

بررسی سینتیک و نحوه تغییرات مکانیسم‌های شکست گازهای ایزوبوتان و نرمال بوتان بر روی کاتالیزگر (HZSM-5)

غلامرضا روح الهی^۱، محمد کاظمینی^{۱*}، علیرضا محمد رضایی^۲، رضا گل حسینی^۲

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

۲- تهران، شرکت ملی پتروشیمی ایران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

پیام‌نگار: kazemini@sharif.edu

چکیده

در این تحقیق، سینتیک و نحوه تغییرات مکانیسم‌های شکست در فرایند شکست دو هیدروکربن نرمال بوتان و ایزو بوتان با شرایط عملیاتی مختلف بر روی کاتالیزگر زئولیتی (HZSM-5) مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به نوع واکنش شکست کاتالیزی که تحت تأثیر شرایط عملیاتی مختلف مانند دما، فشار جزئی ماده واکنش‌دهنده و میزان زمان ماندخوراک قرار دارد، نوع محصولات و مقدار آن، دارای تغییرات زیادی می‌باشند. با توجه به نوع مکانیسم‌های حاکم، علل تغییرات طیف محصولات تولیدی با شرایط عملیاتی مختلف، توضیح داده می‌شود. دو مکانیسم پروتولیتیکی (تک مولکولی) و دو مولکولی در شکست پارافین‌ها بر روی زئولیت‌ها وجود دارد که می‌توانند به صورت همزمان با هم رخ می‌دهند. غلبه هر کدام از مکانیسم‌ها در واکنش شکست بر دیگری، نوع و مقدار محصولات را کاملاً تحت تأثیر قرار می‌دهد. افزایش دما دارای اثر بالا برنده میزان مکانیسم پروتون‌کافتی و کاهش مکانیسم دو مولکولی است که نهایتاً منجر به تولید اولفین‌های سبک می‌گردد. کاهش زمان ماند و افزایش فشار جزئی دارای اثر بالا برنده میزان مکانیسم دو مولکولی می‌باشد که کاهش تولید اولفین‌های سبک را در پی دارد.

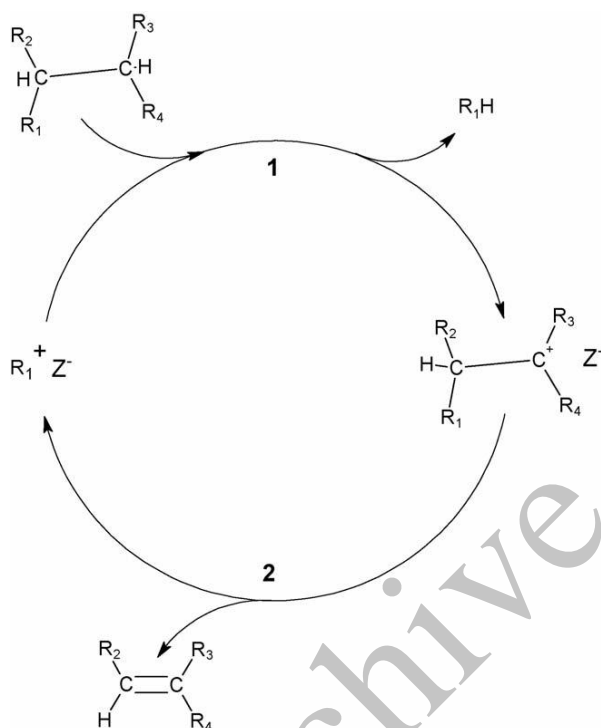
کلمات کلیدی: زئولیت (HZSM-5)، مکانیسم شکست کاتالیزگری، نرمال بوتان، ایزو بوتان

۱- مقدمه

کاتالیزگرهای زئولیتی مانند (HZSM-5)، پایین بودن گزینش‌پذیری به سمت تولید اولفین‌های سبک می‌باشد. علت این امر می‌تواند به این صورت باشد که ابتدا پس از آنکه اولفین‌های سبک اتیلن تا بوتن تولید گردید، مراحل و واکنش‌های نامطلوبی مانند چندپارش، انتقال هیدروژن، حلقه‌دار شدن، تولید آروماتیک‌ها و اولفین‌های C^+_5 باعث کاهش بازدهی تولید این اولفین‌ها می‌گردد. علاوه بر آن، واکنش‌های همپارش و آلکیل‌دار شدن هم به همراه واکنش‌های جانبی ذکر شده انجام می‌گردد و باعث کاهش بازدهی تولید اولفین‌های سبک می‌شود [۴]. بنابراین توجه‌ها به سمت نحوه

فعال‌سازی آلکان‌های سبک و با طول زنجیر پایین، یکی از بحث‌های قدیمی کاتالیزی بوده که امروزه دوباره مورد توجه محققان واکنش‌های کاتالیزی ناهمگن قرار گرفته است. تولید اولفین‌های اتیلن، پروپیلن و بوتن به وسیله شکست پارافین‌ها به علت تفاوت بازار محصول و خوراک، ارزش افزوده بالای تولید اولفین‌ها از پارافین‌های سبک، قیمت آنها و محدودیت‌های اجرای واحدهای تولید اولفین‌ها، یکی از علاقمندی‌های محققان در سال‌های اخیر بوده است [۱-۳]. محدودیت اصلی شکست پارافین‌های C^+_4 بر روی

الکان‌های سبک مانند متان، اتان و غیره تبدیل می‌شوند (مرحله ۲). همچنین علاوه بر محصولات گفته شده یون‌های کربینیوم در هر دو مرحله به‌دست می‌آیند. این مسیر انتخاب شده برای تبدیل پارافین‌ها بستگی به مسیر حمله پروتون به نوع پیوند، پیوند (C-C) یا پیوند (C-H) دارد. یون‌های کربینیوم متصل به سطح در تعادل با اولفین‌های دارای ساختار مشابه آن یون در محیط واکنش هستند و در اثر واکنش دفع سطحی تبدیل به اولفین می‌گردند [۷].



شکل ۱- شکست یک آلکان از طریق مکانیسم زنجیره یون کربینیوم؛ مرحله ۱. انتقال هیدروژن. مرحله ۲. شکست بتا [۷]

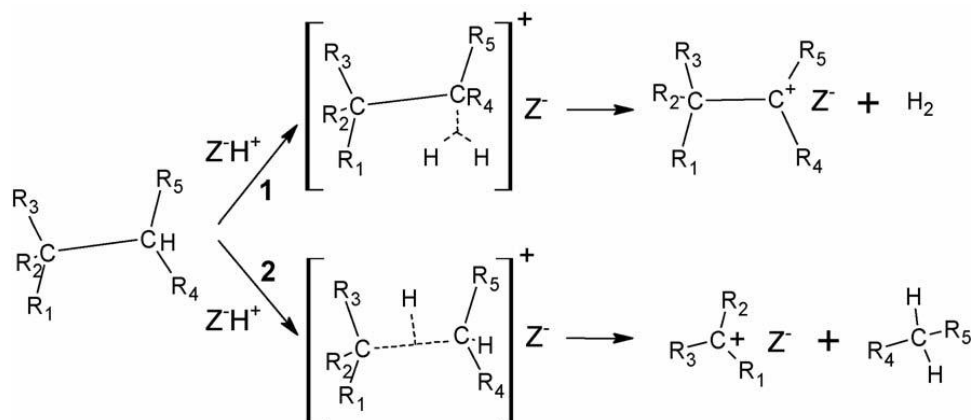
درصد خاصی از یون‌های کربینیوم به‌دست آمده در اثر واکنش‌های بیان شده برای مکانیسم دو مولکولی یعنی واکنش انتقال هیدروژن از مولکول پارافین تولید شده یا خوراک و واکنش شکست بتا بعد از آن، تبدیل به پارافین شده و یون کربینیوم سنگین تری را تولید می‌نماید. یون‌های کربینیوم به‌دست آمده هم ممکن است در واکنش چندپارش، با یک اولفین دیگر ترکیب شده و اولفین‌های سنگین تری را تولید کند. اولفین‌های سنگین تر به‌دست آمده هم می‌توانند بر روی کاتالیزگر تبدیل به آروماتیک‌ها شوند [۷].

شکست گازهای سبک بر روی کاتالیزگرهای زئولیتی و نحوه انتخاب شرایط مناسب برای کاهش واکنش‌های نامطلوب، معطوف شده است.

عموماً برای شکست کاتالیزی هیدروکربن‌های سیر شده مانند آلکان‌های سبک دو مکانیسم پذیرفته شده است که هر دو سهمی در توزیع محصولات کلی دارا هستند و می‌توانند به‌صورت همزمان با هم رخ دهند. این دو مکانیسم به خوبی در منابع کاتالیزی توضیح داده شده‌اند [۵]. مکانیسم اول، مکانیسم زنجیره کربینیوم^۱ (دو مولکولی کلاسیک) بوده که شامل فعال‌سازی نرمال آلکان‌ها از طریق انتقال هیدروژن^۲ و تبدیل آن به یک یون کربینیوم متصل به سطح و متعاقب آن واکنش شکست بتا^۳ که نقش انتشار و تولید مولکول‌های سنگین تر را از یون‌های کربینیوم دارد، می‌باشد. این مکانیسم در شکل (۱) نشان داده شده است. مکانیسم دوم مکانیسم پروتولیتیکی^۴ یا تک مولکولی غیرکلاسیک شکست پروتون کافتی می‌باشد که توسط دو محقق با نام هاگ و دسائو^۵ در سال ۱۹۸۴ بیان شد و مبتنی بر شیمی سوپر اسیدها بود که توسط Olah^۶ مطرح شد و شامل تشکیل یون‌های کربونیوم^۷ با اتم کربن ۵ ظرفیتی و پس از آن شکست پیوند (C-C) و یا پیوند (C-H) کنار کربنی که پیوند دارای بار مثبت را حمل می‌کند بر روی نقاط اسیدی برونشده کاتالیزگر زئولیتی می‌باشد [۶]. در مکانیسم دو مولکولی، مرحله تعیین‌کننده، واکنش انتقال هیدروژن است که پس از ایجاد اولین مرحله از تولید یون‌های کربینیوم در اثر مکانیسم پروتون کافتی، انجام می‌شود. در مکانیسم پروتون کافتی، تشکیل یون‌های کربونیوم که از اضافه شدن یک پروتون به هیدروکربن سیر شده به‌دست می‌آید، مرحله تعیین‌کننده سرعت است [۵]. در شکل (۲)، شمایی از نوع مکانیسم پروتون کافتی نشان داده شده است.

