

تأثیر کبالت در کاهش فعالیت آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم در شبکه زئولیت HZSM-5 و نقش آن در افزایش تولید اولفین‌های سبک در شکست کاتالیستی سوخت LPG

سعید عباسی‌زاده^۱ و رامین کریم‌زاده^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، s.abbasizadeh87@gmail.com

۲- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ramini@modares.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۱۴، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۶/۶/۲۸، پذیرش: ۹۶/۶/۳۱)

چکیده: در این تحقیق، زئولیت HZSM-5 به روش هیدروترمال سنتز شد و با استفاده از کبالت اصلاح شد. زئولیت‌های HZSM-5 و Co/HZSM-5 به منظور بررسی توزیع محصولات در واکنش شکست کاتالیستی سوخت LPG استفاده شده‌اند. کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از روش‌های تحلیل XRD، SEM، BET، XRF و NH₃-TPD مشخصه‌یابی شدند. نتایج روش تحلیل NH₃-TPD نشان داد که اسیدیته کاتالیست اصلاح شده Co/HZSM-5 نسبت به HZSM-5 کم‌تر است. توزیع آلومینیوم شبکه زئولیت HZSM-5 با استفاده از روش تحلیل شیمیایی XRF و طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی بازتابی تعیین شد. نتایج نشان داد که سهم آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم و آلومینیوم‌های منفرد در شبکه زئولیت به ترتیب ۲۸/۶ و ۷۱/۴ درصد بوده است. بازده اولفین‌های سبک در شکست کاتالیستی سوخت LPG توسط زئولیت اصلاح شده با کبالت (۴۸/۱ درصد) نسبت به زئولیت HZSM-5 (۴۵/۴ درصد) بالاتر بوده است. همچنین، بازده محصولات سنگین C₅⁺، میزان کک تشکیل شده و نرخ غیرفعال شدن برای کاتالیست Co-HZSM-5 نسبت به زئولیت اصلاح نشده پایین‌تر است.

کلیدواژگان: سوخت LPG، HZSM-5، آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم، کبالت، اولفین سبک

مقدمه

آلومینیوم‌های شبکه زئولیت‌ها دارای یک بار منفی AIO₄⁻ هستند که این بار منفی توسط یک پروتون جبران می‌شود که نشان‌دهنده سایت اسیدی برونشده است [۱]. بنابراین، توزیع آلومینیوم در شبکه زئولیت خواص کاتالیستی که به اسیدیته پروتون مربوط می‌شود را کنترل می‌کند [۲، ۱]. لذا، روی ساختار و مراکز فعال کاتالیستی اثر می‌گذارد [۲، ۱]. توزیع آلومینیوم شبکه زئولیت روی تعداد، قدرت و فعالیت سایت‌های اسیدی در واکنش‌های شکست، هیدروژن‌زدایی، ایزومریزاسیون و تشکیل کک تأثیرگذار است [۳]. برای مثال، ایزومریزاسیون نرمال بوتن به ایزوبوتن توسط کاتالیست‌های زئولیتی فریریت^۱ سنتز شده با قالب‌های مختلف، در یک راکتور بستر ثابت و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفری انجام شد. نتایج نشان داد که زئولیت سنتز شده بدون عامل هدایت، دارای ۵۲ درصد سایت اسیدی برونشده نزدیک‌به‌هم است که بعد از ۷۲۰ دقیقه میزان تبدیل نرمال بوتن به ایزوبوتن ۱۲/۵۴ درصد و میزان انتخاب‌پذیری ۳۸/۱۶ است و زئولیت سنتز شده به همراه عامل هدایت ۱-بنزیل، ۱-متیل، پیرولیدیوم^۲ و قالب تترا متیل آمونیوم^۳ بعد از ۲۰ روز کریستالیزاسیون، دارای ۳۶ درصد سایت اسیدی برونشده با فاصله بیشتری نسبت به هم است که بعد از ۷۲۰ دقیقه میزان تبدیل نرمال بوتن به ایزوبوتن، ۹/۶۶ درصد و میزان

1. Ferrierite
2. Benzyl 1-methylpyridinium
3. Tetra methyl ammonium

انتخاب‌پذیری ۸۸/۸۸ درصد بوده است [۴]. ژائو و همکاران نشان دادند که نسبت پروپیلن به اتیلن در واکنش شکست کاتالیستی ۱-بوتن توسط زئولیت ZSM-5 با تنظیم سایت‌های اسیدی کاتالیست، بدون اینکه کاتالیست دچار نقص شبکه شود، افزایش یافته است [۵]. در شبکه زئولیت سه نوع پیوند بین آلومینیوم و سیلیکای شبکه وجود دارد: الف) اتم‌های آلومینیوم نزدیک‌به‌هم^۱ که به صورت Al-O-Si-O-Al هستند، ب) اتم‌های آلومینیوم نزدیک‌به‌هم که به صورت Al-O-(Si-O)₂-Al هستند، و ج) اتم‌های آلومینیوم منفرد^۲ که وضعیت قرارگیری آنها به صورت Al-O-(Si-O)_{n>2}-Al است. اتم‌های آلومینیوم نزدیک‌به‌هم دو نوع وضعیت قرارگیری در شبکه زئولیت ZSM5 دارد: (۱) اتم‌های آلومینیوم موجود در وضعیت Al-O-(Si-O)₂-Al که در آن دو اتم آلومینیوم در حلقه‌های مختلف از شبکه زئولیت ZSM5 قرار دارد که به این حالت آلومینیوم جفت^۳ گویند؛ (۲) اتم‌های آلومینیوم موجود در وضعیت Al-O-(Si-O)₂-Al که در آن دو اتم آلومینیوم در حلقه‌های مختلف از شبکه زئولیت ZSM5 قرار دارد که به این حالت آلومینیوم جفت‌نشده^۴ گویند [۶، ۷]. برای تخمین تعداد سایت‌های آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم و منفرد در شبکه زئولیت ZSM-5، یک روش غیرمستقیم با استفاده از روش تحلیل شیمیایی و تجزیه پیک‌های طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتابی یون کبالت ارائه شده است [۶]. علاوه بر این، برای بهبود عملکرد کاتالیستی زئولیت HZSM-5 از اصلاح‌کننده‌هایی مانند لانتانوم، سریوم، نیکل، کبالت، روی و غیره جهت کنترل سایت‌های فعال، برای انتخاب‌پذیری بالاتر محصولات اصلی، استفاده شده است [۸، ۹]. تاکنون، اثر آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم شبکه زئولیت ZSM-5 روی سایت‌های فعال کاتالیست در واکنش شکست LPG^۵ جهت تولید اولفین‌های سبک بررسی نشده است.

