

## تهیه نانوکاتالیست Cr/MCM-41 به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای و بررسی فعالیت کاتالیستی آن در هیدروژن‌گیری از اتان به اتیلن در حضور کربن دی‌اکسید

المیرا اصغری<sup>۱</sup>، محمد حقیقی<sup>۲\*</sup> و فرهاد رحمانی<sup>۳</sup>

- ۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران
- ۲- دانشیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران
- ۳- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۴، بازنگری نخست: اسفند ۱۳۹۴، بازنگری دوم: اردیبهشت ۱۳۹۵، پذیرش: خرداد ۱۳۹۵

**چکیده:** در این مقاله تأثیر روش هیدروترومال یک مرحله‌ای در سنتز نانوکاتالیست Cr(8%)/MCM-41 به منظور استفاده در فرایند هیدروژن‌گیری اکسایشی تبدیل اتان به اتیلن در حضور کربن دی‌اکسید مطالعه و نتیجه‌های به‌دست آمده با روش سنتز تلقیح مقایسه شد. برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی نانوکاتالیست‌ها، از روش‌های FT-IR، FESEM، BET، XRD و EDX استفاده شد. الگوهای XRD تشکیل فازهای بلوری MCM-41 و  $Cr_2O_3$  را اثبات کرد. بررسی تصویرهای FESEM ذرات یکنواخت و کوچک در مقیاس نانومتری و توزیع اندازه‌ی ذرات باریکی را بر روی سطح کاتالیست‌ها نشان داد. نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه‌ی EDX نشان داد در اثر به‌کارگیری روش آب گرمایی مستقیم، فاز فعال کروم به‌طور یکنواخت روی سطح کاتالیست پخش شده است. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده روش آب گرمایی یک مرحله‌ای باعث سنتز کاتالیستی با اندازه‌ی ذرات کوچک‌تر و یکنواخت‌تر در راستای بهبود ویژگی جذب و پخش شوندگی بیش‌تر نسبت به نمونه‌ی به‌دست آمده از روش تلقیح شد. همچنین نانوکاتالیست‌ها در فشار اتمسفری و گستره دمایی ۵۵۰ تا ۷۰۰°C با ترکیب خوراک ۱۰٪ اتان، ۵۰٪ کربن دی‌اکسید و ۴۰٪ نیتروژن در یک سامانه آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفتند. نانوکاتالیست‌های سنتز شده به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای فعالیت کاتالیستی معقول و پایداری را حتی پس از گذشت ده ساعت با بازده و انتخاب‌پذیری نسبت به اتیلن به ترتیب برابر با ۴۲٪ و ۹۷٪ در دمای ۷۰۰°C از خود نشان داد. این نمونه انتخاب‌پذیری بهتر و بازده قابل‌رقابتی با نمونه‌ی سنتز شده به روش تلقیح از خود نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوکاتالیست Cr/MCM-41، هیدروژن‌گیری، اتان، اتیلن، کربن دی‌اکسید

### مقدمه

خام باعث ایجاد انگیزه‌ای برای تولید اتیلن و پروپیلن از روش‌های مناسب و با بازدهی بالا شده است. از این‌رو، روش هیدروژن‌گیری اکسایشی که در واقع هیدروژن‌گیری از آلکان‌ها در حضور اکسیژن است، به دلیل ارزان و در دسترس بودن واکنشگرها، مطلوبیت ترمودینامیکی و نیز حذف کک تشکیل یافته با عامل اکسنده

اتیلن از جمله خوراک‌های پایه در صنایع پتروشیمی است که به‌طور گسترده برای تولید مواد شیمیایی متفاوت مانند پلی‌اتیلن، اتیلن‌اکسید، اتیلن‌دی‌کلرید کاربرد دارد. تقاضای جهانی انرژی، افزایش تقاضا برای پلاستیک و نوسان در قیمت و عرضه‌ی نفت

دی اکسید به کار گرفته شده‌اند. همچنین، تأثیر دما روی عملکرد آن‌ها بررسی شده و آزمون پایداری به مدت ۱۰ ساعت انجام گرفته است.

### بخش تجربی

#### روش سنتز نانوکاتالیست‌ها

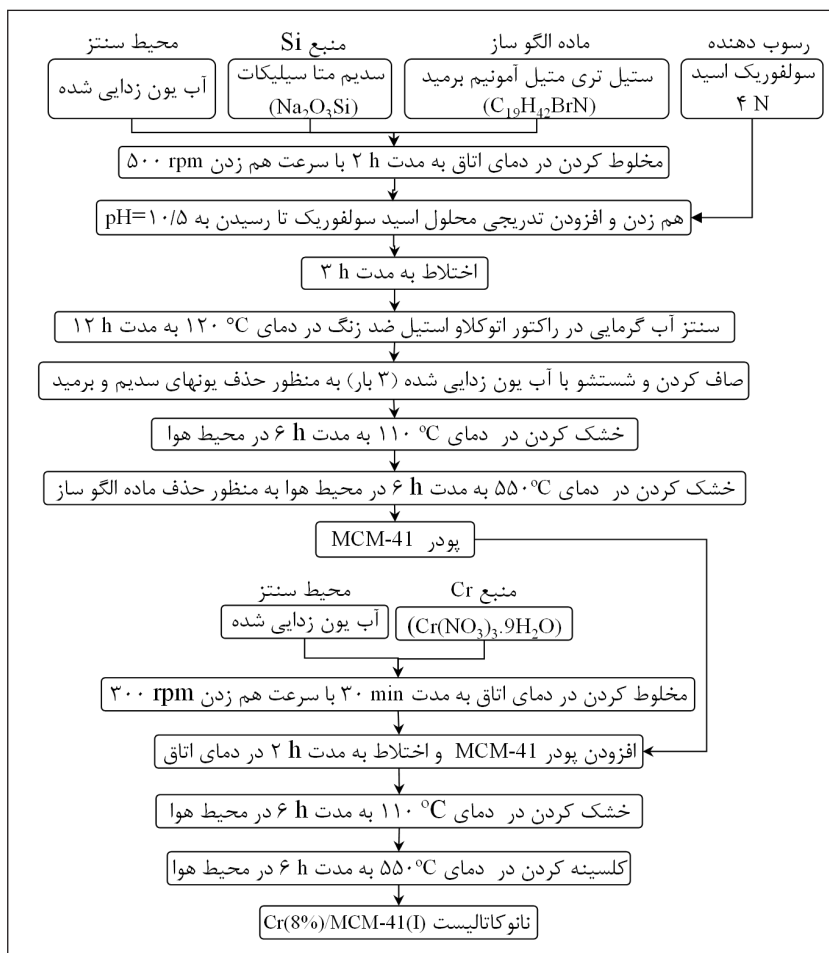
#### سنتز دو مرحله‌ای نانوکاتالیست Cr/MCM-41

