



اصلاح ویژگی‌های کاتالیتی زئولیت EU-1 و موردنیت به روش آلمینیوم‌زادایی و بررسی و مقایسه عملکرد آن‌ها در فرآیند ایزومری شدن زایلن

مهرجی خسروان^{*}، زهرا وثوقی رهبری

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهری 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 آلمینیوم‌زادایی 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 زایلن 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 زایلن افزایش می‌یابد. چنان که انتظار می‌رفت، در فرآیند ایزومری شدن زایلن، زئولیت‌های اصلاح شده دارای نسبت پارا زایلن/اورتو زایلن، پارا زایلن/زایلن و نیز درصد تبدیل متازایلن بسیار بیشتری بودند.

واژه‌های کلیدی: زئولیت؛ EU-1؛ موردنیت؛ فرآیند آلمینیوم‌زادایی؛ زایلن؛ ایزومری شدن

ایزومری شدن زایلن‌ها پیشنهاد شده‌اند که بیشتر آن‌ها مربوط به استفاده از زئولیت‌ها در این واکنش بودند. زئولیت‌های آلمینیوسیلیکات‌هایی با چارچوب منظم ریزروزنہ هستند که از واحدهای چهاروجهی TO_4 تشکیل شده‌اند ($T = \text{Si}, \text{Al}, \dots$). این واحدهای چهاروجهی به وسیله‌ی 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. بعد 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 حفره‌های ایشان می‌توانند در ورود و خروج ترکیبات مختلف بسیار گزینش‌پذیر عمل کنند. اندازه‌ی حفره‌ها با انجام عملیات

مقدمه

زایلن‌ها و اتیل بنزن ایزومرهای آروماتیک C_8 هستند، که فرمول مولکولی آن‌ها C_8H_{10} است. زایلن‌ها شامل سه ایزومر اورتو زایلن، متا زایلن، و پارازایلن هستند که تفاوت آنها در جایگاه دو گروه متیل بر حلقه بنزن است.

پس از بنزن، پارازایلن‌ها یکی از مهم ترین ترکیبات حلقه‌ی محسوب می‌شوند. پارازایلن 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 زایلن در صنعت پتروشیمی توسط روش‌های جداسازی پارا زایلن از ایزومرهای آن و تبدیل اورتو و متا به پارا از روش ایزومری شدن زایلن تولید می‌شود [۲].

در سال‌های اخیر بسیاری از کاتالیزورها برای فرآیند

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۳۱۴۱۴۴۴۴، نمایش: ۰۳۴۳۳۲۲۰۳۳، پست الکترونیکی: khosro_m@uk.ac.ir

فرآیند ایزومری شدن زایلن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، بر اثر تشکیل کک، غیرفعال می‌شوند، برای استفاده مدام 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 موردنظر یا تغییر مکان شناسی آن به زئولیت دیگر یا تولید فازهای غیربلوری بی‌شک 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 غیرگزینشی بر سطح خارجی و در ناحیه ورودی حفره زئولیت‌ها، همیشه گزینش پذیری 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 گزینش پذیری بالا روش‌های اصلاح پس از سنتز بررسی شده‌اند [۱۵].

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

با وجود انجام پژوهش‌هایی در مورد اثر آلومینیوم زدایی 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 بعلت سیستم حفره‌های تکبعده با پاکت‌های جانبی کوچک که برای مولکول‌های واکنش دهنده در دسترس نیستند، بسرعت غیرفعال شده و نفوذ آزادانه حدواتسط و فرآورده‌ها را محدود می‌کند. آلومینیوم زدایی شبکه موردنیت سبب تغییر قدرت اسیدی و سیستم حفره‌های آن می‌شود. برخی پژوهشگران گزارش

