

## پیشرفت‌های اخیر صورت گرفته در فناوری کاتالیست‌های شکست کاتالیستی بستر سیال

سارا طریقی<sup>1\*</sup>، نفیسه مدانلو جویباری<sup>2</sup>

<sup>1</sup> استادیار شیمی معدنی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

<sup>2</sup> استادیار شیمی معدنی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: 1397/8/24 پذیرش: 1398/4/15

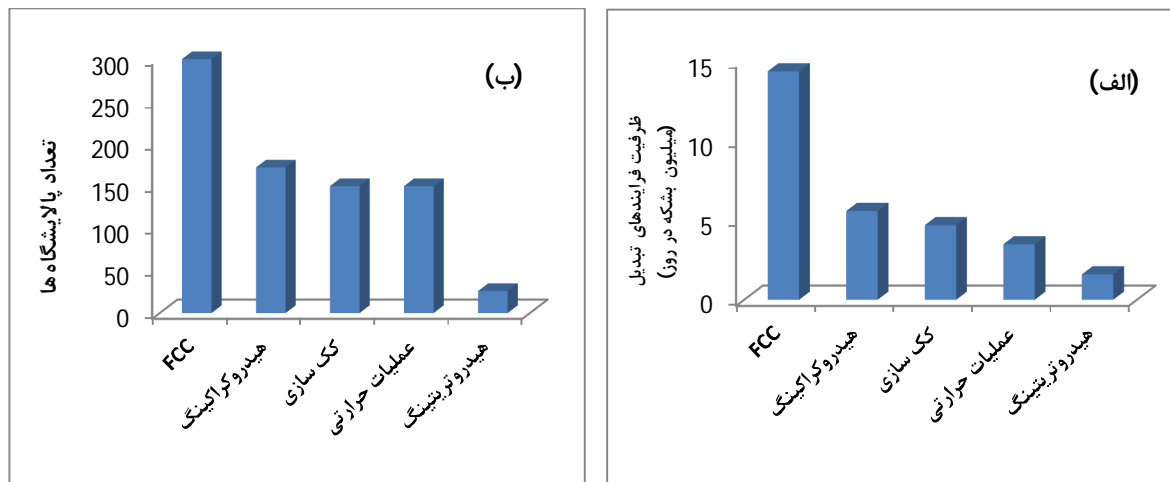
### چکیده

شکست کاتالیستی بستر سیال (FCC) یکی از بزرگ‌ترین و مهم‌ترین فناوری‌های تبدیل در صنعت پالایشگاهی نفت است و در حال حاضر بیشترین میزان بنزین جهان و همچنین بخش مهمی از پروپیلن مورد نیاز صنعت پلیمر را تولید می‌کند. در این مقاله، مروری کامل از ترکیب کاتالیست FCC و پیشرفت‌ها و تغییرات صورت گرفته در تهیه‌ی آن از ابتدا تا به امروز ارائه شده است. همچنین روند تغییرات ایجاد شده در خوراک‌های نفتی و جهت‌گیری به سمت تولید مقادیر بیش‌تری از پروپیلن و سوخت‌های دیزلی ارائه شد. روند تحقیقات انجام شده بر روی کاتالیست FCC با تمرکز بر روی روش‌های ارائه شده برای بهبود پایداری زئولیت‌ها و گزینه‌پذیری کاتالیست که با راهکارهایی چون افزودن عناصر خاکی کمیاب و فسفر، سنتز سیستم‌های حفره‌ای انشعابی و همچنین استفاده از ساختارهای زئولیتی جدید انجام شده است، به تفصیل گزارش شد.

**کلمات کلیدی:** کاتالیست، FCC، زئولیت، شکست کاتالیستی

### مقدمه

یکی از مهم‌ترین واحدها و فرآیندهای تبدیل کاتالیستی در جهان که مواد سنگین و کم ارزش نفتی را به مواد سبک‌تر و با ارزش‌تر تبدیل می‌کند، فرایند شکست کاتالیستی است. این فرایند یکی از تکنولوژی‌های عمده تبدیل در صنعت پالایش نفت است که مقدار قابل توجهی از بنزین مورد نیاز جهان را تولید کرده و یک منبع عمده تولید پروپیلن نیز می‌باشد. امروزه به دلیل افزایش مصرف سوخت در جهان و نیاز به تبدیل مواد سنگین به مواد سوختی سبک، نیاز به این فرایند بیش از پیش احساس می‌شود، به گونه‌ای که تا ابتدای سال 2014 این فرایند در بیش از 300 پالایشگاه از مجموع 646 پالایشگاه در جهان به کار گرفته شده است. چکیده‌ای از فرآیندهای مختلف تبدیل که در ابتدای سال 2014 در پالایشگاه‌های نفت مورد استفاده گرفته‌اند در شکل 1 نشان داده شده است که در آن تعداد بشکه نفت خام پالایش شده در روز و تعداد پالایشگاه‌هایی که از فرآیندهای مورد نظر استفاده کرده‌اند، بیان شده است [1].



شکل 1: (الف) ظرفیت فرآیندهای تبدیل در پالایشگاه‌های سراسر جهان، با واحد میلیون بشکه در روز. (ب) تعداد پالایشگاه‌هایی که عمده‌ی فرآیندهای تبدیل در آنها انجام می‌شوند [1]

با توجه به این‌که فرایند FCC حدود 75 سال است که به صورت تجاری استفاده می‌شود، با این وجود هنوز هم تولید کاتالیست این فرایند در بسیاری از مراکز دانشگاهی و صنعتی دنیا مورد مطالعه قرار می‌گیرد. تحولات جدید ایجاد شده در خوراک‌های موجود مانند نفت شیل<sup>1</sup> و نفت سخت<sup>2</sup>، تلاش برای افزایش استفاده از منابع تجدیدپذیر و همچنین تغییرات در میزان تقاضای بنزین، سوق این کاتالیست به سوی تغییر در گزینش‌پذیری محصولات را موجب شده است. این تغییرات و نیازمندی‌ها، علاقمندی هرچه بیشتر محققین این عرصه به زمینه‌ی غربال‌های مولکولی، استفاده از زئولیت‌های جدید و همچنین زئولیت‌های پایدار در فرایند FCC را در

<sup>1</sup> Shale Oil

<sup>2</sup> Tight Oil

پی داشته است. همزمان پیشرفت‌های سریعی نیز در ابزارهای شناسایی این کاتالیست‌ها ایجاد شده که درک بنیادی از اجزای ذرات کاتالیست FCC را افزایش داده است. گزارش‌های منتشر شده که حاوی استفاده از ابزارهای جدید طیف‌سنجی در شناسایی کاتالیست‌های FCC هستند، به سرعت در حال افزایش بوده و پژوهش در زمینه‌ی FCC و کاتالیست‌های زئولیتی، همچنان با دقت دنبال می‌شود.

## کاتالیست فرایند FCC

### تاریخچه

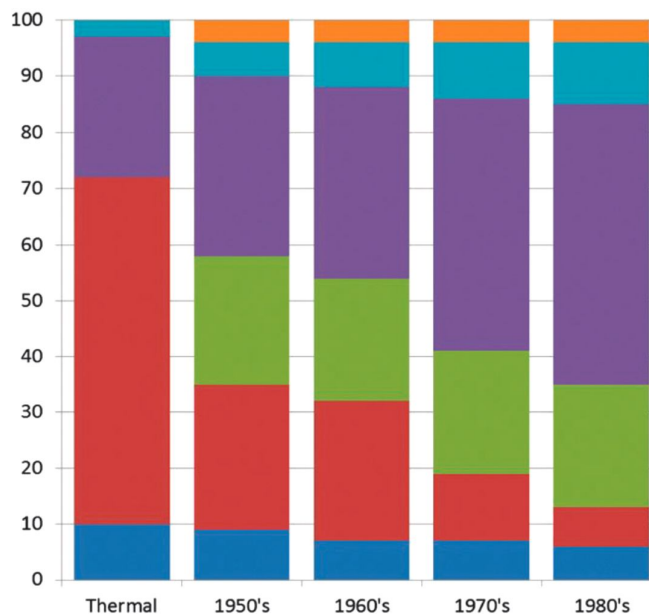
اولین روش فنی شکست کاتالیستی در سال 1915 هنگامی که مک آفی<sup>3</sup> در شرکت پالایشی خلیج، کاتالیستی بر پایه ماده شیمیایی آلومینیوم کلرید را توسعه داد معرفی شد [2]، ولی این طرح به دلیل عدم توجیه اقتصادی کنار گذاشته شد [3]. در سال 1920، مهندس فرانسوی هادری<sup>4</sup> تبدیل نوعی از زغال سنگ را به محصولات مفید گزارش کرد و دریافت که مواد معدنی بر پایه خاک‌رس می‌توانند نفت مبتنی بر زغال سنگ را به یک سوخت مشابه بنزین تبدیل کنند [4]. این امر ظهور فرایندی بود که امروزه به عنوان شکست کاتالیستی شناخته می‌شود. بعدها با توسعه این روش با همکاری شرکت نفتی موبیل، اولین واحد تولید آن در مقیاس تجاری در سال 1937 در پالایشگاهی در ایالات متحده تأسیس شد. به دنبال آن، ساختار کاتالیست مورد استفاده در فرایند هادری با ترکیب سیلیس-آلومینای سنتزی در اوایل دهه 1940 جایگزین شد [5]. این روش که سبب تولید سوخت با کیفیت بسیار بالایی شد، به سرعت برای تولید سوخت هواپیماهای جنگی در جنگ جهانی دوم توسعه داده شد.

