

سنتر هیدروترمال یک مرحله‌ای غربال مولکولی نانوساختار LaAPSO-34 و توزیع کروم روی آن به روش سونوشیمی برای تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسید کربن

فرهاد رحمانی و محمد حقیقی*

دانشکده مهندسی شیمی و مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۲/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۲

چکیده

در این تحقیق هیدروژن‌گیری اتان در حضور دی‌اکسید کربن روی کاتالیست‌های کروم توزیع‌شده روی SAPO-۳۴ به روش سونوشیمی و غربال مولکولی نانوساختار LaAPSO-۳۴، با هدف پی بردن به اثرات ماهیت پایه بر خواص فیزیکی-شیمیایی و عمل‌کردی کاتالیست و بررسی ورود فلز لانتانیوم به آن انجام شد. مانند SAPO-۳۴، غربال مولکولی نانوساختار LaAPSO-۳۴ به روش هیدروترمال یک مرحله‌ای با موفقیت ساخته شد و آنالیزهای XRD، FESEM، FTIR، BET و EDX این امر را تایید کردند. براساس نتایج خصوصیت‌سنجی، وارد کردن فلز لانتانیوم به داخل ساختار SAPO-۳۴، ضمن تکامل بلورینگی، سبب افزایش سطح ویژه SAPO-۳۴ شد که توزیع بهتر ذرات کروم و مورفولوژی سطحی یک‌نواخت‌تری را به دنبال داشت. این خواص سطحی مناسب نانوکاتالیست سنتزی وجود ذرات کروم ردوکسی تثبیت‌شده بیش‌تر روی سطح را، در مقایسه با پایه SAPO-۳۴ (۰.۳)، نوید می‌دهند که به کارایی و پایداری چشم‌گیر نانوکاتالیست Cr/LaAPSO-۳۴(۰.۳) می‌انجامد. ارزیابی عمل‌کردی نمونه‌ها بیانگر کارایی قابل‌قبول نانوکاتالیست‌های سنتزی است. با تقویت SAPO-۳۴ با فلز لانتانیوم نیز یک پایه بسیار موثر برای کاتالیست‌های کروم‌بنیان در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی ایجاد خواهد شد. مشاهده شد که نانوکاتالیست Cr/LaAPSO-۳۴(۰.۳) به‌خوبی اتان را در حضور CO_۲ و در دمای ۷۰۰°C، حتی پس از گذشت ۵ hr از انجام واکنش، به اتیلن تبدیل می‌کند و راندمان تولید و انتخاب‌پذیری اتیلن به ترتیب ۴۵ و ۹۳٪ است. واضح است که حساسیت کم‌تر به غیرفعال شدن در طول مسیر انجام واکنش ناشی از اثر هم‌افزایی حضور لانتانیوم و انرژی‌ترانسوند بر بهبود پایداری کاتالیست است.

کلمات کلیدی: LaAPSO-34، کروم، هیدروژن‌گیری، اتان، اتیلن.

مقدمه

اتیلن از جمله خوراکی‌های پایه در صنایع پتروشیمی است که نقشی ارزنده در تولید مواد شیمیایی پایین‌دستی ایفا می‌کند. در سال‌های اخیر، افزایش تقاضای جهانی، کمبود منابع نفتی و نیز ناکارآمدی روش‌های تولید الفین‌های سبک (کراکینگ و هیدروژن‌گیری مستقیم) به دلایلی چون مصرف زیاد انرژی، تشکیل کک و نیز محدودیت‌های ترمودینامیکی توجه محققان را به روش‌های جدید از جمله هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان معطوف کرده است [۱ و ۲]. به نظر می‌رسد این روش، که در واقع هیدروژن‌گیری از اتان در حضور عامل اکسنده است، به دلیل ارزان و در دسترس بودن مواد اولیه، مطلوبیت ترمودینامیکی و نیز حذف کک تشکیل‌شده از عامل اکسنده، جایگزینی مناسب و نویدبخش برای روش‌های موجود باشد [۳-۵]. با توجه به منابع عظیم گازی کشور و لزوم استفاده هرچه بهتر از آنها به خصوص در میداین مشترک با کشور قطر در حوزه خلیج فارس و نیز با توجه به اجرای طرح‌هایی چون راه‌اندازی شبکه توزیع اتیلن در کشور، صنعتی شدن فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اهمیتی دوچندان دارد. با این حال، چالش‌هایی مانند کنترل انتخاب‌پذیری و پایین بودن بازده تولید اتیلن مانع از صنعتی شدن این فرآیند تا به امروز شده‌اند که در صورت استفاده از اکسنده‌های ضعیف‌تر چون دی‌اکسید کربن و نیز با دست‌یابی به کاتالیست‌هایی با عمل‌کرد بالا می‌توان به این مهم دست یافت [۶-۹].

در میان تمام کاتالیست‌های بررسی‌شده، کاتالیست‌های اکسید کروم بیش‌ترین فعالیت را نشان داده‌اند [۱ و ۲]. با توجه به سازوکار ردوکس پیشنهادی و مرحله فعال‌سازی آلکان، حضور ذرات کروم ردوکسی با حالات اکسیداسیون و قابلیت احیاپذیری بالا و نیز وجود سایت‌های اسیدی ضعیف تا متوسط عواملی کلیدی در دست‌یابی به کارایی بهتر این مواد هستند [۶، ۱۰، ۱۱]. از طرفی گفته

شده که توزیع مناسب ذرات کروم می‌تواند به نوعی بیان‌گر حضور ذرات ردوکسی با قابلیت احیاپذیری بالا باشد [۱۲]. بر این اساس، می‌توان گفت که پایه به‌شدت بر کارایی کاتالیستی تاثیر می‌گذارد، زیرا هم بر توزیع و ساختار فاز فعال موثر است و هم بر ماهیت سایت‌های فعال (واکنش‌پذیری، اسیدیته، امکان دسترسی و ...)، مدت زمان اقامت یا ماندگاری واکنش‌دهنده‌ها و حد واسط‌ها بر سطح و پدیده‌های انتقال جرم و حرارت [۱۳]. خواص ساختاری و ویژگی اسیدی-بازی پایه از مهم‌ترین و اصلی‌ترین عوامل تاثیرگذار بر کارایی کاتالیستی هستند [۱۳ و ۱۴]. تخلخل، اندازه ذرات و سطح تماس از جمله مهم‌ترین خواص ساختاری سطحی یک کاتالیست در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی‌اند. بنابراین، می‌توان گفت که یکی از راه‌های دست‌یابی به کاتالیست‌هایی برپایه اکسید کروم، با فعالیت و کارایی بهتر در این فرآیند، به دست آوردن توزیعی بالا از نانوذرات اکسید کروم با وجود پایه‌ای با خواص اسیدی-بازی و ساختاری مناسب است. زئولیت‌ها به دلیل خواصی منحصر به فرد چون ساختار شبکه‌ای، تخلخل بالا، اندازه معین حفرات نانومتری، خاصیت اسیدی-بازی تحت کنترل و نیز سطح ویژه بسیار بالا به‌عنوان پایه کاتالیستی در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی استفاده شده‌اند [۱، ۲، ۱۵ و ۱۶]. با این حال به دلیل وجود سایت‌های اسیدی قوی در کاتالیست‌های برپایه زئولیت‌ها، مشکل پایداری کم و انتخاب‌پذیری نه‌چندان بالا نسبت به اتیلن برای آنها هنوز حل نشده است. غربال مولکولی SAPO-34 یک شبه‌زئولیت ریزحفره متعلق به خانواده سیلیکا آلومینا فسفات‌هاست که به‌عنوان کاتالیست در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها توجه‌ها را بسیار جلب کرده است [۱۷-۲۵]. خواص اسیدی مناسب و فضای واکنشی محدود این مواد نانوساختار از مهم‌ترین دلایل انتخاب‌پذیری بالای آنها نسبت به الفین‌های سبک هستند.

