# تأثیر پایه های زئولیتی گوناگون روی ویژگیها و عملکرد راکتوری نانوکاتالیست کروم اکسید برای استفاده در فرایند هیدروژنگیری اکسایشی C2H6/CO2

فرهاد رحمانی<sup>۹</sup>، محمد حقیقی<sup>•\* +</sup> تیریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۵۱۳۳۵/۱۹۹۶

**چکیده:** در این پژوهش، امکان به کارگیری پایههای زئولیتی و تأثیر نوعهای گوناگون آن بر روی ویژگیهای 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 کاتالیستهای کروم اکسید دارای ۳٫۴٪ وزنی کروم با تلقيح پايه هاي زئوليتي انتخاب شده كلينو پتيلوليت، SAPO-34 و HZSM-5 تهيه شدند. بدين منظور، كلينو پتيلوليت خريداری شد و پايه های SAPO-34 و HZSM-5 به روش هيدرو تر مال تهيه شدند که آناليز های RET ،FESEM ،XRD و EDX تهیه موفقیت آمیز آنها را تأیید کردند. تصویرهای FESEM تشکیل کلوخههای کمتر و پراکندگی بهتر نانوذرههای 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 کلینویتیلولیت دستیابی به ویژگیهای اسیدی بهتری در مقایسه با دیگر پایههای زئولیتی امکان پذیر می باشد که به پایداری بالای کاتالیست کمک شایانی می کند. بر اساس نتیجه های آنالیز EDX به کار گیری پایه های تهیه شده بهویژه HZSM-5 به دلیل سطح ویژه بالا سبب توزیع بهتر ذرههای کروم می شود که وجود ذرههای کروم فعال (اکسایشی-کاهشی) بیش تر بر روی سطح HZSM-5 را نوید میدهد و این امر در کنار نانوذرات سطحی یکنواخت و تشکیل کلوخههای کمتر در کاتالیست تهیه شده از دلیلهای کارآیی بهتر نانوکاتالیست Cr/ZSM-5 برشمرده می شود. براساس نتیجه های ویژگی سنجی، سطح ویژه پایین و توزیع نامناسب ذره ای کروم در کاتالیست Cr/Clinotilolite و پوشش سطحی و بسته شدن حفرههای SAPO-34 در کاتالیست Cr/SAPO-34 از دلیل های اصلی پایین بودن بازدهی این کاتالیستها در مقایسه با به کارگیری پایه ZSM-5 می باشند. دیده شد که نانو کاتالیست 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:** نانو کاتالیست پایه زئولیتی؛ هیدروژن گیری اکسایشی؛ اتان؛ اتیلن؛ کربن دی اکسید.

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

+E-mail:haghighi@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 هیدروژن گیری اکسایشی اتان به کمک کربن دی اکسید معطوف کرده است [۷ – ۱]. اثر ارتقایی کربن دی اکسید در فرایند میدروژن گیری اکسایشی برای اولین بار توسط و*انگ* و همکار*ان* در سال ۱۹۹۷ میلادی گزارش شد [۸]. این روش که در واقع هیدروژن گیری از اتان در حضور عامل اکسنده است، به دلیل ارزان و در دسترس بودن مواد اولیه، دلخواه ترمودینامیکی و نیز مناسب و نوید بخش برای روشهای موجود مطرح است [۱ – ۹].

$$C_{\gamma}H_{\beta} + CO_{\gamma} \leftrightarrow C_{\gamma}H_{\gamma} + CO + H_{\gamma}O \qquad (1)$$
$$\Delta H_{\nu_{\alpha}}^{\circ} = + \Im \Re kJ/mol$$

واکنشهای هیدروژن گیری مستقیم اتان و عکس گاز-آب نیز ممکن است اتفاق بیفتد:

$$C_{\gamma}H_{\varsigma} \leftrightarrow C_{\gamma}H_{\varsigma} + H_{\gamma}$$

$$\Delta H_{\gamma\gamma\gamma} = + \gamma\gamma\gamma kJ/mol$$
(7)

$$H_{r} + CO_{r} \leftrightarrow CO + H_{r}O \tag{(7)}$$
$$\Delta H_{rq_{A}}^{\circ} = + \mathcal{F}_{rq_{A}} \wedge kJ / mol$$

با توجه به منابع عظیم گازی کشور و استفاده هرچه بهتر از آنها بهخصوص 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 هیدروژن گیری اکسایشی از اتان به کمک کربن دی اکسید از اهمیتی دو چندان برخوردار است. با این حال، چالشهایی مانند پایین بودن بازده تولید اتیلن در مقایسه با فرایندهای صنعتی مانند پایین بودن بازده تولید اتیلن در مقایسه با فرایندهای صنعتی 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 [۲۱، ۴، ۵، ۱].

