

تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسید کربن روی نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ سنتزی به روش‌های رسوبی و تلقیح

آزاده طلعتی^{۱*}، محمدحقیقی^{۲*} و فرهاد رحمانی^۱

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

۲- مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۷ تاریخ پذیرش: ۹۵/۲/۱۴

چکیده

در این تحقیق، پایه ترکیبی TiO₂-ZrO₂ با ترکیب ۲۵٪ وزنی زیرکونیا و ۷۵٪ وزنی تیتانیا به روش هم‌رسوبی سنتز گردیده و ۵٪ وزنی Cr₂O₃ و ۳٪ وزنی K₂O به روش تلقیح بر روی پایه ترکیبی نشانده شده است. نمونه‌های سنتز شده با آنالیزهای EDX، FESEM، BET، EDX، FTIR تعیین خصوصیات شده‌اند. با مطالعه در نتایج آنالیزها مشاهده شد که رسوبدهی Cr₂O₃ و K₂O بر روی پایه ترکیبی TiO₂-ZrO₂ تأثیر به‌سزایی بر خواص سطحی و ساختاری و نیز فعالیت کاتالیستی آن در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسید کربن به‌عنوان عامل اکسنده ملایم داشته است. نتایج حاصل از آنالیز XRD، تشکیل فازهای کریستالی TiO₂ و ZrO₂ را در نمونه‌های سنتز شده تأیید می‌کند. تصاویر FESEM و EDX بیانگر تولید کلوخه‌های کروی شکل یکنواخت در مقیاس نانومتری با توزیع یکنواختی از نانوذرات بر روی سطح با متوسط اندازه تقریباً ۷۵ nm می‌باشند. آنالیز BET مؤید سطح ویژه بالا در نمونه‌های تهیه شده است. کاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ عملکرد کاتالیستی بالایی (راندمان تولید اتیلن ۳۹٪ با انتخاب‌پذیری ۹۷٪ در دمای ۷۰۰°C) را در این فرآیند و در حضور عامل اکسنده دی‌اکسید کربن از خود نشان داده است که در آن Cr₂O₃ به‌عنوان فاز فعال با خاصیت ردوکس خود تبدیل اتان را بهبود بخشیده و K₂O به‌عنوان تقویت‌کننده بازی انتخاب‌پذیری اتیلن را افزایش داده است.

کلمات کلیدی: نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂، هیدروژن‌گیری، اتان، اتیلن، دی‌اکسید کربن.

مقدمه

مهمی را به‌عنوان منبع اکسیژن یا عامل اکسنده در فرآیندهای اکسایشی تبدیل هیدروکربن‌ها ایفا کرده است [۱-۳]. الفین‌های سبک خصوصاً اتیلن از جمله خوراک‌های پایه پتروشیمی و صنایع شیمیایی می‌باشند، لذا تولید آن‌ها از اهمیت خاصی برخوردار است [۴ و ۵]. کراکینگ حرارتی اتان در حضور بخار آب فرآیند صنعتی تولید این ماده می‌باشد [۶ و ۷]

دی‌اکسید کربن یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای می‌باشد که کنترل انتشار آن و بهره‌برداری مؤثر از آن توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. در دهه‌های اخیر، دی‌اکسید کربن نقش

جمله سطح ویژه در مقایسه با هر یک از اکسیدهای تشکیل‌دهنده باشد [۲۳]. کاتالیست‌های ترکیبی $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ در بسیاری از واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند و فعالیت و انتخاب‌پذیری بالایی را در این واکنش‌ها از خود نشان داده‌اند [۲۴-۳۰]. همچنین، تأثیر به کارگیری اکسید فلزات قلیایی از جمله پتاسیم اکسید در کاهش قدرت احیاشوندگی فاز فعال و تعداد سایت‌های اسیدی بررسی گردیده و مشاهده شد که از فعالیت کاتالیستی کاتالیست‌ها کاسته و در مقابل انتخاب‌پذیری افزایش یافته است [۳۰ و ۳۱]. در این مطالعه، پایه ترکیبی $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ با درصد وزنی ۷۵٪ تیتانیا و ۲۵٪ زیرکونیا به روش هم‌رسوبی سنتز شد و اثر نشان‌دهنده ۵٪ وزنی فاز فعال Cr_2O_3 و ۳٪ وزنی تقویت‌کننده K_2O بر روی این پایه ترکیبی به روش تلقیح برای اولین بار در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به اتیلن به کمک دی‌اکسیدکربن مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور، از نمونه‌های تهیه شده آنالیزهای XRD، FTIR، BET، EDX، FESEM جهت تعیین خصوصیات کاتالیست‌ها گرفته شد و در نهایت، عملکرد کاتالیستی آن در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به اتیلن در یک سیستم راکتوری آزمایشگاهی بستر ثابت در فشار اتمسفری و در حضور دی‌اکسیدکربن به‌عنوان اکسنده ملایم مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در سنتز نانو کاتالیست

جهت سنتز کاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ، از زیرکونیل نیترات آبدار ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، Aldrich، آلمان، ۹۹٪) به‌عنوان منبع زیرکونیا، تیتانیوم کلراید (TiCl_4 ، Merck، آلمان، ۹۹٪) به‌عنوان منبع تیتانیا، کروم نیترات ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، Chem-Lab، بلژیک، ۹۶٪) به‌عنوان منبع کرومیا، پتاسیم کربنات (K_2CO_3 ، Merck، آلمان، ۹۹/۵٪) به‌عنوان منبع پتاسیم اکسید و نیز از محلول آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH ، دکتر مجلی، ایران، ۲۵٪) به‌عنوان راسب

