

مروری بر کاتالیست و افزودنی‌های کاتالیستی مؤثر در افزایش پروپیلن در فرایند FCC/ RFCC

سارا طریقی^{1*}، منصوره زارع‌زاده مهریزی²

¹استادیار شیمی معدنی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

²دکتری شیمی معدنی، محقق دورهٔ پسادکتری پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

دریافت: 95/9/3 پذیرش: 96/4/18

چکیده

فرایند شکست کاتالیستی یکی از مهم‌ترین فرآیندهای شکستن مولکول‌های نفتی در جهان است که مواد سنگین و کم‌ارزش نفتی را به مواد سبک‌تر و با ارزش‌تر تبدیل می‌کند. کاتالیست نقش بسیار مهمی در جهت‌دهی فرایند شکست کاتالیستی بستر سیال² (FCC) ایفا می‌کند و کاتالیست‌های FCC/RFCC یکی از مهم‌ترین و پیچیده‌ترین کاتالیست‌های صنایع پالایشگاهی هستند. این کاتالیست‌ها می‌توانند جهت و مسیر واکنش شکست را تعیین کنند. با توجه به رشد چشم‌گیر تقاضای جهانی پروپیلن، استفاده از افزودنی‌های کاتالیستی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به طوری که کاتالیست‌های تعادلی مورد استفاده در واحدهای FCC نیازمند افزودنی‌هایی هستند که بتوانند با گزینش‌پذیری بالا فرایند شکست را به سمت تولید یک محصول خاص جهت‌دهی کنند. در این مقاله مروری، تحقیقات انجام شده روی افزودنی‌های مؤثر در افزایش بازده تولید پروپیلن در فرایند شکست کاتالیستی گردآوری شده و ضمن معرفی افزودنی‌ها، عملکرد آنها در فرایند شکست نیز ارائه شده است.

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

مقدمه

شکست کاتالیستی یکی از مهم‌ترین واحدها و فرآیندهای تبدیل کاتالیستی در جهان محسوب می‌شود که مواد سنگین و کم‌ارزش نفتی را به مواد سبک‌تر و با ارزش‌تر تبدیل می‌کند [1-3]. هدف اصلی واحدهای FCC/RFCC تبدیل برش‌های نفتی کم ارزش با نقطه جوش بالا مانند نفت‌گاز³ و نفت‌کوره¹ به

* s.tarighi@ippi.ac.ir

² Fluid catalytic cracking

³ Gas oil

الفین‌ها و سوخت‌های بارزش‌تر مانند بنزین و سوخت‌های دیزلی است [4]. در این فرایند برش‌های سنگین در مجاورت کاتالیست به محصولات سبک و کک تبدیل می‌شوند که کک موجود بر سطح کاتالیست رسوب کرده و در قسمت احیا سوزانده می‌شود و بخشی از انرژی مورد نیاز فرایند را تأمین می‌کند. محصولات فرایند FCC شامل بنزین، سوخت‌های دیزلی و گازهای سبک مانند متان و هیدروژن و الفین‌های سبک است. الفین‌های تولید شده طی این فرایند شامل اتیلن، پروپیلن و بوتن‌ها هستند. با سنگین‌تر شدن نفت خام ورودی به پالایشگاه‌های کشور طی سال‌های اخیر، میزان تولید محصولات سنگین مانند نفت‌کوره نیز به طور طبیعی افزایش یافته و رهایی از این ترکیبات، جزء اولویت‌های صنایع پالایشگاهی و نفت کشور است. به دلیل وضع قوانین جدید محیط زیستی مبنی بر مجاز نبودن نیروگاه‌های کشور در استفاده از این برش‌های سنگین نفتی، تبدیل مؤثر این برش‌های سنگین جزء اولویت‌های پروژه‌های نفتی قرار گرفته است. تحقیقات انجام گرفته تاکنون نشان می‌دهد کاتالیست نقش بسیار تعیین کننده‌ای در جهت‌دهی فرآیند شکست کاتالیستی دارد و تغییر جزئی در خواص فیزیکی-شیمیایی کاتالیست می‌تواند واکنش را به سمت خاص جهت‌دهی کند [5]. فعال‌ترین و مناسب‌ترین کاتالیست برای فرایندهای شکست هیدروکربن‌ها، اسیدهای جامد پروتون‌دهنده مانند زئولیت‌ها هستند که از اجزای کلیدی و مهم کاتالیست‌های شکست صنایع نفت محسوب می‌شوند [6]. معرفی زئولیت در کاتالیست‌های تجاری FCC در اوایل دهه 60، یکی از برجسته‌ترین پیشرفت‌ها در زمینه شکست کاتالیستی بوده است. کاتالیست‌های زئولیتی به‌طور گسترده در سه دسته از واکنش‌های کاتالیستی شامل پالایش نفت، صنایع پتروشیمیایی و کنترل آلودگی‌ها استفاده شده است [7]. زئولیت به عنوان کاتالیست و یا پایه² فعال برای گستره وسیعی از واکنش‌ها شامل شکست آلکیلاسیون و ایزومریزاسیون هیدروکربن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [8-12]. با گذشت چندین دهه از استفاده زئولیت‌ها، این کاتالیست‌ها همچنان مناسب‌ترین گزینه برای پالایشگاه‌ها هستند. پیشرفت‌های صورت گرفته در تکنولوژی کاتالیست همچنان ادامه داشته و پالایشگاه‌ها را قادر می‌سازد تا تقاضای بازار را با حداقل سرمایه‌گذاری برآورده کنند. در مقایسه با کاتالیست‌های آلومینا-سیلیکای بی‌شکل، کاتالیست‌های زئولیتی دارای فعالیت و انتخاب‌پذیری بالاتری هستند. فعالیت و انتخاب‌پذیری بالاتر به معنای تولید محصولات مفیدتر، با ارزش‌تر و توان شکست بیشتر است [5].

زئولیت‌ها که الک‌های مولکولی³ نیز نامیده می‌شوند، شبکه‌ای مشخص و منظم با حفره‌های بسیار کوچک داشته که از چهاروجهی‌های سیلیکا و آلومینا تشکیل شده‌اند. زئولیت‌های خانواده فاجاسیت، جزء اصلی کاتالیست‌های مورد استفاده در صنایع پالایشگاهی و به ویژه فرایند FCC/RFCC هستند. این ترکیبات علاوه بر انتخاب‌پذیری مناسب دارای فعالیت کاتالیستی زیاد نیز هستند. با توجه به اینکه عملکرد کاتالیست تا حد زیادی بستگی به ماهیت و کیفیت زئولیت دارد، بنابراین شناسایی ساختار زئولیت، انواع، مکانیسم شکست و ویژگی‌های آن، برای انتخاب کاتالیست مناسب به منظور تولید محصولات مطلوب ضروری و لازم

¹ Fuel oil

² Supports

³ Molecular sieve

است. از آنجا که زئولیت‌های مورد استفاده در فرایند FCC دارای حفراتی با قطر تقریبی 8 آنگستروم هستند و مولکول‌های هیدروکربن نیز قطر حدود 10-8 آنگستروم دارند، ورود آسان کلیه مولکول‌های هیدروکربن به داخل حفرات زئولیت ممکن نخواهد بود. به این ترتیب، علاوه بر زئولیت، اجزای دیگری به ترکیب کاتالیست FCC افزوده شدند تا امکان شکست انواع مولکول‌های هیدروکربن فراهم شود. همچنین جهت هرچه بیشتر شدن میزان شکست، افزودنی‌هایی با حفرات بزرگ‌تر از زئولیت Y جهت تسهیل هرچه بیشتر ورود مولکول‌های هیدروکربن، به ترکیب کاتالیست‌های FCC اضافه شدند.

کاتالیست‌های فرایند FCC پودرهایی با متوسط اندازه ذرات 75 میکرون هستند. کاتالیست‌های امروزی واحد FCC از چهار جزء اصلی زئولیت، ماتریس، پرکننده¹ و اتصال‌دهنده² تشکیل شده‌اند. ماتریس‌های ابتدایی در این کاتالیست‌ها بی‌شکل³ بوده‌اند، در حالی که ماتریس‌های نسل جدید فعال و دارای ساختار بلوری هستند. آلومینا و سیلیکا-آلومینا اغلب به عنوان ماتریس در این کاتالیست‌ها استفاده می‌شوند. خاک رس⁴ جهت تعدیل فعالیت کاتالیست و به عنوان پرکننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. کائولین، $[Al_2(OH)_2Si_2O_5]$ ، متداول‌ترین خاک رس مورد استفاده در کاتالیست‌های FCC است. اتصال‌دهنده به عنوان چسب جهت نگه داشتن زئولیت، ماتریس و پرکننده در کنار هم عمل می‌کند. اهمیت اتصال‌دهنده در کاتالیست‌هایی که غلظت بالایی از زئولیت در آن‌ها به کار رفته است، پررنگ‌تر می‌شود. به طور کلی، پرکننده و اتصال‌دهنده جهت اصلاح خواص فیزیکی از جمله مقاومت در برابر ساییدگی به کار می‌روند [5]. از آنجا که محیط راکتور و احیاءکننده در فرایند FCC می‌تواند تغییرات اساسی در ترکیب شیمیایی و ساختاری زئولیت ایجاد کند، طراحی کاتالیست فرایند FCC باید به گونه‌ای باشد که زئولیت بتواند خواص کاتالیستی خود را تحت چنین شرایط سخت عملیاتی حفظ کند. چرا که در احیاءکننده، شرایط سخت حرارتی و رطوبتی⁵ و در راکتور نیز آلودگی‌های خوراک مانند نیکل، کلسیم، آهن، وانادیم و سدیم، ساختار کاتالیست و زئولیت را تخریب می‌کنند. حضور نیکل بازده تولید محصولات نامطلوبی چون هیدروژن را افزایش می‌دهد. وانادیم موجود در خوراک، ابتدا در مجاورت اکسیژن به اکسید وانادیم و سپس در مجاورت رطوبت ناشی از سوختن هیدروژن موجود در کک به وانادیک اسید تبدیل شده و به ساختار بلوری زئولیت حمله می‌کند. این امر تخلخل کاتالیست را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد. جهت مقابله با این پدیده دو تغییر عمده یکی در فرایند و دیگری در کاتالیست ایجاد شده است. فرایند FCC با دو مرحله‌ای کردن برج احیاء و جلوگیری از حضور رطوبت در مجاورت اکسید وانادیم اصلاح می‌گردد. شرایط فرایندی تأثیر قابل توجهی در عملکرد فرایند FCC خواهد داشت. گزارشی در سال 2013 به چاپ رسیده است که با بررسی شکست کاتالیستی برش‌های ته ماند نفتی در مقیاس پایلوت نشان داد شرایط واکنش، نسبت کاتالیست به خوراک و زمان اقامت تأثیر بسزایی در توزیع محصولات و تولید الفین‌های سبک دارند [13].

