

افزایش بازده تولید بنزین در فرآیند شکست کاتالیستی VGO توسط اصلاح پسا- سنتز زئولیت USY

سارا طریقی* و نفیسه مدانلو جویباری

پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۸/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۷/۲/۱۸

چکیده

زئولیت USY به‌عنوان جزء اصلی و مهم در کاتالیزور فرآیند کراکینگ کاتالیزی بستر- سیال به منظور دستیابی به سطح تماس و دسترسی حفره بالاتر به‌روش پساسنتز توسط اسیدهای مختلف شامل استیک اسید، اکسالییک اسید و هیدروکلریک اسید تحت دو شرایط دمای محیط و رفلاکس اسیدشویی شد. این فرآیند ضمن حفظ شبکه بلوری زئولیت منجر به خروج آلومینیوم‌های خارج شبکه‌ای زئولیت شد. جهت اثبات این امر آنالیزهای XRD، SEM، ICP-OES و جذب و واجذب نیتروژن انجام شد. آنالیز عنصری افزایش نسبت سیلیس به آلومین در زئولیت اصلاح شده را نشان داد. اندازه‌گیری مساحت سطح زئولیت و حجم حفره‌ها به روش‌های BET-BJH و t-plot نشان از افزایش مساحت سطح و حجم حفره‌های مزو در زئولیت‌های اصلاح شده داشت. سطح حفره‌های مزو بر اثر اسیدشویی از ۵۲/۶۲ در زئولیت اولیه به ۱۱۵/۰۹ m²/g و مساحت سطح کلی زئولیت از ۶۸۴ به ۷۴۳ m²/g در نمونه زئولیت اسیدشویی شده توسط اکسالییک اسید در دمای محیط افزایش یافت. زئولیت‌های اصلاح شده در تهیه کاتالیزگر FCC به‌کار گرفته شدند. بررسی فعالیت کاتالیزورها در فرآیند شکست کاتالیستی VGO نشان از افزایش چشمگیر در بازده تولید بنزین برای کلیه کاتالیزورهای اصلاح شده در مقایسه با زئولیت اولیه دارد. بازده تولید بنزین از ۱۸٪ وزنی برای کاتالیزور حاصل از زئولیت USY اولیه به ۴۰٪ وزنی در کاتالیزور اصلاح شده توسط اکسالییک اسید در دمای محیط افزایش یافته است.

کلمات کلیدی: زئولیت USY، اصلاح پسا- سنتز، کاتالیزگر FCC، شکست کاتالیزی، بنزین

مقدمه

طیف وسیعی از فرآیندهای کاتالیزی کاربرد دارند [۱-۴]. زئولیت Y یک ترکیب بلورین آلومینا- سیلیکاتی است که به‌طور گسترده به‌عنوان کاتالیزور و جاذب در بسیاری از فرآیندهای حوزه پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

زئولیت‌ها دسته مهمی از مواد متخلخل هستند که به‌دلیل داشتن خاصیت کاتالیزی، پایداری چارچوب و ساختار منظم با حفره‌های در اندازه میکرو، در

زئولیت USY^۵ فرم آلومینیوم زدایی شده زئولیت Y است که به این شکل در فرآیند FCC به کار می‌رود. آلومینیوم زدایی ضمن کاهش واکنش‌های انتقال هیدروژن در فرآیند FCC، به منظور تبدیل زئولیت Y با خاصیت اسیدی ضعیف و نسبت سیلیس به آلومین پایین به زئولیتی فوق پایدار با خاصیت اسیدی بالا برای کارایی در فرآیند FCC ضروری است [۱۶]. خروج آلومینیوم‌های داخل حفره از زئولیت USY سبب افزایش واکنش‌پذیری، گرینش‌پذیری و کاهش کک می‌شود که در صنایع پتروشیمی بسیار حائز اهمیت است [۲۰]. میزان آلومینیوم‌های خارج شبکه‌ای در زئولیت USY یک پارامتر مؤثر و کلیدی در فعالیت کاتالیزی آن است [۲۱]. تاکنون اسیدهایی چون فسفریک‌اسید [۲۲] و سیتریک‌اسید [۲۳] جهت آلومینیوم-زدایی زئولیت USY به کار گرفته شده‌اند که عملکرد خوبی در افزایش نسبت سیلیس به آلومین در ساختار زئولیت از خود نشان داده و سبب بهبود عملکرد این زئولیت شده‌اند.

در تحقیق حاضر، از سه اسید شامل اکسالیک‌اسید، استیک‌اسید و هیدروکلریک اسید جهت اسیدشویی زئولیت USY استفاده شد. اسیدهای نامبرده با غلظت ۰/۱ مولار و تحت دو شرایط دمایی محیط و رفلاکس جهت اسیدشویی به کار گرفته شدند. به منظور مطالعه نسبت سیلیس به آلومین و خواص ساختاری زئولیت‌ها از آنالیزهای جذب اتمی، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و روش جذب و واجذب نیتروژن استفاده شد. زئولیت‌های اصلاح شده در تهیه کاتالیست FCC به کار گرفته شده و در فرآیند شکست کاتالیستی VGO ارزیابی شدند.

