



مطالعه آزمایشگاهی واکنش تبدیل اتیلن به پروپیلن با استفاده از کاتالیست غربال مولکولی و تثبیت کاتالیست اکسید مس بر پایه CUO/ NH₄-ZSM-5

احسان کیانفر

دکتری مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، اراک، ایران

ehsan_kianfar2010@yahoo.com

ارسال: اردیبهشت ۹۷ پذیرش: خرداد ۹۷

چکیده

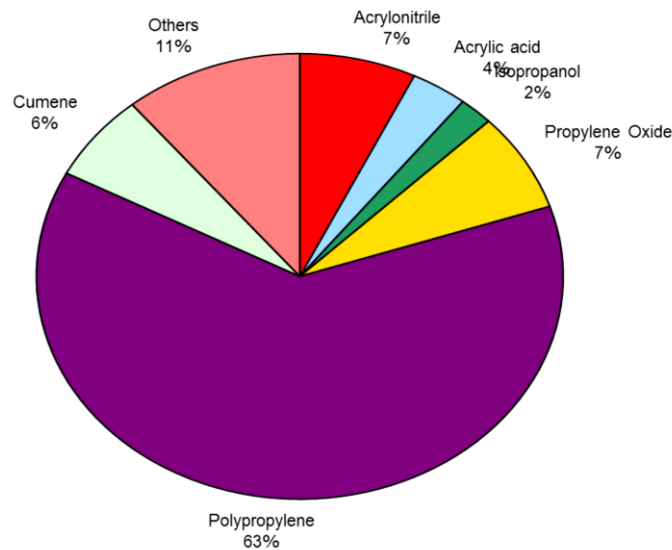
در تحقیق حاضر پایه زئولیتی NH₄-ZSM-5 برای تولید اولفین های سبک در فرآیند تبدیل اتیلن به پروپیلن و همچنین به منظور اصلاح کاتالیست از فلز اکسید مس استفاده شد. برای این منظور پس از بارگذاری فلز اکسید مس به روش تلقیح، مشخصات کاتالیست اصلاح شده به وسیله آنالیزهای XRD، SEM، BET و FT-IR تعیین و مورد بررسی قرار گرفت. فعالیت این کاتالیست در فرایند تبدیل اتیلن به پروپیلن در یک راکتور بستر ثابت تحت شرایط عملیاتی دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد، فشار ۱ اتمسفر، و دبی خوراک ۰/۵ سی سی بر دقیقه از خوراک (اتیلن خالص) ارزیابی شد. نتایج آزمایشات نشان داد برای کاتالیست اصلاح شده گزینش پذیری اتیلن و پروپیلن با افزایش دما سیر صعودی دارد و بیشترین گزینش پذیری در دمای ۴۰۰ °C حاصل شد.

واژه‌های کلیدی: فرایند تبدیل اتیلن به پروپیلن، راکتور بستر ثابت، کاتالیست NH₄-ZSM-5.

۱- مقدمه

اولفین های سبک، اتیلن و پروپیلن، ترکیبات کلیدی در صنایع پتروشیمی هستند که جهت تولید پلیمرها و مواد شیمیایی مختلف مورد استفاده قرار می گیرند. پروپیلن، به عنوان یکی از خوراک های اصلی فرایندهای پتروشیمی، دارای مصارف گسترده ای می باشد. همانطور که در شکل (۱) مشاهده می شود، این ماده ۶۳٪ برای تولید پلی پروپیلن، ۷٪ برای تولید اکریلو نیتریل، ۷٪ برای تولید پروپیلن اکساید، ۶٪ برای تولید کیومن^۱، ۴٪ برای تولید اکریلیک اسید، ۲٪ برای تولید ایزوپروپانول و ۱۱٪ برای تولید سایر محصولات شیمیایی مصرف می شود [۱].

¹ Cumene



شکل ۱- محصولات تولید شده از پروپیلین [۱]

اولفین‌ها را می‌توان از طریق فرآیندهای مختلف و با مواد اولیه متفاوت تولید کرد. نقطه مشترک همه این فرآیندها تولید محصول در دامنه وسیعی از مواد تولید شده و تولید محصولات جانبی می‌باشد. علاوه بر فرآیندهای صنعتی مذکور، تکنولوژی‌های غیرصنعتی دیگری نیز در مراحل مختلف توسعه می‌باشند که از آن جمله می‌توان به زوج شدن اکسایشی متان، هیدروژن زدایی از پروپان برای تولید پروپیلن، کراکینگ اولفین‌های سنگین کم ارزش مانند C_4/C_5 و تبدیل متانول به اولفین‌های سبک، اشاره کرد [۶-۲]. در کشور های مختلف با توجه به دسترسی به منابع مختلف هیدرو کربنی استراتژی‌های مختلفی نیز به منظور تولید اولفین‌ها انتخاب می‌گردد به طوری که بعد از کشف این استراتژی‌ها نسبت تولید پروپیلن به اتیلن در واحدهای کراکینگ با بخار به شدت کاهش پیدا کرده است و این امر سبب شد که بازار تجاری پروپیلن دچار تنگنمایی گردد. هر چند که کراکینگ حرارتی نفتا فرایند اصلی در تولید اولفین‌های سبک مثل پروپیلن می‌باشد تکنولوژی‌های دیگر از قبیل کراکینگ کاتالیستی بستر سیال و کراکینگ حرارتی اتان را می‌توان نام برد که این روش‌ها تحت عنوان روشهایی با بازدهی پایین طبقه بندی می‌شوند [۱۰-۷]. از آنجا که فرآیند کراکینگ بخار در دمای بالا در حدود $800-880^{\circ}C$ انجام می‌شود و تقریباً ۴۰ درصد انرژی کل مصرفی را هر ساله تمامی صنایع پتروشیمی همراه با انتشار مقدار بالایی دی‌اکسید کربن به خود اختصاص می‌دهند. با توسعه تکنیک‌های پیشرفته تر، نه تنها مصرف انرژی را باید به حداقل رساند بلکه بایستی انتشار این گاز را هم کاهش داد که این امر می‌تواند یک مسئله مهم برای حفظ محیط زیست باشد [۱۷-۱۱]. در این تحقیق، کاتالیست زئولیت با فلز اکسید مس به روش تلقیح اصلاح و عملکرد آن در فرایند تولید پروپیلن از اتیلن در یک راکتور بستر ثابت کاتالیستی ارزیابی می‌شود.

۱- مایا و همکاران اصلاح $ZSM-5$ با نیکل را به منظور تولید اولفین‌های سبک با استفاده از ایزو و نرمال بوتان بررسی کردند. نیکل (بین ۰.۴ تا ۶ درصد وزنی) به دو روش تلقیح خشک و تبادل یونی به زئولیت $HZSM-5$ اضافه شد. هر دو روش تاثیرات قابل توجهی بر روی گزینش پذیری اتیلن و توانایی شکست ایزوبوتان گذاشتند. برای $Ni/ZSM-5$ با ۱ درصد نیکل توانایی شکست کاتالیست دو برابر شد. آنها گزارش دادند که در واکنش ایزوبوتان، اتیلن جزء محصولات اولیه نیست بلکه عمدتاً اولفین‌های سنگین تر (عمدتاً بوتن) بر

روی سایت های نیکل تشکیل می شوند، سپس این مولکول های سنگین تر به اتیلن تجزیه می شوند [۲۰]. هم چنین مجاورت بین سایت های اسیدی و سایت های نیکل به طور وسیعی توانایی شکست و گزینش پذیری اتیلن را افزایش می داد [۷].