¹ Filler

² Binder

³ Amorphous

⁴ Clay

⁵ Hydrothermal

طوری که طی این گزارش با تغییر شرایط موفق به حداکثرسازی تولید پروپیلن تا 25/97% وزنی با خوراک ته ماند اتمسفری¹ شدند. اصلاح کاتالیست از تلقیح بستر زئولیتی با فلزات خاکی نادر انجام می‌گیرد تا از در هم ریختن شبکه بلوری زئولیت جلوگیری کند. علاوه بر این، می‌توان با استفاده از افزودنی‌های مختلف، واکنش را جهت دهی کرد. برای مثال با به‌کارگیری ترکیبات فلزی مانند آنتیموان می‌توان فلزات نامطلوب موجود در خوراک را به دام² انداخت.

روش‌های تجزیه‌ای متنوعی برای شناسایی خواص و ویژگی‌های زئولیت‌ها وجود دارد که اطلاعاتی نظیر نوع، قدرت، تعداد و توزیع مکان‌های اسیدی در زئولیت‌ها ارائه می‌دهد. همچنین آزمون‌هایی جهت تعیین مساحت سطح و توزیع اندازه حفرات، توزیع اندازه ذرات و مقاومت مکانیکی نیز برای این کاتالیست‌ها انجام می‌گیرد. شناسایی دقیق کاتالیست، جهت پیش‌بینی عملکرد آن طی فرایند RFCC/ FCC لازم و ضروری است.

به طور خلاصه، زئولیت در فعالیت و انتخاب‌پذیری کاتالیست و همچنین در کیفیت محصولات نقش اساسی دارد. کاتالیست مناسب، شکست هیدروکربن‌های نفتی را افزایش داده و همچنین مقاومت مناسبی در برابر حمله وانادیوم و نیتروژن دارد. ریز حفره‌ها³، میان حفره‌ها⁴ و درشت حفره‌ها⁵ در کاتالیست FCC هر یک عملکرد متفاوتی دارند. کاتالیستی که به طور عمده دارای ریزحفره‌های زئولیتی است، میزان تبدیل هیدروکربن‌ها به پروپیلن و بنزین را افزایش می‌دهد. حضور میان حفره‌ها و درشت حفره‌ها در کاتالیست منجر به شکستن مولکول‌های بزرگ خوراک سنگین به دیزل می‌گردد. [5].

کاتالیست‌های پایه فرایند RFCC/FCC

زئولیت‌های فاجاسیت

به طور کلی زئولیت پایه در فرایند RFCC/FCC، از زئولیت‌های خانواده فاجاسیت‌ها بوده که شامل زئولیت‌های نوع X و نوع Y است. ساختار بلوری زئولیت‌های X و Y مشابه است اما زئولیت X نسبت سیلیس به آلومینای پایین‌تر از Y دارد و همچنین پایداری حرارتی و رطوبتی زئولیت X نسبت به زئولیت Y کم‌تر است. زئولیت مورد استفاده در کاتالیست‌های اولیه فرایند FCC از نوع زئولیت X بوده، اما تقریباً کلیه کاتالیست‌های امروزی شامل زئولیت Y و افزودنی‌های کاتالیستی مناسب هستند. شبکه بلوری زئولیت Y آلومینیوم‌زدایی شده که با عنوان زئولیت USY⁶ شناخته می‌شوند و نیز زئولیت Y تلقیح شده با عناصر خاکی کم‌یاب که به صورت REY⁷ عنوان می‌شود در شکل 1 آورده شده است.

¹ Atmospheric residue

² Metal trap

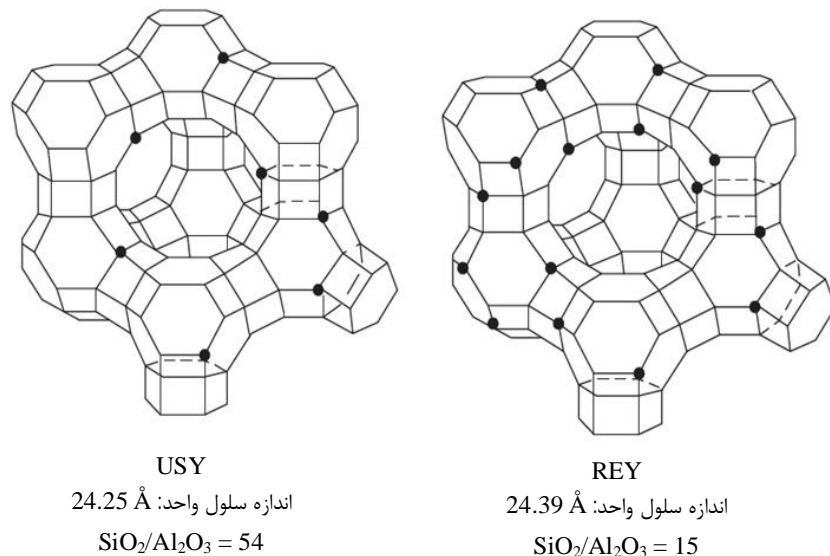
³ Microporous

⁴ Mesoporous

⁵ Macroporous

⁶ Ultrastable Y zeolite

⁷ Rare Earth Y zeolite

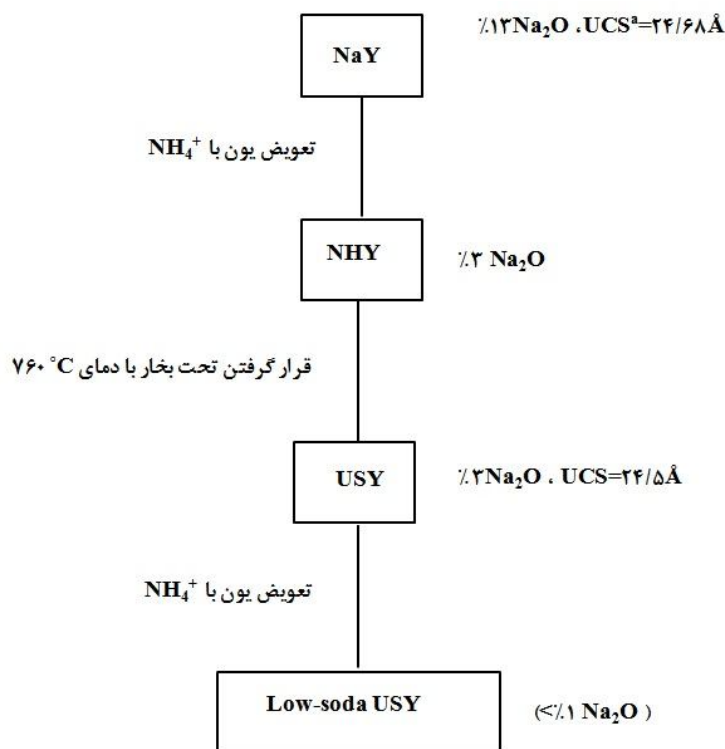


شکل 1. ساختار زئولیت‌های USY و REY [5]

جهت تهیه کاتالیست‌های اولیه FCC، زئولیت NaY برای تعویض یون در مجاورت با یون خاک‌های نادر قرار می‌گرفت. در این فرایند گونه‌های سریم یا لانتانیم با یون سدیم موجود در زئولیت تعویض می‌شدند. یون‌های سه ظرفیتی عناصر خاکی کمیاب به صورت پل بین دو یا سه مرکز اسیدی در شبکه زئولیت قرار می‌گیرند. پل شدن آن‌ها بین مراکز اسیدی، مانع از خروج مراکز اسیدی از شبکه شده و ساختار زئولیت را پایدار می‌کند. این یون‌ها فعالیت زئولیت را افزایش داده و در عین حال پایداری حرارتی و رطوبتی آن را بهبود می‌بخشند.

