

بررسی تأثیر روش ساخت کاتالیست Na₂WO₄-Mn/SiO₂ بر عملکرد واکنش جفت شدن اکسایشی متان

پژوهش‌نفت

سال بیستم

شماره ۶۴

صفحه ۳۷-۲۷، ۱۳۸۹

جعفر صادق‌زاده اهری^۱، محمد تقی صادقی^{۱*}، سعید زرین پاشنه^۲ و رضا احمدی^۲

۱- دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

۲- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

Sadeghi@iust.ac.ir

مقدمه

کاتالیست Na₂WO₄-Mn/SiO₂ برای واکنش زوج شدن اکسایشی متان^۱ اولین بار توسط فانگ^۲ و همکارانش در سال ۱۹۹۲ گزارش گردید [۳-۱] و یکی از موثرترین کاتالیست‌ها در زمینه واکنش جفت شدن اکسایشی متان می‌باشد که به علت بازده بالا مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است. کاتالیست مورد نظر در یک مرحله عبور^۳، ۶۶/۹ درصد انتخاب‌پذیری محصولات C₂ با درصد تبدیل متان ۳۷/۷ درصد و نسبت اتیلن به اتان ۲/۶ را از خود نشان داده است [۱].

با استفاده از این کاتالیست، لانسفورد^۴ و همکارانش میزان تبدیل ۲۰ درصد متان و انتخاب‌پذیری محصولات C₂₊ بیش از ۸۰ درصد را در دمای ۱۰۷۳ °K و فشار ۱ atm و با نسبت متان به اکسیژن ۸ گزارش نموده‌اند [۴]. در تازه‌ترین گزارش ارائه شده توسط چو^۵ و همکاران نیز تبدیل ۴۳/۰۵ درصد متان با انتخاب‌پذیری ۷۰/۶۲ درصد محصولات C₂ گزارش شده است [۵].

1. OCM
2. Fang
3. Single-pass
4. Lunsford
5. Chua

چکیده

کاتالیست Na₂WO₄-Mn/SiO₂ جهت انجام واکنش جفت شدن اکسایشی متان با سه روش هم‌رسوبی، تلقیح تر و تلقیح خشک تهیه گردید. کاتالیست‌های تهیه شده در شرایط همسان عملیاتی و در یک میکرو راکتور بستر ثابت مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج حکایت از آن داشت که کاتالیست‌های تهیه شده به روش تلقیح تر و خشک دارای بازده مشابهی بوده و در عین حال بازده بیشتری نسبت به کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی از خود نشان دادند. همچنین نتایج تست پایداری کاتالیست‌های تهیه شده به روش‌های تلقیح مشخص کرد که کاتالیست تهیه شده با این روش‌ها دارای پایداری مناسبی می‌باشند. ویژگی‌های کاتالیست‌های تهیه شده با به‌کارگیری تکنیک‌های SEM، XRD و BET مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که حضور فاز Na₂WO₄ در افزایش بازده کاتالیست‌های تهیه شده به روش تلقیح موثر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست Na₂WO₄-Mn/SiO₂، روش هم‌رسوبی، روش‌های تلقیح، زوج شدن اکسایشی متان

CO و انتخاب پذیری C_2H_4 نسبت به دو کاتالیست A و B کمتر و انتخاب پذیری CO_2 بیشتر می‌باشد. همچنین نتایج تست راکتوری نشان داد که بیشترین انتخاب پذیری محصولات C_2 برای دو کاتالیست A و B، در دمای $800^\circ C$ و برای کاتالیست C در دمای $820^\circ C$ حاصل می‌شود. با توجه به بازده‌های به دست آمده، مشخص گردید که کاتالیست تهیه شده به روش سل - ژل قابل رقابت با دو کاتالیست دیگر نیست. همچنین نتایج تست پایداری نشان داد که هر دو کاتالیست A و B، کاتالیست‌های پایداری می‌باشند و نهایتاً وانگ و همکارانش نتیجه‌گیری کردند که هر دو روش تلقیح خشک و مخلوط اسلاری جهت تهیه کاتالیست Na_2WO_4-Mn/SiO_2 مناسب است.

با توجه به اهمیت روش ساخت کاتالیست، در این مقاله نیز پس از ساخت کاتالیست Na_2WO_4-Mn/SiO_2 با سه روش تلقیح تر^۱، تلقیح خشک و روش هم‌رسوبی^{۱۱}، نمونه‌های ساخته شده از لحاظ ساختار بلوری، بازده و پایداری عملکرد مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

بخش تجربی

سیستم آزمایشگاهی

طرح کلی سیستم در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، گازهای خوراک شامل اکسیژن، متان و نیتروژن پس از کاهش فشار (توسط رگلاتور) و تنظیم دبی آنها (توسط شیرهای کنترل کننده دبی جرمی^{۱۲}) مخلوط می‌گردند. مخلوط گازی سپس وارد یک میکرو راکتور از جنس کوارتز و به قطر داخلی ۱۰ میلی‌متر (که در داخل یک کوره الکتریکی استوانه‌ای شکل قرار دارد)، شده و پس از عبور از بستر کاتالیست، گاز خروجی توسط یک کندانسور تا دمای ۵- درجه سانتیگراد خنک می‌شود.

با بررسی رفتار کاتالیست‌های Na_2WO_4-Mn/SiO_2 ، Na_2WO_4-Mn/MgO و $NaMnO_4/MgO$ لانسفرد و همکارانش پیشنهاد کردند که جزء $Na-O-Mn$ محتمل‌ترین جزء جهت ایجاد سایت‌های فعال می‌باشد، به گونه‌ای که Mn فعال‌ترین جزء، Na تامین کننده انتخاب پذیری (با جلوگیری از اکسیداسیون کامل متان) و W جهت پایداری کاتالیست مطرح می‌باشند. در این مورد می‌توان به کار تحقیقی انجام شده توسط چوآ و همکاران نیز اشاره کرد که علت ایجاد مراکز فعال در کاتالیست Na_2WO_4-Mn/SiO_2 را به برهم کنش^۱ عناصر W، Na و Mn با پایه SiO_2 مربوط دانسته‌اند [۴، ۶ و ۷].

با توجه به نتایج LRS^۲ و XRD^۳ محققین نشان داده‌اند که فازهای مشاهده شده در کاتالیست Na_2WO_4-Mn/SiO_2 به دلایل زیر سبب افزایش درصد تبدیل متان و انتخاب پذیری محصولات C_2 می‌گردند [۱۳-۷ و ۳].

