

# تأثیر افزایش مزوحفره‌ها بر فعالیت زئولیت HZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم بالا در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها

سمیه احمدپور<sup>۱</sup>، فریدون یاری‌پور<sup>۲\*</sup> و فرهاد خراشه<sup>۱</sup>

۱- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲- گروه پژوهش‌های کاتالیستی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۲/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۶/۹/۷

## چکیده

در این تحقیق تأثیر افزایش مزوحفره‌ها بر عملکرد زئولیت HZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم بالا در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از روش سیلیس‌زدایی با مواد سدیم هیدروکسید، تتراپروپیل‌آمونیم و ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برمید جهت ایجاد مزوحفره‌ها استفاده شد. آنالیزهای XRD، FESEM، N<sub>2</sub> Adsorption/Desorption و NH<sub>3</sub>-TPD نیز جهت تعیین خصوصیات کاتالیستی‌ها بر روی نمونه‌ها انجام شد. نتایج آنالیز XRD نشان داد که استفاده از تتراپروپیل‌آمونیم هیدروکسید در عملیات سیلیس‌زدایی توسط سدیم هیدروکسید در نمونه مزوحفره شده Na-TPA، سبب حفظ ساختار کریستالی زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 در این نمونه شده است. تصاویر FESEM این نمونه ایجاد شکاف‌ها و حفرات کوچک بر روی سطح کریستال‌ها را نشان داده است. نتایج آنالیز N<sub>2</sub> Adsorption/Desorption، افزایش سطح و حجم حفرات مزو را در نمونه زئولیت Na-TPA نسبت به زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 تأیید کرده است. حفرات مزو تشکیل شده با افزایش دسترسی به سایت‌های فعال داخل ساختار، سبب بهبود فعالیت کاتالیستی این زئولیت شده است. به طوری که انجام تست راکتوری طولانی مدت بر روی این کاتالیست (Na-TPA) پایداری آن را به مدت ۴۱ روز با تبدیل متانول بالای ۹۰٪ نشان داد. متوسط انتخاب‌پذیری پروپیلن، کل الفین‌ها و نسبت پروپیلن به اتیلن نیز در این مدت به ترتیب ۴۳، ۷۶ و ۶٪ است. در حالی که نتایج زئولیت سلیکون‌زدایی شده با استفاده از ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برمید و سدیم‌هیدروکسید نشان داد که ساختار زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 به‌طور کامل تغییر کرده و غربال مولکولی کاملاً مزوحفره AI-MCM-41 تشکیل شده است. این غربال مولکولی به‌علت ساختار کاملاً مزوحفره و توزیع سایت‌های اسیدی با قدرت کم در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها هیچ‌گونه فعالیت‌ی نداشت.

**کلمات کلیدی:** زئولیت HZSM-5، تبدیل متانول به الفین‌ها، سیلیس‌زدایی، سدیم‌هیدروکسید، ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برمید.

\*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی f.yaripour@npc-rt.ir

شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2017.2885.2348)

## مقدمه

کریستالی زئولیت و در نهایت کاهش حفره‌های مزو می‌گردد [۸]. در نسبت‌های Si/Al بالاتر از ۵۰، محیط قلیایی اضافه شده باعث استخراج بیش از اندازه و نامطلوب سیلیس شده که منجر به تشکیل حفره‌های بسیار بزرگ و نامطلوب و در برخی موارد سبب تخریب شبکه کریستالی زئولیت می‌گردد. در نسبت‌های بالای Si/Al توصیه می‌شود از یک کاتیون هیدروکسیدی در کنار باز معدنی استفاده شود [۱۰ و ۹]. بازهای تتراپروپیل‌آمونیم هیدروکسید و تتراپوتیل‌آمونیم هیدروکسید دو باز متداول مورد استفاده در این فرآیند می‌باشند [۱۴ و ۲]. کاتیون‌های حاصل از بازهای آلی با قرارگیری بر روی سطح زئولیت از ورود بیش از حد یون‌های هیدروکسیدی به داخل ساختار زئولیت و در نتیجه استخراج بیش از حد سیلیس از ساختار جلوگیری می‌کنند [۱۵ و ۲]. ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برومید (CTAB) یک نوع سورفکتانت آلکیل‌آمونومی با زنجیره طولانی است. استفاده از این ماده به‌عنوان یک باز آلی علاوه بر قیمت کمتر آن در مقایسه با کاتیون‌های هیدروکسیدی، می‌تواند با جمع کردن گونه‌های سیلیکاتی حل شده در محلول قلیایی بر روی سطح زئولیت اصلی سبب انتقال آنها از حالت سیلیکای آمورف به سیلیکای مزوحفره شود. بنابراین تولید مزوحفره‌های بیشتری را کرده و همچنین از باقی‌ماندن این اتم‌ها در پساب خروجی و آلودگی محیط زیست جلوگیری می‌کند [۱۸-۱۶]. برخلاف کاتیون‌های هیدروکسیدی که استفاده از آنها در عملیات سیلیس‌زدایی زئولیت‌های HZSM-5 با نسبت Si/Al بالا توصیه می‌شود؛ از CTAB می‌توان برای نسبت‌های مختلف Si/Al استفاده کرد [۱۹ و ۱۸، ۱۶]. به نظر می‌رسد که در عملیات سیلیس‌زدایی با استفاده CTAB غلظت محلول سدیم هیدروکسید مهم است.

الفین‌ها (عمدتاً اتیلن و پروپیلن) به‌عنوان ترکیبات کلیدی صنایع پتروشیمی محسوب می‌شوند. فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها (MTO) <sup>۱</sup> به‌دلیل در دسترس بودن متانول به‌عنوان یک روش جدید تولید این مواد مورد توجه قرار گرفته است. در این فرآیند متانول به آسانی از زغال‌سنگ یا گاز طبیعی تولید شده و با آب‌گیری از آن توسط کاتالیست‌های اسیدی به الفین‌ها تبدیل می‌شود. زئولیت HZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم بالا (نسبت مولی Si/Al بین ۱۵۰ تا ۲۵۰) به‌عنوان یک کاتالیست مناسب در این فرآیند شناخته شده است [۳-۱]. نوع سایت‌های اسیدی، اندازه تخلخل‌ها و کانال‌های (حفرات مزو) این زئولیت سبب انتخاب‌پذیری بیشتر آن نسبت به پروپیلن شده است. بازده بالای پروپیلن و طول عمر بالای کاتالیست دو فاکتور مهمی هستند که فرآیند MTO را از نظر اقتصادی نسبت به سایر فرآیندهای تولید پروپیلن برتری می‌دهد [۴ و ۳]. در سال‌های اخیر عملیات سیلیس‌زدایی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین شیوه‌های تولید مزوحفره‌های ثانویه در زئولیت HZSM-5 شناخته شده است [۶ و ۵]. در این شرایط با خروج سیلیس از کریستال‌ها و یا فضاهای خالی بین کریستال‌های زئولیت، حفره‌های جدیدی تشکیل می‌شود [۸ و ۷]. متداول‌ترین شرایط مورد استفاده در عملیات سیلیس‌زدایی، استفاده از محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۲ مولار و مدت ۳۰ min در دمای ۶۵ °C با نسبت زئولیت به محلول ۳۳ g.L<sup>-1</sup> است [۷ و ۸]. این عملیات به‌شدت تابع نسبت Si/Al زئولیت است [۱۰ و ۹]. به‌طوری‌که از این روش بیشتر برای افزایش مزوحفره‌ها در زئولیت‌های HZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم بین ۲۰ تا ۵۰ استفاده می‌شود [۱۱-۱۳]. زیرا در نسبت‌های Si/Al پایین‌تر از ۲۰ (آلومینیوم بالا)، پیوند قوی Si-Al-OH یا به عبارتی بار منفی ناشی از گونه‌های AIO<sub>4</sub>، مانع از استخراج سیلیس از شبکه

