

مقایسه عملکرد مقادیر مختلف زئولیت‌های سنتیزی در پروسه‌ی

تبدیل میتانول به پروپیلین

پوهنیار سعدالله خدیمزاده^۱، پوهنمل محمد هاشم عابدی^۲، پوهاند عبدالقیوم رجبی^۳، پوهنوال محمود محلی^۴
تقریظ دهنده: پوهنوال احمد شاه نظری عضو کادر علمی پوهنحی صنایع کیمیای پوهنتون جوزجان

چکیده

سنتیز هایدروکاربین‌ها با میتانول که از گاز طبیعی یا ذغال سنگ توسط زئولیت‌ها به دست می‌آید. بررسی‌های انجام شده نشان دهنده عملکرد بهتر زئولیت H-ZSM-5 به صفت کتلیست برای سنتیز پروپیلین است. در این پژوهش H-ZSM-5 از منابع مختلف سیلیکان از جمله لادوکس (LHZ)، سیلیکانیک اسید (SHZ) و تترایتایل‌اورتوسیلیکات (THZ) با نسبت حدود $Si/Al=200$ با روش هایدروترمال سنتیز گردید. سنتیز نمونه‌های LHZ، SHZ، THZ توسط آنالیزهای FT-IR و XRD تأیید شد و از نظر کریستالینیتی نسبی و اندازه ذرات مقایسه گردید. همچنین نمونه LHZ توسط آنالیزهای FE-SEM و BET مورد شناسایی بیشتر قرار گرفت. عملکرد نمونه‌های سنتیزی توسط آنالیز ریکتوری بستر ثابت در شرایط عملیاتی $T=480^{\circ}C$ ، $P=1\text{ atm}$ ، $WHSV=1\text{ h}^{-1}$ و نسبت وزنی خوراک $MeOH/H_2O=1$ مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور بررسی تأثیر تغییرات حرارت و سرعت فضایی خوراک بر عملکرد کتلیست، عملکرد نمونه‌ی LHZ در چهار حرارت $450^{\circ}C$ ، $480^{\circ}C$ ، $510^{\circ}C$ و $T=420$ سه سرعت فضایی خوراک 1 ، 2 ، 3 h^{-1} و شرایط فشار و نسبت خوراک همانند

^۱۱ اعضای کادر علمی دیپارتمنت کیمیا پوهنحی تعلیم و تربیه مؤسسه تحصیلات عالی سرپل

^۲ عضو کادر علمی دیپارتمنت کیمیای عمومی پوهنحی انجینیری صنایع کیمیای پوهنتون جوزجان

^۴ عضوی کادر علمی دیپارتمنت کیمیای پوهنحی تعلیم و تربیه پوهنتون جوزجان

ایمیل آدرس نویسنده‌ها: S.khadimzada@gmail.com و mhashimabedi199@gmail.com

انالیزهای قبل ارزیابی شد. نتایج به دست آمده از مقایسه آنالیز نمونه‌های SHZ، LHZ و THZ نشان‌دهنده آن بود که نمونه LHZ با فیصدی تبدیل میتانول ۹۹/۹۱٪ و گزینش پذیری پروپیلین ۵۵/۴۵٪ در شرایط بهینه $T=480^{\circ}\text{C}$ ، $\text{WHSV}=1\text{h}^{-1}$ ، $P=1\text{atm}$ ، $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}=1\text{Wt}$ بهترین کارایی را در پروسه MTP دارد.

کلمات کلیدی:

میتانول به پروپیلین (MTP)، ژئولیت، سنتیز هایدروترمال، WHSV.

مقدمه

امروزه اتیلین و پروپیلین به عنوان اولفین‌های سبک جزء با ارزش ترین مواد کیمیاوی صنایع پتروکیمیا محسوب می‌شوند. کاربرد عمده‌ی آن‌ها در صنایع پولیمیر، پلاستیک و ساخت فیبر باعث افزایش تقاضای آن‌ها در بازار جهانی شده است. پروپیلین یکی از مواد مهم کیمیاوی در تهیه‌ی پولی‌پروپیلین، اکرولین و اکریلیک‌اسید است (لو، دلیو و همکاران، ۲۰۱۱، ص ۸۷۱-۸۶۲). با افزایش تقاضای پروپیلین و کاهش سریع منابع نفت خام، روش تولید پروپیلین به یک موضوع جالب برای صنعت و تحقیقات دانشگاهی تبدیل شد (لیو جی و همکاران، ۲۰۰۹، ص ۱۵۰۶-۱۵۰۹). کرکینگ با بخار به حیث روش مرسوم تهیه‌ی اولفین‌های سبک، به تنهایی پاسخ‌گوی رفع این نیازها نیست (دلیو لو و همکاران، ۲۰۱۱ و ص ۸۷۱-۸۶۲ لیو جی و همکاران، ۲۰۰۹، ص ۱۵۰۶-۱۵۰۹، سی و همکاران، ۲۰۱۲، ص ۵۷۸۹-۵۷۸۵. شاه جی و همکاران، ۲۰۱۹، ص ۱۳۲-۱۲۲ و لیو دی و همکاران، ۲۰۱۶، ص ۸۷۱-۸۶۲). برعلاوه انتشار CO_2 زیاد و مشکل کنترل گزینش پذیری تولید اولفین‌های سبک از معایب این پروسه است (لیو دی و همکاران، ۲۰۱۶، ص ۸۷۱-۸۶۲ و کوکوک، آ و همکاران، ۲۰۱۱، ص ۱۸۱-۱۷۲). بنابراین پیدا کردن روشی تعویض برای رفع این مشکل‌ها ضروری به نظر می‌رسد.

ژئولیت ZSM-۵ به علت دارا بودن خواص مانند اسیدی، ثبات هایدروترمال و گزینش پذیری خاص خود به حیث کتلیست مهم در صنعت پتروشیمی شناخته می‌شود (لیو دی و همکاران، ۲۰۱۶، ص ۸۷۱-۸۶۲ و ابریشم کار و همکاران، ۲۰۱۰، ص ۱۵۹-۱۵۴). H-ZSM-۵ با مقدار سلیکان زیاد ($\text{Si}/\text{Al} > 200$) به علت گزینش پذیری بالا نسبت به پروپیلین و طول عمر مناسب، به‌طور مکرر برای پروسه‌ی تبدیل میتانول به پروپیلین بکار برده شده است (سن، سی و همکاران، ۲۰۱۲، ص ۵۷۸۹-۵۷۸۷ و شاه، جی و همکاران، ۲۰۱۹، ص ۱۳۲-۱۲۲). اگرچه که نوع میکرو حفره این ژئولیت به علت مشکل انتقال مواد و غیرفعال شدن سریع، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد (لیو، دی و همکاران، ۲۰۱۶، ص ۸۷۱-۸۶۲ و کوکوک آ و همکاران، ۲۰۱۱، ص ۱۸۱-۱۷۲). در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای سنتیز این ژئولیت به شکل‌های مختلفی از جمله به‌صورت نانو کریستال (لیو دی و همکاران، ۲۰۱۶، ص ۸۷۱-۸۶۲ و ابریشم کار و همکاران، ۲۰۱۰، ص ۱۵۹-۱۵۴) نانو صفحه

