

# سنتز هیدروترمال کاتالیست Zn-ZSM5 جهت ایزومریزاسیون زایلنها

میلاذ رسولی<sup>۱</sup>، نکیسا یعقوبی<sup>۲\*</sup>، حسین آتشی<sup>۱</sup> و داود محبی کلهری<sup>۱</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲- پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۲/۲۰

## چکیده

در این مطالعه افزودن فلز فعال روی به کاتالیست ZSM5 با استفاده از سنتز هیدروترمال بررسی شده و در فرآیند ایزومریزاسیون زایلنها مورد مطالعه قرار گرفته است. جهت ارزیابی خصوصیات فیزیکی- شیمیایی کاتالیست‌های سنتز شده از آزمون‌های XRD، BET، ICP، SEM، FTIR، NH3-TPD و TG استفاده شده است. بررسی آزمون‌های کاتالیست نشان داد وجود فلز فعال در کاتالیست منجر به افزایش سطح ویژه و نیز افزایش حجم کلی کاتالیست شده است. همچنین حضور فلز فعال روی در ساختار کاتالیست منجر به افزایش سایت‌های اسیدی قوی (برونستد) و کاهش سایت‌های اسیدی ضعیف (لوئیس) گردید که افزایش تولید پارازایلن و افزایش پایداری کاتالیست را به همراه داشته است. نتایج نشان دادند کاتالیست Zn-ZSM5 (0.5wt%) با میزان بالای تولید پارازایلن (۱۸/۵٪)، تبدیل بالای اتیل بنزن (۴۳/۶٪) و افت زایلن بسیار کم (۳/۳٪) می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست بهینه در فرآیند ایزومریزاسیون زایلنها به‌کار گرفته شود.

**کلمات کلیدی:** ZSM5، ایزومریزاسیون، پارازایلن، افت زایلن، پایداری کاتالیست

## مقدمه

شیمیایی قرار گرفتند. استحصال تجاری زایلنها از ذغال سنگ انجام گردیده اما امروزه عمدتاً در طی فرآیند تبدیل کاتالیستی نفتا تولید می‌شوند [۱]. زایلنها با توجه به موقعیت قرارگیری گروه‌های متیل بر روی حلقه بنزنی به‌صورت ایزومرهای ارتو، متا و پارا وجود دارند. آروماتیک‌های C8 علاوه‌بر زایلنها شامل اتیلن بنزن نیز هستند. در میان انواع ایزومرهای زایلن، پارازایلن بالاترین میزان مصرف و در حدود ۸۰٪ از کل تقاضای زایلنها را دارا هستند در حالی که ۲۴٪ از این ایزومر در مخلوط تعادلی زایلنها موجود هستند [۲].

زایلنها از خانواده آروماتیک‌ها و دسته‌ای از هیدروکربن‌های حلقوی اشباع نشده متشکل از یک یا چند حلقه بنزنی هستند. زایلنها (آروماتیک‌های C8) عموماً در واحدهای تولید بنزن و تولوئن تولید می‌شوند. این محصولات به آروماتیک‌های BTX مشهور هستند که از سال ۱۹۵۰ به بعد به‌دلیل کاربرد آنها در تهیه انیدریک فتالیک و دی‌متیل ترفتالات مورد توجه صنایع

\*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی N.yaghobi@ippi.ac.ir  
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2018.2946.2375)

ایزومریزاسیون زایلن‌ها مطلوب هستند [۷]. همچنین توکور و همکارانش در تحقیقی بر روی فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها دریافتند که زئولیت‌های SSZ-33، TNU-9 و Mordenite میزان تبدیل متازایلن بالاتری نسبت به ZSM-5 داشته و نسبت پارازایلن به ارتوزایلن در حضور کاتالیست‌های مذکور به صورت  $ZSM-5 > TNU-9 > SSZ-33 > Mordenite$  برآورد شده است [۸]. در مقاله حاضر از فلز روی جهت بهبود اسیدیته کاتالیست زئولیتی ZSM-5 در سنتز هیدروترمال استفاده شده و سپس فعالیت کاتالیزوری نمونه‌های ساخته شده در فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به قابلیت فلز روز در تنظیم اسیدیته کاتالیست و نیز اهمیت تنظیم اسیدیته کاتالیست در واکنش‌های ایزومریزاسیون سعی شده تا از این فلز در ساخت کاتالیست بهینه بهره برده شود. همچنین با توجه به قیمت نسبتاً پایین روی در مقایسه با فلزات رایج مورد استفاده در ساخت کاتالیست‌های فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها (پلاتین، پالادیوم و ...) باید به این نکته اشاره کرد که استفاده از این فلز می‌تواند در کاهش قیمت نهایی کاتالیست سنتز شده موثر باشد. قابل ذکر است طبق مطالعات انجام شده تاکنون، هیچ گزارشی مبنی بر استفاده از این کاتالیست در فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها ارائه نشده است.

### بخش تجربی

#### ساخت کاتالیست

برای ساخت کاتالیست ZSM5 ابتدا  $0.6 \text{ g}$  سدیم هیدروکسید در  $80 \text{ g}$  آب دو بار تقطیر شده حل گردید و سپس  $13 \text{ g}$  تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به‌عنوان منبع سیلیکا و  $4 \text{ g}$  تترا پروپیل آمونیوم بروماید (TPAB) به محلول اضافه شد. محلول به آرامی تا دمای  $40^\circ\text{C}$  گرم شده و اختلاط به مدت  $14 \text{ hr}$  به دست توسط همزن انجام گردید (مرحله ۱).

از پارازایلن به‌عنوان ماده اولیه پایه برای تولید ترفتالیک اسید (TPA)، ترفتالیک اسید تصفیه شده (PTA) و دی متیل ترفتالات (DMT) استفاده می‌شود. TPA، PTA و DMT جهت تولید پلی اتیلن ترفتالات (PET) به‌عنوان پلی استر اشباع استفاده شده و پلی استرها نیز خود جهت تولید فیبرها و فیلم‌ها استفاده می‌گردند. پارازایلن عمدتاً از روش کریستالیزاسیون و جداسازی جذبی از سایر ایزومرها جداسازی شده و مخلوط باقی‌مانده جهت استحصال بیشتر پارازایلن به واحد ایزومریزاسیون منتقل می‌گردد.