1. Methanol to Olefins

2. Cetyltrimethylammonium Bromide

### روش سنتز کاتالیست‌ها

باتوجه به اینکه روش سیلیس‌زدایی به‌عنوان یک روش ثانویه در تشکیل مزوحفره‌ها مطرح است. در ابتدا زئولیت HZSM-5، به روش هیدروترمال و با استفاده از راکتور همزن‌دار سنتز شد. برای سنتز این زئولیت مواد اولیه توزین شده شامل اسید سیلیسیک، سدیم آلومینات، سدیم هیدروکسید، تتراپروپیل آمونیوم برمید و آب مقطر با همدیگر مخلوط شده و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۲ hr همزده شد تا سل اولیه تشکیل شود. فرآیند کریستالیزاسیون و تبدیل سل تهیه شده به بلورهای زئولیت در داخل راکتور همزن‌دار در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۴۸ hr انجام شد. سوسپانسیون حاصل، فیلتر شده و تا رسیدن به pH خنثی، شستشو داده شد. سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  خشک و در دمای  $540^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ hr کلسینه شد. جهت تبدیل فرم سدیمی به فرم هیدروژنی، پودر زئولیت با استفاده از محلول ۱ مولار آمونیوم نیترات به مدت ۱۰ hr در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  تعویض یونی شد. در نهایت پودر زئولیت در دمای  $540^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۱۲ hr کلسینه شد. سیلیس‌زدایی با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید و تتراپروپیل آمونیوم هیدروکسید در شرایط عملیاتی غلظت کل محلول قلیا برابر با ۰/۲ مولار، دمای  $65^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان ۳۰ min و نسبت زئولیت به محلول قلیا ۱۰ انجام شد. باتوجه به نسبت بالای Si/Al زئولیت برای جلوگیری از استخراج بیش از حد سیلیس و در نتیجه تخریب احتمالی ساختار زئولیت از باز تتراپروپیل آمونیوم هیدروکسید به‌همراه باز سدیم هیدروکسید با نسبت  $\text{TPAOH}/(\text{TPAOH}+\text{NaOH})=0/2$  استفاده شد. پس از انجام این عملیات مخلوط حاصل سریعاً خنک و توسط آب مقطر تا خنثی شدن pH آن شستشو داده شد. عملیات خشک کردن در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  برای یک شبانه‌روز و عملیات کلسیناسیون در دمای  $530^{\circ}\text{C}$  برای ۱۲ hr تحت اتمسفر هوا انجام شد.

زیرا در غلظت‌های بالای محلول قلیا به‌علت تجزیه بیش از حد کریستال‌های زئولیت و در نتیجه خروج بیش از حد اتم‌های سیلیس از ساختار احتمال تشکیل مزوحفره‌هایی در ساختارهایی متفاوت با ساختار زئولیت HZSM-5 وجود دارد [۱۷ و ۱۸]. تعداد مقالات منتشر شده در زمینه انجام عملیات سیلیس‌زدایی بر روی زئولیت HZSM-5 با نسبت Si/Al بالا و بررسی عملکرد این زئولیت در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها محدود است. در کارهای انجام شده نیز روش سنتز زئولیت HZSM-5، نوع کاتیون آلی و نسبت Si/Al آنها با آنچه که در این پژوهش به آن پرداخته می‌شود، متفاوت است [۱۴ و ۲]. بنابراین در این تحقیق به بررسی تأثیر انجام عملیات سیلیس‌زدایی با استفاده از محلول قلیایی سدیم هیدروکسید و تتراپروپیل آمونیوم هیدروکسید و محلول قلیایی سدیم هیدروکسید و CTAB بر میزان افزایش مزوحفره‌های زئولیت HZSM-5 سیلیس بالا پرداخته شده و در خاتمه عملکرد آن در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها مورد بررسی قرار داده خواهد شد. با توجه به نسبت بالای Si/Al در زئولیت مرجع به منظور جلوگیری از تخریب ساختار آن در حین عملیات سیلیس‌زدایی از باز آلی تتراپروپیل آمونیوم هیدروکسید و سورفکتنت CTAB استفاده شده است.

### مواد و روش‌ها

#### مواد مورد استفاده در سنتز کاتالیست‌ها

در سنتز زئولیت HZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم بالا و دو زئولیت سیلیس‌زدایی شده، از مواد اولیه سیلیسیک اسید، سدیم آلومینات، تتراپروپیل آمونیوم برمید، سدیم هیدروکسید، نیترات آمونیوم، سولفوریک اسید، بوریک اسید، تتراپروپیل آمونیوم هیدروکسید و ستیل‌تری متیل آمونیوم برمید استفاده شده است. تمامی مواد مورد استفاده از محصولات شرکت مرک می‌باشند.

تا رسیدن به میزان تبدیل متانول کمتر از ۹۰٪ انجام شد. مقدار کاتالیست قرار داده شده در بستر ۴ گرم و خوراک شامل مخلوط متانول و آب با نسبت وزنی ۸۰ به ۲۰ است. به منظور دسترسی مناسب خوراک به تمام سطح کاتالیست قبل و بعد از بستر کاتالیستی از کوارتز استفاده شده است. عملیات آماده‌سازی اولیه کاتالیست‌ها در دمای ۳۰۰°C با عبور جریان‌های گاز نیتروژن به مدت ۲ hr انجام شد. محصولات به صورت گاز از راکتور خارج شده و پس از عبور از مسیر عایق‌بندی شده وارد کندانسور شده و خنک می‌گردد. در این حالت به دلیل پایین بودن دمای جداره داخلی کندانسور، آب، متانول و هیدروکربن‌های سنگین، مایع شده و سایر محصول‌های سبک به صورت گاز از کندانسور خارج و بخش کوچکی از آن برای آنالیز به صورت پیوسته وارد دستگاه میکرو GC (Varian CP-4900) می‌شود. دستگاه میکرو GC مجهز به دتکتور TCD و چهار کانال (مدول) آنالیزی مجزا بوده و قابلیت جداسازی و شناسایی کلیه محصول‌های تولیدی گازی شکل را دارد. محصولات مایع به دو جزء آبی (متانول و آب) و آلی جداسازی شده و توسط دو دستگاه گازکروماتوگراف مجزای مدل Varian, CP-3800 آنالیز می‌شوند. به منظور ارزیابی و مقایسه عملکرد کاتالیست‌های سنتزی بر حسب میزان تبدیل متانول و انتخاب‌پذیری محصولات تولیدی به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده شده است. در این روابط N تعداد مول‌ها و اندیس‌های i و 0 به ترتیب نشان‌دهنده اجزا در ورودی و خروجی هستند. اندیس x نیز نشان‌دهنده تعداد اتم کربن است.

$$X_{MeOH} = \frac{N_{MeOH}^i - (N_{MeOH}^o + 2N_{DME}^o)}{N_{MeOH}^i} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{C_xH_y} = \frac{x \times N_{C_xH_y}^i}{(N_{MeOH}^i - (N_{MeOH}^o + 2N_{DME}^o))} \times 100 \quad (2)$$

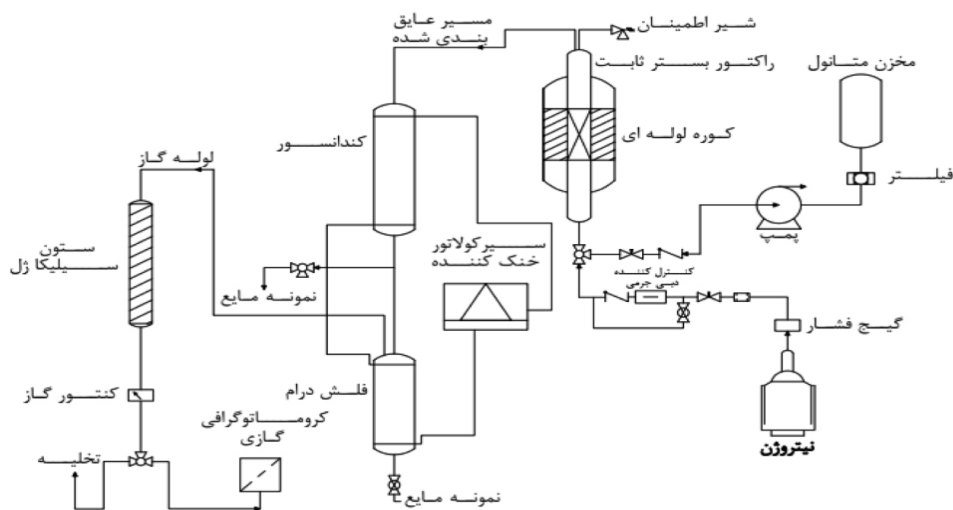
عملیات تبادل یونی، شستشو و خشک کردن و کلسیناسیون پس از آن نیز در شرایطی مشابه با نمونه مرجع انجام شد. زئولیت مزوحفره شده با علامت اختصاری Na-TPA نشان داده شده است. در سیلیس‌زدایی با استفاده از CTAB ابتدا زئولیت HZSM-5 با محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید به مدت ۱ hr در دمای ۸۰°C هم خورد. سپس محلول ۰/۲ مولار CTAB به محلول اولیه اضافه شد. پس از اختلاط چند دقیقه‌ای، جهت تنظیم pH محلول در مقدار ۱۰/۵ از سولفوریک اسید استفاده شد. در نهایت محلول به داخل اتوکلاو همزن‌دار منتقل و به مدت ۲۴ hr در دمای ۱۱۰°C حرارت داده شد. پس از آن، عملیات شستشو، خشک کردن و کلسیناسیون انجام شد. عملیات تبادل یونی، شستشو و خشک کردن و کلسیناسیون پس از آن نیز در شرایطی مشابه با نمونه مرجع انجام شد. زئولیت مزوحفره شده با این روش با علامت اختصاری Na-CTA نشان داده شده است [۱۸، ۱۰، ۹، ۲].

