

تهیه و شناسایی کاتالیست‌های کامپوزیتی نانواکسیدهای Fe-Cr/ZSM-5 و ارزیابی فعالیت کاتالیستی آنها در فرآیند تهیه استایرن

محمد قدیری^{۱*}، معصومه خاتمیان^۲ و جعفر جعفری‌نژاد^۲

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ایران

۲- گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۲۶

چکیده

در این مقاله نخست زئولیت ZSM-5 با استفاده از متاکائولن به‌عنوان منبع آلومینا و توسط دستگاه مایکروفر سنتز گردید. در این راستا زئولیت ZSM-5 با خلوص بالا و در مدت زمان کم (۲۵ min) تابش‌دهی با مایکروفر) با موفقیت تهیه شد. در مرحله بعدی کاتالیست‌های کامپوزیتی نانواکسیدهای آهن و کروم- زئولیت ZSM-5 تهیه گردید. این کاتالیست‌ها به دو روش پخش در حالت جامد (SSD) و کپسوله کردن تهیه شدند. در روش اول از مخلوط پودری Fe_2O_3 ، Cr_2O_3 و K_2CO_3 به نسبت‌های وزنی مختلف با زئولیت‌های ZSM-5 استفاده شد. اما در روش دوم کمپلکس‌های این فلزات درون حفرات زئولیت ZSM-5 کپسوله شدند. کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های FT-IR، XRD، SEM و EDX مورد شناسایی و بررسی قرار گرفتند. عملکرد کاتالیستی نمونه‌های تهیه شده در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل‌بنزن به استایرن در دمای 610°C و در فشار ۱ atm و در حضور بخار آب ارزیابی گردید. نتایج حاصل مشخص کرد کاتالیست‌های تهیه شده بر روی زئولیت ZSM-5 نسبت به زئولیت تنها، کارایی بسیار بهتری دارند و همچنین نمونه‌های دارای Fe_2O_3 نسبت به نمونه‌های دارای Cr_2O_3 به‌طور موثرتری عمل می‌نمایند. ضمناً کاتالیست‌های سنتز شده با روش کپسوله شدن، به دلیل داشتن اندازه کوچک‌تر و توزیع یکنواخت ذرات، نسبت به کاتالیست‌های تهیه شده با روش SSD، راندمان و تبدیل بالاتری در تولید استایرن از خود نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی: استایرن، اتیل بنزن، زئولیت ZSM-5، نانو اکسید آهن و کروم، کپسوله کردن.

مقدمه

تهیه پلی‌استایرن و سایر پلاستیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. پلاستیک‌های تولیدی در ساخت اسباب‌بازی‌ها، ظروف یکبار مصرف، بدنه تلویزیون، کفپوش‌ها و غیره استفاده می‌گردد [۱].

استایرن نخستین بار در مقیاس آزمایشگاهی تهیه گردید. حدود ۶۵٪ مونومر استایرن تولیدی برای

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2017.2471.2144) m.ghadiri@uut.ac.ir

Ce, Rb, Ca, Mg, V, Co, Ni, Cu, Mn, Cd, Al, Sn, Bi و Cr انتخاب می‌شوند. در بین آنها بیشتر از Mg, V, Cu, Cr, La, Ce, W, Mo و Ca یا مخلوطی از دو یا چند تقویت کننده استفاده می‌شود [۱۱]. اخیراً از کاتالیست $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ در حضور فلزات قلیایی سدیم و پتاسیم استفاده شده است. بررسی‌ها نشان داده فلزات قلیایی باعث افزایش پایداری کاتالیست TiZrO_4 در حضور خوراک CO_2 می‌گردد [۱۲]. بررسی‌ها نشان داده است اساسی‌ترین تقویت کننده برای کاتالیست Fe_2O_3 ، پتاسیم است. پتاسیم از یک طرف فعالیت کاتالیست را بسیار زیاد افزایش می‌دهد، از طرف دیگر به مقدار اندک گزینش پذیری استاتین و پایداری کاتالیست را نیز افزایش می‌دهد. پتاسیم باعث تشکیل فاز فعال KFeO_2 می‌گردد. نقش دیگری که پتاسیم ایفا می‌کند، تشکیل K_2CO_3 است که مانند یک نوع کاتالیست وظیفه گازی کردن کربن‌های نشست کرده را بر عهده دارد. نقش پروموتورهای دیگر در سیستم Fe/K/O مساعدت در تشکیل KFeO_2 و پایداری آن تحت شرایط واکنش و نسبت پایین بخار به هیدروکربن است. Al و Cr پروموتورهای^۴ ساختاری هستند و می‌توانند وارد ترکیب‌های دارای Fe^{3+} شوند. MgO می‌تواند به‌عنوان پایه برای KFeO_2 و K_2CO_3 به کار رود و در نتیجه گزینش پذیری و پایداری کاتالیست را افزایش دهد. اکسیدسیریم فعالیت را بالا می‌برد و Mo گزینش پذیری را افزایش می‌دهد و حضور هر دو باعث بهبود ترکیب کاتالیست می‌گردد [۱۳]. بررسی‌های انجام گرفته بر روی Cr_2O_3 بر پایه کربن فعال نشان می‌دهد این ماده نقش موثری در دهیدروژناسیون اتیل‌بنزن و تبدیل آن به استاتین بر عهده دارد [۱۴]. سالانه میلیون‌ها تن زئولیت در صنعت پالایش نفت مصرف می‌شود.

ZSM-5 یکی از مهم‌ترین زئولیت‌های سنتزی است که اولین بار در سال ۱۹۷۲ معرفی شد.

کاربرد مهم دیگر استاتین، ساخت لاستیک^۱ بوتادی-ان- استاتین است [۲]. این ماده به‌صورت تجاری تولید شده و شرکت شیمیایی داو^۲ استاتین را با استفاده از مولکول‌های اتیل‌بنزن و در حضور روی‌اکسید تهیه کرد. اگر چه روش‌های مختلفی برای تولید استاتین ارائه شده است، ولی اصول کلی تهیه، در تمام آن‌ها یکی است. اغلب استاتین در مقیاس صنعتی با فرآیند دهیدروژناسیون اتیل‌بنزن تهیه می‌شود. سالانه حدود 25×10^6 تن استاتین با همین روش در جهان تولید می‌شود [۳]. بیش از ۸۰٪ استاتین مورد نیاز صنعت با فرآیند دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل‌بنزن تهیه می‌گردد [۴]. کاتالیست‌های متعددی در این زمینه به‌کار می‌رود. کاتالیست‌هایی نظیر زیرکونیوم فسفات، اکسیدهای Mg-Al-Fe، زئولیت‌ها و ... قادرند اتیل بنزن را به استاتین تبدیل نمایند [۵]. اساسی‌ترین روش تهیه استاتین، دهیدروژناسیون اتیل‌بنزن بر روی کاتالیست‌های خاصی از آهن ارتقاء یافته با پتاسیم است. بیش از ۹۰٪ ظرفیت تولیدی استاتین در جهان به این روش اختصاص دارد [۳ و ۶]. کاتالیست‌های مورد استفاده در صنعت جهت دهیدروژناسیون اتیل‌بنزن دارای اجزای $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ هستند و واکنش در محدوده دمایی $400\text{-}580^\circ\text{C}$ انجام می‌گیرد [۷]. فازهای فعال جهت دهیدروژناسیون، KFeO_2 و $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ می‌باشد. حضور پتاسیم جهت گازی کردن^۳ کک تشکیل شده الزامی است [۲]. از طرفی از کاتالیست‌هایی نظیر ZrO_2 ، CeO_2 ، Al_2O_3 ، Cr_2O_3 ، V_2O_5 و Fe_2O_3 نیز در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن استفاده شده است [۸-۱۰]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که اضافه نمودن Cr_2O_3 به کاتالیست‌های آهن اکسید، فعالیت آنها را افزایش داده و کلوخه‌شدن را کاهش می‌دهد. کاتالیست‌های برپایه آهن اغلب دارای یک یا چند تقویت کننده فلزی هستند که معمولاً به شکل اکسید فلز مورد استفاده قرار می‌گیرند. این پروموتورها بیشتر از بین عناصر Sc, Y, La, Mo, W

1. Latex

2. Dow

3. Prometer

4. Gasification

پژوهش‌های قبلی ما نشان داد کاتالیست‌های زئولیتی فری سیلیکات با ساختار ZSM-5 نقش موثری در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استاتین ایفا می‌نمایند و نسبت $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ نقش موثری در عملکرد کاتالیست داشته و همچنین در حضور پتاسیم در مقایسه با سدیم گزینش‌پذیری استاتین افزایش می‌یابد [۲۲]. اخیراً از کاتالیست‌های زئولیتی کروموسیلیکات با ساختار ZSM-5 در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استاتین استفاده شده است. بررسی‌ها نشان داد حضور K_2O و Cr_2O_3 در ساختار این کاتالیست‌ها بهره تولید و گزینش‌پذیری استاتین را افزایش می‌دهد [۲۳]. از آنجایی که کاتالیست‌های فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استاتین وارداتی بوده و سالیانه ارز زیادی بابت خرید آن‌ها از کشور خارج می‌گردد و معمولاً بعد از دو یا سه سال بسته به نوع کاتالیست و کمپانی سازنده آن غیرفعال می‌گردند، لذا تلاش برای دستیابی به کاتالیست‌های جایگزین ضروری به نظر می‌رسد و برای رسیدن به این هدف، به دست آوردن اطلاعات کامل نسبت به ساختار، اجزای تشکیل‌دهنده و عملکرد کاتالیست‌های متداول، از اهمیت بسزایی برخوردار است. در کار تحقیقی ارائه شده در این مقاله، نخست زئولیت ZSM-5 با استفاده از متاکاؤلن به‌عنوان منبع آلومینا، سنتز گردید. سپس با استفاده از این زئولیت، کامپوزیت نانوآکسیدهای کروم و آهن- زئولیت ZSM-5 به دو روش پخش در حالت جامد (SSD)^۴ و کپسوله‌کردن تهیه شد و خواص فیزیکی- شیمیایی این کاتالیست‌ها به روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت این نمونه‌ها در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استاتین مورد استفاده قرار گرفته و فعالیت کاتالیستی آنها مقایسه گردید.