کاتالیست‌های متعددی برای انجام واکنش ایزومریزاسیون زایلن‌ها به کار می‌رود که از میان آنها کاتالیست‌های دو عاملی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳ و ۴]. مارتینز و همکارانش تبدیل کاتالیستی متازایلن را با استفاده از کاتالیست‌های اسیدی ۱۰ و ۱۲ حلقه‌ای ZSM-12، ZSM-5، ZSM-48، OFF، MOR، FAU، L،  $\beta$  و  $\Omega$  مورد مطالعه قرار دادند. آنها مشاهده کردند که گزینش‌پذیری پارازایلن در زئولیت‌های ۱۰ حلقه‌ای بسیار کمتر بوده در حالی که این فاکتور در زئولیت‌های ۱۲ حلقه‌ای به‌علت وجود شکل انتقالی بیشتر است. همچنین توزیع تری متیل بنزن به شکل حفره‌ها، وجود و موقعیت فضاهای بزرگ‌تر، کانال‌ها و حلقه‌های زئولیت بستگی دارد [۵]. باوور و همکاران اثر نانو ذرات Pt/HZSM-5 را در فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها مورد مطالعه قرار دادند. همچنین اثر بهبود سطح کاتالیست در فرآیند ایزومریزاسیون نیز مورد بررسی قرار گرفته و مشخص گردید که حذف سیلانول با استفاده از تترا اتوکسی سیلان (TEOS)  $4\%$  منجر به بهبود گزینش‌پذیری می‌گردد [۶]. ژنگ و همکاران نیز با استفاده از کاتالیست HZSM-5 به بررسی فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها پرداختند. در این تحقیق از آنالیز طیف سنجی مادون قرمز جهت بررسی غلظت واکنشگرها و محصولات داخل حفره‌ها استفاده شده است. مشخص گردید کاتالیست‌هایی با سایت‌های اسیدی قوی‌تر جهت فرآیند

ZEISS SIGMA VP-500 استفاده شده است. با استفاده از تصاویر به دست آمده از این تکنیک می‌توان مورفولوژی سطح نمونه‌ها، میزان و چگونگی تجمع ذرات کاتالیست و توزیع ذرات را شناسایی نمود. میزان اسیدیته کاتالیست و تعداد سایت‌های اسیدی آن توسط آنالیز دفع حرارتی برنامه‌ریزی شده (NH<sub>3</sub>-TPD) و با استفاده از دستگاه Mi-crometrics ساخت کشور آمریکا اندازه‌گیری شده است. جهت شناسایی نوع پیوندهای موجود در کاتالیست‌های سنتز شده از طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) استفاده شده است. طیف‌های FTIR در این تحقیق با استفاده از دستگاه طیف سنجی IR مدل Perkin Elmer (2000) و در محدوده طول موج  $4000$  تا  $400$  cm<sup>-1</sup> انجام شده است. برای سنجش میزان کک تشکیل شده در حفرات کاتالیست‌های واکنش داده در فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها از آزمون ترموگراویمتری (TG) و با استفاده از دستگاه مدل Pyris Diamond انجام شده است.

### فعالیت کاتالیست

جهت تست نمونه‌های کاتالیست ساخته شده از یک کاتالیست تحت فشار حاوی راکتور بستر ثابت استفاده شده است. راکتور مورد استفاده در این تحقیق از نوع بستر ثابت لوله‌ای با قطر داخلی 10 mm و ارتفاع 500 mm است. این راکتور داخل یک کوره الکتریکی با قابلیت افزایش دما تا 1000 °C قرار گرفته است. 1 g از کاتالیست مورد آزمون پس از توزین در مرکز راکتور قرار می‌گیرد و قسمت بالا و پائین راکتور توسط کوارتز پر می‌شود. گازهای واکنش دهنده از قسمت بالای راکتور وارد شده و محصولات تولید شده از قسمت پائین راکتور به سمت دستگاه کروماتوگرافی گازی (CP Silpona CB) ساخت شرکت Agilent خارج می‌شوند. خوراک زایلن ورودی توسط پمپ تزریق به سیستم وارد می‌شود. پمپ مورد استفاده در این تحقیق از شرکت آمریکایی ELDEX تهیه شده که در محدوده 0.02-80 mL/min

محلول نهایی به دست آمده درون اتو کلاو ریخته شده و به مدت 40 hr در آون با دمای 180 °C قرار داده شد. با صاف کردن محلول توسط آب دو بار تقطیر شده، بلورها از محلول جدا شد. در نهایت کاتالیست به مدت یک شب در آون با دمای 110 °C قرار داده شد و پس از آن جهت عملیات تکلیس به کوره‌ای با دمای 550 °C منتقل گردید. برای سنتز زئولیت Zn-ZSM5 در حین فرآیند اختلاط در مرحله 1، 100 g محلول 0.04 وزنی، 0.09 وزنی و 0.18 وزنی حاوی پیش‌ساز روی (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) قطره قطره به محلول اصلی اضافه گردید و پس از عملیات شستشو، فیلتراسیون و تکلیس مقدار نهایی روی در نمونه‌های سنتز شده به ترتیب به میزان 0.2، 0.5 و 1٪ وزنی کاتالیست تعیین گردید. با استفاده از دستگاه قرص‌ساز، کاتالیست‌ها به شکل قرص ساخته شده و با غربال‌های با اندازه‌های 0.8 تا 1 mm آماده آزمون راکتوری گردید.

### تعیین ویژگی‌های کاتالیست

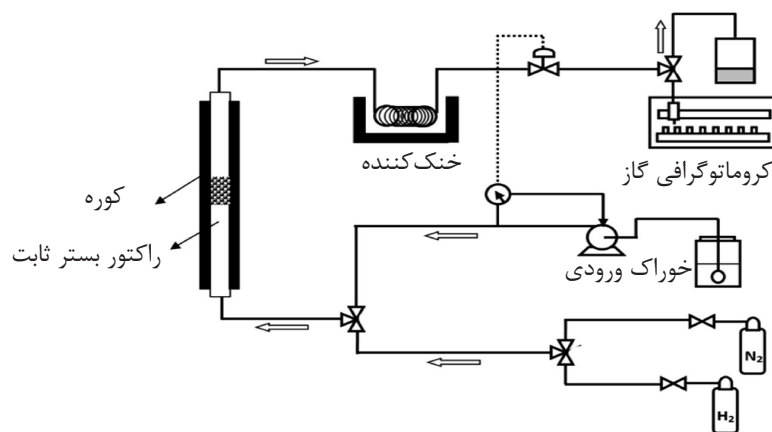
برای اندازه‌گیری خصوصیات سطح کاتالیست مانند سطح کل (S<sub>BET</sub>) و حجم کل (V<sub>total</sub>) از آزمون جذب نیتروژن و دستگاه ASAP، Micrometrics، استفاده شده است. بررسی اجزای شیمیایی تشکیل‌دهنده و نیز میزان فلز روی موجود در کاتالیست با استفاده از روش آنالیز عنصری (Perkin Elmer Optima 200DV) (ICP-OES) صورت گرفته است. برای شناسایی فازهای بلوری در ساختار کاتالیست‌های سنتز شده از روش پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شده است. بررسی اثر برخورد کلیه آزمایش‌های XRD با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس مدل D8 Advance Bruker AXS و توسط پرتو تک فام CuKα با طول موج 1.542 Å و ولتاژ 20 kV انجام شده است. کلیه اندازه‌گیری‌ها برای زاویه تابش (2θ) بین 5 تا 50° و سرعت اسکن (2θ) 0.1° در دقیقه انجام شده است. برای به دست آوردن اطلاعات میکروساختاری از سطح نمونه از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل

با افزایش میزان میکرو حفره، تخلخل و در نتیجه میزان سطح کاتالیست افزایش یافته است. نتایج آنالیز عنصری (ICP) نشان می‌دهد با افزودن روی به کاتالیست در هنگام سنتز درصد وزنی آلومینیوم کاهش یافته و نسبت Zn/Al افزایش می‌یابد. از این رو افزایش حجم کل در کاتالیست‌های حاوی روی را می‌توان به علت کاهش درصد وزنی آلومینیوم و تشکیل حفره حین فرآیند سنتز کاتالیست دانست [۹]. تصاویر SEM مربوط به کاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. آنالیز میکروسکوپ الکترونی نشان‌دهنده توزیع یکنواخت بلورها و اندازه ذرات در حدود ۵۰۰ nm است. نتایج نشان می‌دهد که تفاوتی بین مورفولوژی ذره و تجمع ذرات در کاتالیست پایه و کاتالیست‌های حاوی روی وجود ندارد. نتایج آنالیز XRD نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. موقعیت پیک‌های مشخصه زئولیت ZSM5 در  $2\theta = 7/95$  و  $8/90$  قرار دارند [۱۰].

عمل می‌کند. گازهای ورودی به سیستم توسط کنترل کننده‌های جرمی (MFC) ساخت شرکت BROOKS (۰ تا ۱۰۰ mL/min) کنترل می‌گردند. خوراک زایلن ورودی شامل ۸۵٪ وزنی متازایلن (تهیه شده از شرکت Merck با خلوص ۹۹/۹۹٪) و ۱۵٪ وزنی اتیل بنزن (تهیه شده از شرکت Merck با خلوص ۹۹/۹۹٪) است. شماتیک کاتانتست مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.

### بحث و بررسی نتایج تعیین ویژگی‌های کاتالیست

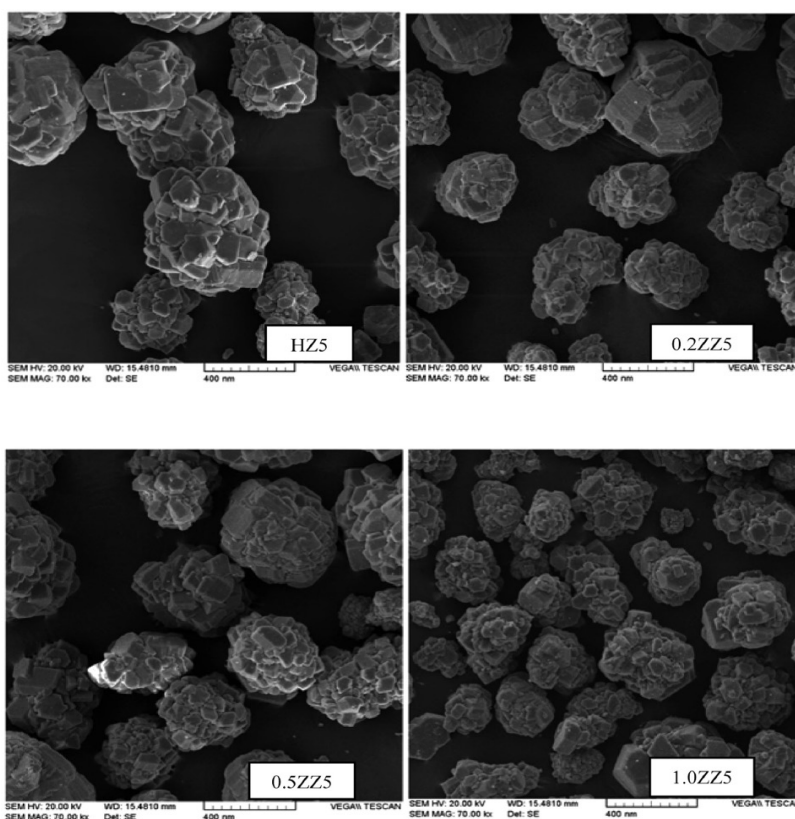
در جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌های سنتز شده نشان داده شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است با افزایش میزان روی در کاتالیست‌های سنتز شده از میزان مزو حفره کم شده و به میزان میکرو حفره افزوده می‌گردد. علت این موضوع را می‌توان ورود ذرات روی به مزو حفره و تبدیل آنها به میکرو حفره دانست که در نهایت



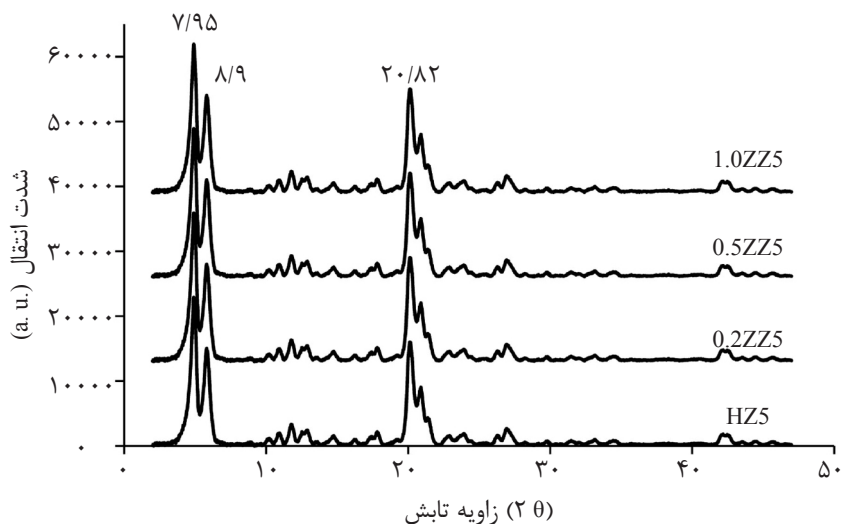
شکل ۱ شماتیک کاتانتست مورد استفاده در فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها

جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌های سنتز شده

کاتالیست	نام اختصاری	بلورینگی (%)	Si/Al	Al (wt) %	Zn/Al	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )
ZSM5	Z5	۱۰۰	۲۱	۱/۸۲	۰	۳۱۱/۵	۰/۱۷۶	۰/۰۷۴	۰/۱۰۲
0.2Zn-ZSM5	0.2ZZ5	۹۵/۸۵	۲۲/۳	۱/۵۹	۰/۱۰۲	۳۱۷/۴	۰/۱۸۲	۰/۰۶۸	۰/۱۱۴
0.5Zn-ZSM5	0.5ZZ5	۹۶/۸۱	۲۳/۶	۱/۴۱	۰/۳۱۱	۳۱۹/۲	۰/۱۸۵	۰/۰۶۶	۰/۱۱۹
1.0Zn-ZSM5	1.0ZZ5	۹۸/۶۵	۲۵/۵	۱/۱۳	۰/۸۱۶	۳۲۳/۸	۰/۱۹۳	۰/۰۶۹	۰/۱۲۴



