



Review Article



DOI: 10.22034/farayandno.2025.2047525.1982



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

## Investigating Zeolite Catalysts Toward Isomerization of Xylenes

Armin Mirchi<sup>1</sup>, Mohammad Kazemeini<sup>2\*</sup>, Saeed Soltanali<sup>3</sup>, S. Reza Seif Mohaddecy<sup>4</sup>

<sup>1</sup> PhD. Student, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup> PhD. Professor, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

<sup>3</sup> PhD. Associate Professor, Catalyst Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

<sup>3</sup> MSc. Instructor, Catalyst Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received: 5 Dec 2024 Accepted: 12 May 2025

### Abstract

Given the importance and high demand for para-, meta-, and ortho-xylenes, they are isomerized to produce para-xylene in xylene isomerization units. Amongst different catalysts used in this process, zeolites with medium pore size show high efficiency due to their unique shape-selective properties, which further are significantly important in reducing xylene loss as well. Moreover; numerous methodologies have been investigated to enhance catalyst efficiency in the xylene isomerization reaction, increase para-xylene yield, and reduce xylene loss. In this context, several surface modification methods, such as chemical liquid deposition of silica, dealumination, and pre-coking through passivating non-selective acidic sites on the external surfaces of catalysts, lead to reduced xylene loss and increased para-selectivity, rather effectively. On the other hand, using different structures of zeolites and metallic components, as well as hierarchical structures has proved effective in improving the performance of the xylene isomerization process. This article examines the most significant studies conducted to develop optimal catalysts for the xylene isomerization process, aiming to increase paraxylene productivity and minimize xylene loss.

**Keyword:** Xylene Isomerization, MFI Zeolite, Shape-Selectivity, Surface Modification Methods, Hierarchical Structures

\* kazemini@sharif.edu

### Please Cite This Article Using:

Mirchi, A., Kazemeini, M., Soltanali, S., Seif Mohaddecy, R., "Investigating Zeolite Catalysts Toward Isomerization of Xylenes", Journal of Farayandno – Vol. 20 – No. 89, pp. 101-118, In Persian, (2025).



DOI: 10.22034/farayandno.2025.2047525.1982



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

## بررسی کاتالیست‌های زئولیتی در فرایند ایزومریزاسیون زایلن‌ها

آرمان میرچی<sup>1</sup>، محمد کاظمینی<sup>2\*</sup>، سعید سلطانعلی<sup>3</sup>، سید رضا سیف محدثی<sup>4</sup>  
<sup>1</sup> دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران  
<sup>2</sup> دکتری، استاد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران  
<sup>3</sup> دکتری، دانشیار، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران  
<sup>4</sup> کارشناسی ارشد، مربی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: 1403/09/15 پذیرش: 1404/02/22

### چکیده

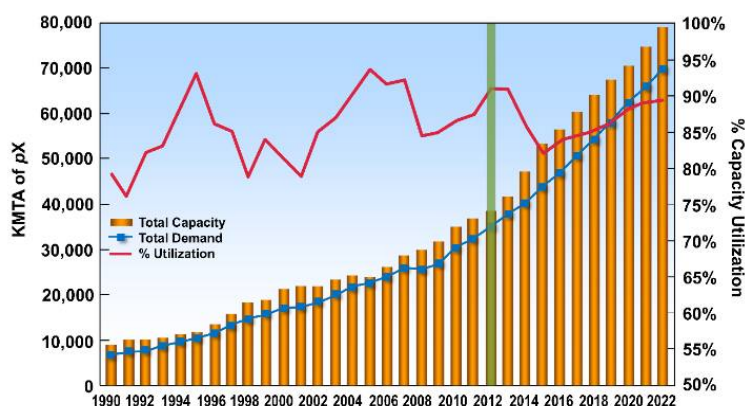
با توجه به اهمیت و پاسخگویی به تقاضای بالای پارازایلن، در واحدهای ایزومریزاسیون زایلن‌ها، متازایلن و اورتوزایلن به پارازایلن ایزومره می‌شوند. از میان کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرایند، زئولیت‌ها با اندازه حفره متوسط، به دلیل داشتن ویژگی‌های گزینش‌پذیری شکلی منحصر بفرد، از اتلاف زایلن به نحو مطلوبی جلوگیری می‌کنند. به منظور بهبود کارایی کاتالیست در فرایند ایزومریزاسیون زایلن و رسیدن به حداکثر تولید پارازایلن و همچنین حداقل اتلاف زایلن، رویکردهای مختلفی تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این زمینه، روش‌های اصلاح سطح با غیرفعالسازی سایت‌های اسیدی غیرگزینشی روی سطح خارجی، باعث کاهش اتلاف زایلن می‌شوند. همچنین بکارگیری زئولیت‌ها و فلزهای مختلف و ساختارهای سلسله مراتبی بر بهبود عملکرد فرایند ایزومریزاسیون موثر می‌باشند. این مقاله به بررسی تعدادی از مهمترین پژوهش‌های انجام شده به منظور دستیابی به کاتالیست بهینه در فرایند ایزومریزاسیون زایلن می‌پردازد.

**کلمات کلیدی:** ایزومریزاسیون زایلن، زئولیت MFI، گزینش‌پذیری شکلی، روش‌های اصلاح سطح، ساختارهای سلسله مراتبی

\* kazemini@sharif.edu

## 1- مقدمه

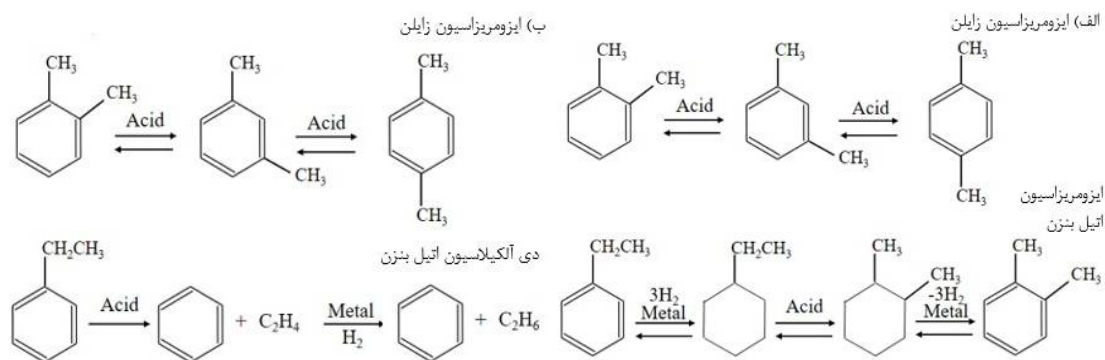
زایلن‌ها هیدروکربن‌های آروماتیکی هستند که به عنوان ماده اولیه در تولید طیف گسترده‌ای از محصولات استفاده می‌شوند. آروماتیک‌های C<sub>8</sub> شامل ایزومرهای زایلن (پارا، متا، اورتو) و اورتو زایلن) به همراه اتیل‌بنزن می‌باشند. تقاضای جهانی برای بنزن، تولوئن و زایلن‌ها (BTX) با روند رو به افزایش جمعیت و نیازهای مرتبط با منسوجات و مواد بسته‌بندی در حال افزایش است. بازار جهانی برای مخلوط زایلن‌ها در سال 2023 حدود 67/3 میلیون تن برآورد شده و پیش‌بینی می‌شود که تا سال 2030 به 89/9 میلیون تن برسد. در این میان، پارازایلن به دلیل داشتن کاربردهای متعدد، بعنوان مهم‌ترین ایزومر در مخلوط زایلن‌ها شناخته می‌شود، بطوری که در سال 2023 بیش از 90 درصد از تقاضای جهانی زایلن‌ها را به خود اختصاص داد. پارازایلن بطور عمده در تولید پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) کاربرد داشته که به عنوان الیاف پلی‌استر، فیلم‌ها و رزین‌ها برای کاربردهای مختلف استفاده می‌شود. همانطور که در شکل 1 نشان داده شده است، تقاضا برای پارازایلن در سال‌های اخیر به شدت افزایش یافته است [1, 2].