یک (شاه جی و همکاران، ۲۰۱۹، ص ۱۳۲-۱۲۲. لیو بی و همکاران، ۲۰۱۵، ص ۵۱۶۳-۵۱۵۲. و لیو ام و همکاران، ۲۰۱۵، ص ۹۲۴۰-۹۲۳۷) و ZSM-۵ دارای مخلوطی از حفرات میکرو - مزو - ماکرو^۱ (شاه، جی و همکاران، ۲۰۱۹، ص ۱۳۲-۱۲۲. و احمد، ج و همکاران، ۲۰۱۵، ص ۱۹۴-۱۸۴) صورت گرفته تا مشکلات مربوط به ZSM-۵ میکرو حفره را رفع کنند. (ژانگ، کیو و همکاران، ۲۰۱۳ و ژنگ اس و همکاران، ۲۰۱۵).

در این تحقیق ابتدا سعی شده که زئولیت H-ZSM-۵ با تیزابیت (Si/Al=۲۰۰) و حفره میزو مناسب برای پروسه MTP، از مواد کیمیای رایج که به عنوان منبع سلیکان در سنتز این نوع زئولیت استفاده می‌شود، سنتز گردد. در ادامه پس از بررسی اهتزازات رابطی، ساختمان کریستالی و آزمون ریکتوری نمونه سنتزی مناسب‌تر انتخاب و شرایط عملیاتی آزمون ریکتوری برای آن بهینه شود.

روش‌ها و مواد مورد استفاده در سنتز کتلیست زئولیتی

برای تهیه کتلیست H-ZSM-۵ از کلئید سیلیکا (Ludox) - (SiO₂. H₂O)، سیلیکانیک‌اسید (SiO₂:H₂) و تترا ایتایل اورتوسیلیکات (TEOS) - (Si(OC₂H₅)₄) به‌حیث منبع سیلیکان، سودیم المونیت (NaAlO₂) و المونیم سولفیت (Al₂(SO₄)₃) منبع المونیم، تتراپروپیل المونیم برماید (TPABr) (C₁₄H₂₇BrN) و سودیم هایدروکساید (NaOH)، امونیم نیتريت (NH₄NO₃) و آب دو بار تقطیرشده بهره گرفته شد.

روش سنتز کاتالیزورها

برای سنتز زئولیت H-ZSM-۵ از روش هایدروترومال استفاده شد. در ابتدا سه محلول اولیه با نسبتی در محدوده Si/Al=۲۰۰ و منبع سیلیکان متفاوت، در شرایط سنتزی تقریباً مشابه تهیه شد.

۱- تترا اتیل اورتوسیلیکات (THZ) ۲۰۶H₂O: ۱TPABr: ۸SiO₂: ۰,۰۲Al₂O₃: ۱,۵Na₂O

۲- سیلیکانیک‌اسید (SHZ) ۲۰SiO₂: ۰,۰۵Al₂O₃: ۱,۵Na₂O: ۲۰۰H₂O

۳- کلئید سیلیکا (LHZ) ۲۶SiO₂: ۰,۰۶Al₂O₃: ۰,۲۵Na₂O: ۲۳۹H₂O

بعد از مخلوط کردن مواد اولیه با نسبت‌هایی که در بالا ذکر شده، محلول‌ها را به مدت یک ساعت تحت برهم‌زدن شدید (Rpm ۵۰۰) قرار داده می‌شود. سپس به دستگاه منتقل و به مدت ۴۸ ساعت در حرارت ۱۸۰°C در داخل آون به‌منظور خنثی با کریستالایزیشن می‌مانند. پس از سرد شدن، پودرهای حاصله را جداسازی، تا رسیدن آن‌ها به pH خنثی با آب دو بار تقطیرشده شستشو،

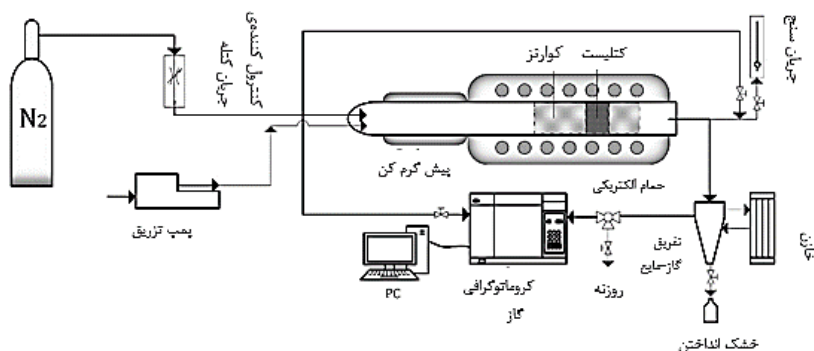
^۱ Hierarchical micro-meso-macroporous ZSM-۵

و به مدت ۱۲ ساعت در حرارت 110°C خشک می‌کنیم. جهت کلسینیشن، درجه حرارت کوره را با سرعت ۳ درجه بر دقیقه به 540°C می‌رسانیم تا عملیات کلسینیشن به مدت ۲۴ ساعت صورت گیرد. تا این مرحله زئولیت سنتیزی به فورم سودیمی است و برای تبدیل آن به فورم امونیمی باید تعاملات تعویض آیونی صورت گیرد. به این منظور محلول یک مولاری از نمک امونیم نایتريت تهیه می‌شود و با نسبت ۱:۲۰ (یک گرم پودر زئولیت در برابر ۲۰cc محلول امونیم نایتريت) با پودر زئولیت در داخل بالون مخلوط می‌گردد و به مدت ۱۰ ساعت در درجه حرارت 90°C ، ۴ مرتبه عملیات رفلکس صورت می‌گیرد. سپس همانند مراحل قبل جداسازی، شستشو و خشک می‌گردند. تبدیل فورم امونیمی به فورم پروتونی توسط عملیات کلسینیشن به مدت ۱۲ ساعت در درجه حرارت 540°C جهت خروج گاز امونیم و تشکیل فورم پروتونی (H-ZSM-5) زئولیت صورت می‌گیرد. پودرهای حاصله به ظروف نمونه پلاستیکی منتقل، درب ظرف‌ها با نوار پارافیلیم مجزا تا رسیدن زمان آزمون ریکتوری نگه‌داری می‌شوند.

