

تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس آلکیل دارشدن تولون با آروماتیک C₉

سیامک شهنی^۱ و سیدمصطفی طباطبایی قمشه^{۲*}

۱. دانشجوی دکترای گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

دریافت: اسفند ۱۴۰۲ بازنگری: خرداد ۱۴۰۳ پذیرش: خرداد ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044683>

چکیده

در این مطالعه کاتالیست زئولیتی ZSM-5 با روش آب‌گرمایی تهیه و ویژگی‌های آن با نمونه صنعتی مقایسه شد. نمونه تهیه‌شده گروه‌های ZSM-5 داشت و اندازه بلورها درمقایسه با نمونه صنعتی کوچک‌تر بود. فعالیت کاتالیست تهیه‌شده در واکنش ترانس آلکیل-دارشدن تولون با آروماتیک C₉، بررسی شد. درصد تبدیل خوراک به بنزن و زایلن در حضور این کاتالیست با افزایش دما افزایش یافت، درحالی‌که گزینش‌پذیری دچار کاهش شد. افزایش WHSV موجب افزایش گزینش‌پذیری و کاهش درصد تبدیل شد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه‌های صنعتی و تهیه‌شده با بهره‌گیری از طراحی آزمایش با روش سطح‌پاسخ (RSM)، برای کاتالیست صنعتی در دمای ۴۳۷ درجه سلسیوس و WHSV برابر با ۱/۳، بیشترین درصد گزینش‌پذیری ۶۵، درحالی‌که در همان دما و WHSV، برای کاتالیست تهیه‌شده، بیشترین درصد گزینش‌پذیری ۷۷ به‌دست آمد. این نتیجه نشان داد که گزینش‌پذیری کاتالیست تهیه‌شده نسبت کاتالیست صنعتی، حدود ۱۸ درصد بهبود یافته بود.

واژه‌های کلیدی: ترانس آلکیل‌دارشدن، زئولیت، آب‌گرمایی، واکنشگاه، کاتالیست.

مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک، به‌ویژه بنزن و زایلین از واکنشگرهای مهم در فرایندهای صنعتی متفاوت چون سنتز نایلن، پلی‌استایرن، فایبرها و رزین‌ها هستند [۱]. افزایش تقاضای جهانی برای زایلین و توجه به تبدیل آروماتیک‌های C₇ و C₉ به آروماتیک‌های C₈ موجب شده است که به فرایندهایی چون تسهیم نامتناسب^۱ تولوئن توجه شود [۲ تا ۴]. فرایند ترانس آلکیل‌دارشدن در صناعی استفاده می‌شود که دارای واحد استخراج BTX (بنزن-تولوئن-زایلین) هستند و آروماتیک‌های C₉⁺ اضافی تولید می‌کنند [۵ تا ۷]. از این‌رو، ترانس آلکیل-دارشدن و تسهیم نامتناسب، دو فرایند مهم در تبدیل آروماتیک‌ها هستند. به این دو واکنش، واکنش‌های انتقال گروه‌های آلکیلی نیز گفته می‌شود که به‌طورعمده متشکل از انتقال گروه‌های آلکیلی بین حلقه‌های آروماتیک متفاوت هستند [۸ و ۹]. از این دو واکنش بیشتر برای تبدیل تولوئن به بنزن و زایلین استفاده می‌شود [۱۰]. در شرایطی که به زایلین بیش از بنزن نیاز باشد و مقدار زیادی آروماتیک‌های سنگین در دسترس باشد، فرایند ترانس‌آلکیل‌دارشدن نسبت به تسهیم نامتناسب ترجیح داده می‌شود [۱۱ تا ۱۳]. فرایند ترانس‌آلکیل‌دارشدن برپایه تبادل گروه متیل بین تولوئن و مولکول‌های A₉ است که از واکنش‌های تبدیل کاتالیستی^۲ و مولکول‌شکنی^۳ نفتا به‌دست می‌آیند. از هر دو فرایند ترانس‌آلکیل‌دارشدن و تسهیم نامتناسب، می‌توان تولوئن را به زایلین و بنزن تبدیل کرد. از این دو فرایند در بیشتر کمپلکس‌های آروماتیک استفاده می‌شود تا مقدار تولید پارا-زایلین در تبدیل کاتالیستی افزایش یابد [۱۴]. واکنش ترانس‌آلکیل‌دارشدن به‌صورت ترمودینامیکی کنترل می‌شود و ترکیب تعادلی آروماتیک با نسبت تعداد گروه‌های متیل به تعداد حلقه‌های بنزن در سامانه (نسبت M/R) تعیین می‌شود. در فرایند تسهیم نامتناسب تولوئن خالص، نسبت M/R برابر با یک است. در عمل، با افزایش درصد

آروماتیک‌های سنگین و به‌ویژه A₉ و A₁₀ در تغذیه، نسبت M/R افزایش می‌یابد. با افزایش نسبت A₉ در تغذیه تولوئن، بازده زایلین به ازای بازده بنزن افزایش می‌یابد. از این‌رو، فرایند ترانس‌آلکیل-دارشدن برای تولید زایلین مناسب‌تر از فرایند تسهیم نامتناسب است. بیشینه بازده تولید زایلین از نظر تعادل ترمودینامیکی در نسبت M/R برابر با ۲ روی می‌دهد. بنابراین، فرایند ترانس‌آلکیل‌دارشدن برای پالایشگاه‌هایی مناسب‌تر است که دارای واحد مولکول‌شکنی نفتا هستند و در این واحدها، A₉ اضافی تولید می‌شود و یا برای بازارهایی کارایی دارند که تقاضا برای زایلین بیشتر از بنزن است [۱۵ و ۱۶]. در میان زئولیت‌های تجاری، ZSM-5 گزینه‌پذیری و پایداری زیادی در واکنش‌های ترانس‌آلکیل‌دارشدن دارد. از این‌رو، قابلیت کاربرد در فرایند ترانس‌آلکیل‌دارشدن تولوئن برای تولید بنزن و زایلین در دماهایی به-نسبت بالا (۴۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس) را دارد [۱۷ و ۱۸]. از طرفی دیگر، زئولیت ZSM-5، برای همپارش^۴ زایلین نیز مناسب است، ولی هنگامی که مقدار اتیل‌بنزن در تغذیه زیاد باشد، فرایند آلکیل‌زدایی با مشکل مواجه می‌شود [۱۹]. اگر زئولیت ZSM-5 تحت عملیات‌ها و عوامل متفاوت قرار گیرد، می‌توان آن را به گونه‌ای طراحی کرد که پارا-زایلین فراورده اصلی فرایند باشد [۲۰]. در صورتی که آروماتیک‌های C₉⁺ مقدارهای زیادی ۵،۳،۱-تری‌متیل‌بنزن دارند، مشکلاتی در هنگام استفاده از زئولیت‌های ZSM-5 ایجاد می‌شود؛ زیرا ۵،۳،۱-تری‌متیل‌بنزن دارای قطر بزرگی است که نمی‌تواند وارد حفره‌های زئولیت ZSM-5 شود و تحت واکنش قرار نمی‌گیرد. از این‌رو، غلظت آن در بخش بازیافت افزایش می‌یابد و لازم است که به‌طور متناوب جریان آروماتیک‌های C₉ پاکسازی شود تا غلظت ۱،۳،۵-تری‌متیل‌بنزن به مقدار قابل‌قبولی کاهش یابد [۲۱]. در تولید مخلوط زایلین از بنزن، تولوئن و هیدروکربن‌های آروماتیک C₉ و بالاتر، اولفین‌های به‌دست آمده باید به سرعت هیدروژن‌دار شوند؛ در غیر

خریداری شدند. ۵،۱ پنتان‌دی‌آمین، ۶،۱ هگزان‌دی‌آمین و تتراپروپیل‌آمونیم بروماید از شرکت Degussa آلمان تهیه شدند.