با توجه به شکل (۲)، بر طبق مکانیسم تک مولکولی پروتون کافتی، کاتالیزگر زئولیتی، آلکان‌ها را در دماهای بالا پروتون‌دار می‌کند تا حالت انتقالی^۸ یون‌های کربینیوم تشکیل گردد. این یون‌های کربینیوم به سادگی تغییر ماهیت پیدا کرده و به هیدروژن (مرحله ۱) و یا

1. The Carbenium-chain Mechanism
2. Hydrogen Transfer
3. β -Cracking
4. The Protolytic Mechanism
5. Haag and Dessau (1984)
6. G. A. Olah, 1975 [14]
7. Carbonium Ion
8. Transition State



شکل ۲- مراحل انجام مکانیسم غیرکلاسیک تک مولکولی (پروتون کافتی) [۷]

شکست کاتالیزی ایزو و نرمال بوتان مورد بررسی قرار گرفته است و با توجه به سینتیک به دست آمده از آزمایش ها، شرایطی که هر نوع مکانیسم در این دو واکنش دارای اهمیت بالاتری است، به دست آمده است.

۲- روش آزمایشگاهی

۲-۱ تهیه کاتالیزگر

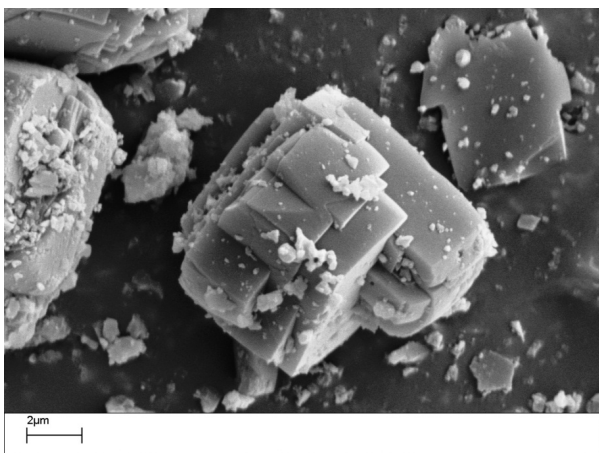
کاتالیزگرهای زئولیتی استفاده شده با نسبت اکسید سیلیسیم به اکسید آلومینیم برابر ۴۸۴ توسط شرکت پژوهش و فناوری با توجه به پاتنت با شماره CA۲۶۲۲۴۵۵A۱ تهیه گردیده و در آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفتند [۲۱]. این نمونه ها به صورت پودر بودند و پس از تحت فشار قرار گرفتن در دستگاه قرص ساز، به صورت سکه هایی در آمده و با خرد کردن آنها، با مش بین ۳۵۵ تا ۴۲۵ میکرون الک شدند. ضمناً در ساختار آنها از بایندر استفاده نشده بود.

۲-۲ آنالیز کاتالیزگر

اندازه گیری میزان سطح خلل و فرج کاتالیزگر با آزمایش BET انجام می گیرد. اساس این روش بر مبنای دفع سطحی نیتروژن است و با دستگاه Quantachrome ساخت آمریکا اندازه گیری می شود. قبل از انجام آزمون جذب و دفع نیتروژن، مقدار ۰/۵۳۴ گرم از کاتالیزگر در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس گاز زدایی شده و ۲ ساعت در جزیان نیتروژن نگه داشته می شود. این مقدار را در جدول (۱) نشان داده شده است.

همان طور که بیان شد، در شکست هیدروکربن های سیر شده هر دو مکانیسم حضور دارند ولی میزان برتری و نقش تعیین کننده هر کدام از این دو نوع مکانیسم با توجه به شرایط واکنش مانند دما و درصد تبدیل خوراک پارافینی، فشار جزئی گاز پارافینی، اسیدی بودن کاتالیزگر و گزینش پذیری شکلی زئولیت تعیین می شود [۶]. هر چه درصد تبدیل پارافین بالاتر می رود، نقش مکانیسم دو مولکولی بیشتر می گردد. مکانیسم های پروتون کافتی در دماهای بالا، میزان فشار جزئی کم خوراک پارافینی، درصد تبدیل کم در شکست کاتالیزگری خوراک و در کاتالیزگرهایی که دارای حفره های کوچک تر (مانند HZSM-۵) و میزان نسبت بالایی از (Si/Al) هستند دارای سهم بالاتری از مکانیسم تک مولکولی می باشند [۷].

واکنش شکست بوتان بر روی کاتالیزگر (HZSM-5) در منابع متعددی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۰-۸]. در این بررسی ها شرایط عملیاتی مختلف و موثر بر روی سینتیک و مکانیسم های شکست بوتان بر روی کاتالیزگر زئولیتی (HZSM-۵) ذکر شده است که در تحقیقات این منابع، بیشترین تلاش بر روی اثرات شرایط مختلف عملیاتی بر روی مکانیسم تک مولکولی متمرکز شده است و به صورت جامع به بررسی کامل مکانیسم ها و محصولات ناشی از تغییر این مکانیسم ها در شرایط مختلف عملیاتی پرداخته نشده است. در این تحقیق علاوه بر بررسی جامع واکنش شکست بر اساس توجیه های مکانیسمی فرایند، با توجه به شرایطی که هر کدام از مکانیسم ها دارای سهم بالایی هستند، اثر شرایط عملیاتی سه متغیر دما، فشار جزئی و زمان ماند در گستره بالایی از تغییرات در واکنش



شکل ۴- تصویر SEM نمونه کاتالیزگر

۲-۳ تجهیزات و روش انجام آزمایش

راکتور مورد استفاده یک راکتور پلاگ لوله ای به قطر داخلی ۱ سانتیمتر از جنس فولاد ضد زنگ است. این راکتور در داخل یک کوره استوانه‌ای قرار می‌گیرد که دارای سه منطقه برای حرارت دادن است. این سه منطقه می‌توانند حالت ایزوترمال یعنی تک دمایی را برای واکنش شکست کاتالیزی به‌وجود آورند. همه این سه منطقه به‌صورت الکتریکی حرارت داده می‌شود و دمای آنها توسط رایانه به کنترل گر کوره داده می‌شود و توسط یک کنترل کننده PID کنترل می‌گردد. در این بررسی برای افزایش دما از شیب ۵ درجه در دقیقه استفاده شده است.

همان‌طور که گفته شد نمونه‌های پودری کاتالیزی ابتدا در دستگاه قرص ساز به‌صورت قرص در آمده و سپس به کمک الک با سایز ۳۵۵ میکرون به اندازه مطلوب رسیده و آماده پر شدن در راکتور می‌شوند. کاتالیزرها قبل از پر شدن در راکتور با مقداری کوارتز به همان اندازه کاتالیزگر استفاده شده و همچنین همان اندازه ۳۵۵ میکرون مخلوط می‌شوند تا کاتالیزرها به‌صورت یکنواخت همگی تحت گاز عبوری قرار بگیرند. طرز پر شدن کاتالیزرها در درون راکتور به صورتی است که ابتدا مقداری کوارتز با اندازه درشت در راکتور ریخته می‌شود. سپس به کمک مقداری پشم سنگ که به‌صورت لایه ای نازک و دایره‌ای شکل است، مکانی برای قرار گیری بستر کاتالیزگر فراهم می‌شود. این مکان باید به گونه ای باشد که مرکز بستر کاتالیز در جایی که انتهای زوج‌گرمایی در آن قرار داده می‌شود، باشد تا دمایی که نشان داده می‌شود، همان دمای واکنش

اندازه‌گیری میزان اسیدیته کاتالیزگر توسط روش TPD^۱ با کمک گاز آمونیاک انجام می‌شود. این اندازه گیری با کمک دستگاه (NH₃-TPD), Micromeritics ساخت آمریکا انجام می‌گیرد که مجهز به یک شناسایی کننده رسانش حرارتی آنالین^۲ است که مقدار آن در جدول (۱) آورده شده است.

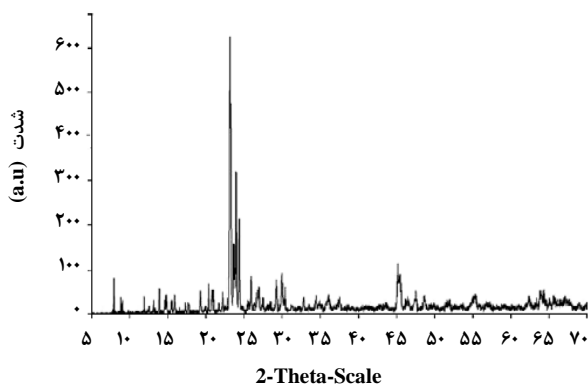
جدول ۱- مشخصات فیزیکوشیمیایی نمونه

کاتالیستی کاتالیزگر

۴۸۴	نسبت مولی (SiO _۲ / Al ₂ O _۳)
۱۹۹/۰	فعالیت کل (mmole of NH ₃)g ⁻¹)
۲۲۳.۳۴۶	مساحت سطح (m ^۲ /g, S _{BET})
۱۵/۰ < V _p < ۴۰/۰	حجم کل خلل و فرج (cm ^۳ /g)
۲۰ < d _p < ۲	قطر متوسط خلل و فرج (nm)
۱۲ < S < ۱	میانگین اندازه کریستال (μm)

الگوی XRD نمونه‌ها توسط دستگاه DADVANCE Bruker AXS X-ray Diffractometer انجام گرفت. این الگو در شکل (۳) نشان داده شده است که مطابق با الگوی ساختار زئولیت (HZSM-5) می‌باشد.