گوناگون مانند تعویض یون قابل تنظیم است [۵]. استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن بعلت 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 زایلن بوده اند [۶]. تبدیل متا زایلن روی زئولیت‌های اسیدی با OFF، MOR، FAU، ZSM-48، ZSM-5، ZSM-12 حلقه‌های ۱۰ یا دوازده عضوی مانند ZSM-5 انجام شده است. این زئولیت‌ها ساختار بلوری متفاوت با شکل‌های متفاوت و ابعاد حفره‌های بین بلوری متفاوتی دارند. عموماً گزینش پذیری پارا اورتو در ایزومری شدن متا زایلن 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. رائو و همکارانش برای نخستین بار در سال ۱۹۸۹، گزینش پذیری شکل EU-1 را در واکنش‌های ایزومری شدن زایلن‌ها، متیلاسیون و تسهیم نامتناسب تولوئن بررسی کردند [۹]. ساختار زئولیت-1 شامل حفره‌های متوسط (با حلقه ۱۰ \AA عضوی) با ابعاد $4.1 \times 5.4 \times 5.4 \text{ nm}$ به همراه پاکت‌های جانبی بزرگ (با حلقه ۱۲ عضوی) با ابعاد $6.8 \times 5.6 \times 5.6 \text{ nm}$ 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 بعلت ساختار جالب حفره‌ها و ویژگی‌های شیمیایی آن، در ایزومریزی شدن ترکیبات حلقوی C₈ بکار برده می‌شود [۱۱]. وردنیت یک آلومینوسیلیکات طبیعی با فرمول عمومی $\text{Na}_8^+(\text{H}_2\text{O})_{24}[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$ است. این نوع زئولیت دارای نسبت سیلیسیم به آلومینیوم بین ۹ تا ۲۰ و قطر حفره‌ی $6 \text{ to } 10 \text{ \AA}$ است. در ساختار آن حفره‌های بزرگ (با $8 \text{ to } 12 \text{ \AA}$ عضوی) با ابعاد $7.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ و کوچک (با حلقه $4.8 \times 3.4 \text{ \AA}$ و $5.7 \times 2.6 \text{ \AA}$ عضوی) با ابعاد $4.8 \times 3.4 \text{ \AA}$ و $5.7 \times 2.6 \text{ \AA}$ دیده می‌شوند [۱۲]. این زئولیت بدليل پایداری گرمایی و شیمیایی به عنوان کاتالیزور برای واکنش‌های مهم از جمله هیدروکوبی، تهیه دی متیل آمین ها، ایزومریزی شدن زایلن‌ها استفاده می‌شود [۱۳]. از آنجاکه بیشتر کاتالیزورهای زئولیتی هنگامی که در

سیلیسیم و آلمینیوم 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.

آلومینیوم زدایی 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 بهینه سازی این کاتالیزور، فرآیند آلمینیوم زدایی 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 بوخرن 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.

آلومینیوم زدایی کاتالیزور موردنیت توسط اسید نیتریک

کاتالیزور موردنیت که بر روش ارائه شده در مرجع [۲۲] با خلوص بالا سنتز شده بود، مشابه EU-1 آلمینیوم زدایی 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 آلمینیوم زدایی بر روی خصوصیات آن‌ها از جمله: مساحت سطح، متوسط قطر حفرات، حجم حفرات و نسبت سیلیسیوم/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 آلمینیوم زدایی

شکل ۱، طیف FT-IR نمونه EU-1 سنتز شده و EU-1 آلمینیوم زدایی 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

کردند که آلمینیوم زدایی موردنیت منجر به گسترش اندازه حفره‌ها در کanal‌های اصلی و هم‌چنین پاکت‌های جانبی و در بی‌آن افزایش حجم و مساحت سطح حفره‌ها می‌شود [۱۷]. بطور کلی تعداد کمتر جایگاه‌های اسیدی آلمینیوم شبکه در یاخته یکه 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. آلمینیوم زدایی افزون بر افزایش نسبت Si/Al، منجر به معکوس شدن شبکه غلظت Si/Al در بلورها شده که سبب جابجایی طیف اسیدی و در بی‌آن تغییر گزینش پذیری و فعالیت کاتالیزوری می‌شود [۱۸].

آلومینیوم زدایی شبکه می‌تواند فعالیت کاتالیزوری زئولیت را با بهبود کanal‌های حفره‌ها و افزایش نفوذ مولکول‌های واکنش دهنده افزایش دهد. آلمینیوم زدایی هم‌چنین می‌تواند سبب کاهش تعداد کلی جایگاه‌های اسیدی شود که در نتیجه، قدرت جایگاه‌های اسیدی باقی مانده را افزایش می‌دهد. بنابراین آلمینیوم زدایی 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 آلمینیوم زدایی، کاتالیزور‌ها می‌توانند بعنوان کاتالیزورهای موثر در فرآیندهای صنعتی بکار برده شوند [۲].

