

سنتر و بررسی اثر کاتالیست دو عاملی زئولیت بتا - پلاتین در واکنش ایزومر شدن هپتان با هیدروژن

گودرز طالبیⁱ؛ مرتضی سهرابیⁱⁱ؛ سید جاوید روئیاییⁱⁱⁱ

چکیده

در این مطالعه ابتدا دو نمونه از زئولیت بتا با نسبت‌های سیلیس به آلومینیم (Si/Al) ۱۱.۷ و ۲۴.۵ با استفاده از روش هیدروترمال و از شابلون تترا اتیل آمونیم هیدروکساید سنتز شد؛ سپس با روش تلقیح مرطوب و به کمک ماده هگزاکلروپلاتینک اسید (حل شده در محلول ۰.۲ نرمال یون پیشرو Cl^-)، سه درصد متفاوت از پلاتین؛ یعنی ۰.۲٪، ۰.۵٪ و ۱.۲٪ بر روی زئولیت بتا نشانده شد. و به دنبال آن بر روی ۶ نمونه کاتالیست ساخته شده تست راکتور بستر ثابت در دماهای $230^\circ C$ ، $250^\circ C$ و $280^\circ C$ ، با سرعت فضایی متفاوت خوراک هپتان و نیز نسبت‌های گوناگون از جریان هیدروژن به هیدروکربن، به صورت $WHSV=1.64-3.28 \text{ hr}^{-1}$ و $n-H_2/n-HC=6-14$ انجام گردید. با افزایش دما واکنش میزان تبدیل، افزایش و گزینش پذیری به شدت کاهش می‌یابد؛ ولی دو پارامتر سرعت فضایی خوراک و نسبت $n-H_2/n-HC$ اثر معکوس دارند. مشاهده شد با افزایش نسبت Si/Al از ۱۱.۷ به ۲۴.۵ میزان تبدیل نرمال هپتان افزایش می‌یابد و مقدار بهینه در صد پلاتین در کاتالیست ثابت نیست و تابع نسبت Si/Al کاتالیست است

کلمات کلیدی

همپار شدن، هیدروایزومریزاسیون، زئولیت بتا، کاتالیست، پلاتین، هپتان، عدد اکتان

Synthesis and Application of Zeolite HBeta-Pt Catalysts in n-Heptane Hydroisomerization Reaction

Goodarz Talebi, Morteza Sohrabi, Sayed Javid Royaeae.

ABSTRACT

In this study, two beta zeolite with different Si/Al ratio (11.7 and 24.5) were synthesized hydrothermally using tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) as the template. Three different Platinum contents (0.2%, 0.5% and 1.2%) were loaded on the protonated form of zeolite by incipient wet impregnation method with appreciated amount of hexachloroplatinic acid in 0.2N Cl^- progressive ion solutions. Catalytic reactions were carried out at atmospheric pressure in fixed bed reactor with vertical placing and downward flow in three different temperatures, various WHSV and $n-H_2/n-HC$ parameters ($230, 250, 280^\circ C$, 1.64, 2.48, 3.28 hr^{-1} and 6, 10, 14 respectively). Increasing reaction temperature promoted conversion while it suppressed selectivity drastically. The effect of the feed space velocity and $n-H_2/n-HC$ ratio were observed in opposite of temperature. Increasing Si/Al ratio from 11.7 to 24.5 promoted catalytic selectivity and yield. It was found that optimum platinum content depends on the Si/Al ratio present in catalyst.

KEYWORDS

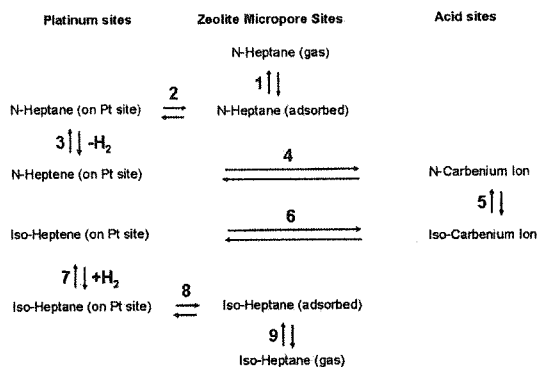
Hydroisomerization – Beta Zeolite – Catalyst – n-Heptane – Platinum – RON – Gasoline

ⁱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر: g.talebi@gmail.com.

ⁱⁱ استاد؛ دانشگاه صنعتی امیر کبیر: sohrabi@aut.ac.ir.

ⁱⁱⁱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر: sjroyaeae@yahoo.com





شکل (۱): مکانیسم واکنش دو عاملی ویز

اندازه و ابعاد حفرات کاتالیست به همراه توپولوژی حفرات [۳]، [۱۶]، میزان اسیدی بودن [۱۷]، توزیع مکان‌های اسیدی برونستد و لويس، اندازه بلورهای زئولیت [۱۸]، نسبت سیلیس به آلومینیم در زئولیت، چگونگی توزیع جزء فلزی در زئولیت [۱۹]، شرایط آماده سازی زئولیت و میزان پلاتین در کاتالیست [۲۰] پارامترهایی هستند که عملکرد کاتالیست‌های دو عاملی زئولیتی را تحت تاثیر قرار می‌دهند

به منظور تعیین رابطه بین نسبت Si/Al و میزان بهینه پلاتین در کاتالیست و بررسی جداگانه این پارامترها بر واکنش همپار شدن نرمال هپتان و همچنین تاثیر پارامترهای مهم فرآیندی نظیر WHSV و n-H2/n-HC در عملکرد کاتالیست مزبور، شش نمونه کاتالیست زئولیتی بتا با نسبت‌های متفاوت پلاتین تهیه شد.