شکل 1- عرضه/تقاضای پارازایلن در جهان [1]

به دلیل اختلاف ناچیز میان نقطه جوش آروماتیک‌های C<sub>8</sub>، جداسازی پارازایلن توسط تقطیر ساده امکان‌پذیر نبوده و به منظور بازیابی آن اغلب از روش‌های کریستالیزاسیون، جذب انتخابی و یا ترکیب آنها استفاده می‌شود. با این وجود، استفاده از این روش‌ها تنها جداسازی پارازایلن موجود در خوراک را ممکن کرده و به منظور افزایش میزان تولید پارازایلن، مخلوط باقی‌مانده که حاوی مقادیر زیادی از ایزومرهای متا، اورتو و اورتو زایلن است، تحت فرایند ایزومریزاسیون قرار می‌گیرد [3]. به بیان دیگر برای پاسخگویی به تقاضای بالای پارازایلن، ایزومرهای دیگر به دلیل تقاضای نسبی کمتر، از طریق واکنش ایزومریزاسیون زایلن به پارازایلن ایزومره می‌شوند. با این وجود، ایزومریزاسیون زایلن یک واکنش محدود به تعادل بوده و بنابراین در شرایط معمول، تبدیل کامل امکان‌پذیر نیست [4]. همچنین تبدیل اتیل‌بنزن بعنوان یک جزء نامطلوب در میان آروماتیک‌های C<sub>8</sub>، برای جلوگیری از تجمع در چرخه بازیابی، برای عملکرد بهینه فرایند ایزومریزاسیون زایلن ضروری است [5]. بطور کلی اتیل‌بنزن از طریق فرایند ایزومریزاسیون به زایلن و یا از طریق فرایند دی‌آلکیلاسیون به بنزن و اتیلن می‌تواند تبدیل شود. در یک طبقه بندی بر اساس رویکرد های تبدیل اتیل‌بنزن، فرایند ایزومریزاسیون زایلن نیز به دو دسته تقسیم بندی می‌شود. تفاوت اصلی این فرایندها در کاتالیست‌های مورد استفاده در آنها می‌باشد. در فرایند ایزومریزاسیون، با هدف تبدیل اتیل‌بنزن به مقادیر بیشتر زایلن، از یک کاتالیست دو عاملی دارای عملکردهای فلزی-اسیدی استفاده می‌شود (شکل 2-الف). تعامل بین این دو

عملکرد تعیین کننده تبدیل اتیل بنزن به زایلین می باشد. در حالی که در فرایند دی آلکیلاسیون اتیل بنزن، گروه اتیل از اتیل بنزن جدا شده و بنزن به عنوان محصول جانبی تولید می شود (شکل 2-ب). عملکرد اسیدی کاتالیست مسئول ایزومریزاسیون دی آلکیلاسیون است، در حالی که عملکرد فلزی به هیدروژناسیون الفین ها کمک می کند تا بدین ترتیب از الیگومریزاسیون جلوگیری شده و پایداری کاتالیست افزایش یابد. دی آلکیلاسیون اتیل بنزن برخلاف ایزومریزاسیون، تبدیل بیشتری از اتیل بنزن را بدون محدودیت تعادلی امکان پذیر می کند. اما از آنجاکه اتیل بنزن در این فرایند به جای تبدیل شدن به زایلین، به بنزن تبدیل می شود، افزایش تبدیل اتیل بنزن منجر به افزایش اتلاف زایلین نیز می شود [6].



شکل 2- فرایند ایزومریزاسیون زایلین با استفاده از الف) کاتالیست ایزومریزاسیون اتیل بنزن ب) کاتالیست

### دی آلکیلاسیون اتیل بنزن [6]

در فرایند ایزومریزاسیون زایلین، تعدادی واکنش جانبی و نامطلوب وجود داشته که می توانند بازده پارازایلین را کاهش داده و منجر به از دست رفتن زایلین شوند. از این رو بطور کلی میزان تبدیل اتیل بنزن، میزان اتلاف زایلین و بازده پارازایلین از شاخص های کلیدی برای ارزیابی عملکرد یک فرآیند ایزومریزاسیون زایلین به شمار می روند [7]. واکنش های انجام شده در طی فرایند ایزومریزاسیون زایلین، از جمله واکنش های مطلوب و نامطلوب، در جدول 1 آورده شده است:

جدول 1- واکنش های اصلی در طول فرایند ایزومریزاسیون زایلین [8]

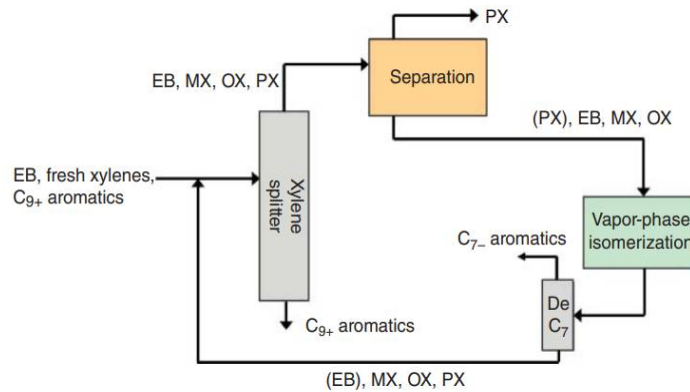
واکنش	نوع واکنش
متازایلین ↔ پارازایلین	ایزومریزاسیون
اورتوزایلین ↔ متازایلین	ایزومریزاسیون
تری متیل بنزن + تولوئن → (متا، اورتو، پارازایلین) 2	تسهیم نامتناسب <sup>1</sup>
دی متیل اتیل بنزن + بنزن → متا، اورتو، پارازایلین + اتیل بنزن	ترانس اتیلاسیون
متیل اتیل بنزن + تولوئن → متا، اورتو، پارازایلین + اتیل بنزن	ترانس متیلاسیون
بوتان + تولوئن → هیدروژن + متا، اورتو، پارازایلین	هیدروژنولیز
متا، اورتو، پارازایلین ↔ اتیل بنزن	ایزومریزاسیون
اتیلن + بنزن → اتیل بنزن	دی اتیلاسیون
اتان → هیدروژن + اتیلن	هیدروژناسیون
دی اتیل بنزن + بنزن → (اتیل بنزن) 2	تسهیم نامتناسب
محصولات سبک + پارافین → نقتن	کراکینگ

<sup>1</sup> Disporportionation

زئولیت‌ها، به ویژه زئولیت‌های آلومینوسیلیکاتی، به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، حجم حفره بزرگ، کانال‌های میکروحفره یکنواخت و پایداری حرارتی بالا، به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیست در فرآیندهای صنعتی پالایش نفت و تولید مواد شیمیایی با ارزش مورد استفاده قرار می‌گیرند [9]. قطر حفرات در زئولیت بستگی به ساختار بخصوص آنها دارد، اما به طور معمول با اندازه مولکول‌ها قابل مقایسه است. با استفاده از زئولیت‌ها مولکول‌های کوچکتر می‌توانند وارد حفرات شوند، در حالی که مولکول‌های بزرگتر توسط حفرات زئولیت‌ها غربال می‌شوند. از این رو به زئولیت‌ها غربال‌های مولکولی<sup>2</sup> نیز گفته می‌شود [10]. بنابراین جداسازی مولکول‌ها با اندازه و شکل‌های مختلف، با استفاده از زئولیت‌های مناسب امکان‌پذیر خواهد بود. این ویژگی منحصر بفرد زئولیت‌ها تحت عنوان گزینش‌پذیری شکلی<sup>3</sup>، در ساده‌ترین حالت از عدم امکان ورود مولکول‌های مشخص در مخلوط واکنش‌دهنده به داخل منافذ زئولیت (گزینش‌پذیری شکلی واکنش‌دهنده<sup>4</sup>) یا خروج مولکول‌های محصول از این منافذ (گزینش‌پذیری شکلی محصول<sup>5</sup>) ناشی می‌شود [11]. در دهه‌های گذشته، بسیاری از کاتالیست‌های مؤثر زئولیتی برای ایزومریزاسیون آروماتیک‌های C<sub>8</sub> توسعه یافته‌اند، از جمله ZSM-5، Beta، MOR، ZSM-12، EU-1، SSZ-33 و TNU-9 [12]. در میان زئولیت‌های مختلف، زئولیت ZSM-5 دارای اندازه حفره متوسط حدود 5/5 Å می‌باشد که تقریباً مشابه با قطر سینتیکی پارازایلین (5/8 Å) است، اما از آنجا که ابعاد حفرات آن از قطر سینتیکی متازایلین و اورتوزایلین (6/8 Å) کوچک‌تر می‌باشد، نفوذ آن‌ها به داخل حفرات جلوگیری می‌شود. بنابراین استفاده از زئولیت ZSM-5 به دلیل دارا بودن ویژگی گزینش‌پذیری شکلی منحصر بفرد در کنار فعالیت و پایداری بالا، اتلاف زایلین را به حداقل رسانده و جداسازی پارازایلین از ایزومرهای بزرگ دیگر را به نحو مؤثری امکان‌پذیر می‌کند و از این رو بعنوان جزء اصلی بیشتر کاتالیست‌های صنعتی فرایند ایزومریزاسیون زایلین‌ها در نظر گرفته می‌شود [5, 13].