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

روش بررسی

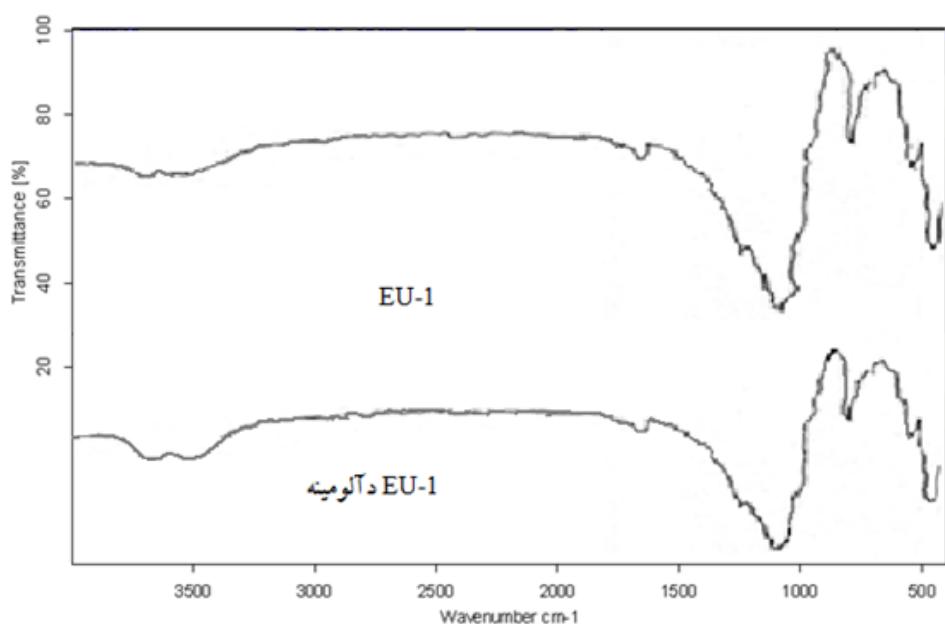
نیتریک اسید از شرکت مرک خریداری شد. مساحت سطح، حجم و اندازه حفره‌ها در نمونه‌های زئولیتی تهیه شده به وسیله دستگاه JWGB K132F با استفاده از منحنی همدمازی جذب/واجدب نیتروژن در دمای نیتروژن مایع تعیین شد. برای تعیین ارتعاشات درون شبکه ای زئولیت‌ها به عنوان یک روش شناسایی، از طیف فروسرخ (FT-IR) گرفته شده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

۳۳۳,۶۳۹ افزایش یافته 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. هم‌چنین فرآیند آلومینیوم زدایی توسط اسید، بخشی از پروتون‌های اسیدی برونشتد 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 آلومینیوم‌زدایی 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 گروه‌های SiO_4 و AlO_4 چاروچهی 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].

