

بررسی و مقایسه کارایی غربال‌های مولکولی زئولیتی و شبه زئولیتی در فرایند تبدیل متانول به اولفین

مائده سلماسی، شهره فاطمی*

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: shfatemi@ut.ac.ir

چکیده

فرایند تبدیل متانول به اولفین به جهت تبدیل گاز طبیعی به محصولات شیمیایی با ارزش دارای اهمیت می‌باشد. غربال‌های مولکولی از متداول‌ترین کاتالیزگرهای مورد استفاده در این فرایند می‌باشند. در این مقاله، گزینش‌پذیری سه گروه از غربال‌های مولکولی شامل کوچک، متوسط و بزرگ حفره نسبت به اولفین‌های سبک در واکنش تبدیل متانول به اولفین بررسی شده است. غربال‌های مولکولی کوچک حفره در مقایسه با غربال‌های مولکولی متوسط و بزرگ حفره دارای گزینش‌پذیری بالایی نسبت به اولفین‌های سبک می‌باشند؛ ولی تشکیل ترکیبات شاخه‌دار و آروماتیک‌ها در داخل حفرات آن‌ها سبب غیر فعال شدن سریع کاتالیزگر می‌شود. بررسی غربال‌های مولکولی به عنوان کاتالیزگر جهت تبدیل متانول به اولفین‌های سبک نشان داده است که غربال‌های مولکولی کوچک حفره و به ویژه شبه‌زئولیت‌های SAPO از نظر گزینش‌پذیری نسبت به اولفین‌های سبک و کمترین میزان محصولات جانبی، دارای بهترین عملکرد می‌باشند. غربال مولکولی (SAPO-34) به جهت قدرت اسیدی و اندازه مناسب حفرات، دارای گزینش‌پذیری بالایی می‌باشد.

کلمات کلیدی: تبدیل متانول به اولفین، غربال‌های مولکولی، ZSM-5، SAPO-34

۱- مقدمه

مختلف و محصولات میانی به کار می‌رود. مهمترین مشتقات پروپیلن شامل پلی‌پروپیلن، آکریلونیتریل، اکسید پروپیلن، فنول، اسید آکریلیک و ایزوپروپیل‌الکل می‌باشند [۲]. با توجه به کاربردهای گسترده و فراوان اولفین‌های سبک در صنایع شیمیایی و کاهش منابع نفتی، استفاده از گاز طبیعی و تبدیل آن به مواد کلیدی صنایع شیمیایی از اهمیت بالایی برخوردار است. فرایند تبدیل متانول به اولفین از جمله روش‌های نوین و غیرمستقیم جهت تولید محصولات پتروشیمی (اولفین‌های سبک) با استفاده از خوراک گاز طبیعی می‌باشد [۳]. عدم استفاده از بنزین به عنوان ماده‌ی اولیه، افزایش میزان اتیلن و پروپیلن تولیدی همراه با کاهش

اولفین‌های سبک مانند اتیلن و پروپیلن محصولات واسطه مهمی در صنعت پتروشیمی می‌باشند که جهت تهیه‌ی پلیمرهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. اتیلن بزرگترین حجم تولیدات محصولات پتروشیمی را به خود اختصاص داده است و عمدتاً به صورت پلیمر و ماده‌ی اولیه جهت تولید بسیاری از مواد پایین‌دستی صنایع پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اتیلن جهت تهیه پلیمرها، اکسید اتیلن، استایرن، اتیلن گلیکول و پلی‌وینیل کلراید مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. پروپیلن نیز یکی از محصولات کلیدی پتروشیمی است که به عنوان خوراک برای تولید پلیمرهای

عنوان سوخت، نیازمند سرمایه‌گذاری عظیمی است. هنگامی که در ایالت کالیفرنیا و سپس دیگر ایالت‌های آمریکا استفاده از متیل ترشیو بوتیل اتر در بنزین ممنوع شد، تقاضا برای این ماده کاهش یافت و تولیدکنندگان متانول به فکر استفاده از متانول تولیدی در مسیرهای دیگر افتادند. یکی از این مسیرها، استفاده از متانول در واکنش تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها می‌باشد [۸-۶]. فناوری تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها^۷ شامل دو فرایند تبدیل متانول به بنزین^۸ و تبدیل متانول به اولفین‌ها^۹ می‌باشد که مسیر جدیدی را برای تبدیل ذغال سنگ و گاز طبیعی به بنزین با عدد اکتان بالا و به طور کلی مواد شیمیایی، پیش رو قرار داده است [۱۲-۹]. متانول می‌تواند با استفاده از کاتالیزگر مناسب و کنترل پارامترهای مؤثر فرایند به بنزین یا اولفین تبدیل گردد. هر دو فرایند تبدیل متانول به بنزین و اولفین‌ها، روش غیرمستقیمی برای تبدیل منابع فسیلی به اولفین‌های سودمند صنعتی و سایر فرآورده‌های مفید مانند پلیمرها و مواد شیمیایی گرانبها فراهم آورده‌اند که در نتیجه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۳، ۱۲].

۳- طبقه‌بندی غربال‌های مولکولی

غربال‌های مولکولی، مواد جامد متخلخلی هستند که دارای حفراتی با اندازه‌های مختلف می‌باشند. زئولیت‌ها و شبه‌زئولیت‌ها دو گروه عمده از غربال‌های مولکولی هستند که در صنایع نفت و پتروشیمی کاربرد زیادی دارند. خاصیت ویژه این مواد در جداسازی مولکول‌ها به صورت انتخابی (به علت ساختار حفره‌ای منظم در ابعاد مولکولی)، سبب قرار گرفتن آن‌ها در دسته غربال‌های مولکولی شده است. حداکثر اندازه مولکول یا یونی که می‌تواند به داخل حفره‌های یک زئولیت یا شبه‌زئولیت وارد شود، توسط قطر کانال‌ها کنترل می‌شود [۱۴، ۱۵].