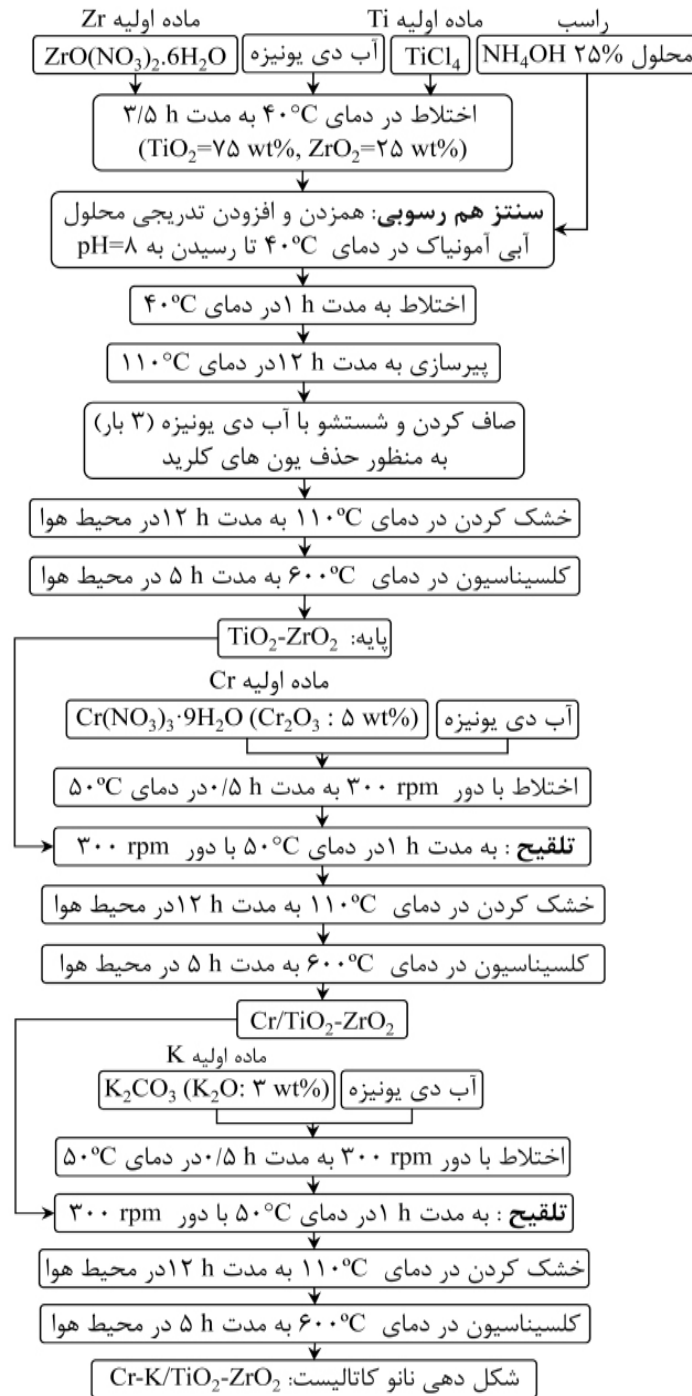
که به‌دلیل تقاضای روز افزون اتیلن و کمبود منابع نفتی در آینده، تلاش‌های بسیاری جهت استفاده از فرآیندهای جایگزین مانند هیدروژن‌گیری اتان و فرآیندهای بر پایه گاز طبیعی صورت گرفته است [۹ و ۸]. البته ماهیت گرماگیری این واکنش‌ها و انجام آن‌ها در دماهای بالا با محدودیت‌هایی چون هزینه بالای انرژی و رسوب کک و ملاحظات ترمودینامیکی مواجه می‌باشد [۴-۱۰]. در راستای کاهش مشکلات پیش‌رو، فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به اتیلن در دهه‌های اخیر به‌شدت مورد توجه محققان قرار گرفته است. این فرآیند در حضور عامل اکسنده اکسیژن، فاقد محدودیت‌های ترمودینامیکی است و به‌دلیل واکنش‌های گرمازا در دماهای پایین‌تری انجام می‌پذیرد [۱۲ و ۱۱] اما مهم‌ترین چالش پیش‌روی این فرآیند، کنترل انتخاب‌پذیری و بازده می‌باشد که از صنعتی شدن این فرآیند تا به امروز جلوگیری کرده است [۱۳-۱۶].

اخیراً دی‌اکسید کربن به‌عنوان اکسنده‌ای ملایم و به‌دلیل نقش رقیق‌کننده آن در افزایش تبدیل تعادلی، بهبود انتخاب‌پذیری اتیلن، کاهش تشکیل کک و افزایش طول عمر کاتالیست‌ها در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به اتیلن به کار گرفته می‌شود [۴، ۱۷ و ۱۸]. فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسیدکربن شامل واکنش هیدروژن‌گیری اتان همراه با عکس واکنش گاز-آب می‌باشد که با مصرف هیدروژن تولیدی از واکنش هیدروژن‌گیری در عکس واکنش گاز-آب، تولید اتیلن افزایش می‌یابد [۲۰ و ۱۹]. در میان تمام کاتالیست‌های بررسی شده، کاتالیست‌های کروم بنیان به‌دلیل فعالیت و پایداری بالا به‌عنوان کاتالیست برتر جهت انجام فرآیند هیدروژن‌گیری در حضور دی‌اکسیدکربن مطرح شده‌اند [۲، ۴، ۲۱ و ۲۲]. یکی از راهکارها در راستای سنتز نانو کاتالیست‌های موفق برای این فرآیند می‌تواند استفاده از پایه‌های ترکیبی به‌دلیل بهبود رفتار دوگانه اسیدی-بازی و نیز خواص ساختاری از

استفاده شده است که به همان صورت خریداری شده و بدون هیچ‌گونه تغییری در سنتز مورد استفاده قرار گرفتند. روش سنتز نانوکاتالیست

آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، ابتدا پایه ترکیبی $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ با درصد وزنی ۲۵٪ زیرکونیا و ۷۵٪ تیتانیا به روش هم‌رسوبی سنتز شد.

در شکل ۱ مراحل سنتز نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$



شکل ۱ نمودار جریان مراحل سنتز نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$

درآید. سپس این مخلوط در قالب‌های استوانه‌ای شکل به ارتفاع ۲ و قطر ۱ mm شکل‌دهی شدند.

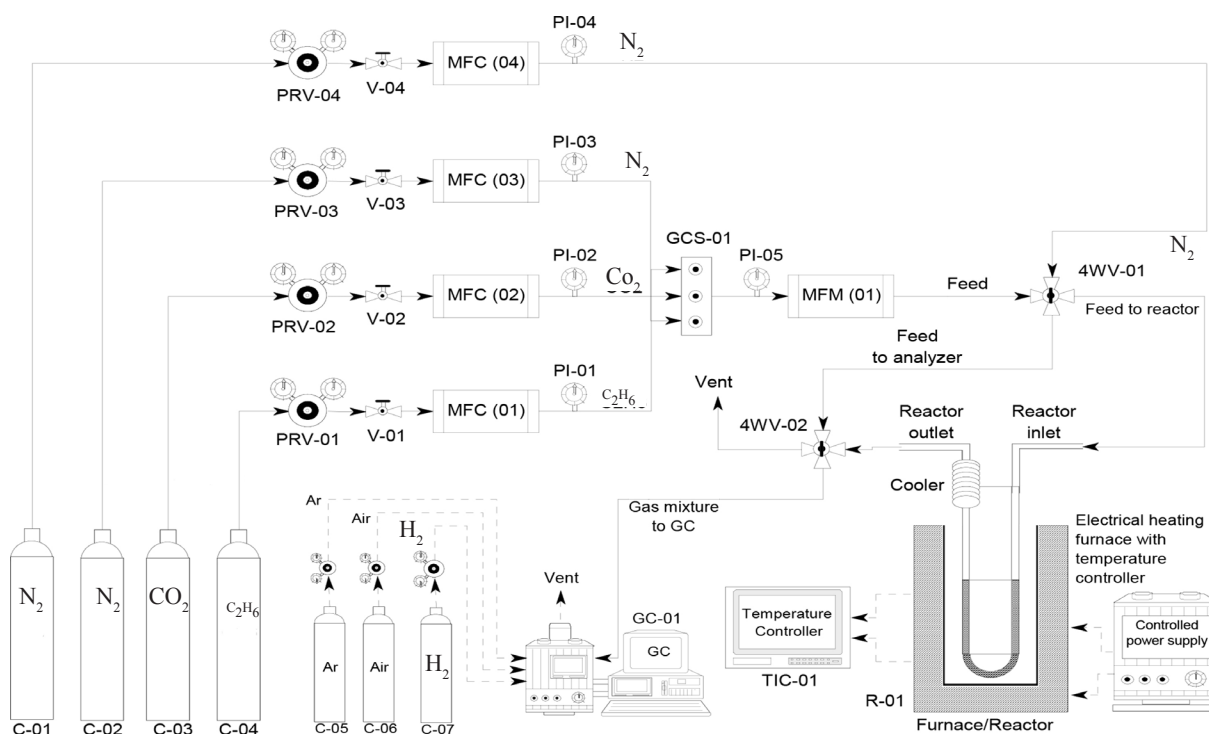
روش‌های تعیین خصوصیات نانوکاتالیست

به منظور مطالعه ساختار کریستالی از دستگاه Siemens Diffractometer D5000 و در بازه ۱۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد. جهت بررسی مورفولوژی و سایز ذرات، دستگاه HITACHI S-4160 به کار گرفته شد. برای آنالیز شیمیایی و توزیع ذرات کاتالیست‌های سنتزی از آنالیز EDX و دستگاه VEGA\TESCAN, BSE DETECTOR استفاده گردید. جهت آگاهی از گروه‌های عاملی مختلف، دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز UNICAM 4600 در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، سطح ویژه نمونه‌های سنتزی با استفاده از آنالیز BET Quantachorom CHEMBET-2000 به وسیله دستگاه به دست آمد.

روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست

سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسیدکربن همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، به سه بخش تنظیم جریان قبل از واکنش، مجموعه راکتوری و سیستم آنالیز گازی قابل تفکیک می‌باشد. خوراک لازم برای واکنش که حاوی مخلوطی از نیتروژن، اتان و دی‌اکسیدکربن می‌باشد، از سه سیلندر C_2H_6 ، N_2 و CO_2 تأمین شد. جریان‌های گازی مختلف پس از عبور از سیستم کنترل‌کننده جریان (MFC) مربوطه با یکدیگر ترکیب شده و در نهایت، خوراک گازی با درصد حجمی $\text{C}_2\text{H}_6:\text{CO}_2:\text{N}_2=10:50:40$ و دبی کل جریان $75 \text{ cm}^3/\text{min}$ حاصل می‌شود که پس از پیمودن مسافتی وارد راکتور می‌شود. قبل از انجام هر آزمایش، جهت اطمینان از نسبت خوراک، میزان اتان و دی‌اکسیدکربن با استفاده از دستگاه آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC) ساخت شرکت طیف گستر اندازه‌گیری شد.

در این روش، مقادیر مورد نیاز از زیرکونیل نیترات آبدار و تیتانیوم کلراید به‌طور مجزا در آب دی‌یونیزه حل و در ادامه با هم مخلوط شدند. سپس محلول آمونیاک به تدریج (قطره قطره) تحت اختلاط شدید و در دمای 40°C به مخلوط اضافه شد تا pH محلول به ۸ برسد. ژل به‌دست آمده به مدت ۱ hr در همان شرایط تحت اختلاط قرار گرفت تا کاملاً همگن شود. در ادامه، اختلاط متوقف و ژل حاصل داخل اتوکلاو قرار گرفت و عملیات هیدروترمال به مدت ۱۲ hr در دمای 110°C صورت گرفت که در واقع همان مرحله پیرسازی می‌باشد. پس از اتمام عملیات هیدروترمال، رسوبات بدست آمده فیلتر شد و با آب دی‌یونیزه چندین بار مورد شستشو قرار گرفت تا عاری از هرگونه ناخالصی و یون‌های Cl^- گردد. رسوبات سفید حاصل به مدت ۱۲ hr در دمای 110°C در آون خشک و سپس به مدت ۵ hr در دمای 600°C در کوره کلسینه شد. سپس بر روی پایه ترکیبی سنتز شده، ۵٪ وزنی Cr_2O_3 و ۳٪ وزنی K_2O به روش تلقیح متوالی نشانده شد. بدین ترتیب که ابتدا به میزان مورد نظر از کروم نیترات در مقداری آب دی‌یونیزه حل شد و به مدت نیم ساعت در دمای 50°C تحت اختلاط قرار گرفت. سپس مقدار مورد نیاز از پایه سنتز شده را به محلول اضافه و به مدت ۱ hr تحت همان شرایط قرار داده شد. پس از تلقیح، کاتالیست سنتزی به مدت ۱۲ hr در دمای 110°C در آون خشک و به مدت ۵ hr در دمای 600°C در کوره کلسینه شد. در نهایت نیز ۳٪ وزنی K_2O به همان روش با استفاده از پیش ماده پتاسیم کربنات بر روی کاتالیست $\text{Cr/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ نشانده و مراحل خشک کردن و کلسیناسیون به همان روش قبلی تکرار شد. برای شکل‌دهی نمونه‌ها، از ترکیب ۲٪ وزنی بنتونیت جهت استحکام نمونه‌ها به همراه ۹۸٪ وزنی پودر کاتالیست سنتزی استفاده شده است. مقدار بسیار اندکی از آب دی‌یونیزه به این مخلوط اضافه شد تا به حالت خمیری شکل



شکل ۲ سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ جهت استفاده در تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسیدکربن.

$$X_{C_2H_4} \% = 100 \times \frac{(F_{C_2H_4})_{in} - (F_{C_2H_4})_{out}}{(F_{C_2H_4})_{in}} \quad (1)$$

$$S_{CH_4} \% = 100 \times \frac{\Psi F_{C_2H_4}}{(F_{CH_4} + \Psi F_{C_2H_4})} \quad (2)$$

$$Y_{C_2H_4} \% = 100 \times \frac{F_{C_2H_4}}{(F_{C_2H_4})_{in}} \quad (3)$$

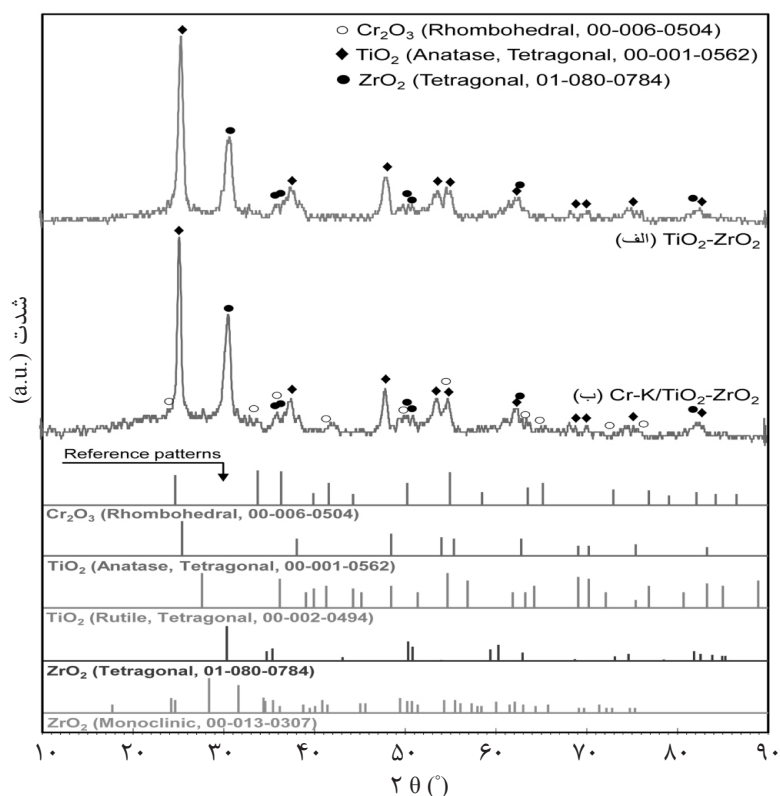
نتایج و بحث

تعیین خصوصیات نانوکاتالیست سنتزی

آنالیز XRD

شکل ۳ نتایج حاصل از آنالیز XRD پایه TiO₂-ZrO₂ (الف) و نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ (ب) را نشان می‌دهد. با مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های سنتزی با الگوهای XRD استاندارد می‌توان مشاهده کرد که فازهای اکسید فلزی مربوطه به درستی شکل گرفته‌اند. در هر دو نمونه پیک‌های شاخص مشاهده شده به ترتیب حاکی از تشکیل فاز تتراگونال ZrO₂ (JCPDS: 01-080-0784) و فاز آنتاز TiO₂ (JCPDS: 00-001-0562) در ساختار نانوکاتالیست‌های سنتزی می‌باشد.

