

ساخت کاتالیست دو عاملی زئولیت بتا-پلاتین و تحلیل سینتیکی واکنش آلکیلاسیون ایزوبوتان با ۲-بوتن

حمید امام وردی زادهⁱ؛ بهرام دبیرⁱⁱ؛ منوچهر نیک آذرⁱⁱⁱ؛ محمد رحمانی^{iv}

چکیده

کاتالیست زئولیت بتا-پلاتین برای نخستین بار در واکنش آلکیلاسیون ایزوبوتان با ۲-بوتن بررسی شد. ابتدا زئولیت بتا با روش هیدروترمال با نسبت‌های سیلیس به آلومینیوم ۱۱/۶۵ و ۲۴/۵ سنتز و سپس با روش تلقیح مرطوب، پلاتین با درصدهای وزنی ۰/۲، ۰/۷ و ۱/۲ روی زئولیت بتا نشانده شد. ۶ کاتالیست سنتز شده با روش‌های مختلف برای شناسایی مشخصات ساختمانی، فیزیکی، مورفولوژی، خواص اسیدی و سنجش نحوه توزیع پلاتین قرار گرفتند. نمونه‌های ۲ گرمی کاتالیست در رآکتور بستر ثابت لوله‌ای تحت شرایط ایزوترمال دمایی (۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد)، سرعت‌های فضایی وزنی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ (بر ساعت) و نسبت‌های ایزوبوتان به الفین ۱۰، ۱۵ و ۲۰، آزمایش شدند. کاتالیست با نسبت سیلیس به آلومینیوم معادل ۱۱/۶۵ و درصد پلاتین ۰/۷ در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت فضایی کمتر و نسبت پارافین به الفین بیشتر، عملکرد بهتری از نظر گزینش‌پذیری محصولات مطلوب تری متیل پنتان و درصد تبدیل ۲-بوتن نشان می‌دهد. پدیده کنترل کننده، واکنش روی سطح و کندترین مرحله در مکانیزم، انتقال هیدرید از ایزوبوتان به آلکوکسید شناخته شد.

کلمات کلیدی

آلکیلاسیون، کاتالیست زئولیت بتا-پلاتین، ایزوبوتان، ۲-بوتن، سینتیک، غیرفعال شدن

Synthesis of Bifunctionalized Pt/HBEA and Kinetic Analysis of Isobutane Alkylation with 2-butene

Hamid Imamverdizadehi, Bahram Dabirⁱⁱ, Manouchehr Nikazarⁱⁱⁱ, Mohammad Rahmani^{iv}

ABSTRACT

In this study, the catalyst Pt/H-BEA was studied in the alkylation of isobutene/2-butene for the first time. Two zeolites BEA with Si/Al=11.65 and 24.5 were synthesized by hydrothermal method and were Bifunctionalized to get different amount of Platinum (0.2%, 0.7% and 1.2%) by wet impregnation method. Six synthesized catalysts were characterized by a group of techniques consisting XRD, XRF, ICP-AES, BET, FTIR, TPD, CO chemisorption and TEM. Isobutane Alkylation with 2-butene was carried out in a tubular fixed-bed reactor under isothermal conditions (80, 100 and 120 °C) with different olefin WHSVs (10, 15 and 20 hr⁻¹) and various isobutene/2-butene mole ratios (10, 15, 20). Better 2-butene conversion and "Trimethylpentane" (TMP) selectivity were observed with the catalyst 7Pt/H-BEA1 (Si/Al=11.65 and 0.7% of Pt content) at 120 °C in lower olefin WHSVs and higher feed isobutene/2-butene mole ratios. The rate-limiting step is the surface reaction and the slowest step in the mechanism is hydride transfer from isobutane to alkoxide.

ⁱ دانشجوی دکتری؛ دانشکده مهندسی شیمی؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر: i7822920@aut.ac.ir

ⁱⁱ استاد؛ دانشکده مهندسی شیمی؛ دانشگاه صنعتی امیر کبیر: drbdabir@aut.ac.ir

ⁱⁱⁱ دانشیار؛ دانشکده مهندسی شیمی؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^{iv} استادیار؛ دانشکده مهندسی شیمی؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۱- مقدمه

حفرات دارای ۱۲ عضو اکسیژن هستند (هر اتم اکسیژن بین دو اتم T که می توانند Al یا Si باشند)، ساختمان جذابی برای واکنش آلکیلاسیون ایزو بوتان با بوتن‌ها دارند [۱۱]. به همان اندازه که حفره درشت بودن یک معیار در انتخاب ژئولیت‌هاست، قدرت اسیدی از خواص بسیار مهم ژئولیت‌ها در واکنش های آلکیلاسیون و همچنین هیدروایزومریزاسیون است [۱۷].

برای درک بهتر دلیل غیرفعال شدن کاتالیست در طی واکنش آلکیلاسیون، تحلیل مکانیزم در این تحقیق به صورت کامل بررسی می‌شود. در پی آن، تحلیل سینتیکی واکنش روی اسید جامد و بررسی نتایج حاصل از آن نشان می‌دهد که انتقال جرم و نفوذ خارجی و نفوذ به داخل حفرات کاتالیستی (به علت ریز بودن ذرات کاتالیست) تأثیری در سرعت و سینتیک واکنش ندارند و واکنش روی سطح کاتالیست‌ها محدودکننده سرعت واکنش است.

در این مقاله، ساخت کاتالیست دو عاملی ژئولیت بتا-پلاتین و تحلیل سینتیکی واکنش آلکیلاسیون ایزوبوتان با ۲-بوتن بررسی می‌شود.

۲- آزمایشها

۲-۱- ساخت کاتالیست ژئولیت بتا

روش ساخت هیدروترمال برای کریستاله کردن و ساخت ژئولیت بتا با نسبت‌های $\frac{Si}{Al}$ مختلف (۱۱/۶۵، ۲۴/۵) بکار گرفته شد. تولید ژل از مخلوط کردن محلول‌های حاوی Al و Si حاصل شد. محلول حاوی Al مخلوطی از مواد هیدروکسید سدیم (۹۸ درصد، ساخت شرکت Prolabo) و آلومینات سدیم (درصد آلومینا $54\% \pm$ و $F\& 0.02$ ساخت شرکت Carlo) Erba محلول در آب و محلول حاوی Si ترکیبی از کلرید سدیم، کلرید پتاسیم و تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید (۴۰٪ در آب، ساخت شرکت Fluka) به عنوان شابلون (یا عامل سازنده ساختمان متخلخل و منظم ژئولیت) و سیلیکای آمورف (آثروزیل ۲۰۰، $99\% >$ و ساخت شرکت Degussa) در آب بودند [۱]، [۵].