۲- ساخت کاتالیست

زئولیت‌های استفاده شده در این مطالعه به روش هیدروترمال و با استفاده از ماده تترا اتیل آمونیم هیدروکساید (TEAOH) تهیه شده‌اند. ۰٫۵۳ گرم کلرید سدیم به همراه ۱٫۴۴ گرم کلرید پتاسیم به ۱۷۹٫۲ گرم محلول تترا اتیل آمونیم هیدروکساید (۴۰٪ وزنی محلول در آب، ساخت شرکت Fluka) اضافه شد و محلول به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد؛ سپس ۲۹٫۵۴ گرم ایروزیل به عنوان منبع سیلیس (با خلوص ۹۹٪+)، ساخت شرکت Degussa) به محلول فوق اضافه و مخلوط حاصل به شدت همزده شد (مخلوط الف)؛ سپس ۰٫۳۳ گرم هیدروکسید سدیم با (۳٫۴۵، ۱٫۷) گرم آلومینات سدیم در ۵ گرم آب دیونیزه حل گردید (مخلوط ب). مخلوط ب به آرامی و طی مدت ۱۰ دقیقه به مخلوط الف اضافه شد که در نتیجه اختلاط کامل آنها یک ژل یکنواخت شیری رنگ حاصل شد [۲۱] ژل مربوطه در اتوکلاو دارای پوشش تفلونی ریخته شده و با آب بندی کامل به

حذف سرب از بنزین مصرفی به همراه ممنوعیت‌هایی که در آینده برای استفاده از ترکیبات آروماتیک و احتمالاً MTBE در بنزین مصرفی پیش بینی می‌شود بر روی عدد اکتان بنزین تولیدی اثر منفی خواهد گذاشت و میزان بنزین تولیدی را کاهش داد. وضعیت وقتی وخیم تر خواهد شد که محدودیت‌های میزان گوگرد موجود در بنزین نیز اجرا شود که در نتیجه منجر به کاهش و یا حذف بنزین تولیدی حاصل از فرآیند کراکینگ کاتالیستی (FCC) منجر خواهد شد. مطلب گفته شده در بالا به همراه محدودیت‌های میزان ترکیبات الفینی در بنزین به منظور کاهش مشکلات ازن در مناطق پر جمعیت، موقعیت ترکیبات پارافینی شاخه دار را در بنزین سازگار با محیط زیست (Environmental friendly gasoline) برجسته می‌کند. کاملاً روشن است که در آینده الکوی پالایش به سمت تولید بنزین با ترکیبات پارافینی شاخه دار خواهد رفت و این واقعیت در جدول زیر؛ که ویژگی‌های بنزین مطلوب سال ۲۰۲۰ را با خصوصیات بنزین سال ۱۹۹۱ مقایسه می‌کند، کاملاً روشن است [۱].

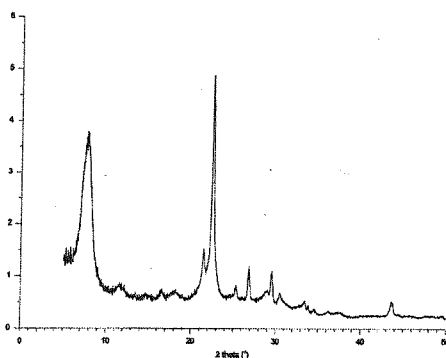
جدول (۱): وضعیت بنزین سال ۲۰۲۰

بنزین	وضعیت در سال ۲۰۲۰	وضعیت در سال ۱۹۹۱
RON	۹۵-۹۸	۸۹-۹۴
MON	۸۵-۸۸	۸۰-۸۴
بنزن (Vol%)	۱-۲	۳-۵
آروماتیکها	۲۰-۳۰	۳۰-۵۰
الفینها (Vol%)	۵-۱۰	۱۰-۲۰
سولفور (ppm)	۵۰-۱۰۰	۳۰۰-۵۰۰

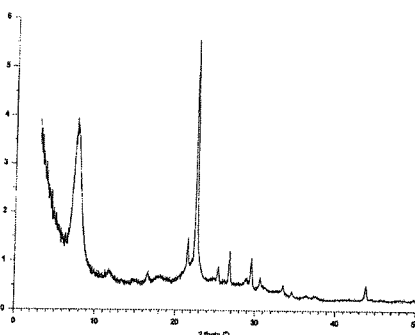
همپار شدن نرمال آلکان‌ها به منظور رعایت محدودیت‌های قانونی آینده و افزایش عدد اکتان بنزین موضوع تحقیقات زیادی بوده است [۱] - [۴].

ایزومری شدن نرمال هپتان به کمک انواع کاتالیست‌ها از جمله $[5]WO_x-ZrO_2$ ، $[6]SO_4^{2-}/ZrO_2$ ، زئولیت $[7,8]Y$ ، $[9]SAPO$ [۱۱-۱۰] و زئولیت بتا [۵]، [۱۲-۱۴] بررسی شده است. که کاتالیست‌های زئولیتی در بین کاتالیست‌های مورد مطالعه به دلیل مقاومت در برابر سموم و ناخالصی‌های خوراک دارای جایگاه مناسب و ویژه‌ای دارند. همچنین بررسی واکنش همپار شدن هیدروژنی آلکان‌ها با استفاده از مکانیسم دو عاملی اسید-فلز ویز (Wesiz) معمول است [۲]، [۱۴]، [۱۵] (شکل ۱)

۴۰ کیلو ولت و ۳۰ میلی آمپر تهیه شد؛ برای شناسایی ژئولیت‌های سنتز شده استفاده شد (شکل‌های ۲ و ۳).



شکل (۲): الگوی XRD برای نمونه بتا (۱۱.۷)



شکل (۳): الگوی XRD برای نمونه بتا (۲۴.۵)

از مقایسه با الگوی استاندارد ژئولیت بتا، تشکیل ژئولیت بتا با روش مذکور در بخش سنتز ژئولیت تایید شد.

میزان نسبت Si/Al، و میزان کاتیون‌های تعویض شده، با استفاده از روش XRF و میزان پلاتین به روش ICP-AES دوباره اندازه گیری شد.

طیف FT-IR برای اندازه گیری نسبت اسید برونستد به اسید لويس برای دو نمونه از ژئولیت بعد از جذب و قبل از جذب پیریدین انجام شد. این اندازه گیری‌ها با دستگاه Perkin Elmer 2000 Spectrometer و از 4000 cm^{-1} تا 1100 cm^{-1} و با دقت 4 cm^{-1} انجام گردید.

تعیین اندازه سطح و حجم حفرات ژئولیت‌های سنتز شده با استفاده از تکنیک BET چند نقطه‌ای و دستگاه NOVA-1000 انجام گردید.