برای ارزیابی عملکرد نمونه‌ها از راکتور U شکل از جنس کوارتز قرار گرفته در یک کوره الکتریکی جهت تأمین گرمای واکنش استفاده گردید و مقدار ۰/۵ gr از نمونه در داخل راکتور قرار گرفت. آزمون‌های فعالیت در محدوده دمایی ۵۵۰ تا ۷۰۰ °C و در فشار اتمسفری انجام گردید و آزمون پایداری از نانوکاتالیست‌های سنتزی در دمای ۷۰۰ °C و در همان نسبت خوراک و جریان دبی کل به مدت ۶۰۰ min به عمل آمد. غلظت خوراک و محصولات حاصل شده به صورت On-line توسط دستگاه GC مجهز به آشکارساز شعله یونی (FID) و با استفاده از ستون Carboxen™ 1000 اندازه‌گیری گردید. محصولات اصلی مشاهده شده توسط GC، اتان، اتیلن، دی‌اکسیدکربن، منوکسیدکربن و مقدار ناچیزی از متان بودند. جهت محاسبه تبدیل اتان (X_{C₂H₆})، انتخاب‌پذیری اتیلن (S_{C₂H₄}) و راندمان تولید اتیلن (Y_{C₂H₄})، از روابط زیر استفاده گردید، به طوری که ابتدا سطح‌های مربوطه اندازه‌گیری و سپس کالیبره شد.



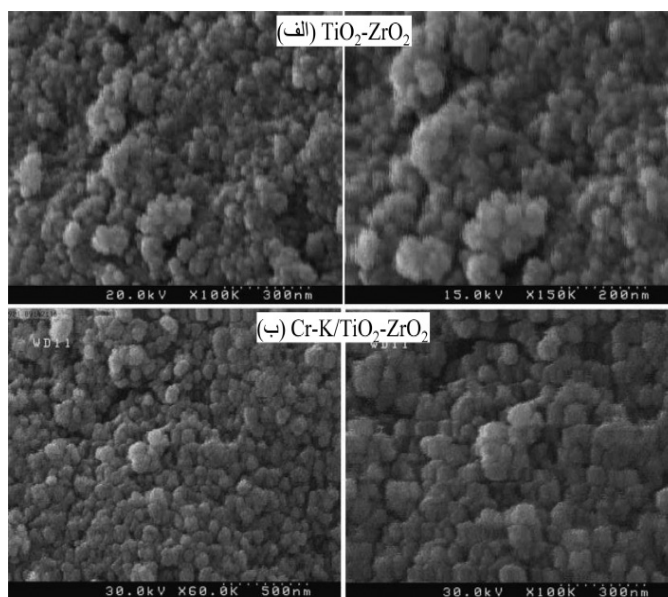
شکل ۳ آنالیز XRD پایه $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ و نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

کلوخه‌های کروی شکل کوچک در ابعاد نانومتری تشکیل شده است که انتظار می‌رود که در اثر جذب راحت‌تر واکنش‌دهنده‌ها بر روی سطح این نانوکاتالیست واکنش به سرعت انجام پذیرد. بنابراین، روش هم‌رسوبی در سنتز پایه کاتالیست‌ها در دستیابی به ذرات نانوکاتالیست کاملاً یکنواخت و به‌خوبی توزیع یافته روشی مؤثر بوده و توزیع یکنواختی از فاز فعال را در سطح پایه کاتالیست ایجاد می‌کند که منجر به عملکرد کاتالیستی بهتری خواهد شد. در شکل ۵ آنالیز توزیع اندازه ذرات سطح نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ با استفاده از نرم‌افزار Image-J تخمین زده شده است [۳۲]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کوچک‌ترین و بزرگ‌ترین اندازه ذرات سطح این نانوکاتالیست به ترتیب $42/1$ nm و $148/7$ nm بوده و متوسط اندازه ذرات آن $73/4$ nm می‌باشد. بنابراین، در نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ بیشترین سهم توزیع اندازه ذره در محدوده $50\text{-}75$ nm قرار گرفته است.

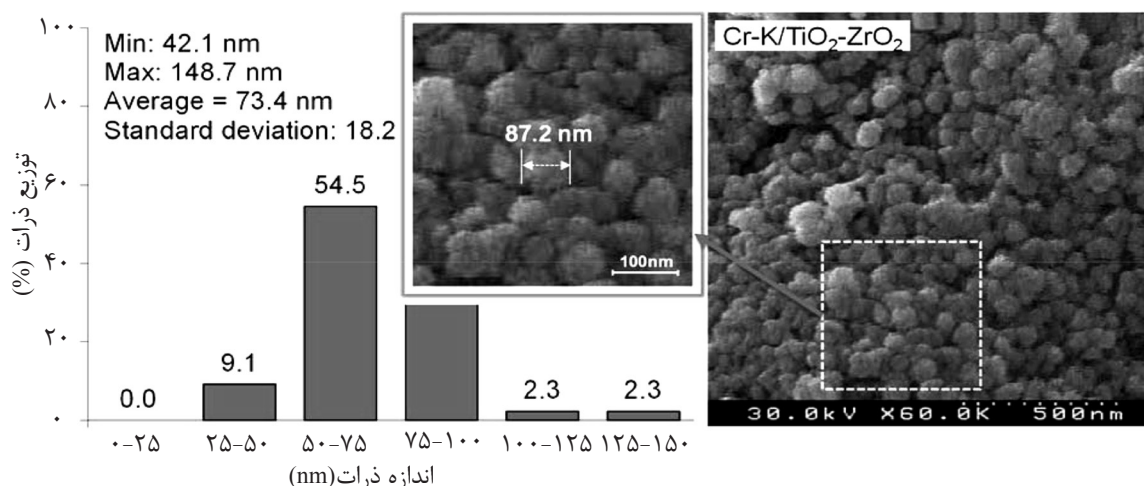
در شکل ۳ پیک‌های بسیار ضعیفی از فاز فعال Cr_2O_3 در فاز رومبوهدرال (JCPDS:00-006-0504) دیده می‌شود که می‌تواند توزیع بسیار خوب گونه‌های Cr_2O_3 در سطح پایه و یا بلورینگی کم آن دلیل این امر باشد. از طرفی، با دقت بیشتر در الگوهای XRD مشاهده می‌شود که پیک شاخصی از اکسید پتاسیم در الگوهای به‌دست آمده دیده نمی‌شود که می‌تواند به علت مقدار کم آن و یا پراکندگی بالای آن باشد که این فرضیه‌ها با نتایج حاصل از آنالیزهای BET و EDX قابل اثبات می‌باشد.