پس از مخلوط کردن و به هم زدن محلول، ژل غلیظی به دست آمد که در مرحله بعد در اتوکلاوهای تفلونی در داخل آون دوار در دمای $140-138^\circ C$ و تحت حرکت دورانی با سرعت $60\ rpm$ در طی ۴۸ ساعت تحت فشار بخار کریستالیزه

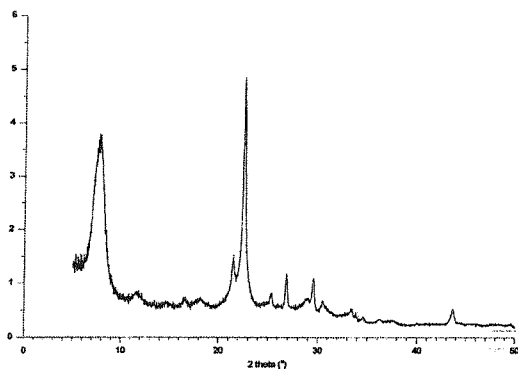
ژئولیت‌ها به عنوان مواد آلومینوسیلیکاتی کریستالی با داشتن ساختمان میکروسکوپی منظم و معین به صورت گسترده‌ای در صنایع شوینده برای سختی گیری و در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به عنوان جاذب‌ها، غربال‌های مولکولی و کاتالیست‌ها استفاده می‌شوند [۱۲]. در زمینه کاربرد کاتالیستی ژئولیت‌ها می‌توان به واکنش‌های هیدروکراکینگ، کراکینگ کاتالیستی، ایزومریزاسیون زایلن‌ها و آلکیلاسیون اتیل بنزن اشاره کرد. واکنش‌های فوق بعنوان موفقت‌ترین کاربرد کاتالیستی مواد ژئولیتی در صنایع به شمار می‌روند [۱۶].

اصلاحیه قانون هوای پاک در سال ۱۹۹۰، پالایشگاه‌ها را به تولید بنزین با مشخصات خاصی [۷] مجبور کرد. این قوانین برای غلبه بر مشکلات زیست محیطی و با کاهش فرارایت (RVP)، کاهش میزان آروماتیک‌ها، الفین‌ها و سولفور، افزایش ترکیبات اکسیژن دار و حذف کامل سرب در ترکیب بنزین به صنایع امریکا ارائه و لازم الاجرا شد. بهترین راه عملی برای رعایت تمامی بندهای اصلاحیه قانون هوای پاک، به‌کارگیری فرآیندی برای تولید ترکیبات شاخه دار با عدد اکتان بالا بود [۴]. تاکنون، تنها فرآیندهای تجاری آلکیلاسیون ایزوبوتان با ۲-بوتن برای تولید ترکیبات شاخه دار با عدد اکتان بالا (آلکیلیت)، فرآیندهایی هستند که با اسیدهای مایع HF و H_2SO_4 کاتالیزه می‌شوند. این فرآیندها به علت خطرات زیست محیطی، خطرات جانی و مشکلات به‌کارگیری مواد خورنده اسیدی (مایع) با مشکلات فراوانی همراه بوده‌اند.

تاکنون، تلاش‌های فراوانی برای ابداع کاتالیست اسیدی جامد؛ که مشکلات کاتالیست‌های اسیدی مایع را نداشته باشند، از سوی محققان انجام گرفته است. چالش عمده‌ای که در به‌کارگیری تمامی کاتالیست‌های اسیدی جامد برای انجام واکنش آلکیلاسیون ایزوبوتان با بوتن‌ها همراه بوده، غیرفعال شدن سریع کاتالیست‌های اسیدی جامد بوده است [۲]، [۳] و [۱۵]. گرچه طبیعت و مکانیزم غیرفعال شدن کاتالیست‌های جامد به صورت قطعی تعیین نشده است؛ ولی تجمع مواد هیدروکربنی سنگین بر روی سطح فعال کاتالیست‌ها (Site Coverage) و همچنین دهانه حفرات (Pore Blockage) از دلایل اصلی غیر فعال شدن است.

ژئولیت‌های فوجاسیت (FA) و بتا (BEA) با ساختمان سه بعدی با حفرات درشت؛ که در هر حلقه دهانه ورودی

برنامه ریزی شده (TPD)، جذب شیمیایی CO روش میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. روش پراش اشعه ایکس با استفاده از یک پراش سنج مدل Philips PW1140 با منبع اشعه ایکس حاصل از پرتو K α از عنصر Cu به عنوان آند در دو λ مختلف ۱/۵۴۰۶۰ و ۱/۵۴۴۳۹ آنگستروم به کار گرفته شد (شکل ۱).



شکل (۱): XRD برای نمونه زئولیت بتا با $\frac{Si}{Al} = ۱۱/۶۵$

طیف شکل فوق در مقایسه با طیف استاندارد مربوط به زئولیت بتا، تأییدکننده تشکیل فاز خالص زئولیت بتا است. میزان $\frac{Si}{Al}$ ، پلاتین و همچنین مقدار Na^+ و K^+ تعویض شده با روش XRF تعیین شده است. نمونه‌های کاتالیست با ماده موم زنبور عسل با نسبت ۰/۰۳ ترکیب شد. طیف سنج مدل Philips X' unique II PW 1480 که به لامپ رودیم مجهز است به عنوان آند به کار گرفته شد. میزان پلاتین با روش ICP-AES دوباره اندازه گیری شد و درستی نتایج XRF تأیید شد. تکنیک BET برای اندازه گیری میزان سطح ویژه و حجم حفرات کاتالیست با استفاده از دستگاه NOVA-1000 ver.6.10 ساخت شرکت Quantachrome استفاده شد. نتایج در جدول (۱) خلاصه شده اند.

برای تعیین مشخصه قدرت و طبیعت سایت‌های اسیدی، کشتش پیوندهای OH و ارتعاش ساختمانی پیریدین با استفاده از قرص‌های ساخته شده از نمونه‌های کاتالیست (پس از خارج ساختن گازها و بخار آب حبس شده در داخل حفرات) قبل از جذب پیریدین (۸ نمونه) و پس از جذب پیریدین (۸ نمونه) ثبت شد. غلظت سایت‌های اسیدی برونشندی و لوئیزی با دستگاه FTIR مدل Shimadzu 8409S اندازه گیری شد. در نهایت، با استفاده از ضرایب تبدیل Emeis [۶] غلظت‌های سایت‌های اسیدی برونشندی و لوئیزی محاسبه شد. روش دیگری که با استفاده از آن قدرت اسیدی کل

شد. pH زئولیت حاصله با عمل شستن و سانتریفیوژ از عدد اولیه ۱۲ تا عدد ۹ کاهش یافت. عمل خشک کردن فرم Na^+ و K^+ زئولیت‌های تولید شده طی ۱۲ ساعت و در دمای $۷۸^\circ C$ انجام گرفت. کلسیناسیون ابتدا تحت جریان نیتروژن در دمای $۵۵۰^\circ C$ طی دو ساعت و سپس تحت جریان هوا در همان دما طی ۱ ساعت انجام شد تا زئولیت کریستالیزه به فرم Na-K-BEA تشکیل شد. برای تبدیل این زئولیت‌ها به فرم آمونیومی (NH_4^+) BEA عمل تعویض یونی با استفاده از محلول استات آمونیوم ۰/۳ مولار در دمای $۸۰^\circ C$ در طی ۱ ساعت انجام پذیرفت. مراحل شستن، خشک کردن، کلسیناسیون در طی ۴ ساعت و دمای $۵۸۰^\circ C$ ، پس از مرحله تعویض یونی صورت گرفت تا در نهایت، فرم پرتونه زئولیت بتا حاصل آید. دو نمونه زئولیت با نسبت‌های $\frac{Si}{Al}$ معادل ۱۱/۶۵ و ۲۴/۵ به ترتیب H-BEA1 و H-BEA نامگذاری شدند.