نمونه مورفولوژی ژئولیت سنتز شده بتا با نسبت Si/Al برابر با ۲۴.۵ که با روش SEM تهیه شده است، به شکل زیر است که مهم‌ترین ویژگی آن کروی بودن و همچنین جدا بودن بلورها از یکدیگر است.

کمک محافظ فولادی در درون گرمکن دوار قرار گرفت. گرمایش به مدت ۴۸ ساعت در دمای ثابت 140°C و با سرعت دوران ۶۰ دور بر دقیقه ادامه داشت. برای اختتام مرحله واکنش بلوری شدن ژئولیت اتوکلاو در درون آب سرد قرار گرفت. با استفاده از دستگاه گریز از مرکز (سانتریفوژ) ذرات ژئولیتی سنتز شده از محلول پایان واکنش جدا شد و در ادامه شستشو با آب بدون یون (Deionized) گرم برای کاهش pH از ۱۲.۸ به ۹ برای چندین بار تکرار شد. پودر ژئولیتی حاصله به مدت ۱۲ ساعت در دمای 100°C قرار گرفت تا از تخریب شبکه ژئولیتی در هنگام تکلیس جلوگیری شود. عمل تکلیس نیز در دمای 550°C ، ابتدا با جریان گاز نیتروژن و سپس به مدت ۲ ساعت با جریان هوا انجام شد. پودر حاصله از طریق انجام تبادل یونی با محلول ۰.۳ نرمال کلرید آمونیم در دمای 80°C و به مدت دو ساعت به حالت آمونیم تبدیل و این عمل ۲ بار تکرار شد. فرم ژئولیتی $\text{NH}_4\text{-Beta}$ حاصله به مدت ۱۲ ساعت در دمای 70°C خشک گردید و پس از قرار دادن پودر در درون کوره (550°C) به مدت ۴ ساعت ژئولیت پروتونه بتا H-Beta به دست آمد.

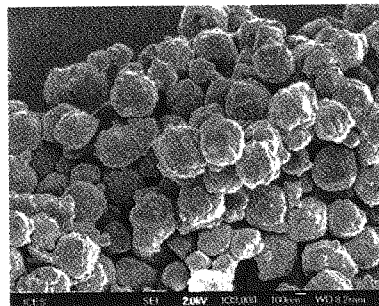
جدول (۲): خواص فیزیکی ژئولیت‌های سنتز شده

نمونه ژئولیت	بتا (۱۱.۷) ^{۸۰}	بتا (۲۴.۵) ^{۸۰}
نسبت Si/Al	۱۱.۷	۲۴.۵
سطح (m ² /gr)	۶۷۲	۶۳۴
کل حجم حفرات (cm ³ /gr)	۰.۲۵	۰.۲۳
اندازه ذرات / متوسط اندازه ذرات (μm)	۴.۷۵ / ۸-۲	۴.۷۵ / ۸-۲
نوع کریستال	بتا خالص	بتا خالص

سه درصد متفاوت از پلاتین (۰.۲، ۰.۵ و ۱.۲٪ وزنی) به روش تلقیح مرطوب بر روی ژئولیت‌های سنتز شده فوق نشانده شد. برای این منظور از ماده هگزاکلوروپلاتینیک اسید؛ که به محلول ۰.۲ نرمال Cl⁻ اضافه شده بود، استفاده گردید. برای هر نمونه، عمل تلقیح به مدت ۴ ساعت، در دمای ثابت 70°C ، تحت خلا ۲۵۰ میلی متر جیوه و سرعت دورانی ۶۰ دور بر دقیقه با دستگاه تبخیر دورانی (Rotary Evaporator) مجهز به سیستم خلا و حمام آب گرم انجام شد. در پایان کاتالیست‌های تهیه شده ابتدا به مدت ۱۲ ساعت خشک شد و سپس برای اکسید کردن پلاتین نمونه‌های تهیه شده در کوره به مدت ۴ ساعت و دمای 400°C قرار داده شدند.

۳- ارزیابی کاتالیست

از الگوی پراش اشعه ایکس (X-ray) که به کمک دستگاه فلیپس مدل PC-APD و استفاده با اشعه $\text{Cu K}\alpha$ تحت ولتاژ



شکل (۴): عکس نمونه بنا (۲۴،۵) با میکروسکوپ الکترونی

نمای دستگاه کاتالست در شکل (۵) نشان داده شده است. فشار سیستم به وسیله Back Pressure قابل تنظیم بود دمای راکتور و همچنین پیش گرم کن با یک ژاکت الکتریکی مجهز به کنترلر PID در دمای مورد نظر با دقت $\pm 0.5^\circ\text{C}$ تنظیم می‌شد. جریان گاز به وسیله اندازه گیر جریان جرمی (MFC) مدل E ۵۸۵۰ ساخت شرکت Brooks کنترل می‌شد. هپتان مایع نیز به وسیله دوزینگ پمپ مدل H94X ساخت شرکت Milton Roy به سیستم تزریق و در قسمت پیش گرم کن راکتور تبخیر و با هیدروژن ورودی مخلوط می‌گردید. مخلوط گازی در راکتور بعد از گذشتن از قسمت پر شده ابتدایی راکتور، بر روی کاتالیست واکنش می‌داد. مواد خروجی از راکتور بعد از عبور از لوله مجهز به ژاکت الکتریکی وارد شیر اتوماتیک نمونه برداری شده و در نهایت، برای آنالیز به یک Online-GC مدل Agilent 6890N فرستاده می‌شد.

۴-۲- آنالیز گازهای خروجی

گاز خروجی از راکتور، هر ۱۵ دقیقه یکبار با دستگاه گاز کروماتوگراف (Online GC) برای تعیین ترکیب درصد ایزومرها آنالیز قرار می‌شد. برای آنالیز گازها از آشکارساز FID، ستون موئین HP-PONA (50m x 0.2mm) و گاز حامل هلیوم استفاده شد. دمای آون از 115°C تا 60°C با سرعت $^\circ\text{C}/\text{min}$ ۲ تنظیم شده بود.