نمودار جریان مراحل سنتز نانوکاتالیست Cr/MCM-41 به روش تلقیح در شکل ۱ نشان داده شده است. برای سنتز پایه‌ی MCM-41 از روش آب گرمایی استفاده شد. به این ترتیب که مقادیر مورد نیاز از سدیم متاسیلیکات و ماده‌ی الگوساز در آب مقطر حل و هم‌زده شد. pH ژل به دست آمده با استفاده از محلول سولفوریک اسید ۴ N برابر با ۱۰/۵ تنظیم شد. مخلوط به دست آمده در درون واکنشگاه آب گرمایی به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۴۰ °C قرار داده شد. پس از آن، فراورده‌های جامد با قیف بوختر صاف و شسته شد، نمونه‌ی به دست آمده به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰ °C خشک و برای حذف ماده‌ی الگوساز به مدت ۶ ساعت در داخل کوره با دمای ۵۵۰ °C قرار داده شد. برای افزودن فاز فعال کروم به روش تلقیح، مقدار مورد نیاز از نیکل نیترات در آب مقطر حل شد، سپس پودر پایه‌ی MCM-41 سنتز شده به محلول افزوده شد و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۱۰ °C خشک و در مرحله‌ی آخر، پودر کاتالیست به دست آمده به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۵۰ °C کلسینه شد (شکل ۱).

#### سنتز یک مرحله‌ای نانوکاتالیست Cr/MCM-41

برای سنتز کاتالیست Cr/MCM-41 به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای مشابه روش سنتز پایه‌ی MCM-41 عمل شد، با این تفاوت که مقدار مورد نظر از ماده‌ی کروم نیترات همراه با واکنشگر پایه داخل ژل اولیه افزوده شد. نمودار جریان مراحل سنتز نانوکاتالیست Cr/MCM-41 به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای در شکل ۲ نشان داده شده است.

توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱ تا ۵]. باین حال چالش‌هایی مانند انتخاب پذیری مناسب مانع از صنعتی شدن این فرایند شده است که با استفاده از اکسنده‌ی ملایم‌تر مانند CO<sub>2</sub> و نیز دستیابی به کاتالیست‌هایی با عملکرد بالا قابل دستیابی است [۶ و ۷]. از مزیت‌های استفاده از اکسنده‌ی CO<sub>2</sub> در فرایند می‌توان به افزایش انتخاب‌پذیری فرایند، امکان تبدیل گاز طبیعی به فراورده‌های با ارزش بدون نیاز به حذف CO<sub>2</sub> موجود در آن و تبدیل گاز گلخانه‌ای CO<sub>2</sub> به گاز با ارزش‌تر CO اشاره کرد [۸ و ۹]. از عوامل مهم کاتالیستی، اجزای کاتالیست و روش سنتز است که می‌تواند تأثیر زیادی در ویژگی نهایی کاتالیست داشته باشد [۱۰ تا ۱۲]. در میان تمام کاتالیست‌های مورد استفاده کاتالیست‌های کروم اکسید بیش‌ترین فعالیت را در این فرایند از خود نشان داده‌اند [۱۳ تا ۱۵]. پایه‌ی کاتالیست MCM-41 به دلیل سطح ویژه‌ی بسیار بالا و در نتیجه افزایش پخش‌شوندگی فاز فعال کروم بر روی پایه و نیز اندازه‌ی حفره‌های یکنواخت و پایداری حرارتی بالای آن از پایه‌های بسیار مؤثر است که در سال‌های اخیر توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱۶ و ۱۷]. از طرف دیگر، روش سنتز با تأثیر بر ساختار کاتالیست و نحوه‌ی قرار گرفتن فاز فعال تأثیر به‌سزایی در ویژگی و عملکرد کاتالیست دارد. روش آب گرمایی یک مرحله‌ای از روش‌های نوین مورد توجه است که با وارد کردن فاز فعال در داخل ساختار پایه افزون بر سهولت روش سنتز و صرفه‌جویی در زمان و هزینه باعث تأثیر بر ویژگی کاتالیست و در نتیجه فعالیت کاتالیستی آن می‌شود [۱۸ تا ۲۱]. از این‌رو، در این مقاله عملکرد نانوکاتالیست Cr/MCM-41 به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای در فرایند هیدروژن‌گیری اتان به اتیلن در حضور عامل اکسنده‌ی CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفته و برای بررسی بیشتر اثر آب گرمایی یک مرحله‌ای، نتیجه‌های به‌دست آمده با روش تلقیح نیز مقایسه شده است. برای شناسایی نمونه‌ها از روش‌های FT-IR، FESEM، XRD و EDX و برای اندازه‌گیری مساحت سطح نمونه‌ها از روش BET استفاده شده است. برای تعیین عملکرد کاتالیستی، در مرحله بعد این نانوکاتالیست‌ها در هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان در حضور کربن



شکل ۱ نمودار جریان مراحل سنتز دومرحله‌ای نانوکاتالیست Cr(8%)/MCM-41(I)

