

مروری بر غیرفعال شدن کاتالیست SAPO-34 در واکنش تبدیل متانول به الفینها: تشکیل کک و مکانیسم تولید آن

محمد رضا طاهر اصلانی^۱، اعظم اکبری^{۱*}، محمد رضا امیدخواه^۲

^۱ پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

^۲ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

چکیده

تبدیل گاز طبیعی و زغال سنگ به متانول و در ادامه تولید اتیلن و پروپیلن از متانول (فرآیند MTO) یک مسیر صنعتی شناخته شده برای تولید عمده الفینها می باشد. در طی دهه های گذشته محققین بطور گسترده ای بر روی فرآیند تبدیل متانول به الفینها با استفاده از کاتالیست SAPO-34 مطالعه کرده اند. کاتالیست SAPO-34 به عنوان کاتالیست منتخب برای تولید انبوه الفینها از متانول در مقیاس صنعتی شناخته شده است، هر چند کک گرفتگی و غیرفعالسازی این کاتالیست یکی از چالش های اجتناب ناپذیر در این فرآیند محسوب می شود. با توجه به اهمیت موضوع، در این مقاله مروری به مطالعه تشکیل کک و مکانیسم تولید آن پرداخته شده است. بدیهی است با شناسایی مکانیسم تشکیل کک شناخت دقیق تری از راه های جلوگیری از آن می تواند حاصل شود.

واژگان کلیدی: کاتالیست SAPO-34؛ MTO؛ الفین؛ متانول؛ کک گرفتگی

مقدمه

اتیلن و پروپیلن از محصولات مهم و کلیدی در صنعت پتروشیمی بوده و تقاضا برای افزایش تولید آنها از فرآیندهای صنعتی روز به روز بیشتر می‌شود. الفینها بطور مرسوم از مشتقات نفت خام و فرآیند شکست (Cracking) تولید می‌شوند. اگرچه بدلیل کمبود منابع نفتی و همچنین نیاز به استفاده از روش‌های پایدار (sustainable approach)، نیاز به فرآیندهای جدید به منظور سنتز الفینها می‌باشد. در میان این روش‌ها فرآیند متانول به الفین (MTO) از جمله فرآیندهای نوید بخش برای تولید انبوه الفینها بوده که از متانول به عنوان خوراک استفاده می‌کند. بررسی این فرآیند در مقیاس آزمایشگاهی از سال ۱۹۸۰ در یک رآکتور بستر سیال (Fluidized Bed) صورت پذیرفته است به شکلی که در این فرآیند کاتالیست بین دو بخش واکنش (Reaction Section) و احیا (Regeneration Section) به صورت سیکلی به گردش درآورده می‌شود.

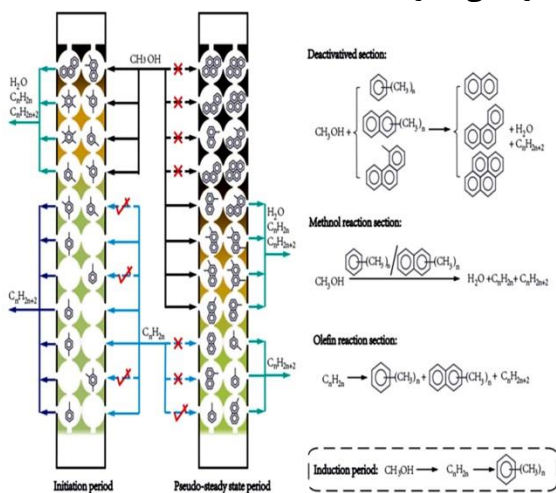
ژئولیت‌های اسیدی همچون ZSM-5 و SAPO-34 به منظور تبدیل متانول به الفینهای سبک (اتیلن و پروپیلن) در مطالعات متعددی مورد استفاده قرار گرفته اند [۱-۳]. کاتالیست سیلیک‌آلومینوسفات (SAPO-34) با ساختار قفسه‌های Chabazite و پنجره‌های ۸-ring کاتالیست منتخب در بین ژئولیت‌های مطالعه شده تا بحال است که فعالیت و گزینش پذیری مناسبی برای تبدیل متانول به الفینهای سبک از خود نشان داده است. در مطالعات انجام شده بر روی مکانیزم واکنش نتایج نشان می‌دهد که پلی‌آلکیل‌آروماتیک‌ها (Polyalkylaromatics) جزو عمده هیدروکربن‌های واسطه برای تبدیل متانول به الفینها می‌باشند [۴-۵]. مشکل اصلی کاتالیست SAPO-34 طول عمر (life time) کوتاه آن می‌باشد بطوریکه با شروع واکنش، تولید کک نیز صورت گرفته و کک تشکیل شده بر روی کاتالیست SAPO-34 منجر به کاهش چشمگیر تعداد سایت‌های فعال برای تبدیل متانول شده و در نتیجه فعالیت کاتالیست تا حد قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند. بعلاوه تشکیل کک منجر به ایجاد محدودیت‌های جدی در انتقال