تصویر SEM کریستال‌های زئولیتی (ZSM-5) توسط دستگاه TESCAN مدل VEGA به‌دست آمد که در شکل (۴) می‌توان آن را مشاهده کرد. با توجه به شکل، ذرات دارای شکل مکعبی هستند و اندازه آنها بین ۲ تا ۲۰ میکرون بوده است.



شکل ۳- الگوی XRD نمونه کاتالیزگر

1. Temperature Programmed Desorption
2. Online Thermal Conductivity Detector

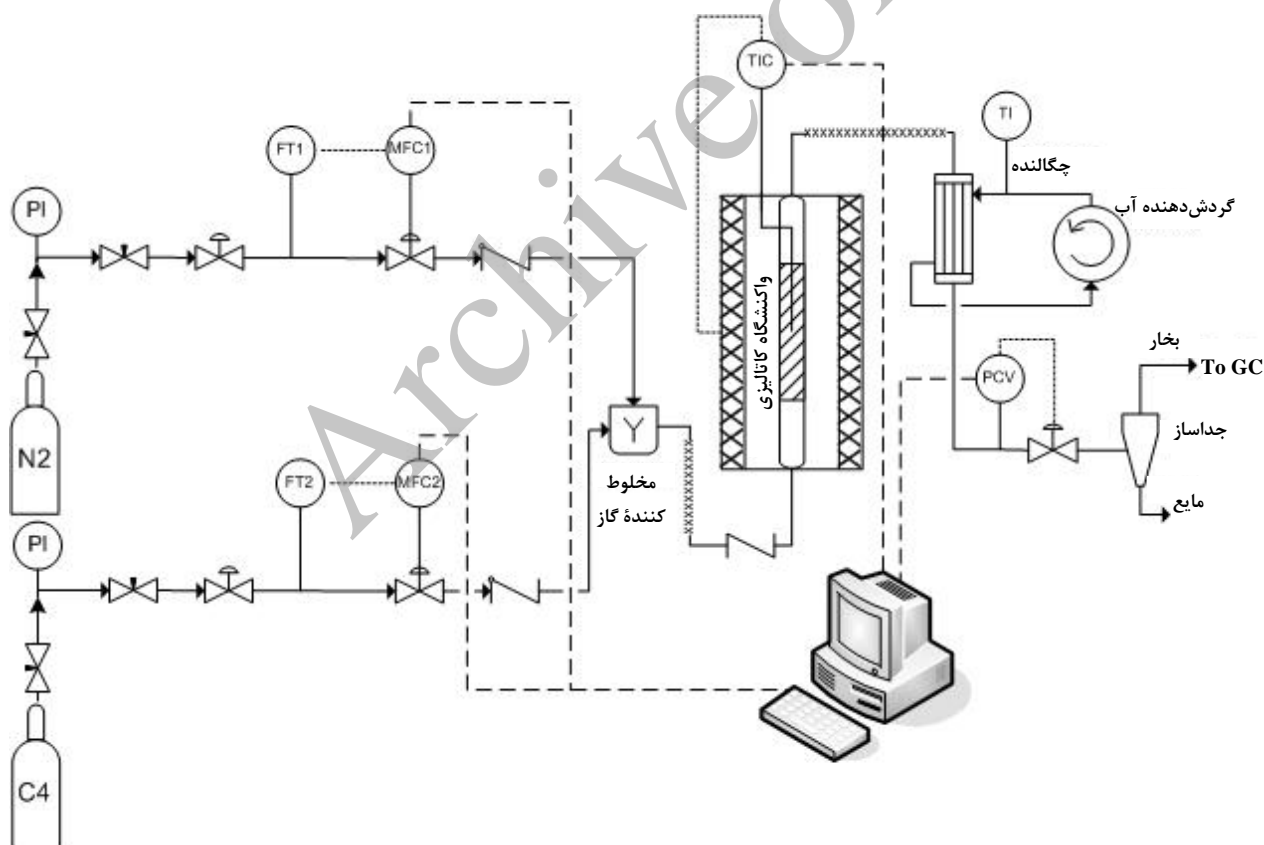
کروماتوگرافی گازی می‌شوند، این دستگاه مدل Varian CP۴۹۰۰ که با نرم افزار Star Toolbar کنترل می‌گردد، دارای ۴ ستون است که در هر ستون برش خاصی از گازها تعیین و شناسایی می‌شوند. در ستون اول گازهای اولفینی و پارافینی C_۵ و C_۶، در ستون دوم گازهای نیتروژن (هوا)، اتان، اتیلن، دی اکسید کربن و مونوکسید کربن، در ستون سوم، پروپان، پروپیلن، ایزو و نرمال بوتان و مجموع گازهای سیس و ترانس و ایزو بوتن شناسایی می‌شوند. در ستون آخر هم گاز هیدروژن و هلیوم قابل شناسایی هستند.

نمونه مایع هم پس از گرفته شدن از جداکننده دو فازی در ظرف‌هایی نگهداری و سپس توسط دستگاه کروماتوگرافی با مدل Varian CP, model ۳۸۰۰ آنالیز می‌شود تا ترکیبات سنگین تولید شده در آزمایش را گزارش کند. این دستگاه دارای ۲ ستون TCD و FID می‌باشد که به ترتیب برای جداسازی محصولات مایع و سبک و هیدروکربنی سنگین مانند ترکیبات آروماتیک دار و آلیفاتیک های C_۵⁺ به کار می‌رود.

باشد. پس از ریختن بستر کاتالیز، مقداری پشم سنگ بر روی بستر قرار داده می‌شود. این لایه نازک به این منظور است که کاتالیزگر در اثر ورود گاز به همراه گاز از بستر خارج نشود و در لایه کوارتز درشت که بر روی لایه کاتالیزگر قرار می‌گیرد، پخش نگردد.

طرح اجمالی تجهیزات مورد استفاده در شکل (۵) مشاهده می‌شود. برای تنظیم میزان فشار جزئی گاز پارافینی ایزو و نرمال بوتان و تنظیم میزان زمان ماند گازها بر روی کاتالیزگر از گاز نیتروژن استفاده شده است. همچنین به منظور وارد کردن دقیق شدت جریان‌های حجمی گازها از تجهیزاتی با نام MFC یا کنترل‌کننده جریان جرمی استفاده می‌شود. این تجهیزات، کنترل‌کننده‌های PID بوده و میزان مقدار گاز عبوری مطلوب از آن به کمک رایانه تنظیم می‌شود. گازها پس از خروج از راکتور در چگالنده سرد شده و محصولات مایع در جداکننده‌های دو فازی جمع می‌شوند.

گازها پس از عبور از کنتور که به منظور اندازه گیری میزان مول‌های گاز تولید شده نصب شده است، وارد دستگاه GC یا آنالیز کننده



شکل ۵- طرح اجمالی تجهیزات به کار رفته در آزمایش

۳. نتایج و تحلیل آزمایش‌ها

در این قسمت، در قسمت اول، نتایج مربوط به شکست نرمال بوتان بر روی کاتالیزگر زئولیتی آورده شده است و در قسمت دوم نتایج شکست ایزو بوتان ارائه خواهد شد. نتایج واکنش‌های انجام شده شامل درصد تبدیل^۱ خوراک ورودی و میزان گزینش پذیری^۲ محصولات بر مبنای تعداد اتم‌های کربنی^۳ است که توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی و مایعی ارائه می‌گردد. این پارامترها توسط معادلات زیر بیان می‌شوند:

$$(1) \quad \text{تبدیل (\%)} = \frac{F_o - F_e}{F_e}$$

$$(2) \quad \text{گزینش پذیری (\%)} = \frac{n_i \times F_{ie}}{4 \times (F_o - F_e)}$$

که در آن F_o ، F_e و به ترتیب نشان‌دهنده شدت جریان مولی ورودی و خروجی بوتان بر حسب مول بر ساعت می‌باشد. F_{ie} شدت جریان مولی جزء i در خروجی راکتور است که توسط نتایج آنالیز کروماتوگرافی قابل دسترسی می‌باشد. این متغیر هم دارای واحدی مانند دو پارامتر قبلی است. داده‌های گزینش پذیری توسط معادله فوق برای n_i آن ترکیب تعداد کربن در ساختار آن ماده بیان می‌شود. تمامی آزمایش‌ها در فشار ۱۰۴ کیلوپاسکال انجام گردید. اصطلاح GHSV که در ادامه خواهد آمد، به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$(3) \quad \text{GHSV} = \frac{(F_o + FN_2) \text{ g}(N_2 + C_i)}{W \text{ (g cat.h)}}$$

که در آن W مقدار گرم کاتالیزگر مورد استفاده و FN_2 هم شدت جریان مولی نیتروژن ورودی به راکتور با واحد مول بر ساعت می‌باشد. در واقع این مقدار عکس زمان ماند می‌باشد.

برای تمامی آزمایش‌ها اولین نمونه GC از واکنش، در ساعت اول از شروع آزمایش گرفته می‌شود. در واکنش پارافین‌ها بر روی کاتالیزگر به علت تشکیل کک به مقدار کم بر روی کاتالیزگر، مقدار غیر فعال شدن کاتالیزگر کم می‌باشد و می‌توان با اطمینان در تمام شرایط

1. Conversion
2. Selectivity
3. CH₂ basis

مطمئن بود که میزان درصد تبدیل تغییر پیدا نمی‌کند. تعداد سه نمونه GC پشت سر هم گرفته خواهد شد و نتایج از نمونه آخری به دست می‌آیند.

به خاطر اینکه در این تحقیق، هدف ما بررسی دقیق نتایج اعم از روند گزینش پذیری و درصد تبدیل خوراک با متغیرهای عملیاتی است، هر دو نمودار دو پارامتر مذکور در تمامی بخش‌ها ارائه می‌شوند.