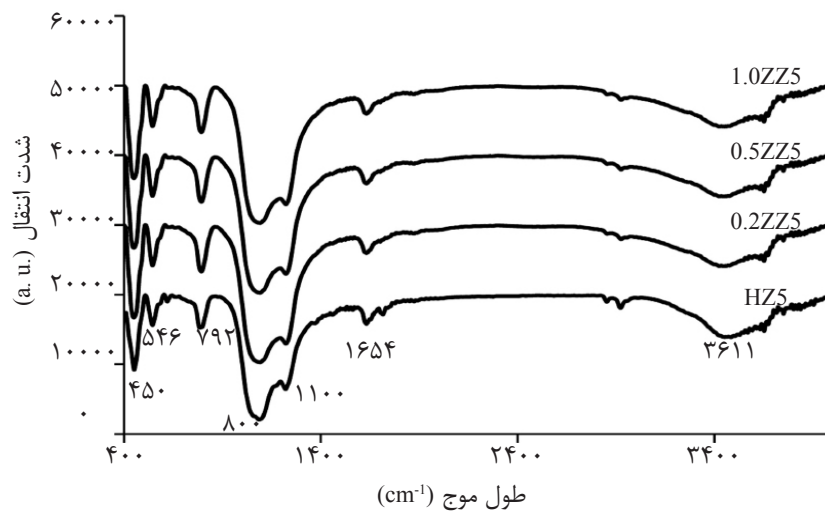
شکل ۲ آنالیز SEM کاتالیست‌های سنتز شده



شکل ۳ آنالیز XRD کاتالیست‌های سنتز شده

XRD با نتایج مطالعات صورت گرفته در این زمینه مطابقت دارد [۱۱]. آنالیز FTIR به منظور بررسی اسیدیته کاتالیست‌های دوعاملی حاوی فلز روی انجام گردید. نتایج طیف بینی FTIR زئولیت سنتز شده در محدوده ۴۰۰ تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۴ نشان داده شده است.

مقایسه الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده حاوی روی با نمونه بدون روی بیانگر آن است که فاز زئولیتی Zn-ZSM5 با خلوص بالا و بدون تداخل فازی سنتز شده است. با مقایسه نمونه سنتز شده در این مطالعه و نمونه سنتزی توسط وانگ و همکاران به خوبی مشخص است که نتایج آنالیز



شکل ۴ آنالیز FTIR کاتالیست‌های سنتز شده

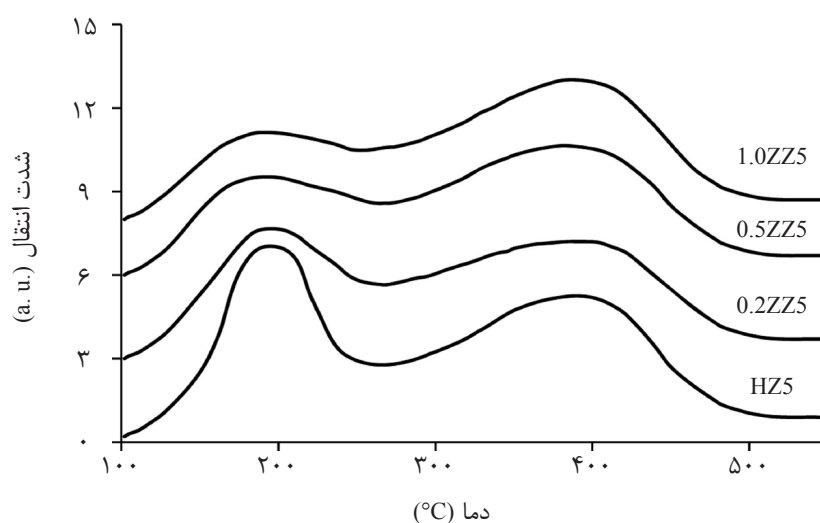
تا ۲۸۰ و ۳۰۰ °C تا ۵۰۰ °C بوده که به ترتیب مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف و سایت‌های اسیدی قوی است [۱۲ و ۹] (شکل ۵). میزان اسیدیته نمونه‌ها از طریق اندازه‌گیری مساحت زیر پیک‌ها توسط نرم‌افزار Origin محاسبه و در جدول ۲ خلاصه شده است.

#### فعالیت کاتالیست

آزمون فعالیت (تولید پارازایلن، تبدیل اتیل بنزن و افت زایلن) کاتالیست‌های سنتز شده با غلظت‌های گوناگون جرمی روی در دمای ۴۰۰ تا ۵۰۰ °C شدت جریان خوراک ورودی (۸۵٪ وزنی متازایلن و ۱۵٪ وزنی اتیل بنزن) ۲ تا ۱ mL/min، نسبت هیدروژن به هیدروکربن برابر ۲-۳ و  $WHSV = 2000 \text{ mL/h.g}$  انجام شده است. شکل ۶-الف میزان پارازایلن تولیدی، ۶-ب میزان تبدیل اتیل بنزن و ۶-ج افت زایلن را با گذشت زمان برای واکنش ایزومریزاسیون زایلن‌ها با استفاده از کاتالیست‌های سنتز شده نشان می‌دهد. کاتالیست HZ5 راندمان پایینی را نسبت به سایر کاتالیست‌ها دارا است و بعد از گذشت ۱۵ hr از انجام واکنش میزان پارازایلن تولیدی از ۱۲/۹ به ۵٪ می‌توان غیر فعال شدن کاتالیست در اثر تشکیل کک دانست.

همان‌طور که در بررسی نتایج حاصل از آنالیز روش FTIR مشاهده می‌شود، اغلب پیک‌های ثبت شده در طیف حاصل از FTIR مربوط به زئولیت Zn-ZSM5 با پیک‌های مربوط به فرم هیدروژنی کاتالیست همپوشانی دارد. پیک مشخص در  $450 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به واحدهای چارچوبه‌ای  $\text{SiO}_4$  و  $\text{AlO}_4$  است. همچنین پیک ارتعاشی در  $546 \text{ cm}^{-1}$  حضور حلقه ۵ تایی ساختار زئولیت ZSM-5 را تأیید می‌کند [۱۲]. پیک‌های IR در مناطق  $800 \text{ cm}^{-1}$  و  $1100 \text{ cm}^{-1}$  مشخصه حالت‌های مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن در شبکه زئولیت است [۱۳] و پیک مشخص در  $1654 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی OH نسبت داد می‌شود. طیف‌های در محدوده  $3500-3800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیل (OH) هستند [۱۰]. پیک‌های IR در مناطق  $3611 \text{ cm}^{-1}$  و  $3680 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه‌های Si-OH-Al و Al-OH هستند. همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است شدت پیک IR برای کلیه نمونه‌های حاوی روی در  $3611 \text{ cm}^{-1}$  افزایش یافته است که نشان‌دهنده افزایش اسیدیته زئولیت می‌باشد و با نتایج به دست آمده توسط پادر و همکارانش [۱۴] مطابقت دارد. اندازه‌گیری‌های انجام شده توسط آزمون  $\text{NH}_3$ -TPD جهت کاتالیست‌های سنتز شده نشان‌دهنده دو پیک اصلی در محدوده دمای  $130 \text{ }^\circ\text{C}$