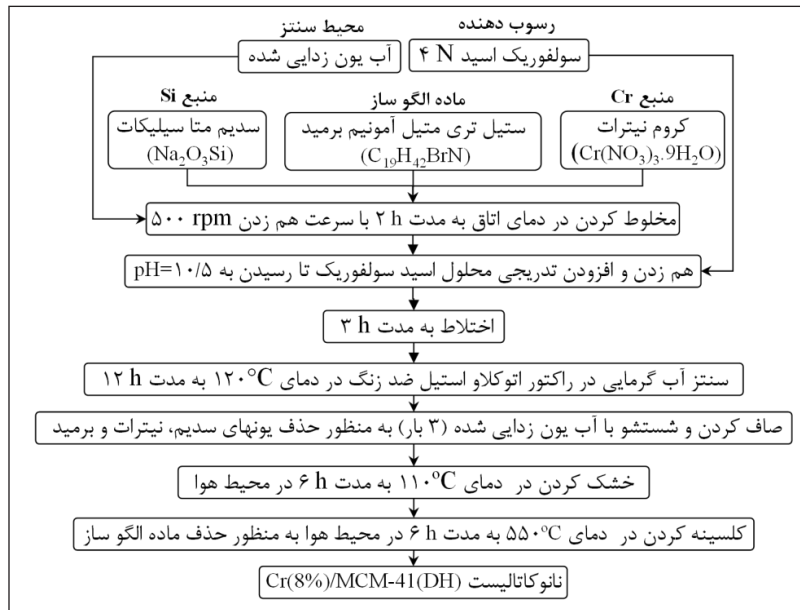
نمونه‌های سنتز شده با روش FT-IR و با استفاده از طیف‌سنج  
Unicam 4600 انجام شد.

#### روش ارزیابی عملکرد نانو کاتالیست‌ها

پس از شناسایی کاتالیست‌های سنتز شده و بررسی ویژگی آن‌ها،  
کاتالیست‌ها برای استفاده در فرایند هیدروژن‌گیری اکسایشی تبدیل  
اتان به اتیلن مورد استفاده قرار گرفتند. سامانه، تجهیزات و روش‌های  
مورد استفاده برای ارزیابی عملکرد نمونه‌ها در این قسمت توضیح  
داده شده است. سامانه‌ی فشار پایین تبدیل اتان به اتیلن از طریق  
هیدروژن‌گیری اکسایشی در مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست

#### روش‌های شناسایی نانوکاتالیست‌ها

برای بررسی ویژگی‌های بلوری و شناسایی فازهای تشکیل  
شده از آنالیز XRD استفاده شد. برای این کار از دستگاه  
D-5000Siemens Diffractometer و در بازه ۱٫۵ تا ۹۰ درجه  
استفاده شد. ریخت‌شناسی و اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی  
رویشی میدانی FESEM و به کمک دستگاه HITACHI S-4160  
بررسی شد. مساحت سطح ویژه کاتالیست با استفاده از روش  
BET و به وسیله دستگاه CHEMBET-300 تعیین شد. تجزیه  
عنصری EDX و روش dot mapping نیز با استفاده از دستگاه  
TESCAN و VEGAII انجام گرفت. برای تعیین گروه‌های عاملی



شکل ۲ نمودار جریان مراحل سنتز نانوکاتالیست Cr(8%)/MCM-41(DH) به روش هیدروترمال یک مرحله‌ای

شده: طراحی و ساخته شده است. طرحواره کلی این سامانه (RCRC) در شکل ۳ نمایش داده شده است. سامانه دارای چندین بخش شامل کپسول گاز خوراک، دستگاه اندازه‌گیری جریان گاز، واکنشگاه میکروبی U شکل، کوره الکتریکی برای تأمین گرمای واکنش و دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC Chrom)، شرکت طیف گستر ایران) است. آزمون کاتالیستی در واکنشگاه U شکل از جنس کوارتز با قطر داخلی ۶ mm حاوی ۵۰۰ mg از نانوکاتالیست سنتز شده تحت شرایط فشار اتمسفری و در گستره‌ی دمایی ۵۵۰ تا ۷۰۰ °C انجام گرفت. جریان خوراک حاوی ۱۰٪ اتان، ۵۰٪ کربن دی‌اکسید و ۴۰٪ نیتروژن با دبی ۷۵ ml/min (GHSV برابر با ۹۰۰۰) به داخل واکنشگاه تزریق شد. آزمون Blank در شرایط مشابه با جایگزینی کاتالیست با خرده‌های کوارتز هم‌اندازه با دانه‌های کاتالیست انجام گرفت. فراورده‌ها و واکنشگرهای واکنش نداده با دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به آشکارساز FID و TCD تجزیه شد. به منظور محاسبه مقدار تبدیل اتان ( $X_{C_2H_6}$ )، انتخاب‌پذیری اتیلن ( $SC_2H_4$ ) و بازده تولید اتیلن ( $YC_2H_4$ )، از روابط زیر استفاده

شده:

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

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

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

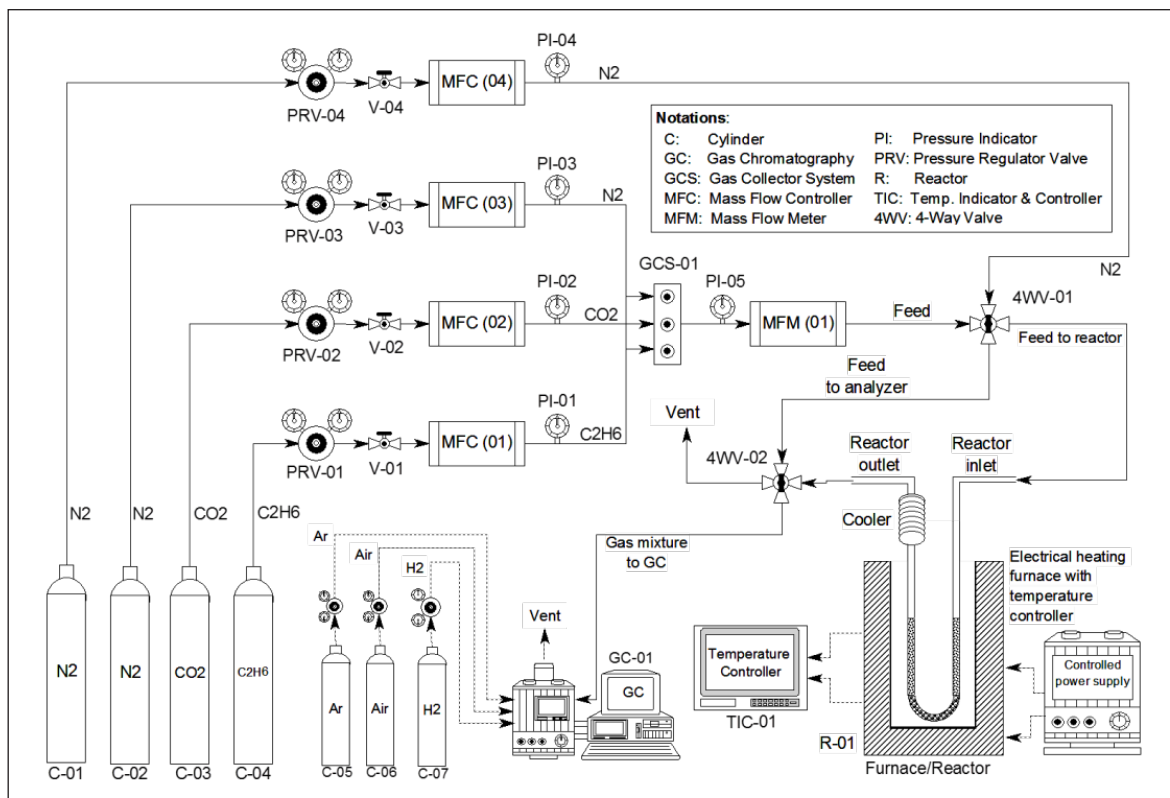
که در این روابط  $F_{in}$  و  $F_{out}$  به ترتیب دبی مولی ترکیب موردنظر در جریان ورودی و خروجی است.

