



An Overview of Light Olefins Production Catalysts via Naphtha Catalytic Cracking Olefins

Maryam Ghazimoradi¹, Nasser Safari², Saeed Soltanali^{3*}, Hamid Ghasabzadeh⁴

¹ M.Sc. Student, Faculty of Chemistry and Petroleum, Shahid Beheshti University, Tehran

² PhD, Professor, Faculty of Chemistry and Petroleum, Shahid Beheshti University, Tehran

³ PhD, Assistant Professor, Catalyst Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran

⁴ PhD, Catalyst Technologies Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran

Received: 9 Apr 2022 Accepted: 20 Aug 2022

Abstract

Light olefins such as ethylene and propylene are the main foundations of the petrochemical industry. These materials are used in various industries such as the production of resin, polyethylene, polypropylene, ethylene oxide, fibers and other chemicals. The use of these materials as feedstock has led to a rapid increase in demand for them in recent years. Catalytic Cracking due to lower energy consumption and less emission of greenhouse gases can be a somewhat effective way to replace the method. Thermal cracking with vapor to produce olefins. In this paper, high performance catalysts in the naphtha catalytic cracking process to produce light olefins are investigated and compared.

Keyword: Light Olefins, ZSM-5 Zeolite, Naphtha, Catalytic Cracking.

* soltanalisis@ripi.ir

Please Cite This Article Using:

Ghazimoradi, M., Safari, N., Soltanali, S., Ghasabzadeh, H., "An Overview of Light Olefins Production Catalysts via Naphtha Catalytic Cracking Olefins", Journal of Farayandno – Vol. 17 – No. 78, pp. 95-108, In Persian, (2022).

مروری بر کاتالیست‌های فرآیند شکست کاتالیستی نفتا به منظور تولید اولفین‌های سبک

مریم قاضی مرادی^۱، ناصر صفری^۲، سعید سلطانعلی^{۳*}، حمید قصاب زاده^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاتالیست، دانشکده شیمی و نفت / دانشگاه شهید بهشتی، تهران

^۲ دکتری، استاد تمام شیمی معدنی، دانشکده شیمی و نفت / دانشگاه شهید بهشتی، تهران

^۳ دکتری، استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

^۴ دکتری، مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۲۰ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۵/۲۹

چکیده

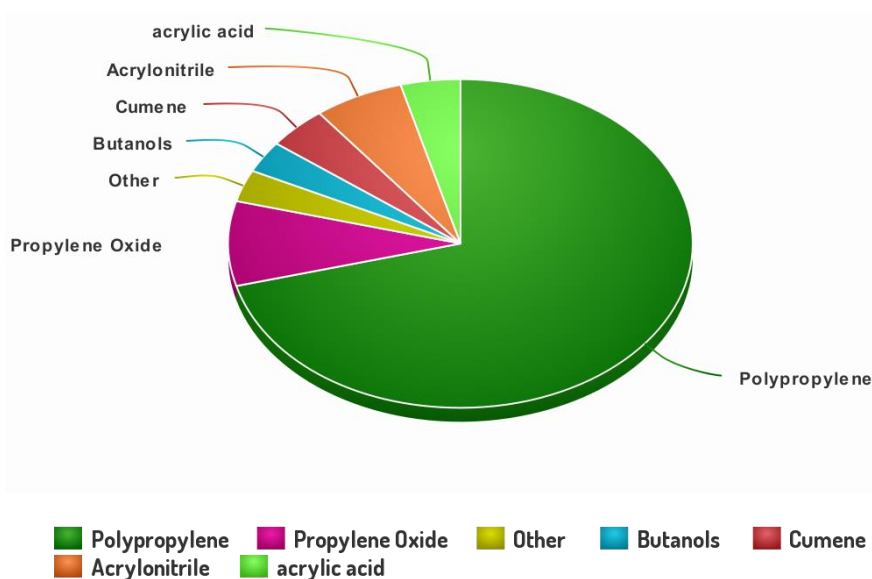
اولفین‌های سبک مانند اتیلن و پروپیلن جزء پایه‌های اصلی صنعت پتروشیمی به شمار می‌روند. این مواد در صنایع مختلف مانند تولید رزین، پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، اتیلن اکسید، الیاف و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. توسعه روزافزون صنایع پتروشیمی که از این مواد به‌عنوان خوراک اولیه استفاده می‌کنند باعث شده است تا میزان تقاضا برای آن‌ها در سال‌های اخیر به‌سرعت افزایش یابد. شکست کاتالیستی با مصرف انرژی پایین‌تر و انتشار کم‌تر گازهای گلخانه‌ای می‌تواند راهی مؤثر برای جایگزینی روش شکست حرارتی با بخار آب به منظور تولید اولفین‌های سبک باشد. در این مقاله به بررسی و مقایسه کاتالیست‌هایی با عملکرد بالا در فرآیند شکست کاتالیستی نفتا به منظور تولید اولفین‌های سبک پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: اولفین‌های سبک، زئولیت ZSM-5، نفتا، شکست کاتالیستی

* soltanalis@ripi.ir

۱- مقدمه

اولفین‌های سبک مانند اتیلن و پروپیلن، جزء پایه‌های اصلی صنعت پتروشیمی محسوب می‌شوند. گسترش روزافزون صنایع پتروشیمی که از این مواد به‌عنوان خوراک اولیه استفاده می‌کنند سبب شده است تا میزان تقاضا برای آن‌ها در سال‌های اخیر به‌شدت افزایش یابد. اتیلن و پروپیلن در صنایع مختلف مانند تولید رزین، پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، اتیلن اکسید، الیاف و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. پروپیلن به‌عنوان ماده‌ی اولیه برای تولید پلی‌پروپیلن بیش‌ترین میزان مصرف در بین فرآورده‌های دیگری که از آن حاصل می‌شود را دارد (تقریباً حدود دوسوم پروپیلن جهان برای تولید این پلیمر به کار می‌رود) به همین دلیل تولید پروپیلن نسبت به اتیلن بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته شده است؛ شکل ۱ میزان تقریبی مصرف پروپیلن در هر یک از فرآورده‌های حاصل از آن را نشان می‌دهد [۱-۲].