۲-۲- دو عاملی کردن زئولیت های H-BEA با پلاتین

دو عاملی کردن نمونه‌های H-BEA و H-BEA با روش تلقیح مرطوب در دستگاه تبخیر دوار مجهز به سیستم خلأ و حمام آب گرم برای نشان دادن پلاتین با نسبت‌های وزنی ۰/۲ و ۰/۷ و ۱/۲ درصد انجام شد. نمونه‌های H-BEA برای خارج ساختن هوا و بخار آب به مدت ۱ ساعت در دمای $۱۲۰^\circ C$ قرار گرفتند؛ سپس با نسبت ۱ گرم زئولیت به ۳ میلی گرم از محلول‌های هگزاکروپلاتینیک اسید در HCl با مولاریته ۰/۱ در دستگاه تبخیر دوار قرار داده شدند. عمل تبخیر تحت خلأ $۲۵۰^\circ C$ میلی متر جیوه و سرعت دورانی ۶۰ rpm در دمای $۷۰^\circ C$ به مدت ۴-۶ ساعت به صورت تدریجی انجام گرفت. نمونه‌های حاصله پس از خشک شدن در دمای $۱۲۰^\circ C$ به مدت ۴ ساعت در کوره قرار داده شدند تا عمل کلسیناسیون در دمای $۴۰۰^\circ C$ صورت پذیرد و فرم اکسید شده Pt نشانده شده روی H-BEA به دست آید. برای آماده سازی کاتالیست برای استفاده در واکنش آلکیلاسیون ایزو بوتان با بوتن‌ها، فرم مذکور بایستی تحت جریان هوا (۲۰۰ میلی متر بر دقیقه) در دمای $۴۵۰^\circ C$ به مدت ۲ ساعت و سپس تحت جریان H_2 (۱۰۰ میلی متر بر دقیقه) در همان دما و به مدت ۳ ساعت احیا شوند.

۲-۳- تعیین مشخصات نمونه های کاتالیست

برای تعیین مشخصات ساختمانی و خواص اسیدی کاتالیست‌های سنتز شده، تعدادی از تکنیک‌های تعیین مشخصات از جمله پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF)، تکنیک اندازه‌گیری ظرفیت جذب (BET)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، روش دفع حرارتی

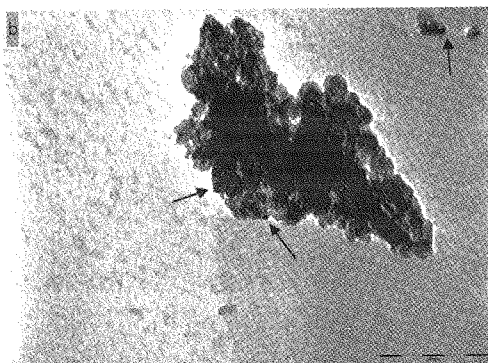
کاتالیست بررسی شد، روش TPD با استفاده از دستگاه مدل هدایتی گرما (TCD) مجهز بود و در سه مرحله انجام شد: Micromeritics TPD/TPR 2000 بود که به یک ثبت کننده

جدول (۱): مشخصات فیزیکی کاتالیست حاصل از تکنیک‌های XRF و BET

نمونه های کاتالیست								کاتالیست
12Pt/H-BEA	7Pt/H-BEA	2Pt/H-BEA	H-BEA	12Pt/H-BEA	7Pt/H-BEA	2Pt/H-BEA	H-BEA	نسبت Si/Al
۲۴/۵				۱۱/۶۵				نسبت Si/Al
۱/۲	۰/۷	۰/۲	۰	۱/۲	۰/۷	۰/۲	۰	درصد پلاتین (%)
۰/۲۳۱	۰/۲۳۰	۰/۲۳۰	۰/۲۳۲	۰/۲۴۹	۰/۲۴۸	۰/۲۴۵	۰/۲۵۱	حجم حفرات (cm ³ .g ⁻¹)
۶۰۱	۶۰۲	۶۰۲	۶۰۲	۶۱۸	۶۲۶	۶۳۲	۶۴۴	سطح BET (m ² .g ⁻¹)
۴/۷۵								اندازه ذرات (μm)
۰/۵۹۲								دانسیته ذرات (g.cm ⁻³)
۰/۳۷۰								دانسیته توده (g.cm ⁻³)
۰/۳۷۵								درجه تخلخل

جدول (۲): مشخصات قدرت اسیدی و توزیع پلاتین در کاتالیست‌ها

نمونه های کاتالیست								کاتالیست
12Pt/H-BEA	7Pt/H-BEA	2Pt/H-BEA	H-BEA	12Pt/H-BEA	7Pt/H-BEA	2Pt/H-BEA	H-BEA	اسیدیته کل (mmol.g ⁻¹)
۰/۹۶۱				۰/۸۷۶				اسیدیته کل (mmol.g ⁻¹)
۰/۷۴۲				۰/۶۵۵				غلظت سایت‌های اسیدی ضعیف
۰/۲۱۹				۰/۲۲۱				غلظت سایت‌های اسیدی قوی
۲/۳۹				۲/۹۷				نسبت سایت‌های اسیدی ضعیف به قوی
۰/۹۷۱	۰/۹۶۵	۰/۹۷	۱/۰۳	۱/۲۲۸	۱/۲۴۵	۱/۲۲	۱/۲۱	نسبت سایت‌های اسیدی پرونشند به لویس
۱۴/۶	۲۳/۶	۶۱/۷	-	۳۱/۹	۴۸/۳	۷۷/۴	-	درصد توزیع فلز پلاتین (%)

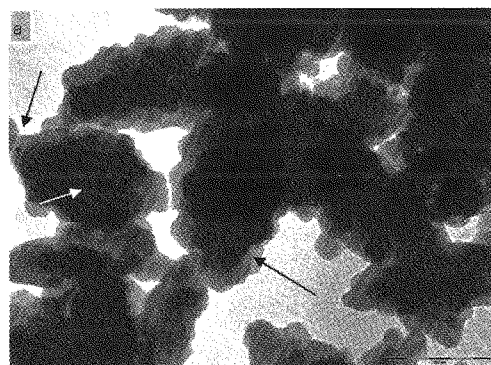


شکل (۳): عکس‌های TEM از کاتالیست 7Pt/H-BEA1

۲-۴- آزمایش‌های راکتور بستر ثابت

آزمایش‌های واکنش آلکیلاسیون ایزوبوتان (با خلوص بالای ۹۹ درصد) با ۲- بوتن (با خلوص بالای ۹۹ درصد) در راکتور بستر ثابت لوله‌ای انجام شد. راکتور با یک کوره الکتریکی در دمای ثابت نگهداری می‌شد. آزمایش‌ها در سه دمای ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و فشار کل ۳۱ بار در فاز مایع انجام شد. ایزوبوتان و ۲- بوتن مایع به وسیله پمپ‌های HPLC و با نسبت‌های مولی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ به راکتور

