

سنتر مقایسه‌ای نانو کاتالیست Ni/Z25M75 به روش تلقیح و سل-ژل جهت استفاده در تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسید کربن و اکسیژن

پرستو دلیر خیرالهی نژاد^{۱*}، محمدحقیقی^{۱*}، نعیمه جدیری^{۱*} 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: ۹۵/۳/۸

چکیده

کاتالیست‌های نیکلی کارآیی خوبی در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان و تولید اتیلن از خود نشان داده‌اند. منیزیم اکسید و زیرکونیم اکسید به ترتیب جهت تامین خاصیت بازی و اسیدی کاتالیست مورد نیاز مورد استفاده قرار گرفتند. به این منظور، نانو کاتالیست Ni/Z25M75 سنتز شد و جهت استفاده در تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسید کربن و اکسیژن مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور مقایسه دو روش سل-ژل و تلقیح و تاثیر آن‌ها بر کارآیی کاتالیست‌ها در مطالعه این فرآیند، کاتالیست با ترکیب درصد Ni/Z25M75، با استفاده از این دو روش تهیه شدند. خصوصیات نانو کاتالیست‌های سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، FESEM، EDX، BET و FTIR مشخص شدند. براساس نتایج آنالیز XRD، در نمونه سنتز شده به روش تلقیح، اندازه کریستال‌های کوچک‌تری دارد. همچنین، تصاویر FESEM نشان داد ذرات نمونه سنتز شده با استفاده از روش سل-ژل بزرگ‌تر می‌باشند. در نهایت، ارزیابی عملکرد نانو کاتالیست‌های سنتز شده در محدوده دمای ۵۰۰-۶۵۰°C صورت گرفت. براساس نتایج تست‌های راکتوری نانو کاتالیست سنتز شده به روش تلقیح کارآیی بهتری از نظر تبدیل اتان و بازده اتیلن از خود نشان داد. در این مطالعه، با استفاده از نانو کاتالیست تلقیح بازده ۶۷/۲۳٪ برای تولید اتیلن از اتان به دست آمد.

کلمات کلیدی: Ni/Z25M75، تلقیح، سل-ژل، اتان، اتیلن.

مقدمه

حرارتی با بخار آب، کراکینگ کاتالیستی [۱-۳] و هیدروژن‌گیری از پارافین‌ها به ویژه آلکان‌های سبک اشاره کرد. امروزه در صنایع پتروشیمی، اتیلن با روش کراکینگ با بخار آب تولید می‌شود که نیازمند صرف انرژی بالایی است [۴ و ۵].

الین‌های سبک به‌ویژه اتیلن و پروپیلن از جمله خوراک‌های مهم صنایع پتروشیمی می‌باشند. از روش‌های تولید اتیلن می‌توان به کراکینگ

این فعالیت بالا را کنترل کرد [۱۹]. یکی دیگر از محدودیت‌های کاتالیست‌های نیکلی کاهش نیکل اکسید به نیکل فلزی طی واکنش است. محققان نشان دادند که MgO با سطح ویژه بالا به‌عنوان پایه NiO، تاثیر بسزایی در کنترل این پدیده و بهبود کارایی کاتالیست دارد [۱۶، ۱۸]. مطالعات نشان داده‌اند MgO می‌تواند مقادیر مختلفی از فلزات واسطه را در خود حل کند [۲۰]. پیوندهای قوی ایجاد شده نیکل را در برابر کلوخه شدن مقاوم کرده و ODH تقویت می‌شود [۵]. براساس مقالات، یکی از فاکتورهای کلیدی برای کارایی خوب این کاتالیست‌ها مربوط به فاز جامد تشکیل شده با یکنواختی بالا و اتصالات پایدار است [۲۱]. یکی دیگر از مشکلات کاتالیست‌های نیکلی غیر فعال شدن آن‌ها به واسطه کک است که از پایه‌های بازی (MgO) و همچنین زیرکونیا به تنهایی برای رفع این مشکل بهره برده‌اند [۲۲]. همچنین، افزودن زیرکونیا از رشد ذرات NiO جلوگیری کرده و در نسبت‌های بهینه سطح را نیز افزایش می‌دهد [۸]. زیرکونیا به دلیل پایداری حرارتی بالا و ویژگی‌های شیمیایی خود مورد توجه است ولی از طرفی Ni/ZrO₂ طی واکنش به‌وسیله کک غیر فعال می‌شود که برای رفع این مشکل باید آن را پایدار کرد [۱۰ و ۲۲]. برای این منظور منیزیم اکسید پیشنهاد شده است. مطالعات در سال ۲۰۰۹ در مورد NiO-ZrO₂-MgO، تاییدی بر این مطلب است [۱۰]. البته، میزان نیکل، باید مقدار بهینه‌ای داشته باشد و در صورتی که از این میزان بیشتر باشد ممکن است موجب کلوخه شدن سریع نیکل گردد [۲۱]. در این مطالعه، کاتالیست‌های نیکلی جهت تامین گونه‌های اکسیژنی موثر در واکنش، MgO جهت تامین خاصیت بازی، پایدار کردن فاز زیرکونیا، کاهش کک گرفتگی و زیرکونیا جهت تامین خاصیت اسید-بازی، ویژگی‌های ردوکس و بهبود مورفولوژی مورد استفاده قرار گرفتند [۱۶ و ۲۲].

یکی از تکنولوژی‌های نوین جهت تولید اتیلن فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی (ODH) از آلکان‌هاست که محدودیت‌های روش‌های مرسوم را ندارد و می‌تواند جایگزین فرآیند کراکینگ در صنعت شود [۶ و ۷]. دمای بالای مورد نیاز برای فعال‌سازی آلکان‌ها منجر به اکسیداسیون کامل، انجام واکنش‌های جانبی و تولید محصولات نامطلوب شده و در نتیجه بازده تولید اتیلن کاهش می‌یابد [۸]. همچنین، اکسیژن به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی قوی خود، مسیر واکنش را به سمت اکسیداسیون کامل پیش می‌برد [۵]. برای جلوگیری از این پدیده، استفاده از اکسیژن شبکه اکسیدهای فلزی به‌عنوان عامل اکسنده [۹ و ۱۰] و استفاده از اکسیدکننده‌های ملایم‌تر مانند دی‌اکسیدکربن و یا مخلوطی از آن با اکسیژن پیشنهاد شده است [۱۱ و ۱۲]. همچنین، با استفاده از دی‌اکسیدکربن تشکیل کک طبق واکنش بودوارد کاهش می‌یابد [۱۳ و ۱۴]. علاوه بر آن، براساس واکنش عکس گاز-آب^۱ و اصل لوشاتلیه به سمت تولید محصولات پیش می‌رود و در نتیجه میزان تبدیل بالاتری حاصل خواهد شد [۱۵]. گفته شده است، نه تنها مشارکت گونه‌های اکسیژن شبکه در شکستن پیوند C-H، بلکه برهم‌کنش‌های اسیدی بازی بین سطح کاتالیست و آلکان مورد نظر، بر پیشرفت واکنش موثر است [۱۶]. همچنین، الفین تولید شده چنانچه زمان زیادی را روی سطح بماند، در اثر اکسیداسیون ثانویه تبدیل به محصولات CO_x شده و در نتیجه بازده تولید اتیلن کاهش خواهد یافت. گزارش شده است که خاصیت بازی کاتالیست در دفع اتیلن تولید شده از سطح موثر می‌باشد [۱۷]. کارایی خوب NiO برای ODH اولین بار توسط Schuurman و همکارانش گزارش شد [۱۸] و [۱۹]. حفره‌های مثبت درون ساختار NiO، نقش اصلی را در حمل بار ایفا می‌کنند [۷]. مطالعات از سال ۲۰۰۵ تا ۲۰۱۲ نشان می‌دهند NiO بسیار فعال است. بنابراین، انتخاب‌پذیری بسیار پایینی دارد که با وارد کردن جزء دوم به ساختار می‌توان