شکل ۱- میزان مصرف پروپیلن در تولید پلی‌پروپیلن و مواد شیمیایی دیگر [۳]

فناوری‌های رایج برای تولید اولفین‌ها، عبارت‌اند از: شکست حرارتی نفتا با بخار آب، شکست بسترسیال نفتا با استفاده از کاتالیست‌های زئولیتی، شکست کاتالیستی عمیق، هیدروژن‌زدایی و هیدروژن‌زدایی اکسایشی از آلکان‌های سبک و فرایند متانول به اولفین مورد مطالعه قرار گرفته، اما به مرحله اجرا در مقیاس صنعتی نرسیده است [۳، ۶]. نفتا به‌عنوان یکی از محصولات تولید شده در مرحله پالایش نفت خام به دو بخش نفتای سبک و سنگین تقسیم‌بندی می‌شود که حدود ۱۰ درصد وزنی از خروجی پالایشگاه را تشکیل می‌دهد. نفتا به‌طور کلی ترکیبی از آلکان‌های راست زنجیر، سیکلوآلکان‌های آلیفاتیک و آروماتیک است؛ در طی فرایند شکست، نفتا می‌تواند به ترکیبات آروماتیک و اولفین‌ها (اتیلن، پروپیلن، بوتان و بوتادی ان) شکسته شود.

از اوایل دهه ۱۹۶۰ چندین فرآیند حرارتی توسعه یافته برای شکست نفت خام به‌منظور تولید اولفین‌های سبک و آروماتیک‌ها مورد استفاده قرار گرفت. یکی از فرآیندهای اصلی که برای تولید اولفین‌های سبک به کار می‌رود، شکست حرارتی نفتا است؛ این روش به دلیل مصرف بالای انرژی، دمای واکنش بالا، میزان بالای انتشار CO_2 ، کنترل دشوار گزینش‌پذیری نسبت به اولفین‌های سبک و همچنین بازده پایین اتیلن و پروپیلن (به ترتیب حدود ۲۵٪ و ۱۳٪)، در

حال تبدیل به روش کم کاربرد است و موجب توجه به سایر فرآیندهایی باصرفه تر مانند شکست کاتالیستی شده است [۸].

شکست کاتالیستی نفتا یک جایگزین امیدوارکننده برای شکست حرارتی است. برخلاف فرآیند حرارتی، شکست کاتالیستی در استفاده از انرژی کارآمدتر بوده و بازده بالایی از پروپیلن و اتیلن در دماهای نسبتاً پایین تر نسبت به فرآیند حرارتی در آن حاصل می شود. یکی از اصلی ترین مسائل در بحث شکست کاتالیستی حرارتی، نوع کاتالیست مورد استفاده در فرایند است؛ بنابراین، با توجه به نیاز روزافزون در صنعت، بررسی و طراحی کاتالیستی که گزینش پذیری بالاتری نسبت به اولفین های سبک مانند پروپیلن و در مرتبه دوم نسبت به اتیلن داشته باشد بسیار مهم است.

کاتالیست نقش بسیار تعیین کننده ای در جهت دهی فرآیند شکست کاتالیستی دارد و تغییر جزئی در خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست می تواند واکنش را به سمت خاصی جهت دهی کند. از فعال ترین و مناسب ترین کاتالیست ها برای فرآیندهای شکست هیدروکربن ها، اسیدهای جامد پروتون دهنده مانند زئولیت ها هستند که از کلیدی ترین کاتالیست های شکست در صنعت نفت محسوب می شوند [۹،۱۰]. در این مقاله به بررسی و مقایسه کاتالیست های زئولیتی مختلف با عملکرد بالا و نقش آن ها در واکنش شکست کاتالیستی نفتا به منظور تولید اولفین های سبک پرداخته شده است.

۲- خاصیت کاتالیستی زئولیت ها

زئولیت ها، آلومینوسیلیکات های کریستالی شکل با تخلخل های بسیار ریز هستند که از واحدهای چهاروجهی AlO_4 و SiO_4 که توسط پل هایی از اتم های اکسیژن به هم وصل شده اند تشکیل می شوند و از پرکاربردترین مواد متخلخل می باشند [۱۱]. از مهم ترین خواص زئولیت ها به عنوان کاتالیست می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- حفره های داخلی مشخصی دارند که میزبان مناسبی برای واکنش دهنده ها است.
- ۲- دارای ساختار کاملاً مشخص هستند که دلیلی بر فعالیت بالا و گزینش پذیری شکلی آن ها است.
- ۳- به واسطه کاتیون هایی که می تواند روی سایت های اسیدی لوویس قرار گیرد ویژگی پایداری، آب دوستی، آب گریزی و خواص اسیدی و بازی دارند.
- ۴- این ترکیبات کریستالی، تنوع ساختاری بالایی دارند که سبب به کارگیری آن ها به عنوان کاتالیست هایی گزینش پذیر می شود.

بر اساس مطالعات مدل سازی سینتیکی، سرعت کراکینگ یا شکست هیدروکربن ها بسته به ماهیت ساختارهای زئولیتی تغییر می کند [۸،۱۲].