ساخت کاتالیست زئولیتی

در پژوهش حاضر، سنتز زئولیت به روش آب‌گرمایی با استفاده از ژل آریخت و واکنش بین سل آلومینات و سیلیکات یا سیلیکا با دماها و زمان‌های متفاوت انجام شد. مقدار SiO_2 و Al_2O_3 بر مبنای نمونه صنعتی در نظر گرفته شد که به ترتیب ۰/۵۲ و ۰/۴۵ درصدوزنی بود. در ابتدا دو محلول A و B ساخته شد. محلول A شامل ۵/۲۲ گرم سیلیکا، ۵۳ گرم آب، ۱/۵ گرم سود سوزآور و ۱/۳ گرم تتراپروپیل‌آمونیم بروماید و محلول B شامل ۱/۴ سدیم آلومینات به همراه ۲۰ گرم آب بود. در ابتدا هر دو محلول به مدت ۴ ساعت هم‌زده شد تا همگن شود، سپس محلول B را به محلول A به صورت قطره‌قطره افزوده و به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق قراردادده شد تا همگن شود. پس از اختلاط کامل واکنشگرها، عملیات پیرسازی مخلوط بی‌رنگ به دست آمده در دمای اتاق در ۳ ساعت همراه با هم‌زدن انجام پذیرفت تا ترکیب‌ها به‌طور کامل آب‌کافت شوند. پس از پایان مرحله پیرسازی، محلول غلیظ به دست آمده به یک واکنشگاه تفلونی فولاد پادزنگ منتقل شد تا عملیات بلوری شدن ژل به دست آمده در دما و ساعت مورد نظر صورت گیرد. پس از پایان مرحله بلوری-شدن، واکنشگاه از آون بیرون آورده شد و کاتالیست با آب مقطر شسته شد تا pH خروجی قیف شستشو به حدود ۷ برسد (pH اولیه در حدود ۱۱ بود). بدین منظور محتوی واکنشگاه داخل یک بشر ۲ لیتری ریخته و به آن ۱/۵ لیتر آب مقطر افزوده شد و برای مدت ۶۰ دقیقه با همزن مکانیکی با دور ۶۰۰ rpm در دمای اتاق هم‌زده شد. در مدت هم‌زدن، ۰/۲ درصد حجمی ماده لخته‌ساز به آن افزوده شد. پس از پایان هر مرحله شستشو، محلول به حالت ساکن گذاشته شد تا ته‌نشین شود. عملیات شستشو چند بار تکرار شد تا pH خروجی قیف شستشو به پایین‌تر از ۷ برسد. رسوب

این صورت، اولفین‌ها به‌طور مجدد آلکیل‌دار شده و به هیدروکربن‌های آروماتیک تبدیل می‌شوند و سرعت تبدیل هیدروکربن‌های آروماتیک C_9 و بالاتر را کاهش می‌دهند [۲۲]. همچنین، فرایند ترانس آلکیل‌دار شدن تولوئن و آروماتیک‌های C_9^+ بر کاتالیست‌های زئولیتی حاوی فلزات نجیب صورت می‌گیرد. از زئولیت‌های حاوی فلزهای متفاوتی چون Ni، Cu، Pt، و غیره برای واکنش ترانس آلکیل‌دار شدن استفاده شده است [۲۳ تا ۲۵]. افزودن فلزها به کاتالیست‌های زئولیتی با هدف افزایش طول چرخه‌های عملیاتی انجام می‌گیرد، ولی با مشارکت فلزها، واکنش‌های جانبی اشباع آروماتیک‌ها افزایش چشمگیری می‌یابد، زیرا مولکول‌شکنی هیدروژنی آلکیل‌بنزن‌ها و اشباع آروماتیک‌ها موجب تشکیل مواد غیر آروماتیک می‌شود که بازده آروماتیک‌ها را کاهش و گرمای واکنش را افزایش می‌دهد و کیفیت فراورده‌ها را خراب می‌کند [۲۶]. با توجه به استفاده از کاتالیست ترانس آلکیل‌دار شدن تولوئن با آروماتیک C_9 در صنعت پتروشیمی کشور، هدف این پژوهش، ساخت کاتالیست مصرفی در کشور و بومی‌سازی و جایگزینی آن با کاتالیست خارجی بود. در این مطالعه، کاتالیست زئولیتی ZSM-5 در آزمایشگاه تحقیق و توسعه پتروشیمی بندرامام تهیه و پس از شناسایی به جای کاتالیست خارجی در دستگاه سامانه پایلوت آزمون شد و بازدهی آن با نمونه خارجی مقایسه شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

سدیم سیلیکات، تترااتیل‌اورتوسیلیکات، سیلیکای کلئیدی، آلومینیم سولفات ۱۶ آب، آلومینیم نیترات، سدیم آلومینات، سود سوزآور، نیتریک اسید ۶۳ درصد، سولفوریک اسید ۹۸ درصد و استیک اسید از ترکیب‌های مورد استفاده در پژوهش حاضر هستند که از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. پیوندها غیرآلی شامل بنتونیت و کائولن از شرکت فرآوری معدنی سپیدپودر سمنان

تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس ...

مولد ۴۰ kV، ۴۰ mA بود. نمونه زئولیت در گستره 2θ برابر با 10° تا 80° رویش شد.

