای نانوساختار ZnAPSO-34 در تبدیل متانول به الیفینهای سبک.

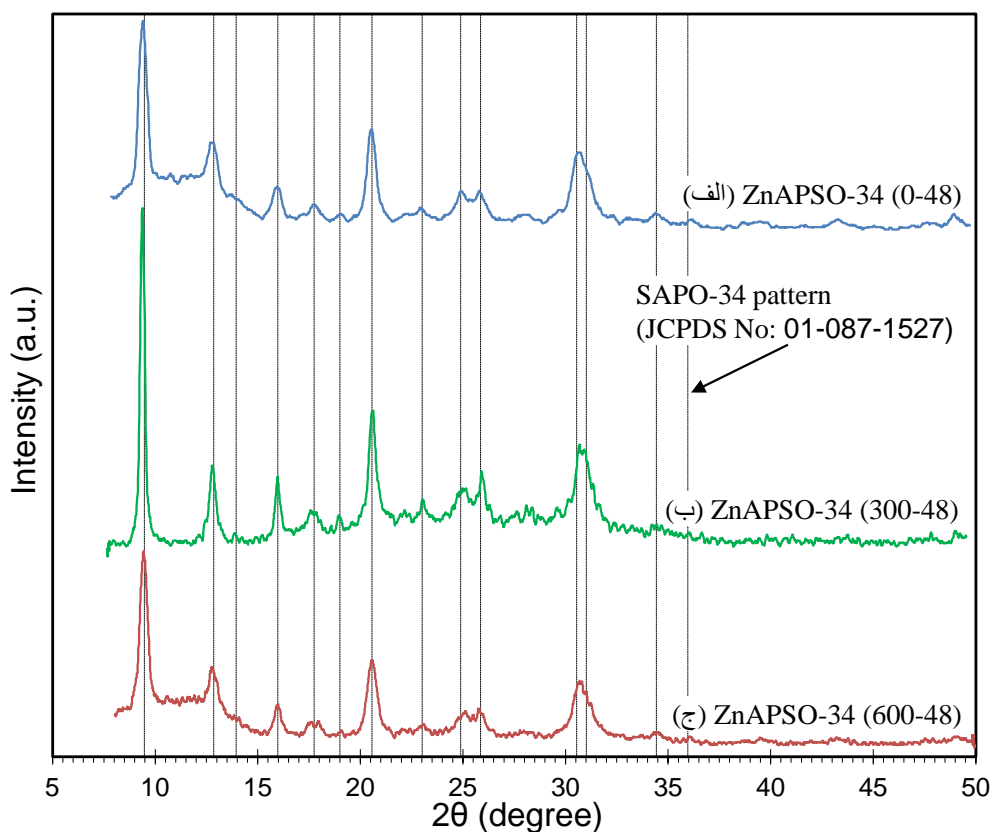
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- تعیین خصوصیات کاتالیستهای نانوساختار سنتزی

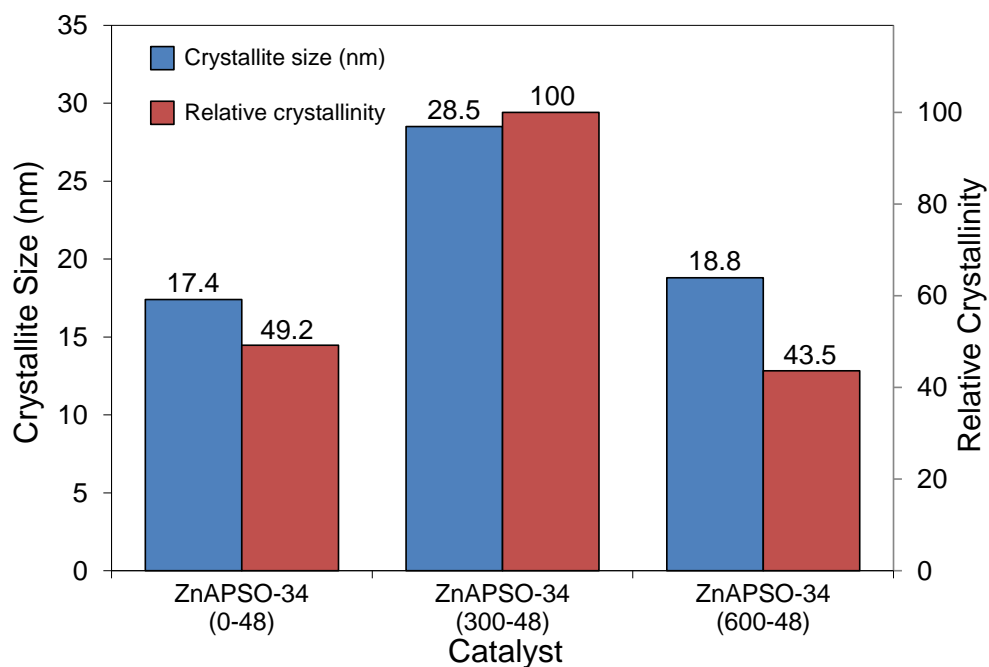
۳-۱-۱- آنالیز XRD کاتالیستهای نانوساختار

الگوی پراش اشعه‌ی ایکس کاتالیست‌های سنتزی در شکل ۳ نشان داده شده است و زوایایی که پیک‌های شاخص SAPO-34 در آن‌ها وجود دارد نیز با خط‌چین مشخص شده است تا انطباق الگوی به‌دست آمده با الگوی مرجع SAPO-34، بیان گردد. همان‌گونه که در شکل نیز پیداست، هر سه نمونه‌ی سنتز شده دارای بلورینگی بالایی بوده و هیچ‌گونه فاز آمورف و ناخالصی در آن‌ها مشاهده نمی‌شود. همچنین پیک‌های شاخص ساختار SAPO-34 در زوایای 31° و 20.5° ، 12.9° و $9.5^\circ = 2\theta$ که کاملاً مشابه ساختار چابازیت است، در تمامی نمونه‌ها به وضوح مشاهده می‌شود که خود حاکی از سنتز موفقیت‌آمیز ساختار بلوری SAPO-34 می‌باشد [۸، ۲۳-۲۵]. تفاوت اصلی در الگوی این سه نمونه، شدت پیک‌های شاخص است که از تفاوت در بلورینگی محصولات حاصل شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ایجاد اختلاط 300 rpm در فرآیند تبلور سبب افزایش شدت پیک‌های شاخص SAPO-34 نسبت به حالت ساکن شده و افزایش اختلاط از 300 به 600 rpm منجر به کاهش آنها شده است. میزان بلورینگی نسبی نمونه‌ها بر اساس ارتفاع پیک شاخص در $2\theta = 9.5^\circ$ محاسبه شده است. اندازه کریستال‌ها نیز با استفاده از فرمول شرر اندازه‌گیری شد. نتایج بصورت خلاصه در شکل ۴ آورده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده

