

بررسی سنتز و تست فعالیت کاتالیست دی هیدروژناسیون پارافین های خطی $C_{10}-C_{14}$

مهدی مأمَن پوش، مرتضی بقالها^۱

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی
baghalha@sharif.ir

چکیده

نیاز به الفین ها از آنجایی است که الفین ها با موقعیت ممتاز واکنش پذیریشان پایه ساخت پلیمر ها و ساخت یک تعدادی وسائل مهم برای زندگی روزانه هستند. دی هیدروژناسیون آلکان های سبک C_2 و C_3 برای پلیمر ها $i-C_4$ و *isobutylene* برای بنزین و پلیمر ها و آلکان های خطی سنگینتر $C_{10}-C_{14}$ برای *LAB (linear alkyl benzene)* بکار می روند. دی هیدروژناسیون انتخابگرانه آلکان های $C_{10}-C_{14}$ به مونو الفین ها، یک واکنش اصلی است که در فرآیند صنعتی برای تولید ترکیبات فعال سطحی و شوینده ها انجام می شود. خوراک این واکنش H_2 و هیدروکربن است که در دمای $470^\circ C$ و فشار $1.5 atm$ انجام می شود. کاتالیست دی هیدروژناسیون پارافین های خطی $C_{10}-C_{14}$ شامل پلاتین بر پایه گاما آلومینا می باشند. برای کنترل فعالیت پلاتین، معمولا فلزات دیگری مانند قلع با پلاتین آلیاژ می شوند. همچنین، مواد افزودنی دیگری نیز به پایه آلومینا اضافه شده تا از اسیدیته بالای آلومینا کاسته شود. اسیدیته بالا منجر به افزایش سرعت واکنش های تشکیل کک می شود که سبب غیر فعال شدن زود هنگام کاتالیست می شود. کاتالیست های مورد استفاده در این آزمایش به روش تلقیح ساخته شدند. در این تحقیق تأثیر افزودن عناصر Co, Zn, Li بر روی درصد تبدیل و انتخابگری کاتالیست بررسی شده که نشان دهنده بهبود این موارد است. همچنین در این تحقیق تأثیر نوع پایه در خصوصیات کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: فعالیت، دی هیدروژناسیون، پلاتین

۱- مقدمه

پیشرفت زیاد بشر در نیمه دوم قرن ۲۰ به واسطه استفاده از نفت و گاز به عنوان منابع انرژی و دیگر مواد خام محقق شده است. متاسفانه منابع فسیلی طبیعی از آنجایی که عمدتاً شامل هیدروکربن های اشباع یا آروماتیک ها هستند شامل الفین ها نیستند. تولید الفین ها نیاز به تکنولوژی های پیچیده و گران قیمت دارد شدیداً نیاز به انرژی دارد. بهبود بازده فرآیند که خود به نوعی به بهبود عملکرد کاتالیست وابسته است خود دلیلی بر تحقیق بر روی کاتالیست دی هیدروژناسیون است.

¹ استادیار دانشکده مهندسی شیمی

۲- دی هیدروژناسیون پارافین ها

دی هیدروژناسیون انتخابگرانه آلکان های $C_{10}-C_{14}$ به مونو الفین ها، یک واکنش اصلی است که در فرآیند صنعتی برای تولید ترکیبات فعال سطحی و شوینده ها انجام می شود. دی هیدروژناسیون یک واکنش گرماگیر و تعادلی است. این شاخصه ها بعضی قیدها را بر روی توسعه فرآیندهای تجاری قرار می دهد. درصد تبدیل این واکنش توسط ترمودینامیک محدود شده و با دما افزایش می یابد. به منظور رسیدن به تبدیل اقتصادی به ازاء هر بار عبور دمای بالای $550^{\circ}C$ لازم است. پارافین های سبکتر نیاز به دمای بالاتری دارند و مشکلات بیشتری نیز دارند.