الف) ساختار چهار وجهی WO_4 که در نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) به صورت فازهای کریستالی Na_2WO_4 و $Na_2W_2O_7$ مشاهده می‌شوند، بدلیل برهم کنش آسانتر WO_4 با متان.

ب- فاز Mn_2O_3 به دلیل تسهیل در انتقال الکترون مابین متان - اکسیژن و اکسیژن فاز گاز - اکسیژن شبکه‌ای.

ج- و فاز α - کریستوبالیت^۴ پایه به علت ایجاد کاهش سطح مخصوص کاتالیست و همچنین پایدار نمودن ساختار WO_4 .

در مورد تاثیر روش ساخت بر عملکرد کاتالیست، وانگ^۶ و همکارانش کاتالیست $Na_2WO_4-2wt\% Mn/SiO_2-5wt\%$ را به سه روش تلقیح خشک^۷ (کاتالیست A)، مخلوط اسلاری^۸ (کاتالیست B) و سل - ژل^۹ (کاتالیست C) تهیه کرده و به بررسی خصوصیات کاتالیست‌های تهیه شده پرداختند [۱۰]. نتایج XRD هر سه کاتالیست، قبل از تست راکتوری، بیانگر آن بود که مهم‌ترین فازهای کریستالی عبارتند از Mn_2O_3 ، Na_2WO_4 و α - کریستوبالیت. مطابق نتایج تست راکتوری مشاهده گردید که میزان انتخاب پذیری برای محصولات C_2 در مورد هر سه کاتالیست تقریباً یکسان می‌باشد در حالی که در کاتالیست C، میزان تبدیل متان، میزان تبدیل اکسیژن، انتخاب پذیری

1. Interactions

2. Laser Raman Spectroscopy

3. X-Ray Diffraction

4. Tetrahedron

5. Cristobalite

6. Wang

7. Wetness Impregnation

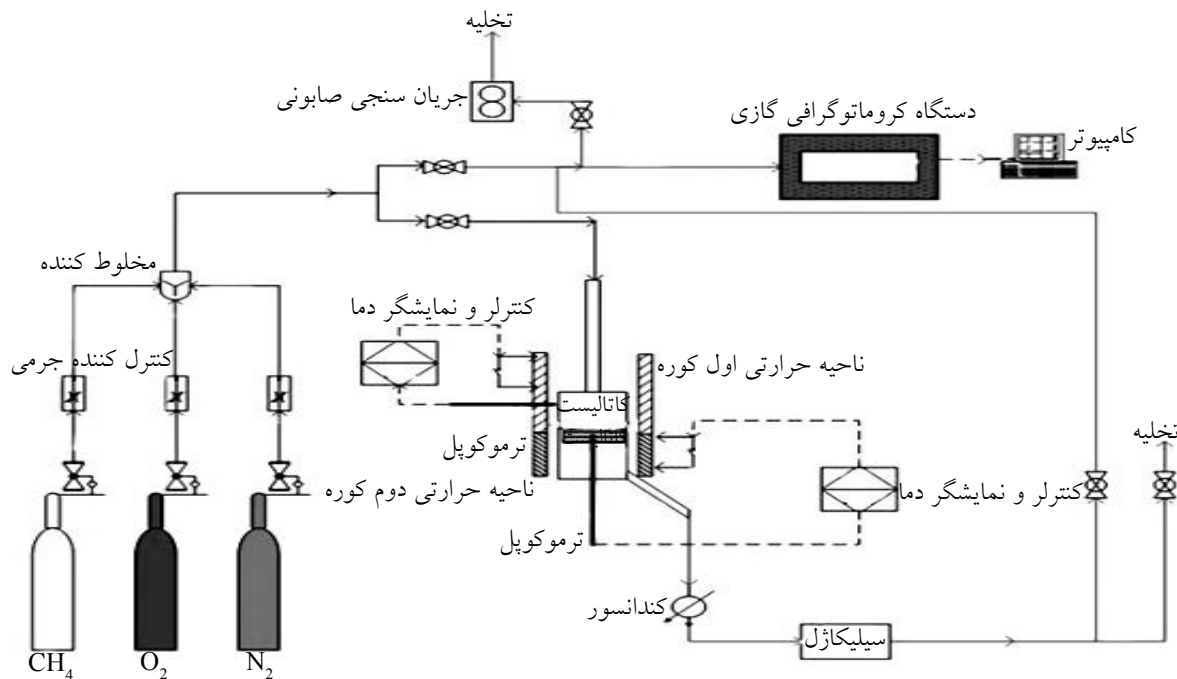
8. Mixture Slurry

9. Sol-Gel

10. Wet Impregnation

11. Coprecipitation

12. Mass Flow Controller



شکل ۱- نمای کلی سیستم آزمایشگاهی جهت انجام آزمایش‌های سینتیکی واکنش OCM

دمایی کوره مشخص گردد. بدین منظور از یک راکتور که درون آن یک ترموکل تعبیه شده است، استفاده گردید. آنگاه دمای ناحیه اول بر روی 450°C و دمای ناحیه دوم به ترتیب 500°C ، 600°C ، 700°C و 750°C تنظیم گردید به گونه‌ای که نوک ترموکوپل مربوط به ناحیه دوم کوره در فاصله ۹ سانتیمتری از پایین کوره قرار گرفت. آنگاه در هر دمای مورد نظر برای ناحیه دوم، دمای داخل راکتور در فواصل یک سانتیمتری خوانده شد و منحنی آن رسم گردید (شکل ۲). همانگونه که از منحنی کالیبراسیون کوره مشخص است در شرایط فوق‌الذکر در محدوده ۷-۹ cm از پایین کوره یک پروفایل ثابت دمایی وجود دارد.

ساخت کاتالیست

از آنجایی که ساختار عمده کاتالیست، پایه می‌باشد لذا سطح مخصوص هر کاتالیست عمدتاً توسط پایه آن کاتالیست تعیین می‌گردد بنابراین، پایه به‌کار گرفته شده در عین پایداری مناسب حرارتی و مکانیکی باید دارای سطح مخصوص مناسب نیز باشد [۱۴].

در این کار تحقیقاتی پایه به‌کار گرفته شده از نوع SiO_2 می‌باشد. در صنعت از سه روش سل-ژل، رسوب‌گذاری و هیدرولیز شعله^۲ جهت تولید این پایه استفاده می‌شود.

