

Investigation of the catalysts for selective ethylbenzene dealkylation from a mixed feed of xylenes

Armin Mirchi¹, Mohammad Kazemini^{2*}, Saeed Soltanali³, S. Reza Seif Mohaddecy⁴

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

² PhD. Professor, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

³ PhD. Associate Professor, Catalyst Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

⁴ MSc. Instructor, Catalyst Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

[*kazemini@sharif.edu](mailto:kazemini@sharif.edu)

Abstract

Paraxylene is known as the most important and widely-used isomer within the xylenes due to its wide applications. The presence of ethylbenzene as an undesirable component amongst xylene isomers has long been considered a major challenge in the process of xylene isomerization. To optimize process performance, converting ethylbenzene to other products is essential. On the other hand, in addition to the effective conversion of ethylbenzene, the loss of xylenes must be desirably prevented. Therefore, the catalyst used must have high shape selectivity towards the conversion of ethylbenzene. The use of appropriate hydrogenation metals and various surface modification methods, including silanization, dealumination, and selective poisoning, as well as the use of different binders have been investigated to achieve maximum ethylbenzene conversion while to minimize xylene loss in the design of catalysts for the xylene isomerization. This study, aimed at improving the performance of the process above, examines researches conducted upon the effect of the aforementioned modification methods and changing of the operating conditions upon the catalyst performance of the ethylbenzene conversion and xylene isomerization processes.

Keywords: ethylbenzene dealkylation, xylene isomerization, shape-selectivity, hydrogenation metal, surface modification methods

بررسی کاتالیست‌های دی‌آلکیلاسیون‌گزینش‌پذیر اتیل‌بنزن از خوراک مخلوط زایلن‌ها

آرمان میرچی^۱، محمد کاظمینی*^۲، سعید سلطانی^۳، سید رضا سیف محدثی^۴

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۲ دکتری، استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۳ دکتری، دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

^۴ کارشناسی ارشد، مربی مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

[*kazemini@sharif.edu](mailto:kazemini@sharif.edu)





چکیده

پارازایلن به دلیل کاربردهای گسترده، به‌عنوان مهم‌ترین و پر مصرف‌ترین ایزومر در مخلوط زایلن‌ها شناخته می‌شود. وجود اتیل‌بنزن به‌عنوان جزء نامطلوب در میان ایزومرهای زایلن، همواره از چالش‌های اساسی در فرایند ایزومریزاسیون زایلن‌ها محسوب شده و به منظور عملکرد بهینه فرایند، تبدیل اتیل‌بنزن به محصولات دیگر ضروری می‌باشد. از سوی دیگر علاوه بر تبدیل موثر اتیل‌بنزن، می‌بایست از هدررفت زایلن‌ها به نحو مطلوبی جلوگیری شود. از این رو کاتالیست مورد استفاده باید گزینش‌پذیری شکلی بالایی نسبت به تبدیل اتیل‌بنزن داشته باشد. بکارگیری فلزات هیدروژناسیون مناسب و روش‌های مختلف اصلاح سطح شامل سیلانیزاسیون، آلومینیوم‌زدایی و مسمومیت‌گزینشی؛ همچنین استفاده از بایندهای مختلف، به منظور دستیابی به حداکثر تبدیل اتیل‌بنزن و حداقل اتلاف زایلن‌ها در طراحی و ساخت کاتالیست‌های فرایند ایزومریزاسیون زایلن مورد بررسی قرار گرفته‌است. این مطالعه با هدف بهبود عملکرد فرایند مذکور، به بررسی پژوهش‌های انجام شده در مورد تاثیر روش‌های اصلاح مذکور و همچنین تغییر شرایط عملیاتی، بر عملکرد کاتالیست فرایندهای تبدیل اتیل‌بنزن و ایزومریزاسیون زایلن‌ها می‌پردازد.

کلمات کلیدی: دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن، ایزومریزاسیون زایلن، گزینش‌پذیری شکلی، فلز هیدروژناسیون، روش‌های اصلاح سطح

۱- مقدمه

پارازایلن به عنوان ماده اولیه برای تولید اسید ترفتالیک و دی‌متیل ترفتالات و ماده واسطه برای تولید پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)، مهم‌ترین ایزومر در میان ایزومرهای زایلن می‌باشد. این ایزومر با وجود دارا بودن بیشترین تقاضا، کم‌ترین مقدار تولیدی را در مخلوط زایلن‌های تعادلی (۲۴٪) دارد. مهم‌ترین روش‌های تجاری برای تولید هیدروکربن‌های آروماتیکی C₈، ریفرمینگ کاتالیستی، ترانس‌آلکیلاسیون^۱، تسهیم نامتناسب^۲ تولوئن و بنزین پیرولیز می‌باشد. در شکل ۱ ساختار و نقطه جوش ترکیبات آروماتیکی C₈ آورده شده است. با توجه به نزدیکی نقطه جوش آروماتیکی‌های C₈، جداسازی آن‌ها از یکدیگر با استفاده از روش‌های جداسازی معمول مانند تقطیر دشوار و ناکارآمد می‌باشد. از این رو به منظور جداسازی پارازایلن به‌عنوان جزء مطلوب، لازم است از روش‌های پر هزینه‌تر مانند جذب انتخابی یا تبلور جزء به جزء استفاده شود [۱؛ ۲].

Ethylbenzene	Paraxylene	Metaxylene	Orthoxylene
			
136 °C	138.4 °C	139 °C	144.4 °C

شکل ۱- ساختار و نقطه جوش ترکیبات آروماتیکی C₈ [۲]

Figure 1. Structure and boiling point of C₈ aromatic compounds [2]

آروماتیکی‌های C₈ علاوه بر ایزومرهای زایلن (متا-اورتو و پارازایلن)، شامل اتیل‌بنزن نیز هستند. اتیل‌بنزن یک جزء نامطلوب در آروماتیکی‌های C₈ بازیافتی از ریفرمیت بوده که اگر تبدیل/حذف نشود، در چرخه بازیافت تجمع یافته و بازیابی پارازایلن را دشوارتر می‌کند. بنابراین تبدیل موثر اتیل‌بنزن برای بهبود عملکرد فرایند ایزومریزاسیون زایلن بسیار ضروری است [۳]. واکنش‌های مختلف تبدیل اتیل‌بنزن در جدول ۱ نشان داده شده است. بطور کلی از دو واکنش مطلوب برای تبدیل اتیل‌بنزن استفاده می‌شود. اولین روش، ایزومریزاسیون اتیل‌بنزن است که در آن اتیل‌بنزن به زایلن ایزومره می‌شود. روش دیگر دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن است که در آن اتیل‌بنزن به بنزن و اتیلن تبدیل می‌شود. در روش ایزومریزاسیون به دلیل تعادلی بودن واکنش، میزان تبدیل اتیل‌بنزن معمولاً حدود ۲۰ تا

¹ Transalkylation

² Disproportionation

۳۰ درصد است. در مقابل، واکنش دی‌آلکیلاسیون یک واکنش غیرتعادلی است و اتیل‌بنزن را می‌توان با استفاده از آن به میزان بالایی به بنزن و اتان تبدیل کرد. بنابراین، در حال حاضر برای تبدیل اتیل‌بنزن معمولاً از رویکرد دی‌آلکیلاسیون استفاده می‌شود. از طرفی، با افزایش میزان تبدیل اتیل‌بنزن، بازده زایلن کاهش یافته و در نتیجه میزان اتلاف زایلن به دلیل وقوع واکنش‌های جانبی (ترانس‌آلکیلاسیون^۳ و تسهیم نامتناسب^۴ زایلن‌ها) افزایش می‌یابد [۴]. از این رو در بسیاری از فرآیندهای ایزومریزاسیون زایلن‌ها، تبدیل اتیل‌بنزن در مقادیر بالا، به دلیل ضرورت جلوگیری از اتلاف زایلن محدود می‌شود. بنابراین در یک فرایند ایزومریزاسیون زایلن بهینه علاوه بر تبدیل موثر اتیل‌بنزن، اتلاف زایلن نیز باید ناچیز باشد. دی‌آلکیلاسیون باید به صورت گزینش پذیر بر روی اتیل‌بنزن انجام شده و موجب اتلاف زایلن نشود. به عبارت دیگر کاتالیست مورد استفاده، باید گزینش‌پذیری بالایی نسبت به اتیل‌بنزن داشته باشد و در عین حال که اتیل‌بنزن را بطور موثر تبدیل می‌کند، از نفوذ زایلن‌ها به داخل میکروحفرات که منجر به تبدیل زایلن و در نتیجه اتلاف آن‌ها می‌شود، جلوگیری کند [۵].

جدول ۱- واکنش‌های مختلف اتیل‌بنزن در طول ایزومریزاسیون زایلن‌ها [۶]

Table 1. Different reactions of ethylbenzene during the isomerization of xylenes [6]

Specification	Reactions
Isomerization	$EB \leftrightarrow M, O, PX$
Hydrodealkylation	$EB \rightarrow \text{Benzene} + C_2H_4$
	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$
Hydrogenolysis	$EB \rightarrow \text{Toluene} + CH_4$
Disproportionation	$2 EB \rightarrow \text{Benzene} + DEB^*$
Transethylation	$EB + M, O, PX \rightarrow \text{Benzene} + DMEB^*$
Transmethylation	$EB + M, O, PX \rightarrow \text{Toluene} + MEB^*$

*Diethylbenzene (DEB), Dimethylethylbenzene (DMEB), Methyl ethyl benzene (MEN)

با وجود پژوهش‌های متعدد انجام شده در حوزه فرایند ایزومریزاسیون زایلن‌ها و کاتالیست‌های مورد استفاده در آن، تبدیل اتیل‌بنزن از طریق واکنش دی‌آلکیلاسیون به نحوی که از اتلاف زایلن‌ها جلوگیری شود، به نحو مطلوب مورد بررسی قرار نگرفته‌است. این مقاله با بررسی پژوهش‌های انجام‌شده، به ارائه راهکارهای مناسب دستیابی به تبدیل موثر اتیل‌بنزن و اتلاف ناچیز زایلن‌ها از طریق استفاده از کاتالیست‌های شکلی-انتخابی می‌پردازد. همچنین استفاده از روش‌های اصلاح سطح مختلف، استفاده از فلزات و بایندهای مختلف، تغییر شرایط عملیاتی و تاثیر آن‌ها بر عملکرد فرایند نیز مورد بحث قرار خواهند گرفت.

۲- کاتالیست‌های فرایند دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن

۲-۱- زئولیت‌ها: کاتالیست‌های شکلی-انتخابی

³ Transalkylation

⁴ Disproportionation

ژئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های کریستالی متخلخل هستند که به عنوان غربال‌های مولکولی^۵ نیز شناخته می‌شوند. ژئولیت‌ها به طور گسترده‌ای به ویژه در صنعت پتروشیمی استفاده می‌شوند و تاکنون بیش از ۲۰۰ ساختار منحصر به فرد از آن‌ها شناسایی شده‌است که حدود ۴۰ مورد از آنها دارای منشأ طبیعی هستند [۷]. ساختارهای کریستالی متنوع ژئولیت‌ها روی فعالیت آن‌ها به عنوان کاتالیست اثر مستقیم دارد. از میان مزایای ژئولیت‌ها، گزینش‌پذیری شکلی با توجه به ساختار کانال‌ها و قفس‌های آن‌ها، مهم‌ترین مزیت ژئولیت هاست [۸]. بطور کلی ژئولیت‌ها با استفاده از روش‌های مختلفی مثل روش هیدروترمال، روش ژل-خشک، روش سلووترمال، روش ماکروویو، روش تبادل فاز-بخار، روش عاری از حلال سنتز می‌شوند [۹]. اولین بار ویس و فریلت^۶ (۱۹۶۰) اصطلاح کاتالیست شکلی-انتخابی^۷ را برای توصیف فعالیت کاتالیستی ذاتی و غیرمنتظره ژئولیت‌های غربال مولکولی کریستالی بکار بردند. ژئولیت‌های شکلی-انتخابی بر اساس سیستم‌های حفره/کانال در پنج دسته شامل ژئولیت‌های ۸ حلقه‌ای (با اندازه حفرات کوچک)، ۱۰ حلقه‌ای (با اندازه حفرات متوسط)، دو حفره‌ای، ۱۲ حلقه‌ای (با اندازه حفرات بزرگ) و سیستم‌های مزوحفره طبقه‌بندی می‌شوند. ژئولیت‌های ۸ حلقه‌ای، مولکول‌های زنجیری مستقیم مانند نرمال-پارافین‌ها و الفین‌ها را جذب می‌کنند و از میان آن‌ها می‌توان به چابازیت^۸، اریونیت^۹، ZK-5 و ZSM-34^{۱۰} اشاره کرد. اریونیت اولین ژئولیت مورد استفاده در یک فرآیند کاتالیستی شکلی-انتخابی تجاری بود. ژئولیت‌های ۱۰ حلقه‌ای دارای حفرات با ابعاد یکنواختی بوده و از میان آن‌ها به‌عنوان نمونه می‌توان به لومونتیت^{۱۱}، ZSM-5 و ZSM-48 اشاره کرد. در بین ژئولیت‌های این گروه ZSM-5، ZSM-11 و NU-87 به دلیل دارا بودن کانال‌های متقاطع، برای کاتالیست‌های شکلی-انتخابی از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشند. این دسته از ژئولیت‌های دارای اندازه حفره در محدوده ۴-۶ Å می‌باشند و به دلیل داشتن نسبت سیلیس به آلومینای بالا (SiO₂/Al₂O₃) و محدودیت هندسی اعمال شده توسط حفراتشان، تمایل کمتری به کک‌گرفتنی دارند. از ژئولیت‌های دو حفره‌ای می‌توان به موردنیت^{۱۲}، ZSM-57 و MCM-22^{۱۳} اشاره کرد. ژئولیت‌های ۱۲ حلقه‌ای مانند فوجاسیت^{۱۴}، ZSM-12 و بتا که دارای اندازه حفرات بزرگتری می‌باشند، در فرایندهایی مانند هیدروایزومریزاسیون و شکست هیدروژنی^{۱۵} پارافین‌ها استفاده می‌شوند. در نهایت سیستم‌های مزوحفره دارای اندازه حفرات بزرگتری می‌باشند، به‌عنوان مثال M41-S یک ژئولیت ۱۸ حلقه‌ای با اندازه حفره در محدوده Å ۱۰۰-۱۶ می‌باشد [۱۰].