دمای 110°C قرار گرفت و هر 30 min یک بار تا مدت 2 hr هم زده شد. سپس، خشک شده و در نهایت عملیات حرارتی بر روی آن صورت گرفت. جزئیات مراحل سنتز در شکل ۱ آورده شده است. در سنتز نانوکاتالیست Ni/Z25M75-SG، پیش ماده‌ها در آب یون زدایی شده در دمای 60°C تحت اختلاط قرار گرفتند و محلول سیتریک اسید با مولاریته مشخص قطره قطره به محلول اضافه شد. بعد از مشاهده اولین اثرات ژل شدن اختلاط متوقف شد. ژل آبی حاصل ۵ روز در دمای محیط نگهداری شد. سپس ژل حاصل خشک گردید و نمونه حاصل کلسینه شد. جزئیات مراحل سنتز در شکل ۲ آورده شده است.

روش‌های تعیین خصوصیات نانوکاتالیست

مشخصات نانوکاتالیست‌های سنتزی، با آنالیزهای XRD، FESEM، BET، FTIR و EDX مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD توسط Siemens D5000 Diffractometer انجام گرفت. آنالیز FESEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل S-4160 ساخت شرکت Hitachi صورت گرفت. آنالیز EDX با دستگاه Cam Scan Mv2300 ساخت جمهوری چک مورد استفاده قرار گرفت.

تانکون کاتالیست‌های نیکلی همراه با MgO-ZrO_2 برای فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان گزارش نشده است. در این مقاله، به منظور مقایسه دو روش سنتز تلقیح و سل-ژل، کاتالیست Ni/ZM با ترکیب درصدی ثابت، یعنی Ni/Z25M75 سنتز شد. به طوری که نیکل اکسید در هر دو کاتالیست، مقدار ۵٪ از کل وزن کاتالیست را تشکیل می‌دهد.

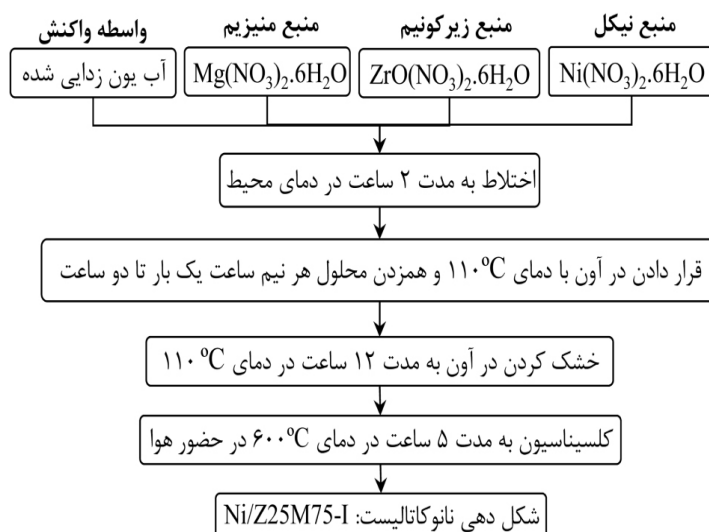
مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست

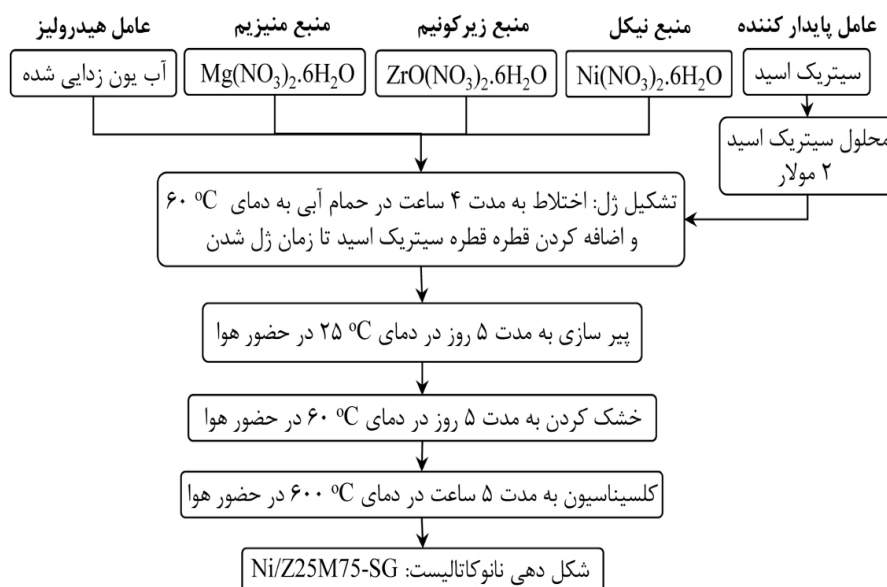
مواد استفاده شده در سنتز عبارتند از نیکل نیترات ۶ آبه (مرک) به‌عنوان منبع نیکل، منیزیم نیترات ۶ آبه (مرک) به‌عنوان منبع منیزیم، زیرکونیل نیترات ۶ آبه (آلدریچ) به‌عنوان منبع زیرکونیم، (خلوص مواد ۹۹٪). سیتریک اسید (مرک) به‌عنوان عامل پایدار کننده و آب مقطر تهیه شده از شرکت کسری به‌عنوان عامل هیدرولیز.

روش سنتز نانوکاتالیست

در روش تلقیح، مواد اولیه نیترات‌دار به آب یون زدایی شده اضافه شده و در دمای محیط تحت اختلاط کامل قرار گرفتند. محلول به‌دست آمده در آن با



شکل ۱ نمودار جریان مراحل سنتز نانوکاتالیست Ni/Z25M75 به روش تلقیح.



شکل ۲ نمودار جریان مراحل سنتر نانوکاتالیست Ni/Z25M75 به روش سل-ژل.