88

در آمادهسازی این کاتالیستها، به طور عمده از روش تلقیح ساده برای بارگذاری کروم اکسید بر روی پایههای مختلف استفاده شده است [10-14]. با توجه به مكانيسم اكسايش \_ كاهش 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 کارآیی بهتر این مواد می باشند [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، می توان گفت که پایه به شدت کارآیی 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 (واکنش پذیری، 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 می باشد [۱۶]. ویژگیهای ساختاری و ویژگی اسیدی \_ بازی پایه از مهمترین و اصلیترین عوامل برشمرده می شوند [۱۶، ۱۵]. تخلخل، اندازه ذرات و سطح تماس از جمله مهمترین ویژگیهای ساختاری سطحی یک کاتالیست در فرایند هیدروژن گیری اکسایشی میباشند. با توجه به مکانیسم فرایند و نقش پررنگ پایه بر عملکرد کاتالیستی، می توان گفت که یکی از راهها بهمنظور دستیابی به کاتالیستهای کروم اکسید با فعالیت و کارآیی بهتر در این فرآیند، حصول توزیع بالایی از نانوذرههای اکسید کروم بهواسطه پایهای با خواص اسیدی \_ بازی و ساختاری مناسب می باشد. به تازگی توجه به استفاده از مواد سیلیکایی مزو حفره چون MCM-41 [۱، ۶، ۱۷] SBA-15 [۳، ۲]، SBA-15 [۳، ۲]، SBA-15 [۵، ۲] و MSU-x [۱۸] به عنوان پایه کاتالیست برای توزیع هر چه بهتر فاز فعال درنتيجه 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]. زئولیتها 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 ـ ۲۹]. به نظر میرسد که به کارگیری مواد زئولیتی به عنوان پایه به دلیل خواص اسیدی و ساختاری مناسب می تواند راهکار مفیدی برای بهبود عملکرد کاتالیستهای اکسید کروم در فرآیند هیدروژن گیری اکسایشی اتان باشد. در این راستا،

میمور/<sup>(۱)</sup> 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 CO<sub>۲</sub> در مقایسه با کاتالیست Cr<sub>r</sub>O<sub>r</sub>/SiO<sub>۲</sub> 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  $SiO_{Y}/Al_{Y}O_{T} \geq 1$ ۹۰ به کارگیری پایه ZSM-5 با نسبتهای ۱۹۰ به دلیل حضور بیش تر 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، کاراًیی کاتالیستی GarOr/HZSM-5 در فرایند هیدروژن گیری از اتان در حضور دی اکسید کربن مورد ارزیابی قرار گرفت [۲۳]. نتیجههای بهدست أمده نشان داد كه كاتاليست GarOr/HZSM-5 با نسبت Si/A1 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 به کارگیری و تأثیر انواع پایههای زئولیتی بر ویژگیها و عملکرد راکتوری کاتالیست كروم اكسيد جهت استفاده در فرايند هيدروژن گيرى اكسايشى اتان، در این پژوهش علاوه بر بررسی کارایی 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 می باشند، 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، كلينوپتيلوليت به دليل كاربرد فراوان و پرمصرف بودن و همچنین وجود معدن های 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، انتخاب پذیری بالا و از همه مهم تر، دارا بودن فعالیت کاتالیستی در فرایند یاد شده [۲۵، ۲۴] برگزیده شد.

علمی \_ پژوهشی

از این رو، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت تهیه شد و پایههای SAPO-34 و 5-HZSM به ترتیب با نسبت مولی Si/Al برابر با ۲٫۰ و ۲۲۰ به روش هیدروترمال تهیه شدند و سرانجام، فاز فعال کروم به روش تلقیح بر روی آنها توزیع شد. کاتالیستهای BET ،EDX ،FESEM ،XRD، BET، EDX، FESEM، JBC ، و TPD-NH تعیین ویژگی شدند و عملکرد آنها در فرایند هیدروژن گیری از اتان به کمک کربن دی اکسید مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت.