⁵ Molecular sieves

⁶ Weisz and Frilette

⁷ Shape-selective catalysts

⁸ Chabazite

⁹ Erionite

¹⁰ Zeolite Socony Mobil

¹¹ laumontite

¹² Mordenite

¹³ Mobil Composition of Matter

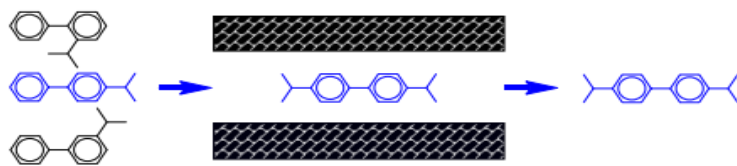
¹⁴ Faujasite

¹⁵ Hydrocracking

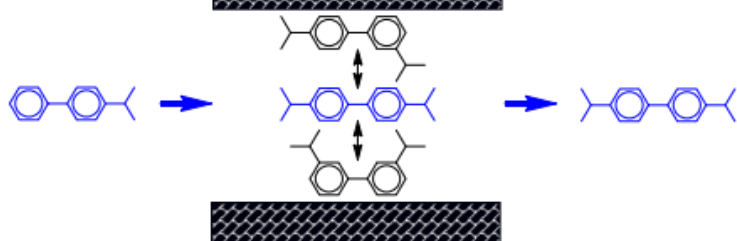
۲-۲- سازوکار های کاتالیست شکلی-انتخابی

درک ویژگی‌های نفوذی مولکول‌ها از طریق منافذ مشخص زئولیت‌ها و تطبیق ابعاد مولکولی واکنش‌دهنده‌ها، محصولات یا واسطه‌ها با ابعاد منافذ، به انتخاب صحیح یک زئولیت در یک واکنش معین کمک می‌کند. ویژگی بارز کاتالیست شکلی-انتخابی، امکان انجام واکنش در حفرات و کانال‌های محدود شده زئولیت‌ها است. سه نوع سازوکار^{۱۶} پیشنهادی برای کاتالیست شکلی-انتخابی در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. این مکانیسم‌ها به قابلیت ایجاد محدودیت ورود مولکول‌های واکنش‌دهنده، خروج مولکول‌های محصول و یا تشکیل برخی واسطه‌های حالت گذار، توسط اندازه و شکل حفرات و کانال‌ها بستگی دارد. سازوکار گزینش‌پذیری واکنش‌دهنده (سازوکار I) زمانی رخ می‌دهد که فقط برخی از مولکول‌های موجود در مخلوط واکنش بتوانند وارد حفرات شوند و واکنش دهند. سازوکار گزینش‌پذیری محصول (سازوکار II) مربوط به حالتی است که برخی از محصولات تشکیل شده در حفرات به حدی بزرگ هستند که نمی‌توانند از حفرات خارج شده و به بیرون نفوذ کنند، که این امر منجر به تبدیل آن‌ها به مولکول‌های با اندازه مولکولی کوچک‌تر (به‌عنوان مثال از طریق ایزومریزاسیون یا شکست^{۱۷}) می‌شود. سازوکار گزینش‌پذیری حالت گذار محدود شده^{۱۸} (سازوکار III) نیز زمانی رخ می‌دهد که برخی واسطه‌های واکنش به دلیل اندازه یا جهت‌گیری خود از لحاظ فضایی محدود می‌شوند [۱۱؛ ۱۲].

Mechanism I



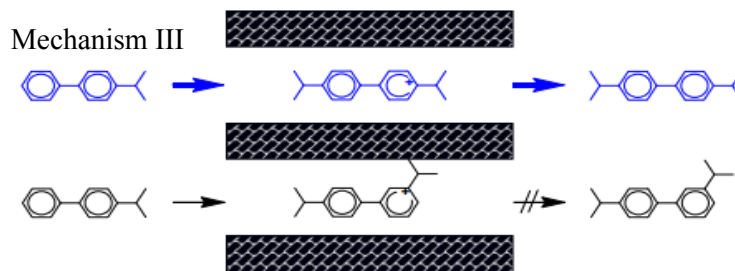
Mechanism II



¹⁶ Mechanism

¹⁷ Cracking

¹⁸ Restricted transition-state selectivity mechanism

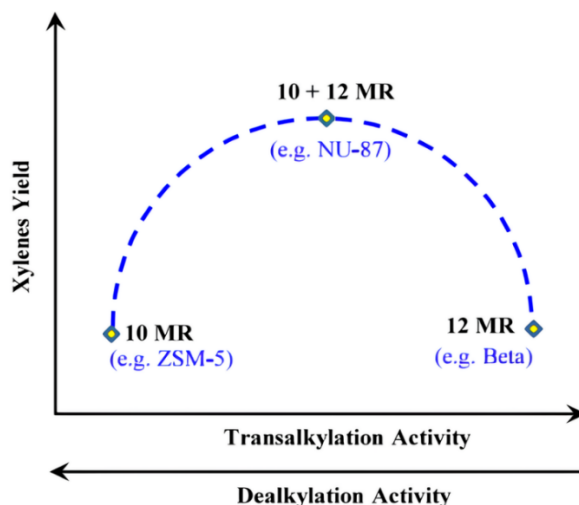


شکل ۲- سازوکارهای کاتالیست شکلی-انتخابی در ایزوپروپیلایسیون بای فنیل [۱۱؛ ۱۲]

Figure 2. Shape-selective catalyst mechanisms in isopropylation of biphenyl [11; 12]

۲-۳- فرایند دی آلکیلاسیون گزینش پذیر اتیل بنزن

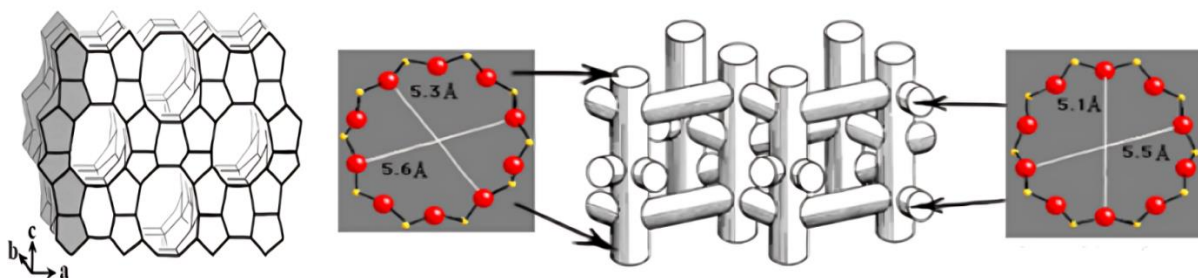
ایزومریزاسیون اتیل بنزن تنها در حضور کاتالیست‌های دو عاملی که دارای عملکردهای اسیدی و فلزی هستند، انجام می‌شود. با استفاده از کاتالیست‌های اسیدی، اتیل بنزن می‌تواند تحت دی آلکیلاسیون قرار گرفته و بنزن و اتیلن را تشکیل دهد. در صورت عدم وجود هیدروژن، اتیلن تشکیل شده به عنوان یک عامل آلکیله کننده برای مولکول اتیل بنزن عمل می‌کند و منجر به تشکیل محصول نامطلوب دی اتیل بنزن می‌شود. بنابراین تبدیل اتیل بنزن با استفاده از روش های ایزومریزاسیون و دی آلکیلاسیون هیدروژنی مستلزم ترکیب عملکردهای فلزی و اسیدی می باشد [۱؛ ۲]. از این رو، تبدیل اتیل بنزن با استفاده از یک یا چند کاتالیست اسیدی دارای حداقل یک جزء فلزی مناسب انجام می‌شود. از فلزهای هیدروژناسیون می توان به روی، سرب، نیکل، کبالت، رودیم و ایریدیم اشاره کرد. در این میان اجزاء فلزی پیشنهادی شامل پلاتین، پالادیم، رنیوم و مولیبدن می باشند. مقدار فلز مورد استفاده در ترکیب کاتالیستی به ماهیت جزء فلزی بکار گرفته شده بستگی دارد [۴؛ ۵]. اثر توپولوژی های مختلف ژئولیت بر بازده زایلن ها در شکل ۳ نشان داده شده است. ژئولیت های با منافذ متوسط (مانند ZSM-5) فعالیت دی آلکیلاسیون بالایی نسبت به اتیل و پروپیل آروماتیک های موجود در ریفرمیت سنگین از خود نشان می دهند. با این حال، این کاتالیست ها در تبدیل تری متیل بنزن ها و تشکیل زایلن ها، فعالیت متوسطی دارند. از سوی دیگر ژئولیت های با منافذ بزرگ، فعالیت بالاتری در واکنش ترانس آلکیلاسیون تری متیل بنزن ها برای تولید زایلن ها از خود نشان می دهند، اما فعالیت دی آلکیلاسیون آن ها نسبت به اتیل و پروپیل آروماتیک ها پایین است [۱۳].



شکل ۳- تاثیر توپولوژی زئولیت بر بازده زایلین‌ها [۱۳]

Figure 3. Dependence of xylenes yield on zeolite topology [13]

بطور معمول کاتالیست پیشنهادی فرایند تبدیل اتیل‌بنزن و ایزومریزاسیون زایلین، زئولیت دارای اندازه حفرات متوسط و ترجیحا از نوع ZSM-5 (MFI) می‌باشد که خاصیت گزینش‌پذیری بالایی از خود نشان می‌دهد [۴؛ ۵]. استفاده از زئولیت ZSM-5 به دلیل نزدیک بودن ابعاد منافذ آن به اندازه مولکولی آروماتیک‌ها مورد توجه قرار گرفته‌است [۱۴]. نفوذ مولکول‌ها در زئولیت ZSM-5 به طور قابل توجهی تحت تأثیر اندازه و ساختار مولکولی آن‌ها بوده و نفوذ درون کریستالی نقش مهمی در تعیین میزان تبدیل واکنش‌دهنده و گزینش‌پذیری محصول دارد [۱۵]. زئولیت‌های ZSM-5 دارای کانال‌های مستقیم و سینوسی متقاطع هستند. کانال مستقیم با دهانه تقریبا دایره‌ای دارای اندازه حفرات ($5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$) و کانال سینوسی دارای دهانه بیضی‌شکل و اندازه حفرات ($5.5 \times 5.1 \text{ \AA}$) می‌باشد. این اندازه حفرات نزدیک به قطر سینتیکی پارازیلین (5.8 \AA) می‌باشد. بنابراین استفاده از زئولیت ZSM-5 منجر می‌شود نفوذ ایزومرهای متا و اورتو با اندازه مولکولی بزرگ‌تر (6.8 \AA) محدود شده و به دلیل اندازه و شکل خود در حفرات داخلی MFI به میزان کمی جذب شوند [۱۶]. ساختار زئولیت ZSM-5 در شکل ۴ نشان داده شده‌است.



شکل ۴- ساختار زئولیت ZSM-5 (MFI) [۱۷].