زئولیت USY

توجه به کاهش میزان سرب در بنزین در سال 1986، نیاز به تولید بنزین با عدد اکتان بالا را از فرایند FCC/RFCC پررنگ نمود. تولیدکنندگان کاتالیست با تغییر فرمولاسیون زئولیت‌ها در بهینه‌سازی عملکرد کاتالیست‌ها تلاش کردند. این عمل با خروج اتم‌های آلومینیوم از شبکه زئولیت صورت گرفت. خروج آلومینیوم، نسبت سیلیسیم به آلومینیوم را افزایش داده، سایز سلول واحد و همچنین میزان سدیم موجود در زئولیت را کاهش می‌دهد. این تغییرات منجر به افزایش عدد اکتان بنزین تولید شده طی فرایند FCC شد. زئولیت حاصل شده که دارای کمبود آلومینیوم در شبکه بلوری خود است، زئولیت فوق پایدار Y و به اختصار زئولیت USY شناخته شده و پایداری بیشتری نسبت به زئولیت Y متداول دارد. روش متداول تهیه این زئولیت، تکلیس همراه با بخار زئولیت HY در دمای تقریبی $700-820^\circ\text{C}$ می‌باشد. اسیدشویی، استخراج شیمیایی و تعویض شیمیایی از دیگر روش‌های آلومینیوم زدایی مرسوم طی سال‌های اخیر هستند [5]. مراحل کلی تهیه این زئولیت در شکل 2 ارائه شده است.



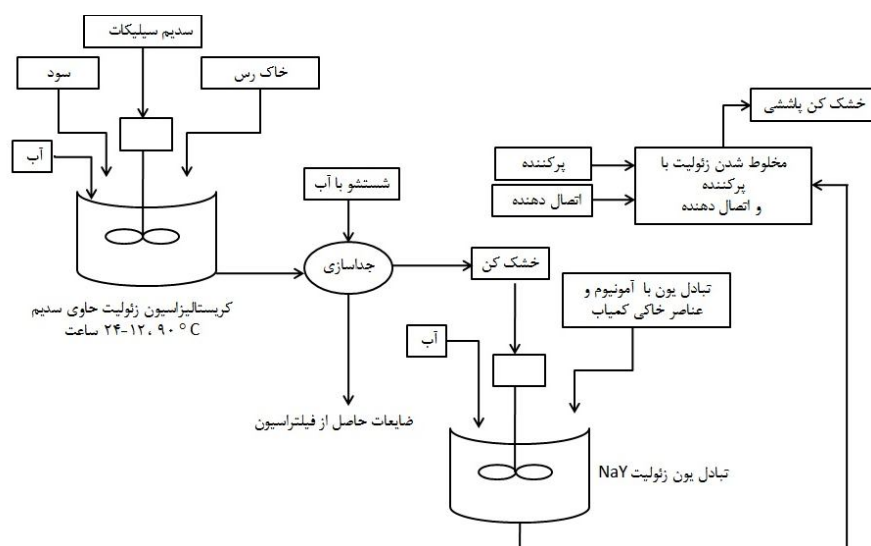
شکل 2. سنتز زئولیت USY [5]

کاتالیست صنعتی فرایند FCC

به طور کلی، سنتز کاتالیست FCC از زئولیت NaY آغاز می‌شود. زئولیت NaY از مخلوط سیلیکا، آلومینا و قلیا در دما و زمان مشخص تهیه می‌شود. منابع متداول سیلیس و آلومینا به ترتیب سدیم سیلیکات و سدیم آلومینات هستند. تبلور¹ زئولیت Y به مدت حدود 10 ساعت و در دمای 100 °C اتفاق می‌افتد. تهیه زئولیت با کیفیت مناسب نیاز به کنترل مناسب دما، زمان و pH محلول تبلور دارد. زئولیت سنتز شده پس از جداسازی و شستشو به دست می‌آید. زئولیت Y متداول حدود 13% وزنی Na₂O دارد. جهت افزایش فعالیت و همچنین پایداری حرارتی و رطوبتی این زئولیت، لازم است میزان سدیم موجود در آن کاهش یابد. به این منظور، NaY در محیطی شامل کاتیون‌های عناصر خاکی کمیاب و یا یون‌های هیدروژن تعویض یون می‌شود. محلول آمونیوم سولفات به طور عمده به عنوان منبع یون‌های هیدروژن جهت عمل تعویض یون به کار می‌رود. مراحل کلی سنتز کاتالیست FCC در شکل 3 نمایش داده شده است. ذرات بلوری زئولیت Y با مورفولوژی کروی و اندازه‌های میکرومتری پس از انجام مراحل تعویض یون با هیدروژن و عناصر خاکی کمیاب، وارد مرحله تهیه کاتالیست صنعتی FCC می‌شوند. جهت تهیه کاتالیست نهایی، اجزای مختلف کاتالیست شامل زئولیت، خاک رس، اتصال دهنده و پرکننده با هم مخلوط می‌شوند. در صورتی که گونه اتصال دهنده فعالیت کاتالیستی نداشته باشد، می‌توان یک جزء آلومینا که دارای خواص کاتالیستی باشد، به

¹ Crystallization

مخلوط کاتالیستی مورد نظر افزود. اجزای مخلوط شده به صورت دوغاب وارد خشک کن پاششی¹ می‌شوند. خشک کن پاششی با استفاده از ذره پاش² در حضور هوای داغ، با تبخیر مخلوط دوغاب، ذرات کروی در ابعاد میکرومتر³ تولید می‌کند. نوع خشک کن پاششی و شرایط خشک کردن، توزیع اندازه ذرات کاتالیست را تعیین می‌کند [5].



شکل 3. مراحل تولید کاتالیست FCC برگرفته از منبع [5]

افزودنی‌های کاتالیستی

همان‌گونه که پیش از این بیان شد، محدودیت در میزان تبدیل و عملکرد مناسب با استفاده از زئولیت‌های Y به تنهایی سبب شده است بسیاری از واحدهای صنعتی FCC در جهت بهبود عملکرد فرایند شکست کاتالیستی از افزودنی‌ها استفاده کنند. مهم‌ترین مزیت این افزودنی‌ها تغییر بازه تولید محصولات در واحد FCC است. طراحی درست و مناسب یک سیستم کاتالیست/افزودنی، به پالایشگاه‌ها این امکان را می‌دهد تا عملکرد واحد مربوطه را بهینه کرده و خروجی محصول واحد FCC را به سمت یک محصول خاص سوق دهند.

زئولیت‌ها

زئولیت ZSM-5

زئولیت ZSM-5 یک زئولیت شکل-انتخاب پذیر⁴ اختصاصی کمپانی Mobil است که آرایش حفره‌ای کاملاً متفاوت با زئولیت Y دارد. مقایسه آرایش حفره‌های این دو زئولیت در شکل 4 ارائه شده است. ویژگی شکل-

¹ Spray drier

² Atomizer

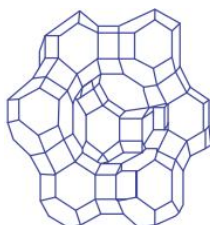
³ Microsphere

⁴ Shape-selective

انتخاب‌پذیری این زئولیت امکان شکست ترجیحی زنجیره‌های طولانی هیدروکربنی، پارافین‌های نرمال با عدد اکتان پایین و همچنین برخی از الفین‌ها در برش بنزینی را فراهم می‌کند.

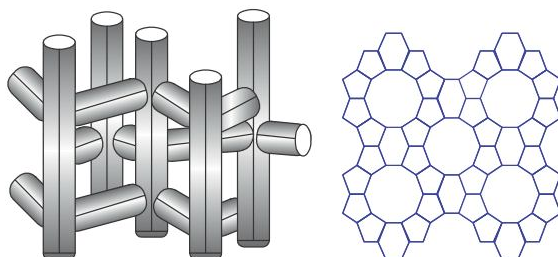
فاجاسیت-Y

قفس باز 7-8 Å



ZSM-5

کانال‌های باز 5/1-5/6 Å



نمای جانبی ساختار کانال

نمای بالای کانال‌ها

شکل 4. مقایسه آرایش حفره‌ها در زئولیت Y و زئولیت ZSM-5 [5]

با توجه به اهمیت روز افزون الفین‌های سبک به ویژه پروپیلن، شکست کاتالیستی انواع متنوعی از هیدروکربن‌ها تحت زئولیت‌های ZSM-5 اصلاح شده¹ به منظور افزایش تولید الفین‌های سبک بررسی شده است [14]. جالب توجه است که میزان تولید پروپیلن و نسبت تولید آن به سایر الفین‌ها، با نوع و قدرت مکان‌های اسیدی، توزیع این مکان‌های اسیدی و همچنین شرایط عملیاتی واکنش به خوبی قابل کنترل است. به‌کارگیری زئولیت ZSM-5 به عنوان افزودنی کاتالیستی به همراه کاتالیست‌های واحد FCC به عنوان یکی از مؤثرترین روش‌ها جهت بهبود بازده تولید الفین‌های سبک شناخته شده است [15-18]. به کارگیری HZSM-5، واکنش‌های انتقال هیدروژن را کاهش داده و مانع از انجام واکنش‌های دو-مولکولی می‌شود. به این ترتیب، میزان انجام واکنش‌های شکست در مقابل واکنش‌های انتقال هیدروژن افزایش می‌یابد که نتیجه آن افزایش بازده تولید الفین‌های سبک است. این امر از ساختار حفره سینوسی و شکل-انتخاب‌پذیر این زئولیت ناشی می‌شود [17, 19]. این زئولیت همچنین عدد اکتان بنزین تولید شده طی فرایند شکست را از

¹ Modified

طریق ایزومریزاسیون الفین‌های خطی با عدد اکتان پایین به الفین‌های شاخه‌دار با عدد اکتان بالا افزایش می‌دهد [20].

