

# بررسی اثر نوع تمپلیت کاتالیست H-SAPO-34 بر تبدیل متانول به الفین‌های سبک

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱۱/۱۱ ؛ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۱۰/۲۵

پژوهش نفت

سال بیست و یکم  
شماره ۶۸  
صفحه ۴۴-۵۳، ۱۳۹۰

لاله شیرازی<sup>۱\*</sup>، انسیه گنجی بابا خانی<sup>۱</sup>، زهرا طاهری<sup>۲</sup>

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز، واحد تبدیلات گازی

۲- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی - پتروشیمی، واحد مواد افزودنی

Shirazil@ripi.ir

## چکیده

در این تحقیق اثر نوع تمپلیت بر عملکرد کاتالیستی SAPO-34 در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک در دماهای مختلف بررسی شد. کاتالیست‌ها به روش هیدروترمال و با استفاده از تمپلیت مورفولین، تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید و دی پروپیل آمین، با ترکیب مولی  $1Al_2O_3:1P_2O_5:0.6 SiO_2:2 Template:50 H_2O$  سنتز شدند و با استفاده از آنالیزهای  $NH_3$ -XRD، SEM، TGA-DTA و TPD مشخصات آنها ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که نوع تمپلیت بر ویژگی کاتالیست نهایی شامل اندازه کریستال، مورفولوژی، کریستالینیتی و خلوص اثر گذاشته و استفاده از مورفولین به عنوان تمپلیت منجر به تولید کریستال‌هایی با اندازه بزرگ‌تر نسبت به سایر تمپلیت‌ها می‌شود. واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک در مجاورت کاتالیست H-SAPO-34 با تمپلیت‌های مختلف در دمای  $250-450^\circ C$ ، فشار اتمسفر و  $WHSV=1 hr^{-1}$  بررسی شد. نتایج آزمایشات راکتوری نشان داد که تمام کاتالیست‌ها فعالیت و توزیع محصول واکنش نسبتاً مشابهی داشتند. همچنین کاتالیست حاصل از تمپلیت مورفولین کمترین طول عمر را دارد.

واژه‌های کلیدی: SAPO-34، متانول، الفین، مورفولین، تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید، دی پروپیل آمین

## مقدمه

SAPO-34، یک غوبال مولکولی سیلیکو آلومینو فسفاتی منفذ کوچک با ساختار CHA است که در واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک عملکرد کاتالیستی بسیار مناسبی دارد. این کاتالیست گزینش‌پذیری بسیار بالایی (۹۰٪) برای تولید الفین‌های سبک ( $C_2=C_4$ ) با تبدیل تقریباً ۹۹٪ متانول از خود نشان می‌دهد که علت این عملکرد به اسیدیته متوسط، شکل گزینی به واسطه داشتن منافذ کوچک ورودی و پایداری حرارتی برمی‌گردد [۱-۵].

در سال‌های اخیر، واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک مورد توجه زیادی قرار گرفته است، زیرا یک مرحله کلیدی در مسیر غیر نفتی برای تولید اتیلن و پروپیلن محسوب می‌شود [۶]. بر این اساس، پژوهش در خصوص SAPO-34 به عنوان کاتالیست فرآیند تبدیل متانول به الفین‌های سبک نیز مورد توجه بوده و تلاش‌های بسیاری

(Merck با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪) بودند.

#### ساخت کاتالیست

کاتالیست SAPO-34 به روش هیدروترمال و با استفاده از منابع آلومینیوم ایزوپروپوکساید، اسید فسفریک، فیومد سیلیکا و تمپلیت (مورفولین، تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید و دی پروپیل آمین) سنتز شد [۱۴]. مرحله اول هیدرولیز ایزوپروپوکساید بود. مقدار مشخصی از آلومینیوم ایزوپروپوکساید (۹۸٪) با آب مقطر مخلوط شده و تا دمای °C ۸۰ حرارت داده شد تا هیدرولیز به سرعت انجام شود. هیدرولیز در طی ۲ ساعت تحت هم‌زدن شدید کامل شد و یک ژل سفید همگن حاصل شد. ایزوپروپیل الکل محصول هیدرولیز است. سپس اسید فسفریک ۸۵٪ به صورت قطره‌ای طی ۵ دقیقه به این ژل سفید در حال هم‌زدن افزوده شد. این مخلوط A نامیده شد. تمپلیت با مقدار مشخص فیومد سیلیکا ۹۵٪ مخلوط شده و حدود ۲ ساعت هم‌زده شد تا یک مخلوط همگن با نام B، ایجاد شود. مخلوط B به A در حال هم‌زدن اضافه شده و حدود ۲ ساعت هم‌زده شد که در نهایت یک ژل سفید همگن نیمه شفاف به دست آمد. pH ژل نهایی بسته به نوع تمپلیت در حدود ۷-۹ می‌باشد. این ژل در یک اتوکلاو استنلس استیل ۵۰۰ cc ریخته شد و پس از نشت‌گیری سیستم، به مدت ۴۸ ساعت در دمای °C ۲۰۰ و تحت فشار بخار خود محلول قرار داده شد. پس از اتمام زمان سنتز، فاز جامد به وسیله فیلتراسیون تحت خلأ از فاز محلول جدا شده و ۳ بار با آب مقطر شسته شد. سپس در دمای °C ۱۲۰ برای ۲۴ ساعت خشک شد و در °C ۵۵۰ برای ۱۰ ساعت کلسینه گردید. سپس با تبادل یونی با محلول ۲ مولار کلرید آمونیوم در °C ۸۰ به فرم اسیدی تبدیل گردید. پس از آن در °C ۱۲۰ به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و در °C ۵۵۰ برای ۱۰ ساعت کلسینه شد تا به فرم اسیدی H-SAPO-34 تبدیل گردد.