۴-۳- شرایط عملیاتی

به منظور بررسی فعالیت پذیری و همچنین گزینش پذیری کاتالیست‌های سنتز شده در هر آزمایش، ۱ گرم از نمونه کاتالیست در راکتور بارگیری شد. در ابتدا کاتالیست به مدت ۴ ساعت در حضور هیدروژن با شدت جریان $40\text{ ml}/\text{min}\cdot\text{gr}$ در دمای 400°C احیا و آماده انجام واکنش می‌شد. و پس از رسیدن راکتور به پایداری نسبی دما، هپتان مایع با شدت جریان مناسب به راکتور تزریق شده و همزمان با آن، میزان شدت جریان گاز هیدروژن هم تنظیم می‌گردید. تست راکتور بستر ثابت در دماهای 230°C ، 250°C و 280°C ، سرعت فضایی خوراک هپتان و نسبت جریان هیدروژن به هیدروکربن متفاوت به ترتیب $1.64-2.28\text{ hr}^{-1}$ ، $\text{WHSV}=1.64-2.28$ ، $n\text{-H}_2/n\text{-C}_{10}$ ، $\text{HC}=\text{HC}$ انجام شد.

۵- نتیجه و بحث

محاسبه میزان تبدیل، گزینش پذیری و بازده با استفاده از فرمول‌های زیر صورت گرفت که زیرنویس‌های 0 و f نمایانگر وزن‌های اولیه و نهایی و زیرنویس z شمارنده تمام ایزومرهای

آزمایش‌های TPD/TPR به وسیله دستگاه Micromertics 2900 بر روی دو نمونه سنتز شده زئولیت انجام گرفت. برای انجام این آزمایش‌ها گاز خنثی هلیوم با شدت ۳۰ میلی لیتر بر دقیقه و به مدت ۴۵ دقیقه و دمای 500°C از روی نمونه گذرانده شد سپس تا 100°C خنک گردید و در این دما گاز آمونیاک به مدت ۳۰ دقیقه و با شدت ۳۰ میلی لیتر بر دقیقه بر روی نمونه فرستاده شد و پس از آن گاز خنثی برای زدودن مولکول‌های جذب شده فیزیکی از روی نمونه‌ها گذشت. سپس نمونه‌ها با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا 500°C حرارت داده شد و اجزای دفع شده با دتکتور TCD ثبت گردید. نتایج حاصله در جدول (۳) قابل مشاهده است.

جدول (۳): خواص اسیدی زئولیت‌های سنتز شده

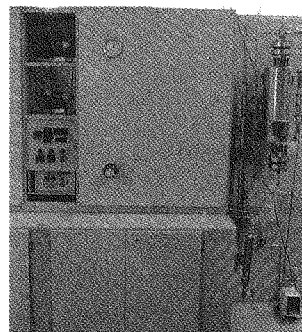
Zeolite Sample	Total acid ($\mu\text{mol}/\text{gr}$)	Weak acid ($\mu\text{mol}/\text{gr} (^{\circ}\text{C})$)	Strong acid ($\mu\text{mol}/\text{gr} (^{\circ}\text{C})$)
β (۱۱،۶۵) ^{A0}	۸۶۲	۶۵۳ (۱۹۷)	۲۰۹ (۳۶۳)
β (۲۴،۵) ^{B0}	۷۸۶	۵۹۱ (۱۹۶)	۱۹۱ (۳۵۸)

برای بررسی میزان فعالیت و گزینش پذیری، نمونه‌های ساخته شده در راکتور دیفرانسیلی بستر ثابت آزمایش شدند.

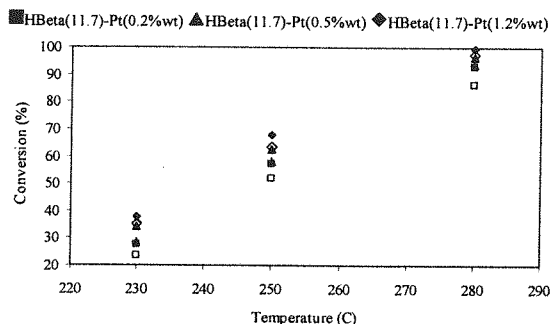
۴-۱- آزمایش‌های راکتور بستر ثابت

۴-۱-۱- راکتور

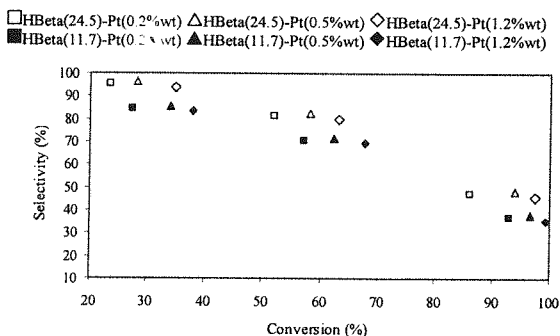
برای بررسی میزان فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست از یک دستگاه کاتالست مجهز به راکتور بستر ثابت با قطر داخلی ۱،۵ سانتیمتر استفاده شد.



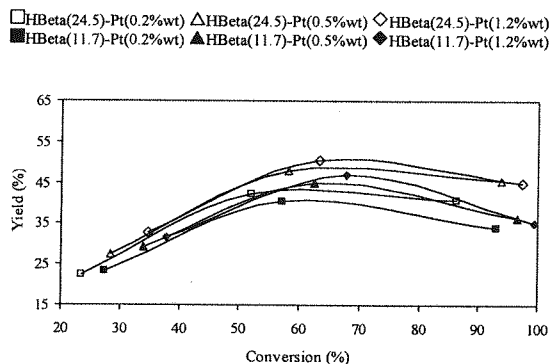
شکل (۵): دستگاه کاتالست استفاده شده



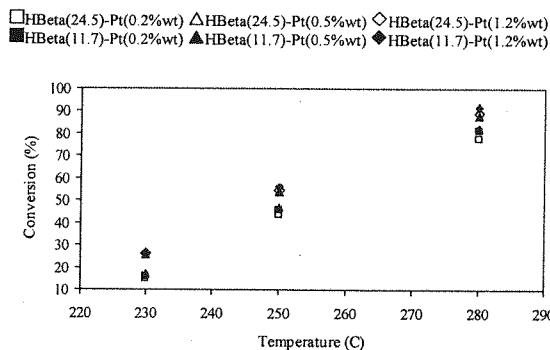
شکل (۹): میزان تبدیل هپتان بر حسب دمای واکنش در شرایط n-H₂/n-HC=6 و WHSV=2.46