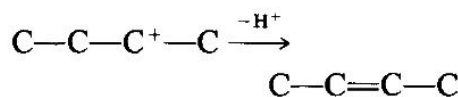
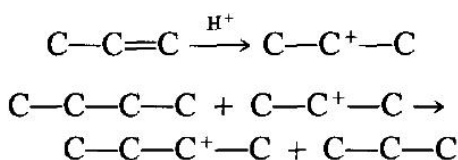
۳-۱ واکنش نرمال بوتان بر روی زئولیت (HZSM-5)

بررسی سیستم واکنش پارافین‌ها دارای پیش زمینه طولانی است که در بخش‌های قبلی به آن اشاره شد ولی همانطور که در مقدمه بیان شد، در اکثر این بررسی‌ها یک تحقیق جامع و دقیق بر روی اثر شرایط مختلف عملیاتی در مورد گزینش پذیری و درصد تبدیل خوراک ارائه نشده است. به علاوه در اکثر این بررسی‌ها، گزینش پذیری تولید اولفین‌های سبک و بخصوص پروپیلن کم است. در این تحقیق به خاطر کاربرد مقدار خاص و بالای (Si/Al) در تولید زئولیت، میزان تولید اولفین‌ها در قیاس با سایر کارهای انجام شده قبلی بسیار بالاتر بود.

در این قسمت به خاطر مقدار بسیار کم تولید اولفین‌ها و پارافین‌های C_2 ، C_3 و C_4 ، گزینش پذیری هر کدام از این ترکیبات در نمودارها ارائه نشده است. به علاوه در تبدیل نرمال بوتان به این علت که میزان تولید ایزو بوتان بسیار کم بود، از گزارش داده‌های این ماده در نمودارها صرف نظر گردید.

۳-۱-۱ اثرات تغییرات زمان ماند یا GHSV و دما بر روی مکانیسم‌ها

همان‌طوری که در شکل (۶) مشخص شده است، در شکست نرمال بوتان بر روی کاتالیزگر زئولیتی، طیف محصولات اولیه به دست آمده از مکانیسم پروتون کافتی شامل بوتن، پروپیلن، اتیلن، اتان، متان و هیدروژن است. مکانیسم تک مولکولی در مقادیر درصد تبدیل‌های پایین برای خوراک هیدروکربنی دارای نقش اصلی است. هر محصول دیگری بجز محصولات مذکور، مربوط به شروع اثرگذاری مکانیسم دو مولکولی می‌باشد. به عبارت دیگر این محصولات در میزان پایین درصد تبدیل نرمال بوتان به دست خواهند آمد و با پیشرفت درصد



شک ۸- تعدادی از واکنش‌های ثانویه بر طبق مکانیسم دو مولکولی و واکنش انتقال هیدروژن

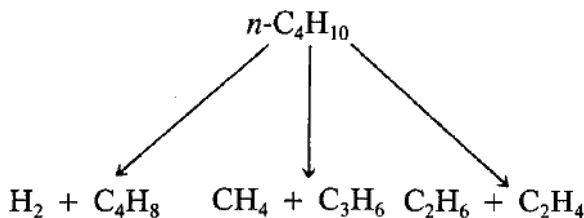
جدول ۲- واکنش‌های صورت گرفته بر اساس دو مکانیسم در شکست کاتالیستی بوتان بر روی زئولیت (ZSM-5)

شکست پروتون کافتی پیوند (C-H) در مولکول گاز بوتان	$\text{C}_4 \rightarrow \text{C}_4^- + \text{H}_4^+$	۱
شکست پروتون کافتی پیوند (C-C) در مولکول گاز بوتان $n \geq 2$	$\text{C}_4 \rightarrow \text{C}_n^- + \text{C}_{4-n}^+$	۲
انتقال هیدروژن بین بوتان و گازهای سبک اولفینی و تشکیل اولفین سنگین‌تر	$\text{C}_4 + \text{C}_n^- \rightarrow \text{C}_4^- + \text{C}_n$	۳
چندپارش دو اولفین و تشکیل اولفین سنگین‌تر $2 \leq n, m \leq 5, n + m \leq 7$	$\text{C}_n^- + \text{C}_m^- \rightarrow \text{C}_{n+m}^-$	۴

در جدول (۲) می‌توان واکنش‌های اتفاق افتاده را بر طبق هر دو مکانیسم پروتون کافتی و دو مولکولی مشاهده کرد. در ردیف اول و دوم، محصولات اولیه بر طبق مکانیسم تک مولکولی یا پروتون کافتی به دست می‌آیند. میزان هر کدام از محصولات اولیه نیز نشان‌دهنده مقدارگزینش مسیر شکست پیوند (C-C) یا (C-H) در شکست پروتون کافتی است. واکنش‌های ردیف سوم و چهارم، واکنش‌هایی بر مبنای مکانیسم دو مولکولی است که اساس آن، انتقال هیدروژن از یک پارافین مانند بوتان به اولفین سبکی مانند پروپیلن، تشکیل اولفین سنگین مانند بوتن و آزاد شدن گاز پروپان از روی سطح است.

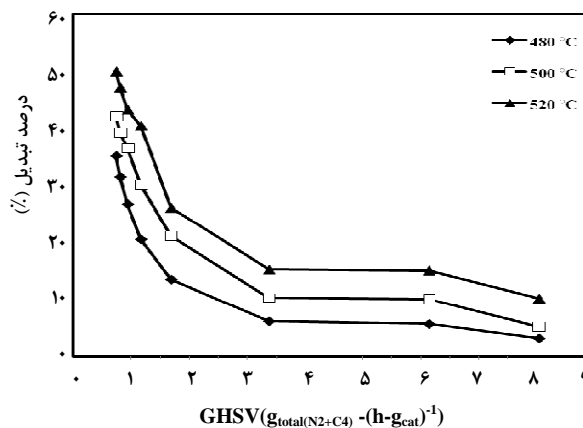
نمونه‌ای از این واکنش را در شکل (۸) می‌توان به خوبی نشان داد. توجه به نمودار مذکور، همانطور که قبلاً بیان گردید، گاز اولفینی با

تبدیل خوراک پارافینی، میزان درصد تأثیرگذاری و حاکمیت مکانیسم پروتون کافتی کاهش می‌یابد و اثر مکانیسم دو مولکولی بالاتر می‌رود و طیف این محصولات تغییر زیادی می‌کند.



شکل ۶- محصولات اولیه ناشی از شکست نرمال بوتان بر طبق مکانیسم پروتون کافتی

آزمایش‌های این قسمت در فشار جزئی ۲۰ کیلو پاسکال برای گاز پارافینی و فشار کل ۱۰۴ کیلو پاسکال به دست آمده است. در تمامی بررسی‌ها سعی شده است آزمایش‌ها در سه دما انجام شود تا اثر دما هم در شرایط عملیاتی لحاظ گردد. بر طبق نمودار به دست آمده از تغییرات میزان درصد تبدیل نرمال بوتان با مقادیر GHSV (شکل (۷))، در میزان بالای GHSV یا مقدار کم زمان ماند، میزان درصد تبدیل نرمال بوتان اندک است و بررسی مقدار محصولات اولیه ممکن خواهد بود.



شکل ۷- اثر تغییرات GHSV بر روی میزان درصد تبدیل نرمال بوتان در سه دما

پروپان بیش از ۲۰ واحد با تغییرات GHSV بود، این مقدار در دمای ۵۲۰°C در شکل (۹) - (ب) به میزان کمتر از ۱۵ واحد می‌رسد و این نشان‌دهنده شدت کاهش واکنش‌های مکانیسم دو مولکولی در دمای بالاتر است. اثرات تغییرات میزان گزینش پذیری محصولات اولیه نیز در دمای بالاتر که دارای مقادیر و سهم بیشتری نسبت به دمای ۴۸۰°C بود تأییدکننده این مطلب بود.

با توجه به نمودارهای نشان داده شده، ملاحظه شد که اثر دما علاوه بر بالا بردن میزان درصد تبدیل شکست به علت ماهیت گرماگیر بودن واکنش، دارای اثر قابل توجهی بر میزان گزینش پذیری محصولات مختلف بوده و میزان سرعت واکنش‌های تولیدکننده محصولات اولیه را بالاتر برده و تولید پروپیلن، اتیلن و متان را بیشتر می‌کند و بر عکس تولید پروپان در دماهای کمتر در شرایط برابر، بیشتر می‌گردد که علت آن تنها به خاطر بالاتر رفتن میزان مکانیسم دو مولکولی است. اثر دما در شکل (۱۰) به خوبی نشان‌دهنده میزان برتری هر کدام از مکانیسم‌ها می‌باشد. با توجه به میزان گاز پروپیلن به پروپان در نمودار که نشان‌دهنده نسبت پیشرفت مکانیسم پروتون کافتی به مکانیسم ثانویه است، ملاحظه می‌گردد که در دماهای بالاتر و میزان GHSV بیشتر، این نسبت بالاتر است.

۳-۲- اثر فشار جزئی پارافین در شکست نرمال بوتان

اثر فشار جزئی نرمال بوتان در فشارهای جزئی ۶، ۱۰، ۲۰، ۳۳ و ۴۵ کیلو پاسکال بر روی گزینش پذیری محصولات در میزان ثابت $\text{mol}^{-1} (\text{h} \cdot \text{g})^{-1} \text{GHSV} = 0.04 \cdot (N_2 + C_4)$ مورد آزمایش قرار گرفته است. این اثر در چندین دما آزمایش شده است. مقادیر مختلف فشار جزئی نرمال بوتان به کمک گاز نیتروژن، حاصل و وارد راکتور گردید.