می‌شود میزان بلورینگی نسبی برای کاتالیست‌های ZnAPSO-34(0-48)، ZnAPSO-34(300-48) و ZnAPSO-34(600-48) به ترتیب برابر $۴۹/۲$ ، ۱۰۰ و $۳۴/۵$ می‌باشد. بعلاوه اندازه کریستال‌های ZnAPSO-34(0-48)، ZnAPSO-34(300-48) و ZnAPSO-34(600-48) که از رابطه‌ی شرر محاسبه شده‌اند نیز به ترتیب $۱۷/۴$ ، $۲۸/۵$ و $۱۸/۸$ نانومتر می‌باشند. میزان بلورینگی نسبی و همچنین اندازه کریستال‌ها می‌تواند تحت تأثیر شرایط سنتز از جمله میزان اختلاط در حین فرآیند کریستالیزاسیون باشد؛ به این ترتیب که ایجاد اختلاط ۳۰۰ rpm منجر به افزایش بلورینگی نسبی و افزایش اندازه کریستال‌های ZnAPSO-34 شده است. از طرفی افزایش میزان اختلاط از ۳۰۰ به ۶۰۰ rpm منجر به کاهش بلورینگی نسبی و همچنین اندازه کریستال‌ها شده است. این پدیده می‌تواند به این علت باشد که ایجاد اختلاط کم نسبت به حالت بدون اختلاط، دسترسی کریستال‌ها و هسته‌های آماده رشد را به مواد موجود در ژل افزایش داده و منجر به تشکیل بهتر ساختار کریستالی و همچنین افزایش میزان بلورینگی محصولات شده است. اما از طرفی ایجاد اختلاط زیاد در مدت زمان کریستالیزاسیون ۴۸ ساعت می‌تواند سبب شکسته شدن و انحلال برخی از کریستال‌ها و هسته‌های آماده رشد شده باشد که نتیجه آن را در کاهش شدت پیک‌های شاخص SAPO-34 مشاهده می‌کنیم. بنابراین با توجه به بلورینگی بالا و اندازه‌ی کریستال‌های نسبتاً مناسب نمونه‌ی ZnAPSO-34(300-48)، انتظار می‌رود این کاتالیست نتایج مطلوبی را در فرآیند کاتالیستی تبدیل متانول به الفین‌های سبک از خود نشان دهد. در پیک‌های مربوط به آنالیز XRD نمونه‌ها، هیچ پیک قابل توجهی از فلز روی مشاهده نشده است. این امر می‌تواند به دلیل پخش بسیار بالای این فلز بر سطح کاتالیست و یا ورود یکنواخت آن به درون ساختار بلوری SAPO-34 باشد. دلیل دیگر مشاهده نشدن پیک‌های مربوط به فلز روی در الگوی XRD، می‌تواند میزان بسیار کم آن در ژل سنتزی باشد.



شکل ۳- آنالیز XRD کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: (الف) ZnAPSO-34 (0-48)، (ب) ZnAPSO-34 (300-48) و (ج) ZnAPSO-34 (600-48).



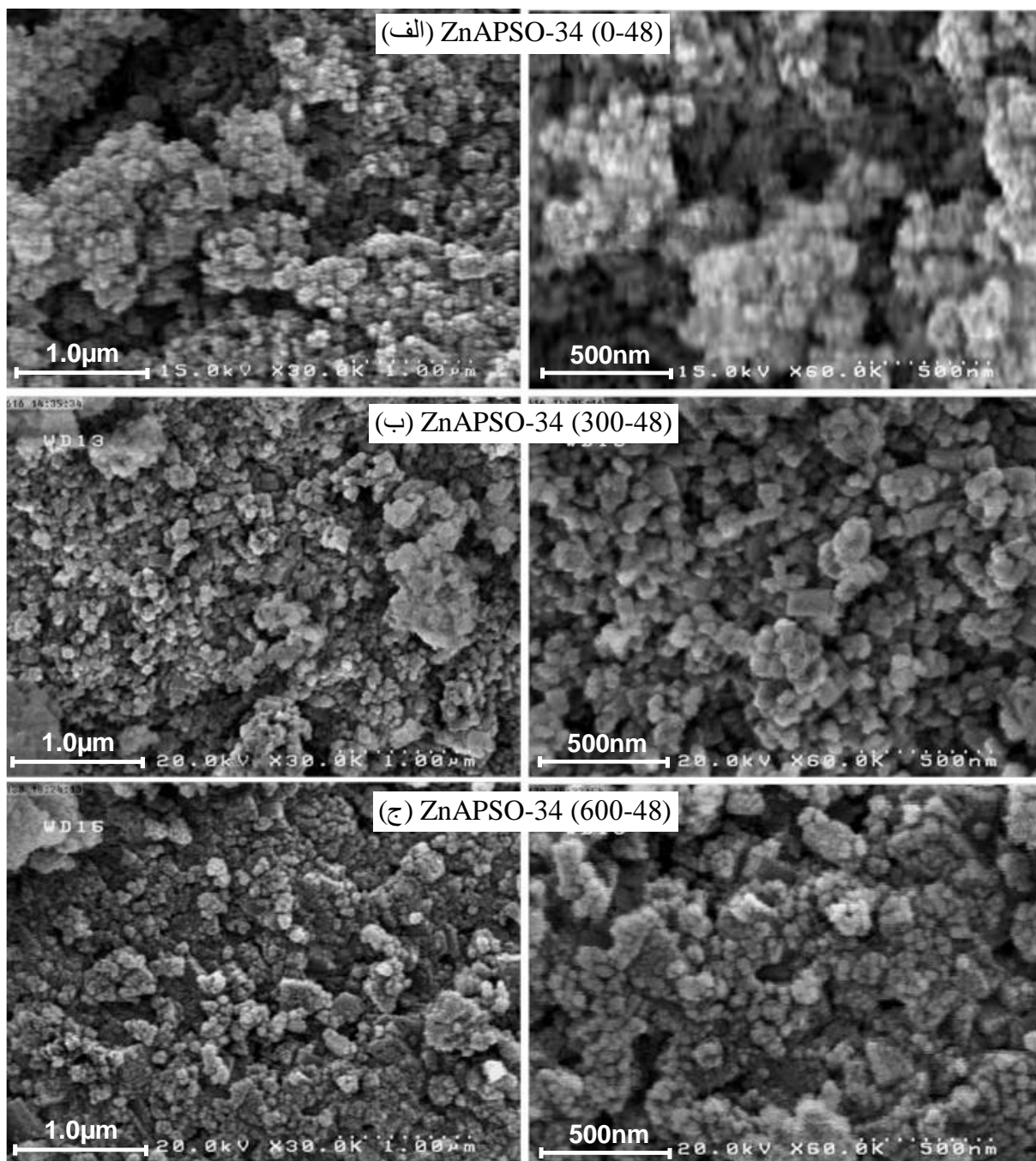
شکل ۴- آنالیز ساختاری کاتالیست‌های سنتزی نانوساختار: ZnAPSO-34 (0-48)، ZnAPSO-34 (300-48) و ZnAPSO-34 (600-48).