#### روش‌های تعیین خصوصیات کاتالیست‌ها

مشخصات کاتالیست‌های سنتزی، با آنالیزهای XRD، FESEM، Brunauer-Emmett-Teller (BET) و NH<sub>3</sub>-TPD مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD توسط دستگاه پراش‌سنج اشعه ایکس مدل Bruker d8 advance انجام گرفت. آنالیز FESEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل KYKY-EM3200 انجام شد. آنالیز BET با استفاده از دستگاه NOVA 2000 ساخت شرکت QuantaChrome انجام شد. همچنین آنالیز NH<sub>3</sub>-TPD با استفاده از دستگاه BEL-CATA ساخت شرکت BEL ژاپن انجام شد.

#### روش ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها

واکنش MTO در یک سیستم راکتوری بستر ثابت مطابق با شکل ۱ انجام شد. آزمون راکتوری کاتالیست‌ها در شرایط عملیاتی دمای ۴۸۰°C، فشار اتمسفریک و سرعت فضایی خوراک برابر با ۱/۴۴ g<sub>MeOH</sub>/g<sub>cat</sub>.h



شکل ۱ سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها

$25-22=2\theta$  مشاهده نشده است. در مقابل الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه سه پیک را در زوایای  $2/4^\circ$ ،  $4/1^\circ$  و  $4/7^\circ$  نشان داده است. پیک اول نشان‌دهنده تشکیل ساختار آلومیناسیلیکاتی غربال مولکولی MCM-41 با سلول واحدهای هگزاگونال است. دو پیک دیگر نشان‌دهنده ورود اتم‌های آلومینیوم به داخل ساختار این غربال مولکولی و در نتیجه تشکیل غربال مولکولی Al-MCM-41 هستند [۲۳ و ۲۴، ۱۸، ۱۷]. نتایج این آنالیز حفظ ساختار کریستالی زئولیت Ref-ZSM-5 را در صورت استفاده از تتراپروپیل‌آمونیم هیدروکسید به همراه سدیم هیدروکسید و تغییر کامل ساختار آن را به غربال مولکولی کاملاً مزوحفره Al-MCM-41 در صورت استفاده از محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۱ مولار و CTAB در عملیات سیلیس‌زدایی نشان داده است.

#### آنالیز FESEM کاتالیست‌ها

در شکل ۳، تصاویر FESEM دو زئولیت مزوحفره شده Na-CTA و Na-TPA و زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 در بزرگ‌نمایی‌های ۲۰۰ و ۵۰۰ nm ارائه شده است. مشابهت تصاویر FESEM زئولیت Na-TPA با زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 حفظ ساختار کریستالی این زئولیت را نشان می‌دهد.

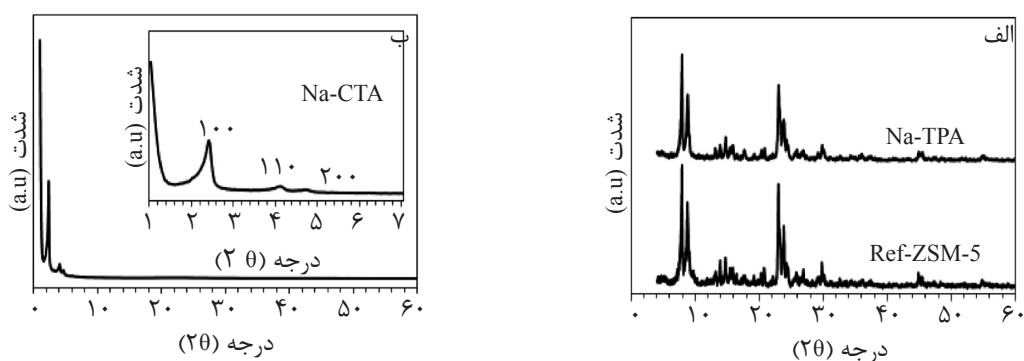
#### نتایج و بحث

##### تعیین خصوصیات کاتالیست‌های سنتزی

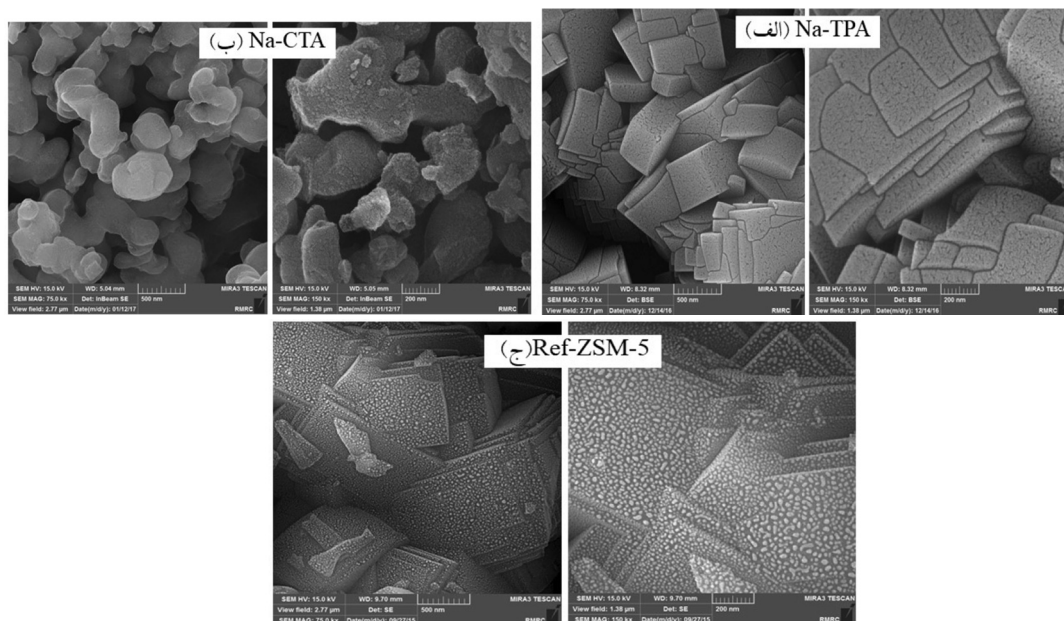
##### آنالیز XRD کاتالیست‌ها

الگوی پراش اشعه ایکس دو زئولیت مزوحفره شده Na-CTA و Na-TPA و زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابقت الگوی XRD زئولیت Na-TPA با الگوی XRD زئولیت مرجع و حضور پیک‌هایی در زوایای  $23/4^\circ$  و  $23/9^\circ$ ،  $23/1^\circ$ ،  $8/7^\circ$ ،  $7/9^\circ$  (مطابق با JCPDSN:44-0003) نشان‌دهنده حفظ ساختار کریستالی زئولیت مرجع پس از عملیات سیلیس‌زدایی با محلول قلیایی سدیم هیدروکسید و تتراپروپیل‌آمونیم هیدروکسید است [۲۰-۲۲]. همچنین شدت پیک‌ها نشان‌دهنده بلورینگی بالای این زئولیت است. عدم تغییر در ساختار کریستالی زئولیت می‌تواند در نتیجه استفاده از باز تتراپروپیل‌آمونیم هیدروکسید به همراه سدیم هیدروکسید باشد [۹ و ۱۰]. در ضمن پیک‌های ظاهر شده در زوایای دیگر نظیر  $30^\circ=2\theta$  مربوط به فاز بلوری کوارتز می‌باشد که میزان آن در نمونه زئولیت Ref-ZSM-5 بیشتر می‌باشد [۴]. الگوی XRD نمونه Na-CTA تفاوت قابل ملاحظه‌ای را با الگوی XRD زئولیت Na-TPA نشان داده است. در این نمونه پیک‌های مرتبط با فاز آلومینوسیلیکات زئولیت Ref-ZSM-5 در محدوده زوایای  $7-9^\circ=2\theta$  و