بررسی کارایی کاتالیست زئولیتی تهیه شده

کارایی کاتالیست تهیه شده با استفاده از خوراک ترکیبی با ۶۰ درصد تولوئن و ۴۰ درصد آروماتیک C₉ در واکنش ترانس آلکیل دارشدن بررسی و ارزیابی شد. آزمون بررسی عملکرد کاتالیستی در یک واکنشگاه آزمایشگاهی بستر ثابت با قطر داخلی ۲۰ میلی متر و ارتفاع ۹۰ سانتی متر انجام و در هر آزمایش از ۱۰ گرم کاتالیست استفاده شد. ابتدا واکنشگاه باز و به طور کامل شسته شد. سپس، به مدت ۱۵ دقیقه در آن قرار گرفت تا خشک شود. قسمت انتهایی واکنشگاه با سرامیک بال و پشم سنگ پر شد و ۱۰ گرم کاتالیست درون واکنشگاه ریخته شد. روی کاتالیست ها نیز با سرامیک بال و پشم سنگ پر شدند تا خوراک پس از وارد شدن به واکنشگاه، به طور ناگهانی خارج نشود و به درستی و به آرامی با کاتالیست ها در تماس باشد. برای راه اندازی دستگاه، ابتدا مسیر لوله ها و واکنشگاه با نیتروژن تمیز شد. سپس، کپسول هیدروژن باز شد و فشار به آرامی تا ۲۵ بار بالا رفت. هم زمان با بالا بردن فشار، دما به آرامی در دمای مورد نظر تنظیم شد. همچنین، جریان هیدروژن با توجه به طراحی آزمایش تنظیم شد. هنگامی که دما و فشار ثابت شدند و نوسان خیلی ناچیز شد، ابتدا جریان پمپ تنظیم و سپس، پمپ روشن شد. پس از آن، شیر خوراک باز شد تا خوراک وارد پمپ و سپس وارد واکنشگاه شود. برای نمونه گیری، هنگامی که دما و فشار ثابت شدند، پس از ۴۱ دقیقه، نمونه اول و پس از ۵۵ دقیقه نمونه دوم گرفته شد و در توالی زمانی متفاوت نمونه گیری های دیگر نیز انجام شد. لازم به ذکر است که در هر روز، ۳ نمونه گرفته شد و برای روز بعد واکنشگاه شسته و کاتالیست تعویض شد. هر کاتالیست با توجه به نرم افزار، نیاز به ۹ نمونه داشت که در مجموع ۱۸ نمونه جمع آوری شد. با توجه به گرفتن ۳ نمونه در هر روز، نمونه گیری ۶ روز به طول انجامید. واکنش های آلکیل دارشدن انجام شده در شکل ۱ آورده شده اند.

به دست آمده به درون بوته چینی منتقل و در داخل آن قرار داده شد. دمای آن در یک ساعت، به دمای مورد نظر رسانده و برای مدتی مشخص در همین دما نگه داشته شد تا نمونه خشک شود. سپس، نمونه برای کلسینه شدن، داخل یک لوله استوانه ای شکل از جنس کوارتز قرار داده شد. این لوله در داخل کوره گذاشته و جریان هوای خالص در داخل آن برقرار شد. به همراه عبور جریان هوا، دمای بستر با سرعت گرمایش ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه از دمای محیط به دمای ۸۲۰ درجه سلسیوس رسانده و ۵ ساعت در این دما نگه داشته شد. پس از پایان این مرحله و خنک شدن کوره، کاتالیست کلسینه شده برای انجام عملیات آزمون واکنشگاهی نگهداری شد. همه نمونه ها به همین روش ساخته، آماده سازی و در فرایند ترانس آلکیل دارشدن به کار گرفته شدند. تاثیر مدت و دمای بلوری شدن بر کاتالیست تهیه شده بررسی و بهینه شدند. بهینه سازی بر مبنای مقایسه با کاتالیست صنعتی صورت پذیرفت. جدول ۱ نشان دهنده زمان و دمای مورد بررسی در فرایند بلوری شدن را نشان می دهند.

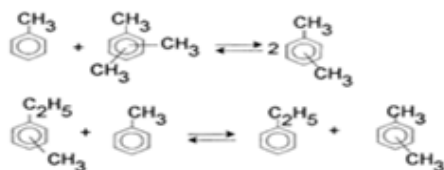
جدول ۱ دما و مدت به کار گرفته شده برای تهیه کاتالیست

دما (درجه سلسیوس)	۱۲۵	۱۵۰	۱۷۵	۲۰۰
مدت (دقیقه)	۱۲	۲۴	۲۲	۱۲۰

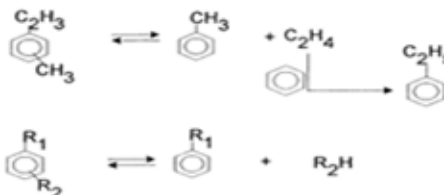
تعیین ویژگی های کاتالیست

برای ریخت شناسی سطح جاذب، میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل SIGMA VP-500 ساخت شرکت ZEISS به کار گرفته شد. برای اندازه گیری سطح ویژه، اندازه و حجم تخلخل کاتالیست، از آزمون BET با دستگاه BET مدل BELSORP ساخت کشور ژاپن و گاز نیتروژن استفاده شد. برای شناسایی بلورهای تشکیل شده جاذب، دستگاه پراش سنج XRD مدل X² Pert Pro ساخت شرکت Panalyticalm با منبع تابش CuK α به کار گرفته شد. طول موج تابشی ۱/۵۴ آنگستروم با

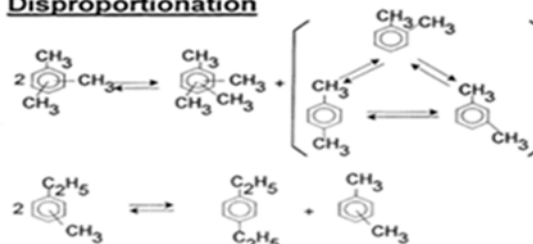
Transalkylation



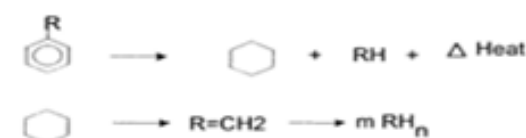
Dealkylation-Alkylation



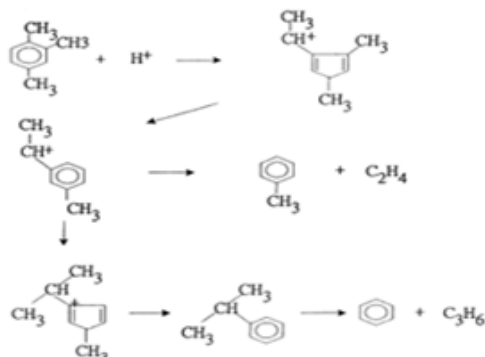
Disproportionation



Ring Saturation/Cracking



Paring Reaction



شکل ۱ واکنش‌های ترانس آلکیل‌دارشدن

و اتیل‌بنزن تولید می‌شود. در واکنش‌های بعدی به ترتیب آلکیل-زدائی آلکیل بنزن‌ها، اشباع حلقه‌ها و کراکینگ انجام و در پایان در واکنش تعادلی سوم، تری‌متیل‌بنزن با کربوکاتیون حلقوی ۵ عضوی با اتیلن به تعادل می‌رسد.