آنالیز FESEM

تصاویر FESEM پایه ترکیبی $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ و نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ در شکل ۴ نشان داده شده است. این تصاویر در سه مقیاس 300 ، 200 و 500 nm بزرگ‌نمایی شده‌اند. نگاه کلی به اشکال بیانگر این موضوع است که در نمونه‌های سنتزی مورفولوژی سطح کاملاً یکنواخت است و از



شکل ۴ الف آنالیز FESEM پایه TiO_2-ZrO_2 و ب نانوکاتالیست $Cr-K/TiO_2-ZrO_2$



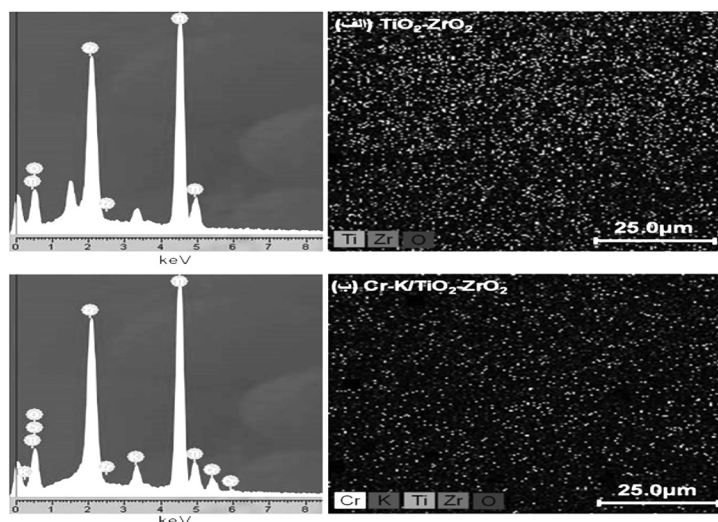
شکل ۵ آنالیز توزیع اندازه ذرات نانوکاتالیست $Cr-K/TiO_2-ZrO_2$

آنالیز سطح ویژه BET

برای تعیین خصوصیات فیزیکی همچون سطح ویژه کاتالیست‌های سنتزی می‌توان از آنالیز BET استفاده کرد. پایه ترکیبی TiO_2-ZrO_2 دارای سطح ویژه بالای $166 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد که با افزودن ۵٪ وزنی Cr_2O_3 و ۳٪ وزنی K_2O (نمونه $Cr-K/TiO_2-ZrO_2$) سطح به $97/6 \text{ m}^2/\text{g}$ کاهش یافته است که این مشاهده به دلیل انسداد حفرات پایه و کاهش سطح در اثر ورود فاز فعال و تقویت‌کننده می‌باشد.

آنالیز EDX

نتایج حاصل از آنالیز EDX جهت تعیین اجزای تشکیل‌دهنده سطح و نحوه توزیع آن‌ها در سطح کاتالیست‌های سنتزی در شکل ۶ آورده شده است. مطابق با آنالیز EDX می‌توان ادعا کرد تمامی مواد استفاده شده در مرحله سنتز کاتالیست و به‌ویژه کروم و پتاسیم کاملاً در ساختار کاتالیستی وجود دارد و به‌خوبی در سطح پایه TiO_2-ZrO_2 توزیع شده‌اند و هیچ‌گونه تفجوشی در سطح نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود.



شکل ۶ آنالیز EDX پایه الف- $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ و ب- نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

می‌تواند مربوط به گونه کرومات پتاسیم تشکیل شده در این نمونه باشد [۴۰].

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ در تبدیل اتان به اتیلن

عملکرد نمونه‌های سنتز شده در بازه دمایی $550\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ و با گام افزایشی $50\text{ }^\circ\text{C}$ و فشار اتمسفریک و با درصد حجمی ثابتی از خوراک ($\text{C}_2\text{H}_6:\text{CO}_2:\text{N}_2=10:50:40$) و نیز دبی جریان کل $75\text{ cm}^3/\text{min}$ ($\text{GHSV}=9000\text{ h}^{-1}$) در یک راکتور U شکل بستر ثابت با مقیاس آزمایشگاهی براساس میزان تبدیل خوراک و نیز بازده تولید و انتخاب‌پذیری اتیلن مورد ارزیابی قرار گرفته است. جهت بررسی سهم واکنش‌های همگن و فاز گازی در واکنش‌های هتروژن از آزمون Blank استفاده شده است به این صورت که چیپس‌های کوارتز در ابعاد کاتالیست‌های شکل‌دهی شده و تحت شرایط یکسان در دماهای مختلف مورد آنالیز قرار گرفته است.

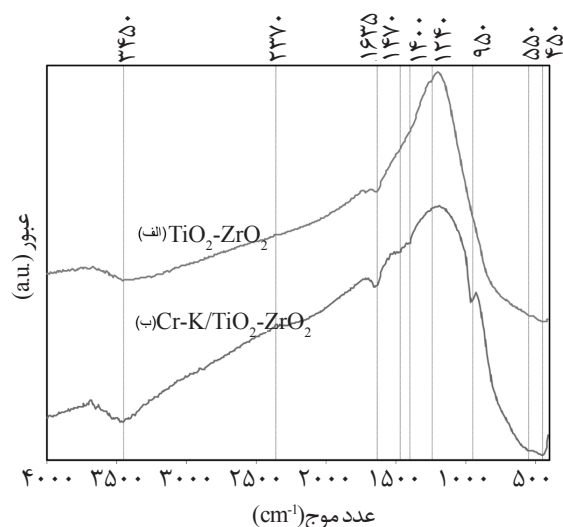
ارزیابی تبدیل اتان به اتیلن روی نانوکاتالیست سنتزی

در شکل ۸ درصد‌های تبدیل اتان در دماهای مختلف برای نمونه‌های سنتز شده آورده شده است. با افزایش دمای واکنش، به دلیل گرماگیر بودن شدید واکنش اصلی هیدروژن‌گیری اتان به اتیلن و همچنین، عکس واکنش گاز-آب و نیز انجام واکنش‌های جانبی نظیر کراکینگ و اکسیداسیون کامل، تبدیل اتان افزایش یافته است.

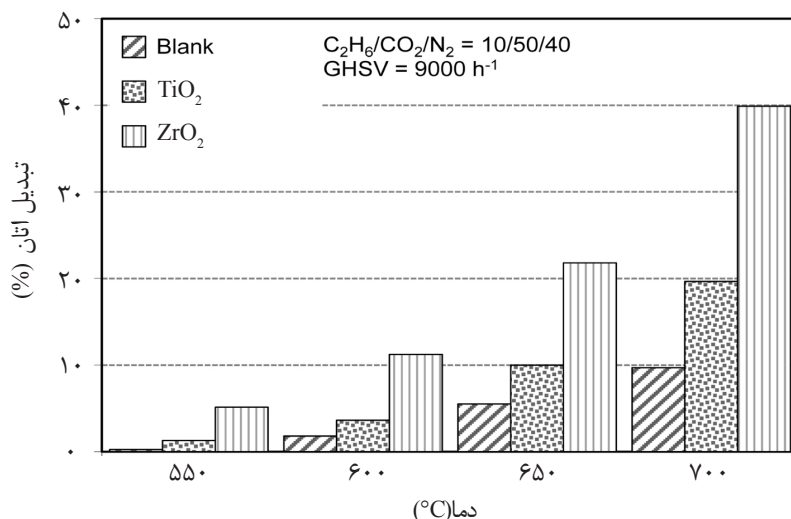
البته سطح ویژه بالای پایه‌های ترکیبی به ساختار متخلخل اکسیدهای شکل گرفته در روش سنتز هم‌رسوبی بر می‌گردد که با نتایج سایر تحقیقات همخوانی دارد [۲۹ و ۳۰]. این مشاهده در سازگاری کامل با نتایج آنالیز FESEM که در بخش قبل به آن اشاره شده است می‌باشد که با کاهش اندازه ذرات، سطح ویژه افزایش می‌یابد.

