

تأثیر پایه های زئولیتی گوناگون روی ویژگی ها و عملکرد راکتوری نانوکاتالیست کروم اکسید برای استفاده در فرایند هیدروژن گیری اکسایشی C_2H_6/CO_2

فرهاد رحمانی*، محمد حقیقی*⁺

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۵۱۳۳۵/۱۹۹۶

چکیده: در این پژوهش، امکان به کارگیری پایه های زئولیتی و تأثیر نوع های گوناگون آن بر روی ویژگی های کاتالیستی و عملکرد راکتوری نانوکاتالیست کروم اکسید برای استفاده در فرایند هیدروژن گیری اکسایشی اتان به کمک کربن دی اکسید مورد ارزیابی قرار گرفت. در این راستا، شماری از کاتالیست های کروم اکسید دارای ۳۴٪ وزنی کروم با تلقیح پایه های زئولیتی انتخاب شده کلینوپتیلولیت، SAPO-34 و HZSM-5 تهیه شدند. بدین منظور، کلینوپتیلولیت خریداری شد و پایه های SAPO-34 و HZSM-5 به روش هیدروترمال تهیه شدند که آنالیزهای EDX، BET، FESEM، XRD و EDX تهیه موفقیت آمیز آن ها را تأیید کردند. تصویرهای FESEM تشکیل کلوخه های کم تر و پراکندگی بهتر نانوذره های سطحی بر روی ذره های مکعبی شکل ZSM-5 را در مقایسه با دیگر پایه های زئولیتی تأیید کردند. نتیجه های آنالیز TPD-NH₃ نشان داد که با به کارگیری پایه کلینوپتیلولیت دستیابی به ویژگی های اسیدی بهتری در مقایسه با دیگر پایه های زئولیتی امکان پذیر می باشد که به پایداری بالای کاتالیست کمک شایانی می کند. بر اساس نتیجه های آنالیز EDX، به کارگیری پایه های تهیه شده به ویژه HZSM-5 به دلیل سطح ویژه بالا سبب توزیع بهتر ذره های کروم می شود که وجود ذره های کروم فعال (اکسایشی-کاهشی) بیش تر بر روی سطح HZSM-5 را نوید می دهد و این امر در کنار نانوذرات سطحی یکنواخت و تشکیل کلوخه های کم تر در کاتالیست تهیه شده از دلیل های کارآیی به تر نانوکاتالیست Cr/ZSM-5 برشمرده می شود. بر اساس نتیجه های ویژگی سنجی، سطح ویژه پایین و توزیع نامناسب ذره های کروم در کاتالیست Cr/Clinoptilolite و پوشش سطحی و بسته شدن حفره های SAPO-34 در کاتالیست Cr/SAPO-34 از دلیل های اصلی پایین بودن بازدهی این کاتالیست ها در مقایسه با به کارگیری پایه ZSM-5 می باشند. دیده شد که نانوکاتالیست Cr/ZSM-5 با بازده تولید اتیلن ۴۵/۴٪ به خوبی اتان را در حضور CO₂ و در دمای ۷۰۰ به اتیلن تبدیل می کند. رسوب کک در نتیجه وجود سایت های اسیدی قوی عامل اصلی روند کاهشی دیده شده برای فعالیت کاتالیست Cr/ZSM-5 با گذشت زمان می باشد.

واژه های کلیدی: نانوکاتالیست پایه زئولیتی؛ هیدروژن گیری اکسایشی؛ اتان؛ اتیلن؛ کربن دی اکسید.

KEYWORDS: Zeolitic supported nanocatalyst; Oxidative dehydrogenation; Ethane; Ethylene; Carbon Dioxide.

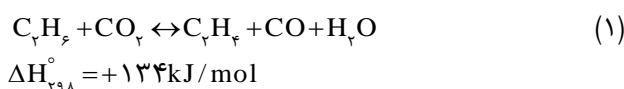
+E-mail: haghghi@sut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

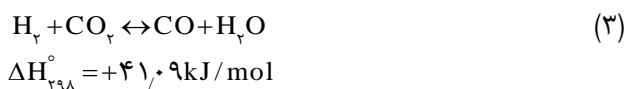
آدرس دیگر: تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات راکتور

مقدمه

در سال‌های اخیر، افزایش تقاضای جهانی برای اتیلن، کمبود منابع نفتی و نیز ناکارآمدی روش‌های صنعتی موجود تولید اتیلن (کراکینگ با بخار آب) به دلیل‌هایی چون مصرف زیاد انرژی و تشکیل کک، از یک سو، کنترل انتشار کربن دی اکسید به عنوان یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای و بهره‌برداری مؤثر از آن، از سوی دیگر، توجه پژوهشگران را به روش‌های جدید از جمله هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به کمک کربن دی اکسید معطوف کرده است [۷ - ۱]. اثر ارتقایی کربن دی اکسید در فرایند هیدروژن‌گیری اکسایشی برای اولین بار توسط وانگ و همکاران در سال ۱۹۹۷ میلادی گزارش شد [۸]. این روش که در واقع هیدروژن‌گیری از اتان در حضور عامل اکسنده است، به دلیل ارزان و در دسترس بودن مواد اولیه، دلخواه ترمودینامیکی و نیز حذف کک تشکیل شده توسط عامل اکسنده، به عنوان جایگزینی مناسب و نوید بخش برای روش‌های موجود مطرح است [۹ - ۱۱]. واکنش کلی این فرآیند عبارت است از:



واکنش‌های هیدروژن‌گیری مستقیم اتان و عکس‌گاز-آب نیز ممکن است اتفاق بیفتد:



با توجه به منابع عظیم گازی کشور و استفاده هرچه بهتر از آن‌ها به خصوص در میدان‌های مشترک حوزه خلیج فارس با کشور قطر و با عنایت به اجرای طرح‌هایی چون کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و راه‌اندازی شبکه توزیع اتیلن کشور، صنعتی شدن فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی از اتان به کمک کربن دی اکسید از اهمیتی دوچندان برخوردار است. با این حال، چالش‌هایی مانند پایین بودن بازده تولید اتیلن در مقایسه با فرایندهای صنعتی مرسوم مانع از صنعتی شدن این فرآیند شده است که در صورت استفاده از کاتالیست‌هایی با عملکرد بالا قابل رفع می‌باشد. در میان تمام کاتالیست‌های بررسی شده، کاتالیست‌های ناهمگن کروم اکسید بیش‌ترین فعالیت را از خود نشان داده‌اند [۱۲، ۴، ۵، ۱].

در آماده‌سازی این کاتالیست‌ها، به طور عمده از روش تلقیح ساده برای بارگذاری کروم اکسید بر روی پایه‌های مختلف استفاده شده است [۱۵-۱۳، ۷، ۵، ۲]. با توجه به مکانیسم اکسایش - کاهش پیشنهادی و مرحله فعالسازی آلکان، حضور ذرات کروم با حالت‌های اکسیداسیون و قابلیت احیاءپذیری بالا و نیز وجود سایت‌های اسیدی ضعیف تا متوسط عوامل کلیدی در دستیابی به کارایی بهتر این مواد می‌باشند [۷، ۳، ۲]. از سویی، بیان شده است که توزیع مناسب ذره‌های کروم می‌تواند به نوعی بیانگر حضور ذره‌های اکسایشی - کاهش‌ی با قابلیت احیاءپذیری بالا باشد [۵]. بر این اساس، می‌توان گفت که پایه به شدت کارایی کاتالیستی را تحت تأثیر قرار می‌دهد چرا که نه تنها توزیع و ساختار فاز فعال را تحت تأثیر قرار می‌دهد بلکه بر ماهیت مراکز فعال (واکنش‌پذیری، اسیدیته، امکان دسترسی و غیره)، مدت زمان اقامت یا ماندگاری واکنش‌دهنده‌ها و حد واسط‌ها بر روی سطح و پدیده‌های انتقال جرم و حرارت نیز تأثیرگذار می‌باشد [۱۶]. ویژگی‌های ساختاری و ویژگی اسیدی - بازی پایه از مهم‌ترین و اصلی‌ترین عوامل برشمرده می‌شوند [۱۶، ۱۵]. تخلخل، اندازه ذرات و سطح تماس از جمله مهم‌ترین ویژگی‌های ساختاری سطحی یک کاتالیست در فرایند هیدروژن‌گیری اکسایشی می‌باشند. با توجه به مکانیسم فرایند و نقش پررنگ پایه بر عملکرد کاتالیستی، می‌توان گفت که یکی از راه‌ها به منظور دستیابی به کاتالیست‌های کروم اکسید با فعالیت و کارایی بهتر در این فرآیند، حصول توزیع بالایی از نانوذره‌های اکسید کروم به واسطه پایه‌ای با خواص اسیدی - بازی و ساختاری مناسب می‌باشد. به تازگی توجه به استفاده از مواد سیلیکایی مزو حفره چون MCM-41 [۱۷، ۶، ۱]، SBA-1 [۳، ۲]، SBA-15 [۵، ۲] و MSU-x [۱۸] به عنوان پایه کاتالیست برای توزیع هر چه بهتر فاز فعال در نتیجه سطح بالا معطوف گشته است. هر چند که یکی از عیب‌های بالقوه این مواد، مقاومت مکانیکی و پایداری هیدروترمال به نسبت ضعیف آن‌ها می‌باشد [۱۴]. ژئولیت‌ها به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی چون ساختار شبکه‌ای، تخلخل بالا، اندازه معین حفره‌های نانومتری، خاصیت اسیدی - بازی تحت کنترل، پایداری گرمایی و شیمیایی، مقاومت مکانیکی بالا و نیز سطح ویژه بالا به‌طور گسترده‌ای به عنوان پایه کاتالیستی در صنعت مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۱ - ۱۹]. به نظر می‌رسد که به‌کارگیری مواد ژئولیتی به عنوان پایه به دلیل خواص اسیدی و ساختاری مناسب می‌تواند راهکار مفیدی برای بهبود عملکرد کاتالیست‌های اکسید کروم در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان باشد. در این راستا،

از این رو، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت تهیه شد و پایه‌های SAPO-34 و HZSM-5 به ترتیب با نسبت مولی Si/Al برابر با ۰/۳ و ۲۲۰ به روش هیدروترمال تهیه شدند و سرانجام، فاز فعال کروم به روش تلقیح بر روی آنها توزیع شد. کاتالیست‌های تهیه شده با آنالیزهای همچون XRD، FESEM، EDX، BET و TPD-NH₃ تعیین ویژگی شدند و عملکرد آنها در فرایند هیدروژن‌گیری از اتان به کمک کربن دی اکسید مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت.

