



Investigation of zeolite modification methods in n-hexane catalytic cracking process

Maryam Ghazioradi¹, Naser 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: 23 Dec 2021 Accepted: 19 Apr 2022

Abstract

One of the main processes of producing light olefins is catalytic cracking. The commercial catalysts used in this process are zeolite catalysts. According to the operating conditions of the reaction, the used catalysts are deactivated after some time. One of the major challenges in this process is finding an optimal catalyst that, in addition to proper performance, has high selectivity over propylene. In order to reduce the penetration resistance of materials in zeolite micropores and easier access of materials to active sites and to create mesopores, numerous modifications were made using pre- and post-synthesis methods (synthesis of zeolite with special morphology, crystal size reduction, dealumination and desilication) has been done. These modifications have increased the lifetime and improved catalyst performance. In this research, the recent developments about zeolite catalysts and methods of improving the performance of ZSM-5 zeolite catalysts in the catalytic cracking process of normal hexane have been described.

Keyword: Hierarchical zeolites; Catalytic cracking; Post synthesis; desilication; delamination

* soltanalisis@ripi.ir

Please Cite Thise Article Using:

Ghazioradi, M., Safari, N., Soltanali, S., Ghasabzadeh, H., "Investigation of zeolite modification methods in n-hexane catalytic cracking process", Journal of Farayandno – Vol. 17 – No. 77, pp. 54-69, In Persian, (2022).

بررسی روش‌های اصلاح زئولیت‌ها در فرآیند شکست کاتالیستی نرمال هگزان

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

دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۲ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۳۰

چکیده

یکی از فرآیندهای اصلی تولید اولفین‌های سبک، کراکینگ کاتالیستی است. کاتالیست‌های تجاری که در این فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرند، کاتالیست‌های زئولیتی هستند. با توجه به شرایط عملیاتی واکنش، کاتالیست‌های مورد استفاده بعد از مدتی غیرفعال می‌شوند. یکی از چالش‌های عمده در این فرآیند دستیابی به کاتالیست بهینه است که علاوه بر عملکرد مناسب، گزینش‌پذیری بالایی نسبت به پروپیلن داشته باشد. به منظور کاهش مقاومت نفوذ مواد در میکرو حفرات زئولیت و دسترسی آسان‌تر مواد به سایت‌های فعال و ایجاد مزو حفره اصلاحات فراوانی با استفاده از روش‌های پیش و پسا سنتز (سنتز زئولیت با مورفولوژی خاص، کاهش اندازه بلور، آلومینیوم‌زدایی و سیلیس‌زدایی) انجام شده است. این اصلاحات موجب افزایش طول عمر و بهبود عملکرد کاتالیست شده است. در این پژوهش پیشرفت‌های اخیر پیرامون کاتالیست‌های زئولیتی و روش‌های بهبود عملکرد کاتالیست‌های زئولیتی ZSM-5 در فرآیند کراکینگ کاتالیستی نرمال هگزان بیان شده است.

کلمات کلیدی: زئولیت‌های سلسله مراتبی، کراکینگ کاتالیستی، پسا سنتز، سیلیس‌زدایی، آلومینیوم‌زدایی

* soltanalis@ripi.ir

۱- مقدمه

پروپیلن به عنوان یک عنصر کلیدی برای تولید پلی پروپیلن، اسید آکریلیک، پروپیلن اکسید، آکریلونیتریل و ایزوپروپیل الکل در صنایع پتروشیمی استفاده می شود [۱]. فرآیند اصلی تولید اولفین های سبک مانند اتیلن و پروپیلن شکست حرارتی نفتا است. با این حال، با توجه به نسبت P/E^۱ پایین، مقدار کم تولید پروپیلن، انتشار گازهای گلخانه ای مانند CO_۲ و مصرف زیاد انرژی در دمای بالا (T < ۸۰۰ درجه سلسیوس) در این فرآیند، پژوهش گران به دنبال بهبود شرایط عملیاتی شکست کاتالیستی نفتا با راندمان بالا هستند. یکی از چالش های مهم در این فرآیند دستیابی به کاتالیست های پایدار و کارآمد است. کاتالیست های زئولیتی در این فرآیند بسیار مرسوم هستند. زئولیت ها آلومینوسیلیکات بلوری هستند که توسط چهاروجهی سیلیکا و آلومینیوم و پل های اکسیژن به هم وصل شده اند. زئولیت ها به دلیل دارا بودن خواص کاتالیستی، مساحت سطح بالا، ساختار متخلخل خاص، داشتن سایت های اسیدی فراوان و برخورداری از پایداری ترمال (گرمایی) و هیدروترمال (گرمایی) به طور گسترده ای در زمینه های زیست محیطی و تجاری به خصوص در صنایع پالایش نفت و پتروشیمی مورد استفاده قرار می گیرند [۲-۳].

با توجه به پژوهش ها و تحقیقات انجام شده یکی از مناسب ترین کاتالیست ها برای شکست کاتالیستی نفتا زئولیت اسیدی ZSM-5 است که نسبت به کاتالیست های دیگر مانند USY^۲، H-Mordenite، H-Beta در فشار بالا فعالیت کاتالیستی و پایداری بالاتر و گزینش پذیری بیشتری به اولفین های سبک دارد و دیرتر به وسیله ی کک غیرفعال می گردد [۴]. طی دهه های گذشته مطالعات زیادی بر روی توزیع محصولات و درصد تبدیل^۳ نفتا با استفاده از کاتالیست ZSM-5 با مقدارهای مختلف نسبت Si/Al انجام شده است. با توجه به این پژوهش های انجام شده، زئولیت های ZSM-5 با نسبت های بالای Si/Al (حدود ۲۰۰) کاتالیست مناسبی برای فرآیند کراکینگ هگزان است [۵].