## بخش تجربي

کلینوپتیلولیت به کار گرفته شده به عنوان یکی از پایههای زئولیتی در این پژوهش از معدنی در شهرستان میانه تهیه شد. به منظور تهیه یایه شبه زئولیتی SAPO-34 از پیش مادههای آلومینیوم تری ایزوپروپیلات (۹۸٪، Merck) به عنوان منبع آلومینا، اورتوفسفریک اسید (۸۵٪، Merck) به عنوان منبع فسفات، از فيومد سيليكا (٩٩،٨٪ ، Aldrich) به عنوان منبع سيليسيم و نيز تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید در نقش الگوساز آمینی تهیه شده از شرکت Aldrich استفاده شد. در تهیه پایه HZSM-5، از آلومینات سدیم (Merck ،٬۹۹) به عنوان منبع آلومینیوم، فیومد سیلیکا (Aldrich ، ۲۹۹٬۸) به عنوان منبع سیلیس، تترا پروييل أمونيوم بروميد (٩٩/٩ ٪ ، Merck) به عنوان ماده الگوساز، سدیم هیدروکسید (Merck ، ۲۹۷) به عنوان منبع سدیم، آمونیوم نیترات (۸/۵ ٪، Merck) برای تعویض یونی NaZSM-5 به HZSM-5 استفاده شد. همچنین، کروم نیترات ۹ آبه (Aldrich ، ۲۹۶) 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 تهيه نانوكاتاليستها

در کاتالیستهای کروم اکسید تهیه شده از کلینوپتیلولیت خریداری شده و زئولیتهای تهیه شده 5-HZSM و SAPO-34 و 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 ۲۴–۶۳ میکرومتر

(1) Mimura

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 تركيب مولى 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.6SiO<sub>2</sub>:2TEAOH:70H<sub>2</sub>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 فسفريک اسيد 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 مرحلهی پیرسازی، ژل به دست آمده درون اتوکلاو در آون با دمای C° ۲۰۰ به مدت ۷۲ ساعت قرار داده شد. با پایان مرحلهی هستهزایی و تبلور، بلورهای جامد به دست آمده پس از چند بار شستشو و رسیدن به pH خنثی، در دمای ℃ ۱۱۰ 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 C°۵۵۰ قرار گرفت. برای تهیه پایه زئولیتی ساختنی HZSM-5 با ترکیب مولی ژل .0.0023Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1SiO<sub>2</sub>:0.1Na<sub>2</sub>O:0.1TPABr:35H<sub>2</sub>O اوليه سیلیکای فومی به محلول آبی تترا پروپیل آمونیوم برومید، سديم هيدروكسيد و سديم ألومينات افزوده شد و محلول أماده 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 C°۱۵۰ داخل آون قرار داده شد. پس از صاف کردن و شستشو، فراوردههای تولیدی در دمای ℃۱۱۰ به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. سرانجام، عملیات تکلیس در دمای ۵۵۰°C به مدت ۱۵ ساعت انجام شد. فراورده بهدست آمده NaZSM-5 تحت تعويض يونى با محلول نيترات آمونيوم قرار گرفت. در ادامه، فراورده خشک شده به دست آمده از صاف کردن در دمای  $^{\circ}$ ۰۰۵ و به مدت  $^{\circ}$  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 نیترات ۹ آبه با غلظت مشخص که معادل ۵٪ وزنی کروم اکسید در فراورده پایانی بود، افزوده شد و به مدت ۱ ساعت در دمای C مای C مای C مای C مای C مای C مای C (مای C مای C

۶٨

خشک و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای C°۷۰۰ در کوره کلسینه شد. در شکلهای ۱–۳ جزئیات مراحل آمادهسازی و تهیه پایههای زئولیتی و کاتالیستهای کرومدار ارائه شده است.

# روشهاي تعيين خصوصيات نانوكاتاليستهاي تهيه شده

برای بررسی ویژگیهای ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل شده از آنالیز XRD استفاده شد. برای این آنالیز از دستگاه D-5000Siemens Diffractometer ساخت كشور ألمان در بازهی ۲۵ بین ۵ تا ۹۰ درجه و با سرعت روبشی s/۰۲°۰/۰ 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. مقدارهای سطح ویژه کاتالیست به کمک آنالیز BET و به وسیله دستگاه CHEMBET-300 ساخت كشور أمريكا بهدست أمد. أناليز EDX جهت تعیین عنصرهای موجود و میزان پراکندگی آن ها بر روى سطح كاتاليست با استفاده از دستگاه Cam Scan MV2300 ساخت جمهوری چک به کار گرفته شد. اسیدیته و قدرت اسیدی کاتالیست های اکسید کروم تهیه شده به روش دفع برنامهریزی شده گرمایی گاز آمونیاک (TPD-NH<sub>r</sub>) و با استفاده از دستگاه BELCAT مجهز به یک آشکارساز TCD ساخت کشور ژاپن در بازهی دمایی C°۸۵۰–۱۰۰ تعیین شدند.

## روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیستهای تهیه شده

شمایی از سامانه آزمایشگاهی به کار گرفته شده به منظور ارزیابی عملکرد کاتالیستهای سنتزی در فرآیند هیدروژن گیری اکسایشی اتان به اتیلن در حضور ۲O۲ در شکل نشان داده شده است. به طور کلی، این سامانه به سه بخش تنظیم جریان پیش از واکنش، مجموعـه راکتـوری و سیسـتم آنـالیز گـازی، قابل جداسازی میباشد. خوراک لازم برای انجام واکنش کـه دارای مخلوطی از نیتروژن، اتان و کربن دی اکسید بود، از سه سیلندر (MFC) با خلوص بالا تأمین شد. جریانهای گازی خطوط گوناگون پس از عبور از سامانه کنترلی جریان (MFC) مربوطه با یکـدیگر ترکیب شـده و سرانجام، خـوراک گازی با نسبت حجمی ۱/۵/۲ – ۲/۲/۲/۵ و شدت جریان کـل جریان با نسبت حجمی ۲/۵/۲ – ۲/۲/۲/۵ و شدت جریان دکل جریان وارد راکتور میشود. پیش از انجام هر آزمایش جهـت اطمینان



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

صورت می گیرد. سپس، از جریان خوراک برای تخلیه هوای داخل راکتور استفاده می شود. غلظت خوراک و فراورده های به دست آمده به صورت On-line توسط دستگاه GC مجهز به دو آشکارساز TCD و FID، سامانه تبدیل کاتالیستی CO و CO به متان و با استفاده از ستون 1000 MT carboxen اندازه گیری شد. فراورده های اصلی دیده شده توسط آشکارسازها، اتان، اتیلن، اکسیدهای کربن و مقدار ناچیزی متان بودند. برای اتان، اتیلن، اکسیدهای کربن و مقدار ناچیزی متان بودند. برای اطمینان از درستی نتیجه های 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 ( $X_{C,H_r}$ )، انتخاب پذیری اتیلن ( $_{X_{C,H_r}}$ ) و بازده تولید اتیلن با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC Chrom، ساخت شرکت طیف گستر، ایـران) انـدازهگیـری شـد. بـرای ارزیـابی عملکرد نمونهها از یک راکتور U شکل از جنس کوارتز (با قطر گرمای واکـنش اسـتفاده گردیـد و مقـدار ۲۰ گـرم از نمونـه مخلـوط شـده بـا چیـپسهـای کـوارتزی در داخـل راکتـور قرار گرفت. از چیپسهای کوارتزی بمنظور تنظیم و ثابت نگهداشـتن بستر کاتالیسـتی در همـه آزمایشها و نیـز آسان تـر کـردن فرایندهای انتقال جرم و گرما و جلوگیری از تشکیل نقطههای داغ در بستر استفاده شد. قبـل از شـروع فراینـد، فعـالسازی انوکاتالیستها در جریان هوا با شـدت جریـان ۲۵ min به مدت حداقل نیم ساعت و یا بـیشتـر و در دمای C°



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

علمی \_ پژوهشی

٧+



شکل ۴- سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد کاتالیستهای کروم اکسید با پایه زئولیتی در فرآیند هیدروژن گیری اکسایشی C2H6/CO2.

$$X_{C_{v}H_{s}}(\%) = \checkmark \cdot \cdot \times \frac{\left(F_{C_{v}H_{s}}\right)_{in} - \left(F_{C_{v}H_{s}}\right)_{out}}{\left(F_{C_{v}H_{s}}\right)_{in}} \tag{(f)}$$

$$S_{C_{r}H_{r}}(\%) = \checkmark \cdot \cdot \times \frac{\left(F_{C_{r}H_{r}}\right)_{out}}{\left(F_{C_{r}H_{r}}\right)_{out} + \left(F_{CH_{r}}\right)_{out}} \tag{(b)}$$

$$Y_{C_{v}H_{v}}(\%) = \lor \cdot \cdot \times \frac{\left(F_{C_{v}H_{v}}\right)_{out}}{\left(F_{C_{v}H_{v}}\right)_{in}} \tag{8}$$

که در این روابط F<sub>in</sub> و F<sub>out</sub> به ترتیب شدت مولی ترکیب مورد نظر در جریان ورودی و خروجی میباشند.

#### روش محاسبه درصد تبديل تعادلي اتان

درصد تبدیل تعادلی اتان ( $X_{C,H_{j}}^{eq}$ ) 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:

$$X_{C_{\gamma}H_{\mu}}^{eq} = \frac{P_{C}}{P_{C_{\gamma}H_{\mu}}} \frac{1}{1 - P_{C}}$$
(Y)

که در این رابطه P<sub>C,H</sub> فشار جزئی اولیه اتان بوده و P<sub>C</sub> نیز فشار جزئی هر کدام از محصولات واکنش در شرایط تعادلی میباشد که از معادله زیر بهدست میآید:

$$K_{P} = \frac{P_{C}^{r}}{(dP_{CO_{r}}^{\prime} - P_{C})(dP_{C_{r}H_{s}}^{\prime} - P_{C})} , \quad d = \frac{P_{t} - P_{C}}{P_{C}} \qquad (A)$$