#### آنالیز و شناسایی کاتالیست‌های سنتز شده

برای بررسی فاز بلوری (کریستالی)، شناسایی نوع ساختمان، خلوص فازها و کریستالینیتی محصول نهایی، روش پراش اشعه ایکس XRD استفاده شد. دستگاه پراش

برای بهبود عملکرد کاتالیستی آن انجام شده است. از آنجایی که عملکرد کاتالیستی SAPO-34 به خواص اسیدی آن برمی‌گردد، مطالعه بهینه‌سازی خواص اسیدی و کاتالیستی آن بسیار مفید می‌باشد. مشکل دیگر در ارتباط با این کاتالیست، غیرفعال شدن سریع به دلیل تشکیل کک در طول واکنش و عمر کوتاه آن است [۷-۱۰]. بنابراین، تهیه کاتالیست با مقاومت بالا در برابر تشکیل کک ضروری است. در سنتز SAPO-34، تمپلیت نقش بسیار مهمی به عنوان هدایت‌کننده ساختار، پرکننده فضا و موازنه‌کننده بار دارد. استفاده از تمپلیت‌های مختلف ممکن است روی ترکیب عنصری، ساختار میکروسکوپی وابسته به مکان هندسی و مورفولوژی غربال مولکولی اثر بگذارد. بنابراین عملکرد کاتالیستی و خواص جذب کاتالیست متفاوت می‌شود. از آنجایی که سنتز یک ساختار خاص با تمپلیت‌های آلی متفاوت امکان‌پذیر بوده و به همین ترتیب در حضور یک تمپلیت، بیش از یک غربال مولکولی تولید می‌شود، نقش تمپلیت قابل تأمل است.

آمین‌های آلی زیادی از قبیل TEAOH، TEA، DEA، پیریدین و مورفولین تحت عنوان تمپلیت برای سنتز SAPO-34 استفاده شده است. همچنین در سال‌های اخیر ترکیب تمپلیت‌های مختلف مانند TEAOH و DEA و نیز مورفولین و TEAOH روی سنتز SAPO-34 و عملکرد کاتالیستی در تبدیل متانول به الفین‌های سبک بررسی شده است [۱۱-۱۳]. سنتز غربال‌های مولکولی خالص خیلی مهم است و برای تعیین مشخصات و زمینه کاربرد، اهمیت فراوانی دارد. بنابراین، هدف از انجام این تحقیق تهیه کاتالیست SAPO-34 با استفاده از تمپلیت‌های مختلف، با دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب جهت تبدیل متانول به الفین‌های سبک با ماکزیمم بازده می‌باشد. از روش‌های آنالیز فیزیکی و شیمیایی جهت تعیین ویژگی‌های SAPO-34 سنتز شده، استفاده گردید. همچنین عملکرد کاتالیست در میکرو راکتور مورد بررسی قرار گرفته است.

#### بررسی‌های تجربی

##### مواد

کلیه مواد شیمیایی مصرفی در این مطالعه از نوع خالص

**واکنش کاتالیستی تبدیل متانول به الفین‌های سبک**  
واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک در میکروراکتور بستر ثابت، در فشار اتمسفر و در دمای °C ۲۵۰-۴۵۰ انجام شد. ۱ گرم کاتالیست HSAPO-34 با اندازه‌های ۱-۲ mm در مرکز راکتوری از جنس استنلس استیل (با قطر داخلی ۱ cm و طول ۳۰ cm) ریخته شد و توسط ژاکت الکتریکی لوله‌ای اطراف راکتور گرم شد.

در این واکنش از گاز نیتروژن به منظور احیای کاتالیست، استفاده گردید. شدت جریان نیتروژن ورودی پس از عبور از شیرهای فشارشکن و فشارسنج مربوطه، توسط MFC مدل E5850 ساخت شرکت Brooks، کنترل گردید. شدت جریان متانول مایع نیز توسط یک دوزینگ پمپ مدل H94X ساخت شرکت Milton Roy تنظیم شد. خوراک شامل متانول و آب از قسمت بالای راکتور وارد می‌شود. دمای راکتور توسط یک ژاکت الکتریکی مجهز به یک کنترلر (PID)، در محدوده مورد نظر جهت انجام واکنش تنظیم می‌شود. فشار سیستم نیز توسط یک رگلاتور Back pressure، تنظیم می‌گردد. فاز گاز خروجی جهت آنالیز به یک دستگاه گاز-کروماتوگراف Agilent مدل ۶۸۹۰ ساخت کشور آمریکا که به صورت online به راکتور متصل است، فرستاده می‌شود.

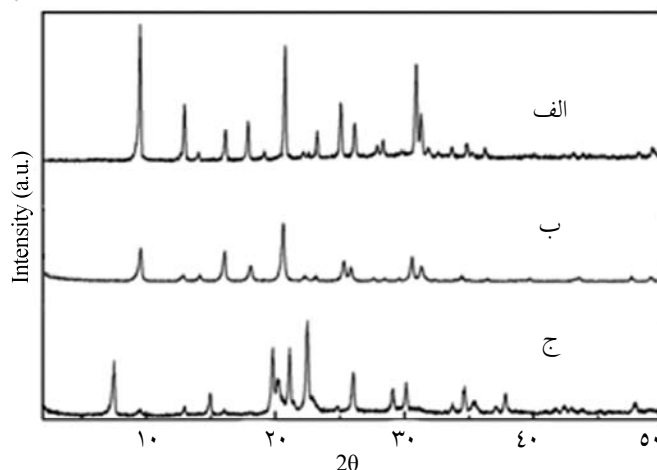
### بحث و نتیجه‌گیری

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه SAPO-34 سنتز شده با تمپلیت‌های مختلف را نشان می‌دهد.