۳-۱ ساختار غربال‌های مولکولی زئولیتی

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های کریستالی می‌باشند که در آنها اتم‌های فلزی، سیلیسیم و آلومینیم، با چهار اتم اکسیژن احاطه شده و یک ساختمان تقریباً چهاروجهی^{۱۰}، به صورت کاتیون فلزی در وسط و

هزینه‌های عملیاتی و کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی از جمله مزایای این فرایند در مقایسه با سایر فرایندهای تولید اولفین‌ها می‌باشد. از زمان کشف فرایند تبدیل متانول به اولفین، تحقیقات زیادی جهت یافتن کاتالیزگر مناسب آن انجام شده است. در این مقاله عملکرد کاتالیزی غربال‌های مولکولی زئولیتی و شبه‌زئولیتی که از مهمترین کاتالیزگرهای مورد استفاده در فرایند تبدیل متانول به اولفین می‌باشند، بررسی و مقایسه شده است.

۲- فرایند تبدیل متانول به اولفین

ذخایر جهانی گاز طبیعی که در حال حاضر بیش از ۵۰۰۰ تریلیون فوت مکعب می‌باشد، با سرعتی بیش از ذخایر نفت‌خام در حال رشد می‌باشد. حدود ۳۰۰۰ تریلیون فوت مکعب از ذخایر گاز به دلیل غیر اقتصادی بودن انتقال آن به بازارهای مصرف، ذخایر مرده^۱ محسوب می‌شوند [۴]. روش‌های متفاوتی جهت تبدیل گاز طبیعی (متان) به محصولات مورد استفاده در صنایع نفت و پتروشیمی در دسترس می‌باشد. امروزه فناوری‌های مبتنی بر متانول، جهت تبدیل گاز طبیعی به محصولات با ارزش افزوده، رو به افزایش است. محصولاتی نظیر دی‌متیل اتر^۲، اولفین‌های سبک، محصولات پتروشیمیایی و سوخت‌های سنتزی^۳ از طریق فرایندهای تبدیل متانول به اولفین، تبدیل متانول به پروپیلن^۴ و تبدیل متانول به بنزین تولید می‌شوند [۲]. متانول، سومین ماده^۵ پر مصرف در صنایع شیمیایی است. به دلیل اهمیت صنعتی این ماده، تحقیقات گسترده‌ای در خصوص کاتالیزگر تولید آن از گاز سنتز در حال انجام است [۱]. ذغال سنگ و گاز طبیعی از مهمترین منابع تولید متانول می‌باشند که در طبیعت بسیار وافر بوده و تکنولوژی تبدیل آن‌ها به متانول به خوبی شناخته شده است. ابتدا از طریق فرایندهای ریفرمینگ با بخار^۵، گاز طبیعی و یا تبدیل ذغال سنگ به گاز^۶، گاز سنتز (مخلوط مونوکسیدکربن و هیدروژن) تولید می‌شود و سپس با استفاده از کاتالیزگرهای مناسب به متانول تبدیل می‌گردد [۵، ۱]. با وجود اینکه متانول خود سوخت خودرو است و یا می‌تواند با بنزین مخلوط شود؛ اما غلبه بر مشکلات تکنیکی استفاده مستقیم از متانول به

1. Stranded
2. DME
3. Synfuel
4. Methanol To Propylene (MTP)
5. Steam Reforming
6. Gasification

7. Methanol to Hydrocarbons (MTH)
8. Methanol to Gasoline (MTG)
9. Methanol to Olefin (MTO)
10. Tetrahedra

غربال‌های مولکولی، اتم‌های T، سیلیسیم، آلومینیم و فسفر هستند [۲۷-۲۳، ۱۸، ۱].

۴- عملکرد کاتالیزگرهای غربال مولکولی در فرایند تبدیل متانول به اولفین

فرایند تبدیل متانول به اولفین‌های سبک بیش از ۳۰ سال است که مورد مطالعه‌ی محققان قرار گرفته است. زئولیت‌ها و شبه‌زئولیت‌ها به جهت دارا بودن سایت‌های اسیدی برونشده، مهمترین کاتالیزگرهای مورد مطالعه در این فرایند بوده‌اند. استفاده از غربال‌های مولکولی جهت بهبود تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها به سال ۱۹۷۷ برمی‌گردد؛ زمانی که چانگ و سیلوستری در شرکت نفت موبیل از زئولیت‌هایی نظیر (ZSM-5) جهت انجام این واکنش استفاده کردند [۳۱-۲۸]. بسته به ساختار تشکیل شده از چهاروجهی‌های AlO_4 ، SiO_4 و PO_4 ، ورودی حفرات در این غربال-های مولکولی دارای اندازه متفاوتی می‌باشد. غربال‌های مولکولی را می‌توان بسته به اندازه ورودی حفراتشان به سه دسته کوچک حفره (۸ اتم T)، متوسط حفره (۱۰ اتم T) و بزرگ حفره (۱۲ اتم T) تقسیم‌بندی کرد [۲۰]. در ادامه، به بررسی عملکرد کاتالیزگری این سه گروه غربال مولکولی در فرایند تبدیل متانول به اولفین پرداخته شده است. جدول (۱) تعدادی از غربال‌های مولکولی و اندازه حفرات آن‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱- طبقه‌بندی غربال‌های مولکولی بر اساس اندازه حفره [۲۰]

اندازه حفرات (nm)	غربال مولکولی
بزرگ حفره	
0.73×0.73	(SAPO-5)
متوسط حفره	
0.53×0.56	(ZSM-5)
0.63×0.39	(SAPO-11)
کوچک حفره	
0.38×0.51	(SAPO-17)
0.38×0.38	(SAPO-18)
0.38×0.38	(SAPO-34)
0.36×0.48	(SAPO-35)

اکسیژن‌ها در چهار طرف، را تشکیل می‌دهد. اتم‌های فلزی تشکیل دهنده این چهاروجهی‌ها را اتم‌های T و این چهاروجهی‌ها را واحدهای اولیه می‌نامند. این چهاروجهی‌ها به هم متصل شده و واحدهای ثانویه و در نهایت ساختار زئولیت را تشکیل می‌دهند. اندازه حفره که از مشخصات مهم برای غربال‌های مولکولی است توسط حلقه‌های^۱ تشکیل شده به وسیله چهاروجهی‌ها تعیین می‌شود. اندازه این حلقه‌ها حد بالای مولکول‌هایی را که ممکن است از کانال‌ها و فضاهای خالی عبور کرده و به داخل ساختار نفوذ کنند، تعیین می‌کند [۱۶، ۱۵]. از آنجا که سیلیسیم عنصری ۴ ظرفیتی است، ساختمان چهاروجهی‌های (سیلیس-اکسیژن) خنثی می‌باشد. ولی قرار گرفتن آلومینیم (عنصری ۳ ظرفیتی) در ساختار، سبب ایجاد چهاروجهی‌هایی با بار منفی می‌شود. بنابراین زئولیت‌ها اغلب آنیونی بوده و کاتیون‌های خنثی کننده بار می‌توانند درون فضاهای خالی^۲ آنها ساکن شده و آنها را از نظر الکتریکی خنثی سازند [۱۸-۱۶].