طراحی آزمایش

طراحی آزمایش با نرم افزار Design expert نسخه ۱۱ به روش سطح پاسخ^۱ با هدف طراحی آماری آزمایش‌ها، تحلیل داده‌ها

در واکنش اول، تولوئن با تری‌متیل‌بنزن واکنش می‌دهد تا زایلین تولید شود. در واکنش دوم، اتیل‌متیل‌بنزن با تولوئن واکنش می‌دهد تا اتیل‌بنزن به همراه زایلین تولید شود. در واکنش سوم، در فرایند تسهیم نامتناسب، تری‌متیل‌بنزن موجب تولید زایلین و تترامتیل‌بنزن می‌شود. در واکنش چهارم، اتیل‌بنزن با دی‌اتیل‌بنزن و زایلین به تعادل می‌رسد. در واکنش پنجم، ابتدا اتیل‌متیل‌بنزن در طی واکنش آلکیل‌زدائی به تولوئن و اتیلن تبدیل می‌شود. در واکنش ششم، اتیلین با بنزن واکنش می‌دهد

1. Response surface methodology (RSM)

تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس ...

به بنزن) بود. رفتار سامانه برپایه مدل تجربی چندجمله‌ای مرتبه دوم^۶ مطابق معادله زیر بررسی شد [۲۷].

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

که در آن y پاسخ، β_0 ضریب ثابت، β_i ضریب اندرکنش خطی^۷، β_{ii} ضرایب اندرکنش مربعی^۸ و β_{ij} ضرایب اندرکنش مرتبه دوم، X_i متغیرها و e باقی‌مانده^۹ هر آزمایش است. با تحلیل وردایی بر پایه مدل مذکور اندرکنش بین همه عامل‌های موثر در فرایند و پاسخ ارزیابی شد. کیفیت برازش^{۱۰} مدل چندجمله‌ای با ضریب تعیین^{۱۱} (R^2) و معناداربودن آماری^{۱۲} مدل با آزمون F فیشر^{۱۳} در این برنامه واپایش شد.

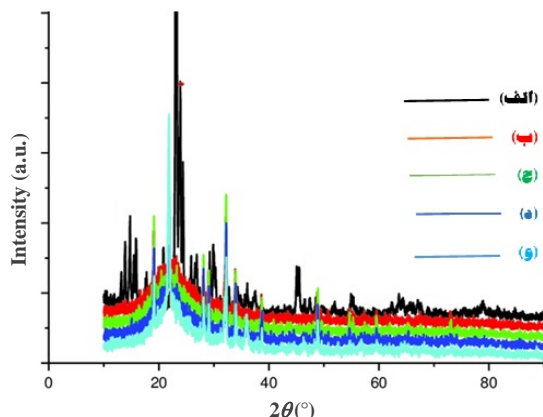
و بهینه‌سازی انجام شد. سپس، یکی از طرح‌های آزمایش در این روش یعنی طراحی مرکب مرکزی^۱ (CCD) انتخاب شد. ۲ عامل اصلی دما و $WHSV^2$ در ۵ سطح $-\alpha$ (کمینه)، -1 (صفر (مرکزی))، $+1$ و $+\alpha$ (بیشینه) انتخاب شد (جدول ۲). طراحی شامل ۴ آزمایش در نقاط فاکتوری^۳، ۴ آزمایش در نقاط محوری^۴ و ۴ مرتبه تکرار نقاط مرکزی^۵ که برابر ۳ در نظر گرفته شد و در مجموع ۱۱ آزمایش انجام شد. شرایط عملیاتی واحد ۷۰۰ پتروشیمی بوعلی سینا شامل $WHSV$ در گستره ۱٫۵ تا ۲٫۵، ترکیب خوراک متناسب با ۶۰ درصد تولوئن و ۴۰ درصد آروماتیک C₉، دما در گستره ۳۴۰ تا ۴۲۰ درجه سلسیوس و فشار برابر با ۲۸ barg بود. عامل‌های وابسته شامل کسر مولی بنزن و زایلین در فرآورده‌ها، درصد تبدیل خوراک و گزینش‌پذیری (نسبت زایلین

جدول ۲ شرایط آزمایش‌های واکنشگاهی فرایند ترانس آلکیل‌دارشدن

آزمایش	دما (°C)	WHSV (h ⁻¹)	درصد تبدیل		جریان هیدروژن (ml/min)	جریان پمپ (ml/min)	درصد گزینش‌پذیری	
			نمونه صنعتی	نمونه آزمایشگاهی			نمونه صنعتی	نمونه آزمایشگاهی
۱	۳۴۰	۱٫۵	۵۲٫۵	۰٫۲۹۰	۲۴	۲۶	۴۳	۳۲
۲	۴۲۰	۱٫۵	۵۲٫۵	۰٫۲۹۰	۴۶	۴۹	۲۲	۲۰
۳	۳۴۰	۲٫۵	۸۷٫۵	۰٫۴۸۴	۱۰	۱۰	۴۶	۴۳
۴	۴۲۰	۲٫۵	۸۷٫۵	۰٫۴۸۴	۳۲	۳۱	۴۴	۴۱
۵	۳۲۳	۲٫۰	۷۰٫۰	۰٫۳۸۸	۱۳	۱۲	۳۶	۳۰
۶	۴۳۷	۲٫۰	۷۰٫۰	۰٫۳۸۸	۴۶	۵۳	۲۰	۱۹
۷	۳۸۰	۱٫۳	۴۵٫۲	۰٫۲۵۰	۴۱	۴۹	۴۱	۳۷
۸	۳۸۰	۲٫۷	۹۴٫۹	۰٫۵۲۵	۱۸	۱۹	۵۸	۵۴
۹	۳۸۰	۲٫۰	۷۰٫۰	۰٫۳۸۸	۳۹	۴۹	۳۹	۳۷
۱۰	۳۸۰	۲٫۰	۷۰٫۰	۰٫۳۸۸	۳۷	۴۴	۴۳	۴۰
۱۱	۳۸۰	۲٫۰	۷۰٫۰	۰٫۳۸۸	۳۹	۴۵	۳۶	۴۳

- | | | |
|------------------------------------|--|---------------------------------|
| 1. Central composite designs (CCD) | 2. Weight hourly space velocity (WHSV) | 3. Factorial points |
| 4. Axial points | 5. Central points | 6. Polynomial model (Quadratic) |
| 7. Linear interaction coefficients | 8. Quadratic interaction coefficients | 9. Residuals |
| 10. Fit of model | 11. Coefficient of determination | 12. Statistical significance |
| 13. Fisher's F-test | | |

می‌شود سطح موثر کاتالیست، افزایش و در نتیجه ویژگی کاتالیستی بهبود یابد. در این مطالعه از نمونه حدواسط (دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و مدت زمان ۱۲ ساعت) برای فرایند کاتالیستی استفاده شد.