در این معادل ه  $P_t^{P}$  فشار کل،  $P_{C_rH_p}^{\circ}$  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:

$$\ln \mathbf{K}_{\mathrm{P}}^{\mathrm{T}} = \frac{\gamma}{\gamma \mathfrak{q} \Lambda R} (\Delta \mathbf{H}_{\gamma \mathfrak{q} \Lambda}^{\circ} - \Delta \mathbf{G}_{\gamma \mathfrak{q} \Lambda}^{\circ}) - \frac{\Delta \mathbf{H}_{\gamma \mathfrak{q} \Lambda}^{\circ}}{R \mathrm{T}}$$
(9)

# نتيجهها و بحث

# **تعیین ویژگیهای نانوکاتالیست های 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 ۵ ـ اَنالیز XRD پایههای زئولیتی و نانوکاتالیستهای تهیه شده.

علمی \_ پژوهشی

۷۲



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

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 °۲۱٫۰ °۲۰٫۵، °۲۰٫۵، ۲۴٫۹٬۰، ۲۴٫۹٬۰، ۲۶٫۰ ۶۵٫۰۳، °۲۰٫۹٬۰، ۲۴٫۹٬۰، ۲۴٫۹٬۰، ۲۰٫۹٬۰، مربوط به فاز T۲۰٫۹٬۰، ۲۳٫۲٬۰، ۲۴٫۹٬۰، پیکهای شاخص موجود در زاویههای ۲۳٫۲٬۰، ۲۰٫۹٬۰، ۲۰٫۹٬۰ پیکهای شاخص موجود در زاویههای ۲۳٫۲٬۰، ۲۰٫۹٬۰، ۲۰٫۹٬۰، ۲۰٫۹٬۰، ۲۰٫۹۰ بیانگر تشکیل فاز بلوری زئولیت پیکهای دیده شده برای زئولیت تهیه شده 5-HZS نشان دهنده پیکهای دیده شده برای زئولیت میباشد. شاسایی HZSM-54 و پیکهای دیده شده برای زئولیت تهیه شده 5-SAPO و HZSM-5 بید میناشد. شاسایی بلا-25 با دری HZSM-5 و SAPO-34 و SAPO-34 و 5-HZS

علمی \_ پژوهشی

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، 34-2000 و 5-25K با بارگذاری و نشاندن کروم بر روی آنها کاهش یافته است. افزودن فاز فعال و پوشش سطحی پایه درنتیجه توزیع فاز فعال کروم بر روی سطح آن که با توجه به نتایج آنالیزهای احتمالی برای قابل نتیجه گیری میباشد را میتوان از دلیلهای احتمالی برای کاهش بلورینگی فاز کریستالی پایه برشمرد. این کاهش بلورینگی در ارتباط با پایه 34-2000 به قدری است که پیکهای مربوط به ساختار CHA به طور کامل محو شده است که این امر با توجه به ماهیت روش

SAPO-34 میتواند به طور کامل توجیه شود. با دقت بیش تر 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 ۳۶٬۲۹ ۵٬۹۹۵، ۵۴٬۹۰

#### أناليز FESEM

شکل ۶ نشان دهنده 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 میاشد. همان گونه که دیده می شود، کلینوپتیلولیت خام ساختاری متراکم با ذرههای تیغهای شکل دارد در حالی که زئولیتهای تهیه شده SAPO-34 و ZSM-5 و ZSM-5 به ترتیب دارای ساختاری باز با ذرههای مکعبی و تابوتی شکل می باشند. این تصویرها تأیید کننده نتیجههای به دست آمده از آنالیز XRD پایههای زئولیتی می باشند. با نشاندن ذرههای کروم بر روی پایههای زئولیتی، حضور ذرههای ریزی در مقیاس نانومتری بر روی ذرههای زئولیت در تصویرهای نانوکاتالیست های تهیه شده به طور كامل قابل ديدن است. نكته قابل توجه، يوشش سطحي ذرههاي مكعبي SAPO-34 در نتيجه افزودن فاز فعال كروم مي باشد كه سبب شده حضور ذرههای مکعبی شکل چندان قابل تشخیص نبوده و ذرههایی بى شكل و نامنظم با سطحى ناهموار به وجود آيند. اين مشاهده ادعاى ندیدن پیکهای ساختار CHA در کاتالیست سنتزی بر پایه SAPO-34 درنتیجه بسته شدن ریز حفره های سطحی و پوشش سطح را تا حدودی تأیید می کند. با توجه به این مشاهدهها، انتظار می رود 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 کلوخه ها بر روی سطح مشهودتر مىباشد كه دليل أن مىتواند سطح ويژه به نسبت پايين پايه كلينوپتيلوليت به كار گرفته شده در مقايسه با زئوليت تهیه شده باشد که در ادامه توسط آنالیز BET تأیید می شود.