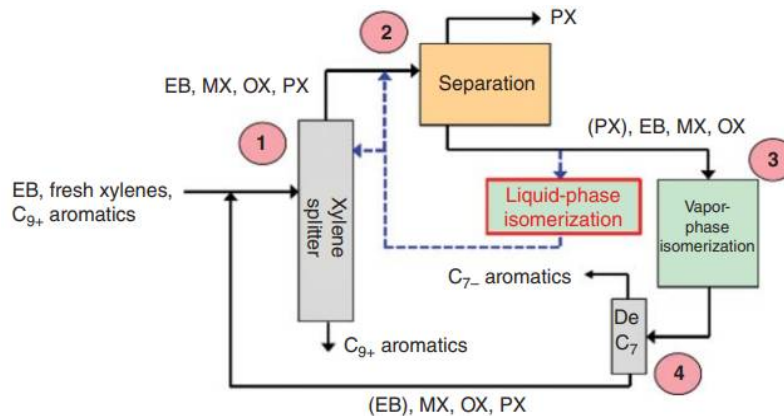
چرخه کلی فرایند ایزومریزاسیون زایلین در شکل 3 نشان داده شده است. جریان تازه‌ای از آروماتیک‌های C<sub>8+</sub> حاصل شده بعنوان مثال از جریان ریفرمیت سنگین و یا فرآیند ترانس‌آلکیلاسیون، با جریان بازیافتی که شامل آروماتیک‌های C<sub>8</sub> و مقادیر کمی آروماتیک‌های C<sub>9+</sub>، مخلوط شده و در جداکننده زایلین آروماتیک‌های C<sub>9+</sub> از پایین ستون خارج می‌شوند. جریان آروماتیک‌های C<sub>8</sub> از بالای ستون جداکننده جمع‌آوری و به واحد جداسازی پارازایلین فرستاده می‌شوند. در این بخش پارازایلین با خلوص بالا معمولاً از طریق فرآیند جذب یا تبلور گزینش‌پذیر بازیابی می‌شود. در ادامه خروجی تقریباً عاری از پارازایلین به واحد ایزومریزاسیون فاز بخار (VPI)<sup>6</sup> که در آن دو واکنش اصلی یعنی تبدیل اتیل‌بنزن و ایزومریزاسیون زایلین انجام می‌شود، فرستاده می‌شود. تبدیل اتیل‌بنزن در این بخش به دو روش ایزومریزاسیون اتیل‌بنزن و دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن انجام می‌شود. در ادامه جریان خروجی به یک جداکننده فرستاده شده که در آن آروماتیک‌های C<sub>7-</sub> از بالای ستون جمع‌آوری شده و محصول پایینی که جریانی از آروماتیک‌های C<sub>8+</sub> و تقریباً عاری از اتیل‌بنزن است، دوباره به جداکننده زایلین بازگردانده می‌شود [14, 15].

<sup>2</sup> Molecular sieves<sup>3</sup> Shape-selectivity<sup>4</sup> Reactant shape-selectivity<sup>5</sup> Product shape-selectivity<sup>6</sup> Vapor phase isomerization



شکل 3- چرخه کلی فرایند ایزومریزاسیون زایلین در فاز بخار (VPI) [15, 14]

با توجه به وجود چهار مرحله تغییر فاز (گاز-مایع) در فرایند ایزومریزاسیون فاز بخار همان طور که در شکل 4 نشان داده شده است، بخشی از جریان خروجی از واحد جداسازی پارازایلین می‌تواند به جای (VPI) به واحد ایزومریزاسیون فاز مایع<sup>7</sup> (LPI) فرستاده شده و مستقیماً وارد جداکننده زایلین شود. به این ترتیب تعداد مراحل تغییر فاز از چهار مرحله به دو مرحله کاهش داده شده و مصرف انرژی به نحو مطلوبی در طی چرخه ایزومریزاسیون زایلین کاهش می‌یابد. در حالت بهینه در صورت مطابقت جریان خروجی LPI با مشخصات خوراک فرآیند جداسازی پارازایلین، تمام مراحل تغییر فاز را می‌توان حذف کرد. از آنجا که میزان تبدیل اتیل‌بنزن در ایزومریزاسیون فاز مایع پایین است، می‌بایست در ترکیب با ایزومریزاسیون فاز بخار به کار گرفته شود [15]. فرآیند ایزومریزاسیون زایلین در فاز گاز نیاز به دماهای بالاتر و فشارهای پایین‌تر دارد. در مقابل، فرآیند ایزومریزاسیون زایلین در فاز مایع در دماهای پایین‌تر و فشارهای نسبتاً بالاتر انجام می‌شود که منجر به صرفه‌جویی قابل توجهی در مصرف انرژی نسبت به فرآیند انجام شده فاز گاز می‌گردد. علاوه بر این، به دلیل محدودیت دمای پایین بر واکنش جانبی تسهیم نامتناسب، فرآیند فاز مایع از گزینش‌پذیری بالایی نیز برخوردار است [16].



شکل 4- استفاده از فرایند ایزومریزاسیون فاز مایع (LPI) در ترکیب با ایزومریزاسیون فاز بخار (VPI) [15]

در این بخش به برخی از مهمترین فرایندهای ایزومریزاسیون زایلین تجاری اشاره شده است:

<sup>7</sup> Liquid phase isomerization



**فرایند Isomar:** فرآیند ایزومریزاسیون و دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن شرکت UOP تحت عنوان فرآیند Isomar شناخته می‌شود. برای ایزومریزاسیون اتیل‌بنزن، شرایط عملیاتی شامل دمای در حدود 661 کلوین و فشار 1/68 مگاپاسکال است. کاتالیست ایزومریزاسیون اتیل‌بنزن I-400 (UZM) معرفی شده در سال 2005، همچنان به‌عنوان یکی از پرکاربردترین کاتالیست‌های این فرآیند محسوب می‌شود. این کاتالیست دارای توانایی بهبود تولید پارازایلن و در عین حال کاهش میزان اتلاف زایلن می‌باشد. کاتالیست دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن I-500 نیز قادر است اتیل‌بنزن را به بنزن به‌عنوان محصول جانبی تبدیل کند و همچنین انتخاب‌پذیری بالایی را در دمای پایین ارائه دهد. در این فرایند میزان تبدیل اتیل‌بنزن به زایلن در حدود 22-25 درصد و میزان اتلاف زایلن در حدود 1/5-1/2 درصد است [3, 6].

**فرایند ایزوفرمنینگ:** این فرآیند با استفاده از کاتالیست زئولیتی حاوی فلزهای کروم و مولیبدن تحت فشار جزئی هیدروژن بالا انجام می‌شود. دمای فرآیند 370-455 درجه سانتی‌گراد و فشار 1/4-3/5 مگاپاسکال است. اتیل‌بنزن در این فرآیند با استفاده از واکنش تسهیم نامتناسب به بنزن و دی‌اتیل‌بنزن تبدیل می‌شود. خوراک فرایند، مخلوط زایلن به دست آمده از فرایند ریفرمنینگ کاتالیستی با حدود 20 درصد وزنی اتیل‌بنزن است. ویژگی متمایز این فرآیند جداسازی موثر اتیل‌بنزن از خوراک تازه است، بطوریکه مقدار باقی‌مانده اتیل‌بنزن نباید بیش از 5 درصد وزنی باشد [17].

**فرایند های ایزومریزاسیون زایلن شرکت اکسون موبیل<sup>8</sup>:** بطور کلی حدود 40% از فرآیندهای تولید پارازایلن که امروزه استفاده می‌شوند، بر پایه فناوری شرکت اکسون موبیل هستند. شرکت اکسون موبیل در سال 1975 نسل اول فرآیندهای ایزومریزاسیون زایلن خود را با نام فرآیند ایزومریزاسیون فاز بخار (MVPI)<sup>9</sup> معرفی کرد که در آن از کاتالیست Ni-HZSM-5 و بایندر آلومینا استفاده شد. در سال 1978 فرایند ایزومریزاسیون در فشار پایین (MLPI)<sup>10</sup> با هدف کاهش اتلاف زایلن و افزایش طول عمر کاتالیست معرفی شد. این فرایند با استفاده از زئولیت ZSM-5 و بایندر آلومینا توانست حداکثر تبدیل اتیل‌بنزن 45% و حداقل اتلاف زایلن 2,5% را ممکن سازد. فرایند ایزومریزاسیون زایلن در دمای بالا (MHTI)<sup>11</sup> در سال 1981 که توانایی انجام عملیات در دماهای بالاتر را داشت، معرفی شد. این فرایند میزان تبدیل اتیل‌بنزن بالاتر و اتلاف زایلن کمتری نسبت به دو فرایند قبل فراهم کرد. فرایند ایزومریزاسیون با فعالیت بالا (MHAI)<sup>12</sup> معرفی شده در سال 1990 با بکارگیری کاتالیست حاوی پلاتین به روی پایه زئولیت-ZSM-5 تبدیل اتیل‌بنزن را به 60-75 درصد افزایش و اتلاف زایلن‌ها را به 2 درصد کاهش داد. در سال 1999، فرایند ایزومریزاسیون با فعالیت بالا پیشرفته (AMHAI)<sup>13</sup> عملکرد برتری را به نسبت تمام فرایندهای قبل از خود نشان داد. فرآیند XyMax در سال 2000 معرفی شد که ویژگی کلیدی آن استفاده از یک سیستم کاتالیستی دارای دوستر<sup>14</sup> منحصر به فرد متوالی است. این سیستم کاتالیستی دوستره با هدف بهینه‌سازی دی‌الکیلاسیون اتیل‌بنزن و کراکینگ

<sup>8</sup> ExxonMobil co.