۳-۲ ساختار غربال‌های مولکولی شبه‌زئولیتی

در اواخر سال ۱۹۸۴، گونه‌ای از مواد ریز حفره شبیه به زئولیت که دارای ساختمان آلومینوفسفات^۳ بودند، توسط محققین شرکت یونین کارباید تهیه شدند. ساختار چهاروجهی‌های موجود در این غربال‌های مولکولی متشکل از اتم‌های آلومینیم و فسفر است که به‌طور متناوب به هم متصل شده‌اند و پل‌هایی از اتم‌های اکسیژن نیز بین آن‌ها وجود دارد. برخلاف زئولیت‌های آلومینوسیلیکاتی، شبکه‌های آلومینوفسفات‌ها دارای بار خنثی هستند و در نتیجه به دلیل عدم وجود یون‌های خارج شبکه‌ای، آن‌ها نمی‌توانند بطور ذاتی خواص تبادل یونی یا کاتالیستی از خود نشان دهند. جهت استفاده کاتالیستی از آن‌ها باید اصلاحات ساختاری نظیر تعویض یون در مورد آن‌ها انجام شود. از زمان تهیه آلومینوفسفات‌ها به وسیله انجمن کارباید، تحقیقات زیادی جهت وارد کردن اتم‌های سیلیسیم در داخل ساختار آن صورت گرفته است [۲۲-۱۹]. ورود اتم‌های سیلیسیم در ساختار آن‌ها سبب ایجاد سایت‌های اسیدی برونشده شده و دسته‌ای از غربال‌های مولکولی شبه‌زئولیتی به نام سیلیکوالومینوفسفات‌ها^۴ را ایجاد می‌کند. در این دسته جدید از

1. Ring
2. Cavity
3. Aluminophosphate (AIPO)
4. Silicoaluminophosphate (SAPO)

۴-۱ بررسی عملکرد کاتالیزگری غربال‌های مولکولی کوچک

حفره در تبدیل متانول به اولفین

استفاده از غربال‌های مولکولی کوچک حفره سبب تولید هیدروکربن‌های سبک می‌شود. این گروه از غربال‌های مولکولی بنزن را جذب نمی‌کنند و بنابراین ترکیبات آروماتیکی کمی تولید می‌نمایند. مطالعات انجام شده برای ژئولیت‌های کوچک حفره‌ی اریونیت^۱ (ERI)، ژئولیت T (ERI/OFF)، کابازیت^۲ (CHA) و ZK-5 (KFI) نشان داد که در تبدیل‌های پایین، محصول، عمدتاً شامل اولفین‌های سبک (C₂-C₄) می‌باشد؛ اما در تبدیل بالا شامل مقدار زیادی پارافین و فقط حدود ۶۰٪ اولفین است. تبدیل متانول در مجاورت کاتالیزگر ژئولیتی کوچک حفره T توسط سکی‌ویز^۳ بررسی شد. در دمای ۴۰۰°C و میزان تبدیل ۹۰٪، هیدروکربن‌های خطی محصول غالب فرایند می‌باشند. میزان اتیلن و پروپیلن تولید شده در این شرایط به ترتیب ۳۸٪ و ۳۹٪ وزنی می‌باشد. فلکینستن^۴ و همکارانش تبدیل متانول در مجاورت ژئولیت‌های طبیعی اریونیت و کابازیت را در دمای ۲۸۰-۴۵۰°C بررسی و گزینش‌پذیری نسبت به اولفین‌های سبک را بیش از ۸۰٪ گزارش کردند [۳۲].

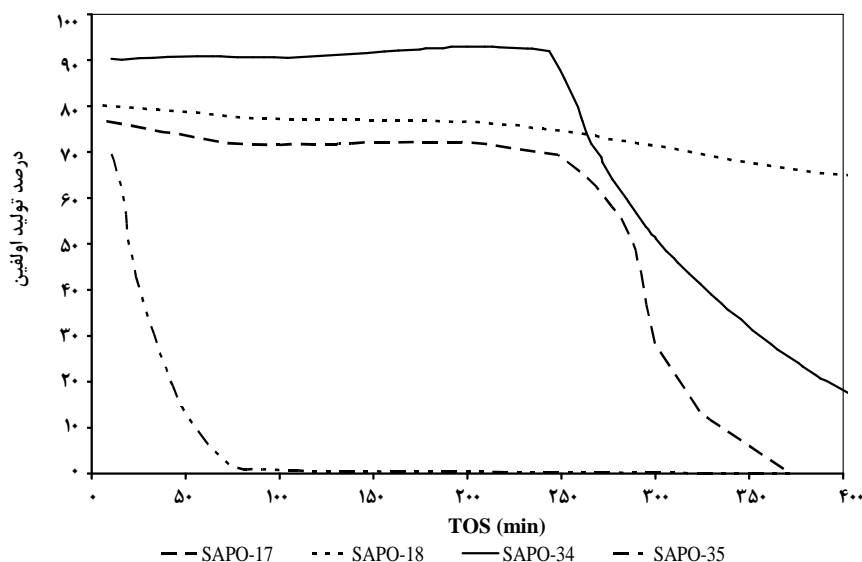
در سال ۱۹۸۴، دانشمندان بخش غربال‌مولکولی شرکت یونیون کارباید سنتز خانواده جدیدی از غربال‌های مولکولی SAPO را با محدوده وسیعی از نوع ساختار و ترکیب گزارش کردند. پس از کشف این غربال‌های مولکولی، تلاش‌های زیادی جهت بررسی عملکرد این غربال‌های مولکولی در فرایند تبدیل متانول به اولفین شده است [۳۳، ۳۴، ۲۷]. در سال ۱۹۸۵، کیسر^۵ برای اولین بار تبدیل متانول به اولفین‌های سبک را با استفاده از غربال‌های مولکولی SAPO کوچک حفره مطرح کرد. غربال‌های مولکولی کوچک حفره نظیر (SAPO-34) (CHA)، (SAPO-17) (ERI)، (SAPO-18) (AEI)، (SAPO-35) (LEV)، (SAPO-44) (CHA) و (SAPO-16) (AST) گزینش‌پذیری خوبی نسبت به اتیلن و پروپیلن نشان داده‌اند. ورودی مؤثر حفره (حدود ۴/۵ Å) برای این مواد طوری است که فقط مولکول‌های راست زنجیر مانند الکل‌های تک عاملی، پارافین‌های خطی و اولفین‌ها را جذب می‌کند و ایزومرهای شاخه‌دار و آروماتیکی‌ها از آن عبور نمی‌کند. بنابراین، نفوذ