۲- واکوی و همکاران [۲۱] اثر افزایش عناصر خاکی کمیاب را بر عملکرد HZSM-5 در شکست کاتالیستی نرمال بوتان بررسی کردند. آنها گزارش کردند که اصلاح HZSM-5 با عناصر خاکی کمیاب تشکیل آروماتیک ها مثل BTX را متوقف و در نتیجه گزینش پذیری اولفین های سبک مثل اتیلن و پروپیلن را بهبود می بخشد. نتایج آن ها نشان داد که سایت های فعال به وسیله این عناصر بر سطح زئولیت به وجود می آیند در حالی که مشخصات اسیدی زئولیت تغییر خاصی نمی کند. جلوگیری از جذب اولفین ها به وسیله اکسید این عناصر از دلایل اصلی کاهش تشکیل آروماتیک ها می باشد. اکسید این فلزات در سطح زئولیت ته نشین شده و از جذب مجدد اولفین ها جلوگیری می کنند. آنها نشان دادند که گزینش پذیری آروماتیک ها بر روی زئولیت های La/ZSM-5 شامل ۱۰٪ وزنی La و La-P/ZSM-5 شامل ۱۰٪ P کاهش می یابد، همچنین گزینش پذیری اتیلن و پروپیلن افزایش می یابد. نتایج نشان داد که گزینش پذیری محصولات بر روی زئولیت P/ZSM-5 شامل ۲ درصد وزنی فسفر بسیار پایین است، بنابراین فسفر اثر منفی بر فعالیت شکست می گذاشت. گزینش پذیری اتیلن و پروپیلن بر روی La-P/ZSM-5 بسیار بالاتر از زئولیت P/ZSM-5 بود.

۳- زو و همکاران [۲۲] شکست کاتالیستی بوتن بر ZSM-5 اصلاح شده با پتاسیم را درون یک میکروراکتور بستر ثابت بررسی کردند. با افزایش پتاسیم به ZSM-5، میزان تبدیل و گزینش پذیری اتیلن به طور خطی کاهش یافت، در حالی که گزینش پذیری پروپیلن ابتدا افزایش و از یک ماکزیمم عبور می کرد و به حدود ۵۰ درصد می رسید. اصلاح زئولیت با پتاسیم و افزایش به خوراک باعث افزایش گزینش پذیری پروپیلن می شد ولی پایداری کاتالیست بهبود قابل توجهی پیدا نمی کرد. از سوی دیگر افزودن آب به خوراک، باعث افزایش پایداری K/ZSM-5/۰.۷ به دلیل افزایش حذف کک از کاتالیست می شد ولی میزان تبدیل خوراک افزایش نمی یافت.

۴- کینیچی و همکاران [۲۳] HZSM-5 را با عناصر خاکی کمیاب به منظور شکست کاتالیستی نرمال بوتان بررسی کردند. آنها گزارش دادند که تشکیل عناصر BTX بعد از اصلاح با عناصر خاکی کمیاب متوقف می شود و گزینش پذیری اولفین های سبک افزایش می یابد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده از گرید آزمایشگاهی و خلوص مطلوب برخوردار بودند. جدول (۱) مشخصات مواد شیمیایی و نام شرکت های تولید کننده را نشان می دهد. در تمامی آزمایشات آب دی یونیزه در آزمایشگاه تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱- مشخصات مواد شیمیایی جهت تهیه و اصلاح کاتالیست

کاربرد	شرکت سازنده	فرمول	مواد شیمیایی
سنتز زئولیت	Riedel-deHaen	NaAlO ₂	آلومینات سدیم
سنتز زئولیت	مرک	H ₄ O ₄ Si	اسید سیلیسیک
سنتز زئولیت	مرک	C ₁₆ H ₃₆ BrN	تترا پروپیل آمونیوم بروماید
سنتز زئولیت	مرک	NaOH	هیدروکسید سدیم
خوراک	مرک	C ₂ H ₄	اتیلن
تبادل یونی	مرک	(NH ₄)(NO ₃)	نیتрат آمونیوم
اصلاح کاتالیست	مرک	C ₂ H ₆ O	اتانول
اصلاح کاتالیست	مرک	Cu(NO ₃) ₂	اکسید مس

۲-۲- روش سنتز کاتالیست زئولیت NH₄-ZSM-5

برای سنتز زئولیت ZSM-5، مقدار لازم از آلومینات سدیم به محلول یکنواخت هیدروکسید سدیم تهیه شده افزوده شده و به مدت ۶۰ دقیقه عملیات اختلاط انجام شد (محلول الف)، سپس مقدار مورد نیاز تترا پروپیل آمونیوم بروماید به محلول یکنواخت هیدروکسید سدیم تهیه شده افزوده شده و محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت اختلاط قرار گرفت، پس از زمان مذکور اسید سیلیسیک و آب دی یونیزه به آرامی به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت اختلاط قرار گرفت (محلول ب). پس از تهیه دو محلول، آن ها را به هم افزوده و به مدت ۶۰ دقیقه عمل اختلاط انجام شد، پس از این زمان ژل نهایی داخل اتوکلاو استیل با لایه داخلی تفلون ریخته شده و در دمای ۱۸۰ °C داخل آن قرار گرفت. در نهایت محتویات راکتور فیلتر شده و شستشو داده شده و در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک و عملیات تکلیس در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۵ ساعت انجام شد. برای تبادل یونی NH₄-ZSM-5 از محلول یک مولار نیترات آمونیوم تهیه و در دمایی ۱۱۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۶ ساعت حرارت داده شد و در مرحله ی بعد فوم سیلیکا در حین اختلاط به محلول اضافه شد. پس از ۲۴ ساعت اختلاط، ژل حاصل به درون اتوکلاو ریخته شد و به مدت ۶ روز در دمایی ۱۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. در نهایت با استفاده از فیلتراسیون و شستشو با آب مقطر ماده جامد NH₄-ZSM-5 حاصل سپس به مدت ۱۲ ساعت و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک شد. عملیات تکلیس نیز در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۵ ساعت انجام گرفت.

۳-۲- روش تثبیت کاتالیست اکسید مس بر پایه NH₄-ZSM-5

برای سنتز کاتالیست اکسید مس بر پایه NH₄-ZSM-5 به روش سونوشیمی از نمک نیترات مس به عنوان ماده ی اولیه برای اکسید مس استفاده شد. برای این منظور مقدار لازم از نیترات مس برای تهیه درصد های وزنی ۰ تا ۹ درصد در آب دی یونیزه حل و میزان مطلوب اتانول به محلول اضافه شد. سپس NH₄-ZSM-5 سنتز شده داخل محلول ریخته و تا رسیدن PH به ۵ و پایدار شدن آن محلول آمونیاک ۱ مولار به مخلوط اضافه شد. پس از پایدار شدن PH مخلوط تحت امواج التراسونیک با جریان پالس به مدت ۱۸۰ دقیقه و با توان ۵۰۰ وات و فرکانس ۵۰ هرتز قرار گرفت. برای خشک کردن بشر حاوی مخلوط واکنش از حمام آب و یخ استفاده شد. پس از

