



سنتز زئولیت مزوحفره Y با استفاده از پیروفیلیت به عنوان منبع Si و Al به منظور استفاده در فرایند تولید بنزین و دیزل از روغن سنگین

عرفان آقائی^۱، میترا ابراهیمی نژاد^۲، رضا خوش بین^۳، رامین کریم زاده^{۴*}، سمیرا مریدی^۵، حمید رضا گودینی^۶ و الیور گورکه^۷

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، e.aghaei@modares.ac.ir

۲- دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، m_brahimy_n@yahoo.com

۳- استادیار، مهندسی شیمی، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، قزوین، ایران، R.khosbin@bzte.ac.ir

۴- استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، ramin@modares.ac.ir

۵- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران، s.moridi311@yahoo.com

۶- دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه آیندهوون، آیندهوون، هلند، hgodini@gmail.com

۷- دکتری، مهندسی مواد، دانشگاه تکنولوژی برلین، برلین، آلمان، Oliver.Goerke@ceramics.tu-berlin.de

*نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۸/۰۴/۰۷، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۸/۱۱/۱۶، پذیرش: ۹۸/۱۲/۱۲)

چکیده: زئولیت Y بدون حضور ماده الگوساز و با استفاده از پیروفیلیت ذوب قلیایی شده به عنوان منبع Si و Al با موفقیت سنتز شده است. سورفکتانت (CTAB) برای ایجاد حفرات مزو در زئولیت Y سنتزی مورد استفاده قرار گرفت. خواص فیزیکی-شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از آنالیزهای XRD، FESEM، BET، FTIR، EDX، NH₃-TPD و TGA بررسی شده است. خواص و عملکرد کاتالیستی زئولیت‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت با زئولیت Y تجاری مقایسه شده است. نتایج تحلیل XRD سنتز زئولیت Y با خلوص بالا با استفاده از پیروفیلیت ذوب قلیایی شده در حضور CTAB را تأیید می‌کند. همچنین، با استفاده از CTAB خواص بافتی و اسیدیته نمونه سنتزی بهبود یافت. فعالیت کاتالیستی زئولیت‌های سنتز شده در راکتور بستر ثابت مطالعه شده است. نمونه سنتز شده با استفاده از CTAB برای تبدیل روغن سنگین به سوخت‌های سبک میزان تبدیلی بالاتر از ۶۰٪ نشان داد. همچنین، انتخاب‌پذیری بالاتری نسبت به سوخت‌های سبک از قبیل بنزین و دیزل و نیز تولید گاز بیشتری برای زئولیت سنتز شده با استفاده از CTAB نسبت به نمونه‌های دیگر مشاهده شد. به علت وجود حفرات مزو و دسترسی مناسب تر مولکول‌های خوراک به مکان‌های فعال کاتالیستی، نمونه سنتز شده با CTAB میزان فعالیت و گاز تولیدی بالاتری را نشان داد.

کلید واژگان: زئولیت Y، پیروفیلیت، CTAB، شکست روغن سنگین

مقدمه

امروزه، به علت کاهش منابع نفتی سبک با خواص مطلوب، استفاده از منابع سنگین نفتی مورد توجه قرار گرفته است [۱]. شکست روغن‌های سنگین یک فرایند مهم برای تولید سوخت‌های سبک، محصولات شیمیایی، الفین‌ها و سایر محصولات پالایشگاهی است [۲]. سوخت‌های سبک، از قبیل بنزین و دیزل، سوخت‌های مهم برای سیستم حمل و نقل اند که این سوخت‌ها را می‌توان از شکست روغن‌های سنگین تولید کرد. در گذشته، استفاده از شکست حرارتی برای تبدیل روغن‌های سنگین رواج

داشته است، اما امروزه، با توجه به مزایای شکست کاتالیستی، استفاده از کاتالیست برای تبدیل روغن‌های سنگین مورد توجه قرار گرفته است. شکست کاتالیستی نسبت به شکست حرارتی در شرایط متعادل تری انجام می‌شود و انتخاب‌پذیری بالاتری نسبت به محصولات مطلوب دارد. شکست کاتالیستی با استفاده از کاتالیست‌های اسیدی جامد انجام می‌شود. زئولیت‌هایی مانند ZSM-5، Y و بتا، به علت سطح ویژه بالا و دارا بودن سایت‌های اسیدی برونشده، کاتالیست‌های مناسبی برای شکست کاتالیستی روغن‌های سنگین‌اند [۳-۵].

زئولیت‌ها مواد بلوری آلومینوسیلیکات هستند که از واحدهای SiO_4 و AlO_4 تشکیل شده‌اند. زئولیت‌ها، به علت دارا بودن خواص منحصر به فرد از قبیل انتخاب‌پذیری شکلی، اسیدیته مناسب، پایداری حرارتی و هیدروترمالی بالا، سطح ویژه بالا و قابلیت تعویض یونی بالا، دارای کاربردهای متنوع در زمینه‌های مختلف‌اند. از میان زئولیت‌های موجود، زئولیت Y مناسب‌ترین کاتالیست برای تبدیل روغن‌های سنگین است. از این رو، توجه فراوانی به سنتز و اصلاح خواص آن شده است. زئولیت Y دارای ساختار فوجاسیت متشکل از حلقه‌های ۱۲ تایی با قطر ورودی ۰/۷۴ نانومتر است. خواصی از قبیل سطح ویژه بالا، قطر حفرات بزرگ، پایداری هیدروترمالی بالا و اسیدیته مناسب منجر به عملکرد مطلوب آن در شکست روغن‌های سنگین شده است. از آنجاکه روغن‌های سنگین دارای مولکول‌های بزرگ‌اند، زئولیت Y دارای برتری نسبت به کاتالیست‌های دیگر در این فرایند است و به عنوان یکی از اجزای اصلی کاتالیست FCC مورد استفاده قرار می‌گیرد.

سنتز زئولیت با استفاده از مواد اولیه طبیعی و معدنی از دیدگاه اقتصادی و زیست‌محیطی حائز اهمیت است. خاک‌های معدنی^۱ به علت ارزانی و سهولت دسترسی، می‌توانند پیش‌ماده‌های مناسبی برای جایگزینی با مواد شیمیایی برای سنتز زئولیت‌ها باشند. تا به حال، از منابع معدنی مختلفی از قبیل کائولین [۷،۶]، دیاتومیت [۸]، پرلیت^۴ [۹،۱۰] و غیره برای سنتز زئولیت‌های مختلف استفاده شده است. وانگ و همکارانش [۱۰] با استفاده از کائولین و پرلیت منبسط‌شده ZSM-5 را سنتز کردند و در فرایند آروماتیزاسیون^۵ نفتا مورد استفاده قرار دادند. نتایج نشان داد که نمونه سنتز شده با استفاده از کائولین/پرلیت عملکرد کاتالیستی مناسب‌تری نسبت به نمونه مرجع داشت. زئولیت Y با استفاده از کائولین فرآوری شده در دمای 900°C سنتز شده است و شرایط بهینه سنتز شامل هشت روز زمان پیرسازی و سنتز هیدروترمال در دمای 95°C به مدت ۷۲ ساعت گزارش شده است [۱۱]. خاک‌های معدنی، به علت دارا بودن میزان بالایی از عناصر Si و Al و نیز در دسترس بودن و ارزان بودن، مواد اولیه مناسبی برای سنتز زئولیت‌های مختلف‌اند. به منظور استفاده از خاک‌های معدنی، لازم است، در ابتدا، عناصر Si و Al از ساختار کریستالی آن‌ها خارج شوند و به حالت آمورف تبدیل شوند. در مرحله بعد، عناصر Si و Al استخراج شده می‌توانند به عنوان واحدهای سازنده و در شرایط قلیایی هیدروترمال منجر به تشکیل ساختار کریستالی زئولیت شوند.

پیروفیلیت دارای فرمول مولکولی $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ است که دارای حدود ۶۷٪ SiO_2 و ۲۸٪ Al_2O_3 است. ساختار کریستالی پیروفیلیت متشکل از دو صفحه سیلکایی است که با استفاده از یک صفحه $\text{Al-O}(\text{OH})$ به هم متصل شده‌اند. به علت در دسترس بودن کائولین با خلوص بالا، منابع عظیم استفاده نشده پیروفیلیت در سراسر جهان وجود دارد. پیروفیلیت در مناطق مختلف جهان، از قبیل آمریکا، چین، آفریقای جنوبی، نیوزلند، هند و دیگر نقاط جهان، یافت می‌شود. پیروفیلیت پس از عملیات حرارتی خواص مناسبی دارد که به صورت گسترده در کاربردهای مختلف از قبیل سرامیک، کاغذ، مواد متخلخل، مواد آرایشی و بهداشتی و غیره مورد استفاده قرار گرفته است.

زئولیت Y یک زئولیت میکروحفره است و اندازه قطر ورودی حفرات آن از بسیاری از زئولیت‌ها بیشتر است. اگرچه حفرات میکرو منجر به ایجاد خاصیت غربال مولکولی و انتخاب‌پذیری این کاتالیست در بسیاری از فرایندها شده‌اند، اما این حفرات

1 Faujasite
2 Fluid Catalytic Cracking
3 Natural clay
4 Perlite
5 Aromatization
6 Aging

دسترسی مولکول‌های بزرگ خوراک‌های هیدروکربنی سنگین را به مراکز فعال کاتالیستی محدود می‌کنند. از این رو، با وجود عملکرد مناسب زئولیت Y در فرایندهای مختلف شکست، کاربرد آن در شکست روغن‌های سنگین با محدودیت مواجه است. به‌منظور افزایش دسترسی خوراک‌های سنگین به مراکز فعال کاتالیستی، راه‌های مختلفی، از قبیل تولید ذرات نانومتری زئولیت، تولید زئولیت‌های مزوحفره و ایجاد حفرات مزو در زئولیت‌های میکرو، پیشنهاد شده است. سنتز زئولیت Y با ابعاد نانومتری نیاز به مواد و روش‌های خاصی دارد و به‌علت مشکلات جداسازی آن از مخلوط واکنش، استفاده از آن در مقیاس صنعتی توجیه اقتصادی ندارد. همچنین، مواد مزوحفره دارای مقاومت هیدروترمال و اسیدتیاه ضعیفی هستند که کاربرد آن‌ها را برای شکست روغن‌های سنگین با محدودیت مواجه می‌کند. ایجاد حفرات مزو در زئولیت میکروحفره Y یک روش ارزان و ساده است که قابلیت اجرا در مقیاس صنعتی را داراست. با ایجاد حفرات مزو در زئولیت‌های میکروحفره هم‌زمان می‌توان از مزایای زئولیت‌های میکروحفره و مزوحفره، مانند اسیدتیاه قوی و دسترسی بهتر به مراکز فعال کاتالیستی، بهره برد.