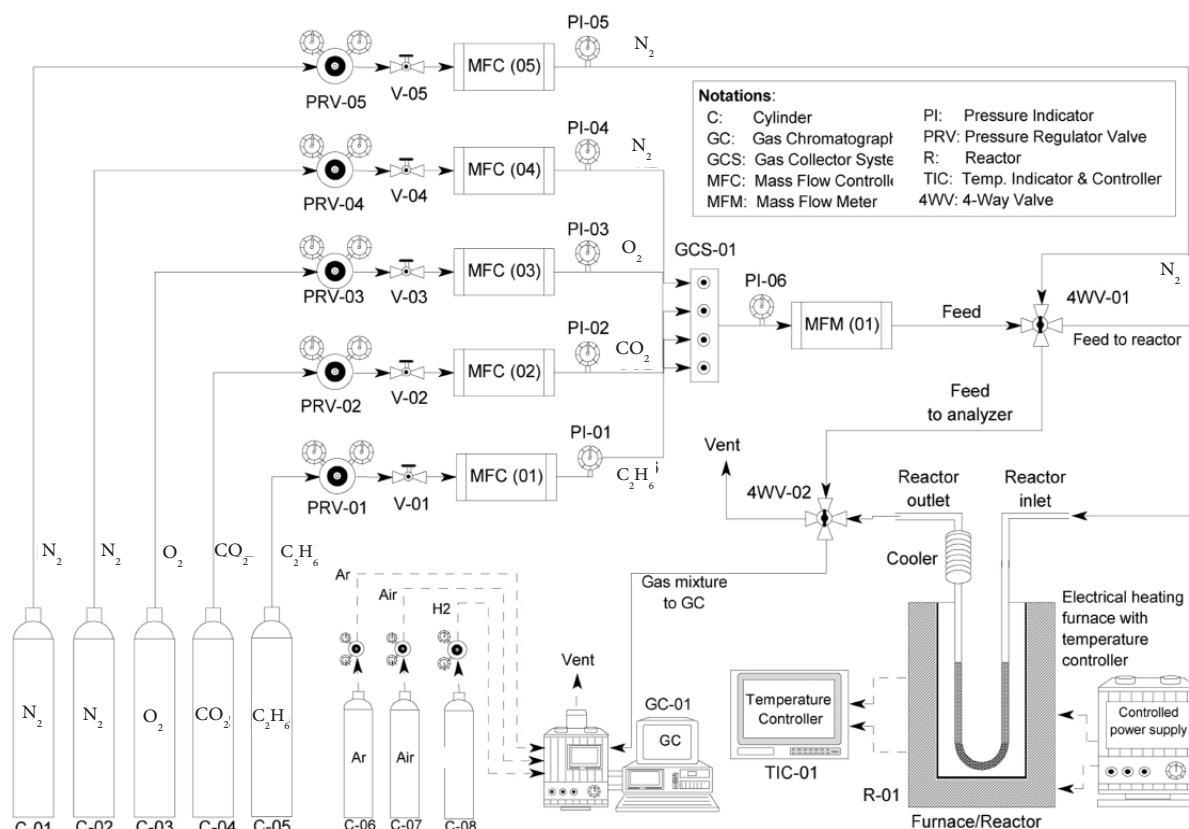
لابه‌لای کاتالیست‌های شکل‌دهی شده از خرده شیشه‌های کوارتز استفاده شد. واکنش بعد از عبور گازها از بستر پیش‌گرم شده توسط کوره و رسیدن به بستر کاتالیستی انجام شد. محصولات خروجی از میکرو راکتور به واسطه شیر تزریق وارد ستون دستگاه GC شد. دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC Chrom، ساخت شرکت طیف گستر ایران) که در مطالعه حاضر مورد استفاده قرار گرفت، دارای آشکارسازهای TCD و FID می‌باشد و ستون استفاده شده در این فرآیند برای تفکیک گازها، ستون Carboxen-1000 محصول شرکت طیف گستر فراز است. سرعت فضایی گازهای داخل میکروراکتور برابر با 6000 h^{-1} GHSV انتخاب شد. در هر تست، حدود 0.5 گرم از کاتالیست‌های شکل‌دهی شده درون راکتور قرار داده شد و عملکرد کاتالیست‌ها در بازه دمایی 500 تا 650 °C مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی عملکرد کاتالیست‌ها به صورت دقیق و بر حسب درصد تبدیل اتان و بازدهی اتیلن به ترتیب از رابطه‌های ۱ و ۲ استفاده شده است.

1. Mass Flow Controller (MFC)

آنالیز BET به وسیله دستگاه Quantachrome مدل ChemBET-3000 انجام شد و گروه‌های عاملی نانوکاتالیست‌ها به وسیله دستگاه FTIR، مدل UNICAM 4600 شناسایی شد.

روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست

شکل ۳ نمودار جریان کلی سامانه ارزیابی عملکردی کاتالیست‌ها را نشان می‌دهد. این سامانه شامل سه بخش تنظیم جریان قبل از واکنش، قسمت مجموعه راکتوری و قسمت ورود محصولات به دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) به منظور آنالیز گازهای خروجی می‌باشد. برای اندازه‌گیری دبی جریان‌های ورودی گازها، از کنترل‌کننده دبی جریان^۱ (Seven Star مدل D08-4F) استفاده شده است. دبی هر یک از گازهای اتان، دی‌اکسید کربن، اکسیژن و نیتروژن با نسبت ۱، $2/3$ ، 0.7 و $6/6$ به وسیله MFC تنظیم شده است. میکروراکتور استفاده شده در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان، راکتوری از جنس کوارتز به شکل U با قطر داخلی 6 mm می‌باشد. به منظور ممانعت از به هم چسبیدن نمونه‌ها و توزیع یکنواخت دما



شکل ۳ سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Ni/Z25M75 جهت استفاده در تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسید کربن و اکسیژن.

اکسید و چهار وجهی زیرکونیوم اکسید تایید می‌شوند. در نمونه‌های سنتز شده، پیک مربوط به NiO دیده نشده است. این موضوع می‌تواند ناشی از تشکیل قسمت عمده NiO به صورت فاز آمورف و یا به دلیل توزیع بسیار یکنواخت این فاز در حین سنتز کاتالیست و یا پوشیده شدن پیک‌های نزدیک توسط یکدیگر باشد. براساس پیک‌های شاخص، اندازه کریستال‌های ایجاد شده در روش سل-ژل نسبت به روش تلقیح بزرگ‌تر می‌باشند. توزیع یکنواخت و لایه روی لایه در روش تلقیح منجر به شکل گرفتن قسمت عمده حجم کاتالیست به شکل آمورف در این نمونه شده است. بنابراین، شدت پیک‌های مشاهده شده در آنالیز XRD مربوط به نمونه تلقیح کمتر است.

آنالیز FESEM نانوکاتالیست

تصاویر حاصل از آنالیز FESEM در شکل ۵ نشان داده شده است.