۳-۱-۲ آنالیز FESEM کاتالیستهای نانوساختار

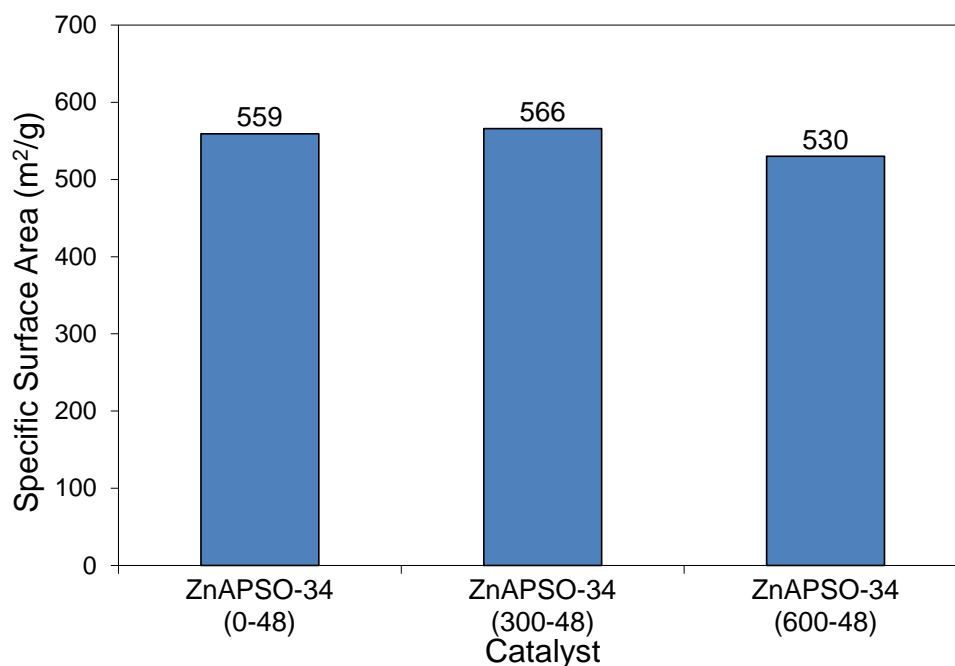
مورفولوژی و اندازه ذرات کاتالیست های نانو ساختار ZnAPSO-34 سنتز شده با استفاده از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مورد بررسی قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۵ نیز مشاهده می شود، تمامی نمونه ها حاوی اندازه ذرات بسیار ریزی در محدوده ی نانو می باشند. ذرات به دست آمده در مقیاس نانو یکنواخت بوده و دارای سطوح خارجی زبر و شکل کروی غیرمنظمی می باشند. این تغییرات مورفولوژی نشان می دهد که ایجاد اختلاط در این زمان سنتز نقش بسیار مهمی را در کنترل شکل و اندازه ی نانو ذرات ZnAPSO-34 ایفا می کند و با ایجاد اختلاط می توان کنترل بهتری را بر روی رشد کریستال های محصول ایجاد کرد. از طرفی مشاهده می شود که ایجاد اختلاط ۳۰۰ rpm نسبت به حالت ساکن سبب یکنواخت تر شدن شکل و اندازه ذرات، و همچنین افزایش اندکی در اندازه آنها شده است. در ادامه افزایش میزان اختلاط rpm ۶۰۰ سبب کاهش اندازه ذرات شده و تا حدودی از نظم آنها نیز کاهیده است. این نتایج در توافق کامل با نتایج حاصل از آنالیز XRD مربوط به این نمونه ها نیز می باشد. همچنین نمونه ای که با اختلاط کم ۳۰۰ rpm سنتز شده بود، دارای توزیع اندازه ذرات باریک تری نسبت به دو نمونه دیگر می باشد.

۳-۱-۳ آنالیز سطح ویژه BET کاتالیستهای نانوساختار

نتایج مربوط به آنالیز BET در شکل ۶ نشان داد که مساحت سطح نمونه هایی که در مدت زمان ۴۸ ساعت و در شرایط مختلف بدون اختلاط و تحت اختلاط های ۳۰۰ و ۶۰۰ rpm سنتز شده اند، به ترتیب ۵۵۹، ۵۶۶ و ۵۳۰ m²/gr می باشد. این نتایج نشان دهنده ی سطح بسیار بالای این کاتالیست ها می باشد. همچنین مشخص است که نمونه ای که با اختلاط کم سنتز شده بود نسبت به نمونه های دیگر دارای سطح بیشتری می باشد. نتایج آنالیز BET در تطابق کامل با آنالیز XRD و بلورینگی نسبی نمونه ها می باشد.



شکل ۵- آنالیز FESEM کاتالیستهای نانوساختار سنتزی: (الف) ZnAPSO-34 (0-48)، (ب) ZnAPSO-34 (300-48) و (ج) ZnAPSO-34 (600-48).
48)

