

## تأثیر فسفر بر اصلاح زئولیت HZSM-5 سنتز شده با توزیع مختلف آلومینیوم شبکه در واکنش تبدیل کاتالیستی سوخت گاز مایع به اولفین های سبک

سعید عباسی زاده<sup>۱</sup> و رامین کریم زاده<sup>۲\*</sup>

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

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

\* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۷/۳/۱۴، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۷/۴/۱۳، پذیرش: ۹۷/۵/۱۰)

**چکیده:** در این پژوهش، زئولیت های HZSM-5 با استفاده از منابع آلومینیوم نیترات و آلومینیوم هیدروکسید و نسبت Si/Al برابر ۲۰ سنتز شد و تأثیر توزیع آلومینیوم روی اصلاح زئولیت HZSM-5 با فسفر در واکنش شکست کاتالیستی سوخت گاز مایع بررسی شد. کاتالیست های تهیه شده با استفاده از تحلیل های طیفسنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، جذب و دفع نیتروژن (N<sub>2</sub>-BET)، طیفسنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF)، و دفع برنامه ریزی شده دمایی آمونیاک (NH<sub>3</sub>-TPD) مشخصه یابی شدند. توزیع آلومینیوم شبکه زئولیت HZSM-5 با استفاده از آنالیز XRF و طیفسنجی فرابنفش-مرئی بازتابی (DR UV-Vis)، تعیین شد. بیشترین سهم آلومینیوم های منفرد برابر ۹۰/۶ درصد برای زئولیت سنتز شده با آلومینیوم نیترات و بیشترین سهم آلومینیوم های نزدیک بهم، برابر ۴۷/۸ درصد برای زئولیت سنتز شده با آلومینیوم هیدروکسید بوده است. آزمون های شکست کاتالیستی نشان دادند که پایداری کاتالیستی و بازده اولفین های سبک در شکست سوخت گاز مایع توسط زئولیت سنتز شده با آلومینیوم نیترات نسبت به زئولیت سنتز شده با آلومینیوم هیدروکسید بالاتر بوده است. پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه از انجام واکنش، بازده اولفین سبک برای زئولیت P/HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم نیترات از ۴۹/۸ درصد به ۴۱/۵ درصد کاهش یافته است. همچنین، نسبت پروپیلین به اتیلن، بازده محصولات سنگین C<sub>3</sub><sup>+</sup>، درصد کک تشکیل شده و نرخ غیرفعال شدن برای P/HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم نیترات، به ترتیب، برابر ۰/۹۸۶، ۰/۲، ۶٪ و ۲۱/۳۱٪ بوده است.

**کلیدواژگان:** سوخت گاز مایع، توزیع آلومینیوم، HZSM-5، آلومینیوم های منفرد، فسفر، اولفین سبک

### مقدمه

اولفین های سبک، مانند اتیلن و پروپیلن، پایه های اصلی صنعت پتروشیمی محسوب می شوند [۱-۴]. واکنش شکست کاتالیستی هیدروکربن ها یکی از روش های تولید اولفین های سبک بوده است [۳، ۵، ۶]. زئولیت ZSM5 یکی از کاتالیست هایی است که به علت ساختار سه بعدی اش و اندازه حفره های متوسطش، پایداری بالایی دارد و به علت وجود آلومینیوم درون شبکه سه بعدی، دارای سایت های فعال است [۵، ۷]. خواص کاتالیستی زئولیت ZSM-5، مانند اسیدیته و پایداری گرمایی، به میزان آلومینیوم و توزیع آلومینیوم ها در شبکه زئولیت بستگی دارند. توزیع AIO<sub>4</sub><sup>-</sup> چهاروجهی<sup>۱</sup> در شبکه زئولیت ZSM-5 موقعیت قرارگیری پروتون های جبران کننده بار منفی شبکه را کنترل می کند که همان سایت های اسیدی برونشده اند، زیرا پس از جبران بار منفی شبکه زئولیت توسط پروتون، پل های O-Si-OH-Al در شبکه ایجاد شده است که H متصل به پیوند O-Al سایت اسیدی برونشده محسوب می شود [۸، ۹]. برای بررسی توزیع آلومینیوم در شبکه زئولیت سه نوع پیوند بین آلومینیوم و سیلیکای شبکه

1. Tetrahedral

وجود دارد: الف) اتم‌های آلومینیوم نزدیک به هم<sup>۱</sup> که به صورت Al-O-Si-O-Al هستند، ب) اتم‌های آلومینیوم نزدیک به هم که به صورت Al-O-(Si-O)<sub>2</sub>-Al هستند، و ج) اتم‌های آلومینیوم منفرد<sup>۲</sup> که وضعیت قرارگیری آن‌ها به صورت Al-O-(Si-O)<sub>n</sub>-Al است [۸-۱۱]. توزیع آلومینیوم شبکه زئولیت روی فعالیت سایت‌های اسیدی در واکنش‌های شکست، ایزومریزاسیون، هیدروژن‌زدایی و تشکیل کک موثر است [۱۲]. علاوه بر این، تغییر نسبت Si/Al ژل اولیه برای سنتز زئولیت HZSM-5 بر میزان توزیع محصولات شکست کاتالیتی هیدروکربن‌ها موثر است. برای مثال، کیو و همکاران [۱۳] واکنش شکست کاتالستی نرمال دودکان توسط زئولیت HZSM-5 با نسبت Si/Al مختلف در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد را بررسی کردند. نتایج نشان داد، با افزایش Si/Al از ۲۵ تا ۱۴۰، میزان گزینش‌پذیری اولفین بعد از گذشت ۳۰ دقیقه از انجام واکنش، از ۱۳/۹۴ تا ۱۵/۷۸ درصد وزنی افزایش یافت؛ با وجود این محصولات سنگین جانبی مانند بنزن و تولوئن و همچنین، میزان کک تشکیل‌شده افزایش قابل توجهی داشته است. این افزایش میزان کک و محصولات سنگین باعث شده تا در زمان‌های طولانی انجام واکنش، کاتالست HZSM-5 اصلاح‌نشده با هر نسبتی از Si/Al (به‌ویژه نسبت‌های بالا) پایداری خود را از دست داده و غیرفعال شود [۱۳]. بنابراین، نیاز به اصلاح کاتالست با عناصری که باعث جلوگیری از انجام واکنش‌های ثانویه و تشکیل کک می‌شوند، وجود دارد. لذا، در این پژوهش، زئولیت HZSM-5 با نسبت Si/Al برابر ۲۰ انتخاب شده است تا پس از اصلاح با فسفر، کمترین واکنش‌های ثانویه انجام پذیرد. زئولیت HZSM-5 با استفاده از عناصری مانند فسفر اصلاح می‌شود تا قدرت و دانسیته سایت‌های فعال کاتالست تنظیم شوند [۱۴-۱۶]. در واقع، عنصر فسفر با سایت‌های اسیدی برونشند برهم‌کنش داشته و این سایت‌ها را برای انجام واکنش اصلاح کرده است [۱۴-۱۶]. بلاسکو و همکاران [۱۵] مدلی را برای چگونگی برهم‌کنش گونه‌های فسفری با سایت‌های اسیدی برونشند ارائه کرده‌اند. آن‌ها فرض کردند هنگامی که آلومینیوم‌های شبکه به هم نزدیک (آلومینیوم جفت‌شده<sup>۳</sup>) باشند، یکی از سایت‌های اسیدی که مربوط به یکی از آلومینیوم‌های نزدیک به هم بوده است بدون تغییر باقی می‌ماند و قدرت اسیدی خود را حفظ می‌کند و فقط یکی از سایت‌های اسیدی برونشند با گونه فسفری برهم‌کنش دارد و آن را تضعیف می‌کند [۱۵]. مطالعات کمی در مورد اصلاح کاتالست‌های ZSM-5 با استفاده از عنصر فسفر برای واکنش شکست آلکان‌ها صورت گرفته است. برای مثال، در سال ۲۰۰۸، جیانگ و همکاران [۱۷]، شکست کاتالستی آلکان‌های C<sub>4</sub> (۵۰٪ ایزوبوتان و ۵۰٪ نرمال بوتان) را برای تولید اولفین‌های سبک بر روی کاتالست HZSM-5 تصحیح‌شده با فسفر بررسی کردند. در مقایسه با HZSM-5، HZSM-5 تصحیح‌شده با فسفر به‌میزان قابل توجهی گزینش‌پذیری نسبت به اولفین‌های سبک با مقادیر بارگذاری کمتر از ۱٪ را افزایش داد و با مقادیر بارگذاری بالاتر از آن، مقدار گزینش‌پذیری کاهش یافت. بنابراین، فقط مطالعات کمی در واکنش شکست کاتالستی آلکان‌ها توسط زئولیت HZSM-5 اصلاح‌شده با فسفر انجام شده است. از طرفی، تاکنون، اثر فسفر روی اصلاح زئولیت HZSM-5 سنتز شده با وضعیت قرارگیری مختلف آلومینیوم در شبکه در واکنش شکست کاتالستی گاز مایع<sup>۴</sup> جهت تولید اولفین‌های سبک بررسی نشده است. همچنین، امروزه، پژوهشگران روی تاثیر توزیع آلومینیوم شبکه زئولیت ZSM-5 بر میزان تولید اولفین‌های سبک تمرکز زیادی کرده‌اند.