میزان تأثیرگذاری ZSM-5 بر خروجی واحدهای FCC به متغیرهای زیادی بستگی دارد. این افزودنی در واحدهای FCC با خوراک‌هایی با میزان پارافین بالا و عدد اکتان پایین مؤثر است. این در حالی است که در واحدهایی که خوراک‌های نفتنی استفاده می‌کنند، تأثیر کمی بر بهبود عدد اکتان بنزین خواهد داشت [5]. قابل توجه است که قدرت اسیدی ZSM-5 به میزان قابل توجهی روی انتخاب‌پذیری آن تأثیر می‌گذارد. به طوری که زئولیت با قدرت اسیدی بالا میزان شکست الفین‌های سنگین به بنزین را افزایش می‌دهد، در حالی که زئولیت با قدرت اسیدی پایین، ایزومریزاسیون الفین‌ها به ویژه الفین‌های چهار تا شش کربن را افزایش می‌دهد [17]. با افزودن زئولیت ZSM-5 به واحد FCC، واکنش شکست و ایزومریزاسیون الفین‌های بزرگ‌تر از C5 به طور مؤثری افزایش می‌یابد، بدین صورت که با شکستن الفین‌های بزرگ‌تر از C7 (C7+)، از هیدروژناسیون الفین‌ها ممانعت می‌شود. بنابراین بازده تولید ترکیبات کوچک‌تر از C5 افزایش یافته و تولید الفین‌ها و پارافین‌های بزرگ‌تر از C7 کاهش می‌یابد. نسبت بالای میزان تولید $C_3=C_4$ تحت افزودنی‌های ZSM-5 با فعالیت بالا مشاهده شده است [21].

تأثیر استفاده از زئولیت ZSM-5 با نسبت‌های سیلیسیم به آلومینیوم 50 و 300 به عنوان افزودنی در شکست کاتالیستی نفت کوره مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج تحقیق نشان داد، با افزودن هر دو نوع ZSM-5 میزان تولید الفین‌های سبک افزایش می‌یابد. جالب توجه است که دو نوع ZSM-5 به کار گرفته شده رفتار کاملاً متفاوتی نشان دادند. با به‌کارگیری افزودنی ZSM-5 با نسبت سیلیسیم به آلومینیوم معادل 50 مقدار تولید اتیلن به میزان قابل توجهی افزایش یافت. به طوری که، نسبت تولید پروپیلن به اتیلن معادل 1/27 و 1/02 به ترتیب برای نسبت‌های سیلیسیم به آلومینیوم 300 و 50 گزارش شده است. با یکسان بودن تقریبی میزان تولید پروپیلن در مجاورت دو زئولیت، ZSM-5 با نسبت سیلیسیم به آلومینیوم 50 الفین‌های سبک بیشتری تولید کرده است [22-23]. فنگ¹ و همکاران با استفاده از ZSM-5 تلقیح شده با فلوراید توانستند به حداکثر بازده تولید اتیلن و پروپیلن به میزان به ترتیب 36/4% و 20/2% در دمای 600 درجه سانتیگراد برسند. این نتایج به میزان 7/3% و 4/3% بالاتر از نتیجه به دست آمده با استفاده از زئولیت اصلاح نشده بوده است [24]. زئولیت مورد استفاده با نسبت Si/Al=46 بوده و تلقیح بستر ZSM-5 با فلوراید در مجاورت محلول آبی NH₄F انجام گرفته است. در مطالعه دیگری، هان² و همکاران شکست نفتای سنگین را جهت تولید الفین‌های سبک تحت زئولیت ZSM-5 با نسبت‌های سیلیسیم به آلومینیوم 20، 25، 40 و 75 انجام دادند. بیشترین بازده تولید اتیلن و پروپیلن معادل 48/5% وزنی بوده که با زئولیت دارای پایین‌ترین نسبت SiO₂/Al₂O₃ حاصل شد [25].

با به‌کارگیری ZSM-5 به عنوان افزودنی در واحدهای شکست کاتالیستی، رقابتی میان حجم بنزین تولید شده و بازده تولید گاز مایع (LPG)³ وجود خواهد داشت. به ازای هر واحد افزایش در عدد اکتان بنزین تولید

¹ Feng

² Han

³ Liquefied Petroleum Gas

شده، 1-1/5 درصد حجمی کاهش در بنزین و به دنبال آن افزایش در میزان LPG مشاهده خواهد شد. هرچند، این رفتار به کیفیت خوراک، پارامترهای عملیاتی و عدد اکتان پایه خوراک نیز بستگی دارد [5]. تحقیقات صورت گرفته نشان داد به منظور دستیابی به افزایش قابل توجهی در عدد اکتان بنزین تولید شده، لازم است غلظت افزودنی ZSM-5 بیشتر از 1% وزنی ترکیب کلی کاتالیست باشد. میزان بهینه برای این افزودنی در ترکیب کاتالیست که سبب افزایش قابل توجه عدد اکتان می‌شود، 25% وزنی گزارش شده است [26]. به طور خلاصه، زئولیت ZSM-5 در پالایشگاه‌ها امکان افزایش اکتان در محصول بنزین و الفین‌های سبک در فاز گاز را فراهم می‌کند. با به کارگیری بنزین دوباره فرمولبندی شده¹، این زئولیت می‌تواند به میزان قابل توجهی ایزو بوتیلن تولید کند که به عنوان خوراک در تولید اتر متیل بوتیل نوع سوم² (MTBE) استفاده می‌شود [5].

دگنان³ و همکارانش اثر ZSM-5 تلفیح شده با فسفر را به عنوان افزودنی در فرایند شکست کاتالیستی بررسی کردند. افزودن فسفر به این زئولیت از خروج آلومینیوم از شبکه زئولیت جلوگیری کرده و بنابراین منجر به پایداری شبکه بلوری زئولیت می‌شود. فسفر به عنوان نشانگر در افزودنی ZSM-5 به منظور ردیابی میزان ZSM-5 در کاتالیست‌های FCC استفاده می‌شود. در آغاز سال 1987، تولیدکننده‌های ZSM-5 افزودن فسفر به فرمولاسیون کاتالیست‌های خود را آغاز نمودند. نتایج بررسی‌ها نشان داد، افزودن فسفر تأثیر چشمگیری بر عملکرد ZSM-5 داشته و جهت دستیابی به میزان مشابه عدد اکتان و الفین‌های سبک، مقدار کمتری از افزودنی لازم بوده است. بهبود مشاهده شده در عملکرد این ترکیب افزودنی، از نظر صنعتی معادل کاهش قیمت و استفاده گسترده‌تر از افزودنی ZSM-5 است [15]. آرانندس⁴ و همکاران تأثیر استفاده از یک کاتالیست هیبرید، متشکل از مخلوط فیزیکی کاتالیست تجاری و کاتالیستی تهیه شده از خانواده HZSM-5 را روی شکست کاتالیستی مخلوطی از ته ماند سنگین نفتی و گازوئیل خالص⁵ (VGO) بررسی کردند. نتایج بررسی‌ها اهمیت زئولیت HZSM-5 را در توزیع محصولات نشان داد. در نتیجه، افزایش قابل ملاحظه‌ای در مقدار الفین‌ها در محصول LPG مشاهده می‌شود. مقدار الفین‌های C₅ و C₆ در بنزین افزایش یافته و شاخه‌دار شدن آن‌ها در مقایسه با کاتالیست اولیه افزایش می‌یابد. به همین ترتیب، میزان آروماتیک‌ها (به ویژه C₆ و C₈) کاهش می‌یابند. میزان نفتن‌ها یا نرمال پارافین‌ها بسته به میزان اسیدی زئولیت HZSM-5 افزایش می‌یابد [17]. اخیراً شکست کاتالیستی دیزل سبک تحت زئولیت ZSM-5 اصلاح نشده و همچنین زئولیت اصلاح شده با طلا (Au/ZSM-5) بررسی شد. زئولیت‌های مختلف تحت شرایط سنتزی متنوع تهیه شده و عملکرد آنها در فرایند مذکور مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد توزیع اندازه حفره‌ها و میزان مکان‌های اسیدی قوی و ضعیف در زئولیت، بستگی به شرایط سنتز و میزان بارگذاری طلا روی زئولیت دارد. به طوری که بارگذاری طلا منجر به افزایش بازده تولید پروپیلن شده و بیشترین میزان پروپیلن با میزان بارگذاری 0/17% وزنی به دست آمد [27].