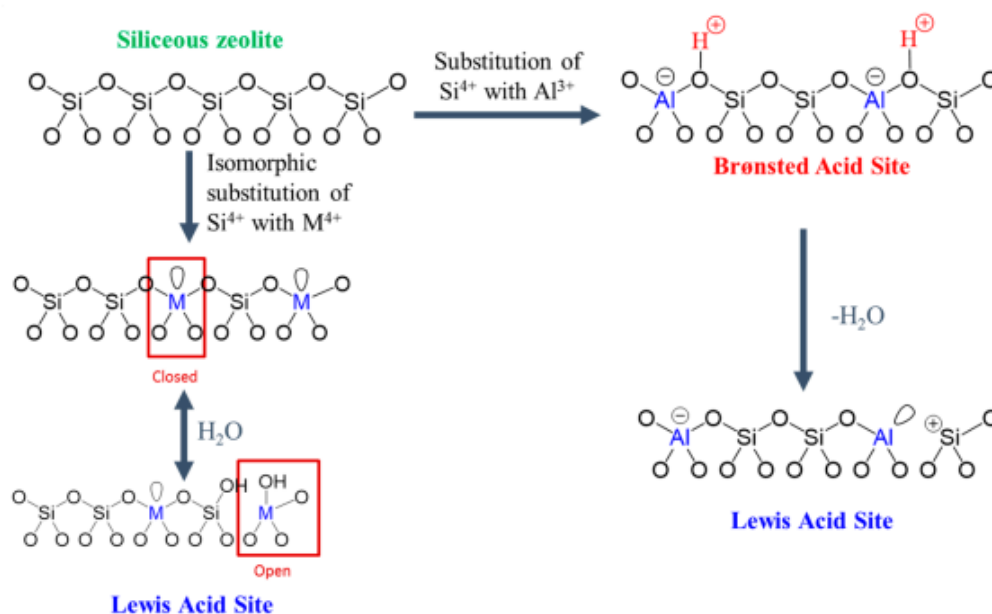
۳- خصوصیات اسیدی زئولیت ها

آلومینیوم در ساختار زئولیت دارای آرایش الکترونی حالت پایدار ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) است، این عنصر سه ظرفیتی است و در ساختار زئولیت هر اتم آلومینیوم از چهار طرف با اکسیژن در چهارچوب کریستالی سیلیکات احاطه شده است در نتیجه، عدم هماهنگی بار بین آلومینیوم و چهارچوب اکسید به وجود می آید که با یون های Na^+ که روی هر اتم Al^- قرار می گیرد جبران می شود. این یون های Na^+ می توانند با کاتیون هایی مانند H^+ و K^+ تبادل یونی شوند و

خصوصیات کاتالیستی زئولیت را بهبود ببخشند [۱۳]. در بعضی زئولیت‌ها فرم یون H^+ تبادل یافته می‌تواند اسیدیته لوئیس و برونشستد را نشان دهد.

مراکز فعال در زئولیت‌ها، مراکز اسیدی هستند. در حقیقت نوع اسید و قدرت اسیدی مهم‌ترین ویژگی زئولیت‌ها هستند که نقش مهمی در فعالیت و گزینش‌پذیری آن‌ها دارند برای مثال در زئولیت H-ZSM-5 دو مرکز اسیدی برونشستد و لوئیس متفاوت وجود دارد.

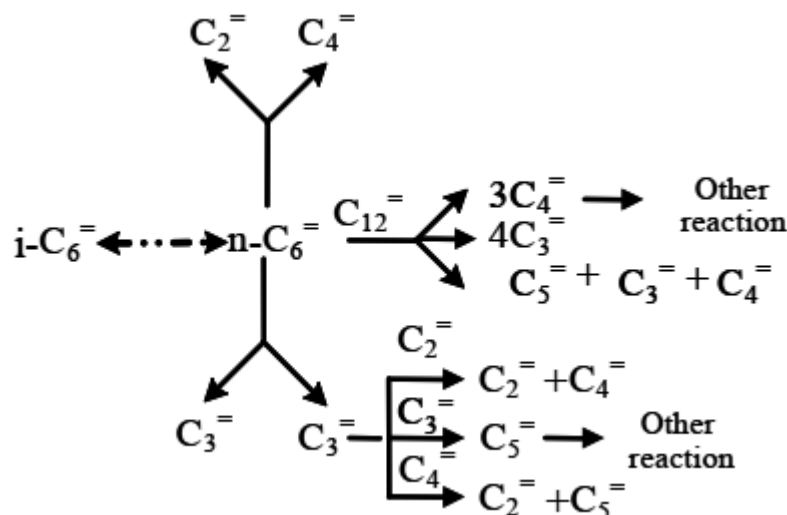
درواقع مراکز اسیدی برونشستد مربوط به آلومینیوم موجود در ساختار زئولیت بوده درحالی‌که مراکز اسیدی لوئیس مربوط به آلومینیوم‌های اضافه بر ساختار و از ساختار خارج شده هستند. آلومینیوم‌های خارج ساختار معمولاً طی مراحل سنتز و یا تبادل یونی به وجود می‌آیند. هر دو نوع مرکز اسیدی می‌توانند یون‌های کربونیوم را تولید کنند [۱۱]. در حالت ایده‌آل، شکل پروتونی گروه‌های هیدروکسیل دارد که در آن پروتون‌ها با اکسیژن‌های ساختاری حاوی بار منفی در آلومینای چهاروجهی پیوند داده است. مطابق شکل ۲ وقتی دما بالاتر از ۲۰۰ درجه سلسیوس باشد پروتون‌ها تحرک زیادی دارند و در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به‌صورت آب از ساختار خارج شده و سایت‌های لوئیس نیز تشکیل می‌شوند.



شکل ۲- نحوه ایجاد سایت‌های اسیدی در زئولیت‌ها [۱۱]

دو مسیر مختلف (شکل ۳) برای شکست کاتالیستی هیدروکربن‌ها وجود دارد:

مکانیسم‌های تک‌مولکولی و دومولکولی: مسیر تک‌مولکولی که مکانیسم اصلی شکست پارافین‌ها است شامل پروتوناسیون یک آلکان برای تشکیل یون کربونیوم پنتاکوئوردیناسیون واسطه است که این یون برای تشکیل یک آلکان و یک آلکن شکسته می‌شود. مسیر دو مولکولی یک فرآیند چندمرحله‌ای متوالی است که شامل پروتوناسیون یک پیوند دوگانه برای تشکیل یک یون کاربانیوم تری کوئوردیناسیون است و به دنبال آن ایزومریزاسیون و- β scission (شکست بتا) برای تشکیل یک اولفین آزاد اتفاق می‌افتد [۱۴، ۱۷].



شکل ۳- مسیرهای شکست کاتالیستی آلکان‌ها روی زئولیت H فرم [۱۵].

۴- مروری بر تحقیقات پیشین محققان در مورد کاربرد زئولیت‌ها در فرایند شکست کاتالیستی حرارتی تاکنون زئولیت‌های مختلفی مانند ZSM-5، ZSM-48، SAPO-34، IM-5، Mordenite و... برای شکست کاتالیستی نفتا مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این قسمت به صورت خلاصه، با توجه به پژوهش‌هایی که روی بهترین کاتالیست‌ها برای این موضوع صورت گرفته است، به بررسی چند کاتالیست زئولیتی پرداخته شده است.

۴-۱- زئولیت ZSM-5

با توجه به پژوهش‌های انجام شده یکی از مناسب‌ترین کاتالیست‌ها برای شکست کاتالیستی نفتا، زئولیت اسیدی ZSM-5 است. این زئولیت برای نخستین بار در سال ۱۹۶۵ توسط آرگوئر و لندولت^۱ سنتز شد [۱۸].

مطالعات و بررسی‌ها روی کاتالیست زئولیتی ZSM-5 نشان داد که:

(۱) طبیعت آن که سرشار از سیلیکا است و ساختار آن پایداری گرمایی و گرمایی (هیدروترمال) بسیار بالایی دارد. این زئولیت را می‌توان در دماهای بسیار بالا تا حدود ۱۲۶۰ کلوین (۹۸۷ درجه سلسیوس) بدون اینکه ساختار کریستالی خود را از دست بدهد، مورد استفاده قرار داد.