در این پروژه، زئولیت‌های HZSM-5 با استفاده از منابع آلومینیوم نیترات و آلومینیوم هیدروکسید و نسبت Si/Al برابر ۲۰ سنتز شده و تاثیر توزیع آلومینیوم روی اصلاح زئولیت HZSM-5 با فسفر در واکنش شکست کاتالستی سوخت گاز مایع بررسی شده است. کاتالست‌های تهیه‌شده با استفاده از تحلیل‌های XRD<sup>۵</sup>، FESEM<sup>۶</sup>، N<sub>2</sub>-BET<sup>۷</sup>، XRF<sup>۸</sup> و NH<sub>3</sub>-TPD<sup>۹</sup>

1. Close Al atoms
2. Single Al atoms
3. Al pairs
4. Liquefied Petroleum Gas
5. X-ray Diffraction
6. Field emission scanning electron microscopy
7. N<sub>2</sub>-Brunauer, Emmett and Teller
8. X-ray fluorescence
9. NH<sub>3</sub>-Temperature-programmed desorption

مشخصه‌یابی شدند. برای تعیین غلظت آلومینیوم‌های منفرد و نزدیک به هم، همچنین، آلومینیوم‌های جفت و غیرجفت از آنالیزهای XRF و DR UV-Vis<sup>۱</sup> استفاده شد. علاوه بر این، تاثیر توزیع آلومینیوم شبکه بر عملکرد کاتالیستی و همچنین، تاثیر توزیع آلومینیوم روی اصلاح زئولیت HZSM-5 با فسفر بر بازده اولفین‌های سبک، بازده محصولات سنگین C<sub>5</sub><sup>+</sup>، میزان کک و نرخ غیرفعال شدن کاتالیست در واکنش شکست کاتالیستی سوخت گاز مایع به اولفین‌های سبک بررسی شده است.

## آزمایش و روش‌ها

### مواد آزمایشگاهی

منابع آلومینیوم مورد استفاده در سنتز این زئولیت شامل آلومینیوم نیترات نه‌آبه (هر دو خریداری شده از مرک<sup>۲</sup>) و آلومینیوم هیدروکسید (خریداری شده از ریدل دهائین<sup>۳</sup>) بوده است. از اتیلن دی‌آمین<sup>۴</sup> خریداری شده از شرکت مرک به‌عنوان قالب در سنتز زئولیت NaZSM-5 استفاده شده است. این قالب ارزان بوده و چون دارای اتم نیتروژن در ساختارش است چهاروجهی‌های اولیه AIO<sub>4</sub><sup>-</sup> اولیه زئولیت در اطراف اتم‌های نیتروژن تشکیل شده و باعث می‌شود تا کریستال‌های زئولیت ZSM-5 به‌خوبی تشکیل شوند<sup>[۹]</sup>. همچنین، علت انتخاب دو منبع آلومینیوم تفاوت زیاد توانایی قطبی کردن یون‌های منفی آن‌ها در ایجاد بار جزئی مثبت اتم نیتروژن قالب موجود در ژل اولیه است. توانایی قطبی کردن یون‌های OH<sup>-</sup> موجود در نمک آلومینیوم هیدروکسید بسیار بیشتر از یون NO<sub>3</sub><sup>-</sup> موجود در نمک آلومینیوم نیترات است که باعث تفاوت معنادار در توزیع آلومینیوم شبکه زئولیت ZSM-5 می‌شوند<sup>[۱۸]</sup>. منبع قلبیایی مورد استفاده سود خریداری شده از پاناریک کوئیمیکا<sup>۵</sup> بوده است. منبع سیلیکا مورد استفاده سیلیکا سول<sup>۶</sup> ۳۰ درصد وزن خریداری شده از شرکت آلدریچ<sup>۷</sup> است و سوخت گاز مایع (خوراک واکنش شکست کاتالیستی) از شرکت بوتان گاز خریداری شد که آنالیز شیمیایی ترکیبات اصلی این سوخت شامل ۴۶/۸٪ پروپان، ۲۱/۶٪ ایزوبوتان و ۳۰/۳٪ نرمال بوتان بوده است. قابل ذکر است که در حین آزمایش‌ها از آب یون‌زدوده شده استفاده شده است.

### سنتز زئولیت HZSM-5 با روش هیدروترمال

برای سنتز زئولیت NaZSM5 با نسبت Si/Al برابر ۲۰، ساختار مولکولی زئولیت به‌صورت 40SiO<sub>2</sub>:1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4.5Na<sub>2</sub>O:1500H<sub>2</sub>O:10.3EDA (۱/۴۹۸ گرم آلومینیوم هیدروکسید) گرم آلومینیوم نیترات نه‌آبه) و ۰/۷۱۹ گرم سود درون ۲۸/۲ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد و به‌مدت نیم ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا در این مرحله، آلومینیوم هیدروکسید در آب حل شود و محلول A را تشکیل دهد. در مرحله بعد، ۱۶ گرم از سیلیکا سول توزین و در بشر ریخته شد. سپس، ۱۴/۵ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه و محلول حاصل روی همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار داده شد تا محلول B حاصل شود<sup>[۱۹]</sup>. محلول A قطره‌قطره به محلول B اضافه و سپس، ۱/۴ میلی‌لیتر از محلول اتیلن دی‌آمین به سیستم محلول افزوده شد و به‌مدت ۴۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا نطفه هسته 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 درون اتوکلاو از جنس پلی تترا فلورو اتیلن<sup>۸</sup> با بدنه فولاد ضدزنگ قرار داده شد و پس از بستن درب اتوکلاو، درون یک آون با دمای ۱۹۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۴ ساعت قرار گرفت. درنهایت، اتوکلاو بیرون آورده شد و به‌سرعت خنک شد (درون ظرفی از آب خنک قرار گرفت). سپس، زئولیت سنتز شده، با آب مقطر

1. Diffuse Reflectance UV Visible
2. Merck
3. Riedel-de Haen
4. Ethylene diamine
5. Panreac quimica
6. Silica Sol
7. Aldrich
8. Polytetrafluoroethylene

شسته و با قیف بوختر فیلتر شد و به مدت یک شب، در آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. حال، برای حذف قالب از زئولیت، باید شرایط دمایی مناسب برای کوره انتخاب شود. کلانتری فرد و همکاران [۲۰] آنالیز پایداری حرارتی (TGA) را برای نمونه‌های اصلاح‌شده ZSM-5 با اتیلن دی‌آمین (با مقادیر مختلف) از دمای محیط تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که قبل از دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد وزن کاتالیست کاهش یافته و پس از آن، وزن زئولیت ثابت می‌ماند و این بدان معنی است که پس از این دما، کل اتیلن دی‌آمین از ساختار زئولیت ZSM-5 خارج شده است. براساس این نتایج، بعد از خشک شدن زئولیت سنتز شده در پژوهش حاضر، برای اینکه اتیلن دی‌آمین از ساختار زئولیت خارج شود، نمونه در جریانی از هوا در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت حرارت<sup>۲</sup> داده شد. برای H فرم کردن زئولیت، سه مرتبه تبادل یونی با استفاده از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار آمونیوم نیترات انجام شده است. هرچه دمای محیط واکنش تبادل یونی بالاتر باشد، به دلیل کاهش شعاع هیدراسیون یون‌ها (دمای بالا سبب حرکت سریع‌تر مولکول‌ها و کوچ‌کتر شدن شعاع هیدراسیون می‌شود) و افزایش سرعت واکنش تعویض یون، در مدت زمان کمتری می‌توان به حداکثر تعویض یونی در آن دما رسید. براساس مراجع، علت انتخاب سه مرتبه تبادل یونی اطمینان از حداکثر تبادل یون سدیم با یون آمونیوم در زئولیت بوده است [۲۱، ۶]. بنابراین، با انجام سه مرتبه تبادل یونی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، می‌توان گفت که اکثر یون‌های آمونیوم، جایگزین یون سدیم قابل دسترس در شبکه زئولیت NaZSM-5 شده است. تا این مرحله زئولیت NaZSM-5 به NH<sub>4</sub>ZSM-5 تبدیل شده است. براساس مراجع، برای تبدیل NH<sub>4</sub>ZSM-5 به HZSM-5 عملیات حرارت‌دهی، برای خروج گاز آمونیاک، در جریانی از هوا در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت طبق واکنش زیر انجام شد [۲۲، ۲۱].



که در آن x بیانگر نسبت SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بوده است.

### اصلاح زئولیت سنتز شده HZSM-5 با فسفر

بعد از سنتز زئولیت HZSM-5 با منابع آلومینیوم نیترات و آلومینیوم هیدروکسید و با نسبت Si/Al ژل اولیه برابر با ۲۰، آن‌ها با استفاده از فسفر و با روش تلقیح مرطوب<sup>۳</sup> اصلاح شدند. ذکر این نکته لازم است که کاتالیست‌های HZSM-5 سنتز شده با منابع آلومینیوم نیترات و آلومینیوم هیدروکسید به ترتیب به صورت HZSM-5(Nitrate) و HZSM-5(Hydroxide) نام‌گذاری شده است. بارگذاری فسفر با ۱٪ وزنی فسفر نسبت به وزن زئولیت انجام شده است. در این مرحله، ابتدا مقدار ۰/۱۳۲ گرم از پودر نمک دی‌آمونیم فسفات درون یک استوانه مدرج ریخته شده و سپس، حجم آن به ۲۰ میلی‌لیتر رسانده شده است. بعد از آن، مقدار ۳ گرم از کاتالیست HZSM-5 به محلول حاصل اضافه و اختلاط به مدت ۳ ساعت انجام شد. در نهایت، آب موجود در محلول، در دستگاه روتاری در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، خشک شد. سپس، باقی‌مانده آب کاتالیست و مخلوط در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شب خشک شد و بعد از آن، در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت و با جریانی از هوا عملیات حرارت‌دهی انجام شد [۱۹]. کاتالیست‌های زئولیتی HZSM-5(Nitrate) و HZSM-5(Hydroxide) اصلاح شده با فسفر به ترتیب به صورت P/HZSM-5(Nitrate) و P/HZSM-5(Hydroxide) نام‌گذاری شده است.