¹ Reformulated gasoline

² Methyl tertiary butyl ether

³ Degnan

⁴ Arandes

⁵ Vacuum gas oil

طی تحقیقی در سال 2010، تأثیر اندازه ذرات زئولیت ZSM-5 روی بازده تولید پروپیلن در فرایند شکست کاتالیستی بررسی شد. دو نوع زئولیت ZSM-5، با اندازه ذرات کوچک و متداول، برای شکست کاتالیستی ته‌ماند سنگین نفتی به کار گرفته شدند. نتایج نشان داد که استفاده از زئولیت‌هایی با اندازه ذرات کوچک‌تر منجر به افزایش تولید پروپیلن می‌شود [28]. تأثیر تلقیح HZSM-5 با نسبت‌های Si/Al₂ با منگنز در شکست کاتالیستی VGO نیز مطالعه شده است. در این تحقیق، ابتدا زئولیت‌های HZSM-5 با نسبت Si/Al₂ متفاوت با منگنز اصلاح شده و به عنوان افزودنی کاتالیستی در شکست کاتالیستی VGO به کار گرفته شدند. بازده تولید الفین‌های سبک برای HZSM-5 با افزایش نسبت Si/Al₂ افزایش یافت. به طوری که مقادیر 18/1%، 25/4% و 27/4% وزنی به ترتیب برای نسبت‌های Si/Al₂ معادل 30، 80 و 280 گزارش شده است که بازده در مقایسه با کاتالیست پایه (15/4% وزنی) افزایش داشته است. بارگذاری Mn روی زئولیت با Si/Al₂ = 80 منجر به بازده بیشتر الفین‌های سبک (تا مقدار 29/2% وزنی) شده است [29]. گزارش به ثبت رسیده در سال 2014 نشان داد، توزیع محصولات در فرایند شکست 1-بوتن با استفاده از زئولیت ZSM-5، بستگی زیادی به قدرت اسیدی زئولیت دارد. همچنین، جهت افزایش انتخاب‌پذیری به تولید پروپیلن استفاده از زئولیت با مقادیر کم‌تری از مکان‌های اسیدی قوی لازم است [30].

اختراع ثبت شده توسط گروه تحقیقاتی آویسا¹ با سابقه طولانی در زمینه کاتالیست‌های FCC در سال 2015، به استفاده از زئولیت ZSM-5 اصلاح شده با فلزات مختلف به عنوان افزودنی کاتالیستی جهت افزایش بازده تولید پروپیلن با حداقل کاهش میزان تولید بنزین پرداخته است [31]. در اختراع مذکور، نقش مثبت به‌کارگیری فلزات روی افزودنی ZSM-5 در جهت افزایش بازده تولید پروپیلن در شکست کاتالیستی برش‌های سنگین نفتی گزارش شده است. نتایج نشان داد اصلاح افزودنی زئولیتی ZSM-5 با فلز منگنز، تأثیر شگرفی بر بازده تولید پروپیلن داشته و این مقدار از 7/1% وزنی برای کاتالیست پایه به حداکثر میزان 14/8% وزنی با زئولیت حاوی 2% وزنی منگنز افزایش نشان داده است.

تیموری² و همکاران نیز آهن را جهت اصلاح کاتالیست در شکست کاتالیستی نفتا به‌کار گرفتند و نقش آهن، فسفر و نسبت Si/Al را در عملکرد کاتالیستی HZSM-5 بررسی کردند [32]. نتایج نشان داد افزودن فسفر به کاتالیست و همچنین افزایش نسبت Si/Al خواص اکسایش-کاهش³ کاتالیست را بهبود بخشیده و منجر به افزایش سرعت انتقال الکترون و به دنبال آن افزایش بازده تولید پروپیلن خواهد شد.

در اختراع به شماره US20110039688، با استفاده از کاتالیست ZSM-5 اصلاح شده، شکست کاتالیستی نفتا به الفین‌های سبک تحت شرایط دما و رطوبت بالا گزارش شده است [33]. زئولیت ZSM-5 در اختراع نامبرده به وسیله MnO₂ و P₂O₅ اصلاح شده است. بیشترین بازده پروپیلن با استفاده از کاتالیست حاوی 2/6% وزنی MnO₂ و 2/9% وزنی P₂O₅ مشاهده شده است. در اختراع به شماره US20130023710 با تلقیح فسفر روی افزودنی ZSM-5 در محدوده pH بین 7-9 و با استفاده از اتصال‌دهنده غنی از سیلیکا، افزودنی

¹ Awayssa

² Sendesi

³ Redox

کاتالیستی تهیه شد که پایداری بسیار خوبی تحت شرایط سخت رطوبتی داشته و بازده تولید الفین‌های سبک، به ویژه پروپیلن را افزایش داده است [34].

تأثیر نحوه اصلاح H-ZSM-5 به روش اصلاح سطحی یا سنتز هسته-پوسته بر شکست کاتالیستی 1- بوتن به پروپیلن نیز بررسی شده است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد بازده تولید پروپیلن در کامپوزیت تهیه شده به روش هسته-پوسته در مقایسه با نمونه اصلاح سطحی شده بیشتر است. نسبت پروپیلن به اتیلن برای نمونه اصلاح سطحی شده حدود 1/7 گزارش شده در حالیکه این مقدار برای کامپوزیت تهیه شده به روش هسته-پوسته حدود 3 است. انتخاب پذیری بیشتر به الفین‌های سبک با استفاده از کامپوزیت هسته-پوسته ناشی از مکان‌های اسیدی ضعیف‌تر و کنترل مؤثرتر مکان‌های اسیدی خارجی است که واکنش‌های انتقال هیدروژن را کاهش داده و از تشکیل آلکان‌ها و آروماتیک‌ها جلوگیری می‌کنند [35].

در تحقیق دیگری، تأثیر HZSM-5 اصلاح شده با نقره به روش تبادل یونی روی شکست کاتالیستی 1- بوتن به پروپیلن مطالعه شده است. نتایج نشان می‌دهد فعالیت کاتالیست HZSM-5 با مدت زمان بخاردهی به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد در حالی که نمونه اصلاح شده با نقره در مدت 24-48 بخاردهی فعالیت پایداری داشته و میزان فعالیت آن با میزان نقره افزایش می‌یابد [36].

طی تحقیقی که اخیراً و در سال 2017 به چاپ رسیده است، زئولیت ZSM-5 با روشی نوین سنتز شده و سپس با استفاده از فسفر تلقیح شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد، تلقیح فسفر منجر به آلومینیوم زدایی از زئولیت شده و مکان‌های اسیدی قوی را کاهش داده، در حالی که تغییری در مکان‌های اسیدی ضعیف ایجاد نمی‌کند. آن‌ها نشان دادند تلقیح میزان مناسب و بهینه از فسفر منجر به افزایش انتخاب‌پذیری به تولید پروپیلن شده است. به این صورت که بازده تولید پروپیلن از 30% برای زئولیت تلقیح نشده به 40% وزنی برای زئولیت حاوی فسفر افزایش نشان داده است [37]. تبدیل 1-بوتن تحت زئولیت‌های ZSM-5 با نسبت‌های متفاوت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ جهت افزایش تولید پروپیلن مورد مطالعه قرار گرفت [38]. بررسی مکان‌های اسیدی در انواع زئولیت‌ها نشان داد کاهش قدرت اسیدی با محدود کردن واکنش‌های انتقال هیدروژن و همچنین واکنش‌های آروماتیک شدن عامل اصلی در افزایش تولید پروپیلن در تبدیل 1-بوتن در دمای 500°C است.

سایر زئولیت‌ها

موردنیت یک کاتالیست جامد اسیدی است که در صنعت از اهمیت بالایی برخوردار است. این زئولیت به طور گسترده در فرایندهای شکست، آلکیلاسیون، هیدروایزومریزاسیون و شکست هیدروژنی به کار می‌رود. قدرت مکان‌های اسیدی در این زئولیت بالا بوده و این ویژگی علت اصلی به‌کارگیری گسترده این زئولیت است. موردنیت، زئولیتی با حفره‌های بزرگ و یک بعدی¹ است که نسبت به حفره‌های دو و سه بعدی با مشکل محدودیت نفوذ و توزیع مولکول‌ها در بین حفره‌ها طی واکنش مواجه است. همچنین، غیرفعال شدن کاتالیست در نتیجه اشغال حفره‌های یک بعدی به آسانی اتفاق می‌افتد. یک راه غلبه بر این مشکل،

¹ One-dimensional

به کارگیری تکنیک‌های آلومینیوم‌زدایی است که طی آن میان حفره‌های¹ درون ساختاری ایجاد می‌شود. راه دیگر جهت غلبه بر این مشکل، سنتز این زئولیت در ابعاد نانو است که مساحت سطح خارجی زئولیت را افزایش می‌دهد [39]. به کارگیری این زئولیت به عنوان افزودنی در فرایند شکست کاتالیستی نفت‌کوره پالایشگاه تهران، افزایش قابل توجهی در تولید پروپیلن نشان داد [22]. در میان افزودنی‌های به کار گرفته شده در این مطالعه که شامل ZSM-5، MCM-41 و موردنیت بودند، با افزودن موردنیت به کاتالیست تعادلی FCC، ضمن افزایش بازده تولید پروپیلن، بیشترین نسبت تولید پروپیلن به اتیلن نیز حاصل شد. زئولیت MCM-22 نیز دیگر زئولیتی است که به عنوان افزودنی در فرایند شکست کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته است. این نوع زئولیت، فعالیت پایینی در شکست مولکول‌های بزرگ موجود در خوراک VGO دارد. در مقایسه با ZSM-5، استفاده از آن به عنوان افزودنی به همراه زئولیت USY نشان می‌دهد که در حضور این زئولیت محصول فاز گازی و همچنین گازهای خشک کم‌تری تولید می‌شود. از طرف دیگر، نسبت تولید پروپیلن به پروپان و بوتن به بوتان با به کارگیری زئولیت MCM-22 افزایش یافت. مقایسه این دو نوع افزودنی نشان می‌دهد که ZSM-5 فعالیت بالاتری نسبت به MCM-22 دارد و در مقادیر کم حدود 3% وزنی، اثر زیادی روی فرایند شکست خواهد داشت، در حالی که MCM-22 به مقدار بیشتری (در محدوده 13% وزنی) لازم است تا بتواند در فرایند شکست مؤثر واقع شود. زئولیت MCM-22 پایداری بالاتری در برابر بخار نسبت به زئولیت ZSM-5 دارد [40].

