



اصلاح ویژگی‌های کانی‌های زئولیت EU-1 و موردنیت به روش آلومینیوم‌زدایی و بررسی و مقایسه عملکرد آن‌ها در فرآیند ایزومری شدن زایلین

مهرجی خسروان^{*}، زهرا وثوقی رهبری

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان

(دریافت مقاله: ۹۷/۳/۶، نسخه نهایی: ۹۷/۸/۵)

چکیده: در این پژوهش، زئولیت‌های EU-1 و موردنیت سنتز شده، توسط روش آلومینیوم‌زدایی با اسید نیتریک، اصلاح شدند و تغییر ویژگی‌های آن‌ها از جمله مساحت سطح، قطر، حجم حفره‌ها و نسبت سیلیسیوم/آلومینیوم بررسی شد. عملکرد کاتالیزوری این دو زئولیت در فرآیند ایزومری شدن زایلین در یک رآکتور بستر ثابت بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. نتایج نشان داد که در اثر اصلاح کاتالیزورها با اسید، بعلت حذف بسیاری از اتم‌های آلومینیوم از شبکه زئولیت‌ها، نسبت سیلیسیوم/آلومینیوم و مساحت سطح زئولیت‌ها افزایش یافته است که در نتیجه، فعالیت و گزینش‌پذیری آن‌ها در فرآیند ایزومری شدن زایلین افزایش می‌یابد. چنان که انتظار می‌رفت، در فرآیند ایزومری شدن زایلین، زئولیت‌های اصلاح شده دارای نسبت پارا زایلین/اورتو زایلین، پارا زایلین/زایلین و نیز درصد تبدیل متازایلین بسیار بیشتری بودند.

واژه‌های کلیدی: زئولیت؛ EU-1 موردنیت؛ فرآیند آلومینیوم‌زدایی؛ زایلین؛ ایزومری شدن.

مقدمه

زایلین‌ها و اتیل بنزن ایزومرهای آروماتیک C₈ هستند، که فرمول مولکولی آن‌ها C₈H₁₀ است. زایلین‌ها شامل سه ایزومر اورتو زایلین، متا زایلین، و پارا زایلین هستند که تفاوت آن‌ها در جایگاه دو گروه متیل بر حلقه بنزن است.

پس از بنزن، پارا زایلین‌ها یکی از مهم‌ترین ترکیبات حلقوی محسوب می‌شوند. پارا زایلین به طور عمده برای تولید ماده دی متیل ترفتالات و ترفتالیک اسید خالص شده به مصرف می‌رسد. این دو فراورده در ساخت پلی اتیلن ترفتالات به کار می‌روند که از آن بیشتر در ساخت و تولید پلی استرها، آلکیل رزین‌ها، الیاف، فیلم عکاسی استفاده می‌شود [۱]. بطور کلی، پارا زایلین در صنعت پتروشیمی توسط روش‌های جداسازی پارا زایلین از ایزومرهای آن و تبدیل اورتو و متا به پارا از روش ایزومری شدن زایلین تولید می‌شود [۲].

در سال‌های اخیر بسیاری از کاتالیزورها برای فرآیند

ایزومری شدن زایلین‌ها پیشنهاد شده‌اند که بیشتر آن‌ها مربوط به استفاده از زئولیت‌ها در این واکنش بودند. زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌هایی با چارچوب منظم ریزروانه هستند که از واحدهای چهاروجهی TO₄ تشکیل شده‌اند (T = Si, Al, ...). این واحدهای چاروجهی به وسیله اکسیژن‌ها در رئوس به یکدیگر متصل می‌شوند و چارچوب‌های ساختاری سه‌بعدی را تشکیل می‌دهند [۳]. بار، اندازه و جایگاه کاتیون‌ها در چارچوب زئولیت‌ها بر ساختار زئولیت‌ها اثر می‌گذارد. این موضوع به ویژه در ارتباط با استفاده از زئولیت‌ها به عنوان کاتالیزور اهمیت دارد. ابعاد مشخص، شکل‌گزینی و پیوستگی حفره‌ها و فضاهای خالی از مشخصه‌های زئولیت‌هاست [۴]. بالا بودن مساحت سطح داخلی زئولیت‌ها آن‌ها را برای استفاده به عنوان کاتالیزور مناسب ساخته است. این ترکیبات با توجه به اندازه‌ی حفره-هایشان می‌توانند در ورود و خروج ترکیبات مختلف بسیار گزینش‌پذیر عمل کنند. اندازه‌ی حفره‌ها با انجام عملیات

^{*}نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۳۱۴۱۴۴۴۴، نمابر: ۰۳۴۳۳۲۲۲۰۳۳، پست الکترونیکی: khosro_m@uk.ac.ir

گوناگون مانند تعویض یون قابل تنظیم است [۵]. استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن بعلا سمیت کمتر، خلوص بالاتر فراورده‌ها، تولید کمتر فرآورده‌های نامطلوب و سازگاری با محیط زیست، نسبت به کاتالیزورهای همگن برتری یافته است که از جمله کاتالیزورهای ناهمگن می‌توان به ZSM-5 و موردنیت اشاره کرد که در سال‌های اخیر تنها زئولیت‌های صنعتی مورد استفاده در فرآیند ایزومری شدن زایلین بوده‌اند [۶]. تبدیل متا زایلین روی زئولیت‌های اسیدی با حلقه‌های ۱۰ یا دوازده عضوی مانند OFF, MOR, FAU ZSM-48, ZSM-5, ZSM-12 انجام شده است. این زئولیت‌ها ساختار بلوری متفاوت با شکل‌های متفاوت و ابعاد حفره‌های بین بلوری متفاوتی دارند. معمولاً گزینش پذیری پارا/اورتو در ایزومری شدن متا زایلین برای زئولیت‌ها با حلقه ۱۰ عضوی و بلورهای بزرگتر از ۱ میکرومتر همیشه بالاست [۸،۷].