به دلیل سهیم بودن سایت‌های اسیدی برونشند و لوییس SAPO-34 در واکنش، این مواد به عنوان کاتالیست در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان نیز کارایی مناسبی نشان داده‌اند [۲۶ و ۲۷]. شبه‌زئولیت‌های SAPO-34 سطح ویژه بیش‌تر و خواص اسیدی نسبتاً ضعیف‌تری از ZSM-5 دارند [۲۸ و ۲۹]. به نظر می‌رسد که به‌کارگیری SAPO-34 به‌عنوان پایه در کاتالیست‌های کروم‌دار انتخابی مناسب برای به حداقل رساندن انجام واکنش‌های جانبی و بهبود عمل‌کرد در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی از اتان باشد. نسبت Si/Al نیز قرارگیری یون‌های فلزی در ساختار این مواد و تغییر اسیدیته به‌شدت بر کارایی کاتالیست‌های نانوساختار SAPO-34 تاثیر می‌گذارد [۱۷، ۲۰-۲۵]. قرارگیری یون‌های فلزی در شبکه ساختاری بر نحوه چیدمان اتم‌های Si در ساختار مؤثر است و اسیدیته سایت‌های فعال را تغییر می‌دهد. کاتالیست LaAPSO-34 در فرآیند هیدروژن‌گیری اتان برای تولید اتیلن، ضمن افزایش تبدیل اتان، انتخاب‌پذیری اتیلن را نیز افزایش داده است. از اثرات حضور لانتانیم می‌توان به کاهش کک‌گرفتگی در نتیجه خنثی کردن سایت‌های اسیدی قوی، تقویت برهم‌کنش پایه-فاز فعال و نیز تثبیت ذرات فعال در بالاترین حالت اکسیداسیون اشاره کرد [۲۶، ۲۷، ۳۰-۳۲].

با توجه به خواص اسیدی و ساختاری مناسب SAPO-34 و نیز تأثیر فلز لانتانیم بر عمل‌کرد این غربال مولکولی، استفاده از LaAPSO-34 به‌عنوان پایه می‌تواند راهکاری مفید برای بهبود عمل‌کرد کاتالیست‌های کروم بنیان فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان باشد. بررسی تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که تا به حال از کاتالیست نانوساختار Cr/LaAPSO-34 با نسبت مولی Si/Al=0.3 در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به اتیلن به‌کمک دی‌اکسیدکربن استفاده نشده است. از این رو، پایه‌های SAPO-34 و LaAPSO-34 با نسبت مولی

مواد و روش‌ها

مواد استفاده شده در ساخت پایه‌های غربال مولکولی نانوساختار و نانوکاتالیست‌ها

برای سنتز پایه‌های غربال مولکولی نانوساختار SAPO-34 و LaAPSO-34 از پیش ماده‌های آلومینیوم تری‌ایزوپروپیلات (۹۸٪، ساخت شرکت مرک) به‌عنوان منبع آلومینا، اورتوفسفریک اسید (۸۵٪، ساخت شرکت مرک) به‌عنوان منبع فسفات، فیومد سیلیکا (۹۹/۸٪، ساخت شرکت آلدریچ) به‌عنوان منبع سیلیسیم و نیز تترا اتیل آمونیوم هیدروکساید ساخت شرکت آلدریچ در نقش الگوساز آمینی استفاده شد. در ساخت پایه LaAPSO-34، از نیترا لانتانیم شش‌آبه (۹۹٪، ساخت شرکت مرک) نیز به‌عنوان منبع فلز لانتانیم استفاده شد. نیترا لانتانیم شش‌آبه (۹۶٪، ساخت شرکت آلدریچ) به‌عنوان پیش‌ماده فاز فعال کاتالیست‌های سنتزی و آب دی‌یونیزه شرکت کسری نیز برای تهیه محلول‌های سنتز استفاده شدند.

روش ساخت پایه‌های غربال مولکولی نانوساختار و نانوکاتالیست‌ها

کاتالیست‌های کروم برپایه‌های غربال مولکولی نانوساختار SAPO-34 و LaAPSO-34 به‌روش تراسوند و با استفاده از محلول آبی نیترا کروم (معدل ۳٪ وزنی اکسید کروم در محصول نهایی)، ساخته شدند. بدین‌منظور، سوسپانسیون حاوی پودر ساپوی ساخته شده و نیترا کروم در معرض امواج تراسوند قرار گرفت. در حین فرآیند تراسوند، از گاز آرگون برای تشدید اثرات پدیده کاویتاسیون و از حمام آب یخ نیز برای ثابت نگه داشتن دمای فرآیند سنتز (۴۰°C) استفاده شد.

پس از خشک شدن سوسپانسیون التراسوند شده، پودر کاتالیست حاصل ۴ ساعت در دمای 600°C کلسینه شد. پایه‌های غربال مولکولی نانوساختار SAPO-34 و LaAPO-34 با استفاده از روش هیدروترمال ساخته شدند [۱۷]. برای تهیه ژل اولیه LaAPO-34 با ترکیب مولی $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0.6\text{SiO}_2:2\text{TEAOH}:0.05\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}:70\text{H}_2\text{O}$ ابتدا پودر آلومینیوم تری‌ایزوپروپیلات به تدریج به الگوساز تترااتیل آمونیوم هیدروکساید اضافه و ۹۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا کاملاً یک‌نواخت شود. سپس فیومد سیلیکا و آب به تدریج به مخلوط اضافه شدند و برای تهیه ژلی یک‌نواخت مخلوط ۶۰ دقیقه هم زده شد. به دنبال آن، نمک نیترات لاتانیوم به صورت پودر به مخلوط اضافه و ژل ۶۰ دقیقه مخلوط شد. پس از آن اسید اورتو فسفریک به تدریج و قطره قطره به ژل اضافه شد. با اتمام مرحله اضافه شدن اسید، مرحله پیرسازی آغاز و ژل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شود. مراحل تهیه ژل اولیه SAPO-34 کاملاً مشابه ژل سنتزی LaAPO-34 است، با این تفاوت که مرحله اضافه کردن نمک نیترات لاتانیوم حذف می‌شود. پس از مرحله پیرسازی، ژل حاصل درون اتوکلاو دارای ظرف تفلونی ریخته شد و سپس ۷۲ ساعت در آن با دمای 200°C قرار گرفت تا عملیات هسته‌زایی و کریستالیزاسیون به روش هیدروترمال انجام شود. با اتمام مرحله کریستالیزاسیون، کریستال‌های جامد حاصل پس از چند بار شستشو با آب مقطر و رسیدن به pH خنثی، ۲۴ ساعت در دمای 110°C در جریان هوا خشک شدند. پایه‌ها در نهایت برای عملیات کلسیناسیون ۱۲ ساعت در دمای 550°C قرار گرفتند.

پس از خشک شدن سوسپانسیون التراسوند شده، پودر کاتالیست حاصل ۴ ساعت در دمای 600°C کلسینه شد.

پایه‌های غربال مولکولی نانوساختار SAPO-34 و LaAPO-34 با استفاده از روش هیدروترمال ساخته شدند [۱۷]. برای تهیه ژل اولیه LaAPO-34 با ترکیب مولی $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0.6\text{SiO}_2:2\text{TEAOH}:0.05\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}:70\text{H}_2\text{O}$ ابتدا پودر آلومینیوم تری‌ایزوپروپیلات به تدریج به الگوساز تترااتیل آمونیوم هیدروکساید اضافه و ۹۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا کاملاً یک‌نواخت شود. سپس فیومد سیلیکا و آب به تدریج به مخلوط اضافه شدند و برای تهیه ژلی یک‌نواخت مخلوط ۶۰ دقیقه هم زده شد. به دنبال آن، نمک نیترات لاتانیوم به صورت پودر به مخلوط اضافه و ژل ۶۰ دقیقه مخلوط شد. پس از آن اسید اورتو فسفریک به تدریج و قطره قطره به ژل اضافه شد. با اتمام مرحله اضافه شدن اسید، مرحله پیرسازی آغاز و ژل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شود. مراحل تهیه ژل اولیه SAPO-34 کاملاً مشابه ژل سنتزی LaAPO-34 است، با این تفاوت که مرحله اضافه کردن نمک نیترات لاتانیوم حذف می‌شود. پس از مرحله پیرسازی، ژل حاصل درون اتوکلاو دارای ظرف تفلونی ریخته شد و سپس ۷۲ ساعت در آن با دمای 200°C قرار گرفت تا عملیات هسته‌زایی و کریستالیزاسیون به روش هیدروترمال انجام شود. با اتمام مرحله کریستالیزاسیون، کریستال‌های جامد حاصل پس از چند بار شستشو با آب مقطر و رسیدن به pH خنثی، ۲۴ ساعت در دمای 110°C در جریان هوا خشک شدند. پایه‌ها در نهایت برای عملیات کلسیناسیون ۱۲ ساعت در دمای 550°C قرار گرفتند.