ارزیابی ریکتوری کتلیست‌ها

برای ارزیابی کتلیست‌ها از دستگاه آزمون ریکتوری کتلیستی (کتلیست) پژوهشگاه صنعت نفت بخش تبدیلات گازی استفاده شد که نمای کلی آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

مراحل آزمون ریکتوری به این صورت است که ابتدا ۱ گرم از پودر کتلیست‌ها به صورت مشخص ۱۸-۲۵ تهیه می‌شود و در بین حدود ۳cm کوارتز در پایین و ۵cm کوارتز در بالای آن، داخل لوله کوارتزی ریکتور قرار داده می‌شود. ریکتور در داخل غلاف مخصوص خود قرار می‌گیرد که قسمت دارای کتلیست و کوارتز در داخل کوره قرار دارد. پس از اتصال لوله‌های اسیتایلی مربوط به خوراک و گاز حامل نایتروجن، درجه حرارت ریکتور روی 550°C تنظیم و جریان گاز حامل به مدت یک ساعت با دبی ۱L/h به منظور از بین بردن آلودگی‌ها و آب احتمالی از روی کتلیست عبور داده می‌شود. پس از آن کوره بر روی درجه حرارت مورد نظر برای تعامل تنظیم می‌شود، پیش گرم‌کن روشن و جریان مواد خام که مخلوط ۵۰ درصد وزنی آب و میتانول است با WHSV مورد نظر برای تعامل توسط میکرو پمپ به محیط تعامل تزریق می‌گردد. سیرکولاتور را روشن کرده و حدود دو ساعت پس از تزریق مواد خام نمونه‌گیری آغاز می‌شود. پس از هر بار تزریق محصولات به GC (Varian CP ۳۸۰۰)، توسط فلومتر حبابی اندازه‌گیری می‌شود و از خروجی مخزن سردکننده محصولات مایع در ظرف مخصوص نمونه‌گیری جمع‌آوری و توزین می‌گردید.



شکل ۱- رسم توضیحی پروسه تبدیل مینانول به پروپیلین

روش‌های تعیین خصوصیات کتلیست‌ها

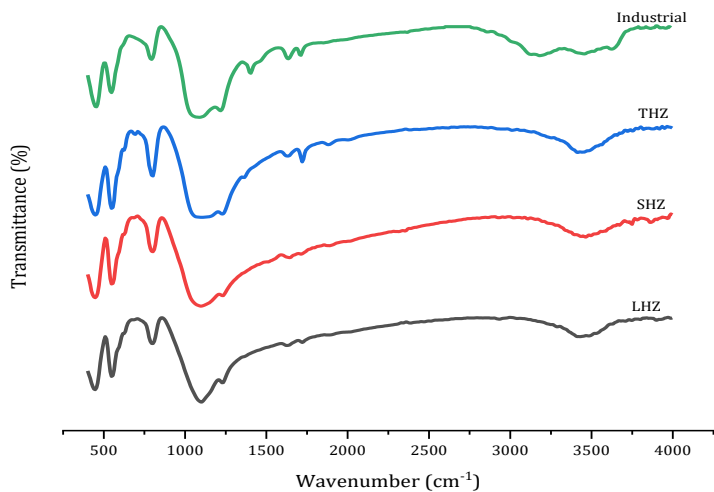
بررسی ساختمان کریستالی، کریستالینیتی نسبی و اندازه کریستال‌های کتلیست‌ها توسط دیفرکشن اشعه ایکس دیفرکشن (XRD) مدل STOEC در ناحیه $\theta = 45^\circ - 2^\circ$ و در طول موج $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ استفاده شد. مطالعات مربوط به شناسایی نوع روابط در کتلیست‌ها توسط آنالیز FT-IR در محدوده نمبر موجی $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با دستگاه اسپکترومتري مدل BOMEM انجام شد. اطلاعات میکرو ساختمانی سطح و اندازه ذرات کتلیست توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی اسکینینگ-انتشار ساحوی (SEM-FE) مدل ZEISS در ولتاژ $15,00 \text{ kv}$ به دست آمد. از تکنیک جذب و واجذب نایتروجن برای مطالعه خصوصیات ساختمانی توسط دستگاه TriStar II ۳۰۲۰ در 196°C استفاده شد. همچنین اندازه‌گیری مساحت سطح، توزیع اندازه ذرات و مساحت سطح خارجی به ترتیب توسط تئوری BET، BJH و روش t-plot صورت گرفت.

بحث و نتایج

به‌منظور تعیین مشخصات کتلیست‌های تولیدی به بررسی آنالیزهای IR و XRD تمام نمونه‌های سنتیزی و همچنین آنالیزهای BET، FE-SEM و برای نمونه‌های LHZ می‌پردازیم. در نهایت نتایج حاصل از آنالیز ریکتوری نمونه‌های زئولیت H-ZSM-5 تولید شده از منابع مختلف سیلیکانی تحت عنوان LHZ، THZ و SHZ را باهم مقایسه می‌کنیم.

نتایج آنالیز FT-IR

اسپکتر FT-IR نمونه‌ها در محدوده $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ثبت و سپس با اسپکتر پودر ZSM-5 صنعتی لابر اتوار صنعت نفت مقایسه گردید (شکل ۲). در تمام نمونه‌های سنتیزی مشابه نمونه صنعتی پیک‌های نواحی $1225, 1160, 800, 550, 450 \text{ cm}^{-1}$ که مشخصه زئولیت ZSM-5 است، قابل مشاهده هستند (لیو، دی و همکاران، ۲۰۱۶).



شکل (۲) سپکتر FT-IR نمونه‌های صنعتی SHZ، THZ و LHZ

پیک ظاهر شده در حدود نمبر موجی 450 cm^{-1} مربوط به اهتزاز خمشی رابطه $(\text{T}=\text{Si}, \text{Al}) \text{ T-O}$ چهار وجهی TO_4 است. پیک در حدود نمبر موجی 550 cm^{-1} مربوط به اهتزازات کششی روابط خارجی جوهره حلقه‌های پنج عضوی (D^5R) در شبکه MFI است. پیک‌های موجود در حدود عدد موجی 800 cm^{-1} و 1160 cm^{-1} به ترتیب مربوط به اهتزازات کششی متقارن خارجی و اهتزازات کششی نامتقارن داخلی گروه‌های Si-O-T است. و همچنین پیک موجود در حدود نمبر موجی 1225 cm^{-1} مربوط به اهتزازات کششی نامتقارن خارجی ساختارهای چهار وجهی (TO_4) حلقه‌های پنج ضلعی است. نسبت شدت پیک‌های نواحی 450 cm^{-1} و 550 cm^{-1} میزان کریستالینیتی زئولیت ZSM-5 را نشان می‌دهد که نتایج حاصل از آن در جدول ۱ آورده شده است (کوکوک آ و همکاران ۲۰۱۱ و ابریشمکار و همکاران ۲۰۱۰).