روش‌های مختلف، از قبیل خارج کردن Si و Al با استفاده از اسید، باز و بخار، استفاده از قالب مزوساز، مانند CNT^۱ و CTAB^۲ و استفاده از زئولیت‌های کامپوزیتی، به‌منظور ایجاد حفرات مزو در زئولیت‌های مزوحفره، پیشنهاد شده است. با عملیات اسیدشویی و بخارزنی، آلومنیوم از ساختار کریستالی خارج می‌شود و می‌تواند به‌صورت آلومنیوم خارج ساختار در زئولیت وجود داشته باشد. در این روش، کنترلی بر روی ایجاد حفرات مزو وجود ندارد و با تغییر میزان آلومنیوم در ساختار، اسیدتیاه کاتالیست نیز تغییر می‌کند. همچنین، فرآوری زئولیت با استفاده از قلیا منجر به خارج شدن Si از ساختار می‌شود و مشابه روش قبل، کنترل بالایی در این روش برای ایجاد حفرات مزو وجود ندارد. از سوی دیگر، با کاهش نسبت Si/Al پایداری زئولیت کاهش می‌یابد که برای فرایندهای شکست مطلوب نیست. تهیه کاتالیست‌های کامپوزیتی با حفرات میکرو و مزو دشوار است و ممکن است بازده بالایی نداشته باشد. یک تکنیک که بتواند به‌صورت کنترل شده حفرات را در ساختار کریستالی زئولیت Y ایجاد کند، مطلوب است. استفاده از سورفکتانت‌ها به‌عنوان ماده الگوساز یک روش آسان برای ایجاد حفرات مزو در زئولیت Y با حفرات میکروست.

قمر و همکارانش [۱۲]، با استفاده از سورفکتانت TMAOH^۳، زئولیت مزوحفره Y را سنتز کردند و تأثیر غلظت سورفکتانت، دما و زمان واکنش را بر روی خواص نهایی زئولیت سنتزی بررسی کردند. حضور سورفکتانت هم در رشد کریستال‌ها و هم در ایجاد حفرات مزو نقش مثبتی نشان داد و بازده محصول در حضور TMAOH هشت‌برابر افزایش یافت. لیو و همکارانش [۱۳] زئولیت Y را با استفاده از سورفکتانت $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}]\text{Cl}$ سنتز کردند. زئولیت سنتز شده با حفرات مزو فعالیت بالا و سرعت غیرفعال شدن پایینی در واکنش تراکم بنزال هیدرات با نرمال بوتیل الکل در مقایسه با کاتالیست Y سنتز شده بدون سورفکتانت داشت. در این کار، حفرات ایجاد شده با استفاده از سورفکتانت به‌صورت قابل توجهی انتقال جرم را افزایش داد و دسترسی به مراکز فعال درون میکروحفره‌ها را بهبود بخشید. زئولیت Y با استفاده از سورفکتانت CTAB و به‌کمک حلال‌های کمکی TBA^۴ و TMB^۵ سنتز شد [۱۴]. زئولیت سنتز شده با این روش عملکرد مناسبی در جذب نیتروژن‌آمین‌های فرار موجود در جریان هوا از خود نشان داد. در یک کار تحقیقاتی دیگر، زئولیت مزوحفره Y با استفاده از $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}]\text{Cl}$ سنتز شد [۱۵]. مزوحفره‌های ایجاد شده در حضور سورفکتانت عملکرد کاتالیستی زئولیت Y سنتز شده در شکست روغن‌های سنگین را به‌صورت قابل توجهی افزایش داد.

با توجه به مطالعات انجام شده در این زمینه، تا به حال سنتز زئولیت Y با استفاده از پیروفلایت به‌عنوان ماده اولیه Si و Al و بهبود آن برای ایجاد حفرات مزو با استفاده از CTAB گزارش نشده است. هدف اصلی این کار سنتز زئولیت Y با استفاده

1 Carbon Nano Tube
2 Cetyl Trimethylammonium Bromide
3 Tetramethyl ammonium hydroxide pentahydrate
4 Tertbutyl alcohol
5 1,3,5-trimethylbenzene

از پیروفیلیت و بهبود آن برای ایجاد حفرات مزو با استفاده از CTAB است. از روش هیدروترمال در فشار اتمسفری بدون استفاده از ماده الگوساز برای سنتز زئولیت Y از پیروفیلیت استفاده شده است. خواص فیزیکی-شیمیایی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای XRD, FESEM, BET, FTIR, NH₃-TPD, EDX و TGA بررسی شده است. در نهایت، عملکرد نمونه‌های سنتز شده در فرایند شکست روغن سنگین، به‌منظور تولید بنزین و دیزل سبک، مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، برای ارزیابی خواص و عملکرد نمونه‌های سنتز شده، با استفاده از پیروفیلیت و بهبود داده شده با CTAB، از نمونه Y تجاری استفاده شد و در شرایط مشابه خواص و عملکرد آن با نمونه‌های سنتزی مقایسه شد.

مواد و روش‌ها

مواد

پودر خاک معدنی پیروفیلیت از کشور هند تهیه شد. از سدیم‌هیدروکسید (NaOH, Mojalali) به‌منظور ذوب قلیایی پیروفیلیت استفاده شد. از CTAB (Merck) به‌عنوان عامل ایجاد حفرات مزو در سنتز زئولیت Y استفاده شد. به‌علت پایین بودن نسبت سیلیکا به آلومینا ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.4$) در پیروفیلیت، از محلول سدیم سیلیکات (Na₂SiO₃, 28-30% SiO₂, 9-10% Na₂O Daejung) به‌عنوان منبع Si کمکی استفاده شد. از آب مقطر (شرکت مجلی) به‌عنوان محیط سنتز و برای شست‌وشو استفاده شد. برای مقایسه خواص و عملکرد زئولیت‌های سنتز شده با زئولیت تجاری، زئولیت NaY از شرکت Naik (china) خریداری شد.

روش سنتز

به‌منظور استفاده از سیلیکا و آلومینای موجود در پیروفیلیت برای سنتز زئولیت Y، در ابتدا باید سیلیکا و آلومینا از ساختار پیروفیلیت استخراج شوند و سپس از آن به‌عنوان ماده اولیه برای سنتز زئولیت استفاده شود. بدین منظور، از عملیات ذوب قلیایی استفاده شد. از این رو ۶/۴ گرم پیروفیلیت به نسبت یک به ۱/۵ با NaOH به‌صورت فیزیکی مخلوط شد. عملیات ذوب قلیایی در دمای ۷۵۰ °C به مدت سه ساعت انجام شد.

در مرحله بعد، از پودر پیروفیلیت ذوب قلیایی شده به‌دست‌آمده از مرحله قبل به‌عنوان ماده اولیه برای سنتز زئولیت Y استفاده شد. بدین منظور، ۴۷/۹ میلی‌لیتر آب مقطر درون بالن ته‌صاف ریخته شد و در حال هم‌زدن پودر پیروفیلیت ذوب قلیایی شده به آرامی به آن اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس، ۲۷/۹ میلی‌لیتر محلول سدیم‌سیلیکات به‌صورت قطره‌قطره به آن اضافه شد و به مدت ۱ ساعت هم زده شد. مرحله پیرسازی در دمای اتاق و در شرایط هم‌زده به مدت ۲۴ ساعت انجام شد و یک ژل با ترکیب مولی $4.76\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$ تهیه شد. پس از پایان مرحله پیرسازی، بالن به یک چگالنده متصل و درون حمام روغن با دمای ۱۰۰ °C قرار داده شد. عملیات تبلور در فشار اتمسفری و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. سپس، محصولات به‌دست‌آمده، با استفاده از فیلتراسیون و شست‌وشو با آب مقطر تا pH خنثی، بازیابی شدند. خشک کردن در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۱۲ ساعت انجام شد. در مرحله بعد، عملیات تعویض یونی با محلول آمونیوم‌نیترات ۰/۳ مولار در دمای ۷۰ °C بر روی پودر به‌دست‌آمده انجام شد (این عملیات سه مرتبه تکرار شد). پس از مرحله خشک کردن، نمونه‌ها در دمای ۵۵۰ °C به مدت چهار ساعت کلسینه شد و در نهایت به‌صورت ذرات استوانه‌ای شکل ۲ تا ۳ میلی‌متری شکل‌دهی شد. شکل‌دهی با مخلوط کردن پودر زئولیت با بنتونیت (۵ درصد وزنی) در حضور مقدار کمی آب و قراردادن در قالب انجام شد. زئولیت سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت PyY نام‌گذاری شد.

سنتز زئولیت Y با استفاده از سورفکتانت مطابق روش بالاست با این تفاوت که در این حالت، پس از اضافه کردن محلول سدیم‌سیلیکات، سه گرم CTAB در مقداری آب مقطر حل شد و به ژل سنتزی اضافه شد. سپس ۱ ساعت هم‌زده شد و به مدت ۲۴ ساعت مرحله پیرسازی بر روی آن انجام شد. مراحل بعدی دقیقاً مشابه سنتز زئولیت PyY است. زئولیت سنتز شده در حضور CTAB و با استفاده از پیروفیلیت ذوب قلیایی شده با عنوان CPyY نام‌گذاری شد. همچنین، زئولیت NaY تجاری

تهیه شده با شرایط مشابه تعویض یونی و کلسینه شد. این زئولیت برای استفاده در فرایند شکست شکل دهی شد و با عنوان PY نام گذاری شد.