جرمی² و همکاران سیستم افزودنی کاتالیستی دوجزئی ZSM-5/MCM-41 را که شامل ریزحفره³ و میان حفره می‌باشد، سنتز نموده و از این کامپوزیت به عنوان افزودنی کاتالیستی در فرایند شکست کاتالیستی استفاده نمودند. شکست کاتالیستی خوراک VGO در حضور این افزودنی دو جزئی منجر به افزایش بازده تولید پروپیلن تا حدود 12/2% وزنی شده است که در حضور ZSM-5 به تنهایی این بازده حدود 8/6% وزنی گزارش شده است. این افزایش در بازده تولید پروپیلن با استفاده از این کامپوزیت مربوط به حضور میان حفره‌های موجود در این ترکیب کاتالیستی است که واکنش‌های ثانویه و انتقال هیدروژن را متوقف کرده و با انتقال آسان‌تر مولکول‌های هیدروکربن، دسترسی مکان‌های فعال کاتالیست را تسهیل می‌کند. کیفیت بنزین نیز با استفاده از این افزودنی بهبود یافته است [41].

زئولیت بتا از دیگر افزودنی‌های مورد استفاده در فرایندهای شکست کاتالیستی است. این نوع زئولیت دارای ساختاری با حفرات بزرگ و سه جهتی و دارای نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در محدوده 5 تا 100 است که اولین بار در سال 1967 سنتز شد. زئولیت بتا بیش از یک نوع کانال دارد و این کانال‌ها نیز دارای اندازه‌های متنوعی هستند. مقایسه خواص کاتالیستی زئولیت بتا و زئولیت Y در فرایند شکست کاتالیستی n-هپتان و گازوئیل نشان می‌دهد که زئولیت بتا فعالیت کم‌تری در فرایند شکست داشته و کک بیشتر و بنزین کم‌تری نسبت به زئولیت Y تولید می‌کند [42-43].

¹ Mesoporous

² Jermy

³ Microporous

کورما¹ و همکارانش، تنوع ساختار و توپولوژی حفرات را در افزودنی‌های زئولیتی مختلف روی فرایند شکست مطالعه نموده‌اند. این زئولیت‌ها که چند نمونه از آن‌ها زئولیت بتا با حفره بزرگ سه جهتی، موردنیت با حفره یک جهتی و ZSM-5 با حفره دوجتهی بوده‌اند، به عنوان کاتالیست در فرایند شکست مولکول‌های مدل در محدوده هیدروکربنی مولکول‌های بنزین به کار گرفته شده‌اند. آن‌ها با استفاده از ثابت سرعت، واپاشی و پارامترهای انتخاب‌پذیری مانند نسبت الفین/پارافین رفتار هر یک از ساختارهای زئولیتی را به عنوان افزودنی‌های FCC مورد بحث و بررسی قرار داده‌اند [44]. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد، برای تولید حداکثر میزان پروپیلن حفره‌های سه جهتی با حلقه‌های 9 و 10 اتمی و جهت تولید حداکثر میزان الفین‌های LPG، زئولیت‌های سه جهتی با حلقه‌های 10 و 11 اتمی مناسب است. همچنین آن‌ها گزارش کردند، زئولیت‌های با حلقه‌های 11 و 12 اتمی، به طور کلی برای تولید محصولات شاخه دار مناسب است.

یکی دیگر از افزودنی‌های مورد استفاده در شکست کاتالیستی، زئولیت ITQ-7² است. این نوع زئولیت دارای کانال‌هایی در سه جهت و حفراتی با ابعاد 6/1 تا 6/3 آنگستروم است. در مقایسه با زئولیت بتا، این نوع زئولیت شکست بتا را افزایش داده و واکنش‌های انتقال هیدروژن را کاهش می‌دهد. با استفاده از این نوع افزودنی در شکست کاتالیستی نفت‌گاز بازده تولید بنزین نسبت به زئولیت بتا افزایش یافته و میزان ترکیبات آروماتیک موجود در بنزین نیز کاهش یافته است [45].

الکساندر³ و همکارانش فرایند شکست را با استفاده از افزودنی دوتایی ZSM-5 همراه با زئولیت بتا یا زئولیت موردنیت مورد بررسی قرار داده‌اند. همچنین با توجه به نقش فسفر در پایداری اتم‌های آلومینیوم در ساختار زئولیت، زئولیت‌های موردنیت و بتا قبل و بعد از عمل‌آوری⁴ با فسفر جهت فرایند شکست گازوئیل مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد عمل‌آوری با فسفر منجر به افزایش چشمگیری در بازده تولید محصولات سبک‌تر به ویژه پروپیلن می‌شود. [46]. در تحقیقات انجام شده توسط گروه سیدیکوئی⁵، اهمیت قدرت اسیدی و حضور میان حفره‌ها در عملکرد زئولیت‌های ZSM-5، Meso-ZSM-5، TNU-9 و SSZ-33 به عنوان افزودنی کاتالیستی برای افزایش بازده پروپیلن نشان داده شد. بازده تولید پروپیلن از 5% وزنی برای کاتالیست تعادلی E-Cat (کاتالیست پایه) به 6% وزنی تحت زئولیت SSZ-33 و 9% وزنی تحت زئولیت‌های ZSM-5 و TNU-9 افزایش یافت. با به‌کارگیری زئولیت Meso-ZSM-5 که میان حفره با دسترسی بسیار بالا دارد، بازده تولید پروپیلن بیش از دو برابر افزایش یافته است. نتیجه تحقیقات آن‌ها نشان داد، قدرت اسیدی زئولیت و انتقال جرم بالا، فاکتورهای اساسی جهت افزایش پروپیلن و سایر الفین‌های سبک هستند [47].

زئولیت‌های مختلف با ساختارهای حفره ای متفاوت به منظور افزایش پروپیلن در شکست کاتالیستی VGO جهت اصلاح کاتالیست تعادلی واحد FCC (E-Cat) مورد بررسی قرار گرفتند. زئولیت‌های مورد استفاده

¹ Corma

² Instituto de Tecnología Química number 7

³ Alexandre

⁴ Treatment

⁵ Siddiqui

شامل SSZ-74، SSZ-33، MCM-22، MCM-36، ZSM-5، TNU-9، IM-5 و فریریت¹ بوده اند. نتایج نشان داد به کارگیری افزودنی زئولیت منجر به افزایش بازده تولید الفین‌های سبک در مقابل کاهش تولید بنزین شده است. بیشترین بازده تولید پروپیلن معادل 11% وزنی در مجاورت زئولیت‌های فریریت و MCM-36 حاصل شد که این میزان در مقایسه با کاتالیست E-Cat (7% وزنی) قابل توجه است. میزان تولید الفین‌ها از 16/1% برای کاتالیست تعادلی به 21/3% در حضور زئولیت SSZ-74 افزایش یافته است. بنابر نتایج به دست آمده در این تحقیق، زئولیت‌هایی که توانایی کم‌تری برای انجام واکنش‌های دو مولکولی دارند، انتخاب‌پذیری بیشتری به الفین‌های سبک از خود نشان می‌دهند [48]. در سال 2014 گزارشی از شکست کاتالیستی 1- بوتن تحت زئولیت ITQ-13 به چاپ رسیده است. نتایج نشان می‌دهد در فرایند شکست 1- بوتن با افزایش میزان بارگذاری فسفر، مکان‌های اسیدی قوی کاهش یافته و انتخاب‌پذیری کاتالیست به پروپیلن افزایش می‌یابد. کاتالیست ITQ-13 با 1/0% وزنی فسفر، بازده تولید پروپیلن معادل 41/6% داشته که به میزان 5/1% بیشتر از کاتالیست فاقد فسفر بوده است [49].

ترکیبات مزومتخلخل

به طور کلی مواد متخلخل شامل چند گروه هستند. بر اساس سیستم نشانه‌گذاری IUPAC مواد متخلخل به سه دسته ریزحفره، میان‌حفره و درشت‌حفره² طبقه‌بندی می‌شوند. ریزحفره‌ها دارای حفره‌هایی با قطر کوچک‌تر از 2 نانومتر، میان‌حفره‌ها، حفره‌هایی با قطر بین 2 تا 50 نانومتر و درشت‌حفره‌ها قطر حفره‌های بزرگ‌تر از 50 نانومتر دارند. کاتالیست FCC/RFCC دارای هر سه نوع حفره و تخلخل است که بخش ریزحفره مربوط به زئولیت است، در حالی که میان‌حفره‌ها و درشت‌حفره‌ها ناشی از ماتریس و پایه فعال است. ریزحفره‌ها نقش شکستن هیدروکربن‌ها به بنزین و پروپیلن را بر عهده داشته و میان‌حفره‌ها و درشت‌حفره‌ها شکستن مولکول‌های بزرگ خوراک سنگین به دیزل را موجب می‌شوند.