(۲) تجمع کک بر زئولیت ZSM-5 بسیار آهسته‌تر از زئولیت‌های دیگر صورت می‌گیرد که باعث افزایش طول عمر^۲ این کاتالیست نسبت به کاتالیست‌های دیگر در این فرآیند می‌گردد. کک در این فرآیند شامل موادی است که به‌طور عمده از کربن تشکیل شده و از تجزیه‌ی حرارتی هیدروکربن‌های سنگین بر روی سطوح اسیدی که به‌عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند، ایجاد می‌شود. تجمع کک سبب گرفتگی^۳ و در نتیجه کاهش فعالیت کاتالیست می‌گردد، در چنین حالتی منافذ کاتالیزور مسدود می‌شوند و واکنش‌دهنده‌ها نمی‌توانند به داخل حفرات نفوذ کنند و تماس آن‌ها با سایت‌های فعال کاتالیستی قطع می‌شود و کاتالیزور غیرفعال می‌گردد، البته در مواردی امکان دوباره فعال کردن کاتالیست، از طریق سوزاندن کربن در حضور اکسیژن یا بخار آب وجود دارد [۱۹].

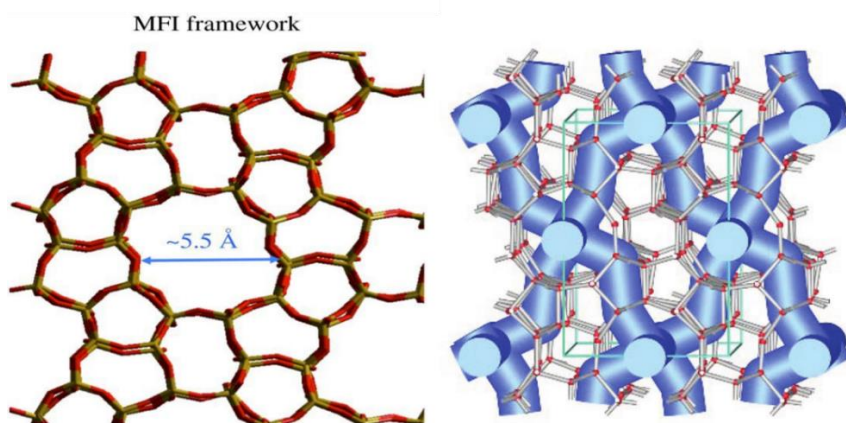
¹ Arguer and Landolt

² life time

³ fouling

این زئولیت نسبت به زئولیت‌های دیگر باعث تولید محصولات سبک‌تری می‌شود. با توجه به اهمیت روزافزون اولفین‌های سبک به‌ویژه پروپیلن، شکست کاتالیستی انواع متنوعی از هیدروکربن‌ها به‌وسیله‌ی زئولیت‌های ZSM-5 اصلاح شده به‌منظور افزایش تولید اولفین‌های سبک بررسی شده است. میزان تولید پروپیلن نسبت به سایر اولفین‌ها، با نوع و قدرت مکان‌های اسیدی، توزیع این مکان‌های اسیدی و همچنین شرایط عملیاتی واکنش به‌خوبی قابل کنترل است [۱۹، ۲۱].

به‌کارگیری H-ZSM-5، واکنش‌های انتقال هیدروژن را کاهش داده و مانع از انجام واکنش‌های دو مولکولی می‌شود. به‌این‌ترتیب، میزان انجام واکنش‌های شکست در مقابل واکنش‌های انتقال هیدروژن افزایش می‌یابد که نتیجه آن افزایش بازده تولید اولفین‌های سبک است. این امر از ساختار حفره سینوسی و شکل گزینش‌پذیر این زئولیت ناشی می‌شود که از تشکیل هیدروکربن‌های بزرگ جلوگیری کرده و بازده تولید اولفین سبک را بالا می‌برد و تشکیل کک را کاهش می‌دهد، شمای کلی این زئولیت در شکل ۴ ترسیم شده است [۲۱، ۲۳، ۲۴].



شکل ۴- ساختار زئولیت ZSM-5 [۲۵]

این زئولیت از حلقه‌های ۱۰ ضلعی اکسیژن و دو سری کانال مستقیم ($5/3 \text{ \AA} * 5/6 \text{ \AA}$) و سینوسی ($5/5 \text{ \AA} * 5/5 \text{ \AA}$) ساخته شده است. این دو کانال عمود برهم می‌باشند و سطح مقطع این دو کانال، سطحی برابر ($5/2 \text{ \AA} * 5/2 \text{ \AA}$) دارد. گونه‌های پروتونی H-ZSM-5 به‌طور گسترده‌ای در واکنش‌های اسیدی-کاتالیستی کاربرد دارند. یونگ و همکارانش^۴، شکست کاتالیستی نرمال اکتان را بر روی تعدادی از زئولیت‌ها با ساختار حفرات و خاصیت اسیدی متفاوت بررسی کردند (جدول ۱) و به این نتیجه رسیدند که درصد تبدیل^۵ نرمال اکتان بستگی زیادی به تعداد سایت‌های اسیدی قوی دارد و ساختار حفره‌ها، تعیین‌کننده سرعت غیرفعال شدن کاتالیست با توجه به نشست کک روی آن‌ها است. طبق بررسی‌ها و آنالیزهای انجام شده در این پژوهش مشاهده شد که بهترین عملکرد برای فرآیند مورد بررسی در این پژوهش، بر روی زئولیت MFI(25) حاصل شده است. ساختار خاص حفرات این زئولیت (ZSM-5) باعث می‌شود تا این کاتالیست به‌سرعت غیرفعال نشود، همچنین وجود تعداد پایین آلومینیوم در بین

⁴ Jung et al

⁵ Conversion

MFIها موجب افزایش قدرت سایت‌های اسیدی می‌گردد که سبب تقویت واکنش شکست پیوندهای C-C می‌شود [۲۶].