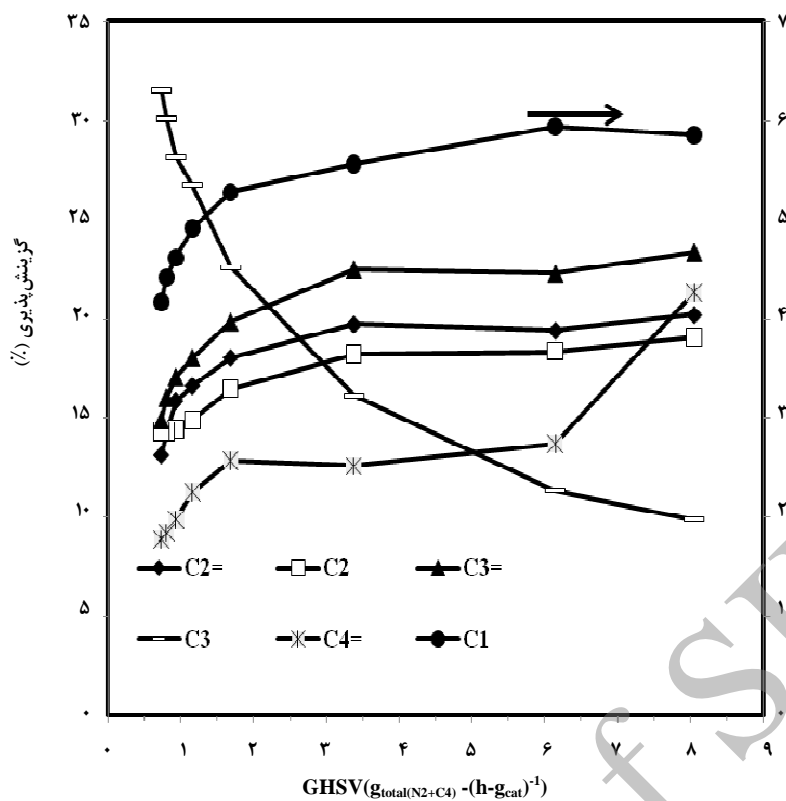
در شکل (۱۱)، درصد تبدیل نرمال بوتان بر حسب تابعی از فشار جزئی داده شده است. همان‌طور که نشان داده شده است تغییر فشار جزئی اثر قابل ملاحظه‌ای بر روی درصد تبدیل نرمال بوتان دارد. بالا بردن دما باعث افزایش میزان درصد تبدیل می‌گردد. علاوه بر آن، با بالاتر رفتن مقدار فشار جزئی خوراک هیدروکربنی، به علت افزایش مقدار غلظت پارافین، سرعت واکنش شکست هم بالاتر می‌رود. البته این اثر در دماهای بالاتر شدیدتر است.

پروتون H^+ و یون کربنیم در تعادل قرار دارد. یون کربنیم در تعادل، با انتقال یک هیدروژن از بوتان، به صورت گاز پروپان در آمده و یون کربنیم بوتان بر روی سطح تشکیل شده و این یون نیز در تعادل با بوتن است. مجموع عملیات در انتهای شکل مشاهده می‌شود و نشان داده شده است که علت به وجود آمدن گاز پروپان در واقع به علت واکنش انتقال هیدروژن در اثر مکانیسم دو مولکولی است.

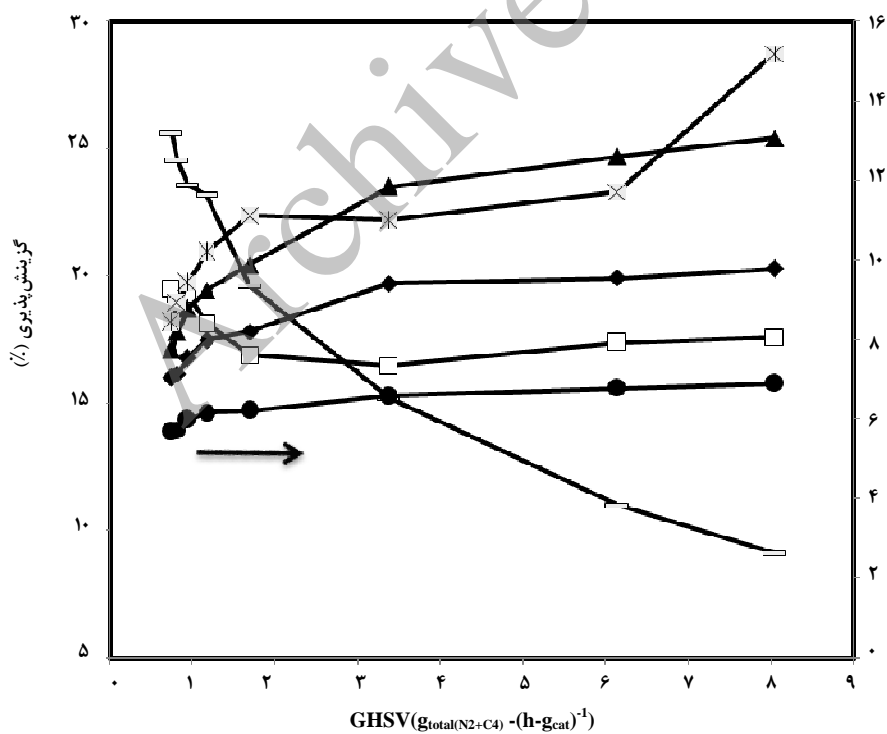
همان‌طور که در شکل (۷) ملاحظه شد، در مقدار بالای GHSV، میزان درصد تبدیل نرمال بوتان مقدار پایینی است. بنابراین می‌توان در این مقادیر، میزان توزیع محصولات را در دماهای آورده شده در نمودار مذکور مورد بررسی قرار داد. با توجه به شکل (۹) که میزان توزیع محصولات را در دو دمای مختلف (الف) ۴۸۰°C و (ب) ۵۲۰°C بر حسب تغییرات GHSV نشان داده است، ملاحظه می‌گردد که در مقادیر بالای GHSV که درصد تبدیل کمتر از ۱۰ درصد است، مقدار گزینش پذیری پروپیلن تولید شده مقدار بالایی بوده و بالعکس، میزان گزینش‌پذیری پروپان تولیدی، مقدار کمی است. این نتیجه به این معنی است که در مقادیر کم درصد تبدیل، مکانیسم پروتون کافتی دارای بالاترین اهمیت است. روند تغییرات سایر محصولات که جزء محصولات اولیه هستند نیز تأییدکننده این مطلب است.

نکته‌ای که در اینجا باید به آن توجه شود، میزان تغییرات گزینش پذیری پروپان است. این ماده جزو محصولات اولیه نبوده و از واکنش‌های ثانویه انتقال هیدروژن ناشی از مکانیسم دو مولکولی تولید می‌گردد. هر چه مقدار گزینش‌پذیری این ماده بالاتر رود، اهمیت مکانیسم دو مولکولی بالاتر می‌رود. میزان شیب زیاد تغییرات گزینش‌پذیری پروپان با GHSV به این معنی است که سهم مکانیسم دو مولکولی با افزایش زمان ماند یا کاهش GHSV به سرعت بالا می‌رود. به عبارت دیگر سرعت رشد مکانیسم دو مولکولی در مقایسه با افت میزان سهم مکانیسم پروتون کافتی مقدار بالاتری است.

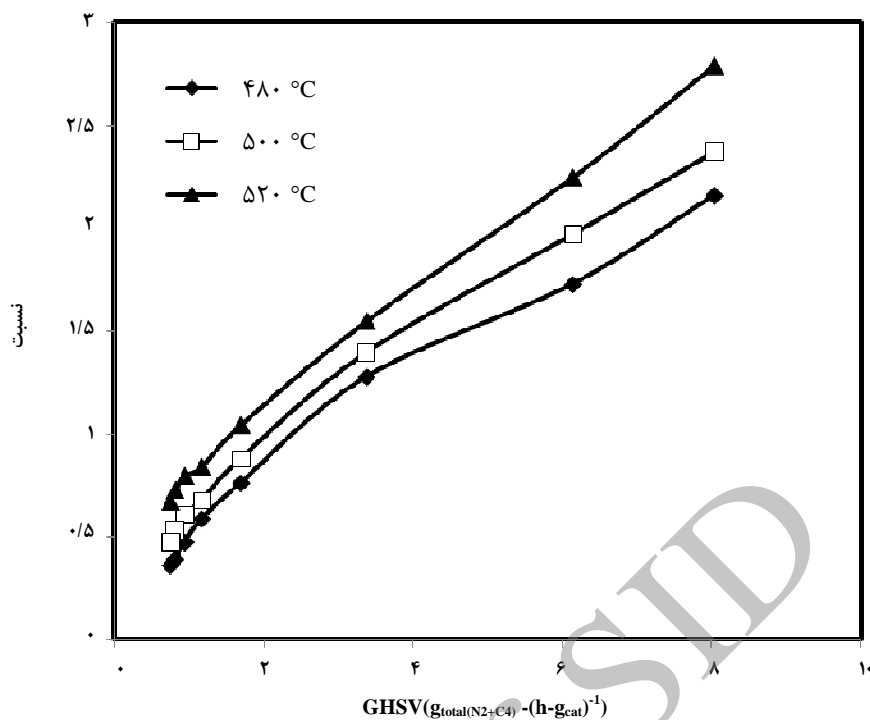
همان‌طور که قبلاً بیان شد، در دماهای بالا سهم مکانیسم دو مولکولی کاهش یافته و میزان واکنش‌های ثانوی کمتر می‌شود. این تغییر از مقایسه دو نمودار ۹ کاملاً مشخص است. در حالیکه در دمای ۴۸۰°C در شکل (۹) - (الف) میزان کاهش گزینش‌پذیری