دمای واکنش بالا به معنای بهبود واکنش های جانبی است. پایداری پارافین ها و الفین ها شدیداً توسط چندین واکنش جانبی تحت تاثیر قرار می گیرد. الگومریزاسیون به ترکیبات سنگینتر، کراکینگ به هیدروکربن های سبکتر، ایزومریزاسیون اسکلتی، آروماتیزاسیون، آلکیلاسیون حلقه های آروماتیک و در نهایت منجر به تشکیل کک و بازده کمتر می شود. کک برای هر کاتالیستی سم است. احیاء متناوب برای حذف کک از کاتالیست و بازگرداندن فعالیت کاتالیست در دهیدروژناسیون پارافین های سبک لازم است. تبدیل تعادلی با کاهش فشار افزایش می یابد. بعضی از تکنولوژی ها در فشار جزئی کمتر از یک اتمسفر کار میکنند (خلاء، رقیق کردن با هیدروژن یا بخار) برای اینکه نیرو محرکه بالاتری بدهد [2].

این واکنش در راکتور بستر ثابت با شعاعی در دمای بالا ($723-773 K$) و فشار پایین ($200-300 kPa$) همراه هیدروژن برای رقیق کردن انجام می شود. کاتالیست $\frac{Pt-Sn}{\gamma-Al_2O_3}$ به صورت گسترده ای برای دی هیدروژناسیون استفاده می شود [1].

۳- کاتالیست Pt-Sn

چندین فاکتور بر روی خصوصیات کاتالیست اثر می گذارند از قبیل: اسیدیته پایه، فرآیند تولید، طبیعت ترکیبات پریکرسور، ترتیب تلقیح بار گذاری فلزات، فعالیت جامد و پراکندگی گونه های فلزی فعال. برای بهبود انتخابگری، فعالیت و پایداری کاتالیست پروموتورهای مختلفی به این کاتالیست اضافه می کنند. معمولی ترین این پروموتورها عناصر گروه $IVA (Ge, Sn, Pb)$ ، گروه $IIIA (Ga, In, Ti)$ ، فلزات گروه $VIIIA (Fe, Co, Ni)$ ، گروه (Sc, La, Ac) و عناصر گروه قلیایی یا قلیایی خاکی است.

نشان داده شده که اضافه کردن قلع به Pt اثر های زیر را روی واکنش های دی هیدروژناسیون دارد:
افزایش پایداری و کاهش نرخ غیر فعالسازی.

تغییر انتخابگری با ممانعت از هیدروکراکینگ، الگومریزاسیون و تشکیل کک روی سطح کاتالیست.
کریستال های فلزی درجه پراکندگی بیشتر و مقاومت بالاتر به فرسودگی را نشان می دهند.

نقش Sn برای بهبود فعالیت و انتخابگری و پایداری بخاطر آن است که قلع اسیدیته پایه را خنثی می کند. افزایش مقدار $Pt+Sn$ یا افزایش نسبت Sn/Pt سیستم را به سمت تولید الفین سوق میدهد [3].

هنسل و همکارانش کاتالیستی حاوی پلاتین بر روی آلومینا با ترکیب هالوژن را برای کاتالیز کردن واکنش های رفرمینگ، هیدروژناسیون، هیدروکراکینگ، اکسیداسیون و دی هیدروژناسیون بیان می کنند. ترم رفرمینگ در اینجا به معنی دی هیدروژناسیون، ایزومریزاسیون، سیکلیزاسیون و کرکینگ یک برش نفتی است. ترکیب هالوژن در این کاتالیست برای کنترل نوع فعالیت کرکینگ توزیع شده است. ذکر شده که محتوی هالوژن بهتر است کمتر از $8 Wt\%$ آلومینا باشد تا از واکنش های جانبی

شامل واکنش های کراکینگ که نتیجه آن تشکیل گاز و حجم کم مایع است ممانعت کند. این پتنت استفاده از یک ترکیب فلز قلیایی را بیان نمی کند [4,5].

راش و همکاریانش کاتالیستی برای رفرمینگ هیدرو کربن ها که شامل ترکیب گروه پلاتینی، یک ترکیب قلع و ترکیب هالوژنی با یک ماده پایه متخلخل را معرفی می کنند. در این تحقیق همچنین بیان شده است که ترکیبی از Pt و Sn و فلز قلیایی یا قلیایی خاکی یک کاتالیست بسیار موثر برای دی هیدروژناسیون هیدرو کربن هاست.