تعیین مشخصات کاتالیست های سنتزی

بلورینگی و فاز کریستالی نمونه های سنتز شده و نمونه تجاری با استفاده از پراش اشعه ایکس به کمک دستگاه Bruker ساخت کشور آلمان مجهز به تیوب کبالت و در محدوده $2\theta = 5-60^\circ$ اندازه گیری شد. ریخت شناسی و اندازه ذرات با استفاده از تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Zeiss Gemini Leo 1530) بررسی شد. نسبت Si/Al نمونه های تهیه شده با استفاده از تحلیل طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX, Zeiss Gemini Leo 1530) محاسبه شد. مساحت سطح ویژه نمونه ها با استفاده از ایزوترم جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ K (BELsorp - mini II, Japan) اندازه گیری شد. خواص اسیدی کاتالیست ها با استفاده از تحلیل دفع برنامه ریزی شده دمایی آمونیاک (AutoChem II 2920 Analyzer (Micromeritics, USA)) اندازه گیری شد. از تحلیل طیفسنجی مادون قرمز برای اندازه گیری گروه های عاملی در نمونه ها استفاده شد (EQUINOX 55 (Bruker, Germany)). به منظور مطالعه کک تشکیل شده بر روی کاتالیست های استفاده شده در فرایند، از تحلیل TGA (STA 409 (Netzsch, Germany)) از دمای اتاق تا دمای 800°C و در محیط هوا استفاده شد.

سامانه آزمایشگاهی ارزیابی فعالیت کاتالیست ها

سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد کاتالیست ها در شکل ۱ نشان داده شده است. فرایند شکست کاتالیستی در یک راکتور بستر ثابت در دمای 550°C و فشار اتمسفری انجام شد.

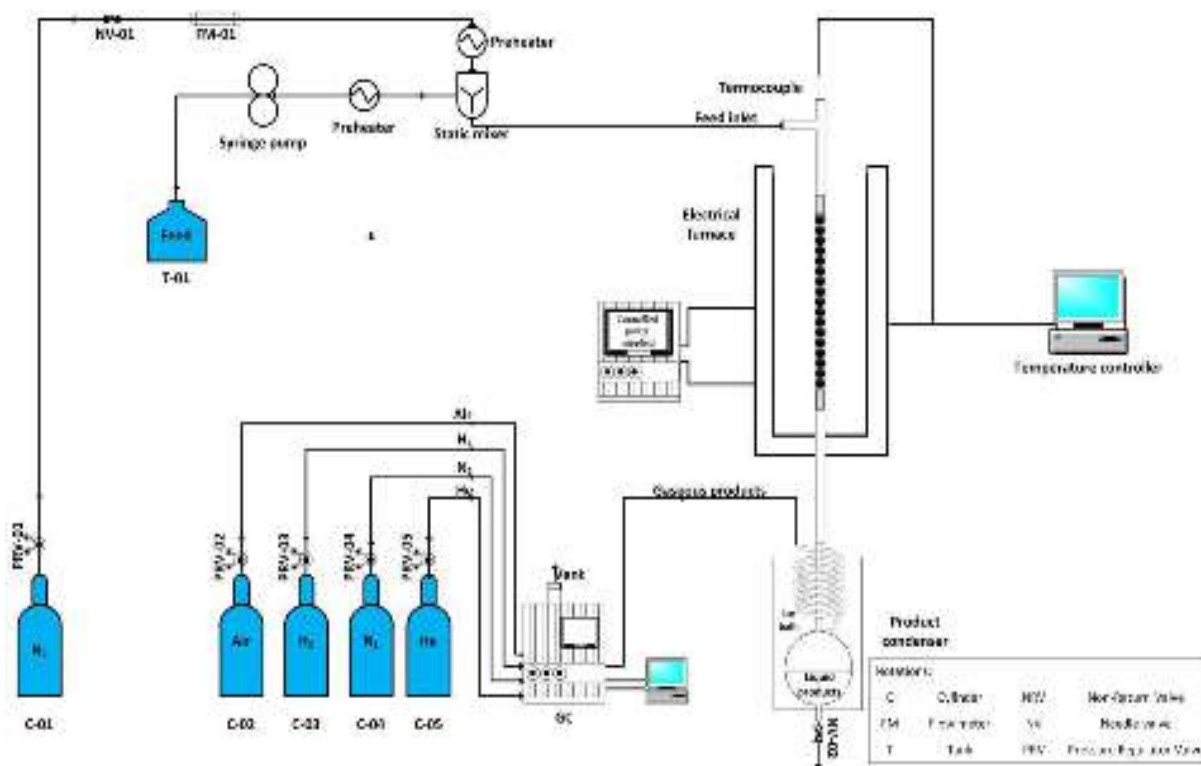


Figure 1- Experimental setup for activity test of the synthesized catalysts for heavy oil cracking
 شکل ۱- سامانه آزمایشگاهی ارزیابی فعالیت کاتالیست های سنتزی در فرایند شکست روغن سنگین

یک گرم از کاتالیست شکل‌دهی‌شده در مرکز راکتور و نزدیک به ترموکوپل قرار داده شد. از یک برش هیدروکربنی سنگین (ایزودیزل) به‌عنوان خوراک استفاده شد که مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است. خوراک به‌کمک پمپ سرنگی به پیش‌گرمکن منتقل شد و با کمک جریان نیتروژن به‌عنوان گاز حامل به درون راکتور منتقل شد. دمای پیش‌گرمکن در دمای 300°C تنظیم شد. در ابتدای راکتور یک بستر از ذرات کوارتز به‌منظور ایجاد جریان خوراک همگن و هم‌دمای قرار داده شد. از یک کوره الکتریکی برای تامین گرمای واکنش و یک توموکوپل نوع K برای اندازه‌گیری دمای واکنش استفاده شد. محصولات با عبور از کندانسور آب یخ خنک شدند و محصول مایع جمع‌آوری شد. محصولات گازی به‌سمت شعله هدایت شدند. برای تحلیل محصولات گازی از دستگاه کروماتوگرافی گازی (Agilent, 7890A) با شناساگر FID و TCD استفاده شد. خواص محصول مایع به‌دست‌آمده با استفاده از آنالیزهای مختلف، از قبیل اندازه‌گیری گرانیوی، اندازه‌گیری چگالی و اندازه‌گیری ضریب شکست، انجام شد. همچنین، برای اندازه‌گیری توزیع نقطه‌جوش محصول مایع از تحلیل SimDis¹ و روش ASTM2887 استفاده شد. براساس توزیع نقطه‌جوش محصول مایع به پنج برش بنزین (20°C – 205°C)، نفت سفید (275°C – 205°C)، گازوییل سبک (345°C – 275°C)، گازوییل سنگین (455°C – 345°C) و گازوییل خلا (455°C) تقسیم شد.

جدول ۱- خواص خوراک (ایزودیزل)

Table 1- Feed properties (Iso-diesel)

Properties	Amount
Viscosity (cSt)	6.73
Density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.8398
Refractive Index	1.465
Sulphur content (ppm)	80
Distillation	
Initial boiling point	304
10%	389.5
20%	403.3
50%	428.1
90%	467.9
Final boiling point	519.3

نتایج و بحث

نتایج تعیین مشخصات فیزیکی-شیمیایی کاتالیست‌ها

تحلیل XRD

نتایج تحلیل XRD نمونه‌های زئولیت Y سنتز شده و زئولیت Y تجاری در شکل ۲ آورده شده است. زئولیت‌های Y سنتزی در 20 برابر با 6/17، 10/16، 11/98، 15/65، 18/62، 20/35، 23/64، 30/48 و 31/82 دارای پیک‌اند که نشان‌دهنده تشکیل ساختار کریستالی فوجاسیت زئولیت Y با شماره JCPDS برابر با 0672-11-00 است. همچنین، با استفاده از ماده معدنی پیروفیلیت برای سنتز زئولیت Y هیچ‌گونه ناخالصی مشاهده نشد. بلورینگی نسبی براساس شدت پیک‌های شاخص محاسبه شده است و در جدول ۲ نمایش داده شده است. بلورینگی نسبی نمونه سنتز شده با پیروفیلیت کمتر از نمونه تجاری است که می‌تواند مربوط به کوچک بودن اندازه ذرات برای نمونه PyY باشد. نمونه سنتز شده در حضور CTAB ساختار کریستالی فوجاسیت مربوط به زئولیت Y را نشان داد و بلورینگی آن نسبت به نمونه PyY تا حدودی افزایش یافت. نتایج تحلیل XRD نشان می‌دهد سنتز زئولیت Y با استفاده از پیروفیلیت به‌عنوان منبع اولیه Si و Al و نیز در حضور CTAB امکان‌پذیر است.