<sup>9</sup> Mobil Vapor Phase Isomerization

<sup>1</sup> Mobil Low Pressure Isomerization 0

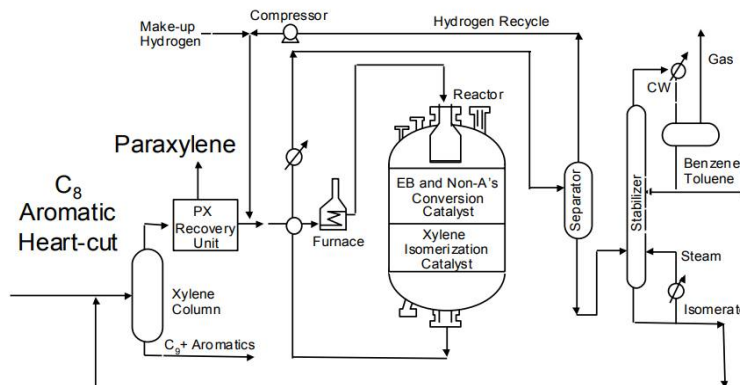
<sup>1</sup> Mobil High Temperature Isomerization 1

<sup>1</sup> Mobil High Activity Isomerization 2

<sup>1</sup> Advanced MHAI 3

<sup>1</sup> Dual-Bed Catalyst System 4

غیرآروماتیک‌ها در بستر بالا و دستیابی به ایزومریزاسیون مخلوط زایلن‌های عاری از پارازایلن در بستر پایین طراحی شده است. بستر پایین ایزومریزاسیون را تقویت کرده و واکنش‌های نامطلوب مانند ترانس‌الکیلاسیون که منجر به اتلاف زایلن‌ها می‌شوند را به حداقل می‌رساند [3, 18, 19].



شکل 5- سیستم کاتالیستی دو بستره ExxonMobil [19]

## 2- بهبود عملکرد کاتالیست ایزومریزاسیون زایلن‌ها

### 2-1- تاثیر شرایط عملیاتی

تاثیر تغییر شرایط عملیاتی از جمله دما، سرعت فضایی<sup>15</sup> WHSV، فشار و نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن در فرایند ایزومریزاسیون زایلن در جدول 2 آورده شده است:

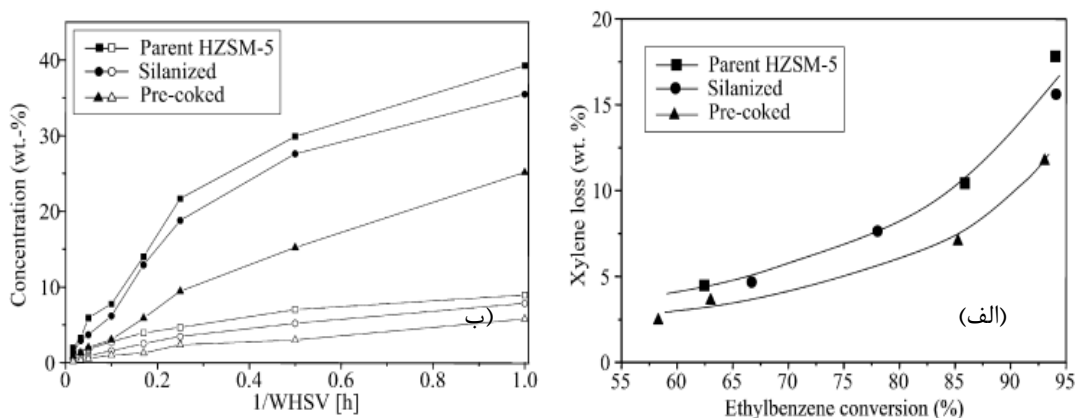
### جدول 2- تاثیر تغییر شرایط عملیاتی بر عملکرد فرایند تبدیل اتیل بنزن و ایزومریزاسیون زایلن [8, 15]

<ul style="list-style-type: none"> <li>افزایش تولید پارازایلن</li> <li>افزایش تبدیل اتیل بنزن</li> <li>افزایش تشکیل محصولات جانبی</li> <li>افزایش اتلاف زایلن</li> </ul>	افزایش دما
<ul style="list-style-type: none"> <li>کاهش زمان اقامت</li> <li>کاهش تولید پارازایلن</li> <li>کاهش تبدیل اتیل بنزن</li> <li>کاهش اتلاف زایلن</li> </ul>	افزایش سرعت فضایی (WHSV)
<ul style="list-style-type: none"> <li>افزایش تولید پارازایلن</li> <li>افزایش تبدیل اتیل بنزن</li> <li>افزایش اتلاف زایلن</li> </ul>	افزایش فشار
<ul style="list-style-type: none"> <li>افزایش فشار جزئی هیدروژن</li> <li>افزایش تولید پارازایلن</li> <li>افزایش تبدیل اتیل بنزن</li> <li>افزایش اتلاف زایلن</li> </ul>	افزایش نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن

<sup>1</sup> Weight Hourly Space Velocity

## 2-2- تاثیر روش های اصلاح سطح<sup>16</sup>

باور<sup>17</sup> و همکارانش، از روش اصلاح سطح پیش کک<sup>18</sup> و لایه نشانی سیلیکا توسط روش رسوب شیمیایی مایع<sup>19</sup> برای غیرفعال سازی سایت های اسیدی غیر گزینش پذیر موجود در سطح خارجی کریستال های زئولیت، با هدف افزایش گزینش پذیری زئولیت های HZSM-5 در ایزومریزاسیون زایلن ها استفاده کردند. نتایج نشان داد از نظر غیرفعال سازی سطح، نمونه های اصلاح شده توسط روش پیش کک در مقایسه با نمونه های اصلاح شده توسط رسوب شیمیایی مایع سیلیکا موثرتر هستند و منجر به غیر فعال شدن گزینش پذیر سایت های اسیدی خارجی می شوند. HZSM-5 اصلاح شده با روش پیش کک گزینش پذیری شکلی بالاتری را در طی ایزومریزاسیون زایلن نشان داد؛ به طوری که تشکیل محصولات نامطلوب تولوئن و تری متیل بنزن ها کاهش یافت. در مقابل، روش اصلاح سیلانیزاسیون<sup>20</sup> منجر به توزیع تقریباً بدون تغییر سایت های اسیدی خارجی و باریک شدن منافذ زئولیت شد. تاثیر روش های اصلاح سطح بر عملکرد کاتالیست در شکل نشان داده شده است [20].



شکل 6- الف) تاثیر اصلاح سطح بر اتلاف زایلن و تبدیل اتیل بنزن در طول ایزومریزاسیون زایلن ها (ب) تاثیر زمان تماس بر تشکیل تولوئن (نمادهای توپر) و تری متیل بنزن (نمادهای توخالی) در طول ایزومریزاسیون زایلن ها بر روی نمونه های مرجع، پیش کک و رسوب داده شده با سیلیکا در دمای 673 کلوین [20]

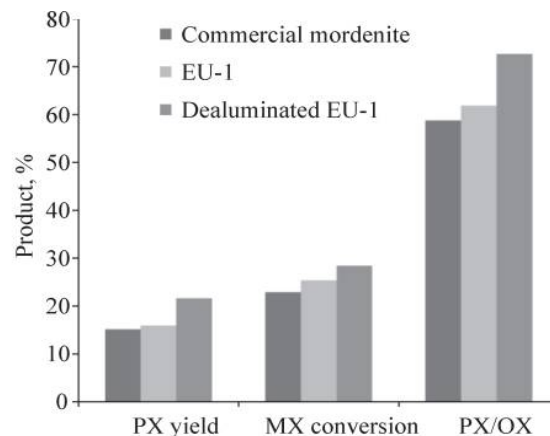
همچنین باور و همکارانش، در پژوهش دیگری تاثیر روش های اصلاح سطح شامل سیلانیزاسیون و پیش کک را این بار بر ایزومریزاسیون زایلن بر روی کاتالیست های Pt/HZSM-5 مورد بررسی قرار دادند. مطابق با پژوهش دیگر انجام شده توسط آنها، مشاهده شد که محدودیت های نفوذی اعمال شده توسط هر دو روش اصلاح سطح، منجر به فعالیت کمتر کاتالیست و در نتیجه کاهش میزان اتلاف زایلن شد. در این مطالعه نیز اصلاح سطح از طریق روش پیش کک، در غیرفعال سازی سایت های اسیدی خارجی که مسئول انجام واکنش تسهیم نامتناسب زایلن هستند، مؤثرتر از روش سیلانیزاسیون عمل کرد. علاوه بر این استفاده از فلز پلاتین نیز در ترکیب کاتالیست، منجر به کاهش قابل توجه اتلاف زایلن و همچنین درصد محصولات سنگین تولوئن و تری متیل بنزن شد. بر اساس نتایج حاصل شده، میزان تولوئن

<sup>1</sup> Surface modification methods	6
<sup>1</sup> Bauer et al.	7
<sup>1</sup> Pre-coking	8
<sup>1</sup> Chemical liquid deposition	9
<sup>2</sup> Silanization	0

تشکیل شده در نمونه HZSM-5 اصلاح شده با روش پیش کک، در مقایسه با نمونه Pt-HZSM-5 اصلاح شده با روش پیش کک از 15% به 0/7% کاهش یافت. همچنین اتلاف زایلین تحت تبدیل اتیل بنزن مشابه، از 3/5% به 1/8% کاهش یافت [21].