**نتیجه‌ها و بحث**

تعیین ویژگی‌های نانوکاتالیست‌های سنتزی

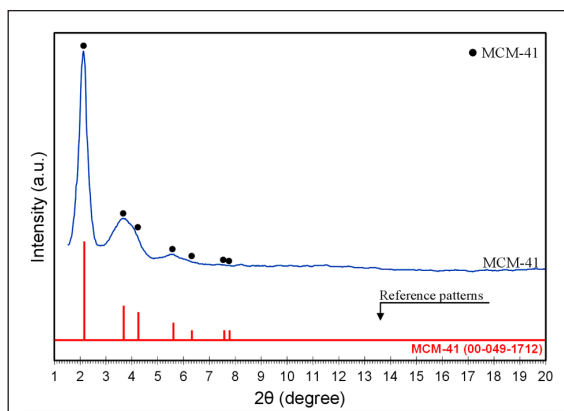
بررسی الگوهای XRD

شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس پایه‌ی MCM-41 را در گستره زاویه پرتو دهی  $2\theta$  بین ۱٫۵ تا ۲۰ درجه را نشان می‌دهد. با توجه به انطباق الگوی مشاهده شده با الگوی مرجع و مشاهده‌ی پیک‌های شاخص MCM-41 در زاویه‌های ۲٫۱،



شکل ۳ سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Cr/MCM-41 برای استفاده در تبدیل اتان به اتیلن در حضور کربن دی‌اکسید.

مساوی فاز فعال استفاده شده در هر دو روش سنتز می‌تواند ناشی از تشکیل فاز آمورف و یا پخش‌شوندگی بیش‌تر کروم اکسید باشد.

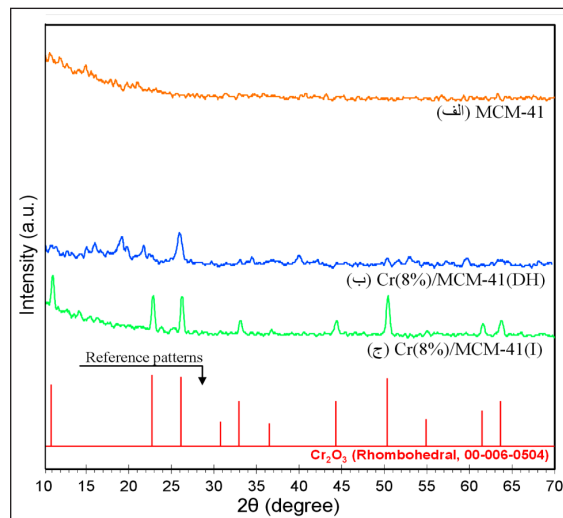


شکل ۴ الگوی XRD پایه MCM-41

۳،۷، ۴،۲ و ۵،۶° تشکیل MCM-41 تأیید شد. پیک‌های مشاهده شده مطابق با الگوی استاندارد XRD فاز MCM-41 با کد مرجع (00-049-1712JCPDS) است. نتیجه‌های الگوی XRD نانوکاتالیست‌های سنتزی Cr(8%)/MCM-41(DH) و Cr(8%)/MCM-41(I) در گستره زاویه پرتو دهی  $2\theta$  بین ۱۰ تا ۷۰ درجه در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک‌های شاخص فاز بلوری  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  با توجه به الگوی استاندارد مربوطه با کد مرجع (00-006-0504JCPDS) در زاویه‌های ۲۴،۵، ۳۳،۶، ۳۶،۲، ۴۱،۵، ۵۰،۲، ۵۴،۹، ۶۳،۴ و ۶۵،۱ درجه تشکیل می‌شود. با توجه به الگوهای به‌دست آمده، شدت پیک‌های فاز  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  در الگوی Cr(8%)/MCM-41(DH) مربوط به روش سنتز آب گرمایی یک مرحله‌ای نسبت به الگوی Cr(8%)/MCM-41(I) مربوط به روش تلقیح ضعیف‌تر و پهن‌تر است که با توجه به مقادیر