ساختار ZSM-5 متشکل از صفحاتی با حلقه‌های ۱۰ عضوی است. از اتصال صفحات توسط پل‌های اکسیژنی، کانال‌های ۱۰ عضوی مستقیم به‌وجود می‌آید. این کانال‌ها نیز توسط کانال‌های سینوسی ۱۰ عضوی به یکدیگر متصل شده و شبکه‌ای از کانال‌های سه‌بعدی را پدید می‌آورند. سطح خارجی بلور ZSM-5 شامل حفره‌هایی به اندازه $5/5 \text{ \AA}$ است، فضای خالی شامل کانال‌هایی با قطر $5/5 \text{ \AA}$ می‌باشد که تا اندازه 9 \AA قابل سنتز هستند [۱۵ و ۱۶]. امروزه سنتز آزمایشگاهی زئولیت‌ها عموماً تحت شرایط هیدروترمال^۱ صورت می‌گیرد. مخلوط واکنش شامل منابع آلومینیوم و سیلیسیم نظیر آلومینا و سیلیکا، یک قالب (معمولاً آمین یا نمک آمونیم)، یک منبع کاتیون و مقدار مازاد آب است. واکنش در محیط بازی صورت می‌گیرد و یون‌های OH^- موجود در محیط، فرآیندهای انحلال و تراکم را در طول کریستالیزاسیون تنظیم می‌کنند. کریستالیزاسیون معمولاً در یک اتوکلاو در دماهای بالای 100°C انجام می‌شود [۱۷ و ۱۸]. روش دیگر سنتز زئولیت‌ها، شامل استفاده از انرژی ریزموج^۲ است. این روش به‌خصوص در دهه گذشته مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است [۱۸]. بررسی‌ها نشان داده است با کپسوله‌کردن کمپلکس‌های فلزات واسطه در منافذ پایه‌های معدنی، می‌توان کاتالیزور ناهمگن تهیه نمود. این پایه‌ها می‌توانند آلومینا، خاک رس، دیاتومه و زئولیت‌ها باشند [۱۷ و ۱۹]. از میان این پایه‌ها، زئولیت‌ها از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. زئولیت‌ها پایداری گرمایی و شیمیایی بالایی دارند و دارای یک ساختار بلورین و کاملاً منظم هستند. ساختار منظم زئولیت‌ها یک محیط ایده‌آل برای به دام انداختن کمپلکس‌های فلزی فعال یا کلاسترهای فلزی^۳ است [۲۰]. از آنجایی که حضور پایه باعث پخش فاز فعال می‌شود پس قرار دادن اکسید فلزی بر روی پایه زئولیتی می‌تواند عملکرد کاتالیست را به مقدار قابل توجهی افزایش دهد [۲۱].

1. Hydrothermal

2. Microwave

3. Metal Clusters

4. Solid State Dispersion

مرحله آزمایشگاهی

مواد و تجهیزات

در این پژوهش از کائولن (تهیه شده از معدن زنوز با مشخصات SiO_2 , 66.37%, Al_2O_3 , 16.87%, Fe_2O_3 , 0.27%, K_2O , 0.09%, Na_2O , 3.16%, CaO , 1.58%, Mg TiO_2 , 0.01%, L.O.I, 8.04%)، گاما آلومینا (Merck, % 99.99)، تتراپروپیل آمونیم برومید (Merck, ≥ 99.0 ck)، سیلیسیک اسید (Merck, 99%)، سدیم هیدروکسید (Merck, 99%)، سدیم متا سیلیکات (Sigma-Aldrich, >98 %)، پتاسیم اگزالات (Merck, 99%)، و پتاسیم دیکرومات (Merck, ≥ 99.99 %)، استفاده شده است. در این کار پژوهشی برای سنتز زئولیت‌ها، از یک دستگاه مایکروفر خانگی با سیستم کنترل توان الکتریکی و زمان استفاده شد. همچنین یک اتوکلاو تفلونی (پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE)) طراحی شد (قطر داخلی ۵ cm و حجم داخلی ۱۰۰ mL) که به عنوان ظرف واکنش تحت تابش امواج مایکروویو قرار گرفت.

سنتز زئولیت ZSM-5 (نمونه Z-D_۱)

در سنتز زئولیت ZSM-5 از متاکائولن (کائولن اسیدشویی شده و کلسینه شده در دمای ۸۰۰°C) به عنوان منبع آلومینا و از سیلیسیک اسید به عنوان منبع سیلیکا استفاده شده است. ابتدا مخلوط ۱ شامل ۱/۰ g سدیم هیدروکسید، ۴/۰۱ g سیلیسیک اسید، ۲/۰۲ g تتراپروپیل آمونیم برومید و ۱۰ mL آب مقطر و مخلوط ۲ شامل ۰/۴۳۸ g متاکائولن، ۰/۰۶ mL سولفوریک اسید، ۲ mL n-پروپیل آمین و ۱۰ mL آب مقطر تهیه شد. بعد از یکنواخت کردن محتویات دو مخلوط، مخلوط ۱ را ضمن هم زدن، به سرعت به ظرف محتوی مخلوط ۲ اضافه کرده و با افزودن آب مقطر حجم نهایی مخلوط را به ۵۰ mL رساندیم. هیدروژل به دست آمده در مدت زمان ۲۴ hr در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم زده شد، سپس مخلوط سنتزی به راکتور تفلونی منتقل و طبق برنامه زمانی خاصی و در ۲۵ min تحت تابش امواج مایکروویو با توان ۶۰۰ W حرارت داده

شد. ماده حاصل بعد از خنک شدن ظرف تفلونی، صاف و با آب مقطر شستشو داده شد تا pH محلول زیر صافی به ۸ رسید. سپس نمونه درون آون در دمای ۱۲۰°C به مدت ۳ hr خشک شده و برای انجام کلسیناسیون داخل کوره الکتریکی با قابلیت برنامه ریزی دمایی قرار گرفت. برای این منظور، نخست دما از ۲۰ تا ۱۰۰°C با نرخ ۴°C/min و سپس از دمای ۱۰۰ تا ۵۵۰°C با سرعت ۱۰°C/min افزایش یافت و بعد از رسیدن به دمای ۵۵۰°C به مدت ۵ hr در این دما کلسیناسیون انجام شد. برای تهیه کاتالیست‌های کامپوزیتی نانو اکسیدهای آهن و کروم- زئولیت ZSM-5 از دو روش به شرح ذیل استفاده شد:

الف- نشان دادن اکسیدهای آهن و کروم در سطح زئولیت‌های ZSM-5 به روش SSD^۱ (پخش در حالت جامد).

ب- کپسوله کردن کمپلکس‌هایی از آهن و کروم درون حفرات زئولیت‌های ZSM-5.

نشان دادن اکسیدهای آهن و کروم در سطح زئولیت ZSM-5 به روش پخش در حالت جامد یا SSD (نمونه‌های Z-D_۲ تا Z-D_۶).

در این روش از اتانول برای تلقیح اکسیدهای فلزی مختلف در سطح زئولیت‌های ZSM-5 استفاده شد. نخست مقدار ۲/۸ g از زئولیت‌های ZSM-5 سنتز شده با مقادیر معینی از اکسیدهای آهن، کروم و پتاسیم کربنات در هاون مخلوط و ساییده شد. به مخلوط حاصل ۲۵ mL اتانول ۹۶ درصد اضافه گردید و مدت ۴۸ hr با همزن مغناطیسی در دمای آزمایشگاه هم زده شد. سپس حلال تبخیر گردید و دما با شیب دمایی ۱۰°C/min به ۶۰۰°C رسید و نمونه به مدت ۲ h در این دما کلسینه شد.

سنتز نمونه‌ها به روش کپسوله کردن (نمونه‌های Z-D_۷ تا Z-D_{۱۱})

برای تهیه کمپلکس $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ در حفرات زئولیت‌های ZSM-5 مقدار ۲/۵ g پتاسیم دی کرومات

هم زده شد. سپس مخلوط حاصل صاف شده و روی صافی چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد تا یون‌های Fe^{3+} جذب سطحی شده از سطح زئولیت پاک گردد (برای حصول اطمینان از محلول پتاسیم تیوسیانات استفاده شد). سپس کمپلکس شیف باز $Fe(salen)$ در حفرات زئولیت ZSM-5 سنتز شد. در این جا برای کپسوله کردن کمپلکس $Fe(salen)$ در حفرات زئولیت‌های ZSM-5، از روش لیگاند انعطاف پذیر استفاده شد. مقدار $g/5/1$ زئولیت تبادل یون شده $(Fe/ZSM-5)$ را در یک بالن محتوی محلول اتانولی $g/5/4$ لیگاند سالن ریخته، سپس واکنش به مدت $3 hr$ در دمای $80^{\circ}C$ تحت بازروانی قرار گرفت. پس از آن رسوبات حاصل جدا و چندین بار با اتانول شستشو داده تا مواد جذب سطحی شده از سطح زئولیت پاک گردد. سپس رسوبات در آون با دمای $80^{\circ}C$ به مدت $180 min$ خشک شد و سپس درون کوره الکتریکی مانند نمونه $Z-D_7$ در دمای $600^{\circ}C$ حرارت داده شد.