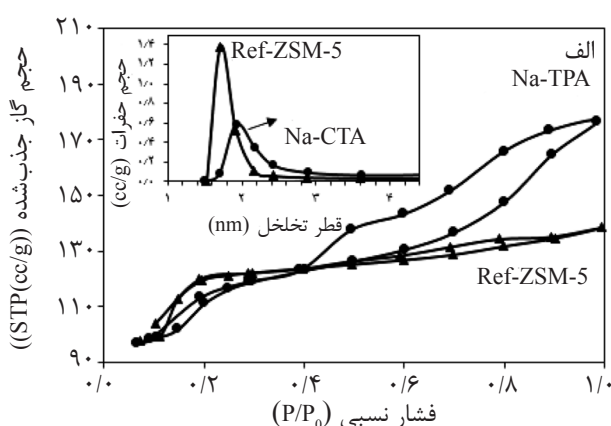
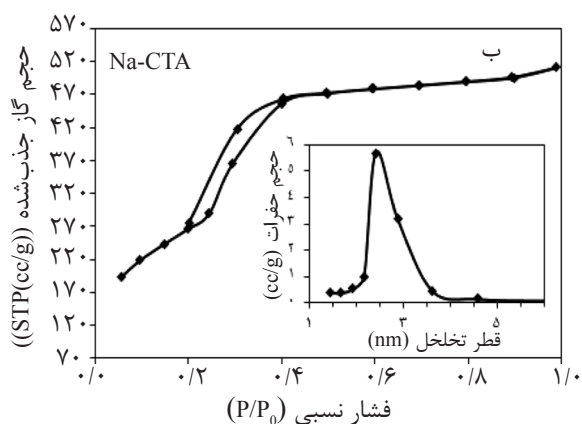
شکل ۲ آنالیز XRD زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 و دو زئولیت مزوحفره شده Na-TPA (الف) و Na-CTA (ب)



شکل ۳ آنالیز FESEM زئولیت مزوحفره Na-TPA (الف)، زئولیت مزوحفره Na-CTA (ب)، زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 (ج)

از طریق حفرات ایجاد شده می‌توانند به نواحی داخلی کریستال‌ها رسیده و سبب خروج اتم‌های سیلیس از این نواحی نیز شوند. منحنی ایزوترم و توزیع حفرات این نمونه در شکل ۴ نیز تشکیل حفرات مزو را تایید می‌کند. حفرات باز متصل به سطح خارجی با افزایش دسترسی به سایت‌های فعال واقع در داخل کریستال‌ها می‌توانند سبب بهبود فعالیت این زئولیت در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها شوند [۲]. تصاویر FESEM نمونه Na-CTA تجمعی از ذرات چسبیده به هم در اندازه‌های متفاوت و با شکل‌های نامشخص را نشان داده است. همچنین بر روی سطح ذرات برجستگی‌هایی قابل مشاهده است.

تصاویر FESEM زئولیت Na-TPA ذراتی متشکل از اجتماع کریستال‌های کوچک مکعبی شکل را نشان داده است. بر روی سطح کریستال‌های این زئولیت شکاف‌ها و حفرات باز کوچکی مشاهده می‌شود. عدم اتصال حفرات به هم و تشکیل حفرات بزرگ‌تر نشان‌دهنده تأثیر مثبت استفاده از باز تتراپروپیل‌آمونیم‌هیدروکسید در مرحله سیلیس‌زدایی است. کاتیون  $\text{TPA}^+$  حاصل از این باز به علت اندازه بزرگ خود با قرار گرفتن بر روی سطح کریستال‌ها، از اتم‌های سیلیس در مقابل حمله یون‌های هیدروکسیدی محافظت کرده و سبب خروج انتخابی این اتم‌ها از سطح کریستال‌ها و در نتیجه تشکیل حفرات کوچک شده است [۱۵]. یون‌های هیدروکسیدی در مرحله سیلیس‌زدایی



شکل ۴ ایزوترم‌های جذب/ واجذب نیتروژن و منحنی توزیع اندازه حفرات (منحنی BJH- بخش جذب) زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 و دو زئولیت مزوحفره شده الف) Na-TPA و ب) Na-CTA

سیستم حفراتی با گستردگی اندازه از ۱/۵ تا ۳ nm را تأیید می‌کند. حلقه<sup>۴</sup> مشاهده شده در فشارهای نسبی  $P/P_0 = 0.4-1$  به علت اختلاف در فشار جذب و واجذب نیتروژن از حفرات مزو است. این حلقه نشان‌دهنده نوع حفرات مزو تشکیل شده نیز است. در این نمونه حلقه مشاهده شده از نوع H3 است. این نوع حلقه معمولاً مرتبط با تخلخل‌های شکاف مانند و با اندازه غیر یکسان حاصل از تجمع ذرات است [۲۵]. حلقه کوچک موجود در فشارهای نسبی  $P/P_0 = 0.1-0.3$  به انتقال نیتروژن جذب شده از فاز مایع به فاز جامد کریستالی در داخل میکروپورها نسبت داده می‌شود [۲۶]. بنابراین نشان‌دهنده تشکیل حفرات مزو است. در حالی که منحنی ایزوترم زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 ایزوترمی از نوع I را نشان داده است. این ایزوترم نشان‌دهنده حضور حفرات میکرو در این نمونه است. منحنی توزیع اندازه حفرات این نمونه نیز به‌طور کامل در محدوده حفرات میکرو قرار دارد. وجود حلقه بسیار باریک در فشارهای نسبی بیشتر از  $P/P_0 = 0.4$  نشان‌دهنده حضور تعداد بسیار کمی از حفرات مزو است. داده‌های اندازه‌گیری شده از این منحنی‌ها در جدول ۱ نیز افزایش تعداد حفرات مزو را در نمونه Na-TPA در مقایسه با زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 نشان داده است.

تغییر رخ داده در مورفولوژی ذرات نشان‌دهنده تغییر ساختار زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 و تشکیل ساختاری جدید است. نتایج آزمون FESEM با الگوی XRD نمونه‌ها همخوانی دارد. عدم حضور پیک‌های مرتبط با ساختار زئولیت Ref-ZSM-5 در الگوی XRD نمونه Na-CTA نشان‌دهنده تغییر کامل ساختار زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 در این نمونه است.

#### آنالیز $N_2$ Adsorption/Desorption کاتالیست‌ها

در شکل ۴ ایزوترم‌های جذب/ واجذب نیتروژن<sup>۱</sup> و منحنی‌های توزیع اندازه حفرات<sup>۲</sup> نمونه‌ها نشان داده شده است. همچنین داده‌های مربوط به خواص بافتی<sup>۳</sup> آنها نیز در جدول ۱ ارائه شده است. منحنی ایزوترم زئولیت Na-TPA ترکیبی از ایزوترم‌های نوع I و IV را نشان داده است. این نوع ایزوترم نشان‌دهنده حضور هر دو نوع حفرات میکرو و مزو در این زئولیت است [۲۵]. افزایش در حجم حفرات جذب شده در فشارهای نسبی بیشتر از  $P/P_0 = 0.4$  به چگالش موئین (جذب سطحی نیتروژن بر روی دیواره داخلی حفرات بسیار نازک) نیتروژن در حفرات مزو نسبت داده می‌شود. روند افزایش حجم در فشارهای نسبی بیشتر از  $P/P_0 = 0.4$  به‌عنوان معیاری در توزیع اندازه حفرات در نظر گرفته می‌شود [۲۳]. به‌طوری که شیب نسبتاً کم افزایش حجم در این نمونه می‌تواند نشان‌دهنده گستردگی در توزیع اندازه حفرات باشد. منحنی توزیع اندازه حفرات این نمونه نیز تشکیل

1.  $N_2$  Adsorption-Desorption Isotherms  
2. BJH Pore Size Distribution  
3. Textural Properties  
4. Hysteresis

جدول ۱ مشخصه‌های بافتی (مساحت سطح و حجم حفرات) زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 و دو زئولیت مزوحفره شده Na-CTA و Na-TPA

مشخصه کد کاتالیست	سطح ویژه (cm <sup>2</sup> /g)	سطح میکرو (cm <sup>2</sup> /g)	سطح مزو (cm <sup>2</sup> /g)	حجم کل (cm <sup>3</sup> /g)	حجم میکرو (cm <sup>3</sup> /g)	حجم مزو (cm <sup>3</sup> /g)
Na-TPA	۳۷۸/۶۸	۲۴۸/۷	۱۳۰	۰/۲۷۱	۰/۱۱۶	۰/۱۵۵
Na-CTA	۹۹۱/۹۷	۰	۹۹۲	۰/۷۸۶	۰	۰/۷۸۶
Ref-ZSM-5	۴۰۸/۱	۳۶۰/۸	۴۷/۳	۰/۲۱۳	۰/۱۶۴	۰/۰۴۹

قوی نسبت داده می‌شود [۲۰-۴]. منحنی NH<sub>3</sub>-TPD این دو زئولیت حضور هر دو نوع سایت‌های اسیدی را در آنها تأیید کرده است. با این حال در نمونه زئولیت Na-TPA شیفیت کم هر دو پیک به سمت دماهای بالا نشان‌دهنده افزایش اندکی در قدرت سایت‌های اسیدی این نمونه در مقایسه با نمونه مرجع Ref-ZSM-5 است (شکل ۵ و جدول ۲). سطح زیر پیک‌ها غلظت سایت‌های اسیدی را تعیین می‌کنند. برطبق داده‌های جدول ۲ در نمونه Na-TPA غلظت سایت‌های اسیدی ضعیف افزایش و غلظت سایت‌های اسیدی قوی کاهش را در مقایسه با نمونه مرجع نشان داده است. منحنی NH<sub>3</sub>-TPD نمونه Na-CTA تنها یک پیک پهن نامتقارن با شدت کم را در محدوده دمایی ۱۲۰ تا ۴۰۰°C نشان داده است [۲۸-۳۰]. گستردگی این پیک نشان‌دهنده توزیع انواع مختلفی از سایت‌های اسیدی با قدرت کم است. نتایج ارائه شده در مراجع نیز نشان‌دهنده حضور سایت‌های اسیدی با قدرت کم در غربال مولکولی مزوحفره Al-MCM-41 است [۳۱-۳۳].

#### ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها

#### ارزیابی پایداری کاتالیست‌ها در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها

به منظور استفاده از کاتالیست HZSM-5 در مقیاس صنعتی لازم است تا این کاتالیست از پایداری قابل قبولی برخوردار باشد. بنابراین در این بخش به بررسی پایداری (طول عمر مفید کاتالیست) در فرآیند MTO پرداخته می‌شود.

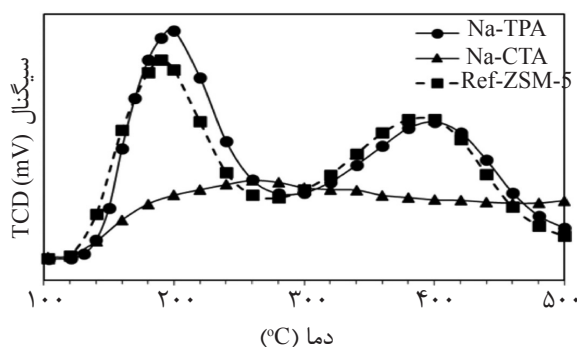
منحنی ایزوترم نمونه Na-CTA ایزوترم نوع IV را نشان داده است. این نوع ایزوترم نشان‌دهنده حفرات مزو در این غربال مولکولی است. افزایش شدید در حجم حفرات در فشارهای نسبی  $P/P_0 = 0.4 - 0.24$  به چگالش مؤین نیتروژن در داخل حفرات مزو نسبت داده می‌شود [۲۴، ۲۳، ۱۸، ۱۷]. شدید بودن شدت آن نیز حاکی از توزیع حفرات مزو با اندازه یکنواخت است [۲۷]. منحنی توزیع اندازه حفرات این نمونه نیز توزیع حفراتی با متوسط اندازه nm ۲/۵ را نشان داده است. حلقه تشکیل شده در فشارهای نسبی بین  $P/P_0 = 0.4 - 0.2$  نیز به اختلاف در فشار جذب و واجذب نیتروژن از حفرات مزوحفره مربوط می‌شود. تعیین خواص بافتی این غربال مولکولی با استفاده از داده‌های ایزوترم و منحنی توزیع اندازه حفرات آن (جدول ۱) تشکیل ساختار کاملاً مزوحفره را در این نمونه تأیید کرده است.

#### آنالیز NH<sub>3</sub>-TPD کاتالیست‌ها

فاکتور اسیدیته به‌عنوان یک عامل بسیار مهم در تعیین عملکرد کاتالیستی زئولیت HZSM-5 در طول واکنش MTO تأثیرگذار است. از نتایج آنالیز دفع به‌روش برنامه‌ریزی شده دمایی می‌توان دانسیته و قدرت سایت‌های اسیدی را تعیین کرد.

منحنی NH<sub>3</sub>-TPD هر دو زئولیت Na-TPA و Ref-ZSM-5 در شکل ۵، دو پیک را در ناحیه دمایی ۱۰۰-۵۰۰°C نشان داده است. پیک موجود در دمای پایین به دفع آمونیاک از سایت‌های اسیدی ضعیف اختصاص دارد. درحالی‌که پیک موجود در دمای بالا به دفع آمونیاک از سایت‌های اسیدی





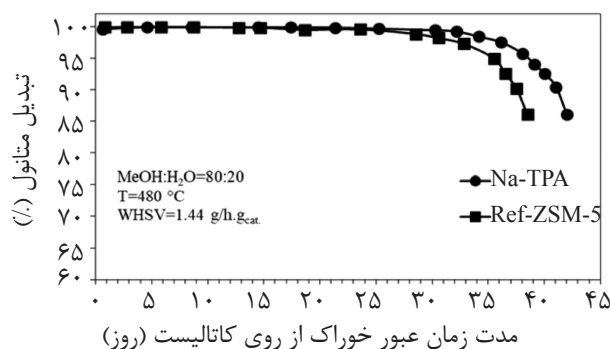
شکل ۵ آنالیز  $\text{NH}_3$ -TPD زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 و دو زئولیت مزوحفره شده Na-CTA و Na-TPA

جدول ۲ نتایج آزمون اندازه‌گیری اسیدیته سطح ( $\text{NH}_3$ -TPD) زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 و دو زئولیت مزوحفره شده Na-TPA و Na-CTA

مشخصه کد کاتالیست	داده‌های حاصل از آزمون $\text{NH}_3$ -TPD				
	توزیع و تعداد سایت‌های اسیدی ( $\text{mmol NH}_3/\text{g}$ )			دمای ماکزیمم پیک ( $^\circ\text{C}$ )	
	ضعیف	قوی	کل (ضعیف+قوی)	پیک اول	پیک دوم
Na-TPA	۰/۱۰۵	۰/۱۱۶	۰/۲۲۱	۱۹۸	۳۹۹
Na-CTA	۰/۰۹۵	۰/۱۱۱	۰/۲۰۶	۲۴۰	۶۲۷
Ref-ZSM-5	۰/۰۹۳	۰/۱۲۲	۰/۲۱۵	۱۸۹	۳۸۶

تغییر در ساختار و توزیع سایت‌های اسیدی زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 و تبدیل آن به غربال مولکولی Al-MCM-41 در این نمونه می‌تواند علت دیگر عدم فعالیت این نمونه باشد. روند تغییرات میزان تبدیل متانول برحسب تابعی از زمان واکنش بر روی کاتالیست مرجع Ref-ZSM-5 و کاتالیست مزوحفره شده Na-TPA در شکل ۶ ارائه شده است. در ابتدای واکنش، به دلیل در دسترس بودن اکثر مکان‌های فعال برای واکنش‌گرها (متانول و دی‌متیل اتر)، هر دو کاتالیست درصد تبدیل متانول نزدیک به ۱۰۰٪ را دارند [۳۴ و ۲]. کاتالیست مزوحفره شده Na-TPA در مقایسه با کاتالیست مرجع Ref-ZSM-5 با سرعت کمتری غیرفعال شده است. به طوری که این کاتالیست به مدت ۴۱ روز تبدیل متانول بالای ۹۰٪ داشته است. در حالی که در کاتالیست مرجع Ref-ZSM-5 میزان تبدیل متانول پس از ۳۷ روز به کمتر از ۹۰٪ رسیده است.

فعالیت هر سه کاتالیست در شرایط عملیاتی یکسان شامل دمای  $480^\circ\text{C}$ ، فشار اتمسفریک، خوراک شامل مخلوط متانول و آب با نسبت جرمی ۸۰ به ۲۰ و سرعت فضایی خوراک برابر با  $1/44 \text{ g}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$  در یک راکتور بستر ثابت بررسی شد. مدت زمانی که کاتالیست‌ها تبدیل متانول بالای ۹۰٪ را داشته‌اند به عنوان طول عمر مفید آنها در نظر گرفته شد. کاتالیست Na-CTA در این شرایط فعالیت مناسبی نداشته است. به طوری که از همان ابتدای واکنش میزان تبدیل متانول پایین را نشان داده (حدود ۴۷٪) و در کمتر از دو روز میزان تبدیل متانول آن به کمتر از ۴۰٪ رسیده است. در ساختار کاتالیست HZSM-5 حفرات میکرو در برگیرنده مکان‌های فعال کاتالیست می‌باشند، در حالی که حفرات مزو باعث تسهیل دسترسی مواد واکنش‌دهنده به این مکان‌های فعال می‌گردند [۱۰]. عدم حضور حفرات میکرو در این غربال مولکولی می‌تواند علت عدم فعالیت آن در فرآیند MTO باشند. از طرفی