وانگ<sup>21</sup> و همکارانش، تاثیر اصلاح ترکیبی سطح توسط جذب 5,6-بنزوکوئینولین بر روی زئولیت ZSM-5 اصلاح شده با روش رسوب سیلیکا (Pt/Si/ZSM-5) را در تبدیل متازایلین بررسی کردند. آنها از روش اصلاح مسمومیت انتخابی توسط جذب 5,6-بنزوکوئینولین، به منظور غیر فعالسازی سایت‌های اسیدی بر روی سطح خارجی زئولیت بصورت انتخابی استفاده کردند. مشخص شد که استفاده از 5,6-بنزوکوئینولین در کنار رسوب شیمیایی بخار سیلیکا، منجر به غیر فعالسازی بیشتر سایت‌های اسیدی فعال موجود روی سطح خارجی می‌شود و از این طریق بهبود عملکرد کاتالیست را ممکن می‌سازد. بر اساس نتایج حاصل شده، کاتالیست Pt/Si/ZSM-5 میزان تبدیل اتیل بنزن برابر 98/7 درصد و اتلاف زایلین برابر 15/4 درصد را از خود نشان داد. با استفاده از جذب 5,6-بنزوکوئینولین، اگرچه تبدیل اتیل بنزن به مقدار کمی کاهش یافت، اما میزان اتلاف زایلین به طور قابل توجهی از 15/4% به 0/7% نیز کاهش یافت. اتلاف زایلین ناچیز به دست آمده، نشان دهنده غیرفعالسازی موثر سایت‌های خارجی که مسئولیت انجام واکنش‌های جانبی را دارند بوده و اهمیت استفاده از روش‌های اصلاح ترکیبی در بهبود کارایی کاتالیست را نشان می‌دهد [22].

وثوقی رهبری و همکارانش، به مطالعه زئولیت EU-1 آلومینیوم زدایی شده با استفاده از اسید نیتریک در واکنش ایزومریزاسیون متازایلین پرداخته و عملکرد آن را با زئولیت‌های EU-1 و موردنیت تجاری مقایسه کردند. نتایج نشان داد که آلومینیوم زدایی<sup>22</sup> با اسید باعث افزایش نسبت Si/Al از 25 به 50 به دلیل حذف تعدادی از اتم‌های آلومینیوم از ساختار زئولیت، همچنین افزایش سطح ویژه کاتالیست از 300 متر مربع بر گرم (برای EU-1) به 333 متر مربع بر گرم (برای EU-1 آلومینیوم زدایی شده) می‌شود. همچنین EU-1 اصلاح شده در واکنش ایزومریزاسیون متازایلین همانطور که در شکل 6 نشان داده شده است، نسبت ایزومر پارا به اورتو، میزان تبدیل متازایلین و بازده پارازایلین بالاتری را در مقایسه با EU-1 و موردنیت تجاری حاصل کرد [23].



شکل 7- مقایسه نسبت ایزومر اورتو به پارا، تبدیل متازایلین و بازده پارازایلین در هر سه کاتالیست [23]

<sup>2</sup> Wang et al.

1

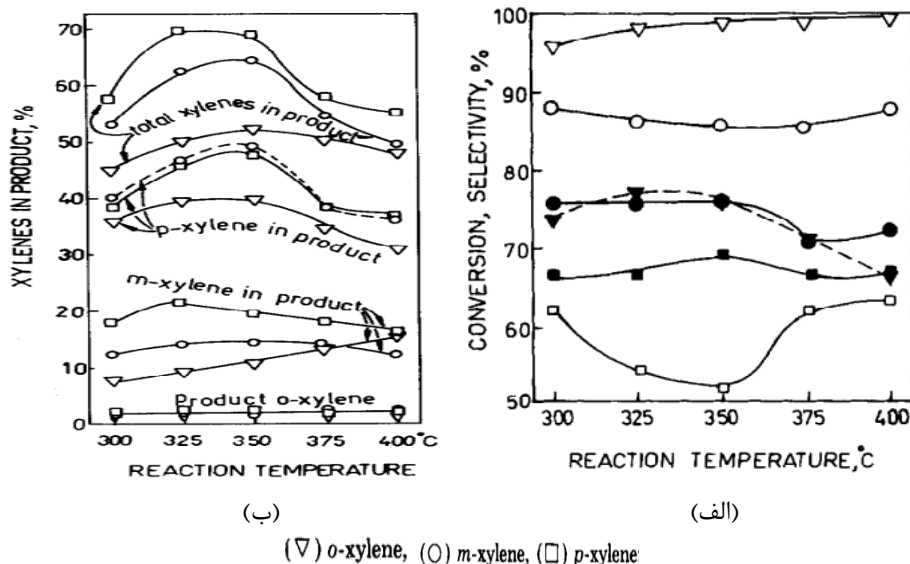
<sup>2</sup> Dealumination

2

### 3-2- تاثیر استفاده از پایه‌ها و فلزات مختلف

لی<sup>23</sup> و همکارانش، ایزومریزاسیون همزمان اتیل‌بنزن و متازیلین را با استفاده از زئولیت‌های Pt/MOR، Pt/USY، Pt/ZSM-5 و Pd/ZSM-5 مورد مطالعه قرار دادند. مشخص شد فعالیت کاتالیست با دما متناسب بوده و به صورت  $Pt/MOR \ll Pt/USY < Pd/ZSM-5 < Pt/ZSM-5$  تغییر می‌کند. همچنین گزینش پذیری ایزومریزاسیون و نسبت پارازیلین تولیدی به اورتوزیلین به ترتیب  $Pt/USY < Pd/ZSM-5 \approx Pt/ZSM-5$  تغییر می‌کند. Pd/ZSM-5 عملکرد بهتری نسبت به Pt/USY داشته و البته هر دو در مقایسه با Pt/MOR عملکرد بهتری از خود نشان دادند. در نهایت بر اساس نتایج به دست آمده Pt/ZSM-5 بعنوان کاتالیست بهینه تعیین شد [24].

عبدالحمید<sup>24</sup> و همکارانش، ایزومریزاسیون زایلین را با استفاده از زئولیت موردنیت حاوی فلزهای پلاتین و رنیوم مطالعه کردند. مشخص شد افزودن رنیوم به پلاتین بر روی پایه H-MOR تأثیر زیادی در بهبود گزینش پذیری پارا داشته و با استفاده از Pt-Re/H-MOR پارازیلین بیشترین و اورتوزیلین کمترین مقدار را در توزیع محصولات آروماتیکی C<sub>8</sub> خواهد داشت. همچنین اتیل‌بنزن و تری‌متیل‌بنزن‌ها در محصولات ظاهر نمی‌شوند. نتایج به دست آمده گزینش پذیری شکلی منحصر بفرد کاتالیست Pt-Re/H-MOR را در تولید پارازیلین نشان داد. نتایج تغییرات تبدیل و گزینش پذیری و همچنین تغییرات توزیع محصولات با دما به ترتیب در شکل‌های (8-الف) و (ب) نشان داده شده است [25].



شکل 8- الف) تغییرات تبدیل و گزینش پذیری هر یک از ایزومرهای زایلین با دما (ب) تغییرات توزیع محصولات هر یک از ایزومرهای زایلین با دما [25]

الخطاف<sup>25</sup> و همکارانش، عملکرد چهار کاتالیست زئولیتی (MOR، ZSM-5، SSZ-33 و TNU-9) را با یکدیگر در ایزومریزاسیون و تسهیم نامتناسب متازیلین مقایسه کردند. نتایج نشان داد که SSZ-33، TNU-9 و MOR تبدیل بالاتری از متازیلین و عملکرد بهتری در ایزومریزاسیون و تسهیم نامتناسب نسبت به ZSM-5 داشتند. در زئولیت

<sup>2</sup> Lee et al.

3

<sup>2</sup> Abdel-Hamid et al.

4

<sup>2</sup> Al-Khattaf et al.

5

ZSM-5 به دلیل نفوذپذیری بالای پارازیلن که به آن امکان خروج بلافاصله پس از تشکیل شدن را از ساختار-ZSM-5 می‌دهد، نسبت پارازیلن به اورتوزایلن حداقل 1/45 برابر بیشتر از مقدار تعادلی بود. نسبت پارازیلن به اورتوزایلن حاصل از تبدیل متازایلن و همچنین نسبت واکنش‌های ایزومریزاسیون به نامتناسب‌سازی (I/D) در زئولیت‌های مختلف به ترتیب MOR > SSZ-33 > TNU-9 > ZSM-5 تغییر کرد [26].

رسولی و همکارانش، تاثیر اضافه کردن آهن و پلاتین به زئولیت ZSM-5 (با نسبت Si/Al برابر با 21) را در واکنش‌های ایزومریزاسیون زایلن بررسی کردند. مشخص شد استفاده از آهن در ساختار ZSM-5 باعث کاهش شدید سایت‌های اسیدی ضعیف و کاهش جزئی سایت‌های اسیدی قوی می‌شود. این کاهش شدید اسیدیته ضعیف، منجر به کاهش تشکیل کک و افزایش پایداری کاتالیست می‌شود. همچنین با استفاده از پلاتین در ترکیب Fe-ZSM-5، بازده پارازیلن افزایش و اتلاف زایلن کاهش یافت. بر اساس نتایج به دست آمده، در نهایت با استفاده از ترکیب کاتالیستی (0.1wt%) Pt/(0.4 wt%) Fe-ZSM-5 به‌عنوان کاتالیست بهینه و پایدار برای واکنش‌های ایزومریزاسیون زایلن، آنها به بازده بالایی از پارازیلن (25/4% وزنی)، تبدیل بالای اتیل‌بنزن (61%) و اتلاف کم زایلن (8/1%) دست یافتند [27].