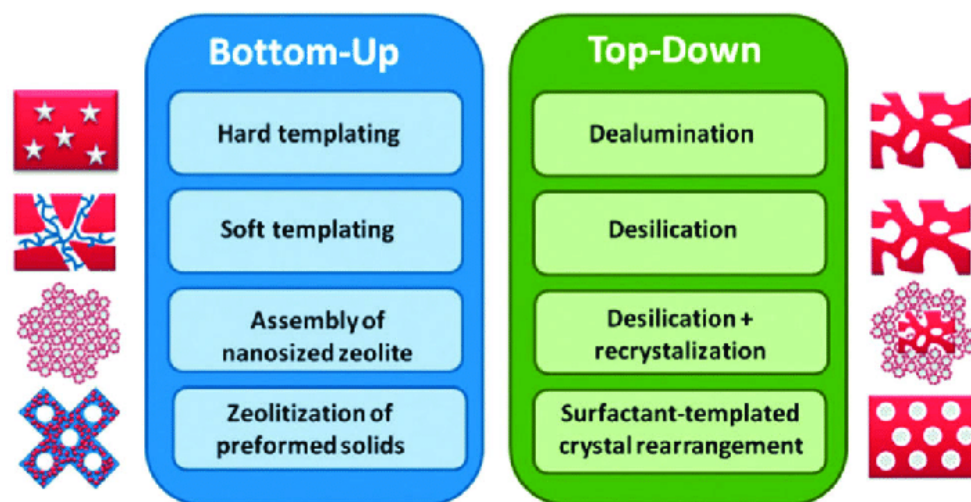
علی رغم دارا بودن خواص مطلوب در زئولیت ZSM-5 مانند پایداری گرمایی و فعالیت اسیدی بالا و گزینش پذیری شکلی بالا، فعالیت کاتالیستی این کاتالیست به صورت معمول با محدودیت انتقال جرم مربوط به محدودیت نفوذ در میکروپورها و یا مسیر انتشار طولانی آن همراه است و تنها وجود میکروپورها در این زئولیت در این فرآیند کافی نیست و درواقع حفرات میکرو زمانی که مولکول های واکنش دهنده و یا محصول حجیم باشند منجر به انتقال جرم آهسته این مولکول ها می شوند و این مولکول های حجیم در نهایت به رسوب کربن و ایجاد کک منجر می شوند و دهانه کانال منافذ را مسدود می کنند، همچنین اگر طول مسیر نفوذ حفره های میکرو کاهش پیدا کند، انتقال مولکول ها به/ از (برحسب اینکه مولکول واکنش دهنده یا محصول باشد) مکان های فعال بهبود پیدا می کند [۶-۷]. هم چنین وجود بیش از حد سایت های اسیدی در زئولیت موجب تشکیل کک و به دنبال آن غیرفعال شدن کاتالیست می شود درحالی که مقدار بهینه این سایت های اسیدی موجب بازدهی بالای فرآیند کراکینگ هیدروکربن ها می شود.

^۱ Propylene to ethylene ratio

^۲ Ultra-stable Y zeolite

^۳ Conversion

روش‌های موجود در تولید زئولیت‌های سلسله مراتبی به دو روش بالا به پایین^۴ و پایین به بالا^۵ طبقه‌بندی شده است [۸]. اصلاحات^۶ هیدروترمال که در آن‌ها از قالب سخت و نرم (مانند CTAB^۷ و یا واحدهای کوپلیمری) استفاده می‌شود جزو روش‌های پایین به بالا قرار می‌گیرد. عملیات پسا سنتز^۸ شامل آلومینیوم زدایی و سیلیس زدایی در دسته‌ی استراتژی‌های بالا به پایین طبقه‌بندی می‌شوند. این استراتژی‌ها به صورت خلاصه در شکل ۱ نشان داده شده‌اند [۹].



شکل ۱- نمایش شماتیک استراتژی‌های مختلف تشکیل زئولیت سلسله مراتبی [۲]

اگرچه رویکرد پایین به بالا تطبیق‌پذیر و نسبتاً قابل کنترل است، اما استفاده از قالب‌ها هزینه‌های تمام شده برای سنتز زئولیت مزوحفره را بالا می‌برد و مسائل زیست‌محیطی مانند انتشار گازهای سمی ناشی از کلسیناسیون که به منظور حذف قالب‌ها انجام می‌شود را به همراه دارد و مانع از کاربرد آن‌ها در مقیاس‌های صنعتی می‌شود. انواع مختلفی از این دو رویکرد تا به امروز به صورت مستقل توسعه یافته‌اند و بنابراین مقایسه بین آن‌ها بسیار چالش برانگیز است، رویکرد بالا به پایین با استفاده از اسید، باز و بخار^۹ برای تولید نمونه زئولیت‌های مزوحفره در مقیاس صنعتی بیش‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای غلبه بر سایر چالش‌ها مانند محدودیت‌های نفوذ در کانال‌های میکرو حفره‌ی زئولیت‌ها، غیرفعال شدن سریع و توسعه کاتالیست پایا برای واکنش کراکینگ هگزان به اولفین‌های سبک، مطالعات و پژوهش‌های زیادی مانند کاهش اندازه بلور کاتالیست تا حد نانو [۱۰]، تهیه زئولیت با مورفولوژی خاص [۱۱]، ایجاد تخلخل مزوی ثانویه به وسیله‌ی سنتز زئولیت‌های سلسله مراتبی^{۱۰} [۱۲-۱۳] به منظور کاهش مسیر و لایه نفوذ [۱۴-۱۵] پیشنهاد شده است؛ در این پژوهش علاوه بر روش‌های بیان شده و چالش‌های فرآیند HTO^{۱۱}، سایر روش‌های اصلاح کاتالیست‌های زئولیتی که به منظور بهبود عملکرد فرآیند کراکینگ کاتالیستی انجام شده است مورد بررسی قرار گرفته است.

^۴ Top-down

^۵ Bottom-up

^۶ Treatment

^۷ Cetyltrimethylammonium bromide

^۸ Post-synthesis treatment

^۹ Steaming

^{۱۰} Hierarchical

^{۱۱} Hexane to olefins

۲- اصلاح و بهبود عملکرد کاتالیست‌های فرآیند HTO

۲-۱- کاهش اندازه بلور

کاهش اندازه بلور از مقیاس میکرومتر به نانومتر، منجر به انتقال جرم بیش‌تر با کاهش طول مسیرهای نفوذ داخلی و دسترسی بیش‌تر واکنش‌دهنده‌ها به مکان‌های فعال کاتالیستی می‌گردد. به همان نسبت که انتقال جرم در نمونه‌های نانوذره ژئولیت بهبود می‌یابد سرعت غیرفعال شدن این نمونه نانو هم نسبت به ژئولیت با مقیاس میکرومتر کاهش می‌یابد [۱۶].

اندازه بلور ژئولیت ZSM-5 به ترکیبات سنتز، نسبت مواد به کاررفته، سنتز با روش بدون قالب (مانند seeding) یا در حضور قالب (مانند استفاده از TPAOH, TPABr)، تعداد قالب‌های به کار برده شده (برای ایجاد میکروپور یا مزوپور)، دما و زمان بلوری شدن^{۱۲} و پیرشدگی^{۱۳} بستگی دارد.

کاتالیست‌ها با اندازه بلوری کوچک‌تر، حفره‌های میکروی بیش‌تری را بر روی سطح بیرونی خود دارند که به‌صورت مستقیم در دسترس واکنش‌دهنده‌ها قرار می‌گیرد. علاوه بر کوتاه شدن طول مسیر نفوذ در نانو ژئولیت‌ها، مقاومت آن‌ها در برابر تولید کک نیز در مقایسه با کاتالیست‌های میکروبلور بیش‌تر است [۱۷].