به‌طور کلی پیک‌های ظاهر شده در نواحی $3200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های O-H است که به حیث گروه‌های هایدروکسیل شناخته می‌شوند. پیک در ناحیه 3745 cm^{-1} مربوط به گروه‌های سیلیکانولی (Si-OH) که عمدتاً در سطح خارجی زئولیت مشاهده می‌شوند (لیو، بی و همکاران ۲۰۱۵، ص. ۵۱۶۳-۵۱۵۲). پیک‌های موجود در نواحی 3610 cm^{-1} تا 3665 cm^{-1} به‌طور کلی نشان‌دهنده روابط بین اتم المونیم و گروه‌های هایدروکسیل است. در واقع پیک cm^{-1} 3665 مربوط به Al-OH های خارجی یا به‌عبارت‌دیگر تیزاب برونستیدهای ضعیف است درحالی‌که

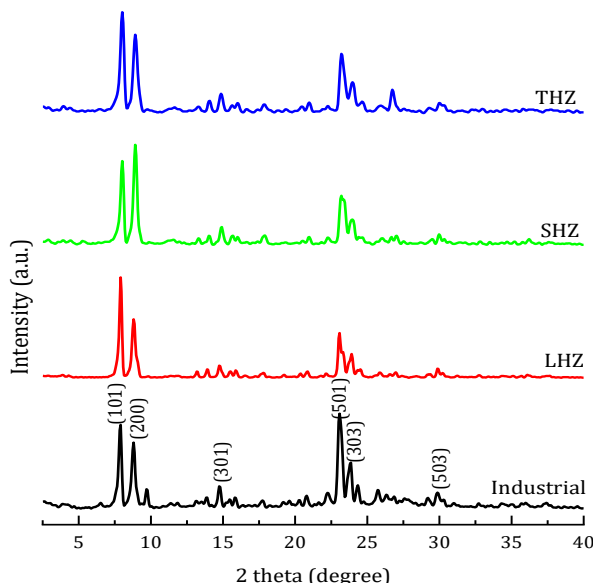
^۱ Double five-membered rings (D^5R)

پیک 3610 cm^{-1} مربوط به پل‌های گروه هایدروکسیل (Si-OH-Al) در داخل ساختار یا به عبارت دیگر تیزاب برونستید قوی را نشان می‌دهد (کوکوک، آ و همکاران، ۲۰۱۱).

در شکل ۳ مقدار اهتزازات نواحی $3200 - 4000\text{ cm}^{-1}$ برای نمونه‌های LHZ، THZ و SHZ با یکدیگر متفاوت‌اند که این خود نشان‌دهنده تأثیر استفاده از منابع مختلف سیلیکانی بر تیزابیت زئولیت H-ZSM-5 است. برای نمونه‌ها LHZ و SHZ مقدار این اهتزازات نسبت به نمونه صنعتی و THZ کمتر است که می‌توان این را به قدرت تیزاب ضعیف‌تر آن‌ها نسبت داد. همان‌طور که در مقدمه اشاره شده، در پروسه‌های تبدیل میتانول به هایدروکاربن‌ها، زئولیت‌هایی با قدرت تیزابیت پایین، طول عمر و گزینش پذیری بالاتری برای اولفین‌های سبک مخصوصاً پروپیلین در مقایسه با زئولیت‌هایی با سایت‌های تیزاب قوی دارند.

نتایج آنالیز XRD

شناسایی فازهای بلوری می‌تواند توسط دستگاه دیفرکشن اشعه ایکس صورت گیرد. برخورد اشعه ایکس با شبکه بلوریکه متشکل از اتوم‌ها، آیون‌ها یا مالیکول‌ها باشد تشکیل الگویی را می‌دهد که منحصر به فرد است بنابراین از این الگو می‌توان در جهت شناسایی و تعیین ساختمانی بلوری مواد استفاده کرد. دیفرکشن اشعه ایکس برای ساختمان زئولیت ZSM-5 در نواحی $2\theta = 8.0^\circ, -9.0^\circ, 14.8^\circ, -22.9^\circ, -24.0^\circ$ ، مشاهده می‌شود (لیو دی و همکاران، ۲۰۱۶). همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود دیفرکشن نمونه‌های تولیدی و صنعتی از ارزش بالایی برخوردار است.



شکل ۲- دیفرکشن اشعه X نمونه‌های صنعتی، LHZ، SHZ و THZ

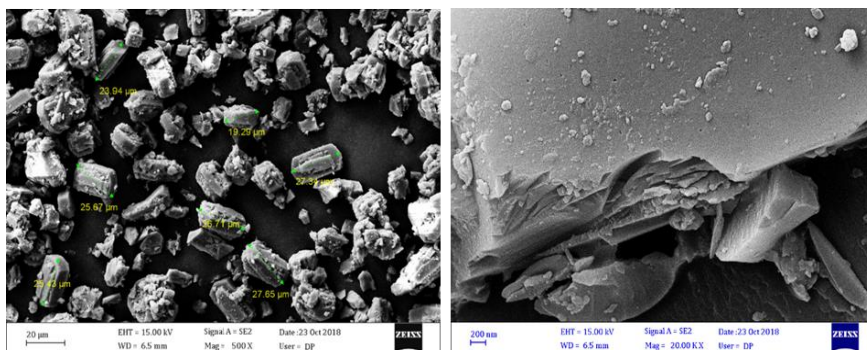
روش‌های مختلفی جهت محاسبه بلورینگی نسبی زئولیت‌هایی با ساختمان MFI در مراجع آمده است. یکی از دقیق‌ترین روش‌های استفاده از مساحت سطح ذیل دیفرکشن‌های XRD است، به این صورت که مجموع مساحت سطح پراش‌های ناحیه 10° – 5° را به مجموع مساحت سطح دیفرکشن‌های ناحیه 25° – 22.5° تقسیم می‌کنیم، نمونه‌ای که بیشترین مقدار را دارد به‌عنوان مرجع با کریستالینیتی ۱۰۰٪ در نظر می‌گیریم و بقیه نمونه‌ها را نسبت به آن بیان می‌کنیم (شاه، جی و همکاران ۲۰۱۹، ص ۱۳۲–۱۲۲). نتایج محاسبه درصد بلورینگی نسبی حاصل دیفرکشن XRD و طیف‌های FT-IR و همچنین نتایج محاسبه متوسط اندازه بلورها توسط معادله دبای-شرر در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه LHZ از میزان بلورینگی نسبی بیشتر و متوسط اندازه بلورهای بزرگ‌تر نسبت به نمونه‌های SHZ و THZ برخوردار است.

نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی اسکینینگ-انتشار ساحوی (FE-SEM)

با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی می‌توان معلومات در مورد اندازه ذرات و مورفولوژی سطح خارجی ذرات به دست آورد. تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه LHZ در دو مقیاس ۲۰ میکرومتر و ۲۰۰ نانومتر تهیه و در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود زئولیت LHZ دارای مورفولوژی شش وجهی، در طول و پهنا متوسط ۲۰ و ۲ میکرومتر همراه با سطحی صاف و یکنواخت است (احمدپور، ج. ۲۰۱۵، ص ۱۹۴–۱۸۴).

جدول ۱- محاسبه میزان فیصدی بلورینگی نسبی و اندازه متوسط بلورها

نام نمونه	اندازه متوسط بلورها (nm)	فیصدی بلورینگی نسبی (XRD)	فیصدی بلورینگی نسبی (IR)
LHZ	۶۶/۳۸۹	۱۰۰	۱۰۰
صنعتی	۴۴/۲۵۹	۴۹/۶۷	۵۶/۲۹
THZ	۴۴/۲۶۰	۹۷/۵۴	۹۵/۰۲
SHZ	۴۴/۲۶۱	۹۹/۰۵	۹۵/۹۵



شکل ۳- تصاویر FE-SEM نمونه LHZ

نتایج آنالیز BET

اطلاعات مربوط به خواص بافتی^۱ مانند مساحت سطح، حجم و قطر حفرات برای نمونه LHZ از طریق ایزوترم‌های جذب و واجذب نایتروجن^۲ و منحنی توزیع قطر حفرات^۳ اندازه‌گیری شده است (جدول ۲). با استفاده از روش BET مساحت سطح، با توجه به حجم گاز نایتروجن جذب شده حجم کل حفرات و با به‌کارگیری روش t-plot حجم حفرات میکرو و مزو اندازه‌گیری و محاسبه شدند. همان‌طور که می‌دانیم ایزوترم جذب و واجذب برای ژئولیت‌ها از نوع ایزوترم‌های I و IV

^۱ Textural properties

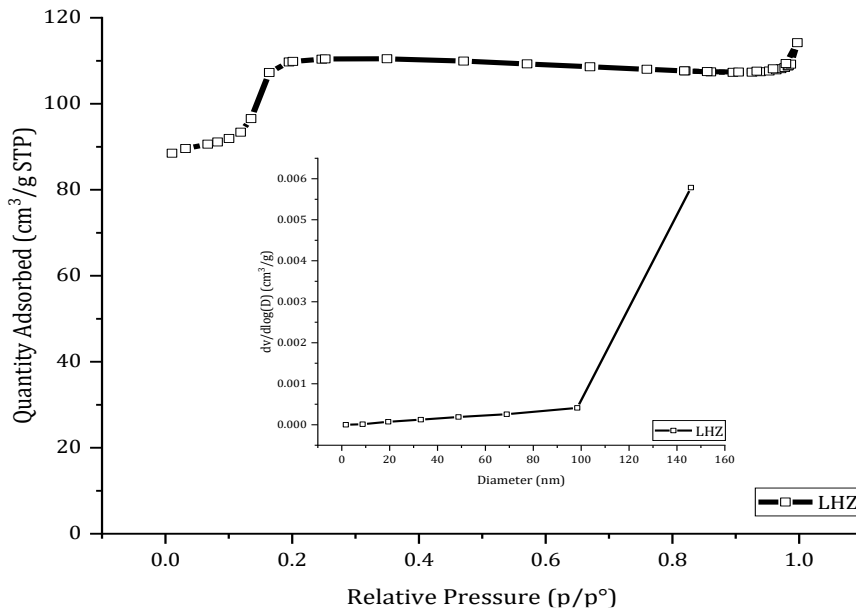
^۲ N₂ adsorption-desorption isotherms

^۳ BJH pore size distribution (PSD)

است که مزو حفره و میکرو حفره بودن ساختمان را نشان می دهند.

جدول ۲ خصوصیات بافتی نمونه LHZ

مساحت سطح (m^2g^{-1})			حجم حفرات (cm^3g^{-1})			قطر حفرات (nm)	نمونه
S_{BET}	S_{Micro}	V_{Meso}	V_{Total}	V_{Micro}	V_{Meso}	r_{d} p	
۳۹۵,۹	۷۲,۹	۳۲۳,۰	۰,۱۶۸	۰,۰۲۵	۰,۱۴۳	۱۱۲,۷	LHZ



شکل ۴- ایزوترم جذب و واجذب نایتروجن و منحنی توزیع قطر حفرات نمونه LHZ در فشارهای نسبی بالا گاز نایتروجن برای ساختمان‌های مزو حفره، پدیده تراکم مویرگی^۴ اتفاق

^۱ t-Plot External Surface Area

^۲ $V_{\text{meso}} = V_{\text{ads}, P/P^0=0.9} - V_{\text{micro}}$

^۳ BJH Adsorption average pore width

^۴ Capillary condensation

می‌افتد که باعث ظاهر شدن لوب هیستریسیس^۱ در ایزوترم جذب و واجذب نایتروجن می‌شود. ایجاد یک لوب هیستری سیس نازک در فشارهای نسبی بالا برای نمونه LHZ (شکل ۵) مزوحفره بودن ساختمان آن را تأیید می‌کند (ژانگ، کیو و همکاران ۲۰۱۳، ص ۷۷-۸۱ و لیو، ام و همکاران ۲۰۱۵، ص ۹۲۴۰-۹۲۳۷).