برای ساخت کاتالیست $ZSM-5 (Z-D_{10}) / Cr(salen)$ نخست بر روی $50 cc$ محلول $0/1$ مولار کروم (III) نیترات ۹ آبه، مقدار $g/5$ زئولیت ZSM-5 افزوده شد و مدت $48 hr$ در دمای اتاق هم زده شد. سپس مخلوط حاصل صاف شده و روی صافی با مقدار مازاد آب مقطر شسته شد تا یون‌های Cr^{3+} جذب سطحی شده از سطح زئولیت پاک گردد. به منظور کپسوله کردن کمپلکس $Cr(salen)$ در حفرات زئولیت‌های ZSM-5، در اینجا هم از روش لیگاند انعطاف پذیر استفاده شد. مقدار $g/5/1$ زئولیت تبادل یون شده $(Cr/ZSM-5)$ را در یک بالن محتوی محلول اتانولی $g/5/4$ لیگاند سالن ریخته، سپس واکنش به مدت $3 hr$ در دمای $80^{\circ}C$ تحت بازروانی قرار گرفت.

پس از آن رسوبات حاصل جدا و چندین بار با اتانول شستشو داده تا مواد جذب سطحی شده از سطح زئولیت پاک گردد. سپس رسوبات در آون با

را درون $30 mL$ آب مقطر حل کرده و $g/5$ زئولیت ZSM-5 تهیه شده $(Z-D_1)$ به محلول حاصل اضافه گردید. مخلوط به دست آمده به مدت $24 hr$ در دمای آزمایشگاه با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس $g/5$ پتاسیم اگزالات یک آبه و $g/7$ اگزالیک اسید دو آبه در $80 mL$ آب مقطر داغ حل شده و به آرامی به مخلوط فوق اضافه گردید. رنگ مخلوط از نارنجی به سبز تیره تغییر یافت که نشان دهنده تشکیل کمپلکس مورد نظر است. مخلوط حاصل به مدت $12 hr$ دیگر در دمای آزمایشگاه هم زده شد سپس صاف شده و چندین مرتبه با آب مقطر شسته شده و به مدت $2 hr$ در دمای $100^{\circ}C$ خشک گردید و سپس درون کوره الکتریکی دما با شیب دمایی $10^{\circ}C/min$ به $600^{\circ}C$ رسید و نمونه به مدت $2 hr$ در این دما کلسینه شد و بدین ترتیب نمونه $Z-D_7$ تهیه گردید. برای سنتز کاتالیست $(Fe(C_5H_5)_2 / ZSM-5)$ $g/5$ زئولیت ZSM-5 در داخل $25 mL$ محلول $0/1$ مولار فروسن در اتانول ریخته شد و مخلوط حاصل به مدت $72 hr$ در دمای آزمایشگاه با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس صاف شده و روی صافی چندین مرتبه با اتانول شسته شد. نمونه به دست آمده مدت $2 hr$ در دمای $100^{\circ}C$ خشک و سپس درون کوره الکتریکی در دمای $600^{\circ}C$ حرارت داده شد. برای تهیه کاتالیست $(Fe(salen) / ZSM-5 (Z-D_6))$ ابتدا لیگاند شیف باز سالن تهیه گردید. لیگاند سالن از واکنش تراکمی $g/68/0$ سالیسیل آلدهید و $g/168/0$ اتیلن دی آمین (به نسبت مولی ۲:۱) طی عمل بازروانی یک ساعته در $50 cc$ حلال اتانول در دمای $80^{\circ}C$ ، با تشکیل رسوب زرد رنگ حاصل شد که بعد از جداسازی رسوب، و شستشو با اتانول داغ نوبلور شد. بلورهای شفاف زرد رنگ سالن، در آون با دمای $80^{\circ}C$ خشک شدند. بعد از تهیه سالن، نخست مبادله یون‌های Fe^{3+} با زئولیت ZSM-5 صورت گرفت. برای این منظور بر روی $50 cc$ محلول $0/1$ مولار آهن (III) نیترات ۹ آبه، مقدار $g/5$ زئولیت ZSM-5 افزوده شد و مدت $48 hr$ در دمای اتاق

مدت ۴۸ hr با همزن مغناطیسی در دمای آزمایشگاه هم زده شد بدین ترتیب حلال تبخیر شد سپس دما با شیب دمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به 600°C رسید و نمونه به مدت ۲ hr در این دما کلسینه شد.

مشخصه‌یابی نمونه‌ها

در تحقیق حاضر جهت بررسی ساختار و شناسایی فاز موجود در نمونه‌های سنتز شده از پراش پرتو ایکس (XRD) ^۱ استفاده شده و پرتو ایکس توسط لامپ مسی ($\text{CuK}\alpha$) تحت زوایای θ برابر ۴ تا ۷۰ درجه به سطح نمونه تابیده شده است و همچنین به منظور محاسبه متوسط اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر ^۲ استفاده شده است [۲۴].

دمای 800°C به مدت ۳ hr خشک شد. در پایان این نمونه نیز مانند نمونه‌های قبل در دمای 600°C کلسینه گردید (جدول ۱).

برای نشان دادن اکسیدهای آهن، کروم و پتاسیم بر زئولیت‌های ZSM-5 و تهیه نمونه Z-D₁₁ از روش کپسوله کردن کمپلکس (SSD) استفاده شد. در این روش از کاتالیست $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]/\text{ZSM-5}$ که به روش کپسوله کردن تهیه شده بود، به عنوان پایه‌ای برای ساخت کاتالیست‌های جدید استفاده شد. مقادیر مشخصی از کاتالیست‌های پایه با نمک‌های پتاسیم کربنات، آهن (III) نیترات ۹ آب و کروم (III) نیترات ۹ آب در هاون مخلوط و ساییده شد. مخلوط حاصل به داخل ۲۵ mL اتانول ۹۶ درصد اضافه شده و

جدول ۱ مشخصات کاتالیست‌های سنتزی کامپوزیتی نانو اکسیدهای کروم و آهن- زئولیت ZSM-5

نام کاتالیست	روش تهیه	اجزای تشکیل دهنده			درصد اجزای تشکیل دهنده (درصد وزنی)
		نوع پایه	کمپلکس کپسوله شده	اکسیدهای فلزی حاصل از تخریب کمپلکس	
Z-D ₁	SSD	ZSM-5	-	-	ZSM-5-100% وزنی
Z-D ₂	SSD	ZSM-5	-	-	Fe_2O_3 - 30% وزنی، ZSM-5-70% وزنی
Z-D ₃	SSD	ZSM-5	-	-	Cr_2O_3 -30% وزنی، ZSM-5-70% وزنی
Z-D ₄	SSD	ZSM-5	-	-	K_2O -10% وزنی، Fe_2O_3 -20% وزنی، ZSM-5-70% وزنی
Z-D ₅	SSD	ZSM-5	-	-	K_2O -10% وزنی، Cr_2O_3 -20% وزنی، ZSM-5-70% وزنی
Z-D ₆	SSD	ZSM-5	-	-	Cr_2O_3 -15% وزنی، Fe_2O_3 -51% وزنی، ZSM-5-70% وزنی
Z-D ₇	کپسوله کردن	ZSM-5	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	K_2O , Cr_2O_3	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -30% وزنی، ZSM-5-70% وزنی
Z-D ₈	کپسوله کردن	ZSM-5	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	Fe_2O_3	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -30% وزنی، ZSM-5-70% وزنی
Z-D ₉	کپسوله کردن	ZSM-5	$\text{Fe}(\text{salen})$	Fe_2O_3	$\text{Fe}(\text{salen})$ -30% وزنی، ZSM-5-70% وزنی
Z-D ₁₀	کپسوله کردن	ZSM-5	$\text{Cr}(\text{salen})$	Cr_2O_3	$\text{Cr}(\text{salen})$ -30% وزنی، ZSM-5-70% وزنی
Z-D ₁₁	کپسوله کردن و SSD	Z-D ₇	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -30% وزنی، ZSM-5-70% وزنی

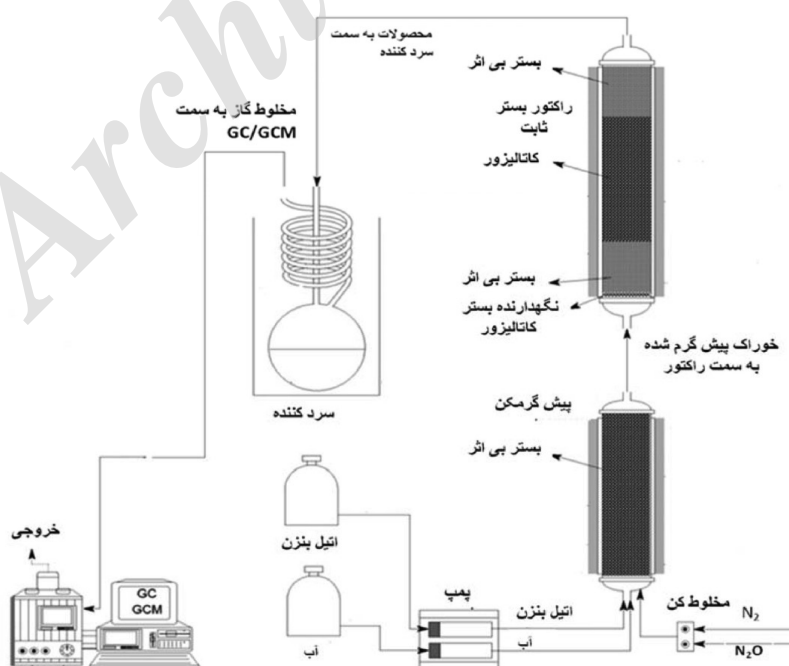
1. X-ray Diffraction
2. Scherrer

علاوه بر انجام واکنش هیدروژن زدایی از اتیل بنزن جهت تولید استایرن قابلیت انجام واکنش های شیمیایی دیگر را نیز دارد. با توجه به اینکه در این پایلوت هم خوراک مایع و هم خوراک گازی می تواند وارد محدوده عملیاتی گردد پس می توان انواع واکنش های شیمیایی دیگر با خوراک گازی، مایع یا مخلوط از این اجزاء با محدوده دمایی تا 900°C را به آسانی در آن انجام داد. همچنین علاوه بر انجام واکنش شیمیایی، می توان عملیات کلسینه نمودن نمونه های سنتزی در دماها و فضاهای متفاوت و فعال سازی مجدد انواع نمونه های کاتالیستی مستعمل را در آن انجام داد. در هر تست راکتوری مقدار 2 g از کاتالیست تهیه شده ما بین دو لایه بستر خنثی از جنس کوارتز در داخل راکتور قرار داده شد و تا رسیدن به دمای آماده سازی کاتالیست (610°C)، گاز نیتروژن با شدت جریان 100 mL/min از روی ذرات کاتالیست عبور داده شد، سپس جهت فعال سازی ذرات کاتالیست عبور گاز N_2 در همان دما به مدت 1 hr دیگر ادامه یافت.