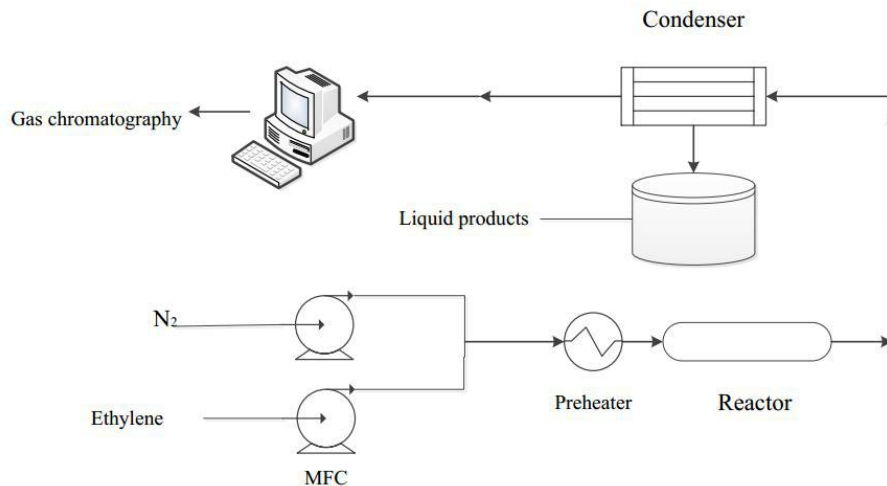
زمان ذکر شده مخلوط داخل آون در دمای 110°C و به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. سپس تکلیس در دمای 550°C و به مدت ۵ ساعت انجام گرفت.

۲-۴- روشهای تعیین مشخصات سنتز و تثبیت کاتالیست اکسید مس بر پایه $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$

به منظور آگاهی از سطح مخصوص کاتالیست از آنالیز BET (CHEMBET 3000) استفاده شد. بررسی فازهای کریستالی با استفاده از آنالیز اشعه ایکس برای تعیین ساختار کریستالی توسط دستگاه XRD مدل D5000 ساخت شرکت زیمنس آلمان با سرعت روبشی 4°S^{-1} با محدوده 2θ بین 10° تا 80° درجه با استفاده از تشعشع $\text{Cu-K}\alpha$ با طول موج 0.154056 در 30 kV و 40 mA انجام شده است. آنالیز طیف جذب FTIR نمونه با استفاده از طیف FT-IR مدل parking Elmer بدست آمد. این نمونه به روش قرص KBr تست گردید. آنالیز SEM برای تعیین مورفولوژی و اندازه ی ذرات و ترکیب عناصر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی-انتشار فیلد (FE SEM) مدل HITACHI S-4160 مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۵- طراحی و ساخت سیستم آزمایشگاهی جهت ارزیابی عملکرد کاتالیست

جهت تبدیل کاتالیستی اتیلن به پروپیلن پایلوتی طراحی و ساخته شده است. شکل (۱) قسمت های مختلف پایلوت مذکور را نشان می دهد. در این پایلوت امکان تزریق همزمان مایع و گاز وجود داشته، و سیستم دقیقی از کنترل دما برای میکروراکتور و کوره الکتریکی در نظر گرفته شده است. قابلیت تنظیم و کنترل دبی جریان های گاز و مایع برای ایجاد زمان ماندهای مختلف اتیلن در پایلوت وجود دارد.



شکل ۱- سیستم آزمایشگاهی جهت بررسی عملکرد کاتالیست های سنتز شده در تبدیل اتیلن به پروپیلن

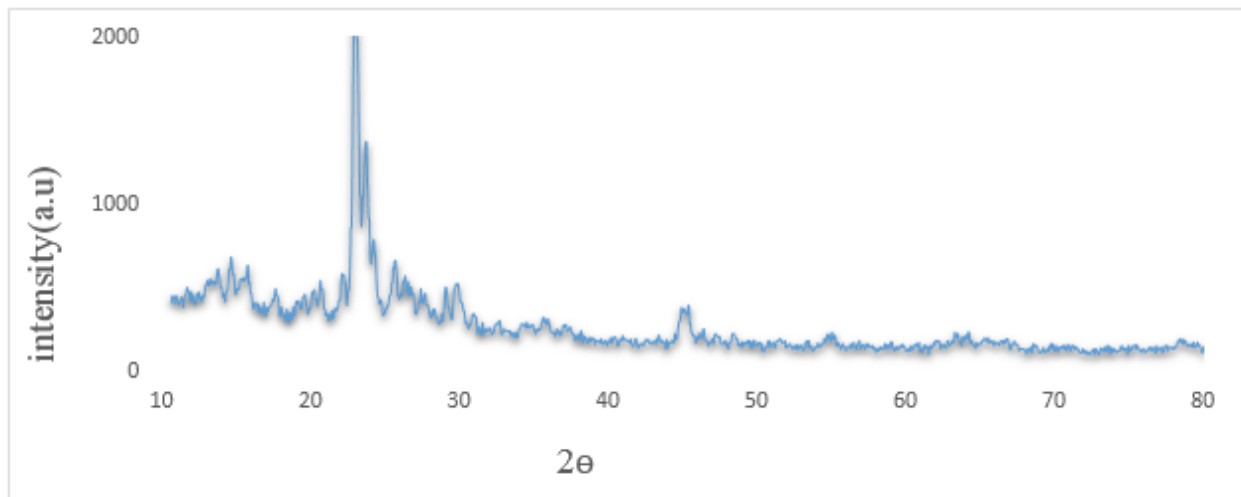
به منظور انجام واکنش تبدیل اتیلن به پروپیلن از راکتور بستر ثابت با جنس فولاد ضد زنگ به طول 500 میلیمتر، قطر داخلی 7 میلی متر، قطر خارجی 9 میلی متر، در دمای 400°C و فشار 1 اتمسفر استفاده شد. جریان کم نیتروژن نیز برای توزیع بهتر و ممانعت از برگشت اتیلن تبخیر شده، مورد استفاده قرار گرفت. جهت بررسی کارایی کاتالیست های سنتز شده، پارامترهای مقدار کاتالیست و دبی خوراک

ورودی به ترتیب در ۱ گرم و ۰/۵ سی سی بر دقیقه ثابت نگه داشته شد. درصد هیدروکربنهای موجود در محصول خروجی از میکروراکتور جهت تعیین نوع هیدروکربنهای تولید شده، توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی Varian مدل Cp-3800 ساخت کشور آمریکا اندازه گیری شده است. دستگاه کروماتوگراف گازی در کار حاضر، دارای شناساگر FID بوده و ستون آن Petrocol DH با ۶۰ متر و قطر ۰/۲۵ میلی متر می باشد. گاز هلیوم به عنوان گاز حامل استفاده شده است.