### مشخصه‌یابی کاتالیست‌های سنتز شده

ریخت‌شناسی<sup>۴</sup> زئولیت‌های سنتز شده توسط میکروسکپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی الکترون ساخت شرکت TE-SCAN جمهوری چک بررسی شده است. بلورینگی زئولیت‌های سنتز شده با استفاده از آنالیز XRD شرکت Philips PW 1730

1. Thermo-Gravimetric Analysis  
2. Calcination  
3. Wet Impregnation  
4. Morphology

استفاده از تابش Cu-K $\alpha$ ، در محدوده ۲۰ برابر ۵ تا ۵۰ درجه، بررسی شده است. مساحت سطح ویژه و ایزوترم جذب-دفع نیتروژن توسط آنالیز BET با دستگاه Autosorb-1MP از تجهیزات Qantachrome، در دمای ۷۷ درجه کلون، تعیین شده است. آنالیز دفع برنامه‌ریزی شده دمایی آمونیاک توسط دستگاه ژاپنی BELCAT، برای تعیین اسیدیته کاتالیست‌های سنتز شده، انجام شده است. برای تعیین آلومینیوم تتراهدراال شبکه از آنالیز XRF ( Philips PW 2404 ) استفاده شده است. برای تعیین اتم‌های آلومینیوم جفت‌شده در شبکه زئولیت سنتز شده، طیف یون کبالت توسط طیف‌سنج DR UV-Vis (Schimadzu, japan) ثبت شده است.

### تعیین توزیع آلومینیوم در شبکه زئولیت HZSM-5 سنتز شده

غلظت آلومینیوم‌های نزدیک به هم و آلومینیوم‌های منفرد به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۲) و (۳) تعیین شده است [۲۳،۹،۸]:

$$[Al_{close}] = 2 \times [Co_{max}] \quad (۲)$$

$$[Al_{single}] = [Al_{total}] - 2 \times [Co_{max}] \quad (۳)$$

که در آن،  $[Al_{close}]$  و  $[Al_{single}]$  به ترتیب غلظت آلومینیوم‌های نزدیک به هم 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 نزدیک به هم قرار می‌گیرند، از معادله‌های (۴)، (۵) و (۶) استفاده شده است [۱۱،۱۰]:

$$[Al_{pair}] = 2 \times ([Co]_{\alpha} + [Co]_{\beta} + [Co]_{\gamma}) \quad (۴)$$

$$[Co]_i = k_i \times A_i \quad (i = \alpha, \beta, \gamma) \quad (۵)$$

$$[Al_{un-pair}] = [Al_{close}] - [Al_{pair}] = 2 \times [Co_{max}] - [Al_{pair}] \quad (۶)$$

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 ZSM-5 مقادیر آن برای سایت‌های  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  به ترتیب برابر  $0.0009$ ،  $0.0021$ ،  $0.0031$  cm.mmol $^{-1}$  است [۱۱،۱۰] و  $A_i$  مساحت زیر پیک مربوط به جایگاه  $i$  است که توسط نرم‌افزار Origin pro 8.6 محاسبه شده است.

### آزمون‌های راکتور کاتالیستی

واکنش‌های شکست کاتالیستی در یک راکتور بستر ثابت<sup>۱</sup> 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. دمای بستر کاتالیستی توسط یک ترموکوپل قرار داده شده بر روی دیواره راکتور در نزدیک بستر کاتالیستی (وسط بستر) کنترل و اندازه‌گیری می‌شود. برای تنظیم و کنترل شدت جریان خوراک و نیتروژن از مانومتر (با دقت ۰/۱ میلی لیتر بر دقیقه) استفاده شده است. بستر کاتالیستی مخلوطی از ۰/۲ گرم زئولیت و ۰/۵ گرم دانه‌های بی‌اثر سیلیکا برای جلوگیری از افت فشار راکتور بوده است. جهت نگهداری بستر کاتالیست رقیق شده، دو طرف بستر به وسیله پشم کوارتز محکم شده و سپس راکتور درون کوره قرار می‌گیرد. کاتالیست‌های بارگذاری شده با عبور ۶۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از جریان نیتروژن تا دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ تقریبی ۱۰ °C/min پیش گرم شد. بعد از گرم شدن کاتالیست و راکتور تا دمای مورد نظر، جریان نیتروژن کاهش داده شد. خوراک ورودی به راکتور مخلوطی از گاز مایع (۲۵ میلی‌لیتر بر دقیقه) و گاز نیتروژن (۲۵ میلی‌لیتر بر دقیقه) بود که در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد وارد راکتور کاتالیستی شد. گازهای خروجی از راکتور، پس از عبور از کندانسور، به سمت شعله هدایت

1. Fixed bed

شده است. نمای دوبعدی از سیستم آزمایشگاهی شکست کاتالیستی گاز مایع با استفاده از نرم‌افزار solid work رسم شد که در شکل ۱ نشان داده شده است.

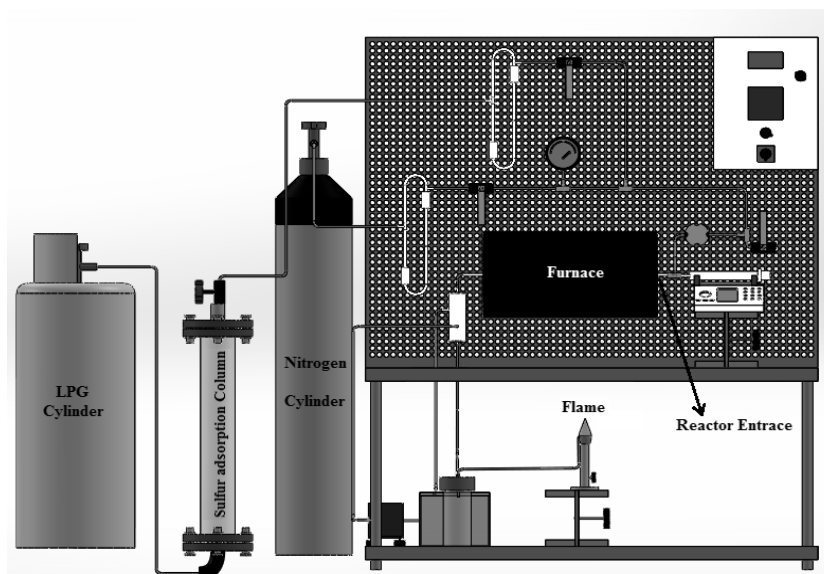


Figure 1- Schematic of reactor set up for catalytic cracking of LPG  
شکل ۱- طرحواره سیستم آزمایشگاهی شکست کاتالیستی گاز مایع

در نهایت، محصولات خروجی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی<sup>۱</sup> (7890A, Agilent) آنالیز شد. این دستگاه مجهز به یک سیستم آشکارساز یونش شعله‌ای (FID)<sup>۲</sup> برای تعیین غلظت ترکیبات کربنی در خوراک و محصولات و یک آشکارساز هدایتی گرمایی (TCD)<sup>۳</sup> با توجه به ضریب هدایت گرمایی مولکول سبک هیدروژن برای تشخیص هیدروژن است. علاوه بر این، برای تشخیص گازهایی مانند نیتروژن، اکسیژن و دی اکسید کربن از یک آشکارساز هدایتی گرمایی دیگر، با توجه به ضریب هدایت گرمایی‌شان، استفاده شده 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 [۱۹، ۲۴]:

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

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

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

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 وزن‌سنجی دقیق با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت چهار رقم اعشار محاسبه شده است. دو ساعت پس از واکنش، کاتالیست از راکتور خارج شد و وزن آن یادداشت شد. سپس، کاتالیست درون کوره قرار داده شد تا کک‌زدایی شده و دوباره وزن آن ثبت شد. اختلاف وزن کاتالیست، قبل و بعد از قراردادن در کوره، همان مقدار کک تشکیل شده است [۱۹]. برای بررسی غیرفعال‌شدن کاتالیست از معادله (۱۰) استفاده شده است [۲۵]:

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

1. Gas chromatography (GC)
2. Flame ionization detector
3. Thermal Conductivity Detector

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

## بحث و نتایج

### مشخصه یابی کاتالیست‌های سنتز شده

تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی برای زئولیت‌های تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، زئولیت‌های سنتز شده دارای شکل شش‌پهلوی هستند. علاوه بر کریستال‌های اصلی، کریستال‌های نامنظم نیز مشاهده می‌شوند که ممکن است به علت انجام واکنش‌های هسته‌زایی ثانویه باشد. این کریستال‌های کوچک‌تر مجاور یا روی کریستال‌های بزرگ‌تر (کریستال‌هایی دارای شکل شش‌پهلوی) تشکیل شده است [۲۶]. علاوه بر این، پس از اصلاح زئولیت‌ها با فسفر، ساختار شش‌پهلوی برای هر دو نوع زئولیت سنتز شده تغییر قابل توجهی نکرده است.