EU-11 یک زئولیت با اندازه حفره‌های متوسط است که نخستین بار توسط کاسکی و همکارانش با استفاده از هگزامتونیوم برمید سنتز شد. راثو و همکارانش برای نخستین بار در سال ۱۹۸۹، گزینش پذیری شکل EU-1 را در واکنش‌های ایزومری شدن زایلین‌ها، متیلاسیون و تسهیم نامتناسب تولوئن بررسی کردند [۹]. ساختار زئولیت EU-1 شامل حفره‌های متوسط (با حلقه ۱۰ عضوی) با ابعاد $4.1 \times 5.4 \text{ \AA}$ به همراه پاکت‌های جانبی بزرگ (با حلقه ۱۲ عضوی) با ابعاد $8.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ و عمق 0.8 nm است. این ساختار سبب شده است که زئولیت EU-1 کاتالیزور با شکل گزینی بالا باشد [۱۰]. زئولیت EU-1 بعلا ساختار جالب حفره‌ها و ویژگی‌های شیمیایی آن، در ایزومری شدن ترکیبات حلقوی C_8 بکار برده می‌شود [۱۱]. وردنیت یک آلومینوسیلیکات طبیعی با فرمول عمومی $Na_8^+(H_2O)_{24}[Al_8Si_{40}O_{96}]$ است. این نوع زئولیت دارای نسبت سیلیسیم به آلومینیوم بین ۹ تا ۲۰ و قطر حفره‌ی ۶ تا $10 \text{ \AA}$ است. در ساختار آن حفره‌های بزرگ (با حلقه ۱۲ عضوی) با ابعاد $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ و کوچک (با حلقه ۸ عضوی) با ابعاد $3.4 \times 4.8 \text{ \AA}$ و $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ دیده می‌شوند [۱۲]. این زئولیت بدلیل پایداری گرمایی و شیمیایی به عنوان کاتالیزور برای واکنش‌های مهم از جمله هیدروکوبی، تهیه دی متیل آمین‌ها، ایزومری شدن زایلین‌ها استفاده می‌شود [۱۳]. از آنجاکه بیشتر کاتالیزورهای زئولیتی هنگامی که در فرآیند

ایزومری شدن زایلین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، بر اثر تشکیل کک، غیرفعال می‌شوند، برای استفاده مداوم از کاتالیزور، آن را در دماهای بالا قرار می‌دهند تا کک تشکیل شده سوخته و کاتالیزور بازیافت شود. استفاده از دماهای بالا ممکن است به مرور منجر به تغییر فاز زئولیت مورد نظر یا تغییر مکان‌شناسی آن به زئولیت دیگر یا تولید فازهای غیربلوری بی شکل یا چگال شود که سرانجام موجب از بین رفتن کاتالیزور و یا در اصطلاح غیرفعال شدن غیرقابل برگشت آن می‌شود [۱۴]. بنابراین کاتالیزورها دارای طول عمر مفید محدودی هستند و نیاز به ارائه کاتالیزورهای مناسب با طول عمر مفید بالاتر است.

زئولیت‌های سنتز شده به علت وجود جایگاه‌های اسیدی غیر گزینشی بر سطح خارجی و در ناحیه ورودی حفره زئولیت‌ها، همیشه گزینش‌پذیری پایینی را نشان می‌دهند. علاوه بر آن اختلاف کم در قدرت نفوذ فرآورده مورد نظر و فرآورده ناخواسته در زئولیت سنتز شده، مربوط به گزینش پذیری پایین زئولیت‌هاست. بنابراین با توجه به ویژگی‌های زئولیت‌ها و به منظور دستیابی به گزینش‌پذیری بالا روش‌های اصلاح پس از سنتز بررسی شده‌اند [۱۵].

اصلاح سطح کاتالیزورها از غیرفعالسازی سطح خارجی آن‌ها جلوگیری کرده و سبب افزایش گزینش‌پذیری آن‌ها طی فرآیندهای آروماتیک می‌شود. مساحت سطح خارجی کاتالیزور، بویژه در مورد زئولیت‌های با بلورهای کوچک، مهم است. از این رو، بهینه‌سازی کاتالیزورهای زئولیتی برای اصلاح ویژگی‌های آن‌ها مورد توجه قرار گرفت. بهینه سازی کاتالیزورها می‌تواند توسط روش‌های مختلفی از جمله فرآیند گرمایی، لایه نشانی فاز مایع (CLD) و فاز بخار (CVD) و آلومینیوم زدایی انجام شود [۱۶].

با وجود انجام پژوهش‌هایی در مورد اثر آلومینیوم‌زدایی توسط اسید بر ویژگی‌های زئولیت مورد نیت و ZSM-5، اما مطالعات در این زمینه در مورد زئولیت EU-1 بسیار محدود است. در حالت کلی، کاتالیزور موردنیت بعلا سیستم حفره‌های تک‌بعدی با پاکت‌های جانبی کوچک که برای مولکول‌های واکنش دهنده در دسترس نیستند، سرعت غیرفعال شده و نفوذ آزادانه حدواسط و فرآورده‌ها را محدود می‌کند. آلومینیوم‌زدایی شبکه موردنیت سبب تغییر قدرت اسیدی و سیستم

سیلیسیم و آلومینیوم موجود در زئولیت‌های سنتز شده توسط دستگاه Varian Vista MPX انجام شد. واکنش‌های سنتز بستر راکتور استیل که درون آن با پوشش تفلونی پوشانده شده است در کوره الکتریکی انجام شد.

آلومینیوم‌زدایی کاتالیزور EU-1 توسط اسید نیتریک

در این فرآیند از کاتالیزور EU-1 سنتز شده به روش ارائه شده در مرجع [۲۰] استفاده شد. به منظور بهینه‌سازی این کاتالیزور، فرآیند آلومینیوم‌زدایی به روش پژوهش‌های پیشین [۲۱] بر آن انجام شد. برای این منظور، نخست به ۵ گرم زئولیت موردنیت سنتز شده، ۵۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۲ نرمال افزوده شد و در دمای حدود 70°C و به مدت ۳ ساعت هم زده شد. سپس محلول توسط قیف بوخنر صاف شد. رسوب به دست آمده با مقداری آب شسته شد. و به آن ۵۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۵ نرمال افزوده شده و باز در دمای حدود 70°C و به مدت ۳ ساعت هم زده شد. سرانجام رسوب به دست آمده با آب شسته و در دمای 120°C خشک شد.

آلومینیوم‌زدایی کاتالیزور موردنیت توسط اسید نیتریک

کاتالیزور موردنیت که بر روش ارائه شده در مرجع [۲۲] با خلوص بالا سنتز شده بود، مشابه EU-1 آلومینیوم‌زدایی شد. رسوب به دست آمده سرانجام با آب شسته و خشک شد.

بحث و بررسی

ابتدا نمونه‌های EU-1 و موردنیت اصلاح شده توسط روش‌های طیف‌سنجی جرمی پلاسمای FT-IR، BET، ICP شناسایی شدند و سپس اثر آلومینیوم‌زدایی بر روی خصوصیات آن‌ها از جمله: مساحت سطح، متوسط قطر حفرات، حجم حفرات و نسبت سیلیسیم/آلومینیوم، مورد بررسی قرار گرفت. در آخر عملکرد کاتالیزوری هر دو کاتالیزور اصلاح شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن مطالعه و با یکدیگر مقایسه شدند.

بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری EU-1 اصلاح شده توسط فرآیند آلومینیوم‌زدایی

شکل ۱، طیف FT-IR نمونه EU-1 سنتز شده و EU-1 آلومینیوم‌زدایی شده را نشان می‌دهد [۲۳]. طیف EU-1 دارای دو ناحیه جذبی اصلی است: یکی حدود 1100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Si-O و دیگری نزدیک به 500 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی Si-O. در ناحیه جذبی نزدیک به

حفره‌های آن می‌شود. برخی پژوهشگران گزارش کردند که آلومینیوم‌زدایی موردنیت منجر به گسترش اندازه حفره‌ها در کانال‌های اصلی و هم چنین پاکت‌های جانبی و در پی آن افزایش حجم و مساحت سطح حفره‌ها می‌شود [۱۷].