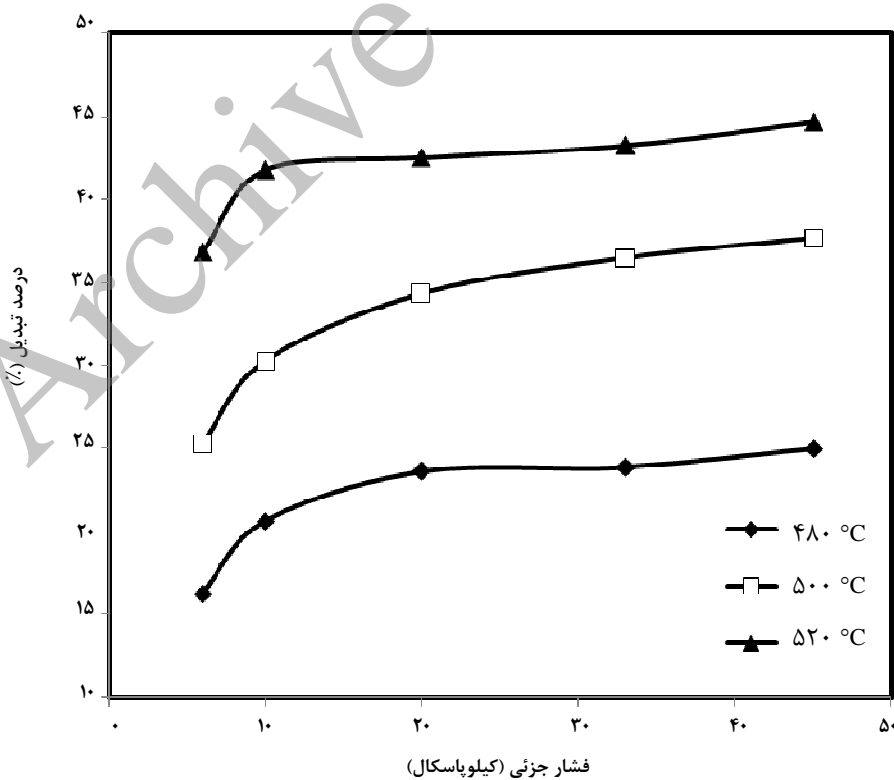
شکل ۹- الف) اثر GHSV بر روی توزیع محصولات در دمای ۴۸۰°C



شکل ۹- ب) اثر GHSV بر روی توزیع محصولات در دمای ۵۲۰°C



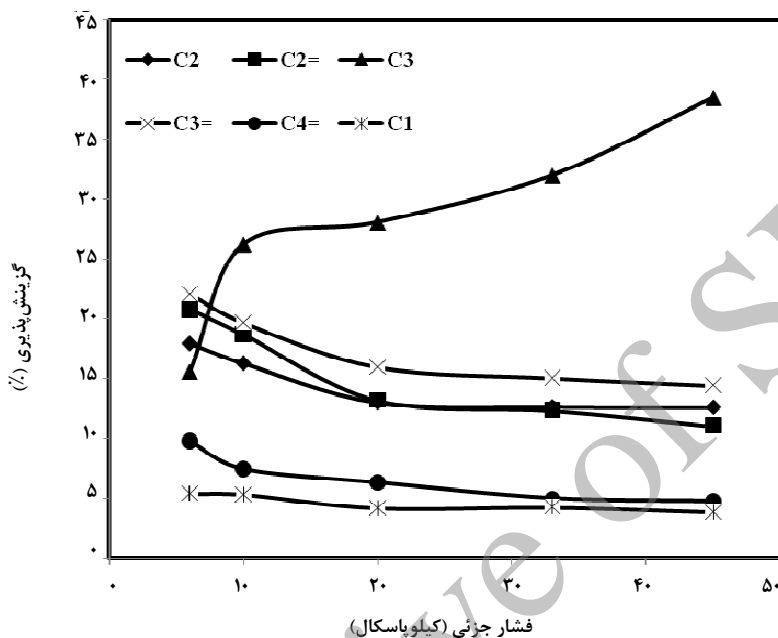
شکل ۱۰- تغییرات نسبت (C_3/C_4) با GHSV در دماهای مختلف



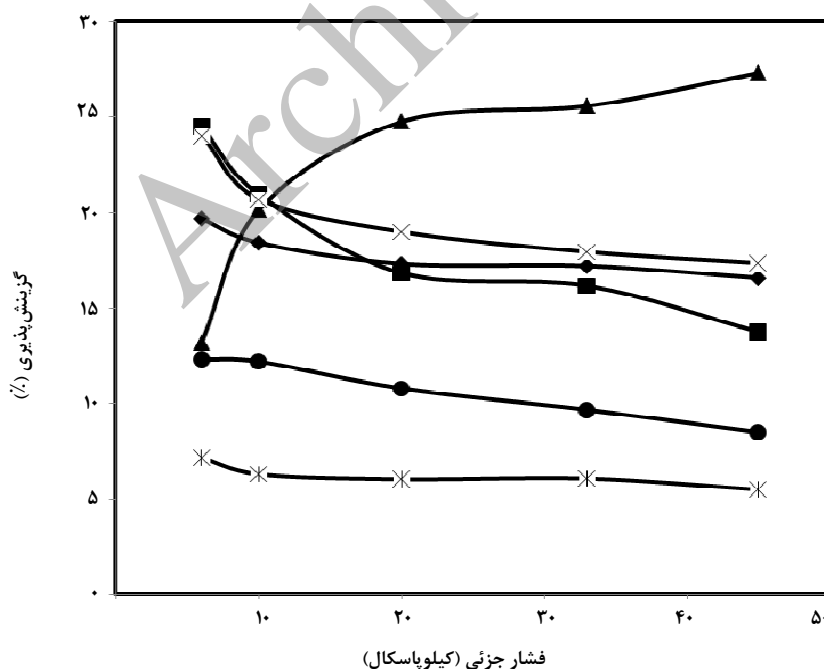
شکل ۱۱- اثر افزایش فشار جزئی بر روی درصد تبدیل نرمال بوتان در دماهای مختلف

پروپان به میزان زیادی بالاتر می‌رود و بر عکس، این مقادیر با افزایش مقدار فشار جزئی برای تولید پروپیلن، کم می‌شود. باید گفت که گزینش پذیری پارافین‌های سبک بجز پروپان مانند متان و حتی اتان با افزایش فشار جزئی کمتر می‌شود. باید توجه داشت که با افزایش کم فشار جزئی در فشارهای جزئی کم، تغییرات گزینش پذیری محصولات مختلف بسیار زیاد است.

در شکل (۱۲) اثر افزایش فشار جزئی بر توزیع محصولات نشان داده شده است. اثر دما در این قسمت نیز قابل توجه بوده و گزینش پذیری اولفین‌های سبک با افزایش دما افزایش می‌یابد. این اثر هم مانند قبل، افزایش سهم مکانیسم تک مولکولی را بالاتر رفتن دما نشان می‌دهد. شکل (۱۲)-الف) نشان می‌دهد که با بالا رفتن فشار جزئی تولید



شکل ۱۲-الف) اثر فشار جزئی بر روی گزینش پذیری اجزاء مختلف در دمای ۴۸۰°C



شکل ۱۲-ب) اثر فشار جزئی بر روی گزینش پذیری اجزاء مختلف در دمای ۵۲۰°C

با توجه به شکل‌های ((۱۲-الف)) و ((۱۲-ب)) می‌توان به این نتیجه رسید که مانند زمان ماند، اثر افزایش میزان فشار جزئی، باعث تغییرات شدید در توزیع محصولات بخصوص گزینش پذیری پروپان است و مقدار گزینش پذیری تولید محصولات اولیه بر طبق مکانیسم پروتون کافتی که در بخش قبلی به آنها اشاره شد، در قیاس با پروپان به‌عنوان یکی از محصولات ثانویه اصلی، کمتر است. میزان افزایش اهمیت مکانیسم دو مولکولی در قیاس با مکانیسم پروتون کافتی با افزایش فشار جزئی نرمال بوتان، بسیار قابل توجه است.

همچنین اثر افزایش دما در کاهش مقدار تولید پروپان قابل توجه است. با افزایش دما، میزان واکنش‌های ثانویه در شکست نرمال بوتان به میزان زیادی کاهش می‌یابد و این افزایش باعث سرعت گرفتن اهمیت مکانیسم پروتون کافتی مخصوصاً در فشارهای جزئی کمتر می‌شود.

نتایج به‌دست آمده از شکست نرمال بوتان نشان می‌دهد که با افزایش میزان زمان ماند، مکانیسم دو مولکولی که بوجود آورنده پارافین‌ها و محصولات سنگین بوده، به مقدار زیادی افزایش می‌یابد. افزایش دما هم اثر قابل توجهی در بالا بردن میزان درصد تبدیل و مکانیسم پروتون کافتی داشت. همچنین افزایش فشار جزئی نشان می‌داد که میزان درصد تبدیل بالاتر می‌رود ولی این مقدار افزایش، به کاهش تولید اولفین‌های سبک و افزایش تولید پارافین‌های سبک و مخصوصاً پروپان منجر شد. همچنین با توجه به مجموع مقادیر گزینش‌پذیری‌های اعلام شده در نمودار ۱۲ در هر دو دمای ۴۸۰ و ۵۲۰ درجه سلسیوس، میزان تولید محصولات سنگین با افزایش فشار جزئی افزایش قابل توجهی می‌یافت که این مطلب نیز تأییدکننده افزایش شدید میزان مکانیسم دو مولکولی بر اثر افزایش میزان فشار جزئی است.

۳-۲ واکنش ایزو بوتان بر روی زئولیت (HZSM-5)

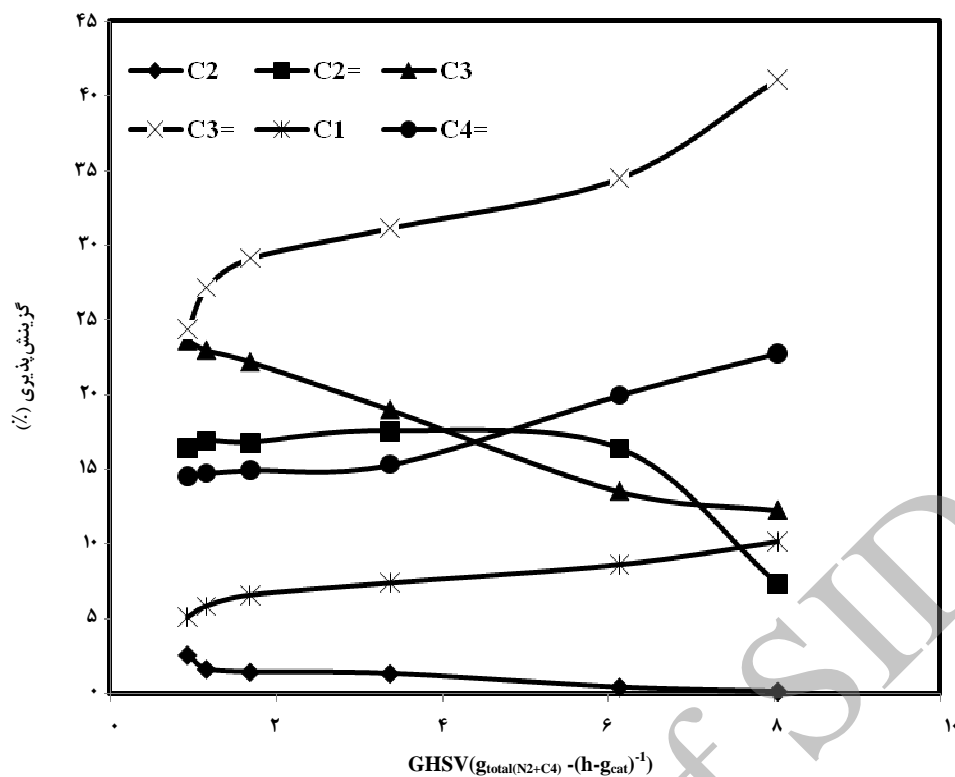
این قسمت به توصیف اثر شرایط مختلف عملیاتی بر روی شکست ایزو بوتان می‌پردازد. با وجود آنکه این ماده دارای تعداد اتم‌های کربن مساوی با نرمال بوتان است، ولی به خاطر وجود شاخه پیوند (C-C)، محصولات اصلی در قیاس با نرمال بوتان تغییراتی دارد. در حال حاضر واکنش شکست ایزو بوتان بر روی کاتالیزگر زئولیتی HZSM-5 به‌صورت جامع و بر اساس متغیرهای عملیاتی مختلف مورد بررسی قرار نگرفته و تنها در چند منبع روند تغییرات در