ویلهلم در تحقیقی نشان داد که ایندیم یک بهبود دهنده بسیار خوب برای کاتالیست های در بردارنده گروه Pt است در صورتی که نسبت اتمی ایندیم به پلاتین در حدود ۰,۱:۱ تا ۱:۱ باشد. این تحقیق همچنین یک ترکیب گروه IV که از بین Ge , Sn و Pb انتخاب شده و به کاتالیست شامل ایندیم اضافه شده برای کاربردهای رفرمینگ را بیان می کند.

در کاتالیست دی هیدروژناسیون این پتنت ترکیب فلز قلیایی یا قلیایی خاکی اضافه شده به این کاتالیست را افشا می کند. به هرحال ترکیب هالوژن در کمترین مقدار ممکن نگه داشته می شود. (در حدود $0.1\text{ Wt}\%$) [6].

British pat 1499297 یک کاتالیست دی هیدروژناسیون شامل Pt و حداقل یکی از عناصر گالیم، ایندیم، و تالیوم و یک فلز آلکالی بویژه پتاسیم و لیتیم با آلومینا به عنوان ماده حامل را بیان می کند. این کاتالیست شامل هالوژن در یک مقدار ۰,۰۱ تا ۰,۱ درصد وزنی است. مقدار هالوژن به این دلیل کاهش پیدا کرده تا انتخابگری و پایداری این کاتالیست افزایش می یابد. دونگارا و همکاریانش مدعی شده اند که کاتالیستی تهیه کرده اند که برای دی هیدروژناسیون آلکان ها بسیار مناسب است. این کاتالیست ترکیبی از عناصر زیر است (اعداد به صورت درصد های وزنی در کاتالیست هستند):

فلز گران قیمت (۵-۱۰)، فلزی از گروه $IV A$ (۵-۱۰)، فلزی از گروه $III A$ (۶-۱۰)، فلز قلیایی یا قلیایی خاکی (۱۰-۰,۱)، هالوژن (۱۰-۰,۱)، فلزی از گروه $VIII$ که از بین Ni و Co, Fe انتخاب شده باشد. گروه پلاتین شامل پلاتین، پالادیوم، ایریدیم، رودیم، اسمزیم، روتیم است که یکی از این عناصر یا مخلوطی از اینها به فرم فلزی در کاتالیست باید باشند [7].

عناصر گروه پلاتین بهتر است به خوبی بر روی کاتالیست پراکنده شوند. ترکیبات گروه پلاتین می توانند به راه های مناسبی از قبیل هم رسوبی یا تبادل یون یا تلقیح یا رسوب از یک فاز بخار یا از یک منبع اتمی وارد ترکیب کاتالیستی شود. روش بهینه وارد کردن ترکیب گروه پلاتین تلقیح پایه با محلولی تجزیه شونده از عناصر گروه پلاتین است.

برای Sn نیز راه های مختلفی وجود دارد ولی بهترین راه، وارد کردن این ترکیب در مرحله ساخت پایه است. برای Ge نیز راه های مختلفی وجود دارد که بهترین راه برای وارد کردن آن تلقیح پایه با محلولی است که تجزیه شود مثل ژرمانیوم تتراکلراید در الکل. ترکیب سرب می تواند توسط نیترات سرب در آب تلقیح شود [8].

دونگارا و همکاریانش از بین عناصر موجود، پلاتین، قلع، ایندیم، لیتیم، کرب و آهن را برای کاتالیست خود در نظر گرفتند. در تحقیقی که دونگارا و همکاریانش انجام دادند تأثیر اضافه کردن Fe به کاتالیست را بررسی کردند. کاتالیستی که Fe به پایه در مرحله ساخت پایه اضافه شده نسبت به کاتالیست بدون آهن دارای دمای کمتری در راکتور برای درجه تبدیل یکسانی است. همچنین آنها ادعا کردند که Fe باید در مرحله ساخت پایه یا به پایه ساخته شده تلقیح شود. In بهتر است قبل از Pt تلقیح نشود. Li نیز بهتر است بعد از بقیه عناصر وارد نشود. Sn نیز بهتر است با Pt وارد ترکیب کاتالیست شود.