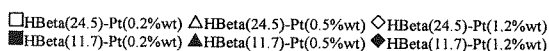
شکل (۱۰): میزان گزینش پذیری ایزو هپتان بر حسب میزان تبدیل هپتان در شرایط n-H₂/n-HC=6 و WHSV=2.46



شکل (۱۱): میزان بازده ایزو هپتان بر حسب میزان تبدیل هپتان در شرایط n-H₂/n-HC=6 و WHSV=2.46



شکل (۱۲): میزان تبدیل هپتان بر حسب دمای واکنش در شرایط n-H₂/n-HC=6 و WHSV=3.28



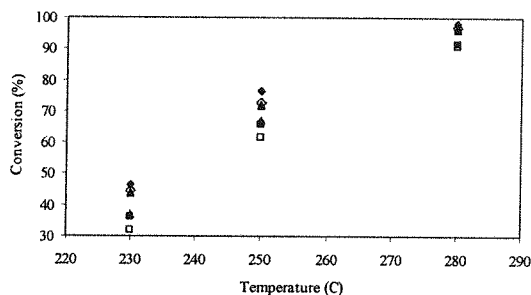
نرمال هپتان است :

$$Conv.C7(\%) = \frac{(nC7)_0 - (nC7)_f}{(nC7)_0} \times 100 \quad (1)$$

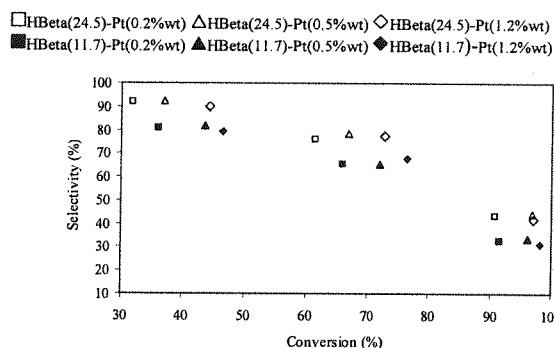
$$Sel.iC7(\%) = \frac{\sum_j [(iC7_j)_f - (iC7_j)_0]}{(nC7)_0 - (nC7)_f} \times 100 \quad (2)$$

$$Yield iC7(\%) = \frac{\sum_j [(iC7_j)_f - (iC7_j)_0]}{(nC7)_0} \times 100 \quad (3)$$

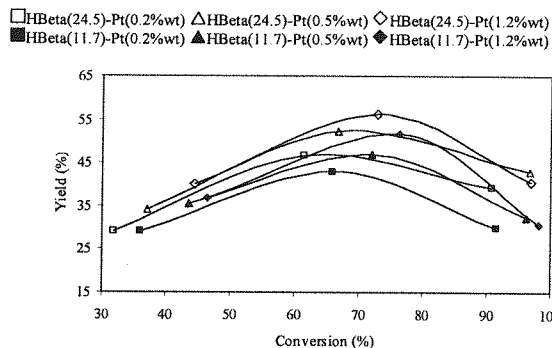
با توجه به نتایج تغییرات میزان تبدیل با دما برای تمام نمونه‌ها روند افزایش میزان تبدیل با افزایش دما مشاهده می‌شود؛ ولی همزمان با افزایش دما و افزایش میزان تبدیل، روند قابل توجه کاهش گزینش پذیری ایزومرهای نرمال هپتان برای تمام نمونه‌ها قابل مشاهده است (شکل های ۶-۱۴).



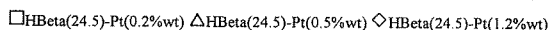
شکل (۶): میزان تبدیل هپتان بر حسب دمای واکنش در شرایط n-H₂/n-HC=6 و WHSV=1.64



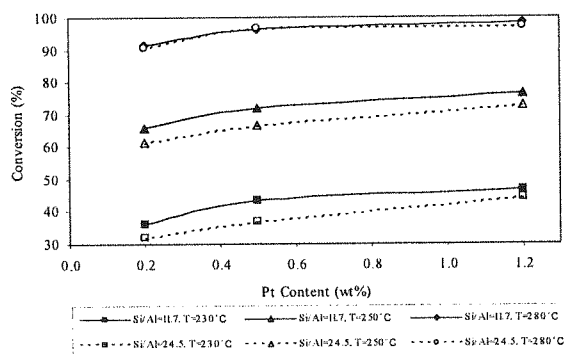
شکل (۷): میزان گزینش پذیری ایزو هپتان بر حسب میزان تبدیل هپتان در شرایط n-H₂/n-HC=6 و WHSV=1.64



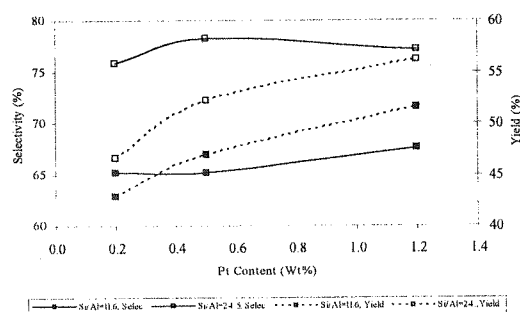
شکل (۸): میزان بازده ایزو هپتان بر حسب میزان تبدیل هپتان در شرایط n-H₂/n-HC=6 و WHSV=1.64



باشد میزان تبدیل بیشتر است و در نسبت ثابت Si/Al با افزایش پلاتین میزان تبدیل افزایش می‌یابد. شکل (۱۶) نشان می‌دهد در Si/Al برابر با ۱۱.۷ میزان گزینش پذیری و بازده با افزایش پلاتین افزایش می‌یابد؛ ولی در مورد کاتالیست‌های با نسبت Si/Al برابر با ۲۴.۵ این امر صدق نمی‌کند و حتی با افزایش میزان پلاتین از ۰.۵ درصد به ۱.۲ درصد میزان گزینش پذیری ثابت شده و حتی کمی کاهش می‌یابد. چنین موردی را رافائل رولدان و همکارانش [۲۲] نیز گزارش کرده‌اند. می‌توان پذیرفت که پدیده مذکور به تعادل نسبت مکان‌های فعال فلزی به مکان‌های فعال اسیدی در کاتالیست سنتز شده ارتباط دارد.