جرم جهت انجام واکنش می‌شود [۶-۷]. به منظور حل مشکل کک‌گرفتگی، بطور معمول از یک روش ترکیبی فرآیند واکنش و احیا در دو رآکتور مجزا استفاده شده که در آن کاتالیست بصورت پیوسته با جریان هوا احیا شده و مجدداً به محیط واکنش بازگردانده می‌شود [۸-۹]. بنابراین با توجه به اهمیت فرآیند غیرفعال شدن کاتالیست در مقاله مذکور خلاصه‌ای از نتایج حاصل شده در سال‌های اخیر مرور و مورد بحث قرار می‌گیرد.

تشکیل کک بر روی کاتالیست SAPO-34

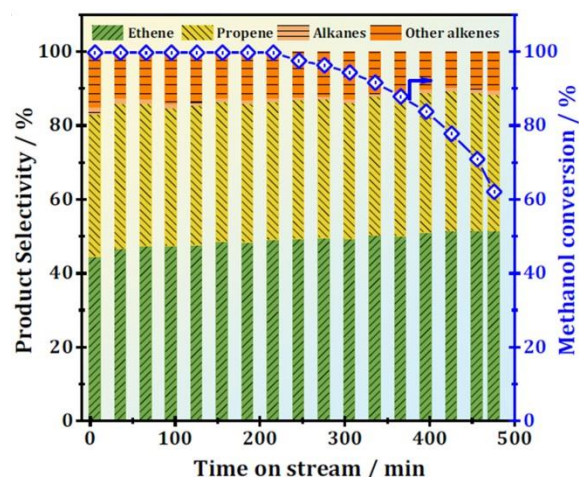
تشکیل کک بر روی کاتالیست SAPO-34 بطور معمول با سرعت بالایی صورت می‌پذیرد. این به دلیل ساختار کاتالیست بوده که حاوی قفسه‌های بزرگ (Large Cages) و حفرات باریک (Narrow Pores) بوده و کک تشکیل شده بر روی سطح کاتالیست رسوب می‌کند. بطور معمول تشکیل کک با شروع واکنش آغاز می‌شود. کک تشکیل شده تمام کانال‌های کاتالیست SAPO-34 را مسدود می‌کند که این خود منجر به ایجاد محدودیت در انتقال جرم برای واکنشگر و محصولات و مسدود شدن حفرات کاتالیست می‌شود. منابع موجود نشان می‌دهد که کک تشکیل شده بطور عمده بر روی سایت‌های اسیدی با قدرت اسیدیته بالای ۱۷۵ کیلوژول بر مول تشکیل می‌شود [۱۰]. یانگ و همکاران [۱۱] در یک مطالعه تجربی به بررسی پایداری عملکرد کاتالیست SAPO-34 با شرایط واکنش در مقیاس تجاری پرداختند. در شروع واکنش متانول بطور کامل تبدیل شده بود. میزان تبدیل متانول پس از ۲۰۰ دقیقه از شروع واکنش روند نزولی پیدا کرده که این نقطه آغاز فرآیند غیرفعال‌سازی می‌باشد. نمودار کارایی کاتالیست SAPO-34 در طی فرآیند تبدیل متانول به الفینها در دمای واکنش ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۸ ساعت در شکل ۱ آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد که عمده محصولات (بیش از ۸۰ درصد) اتیلن و پروپیلن است. بعلاوه مطالعه Spectroscopy UV-Vis نشان می‌دهد که با پیشرفت واکنش در طول زمان یون‌های dienylic