بخش تجربی

کلینوپتیلولیت به کار گرفته شده به عنوان یکی از پایه‌های زئولیتی در این پژوهش از معدنی در شهرستان میانه تهیه شد. به منظور تهیه پایه شبه زئولیتی SAPO-34 از پیش‌ماده‌های آلومینیوم تری ایزوپروپیلات (۹۸٪، Merck) به عنوان منبع آلومینا، اورتوفسفریک اسید (۸۵٪، Merck) به عنوان منبع فسفات، از فیومد سیلیکا (۹۹/۸٪، Aldrich) به عنوان منبع سیلیسیم و نیز تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید در نقش الگوساز آمینی تهیه شده از شرکت Aldrich استفاده شد. در تهیه پایه HZSM-5، از آلومینات سدیم (۹۹٪، Merck) به عنوان منبع آلومینیوم، فیومد سیلیکا (۹۹/۸٪، Aldrich) به عنوان منبع سیلیس، تترا پروپیل آمونیوم برومید (۹۹/۹٪، Merck) به عنوان ماده الگوساز، سدیم هیدروکسید (۹۷٪، Merck) به عنوان منبع سدیم، آمونیوم نترات (۹۸/۵٪، Merck) برای تعویض یونی NaZSM-5 به HZSM-5 استفاده شد. همچنین، کروم نترات ۹ آب به (۹۶٪، Aldrich) به عنوان پیش‌ماده فاز فعال در تمامی کاتالیست‌های سنتزی و آب دی‌یونیزه خریداری شده از شرکت کسری به عنوان محیط تهیه و به‌منظور تهیه محلول‌های تهیه مورد استفاده قرار گرفتند.

روش تهیه نانوکاتالیست‌ها

در کاتالیست‌های کروم اکسید تهیه شده از کلینوپتیلولیت خریداری شده و زئولیت‌های تهیه شده HZSM-5 و SAPO-34 به روش هیدروترمال به عنوان پایه‌های زئولیتی استفاده شد. به منظور آماده‌سازی پایه کلینوپتیلولیتی، سنگ معدن کلینوپتیلولیت استخراجی طی مراحل آماده‌سازی اولیه آسیاب و الک شد. پودر کلینوپتیلولیت بدست آمده با اندازه ذرات ۶۳-۷۴ میکرومتر

میمورا^(۱) و همکاران برای اولین بار در سال ۲۰۰۲ میلادی کارآیی کاتالیست‌های اکسید کروم بر روی تعدادی از پایه‌های زئولیتی تهیه شده با نسبت‌های Si/Al گوناگون را در فرایند تبدیل اتان به اتیلن در حضور CO₂ در مقایسه با کاتالیست Cr₂O₃/SiO₂ که تا آن زمان به عنوان یکی از فعال‌ترین کاتالیست‌ها در این زمینه شناخته شده بود [۷]، مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که به‌کارگیری پایه ZSM-5 با نسبت‌های $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 190$ به دلیل حضور بیش‌تر ذرات کروم اکسایشی-کاهشی و بر روی سطح عملکرد بسیار بهتری را از خود نشان می‌دهد [۲۲، ۴]. در همین راستا و در پژوهشی دیگر، کارآیی کاتالیستی Ga₂O₃/HZSM-5 در فرایند هیدروژن‌گیری از اتان در حضور دی اکسید کربن مورد ارزیابی قرار گرفت [۲۳]. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که کاتالیست Ga₂O₃/HZSM-5 با نسبت Si/Al بالا دارای فعالیت و پایداری مناسب‌تری بودند. با وجود اهمیت پایه‌های زئولیتی در صنعت و گستردگی دامنه انواع زئولیت‌های گوناگون با ساختارها و ویژگی‌های متفاوت، تاکنون پژوهش‌های جامعی مبنی بر به‌کارگیری این مواد به عنوان پایه در فرایند یاد شده صورت نگرفته است و تنها مطالعات انجام شده در این زمینه محدود به استفاده از زئولیت‌های ساخته شده می‌باشد. با این توضیح و با هدف مطالعه جامعی بر به‌کارگیری و تأثیر انواع پایه‌های زئولیتی بر ویژگی‌ها و عملکرد راکتوری کاتالیست کروم اکسید جهت استفاده در فرایند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان، در این پژوهش علاوه بر بررسی کارآیی و پایداری کاتالیست Cr/ZSM-5، مطالعه و ارزیابی کاربرد نوع‌های دیگر زئولیت‌ها شامل زئولیت‌های طبیعی و شبه زئولیت‌ها به عنوان پایه با توجه به ویژگی‌های یگانه‌ای که هر یک از این دو گروه مواد زئولیتی دارا می‌باشند، به عنوان هدف‌های این پژوهش در نظر گرفته شد. بر این اساس، در میان دسته کلی زئولیت‌های طبیعی که به دلیل ویژگی اسیدی دلخواه، ارزان و در دسترس بودن، حذف مرحله‌های زمان‌بر و پیچیده تهیه و کاهش قیمت تمام شده کاتالیست مورد توجه هستند، کلینوپتیلولیت به دلیل کاربرد فراوان و پرمصرف بودن و همچنین وجود معدن‌های عظیم این نوع زئولیت در ایران انتخاب شد. از سویی، در میان دسته کلی شبه زئولیت‌ها، SAPO-34 به دلیل سطح ویژه بسیار بالا، ویژگی‌های اسیدی دلخواه، انتخاب‌پذیری بالا و از همه مهم‌تر، دارا بودن فعالیت کاتالیستی در فرایند یاد شده [۲۴، ۲۵] برگزیده شد.

(۱) Mimura

خشک و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای 700°C در کوره کلسینه شد. در شکل‌های ۱-۳ جزئیات مراحل آماده‌سازی و تهیه پایه‌های زئولیتی و کاتالیست‌های کروم‌دار ارائه شده است.

روش‌های تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌های تهیه شده

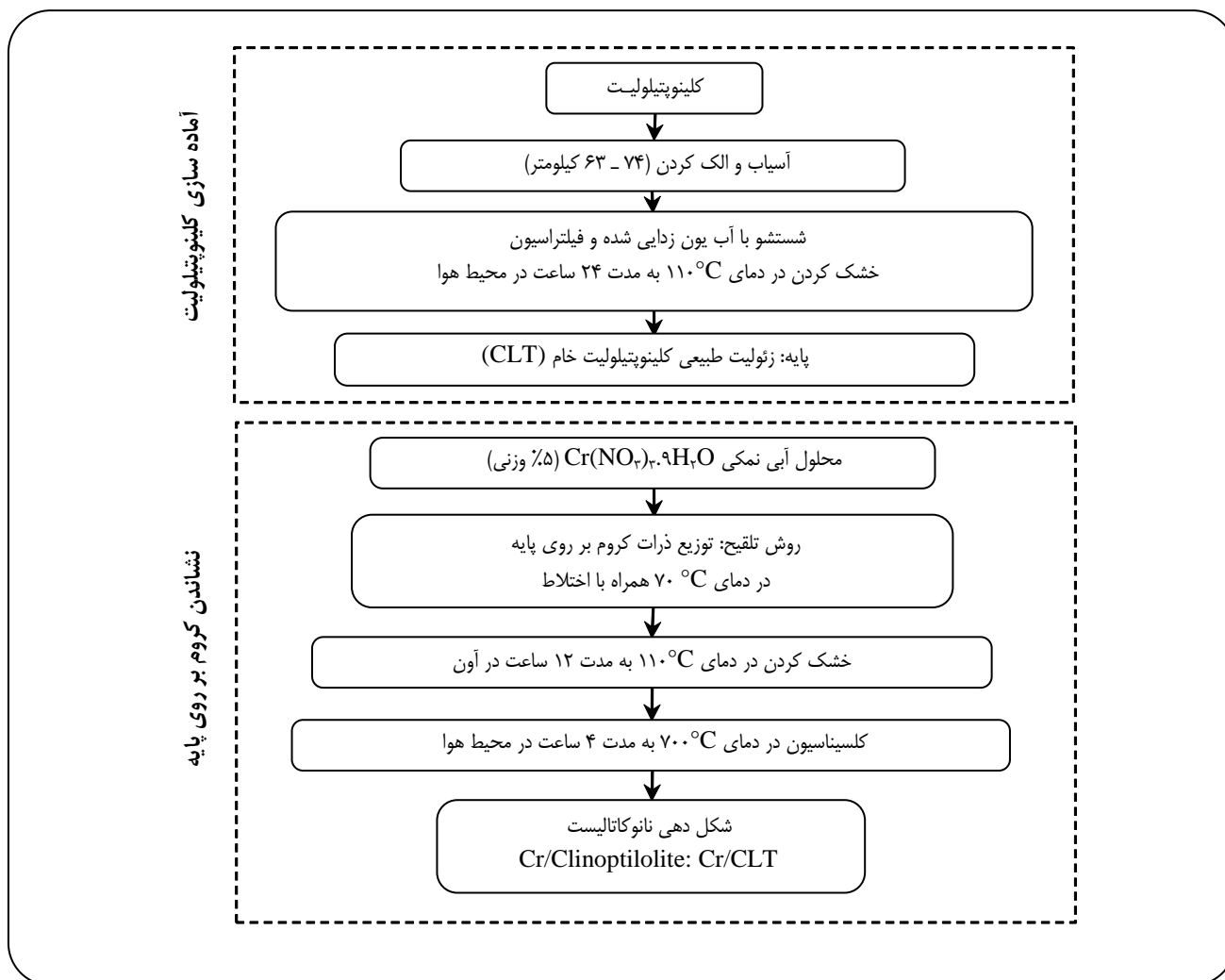
برای بررسی ویژگی‌های ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل شده از آنالیز XRD استفاده شد. برای این آنالیز از دستگاه D-5000Siemens Diffractometer ساخت کشور آلمان در بازه 2θ بین ۵ تا 90° درجه و با سرعت روبشی $0.3^{\circ}/\text{s}$ استفاده شد. ریخت شناسی پایه‌های زئولیتی و کاتالیست‌های تهیه شده توسط آنالیز FESEM و به کمک دستگاه HITACHI S-4160 ساخت کشور ژاپن مورد بررسی قرار گرفت. مقادیرهای سطح ویژه کاتالیست به کمک آنالیز BET و به وسیله دستگاه CHEMBET-300 ساخت کشور آمریکا به دست آمد. آنالیز EDX جهت تعیین عنصرهای موجود و میزان پراکندگی آن‌ها بر روی سطح کاتالیست با استفاده از دستگاه Cam Scan MV2300 ساخت جمهوری چک به کار گرفته شد. اسیدیتته و قدرت اسیدی کاتالیست‌های اکسید کروم تهیه شده به روش دفع برنامه‌ریزی شده گرمایی گاز آمونیاک (TPD-NH_3) و با استفاده از دستگاه BELCAT مجهز به یک آشکارساز TCD ساخت کشور ژاپن در بازه دمای 85°C - 100°C تعیین شدند.

روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های تهیه شده

شمایی از سامانه آزمایشگاهی به کار گرفته شده به منظور ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتزی در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به اتیلن در حضور CO_2 در شکل نشان داده شده است. به طور کلی، این سامانه به سه بخش تنظیم جریان پیش از واکنش، مجموعه راکتوری و سیستم آنالیز گازی، قابل جداسازی می‌باشد. خوراک لازم برای انجام واکنش که دارای مخلوطی از نیتروژن، اتان و کربن دی‌اکسید بود، از سه سیلندر N_2 ، C_2H_6 و CO_2 با خلوص بالا تأمین شد. جریان‌های گازی خطوط گوناگون پس از عبور از سامانه کنترلی جریان (MFC) مربوطه با یکدیگر ترکیب شده و سرانجام، خوراک گازی با نسبت حجمی $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 1/5/4$ و شدت جریان کل جریان $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ حاصل می‌شود که پس از پیمودن مسافتی وارد راکتور می‌شود. پیش از انجام هر آزمایش جهت اطمینان از نسبت خوراک، میزان اتان، نیتروژن و کربن دی‌اکسید

پس از چندین مرتبه شستشو با آب، خشک شده و به عنوان پایه مورد استفاده قرار گرفت. در تهیه SAPO-34 از ژل اولیه با ترکیب مولی $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0.6\text{SiO}_2:2\text{TEAOH}:70\text{H}_2\text{O}$ استفاده شد. بدین منظور، ابتدا پودر آلومینیوم تری ایزوپروپیلات به آرامی به الگوساز تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید افزوده شد و به مدت ۹۰ دقیقه هم زده شد. سپس فیومد سیلیکا و آب به آرامی به مخلوط افزوده شده و به منظور تهیه ژلی یکنواخت، تحت اختلاط قرار گرفت. به دنبال آن، اورتو فسفریک اسید به صورت قطره قطره به ژل افزوده شد. با پایان مرحله افزودن اسید، مرحله پیرسازی آغاز شده و به ژل زمان داده شد تا به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شود. پس از مرحله پیرسازی، ژل به دست آمده درون اتوکلاو در آون با دمای 200°C به مدت ۷۲ ساعت قرار داده شد. با پایان مرحله هسته‌زایی و تبلور، بلورهای جامد به دست آمده پس از چند بار شستشو و رسیدن به pH خنثی، در دمای 110°C و به مدت زمان ۲۴ ساعت در جریان هوا خشک شدند. سرانجام پایه SAPO-34 به منظور عملیات کلسیناسیون به مدت ۱۲ ساعت در دمای 550°C قرار گرفت. برای تهیه پایه زئولیتی ساختنی HZSM-5 با ترکیب مولی ژل اولیه $0.0023\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2:0.1\text{Na}_2\text{O}:0.1\text{TPABr}:35\text{H}_2\text{O}$ سیلیکای فومی به محلول آبی تترا پروپیل آمونیوم برومید، سدیم هیدروکسید و سدیم آلومینات افزوده شد و محلول آماده شده تحت اختلاط قرار گرفت. پس از اختلاط به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، ژل نهایی داخل اتوکلاو ریخته شد و به مدت ۱۴۴ ساعت در دمای 150°C داخل آون قرار داده شد. پس از صاف کردن و شستشو، فراورده‌های تولیدی در دمای 110°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. سرانجام، عملیات تکلیس در دمای 550°C به مدت ۱۵ ساعت انجام شد. فراورده به دست آمده NaZSM-5 تحت تعویض یونی با محلول نترات آمونیوم قرار گرفت. در ادامه، فراورده خشک شده به دست آمده از صاف کردن در دمای 500°C و به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

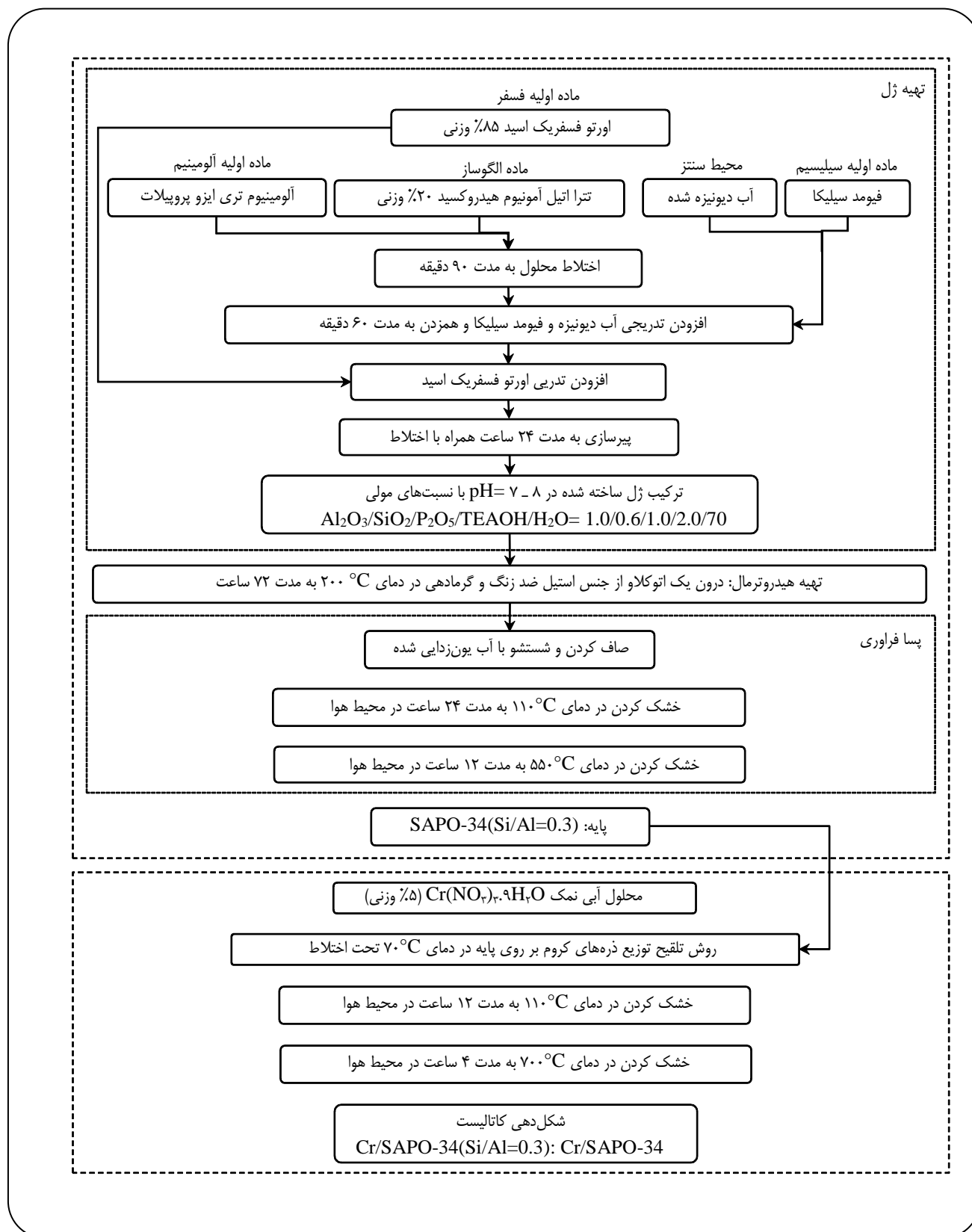
پس از آماده‌سازی پایه‌های زئولیتی گوناگون، فاز فعال کروم اکسید به روش مرسوم تلقیح بر روی آن‌ها نشانده شد. بدین منظور، مقدار مورد نیاز از پایه‌های زئولیتی گوناگون را به محلول کروم نترات ۹ آبه با غلظت مشخص که معادل ۵٪ وزنی کروم اکسید در فراورده پایانی بود، افزوده شد و به مدت ۱ ساعت در دمای 50°C تحت اختلاط قرار داده شد. پس از فرآیند تلقیح در دمای 70°C ، کاتالیست‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای 110°C در آون



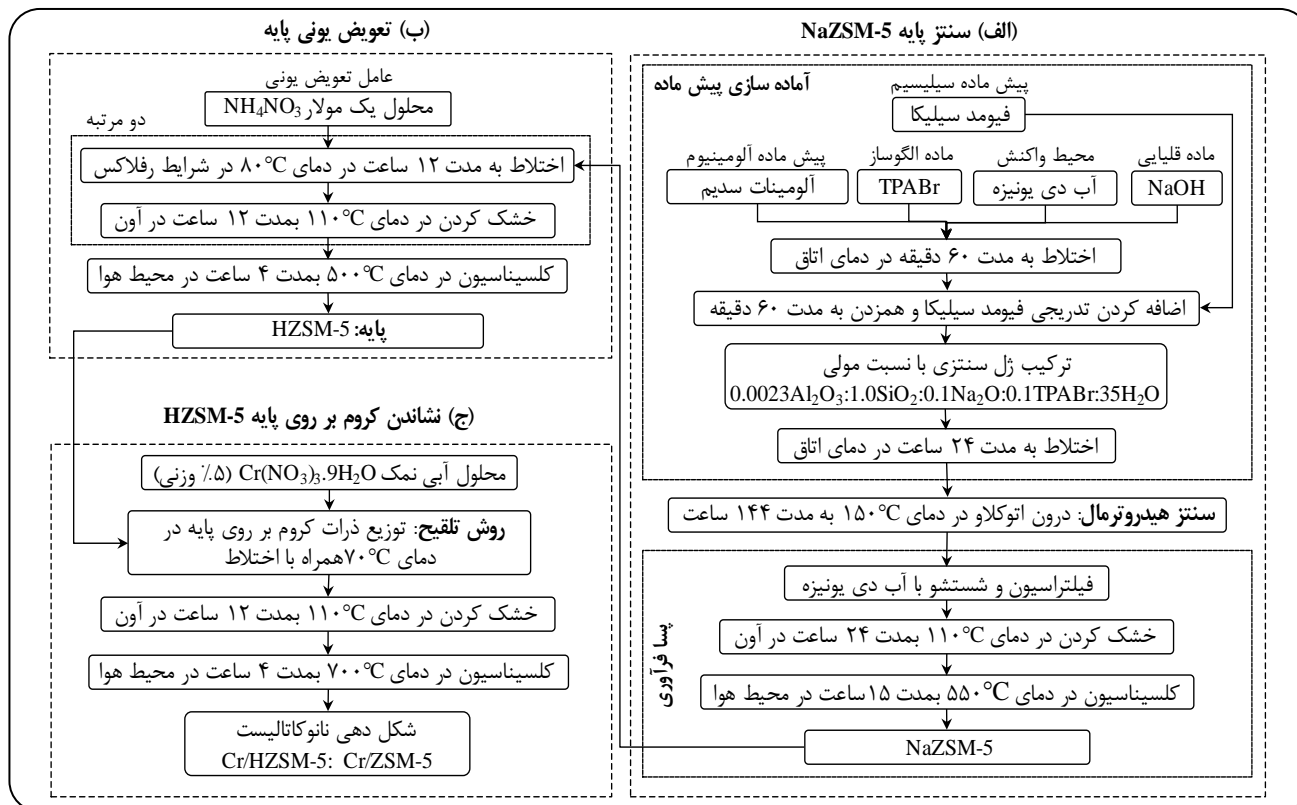
شکل ۱- نمودار جریان سنتز Cr/CLT به روش تلقیح.