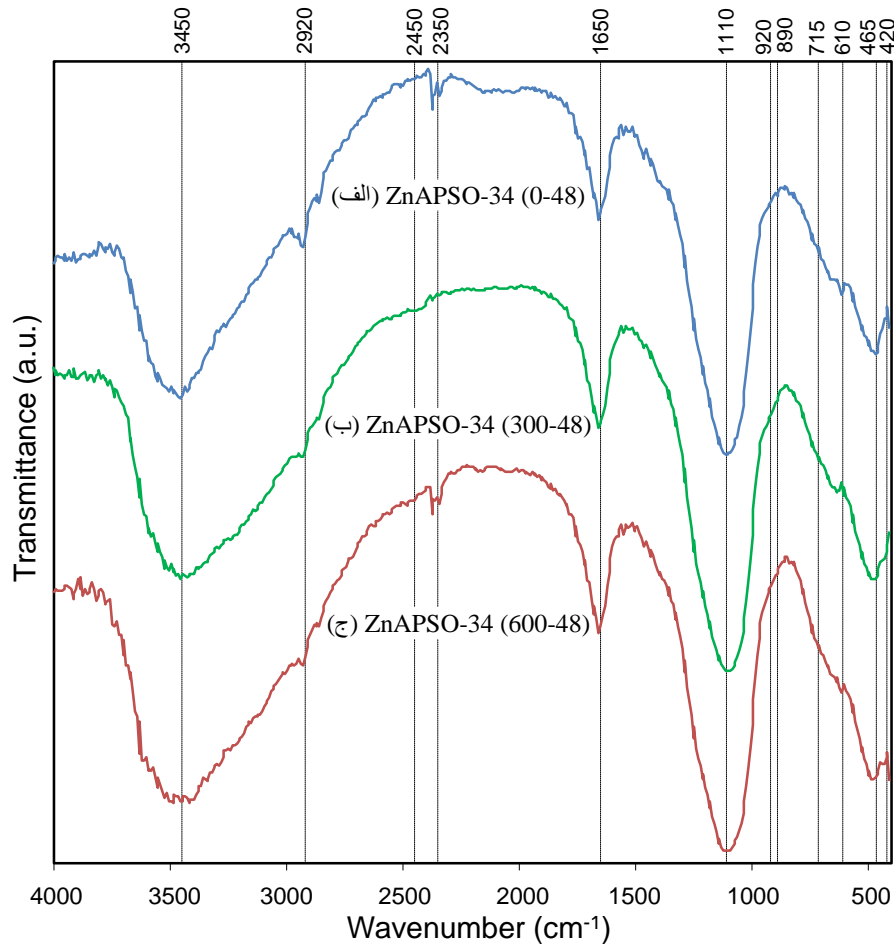


شکل ۶- آنالیز سطح مخصوص کاتالیستهای نانو ساختار سنتزی: ZnAPSO-34 (0-48)، ZnAPSO-34 (300-48) و ZnAPSO-34 (600-48).

۳-۴ آنالیز FTIR کاتالیستهای نانو ساختار

نتایج حاصل از طیف سنجی FTIR نمونه‌های سنتز شده در شکل ۷ نشان داده شده است. ارتعاشات ساختاری در ۴۶۵، ۵۳۰، ۶۴۶، ۷۱۵، ۷۴۰ و 1120 cm^{-1} خصوصیات ساختار چابازیت (Chabazite) (زئولیت طبیعی با ساختار CHA) را نشان می‌دهند [۲۶]. از طرفی نشان داده شده است که وارد کردن فلزات واسطه به درون ساختار، ممکن است منجر به برهم‌کنش گونه‌های فلزی واسطه با چهره‌های TO4 شده و سبب تغییر مکان کمی در موقعیت پیک‌های طیف‌های FTIR شود [۲۷]. با توجه به این پیک‌ها مشخص است که هیچ پیک بارزی از فاز آمورف (۳۶۵، ۵۲۰، ۶۱۸ و 785 cm^{-1}) وجود ندارد [۲۸]. بنابراین پیک‌های مشخصه فاز زئولیتی SAPO-34 که سیگنال‌های مناسب در حدود ۴۶۵، ۶۴۶ و 1100 cm^{-1} دارد، سنتز موفقیت‌آمیز این فاز زئولیتی را اثبات می‌کند که به خوبی در توافق با نتایج مربوط به آنالیز XRD نمونه‌ها نیز می‌باشد. پیک به‌دست آمده در حدود 1100 cm^{-1} متعلق به کشش نامتقارن O-P-O است و پیک در 715 cm^{-1} متعلق به کشش متقارن O-P-O است [۲۹، ۲۸]. در طیف حاصل از طیف نگاری مادون قرمز یک پیک بارز شاخص در 1650 cm^{-1} وجود دارد که نشان دهنده-ی آب جذب شده به صورت فیزیکی است [۳۰-۳۲]. این پیک ناشی از ارتعاشات خمشی گروه عاملی هیدروکسیل است. همچنین تمامی نمونه‌ها دارای پیک بسیار پهنی در ناحیه 3700 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} هستند که مربوط به گروه‌های هیدروکسیل بوده و حاکی از جذب میزان قابل توجهی آب و انواع پیوند هیدروکسیل بین گروه O-H و اتم اکسیژن پل است [۳۳]. حضور این کشش‌های بزرگ در نمونه‌ای که مراحل خشک کردن و تکلیس را سپری کرده است، بیانگر این موضوع است که کاتالیست تولیدی فعالیت سطحی بسیار بالایی دارد و با توجه به حضور سایت‌های اسیدی فراوان روی سطح آن، تمایل بسیاری برای جذب و انجام واکنش شیمیایی دارد. همان‌طور که پیش‌تر در قسمت نتایج حاصل از آنالیز XRD نیز بیان شد، به دلیل مقدار

کم فلز و پخش بسیار مناسب آن، هیچ پیک شاخصی از گونه‌هایی که در ساختارشان فلز روی وجود داشته باشد دیده نشد. لازم به ذکر است که پیک‌های کوچک در حدود 2350 و 2450 cm^{-1} را می‌توان به جذب سطحی گونه‌هایی مانند منوکسید کربن و دی‌اکسید کربن محیط نسبت داد [۳۴-۳۶].



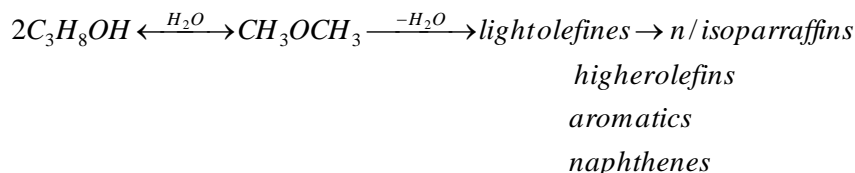
شکل ۷- آنالیز FTIR کاتالیست‌های نانوساختار سنتزی: (الف) ZnAPSO-34 (0-48)، (ب) ZnAPSO-34 (300-48) و (ج) ZnAPSO-34 (600-48).