سنج مدل Philips PW1840 با منبع تابش اشعه x شامل پرتو K $\alpha$  از عنصر Cu به عنوان فلز آند بین طول موج‌های Å 54439/1-54060/1 در ۴۰ kV و ۲۵ mA با فیلتر نیکل مورد استفاده قرار گرفته است. طیف در دامنه  $2\theta = 5^\circ - 50^\circ$  ثبت می‌شود.

با عکس برداری توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM)، مورفولوژی و توزیع اندازه کریستال‌ها تعیین گردید. میکروسکوپ الکترونی از نوع Philips scanning electron microscope (SEM) model XL30 می‌باشد. همچنین دستگاه لایه نشانی طلای مورد استفاده در این تحقیق ساخت شرکت Bal-Tec از کشور سوئیس است. با استفاده از آنالیز TGA/DTA تجزیه حرارتی نمونه‌های سنتز شده انجام شد. جهت انجام این آنالیز از دستگاه Thermal Analyzer Simultaneous مدل STA ۱۶۴۰ استفاده گردید. به منظور انجام این آنالیز، محصول نهایی پس از فیلتراسیون و شستشو، از دمای محیط تا °C ۸۰۰ با شیب °C min<sup>-1</sup> ۱۰ تحت جو هوا با دبی  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  حرارت داده می‌شود.

جهت شناسایی قدرت اسیدی کل و مکان‌های اسید قوی و ضعیف، روش دفع برنامه‌ریزی شده حرارتی (TPD) با استفاده از مولکول آمونیاک انجام گردید. در این روش به منظور بررسی جذب مولکول آمونیاک از دستگاه AMERICAN micrometrics TPD/TPR 2900 استفاده شد. در این دستگاه که مجهز به یک ثبت کننده هدایتی گرما (TCD) است، آنالیز از طریق جذب شیمیایی انجام می‌گیرد.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه SAPO-34 سنتز شده با تمپلیت‌های مختلف (الف) مورفولین (ب) تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید (ج) دی پروپیل آمین

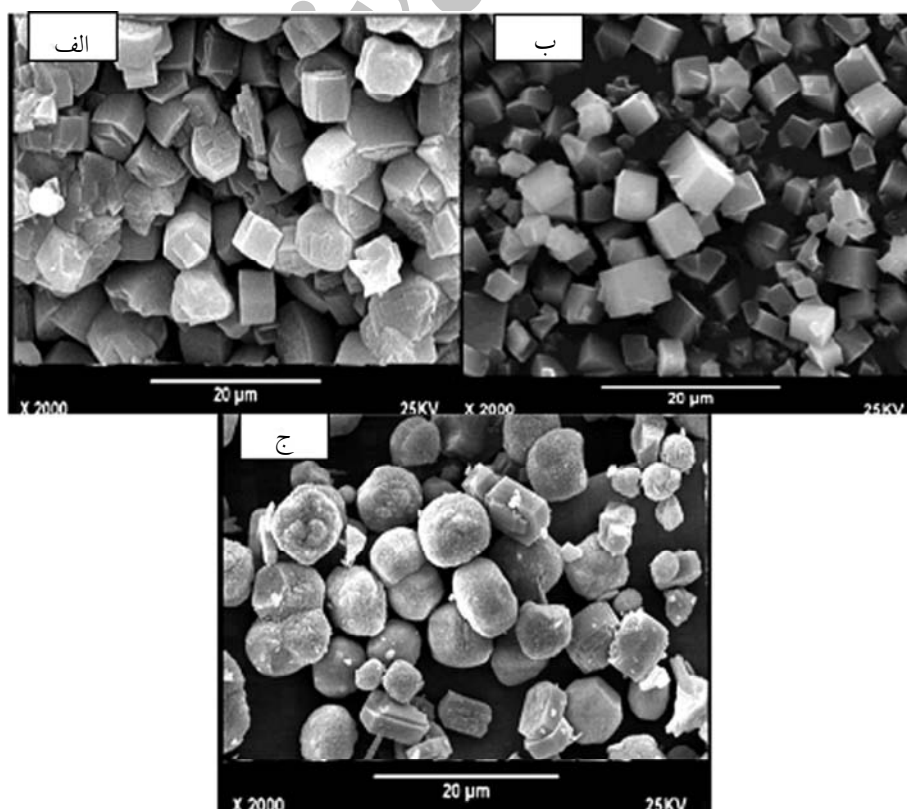
دیده می‌شود تمپلیت‌های آلی که به عنوان هدایت دهنده‌های ساختاری عمل کرده و سبب تسریع فرآیند کریستالیزاسیون می‌شوند، به دلیل سرعت متفاوت رشد کریستال، بر نوع فاز کریستالی و همچنین شکل و اندازه کریستال‌ها مؤثر هستند [۱۷].

مطابق این شکل، وقتی از مورفولین به عنوان تمپلیت استفاده می‌شود، کریستال‌های SAPO-34 به شکل مکعب مستطیل و مکعب مربع، با اندازه متوسط  $5-6 \mu\text{m}$  با توزیع یکنواخت حاصل می‌شود. نمونه سنتز شده با TEAOH شکل نامنظم‌تری نسبت به قبلی دارد و با اندازه ذره کوچک‌تر در محدوده  $3 \mu\text{m}$ ، تقریباً همان مورفولوژی را نشان می‌دهد. بنابراین استفاده از مورفولین به عنوان تمپلیت منجر به تولید کریستال‌های بزرگ‌تری نسبت به تترااتیل‌آمونیم هیدروکسید گردیده است. در هر دو مورد هیچ‌گونه تجمعی دیده نمی‌شود. نمونه سنتز شده با تمپلیت دی پروپیل آمین، کریستال‌ها گزراگونال سطح با مورفولوژی SAPO-5 را نشان می‌دهد.

در شکل‌های (الف) و (ب) این الگوها، ساختار CHA که در آن شدت و مکان پیک‌های شاخص با نمونه SAPO-34 گزارش شده در مراجع مطابقت دارد [۱۵] بدون حضور فازهای ناخالص دیده می‌شود. در شکل (ب) شدت پیک کاهش یافته است.