## آناليز 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.

علمی \_ پژوهشی

۷۴

تأثیر پایههای زئولیتی گوناگون روی ویژگیهای و عملکرد راکتوری... دوره ۳۶، شماره ۱، ۱۳۹۶

Si/Al (mol/mol)	تركيب درصد وزنى كاتاليست						
	Cr	Cations*	Р	Al	Si	0	نام نمونه
•,7۴	۵٫۵	-	۲۰٫۴	۲۲٫۲	۵٫۵	<i>۴۶</i> ٫۴	Cr/SAPO-34
۵/۲۰	٧٫۴	٨,٣	-	۶,١	۳۱٫۸	۴۶٬۵	Cr/CLT
T15,5.	۲/۶	_	_	۳۷٫۴	۲٬۰	۵۹٫۸	Cr/ZSM-5







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

از آنالیز EDX استفاده شد که نتیج ه ه ای ب ه دست آمده از آن در شکل و جدول داده شده است. نتیج ه ه ای آن الیز عنصری نمونه های تهیه شده حضور تمامی عنصرهای ادعا شده و مورد استفاده در تهیه و همچنین نبود ناخالصی در ساختار نمونه ها را نشان می ده د. همان گونه که در جدول دیده می شود، نسبت AI در نمونه تهیه شده بر پایه کلینوپتیلولیت خام برابر با ۵/۳ می باشد ک ه با نسبت Si/AI گزارش شده برای کلینوپتیلولیت (بین ۴ تا ۵/۵) [۲۷–۲۹] همخوانی دارد. همچنین، مقدار این نسبت در نمونه ها با به کارگیری همخوانی دارد. همچنین، مقدار این نسبت در نمونه ها با به کارگیری پایه های زئولیتی تهیه شده به مقدار این نسبت در نمونه ها با به کارگیری موجوانی دارد. همچنین، مقدار این نسبت در نمونه ها با به کارگیری موخوانی دارد. همچنین، مقدار این نسبت در نمونه ها با به کارگیری پایه های زئولیتی تهیه شده به مقدار این نسبت در نمونه ها با به کارگیری موزه می زئولیتی تهیه شده به مقدار این نسبت در نمونه ها با به کارگیری پایه های زئولیتی تهیه شده به مقدار این نسبت در نمونه ها با به کارگیری پایه های زئولیتی تهیه شده به مقدار این نسبت در نمونه ها با به کارگیری مازی ها (۲۲۰ برای 5-2SM و ۳٫۰ برای 34-9CP) نزدیک بوده مقایسه کیفی تصویرهای مربوط ب پراکندگی ذره ه ی کروم می باشد. نزدیکی نمونه های تهیه شده بیانگر توانایی پایه های تهیه شده به ویژه نمونه های تهیه شده بیانگر توانایی پایه های کروم می باشد. نزدیکی ترکیب درصد وزنی کروم سطحی (جدول ) بر روی پایه کا

علمی \_ پژوهشی

به مقدار اسمی کروم مورد استفاده (۳/۴ ٪) نیز به نحوی مؤید این یافته می باشد. براین اساس، می توان انتظار داشت که در شرایط فعلی به کارگیری پایه ZSM-5 کارآیی کاتالیستی بهتری را سبب شود. نگاه دقیق تر به این تصویرها نشان میدهد که تراکم نقط ه ای رنگی که نشاندهنده ذرههای کروم بر روی پایه زئولیتی می باشد، در صورت استفاده از کلینوپتیلولیت و SAPO-34 در مقایسه با ZSM-5 بیشتر میباشد. مقدار بیشتر کروم اندازه گیری شده بر روی سطح زئولیتهای SAPO-34 و کلینویتیلولیت و همچنین، اختلاف آنها با مقدار اسمى كروم مورد استفاده بر همين 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 مى توان به عنوان دلايل احتمالى برشمرد. سطح ویژه پایه در کنار دهنه و حجم حفرههای پایه از مهمترین عاملهای تأثیر گذار بر توزیع و غلظت ذرات کروم بر روی سطح و سرانجام، كارآيى كاتاليستى مىباشد.