یکی از مهم‌ترین و گسترده‌ترین کاربردهای زئولیت Y، در فرآیند کراکینگ کاتالیزی بستر-سیال (FCC)^۱ است. فرآیند شکست کاتالیزی یکی از فن‌های اساسی برای شکستن و تبدیل برش‌های سنگین نفتی مانند نفت کوره، ته ماند برج تقطیر و گازوئیل سنگین خلأ (VGO)^۲ به محصولات با ارزش‌تر مانند بنزین، گازوئیل و الفین‌های سبک است [۸-۵]. در حال حاضر بخش عمده‌ای از بنزین در دنیا توسط این فرآیند تولید می‌شود. با توجه به روند افزایشی مصرف بنزین در جهان، راهکارهای افزایش‌دهنده بازده تولید بنزین از فرآیند FCC می‌تواند گامی مؤثر در افزایش سوددهی اقتصادی کشور و صرفه‌جویی در هزینه‌های تولید و صادرات باشد. مشکل اساسی در استفاده از زئولیت‌ها در فرآیند FCC، سرعت کم در توزیع و انتقال واکنش دهنده و محصول از میان حفره‌های کوچک زئولیت است [۹ و ۱۰]. جهت رفع این مشکل، راهکارهایی جهت بهینه‌سازی و اصلاح ساختار زئولیت‌ها ارائه شده است. اصلاح زئولیت‌ها در طی مرحله سنتز، پرهزینه بوده و به‌طور معمول با کلوخه شدن ذرات همراه است [۱۱]؛ در حالی که عملیات پسا-سنتز سبب ایجاد پایداری گرمایی و گرمایی بیشتر در زئولیت، کاهش کلوخه‌شدن و همچنین اصلاح خاصیت کاتالیزی زئولیت خواهد شد. اصلاح پسا-سنتز به روش‌های متعددی شامل بخاردهی در دمایی بالا [۱۲]، شست و شو توسط قلیا (سیلیس زدایی) [۱۳]، واکنش شیمیایی با موادی نظیر سیلیکون تتراکلرید [۱۴] و اسیدشویی^۳ [۱۵] ارائه شده است. کلیه روش‌های نامبرده منجر به ایجاد شبکه زئولیتی با حفره‌های بیشتر، در دسترس‌تر و مساحت سطح بزرگتر برای زئولیت می‌شوند [۱۶]. همچنین استفاده از زئولیت‌های انشعابی^۴ برای رفع مشکلات نامبرده گزارش شده است که زئولیت‌هایی با دو یا چند اندازه حفره متفاوت هستند که این حفره‌ها با هم در ارتباط بوده و قادرند سرعت کم نفوذ در زئولیت‌های متداول را جبران کنند [۱۷-۱۹].

1. Fluid Catalytic Cracking
2. Vacuum Gas Oil
3. Acid Leaching
4. Hierarchical Zeolites
5. Ultrastable Y Zeolite

تهیه زئولیت H-USY

از آنجایی که وجود سدیم در زئولیت USY سبب کاهش فعالیت و پایداری حرارتی و رطوبتی این زئولیت می‌شود و به دنبال آن عملکرد نامطلوبی در فرآیند FCC خواهد داشت، به‌کارگیری شکل هیدروژنی (H-form) این زئولیت به‌جای شکل نمک سدیم آن (Na-form) در فرآیند FCC ضروری است. تهیه شکل اسیدی این زئولیت به روش تعویض یونی با یون‌های آمونیوم انجام شد [۲۵]. به این منظور، ۱۰ gr از زئولیت به ۱۰۰ cc محلول ۰/۵ مولار آمونیوم نیترات اضافه شده و به‌مدت ۲ hr در دمای ۷۰°C هم خورد. مخلوط حاصل توسط پمپ خلأ فیلتر شده و سپس با ۱۰۰ cc آب مقطر داغ شستشو داده شد. این عمل دو مرتبه تکرار شد. جامد به‌دست آمده به‌مدت ۱۲ hr در دمای ۱۲۰°C در آون خشک شد. در نهایت عمل کلسینه شدن در دمای ۶۵۰°C انجام شد. بازده واکنش معادل ۸۵٪ بوده است. هردو فرم زئولیتی Na-USY و H-USY جهت تعیین ساختار، اندازه‌گیری مساحت سطح، بررسی مورفولوژی و تعیین دقیق نسبت سیلیس به آلومین، مورد آنالیزهای XRD، BET-BJH، SEM و ICP-OES قرار گرفتند.

فرآیند اسیدشویی زئولیت H-USY

در مرحله اسیدشویی، ابتدا محلول‌های ۰/۱ نرمال از اکسالیک‌اسید، استیک‌اسید و هیدروکلریک‌اسید به‌طور جداگانه تهیه شده و سپس ۳ g از زئولیت H-USY به ۳۰ cc از هر یک از محلول‌ها اضافه شد. مخلوط‌های واکنش تحت دو شرایط دمای محیط و رفلکس به‌مدت زمان‌های به‌ترتیب ۲۴ hr و ۵ hr هم‌زده شدند. پس از این مرحله، مخلوط‌های واکنش تحت خلأ فیلتر شده و با ۱۰۰ cc آب مقطر شستشو داده شدند و سپس در دمای ۱۰۰°C به‌مدت ۱۲ hr خشک شدند. پودرهای خشک به‌دست آمده به‌مدت ۵ hr در دمای ۶۵۰°C تکلیس^۲ شدند [۲۶].

عملکرد کاتالیزورها از لحاظ انتخاب‌پذیری محصولات تولید شده با کاتالیزور اصلاح نشده مقایسه شد؛ چرا که در پژوهش‌های پیشین انجام یافته توسط گروه تحقیقاتی ما، استفاده از زئولیت اصلاح شده تا کنون انجام نشده و تنها از زئولیت USY متداول استفاده شده بود.

تجربی

مواد و دستگاه‌ها

زئولیت Na-USY از شرکت چینی JIULONG و کائولین از شرکت SAMCHUN کره جنوبی خریداری شد. آلومین از شرکت Sigma تهیه شد. اکسالیک‌اسید، استیک‌اسید و هیدروکلریک‌اسید از شرکت Merck تهیه شدند. ساختار زئولیت‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل D5000 ساخت شرکت زیمنس آلمان در دامنه ۲θ معادل ۱۰-۸۰ تأیید شد. جهت بررسی ریخت‌شناسی زئولیت‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) مدل VEGA\TESCAN و برای اندازه‌گیری مساحت سطح زئولیت‌ها از دستگاه BET مدل Belsorp-mini II استفاده شد. تصویر TEM به‌وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Philips CM10 ثبت شد. قبل از آزمون‌های جذب و واجذب نیتروژن، نمونه‌ها در دمای ۲۰۰°C به‌مدت ۴ hr گاز-زدایی شدند تا حفره‌ها عاری از رطوبت و هرگونه گازی باشند. حجم میکروحفره و مزوحفره با استفاده از روش t-plot محاسبه شد [۲۴]. آنالیز عنصری با دستگاه پلاسمای جفت شده القایی^۱ ساخت شرکت Spectro مدل Genesis انجام شد. محصولات گازی حاصل‌شده از تست‌های شکست کاتالیزی به‌وسیله کروماتوگرافی گازی (GC) با مشخصات Fast RGA Agilent Technology 7890A آنالیز شدند. محصول مایع تولید شده طی تست‌های کاتالیزی به روش تقطیر و براساس تفاوت نقطه جوش جداسازی و شناسایی شد.