افزایش pH مخلوط واکنش بیش از ۹ و نیز استفاده از دی پروپیل آمین به عنوان تمپلیت، منجر به تشکیل فازهای دیگر سیلیکو آلومینو فسفات در حضور SAPO-34 شد (شکل ۲ ج)). نتایج XRD نشان داد که فاز زئولیتی که به عنوان ناخالصی در پیک  $2\theta = 7/6$  ظاهر می‌شود، از نوع SAPO-5 با ساختار AFI است [۱۶]. هرچند دی پروپیل آمین یک تمپلیت خوب برای سنتز SAPO-34 است، اما SAPO-5 به عنوان فاز کریستالی اصلی به دلیل شرایط آزمایشگاهی موجود ایجاد شده است. این نتایج نشان می‌دهد که نوع فاز کریستالی در سنتز ساپو به میزان pH مخلوط واکنش و نیز نوع تمپلیت بستگی دارد.

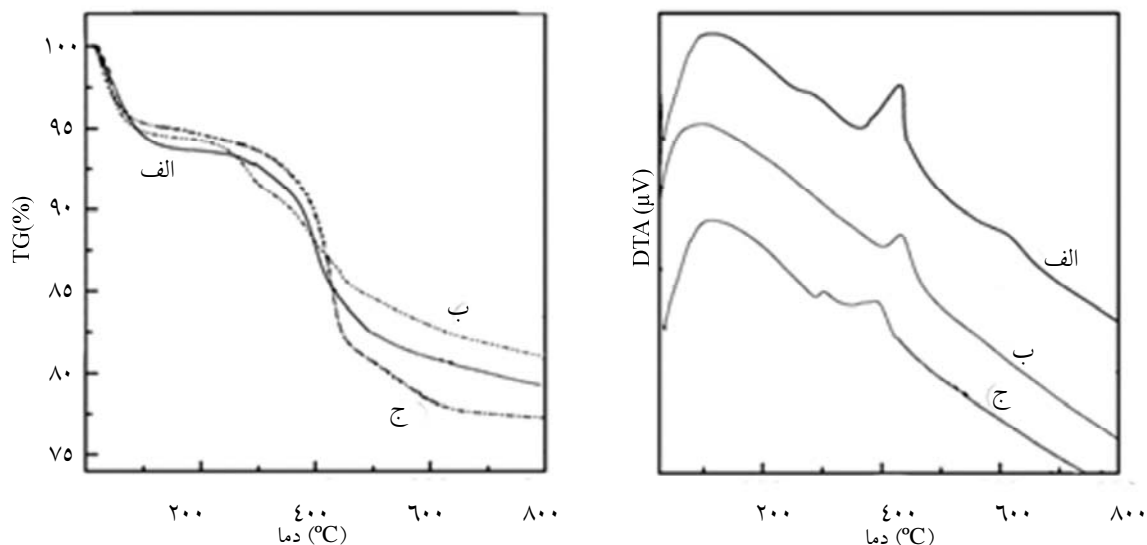
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های سنتز شده با تمپلیت‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که



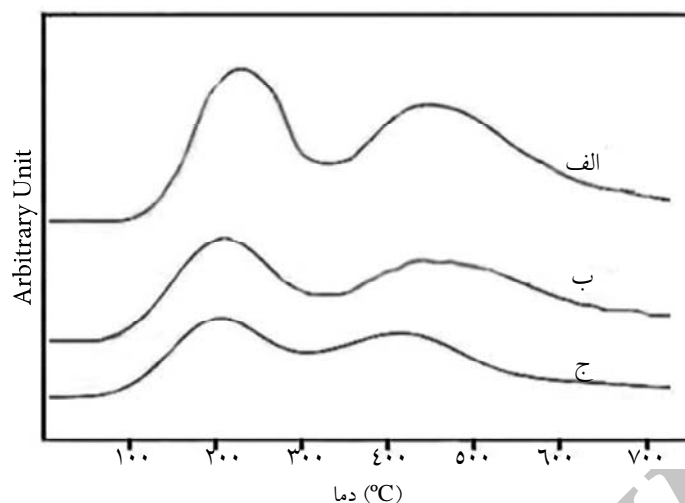
شکل ۲- تصویر SEM نمونه SAPO-34 سنتز شده با تمپلیت‌های مختلف (الف) مورفولین، (ب) تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید و (ج) دی پروپیل آمین

پژوهش حاضر، کلسیناسیون در این دما انجام می‌شود. [۱۷].  
 منحنی  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  که در شکل ۴ رسم شده، برای مشخص کردن خواص اسیدی نمونه SAPO استفاده می‌شود. دو پیک TPD برای SAPO-34 در درجه حرارت‌های  $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$  و  $430\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$  مشاهده شد که مطابق با اطلاعات منتشر شده برای اسیدیته مواد SAPO می‌باشد. [۱۸]. شدت پیک دفع در درجه حرارت بالا ( $430\text{ }^\circ\text{C}$ ) مربوط به سایت‌های اسیدی قوی است که ناشی از حضور سیلیس در چارچوب<sup>۱</sup> غربال مولکولی SAPO می‌باشد و در نمونه سنتز شده با تمپلیت دی پروپیل آمین کاهش می‌یابد. پیک دمای پایین در حدود  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ، مربوط به سایت‌های اسید ضعیف می‌باشد که احتمالاً به سایت‌های اسید بروشتند ناشی از گروه‌های هیدروکسیل P-OH که به طور کامل به چهاروجهی  $\text{AlO}_4$  متصل نشده است، مربوط می‌شود. نتایج نشان می‌دهد تفاوت آشکاری در شدت پیک با نمونه سنتز شده با تمپلیت دی پروپیل آمین وجود ندارد و با نتایج XRD مطابقت دارد که در آن کاهش تدریجی شدت پیک XRD برای SAPO-34 با تمپلیت دی پروپیل آمین مشاهده می‌شود. در این مورد، پیک بسیار ضعیف دفع در درجه حرارت بالا در مقایسه با نمونه SAPO-34 و پیک قوی در منطقه اسیدیته پایین مشاهده می‌شود که شبیه به نمونه SAPO-5 گزارش شده در مراجع است [۱۹].