## أناليز سطح ويژه BET

نتیجههای به دست آمده از تعیین سطح ویژه پایهها و کاتالیستهای تهیه شده در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که انتظار می فت، زئولیتهای تهیه شده SAPO-34 و SAPO-35 مساحت سطح ویژه بالایی را از خود نشان می دهند که به ترتیب با مقدارهای گزارش شده برای SAPO-34 [۳۳ – ۳۰] و HZSM-۲۷ – ۳۴] نیز همخوانی دارند. این درحالی است که آنالیز BET سطح ویژه به نسبت پایین ra/۵ m<sup>2</sup>/g را برای زئولیت طبیعی مورد استفاده به نسبت پایین cr/CLT تشان داد که با توجه به نتیجههای گزارش شده برای این نوع زئولیت (کلینوپتیلولیت معدن میانه) [۳۸] قابل انتظار بود. از سوی دیگر، دیده می شود که سطح ویژه کاتالیستها در مقایسه با پایههای مربوطه کم تر می باشند که

<sup>(1)</sup> Nominal

Archive of SID



شکل ۹ \_ آنالیز TPD-NH3 نانوکاتالیستهای تهیه شده.

به دلیل بسته شدن منفذها و حفرههای پایه در نتیجه نشاندن ذرمهای کروم به روش تلقیح بر روی آنها میباشد. با وجود بارگذاری یکسان کروم، کاتالیست تهیه شده بر پایه 34-SAPO کاهش سطح ویژه به مراتب بیشتری در مقایسه با دیگر کاهش سطح ویژه به مراتب بیشتری در مقایسه با دیگر تنیجههای 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 شدهی بر پایه کلینوپتیلولیت خام کمترین سطح ویژه را دارد که با توجه به سطح ویژه کمتر پایه آن کاملاً طبیعی است.

# أناليز TPD-NH<sub>3</sub>

بەمنظور ارزیابی تأثیر بەکارگیری پایەھای زئولیتی بر خاصیت اسیدی نمونهها، آنالیز TPD-NH<sub>۳</sub> انجام گرفت و نتیجههای به دست آمده از آن در شکل ۹ نشان داده شده است. نکته قابـل توجـه، دیدن تنها یک پیک دفع آمونیاکی ضعیف در آنالیز TPD نمونه Cr/SAPO-34 میں باشد. این در حالی است که پایههای SAPO-34 دارای دو نوع سایت اسیدی ضعیف و متوسط به ترتیب در بازههای دمایی <sup>C</sup>۳۰۰۰–۱۰۰ و <sup>C</sup>۶۰۰۰ مے ،باشند [۳۹، ۳۱، ۲۵، ۲۴]. این نتیجه به دلیل پوشش سایت های اسیدی در نتیجه نشاندن ذرههای کروم بر روی سطح آن میاشد که در کنار نتیجههای XRD ،FESEM و BET نشان دهنده بسته شدن ریزحف مهای سطحی و یوشش یایه SAPO-34 می باشد. برای نمونه Cr/CLT تنها یک پیک دفع پهن و کشیده با دمای قله ℃ ۱۷۶ دیده می شود که کشیدگی آن تا دماهای ℃ ۵۵۰ امتداد دارد. این پیک، نتیجه حضور سایتهای اسیدی ضعیف تا متوسط بر روی سطح نمونه می باشد. 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 می باشند در حالی که پیک سوم در محدوده دمایی C° ۸۵۰-۸۵۰ مربوط به سایتهای اسیدی قوی میباشد. این نتیجهها بیانگر خاصیت اسیدی دلخواه کاتالیست کروم اکسید با به کارگیری یایه کلینوپتیلولیتی در مقایسه با پایه ZSM-5 به لحاظ قدرت و مقدار اسیدیته می باشند که افزایش پایداری کاتالیست را بهدنبال خواهد داشت.





شکل ۱۰ ـ ارزیابی تبدیل اتان در هیدروژن گیری اکسایشی C2H6/CO2 روی نانوکاتالیستهای تهیه شده.

# ارزیابی عملکرد نانوکاتالیستهای تهیه شده در هیدروژنگیری اکسایشی C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>/CO<sub>7</sub>

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 بهدست آمده و نیـز بـازده تولیـد اتـیلن در دماهـای گونـاگون به ترتیب در شکل ۱۰ و شکل ۱۱ نشان داده شده است. روند کلی نتيجهها نشان مىدهد با افزايش دما ميزان تبديل اتان افزايش مييابد 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 مقدارهای میزان تبدیل اتان و بازده تولید اتیلن می توان به بالا بودن انتخاب پذیری نمونه های تهیه شده حتی در دمای ۲۰۰℃ پی برد که بهدلیل 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 انتخاب پذیری اتیلن در نمونه های تهیه شده دارد که لازمه عملکرد مناسب کاتالیستهای کروم اکسید مورد استفاده در فرایند هیدروژن گیری 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 هیدروژن گیری اکسایشی اتان به کمک کربن دی اکسید بهویژه در صورت استفادهاز پايههاي زئوليتي كلينوپتيلوليت و SAPO-34 در تهيه كاتاليستهاي

علمی \_ پژوهشی



شکل ۱۱ – ارزیابی بازده تولید اتیلن در هیدروژن گیری اکسایشی C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CO<sub>2</sub> روی نانوکاتالیستهای تهیه شده.