نتایج ارزیابی ریکتوری کتلیست‌ها

محصولات حاصل از ارزیابی ریکتوری تبدیل میتانول به پروپیلین به صورت گازی و مایع تشکیل می‌شوند. محصولات گازی به صورت آنالین توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی جداسازی و شناسایی می‌شوند و محصولات مایع در مخزن سردکننده (Trap) جمع می‌شوند و پس از نمونه برداری به صورت آفلاین توسط سرنگ به دستگاه کروماتوگرافی تزریق می‌گردد. نتایج ارزیابی ریکتوری برای محصول تبدیل میتانول به پروپیلین توسط پارامترهای گزینش پذیری یک محصول نسبت به سایر محصولات (انتخاب پذیری^۲) و درصد تبدیل میتانول (کانویرژن^۳) بیان می‌شود که معادلات و محاسبات لازم برای محاسبه این پارامترها در ذیل آورده شده است.

$$\text{کانویرژن} = \frac{N^i_{MeOH} - (N^{\circ}_{MeOH} + 2N^{\circ}_{DME})}{N^i_{MeOH}} * 100 \quad N^i_{MeOH} : \text{مول میتانول ورودی}$$

$$N^{\circ}_{MeOH} : \text{مول میتانول خروجی}$$

$$\text{انتخاب پذیری} = \frac{x * N^i_{CH}}{N^i_{MeOH} - (N^{\circ}_{MeOH} + 2N^{\circ}_{DME})} * 100 \quad N^{\circ}_{DME} : \text{مول دای میتایل ایتر خروجی}$$

ارزیابی ریکتوری بر مبنای تحقیقات انجام گرفته در شرایط عملیاتی: درجه حرارت ۱۸۰°C، فشار ۱ atm، WHSV=۱h^{-۱}، دمای گاز حامل نایتروجن ۱ L/h، خوراک، آب و میتانول با نسبت وزنی ۵۰٪ و انجام آنالیز GC ۲ ساعت پس از شروع تعامل انجام شد.

مقایسه عملکرد کتلیست‌های LHZ و SHZ، THZ

همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده نمونه LHZ در شرایط عملیاتی اعمال شده نسبت به نمونه‌های THZ و SHZ از میزان تبدیل میتانول بالاتر از (۹۹/۹۱٪) برخوردار است. گزینش

^۱ hysteresis loop

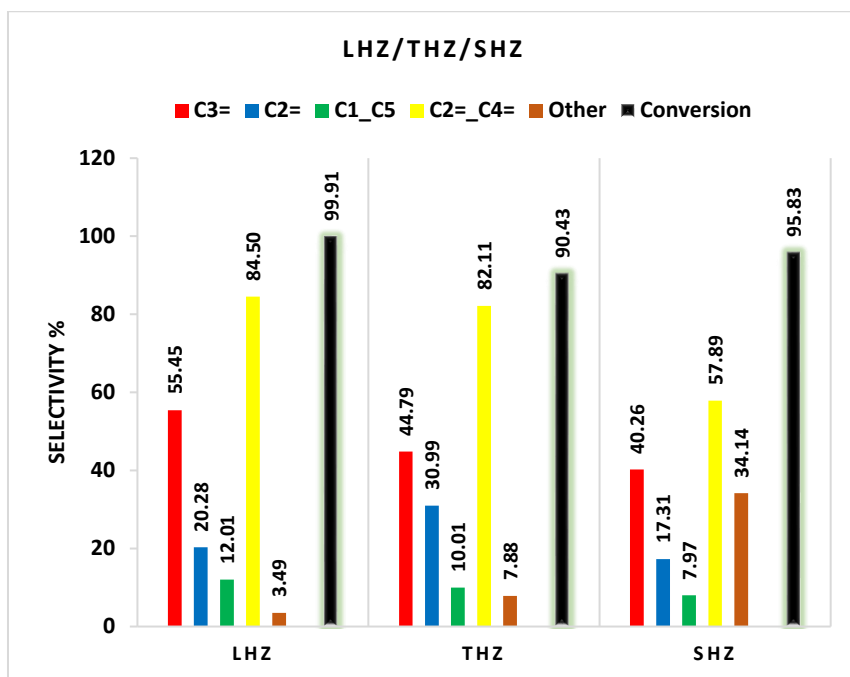
^۲ Selectivity

^۳ Conversion

پذیری آن نسبت به پروپیلین (۵۵/۴۵٪) از سایر نمونه‌ها بیشتر است، و بیشتر محصولات تولیدی آن از نوع گازی مخصوصاً اولفین‌های سبک است (۸۴/۵۰٪) که در مقابل درصد تولید محصولات هایدروکاربنی سنگین مایع (۳/۴۹٪) قابل توجه است. کتلیست سنتیزی با منبع سیلیکانی، تترا ایتایل‌اورتوسیلیکیت (THZ) نسبت پروپیلین به اتیلین کمتری را نسبت به سایر نمونه‌ها تولید کرده (۱/۴۵٪) و مجموع محصولات اولفینی (۸۲/۱۱٪) حدوداً برابر با نمونه LHZ دارد، همچنین درصد تولید محصولات مایع در آن پایین است (۷/۸۸٪). بنابراین می‌تواند به‌عنوان یک کتلیست مناسب برای پروسه تبدیل میتانول به اولفین (MTO) بهینه شود. کتلیست سنتیزی با منبع سیلیکان، سیلیکانیک‌اسید (SHZ) نسبت به دو کتلیست دیگر مقدار بالایی از هایدروکاربن‌ها سنگین مایع را تولید کرده (۳۴/۱۴٪) و می‌تواند برای پروسه تبدیل میتانول به هایدروکاربن (MTH) بهینه شود. بنابراین H-ZSM-۵ سنتیز شده با منبع سیلیکان لادوکس (LHZ) کتلیست مناسب‌تری جهت انجام محصول تبدیل میتانول به پروپیلین (MTP) می‌باشد.

عملکرد کتلیست LHZ در پروسه MTP

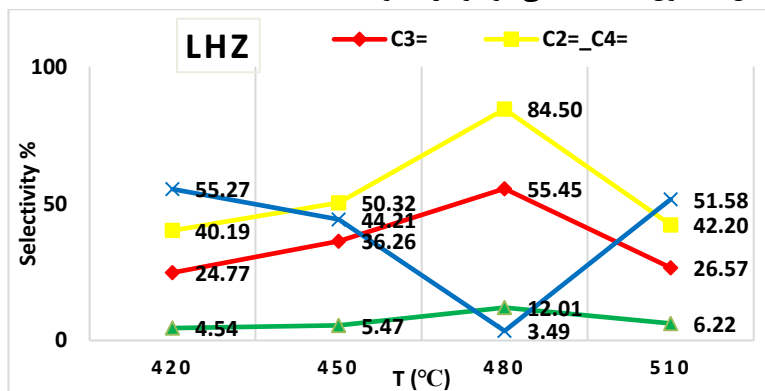
به‌منظور بهینه‌سازی شرایط آنالیز ریکتوری برای کتلیست LHZ، آن را در چهار درجه (۵۱۰°C، ۴۸۰، ۴۵۰، ۴۲۰) سه سرعت فضایی خوراک ($WHSV=1, 2, 3 h^{-1}$) مختلف، فشار و نسبت خوراک میتانول به آب ثابت ($P=1atm, MeOH/H_2O=1Wt\%$) به مدت دو ساعت مورد ارزیابی ریکتوری قرار دادیم که نتایج آن در شکل‌های ۷ و ۸ آورده شده است.