در شکل ۳ نمودار TGA/DTA نمونه‌های سنتز شده، رسم شده است. این نتایج برای نمونه‌های سنتز شده با مورفولین و تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید کاهش وزنی مشابهی را در محدوده‌های  $100\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ ،  $450\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  و  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. اولین کاهش وزنی همراه با پیک گرماگیر در منحنی DTA ظاهر می‌شود که مربوط به مولکول‌های آبی است که جذب فیزیکی نمونه SAPO شده است. کاهش وزن دوم در منحنی TGA در حدود  $460\text{--}610\text{ }^\circ\text{C}$  همراه با پیک گرمای قوی در DTA، مربوط به تجزیه اکسیدی تمپلیت آلی است. کاهش وزن سوم در منحنی TGA در حدود  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ، همراه با پیک ضعیف گرمای DTA، ممکن است به اکسیداسیون تمپلیت آلی مربوط باشد. کاهش وزن سوم با تمپلیت مورفولین در نمونه SAPO-34 افزایش می‌یابد که به دلیل از دست دادن تمپلیت محبوس در سایت تبادل یونی در داخل قفس CHA است. نمونه سنتز شده با استفاده از دی پروپیل آمین که فاز اصلی ناخالص آن SAPO-5 است، سه مرحله کاهش وزن را نشان می‌دهد. مرحله اول مربوط به دفع آب، مرحله دوم با پیک گرماگیر در حدود  $300\text{ }^\circ\text{C}$  مربوط به دفع تمپلیت و آخرین مرحله در محدوده  $370\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  مربوط به تجزیه اکسیدی تمپلیت در نمونه است. مطالعه TGA/DTA نشان می‌دهد که تجزیه کامل تمپلیت در دمای بالاتر از  $550\text{ }^\circ\text{C}$  اتفاق می‌افتد که در



شکل ۳- منحنی TGA-DTA نمونه SAPO-34 سنتز شده با تمپلیت‌های مختلف (الف) مورفولین، (ب) تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید و (ج) دی پروپیل آمین

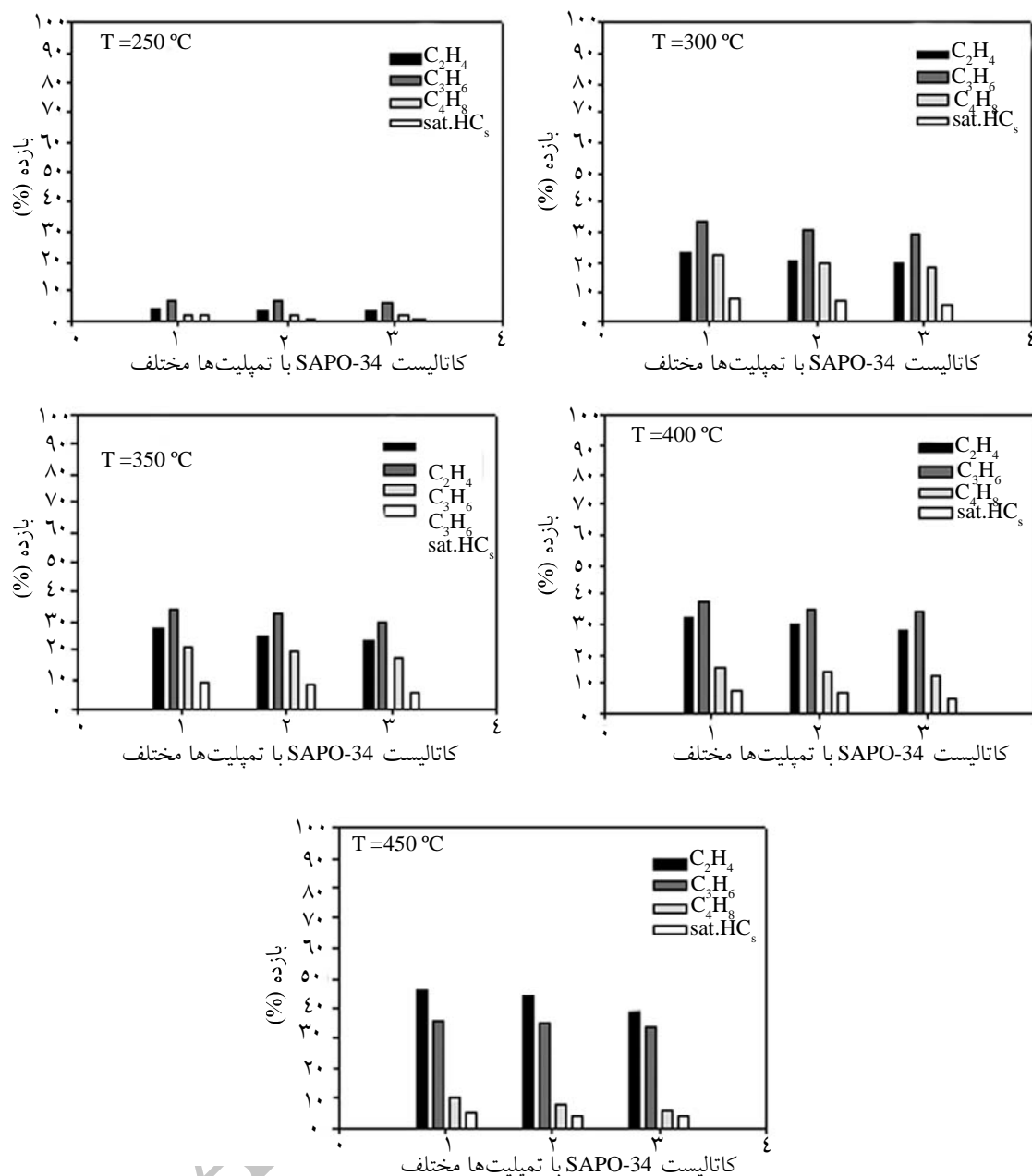


شکل ۴- منحنی  $\text{NH}_3$ -TPD نمونه SAPO-34 سنتز شده با تمپلیت‌های مختلف (الف) مورفولین، (ب) تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید و (ج) دی پروپیل آمین