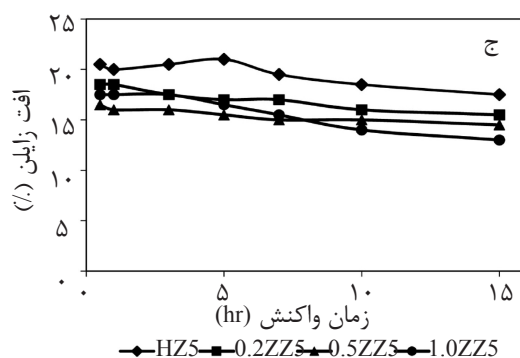
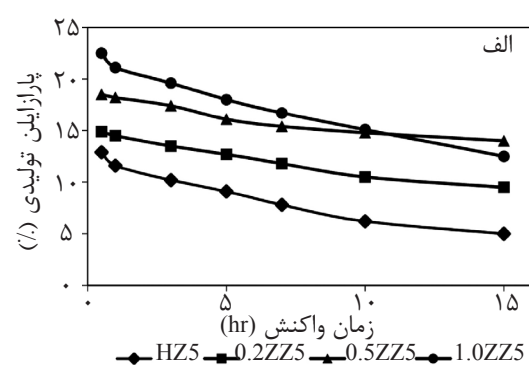
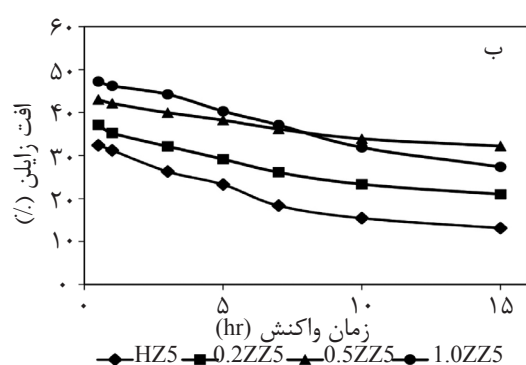




شکل ۵ آنالیز  $\text{NH}_3$ -TPD کاتالیست‌های سنتز شده

جدول ۲ میزان اسیدیته کاتالیست‌های سنتز شده

اسیدیته ضعیف / اسیدیته قوی	اسیدیته ( $\text{mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ )			کاتالیست
	کل	قوی	ضعیف	
۰/۹۸	۱/۰۷	۰/۵۳	۰/۵۴	HZ5
۱/۱۶	۱/۰۶	۰/۵۷	۰/۴۹	0.2ZZ5
۱/۴۱	۱/۰۴	۰/۶۱	۰/۴۳	0.5ZZ5
۱/۸۳	۱/۰۲	۰/۶۶	۰/۳۶	1.0ZZ5



شکل ۶ الف) میزان پارازایلین تولیدی، ب) میزان تبدیل اتیل بنزن و ج) افت زایلین در فرآیند ایزومریزاسیون زایلین‌ها

دارد. واکنش‌های اصلی تبدیل اتیل بنزن عبارتند از: ریفرمینگ، دی آکلیلاسیون و گسست ناهمگن<sup>۱</sup> که به ترتیب منجر به تولید مخلوط زایلن‌ها، مخلوطی از بنزن و اتیلن/ اتان و مخلوطی از بنزن و دی اتیل بنزن می‌گردد. در فرآیند ریفرمینگ اتیل بنزن از کاتالیست‌های دو عاملی استفاده می‌گردد در حالی که واکنش‌های دیگر به عملکرد اسیدی کاتالیست بستگی دارند [۱۷ و ۱۸] از این رو برقراری تعادل بین فاز فلزی و اسیدی کاتالیست‌های دو عاملی جهت دستیابی به میزان بهینه فعالیت کاتالیست ضروری است. همان‌طور که در شکل ۶-۱ نشان داده شده است، کاتالیست ۱.۰ZZ5 بیشترین میزان تبدیل اتیل بنزن (۴۷٪) را دارا است که این مقدار در طول واکنش به شدت کاهش یافته است (۲۸٪). از سوی دیگر کاتالیست‌هایی با میزان روی کمتر (۰.۲ZZ5 و ۰.۵ZZ5) میزان تبدیل نسبتاً کمتری را برای اتیل بنزن نشان می‌دهند اما پایداری این کاتالیست‌ها در طول فرآیند قابل توجه است. علت این امر را می‌توان انجام واکنش‌های جانبی ناخواسته از جمله دی آکلیلاسیون و گسست ناهمگن اتیل بنزن و نیز تشکیل کک در سایت‌های اسیدی ضعیف کاتالیست‌های سنتز شده دانست. در میان کاتالیست‌های سنتز شده ۰.۵ZZ5 کمترین میزان افت زایلن را نشان می‌دهد (شکل ۶-ج). در کاتالیست‌های زئولیتی دو مرکز فعال وجود دارد. این مراکز شامل سایت‌های اسیدی و قسمت فلزی کاتالیست است که به هم وابسته بوده و تاثیر مستقیم روی عملکرد کاتالیست دارند. از این رو نسبت بالای اسیدیته قوی به اسیدیته ضعیف در کاتالیست ۰.۵ZZ5 سبب هدایت فرآیند ایزومریزاسیون به سمت تولید بیشتر پارازایلن، تبدیل بالای اتیل بنزن و کاهش افت زایلن شده است.

شکل ۶- الف نشان می‌دهد که با اضافه کردن روی به کاتالیست در خلال سنتز، میزان تولید پارازایلن افزایش می‌یابد. پارازایلن تولیدی با استفاده از کاتالیست‌های ۰.۲ZZ5، ۰.۵ZZ5 و ۱.۰ZZ5 به ترتیب ۱۴/۹، ۱۸/۵ و ۲۲/۶٪ وزنی محصول نهایی محاسبه شده است. همان‌طور که از نتایج آزمون ساخت کاتالیست سایت‌های اسیدی قوی را افزایش و سایت‌های اسیدی ضعیف را کاهش می‌دهد که همین امر سبب کاهش واکنش‌های جانبی و کاهش تشکیل کک در سایت‌های فعال کاتالیست می‌گردد. نتایج حاصل از آنالیز مقداری تشکیل کک در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن روی به کاتالیست مقدار کک تشکیل شده در سایت‌های فعال کاهش می‌یابد. تشکیل کک در سایت‌های اسیدی ضعیف رخ می‌دهد که وجود روی در کاتالیست‌های سنتز شده منجر به کاهش سایت‌های اسیدی ضعیف، کاهش تولید کک در حفره‌های کاتالیست و در نتیجه افزایش پایداری این نمونه‌ها (۰.۲ZZ5، ۰.۵ZZ5 و ۱.۰ZZ5) در فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها می‌گردد [۱۶-۱۴].