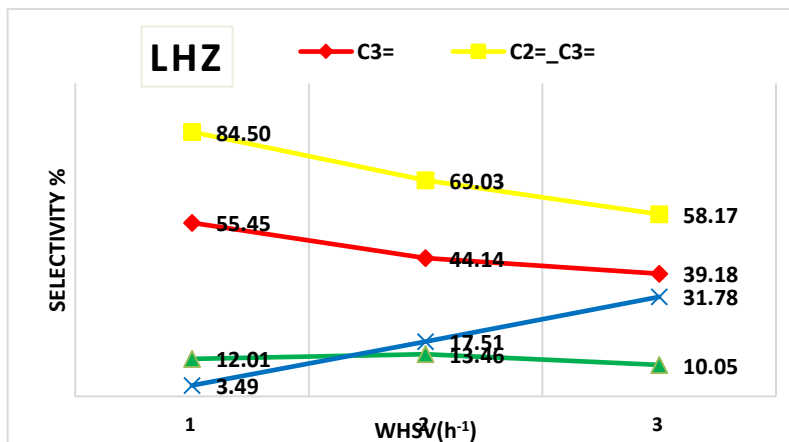
شکل ۵- گزینش پذیری محصولات و فیصدی تبدیل میتانول برای نمونه‌های LHZ، THZ و SHZ در شرایط $T = 450^{\circ}\text{C}$.
 $TOS = 2\text{ h}$ ، $MeOH/H_2O = 1Wt$ ، $WHSV = 1\text{h}^{-1}$ ، $P = 1\text{atm}$

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌کنیم با افزایش درجه حرارت از 420°C به 450°C و 480°C گزینش پذیری افزایش پیدا می‌کند و در درجه حرارت 480°C به بیشترین مقدار خود می‌رسد (۵۵٪/۴۵). پس از آن افزایش درجه حرارت تا 510°C از میزان گزینش پذیری پروپیلین کاسته می‌شود (۲۶٪/۵۷). همین روند را برای گزینش پذیری مجموع محصولات اولفینی سبک نیز می‌توان با افزایش درجه حرارت مشاهده کرد. نکته قابل‌توجه دیگر تغییر محسوس گزینش پذیری محصولات مایع یا به‌عبارت‌دیگر محصولاتی غیر از محصولات گازی شناسایی‌شده است (هایدروکاربن‌های سنگین و اکسیجن‌دار، CO ، CO_2 ، H_2 و H_2O) که در درجه حرارت 450°C به کمترین میزان خود (۳٪/۴۹) رسیده است. شکل ۸ نیز نشان‌دهنده میزان تغییر گزینش‌پذیری محصولات بر اثر تغییر در میزان سرعت فضایی مواد خام است. تغییر سرعت فضایی مواد خام به‌منظور بررسی تعداد سایت‌های در دسترس تعامل صورت می‌گیرد همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان سرعت فضایی مواد خام، میزان گزینش‌پذیری نسبت به محصولات اولفینی سبک از جمله پروپیلین کاهش‌یافته و از طرفی میزان محصولاتی غیر از محصولات گازی شناسایی‌شده افزایش چشمگیری داشته است که می‌تواند ناشی از کم بودن میزان سایت‌های مؤثر بر تعامل نسبت به میزان مواد خام ورودی به تعامل باشد.

شکل ۹ درصد تبدیل متانول را در درجه حرارت‌های $420, 450, 480, 510, 540, 570$ °C، برای نمونه (LHZ) نشان می‌دهد. نمونه‌گیری محصولات در هر درجه حرارت حدوداً دو ساعت پس از ورود خوراک به تعامل صورت پذیرفت. به‌منظور بررسی پایداری، نمونه‌ها به مدت حدود ۱۸ ساعت در درجه حرارت 480 °C تحت شرایط ذکر شده مورد آزمایش قرار گرفتند. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان تبدیل میتانول حدود ۱۰۰٪ است و تغییر درجه حرارت تأثیر خاصی بر روی درصد تبدیل میتانول نشان نمی‌دهد. شکل ۱۰ نیز درصد تبدیل میتانول را در سرعت فضایی‌های مختلف مواد خام ۵۰٪ وزنی میتانول/ آب ($WHSV=1, 2, 3 \text{ h}^{-1}$) برای نمونه LHZ تحت شرایط ذکر شده نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با تغییر سرعت فضایی مواد خام تغییر چندانی در درصد تبدیل میتانول مشاهده نمی‌شود و در حدود ۱۰۰٪ است.

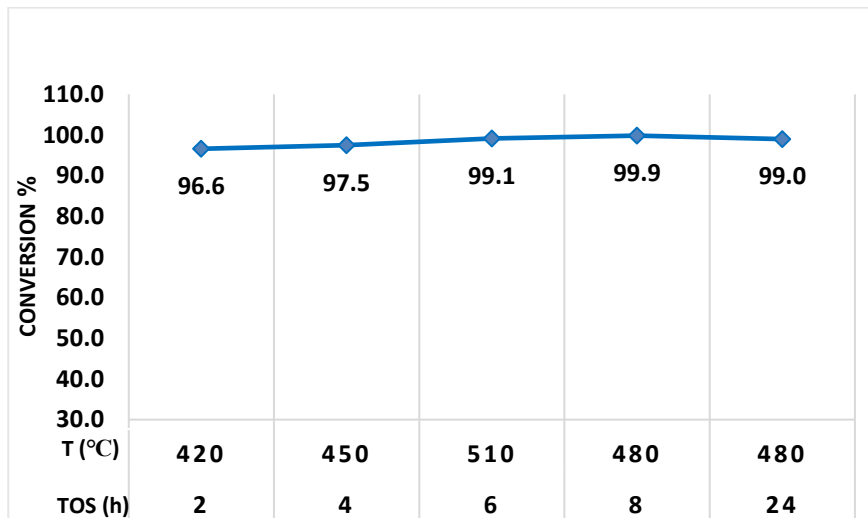


شکل ۶- گزینش پذیری محصولات نمونه LHZ در شرایط $T=420, 450, 480, 510$ °C، $WHSV=1 \text{ h}^{-1}$ ، $P=1 \text{ atm}$ ، $TOS=2 \text{ h}$ و $MeOH/H_2O=1 \text{ Wt}\%$