ترکیبات میان‌حفره به طور معمول شامل انواعی از سیلیکا و آلومینا هستند که دارای حفراتی با اندازه‌های یکسان و مشابه می‌باشند. تهیه و سنتز ترکیبات مزومتخلخل سیلیکاتی در دهه 70 ثبت پتنت شده و در دهه 90 به وسیله محققین ژاپنی سنتز شد. پس از آن در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شرکت موبیل³ تهیه شده و مواد بلوری موبیل نام‌گذاری شدند. تحقیقات و پژوهش‌ها در این عرصه ادامه یافت و کاربردهای گسترده‌ای برای این دسته از مواد شناخته شده است. از جمله این کاربردها می‌توان به کاتالیست، بستر کاتالیست، جاذب، تعویض یون و کروماتوگرافی اشاره نمود. همان‌گونه که در بخش‌های قبلی نیز بیان شد، جهت غلبه بر محدودیت اندازه حفره کوچک زئولیت‌ها و رفع مشکل عدم نفوذ آسان درشت مولکول‌های هیدروکربنی در فرایندهای شکست، ترکیبات میان‌حفره بلوری با اندازه حفره‌های منظم و یکنواخت، بسیار مفید واقع شده‌اند. این ویژگی در فرایند شکست کاتالیستی بسیار مطلوب واقع شده و نتایج رضایت‌بخشی به دست داده

¹ Ferrierite

² Macroporous

³ Mobil Corporation

است. در ادامه دو نوع ترکیب مزومتخلخل که به عنوان افزودنی کاتالیستی در فرایندهای شکست به کار گرفته شده اند بررسی و مرور شده اند.

افزودنی مزومتخلخل MCM-41

ترکیب MCM-41 یک ترکیب مزومتخلخل از خانواده جامدات سیلیکاتی است که به عنوان کاتالیست یا بستر کاتالیست به کار گرفته می شود. خواص کاتالیستی MCM-41 به طور گسترده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. این ترکیب از آرایش منظم میان حفره های استوانه ای شکل تشکیل شده که سیستم حفره ای یک بعدی را تشکیل می دهند. از مشخصه های بارز این ترکیب، قطر حفره قابل تنظیم، توزیع اندازه حفره مشخص، مساحت سطح و حجم حفره بسیار بالا است. حفره های این ترکیب از حفره های زئولیت ها بزرگ تر بوده و به راحتی قابل تنظیم هستند. اندازه حفره های MCM-41 در محدوده 6/5-2 نانومتر است. استفاده از MCM-41 به عنوان افزودنی کاتالیستی در فرایند شکست کاتالیستی نفت کوره سبک و سنگین پالایشگاه تهران افزایش قابل توجهی در بازده تولید پروپیلن نشان داده است [22-23].

افزودنی مزومتخلخل SBA-15

زائو¹ و همکارانش مواد بسیار منظم مزو متخلخل سیلیسی را با نام SBA² در محیط اسیدی با حفره های مرتبط و متقارن سنتز کردند. SBA-15 دارای مساحت سطح بالایی بیش از 700 m²/g، قطر حفره بزرگ تا حدود 30 نانومتر و ضخامت دیوار زیاد است [50]. ترکیب نانومتخلخل SBA-15 با استفاده از پیش ماده سیلیسی و کopolymer آلی به عنوان قالب سنتز می شود. دیواره های ضخیم تر این ترکیب در مقایسه با MCM-41 منجر به پایداری بیشتر آن می گردد. ترکیب SBA-15 آلومینیوم دار نیز از روش سنتز مستقیم تهیه می - گردد. از این ترکیب برای شکست کیومن³ در رآکتور بستر ثابت استفاده شده است [51]. نتایج نشان داد میزان فعالیت کاتالیست به نسبت SiO₂/Al₂O₃ بستگی دارد. همچنین، فعالیت کاتالیستی AISBA-15 نسبت به AIMCM-41 در فرایند شکست بسیار بیشتر گزارش شده است.

کامپوزیت دوجزئی متشکل از Al-SBA-15 و زئولیت Y توسط ژانگ⁴ و همکاران تهیه شده و جهت شکست هیدروکربن هایی چون کیومن و 1، 3، 5 تری ایزوپروپیل بنزن و همچنین نفت سنگین مورد استفاده قرار گرفته است [52]. این کامپوزیت فعالیت بالایی در فرایند شکست دارد. این فعالیت بالا ناشی از حضور میان-حفره های SBA-15 بوده که دسترسی به مکان های فعال اسیدی کاتالیست را برای ورود مولکول های خوراک آسان می سازد. کامپوزیت Al-SBA-15 و زئولیت Y به دلیل حفرات بزرگ تر و مکان های فعال اسیدی قوی، می تواند در شکست مولکول های هیدروکربنی بزرگ نیز فعالیت بالایی داشته باشد. بازده تولید دیزل و

¹ Zhao

² Santa Barbara Amorphous

³ Cumene

⁴ Zhang

کیفیت محصولات ناشی از شکست نفت سنگین نیز با این کامپوزیت در مقایسه با زئولیت Y به تنهایی بیشتر و بهتر گزارش شده است.

جمع بندی و نتیجه گیری

شکست کاتالیستی یکی از مهم ترین واحدها و فرایندهای تبدیل کاتالیستی در جهان محسوب می شود که مواد سنگین و کم ارزش نفتی را به مواد سبک تر و با ارزش تر تبدیل می کند. هدف اصلی واحدهای FCC/RFCC تبدیل برش های نفتی کم ارزش با نقطه جوش بالا مانند نفت گاز و نفت کوره به الفین ها و سوخت های با ارزش تر مانند بنزین و سوخت های دیزلی است. با سنگین تر شدن نفت خام ورودی به پالایشگاه های کشورمان طی سال های اخیر، میزان تولید محصولات سنگین مانند نفت کوره نیز به طور طبیعی افزایش یافته و رهایی از این ترکیبات، جزء اولویتهای صنایع پالایشگاهی و نفت کشور است. بنابراین لازم است این مواد طی فرایند شکست به محصولات با ارزش و مورد نیاز کشور تبدیل شوند. کاتالیست نقش بسیار تعیین کننده ای در جهت دهی فرآیند شکست کاتالیستی دارد و تغییر جزئی در خواص فیزیکی-شیمیایی کاتالیست می تواند واکنش را به سمت خاص جهت دهی کند. فعال ترین و مناسب ترین کاتالیست برای فرایندهای شکست هیدروکربن ها، اسیدهای جامد پروتون دهنده مانند زئولیت ها هستند که از اجزای کلیدی و مهم کاتالیست های شکست صنایع نفت محسوب می شوند. زئولیت در فعالیت و انتخاب پذیری کاتالیست و همچنین در کیفیت محصولات نقش اساسی دارد. محدودیت در میزان تبدیل و عملکرد مناسب با استفاده از زئولیت های Y به تنهایی سبب شده است بسیاری از واحدهای صنعتی FCC در جهت بهبود عملکرد فرایند شکست کاتالیستی از افزودنی ها استفاده کنند تا بتوانند مسیر شکست را به سمت محصول مورد نظر با گزینش پذیری بالا هدایت کنند. با توجه به رشد چشمگیر تقاضای جهانی پروپیلن، استفاده از افزودنی های کاتالیستی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ریز حفره ها، میان حفره ها و درشت حفره ها در کاتالیست FCC هر یک عملکرد متفاوتی دارند. کاتالیستی که به طور عمده دارای ریز حفره های زئولیتی است، میزان تبدیل هیدروکربن ها به پروپیلن و بنزین را افزایش می دهد. حضور میان حفره ها و درشت حفره ها در کاتالیست منجر به شکستن مولکول های بزرگ خوراک سنگین به دیزل می گردد. با توجه به تنوع محصولات فرایندهای شکست کاتالیستی شامل متان، هیدروژن، الفین های سبک، بنزین و سوخت های دیزلی، واحدهای FCC/RFCC در تلاش اند با استفاده از این افزودنی های کاتالیستی بتوانند فرایند را به سمت تولید یک محصول خاص هدایت کنند. انواع افزودنی های سیلیکاتی و آلومینا-سیلیکاتی از جمله زئولیت های ZSM-5، موردنیت، MCM-22، بتا، کامپوزیت ZSM-5/MCM-41، ITQ-7، و ترکیبات مزومتلخلخل چون SBA-15 و MCM-41 در فرایندهای شکست کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته اند. در میان افزودنی های به کار گرفته شده، زئولیت ZSM-5 به عنوان یکی از مؤثرترین افزودنی ها در جهت افزایش بازده تولید الفین های سبک به ویژه پروپیلن شناخته شده است. نسبت Si/Al در عملکرد این زئولیت تأثیر چشمگیری دارد. زئولیت موردنیت و ترکیب MCM-41 نیز منجر به افزایش تولید پروپیلن در فرایند شکست شده و زئولیت موردنیت نسبت بالای تولید پروپیلن به اتیلن را موجب می شود. زئولیت

MCM-22 به عنوان افزودنی در کنار USY منجر به کاهش تولید محصولات گازی شده و میزان تولید بنزین و دیزل را افزایش می‌دهد. با استفاده از ITQ-7 به عنوان افزودنی در فرایند شکست کاتالیستی، بازده تولید بنزین در مقایسه با زئولیت بتا افزایش یافته و میزان ترکیبات آروماتیک موجود در بنزین نیز کاهش می‌یابد. به این ترتیب، افزودنی‌های مختلف به دلیل تفاوت در نوع حفرات، اندازه حفرات و ترکیب شیمیایی، عملکرد متفاوتی داشته و واکنش شکست را به گونه‌ای متفاوت هدایت و جهت‌دهی می‌کنند.