1. ICP-OES

2. Calcination

ورودی به وسیله پمپ تزریق با سرعت 55 mL h^{-1} به رآکتور تزریق شد. زمان انجام فرآیند معادل 70 S بوده است. قبل از انجام فرآیند، سیستم رآکتور به وسیله گاز نیتروژن با جریان $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ به مدت 15 تا 20 min عاری از هوا شده و سپس 1 تا $1/5 \text{ g}$ از خوراک VGO بر روی بستر کاتالیزی تزریق شد. پس از اتمام تزریق، به منظور جمع آوری کلیه محصولات، رآکتور به مدت تقریبی 20 min به وسیله گاز نیتروژن شسته شد. بخارهای تولید شده به عنوان محصول واکنش براساس نقطه جوش های متفاوت آنها شامل محصولات فاز گازی، بنزین و سایر هیدروکربن های سنگین تر بوده اند. محصولات فاز گازی در بالن های ویژه و محصول مایع در ظرف تعبیه شده در انتهای رآکتور که در حمامی از یخ قرار داده شده است، جمع آوری شد. محصولات گازی حاصل شده از تست های شکست کاتالیزی جهت تعیین توزیع محصولات به وسیله کروماتوگرافی گازی (GC) آنالیز شدند. میزان بنزین تولید شده از واکنش، به روش تقطیر محصول فاز مایع و جداسازی اجزاء براساس نقطه جوش تعیین شد. به این صورت که مایع خروجی تا نقطه جوش 216°C (نقطه جوش بنزین) به عنوان محصول بنزین تولید شده طی فرآیند آزمون کاتالیزی و باقی مانده فاز مایع به عنوان بخش واکنش نداده در نظر گرفته شد. شماتیک دستگاه به کار گرفته شده جهت بررسی فعالیت کاتالیزی در شکل ۱ نشان داده شده است.

نتیجه ها و بحث

شناسایی زئولیت های اصلاح شده

جهت بررسی ساختاری زئولیت های اصلاح شده از آزمایش XRD استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت اولیه و زئولیت های اصلاح شده در شکل ۲ ارائه شده اند.

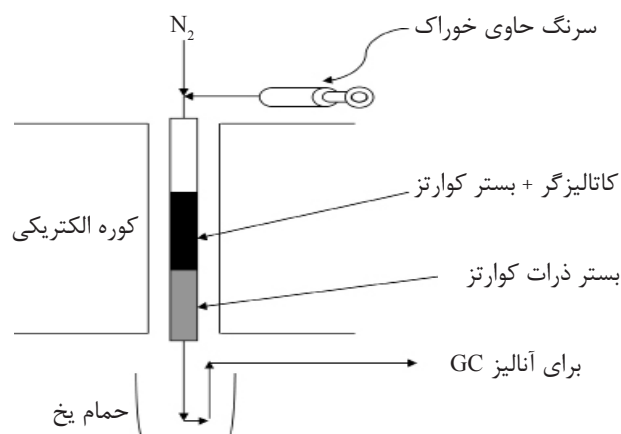
تهیه کاتالیزگر FCC

جهت تهیه کاتالیزور FCC، زئولیت USY اولیه و کلیه زئولیت های اصلاح شده هر کدام به طور جداگانه با نسبت 30% وزنی با آلومین، کائولین و آلومینا-سیلیکاسل مخلوط شدند و پس از هم خوردن به مدت 24 hr در محلول آبی، وارد دستگاه خشک کن پاششی شدند. نمونه های به دست آمده به عنوان کاتالیزور FCC در دستگاه آزمون فعالیت کاتالستی ارزیابی شدند. به این منظور حدود 4 g کاتالیزور FCC تهیه شده به صورت قرص درآمده و جهت به دست آمدن ذرات کاتالیزور با اندازه دلخواه از مش مناسب عبور داده شدند. کاتالیزورها به منظور حذف ناخالصی ها و مولکول های آب موجود در شبکه بلوری پیش از انجام تست ها به مدت 4 hr در دمای 500°C تکلیس شدند.

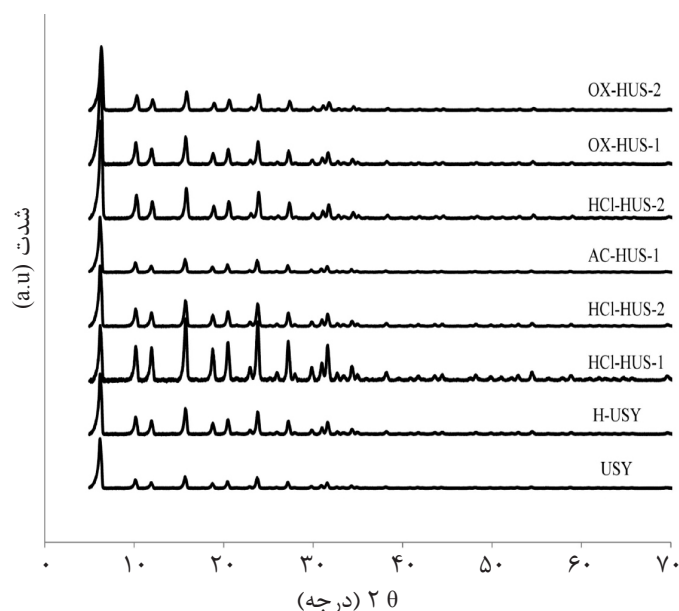
تست کاتالیزی

آزمون های ارزیابی کاتالیزور در دستگاه آزمون فعالیت کاتالستی با رآکتور بستر- ثابت با حجم کوچک انجام شده است [۲۷]. رآکتور لوله ای شکل، کوره استوانه ای شکل عمودی، سیستم تزریق خوراک (که شامل یک سرنگ 20 cc و یک پمپ تزریق است) از اجزای دستگاه مورد استفاده هستند. رآکتور مورد نظر از جنس کوارتز بوده و برای انجام کلیه تست های کاتالیزی تحت دمای 550°C قرار گرفت. هدف از انجام آزمایشات، بررسی و مقایسه اثر کاتالیزی زئولیت های اصلاح شده بر فرآیند تبدیل کاتالیزی VGO و نحوه توزیع محصولات بوده است. کاتالیزورهای بررسی شده شامل نمونه های AC-HUS-1، HCl-HUS-2، HCl-HUS-1، AC-HUS-2، OX-HUS-1 و OX-HUS-2 بوده اند که مختصر نام اسیدهای به کار گرفته شده برای هر نمونه در ابتدای کد نمونه ارائه شده و کدهای ۱ و ۲ به ترتیب به نمونه های تهیه شده تحت شرایط دمای محیط و رفلاکس نسبت داده شده اند.