1. Erionite
2. Chabazite
3. Ceckieweiz
4. Fleckenstein
5. Kaiser

مولکول‌های بزرگتر مانند آروماتیکی‌ها به شدت محدود شده و به بازدهی بالای اولفین‌های سبک‌تر منجر می‌شود [۲۷، ۳۵، ۲۷، ۸]. اندازه حفره در مورد غربال‌مولکولی (SAPO-16) بسیار کوچک است؛ به طوری که متانول وارد آن می‌شود و هیچ محصول پارافینی تولید نمی‌گردد [۲۷]. آگویو^۶ و همکارانش تبدیل متانول به اولفین‌های سبک را با استفاده از کاتالیزگرهای (SAPO-18) و (SAPO-34) بررسی کردند. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که (SAPO-18) به دلیل قدرت اسیدی و غلظت سایت‌های اسیدی قوی سطحی کمتر، در مقایسه با (SAPO-34)، نرخ غیر فعال شدن پایین‌تری دارد. این رفتار و همچنین هزینه تهیه کمتر (SAPO-18) می‌تواند مزیت این کاتالیزگر نسبت به (SAPO-34) باشد؛ اما بازدهی اولفین‌های سبک تولیدی در مجاورت کاتالیزگر (SAPO-34) بیشتر است [۳۰]. بر اساس نتایج حاصل از این بررسی، میزان تبدیل متانول در ابتدای فرایند برای تمام نمونه‌ها (SAPO-17)، (SAPO-18)، (SAPO-34) و (SAPO-35) ۱۰٪ است؛ اما این میزان تبدیل پس از طی مدت زمانی کاهش می‌یابد. شکل (۱) درصد اولفین‌های سبک را در محصولات به صورت تابعی از زمان برای کاتالیزگرهای تکلیس شده در دمای ۴۰۰°C نشان می‌دهد. غربال مولکولی (SAPO-18) بیشترین پایداری را دارا می‌باشد؛ به طوری که حتی پس از طی زمان ۷ ساعت میزان تبدیل متانول تنها ۱۰٪ کاهش می‌یابد. (SAPO-17) و (SAPO-34) تا حدود ۵ ساعت، میزان تبدیل تقریباً ثابتی دارند؛ اما پس از آن، میزان تبدیل به شدت کاهش یافته و نهایتاً به صفر می‌رسد. میزان تبدیل برای (SAPO-35) هم از همان ابتدا کاهش بسیار زیادی دارد؛ به طوری که پس از طی ۵ ساعت میزان تبدیل به صفر می‌رسد.

در زمان بین ۱۰ تا ۲۵۰ دقیقه، کاتالیزگر (SAPO-34) بیشترین گزینش‌پذیری نسبت به اولفین‌های سبک (ماکزیمم حدود ۹۲٪) را دارا و پس از آن کاتالیزگرهای (SAPO-18) و (SAPO-17) به ترتیب گزینش‌پذیری حدود ۸۰ و ۷۸٪ را دارا می‌باشند. پس از گذشت ۲۵۰ دقیقه، گزینش‌پذیری نسبت به اولفین‌های سبک در مجاورت کاتالیزگرهای (SAPO-34) و (SAPO-17) به طور عمده کاهش می‌یابد؛ در حالی که این کاهش گزینش‌پذیری در مجاورت کاتالیزگر SAPO-18 به کندی صورت می‌گیرد. کاتالیزگر (SAPO-35) نسبت به سایر کاتالیزگرها عملکرد متفاوتی نشان می‌دهد. با وجود اینکه

6. Aguayo



شکل ۱- درصد تولید اولفین‌های سبک در مجاورت کاتالیزگرهای SAPO [۳۶]

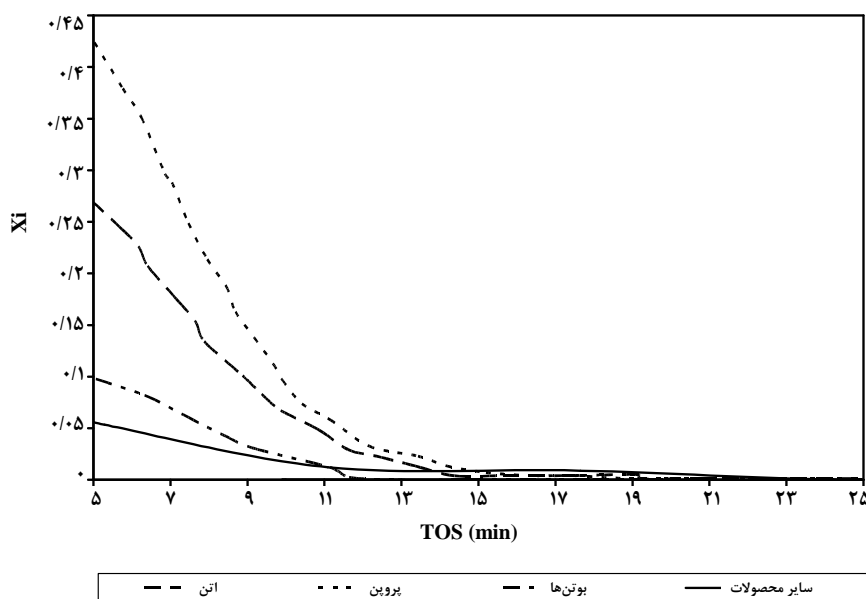
کاهش می‌یابد، در حالی که سرعت غیر فعال شدن آن‌ها به صورت $(SAPO-18) < (SAPO-34) < (SAPO-17) \ll (SAPO-35)$ می‌باشد [۱۱، ۱]. کاتالیزگرهای (SAPO-34) و (SAPO-18) بهترین گزینش‌پذیری را برای تولید اولفین‌های سبک دارا می‌باشند. شکل‌های (۲) و (۳) توزیع محصولات را برای دو کاتالیزگر (SAPO-34) و (SAPO-18) نشان می‌دهد. تبدیل اولیه برای هر دو کاتالیزگر و همچنین گزینش‌پذیری نسب به اولفین‌ها (در دمای $400^{\circ}C$) بسیار بالاست [۳۶، ۲].