در تحقیقی ژو و همکارانش [۱۸] اثر اندازه بلور ZSM-5 مزو حفره‌دار شده (به‌وسیله APTES^{۱۴}) به نفوذ واکنش‌دهنده در آن و عملکرد کاتالیستی ZSM-5 در فرآیند کراکینگ کاتالیستی نرمال هپتان را بررسی کردند. برای این منظور ۴ نوع ژئولیت با اندازه‌های بلور، یکی بیش‌تر از ۵۰ نانومتر (HZ-0) و ۳ نوع دیگری با اندازه‌ی ۱۵ تا ۵۰ نانومتر (HZ-1_HZ-3) را سنتز کردند. مطابق جدول ۱ مربوط به این پژوهش دو کمیت بدون بعد مازول تیلی^{۱۵} و فاکتور اثربخشی^{۱۶} که برای تعیین مرحله‌ی کند یا محدودکننده سرعت واکنش^{۱۷} اندازه گرفته می‌شوند بیان شده است. با توجه به تعریف این دو کمیت؛ مقدار مازول تیلی هرچقدر کم‌تر باشد مقدار اتا به ۱ نزدیک‌تر است و به این معناست که سرعت نفوذ در آن کاتالیست خوب است و سرعت واکنش تحت تأثیر محدودیت‌های نفوذی^{۱۸} و انتقال جرمی نیست [۱۹]. میزان ثابت سرعت واکنش همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است برای کاتالیست‌های سنتزی به ترتیب HZ-0 > HZ-1 > HZ-2 > HZ-3 است. توجه به این نکته در اینجا حائز اهمیت است که اندازه کریستالیت فقط بر ویژگی‌های بافتی و ساختار کاتالیست‌ها اثر می‌گذارد و بر اسیدیت کاتالیست‌ها اثری نمی‌گذارد و برای چهار نمونه مقدار سایت‌های اسیدی تقریباً همانند و مشابه است. مقدار تولید اولفین‌ها هم به همان ترتیب میزان ثابت سرعت است که این ترتیب به دلیل تفاوت در ساختار کاتالیست بوده و به خاطر میزان سایت‌های اسیدی در هرکدام نیست.

$$\text{مدول تیل} = \frac{\text{سرعت واکنش در سطح}}{\text{سرعت نفوذ}}$$

^{۱۲} Crystallization

^{۱۳} Aging

^{۱۴} aminopropyltriethoxysilane

^{۱۵} Thiele modulus (ϕ)

^{۱۶} Effectiveness factor (η)

^{۱۷} Reaction rate-limiting step

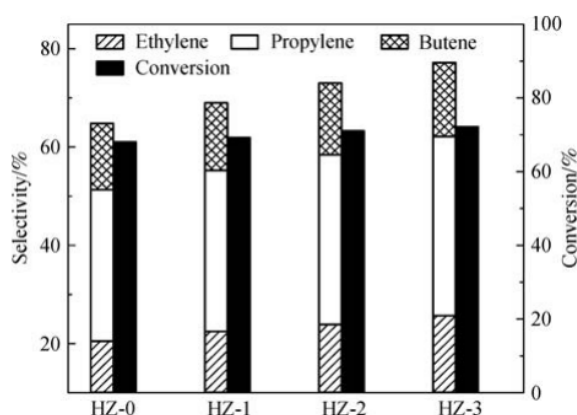
^{۱۸} Diffusion control conditions

سرعت واقعی واکنش که در حال انجام است

ضریب تأثیرپذیری = $\frac{\text{سرعت واقعی واکنش که در حال انجام است}}{\text{سرعت واکنش در صورتی که همه ی سطوح داخلی کاتالیست در معرض فعل و انفعال قرار گیرد}}$

جدول ۱- ثابت‌های سرعت واکنش ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$) و Thiele modulus و effectiveness factors برای واکنش کراکینگ نرمال هپتان در ۹۲۳ کلوبین روی زئولیت‌های ZSM-5

نمونه	سایز کریستال (nm)	ثابت سرعت واکنش (10^{-3})	مدول تیل (φ)	فاکتور اثربخشی (η)
HZ-0	$63/8 \pm 396/1$	۶/۱۶	۱/۷۳۱	۰/۵۴
HZ-1	$2/9 \pm 50/3$	۶/۳۰	۰/۲۱۶	۰/۹۸
HZ-2	$4/6 \pm 29/8$	۶/۳۳	۰/۱۳۰	۰/۹۹
HZ-3	$6/3 \pm 14/8$	۶/۴۱	۰/۰۶۵	۱/۰۰



شکل ۲- انتخاب پذیری اولفین‌های سبک و درصد تبدیل نرمال هپتان روی نمونه‌های سنتز شده در دمای ۹۲۳ کلوبین و سرعت فضایی $2/4 \text{ h}^{-1}$ [۱۷]

۲-۲- سنتز زئولیت با مورفولوژی خاص

زئولیت‌های ZSM-5 با مورفولوژی خاص به‌منظور کاهش طول مسیر نفوذ یا بهبود و تقویت بازده نفوذ طراحی شده‌اند. (غلظت بیش‌تری از ماده‌ی واکنش دهنده به علت مقاومت نفوذ کم‌تر به سایت‌های فعال می‌رسد و یا انتقال جرم مواد واکنش دهنده یا فرآورده به/ یا از سایت‌های اسیدی کریستال زئولیت سریع‌تر اتفاق می‌افتد و بنابراین، انتخاب پذیری را به نفع تولید محصولات با ارزش‌تر با کاهش کک تغییر می‌دهد.)، مورفولوژی خاص شامل زئولیت توخالی^{۱۹} ZSM-5، زئولیت MFI ورقه‌مانند^{۲۰}، زئولیت MFI با جهت‌گیری^{۲۱} b، زئولیت کامپوزیتی و... می‌شود.

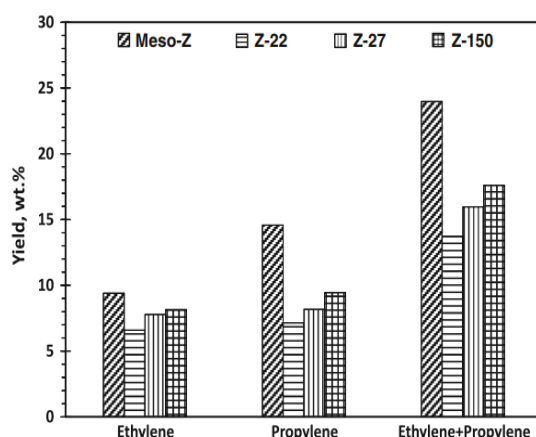
اخیراً توجه ویژه‌ای به ساخت زئولیت توخالی شده است که دارای دیواره‌ای با حفرات مزو بوده و ثابت شده است که این نوع اصلاح زئولیت با افزایش دادن میزان نفوذ مولکول‌ها باعث بهبود فعالیت کاتالیستی در کراکینگ هیدروکربن‌ها می‌شود [۸]. زئولیت توخالی را می‌توان با استفاده از روش مستقیم با قالب سخت یا نرم تهیه کرد یا قسمت داخلی بلورهای زئولیت را به‌صورت انتخابی حل کرد. انواع قالب‌های سخت مانند پلی استایرن، کربن بلک، کلسیم کربنات و