Figure 4. Structure of ZSM-5 zeolite (MFI) [17]

بطور کلی در فرایندهای تبدیل اتیل بنزن و ایزومریزاسیون زایلن، از سیستم‌های تک‌بستره و یا دوبستره^{۱۹} استفاده می‌شود. در سیستم‌های تک‌بستره معمول، کاتالیست استفاده شده دی‌آلکیلاسیون اتیل بنزن و ایزومریزاسیون زایلن را بطور همزمان در یک بستر منفرد انجام می‌دهد. در حالی که در سیستم‌های کاتالیستی دارای دو بستر مجزا، کاتالیست بکاررفته در بستر اول دارای فعالیت بالا برای تبدیل اتیل بنزن بصورت گزینش پذیر بوده و اتلاف زایلن بر روی آن ناچیز می‌باشد. در این بستر، واکنش‌های دی‌اتیل‌سیون هیدروژنی اتیل بنزن به بنزن و اتان و شکست غیر آروماتیک‌ها انجام می‌شود. در بستر دوم، کاتالیست دارای فعالیت بالا برای ایزومریزاسیون زایلن‌ها می‌باشد. در این بستر، مخلوط غیرتعادلی از ایزومرهای زایلن به مخلوطی تعادلی یا نزدیک به شرایط تعادل تبدیل می‌شود [۱۸]. در این خصوص شرکت شل با استفاده از یک سیستم کاتالیستی دارای دو بستر مجزا، تبدیل اتیل بنزن تا ۹۰٪ را به همراه اتلاف کم زایلن امکان‌پذیر کرده است [۱۹].

همچنین بطور مشابه شرکت اکسون موبیل در ادامه فرایند MHAI^{۲۰} معرفی شده در سال ۱۹۹۹، فرایند Xymax را در سال ۲۰۰۰ معرفی کرد. این فرایند نیز از یک سیستم کاتالیستی با دو بستر مجزا استفاده می‌کند و با استفاده از کاتالیست گزینش‌پذیر شکلی در بستر بالا، تبدیل اتیل بنزن را به مقدار بیش از ۸۵٪ به همراه اتلاف کم زایلن امکان‌پذیر می‌کند [۳].

۳- رویکردهای بهبود عملکرد کاتالیست

در این بخش به منظور بهبود عملکرد کاتالیست مورد استفاده در فرایند تبدیل اتیل بنزن و ایزومریزاسیون زایلن، به بررسی نقش فلز هیدروژناسیون و روش‌های اصلاح سطح مختلف شامل سیلانیزاسیون^{۲۱}، آلومینیوم‌زدایی^{۲۲} و مسمومیت گزینشی^{۲۳} پرداخته شده است. در ادامه تاثیر استفاده از بایندها و همچنین تغییر شرایط عملیاتی بر روی عملکرد کاتالیست مورد بررسی قرار گرفته است. بطور کلی استفاده از این روش‌های اصلاحی با هدف افزایش میزان تبدیل اتیل بنزن و در عین حال کاهش اتلاف زایلن صورت می‌گیرد.

۳-۱- تاثیر استفاده از بهبود دهنده‌های فلزی بر عملکرد کاتالیست

¹⁹ Dual-bed catalytic system

²⁰ Mobil High Activity Isomerization process

²¹ Silanization

²² Dealumination

²³ Selective poisoning

همانطور که پیش از این اشاره شد، تبدیل مطلوب اتیل بنزن در فرایند ایزومریزاسیون زایلن‌ها با استفاده از واکنش‌های ایزومریزاسیون و یا دی‌آلکیلاسیون صورت می‌گیرد. ایزومریزاسیون اتیل بنزن بر خلاف ایزومریزاسیون زایلن که تنها نیاز به عامل اسیدی دارد، فقط بر روی کاتالیست‌های دوعاملی دارای عملکرد اسیدی و فلزی انجام می‌شود [۱؛ ۲۰]. همچنین در صورت استفاده از واکنش دی‌آلکیلاسیون اتیل بنزن، دی‌آلکیلاسیون بر روی سایت‌های اسیدی باید با هیدروژناسیون سریع اتیلن روی سایت‌های فلزی مجاور همراه شود تا از غیر فعال‌سازی کاتالیست به دلیل الیگومریزاسیون الفین و تشکیل کک درون میکرو حفرات جلوگیری شود [۲؛ ۲۱].

کورما^{۲۴} و همکارانش، از زئولیت‌های ZSM-5, IM-5, ITQ-23, NU-87، مازیت^{۲۵}، موردنیت و بتا در دی‌آلکیلاسیون-ترانس‌آلکیلاسیون آلکیل‌آروماتیک‌ها استفاده کردند. با توجه به عملکرد برتر زئولیت‌های ZSM-5 و IM-5 در تبدیل اتیل بنزن و گزینش‌پذیری دی‌آلکیلاسیون مطلوب، آن‌ها نتیجه گرفتند در صورت استفاده از ترکیب فلز رنیوم با آن‌ها (Re/IM-5, Re/ZSM-5) می‌توان به تبدیل گزینش‌پذیر و تقریباً کامل اتیل بنزن دست یافت [۲۱].

ژو^{۲۶} و همکارانش، تاثیر استفاده از فلزات مختلف بر روی زئولیت ZSM-5 را در فرایند دی‌آلکیلاسیون اتیل بنزن بررسی کردند. فلزات مختلف مورد بررسی در مطالعه آن‌ها پلاتین (۳، ۰٪)، پالادیم (۳، ۰٪)، نیکل (۳٪) و مولیبدن (۳٪) بود. فعالیت هیدروژناسیون اتیلن و در نتیجه میزان تبدیل اتیل بنزن توسط فلزات مختلف به ترتیب $\text{Pt}/\text{HZSM-5} > \text{Pd}/\text{HZSM-5} > \text{Ni}/\text{HZSM-5} > \text{Mo}/\text{HZSM-5} > \text{HZSM-5}$ تغییر کرد. همچنین با توجه به انجام هیدروژناسیون زایلن توسط فلزات موجود روی سطح خارجی، با توجه به توزیع آسان‌تر و بهتر فلزات پلاتین و نیکل نسبت به فلزات پالادیم و مولیبدن بر روی سطح خارجی، میزان اتلاف زایلن با بکارگیری فلزات پلاتین و نیکل بیشتر بود. با در نظرگیری بهبود تبدیل اتیل بنزن و اتلاف زایلن، عملکرد بهینه توسط زئولیت Pd/HZSM-5 حاصل شد [۲۲].

گویزنت^{۲۷} و همکارانش، تاثیر تبادل سدیم و مقدار فلز پلاتین را روی کاتالیست‌های دوعاملی Pt/Al₂O₃-NaHMOR در ایزومریزاسیون اتیل بنزن مورد بررسی قرار دادند. در کاتالیست‌های PtA-28NaHMOR افزایش مقدار بارگذاری پلاتین، منجر به افزایش دو برابری نرخ واکنش‌های هیدروژناسیون و ایزومریزاسیون شد. با این وجود در نرخ واکنش‌های تسهیم نامتناسب و دی‌آلکیلاسیون تغییر چندانی مشاهده نشد. همچنین افزایش مقدار پلاتین گزینش‌پذیری به محصولات واکنش ایزومریزاسیون را در ازای کاهش گزینش‌پذیری به محصولات واکنش‌های تسهیم نامتناسب و شکست، افزایش داد [۲۳].

²⁴ Corma et al.

²⁵ Mazzite

²⁶ Zhu et al.

²⁷ Guisnet et al.

رسولی و همکارانش، تاثیر حضور فلز روی در زئولیت ZSM-5 را در فرایند ایزومریزاسیون زایلین مطالعه کردند. نتایج نشان داد که بارگزاری مقدار بهینه فلز روی (۰.۵٪ وزنی) میزان بالای تبدیل اتیل بنزن و بازده پارازیلین و در عین حال اتلاف زایلین بسیار کمی را حاصل کرد [۲۴].

مینومییا^{۲۸} و همکارانش، تاثیر بهبود دهنده های فلزی مختلف شامل پلاتین، پالادیم، نیکل و رنیوم را در ترکیب با زئولیت ZSM-5 در فرایند تبدیل اتیل بنزن و تولید پارازیلین بررسی کردند. ابتدا با مقایسه میان عملکرد زئولیت فاقد فلز فعال و زئولیت اصلاح شده با فلز رنیوم، مشخص شد که نمونه دارای فلز به طور قابل توجهی فعالیت دی آکسیلاسیون و میزان تبدیل اتیل بنزن را با استفاده از خوراک مشابه افزایش می دهد. همچنین با استفاده از مقادیر مشابه از زئولیت سنتز شده و پیش سازنده های حاوی فلزهای پلاتین، پالادیم و نیکل تحت شرایط عملیاتی و خوراک یکسان، مشخص شد استفاده از فلز پالادیم در مقایسه با پلاتین و نیکل منجر به بازده زایلین و تبدیل اتیل بنزن بالاتر می شود [۴].

فینشتاین^{۲۹} و همکارانش، تاثیر اضافه شدن بستر کاتالیستی هیدروژناسیون را در سیستم کاتالیستی دارای دو بستر مجزا بررسی کردند. در این بررسی بستر هیدروژناسیون در بین بسترهای کاتالیستی اول و دوم که به ترتیب در بالا و پایین به منظور تبدیل اتیل بنزن و ایزومریزاسیون اتیل بنزن قرار می گیرند، قرار داده شد. از این رو این بخش به عنوان بستر ساندویچی نیز نامیده می شود. این بستر که شامل فلز مولیبدن به روی آلومینا (Mo-Al₂O₃) می باشد، به منظور هیدروژناسیون کامل الفین های تولیدی در بستر اول، با هدف جلوگیری از غیر فعال سازی سریع بستر دوم ناشی از الگومریزاسیون الفین ها، به کار گرفته می شود. بر اساس نتایج به دست آمده با اضافه شدن بستر هیدروژناسیون، به منظور هیدروژناسیون کامل الفین های تولیدی در بستر اول نرخ غیرفعال سازی کاتالیست ایزومریزاسیون در بستر دوم به طور قابل توجهی در مقایسه با سیستم دوبستره معمول کاهش یافت. کاهش قابل توجه در نرخ غیر فعال سازی را می توان ناشی به هیدروژناسیون کامل الفین های تولید شده در بستر اول نسبت داد [۲۵].

برخی از مطالعات انجام شده در خصوص تاثیر استفاده از فلزها در جدول ۲ آورده شده است:

جدول ۲- تاثیر استفاده از فلزها در فرایند دی آکسیلاسیون اتیل بنزن

Table 2. The effect of using metals in the ethylbenzene dealkylation process

Catalyst	Operating conditions				EB _c (%)	Xylene loss (%)	PX yield (%)	Ref.
	T (°C)	P (Mpa)	WHSV (h ⁻¹)	H ₂ /HC				
HZSM- 5	370	1.5	4	4	64.88	0.78	-----	[22]
Pt-HZSM-5					93.45	7.79		
Pd-HZSM-5					92.42	0.19		
HZSM-5	400-500	0.7-1	-----	2-5	32	>3.3	<18.5	[24]

²⁸ Minomiya et al.

²⁹ Feinstein et al.

Pt/Zn-HZSM-5				43.6	3.3	18.5	
--------------	--	--	--	------	-----	------	--

۳-۲-روش‌های اصلاح سطح

۳-۲-۱-سیلانیزاسیون

اصلاحات سطحی با استفاده از روش‌های رسوب شیمیایی بخار^{۳۰}/مایع^{۳۱} با ترکیبات ارگانوسیلیکونی، از رایج‌ترین و مؤثرترین روش‌های غیرفعال‌سازی سایت‌های اسیدی غیرگزینشی موجود روی سطوح خارجی زئولیت‌ها هستند. در این روش‌ها لایه نشانی سیلیکا باعث غیرفعال‌سازی سایت‌های موجود روی سطح خارجی و کاهش اندازه دهانه حفرات، بدون ایجاد تغییر قابل توجه در ساختار حفرات داخلی کاتالیست می‌شود. این روش منجر به بهبود عملکرد کاتالیست و افزایش گزینش‌پذیری پارا و کاهش اتلاف زایلن می‌شود. پیش‌ماده اورگانوسیلیکونی معمولاً تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) در نظر گرفته شده و با توجه به بزرگ‌تر بودن قطر مولکولی آن (۹,۶ Å) در مقایسه با دهانه حفرات زئولیت ZSM-5، استفاده از آن منجر به رسوب سیلیکا بر روی سطح خارجی می‌شود [۲۶; ۲۷].

راتناسامی^{۳۲} و همکارانش، تاثیر اصلاح سطح با استفاده از سیلانیزاسیون را در ایزومریزاسیون زایلن بر روی زئولیت های ZSM-48 مرجع و دارای اجزاء فلزی پلاتین و نیکل بررسی کردند. مشخص شد غیرفعال‌سازی سایت‌های موجود روی سطح خارجی بوسیله رسوب سیلیکا، منجر به کاهش وقوع واکنش‌های جانبی نامطلوب و در نتیجه کاهش میزان اتلاف زایلن، و همچنین بهبود گزینش‌پذیری پارا می‌شود [۲۸].