در آغاز جنگ جهانی دوم، شرکت‌های نفتی ایرانی-انگلیسی، شرکت هلندی شل، تگزاس و شرکت UOP<sup>5</sup> کارخانه‌ی آزمایشی بر اساس حرکت کردن کاتالیست پودری در یک رآکتور مارپیچ لوله‌ای و یک احیاکننده با تولید 100 بشکه در روز در ایالات متحده تأسیس کردند. پس از یک سال، این سیستم تا مرحله‌ی تجاری توسعه داده شد و در اواسط سال 1942، نخستین واحد تجاری شکست کاتالیستی آغاز به کار کرد [6]. این سیستم بر اساس یک رآکتور جریان بالارونده و یک احیاکننده [7] و استفاده از خاک‌رس بود. این سیستم بسیار موفقیت‌آمیز بود، به گونه‌ای که با روند گسترشی رو به جلو در پایان جنگ، 34 واحد FCC در ایالات متحده آمریکا آغاز به کار کردند [8]. تحقیقات به سرعت مسیر پیشرفت را شروع نموده و مواد آمورف سنتزی  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  یا  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  در اوایل سال 1940 ساخته شده و جایگزین خاکرس شدند [9]. این تغییرات، بهبود گزینش‌پذیری محصولات نهایی فرایند را به دنبال داشت، روند پیشرفت‌های مذکور در شکل 2 نشان داده شده است که ترکیبی از افزایش فعالیت و بهبود گزینش‌پذیری را نشان می‌دهد.

<sup>3</sup> Mc Afee

<sup>4</sup> Houdry

<sup>5</sup> Universal Oil Products Co



شکل 2: تغییرات صورت گرفته در گزینش پذیری محصولات فرایند FCC برای چهار دهه 1900، از پایین به بالا: کک، HCO، LCO، بنزین، LPG، گاز [10]

در اوایل دهه 1960 و 1970، آلومینوسیلیکات‌های بلوری که همان زئولیت‌ها هستند شناخته شدند. اولین ماده‌ی تهیه شده فوجاسیت [11] یا زئولیت نوع Y توسط برک<sup>6</sup> بوده است [12]. زئولیت Y به صورت‌های گوناگون بهینه شد و به عنوان جزء اصلی کاتالیست FCC از ابتدای سال 1964 مورد استفاده قرار گرفت. در آن زمان برای پایداری ساختار زئولیت از فلز منیزیم استفاده شد، در حالی که امروزه از فلزات خاکی کمیاب برای پایداری زئولیت Y استفاده می‌شود [13]. دومین زئولیتی که در مقیاس‌های بزرگ در فرایند FCC مورد استفاده قرار گرفت، زئولیت ZSM-5 از خانواده زئولیت‌های MFI است [11] که در سال 1973 در شرکت موبیل تهیه شد [13]. کاربرد اصلی زئولیت ZSM-5 در فرایند FCC، افزایش بازده تولید پروپیلن است. شکل 2 به وضوح نشان می‌دهد که استفاده از مواد زئولیتی در فرمولاسیون کاتالیست FCC منجر به افزایش شدید در بازده بنزین در سال‌های 1970 و 1980 شده است.

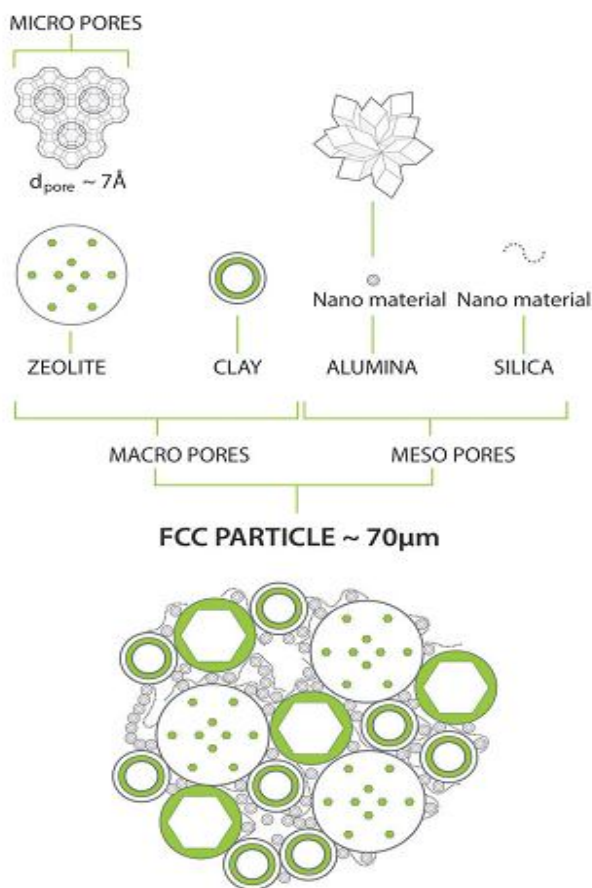
بخش عمده‌ای از کاتالیست FCC در سراسر جهان توسط شرکت‌های اروپایی و آمریکایی مانند W. R. Grace، Albemarle و BASF صورت می‌گیرد و تولیدکنندگان آسیایی مانند CCIC ژاپن، Sinopec و Petrochina در چین سهم کم‌تری در این بازار دارند.

### ساختار و ویژگی‌های کاتالیست FCC

کاتالیست مورد استفاده در فرایند FCC نیازمند مجموعه‌ای از پارامترهای زیر است [10]:

<sup>6</sup> Breck

فعالیت، گزینش پذیری و در دسترس بودن؛ مقاومت سایشی<sup>7</sup> ذرات کاتالیست در برابر اثرات ساییدگی با یکدیگر و همچنین با دیواره رآکتور در طی واکنش؛ پایداری هیدروترمال در برابر درجه حرارت بالا و فشار جزئی بخار در احیاکننده؛ مقاومت فلزی<sup>8</sup> کاتالیست در برابر فلزات مسموم کننده کاتالیستی موجود در خوراک های سنگین؛ گزینش پذیری کک<sup>9</sup>، تا کم ترین مقدار کک را در بالاترین میزان فعالیت، به ویژه هنگام پردازش مواد خام سنگین تولید کند؛ سیالیت<sup>10</sup> اجزای کاتالیست باید به گونه ای باشد که در احیاکننده به راحتی به حالت سیال درآیند. وجود ویژگی های فوق در یک سیستم کاتالیستی تنها با ترکیبی از اجزای مناسب مطابق شکل 3 دست یافتنی خواهد بود.



شکل 3: ترکیب شیمیایی و ساختاری یک ذره ی کاتالیست FCC [5]

<sup>7</sup> Attrition resistance

<sup>8</sup> Metals tolerance

<sup>9</sup> Coke selectivity

<sup>10</sup> Fluidizability

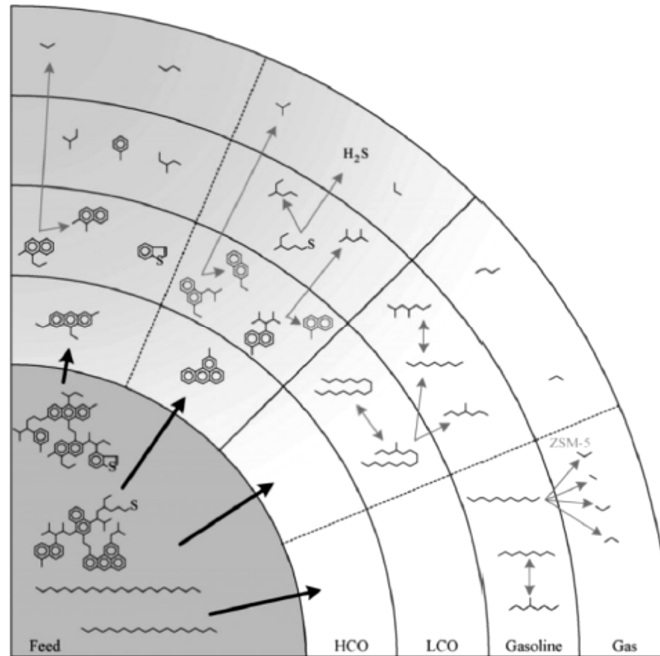
همان‌طور که پیش‌تر توضیح داده شد، جزء اصلی کاتالیست FCC زئولیت است، که معمولاً فرم پایدار شده زئولیت Y است. زئولیت‌ها ساختارهای متخلخل دارای جایگاه‌های اسیدی هستند که می‌توانند مولکول‌های بزرگ‌تر را به مولکول‌هایی در محدوده بنزین تبدیل کنند. خاک‌رس به عنوان پرکننده و همچنین به منظور بالابردن ظرفیت حرارتی کاتالیست در این کاتالیست‌ها به کار می‌رود. منابع مختلفی از آلومینا و سیلیکا برای تولید یک ماتریس با منافذ مزو و ماکرو استفاده می‌شوند که اجازه ورود مولکول‌های بزرگ‌تر خوراک را برای فرایند شکست می‌دهند. این اجزا همچنین جهت اتصال اجزای کاتالیست نیز استفاده می‌شوند. افزودنی‌های دیگری نیز می‌توانند به‌عنوان تله فلزی برای به دام انداختن فلزات نیکل و وانادیوم موجود در خوراک استفاده شوند. اجزای ذکر شده معمولاً به صورت دوغاب (مخلوط آبی) با هم مخلوط شده و سپس به وسیله خشک‌کن پاششی به شکل ذرات کروی تقریباً یکنواختی در می‌آیند که می‌توانند به راحتی در رآکتور و احیاکننده به صورت سیال به حرکت درآیند.