¹⁹ Hollow

²⁰ Nanosheet

²¹ B-oriented MFI zeolite

قالب‌های نرم مانند پلی آکریل آمین و یا سیلیکای مزوپورکروی هستند که برای ساخت زئولیت توخالی استفاده می‌شوند. در روش قالب سخت مقدار زیادی قالب نسبت به روش قالب نرم، نیاز است که حذف این الگوهای سخت با سوزاندن در اتمسفر هوا با دمای بالا از نظر صنعتی هزینه‌بر و از دید زیست‌محیطی نامناسب است. در پژوهشی در سال ۲۰۱۰ Siddiqui و همکارانش [۲۰] کراکینگ نفتا را روی ZSM-5 هایی با نسبت‌های سیلیسیم به آلومینیوم ۲۲،۲۵ و ۱۵۰ و یک ZSM-5 اصلاح شده با قالب کربن بلک بررسی کردند. بازده پروپیلن (۱۶ درصد وزنی) و اتیلن (۱۰ درصد وزنی) برای ZSM-5 اصلاح شده در مقایسه با کاتالیست‌های معمولی ZSM-5 به‌طور قابل توجهی بالاتر بود.



شکل ۳- مقایسه بازده اتیلن و پروپیلن برای ۴ نوع کاتالیست با نسبت کاتالیست به نفتا = ۳ و دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس [۲۰]

۳-۲- سنتز زئولیت سلسله مراتبی (تخلخل مزوی ثانویه)

به‌طور کلی مواد متخلخل برحسب اندازه‌ی حفره‌هایشان به سه دسته تقسیم می‌شوند [۲۱، ۲۲]:

الف) مواد ریز حفره^{۲۲} $dp < 2 \text{ nm}$

ب) مواد مزوحفره^{۲۳} $2 \text{ nm} < dp < 50 \text{ nm}$

ج) مواد بزرگ حفره^{۲۴} $dp > 50 \text{ nm}$

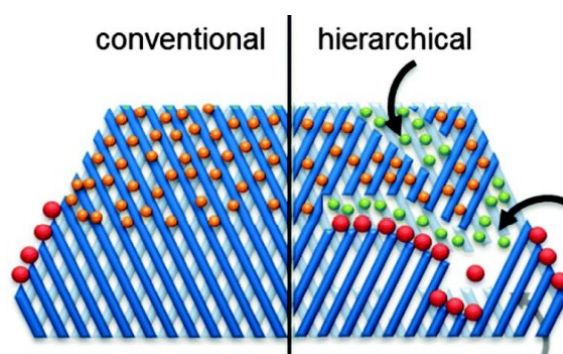
که در آن dp شعاع حفره‌هاست و زئولیت‌ها اغلب در خانواده‌ی مواد میکرو حفره قرار می‌گیرند، البته به میزان کمی دارای حفرات مزو و ماکرو هم هستند. میکرو حفره‌ها نقش شکستن هیدروکربن‌ها به اولفین‌های کوچک‌تر مانند اتیلن و پروپیلن را بر عهده داشته و مزو/ماکرو حفرات باعث تسهیل نفوذ مواد واکنش دهنده به درون میکرو حفره‌ها و رسیدن به سایت‌های اسیدی و بهبود درصد تبدیل می‌شوند و هم‌چنین باعث ممانعت از تشکیل کک و غیرفعال شدن سریع زئولیت معمول می‌شوند [۱۰]. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است مولکول‌های حجیم نمی‌توانند به سایت‌های فعال در میکرو حفرات داخلی دست پیدا کنند و واکنش فقط روی منافذ دهانه و حفرات بیرونی انجام می‌گیرد و سایت‌های فعال داخلی به‌صورت کریستال‌های غیرفعال و دست‌نخورده باقی می‌مانند [۲۳]. در زئولیت‌های

²² Microporous

²³ Mesoporous

²⁴ Macroporous

انشعابی، میکرو تخلخل‌های ذاتی با سطح کم ادغام‌شده و مساحت سطح خارجی را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد؛ این امر سبب افزایش دسترس‌پذیری ناشی از افزایش تعداد دهانه‌های حفره و طول مسیر نفوذ کوتاه در میکرو حفره می‌گردد. عملکرد برجسته زئولیت‌های سلسله مراتبی در مقایسه با همتایان متداول در مقیاس آزمایشگاهی در محدوده گسترده‌ای از واکنش‌های کاتالیستی غیرقابل انکار است. زئولیت‌های سلسله مراتبی به روش مستقیم یا غیرمستقیم که شامل روش‌های مختلفی از رویکردهای پیش‌فرآوری^{۲۵} و یا پس‌فرآوری^{۲۶} است، سنتز می‌شوند. در سال‌های اخیر برای افزایش عملکرد و پایداری زئولیت‌ها، پژوهش‌های گسترده‌ای بر روی توسعه زئولیت دارای سطح تخلخل میکرو شده است که حداقل دارای یک سطح تخلخل ثانویه نیز باشند [۲۴]. این نوع از زئولیت‌ها، با ترکیب میکرو حفره‌های ذاتی و حفره‌های مزوی بین بلوری ایجاد شده ثانویه، گزینه مناسبی برای کاهش مقاومت نفوذ در حفره‌های کاتالیست‌ها هستند.



شکل ۴- نمایش شماتیک محدودیت‌های دسترسی و انتقال / نفوذ در زئولیت‌های معمولی و سلسله مراتبی [۲۲]

۴-۲- آلومینیوم‌زدایی

آلومینیوم‌زدایی روشی مناسب برای افزایش نسبت سیلیسیم به آلومینیوم در زئولیت‌ها است بدون آنکه اختلال قابل توجهی در شبکه‌ی کریستالی آن‌ها ایجاد شود. بخار زنی (روش فیزیکی)، لیچینگ اسیدی (روش شیمیایی) و کلسیناسیون سه روش برای هیدرولیز پیوندهای Al-O-Si برای آلومینیوم‌زدایی از زئولیت‌ها هستند. به دنبال تغییر نسبت سیلیسیم به آلومینیوم در شبکه زئولیتی، خواص آن نیز دچار تغییر می‌شود که از یک سو منجر به افزایش پایداری آن‌ها شده و از سوی دیگر خواص اسیدی و کاتالیستی آن‌ها را بهبود می‌بخشد.