بطور کلی تعداد کمتر جایگاه‌های اسیدی آلومینیوم شبکه در یاخته یک زئولیت، باعث افزایش قدرت اسیدی آن جایگاه‌ها می‌شود. بنابراین می‌توان با کنترل نسبت Si/Al در شبکه زئولیت، ویژگی کاتالیزوری اسیدی زئولیت را تغییر داد. آلومینیوم‌زدایی افزون بر افزایش نسبت Si/Al، منجر به معکوس شدن شیب غلظت Si/Al در بلورها شده که سبب جابجایی طیف اسیدی و در پی آن تغییر گزینش پذیری و فعالیت کاتالیزوری می‌شود [۱۸].

آلومینیوم‌زدایی شبکه می‌تواند فعالیت کاتالیزوری زئولیت را با بهبود کانال‌های حفره‌ها و افزایش نفوذ مولکول‌های واکنش دهنده افزایش دهد. آلومینیوم زدایی هم چنین می‌تواند سبب کاهش تعداد کلی جایگاه‌های اسیدی شود که در نتیجه، قدرت جایگاه‌های اسیدی باقی مانده را افزایش می‌دهد. بنابراین آلومینیوم‌زدایی می‌تواند قدرت اسیدی و حجم حفره‌ها را تغییر دهد [۱۹] و از آنجا که پژوهش‌های پیشین نشان داده‌اند که سیستم حفره‌ای و قدرت اسیدی دو عامل موثر در بهبود فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور هستند، با استفاده از فرآیند آلومینیوم‌زدایی، کاتالیزورها می‌توانند بعنوان کاتالیزورهای موثر در فرآیندهای صنعتی بکار برده شوند [۲].

در این پژوهش، زئولیت‌های EU-1 و موردنیت سنتز شده توسط روش آلومینیوم‌زدایی با اسید بهینه شده و سرانجام تغییر ویژگی‌های و هم چنین عملکرد آن‌ها در فرآیند ایزومری شدن زایلن بررسی شد.

روش بررسی

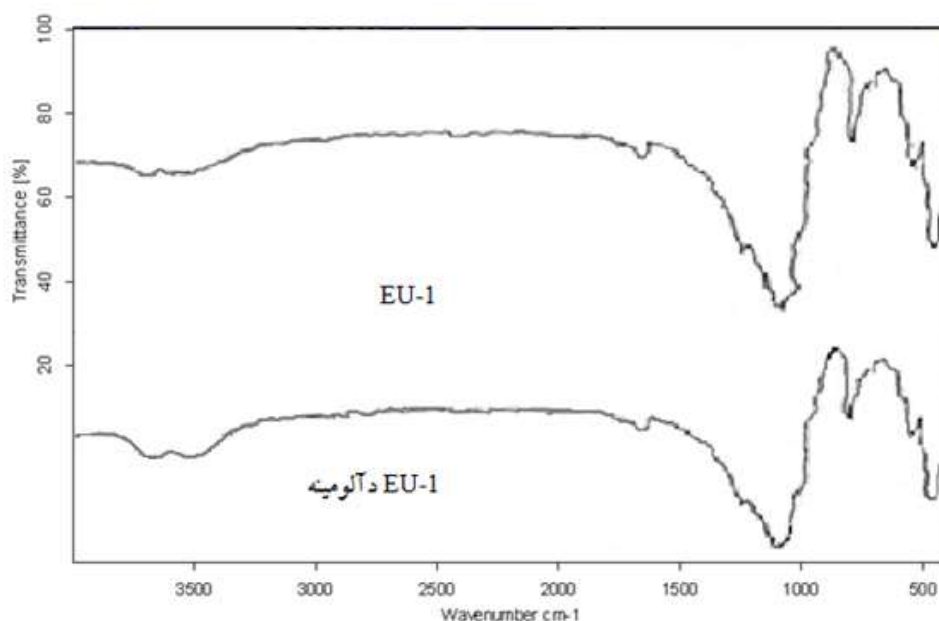
نیتریک اسید از شرکت مرک خریداری شد. مساحت سطح، حجم و اندازه حفره‌ها در نمونه‌های زئولیتی تهیه شده به وسیله دستگاه JWGB K132F با استفاده از منحنی همدمای جذب/اجذب نیتروژن در دمای نیتروژن مایع تعیین شد. برای تعیین ارتعاشات درون شبکه‌ای زئولیت‌ها به عنوان یک روش شناسایی، از طیف فروسرخ (FT-IR) گرفته شده در گستره طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ به وسیله دستگاه Bomem MB (ساخت شرکت ABB کشور کانادا) استفاده شد. تعیین مقادیر

است، حجم حفره‌های کاتالیزور و متوسط قطر حفره‌ها نیز اندکی افزایش یافته است که این امر می‌تواند در نتیجه‌ی حذف ناخالصی‌های اضافی از زئولیت و افزایش سطح ویژه آن باشد که سبب افزایش بازده جذب سطحی روی زئولیت می‌شود. هم چنین فرآیند آلومینیوم‌زدایی توسط اسید، بخشی از پروتون-های اسیدی برونشست زئولیت که با اتم‌های اکسیژن شبکه واکنش می‌دهند را افزایش می‌دهد [۲۶].

بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری موردنیت اصلاح شده توسط فرآیند آلومینیوم زدایی

طیف FT-IR نمونه موردنیت سنتز شده و موردنیت آلومینیوم-زدایی شده در شکل ۲ نشان داده شده است. این طیف‌ها شامل چندین منطقه جذب اصلی هستند: قله حدود 1083cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند Si-O و قله نزدیک به 810cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند Al-O است. قله موجود در ناحیه 638cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه-های SiO_4 و AlO_4 چاروجهی و قله واقع در 583cm^{-1} مربوط به ارتعاش حلقه پنج عضوی زنجیره سیلیکات است. قله موجود در 456cm^{-1} منسوب به ارتعاش خمشی پیوند Si-O و یا Al-O است [۲۷، ۱۳].