شکل 4 بازتابی از کار دوپان<sup>11</sup> و همکارانش را که طرح کلی از واکنش‌های تبدیل خوراک به بنزین یا محصولات گازی با استفاده از کاتالیست FCC می‌باشد را نشان می‌دهد [14]. روشن است که تبدیل به صورت مرحله‌ای رخ می‌دهد و بنزین محصول اولیه واکنش نیست.

مولکول‌های بزرگ موجود در خوراک نمی‌توانند وارد حفره‌های زئولیت Y با اندازه تقریبی 7/3 آنگستروم شوند، بلکه در مسیر حرکت خود به زئولیت، در ماتریس پیش-کراکینگ می‌شوند. واکنش کراکینگ ترکیبی از دو واکنش حرارتی و کاتالیستی است که برای مولکول‌های کوچک‌تر واکنش کاتالیستی اهمیت بیشتری می‌یابد. واکنش شکست کاتالیستی، یک واکنش کاتالیستی اسیدی است. اسیدیته می‌تواند هم در زئولیت Y و هم در سطح ذرات ماتریس وجود داشته باشد که می‌تواند شامل اسیدیته برونستد در اتصالات سیلیس-آلومینا و اسیدیته لوئیس در سطوح  $Al_2O_3$  باشد. ساختار اصلی زئولیت از سیلیکات‌های چهار وجهی که به همدیگر متصل هستند، تشکیل شده است. در برخی از موقعیت‌های شبکه، سیلیسیوم با آلومینیوم جایگزین می‌شود. از آنجا که آلومینیوم به عنوان یک کاتیون سه ظرفیتی است، جایگزینی آن باعث ایجاد یک بار منفی محلی<sup>12</sup> در شبکه می‌شود که جبران آن با یک پروتون منجر به تشکیل یک مکان اسید برونستد خواهد شد. مکان‌های اسید لوئیس، مکان‌های آلومینیومی هستند که از نظر کوئوردیناسیونی اشباع نشده‌اند. این مکان‌ها بر اثر آسیب‌دیدگی شبکه زئولیت طی فرایندهایی چون بخارزنی ایجاد می‌شوند.

<sup>11</sup> Dupain

<sup>12</sup> Local negative charge



شکل 4: واکنش‌های پی‌درپی کراکینگ انواع خوراک که منجر به محصولات نهایی فرایند FCC می‌شود [14]

#### پارامترهای مهم در عملکرد کاتالیست های FCC

کاتالیست‌های تهیه شده FCC پیش از بررسی در صنعت، در دو مرحله مقیاس آزمایشگاهی و مقیاس پایلوت قابل ارزیابی می‌باشد [15 و 16]. عملکرد کاتالیست واحد FCC با پارامترهای مختلفی سنجیده می‌شود که شامل میزان تبدیل، گزینش‌پذیری، بازده، فعالیت و مقدار کربن روی کاتالیست است. میزان تبدیل عبارت از نسبت هیدروکربن‌های واکنش داده و مصرف شده در واکنش به کل مقدار هیدروکربن خوراک است. گزینش‌پذیری عبارت از نسبت محصولات مطلوب به خوراک واکنش داده است. راندمان، بازده تولید هر محصول را مشخص می‌کند. عبارت فعالیت معرف توانایی نسبی کاتالیست برای تبدیل هیدروکربن‌های سنگین نفتی به هیدروکربن‌های سبک و با ارزش تحت شرایط معین دما، فشار و زمان است. فعالیت کاتالیست به مرور بر اثر استفاده شدن کم می‌شود. این مشکل با افزودن کاتالیست تازه به سیستم جبران می‌شود. در اثر واکنش‌های شکست هیدروکربن‌ها، مقدار معینی کک بر روی کاتالیست می‌نشیند. مقدار درصد وزنی کک در کاتالیست موجود در رآکتور و کاتالیست واحد احیاکننده به طور منظم اندازه‌گیری می‌شود تا شاخصی جهت کنترل عملکرد واحد احیاکننده باشد.

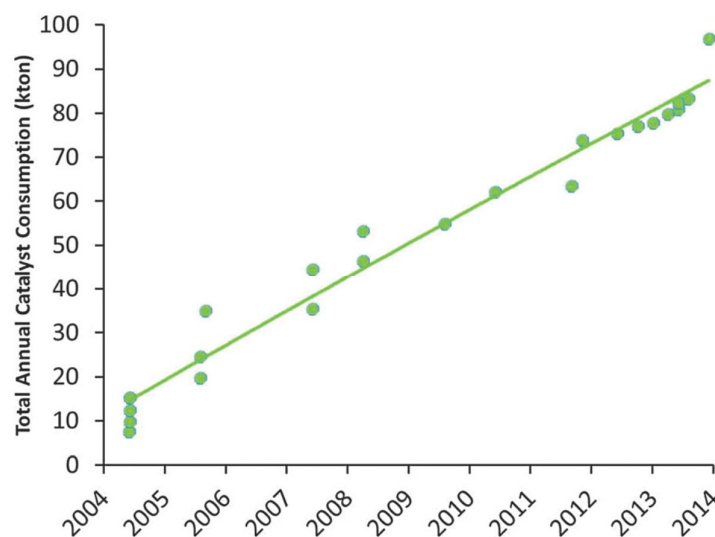
#### پیشرفت‌های صورت گرفته در ترکیب کاتالیست FCC

اگرچه فرآیند FCC بیش از 70 سال است که مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما همچنان در حال توسعه و تکامل است. تغییرات پیوسته در محصولات مورد تقاضا به همراه تغییرات ایجاد شده در خوراک‌های نفتی موجب تغییر پیوسته در این فرایند شده است. چالش‌های موجود برای کاتالیست FCC شامل حداکثرسازی تولید

خوراک پتروشیمی (یعنی پروپیلن)، حداکثرسازی تولید LCO (یعنی دیزل)، کنترل انتشار گازهای مضر و افزایش مقاومت کاتالیست در برابر فلزات می‌باشد [17].

از آنجا که نفت خام دنیا به سمت سنگین‌تر شدن رفته است، از اوایل سال 1990 کراکینگ خوراک‌های ته-مانند در فرایند FCC مورد توجه قرار گرفت. به این ترتیب که تبدیل خوراک‌های سنگین چون نفت کوره، نفت‌گاز واحد خلا<sup>13</sup> و ته‌مانند برج تقطیر اهمیت یافت [18-21]. خوراک سنگین‌تر، مولکول‌های بزرگ‌تر و گروه‌های آروماتیک بیش‌تری برای کراکینگ دارد که در دسترس بودن و مقاومت فلزی بیش‌تری برای کاتالیست می‌طلبد. هرچند همواره تمایل به افزایش فعالیت کاتالیست است، اما از طرف دیگر به حداقل رساندن میزان کک تولیدشده به منظور حفظ توازن حرارتی واحد نیز ضروری است که این یک چالش پیوسته در به کارگیری کاتالیست FCC از ابتدا بوده است.

علاوه بر تبدیل خوراک‌های سنگین‌تر، اخیراً به کارگیری نفت نسبتاً سبک و پارافینی شیل، به عنوان خوراک در واحدهای شکست مورد توجه قرار گرفته است. به این ترتیب، خوراک مرسوم واحد FCC یعنی VGO، با دو نوع خوراک سنگین‌تر و سبک‌تر جایگزین شده است. همین اتفاق برای محصولات این واحدها نیز مشاهده شده است. به طوری که برای واحدهای اولیه FCC، بنزین به عنوان محصول مطلوب شناخته می‌شد، در حالی که طی دو دهه‌ی اخیر با افزایش تقاضا برای پروپیلن مواجه هستیم. پروپیلن به عنوان یک محصول در واحد FCC می‌تواند عمدتاً از کراکینگ ثانویه مولکول‌های در محدوده‌ی بنزین تولید شود، که معمولاً با افزودن ترکیبات مشخص حاوی زئولیت ZSM-5 صورت می‌گیرد. شکل 5 بازار آن دسته از کاتالیست‌های FCC که به طور خاص با هدف تولید پروپیلن تولید شده‌اند را نشان می‌دهد، که از حدود ده هزار تن کاتالیست در سال 2005 به حدود نود هزار تن در سال 2014 افزایش یافته است.