در ابتدا (در زمان ۱۰ دقیقه) گزینش‌پذیری آن مشابه کاتالیزگرهای (SAPO-17) و (SAPO-18) (تقریباً ۷۰٪) است؛ ولی به سرعت کاهش یافته و پس از گذشت ۷۰ دقیقه، به حدود ۲٪ می‌رسد. بنابراین در زمان‌های کمتر از ۲۵۰ دقیقه، گزینش‌پذیری اولفین‌های سبک به صورت

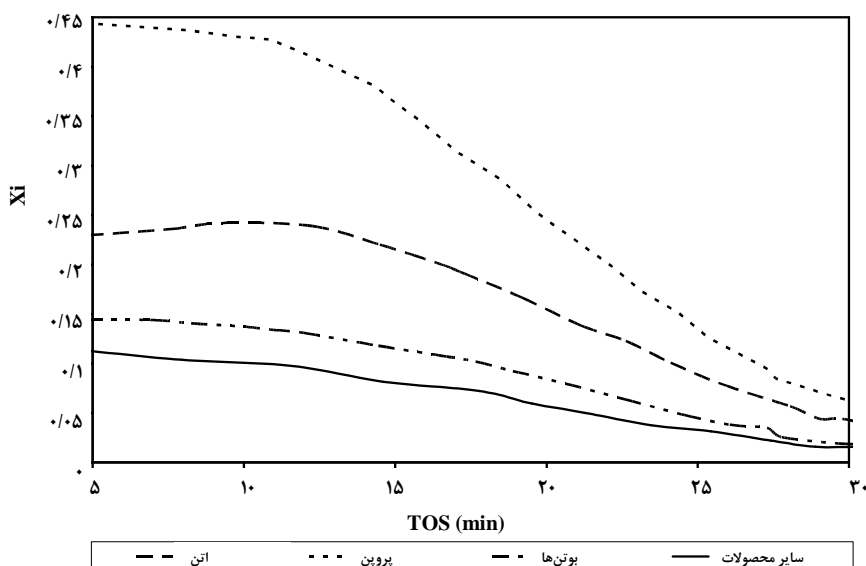
$$(SAPO-35) \ll (SAPO-17) < (SAPO-18) < (SAPO-34)$$

و مدت عمر کاتالیزگرها به صورت

$$(SAPO-35) \ll (SAPO-17) < (SAPO-34) < (SAPO-18)$$



شکل ۲- توزیع محصولات واکنش تبدیل متانول به اولفین در مجاورت کاتالیزگر SAPO-34 در دمای $400^{\circ}C$ [۳۶]



شکل ۳- توزیع محصولات واکنش تبدیل متانول به اولفین در مجاورت کاتالیزگر SAPO-18 در دمای ۴۰۰°C [۳۶]

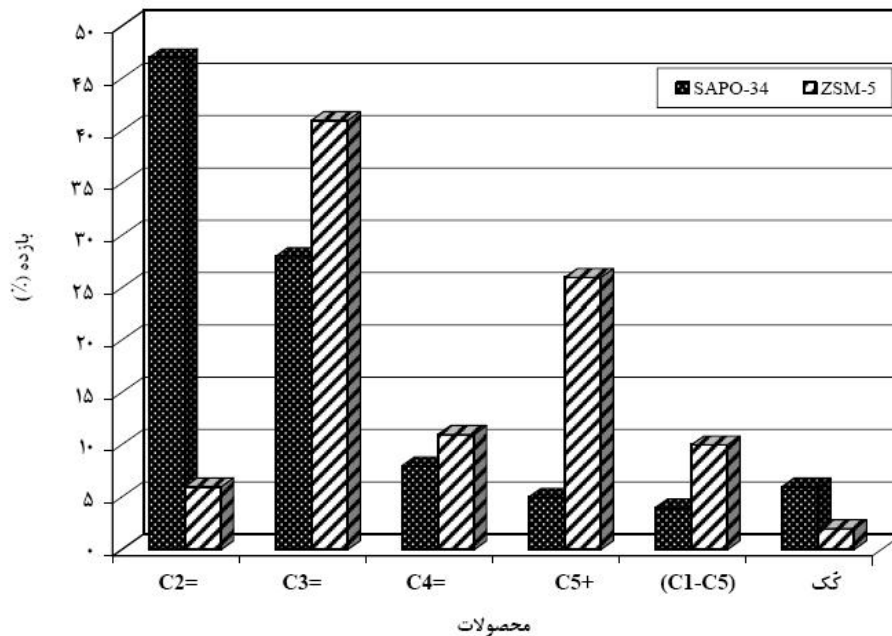
مطالعات ویلسون^۱ و برر^۲ نشان داده است که استفاده از این غربال مولکولی سبب تولید محدوده وسیعی از محصولات و به طور خاص آروماتیکها و پارافینها می شود. به طور کلی، گزینش پذیری این کاتالیزگر نسبت به اولفین های سبک در مقایسه با زئولیت های کوچک حفره بسیار کمتر است؛ ولی این زئولیت، مقاومت خوبی در مقابل تشکیل کک دارد. جهت استفاده از مزیت مقاومت بالای زئولیت (ZSM-5) در مقابل تشکیل کک، تلاش های زیادی جهت افزایش گزینش پذیری آن نسبت به اولفین های سبک شده است. اصلاح توسط فسفر و به دنبال آن تکلیس کردن در هوا با کاهش قدرت سایت اسیدی و شاید کاهش اندازه مؤثر حفره موجب بهبود گزینش پذیری نسبت به اولفین می شود. تعویض یون با Mn^{2+} ، اصلاح ساختار توسط منیزیم و نسبت سیلیس به آلومین بالاتر، روش های گزارش شده جهت اصلاح گزینش پذیری نسبت به اولفین ها می باشد. با وجود تمام این تلاش ها، گزینش پذیری نسبت به اولفین های سبک در مجاورت کاتالیزگر (ZSM-5) اصلاح شده به خوبی مقادیر به دست آمده در مجاورت کاتالیست های زئولیتی کوچک حفره نبوده است [۳۷، ۳۱، ۲۵]. شکل (۴) مقایسه ی عملکرد کاتالیزگر شبه زئولیتی (SAPO-34) و کاتالیزگر زئولیتی (ZSM-5) را نشان می دهد.