### الگوی FESEM

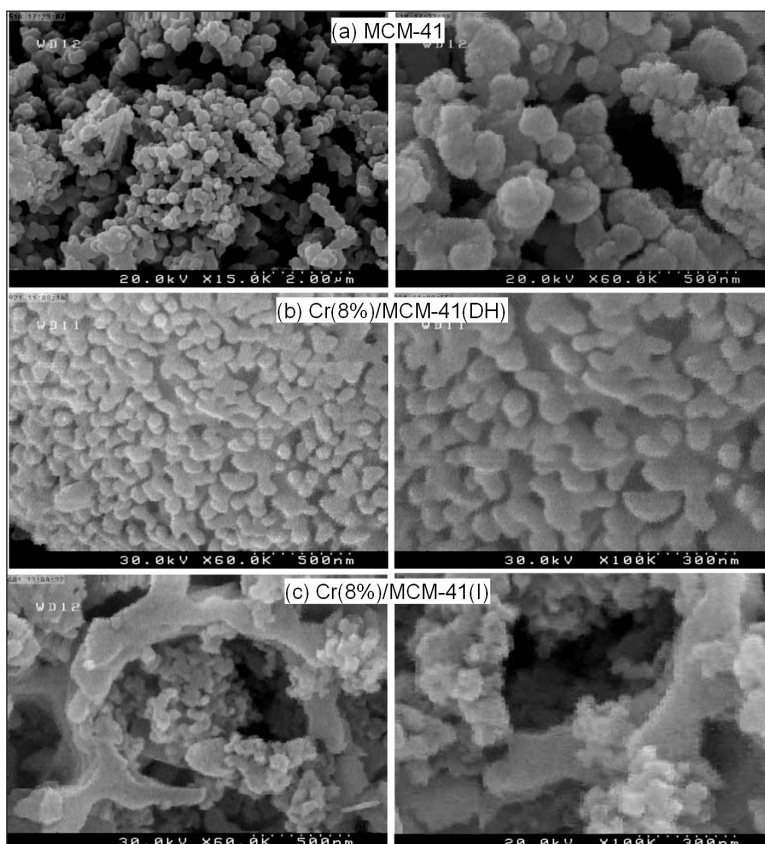
تصویرهای FESEM مربوط به نانوکاتالیست سنتز شده به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای و روش تلقیح به‌عنوان نمونه‌ی شاهد در شکل ۶ نمایش داده شده است. شکل (الف) مربوط به پایه MCM-41 است که دارای ریخت کروی و توزیع اندازه‌ی ذرات یکنواخت است. از مقایسه‌ی دو شکل (ب) و (ج) مشاهده می‌شود که استفاده از سنتز آب گرمایی یک مرحله‌ای باعث ایجاد ذرات کوچک‌تر و ریخت‌شناسی سطح یکنواخت‌تر و بهتر می‌شود. با توجه به اینکه اندازه‌ی ذرات مشاهده شده در مقیاس نانومتری قرار دارند، کاتالیست‌های سنتز شده جزء نانوکاتالیست‌ها هستند.



شکل ۵- الگوهای XRD پایه MCM-41 و نانوکاتالیست‌های سنتزی Cr(8%)/MCM-41(I) و Cr(8%)/MCM-41(DH)

### تجزیه عنصری به روش EDX

روش EDX برای به دست آوردن مقادیر ترکیب درصد



شکل ۶ تصویرهای FESEM پایه MCM-41 و نانوکاتالیست‌های سنتزی Cr(8%)/MCM-41(I) و Cr(8%)/MCM-41(DH)

این که، توزیع بهتر نشان دهنده‌ی برهم‌کنش قوی‌تر بین فاز فعال و پایه است و با افزایش قدرت برهم‌کنش، قابلیت کاهش پذیری فاز فعال کاهش می‌یابد، انتظار می‌رود نانوکاتالیست سنتز شده به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای قابلیت کاهش پذیری کمتر و در نتیجه، میزان تبدیل کمتری از خود نشان دهد.

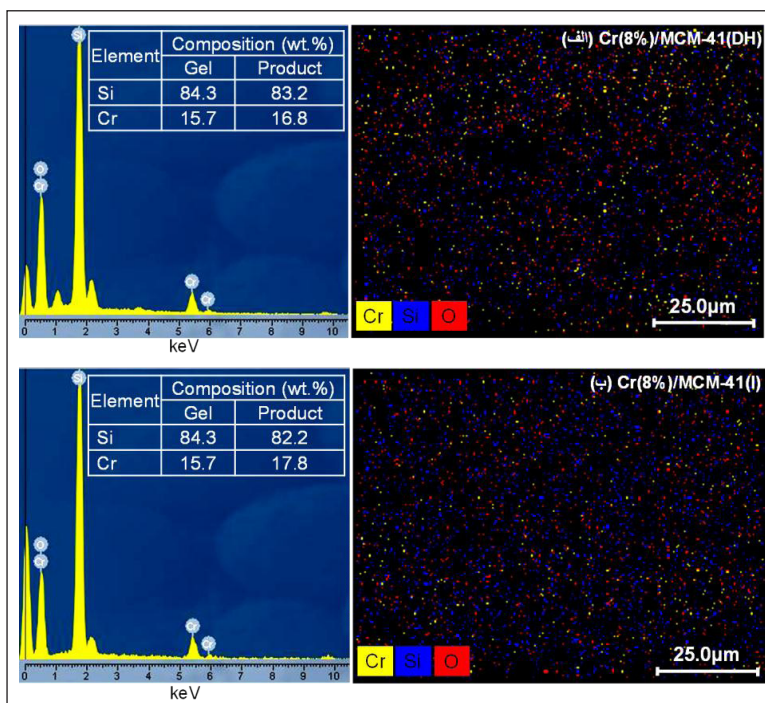
#### مساحت سطح ویژه نمونه‌ها

سطح ویژه‌ی کاتالیست به دلیل تعیین مقدار دسترسی واکنشگرها به مکان‌های فعال واکنش از ویژگی‌های مهم کاتالیست به شمار می‌رود. نانوکاتالیست Cr(8%)/MCM-41(DH) دارای مساحت سطح  $262 \text{ m}^2/\text{g}$  است که با توجه به پایه MCM-41 مورد استفاده و بررسی تصویرهای FESEM چنین سطحی قابل پیش‌بینی بود.