(pyrene) تبدیل شوند که به نوبه خود می‌توانند در ساختار SAPO-34 محبوس شده و تبدیل به کک شوند. در نهایت کک تشکیل شده منجر به غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود. مکانیسم تشکیل کک در این مطالعه مطابق شکل ۲ گزارش شده است. در این مکانیسم، واکنش به سه دوره تقسیم شده است: دوره آغاز (initiation period)، دوره شبه پایدار (pseudo-steady state period) و دوره پیشرفت (breakthrough period). در ادامه بستر کاتالیستی به سه قسمت تقسیم می‌شود: بخش غیر فعال شده (deactivated section)، بخش واکنش متانول (methanol reaction section) و بخش واکنش الفین (olefin reaction section). در مرحله آغاز واکنش گزینش پذیری محصولات متغیر است. در این مرحله بطور معمول تشکیل پیوند کربن-کربن (C-C bond) صورت می‌پذیرد. دوره آغاز کوتاه بوده و در طول این مدت اجزاء میانی محبوس شده داخل قفسه‌های (cages) کاتالیست SAPO-34 منجر به کاهش حجم لازم برای واکنشگرها و محصولات می‌شوند که این به نوبه خود تاثیر قابل توجهی بر روی گزینش پذیری می‌گذارد.



شکل ۲- مکانیسم تشکیل کک در حین فرآیند MTO [۱۲]

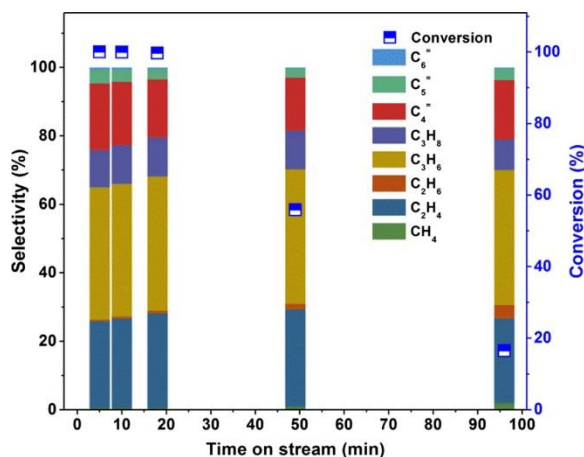
carbenium و پلی آروماتیک‌ها و naphthalene carbocations اجزاء اصلی هیدروکربن‌های تشکیل شده را به خود اختصاص می‌دهند. این اجزاء آلی با سایز مولکولی بزرگ منجر به مسدود شدن حفرات کاتالیست شده که به نوبه خود باعث ایجاد محدودیت برای دسترسی مولکول‌های متانول به سایت‌های اسیدی برونشتد (Bronsted acid sites) شده و در نتیجه کاتالیست غیرفعال می‌شود.



شکل ۱- کارایی کاتالیست SAPO-34 در طی فرآیند تبدیل متانول به الفینها در دمای واکنش ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد [۱۱]

مکانیسم غیرفعال شدن کاتالیست SAPO-34 با تشکیل کک

لو و همکاران [۱۲] به بررسی اجزاء محدود شده (Confined Species) در ساختار SAPO-34 در حین واکنش تبدیل متانول به الفینها پرداخته‌اند. این نتایج همچنین اثر تشکیل اجزاء میانی (intermediates) بر روی غیرفعال شدن کاتالیست را نشان می‌دهد. در این مطالعه مشخص شده است متانول و الفینها قابلیت تبدیل به اجزاء میانی همچون متیل بنزن و متیل نفتالین را داشته که به عنوان اجزاء فعال در فرآیند MTO شناخته می‌شوند. این اجزاء میانی در ادامه مسیر واکنش می‌توانند به محصولات واسطه‌ای همچون فناترین (phenathrene) و پیرین



شکل ۳- نمودار میزان تبدیل متانول و گزینش پذیری محصولات برای فرآیند MTO در دمای ۶۷۳ درجه کلونین [۱۳]

چن و همکاران [۱۴] به مطالعه شبکه واکنش های صورت گرفته برای فرآیند تبدیل متانول به الفینها پرداخته اند. این مقاله نشان می دهد که دی متیل اتر (DME) به عنوان یک محصول واسطه در طول واکنش تولید و سپس مصرف می گردد. لازم به ذکر است که هیدروکربن های تولید شده بطور عمده از DME به عنوان ماده اولیه در واکنش های موازی تولید می شوند. شکل ۴ شبکه واکنش های فرآیند MTO را نشان می دهد. با توجه به این شکل، الفینها از DME تولید می شوند حال آنکه امکان تولید متان از متانول بطور مستقیم نیز در نظر گرفته شده است. لازم به ذکر است حتی کک تولید شده در حین فرآیند نیز از DME و سایر مواد واسطه تولید می شود.

