

بررسی تأثیر قالب آلی، فلز واسطه و امواج فرا صوت بر سنتز کاتالیست ساپو-۳۴ به کار رفته در فرایند تبدیل متانول به آلفین‌های سبک

محمد آردانه^۱، روئین حلاج^{۲*}، فریبا مرزپور شلمانی^۳، سیما عسکری^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۴- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۰۲

پیام‌نگار: Halladj@aut.ac.ir

چکیده

در این پروژه بلورهای غربال مولکولی ساپو-۳۴ با دو روش فرا صوت و هیدروترمال (گرمایی) سنتز شده‌اند. همچنین، برای بررسی تأثیر قالب آلی بر کیفیت، عملکرد و ساختار کاتالیست نهایی، از دو نوع قالب آلی، مورفولین و تتراتیل آمونیم هیدروکسید، به صورت مجزا در سنتز این ذرات استفاده شده است. علاوه بر این، به منظور بهبود کیفیت کاتالیست از حضور فلز نیکل در تهیه ژل اولیه بهره برده و تأثیر آن بر خواص محصولات نهایی بررسی شده است. به منظور تجزیه و تحلیل داده‌ها از کلیه نمونه‌های تولیدی، آنالیزهای XRD و SEM تهیه شده است. در پایان، طبق نتایج حاصل، مشخص شد که نوع قالب آلی، مهم‌ترین عامل در تعیین شکل، ریخت‌شناسی و ابعاد محصولات نهایی است؛ القای فلز به ساختار کاتالیست سبب بهبود خواص و افزایش تبلور می‌شود و تابش امواج فرا صوت به یکنواخت‌تر شدن توزیع اندازه ذرات کمک می‌کند.

کلیدواژه‌ها: فرایند متانول به آلفین، ساپو-۳۴، فلز واسطه، قالب آلی، امواج فرا صوت، سنتز هیدروترمال.

۱. مقدمه

کاغذ، استیل و چوب می‌شوند، به کار می‌رود. همچنین اتیلن، به منظور تولید پلی اتیلن، دی‌کلرید اتیلن، اکسید اتیلن، وینیل کلرید، استالید، اتیلن گلیکول و بسیاری از محصولات دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. آلفین‌های سبک با استفاده از فرایندها و خوراک‌های مختلفی تولید می‌شوند. معمولاً، در تمام فرایندها مجموعه‌ای از محصولات اصلی و جانبی یافت می‌شوند که این محصولات به فرایند و خوراک مورد استفاده وابسته است. سه روش عمده برای تولید

آلفین‌های سبک، از جمله اتیلن و پروپیلن واسطه‌های مهمی در صنعت پتروشیمی‌اند که معمولاً از آنها به عنوان عناصر کلیدی یاد می‌شود. در صنایع مدرن پتروشیمی، پروپیلن به عنوان خوراک اصلی تولید پلاستیک‌ها، اکریلونیتریل، اکسید پروپیلن و بسیاری از کالاهای شیمیایی دیگری که جایگزین مواد غیرپلاستیکی مانند

* تهران، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، دانشکده مهندسی شیمی

آن نسبت به آلفین‌های سبک (C_2-C_4) و درصد تبدیل تقریباً کامل متانول اشاره کرد، اما عیب اصلی آن تشکیل کک است که سبب می‌شود کانال‌های درونی ساپو-۳۴ کاملاً بسته شود و فعالیت کاتالیست به شدت کاهش یابد [۱۲-۱۰].

القای کاتیون‌های فلزی در ساختار ساپو-۳۴، موجب اصلاح خواص اسیدی و بهبود عملکرد کاتالیست خواهد شد [۱۳]. بسیاری از کاتیون‌های فلزی از جمله نیکل، روی، مس، آهن، منگنز، کبالت و دیگر کاتیون‌ها می‌توانند در ساختار ساپو-۳۴ القاء شوند و هنگامی که فلز در ساختار و چارچوب ساپو-۳۴ قرار گیرد (جایگزینی یک‌ریخت)، کاتالیست به صورت MeAPSO-34 نامیده می‌شود. در برخی تحقیقات انجام شده اشاره شده که انتخاب‌پذیری SAPO-34 NiAPSO به طور چشمگیری بیشتر از SAPO-34 است [۱۵ و ۱۴].

کنترل اندازه ذرات ساپو-۳۴، عامل بسیار مهمی در تعیین طول عمر کاتالیست است [۱۷ و ۱۶ و ۱۰]. به دلیل مشکلات سنتز هیدروترمال، از جمله نایک‌نواختی ذرات، به تازگی سنتز به روش‌های نوین دیگر متداول شده است [۱۸]. در سنتز زئولیت‌ها و سایر مواد متخلخل، با استفاده از امواج فرا صوت، با تغییر پارامترهای فرا صوتی (مثلاً، توان و زمان تابش امواج)، به راحتی می‌توان اندازه ذرات را کنترل کرد. در این روش، به دلیل فروپاشی حباب‌ها دمای محلول تا حدود ۵۰۰۰ K تا ۲۵۰۰۰ K و فشار تا ۱۸/۸ MPa افزایش می‌یابد [۱۹]. بنابراین، بهره‌گیری از امواج فرا صوت در سنتز ذرات، در افزایش هسته‌زایی و کنترل اندازه ذرات در مراحل بعدی تبلور بسیار مؤثر است [۲۱ و ۲۰].