صورت می‌گیرد. سپس، از جریان خوراک برای تخلیه هوای داخل راکتور استفاده می‌شود. غلظت خوراک و فراورده‌های به دست آمده به صورت On-line توسط دستگاه GC مجهز به دو آشکارساز TCD و FID، سامانه تبدیل کاتالیستی CO و CO₂ به متان و با استفاده از ستون Carboxen™ 1000 اندازه‌گیری شد. فراورده‌های اصلی دیده شده توسط آشکارسازها، اتان، اتیلن، اکسیدهای کربن و مقدار ناچیزی متان بودند. برای اطمینان از درستی نتیجه‌های راکتوری، همه آنالیزهای جریان خروجی پس از ۲۰ دقیقه عبور خوراک از روی بستر کاتالیستی با ۲ مرتبه تکرار انجام شد. به منظور محاسبه میزان تبدیل اتان ($X_{\text{C}_2\text{H}_6}$)، انتخاب‌پذیری اتیلن ($S_{\text{C}_2\text{H}_4}$) و بازده تولید اتیلن ($Y_{\text{C}_2\text{H}_4}$)، از روابط زیر استفاده شد:

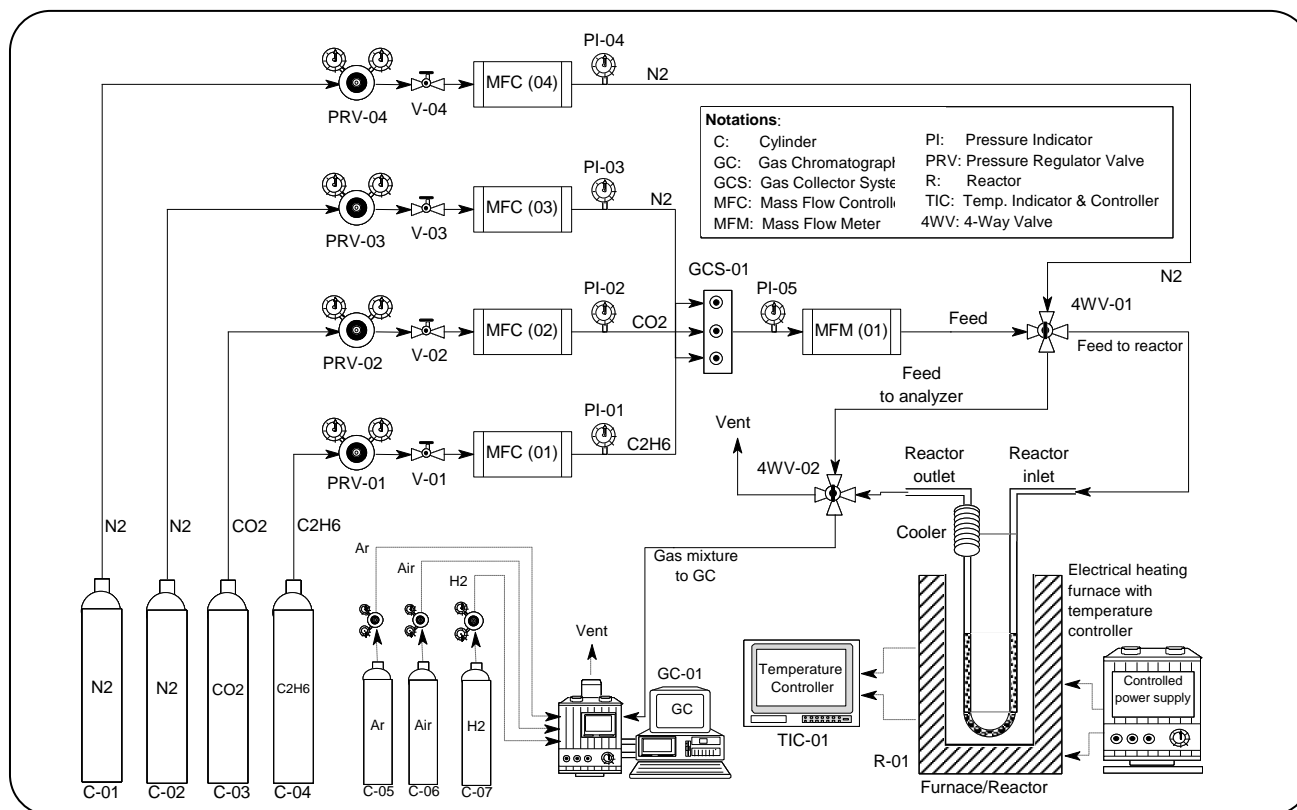
با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC Chrom)، ساخت شرکت طیف گستر، ایران) اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی عملکرد نمونه‌ها از یک راکتور U شکل از جنس کوارتز (با قطر داخلی ۶ mm) قرار گرفته در یک کوره الکتریکی برای تأمین گرمای واکنش استفاده گردید و مقدار ۰/۵ گرم از نمونه مخلوط شده با چیپس‌های کوارتزی در داخل راکتور قرار گرفت. از چیپس‌های کوارتزی بمنظور تنظیم و ثابت نگهداشتن بستر کاتالیستی در همه آزمایش‌ها و نیز آسان‌تر کردن فرایندهای انتقال جرم و گرما و جلوگیری از تشکیل نقطه‌های داغ در بستر استفاده شد. قبل از شروع فرایند، فعال‌سازی نانوکاتالیست‌ها در جریان هوا با شدت جریان ۱۵ cm³/min به مدت حداقل نیم ساعت و یا بیش‌تر و در دمای ۶۰۰°C



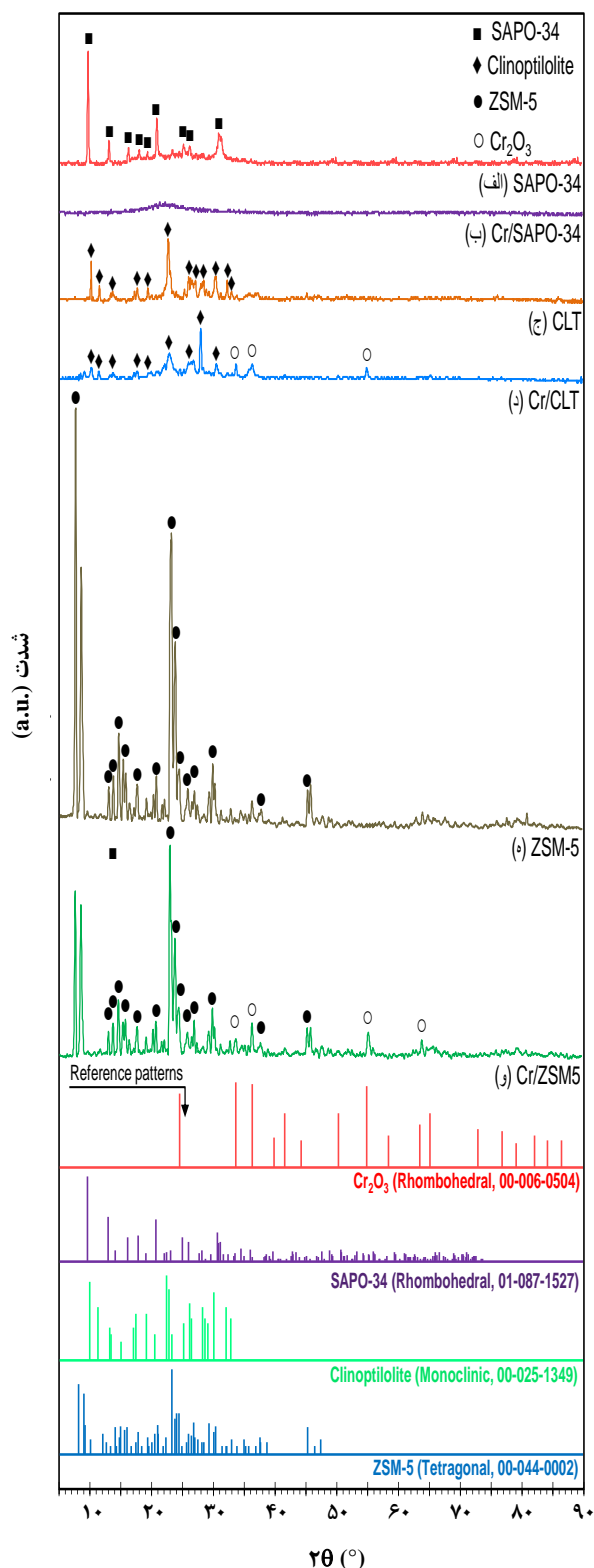
شکل ۲- نمودار جریان تهیه Cr/SAPO-34 به روش هیدروترمال - تلقیح.



شکل ۳- نمودار جریان تهیه Cr/ZSM-5 به روش هیدروترمال - تلقیح.



شکل ۴- سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های کروم اکسید با پایه زئولیتی در فرآیند هیدروژن گیری اکسایشی C_2H_6/CO_2 .



شکل ۵ - آنالیز XRD پایه‌های زئولیتی و نانوکاتالیست‌های تهیه شده.

$$X_{C_2H_2} (\%) = 100 \times \frac{(F_{C_2H_2})_{in} - (F_{C_2H_2})_{out}}{(F_{C_2H_2})_{in}} \quad (4)$$

$$S_{C_2H_2} (\%) = 100 \times \frac{(F_{C_2H_2})_{out}}{(F_{C_2H_2})_{out} + (F_{CH_4})_{out}} \quad (5)$$

$$Y_{C_2H_2} (\%) = 100 \times \frac{(F_{C_2H_2})_{out}}{(F_{C_2H_2})_{in}} \quad (6)$$

که در این روابط F_{out} و F_{in} به ترتیب شدت مولی ترکیب مورد نظر در جریان ورودی و خروجی می‌باشند.

روشی محاسبه درصد تبدیل تعادلی اتان

درصد تبدیل تعادلی اتان ($X_{C_2H_6}^{eq}$) در دماهای گوناگون با استفاده از تخمین ترمودینامیکی فرایند یاد شده و با در نظر گرفتن واکنش (۱) به عنوان واکنش کلی فرایند، بیان شده در مرجع [۲۶] محاسبه شد. بدین منظور، رابطه زیر مورد استفاده قرار گرفت:

$$X_{C_2H_6}^{eq} = \frac{P_C}{P_{C_2H_6}} \frac{1}{1 - P_C} \quad (7)$$

که در این رابطه $P_{C_2H_6}^\circ$ فشار جزئی اولیه اتان بوده و P_C نیز فشار جزئی هر کدام از محصولات واکنش در شرایط تعادلی می‌باشد که از معادله زیر به دست می‌آید:

$$K_P = \frac{P_C^r}{(dP_{CO_2} - P_C)(dP_{C_2H_6} - P_C)}, \quad d = \frac{P_t - P_C}{P_C} \quad (8)$$

در این معادله P_t فشار کل، $P_{C_2H_6}^\circ$ فشار جزئی اولیه کربن دی اکسید و K_P ثابت تعادلی واکنش بوده که مقدار آن در دماهای گوناگون از رابطه زیر با توجه به دمای مبنای ۲۹۸ کلوین محاسبه شد:

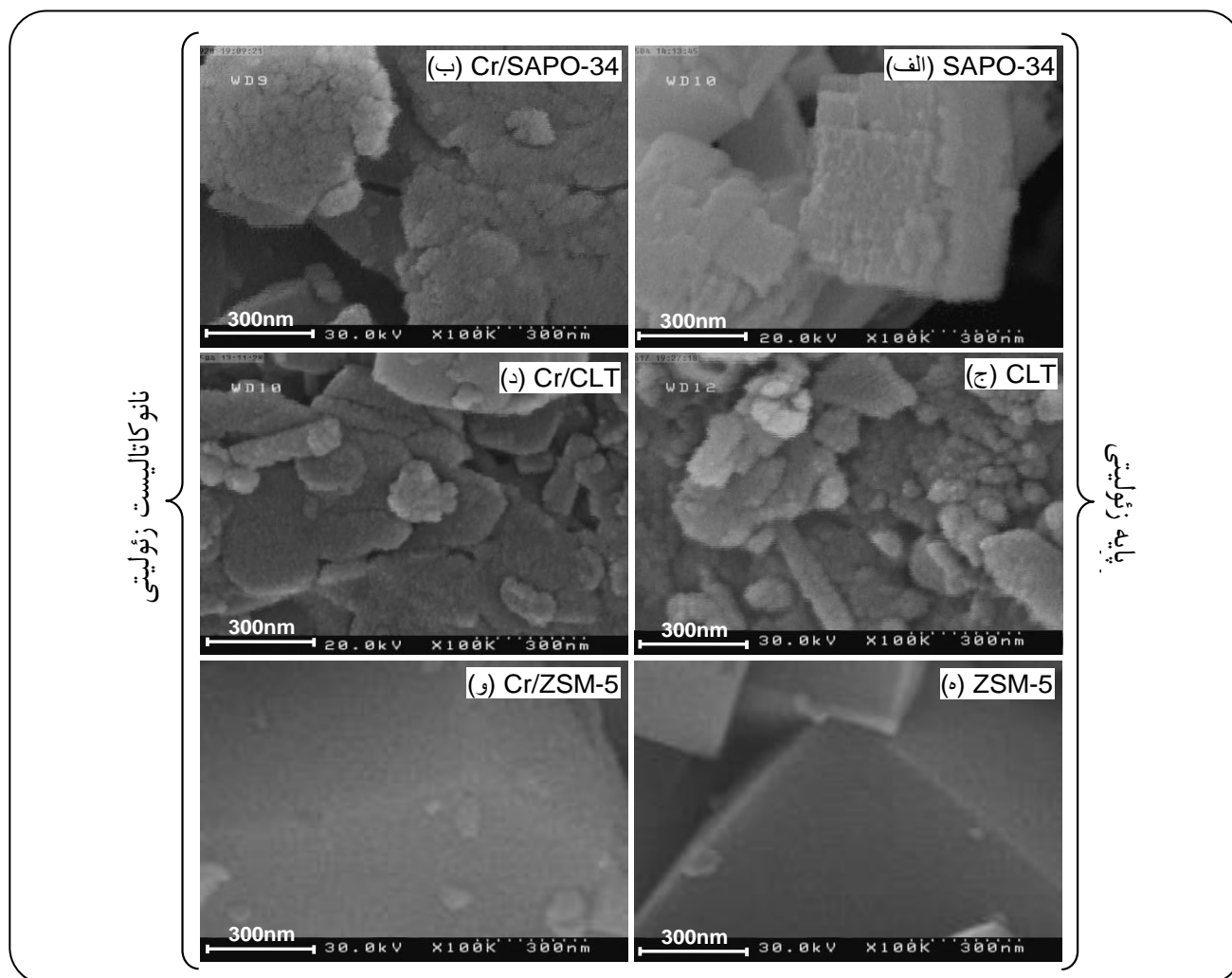
$$\ln K_P^T = \frac{1}{298R} (\Delta H_{298}^\circ - \Delta G_{298}^\circ) - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} \quad (9)$$

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های نانوکاتالیست‌های تهیه شده

آنالیز XRD

نمودارهای XRD پایه‌های زئولیتی گوناگون استفاده شده و کاتالیست‌های کروم اکسید تهیه شده مربوطه در شکل نشان داده شده است.



شکل ۶ - آنالیز FESEM پایه‌های زئولیتی و نانوکاتالیست‌های تهیه شده.

افزون بر آن، پیک‌های XRD زئولیت طبیعی مورد استفاده در تطابق با پیک‌های مشخصه و الگوی استاندارد کلینوپتیلولیت (JCPDS: 00-025-1349) می‌باشد. با مقایسه نمودارهای پایه و کاتالیست‌های مربوطه متوجه می‌شویم که بلورینگی فازهای کریستالی کلینوپتیلولیت، SAPO-34 و ZSM-5 با بارگذاری و نشانند کروم بر روی آنها کاهش یافته است. افزودن فاز فعال و پوشش سطحی پایه در نتیجه توزیع فاز فعال کروم بر روی سطح آن که با توجه به نتایج آنالیزهای FESEM و BET قابل نتیجه‌گیری می‌باشد را می‌توان از دلیل‌های احتمالی برای کاهش بلورینگی فاز کریستالی پایه برشمرد. این کاهش بلورینگی در ارتباط با پایه SAPO-34 به قدری است که پیک‌های مربوط به ساختار CHA به طور کامل محو شده است که این امر با توجه به ماهیت روش تهیه تلقیح و نیز حجم کم و دهانه ریز منفذهای شبه زئولیت‌های

با مقایسه الگوهای XRD پایه‌های زئولیتی تهیه شده با الگوهای XRD استاندارد می‌توان دید که فازهای زئولیتی مربوطه به درستی شکل گرفته‌اند. پیک‌های موجود در زاویه‌های 31.0° ، 30.6° ، 25.9° ، 24.9° ، 20.6° ، 17.7° ، 16.0° ، 12.9° ، 9.5° و 2θ مربوط به فاز SAPO-34 (JCPDS: 01-087-1527) و پیک‌های شاخص موجود در زاویه‌های 23.3° ، 20.9° ، 14.9° ، 9.1° ، 8.9° و 2θ بیانگر تشکیل فاز بلوری زئولیت HZSM-5 (JCPDS: 00-044-0002) می‌باشند. حالت تیز و کشیده پیک‌های دیده شده برای زئولیت تهیه شده HZSM-5 نشان‌دهنده بلورینگی شدید این پایه زئولیتی می‌باشد. شناسایی SAPO-34 و HZSM-5 به عنوان تنها فازهای بلوری تشکیل شده به ترتیب در نمونه‌های SAPO-34 و HZSM-5 به عنوان پایه‌های تهیه شده، درستی تهیه شده آن‌ها را تأیید می‌کند.

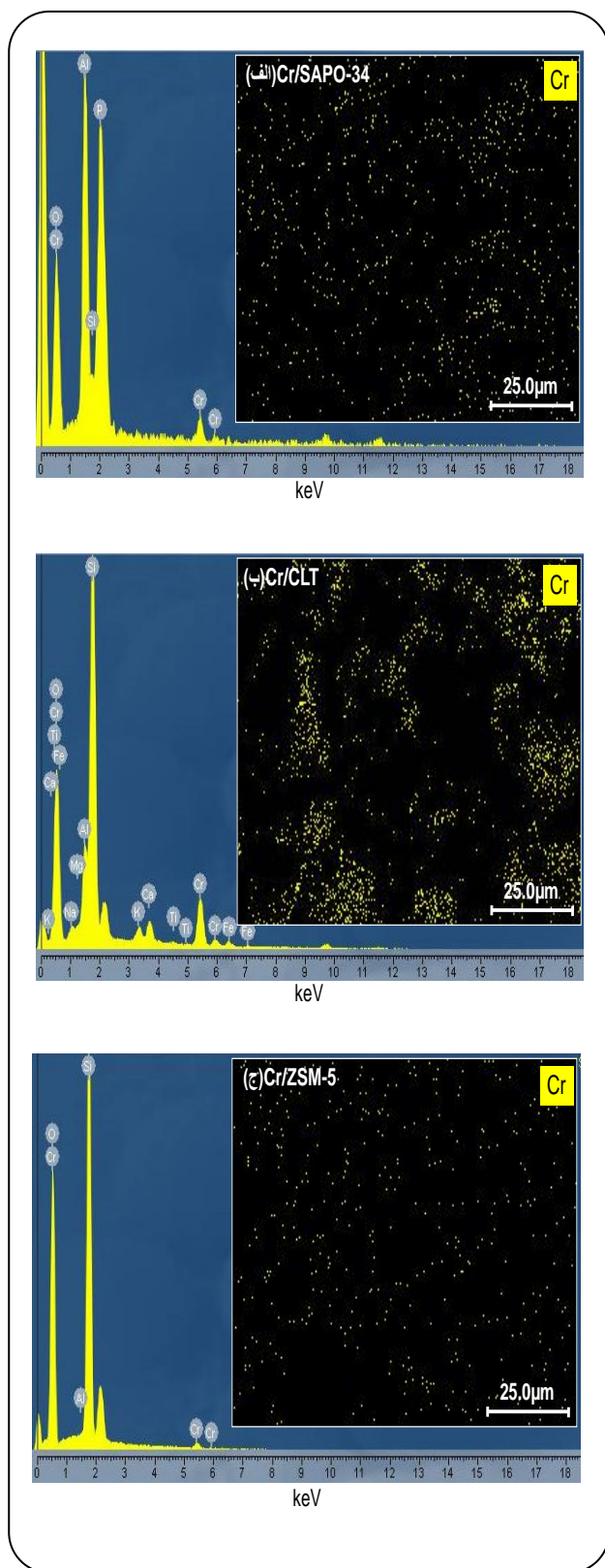
SAPO-34 می‌تواند به طور کامل توجه شود. با دقت بیشتر بر روی نمودارهای XRD نانوکاتالیست‌های تهیه شده متوجه می‌شویم که ساختار کریستالی اصلی کاتالیست‌های سنتزی، زئولیت می‌باشد و تنها پیک‌های ضعیفی از فاز بلوری کروم اکسید (JCPDS: 00-006-0504) در زوایای $2\theta = 33.6^\circ$ ، 36.2° دیده می‌شود.

آنالیز FESEM

شکل ۶ نشان‌دهنده نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز FESEM برای زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و نمونه‌های تهیه شده می‌باشد. نگاه اجمالی به تصاویر پایه‌های زئولیتی بیانگر مشخصات سطحی متفاوت پایه‌های زئولیتی به کار گرفته شده می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود، کلینوپتیلولیت خام ساختاری متراکم با ذره‌های تیغه‌ای شکل دارد در حالی که زئولیت‌های تهیه شده SAPO-34 و ZSM-5 به ترتیب دارای ساختاری باز با ذره‌های مکعبی و تابوتی شکل می‌باشند. این تصویرها تأیید کننده نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز XRD پایه‌های زئولیتی می‌باشند. با نشان دادن ذره‌های کروم بر روی پایه‌های زئولیتی، حضور ذره‌های ریزی در مقیاس نانومتری بر روی ذره‌های زئولیت در تصویرهای نانوکاتالیست‌های تهیه شده به طور کامل قابل دیدن است. نکته قابل توجه، پوشش سطحی ذره‌های مکعبی SAPO-34 در نتیجه افزودن فاز فعال کروم می‌باشد که سبب شده حضور ذره‌های مکعبی شکل چندان قابل تشخیص نبوده و ذره‌هایی بی‌شکل و نامنظم با سطحی ناهموار به وجود آیند. این مشاهده ادعای ندیدن پیک‌های ساختار CHA در کاتالیست سنتزی بر پایه SAPO-34 در نتیجه بسته شدن ریزحفره‌های سطحی و پوشش سطح را تا حدودی تأیید می‌کند. با توجه به این مشاهده‌ها، انتظار می‌رود که کاتالیست ساخته شده بر پایه SAPO-34 فعالیت کاتالیستی مناسبی نداشته باشد. مقایسه تصویرهای گرفته شده کاتالیست‌های تهیه شده با پایه‌های کلینوپتیلولیتی و ZSM-5 نشان می‌دهد که کاتالیست Cr/CLT دارای ساختاری متراکم به همراه تجمع ذره‌ها و سطحی ناهموار می‌باشد و وجود کلوخه‌ها بر روی سطح مشهودتر می‌باشد که دلیل آن می‌تواند سطح ویژه به نسبت پایین پایه کلینوپتیلولیت به کار گرفته شده در مقایسه با زئولیت تهیه شده باشد که در ادامه توسط آنالیز BET تأیید می‌شود.