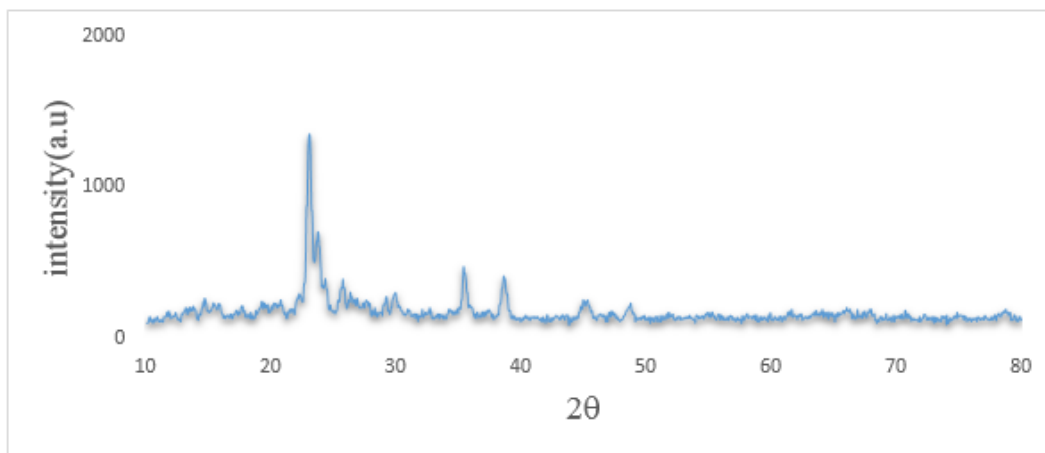
۳- تعیین خصوصیات کاتالیست سنتز شده جهت تبدیل اتیلن به پروپیلن

۳-۱- آنالیز XRD

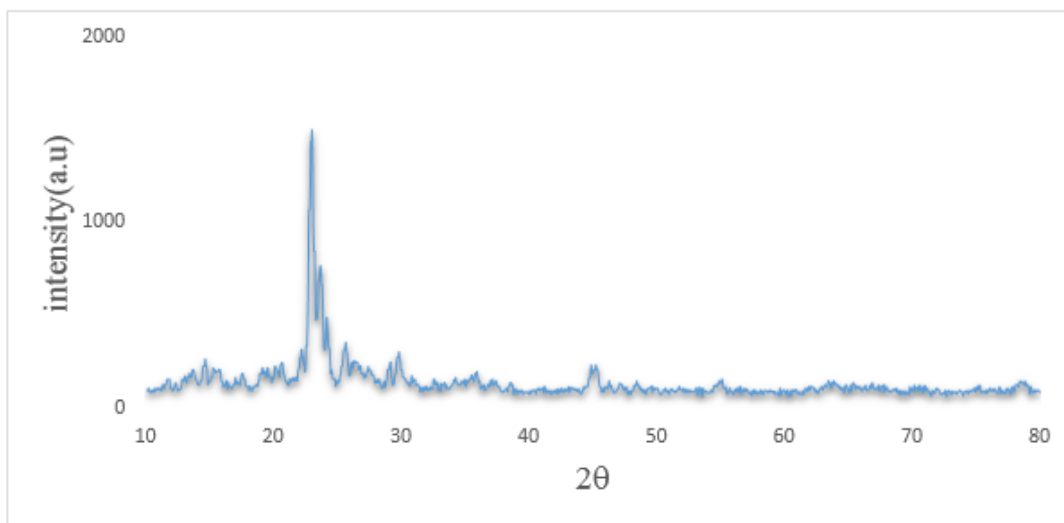
شکل های (۲) تا (۵) طیف های XRD برای زئولیت NH₄-ZSM-5 را نشان می دهند. همان گونه که مشاهده می شود طیف دارای پیک های شاخص مربوط به زئولیت NH₄-ZSM-5 می باشد. بلورینگی نسبی این کاتالیست نسبت به یک مرجع و با در نظر گرفتن پیک های شاخص بین زاویه ۲۲ تا ۲۵ درجه محاسبه شدند. با توجه به دادههای JCPDS با کد مرجع 00-044-0002 برای زئولیت ZSM-5، پیکهای شاخص این نمونه در 2θ برابر 8, 9, 14, 14.7, 23.1, 24 تا ۳۰ می باشد که در شکل ۲ تا ۵ مشاهده شده است و حاکی از تشکیل زئولیت می باشد. سیستم کریستالی ZSM-5 تشکیل شده به صورت تتراگونال می باشد. مقایسه داده های پراش سنجی اشعه ایکس نمونه زئولیت ساخته شده، حضور فاز کریستالی NH₄-ZSM-5 را در ساختار در بلورین آن نشان می دهد. همان طور که شکل های (۲) تا (۵) نشان می دهد با افزوده شدن اکسید مس بر روی پایه کاتالیست NH₄-ZSM-5 مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که زئولیت NH₄-ZSM-5 با افزودن اکسید مس تا ۹ درصد وزنی ساختار MFI خود را حفظ می کند و ساختار همچنان دارای بلورینگی قابل قبولی است. آرمارولی و همکاران ادعا کرده اند که با کاهش اندازه کریستال، ساختار شبکه دارای نقص بیشتر شده و این نقص بیشتر شبکه باعث کاهش شدت پیک ها شده است [۱۸].



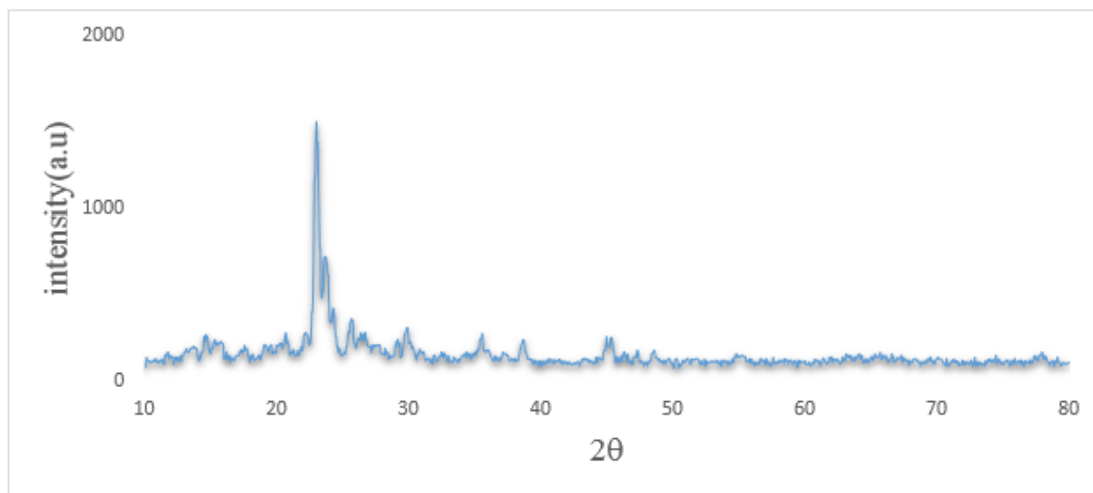
شکل ۲- الگوی XRD کاتالیست ساخته شده



شکل ۳- الگوی XRD کاتالیست تثبیت شده ۹ درصد اکسید مس بر پایه $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$



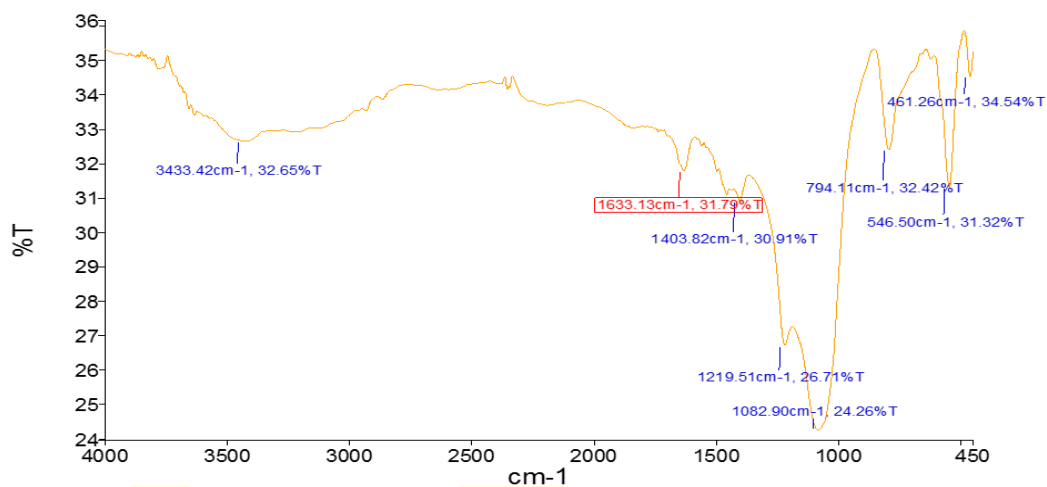
شکل ۴- الگوی XRD کاتالیست تثبیت شده ۷ درصد اکسید مس بر پایه $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$