آنالیز FTIR

طیف FTIR نمونه‌های سنتز شده در محدوده عدد موج $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ در شکل ۷ آورده شده است. برای هر دو نمونه، پیک‌هایی در موقعیت‌های 1635 ، 1400 و 3450 cm^{-1} وجود دارد که به وجود آب جذب شده در ساختار این نمونه‌ها دلالت می‌کند [۳۳-۳۵]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های مربوط به گروه OH در نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ شدیدتر می‌باشد. پیک واقع در موقعیت 2370 cm^{-1} به حالت کششی گروه C-H هیدروکربن‌های اتمسفریک و یا CO_2 اتمسفری، بر روی سطح نانوکاتالیست مرتبط می‌باشد که تمایل اندک آن‌ها برای جذب آلاینده‌های هیدروکربنی ناشی از محیط اتمسفر رانشان می‌دهد [۳۶-۳۸]. پیک‌هایی در محدوده $440\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند فلز-اکسیژن می‌باشد که این فلز می‌تواند Cr ، Ti ، Zr و یا K باشد [۳۹]. همچنین، پیک جذبی مشاهده شده در عدد موج 950 cm^{-1} در نمونه $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$



شکل ۷ آنالیز FTIR پایه $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ و نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$



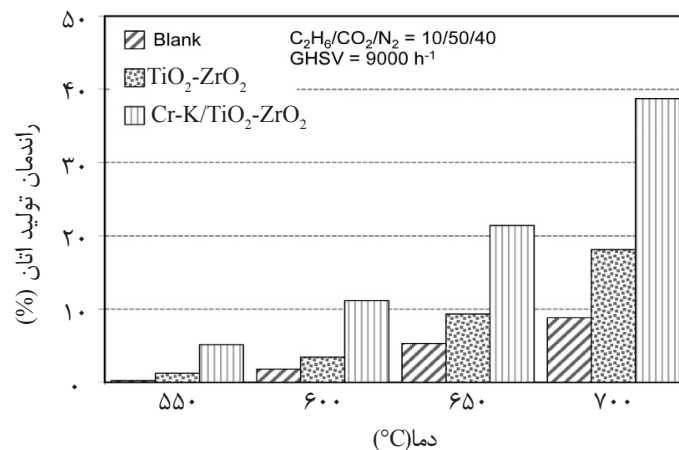
شکل ۸ ارزیابی تبدیل اتان به اتیلن روی نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$

این فعالیت کاتالیستی بالا می‌تواند به دلیل خواص منحصر به فرد نانوکاتالیست $\text{Cr-K/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ از قبیل سطح ویژه بالا و توزیع یکنواخت ذرات فاز کروم و پتاسیم و در کل، خواص سطحی مناسب نانوکاتالیست سنتزی باشد.

ارزیابی راندمان تولید اتیلن روی نانوکاتالیست سنتزی

در شکل ۹ راندمان تولید اتیلن در دماهای $550\text{-}700^\circ\text{C}$ بر روی نمونه‌های سنتز شده آورده شده است. کاتالیستی دارای راندمان بالایی در یک فرآیند می‌باشد که هم انتخاب‌پذیری بالایی نسبت به محصول مطلوب و هم تبدیل بالایی از خوراک را طی فرآیند داشته باشد.

نتایج حاصل از آزمون Blank حاکی از این است که تکه‌های کوارتز فعالیت اندکی را در دماهای پایین‌تر از 650°C نشان می‌دهند و تبدیل اتان تقریباً ۱۰٪ در دمای 700°C نشان‌دهنده سهم ناچیز واکنش‌های همگن و تکه‌های کوارتز در این فرآیند تا این دما می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن K_2O و Cr_2O_3 به ترتیب به‌عنوان فاز فعال و تقویت‌کننده بر روی پایه ترکیبی $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ تبدیل اتان به‌طور قابل توجهی در همه دماها افزایش یافته است (مخصوصاً افزایش درصد تبدیل اتان تقریباً از ۲۰٪ به ۴۰٪ در دمای 700°C) که احتمالاً به دلیل خواص ردوکس کروم می‌باشد.



شکل ۹ ارزیابی راندمان تولید اتیلن روی نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂.

درصد تبدیل اتان تقریباً ۲۲٪ و راندمان تولید اتیلن تقریباً ۲۱٪ در همان دما حاصل شده است. همچنین، در حضور کاتالیست Cr₂O₃/Al₂O₃-ZrO₂ به درصد تبدیل اتان ۳۶٪ و راندمان تولید اتیلن تقریباً ۲۰٪ در دمای ۶۵۰°C دست یافته‌اند. نکته قابل توجه در این تحقیق انتخاب‌پذیری تقریباً ۵۶٪ در دمای ۶۵۰°C نسبت به اتیلن می‌باشد که در این پژوهش، با استفاده از نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ انتخاب‌پذیری تقریباً ۹۸٪ نسبت به اتیلن در همان دما به دست آمده است.

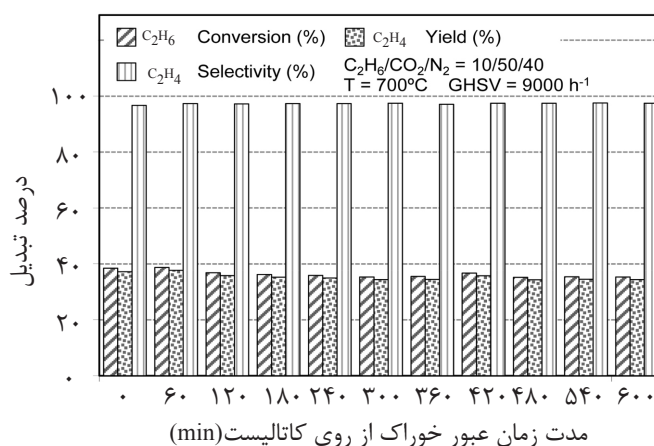
ارزیابی پایداری نانوکاتالیست سنتزی در تبدیل اتان به اتیلن

فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ در طول ۶۰۰ min از زمان و در دمای واکنش ۷۰۰°C انجام شده و نتایج آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ بسیار پایدار بوده و تقریباً بدون کم‌ترین غیرفعال شدن در تبدیل اتان و بازده تولید اتیلن فعالیت خود را انجام داده است. حضور زیرکونیا در پایه این کاتالیست نقش مهمی در پایداری و فعالیت کاتالیستی این نانوکاتالیست ایفا می‌کند. از طرفی، افزودن تقویت‌کننده K₂O باعث جلوگیری از واکنش‌های جانبی از قبیل کراکینگ و تشکیل کک گردیده و باعث پایداری این نانوکاتالیست شده است.

همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش دما راندمان تولید اتیلن افزایش می‌یابد و نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ دارای راندمان اتیلن بالایی در همه دماها می‌باشد. بهترین راندمان تولید اتیلن این نانوکاتالیست، راندمان تقریباً ۳۹٪ در دمای ۷۰۰°C است که فعالیت بالای این کاتالیست را می‌توان به مورفولوژی مناسب و سطح ویژه بالا و توزیع مناسب فاز فعال کروم بر سطح این کاتالیست نسبت داد. از طرفی، انتخاب‌پذیری اتیلن بالای آن نیز به دلیل حضور تقویت‌کننده بازی K₂O می‌باشد، زیرا K₂O به شدت بازی است و با اشغال سایت‌های اسیدی قوی پایه که منجر به انجام واکنش‌های کراکینگ و اکسیداسیون کامل می‌شوند انتخاب‌پذیری را افزایش داده و از احیای کامل فاز فعال کروم جلوگیری می‌کند که در مجموع، راندمان تولید اتیلن بالایی را برای این نانوکاتالیست رقم زده است. در جدول ۱ نتایج برخی از تحقیقات انجام گرفته در فرآیند تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسیدکربن آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در حضور کاتالیست Cr₂O₃/TiO₂ به درصد تبدیل اتان ۵/۹٪ و راندمان تولید اتیلن ۵/۸٪ در دمای ۶۵۰°C دست یافته‌اند. اما در این تحقیق، با به کارگیری پایه ترکیبی ۷۵٪ وزنی تیتانیا و ۲۵٪ درصد وزنی زیرکونیا و افزودن مقادیر اندکی از Cr₂O₃ و K₂O به عنوان فاز فعال و تقویت‌کننده،

جدول ۱ نتایج برخی از پژوهش‌های مشابه در فرآیند تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسیدکربن.

مرجع	بازده اتیلن (%)	انتخاب‌پذیری اتیلن (%)	تبدیل اتان (%)	GHSV (cm ³ /g _{cat} .h)	نسبت خوراک	دما (°C)	کاتالیست
[۴۱]	۵/۸	۹۷/۱	۵/۹	۳۶۰۰	C ₂ H ₆ /CO ₂ :5/1	۶۵۰	Cr ₂ O ₃ /TiO ₂
[۴۱]	۱۸/۵	۹۶/۵	۱۹/۲	۳۶۰۰	C ₂ H ₆ /CO ₂ :5/1	۶۵۰	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
[۱۴]	۲۹/۶۰	۹۶/۵	۳۰/۷	۹۶۰۰	C ₂ H ₆ /CO ₂ :7/1	۷۰۰	Cr/SiO ₂
[۴]	۲۰/۲۰	۵۶/۲	۳۶/۰	۱۸۰۰	C ₂ H ₆ /CO ₂ :1/1	۶۵۰	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ -ZrO ₂



شکل ۱۰ ارزیابی پایداری نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ در تبدیل اتان به اتیلن.

فاز فعال Cr₂O₃ و انتخاب‌پذیری بالای اتیلن و پایداری مناسب آن به نقش بازدارنده K₂O از انجام واکنش‌های جانبی از قبیل کراکینگ و تشکیل کک بستگی دارد. این فرآیند در حضور نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ به راندمان تولید اتیلن بالایی (تقریباً ۳۹٪ در دمای ۷۰۰°C) رسیده است که می‌تواند به دلیل خواص منحصر به فرد این نانوکاتالیست از قبیل سطح ویژه بالا و مورفولوژی یکنواخت و توزیع مناسب ذرات فاز کروم و پتاسیم و در کل، خواص سطحی مناسب نانوکاتالیست سنتزی باشد.

تشکر و قدردانی

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

روش هم‌رسوبی به کار گرفته شده در سنتز پایه ترکیبی نیز به دلیل ایجاد خواص کاتالیستی بسیار مناسب از قبیل تولید اندازه ذرات کوچک و توزیع یکنواخت آن‌ها و برقراری برهم‌کنش قوی بین فاز فعال و پایه کاتالیست به پایداری این نانوکاتالیست کمک شایانی کرده است.

نتیجه‌گیری

این مطالعه، اثر افزودن Cr₂O₃ و K₂O را در ارتقاء فعالیت کاتالیستی و افزایش انتخاب‌پذیری اتیلن و پایداری نانوکاتالیست Cr-K/TiO₂-ZrO₂ در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسیدکربن مورد بررسی قرار داده است. ضمن این که این پایه ترکیبی نیز برای اولین بار در این فرآیند مورد آزمایش قرار گرفت. فعالیت کاتالیستی بالای این نانوکاتالیست به شدت به خواص ردوکس

مراجع

- [1]. Chen M., Xu J., Cao Y., He H.Y., Fan K. N. and Zhuang J. H., "Dehydrogenation of propane over $In_2O_3-Al_2O_3$ mixed oxide in the presence of carbon dioxide," *Journal of Catalysis*, Vol. 272, No. 1, pp. 101-108, 2010.
- [2]. Wang S. Zhu Z. H., "Catalytic conversion of alkanes to olefins by carbon dioxide oxidative dehydrogenation-a review," *Energy & Fuels*, Vol. 18, No. 4, pp. 1126-1139, 2004.
- [3]. Wang S., Murata K., Hayakawa T., Hamakawa S. and Suzuki K., "Selective oxidation of ethane and propane over sulfated zirconia-supported nickel oxide catalysts," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 76, No. 3, pp. 265-272, 2001.
- [4]. Ramesh Y., Thirumala Bai P., Hari Babu B., Lingaiah N., Rama Rao K.S. and Prasad P. S. S., "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on $Cr_2O_3/Al_2O_3-ZrO_2$ catalysts: The influence of oxidizing agent on ethylene selectivity," *Applied Petrochemical Research*, Vol. 4, No. 3, pp. 247-252, 2014.
- [5]. Martínez-Huerta M. V., Gao X., Tian H., Wachs I. E., Fierro J. L. G. and Bañares M. A., "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity," *Catalysis Today*, Vol. 118, No. 3-4, pp. 279-287, 2006.
- [6]. Nakagawa K., Okamura M., Ikenaga N., Suzuki T. and Kobayashi T., "Dehydrogenation of ethane over gallium oxide in the presence of carbon dioxide," *Chemical Communications*, No. 9, pp. 1025-1026, 1998.
- [7]. Choudhary V. R. and Mulla S. A. R., "Coupling of thermal cracking with noncatalytic oxidative conversion of Ethane to Ethylene," *AIChE Journal*, Vol. 43, No. 6, pp. 1545-1550, 1997.
- [8]. Nakagawa K., Kajita C., Ide Y., Okamura M., Kato S., Kasuya H., Ikenaga N.o., Kobayashi T. and Suzuki T., "Promoting effect of carbon dioxide on the dehydrogenation and aromatization of ethane over gallium-loaded catalysts," *Catalysis Letters*, Vol. 64, No. 2-4, pp. 215-221, 2000.
- [9]. Xu L., Liu J., Yang H., Xu Y., Wang Q. and Lin L., "Regeneration behaviors of Fe/Si-2 and Fe-Mn/Si-2 catalysts for C_2H_6 dehydrogenation with CO_2 to C_2H_4 ," *Catalysis Letters*, Vol. 62, No. 2-4, pp. 185-189, 1999.
- [10]. Mamedov E. A. and Cortés Corberán V., "Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 127, No. 1-2, pp. 1-40, 1995.
- [11]. Solsona B., Dejoz A., Garcia T., Concepción P., Nieto J. M. L., Vázquez M. I. and Navarro M. T., "Molybdenum-vanadium supported on mesoporous alumina catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane," *Catalysis Today*, Vol. 117, No. 1-3, pp. 228-233, 2006.
- [12]. Zhang X., Liu J., Jing Y. and Xie Y., "Support effects on the catalytic behavior of NiO/Al_2O_3 for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 240, No. 1-2, pp. 143-150, 2003.
- [13]. Shen Z., Liu J., Xu H., Yue Y., Hua W. and Shen W., "Dehydrogenation of ethane to ethylene over a highly efficient $Ga_2O_3/HZSM-5$ catalyst in the presence of CO_2 ," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 356, No. 2, pp. 148-153, 2009.
- [14]. Ge X., Zhu M. and Shen J., "Catalytic performance of silica-supported chromium oxide catalysts in ethane dehydrogenation with carbon dioxide," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 77, No. 1, pp. 103-108, 2002.