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

$$Y_{C_2H_4} \% = \frac{(F_{C_2H_4})_{out}}{(F_{C_2H_6})_{in}} \times 100 \quad (2)$$

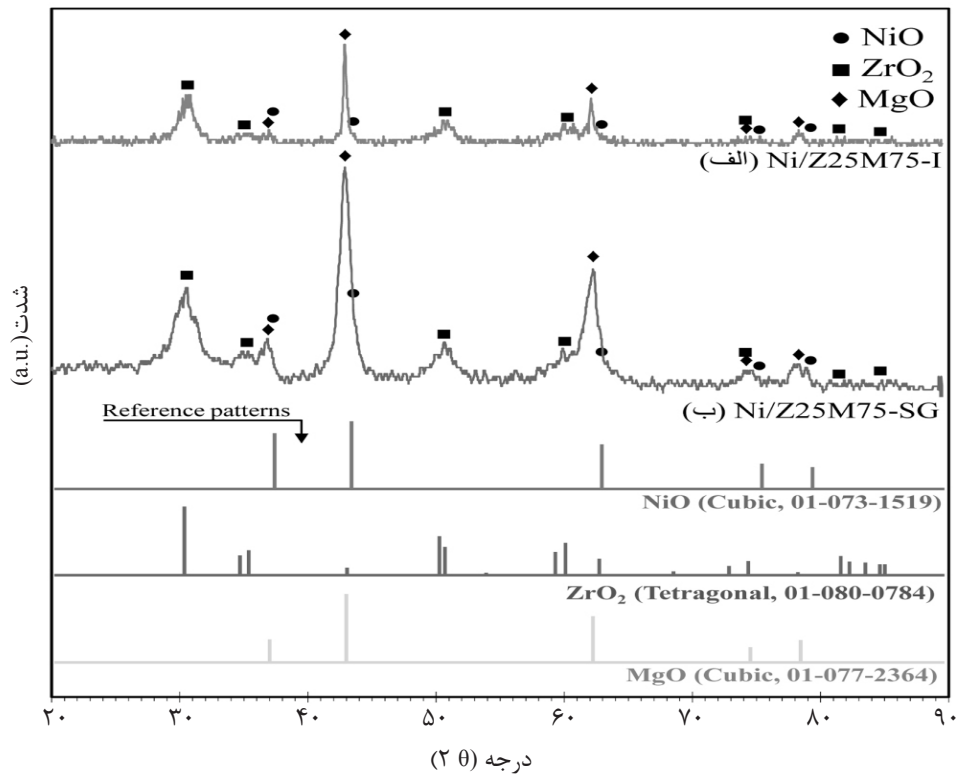
در روابط بالا $F_{C_2H_4}$ و $F_{C_2H_6}$ به ترتیب نشان‌دهنده دبی مولی اتان و اتیلن در جریان خوراک و محصول می‌باشند.

نتایج و بحث

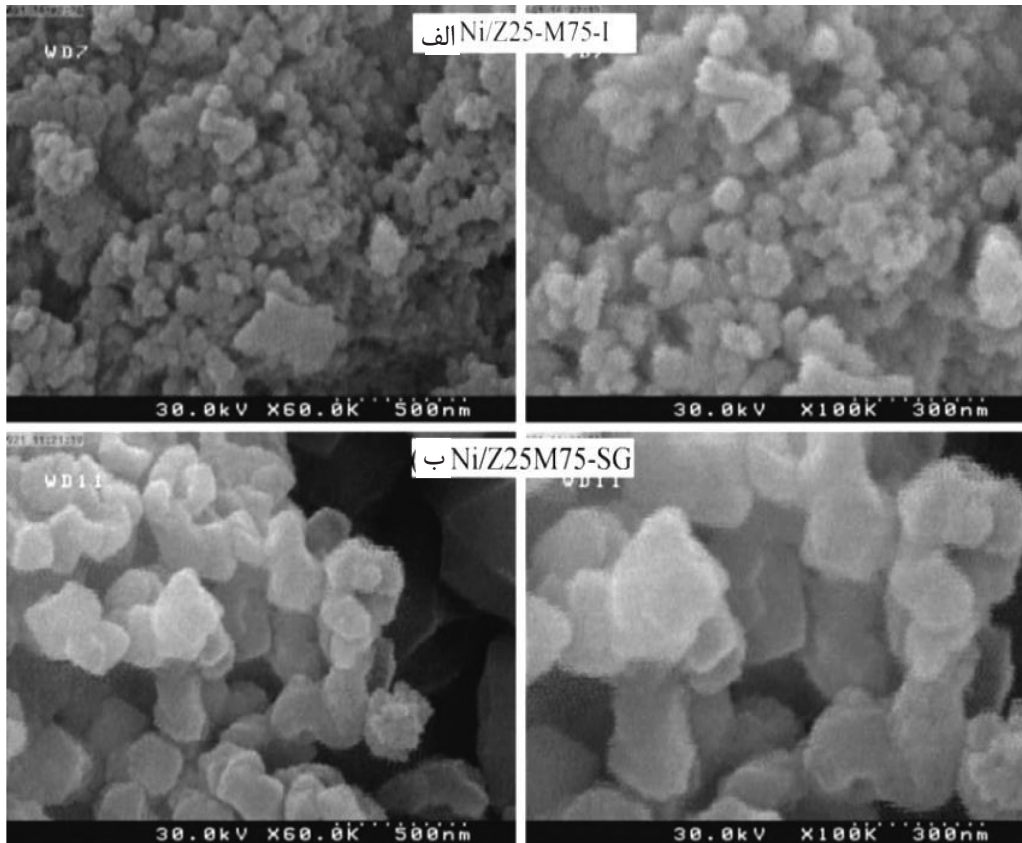
تعیین خصوصیات نانوکاتالیست سنتزی

آنالیز XRD نانوکاتالیست

به منظور مشخص کردن تشکیل فازها و تعیین ساختار کریستالی کاتالیست‌ها از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شد. شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس نانوکاتالیست‌های Ni/Z25M75 تهیه شده به دو روش تلقیح (شکل ۴-الف) و سل-ژل (شکل ۴-ب) را نشان می‌دهد. براساس الگوهای پراش حاصل از آنالیز به ترتیب تشکیل فازهای مکعبی منیزیم



شکل ۴ آنالیز XRD نانوکاتالیست Ni/Z25M75 سنتزی به روش (الف) تلقیح و (ب) سل-ژل.



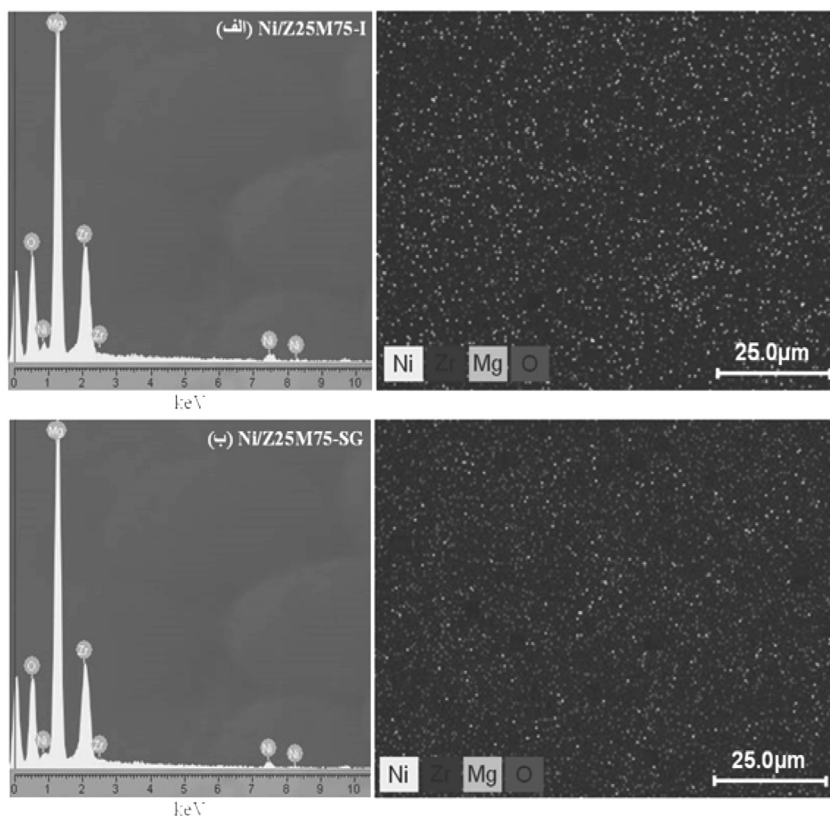
شکل ۵ آنالیز FESEM نانوکاتالیست Ni/Z25M75 سنتزی به روش (الف) سل-ژل و (ب) تلقیح.