شرایط خاص و محدودی مورد بررسی قرار داشته است.

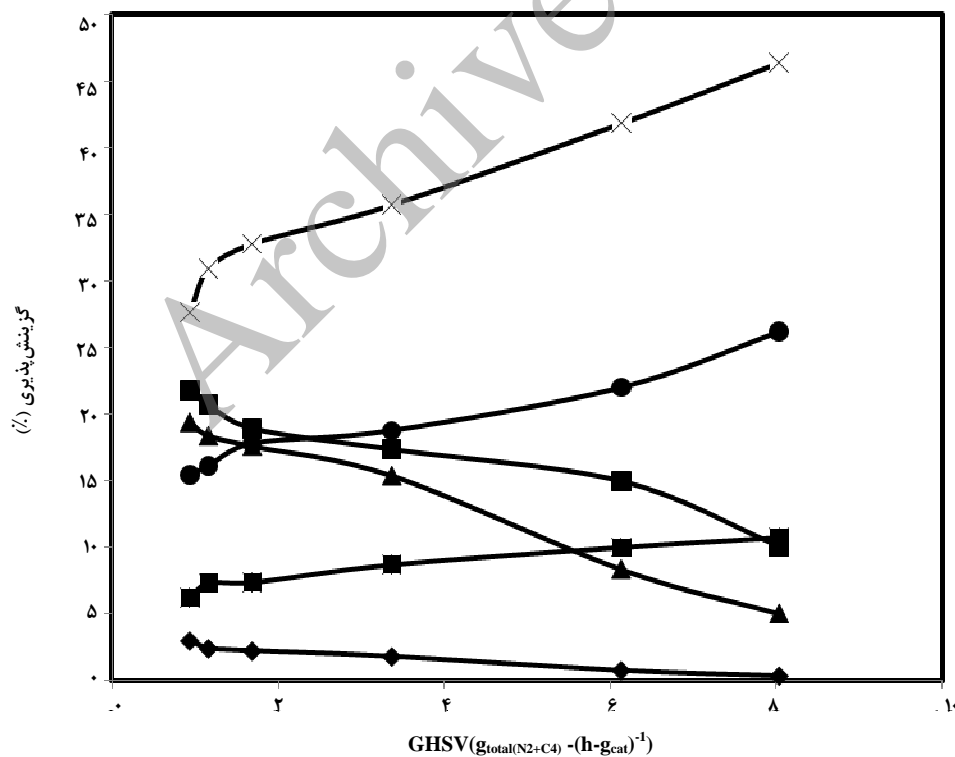
در این قسمت نیز مانند قبل، همان روش آزمایش برای نرمال بوتان بکار بسته شد. تمام آزمایش‌ها در سه دما انجام گردید و میزان تغییرات $GHSV = 0.94-8.04 \text{ gtotal}(N_2+i-C_4) \cdot (h, \text{ gcat})^{-1}$ انتخاب گردید. آزمایش‌ها در فشار جزئی ۲۰ کیلو پاسکال برای ایزوبوتان و فشار کل ۱۰۴ کیلو پاسکال با کمک گاز خنثای نیتروژن برای گاز پارافینی تنظیم گردید. همان‌طور که برای نرمال بوتان در قسمت قبلی گفته شد به علت پایین بودن میزان تولید اولفین‌ها و پارافین‌های C_5 ، C_6 و هیدروکربن‌های سنگین تر، مقادیر این مواد به همراه سایر محصولات گزارش نخواهند شد. این مقادیر برای ایزو بوتان حتی از نرمال بوتان هم پایین تر بود که در نموداری مجزا به آن اشاره خواهد شد.

شکل ((۱۳-الف)) و ((۱۳-ب)) توزیع محصولات واکنش شکست کاتالیزی ایزو بوتان را در دو دمای ۴۸۰ و ۵۲۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. روند تغییرات محصولات نشان می‌دهد که در GHSV‌های کم مانند شکست گاز نرمال بوتان، میزان تولید اولفین‌ها بالاتر است. این میزان برای مجموع گزینش پذیری پارافین‌ها در GHSV بالا، بسیار کم است در حالی که این میزان برای سرعت‌های فضایی کمتر، تغییر قابل توجهی داشته و پروپان در کنار پروپیلن جزو محصولات اصلی هستند.

هنگامی که GHSV افزایش می‌یابد، میزان تولید پروپیلن و بوتن افزایش قابل توجهی می‌یابد. همچنین در میزان گزینش‌پذیری متان تولیدی نیز افزایش خواهیم دید ولی این مقدار برای اتان، کاهش دارد. گزینش‌پذیری تولید اتیلن برای مقداری از GHSV در دمای 480°C دارای یک مقدار بیشینه است، به این معنی که با افزایش GHSV مقدار تولید این ماده افزایش می‌یابد ولی بعد از یک مقدار، گزینش‌پذیری تولید اتیلن کاهش می‌یابد. با بالا رفتن دما، این مقدار بیشینه به سمت GHSV‌های کمتر می‌رود تا اینکه در دمای 520°C ، این مقدار ماکزیمم از بین می‌رود. این مشاهده، تأییدکننده این مطلب است که اتیلن در شکست ایزو بوتان دارای خاصیت واسطه‌ای است و ماده‌ای است که پس از تولید، برای تولید ماده دیگر مصرف می‌گردد و این خاصیت بسیار مهم در تولید محصولات ثانویه است. به عبارت دیگر با افزایش درصد تبدیل در اثر پایین‌تر رفتن GHSV، میزان تولید اتیلن بالاتر می‌رود.



شکل ۱۳- (الف) توزیع محصولات واکنش به صورت تابعی از GHSV در دمای ۴۸۰°C



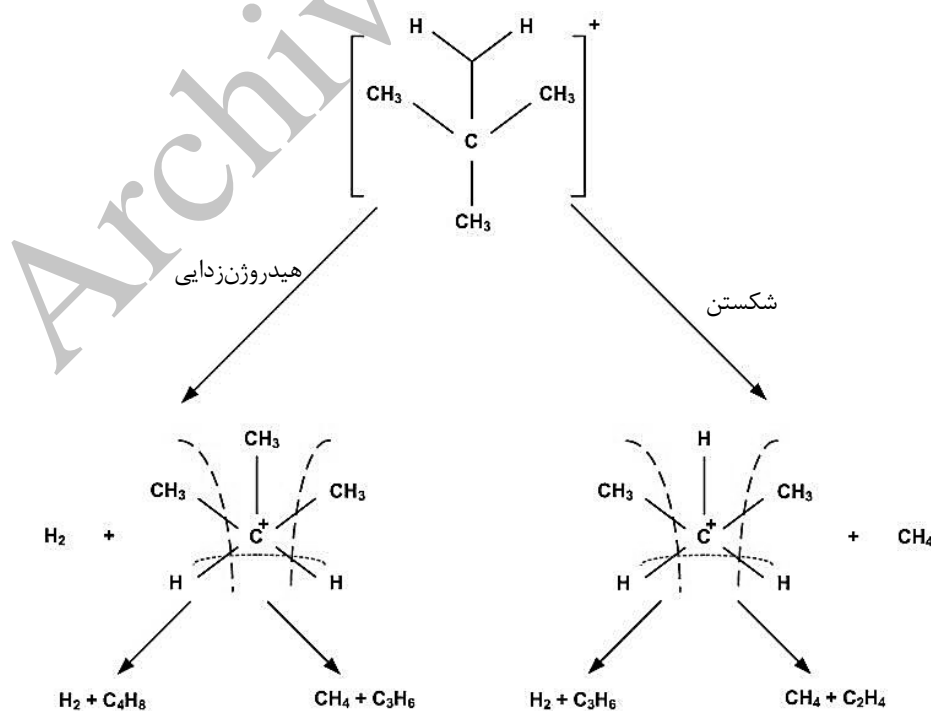
شکل ۱۳- (ب) توزیع محصولات واکنش به صورت تابعی از GHSV در دمای ۵۲۰°C

کدام یک از دو پیوند (C-C) یا (C-H) حمله کند وابسته است. به‌علاوه، واکنش‌های متعاقب که در زمان شکست ایزوبوتان رخ می‌دهند و متأثر از مکانیسم دو مولکولی می‌باشند، بر روی محصولات نهایی تأثیر قابل توجهی دارند. این واکنش‌ها شامل انتقال هیدروژن از ایزو بوتان به اولفین‌های اتیلن و پروپیلن یا بوتن است. همچنین واکنش شکست β هم در تغییر این محصولات اثر بسیار قابل توجهی، مخصوصاً در زمان‌های ماند بالا و یا دماهای کم و فشارهای جزئی بالا دارد.