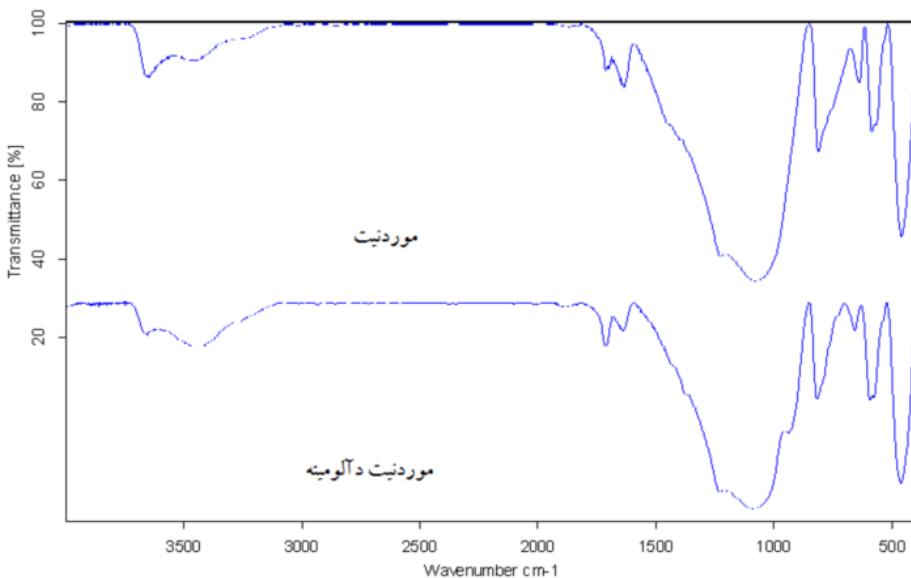
500cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی O-Si-O در ناحیه جذبی نزدیک به 1100cm^{-1} EU-1 دارای دو بسامد است: یکی در 1226cm^{-1} (با شدت نسبتاً ضعیف) و دیگری در 1078cm^{-1} (با شدت بسیار قوی) که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن Si-O هستند و در ناحیه جذبی نزدیک به 500cm^{-1} EU-1 دو بسامد در 445cm^{-1} و 544cm^{-1} است که به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی نامتقارن و متقارن O-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 آلومینیوم زدایی، نسبت Si/Al از ۲۵ به ۵۰ رسیده است، که این امر می‌تواند بعلت 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 $300,237\text{m}^2/\text{g}$ به



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 آلمینیوم زدایی شده.

نمونه	سیلیسیوم، آلمینیوم	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 آلمینیوم زدایی شده	۵۰	۲۳۳,۶۳۹	۰,۲۸۳	۳,۴۳۹



شکل ۲ طیف FT-IR نمونه‌های موردنیت و موردنیت آلمینیوم زدایی شده.

نیز همچوایی دارد [۲۸]. افزایش حجم حفره‌ها هم چنین می‌تواند به دلیل افزایش در حجم ریزحفره‌های زئولیت پس از شستشو با اسید باشد. با توجه به اینکه حجم ریزحفره‌ها پس از انجام آلمینیوم زدایی 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 زایلن

به منظور بررسی کاربرد کاتالیزورها در فرآیند ایزومری شدن زایلن، نمونه EU-1 و موردنیت سنتز شده در سیستم آزمون کاتالیزوری بستر ثابت آزمایش و نتایج به دست آمده مقایسه شدند. ایزومری شدن زایلن 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 ۴۰°C انجام گرفت. برای این منظور، مقدار معین (حدود ۴ گرم) از کاتالیزور مورد نظر با مش ۱۰-۶ وارد رآکتور شده و دو طرف بستر کاتالیزور با کوارتز پر شد. شناسایی فرآورده‌ها به

چنان که از شکل ۲ مشخص است، طیف فروسرخ زئولیت موردنیت پس از انجام آلمینیوم زدایی با اسید نیتریک تعییری نکرده و کاملاً مشابه با طیف پیش از انجام آلمینیوم زدایی است. این مطلب هم چنین در تأثید این ادعاست که موردنیت می‌تواند حتی پس از حذف بسیاری از اتم‌های آلمینیوم، 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 آلمینیوم زدایی شده نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، فرآیند آلمینیوم زدایی 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 آلمینیوم زدایی 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 متعدد قطر آنها نیز اندکی افزایش می‌یابند که می‌تواند بعلت افزایش مساحت سطح که منجر به تشکیل ریز حفره‌ها می‌شود، باشد و این با یافته‌های سایر پژوهشگران