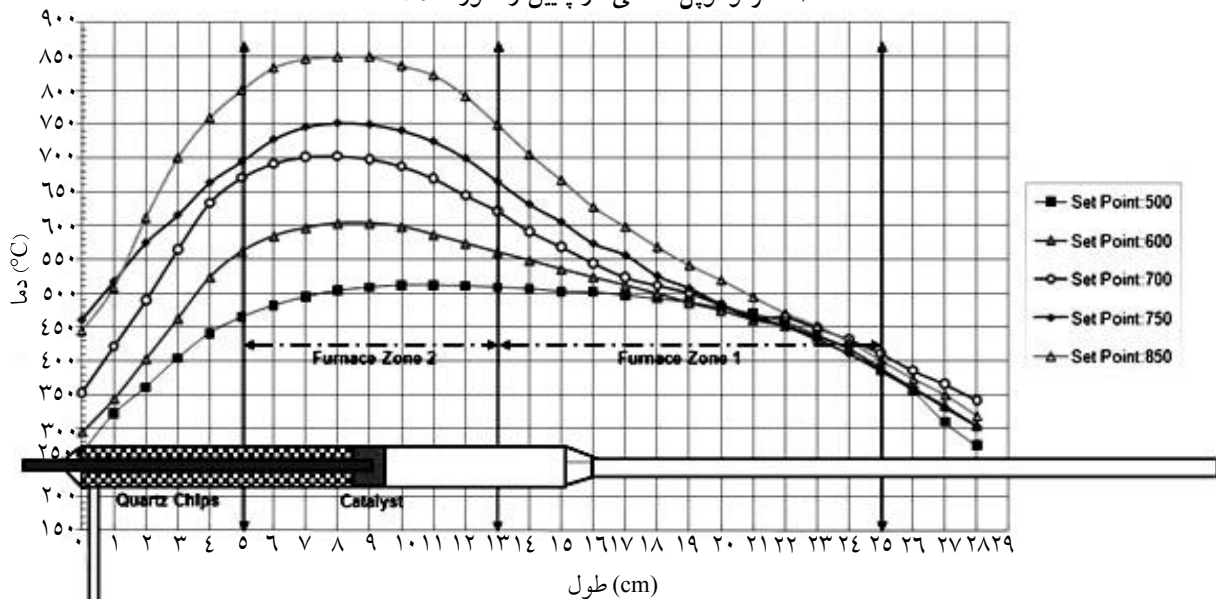
پس از اینکه آب از محیط عمل خارج شد برای حذف بهتر آب، جریان گازی از یک تله سیلیکاژل عبور کرده و در نهایت جهت آنالیز وارد دستگاه گاز کروماتوگراف موجود شده و یا از محیط آزمایشگاه به خارج هدایت می‌شود. در واکنش جفت شدن اکسایشی متان، واکنش‌های همگن (فاز گاز) اغلب همراه با واکنش‌های غیر همگن (کاتالیستی) در دماهای بالا و مخصوصاً در کاتالیست‌های مونولیتیکی اتفاق می‌افتد و ترکیب این دو نوع واکنش سبب تغییر در نحوه توزیع محصولات می‌گردد. لذا به منظور جلوگیری از انجام واکنش‌های فاز گاز، پایین‌بستر کاتالیست، از چپس‌های کوارتز به ابعاد مش ۲۵-۲۰، پر گردید.

کوره الکتریکی مورد استفاده در تست‌های راکتوری به صورت استوانه‌ای و متشکل از دو ناحیه حرارتی به طول‌های ۱۲ و ۸ سانتیمتر می‌باشد. ناحیه اول به منظور پیش گرم کردن خوراک و ناحیه دوم به منظور گرم کردن بستر کاتالیستی تا دمای واکنش می‌باشد. جهت کنترل دمای هر دو ناحیه از دو عدد کنترلر دما (TIC) از نوع JUMO و مدل‌های 501 DICON و 304 DTRON استفاده گردید. به گونه‌ای که ترموکوپل ناحیه اول کوره در پوسته این ناحیه و ترموکوپل ناحیه دوم در داخل راکتور و میان‌بستر کاتالیستی تعبیه گردیدند. قبل از انجام تست‌های راکتوری، لازم است تا پروفایل

1. Thermo Well

2. Flame Hydrolysis

دمای مبنا برای ناحیه اول کوره ۴۵۰ °C
فاصله ترموکوپل داخلی در پایین راکتور ۹ cm



شکل ۲- تغییرات دمایی اعمال شده توسط کوره مورد استفاده در سیستم آزمایشگاهی تعیین سینتیک واکنش OCM

مخصوص کاتالیست، تنوع محصولات اکسیداسیونی (CO و CO₂) بیشتر شده و با کاهش سطح مخصوص کاتالیست، میزان محصولات دو کربنه (اتان و اتیلن) افزایش می‌یابد [۱۶]. زیرا عمده‌ترین نقش کاتالیست در واکنش جفت شدن اکسایشی متان، تولید رادیکال متیل می‌باشد لذا هر چه سطح کاتالیست پایین باشد، احتمال حمله رادیکال متیل به رادیکال متیل دیگر بیشتر از حمله رادیکال متیل به اکسیژن جذب شده بر سطح بوده و از این رو با ترکیب شدن رادیکال‌های متیل و نهایتاً هیدروژن گیری از آنها در فاز گاز، به ترتیب اتان و اتیلن تولید خواهد شد.

بنابراین در کار حاضر جهت یکسان بودن تقریبی سطح مخصوص کاتالیست‌های تولیدی، تصمیم گرفته شد که اولاً به جای پایه SiO₂ موجود در بازار، پایه مورد نیاز جهت تولید کاتالیست‌های مورد نظر به روش تلقیح در شرایط مشابه با روش رسوب-گذاری و در pH~۸ تولید گردد. ثانیاً شرایط کلسیناسیون تمامی کاتالیست‌های تهیه شده یکسان باشد.

در کار حاضر، کاتالیست مورد نظر جهت انجام واکنش جفت شدن اکسیداسیونی متان (Na₂WO₄-Mn/SiO₂) با سه روش مختلف هم‌رسوبی، تلقیح تر و تلقیح خشک تهیه گردید که در ادامه به جزئیات روش‌های ساخت

در هر دو روش سل-ژل و رسوب گذاری، جهت تولید پایه SiO₂ از آب شیشه (محلول سدیم سیلیکات) و اسید سولفوریک استفاده شده و سطح مخصوص پایه تولیدی نیز مابین ۵۰ تا ۶۰۰ m²/gr می‌باشد. با این تفاوت که در روش سل-ژل، جهت تولید ژل لازم است تا محلول حاصل از اختلاط تدریجی اسید سولفوریک با آب شیشه، همواره در حالت pH اسیدی باشد. اما در روش رسوب گذاری جهت جلوگیری از تشکیل ژل لازم است که اولاً pH محلول خنثی و یا بازی باشد ثانیاً همواره در طی تهیه محلول، محلول به‌طور مکانیکی به هم زده شده و دمای آن بالا نگه داشته شود. البته باید توجه داشت که در pH بالای ۹ نیز حلالیت SiO₂ تشکیل شده در محلول بالا رفته و در نتیجه رسوبی مشاهده نخواهد شد [۱۵].