آنالیز EDX

به منظور آگاهی از ماهیت و کمیت عناصر مورد استفاده و نیز میزان توزیع ذرات کروم به عنوان فاز فعال در کاتالیست‌های تهیه شده



شکل ۷- آنالیز EDX نانوکاتالیست‌های تهیه شده.

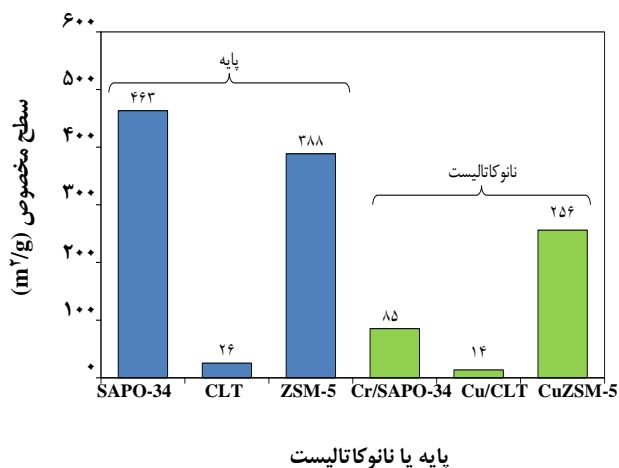
جدول ۱- آنالیز شیمیایی سطحی کاتالیست‌های زئولیتی سنتزی.

Si/Al (mol/mol)	ترکیب درصد وزنی کاتالیست						نام نمونه
	Cr	Cations*	P	Al	Si	O	
۰٫۲۴	۵٫۵	-	۲۰٫۴	۲۲٫۲	۵٫۵	۴۶٫۴	Cr/SAPO-34
۵٫۲۰	۷٫۴	۸٫۳	-	۶٫۱	۳۱٫۸	۴۶٫۵	Cr/CLT
۲۱۶٫۶۰	۲٫۶	-	-	۳۷٫۴	۰٫۲	۵۹٫۸	Cr/ZSM-5

به مقدار اسمی کروم مورد استفاده (۳٫۴٪) نیز به نحوی مؤید این یافته می‌باشد. براین اساس، می‌توان انتظار داشت که در شرایط فعلی به کارگیری پایه ZSM-5 کارایی کاتالیستی بهتری را سبب شود. نگاه دقیق‌تر به این تصویرها نشان می‌دهد که تراکم نقطه‌های رنگی که نشان‌دهنده ذره‌های کروم بر روی پایه زئولیتی می‌باشد، در صورت استفاده از کلینوپتیلولیت و SAPO-34 در مقایسه با ZSM-5 بیش‌تر می‌باشد. مقدار بیش‌تر کروم اندازه‌گیری شده بر روی سطح زئولیت‌های SAPO-34 و کلینوپتیلولیت و همچنین، اختلاف آنها با مقدار اسمی کروم مورد استفاده بر همین موضوع تأکید دارد. با توجه به یکسان بودن روش و مقدار بارگذاری کروم، دلیل این امر را می‌توان به ماهیت پایه ارتباط داد که سطح به نسبت پایین در کلینوپتیلولیت و دهانه ریز و حجم کم حفره‌های SAPO-34 را می‌توان به عنوان دلایل احتمالی برشمرد. سطح ویژه پایه در کنار دهنه و حجم حفره‌های پایه از مهم‌ترین عامل‌های تأثیرگذار بر توزیع و غلظت ذرات کروم بر روی سطح و سرانجام، کارایی کاتالیستی می‌باشد.

آنالیز سطح ویژه BET

نتیجه‌های به دست آمده از تعیین سطح ویژه پایه‌ها و کاتالیست‌های تهیه شده در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رفت، زئولیت‌های تهیه شده SAPO-34 و ZSM-5 مساحت سطح ویژه بالایی را از خود نشان می‌دهند که به ترتیب با مقدارهای گزارش شده برای SAPO-34 [۳۳ - ۳۰] و HZSM-5 [۳۷ - ۳۴] نیز همخوانی دارند. این درحالی است که آنالیز BET سطح ویژه به نسبت پایین $25/5 \text{ m}^2/\text{g}$ را برای زئولیت طبیعی مورد استفاده در تهیه کاتالیست Cr/CLT نشان داد که با توجه به نتیجه‌های گزارش شده برای این نوع زئولیت (کلینوپتیلولیت معدن میانه) [۳۸] قابل انتظار بود. از سوی دیگر، دیده می‌شود که سطح ویژه کاتالیست‌ها در مقایسه با پایه‌های مربوطه کم‌تر می‌باشند که



شکل ۸ - آنالیز سطح ویژه BET پایه‌های زئولیتی و نانوکاتالیست‌های تهیه شده.

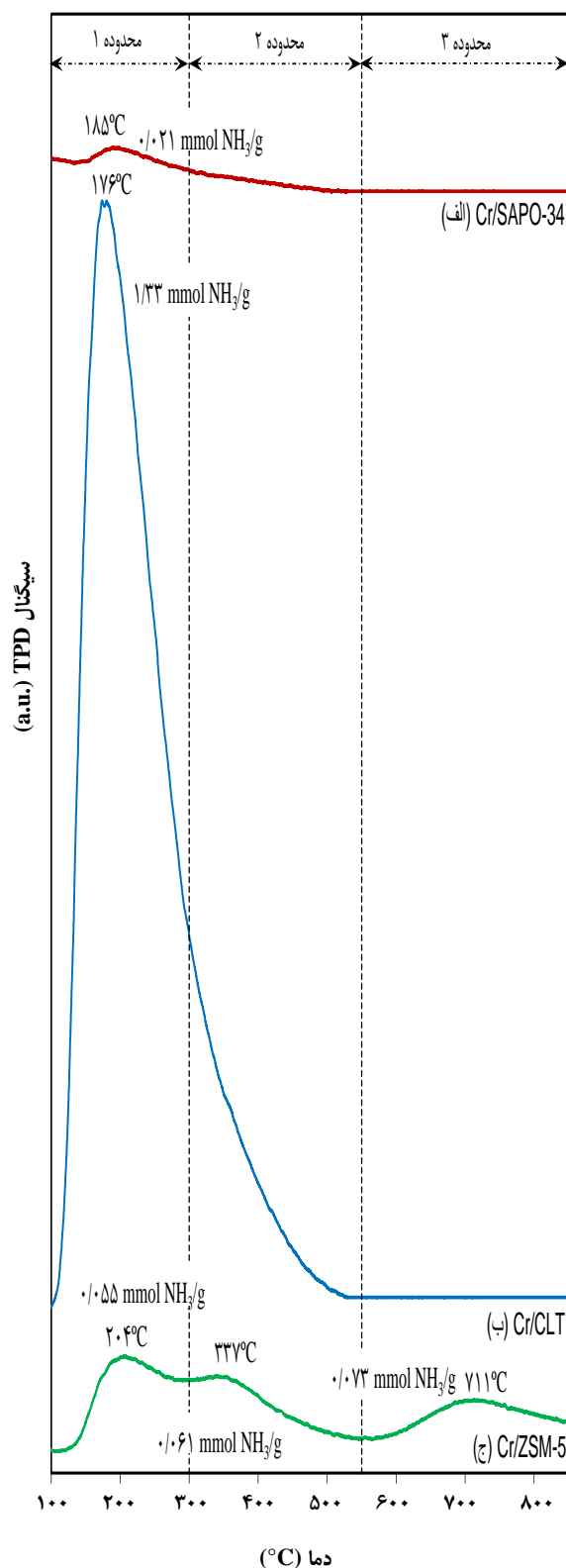
از آنالیز EDX استفاده شد که نتیجه‌های به دست آمده از آن در شکل و جدول داده شده است. نتیجه‌های آنالیز عنصری نمونه‌های تهیه شده حضور تمامی عنصرهای ادعا شده و مورد استفاده در تهیه و همچنین نبود ناخالصی در ساختار نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در جدول دیده می‌شود، نسبت Si/Al در نمونه تهیه شده بر پایه کلینوپتیلولیت خام برابر با ۵٫۳ می‌باشد که با نسبت Si/Al گزارش شده برای کلینوپتیلولیت (بین ۴ تا ۵٫۵) [۲۷-۲۹] همخوانی دارد. همچنین، مقدار این نسبت در نمونه‌ها با به کارگیری پایه‌های زئولیتی تهیه شده به مقدار اسمی^(۱) در نظر گرفته شده در تهیه آنها (۲۲۰ برای ZSM-5 و ۰٫۳ برای SAPO-34) نزدیک بوده که در کنار مشاهده‌های بالا درستی تهیه آنها را تأیید می‌کند. مقایسه کیفی تصویرهای مربوط به پراکندگی ذره‌های کروم نمونه‌های تهیه شده بیانگر توانایی پایه‌های تهیه شده به ویژه ZSM-5 در توزیع هر چه بهتر ذره‌های کروم می‌باشد. نزدیکی ترکیب درصد وزنی کروم سطحی (جدول ۱) بر روی پایه ZSM-5

(۱) Nominal

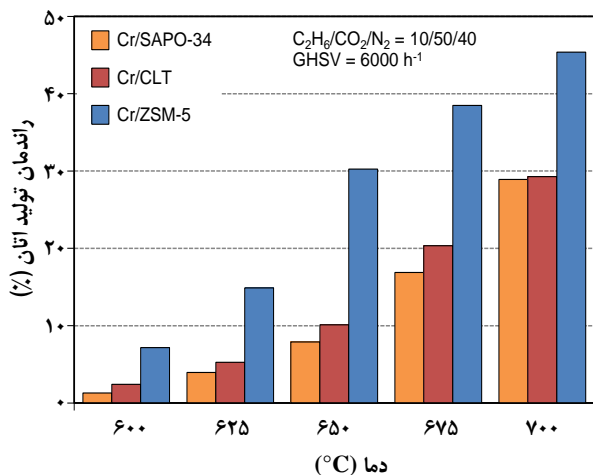
به دلیل بسته شدن منافذها و حفره‌های پایه در نتیجه نشانندن ذره‌های کروم به روش تلقیح بر روی آن‌ها می‌باشد. با وجود بارگذاری یکسان کروم، کاتالیست تهیه شده بر پایه SAPO-34 کاهش سطح ویژه به مراتب بیشتری در مقایسه با دیگر کاتالیست‌های تهیه شده از خود نشان می‌دهد که با توجه به نتیجه‌های آنالیز FESEM و XRD کاتالیست تهیه شده قابل پیش‌بینی بود. دلیل این تفاوت، پوشش سطحی پایه در نتیجه بسته شدن دهنه نفذها و اشغال شدن فضای بیشتر ریزحفره‌ها نزدیک‌تر به سطح خارجی به وسیله ذره‌های کروم در زمان فرایند تلقیح می‌باشد. در میان کاتالیست‌های تهیه شده، نمونه تهیه شده بر پایه کلینوپتیلولیت خام کمترین سطح ویژه را دارد که با توجه به سطح ویژه کم‌تر پایه آن کاملاً طبیعی است.