هوآ^{۳۳} و همکارانش، به مقایسه رویکردهای آلومینیوم‌زدایی با اسید اگزالیک (بخش ۲-۲-۲) و رسوب شیمیایی مایع با عامل TEOS، در غیرفعال‌سازی سطح خارجی زئولیت‌های ZSM-5 سلسله مراتبی در تولید پارازایلن پرداختند. مشاهده شد که نفوذ اتیل‌بنزن به دلیل اندازه مولکولی کوچک‌تر، پس از غیرفعال‌سازی سایت‌های اسیدی خارجی نیز تغییر چندانی نمی‌کند، اما نفوذ متازایلن بطور قابل توجهی کاهش یافته و بنابراین از اتلاف زایلن‌ها بطور مؤثری جلوگیری می‌شود. بعلاوه آن‌ها دریافتند روش رسوب شیمیایی مایع در غیرفعال‌سازی سطوح خارجی و کاهش اتلاف زایلن، در مقایسه با روش آلومینیوم‌زدایی دارای عملکرد بهتری می‌باشد. این عملکرد بهتر را می‌توان ناشی از این مساله دانست که در روش سیلانیزاسیون دو عامل غیرفعال‌سازی سایت‌های سطح خارجی و باریک‌شدن اندازه دهانه حفرات زئولیت، بطور همزمان منجر به کاهش اتلاف زایلن و بهبود گزینش‌پذیری پارا

³⁰ Chemical vapor deposition (CVD)

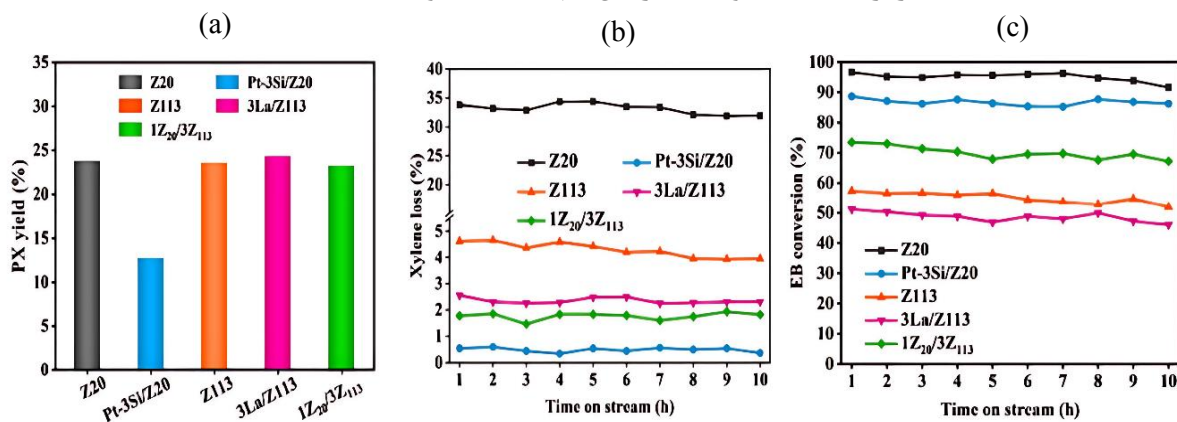
³¹ Chemical liquid deposition (CLD)

³² Ratnasamy et al.

³³ Hua et al.

می‌شوند، درحالی‌که در روش آلومینیوم‌زدایی تنها عامل غیرفعال‌سازی سایت‌های سطحی خارجی در بهبود عملکرد کاتالیست نقش دارد [۲۹].

ژاو^{۳۴} و همکارانش، ترکیب کاتالیستی جدیدی با عملکرد بالا برای دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن و ایزومریزاسیون زایلن بطور همزمان معرفی کردند. این کاتالیست از ترکیب دو جزء Pt-3Si/Z20 و 3La/Z113 با عملکردهای متفاوت تشکیل شده است. مقایسه‌ای از عملکرد این کاتالیست‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. اتیل‌بنزن با قطر سینتیکی کوچک‌تر می‌تواند وارد کانال‌های میکرووحفره ZSM-5 شود، در حالی‌که متازایلن و اورتوزایلن با قطر بزرگ‌تر تنها در خارج از منافذ باقی می‌مانند. با توجه به اینکه قدرت اسیدی مورد نیاز برای دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن بیشتر از ایزومریزاسیون زایلن است، اتیل‌بنزن تنها بر روی کانال‌های کاتالیست Pt-3Si/Z20 تبدیل می‌شود، در حالی‌که ایزومریزاسیون متازایلن و اورتوزایلن به نحو موثری بر روی کاتالیست 3La/Z113 که قدرت اسیدی کمی دارد انجام می‌شود. در مطالعه آن‌ها مشخص شد سیلانیزاسیون، به طور مؤثری سایت‌های اسیدی را در سطح خارجی پوشاند و گزینش‌پذیری شکلی کاتالیست را بهبود بخشید، به نحوی که میزان تبدیل EB در کاتالیست Pt-3Si/Z20 برابر با ۸۶٫۷٪، و اتلاف زایلن تنها ۰٫۴۸٪ بود [۳۰].



شکل ۵- عملکرد دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن و ایزومریزاسیون زایلن در کاتالیست‌های مختلف (a) بازده پارازایلن (b) اتلاف زایلن (c) تبدیل اتیل‌بنزن [۳۰]

Figure 5. EB dealkylation and Xylene isomerization performance of different catalysts: (a) PX yield, (b) xylene loss, (c) EB conversion [30]

وانگ^{۳۵} و همکارانش، تبدیل اتیل‌بنزن و زایلن با ZSM-5 را با استفاده از روش‌های اصلاح مختلف از جمله سیلانیزاسیون توسط رسوب شیمیایی بخار بررسی کردند. مشخص شد نمونه اصلاح شده با سیلیکا، اتلاف زایلن را از ۳۶٫۹٪ به ۱۹٫۸٪ کاهش داد و همچنین سطح بالایی از تبدیل اتیل‌بنزن (۹۳٫۵٪) را حاصل کرد. کاهش قابل

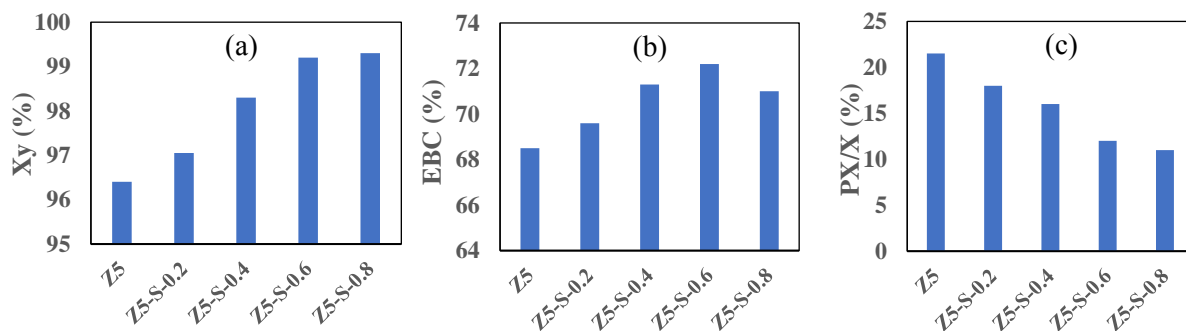
³⁴ Zhao et al.

³⁵ Wang et al.

توجه اتلاف زایلن در مقایسه با نمونه مرجع را می‌توان به دلیل کاهش انجام واکنش‌های جانبی ناشی از غیر فعال‌سازی کارآمد سایت‌های سطحی خارجی بر روی زئولیت دانست [۳۱].

ونکات^{۳۶} و همکارانش، به بررسی ایزومریزاسیون زایلن با سیستم کاتالیستی دارای دو بستر مجزا پرداختند. زئولیت ZSM-5 رسوب داده‌شده با سیلیکا، اتلاف زایلن و تولید محصولات نامطلوب کمتری را در مقایسه با دیگر کاتالیست‌های بستر کاتالیستی اول از خود نشان داد. در این مطالعه به منظور رسوب سیلیکا، زئولیت ZSM-5 در تماس با عامل اورگانوسیلیکونی دی‌متیل‌فیل‌متیل‌پلی‌سیلوکسان (DOW-550) حل شده در نرمال دکان قرار گرفت و سپس در جو نیتروژن و همچنین هوا کلسینه شد و این توالی یک بار دیگر تکرار شد [۳۲].

همچنین کنگ^{۳۷} و همکارانش، اخیراً یک سیستم کاتالیستی شامل دو بستر مجزا را برای تبدیل اتیل‌بنزن و ایزومریزاسیون زایلن‌ها مورد بررسی قرار دادند. در بستر کاتالیستی اول عملکرد زئولیت ZSM-5 مرجع و زئولیت‌های پوشش داده‌شده با سیلیکا به کمک روش رسوب شیمیایی مایع دارای غلظت‌های متفاوت از TEOS با یکدیگر مقایسه شد، که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده‌است. همانطور که به ترتیب در شکل‌های ۶-الف) و ۶-ج) مشخص است، با افزایش غلظت سیلیکا به دلیل افزایش پوشیده‌شدن سایت‌های موجود روی سطح خارجی، بازده زایلن به طور پیوسته افزایش و فعالیت ایزومریزاسیون به طور پیوسته کاهش یافت. با توجه به شکل ۶-ب) میزان تبدیل اتیل‌بنزن با افزایش مقدار سیلیکا، ابتدا بطور پیوسته افزایش و سپس کاهش یافت. علت این مساله را می‌توان به این صورت توجیه کرد که ابتدا با افزایش مقدار سیلیکا با وجود جلوگیری از نفوذ و تبدیل مولکول‌های بزرگ‌تر متا و اورتو زایلن، مولکول‌های اتیل‌بنزن به دلیل داشتن اندازه کوچک‌تر، همچنان امکان ورود و خروج به‌از حفرات زئولیت را داشته و در نتیجه میزان تبدیل اتیل‌بنزن افزایش یافته‌است. اما با افزایش بیشتر مقدار رسوب سیلیکا به علت باریک‌تر شدن دهانه منافذ، علاوه بر زایلن امکان نفوذ اتیل‌بنزن نیز به داخل حفرات کاهش یافته و در نتیجه میزان تبدیل اتیل‌بنزن کاهش یافته‌است. در نتیجه با استفاده از زئولیت Z5-S-0.6 به عنوان نمونه بهینه به میزان تبدیل ۷۲٪ و بازده زایلن ۹۹٪ دست یافتند. تفاوت‌های حاصل‌شده در عملکرد نمونه‌های متفاوت ناشی از رسوب مقادیر مختلف سیلیکا بر روی سطح کاتالیست می‌باشد [۳۳].



³⁶ Venkat et al.

³⁷ Kang et al

شکل ۶- عملکرد زئولیت‌های ZSM-5 (Z5) و ZSM-5 اصلاح شده با مقادیر مختلف سیلیکا (Z5-S-x) در (a) بازده زایلن (b) تبدیل اتیل‌بنزن (c) فعالیت ایزومریزاسیون. (x: حجم TEOS به ازای هر گرم کاتالیست) [۳۳]

Figure 6. Performance of ZSM-5 zeolites (Z5) and ZSM-5 modified with different amounts of silica (Z5-S-x) in (a) xylene yield (b) ethylbenzene conversion (c) isomerization activity. (x: volume of TEOS per gram of catalyst) [33]

۳-۲-۱- مزایای روش اصلاح سطح سیلانیزاسیون

با استفاده از روش سیلانیزاسیون، چارچوب زئولیت تخریب نشده و ساختار بلوری زئولیت پایدار باقی می‌ماند [۳۴]. با انسداد سایت‌های اسیدی قوی در سطح خارجی زئولیت توسط سیلانیزاسیون، واکنش‌های جانبی کاهش یافته و در نتیجه بازده محصول مورد نظر افزایش می‌یابد [۲۸].