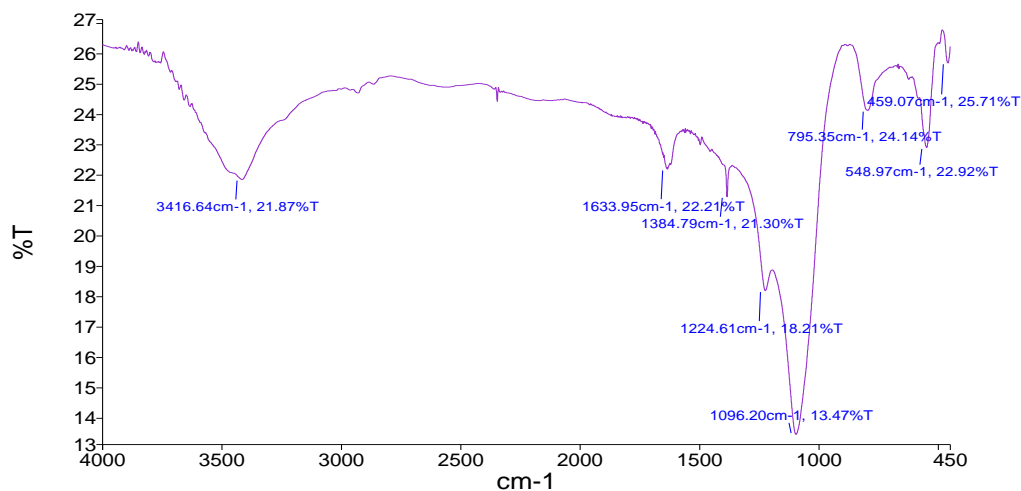
شکل ۵- الگوی XRD کاتالیست تثبیت شده ۵ درصد اکسید مس بر پایه $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$

۳-۲- آنالیز FT-IR

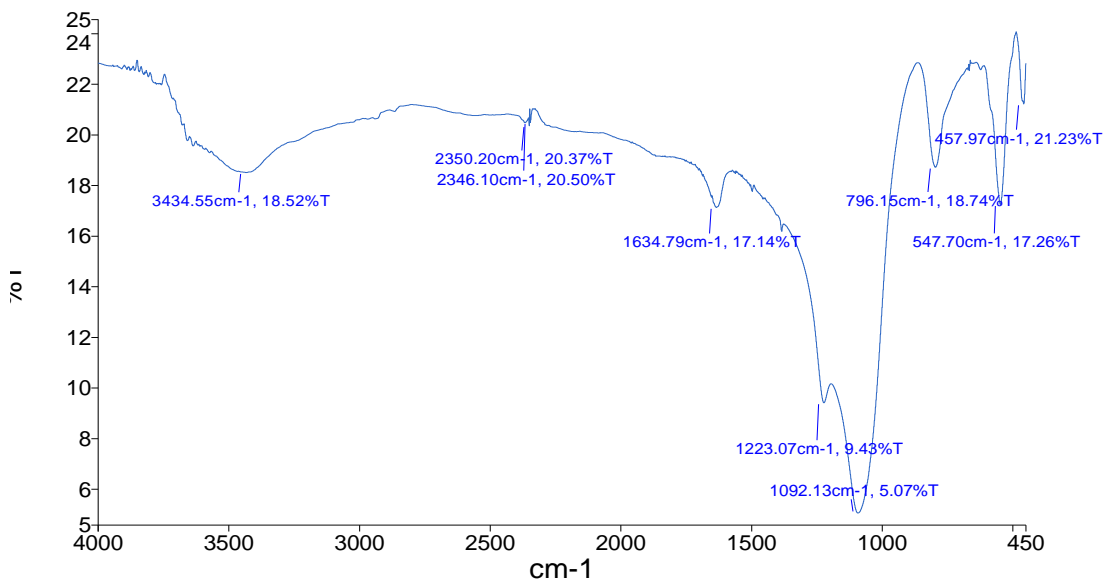
طیف سنجی آنالیز FT-IR زئولیت NH₄-ZSM-5 در شکل های (۶) تا (۹) نشان شده است. در طیف FT-IR زئولیت ها دو دسته پیک دیده می شود. دسته اول پیک های که به ارتعاشات داخلی TO₄ یعنی واحد اولیه ساختار اختصاص دارند. منظور از T، عنصر موجود در ساختار زئولیت که متصل به اکسیژن هاست می باشد (مثل Si, Al). این پیک ها معمولا در ناحیه ۹۵۰-۱۲۵۰ Cm⁻¹ و ۴۲۰-۵۰۰ قرار دارند و به ترتیب به ارتعاش کششی T-O و O-T-O نسبت داده میشوند. دسته دوم ارتعاشاتی هستند که به اتصالات چهار وجهی ها مربوط هستند اولین پیک مشاهده شده از پیک های دسته دوم در ناحیه ۶۰۰-۵۰۰ و ۱۳۰۰-۱۷۰۰ ظاهر میشود. با بزرگ نمایی طیف FT-IR که در شکل های (۷) تا (۱۱) مشاهده می شود به بررسی دقیق ترکیب های جذبی در حوالی ۳۴۰۰ Cm⁻¹ که به پیوند هیدروکسید مربوط می شود پرداخته شده است. این طیف شامل ۳ پیک در حوالی منطقه کششی گروه OH در عدد موجی ۳۴۳۲ Cm⁻¹ و ۳۶۱۰ و ۳۷۳۲ Cm⁻¹ می باشد. پیوند مشاهده شده در ۳۷۳۲ Cm⁻¹ مربوط به گروه سیلان (Si-OH) و پیوند ۳۶۱۰ Cm⁻¹ مربوط به پل هیدروکسید های اسیدی زئولیت و پیوند ۳۴۳۲ Cm⁻¹ مربوط به گروه عاملی AL-OH می باشد.