پیوسته با دمای واکنش افزایش می‌یابد. نسبت مولی اتیلن به پروپیلن از ۰/۶۹ در  $300^\circ\text{C}$  به ۱/۳۱ در  $450^\circ\text{C}$  افزایش می‌یابد. بازده الفین‌ها در  $450^\circ\text{C}$  به ماکزیمم می‌رسد. بازده محصولات بر حسب زمان واکنش در دمای  $450^\circ\text{C}$  بررسی شد. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که در زمان واکنش ۱ ساعت در این دما، تمامی کاتالیست‌ها به طور کامل متانول را تبدیل کرده و عمدتاً الفین‌های سبک تولید نموده‌اند. گزینش‌پذیری اتیلن با زمان افزایش می‌یابد، در حالی که گزینش‌پذیری پروپیلن و بوتن یک کاهش تدریجی را طی واکنش نشان می‌دهد. تغییر گزینش‌پذیری اتیلن می‌تواند به اثر کک برگردد که با کاهش اندازه حفره SAPO-34 گزینش‌پذیری اتیلن را افزایش می‌دهد. هیدروکربن‌های اشباع مثل پروپان در مرحله اول واکنش وجود دارد و با گذشت زمان واکنش، به سرعت کاهش می‌یابد. زیرا در مرحله غیرفعال شدن، تشکیل واسطه‌های فعال، مقداری  $\text{H}^+$  آزاد می‌کند که برای واکنش انتقال هیدروژن مناسب است. پس بازده الفین‌های سبک در مرحله ابتدایی کم است و در ادامه به بالای ۹۰٪ می‌رسد، تا زمانی که فعالیت کاتالیست به دلیل تشکیل کک، ناگهان کاهش یابد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که سایت‌های اسید ضعیف برای تشکیل الفین‌ها غیر مفید است. البته تبدیل متانول به دی متیل اتر (DME) می‌تواند در سایت‌های اسیدی ضعیف اتفاق بیفتد [۲۰].

#### بررسی فعالیت کاتالیست‌ها در واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک

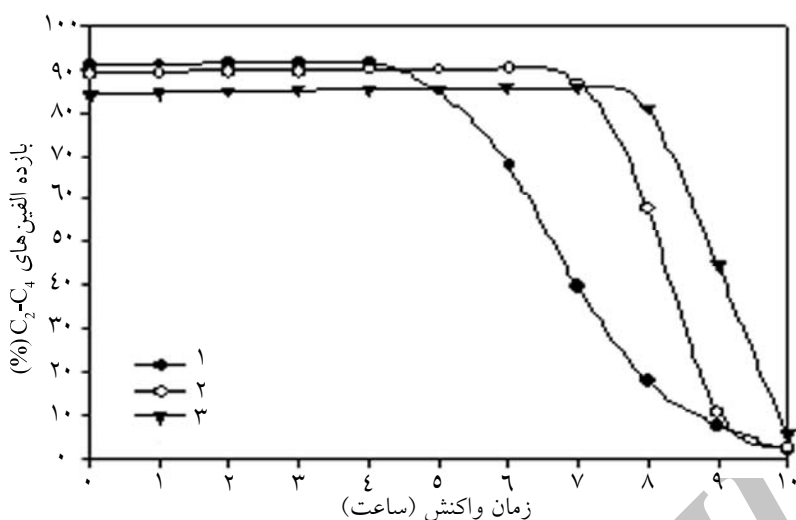
شکل ۵ توزیع محصول واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک را با استفاده از کاتالیست‌های مختلف در شرایط عملیاتی: دما  $250-450^\circ\text{C}$ ، فشار اتمسفریک و  $\text{WHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$  و برای زمان واکنش ۱ ساعت نشان می‌دهد. برای هر واکنش، کاتالیست تازه بارگذاری می‌شود. در  $250^\circ\text{C}$  متانول عمدتاً به دی متیل اتر (DME) به عنوان یک محصول میانی با بازده حدود ۸۰٪ تبدیل می‌شود (در شکل نشان داده نشده است). با افزایش دما از  $300^\circ\text{C}$  به  $450^\circ\text{C}$ ، تبدیل متانول کامل شده و بازده الفین‌های سبک (اتیلن، پروپیلن و بوتن) افزایش می‌یابد و به بیش از ۸۰٪ می‌رسد، در حالی که بازده هیدروکربن‌های اشباع در کل واکنش در حدود کمتر از ۱۰٪ باقی می‌ماند. با افزایش بیشتر دمای واکنش، الفین‌های  $\text{C}_4$  در  $300^\circ\text{C}$  به حداکثر (۲۰٪) می‌رسد و به تدریج با افزایش دما کاهش می‌یابد. در مورد پروپیلن، بازده با افزایش دما تا  $400^\circ\text{C}$  افزایش یافته و سپس در  $450^\circ\text{C}$  کاهش می‌یابد، در حالی که بازده اتیلن به طور پیوسته در کل دمای واکنش افزایش می‌یابد. دلیل این پدیده این است که پروپیلن و بوتن می‌توانند به الیگومرهای بزرگ‌تر الیگومره شده و در دماهای بالاتر به اتیلن شکسته شوند. به همین دلیل بازده پروپیلن و بوتن در دمای پایین و یا متوسط، ماکزیمم است. در حالی که بازده اتیلن به طور