در سنتز مواد غربال مولکولی، شکل و اندازه مولکول‌های قالب آلی، در ساختار محصول نهایی نقشی اساسی بازی می‌کند. در واقع، ساختار، ریخت‌شناسی، بلورینگی، خواص اسیدی و عملکرد کاتالیزوری مواد، تحت تأثیر قالب استفاده شده قرار دارد [۲۴-۲۲]. اکثر کاتالیست‌های ساپو-۳۴ که اخیراً ساخته و گزارش شده‌اند، از تترا اتیل آمونیم هیدروکسید، به عنوان قالب آلی، کمک گرفته‌اند؛ این قالب آلی نسبت به قالب‌های دیگر بسیار گران‌تر است ولی به دلیل تولید ذرات با اندازه کوچکتر و توزیع یکنواخت‌تر، معمولاً در مطالعات آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۵]. مورفولین قالب دیگری است که موجب تولید ساختار کابازیتی ساپو-۳۴

آلفین‌ها در صنعت پتروشیمی عبارتند از: شکست حرارتی هیدروکربن‌ها (مانند نفتا، اتان و گازوئیل) با بخار آب^۱؛ شکست کاتالیزوری بستر سیال^۲؛ و هیدروژن‌زدایی پارافین‌ها [۱]. امروزه فرایندهای دیگری برای تولید آلفین‌ها در حال مطالعه‌اند که مهمترین آن‌ها فرایند تبدیل متانول به آلفین^۳ است. از جمله مزایای فرایند تبدیل متانول به آلفین نسبت به سایر روش‌ها، استفاده از مواد اولیه غیر نفتی و ارزان نظیر زغال‌سنگ، گاز طبیعی و زیست‌توده به منظور تولید متانول موردنیاز فرایند را می‌توان یاد کرد، که علاوه بر حذف این مواد از چرخه طبیعت که خود عامل اصلی آلودگی‌های زیست محیطی به‌شمار می‌روند، می‌توان از منابع غیر نفتی محصولات بسیار با ارزشی تولید کرد که برای تولید آنها از روش‌های سنتی نیاز به مصرف خوراک‌های بسیار گران‌قیمت‌تری است. همچنین، این فرایند در دمای پایین‌تر و با استفاده از زئولیت‌های طبیعی ارزان‌قیمت انجام می‌گیرد، که نسبت به فرایندهای شکست حرارتی و کاتالیستی، هزینه، انرژی و مهم‌تر از همه آلودگی زیست محیطی کمتری دارد [۵-۲]. از آنجا که میزان انتشار آلاینده‌هایی چون کربن دی‌اکسید و نیتروژن اکسیدهای تولید شده در فرایند تبدیل متانول به آلفین در مقایسه با دیگر روش‌های تولید آلفین بسیار کمتر است، سازگاری بیشتر این فرایند با محیط‌زیست تأمین می‌شود [۶]. با توجه به ذخایر بزرگ گازی موجود در کشور ما که در حال حاضر بدون مصرف مانده، و نه تنها از آن‌ها استفاده اقتصادی نمی‌شود، بلکه بزرگترین منابع آلودگی و تولید گازهای گلخانه‌ای از جمله متان به‌شمار می‌روند، امید می‌رود گسترش این فرایند در این سرزمین بیش از پیش شود. بنابراین، با توجه به مسایل زیست‌محیطی و اقتصادی، لازم است این فرایند را به طور دقیق بررسی کنیم و در جهت بهبود عملکرد آن گام برداریم. برای تبدیل متانول به آلفین‌های سبک، بسیاری از کاتالیست‌ها از جمله زئولیت بتا، ZSM-5 و ساپو-۳۴ به‌کار گرفته می‌شوند، کاتالیست ساپو-۳۴ به عنوان بهترین کاتالیست (از نظر فعالیت و انتخاب‌پذیری پدانه آلفین‌های سبک) در این فرایند به‌شمار می‌رود [۷]. ساپو-۳۴ به صورت شبه زئولیت با ساختار کابازیت و کانال‌های هشت حلقه‌ای با قطر حفره‌های ۰/۳۸ nm است [۸ و ۹]. از جمله مزایای کاتالیست ساپو-۳۴، می‌توان به انتخاب‌پذیری بالای

1. Steam Cracking
2. Catalytic Cracking
3. Methanol-To-Olefins Reaction (MTO)

کلیه نمونه‌ها در شرایط تبلور یکسان (به مدت ۳ ساعت در دمای 200°C) در اتوکلاو تفلونی با بدنه استیل ضد زنگ تهیه شده‌اند. باید گفت که به منظور تهیه ژل ساپو-۳۴ اصلاح شده با فلز پس از آماده شدن ژل اولیه ساپو-۳۴، نمک فلز را به محلول اضافه می‌کنیم و سپس هم می‌زنیم تا محلول کاملاً یکنواختی حاصل شود؛ در نهایت، به اتوکلاو منتقل می‌شود و به منظور تبلور در آن قرار داده می‌شود. همچنین، برای نمونه‌هایی که به روش فرا صوت تهیه شده‌اند، قبل از این که ژل اولیه به اتوکلاو منتقل شود، به مدت ۱۵ دقیقه در معرض امواج فرا صوت، با بسامد ۲۴ kHz، قرار می‌گیرند.