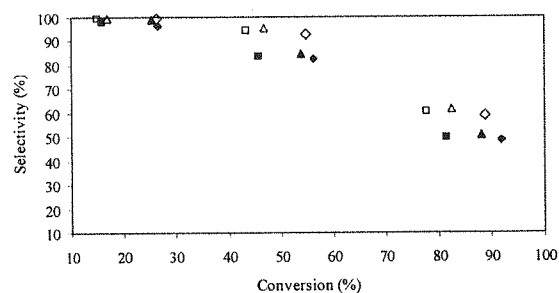
شکل (۱۳): میزان گزینش پذیری ایزو هپتان بر حسب میزان پلاتین کاتالیست در شرایط $n\text{-H}_2/n\text{-HC}=6$ و $\text{WHSV}=1.64$



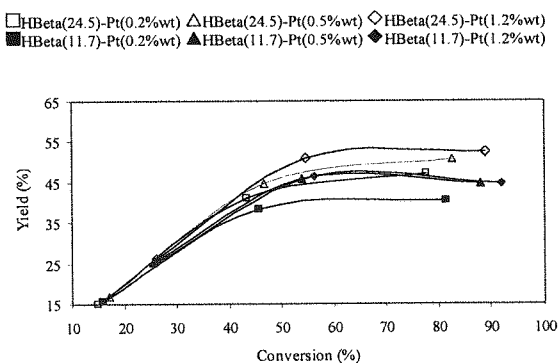
شکل (۱۴): میزان گزینش پذیری و بازده بر حسب میزان پلاتین کاتالیست در شرایط $n\text{-H}_2/n\text{-HC}=6$ و $\text{WHSV}=1.64$

با افزایش نسبت Si/Al، میزان تبدیل، کاهش و میزان گزینش پذیری و همچنین بازده افزایش می‌یابد؛ زیرا با افزایش این نسبت دانسیته مکان‌های اسیدی کاهش می‌یابد و احتمال برخورد هر ماده واسطه الفینی تشکیل شده بر روی مکان‌های فلزی پلاتین با سایت‌های اسیدی کمتر خواهد شد و در نتیجه به محصول ایزوهپتان تبدیل می‌شود؛ ولی با کاهش این نسبت، دانسیته مکان‌های اسیدی افزایش می‌یابد و احتمال شکست ماده واسطه الفینی بر روی آنها افزایش خواهد یافت.

این موضوع در شکل (۱۸) نیز با مقایسه میزان تبدیل هپتان و گزینش پذیری ایزوهپتان برای دو نسبت متفاوت از Si/Al



شکل (۱۵): میزان گزینش پذیری ایزو هپتان بر حسب میزان تبدیل هپتان در شرایط $n\text{-H}_2/n\text{-HC}=6$ و $\text{WHSV}=3.28$

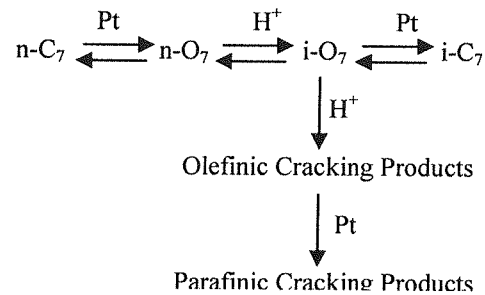


شکل (۱۶): میزان بازده ایزو هپتان بر حسب میزان تبدیل هپتان در شرایط $n\text{-H}_2/n\text{-HC}=6$ و $\text{WHSV}=3.28$

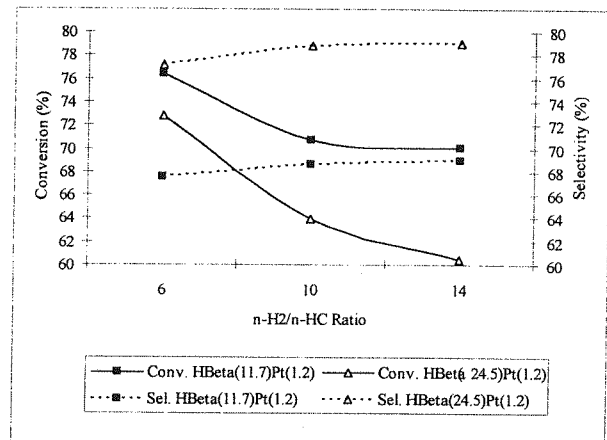
با افزایش دمای واکنش به حدود 280°C میزان تبدیل افزایش و پدیده شکست افزایش می‌یابد و در نهایت موجب کاهش شدید میزان گزینش پذیری ایزوهپتان می‌شود. با کاهش دمای واکنش به 230°C میزان تبدیل، افت زیادی می‌کند و به طور همزمان شکست ایزومرها به مولکول‌های کوچک کاهش و گزینش پذیری نیز تا حدود ۹۹ درصد نیز افزایش می‌یابد. نکته دیگر اینکه با مقایسه شکل‌های (۸)، (۱۱) و (۱۴) ملاحظه می‌شود که میزان بهینه بازده ایزومرهای هپتان در میزان تبدیل بین ۶۰ تا ۸۰ درصد متناسب با نوع کاتالیست است. هموار شدن دنباله نمودار میزان تبدیل نسبت بر حسب میزان بازده، با افزایش سرعت فضایی خوراک همراه است و با افزایش سرعت فضایی (در حالت $\text{WHSV}=3.28$) بدون اینکه میزان بازده کاهش پیدا کند می‌توان از میزان بالای تبدیل (حدود ۸۰ درصد) بهره برد. و این پدیده را می‌توان با کاهش زمان تماس؛ که باعث کم شدن میزان شکست ایزومرها بر روی سایت‌های اسیدی می‌شود، توجیه کرد. آنچه مشهود است میزان بهینه بازده با افزایش سرعت فضایی خوراک کمی کاهش می‌یابد.