- [15]. Wang S., Murata K., Hayakawa T., Hamakawa S., Suzuki K., "Oxidative dehydrogenation of ethane by carbon dioxide over sulfate-modified Cr_2O_3/SiO_2 catalysts," *Catalysis Letters*, Vol. 63, No. 1-2, pp. 59-64, 1999.
- [16]. Ward M.B., Lin M.J., Lunsford J.H., "The oxidative dehydrogenation of ethane by nitrous oxide over molybdenum oxide supported on silica gel," *Journal of Catalysis*, Vol. 50, No. 2, pp. 306-318, 1977.
- [17]. 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_2 as an oxidant," *Catalysis Communications*, Vol. 3, No. 6, pp. 257-262, 2002.
- [18]. Valenzuela R.X., Bueno G., Cortés Corberán V., Xu Y., Chen C., "Selective oxidehydrogenation of ethane with CO_2 over CeO_2 -based catalysts," *Catalysis Today*, Vol. 61, No. 1-4, pp. 43-48, 2000.
- [19]. Michorczyk P., Ogonowski J., Zeńczak K., "Activity of chromium oxide deposited on different silica supports in the dehydrogenation of propane with CO_2 - A comparative study," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 349, No. 1-2, pp. 1-12, 2011.
- [20]. Takahara I., Chang W.C., Mimura N., Saito M., "Promoting effects of CO_2 on dehydrogenation of propane over a SiO_2 -supported Cr_2O_3 catalyst," *Catalysis Today*, Vol. 45, No. 1-4, pp. 55-59, 1998.
- [21]. Deng S., Li S., Li H., Zhang Y., "Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene with CO_2 over Fe-Cr/ ZrO_2 Catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, No. 16, pp. 7561-7566, 2009.
- [22]. Deng S., Li H., Li S., Zhang Y., "Activity and characterization of modified Cr_2O_3/ZrO_2 nano-composite catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with CO_2 ," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 268, No. 1-2, pp. 169-175, 2007.
- [23]. Raju G., Reddy B.M., Abhishek B., Mo Y.-H., Park S.-E., "Synthesis of C_4 olefins from n-butane over a novel VOx/SnO_2-ZrO_2 catalyst using CO_2 as soft oxidant," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 423-424, pp. 168-175, 2012.
- [24]. Raju G., Reddy B.M., Park S.-E., " CO_2 promoted oxidative dehydrogenation of n-butane over VOx/MO_2-ZrO_2 ($M = Ce$ or Ti) catalysts," *Journal of CO_2 Utilization*, Vol. 5, pp. 41-46, 2014.
- [25]. Zhang Y., Zhu X., Shen K., Xu H., Sun K., Zhou C., "Influence of ceria modification on the properties of TiO_2-ZrO_2 supported V_2O_5 catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3 ," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 376, No. 1, pp. 233-238, 2012.
- [26]. Raju G., Reddy B.M., Park S.E., "Utilization of carbon dioxide in oxidative dehydrogenation reactions," *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 51A, pp. 1315-1324, 2012.
- [27]. Li K.-T., Wang C.-K., Wang I., Wang C.-M., "Esterification of lactic acid over TiO_2-ZrO_2 catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 392, No. 1-2, pp. 180-183, 2011.
- [28]. Rao K.N., Reddy B.M., Park S.-E., "Novel CeO_2 promoted TiO_2-ZrO_2 nano-oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of p-diethylbenzene utilizing CO_2 as soft oxidant," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 100, No. 3-4, pp. 472-480, 2010.
- [29]. Reddy B.M., Lee S.-C., Han D.-S., Park S.-E., "Utilization of carbon dioxide as soft oxidant for oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene over $V_2O_5-CeO_2/TiO_2-ZrO_2$ catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 87, No. 3-4, pp. 230-238, 2009.

- [30]. Burri D. R., Choi K. M., Han S. C., Burri A. and Park S. E., "Selective conversion of ethylbenzene into styrene over K_2O/TiO_2-ZrO_2 catalysts: unified effects of K_2O and CO_2 ," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 269, No. 1-2, pp. 58-63, 2007.
- [31]. Wang S., Murata K., Hayakawa T., Hamakawa S. and Suzuki K., "Effect of promoters on catalytic performance of Cr/SiO_2 catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide," Catalysis Letters, Vol. 73, No. 2-4, pp. 107-111, 2001.
- [32]. Abramoff M. D., Magalhaes P. J. and Ram S. J., "Image processing with image," Biophotonics International, Vol. 11, No. 7, pp. 36-42, 2004.
- [33]. Aghamohammadi S., Haghghi M. and Karimipour S., "A comparative synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al_2O_3-MgO nanocatalyst via sequential impregnation and Sol-Gel methods used for CO_2 reforming of Methane," Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 13, No. 7, pp. 4872-4882, 2013.
- [34]. Allahyari S., Haghghi M., Ebadi A. and Hosseinzadeh S., "Ultrasound assisted Co-Precipitation of Nanostructured $CuO-ZnO-Al_2O_3$ over HZSM-5: effect of precursor and irradiation power on Nanocatalyst properties and Catalytic performance for direct syngas to DME," Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 21, No. 2, pp. 663-673, 2014.
- [35]. Saedy S., Haghghi M. and Amirhosrow M., "Hydrothermal synthesis and physicochemical characterization of $CuO/ZnO/Al_2O_3$ nanopowder. part I: effect of Crystallization time," Particuology, Vol. 10, No. 6, pp. 729-736, 2012.
- [36]. Estifae P., Haghghi M., Mohammadi N. and Rahmani F., "CO oxidation over sonochemically synthesized $Pd-Cu/Al_2O_3$ nanocatalyst used in hydrogen purification: Effect of Pd loading and ultrasound irradiation time," Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 21, No. 3, pp. 1155-1165, 2014.
- [37]. Khoshbin R. and Haghghi M., "Preparation and Catalytic performance of $CuO-ZnO-Al_2O_3/Clinoptilolite$ Nanocatalyst for single-step Synthesis of Dimethyl ether from Syngas as a Green Fuel," Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 13, No. 7, pp. 4996-5003, 2013.
- [38]. Aghamohammadi S., Haghghi M. and Charghand M., "Methanol conversion to light olefins over nanostructured $CeAPSO-34$ catalyst: Thermodynamic analysis of overall reactions and effect of template type on catalytic properties and performance," Materials Research Bulletin, Vol. 50, pp. 462-475, 2014.
- [39]. Wang W., Yang Y., Luo H., Hu T., Wang F. and Liu W., "Ultrasound-assisted preparation of titania-alumina support with high surface area and large pore diameter by modified precipitation method," Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, No. 7, pp. 3430-3434, 2011.
- [40]. Miller F. A. and Wilkins C. H., "Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions," Analytical Chemistry, Vol. 24, No. 8, pp. 1253-1294, 1952.
- [41]. Wang S., Murata K., Hayakawa T., Hamakawa S. and Suzuki K., "Dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over supported chromium oxide catalysts," Applied Catalysis A: General, Vol. 196, No. 1, pp. 1-8, 2000.