۲-۲ تعیین مشخصات

نوع ساختار و بلورینگی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مشخص شد؛ برای این منظور از دستگاه XRD مدل (Equinox 3000) در شرایط ۴۰ kV و ۳۰ mA با منبع تولید پرتو ایکس از نوع $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1/541874 \text{ \AA}$) استفاده شد. همچنین، تصاویر SEM^۴ نمونه‌ها، برای تعیین ریخت‌شناسی، شکل و اندازه ذرات، با دستگاه مدل AIS-2100 ساخت شرکت سِرُون^۵ تهیه شده‌اند.

می‌شود، منتها ذرات حاصل از آن درشت‌تر است که ممکن است عملکرد پایین‌تری را در فرایند تبدیل متانول به آلفین بروز دهد [۲۶ و ۲۵ و ۱۲].

۲. آزمایش

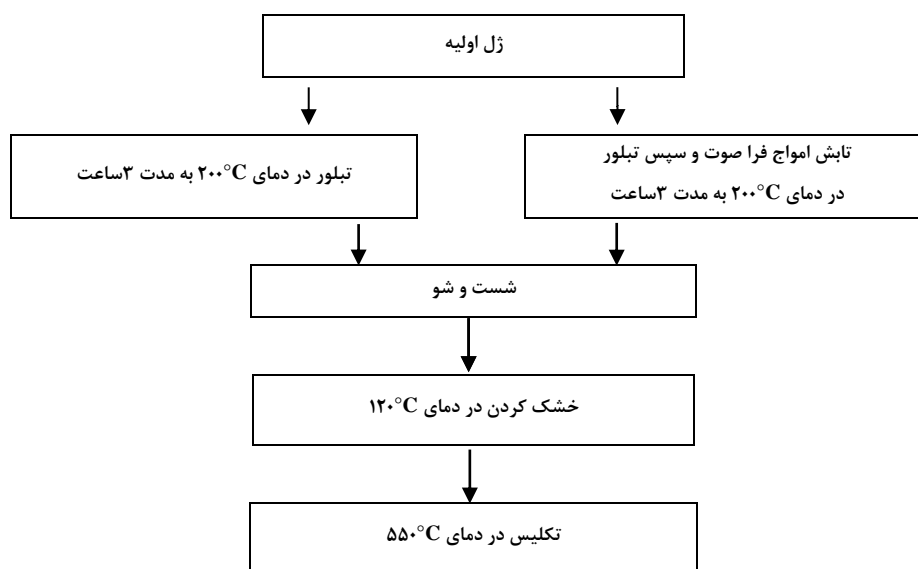
۲-۱ تهیه کاتالیست

نمونه‌های تولید شده با استفاده از محلول اولیه با ترکیب مولی به صورت زیر تهیه شده‌اند.

یا $4/0 \text{ مورفولین} : 1/0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1/0 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0/6 \text{ SiO}_2$

$2/0 \text{ TEAOH} : 70 \text{ H}_2\text{O} : 0/05 \text{ NiO}$

برای آماده‌سازی ژل اولیه، از آلومینیم ایزو پروپوکسید، فسفریک اسید (با خلوص ۸۵٪) و تترا اتیل اورتو سیلیکات محصول شرکت مرک^۱، به ترتیب، به عنوان منابع آلومینیم، فسفر و سیلیکون استفاده شده است. تترا اتیل آمونیم هیدروکسید (با خلوص ۲۰٪) خریداری شده از شرکت فلوکا^۲ یا مورفولین تهیه شده از شرکت مرک به عنوان قالب آلی به کار رفتند. همچنین، برای تهیه کاتالیست اصلاح شده، نمک نترات نیکل شش آبه محصول شرکت مرک به عنوان منبع فلز واسطه مورد استفاده قرار گرفت. روند تولید نمونه‌ها را به صورت کلی در شکل (۱) مشاهده می‌کنید.



شکل ۱. فرایند تهیه نمونه‌های کاتالیست ساپو-۳۴.