نفت گاز سنگین واحد خلأ (VGO) ^۱ به عنوان خوراک



شکل ۱ دستگاه آزمون تبدیل کاتالیزی VGO به الفین‌های سبک



شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس زئولیت USY قبل و بعد از اصلاح

یافته است که این کریستالینیتی در حضور هر سه اسید به کار گرفته شده در شرایط رفلاکس (OX-HUS-2، AC-HUS-2 و HCl-HUS-2) تا ۹۶٪ افزایش یافت. این امر از افزایش شدت الگوهای پراش نیز قابل مشاهده است. نکته قابل توجه این است که علی‌رغم افزایش بلورینگی زئولیت‌ها تحت شرایط رفلاکس، تحت شرایط دمای محیط بلورینگی زئولیت‌های اصلاح شده کاهش یافته است که این امر را می‌توان به مدت زمان واکنش بیشتر در دمای محیط و به دنبال آن در معرض بودن بیشتر زئولیت با اسید نسبت داد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، شبکه بلوری زئولیت‌ها طی فرآیند اصلاح با هر سه اسید، به‌طور کامل حفظ شده و الگوی به‌دست آمده برای زئولیت‌های اصلاح شده در تطابق کامل با الگوی پراش دو ساختار Na-USY و H-USY است. با استفاده از داده‌های XRD نمونه‌ها، کریستالینیتی زئولیت‌ها محاسبه شده و به همراه شرایط انجام واکنش و کد نمونه‌های مربوطه در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که از داده‌های ارائه شده در جدول مشخص است، با تبدیل Na-USY به H-USY کریستالینیتی زئولیت از ۹۰ به ۹۳٪ افزایش

جدول ۱ شرایط واکنش و بلورینگی زئولیت USY

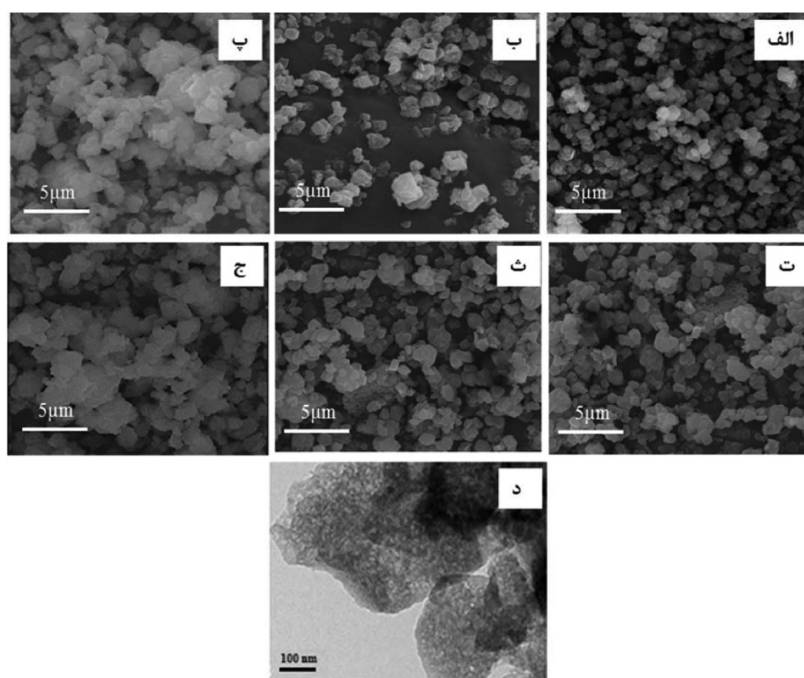
نمونه	اسید مورد استفاده	شرایط واکنش	بلورینگی
Na-USY	-	-	٪ ۹۰
H-USY	-	-	٪ ۹۳
HCl-HUS-1	هیدروکلریک اسید	دمای محیط	٪ ۸۱
HCl-HUS-2	هیدروکلریک اسید	رفلاکس	٪ ۹۶
AC-HUS-1	استیک اسید	دمای محیط	٪ ۷۷
AC-HUS-2	استیک اسید	رفلاکس	٪ ۹۶
OX-HUS-1	اکسالیک اسید	دمای محیط	٪ ۸۸
OX-HUS-2	اکسالیک اسید	رفلاکس	٪ ۹۶

قابل مشاهده است. ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی زئولیت‌ها حاصل از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن در جدول ۳ ارائه شده است. همانگونه که از داده‌های ارائه شده در جدول مشخص است، مساحت سطح کلیه زئولیت‌های اصلاح شده در مقایسه با زئولیت اولیه H-USY ($684 \text{ m}^2/\text{g}$) افزایش یافته و بیشترین مساحت سطح مربوط به زئولیت اصلاح شده OX-HUS-1 و معادل $743 \text{ m}^2/\text{g}$ بوده است. بررسی نمودار t-plot نمونه‌ها نشان داد، حجم مزوحفره در نمونه‌های اسیدشویی شده نسبت به H-USY اولیه (0.139 mL/g) افزایش یافته و بیشترین مساحت سطح مزو مربوط به نمونه OX-HUS-1 و معادل 0.188 mL/g است. این نمونه، بیشترین حجم حفره (0.326 mL/g) و بالاترین مساحت سطح را نیز دارا است. بدیهی است خارج شدن آلومینیوم‌های داخل حفره زئولیت منجر به ایجاد مزوحفره‌ها و به دنبال آن افزایش مساحت سطح کلی زئولیت و حجم کلی حفره شده است. این افزایش در سطح مزو حفره‌ها، به خوبی در جدول ۳ قابل مشاهده است، به طوری که سطح مزو- حفره‌ها از $52/62$ در نمونه H-USY اولیه به $115/09 \text{ m}^2/\text{g}$ در نمونه OX-HUS-1 افزایش داشته است و پس از آن نمونه OX-HUS-2 با سطح مقطع $109/58$ قرار دارد که این امر بیانگر عملکرد مناسب اکسالیک اسید در فرآیند اسیدشویی جهت تولید مزوحفره است.