شکل ۵- توزیع محصول واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک با استفاده از کاتالیست‌های مختلف در دمای ۲۵۰-۴۵۰ °C، فشار اتمسفریک، WHSV=1 h<sup>-1</sup> برای زمان واکنش ۱ ساعت (۱: مورفولین، ۲: تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید و ۳: دی پروپیل آمین)

در سایت‌های اسیدی ضعیف در سطح خارجی SAPO-34 رخ دهد، زیرا این واکنش می‌تواند در سایت‌های اسیدی ضعیف‌تر از واکنش متانول به الفین‌ها اتفاق بیفتد. بنابراین بعد از غیرفعال شدن کاتالیست وقتی بیشتر سایت‌های اسید قوی توسط کک پوشانده شد، بازده الفین‌های سبک کاهش می‌یابد که هم‌زمان با افزایش سریع DME می‌باشد. گزینش‌پذیری الفین‌های سبک بر حسب زمان واکنش برای تمامی کاتالیست‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است.

بازده DME در محصول با شروع غیر فعال شدن کاتالیست به سرعت افزایش می‌یابد و در حداکثر مقدار خود به حدود ۸۰٪ می‌رسد. DME به عنوان یک محصول واسطه واکنش می‌تواند به راحتی در سایت‌های اسیدی به الفین‌ها تبدیل شود. هنگامی که قفس‌های کاتالیست، توسط کک اشغال شد، بازده الفین‌ها به طور ناگهانی کاهش می‌یابد. هرچند، حتی پس از غیر فعال شدن کاتالیست در واکنش متانول به الفین‌ها، واکنش تبدیل متانول به DME می‌تواند



شکل ۶- گزینش‌پذیری الفین‌های سبک بر حسب زمان واکنش با استفاده از کاتالیست‌های مختلف در دمای  $450^{\circ}\text{C}$ ، فشار اتمسفریک و  $\text{WHSV}=1\text{ h}^{-1}$  (۱: مورفولین، ۲: تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید و ۳: دی پروپیل آمین)

باعث تشکیل کک می‌شوند را گسترش می‌دهد. بنابراین کاتالیست سنتز شده با مورفولین تنها برای ۵ ساعت فعال است و مقدار زیادی پروپان در محصول مشاهده می‌شود. کاتالیست سنتز شده با تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید نیز گزینش‌پذیری بالایی برای الفین‌های سبک دارد. زیرا دارای خواص اسیدی مشابه بوده و همان ساختار کریستالی توپولوژی CHA را دارد و تفاوت آنها تنها در زمان عمر کاتالیست است. کاتالیست حاصل از تمپلیت دی پروپیل آمین متشکل از مخلوطی از SAPO-5 و SAPO-34 است. SAPO-5 غربال مولکولی حفره بزرگ با توپولوژی AFI است که اسیدیته پایین‌تری نسبت به SAPO-34 دارد. این کاتالیست بازده کمتری را نشان می‌دهد و آهسته‌تر غیرفعال می‌شود که ناشی از حفره بزرگ‌تر و اسیدیته کمتر است. مولکول‌های محصول در SAPO-5 به راحتی می‌توانند از منافذ بدون واکنش بیشتر فرار کنند. این نتیجه با مقالات منتشر شده در این زمینه مطابقت دارد [۲۱ و ۲۲].

#### نتیجه‌گیری

استفاده از تمپلیت‌های متفاوت نظیر مورفولین، تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید و دی پروپیل آمین بر ویژگی کاتالیست نهایی شامل اندازه کریستال، مورفولوژی، کریستالینیتی و خلوص اثر می‌گذارد. زمانی که از تمپلیت مورفولین برای سنتز SAPO-34 استفاده می‌شود، اندازه

همان‌گونه که دیده می‌شود، بازده الفین‌های سبک ( $\text{C}_2\text{-C}_4$ ) در کاتالیست سنتز شده با مورفولین و TEAOH پیش از فعالیت کاتالیستی کاهش ناگهانی فعالیت کاتالیستی ناشی از غیرفعال شدن کاتالیست، بیش از ۹۰٪ است. غیرفعال شدن کاتالیست در این واکنش عمدتاً با تشکیل کک گسترش می‌یابد. کک سایت‌های اسیدی را پوشانده و همچنین منافذ SAPO-34 را مسدود می‌کند. کاتالیست سنتز شده با مورفولین، کوتاه‌ترین طول عمر را دارد. طول عمر کاتالیست به عنوان زمان حفظ فعالیت کاتالیست برای بازده تولید الفین‌های ( $\text{C}_2\text{-C}_4$ ) بیش از ۷۰٪ تعریف می‌شود. این نتایج ممکن است با اندازه کریستال کاتالیست مرتبط باشد. کریستال‌های بزرگ می‌توانند برای واکنش دهنده‌ها و محصولات به خصوص در غربال مولکولی منفذ کوچک محدودیت نفوذ را باعث شوند و در نتیجه ممکن است سبب تشکیل کک و متعاقباً غیرفعال شدن کاتالیست شوند. از طرف دیگر، هنگامی که کریستال‌های بزرگ به کریستال‌های کوچک‌تر در حدود  $1\ \mu\text{m}$  شکسته می‌شوند، زمان عمر کاتالیست بیش از ۳ بار در مقایسه با نمونه ابتدایی افزایش می‌یابد و این مورد نشان می‌دهد که طول عمر کاتالیست به اندازه کریستال SAPO-34 بستگی دارد. سایت‌های اسیدی کم اما قوی به همراه اندازه بزرگ کریستال، واکنش انتقال هیدروژن الفین‌ها برای تشکیل هیدروکربن‌های اشباع و آروماتیک‌ها، که



کاتالیست حاصل از تمپلیت مورفولین کوتاه‌ترین زمان عمر را دارا می‌باشد. اندازه حفره غربال مولکولی، شکل و اندازه کاتالیست و میزان اسیدیته آن عوامل مهمی در غیر فعال شدن کاتالیست بر اثر تشکیل کک می‌باشند. افزایش زمان اقامت، درصد تبدیل متانول به الفین‌ها را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر الفین‌های تشکیل شده در فرآیندی با زمان اقامت طولانی، به پارافین و آروماتیک تبدیل می‌شوند.