1. Merck

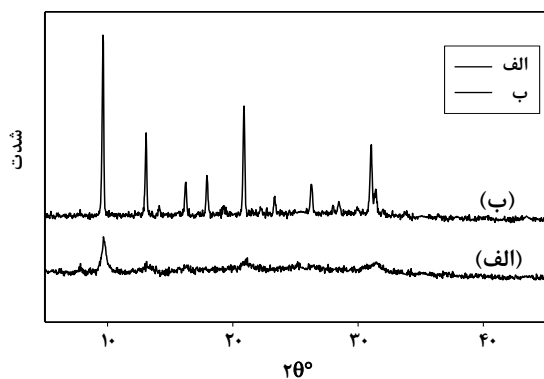
2. Fluka

3. X-ray Diffraction

4. Scanning Electron Microscopy

5. SERON

علاوه بر این، مطابق شکل (۳)، هنگامی که از تترا اتیل آمونیم هیدروکسید استفاده می‌کنیم، ذرات همگن مکعبی شکل ساپو-۳۴ تولید می‌شوند که به هم چسبیده‌اند. در حالی که در سنتز با مورفولین، ذرات به شکل مکعبی کاملاً جدا از هم‌اند [۳۱]. از سوی دیگر، استفاده از تترا اتیل آمونیم هیدروکسید به عنوان قالب آلی، موجب تشکیل ذرات با اندازه کوچکتر تولید می‌شوند که در ابعاد نانومترند، ولی مورفولین ذراتی در ابعاد میکرومتری تولید می‌کند که نسبت به نمونه قبل اندازه بزرگتری دارند و از توزیع اندازه ذرات پهن‌تری نیز برخوردارند؛ بنابراین، واضح است که نوع قالب آلی استفاده شده یکی از عوامل مهم بر رشد بلورهاست. به بیان دیگر، نوع و اندازه ذرات قالب مهم‌ترین عامل در تعیین اندازه ذرات محصول نهایی است. به طور کلی، اندازه ذرات وابسته به سرعت هسته‌زایی و رشد بلورهاست؛ هرچه نسبت سرعت هسته‌زایی به رشد بیشتر باشد اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شود [۳۲ و ۵]. واضح است که هرچه ذرات بزرگتر باشند، دسترسی به بخش‌های درونی کاتالیست دشوارتر و حتی برخی از قسمت‌ها بدون استفاده خواهند بود که این امر به بر فعالیت و طول عمر کاتالیست به دشت تأثیر می‌گذارد. بنابراین، با توجه به بلورینگی و ریخت‌شناسی کاتالیست مورد انتظار، باید حد بهینه‌ای برای استفاده از میزان و نوع قالب آلی در نظر گرفته شود. همچنین در برخی پژوهش‌ها مخلوطی از دو یا چند قالب به نسبت مناسب، پیشنهاد شده است [۳۲].



شکل ۲. نمودار XRD کاتالیست ساپو-۳۴ سنتز شده با تترا اتیل آمونیم هیدروکسید (الف) و مورفولین (ب).

یکی دیگر از داده‌های مهمی که از آنالیز XRD به دست می‌آید، بلورینگی است. بلورینگی برای هر نمونه برابر است با مجموع مساحت زیر پیک‌های مشخصه اصلی ($2\theta = 9/6^\circ, 13/1^\circ, 20/9^\circ$) برای آن نمونه، نسبت به مجموع مساحت زیر همان پیک‌ها در نمونه مرجع [۲۸ و ۲۷]. نمونه‌ای که بیشترین بلورینگی را داشته باشد به عنوان نمونه مرجع در نظر گرفته می‌شود.

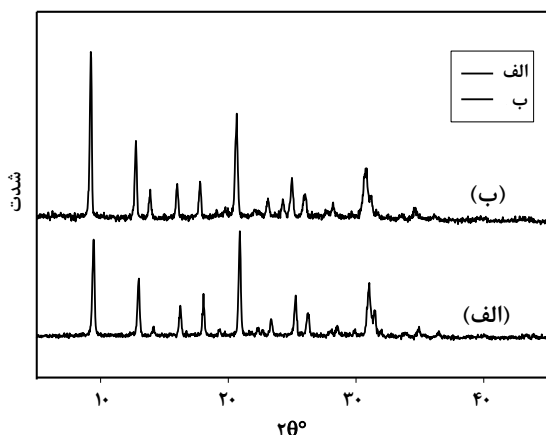
۳. بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱ تأثیر قالب آلی بر بلورینگی، شکل و اندازه ذرات کاتالیست

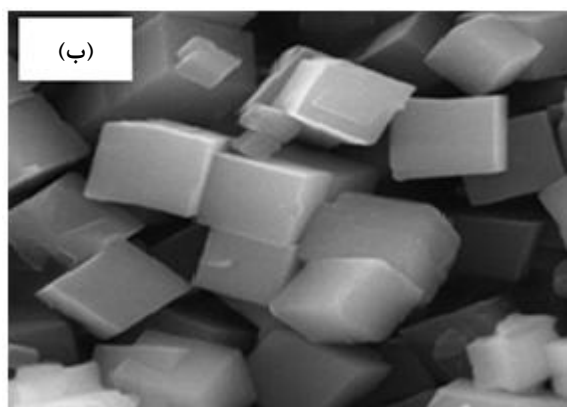
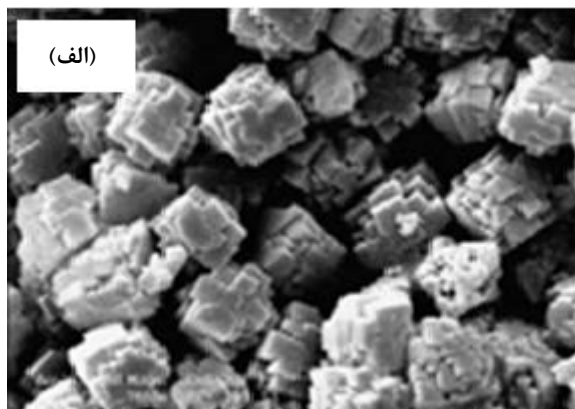
در این پروژه، برای بررسی اثر قالب آلی در سنتز کاتالیست ساپو-۳۴، دو نمونه کاتالیست به صورت مجزا تهیه شده‌اند که در یک نمونه از مورفولین و در نمونه دیگر، از تترا اتیل آمونیم هیدروکسید به عنوان قالب آلی استفاده شده است. نمونه‌ها در دمای 200°C به مدت ۳ ساعت به روش هیدروترمال سنتز شده‌اند و از آن‌ها، آنالیزهای XRD و SEM به منظور بررسی بلورینگی، ساختار و ریخت‌شناسی کاتالیست، تهیه شده است.