روش ساخت کاتالیست آن ها به این صورت بود که محلول تلقیح (محلول شامل پلاتین معمولاً اسید کلروپلاتینیک H_2PtCl_6 است ولی دیگر محلول ها از قبیل $Pt(NH_3)_4Cl_2$ یا $Pt(NH_3)_4OH_2$ هم نتایج خوبی می دهند) تا دمای $40-70^\circ C$ برای حداقل مدت 30 min گرم شده و سپس تا دمای $40-50^\circ C$ سرد شده و در طی عمل تلقیح در همین دما نگهداری می شود.

این فرآیند باعث ایجاد کاتالیستی با پراکندگی یکسان فلزات شده و منجر به کمترین اتلاف پایه تلقیح شده از تخریب مکانیکی می شود. سپس کاتالیست خشک شده و در نهایت مورد عمل کلسیناسیون قرار می گیرد [7].

برای افزایش بازده تولید الفین سایت های اسیدی باید مسموم شوند. به منظور کاهش اسیدیته پایه، $\gamma - Al_2O_3$ عمدتاً توسط اضافه کردن یون های فلزات قلیایی از قبیل K یا Li مسموم می شود. روشی که این بهبود دهنده ها اضافه می شوند می تواند روی کاتالیست نهایی، نه فقط پایه بلکه روی فازهای فلزی هم اثر گذار باشد [3].

گایلمو و همکارانش در تحقیقی اثر بهبود دهندگی فلزات قلیایی (Li, Na, K) بر روی خصوصیات اسیدی پایه و رفتار سیستم کاتالیستی $\frac{Pt - Sn}{\gamma - Al_2O_3}$ در دی هیدروژناسیون ایزوبوتان را بررسی کرده اند. برای واکنش دی هیدروژناسیون اضافه کردن k

پایداری کاتالیست را بهبود می بخشد و به عنوان نتیجه $Pt Sn 1.7k$ بهترین عملکرد را در فعالیت/ انتخابگری/ پایداری دارد. ایزومریزاسیون های ساختاری یک عامل مهم برای کاهش انتخابگری است. این واکنش ها شدیداً توسط سایت های اسیدی حاضر در $\gamma - Al_2O_3$ تقویت می شود. خنثی کردن این سایتها بوسیله اضافه کردن فلزات آلكالی راهی برای کاهش تشکیل این ایزومر هاست [9].

در تحقیق مشابهی که توسط تسبیحی و همکارانش بر روی ایزوبوتان انجام دادند نشان دادند که Li, K باعث بهبود انتخابگری دی هیدروژناسیون شده و از کراکینگ و ایزومریزاسیون ممانعت میکند. آنها همچنین نشان دادند که K عملکرد بهتری نسبت به Li دارد. که این بخاطر تأثیر بیشتر K بر روی هر هم کنش های Sn, Pt است.

در روشی که تسبیحی و همکارانش بکار برده اند کاتالیست توسط روش تلقیح همزمان ساخته شده است. قبل از مرحله تلقیح پایه آلومینا در هوا در $550^{\circ}C$ برای مدت $3 hr$ کلسینه می شود. سطح ویژه $\gamma - Al_2O_3$ $115 m^2/g$ بوده است. سپس پایه با استفاده از محلول اسید هیدروکلریدریک، $H_2(PtCl_6).6H_2O$ و $SnCl_6.2H_2O$ تلقیح شده است. این کاتالیست سپس با محلول آبی از $LiOH.H_2O$ و K_2CrO_4 که به عنوان عامل بهبود دهنده استفاده می شوند تلقیح می شود. بعد از مرحله تلقیح کاتالیست در دمای $120^{\circ}C$ برای مدت $12 hr$ خشک شده و به دنبال آن برای مدت $2 hr$ در هوای $550^{\circ}C$ کلسینه می شود [3].