همچنین به منظور بررسی ریز ساختاری زئولیت های سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مدل XL30 Philips استفاده شده است. جهت ارزیابی گروه های عاملی و تشخیص سنتز نمونه خالص از آزمون مشخصه یابی FT-IR مدل Bruker-Tensor 27 استفاده شد. برای آنالیز دقیق محصولات مایع تولید شده از تست راکتوری، از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل ۲۰۱۰ شرکت SHIMADZU استفاده گردید.

سامانه ارزیابی کاتالیست های دهیدروژناسیون اتیل بنزن

از آنجایی که در بیشتر موارد راکتورهای موجود در مراکز پتروشیمی نیاز به مقادیر زیاد کاتالیست دارند و همچنین انجام تست کاتالیزوری در یک روز مقدور نیست، لذا در این پروژه برای ارزیابی کاتالیست های تهیه شده در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن جهت تولید استایرن، یک پایلوت آزمایشگاهی طراحی گردید و از این پایلوت جهت تست راکتوری استفاده شد (شکل ۱).



شکل ۱ نمودار جریان پایلوت کاتالیستی هتروژن برای هیدروژن زدایی از اتیل بنزن جهت تولید استایرن

بلورکها (D) ۱۸-۲۲ nm به دست آمد.

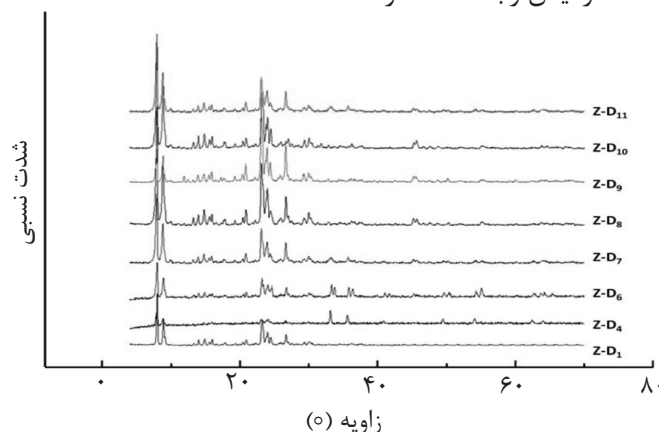
شکل ۲ نشان می‌دهد در نمونه Z-D₄ نیز پیک‌های مربوط به ZSM-5 دیده می‌شود و ساختار و شبکه زئولیتی ZSM-5 محفوظ می‌ماند. از طرفی مطابق داده‌های کارت JCPDS شماره ۳۳-۰۶۶۴ پیک‌های مربوط به هماتیت (α -Fe₂O₃) در $2\theta = 24/14^\circ$ ، $33/15^\circ$ ، $35/61^\circ$ ، $40/85^\circ$ ، $49/48^\circ$ ، $54/96^\circ$ و $63/99^\circ$ تشکیل می‌شود و اصلی‌ترین پیک‌های این ماده در نواحی $2\theta = 33/15^\circ$ و $35/61^\circ$ تشکیل می‌شود که هر دوی این پیک‌ها جزو پیک‌های اصلی تشکیل شده در این ترکیب می‌باشد. جهت نشان دادن پیک‌های مربوط به اجزای سازنده کامپوزیت Z-D₆ و بررسی دقیق‌تر آن الگوی XRD کاتالیست [Fe₂O₃, Cr₂O₃/ZSM-5] و اطلاعات مربوط به آن در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به ظهور پیک‌های بلند زئولیت ZSM-5 در طیف XRD نمونه Z-D₆ مشخص می‌شود که ساختار زئولیت ضمن فرآیند تهیه کاتالیست پایدار می‌ماند. ظهور پیک‌های قوی در نواحی $2\theta = 33/26^\circ$ و $2\theta = 54/96^\circ$ به ترتیب حضور Fe₂O₃ و Cr₂O₃ را بر سطح زئولیت تایید می‌نمایند. الگوی XRD کاتالیست‌های Z-D₇ و Z-D₁₀ و اطلاعات مربوط به آن در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که از شکل الگوها مشخص است پیک‌های اصلی زئولیت ZSM-5 با مقدار جزئی جابه‌جایی نسبت به الگوی ساختاری ZSM-5 خالص ظاهر شده‌اند.

بعد خوراک واکنش که شامل اتیل‌بنزن (با دبی ۰/۱ mL/h) و آب (با دبی ۰/۳ mL/h) می‌باشد، وارد قسمت پیش‌گرم‌کن شده و در آنجا تحت دمای ۲۲۰°C تبخیر شده و وارد راکتور گردید. بخارات حاصله به مدت ۴۰ min از روی ذرات کاتالیست عبور داده شد و محصولات به دست آمده پس از مایع شدن درون کندانسور و تهییه محلول، توسط آنالیز GC^۱ مورد ارزیابی قرار گرفت.

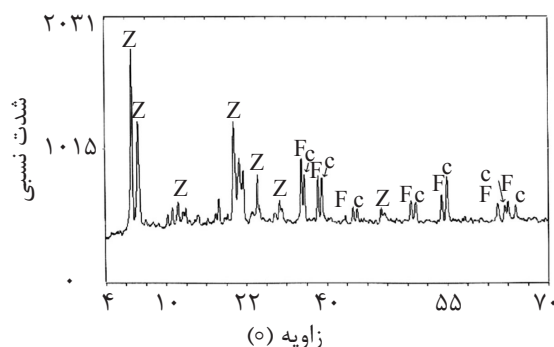
شناسایی کاتالیست‌ها

الگوهای XRD

شکل ۲ الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده زئولیتی را نشان می‌دهد. با مقایسه الگوی پراش حاصل از پرتو X و کارت‌های ASTM می‌توان فازهای بلوری ماده سنتز شده را مشخص کرد. همچنانکه در شکل نشان داده شده است الگوی XRD این نمونه که به صورت Z-D₁ نشان داده می‌شود دقیقاً مانند نمونه استاندارد ZSM-5 می‌باشد و پیک‌های مشخصه تشکیل شده در زوایای $7/92^\circ$ ، $8/84^\circ$ ، $23/12^\circ$ و $23/8^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۰۱۱)، (۰۲۰)، (۰۵۱) و (۰۳۳) می‌باشد که نشان‌دهنده تشکیل فاز کریستالی ZSM-5 است [۲۵]. عدم وجود پیک‌های اضافی در الگوی XRD، حاکی از سنتز زئولیت ZSM-5 با خلوص بالا می‌باشد. اندازه تقریبی دانه‌های کریستالی (بلورک‌های) ZSM-5 با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد. با استفاده از این رابطه، اندازه



شکل ۲ الگوی XRD کاتالیست‌های Z-D₁، Z-D₄، Z-D₆، Z-D₇، Z-D₈، Z-D₉ و Z-D₁₁



شکل ۳ الگوی XRD کاتالیست Z-D₆ یا [Fe₂O₃, Cr₂O₃/ZSM-5]، پیک‌های زئولیت ZSM-5 با حرف Z و پیک‌های Fe₂O₃ و Cr₂O₃ به ترتیب با حروف F و C مشخص شده‌اند

بنابراین می‌توان گفت زئولیت ZSM-5 پس از مبادله یون و تشکیل کمپلکس و فرآیند کلسیناسیون و حتی در مرحله تخریب کمپلکس پایدار بوده است. شدت بسیار کم پیک‌های مربوط به K₂O و Cr₂O₃ به دلیل مقادیر ناچیز آن‌ها در سطح کاتالیست می‌باشد که توسط دستگاه XRD آشکارسازی نشده‌اند. شکل ۲ الگوی XRD کاتالیست Z-D₁₁ را نیز نشان می‌دهد. مقایسه مقادیر 2θ و I گزارش شده برای این کاتالیست نشان می‌دهد که پیک‌های عمده زئولیت با کمی تغییر زاویه در الگوی XRD کاتالیست ظاهر شده‌اند. این امر حاکی از آن است که فرآیند سنتز کاتالیست (کپسوله کردن کمپلکس، کلسیناسیون و تخریب آن) بر پایه زئولیت، موجب تغییراتی در فاصله صفحات بلوری آن شده است ولی در حالت کلی ساختار زئولیت حفظ شده است. این تغییرات نتیجه برهم‌کنش ذرات مهمان با واحدهای ساختاری میزبان است. در الگوی XRD کاتالیست فوق و کاتالیست‌های Z-D₈ و Z-D₉، پیک‌های مربوط به Fe₂O₃ در $2\theta = 33/13^\circ$ و $35/63^\circ$ قابل مشاهده است. کم بودن شدت پیک‌ها بیانگر کم بودن مقدار Fe₂O₃ نسبت به سایر اجزای موجود در نمونه است.