1- Fixed Bed Reactor

کاتالیزور هایی با حلقه های ۱۰ و ۱۲ عضوی می تواند به اسیدیته بالای آن ها نسبت داده شود که این عامل همراه با قطر کanal های با اندازه متوسط، سبب افزایش سرعت واکنش و نفوذ سریعتر واکنش دهنده و فرآورده ها می شود. قدرت اسیدی بالای EU-1 می تواند سبب واکنش پذیری بالای مta زایلن بر آن باشد [۳۰]. بنابراین درصد تبدیل Mta زایلن برای کاتالیزور ۱ EU-1 نسبت به موردنیت بالاتر است. نسبت های پارا اورتو فرآورده ها در جدول ۴ آورده شده است. EU-1 به عنوان زئولیتی با گزینش پذیری 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 می سازد تا به محض تشکیل، ساختار زئولیت را ترک کند [۳۱]. این نسبت برای کاتالیزور Mوردنیت برابر با ۵۳,۸۹٪ است. نسبت پارا زایلن نیز براساس داده های جدول ۴ برای کاتالیزور EU-1 بیشتر از موردنیت است. مقایسه این دو زئولیت برای عوامل مختلف (درصد تبدیل Mta زایلن، نسبت های پارا اورتو و پارا زایلن) در شکل ۳ نشان داده شده است.

وسیله دستگاه سوانگاری گازی مدل 3800 Varian انجام شد. درصد تبدیل Mta زایلن، نسبت پارا زایلن اورتو زایلن و پارا زایلن برای زایلن براساس معادلات زیر محاسبه شدند:

$$\text{درصد تبدیل Mta زایلن} =$$

$$\frac{\text{کسر جرمی Mta زایلن در خوارک}}{\text{کسر جرمی مta زایلن در خوارک}} \times 100\%$$

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

$$\text{پارا زایلن (\%)} = \frac{\text{کسر جرمی پارا زایلن در محصول}}{\text{کسر جرمی اورتو + پارا + Mta در محصول}} \times 100\%$$

نتایج به دست آمده از مقایسه عملکرد دو کاتالیزور سنترز شده و اصلاح شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن در زمان واکنش ۶ ساعت روی رآکتور بستر ثابت در فشار ۱۰ بار و دمای 380°C و سرعت فضایی جرمی $\text{WHSV} = ۳,۳۵\text{h}^{-1}$ در جدول ۳ آورده شده است. چنان که مشخص است، درصد تبدیل Mta زایلن از ۱۴,۶۲٪ برای کاتالیزور موردنیت به ۱۵,۹۶٪ برای کاتالیزور EU-1 افزایش می یابد. واکنش پذیری Mta زایلن بر روی

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

نمونه	سیلیسیوم، آلومینیوم	مساحت سطح	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

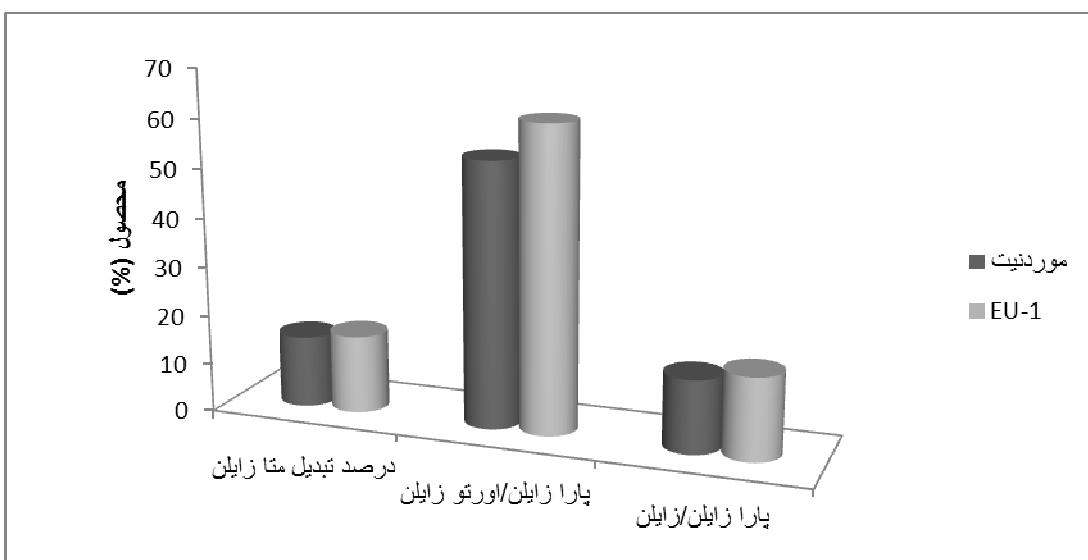
جدول ۳ ترکیب خوارک واکنش (بر حسب درصد وزنی).