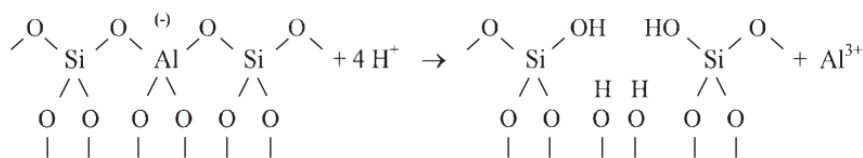
اصلاح زئولیت به روش بخارزنی به‌منظور آلومینیوم‌زدایی از اواسط دهه ۱۹۶۰ انجام شد در این روش به‌صورت معمول کریستال‌های زئولیت در فشار اتمسفر با بخار آب در دمای بالای ۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس قرار می‌گیرند در چنین شرایطی تحرک اتم‌های آلومینیوم و سیلیسیم افزایش می‌یابد و درنهایت به علت وجود بخار آب محیط اسیدی شده و آلومینیوم از ساختار استخراج می‌گردد؛ در این حالت حرکت اتم‌های سیلیسی که در نتیجه بخارزنی کمی ناپایدار گشته‌اند، به محل آلومینیوم‌های خارج شده از ساختار، سبب تشکیل دامنه‌های غنی از سیلیس می‌شود [۲۵]. بریر و ماکی [۲۶] اولین کسانی بودند که آلومینیوم چارچوب را از کلینوپتیلولیت^{۲۷} (یک زئولیت طبیعی است که از آرایش ریز متخلخل سیلیس و آلومینا چهاروجهی تشکیل شده است) به‌وسیله‌ی رفلکس و با هیدروکلریک اسید بدون ایجاد

²⁵ Bottom-up

²⁶ Top-down

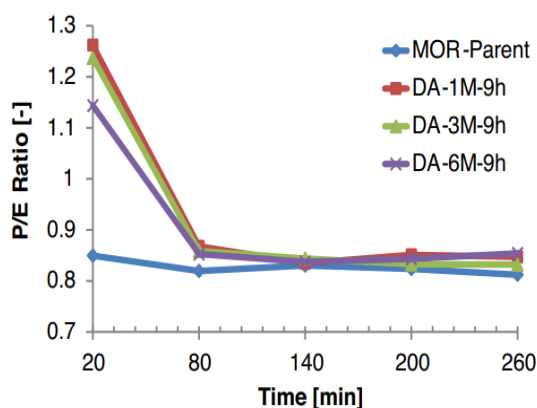
²⁷ Clinoptilolite

فروپاشی ساختاری حذف کردند و به‌طور موفقیت‌آمیزی آلومینیوم‌زدایی را انجام دادند. آلومینیوم‌زدایی با اسیدها به‌وسیله‌ی تعویض یونی آلومینیوم ساختاری با H^+ که از اسید آزاد می‌شود، انجام می‌پذیرد و به دنبال آن محل‌های نقص^{۲۸} که به‌طور کلی با اصطلاح «لانه هیدروکسیل^{۲۹}» شناخته می‌شود ایجاد می‌شوند.



شکل ۵- تعویض یونی کاتیون‌های آلومینیوم ساختاری با H^+ ها و ایجاد لانه‌های هیدروکسیل [۲۴]

گلال و همکارانش [۲۷]، اثر آلومینیوم‌زدایی با غلظت‌های مختلف نیتریک اسید ۱، ۳ و ۶ مولار را روی زئولیت موردنیت در فرآیند کراکینگ کاتالیستی نرمال هگزان بررسی کردند؛ مطابق شکل بیش‌ترین گزینش‌پذیری در این پژوهش نسبت به پروپیلن با نسبت پروپیلن به اتیلن $= 1/26$ مربوط به نمونه اصلاح شده با غلظت ۱ مولار نیتریک اسید بوده است.



شکل ۶- نسبت پروپیلن به اتیلن در فرآیند کراکینگ نرمال هگزان برای کاتالیست اولیه و نمونه‌های آلومینیوم‌زدایی شده [۲۵]

۵-۲- سیلیس‌زدایی

در میان روش‌های پسا سنتز، سیلیس‌زدایی با محلول NaOH برای ایجاد مزوحفرات به‌صورت قابل توجه مورد استفاده قرار می‌گیرد. نسبت مناسب سیلیسیم به آلومینیوم زئولیت ZSM-5 برای ایجاد مزوحفرات (۵۰-۲۵) عنوان شده است؛ زیرا هنگام سیلیس‌زدایی وجود آلومینیوم بیش‌تر در ساختار زئولیت سبب افزایش میزان آلومینیوم‌ها در اطراف هر اتم سیلیسیم می‌گردد و به دلیل ممانعت فضایی از کاهش بیش‌تر اتم‌های Si در محیط قلیایی و از ایجاد مزوحفرات زیاد جلوگیری می‌کند، درحالی‌که وقتی نسبت سیلیسیم به آلومینیوم بالا باشد یعنی مقدار آلومینیوم کم‌تری در ساختار وجود داشته باشد میزان تشکیل مزوحفرات بالاتر می‌رود ولی انسجام ساختار و بلورینگی زئولیت تخریب می‌شود به همین دلیل در چنین زئولیت‌هایی از کاتیون‌های دیگری در کنار NaOH مانند TBA^+ , TPA^+ استفاده می‌شود تا از تخریب بیش‌ازحد جلوگیری شود [۲۸-۲۹]. وو و همکارانش [۳۰] موفق به ایجاد مزوحفرات حین

²⁸ Defect sites

²⁹ Hydroxyl nest

عملیات سیلیس زدایی از ZSM-5 با استفاده از محلول (NaOH+Piperidine) شدند. اضافه کردن پیریدین موجب کنترل میزان خروج اتم‌های سیلیس از ساختار می‌شود.

یوان و همکارانش [۳۱]، اصلاح پسا سنتز ZSM-5 را با غلظت‌های متفاوتی از سدیم آلومینات (NaAlO_2) انجام دادند. سیلیس زدایی با غلظت‌های ملایم از محلول NaOH موجب سیلیس زدایی به صورت انتخاب ساختار شود و همچنین مزیتی دیگری که سدیم آلومینات دارد این است که به صورت هم‌زمان با استفاده از اتم‌های Al موجود، حفرات (Defect sites) ناشی از سیلیس زدایی را ترمیم می‌کند.