در این تحقیق، ابتدا، زئولیت HZSM-5 با روش هیدروترمال سنتز شد و با استفاده از کبالت اصلاح شد. هدف اصلی تعیین اثر کبالت روی آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم شبکه نانوکریستال‌های زئولیت و در نتیجه تعیین نقش سایت‌های اسیدی ایجادشده در شبکه در واکنش تبدیل LPG به اولفین‌های سبک است. برای به‌دست آوردن وضعیت قرارگیری آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم و آلومینیوم‌های منفرد و همچنین آلومینیوم‌های جفت و غیرجفت از تحلیل شیمیایی XRF^۶ و تحلیل طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتابی حالت جامد استفاده شده است. همچنین، بازده اولفین‌های سبک، بازده محصولات سنگین C₅⁺، میزان کک و نرخ غیرفعال شدن کاتالیست‌های HZSM-5 و Co-HZSM-5 در واکنش شکست کاتالیستی سوخت LPG به اولفین‌های سبک بررسی شده است.

آزمایش و روش‌ها

مواد آزمایشگاهی

آلومینیوم کلرید شش‌آبه (AlCl₃.6H₂O) به‌عنوان منبع آلومینیوم جهت سنتز زئولیت، اتیلن دی‌آمین^۷ به‌عنوان قالب، آمونیوم نیترات برای H فرم‌کردن زئولیت و نیترات کبالت شش‌آبه (Co(NO₃)₂.6H₂O) برای تبادل یون پروتون‌ها با کاتیون کبالت از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند. کلوییدال سیلیکای ۳۰ درصد وزنی به‌عنوان منبع سیلیکا از شرکت آلدریج تهیه شده است. سوخت LPG که به‌عنوان خوراک واکنش شکست کاتالیستی استفاده شده است از شرکت بوتان گاز خریداری شده است که ترکیب خوراک این سوخت در جدول ۱ ارائه شده است. قابل ذکر است که در حین آزمایش‌ها از آب دیونیزه‌شده استفاده شده است.

1. Close Al atoms
2. Single Al atoms
3. Pair
4. Un-pair
5. Liquefied Petroleum Gas
6. X-Ray Fluorescence
7. Ethylene di amine

جدول ۱- ترکیب خوراک LPG (درصد وزنی)

Table 1- The feedstock composition of LPG (wt%)

LPG compositions (wt%)	Methane	Ethane	Propane	trans-2-butene	1-butene	iso-butylene	sis-2-butene	iso-Butane	n-Butane
	0.10	0.20	46.8	0.26	0.28	0.20	0.26	21.6	30.3

سنتز زئولیت HZSM-5 با روش هیدروترمال

برای سنتز زئولیت NaZSM5، ساختار مولکولی زئولیت به صورت $a\text{SiO}_2:b\text{Al}_2\text{O}_3:c\text{Na}_2\text{O}:d\text{H}_2\text{O}:e\text{EDA}$ است که مقادیر a, b, c, d و e به ترتیب ۶۰، ۱، ۷/۵، ۲۱۰۰ و ۱۲/۵ بوده است. ابتدا ۰/۶۴۳ گرم از آلومینیوم کلرید شش‌آبه و ۰/۷۹۹ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا آلومینیوم کلرید در آب حل شود (محلول A). در مرحله بعدی، ۱۶ گرم از کلوییدال سیلیکا در بشر ریخته شد. سپس ۱۴/۱۴ میلی‌لیتر آب دیونیزه به آن اضافه شد و محلول روی همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت در دمای محیط قرار داده شد (محلول B). محلول A قطره قطره به محلول B اضافه شد و سپس ۱/۱ میلی‌لیتر از محلول اتیلن دی آمین به محلول حاصل افزوده شد و ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا نطفه هسته اولیه زمان کافی برای تشکیل را داشته باشد. ذکر این نکته لازم است که نطفه هسته در ابتدا غیرفعال است که در مرحله حرارت‌دهی فعال می‌شود. پس از مرحله زمان‌دهی، ژل اولیه در اتوکلاو از جنس PTFE به مدت ۴۴ ساعت در دمای ۱۹۷ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس، اتوکلاو بیرون آورده شد و درون سطحی از آب خنک قرار گرفت. سپس زئولیت سنتز شده با آب دیونیزه فیلتر شد و به مدت یک شب در آن با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. بعد از خشک‌شدن زئولیت، برای اینکه اتیلن دی آمین از ساختار زئولیت خارج شود، نمونه در جریانی از هوا در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت در کوره قرار داده شد. زئولیت HZSM-5 از دوبار تبادل یون زئولیت NaZSM-5 با محلول یک مولار آمونیوم نیترات در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت تحت همزدن و به‌دنبال آن خشک‌کردن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در آن و حرارت‌دادن در کوره به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، تهیه شد.

اصلاح زئولیت سنتز شده HZSM-5 با کبالت

اصلاح زئولیت HZSM-5 با کبالت با روش تبادل یون انجام شد. ابتدا، یک گرم کاتالیست HZSM-5 به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵ مولار کبالت نیترات شش‌آبه اضافه شد و نمونه به مدت ۸ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت دور همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس، نمونه با استفاده از کاغذ صافی و پمپ خلأ از محلول جدا شد و بلافاصله نمونه با آب دیونیزه شسته شد و نمونه در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در آن خشک شد. این فرایند به مدت سه بار تکرار شد. در نهایت، زئولیت اصلاح شده به مدت ۴ ساعت، در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، در کوره حرارت داده شد.

مشخصه‌یابی کاتالیست‌های سنتز شده

بلورینگی زئولیت‌های سنتز شده با استفاده از روش تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) شرکت Philips PW 1730 با استفاده از تابش $\text{Cu-K}\alpha$ در محدوده ۲θ برابر ۵ تا ۵۰ درجه بررسی شده است. سطح زئولیت‌های سنتز شده توسط میکروسکپ الکترونی روبشی با انتشار میدانی الکترون (FE-SEM) شرکت TE-SCAN جمهوری چک بررسی شده است. مساحت سطح ویژه و ایزوترم جذب-دفع نیتروژن توسط روش تحلیل BET^۲ با دستگاه Autosorb-1MP از تجهیزات Qantachrome در دمای ۷۷

1. Field emission scanning electron microscopy
2. Brunauer, Emmett and Teller

درجه کلونین، تعیین شده است. روش تحلیل دفع برنامه‌ریزی شده دمایی آمونیاک ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) توسط دستگاه ژاپنی BELCAT، جهت تعیین اسیدیته کاتالیست‌های سنتز شده، انجام شده است. جهت تعیین آلومینیوم چهاروجهی شبکه از روش تحلیل فلورسانس پرتو ایکس (Philips PW 2404) استفاده شده است. برای تعیین اتم‌های آلومینیوم جفت در شبکه زئولیت سنتز شده، طیف یون کبالت توسط اسپکتروفوتومتر طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتابی (Schimadzu, Japan) ثبت شده است. شدت جذب طیف با استفاده از معادله (۱) تعیین شده است [۶]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (1)$$

که در آن R_{∞} بازتاب نفوذی از لایه نیمه‌متناهی را بیان می‌کند و $F(R_{\infty})$ متناسب با ثابت جذب است.