بنزن	تولوئن	C ₁₁ H	C ₁ A+n	C ₉ A+n	C ₈ N+p	C ₇ N+p	C ₆ N+p	C _۵	C _۴	C _۳	اورتو بنزن	Mta 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 غیر حلقوی، H : هیدروکربن ها

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

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



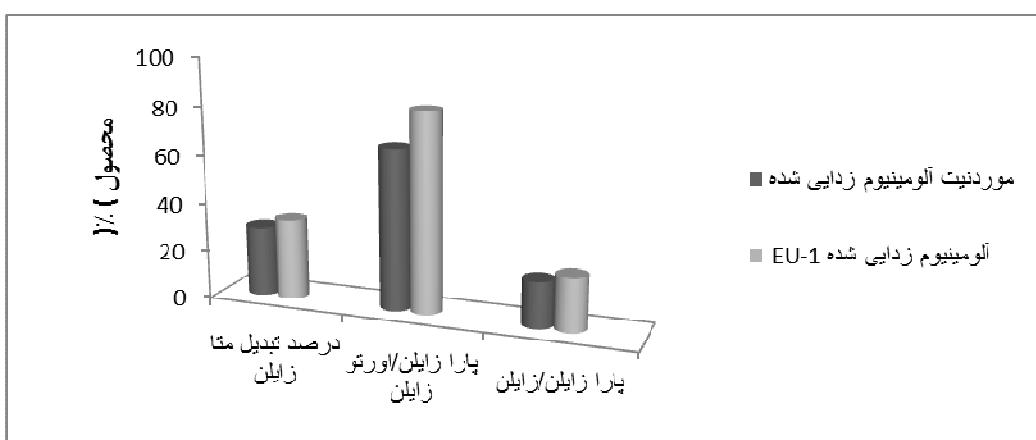
شکل ۳ مقایسه عملکرد دو کاتالیزور موردنیت و EU-1 توسط پارامترهای مختلف (درصد تبدیل متا زایلن، نسبت های پارا اورتو و پارا زایلن) در فرآیند ایزومری شدن زایلن

شده در مقایسه با کاتالیزور موردنیت آلمینیوم زدایی شده باشد. برای درک بهتر، نتایج جدول ۵ بصورت نمودارهای سنتونی نیز در شکل ۴ نشان داده شده اند و عوامل مختلف (درصد تبدیل متا زایلن، نسبت های پارا اورتو و پارا زایلن) برای دو کاتالیزور آلمینیوم زدایی شده با هم مقایسه شده‌اند. با توجه به داده‌های جدول ۵ و نمودارهای شکل ۴، کاتالیزور EU-1 آلمینیوم زدایی شده با داشتن درصد تبدیل متا زایلن بیشتر، نسبت های بالاتر پارا زایلن اورتو زایلن و پارا زایلن زایلن، عملکرد بهتری در مقایسه با کاتالیزور موردنیت آلمینیوم 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 آلمینیوم 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 آلمینیوم زدایی شده به ۳۳٪/۴۳ برای EU-1 آلمینیوم زدایی شده می‌رسد. چنان‌که گفته شد این تبدیل وابسته به قدرت اسیدی زئولیت است که با افزایش آن، زیاد می‌شود [۳۰]. نسبت های پارا اورتو و پارا زایلن در مورد کاتالیزور EU-1 آلمینیوم زدایی شده به ترتیب برابر با ۸۲٪/۶۱ و ۱۲٪/۲۲ هستند که از موردنیت آلمینیوم زدایی شده با نسبت های ۸۷٪/۶۶ و ۱۹٪/۰۱ بیشترند. این تفاوت نیز می‌تواند به علت نفوذ سریع تر پارا زایلن به کاتالیزور EU-1 آلمینیوم زدایی