تاماتسو در تحقیقی تاثیر اضافه کردن دو فلز قلیایی در کاتالیست را بررسی کرده است. فلز قلیایی می تواند از بین سزیم، روبیدیوم، پتاسیوم، سدیم، و لیتیم انتخاب شود. با این حال لیتیم به عنوان فلز قلیایی اول و فلز قلیایی دوم بهتر است. بهتر است که نسبت مولی پتاسیم به پلاتین حداقل $\frac{10}{1}$ و نسبت مولی پتاسیم به لیتیم حداقل $\frac{0.3}{1}$ باشد.

برای فلزات آلكالی نیز راه های مختلفی وجود دارد که تلقیح پایه با محلول پتاسیم کلراید و لیتیم نیترات بهتر است. لیتیم کلراید نیز همچنین استفاده می شود. در کاتالیست ادعایی این پنتت سولفور نیز وجود دارد. مقدار سولفور ممکن است شامل 0.1 تا $2 Wt\%$ کاتالیست باشد.

کاتالیست همچنین می تواند شامل جزئی دیگر یا مخلوطی از ترکیبات که به عنوان بهبود دهنده فعالیت، پایداری یا انتخابگری کاتالیست عمل می کنند نیز باشد. بعضی از این بهبود دهنده های شناخته شده شامل آنتیموان، آرسنیک، بیسموت، کادمیم، کروم، کبالت، مس، گالیم، طلا، ایندیم، آهن، منیزیم، نیکل، رنیم، اسکاندینیم، نقره، تانتالیم، تالیوم، تیتانیم، تنگستن، اورانیم، روی و زیر کونیم هستند.

نتایج این تحقیق نشان میدهد که وارد کردن 2 فلز آلكالی می تواند سبب بهبود عملکرد کاتالیست شود. کاتالیست بهینه این تحقیق شامل $0.39 Pt$ و $0.5 Sn$ و $0.77 k$ و $0.44 Li$ و $0.19 Cl$ است. همچنین در این تحقیق نشان داده شده است که پتاسیم نیترات بهتر از پتاسیم کلراید برای تلقیح پایه است [8].

کلیپریر و همکارانش در تحقیقی نشان که محلولی که حاوی پلاتین است دارای فرمول کلی $(PtL_2)X_2$ ، $(PtL_2)X_4$ ، $(PtL_4)X_2$ می باشد. در اینجا L لیگاندی است که از بین NH_3 ، $R-NH_2$ ، NH_2-R-NH_2 ، انتخاب می شود با R که هیدروکربنی با ۲ تا ۶ کربن و X نیز NO_3 یا هالوژن است. محلولی با فرمول $Pt(NH_3)_4Cl_2$ بهتر است استفاده شود. در اکثر کارهای انجام شده هالوژن به منظور بهبود بازده واکنش دی هیدروژناسیون اضافه می شود. به نظر می رسد که پروموتورها عموماً به حالت اکسیدی هستند تا اینکه به فرم فلز باشند. در این تحقیق همچنین به این نتیجه رسیده اند که پتاسیم توسط نیترات پتاسیم تلقیح شود.

کاتالیست بهینه این تحقیق شامل Pt و Sn و k است که فرآیند تولید آن به صورت زیر است. ابتدا قلع توسط کلرید قلع تلقیح می شود سپس کاتالیست خشک و کلسینه می شود. بعد از آن حدود ۱۰ تا ۴۰ درصد از کل پلاتین کاتالیست در اولین مرحله تلقیح پلاتین توسط H_2PtCl_6 تلقیح شده، سپس خشک و کلسینه می شود. پس از این کلسیناسیون کاتالیست توسط هیدروژن احیا می شود، دمای این احیاء حدود $500^\circ C$ است. سپس کاتالیست با محلول kNO_3 تلقیح شده و پس از آن دوباره کلسینه می شود. در نهایت دومین مرحله تلقیح پلاتین با باقیمانده Pt انجام شده و نهایتاً در $500^\circ C$ کلسیناسیون می شود. این کاتالیست در دی هیدروژناسیون عملکرد خوبی داشته است [10].