روش‌های تعیین خصوصیات پایه‌های غربال مولکولی نانوساختار و نانوکاتالیست‌ها

برای بررسی خواص ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل‌شده از آنالیز XRD با دستگاه

روش ارزیابی عمل کرد نانوکاتالیست‌ها

برای ارزیابی عمل کرد نمونه‌ها از یک راکتور U شکل از جنس کوارتز (با قطر داخلی ۶ mm) قرار گرفته در یک کوره الکتریکی برای تامین گرمای واکنش استفاده شد و ۰/۵ گرم از نمونه مخلوط‌شده با چیپس‌های کوارتزی در داخل راکتور قرار گرفت. از چیپس‌های کوارتزی برای تنظیم و ثابت نگه داشتن بستر کاتالیستی در تمام آزمایش‌ها و نیز تسهیل فرآیندهای انتقال جرم و حرارت و جلوگیری از تشکیل نقاط داغ در بستر استفاده شد. قبل از شروع فرآیند، نانوکاتالیست‌ها به مدت حداقل نیم‌ساعت تحت جریان هوا با دبی جریان $15\text{ cm}^3/\text{min}$ و در دمای 600°C فعال شدند. سپس، از جریان خوراک برای تخلیه هوای داخل راکتور استفاده شد. در تمامی آزمایش‌ها، از خوراک گازی با نسبت حجمی $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2/\text{N}_2=1/5/4$ و دبی کل جریان $50\text{ cm}^3/\text{min}$ استفاده گردید. غلظت خوراک و محصولات به دست آمده به صورت آن‌لاین با دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)، ساخت شرکت طیف‌گستر، مجهز به دو آشکارساز TCD و FID، سیستم تبدیل کاتالیستی CO و CO_2 به متان و ستون Carboxen™ 1000 اندازه‌گیری شد.

در تمام نمونه‌ها ساختار چابازیت در تطابق با ساختار SAPO-34 گزارش شده در مراجع [۲۱، ۲۲] تشکیل شده است. پیک‌های موجود در زوایای $17/7^\circ$ ، $20/6^\circ$ ، $24/9^\circ$ ، $25/9^\circ$ ، $30/6^\circ$ ، $31/0^\circ$ ، $16/0^\circ$ ، $12/9^\circ$ و $9/5^\circ = 2\theta$ مربوط به فاز کریستالی SAPO-34 (JCPDS: 01-087-1527) هستند. شناسایی SAPO-34 به‌عنوان عمده‌ترین فاز کریستالی تشکیل شده در نمونه‌های SAPO-34 و LaAPSO-34 به‌عنوان پایه‌های سنتزی موثق بودن و صحت سنتز آنها را تایید می‌کند. در نمونه LaAPSO-34، علاوه بر پیک‌های غربال مولکولی SAPO-34، پیک‌هایی کوچک از فاز کریستالی SAPO-5 (JCPDS: 00-049-0659) با ساختار AFI در زوایای $19/8^\circ$ ، $21/0^\circ$ و $22/4^\circ$ نیز دیده می‌شوند که بیانگر تشکیل مقادیری بسیار اندک از SAPO-5 است که با توجه به pH بیش‌تر مخلوط واکنش در نتیجه استفاده از فلز لانتانیم چندان دور از انتظار نیست. به‌طور کلی، تشکیل دیگر فازهای کریستالی در ساخت SAPO-34 به pH مخلوط واکنش و نیز ماهیت الگوساز بستگی دارد.

محصولات اصلی مشاهده شده به کمک آشکارسازها اتان، اتیلن، اکسیدهای کربن و مقدار ناچیزی متان بودند. برای اطمینان از صحت نتایج راکتوری، تمام آنالیزهای جریان خروجی پس از ۲۰ دقیقه عبور خوراک از روی بستر کاتالیستی سه بار تکرار شدند. برای محاسبه مقدار تبدیل اتان ($X_{C_2H_6}$)، انتخاب‌پذیری اتیلن ($S_{C_2H_4}$) و راندمان تولید اتیلن ($Y_{C_2H_4}$) از روابط زیر استفاده شد:

$$X_{C_2H_6} \% = 100 \times \frac{(F_{C_2H_6})_m - (F_{C_2H_6})_{out}}{(F_{C_2H_6})_m} \quad (1)$$

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

$$Y_{C_2H_4} \% = 100 \times \frac{F_{C_2H_4}}{(F_{C_2H_6})_m} \quad (3)$$

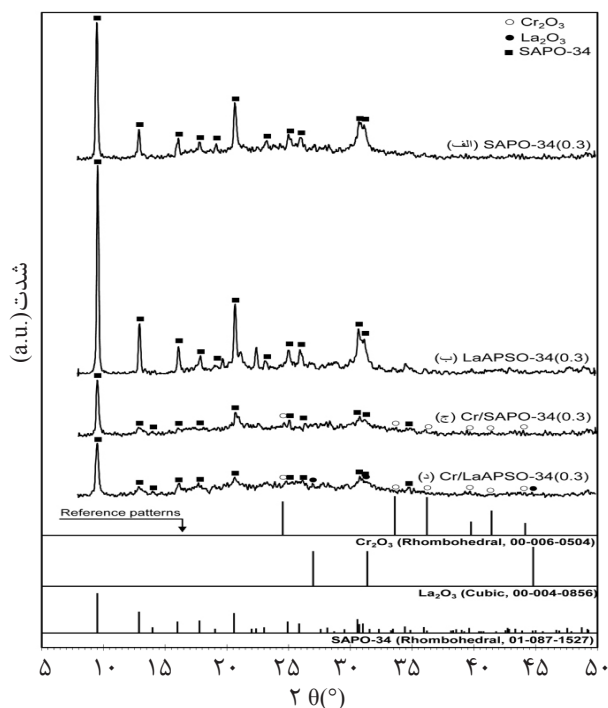
F_{in} و F_{out} به ترتیب دبی مولی ترکیب موردنظر در جریان ورودی و خروجی‌اند.

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات پایه‌های غربال مولکولی نانو ساختار و نانو کاتالیست‌های سنتزی

آنالیز XRD

شکل ۱ الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. واضح است که



شکل ۱ آنالیز XRD ترکیبات سنتزی SAPO-34، LaAPSO-34، Cr/LaSAPO-34 و Cr/LaAPSO-34

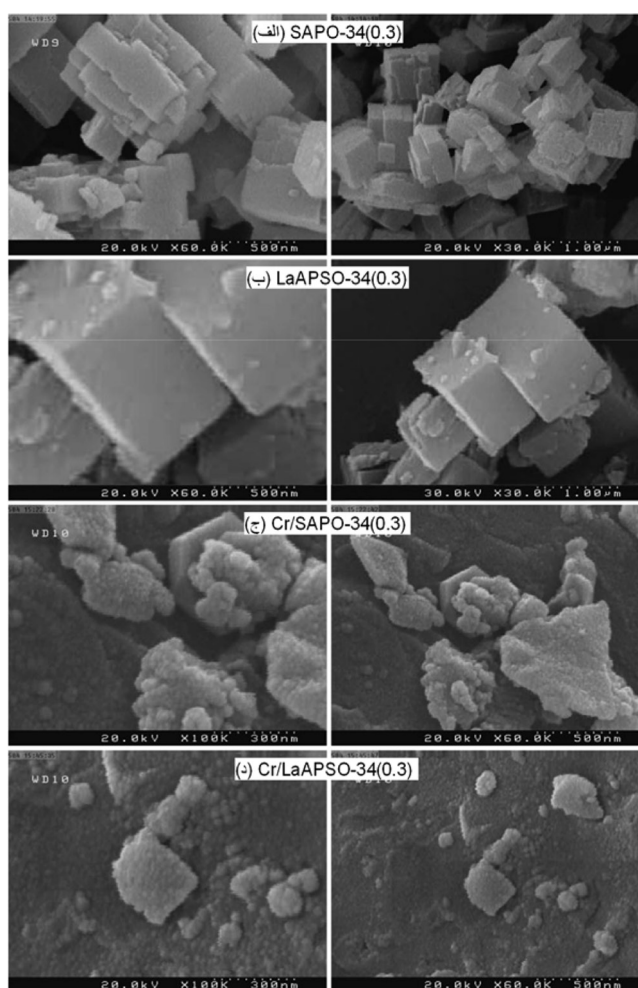
به کارگیری انرژی التراسوند برای توزیع ذرات کروم و نیز استفاده از پایه با سطح بالاست. توزیع بالای ذرات کروم در ادامه با آنالیز EDX نیز تایید می‌شود. با توجه به این که توزیع بهتر ذرات کروم نشانگر احتمال وجود تعداد بیشتری ذرات فعال ردوکسی است و این حقیقت که وجود این ذرات در انجام واکنش‌های هیدروژن‌گیری بسیار موثر است، می‌توان انتظار داشت که با به کارگیری پایه‌های زئولیتی شاهد فعالیت بهتر کاتالیست‌های کروم‌بنیان بود.