ونگ و همکاران در پژوهش دیگری [۳۲]، اثرات آلومینیوم زدایی و سیلیس زدایی روی ژئولیت بتا با نسبت‌های سیلیسیم به آلومینیوم ۱۲ و ۷۷ و نمونه اصلاح شده ژئولیت بتا ۷۷ با روش‌های آلومینیوم زدایی (با نیتریک اسید با غلظت‌های ۰/۲، ۱ و ۲ مولار) و روش^{۳۰} سیلیس زدایی با محلول سود (با غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ و به دنبال آن آلومینیوم زدایی با نیتریک اسید با غلظت‌های ذکر شده) در فرآیند کراکینگ نرمال هگزان مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها متوجه شدند که ژئولیت بتا $\text{Si}/\text{Al}=77$ از ژئولیت بتا $\text{Si}/\text{Al}=12$ پایداری بیش‌تر و همچنین گزینش‌پذیری بیش‌تری نسبت به پروپیلن دارد که می‌تواند به دلیل کاهش تعداد سایت‌های اسیدی باشد. (جدول ۲) کاهش تعداد سایت‌های اسیدی به خصوص سایت‌های اسیدی لوویس سبب سرعت بخشیدن به واکنش‌های انتقال هیدروژن و موجب تشکیل کک بیش‌تر می‌شود. ونگ و همکاران متوجه شدند که در روش سیلیس زدایی همراه با آلومینیوم، هر چه سیلیس زدایی با غلظت بالاتری از سود انجام می‌گیرد بلورینگی ژئولیت پایین‌تر می‌آید که نشان می‌دهد تخریب ساختار اتفاق می‌افتد؛ پس از سیلیس زدایی با کم‌ترین غلظت سود (۰/۰۵ مولار)، یک مرحله اسیدشویی به منظور افزایش پایداری کلی کاتالیست انجام دادند (با توجه به اینکه زمانی که نسبت سیلیسیم به آلومینیوم افزایش می‌یابد پایداری هیدروترمال کاتالیست بالا می‌رود).

جدول ۲- خواص فیزیکی و شیمیایی ژئولیت بتا ۱۲ و ۷۷ و ژئولیت بتای اصلاح شده [۳۲]

ژئولیت	Si / Al	اسیدیته [mmol/gr]	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	S_{ext} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	V_{total} [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	V_{micro} [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	V_{meso} [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]
HB (12)	۱۲	۰/۷۶	۵۱۰	۱۵۷	۰/۶۱	۰/۱۸	۰/۴۳
HB (77)	۷۷	۰/۱۶	۶۷۰	۱۷۰	۰/۶۴	۰/۲۲	۰/۴۲
HB (77)-AT (0.05M)	۷۱	۰/۱۴	۴۴۶	۲۱۲	۰/۵۵	۰/۱۲	۰/۴۳
HB (77)-AT (0.1M)	۵۱	۰/۱۳	۳۶۰	۲۵۹	۰/۷۴	۰/۰۵	۰/۶۹
HB (77)-AT (0.2M)	۵۲	۰/۱۴	۳۷۶	۳۰۰	۰/۷۷	۰/۰۴	۰/۷۳
HB (77)-AT (0.05M) +NT (0.2M)	۱۳۷	۰/۰۸	۳۵۴	۲۱۴	۰/۵۷	۰/۰۶	۰/۵۱
HB (77)-AT (0.05M) +NT (1M)	۱۱۶	۰/۰۷	۳۷۴	۲۲۰	۰/۶۱	۰/۰۷	۰/۵۴
HB (77)-AT (0.05M) +NT(2M)	۱۰۵	۰/۰۶	۳۷۶	۲۱۰	۰/۵۶	۰/۰۸	۰/۴۸

^{۳۰} Alkali-acid-treated

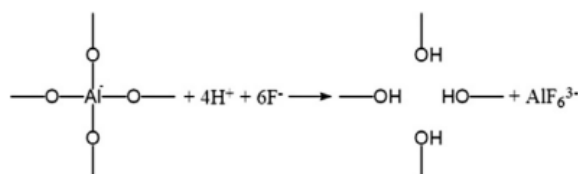
۶-۲- فلوئورزنی

یک روش مؤثر دیگر اصلاح زئولیت‌ها، اصلاح با محلول هیدروفلوئوریک اسید (HF) است که کریستالیت‌ه زئولیت‌های اصلاح شده با این محلول نسبت به قبل تغییر محسوسی هم نمی‌کند و گونه‌های Al به صورت انتخابی حل می‌شوند که منجر به افزایش مساحت سطح خارجی و حجم مزوپور و کاهش مکان‌های اسیدی با نسبت سیلیسیم به آلومینیوم بالاتر می‌شود، فعالیت کاتالیستی در اینجا به علت ایجاد مزوپورها بعد از اصلاح با (HF) افزایش می‌یابد.

در پژوهشی فنگ و همکارانش [۳۳] به اصلاح زئولیت Na-Y با محلول NH_4HF_2 پرداختند که محلول NH_4HF_2 به یون‌های F^- و H^+ تبدیل می‌گردد مکانیسم پیشنهاد شده مطابق معادله ۱-۳ به شرح زیر است.

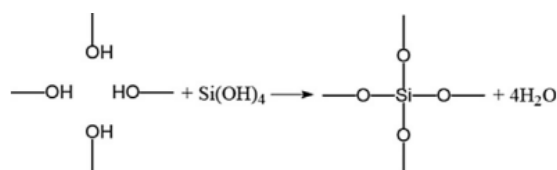


در ادامه حذف اتم‌های آلومینیوم ساختاری زئولیت تحت تأثیر وجود یون‌های F^- و H^+ انجام می‌پذیرد. (شکل ۶)



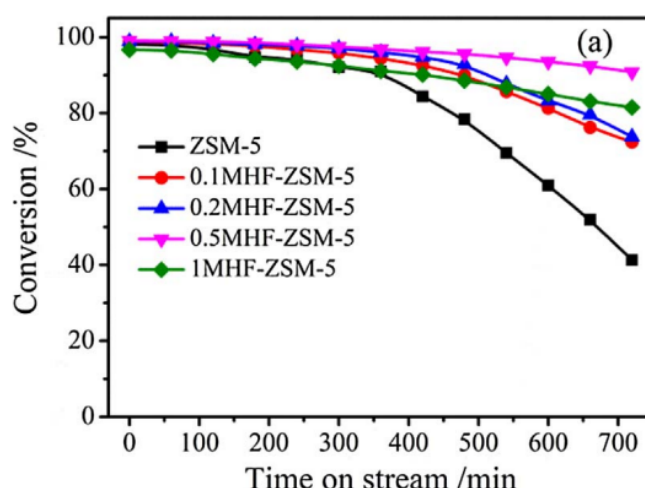
شکل ۶- حذف اتم‌های آلومینیوم ساختاری از چارچوب زئولیت با اضافه شدن H^+ , F^- [۳۱]

علاوه بر حذف اتم‌های آلومینیوم ساختاری، آلومینیوم و سیلیسیم غیرساختاری هم طی واکنش‌های زیر که در روابط ۴ و ۵ آورده شده حذف می‌گردند. مطابق شکل ۷ تولید SiF_6^{2-} و هیدرولیز آن $\text{Si}(\text{OH})_4$ که در اثر ترکیب شدن آن با لانه‌ی هیدروکسیل موجب جانشینی سیلیس و افزایش بلورینگی می‌شود.