جدول ۱- زئولیت‌های مورد بررسی در پژوهش [۲۶]

زئولیت	نسبت Si/Al	مساحت سطح ویژه (m ² /g)
FAU	۲/۶۵	۵۷۰
BEA	۱۳	۶۹۰
MOR	۱۰	۴۱۰
MWW	۱۰	۴۲۰
MFI	۲۵	۳۹۰
MFI	۷۵	۴۰۱
MFI	۱۰۰	۲۷۹
FER	۸۵	۳۳۴

آلتواسر و همکارانش^۶، تأثیر اندازه حفرات کاتالیست را در فرآیند شکست کاتالیستی نرمال اکتان مورد بررسی قرار دادند. در این مقاله، برای کاتالیست با حفرات ریز از ZSM-58، با حفرات متوسط از H-ZSM-5 و حفرات بزرگ از H β استفاده شد. در این پژوهش گزینش‌پذیری نسبت به محصولات اولفینی سبک با کاهش اندازه حفرات و افزایش ممانعت فضایی حفرات بیش‌تر شد. همچنین تأثیر آلومینیوم ساختاری در زئولیت در این مقاله بررسی شده و مشخص گردید کاهش آلومینیوم ساختاری منجر به تولید اولفین‌های سبک بیش‌تری می‌گردد. به این دلیل که با کاهش آلومینیوم تعداد سایت‌های اسید برونشده کاهش ولی قدرت سایت‌های اسیدی برونشده افزایش می‌یابد و این به‌خودی‌خود باعث افزایش تولید اولفین‌های سبک می‌شود [۲۷].

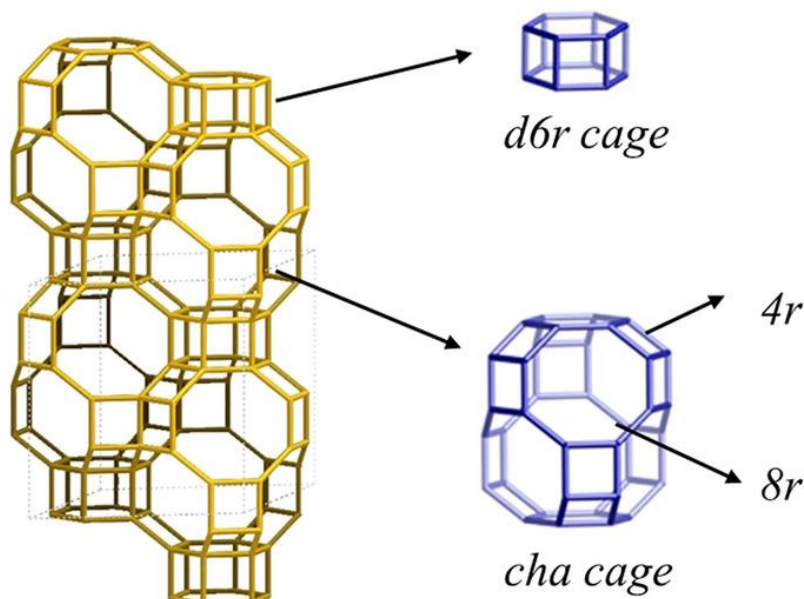
۲-۴-۳ SAPO-34

سیلیکا آلومینا فسفات‌ها (SAPO) به‌عنوان غربال‌های مولکولی برای اولین بار در سال ۱۹۸۲ گزارش شدند. این مولکول‌ها شبیه زئولیت هستند ولی ساختار اولیه آن‌ها به‌جای Al-O-Si یا Si-O-Si، از پیوندهای P-O-Al تشکیل شده است.

ساختار مولکولی AIPO به دلیل خنثی بودن خاصیت کاتالیستی ندارد. اضافه کردن سیلیکون به ساختار ALPO منجر به تشکیل مولکول‌های سیلیکواآلومینو فسفات (SAPO) می‌شود. جانشین کردن یون Si⁴⁺ با یون P⁵⁺ منجر به تشکیل سایت‌های اسیدی برونشده می‌شود و بنابراین این مولکول‌ها توانایی کاتالیست شدن پیدا می‌کنند. در بین SAPOهای مختلف، SAPO-34 گزینش‌پذیری خوبی نسبت به اولفین‌های سبک دارد و به‌طور گسترده‌ای در فرآیند متانول به اولفین مورد استفاده قرار گرفته است [۲۶، ۲۸].

ساختار SAPO-34 در شکل ۵ نشان داده شده است. این زئولیت ساختار کابازیت دارد و قطر حفرات آن تقریباً بین ۶-۵ آنگستروم است. این حفرات در ارتباط تنگاتنگ با ۶ حفره دیگر به‌وسیله یک هشت حلقه بیضوی باز احاطه شده‌اند [۲۸].

⁶ Altwasser et al



شکل ۵- ساختار حفرات زئولیت SAPO-34 [۳۱]

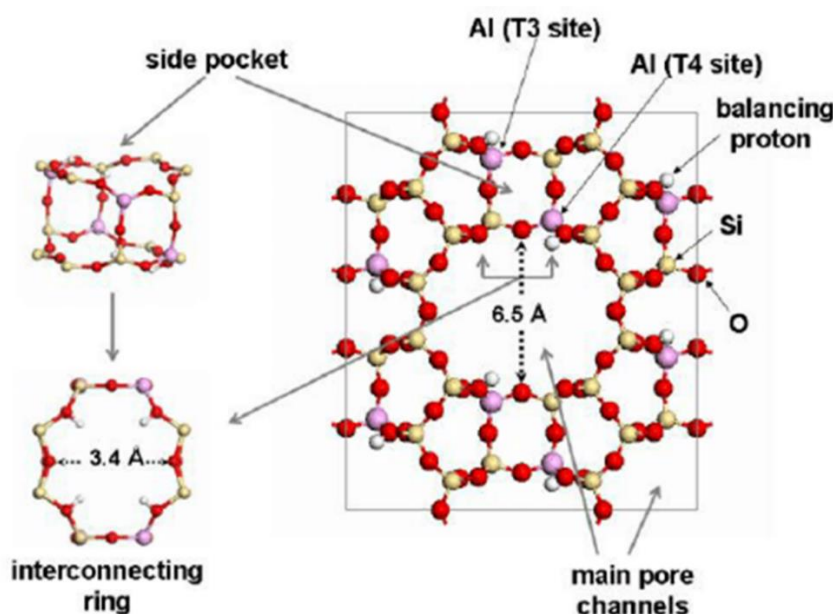
به‌طور کلی اسیدیت زئولیت H-ZSM-5 با افزایش نسبت Si/Al کاهش می‌یابد در حالی که در کاتالیست SAPO-34 با افزایش نسبت Si/Al سایت‌های اسیدی افزایش می‌یابد دلیل این نتیجه‌گیری را می‌توان این‌گونه بیان کرد که: کریستال SAPO-34 به وسیله جایگزینی سیلیکون به ساختار آلومینا فسفات تولید می‌شود و کریستال فسفر به ساختاری با بار خالص منفی تبدیل شده که پتانسیل سایت‌های برونشده را افزایش می‌دهد [۲۸].