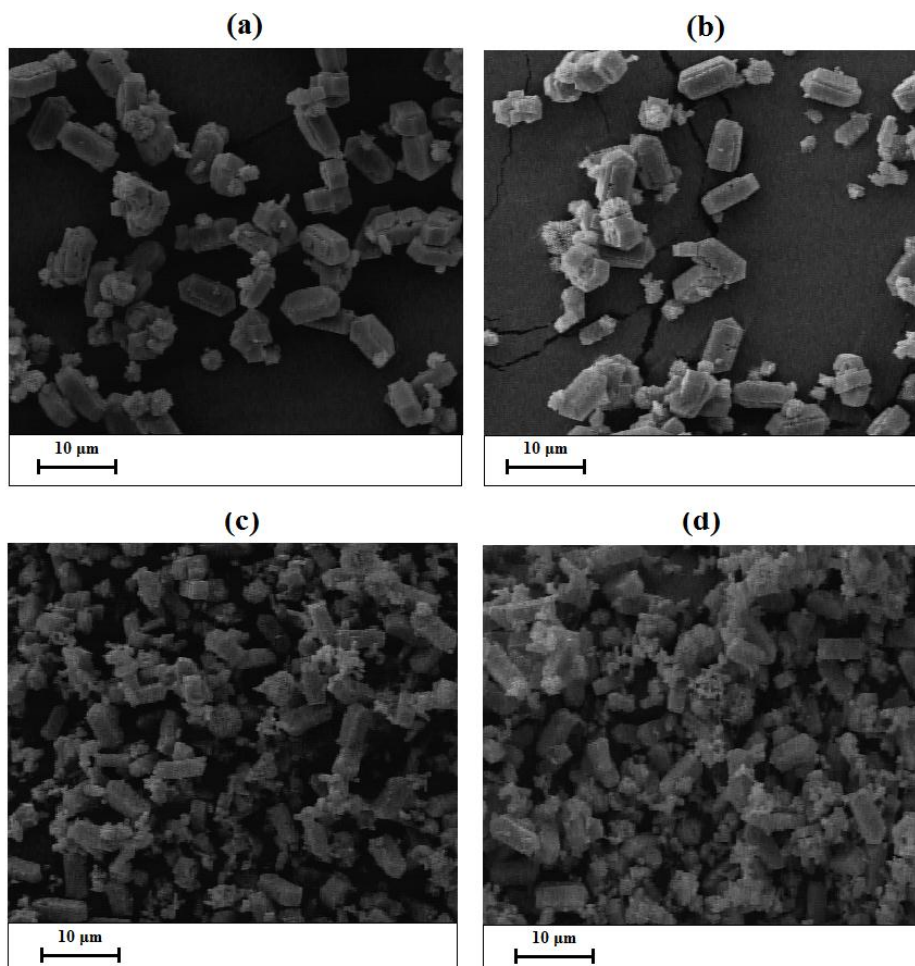


Figure 2- SEM images of the (a) HZSM-5 synthesized with aluminum nitrate, (b) modified P/HZSM-5(Nitrate), (c) HZSM-5 synthesized with aluminum hydroxide and (d) modified P/HZSM-5 (Hydroxide)

شکل ۲- تصاویر SEM زئولیت‌های الف) HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم نیترات، ب) زئولیت اصلاح شده P/HZSM-5(Nitrate).  
ج) HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم هیدروکسید و د) زئولیت اصلاح شده P/HZSM-5(Hydroxide)

مساحت سطح BET، سطح خارجی، سطح میکرو و حفره‌ها، حجم میکرو و حفره‌ها، حجم مزو حفره‌ها و حجم کل حفره‌ها برای زئولیت‌های سنتز شده HZSM-5 و اصلاح شده با فسفر در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، زئولیت‌ها دارای سطح ویژه بالا و حجم حفره‌های مناسب‌اند که این موضوع نشان‌دهنده این است که زئولیت‌ها به خوبی سنتز شده‌اند. سطح BET برای زئولیت‌های ZSM-5 سنتز شده توسط خوشبین و همکاران [۲۷] در محدوده سطح ویژه به دست آمده برای زئولیت‌های ZSM-5 سنتز شده در این پژوهش بوده است. بعد از اصلاح زئولیت HZSM-5 با فسفر، هم سطح ویژه و هم حجم حفره‌ها با بارگذاری فسفر، به میزان کمی کاهش یافته است که علت آن می‌تواند گرفتگی دهانه کانال و حفره‌های زئولیت توسط گونه‌های فسفوری باشد [۱۶].

همچنین، ایزوترم جذب-دفع نیتروژن برای کاتالیست‌های تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. براساس طبقه‌بندی IUPAC<sup>۱</sup>، حجم نیتروژن جذب شده در فشار نسبی پایین نشان‌دهنده وجود جذب در حفره‌های میکرو بوده است؛ در حالی که حجم نیتروژن جذب شده در فشار نسبی بالا نشان‌دهنده وجود جذب در حفره‌های مزو بوده است [۱۶]. همچنین، دو نوع ایزوترم شامل ایزوترم نوع I (لانگمویر<sup>۲</sup>) برای مواد با حفره‌های میکرو و ایزوترم نوع IV برای موادی با حفره‌های مزو وجود دارد [۱۶].

جدول ۱- مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌های زئولیت‌های تهیه شده

Table 1- Surface area and pore volume of prepared HZSM-5

| Sample              | $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) | $S_{ext}$ (m <sup>2</sup> /g) | $S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g) | $V_{total}$ (cm <sup>3</sup> /g) | $V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g) | $V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g) |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| HZSM-5(Nitrate)     | 221                           | 27                            | 194                             | 0.119                            | 0.0812                           | 0.0382                          |
| P/HZSM-5(Nitrate)   | 194                           | 23                            | 171                             | 0.103                            | 0.0710                           | 0.0320                          |
| HZSM-5(Hydroxide)   | 201                           | 25                            | 176                             | 0.109                            | 0.0751                           | 0.0339                          |
| P/HZSM-5(Hydroxide) | 179                           | 21                            | 158                             | 0.096                            | 0.0655                           | 0.0305                          |

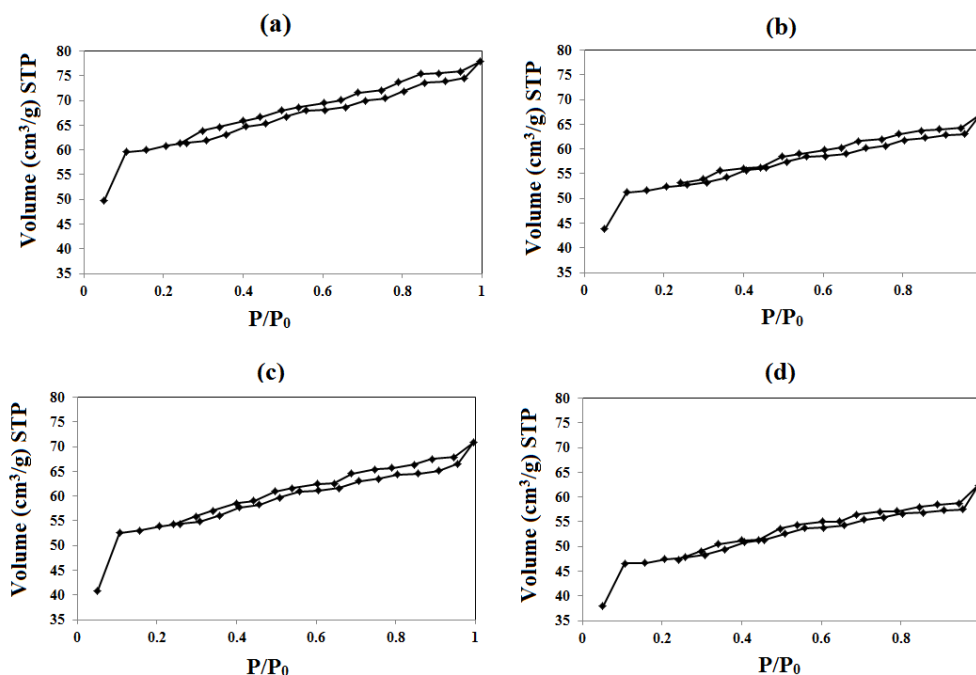


Figure 3- N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms for (a) HZSM-5 synthesized with aluminum nitrate, (b) modified P/HZSM-5(Nitrate), (c) HZSM-5 synthesized with aluminum hydroxide and (d) modified P/HZSM-5(Hydroxide)

شکل ۳- ایزوترم‌های جذب-دفع نیتروژن برای زئولیت‌های الف) HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم نترات، ب) زئولیت اصلاح شده

P/HZSM-5(Nitrate) ج) HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم هیدروکسید و د) زئولیت اصلاح شده P/HZSM-5(Hydroxide)

1. International Union of Pure and Applied Chemistry  
2. Langmuir



همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای تمامی نمونه‌ها، جذب نیتروژن در فشار نسبی پایین ( $p/p_0 < 0.1$ ) نشان‌دهنده وجود میکروحفره در ساختار زئولیت‌ها بوده است. علاوه بر این، با افزایش فشار نسبی، رفتار ایزوترم نوع IV و حلقه هیستریسیس<sup>۱</sup> نیز مشاهده شده است. بنابراین، ایزوترم جذب-دفع نیتروژن برای تمامی نمونه‌ها ترکیبی از ایزوترم نوع I و IV بوده است که نشان‌دهنده این است که تمامی کاتالیست‌ها دارای حفره‌های میکرو و مزو بوده‌اند.