شکل ۷. واکنش جانشینی سیلیس [۳۱]

در پژوهش دیگر جی و همکارانش [۳۴] زئولیت‌های سلسله مراتبی را با روش فلوئورزنی با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱ و ۲ مولار محلول HF-NH4F به منظور به کارگیری در واکنش کراکینگ کاتالیستی با نرمال هگزان استفاده کردند. مطابق شکل ۸ درصد تبدیل زئولیت اولیه در ابتدای واکنش نسبت به کاتالیست‌های اصلاح‌شده‌ی دیگر بالاتر است درصد تبدیل بعد از مدتی به‌ویژه بعد از ۶ ساعت گذر از آغاز واکنش، به سرعت کاهش می‌یابد؛ که به دلیل وجود تنه‌های میکرو حفرات در زئولیت اولیه است که موجب می‌شود حتی مقدار کمی نشست کک، دسترسی به سایت‌های اسیدی را غیرممکن کرده و کاتالیست به سرعت غیرفعال شود.



شکل ۸- درصد تبدیل کراکینگ کاتالیستی نرمال هگزان بر روی زئولیت‌های اصلاح شده با $\text{HF-NH}_4\text{F}$ و زئولیت مادر ZSM-5 در دمای 650°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت [۳۲]

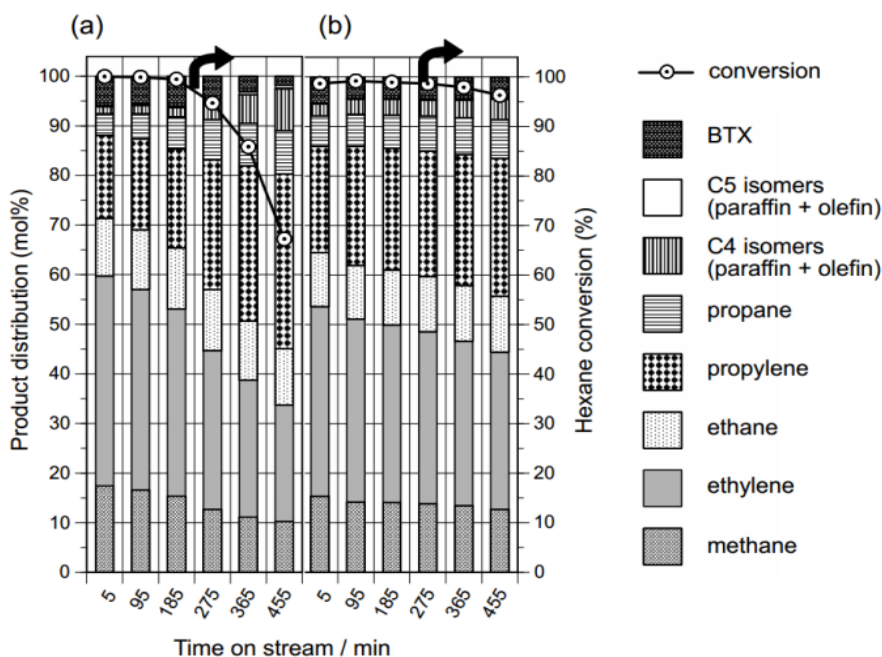
۷-۲- سایت‌های اسیدی روی سطح خارجی^{۳۱}

تعداد زیاد سایت‌های اسیدی در سطح خارجی به علت تشکیل سریع کک روی این سایت‌ها سبب غیرفعال شدن سریع کاتالیست می‌شود که ورودی حفرات را مسدود می‌کنند و سایت‌های اسیدی داخلی بدون عملکرد و دست‌نخورده باقی می‌ماند؛ بنابراین با کاهش سایت‌های اسیدی خارجی (به‌کارگیری روش‌های پسا سنتز مانند آمونیوم هگزا فلوئورو سیلیکات، اسید نیتریک) به مقدار زیادی فعالیت کاتالیستی^{۳۲} کاتالیست ZSM-5 بهبود پیدا می‌کند. در پژوهشی ایناگاشی و همکارانش [۳۵] با استفاده از روش پسا سنتز (با استفاده از اسید نیتریک^{۳۳}) بخشی از سایت‌های اسیدی خارجی را به‌صورت انتخاب پذیر حذف کردند. با توجه به شکل ۹، درصد تبدیل کاتالیست زئولیت اصلاح شده در فرآیند کراکینگ کاتالیستی نرمال هگزان تا حدود ۹۶ درصد افزایش و بعد از ۴۵۵ دقیقه با مقدار کم کک (mg/gr) $49/7$ نسبت به زئولیت اولیه (با نشست کک زیاد (120 mg/gr) و درصد تبدیل حدود ۶۷ درصد) اصلاح شد.

³¹ External surface

³² Catalytic activity

³³ Post-synthesis



شکل ۹- توزیع محصولات زئولیت a (اصلی) و زئولیت b (اصلاح شده) [۳۳]

۳- نتیجه‌گیری

فرآیند کراکینگ کاتالیستی نرمال هگزان از جمله فرآیندهای مهم برای تولید اولفین‌های سبک است. باوجود نقش اساسی کاتالیست‌های زئولیتی در این فرآیند، وجود میکرو حفرات به‌تنهایی تأثیر منفی روی انتقال جرم واکنش‌دهنده‌ها (محصولات) به (از) سمت مراکز فعال می‌گذارد که منجر به شکل‌گیری کک و به دنبال آن غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود. اصلاحات فراوانی با استفاده از روش‌های پیش و پسا سنتز (شامل: سنتز زئولیت با مورفولوژی خاص، کاهش اندازه بلور، آلومینیوم‌زدایی و سیلیس‌زدایی) انجام شده است. این اصلاحات موجب افزایش طول عمر، پایداری هیدروترمال و بهبود عملکرد کاتالیست شده است. اسیدیته و تخلخل پایه تأثیر زیادی بر عملکرد فرآیند کاتالیستی دارد و عملکرد کاتالیست را دستخوش تغییر قرار می‌دهد. اصلاح کاتالیست‌های زئولیتی و ایجاد مزو حفره از راه‌های قابل توجه برای بهبود انتقال جرم و دسترسی به سایت‌های اسیدی و تولید اولفین‌های سبک با بازده بالا است. به‌طور کلی حضور گونه‌های اسیدی و ساختار زئولیت، تأثیر زیادی بر خواص کاتالیست دارد؛ بنابراین کنترل هر دو خاصیت اسیدی و معماری کاتالیست که موجب فعالیت، گزینش‌پذیری بالا و پایداری بیش‌تر در فرآیند کراکینگ کاتالیستی نرمال هگزان می‌شود یک نقطه کلیدی برای طراحی کاتالیست بهینه است. باوجود روش‌های فراوان اصلاح و سنتز زئولیت‌ها، انتخاب روش‌های پیچیده ممکن است ناکارآمد و از لحاظ اقتصادی و صنعتی به‌صرفه نباشد، ازاین‌رو در این مقاله سنتز کاتالیست‌ها با روش‌های اصلاح متفاوت که روش‌های باصرفه‌ای هستند بیان شده است.