با توجه به موارد فوق از آنجایی که در ساخت کاتالیست Na₂WO₄-Mn/SiO₂ به روش هم‌رسوبی، لازم بود که رسوب SiO₂ نیز تشکیل گردد، لذا pH محلول در هنگام تولید کاتالیست در محدوده ۸ کنترل گردید.

مطالعات تجربی در مورد کاتالیست‌های واکنش زوج شدن اکسیداسیونی متان، نشان داده است که تنوع محصولات واکنش وابسته به پارامتر سطح مخصوص کاتالیست می‌باشد به گونه‌ای که با افزایش سطح

مورد نظر اشاره خواهد شد.

ساخت کاتالیست به روش هم‌رسوبی

برای ساخت کاتالیست از مواد شیمیایی زیر استفاده گردید:

۱- منبع Mn: منگنز نیترات ۶ آب تبلور $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ از شرکت شیمیایی MERCK و با درصد خلوص بیش از ۹۸ درصد.

۲- منبع Na و W: سدیم تنگستات دو آب تبلور $(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ از شرکت شیمیایی MERCK با درصد خلوص بیش از ۹۸ درصد.

۳- منبع SiO_2 : اسید سولفوریک از شرکت شیمیایی MERCK با درصد خلوص ۹۵-۹۸ درصد و سدیم سیلیکات $(\text{Na}_2\text{SiO}_4)$ از شرکت شیمیایی MERCK با درصد خلوص بیش از ۹۸ درصد.

برای ساخت کاتالیست به روش هم‌رسوبی، ابتدا محلول‌هایی با غلظت مناسب منگنز نیترات ۶ آب تبلور، سدیم تنگستات دو آب تبلور، اسید سولفوریک و سدیم سیلیکات تهیه گردیدند. در ظرف ساخت کاتالیست حجم مناسبی از آب دیونیزه ریخته شده و سپس دمای آب موجود در ظرف ساخت کاتالیست تا ۸۰ درجه سانتیگراد توسط یک گرم‌کن برقی افزایش یافت. محلول‌های تهیه شده با سرعت یکنواخت به آب دیونیزه موجود در ظرف ساخت کاتالیست اضافه گشته و در طی این مدت pH و دمای محلول به ترتیب در حدود ۸ و ۸۰°C کنترل گردید. عمل اختلاط محلول‌ها در این مرحله توسط یک همزن مکانیکی و با سرعت کنترل شده، صورت می‌گرفت.

پس از اتمام محلول‌های ساخته شده، محلول نهایی به مدت یک ساعت و در دمای ۸۰°C تحت هم‌زدن قرار گرفت و بعد از آن محلول حاصل با استفاده از فیلتر خلاء فیلتر شده و کیک حاصل پس از شستشو دادن با حجم مناسبی از آب دیونیزه، مجدداً فیلتر گردید.

رسوب نهایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفته و آنگاه به مدت یک شبانه روز در درون آون و در درجه حرارت ۱۰۰°C قرار گرفت. سپس پودر کاتالیست به صورت قرص فشرده شده و پس از خرد شدن، توسط الکهای مورد نظر به صورت مش ۳۰/۳۵ دانه بندی گردید.

در نهایت کاتالیست دانه بندی شده در دمای ۸۵۰°C، به مدت ۱۵ ساعت کلسینه گردید.

ساخت کاتالیست به روش تلقیح

برای ساخت محلول تلقیح نیز از مواد شیمیایی همسان با مواد به کار گرفته شده در روش هم‌رسوبی استفاده گردید. جهت ساخت کاتالیست به روش تلقیح لازم بود که در ابتدا پایه SiO_2 تهیه شده، سپس مواد مورد نظر بر روی پایه ساخته شده نشانده شوند. لذا در این قسمت ابتدا روش ساخت پایه و سپس روش ساخت کاتالیست توضیح داده می‌شود.

برای ساخت پایه، ابتدا محلول‌هایی با غلظت مناسب از اسید سولفوریک و سیلیکات سدیم تهیه گردید. در ظرف ساخت پایه، حجم مناسبی از آب دیونیزه ریخته شده و سپس دمای آب موجود در ظرف ساخت پایه تا ۸۰°C توسط یک گرم‌کن برقی افزایش یافت. محلول آب شیشه به‌طور یکنواخت به آب دیونیزه موجود در ظرف ساخت اضافه گشته و با کنترل دبی محلول اسید سولفوریک، pH محلول در حدود ۸ کنترل گردید. در ضمن طی فرایند ساخت، دمای محلول نیز در حد ۸۰°C کنترل شد. عمل اختلاط محلول‌ها در این مرحله توسط یک هم‌زن با سرعت کنترل شده، صورت می‌گرفت. طی عمل اختلاط، اگر به هر دلیل ژل تشکیل می‌گردید ژل حاصل با افزایش دور هم‌زن شکسته می‌شد. با تمام شدن محلول سیلیکات سدیم که در اینجا واکنش‌گر محدود کننده است عمل هم‌رسوبی به پایان می‌رسد.

محلول نهایی به مدت یک ساعت و در دمای ۸۰°C تحت هم‌زدن قرار گرفته و بعد از آن مخلوط حاصل با استفاده از فیلتر خلاء، فیلتر شده و کیک حاصله پس از شستشو دادن با حجم مناسبی از آب دیونیزه، مجدداً فیلتر گردید.

رسوب نهایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفته و آنگاه به مدت یک شبانه روز در درون آون و در درجه حرارت ۱۰۰°C قرار گرفت.

در مرحله کلسیناسیون، پایه تهیه شده در دمای ۴۵۰°C و به مدت ۵ ساعت کلسینه گردید.

در ادامه پس از تهیه پایه، برای ساخت کاتالیست به روش

راکتور قرار داشت، ریخته شد. شرایط عملیاتی به صورت فشار اتمسفری، دبی ۱۰۰ ml/min، نسبت متان به اکسیژن ۴ به همراه ۶۰ درصد مولی گاز نیتروژن و در محدوده دمایی ۷۵۰ تا ۸۵۰°C بر کاتالیست‌های تهیه شده اعمال گردید. همان‌گونه که در جدول ۱ اشاره شده است، نتایج تست راکتوری حکایت از آن داشت که دو کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح تر و خشک رفتار مشابهی از خود نشان می‌دهند. در حالی که در کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی، میزان تبدیل متان و انتخاب پذیری نسبت به محصولات C₂، کمتر و انتخاب‌پذیری CO و CO₂ بیشتر می‌باشد.