تعیین توزیع آلومینیوم در شبکه زئولیت HZSM-5 سنتز شده

هنگامی که اتم‌های آلومینیوم شبکه زئولیت به اندازه کافی به هم نزدیک باشند، یعنی ترتیب قرارگیری آلومینیوم‌های شبکه به صورت $\text{Al-O-(Si-O)}_{1,2}\text{-Al}$ باشد، با استفاده از کبالت (II) موازنه خواهند شد [۷]. غلظت آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم و آلومینیوم‌های منفرد به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۲) و (۳) تعیین شده است [۶]:

$$[Al_{close}] = 2 \times [Co_{max}] \quad (2)$$

$$[Al_{single}] = [Al_{total}] - 2 \times [Co_{max}] \quad (3)$$

که در آن، $[Al_{close}]$ و $[Al_{single}]$ به ترتیب غلظت آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم و آلومینیوم‌های منفرد در شبکه زئولیت سنتز شده است؛ $[Co_{max}]$ غلظت کبالت در زئولیت Co-HZSM-5 است که دارای حدکثر ظرفیت تبادل یون کبالت (II) است و $[Al_{total}]$ غلظت کل آلومینیوم‌های موجود در زئولیت سنتز شده است. برای تعیین آلومینیوم‌های جفت و غیرجفت، که در دسته آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم قرار می‌گیرند، از معادله‌های (۴)، (۵) و (۶) استفاده شده است [۱۰]:

$$[Al_{pair}] = 2 \times ([Co]_{\alpha} + [Co]_{\beta} + [Co]_{\gamma}) \quad (4)$$

$$[Co]_i = k_i \times A_i \quad (i = \alpha, \beta, \gamma) \quad (5)$$

$$[Al_{un-pair}] = [Al_{close}] - [Al_{pair}] = 2 \times [Co_{max}] - [Al_{pair}] \quad (6)$$

که در آن، $[Al_{pair}]$ و $[Al_{un-pair}]$ به ترتیب غلظت آلومینیوم‌های جفت و غیرجفت در شبکه زئولیت‌اند؛ $[Co]_i$ غلظت کبالت در زئولیت و در جایگاه i ثابت جذب است که برای زئولیت ZSM5 مقادیر آن برای سایت‌های α ، β و γ به ترتیب برابر گرم/(سانتیمتر \times میلی‌مول) ۰/۰۰۳۱، ۰/۰۰۲۱ و ۰/۰۰۰۹ است و A_i مساحت زیر پیک مربوط به جایگاه i است.

آزمون‌های راکتور کاتالیستی

واکنش‌های کاتالیستی در یک راکتور بستر ثابت از جنس کوارتز با قطر داخلی ۱ سانتی‌متر و طول ۶۰ سانتی‌متر در فشار اتمسفری انجام شد. راکتور، درون محفظه سیلندری قرار گرفته است که بستر کاتالیستی در وسط آن قرار دارد. بستر کاتالیستی مخلوطی از ۰/۲ گرم زئولیت و ۰/۵ گرم دانه‌های بی‌اثر سیلیکا برای جلوگیری از افت فشار راکتور بوده است. کاتالیست‌های بارگذاری شده با عبور ۶۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از جریان نیتروژن تا دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد پیش‌گرم شد. خوراک ورودی به راکتور مخلوطی از گاز LPG (۲۵ میلی‌لیتر بر دقیقه) و گاز نیتروژن (۲۵ میلی‌لیتر بر دقیقه) به عنوان گاز حامل بود که در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد وارد راکتور کاتالیستی شد. محصولات خروجی راکتور، پس از عبور از کندانسور،

به سمت شعله هدایت شد و در نهایت، محصولات خروجی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (7890A, Agilent) آنالیز شد. این دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به یک سیستم آشکارساز یونش شعله‌ای (FID)^۱ برای تعیین غلظت ترکیبات کربنی در خوراک و محصولات بوده است. درصد تبدیل گاز LPG ($X(\%)$)، انتخاب‌پذیری جرمی برای جزء i ($S_i(\%)$)، و بازده جرمی جزء i ($Y_i(\%)$) با استفاده از معادله‌های (۷) تا (۹) تعیین شده است [۱۱]:

$$X(\%) = \frac{(M_{LPG})_0 - (M_{LPG})_t}{(M_{LPG})_0} \times 100 \quad (7)$$

$$S_i(\%) = \frac{M_i}{(M_{LPG})_0 - (M_{LPG})_t} \times 100 \quad (8)$$

$$Y_i(\%) = S_i \times X \times 100 = \frac{M_i}{(M_{LPG})_0} \times 100 \quad (9)$$

که در آن $(M_{LPG})_0$ و $(M_{LPG})_t$ وزن LPG در ورودی راکتور و خروجی راکتور در زمان t است. و M_i وزن جزء i در محصول خروجی از راکتور است. مقدار کک تشکیل شده با استفاده از یک روش وزن سنجی دقیق با استفاده از یک ترازوی دیجیتالی با دقت چهار رقم اعشار محاسبه شده است. دو ساعت پس از گذشت از انجام واکنش کاتالیست از راکتور بیرون آورده شد و وزن آن یادداشت شد. سپس، کاتالیست درون کوره قرار داده شد تا کک‌های تشکیل شده از بین بروند و دوباره وزن آن ثبت شد. اختلاف وزن کاتالیست قبل و بعد از قراردادن در کوره، همان مقدار کک تشکیل شده است. درصد کک تشکیل شده همان مقدار کک تشکیل شده به‌ازای زئولیت استفاده شده در راکتور است [۱۱]. برای بررسی غیرفعال شدن کاتالیست از معادله (۱۰) استفاده شده است [۱۲]:

$$D_r(\%) = \frac{X_{t_1} - X_{t_2}}{X_{t_1}} \times 100 \quad (10)$$

که در آن، X_{t_1} میزان تبدیل خوراک پس از گذشت ۵ دقیقه از انجام واکنش و X_{t_2} تبدیل خوراک پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه از انجام واکنش است.

بحث و نتایج

مشخصه‌یابی کاتالیست‌های سنتز شده

الگوهای پراش XRD نمونه‌های سنتز شده در شکل ۱ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای هر دو نمونه HZSM-5 و Co/HZSM-5، دو پیک در محدوده زاویه $2\theta = 9^\circ - 7^\circ$ و سه پیک در محدوده زاویه $2\theta = 23^\circ - 25^\circ$ مربوط به صفحات کریستالی ۱۰۱، ۲۰۰، ۵۰۱، ۱۵۱ و ۳۰۳ ساختار HZSM-5 است [۱۳]. مقایسه شدت پیک‌های شکل ۱ نشان‌دهنده این است که ساختار زئولیت بعد از تبادل یون با کبالت تغییر نکرده است و ساختار پنتاسیلی^۲ خود را حفظ کرده است. دو پیک کوچک در $41/5^\circ$ و $44/5^\circ$ مربوط به فاز کبالت است. از طرفی دیگر، کوچک‌بودن پیک‌های مربوط به فاز کبالت نشان‌دهنده این است که کبالت به‌صورت یکنواختی روی زئولیت توزیع شده است [۱۴]. علاوه بر این، اندازه متوسط کریستال تشکیل شده هر دو نمونه HZSM-5 و Co/HZSM-5، با استفاده از معادله دبای-شرر^۳ به ترتیب $20/78$ و $24/54$ نانومتر به دست آمد.