کریستال نسبت به تمپلیت تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید افزایش یافته و مورفولوژی آن به صورت مکعبی می‌باشد. کریستال‌های SAPO-34 به شکل مکعب مستطیل و مربع و کریستال‌های SAPO-5 به شکل هگزاگونال مسطح است. کریستال‌های هگزاگونال که متعلق به فاز SAPO-5 می‌باشد، در pH حدود ۹ تشکیل می‌شوند.

تمامی کاتالیست‌های SAPO-34 حاصل از تمپلیت‌های مختلف، فعالیت و توزیع محصول مشابهی در واکنش تبدیل متانول به الفین از خود نشان می‌دهند. هر چند،

### منابع

- [1] Wu X. & Anthony R.G., "Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 218, pp. 241- 250, 2001.
- [2] Wu X.C., Abraha M.G. & Anthony R.G., "Methanol conversion on SAPO-34: reaction condition for fixed-bed reactor", Appl. Catal. A General, Vol. 260, pp. 63-69, 2004.
- [3] Keil F.J., Review: "Methanol-To-Hydrocarbons: Process Technology", Microporous and mesoporous Material, Vol. 29, pp. 49-66, 1999.
- [4] Chen J.Q., Bozzano A., Glover B., Fuglerud T. & Kvisle S., "Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process", Catalysis Today, Vol. 106, pp. 103-107, 2005.
- [5] Liu G., Tian P., Zhang Y., Li J., Xu L., Meng Sh. & Liu Zh., "Synthesis of SAPO-34 templated by diethylamine: Crystallization process and Si distribution in the crystals", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 114, pp. 416-423, 2008.
- [6] Liu Z., Sun C., Wang G., Wang Q. & Cai G., "New progress in R&D of lower olefin synthesis", Fuel Processing Technology, Vol. 62, pp. 161-172, 2000.
- [7] Wilson S., Barger P., "The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins, Microporous and mesoporous material", Vol. 29, pp. 117-126, 1999.
- [8] Obrzut L.D., Adekkanattu P.M., Thundimadathil J.L., Dubois D.R. & Guin J., "Reducing methane formation in methanol to olefins reaction on metal impregnated SAPO-34 molecular sieve", React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 80, pp. 113-121, 2003.
- [9] Prakash A.M., Unnikrishnan S., "Synthesis of SAPO-34: high silicon incorporation in the presence of morpholine as template", J. Chem. Soc., Faraday Trans., Vol. 90, pp. 2291-2296, 1994.
- [10] Dubois D.R., Obrzut D.L., Liu J., Thundimadathil J., Adekkanattu P.M., Guin J.A., Punnoose A. & Seehra M.S., "Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves", Fuel Process. Technol., Vol. 83, pp. 203-218, 2003.
- [11] Hunger M., Seiler M. & Buchholz A., "In situ MAS NMR spectroscopic investigation of the conversion of methanol to olefins on silicoaluminophosphates SAPO-34 and SAPO-18 under continuous flow conditions", Catalysis

Letters., Vol. 74, 61-68, 2001.

[12] Lee Y.J., Baek S.Ch. & Jun K.W., "Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method", Applied Catalysis A: General, Vol. 329, pp. 130-136, 2007.

[13] Ye L., Cao F., Ying W., Fang D., Sun Q., "Effect of different TEAOH/DEA combination on SAPO-34's synthesis and catalytic performance", J Porous Mater., Vol. 18, pp. 225-232, 2011.

[14] Lok B.M. , Messina C.A., Patton R.L., Gajek R.T., Cannan T.R., Flanigen E.M., "Crystalline silicoaluminophosphates", US Patent 4440871, 1984.

[15] Liang J., Li H., Zhao S., Guo W., Wang R. & Ying M., "Characteristics and performance of SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion", Applied Catalysis, Vol. 64, pp. 31-40, 1990.

[16] Dahl I.M., Mostad H., Akporiaye D. & Wendelbo R., "Structural and chemical influences on the MTO reaction: a comparison of chabazite and SAPO-34 as MTO catalysts, Microporous and Mesoporous Materials", Vol. 29, pp. 185-190, 1999.

[17] Dumitriu E., Azzous A., Hulea V., Lutic D. & Kessler H., "Synthesis, characterization and catalytic activity of SAPO-34 obtained with piperidine as templating agent", Microporous Materials, Vol. 10, pp. 1-12, 1997.

[18] Parlitz B., Schreier E., Zubowa H.L., Eckelt R., Lieschke E. & Fricke R., "Isomerization of n-Heptane over Pd-Loaded Silico-Alumino-Phosphate Molecular Sieves", J. Catal., Vol. 155, pp. 1-11, 1995.

[19] Xiao T.C., An L.D. & Wang H.L., "Dependence of the nature and catalytic performance on the synthesis factors of SAPO-5 molecular sieve", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 130, pp. 187-194, 1995.

[20] Chen D., Moljord K., Fuglerud T. & Holmen A., "The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction", Microporous Mesoporous Mater., Vol. 29, pp. 191-203, 1999.

[21] Kang M., "Synthesis and catalytic performance on methanol conversion of NiSAPO-34 crystals (II): catalytic performance under various reaction conditions", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 150, pp. 205-212, 1999.

[22] Liu G., Tian P., Li J., Zhang D., Zhou F. & Liu Zh., "Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 111, pp. 143-149, 2008.