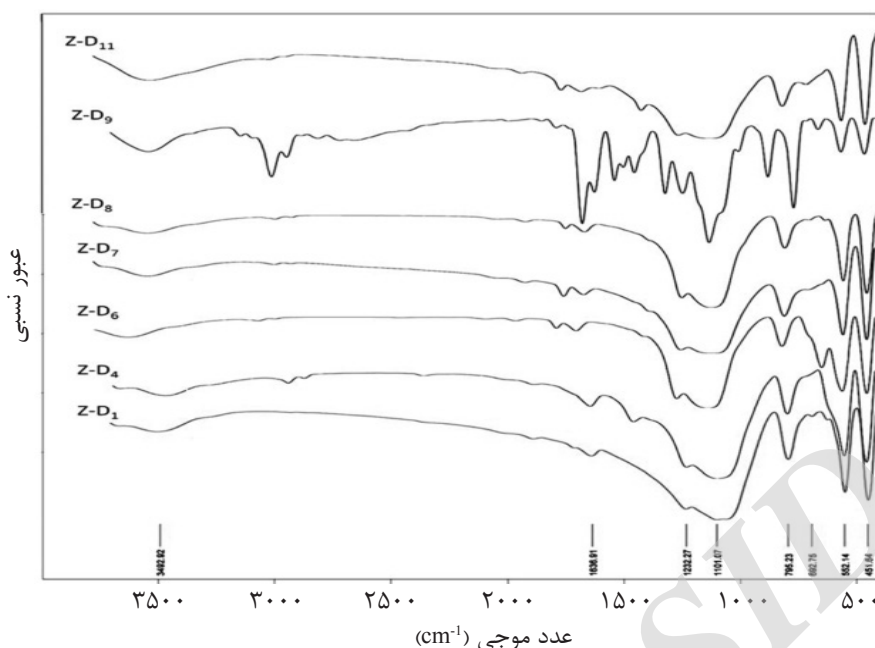
بررسی طیف‌های FT-IR زئولیت‌های مختلف، وجود دو گروه از پیک‌های ارتعاشی را در این ترکیبات نشان می‌دهد. دسته اول پیک‌هایی هستند که مربوط به ارتعاشات داخلی چهار وجهی‌های TO₄

(T= Al , Si) می‌باشند. این پیک‌ها نسبت به ساختار کلی زئولیت حساس نبوده و اغلب در تمام ساختارهای زئولیت مشاهده می‌شوند. تخریب جزئی ساختار زئولیت‌ها، تأثیر چندانی بر روی شدت این گروه از پیک‌ها ندارد. دسته دوم پیک‌ها فقط در برخی از ساختارهای زئولیتی مشاهده می‌شوند و بنابراین به اتصالات بین چهاروجهی‌ها نسبت داده می‌شوند. در اثر تخریب ساختار زئولیت، شدت این گروه از پیک‌ها کاهش یافته و یا به‌طور کامل ناپدید می‌شوند [۲۶]. پیک‌های مشخصه زئولیت ZSM-5 در نواحی 1080 cm^{-1} (ارتعاشات کششی نامتقارن داخلی)، 800 cm^{-1} (کششی متقارن خارجی)، 547 cm^{-1} (ارتعاشات حلقه دوتایی) و 450 cm^{-1} (خمشی T-O) دیده می‌شود. شکل ۴ طیف FT-IR زئولیت ZSM-5 را نشان می‌دهد. پیک‌های جذبی 145 cm^{-1} و 552 cm^{-1} ، پیک‌های مشخصه ساختار کریستالی ZSM-5 هستند و همچنین نسبت شدت این دو پیک میزان تبلور زئولیت ZSM-5 را نشان می‌دهد و هر چه این نسبت به عدد یک نزدیک باشد، به این معنا است که تبلور کامل‌تر انجام گرفته است [۲۷]. در حالت کلی وجود پیک در نواحی 451 cm^{-1} ، 552 cm^{-1} ، 797 cm^{-1} و 1232 cm^{-1} دلیلی بر تبلور کامل زئولیت ZSM-5 می‌باشد. به منظور بررسی تغییرات به‌وجود آمده در طیف زئولیت ZSM-5 در اثر نشان دادن ذرات Fe₂O₃ و Cr₂O₃ بر روی آن، طیف FT-IR کاتالیست Z-D₆ جهت مقایسه با زئولیت ZSM-5 در شکل ۴ آورده شده است.

بنابراین می‌توان گفت زئولیت ZSM-5 پس از مبادله یون و تشکیل کمپلکس و فرآیند کلسیناسیون و حتی در مرحله تخریب کمپلکس پایدار بوده است. شدت بسیار کم پیک‌های مربوط به K₂O و Cr₂O₃ به دلیل مقادیر ناچیز آن‌ها در سطح کاتالیست می‌باشد که توسط دستگاه XRD آشکارسازی نشده‌اند. شکل ۲ الگوی XRD کاتالیست Z-D₁₁ را نیز نشان می‌دهد. مقایسه مقادیر 2θ و I گزارش شده برای این کاتالیست نشان می‌دهد که پیک‌های عمده زئولیت با کمی تغییر زاویه در الگوی XRD کاتالیست ظاهر شده‌اند. این امر حاکی از آن است که فرآیند سنتز کاتالیست (کپسوله کردن کمپلکس، کلسیناسیون و تخریب آن) بر پایه زئولیت، موجب تغییراتی در فاصله صفحات بلوری آن شده است ولی در حالت کلی ساختار زئولیت حفظ شده است. این تغییرات نتیجه برهم‌کنش ذرات مهمان با واحدهای ساختاری میزبان است. در الگوی XRD کاتالیست فوق و کاتالیست‌های Z-D₈ و Z-D₉، پیک‌های مربوط به Fe₂O₃ در $2\theta = 33/13^\circ$ و $35/63^\circ$ قابل مشاهده است. کم بودن شدت پیک‌ها بیانگر کم بودن مقدار Fe₂O₃ نسبت به سایر اجزای موجود در نمونه است.

آنالیز FT-IR

بررسی طیف‌های FT-IR زئولیت‌های مختلف، وجود دو گروه از پیک‌های ارتعاشی را در این ترکیبات نشان می‌دهد. دسته اول پیک‌هایی هستند که مربوط به ارتعاشات داخلی چهار وجهی‌های TO₄



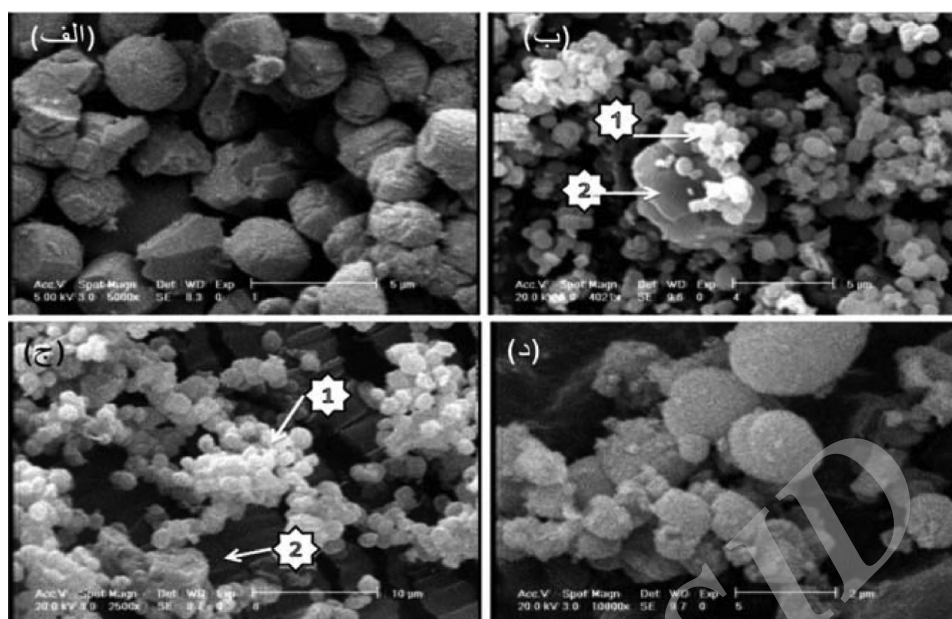
شکل ۴ طیف FT-IR کاتالیست‌های $Z-D_1$ ، $Z-D_4$ ، $Z-D_6$ ، $Z-D_7$ ، $Z-D_8$ ، $Z-D_9$ (کلسینه نشده) و $Z-D_{11}$

ارتعاشی فلز-اکسیژن در ناحیه $597-418 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شوند و عدم تغییرات قابل توجه در طیف FT-IR این کاتالیست نسبت به طیف FT-IR زئولیت ZSM-5، بیانگر این است که در دماهای بالای کلسینه کردن تقریباً تمام یون‌های اگزالات تجزیه می‌گردد. در این شکل طیف FT-IR نمونه $Z-D_9$ قبل از کلسیناسیون آن آورده شده است تا تغییرات پیک‌ها ضمن تجزیه سالن بررسی شود. در این نمونه پیک‌های مربوط به لیگاند سالن نیز مشاهده می‌شود. مثلاً پیک نواحی 1630 ، 1460 ، 3004 و 1284 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی $C=O$ ، $C-H$ ، $C=C$ ، $C=N$ است. با مقایسه طیف FT-IR کاتالیست $Z-D_{11}$ و زئولیت ZSM-5 مشخص می‌شود تهیه کاتالیست تغییرات جزئی در مکان ظهور پیک‌های زئولیت ایجاد می‌کند که نشان‌دهنده پایدار بودن ساختار زئولیت ZSM-5 حین فرآیند تهیه کاتالیست می‌باشد.

نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) زئولیت ZSM-5

تصاویر SEM زئولیت ZSM-5 در شکل ۵-الف آورده شده است.

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود نشانندن ذرات Cr_2O_3 و Fe_2O_3 بر روی زئولیت ZSM-5 سبب جابه‌جایی جزئی در مکان ظهور پیک‌های مربوط به زئولیت شده است. میزان پهن شدگی و شدت پیک‌های مربوط به نواحی 450 cm^{-1} تا 650 cm^{-1} در طیف $[Fe_2O_3, Cr_2O_3 / ZSM-5]$ بیشتر شده است. دلیل این تغییرات را می‌توان به ارتعاشات O-M (اکسیژن-فلز) در ناحیه مذکور نسبت داد و این تاییدی بر قرار گرفتن ذرات Cr_2O_3 و Fe_2O_3 در سطح زئولیت می‌باشد. از آنجا که پیک ناحیه 1225 cm^{-1} که نشان‌دهنده نانو بودن ذرات زئولیت است [۲۸]، در فرآیند سنتز کاتالیست حذف نشده است می‌توان نتیجه گرفت که ساختار و اندازه ذرات زئولیت، تغییر محسوسی نکرده است. طیف FT-IR مربوط به کاتالیست‌های $Z-D_7$ و جهت مقایسه با زئولیت ZSM-5 در این شکل آورده شده است. ملاحظه می‌شود کپسوله کردن کمپلکس $[K_3[Cr(C_2O_4)_3]]$ در منافذ زئولیت ZSM-5، باعث تغییرات جزئی در مکان ظهور پیک‌های زئولیت شده است. در طیف FT-IR کمپلکس خالص $[K_3[Cr(C_2O_4)_3]]$ فرکانس‌های ارتعاشی باندهای $C=O$ ، $C-O$ ، $C=C$ و $C-C$ به ترتیب در حوالی 1685 cm^{-1} ، $1400-1200 \text{ cm}^{-1}$ ، $800-900 \text{ cm}^{-1}$ و مد



شکل ۵ تصاویر SEM کاتالیست‌های (الف) Z-D₁، (ب) Z-D₆، (ج) Z-D₇ و (د) Z-D₁₁

توده‌های متراکم بر سطح زئولیت مستقر شده‌اند. همچنین ذرات کوچک‌تر (نقطه ۱) دارای ذرات Cr_2O_3 و Fe_2O_3 بیشتری هستند. شکل ۵-ج تصویر SEM کاتالیست Z-D₇ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر دیده می‌شود، ذرات کاتالیست دارای دانه‌بندی کروی بوده و میانگین اندازه ذرات حدود $2 \mu m$ است. آنالیز نقطه‌ای کاتالیست در دو نقطه ۱ و ۲ توسط تکنیک EDX صورت گرفت. طبق نتایج جدول ۲ حضور ذرات Cr_2O_3 و K_2O در مکان‌های مختلف کاتالیست تأییدکننده توزیع مناسب این ذرات درون شبکه زئولیت است. همچنین مشخص گردید نقاط تیره دارای درصد پتاسیم بیشتری هستند. با توجه به شکل ۵-د مشخص می‌شود ذرات کاتالیستی نمونه Z-D₁₁ به‌صورت توده‌های متراکم بوده و بر روی این توده‌ها ذرات کوچک‌تری مستقر شده‌اند. نتایج به‌دست آمده از آنالیز عنصری بر روی ذرات کوچک‌تر، بیانگر توزیع ذرات Fe_2O_3 ، Cr_2O_3 و K_2O در کانال‌ها، حفرات و کلیه منافذ زئولیت ZSM-5 می‌باشد. در ضمن نسبت اتمی Si/Al در این نقاط برابر ۲۴/۷ است.

با توجه به تصاویر SEM، مشخص می‌شود زئولیت ZSM-5 سنتز شده دارای دانه‌بندی کروی بوده و میانگین اندازه ذرات حدود ۲ می‌باشد. بدیهی است هر یک از این ذرات کروی از اجتماع چندین هزار ذره کوچک‌تر تشکیل شده است. آنالیز نقطه‌ای زئولیت سنتز شده بر روی دانه‌های کروی توسط تکنیک EDX صورت گرفت. با توجه به داده‌های EDX مشخص گردید که در زئولیت ZSM-5 سنتز شده، نسبت اتمی Si/Al برابر ۲۳/۹ است. شکل ۵-ب تصویر SEM کاتالیست Z-D₆ یا [ZSM-5/ Cr_2O_3 , Fe_2O_3] را نشان می‌دهد. تصاویر SEM به وضوح قرارگیری ذرات Cr_2O_3 و Fe_2O_3 بر روی زئولیت را تأیید می‌نماید. ذرات کوچک مستقر بر سطح ذرات کروی ZSM-5، مربوط به ذرات Fe_2O_3 و Cr_2O_3 می‌باشند. به منظور بررسی بیشتر و اطمینان از نحوه و میزان توزیع ذرات Cr_2O_3 و Fe_2O_3 بر روی زئولیت، آنالیز نقطه‌ای کاتالیست در دو نقطه ۱ و ۲ توسط تکنیک EDX صورت گرفت. نتایج آنالیز عنصری در جدول ۲ آورده شده است.

با توجه به درصد مقادیر Fe و Cr در دو نقطه ۱ و ۲، می‌توان نتیجه گرفت ذرات Cr_2O_3 و Fe_2O_3 به‌صورت

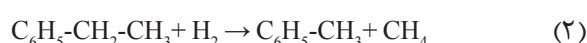
جدول ۲ نتایج آنالیز EDX نقاط ۱ و ۲ شکل ۵- ب مربوط به نمونه Z-D₆ و ۵- ج مربوط به نمونه Z-D₇

شکل	محل آنالیز	Si/Al	K (%At)	Fe (%At)	Cr (%At)	Si (%At)	Al (%At)	Na (%At)
۵- ب	نقطه ۱	۲۲/۶	-	۴/۳۱	۷/۶۳	۸۲/۷۱	۳/۶۶	۱/۶۹
	نقطه ۲	۳۵/۲	-	۱/۲۶	۱/۰۲	۹۵/۰۲	۲/۷۰	۰/۰۰
۵- ج	نقطه ۱	۳۶/۲	۱/۸۲	-	۱/۵۲	۹۴/۰۶	۲/۶۰	۰/۰۰
	نقطه ۲	۲۸/۲	۳/۱۰	-	۰/۷۴	۹۲/۱۱	۳/۲۶	۰/۷۸

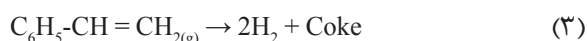
نتایج آزمایش‌های راکتوری

یکی از مهم‌ترین عوامل برای انجام واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن استفاده از دمای بالا می‌باشد. از آنجایی که این واکنش گرماگیر می‌باشد، بنابراین دمای بالا و کنترل کردن آن از اهمیت زیادی برخوردار است. در صنعت دمای مورد استفاده بین ۵۸۰-۶۴۰°C می‌باشد. تأثیر افزایش دما بر تبدیل اتیل بنزن و گزینش‌پذیری استایرن در کاتالیست‌های تجاری در شکل ۶ نشان داده شده است. همچنان که مشاهده می‌شود در دمای ۵۲۰°C تبدیل اتیل بنزن ۶۱/۶٪ بوده و در دمای ۶۶۰°C به ۹۶/۵٪ می‌رسد. پس با افزایش دما تبدیل اتیل بنزن بالا می‌رود.

در دماهای بالا واکنش‌های جانبی افزایش پیدا می‌کند. پس انتظار داریم گزینش‌پذیری استایرن کاهش پیدا کند و چنان که در این شکل دیده می‌شود با افزایش دما گزینش‌پذیری استایرن روند کاهشی دارد. در دماهای بالا واکنش‌های موازی، کراکینگ اتیل بنزن و هیدروژنولیز رخ می‌دهد. این واکنش‌ها که به ترتیب در معادلات شیمیایی ۱ و ۲ نشان داده شده است گزینش‌پذیری استایرن را تا حد زیادی کاهش می‌دهد.



از طرفی مطابق رابطه واکنش ۳ در دماهای بالاتر استایرن شکسته می‌شود و به ترکیبات کربنی نظیر کک تبدیل می‌گردد که بر سطح کاتالیست می‌نشیند. به این ترتیب گزینش‌پذیری استایرن در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن کاهش می‌یابد [۲۹].



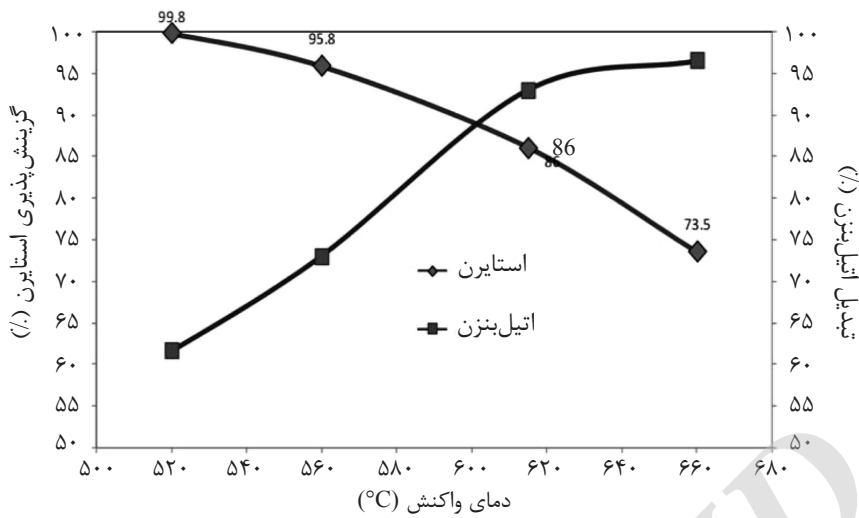
واکنش‌های ۱ تا ۳ نشان می‌دهند، در دماهای بالاتر مقادیر زیادی از محصولات فرعی تولید می‌گردد.