آماده سازی نمونه‌ها، جذب گاز آمونیاک بر روی نمونه‌ها و دفع آمونیاک جذب شده به صورت فیزیکی با استفاده از گاز خنثی. جدول (۲) خواص اسیدی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. عکس‌های EF-TEM با ضریب بزرگنمایی ۱۰۰,۰۰۰ توأم با جذب شیمیایی CO، کیفیت و کمیت توزیع مولکول‌های پلاتین را روی سطح کاتالیست‌ها نشان می‌دهد. نمونه‌ای از اطلاعات آن



شکل (۲): عکس‌های TEM از کاتالیست 2Pt/H-BEA1

در ابتدا، با جذب ۲- بوتن روی سطح زئولیت یک بوتاکسید سطحی نوع دوم به وجود می آید (واکنش (۱) در جدول (۴)). تشکیل نرمال بوتان در طی مراحل اولیه واکنش، نشانگر غالب بودن واکنش انتقال هیدرید در این مرحله است (واکنش (۲) در جدول (۴)). یون نوع سوم یا مولکول بوتاکسید نوع سوم با پیوند به ۲- بوتن، یک آلکوکسید ۸ کربنه به وجود می آورد. (واکنش (۳) در جدول (۴)). انتقال هیدرید درون مولکولی بین ایزوبوتان و آلکوکسید باعث تشکیل ترکیبات ۸ کربنه (ایزومرهای اکتان) و یک بوتاکسید نوع سوم می شود که اولی محصول و دومی مسئول انتشار واکنش آلکیلاسیون است (واکنش (۴) در جدول (۴)). حضور محصولاتی با تعداد کربن ۱۲ در ترکیبات آلکیلیت نشانگر انجام واکنش الیگومریزاسیون (واکنش (۵) در جدول (۴)) است. این محصولات با عنوان C_9^+ شناخته می شوند و ۳ پدیده در مورد این ترکیبات رخ می دهد: الف) حضور در ترکیبات خروجی راکتور بعنوان C_9^+ ؛ ب) شکستن در طی واکنش کراکینگ و تشکیل ترکیبات ۵ تا ۷ کربنه و ۹ تا ۱۰ کربنه و بالاتر در نتیجه انجام واکنش شکست β -Scission روی مولکول های سنگین ناشی از الیگومریزاسیون؛ ج) نشستن مقداری از این مولکول های سنگین روی سایت های فعال کاتالیست و یا بستن دهانه حفرات؛ که باعث غیر فعال شدن کاتالیست می شوند.

جدول (۴): مراحل و معادلات ابتدایی واکنش آلکیلاسیون

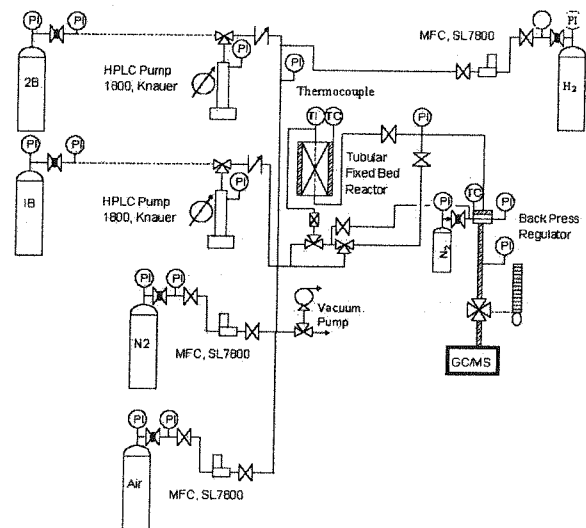
مکانیزم ساده شده	معادلات سرعت	
$O + S \xrightleftharpoons[k_1]{k_1} O^*$	$(-r_1) = k_1 C_O C_S - k_{-1} C_{O^*}$	۱
$I + O^* \xrightarrow{k_2} N + I^*$	$(-r_2) = k_2 C_I C_{O^*}$	۲
$I^* + O \xrightarrow{k_3} A^*$	$(-r_3) = k_3 C_{O^*} C_{I^*}$	۳
$A^* + I \xrightarrow{k_4} A + I^*$	$(-r_4) = k_4 C_{I^*} C_{A^*}$	۴
$A^* + O \xrightarrow{k_5} D$	$(-r_5) = k_5 C_{O^*} C_{A^*}$	۵

S مکان فعال کاتالیستی، O^* کربوکاتیون یا بوتاکسید نوع دوم، I^* کربوکاتیون یا بوتاکسید نوع سوم، A^* کربوکاتیون یا آلکوکسید ۸ کربنه، $(-r_i)$ که $i=1-5$ سرعت مصرف واکنش i بر حسب $(mol/kg.s)$ ، C غلظت بر حسب (mol/m^3) ، k_i ثابت سرعت واکنش است.

با توجه به واکنش های ۱ تا ۵ معادله ابتدایی هر مرحله را نوشته و با فرض شبه پایدار برای ذرات کربوکاتیون ها یا آلکوکسیدها و همچنین موازنه جرم سایت های فعال معادلات موازنه جرم برای ۴ ذره به صورت ذیل نوشته می شوند:

۱- ایزو بوتان (I) ۲- بوتن (O) ۳- ترکیبات ایزومری ۸ کربنی (A) ۴- ترکیبات C_9^+ و ترکیبات C_3-C_7 حاصله از

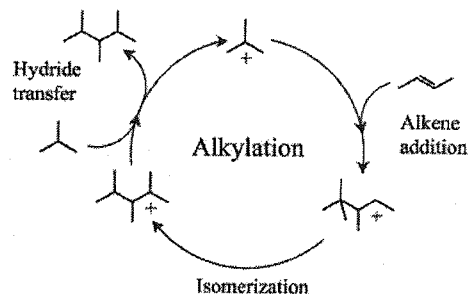
توزیع می شدند. سرعت فضایی وزنی ۲- بوتن مطابق با مقادیر ۱۰، ۱۵ و ۲۰ (hr^{-1}) روی بستر کاتالیستی؛ که ۲ گرم کاتالیست (با احتساب دانسیته توده کاتالیست معادل ۰/۳۷ و قطر داخلی راکتور لوله ای معادل سه هشتم اینچ، طول پر شده با کاتالیست ۷/۹۵ سانتی متر است) در آن قرار داده شده بود، تنظیم شد. نمونه های محصول خروجی در حلقه سیستم نمونه گیری به صورت هر ۱۰ دقیقه جمع آوری شد و در طی هر آزمایش، ۴ نمونه آنالیز قرار می شد. آنالیز در یک دستگاه GC-MS با ستون موئینه ۵۰ متری انجام شد. کاتالیست ها پیش از انجام عمل آلکیلاسیون به صورتی که پیشتر آمده است، ابتدا با جریان هوا کلسینه شده و سپس با جریان H_2 احیا می شوند. شکل (۴) شماتیک دستگاه کاتالیست را نمایش می دهد.