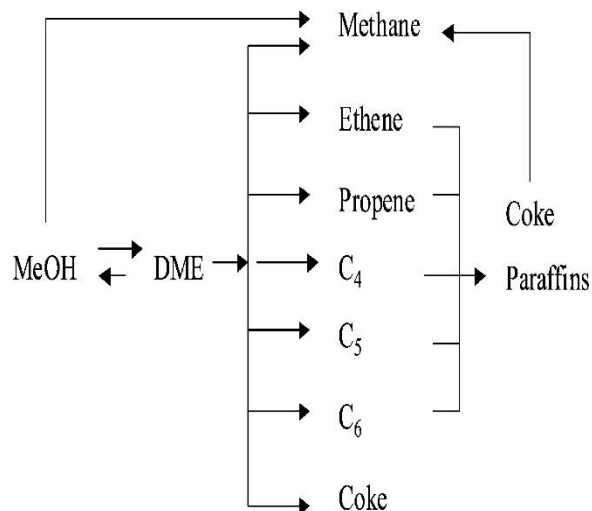
قفسه هایی از کاتالیست SAPO-34 که خالی هستند می توانند فضای مناسب را برای تشکیل مولکول های بزرگ تر همچون C₄ و C₅⁺ فراهم کنند. حفرات اشغال شده با مولکول های بزرگ متیل نفتالین در مقایسه با حفرات اشغال شده با مولکول های نسبتا کوچک متیل بنزن تمایل بیشتر به تولید اتیلن داشته و مقادیر کمتری از پروپیلن و C₄⁺ را تولید می کنند.

در مطالعه دیگری توسط گائو و همکاران [۱۳] تبدیل متانول و غیرفعال شدن کاتالیست SAPO-34 با کریستال سایز ۷-۱۰ میکرو متر مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه نوع و موقعیت فضایی اجزاء تشکیل دهنده کک و محدودیت های انتقال جرم ناشی از تشکیل کک مورد تحلیل قرار گرفته است. مطابق نتایج این مقاله تولید واسطه هایی همچون متیل بنزن و متیل نفتالین در شروع واکنش رخ داده که با گذشت زمان این واسطه ها تبدیل به پلی آروماتیکیهایی همچون phenanthrene و pyrene می شوند که جزو اجزاء تشکیل دهنده کک و منجر به غیرفعال شدن کاتالیست می شود. بازدهی کاتالیست SAPO-34 در این مطالعه و میزان تبدیل متانول و گزینش پذیری محصولات در شکل ۳ نشان داده شده است. در شروع واکنش (۲۰ دقیقه اول) میزان تبدیل متانول ۱۰۰ درصد می باشد. در ادامه و پس از گذشت ۵۰ دقیقه میزان تبدیل از ۱۰۰ درصد به ۵۶ درصد نزول می کند. میزان تبدیل پس از گذشت ۹۶ دقیقه به حدود ۲۰ درصد کاهش می یابد که نشان دهنده غیرفعال شدن و کک گرفتگی سطح کاتالیست می باشد. این نتایج نشان می دهد که اتیلن و پروپیلن به عنوان محصولات اصلی تولید می شوند. در این میان می توان تولید محصولاتی همچون متان، اتان و پروپان را نیز مشاهده کرد.

استفاده از فرآیند احیاء (Regeneration Process) با استفاده از گاز اکسیژن و حرارت دهی کاتالیست تا دمای حدود ۶۰۰ درجه سانتی گراد می باشد.