محصولات اصلی فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن: استایرن، تولوئن و بنزن می‌باشد که بهره تولید آن‌ها در دماهای مختلف در شکل ۷ آورده شده است.

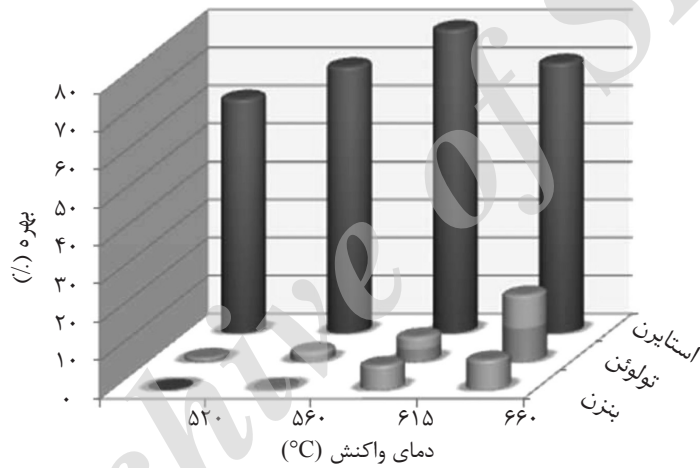
همچنان که قبلاً بیان گردید در دماهای بالاتر واکنش‌های کراکینگ و هیدروژنولیز به میزان بیشتری انجام می‌گیرد، پس بهره تولید بنزن و تولوئن نیز بیشتر می‌شود. این در حالی است که راندمان تولید استایرن کاهش می‌یابد. طوری که در دمای ۶۶۰°C این راندمان ۷۹/۹ بوده و در دمای ۶۶۰°C به ۷۱٪ می‌رسد. از طرفی در دمای ۶۶۰°C مقدار تولوئن تولید شده بیش از دو برابر بنزن می‌باشد پس نتیجه می‌گیریم در دماهای بالاتر واکنش‌های هیدروژنولیز بیشتر از واکنش‌های کراکینگ انجام می‌گیرند. بررسی‌های قبلی ما نشان داد بهترین دما برای انجام واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن و تبدیل آن به استایرن دمای ۶۱۰°C می‌باشد [۲۲]. لذا این دما به عنوان دمای بهینه انتخاب شد و تست راکتوری تمامی کاتالیست‌های تهیه شده را در این دما انجام دادیم.

ارزیابی فعالیت کاتالیزوری کاتالیست‌های تهیه شده به روش پخش در حالت جامد (SSD)

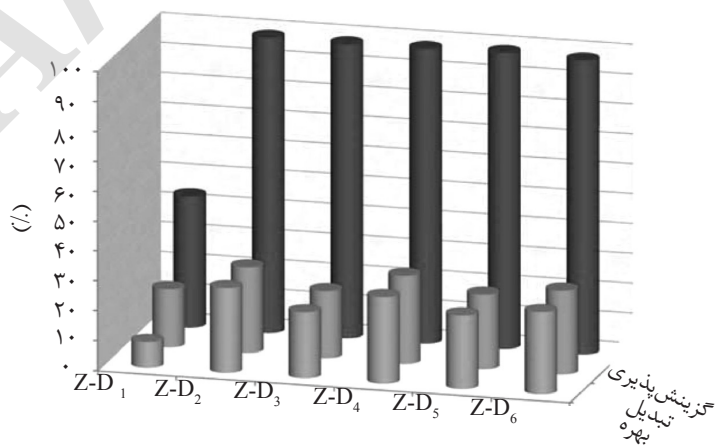
پس از اجرای تست کاتالیزوری و انجام محاسبات مورد نیاز، نتایج عددی به دست آمده مشخص شد که این نتایج در شکل ۸ آورده شده است.



شکل ۶ مقایسه تبدیل اتیل بنزن و گزینش پذیری استایرن در کاتالیست تجاری در دماهای مختلف



شکل ۷ مقایسه راندمان تولید بنزن، تولوئن و استایرن در کاتالیست تجاری در دماهای مختلف



شکل ۸ مقایسه عملکرد کاتالیزوری کاتالیست‌های تهیه شده به روش پخش در حالت جامد (SSD) بر روی زئولیت ZSM-5 در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن در حضور بخار آب در دمای ۶۱۰°C

شده است. پس از اجرای تست کاتالیزوری تک تک این کاتالیست‌ها و به دست آوردن نتایج آنالیز GC و محاسبات مورد نیاز، نتایج بررسی فعالیت کاتالیست‌ها در شکل ۹ ترسیم گردید. همچنان که قبلاً اشاره شده است کمپلکس‌های کپسوله شده در حفرات زئولیت، در مرحله آماده‌سازی کاتالیست درون راکتور، تخریب شده و نانو اکسیدهای فلزی در داخل حفرات زئولیت تشکیل می‌شود. هر چه میزان کمپلکس کپسوله شده در مرحله سنتز کاتالیست بیشتر باشد میزان نانو اکسیدهای فلزی تولید شده ضمن تخریب بیشتر خواهد بود. بهره تولید استاین در این نمونه‌های کاتالیستی بصورت زیر تغییر می‌کند:

$$Z-D_{11} > Z-D_9 > Z-D_{10} > Z-D_7 > Z-D_8 > Z-D_1 \quad (5)$$

همچنان که مشاهده می‌شود در این نمونه‌ها نیز بهره تولید استاین نسبت به نمونه زئولیت ZSM-5 بیشتر است. از طرفی در نمونه‌هایی که از نمک سالن استفاده شده استاین بیشتر تولید می‌شود و در این نمونه عملکرد نمونه آهن دار بهتر از نمونه کروم دار است. این ترکیبات درشت مولکول بوده و با تجزیه آنها در حفرات زئولیت نانو ذرات اکسید فلزی با امکان توزیع بیشتر تولید می‌شود.

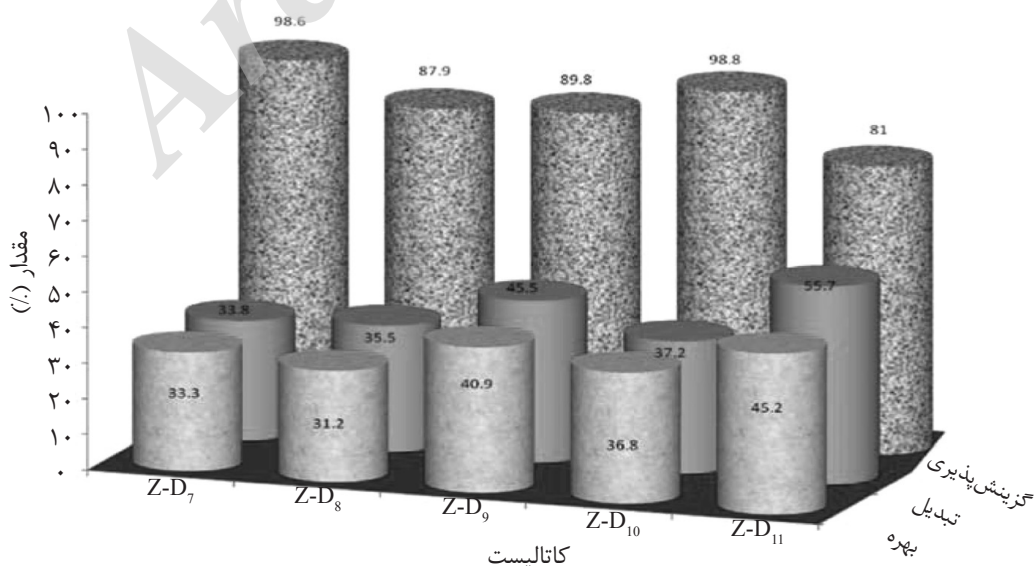
با توجه به داده‌های نمودار فوق می‌توان نتیجه گرفت با افزایش درصد وزنی Fe_2O_3 در نمونه‌های کاتالیستی تهیه شده نسبت به نمونه $Z-D_1$ (ZSM-5) گزینش پذیری استاین به مقدار بسیار زیادی بیشتر می‌شود. با مقایسه بهره تولید استاین در نمونه‌های کاتالیستی پی می‌بریم بهره تولید به صورت زیر افزایش می‌یابد:

$$Z-D_4 > Z-D_2 > Z-D_6 > Z-D_5 > Z-D_3 > Z-D_1 \quad (4)$$

با مقایسه نمونه $Z-D_4$ و سایر نمونه‌های کاتالیستی پی می‌بریم حضور K_2O در کنار Fe_2O_3 باعث افزایش درصد تبدیل اتیل بنزن و بهره تولید استاین شده است. همچنین نمونه‌های دارای Fe_2O_3 ($Z-D_6$ و $Z-D_2$) نسبت به نمونه‌های دارای Cr_2O_3 ($Z-D_3$ و $Z-D_5$) نقش موثرتری در بهبود فعالیت کاتالیزوری زئولیت ZSM-5 ایفا می‌کنند.