غربال های مولکولی کوچک حفره در مقایسه با غربال های مولکولی متوسط و بزرگ حفره سریعاً غیر فعال می شوند [۳۷، ۳۱]. تشکیل ترکیبات شاخه دار و آروماتیکها در داخل حفرات این غربال های مولکولی سبب تشکیل رسوبات کربنی شده و با مسدود کردن حفرات، از دسترسی مولکول های واکنش دهنده به سایت های فعال جلوگیری می کند [۳۸].

۲-۴ بررسی عملکرد کاتالیزگری غربال های مولکولی متوسط حفره در تبدیل متانول به اولفین

تبدیل متانول به اولفین توسط زئولیت های متوسط حفره (نظیر (ZSM-5)) به طور معمول سبب تولید مقادیر زیادی از آروماتیکها و پارافینها می شود؛ در حالیکه، زئولیت های کوچک حفره هیدروکربن های خطی را جذب می کنند ولی مانع جذب هیدروکربن های بزرگتر آروماتیکی یا شاخه دار می شوند. این ترکیبات اگر در داخل زئولیت تشکیل شوند، نمی توانند به خارج نفوذ کنند و سبب ایجاد کک در داخل کاتالیزگر می شوند [۲۸، ۲۷، ۱۸]. کاتالیزگرهای غربال مولکولی متوسط حفره با حلقه های ۱۰ عضوی، بیشترین کاتالیزگرهای مورد استفاده در تبدیل متانول به هیدروکربن ها می باشند. متداول ترین زئولیت متوسط حفره مورد مطالعه جهت واکنش تبدیل متانول به اولفین، (ZSM-5) است.

1. Wilson
2. Barger



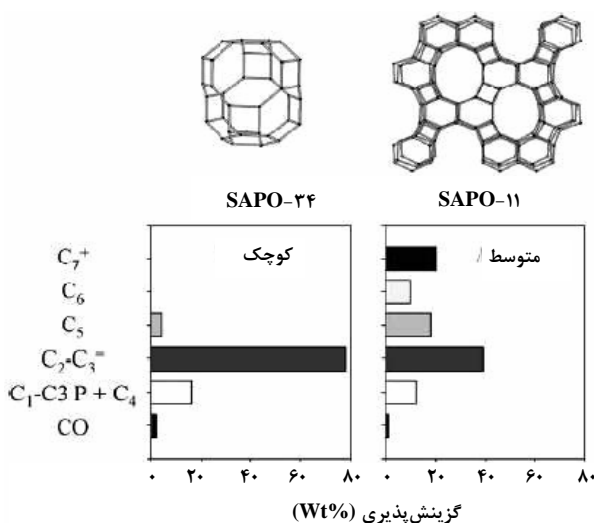
شکل ۴- بازدهی محصولات به دست آمده از فرآیند تبدیل متانول به اولفین توسط کاتالیزگرهای (SAPO-34) و (ZSM-5) [۳۱]

۳-۴- بررسی عملکرد کاتالیزگری غربال‌های مولکولی بزرگ

حفره در تبدیل متانول به اولفین

استفاده از غربال‌های مولکولی بزرگ حفره نظیر (ZSM-4) و موردنیت سبب تولید مولکول‌های توده‌ای نظیر هگزامتیل‌بنزن و دیگر آروماتیک‌ها می‌شود. اسکوارتر و همکارانش اولین کسانی بودند که تبدیل متانول را در مجاورت کاتالیزگرهای زئولیتی بزرگ حفره بررسی کرده‌اند. آن‌ها تبدیل متانول را در مجاورت زئولیت‌های (Zn-X) و (Re-X) (زئولیت نوع X تعویض یونی شده با فلز روی) بررسی کردند. نتایج حاصل از این بررسی در محدوده دمایی $330-390^{\circ}\text{C}$ و $LHSV = 1/5$ ، نشان‌دهنده $44/3\%$ و 34% محصولات اولفینی سبک به ترتیب برای دو زئولیت (Re-X) و (Zn-X)، تبدیل کم متانول و تشکیل کک سریع می‌باشد. نیوا^۱ و ساوا^۲، تبدیل متانول به اولفین‌های سبک را در مجاورت کاتالیزگر زئولیتی موردنیت دی‌آلومینه شده بررسی کردند. نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که با وجود جلوگیری از تشکیل کک؛ به دلیل تغییر خاصیت اسیدی کاتالیزگر، آروماتیک‌های سنگین تشکیل می‌شوند [۳۸-۴۱]. علاوه بر غربال‌های مولکولی زئولیتی، استفاده از غربال‌های مولکولی شبه‌زئولیتی درشت حفره نیز بررسی شده است.

شبه‌زئولیت (SAPO-11) که در دسته‌ی غربال‌های مولکولی متوسط حفره می‌باشد، نظیر زئولیت (ZSM-5) دارای گزینش‌پذیری کم نسبت به اولفین‌های سبک و گزینش‌پذیری بالا نسبت به ترکیبات سنگین‌تر و آروماتیک‌ها می‌باشد. شکل (۵) توزیع محصولات حاصل از فرآیند تبدیل متانول به اولفین را در مجاورت دو کاتالیزگر شبه‌زئولیتی (SAPO-11) (متوسط حفره) و (SAPO-34) (کوچک حفره) نشان می‌دهد.