کورما<sup>26</sup> و همکارانش، توپولوژی منحصر به فرد منافذ زئولیت ITQ-13 با کانال‌های 9 تایی (MR) متقاطع با کانال‌های 10 تایی را در فرایند ایزومریزاسیون و تسهیم نامتناسب متازایلن بررسی کردند. مشخص شد نسبت نرخ واکنش ایزومریزاسیون به تسهیم نامتناسب در زئولیت ITQ-13 تقریباً مشابه زئولیت ZSM-5 بوده و بالاتر از زئولیت‌های NU-87 یا  $\beta$  می‌باشد. با این وجود ITQ-13 در مقایسه با ZSM-5، نسبت ایزومر پارا به اورتو و گزینش‌پذیری پارا کمتری از خود نشان داد. آنها دو عامل را برای توجیه نتیجه به دست آمده معرفی کردند. با توجه به اندازه کوچک‌تر کریستال‌های ITQ-13 در مقایسه با ZSM-5 و سهم بیشتر سایت‌های فعال سطح خارجی نسبت به سایت‌های داخلی، در طول فرآیند ایزومریزاسیون متازایلن واکنش‌دهنده‌ها و محصولات زمان بیشتری در حفرات ITQ-13 باقی مانده و پیش از خروج از حفرات واکنش‌های بیشتری را انجام می‌دهند. این امر می‌تواند مخلوط را به سمت تعادل ترمودینامیکی هدایت کرده و اثرات گزینش‌پذیری شکلی ناشی از نفوذ را که به غنی شدن جریان گازی با پارازیلن منجر می‌شود، خنثی کند. عامل مهم‌تر دیگر، وجود تخلخل‌های ویژه در ITQ-13 و تاثیر آن بر ضرایب نفوذ است که باعث می‌شود ایزومریزاسیون بیشتری انجام شده و در نتیجه نسبت ایزومر پارا به اورتوزایلن در ITQ-13 نسبت به ZSM-5 کاهش یابد [28].

در برخی از مقالات ثبت اختراع در خصوص کاتالیست ایزومریزاسیون زایلن، استفاده از غربال‌های مولکولی دارای شاخص محدودیت<sup>27</sup> 3-12 با اندازه کریستالی کوچک را پیشنهاد دادند. شاخص محدودیت به‌عنوان معیار مفیدی برای سنجش میزان دسترسی مولکول‌های با اندازه مختلف به ساختار داخلی زئولیت است که زئولیت برای آن مولکول‌ها فراهم می‌کند. مقدار عددی تعیین شده توسط این شاخص، نشان دهنده نسبت ثوابت سرعت کراکینگ n-هگزان و 3-متیل پنتان است. بطور کلی مقدار عددی این شاخص برای زئولیت‌های با اندازه حفرات کوچک، متوسط و بزرگ معمولاً به ترتیب در محدوده تقریبی کمتر از 1، 3-12 و 3-1 در نظر گرفته می‌شود [5]. علاوه بر

<sup>2</sup> Corma et al.

6

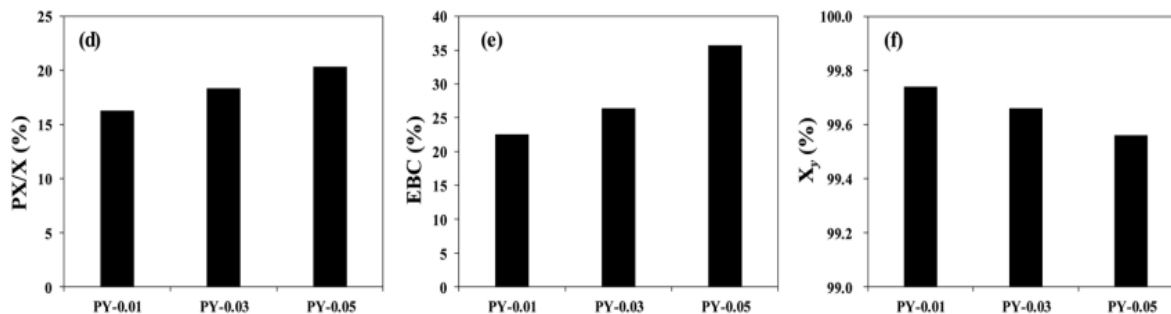
<sup>2</sup> Constraint Index

7

زئولیت ZSM-5 (MFI) بعنوان کاتالیست پیشنهادی، امکان استفاده از زئولیت‌های آلومینوسیلیکات با نسبت سیلیس به آلومینا (Si/Al) بالاتر از 20 و اندازه حفره در محدوده 5-8 آنگسترم از جمله MEL, FER, EUO FAU, TON, MTW و همچنین استفاده از فلزهای مختلف شامل مولیبدن، رودیم، ایریدیم، سرب، رنیوم، کبالت، سرب و نیکل گزارش شده است [29-31].

#### 4-2- تاثیر استفاده از سیستم کاتالیستی با دوبرستر مجزا

کنگ<sup>28</sup> و همکارانش، اخیراً در یک سیستم دارای دو بستر مجزا، استفاده از زئولیت ZSM-39 را بعنوان کاتالیست بستر دوم پیشنهاد دادند. در بستر کاتالیستی اول در بالای سیستم، دی‌اتیل‌سیون اتیل‌بنزن و در بستر کاتالیستی دوم در پایین سیستم، ایزومریزاسیون زایلین‌ها انجام می‌شود. آنها زئولیت ZSM-39 را با استفاده از پیرولیدین بعنوان قالب و در نسبت‌های مختلف OH/SiO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار دادند. همانطور که در شکل 9 نشان داده شده است، با افزایش نسبت OH/SiO<sub>2</sub> فعالیت ایزومریزاسیون و دی‌اتیل‌سیون اتیل‌بنزن افزایش و بازده زایلین به مقدار بسیار کمی کاهش یافت. با توجه به اینکه کمترین بازده زایلین به دست آمده از نمونه‌ها همچنان بالای 99% بود، کاتالیست PY-0.05 (زئولیت ZSM-39 با قالب پیرولیدین) به دلیل بهبود فعالیت ایزومریزاسیون بعنوان نمونه بهینه انتخاب شد [32].



شکل 9- عملکرد کاتالیست‌های ZSM-39 با قالب پیرولیدین (PY-0.01-0.05 در الف) بازده زایلین (ب) تبدیل اتیل‌بنزن (ج) فعالیت ایزومریزاسیون (OH/SiO<sub>2</sub>= 0.01, 0.03, 0.05) [32]

فینشتاین<sup>29</sup> و همکارانش، در یک سیستم کاتالیستی دو بستره دیگر، از یک غربال مولکولی اسیدی بوروسیلیکات AMS-1B بر روی پایه آلومینا بعنوان کاتالیست ایزومریزاسیون در بستر دوم استفاده کردند. آنها به منظور جلوگیری از غیر فعال شدن سریع کاتالیست در این بستر، از یک بستر هیدروژناسیون میانی شامل Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> استفاده کردند که در بین بسترهای کاتالیستی اول و دوم قرار گرفته بود. با استفاده از این سیستم کاتالیستی آنها PXATE<sup>30</sup> که نشان دهنده نسبت پارازیلین تولیدی به پارازیلین در شرایط تعادلی است) را به 99% رساندند، که پس از 125 روز به 98% کاهش یافت و بدین ترتیب کاتالیست پیشنهادی برای ایزومریزاسیون زایلین با بکارگیری بستر هیدروژناسیون، پایداری فوق العاده‌ای را با نرخ غیر فعالسازی 0/008% از خود نشان داد [33].

<sup>2</sup> Kang et al. 8

<sup>2</sup> Feinstein et al. 9

<sup>3</sup> P-xylene Approach to Thermodynamic Equilibrium 0

## 5-2- تاثیر استفاده از زئولیت با ساختار سلسله مراتبی

معرفی ساختارهای مزوحفره در زئولیت‌های میکروحفره که به عنوان زئولیت‌های ساختاریافته‌ی سلسله‌مراتبی<sup>31</sup> شناخته می‌شوند، منجر به تسهیل و بهبود انتقال جرم می‌شود. با این حال مزوحفرات معرفی شده، با ایجاد سایت‌های اسیدی اضافی بر روی سطح خارجی کاتالیست بعث نداشتن انتخاب‌پذیری شکلی، مسئول واکنش‌های جانبی ناخواسته بوده و باعث کاهش گزینش‌پذیری پارا می‌شوند. از این رو کاتالیست‌های سلسله‌مراتبی در مقایسه با زئولیت‌های میکروحفره، علی‌رغم داشتن فعالیت کاتالیستی بالاتر، گزینش‌پذیری پارا کمتری را نشان می‌دهند. بنابراین، برای افزایش گزینش‌پذیری پارا در عین حفظ ساختار مزوحفره و فعالیت کاتالیستی بالا، یک رویکرد موثر، غیرفعال‌سازی انتخابی سایت‌های اسیدی موجود روی سطح خارجی است [34].