شکل (۴): شماتیک دستگاه کاتالیست

۳- بررسی سینتیک واکنش آلکیلاسیون

آزمایش ها با توجه به ۵ متغیر نسبت $\frac{Si}{Al}$ ، درصد وزنی Pt، سرعت فضایی وزنی ۲- بوتن، نسبت مولی ایزوبوتان به ۲- بوتن و دما طبق جدول (۲) انجام گرفت. مکانیزم واکنش طبق چرخه شکل (۵) انجام می شود.



شکل (۵): چرخه مکانیزم واکنش آلکیلاسیون ایزوبوتان/۲- بوتن

[۸]

جدول (۳): شرایط آزمایش‌های آلکیلاسیون انجام شده و مقادیر معیارهای Weisz-Prater و Mears' در آزمایش‌های آلکیلاسیون

معیار Mears'	معیار Weisz-Prater	دما (°C)	نسبت مولی ایزوبوتان به ۲-بوتن	سرعت فضایی (hr ⁻¹)	کاتالیست	آزمایش
۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۴۳	۸۰	۱۰	۱۰	2Pt/H-BEA1	۱
۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۱	۱۰۰	۱۵	۱۵	2Pt/H-BEA1	۲
۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۲	۱۲۰	۲۰	۲۰	2Pt/H-BEA1	۳
۰/۰۰۰۲۱	۰/۰۰۰۴۷	۱۰۰	۱۰	۱۰	7Pt/H-BEA1	۴
۰/۰۰۰۴۶	۰/۰۰۱۲	۱۲۰	۱۵	۱۵	7Pt/H-BEA1	۵
۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۱۶۶	۸۰	۲۰	۲۰	7Pt/H-BEA1	۶
۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۶۵	۸۰	۱۰	۱۵	12Pt/H-BEA1	۷
۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۱۴	۱۰۰	۱۵	۲۰	12Pt/H-BEA1	۸
۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۱	۱۲۰	۲۰	۱۰	12Pt/H-BEA1	۹
۰/۰۰۰۳۹	۰/۰۰۰۹۹	۱۲۰	۱۰	۲۰	2Pt/H-BEA2	۱۰
۰/۰۰۰۲۴	۰/۰۰۰۵۷	۸۰	۱۵	۱۰	2Pt/H-BEA2	۱۱
۰/۰۰۰۱۹	۰/۰۰۰۴۲	۱۰۰	۲۰	۱۵	2Pt/H-BEA2	۱۲
۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۷۷	۱۲۰	۱۰	۱۵	7Pt/H-BEA2	۱۳
۰/۰۰۰۴۴	۰/۰۰۱۲	۸۰	۱۵	۲۰	7Pt/H-BEA2	۱۴
۰/۰۰۰۳۴۴	۰/۰۰۰۸۵۱	۱۰۰	۲۰	۱۰	7Pt/H-BEA2	۱۵
۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۷۸	۱۰۰	۱۰	۲۰	12Pt/H-BEA2	۱۶
۰/۰۰۰۲۸	۰/۰۰۰۷	۱۲۰	۱۵	۱۰	12Pt/H-BEA2	۱۷
۰/۰۰۰۳۹	۰/۰۰۱	۸۰	۲۰	۱۵	12Pt/H-BEA2	۱۸

شکستن آنها (D)

معیارهای مذکور در جدول (۳) ارایه شده‌اند.

کاتالیست مرجع؛ که در طی مطالعات سینتیکی، داده‌های منتج از آن به‌کار گرفته شده 7Pt/H-BEA1 است. با به‌کارگیری معادلات موازنه جرم برای تمام اجزای موجود در ترکیبات خروجی، می‌توان پارامترهای ۱۲ گانه سیستم را با استفاده از روش بهینه سازی پارامترهای Levenberg-Marquardt (LM) تخمین زد (جدول (۵)) [۱۳].

بدین منظور، پیاده سازی کامپیوتری در محیط برنامه نویسی Matlab برای تخمین پارامترها و حل معادلات موازنه جرم رآکتور با فرض شبه یکنواخت بودن واکنش انجام شد. مقادیر به‌دست آمده انرژی فعال‌سازی (E_a) نشان می‌دهد که مرحله (۴) واکنش دارای بیشترین انرژی فعال‌سازی است. در واقع، انتقال هیدرید از ایزوبوتان به آلکوکسید انرژی اولیه زیادی نیاز دارد.

مقادیر به‌دست آمده از ثوابت سرعت نشان می‌دهد که الفین میل ترکیبی زیادی با بوتاکسید نوع سوم و آلکوکسید دارد و در همین حال واکنش انتقال هیدرید با سرعت کمتری انجام می‌شود.

$$\frac{u}{\rho_b} \frac{dC_I}{dz} = \left(\frac{k_1 k_2}{k_5} \right) \left(\frac{k_4 C_I + k_5 C_{O_2}}{k_{-1} + k_2 C_I} \right) C_I C_{SV} \quad (6)$$

$$\frac{u}{\rho_b} \frac{dC_{O_2}}{dz} = \left(\frac{k_1 k_2}{k_5} \right) \left(\frac{k_4 C_I + 3k_5 C_{O_2}}{k_{-1} + k_2 C_I} \right) C_I C_{SV} \quad (7)$$

$$\frac{u}{\rho_b} \frac{dC_A}{dz} = \left(\frac{k_1 k_2}{k_5} \right) \left(\frac{k_4 C_I}{k_{-1} + k_2 C_I} \right) C_I C_{SV} \quad (8)$$

$$\frac{u}{\rho_b} \frac{dC_D}{dz} = \left(\frac{k_1 k_2}{k_5} \right) \left(\frac{k_5 C_{O_2}}{k_{-1} + k_2 C_I} \right) C_I C_{SV} \quad (9)$$

$$C_{SV} = \frac{C_{S, total} (k_1 k_5) (k_{-1} + k_2 C_I)}{k_1 k_3 k_5 C_{O_2}^2 + k_3 k_5 k_{-1} C_{O_2} + k_2 C_I C_{O_2} (k_3 k_5 + k_1 k_5 + k_1 k_3) + k_1 k_2 k_4 C_I^2} \quad (10)$$

$$C_{S, total} = \frac{1000 \rho_b}{M_{w, SiO_2} \left(1 + \frac{Si}{Al} \right)} [10] \quad (11)$$

که در آن:

Z: طول بستر (m)

u: سرعت جریان مایع در بستر (m/s)

ρ_b: دانسیته بستر (kg/m³)

C_{SV}: غلظت مکان‌های فعال خالی (kg/m³)

C_{S, total}: غلظت کل مکان‌های فعال (kg/m³)