دونکارا و همکارانش در تحقیقی جدید که در $US 6635598$ آمده است کاتالیست ادعای قبلی خود را بهبود بخشیده اند. کاتالیست ادعائی آنها شامل پایه آلومینا که دارای Li, Sn برای تعدیل کردن اسیدیته پایه و La (لانتانیم) برای جلوگیری از سینترینگ پایه است. همچنین عنصر فعال آن Pt است که با پروموتورهای Fe, In, Sn همراه است.

پریکرسورپلاتین باید به گونه ای انتخاب شود که در کلسیناسیون تجزیه شود پریکرسورهای پلاتین پرکاربرد شامل هگزاکلروپلاتینیک اسید، پلاتین استیل استون، تتراآمینو پلاتین نیترات و... پریکرسورهای قلع شامل کلرید قلع دی هیدراته ، تترا بوتیل قلع، استات قلع و ... که دی هیدرات کلرید قلع بهتر است. پریکرسورهای ایندیم کلرایدیندیم، نیترات ایندیم و ... است که نیترات ایندیم بهتر است. برای لانتانیم و آهن نیز نیترات لانتانیم و نیترات آهن مناسب تر است .

در قسمتی از این تحقیق تأثیر لانتانیم، اضافه کردن قسمتی از Sn به پایه قبل از تلقیح Pt و بقیه Sn به همراه Pt و همچنین تأثیر وارد کردن Sn, La, Fe قبل و بعد از Li بررسی شده است. که نتایج تست این کاتالیستها نشان می دهند که وجود La در کاتالیست سبب بهبود عملکرد کاتالیست بویژه بهبود فعالیت کاتالیست می شود.

همچنین نتایج نشان می دهد وارد کردن Sn, La, Fe به پایه کاتالیست نسبت به حالتی که این فلزات بعد از Li شود باعث عملکرد بهتری برای کاتالیست می شود. همچنین کاتالیست بهینه این تحقیق (ساخته شده از نتیجه گیرهای بالا) نسبت به کاتالیستی که دونکارا در $US 5677260$ پیشنهاد کرده بود عملکرد بهتری داشته است [11].

چانگلین و همکارانش در تحقیقی اثرات اضافه کردن Ce به کاتالیستهای $\frac{Pt-Sn}{\gamma-Al_2O_3}$ برای دی هیدروژناسیون پروپان به

پروپیلن را توسط تست واکنش و بعضی روش های توصیف مشخصات فیزیکی شیمیایی شبیه XRD ، BET و ... را بررسی کرده اند. نتایج نشان می دهد که اضافه کردن Ce می تواند بهبود زیادی بر روی عملکرد کاتالیزوری و پایداری کاتالیستی $\frac{Pt-Sn}{\gamma-Al_2O_3}$

برای دی هیدروژناسیون پروپان به پروپیلن داشته باشد. حضور Ce در کاتالیست های $\frac{Pt-Sn}{\gamma-Al_2O_3}$ نه فقط حالت های فعال Pt و

Sn و پایه را پایدار می کند بلکه از تجمع کک بر روی کاتالیست در طول واکنش جلوگیری می کند و در نهایت عملکرد کاتالیستی

$$\frac{Pt - Sn}{\gamma - Al_2O_3} \text{ را بهبود می بخشد [12].}$$

سرجیو و همکارانش در تحقیقی نشان داده اند که کاتالیست $\frac{Pt - Sn - Ga}{Zn - Al_2O_4}$ در دی هیدروژناسیون عملکرد خوبی دارد [13].

آنجل و همکارانش در تحقیقی تاثیر اضافه کردن La به کاتالیست $\frac{Pt - Sn}{Al_2O_3}$ را بررسی کرده اند. گزارش شده که مهمترین