الگوهای XRD کاتالیست‌های تهیه‌شده در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای تمامی نمونه‌ها، دو پیک در محدوده زاویه  $2\theta = 7-9^\circ$  و سه پیک در محدوده زاویه  $2\theta = 23-25^\circ$  مربوط به صفحات کریستالی ۱۰۱، ۲۰۰، ۵۰۱، ۱۵۱ و ۳۰۳ ساختار HZSM-5 است [۲۸]. با وجود این، شدت پیک‌ها پس از اصلاح با فسفر تا اندازه‌ای کاهش یافته است که علت آن می‌تواند تشکیل گونه‌های آمورف آلومینیوم فسفات تشکیل‌شده خارج از شبکه زئولیت در حین اصلاح با فسفر باشد. نتایج مشابه توسط پژوهشگران دیگر به دست آمده است [۲۹].

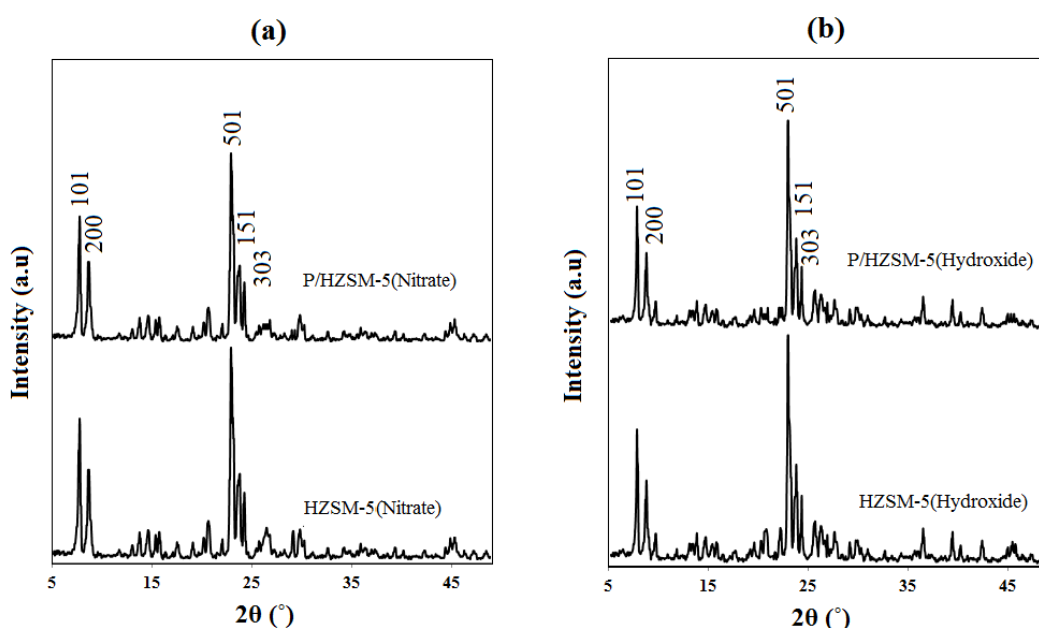


Figure 4- XRD patterns of (a) HZSM-5 synthesized with aluminum nitrate, modified P/HZSM-5 (Nitrate), (b) HZSM-5 synthesized with aluminum hydroxide and modified P/HZSM-5(Hydroxide) [7, 28]

شکل ۴- الگوی پراش XRD زئولیت‌های (الف) HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم نیترات و زئولیت اصلاح شده P/HZSM-5 (ب) و (ب) HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم هیدروکسید و زئولیت اصلاح شده P/HZSM-5 (الف) [۲۸، ۷]

### تعیین توزیع آلومینیوم شبکه زئولیت HZSM-5

برای تعیین توزیع آلومینیوم شبکه زئولیت HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم نیترات و آلومینیوم هیدروکسید از روابط (۲) تا (۶) استفاده شده است. میزان آلومینیوم‌های منفرد و آلومینیوم‌های نزدیک به هم و میزان قرارگیری آلومینیوم جفت‌شده در سایت‌های کاتیونی در جدول ۲ نشان داده شده است. بیشترین سهم آلومینیوم‌های منفرد برابر  $90/6\%$  برای زئولیت HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم نیترات بوده است، بیشترین سهم آلومینیوم‌های نزدیک به هم برابر  $47/8\%$  برای زئولیت HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم هیدروکسید بوده است. برای تعیین آلومینیوم‌های جفت و غیرجفت از تجزیه طیف‌های DR UV-Vis به

1. Hysteresis loop

باند‌های گاوسین<sup>۱</sup> با استفاده از نرم‌افزار Originpro 8.6 استفاده شد که در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک ظاهر شده در عدد موجی ۱۵۱۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به سایت کاتیونی  $\alpha$ ، چهار پیک ظاهر شده در عدد موجی ۲۰۸۰۰، ۱۸۵۰۰، ۱۷۱۵۰ و ۱۶۱۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به سایت کاتیونی  $\beta$  و دو پیک ظاهر شده در عدد موجی ۲۲۰۰۰ و ۲۰۱۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به سایت کاتیونی  $\gamma$  است [۱۰]. بیش‌ترین سهم آلومینیوم در سایت کاتیونی  $\beta$  مربوط به ژئولیت HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم هیدروکسید بوده است.

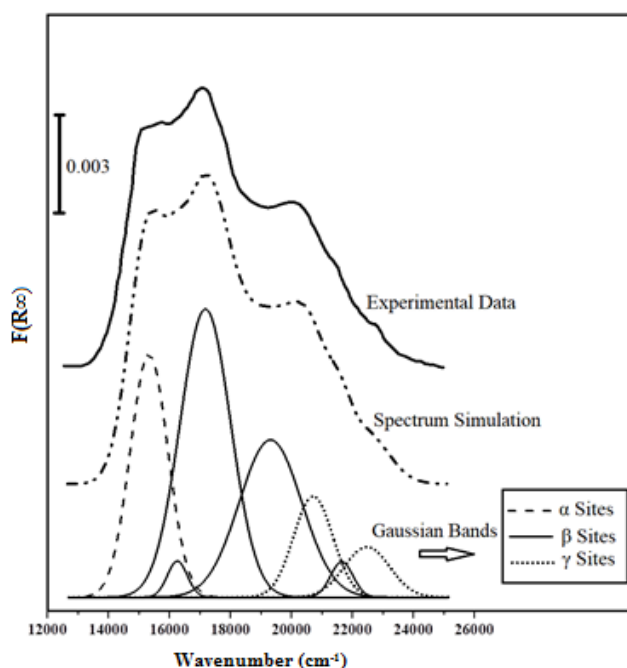


Figure 5- Decomposed UV visible spectra to Gaussian bands for HZSM-5 synthesized with aluminum hydroxide [7, 10]  
 شکل ۵- تجزیه الگوی DR UV-Vis به باندهای گاوسین برای ژئولیت HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم هیدروکسید [۷،۱۰]

جدول ۲- غلظت آلومینیوم‌های منفرد، نزدیک به هم (جفت‌شده و غیر جفت) در شبکه ژئولیت HZSM-5 سنتز شده با منابع مختلف آلومینیوم

Table 2- The concentration of single, close, pair and un-pair Al atoms in the framework of HZSM-5 synthesized with various aluminum precursors

| Sample            | Single Al atoms |      | Close Al atoms |      | Al <sub>pair</sub> (mmol/g) | Al <sub>pair</sub> atoms in sites |             |              |
|-------------------|-----------------|------|----------------|------|-----------------------------|-----------------------------------|-------------|--------------|
|                   | mmol/g          | (%)  | mmol/g         | (%)  |                             | $\alpha$ (%)                      | $\beta$ (%) | $\gamma$ (%) |
| HZSM-5(Nitrate)   | 0.6578          | 90.6 | 0.0682         | 9.4  | 0.0601                      | 45                                | 47          | 8            |
| HZSM-5(Hydroxide) | 0.4014          | 52.2 | 0.3396         | 47.8 | 0.3304                      | 28                                | 67          | 5            |

### خواص اسیدی کاتالیست‌های تهیه شده

نمودارهای  $\text{NH}_3$ -TPD برای ژئولیت‌های تهیه شده در شکل ۶ نشان داده شده است. دو پیک دفع آمونیاک در نمودارها مشاهده شده است. پیک اول در محدوده دمایی ۱۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارد که مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف و پیک دوم در محدوده دمایی ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارد که مربوط به سایت‌های اسیدی قوی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شدت پیک سایت‌های اسیدی قوی، پس از اصلاح ژئولیت با فسفر، کاهش یافته است و همچنین، قدرت اسیدی آن‌ها نیز کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند به علت برهم‌کنش گونه‌های فسفری با اسیدهای قوی برونشده شبکه

زئولیت باشد. براساس مدل‌های ارائه شده توسط پژوهشگران، احتمال وجود سه نوع برهم کنش گونه‌های فسفری با سایت اسیدی برونشده وجود دارد که در همه مدل‌ها، سایت‌های اسیدی قوی تضعیف می‌شود: (۱) گونه‌های فسفری بدون شکستن پیوند O-Al شبکه زئولیت، جایگزین سایت اسیدی برونشده قوی (H) در پل O-Si-OH-Al می‌شود؛ (۲) پیوند مستقیم بین گونه فسفری و اکسیژن گروه -Si-OH-Al با شکستن پیوند O-Al شبکه تشکیل شده است؛ (۳) فسفر می‌تواند با زئولیت، از طریق تشکیل کاتیون تتراهیدروکسی فسفونیوم به وسیله پروتون‌دار کردن اورتوفسفریک اسید (یا پروتون‌دار کردن پیروفسفریک اسید) با سایت‌های اسیدی برونشده قوی در پل O-Si-OH-Al، اتصال برقرار کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاهش دانسیته سایت‌های اسیدی برای نمونه P/HZSM-5(Nitrate) نسبت به P/HZSM-5(Hydroxide) بیشتر بوده است. زیرا، هنگامی که آلومینیوم‌ها در وضعیت نزدیک به هم و جفت‌شده قرار دارند، یکی از سایت‌های اسیدی، که مربوط به یکی از آلومینیوم‌های نزدیک به هم بوده است، بدون تغییر باقی می‌ماند و قدرت اسیدی خود را حفظ می‌کند و فقط یکی از سایت‌های اسیدی برونشده با گونه فسفری برهم کنش دارد و آن را تضعیف می‌کند [۱۵]. نسبت سایت‌های اسیدی ضعیف به سایت‌های اسیدی قوی برای زئولیت‌های P/HZSM-5(Nitrate)، P/HZSM-5(Hydroxide)، P/HZSM-5(Nitrate) و P/HZSM-5(Hydroxide) به ترتیب برابر با ۱/۳۳۱، ۲/۲۴۴، ۱/۳۵۰ و ۱/۷۱۲ بوده است.