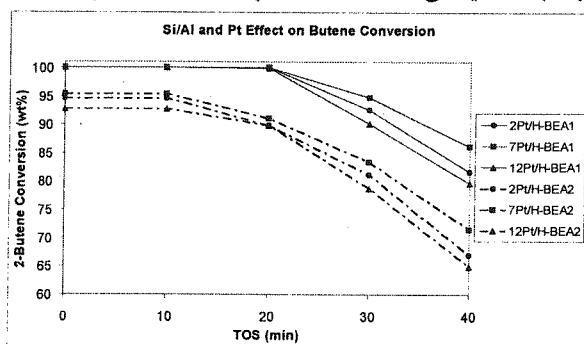
از طرف دیگر، با توجه به مقادیر معیارهای Weisz-Prater و همچنین Mears' [۱۴ و ۹] چنین می‌توان نتیجه گیری کرد که نفوذ و انتقال جرم داخل ذره کاتالیست و همچنین نفوذ خارج ذرات در محیط مایع واکنش قابل صرف‌نظر است و عامل تعیین کننده سرعت، واکنش روی سطح ذره می‌باشد. مقادیر

جدول (۵): مقادیر پارامترهای تخمین زده شده از روش

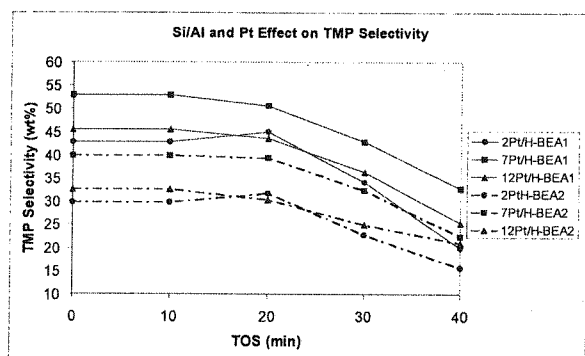
بهینه سازی LM

پارامتر	مقدار تخمینی در دمای °C	خطا (%)	واحد
k_1	$1/22 \times 10^{11}$	۲/۶	$\frac{m^6}{kg.mol.s}$
k_{-1}	$2/02 \times 10^{-3}$	۷/۶	$\frac{m^3}{kg.s}$
k_2	$3/11 \times 10^6$	۲/۴	$\frac{m^6}{kg.mol.s}$
k_3	$6/08 \times 10^9$	۲/۵	$\frac{m^6}{kg.mol.s}$
k_4	$1/80 \times 10^6$	۱/۷	$\frac{m^6}{kg.mol.s}$
k_5	$1/248 \times 10^7$	۴/۳	$\frac{m^6}{kg.mol.s}$
E_{a1}	$6/495 \times 10^4$	۷/۱	$\frac{J}{mol}$
E_{a-1}	$1/49 \times 10^5$	۹/۲	$\frac{J}{mol}$
E_{a2}	$7/602 \times 10^4$	۶/۳	$\frac{J}{mol}$
E_{a3}	$1/86 \times 10^5$	۷/۵	$\frac{J}{mol}$
E_{a4}	$2/69 \times 10^5$	۷/۴	$\frac{J}{mol}$
E_{a5}	$7/42 \times 10^4$	۲/۷	$\frac{J}{mol}$

می‌دهد؛ همچنین هر چه میزان پلاتین بیشتر باشد، مقاومت کاتالیست در برابر غیر فعال شدن بیشتر است. همان‌گونه که گفته شد اثر پلاتین، کمک به کم شدن زمان ماندگاری واسطه‌های واکنش و جلوگیری از واکنش بیشتر آنها است. در واقع، در مورد اثر پلاتین دو فرضیه وجود دارد: اولی به تقسیم متجانس هیدروژن اشاره دارد که باعث افزایش سایت‌های اسیدی برونشستی و کاهش مکان‌های فعال لوئیس می‌شود و در نتیجه، می‌تواند فعالیت را بیشتر و تشکیل کک را کاهش دهد. دومین فرضیه در مورد اثر پلاتین به کاهش عمر واسطه‌ها مربوط است که به تقسیم غیر متجانس هیدروژن و تشکیل یون هیدرید منجر می‌شود. هر دو اثر در صورت رخ دادن، اثرات مثبت فراوانی در پی خواهند داشت، به خصوص این‌که واکنش انتقال هیدرید، مرحله کند واکنش است. درجه تأثیر میزان پلاتینی به صورت $1/2 > 0/2 > 0/7$ است. توزیع بد پلاتین در 12Pt/H-BEA باعث حصول نتایج بهتر با درصد پلاتین ۰/۲ نسبت به کاتالیستی است که درصد پلاتین آن ۱/۲ می‌باشد.



شکل (۶): درصد تبدیل ۲-بوتن در طول زمان واکنش برای کاتالیست‌های مختلف



شکل (۷): گزینش پذیری ترکیبات TMPs در طول زمان واکنش برای کاتالیست‌های مختلف

TOS نشانگر زمان واکنش بر حسب دقیقه است.

۴-۲- اثر میزان سرعت فضایی وزنی ۲-بوتن

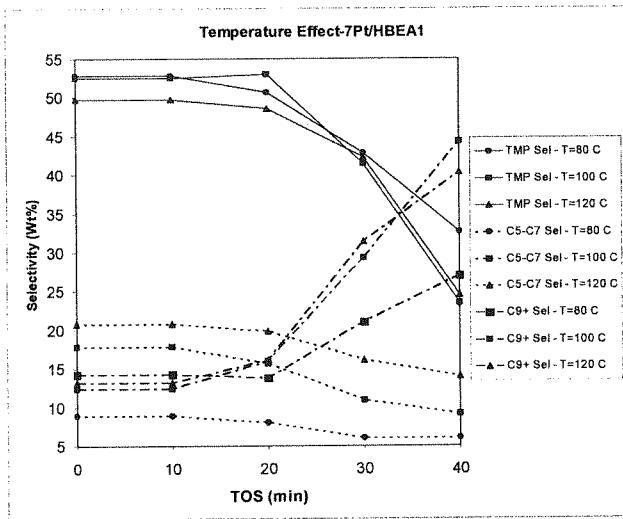
نمودار تأثیر WHSV الفین نشان دهنده این است که هر چه ۲-بوتن با دبی کمتری به راکتور وارد شود، کاتالیست نتایج

۴- بحث و بررسی

۴-۱- اثر $\frac{Si}{Al}$ و درصد پلاتین و کیفیت توزیع آن

کاتالیست زئولیت بتا با توجه به نکات بارز ساختمانی آن و مطابقت با نوع واکنش آلکیلاسیون و طبیعت و ساختمان محصولات ناشی از آن به عنوان کاتالیست انتخاب و در دو نسبت مختلف $\frac{Si}{Al}$ سنتز شد. پلاتین به عنوان عامل هیدروژنه کننده واسطه‌های واکنش (کوتاه کننده عمر واسطه‌ها) برای کمک به واکنش (۴) که غالباً به عنوان کندترین مرحله سرعت واکنش شناخته می‌شود، با نسبت مقادیر ۰/۲، ۰/۷ و ۱/۲ درصد روی پایه زئولیت نشانده شد. با توجه به مقدار کم سرعت واکنش (۴)، مقداری هیدروژن نیز در حدود ۲ درصد الفین ورودی به سیستم تزریق شد.