بحث و نتیجه گیری

در این مقاله مروری، بطور خلاصه به تشکیل کک بر روی کاتالیست SAPO-34 و مکانیسم تشکیل کک حین فرآیند تبدیل متانول به الفینها پرداخته شده است. مطالعات صورت گرفته بر روی منابع موجود نشان می دهند که زئولیت SAPO-34 یک کاتالیست مناسب برای تبدیل متانول به الفینها می باشد. اگرچه کاتالیست SAPO-34 به سرعت غیرفعال می شود و نیاز است تا به صورت همزمان از یک رآکتور احیا (Regeneration Reactor) در کنار رآکتور اصلی واکنش استفاده شود تا بازدهی فرآیند به صورت پیوسته ثابت بماند. لازم به ذکر است که کاتالیست SAPO-34 دارای پنجره های کوچک بوده و فقط مولکول های کوچک همچون الفینها سبک (اتیلن و پروپیلن) و آلکان های سبک (اتان و پروپان) می توانند از فضای کاتالیست SAPO-34 خارج شده و در نتیجه هیروکربن های سنگین (به عنوان مثال پلی آروماتیک ها) در داخل شبکه کاتالیست باقی می مانند. در نتیجه هیدروکربن های سنگین بر روی کاتالیست SAPO-34 رسوب کرده و سایت های فعال اسیدی را اشغال می کنند. بدین ترتیب دسترسی برای مولکول های متانول جهت انجام واکنش بشدت محدود شده و در نتیجه کاتالیست غیرفعال می شود. بعلاوه نتایج نشان می دهد که کاتالیست مناسب برای فرآیند MTO باید دارای اسیدیته با قدرت ۱۷۵-۲۰۰ کیلوژول بر مول باشد تا بتواند در پیشرفت واکنش سهمیم باشد. کاهش میزان اسیدیته کاتالیست بر اثر کک گرفتگی نسبت داده می شود به کاهش سایت های اسیدی برونشده در کانال های داخلی کریستال کاتالیست SAPO-34. در ادامه باید خاطر نشان کرد که ترکیباتی همچون فناترین (phenathrene) و پیرین (pyrene) که از پلی آروماتیک ها هستند بطور معمول به عنوان ترکیبات محبوس شده در ساختار کاتالیست SAPO-34 می باشند که در نهایت منجر به غیرفعال شدن کاتالیست می شوند.



شکل ۴- شبکه واکنش ها برای فرآیند MTO [۱۴]

لازم به ذکر است که در مقالات مطالعه شده می توان همچنین به مقاله کونوو و همکاران [۱۵] که به مکانیسم تشکیل کک پرداخته است اشاره کرد. نتایج این مقاله نتیجه گیری های مشابهی همچون منابع ذکر شده در بالا را از خود نشان می دهد. بعلاوه می توان به مقاله لی و همکاران [۱۶] در خصوص تعیین سینتیک تشکیل زنجیره محصولات حاصل از تبدیل متانول به الفینها نیز اشاره کرد. نتایج این مقاله نیز در هماهنگی با مقالات ذکر شده در بالا می باشد. باید خاطر نشان کرد که در این مقاله مروری تمرکز بر روی مطالعات موجود در منابع معتبر بوده و مهمترین مقالات در خصوص مکانیسم تشکیل کک در این مقاله مروری ذکر شده است. در خصوص راهکارهای جلوگیری از تشکیل کک می توان عنوان کرد که تشکیل کک در فرآیند تبدیل متانول به الفینها کاملاً اجتناب ناپذیر است. بهترین کاتالیست گزارش شده برای این فرآیند تا بحال کاتالیست SAPO-34 می باشد که علی رغم گزینش پذیری مطلوب، پس از گذشت مدت زمانی از شروع واکنش غیرفعال می شود. بنابراین راهکار مقابله با کک گرفتگی کاتالیست احیاء همزمان کاتالیست در یک رآکتور به موازات رآکتور واکنش می باشد. بنابراین بیشترین مطالعات صورت گرفته در خصوص جلوگیری از تشکیل کک