۳-۲ ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار در تبدیل متانول به الفین‌های سبک

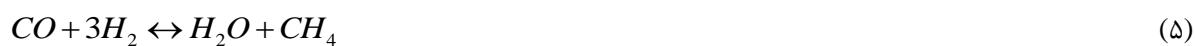
۳-۲-۱ اثر دما و همزدن روی تبدیل متانول و توزیع محصولات

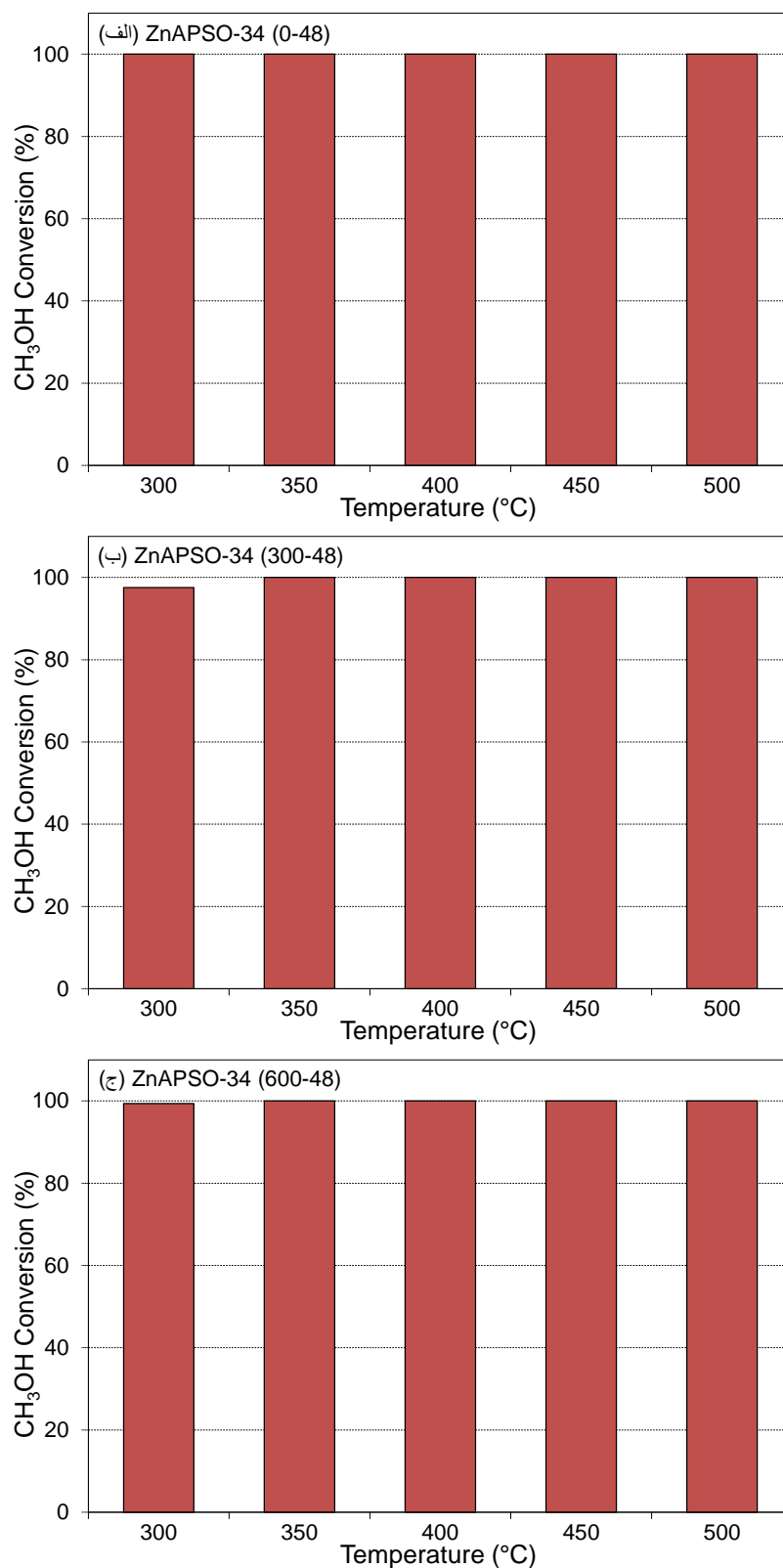
کاتالیست‌های ZnAPSO-34 در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک در محدوده‌ی دمایی بین 300°C و 500°C و با گام‌های افزایشی 50°C مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۸ نمودار تبدیل متانول بر روی کاتالیست‌های ZnAPSO-34 سنتز شده بر حسب دما را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، تبدیل کامل متانول از دمای 300°C آغاز شده و افزایش دمای فرآیند و میزان اختلاط در مرحله کریستالیزاسیون تاثیری بر آن ندارد.

محصولات اصلی در فرآیند MTO، اتیلن و پروپیلن هستند. اما علاوه بر این محصولات، محصولات جانبی مانند متان، دی‌متیل اتر (DME)، مقدار اندکی هیدروکربن اشباع شده مانند اتان و پروپان و یا گونه‌های سنگین تر (C_4^+) وجود دارد. واکنش تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها را می‌توان بصورت زیر خلاصه کرد:



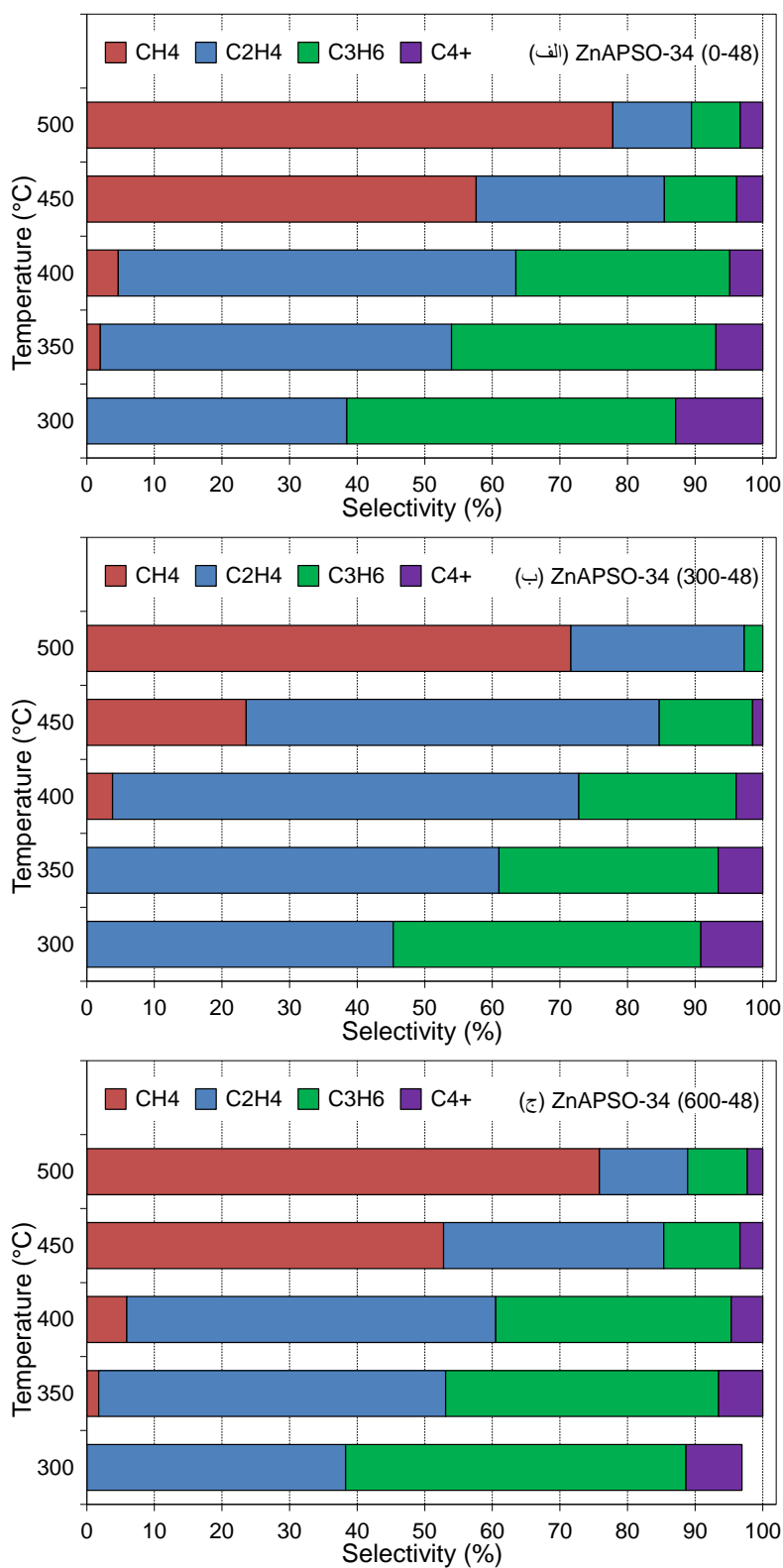
در فرآیند MTO، متانول به DME تبدیل شده و مخلوط بدست آمده شامل متانول، DME و آب است که در حالت تعادل بوده و در مرحله بعد به الفین‌های سبک تبدیل می‌شوند. شکل ۹ توزیع محصولات فرآیند MTO را بر روی کاتالیست‌های سنتز شده برحسب دما نشان می‌دهد. به‌وضوح مشاهده می‌شود که برای هر سه نمونه با افزایش دمای فرآیند، ابتدا روند تولید اتیلن صعودی است و تا یک دمای معین ادامه دارد. در ادامه پس از رسیدن به بیش‌ترین انتخاب‌پذیری اتیلن، با افزایش دما انتخاب‌پذیری اتیلن کاهش می‌یابد. همچنین برای هر سه نمونه، انتخاب‌پذیری پروپیلن در دمای $300^\circ C$ بیشترین مقدار خود را داشته و با افزایش دمای فرآیند این مقدار به صورت پیوسته کاهش پیدا می‌کند. یکی از مهم‌ترین محصولات جانبی فرآیند MTO، متان می‌باشد. معمولاً تولید متان در دماهای پایین‌ناچیز بوده و با افزایش دما، افزایش می‌یابد و در دمای $500^\circ C$ به بیشترین مقدار خود می‌رسد. دلیل اصلی افزایش متان در فرآیند MTO با افزایش دما، افزایش واکنش‌های کراکینگ است. یک مکانیزم ممکن که در این حالت می‌تواند برای تولید متان در فرآیند MTO مطرح شود، به صورت زیر می‌باشد:





شکل ۸- اثر دما و همزدن در تبدیل متانول روی کاتالیستهای نانوساختار سنتزی: (الف) ZnAPSO-34 (0-48)، (ب) ZnAPSO-34 (300-48) و (ج) ZnAPSO-34 (600-48)

میزان متان تولیدی در نمونه (300-48) ZnAPSO-34 نسبت به نمونه‌های دیگر کمتر می‌باشد. از دیگر محصولات جانبی تولید شده می‌توان به C_4^+ اشاره کرد. روند تولید این محصول برخلاف روند مشاهده شده برای تولید متان است. بطوریکه با افزایش دمای فرآیند، مقدار C_4^+ تولید شده کاهش می‌یابد. یک تفسیر برای افزایش انتخاب‌پذیری اتیلن با افزایش دما، کاهش انتخاب‌پذیری پروپیلن و بوتن است. پروپیلن و بوتن می‌توانند به راحتی الیگومره شده و این الیگومره‌های بزرگ‌تر می‌توانند در قفس‌های ZnAPSO-34 به دام افتند و با افزایش دما به اتیلن شکسته شوند. کاهش انتخاب‌پذیری اتیلن در دماهای بالا نیز می‌تواند به دلیل افزایش متان تولید شده باشد. دلیل دیگر برای کاهش میزان پروپیلن تولیدی با افزایش دما می‌تواند افزایش سرعت فضایی در اثر افزایش حجم گاز، با افزایش دما باشد. افزایش دما می‌تواند سبب افزایش سرعت فضایی و کاهش زمان ماند مولکول‌ها درون حفرات شود که می‌تواند موجب انتقال محصولات به سمت محصولات سبک‌تر شود [۳۷]. بازده کم الفین-های سبک در دمای $500^{\circ}C$ می‌تواند به دلیل تولید هیدروکربن‌های اشباع‌شده (عموماً متان) باشد. دلیل کاهش C_4^+ با افزایش دما نیز می‌تواند شکسته شدن این محصول در دماهای بالا و تبدیل به اتیلن باشد. بیشترین مقدار الفین‌های سبک تولید شده در این فرآیند در دمای $400^{\circ}C$ می‌باشد. این نتایج بیانگر این است که این کاتالیست‌ها برای تبدیل متانول به الفین‌های سبک در دمای $400^{\circ}C$ ، دارای کیفیت مطلوبی بوده و نویدبخش کاتالیستی با انتخاب‌پذیری و طول عمر مناسبی در فرآیند MTO است. در هر دمای بررسی شده توزیع محصولات برای هر سه نمونه تقریباً تا دمای $400^{\circ}C$ درجه سانتی‌گراد یکسان است. در دماهای بالاتر از $400^{\circ}C$ درجه سانتی‌گراد کاتالیست‌های سنتز شده در شرایط بدون اختلاط و اختلاط با دور 600 rpm مستعد تشکیل متان می‌باشند.