آنالیز TPD-NH₃

به منظور ارزیابی تأثیر به کارگیری پایه‌های زئولیتی بر خاصیت اسیدی نمونه‌ها، آنالیز TPD-NH₃ انجام گرفت و نتیجه‌های به دست آمده از آن در شکل ۹ نشان داده شده است. نکته قابل توجه، دیدن تنها یک پیک دفع آمونیاکی ضعیف در آنالیز TPD نمونه Cr/SAPO-34 می‌باشد. این در حالی است که پایه‌های SAPO-34 دارای دو نوع سایت اسیدی ضعیف و متوسط به ترتیب در بازه‌های دمایی ۱۰۰-۳۰۰°C و ۳۰۰-۶۰۰°C می‌باشند [۳۹، ۳۱، ۲۵، ۲۴]. این نتیجه به دلیل پوشش سایت‌های اسیدی در نتیجه نشانندن ذره‌های کروم بر روی سطح آن می‌باشد که در کنار نتیجه‌های FESEM، XRD و BET نشان‌دهنده بسته شدن ریزحفره‌های سطحی و پوشش پایه SAPO-34 می‌باشد. برای نمونه Cr/CLT تنها یک پیک دفع پهن و کشیده با دمای قله ۱۷۶°C دیده می‌شود که کشیدگی آن تا دماهای ۵۵۰°C امتداد دارد. این پیک، نتیجه حضور سایت‌های اسیدی ضعیف تا متوسط بر روی سطح نمونه می‌باشد. در برابر، شاهد سه پیک دفع برای نمونه Cr/ZSM-5 هستیم که دو پیک اول آن با هم دارای همپوشانی بوده و مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف و متوسط می‌باشند در حالی که پیک سوم در محدوده دمایی ۵۵۰-۸۵۰°C مربوط به سایت‌های اسیدی قوی می‌باشد. این نتیجه‌ها بیانگر خاصیت اسیدی دلخواه کاتالیست کروم اکسید با به کارگیری پایه کلینوپتیلولیتی در مقایسه با پایه ZSM-5 به لحاظ قدرت و مقدار اسیدیته می‌باشند که افزایش پایداری کاتالیست را به دنبال خواهد داشت.



شکل ۹ - آنالیز TPD-NH₃ نانو کاتالیست‌های تهیه شده.

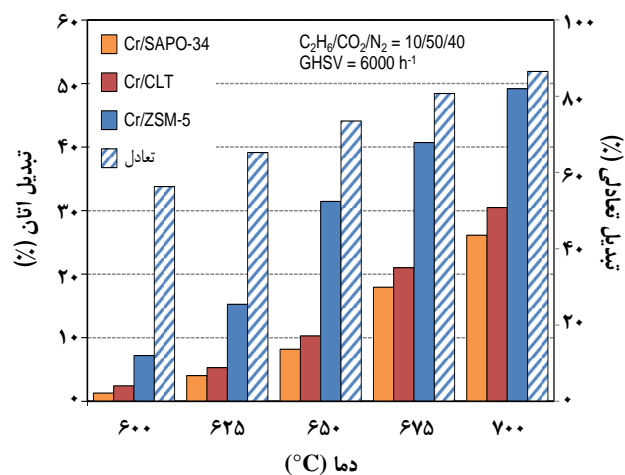


شکل ۱۱ - ارزیابی بازده تولید اتیلن در هیدروژن‌گیری اکسایشی C_2H_6/CO_2 روی نانوکاتالیست‌های تهیه شده.

کروم اکسید همچنان وجود دارد. اختلاف زیاد دیده شده بین داده‌های به دست آمده و تعادلی تأیید کننده این مطلب می‌باشد. سطح به نسبت پایین و توزیع نامناسب ذره‌های فعال کروم در نمونه تهیه شده بر پایه کلینوپتیلولیت خام و ویژگی‌های سطحی و ساختاری نامناسب کاتالیست Cr/SAPO-34 چون پوشش شدید مرکزهای فعال اسیدی و بسته شدن حفره‌های سطحی پایه در به دست آمدن این نتیجه بسیار تأثیرگذار می‌باشند.

ارزیابی پایداری نانوکاتالیست‌های تهیه شده

فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده Cr/CLT و Cr/ZSM-5 بر حسب میزان تبدیل اتان و بازده تولید اتیلن به مدت ۵ ساعت و در دمای $700^\circ C$ مورد ارزیابی قرار گرفت و نتیجه‌های به دست آمده از آن در شکل ۱۲ به تصویر کشیده شد. مطابق با ارزیابی‌های دمایی صورت گرفته و نتیجه‌های به دست آمده، دمای $700^\circ C$ به عنوان دمای بهینه فرایند در بازه دمایی مورد مطالعه انتخاب شده و به این خاطر ارزیابی پایداری کاتالیست‌ها در این دما بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده تغییر چندانی را برای فعالیت کاتالیست تهیه‌ای بر پایه کلینوپتیلولیت در مقایسه با پایه ZSM-5 نشان ندادند که این امر را می‌توان به احتمال فراوان ناشی از فعالیت کمتر کاتالیست و نیز تشکیل میزان اندک کک در نتیجه ایجاد سایت‌های اسیدی ضعیف تا متوسط با به کارگیری کلینوپتیلولیت به عنوان پایه دانست. آنالیز $TPD-NH_3$ بیانگر حضور سایت‌های اسیدی قوی با به کارگیری پایه ZSM-5 بودند. همان‌گونه که پیش‌تر نیز بدان اشاره شد، حضور سایت‌های اسیدی

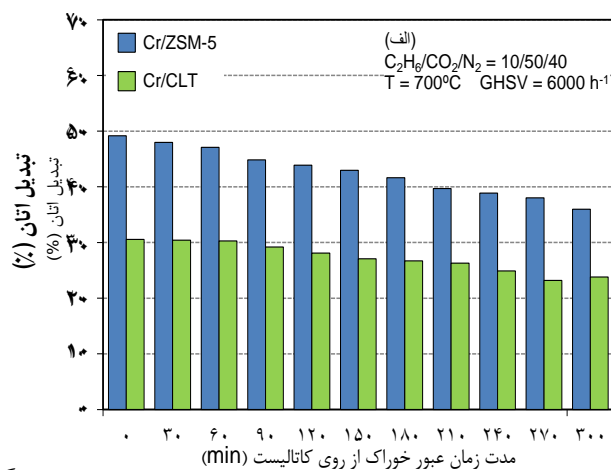
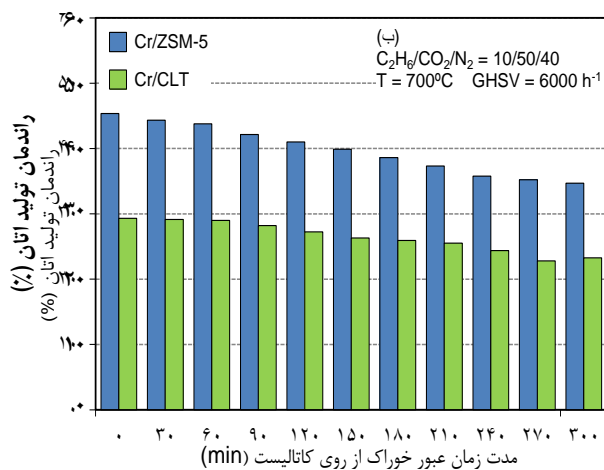


شکل ۱۰ - ارزیابی تبدیل اتان در هیدروژن‌گیری اکسایشی C_2H_6/CO_2 روی نانوکاتالیست‌های تهیه شده.

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های تهیه شده در هیدروژن‌گیری اکسایشی C_2H_6/CO_2

ارزیابی تبدیل اتان و بازده تولید اتیلن

نتیجه‌های به دست آمده از ارزیابی عملکرد کاتالیستی نمونه‌های تهیه شده براساس میزان تبدیل خوراک اتان به همراه نتیجه‌های تعادلی به دست آمده و نیز بازده تولید اتیلن در دماهای گوناگون به ترتیب در شکل ۱۰ و شکل ۱۱ نشان داده شده است. روند کلی نتیجه‌ها نشان می‌دهد با افزایش دما میزان تبدیل اتان افزایش می‌یابد که با توجه به ماهیت گرماگیر بودن واکنش و البته تا حدودی تشدید واکنش‌های جانبی در دماهای بالا امری طبیعی است. با توجه به نزدیک بودن مقادیر میزان تبدیل اتان و بازده تولید اتیلن می‌توان به بالا بودن انتخاب‌پذیری نمونه‌های تهیه شده حتی در دمای $700^\circ C$ پی برد که به دلیل ویژگی‌های اسیدی دلخواه پایه‌های زئولیتی به کار گرفته شده است. روند تغییرهای بازده تولید اتیلن با میزان تبدیل اتان، نشان از برقراری تعادلی خوب بین میزان تبدیل اتان و انتخاب‌پذیری اتیلن در نمونه‌های تهیه شده دارد که لازمه عملکرد مناسب کاتالیست‌های کروم اکسید مورد استفاده در فرایند هیدروژن‌گیری اکسایشی می‌باشد با نگاهی اجمالی به نتایج می‌توان دریافت که در تمامی دماها، کاتالیست Cr/ZSM-5 برتری چشمگیری از نظر عملکردی نسبت به سایر کاتالیست‌های تهیه شده دارد. با این حال، مشکل پایین بودن بازده تولید اتیلن در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به کمک کربن دی‌اکسید به‌ویژه در صورت استفاده از پایه‌های زئولیتی کلینوپتیلولیت و SAPO-34 در تهیه کاتالیست‌های



شکل ۱۲ - ارزیابی پایداری نانوکاتالیست‌های تهیه شده در هیدروژن‌گیری اسیدی C₂H₆/CO₂ (ب) و (الف) بارده نوید آیین..

با فرایندهای صنعتی اتیلن فاصله دارد. با توجه به نتیجه‌های خصوصیت‌سنجی کاتالیست‌های تهیه شده، سطح به نسبت پایین پایه کلینوپتیلولیت و توزیع نامناسب ذره‌های کروم بر روی کاتالیست Cr/CLT و پوشش و بسته شدن ریزحفره‌های سطحی پایه SAPO-34 در نتیجه نشانند فاز فعال کروم در کاتالیست Cr/SAPO-34 از مشکلات به‌کارگیری این پایه‌های زئولیتی و دلیل‌های اصلی پایین بودن بازدهی کاتالیست‌های تهیه شده مربوطه می‌باشند. کارایی کاتالیست با Cr/ZSM-5 با گذشت زمان افت کرده که کک گرفتگی در نتیجه وجود سایت‌های اسیدی قوی را می‌توان عامل اصلی افت پایداری دانست.