در ادامه، جهت توجیه رفتار کاتالیست‌های تهیه شده، مشخصات کاتالیست‌های مورد نظر تعیین گردید.

شناسایی و بررسی ویژگی‌های کاتالیست

ویژگی‌های نمونه‌های ساخته شده، با استفاده از روش‌های مختلفی از قبیل XRD، BET، ICP، AAS و SEM^۵ مورد بررسی قرار گرفت.

از دستگاه Philips PW1840 جهت تهیه طیف‌های XRD استفاده شد. در طیف‌های تهیه شده (شکل‌های ۳-۵)، فازهای Mn₂O₃، Na₂WO₄ و فاز α - کریستوبالیت مشاهده می‌شوند، با این تفاوت که در کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی فاز Na₂WO₄ قابل تشخیص نمی‌باشد.

جهت شناسایی عناصر منگنز، سدیم و سلیس، از دستگاه جذب اتمی (A-Analyst 200) و جهت شناسایی تنگستن موجود در نمونه‌های تهیه شده از دستگاه ICP (Wear Metal Analyzer-Plasma 400) استفاده گردید.

تلقیح خشک، ابتدا به صورت تجربی حجم آب دیونیزه لازم جهت پر کردن حفره‌های یک گرم پایه SiO₂ ساخته شده، تعیین گردید. آنگاه با توجه به درصد وزنی عناصر لازم در کاتالیست مورد نظر، وزن مشخصی از ماده منگنز نترات ۶ آب تبلور در آب دیونیزه‌ای که حجم آن معادل حجم آب دیونیزه لازم جهت پر کردن حفره‌های پایه مورد نظر می‌باشد، حل گردید.

محلول حاصل به پایه SiO₂ مورد نظر افزوده شد. سپس مخلوط حاصل در درون دستگاه تبخیر کننده دوار^۱ ریخته شده و تحت خلاء در دمای حدود ۱۰۰°C حرارت داده می‌شود. ماده جامد به دست آمده به مدت یک شب در دمای محیط و سپس به مدت یک شب در درون آون و در درجه حرارت ۱۰۰°C قرار گرفت. مراحل فوق یک بار دیگر برای نشان دادن عناصر Na و W بر روی پایه مورد نظر و با استفاده از میزان مناسبی از ماده سدیم تنگستات دو آب تبلور تکرار گردید.

پس از انجام مراحل ذکر شده، شکل دهی و کلسیناسیون کاتالیست، همانند روش قبلی انجام پذیرفت.

روش ساخت کاتالیست توسط روش تلقیح تر مشابه روش ساخت کاتالیست توسط روش تلقیح خشک می‌باشد با این تفاوت که در روش تلقیح تر حجم محلول حاوی مواد فعال کاتالیست چندین برابر حجم حفره‌های پایه مورد نظر می‌باشد.

ارزیابی تجربی بازده نمونه‌های کاتالیست

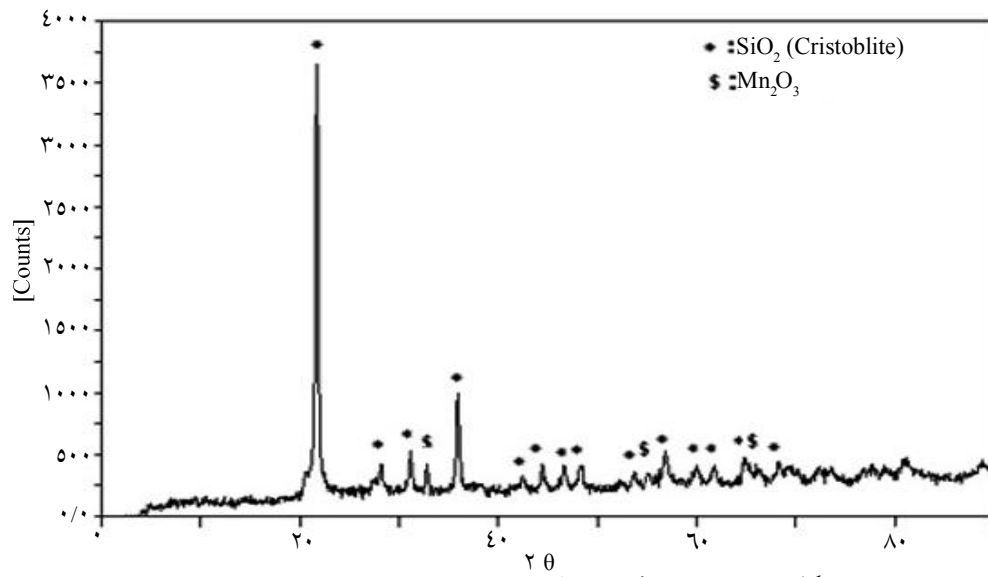
بازده کاتالیست‌های تهیه شد در شرایط عملیاتی ثابت تعیین گردید. بدین صورت که حدود ۱/۲ ml از هر کاتالیست در داغ‌ترین قسمت راکتور که در فاصله ۷ تا ۹ cm از پایین

جدول ۱- نتایج آزمایش راکتوری برای کاتالیست Na₂WO₄-Mn/SiO₂، تهیه شده به روش‌های مختلف