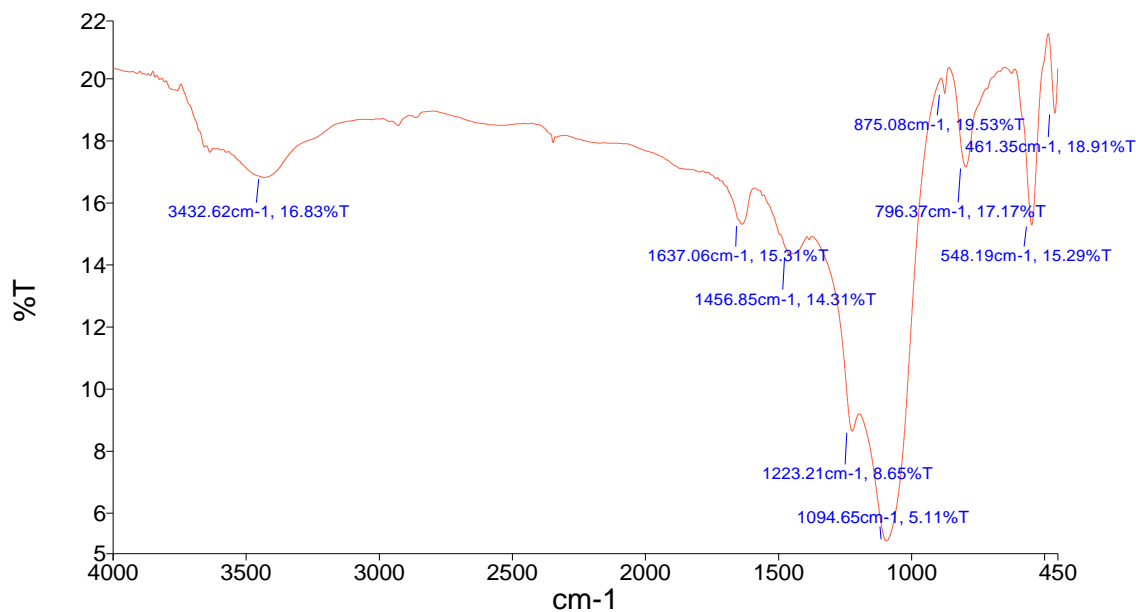
شکل ۶- الگوی نتایج آنالیز FT-IR کاتالیز ساخته شده



شکل ۷- الگوی نتایج آنالیز FT-IR کاتالیز تثبیت شده ۹ درصد اکسید مس



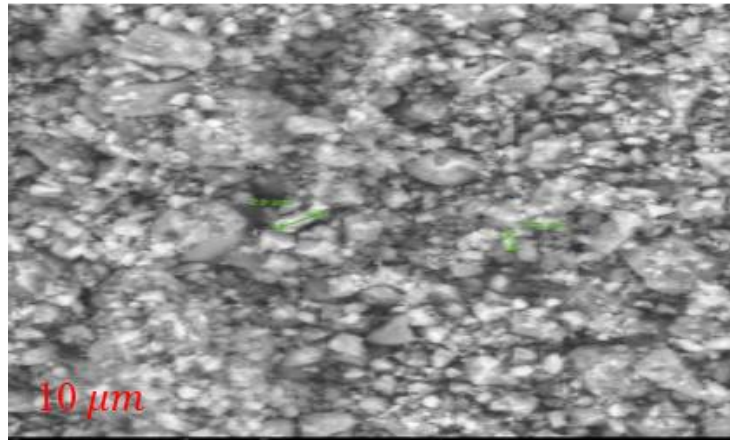
شکل ۸- الگوی نتایج آنالیز FT- IR کاتالیست تثبیت شده ۷ درصد اکسید مس



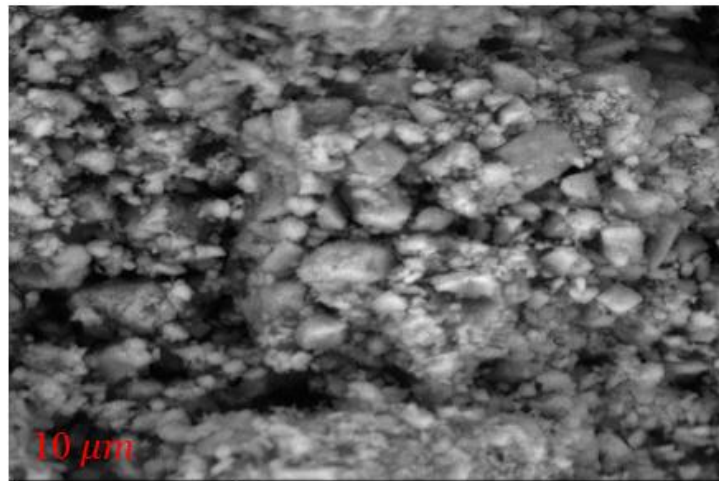
شکل ۹- الگوی نتایج آنالیز FT- IR کاتالیست تثبیت شده ۵ درصد اکسید مس

۳-۳- نتایج آنالیز SEM

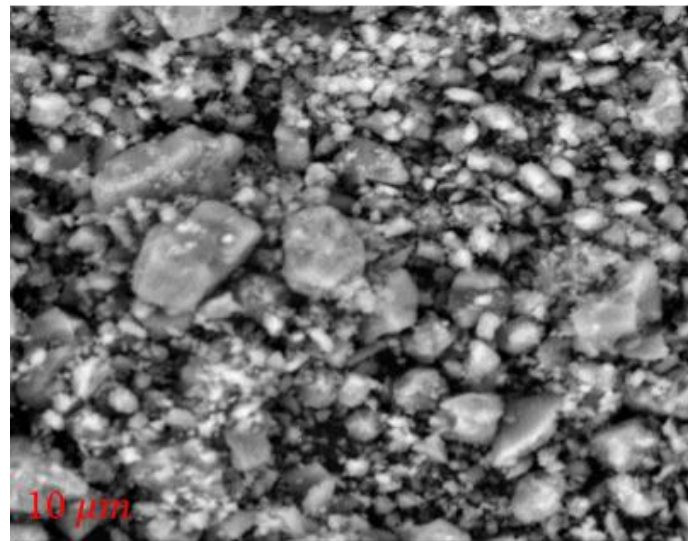
تصاویر SEM کاتالیست های کلسینه شده با بزرگ نمای ۱۰ μm در شکل های ۱۰ تا ۱۳ نشان داده شده است. همانطوریکه از میکروگراف مشاهده می شود کریستالهای نمونه ساخته شده از پراکندگی خوب برخوردار بوده و مورفولوژی کریستالها منظم است. این نتایج در توافق خوبی با اندازه کریستالی برآورد شده توسط داده های XRD می باشد.



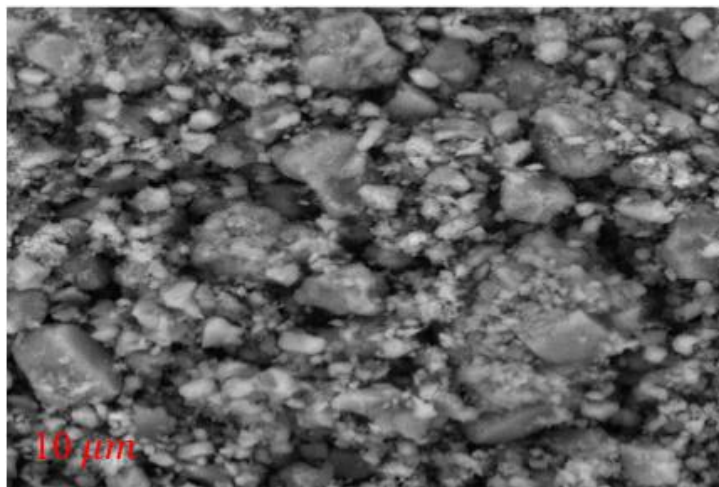
شکل ۱۰- تصویر SEM کاتالیست سنتز شده



شکل ۱۱- تصویر SEM کاتالیست اصلاح شده با ۹ درصد اکسید مس



شکل ۱۲- تصویر SEM کاتالیست اصلاح شده با ۷ درصد اکسید مس



شکل ۱۳- تصویر SEM کاتالیست اصلاح شده با ۵ درصد اکسید مس

۳-۴- نتایج آنالیز BET

جهت تعیین سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات آنالیز BET بر روی نمونه ها انجام شد. مشخصات کاتالیست های NH₄-ZSM-5 و CUO/ NH₄-ZSM-5 با درصدهای مختلف اکسید مس در جدول ۲ بیان شده است.