- [10]. Aguayo, A.T., Campo, A.E.S.d., Gayubo, A.G., Tarrío, A. and Bilbao, J. Deactivation by coke of a catalyst based on a SAPO-34 in the transformation of methanol into olefins. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1999**, 74: 315-321.
- [11]. Liu Yang, Chang Wang, Lina Zhang, Weili Dai, Yueying Chu, Jun Xu, Guangjun Wu, Mingbin Gao, Wenjuan Liu, Zhaochao Xu, Pengfei Wang, Naijia Guan, Michael Dyballa, Mao Ye, Feng Deng, Weibin Fan, Landong Li, Stabilizing the framework of SAPO-34 zeolite toward long-term methanol-to-olefins conversion. *Nat Commun* 12, 4661, **2021**.
- [12]. Mingjian Luo, Hongyan Zang, Bing Hu, Baohui Wang, Guoliang Mao, Evolution of confined species and their effects on catalyst deactivation and olefin selectivity in SAPO-34 catalyzed MTO process. *RSC Adv.*, **2016**, 6, 17651-17658.
- [13]. Shushu Gao, Shutao Xu, Yingxu Wei, Qinglong Qiao, Zhaochao Xu, Xinqiang Wu, Mozhi Zhang, Yanli He, Shuliang Xu, Zhongmin Liu, Insight into the deactivation mode of methanol-to-olefins conversion over SAPO-34: Coke, diffusion, and acidic site accessibility, *Journal of Catalysis*, Volume 367, **2018**, Pages 306-314.
- [14]. D. Chen, A. Grønvold, K. Moljord, and A. Holmen, Methanol Conversion to Light Olefins over SAPO-34: Reaction Network and Deactivation Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 12, 4116-4123.
- [15]. Stanislav V. Konnov, Vladimir S. Pavlov, Pavel A. Kots, Vladimir B. Zaytsev, Irina I. Ivanova, Mechanism of SAPO-34 catalyst deactivation in the course of MTO conversion in a slurry reactor. *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 1564-1577.
- [16]. Min-Kyung Lee, Jinsu Kim, Jun-Hyung Ryu, Young-Seek Yoon, Chul-Ung Kim, Soon-Yong Jeong, and In-Beum Lee, Modeling of Reaction and Deactivation Kinetics in Methanol-to-Olefins Reaction on SAPO-34. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 29, 13227-13238.
- [1]. L. Wu, E.J.M. Hensen, Comparison of mesoporous SSZ-13 and SAPO-34 zeolite catalysts for the methanol-to-olefins reaction. *Catal. Today* 235, **2014**, 160-168.
- [2]. A. Hwang, T.T. Le, Z. Shi, H. Dai, J.D. Rimer, A. Bhan, Effects of diffusional constraints on lifetime and selectivity in methanol-to-olefins catalysis on HSAPO-34. *J. Catal.* 369, **2019**, 122-132.
- [3]. K. Mirza, M. Ghadiri, M. Haghghi, A. Afghan, Hydrothermal synthesis of modified Fe, Ag and K-SAPO-34 nanostructured catalysts used in methanol conversion to light olefins. *Microporous Mesoporous Mater.* 260, **2018**, 155-165.
- [4]. Weili Dai, Matthias Scheibe, Naijia Guan, Landong Li, Michael Hunger, Fate of Brønsted Acid Sites and Benzene-Based Carbenium Ions During Methanol-to-Olefin Conversion on SAPO-34. *ChemCatChem*, 3, 7, **2011**, 1130-1133.
- [5]. Y. Jiang, J. Huang, J. Weitkamp, M. Hunger, In situ MAS NMR and UV/VIS spectroscopic studies of hydrocarbon pool compounds and coke deposits formed in the methanol-to-olefin conversion on H-SAPO-34, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170, **2007**, 1137-1144.
- [6]. H. Khezri, A. Izadbakhsh, A.A. Izadpanah, Promotion of the performance of La, Ce and Ca impregnated HZSM-5 nanoparticles in the MTO reaction. *Fuel Process. Technol.* 199, **2020**, 106253.
- [7]. F. Huang, J. Cao, L. Wang, X. Wang, F. Liu, Enhanced catalytic behavior for methanol to lower olefins over SAPO-34 composited with ZrO₂. *Chem. Eng. J.* 380, **2020**, 122626.
- [8]. S. Aghamohammadi, M. Haghghi, Spray-dried zeotype/clay nanocatalyst for methanol to light olefins in fluidized bed reactor: Comparison of active and non-active filler. *Appl. Clay Sci.* 170, **2019**, 70-85.
- [9]. J. Zhang, B. Lu, F. Chen, H. Li, M. Ye, W. Wang, Simulation of a large methanol-to-olefins fluidized bed reactor with consideration of coke distribution. *Chem. Eng. Sci.* 189, **2018**, 212-220.