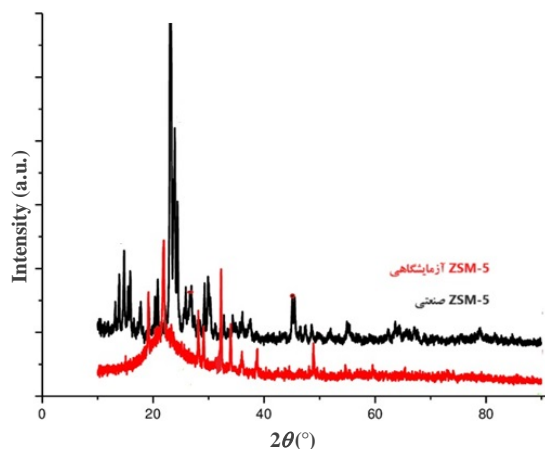
شکل ۳ الگوهای XRD نمونه‌های ZSM-5 صنعتی (الف) و سنتز شده در دماهای ۹۰ (ب)، ۱۲۰ (ج)، ۱۵۰ (د) و ۲۰۰ درجه سلسیوس (ه)

شکل ۴ نشان‌دهنده هم‌دماهای جذب و واجذب برای کاتالیست صنعتی و کاتالیست آزمایشگاهی تهیه شده (دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و مدت زمان ۱۲ ساعت) است. با توجه به نمودارها، هم‌دما جذب از نوع IV است. در فشارهای نسبی پایین، برپایه هم‌دما جذب، عدم وجود حفره‌های میکرو قابل تشخیص است. با افزایش فشار، شیب تندی بر نمودار هم‌دما ایجاد می‌شود که بیانگر افزایش جذب نیتروژن و وجود میان‌حفره‌ها است. سطح BET برای کاتالیست صنعتی و تهیه شده به ترتیب ۱۴۶ و m^2/g ۱۲۲ محاسبه شده است. نتیجه‌های BET در جدول ۳ قابل مشاهده است.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های زئولیت تهیه شده

الگوهای XRD نمونه‌های ZSM-5 صنعتی و سنتز شده آزمایشگاهی در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به این الگوها و مقایسه آن‌ها، حضور فاز بلوری ZSM-5 در ساختار کاتالیست قابل مشاهده است. الگوی XRD نمونه آزمایشگاهی برپایه معادله شرر می‌تواند موید ساختاری با اندازه بلور کوچکتر باشد. تعدد قله‌های مشاهده شده در 2θ برابر با ۱۵ تا ۲۰° برای نمونه صنعتی، در الگوی کاتالیست تهیه شده آزمایشگاهی واضح نیست که نشان از درصد تبلور کمتر نمونه آزمایشگاهی در مقایسه با نمونه صنعتی دارد. البته سایر پیک‌های مشخصه برای هر دو کاتالیست قابل مشاهده است که بیانگر ساختار کلی ZSM-5 است.

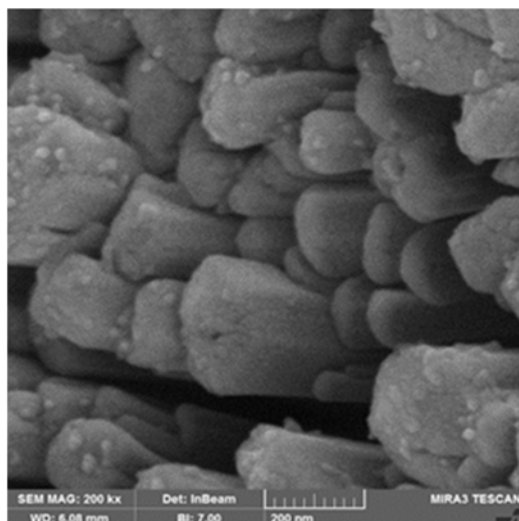


شکل ۲ الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده و آزمایشگاهی

تاثیر دمای فرایند آب‌گرمایی بر ویژگی‌های ساختاری و میزان تبلور نمونه‌ها با پراش پرتو ایکس بررسی شد. شکل ۳ تاثیر دمای فرایند بلوری شدن بر کاتالیست ZSM-5 را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل و به کارگیری معادله شرر، می‌توان گفت افزایش دما موجب افزایش اندازه بلورهای کاتالیست تهیه شده و نیز افزایش بلورینگی شده است. پایین بودن اندازه بلورهای کاتالیست موجب

تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس ...

شکل ۵ تصویر SEM کاتالیست تهیه شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ذره‌ها ریخت و پراکندگی یکنواختی دارند. همچنین، به نظر می‌رسد بیشتر ذره‌ها شکل بلوری منظم دارند.

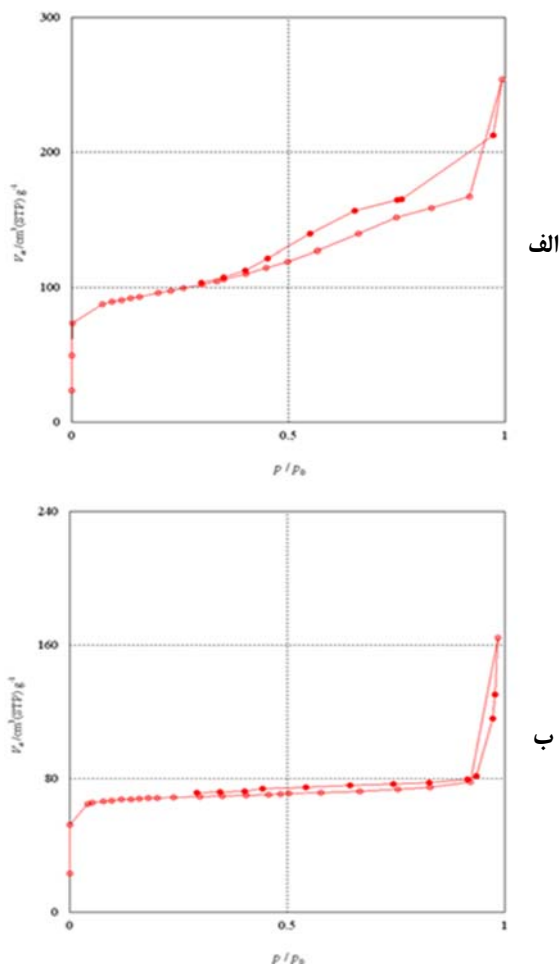


شکل ۵ تصویر SEM کاتالیست تهیه شده آزمایشگاهی

تحلیل آماری

تحلیل وردایی نتیجه‌های طراحی آزمایش برای کاتالیست صنعتی و تهیه شده انجام شد. مقدار F برای مدل‌های گزینش-پذیری (نسبت زایلین به بنزن) کاتالیست‌های صنعتی و سنتزی به ترتیب برابر ۱۵۹/۰ و ۳۰/۵ بود که نشان دهنده معنادار بودن آن‌ها بود. با توجه به جدول‌ها، برای گزینش‌پذیری کاتالیست صنعتی و تهیه شده همه متغیرها و همچنین، برهم‌کنش آن‌ها دارای تاثیر چشمگیر هستند.