1 Flame ionization detector
2 Thermal conductivity detector
3 Simulated distillation

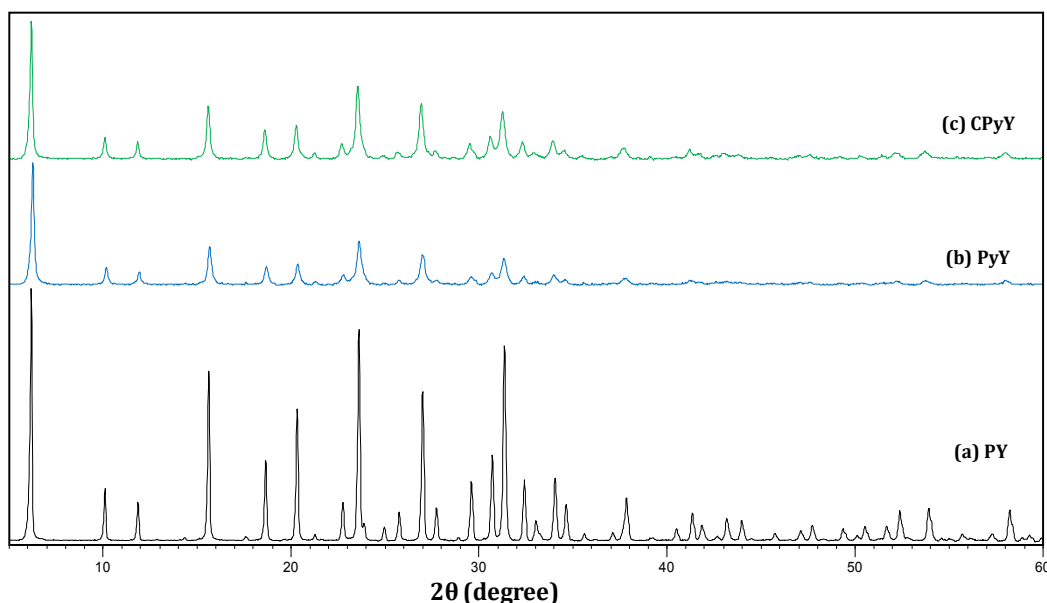


Figure 2- XRD patterns of the synthesized samples and parent Y zeolite. (a): Commercial sample, (b): Synthesized sample with pyrophyllite and (c): Synthesized sample with CTAB

شکل ۲- الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده و نمونه خام ژئولیت Y (تجاری): (a) نمونه تجاری، (b) نمونه سنتزی با پیروفیلیت و (c) نمونه سنتز شده با استفاده از CTAB

جدول ۲- بلورینگی نسبی و نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در کاتالیست‌های سنتزی

Table 2- Relative crystallinity and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of the prepared catalysts

Sample	Relative Crystallinity ^a (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^b
PY	100	5.21
PyY	46.6	3.33
CPyY	53.3	3.47

^a ASTM D5758-01 was applied as XRD relative crystallinity

^b EDX

تحلیل عنصری

همچنین، نسبت Si/Al ژئولیت‌های سنتزی و نمونه PY در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نسبت Si/Al در ژئولیت‌های سنتزی کمتر از نمونه تجاری است. به دلیل استفاده از منابع Si و Al معدنی و عدم استفاده از ماده الگوساز، قرار گرفتن Si در ساختار دشوار است. در حضور CTAB این نسبت به صورت جزئی افزایش یافت.

تحلیل FESEM

تحلیل FESEM نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل، ذرات با مورفولوژی هشت‌وجهی (برای نمونه تجاری و نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت قابل مشاهده‌اند. این امر تأییدی بر تحلیل XRD مبنی بر تشکیل ساختار فوجاسیت مربوط به ژئولیت Y است. همین نوع از مورفولوژی در گزارش جین و همکارانش مشاهده شد [۱۵]. آن‌ها به منظور ایجاد ساختار مزوحفره در ژئولیت Y از $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}]\text{Cl}$ استفاده کردند. توزیع اندازه ذرات یکنواخت نیست، ولی اندازه ذرات ژئولیت‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت کمتر از نمونه تجاری است. همچنین، در تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت مواد آمورف نیز مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به باقی‌مانده

پیروفیلیت ذوب قلیایی شده باشد که برای سنتز استفاده شده است. حضور این مواد آمورف می‌تواند تأییدی بر پایین‌تر بودن بلورینگی نسبی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت در تحلیل XRD باشد.

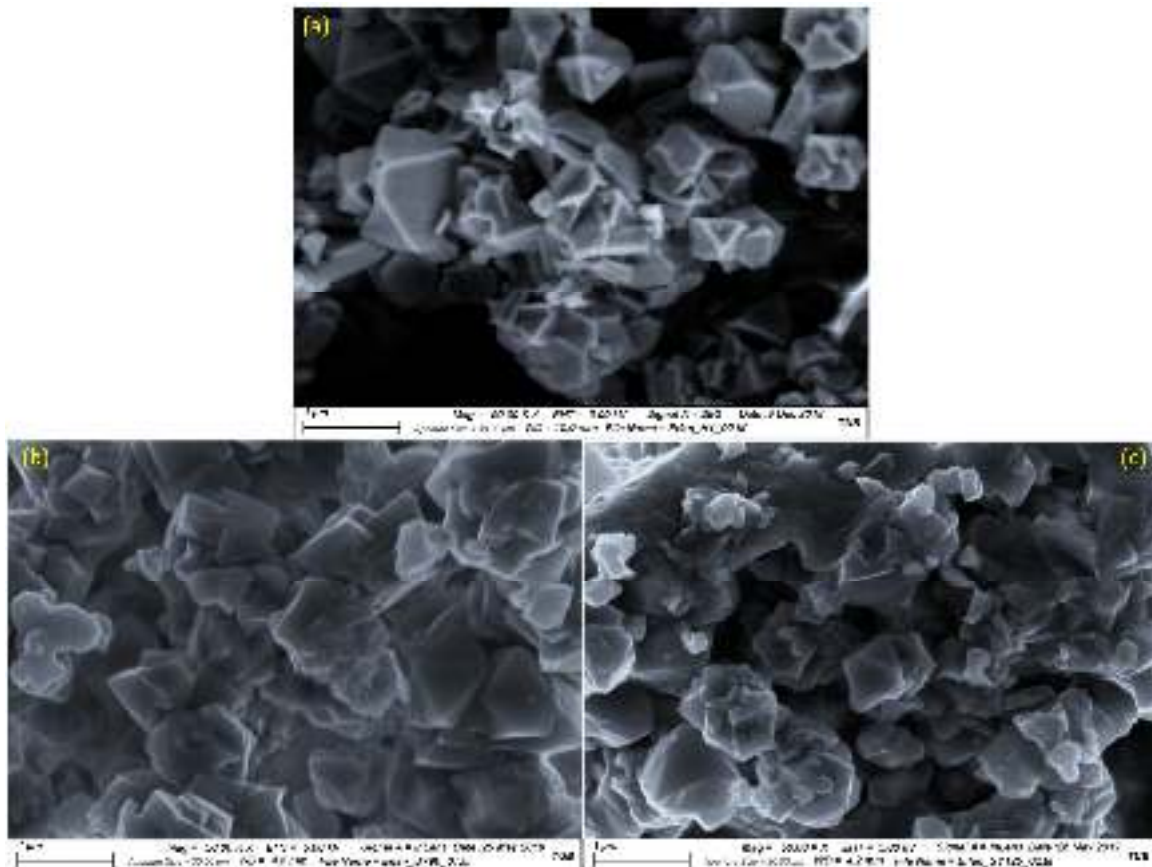


Figure 3- FESEM images of the prepared samples: (a) PY, (b) PyY and (c) CPyY

شکل ۳- تحلیل FESEM نمونه‌های تهیه شده: (a) PY، (b) PyY، (c) CPyY

تحلیل BET

هم‌دماهای جذب و دفع نیتروژن برای نمونه‌های تهیه شده در شکل ۴ نشان داده شده است. تمامی نمونه‌ها افزایش شدیدی در میزان جذب در فشارهای نسبی پایین نشان دادند که می‌تواند مربوط به جذب نیتروژن در حفرات میکرو و نشان‌دهنده میکرو حفره بودن نمونه‌ها باشد. همچنین، یک هیسترسیز^۱ در محدوده فشار نسبی بالاتر از ۰/۴ مشاهده شد که می‌تواند نشان‌دهنده وجود حفرات مزو در نمونه‌ها باشد. میزان این هیسترسیز برای نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت و به‌خصوص در حضور CTAB بیشتر است. همچنین، توزیع قطر حفرات درون این شکل نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، دو دسته حفره یکی در محدوده ۲ تا ۳ نانومتر و دسته دیگر در محدوده بزرگ‌تر از ۲۰ نانومتر در زئولیت‌های تهیه شده وجود دارد. سنتز زئولیت Y با استفاده از پیروفیلیت منجر به افزایش میزان حفرات مزو در هر دو محدوده شد. نکته قابل توجه این است که با استفاده از CTAB در مرحله سنتز زئولیت، میزان حفرات مزو به‌صورت چشم‌گیری افزایش یافت و نیز قطر حفرات مزو تشکیل شده افزایش یافت.

¹Hysteresis

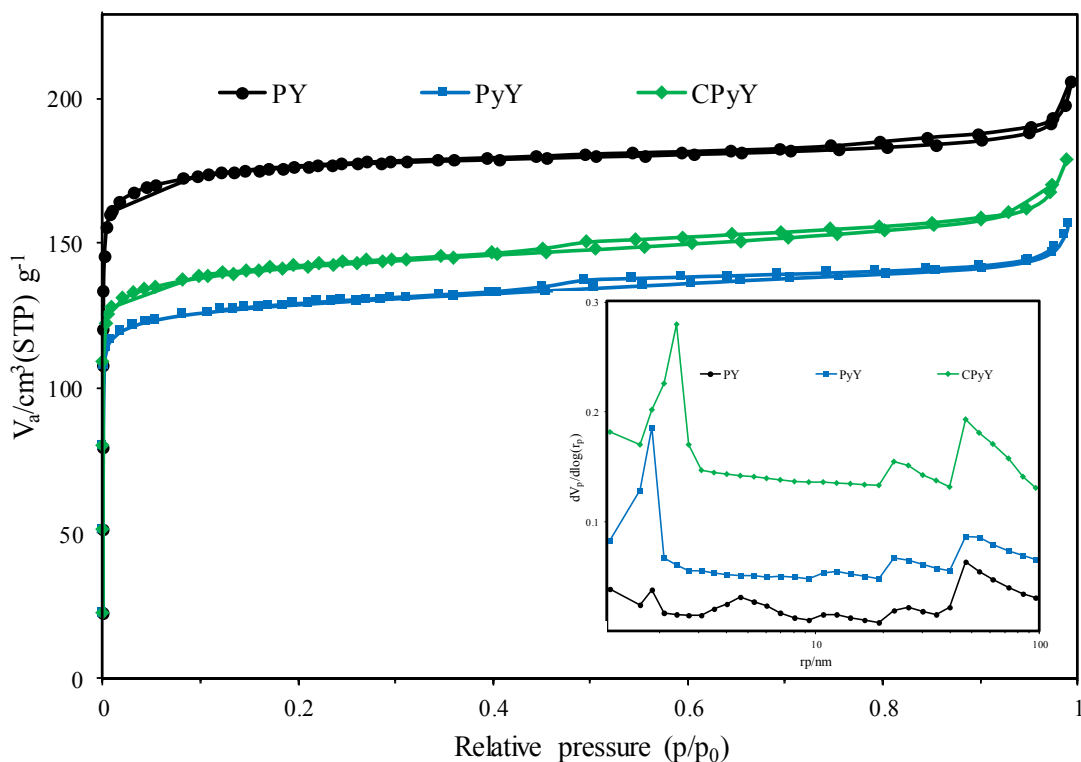


Figure 4- Nitrogen adsorption-desorption isotherm of the prepared samples and pore size distribution of the samples (insert in the figure)