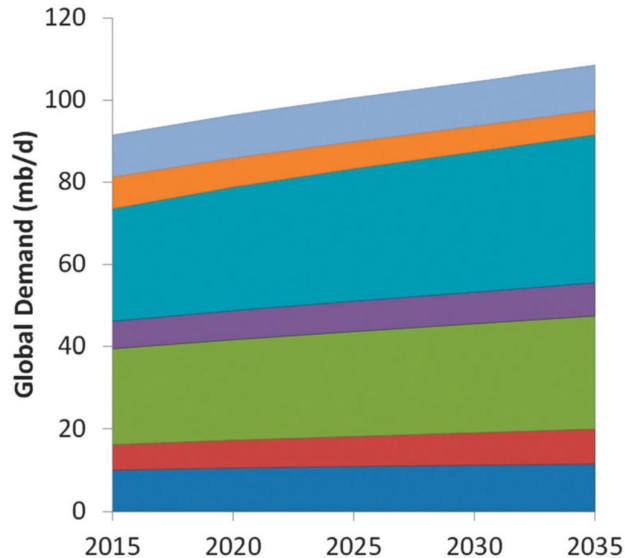
شکل 5: توسعه و پیشرفت بازار برای کاتالیست‌های FCC با گزینش‌پذیری پروپیلن (بر اساس اطلاعات بازار

شرکت Albemarle) [17]

<sup>13</sup> Vacuum Gas Oil (VGO)



دلیل عمده‌ی توسعه ظرفیت کاتالیست FCC مختص تولید پروپیلن، افزایش میزان تقاضای جهانی برای تولید الفین‌ها می‌باشد [22]. مشخص است که با افزایش تقاضای تولید پروپیلن، کراکینگ بخار به تنهایی قادر به تأمین این نیاز نبوده و روی آوردن به واحدهای FCC امری گریزناپذیر می‌باشد. از سوی دیگر، همان‌طور که در شکل 6 نشان داده شده است، درخواست بازار جهانی برای بنزین تقریباً ثابت باقی مانده است و کشورهای در حال توسعه و حتی ایالات متحده آمریکا، به سمت افزایش تقاضا برای دیزل به عنوان سوخت حمل و نقل سوق یافته‌اند.



شکل 6: روند تکامل بازار برای فرآورده‌های نفتی، از پایین به بالا: اتان/LPG، نفتا، بنزین، سوخت جت، دیزل / گازوئیل، سوخت ته‌ماند، سایر [18]

اطلاعات گردآوری شده بر اساس داده‌های سازمان جهانی نفت اوپک در سال 2013 نشان می‌دهد در دهه‌های آینده، نسبت بین تقاضای بنزین و دیزل به نفع دیزل پیش‌بینی شده است [17]. نسبت جدید پیش‌بینی شده برای تقاضای بنزین/دیزل در دهه‌های آینده، بدون شک دارای تأثیر شگرفی بر روی محصولات واحد FCC به عنوان یک فرآیند اصلی در تبدیل خواهد بود. ترکیب دو تحول اخیر نیازمند تغییر از بنزین به عنوان محصول اصلی FCC به دو محصول با نقطه جوش بالاتر و پایین‌تر (دیزل و پروپیلن) است که تولید آن‌ها به طور هم‌زمان هم امکان‌پذیر نیست.

#### افزایش گزینش‌پذیری پروپیلن توسط زئولیت ZSM-5

در فرایند عادی FCC، پروپیلن یک محصول جزئی با بازده کم‌تر از 5 درصد است، اما با کراکینگ انتخابی مولکول‌های در محدوده‌ی بنزین، می‌توان گزینش‌پذیری نسبت به پروپیلن را افزایش داد. اگرچه پارامترهای دیگری چون دمای فرایند، نسبت کاتالیست به خوراک و زمان اقامت کاتالیست نیز بازده محصولات را دستخوش تغییر خواهند کرد [23 و 24]. با این حال با توجه به محدودیت‌های موجود [25]، به کارگیری

افزودنی‌های کاتالیستی بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است. کورما<sup>14</sup> و همکاران [26] نشان دادند در فرایند کراکینگ توسط زئولیت Y، اگرچه با افزایش میزان تبدیل، بازده تولید پروپیلن افزایش می‌یابد، اما افزایش بازده پروپان سریع‌تر از پروپیلن اتفاق افتاده و نسبت آلکن/آلکان در تبدیل‌های بالاتر کاهش می‌یابد. بنابراین پدیده کراکینگ بیش از حد<sup>15</sup> اتفاق افتاده و به جای الفین‌ها، عمدتاً محصولات دیگر شامل کک، گاز خشک و LPG پارافینی تولید خواهند شد. علت این امر، حفره‌های گسترده در فاجاسیت‌ها است که امکان کراکینگ دومولکولی و واکنش‌های انتقال هیدروژن را فراهم می‌کنند. پالایشگاه‌ها افزودنی‌های حاوی زئولیت ZSM-5 را به منظور تولید الفین‌های سبک‌تر به کار می‌برند [22 و 27 و 28]. این مواد افزودنی، دارای ترکیب کاتالیست FCC هستند که معمولاً حاوی 25-50٪ زئولیت ZSM-5 می‌باشند.

ساختار زئولیت ZSM-5 شامل حفره‌های سه بعدی احاطه شده با 10 اتم (10-MR) است. حفره‌ها کمی بیضوی بوده و قطری معادل 5/1-5/6 Å دارند. فضای محدود در حفره زئولیت ZSM-5 در مقایسه با قفس‌های بزرگ در زئولیت Y، جای‌گیری مولکول‌های بزرگ تولید شده در حالت گذار را مشکل می‌سازد. بنابراین، مولکول‌های در محدوده‌ی بنزین تولید شده وارد حفره‌های زئولیت ZSM-5 شده و با کراکینگ ثانویه‌ی این مولکول‌ها الفین بیش‌تری تولید خواهد شد.

زئولیت ZSM-5 نیز مانند زئولیت Y، نسبت به شرایط سخت و خشن فرایند FCC ناپایدار است. حذف آلومینیوم از شبکه زئولیت بر اثر تماس‌های مکرر با بخار در واحد احیاکننده، باعث از بین رفتن مکان‌های فعال اسیدی و در نهایت موجب از بین رفتن شبکه زئولیت می‌شود. اگرچه تخریب جزئی شبکه زئولیت ممکن است ویژگی‌های نفوذپذیری زئولیت را با ایجاد دسترسی بهتر به داخل زئولیت از طریق مزو-حفره‌ها<sup>16</sup> افزایش دهد، اما با ایجاد حفره‌های بزرگ‌تر امکان کراکینگ دو مولکولی را فراهم می‌کند. چرا که می‌توان با مهندسی، انواع مختلفی از این زئولیت را تهیه کرده و کاربردهای مختلفی از آن انتظار داشت. در اختراعی که توسط طریقی و همکاران به ثبت رسیده است، با طراحی نوعی از زئولیت ZSM-5 فرایند شکست کاتالیستی به سمت تولید حداکثر اتیلن جهت‌دهی شد [29].

برای افزایش پایداری زئولیت ZSM-5 در فرایند FCC، معمولاً تلقیح فسفر انجام می‌شود. این عمل در فرایندهای دیگری چون تبدیل متانول به الفین (MTO)<sup>17</sup>، آلکیلاسیون، و دهیدراسیون اتانول نیز بر روی این زئولیت انجام می‌شود [30]. طی یک مقاله مروری که اخیراً گزارش شده است، مطالعات و بررسی‌های انجام شده در زمینه‌ی سنتز، شناسایی و جنبه‌های کاتالیستی آن دسته از زئولیت‌های ZSM-5 که فسفات دار شده‌اند، به طور کامل ارائه شده است [31]. در میان منابع مختلفی که برای فسفردار کردن ZSM-5 گزارش شده است، زو<sup>18</sup> و همکاران ترکیبات ارگانو-فسفر، مانند تری‌متیل فسفیت  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ ، ترکیبات معدنی مانند اسیدفسفریک  $(\text{H}_3\text{PO}_4)$  و همچنین ترکیبات آمونیوم فسفات شامل  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ،  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ،

<sup>14</sup> Corma

<sup>15</sup> Overcracking

<sup>16</sup> Mesopore

<sup>17</sup> Metanol to olefin

<sup>18</sup> Xue



$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  را برای فسفردار کردن گزارش کرده‌اند که در این میان با توجه به مقیاس عملکرد برای فرایند FCC و سهولت عمل، ترکیبات معدنی فسفر برای تهیه کاتالیست FCC مناسب‌تر می‌باشند. نشانند فسفات منجر به افزایش پایداری شبکه زئولیت، کاهش تشکیل ایزومرهای بزرگ و حجیم، تشکیل مقادیر بیش‌تری از الفین‌های سبک و کاهش تشکیل کک می‌شود. هرچند تأثیر فسفرنشانی بر فعالیت کاتالیست به شدت به پارامترهایی چون نسبت آلومینیوم به فسفر (Al/P)، نسبت سلیسیم به آلومینیوم (Si/Al)، اندازه بلور زئولیت و شرایط فعال‌سازی بستگی دارد، با این حال به نظر می‌رسد تعامل میان گونه‌های فسفر و شبکه زئولیت نسبتاً مستقل از منبع فسفات است [30 و 32]. هنگامی که گونه‌های فسفات وارد حفره‌های زئولیت می‌شوند و با هیدروکسیل‌های پل موجود در مکان‌های فعال Si-OH-Al واکنش می‌دهند، هیدروکسیل‌های پل و در نتیجه اسیدیته برونستد زئولیت را از بین می‌برند [31]. استفاده بیش از حد از فسفر باعث رسوب آن به صورت پلی-فسفات بر روی سطح خارجی بلور زئولیت ZSM-5 خواهد شد و چنانچه طی عملیات حرارتی آلومینیومی از شبکه خارج شود، می‌تواند با فسفات‌ها واکنش داده و آلومینیوم فسفات آمورف تشکیل دهد. لازم به ذکر است که به طور کلی افزودنی‌های حاوی ZSM-5 حاوی چسب آلومینا نیز هستند، که با فسفات اضافی واکنش داده و یک گونه‌ی آلومینو فسفات تشکیل می‌دهند که می‌تواند برای اتصال سیستم مفید باشد.