این غربال‌ها به‌طور گسترده‌ای در فرآیند تولید اولفین‌های سبک از متانول و اتانول مورد مطالعه قرار گرفته است ولی تاکنون مطالعات کمی در شکست حرارتی کاتالیستی هیدروکربن‌ها به‌منظور تولید اولفین‌های سبک بر روی SAPO-34 صورت گرفته است اما پژوهش‌های انجام گرفته نشان می‌دهد که این کاتالیست می‌تواند در شکست حرارتی کاتالیستی نیز عملکرد خوبی از خود نشان دهد. در مقاله‌ی ورزنه و همکارانش شکست کاتالیستی نفتا بر روی کاتالیست‌های SAPO-34, ZSM-5 اولیه و اصلاح شده بررسی شد [۳۲]. در این پژوهش ابتدا مقایسه بین کارایی کاتالیستی SAPO-34, ZSM-5 انجام شده و سپس به‌منظور بهبود خواص کاتالیستی مانند گزینش‌پذیری بالاتر نسبت به اولفین‌های سبک و پایداری حرارتی کاتالیست با مقدار ۲ درصد وزنی سریم و زیرکونیم اصلاح شده است. قدرت سایت‌های اسیدی قوی (برونشده) در کاتالیست‌های SAPO در پژوهش ورزنه و همکارانش به ترتیب Ce-Zr/SAPO-34 > Zr/SAPO-34 > SAPO-34 است، میزان تولید کل اولفین‌های سبک و یا پروپیلن هم به همین ترتیب افزوده می‌شود که تصدیق‌کننده مفید بودن وجود سایت‌های اسیدی برونشده برای انجام مکانیسم یون کربونیم است.

نکته مهم در این پژوهش، بیش‌تر بودن اولفین تولیدی از کاتالیست اصلاح‌شده‌ی Ce-Zr/ZSM-5 است که دلیل این عملکرد را نباید تنها به قدرت سایت‌های اسیدی نسبت داد بلکه به میزان و اندازه حفرات نیز بستگی دارد. در واقع در ZSM-5 وجود حفرات بزرگ‌تر باعث بیش‌تر شدن گزینش‌پذیری نسبت به اولفین‌های سبک شده است.

۴-۳- موردنیت

موردنیت یک زئولیت غنی از سیلیس با نسبت سیلیسیم به آلومینیوم حدود ۵ است که به طور طبیعی یافت می شود و می تواند به آسانی نیز سنتز گردد. میکروحفرات موجود در موردنیت همان طور که در شکل ۶ مشخص است، شامل کانال های ۱۲ حلقه ای با ابعاد $(7/0 \text{ \AA} * 6/5 \text{ \AA})$ است. این کانال های اصلی توسط کانال های جانبی کوچک تر ۸ حلقه ای با ابعاد $(5/7 \text{ \AA} * 2/6 \text{ \AA})$ به یکدیگر متصل می شوند [۳۳].



شکل ۶- ساختار حفرات موردنیت [۳۳]

این زئولیت به طور گسترده ای در فرآیندهای هیدروکراکینگ انتخابی پارافین های نرمال، هیدروژناسیون، ایزومریزاسیون و آلکیلاسیون به کار می رود. از واکنش های مهمی که در فناوری پالایش نفت خام توسط این زئولیت انجام می پذیرد، واکنش حذف انتخابی آلکان های نرمال توسط عملیات هیدروکراکینگ از تقطیر نفت در حال جوش که به منظور تولید اجزای روغن های روان کننده است که جاری شدن در دماهای پایین را تسهیل می کند. قدرت سایت های اسیدی در این زئولیت بالا بوده و این ویژگی، علت اصلی به کارگیری گسترده این زئولیت است. موردنیت، زئولیتی با حفره های بزرگ و یک بعدی است که غیرفعال شدن آن در نتیجه اشغال حفره های یک بعدی به آسانی اتفاق می افتد، یک راه برای حل این مشکل، آلومینیوم زدایی این کاتالیست است که باعث تشکیل مزوحفره ها درون حفرات می شود که مانع از کک گرفتن سریع می شود [۳۴].

۴-۴- IM-5

غربال مولکولی جدید IM-5 با ساختار پیچیده و کانال های ارتباطی و دارای حجم منافذ حدود $(0/13 \text{ cm}^3/\text{gr})$ است. IM-5 پایدار هیدروترمال بسیار خوب، فعالیت بالا در فرآیند شکست کاتالیستی و همچنین انتخاب پذیری شکلی مشابه ZSM-5 دارد.

کورما و همکاران^۷، تعیین توپوگرافی منافذ IM-5 توسط واکنش‌های کاتالیستی هیدروکربن‌های مختلف با پیکربندی متغیر را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که شبکه کانال IM-5 شامل آرایش حلقه‌های یک‌جهت ۱۰ عضوی همراه با حلقه یا ساختار دو جهته هستند [۳۵]. این زئولیت، توپولوژی IMF با اندازه حفرات (۵/۵ Å * ۵/۶ Å) و (۵/۳ Å * ۵/۴ Å) دارد که ساختار آن بسیار شبیه به ساختار زئولیت‌های ZSM-5، ZSM-11، ZSM-57 و فریریت است. ساختار دو جهته توسط منافذ (MR) ۱۰ شکل می‌گیرد که قطر دهانه آن‌ها کمی کم‌تر از ZSM-5 با ابعاد بلوری در حدود (۰/۳ * ۰/۱ μm) است. این ساختار انتخاب‌پذیری شکلی بسیار بالایی دارد. ZSM-5 دارای توپوگرافی MRs ۱۰ دوطرفه با حجم منفذ حدود (۰/۱۲ cm³/gr) است.

هم‌چنین در این پژوهش، ویژگی‌های مهم کاتالیزور و فعالیت شکست کاتالیست IM-5، به‌عنوان یک افزودنی در واکنش FCC نشان داده شده و مقدار یکسانی از زئولیت‌ها در تمام آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت که به دلیل چگالی بالاتر سایت‌های اسیدی که به نسبت Si/Al مرتبط است، درجه تبدیل بالایی را نشان داده است. تراکم بالای سایت‌های اسیدی و وجود شکاف‌های خالی بسیار بزرگ در این چارچوب باعث افزایش سهم واکنش‌های دو مولکولی شده است، هم‌چنین انتخاب‌پذیری نسبت به (C₃-C₄) با به‌کارگیری کاتالیست IM-5 تقریباً ۸۰٪ وزنی بوده اما برای ZSM-5 کم‌تر از ۷۰٪ وزنی بوده است.