شکل ۴- ایزوترم جذب و دفع نیتروژن نمونه‌های سنتز شده و توزیع قطر حفرات آن‌ها (شکل درونی)

مساحت سطح ویژه، سطح و حجم حفرات مزو و میکرو در جدول ۳ آورده شده است. مشاهده می‌شود که سطح ویژه زئولیت NaY سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت کمتر از نمونه تجاری است که به علت استفاده از مواد معدنی به عنوان ماده اولیه با خلوص پایین برای سنتز است. استفاده از CTAB منجر به افزایش نسبی سطح ویژه از ۵۱۰/۷ به ۵۷۳/۷ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ شد. همچنین، استفاده از سورفکتانت منجر به افزایش سطح و حجم حفرات مزو نسبت به نمونه سنتز شده بدون استفاده از CTAB شد. این امر نشان‌دهنده ایجاد حفرات مزو در زئولیت Y با استفاده از CTAB است که می‌تواند تأثیر مثبتی در فرایند شکست روغن سنگین داشته باشد.

جدول ۳- خواص بافتی زئولیت Y تجاری و نمونه‌های زئولیت Y سنتز شده

Table 3- Textural properties of the parent Y and the synthesized NaY samples

Sample	Characteristic						
	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	S_{Micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^b	S_{Meso} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^c	V_{Total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^d	V_{Micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^e	V_{Meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^f	Acidity (mmol/g)
PY	704.5	643.1	61.4	0.3115	0.2449	0.0666	2.54
PyY	510.7	446.0	64.7	0.2407	0.1707	0.07	1.51
CPyY	573.7	493.5	80.2	0.2550	0.1793	0.0757	1.75

^a The BET method using adsorption data were applied for determination of total surface areas in P/P_0 ranging from 0.005 to 0.1.

^b Micropore surface area evaluated by t-plot method.

^c Mesopore surface area calculated using $S_{\text{BET}} - S_{\text{Micro}}$.

^d Total pore volumes were estimated from the adsorbed amount at $P/P_0 = 0.99$.

^e Micropore volume calculated by t-plot method.

^f Mesopore volume calculated using $V_{\text{Total}} - V_{\text{Micro}}$.

این نتایج با گزارش‌های قبلی تطابق خوبی دارد. لیو و همکارانش، به‌منظور ایجاد ساختار سلسله مراتبی در زئولیت Y، از $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}]\text{Cl}$ استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند در صورتی که از این ترکیب استفاده شود، میزان مساحت سطح مزوحفرات موجود در ساختار زئولیت تقریباً سه برابر شده است و مساحت سطح میکروحفرات تغییر محسوسی نداشته است. این در حالی است که نتایج به دست آمده در جدول ۳ نشان می‌دهد که در این تحقیق، نه تنها میزان مساحت سطح مزوحفرات افزایش یافته است، بلکه میزان مساحت سطح میکروحفرات نیز روند افزایشی داشته است [۱۳].

تحلیل FTIR

تحلیل FTIR زئولیت‌های تهیه‌شده در شکل ۵ نشان داده شده است. باند گسترده موجود در محدوده 3550 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH ساختاری در زئولیت است. باند موجود در 1640 cm^{-1} مربوط به جذب فیزیکی آب است. باند موجود در 1110 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن باند T-O-T (T=Si, Al) است. باند موجود در 980 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن Si-O-Al است. باندهای موجود در 760 cm^{-1} و 680 cm^{-1} به ترتیب مربوط به کشش نامتقارن خارجی و کشش متقارن چهاروجهی درونی‌اند. باند موجود در 565 cm^{-1} به علت حلقه‌های شش‌وجهی دوتایی مربوط به میکروحفرات زئولیت Y است. حضور این باند در نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پیروفلیت نشان‌دهنده تشکیل زئولیت Y و تأییدی بر نتایج تحلیل XRD است. باند موجود در 460 cm^{-1} مربوط به خمش داخلی SiO_4 و AlO_4 است.

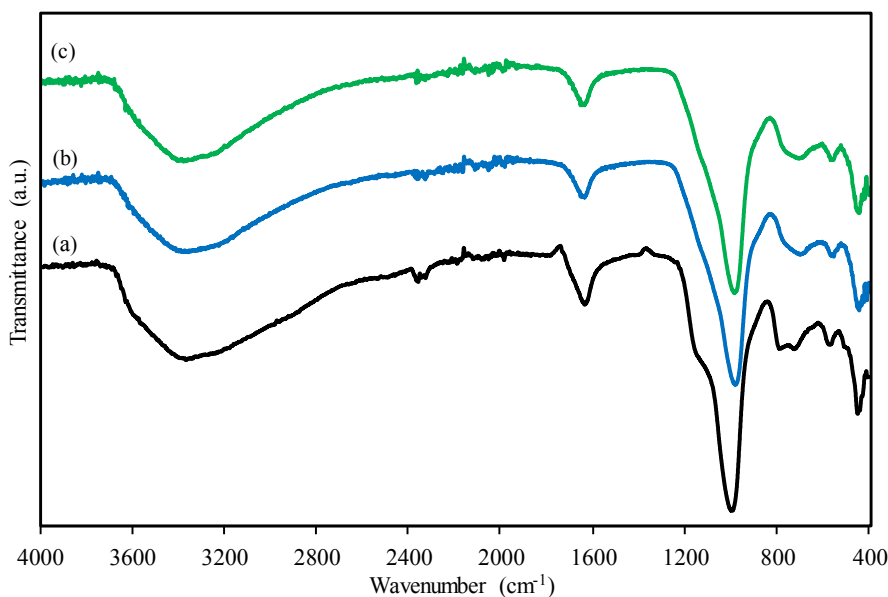


Figure 5- FTIR spectra of the prepared samples: (a) PY, (b) PyY and (c) CPyY
 شکل ۵- طیف FTIR نمونه‌های تهیه‌شده: (a) PY، (b) PyY و (c) CPyY

تحلیل NH_3 -TPD

نتایج تحلیل دفع برنامه‌ریزی شده دمایی آمونیاک برای نمونه‌های سنتز شده و نمونه تجاری در شکل ۶ نشان داده شده است. سایت‌های اسیدی در محدوده $100\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ و $250\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ به ترتیب مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف و متوسط است. همچنین، پیک ظاهر شده در دماهای بالاتر از $600\text{ }^\circ\text{C}$ مربوط به سایت‌های اسیدی برونشده قوی است. نمونه تجاری، به علت بلورینگی و سطح ویژه بالاتر، غلظت بیشتری از سایت‌های اسیدی را نشان داد. میزان غلظت سایت اسیدی نمونه‌های مختلف در جدول ۳ نشان داده شده است. غلظت سایت‌های اسیدی نمونه‌های CPyY و PyY در رتبه‌های بعدی است. همچنین، قدرت

سایت‌های اسیدی قوی، متوسط و ضعیف نمونه‌های سنتز شده با پیروفیلیت کمتر از نمونه تجاری بود که پایین تر بودن قدرت سایت‌های اسیدی می‌تواند تأثیر مثبتی در روند غیرفعال شدن کاتالیست داشته باشد. نتایج تحلیل NH_3 -TPD نشان داد که قدرت و غلظت سایت‌های اسیدی در ارتباط مستقیمی با بلورینگی و سطح ویژه نمونه‌ها در تحلیل XRD و BET است و با افزایش بلورینگی و سطح ویژه، قدرت و غلظت سایت‌های اسیدی افزایش می‌یابد.