بهینه‌سازی توسط فسفات معمولاً شامل آبستن‌سازی<sup>19</sup> با محلول‌های حاوی منابع فسفات شامل  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ، یا فسفات‌های آمونیوم با خصلت اسیدی کم‌تر می‌باشد که به دنبال آن فرایند خشک‌کردن ( $120-70^\circ\text{C}$ ) و تکلیس ( $650-450^\circ\text{C}$ ) به مدت 1 تا 6 ساعت انجام می‌شود. اگرچه معمولاً کاتالیست پس از پایدار شدن در معرض بخاردهی قرار می‌گیرد، برخی از محققان بهینه‌سازی توسط فسفات را پس از بخاردهی اولیه ارائه کرده‌اند. تکنیک‌های شناسایی مختلفی برای مطالعه زئولیت‌های فسفات‌دار شده به کار رفته است [31].

### زئولیت‌های با سیستم‌های حفره‌ای انشعابی<sup>20</sup>

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، سال‌های متمادی هدف عمده‌ی واحدهای FCC تولید بنزین بود، اما طی سال‌های اخیر به دنبال بهبود کارایی و راندمان وسایل نقلیه، تقاضا برای بنزین در ایالات متحده آمریکا افت نمود. به دنبال آن، نسبت بنزین به دیزل در محصولات تصفیه شده این واحدها به نفع دیزل جهت‌گیری کرد. به این ترتیب، واحد FCC به عنوان واحد اصلی تبدیل در پالایشگاه‌ها، می‌بایست پاسخگوی این نیاز باشد. علاوه بر تغییرات عملیاتی فرایند مانند به حداقل رساندن برش دیزل در خوراک واحد FCC و کاهش سختی و شدت فرایند کراکینگ، تغییر ساختار کاتالیست به سمت کاتالیست با گزینش‌پذیری بیش‌تر برای تولید دیزل در دستور کار قرار گرفت [17]. در این راستا، راهکار کم کردن محتوای زئولیتی کاتالیست FCC و افزایش میزان ماتریس فعال ارائه شده که افزایش تشکیل کک را به دنبال داشت [17]. به دنبال آن، ساختار حفره‌ای انشعابی که در آن حفره‌های مزو و میکرو در زئولیت به هم متصل هستند معرفی شد. این زئولیت‌ها

<sup>19</sup> Impregnation

<sup>20</sup> Hierarchical

که تحت عنوان زئولیت‌های با ساختار حفره‌ای انشعابی معرفی شدند، طی یک گزارش مروری توسط لی<sup>21</sup> و همکارانش به تفصیل شرح داده شده‌اند [33]. همچنین گزارش‌های مروری دیگری نیز اخیراً توسط گروه‌های مختلف ارائه شده است [34-36].

ریو<sup>22</sup> و همکاران تهیه زئولیت‌های انشعابی از نانولایه‌های MFI را که با استفاده از عوامل جهت دهنده ساختاری آلی ایجاد شده است، ارائه کردند [37]. ریمر و همکاران با استفاده از اصلاح‌کننده‌های رشد زئولیت (ZGM)<sup>23</sup>، سینتیک تبلور را تحت تأثیر قرار دادند [37]. ترکیبات ZGM مولکول‌های آلی هستند که مانع از رشد صفحات بلوری مشخصی از زئولیت می‌شوند. ساده‌ترین روش برای تشکیل حفره‌های مزو، روش آلومینیوم‌زدایی است که می‌تواند توسط بخار و یا روش‌های شیمیایی، مانند بیرون کشیدن با اسید<sup>24</sup> یا واکنش با EDTA و سایر عوامل کی‌لیت‌کننده انجام شود که این فرایندها منجر به حذف آلومینیوم‌های شبکه خواهند شد [38].

هرچند آلومینیوم‌زدایی منجر به کم شدن تعداد مکان‌های اسیدی و همچنین کاهش تمامیت<sup>25</sup> شبکه می‌شود، اما از طرف دیگر انواع جدیدی از مکان‌های اسیدی ایجاد کرده و ویژگی‌های نفوذ زئولیت را افزایش می‌دهد [39]. روش دیگر تهیه مزوحفره، سیلیس‌زدایی است که در گزارشاتی به تفصیل ارائه شده اند [40-43].

پارک<sup>26</sup> و همکارانش کاتالیست‌هایی بر پایه ZSM-5 با سیستم منافذ انشعابی تهیه کردند [44]. مقایسه این کاتالیست‌ها با کاتالیست‌های متداول ZSM-5 در کراکینگ گازوئیل، فعالیت بالاتر و بازده بیشتر تولید الفین‌های سبک مانند پروپیلن و بوتیلن را نشان داد. این کاتالیست همچنین بازده بنزین مشابه یا بهتری در مقایسه با زئولیت ZSM-5 متداول نشان داد. فرض شده است که در کاتالیست‌های حاوی حفره‌های مزو، پیش‌کراکینگ مولکول‌های بزرگ‌تر در داخل این حفره‌ها مولکول‌هایی تولید می‌کند که می‌توانند وارد حفره‌ی میکرو-سایز MFI شده و به محصولات مورد نظر تبدیل شوند. در حالی که در زئولیت‌های ZSM-5 متداول، جهت تولید الفین‌ها حضور مولکول‌های در گستره اندازه‌ی مولکول بنزین لازم است.

هانسن<sup>27</sup> و همکارانش کاتالیستی با حفره‌های مزوی یکنواخت در محدوده اندازه 4 نانومتر و یا حدود 6 برابر بزرگ‌تر از حفره‌های میکرو در شبکه زئولیت را معرفی کردند که توسط روش شیمیایی پسا-سنتر<sup>28</sup> تهیه شده است [45، 33 و 17]. با استفاده از کاتالیست مذکور، محصولات میان‌تقطیر بیش‌تری در تست ACE<sup>29</sup> حاصل شد. TPD آمونیاک نشان داد که این ترکیبات با ساختار مزو حدوداً دارای تعداد مشابهی از مکان‌های اسیدی در مقایسه با زئولیت متداول هستند. زئولیت‌ها پس از فرایند بخارزنی مورد آزمایش قرار گرفتند. در میزان تبدیل ثابت، میزان کک کم‌تر، و بنزین و محصولات میان‌تقطیر بیش‌تری مشاهده شد. گارسیا-مارتینز<sup>30</sup> و

<sup>21</sup> Lee

<sup>22</sup> Rio

<sup>23</sup> Zeolite Growth Modifier

<sup>24</sup> Acid Leaching

<sup>25</sup> Integrity

<sup>26</sup> Park

<sup>27</sup> Hansen

<sup>28</sup> Post Synthesis

<sup>29</sup> Advanced Cracking Evaluation

<sup>30</sup> Garcia Martinez

همکاران کاتالیست تعادلی FCC را در حضور زئولیت با ساختار انشعابی در یک واحد FCC مورد بررسی قرار دادند [46]. آن‌ها میزان کک کم‌تر، LCO بیش‌تر و محصولات ته‌ماند کم‌تری در مقایسه با کاتالیست تعادلی مشاهده کردند.

### زئولیت‌های جدید در فرایند FCC

اگرچه واضح است که حفره‌های مزو در کاتالیست FCC باعث بهبود عملکرد این کاتالیست می‌شوند، اما این بدان معنا نیست که زئولیت‌های با حفره‌های بسیار بزرگ لزوماً دارای فعالیت خوبی در کاتالیست FCC هستند [47]. برای مثال در کراکینگ خوراک‌های مدل مانند هگزان و هپتان، MCM-41 عملکرد بسیار ضعیف‌تری نسبت به زئولیت USY دارد [48 و 49]. در کراکینگ مولکول‌های بزرگ‌تر مانند گازوئیل، این تفاوت کم‌تر است، اما پایداری حرارتی کم MCM-41 مانع استفاده از آن در فرایند FCC می‌شود. این اثر توسط دروآن<sup>31</sup> و همکارانش توضیح داده شد [50]. آن‌ها بیان کردند هنگامی که شعاع مولکول و انحناى سطح زئولیت به هم نزدیک‌ترند، برهم‌کنش بین مولکول‌ها و سطح زئولیت قوی‌تر خواهد بود. افزایش برهم‌کنش، منجر به افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها در نزدیکی مکان‌های اسیدی می‌شود که از لحاظ ماکروسکوپی خود را به صورت افزایش قدرت اسیدی نشان می‌دهد. این به این معنی است که ساختار سه بعدی زئولیت و اثر آن بر میزان جذب سطحی می‌تواند نقش زیادی در سینتیک واکنش بازی کرده و به طور مستقیم بر سرعت واکنش تأثیرگذار باشد [51]. بنابراین کاهش کراکینگ هگزان تحت ترکیب مزومتخلخل MCM-41 در مقایسه با زئولیت USY لزوماً به این معنی نیست که مکان‌های اسیدی در MCM-41 ضعیف‌تر از زئولیت USY هستند. علاوه بر زئولیت Y و ZSM-5، طی سال‌های اخیر زئولیت‌های دیگری نیز در کاتالیست FCC تست شده‌اند، اما بسیاری از آن‌ها مسئله‌ی هزینه و پایداری تحت فرایند FCC دارند. اغلب بهترکیبات آلی SDAs برای سنتز یک زئولیت جدید مورد نیاز است که با مقیاس عملکرد فرایند FCC و میزان مصرف کاتالیست در این فرایند و همچنین سختی شرایط آن هم‌خوانی ندارد. با این حال گزارشات معدودی در این زمینه وجود دارد که برخی از پیشرفت‌های اخیر در این زمینه در ادامه ارائه شده است.