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

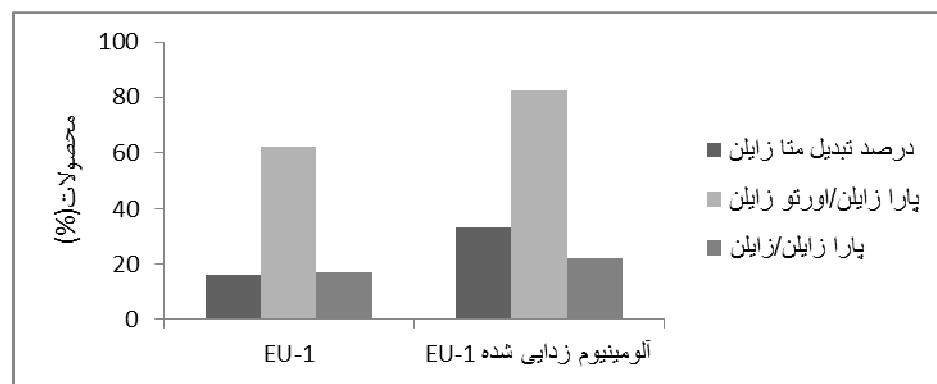
کاتالیزور	اصلاح شده EU-1	موردنیت اصلاح شده
دما (درجه سانتی گراد)	۳۸۰	۳۸۰
کاتالیزور (گرم)	۴	۴
(h ^{-۱}) WHSV	۲,۳۵	۲,۳۵
زمان واکنش (ساعت)	۶	۶
تبدیل متا زایلن (%)	۳۳٪/۴۳	۲۹٪/۰۱
پارا اورتو (%)	۸۲٪/۶۱	۶۶٪/۸۷
پارا زایلن (%)	۲۲٪/۱۲	۱۹٪/۰۱



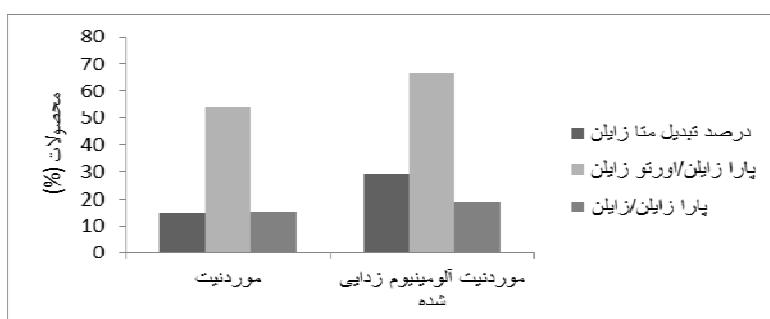
شکل ۴ مقایسه عملکرد دو کاتالیزور آلومینیوم زدایی شده موردنیت، EU-1 توسط پارامترهای مختلف (درصد تبدیل متا زریلین، نسبت های پارا اورتو و پارا زریلین) در فرآیند ایزومری شدن زریلین

های پارا زریلین/اورتو زریلین و پارا زریلین/زریلین از ۸۹٪/۵۳٪ و ۹۳٪/۱۴٪ برای موردنیت به ۸۷٪/۶۶٪ و ۱٪/۰٪ برای کاتالیزور موردنیت آلومینیوم زدایی شده افزایش یافته است. با توجه به نتایج بدست آمده، در مورد هر دو کاتالیزور، درصد تبدیل متا زریلین، نسبت پارا زریلین/اورتو زریلین و پارا زریلین/زریلین در شرایط آلومینیوم زدایی افزایش می یابند که این می تواند به علت تغییر در ساختار حفره های کاتالیزورها در اثر شستشو با اسید، که سبب بهبود سیستم حفره ای و در نتیجه افزایش نفوذ مولکول پارا زریلین می شود و نیز بوجود آمدن جایگاه های اسیدی قویتر بعلت حذف مواد بی شکل (آمورف) از ساختار زئولیت 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 زریلین به پارا زریلین و افزایش نسبت پارا زریلین/اورتو زریلین می شود.