۵-۴- ZSM-48

ZSM-48 (MRE)، زئولیتی یک‌بعدی دارای حفراتی با حلقه‌های ۱۰ عضوی است که ابعاد دهانه حفرات آن (۵/۳ Å * ۵/۶ Å) است. این زئولیت از صفحات فریریت متصل به هم شناخته شده و دارای چارچوب ساختاری نامنظم است. ZSM-48 عملکرد کاتالیزوری مناسبی در واکنش‌های مختلف مانند هیدروکراکینگ و کراکینگ هگزان و فرآیند MTH^۸ دارد.

پژوهشی در سال ۲۰۱۷، ZSM-48 و فرم اصلاح‌شده‌ی آن (اصلاح با تکنیک‌های پسا سنتز به منظور افزایش طول عمر و دیر مسموم شدن کاتالیست به وسیله‌ی کک) به‌عنوان کاتالیست در فرآیند کراکینگ هگزان مورد بررسی قرار داد. در این پژوهش پس از سنتز ZSM-48، در ابتدا مطابق روش زیر: ۱ گرم زئولیت اولیه با ۳۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۵ مولار NaOH، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۵°C اصلاح شد (ZM-0.2) سپس در مرحله دوم ترکیب: (ZM-0.2) ۱ گرم با ۳۰ میلی‌لیتر محلول دو مولار HNO₃ به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۷۵°C مورد ارزیابی قرار گرفت (ZM-0.2-HNO₃). آنالیز XRD نشان داد که درجه بلورینگی بعد از اصلاح نسبت به نمونه اولیه کاهش یافته است، درجه بلورینگی تأیید کننده کیفیت ساختار کاتالیست است. با وجود کاهش بلورینگی بعد از اصلاح، طول عمر کاتالیست افزایش پیدا کرد که این تغییر را می‌توان به حفرات مزوپور تشکیل شده نسبت داد که سبب دیرتر مسدود شدن دهانه حفرات کاتالیستی می‌شود [۳۶].

جدول ۲ درصد تبدیل نسبت به اولفین‌ها و آروماتیک‌ها را در دو نمونه‌ی اولیه و اصلاح‌شده در زمان‌های ۱۵، ۸۰ و ۱۴۰ نشان می‌دهد. اختلاف قابل توجه در مقدار کلی اولفین تولید شده مشخص است.

⁷ Corma et al

⁸ Methanol to hydrocarbons

جدول ۲- بازده تبدیل به اولفین و آروماتیک برای زئولیت اولیه و زئولیت اصلاح شده ی سلسله مراتبی

زئولیت	زمان ماند (دقیقه)	اولفین	آروماتیک
Parent ZSM-48	۱۵	۱۸/۴	۰/۴
	۸۰	۱۳/۴	۰/۴
	۱۴۰	۱۰/۴	۰/۴
ZM-0.2-HNO ₃	۱۵	۴۰/۳	۰/۰
	۸۰	۳۰/۸	۰/۰
	۱۴۰	۲۲/۰	۰/۰

۵- نتیجه گیری

کراکینگ کاتالیستی یکی از مهم ترین فرآیندهای شیمیایی در جهان محسوب می شود که مواد کم ارزش نفتی را به مواد با ارزش تر تبدیل می کند. کاتالیست نقش بسیار تعیین کننده ای در جهت دهی فرآیند شکست کاتالیستی دارد. 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 صنعت نفت محسوب می شوند. نوع زئولیت استفاده شده فعالیت و انتخاب پذیری واکنش را نسبت به محصولات مختلف تغییر می دهد همچنین در کیفیت محصولات تولید شده نقش مهمی ایفا می کند. زئولیت ZSM-5 به عنوان یکی از مؤثرترین کاتالیست ها در جهت افزایش بازده تولید اولفین های سبک به ویژه پروپیلن شناخته شده است. یکی از پارامترهای مهم زئولیت نسبت Si/Al است که در عملکرد کاتالیست تأثیر چشم گیری دارد. استفاده از افزودنی های مختلف به زئولیت مانند فلزات قلیایی، قلیایی خاکی، فلزات واسطه و یا اصلاح کاتالیست با روش های مختلف مانند تکنیک های پسانتز که نمونه هایی از آن در این مقاله ذکر شده است، بازده تولید اولفین های سبک را تغییر می دهد و واکنش شکست هیدروکربن ها را به نحوی خاص جهت دهی می کند.

۶- منابع

- [1] J. A. Brydson, *Plastics materials*. Elsevier, 1999.
- [2] M. R. Sakha, S. Soltanali, D. Salari, M. Rashidzadeh, and P. H. Tabrizi, "Synergistic effect of micro-meso-macroporous system and structural Al amount of ZSM-5 for intensification of light olefins production in n-hexane cracking," *J. Solid State Chem.*, vol. 301, pp. 122342, 2021.
- [3] M. Monai, M. Gambino, S. Wannakao, and B. M. Weckhuysen, "Propane to olefins tandem catalysis: a selective route towards light olefins production," *Chem. Soc. Rev.*, 2021.
- [4] Y. Yoshimura et al., "Catalytic cracking of naphtha to light olefins," *Catal. Surv. from Japan*, vol. 4, no. 2, pp. 157-167, 2001.
- [5] H. Abrevaya, "Cracking of naphtha range alkanes and naphthenes over zeolites," in *Studies in surface science and catalysis*, vol. 170, Elsevier, pp. 1244-1251, 2007.
- [6] B. Siddiqui, A. M. Aitani, M. R. Saeed, and S. Al-Khattaf, "Enhancing the production of light olefins by catalytic cracking of FCC naphtha over mesoporous ZSM-5 catalyst," *Top. Catal.*, vol. 53, no. 19, pp. 1387-1393, 2010.
- [7] S. Soltanali, R. Halladj, A. Rashidi, and M. Bazmi, "Mixed templates application in ZSM-5