هوا<sup>32</sup> و همکارانش، به بررسی تاثیر وجود ساختار مزوحفره اضافی در زئولیت‌های میکروحفره ZSM-5 تحت عنوان زئولیت سلسله‌مراتبی (HSZ) و همچنین روش‌های غیرفعال‌سازی سطح به منظور افزایش گزینش‌پذیری پارا در تولید پارازایلن پرداختند. آنها دریافتند که با بکارگیری مزوحفرات، انتقال جرم بسیار بهبود یافته و توانایی غیرفعال‌سازی کاتالیست کاهش می‌یابد. با این وجود به دلیل کاهش گزینش‌پذیری پارا ناشی از معرفی ساختار مزوحفره، با استفاده از روش‌های اصلاح سطح شامل آلومینیوم زدایی و رسوب شیمیایی مایع به غیرفعال‌سازی گزینشی سایت‌های اسیدی موجود روی سطح خارجی پرداخته و به این ترتیب منجر به افزایش فعالیت و گزینش‌پذیری پارا در کاتالیست شدند. آنها دریافتند که روش رسوب شیمیایی مایع، به دلیل اثر ترکیبی غیرفعال‌سازی سایت‌های موجود روی سطح خارجی و همچنین باریک شدن دهانه منافذ، به نسبت روش آلومینیوم زدایی، در بهبود گزینش‌پذیری پارا موثرتر عمل کرده است [34].

فرناندز<sup>33</sup> و همکارانش، ایزومریزاسیون اورتوزایلن بر روی ZSM-5 با ساختار متخلخل سلسله‌مراتبی را مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند زئولیت‌های ZSM-5 سلسله‌مراتبی دارای مزوحفره<sup>34</sup> عملکرد کاتالیستی بسیار بهتری نسبت به نمونه‌های میکروحفره، در واکنش ایزومریزاسیون شکلی-انتخابی اورتوزایلن از خود نشان می‌دهند. آنها از طریق استخراج کنترل شده سیلیکون (سیلیکون زدایی)<sup>35</sup> با سدیم هیدروکسید، به مزوتخلخل درون کریستالی گسترده‌ای در ZSM-5 دست یافتند. علاوه بر تشکیل تخلخل ثانویه، این فرآیند باعث توزیع مجدد و قابل توجه آلومینیوم شده و چگالی سایت‌های اسیدی لوئیس را در سطح خارجی کریستال‌ها افزایش داد. با این حال، قدرت سایت‌های اسیدی برونستد باقی‌مانده تغییر نکرد. زئولیت مزوتخلخل در مقایسه با نمونه مرجع، به دلیل کاهش محدودیت‌های نفوذی، تبدیل بالاتری از اورتوزایلن را نشان داد. اما از سوی دیگر به دلیل افزایش غلظت سایت‌های لوئیس در سطح خارجی و غلظت بالای سایت‌های برونستد در دهانه حفرات، منجر به کاهش گزینش‌پذیری به پارازایلن و غیرفعال‌سازی سریع ناشی از تشکیل کک شد. نتایج نشان داد شستشوی زئولیت سلسله‌مراتبی با HCl از طریق حذف انتخابی این سایت‌ها، باعث افزایش انتخاب‌پذیری به پارازایلن و کاهش نرخ غیرفعال‌سازی می‌شود. در نهایت مشخص شد بازده پارازایلن

<sup>3</sup> Hierarchically structured ZSM-5 zeolites 1

<sup>3</sup> Hua et al. 2

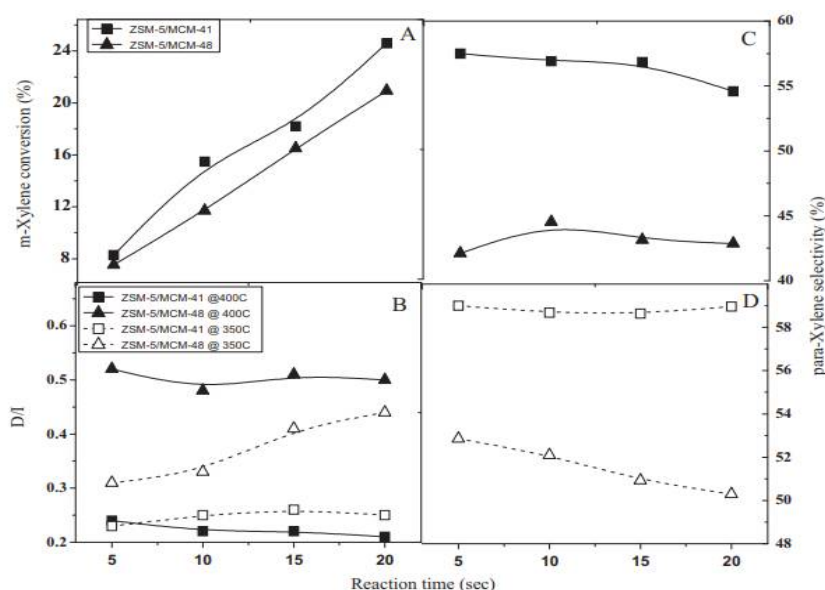
<sup>3</sup> Fernandez et al. 3

<sup>3</sup> Mesoporous 4

<sup>3</sup> Desilication 5

با استفاده از زئولیت ZSM-5 سلسله‌مراتبی شستشو داده شده با HCl در مقایسه با زئولیت میکروحفرة، دو برابر افزایش یافته است. در نتیجه تعامل بین فعالیت، انتخاب‌پذیری و پایداری در زئولیت‌های اصلاح‌شده می‌تواند با فرآیندهای پسا سنتز<sup>36</sup> ساده مانند استخراج قلیایی (ایجاد مزوحفرات) و شستشوی اسیدی (اصلاح اسیدیته سطح) بهینه‌سازی شود [35].

بالاسامی<sup>37</sup> و همکارانش، ترکیب زئولیت میکروحفرة ZSM-5 با زئولیت‌های مزوحفرة MCM-41 و MCM-48 را در ایزومریزاسیون متازیلین بررسی کردند. بر اساس نتایج حاصل شده، گزینش‌پذیری به پارازیلین به ترتیب  $ZSM-5 < ZSM-5/MCM-41 < ZSM-5/MCM-48$  تغییر یافت و مشخص شد که حضور مزوحفرات در ترکیب با زئولیت میکروحفرة ZSM-5، منجر به افزایش گزینش‌پذیری به پارازیلین و بهبود انتقال جرم ناشی از کاهش محدودیت‌های نفوذی می‌شود. گزینش‌پذیری بالای پارازیلین در ZSM-5/MCM-41 نشان‌دهنده ترانس‌آلکیلاسیون بیشتر مولکول‌های تری‌متیل‌بنزن با متازیلین است. آنها نتیجه‌گیری کردند افزایش گزینش‌پذیری پارا را می‌توان ناشی از یک مسیر واکنش دو مولکولی تسهیم نامتناسب و ترانس‌آلکیلاسیون به همراه حضور زئولیت ZSM-5 دانست؛ به نحوی که زئولیت‌های مزوحفرة از طریق واکنش‌های متوالی تسهیم نامتناسب و ترانس‌آلکیلاسیون در تشکیل اورتوزیلین و پارازیلین و ZSM-5 میکروحفرة در جداسازی گزینش‌پذیر پارازیلین نقش دارند. نتایج عملکرد این کاتالیست‌ها در ایزومریزاسیون متازیلین در شکل 10 نشان داده شده است [36].



شکل 10- الف) وابستگی تبدیل متازیلین ب) نسبت نرخ تسهیم نامتناسب به ایزومریزاسیون ج و د) گزینش‌پذیری به پارازیلین، به زمان واکنش [36]

گلووو<sup>38</sup> و همکارانش، به بررسی تاثیر استفاده از پایه‌های سلسله‌مراتبی دارای میکروحفرة-مزوحفرة در زئولیت در فرایند ایزومریزاسیون زایلین‌ها پرداختند. بر اساس نتایج به دست آمده، گزینش‌پذیری به پارازیلین با بکارگیری

<sup>3</sup> Post-synthesis treatment

6

<sup>3</sup> Balasamy et al.

7

<sup>3</sup> Glotov et al.

8

کاتالیست  $Pt/H-ZSM-5 + HNT/\gamma-Al_2O_3$  بطور قابل توجهی نسبت به  $Pt/HNT/\gamma-Al_2O_3$  افزایش یافت. همچنین در حین ایزومریزاسیون آروماتیک‌های  $C_8$  استفاده از  $Pt/ZSM-5 + HNT/\gamma-Al_2O_3$  منجر به کاهش چهار برابری محصولات هیدروژناسیون تولیدی و در نتیجه کاهش اتلاف زایلن در مقایسه با کاتالیست  $Pt/HNT/\gamma-Al_2O_3$  شد. از این رو ترکیب کاتالیستی بر پایه  $ZSM-5 + HNT$  یک اثر هم افزایی ناشی از بکارگیری میکروحفره-مزوحفره از خود نشان داده، که انجام واکنش‌های ایزومریزاسیون متازایلن و دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن را به صورت گزینش‌پذیر امکان‌پذیر می‌کند [37].