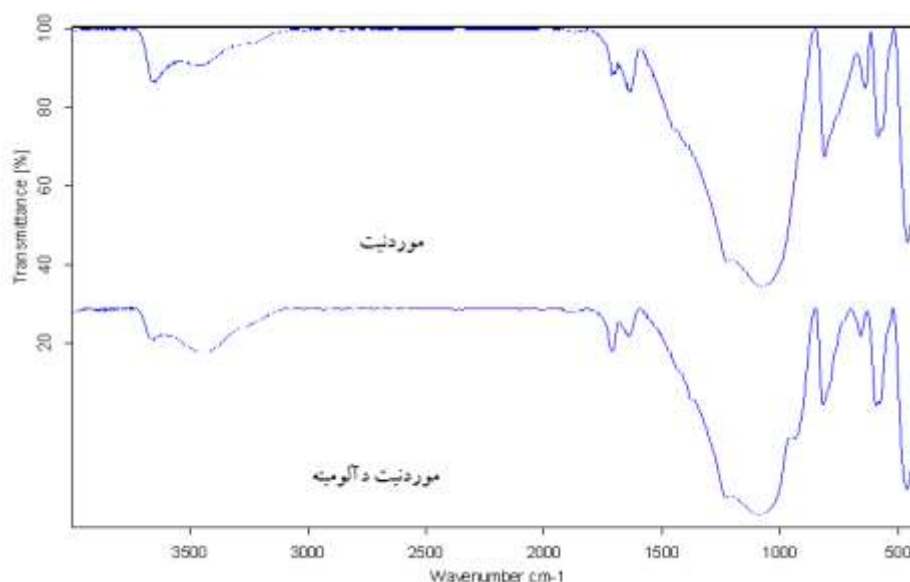
1100cm^{-1} ، EU-1 دارای دو بسامد است: یکی در 1226cm^{-1} (با شدت نسبتاً ضعیف) و دیگری در 1078cm^{-1} (با شدت بسیار قوی) که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن Si-O هستند و در ناحیه جذبی نزدیک به 500cm^{-1} دارای دو بسامد در 445cm^{-1} و 544cm^{-1} است که به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی نامتقارن و متقارن Si-O هستند [۲۴، ۲۵]. با توجه به اینکه طیف در هر دو حالت یکسان بوده و تفاوتی نکرده است، می‌توان نتیجه گرفت که ساختار ترکیب پس از انجام آلومینیوم‌زدایی ثابت مانده و دستخوش تغییر خاصی نگردیده است. مساحت سطح ویژه نمونه EU-1 آلومینیوم‌زدایی شده، به وسیله جذب نیتروژن در دمای جوش نیتروژن مایع به روش BET تعیین شد. در جدول ۱، نتایج مساحت سطح، قطر و حجم حفره به دست آمده به روش BET-BJH و نسبت Si/Al که توسط تجزیه ICP مشخص شده برای EU-1 و EU-1 آلومینیوم زدایی شده آورده شده است. دیده می‌شود که با انجام فرآیند آلومینیوم‌زدایی، نسبت Si/Al از ۲۵ به ۵۰ رسیده است، که این امر می‌تواند باعث حذف بسیاری از اتم‌های Al شبکه باشد. با انجام فرآیند آلومینیوم‌زدایی، با توجه به داده‌های جدول ۱، مساحت سطح زئولیت از $300.237\text{ m}^2/\text{g}$ به $333.639\text{ m}^2/\text{g}$ افزایش یافته



شکل ۱ طیف FT-IR نمونه‌های EU-1 و EU-1 آلومینیوم زدایی شده [۲۳]

جدول ۱ مساحت سطح، حجم حفره و نسبت Si/Al نمونه‌های EU-1 و EU-1 آلومینیوم زدایی شده.

نمونه	سیلیسیم/آلومینیوم	مساحت سطح (m^2/g)	حجم حفره (m^3/g)	متوسط قطر حفره (nm)
EU-1	۲۵	۳۰۰/۲۳۷	۰/۲۷۶	۳/۳۷۹
EU-1 آلومینیوم زدایی شده	۵۰	۳۳۳/۶۳۹	۰/۲۸۳	۳/۴۳۹



شکل ۲ طیف FT-IR نمونه‌های موردنیت و موردنیت آلومینیوم‌زدایی شده.

به دلیل افزایش در حجم ریزحفره‌های زئولیت پس از شستشو با اسید باشد. با توجه به اینکه حجم ریزحفره‌ها پس از انجام آلومینیوم‌زدایی موردنیت افزایش می‌یابد، پیشنهاد شده است که افزایش حجم کلی حفره‌ها می‌تواند در نتیجه افزایش فضای بین بلوری باشد [۲۹].

بررسی عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و موردنیت در فرآیند ایزومری شدن زایلین

به منظور بررسی کاربرد کاتالیزورها در فرآیند ایزومری شدن زایلین، نمونه EU-1 و موردنیت سنتز شده در سیستم آزمون کاتالیزوری بستر ثابت آزمایش و نتایج به دست آمده مقایسه شدند. ایزومری شدن زایلین و تعیین ویژگی‌های کاتالیزوری نمونه‌ها درون یک رآکتور بستر ثابت^۱ از جنس استیل ضدزنگ با قطر داخلی ۲۰ mm و طول ۷۰ cm در فشار ۱۰ بار و دمای ۳۸۰°C انجام گرفت. برای این منظور، مقدار معین (حدود ۴ گرم) از کاتالیزور مورد نظر با مش ۶-۱۰ وارد رآکتور شده و دو طرف بستر کاتالیزور با کوارتز پر شد. شناسایی فرآورده‌ها به وسیله دستگاه سوانگاری گازی مدل Varian 3800 انجام شد.

چنان که از شکل ۲ مشخص است، طیف فروسرخ زئولیت موردنیت پس از انجام آلومینیوم‌زدایی با اسید نیتریک تغییری نکرده و کاملاً مشابه با طیف پیش از انجام آلومینیوم‌زدایی است. این مطلب هم‌چنین در تأیید این ادعاست که موردنیت می‌تواند حتی پس از حذف بسیاری از اتم‌های آلومینیوم، ساختار بلوری خود را حفظ نماید. جدول ۲ نتایج مساحت سطح، قطر و حجم حفره به دست آمده به روش BET-BJH و نسبت Si/Al که توسط تجزیه ICP مشخص شده است را برای موردنیت و موردنیت آلومینیوم‌زدایی شده نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، فرآیند آلومینیوم‌زدایی سبب افزایش قابل ملاحظه نسبت Si/Al زئولیت می‌شود، بطوریکه این نسبت از ۱۸ به ۳۶ رسیده است. داده‌های موجود در جدول ۲ نشان می‌دهد که زئولیت موردنیت پیش از انجام آلومینیوم‌زدایی دارای مساحت سطح نسبتاً کمی است ($331.63 \text{ m}^2/\text{g}$) و پس از شستشو با اسید به $344.561 \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش می‌یابد. حجم حفره‌ها و متوسط قطر آنها نیز اندکی افزایش می‌یابند که می‌تواند باعث افزایش مساحت سطح که منجر به تشکیل ریز حفره‌ها می‌شود، باشد و این با یافته‌های سایر پژوهشگران نیز همخوانی دارد [۲۸]. افزایش حجم حفره‌ها هم‌چنین می‌تواند

1- Fixed Bed Reactor

درصد تبدیل متا زایلن، نسبت پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/اورتو زایلن براساس معادلات زیر محاسبه شدند:

درصد تبدیل متا زایلن =

$$100\% \times \frac{\text{کسر جرمی متا زایلن درمحصول} - \text{کسر جرمی متا زایلن درخوراک}}{\text{کسر جرمی متا زایلن درخوراک}}$$

$$\text{پارا/اورتو } (\%) = 100\% \times \frac{\text{کسر جرمی پارا زایلن درمحصول}}{\text{کسر جرمی اورتو زایلن درمحصول}}$$

$$\text{پارا/زایلن } (\%) = 100\% \times \frac{\text{کسر جرمی پارا زایلن درمحصول}}{\text{کسر جرمی (اورتو+پارا+متا) درمحصول}}$$

کاتالیزورهایی با حلقه‌های ۱۰ و ۱۲ عضوی می‌تواند به اسیدیته بالای آن‌ها نسبت داده شود که این عامل همراه با قطرکانال-های با اندازه متوسط، سبب افزایش سرعت واکنش و نفوذ سریعتر واکنش دهنده و فرآورده‌ها می‌شود. قدرت اسیدی بالای EU-1 می‌تواند سبب واکنش پذیری بالای متا زایلن بر آن باشد [۳۰]. بنابراین درصد تبدیل متا زایلن برای کاتالیزور EU-1 نسبت به موردنیت بالاتر است. نسبت‌های پارا/اورتو فرآورده‌ها در جدول ۴ آورده شده است. EU-1 به عنوان ژئولیتی با گزینش‌پذیری بالای پارا زایلن، دارای نسبت پارا/اورتو بالا (۶۱٪/۸۳٪) است. نسبت پارا/اورتو بالا به دلیل سرعت نفوذ بالای پارا زایلن نسبت به اورتو زایلن است که پارا زایلن را قادر می‌سازد تا به محض تشکیل، ساختار ژئولیت را ترک کند [۳۱]. این نسبت برای کاتالیزور موردنیت برابر با ۵۳٪/۸۹٪ است. نسبت پارا/زایلن نیز براساس داده‌های جدول ۴ برای کاتالیزور EU-1 بیشتر از موردنیت است. مقایسه این دو ژئولیت برپایه عوامل مختلف (درصد تبدیل متا زایلن، نسبت‌های پارا/اورتو و پارا/زایلن) در شکل ۳ نشان داده شده است.

نتایج به دست آمده از مقایسه عملکرد دو کاتالیزور سنتز شده و اصلاح شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن در زمان واکنش ۶ ساعت روی رآکتور بستر ثابت در فشار ۱۰ بار و دمای ۳۸۰°C و سرعت فضایی جرمی $WHSV = 3/35 h^{-1}$ (Weight Hourly Space Velocity) در جدول ۳ آورده شده است. چنان که مشخص است، درصد تبدیل متا زایلن از ۱۴٪/۶۲ برای کاتالیزور موردنیت به ۱۵٪/۹۶ برای کاتالیزور EU-1 افزایش می‌یابد. واکنش‌پذیری متا زایلن بر روی

جدول ۲ مساحت سطح، حجم حفره و نسبت Si/Al نمونه‌های موردنیت و موردنیت آلومینیوم زدایی شده.

نمونه	سیلیسیوم/آلومینیوم	مساحت سطح (m ² /g)	حجم حفره (m ³ /g)	متوسط قطر حفره (nm)
موردنیت	۱۸	۳۳۱٫۶۳	۰٫۲۷۸	۳٫۳۵۶
موردنیت آلومینیوم زدایی شده	۳۶	۳۴۴٫۵۶۱	۰٫۲۹۰	۳٫۳۶۰

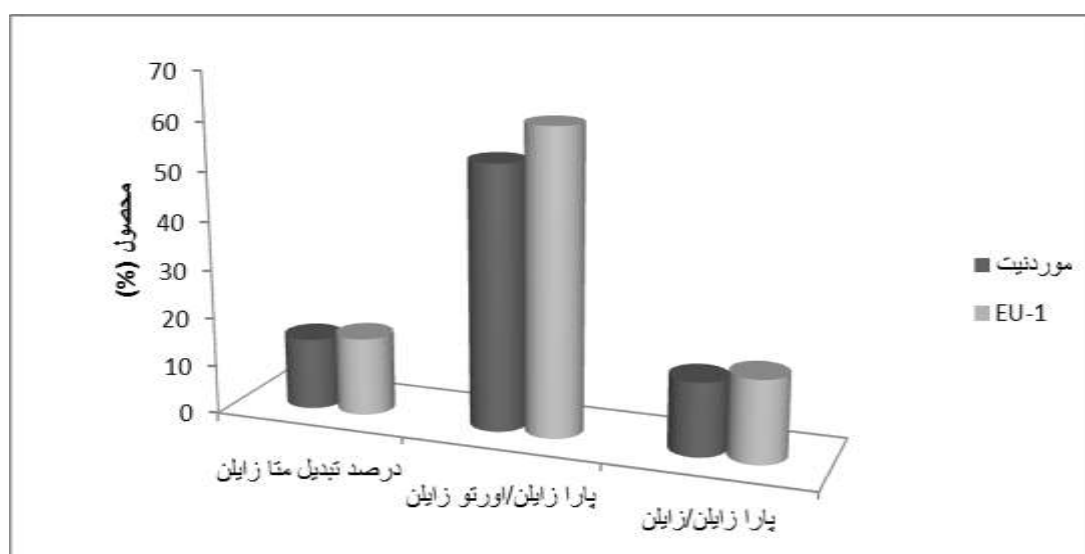
جدول ۳ ترکیب خوراک واکنش (بر حسب درصد وزنی).

بنزن	تولون	C _{۱۱} +H	C _{۱۰} .A+n	C _۹ .A+n	C _۸ .N+P	C _۷ .N+P	C _۶ .N+P	C _۵	C _۴	C _۳	اتیل بنزن	اورتو زایلن	متا زایلن	پارا زایلن
۰٫۰۰	۰٫۸۸۱	۰٫۰۷۳	۰٫۰۴۰	۱٫۴۱۷	۵٫۹۶۷	۰٫۵۰۷	۰٫۱۹۳	۰٫۰۲۱	۰٫۰۰۶	۰٫۰۰۶	۱۲٫۰۰۴	۲۴٫۱۵۱	۵۱٫۴۵۲	۳٫۲۸۲

N+P: نفتن و پارافین، A+n: حلقوی و غیرحلقوی، H: هیدروکربن‌ها

جدول ۴ نتایج عملکرد کاتالیزوری نمونه‌های EU-1 و موردنیت تهیه شده در واکنش ایزومری شدن زایلن.