شکل ۶ تغییرات تبدیل متانول با زمان انجام واکنش در کاتالیست‌های Na-TPA و Ref-ZSM-5

HZSM-5 رخ می‌دهد. چرخه اول شامل کراکینگ و متیلاسیون پروپیلن و الفین‌های سنگین‌تر از پروپیلن است. چرخه دوم نیز شامل دی‌آلکیلاسیون و متیلاسیون پلی متیل بنزن‌ها است [۳۵ و ۳۶]. پروپیلن و الفین‌های سنگین‌تر معمولاً از چرخه اول تولید می‌شوند. در حالی که اتیلن غالباً از طریق چرخه دوم تشکیل می‌شود. با در نظر گرفتن این مکانیزم، در نتیجه افزایش مزوحفره‌ها و بهبود خاصیت انتقال مدت زمان توقف حدواسط‌های پلی‌متیل بنزن‌ها در سایت‌های فعال کاتالیست (واقع در میکروپورها) کاهش می‌یابد [۲]. در نتیجه با کاهش واکنش‌های دی‌آلکیلاسیون ثانویه، واکنش در مسیر چرخه اول بیشتر پیش می‌رود [۲]. بنابراین انتخاب‌پذیری بالای پروپیلن و بوتیلن‌ها در این واکنش قابل مشاهده است. از طرف دیگر سایت‌های اسیدی ضعیف با مشارکت در واکنش‌های آلکیلاسیون و متیلاسیون نقش مهمی را در تشکیل الفین‌ها و انتخاب‌پذیری پروپیلن بر عهده دارند [۳ و ۲]. نتایج آنالیز  $\text{NH}_3$ -TPD نمونه‌ها در جدول ۲ نیز افزایش اندک غلظت سایت‌های اسیدی ضعیف را در نمونه مزوپور شده Na-TPA در مقایسه با نمونه مرجع Ref-ZSM-5 نشان داده است. علت افزایش انتخاب‌پذیری اتیلن در نمونه Na-TPA نسبت به نمونه مرجع Ref-ZSM-5 افزایش سطح مزوحفره‌ها می‌تواند باشد. افزایش سطح خارجی (مزوحفره‌ها) در کاتالیست ZSM-5 مانع الگومره شدن اتیلن و تبدیل آن به هیدروکربن‌های سنگین‌تر می‌شود [۳۷].

تعداد بیشتر حفرات مزو در کاتالیست Na-TPA از دلایل طول عمر بیشتر آن در مقایسه با کاتالیست مرجع Ref-ZSM-5 در این فرآیند است. افزایش حفره‌های مزو با کاهش طول مسیر نفوذ و کاهش نشست کک بر روی سطح زئولیت و داخل حفره‌های میکرو سبب کاهش سرعت غیرفعال شدن کاتالیست Na-TPA شده‌اند [۸]. از طرفی تعداد سایت‌های اسیدی ضعیف و قوی در این کاتالیست در مقایسه با کاتالیست مرجع Ref-ZSM-5 به ترتیب اندکی بیشتر و کمتر است. تعداد بیشتر سایت‌های اسیدی ضعیف و در مقابل تعداد کمتر سایت‌های اسیدی قوی می‌توانند سبب بهبود فعالیت این کاتالیست در این فرآیند شده باشند. توضیح بیشتر در مورد نحوه تأثیر سایت‌های اسیدی بر فعالیت و توزیع محصولات در بخش بعدی ارائه خواهد شد. پایداری کاتالیست Na-TPA به مدت ۴۱ روز با تبدیل متانول بالای ۹۰٪ پتانسیل بالای آن را به منظور استفاده از این کاتالیست در مقیاس صنعتی نشان می‌دهد.

#### ارزیابی محصولات تولیدی بر روی کاتالیست‌ها در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها

نمودار توزیع محصولات تولیدی در کاتالیست‌های Na-TPA و Ref-ZSM-5 در شکل ۷ ارائه شده است. کاتالیست Na-TPA در مدت زمانی که دارای تبدیل متانول بالای ۹۰٪ است دارای متوسط انتخاب‌پذیری بیشتری از الفین‌ها در مقایسه با زئولیت مرجع Ref-ZSM-5 است. بر طبق مکانیزم dual دو چرخه در واکنش تبدیل متانول به الفین‌ها بر روی زئولیت



شکل ۷ توزیع محصولات فینلی و هیدروکربنی سنگین در کاتالیست‌های Ref-ZSM-5 و Na-TPA

محلول قلیا فاکتور مهمی در حفظ ساختار کریستالی و خواص آن است. به طوری که به علت تعداد کم اتم‌های آلومینیوم در این زئولیت و اثر کم محافظتی این اتم‌ها، نوع کاتیون هیدروکسیدی و سورفکتانت مورد استفاده می‌تواند بر خواص ماده حاصل تأثیر به‌سزایی بگذارد. نتایج ارائه شده در این پژوهش، تأثیر مثبت استفاده از تتراپروپیل‌آمونیم هیدروکسید را در مقایسه با ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید نشان داده‌اند. به طوری که کاتالیست مزوحفره شده با استفاده از سدیم هیدروکسید و تتراپروپیل‌آمونیم هیدروکسید (نمونه Na-TPA) با فعالیت و پایداری قابل توجه خود در واکنش تبدیل متانول به الفین‌ها، می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست مناسب در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار داده شود. انجام تست راکتوری طولانی مدت بر روی این کاتالیست پایداری آن را به مدت ۴۲ روز با انتخاب‌پذیری پروپیلن بالای ۴۳٪ و کل الفین‌های سبک ۷۶٪ نشان داده است.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی و شرکت ملی صنایع پتروشیمی ایران در اجرای این پروژه قدردانی می‌نمایند.

واکنش تبدیل متانول به الفین‌ها به‌طور عمده بر روی مکان‌های فعال واقع در داخل حفرات میکرو انجام می‌شود [۱۰]. وجود حفرات مزو در کنار حفرات میکرو با کوتاه کردن مسیر نفوذ و تسریع در خروج محصولات تولیدی و جلوگیری از توقف آنها در داخل میکروپورها سبب تبدیل کمتر آنها و در نتیجه تولید کمتر هیدروکربن‌های سنگین می‌شود [۲ و ۱۰]. انتخاب‌پذیری کمتر C<sub>5</sub><sup>+</sup> در کاتالیست Na-TPA نسبت به کاتالیست مرجع Ref-ZSM-5 می‌تواند در نتیجه تعداد بیشتر حفرات مزو آن باشد. این محصولات شامل الفین‌های سنگین با شروع از پنتن، پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها هستند.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی تأثیر عملیات سیلیس‌زدایی با استفاده از بازهای سدیم هیدروکسید، تتراپروپیل‌آمونیم هیدروکسید و ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید بر میزان افزایش حفره‌های مزو زئولیت مرجع HZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینوم بالا و همچنین عملکرد آن در فرآیند MTO پرداخته شده است. نتایج نشان داده‌اند که در عملیات سیلیس‌زدایی بر روی این زئولیت، غلظت

## مراجع

- [1]. Fathi S., Sohrabi M. and Falamaki C., "Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions," *Fuel*, Vol. 116, pp. 529-537, 2014.
- [2]. Ahmadpour J. and Taghizadeh M., "Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide," *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 18, No. 8, pp. 834-847, 2015.
- [3]. Rostamizadeh M. and Yaripour F., "Dealumination of high silica H-ZSM-5 as long-lived nanocatalyst for methanol to olefin conversion," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 71, pp. 454-463, 2017.
- [4]. Yaripour F., Shariatinia Z., Sahebdehgh S., and Irandoukht A., "Effect of boron incorporation on the structure, products selectivities and lifetime of H-ZSM-5 nanocatalyst designed for application in methanol-to-olefins (MTO) reaction," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 203, pp. 41-53, 2015.
- [5]. Groen J. C., Peffer L. A., Moulijn J. A. and Pérez-Ramírez J., "Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 241, No. 1-3, pp. 53-58, 2004.
- [6]. Abello S., Bonilla A. and Perez-Ramirez J., "Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 364, No. 1, pp. 191-198, 2009.
- [7]. Möller K. and Bein T., "Mesoporosity—a new dimension for zeolites," *Chemical Society Reviews*, Vol. 42, No. 9, pp. 3689-3707, 2013.
- [8]. Serrano D. and Pizarro P., "Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites," *Chemical Society Reviews*, Vol. 42, No. 9, pp. 4004-4035, 2013.
- [9]. Pérez-Ramírez J., Christensen C. H., Egeblad K., Christensen C. H. and Groen J. C., "Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design," *Chemical Society Reviews*, Vol. 37, No. 11, pp. 2530-2542, 2008.
- [10]. Verboekend D. and Pérez-Ramírez J., "Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication," *Catalysis Science & Technology*, Vol. 1, No. 6, pp. 879-890, 2011.
- [11]. Mochizuki H., Yokoi T., Imai H., Namba S., Kondo J. N. and Tatsumi T., "Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 449, pp. 188-197, 2012.
- [12]. Bleken F. L., Barbera K., Bonino F., Olsbye U., Lillerud K. P., Bordiga S., Beato P., Janssens T. V. and Svelle S., "Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons," *Journal of Catalysis*, Vol. 307, pp. 62-73, 2013.
- [13]. Rac V., Rakić V., Miladinović Z., Stošić D. and Auroux A., "Influence of the desilication process on the acidity of HZSM-5 zeolite," *Thermochimica Acta*, Vol. 567, pp. 73-78, 2013.
- [14]. Sadowska K., Góra-Marek K., Drozdek M., Kuśtrowski P., Datka J., Triguero J. M. and Rey F., "Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 168, pp. 195-205, March 2013.