شکل ۵- فعالیت غربال‌های مولکولی کوچک و متوسط

حفره SAPO در واکنش MTO [۳۱]

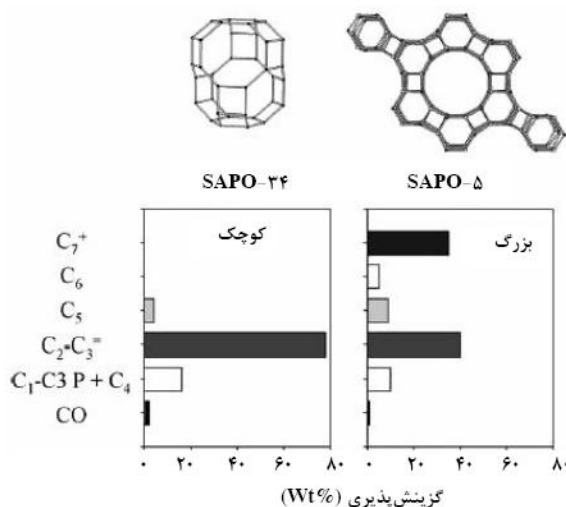
1. Niwa
2. Sawa

طبیعی می‌باشد. این فرایند خصوصاً در کشور ما از اهمیت زیادی برخوردار است؛ زیرا اولاً به علت استفاده از برش نفتا در تولید اولفین‌ها در صنایع پتروشیمی کشور، ایران به یکی از واردکنندگان بزرگ بنزین تبدیل شده است، ثانیاً کشور ما با وجود اینکه یکی از بزرگ‌ترین دارندگان ذخایر گازی است؛ ولی از این منابع تنها به عنوان سوخت استفاده می‌شود. نوع کاتالیزگر نقش بسیار زیادی در توزیع محصولات واکنش تبدیل متانول به اولفین دارد. تحقیقات نشان داده است که در بین کاتالیزگرهای غربال مولکولی، کاتالیزگرهای کوچک حفره، به دلیل کوچک بودن ورودی حفرات آنها، گزینش‌پذیری بالاتری نسبت به اولفین‌های سبک دارا هستند. در بین کاتالیزگرهای کوچک حفره، کاتالیزگر شبه‌زنئولیتی (SAPO-34) به سبب قدرت اسیدی متوسط و همچنین اندازه حفرات، دارای بیشترین گزینش‌پذیری نسبت به اولفین‌های سبک می‌باشد. این کاتالیزگر علی‌رغم عملکرد مناسب از نظیر تبدیل و گزینش‌پذیری نسبت به اولفین‌های سبک، به سبب کک‌گرفتگی به سرعت غیرفعال می‌شود. جهت استفاده از مزیت گزینش‌پذیری بالای کاتالیزگر (SAPO-34)، تحقیقات زیادی در زمینه اصلاح ساختار و کاهش سرعت غیرفعال شدن آن در حال انجام است. علاوه بر کاتالیزگر (SAPO-34)، کاتالیزگر (SAPO-18) نیز عملکرد خوبی به جهت پایداری در مقابل تشکیل کک نشان می‌دهد؛ ولی گزینش‌پذیری آن نسبت به (SAPO-34) کمتر است.

مراجع

- [1] Djieugoue A., Prakash M., Kevan L., "Catalytic Study of Methanol to Olefins Conversion in Four Small-Pore Silicoaluminophosphate Molecular Sieves", Journal of Physical Chemistry B, Vol. 104, pp 6452-6461, (2000).
- [2] Pujad P., "MTO assessing the economic benefits of a joint MTO/GTL projects", 3rd Annual World GTL Summit, London, (2003).
- [3] Miller J., "Preparing lower alkenes from methanol", US Patent 5 157 193, (2000).
- [4] www.sriconsulting.com/PEP/Public/Report
- [5] Dubois D., Obrzut D., Liu J., Thundimadathil J., Adekanattu P., Guin J., Punnoose A., Seehra M., "Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves", Fuel Processing Technology, Vol. 83, pp 203-218, (2003).

توزیع محصولات حاصل از فرایند تبدیل متانول به اولفین در مجاورت دو کاتالیزگر شبه‌زنئولیتی (SAPO-5) (درشت حفره) و (SAPO-34) (کوچک حفره) در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، استفاده از کاتالیزگر درشت حفره سبب کاهش تولید اولفین‌های سبک و افزایش تولید ترکیبات سنگین‌تر می‌شود [۴۲، ۲۶].



شکل ۶- فعالیت غربال‌های مولکولی کوچک و بزرگ

حفره SAPO در واکنش MTO [۳۰]

مشکل اصلی استفاده از این گروه کاتالیزگرها وجود حفرات بزرگ در ساختار آنها می‌باشد که تشکیل هیدروکربن‌های سنگین و آروماتیک‌ها را سبب می‌شود. در بیشتر موارد این حفرات برای مولکول‌های بزرگ مانند دام عمل کرده و سبب تشکیل کک و غیرفعال شدن سریع می‌شوند [۴۳، ۴۲].

۵- نتیجه‌گیری

استفاده از تکنولوژی‌های نوین با قابلیت‌های بیشتر، یکی از روش‌های بهبود کیفیت و بهبود اقتصاد تولید می‌باشد. در صنایع پتروشیمی، خصوصاً در خاورمیانه به دلیل وجود تولیدکنندگان متعدد و رقابت نزدیک کشورهای تولیدکننده مواد پایه، استفاده از فناوری‌های نوین بسیار به صرفه خواهد بود. تبدیل متانول به اولفین، فناوری جدیدی برای تولید اولفین‌های سبک می‌باشد. این روش علاوه بر اقتصادی بودن، دارای امتیاز استفاده از خوراک گاز