کروم اکسید همچنان وجود دارد. اختلاف زیاد دیده شده بین دادههای بهدست 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 نانوکاتالیست های تهیه شده

Cr/ZSM و Cr/CLT و Cr/CLT و Cr/ZSM و et al. بر حسب میزان تبدیل اتان و بازده تولید اتیلن به مدت ۵ ساعت و در دمای 0.000 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 0.000 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 بهدست آمده تقییر چندانی را برای فعالیت کاتالیست تهیهای بر پایه کلینوپتیلولیت در مقایسه با پایه 5-MSZ 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 بیانگر حضور سایتهای اسیدی قوی با به کارگیری پایه 5-MSZ بودند. همان گونه که پیشتر نیز بدان اشاره شد، حضور سایتهای اسیدی فرهاد رحماني و محمد حقيقي

Archive of SID



مدت زمان عبور خوراک از روی کاتالیست (min) شکل ۱۲ ـ ارزیابی پایداری نانوکاتالیست،های تبهیه شده در هیدروژن گیری اسدیسی ۲۰۰۷م۱۰۰ ۲۰۰۰ میدید ، دان و رب بارده نوید ، سنن..

قوی سبب تشدید واکنش های 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 می تواند به دو دلیل اکسایش شدن ذرات کروم اکسایشی ـ کاهشی و نیز تشکیل کک باشد که از مورد آخر با توجه بهمحیط سرشار از کربن بهعنوان دلیل اصلی یاد می شود.

#### نتيجهگيري

نتیجههای ارزیابی کارآیی کاتالیستهای تهیه شده نشان دادند که به کارگیری پایه زئولیت تهیه شده ZSM-5 کارآیی 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 تشكيل كلوخههاي كمتر ميباشد. با اين حال، كارأيي خود كاتاليست Cr/ZSM-5 نیز با کاراًیی مدنظر این فرایند برای رقابت

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 درنتيجه نشاندن فاز فعال كروم در كاتاليست Cr/SAPO-34 از مشکلات به کارگیری این پایههای زئولیتی و دلیلهای اصلی پایین بودن بازدهی کاتالیستهای تهیه شده مربوطه میباشند. کارآیی کاتالیست Cr/ZSM-5 با گذشت زمان افت کرده که کک گرفتگی در نتیجه وجود سایتهای اسیدی قوی را می توان عامل اصلی افت پایداری دانست.

## قدرداني

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

تاريخ دريافت : ١٣٩٢/١١/٢٠ ؛ تاريخ پذيرش : ١٣٩٥/٨/١٧

#### مراجع

- [1] Michorczyk P., Ogonowski J., KuÅ>trowski P., Chmielarz L., Chromium Oxide Supported on Mcm-41 as a Highly Active and Selective Catalyst for Dehydrogenation of Propane with CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, 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<sup>+</sup>/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  $VOx/\Gamma$ -A<sub>1</sub>2O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, 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<sub>x</sub>-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., CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub> Reforming of Methane, *Energy Conversion and Management*, **76**: 1093-1103 (2013).
- [21] Rahmani F., Haghighi M., Vafaeian Y., Estifaee P., Hydrogen Production via CO<sub>2</sub> Reforming of Methane over ZrO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub> 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 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 Catalyst in the Presence of CO<sub>2</sub>, 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 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Paraffins in the Presence of CO<sub>2</sub> over CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 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).

٨+

تأثیر پایههای زئولیتی گوناگون روی ویژگیهای و عملکرد راکتوری... دوره ۳۶، شماره ۱، ۱۳۹۶

- [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., Sahebdelfar 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).
- MnNiAPSO-34 اتها صادقپور پ. حقیقی م. بررسی تأثیر غلظت منگنز و نیکل در سنتز کاتالیست نانوساختار MnNiAPSO-34 ات ا برای تبدیل متانول به الفین های 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 Tio<sub>2</sub> Supported Hzsm-5 and TiO<sub>2</sub>+HZSM-5 Zeolite Combinate 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 *ایرا*ن, (۲) **۱۳** : ۲۱ تا ۲۶ (۱۳۹۱).

- [37] Jansson I., Suárez S., Garcia-Garcia F.J., Sánchez B., Zeolite-Tio<sub>2</sub> 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., Sahebdelfar 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).