۳-۲-۲- معایب اصلاح سطح توسط سیلانیزاسیون

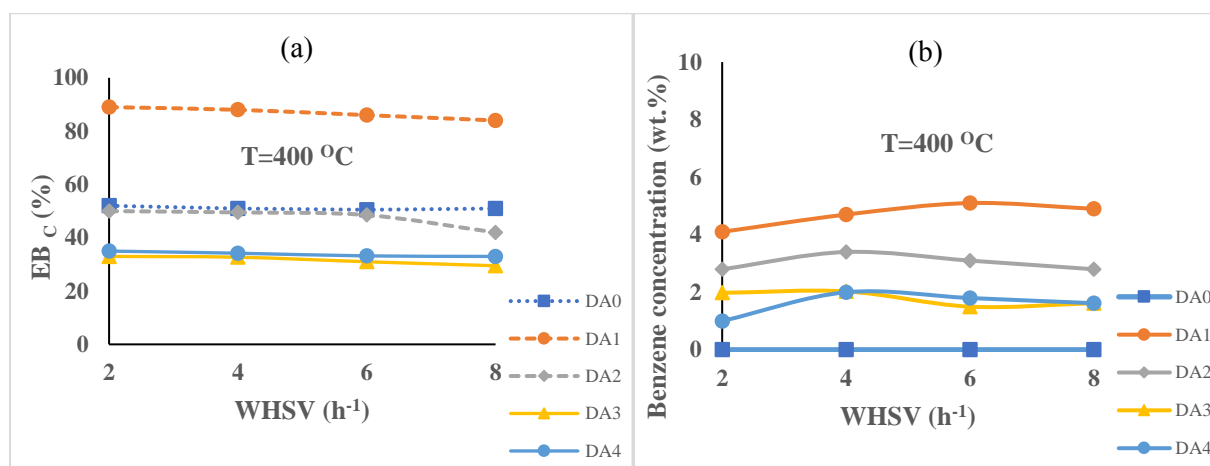
مسدود شدن دهانه حفرات و سایت‌های اسیدی سطحی در اثر رسوب شیمیایی سیلیکا، ممکن است در مواردی منجر به کاهش فعالیت کاتالیستی شود. همچنین می‌تواند باعث افزایش مقاومت در برابر نفوذ مولکول‌ها و کاهش انتقال جرم و در نتیجه کاهش سرعت واکنش شود [۳۵]. استفاده از عوامل سیلانی دارای زنجیره‌های بلند می‌تواند به مسدود شدن حفرات زئولیت انجامیده و باعث کاهش فعالیت کاتالیستی شود [۳۴]. همچنین در این روش، گروه‌های آلی متصل به سطح زئولیت ممکن است تحت قرارگیری در معرض دماهای بالا تجزیه شده و منجر به کاهش پایداری حرارتی شوند [۳۶].

۳-۲-۳- آلومینیوم زدایی

بطور کلی با افزایش نسبت سیلیس به آلومینا، غلظت سایت‌های اسیدی کاهش می‌یابد. زئولیت‌های دارای غلظت های پایین آلومینیوم، پایداری حرارتی و شیمیایی بالاتری دارند. از طرفی نسبت سیلیس به آلومینا در حین سنتز مستقیم زئولیت، در محدوده مشخصی قابل تعریف بوده و امکان افزایش بیشتر آن وجود ندارد. در نتیجه به منظور افزایش این نسبت و استخراج آلومینیوم، زئولیت تحت فرایند های آلومینیوم زدایی قرار می‌گیرد. فرایند آلومینیوم‌زدایی بطور کلی بسته به فاز مورد نظر، در فاز بخار با استفاده از روش عملیات حرارتی و در محلول با استفاده از روش‌های شستشو دادن با عامل فروشور اسیدی یا بازی و یا عملیات هیدروترمال انجام می‌شود [۳۷].

فراهانی و همکارانش، به منظور بهبود عملکرد زئولیت HZSM-5 در واکنش ایزومریزاسیون اتیل‌بنزن/زایلن از روش آلومینیوم‌زدایی به کمک عوامل آلومینیوم‌زدایی کننده اسید اگزالیک و آمونیوم‌هگزافلوروسیلیکات

(AHFS) استفاده کردند. بر اساس نتایج به دست آمده مشخص شد که آلومینیومزدایی تغییر قابل توجهی را در ساختار میکروحفره ایجاد نمی‌کند. نمونه آلومینیومزدایی شده با عامل اسید اگزالیک نتوانست آلومینیوم خارج چارچوب^{۳۸} را بطور موثر حذف کند، در حالی که استفاده از غلظت‌های مختلف عامل AHFS منجر به حذف کامل آلومینیوم خارج از چارچوب شد. از طرفی نمونه آلومینیوم زدایی شده با اسید اگزالیک در مقایسه با زئولیت مرجع (DA0)، میزان تبدیل اتیل‌بنزن را ۳۰٪ افزایش داد. با این وجود نمونه‌های اصلاح شده با غلظت‌های مختلف از AHFS میزان تبدیل اتیل‌بنزن کمتری را نسبت به زئولیت مرجع حاصل کردند. همچنین با استفاده از نمونه آلومینیومزدایی شده با اسید اگزالیک در مقایسه با AHFS مقدار بنزن بالاتری به دست آمد، که می‌توان آن را مرتبط به تقویت واکنش دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن ناشی از افزایش اسیدیته کل و افزایش جزئی سطح ویژه هنگام استفاده از عامل اسید اگزالیک دانست. نتایج حاصل شده در شکل ۷ نشان داده شده است [۳۸].



(DA1: oxalic acid/ 1 M 120 min, DA2: AHFS/0.025 M 120 min, DA3: AHFS/ 0.1 M 120 min, DA4: AHFS/0.1 M 160 min)

شکل ۷- (a) تبدیل اتیل‌بنزن با استفاده از نمونه‌های مرجع و آلومینیومزدایی شده. (b) غلظت بنزن تولیدی با استفاده از نمونه‌های مرجع و آلومینیومزدایی شده [۳۸].

Figure 7. (a) Ethylbenzene conversion using parent and dealuminated samples. (b) Concentration of benzene produced using parent and dealuminated samples [38]

۳-۲-۱- مزایای روش اصلاح سطح آلومینیومزدایی

حذف آلومینیوم از چارچوب زئولیت منجر به افزایش نسبت سیلیس به آلومینا شده و پایداری حرارتی و هیدروترمال زئولیت را بهبود می‌بخشد [۳۹]. از طرفی با کاهش تعداد سایت‌های اسیدی قوی، احتمال واکنش‌های

جانبی ناخواسته مانند تشکیل کک، که منجر به افزایش طول عمر کاتالیست می‌شود [۴۰]. در خصوص فرایند ایزومریزاسیون زایلن نیز این روش اتلاف زایلن را کاهش داده و گزینش‌پذیری به پارازایلن را افزایش می‌دهد [۴۱].

۳-۲-۲-۳- معایب روش اصلاح سطح آلومینیوم‌زدایی

اصلاح سطح توسط روش آلومینیوم‌زدایی بر خلاف روش سیلانیزاسیون، می‌تواند با تخریب چارچوب زئولیت باعث کاهش عملکرد کاتالیست شود [۴۲]. از طرفی آلومینیوم‌زدایی می‌تواند منجر به تشکیل گونه‌های آلومینیوم خارج از چارچوب شود، که می‌توانند حفرات زئولیت را مسدود کند [۴۳]. همچنین حذف آلومینیوم می‌تواند منجر به کاهش تعداد سایت‌های اسیدی فعال و همچنین فعالیت کاتالیستی شود [۴۴].

۳-۲-۳- مسمومیت‌گزینشی

یکی دیگر از روش‌های کاهش واکنش‌های جانبی و بهبود بازده زایلن، مسمومیت‌گزینشی سایت‌های اسیدی قوی روی سطح خارجی زئولیت می‌باشد. به این صورت که عامل ایجاد مسمومیت، به‌عنوان مثال مشتقات کوئینولین به دلیل ابعاد مولکولی بزرگ خود قادر به ورود به حفره‌های زئولیت HZSM-5 نبوده و در نتیجه فقط باعث مسمومیت سایت‌های اسیدی بر سطح خارجی کریستال می‌شود. با مسموم‌سازی این سایت‌های اسیدی، که مسئولیت‌گزینش‌پذیری شکلی را ندارند، گزینش‌پذیری شکلی و عملکرد زئولیت بهبود می‌یابد [۴۵].

ونگ^{۳۹} و همکارانش، تاثیر جذب ۵،۶- بنزو کوئینولین را در ترکیب با روش‌های سیلانیزاسیون و بکارگیری فلز پلاتین در زئولیت ZSM-5 در تبدیل اتیل‌بنزن و زایلن مورد مطالعه قرار دادند. مشخص شد که استفاده از ۵،۶- بنزو کوئینولین در ترکیب کاتالیستی Pt/Si/Z5 منجر به دستیابی به تبدیل بالای اتیل‌بنزن (۹۱٪) و درعین حال اتلاف ناچیز زایلن می‌شود. این بهبود قابل توجه در عملکرد را می‌توان ناشی از اثرات هم‌افزایی بکارگیری روش‌های اصلاح مختلف مرتبط دانست [۳۱].

چوداری^{۴۰} و همکارانش، تاثیر ایجاد مسمومیت توسط عوامل آمونیاک، کوئینولین و پیریدین را بر روی زئولیت H-ZSM-5 در ایزومریزاسیون متازایلن بررسی کردند. گزینش‌پذیری ایزومریزاسیون با کاهش تعداد سایت‌های اسیدی قوی روی زئولیت و با افزایش میزان مسمومیت سایت‌های اسیدی قوی تر افزایش می‌یابد. مشخص شد که آمونیاک به دلیل عدم توانایی تغییر در عملکرد فرایند، عامل مناسبی برای مسمومیت‌گزینشی زئولیت نبوده

³⁹ Wang et al

⁴⁰ Choudhary et al

است. با این حال، تغییر قابل توجه مشاهده شده در فعالیت و گزینش پذیری زئولیت پس از مسموم شدن توسط کوئینولین و پیریدین، توانایی مطلوب آن‌ها را در مسمومیت گزینشی زئولیت نشان داد [۴۶].

۳-۲-۳-۱- مزایای اصلاح سطح توسط مسمومیت گزینشی

این روش با مسدود کردن سایت‌های فعال سطحی نامطلوب بصورت گزینشی، باعث کاهش واکنش‌های جانبی و در نتیجه اتلاف زایلن شده و همچنین گزینش پذیری به ایزومر پارا را افزایش می‌دهد [۴۷].

۳-۲-۳-۲- معایب روش اصلاح سطح مسمومیت گزینشی

کنترل دقیق میزان و محل مسمومیت با هدف بهبود گزینش پذیری مطلوب چالش برانگیز بوده و نیازمند در نظرگیری شرایط عملیاتی خاص دارد. استفاده از این روش با مسدود شدن منافذ زئولیت می‌تواند دسترسی به سایت‌های فعال را مختل کرده و باعث افت عملکرد کاتالیست شود [۴۸].

جدول ۳ خلاصه‌ای از مطالعات انجام شده در مورد استفاده از روش‌های اصلاح سطح مختلف به منظور بهبود عملکرد کاتالیست فرایند دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن را بطور مقایسه‌ای نشان می‌دهد:

جدول ۳- روش‌های اصلاح سطح مختلف بکار گرفته شده برای بهبود عملکرد کاتالیست فرایند دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن

Table 3. Different surface modification methods used to improve catalyst performance in the ethylbenzene dealkylation process

Surface modification method	Catalyst	Operating conditions				EBc (%)	Xylene loss (%)	Para-selectivity (%)	PX yield (%)	PXATE* (%)	Ref.	
		T (°C)	P (Mpa)	WHSV (h ⁻¹)	H ₂ /HC							
Silanization	Si-Pt-ZSM-48	----	-----	-----	-----	30-50	<2	-----	-----	-----	[28]	
	Si-Ni-ZSM-48	--										
	Pt-3Si/Z20	360	1.5	4	-----	86.7	0.48	-----	12.5	-----	[30]	
	Pt-3Si/Z20@3La/Z113					71.6	1.75		23.2			
	H-Z5	390	2.758	10	2	95.3	36.9	-----	-----	103.5	[31]	
	Si/Z5					93.5	19.8					94.6
	Pt/Si/Z5					98.8	6.7					99.5
	Si-ZSM-5 (DOW-550)	----	0.206	6	-----	30	1.1	-----	-----	91.6	[32]	

	Si-ZSM-5 (Z5-S-0.6)	380	1	20	1	~75	-----	~12	-----	-----	[33]
Dealumination	HZSM-5	400	0.8	2	4	52	4.3 83 32	-----	-----	~76 ~85 ~85	[38]
	HZSM-5 (by oxalic acid)										
	HZSM-5 (by AHFS)										
	EU-1 EU-1 (by nitric acid)	380	1	3.35	-----	-----	-----	-----	25.34 28.41	-----	[49]
	MOR MOR (by nitric acid) SAPO-11	380	1	3.35	-----	-----	2.11 2.39 6.03	16.98 18.96 13.58	-----	-----	[41]
Selective poisoning	Pt/Si/Z5 Pt/Si/Z5 + 5,6- Quinoline	390	2.758	10	2	98.8 90.6	6.7 0.7	-----	-----	99.5 100.8	[31]
	HZSM-5 HZSM-5 poisoned by: Ammonia Quinoline Pyridine										

$$* \text{PXATE}(\%) = \frac{\text{PX product} - \text{PX feed}}{\text{PX equil} - \text{PX feed}} \times 100$$

۳-۳- تاثیر استفاده از بایندر بر عملکرد کاتالیست

استفاده از بایندرها و روش‌های شکل‌دهی مختلف، یکی از راه‌های بهبود عملکرد کاتالیست‌ها به شمار آمده و توجه ویژه‌ای به برهم‌کنش بین بایندر و زئولیت می‌شود. بطور کلی نقش اصلی بایندر شکل‌دهی به نمونه و اطمینان از دارا بودن خصوصیات استحکامی مورد نیاز توسط کاتالیست است [۵۰]. از بایندرهای مورد استفاده می‌توان به اکسیدهای معدنی شامل آلومینا، منیزیا، تیتانیا، زیرکونیا و سیلیکا و همچنین غربال‌های مولکولی غیر زئولیتی مانند آلومینیوم فسفات و سیلیکوا آلومینو فسفات اشاره کرد. در این میان، استفاده از آلومینا و سیلیکا به‌عنوان بایندر، در بیشتر موارد ترجیح داده می‌شود [۵۱].