#### بررسی طیف‌های FT-IR

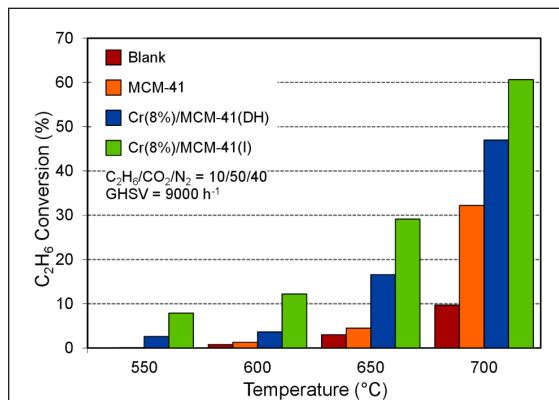
طیف‌های FT-IR نمونه برای شناسایی گروه‌های عاملی در

عناصر در نانوکاتالیست‌های سنتزی Cr(8%)/MCM-41(DH) و Cr(8%)/MCM-41(I) و نیز پراکندگی آن‌ها به کار گرفته شد که نتیجه‌های به‌دست آمده از آن در شکل ۷ نشان داده شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده از روش EDX حضور هر دو فلز Si و Cr را در ساختار نانوکاتالیست‌ها تأیید می‌کند. با توجه به شکل ۷، درصد‌های فلزات موجود در نانوکاتالیست‌ها از جمله Si و Cr به درصد‌های محاسبه شده در حین سنتز کاتالیست‌ها بسیار نزدیک هستند که نشان دهنده‌ی ورود تمامی اجزا با نسبت‌های صحیح به داخل نانوکاتالیست‌ها است. هم‌چنین با توجه به شکل ۷ و نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه عنصری می‌توان ادعا کرد استفاده از روش آب گرمایی یک مرحله‌ای باعث پراکندگی بهتر فاز فعال کروم می‌شود. از مقایسه‌ی شکل الف و ب مشاهده می‌شود درصد کروم قرار گرفته روی سطح کاتالیست سنتز شده به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای کمتر است که می‌تواند ناشی از قرار گرفتن آن در داخل شبکه پایه و توده‌ی کاتالیست و نیز پراکندگی بالای آن بر روی سطح در این روش باشد. با توجه به



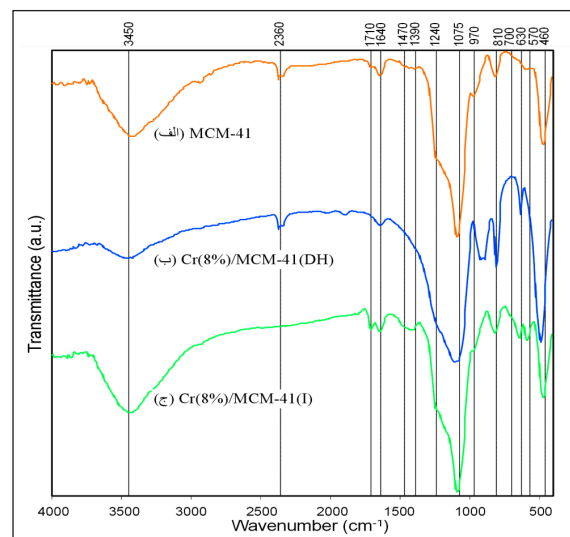
شکل ۷ طیف‌های EDX نانوکاتالیست‌های سنتزی Cr(8%)/MCM-41(I) و Cr(8%)/MCM-41(DH)

آغاز می‌شود و برای تمامی نمونه‌ها با افزایش دما، مقدار تبدیل افزایش می‌یابد که ناشی از تأمین انرژی فعال‌سازی واکنش و نیز به دلیل گرماگیر بودن واکنش هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان در حضور اکسندهی کربن دی‌اکسید است. با توجه به شکل ۹، نانوکاتالیست Cr/MCM-41 سنتز شده به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای با تبدیل اتان ۴۷٪ در دمای ۷۰۰ °C عملکرد بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. از مقایسه‌ی نتیجه‌های به‌دست آمده با روش سنتز تلقیح مشاهده می‌کنیم روش آب گرمایی یک مرحله‌ای تبدیل اتان کمتری را نسبت به روش تلقیح در تمامی دماها نشان می‌دهد. با توجه به اینکه، فرایند تبدیل اتان به اتیلن در حضور عامل اکسنده از سازوکار اکسایش- کاهش تبعیت می‌کند و ویژگی کاهش پذیری ذرات کروم سطحی بیش‌تر از ذرات کروم الحاقی است، مقدار تبدیل کمتر مشاهده شده در حضور Cr(8%)/MCM-41 سنتز شده به روش هیدروترمال یک مرحله‌ای به دلیل ورود فاز فعال به داخل ساختار پایه و کاهش قابلیت کاهش پذیری آن است. همچنین، با توجه به اینکه ذرات کروم برای شرکت در واکنش باید در حالت اکسیدی خود قرار گیرند، امکان دسترسی مکان‌های فعال به عامل اکسنده و مواد واکنش‌دهنده به دلیل قرار گرفتن ذرات فعال داخل ساختار پایه در روش آب گرمایی یک مرحله‌ای، کمتر می‌شود. کاهش تفاوت مقدار تبدیل دو روش موردبررسی با افزایش دما به دلیل افزایش نقش ترمودینامیک و کاهش نقش کاتالیست در فرایند با افزایش دماست.



شکل ۹ مقدار تبدیل اتان به اتیلن در حضور نانوکاتالیست Cr/MCM-41

نمونه‌های سنتزی در شکل ۸ نمایش داده شده‌اند. پیک‌های موجود در ۴۸۰ و ۸۱۰ و ۱۰۷۵ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی متقارن پیوندهای Si-O-Si بوده که حضور پایه‌ی کاتالیست MCM-41 را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در ۱۶۵۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به مولکول آب است که به‌صورت فیزیکی جذب شده است و در داخل حفرات و سطح‌فعال کاتالیست وجود دارد [۲۲ تا ۲۴]. پیک‌های موجود در ۲۳۶۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به جذب CO<sub>2</sub> محیط بر روی نمونه است [۲۵ تا ۲۷]. پیک موجود در ناحیه‌ی ۳۴۵۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به پیوند O-H مولکول آب جذب شده به‌صورت شیمیایی است [۲۸ و ۲۹].