نقش La_2O_3 بر روی $\gamma - Al_2O_3$ بهبود پایداری حرارتی پایه است. پایداری پایه به تشکیل $LaAlO_3$ نسبت داده می شود. قبلاً مشاهده شده موقعی که $La(NO_3).6H_2O$ تلقیح شود و سپس Pt و Sn تلقیح شوند یک برهم کنش قوی بین فلزات و پایه اتفاق می افتد. تعیین مشخصات با تکنیک های مختلف تشکیل فاز تر کببی $Pt-Sn-La_2O_3$ را نشان می دهد در حالی که پلاتین Pt^{+2} دیده شده است. در این تحقیق کاتالیست هایی که شامل La هستند دارای منحنی XRD متفاوتی نسبت به حالتی که حاوی La نیستند هستند. غیبت پیک مشخصه La_2O_3 در طیف پیشنهاد می کند که La_2O_3 در شبکه Al_2O_3 وارد شده و یا اینکه La_2O_3 به صورت کامل بر روی سطح آلومینا پراکنده شده است و بنابراین توسط XRD مشاهده نمی شود. گزارش شده است که لانتانیدها توانایی نگهداری کلر در روی سطح را دارند. لانتانیم باعث کاهش اسیدیته پایه شده و انتخابگری الفین ها را افزایش می دهد [14].

خصوصیات کاتالیست $\frac{Pt - Sn}{\gamma - Al_2O_3}$ شدیداً به برهم کنش بین Pt و Sn و حالت Sn دارد. موقعی که Sn به صورت فلزی وجود دارد می تواند مسموم شود. موقعی که به فرم غیر فلزی وجود دارد به عنوان پروموتور عمل می کند.

عناصر کم یاب زمین از قبیل لانتانیم و سریم ویژگی های خاصی دارند که مربوط به برهم کنش های قوی اکسید عناصر کمیاب زمین-فلز می باشد [14,15]. گزارش شده که مهمترین نقش CeO_2 در $\frac{CeO_2}{\gamma - Al_2O_3}$ بهبود پایداری حرارتی پایه است که به تشکیل $CeAlO_3$ نسبت داده می شود [16]. برهم کنش اکسید سریم-فلز می تواند خواص ساختاری و الکترونیکی فلز نجیب را به طور ویژه بهبود بخشد. تست کاتالیستی نشان می دهد که $\frac{Pt - Sn}{Ce - Al_2O_3}$ دارای انتخابگری و فعالیت بالاتری نسبت

به $\frac{Pt - Sn}{\gamma - Al_2O_3}$ دارد. اثر Ce در کاتالیست $\frac{Pt}{Ce - Al_2O_3}$ فقط افزایش فعالیت اولیه است.

همچنین در این تحقیق تاثیر غلظت Ce بر روی عملکرد کاتالیست بررسی شده است. موقعی که غلظت سریم بین 1.1 تا 3.3 $Wt\%$ باشد تبدیل و پایداری به طور ویژه افزایش می یابد، اما با غلظت های بالاتر از 3.3 $Wt\%$ فعالیت و انتخابگری کاهش می یابد. این احتمال وجود دارد که غلظت های بالاتر Ce ساختار و خصوصیت پایه و در نتیجه عملکرد کاتالیست را تغییر می دهد.

بر روی کاتالیست $\frac{Pt - Sn}{2.2Ce - Al_2O_3}$ تبدیل ماکزیمم است. چون تغییر تبدیل در ابتدا و انتهای واکنش هم کم است به این معنی است که غیر فعال شدن هم مینیمم است.

نتایج نشان می دهد که غیر فعال شدن کاتالیست $\frac{Pt-Sn}{\gamma-Al_2O_3}$ بسیار سریعتر از کاتالیست $\frac{Pt-Sn}{2.2Ce-Al_2O_3}$ است. همچنین

مشاهده می شود که سطح ویژه $\frac{Pt-Sn}{Ce-Al_2O_3}$ کمی بیشتر از $\frac{Pt-Sn}{\gamma-Al_2O_3}$ است. تغییر سطح ویژه می تواند مربوط به تاثیر

CeO_2 بر روی پایداری حرارتی آلومینا باشد [12].

گزارش شده که CeO_2 می تواند $\gamma-Al_2O_3$ را در مقابل از دست دادن سطح ویژه توسط ممانعت از انتقال $\gamma-Al_2O_3$ به $\alpha-Al_2O_3$ که به مقدار CeO_2 بستگی دارد، پایدار کند [17,18].