موردنیت	EU-1	کاتالیزور
۳۸۰	۳۸۰	دما (درجه سلسیوس)
۴	۴	کاتالیزور (گرم)
۳٫۳۵	۳٫۳۵	WHSV (h ⁻¹)
۶	۶	زمان واکنش (ساعت)
۱۴٫۶۲	۱۵٫۹۶	تبدیل متا زایلن (%)
۵۳٫۸۹	۶۱٫۸۳	پارا/اورتو (%)
۱۴٫۹۳	۱۶٫۸۵	پارا/زایلن (%)



شکل ۳ مقایسه عملکرد دو کاتالیزور موردنیت و EU-1 توسط پارامترهای مختلف (درصد تبدیل متا زایلن، نسبت‌های پارا/اورتو و پارا/زایلن) در فرآیند ایزومری شدن زایلن

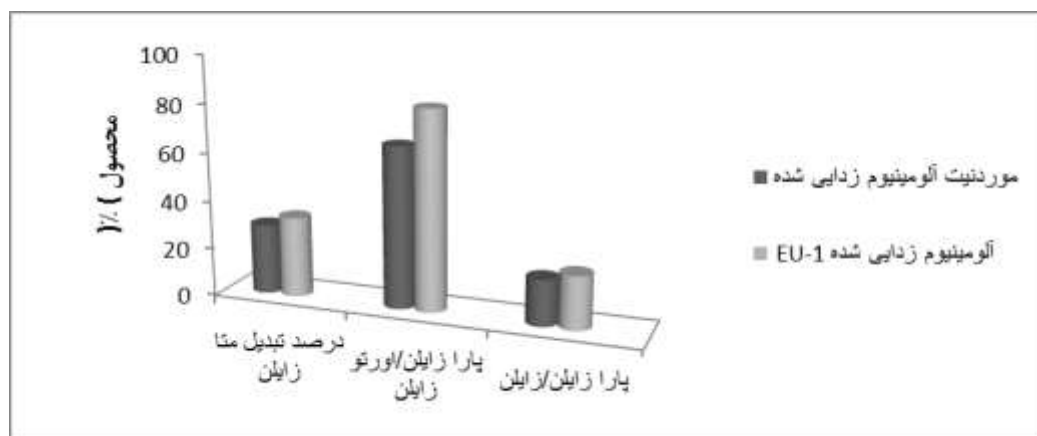
شده در مقایسه با کاتالیزور موردنیت آلومینیوم زدایی شده باشد. برای درک بهتر، نتایج جدول ۵ بصورت نمودارهای ستونی نیز در شکل ۴ نشان داده شده‌اند و عوامل مختلف (درصد تبدیل متا زایلن، نسبت‌های پارا/اورتو و پارا/زایلن) برای دو کاتالیزور آلومینیوم زدایی شده با هم مقایسه شده‌اند. با توجه به داده‌های جدول ۵ و نمودارهای شکل ۴، کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی شده با داشتن درصد تبدیل متا زایلن بیشتر، نسبت‌های بالاتر پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن، عملکرد بهتری در مقایسه با کاتالیزور موردنیت آلومینیوم زدایی شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن دارد که این می‌تواند به علت قدرت اسیدی بیشتر و ساختار ویژه این کاتالیزور به دلیل وجود پاکت‌های جانبی باشد که سرعت نفوذ مولکول‌های پارا زایلن در آن افزایش یافته و آن را برای فرآیند ایزومری شدن متا زایلن مناسب ساخته است.

بررسی عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و موردنیت اصلاح شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن

براساس نتایج به دست آمده از عملکرد دو کاتالیزور EU-1 و موردنیت آلومینیوم زدایی شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن-ها و مقایسه آن‌ها با همدیگر (جدول ۵)، دیده می‌شود که درصد تبدیل متا زایلن از ۲۹/۰۱٪ برای کاتالیزور موردنیت آلومینیوم زدایی شده به ۳۳/۴۳٪ برای EU-1 آلومینیوم زدایی شده می‌رسد. چنان که گفته شد این تبدیل وابسته به قدرت اسیدی زئولیت است که با افزایش آن، زیاد می‌شود [۳۰]. نسبت‌های پارا/اورتو و پارا/زایلن در مورد کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی شده به ترتیب برابر با ۸۲/۶۱٪ و ۲۲/۱۲٪ هستند که از موردنیت آلومینیوم زدایی شده با نسبت‌های ۶۶/۸۷ و ۱۹/۰۱٪ بیشترند. این تفاوت نیز می‌تواند به علت نفوذ سریع‌تر پارا زایلن به کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی

جدول ۵ نتایج عملکرد کاتالیزوری نمونه‌های EU-1 و موردنیت آلومینیوم زدایی شده در واکنش ایزومری شدن زایلن

موردنیت اصلاح شده	EU-1 اصلاح شده	کاتالیزور
۳۸۰	۳۸۰	دما (درجه سانتی گراد)
۴	۴	کاتالیزور (گرم)
۳/۳۵	۲/۳۵	WHSV (h^{-1})
۶	۶	زمان واکنش (ساعت)
۲۹/۱۰	۳۳/۴۳	تبدیل متا زایلن (%)
۶۶/۸۷	۸۲/۶۱	پارا/اورتو (%)
۱۹/۰۱	۲۲/۱۲	پارا/زایلن (%)

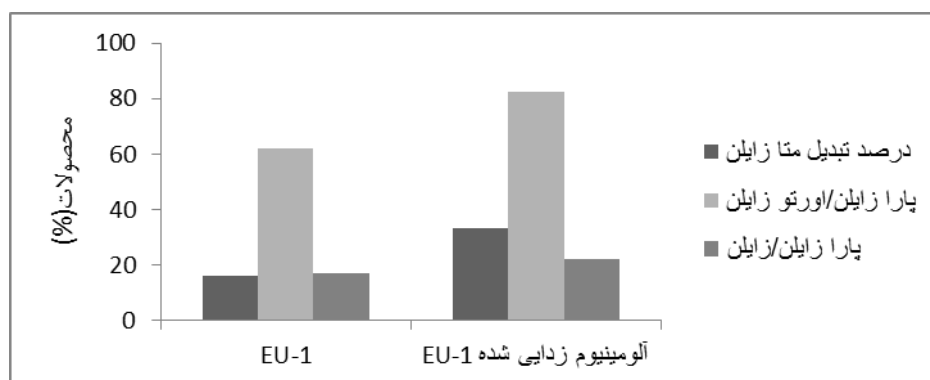


شکل ۴ مقایسه عملکرد دو کاتالیزور آلومینیوم زدایی شده موردنیت، EU-1 توسط پارامترهای مختلف (درصد تبدیل متا زایلین، نسبت‌های پارا/اورتو و پارا/زایلین) در فرآیند ایزومری شدن زایلین