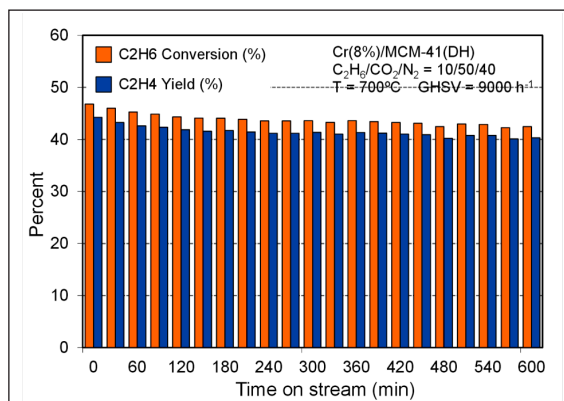
شکل ۸ طیف‌های FT-IR پایه MCM-41 و نانوکاتالیست‌های سنتزی Cr(8%)/MCM-41(I) و Cr(8%)/MCM-41(DH)

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی در تبدیل اتان به اتیلن  
ارزیابی تبدیل اتان به اتیلن

برای بررسی عملکرد نانوکاتالیست Cr(8%)/MCM-41 سنتز شده به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای نمودار تبدیل اتان بر روی نانوکاتالیست مربوط و همچنین نانوکاتالیست سنتز شده به روش تلقیح به‌عنوان شاخص برحسب دما در گستره‌ی دمایی ۵۵۰ تا ۷۰۰ °C در شکل ۹ آورده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، فعالیت نانوکاتالیست‌ها به‌تقریب از دمای ۵۵۰ °C



آمده افت چندانی در عملکرد نانوکاتالیست سنتز شده به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای نشان ندادند و بازده نانوکاتالیست در مدت 600 min تنها حدود 9٪ کاهش یافت که ناشی از کک گرفتگی جزئی سطح کاتالیست است.

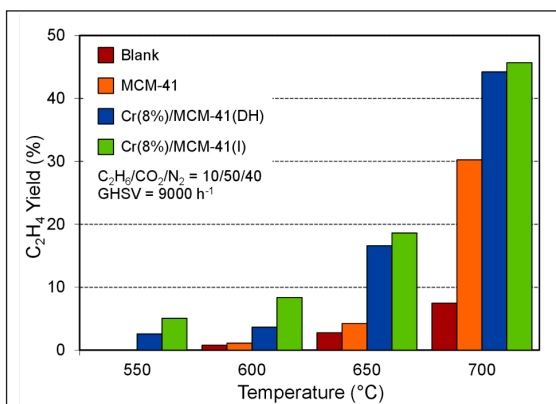


شکل ۱۱ ارزیابی پایداری نانوکاتالیست Cr/MCM-41 در تبدیل اتان به اتیلن

### نتیجه گیری

روش سنتز آب گرمایی یک مرحله‌ای به دلیل کاهش مراحل سنتز و صرفه‌جویی در زمان و هزینه برای سنتز نانوکاتالیست Cr(8%)/MCM-41 برای استفاده در فرایند تبدیل اکسایشی اتان به اتیلن در حضور کربن دی‌اکسید انتخاب شد و نشان داد که ماهیت روش سنتز می‌تواند نقش مؤثری در ساختار و عملکرد نانوکاتالیست داشته باشد. استفاده از روش آب گرمایی یک مرحله‌ای باعث سنتز نانوکاتالیستی با اندازه‌ی ذرات نانومتری، ریخت‌شناسی یکنواخت و مساحت سطح ویژه‌ی بالایی در حدود 262 m<sup>2</sup>/g شد. همچنین نتیجه‌های آزمون واکنشگاهی نشان داد استفاده از روش سنتز آب گرمایی یک مرحله‌ای با تبدیل اتان مناسب و انتخاب‌پذیری اتیلن بسیار بالا در اثر حذف فرآورده‌های جانبی نامطلوب، باعث بازده بالا و قابل‌رقابت با روش سنتز تلقیح می‌شود. بنابراین، روش آب گرمایی یک مرحله‌ای به دلیل بازده قابل‌رقابت با روش تلقیح، سهولت در روش سنتز و صرفه‌جویی در زمان و هزینه، کاهش دستگاه‌های جداسازی و افزایش صرفه‌ی اقتصادی فرایند به‌عنوان روش سنتز مؤثر و کارآمد معرفی می‌شود.

*ارزیابی بازده تولید اتیلن در حضور نانوکاتالیست Cr/MCM-41*  
 نمودار بازده نانوکاتالیست‌ها برحسب دما در گستره‌ی دمایی ۵۵۰ تا ۷۰۰ °C در شکل ۱۰ نمایش داده شده است. با توجه به شکل ۱۰، نانوکاتالیست Cr/MCM-41 سنتز شده به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای با بازده اتیلن ۴۵٪ در دمای ۷۰۰ °C عملکرد موفقیت‌آمیزی در فرایند هیدروژن‌گیری اکسایشی اتان به اتیلن از خود نشان می‌دهد. با توجه به اینکه، روش سنتز آب گرمایی یک مرحله‌ای تبدیل اتان کمتر ولی انتخاب‌پذیری اتیلن بسیار بالاتری نسبت به روش تلقیح دارد، بازده اتیلن به‌دست آمده از دو روش بسیار نزدیک به هم است. با این حال، روش آب گرمایی یک مرحله‌ای به دلیل انتخاب‌پذیری بسیار بالای اتیلن، کاهش دستگاه‌های جداسازی موردنیاز و افزایش صرفه‌ی اقتصادی فرایند نسبت به تلقیح مناسب‌تر است.



شکل ۱۰ نمودار بازده تولید اتیلن روی نانوکاتالیست Cr/MCM-41

*ارزیابی پایداری نانو کاتالیست Cr/MCM-41 در تبدیل اتان به اتیلن*

با توجه به نتیجه‌های آزمون‌های دمایی، دمای ۷۰۰ °C به دلیل مقدار تبدیل بالاتر و تشکیل کک بیش‌تر برای انجام آزمون پایداری انتخاب شد. از نانوکاتالیست سنتز شده به روش آب گرمایی یک مرحله‌ای به مدت 600 min در دمای ۷۰۰ °C آزمون پایداری گرفته شد. نتیجه‌های تبدیل و بازده اتان برحسب زمان در شکل ۱۱ نمایش داده شده است. نتیجه‌های به‌دست

تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه، تشکر و قدردانی می‌کنند.