نتایج جذب شیمیایی نشان می دهد که اضافه کردن Sn یا Ce به $\frac{Pt}{Al}$ پراکندگی Pt را افزایش می دهد که دلالت بر این

دارد که حضور Sn یا Ce روی کاتالیست $\frac{Pt}{Al}$ می تواند اندازه ذرات پلاتین را کاهش داده و نهایتاً فعالیت را بهبود بخشد چون که

مطالعات قبلی نشان می دهد که سایت های فعال برای دی هیدروژناسیون پروپان به پروپیلن اتم مجرد پلاتین است [19].

بخاطر بر هم کنش های قوی بین فلزات و پایه آلومینا که بر روی پایداری کاتالیست و رفتار های احیاء کاتالیست اثر می گذارد یک سری تحقیقات بر روی بعضی از جامد هایی از قبیل آلومینات منیزیم و آلومینات روی بجای آلومینا به عنوان پایه جدید متمرکز شده است. در تحقیقی که توسط سالمون و همکارانش انجام شده بر روی $Pt-Sn/MgAl_2O_4$ کار شده است.

نتایج نشان می دهد که روش ساخت کاتالیست تاثیر زیادی بر خواص ساختاری کاتالیست ها دارد که اثرات مهمی بر فعالیت کاتالیست ها خواهند داشت. آنالیز جذب نیتروژن نشان می دهد که سطح ویژه و میانگین قطر حفره ها به ترتیب زیر افزایش و کاهش می یابند:

$$A_{impregnation} < A_{Co-impregnation} < A_{sol-gel}$$

$$D_{impregnation} > D_{Co-impregnation} > D_{sol-gel}$$

قبل از تست کاتالیزوری کاتالیست ها را به روشهای مختلفی آماده سازی می کنند.

۱- با جریان He در دمای $550^\circ C$ برای $2 hr$ با نرخ $5^\circ C/min$ برای حذف ناخالصی های جذب شده.

۲- احیاء هیدروژن بعد از آماده سازی He نمونه ها با هیدروژن در $550^\circ C$ برای $2 hr$ قرار گرفته تا اکسید های فلزی به ذرات فلزی احیاء شود.

۳- اکسیداسیون-احیاء: بعد از He کاتالیست با هوا در $550^\circ C$ برای $1 hr$ گرم شده و He وارد راکتور شده تا اکسیژن را از سیستم خارج کند. در نهایت با هیدروژن در همان دما برای $2 hr$ کاتالیست احیاء می شود.

موقعی که کاتالیست توسط روش سوم احیا شود پایداری و فعالیت بهتری نسبت به دو حالت دیگر نشان می دهد. پایداری به صورت زیر افزایش می یابد (E):

$$E_{oxidation-reduction} > E_{H_2 reduction} > E_{He pretreatment}$$

علت فعالیت کاتالیستی بعد از عملیات اکسیژن احتمالاً بخاطر تشکیل هموزنی فازهای اکسید Pt و Sn است که به صورت کامل در جریان هیدروژن احیاء میشود [20].

۴- نتیجه گیری

همانطور که مشاهده شد نیاز به الفین ها یک نیاز اساسی است و از این لحاظ بهبود عملکرد کاتالیست ها مورد توجه است. نتایج مطالعات نشان می دهد که بیشترین تحقیقات بر روی نقش و مقدار عناصر بر روی عملکرد کاتالیست است. همچنان که امروزه در کاتالیست های صنعتی بعضی از این عناصر که از لحاظ اقتصادی مناسب اند به کار می روند که سبب بهبود بازده تولید الفینها شده است. به نظر می رسد که تحقیقات آینده نیز بر روی همین مسأله باشد.

مراجع

1. Sangrama K. Sahoo, P.V.C. Rao, *Structural characterization of coke deposits on industrial spent paraffin dehydrogenation catalysts*, *Appl. Catal. A General* 244 (2003) 311–321.
2. Domenico Sanfilippo, Ivano Miracca, *Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering*, *Catalysis Today* 111 (2006) 133–139
3. M. Tasbihi, F. Feyzi, *Effect of the addition of potassium and lithium in Pt–Sn/Al₂O₃ catalysts for the dehydrogenation of isobutene*, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 883–889.

Archive of SID