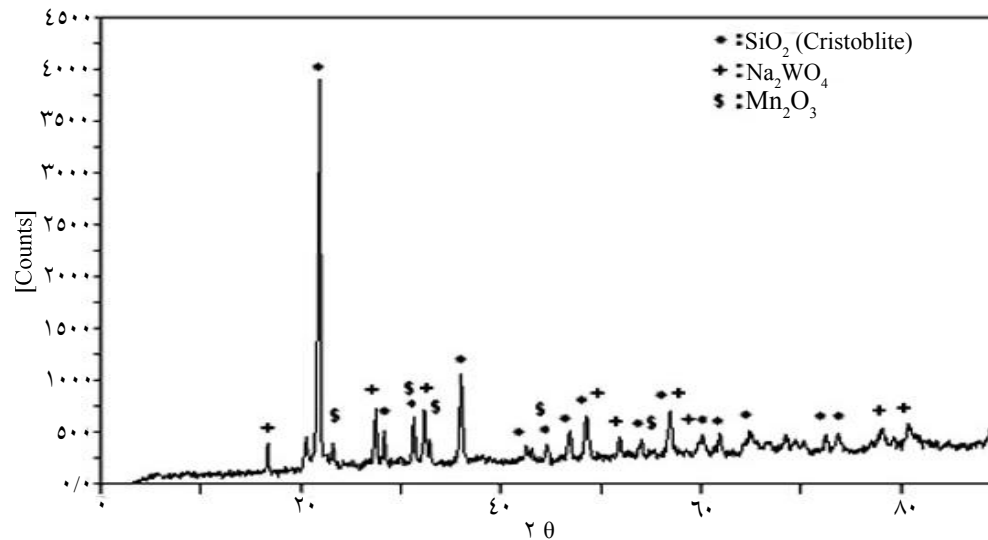
روش تهیه کاتالیست	X _{CH₄} %	X _{O₂} %	S _{C₂} %	S _{CO₂} %	%S _{CO}	Y _{C₂} %
تلقیح تر	۳۲/۰۵	۹۸/۸	۷۵/۲۲	۱۸/۵۷	۶/۲۲	۲۴/۱۱
تلقیح خشک	۳۳/۳۹	۹۸/۵۹	۷۵/۲۱	۱۷/۸۴	۶/۹۵	۲۵/۱۱
هم‌رسوبی	۲۷/۰۴	۹۸/۱۰	۶۷/۹۹	۲۲/۱۰	۹/۹۲	۱۸/۳۸

$$T = 825^\circ\text{C}; \text{CH}_4:\text{O}_2 = 4; Q = 100 \text{ ml/min}; 0.4 \text{ gr Catalyst}; \text{N}_2 \text{ mole fraction} = 0.7$$

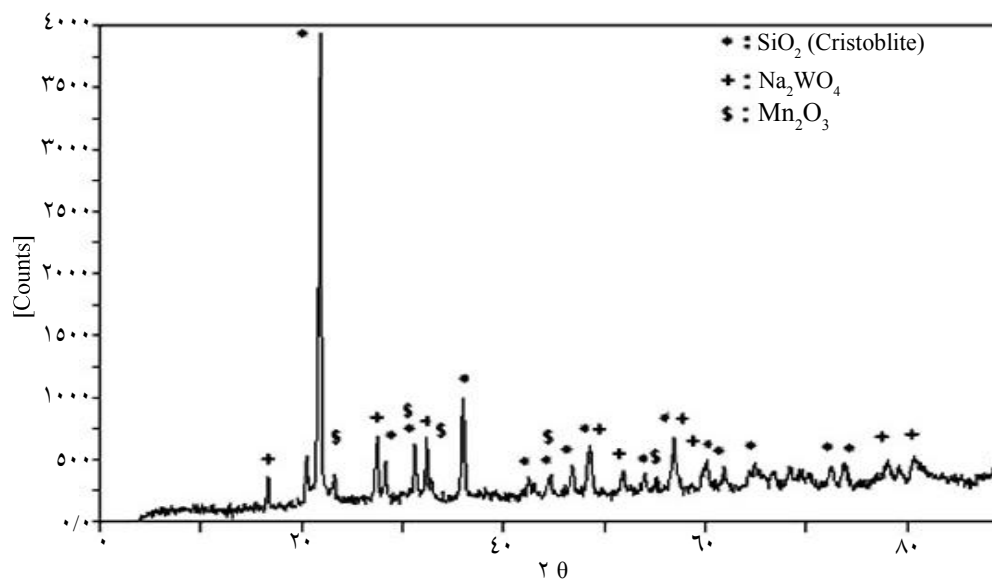
1. Rotary Evaporator
2. Brunauer, Emmett, Teller
3. Inductively Coupled Plasma
4. Atomic Absorption Spectrophotometry
5. Scanning Electron Microscope



شکل ۳- پراش پرتو ایکس کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی



شکل ۴- پراش پرتو ایکس کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح تر



شکل ۵- پراش پرتو ایکس کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح خشک

تصاویر SEM کاتالیست‌های تهیه شده (اشکال ۶-۸)، بیانگر ساختار بلوری کاتالیست‌های مورد نظر است. با این تفاوت که کاتالیست‌های تهیه شده به روش تلقیح تر و خشک دارای ساختار بلوری منظم‌تری نسبت به کاتالیست تهیه شده با روش هم‌رسوبی می‌باشند.

اندازه‌گیری سطح مخصوص (BET) کاتالیست‌های تهیه شده نیز نمایانگر سطح مخصوص تقریباً یکسان کاتالیست‌های تهیه شده است (جدول ۳).

جدول ۳- سطح مخصوص پایه و کاتالیست‌های ساخته شده

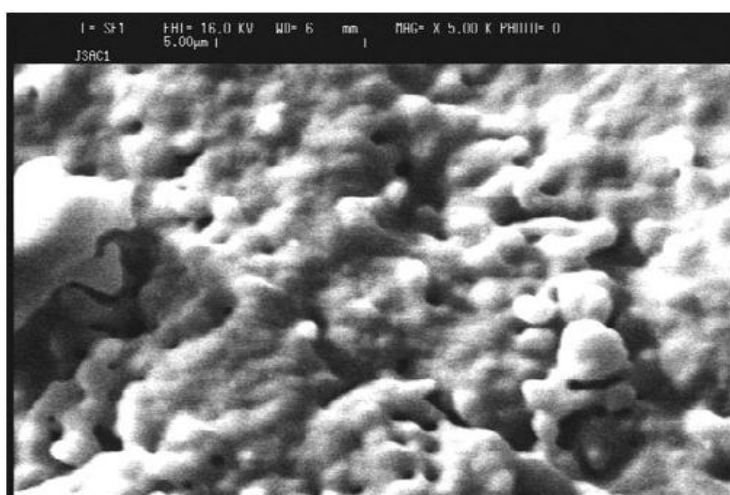
نوع کاتالیست	Surface Area (m ² /g)
کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی	۰/۹۰
کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح خشک	۱/۵۰
کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح تر	۱/۲۰

جدول ۲ بیانگر نتایج آنالیز کمی عناصر موجود در کاتالیست‌های تهیه شده می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌گردد در کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی، میزان عناصر سدیم و تنگستن در توده کاتالیست نسبت به دو روش تلقیح تر و خشک، پایین بوده و به همین دلیل فاز Na₂WO₄ در طیف XRD کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی مشاهده نگردید.