یکی از زئولیت‌هایی که در این راستا به طور گسترده مطالعه شده، زئولیت بتا است. اگرچه تاکنون مسئله اقتصادی و پایداری حرارتی کم مانع استفاده از این زئولیت در فرآیندهای FCC شده است، اما مشخص شده است که فسفرنشانی زئولیت بتا منجر به پایداری آن شده و بازده تولید محصولات خانواده C<sub>4</sub> را بهبود می‌بخشد [52-54]. در گزارشی میزان الفین‌شدگی بالاتر در محصولات فاز گازی به زئولیت بتا نسبت داده شده است که در نتیجه‌ی فعالیت پایین واکنش‌های انتقال هیدروژن برای این زئولیت عنوان شده است [54]. انواع افزودنی‌های کاتالیستی به کار گرفته شده در فرایند FCC به تفصیل در یک مقاله مروری گزارش شده است [55].

طریقی و همکاران در گزارشی تأثیر دمای فرایند تحت افزودنی MCM-41 در فرایند شکست کاتالیستی نفت کوره سنگین ارزیابی شده و نتایج آزمایشگاهی با محاسبات سینتیکی تطبیق داده شد [56]. همین گروه

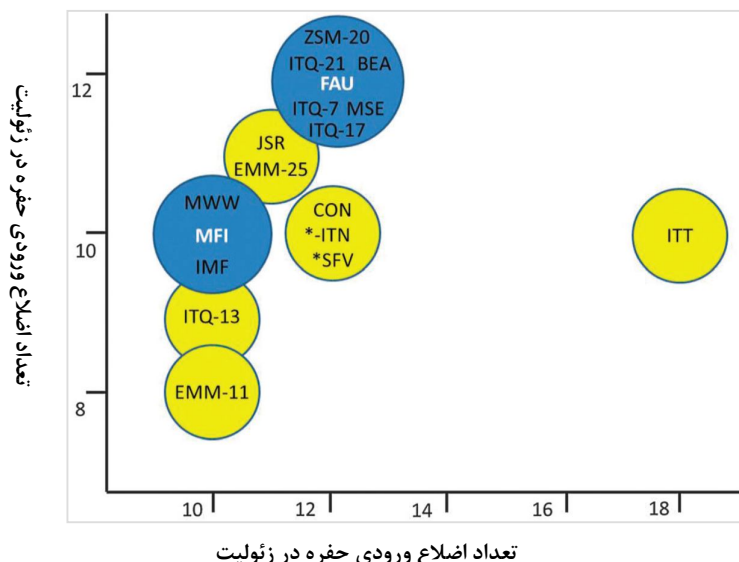
<sup>31</sup> Derouane

تحقیقاتی، افزودنی‌های کاتالیستی شامل زئولیت ZSM-5، ترکیب مزومتخلخل MC-41 و زئولیت موردنیت را به منظور افزایش تولید الفین‌های سبک در فرایند شکست کاتالیستی نفت کوره به کار گرفتند. آن‌ها نشان دادند بکارگیری زئولیت ZSM-5 منجر به بیش‌ترین افزایش در بازده تولید الفین‌های سبک شده است [57]. در گزارش دیگری ترکیب فیزیکی دو افزودنی ZSM-5 و MCM-41 به عنوان افزودنی در شکست کاتالیستی VGO به کار گرفته شد و نتایج خوبی در افزایش بازده تولید پروپیلن مشاهده شد [58]. با این وجود، همان‌طور که پیش‌تر گفته شد با توجه به شرایط سخت و دمای بالا در فرایند FCC، به‌کارگیری ترکیب MCM-41 تاکنون در صنعت عملی نبوده است.

تعدادی از زئولیت‌های جدید تست شده در فرایند FCC به صورت تابعی از قطر حفره در شکل 7 ارائه شده‌اند. بسیاری از زئولیت‌های جدید دارای سیستم حفره‌ای مختلط هستند، که به واسطه آن عملکردی بین زئولیت Y و ZSM-5 خواهند داشت. زمانی که زئولیت MCM-22 با اندازه حفره متوسط توسط کارما و همکارانش بررسی شد، فعالیت کمی در کراکینگ مولکول‌های بزرگ خوراک نشان داد [59]. وقتی از این زئولیت به عنوان افزودنی استفاده شد، در مقایسه با افزودنی ZSM-5 مقدار فاز گاز کم‌تر، اما الفین‌های بیش‌تر با گزینش‌پذیری بالاتر نسبت به پروپیلن و بوتیلن تولید کرد.

زئولیت ITQ-13 با یک سیستم حفره‌ای سه بعدی 9-MR×10-MR دارای مکان‌های اسیدی با قدرتی مشابه و یا حتی بیش‌تر از ZSM-5 است [60]. ساختار حفره‌ای منحصر به فرد این زئولیت بازده پروپیلن بیش‌تری را در کراکینگ VGO موجب شده است.

دو زئولیت ZSM-20 [61] و ITQ-21 [62] دارای ساختار و اندازه دهانه حفره‌ای مشابه زئولیت Y هستند. ویژگی‌های کراکینگ آن‌ها نیز شبیه به زئولیت Y است، بجز اینکه زئولیت ITQ-21 پروپیلن و LPG بالاتر و میزان الفین کم‌تری در محصول بنزین تولید می‌کند. زئولیت ZSM-20 در مقایسه با زئولیت Y پایداری حرارتی بهتری نشان داده، اما فعالیت این زئولیت در مقایسه با زئولیت Y پایین‌تر است.



شکل 7: زئولیت‌های جدید تست شده در فرایند FCC، مرتب شده بر اساس نوع حفره [5]



کورما<sup>32</sup> و همکاران زئولیت جدیدی با عنوان IM-5 معرفی کردند و تست‌های متعدد کراکینگ و ایزومریزاسیون بر روی آن انجام دادند. ساختار این زئولیت به صورت حفره‌های 10-MR بوده و عملکرد آن در برخی موارد مشابه زئولیت ZSM-5 بوده و تا حدی پایداری حرارتی بالاتری نسبت به این زئولیت نشان داد [63 و 64]. مولینر<sup>33</sup> و همکارانش سنتز ITQ-39 را به عنوان یک زئولیت جدید دارای سیستم کانالی سه بعدی با اتصالات درونی بزرگ (12-MR) و حفره‌های متوسط (10-MR) شرح داده‌اند [65]. این زئولیت عملکرد خوبی در آلکیلاسیون بنزن به کیومن نشان داد. نویسندگان مقاله ادعا کردند که این ماده می‌تواند یک افزودنی مناسب برای کاتالیست FCC باشد، چرا که سیستم حفره‌ای آن رفتاری حد واسط بین زئولیت ZSM-5 و زئولیت بتا دارد. سیلیکا ژرمانات ITQ-33، زئولیت دیگری با سیستم متخلخل مخلوط است که دارای سیستم حفره‌ای متقاطع 18MR-10MR است [66]. این ترکیب با زئولیت ITQ-17 که دارای حفره‌های 12-MR اما ترکیب شیمیایی مشابه است و همچنین با زئولیت بتا با حفره‌های سه بعدی 12-MR مقایسه شد. تست‌های کراکینگ با ۱،۳-دی‌ایزوپروپیل‌بنزن (DIPB) و ۱،۳،۵-تری‌ایزوپروپیل‌بنزن (TIPB) که مولکول‌های نسبتاً بزرگی بوده و به راحتی در حفره‌های کوچک جای نمی‌گیرند انجام شد. پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که ترکیب ذکر شده دارای مکان‌های اسیدی نسبتاً قوی بوده و مانند حفره 12-MR عمل می‌کند. همچنین بررسی عملکرد این کاتالیست در کراکینگ VGO نشان داد که در یک تبدیل مشابه محصولات میان‌تقطیر بیش‌تری در مقایسه با زئولیت USY یا بتا تولید خواهد کرد [67]. مخلوطی از کاتالیست ITQ-33 و ZSM-5 محصولات میان‌تقطیر و پروپیلن قابل توجهی نسبت به زئولیت USY تولید کرد (حتی نسبت به زمانی که زئولیت USY با افزودنی ZSM-5 مورد مطالعه قرار گرفت). با این وجود، جنبه‌ی اقتصادی و پایداری این ترکیبات مانع کاربرد گسترده‌ی آن‌ها می‌شود.

ترکیبات جدید دیگری نیز اخیراً معرفی شده‌اند که می‌توانند در فرایند FCC مورد استفاده قرار گیرند، اما به‌طور گسترده بحث و بررسی نشده‌اند. از این ترکیبات می‌توان سیستم (JSR) JU-64 [68] و EMM-25 [69] و سیستم (MSE) MCM-68 [70] را نام برد. ساختارهای دیگر با سیستم‌های حفره‌ای مختلط شامل EMM- (10-8MR) 11، [71] و سیستم 10-MR/12-MR شامل SSZ-57(\*SFV) [72] و CIT-1/SSZ-26/SSZ- و 33/EMM-22 [73-75] را نیز می‌توان نام برد.