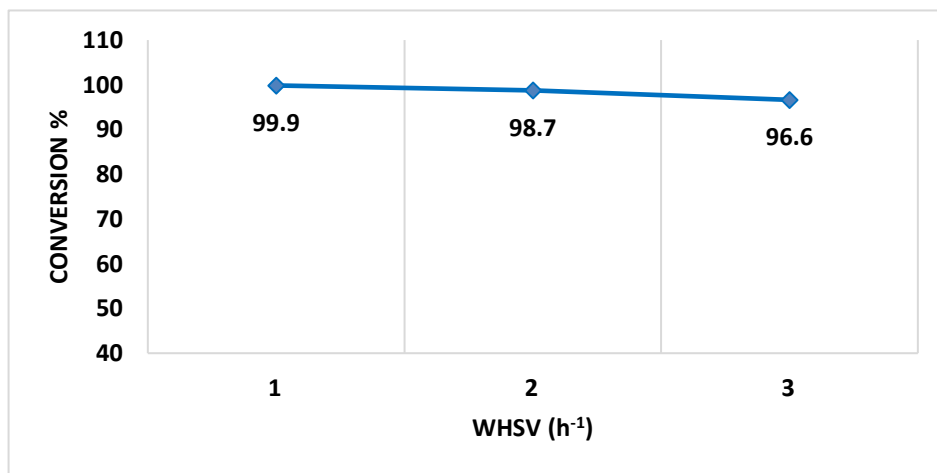


شکل ۷- گزینش پذیری محصولات نمونه LHZ در شرایط $T=480$ °C، $WHSV=1, 2, 3 \text{ h}^{-1}$ و $P=1 \text{ atm}$ ، $TOS=2 \text{ h}$ و $MeOH/H_2O=1 \text{ Wt}\%$

تغییر نکردن درصد تبدیل میتانول با تغییر WHSV نشان می‌دهد که تعداد سایت‌های فعال کتلیست‌های سنتتیزی نسبت به میزان مواد خام ورودی به تعامل بیشتر است و هرچه میتانول وارد تعامل می‌شود توسط این سایت‌های به محصول تبدیل می‌شود.



شکل ۸- مقایسه درصد تبدیل میتانول در درجه حرارت‌های $420, 450, 480, 510^{\circ}\text{C}$ ، $T=2-24\text{h}$ ، $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}=1\text{Wt}$ و $P=1\text{atm}$ ، $\text{WHSV}=1\text{h}^{-1}$ ، $\text{TOS}=\dots$



شکل ۹- مقایسه فیصدی تبدیل میتانول در $\text{WHSV} = 1, 2, 3\text{h}^{-1}$ ، $T=480^{\circ}\text{C}$ ، $P=1\text{atm}$ ، $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}=1\text{Wt}\%$ و $\text{TOS}=2\text{h}$

نتیجه گیری

سپکترهای FT-IR و دیفرکشن‌های XRD تمامی زئولیت‌های H-ZSM-۵ سنتز شده با منابع سیلیکان تترا ایتایل‌اورتوسیلیکیت (THZ)، لادوکس (LHZ) و سیلیکانیک‌اسید (SHZ) با نمونه صنعتی مطابقت کامل داشت که نشان‌دهنده تشکیل درست ساختار بلوری این زئولیت‌ها است. در این بین، نمونه LHZ با داشتن بالاترین میزان کریستالینی، مورفولوژی شش وجهی و ساختار مزوحفره‌ای با مساحت سطح $395/9 \text{ m}^2/\text{g}$ و همچنین بالاترین فیصدی تبدیل میتانول (۹۹/۹۱٪) و گزینش پذیری پروپیلین (۵۵/۴۵٪) در شرایط بهینه شده $T = 450^\circ\text{C}$ ، $P = 1 \text{ atm}$ ، $\text{WHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$ و $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ Wt}$ کارایی مناسب‌تری در پروسه MTP نشان می‌دهد.

مآخذ

- Abrishamkar, M., Azizi, S. N., & Kazemian, H. (۲۰۱۰). Using Taguchi robust design method to develop an optimized synthesis procedure for nanocrystals of ZSM-۵ zeolite.
- Koekkoek, A. J., Xin, H., Yang, Q., Li, C., & Hensen, E. J. (۲۰۱۱). Hierarchically structured Fe/ZSM-۵ as catalysts for the oxidation of benzene to phenol. *Microporous and mesoporous materials*, 145(۱-۳).d
- Liu, B., France, L., Wu, C., Jiang, Z., Kuznetsov, V. L., Al-Megren, H. A., ... & Edwards, P. P. (۲۰۱۵). Methanol-to-hydrocarbons conversion over MoO_۳/H-ZSM-۵ catalysts prepared via lower temperature calcination: a route to tailor the distribution and evolution of promoter Mo species, and their corresponding catalytic properties. *Chemical Science*, 6(۹).
- Liu, D., Zhou, W., & Wu, J. (۲۰۱۶). CeO_۲-MnO_x/ZSM-۵ sorbents for H_۲S removal at high temperature. *Chemical Engineering Journal*, 284.
- Liu, J., Zhang, C., Shen, Z., Hua, W., Tang, Y., Shen, W., ... & Xu, H. (۲۰۰۹). Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-۵ catalyst. *Catalysis Communications*, 10(۱۱).
- Ahmadpour, J., & Taghizadeh, M. (۲۰۱۵). Catalytic conversion of methanol to propylene over high-silica mesoporous ZSM-۵ zeolites prepared by different combinations of mesogenous templates. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 23.
- Shao, J., Fu, T., Ma, Q., Ma, Z., Zhang, C., & Li, Z. (۲۰۱۹). Controllable synthesis of nano-ZSM-۵ catalysts with large amount and high strength of acid sites for conversion of methanol to hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 273.
- Liu, M., Li, J., Jia, W., Qin, M., Wang, Y., Tong, K., ... & Zhu, Z. (۲۰۱۵). Seed-induced synthesis of hierarchical ZSM-۵ nanosheets in the presence of hexadecyl trimethyl ammonium bromide. *Rsc Advances*, 5(۱۲).
- Zhang, Q., Hu, S., Zhang, L., Wu, Z., Gong, Y., & Dou, T. (۲۰۱۴). Facile fabrication of mesopore-containing ZSM-۵ zeolite from spent zeolite catalyst for methanol to propylene reaction. *Green Chemistry*, 16(۱).
- Zhang, S., Gong, Y., Zhang, L., Liu, Y., Dou, T., Xu, J., & Deng, F. (۲۰۱۵). Hydrothermal treatment on ZSM-۵ extrudates catalyst for methanol to propylene reaction: Finely tuning the acidic property. *Fuel Processing Technology*, 129.
- Sun, C., Yang, Y., Du, J., Qin, F., Liu, Z., Shen, W., ... & Tang, Y. (۲۰۱۲).

Dehydrogenation inhibition on nano-Au/ZSM-^o catalyst: a novel route for anti-coking in methanol to propylene reaction. *Chemical communications*, 48(۴۶).