- [15]. Wan W., Fu T., Qi, R. Shao J. and Li Z., "Coeffect of Na<sup>+</sup> and tetrapropylammonium (TPA<sup>+</sup>) in Alkali Treatment on the Fabrication of Mesoporous ZSM-5 Catalyst for Methanol-to-Hydrocarbons Reactions," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 55, No. 51, pp. 13040-13049, 2016.
- [16]. Yoo W. C., Zhang X., Tsapatsis M. and Stein A., "Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 149, No. 1, pp. 147-157, 2012.
- [17]. Peng P., Wang Y., Rood M. J., Zhang Z., Subhan F., Yan Z., Qin L., Zhang Z., Zhang Z. and Gao X., "Effects of dissolution alkalinity and self-assembly on ZSM-5-based micro-/mesoporous composites: a study of the relationship between porosity, acidity, and catalytic performance," *Cryst. Eng. Comm.*, Vol. 17, No. 20, pp. 3820-3828, 2015.
- [18]. Peng P., Wang Y., Zhang Z., Qiao K., Liu X., Yan Z., Subhan F. and Komarneni S., "ZSM-5-based mesostructures by combined alkali dissolution and re-assembly: Process controlling and scale-up," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 302, pp. 323-333, 2016.
- [19]. Schmidt F., Lohe M. R., Büchner B., Giordanino F., Bonino F. and Kaskel S., "Improved catalytic performance of hierarchical ZSM-5 synthesized by desilication with surfactants," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 165, pp. 148-157, 2013.
- [20]. Yang Y., Sun C., Du J., Yue Y., Hua W., Zhang C., Shen W. and Xu H., "The synthesis of durable B-Al-ZSM-5 catalysts with tunable acidity for methanol to propylene reaction," *Catalysis Communications*, Vol. 24, pp. 44-47, 2012.
- [21]. Xu A., Ma H., Zhang H., Weiyong D. and Fang D., "Effect of boron on ZSM-5 catalyst for methanol to propylene conversion," *Polish Journal of Chemical Technology*, Vol. 15, No. 4, pp. 95-101, 2013.
- [22]. Chen H., Wang Y., Meng F., Sun C., Li H., Wang Z., Gao F., Wang X. and Wang S., "Aggregates of superfine ZSM-5 crystals: The effect of NaOH on the catalytic performance of methanol to propylene reaction," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 244, pp. 301-309, 2017.
- [23]. Selvaraj M., Pandurangan A., Seshadri K. S., Sinha P. K., Krishnasamy V. and Lal K. B., "Comparison of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves in the production of p-cymene for isopropylation of toluene," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 186, No. 1, pp. 173-186, 2002.
- [24]. Selvaraj M., Pandurangan A., Seshadri K. S., Sinha P. K. and Lal K. B., "Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 242, No. 2, pp. 347-364, 2003.
- [25]. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G. and Venturelli B., "Surface area and pore texture of catalysts," *Catalysis Today*, Vol. 41, No. 1, pp. 207-219, 1998.
- [26]. Rostamizadeh M. and Taeb A., "Highly selective Me-ZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP)," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 27, pp. 297-306, 2015.
- [27]. Song C.-M., Jiang J. and Yan Z. f., "Synthesis and characterization of MCM-41-type composite materials prepared from ZSM-5 zeolite," *Journal of Porous Materials*, Vol. 15, No. 2, pp. 205-211, 2008.
- [28]. Yinghong Y., Sun Y., Xu Q. and Gao Z., "Catalytic activities and properties of AlHMS mesoporousmolecular



- sieves," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 175, No. 1, pp. 131-137, 1998.
- [29]. Wenyong L., Cai Q., Pang W., Yue Y. and Zou B., "New mineralization agents for the synthesis of MCM-41," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 33, No. 1, pp. 187-196, 1999.
- [30]. Okumura K., Nishigaki K. and Niwa M., "Prominent catalytic activity of Ga-containing MCM-41 in the Friedel-Crafts alkylation," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 44, pp. 509-516, 2001.
- [31]. Jana S. K., Takahashi H., Nakamura M., Kaneko M., Nishida R., Shimizu H., Kugita T. and Namba S., "Aluminum incorporation in mesoporous MCM-41 molecular sieves and their catalytic performance in acid-catalyzed reactions," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 245, No. 1, pp. 33-41, 2003.
- [32]. Kugita T., Jana S. K., Owada T., Hashimoto N., Onaka M. and Namba S., "Mesoporous Al-containing MCM-41 molecular sieves: highly active catalysts for Diels-Alder reaction of cyclopentadiene with  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 245, No. 2, pp. 353-362, 2003.
- [33]. Jana S. K., Kugita T. and Namba S., "Aluminum-grafted MCM-41 molecular sieve: an active catalyst for bisphenol F synthesis process," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 266, No. 2, pp. 245-250, 2004.
- [34]. Milina M., Mitchell S., Cooke D., Crivelli P. and Pérez-Ramírez J., "Impact of Pore Connectivity on the Design of Long-Lived Zeolite Catalysts," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 54, No. 5, pp. 1591-1594, 2015.
- [35]. Ilias S. and Bhan A., "Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons," *ACS Catalysis*, Vol. 3, No. 1, pp. 18-31, 2012.
- [36]. Xianyong S., "Catalytic Conversion of Methanol to Olefins over HZSM-5 Catalysts," Doctoral Dissertation, Technische Universität München, 2013.
- [37]. Ke J.A. and Wang I., "Elucidation of the role of potassium fluoride in the chemical and physical nature of ZSM-5 zeolite," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 68, No. 1, pp. 157-165, 2001.



## Petroleum Research

Petroleum Research 2018(June-July), Vol. 28, No. 99. 29-32

DOI: 10.22078/pr.2017.2885.2348

# The Effect of Mesoporous Increasing On Activity High Silica HZSM-5 Zeolite in the Methanol Conversion to Olefins

Somayeh Ahmadpour<sup>1</sup>, Fereydoon Yaripour<sup>2\*</sup> and Farhad Khorasheh<sup>1</sup>

1. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

2. Catalysis Research Group, Petrochemical Research and Technology Company, National Iranian Petrochemical Company, Tehran, Iran.

f.yaripour@npc-rt.ir

Received: September/13/2017

Accepted: November/28/2017

## Abstract

In this paper, the effect of mesoporous increasing on activity high silica ZSM-5zeolite in methanol conversion to olefins investigated. Therefore, for forming the mesoporous, desilication method with Sodium Hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide and cetyltrimethylammonium bromide materials are used. The samples were characterized by XRD, FESEM, N<sub>2</sub> Adsorption/Desorption and NH<sub>3</sub>-TPD techniques. The XRD results indicated that using Tetrapropylammonium hydroxide in desilication process by Sodium Hydroxide (in meso pore Na-TPA sample) caused high crystallinity preservation for Ref-ZSM-5 zeolite. FESEM images for this sample showed cracks and small holes on the surface of crystals. The N<sub>2</sub> Adsorption/Desorption results confirmed an increase in the meso pore volume and meso surface area in Na-TPA sample compare to Ref-ZSM-5 zeolite. These new mesoporous, with increasing access to active sites in framework, caused improvement on the catalytic performance. Performing the reactor test on catalyst in same reaction condition showed that this catalyst with methanol conversion higher than 90% in 41 days had acceptable stability. During this time, average of propylene selectivity, total olefins selectivity and propylene to ethylene ratio were 43%, 76% and 6% respectively. While the desilicated sample with Sodium Hydroxide and cetyltrimethylammonium bromide showed complete change from Ref-ZSM-5zeolite to mesoporous Al-MCM-41molecular sieves. This molecular sieves with completely mesoporous structure and, acid sites with low strength did not show activity in the methanol to olefin reaction.