آنالیز FESEM

تصاویر حاصل از آنالیز FESEM نمونه‌های سنتزی در شکل ۲ دیده می‌شوند. ساختار چابازیت ذراتی مکعبی دارد [۲۴، ۲۵] که در نمونه‌های SAPO-34 و LaAPSO-34 به وضوح قابل مشاهده و موید نتایج حاصل از آنالیز XRD هستند. افزایش بلورینگی شبه‌زئولیت‌های SAPO-34 در تصاویر FESEM به صورت افزایش اندازه و تعداد ذرات مکعبی و یا صاف‌تر شدن سطوح این ذرات نمود می‌یابد [۲۰، ۲۱]. مقایسه تصاویر گرفته‌شده پایه‌های سنتزی نشان می‌دهد که با وارد کردن فلز لانتانیوم به ساختار SAPO-34، ضمن افزایش بلورینگی نسبی، ذرات مکعبی بیش‌تری با اندازه بزرگ‌تر و سطوح هموارتر و صاف‌تر شکل می‌گیرند. این مشاهدات بیانگر این واقعیت‌اند که اضافه کردن فلز لانتانیوم به ژل اولیه ساپو بر مورفولوژی، سرعت رشد کریستال‌ها و نیز توزیع اندازه ذرات تاثیر می‌گذارد. با نشان دادن ذرات کروم روی SAPO-34 و LaAPSO-34، در تصاویر نانوکاتالیست‌های سنتزی تشکیل تعداد کثیری از نانوذرات بسیار ریز روی سطح ذرات مکعبی ساپو کاملاً مشهود است. حضور این نانوذرات روی سطح پایه موجب کاهش شدت پیک‌های مشخصه SAPO-34 در آنالیز XRD شده است. این مشاهدات نشان‌دهنده تطابق کامل نتایج آنالیز XRD و FESEM هستند.

افزایش pH مخلوط واکنش به تشکیل دیگر فازهای سیلیکا آلومینا فسفات از جمله SAPO-5 در حضور SAPO-34 منجر می‌شود [۳۳]. با وجود این، همان‌طور که در ادامه در آنالیزهای دیگر دیده می‌شود، مقادیر SAPO-5 آن قدر کم‌اند که حتی ذرات کریستالی و نیز پیک‌های ساختاری آنها را نمی‌توان دید، از این رو می‌توان از حضور این مقدار ناچیز ناخالصی صرف‌نظر کرد. مشاهده تمام پیک‌های مشخصه SAPO-34 در دو نمونه مذکور نیز حاکی از پایداری حرارتی بالای آنهاست [۱۷]. از طرفی، مشاهده می‌شود که با ورود فلز لانتانیوم به ساختار SAPO-34، ضمن حفظ مکان پیک‌های شاخص، شدت پیک‌ها افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد با وارد شدن یون‌های مثبت فلز لانتانیوم به ساختار SAPO-34 نه تنها ساختار کریستالی این غربال مولکولی تخریب نمی‌شود، ساختار آن کامل‌تر می‌شود و به افزایش بلورینگی نسبی می‌انجامد. دلیل عدم رویت پیک‌های مشخصه لانتانیوم می‌تواند قرار گرفتن این فلز در داخل ساختار و توزیع بالای آن و یا مقدار کم آن باشد که حالت اول محتمل‌تر به نظر می‌رسد.

با توجه به الگوی‌های XRD کاتالیست‌های سنتزی آشکار می‌شود که ساختار کریستالی اصلی کاتالیست‌های سنتزی SAPO-34 است. با مقایسه الگوهای پایه و کاتالیست‌های مربوطه متوجه می‌شویم که بلورینگی فازهای کریستالی SAPO-34 و LaAPSO-34 با بارگذاری و نشان دادن کروم روی آنها کاهش یافته است. دلایل احتمالی کاهش بلورینگی فاز کریستالی ساپو را می‌توان پوشش سطحی پایه در نتیجه توزیع فاز فعال کروم روی سطح آن دانست که از نتایج آنالیزهای FESEM و BET استنباط می‌شود. از طرفی، با دقت بیش‌تر در نمودارها فاز کریستالی اکسید کروم مشاهده نمی‌شود که دلیل آن توزیع بسیار خوب آن روی سطح کاتالیست در نتیجه



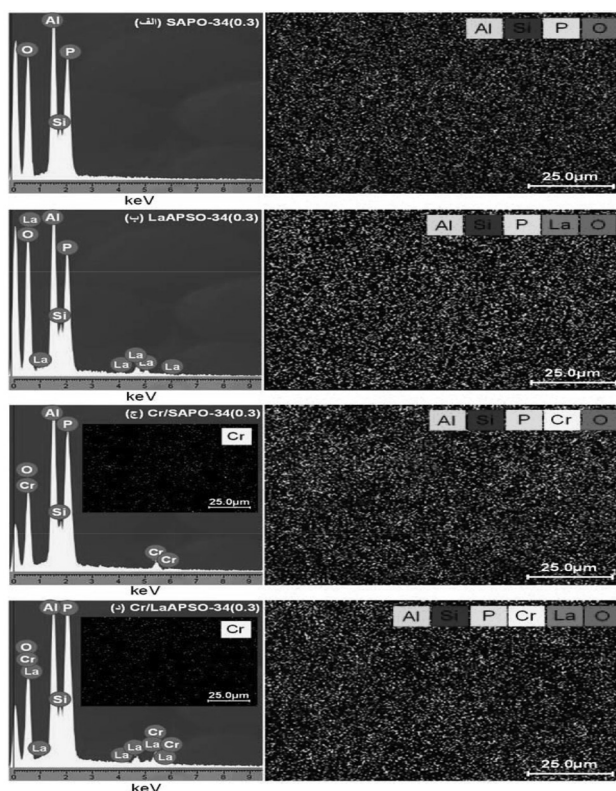
شکل ۲ آنالیز FESEM ترکیبات سنتزی SAPO-34، LaAPSO-34، Cr/SAPO-34 و Cr/LaAPSO-34.

شد (شکل ۳ و جدول ۱). نتایج نشان داده شده در این شکل و جدول بیانگر حضور تمام عناصر ادعا شده و به کاررفته در ساخت و نیز عدم وجود ناخالصی در ساختار نمونه‌ها هستند. با توجه به نتایج آنالیز عنصری پایه‌ها در جدول ۱، مشاهده می‌شود که بین درصد اجزا و نیز نسبت Si/Al در ژل اولیه و محصول نهایی تطابقی قابل قبول وجود دارد. این هماهنگی درصد اجزا و همچنین توزیع یک‌نواخت هر یک از اجزا در تصاویر نمونه‌های SAPO-34 و LaAPSO-34 می‌تواند به نوعی بیانگر آن باشد که تمام اجزای سازنده اولیه طی فرآیند ساخت به صورت کامل به شبکه کریستالی وارد شده‌اند و در کنار آنالیزهایی چون XRD، FTIR و FESEM صحت روش ساخت و تشکیل ساختار SAPO-34 بار دیگر تایید می‌شود.

مقایسه کیفی و اجمالی تصاویر کاتالیست‌های سنتزی بیانگر این موضوع است که در صورت استفاده از LaAPSO-34 به عنوان پایه، توزیعی یک‌نواخت‌تر از نانوذرات کروم رخ می‌دهد و نیز به دلیل اثر هم‌افزایی انرژی‌تراسوند و فلز لاتانیوم، در مقایسه با به‌کارگیری پایه SAPO-34، کلوخه‌های کم‌تری روی سطح کاتالیست تشکیل می‌شوند که این سبب می‌شود نمونه Cr/LaAPSO-34(0.3) سطحی نسبتاً هموار داشته باشد.