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت

## مراجع

- Santander, J., López, E., Diez, A., Dennehy, M., Pedernera, M., Tonetto, G., *Chemical Engineering Journal*, 255, 185-194, 2014.
- [2] Quintana-Solórzano, R., Barragán-Rodríguez, G., Armendáriz-Herrera, H., López-Nieto, J.M., Valente, J.S., *Fuel*, 138, 15-26, 2014.
- [3] Qiao, A., Kalevaru, V.N., Radnik, J., Srihari Kumar, A., Lingaiah, N., Sai Prasad, P.S., Martin, A., *Catalysis Communications*, 30, 45-50, 2013.
- [4] Fu, B., Lu, J., Stair, P.C., Xiao, G., Kung, M.C., Kung, H.H., *Journal of Catalysis*, 297, 289-295, 2013.
- [5] Cavani, F., Ballarini, N., Cericola, A., *Catalysis Today*, 127, 113-131, 2007.
- [6] Skoufa, Z., Heracleous, E., Lemonidou, A.A., *Journal of Catalysis*, 322, 118-129, 2015.
- [7] Corberán, V.C., *Catalysis Today*, 99, 33-41, 2005.
- [8] Wang, S., Murata, K., Hayakawa, T., Hamakawa, S., Suzuki, K., *Applied Catalysis A: General*, 196, 1-8, 2000.
- [9] Wang, D., Xu, M., Shi, C., Lunsford, J., *Catalysis Letters*, 18, 323-328, 1993.
- [10] Abbasi, Z., Haghghi, M., Fatehifar, E., Saedy, S., *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 9, 1-19, 2011.
- [11] Parvas, M., Haghghi, M., Allahyari, S., *Environmental Technology*, 35, 1140-1149, 2014.
- [12] Ghodrati, M.S., Haghghi, M., Soltan Mohammadzadeh, J.S., Pourabas, B., Pipelzadeh, E., *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 104, 49-60, 2011.
- [13] Rahmani, F., Haghghi, M., *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 27, Part 3, 1684-1701, 2015.
- [14] Rahmani, F., Haghghi, M., Amini, M., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 142-155, 2015.
- [15] Michorczyk, P., Ogonowski, J., Kuśtrowski, P., Chmielarz, L., *Applied Catalysis A: General*, 349, 62-69, 2008.
- [16] Asghari, E., Haghghi, M., Rahmani, F., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 418-419, 115-124, 2016.
- [17] Kondratenko, E.V., Cherian, M., Baerns, M., Su, D., Schlögl, R., Wang, X., Wachs, I.E., *Journal of Catalysis*, 234, 131-142, 2005.
- [18] Wang, Y., Ohishi, Y., Shishido, T., Zhang, Q., Yang, W., Guo, Q., Wan, H., Takehira, K., *Journal of Catalysis*, 220, 347-357, 2003.
- [19] Takehira, K., Ohishi, Y., Shishido, T., Kawabata, T., Takaki, K., Zhang, Q., Wang, Y., *Journal of Catalysis*, 224, 404-416, 2004.
- [20] Liu, J., Yu, L., Zhao, Z., Chen, Y., Zhu, P., Wang, C., Luo, Y., Xu, C., Duan, A., Jiang, G., *Journal of Catalysis*, 285, 134-144, 2012.
- [21] Yanan Li, X.H., Shujie Wu, Ke Zhang, Guangdong Zhou, Jie Liu, Kaiji Zhen, Tong-

- hao Wu, Tiexin Cheng, Journal of Natural Gas Chemistry, 14, 207-212, 2005.
- [22] Allahyari, S., Haghghi, M., Ebadi, A., Hosseinzadeh, S., Energy Conversion and Management, 83, 212-222, 2014.
- [23] Khoshbin, R., Haghghi, M., Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 28, 1967-1978, 2012.
- [24] Chorghand, M., Haghghi, M., Aghamohammadi, S., Ultrasonics Sonochemistry, 21, 1827-1838, 2014.
- [25] Yosefi, L., Haghghi, M., Allahyari, S., Shokrani, R., Ashkriz, S., Advanced Powder Technology, 26, 602-611, 2015.
- [26] Yahyavi, S.R., Haghghi, M., Shafiei, S., Abdollahifar, M., Rahmani, F., Energy Conversion and Management, 97, 273-281, 2015.
- [27] Sharifi, M., Haghghi, M., Abdollahifar, M., Journal of Natural Gas Science and Engineering, 23, 547-558, 2015.
- [28] Sajjadi, S.M., Haghghi, M., Rahmani, F., Química Nova, 38, 459-465, 2015.
- [29] Sadeghpour, P., Haghghi, M., Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering, 34, 11-27, 2015.

## Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in the presence of CO<sub>2</sub> over Cr/MCM-41 nanocatalyst synthesized by One-pot hydrothermal method

E. Asghari<sup>1</sup>, M. Haghghi<sup>2,\*</sup> and F. Rahmani<sup>3</sup>

1. MSc in Chemical Engineering, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran
2. Associate Prof. of Chemical Engineering, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran
3. PhD student of Chemical Engineering, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran

Received: January 2016, First Revised: March 2016, Second Revised: May 2016, Accepted: June 2016

**Abstract:** In this paper, the effect of direct hydrothermal method on the synthesis of Cr(8%)/MCM-41 nanocatalyst was investigated in order to use it in ethane dehydrogenation to ethylene with CO<sub>2</sub>, and the results were compared with impregnation method. The physicochemical properties of the nanocatalysts were characterized by XRD, BET, FESEM, FT-IR, and EDX analysis. XRD analysis confirmed formation of MCM-41 and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystalline phases. FESEM results demonstrated uniform morphology, small nanoparticles, and narrow distribution of particle size. EDX analysis illustrated homogenous dispersion of Cr species as a result of employing one-pot hydrothermal method. FT-IR results confirmed MCM-41 formation. Based on the characterization results, one-pot hydrothermal method endowed the sample with more uniform, tunable, and smaller nano particle size, leading to modified adsorption properties; and more homogenous dispersion compared to impregnation method. The catalytic experiments were conducted under atmospheric pressure and in the temperature range of 550-700 °C with reactant stream consisting of 10% ethane, 50% carbon dioxide and 40% nitrogen. It was found that the direct synthesized nanocatalyst exhibits a reasonable and stable catalytic activity even after 10 hours on-stream operation, giving 42.3 and 97% ethylene yield and selectivity at 700 °C, respectively. It exhibits better ethylene selectivity and comparable yield with that of impregnation method.

**Keywords:** Cr/MCM-41 Nanocatalyst, Dehydrogenation, Ethane, Ethylene, Carbon Dioxide