قدردانی

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱۷

قوی سبب تشدید واکنش‌های کراکینگ شده و کاهش انتخاب-پذیری و پایداری کاتالیست را با وجود میزان تبدیل بالا به دنبال خواهند داشت. به‌طور کلی، غیرفعال شدن کاتالیست‌ها در این فرایند می‌تواند به دو دلیل اکسایش شدن ذرات کروم اکسایشی - کاهش و نیز تشکیل کک باشد که از مورد آخر با توجه به محیط سرشار از کربن به‌عنوان دلیل اصلی یاد می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های ارزیابی کارایی کاتالیست‌های تهیه شده نشان دادند که به‌کارگیری پایه زئولیت تهیه شده ZSM-5 کارایی به مراتب بهتری را در مقایسه با پایه‌های کلینوپتیلولیت و SAPO-34 نشان می‌دهد که این برتری را مدیون توزیع بهتر ذره‌های کروم و ویژگی‌های سطحی مناسب چون سطح ویژه بالا، حضور نانوذرات سطحی یکنواخت و تشکیل کلوخه‌های کم‌تر می‌باشد. با این حال، کارایی خود کاتالیست Cr/ZSM-5 نیز با کارایی مدنظر این فرایند برای رقابت

مراجع

- [1] Michorczyk P., Ogonowski J., KuÅtrowski P., Chmielarz L., Chromium Oxide Supported on Mcm-41 as a Highly Active and Selective Catalyst for Dehydrogenation of Propane with CO₂, *Applied Catalysis A: General*, **349**(1-2): 62-69 (2008).
- [2] Michorczyk P., Ogonowski J., Zeńczak K., Activity of Chromium Oxide Deposited on Different Silica Supports in the Dehydrogenation of Propane with CO₂ - a Comparative Study, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **349**(1-2): 1-12 (2011).

- [3] Michorczyk P., Pietrzyk P., Ogonowski J., Preparation and Characterization of Sba-1-Supported Chromium Oxide Catalysts for CO₂ Assisted Dehydrogenation of Propane, *Microporous and Mesoporous Materials*, **161**: 56-66 (2012).
- [4] Mimura N., Takahara I., Inaba M., Okamoto M., Murata K., High-Performance Cr/H-Zsm-5 Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene with CO₂ as an Oxidant, *Catalysis Communications*, **3**(6): 257-262 (2002).
- [5] Shi X., Ji S., Wang K., Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene with Carbon Dioxide over Cr-Ce/SBA-15 Catalysts, *Catalysis Letters*, **125**(3-4): 331-339 (2008).
- [6] Takehira K., Ohishi Y., Shishido T., Kawabata T., Takaki K., Zhang Q., Wang Y., Behavior of Active Sites on Cr-MCM-41 Catalysts During the Dehydrogenation of Propane with CO₂, *Journal of Catalysis*, **224**(2): 404-416 (2004).
- [7] Wang S., Murata K., Hayakawa T., Hamakawa S., Suzuki K., Dehydrogenation of Ethane with Carbon Dioxide over Supported Chromium Oxide Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **196**(1): 1-8 (2000).
- [8] Wang D., Xu M., Shi C., Lunsford J.H., Effect of Carbon Dioxide on the Selectivities Obtained During the Partial Oxidation of Methane and Ethane over Li⁺/MgO Catalysts, *Catalysis Letters*, **18**(4): 323-328 (1993).
- [9] Kong L., Li J., Zhao Z., Liu Q., Sun Q., Liu J., Wei Y., Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Mo-Incorporated Mesoporous SBA-16 Catalysts: The Effect of MoOX Dispersion, *Applied Catalysis A: General*, **510**: 84-97 (2016).
- [10] Ishchenko E.V., Kardash T.Y., Gulyaev R.V., Ishchenko A.V., Effect of K and Bi Doping on the M1 Phase in MoVTenbO Catalysts for Ethane Oxidative Conversion to Ethylene, *Applied Catalysis A: General*, **514**: 1-13 (2016).
- [11] Elbadawi A.H., Ba-Shammakh M.S., Al-Ghamdi S., Razzak S.A., Reduction Kinetics and Catalytic Activity of VOx/Γ-A₂O₃-ZrO₂ for Gas Phase Oxygen Free ODH of Ethane, *Chemical Engineering Journal*, **284**: 448-457 (2016).
- [12] Cheng Y., Zhang F., Zhang Y., Miao C., Hua W., Yue Y., Gao Z., Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO₂ over Cr Supported on Submicron ZSM-5 Zeolite, *Chinese Journal of Catalysis*, **36**(8): 1242-1248 (2015).
- [13] Talati A., Haghighi M., Rahmani F., Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene by Carbon Dioxide over Cr/TiO₂-ZrO₂ Nanocatalyst: Effect of Active Phase and Support Composition on Catalytic Properties and Performance, *Advanced Powder Technology*, **27**(4): 1195-1206 (2016).
- [14] Zhang F., Wu R., Yue Y., Yang W., Gu S., Miao C., Hua W., Gao Z., Chromium Oxide Supported on ZSM-5 as a Novel Efficient Catalyst for Dehydrogenation of Propane with CO₂, *Microporous and Mesoporous Materials*, **145**(1-3): 194-199 (2011).

- [15] Setnička M., Bulánek R., Čapek L., Čičmanec P., [N-Butane Oxidative Dehydrogenation over VO_x-HMS Catalyst](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **344**(1-2): 1-10 (2011).
- [16] Madeira L.M., Portela M.F., [Catalytic Oxidative Dehydrogenation of N-Butane](#), *Catalysis Reviews*, **44**(2): 247-286 (2002).
- [17] Asghari E., Haghighi M., Rahmani F., [CO₂-Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Cr/MCM-41 Nanocatalyst Synthesized Via Hydrothermal/Impregnation Methods: Influence of Chromium Content on Catalytic Properties and Performance](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **418-419**: 115-124 (2016).
- [18] Liu L., Li H., Zhang Y., [A Comparative Study on Catalytic Performances of Chromium Incorporated and Supported Mesoporous MSU-X Catalysts for the Oxidehydrogenation of Ethane to Ethylene with Carbon Dioxide](#), *Catalysis Today*, **115**(1-4): 235-241 (2006).
- [19] Asgari N., Haghighi M., Shafiei S., [Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanostructured Pd/Ceria-Clinoptilolite Catalyst Used for P-Xylene Abatement from Waste Gas Streams at Low Temperature](#), *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **88**(4): 690-703 (2013).
- [20] Vafaeian Y., Haghighi M., Aghamohammadi S., [Ultrasound Assisted Dispersion of Different Amount of Ni over Zsm-5 Used as Nanostructured Catalyst for Hydrogen Production Via CO₂ Reforming of Methane](#), *Energy Conversion and Management*, **76**: 1093-1103 (2013).
- [21] Rahmani F., Haghighi M., Vafaeian Y., Estifae P., [Hydrogen Production via CO₂ Reforming of Methane over ZrO₂-Doped Ni/ZSM-5 Nanostructured Catalyst Prepared by Ultrasound Assisted Sequential Impregnation Method](#), *Journal of Power Sources*, **272**: 816-827 (2014).
- [22] Mimura N., Okamoto M., Yamashita H., Oyama S.T., Murata K., [Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Cr/ZSM-5 Catalysts Using CO₂ as an Oxidant](#), *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**(43): 21764-21770 (2006).
- [23] Shen Z., Liu J., Xu H., Yue Y., Hua W., Shen W., [Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over a Highly Efficient Ga₂O₃/HZSM-5 Catalyst in the Presence of CO₂](#), *Applied Catalysis A: General*, **356**(2): 148-153 (2009).
- [24] Lisi L., Marchese L., Pastore H.O., Frache A., Ruoppolo G., Russo G., [Evaluating the Catalytic Performances of SAPO-34 Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane](#), *Topics in Catalysis*, **22**(1-2): 95-99 (2003).
- [25] Marchese L., Frache A., Gatti G., Coluccia S., Lisi L., Ruoppolo G., Russo G., Pastore H.O., [Acid SAPO-34 Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane](#), *Journal of Catalysis*, **208**(2): 479-484 (2002).
- [26] Botavina M.A., Martra G., Agafonov Y.A., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Trushin D.V., Coluccia S., Lapidus A.L., [Oxidative Dehydrogenation of C₃-C₄ Paraffins in the Presence of CO₂ over CrO_x/SiO₂ Catalysts](#), *Applied Catalysis A: General*, **347**(2): 126-132 (2008).
- [27] Çulfaz M., Yağız M., [Ion Exchange Properties of Natural Clinoptilolite: Lead-Sodium and Cadmium-Sodium Equilibria](#), *Separation and Purification Technology*, **37**(2): 93-105 (2004).

- [28] Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., de Menorval L.-C., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D.W., Binions R., Autie M., Ruiz-Salvador A.R., [Step-Wise Dealumination of Natural Clinoptilolite: Structural and Physicochemical Characterization](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **135**(1-3): 187-196 (2010).
- [29] Leung S., Barrington S., Zhao X., El-Husseini B., [Effect of Particle Size on Physio-Chemical Properties of Clinoptilolite as Feed Additive](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **95**(1-3): 48-56 (2006).
- [30] Liu G., Tian P., Li J., Zhang D., Zhou F., Liu Z., [Characterization and Catalytic Properties of SAPO-34 Synthesized Using Diethylamine as a Template](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **111**(1-3): 143-149 (2008).
- [31] Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdehfar S., Asadi M., Feng Y.Z., [Effect of SAPO-34's Composition on Its Physico-Chemical Properties and Deactivation in MTO Process](#), *Applied Catalysis A: General*, **364**(1-2): 48-56 (2009).
- [32] Emrani P., Fatemi S., Ashraf Talesh S., [Effect of Synthesis Parameters on Phase Purity, Crystallinity and Particle Size of SAPO-34](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **30**(4): 29-36 (2011).
- [۳۳] صادقپور پ.، حقیقی م.، بررسی تأثیر غلظت منگنز و نیکل در سنتز کاتالیست نانوساختار MnNiAPSO-34 برای تبدیل متانول به الفین‌های سبک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۴ : ۱۱ تا ۲۷ (۱۳۹۴).
- [34] Durgakumari V., Subrahmanyam M., Subba Rao K.V., Ratnamala A., Noorjahan M., Tanaka K., [An Easy and Efficient Use of TiO₂ Supported HZSM-5 and TiO₂+HZSM-5 Zeolite Combine in the Photodegradation of Aqueous Phenol and P-Chlorophenol](#), *Applied Catalysis A: General*, **234**(1-2): 155-165 (2002).
- [35] Carrero A., van Grieken R., Paredes B., [Hybrid Zeolitic-Mesostructured Materials as Supports of Metallocene Polymerization Catalysts](#), *Catalysis Today*, **179**(1): 115-122 (2012).
- [۳۶] فیروزی م.، بقالها م.، اسدی م.، سنتز زئولیت ZSM-5 به عنوان کاتالیست فرایند تبدیل متانول به پروپیلن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۱ : ۲۱ تا ۲۶ (۱۳۹۱).
- [37] Jansson I., Suárez S., Garcia-Garcia F.J., Sánchez B., [Zeolite-TiO₂ Hybrid Composites for Pollutant Degradation in Gas Phase](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **178**: 100-107 (2015).
- [38] Salem A., Akbari Sene R., [Removal of Lead from Solution by Combination of Natural Zeolite-Kaolin-Bentonite as a New Low-Cost Adsorbent](#), *Chemical Engineering Journal*, **174**(2-3): 619-628 (2011).
- [39] Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdehfar S., Asadi M., Yan Z.F., [Key Parameters in Hydrothermal Synthesis and Characterization of Low Silicon Content SAPO-34 Molecular Sieve](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **126**(1-2): 1-7 (2009).