منابع

- [1] M. Khanmohammadi, S. Amani, A. B. Garmarudi, and A. Niaei, "Methanol-to-propylene process: Perspective of the most important catalysts and their behavior," *Chinese J. Catal.*, vol. 37, no. 3, pp. 325–339, 2016.
- [2] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, and Y. Zhao, "Heterogeneous catalysis in zeolites, mesoporous silica, and metal–organic frameworks," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 30, p. 1701139, 2017.
- [3] V. A. Mendiola, "Post-synthesis modification of zeolite Y: a study of dealumination and realumination." 2018.
- [4] J. Luo, B. V Bhaskar, Y.-H. Yeh, and R. J. Gorte, "n-Hexane cracking at high pressures on H-ZSM-5, H-BEA, H-MOR, and USY for endothermic reforming," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 478, pp. 228–233, 2014.
- [5] 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, p. 122342, 2021.
- [6] S. Abello, A. Bonilla, and J. Perez-Ramirez, "Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 364, no. 1–2, pp. 191–198, 2009.
- [7] J. Ahmadpour and M. Taghizadeh, "Catalytic conversion of methanol to propylene over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by different combinations of mesogenous templates," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 23, pp. 184–194, 2015.
- [8] C. Mei, Z. Liu, P. Wen, Z. Xie, W. Hua, and Z. Gao, "Regular HZSM-5 microboxes prepared via a mild alkaline treatment," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 29, pp. 3496–3500, 2008.
- [9] D. P. Gamliel, H. J. Cho, W. Fan, and J. A. Valla, "On the effectiveness of tailored mesoporous MFI zeolites for biomass catalytic fast pyrolysis," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 522, pp. 109–119, 2016.
- [10] X. Dong *et al.*, "Fine tuning the diffusion length in hierarchical ZSM-5 to maximize the yield of propylene in catalytic cracking of hydrocarbons," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 11, pp. 15832–15840, 2018.
- [11] R. Chal, C. Gerardin, M. Bulut, and S. van Donk, "Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores," *ChemCatChem*, vol. 3, no. 1, pp. 67–81, 2011.
- [12] S. Mintova, M. Jaber, and V. Valtchev, "Nanosized microporous crystals: emerging applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 20, pp. 7207–7233, 2015.
- [13] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, and J. C. Groen, "Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 11, pp. 2530–2542, 2008.
- [14] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and R. Ryoo, "Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts," *Nature*, vol. 461, no. 7261, pp. 246–249, 2009.



- [15] H. Karami, M. Kazemeini, S. Soltanali, and M. Rashidzadeh, "Influence of adding a modified zeolite-Y onto the NiMo/Al₂O₃ catalyst utilized to produce a diesel fuel with highly reduced sulfur content," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 332, p. 111704, 2022.
- [16] L. Tosheva and V. P. Valtchev, "Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism, and applications," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 10, pp. 2494–2513, 2005.
- [17] S. M. Alipour, R. Halladj, and S. Askari, "Effects of the different synthetic parameters on the crystallinity and crystal size of nanosized ZSM-5 zeolite," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 3, pp. 289–322, 2014.
- [18] S. Xu, X. Zhang, D. Cheng, F. Chen, and X. Ren, "Effect of hierarchical ZSM-5 zeolite crystal size on diffusion and catalytic performance of n-heptane cracking," *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 12, no. 4, pp. 780–789, 2018.
- [19] H. Konno, T. Okamura, T. Kawahara, Y. Nakasaka, T. Tago, and T. Masuda, "Kinetics of n-hexane cracking over ZSM-5 zeolites—effect of crystal size on effectiveness factor and catalyst lifetime," *Chem. Eng. J.*, vol. 207, pp. 490–496, 2012.
- [20] 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.
- [21] T. Takaishi, M. Kato, and K. Itabashi, "Determination of the ordered distribution of aluminum atoms in a zeolitic framework. Part II," *Zeolites*, vol. 15, no. 1, pp. 21–32, 1995.
- [22] H. Karami, M. Kazemeini, S. Soltanali, and M. Rashidzadeh, "The effect of acid treatment and calcination on the modification of zeolite X in diesel fuel hydrodesulfurization," *Can. J. Chem. Eng.*.
- [23] V. Babic, "Increasing the porosity of zeolites." Normandie Université, 2021.
- [24] M. S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad, and C. H. Christensen, "Catalysis with hierarchical zeolites," *Catal. Today*, vol. 168, no. 1, pp. 3–16, 2011.
- [25] X. Jia, W. Khan, Z. Wu, J. Choi, and A. C. K. Yip, "Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies," *Adv. Powder Technol.*, vol. 30, no. 3, pp. 467–484, 2019.
- [26] R. M. Barrer and M. B. Makki, "Molecular sieve sorbents from clinoptilolite," *Can. J. Chem.*, vol. 42, no. 6, pp. 1481–1487, 1964.
- [27] G. A. Nasser *et al.*, "Cracking of n-hexane over hierarchical MOR zeolites derived from natural minerals," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 61, pp. 20–25, 2016.
- [28] J. C. Groen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 22, pp. 2121–2131, 2006.
- [29] W. Wan, T. Fu, R. Qi, J. Shao, and Z. Li, "Coeffect of Na⁺ and Tetrapropylammonium (TPA⁺) in alkali treatment on the fabrication of mesoporous ZSM-5 catalyst for methanol-to-hydrocarbons reactions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 51, pp. 13040–13049, 2016.
- [30] D. Wang, L. Zhang, L. Chen, H. Wu, and P. Wu, "Postsynthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite by piperidine-assisted desilication and its superior catalytic properties in hydrocarbon cracking," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 7, pp. 3511–3521, 2015.



- [31] E. Yuan, Z. Tang, Z. Mo, and G. Lu, "A new method to construct hierarchical ZSM-5 zeolites with excellent catalytic activity," *J. Porous Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 957–965, 2014.
- [32] Y. Wang, T. Yokoi, S. Namba, and T. Tatsumi, "Effects of dealumination and desilication of beta zeolite on catalytic performance in n-hexane cracking," *Catalysts*, vol. 6, no. 1, p. 8, 2016.
- [33] A. Feng, Y. Yu, L. Mi, Y. Cao, Y. Yu, and L. Song, "Synthesis and characterization of hierarchical Y zeolites using NH_4HF_2 as dealumination agent," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 280, pp. 211–218, 2019.
- [34] Y. Ji, H. Yang, and W. Yan, "Catalytic cracking of n-hexane to light alkene over ZSM-5 zeolite: Influence of hierarchical porosity and acid property," *Mol. Catal.*, vol. 448, pp. 91–99, 2018.
- [35] S. Inagaki *et al.*, "Facile fabrication of ZSM-5 zeolite catalyst with high durability to coke formation during catalytic cracking of paraffins," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 1, pp. 74–78, 2013.