### نتیجه گیری

از آنجا که فرآیند FCC یکی از بزرگ‌ترین فرآیندهای کاتالیستی در جهان است، هر پیشرفت اندکی در کارایی فرآیند، تأثیر قابل توجه و چشم‌گیری خواهد داشت. بنابراین تحقیق و پژوهش در زمینه‌ی کاتالیست‌های FCC، فرآیند FCC و همچنین روش‌های شناسایی آن‌ها، علیرغم گذشت 75 سال از شروع آن، همچنان لازم و حیاتی است. تغییرات اخیر صورت گرفته در مواد اولیه، از جمله سنگین‌تر شدن خوراک‌های نفتی و افزایش تقاضا برای پروپیلن، بنزین و سایر محصولات میان‌تقطیر نیاز به بررسی و پیشرفت‌های جدید در هر دو زمینه‌ی

<sup>32</sup> Corma

<sup>33</sup> Moliner

کاتالیست و فرایند FCC خواهد داشت. کاتالیست‌های با ساختارهای جدید، به ویژه زئولیت‌های با سیستم‌های حفره‌ای انشعابی در تهیه کاتالیست‌های FCC به کار گرفته شده و عملکرد مناسبی در این فرایند نشان دادند. روش‌های طیف‌سنجی و میکروسکوپی جدید باعث افزایش درک بنیادی از کاتالیست FCC شده است. آنالیز و بررسی‌های دقیق ساختار حفره‌ها، وجود فلزات، و غیرفعال کردن زئولیت‌ها به سرعت رو به گسترش است. قدرت تفکیک تکنیک‌های آنالیزی به کار رفته به سمت ابعاد نانومتری در پیش است، که امکان تحلیل مفصل‌تر از تعامل بین ماتریس و زئولیت، و همچنین تحلیل کامل از سیستم حفره‌ای را در مقیاس وسیعی از میکرو و مزوحفره‌ها فراهم می‌کند. ابزارهای میکروسکوپی و اسپکتروسکوپی حاضر بر تجزیه و تحلیل تعداد محدودی از ذرات کاتالیست تکیه دارند، در حالی که عملکرد صنعتی در مقیاس‌های بسیار وسیع‌تری اتفاق می‌افتد. حذف این شکاف به ابزارهای مناسب‌تر و توسعه یافته‌تر نیاز دارد. بینش در زمینه‌ی عملکرد صنعتی در سطح کلان به ما اجازه‌ی تنظیم دقیق عملکرد کاتالیست در جهت مورد نیاز در مقیاس بزرگ و دسترسی به مواد خام و تقاضای محصولات را می‌دهد.

با توجه به حجم بالای مصرف کاتالیست FCC در پالایشگاه‌های کشور و تأمین 100% نیاز کشور به این کاتالیست‌ها از خارج از کشور، دانش هرچه بیشتر در زمینه این کاتالیست و دستیابی به دانش تولید آن بسیار پراهمیت و استراتژیک می‌باشد.





## منابع

- [1] Sadeghbeigi, R., Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units, Elsevier, 2012.
- [2] McAfee, A. M., The Improvement of High Boiling Petroleum Oils, and the Manufacture of Gasoline as a By-product There from, by the Action of Aluminum Chlorid, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 7, 1915, pp. 737–741.
- [3] Speight, J. G., The Chemistry and Technology of Petroleum, 4th edn, 2006.
- [4] Thayer, A. M., The Catalysis Chronicles, Chemical Engineering News, Vol. 91, 2013, pp. 64–68.
- [5] Enos, J. L., Invention and innovation in the petroleum refining industry. In The rate and direction of inventive activity: Economic and social factors, Princeton University Press, 1962.
- [6] Rase, H. F., Handbook of commercial catalysts: heterogeneous catalysts, CRC press 2000.
- [7] Murphree, E. V., Brown, C. L., Fischer, H. G. M., Gohr, E. J. and Sweeney, W. J., Fluid Catalyst Process. Catalytic Cracking of Petroleum, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 35, 1943, pp. 768–773.
- [8] Campbell, D. L., Martin, H. Z., Murphree, E. V., Tyson, C. W., Method of and apparatus for contacting solids and gases, US Pat., 2451804, 1948.
- [9] Shankland, R., Industrial Catalytic Cracking, Advanced Catalysis, Vol. 6, 1954, pp. 271–434.
- [10] Biswas, J., Maxwell, I. E., Recent process-and catalyst-related developments in fluid catalytic cracking, Applied Catalysis, Vol. 63, 1990, pp. 197–258.
- [11] Baerlocher, C., McCusker, L. B., Olson, D. H., Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [12] Breck, D. W., Crystalline zeolite Y, US Pat., 3130007, 1964.
- [13] Argauer, R. J. and Landolt, G. R., Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same, US Pat., 3702886, 1972.
- [14] Dupain, X., Makkee, M. Moulijn, J. A., Optimal conditions in fluid catalytic cracking: A mechanistic approach, Applied Catalysis A, Vol. 297, 2006, 198–219.
- [15] سارا طریقی، علی افشار ابراهیمی، دستگاه مایکرواکتیویتی جهت سنجش فعالیت انواع کاتالیست‌های FCC، شماره ثبت 91915، 1396.
- [16] سارا طریقی، علی افشار ابراهیمی، فرایند شکست کاتالیستی برش‌های سنگین نفتی در مقیاس پایلوت، شماره ثبت 90366، 1395.
- [17] Vogt, E. T. C., Weckhuysen B. M., Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis, Chemical Society Reviews, Vol. 44, 2015, pp. 7342-7370.
- [18] سارا طریقی، علی افشار ابراهیمی، تبدیل نفت کوره (مازوت) به پروپیلن و سایر الفین‌های سبک، 84871، 1393.

- [19] سارا طریقی، علی افشار ابراهیمی، فرآیند تبدیل نفت کوره (مازوت) به بنزین و سایر سوخت‌های با ارزش تر از جمله دیزل، شماره ثبت 85641، 1394.
- [20] علی افشار ابراهیمی، سارا طریقی، تبدیل ته‌ماند برج تقطیر به الفین‌های سبک، بنزین و محصولات میان تقطیر، شماره ثبت 87200، 1394.
- [21] سارا طریقی، علی افشار ابراهیمی، فرآیند تبدیل نفت گاز سنگین واحد خلا (HVGO) به پروپیلن، سایر الفین‌های سبک، بنزین و محصولات میان تقطیر. شماره ثبت: 86706 – 1394
- [22] Knight, J., Mehlberg, R., Maximize propylene from your FCC unit: Innovative use of catalyst and operating conditions increases on-purpose olefin production, *Hydrocarbon Processing*, Vol. 90, 2011, pp. 91–95.
- [23] Tarighi, S., Afshar Ebrahimi, A., Mohammadi Ghayeghchi, M., Bakshi Ani, A., Lump kinetic study of waxy distillate catalytic cracking in microactivity tests, *Petroleum Science and Technology*, Vol. 35, 2017, pp. 16-21.
- [24] Afshar Ebrahimi A., Tarighi, S., The Influence of Temperature and Catalyst Additives on Catalytic Cracking of a Heavy Fuel Oil, *Petroleum Science and Technology*, Vol. 33, 2015, pp. 415–421.
- [25] Hamada, R., Watabe, M., More Propylene in FCC Units, Catalyst Research Center, JGC Catalysts and Chemicals Ltd. 2008.
- [26] Corma, A., Martí nez-Triguero, J., Valencia, S., Benazzi, E., Lacombe, S., IM-5: A highly thermal and hydrothermal shape-selective cracking zeolite, *Journal of Catalysis*, Vol. 206, 2002, 125–133.
- [27] Degnan, T. F., CHitnis, G. K., and Schipper, P. H., History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 35, 2000, pp. 245–252.
- [28] Biswas, J., Maxwell, I. E., Recent process-and catalyst-related developments in fluid catalytic cracking, *Applied Catalysis*, Vol. 63, 1990, pp. 1–18.
- [29] سارا طریقی، علی افشار ابراهیمی، جهت دهی فرایند شکست کاتالیستی به سمت تولید اتیلن با استفاده از افزودنی کاتالیستی زئولیت ZSM-5، شماره ثبت 92117، 1396.
- [30] Xue, N., Olindo, R., Lercher, J., Impact of forming and modification with phosphoric acid on the acid sites of HZSM-5, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, 2010, pp. 15763–15770.
- [31] Van der Bij, H. E., Weckhuysen, B. M., Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based materials: synthesis, characterisation and catalysis, *Chemical Society Reviews*, Vol. 44, 2015, pp. 7406-7428.
- [32] Van der Bij, H. E., Phosphatation of Zeolites: A Combined Spectroscopy, Microscopy and Catalysis Study, PhD thesis, Utrecht University, 2014.
- [33] Li, K., Valla, J., Garcí a-Martí nez, J., Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: new opportunities in catalytic cracking, *Chem. Cat. Chem.*, Vol. 6, 2014, pp. 46–66.
- [34] Na, K., Choi, M., Ryoo, R., Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 166, 2013, pp. 3–19.