جدول ۳ میزان کک تشکیل شده در کاتالیست‌ها بعد از اتمام واکنش

کاتالیست	میزان کک تشکیل شده بعد از گذشت ۱۵ hr (درصد وزنی)	سرعت (wt/h) تشکیل کک*
HZ5	۹/۲۵	۰/۶۲
0.2ZZ5	۷/۱۲	۰/۴۷
0.5ZZ5	۵/۹۱	۰/۳۹
1.0ZZ5	۵/۹۹	۰/۴۰

\* سرعت تشکیل کک: ۰/۱۵ (میزان کل کک تشکیل شده)

شکل ۶- ب تبدیل اتیل بنزن را برای کلیه کاتالیست‌های سنتز شده در فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها نشان می‌دهد. تبدیل اتیل بنزن به میزان زیادی بستگی به اسیدیته کاتالیست



مقایسه میزان پارازایلن تولید شده (درصد وزنی) در فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها بین کاتالیست سنتز شده در این تحقیق و سایر تحقیقات انجام شده در جدول ۴ نشان داده شده است. هر چند مقایسه مستقیم بین نمونه سنتز شده و سایر کاتالیست‌ها به علت شرایط آزمایشگاهی متفاوت کمی دشوار است اما نتایج نشان‌دهنده عملکرد بالای کاتالیست 0.5ZZ5 در تولید پارازایلن می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست ZSM5 حاوی ۵٪ وزنی فلز فعال روی جهت تولید پارازایلن با استفاده از فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها مناسب است.

همچنین افزایش میزان روی در کاتالیست تا ۱٪ وزنی کاتالیست منجر به کاهش فعالیت کاتالیست و افزایش افت زایلن گشته که این موضوع را می‌توان به دلیل کاهش سطح و فعالیت کاتالیست با افزایش میزان فلز در ساختار کاتالیست دانست. همان‌طور که نتایج حاصل از نمودارهای  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  نیز نشان می‌دهد حضور فلز فعال روی در ساختار کاتالیست‌های سنتز شده اسیدیته قوی را افزایش و اسیدیته ضعیف را کاهش می‌دهد. بنابراین مرکز اسیدیته این کاتالیست‌ها به سایت‌های اسیدی قوی تر میل می‌کند که سبب ایجاد برهم‌کنش مناسب میان سایت‌های اسیدی و فلز فعال روی می‌گردد.

جدول ۴ مقایسه میزان پارازایلن تولید شده توسط کاتالیست‌های مختلف

مرجع	تولید پارازایلن (wt%)	خوراک ورودی (wt%)	کاتالیست
۱۴	۱۶/۹۲	۱۰۰٪ متازایلن	Pt-Ga/ZSM-5
۱۴	۱۱/۳۴	۱۰۰٪ متازایلن	Pt-Zr/ZSM-5
۱۴	۹/۷۲	۱۰۰٪ متازایلن	Pt-Sn/ZSM-5
۱۴	۱۳/۷۷	۱۰۰٪ متازایلن	Ni/ZSM-5
۱۴	۱۸/۲۵	۱۰۰٪ متازایلن	Pt/ZSM-5
تحقیق حاضر	۱۸/۵۰	۸۵٪ متازایلن + ۱۵٪ اتیل بنزن	0.5ZZ5

سایت‌های اسیدی ضعیف شده و در نتیجه اسیدیته کاتالیست به سمت سایت‌های اسیدی قوی میل کرد. در میان کاتالیست‌های Zn-ZSM5 سنتز شده، 0.5ZZ5 تولید پارازایلن بالاتر، تبدیل اتیل بنزن بیشتر و افت زایلن کمتری را نسبت به سایر نمونه نشان داده است. کاهش سایت‌های اسیدی ضعیف در کاتالیست 0.5ZZ5 سبب کاهش تشکیل کک در حفره‌های کاتالیست و در نتیجه افزایش پایداری کاتالیست در فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها گردید.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق ابتدا کاتالیست‌های ZSM5 و Zn-ZSM5 (حاوی ۰/۲، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی روی) به روش هیدروترمال سنتز شده و پس از تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی در فرآیند ایزومریزاسیون زایلن‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. برای نمونه‌های سنتز شده، آزمون‌های  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  و FTIR وجود ذرات روی را در ساختار چارچوبه‌ای کاتالیست تأیید کردند. وجود روی در ساختار کاتالیست‌های سنتز شده منجر به افزایش سایت‌های اسیدی قوی و کاهش

- [1]. www. Exxonmobilchemical.com
- [2]. Gonçalves J. C. and Rodrigues A. E., "Thermodynamic equilibrium of Xylene isomerization in the liquid Phase," Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 58, No. 6, pp 1425-1428, 3013.
- [3]. Ono Y., "A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes," Catalysis Today, Vol. 81, pp. 3-16, 2003.
- [4]. Brito A., García F. J., Alvarez-Galván M. C., Borges M. E., Díaz C. and de la Peña O Shea V. A., "Catalytic behaviour of Pt or Pd metal nanoparticles-zeolite bifunctional catalysts for n-pentane hydroisomerization," Catalysis Communications, Vol. 8, pp. 2081-2086, 2007.
- [5]. Martines J. A., Perez-Pariente J., Sastre E., Corma A. and Jacobs P. A., "Isomerization and disproportionation of m-Xylene Selectivities Induced by the Void Structure of the Zeolite Framework," Applied Catalysis A., Vol. 45 pp. 85-101, 1988.
- [6]. Bauer F., Chen W. H., Ernst H., Huang S. J., Freyer A. and Liu S. B., "Selectivity improvement in xylene isomerization," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 72, pp. 81-89, 2004.
- [7]. Zheng S., Jentys A. and Lercher J. A., "Xylene isomerization with surface-modified HZSM-5 zeolite catalysts: An in situ IR study," Journal of Catalysis, Vol. 241, pp. 304-311, 2006.
- [8]. Nasiru M. and Tukura, Al-Khattaf S., "Comparison studies of Xylene isomerization and disproportionation reactions between SSZ-33, TNU-9, mordenite and ZSM-5 zeolite catalysts," Chemical Engineering Journal, Vol. 166, pp. 348-357, 2011.
- [9]. Rostamizadeh M. and Yaripour F., "Bifunctional and bimetallic Fe/ZSM-5 nanocatalysts for methanol to olefin reaction," Fuel, Vol. 181, pp. 537-546, 2016.
- [10]. Sari Z., Younesi H. and Kazemian H., "Synthesis of nanosized ZSM-5 zeolite using extracted silica from rice husk without adding any alumina source," Applied Nanoscience, Vol. 5, pp. 737-745, 2015.
- [11]. Wang G. L., Wu W., Zan W., Bai X. F., Wang W. J., Qi X. and Kikhtyanin O. V., "Preparation of Zn-modified nano-ZSM-5 zeolite and its catalytic performance in aromatization of 1-hexene," Vol. 25, pp. 1580-1586, 2015.
- [12]. Rasouli M., Atashi H., Mohebbi-kalhor D. and Yaghoobi N., "Bifunctional Pt/Fe-ZSM-5 catalyst for Xylene isomerization," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineering, Vol. 78, pp. 438-446, 2017.
- [13]. Li F., Jiang Y., Yu L., Yang Z., Hou T. and Sun S., "Surface effect of natural zeolite (clinoptilolite) on the photocatalytic activity of  $TiO_2$ ," Applied Surface Science, Vol. 252, pp. 1410-1416, 2005.
- [14]. Padro C. L., Rey E. A., Gonzalez Pena L. F. and Apesteguia C. R., "Activity, selectivity and stability of Zn-exchanged NaY and ZSM5 zeolites for the synthesis of o-hydroxyacetophenone by phenol acylation," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 143, pp. 236-242, 2011.
- [15]. Feng R., Bai P., Liu S., Zhang P., Liu X., Yan Z., Zhang Z. and Gao X., "The application of mesoporous alumina with rich Brönsted acidic sites in FCC catalysts," Applied Petrochemical Research, Vol. 4, Issue 4, pp 367-372, 2014.
- [16]. Zhang Y., Zhou Y., Huang L., Zhou S., Sheng, Wang Q. and Zhang C., "Structure and catalytic properties of the Zn-modified ZSM-5 supported platinum catalyst for propane dehydrogenation," Chemical Engineering Journal,