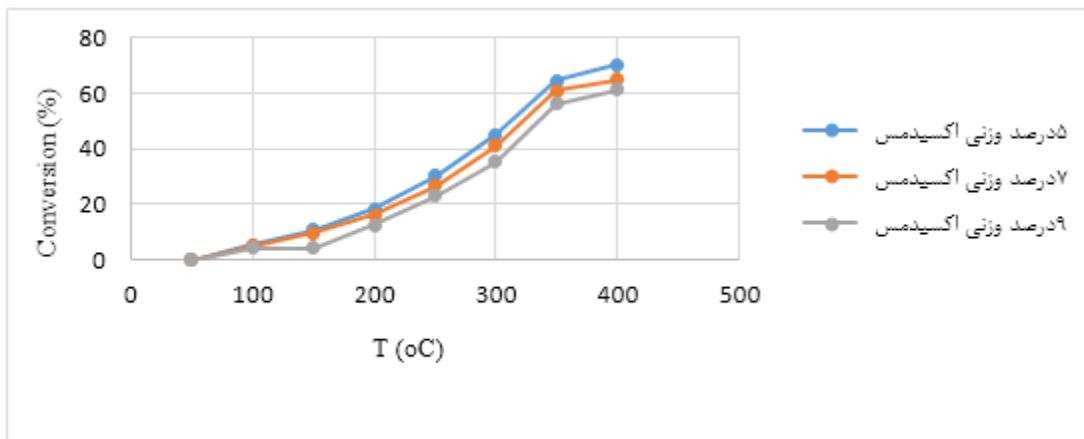
جدول ۲- آنالیز BET کاتالیست های سنتز شده

کاتالیست	مساحت سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفرات (cm ³ /g)
NH ₄ -ZSM-5	۳۰۰	۰/۳۹
CUO/NH ₄ -ZSM-5(%۵)	۲۶۵	۰/۳۶
CUO/NH ₄ -ZSM-5(%۷)	۲۵۴	۰/۳۳
CUO/NH ₄ -ZSM-5(%۹)	۲۰۴	۰/۳۱

نتایج حاصل از آنالیز BET نشان می دهد سطح ویژه کاتالیست CUO/ NH₄-ZSM-5 با افزایش مقدار اکسید مس تا ۹ درصد از ۳۰۰ به ۲۰۴ m²/g کاهش می یابد و همچنین حجم حفرات کل از ۰/۳۹ به ۰/۳۱ سانتی متر مکعب بر گرم کاهش می یابد.

۳-۵- اثر دما روی درصد تبدیل اتیلن با کاتالیست CUO/NH₄-ZSM-5

درصد تبدیل اتیلن به پروپیلن در دماهای مختلف با کاتالیست های NH₄-ZSM-5 اصلاح شده با فلز اکسید مس در شکل (۱۴) نشان داده شده است.

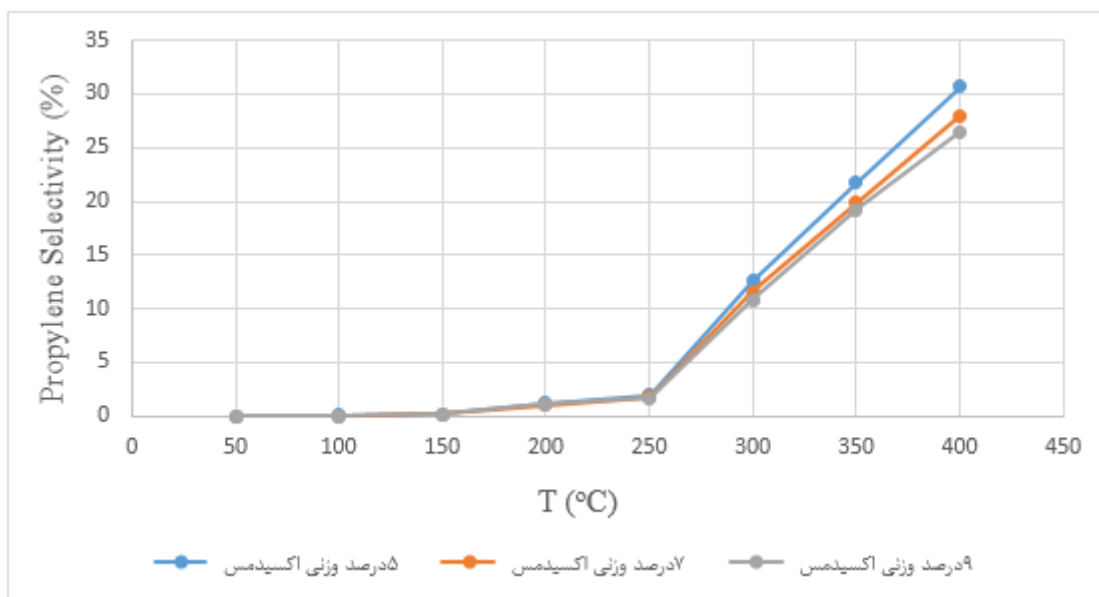


شکل ۱۴- درصد تبدیل اتیلن بر حسب دما

همانطور که در شکل مشاهده می شود با افزایش دما درصد تبدیل اتیلن افزایش می یابد و سیر صعودی مشاهده می گردد. ماکزیمم درصد تبدیل را می توان در دمای 400°C و کمترین درصد تبدیل را در دمای 50°C مشاهده کرد. کاتالیست با ۵٪ وزنی اکسید مس دارای بیشترین میزان تبدیل بهتری نسبت به درصدهای دیگر می باشد.

۳-۶- اثر دما بر میزان گزینش پذیری پروپیلن با کاتالیست $\text{NH}_4\text{-ZSM-5} / \text{CuO}$

اثر دما بر گزینش پذیری پروپیلن روی کاتالیست های $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ اصلاح شده با فلز اکسید مس در شکل ۱۵ نشان داده شده است.



شکل ۱۵- گزینش پذیری پروپیلن بر حسب دما

همانطور که مشاهده می شود با افزایش دما تا 150°C ، برای هر سه نوع کاتالیست گزینش پذیری گزینش پذیری تقریباً صفر است و از دمای 200°C تا 250°C با شیب خیلی کم گزینش پذیری به مقدار اندکی، حدود ۱ درصد خواهیم داشت و از دمای 250°C با افزایش دما درصد گزینش پذیری افزایش پیدا می کند و سیر صعودی به همراه خواهد داشت. بیشترین گزینش پذیری در دمای 400°C و کمترین گزینش پذیری، در محدوده دمایی 50°C تا 150°C قابل مشاهده می باشد. کاتالیست با ۵٪ وزنی اکسید مس دارای گزینش پذیری بهتری نسبت به درصدهای دیگر می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق برای تولید اولفین های سبک از زئولیت $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ به عنوان پایه کاتالیستی استفاده شد. هم چنین از فلز اکسید مس به منظور بهبود عملکرد کاتالیست استفاده شد. نتایج حاصل از شکست کاتالیستی با استفاده از کاتالیست مذکور، افزایش گزینش پذیری اولفین های سبک نسبت به شکست حرارتی در دمای مختلف را نشان داد. نتایج آنالیزهای XRD، BET، FTIR و SEM بر روی بعضی از نمونه های اصلاح شده نشان داد که ساختار کاتالیست بعد از افزودن اکسید مس تخریب نشده است. همچنین نتایج بدست آمده حاوی این مطلب است که گزینش پذیری اتیلن و پروپیلن بر روی کاتالیست با فلزات اصلاحی اکسید مس با افزایش دما سیر صعودی خواهد داشت و بیشترین گزینش پذیری در دمای 400°C حاصل می گردد.