شکل (۱۵) نشان می‌دهد هرچه میزان نسبت Si/Al کمتر

و در نسبت n-H2/n-HC یکسان بوضوح قابل مشاهده است. با توضیحات فوق در مورد تاثیر دو پارامتر مهم کاتالیست سنتز شده و در نظر گرفتن مکانیسم ویز (شکل ۱) مسیر تبدیل نرمال هپتان به محصول ایزوهپتان و محصول نامطلوب حاصل از شکست را بر روی کاتالیست‌های سنتز شده به شکل ساده زیر می‌توان بیان کرد. در شکل زیر "O" نمایانگر ماده واسطه الفینی و "H⁺" نمایانگر مکان فعال اسیدی است:



شکل (۱۷): مسیر تبدیل هپتان به محصولات در واکنش هیدروایزومریزاسیون



شکل (۱۸): میزان تبدیل هپتان و گزینش پذیری ایزو هپتان در شرایط T=250 °C و WHSV=2.46

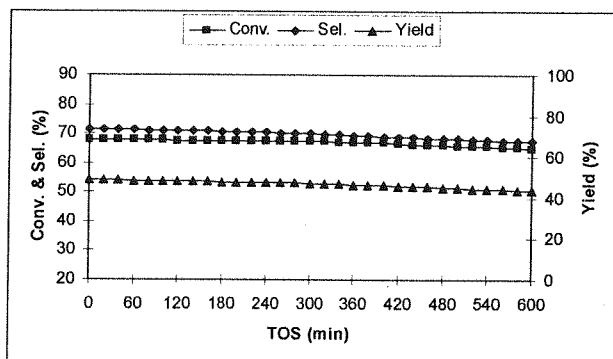
می‌دهد. آنالیز خروجی راکتور برای دو کاتالیست بهینه در جدول (۳) ارائه شده است. این جدول ترکیب درصد وزنی مواد خروجی از راکتور را نشان می‌دهد:

جدول (۳): آنالیز مواد خروجی از راکتور برای دو کاتالیست بهینه

T=250 °C

Catalyst	HBeta(11.7)-Pt(1.2%)	HBeta(24.5)-Pt(0.7%)
2,2-dimethylpentane (%)	3.4	3.1
2,4-dimethylpentane (%)	4.0	4.1
2,2,3 trimethylbutane (%)	0.5	0.4
3,3-dimethylpentane (%)	1.7	1.6
2-methylhexane (%)	17.8	18.1
2,3-dimethylpentane (%)	4.4	4.5
3-methylhexane (%)	14.8	15.7
n-heptane (%)	25.1	32.9
Cracked Products (%)	28.3	19.7
WHSV (h-1)	1.64	3.28
n-H2/n-HC	14	6
Conv. (%)	74.9	67.1
Sel. (%)	62.2	70.7
Yield (%)	46.6	47.4
Monomer Sel.	43.5	50.3
Dimer Sel.	18.1	19.8
Trimer Sel.	0.7	0.5

واکنش همپار شدن هیدروژنی با کاتالیست HBeta(24.5)-Pt(1.2) به مدت ۱۰ ساعت و با نسبت n-H2/n-HC=10 در WHSV=3.28 و در دمای ۲۵۰ °C ادامه یافت که نتیجه حاصل در شکل (۱۹) مشاهده می‌شود:



شکل (۱۹): میزان تبدیل هپتان و گزینش پذیری و بازده ایزو-هپتان بر روی کاتالیست در شرایط WHSV=3.28, nH2/n-HC=10, T=250 °C و

برای مطالعه تاثیر پارامتر n-H2/n-HC در WHSV ثابت بر سیستم در هر آزمایش، گاز خنثی نیتروژن به میزان لازم تزریق شد. میزان تبدیل هپتان با افزایش فشار جزئی هیدروژن کاهش می‌یابد و گزینش پذیری ایزوهپتان بیشتر می‌شود. همان طور که از استوکیومتری واکنش هم مشخص است هیدروژن در این واکنش به عنوان ماده واکنش دهنده عمل نمی‌کند و تنها نقش تصفیه‌ای و کاهش میزان شکست هپتان در طول واکنش را بر عهده دارد و باعث حفظ فعالیت کاتالیست در طول زمان واکنش می‌شود. اگر میزان فشار جزئی هیدروژن کاهش یابد اتصال مواد واسطه الفینی تشدید شده و موجب افزایش کک گرفتگی کاتالیست می‌شود و میزان فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست کاهش می‌یابد. چگونگی تغییرات گزینش پذیری با تغییر تعداد مول‌های هیدروژن این موضوع را بخوبی نشان

A. de Lucas; P. Sánchez; F. Dorado; M. J. Ramos; J. L. Valverde; "Kinetic model of the n-octane hydroisomerization on PtBeta agglomerated catalyst: influence of the reaction conditions" Ind. Eng. Chem. Res. 45, 978-985, 2006

M. A. Arribas; F. Márquez; A. Martínez; "Activity, Selectivity, and Sulfur Resistance of Pt/WOx-ZrO2 and Pt/Beta Catalysts for the Simultaneous Hydroisomerization of n-Heptane and Hydrogenation of Benzene", Journal of Catalysis 190, 309-319, 2000

C. Thomazeau, C. Canaff, J. L. Lemberton, M. Guisnet and S. Mignard "n-Heptane hydrocracking over a sulfided NiMo/Y zeolite catalyst: reversible deactivation of the zeolite by sulfur - containing molecules" Appl. Catal. A: 103, 163-171, 1993.

F. Alvarez; G. Giannetto; M. Guisnet; G. Perot; "Hydroisomerization and hydrocracking of n-Alkanes. 2. n-Heptane transformation on a Pt-dealuminated Y zeolite - comparison with a Pt-Y zeolite", Appl Catal. 34 353-365, 1987

R. Le Van Mao; M.A. Saberi; "Catalysts for the hydroisomerization of n-heptane, prepared according to the concept of 'triangular' site configuration (acid/metal/desorption-transfer promoting sites)", Appl Catal. A: 199, 99-107 2000.