هم‌خوانی دارند.

آنالیز EDX نانوکاتالیست

برای مشخص کردن چگونگی توزیع عناصر مختلف روی سطح کاتالیست از آنالیز EDX استفاده شد. نتایج این آنالیز در شکل ۶ آورده شده است. برخلاف دیده نشدن پیک‌های مربوط به نیکل اکسید در آنالیز XRD، تصاویر EDX وجود نیکل در کاتالیست را اثبات می‌کند. نتایج حاصل، حاکی از حضور عناصر Ni، Zr، Mg است. این مشاهده‌ها صحت سنتز نانوکاتالیست‌های تهیه شده را تایید می‌کنند. براساس نتایج حاصل از آنالیز EDX، هیچ نشانه‌ای از توزیع نامناسب در نمونه‌ها دیده نمی‌شود. از طرف دیگر توزیع بهتر عناصر روی سطح نمونه سنتز شده به روش تلقیح مشاهده شده است که منجر به کارایی بهتر این نمونه می‌شود.

همان‌طور که مشخص است، ذرات سنتز شده در محدوده نانومتری قرار دارند. نتایج حاصل، حکایت از بهتر بودن شرایط سنتز نمونه تهیه شده به روش تلقیح دارد که منجر به تولید ذراتی کوچک‌تر با توزیعی یکنواخت شده است. با توجه به تصاویر، ذرات در نمونه سل-ژل بیشتر رشد کرده‌اند. این مشاهده می‌تواند به دلیل حضور سیتریک اسید در مراحل سنتز باشد. همان‌طور که در آنالیز BET اشاره خواهد شد سیتریک اسید که در روش احتراقی در دسته سوخت‌ها طبقه‌بندی می‌شود، طی عملیات کلسینه کردن موجب کلوخه شدن و در نتیجه بزرگ شدن ذرات کاتالیست می‌شود. بنابراین، نمونه سنتز شده به روش تلقیح با اندازه ذرات کوچک‌تر می‌تواند عملکرد کاتالیستی بهتری از خود نشان دهد. همچنین، نتایج حاصل از تصاویر FESEM با نتایج به‌دست آمده از آنالیز XRD نیز



شکل ۶ آنالیز EDX نانوکاتالیست Ni/Z25M75 سنتزی به روش (الف) تلقیح و (ب) سل-ژل.

آنالیز سطح ویژه BET نانوکاتالیست

مساحت سطح ویژه نمونه سنتر شده به روش سل-ژل و تلقیح به ترتیب $38/42 \text{ m}^2/\text{g}$ و $35/99 \text{ m}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شد که تفاوت چشم‌گیری با یکدیگر ندارند. روش سل-ژل به تولید موادی با سطح ویژه بالا معروف است. اما در این مطالعه، نزدیکی مقادیر گزارش شده برای دو نانوکاتالیست تهیه شده روش‌های مختلف می‌تواند به دلیل استفاده از سیتریک اسید در مراحل سنتر روش سل-ژل باشد. در این روش، ساختار ژل تا مرحله کلسیناسیون دست نخورده باقی می‌ماند. سیتریک اسید به‌عنوان ماده پایدار کننده سل به شکل‌گیری بهتر ساختار نانوکاتالیست کمک می‌کند. اما، سیتریک اسید از دسته سوخت‌ها در روش سنتر احتراقی می‌باشد. بنابراین، در مرحله کلسیناسیون به دلیل بالا بودن دما یعنی 600°C شرایطی مشابه روش احتراق به‌وجود می‌آید. در نتیجه، کاهش شدید مساحت سطح ویژه قابل توجهی می‌باشد. نتایج آنالیز FESEM هم نتایج حاصل از آنالیز BET را تایید می‌کند.

آنالیز FTIR نانوکاتالیست

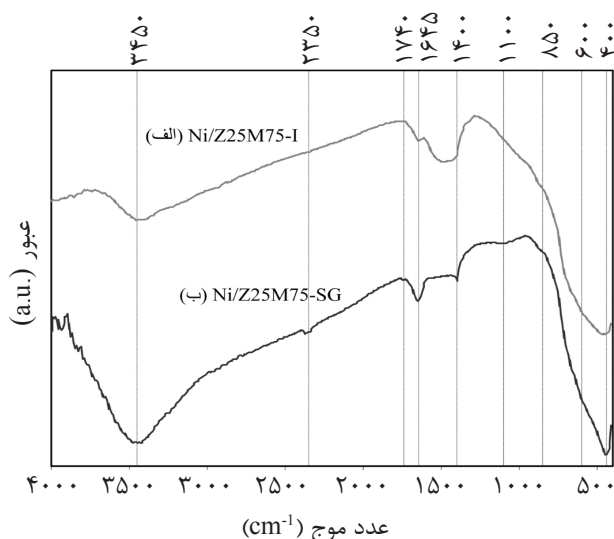
طیف FTIR حاصل از نانوکاتالیست‌ها جهت بررسی گروه‌های عاملی موجود در کاتالیست، در شکل ۷ آورده شده است. این طیف سنجی در محدوده عدد موجی

$4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شده است. مقایسه طیف‌ها تفاوت چشم‌گیری را نشان نمی‌دهد و پیک‌های مشابهی در هر دو نمونه دیده شده است. پیک‌های محدوده عدد موجی $900-500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به اکسید فلزات نیکل، منیزیم و زیرکونیم است [۲۳]. پیک‌های 1645 cm^{-1} مربوط به ارتعاش H-O-H، آب جذب شده در نمونه است [۲۴-۲۶]. پیک 3450 cm^{-1} هم مربوط به ارتعاش باندهای O-H می‌باشد [۲۷-۲۹]. پیک مشاهده شده در 1400 cm^{-1} نشان‌دهنده تاثیر متقابل اکسید فلزات با همدیگر است. پیک 2350 cm^{-1} هم نشان‌دهنده CO_2 جذب شده می‌باشد [۳۰-۳۲]. وجود گروه‌های هیدروکسیل ساختاری با چگالی بیشتر در کاتالیست سنتری می‌تواند منجر به بهبود خاصیت بازی شده و گاز اسیدی دی‌اکسیدکربن را بیشتر جذب کند [۲۳ و ۳۳]. البته شدت پیک مشاهده شده در 2350 cm^{-1} در این دو نمونه تفاوت چشم‌گیری را نشان نمی‌دهد.