مدل‌های مربعی پیش‌بینی‌کننده درصد تبدیل و درصد گزینش‌پذیری برای کاتالیست‌های صنعتی و تهیه شده به صورت بدون بعد در زیر ارائه شده‌اند (معادله‌های ۲ تا ۵).



شکل ۴ نتیجه‌های جذب-واجذب نیتروژن برای کاتالیست تهیه شده آزمایشگاهی (الف) و نمونه صنعتی (ب)

جدول ۳ ویژگی‌های به دست آمده کاتالیست‌ها با روش BET

مشخصات کاتالیست	کاتالیست تهیه شده	کاتالیست صنعتی
سطح ویژه (m^2/g)	۱۲۲	۱۴۶
حجم منافذ (cm^3/g)	۰/۲۲۲	۰/۲۹۴
قطر منافذ (nm)	۱/۳۳	۱/۶۴

$$S_{\text{کاتالیست صنعتی}} = 39,33 - 5,682 A + 6,162 B + 4,750 AB - 5,627 A^2 + 5,138 B^2 \quad (2)$$

$$S_{\text{کاتالیست تهیه‌شده}} = 40,00 - 3,681 A + 7,045 B + 2,500 AB - 7,918 A^2 + 2,501 B^2 \quad (3)$$

$$X_{\text{کاتالیست صنعتی}} = 38,34 + 11,292 A - 7,601 B - 3,1E-15 AB - 4,708 A^2 - 4,891 B^2 \quad (4)$$

$$X_{\text{کاتالیست تهیه‌شده}} = 46,01 + 12,706 A - 9,596 B - 0,500 AB - 7,675 A^2 - 7,224 B^2 \quad (5)$$

حول یک خط راست بودند. به بیان دیگر، می‌توان گفت که از توزیع بهنجار برخوردار بودند.

شکل‌های ۸ و ۹ تاثیر برهم‌کنش دما و WHSV بر درصد تبدیل و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های صنعتی و تهیه‌شده را نشان می‌دهند. با توجه به این شکل‌ها می‌توان گفت تاثیر برهم‌کنش این دو عامل بر گزینش‌پذیری پیچیده است ولی برای درصد تبدیل، افزایش WHSV مستلزم افزایش دما است تا بتواند اثر منفی WHSV بر درصد تبدیل را کاهش دهد.

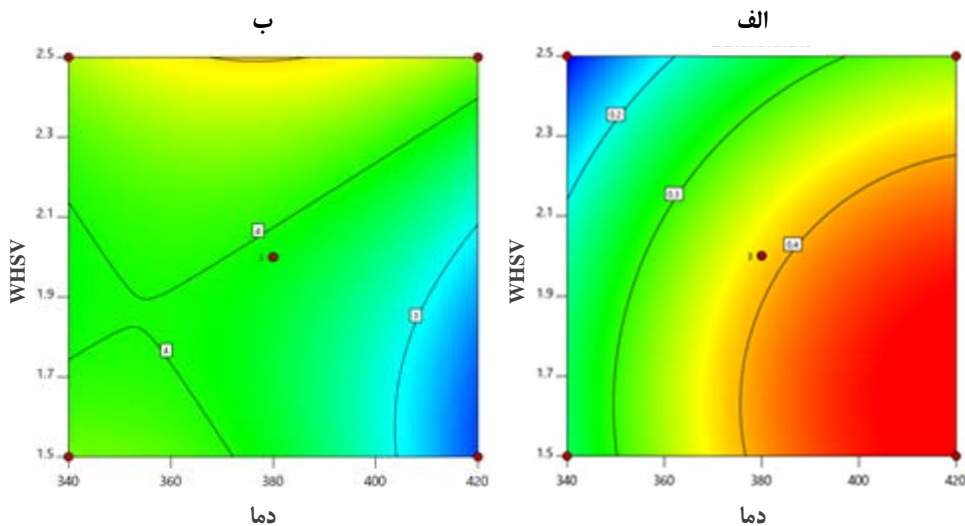
بهینه‌سازی فرایند

در مرحله آخر طراحی آزمایش، بهینه‌سازی فرایند به روش RSM انجام گرفت با توجه به معادله‌های یادشده برای کاتالیست صنعتی، بیشترین درصد تبدیل برابر ۵۸ در دمای ۳۸۳ درجه سلسیوس و در WHSV برابر با ۲٫۷ به‌دست آمد. در حالی که برای کاتالیست تهیه‌شده بیشترین درصد تبدیل برابر ۵۵ در دمای ۳۲۳ درجه سلسیوس و در WHSV برابر با ۲٫۷ به‌دست آمد. همچنین، برای کاتالیست صنعتی بیشترین درصد گزینش‌پذیری برابر با ۶۵ در دمای ۴۳۷ درجه سلسیوس و WHSV برابر با ۱٫۳ محاسبه شد. درحالی‌که بیشترین درصد گزینش‌پذیری برای کاتالیست تهیه‌شده، برابر با ۷۷ در همان دما و WHSV به‌دست آمد.

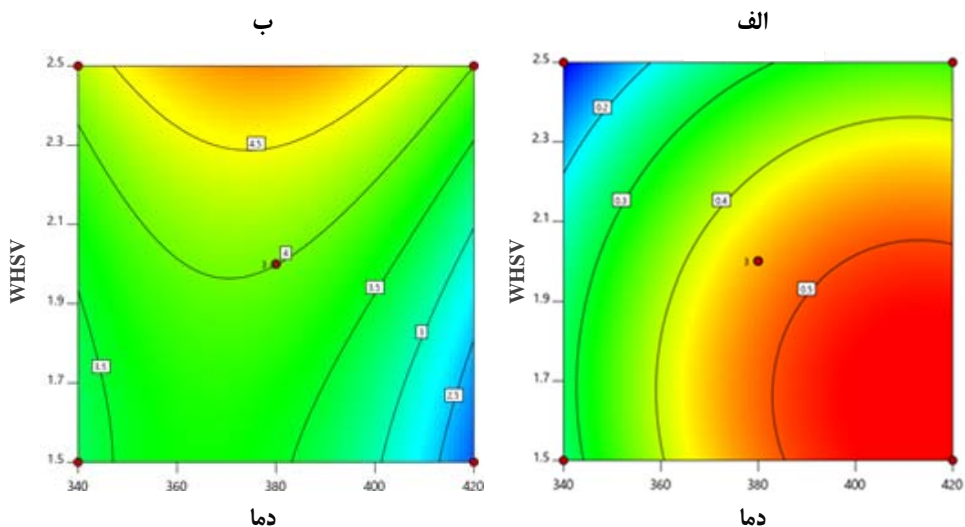
در معادله‌های ۲ تا ۵، S درصد تبدیل، X درصد گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها، A بیانگر دما و B بیانگر WHSV هستند برای مدل‌های گزینش‌پذیری و درصد تبدیل ارائه‌شده برای کاتالیست صنعتی، ضریب تعیین (R^2) به‌ترتیب برابر با ۰٫۹۷ و ۰٫۹۹ و ضریب تعدیل‌شده (R^2_{adjusted}) به‌ترتیب برابر با ۰٫۹۵ و ۰٫۹۸ بودند. همچنین، مدل‌های ارائه‌شده برای کاتالیست تهیه‌شده، به‌ترتیب دارای ضریب تعیین ۰٫۹۷ و ۰٫۹۸ و ضریب تعدیل‌شده ۰٫۹۶ و ۰٫۹۵ بودند. تفاوت مهم میان این ضریب‌ها، این است که ضریب تعیین فرض می‌کند که هر متغیر مستقل مشاهده‌شده در مدل، تغییرهای موجود در متغیر وابسته را تبیین می‌کند. بنابراین، درصد نشان‌داده‌شده با ضریب تعیین با فرض تاثیر همه متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته است. در صورتی که درصد نشان‌داده‌شده با ضریب تعیین تعدیل‌شده فقط به‌دست‌آمده از تاثیر واقعی متغیرهای مستقل مدل بر متغیر وابسته است. تفاوت دیگر، این است که مناسب بودن متغیرها برای مدل با ضریب تعیین بالا هم مشخص نیست، در صورتی که می‌توان به مقدار برآوردشده ضریب تعیین تعدیل‌شده اعتماد کرد.