مقایسه عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و موردنیت پیش و پس از آلمینیوم زدایی در واکنش ایزومری شدن زریلین به منظور مقایسه عملکرد کاتالیزورها پیش و پس از آلمینیوم زدایی عوامل واکنش از جمله نسبت پارا زریلین/اورتو زریلین، پارا زریلین/زریلین و درصد تبدیل متا زریلین برای دو کاتالیزور در شرایط پیش و پس از آلمینیوم زدایی با توجه به داده های جدول های ۴ و ۵ مقایسه شده اند. شکل های ۵ و ۶ نتایج این مقایسه ها را نشان می دهند. با توجه به شکل ۵ دیده می شود که درصد تبدیل متا زریلین برای کاتالیزور EU-1 از ۹۶٪/۱۵٪ برای کاتالیزور EU-1 آلمینیوم زدایی شده افزایش یافته و نیز نسبت های پارا زریلین/اورتو زریلین و پارا زریلین/زریلین به ترتیب از ۸۳٪/۶۱٪ و ۸۵٪/۱۶٪ برای کاتالیزور EU-1 به ۶۱٪/۸۲٪ و ۶۱٪/۸۲٪ برای کاتالیزور EU-1 آلمینیوم زدایی شده رسیده است. براساس نتایج نشان داده شده در شکل ۶، درصد تبدیل متا زریلین از ۶۲٪/۱۴٪ برای کاتالیزور موردنیت به ۱۰٪/۲۹٪ برای کاتالیزور موردنیت آلمینیوم زدایی شده، هم چنین نسبت



شکل ۵ مقایسه عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و EU-1 آلمینیوم زدایی شده بر انتخاب فرآورده ها طی واکنش ایزومری شدن زریلین.



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

پارا زایلن/زایلن)، عملکرد کاتالیزورهای سنتز شده و اصلاح شده بطرور کلی به ترتیب زیر است: آلمینیوم زدایی شده-EU-1> آلمینیوم زدایی شده موردنیت > EU-1 موردنیت

مراجع

- [1] Guillon E., Lacombe S., Sozinho T., Magnoux P., Gnepp S., Moreau P., Guisnet M., "How to Improve the Selectivity of Zeolitic Catalysts in C₈ Aromatic Cut Isomerization", Oil & Gas Science and Technology 64 (2009) 731-744.
- [2] Guisnet M., Gnepp 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.

برداشت در این پژوهش، ابتدا زئولیت‌های سنتز شده EU-1 و موردنیت توسط فرآیند آلمینیوم 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 آلمینیوم زدایی زئولیت در مورد هر دو زئولیت، با حذف بسیاری از اتم‌های Al شبکه، سبب افزایش قابل ملاحظه نسبت Al/Si و مساحت سطح ویژه کاتالیزورها می‌شود، هم‌چنین 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 زایلن درون یک راکتور بستر ثابت با یکدیگر مقایسه شد. درصد تبدیل متا زایلن، هم‌چنین نسبت‌های پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن برای کاتالیزور EU-1 نسبت به موردنیت بیشتر بود. در مرحله بعد، عملکرد کاتالیزورهای EU-1 و موردنیت آلمینیوم زدایی شده در فرآیند ایزومری شدن زایلن بررسی شده و سرانجام نتایج عملکرد این دو کاتالیزور آلمینیوم زدایی شده با هم مقایسه شد. در مراجع علمی گزارشی در مورد مقایسه عملکرد دو زئولیت آلمینیوم زدایی شده (EU-1 و EU-1 موردنیت) در واکنش ایزومری شدن زایلن به چشم نمی‌خورد. با توجه به نتایج به دست آمده، درصد تبدیل متا زایلن، نسبت های پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن برای کاتالیزور EU-1 آلمینیوم زدایی شده از موردنیت آلمینیوم زدایی شده بالاتر است. در مرحله آخر، عملکرد دو کاتالیزور در شرایط پیش و پس از فرآیند آلمینیوم زدایی با هم مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد که در مورد هر دو کاتالیزور، درصد تبدیل متا زایلن و نیز نسبت‌های پارا زایلن/اورتو زایلن و پارا زایلن/زایلن در شرایط آلمینیوم 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 زایلن و عملکرد بهتر کاتالیزورها می‌شود. در آخر می‌توان نتیجه گرفت که با توجه به عوامل بررسی شده در این پژوهش (درصد تبدیل متا زایلن، نسبت پارا زایلن/اورتو زایلن و

- 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] Guillou 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] Guillou 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] Guillou 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., Guillou 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 $SiCl_4$ 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