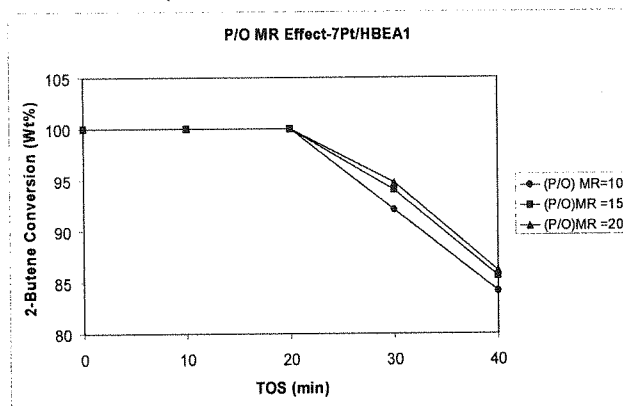
مقایسه کاتالیست‌های شش‌گانه تولید شده از نظر درصد تبدیل ۲-بوتن و گزینش پذیری محصولات مطلوب نشان داد کاتالیست 7Pt/H-BEA1 بهترین عملکرد را از خود نشان می‌دهد. (شکل‌های (۶) و (۷)). طبیعت و قدرت سایت‌های اسیدی در زئولیت با $\frac{Si}{Al}$ پایین تر و موازنه دو عامل درصد پلاتین و کیفیت توزیع آن روی زئولیت، باعث عملکرد بهتر این کاتالیست می‌شود. با توجه به شکل (۶) می‌توان نتیجه گیری کرد که کم شدن میزان $\frac{Si}{Al}$ به دلیل زیاد شدن میزان غلظت مکان‌های اسیدی برونشستی و قوی، میزان تبدیل ۲-بوتن را افزایش



شکل (۱۰): گزینش پذیری ترکیبات TMP, C₅-C₇ و C₉⁺ در طول زمان واکنش در دماهای مختلف

ع-ع-۴- اثر نسبت مولی ایزوبوتان به ۲-بوتن

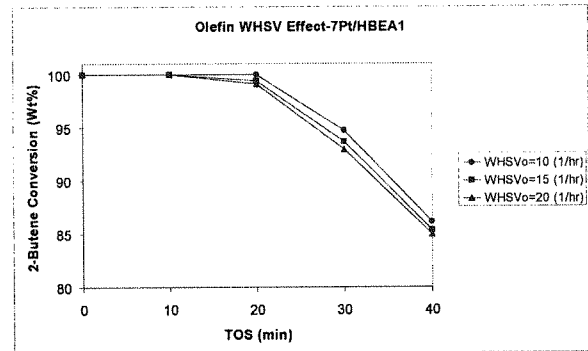
در واکنش آلکیلاسیون ایزوبوتان با ۲-بوتن نسبت مولی ۱:۱ در نظر گرفته نمی‌شود؛ گرچه نسبت استوکیومتری این واکنش دهنده‌ها در این واکنش (۱) است. ۲-بوتن به دلیل طبیعت پیوند دو گانه آن همواره می‌تواند به شدت مورد حمله کاتیون‌های به‌وجود آمده در این واکنش واقع شود و واکنش را به سمت واکنش‌های الیگومریزاسیون پیش ببرد. به این دلیل با تزریق ایزو بوتان و ۲-بوتن با نسبت‌های مولی بالاتر، از احتمال حضور الفین در واکنش کاسته شده و واکنش کمتر به سمت الیگومریزاسیون و بیشتر به طرف آلکیلاسیون پیش می‌رود. شکل (۱۱) و (۱۲) نشان دهنده اثر این نسبت روی درصد تبدیل ۲-بوتن و گزینش پذیری تولید تری متیل پنتان‌هاست.



شکل (۱۱): درصد تبدیل ۲-بوتن در طول زمان واکنش در نسبت‌های مختلف ایزوبوتان به ۲-بوتن

P/O نشانگر نسبت مولی ایزوبوتان به ۲-بوتن است. بررسی و شناسایی مرحله تعیین کننده سرعت با توجه به مقادیر به‌دست آمده در همه آزمایش‌ها (جدول (۳)) حاکی از این است که معیار Weisz-Prater بسیار کمتر از ۱ و در نتیجه،

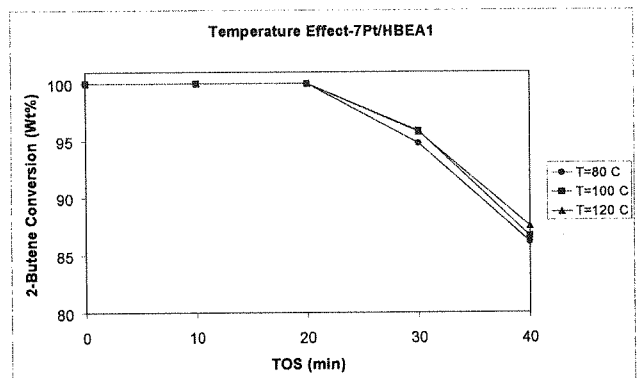
بهتری از نظر درصد تبدیل الفین در طول زمان ارایه خواهد داد؛ گرچه در پایان، مقادیر تقریباً یکسانی از تبدیل (در حدود ۸۶-۸۵ درصد) به‌دست می‌آیند. در حقیقت، هر چه میزان مولکول‌های ۲-بوتن به تعداد مکان‌های فعال موجود در کاتالیست در هر لحظه، کمتر باشد عملکرد بهتری خواهد داشت.



شکل (۸): درصد تبدیل ۲-بوتن در طول زمان واکنش در سرعت‌های فضایی مختلف برای الفین

ع-ع-۳- اثر دمای واکنش

تمامی آزمایش‌ها در دمای ثابت (ایزوترمال) انجام گرفت. با اینکه تأثیر دما بر روی درصد تبدیل ۲-بوتن چندان قابل تمایز نیست؛ ولی توزیع محصولات نشان از بالاتر رفتن میزان محصولات حاصل از کراکینگ C₅-C₇ و کاهش C₉⁺ و افزایش گزینش پذیری تری متیل پنتان‌ها (TMPs) با بالا رفتن دما دارد. این قضیه در تأیید شکست β-Scission مولکول‌های سنگین ناشی از الیگومریزاسیون در طی واکنش کراکینگ و تشکیل ترکیبات ۵ تا ۷ کربنه و ۹ تا ۱۰ کربنه و بالاتر است که با بالاتر رفتن دما شدت آن بیشتر می‌شود.