شکل ۹- اثر دما و همزدن در توزیع محصولات روی کاتالیستهای نانوساختار سنتزی: (الف) ZnAPSO-34 (0-48)، (ب) ZnAPSO-34 (300-48) و (ج) ZnAPSO-34 (600-48)

۳-۲-۲ بررسی پایداری کاتالیستهای نانوساختار سنتزی

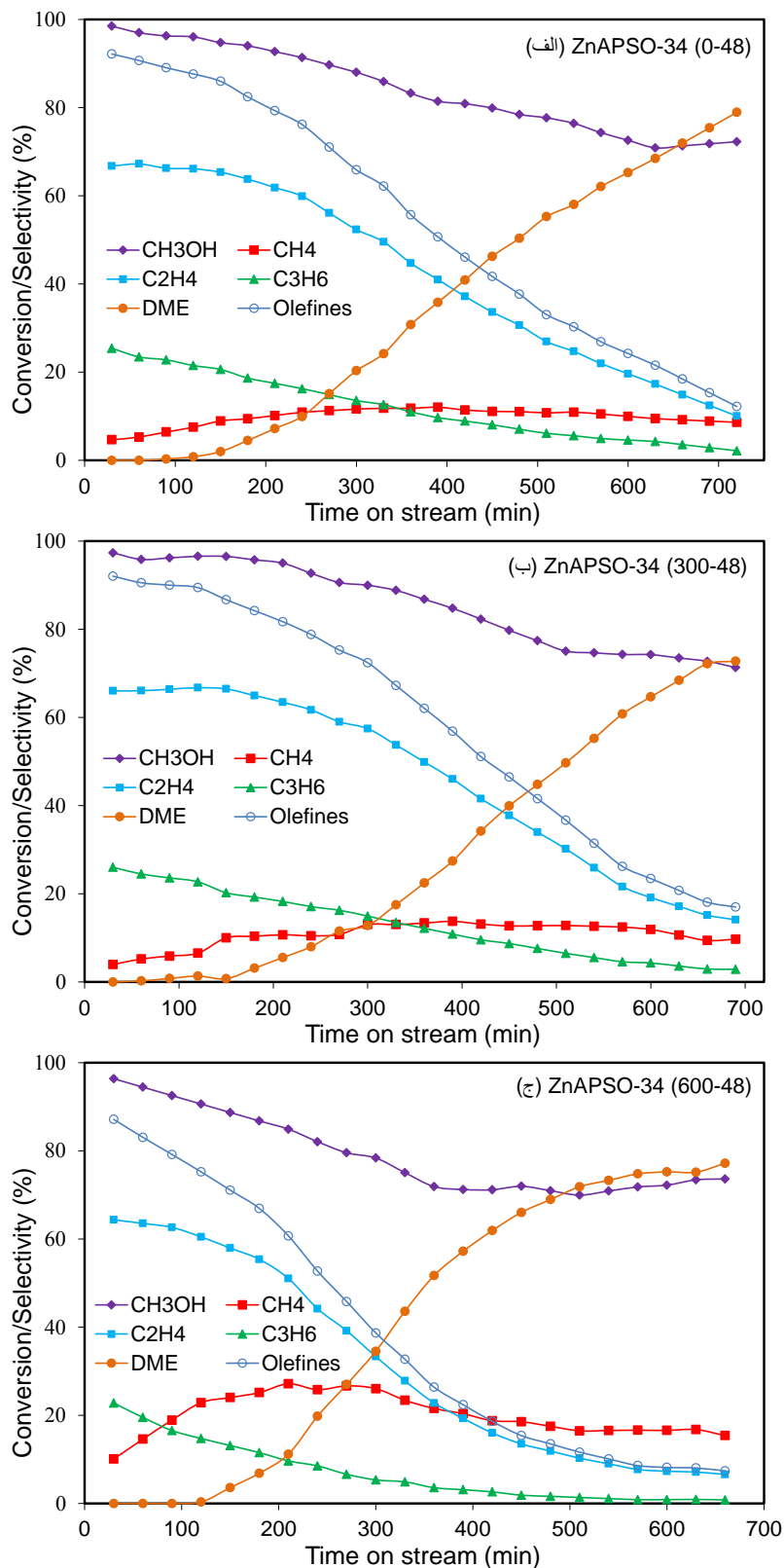
یکی از مهم‌ترین مسائل در فرآیند MTO انتخاب‌پذیری الفین‌ها می‌باشد. اما از طرفی طول عمر کاتالیست مربوطه و تولید محصولات جانبی متناسب با شرایط واکنش را نمی‌توان نادیده گرفت. طول عمر کاتالیست به طور چشمگیری کارایی کاتالیست را تحت تأثیر قرار داده و یکی از عواملی است که تعیین‌کننده اقتصاد فرآیند MTO می‌باشد. شکل ۱۰ نمودار پایداری کاتالیست‌های سنتز شده را در فرآیند MTO و در دمای بهینه 400°C نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل نیز مشاهده می‌شود، در هر سه نمونه با گذشت زمان، میزان درصد تبدیل خوراک و انتخاب‌پذیری الفین‌های سبک کاهش یافت. از طرفی با گذشت زمان میزان تولید متان و DME افزایش یافت. محققین نشان داده‌اند که تبدیل متانول به DME بر روی سایت‌های اسیدی ضعیف و تبدیل DME بر روی سایت‌های اسیدی قوی انجام می‌شود. تشکیل کک بر روی سایت‌های اسیدی قوی منجر به غیرفعال شدن واکنش تبدیل DME به الفین‌ها می‌شود [۳۸]. افزایش میزان متان و DME تولید شده، نشان دهنده رسوب کک بر روی سایت‌های اسیدی کاتالیست و انسداد حفرات با افزایش زمان فرآیند MTO است [۳۹]. با توجه به نمودارهای پایداری مشخص است کاتالیستی که با اختلاط کم سنتز شده است دارای پایداری بیشتری نیز می‌باشد. این میزان پایداری را می‌توان به ساختار مناسب کریستالی و اندازه ذرات کوچکتر آن نسبت داد. در نمونه‌ای که با توان بالاتر اختلاط سنتز شده است، نرخ تولید DME دارای شیب تندتری می‌باشد که بیانگر رسوب بیشتر کک بر روی سایت‌های فعال آن است که سبب کاهش دسترسی DME تولید شده به سایت‌های اسیدی قوی می‌شود. کاهش تولید الفین‌ها در این نمونه با گذشت زمان نیز مؤید این موضوع می‌باشد. هم‌چنین در این نمونه به علت کریستالیزاسیون مجدد و شکسته شدن کریستال‌های با اندازه بزرگ‌تر، کریستال‌های با ساختار ناقص و لبه‌های ناقص زیاد می‌باشد که باعث تولید مقادیر زیادی DME شده است.