1. Flame Ionization Detector
2. Pentasil
3. Debye-Scherrer

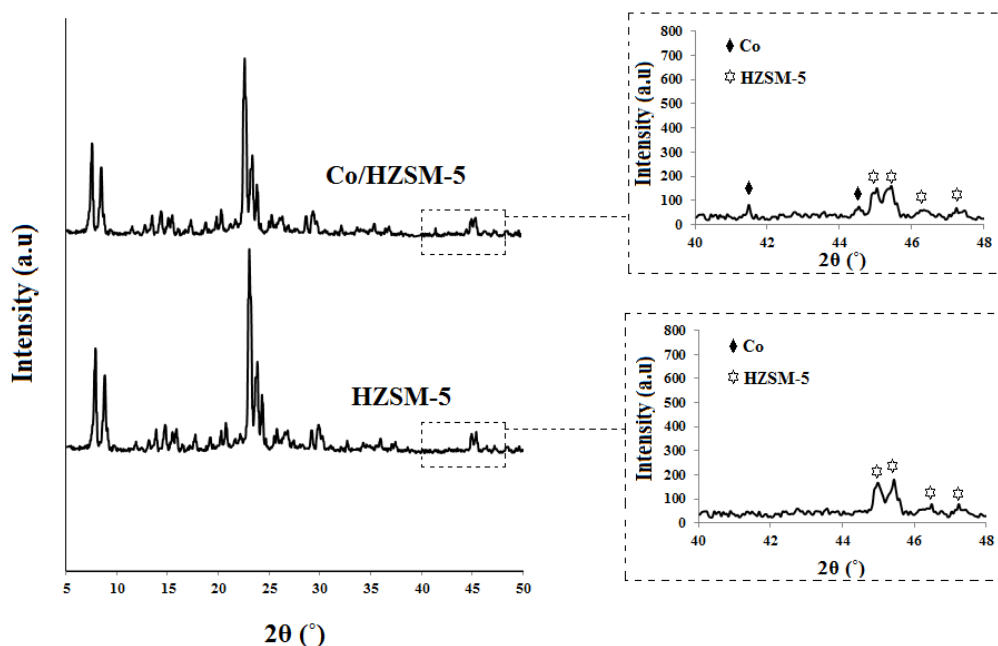


Figure 1- XRD patterns of the HZSM-5 and Co/HZSM-5 zeolites

شکل ۱- الگوی پراش XRD ژئولیت‌های HZSM-5 و Co/HZSM-5

تصاویر SEM برای ژئولیت‌های تهیه‌شده HZSM-5 و Co/HZSM-5 در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ژئولیت‌های سنتز شده شش‌پهلوی هستند. نتایج مشابه توسط محققان دیگر برای ژئولیت سنتز شده HZSM-5 مشاهده شده است [۱۱]. علاوه بر کریستال‌های شش‌پهلوی، کریستال‌های نامنظم نیز مشاهده می‌شوند که ممکن است به علت انجام واکنش‌های هسته‌زایی ثانویه باشد. این کریستال‌های کوچک‌تر مجاور یا روی کریستال‌های بزرگ‌تر (کریستال‌های شش‌پهلوی) تشکیل شده است [۱۵]. با مقایسه شکل ۲-الف) با (ب) مشاهده می‌شود که ذرات و ساختار ژئولیت HZSM-5 پس از تبادل یون با کبالت، تغییر نکرده است که با نتایج XRD نیز سازگار است.

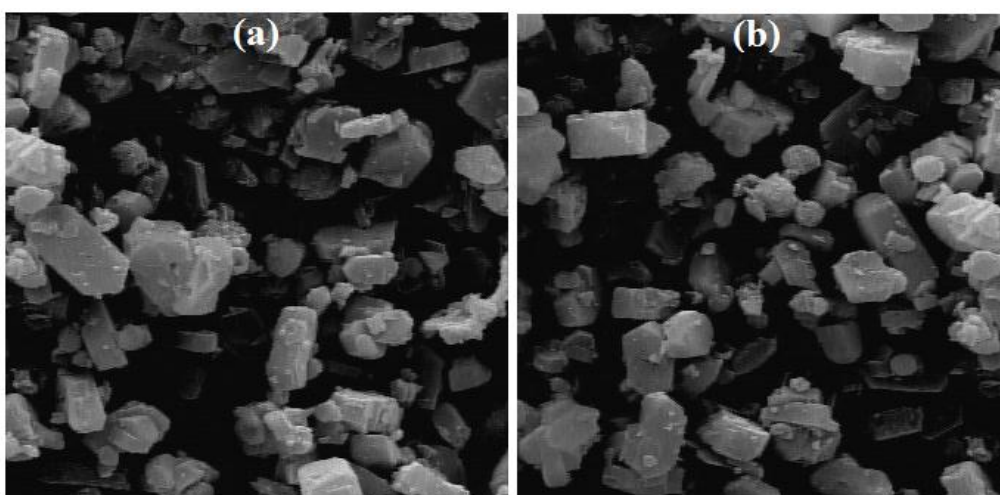


Figure 2- SEM images of the (a) HZSM-5, (b) Co/HZSM-5 zeolites

شکل ۲- تصاویر SEM ژئولیت‌های الف) HZSM-5 و ب) Co/HZSM-5

مساحت سطح BET، سطح خارجی، سطح میکروحفره‌ها، حجم میکروحفره‌ها، حجم مزوحفره‌ها و حجم کل حفره‌ها، برای زئولیت‌های نانوساختار سنتز شده HZSM-5 و Co/HZSM-5. در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، زئولیت‌ها دارای مساحت سطح بالا و حجم حفره‌های مناسب‌اند که این موضوع نشان‌دهنده این است که زئولیت‌ها به خوبی سنتز شده‌اند. علاوه بر این، خواص فیزیکوشیمیایی برای نمونه‌های تهیه شده HZSM-5 و Co/HZSM-5 تقریباً به یکدیگر نزدیک‌اند که بیانگر این است که پس از اصلاح زئولیت با کبالت، حفرات و سطح ویژه قابل دسترس کاتالیست حفظ شده است. برای اثبات صحت این موضوع، ایزوترم جذب-دفع نیتروژن برای هر دو کاتالیست تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است که برای هر دو نمونه ایزوترم از نوع چهارم (IV) است. ایزوترم جذب-دفع مشابه توسط محققان دیگر برای زئولیت سنتز شده HZSM-5 مشاهده شده است [۱۶، ۱۷].