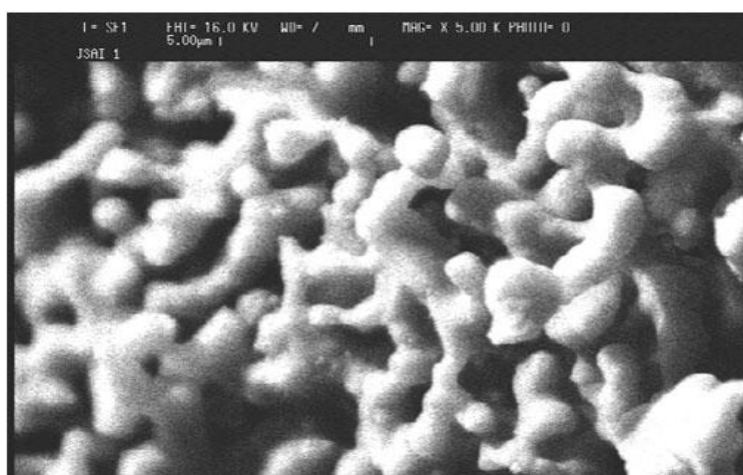
آنالیز عنصری همچنین نشان داد که ترکیب درصد عناصر کاتالیست‌های تهیه شده به روش تلقیح تقریباً مشابه می‌باشد.

جدول ۲- نتایج تجزیه عنصری کاتالیست‌های تهیه شده

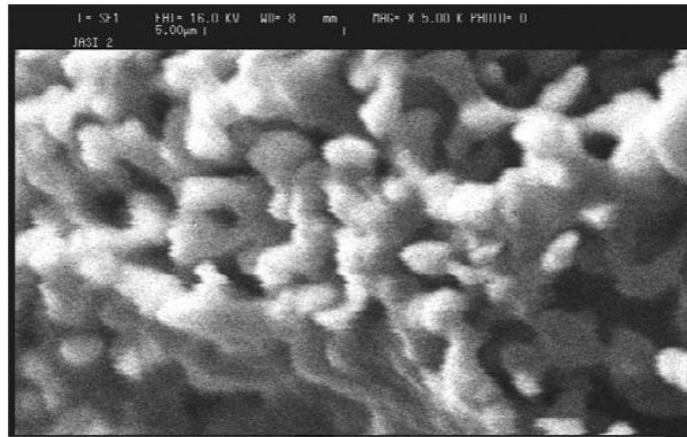
روش	W(wt%)	Si(wt%)	Mn(wt%)	Na(wt%)
هم‌رسوبی	<۰/۱۰	۴۴/۰	۱/۵۰	۱/۱۰
تلقیح خشک	۲/۱۰	۴۰/۰	۱/۵۰	۱/۴۰
تلقیح تر	۲/۲۰	۴۲/۰	۱/۱۰	۱/۲۰



شکل ۶- SEM کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی با بزرگنمایی ۵۰۰۰



شکل ۷- SEM کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح تر با بزرگنمایی ۵۰۰۰

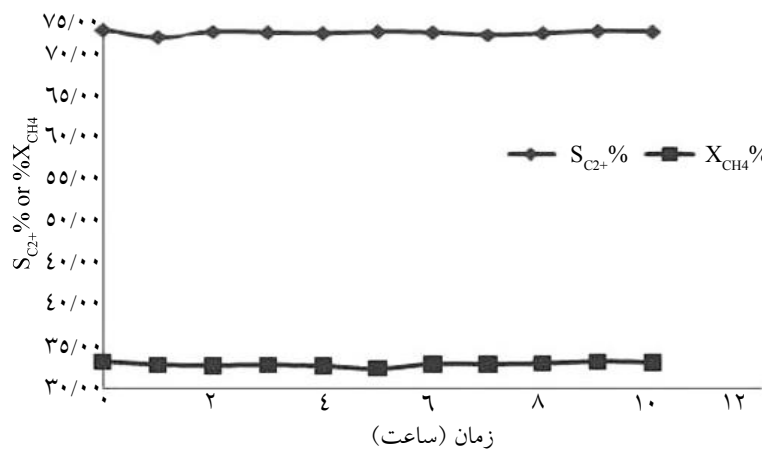


شکل ۸- SEM کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح خشک با بزرگنمایی ۵۰۰۰

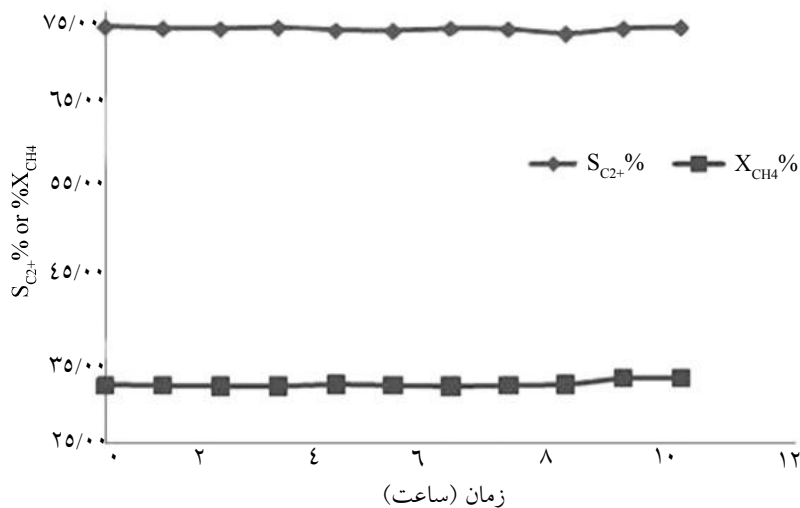
تست پایداری

اشکال ۹ و ۱۰ مشاهده می‌گردد در دمای 825°C و در شرایط عملیاتی یکسان (دبی خوراک $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4, Q = 100 \text{ ml/min}$ و 60% درصد گاز خشتی نیتروژن) هر دو نمونه پایداری مناسبی از خود نمایش دادند.

از آنجا که دو نمونه ساخته شده به روش تلقیح دارای بازده بالایی بودند، در این مرحله تست پایداری نمونه‌های مورد نظر طی ۱۰ ساعت عملکرد مداوم انجام گردید. همانگونه که در



شکل ۹- بررسی پایداری کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح خشک



شکل ۱۰- بررسی پایداری کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح خشک

نتیجه‌گیری

در این مقاله به منظور یکسان بودن تقریبی سطح مخصوص کاتالیست‌های ساخته شده و همچنین مهیا کردن شرایط لازم جهت تولید رسوب SiO_2 ، شرایط عملیاتی یکسانی جهت ساخت کاتالیست $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ با سه روش هم‌رسوبی، تلقیح تر و تلقیح خشک اعمال گردید. نتایج تست راکتوری نشان داد که:

۱- بازده کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی به مراتب پایین‌تر از بازده کاتالیست‌های تهیه شده به روش تلقیح تر و تلقیح خشک می‌باشد.