آنالیز EDX

برای اطمینان از صحت روش ساخت، آگاهی از ماهیت و مقدار کمی عناصر استفاده شده و نیز مقدار پخش‌شدگی ذرات کروم به عنوان فاز فعال در کاتالیست‌های ساخته شده، از آنالیز EDX استفاده



شکل ۳ آنالیز EDX ترکیبات سنتزی SAPO-34 ، LaAPSO-34 ، Cr/SAPO-34 و Cr/LaAPSO-34

جدول ۱ ترکیب درصد وزنی ژل‌های اولیه و نمونه‌های سنتزی و نسبت مولی Si/Al

| Cr | Si/Al | کریستال ساپو | | | | ژل اولیه ساپو | | | | نام نمونه |
|------|-------|--------------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|--------------------|
| | | La | P | Al | Si | La | P | Al | Si | |
| - | ۰/۲۹ | ۰ | ۴۱/۰۷ | ۴۵/۰۶ | ۱۳/۸۸ | ۰ | ۴۶/۶۹ | ۴۰/۶۶ | ۱۲/۶۵ | SAPO-34 (0.3) |
| - | ۰/۳ | ۹/۵۴ | ۴۱/۱۶ | ۳۷/۴۹ | ۱۱/۸۱ | ۹/۴۸ | ۴۲/۲۶ | ۳۶/۸۱ | ۱۱/۴۵ | LaAPSO-34 (0.3) |
| ۱/۷۴ | ۰/۲۹ | ۰ | ۴۲/۱۶ | ۴۴/۲۶ | ۱۳/۵۸ | ۰ | ۴۶/۶۹ | ۴۰/۶۶ | ۱۲/۶۵ | Cr/SAPO-34 (0.3) |
| ۱/۹۲ | ۰/۳ | ۹/۵۴ | ۴۱/۱۶ | ۳۷/۴۹ | ۱۱/۸۱ | ۹/۴۸ | ۴۲/۲۶ | ۳۶/۸۱ | ۱۱/۴۵ | Cr/LaAPSO-34 (0.3) |

احتمالی دیگر برای این بهبود باشد. بر این اساس و با توجه به وابستگی وجود ذرات کروم ردوکسی به توزیع بهتر و نقش کلیدی آنها در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی می‌توان انتظار داشت که به‌کارگیری پایه LaAPSO-34 کارایی کاتالیستی را بهبود بخشد.

آنالیز سطح ویژه BET

نتایج حاصل از تعیین سطح ویژه نمونه‌های سنتزی در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که انتظار می‌رفت، نمونه‌های SAPO-34 و LaAPSO-34 مساحت سطح ویژه بالایی نشان می‌دهند که با مقادیر گزارش‌شده برای SAPO-34 (۴۰۰-۶۰۰ m²/g) نیز هم‌خوانی دارند.

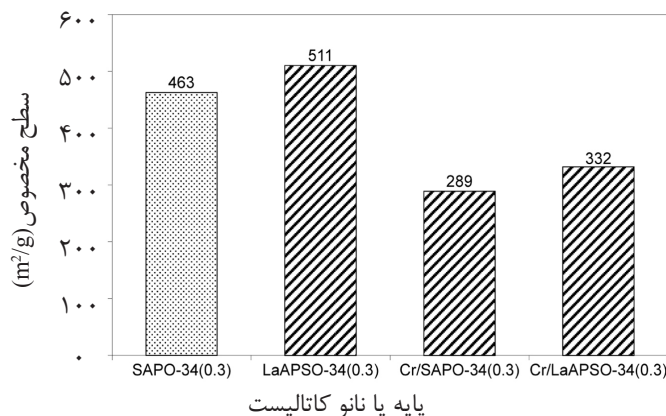
از طرفی، نزدیکی ترکیب درصد وزنی کروم به‌دست‌آمده در کاتالیست‌های سنتزی به مقدار اسمی در نظر گرفته‌شده در ساخت بیانگر صحت روش نشان‌دهنده ذرات کروم روی پایه‌های ژئولیتی و مهم‌تر از آن توانایی روش التراسوند و پایه‌های به‌کاررفته، خصوصاً LaAPSO-34، در توزیع هر چه بهتر ذرات کروم است که در تصاویر توزیع کروم نیز کاملاً پیداست. مقایسه تصاویر کاتالیست‌های سنتزی بیانگر توزیع بهتر ذرات کروم در Cr/LaAPSO-34 نسبت به نمونه Cr/SAPO-34 است. علاوه بر مساحت بیش‌تر پایه LaAPSO-34، بهبود خواص اسیدی و نیز تقویت برهم‌کنش پایه با فاز فعال در نتیجه حضور فلز لانتانیم نیز می‌تواند

می‌دهد. پیک‌های ۴۹۰، ۶۴۰، ۷۱۰ و 1100 cm^{-1} مشاهده شده در طیف IR تمام نمونه‌ها مربوط به ارتعاشات ساختاری چابازیت‌اند که از ساخت موفقیت‌آمیز غربال مولکولی SAPO-34 حکایت می‌کند [۲۰-۲۳] و با نتایج حاصل از آنالیزهای XRD و FESEM مطابقت دارد. پیک IR قابل‌رویت در طول موج 480 cm^{-1} مربوط به خمش SiO_4 است. دلیل پیک‌های ۶۴۰، ۷۱۰ و 1100 cm^{-1} به ترتیب خمش جفت‌حلقه‌های شش‌تایی و کشش متقارن و نامتقارن O-P-O است [۲۰-۲۳]. مشاهده پیک‌های ساختار SAPO-34 در طیف IR نمونه LaAPSO-34 نتایج آنالیز XRD را تایید می‌کند و نشان می‌دهد که حضور لانتانیوم در شبکه SAPO-34 ساختار کریستالی آن را تخریب نکرده است. همچنین، پیک 1640 cm^{-1} به دلیل جذب فیزیکی آب است که به‌وضوح در تمام نمونه‌ها مشاهده می‌شود [۱۷، ۱۹]. پیک واقع در موقعیت 2350 cm^{-1} به فرکانس کششی نامتقارن گروه C-H هیدروکربن‌های اتمسفریک و یا CO_2 اتمسفری روی سطح نمونه مرتبط است که تمایل اندک آنها برای جذب آلاینده‌های هیدروکربنی ناشی از محیط اتمسفر را نشان می‌دهد [۳۴]. عدم‌رویت پیک جذبی در طول موج تقریباً 610 cm^{-1} ، که مشخصه فاز کریستالی اکسید کروم ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) است [۳۵]، بیانگر توزیع بسیار خوب ذرات کروم روی سطح در کاتالیست‌های سنتزی و در تطابق با نتایج آنالیز XRD است.

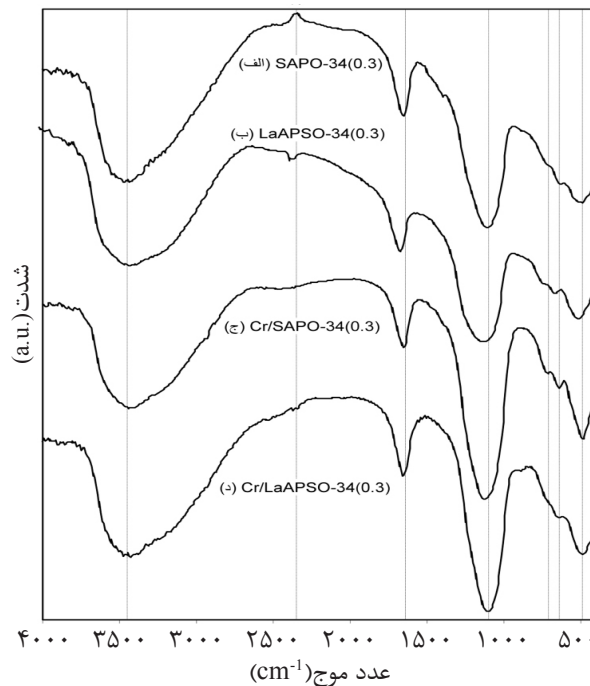
با وارد شدن یون‌های لانتانیوم به ساختار زئولیتی SAPO-34، مساحت سطح ویژه آن از ۴۶۳ به $511\text{ m}^2/\text{g}$ افزایش می‌ابد. این امر با توجه به مورفولوژی یک‌نواخت‌تر و تشکیل ذرات مکعبی بیش‌تر با سطوحی هموارتر و صاف‌تر در نمونه SAPO-34، در مقایسه با SAPO-34 کاملاً بدیهی است. از سوی دیگر، مشاهده می‌شود که سطح ویژه کاتالیست‌های کروم‌بنیان از پایه‌های مربوطه کم‌تر است که با در نظر گرفتن انسداد منافذ و حفرات پایه در نتیجه نشان دادن ذرات کروم روی آنها می‌توان این کاهش سطح را توجیه کرد. با وجود بارگذاری یکسان کروم، کاتالیست سنتزی بر پایه SAPO-34 سطح ویژه کم‌تری از کاتالیست بر پایه LaAPSO-34 دارد که با توجه به نتایج آنالیز BET برای پایه‌های مربوطه قابل‌پیش‌بینی بود. دلیل این تفاوت مسدود شدن بیش‌تر حفرات پایه نمونه سنتزی با ذرات کروم در حین فرآیند تلقیح و نیز سطح ویژه کم‌تر پایه آن است. سطح ویژه پایه از مهم‌ترین عوامل موثر بر توزیع و غلظت ذرات کروم روی سطح و در نهایت کارایی کاتالیستی است؛ لذا، انتظار می‌رود که کاتالیست Cr/LaAPSO-34 کارایی بهتری از Cr/SAPO-34 نشان دهد.