منابع

- [1] Hosseinpour N, Mortazavi Y, Bazyari A, Khodadadi A A (2009) Synergetic effects of Y-zeolite and amorphous silica-alumina as main FCC catalyst components on triisopropylbenzene cracking and coke formation. *Fuel Processing Technology*, 90: 171-179
- [2] He M-Y (2002) The development of catalytic cracking catalysts: acidic property related catalytic performance. *Catalysis Today*, 73: 49-55
- [3] P.B. Venuto E T H (1979) *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*. Marcel Dekker, New York
- [4] Abul-Hamayel M A (2002) Effect of Feedstocks on High-Severity Fluid Catalytic Cracking. *Chemical Engineering & Technology*, 25: 65-70
- [5] Sadeghbeigi R (2012) *Fluid catalytic cracking handbook; An expert Guide to practical operation, design, and optimization of FCC units*. Elsevier,
- [6] Jentoft F C, Gates B C (1997) Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: evidence from reactions of small probe molecules. *Topics in Catalysis*, 4: 1-13
- [7] Marcilly C (2001) *Oil Gas Sci. Technol.Rev. IFP*, 56: 499-514
- [8] Bellussi G, Pollesel P, *Industrial applications of zeolite catalysis: production and uses of light olefins*, Elsevier, 1201-1212, 2005.
- [9] Degnan Jr T F (2003) The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries. *Journal of Catalysis*, 216: 32-46
- [10] Marcilly C R (2000) Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes. *Topics in Catalysis*, 13: 357-366
- [11] Creighton E J, Downing R S (1998) Shape-selective hydrogenation and hydrogen transfer reactions over zeolite catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 134: 47-61
- [12] M.S. Rigutto, R. van Veen, L. Huve, in: J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, Schueth F (2007) *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier,
- [13] Zhu X, Jiang S, Li C, Chen X, Yang C (2013) Residue Catalytic Cracking Process for Maximum Ethylene and Propylene Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 14366-14375
- [14] T.F. Gegnan, G. K. Chitnis, Schipper P H (2000) History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. *Microporous and mesoporous materials* 35-36 245-252
- [15] Degnan T F, Chitnis G K, Schipper P H (2000) History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36: 245-252



- [16] Harding R H, Peters A W, Nee J R D (2001) New developments in FCC catalyst technology. *Applied Catalysis A: General*, 221: 389-396
- [17] Arandes J M, Torre I, Azkoiti M J, Ereña J, Olazar M, Bilbao J (2009) HZSM-5 Zeolite As Catalyst Additive for Residue Cracking under FCC Conditions. *Energy & Fuels*, 23: 4215-4223
- [18] Lappas A A, Triantafillidis C S, Tsagrasouli Z A, Tsiatouras V A, Vasalos I A, Evmiridis N P (2002) Development of new ZSM-5 catalyst-additives in the fluid catalytic cracking process for the maximization of gaseous alkenes yield. Elsevier,
- [19] Torre I, Arandes J M, Azkoiti M J, Olazar M, Bilbao J (2007) Cracking of Coker Naphtha with Gas-Oil. Effect of HZSM-5 Zeolite Addition to the Catalyst. *Energy & Fuels*, 21: 11-18
- [20] Adewuyi Y G (1997) Compositional changes in FCC gasoline products resulting from high-level additions of ZSM-5 zeolite to RE-USY catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 163: 15-29
- [21] Lunsford J H (2000) Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catalysis Today*, 63: 165-174
- [22] Ali Afshar Ebrahimi, Tarighi S (2015) Olefin production from catalytic cracking of light fuel oil over different additives. *Iranian Journal of Catalysis*, 5: 207-212
- [23] Ali Afshar Ebrahimi, Tarighi S (2015) The influence of temperature and catalyst additives on catalytic cracking of a heavy fuel oil. *Petroleum science and technology*, 33: 415-421
- [24] Feng X, Jiang G, Zhao Z, Wang L, Li X, Duan A, Liu J, Xu C, Gao J (2010) Highly Effective F-Modified HZSM-5 Catalysts for the Cracking of Naphtha To Produce Light Olefins. *Energy & Fuels*, 24: 4111-4115
- [25] Han S Y, Lee C W, Kim J R, Han N S, Choi W C, Shin C-H, Park Y-K (2004) Selective Formation of Light Olefins by the Cracking of Heavy Naphtha over Acid Catalysts. Elsevier,
- [26] Adewuyi Y G, Klocke D J, Buchanan J S (1995) Effects of high-level additions of ZSM-5 to a fluid catalytic cracking (FCC) RE-USY catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 131: 121-133
- [27] Qi C, Wang Y, Ding X, Su H (2016) Catalytic cracking of light diesel over Au/ZSM-5 catalyst for increasing propylene production. *Chinese Journal of Catalysis*, 37: 1747-1754
- [28] Gao X, Tang Z, Zhang H, Ji D, Lu G, Wang Z, Tan Z (2010) Influence of particle size of ZSM-5 on the yield of propylene in fluid catalytic cracking reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 325: 36-39
- [29] Awayssa O, Al-Yassir N, Aitani A, Al-Khattaf S (2014) Modified HZSM-5 as FCC additive for enhancing light olefins yield from catalytic cracking of VGO. *Applied Catalysis A: General*, 477: 172-183
- [30] Lin L, Qiu C, Zhuo Z, Zhang D, Zhao S, Wu H, Liu Y, He M (2014) Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-butene to propene over ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 309: 136-145
- [31] AWAYSSA O R, Al-Yassir N, Aitani A M, Al-Khattaf S S, *Metal-modified zeolite for catalytic cracking of heavy oils and process for producing light olefins*. 2015, Google Patents.
- [32] Teimouri Sendesi S M, Towfighi J, Keyvanloo K (2012) The effect of Fe, P and Si/Al molar ratio on stability of HZSM-5 catalyst in naphtha thermal-catalytic cracking to light olefins. *Catalysis Communications*, 27: 114-118



- [33] Choi S, *Catalyst for catalytic cracking of hydrocarbon, which is used in production of light olefin and production method thereof*. 2011, Google Patents.
- [34] Ravichandran G, Chinthala P K, Doshi T, Kumar A, Gohel A, Mandal S, Das A K, Dinda S, Parekh A K, *Fcc catalyst additive and a method for its preparation*. 2013, Google Patents.
- [35] Abdalla A, Arudra P, Al-Khattaf S S (2017) Catalytic cracking of 1-butene to propylene using modified H-ZSM-5 catalyst: A comparative study of surface modification and core-shell synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 533: 109-120
- [36] Zhang R, Wang Z (2015) Catalytic cracking of 1-butene to propylene by Ag modified HZSM-5. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23: 1131-1137
- [37] Lv J, Hua Z, Ge T, Zhou J, Zhou J, Liu Z, Guo H, Shi J (2017) Phosphorus modified hierarchically structured ZSM-5 zeolites for enhanced hydrothermal stability and intensified propylene production from 1-butene cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, 247: 31-37
- [38] Epelde E, Gayubo A G, Olazar M, Bilbao J, Aguayo A T (2014) Modified HZSM-5 zeolites for intensifying propylene production in the transformation of 1-butene. *Chemical Engineering Journal*, 251: 80-91
- [39] Aguado J, Serrano D P, Escola J M, Peral A (2009) Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85: 352-358
- [40] Corma A, Martí nezTriguero J n (1997) The Use of MCM-22 as a Cracking Zeolitic Additive for FCC. *Journal of Catalysis*, 165: 102-120
- [41] Jermy B R, Siddiqui M A B, Aitani A M, Saeed M R, Al-Khattaf S (2012) Utilization of ZSM-5/MCM-41 composite as FCC catalyst additive for enhancing propylene yield from VGO cracking. *Journal of Porous Materials*, 19: 499-509
- [42] Corma A, Fornés V, Melo F, Pérez-Pariente J, *Zeolite Beta: Structure, Activity, and Selectivity for Catalytic Cracking*, American Chemical Society, 49-63, 1988.
- [43] Camblor M A, Pérez-Pariente J (1991) Crystallization of zeolite beta: Effect of Na and K ions. *Zeolites*, 11: 202-210
- [44] Corma A, González-Alfaro V, Orchillés A V (1999) The role of pore topology on the behaviour of FCC zeolite additives. *Applied Catalysis A: General*, 187: 245-254
- [45] Corma A, Martí nezTriguero J n, Martí nez C (2001) The Use of ITQ-7 as a FCC Zeolitic Additive. *Journal of Catalysis*, 197: 151-159
- [46] Costa A F, Cerqueira H S, Ferreira J M M, Ruiz N M S, Menezes S M C (2007) BEA and MOR as additives for light olefins production. *Applied Catalysis A: General*, 319: 137-143
- [47] Siddiqui M A B, Aitani A M, Saeed M R, Al-Yassir N, Al-Khattaf S (2011) Enhancing propylene production from catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives. *Fuel*, 90: 459-466
- [48] Hussain A I, Aitani A M, Kubů M, Čejka J, Al-Khattaf S (2016) Catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives for maximizing propylene yield. *Fuel*, 167: 226-239
- [49] Zeng P, Liang Y, Ji S, Shen B, Liu H, Wang B, Zhao H, Li M (2014) Preparation of phosphorus-modified PITQ-13 catalysts and their performance in 1-butene catalytic cracking. *Journal of Energy Chemistry*, 23: 193-200
- [50] Katiyar A, Yadav S, Smirniotis P G, Pinto N G (2006) Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A*, 1122: 13-20



- [51] Yue Y, Gedeon A, Bonardet J-L, D'Espinose J-B, Fraissard J, Melosh N (1999) Direct synthesis of AlSBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities. *Chemical Communications*, 1967-1968
- [52] Zhang X, Zhang F, Yan X, Zhang Z, Sun F, Wang Z, Zhao D (2008) Hydrocracking of heavy oil using zeolites Y/Al-SBA-15 composites as catalyst supports. *Journal of Porous Materials*, 15: 145-150