یکی دیگر از فرض‌های در نظر گرفته‌شده در وایازش آن است که دارای خطاهای توزیع بهنجار با میانگین صفر هستند. در صورت عدم برقراری این فرض، نمی‌توان از وایازش استفاده کرد. در توزیع باقی‌مانده‌ها برای مدل‌های درصد تبدیل و گزینش‌پذیری کاتالیست صنعتی و تهیه‌شده، پراکنندگی داده‌ها

تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس ...



شکل ۸ تاثیر برهم کنش دما و WHSV بر درصد تبدیل (الف) و گزینش پذیری (ب) کاتالیست صنعتی



شکل ۹ تاثیر برهم کنش دما و WHSV بر درصد تبدیل (الف) و گزینش پذیری (ب) کاتالیست تهیه شده

نتیجه گیری

بلورینگی کاتالیست تهیه شده، شد که با معادله شرر همخوانی دارد. همچنین، افزایش مدت زمان بلورسازی اندازه ذره های کاتالیست را افزایش داد. دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و مدت ۱۲۰ دقیقه به عنوان مقدارهای بهینه برای ساخت کاتالیست ZSM-5 به دست آمدند. نتیجه های طراحی آزمایش نشان داد دما و WHSV بر درصد تبدیل و گزینش پذیری هر دو کاتالیست

در این مطالعه کاتالیست زئولیتی ZSM-5 با روش آب- گرمایی تهیه و ویژگی های آن با نمونه صنعتی مقایسه شد. برپایه الگوهای XRD نمونه تهیه شده دارای ساختار ZSM-5 و دانه های بلوری کوچکتری در مقایسه با نمونه صنعتی بود. افزایش دمای بلورسازی موجب افزایش اندازه بلورهای و نیز مقار

بهبه‌سازی فرایند به روش RSM انجام گرفت. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، برای کاتالیست صنعتی در دمای ۴۳۷ درجه سلسیوس و WHSV برابر با ۱/۳، بیشترین درصد گزینش - پذیرگی ۶۵ و برای کاتالیست تهیه‌شده در همان دما و WHSV برابر با ۷۷ به‌دست آمد. این نتیجه نشان می‌دهد که کاتالیست تهیه‌شده نسبت به نمونه صنعتی از کارایی بهتری برخوردار است و درصد گزینش‌پذیری آن حدود ۱۸/۵ درصد بهبود یافته است.

تاثیرگذار بودند. مدل‌های پیش‌بینی‌کننده درصدهای تبدیل و گزینش‌پذیری هر دو کاتالیست محاسبه و نتیجه‌ها نشان داد که از دقت بالایی برخوردار هستند. بررسی دما در طراحی آزمایش نشان داد که درصد تبدیل خوراک به بنزن و زایلین با افزایش دما افزایش می‌یابد. این در حالی است که گزینش‌پذیری دچار کاهش شد. بررسی تاثیر WHSV بر کارایی هر دو کاتالیست نشان داد که افزایش WHSV موجب کاهش درصد گزینش‌پذیری و افزایش درصد تبدیل می‌شود. در مرحله آخر طراحی آزمایش،

مراجع

- [1] Chen X, Yan W, Shen W, Yu J, Cao X, Xu R. Morphology control of self-stacked silicalite-1 crystals using microwave-assisted solvothermal synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007;104(1):296–304. doi: [org/10.1016/j.micromeso.2007.05.015](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.015)
- [2] Inagaki S, Shinoda S, Kaneko Y, Takechi K, Komatsu R, Tsuboi Y, et al. Facile fabrication of ZSM-5 zeolite catalyst with high durability to coke formation during catalytic cracking of paraffins. *ACS Catal.* 2013;3(1):74–8. doi: [org/10.1021/cs300426k](https://doi.org/10.1021/cs300426k)
- [3] Ji Y, Yang H, Yan W. Strategies to enhance the catalytic performance of ZSM-5 zeolite in hydrocarbon cracking: A review. *Catalysts.* 2017;7(12):637. doi: [org/10.3390/catal7120367](https://doi.org/10.3390/catal7120367)
- [4] Li Z, Jiang X, Xiong G, Nie B, Liu C, He N, et al. Towards the preparation of binderless ZSM-5 zeolite catalysts: The crucial role of silanol nests. *Catal Sci Technol.* 2020;10(23):7829–41. doi: [org/10.1039/D0CY01289K](https://doi.org/10.1039/D0CY01289K)
- [5] Serra JM, Guillon E, Corma A. A rational design of alkyl-aromatics dealkylation–transalkylation catalysts using C₈ and C₉ alkyl-aromatics as reactants. *J Catal.* 2004;227(2):459–69. doi: [org/10.1016/j.jcat.2004.08.006](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.08.006)
- [6] Ivashkina E, Khlebnikova E, Dolganova I, Dolganov I, Khroyan LA. Mathematical modeling of liquid-phase alkylation of benzene with ethylene considering the process unsteadiness. *Ind Eng Chem Res.* 2020;59(32):14537–43. doi: [org/10.1021/acs.iecr.0c02660](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02660)
- [7] Alotaibi A, Bayahia H, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov I V. Selective alkylation of benzene with propane over bifunctional Pt-heteropoly acid catalyst. *ACS Catal.* 2015;5(9):5512–8. doi: [org/10.1021/acscatal.5b01102](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01102)
- [8] Caeiro G, Carvalho RH, Wang X, Lemos MANDA, Lemos F, Guisnet M, et al. Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts. *J Mol Catal A Chem.* 2006;255(1):131–58. doi: [org/10.1016/j.molcata.2006.03.068](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.068)
- [9] Corma A, Llopis FJ, Martínez C, Sastre G, Valencia S. The benefit of multipore zeolites: Catalytic behaviour of zeolites with intersecting channels of different sizes for alkylation reactions. *J Catal.* 2009;268(1):9–17. doi: [org/10.1016/j.jcat.2009.08.012](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.08.012)
- [10] Khlebnikova E, Ivashkina E, Dolganova I. Benzene alkylation with ethylene: The way to increase the process efficiency. *Chem Eng Process - Process Intensif.* 2017;120:234–40. doi: [10.1016/j.cep.2017.07.002](https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.002)
- [11] Liu K, Xie S, Liu S, Xu G, Gao N, Xu L. Catalytic role of different pore systems in MCM-49 zeolite for liquid alkylation of benzene with ethylene. *J Catal.* 2011;283(1):68–74. doi: [org/10.1016/j.jcat.2011.07.004](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.07.004)
- [12] Liu K, Xie S, Xu G, Li Y, Liu S, Xu L. Effects