۲- هر دو کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح تر و خشک عملکرد مشابهی داشته و هر دو از پایداری بالایی برخوردارند. در ادامه مقایسه مشخصات کاتالیست‌های تهیه شده نشان داد که سطح مخصوص کاتالیست‌های تهیه شده کم بوده ولی میزان تنگستن موجود در توده کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی نسبت به دو کاتالیست تهیه شده به روش‌های تلقیح تر و خشک بسیار ناچیز می‌باشد. احتمال عدم تشکیل رسوب Na_2WO_4 هنگام تهیه کاتالیست به روش هم‌رسوبی وجود دارد که این امر با توجه به نتایج XRD اخذ شده و عدم مشاهده فاز Na_2WO_4

در ساختار کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی مورد تایید قرار گرفت. جهت اطمینان بیشتر، یکبار دیگر کاتالیست به روش هم‌رسوبی تهیه شد و بعد از اتمام عمل رسوب‌گیری و فیلتراسیون، میزان تنگستن موجود در پساب باقیمانده، آنالیز گردید که حکایت از وجود میزان قابل توجهی تنگستن داشت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که:

الف) میزان رسوب گذاری Na_2WO_4 در شرایط اعمال شده ($\text{pH} \sim 8$) بسیار ناچیز بوده و سدیم موجود در کاتالیست تهیه شده با این روش، عمدتاً ناشی از مولکول‌های آب شیشه به دام افتاده در حین عملیات رسوب‌گیری می‌باشد.

ب) با توجه به نتایج تست راکتوری، روش هم‌رسوبی جهت تولید کاتالیست $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ مناسب نمی‌باشد.

ج) همان‌گونه که سایر محققین اذعان داشته‌اند وجود فاز Na_2WO_4 در ساختار کاتالیست $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ نقش بسزایی در افزایش میزان تبدیل متان و انتخاب پذیری محصولات دو کربنه داشته و دقیقاً به علت فقدان این فاز در طیف XRD کاتالیست تهیه شده به روش هم‌رسوبی، این روش ساخت دارای بازده پایین‌تری نسبت به روش‌های تلقیح می‌باشد.

منابع

- [1] Fang X., Li S., GU J. & Yang D., "Preparation and characterization of W-Mn catalyst for oxidative coupling of methane", J. Mol. Catal. (China), Vol. 6, pp.255- 260 ,1992.
- [2] Fang X., Li S., Lin J. & Chu Y., "Oxidative coupling of methane on W-Mn catalysts", J. Mol. Catal (China), Vol. 6, pp. 427- 433,1992.
- [3] Jiang Z., Yu C., Fang X., Li S. & Wang H., "Oxide/support interaction and surface reconstruction in the $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ system", J. Phys. Chem., Vol .97, No. 49, pp. 12870-12875 ,1993.
- [4] Wang D. J., Rosynek M. P. & Lunsford J. H., "Oxidative coupling of methane over oxide supported sodium-manganese catalysts", J. Catal., Vol. 155, No. 2, pp. 390 - 402,1995.
- [5] Chua Y.T., Mohamed A.R. & Bhatia S., "Process optimization of oxidative coupling of methane for ethylene production using response surface methodology ", J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 82, Issue 1, pp. 81-91, 2006.
- [6] Pak S.J. & Lunsford J.H., "Thermal effects during the oxidative coupling of methane over $\text{MN/Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{MN/Na}_2\text{WO}_4/\text{MgO}$ catalysts", Appl. Catal. A:, Vol. 168, Issue 1, pp. 131-137, 1998.
- [7] Chua Y.T., Mohamed A.R. & Bhatia S., "Oxidative coupling of methane for the production of ethylene over

sodium-tungsten-manganese-supported-silica catalyst (Na-W-Mn/SiO₂)”, Applied Catalysis A: General, Vol. 343, Issues 1-2, pp. 142-148, 2008.

[8] Xiao S.J.T., Li S., Xu C., Hou R., Coleman K.S. & Green M.L.H. “*The relationship between the structure and the performance of Na-W-Mn/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane*”. Appl. Catal. A: General, Vol. 225, Issue 1-2, pp. 271-284, 2002.

[9] Ji S., Xiao T., Li S., Chou L., Zhang B., Xu C., Hou R., York A.P.E. & Green M.L.H., “*Surface WO₄ tetrahedron: the essence of the oxidative coupling of methane over M-W-Mn/SiO₂ catalysts*”, J. of Catalysis, Vol. 220, Issue 1, pp.47-56, 2003.

[10] Wang J., Chou L., Zhang B., Song H., Zhao J., Yang J. & Li S., “*Comparative study on oxidation of methane to ethane and ethylene over Na₂WO₄-Mn/SiO₂ catalysts prepared by different methods*”, J. Mol. Catal. A: Chemical, Vol. 245, Issues 1-2, pp. 272-277, 2006.

[11] Ji S., Xiao T., Li S., Xu C., Hou R., Coleman K.S. & Green M.L.H., “*The relationship between the structure and the performance of Na-W-Mn/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane*”, Appl. Catal. A, Vol. 225, Issue 1-2, pp. 271-284, 2002.

[12] Malekzadeh A., Abedinin M., Khodadadi A.A., Aminin M., Bahramian A. & Dalai A.K., “*Correlation of electrical properties and performance of OCM MO_x/Na₂WO₄/SiO₂ catalysts*”, Catal. Comm., Vol. 2, Issue 8, pp. 241-247, 2007.

[13] Jiang Z., Gong H. and Li S., “*Methane activation over Mn₂O₃-Na₂WO₄/SiO₂ catalyst and oxygen spillover*”, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 112, pp. 481-490, 1997.

[14] Chorkendorff I. & Niemantsverdriet J.W., *Concepts of modern catalysis and kinetics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2003.

[15] Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J., *Handbook of heterogeneous catalysis*, WILEY-VCH, 1997

[۱۶] وحیدی م، بررسی واکنش زوج شدن اکسیداسیونی متان از طریق فرایند DPO متان توسط کاتالیزور اکسید لانتانیم بر روی پایه اکسید تیتانیم، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید بهشتی، ایران، ۱۳۷۵