- [6] www.old.ripi.ir/fa/Default.asp
- [7] Wang W., Jiang Y., Hunger M., "Mechanistic investigations of the methanol-to-olefin (MTO) process on acidic zeolite catalysts by in situ solid state NMR spectroscopy", *Catalysis Today*, Vol. 113, pp 102-114, (2006).
- [8] Cavani F., Trifiro F., "The Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane as an Alternative Way for the Production of Light Olefins", *Catalysis Today*, Vol. 24, pp 307- 313, (1995).
- [9] Keller G., Bhasin M., "Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane", *Journal of Catalysis*, Vol. 73, pp 9-19, (1982).
- [10] Wang L., Yi X., Weng W., Wan H., "In situ IR and pulse reaction studies on the active oxygen species over SrF₂/Nd₂O₃ catalyst for oxidative coupling of methane", *Catalysis Today*, Vol. 131, pp 135-139, (2008).
- [11] Aishah N., Amin S., Pheng S., "Influence of process variables and optimization of ethylene yield in oxidative coupling of methane over Li/MgO", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 116, pp 187-195, (2006).
- [12] Lee A., Tonkovich Y., Carr R., "Modeling of the simulated countercurrent moving-bed chromatographic reactor used for the oxidative coupling of methane", *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, pp 4657-4665, (1994).
- [13] Lunsford J., "Catalytic Conversion of Methane to more Useful Chemicals and Fuels: a Challenge for the 21st Century", *Catal. Today*, pp 165-174 (2000).
- [14] Djieugoue M., "synthesis and characterization of nickel-lodded silicoaluminophosphates and application to methanol to olefins conversion", PHD Thesis, university of Houston, (2000).
- [15] Davis M., Lobo R., "Zeolite and Molecular Sieve Synthesis", *Chemistry of Materials*, Vol. 4, pp 156-768, (1992).
- [16] Bleken F., "The effect of acid strength on the MTO reaction - Conversion of methanol to hydrocarbons over H-SAPO-34 and high silica Chabazite (H-SSZ-13)", M.Sc. Thesis, university of OSLO, (2007).
- [17] Vera-Castaneda E., "The study of the methanol conversion to ethylene and propylene using small pore size zeolites", PHD Thesis, Texas A&M University, (1985).
- [18] Ashtekar S., Chilukuri S., Chakrabarty D., "Small-Pore Molecular Sieves SAPO-34 and SAPO-44 with Chabazite Structure: A Study of Silicon Incorporation", *Journal of Physics and Chemistry*, Vol. 98, pp 4878-4883, (1994).
- [19] Suzuki H., "Composite membrane having a surface layer of an ultrathin film of cage-shaped zeolite and processes for production thereof", US Patent 4 699 892, (1987).
- [20] Hartmann M., Kevan L., "Transition-Metal Ions in Aluminophosphate and Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Location, Interaction with Adsorbents and Catalytic Properties", *Chemical reviews*, Vol.99, pp 635-664, (1999).
- [21] Dyer A., "An Introduction to zeolite molecular sieves", John Wiley & Sons, First Edition, (1988).
- [22] Yan Z., Chen B., Huang Y., "A solid-state NMR study of the formation of molecular sieve SAPO-34", *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 35, pp 49-60, (2009).
- [23] Cejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F., "Introduction to zeolite science and practice", 3rd Revised Edition, (2007).
- [24] Pastore H., Martins G., Strauss M., Pedroni L., Superti G., Oliveira E., Gatti G., Marchese L., "The CAL family of molecular sieves: Silicoaluminophosphates prepared from a layered aluminophosphate", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 107, pp 81-89, (2008).
- [25] Cundy C., Cox P., "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 82, pp 1-78, (2005).
- [26] Frache A., Gianotti E., Marchese L., "Spectroscopic characterization of microporous aluminophosphate materials with potential application in environmental catalysis", *Catalysis Today*, Vol. 77, pp 371-384, (2003).
- [27] Vora B., Chen J. Q., Bozzano A., Glover B., Barger P., "Various routes to methane utilization-SAPO-34 catalysis offers the best option", *Catalysis Today*, Vol. 141, pp 77-83, (2008).
- [28] Vistad B., Akporiaye D., Taulelle F., Lillerud P., "In Situ NMR of SAPO-34 Crystallization", *Chemistry of Materials*, Vol. 15, pp 1639-1649, (2003).
- [29] Wilson S., Barger P., "The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 29, pp 117-126, (1999).
- [30] El-Nafati A., "Methanol Conversion to Light Olefins Over Commercial Zeolites", M. Sc. Thesis, King Fahd University Of Petroleum & Minerals, (1990).
- [31] Aguayo A., Gayubo A., Vivanco R., Olazar M., Bilbao J., "Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 283 , pp 197-207, (2005).
- [32] Rodewald P. G., "Silica-modified zeolite catalyst and conversion therewith", U.S. Patent 4 100 219, (1978).
- [33] Lok B. M., Messina C. A., Patton R. L., Gajek R. T., Canaan T. R., Flanigen E. M., *Journal of American Chemical Society*, "Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids", Vol. 106, pp 6092-6093, (1984).

- [34] Lok B. M., Messina C. A., Patton R. L., Gajek R. T., Canaan T. R., Flanigen E. M., "Crystalline silicoaluminophosphates", U.S. Patent 4 440 871, (1984).
- [35] Lee Ch. W., Kevan L., "The comparative reactivity of various organic adsorbates with Cu(II) in CuH-SAPO-5 and CuH-SAPO-11 molecular sieves studied by electron spin resonance", Zeolites, Vol. 14, pp 267-271, (1994).
- [36] Kaiser S. W., "Production of light olefins", U.S. Patent 4 499 327, (1985).
- [37] Soundararajan S., Dalai A., Berruti F., "Modeling of methanol to olefins (MTO) process in a circulating fluidized bed reactor", Fuel, vol. 80, pp 1187-1197, (2001).
- [38] Abdillahi M.M., El-Nafaty U.A., Al-Jarallah A.M., "Barium modification of a high-silica zeolite for methanol conversion to light alkenes", Applied Catalysis A: General, Vol. 91, pp 1-12, (1992).
- [39] Chang C. D., Chu C. T., Socha R. F., "Syngas conversion to ethane over metal-zeolite catalysts", Journal of Catalysis, Vol. 90, pp 84-87, (1984).
- [40] Wu X., Anthony R., "Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34", Applied catalysis A: General, Vol. 218, pp 241-250, (2001).
- [41] Stocker M., "Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 29, pp 3-48, (1999).
- [42] Breck D., "Zeolite Molecular Sieves; Structure, Chemistry and Use", John Wiley & Sons, First Edition, (1979).
- [43] Chen J., Bozzano A., Glover B., "Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process", Catalysis Today, Vol. 106 , pp 103-107, (2005).