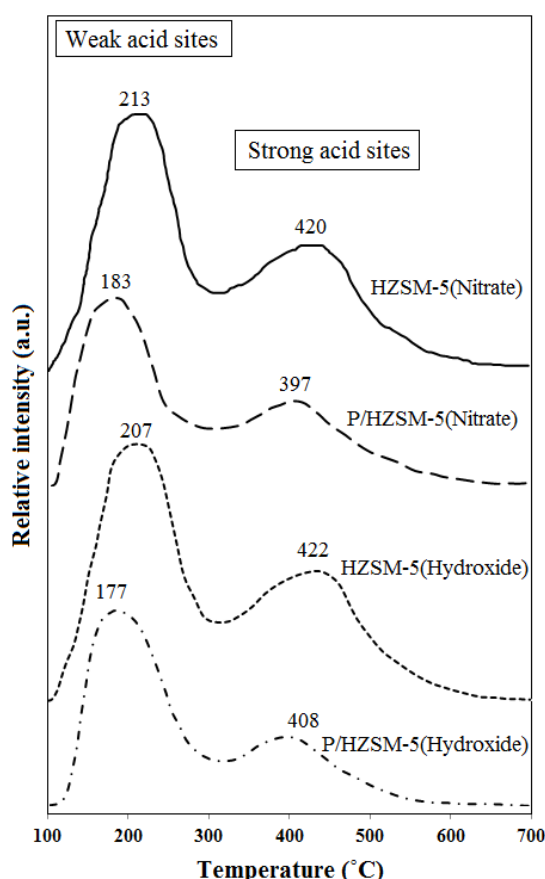


Figure 6-  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of (a) HZSM-5 synthesized with aluminum nitrate, (b) modified P/HZSM-5(Nitrate), (c) HZSM-5 synthesized with aluminum hydroxide and (d) modified P/HZSM-5(Hydroxide)

شکل ۶- نمودارهای  $\text{NH}_3$ -TPD زئولیت‌های الف) HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم نیترات، ب) زئولیت اصلاح شده P/HZSM-5(Nitrate) ج) HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم هیدروکسید و د) زئولیت اصلاح شده P/HZSM-5(Hydroxide)

## آزمون‌های راکتوری

تاثیر توزیع آلومینیوم بر اصلاح زئولیت HZSM-5 با فسفر در واکنش شکست کاتالیستی سوخت گاز مایع و همچنین پایداری کاتالیستی بررسی شد. بازده محصول‌های شکست کاتالیستی سوخت گاز مایع پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه از انجام واکنش و با استفاده از زئولیت‌های تهیه‌شده در شکل ۷ نشان داده شده است.

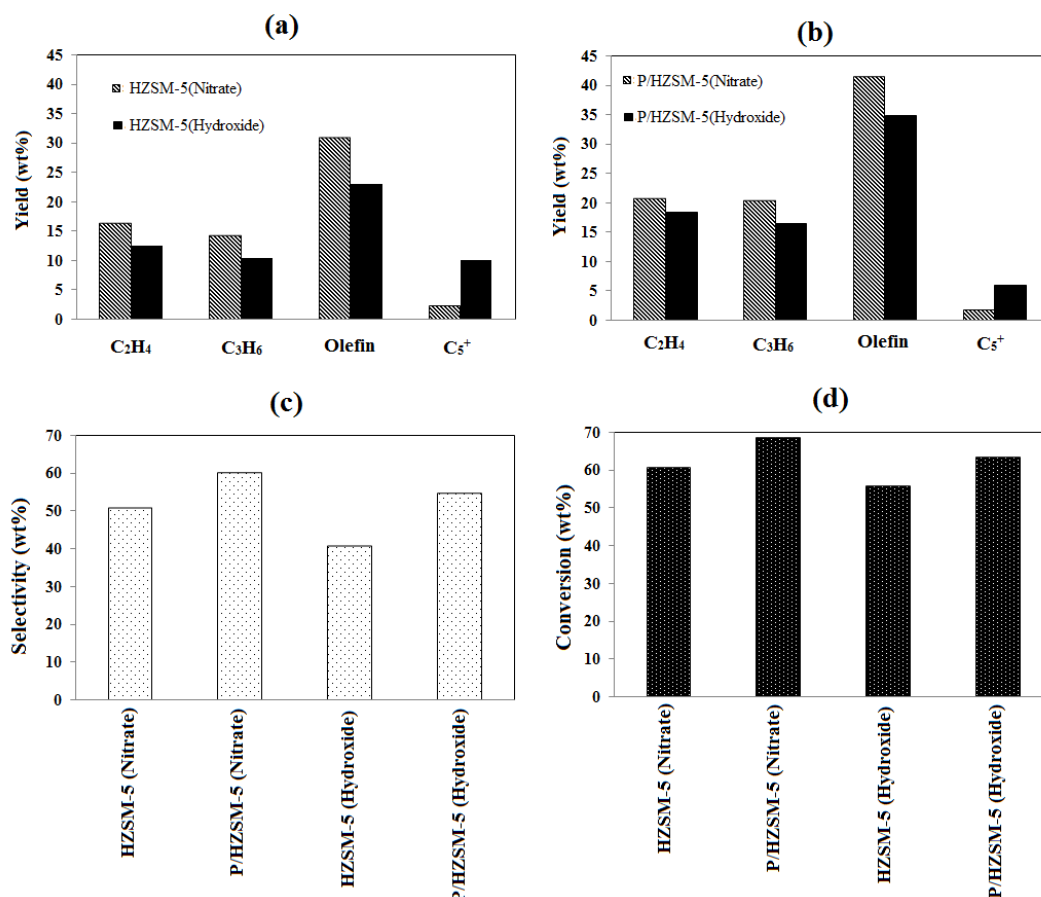


Figure 7- The comparison of product yield in LPG cracking on (a) HZSM-5 synthesized with Aluminum nitrate and hydroxide, (b) modified P/HZSM-5(Nitrate) and HZSM-5(Hydroxide); (c) selectivity for light olefin and (d) feed conversion for prepared catalysts (Temperature= 650°C; LPG flow rate= 25 cm<sup>3</sup>/min; N<sub>2</sub> flow rate= 25 cm<sup>3</sup>/min, Time on stream=240 min; Zeolite=0.2 g)

شکل ۷- مقایسه بازده محصولات در واکنش شکست LPG توسط زئولیت‌های الف) HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم نیترات و HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم هیدروکسید، ب) زئولیت اصلاح شده P/HZSM-5(Nitrate) و زئولیت اصلاح شده P/HZSM-5(Hydroxide)، ج) گزینش‌پذیری اولفین‌های سبک و د) میزان تبدیل خوراک برای کاتالیست‌های تهیه شده (دما ۶۵۰ °C، نرخ جریان LPG برابر ۲۵ cm<sup>3</sup>/min، زمان واکنش ۲۴۰ دقیقه، میزان زئولیت ۰/۲ گرم)

همان‌طور که در شکل ۷-الف مشاهده می‌شود، بازده اولفین سبک (اتیلن+پروپیلن) برای نمونه HZSM-5(Nitrate) سنتز شده با آلومینیوم‌های منفرد بالا، بیشتر از بازده اولفین برای نمونه HZSM-5(Hydroxide) سنتز شده با میزان پایین‌تر آلومینیوم‌های منفرد بوده است. بازده اولفین سبک برای نمونه HZSM-5(Nitrate) و HZSM-5(Hydroxide) به ترتیب برابر ۳۱/۱ و ۲۳/۰ درصد بوده است. در واقع، آلومینیوم‌های منفرد شبکه زئولیت باعث بهبود واکنش‌های تک‌مولکولی و متوقف شدن واکنش‌های ثانویه شده است [۲۳]. از طرفی دیگر، بازده محصولات سنگین C<sub>5</sub><sup>+</sup> برای HZSM-5(Hydroxide) سنتز شده با میزان آلومینیوم‌های نزدیک به هم بیشتر نسبت به کاتالیست HZSM-5(Nitrate) بالاتر بوده است. هرچه آلومینیوم‌های شبکه به هم نزدیک‌تر باشد،