مطابق شکل (۲)، هر دو نمونه دارای پیک‌های مشخصه ساپو-۳۴ هستند که نشان می‌دهد نمونه‌ها با موفقیت ساخته شده‌اند [۲۹]. شدت پیک‌ها برای نمونه‌ای که در آن از مورفولین به عنوان قالب آلی استفاده شده است، نسبت به نمونه تهیه شده با تترا اتیل آمونیم هیدروکسید، بیشتر است. به بیان دیگر، در شرایط سنتز کاملاً یکسان (همه پارامترهای مؤثر در سنتز از جمله دما، زمان، نوع اتوکلاو و دیگر پارامترها برای هر دو نمونه یکسان بوده است) بلورینگی نمونه تولید شده با مورفولین بیشتر از تترا اتیل آمونیم هیدروکسید است. بنابر نمودارهای XRD اگر بلورینگی سنتز با مورفولین را ۱۰۰٪ در نظر بگیریم، بلورینگی بلورهای حاصل از سنتز با تترا اتیل آمونیم هیدروکسید ۲۶/۱۴٪ خواهد بود؛ یعنی در یک زمان مشابه هنگامی که از مورفولین به عنوان قالب استفاده می‌شود، کاتالیست با کیفیت ساختاری بالاتری تولید می‌شود. از طرفی تغییر در پهنای پیک‌ها به علت تغییر در اندازه ذرات است؛ به این ترتیب که پیک‌های پهن‌تر حاکی از شکل‌گیری ذرات کوچک‌ترند [۳۰]. از این رو، مشخص است که استفاده از تترا اتیل آمونیم هیدروکسید موجب سنتز ذرات کوچکتری نسبت به مورفولین می‌شود.

می‌شود و با کم کردن میزان نَک، طول عمر کاتالیست را افزایش می‌دهد؛ همچنین در فرایند تبدیل متانول به اَلفین‌های سبک، محصولات را به سمت تولید بیشتر اتیلن پیش می‌برد که از این طریق سبب بهبود عملکرد کاتالیست می‌شود. از بین فلزهای القاء شده در ساختار ساپو-۳۴، یون فلز نیکل نسبت به دیگر فلزها، عملکرد بهتری برای تولید اتیلن بروز می‌دهد؛ همچنین، با به کار بردن کاتالیست اصلاح شده با نیکل در فرایند تبدیل متانول، مقدار متان در محصولات واکنش به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد. از این رو، در این مقاله یون فلزی نیکل به ساختار ساپو-۳۴ القاء و تأثیر آن بر خواص کاتالیست مطالعه شده است. برای این منظور، نمودار XRD ساپو-۳۴ اصلاح شده در حضور نیکل با نمونه سنتز شده بدون فلز (در شرایط کاملاً یکسان با نمونه قبل) مقایسه شده است. برای تهیه این نمونه‌ها از مورفولین به عنوان قالب استفاده شده و هر دو نمونه به روش هیدروترمال در دمای 200°C به مدت ۳ ساعت سنتز شده‌اند. مطابق شکل (۴)، القای فلز به ساختار این کاتالیست سبب بهبود خواص کاتالیست و افزایش بلورینگی آن می‌شود؛ به‌گونه‌ای که با حضور فلز در سنتز ساپو-۳۴ بلورینگی بلورها از $11.88/64\%$ به 11.00% افزایش می‌یابد؛ به بیان دیگر، با افزودن فلز شدت پیک‌های ساپو-۳۴ افزایش می‌یابد. این تغییر را می‌توان به تشکیل بیشتر هسته‌ها به دلیل افزودن یون‌های فلزی به محلول سنتز نسبت داد [۳۶]. از سوی دیگر، به دلیل غلظت کم فلز، هیچ‌گونه پیک اضافی و یا تغییری در موقعیت پیک‌های ساپو-۳۴ قابل مشاهده نیست.



شکل ۴. نمودار XRD کاتالیست ساپو-۳۴ سنتز شده بدون فلز (الف) و اصلاح شده با فلز واسطه (ب).



شکل ۳. تصاویر SEM کاتالیست ساپو-۳۴ سنتز شده با تترا اتیل آمونیم هیدروکسید (الف) و مورفولین (ب).

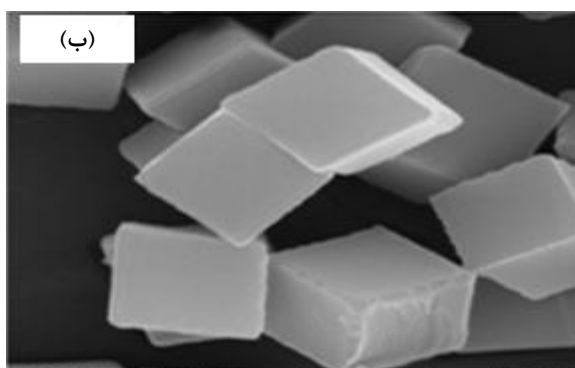
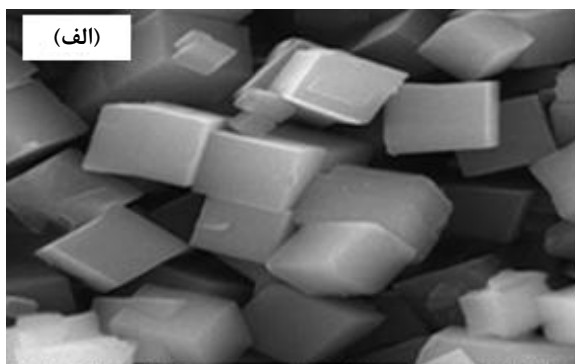
۲-۳ بررسی تأثیر فلز واسطه بر خواص کاتالیست