۵- مراجع

1. K. Hemelsoet, J. V. Mynsbrugge, K. D. Wispelaere, M. Waroquier, and V. V. Speybroeck, "Unraveling the Reaction Mechanisms governing methanol to olefins catalysis by theory and experiment", *Chemphyschem*, 14, 1526 – 1545, (2013)
2. U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, Ton V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, and K. P. Lillerud, *Angew. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity*, *Chem. Int. Ed.*, 51, 5810 – 5831, (2012).
3. A. Al-Shammari, S. Ali, N. Yassir, A. Aitani, K. Ogunronbi, "Catalytic cracking of heavy naphtha-range hydrocarbons over different zeolites structures", *Fuel Processing Technology*, 122, 12–22, (2014).
4. K. Wakui, K. Satoh, G. Sawada, K. Shiozawa, K. Matano, K. Suzuki, T. Hayakawa, Y. Yoshimura, K. Murata, F. Mizukami, "Dehydrogenative Cracking of n-Butane over Modified HZSM-5 Catalysts", *Catalysis Letters*, 81, 83–88, (2012).
5. R. Xu, J. Liu, C. Liang, Wen-hao, "Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5" *J. Fuel Chemistry and Technology* 39, 449-454, (2011).
6. A.J. Maia, B.G. Oliveira, P.M. Esteves, B. Louis, Y.L. Lam, M.M. Pereira, "Isobutane and n-butane cracking on Ni-ZSM-5 catalyst: Effect on light olefin formation", *Applied Catalysis A: General*, 403, 58-64, (2011).
7. G. Zhao, J. Teng, Z. Xie, W. Jin, W. Yang, Q. Chen, Y. Tang, "Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C4-olefin cracking reactions to produce propylene", *Journal of Catalysis* 248, 29–37, (2008).
8. A. Rownaghi, F. Rezaei, J. Hedlund, "Selective formation of light olefin by n-hexane cracking over HZSM-5: Influence of crystal size and acid sites of nano- and micrometer-sized crystals" *Chemical Engineering Journal*, 191, 528-533, (2012).

9. J. Lee, U. Hong, S. Hwang, M. Youn, I. Song, "Catalytic cracking of C5 raffinate to light olefins over lanthanum-containing phosphorous-modified porous ZSM-5: Effect of lanthanum content", *Fuel Processing Technology*, 109, 189-195, (2013).
10. H.Jang, H. Min, S. Hong, G. Seo, "Tetramethylbenzenium radical cations as major active intermediates of methanol-to-olefin conversions over phosphorous-modified HZSM-5 zeolites", *Journal of Catalysis*, 299, 240-248, (2013).
11. S.Y. Han, C.W. f, J.R. Kim, N.S. Han, W.C. Choi, C.H. Shin, Y.K. Park, "Selective formation of light olefins by the cracking of heavy naphtha over acid catalysts", *Fuel*, 153, 157,160, (2014).
12. T.Xue ,Q.Zhang , H.Song "Fluoride-treated H-ZSM5 as a highly selective and stable catalyst for the production of propylene from methyl halides", *Journal of catalysis* , 295,232-241, (2012).
13. N. Xue, L. Nie, D. Fang, X. Guo, J. Shen, W. Ding, "Synergistic effects of tungsten and phosphorus on catalytic cracking of butene to propene over HZSM-5", *Applied Catalysis A: General*, 352, 87-94, (2013).
14. E.Themba, E. M.Tshabalala, S. Scurrrell, "Aromatization of n-hexane over Ga , Mo and Zn modified H-zsm5 zeolite catalysts, *Catalysis communication* " , 72,49-52, ,(2015).
15. A. Zheng, Z. Zhao, S. Chang, Z. Huang, "Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yield and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383, 23-30, (2014).
16. S. Majhi, K.K. Pant, "Direct conversion of methane with methanol toward higher hydrocarbon over Ga modified Mo/H-ZSM-5 catalyst", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 2364-2369, (2014).
17. H. Jang, K. Ha, J. Kim, Y. Sugi, G. Seo, "Ceria and Lanthana as Blocking Modifiers for the External Surface of MFI Zeolite", *Applied Catalysis A: General* 476, 175-185, (2014).
18. N.Aishah, S.Amin, "Characterization and activity Cr,Cu dified zsm5 for direct conversion of methane to liquid hydrocarbons, *journal of "Natural Gas Chemistry* 12,123-134, (2003).
19. Ehsan Kianfar, "Production and Identification of Vanadium Oxide Nanotubes", *Indian Journal of Science and Technology* 8(S9):455-464,(2015).
20. A.J. Maia, B.G. Oliveira, P.M. Esteves, B. Louis, Y.L. Lam, M.M. Pereira, "Isobutane and n-butane cracking on Ni-ZSM-5 catalyst: Effect on light olefin formation", *Applied Catalysis A: General*, 403, 58-64, (2011).
21. K. Wakui, K. Sato, G. Sawada, K. Matano, T. Hayakawa, Y. Yoshimura, K. Murata,F. Mizukami, "Cracking of n-Butane Over Alkaline Earth-Containing HZSM-5 Catalysts", *Catalysis Letters*, 84, 259-264, (2002).
22. A. Al-Shammari, S. Ali, N. Yassir, A. Aitani, K. Ogunronbi, (2014), "Catalytic cracking of heavy naphtha-range hydrocarbons over different zeolites structures", *Fuel Processing Technology* 122, 12-22.
23. W. Kenichi, S. Ko-ichi, S. Goro, S. Koji, M. Koichi, (1999), "1-Butene cracking to propene over HZSM-5" *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125, , 449-456.

Experimental Study of Conversion of Ethylene to Propylene Using a Molecular Sieve Catalyst and Stabilization of a Copper Oxide Catalyst Based on CUO / NH₄-ZSM-5

Ehsan Kianfar

PH.D. Department of Chemical Engineering, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran

ehsan_kianfar2010@yahoo.com

Abstract

In this research, the NH₄-ZSM-5 zeolite base is used to produce light olefins in the process of converting ethylene to propylene, as well as copper oxide metal to improve the catalyst performance. After loading the copper oxide metal by inoculation, the modified catalyst was investigated for accurate determination of the specification by XRD, SEM, BET and FT-IR analyzes. The activity of this catalyst was evaluated in the process of ethylene to propylene conversion in a reactor under constant operational conditions (temperature 400 ° C, pressure 1 tam, and feed flow rate of 0.5cc / min of pure ethylene), which also shows the results of tests of catalyst activity evaluation The modified catalyst of selectivity of ethylene and propylene will increase as the temperature rises and the maximum selectable at 400 ° C will be achieved.

Keywords: ethylene to propylene process, fixed-bed reactor, NH₄-ZSM-5 catalyst.