سایت‌های اسیدی برونشده به هم نزدیک‌تر بوده و واکنش‌های جانبی مانند انتقال هیدروژن، ایزومری شدن، حلقوی شدن و تشکیل کک و محصولات سنگین بیشتر انجام شده است [۲۳]. پس از اصلاح زئولیت با فسفر، بازده اولفین‌های سبک نسبت به زئولیت اصلاح‌نشده بیشتر شده است. علت این بهبود در بازده اولفین، تضعیف سایت‌های اسیدی برونشده برای متوقف کردن واکنش‌های ثانویه بوده است. بازده اولفین سبک برای نمونه P/HZSM-5(Nitrate) و نمونه P/HZSM-5(Hydroxide) به ترتیب برابر ۴۱/۵ و ۳۴/۸ درصد بوده است. این نتایج نشان می‌دهد که هرچه آلومینیوم‌ها از هم دورتر باشند (تعداد بیشتری از آلومینیوم‌های شبکه در وضعیت منفرد باشند)، تاثیر آن بر اصلاح زئولیت با فسفر برای تولید اولفین بیشتر بوده است. علت این بهبود می‌تواند کاهش اکثر سایت‌های اسیدی قوی زئولیت توسط گونه‌های فسفوری باشد که مانع از انجام واکنش‌های ثانویه شده است. برعکس، زمانی که آلومینیوم‌ها در وضعیت نزدیک به هم و جفت‌شده قرار دارند، یکی از سایت‌های اسیدی که مربوط به یکی از آلومینیوم‌های نزدیک به هم بوده است بدون تغییر باقی می‌ماند و قدرت اسیدی خود را حفظ می‌کند و فقط یکی از سایت‌های اسیدی برونشده با گونه فسفوری برهم‌کنش دارد و آن را تضعیف می‌کند و دیگر سایت قوی باقی خواهد ماند که باعث انجام واکنش‌های جانبی بیش‌تر نسبت به زئولیت P/HZSM-5(Nitrate) خواهد شد. علاوه بر این، نتایج شکل ۷-ج و د نشان داد از بین کاتالیست‌های تهیه‌شده، بیشترین میزان گزینش‌پذیری برای اولفین‌های سبک و بیشترین میزان تبدیل خوراک بعد از انجام واکنش (۲۴۰ دقیقه) مربوط به نمونه زئولیت P/HZSM-5(Nitrate) بود.

تغییرات میزان تبدیل خوراک و بازده اولفین سبک نسبت به زمان واکنش برای شکست کاتالیستی سوخت گاز مایع توسط کاتالیست‌های تهیه‌شده در شکل ۸ نشان داده شده است.

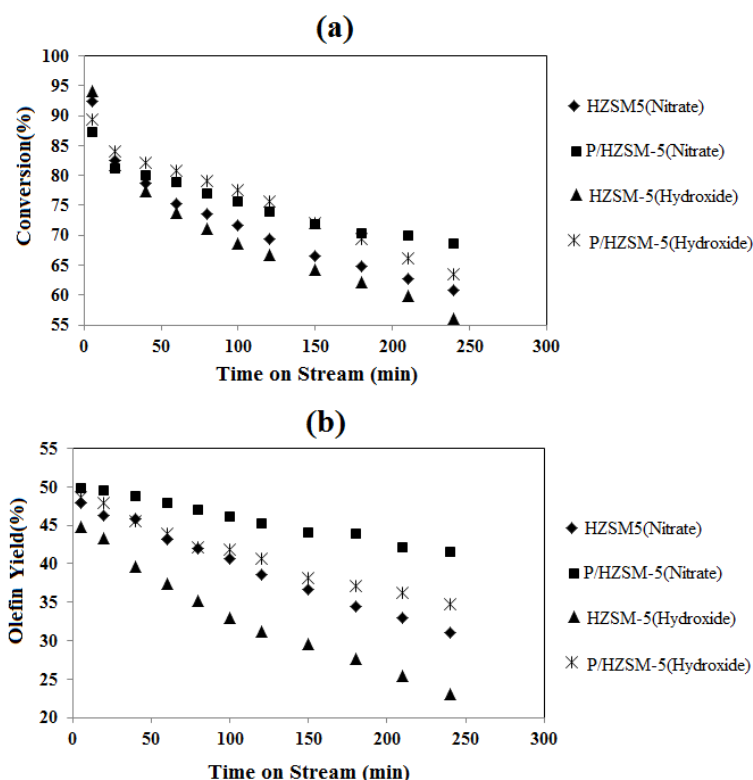


Figure 7- (a) Feed conversion and (b) olefin yield versus time on stream for LPG catalytic cracking on the prepared catalysts (Temperature= 650°C; LPG flow rate= 25 cm<sup>3</sup>/min; N<sub>2</sub> flow rate= 25 cm<sup>3</sup>/min, Time on stream=240 min; Zeolite=0.2 g)

شکل ۷- الف) میزان تبدیل خوراک و (ب) بازده اولفین نسبت به زمان واکنش برای بررسی پایداری کاتالیستی در شکست کاتالیستی سوخت گاز مایع توسط کاتالیست‌های تهیه‌شده ((دما ۶۵۰ °C، نرخ جریان LPG برابر ۲۵ cm<sup>3</sup>/min، نرخ جریان نیتروژن برابر ۲۵ cm<sup>3</sup>/min، میزان زئولیت ۰/۲ گرم)

از بین کاتالیست‌های تهیه‌شده، پایداری کاتالیست زئولیت P/HZSM-5(Nitrate) در مدت زمان انجام واکنش نسبت به بقیه کاتالیست‌ها بالاتر بوده است. بازده اولفین زئولیت‌های سنتز شده HZSM-5(Hydroxide) و HZSM-5(Nitrate) به ترتیب از ۴۷/۹٪ به ۳۱/۱٪ و از ۴۴/۸٪ به ۲۳/۰٪ کاهش یافته است. در حالی که برای زئولیت‌های اصلاح‌شده P/HZSM-5(Nitrate) و P/HZSM-5(Hydroxide) به ترتیب از ۴۹/۸٪ به ۴۱/۵٪ و از ۴۸/۷٪ به ۳۴/۸٪ کاهش یافته است. این کاهش به علت انجام واکنش‌های ثانویه و پشت‌سرهم مانند الیگومری شدن<sup>۱</sup>، حلقوی شدن و تشکیل کک آن‌ها بوده است. ذکر این نکته لازم است که واکنش‌های ثانویه توسط زئولیت‌های اصلاح‌شده با فسفر، نسبت به زئولیت‌های HZSM-5 اصلاح‌نشده کم‌تر انجام شده و در نتیجه میزان کاهش اولفین کمتر بوده است. همچنین، کمترین کاهش در میزان تبدیل از ۸۷/۳٪ به ۶۸/۷٪ برای زئولیت P/HZSM-5(Nitrate) مشاهده شده است. بنابراین، بهترین پایداری برای زئولیت اصلاح‌شده P/HZSM-5(Nitrate) بوده است. نسبت پروپیلن به اتیلن، غیرفعال شدن زئولیت‌های تهیه‌شده و درصد کک تشکیل شده روی کاتالیست پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه از زمان واکنش بررسی شده است و نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. پارامتر غیرفعال شدن کاتالیست برای نمونه HZSM-5(Nitrate) و HZSM-5(Hydroxide) به ترتیب ۱۳/۲ و ۲۴/۶ درصد بوده است که نشان می‌دهد زئولیت سنتز شده با آلومینیوم‌های منفرد بیشتر، پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه، فعالیت بیشتری داشته است و کک کمتری تشکیل شده است. همچنین، تاثیر آلومینیوم‌های منفرد بر اصلاح زئولیت با فسفر در میزان کاهش کک تشکیل شده و افزایش فعالیت کاتالیست بیشتر بوده است. بنابراین، زئولیت اصلاح‌شده P/HZSM-5(Nitrate) دارای کمترین درصد کک (۰/۶٪) و کمترین پارامتر غیرفعال شدن (۰/۲۱/۳۱٪) بوده است. علاوه بر این، نسبت پروپیلن به اتیلن با نسبت سایت‌های اسیدی ضعیف به قوی رابطه مستقیم دارد [۳۰، ۳۱]. برای کاتالیست اصلاح‌شده P/HZSM-5(Nitrate) بالاترین نسبت پروپیلن به اتیلن برابر ۰/۹۸۶ به دست آمده است که این زئولیت بالاترین نسبت سایت اسیدی ضعیف به قوی (۲/۲۴۴) را در بین کاتالیست‌های تهیه‌شده داشته است [۳۰، ۳۱].

جدول ۳- نرخ غیرفعال شدن، درصد کک ایجاد شده روی زئولیت‌های تهیه شده و نسبت پروپیلن به اتیلن

Table 3- Deactivation rate, coke percent loaded on prepared zeolites and propylene to ethylene ratio

| Sample               | X <sub>0</sub> (%) | X <sub>f</sub> (%) | D <sub>r</sub> (%) | Coke percent (wt%) | Propylene/ethylene (P/E) ratio |
|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|
| HZSM-5(Nitrate)      | 92.3               | 60.8               | 34.13              | 13.2               | 0.873                          |
| P/HZSM-5(Nitrate)    | 87.3               | 68.7               | 21.31              | 6.0                | 0.986                          |
| HZSM-5(Hydroxide)    | 94.2               | 56.1               | 40.44              | 24.6               | 0.840                          |
| P/ HZSM-5(Hydroxide) | 89.3               | 63.5               | 28.89              | 11.8               | 0.892                          |