آنالیز عنصری به روش ICP-OES کاهش میزان سدیم در نمونه H-USY نسبت به نمونه Na-USY را تأیید کرد. نتایج آنالیز عنصری در جدول ۲ نشان داده شده است. همانگونه که از داده‌های ارائه شده در جدول مشخص است، میزان Na_2O از $1/68$ در Na-USY به $0.28/0$ وزنی در H-USY کاهش یافت. اصلاح زئولیت تحت سه اسید نامبرده منجر به افزایش نسبت سیلیس به آلومین شده است. بالاترین نسبت سیلیس به آلومین مربوط به نمونه OX-HUS-2 و معادل $3/87$ بوده است. این افزایش نسبت به خوبی بیانگر خروج آلومینیوم‌های داخل حفره و ثابت ماندن آلومینیوم‌های داخل شبکه است؛ چرا که براساس نتایج XRD شبکه بلوری زئولیت‌ها به طور کامل حفظ شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های زئولیت در شکل ۳ ارائه شده است. با توجه به شکل‌های ۳ الف و ب، مورفولوژی مکعبی زئولیت‌های Na-USY و H-USY تحت اسیدشویی با اسیدهای مختلف و در هر دو شرایط دمای محیط و شرایط رفلاکس به طور کامل حفظ شده است (شکل‌های ۳ پ تا ج). همچنین به منظور بررسی بیشتر ساختار زئولیت اصلاح شده و تأیید حضور حفره‌های مزو، عکس‌برداری TEM از نمونه OX-HUS-1 به عنوان نمونه بهینه انجام شد (شکل ۳-د). همانگونه که مشاهده می‌شود، حضور حفره‌های مزو به ابعاد $3-4 \text{ nm}$ در زئولیت اصلاح شده به خوبی

جدول ۲ نتایج آنالیز عنصری زئولیت‌ها قبل و پس از اصلاح

نمونه	SiO ₂ (درصد وزنی)	Al ₂ O ₃ (درصد وزنی)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O (درصد وزنی)
Na-USY	۶۲/۷۷	۲۰/۲۷	۳/۰۹	۱/۶۸
H-USY	۶۸/۷۱	۲۰/۸۵	۳/۲۷	۰/۲۸
HCl-HUS-1	۶۸/۹۸	۲۰/۶۵	۳/۳۴	۰/۱۸
HCl-HUS-2	۶۹/۲۱	۲۰/۳۲	۳/۴۰	۰/۱۶
AC-HUS-1	۷۱/۱۴	۲۰/۸۹	۳/۴۰	۰/۱۳
AC-HUS-2	۷۱/۶۱	۲۰/۴۷	۳/۴۹	۰/۱۱
OX-HUS-1	۷۱/۶۵	۱۹/۲۹	۳/۷۱	۰/۱۶
OX-HUS-2	۷۲/۲۷	۱۸/۶۶	۳/۸۷	۰/۱۷



شکل ۳ تصاویر SEM نمونه الف (USY، ب H-USY، پ HCl-HUS-1، ت AC-HUS-1، ث AC-HUS-2، ج OX-HUS-1 و د) تصویر TEM نمونه OX-HUS-1

جدول ۳ ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی زئولیت USY و نمونه‌های اسیدشویی شده

نمونه	حجم مزو (mL/g)	حجم میکرو (mL/g)	مساحت سطح کل (m ² /g)	حجم حفره (mL/g)	سطح مزو (m ² /g)
H-USY	۰/۱۳۹	۰/۱۸	۶۸۴	۰/۳۱۸	۵۲/۶۲
HCl-HUS-1	۰/۱۵۸	۰/۱۶۴	۷۰۰	۰/۳۲۲	۸۱/۷۹
HCl-HUS-2	۰/۱۵۰	۰/۱۷۱	۶۹۸	۰/۳۲۱	۷۸/۸۵
AC-HUS-1	۰/۱۶۵	۰/۱۶۰	۷۰۳	۰/۳۲۵	۸۸/۲۸
AC-HUS-2	۰/۱۵۹	۰/۱۶۳	۷۰۰	۰/۳۲۲	۸۵/۶۱
OX-HUS-1	۰/۱۸۸	۰/۱۳۸	۷۴۳	۰/۳۲۶	۱۱۵/۰۹
OX-HUS-2	۰/۱۸۰	۰/۱۳۹	۷۴۱	۰/۳۱۹	۱۰۹/۵۸

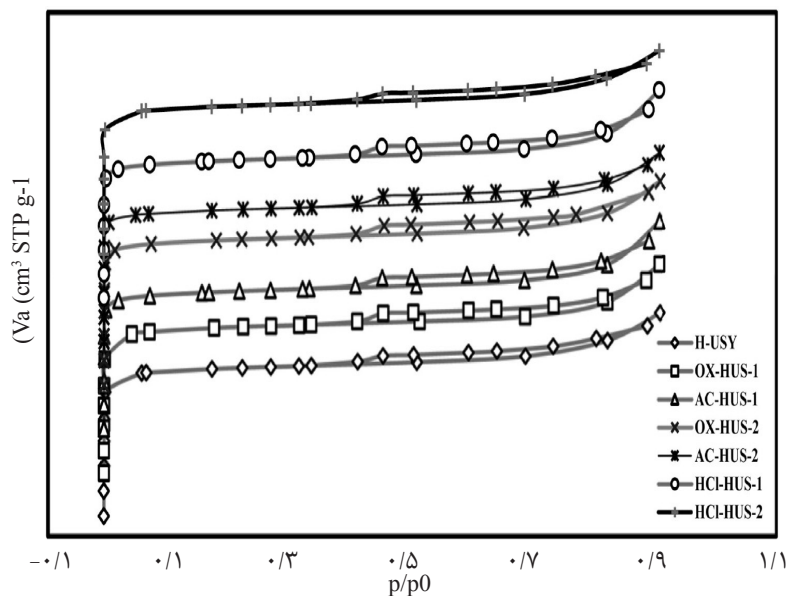
زئولیت در فرآیند شکست کاتالیزی را در پی داشته باشد.