### 3- نتیجه‌گیری

از میان اجزای آروماتیک‌های  $C_8$  شامل ایزومرهای متازایلن، اورتوزایلن، پارازایلن و اتیل‌بنزن، پارازایلن بعنوان پرکاربردترین و مهمترین ایزومر توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. با توجه به اینکه جداسازی پارازایلن از ایزومرهای دیگر با روش‌های کریستالیزاسیون و جذب انتخابی تنها مقادیر اندکی از پارازایلن را در مقایسه با تقاضای بالای آن حاصل می‌کند، در فرایندهای ایزومریزاسیون زایلن‌ها، متازایلن و اورتوزایلن به ایزومر مطلوب پارازایلن ایزومره می‌شود. به عبارت دیگر مخلوطی غیرتعادلی از ایزومرهای زایلن به شرایط تعادلی و یا بسیار نزدیک به آن رسیده و به این ترتیب مقادیر بالاتری از پارازایلن را حاصل می‌کند. بطور کلی عملکرد مطلوب این فرایند، توسط سه معیار تبدیل بالای اتیل‌بنزن، اتلاف ناچیز زایلن و گزینش‌پذیری بالا به پارازایلن تعیین می‌شود. ژئولیت‌ها با اندازه حفره متوسط، به ویژه ژئولیت  $ZSM-5$  به دلیل خاصیت گزینش‌پذیری شکلی منحصر بفردی که از خود نشان می‌دهند، بعنوان کاتالیست پیشنهادی در این فرایند در نظر گرفته می‌شوند. ابعاد حفرات این کاتالیست به گونه‌ای است که امکان نفوذ اتیل‌بنزن به حفرات و تبدیل آن را بطور موثری فراهم می‌کنند، در حالیکه از نفوذ متازایلن به داخل حفرات و در نتیجه اتلاف آن جلوگیری می‌شود. در این مقاله، به دنبال تشریح چرخه ایزومریزاسیون زایلن و معرفی برخی از فرایندهای تجاری مهم، به بررسی پژوهش‌های انجام شده با هدف بهبود عملکرد کاتالیست پرداخته شده است. در این خصوص ابتدا روش‌های اصلاح سطح از جمله لایه نشانی سیلیکا، آلومینیوم زدایی، پیش‌کک و مسمومیت انتخابی و در ادامه تاثیر استفاده از پایه‌ها و فلزات مختلف بر عملکرد کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به بررسی تاثیر استفاده از سیستم‌های کاتالیستی دو بستره و در نهایت تاثیر استفاده از ساختارهای سلسله مراتبی پرداخته شد. با وجود تحقیقات گسترده در این زمینه، همچنان تلاش‌ها برای دستیابی به کاتالیست بهینه و روش‌های اصلاح موثر در فرایندهای ایزومریزاسیون زایلن ادامه دارد.

### 4- منابع

- [1] da Silva, J.C.G., *Hybrid separations and adsorption/reaction processes: the case of isomerization/separation of xylenes*. Universidade do Porto (Portugal), 2015.
- [2] Kella, T., et al., *Production of Xylenes from Heavy Reformate: Advances in Process Chemistry, Catalyst Design, and Kinetics*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(7): pp. 3614-3634, 2025.
- [3] Demikhova, N., et al., *Isomerization of xylenes (a review)*. Petroleum Chemistry, 61(11): pp. 1158-1177, 2021.
- [4] van Dyk, L., et al., *Xylene isomerization in an extractor type catalytic membrane reactor*. Catalysis today, 104(2-4): pp. 274-280, 2005.

- [5] Chen, N.Y., *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, Second Edition, (2nd ed.)*. CRC Press. .
- [6] Shi, Q., et al., *A review of advances in production and separation of xylene isomers*. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 169: pp. 108603, 2021.
- [7] Rasouli, M. and N. Yaghoobi, *Synthesis and characterization of platinum impregnated Zn-ZSM5 nanocatalysts for xylene isomerization reactions*. Catalysis Letters, 148: pp. 2325-2336, 2018.
- [8] Rajaei, H., F. Esmailzadeh, and D. Mowla, *Synthesis and Characterization of Nano-Sized Pt/HZSM-5 Catalyst for Application in the Xylene Isomerization Process*. Catalysis Letters, 1: (1)52 pp. 139-150, 2022.
- [9] Wu, Q., et al., *Sustainable synthesis of zeolites without addition of both organotemplates and solvents*. Journal of the American Chemical Society, 136(10): pp. 4019-4025, 2014.
- [10] Roduner, E., *Understanding catalysis*. Chemical Society Reviews, 43(24): pp. 8226-8239, 2014.
- [11] Guisnet, M. and J.-P. Gilson, *Zeolites for cleaner technologies*. Vol. 3: Imperial College Press London, 2002.
- [12] Kireev, G., et al., *Hydroisomerization of C8 aromatic fraction over micro-mesoporous Pt-Mo catalyst*. Journal of Porous Materials, 2025.
- [13] Zhang, C., et al., *Catalytic MFI zeolite membranes supported on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates for m-xylene isomerization*. Journal of Membrane Science, 389: pp. 451-458, 2012.
- [14] Ichioka, R., E. Minomiya, and S. Yamakawa, *Method for conversion of ethylbenzene and process for production of para-xylene*. Google Patents, 2010.
- [15] Molinier, M., et al., *Forty Years of Xylene Isomerization Technology Deployment at ExxonMobil (Case Study)*. Industrial Arene Chemistry: Markets, Technologies, Sustainable Processes and Cases Studies of Aromatic Commodities, 1: pp. 327-355, 2023.
- [16] Feng, P., et al., *Liquid-phase xylene isomerization on nano-sized ZSM-5*. RSC advances, 14(27): pp. 19264-19270, 2024.
- [17] Kulprathipanja, S., et al., *Modern Petrochemical Technology: Methods, Manufacturing and Applications*: John Wiley & Sons, 2021.
- [18] Daramola, M., et al., *Separation and isomerization of xylenes using zeolite membranes: a short overview*. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 5(6):(pp. 815-837, 2010.
- [19] Mohr, G., *XyMax (sm): ExxonMobil's State-of-the-Art Xylenes Isomerization Technology*: American Institute of Chemical Engineers, 2002.
- [20] Bauer, F., et al., *Surface modification of nano-sized HZSM-5 and HFER by pre-coking and silanization*. Journal of Catalysis, 251(2): pp. 258-270, 2007.
- [21] Bauer, F., et al., *Selectivity improvement in xylene isomerization*. Microporous and mesoporous materials, 72(1-3): pp. 81-89, 2004.
- [22] Tsai, T.-C., et al., *Study on ethylbenzene and xylene conversion over modified ZSM-5*. Applied Catalysis A: General, 321(2): pp. 125-134, 2007.
- [23] Rahbari, Z.V., M. Khosravan, and A.N. Kharat, *Comparison of catalytic performance of synthesized EU-1 zeolite with dealuminated EU-1 zeolite for m-xylene isomerization reaction*. Russian Journal of Applied Chemistry, 90: pp. 1315-1319, 2017.
- [24] Hsu, Y., T. Lee, and H. Hu, *Isomerization of ethylbenzene and m-xylene on zeolites*. Industrial & engineering chemistry research, 27(6): pp. 942-947, 1988.
- [25] Aboul-Gheit, A.K., S.M. Abdel-Hamid, and F.M. Abdel-Hay, *Isomerization of xylene isomers on a PtRe-H-mordenite catalyst*. Applied Catalysis A: General, 93(2): pp. 131-140, 1993.
- [26] Tukur, N.M. and S. Al-Khattaf, *Comparison studies of xylene isomerization and disproportionation reactions between SSZ-33, TNU-9, mordenite and ZSM-5 zeolite catalysts*. Chemical Engineering Journal, 166(1): pp. 348-357, 2011.

- [27] Rasouli, M., et al., *Bifunctional Pt/Fe-ZSM-5 catalyst for xylene isomerization*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 78: pp. 438-446, 2017.
- [28] Llopis, F.J., G. Sastre, and A. Corma, *Isomerization and disproportionation of m-xylene in a zeolite with 9-and 10-membered ring pores: Molecular dynamics and catalytic studies*. Journal of Catalysis, 242(1): pp. 195-206, 2006.
- [29] Jeevan S. Abichandani, V.C.R.V., Princeton, both of N.J, *DUAL BED XYLENE ISOMERIZATION*, Mobil oil corporation, 1996.
- [30] Larson Robert B (US), R.J.E.G., Whitch Patrick C (US), Bogdan Paula L (US), *Ethylbenzene conversion and xylene isomerization processes and catalysts therefor*, 2008.
- [31] Sharma, S.B., et al., *Selective xylenes isomerization and ethylbenzene conversion*, Google Patents, 2000.
- [32] Feng, P., et al., *Conversion of C 8 aromatics over a dual-bed catalyst*. RSC advances, 14(27), pp. 19054-19061, 2024.
- [33] Feinstein, A.I., R.A. Doyle, and C.T. Chew, *Stabilized dual bed xylene isomerization catalyst system*, Google Patents, 2003.
- [34] Lv, J., et al., *Surface-passivated hierarchically structured ZSM5 zeolites: high-performance shape-selective catalysts for para-xylene production*. ChemCatChem, 10(10): pp. 2278-2284, 2018.
- [35] Fernandez, C., et al., *Hierarchical ZSM-5 zeolites in shape-selective xylene isomerization: role of mesoporosity and acid site speciation*. Chemistry—A European Journal, (21)16: pp. 6224-6233, 2010.
- [36] Balasamy, R., T. Odedairo, and S. Al-Khattaf, *Unique catalytic performance of mesoporous molecular sieves containing zeolite units in transformation of m-xylene*. Applied Catalysis A: General, 409: pp. 223-233, 2011.
- [37] Glotov, A., et al., *Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes*. Russian Journal of Applied Chemistry, 91: pp. 1353-1362, 2018.