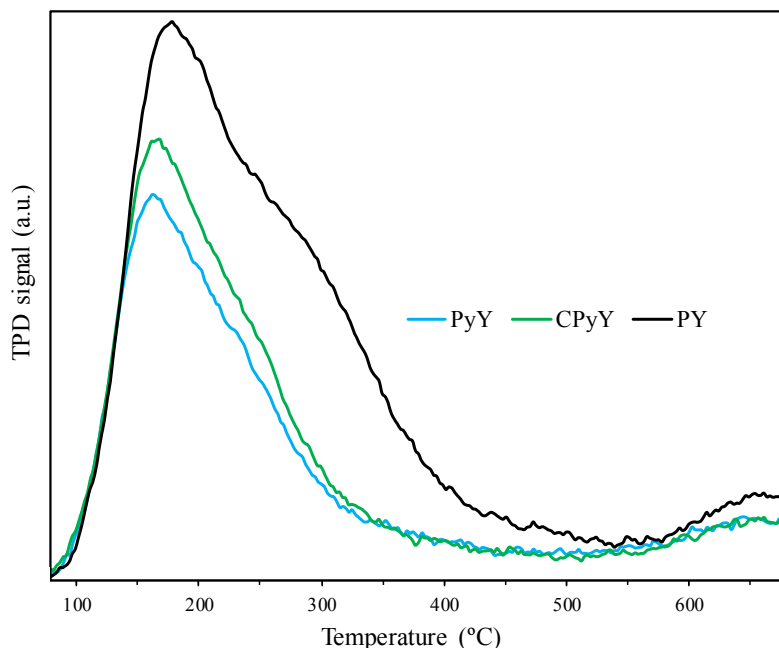


Figure 6- NH_3 -TPD analysis of the synthesized and parent sample

شکل ۶- نتایج تحلیل NH_3 -TPD برای نمونه‌های سنتز شده و نمونه تجاری

ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها در فرایند تبدیل روغن سنگین

نمودار بازده محصول مایع با زمان

نمودار بازده مایع تولیدی از واکنش برحسب زمان عبور جریان در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش زمان واکنش، میزان مایع تولیدی بر روی همه کاتالیست‌ها افزایش یافت. این امر به علت غیرفعال شدن تدریجی کاتالیست‌ها با افزایش زمان عبور جریان و کاهش میزان شکست و تولید محصولات گازی است. عملکرد کاتالیستی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت از نظر بازده مایع، که معرف فعالیت شکست کاتالیستی است، بهتر از نمونه تجاری با سطح ویژه بالاتر است. بازده پایین مایع برای نمونه CPyY می‌تواند نشان‌دهنده تولید میزان بالای محصول گازی برای این نمونه باشد که این امر بیانگر فعالیت بالای این کاتالیست و تولید محصولات سبک است. بالابودن فعالیت این کاتالیست می‌تواند به علت وجود حفرات مزو و سطح خارجی بالاتر آن باشد که با استفاده از CTAB ایجاد شده است. نتایج تحلیل BET این امر را تأیید می‌کند. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که نقش سطح خارجی و حفرات مزو در فرایند شکست روغن سنگین بسیار حائز اهمیت است. زیرا، نمونه تجاری با سطح ویژه، بلورینگی و اسیدیته بالاتر عملکرد ضعیف‌تری نسبت به نمونه CPyY نشان داد. هدف اصلی از فرایند شکست روغن سنگین تولید سوخت‌های سبک است، اما محصولات گازی تولید شده، که عمدتاً شامل محصولاتی مانند الفین‌ها، اندن، از نظر اقتصادی حائز اهمیت است.

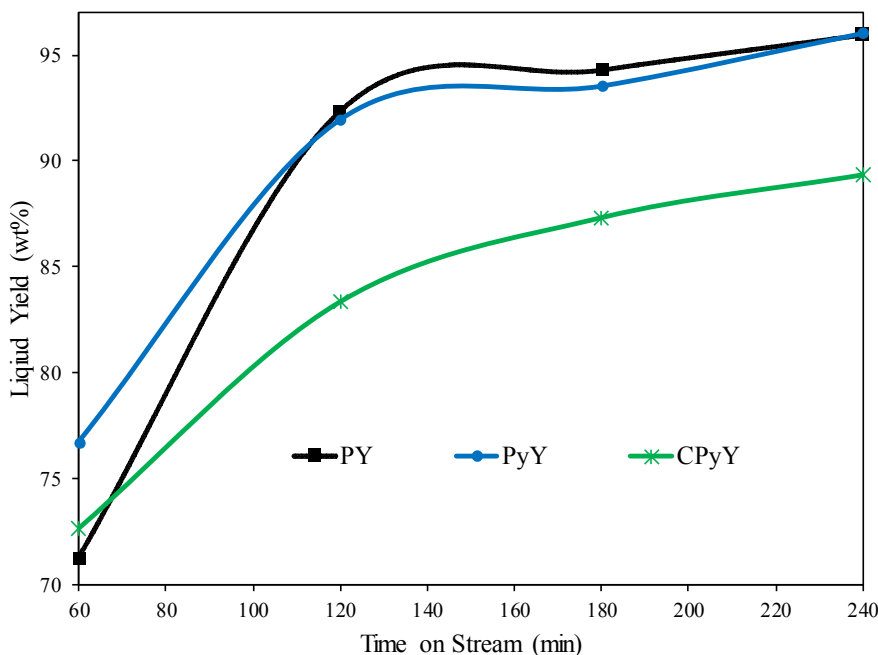


Figure 7- Obtained liquid yield with time on stream for the prepared catalysts
 شکل ۷- بازده محصول مایع با زمان عبور جریان بر روی کاتالیست‌های تهیه‌شده

بازده محصولات مختلف به‌دست‌آمده از شکست روغن سنگین در جدول ۴ آورده شده است. میزان بازده کک بر روی کاتالیست‌های سنتز شده با پیروفیلیت به‌صورت قابل توجهی کمتر از کاتالیست تجاری است. این امر نشان‌دهنده مقاومت بالای این کاتالیست‌ها در مقابل رسوب کک است که به‌علت قدرت پایین‌تر سایت‌های اسیدی نمونه‌های سنتز شده با پیروفیلیت است که در تحلیل $\text{NH}_3\text{-TPD}$ به آن اشاره شد. به‌علت فعالیت بالاتر کاتالیست‌های سنتزی با استفاده از پیروفیلیت، میزان بازده گاز آن‌ها بیشتر از کاتالیست تجاری و نیز میزان مایع تولیدی بر روی آن‌ها کمتر بود. گرانبوی، چگالی و جرم مولکولی کاتالیست سنتز شده با CTAB (CPyY) به‌صورت قابل توجهی کمتر از نمونه PyY و به‌ویژه نمونه تجاری بود که نشان‌دهنده تأثیر مثبت حفرات مزو بر روی عملکرد کاتالیست و تولید محصول مایع سبک‌تر است.

جدول ۴- بازده محصولات و خواص محصول مایع به‌دست‌آمده بر روی کاتالیست‌های مختلف

Table 4- Products yields and properties of the obtained liquid product for the different catalysts

Sample		PY	PyY	CPyY
Product Yield, wt%				
Coke		0.2462	0.1164	0.1538
Liquid		92.3633	91.9663	83.3135
Gas		7.3905	7.9172	16.5327
Total		100	100	100
Liquid Properties				
Refractive Index		1.461	1.459	1.458
Density (g.cm-3)	2 h	0.8234	0.8249	0.8139
	4 h	0.8303	0.8267	0.8206
Viscosity (cSt)	2 h	2.7	2.75	2.04
	4 h	3.6	3.16	2.23
Molecular weight (g.gmol)	2 h	190.1	191.6	167.4
	4 h	212.5	202.5	174.6

میزان تبدیل روغن سنگین و برش‌های مختلف هیدروکربنی محصول مایع تولیدی بر روی کاتالیست‌های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. به علت فعالیت بالاتر کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت و به ویژه کاتالیست سنتز شده با استفاده از CTAB، میزان تبدیل آن‌ها بیشتر از نمونه تجاری بود. انتخاب پذیری برش بنزین برای نمونه CPyY به صورت قابل توجهی بیشتر از نمونه‌های دیگر بود که نشان‌دهنده تاثیر مثبت وجود حفرات مزو با قطر مناسب و در دسترس بودن سایت‌های اسیدی برای شکست و تولید محصولات سبک است. به طور کلی، می‌توان نتیجه گرفت که انتخاب پذیری محصولات سبک بر روی کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از ماده معدنی پیروفیلیت به مراتب بهتر از نمونه تجاری است. این امر از دیدگاه اقتصادی و کاربردی با استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت برای سنتز ژئولیت بسیار حائز اهمیت است.

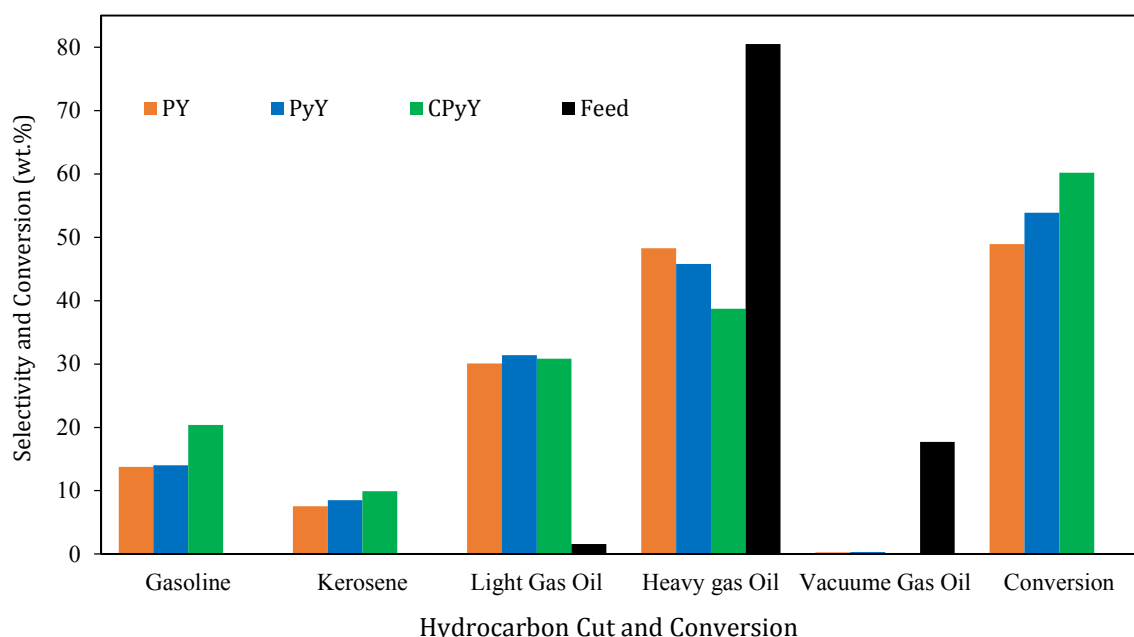


Figure 8- Hydrocarbon cut and heavy oil conversion over the prepared catalysts
 شکل ۸- برش هیدروکربنی و میزان تبدیل روغن سنگین بر روی کاتالیست‌های تهیه شده

تحلیل محصولات گازی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی انجام شد و نتایج آن برای کاتالیست‌های مختلف در شکل ۹ آورده شده است. مشاهده می‌شود که برای کاتالیست تجاری پروپیلن محصول اصلی است و پس از آن محصولات C_4^+ دارای بیشترین انتخاب پذیری اند. این روند برای کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت معکوس است و بیشترین انتخاب پذیری محصولات گازی مربوط به C_4^+ است. همچنین، انتخاب پذیری پروپیلن بر روی کاتالیست PY به سرعت کاهش یافت که نشان‌دهنده غیرفعال شدن سریع این کاتالیست با افزایش زمان عبور جریان است.