همان‌گونه که مشخص است، نمودار بیانگر ایزوترم نوع I (مشخصه ترکیبات میکرو- حفره) است که با لوپ پسماند^۱ در فشارهای بالا همراه شده است. این پسماند کوچک به دلیل ایجاد اندک حفره‌های مزو طی کلوخه شدن زئولیت در مراحل شست و شو است [۲۸]؛ به طوری که پسماند در نمونه‌های اسیدشویی شده نسبت به نمونه H-USY اولیه شدت بیشتری از خود نشان می‌دهد. این مشاهده تأییدکننده تشکیل مزوحفره‌های بیشتر در نمونه‌های اصلاح شده است.

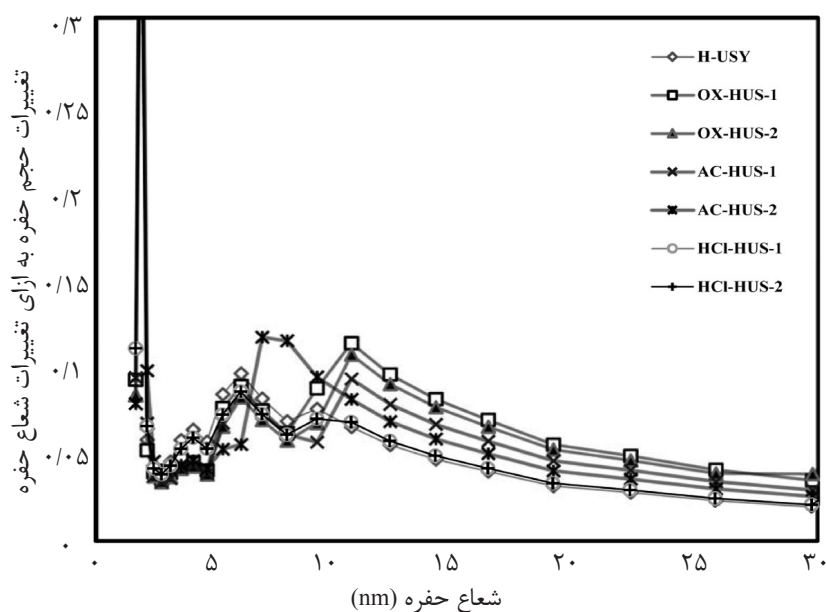
تست کاتالیزی

تست‌های کاتالیزی با استفاده از خوراک VGO و در دستگاه آزمون شکست کاتالیزی انجام شد. بازده محصولات تولید شده طی فرآیند شکست کاتالیزی تحت کاتالیزورهای مختلف FCC که از زئولیت‌های H-USY قبل و بعد از فرآیند اسیدشویی تهیه شدند، در جدول ۴ ارائه شده است.

همچنین مطابق انتظار از سطح میکرو- حفره‌ها کاسته شده است که بیشترین میزان کاهش از ۰/۱۸ mL/g در زئولیت H-USY به ۰/۱۳۸ mL/g برای نمونه OX-HUS-1 بوده است. اندازه‌گیری حجم حفره‌های زئولیت به روش BJH نیز این مشاهدات را تأیید کرد. شکل ۴ ایزوترم‌های جذب و واجذب زئولیت H-USY را به همراه زئولیت‌های اصلاح شده، نشان می‌دهد. نمودار توزیع اندازه حفره BJH در شکل ۵ ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل مشخص است، در نمونه H-USY اندازه حفره حدود ۱/۸ nm است، اما در نمونه‌های اصلاح شده اندازه حفره‌ها تا ۱۰-۴ nm افزایش یافته است. به طوری که، بیشترین افزایش در اندازه حفره در حدود ۱۰ nm مربوط به نمونه OX-HUS-1 بوده است. انتظار می‌رود با افزایش مساحت سطح کل زئولیت، افزایش حجم مزوحفره‌ها و حجم کلی حفرات برای کلیه زئولیت‌های اصلاح شده نسبت به زئولیت اولیه امکان سطح تماس هیدروکربن‌ها با زئولیت افزایش یافته و با تسهیل دسترسی هیدروکربن‌ها به حفره‌های زئولیت، عملکرد بهتر



شکل ۴ نمودار جذب- واجذب زئولیت USY و چند نمونه از زئولیت‌های اصلاح شده



شکل ۵ نمودار توزیع اندازه حفره زئولیت USY و نمونه‌های اصلاح شده

جدول ۴ محصولات تولید شده طی فرآیند شکست کاتالیزی VGO تحت کاتالیزگرهای مختلف

FCC		بازده (درصد وزنی)					
FCC		FCC-HCl-1	FCC-HCl-2	FCC-OX-1	FCC-OX-2	FCC-AC-1	FCC-AC-2
اتیلن	۴/۹	۳/۷۵	۴/۲۳	۲/۸۰	۳/۶۲	۳/۷۳	۲۳/۴
پروپیلن	۱۱/۹۰	۱۰/۳۸	۹/۹۸	۱۱/۲۰	۹/۲۴	۸/۹۸	۱۰/۷۹
بوتن‌ها	۲/۹۷	۳/۰۱	۲/۵۶	۳/۸۱	۲/۹۳	۲/۴۱	۱۷۳
آلکان	۳۲/۴۸	۲۸/۷	۳۰/۴۲	۱۹/۳۷	۲۸/۹۴	۲۸/۲۱	۳۴/۵
گاز خشک	۳/۲۶	۲/۳۲	۲/۸۷	۱/۳۳	۲/۶۷	۲/۱۹	۲/۸۶
بنزین	۱۸	۲۹	۲۷	۴۰	۳۲	۲۹	۲۴

۴۰٪ وزنی بنزین تحت شرایط دمایی محیط (FCC-OX-1) و ۳۲٪ وزنی تحت شرایط رفلاکس (FCC-OX-2) حاصل شده است؛ این مقادیر در مقایسه با بازده ۱۸٪ وزنی بنزین برای کاتالیست تهیه شده از زئولیت H-USY اولیه چشمگیر و قابل توجه است. این مشاهدات با ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی نمونه‌ها که پیشتر بحث شد، تطابق کامل دارد. به این صورت که کاتالیزور تهیه شده از زئولیتی که بیشترین مساحت سطح کلی و حجم مزوحفره را داشته است (OX-HUS-1)، بهترین عملکرد را از لحاظ افزایش میزان بنزین از خود نشان داده است.