Vol. 270: pp. 352–361, 2015.

[17]. Guillon E., Lacombe S., Sozinho T., Magnoux P., Gnep S., Moreau P. and Guisnet M., “*How to improve the selectivity of zeolitic catalysts in C8 aromatic cut isomerization,*” Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 64, pp. 731-744, 2009.

[18]. Silva J. M., Ribeiro M. F., Ribeiro F. R., Benazzi E. and Guisnet M., “*Transformation of an ethylbenzene-o-xylene mixture on HMOR and Pt-HMOR catalysts. Comparison with ZSM-5 catalysts*”. Applied Catalysis A: General, Vol. 125, pp. 15-27, 1995.



## Petroleum Research

Petroleum Research 2018 (August-September), Vol. 28, No. 99. 37-40

DOI: 10.22078/pr.2018.2475.2146

# Hydrothermal Synthesis of Zn-ZSM5 Catalyst for Xylene Isomerization

Milad Rasouli<sup>1</sup>, Nakisa Yaghobi<sup>2\*</sup>, Hossein Atashi<sup>1</sup>, and Davod Mohebbi-kalhor<sup>1</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

2. Department of Petrochemical, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

N.yaghobi@ippi.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.2946.2375

Received: October/18/2017

Accepted: March/11/2018

## Abstract

The addition of Zinc to the synthesis of ZSM-5 catalysts (Si/Al=21) was studied in xylene isomerization reactions. Physicochemical characteristics of the prepared catalysts were evaluated by XRD, BET, SEM, FTIR, NH<sub>3</sub>-TPD and TG analyses. Zn incorporation strongly increased the strong acid (Brønsted) sites and reduced the weak acidity (Lewis). Higher strong acidity led to higher PX yield and Lower weak acidity led to lower coke formation and more catalytic stability. (0.5 wt.%) Zn-ZSM-5 as an efficient and stable catalyst for xylene isomerization reactions demonstrated high PX yield (18.5 wt.%), high EB conversion (43.6%) and low xylene loss (3.3 %).

**Keywords:** ZSM5, Isomerization, Para-xylene, Xylene Loss, Catalyst Stability.

## INTRODUCTION

Separation of PX from C8 aromatics can be carried out through different processes such as crystallization or by adsorption over zeolite adsorbents ; moreover, the raffinate is sent to the isomerization unit where additional PX is achieved by equilibrium reaction [1]. Wichterlova et al [2] synthesized bimetallic Ni-exchanged HZSM-5 catalyst (Si/Al = 13.6) with different sources of Ni salts such as; Ni (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>, and NiO. Ion-exchange with NiCl<sub>2</sub> indicated the decrease in strong acid skeletal OH groups and uniform dispersion of metallic Ni (0.102 mmol Ni/g zeolite) into the zeolite cationic sites which are active for xylene isomerization reactions. Rane and coworkers [3] reported that the combination of 10% HZSM-5 and 90% ZSM-35 catalyst increases EB conversion more than 20% and indicated much more catalytic stability and PX selectivity in comparison with the pure ZSM-35.

In the present study, the bifunctional Zn-ZSM-5 nanocatalysts were hydrothermally prepared with different amounts of zinc and then platinum was incorporated to the zeolites with partial vacuum impregnation method. The main focus was on the adjusting nanocatalyst acidity using various contents of zinc and the role of platinum active species on the catalytic behavior of Zn-ZSM-5 nanocatalysts in PX yield, EB conversion and xylene loss in xylene isomerization reactions.

## EXPERIMENTAL

### CATALYST PREPARATION

Zn-ZSM-5 nanocatalysts (Si/Al = 21) were synthesized by hydrothermal method. The synthesis solution included the determined content of tetraethylorthosilicate (TEOS) aluminum

isopropoxide (AIP) and tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH), deionized water and zinc nitrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). The mixture was kept at 180 °C in a Teflon lined autoclave for a period of 120-150 hours. After filtration and washing, the nano-catalysts were dried over the night at 95 °C [4]. The amount of zinc in the prepared nanocatalysts was calculated to be 0.2, 0.5 and 1.0 wt%. Pt impregnation on the HZSM-5 support was conducted according to our previous work [5] through a partial vacuum impregnation method using H<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>)6H<sub>2</sub>O salt. The prepared nanocatalysts indicated 0.1wt% Pt promoter.

### CATALYTIC PERFORMANCE

The gas phase xylene isomerization reactions were carried out in a fixed bed, continuous-flow reactor. 2 g of each nanocatalyst with the particle size of 0.5-0.7 mm diameter was packed in a stainless steel reactor with an inner diameter of 1 cm for catalytic measurements. The feed mixture including 85% MX and 15% EB was introduced to the reactor using a dosing system (Harvard Apparatus, 0.00044-77 ml min<sup>-1</sup>). The reaction was carried out at a temperature in the range 400-500 °C and the pressure of 7-10 bar with an H<sub>2</sub>/HC of 2-3 mol min<sup>-1</sup>. PX yield (wt. %) was measured as the amount of PX in the products.

## RESULTS AND DISCUSSION

### CATALYST CHARACTERIZATION

#### CATALYST STRUCTURE, MORPHOLOGY, AND TEXTURAL PROPERTIES

The XRD analyses (Figure 1) did not show any diffraction peak attributed to the metallic species while the intensity of nanocatalysts decreased slightly with introducing zinc during synthesis, which could be interpreted by a higher adsorption coefficient of Zn oxide for X-ray radiation.