آنالیز FTIR نانو کاتالیست

شکل ۵ نتایج حاصل از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های ساخته‌شده در محدوده طول موج $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ را نشان



شکل ۴ آنالیز سطح ویژه BET ترکیبات سنتزی SAPO-34، LaAPSO-34، Cr/SAPO-34 و Cr/LaAPSO-34.



شکل ۵ آنالیز ترکیبات سنتزی SAPO-34، LaAPO-34، Cr/SAPO-34 و Cr/LaAPO-34

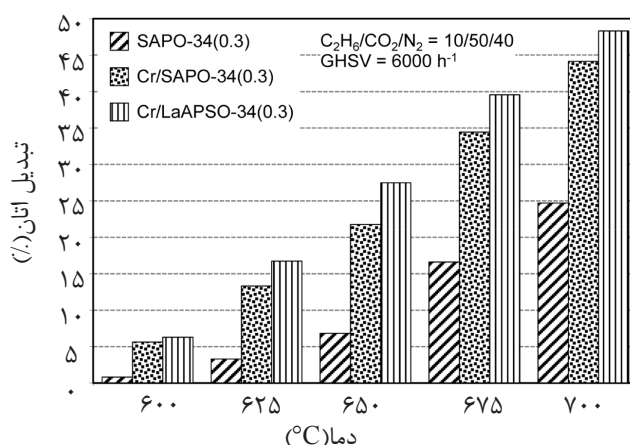
ارزیابی تبدیل اتان

مقدار تبدیل خوراک اتان برای کاتالیست‌های ساخته‌شده در محدوده دمایی $600-700^{\circ}\text{C}$ در شکل ۶ آمده است. روند کلی نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، به دلیل گرماگیر بودن واکنش و البته تا حدودی تشدید واکنش‌های جانبی، مقدار تبدیل اتان افزایش می‌یابد. نکته قابل توجه تبدیل اتان روی پایه SAPO-34(0.3) است که با نتایج گزارش شده از کارایی نسبتاً مناسب کاتالیست‌های نانوساختار SAPO-34 در تبدیل اکسایشی اتان به اتیلن هم‌خوانی دارد [۲۶ و ۲۷]. تبدیل اتان روی (0.3) SAPO-34 را می‌توان به سهیم بودن هر دو سایت اسیدی برونشده و لوییس در انجام فرآیند، به خصوص در دماهای بالا، ارتباط داد. کاملاً پیداست که با نشاندن ذرات کروم به‌عنوان فاز فعال روی پایه‌های SAPO-34(0.3) و LaAPO-34(0.3) تبدیل اتان در همه دماها بسیار افزایش می‌یابد که بیانگر نقش پررنگ ذرات ردوکسی کروم در فعال‌سازی اتان به‌عنوان مرحله محدودکننده در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی است.

پیک بزرگ مشاهده‌شده در طیف IR تمام نمونه‌ها در محدوده طول موج $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل آزاد (پیوندهای Al-OH ، P-OH و Si-OH) و درون شبکه‌ای (Si-OHAl) است که سایت‌های فعال در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی به شمار می‌روند [۲۰، ۲۱، ۲۳، ۲۶، ۲۷]. حضور گروه‌های هیدروکسیل به دلیل توانایی آنها در حذف کک نیز بسیار مهم است. بر این اساس می‌توان گفت که نمونه سنتزی برپایه LaAPO-34 به‌علت شدت بیش‌تر پیک هیدروکسیل کارایی بهتر و مقاومت بیش‌تری در مقابل تشکیل کک نشان خواهد داد.

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی در تبدیل اکسایشی اتان به اتیلن

برای اطمینان از قابلیت به‌کارگیری SAPO-34 در ساخت کاتالیست‌های کروم‌بنیان به‌عنوان پایه و مطالعه تاثیر قرارگیری فلز لانتانیم درون ساختار کریستالی آن، فعالیت و کارایی کاتالیست‌های سنتزی در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی از اتان به‌کمک دی‌اکسیدکربن، برحسب مقدار تبدیل اتان، بازده تولید و انتخاب‌پذیری اتیلن، ارزیابی و بررسی شد.



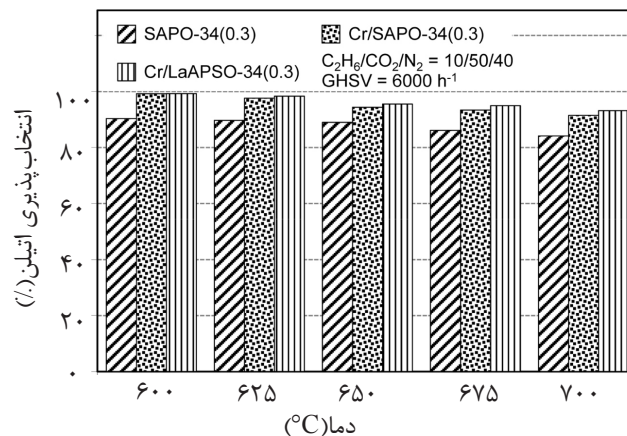
شکل ۶ ارزیابی تبدیلی اتان به اتیلن روی SAPO-34، Cr/SAPO-34 و Cr/LaAPSO-34.

نانوساختار معمولاً دو نوع سایت اسیدی ضعیف و متوسط به ترتیب در بازه‌های دمایی ۱۰۰-۳۰۰ °C و ۳۰۰-۶۰۰ °C دارند [۱۸، ۲۰، ۲۱، ۲۶، ۲۷]. وجود سایت‌های اسیدی برای جداسازی اولین اتم هیدروژن و آغاز واکنش (فعال‌سازی پیوند C-H) ضروری است، ولی در حضور سایت‌های اسیدی قوی هر دو واکنش کراکینگ (گسستن پیوند C-C) و هیدروژن‌گیری هم‌زمان اتفاق می‌افتند. لذا، حضور سایت‌های اسیدی قوی سبب تشدید واکنش‌های کراکینگ و کاهش انتخاب‌پذیری و پایداری کاتالیست، علی‌رغم مقدار بالای تبدیل، می‌شود. به‌علاوه، در نتیجه تشکیل پیوندهای قوی‌تر با الفین‌های تولیدی، سوای امکان انسداد برخی از سایت‌های فعال و کاهش واکنش‌پذیری، وقوع اکسیداسیون ثانویه و انجام واکنش‌های جانبی تسهیل می‌شود. بر این اساس می‌توان ادعا کرد که تمام نمونه‌های سنتزی خاصیت مطلوب اسیدی برای به‌کارگیری در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی دارند. از طرفی، نشان دادن ذرات کروم روی نمونه SAPO-34(0.3) سبب افزایش انتخاب‌پذیری نمونه Cr/SAPO-34(0.3)، به دلیل ایجاد خاصیت بازی در کاتالیست توسط ذرات کروم ردوکسی، شده است. حضور سایت‌های بازی به دفع سریع‌تر الفین سطحی کمک و از اکسیداسیون ثانویه آن و انجام واکنش‌های جانبی جلوگیری می‌کند و سبب رسیدن به انتخاب‌پذیری‌های بالا از الفین تولیدی می‌شود.

با نگاهی اجمالی به نمودارها می‌توان دریافت که با به‌کارگیری پایه LaAPSO-34(0.3) فعالیت کاتالیست‌های کروم‌بنیان بهبود می‌یابد که می‌توان دلیل آن را خواص سطحی بهبودیافته نانو کاتالیست سنتزی از جمله سطح ویژه بیشتر، مورفولوژی یک‌نواخت‌تر، تعداد سایت‌های هیدروکسیلی بیشتر و مهم‌تر از همه توزیع بهتر ذرات کروم دانست. با توجه به سازوکار ردوکس پیشنهادی برای کاتالیست‌های اکسید کروم در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی و نیازمندی این سازوکار و فرآیند به ذرات ردوکسی کروم، تثبیت احتمالی ذرات کروم در بالاترین حالات اکسیداسیون در نتیجه حضور فلز لانتانیم نیز می‌تواند در رسیدن به این نتیجه موثر باشد.