- [35] Moliner, M., Direct Synthesis of Functional Zeolitic Materials, *ISRN Material Sciences*, 2012, 789525.
- [36] Serrano, D. P., Escola, J. M., Pizarro, P., Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites, *Chemical Society Reviews*, Vol. 42, 2013, pp. 4004–4035.
- [37] Lupulescu, A. I., Rimer, J. D., Tailoring Silicalite-1 Crystal Morphology with Molecular Modifiers, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 51, 2012, pp. 3345–3349.
- [38] Garce's, J. M., Olken, M. M., Lee, G. J., Meima, G. R., Jacobs, P. A., J. A., Martens, Shape Selective Chemistries with Modified Mordenite Zeolites, *Topics in Catalysis*, Vol. 52, 2009, pp. 1175–1181.
- [39] Holm, M. S., Taarning, E., Egeblad, K., Christensen, C. H., Catalysis with hierarchical zeolites, *Catalysis Today*, Vol. 168, 2011, pp. 3–16.
- [40] Groen, J. C., Peffer, L. A. A., Moulijn, J. A., Pe'rez-Rami'rez, J., On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 69, 2004, pp. 29–34.
- [41] Groen, J. C., Moulijn, J. A., Pe'rez-Rami'rez, J., Alkaline posttreatment of MFI zeolites. From accelerated screening to scale-up, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 46, 2007, pp. 4193–4201.
- [42] Verboekend D., Pe'rez-Rami'rez, J., Towards a sustainable manufacture of hierarchical zeolites, *ChemSusChem*, Vol. 7, 2014, pp. 753–764.
- [43] Verboekend, D., Vile', G., Pe'rez-Rami'rez, J., Mesopore formation in USY and beta zeolites by base leaching: selection criteria and optimization of pore-directing agents, *Crystal Growth and Design*, Vol. 12, 2012, pp. 3123–3132.
- [44] Park, D. H., Kim, S. S., Wang, H., Pinnavaia, T. J., Papapetrou, M. C., Lappas, A. A., Triantafyllidis, K. S., Selective petroleum refining over a zeolite catalyst with small intracrystal mesopores, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 48, 2009, pp. 7645–7648.
- [45] Garcí'a-Martí'nez, J., Xiao, C., Cychosz, K. A., Li, K., Wan, W., Zou, X., Thommes, M., Evidence of intracrystalline mesostructured porosity in zeolites by advanced gas sorption, electron tomography and rotation electron diffraction, *ChemCatChem*, Vol. 6, 2014, pp. 3110–3115.
- [46] Garcí'a-Martí'nez, J., Li, K., Krishnaiah, G., A mesostructured Y zeolite as a superior FCC catalyst—from lab to refinery, *Chemical Communications*, Vol. 48, 2012, pp. 11841–11843.
- [47] Corma, A., Grande, M. S., Gonzalez-Alfaro, V., Orchilles A. V., Cracking activity and hydrothermal stability of MCM-41 and its comparison with amorphous silica-alumina and a USY zeolite, *Journal of Catalysis*, Vol. 159, 1996, pp. 375–382.
- [48] Tarighi, S., Afroukhteh-Langaroudi, N., Khonakdar, H. A., Conversion of n-heptane over different catalysts: Effect of catalyst-to-oil ratio and temperature, *Petroleum Science and Technology*, Vol. 35, 2017, pp. 2201–2207.
- [49] Tarighi, S., Afroukhteh-Langaroudi, N., Khonakdar, H. A., Catalytic cracking of n-hexane and n-heptane over ZSM-5 zeolite: Influence of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio, *Petroleum chemistry*, Accepted

- [50] Derouane, E. G., Andre, J. M., Lucas, A. A., Surface curvature effects in physisorption and catalysis by microporous solids and molecular sieves, *Journal of Catalysis*, Vol. 110, 1988, pp. 58–73.
- [51] Derouane, E. G., Andre, J.-M., Lucas, A. A., A simple van der waals model for molecule-curved surface interactions in molecular-sized microporous solids, *Chemical Physics Letters*, Vol. 137, 1987, pp. 336–340.
- [52] Xie, C. X., Zhao, J., Pan, H. F., Ning, S. K., Beta-Zeolite Modified by Phosphorous as FCC Catalyst Additive, *Petrochemical Technology*, Vol. 31, 2002, pp. 691–695.
- [53] Bonetto, L., Cambor, M. A., Corma, A., Pe´rez-Pariente, J., Optimization of zeolite- $\beta$  in cracking catalysts influence of crystallite size, *Applied Catalysis*, Vol. 82, 1992, pp. 37–50.
- [54] Mavrovouniotis, G. M., Cheng, W. C., Peters, A. W., Role of Hydrogen Transfer in Isobutene—Isobutane Selectivities, *ACS Symposium Series*, Vol. 571, 1994, pp. 16-24.
- [55] Tarighi, S. ZareZadeh-Mehrizi, M., A review of catalyst and catalyst additives for maximization of propylene in FCC/RFCC process, *FarayandNo*, Accepted.
- [56] AfsharEbrahimia A., Tarighi, S., A. Bakhshi Ani, A., Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil over E-CAT/MCM-41 Catalyst1, *Kinetics and Catalysis*, Vol. 57, 2016, pp. 610–616.
- [57] Afshar Ebrahimi, A., Tarighi, S., Olefin production from catalytic cracking of light fuel oil over different Additives, *Iranian Journal of Catalysis* Vol. 5, 2015, pp. 207-212.
- [58] Tarighi, S., AfsharEbrahimia A., Physical mixture of MCM-41/ZSM-5 as an activecatalyst component for maximization of propylene in Catalytic cracking of VGO, *Petroleum Science and Technology*, Vol. 35, 2017, pp. 2158-2163.
- [59] Corma, A., and Martı´nez-Triguero, J., The use of MCM-22 as a cracking zeolitic additive for FCC, *Journal of Catalysis*, Vol. 165, 1997, pp. 102–120.
- [60] Castan˜eda, R., Corma, A., Forne´s, V., Martı´nez-Triguero, J., Valencia, S., Direct synthesis of a 9 $\times$  10 member ring zeolite (Al-ITQ-13): A highly shape-selective catalyst for catalytic cracking, *Journal of Catalysis*, Vol. 238, 2006, pp. 79–87.
- [61] Haas A., Harding, D. A., Nee, J. R. D., FCC catalysts containing the high-silica faujasites EMO and EMT for gas-oil cracking, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 28, 1999, pp. 325–333.
- [62] Corma A., Di´az-Caban˜as, M. J., Martı´nez-Triguero, J., Rey, F., Rius, J., A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst, *Nature*, Vol. 418, 2002, pp. 514–517.
- [63] Corma, A., Martı´nez-Triguero, J., Valencia, S., Benazzi, E., Lacombe, S., IM-5: A highly thermal and hydrothermal shape-selective cracking zeolite, *Journal of Catalysis*, Vol. 206, 2002, pp 125–133.
- [64] Corma, A., Chica ,A., Guil, J. M., Llopis, F. J., Mabilon, G., Perdigo´n-Melo´n, J. A., Valencia, S., "Determination of the pore topology of zeolite IM-5 by means of catalytic test reactions and hydrocarbon adsorption measurements", *Journal of Catalysis*, Vol. 189, 2000, pp. 382–394.
- [65] Moliner, M., Gonza´lez, J., Portilla, M. T., Willhammar, T., Rey, F., Llopis, F. J., Zou, X., Corma, A., A new aluminosilicate molecular sieve with a system of pores between those of



ZSM-5 and beta zeolite, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 133, 2011, pp. 9497–9505.

[66] Moliner, M., Di'az-Caban˜as, M.J., Forne's, V., Mart'nez, C., Corma, A., *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges; Proceedings of 4th International FEZA Conference, Studies in Surface Science and Catalysis, part A, 2008, pp. 155–160.*

[67] Corma, A., Di'az-Caban˜as, M. J., Jorda, J. L., Mart'nez, C., Moliner M., High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18-and 10-member rings, *Nature*, Vol. 443, 2006, pp. 842–845.

[68] Xu, Y., Li, Y., Han, Y., Song, X., Yu, J., A Gallogermanate Zeolite with Eleven-Membered-Ring Channels, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 52, 2013, pp. 5501–5503.

[69] Willhamar, T., *Structural study of zeolites utilizing novel electron crystallographic methods – A voyage into the world of zeolite structures, Doctoral thesis, Stockholm University, Stockholm, 2013.*

[70] Dorset, D. L., Weston, S. C., Dhingra, S. S., Crystal structure of zeolite MCM-68: a new three-dimensional framework with large pores, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, 2006, pp. 2045–2050.

[71] Strohmaier, K. G., Dorset, D. L., Kennedy, G. J., EMM-11, a synthetic crystalline microporous material, its preparation and use, *US Pat.*, 2013, 8545799 B2

[72] Baerlocher, C., Weber, T., McCusker, L. B., Palatinus, L., Zones, S. I., Unraveling the perplexing structure of the zeolite SSZ-57, *Science*, Vol. 333, 2011, pp. 1134–1137.

[73] Lobo, R. F., Davis, M. E., CIT-1: A new molecular sieve with intersecting pores bounded by 10-and 12-rings, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 117, 1995, pp. 3766–3779.

[74] Lobo, R. F., Pan, M., Chan, I., Li, H. X., Medrud, R. C., Zones, S. I., Crozier, P. A., Davis, M. E., SSZ-26 and SSZ-33: two molecular sieves with intersecting 10-and 12-ring pores, *Science*, Vol. 262, 1993, pp. 1543–1546.

[75] Burton, A. W., Emm-22 molecular sieve material, its synthesis and use, *PCT Patent Application*, 2013, WO2013028303 (A1).