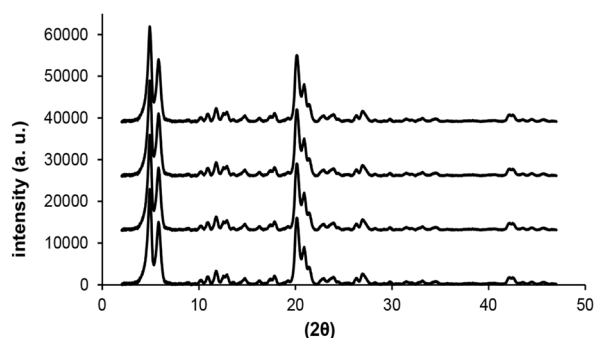


Figure 1: XRD of the prepared catalysts.

### ACIDITY

The NH<sub>3</sub>-TPD spectra for the parent and metal-containing nanocatalysts are given in Figure 2. Based on the results, it can be deduced that the strong acid site density increased as the platinum is introduced to the nanocatalyst.

### CATALYST PERFORMANCE

The results in Figure 3 a. illustrated the initial PX yield catalyzed by P/0.2ZZ5, P/0.5ZZ5, and P/1.0ZZ5 nanocatalysts were found to be 14.9%, 18.5%, and 22.6%, respectively, and indicated

to be much more than Pt-free nanocatalysts. It can be inferred from the results that P/0.5ZZ5 nanocatalyst maintained the highest reactivity and stability among all the prepared nanocatalysts. It can be deduced from the results that an increase in Zn loading led to a higher initial PX yield and a lower xylene loss that can be attributed to the high level of strong acid sites and lower amount of weak acidity which are main sites for xylene isomerization and coke deposition, respectively.

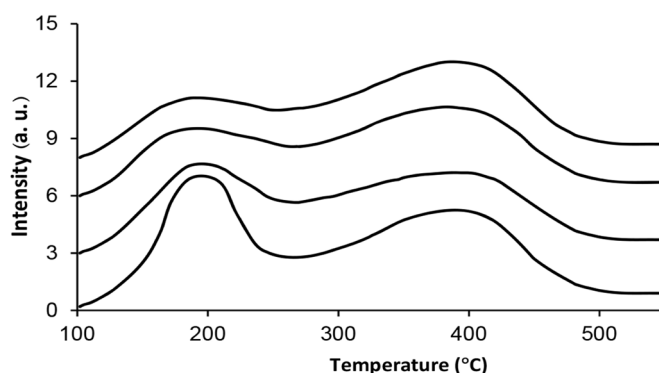


Figure 2: NH<sub>3</sub>-TPD of the prepared catalysts.

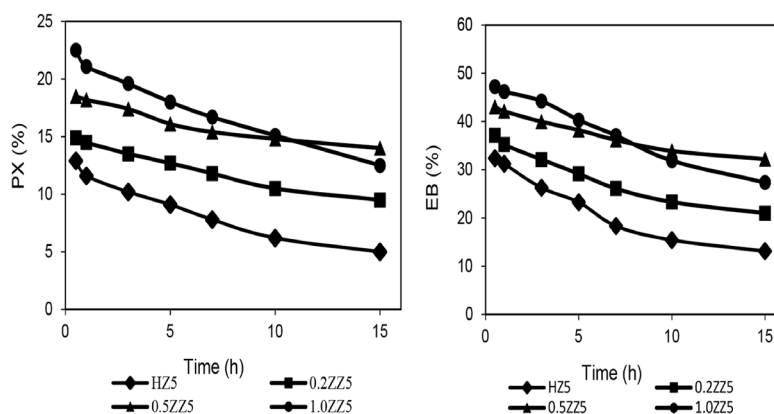


Figure 3: a. PX Yield; b. EB conversion, on different nanocatalysts.



Figure 3 b. shows the EB conversion on the prepared nanocatalysts. EB reforming which produces xylene mixture mainly occurs on bifunctional catalysts. Therefore, the balance between metal and acid function of prepared bifunctional nanocatalysts is an important factor for high catalytic activity. As shown in Figure 3. b. P/1.0ZZ5 indicated higher initial EB conversion (47 wt.%) with respect to other nanocatalysts because of higher acidity, whereas, the gradual reduction was observed with time on the stream. It is clear that EB conversion onto maximum Zn loading (1.0 wt.%) started to reduction after 1 hour on stream while the nanocatalyst with lower Zn content (0.5 wt.%) indicated approximately stable behavior with TOS. The reason for this reduction is attributed to undesirable side reactions such as EB disproportionation and dealkylation catalyzed by the acid function of catalyst, and also higher coke formation due to a high level of Lewis acid sites [7]. P/0.5ZZ5 nanocatalyst with the high strength to weak acid ratio demonstrated a higher level of EB conversion with a low amount of xylene loss with respect to other prepared nanocatalysts (P/0.2ZZ5 and P/1.0ZZ5). P/0.5ZZ5 nanocatalyst also showed the highest reaction activity and stability even at TOS of 15 hours.

## CONCLUSIONS

The Zn-containing ZSM-5 nanozeolites with different amount of zinc have been hydrothermally synthesized and used as the support for platinum impregnation in xylene isomerization reactions. For the zinc-containing ZSM-5 nanozeolites, TPD-NH<sub>3</sub> and FI-IR methods confirmed the existence of zinc species into the structure of nanocatalysts. Introduction of Zn into ZSM-5 nanozeolite structure led to a lower

coke formation by decreasing the weak acidity. Finally, Zn-ZSM-5 nanocatalysts demonstrated higher EB conversion and more catalytic stability compared to that of Zn-free samples with time on stream. Moreover, the lower weak acid sites explained the lower coke formation rate and consequently more reaction activity and stability.

## REFERENCES

- [1]. Ono Y., "A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes," *Catalysis Today*, Vol. 81, pp. 3-16, 2003.
- [2]. Bauer F., Chen W. H., Ernst H., Huang S. J., Freyer A. and Liu S. B., "Selectivity improvement in xylene isomerization," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 72, pp. 81-89, 2004.
- [3]. Nasiru M. and Tukura, Al-Khattaf S., "Comparison studies of Xylene isomerization and disproportionation reactions between SSZ-33, TNU-9, mordenite and ZSM-5 zeolite catalysts," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 166, pp. 348-357, 2011.
- [11]. Wang G. L., Wu W., Zan W., Bai X. F., Wang W. J., Qi X. and Kikhtyanin O. V., "Preparation of Zn-modified nano-ZSM-5 zeolite and its catalytic performance in aromatization of 1-hexene," Vol.25, pp. 1580-1586, 2015.
- [4]. Rasouli M., Atashi H., Mohebbi-kalhari D. and Yaghobi N., "Bifunctional Pt/Fe-ZSM-5 catalyst for Xylene isomerization," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineering*, Vol. 78, pp. 438-446, 2017.