نمونه کاتالیزورهای تهیه شده FCC به صورت FCC-AC-، FCC-AC-1، FCC-HCl-2، FCC-HCl-1، FCC-OX-2 و FCC-OX-1، 2 کدگذاری شده‌اند، که نام اسید به کار گرفته شده پس از عبارت FCC بیان شده و کدهای ۱ و ۲ به ترتیب مربوط به واکنش‌های در دمایی محیط و شرایط رفلاکس هستند. داده‌های جدول مذکور نشان می‌دهد، در حضور کلیه کاتالیزورهای تهیه شده از زئولیت‌های اصلاح شده، میزان بنزین بیشتری در مقایسه با کاتالیزور اولیه تولید شده است. در میان سه اسید به کار گرفته شده، بیشترین بازده تولید بنزین در حضور اکسالیک‌اسید بوده است که مقادیر

گرفته شدند. بررسی‌ها نشان داد ضمن حفظ شبکه بلوری و موفولوژی زئولیت طی فرآیند اصلاح، آلومینیوم‌های داخل حفره زئولیت از ساختار خارج شده و زئولیتی با نسبت سیلیس به آلومین بیشتر به دست آمد. با اصلاح زئولیت‌ها و افزایش حجم کل حفره‌ها، حجم مزوحفره‌ها افزایش و حجم میکروحفره‌ها کاهش یافت. زئولیت‌های اصلاح شده در تهیه کاتالیست FCC به کار گرفته شدند. بررسی عملکرد کاتالیست‌های تهیه شده در فرآیند شکست کاتالیزی VGO و مقایسه آن‌ها با کاتالیزور حاصل از زئولیت اولیه نشان داد اصلاح زئولیت به روش اسیدشویی منجر به افزایش چشمگیر بازده تولید بنزین، کاهش بازده تولید گازهای خشک و افزایش میزان تبدیل VGO در فرآیند شکست کاتالیزی شده است. بیشترین بازده تولید بنزین با استفاده از کاتالیزور اصلاح شده با اکسالیک‌اسید (FCC-OX-1) تحت شرایط دمای محیط حاصل شد؛ به طوری که بازده تولید بنزین از ۱۸ برای زئولیت اولیه به ۴۰٪ وزنی برای این کاتالیزگر افزایش یافته است. همچنین بازده تولید گازهای خشک (متان + هیدروژن) از ۳/۲۶ به ۱/۳۳٪ وزنی در کاتالیزور FCC-OX-1 کاهش یافته است. در ادامه کار می‌توان از اسیدهای جدید یا چندعاملی و همچنین محلول‌های قلیایی بهره برد تا سطح مزوحفره‌ها را بیشتر افزایش داد. همچنین می‌توان تاثیر زئولیت USY انشعابی را نیز در فرآیند FCC بررسی نمود. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد کاتالیزور معرفی شده در مقاله حاضر پس از صنعتی شدن می‌تواند جایگزین مناسبی برای کاتالیزورهای چینی نامرغوب مورد استفاده در پالایشگاه‌های کشور بوده و به خودکفایی کشور در تولید بنزین مورد نیاز کمک کند.

علاوه بر این، بالاترین میزان حجم حفره (cm^3/g) که در این نمونه مشاهده شده، عامل بعدی برتری کاتالیزور تهیه شده است. همچنین مقایسه بازده بنزین در میان کاتالیزورهای اصلاح شده نشان داد کاتالیزورهای اصلاح شده در دمای محیط میزان بنزین بیشتری نسبت به کاتالیزورهای اصلاح شده در شرایط رفلاکس تولید نمودند (جدول ۴).

کاتالیزورهای اصلاح شده نسبت به کاتالیزور حاصل از زئولیت اولیه، میزان گاز خشک (مجموع متان و هیدروژن) کمتری در فرآیند شکست کاتالیزی تولید کرده‌اند؛ به طوری که این میزان از ۳/۲۶٪ وزنی برای کاتالیست اولیه به ۱/۳۳٪ وزنی برای نمونه FCC-OX-1 کاهش یافته است. از آنجا که متان و هیدروژن محصولاتی نامطلوب در فرآیند شکست کاتالیزی محسوب شده و ارزش اقتصادی فرآیند را تنزل می‌دهند، لذا کاهش بازده تولید گازهای خشک کمک شایانی به اقتصاد فرآیند خواهند کرد. نکته قابل توجه این است که با وجود افزایش قابل توجه در بازده تولید بنزین برای زئولیت‌های اصلاح شده در پژوهش حاضر، سایر محصولات شکست شامل الفین‌های سبک و آلکان‌ها کاهش ناچیزی را تجربه کرده‌اند (جدول ۴). این امر اهمیت دستاورد این پژوهش را دوچندان می‌کند.