افزودن یون‌های فلزی به کاتالیست یکی از روش‌های بهبود عملکرد کاتالیست ساپو-۳۴ است. در واقع، قرار گرفتن یون فلز در ساختار کاتالیست تأثیر مستقیم بر روی قدرت اسیدی و خواص فیزیکی کاتالیست دارد که این امر در تولید محصول مطلوب در فرایند بسیار درخور توجه است. ساختار غربال مولکولی آلومینوفسفات (AIPO) به طور طبیعی از نظر الکتریکی خنثی است، به بیان دیگر، دارای سایت فعال نیست. با این حال، قرارگیری اتم سیلیکون به جای فسفر در ساختار آن، موجب ایجاد بار منفی می‌شود که برای جبران این بار، نیاز به حضور کاتیون‌های اضافی در ساختار ساپو-۳۴ است [۳۵-۳۳ و ۱۴ و ۲۰]. با جایگزینی اتم‌های فلز انتقالی در ساختار ساپو، بلورهای حاصل، خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی را ارائه می‌دهند و کاتالیست حاصل را MeAPSO می‌نامند [۲۹]. افزودن فلز به ساختار ساپو-۳۴، موجب ازدیاد سایت‌های اسیدی کاتالیست

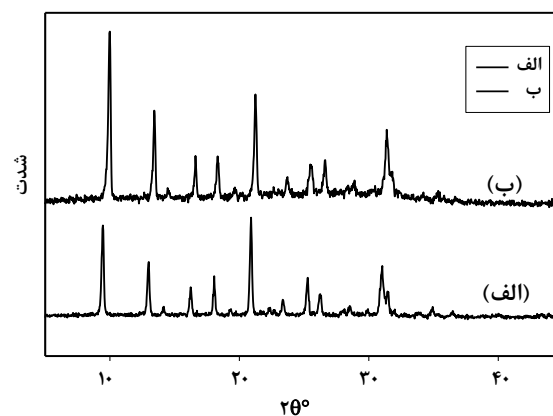
۳-۳ تأثیر روش تبلور

در این بخش، کاتالیست به دو روش هیدروترمال و سنتز، به کمک امواج فرا صوت تهیه شده است. از مورفولین به عنوان قالب آلی استفاده شده و نمونه‌ها به منظور تبلور به مدت ۳ ساعت در دمای 200°C در آن قرار داده شده‌اند. در سنتز با امواج فرا صوت، مطابق نمودارهای شکل (۵)، تابش امواج فرا صوت سبب افزایش بلورینگی بلورهای تولیدی می‌شود. با توجه به نمودارهای XRD و استفاده از روش محاسبه بلورینگی که از قبل بیان شد، اگر بلورینگی بلورهای تهیه شده به کمک امواج فرا صوت را 1.10% در نظر بگیریم، بلورینگی بلورهای حاصل از روش هیدروترمال $76/6\%$ خواهد بود. امواج فرا صوت با تغییر پارامترهایی چون مدت القاء، سرعت هسته‌زایی^۲ و سرعت رشد^۳ بر بلورینگی بلورها تأثیر می‌گذارد. زمان القاء، مدت زمان سپری شده بین فوق اشباعیت و ظهور بلورهاست و با افزایش فوق اشباعیت کاهش می‌یابد. در حضور امواج فرا صوت، مدت زمان القاء به طور چشمگیری کاهش می‌یابد [۳۷ و ۳۳]، که علت آن سرعت خنک‌شوندگی محلی بسیار بالای ناشی از فروپاشی حباب‌هاست که فوق اشباعیت را به میزان چشمگیری افزایش می‌دهد؛ از سوی دیگر، تابش امواج فرا صوت تعداد حفره‌هایی را که به عنوان مکان هسته‌زایی در نظر گرفته می‌شوند، افزایش می‌دهد و سبب می‌شود که هسته‌زایی سریع‌تر رخ دهد [۲۳].

با توجه به تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌ها (شکل (۶)) مشخص می‌شود که امواج فرا صوت تأثیر چشمگیری در یکنواخت شدن توزیع ذرات کاتالیست دارد. علت این امر را می‌توان از این قرار توضیح داد که، با تابش پرتوهای فرا صوت بر ژل سنتز، حباب‌هایی ایجاد شده که باعث تشکیل نقاط داغ (دما حدود 5000 K تا 25000 K بالا می‌رود) در ژل سنتز می‌شوند. با این افزایش دما، پیوندهای شیمیایی شکسته می‌شوند و هسته‌زایی اولیه در محلول رخ می‌دهد؛ همچنین، با فروپاشی این حباب‌ها دما با آهنگ 10^{11} K/s کاهش می‌یابد و در نتیجه از انباشت ذرات جلوگیری می‌کند [۳۸].



شکل ۶. تصاویر SEM مربوط به سنتز کاتالیست ساپو-۳۴ به روش‌های متفاوت: سنتز هیدروترمال (الف) و سنتز به کمک امواج فرا صوت (ب).



شکل ۵. نمودارهای XRD مربوط به سنتز کاتالیست ساپو-۳۴ به روش‌های متفاوت: سنتز هیدروترمال (الف) و سنتز به کمک امواج فرا صوت (ب).