- of NaOH solution treatment on the catalytic performances of MCM-49 in liquid alkylation of benzene with ethylene. *Appl Catal A Gen.* 2010;383(1):102–11. doi: [org/10.1016/j.apcata.2010.05.029](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.029)
- [13] Zhu Z, Chen Q, Zhu W, Kong D, Li C. Catalytic performance of MCM-22 zeolite for alkylation of toluene with methanol. *Catal Today.* 2004;93–95:321–5. doi: [org/10.1016/j.cattod.2004.06.008](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.008)
- [14] Al-Kinany MC, Al-Megren HA, Al-Ghilan EA, Edwards PP, Xiao T, Al-Shammari AS, et al. Selective zeolite catalyst for alkylation of benzene with ethylene to produce ethylbenzene. *Appl Petrochemical Res.* 2012 Nov 2;2(3–4):73–83. doi: [org/10.1007/s13203-012-0022-6](https://doi.org/10.1007/s13203-012-0022-6)
- [15] Soltanali S, Halladj R, Rashidi A, Bazmi M. Application of D-optimal experimental design in nano-sized ZSM-5 synthesis for obtaining higher crystallinity. *Cryst Res Technol.* 2014;49(6):366–75. doi: [org/10.1002/crat.201300434](https://doi.org/10.1002/crat.201300434)
- [16] Hu H, Zhang Q, Cen J, Li X. High suppression of the formation of ethylbenzene in benzene alkylation with methanol over ZSM-5 catalyst modified by platinum. *Catal Commun.* 2014;57:129–33. doi: [org/10.1016/j.catcom.2014.08.017](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.017)
- [17] Franck H-G, Stadelhofer JW. *Industrial aromatic chemistry: Raw materials· processes· products.* Germany: Springer Science & Business Media; 2012.
- [18] Chen S, Zhang N, Narváez Villarrubia CW, Huang X, Xie L, Wang X, et al. Single Fe atoms anchored by short-range ordered nanographene boost oxygen reduction reaction in acidic media. *Nano Energy.* 2019;66:104164. doi: [org/10.1016/j.nanoen.2019.104164](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104164)
- [19] Koshkin SA, Ignatova LA, Ivashkina EN, Dolganova IO. Modeling of transalkylation stage of ethylbenzene manufacturing with zeolite-catalysts. *Procedia Eng.* 2016;152:45–50. doi: [org/10.1016/j.proeng.2016.07.622](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.622)
- [20] Meshram NR, Hegde SG, Kulkarni SB, Ratnasamy P. Disproportionation of toluene over HZSM-5 zeolites. *Appl Catal.* 1983;8(3):359–67. doi: [org/10.1016/0166-9834\(83\)85006-4](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)85006-4)
- [21] Ali MA, Ali SA, Al-Nawad K. Disproportionation of Toluene: Enhanced Para-Xylene Selectivity Over Modified HZSM-5. *Curr Catal.* 2013;2(2):96–110. doi: [10.2174/2211544711302020003](https://doi.org/10.2174/2211544711302020003)
- [22] Odedairo T, Balasamy RJ, Al-Khattaf S. Toluene disproportionation and methylation over Zeolites TNU-9, SSZ-33, ZSM-5, and mordenite using different reactor systems. *Ind Eng Chem Res.* 2011;50(6):3169–83. doi: [org/10.1021/ie1018904](https://doi.org/10.1021/ie1018904)
- [23] Tsuji E, Katada N. *Frontiers in arene chemistry: Direct methylation of benzene with methane on metal-loaded zeolites.* In: Mortier J. Editor. *Industrial arene chemistry: Markets, technologies, sustainable processes and cases studies of aromatic commodities.* USA: Wiley; 2023. p. 747–67. doi: [10.1002/9783527827992.ch26](https://doi.org/10.1002/9783527827992.ch26)
- [24] Wen Z, Cao F, Liu J-B, Xue B. Shape-selective alkylation of toluene with dimethyl carbonate into p-Xylene over MgO/MCM-22 prepared by a novel pre-impregnation method. *Catal Letters.* 2024;154(1):170–80. doi: [org/10.1007/s10562-023-04289-z](https://doi.org/10.1007/s10562-023-04289-z)
- [25] Sharanappa N, Pai S, Bokade V. Selective alkylation and disproportionation of ethylbenzene in the presence of other aromatics. *J Mol Catal A Chem.* 2004;217(1–2):185–91. doi: [org/10.1016/j.molcata.2004.03.031](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.03.031)
- [26] Chen W-H, Ko H-H, Sakthivel A, Huang S-J, Liu S-H, Lo A-Y, et al. A solid-state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of sulfated and metal-promoted zirconia: Influence of promoter and sulfation treatment. *Catal Today.* 2006;116(2):111–20. doi: [org/10.1016/j.cattod.2006.01.025](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.025)

Production of ZSM-5 zeolite catalyst and its evaluation in the transalkylation reaction of toluene with C₉ aromatics

S. Shehni¹, S.M. Tabatabaee Ghomshe^{1,*}

1. PhD Student of Department of Chemical Engineering, Mahshar Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Chemical Engineering, Mahshar Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

Abstract: In this study, ZSM-5 zeolite catalyst was prepared by hydrothermal method and compared with commercial catalyst. The crystal size of the prepared catalyst was smaller than that of commercial sample. Catalytic behaviour of the prepared catalyst was investigated in transalkylation reaction of toluene with C₉ aromatics. The percentage of conversion to benzene and xylene increased with increasing temperature, while the selectivity decreased. Increasing WHSV led to increasing the selectivity and decreasing the conversion. According to the results obtained from catalytic activity study of the catalysts using response surface methodology (RSM), the maximum selectivity of the commercial catalyst was 65 % at 437 °C and WHSV equal to 1.3 h⁻¹, while the maximum selectivity of the prepared catalyst was 77 % at the same conditions. This result indicated that at the aforementioned conditions the selectivity of the prepared catalyst was around 18 % more than that of commercial catalyst.

Keywords: Transalkylation, Zeolite, Hydrothermal, Reactor, Catalyst.