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، زئولیت USY که یکی از اجزای اصلی و مهم در تهیه کاتالیست FCC است، به روش پسا- سنتز طی فرآیند اسیدشویی اصلاح شد. به منظور اسیدشویی سه اسیداستیک‌اسید، اکسالیک‌اسید و هیدروکلریک‌اسید ۰/۱ نرمال تحت دو شرایط دمای محیط و شرایط رفلاکس به کار

- [1]. Dehghan R., and Anbia M., "Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review," *Fuel Process. Technol.*, Vol. 167, pp. 99-116, 2017.
- [2]. Moshoeshoe M., Nadiye-Tabbiruka M. S. and Obuseng V., "A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites," *Am. J. Mater. Sci.*, 7(5), pp. 196-221, 2017.
- [3]. Liang J., Liang Z., Zou R. and Zhao Y., "Heterogeneous catalysis in zeolites, mesoporous silica, and metal-organic frameworks," *Adv. Mater.* doi:10.1002/adma.201701139, 2017.
- [4]. Taufiqurrahmi N., Mohamed A. R. and Bhatia S., "Nanocrystalline zeolite Y: synthesis and characterization," *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* Vol. 17, No. 1, DOI: 10.1088/1757-899X/17/1/012030, 2011.
- [5]. Feng R., Yan X., Hu X., Qiao K., Yan Z. and Rood M. J., "High performance of H_3BO_3 modified USY and equilibrium catalyst with tailored acid sites in catalytic cracking," *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 243, pp. 319-330, 2017.
- [6]. García-Martínez J., Johnson M., Valla J., Li K. and Ying J. Y., "Mesoporous zeolite Y-high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance," *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 2, No. 5, pp. 987-994, 2012.
- [7]. Etim U. J., Xu B., Zhang Z., Zhong Z., Bai P., Qiao K. and Yan Z., "Improved catalytic cracking performance of USY in the presence of metal contaminants by post-synthesis modification," *Fuel*, Vol. 178, pp. 243-252, 2016.
- [8]. Liu H., Zhao H., Gao X. and Ma J., "A novel FCC catalyst synthesized via in situ overgrowth of NaY zeolite on kaolin microspheres for maximizing propylene yield," *Catal. Today*, Vol. 125, No. 3, pp. 163-168, 2007.
- [9]. Ka'rger J. and Ruthven D. M., "Diffusion in zeolites and other microporous solids," Wiley & Sons: New York, 1992.
- [10]. Chen N. Y., Degnan T. F. and Smith C. M., "Molecular Transport and Reaction in Zeolites," VCH: New York, 1994.
- [11]. Müller M., Harvey G. and Prins R., "Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with $SiCl_4$ by 1H , ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR," *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 34, No. 2, pp. 135-147, 2000.
- [12]. Maier S. M., Jentys A. and Lercher J. A., "Steaming of zeolite BEA and its effect on acidity: A comparative NMR and IR spectroscopic study," *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, No. 16, pp. 8005-8013, 2011.
- [13]. Groen J. C., Jansen J. C., Moulijn J. A. and Pérez-Ramírez J., "Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, No. 35, pp. 13062-13065, 2004.
- [14]. Vafi L. and Karimzadeh R., "A novel method for enhancing the stability of ZSM-5 zeolites used for catalytic cracking of LPG: Catalyst modification by dealumination and subsequent silicon loading," *Chin. J. Catal.*, Vol. 37, No. 4, pp. 628-635, 2016.
- [15]. Gomes A. L., S-Aguiar E. F., Menezes S. C. and Cardoso D., "Influence of combined acid treatment on physico-chemical characteristics of ultrastable zeolite Y and on its catalytic properties in the disproportionation of ethylbenzene," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 148, No. 2, pp. 373-385, 1997.

- [16]. Agudelo J. L., Hensen E. J. M., Giraldo S. A. and Hoyos L. J., "Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite," Fuel Process. Technol., Vol. 133, pp. 89-96, 2015.
- [17]. Zhang J., Ding H., Zhang Y., Yu C., Bai P. and Guo X., "An efficient one-pot strategy for synthesizing hierarchical aluminosilicate zeolites using single structure directing agent," Chem. Eng. J., Vol. 335, pp. 822-830, 2018.
- [18]. Zhao Y., Lv W., Lu N., Shi X., Fan B. and Li R., "Hierarchical zeolite Y as hosts for encapsulation of Fe-Schiff base complexes," Microporous Mesoporous Mater., Vol. 257, pp. 35-41, 2018.
- [19]. Feliczak-Guzik A., Sprynskyy M., Nowak I., Jaroniec M. and Buszewski B., "Application of novel hierarchical niobium-containing zeolites for synthesis of alkyl lactate and lactic acid," J. Colloid Interface Sci., Vol. 516, pp. 379-383, 2018.
- [20]. Gola A., Rebours B., Milazzo E., Lynch J., Benazzi E., Lacombe S. and Fernandez C., "Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites," Microporous Mesoporous Mater., Vol. 40, No. 1, pp. 73-83, 2000.
- [21]. Yan Z., Ma D., Zhuang J., Liu X., Liu X., Han X. and Liu Z., "On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation," J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 194, No. 1, pp. 153-167, 2003.
- [22]. Corma A., Fornes V., Kolodziejewski W. and Martineztriguero L. J., "Orthophosphoric acid interactions with ultrastable zeolite-Y: infrared and NMR studies," J. Catal., Vol. 145, No. 1, pp. 27-36, 1994.
- [23]. Xin-Mei L. and Zi-Feng Y., "Optimization of nanopores and acidity of USY zeolite by citric modification," Catal. Today, Vol. 68, No. 1, pp. 145-154, 2001.
- [24]. Lippens B. C. and De Boer J. H., "Studies on pore systems in catalysts: V. The t method," J. Catal., Vol. 4, No. 3, pp. 319-323, 1965.
- [25]. Agudelo J. L., Hensen E. J., Giraldo S. A. and Hoyos L. J., "Effect of USY zeolite chemical treatment with ammonium nitrate on its VGO hydrocracking performance," Energy Fuels, Vol. 30, No. 1, pp. 616-625, 2015.
- [26]. Pu X., Liu N. W. and Shi L., "Acid properties and catalysis of USY zeolite with different extra-framework aluminum concentration," Microporous Mesoporous Mater., Vol. 201, pp. 17-23, 2015.
- [27]. Afshar Ebrahimi A. and Tarighi S., "Microactivity instrument for evaluation of FCC catalysts," Iranian Patent, 91915, 1396
- [28]. Chaouati N., Soualah A., Hussein I., Comparot J. D. and Pinard L., "Formation of weak and strong Brønsted acid sites during alkaline treatment on MOR zeolite," Appl. Catal. A: Gen., Vol. 526, pp. 95-104, 2016.