جدول ۲- خواص فیزیکوشیمیایی زئولیت‌های تهیه شده

Table 2- Physicochemical properties of prepared HZSM-5

Sample	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
HZSM-5	230.4	39.7	190.7	0.156	0.103	0.053
Co/HZSM-5	225.7	43.6	182.1	0.145	0.099	0.046

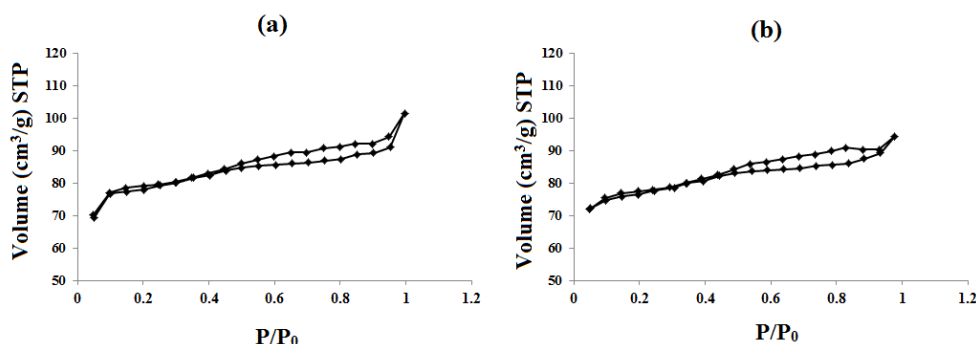


Figure 3- N₂ adsorption/desorption isotherms for (a) HZSM-5 and (b) Co/HZSM-5 zeolites
 شکل ۳- ایزوترم‌های جذب-دفع نیتروژن برای زئولیت‌های الف) HZSM-5 و ب) Co/HZSM-5

تعیین توزیع آلومینیوم شبکه زئولیت HZSM-5

برای تعیین توزیع آلومینیوم شبکه زئولیت HZSM-5 تهیه شده از روابط (۲) تا (۶) استفاده شده است. میزان آلومینیوم کل، آلومینیوم‌های منفرد و آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم در شبکه نانوکریستالی HZSM-5 به ترتیب برابر با ۰/۴۹۸۰، ۰/۳۵۵۴ و ۰/۱۴۲۶ میلی‌مول بر گرم بوده است که از این مقدار ۷۱/۴ درصد، سهم آلومینیوم‌های منفرد و ۲۸/۶ درصد، سهم آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم بوده است. برای تعیین آلومینیوم‌های جفت و غیرجفت از تجزیه الگوی طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتابی حالت جامد به باندهای گاوین^۱ با استفاده از نرم‌افزار Originpro 8.6 استفاده شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک موجود در ۱۵۱۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به سایت کاتیونی α ، پیک‌های موجود در ۲۰۸۰۰، ۱۸۵۰۰، ۱۷۱۵۰ و ۱۶۱۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به سایت کاتیونی β و پیک‌های موجود در ۲۲۰۰۰ و ۲۰۱۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به سایت کاتیونی γ هستند [۱۰]. غلظت آلومینیوم‌های جفت، غیرجفت و میزان کسر یون کبالت قرار گرفته در سایت‌های کاتیونی α ، β و γ در جدول ۳ آورده شده است.

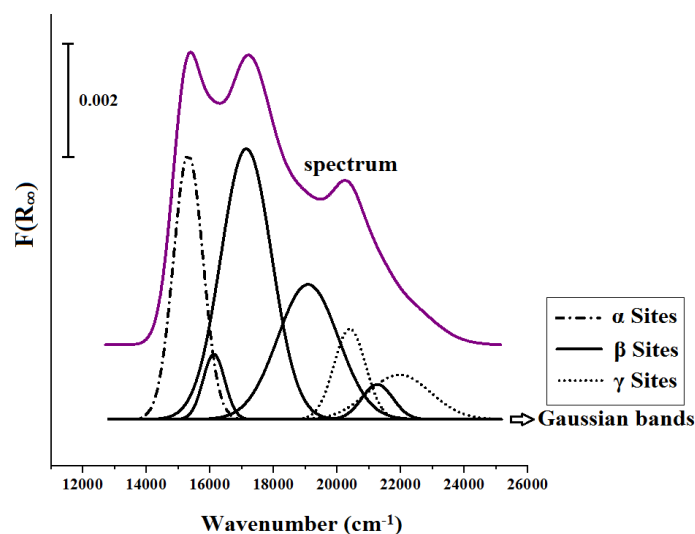


Figure 4- Decomposed UV visible spectra to Gaussian bands for HZSM-5 synthesized with aluminum chloride
 شکل ۴- تجزیه الگوی UV visible به باندهای گاوسین برای زئولیت HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم کلرید

جدول ۳- غلظت آلومینیوم‌های جفت و غیر جفت در شبکه زئولیت HZSM-5 و میزان کسر کبالت در سایت‌های کاتیونی α , β و γ
 Table 3- Concentration of Al pair, Al un-pair atoms in the HZSM-5 framework and the fraction of Co(II) located at α , β and γ sites

Co(II) in Sites (mmol/g)			Al pairs (mmol/g)	Al un-pairs (mmol/g)	Al _{pair} atoms in sites		
α	β	γ			α (%)	β (%)	γ (%)
0.0217	0.0449	0.0035	0.1402	0.0002	30.9	64.1	5.0

خواص اسیدی کاتالیست‌های تهیه‌شده

نمودارهای NH₃-TPD زئولیت‌های HZSM-5 و Co/HZSM-5 در شکل ۵ نشان داده شده است. دو پیک دفع آمونیاک در نمودارها مشاهده شده است. پیک اول در محدوده دمایی پایین‌تر قرار دارد که مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف است. پیک دوم در محدوده دمایی بالاتر قرار دارد که مربوط به سایت‌های اسیدی قوی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شدت پیک‌های مربوط به سایت‌های اسیدی کاتالیست Co/HZSM-5 نسبت به کاتالیست HZSM-5 کم‌تر است. زئولیت HZSM-5 دارای سایت‌های اسیدی برونشندی است که ناشی از توزیع آلومینیوم‌های منفرد و آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم است. پس از تبادل یون زئولیت با یون کبالت دو ظرفیتی، هر یون کبالت جایگزین دو سایت اسیدی برونشند نزدیک‌به‌هم می‌شود [۱۸]. بنابراین، اسیدیته کاتالیست Co/HZSM-5 نسبت به کاتالیست HZSM-5 کمتر است.