ارزیابی انتخاب‌پذیری اتیلن

روند تغییرات مقدار انتخاب‌پذیری نسبت به اتیلن، به‌عنوان محصول مطلوب فرآیند، در برابر دمای واکنش در شکل ۷ مشاهده می‌شود. پیداست که با افزایش دما، انتخاب‌پذیری اتیلن سیر نزولی دارد که امری طبیعی است، زیرا در دماهای بالا به دلیل امکان انجام واکنش‌های جانبی مانند کراکینگ و اکسیداسیون کامل انتخاب‌پذیری کاهش می‌یابد. نکته قابل توجه انتخاب‌پذیری بالای نمونه‌های سنتزی (بیش از ۸۰٪) حتی در دمای ۷۰۰ °C به دلیل خواص اسیدی مطلوب پایه زئولیتی و اکسنده استفاده‌شده (دی‌اکسید کربن) است. بررسی خواص اسیدی زئولیت‌های SAPO-34 در مراجع نشان می‌دهد که این مواد



شکل ۷ ارزیابی انتخاب پذیری اتیلن روی SAPO-34، Cr/SAPO-34 و Cr/LaAPSO-34

بیش تر از نانوکاتالیست (Cr/SAPO-34(0.3) است. بهترین راندمان تولید اتیلن این نانوکاتالیست تقریباً ۴۵٪ در دمای °C ۷۰۰ است که ارتقای ۵٪ راندمان تولید اتیلن را، بدون تغییر محسوس انتخاب پذیری، در مقایسه با نانوکاتالیست (Cr/SAPO-34(0.3) نشان می‌دهد. دلیل فعالیت کاتالیستی بالا می‌تواند خواص منحصر به فرد نانوکاتالیست سنتزی در نتیجه بهبود پایه استفاده شده، مانند خواص اسیدی مطلوب، سطح ویژه بالا، توزیع و مورفولوژی یک نواخت ذرات فاز کروم و در کل خواص سطحی و ساختاری مناسب نانوکاتالیست سنتزی باشد که وجود ذرات کروم ردوکسی بیش تر و احیاپذیرتر را روی سطح نوید می‌دهند.

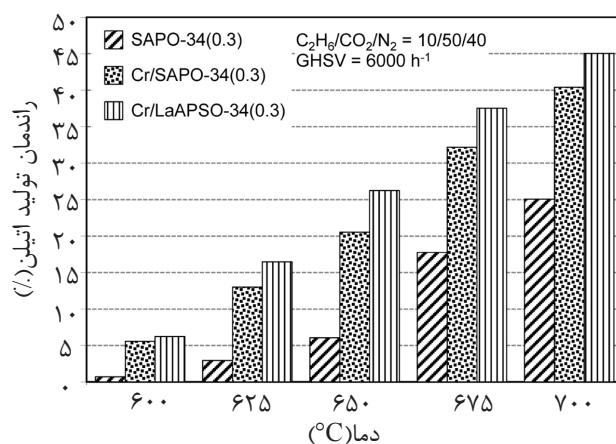
ارزیابی پایداری نانوکاتالیست Cr/LaAPSO-34 در تبدیل اتان به اتیلن

در صنعت، علاوه بر فعالیت، پایداری کاتالیست نیز یکی از عوامل مهم است. لذا، فعالیت کاتالیست (Cr/LaAPSO-34(0.3) به مدت ۵ ساعت و در دمای °C ۷۰۰ ارزیابی شد (شکل ۹). مطابق با ارزیابی‌های دمایی و نتایج آنها، دمای °C ۷۰۰ به عنوان دمای بهینه فرآیند در بازه دمایی مطالعه شده انتخاب و پایداری کاتالیست منتخب در این دما ارزیابی شد. نتایج به دست آمده تغییر چندانی را در فعالیت کاتالیست سنتزی نشان ندادند و گویای پایداری بالای کاتالیست سنتزی بودند.

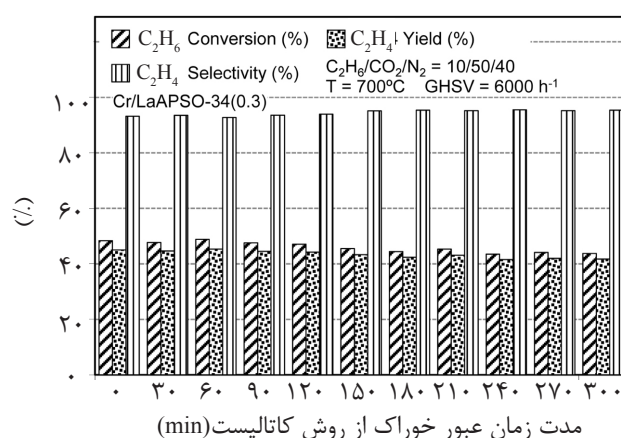
به طور کلی، خاصیت اسیدی-بازی کاتالیست از عوامل موثر بر کارایی کاتالیست‌های فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی به شمار می‌آید. با دقت بیش تر در نمودارها متوجه می‌شویم که با به کارگیری SAPO-34 بهبود یافته، انتخاب پذیری، ولو به مقدار کم، از نمونه Cr/SAPO-34(0.3) بهتر شده که به نظر می‌رسد با کاهش خاصیت اسیدی کاتالیست به دلیل استفاده از فلز لانتانیم بی‌ارتباط نباشد.

ارزیابی راندمان تولید اتیلن

شکل ۸ راندمان تولید اتیلن را در دماهای مختلف روی نمونه‌های سنتزی نشان می‌دهد. نتایج بیانگر توانایی مناسب نانوکاتالیست‌های سنتزی برای تولید اتیلن از مخلوط اتان و دی‌اکسید کربن، به ویژه در دماهای بالا، هستند که با توجه به برقراری تعادلی خوب بین مقدار تبدیل اتان و انتخاب پذیری اتیلن قابل پیش‌بینی بود. با به کارگیری ذرات کروم به عنوان فاز فعال، راندمان تولید اتیلن در همه دماها بسیار افزایش یافته است. در این فرآیند کاتالیستی راندمان بالایی دارد که هم انتخاب پذیری بالایی نسبت به اتیلن داشته باشد و هم به تبدیل بالایی از خوراک طی فرآیند منجر شود. با توجه به نزدیک بودن مقادیر انتخاب پذیری و تاثیر غالب مقدار تبدیل، نتایج راندمان تولید اتیلن با اندکی اختلاف مشابه نتایج مقدار تبدیل اتان هستند و در تمام دماها راندمان تولید اتیلن نانوکاتالیست Cr/LaAPSO-34(0.3)



شکل ۸ ارزیابی راندمان تولید اتیلن روی SAPO-34، Cr/SAPO-34 و Cr/LaAPSO-34.



شکل ۹ ارزیابی پایداری نانوکاتالیست Cr/LaAPSO-34 در تبدیل اتان به اتیلن.

در کنار استفاده از روش التراسوند، به برقراری یک تعادل خوب بین فعالیت کاتالیست و انتخاب پذیری اتیلن در فرآیند هیدروژن گیری اکسایشی اتان در حضور دی اکسید کربن بسیار کمک می کند. خواص ساختاری مناسب SAPO-34 و انرژی التراسوند رسیدن به توزیعی بالا از ذرات کروم در کاتالیست های کروم بنیان را ممکن می کند. با وارد کردن فلز لانتانیوم به ساختار SAPO-34، ضمن تکامل بلورینگی آن، مساحت سطح ویژه افزایش می یابد و یک نواختی بیش تر و همواری سطح ذرات مکعبی رخ می دهد. حضور فلز لانتانیوم به قابلیت پایه SAPO-34 در توزیع هر چه بهتر ذرات کروم کمک و از تشکیل کلوخه های ذرات کروم روی سطح جلوگیری می کند. نانوکاتالیست Cr/LaAPSO-34، با راندمان تولید و انتخاب پذیری اتیلن به ترتیب ۴۵ و ۹۳٪ در دمای ۷۰۰ °C پس از گذشت ۵ ساعت، فعالیت و کارایی چشم گیری نشان می دهد.

به کارگیری هم زمان پایه بهبود یافته و روش اولتراسوند در ساخت کاتالیست هم به بهبود فعالیت کاتالیست کمک می کند و هم مانع غیرفعال شدن آن می شود که به احتمال فراوان دلیل این امر را می توان تشکیل اندک کک به دلیل خواص اسیدی مطلوب و نیز برهم کنش قوی سایت های فعال و پایه در نتیجه حضور لانتانیوم در پایه و استفاده از روش التراسوند دانست. برهم کنش قوی سایت های فعال و پایه به تثبیت حالت اکسیداسیون ذرات کروم فعال کمک می کند. هم چنین، وجود سایت های فعال زیاد در نمونه به دلیل توزیع بهتر ذرات کروم و نیز نفوذ برخی از این ذرات به داخل حفرات پایه به کمک التراسوند می توانند دلایل دیگر این ادعا باشند.

نتیجه گیری

به کارگیری پایه SAPO-34 به ویژه تقویت شده با فلز لانتانیوم در ساخت کاتالیست های کروم بنیان،

تشکر و قدردانی

تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه سپاسگزاریم.