تعیین مشخصات کاتالیست‌های مستعمل

از تحلیل TGA برای شناسایی نوع کک و میزان کک تشکیل شده بر روی کاتالیست‌های استفاده شده در فرایند شکست به مدت چهار ساعت استفاده شد. نتایج این تحلیل در شکل ۱۰ نشان داده شده است. یک کاهش وزن در دمای بالاتر از $100^\circ C$ وجود دارد که مربوط به دفع رطوبت جذب شده بر روی کاتالیست است. کاهش وزن بعدی در دمای بالاتر از $400^\circ C$ است که به علت سوختن کک تشکیل شده بر روی کاتالیست‌هاست. نتایج تحلیل TGA نشان می‌دهد که میزان کک تشکیل شده بر روی کاتالیست تجاری بسیار بیشتر از کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت است.

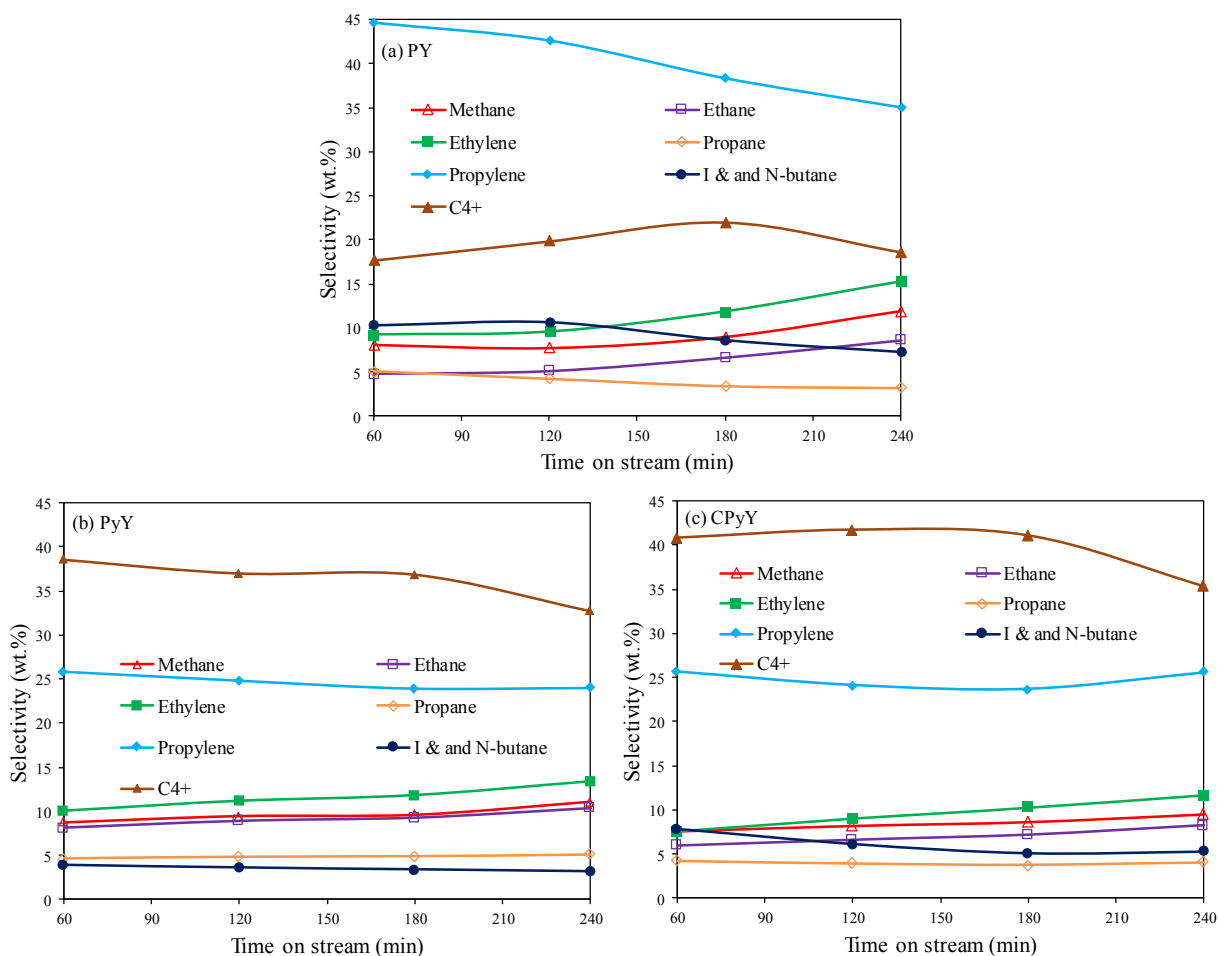


Figure 9- GC analysis of the gaseous products of the heavy oil conversion with time on stream

شکل ۹- تحلیل GC محصولات گازی واکنش شکست روغن سنگین با زمان عبور جریان

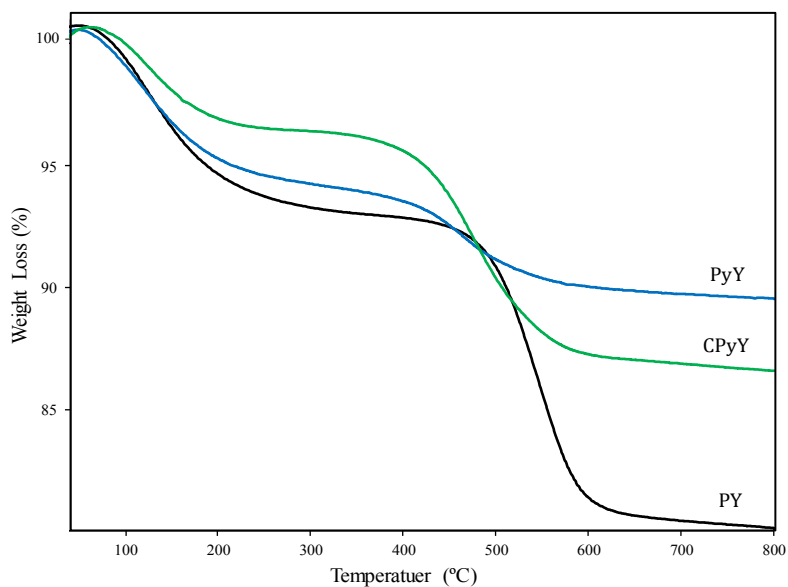


Figure 10- TGA analysis of the spent catalysts after 4 h of time on stream

شکل ۱۰- تحلیل TGA کاتالیست‌های مستعمل پس از ۴ ساعت از زمان واکنش

همچنین، برای کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت و به‌ویژه کاتالیست بهبود داده شده با CTAB، کک در دمای پایین‌تری حذف شده است. این امر نشان‌دهنده تشکیل کک نرم^۱ بر روی این کاتالیست‌هاست. برای کاتالیست CPyY، به‌علت وجود حفرات مزو و بالاتر بودن سایت‌های فعال در دسترس، میزان کک بیشتری نسبت به کاتالیست PyY تشکیل شد. همچنین، برای کاتالیست PY، به‌علت قدرت بالای سایت‌های اسیدی که در تحلیل NH₃-TPD نشان داده شد، سرعت واکنش‌های ثانویه و هیدروژن‌گیری بالاست که منجر به افزایش تشکیل کک بر روی این کاتالیست شده است.

طیف FTIR کاتالیست‌های مستعمل استفاده شده در فرایند شکست روغن سنگین در شکل ۱۱ نشان داده شده است. باند موجود در ۱۵۸۰ cm⁻¹ مربوط به کشش خمشی پیوند C=C در اجزای پلی سیکلیک آروماتیک‌های رسوب کرده بر روی کاتالیست‌ها به‌عنوان کک است. شدت این پیک برای کاتالیست مستعمل تجاری بیشتر است که نشان‌دهنده تشکیل میزان بالاتری کک بر روی این کاتالیست است. تشکیل باند در محدوده ۳۰۰۰-۳۴۰۰ cm⁻¹ به‌علت باند C-H در حلقه‌های آروماتیکی است. عدم حضور این باند در الگوی FTIR کاتالیست‌های مستعمل می‌تواند نشان‌دهنده این موضوع باشد که آروماتیک‌های غیراشباع به‌عنوان کک تشکیل شده‌اند. همچنین، می‌توان نتیجه گرفت که کک تشکیل شده بر روی کاتالیست‌ها کک سخت است. شدت پیک گروه‌های OH در ناحیه ۳۲۰۰-۳۶۰۰ cm⁻¹ کاهش یافت که می‌تواند به دلیل چگالش گروه‌های OH در حین واکنش باشد. نتایج این تحلیل با نتایج تحلیل TGA در تطابق کامل است.