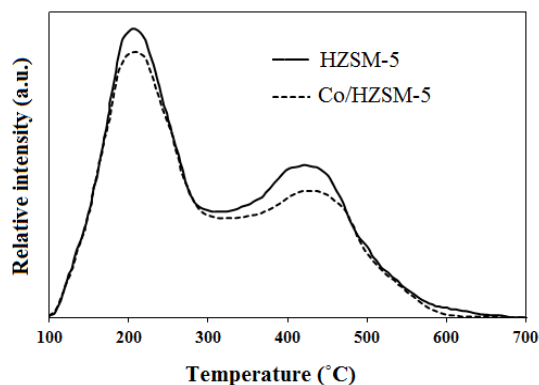


Figure 5- NH₃-TPD profiles of HZSM-5 and Co/HZSM-5 zeolites
 شکل ۵- نمودارهای NH₃-TPD زئولیت‌های HZSM-5 و Co/HZSM-5

میزان سایت‌های اسیدی کل، سایت‌های اسیدی ضعیف، قوی و همچنین نسبت سایت‌های اسیدی ضعیف به قوی (W/S) در جدول ۴ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، دانسیته سایت‌های اسیدی کل برای کاتالیست Co/HZSM-5 نسبت به کاتالیست HZSM-5 کمتر است. از طرفی دیگر، نسبت W/S، بعد از اصلاح کاتالیست با کبالت، افزایش یافته است. نسبت W/S برای کاتالیست Co/HZSM-5 برابر ۱/۶۱۸ میلی‌مول بر گرم و برای کاتالیست HZSM-5 برابر ۱/۲۹۵ میلی‌مول بر گرم است.

جدول ۴- خواص اسیدی زئولیت‌های HZSM-5 و Co/HZSM-5
Table 4- Acid properties of HZSM-5 and Co/HZSM-5 zeolites

Sample	Total acid sites (mmol/g)	Weak acid sites (mmol/g)	Strong acid sites (mmol/g)	Weak/Strong (W/S) ratio
HZSM-5	1.292	0.729	0.563	1.295
Co/HZSM-5	1.139	0.704	0.435	1.618

آزمون‌های راکتوری

بازده محصول‌های شکست کاتالیستی سوخت LPG با استفاده از زئولیت HZSM-5 و زئولیت اصلاح‌شده Co/HZSM-5 در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بازده اولفین سبک (اتیلن+پروپیلن) برای نمونه اصلاح‌شده Co/HZSM-5 برابر ۴۸/۱ درصد و برای کاتالیست HZSM-5 برابر ۴۵/۴ درصد بوده است. از طرفی دیگر، بازده محصولات سنگین C_5^+ برای نمونه اصلاح‌شده Co/HZSM-5 نسبت به کاتالیست HZSM-5 پایین‌تر است. بالاتر بودن بازده اولفین سبک و پایین‌تر بودن بازده محصولات سنگین برای کاتالیست Co/HZSM-5 ممکن است به علت اسیدیته پایین‌تر باشد که منجر به کاهش واکنش‌های ثانویه می‌شوند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت اسیدهای برونشده نزدیک‌به‌هم، که ناشی از آلومینیوم‌های نزدیک‌به‌هم‌اند، به نفع تولید محصولات سنگین C_5^+ و انجام واکنش‌های ثانویه است. پس از غیرفعال کردن سایت‌های اسیدی برونشده نزدیک‌به‌هم، بهبود بازده اولفین مشاهده شده است. شکست کاتالیستی پارافین‌ها شامل دو سینتیک شیمیایی است: الف) سینتیک واکنش‌های تک‌مولکولی یا پروتولیتیک^۱ که از طریق یون‌های کربونیوم^۲ انجام می‌شود؛ ب) سینتیک شیمیایی واکنش‌های دومولکولی که از طریق یون‌های کربنیوم انجام می‌شود [۲۰، ۱۹]. هرچه آلومینیوم‌های شبکه زئولیت از هم دورتر باشند، به این معنی است که سایت‌های اسیدی برونشده در پل Si-O-Al-OH از هم دورترند و در واقع آلومینیوم‌ها در شبکه به صورت منفرد قرار می‌گیرند. سینتیک واکنش‌های تک‌مولکولی، که به نفع تولید اولفین‌های سبک است، هنگامی که آلومینیوم شبکه منفرد باشد، بهبود می‌یابد، چون پس از بازگشت پروتون به زئولیت از یون کربنیوم، اولفین سبک تشکیل می‌شود [۱۹]. این اولفین تشکیل‌شده، برای اینکه به محصول نهایی واکنش تبدیل شود، می‌بایست پس از تشکیل درون حفره به سطح کاتالیست نفوذ کرده و در نهایت از کاتالیست دفع شود. از طرفی، پروپیلن و اتیلن خاصیت بازی دارند و هنگامی که از درون حفرات به سطح می‌رسند، تمایل دارند که با سایت‌های اسیدی واکنش دهند و به محصولات فرعی مانند آلکان‌ها، C_5^+ ، آروماتیک‌ها و غیره تبدیل شوند. بنابراین، هر چه فاصله سایت‌های اسیدی زئولیت بیشتر باشد، هنگام دفع اولفین سبک از زئولیت، اولفین‌ها راحت‌تر دفع می‌شوند. بنابراین، پس از غیرفعال کردن سایت‌های اسیدی برونشده نزدیک‌به‌هم توسط یون‌های کبالت در کاتالیست Co/HZSM-5، بازده اولفین بهبود یافته است. هنگامی که آلومینیوم‌های شبکه زئولیت در نزدیکی هم قرار بگیرند، واکنش‌های دومولکولی، که به نفع تولید پارافین و محصولات سنگین است، بهبود می‌یابد. بنابراین، واکنش‌های ثانویه شامل انتقال هیدروژن، تشکیل محصولات سنگین و تشکیل کک، زمانی که آلومینیوم‌های شبکه زئولیت به هم نزدیک باشند و اسیدهای برونشده مربوطه غیرفعال نشوند، بیشتر انجام می‌شود [۱۹]. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، بازده تولید پروپیلن نسبت به اتیلن برای کاتالیست اصلاح‌شده Co/HZSM-5 نسبت به کاتالیست HZSM-5 بالاتر است. نسبت W/S و نسبت پروپیلن به

1. Proteolytic
2. Carbonium

اتین برای کاتالیست HZSM-5 به ترتیب برابر ۱/۲۹۵ و ۰/۸۷۳ بوده است و نسبت W/S و نسبت پروپیلن به اتین برای کاتالیست Co/HZSM-5 به ترتیب برابر ۱/۶۱۸ و ۰/۹۹۲ بوده است. نتایج نشان داد، با افزایش نسبت سایت‌های اسیدی ضعیف به قوی، بازده تولید پروپیلن نسبت به اتیلن بالاتر رفته است. نتایج مشابهی توسط محققان دیگر به دست آمده است [۲۱،۵].