۴- نتیجه گیری

سنتز هیدروترمال کاتالیست ZnAPSO-34 در شرایط همزده و دور همزن به شدت بر روی بلورینگی و مورفولوژی تاثیرگذار بود. با سنتز به روش هیدروترمال همزده در ابتدا بلورینگی افزایش یافت و با افزایش بیشتر دور همزن، کریستالیزاسیون مجدد اتفاق افتاد و در نتیجه بلورینگی کاهش یافت. با به کارگیری توان مناسب همزن، نانوذرات کاتالیست SAPO-34 با مورفولوژی تقریباً کروی شکل و با توزیع اندازه ذرات یکنواخت تولید شد. کاتالیست سنتز شده در دور ۳۰۰ rpm به علت بلورینگی بالا دارای بیشترین سطح ویژه بود. کاتالیست (300-48) ZnAPSO-34 دارای پایداری بیشتری نسبت به سایر نمونه‌های سنتزی بود و هم‌چنین محصول نامطلوب متان در این کاتالیست کمتر تشکیل شد.

۵- تشکر و قدردانی

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



شکل ۱۰- پایداری کاتالیستهای نانوساختار سنتزی: (الف) ZnAPSO-34 (0-48)، (ب) ZnAPSO-34 (300-48) و (ج) ZnAPSO-34 (600-48).

۶-مراجع

- [1] E. Aghaei and M. Haghghi, *Powder Technology*, **269** (2015), 358-370.
- [2] M. Charghand, M. Haghghi, S. Saedy and S. Aghamohammadi, *Advanced Powder Technology*, **25** (2014), 1728-1736.
- [3] M. Charghand, M. Haghghi and S. Aghamohammadi, *Ultrasonics Sonochemistry*, **21** (2014), 1827-1838.
- [4] J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas and M. Ojeda, *Applied Catalysis A: General*, **192** (2000), 85-96.
- [5] P. Sadeghpour and M. Haghghi, *Particuology*, **19** (2015), 69-81.
- [6] S. Aghamohammadi and M. Haghghi, *Chemical Engineering Journal* **264** (2015), 359-375.
- [7] M. Popova, C. Minchev and V. Kanazirev, *Applied Catalysis A: General*, **169** (1998), 227-235.
- [8] M.A. Djieugoue, A.M. Prakash and L. Kevan, *Journal of Physical Chemistry B*, **104** (2000), 6452-6461.
- [9] J.F. Denayer, L.I. Devriese, S. Couck, J. Martens, R. Singh, P.A. Webley and G. Baron, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008), 16593-16599.
- [10] 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.
- [11] Z. Yan, B. Chen and Y. Huang, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **35** (2009), 49-60.
- [12] S. Aghamohammadi, M. Haghghi and M. Charghand, *Materials Research Bulletin*, **50** (2014), 462-475.
- [13] E. Aghaei and M. Haghghi, *Journal of Porous Materials*, **22** (2015), 187-200.
- [14] P. Sadeghpour and M. Haghghi, *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, **34** (2015), 11-27.
- [15] M. Hartmann and L. Kevan, *Chemical reviews*, **99** (1999), 635-664.
- [16] J.P. Lourenço, M.F. Ribeiro, C. Borges, J. Rocha, B. Onida, E. Garrone and Z. Gabelica, *Microporous and Mesoporous Materials*, **38** (2000), 267-278.
- [17] D. Escalante, B. Méndez, G. Hernández, C.M. López, F.J. Machado, J. Goldwasser and M.M. Ramírez de Agudelo, *Catalysis Letters*, **47** (1997), 229-233.
- [18] I. Güray, J. Warzywoda, N. Baç and A. Sacco, *Microporous and Mesoporous Materials*, **3** (1999), 241-251.
- [19] M. Ocelli, G. Schwering, C. Fild, H. Eckert, A. Auroux and P. Iyer, *Microporous and Mesoporous Materials*, **34** (2000), 15-22.
- [20] C.-Y. Mou and H.-P. Lin, *Pure and Applied Chemistry*, **72** (2000), 137-146.

- [21] S. Aruna, S. Tirosh and A. Zaban, *Journal of Materials Chemistry*, **10** (2000), 2388-2391.
- [22] N. Yamasaki, Q. Feng and X. Lan, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **28** (1997), 33-37.
- [23] Z. Zhu, M. Hartmann and L. Kevan, *Chemistry of materials*, **12** (2000), 2781-2787.
- [24] Y.-J. Lee, S.-C. Baek and K.-W. Jun, *Applied Catalysis A: General*, **329** (2007), 130-136.
- [25] L. Ye, F. Cao, W. Ying, D. Fang and Q. Sun, *Journal of Porous Materials*, **18** (2011), 225-232.
- [26] Z. Lu, B. Jennifer, C. Donghan, N. Heng-Yong and H. Yining, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (2011), 22309-22319.
- [27] S. Ashtekar, S.V.V. Chilukuri and D.K. Chakrabarty, *The Journal of Physical Chemistry*, **98** (1994), 4878-4883.
- [28] J. Tan, Z. Liu, X. Bao, X. Liu, X. Han, C. He and R. Zhai, *Microporous and Mesoporous Materials*, **53** (2002), 97-108.
- [29] G. Liu, P. Tian, J. Li, D. Zhang, F. Zhou and Z. Liu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **111** (2008), 143-149.
- [30] S.M. Sajjadi, M. Haghghi, A. Alizadeh Eslami and F. Rahmani, *J Sol-Gel Sci Technol*, **67** (2013), 601-617.
- [31] S. Aghamohammadi, M. Haghghi and S. Karimipour, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13** (2013), 4872-4882.
- [32] S. Saedy, M. Haghghi and M. Amirkhosrow, *Particuology*, **10** (2012), 729-736.
- [33] K.-H. Schnabel, R. Fricke, I. Girnus, E. Jahn, E. Loffler, B. Parlitz and C. Peuker, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **87** (1991), 3569-3574.
- [34] Z. Jamalzadeh, M. Haghghi and N. Asgari, *Front. Environ. Sci. Eng.*, **7** (2013), 365-381.
- [35] R. Khoshbin, M. Haghghi and N. Asgari, *Materials Research Bulletin*, **48** (2013), 767-777.
- [36] M. Parvas, M. Haghghi and S. Allahyari, *Environmental Technology*, **35** (2014), 1140-1149.
- [37] D.C. Clarence, *Catalysis Reviews*, **25** (1983), 1-118.
- [38] Y. Hirota, K. Murata, M. Miyamoto, Y. Egashira and N. Nishiyama, *Catalysis Letters*, **140** (2010), 22-26.

[۳۹] طیبہ سوری، محمد حقیقی، سوگند آقامحمدی، سنتز غربال مولکولی SAPO-34 نانوساختار با بکارگیری قالب ترکیبی TEA و MOR با نسبت متغیر جهت استفاده در تبدیل متانول به اتیلن و پروپیلن، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، جلد ۸ شماره ۲۸ (۱۳۹۲) صفحات ۴۱-۵۶.