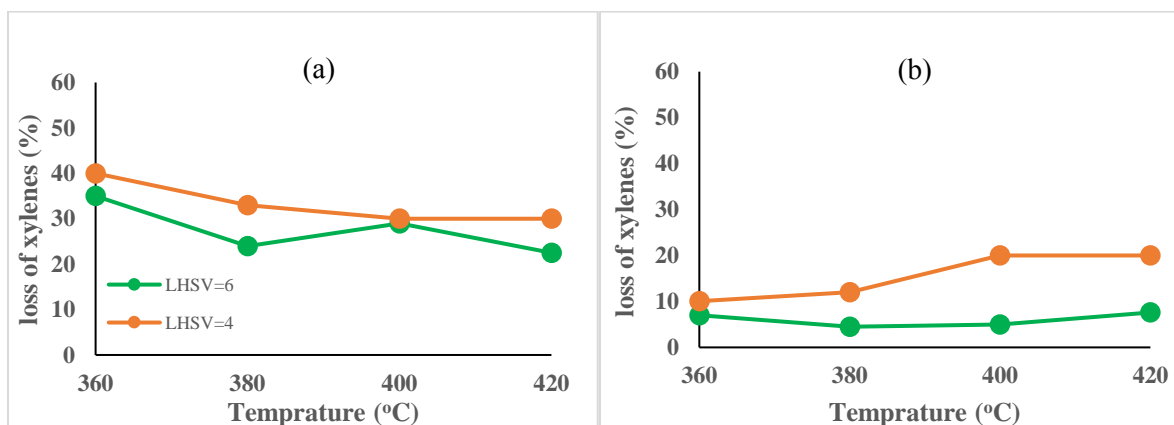
ونگ^{۴۱} و همکارانش، تاثیر استفاده از آتاپولژیت^{۴۲} به‌عنوان بایندر پیشنهادی را بر عملکرد زئولیت ZSM-5 بررسی کردند. در این تحقیق آنها اکسترویدیت ZSM-5 / آتاپولژیت را تهیه کرده و عملکرد آن را با اکسترویدیت معمول

⁴¹ Wang et al.

⁴² Attapulgite

ZSM-5 / آلومینا مقایسه کردند. در مقایسه با بایندر آلومینای معمول، گونه‌های اکسیدهای قلیایی موجود در بایندر پیشنهادی جدید، منجر به اصلاح سایت‌های اسیدی زئولیت‌ها در طول فرآیند کلسیناسیون و واکنش شدند. همچنین در نتیجه اسیدیته اصلاح شده و نفوذ تقویت شده، با استفاده از اکستروڈیت ZSM-5 / آتاپولزیت نرخ تشکیل کک آهسته و طول عمر بالایی حاصل شد. در نهایت اکستروڈیت پیشنهادی در مقایسه با حالت معمول، بطور قابل توجهی گزینش‌پذیری پارا و پایداری بالاتری از خود نشان داد [۵۰].

کیریو^{۴۳} و همکارانش، اخیراً تأثیر نوع بایندر را بر فعالیت زئولیت های MFI دارای فلز پلاتین در ایزومریزاسیون آروماتیک های C_۸ بررسی کردند. به منظور غلبه بر محدودیت‌های نفوذی در ساختار میکروحفرات زئولیت‌ها و بهبود انتقال جرم و افزایش فعالیت، آنها از بایندرهای مزوحفره آلومینا و هالوسیت^{۴۴} در ترکیب زئولیت ZSM-5 حاوی پلاتین استفاده کردند. نتایج تحقیق نشان داد که با استفاده از بایندر هالوسیت در مقایسه با بایندر آلومینا، گزینش‌پذیری بالاتری به محصولات ایزومریزاسیون و در نتیجه اتلاف زایلن کمتر به دست آمده است. بایندر آلومینا به دلیل اسیدیته قوی، فعالیت شکست هیدروژنی بالاتری از خود نشان داد. نتایج اتلاف زایلن حاصل شده با استفاده از این بایندرها در شکل ۸ نشان داده شده است [۵۲].



شکل ۸- تأثیر استفاده از بایندرهای (a) آلومینا (b) هالوسیت در زئولیت Pt-ZSM-5 بر روی اتلاف زایلن‌ها [۵۲].

Figure 8. The effect of using (a) Alumina (b) Halloysite binders in Pt-ZSM-5 zeolite on the xylene loss [52]

لارسون^{۴۵} و همکارانش، تأثیر استفاده از فلزهای پلاتین و مولیبدن و بایندرهای گاما آلومینا و آلومینیوم فسفات را در ترکیب با زئولیت MFI در دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن و ایزومریزاسیون زایلن مورد مطالعه قرار دادند. مشخص شد تحت شرایط یکسان و استفاده از بایندر مشابه آلومینیوم فسفات، ترکیب کاتالیستی حاوی فلز مولیبدن تولید

⁴³ Kireev et al.

⁴⁴ Halloysite

⁴⁵ Larson et al.

محصولات جانبی و در نتیجه اتلاف زایلن کمتری را در مقایسه با ترکیب کاتالیست حاوی پلاتین حاصل می‌کند. از سوی دیگر، تحت شرایط یکسان و استفاده از فلز مولیبدن در ترکیب دو کاتالیست، مشخص شد ترکیب دارای بایندر گاما آلومینا منجر به تولید محصولات جانبی و در نتیجه اتلاف زایلن بسیار بالاتر از ترکیب کاتالیستی دارای بایندر آلومینیوم فسفات شده است [۵].

جدول ۴ مقایسه‌ای از عملکرد بایندهای مختلف را در فرایند دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن نشان می‌دهد:

جدول ۴- مقایسه عملکرد بایندهای مختلف در فرایند دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن

Table 4. Comparison of the performance of different binders in the ethylbenzene dealkylation process

Catalyst	Binder	Parameter	Temperature (°C)				Ref.
			360	380	400	420	
Pt/ZSM-5/Hall	Halloysite nanotubes	EB Conv. (%)	22	37	48	62	[52]
		Xylene loss (%)	7	5	7	8	
		PX/OX ratio	1.03	1.06	1.05	1.025	
Pt/ZSM-5/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	EB Conv. (%)	66	63	70	82	
		Xylene loss (%)	35	25	29	21	
		PX/OX ratio	0.97	0.98	0.99	1	
Mo/MFI/γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	EB Conv. (%)	-----	-----	75	-----	[5]
		Toluene and trimethylbenzene* (mass %)	-----	-----	4.4	-----	
Mo/MFI/AlPO ₄	AlPO ₄	EB Conv. (%)	-----	-----	75	-----	
		Toluene and trimethylbenzene (mass %)	-----	-----	1.5	-----	

* Indicating side reactions and xylene loss

۳-۴- تاثیر تغییر شرایط عملیاتی

در این بخش به تاثیر شرایط عملیاتی شامل دما، فشار، سرعت فضایی (WHSV)^{۴۶}، نسبت هیدروژن به هیدروکربن (H₂/HC) بر روی پارامترهای تبدیل اتیل‌بنزن و اتلاف زایلن پرداخته می‌شود.

کیریو^{۴۷} و همکارانش، اخیراً از کاتالیست Pt-Mo/ZSM-5/Al₂O₃ برای دی‌آلکیلاسیون اتیل‌بنزن استفاده کردند و تاثیر تغییر شرایط عملیاتی را بر آن بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که دی‌آلکیلاسیون هیدروژنی ترکیبات آلکیل آروماتیک با دمای بالا، فشار زیاد و نرخ خوراک پایین تقویت می‌شود. بر اساس نتایج به دست آمده، تبدیل

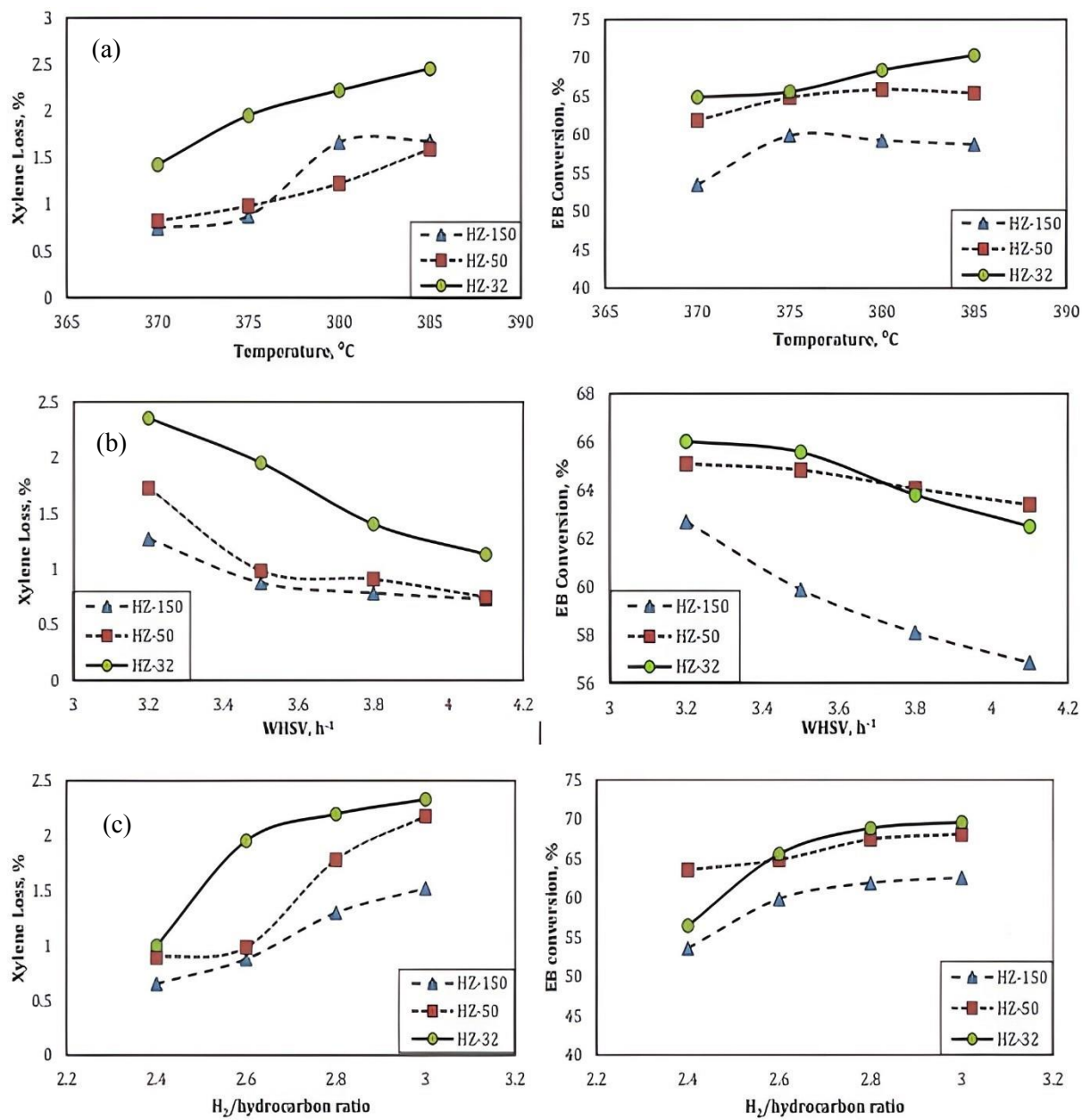
⁴⁶ Weight hourly space velocity

⁴⁷ Kireev et al.