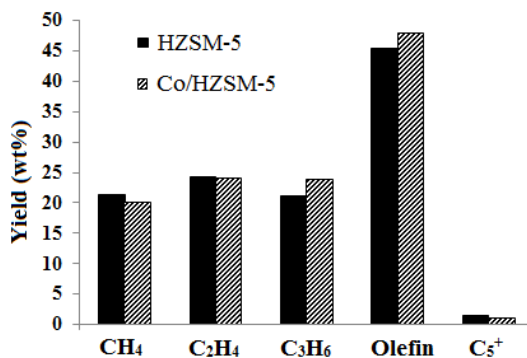


Figure 6-Yields of products in LPG cracking on HZSM-5 and Co/HZSM-5 (Temperature= 650°C; LPG flow rate= 25 cm³/min; N₂ flow rate= 25 cm³/min, Reaction time=40 min)

شکل ۶- بازده محصولات در واکنش شکست LPG توسط HZSM-5 و Co/HZSM-5 (دما ۶۵۰ °C، نرخ جریان LPG برابر ۲۵ cm³/min، نرخ جریان نیتروژن برابر ۲۵ cm³/min، زمان واکنش ۴۰ دقیقه)

تغییرات میزان تبدیل خوراک، انتخاب‌پذیری، بازده اولفین، بازده متان و محصولات سنگین C₅⁺ نسبت به زمان واکنش برای شکست کاتالیستی سوخت LPG توسط کاتالیست‌های HZSM-5 و Co/HZSM-5 در شکل ۷ نشان داده شده است. پایداری کاتالیست Co/HZSM-5 در مدت زمان انجام واکنش نسبت به کاتالیست HZSM-5 بالاتر بوده است. بازده اولفین و میزان تبدیل خوراک LPG برای کاتالیست Co/HZSM-5، بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه از انجام واکنش، به ترتیب ۲۰/۸۹ و ۲۴/۵۳ درصد کاهش یافته است، در حالی که برای کاتالیست HZSM-5 به ترتیب ۲۲/۷۵ و ۲۷/۵۱ درصد کاهش یافته است.

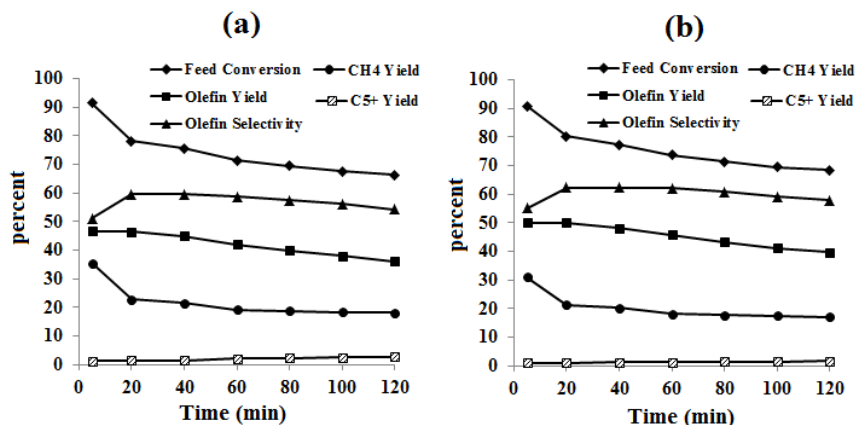


Figure 7- Feed conversion, selectivity, olefin yield, CH₄ and C₅⁺ yields with the reaction time for LPG catalytic cracking on (a) HZSM-5 and (b) Co/HZSM-5

شکل ۷- میزان تبدیل خوراک، انتخاب‌پذیری، بازده اولفین، بازده متان و محصولات سنگین C₅⁺ نسبت به زمان واکنش برای شکست کاتالیستی سوخت LPG توسط الف) HZSM-5 و ب) Co/HZSM-5

غیرفعال شدن زئولیت‌های تهیه شده و درصد کک تشکیل شده روی کاتالیست پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه از زمان واکنش بررسی شده است و نتایج آن در جدول ۵ آورده شده است. پارامتر غیرفعال شدن کاتالیست برای نمونه اصلاح شده Co/HZSM-5 برابر ۲۴/۵۳ درصد و برای کاتالیست HZSM-5 برابر ۲۷/۵۱ درصد بوده است. همچنین، میزان کک تشکیل شده برای نمونه

اصلاح شده Co/HZSM-5 نسبت به کاتالیست HZSM-5 پایین تر است. این بدان معناست که اگر آلومینیوم‌های نزدیک به هم در شبکه HZSM-5 توسط یون کبالت دوظرفیتی غیرفعال شوند، واکنش‌های جانبی مانند انتقال هیدروژن و تشکیل کک و تشکیل محصولات سنگین کمتر اتفاق می‌افتد و کاتالیست در حین انجام واکنش شکست سوخت LPG دیرتر غیرفعال می‌شود.

جدول ۵- نرخ غیرفعال شدن، مقدار و بازده کک ایجاد شده روی زئولیت‌های HZSM-5 و Co/HZSM-5

Table 5- Deactivation rate, amount and yield of coke loaded on HZSM-5 and Co/HZSM-5 zeolites

Sample	X ₀ (%)	X _t (%)	D _t (%)	Coke amount (mg)	Y _{Coke} (%)
HZSM-5	91.36	66.23	27.51	19.4	9.7
Co/HZSM-5	90.77	68.50	24.53	13.6	6.8

نتیجه گیری

در این تحقیق، زئولیت‌های سنتز شده HZSM-5 و Co/HZSM-5 به منظور بررسی توزیع محصولات در شکست کاتالیستی سوخت LPG مورد استفاده قرار گرفته است. مشخصه‌یابی کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از روش‌های تحلیل XRD, SEM, BET, XRF و NH₃-TPD انجام شدند. نتایج نشان داد که ساختار زئولیت بعد از اصلاح با کبالت تغییر نکرده است و ساختار MFI خود را حفظ کرده است. نتایج روش تحلیل NH₃-TPD نشان داد که اسیدیته کاتالیست اصلاح شده Co/HZSM-5 نسبت به HZSM-5 کمتر است. سهم آلومینیوم‌های نزدیک به هم و آلومینیوم‌های منفرد در شبکه زئولیت به ترتیب ۲۸/۶ و ۷۱/۴ درصد به دست آمده است. بازده اولفین سبک برای کاتالیست اصلاح شده Co/HZSM-5 برابر ۴۸/۱ درصد و برای کاتالیست HZSM-5 برابر ۴۵/۴ درصد بوده است. بازده محصولات سنگین C₅⁺، غیرفعال شدن کاتالیست و میزان کک تشکیل شده برای کاتالیست Co/HZSM-5 نسبت به کاتالیست HZSM-5 پایین تر است؛ بنابراین پایداری کاتالیست برای نمونه اصلاح شده Co/HZSM-5 نسبت به کاتالیست HZSM-5 بالاتر است. بازده اولفین و میزان تبدیل خوراک LPG برای کاتالیست Co/HZSM-5 بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه از انجام واکنش، به ترتیب ۲۰/۸۹ و ۲۴/۵۳ درصد کاهش یافته است، در حالی که برای کاتالیست HZSM-5 به ترتیب ۲۲/۷۵ و ۲۷/۵۱ درصد کاهش یافته است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب تشکر و امتنان خود را از حمایت ستاد ویژه توسعه فناوری نانو در انجام این تحقیق اعلام می‌دارند.