۴. نتیجه‌گیری کلی

در این مقاله خواص شبه زئولیت ساپو-۳۴ به عنوان مهم‌ترین کاتالیست فرایند تبدیل متانول به آلفین، که اخیراً با توجه به مقرون به صرفه بودن و همچنین سازگاری بهتر با محیط زیست نسبت به

1. Induction Period
2. Nucleation Rate
3. Growth Rate

- Journal of Catalysis, 135(2), (1992).
- [5] Sedighi, M., Ghasemi, M., Sadeqzadeh, M., Hadi, M., "Thorough study of the effect of metal-incorporated SAPO-34 molecular sieves on catalytic performances in MTO process", Powder Technology, 291, 131-139, (2016).
- [۶] دادجو، م. ح.، "سنتز و اصلاح نانو ذره ساپو-۳۴ با فلزات مناسب به روش دما بالا برای فرایند تبدیل متانول به الفین‌های سبک"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، صفحه ۱۷، (۱۳۹۲).
- [7] Wilson, S., Barger, P., "The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins", Microporous and Mesoporous Materials, 29(1), 117-126, (1999).
- [8] Jhung, S. H., Chang, J. S., Hwang, J. S., Park, S. E., "Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating", Microporous and Mesoporous Materials, 64(1), 33-39, (2003).
- [9] Lin, S., Li, J., Sharma, R. P., Yu, J., Xu, R., "Fabrication of SAPO-34 crystals with different morphologies by microwave heating", Topics in Catalysis, 53(19-20), 1304-1310, (2010).
- [10] Chen, D., Moljord, K., Fuglerud, T., Holmen, A., "The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction", Microporous and Mesoporous Materials, 29(1), 191-203, (1999).
- [11] Lee, Y. J., Baek, S. C., Jun, K. W., "Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method", Applied Catalysis A: General, 329, 130-136, (2007).
- [12] Nishiyama, N., Kawaguchi, M., Hirota, Y., Van Vu, D., Egashira, Y., Ueyama, K., "Size control of SAPO-34 crystals and their catalyst lifetime in the methanol-to-olefin reaction", Applied Catalysis A: General, 362(1), 193-199, (2009).
- [13] Höchtl, M., Jentys, A., Vinek, H., "Acidity of SAPO and CoAPO molecular sieves and their activity in the hydroisomerization of n-heptane", Microporous and mesoporous materials, 31(3), 271-285, (1999).
- [14] Djieugoue, M. A., Prakash, A., Kevan, L., "Catalytic study of methanol-to-olefins conversion in four small-pore silicoaluminophosphate molecular sieves: influence of the structural type, nickel incorporation, nickel location, and nickel concentration", The Journal of Physical Chemistry B, 104(27), 6452-6461, (2000).
- [15] Song, W., Marcus, D. M., Fu, H., Ehresmann, J. O., Haw, J. F., "An oft-studied reaction that may never have been: Direct catalytic conversion of methanol or dimethyl ether to hydrocarbons on the solid acids HZSM-5 or HSAPO-34", Journal of the American Chemical Society, 124(15), 3844-3845, (2002).

سایر روش‌های تولید آلفین بسیار مورد توجه قرار گرفته است، بررسی شده و شرایط سنتز بهینه به منظور دستیابی به کاتالیستی با بالاترین کیفیت و عملکرد مشخص شد.

با بررسی قالب‌های گوناگون، به این نتیجه رسیدیم که نوع قالب آلی، عامل اصلی تعیین شکل، اندازه و توزیع ذرات محصول نهایی است. با توجه به قالب‌های به کار رفته در این پروژه، هر دو قالب تترا اتیل آمونیم هیدروکسید و مورفولین، ذراتی مکعبی تولید می‌کنند، در حالی که نمونه‌هایی که در سنتز محلول اولیه آنها از مورفولین استفاده شده است، دارای اندازه بزرگتر و توزیع اندازه ذرات پهن‌تری‌اند.

یکی از راه‌های افزایش عملکرد و بهبود خواص کاتالیست به منظور تولید بیشتر محصولات دلخواه و تبدیل بیشتر خوراک، القای فلز به ساختار کاتالیست است که در این پروژه با القای یون فلز نیکل به ساختار ساپو-۳۴، مشاهده کردیم که بلورینگی کاتالیست اصلاح شده، نسبت به کاتالیست بدون فلز در شرایط سنتز یکسان، افزایش می‌یابد.

همچنین، طبق مطالعات قبلی، سنتز هیدروترمال ذرات ساپو-۳۴ موجب توزیع ذرات نامناسب می‌شود که در این پروژه با تابش امواج فرا صوت به ژل سنتز، توانستیم به توزیع اندازه ذرات مناسب‌تر دست یابیم.