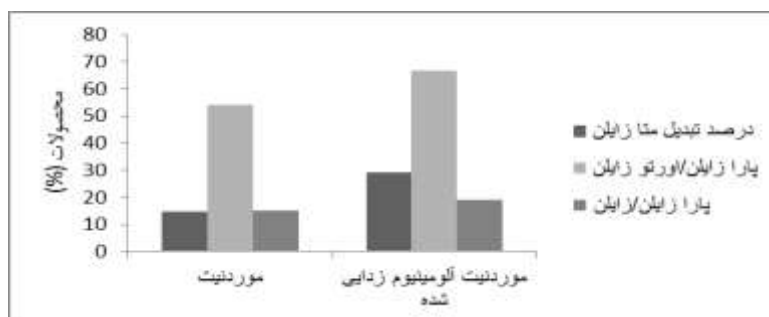
پارا زایلین/اورتو زایلین و پارا زایلین/زایلین از ۵۳/۸۹٪ و ۱۴/۹۳٪ برای موردنیت به ۶۶/۸۷٪ و ۱۹/۰۱٪ برای کاتالیزور موردنیت آلومینیوم زدایی شده افزایش یافته است. باتوجه به نتایج بدست آمده، در مورد هر دو کاتالیزور، درصد تبدیل متا زایلین، نسبت پارا زایلین/اورتو زایلین و پارا زایلین/زایلین در شرایط آلومینیوم زدایی افزایش می‌یابند که این می‌تواند به علت تغییر در ساختار حفره‌های کاتالیزورها در اثر شستشو با اسید، که سبب بهبود سیستم حفره‌ای و در نتیجه افزایش نفوذ مولکول پارا زایلین می‌شود و نیز بوجود آمدن جایگاه‌های اسیدی قویتر باعث حذف مواد بی‌شکل (آمورف) از ساختار ژئولیت در نتیجه آلومینیوم زدایی باشد [۳۲]. هم چنین فرآیند شستشو با اسید با افزایش نسبت Si/Al سبب افزایش قدرت اسیدی کاتالیزورها شده که این باعث تبدیل اورتو زایلین به پارا زایلین و افزایش نسبت پارا زایلین/اورتو زایلین می‌شود.

مقایسه عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و موردنیت پیش و پس از آلومینیوم زدایی در واکنش ایزومری شدن زایلین

به منظور مقایسه عملکرد کاتالیزورها پیش و پس از آلومینیوم زدایی عوامل واکنش از جمله نسبت پارا زایلین/اورتو زایلین، پارا زایلین/زایلین و درصد تبدیل متا زایلین برای دو کاتالیزور در شرایط پیش و پس از آلومینیوم زدایی با توجه به داده‌های جدول‌های ۴ و ۵ مقایسه شده‌اند. شکل‌های ۵ و ۶ نتایج این مقایسه‌ها را نشان می‌دهند. با توجه به شکل ۵ دیده می‌شود که درصد تبدیل متا زایلین برای کاتالیزور EU-1 از ۱۵/۹۶٪ به ۳۳/۴۳٪ برای کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی شده افزایش یافته و نیز نسبت‌های پارا زایلین/اورتو زایلین و پارا زایلین/زایلین به ترتیب از ۶۱/۸۳٪ و ۱۶/۸۵٪ برای کاتالیزور EU-1 به ۸۲/۶۱٪ و ۲۲/۱۲٪ برای کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی شده رسیده است. براساس نتایج نشان داده شده در شکل ۶، درصد تبدیل متا زایلین از ۱۴/۶۲٪ برای کاتالیزور موردنیت به ۲۹/۱۰٪ برای کاتالیزور موردنیت آلومینیوم زدایی شده، هم چنین نسبت‌های



شکل ۵ مقایسه عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و EU-1 آلومینیوم زدایی شده بر انتخاب فرآورده‌های واکنش ایزومری شدن زایلین.



شکل ۶ مقایسه عملکرد کاتالیزورهای موردنیت و موردنیت آلومینیوم زدایی شده بر انتخاب فرآورده‌ها طی واکنش ایزومری شدن زایلین.

برداشت

در این پژوهش، ابتدا زئولیت‌های سنتز شده EU-1 و موردنیت توسط فرآیند آلومینیوم زدایی با اسید نیتریک اصلاح شده و تغییر ویژگی‌های آن‌ها از جمله ساختار، مساحت سطح، قطر، حجم حفره‌ها و نسبت Si/Al بررسی شد. فرآیند آلومینیوم زدایی زئولیت در مورد هر دو زئولیت، با حذف بسیاری از اتم‌های Al شبکه، سبب افزایش قابل ملاحظه نسبت Si/Al و مساحت سطح ویژه کاتالیزورها می‌شود، هم چنین حجم حفره‌های کاتالیزور و متوسط قطر آنها نیز در نتیجه‌ی حذف ناخالصی‌های اضافی از زئولیت اندکی افزایش می‌یابند. سپس عملکرد دو کاتالیزور سنتز شده در فرآیند ایزومری شدن زایلین درون یک رآکتور بستر ثابت با یکدیگر مقایسه شد. درصد تبدیل متا زایلین، هم چنین نسبت‌های پارا زایلین/اورتو زایلین و پارا زایلین/زایلین برای کاتالیزور EU-1 نسبت به موردنیت بیشتر بود. در مرحله بعد، عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و موردنیت آلومینیوم زدایی شده در فرآیند ایزومری شدن زایلین بررسی شده و سرانجام نتایج عملکرد این دو کاتالیزور آلومینیوم زدایی شده با هم مقایسه شد. در مراجع علمی گزارشی در مورد مقایسه عملکرد دو زئولیت آلومینیوم زدایی شده (EU-1 و موردنیت) در واکنش ایزومری شدن زایلین به چشم نمی‌خورد. با توجه به نتایج به دست آمده، درصد تبدیل متا زایلین، نسبت‌های پارا زایلین/اورتو زایلین و پارا زایلین/زایلین برای کاتالیزور EU-1 آلومینیوم زدایی شده از موردنیت آلومینیوم زدایی شده بالاتر است. در مرحله آخر، عملکرد دو کاتالیزور در شرایط پیش و پس از فرآیند آلومینیوم زدایی با هم مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد که در مورد هر دو کاتالیزور، درصد تبدیل متا زایلین و نیز نسبت‌های پارا زایلین/اورتو زایلین و پارا زایلین/زایلین در شرایط آلومینیوم زدایی شده بالاتر است که این می‌تواند به علت تغییر در ساختار حفره‌های کاتالیزورها در اثر شستشو با اسید باشد که سبب بهبود سیستم حفره‌ای، افزایش نفوذ مولکول پارا زایلین و عملکرد بهتر کاتالیزورها می‌شود. در آخر می‌توان نتیجه گرفت که با توجه به عوامل بررسی شده در این پژوهش (درصد تبدیل متا زایلین، نسبت پارا زایلین/اورتو زایلین و پارا زایلین/زایلین)،

عملکرد کاتالیزورهای سنتز شده و اصلاح شده بطور کلی به ترتیب زیر است:

آلومینیوم زدایی شده > EU-1 آلومینیوم زدایی شده > موردنیت > EU-1 موردنیت

مراجع

- [1] Guillon E., Lacombe S., Sozinho T., Magnoux P., Gnep S., Moreau P., Guisnet M., "How to Improve the Selectivity of Zeolitic Catalysts in C₈Aromatic Cut Isomerization", Oil & Gas Science and Technology 64 (2009) 731-744.
- [2] Guisnet M., Gnep N.S., Morin S., "Influence of coke deposits on the selectivity of m-xylene transformation and on the isomerization mechanism", Applied Catalysis A: General 168 (1998) 63-68.
- [3] Faghihian H., Maccizadeh M.A., "Characterization of Some Iranian Natural Zeolites", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 10 (2002) 141-156.
- [4] Faghihian H., Kazemian H., and Nezamzadeh A., "Thermal Behaviour of Two Iranian Natural Zeolites", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 6 (1998) 41-52.
- [5] Aghabozorg H.R., Salehi Rad F., Aghabozorg H., Sharif M., "Synthesis and Characterization of Zeolite P using Technical-grade Materials", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 9 (2001) 47-58.
- [6] Aghabozorg H.R., Ghassemi M.R., Salehirad F., Attarnejad M.A., ineralogy 8 (2000) 107-116.
- [7] Martens J.A., Perez-Pariente J., Sastre E., Corma A., Jacobs P.A., "Isomerization and disproportionation of m-xylene : Selectivities Induced by the Void Structure of the Zeolite Framework", Applied Catalysis 45 (1988) 85-101.
- [8] Rao G.N., Kumar R., Ratnasamy P., "Shape selectivity of zeolite EU-1 in reactions of aromatic hydrocarbons", Applied Catalysis A: General 49 (1989) 307-318.
- [9] Souverijns W., Rombouts L., Martens J.A., Jacobs P.A., "Molecular shape selectivity of EUO zeolites", Microporous Materials, 4 (1995) 123-130.

- Journal of Chemical Reactor Engineering 12 (2014) 487-496.
- [22] Vosoughi Rahbari Z., Khosravan M., Nemati Kharat A., "Preparation and characterization of template-free mordenite type zeolite and comparison of *m*-xylene isomerization reaction over mordenite and SAPO-11", Iranian Journal of Catalysis 7 (2017) 217-223.
- [23] Vosoughi Rahbari Z., Khosravan M., Nemati Kharat A., "Comparison of Catalytic Performance of Synthesized EU-1 Zeolite with Dealuminated EU-1 Zeolite for *m*-Xylene Isomerization Reaction", Russian Journal of Applied Chemistry 90 (2017) 1315-1319.
- [24] Gui P., Li X., Zhang S., Xu Q., Dou T., "Quasi-solid state synthesis of EU-1 zeolite and its catalytic properties for the isomerization of *C*₈ aromatics", Journal of Petroleum Science and Engineering 9 (2012) 544-550.
- [25] Ahmed M.H., Muraza O., Al Amer A.M., "Effect of synthesis parameters and ion exchange on crystallinity and morphology of EU-1 zeolite", Journal of Alloys and Compounds 617(2014) 408-412.
- [26] Guillon E., Sanchez E., "Modified EU-1 zeolite and its use in the isomerization of aromatic *C*₈ compounds" Google Patents (2010).
- [27] Mohamed M.M., Salama T.M., Othman I., Ellah I.A., "Synthesis of high silica mordenite nanocrystals using *o*-phenylenediamine template", Microporous and Mesoporous Materials 84 (2005) 84-96.
- [28] Raatz F., Marcilly C., Freund E., "Comparison between small port and large port mordenites", Zeolites 5 (1985) 329-333.
- [29] Xu R., Gao Z., Chen J., Yan W., "From Zeolite to Porous MOF Materials—the 40th Anniversary of International Zeolite Conference, 2 Vol Set: Proceedings of the 15th International Zeolite Conference", Elsevier Beijing PR China (2007).
- [30] Kalipcilar H., Culfaz A., "Template-free synthesis of ZSM-5 type zeolite layers on porous alumina disks", Turkish Journal of Chemistry 31 (2007) 233-42.
- [31] Tukur N.M., Al-Khattaf S., "Comparison studies of xylene isomerization and disproportionation reactions between SSZ-33, TNU-9, mordenite and ZSM-5 zeolite catalysts", Chemical Engineering Journal 166 (2011) 348-357.
- [32] Guillon E., Sanchez E., "Process for isomerizing an aromatic *C*₈ cut in the presence of a catalyst based on a dealuminated EUO zeolite", Google Patents (2011).
- [10] Xiaoling L., Yan W., Xujin W., Yafei Z., Yanjun G., Qinghu X., Jun X., Feng D., Tao D., "Characterization and Catalytic Performance in *n*-Hexane Cracking of HEU-1 Zeolites Dealuminated Using Hydrochloric Acid and Hydrothermal Treatments", Chinese Journal of Catalysis 33 (2012) 1889-190.
- [11] Guillon E., Sanchez E., "Modified EU-1 zeolite and its use in the isomerization of aromatic *C*₈ compounds", US Pat. NO 7,838,456 B2 (2010).
- [12] Meier W., "The crystal structure of mordenite (ptilolite)", Z. Kristallogr Crystalline Materials 115 (1961) 439-450.
- [13] Mignoni M.L., Petkowicz D.I., Machado N.R.F., Pergher S.B., "Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source", Applied Clay Science 41 (2008) 99-104.
- [14] Guisnet M., "Regeneration of coked zeolite catalysts. Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts", Imperial College Press, Amazon, World Scientific Publishing Company: London, (2011).
- [15] Kooyman P., Van der Waal P., Van Bekkum H., "Acid dealumination of ZSM-5" Zeolites 18 (1997) 50-53.
- [16] Gnep N.S., Guillon E., Lacombe S., Simon L., Moreau P., Magnoux P., "Process for isomerizing aromatic *C*₈ compounds in the presence of a catalyst comprising a modified EUO zeolite" Google Patents (2011).
- [17] Van Donk S., Broersma A., Gijzeman O., van Bokhoven J.A., Bitter J., De Jong K., "Combined diffusion, adsorption, and reaction studies of *n*-hexane hydroisomerization over Pt/H-mordenite in an oscillating microbalance", Journal of Catalysis 204 (2001) 272-280.
- [18] Müller M., Harvey G., Prins R., "Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl₄ by 1 H, 29 Si and 27 Al MAS NMR" Microporous and Mesoporous Materials 34 (2000) 135-147.
- [19] Viswanadham N., Kumar M., "Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenite", Microporous and Mesoporous Materials 92 (2006) 31-37.
- [20] Vosoughi Rahbari Z., Khosravan M., Nemati Kharat A., "Effect of Synthesis Parameters on the Crystallinity of EU-1 Zeolite for the *m*-Xylene Isomerization Reaction", Russian Journal of Applied Chemistry 90 (2017) 818-825,
- [21] Hossain M.M., Osman M., Al-Khattaf S., "Ethylation of Ethylbenzene with Ethanol over mordenite Based Catalysts: Effects of Acidity, Desilication and Kinetics Analysis", International