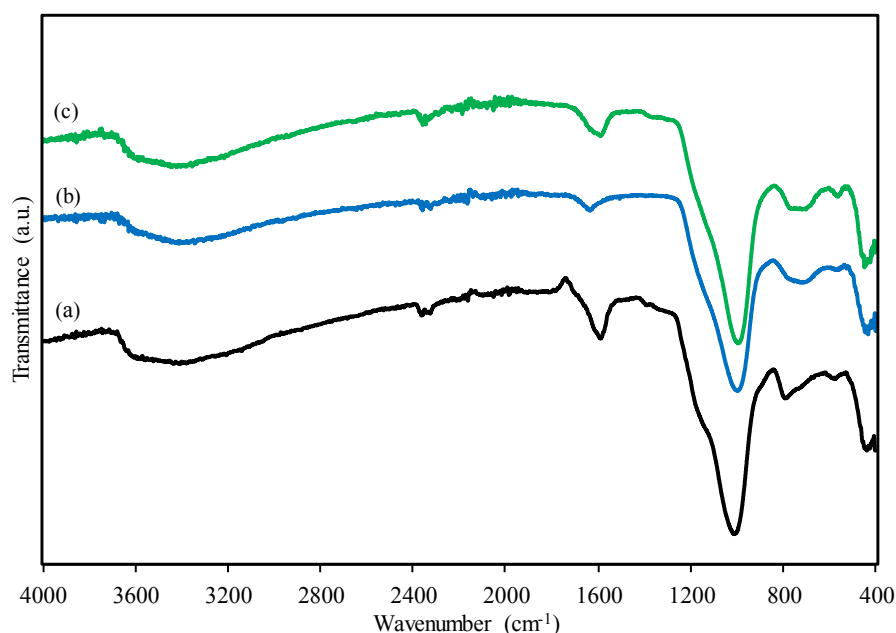


Figure 11- FTIR spectra of the spent catalysts: (a) PY, (b) PyY and (c) CPyY
 شکل ۱۱- طیف FTIR کاتالیست‌های مستعمل: (a) PY، (b) PyY و (c) CPyY

نتیجه‌گیری

زئولیت Y با استفاده از ماده معدنی پیروفیلیت و به‌کاربردن روش هیدروترمال در فشار اتمسفری با موفقیت سنتز شد. همچنین، با استفاده از سورفکتانت CTAB در سنتز زئولیت Y، حفرات مزو در آن ایجاد شد که منجر به افزایش سطح و حجم حفرات مزو در کاتالیست Y سنتزی شد. به‌علت استفاده از ماده معدنی به‌عنوان منبع Si و Al، بلورینگی نمونه‌های سنتز شده پایین‌تر از نمونه تجاری بود، اما زئولیت Y با خلوص بالا و سطح ویژه مناسب سنتز شد. قدرت سایت‌های اسیدی تولید شده بر

روی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پیروفیلیت کمتر از قدرت سایت‌های اسیدی نمونه تجاری بود که منجر به پایداری بیشتر و تشکیل کک کمتر بر روی نمونه‌های سنتزی شد. با وجود سطح ویژه و قدرت اسیدی بالاتر نمونه تجاری، بازده محصولات هیدروکربنی سبک و میزان تبدیل بر روی نمونه‌های CPyY و PyY بالاتر بود که به علت وجود حفرات مزو و سطح خارجی بالاتر و نیز اسیدیته متعادل‌تر نمونه‌های سنتزی با استفاده از پیروفیلیت است. کک تشکیل شده بر روی نمونه‌های سنتز شده نسبت به نمونه‌های تجاری در دمای پایین‌تری دفع شد که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل کک نرم به علت اسیدیته متعادل این نمونه‌ها باشد. کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از ماده معدنی ارزان‌قیمت پیروفیلیت در حضور CTAB با میزان تبدیل و انتخاب‌پذیری بالاتر برای سوخت‌های سبک و نیز پایداری بیشتر، کاتالیست مناسبی برای استفاده در فرایند شکست روغن‌های سنگین در مقیاس صنعتی است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه تربیت مدرس و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌کنند. همچنین، نویسندگان از حمایت تکمیلی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری برای اجرای این تحقیق تشکر و قدردانی می‌کنند.

منابع

1. P. H. Zeng, B. J. Shen, S. F. Ji, Y. Liang and X. H. Meng, "Preparation of Y Zeolite-Based Catalysts and Their Catalytic Cracking Performances of Venezuelan Heavy Oil," *Advanced Materials Research*, 608-609-1412, 2013.
2. H. Liu, J. Ma and X. Gao, "Synthesis, characterization and evaluation of a novel resid FCC catalyst based on in situ synthesis on kaolin microspheres," *Catalysis Letters*, 110, 2006, pp. 229-234.
3. S. Abbaszadeh and R. Karimzadeh, "Influence of various aluminum distributions on modification of ZSM-5-zeolite framework with cobalt ions in alkane catalytic cracking," *Research on Chemical Intermediates*, 45, 2019, pp. 955-972.
4. S. Oruji, R. Khoshbin and R. Karimzadeh, "Preparation of hierarchical structure of Y zeolite with ultrasonic-assisted alkaline treatment method used in catalytic cracking of middle distillate cut: The effect of irradiation time," *Fuel Processing Technology*, 176, 2018, pp. 283-295.
5. C. Manrique, A. Guzmán, J. Pérez-Pariente, C. Márquez-Álvarez and A. Echavarría, "Vacuum gas-oil hydrocracking performance of Beta zeolite obtained by hydrothermal synthesis using carbon nanotubes as mesoporous template," *Fuel*, 182, 2016, pp. 236-247.
6. Y. Ghrib, N. Frini-Srasra and E. Srasra, "Synthesis of NaX and NaY Zeolites from Tunisian Kaolinite as Base Catalysts: An Investigation of Knoevenagel Condensation," *Journal of the Chinese Chemical Society*, 63, 2016, pp. 601-610.
7. E. I. Basaldella, R. Bonetto and J. C. Tara, "Synthesis of NaY zeolite on preformed kaolinite spheres. Evolution of zeolite content and textural properties with the reaction time," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 1993, pp. 751-752.
8. G. Garcia, E. Cardenas, S. Cabrera, J. Hedlund and J. Mouzon, "Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source," *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 2016, pp. 29-37.
9. W. Wang, S. Kong, X. Zhou, D. Yuan, H. Li, S. Ren and B. Shen, "Perlite templated Y zeolite assembly and its potential as an efficient catalytic cracking catalyst," *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 2017, pp. 130-134.
10. P. Wang, B. Shen, D. Shen, T. Peng and J. Gao, "Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite/kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization," *Catalysis Communications*, 8, 2007, pp. 1452-1456.
11. O. A. Ajayi, S. S. Adefila and M. T. Ityokumbul, "Monitoring zeolite NaY formation from potassium-rich Nigerian kaolinite clay," *Ain Shams Engineering Journal*, 9, 2017, pp. 1653-1661.
12. M. Qamar, I. Baig, A. M. Azad, M. I. Ahmed and M. Qamaruddin, "Synthesis of mesoporous zeolite Y nanocrystals in octahedral motifs mediated by amphiphilic organosilane surfactant," *Chemical Engineering Journal*, 290, 2016, pp. 282-289.
13. B. Liu, F. Chen, L. Zheng, J. Ge, H. Xi and Y. Qian, "Synthesis and structural properties of hierarchically structured aluminosilicates with zeolite Y (FAU) frameworks," *RSC Advances*, 3, 2013, pp. 15075-15084.
14. F. N. Gu, F. Wei, J. Y. Yang, N. Lin, W. G. Lin, Y. Wang and J. H. Zhu, "New Strategy to Synthesis of Hierarchical Mesoporous Zeolites," *Chemistry of Materials*, 22, 2010, pp. 2442-2450.
15. J. Jin, C. Peng, J. Wang, H. Liu, X. Gao, H. Liu and C. Xu, "Facile Synthesis of Mesoporous Zeolite Y with Improved Catalytic Performance for Heavy Oil Fluid Catalytic Cracking," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 2014, pp. 3406-3411.

English Abstract

Synthesis of mesoporous Y zeolite from pyrophyllite as Si and Al source used in gasoline and gasoil production from heavy oil

Erfan Aghaei¹, Mitra Ebrahiminejad², Reza Khoshbin³, Ramin Karimzadeh^{4*}, Samira Moridi⁵,
Hamid Reza Godini⁶ and Oliver Gorke⁷

1- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, e.ghaei@modares.ac.ir

2- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, m_ebrahimi_n@yahoo.com

3- Department of Chemical and Materials Engineering, Buein Zahra Technical University, Qazvin, Iran, R.khoshbin@bzte.ac.ir

4- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, ramin@modares.ac.ir

5- Young Researchers and Elite Club, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran, s.moridi311@yahoo.com

6- Inorganic Membrane and Membrane Reactors, Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology (TU/e), Den Dolech 2, 5612AD, Eindhoven, The Netherlands, hgodini@gmail.com

7- Department of Ceramic Materials, Institute for Material Science and Technologies, Technische Universität Berlin, Hardenbergstrasse 40, D-10623 Berlin, Germany, Oliver.Goerke@ceramics.tu-berlin.de

*Corresponding author

(Received: 2019.06.28, Received in revised form: 2020.02.05, Accepted: 2020.03.02)

Zeolite Y was successfully synthesized using alkali-fused pyrophyllite as the source of Si and Al without using template. Surfactant (CTAB) was used in order to create the mesopores in the synthesized Y zeolite. Physicochemical properties of the synthesized samples were investigated using XRD, FESEM, BET, FTIR, NH₃-TPD, EDX, and TGA characterizations. The properties and catalytic performance of the synthesized zeolites using pyrophyllite were compared with commercial Y zeolite. The results of XRD analysis showed that a pure Y zeolite has been synthesized using alkali-fused pyrophyllite in the presence of CTAB. Furthermore, the use of CTAB resulted in improving the textural and acidity properties of the synthesized sample. Moreover, the catalytic activity of the synthesized zeolites was tested in a fixed bed reactor. The synthesized sample with CTAB, for the case of heavy oil conversion to light fuels showed a conversion of up to ca. 60%. It was observed that the light fuels selectivity such as gasoline and gasoil as well as gaseous production over modified zeolite with CTAB was higher than the other samples. Due to the presence of mesopores and better accessibility of the feed molecules to the catalytic active sites, the CTAB-synthesized sample showed higher catalytic activity as well as gaseous products formation.

Keywords: Y zeolite, pyrophyllite, CTAB, heavy oil cracking