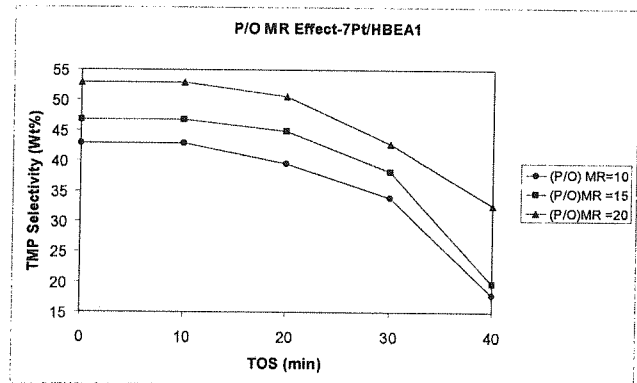
شکل (۹): درصد تبدیل ۲-بوتن در طول زمان واکنش در دماهای مختلف

شرایط فرآیندی مانند دمای واکنش، سرعت فضایی الفین و نسبت مولی ایزوبوتان به ۲-بوتن در این تحقیق بررسی شد. با افزایش دما، گزینش پذیری ترکیبات TMP بیشتر خواهد بود. کاهش WHSV الفین باعث افزایش درصد تبدیل الفین بخصوص در مراحل میانی واکنش می‌شود. هرچه نسبت پارافین به الفین در ورودی بالاتر باشد، گزینش پذیری ترکیبات TMP و درصد تبدیل الفین بهتر است.

۶- مراجع

- [۱] Cambor, M. A.; Mifsud, A.; Perez-Pariente, J.; "Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite beta", Zeolites, vol. 11 p.p. 792-797 1991.
- [۲] Chu, Y. F.; Chester, A. W.; "Reactions of isobutane with butene over zeolite catalysts", Zeolites, vol. 6, p.p. 195-200 1986.
- [۳] Corma, A.; Gomez, A.; and Martinez, A.; "Zeolite beta as a catalyst for Alkylation of isobutane with 2-butene. Influence of synthesis conditions and process variables", App. Catal. A: General, vol. 119, p.p. 83-96 1994.
- [۴] Corma, A.; Martinez, A.; "Chemistry, catalysts, and processes for isoparaffin-olefin alkylation: Actual situation and future trends", Cat. Rev. Sci. Eng., vol. 35 (4), p.p. 483-570, 1993
- [۵] Davis, M. E.; Zones, S. I.; in: Occelli, M. L.; Kessler, H.; (Eds.), "Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures", Marcel Dekker, New York, p.p. 1, 1996.
- [۶] Emeis, C. A.; "Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts", J. Catal., vol. 141, p.p. 347-354, 1993
- [۷] EPA; "Clean Air Act Amendments of 1990", <http://www.epa.gov/air/caa/caaa.txt>, 1990.
- [۸] Feller, A.; Zuazo, I.; Guzman, A.; Barth, J. O.; Lercher, J. A.; "Common mechanistic aspects of liquid and solid acid catalyzed alkylation of isobutane with n-butene", J. Catal., vol. 216, p.p. 313-323, 2003.
- [۹] Fogler, H. S.; "Elements of chemical reaction engineering", 3rd Edition, Prentice-Hall Inc., 2004
- [۱۰] Jong de, K. P.; Mesters, C. M. A. M.; Peferoen, D. G. R.; Brugge van, P. T. M.; Groot de, C.; "Paraffin alkylation using zeolite catalysts in a slurry reactor: Chemical engineering principles to extend catalyst lifetime", Chem. Eng. Sci., vol. 51, no 10 p.p. 2053-2060, 1996
- [۱۱] Klingmann, R.; Josl, R.; Traa, Y.; Glaser, R.; Weitkamp, J.; "Hydrogenative regeneration of a Pt-La-Y zeolite catalyst deactivated in the isobutane/n-butene Alkylation", App. Catal. A: General, vol. 281, p.p. 215-223, 2005.
- [۱۲] Marcilly, C.; "Evolution of refining and petrochemicals: What is the place of zeolites", Oil & Gas Science and Technology, vol. 56 No. 5, p.p. 499-514, 2001
- [۱۳] Matworks Inc., "Optimization Toolbox 3: User Guide", 2007.

نفوذ به داخل خلل و فرج ذرات تعیین کننده سرعت واکنش نیست؛ همچنین میزان معیار Mears نشان دهنده این است که این معیار همواره و در تمام آزمایش‌ها کمتر از ۰/۱۵ است و در نتیجه انتقال جرم توده خارجی تأثیری در تعیین مرحله تأثیرگذار سرعت ندارد. در نتیجه پدیده غالب عبارت است از واکنش روی سطح.



شکل (۱۲): گزینش پذیری ترکیبات TMP در طول زمان واکنش در نسبت‌های مختلف ایزوبوتان به ۲-بوتن

۵- نتیجه

در این تحقیق، شش نوع کاتالیست ژئولیت بتا-پلاتین با نسبت‌های سیلیس به آلومینیوم به ۱۱/۶۵ و ۲۴/۵ و درصد‌های وزنی پلاتین (۰/۲، ۰/۷ و ۱/۲ درصد) برای نخستین بار در واکنش آلکیلاسیون ایزوبوتان با ۲-بوتن بررسی شد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که از میان ۶ کاتالیست سنتز شده، بهترین عملکرد به کاتالیست 7Pt/H-BEA (میزان پلاتین این کاتالیست ۰/۷ درصد و نسبت $\frac{Si}{Al}$ آن ۱۱/۶۵) مربوط است. نقش عامل هیدروژنه کننده، کاهش عمر واسطه‌ها و تسهیل انتقال هیدرید است. در نتیجه، واکنش‌های (۲) و (۴) در جدول (۴) سرعت‌های بالاتری دارد و این به غیر فعال شدن دیرتر کاتالیست منجر می‌شود.

بررسی واکنش در راکتور نشان می‌دهد که مرحله تعیین کننده سرعت واکنش روی سطح کاتالیست است و انتقال جرم بیرون ذرات و نفوذ به درون خلل و فرج ذره کاتالیست عامل محدود کننده نیستند. بررسی سینتیک واکنش نشان می‌دهد که کندترین مرحله واکنش، مرحله انتقال هیدرید از ایزوبوتان به آلکوکسید است. در واقع، سرعت کم این مرحله نسبت به مرحله تشکیل C_9^+ باعث پیشی گرفتن الیگومریزاسیون نسبت به آلکیلاسیون شده و سبب تشکیل هیدروکربن‌های سنگین می‌شود که دلیل اصلی پوشانیده شدن سطح سایت‌های فعال و بسته شدن حفرات (در مراحل پیشرفته تر) هستند.

- Simpson, M. F.; Wei, J.; Sundaresan, S.; "*Kinetic analysis of isobutane/butene alkylation over ultrastable H-Y zeolites*", Ind. Eng. Chem. Res., vol. 35, p.p. 3861-3873, 1996 [۱۴]
- Weitkamp, J.; "*Catalysis by Zeolites, Studies in Surface Sciences and Catalysis*", vol. 5, eds B. Imelik and et.al. p.p. 65-75 1980 [۱۵]
- Weitkamp, J.; "*Zeolites and Catalysis*", Solid State Ionics, vol. 131, p.p. 175-188, 2000. [۱۶]
- Weitkamp, J.; Traa, Y.; "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", vol. 4, p.p. 2039, 1997 [۱۷]