**Keywords:** HZSM-5 Zeolite, Methanol Conversion to Olefins, Desilication, Sodium Hydroxide, Cetyltrimethylammonium Bromide.

## Introduction

Olefins (mostly ethylene and propylene) are important raw materials in petrochemical industry. Methanol to olefins (MTO) conversion due to availability of methanol has attracted attentions. The high silica HZSM-5 zeolite is a very promising candidate as a catalyst for the MTO reaction [1]. In recent years, desilication of HZSM-5 zeolite in alkaline solutions (typically NaOH) has been proven to be effective method to introduce mesoporosity in its structures [2]. Temperature of 65°C, time of 30 min and 0.2 M alkaline solutions have been identified as optimal condition in desilication process [8]. This treatment depends on molar Si/Al molar ratio. So that, application of desilication by an aqueous NaOH solution is limited to zeolites with a Si/Al ratio in the range of 25–50 [3]. Recently, the desilication of high-silica HZSM-5 has attracted much attentions. However, the major drawback of this treatment is uncontrolled silicon extraction, resulting in loss of a significant part of the zeolite structure. To overcome this problem, the addition of a pore-directing agent such as tetraalkylammonium cations (tetrapropyl ammonium hydroxide) along with NaOH has been proposed [4]. Another approach involves desilication by mixture of NaOH and CTAB. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) is a long-chain alkylammonium surfactant. CTAB is much less expensive than tetraalkylammonium cations and the overall operation of this strategy is much easier. Furthermore, in comparison with desilication of HZSM-5 in alkaline solutions, the aluminosilicate species in the filtrate can be utilized, and this process can reduce the production of Al- and Si-containing waste [5]. However, the concentration of alkaline solution

is important [6].

In this study, we have investigated the influence of desilication (with combinations of NaOH and TPAOH solution and NaOH and CTAB solution) on the mesoporosity of a high silica HZSM-5 zeolite and their catalytic performance in MTO reaction. For comparison, a conventional microporous HZSM-5 have been synthesized and employed.

## Methodology

High silica HZSM-5zeolite was synthesized by hydrothermal method in stirring stainless-steel Teflon-lined autoclave. The detail synthesis was the same as the one that was reported previously by our research group [1]. This sample named as Ref-ZSM-5 Silicic acid, sodium aluminate, tetrapropyl ammonium bromide, ammonium nitrate, sodium hydroxide, sulfuric acid, tetrapropyl ammonium hydroxide (TPAOH) and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) were the catalyst precursors which were purchased from Merck Company.

Desilication of Ref-ZSM-5sample by mixture of NaOH and TPAOH were performed in following conditions: concentration of alkaline solution equal 0.2 M, temperature °65C, time 0.5 hour, TPAOH/(NaOH + TPAOH) molar ratios equal 0.2. After desilicating, the zeolite suspension was cooled down immediately using an ice water bath, and filtered. The filtration cake was washed with deionized water until a neutral pH value was obtained and finally dried and calcined. This sample named as Na-TPA. For desilication of reference HZSM-5 sample by mixture of NaOH and CTAB, firstly, HZSM-5powder was mixed with 1.0 mol/L NaOH solution at 80°C for 1 h. Then 0.2 mol/L CTAB solution was added into the above solution. The pH of the suspension was then adjusted to 10.5 by adding H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Then,

the slurry was transferred into a Teflon-lined stainless steel autoclave and heated at °110C for 24 h Eventually, the sample was filtrated, washed, dried and calcined. This sample named as Na-CTA. The samples were characterized by XRD, FESEM, Brunauer–Emmett–Teller (BET) and NH<sub>3</sub>-TPD analysis. The catalytic performances of the reference and desilicated HZSM-5 catalysts were evaluated in a continuous-flow fixed-bed reactor under the same operation conditions (T = 460°C, P = 1 atm, and WHSV = 1.44 h<sup>-1</sup>).

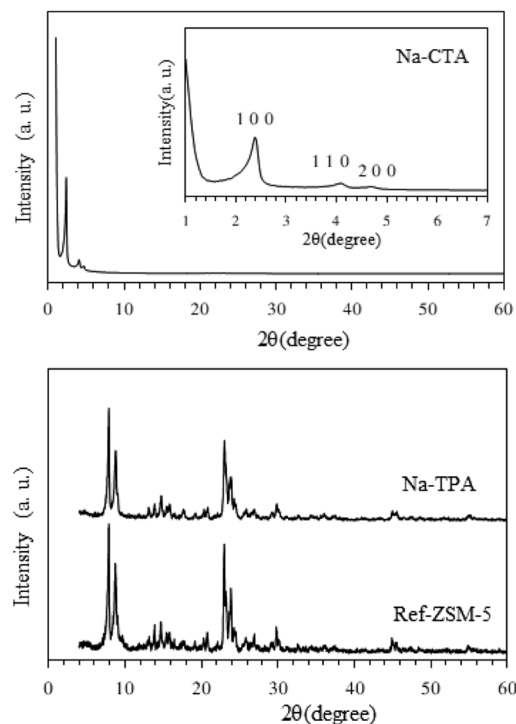
## Discussion and Results

In Figure 1, X-ray diffraction patterns of the zeolites are shown. Na-TPA zeolite same as Ref-ZSM-5 sample showed typical XRD pattern of MFI-structure of ZSM-5. Characteristic diffraction peaks of ZSM-5 orthorhombic structure (JCPDS: 44-0003) ( $2\theta = 7.8, 8.7, 23.1, 23.8$  and  $24.3$ ) were detected for both zeolites [7]. As can be seen from Fig. 1, the intrinsic MFI structure was preserved and that no additional phase was formed during desilication of Na-TPA sample under the experimental conditions. However, XRD pattern of Na-CTA sample presents a strong (100) diffraction peak ( $2\theta=2.4^\circ$ ) with two small (110) and (200) diffraction peaks (respectively ( $2\theta=4.1^\circ$  and  $4.7^\circ$ )). The occurrence of prominent peaks at  $2\theta$  ranging between 2 and  $5^\circ$  is indicative of mesoporous Al-MCM-41 structure [6, 8].

## Conclusions

In high silica HZSM-5 zeolite desilication, concentration of alkaline solution is an important factor. The N<sub>2</sub> Adsorption/Desorption results (not shown here) confirmed an increase in the meso pore volume and meso surface area in Na-TPA sample in comparison with Ref-ZSM-5 zeolite.

While the desilicated sample with sodium hydroxide and cetyltrimethylammonium bromide showed complete change from Ref-ZSM-5 zeolite to mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves.



**Fig. 1: XRD patterns of the reference and desilicated HZSM-5 samples.**

## References

- [1]. Yaripour F., Shariatnia Z., Sahebdehfar S., and Iran-doukht A. , "Effect of boron incorporation on the structure, products selectivities and lifetime of H-ZSM-5 nanocatalyst designed for application in methanol-to-olefins (MTO) reaction," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 203, pp. 41-53, 2015.
- [2]. Groen J. C., Peffer L. A., Moulijn J. A. and Pérez-Ramirez J., "Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 241, No. 1-3, pp. 53-58, 2004.
- [3]. Mochizuki H., Yokoi T., Imai H., Namba S., Kondo J. N. and Tatsumi T., "Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane

*cracking*," Applied Catalysis A: General, Vol. 449, pp. 188-19, 2012.

[4]. Sadowska K., Góra-Marek K., Drozdek M., Kuśtrowski P., Datka J., Triguero J. M. and Rey F., "*Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide*," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 168, pp. 195-20, 2013.

[5]. Schmidt F., Lohe M. R., Büchner B., Giordanino F., Bonino F. and Kaskel S., "*Improved catalytic performance of hierarchical ZSM-5 synthesized by desilication with surfactants*," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 165, pp. 148-157, 2013.

[6]. Peng P., Wang Y., Zhang Z., Qiao K., Liu X., Yan Z., Subhan F. and Komarneni S., "*ZSM-5-based mesostructures by combined alkali dissolution and re-assembly: Process controlling and scale-up*," Chemical Engineering Journal, Vol. 302, pp. 323-333, 2016.

[7]. Chen H., Wang Y., Meng F., Sun C., Li H., Wang Z., Gao F., Wang X. and Wang S., "*Aggregates of super-fine ZSM-5 crystals: The effect of NaOH on the catalytic performance of methanol to propylene reaction*," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 244, pp. 301-309, 2017.

[8]. Selvaraj M., Pandurangan A., Seshadri K. S., Sinha P. K., Krishnasamy V. and Lal K. B., "*Comparison of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves in the production of p-cymene for isopropylation of toluene*," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 186, No. 1, pp. 173-186, 2002.