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Ni/Z25M75 در تبدیل اتان به اتیلن

ارزیابی تبدیل اتان به اتیلن روی نانوکاتالیست Ni/Z25M75

فعالیت کاتالیست‌ها در محدوده $500-650^\circ\text{C}$ بررسی شد. نتایج حاصل از تست‌های عملکردی در شکل‌های ۸ تا ۱۰ آورده شده است.



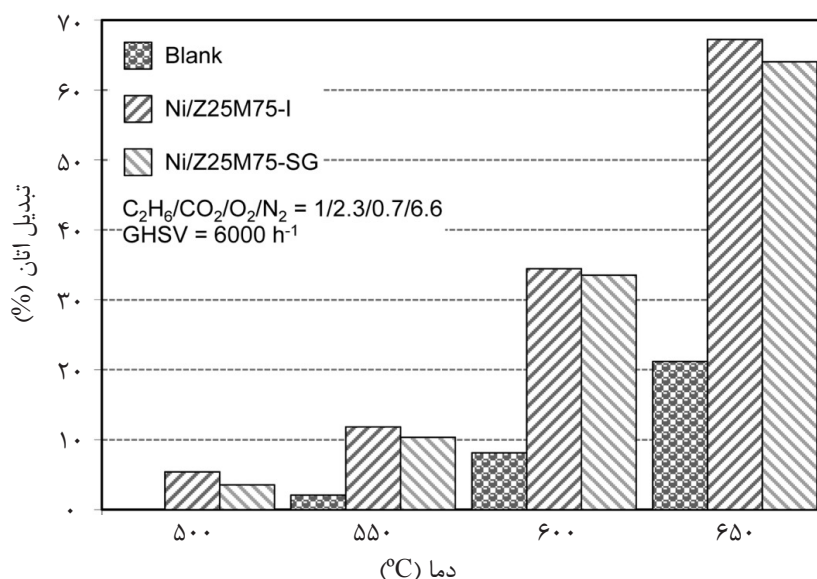
شکل ۷ آنالیز FTIR نانوکاتالیست Ni/Z25M75 سنتری به روش (الف) تلقیح و (ب) سل-ژل.

مورد مطالعه نیز چنانچه واکنش درون میکروآکتور و در حضور کاتالیست موجود در میکروآکتور، از مسیر اکسیداسیون کامل پیش رود، بیشترین مقدار اتان تبدیل به ترکیبات CO_x می‌شود. همچنین، مقداری از اتیلن تولید شده، به دلیل فعالیت همیشگی بالاتر مولکول‌های الفین نسبت به مولکول‌های آلکان، تحت واکنش اکسیداسیون ثانویه تبدیل به ترکیبات CO_x خواهد شد. در نتیجه، مقادیر مربوط به بازده اتیلن کاهش می‌یابد که مطلوب نیست. چنانچه شرایط واکنش را از نظر دما، میزان اکسندگی محیط واکنش و استفاده از کاتالیست مناسب کنترل کنیم بازده اتیلن بهبود خواهد یافت. نمودارهای بازده اتیلن در شکل ۹ نشان داده شده است. با مقایسه نمودارهای بازدهی با شکل ۸ مشاهده می‌شود که تمام تبدیل مربوط به تبدیل اتان به محصول مطلوب، اتیلن نبوده و محصولات نامطلوب تولید شده سبب کاهش مقادیر مربوط به تبدیل به مقادیری کمتر برای بازدهی اتیلن شده است. البته، این کاهش بسیار ناچیز بوده است. همچنین، روند مشاهده شده در نمودار تبدیل اتان، یعنی بهتر بودن نانوکاتالیست روش تلقیح، نسبت به نانوکاتالیست روش سل-ژل با وجود داشتن سطح ویژه‌های تقریباً برابر در نمودارهای بازدهی اتیلن نیز حفظ شده است.

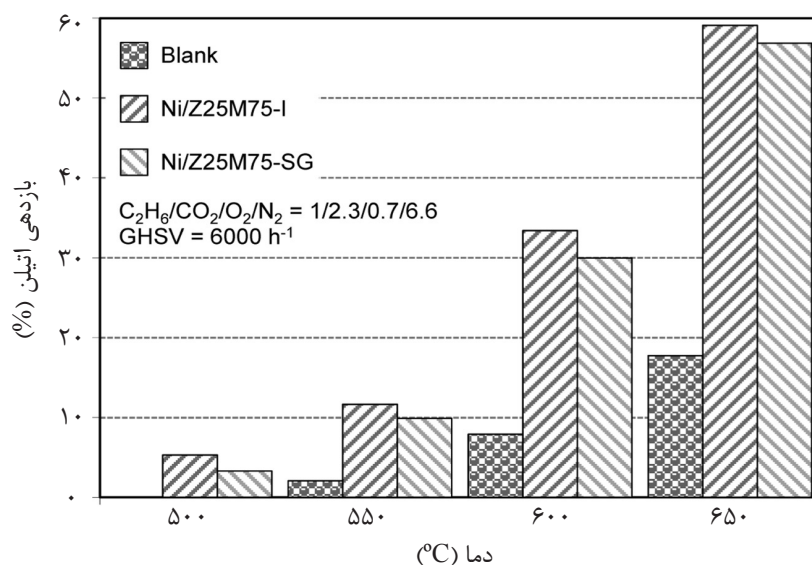
با افزایش دما، تبدیل به دلیل تامین انرژی اکتیواسیون به صورت صعودی افزایش می‌یابد. هر سه فلز Mg، Ni و Zr به حالت اکسیدی در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی فعال می‌باشند. البته، Ni و Zr که جزء فلزات واسطه می‌باشند در دماهای پایین‌تری فعال می‌شوند. براساس نتایج، نانوکاتالیست سنتز شده به روش تلقیح فعالیت و تبدیل بالاتری نسبت به نمونه روش سل-ژل دارد. به نظر می‌رسد توزیع همگن‌تر عناصر و فازها، اندازه کوچک‌تر کریستال‌ها و ذرات در نانوکاتالیست روش تلقیح تاثیر مطلوبی روی تبدیل مولکول‌های اتان اولیه داشته است. در این مطالعه کاتالیست بهتر براساس تست‌های دمایی و عملکرد کاتالیست مورد مطالعه، نه فقط با تکیه بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بهتر تعیین شده است.