منابع

1. S. M. Opalka and T. Zhu, "Influence of the Si/Al ratio and Al distribution on the H-ZSM-5 lattice and Brønsted acid site characteristics," *Microporous and Mesoporous Materials*, 222, 2016, pp. 256-270.
2. J. Dědeček, D. Kaucký and B. Wichterlova, "Al distribution in ZSM-5 zeolites: an experimental study," *Chemical Communications*, 2001, pp. 970-971.
3. A. Janda, A. T. Bell, "Effects of Si/Al ratio on the distribution of framework Al and on the rates of alkane monomolecular cracking and dehydrogenation in H-MFI," *Journal of the American Chemical Society*, 135, 2013, pp. 19193-19207.
4. C. Márquez-Alvarez, A. B. Pinar, R. Garcia, M. Grande-Casas and J. Pérez-Pariente, "Influence of Al distribution and defects concentration of ferrierite catalysts synthesized from Na-free gels in the skeletal isomerization of n-butene," *Topics in Catalysis*, 52, 2009, pp. 1281-1291.
5. S. Zhao, D. Yang, X. Zhang, X. Yao, Y. Liu and M. He, "ZSM-5 with controllable acidity as an efficient catalyst for a highly adjustable propene/ethene ratio in the 1-butene cracking," *Chemical Communications*, 52, 2016, pp. 11191-11194.
6. J. Dedecek, V. Balgová, V. Pashkova, P. Klein and B. Wichterlová, "Synthesis of ZSM-5 zeolites with defined distribution of Al atoms in the framework and multinuclear MAS NMR analysis of the control of Al distribution," *Chemistry of Materials*, 24, 2012, pp. 3231-3239.
7. V. Gábová, J. Dědeček and J. Čejka, "Control of Al distribution in ZSM-5 by conditions of zeolite synthesis," *Chemical Communications*, 2003, pp. 1196-1197.
8. N. Rahimi and R. Karimzadeh, "Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review," *Applied Catalysis A: General*, 398, 2011, pp. 1-17.

9. Y. Wei, Z. Liu, G. Wang, Y. Qi, L. Xu, P. Xie and Y. He, "Production of light olefins and aromatic hydrocarbons through catalytic cracking of naphtha at lowered temperature," *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158, 2005, pp. 1223-1230.
10. J. Dědeček, D. Kaucký, B. Wichterlová and O. Gonsiorová, "Co²⁺ ions as probes of Al distribution in the framework of zeolites. ZSM-5 study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 2002, pp. 5406-5413.
11. L. Vafi and R. Karimzadeh, "Effect of phosphorus on methane production in LPG catalytic cracking over modified-structure ZSM-5," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 27, 2015, pp. 751-756.
12. Z. Nawaz, S. Qing, G. Jixian, X. Tang and F. Wei, "Effect of Si/Al ratio on performance of Pt-Sn-based catalyst supported on ZSM-5 zeolite for n-butane conversion to light olefins," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 2010, pp. 57-62.
13. W. Ding, Y. Cui, J. Li, Y. Yang and W. Fang, "Promoting effect of dual modification of H-ZSM-5 catalyst by alkali treating and Mg doping on catalytic performances for alkylation of benzene with ethanol to ethylbenzene," *RSC Advances*, 4, 2014, pp. 50123-50129.
14. P. Sun, G. Gao, Z. Zhao, C. Xia and F. Li, "Stabilization of cobalt catalysts by embedment for efficient production of valeric biofuel," *ACS Catalysis*, 4, 2014, pp. 4136-4142.
15. S. Sang, F. Chang, Z. Liu, C. He, Y. He and L. Xu, "Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates," *Catalysis Today*, 93, 2004, pp. 729-734.
16. R. Khoshbin and R. Karimzadeh, "The beneficial use of ultrasound in free template synthesis of nanostructured ZSM-5 zeolite from rice husk ash used in catalytic cracking of light naphtha: Effect of irradiation power," *Advanced Powder Technology*, 28, 2017, pp. 973-982.
17. L. Vafi and R. Karimzadeh, "LPG catalytic cracking over the modified ZSM-5 by activated carbon and carbon nanotube templates: Synthesis, morphology and performance of catalysts," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 32, 2016, pp. 1-9.
18. F. Bin, C. Song, G. Lv, J. Song, X. Cao, H. Pang and K. Wang, "Structural characterization and selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia: a comparison between Co/ZSM-5 and Co/SBA-15," *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 2012, pp. 26262-26274.
19. D. Mier, A. T. Aguayo, M. Gamero, A. G. Gayubo and J. Bilbao, "Kinetic modeling of n-butane cracking on HZSM-5 zeolite catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 2010, pp. 8415-8423.
20. E. Vogt, B. Weckhuysen, "Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis," *Chemical Society Reviews*, 44, 2015, pp. 7342-7370.
21. L. Lin, C. Qiu, Z. Zhuo, D. Zhang, S. Zhao, H. Wu, Y. Liu and M. He, "Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-butene to propene over ZSM-5," *Journal of Catalysis*, 309, 2014, pp. 136-145.

English Abstract

Effects of cobalt in activity reduction of close aluminums in the HZSM-5 framework and its role in enhancing light olefins production in Catalytic cracking of LPG fuel

Saeed Abbasizadeh¹ and Ramin Karimzadeh^{2*}

1- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, s.abbasizadeh87@gmail.com

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

*Correspondent author

(Received: 2017.07.05, Received in revised form: 2017.08.19, Accepted: 2017.08.22)

In this investigation, HZSM-5 zeolite with AlCl₃ as aluminum source were synthesized by hydrothermal method and modified with cobalt. HZSM-5 and Co/HZSM-5 zeolites were used to investigate the product distribution in LPG fuel cracking. The prepared catalysts were characterized by XRD, FTIR, SEM, BET, XRF, NH₃-TPD and Al MAS NMR analyses. The results of NH₃-TPD showed that the acidity of Co/HZSM-5 zeolite was lower than HZSM-5. Aluminum distribution in the framework of HZSM-5 was determined by chemical analysis of XRF and reflectance UV-Visible analysis. The results indicated that the proportion of close Al atoms and single Al atoms in the zeolite framework was 28.6% and 71.4%, respectively. The obtained olefin yield for Co/HZSM-5 (48.1%) was higher than HZSM-5 (45.4%) in catalytic cracking of LPG fuel. The yield of C⁵⁺ heavy products, formed coke and deactivation rate for Co/HZSM-5 catalyst were lower than unmodified HZSM-5.

Keywords: LPG fuel, HZSM-5, Close Aluminum, Cobalt, Olefin