ارزیابی عملکرد کاتالیزوری کاتالیست‌های تهیه شده به روش کپسوله کردن در منافذ زئولیت

همان طوری که قبلاً ذکر گردید به منظور تهیه نانو اکسیدهای Fe_2O_3 از کپسوله کردن فروسن و Fe (salen) و جهت تهیه نانو اکسیدهای Cr_2O_3 و K_2O به ترتیب از کپسوله کردن Cr (salen) و $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ در حفرات زئولیت‌های فوق استفاده



شکل ۹ مقایسه عملکرد کاتالیزوری کاتالیست‌های تهیه شده به روش کپسوله کردن در فرآیند دهیدروژناسیون اتیل بنزن در حضور بخار آب در دمای $610^{\circ}C$

پخش در حالت جامد (SSD) و کپسوله کردن تهیه شد. نتایج حاصل نشان داد که حضور نانو ذرات Cr_2O_3 و Fe_2O_3 عملکرد کاتالیستی زئولیت ZSM-5 را در واکنش دهیدروژناسیون اتیل بنزن به استایرن به مقدار زیادی افزایش می دهد. در نمونه های تهیه شده توسط نمک سالن، کاتالیست آهن دار نسبت به کاتالیست کروم دار عملکرد بهتری نشان داد در سایر نمونه ها، کاتالیست کروم دار بهره تولید استایرن بیشتری داشت. از دو روش پخش در حالت جامد (SSD) و کپسوله کرد، در روش دوم نمونه های کاتالیستی با اندازه ذرات کوچک تر تولید می گردد و توزیع ذرات اکسیدی نیز بیشتر خواهد بود. از طرفی مراکز فعال کاتالیستی بیشتری در این حالت در معرض واکنش گر قرار می گیرد که به تبع آن در روش کپسوله کردن، کاتالیست تولید شده دارای درصد تبدیل اتیل بنزن بیشتری بوده و بهره تولید استایرن افزایش می یابد.

علائم و نشانه ها

Å: آنگستروم (10^{-10}m)

Atomic Percentage :At%

µm: میکرومتر (10^{-6}m)

از مقایسه داده های شکل ۸ با اطلاعات داده شده در شکل ۹ مشخص می شود، درصد تبدیل اتیل بنزن و بهره تولید استایرن در نتیجه استفاده از این کاتالیست ها به مراتب بیشتر شده است و این می تواند به دلیل تشکیل نانو اکسیدهای فلزی و توزیع بیشتر این ذرات کوچک درون منافذ زئولیت باشد. در بین این کاتالیست ها، Z-D₁₁ بیشترین کارایی را از خود نشان داده است و دارای بیشترین درصد تبدیل اتیل بنزن و بهره استایرن است. پس می توان نتیجه گرفت کاتالیست سنتز شده به روش کپسوله کردن - SSD، نسبت به کاتالیست های مشابهی که فقط با یکی از این دو روش تهیه می شوند، عملکرد کاتالیزوری بهتری از خود نشان می دهند. علت این امر احتمالاً می تواند مربوط به افزایش غلظت اکسیدهای فلزی در حفرات زئولیت باشد.

نتیجه گیری

زئولیت ZSM-5 به روش هیدروترمال و در حضور کائولن با موفقیت تهیه گردید. همچنین کاتالیست های حاوی آهن و کروم با دو روش

مراجع

- [1]. Liu W., Addiego W. P. and Sorensen C. M., "Monolith reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene," *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 41, pp. 3131-3138, 2002.
- [2]. Meima G. R. and Menon P. G., "Catalyst deactivation phenomena in styrene production," *Appl. Catal. B.*, Vol. 212, pp. 239-245, 2001.
- [3]. Serafin I., Kotarba A. and Grzywa M., "Quenching of potassium loss from styrene catalyst: Effect of Cr doping on stabilization of the $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ active phase," *Journal of Catalysis.*, Vol. 239, pp. 137-144, 2006.
- [4]. Rossetti I., Bencini E., Trentini L. and Forni L., "Study of the deactivation of a commercial catalyst for ethylbenzene dehydrogenation to styrene," *Appl. Catal. A.*, Vol. 292, pp. 118-123, 2005.
- [5]. Kus'trowski P., Chmielarz L., Surman J., Bidzin' Ska E., Dziembaj R., Cool P. and Vansant E. F., "Catalytic activity of MCM-48-, SBA-15-, MCF-, and MSU-Type mesoporous silicas modified with Fe^{3+} Species in the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene in the Presence of N_2O ," *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 109, pp. 9808-9815, 2005.
- [6]. Dittmeyer R., Hollien V. and Quicker P. "Factors controlling the performance of catalytic dehydrogenation of

- ethylbenzene in palladium composite membrane reactors*," Chemical Engineering Science., Vol. 54, pp. 1431-1439, 1999.
- [7]. Kong C., Lu J., Yang J. and Wang J., "Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a zeolite silicalite-1 membrane reactor," Journal of Membrane Science., Vol. 306, pp. 29-35, 2007.
- [8]. Dulamita N., Maicaneanu A., Sayle D. C., Stanca M., Craciun R., Olea M., Afloroaei C. and Fodor A., "Ethylbenzene dehydrogenation on Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - K_2CO_3 catalysts promoted with transitional metal oxides," Appl. Catal. A., Vol. 287, pp. 9–18, 2005.
- [9]. Liu Z. W., Wang C., Fan W. B., Liu Z. T., Hao Q. Q., Long X., Lu J., Wang J. G., Qin Z. F., Su D. S., " $V_2O_5/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2-Al_2O_3$ as an efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide," |https://doi.org/10.1002/cssc.201000351, Vol. 4, pp. 341–345, 2011.
- [10]. Reddy B. M., Rao K. N., Reddy G. K., Khan A., Park S. E., "Structural Characterization and Oxidehydrogenation Activity of CeO_2/Al_2O_3 and $V_2O_5/CeO_2/Al_2O_3$ Catalysts," J. Phys. Chem. C., Vol. 111, pp. 18751–18758, 2007.
- [11]. Culp R. D. and Newman R. D., "Methods for designing and operating a dehydrogenation process system that uses a high stability dehydrogenation catalyst," US Patent 0106269A1, 2006.
- [12]. Burri A., Jiang N., Yahyaoui Kh. and Park S. E., "Ethylbenzene to styrene over alkali doped TiO_2 - ZrO_2 with CO_2 as softoxidant," Applied Catalysis A: General, Vol. 495, pp. 192–199, 2015.
- [13]. Cavani F. and Trifiro F., "Alternative processes for the production of styrene," Appl. Catal. A., Vol. 133, pp. 219-239, 1995.
- [14]. Ikenga N. O., Tsuruda T., Senma K., Yamaguchi T., Sakurai Y. and Suzuki T., "Dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide using activated carbon-supported catalysts," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 39, pp. 1228-1234, 2000.
- [۱۵]. چرچی ن، توکلی ا، بابالوع ا، اجتماعی م، بیاتی ب، و بیاتی ی، "مطالعه اثر پارامترهای عملیاتی در فرآیند هیدروایزومریزاسیون نرمال پنتان در حضور نانوکاتالیست Pt/ZSM-5"، پژوهش نفت، دوره ۲۵، شماره ۸۴، صفحات ۱۱–۴، ۱۳۹۴.
- [16]. Khatamian M., Khandar A. A., Haghghi M., Ghadiri M. and Darbandi M., "Synthesis, characterization and acidic properties of nanopowder ZSM-5 type ferrisilicates in the Na+/K+ alkali system, Powder Technol," Vol. 203, p. 503, 2010.
- [17]. Cundy C. S. and Cox P. A., "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism," Micropor. Mesopor. Mater., Vol. 82, pp. 1-78, 2005.
- [18]. Logar N. Z. and Kaučič V., Nanoporous Materials: From. "Catalysis and Hydrogen Storage to Wastewater Treatment," Acta Chim. Slov., Vol. 53, pp. 117-135, 2006.
- [19]. Qiu L. G., Xie A. G., and Zhang L. D., "Encapsulation of Catalysts in Supramolecular Porous Frameworks : Size-and Shape-Selective Catalytic Oxidation of Phenols," Adv. Mater., Vol. 17, pp. 689-692, 2005.
- [20]. Varkey, S. P., Ratnasamy, P. R., "Zeolite-encapsulated manganese III (salen complexes), Journal of Molecular Catalysis," Vol. 135, pp. 295–306, 2006.

- [21]. Maity, S., Rana, M., Srinivas, B., Bej, S., Dhar, G.M. and Rao, T.P. "Characterization and Evaluation of ZrO₂ Supported Hydrotreating Catalyst," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical., Vol. 153, pp. 121-127, 2000.
- [22]. Khatamian M., Khandar A. A., Haghighi M. and Ghadiri M., "Nano ZSM-5 type ferrisilicates as novel catalysts for ethylbenzene dehydrogenation in the presence of N₂O Applied Surface Science," Vol. 258, pp. 865–872, 2011.
- [23]. Ebrahim Sadeghi, Maryam Saket Oskoui, Maasoume Khatamian, Abdolhossein H. Ghassemi, "Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene over ZSM-5 Type Chromosilicates in the Presence of CO₂," Modern Research in Catalysis., Vol. 5, pp. 75-84, 2016.
- [24]. Baerlocher, Ch., Meier, W.M., Olson, D.H. "Atlas of zeolite framework types," ELSEVIER, Amsterdam, p.138, 2001.
- [25]. Ghamami, M., and Angeving, Ph. "Mechanistic study of organic template removal from ZSM-5 Precursors," Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 70, pp. 27-35, 2004.
- [26]. Cejka, J., Bekkum, H.V., Corma, A. and Schuth, F. "Introduction to zeolite science and practice," Elsevier, 2007.
- [27]. Mohamed, R.M., Fouad, O.A., Ismail, A.A. "Influence of crystallization time on the Synthesis of nanosized ZSM-5," Materials Letters. Vol. 59, pp. 3441-3444, 2005.
- [28]. Cheng, Y., Wang, L.J., Li, J.S. "Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template," Materials Letters. Vol. 59, pp. 3427-3430, 2005.
- [29]. Surgino, M., Shimada, H., Turuda, T., Miura, H., Ikenaga, N. and Suzuki, T. "Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide," Appl. Catal. A., Vol. 121, pp. 125–137, 1995.

Archive of SID