اتیل بنزن به طور میانگین با افزایش دما در بازه دمایی ۳۶۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد به میزان ۷۰٪ افزایش یافت. در دماهای بالا، واکنش‌های دی‌آلکیلاسیون، ترانس‌آلکیلاسیون و کراکینگ هیدروژنی غالب بوده، در حالی که سهم واکنش‌های دمای پایین مانند هیدروژناسیون و تسهیم نامتناسب در تبدیل اتیل بنزن کاهش می‌یابد. از سوی دیگر مشخص شد که افزایش فشار هیدروژن تأثیر مثبتی بر تبدیل اتیل بنزن دارد، که به غلبه واکنش دی‌آلکیلاسیون هیدروژنی با تولید بنزن در فشارهای بالا مربوط می‌شود، به نحوی که تبدیل اتیل بنزن در شرایط $LHSV = 6$ و $h \square^1$ و $P = 1.5 \text{ MPa}$ ، به طور میانگین ۱۲٪ بیشتر از فشار $P = 1.5 \text{ MPa}$ است. همچنین مشخص شد کاهش نرخ خوراک باعث افزایش تبدیل اتیل بنزن می‌شود، زیرا واکنش‌های دی‌آلکیلاسیون، ترانس‌آلکیلاسیون و نامتناسب‌سازی واکنش‌هایی کند هستند و به زمان تماس طولانی‌تری نیاز دارند. از این رو، در $LHSV = 4$ حد اکثر مقدار تبدیل اتیل بنزن ۹۴،۴٪ به دست آمد، در حالی که در $LHSV = 6$ این مقدار کمتر بود [۵۳].

هالگری^{۴۸} و همکارانش، تأثیر شرایط عملیاتی مختلف شامل غلظت اتیل بنزن، دما، $WHSV$ و مقدار پارافین موجود در خوراک را در فرایند دی‌آلکیلاسیون اتیل بنزن و با استفاده از ژئولیت MFI بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که کاهش مقدار اتیل بنزن و افزایش دما، منجر به افزایش میزان تبدیل اتیل بنزن می‌شود. با کاهش دما، تعادل شیمیایی به سمت تشکیل محصولات هیدروژناسیون منتقل شده و با افزایش دما، به سمت تشکیل محصولات کراکینگ منتقل می‌شود. همچنین با افزایش $WHSV$ و غلظت پارافین در خوراک، میزان تبدیل اتیل بنزن روند کاهشی از خود نشان داد [۵۴]. رجایی و همکارانش، تأثیر دما، $WHSV$ و فشار جزئی هیدروژن (H_2/HC) بر تبدیل اتیل بنزن و اتلاف زایلن در فرایند ایزومریزاسیون زایلن را با استفاده از ژئولیت $Pt-HZSM-5$ بررسی کردند. بر اساس نتایج به دست آمده، تأثیر دما بر میزان تبدیل اتیل بنزن قابل توجه نبود اما دماهای بالا منجر به عملکرد نسبتاً بهتری شد. همچنین افزایش دما منجر به افزایش اتلاف زایلن شد. افزایش $WHSV$ منجر به کاهش میزان تبدیل اتیل بنزن می‌شود که عمدتاً به کاهش زمان تماس بین کاتالیست و واکنش دهنده‌ها مربوط می‌باشد. همچنین افزایش $WHSV$ زمان تماس ماده با کاتالیست و فرصت‌های وقوع واکنش‌های تسهیم نامتناسب و هیدروژناسیون را کاهش داده و در نتیجه منجر به کاهش میزان اتلاف زایلن می‌شود. همچنین مشاهده شد با افزایش فشار جزئی هیدروژن، تبدیل اتیل بنزن و اتلاف زایلن افزایش یافته‌است. این افزایش اتلاف زایلن را می‌توان به تقویت واکنش هیدروژناسیون ناشی از افزایش هیدروژن مرتبط کرد. از سوی دیگر با کاهش نسبت سیلیس به آلومینا (SiO_2/Al_2O_3) نیز میزان تبدیل اتیل بنزن و اتلاف زایلن، به دلیل افزایش قدرت اسیدی کاتالیست و افزایش امکان وقوع واکنش‌های جانبی، افزایش یافت [۵۵].

⁴⁸ Halgeri et al.



شکل ۶- تغییرات تبدیل اتیل بنزن و اتلاف زایلین با (a) دما (b) WHSV (c) H_2/HC (Si/Al=32,50,150) [۵۵]

Figure 6. Changes in ethylbenzene conversion and xylene loss with (a) temperature (b) WHSV (c) H_2/HC . (Si/Al=32,50,150) [55]

ژو^{۴۹} و همکارانش، به نتایج مشابهی در رابطه با تاثیر پارامترهای دما، WHSV و نسبت هیدروژن به هیدروکربن بر تبدیل اتیل بنزن و اتلاف زایلن در فرایند دی آلکیلاسیون اتیل بنزن دست یافتند. بعلاوه دریافتند که افزایش فشار نیز منجر به افزایش میزان تبدیل اتیل بنزن و اتلاف زایلن می شود [۲۲].

جدول ۵ بطور خلاصه تاثیر تغییر شرایط عملیاتی را بر فرایند دی آلکیلاسیون اتیل بنزن نشان می دهد:

جدول ۵- تاثیر شرایط عملیاتی بر عملکرد فرایند دی آلکیلاسیون اتیل بنزن

Table 5. The effect of operating conditions on the performance of the ethylbenzene dealkylation process.

Changing of the parameter	Effect on EB conversion	Effect on xylene loss	Effect on para-selectivity	Ref.
Increasing temperature	Increasing	Increasing	Increasing	[22; 53-55]
Increasing pressure	Increasing	Increasing	Increasing	[22]
Decreasing EB content	Increasing	-----	-----	[54]
Increasing paraffin content	Decreasing	-----	-----	[54]
Increasing WHSV	Decreasing	Decreasing	Decreasing	[22; 53-55]
Increasing H ₂ /HC ratio	Increasing	Increasing	Increasing	[55]
Decreasing SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	Increasing	Increasing	Increasing	[55]

۳-۵- بررسی سینتیک واکنش

با وجود تلاش های فراوانی که برای بررسی سینتیک واکنش ها انجام شده است، هنوز یک شبکه واکنشی جامع که طیف گسترده ای از ترکیبات و واکنش های ممکن آن ها را در نظر بگیرد، در دسترس نیست. حامدی و همکارانش، در پژوهشی سینتیک واکنش های تبدیل ریفرمیت های سنگین به زایلن ها را با استفاده از خوراکی شامل ترکیبی از ترکیبات آروماتیک مختلف، پارافین ها و نفتن ها در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار دادند. در مدل پیشنهادی آن ها از روش بهینه سازی معادلات دیفرانسیل معمولی برای تعیین ثوابت سرعت استفاده شد. به طور کلی، اگرچه ثوابت سرعت به پارامترهای متعددی از جمله نوع کاتالیست و راکتور وابسته هستند؛ اما مقادیر محاسبه شده می توانند تصویری کلی از سرعت نسبی واکنش ها ارائه دهند. مقادیر ثوابت سرعت محاسبه شده در جدول ۶ آورده شده است [۱۳؛ ۵۶].

⁴⁹ Zhu et al.

جدول ۶- ثوابت سرعت محاسبه شده برای واکنش های ایزومریزاسیون و دی آلکیلاسیون اتیل بنزن در دمای ۴۰۰ °C [۱۳؛ ۵۶]

Table 6. Calculated rate constants for the isomerization and dealkylation reactions of ethylbenzene at 400 °C [13; 56]

Reaction type	Reaction	Kinetic parameters		
		Frequency factor (mol Pa ⁿ s ⁻¹ kg cat ⁻¹)	Activation energy (kJ mol ⁻¹)	Rate constant (K)
Isomerization	EB ↔ P.X	6.65E-10	11.4	5.03E-9
	EB ↔ M.X	9.11E-11	9.99	5.43E-10
	EB ↔ O.X	1.52E-9	10.53	1.00E-8
Hydrodealkylation	EB + H ₂ ↔ Benzene + C ₂ H ₆	5.6E-18	38.74	5.69E-15

۴- چالش‌ها و چشم‌اندازها

تبدیل/حذف اتیل بنزن به عنوان جزء نامطلوب از مخلوط زایلن‌ها، برای بهبود عملکرد فرایند ایزومریزاسیون زایلن‌ها و افزایش تولید پارازایلن امری ضروری است که البته با چالش‌هایی اساسی همراه است. از مهم‌ترین چالش‌ها می‌توان به این مساله اشاره کرد که تلاش برای حذف بیشتر اتیل بنزن، اغلب با افزایش اتلاف زایلن‌ها همراه بوده و از این رو برقراری تناسب مطلوب میان این دو پارامتر از اهمیت بالایی برخوردار است. در میان ایزومرهای مختلف زایلن، اتیل بنزن و پارازایلن دارای ابعاد مولکولی بسیار نزدیکی به هم هستند به نحوی که فرایند حذف اتیل بنزن از طریق نفوذ آن به درون حفرات زئولیت، همواره با نفوذ پارازایلن و اتلاف آن به محصولات جانبی کم‌ارزش همراه است. علیرغم تلاش‌های انجام شده در خصوص طراحی کاتالیست‌های شکلی-انتخابی مناسب که تنها به اتیل بنزن گزینش پذیر باشند، تلاش برای طراحی کاتالیست بهینه همچنان ادامه دارد. کاتالیست بهینه باید بتواند اتیل بنزن را بطور تقریباً کامل حذف کرده و در عین حال منجر به اتلاف زایلن‌ها نشود. نهایتاً تبدیل کامل اتیل بنزن و اتلاف ناچیز زایلن با استفاده از کاتالیست بهینه، باعث بهبود چشم‌گیر فرایند ایزومریزاسیون زایلن‌ها با هدف تولید حداکثری پارازایلن به منظور پاسخگویی به تقاضای فراوان آن خواهد شد.

۵- نتیجه گیری

پارازایلن مهم‌ترین ایزومر شناخته شده در میان ایزومرهای زایلن می‌باشد که در تولید اسیدترفتالیک و دی‌متیل ترفتالات کاربرد دارد. با این وجود بطور معمول میان تقاضا و تولید پارازایلن عدم هماهنگی وجود دارد. حضور اتیل بنزن در مخلوط آروماتیک های C₈ به عنوان جزء نامطلوب، چالش اساسی در فرایند های ایزومریزاسیون

زایلن می‌باشد که می‌بایست بطور موثری به محصولات دیگر تبدیل شود. باتوجه به نزدیکی نقطه جوش ایزومرهای زایلن و اتیل‌بنزن، جداسازی آن‌ها با استفاده از روش‌های معمول جداسازی اغلب امکان پذیر نبوده و نیازمند روش‌های جداسازی پر هزینه می‌باشد. در نتیجه به جای جداسازی اتیل‌بنزن، بطور معمول از رویکرد تبدیل آن به محصولات دیگر توسط واکنش‌های ایزومریزاسیون و دی‌آلکیلاسیون استفاده می‌شود. همچنین علاوه بر دستیابی به تبدیل اتیل‌بنزن بالا، اتلاف ناچیز زایلن‌ها نیز در فرایند ایزومریزاسیون زایلن ضروری می‌باشد. به عبارت دیگر، کاتالیست مورد استفاده می‌بایست تنها نسبت به تبدیل اتیل‌بنزن گزینش پذیر باشد و از نفوذ مولکول‌های متا و اورتو زایلن با اندازه مولکولی بزرگتر، به حفرات داخلی و تبدیل آن‌ها جلوگیری شود. از این رو برای تبدیل اتیل‌بنزن اغلب از غربال‌های مولکولی دارای اندازه حفره متوسط و ترجیحاً زئولیت ZSM-5 به دلیل خاصیت گزینش پذیری شکلی منحصر بفرد آن استفاده می‌شود. با توجه به انجام واکنش‌های ایزومریزاسیون و دی‌اتیل‌سیون هیدروژنی اتیل‌بنزن بر روی کاتالیست‌های دو عاملی دارای سایت‌های فلزی و اسیدی، استفاده از فلز هیدروژناسیون مناسب در ترکیب با زئولیت برای تبدیل موثر اتیل‌بنزن و کاهش اتلاف زایلن مورد نیاز است. در این مقاله با هدف بهبود کارایی فرایند ایزومریزاسیون زایلن‌ها و تولید حداکثری پارازایلن، به بررسی راهکارهای دستیابی به تبدیل/حذف گزینش پذیر اتیل‌بنزن پرداخته شد. در این راستا تاثیر استفاده از فلزات و زئولیت‌های مختلف و همچنین روش‌های اصلاح سطح از جمله سیلانیزاسیون، آلومینیوم‌زدایی و مسمومیت‌گزینشی بررسی شد. همچنین تاثیر استفاده از بایندهای مختلف و تغییر شرایط عملیاتی نیز بر عملکرد فرایند مورد بحث قرار گرفت. با وجود تحقیقات انجام شده و راهکارهای مختلف بهبود عملکرد که در این مقاله به مهم‌ترین آن‌ها اشاره شد، تلاش برای طراحی و ساخت کاتالیست با عملکرد بهینه برای دستیابی به حداکثر تبدیل اتیل‌بنزن و حداقل اتلاف زایلن در فرایند ایزومریزاسیون زایلن همچنان ادامه دارد.