## نتیجه‌گیری

در این مطالعه، ابتدا زئولیت‌های HZSM-5 با توزیع مختلف آلومینیوم شبکه با روش هیدروترمال سنتز شده و سپس، با استفاده از روش تلقیح مرطوب با عنصر فسفر، اصلاح شد تا عملکرد کاتالیستی آن‌ها در واکنش شکست کاتالیستی گاز مایع بررسی شود. مشخصه‌یابی کاتالیست‌های تهیه‌شده با استفاده از تحلیل‌های XRD، FESEM، BET، XRF، N<sub>2</sub> و NH<sub>3</sub>-TPD انجام شد. نتایج نشان داد که ساختار زئولیت‌های سنتز شده دارای شکل شش‌پهلو هستند که پس از اصلاح با فسفر ساختار خود را حفظ کرده است. ایزوترم جذب-دفع نیتروژن برای تمامی نمونه‌ها ترکیبی از ایزوترم نوع I و IV بوده است که نشان‌دهنده این است که تمامی کاتالیست‌ها دارای حفره‌های میکرو و مزو بوده‌اند. نتایج آنالیز دفع برنامه‌ریزی شده دمایی آمونیاک نشان داد که سایت‌های اسیدی قوی زئولیت‌ها، پس از اصلاح با فسفر، کاهش یافته است. بیشترین سهم آلومینیوم‌های منفرد برابر ۰/۹۰۶٪ برای زئولیت HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم نترات بوده است. بیشترین سهم آلومینیوم‌های نزدیک به هم برابر ۰/۴۷/۸٪ برای زئولیت HZSM-5 سنتز شده با آلومینیوم هیدروکسید بوده است. بازده اولفین سبک (اتیلن+پروپیلن) برای نمونه HZSM-

1. Oligomerization

5(Nitrate) سنتز شده با آلومینیوم‌های منفرد بالا، بیشتر از بازده اولفین برای نمونه HZSM-5(Hydroxide) سنتز شده با میزان پایین‌تر آلومینیوم‌های منفرد بوده است. بازده اولفین سبک برای نمونه P/HZSM-5(Nitrate) بیشتر از P/HZSM-5(Hydroxide) بوده است که نشان‌دهنده این است که هرچه آلومینیوم‌ها از هم دورتر باشند، تاثیر آن بر اصلاح زئولیت با فسفر برای تولید اولفین، بیشتر بوده است. در بین کاتالیست‌های تهیه شده، زئولیت اصلاح شده P/HZSM-5(Nitrate) دارای کمترین درصد کک (۰/۶)، کمترین پارامتر غیرفعال شدن (۰/۲۱/۳۱)، بیشترین نسبت پروپیلن به اتیلن (۰/۹۸۶)، کمترین کاهش در بازده اولفین نسبت به زمان انجام واکنش (۰/۱۶/۶) و بهترین پایداری بوده است.

## منابع

1. E. Aghaei, M. Haghghi, Z. Pazhohniya and S. Aghamohammadi, "one-pot hydrothermal synthesis of nanostructured ZrAPSO-34 powder: Effect of Zr-loading on physicochemical properties and catalytic performance in conversion of methanol to ethylene and propylene," *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 2016, pp. 331-343.
2. M. J. Azarhoosh, R. Halladj and S. Askari, "Presenting a new kinetic model for methanol to light olefins reactions over a hierarchical SAPO-34 catalyst using the Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson mechanism," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29, 2017, pp. 425202.
3. S. Asadi, L. Vafi and R. Karimzadeh, "Catalytic cracking of propane over impregnated mesoporous ZSM-5: A strategy to change product distribution by sequential modification," *Microporous and Mesoporous Materials*, 255, 2018, pp. 253-260.
4. A. Alamdari and R. Karimzadeh, "Statistical optimization using central composite design for the oxidative dehydrogenation process of LPG fuel on Fe/HZSM-5 in the presence of external electric field," *Fuel and Combustion Scientific Research Journal*, 10, 2017, pp. 93-112 (In Persian).
5. 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.
6. R. Khoshbin and R. Karimzadeh, "Synthesis of mesoporous ZSM-5 from rice husk ash with ultrasound assisted alkali-treatment method used in catalytic cracking of light naphtha," *Advanced Powder Technology*, 28, 2017, pp. 1888-1897.
7. S. Abbasizadeh and R. Karimzadeh, "Effect of Next-Nearest-Neighbor Aluminum Atoms in the HZSM-5 Framework Synthesized with Various Aluminum Sources on Liquefied Petroleum Gas Transformation to Light Olefins," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 2018, pp. 7783-7794.
8. 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.
9. J. Dědeček, Z. Sobalik and B. Wichterlová, "Siting and Distribution of Framework Aluminium Atoms in Silicon-Rich Zeolites and Impact on Catalysis," *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 54, 2012, pp. 135-223.
10. J. Dědeček, D. Kaucký, B. Wichterlová and O. Gonsiorová, "Co<sup>2+</sup> ions as probes of Al distribution in the framework of zeolites. ZSM-5 study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 2002, pp. 5406-5413.
11. J. Dedecek, D. Kaucky and B. Wichterlova, "Co<sup>2+</sup> ion siting in pentasil-containing zeolites, part 3. Co<sup>2+</sup> ion sites and their occupation in ZSM-5: a VIS diffuse reflectance spectroscopy study," *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36, 2000, pp. 483-494.
12. A. Janda and 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.
13. S. Qu, G. Liu, F. Meng, L. Wang and X. Zhang, "Catalytic Cracking of Supercritical n-Dodecane over Wall-Coated HZSM-5 with Different Si/Al Ratios," *Energy Fuels*, 2011, 25, pp. 2808-2814.
14. N. Xue, X. Chen, L. Nie, X. Guo, W. Ding, Y. Chen, M. Gu and Z. Xie, "Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5," *Journal of catalysis*, 248, 2007, pp. 20-28.
15. T. Blasco, A. Corma and J. Martínez-Triguero, "Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition," *Journal of Catalysis*, 237, 2006, pp. 267-277.
16. R. Lü, Z. Cao and X. Liu, "Catalytic activity of phosphorus and steam modified HZSM-5 and the theoretical selection of phosphorus grafting model," *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17, 2008, pp. 142-148.
17. G. Jiang, L. Zhang, Z. Zhao, X. Zhou, A. Duan, C. Xu and J. Gao, "Highly effective P-modified HZSM-5 catalyst for the cracking of C<sub>4</sub> alkanes to produce light olefins," *Applied Catalysis A: General*, 340, 2008, pp. 176-182.
18. V. Pashkova, P. Klein, J. Dedecek, V. Tokarova and B. Wichterlová, "Incorporation of Al at ZSM-5 hydrothermal synthesis. Tuning of Al pairs in the framework," *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 2015, pp. 138-146.
19. 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.

20. A. Kalantarifard, A. Ghavaminejad and G. Yang, "High CO<sub>2</sub> adsorption on improved ZSM-5 zeolite porous structure modified with ethylenediamine and desorption characteristics with microwave," *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 19, 2017, pp. 394-405.
21. B. Barghi, and R. Karimzadeh, "Modeling of ZnZSM-5 deactivation during liquefied petroleum gas catalytic cracking in the presence of steam," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120, 2017, pp. 753-773.
22. A. S. Al-Dughaiter and H. de Lasa, "HZSM-5 zeolites with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios. Characterization and NH<sub>3</sub> desorption kinetics," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 2014, pp. 15303-15316.
23. P. Sazama, J. Dedecek, V. Gábová, B. Wichterlová, G. Spoto and S. Bordiga, "Effect of aluminium distribution in the framework of ZSM-5 on hydrocarbon transformation. Cracking of 1-butene," *Journal of Catalysis*, 254, 2008, pp. 180-189.
24. S. Abbasizadeh and R. Karimzadeh, "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," *Fuel and Combustion Scientific Research Journal*, 10, 2017, pp. 41-52 (In Persian).
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. Z. Song, A. Takahashi, I. Nakamura and T. Fujitani, "Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene," *Applied Catalysis A: General*, 384, 2010, pp. 201-205.
30. 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.
31. 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.

## English Abstract

# Effects of Phosphorus on modification of HZSM-5 zeolite synthesized with different framework aluminum distribution in catalytic transformation of LPG to light olefins

Saeed Abbasizadeh<sup>1</sup> and Ramin Karimzadeh<sup>2\*</sup>

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

\*Corresponding author

(Received: 2018.06.04, Received in revised form: 2018.07.04, Accepted: 2018.08.01)

In this work, HZSM-5 zeolites with aluminum nitrate and aluminum hydroxide and Si/Al ratio 20 were synthesized and the effect of framework aluminum distribution on modification of HZSM-5 with phosphorous were investigated in catalytic cracking of LPG. The prepared catalysts were characterized by X-Ray Diffraction, Field Emission Scanning Electron Microscopy, Nitrogen Adsorption-desorption, X-Ray Fluorescence and NH<sub>3</sub>-Temperature Programmed Desorption analyses. Aluminum distribution in the framework of HZSM-5 was determined by chemical analysis of X-Ray Fluorescence and reflectance UV-Visible analyses. The highest proportion of single Al atoms was found to be 90.6% for HZAM-5 synthesized with aluminum nitrate and the highest proportion of close Al atoms in the zeolite framework was 47.8% for HZAM-5 synthesized with aluminum hydroxide. The catalytic cracking tests showed that the catalytic stability and the olefin yield in LPG cracking for HZAM-5 synthesized with aluminum nitrate, were greater than those of HZAM-5 synthesized with aluminum hydroxide. After 240 min, the olefin yield just decreased from 49.8% to 41.5% for P/HZSM-5 synthesized with higher single Al atoms. Also, the propylene to ethylene ratio, yield of C<sup>5+</sup> heavy products, coke percent and deactivation rate for P/HZSM-5(Nitrate) catalyst were determined to be 0.986, 2%, 6% and 21.31%, respectively.

**Keywords:** LPG, Aluminum Distribution, HZSM-5, Single Aluminum, Phosphorus, Light Olefin