ارزیابی راندمان تولید اتیلن روی نانوکاتالیست Ni/Z25M75

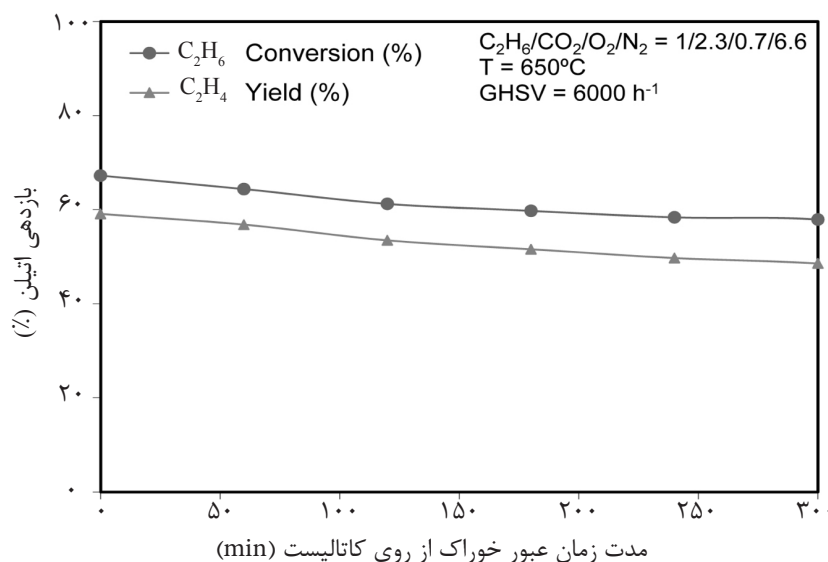
در فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان و تولید اتیلن و یا هر فرآیند دیگر تنها مقادیر تبدیل نمی‌توانند نقش تعیین‌کننده در انتخاب کاتالیست بهتر داشته باشند. مطالعه مقادیر تبدیل در کنار نتایج مربوط به بازدهی اتیلن است که می‌تواند به انتخاب کاتالیستی با عملکرد مطلوب‌تر منجر شود. در هر فرآیند، در بیشتر مواقع علاوه بر محصولات مطلوب، محصول نامطلوب نیز تولید می‌شود. در فرآیند



شکل ۸ ارزیابی تبدیل اتان به اتیلن روی نانوکاتالیست Ni/Z25M75 سنتزی به روش تلقیح و سل-ژل.



شکل ۹ ارزیابی راندمان تولید اتیلن روی نانوکاتالیست Ni/Z25M75 سنتزی به روش تلقیح و سل-ژل.



شکل ۱۰ ارزیابی پایداری نانوکاتالیست Ni/Z25M75 در تبدیل اتان به اتیلن.

CO_2 روی سطح کاتالیست با خاصیت بازی، در کنار اثر کمکی اکسیژن، به حذف کک تولیدی بر طبق (عکس واکنش بودوارد) کمک می‌کند. در مطالعه Leveles و همکارانش نیز جذب شدن دی‌اکسیدکربن توسط کاتالیست‌های بازی مانند Li/MgO با تست TGA آزمایش و اثبات شده است [۳۴]. علاوه بر این، اضافه کردن MgO به زیرکونیا از کلوخه شدن ذرات جلوگیری می‌کند. براساس گزارش‌ها، استفاده از زیرکونیوم تحرک اکسیژن روی سطح پایه را نیز افزایش می‌دهد [۲۲].

ارزیابی پایداری نانوکاتالیست Ni/Z25M75 در تبدیل اتان به اتیلن
MgO از نظر خاصیت بازی منحصر بفرد بوده و به‌همراه سایر پایه‌ها ویژگی‌های اسیدی، خنثی و آمفوتر را از خود نشان می‌دهد. ویژگی بازی کاتالیست در دفع الفین‌های تولید شده از روی سطح مورد نیاز است. همچنین، در مطالعه کاتالیست‌های Ni-Co/MgO-ZrO₂ در فرآیند ریفورمینگ متان گزارش شده است که استفاده از این کاتالیست‌ها CO_2 را فعال می‌کند [۲۲]. جذب شدن گاز اسیدی

نتیجه‌گیری

روش سل-ژل به دلیل استفاده از سیتریک اسید در طول مراحل سنتز و عمل کردن آن مانند سوخت در عملیات کلسینه کردن سبب رشد بیشتر ذرات شد و منجر به توزیع غیر یکنواخت عناصر روی سطح شد. نانوکاتالیست حاصل از روش تلقیح، کریستال‌های کوچک‌تری در مقایسه با روش سل-ژل استفاده شده دارد. نمونه سنتز شده به روش تلقیح چه از نظر میزان تبدیل و چه از نظر مقدار بازدهی تولید اتیلن در تمامی بازه‌های دمایی مطالعه شده بهتر از نمونه سنتز شده به وسیله روش سل-ژل عمل کرده است. با مقایسه دو روش استفاده شده جهت تهیه نانوکاتالیستی در نسبتی ثابت، روش تلقیح ترجیح داده می‌شود. همچنین، روش تلقیح روش ارزان و اقتصادی است. بنابراین دست یافتن به کاتالیستی با عملکرد مناسب در هر فرآیند، من جمله فرآیند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان با استفاده از روش ساده‌تر ترجیح داده می‌شود.

تشکر و قدردانی

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

به‌طور کلی، عملکرد مطلوب کاتالیست‌ها علاوه بر تبدیل و بازدهی، در دما و شرایط مطالعه شده، به پارامتر دیگری به نام میزان پایدار بودن کاتالیست نیز بستگی دارد. تست پایداری کاتالیست روش تلقیح در واکنش هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به مدت ۵ hr در 650°C ، انجام شد و نتایج آن با گام‌های ۱ hr در شکل ۱۰ ارائه شده است. همان‌طوری که انتظار می‌رفت، نمونه سنتزی پایداری مناسبی در حین فرآیند از خود نشان می‌دهد. نمونه سنتز شده به روش تلقیح به دلیل ویژگی‌های ساختاری و فیزیکی بهتر خود از جمله کوچک‌تر بودن اندازه ذرات، توزیع یکنواخت عناصر و در نتیجه فازها جهت انجام هرچه بهتر واکنش و همچنین ویژگی‌های شیمیایی و داشتن سایت‌های متعادل شده از نظر ویژگی‌های اسیدی و بازی پایداری بیشتری را از خود نشان داد. اما توزیع غیر یکنواخت عناصر در نمونه سنتز شده به روش سل-ژل از پایداری نمونه می‌کاهد. همچنین، دلیل دیگر پایداری پایین‌تر نمونه سل-ژل می‌تواند مربوط به احتمال احیاء شدگی میزان بیشتری از Zr^{4+} و Ni^{2+} یا Ni^{3+} های روی سطح و تولید سایت‌هایی با ظرفیت کمتر به واسطه سیتریک اسید موجود طی عملیات کلسیناسیون باشد [۷].

مراجع

- [1]. Seifzadeh Haghghi S., Rahimpour M. R., Raeissi S. and Dehghani O., "Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide," Chemical Engineering Journal, Vol. 228, pp. 1158-1167, 2013.
- [2]. Sedighi M., Keyvanloo K. and Towfighi J., "Kinetic study of steam catalytic cracking of naphtha on a Fe/ZSM-5 catalyst," Fuel, Vol. 109, pp. 432-438, 2013.
- [3]. Sadrameli S. M., "Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review," Fuel, Vol. 140, pp. 102-115, 2015.
- [4]. Heracleous E. and Lemonidou A. A., "Reaction pathways of ethane oxidative and non-oxidative dehydrogenation on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ studied by temperature-programmed reaction (TP-reaction)," Catalysis Today, Vol. 112, No. 1-4, pp. 23-27, 2006.