مراجع

- [1] Demikhova, N., Rubtsova, M., Vinokurov, V., & Glotov, A. (2021). Isomerization of xylenes (a review). *Petroleum Chemistry*, 61(11), 1158-1177 .
- [2] Molinier, M., Tinger, R. G., Cotte, A., & Abichandani, J. S. (2023). Forty Years of Xylene Isomerization Technology Deployment at ExxonMobil (Case Study). *Industrial Arene Chemistry: Markets, Technologies, Sustainable Processes and Cases Studies of Aromatic Commodities*, 1, 327-355 .
- [3] Mohr, G. (2002). *XyMax (sm): ExxonMobil's State-of-the-Art Xylenes Isomerization Technology*. American Institute of Chemical Engineers .
- [4] Ichioka, R., Minomiya, E., & Yamakawa, S. (2010). Method for conversion of ethylbenzene and process for production of para-xylene. In: Google Patents.

- [5] LARSON ROBERT B (US), R. J. E. G., WHITCHURCH PATRICK C (US), BOGDAN PAULA L (US) (2008). *Ethylbenzene conversion and xylene isomerization processes and catalysts therefor* US7425660B2 .
- [6] Silva, J., Ribeiro, M., Ribeiro, F. R., Benazzi, E., & Guisnet, M. (1995). Transformation of an ethylbenzene-o-xylene mixture on HMOR and Pt-HMOR catalysts. Comparison with ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 125(1), 15-27 .
- [7] Roduner, E. (2014). Understanding catalysis. *Chemical Society Reviews*, 43(24), 8226-8239 .
- [8] Paki, M., Irankhah, A. (2024). Production of DME by methanol dehydration: Catalysts. *Iranian Chemical Engineering Journal, In Persian*, -.
- [9] Javadi, H., Vaezi, M. J., Babaluo A. A. (2023). A Review on Modification of Zeolite Membranes by Immersion Method in Polymer Solution: Improvement of Carbon Dioxide Separation Performance. *Iranian Chemical Engineering Journal, In Persian*, 22(130), 27-42.
- [10] Chen, N.-Y. (2023). *Shape selective catalysis in industrial applications*. CRC press .
- [11] Ramaswamy, A. (2003). Catalysts selectivity: shape selective catalysis over zeolites. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 2, 140-156 .
- [12] Sugi, Y., & Vinu, A. (2015). Alkylation of biphenyl over zeolites: shape-selective catalysis in zeolite channels. *Catalysis Surveys from Asia*, 19, 188-200 .
- [13] Kella, T., Ali, S. A., Aitani, A. M., & Hossain, M. M. (2025). Production of Xylenes from Heavy Reformate: Advances in Process Chemistry, Catalyst Design, and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 64(7), 3614-3634.
- [14] Csicsery, S. M. (1984). Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites*, 4(3), 202-213 .
- [15] Al-Khattaf, S. (2007). Xylenes reactions and diffusions in ZSM-5 zeolite-based catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(1), 59-69 .
- [16] van Dyk, L., Lorenzen, L., Miachon, S., & Dalmon, J.-A. (2005). Xylene isomerization in an extractor type catalytic membrane reactor. *Catalysis today*, 104(2-4), 274-280 .
- [17] Singh, R & , Dutta, P. K. (2006). MFI: A Case Study of Zeolite Synthesis .
- [18] Nubel, P., & Amelse, J. (2020). Catalyst for ethylbenzene conversion in a xylene isomerization process. In: Google Patents.
- [19] technologies, S. c. *ZATARIS□21: Isomerisation EBD□Type Catalysts* .

- [20] Moreau, P., Gnep, N., Magnoux, P., Guillon, E., Lacombe, S., & Guisnet, M. (2008). Influence of zeolite structure on ethylbenzene transformation. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 174, pp. 1179-1182). Elsevier .
- [21] Serra, J. M., Guillon, E & Corma, A. (2004). A rational design of alkyl-aromatics dealkylation–transalkylation catalysts using C8 and C9 alkyl-aromatics as reactants. *Journal of Catalysis*, 227(2), 459-469 .
- [22] Hu, C., Li, J., Jia, W., Liu, M., Hao, Z., & Zhu, Z. (2015). Influence of metallic modification on ethylbenzene dealkylation over ZSM-5 zeolites. *Chinese Journal of Chemistry*, 33(2), 247-252 .
- [23] Moreau, F., Gnep, N., Lacombe, S., Merlen, E., & Guisnet, M. (2002). Ethylbenzene transformation on bifunctional Pt/Al₂O₃-NaHMOR catalysts: Influence of Na exchange on their activity and selectivity in ethylbenzene isomerization. *Applied Catalysis A: General*, 230(1-2), 253-262 .
- [24] Rasouli, M., Yaghobi, N., Atashi, H., & Mohebbi Kalhori, D. (2018). Hydrothermal Synthesis of Zn-ZSM5 Catalyst for xylene isomerization. *Journal of Petroleum Research*, 28(97-4), 101-111 .
- [25] Feinstein, A. I., Doyle, R. A., & Chew, C. T. (2003). Stabilized dual bed xylene isomerization catalyst system. In: Google Patents.
- [26] Bauer, F., Chen, W.-H., Ernst, H., Huang, S.-J., Freyer, A., & Liu, S.-B. (2004). Selectivity improvement in xylene isomerization. *Microporous and mesoporous materials*, 72(1-3), 81-89 .
- [27] Das, J., Bhat, Y. S., & Halgeri, A. B. (1993). Ethylbenzene dealkylation and realkylation over pore size regulated MFI zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(11), 2525-2529 .
- [28] Ratnasamy, P., & Pokhriyal, S. (1989). Surface passivation and shape selectivity in xylene isomerization over ZSM-48. *Applied catalysis*, 55(1), 265-269 .
- [29] Lv, J., Hua, Z., Zhou, J., Liu, Z., Guo, H., & Shi, J. (2018). Surface-passivated hierarchically structured ZSM5 zeolites: high-performance shape-selective catalysts for para-xylene production. *ChemCatChem*, 10(10), 2278-2284 .
- [30] Miao, L., Wang, X., Zhao, G., Jia, W., Cao, Q., & Zhu, Z. (2022). Novel Composite Catalysts Efficiently Catalyze C8 Aromatics by Controlling the Reaction Pathway. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(49), 17833-17841 .
- [31] Tsai, T.-C., Wang, I., Huang, C.-K., & Liu, S.-D. (2007). Study on ethylbenzene and xylene conversion over modified ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, 321(2), 125-134.

- [32] Jeevan S. Abichandani, V. C. R. V., Princeton, both of N.J (1996). *DUAL BED XYLENE ISOMERIZATION*.
- [33] Feng, P., Kang, C., Zhou, Z., Yue, X., Liu, Z., Gai, Y., Shi, J., & Zong, B. (2024). Conversion of C 8 aromatics over a dual-bed catalyst. *RSC advances*, 14(27), 19054-19061 .
- [34] Zhang, B., Zhang, K., Duan, Z., Zhu, J., & Gao, J. (2023). Y Zeolites Modified by Organosilane for Toluene Adsorption under High Humidity Condition. *American Journal of Analytical Chemistry*, 14(10), 451-466 .
- [35] Zheng, S., Jentys, A., & Lercher, J. A. (2006). Xylene isomerization with surface-modified HZSM-5 zeolite catalysts: An in situ IR study. *Journal of Catalysis*, 241(2), 304-311 .
- [36] Impens, N., Van Der Voort, P., & Vansant, E. (1999). Silylation of micro-, meso- and non-porous oxides: a review. *Microporous and mesoporous materials*, 28(2), 217-232 .
- [37] Silaghi, M.-C., Chizallet, C., & Raybaud, P. (2014). Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, 191, 82-96 .
- [38] Farahani, S. H., Alavi, S. M & ,Falamaki, C. (2017). Improved performance of HZSM-5 for the ethylbenzene/xylene isomerization reaction under industrial operating conditions. *RSC advances*, 7(54), 34012-34022 .
- [39] Simancas, R., Chokkalingam, A., Elangovan, S. P., Liu, Z., Sano, T., Iyoki, K., Wakihara, T., & Okubo, T. (2021). Recent progress in the improvement of hydrothermal stability of zeolites. *Chemical science*, 12(22), 7677-7695 .
- [40] Oliveira, D. S., Lima, R. B., Pergher, S. B., & Caldeira, V. P. (2023). Hierarchical zeolite synthesis by alkaline treatment: Advantages and applications. *Catalysts*, 13(2), 316 .
- [41] Rahbari, Z. V., Khosravan, M., & Kharat, A. N. (2017). Dealumination of mordenite zeolite and its catalytic performance evaluation in m-xylene isomerization reaction. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 31(2), 281-289 .
- [42] Müller, M., Harvey, G., & Prins, R. (2000). Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl₄ by ¹H, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR. *Microporous and mesoporous materials*, 34(2), 135-147 .
- [43] Silaghi, M.-C., Chizallet, C., Sauer, J., & Raybaud, P. (2016). Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement. *Journal of Catalysis*, 339, 242-255 .
- [44] Beyer, H. K. (2002). Dealumination Techniques for Zeolites. In *Post-Synthesis Modification I* (pp. 203-255). Springer Berlin Heidelberg.

- [45] Namba, S., Nakanishi, S., & Yashima, T. (1984). Behavior of quinoline derivatives as poisons in isomerization of p-xylene on HZSM-5 zeolite. *Journal of Catalysis*, 88(2), 505-508 .
- [46] Nayak, V., & Choudhary, V. (1982). Isomerization of m-xylene on H-ZSM-5: Part I: Influence on catalytic activity and selectivity of si/al ratio, degree of cation exchange, deammoniation conditions and poisoning of stronger acid sites. *Applied catalysis*, 4(4), 333-352 .
- [47] Laforge, S., Martin, D., & Guisnet, M. (2004). m-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite. 2. Method for determining the catalytic role of the three different pore systems. *Microporous and mesoporous materials*, 67(2-3), 235-244 .
- [48] van der Bij, H. E., & Weckhuysen, B. M. (2015). Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based materials: synthesis, characterisation and catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7406-7428 .
- [49] Rahbari, Z. V., Khosravan, M., & Kharat, A. N. (2017). 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, 1315-1319 .
- [50] Wang, Y., Chang, Y., Liu, M., Zhang, A., & Guo, X. (2019). A Facile Strategy to Prepare Shaped ZSM-5 Catalysts with Enhanced Para-Xylene Selectivity and Stability for Toluene Methylation: The Effect of In Situ Modification by Attapulgite. *Molecules*, 24(19), 3462.
- [51] Sharma, S. B., Gurevich, S. V., Riley, B. D., & Rosinski, G. A. (2000). Selective xylenes isomerization and ethylbenzene conversion. In: Google Patents.
- [52] Kireev, G., Demikhova, N., Zatsepina, L., Smirnova, E., Gushchina, Y. F., Chudakov, Y. A., Ivanov, E., & Glotov, A. (2024). Influence of the Binder Type on the Activity of Pt-Containing Catalysts Based on MFI Zeolite in Isomerization of the Aromatic C8 Fraction. *Petroleum Chemistry*, 1-12 .
- [53] Kireev, G., Smirnova, E., Demikhova, N., Reshetina, M., Ivanov, E., Gushchin, P., Vinokurov, V., & Glotov, A. (2025). Hydroisomerization of C8 aromatic fraction over micro-mesoporous Pt–Mo catalyst. *Journal of Porous Materials*, 1-14 .
- [54] Bhat, Y., & Halgeri, A. (1993). Desired and undesired ethylbenzene dealkylation over MFI zeolite catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 101(1), 95-104 .
- [55] Rajaei, H., Esmaeilzadeh, F., & Mowla, D. (2021). Synthesis and Characterization of Nano-Sized Pt/HZSM–5 Catalyst for Application in the Xylene Isomerization Process. *Catalysis Letters*, 1-12 .
- [56] Hamed, N., Tohidian, T., Rahimpour, M., Iranshahi, D., & Raeissi, S. (2015). Conversion enhancement of heavy reformates into xylenes by optimal design of a novel radial flow packed bed reactor, applying a detailed kinetic model. *Chemical Engineering Research and Design*, 95, 317-336 .