Van de Runstraat; J. Van Grondelle; R. A. Van Santen; "Microkinetics Modelling of the Hydroisomerization on n-Hexane", Ind. Eng. Chem. Res. 36, 3116-3125 1997

B. Parltitz; E. Schreier; R. Fricke, "Isomerization of n-Heptane over Pd-Loaded Silico-Alumino-Phosphate Molecular Sieves" Journal of Catalysis 155, 1-11 1995.

Heide-Lore Zubowa; Günter Lischke; Barbara Parltitz; Ellen Schreier; Reinhard Eckelt; Günter Schulz; Rolf Fricke "Improvement of catalytic properties of SAPO-31 molecular sieves by using an activated form of SiO₂" Appl. Catal. A: 110, 27-38, 1994

Z. B. Wang; A. Kamo; T. Yoneda; T. Komatsu; T. Yashima "Isomerization of n-heptane over Pt-loaded zeolite β catalysts" Appl Catal. A: 159, 119-132, 1997.

E. Blomsma; J. A. Martens; P. A. Jacobs "Mechanisms of Heptane Isomerization on Bifunctional Pd/H-Beta Zeolites" Journal of Catalysis 159, 323-331, 1996

Edd A. Blekkan; J Cuong Pham-Huu; Marc J. Ledoux; Jean Guillet; "Isomerization of n-Heptane on an Oxygen-Modified Molybdenum Carbide Catalyst" Ind. Eng. Chem. Res. 33, 1657-1664, 1994.

Z. Paál; B. Brose M. Ráth; W. Gombler "C5 and C6 ring closure of n-C6 hydrocarbons over EUROPT-1: Dehydrogenative or direct cyclization" Journal of Molecular Catalysis 75, L13-L18, 1992.

A. Chica; A. Corma; P.J. Miguel "Isomerization of C5-C7 n-alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity, selectivity and adsorption features" Catalysis Today 65, 101-110, 2001.

G.Kinger; D. Majda; H. Vinek; "n-Heptane hydroisomerization over Pt-containing mixtures of

- [۴] با توجه به نتایج تحقیقات می توان گفت : میزان بهینه پلاتین در کاتالیست ثابت نیست و تابع نسبت Si/Al موجود در زئولیت پایه است. با افزایش نسبت Si/Al که سبب کاهش اسیدیته زئولیت می گردد، میزان پلاتین بهینه نیز کاهش می یابد و یا با افزایش پلاتین، میزان تبدیل زیاد نمی شود. این مشاهدات لزوم متعادل بودن سایت های اسیدی و فلزی و نیز دیدگاه کلی مکانیسم دو عاملی (Bifunctional) بیان شده برای اسید ضعیف و فلز را تایید می کند. نتیجه مهم دیگر تاثیر نسبت Si/Al بر میزان تبدیل و گزینش پذیری است که در میزان ثابت پلاتین، با کاهش نسبت مذکور میزان تبدیل کمتر و گزینش پذیری افزایش می یابد. پارامترهای فرآیندی نیز نقش مهمی در میزان تبدیل، گزینش پذیری و بازده کاتالیست دارند. یکی از مهم ترین عوامل فرآیندی دمای واکنش است که باعث افزایش فعالیت کاتالیست می شود. در حالی که افزایش دو عامل فرآیندی دیگر یعنی WHSV و n-H₂/n-HC بر میزان تبدیل و گزینش پذیری اثر معکوس دارند. با افزایش سرعت فضایی از میزان تبدیل کاسته می شود و گزینش پذیری افزایش می یابد؛ اما افزایش فشار جزئی هیدروژن سبب کاهش میزان تبدیل و افزایش گزینش پذیری می شود. افت کارایی کاتالیست نیز در مدت ۱۰ ساعت کارکرد متوالی به میزان بسیار کم بوده است که نشان از فعال بودن مکان های فلزی و اسیدی در طی این مدت زمان دارد.

۷- تقدیر و تشکر

- از خانم دکتر فرزانه وهاب زاده به خاطر فراهم ساختن تسهیلات آزمایشگاهی قدردانی و سپاسگزاری می شود؛ و همچنین از پروفسور آنتونیو چیکا لارا از دانشگاه والنسیا/برکلی به خاطر راهنمایی های ارزنده در سنتز کاتالیست، و نیز از همکاری های دکتر سعید مقصودی و دکتر علی کارگری در حین اجرای پژوهش صمیمانه تشکر و قدردانی به عمل می آید.

۸- مراجع

- [۱] Hartmut Weyda; Ernst Kohler "Modern refining concepts-an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture" Catalysis Today 81, 51-55, 2003
- [۲] S. Gopal; P. G. Smirniotis; "Pt/H-ZSM-12as a catalyst for the hydroisomerization of C5-C7 n-alkanes and simultaneous saturation of benzene", Appl. Catal. A: 247, 113-123, 2003
- [۳] A. Van de Runstraat; J. Kamp; P.J. Stobbelaar; J. Van Grondelle; S. Krijnen; A. Van Santen; "Kinetics of Hydro-isomerization of n-Hexane over Platinum containing zeolites", Journal of Catalysis

zeolites with inert materials" Appl Catal. A: 225, 301, 200.2

A.Chica; A. Corma "Hydroisomerization of Pentane, Hexane, and Heptane for Improving the Octane Number of Gasoline" Journal of Catalysis 187, 167-176, 1999 [۱۸]

A. Partigeon; E. Benazzi; Ch. Travers; J. Y. Bernhard "Influence of the zeolite structure and acidity on the hydroisomerization of n-heptane", Catalysis Today 65, 149-155, 2001 [۱۹]

F. Riberio; C. Marcilly; M. Guisnet "Hydroisomerization of n-Hexane on Platinum zeolites" Journal of Catalysis 78, 267-274, 1982. [۲۰]

S.L. Jahn; P.A.P Nascente; D. Cardoso "Properties of [Ti,Al]-beta with different titanium content" Zeolite 19 416-421, 1997 [۲۱]

C. Jiménez; F. J. Romero; R. Roldán; J. M. Marinas; J. P. Gómez "Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing n-hexane, n-heptane and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts" Appl Catal. A: 249, 175-185, 2003. [۲۲]