- [5]. Nakamura K. I., Miyake T., Konishi T. and Suzuki T., "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over NiO loaded on high surface area MgO", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 260, No. 1-2, pp. 144-151, 2006.
- [6]. Agouram S., Dejoz A., Ivars F., Vázquez I., López Nieto J. M. and Solsona B., "Oxidative dehydrogenation of ethane: A study over the structure and robustness of Ni-W-O catalysts", *Fuel Processing Technology*, Vol. 119, pp. 105-113, 2014.
- [7]. Savova B., Loidant S., Filkova D. and Millet J. M. M., "Ni-Nb-O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 390, No. 1-2, pp. 148-157, 2010.
- [8]. Wu Y., Gao J., He Y. and Wu T., "Preparation and characterization of Ni-Zr-O nanoparticles and its catalytic behavior for ethane oxidative dehydrogenation", *Applied Surface Science*, Vol. 258, No. 11, pp. 4922-4928, 2012.
- [9]. Dinse A., Schomacker R. and Bell A. T., "The role of lattice oxygen in the oxidative dehydrogenation of ethane on alumina-supported vanadium oxide", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 11, No. 29, pp. 6119-6124, 2009.
- [10]. García V., Fernández J. J., Ruíz W., Mondragón F. and Moreno A., "Effect of MgO addition on the basicity of Ni/ZrO₂ and on its catalytic activity in carbon dioxide reforming of methane", *Catalysis Communications*, Vol. 11, No. 4, pp. 240-246, 2009.
- [11]. Dury F., Centeno M. A., Gaigneaux E. M. and Ruiz P., "An attempt to explain the role of CO₂ and N₂O as gas dopes in the feed in the oxidative dehydrogenation of propane", *Catalysis Today*, Vol. 81, No. 2, pp. 95-105, 2003.
- [12]. Dury F., Gaigneaux E. M. and Ruiz P., "The active role of CO₂ at low temperature in oxidation processes: the case of the oxidative dehydrogenation of propane on NiMoO₄ catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 242, No. 1, pp. 187-203, 2003.
- [13]. Rahmani F. and Haghghi M., "Sono-Dispersion of Cr over Nanostructured LaAPSO-34 Used in CO₂ Assisted Dehydrogenation of Ethane: Effects of Si/Al Ratio and La Incorporation," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 27, Part 3, pp. 1684-1701, 2015.
- [14]. Rahmani F., Haghghi M., Amini M., "The Beneficial Utilization of Natural Zeolite in Preparation of Cr/Clinoptilolite Nanocatalyst Used in CO₂-Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 31, pp. 142-155, 2015.
- [15]. Deng S., Li S., Li H. and Zhang Y., "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with CO₂ over Fe-Cr/ZrO₂ catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, No. 16, pp. 7561-7566, 2009.
- [16]. Lee J. K., Lee H., Hong U. G., Lee J., Cho Y. J., Yoo Y., Jang H. S. and Song I. K., "Oxidative dehydrogenation of n-butane to n-butene and 1,3-butadiene over Mg₃(VO₄)₂/MgO-ZrO₂ catalysts: Effect of Mg:Zr ratio of support," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, No. 3, pp. 1096-1101, 2012.
- [17]. Wang L., Chu W., Jiang C., Liu Y., Wen J. and Xie Z., "Oxidative dehydrogenation of propane over Ni-Mo-Mg-O catalysts", *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 21, No. 1, pp. 43-48, 2012.
- [18]. Heracleous E., Lee A. F., Wilson K. and Lemonidou A. A., "Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies",

- Journal of Catalysis, Vol. 231, No. 1, pp. 159-171, 2005.
- [19]. Zhu H., Ould-Chikh S., Anjum D. H., Sun M., Biauxque G., Basset J. M. and Caps V., "Nb effect in the nickel oxide-catalyzed low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane," Journal of Catalysis, Vol. 285, No. 1, pp. 292-303, 2012.
- [20]. El-Shobaky G. A., Abdalla F. F., Hamed M. N. and El-Molla S. A., "Effects of ZrO₂-doping of a CuO/MgO system on its surface and catalytic properties", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 211, No. 1, pp. 1-8, 2002.
- [21]. Asencios Y. J. O., Nascente P. A. P. and Assaf E. M., "Partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalysts," Fuel, Vol. 97, pp. 630-637, 2012.
- [22]. Fan M. S., Abdullah A. Z. and Bhatia S., "Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni-Co/MgO-ZrO₂: Preparation, characterization and activity studies", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 100, No. 1-2, pp. 365-377, 2010.
- [23]. Dhak D. and Pramanik P., "Particle Size Comparison of Soft-Chemically Prepared Transition Metal (Co, Ni, Cu, Zn) Aluminate Spinels", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 89, No. 3, pp. 1014-1021, 2006.
- [24]. Parvas M., Haghghi M. and Allahyari S., "Degradation of phenol via wet-Air oxidation over CuO/CeO₂-ZrO₂ nanocatalyst synthesized employing ultrasound energy: physicochemical characterization and catalytic performance", Environmental Technology, Vol. 35, No. 9, pp. 1140-1149, 2014.
- [25]. Asgari N., Haghghi M. and Shafiei S., "Synthesis and physicochemical characterization of nanostructured Pd/Ceria-Clinoptilolite catalyst used for P-Xylene abatement from waste gas streams at low temperature", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 88, No. 4, pp. 690-703, 2013.
- [26]. Allahyari S., Haghghi M., Ebadi A. and Hosseinzadeh S., "Effect of irradiation power and time on ultrasound assisted Co-precipitation of nanostructured CuO-ZnO-Al₂O₃ over HZSM-5 used for direct conversion of syngas to DME as a green fuel", Energy Conversion and Management, Vol. 83, pp. 212-222, 2014.
- [27]. Aghaei E. and Haghghi M., "Effect of crystallization time on properties and catalytic performance of nanostructured SAPO-34 molecular sieve synthesized at high temperatures for conversion of methanol to light olefins", Powder Technology, Vol. 269, pp. 358-370, 2015.
- [28]. Khajeh Talkhonchegh S. and Haghghi M., "Syngas production via dry reforming of methane over ni-based nanocatalyst over various supports of clinoptilolite, ceria and alumina", Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 23, pp. 16-25, 2015.
- [29]. 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", Chemical Engineering Journal Vol. 264, pp. 359-375, 2015.
- [30]. Baneshi J., Haghghi M., Jodeiri N., Abdollahifar M. and Ajamein H., "Homogeneous precipitation synthesis of CuO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming for fuel cell applications", Energy Conversion and Management, Vol. 87, pp. 928-937, 2014.

- [31]. Aghaei E. and Haghghi M., "Enhancement of catalytic lifetime of nanostructured SAPO-34 in conversion of biomethanol to light olefins", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 196, pp. 179-190, 2014.
- [32]. Ebrahimejad M., Haghghi M. and Asgari N., "Ultrasound assisted synthesis and physicochemical characterization of fluorine-modified CoMo/Al₂O₃ nanocatalysts used for hydrodesulfurization of thiophene", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 14, No. 9, pp. 6848-6857, 2014.
- [33]. Donald L. and Pavia G. M. L., "Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry", Translated by Dr. Barahman Movassagh, Published by Elmi va Fanni, 1987.
- [34]. Leveles L., Seshan K., Lercher J. A. and Lefferts L., "Oxidative conversion of propane over lithium-promoted magnesia catalyst: II. Active site characterization and hydrocarbon activation", *Journal of Catalysis*, Vol. 218, No. 2, pp. 307-314, 2003.