از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت

مراجع

- [1]. Cheng Y., Zhang F., Zhang Y., Miao C., Hua W., Yue Y. and Gao Z., "Oxidative dehydrogenation of ethane with CO_2 over Cr supported on submicron ZSM-5 zeolite," *Chin. J. Catal.*, Vol. 36, No. 8, pp. 1242-1248, 2015.
- [2]. Rahmani F., Haghghi M. and Amini M., "The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in CO_2 -oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene," *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 31, pp. 142-155, 2015.
- [3]. Cavani F., Ballarini N. and Cericola A., "Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?," *Catal. Today*, Vol. 127, No. 1-4, pp. 113-131, 2007.
- [4]. Rodriguez M. L., Ardisson D. E., Heracleous E., Lemonidou A. A., López E., Pedernera M. N. and Borio D. O., "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a membrane reactor: A theoretical study," *Catal. Today*, Vol. 157, No. 1-4, pp. 303-309, 2010.
- [5]. Zhu H., Dong H., Laveille P., Saih Y., Caps V. and Basset J. M., "Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene," *Catal. Today*, Vol. 228, pp. 58-64, 2014.
- [6]. Flick D.W. and Huff M. C., "Oxidative dehydrogenation of ethane over supported chromium oxide and Pt modified chromium oxide," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 187, No. 1, pp. 13-24, 1999.
- [7]. Heracleous E. and Lemonidou A. A., "Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene-Effect of promoting metal Me," *J. Catal.*, Vol. 270, No. 1, pp. 67-75, 2010.
- [8]. Rombi E., Gazzoli D., Cutrufello M. G., De Rossi S. and Ferino I., "Modifications induced by potassium addition on chromia/alumina catalysts and their influence on the catalytic activity for the oxidative dehydrogenation of propane," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 256, No. 17, pp. 5576-5580, 2010.
- [9]. Skoufa Z., Heracleous E. and Lemonidou A. A., "Investigation of engineering aspects in ethane ODH over highly selective Ni_{0.85}Nb_{0.15}Ox catalyst," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 84, pp. 48-56, 2012.
- [10]. Murgia V., Torres E. M. F.n., Gottifredi J. C. and Sham E. L., "Sol-gel synthesis of V_2O_5 - SiO_2 catalyst in the oxidative dehydrogenation of n-butane," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 312, pp. 134-143, 2006.
- [11]. Michorczyk P., Pietrzyk P. and Ogonowski J., "Preparation and characterization of SBA-1-supported chromium oxide catalysts for CO_2 assisted dehydrogenation of propane," *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 161, pp. 56-66, 2012.
- [12]. Michorczyk P., Ogonowski J. and Niemczyk M., "Investigation of catalytic activity of CrSBA-1 materials obtained by direct method in the dehydrogenation of propane with CO_2 ," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 374, No. 1-2, pp. 142-149, 2010.
- [13]. Setnička M., Bulánek R., Čapek L. and Čičmanec P., "n-Butane oxidative dehydrogenation over VOX-HMS catalyst," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 344, No. 1-2, pp. 1-10, 2011.
- [14]. Madeira L. M. and Portela M. F., "Catalytic oxidative dehydrogenation of n-butane," *Catal. Rev.*, Vol. 44, No. 2, pp. 247-286, 2002.

- [15]. Mimura N., Takahara I., Inaba M., Okamoto M. and Murata K., "High-performance Cr/H-ZSM-5 catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with CO₂ as an oxidant," *Catal. Commun.*, Vol. 3, No. 6, pp. 257-262, 2002.
- [16]. Zhang F., Wu R., Yue Y., Yang W., Gu S., Miao C., Hua W. and Gao Z., "Chromium oxide supported on ZSM-5 as a novel efficient catalyst for dehydrogenation of propane with CO₂," *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 145, No. 1-3, pp. 194-199, 2011.
- [17]. Aghamohammadi S. and Haghghi M., "Dual-template synthesis of nanostructured CoAPSO-34 used in methanol to olefins: Effect of template combinations on catalytic performance and coke formation," *Chem. Eng. J.*, Vol. 264, pp. 359-375, 2015.
- [18]. Askari S., Halladj R. and Sohrabi M., "Methanol conversion to light olefins over sonochemically prepared SAPO-34 nanocatalyst," *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 163, pp. 334-342, 2012.
- [19]. Charghand M., Haghghi M., and Aghamohammadi S., "The beneficial use of ultrasound in synthesis of nanostructured Ce-doped SAPO-34 used in methanol conversion to light olefins," *Ultrason. Sonochem.*, Vol. 21, No. 5, pp. 1827-1838, 2014.
- [20]. Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdehfar S., Asadi M. and Feng Y. Z., "Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 364, No. 1-2, pp. 48-56, 2009.
- [21]. Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdehfar S., Asadi M. and Yan Z. F., "Key parameters in hydrothermal synthesis and characterization of low silicon content SAPO-34 molecular sieve," *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 126, No. 1-2, pp. 1-7, 2009.
- [22]. Liu G., Tian P., Li J., Zhang D., Zhou F. and Liu Z., "Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template," *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 111, No. 1-3, pp. 143-149, 2008.
- [23]. Liu G., Tian P., Zhang Y., Li J., Xu L., Meng S. and Liu Z., "Synthesis of SAPO-34 templated by diethylamine: Crystallization process and Si distribution in the crystals," *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 114, No. 1-3, pp. 416-423, 2008.
- [24]. Tan J., Liu Z., Bao X., Liu X., Han X., He C. and Zhai R., "Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34," *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 53, No. 1-3, pp. 97-108, 2002.
- [25]. Wang T., Lu X. and Yan Y., "Synthesis of SAPO-34 from metakaolin: Crystallization mechanism of SAPO-34 and transformation processes of metakaolin," *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 168, pp. 155-163, 2013.
- [26]. Lisi L., Marchese L., Pastore H. O., Frache A., Ruoppolo G. and Russo G., "Evaluating the catalytic performances of SAPO-34 catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane," *Top. Catal.*, Vol. 22, No. 1-2, pp. 95-99, 2003.
- [27]. Marchese L., Frache A., Gatti G., Coluccia S., Lisi L., Ruoppolo G., Russo G. and Pastore H. O., "Acid SAPO-34 Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane," *J. Catal.*, Vol. 208, No. 2, pp. 479-484, 2002.
- [28]. Nawaz Z. and Fei W., "Pt-Sn-Based SAPO-34 Supported Novel Catalyst for n-Butane Dehydrogenation," *Ind. & Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, No. 15, pp. 7442-7447, 2009.

- [29]. Nawaz Z. and Wei F., "Hydrothermal study of Pt-Sn-based SAPO-34 supported novel catalyst used for selective propane dehydrogenation to propylene," J. Ind. Eng. Chem., Vol. 16, No. 5, pp. 774-784, 2010.
- [30]. Jiménez-López A., Rodríguez-Castellón E., Maireles-Torres P., Díaz L. and Mérida-Robles J., "Chromium oxide supported on zirconium- and lanthanum-doped mesoporous silica for oxidative dehydrogenation of propane," Appl. Catal. A: Gen., Vol. 218, No. 1-2, pp. 295-306, 2001.
- [31]. Zhang Y., Zhou Y., Liu H., Wang Y., Xu Y. and Wu P., "Effect of La addition on catalytic performance of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation," Appl. Catal. A: Gen., Vol. 333, No. 2, pp. 202-210, 2007.
- [32]. Zhou R., Cao Y., Yan S.-r. and Fan K.-n., "Rare earth (Y, La, Ce)-promoted V-HMS mesoporous catalysts for oxidative dehydrogenation of propane," Appl. Catal. A: Gen., Vol. 236, No. 1-2, pp. 103-111, 2002.
- [۳۳]. شیرازی ل، خانی ا.گ.ب، طاهری ز، "بررسی اثر نوع تمپلیت کاتالیست H-SAPO-34 بر تبدیل متانول به الفین‌های سبک"، مجله پژوهش نفت، دوره ۲۱، شماره ۶۸، صفحات ۴۴-۵۳، ۱۳۹۰.
- [34]. Debasis D. P. P., "Particle size and comparison of soft-chemically prepared nickel and copper aluminate spinels," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, No. 3, pp. 1014-1021, 2004.
- [35]. Ivanova T., Gesheva K., Cziraki A., Szekeres A. and Vlaikova E., "Structural transformations and their relation to the optoelectronic properties of chromium oxide thin films," J. Phys.: Conf. Ser., Vol. 113, No. 1, pp. 1-5, 2008.