- nanoparticles synthesis: effect on the size, crystallinity, and surface area,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 6, pp. 1767–1771, 2014.
- [8] R. Taj, E. Pervaiz, and A. Hussain, “Synthesis and catalytic activity of IM-5 zeolite as naphtha cracking catalyst for light olefins: a review,” *J Chem Soc Pak*, vol. 42, no. 2, pp. 305–316, 2020.
- [9] R. Sadeghbeigi, *Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units*. Butterworth-Heinemann, 2020.
- [10] F. C. Jentoft and B. C. Gates, “Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: evidence from reactions of small probe molecules,” *Top. Catal.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–13, 1997.
- [11] J.-H. Kim, A. Ishida, M. Okajima, and M. Niwa, “Modification of HZSM-5 by CVD of various silicon compounds and generation of para-selectivity,” *J. Catal.*, vol. 161, no. 1, pp. 387–392, 1996.
- [12] R. K. Dubey et al., “Role of plant growth-promoting microorganisms in sustainable agriculture and environmental remediation,” *Adv. PGPR Res.*, pp. 75–124, 2017.
- [13] G. C. Smith, “Catalytic Cracking of n-Alkanes and n-Alkylbenzenes over H-ZSM-5 Zeolite.” *Massachusetts Institute of Technology*, 1993.
- [14] J. S. Buchanan, J. G. Santiesteban, and W. O. Haag, “Mechanistic considerations in acid-catalyzed cracking of olefins,” *J. Catal.*, vol. 158, no. 1, pp. 279–287, 1996.
- [15] H. Krannila, W. O. Haag, and B. C. Gates, “Monomolecular and bimolecular mechanisms of paraffin cracking: n-butane cracking catalyzed by HZSM-5,” *J. Catal.*, vol. 135, no. 1, pp. 115–124, 1992.
- [16] A. Ahmad, S. R. Naqvi, M. Rafique, H. Nasir, and A. Sarosh, “Synthesis, characterization and catalytic testing of MCM-22 derived catalysts for n-hexane cracking,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–11, 2020.
- [17] E. T. C. Vogt and B. M. Weckhuysen, “Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 20, pp. 7342–7370, 2015.
- [18] T. F. Degnan, G. K. Chitnis, and P. H. Schipper, “History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 35, pp. 245–252, 2000.
- [19] G. A. Somorjai and Y. Li, *Introduction to surface chemistry and catalysis*. John Wiley & Sons, 2010.
- [20] A. A. Lappas, C. S. Triantafillidis, Z. A. Tsagrasouli, V. A. Tsiatouras, I. A. Vasalos, and N. P. Evmiridis, “Development of new ZSM-5 catalyst-additives in the fluid catalytic cracking process for the maximization of gaseous alkenes yield,” in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 142, Elsevier, 2002, pp. 807–814.
- [21] J. M. Arandes, I. Torre, M. J. Azkoiti, J. Erena, M. Olazar, and J. Bilbao, “HZSM-5 zeolite as catalyst additive for residue cracking under FCC conditions,” *Energy & fuels*, vol. 23, no. 9, pp. 4215–4223, 2009.
- [22] R. H. Harding, A. W. Peters, and J. R. D. Nee, “New developments in FCC catalyst technology,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 221, no. 1–2, pp. 389–396, 2001.
- [23] I. Torre, J. M. Arandes, M. J. Azkoiti, M. Olazar, and J. Bilbao, “Cracking of coker naphtha with gas–oil. Effect of HZSM-5 zeolite addition to the catalyst,” *Energy & fuels*, vol. 21, no. 1, pp. 11–18, 2007.
- [24] M. R. Sakha, S. Soltanali, D. Salari, M. Rashidzadeh, and P. Halimitabrizi, “Synergistic effect of Fe and Ga incorporation into ZSM-5 to increase propylene production in the cracking of n-hexane utilizing a microchannel reactor,” *New J. Chem.*, vol. 45, no. 31, pp. 13833–13846, 2021.
- [25] L. Zoubida and B. Hichem, “The nanostructure zeolites MFI-type ZSM5,” *Nanocrystals and Nanostructures*, pp. 43–62, 2018.
- [26] J. S. Jung, T. J. Kim, and G. Seo, “Catalytic cracking of n-octane over zeolites with different pore structures and acidities,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 21, no. 4, pp. 777–781, 2004.
- [27] S. Altwasser, C. Welker, Y. Traa, and J. Weitkamp, “Catalytic cracking of n-octane on small-

- pore zeolites", *Microporous mesoporous Mater.*, vol. 83, no. 1–3, pp. 345–356, 2005.
- [28] S. M. Al Wahabi, Conversion of methanol to light olefins on SAPO-34 kinetic modeling and reactor design. *Texas A&M University*, 2003.
- [29] M. Kim, H.-J. Chae, T.-W. Kim, K.-E. Jeong, C.-U. Kim, and S.-Y. Jeong, "Attrition resistance and catalytic performance of spray-dried SAPO-34 catalyst for MTO process: Effect of catalyst phase and acidic solution," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 621–627, 2011.
- [30] K. Y. Lee, H.-J. Chae, S.-Y. Jeong, and G. Seo, "Effect of crystallite size of SAPO-34 catalysts on their induction period and deactivation in methanol-to-olefin reactions," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 60–66, 2009.
- [31] D. Yuan et al., "Assembly of Sub-Crystals on the Macroscale and Construction of Composite Building Units on the Microscale for SAPO-34," *Chem. Asian J.*, vol. 13, no. 20, pp. 3063–3072, 2018.
- [32] A. Z. Varzaneh, J. Towfighi, and A. Mohamadalizadeh, "Comparative study of naphtha cracking over SAPO-34 and HZSM-5: Effects of cerium and zirconium on the catalytic performance," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 107, pp. 165–173, 2014.
- [33] J. Pastvova et al., "Effect of enhanced accessibility of acid sites in micromesoporous mordenite zeolites on hydroisomerization of n-hexane," *Acs Catal.*, vol. 7, no. 9, pp. 5781–5795, 2017.
- [34] B. W. Burbidge, I. M. Keen, and M. K. Eyles, "Physical and catalytic properties of the zeolite mordenite," *ACS Publications*, 1971.
- [35] A. Corma et al., "Determination of the pore topology of zeolite IM-5 by means of catalytic test reactions and hydrocarbon adsorption measurements," *J. Catal.*, vol. 189, no. 2, pp. 382–394, 2000.
- [36] M. H. M. Ahmed et al., "Stability assessment of regenerated hierarchical ZSM-48 zeolite designed by post-synthesis treatment for catalytic cracking of light naphtha," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 12, pp. 14097–14103, 2017.