مراجع

- [۱] گلستانی، ر.، حلاج، ر.، عسکری، س.، "مروری بر پارامترهای مؤثر در فرایند MTO و چگونگی تاثیر آنها"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال ۱۰، شماره ۵۵ (تیرماه)، صفحات ۸۱-۹۴، (۱۳۹۰).
- [2] Aghaei, E., Haghghi, M., "High temperature synthesis of nanostructured Ce-SAPO-34 catalyst used in conversion of methanol to light olefins: effect of temperature on physicochemical properties and catalytic performance", Journal of Porous Materials, 22(1), 20-187, (2015).
- [3] Aghamohammadi, S., 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, 264, 359-375, (2015).
- [4] Hocevar, S., Levec, J., "Acidity and catalytic activity of MeAPSO-34 (Me= Co, Mn, Cr), SAPO-34, and H-ZSM-5 molecular sieves in methanol dehydration",

- [16] Hirota, Y., Murata, K., Miyamoto, M., Egashira, Y., Nishiyama, N., "Light olefins synthesis from methanol and dimethylether over SAPO-34 nanocrystals", *Catalysis letters*, 140(1-2), 22-26, (2010).
- [17] Razavian, M., Halladj, R., Askari, S., "Recent advances in silicoaluminophosphate nanocatalysts synthesis techniques and their effects on particle size distribution", *Rev. Adv. Mater. Sci*, 29, 83-99, (2011).
- [18] Hirota, Y., Murata, K., Tanaka, S., Nishiyama, N., Egashira, Y., Ueyama, K., "Dry gel conversion synthesis of SAPO-34 nanocrystals", *Materials Chemistry and Physics*, 123(2), 507-509, (2010).
- [19] Chen, W., Zhang, J., Cai, W., "Sonochemical preparation of Au, Ag, Pd/SiO₂ mesoporous nanocomposites", *Scripta Materialia*, 48(8), 1061-1066, (2003).
- [20] Amara, N., Ratsimba, B., Wilhelm, A. M., Delmas, H., "Crystallization of potash alum: effect of power ultrasound", *Ultrasonics sonochemistry*, 8(3), 265-270, (2001).
- [21] Thompson, L. H., Doraiswamy, L., "The rate enhancing effect of ultrasound by inducing supersaturation in a solid-liquid system", *Chemical Engineering Science*, 55(16), 3085-3090, (2000).
- [22] Dargahi, M., Kazemian, H., Soltanieh, M., Hosseinpour, M., Rohani, S., "High temperature synthesis of SAPO-34: applying an L9 Taguchi orthogonal design to investigate the effects of experimental parameters", *Powder technology*, 217, 223-230, (2012).
- [23] Fan, D., Tian, P., Xu, S., Xia, Q., Su, X., Zhang, L., Zhang, Y., He, Y., Liu, Z., "A novel solvothermal approach to synthesize SAPO molecular sieves using organic amines as the solvent and template", *Journal of Materials Chemistry*, 22(14), 6568-6574, (2012).
- [24] Li, N., Ma, Y., Kong, W., Guan, N., Xiang, S., "The competition of organic amines and the phosphorus source on directing the formation of aluminophosphate-based molecular sieves with chabazite structure", *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 356-363, (2008).
- [25] Prakash, A., Unnikrishnan, S., "Synthesis of SAPO-34: high silicon incorporation in the presence of morpholine as template", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90(15), 2291-2296, (1994).
- [26] Vistad, Ø., Akporiaye, D., Lillerud, K., "Identification of a key precursor phase for synthesis of SAPO-34 and kinetics of formation investigated by in situ X-ray diffraction", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(50), 12437-12447, (2001).
- [27] Mintova, S., Valtchev, V., Vultcheva, E., Veleva, S., "Crystallization kinetics of zeolite ZSM-5. Zeolites", 12(2), 210-215, (1992).
- [28] Szostak, R., "Non-aluminosilicate molecular sieves", *Molecular sieves*, Springer, 205-281, (1989).
- [29] Lok, B. M., Messina, C. A., Patton, R. L., Gajek, R. T., Cannan, T. R., Flanigen, E. M., "Crystalline silicoaluminophosphates", U.S. Patent No. 4,440,871, (1984).
- [30] Cejka, J., Van Bekkum, H., Corma, A., Schueth, F., "Introduction to Zeolite Molecular Sieves", Elsevier, 168, (2007).
- [31] Askari, S., Halladj, R., Sohrabi, M., "An overview of the effects of crystallization time, template and silicon sources on hydrothermal synthesis of SAPO-34 molecular sieve with small crystals", *Rev. Adv. Mater. Sci*, 32(2), 83-93, (2012).
- [32] Najafi, N., Askari, S., Halladj, R., "Hydrothermal synthesis of nanosized SAPO-34 molecular sieves by different combinations of multi templates", *Powder Technology*, 254, 324-330, (2014).
- [33] Askari, S., Halladj, R., "Ultrasonic pretreatment for hydrothermal synthesis of SAPO-34 nanocrystals", *Ultrasonics sonochemistry*, 19(3), 554-559, (2012).
- [34] Kim, H. S., Lee, S. G., Kim, Y. H., Lee, D. H., Lee, J. B., Park, C. S., "Improvement of lifetime using transition metal-incorporated SAPO-34 catalysts in conversion of dimethyl ether to light olefins", *Journal of Nanomaterials*, 4, (2013).
- [35] Lok, B. M., Messina, C. A., Patton, R. L., Gajek, R. T., Cannan, T. R., Flanigen, E. M., "Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids", *Journal of the American Chemical Society*, 106(20), 6092-6093, (1984).
- [36] Sadeghpour, P., Haghighi, M., "DEA/TEAOH templated synthesis and characterization of nanostructured NiAPSO-34 particles: Effect of single and mixed templates on catalyst properties and performance in the methanol to olefin reaction", *Particuology*, 19, 69-81, (2015).
- [37] De Castro, M. L., Priego-Capote, F., "Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization)", *Ultrasonics sonochemistry*, 14(6), 717-724, (2007).
- [38] Gedanken, A., "Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials", *Ultrasonics sonochemistry*, 11(2), 47-55, (2004).