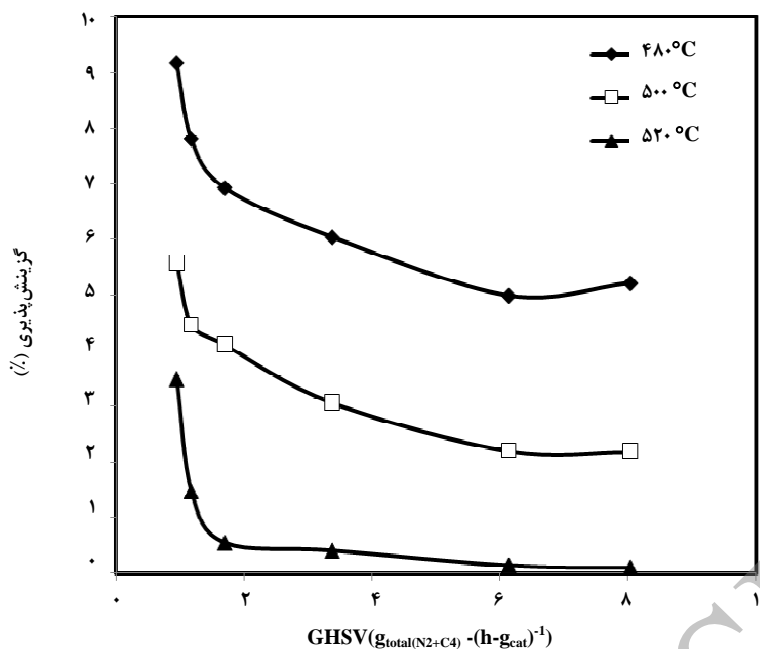
در این قسمت مانند قسمت قبل، میزان تولید آروماتیک‌ها و محصولات سنگین در قیاس با سایر محصولات، کمتر است. این مقادیر در شکل (۱۵) گزارش شده‌اند. همان‌طور که نشان داده شده است، با افزایش مقدار GHSV میزان تولید محصولات سنگین کاهش قابل توجهی می‌یابد. این امر می‌تواند به علت بالاتر رفتن میزان تولید اولفین‌های سبک مخصوصاً پروپیلن باشد و اینکه واکنش‌های انتقال هیدروژن در زمان‌های ماند کم، کاهش قابل توجهی برای ایزو بوتان داشته و این امر، کاهش قابل توجهی به تولید مواد سنگین می‌دهد.

در حالی که محصولات اولیه در شکست نرمال بوتان، اتان، اتیلن، پروپان، پروپیلن و متان بودند، در این قسمت، محصولات اصلی، بوتن، پروپیلن و متان می‌باشند. باید توجه داشت که در میزان تولید اولفین‌های سبک و بخصوص تولید پروپیلن در شکست ایزو بوتان جهش قابل توجهی دیده می‌شود. به علاوه اتان در واکنش شکست ایزوبوتان، به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد که علت می‌تواند به راحتی توسط مکانیسم پروتون‌کافتی توضیح داده شود. همان‌طور که در شکل (۱۴) نشان داده شده است، بر طبق این مکانیسم، در درصد تبدیل‌های کم ایزو بوتان، کاتالیزگر زئولیتی، ایزو بوتان را پروتون‌دار می‌کند تا به حالت ناپایدار یون‌های کربونیم ایزو بوتان برسد. این یون کربونیم به سادگی به هیدروژن، متان و یون‌های کربونیم در دو واکنش نشان داده شده یعنی واکنش‌های شکست و هیدروژن زدایی، تبدیل می‌گردد. سپس این یون‌های کربونیم تبدیل به اتیلن، پروپیلن، متان و بوتن می‌گردد که همان محصولات اصلی واکنش را تشکیل می‌دهند.

همان‌طور که نمودار فوق نشان می‌دهد مرحله انتخابی در مراحل اولیه شکست ایزو بوتان، بسته به اینکه واکنش شکست یا هیدروژن‌زدایی باشد و به اینکه پروتون سایت‌های اسیدی برونشند، به



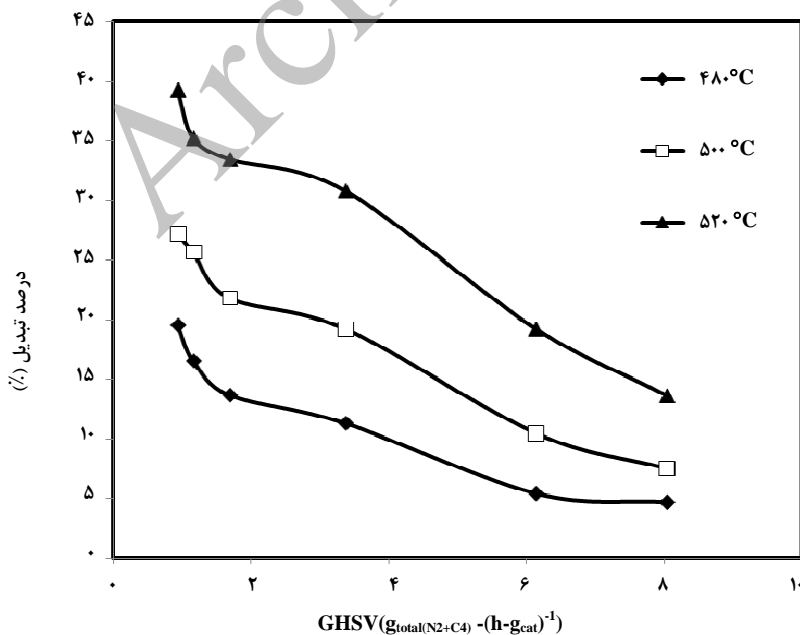
شکل ۱۴- محصولات اصلی شکست ایزوبوتان بر روی زئولیت بر طبق مکانیسم تک‌مولکولی



شکل ۱۵- گزینش پذیری تولید محصولات سنگین برحسب GHSV در سه دمای مختلف

محصولات سنگین هم کم می‌شوند. در شکل (۱۶)، میزان تغییرات درصد تبدیل ایزوبوتان بر حسب GHSV در دماهای مختلف نشان داده شده است. به مانند شکست نرمال بوتان، میزان افزایش درصد تبدیل با افزایش دما، افزایش قابل توجهی خواهد داشت. همچنین به مانند نرمال بوتان، در شکست ایزو بوتان، درصد تبدیل با افزایش GHSV کاهش می‌یابد.

همان‌طور که در شکل (۱۵) نشان داده شده است، با افزایش دما، میزان گزینش پذیری محصولات سنگین، کاهش شدیدی می‌یابد. این پدیده هم می‌تواند مانند اثر GHSV توضیح داده شود و اینکه در دماهای بالا واکنش‌های انتقال هیدروژن و ثانوی در اثر مکانیسم دو مولکولی که مسئول تولید محصولات پارافینی و سنگین است، کاهش شدیدی یافته و به همین دلیل



شکل ۱۶- تغییرات تبدیل درصد ایزوبوتان با GHSV در سه دمای مختلف

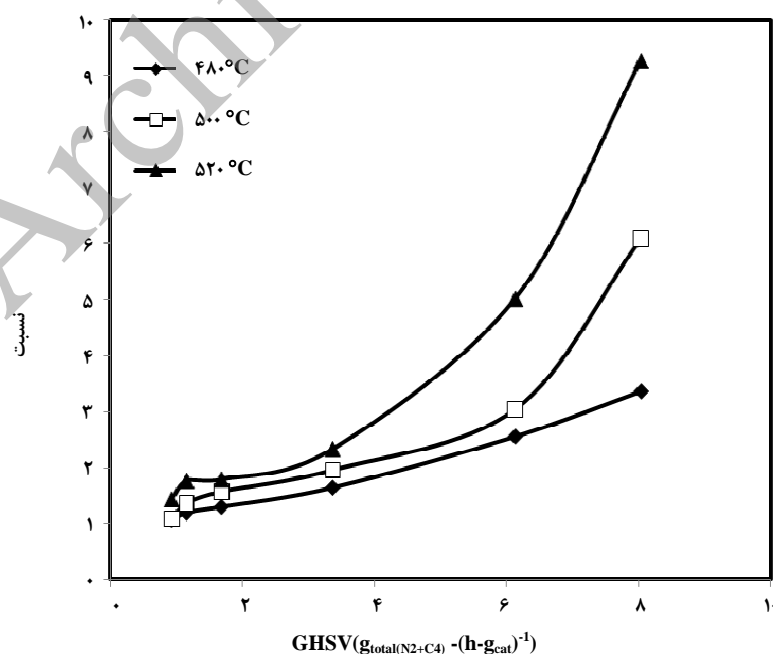
محصول نامطلوب را در بر داشت. به‌علاوه میزان درصد تبدیل خوراک‌ها به علت ماهیت گرماگیر بودن آنها با افزایش دما بیشتر شد. همچنین با افزایش میزان فشار جزئی در شکست نرمال بوتان از ۶ تا ۴۵ کیلو پاسکال مشخص شد که اثر افزایش فشار جزئی گاز نرمال بوتان، دارای اثر شدیدی در بالا تر بردن سهم مکانیسم کلاسیک دو مولکولی بوده و باعث افزایش شدید پروپان در قیاس با پروپیلن به‌عنوان مهمترین محصول ثانوی ناشی از واکنش انتقال هیدروژن گردید.

روند تغییرات نسبت پروپیلن به پروپان در دماهای مختلف و GHSV‌های مختلف، نشان‌دهنده این مطلب بود که کسر پروپیلن به پروپان به‌عنوان دو محصول اولیه و ثانویه مهم در آزمایش که ناشی از نسبت مکانیسم پروتون‌کافتی به مکانیسم دو مولکولی می‌باشد، با افزایش دما و همچنین افزایش GHSV بیشتر می‌شود. این مقدار برای ایزو بوتان نسبت به نرمال بوتان دارای تغییرات شدیدتری بوده و میزان این نسبت در دمای 520°C دارای افزایش قابل توجهی بود. در نهایت باید به این نکته اشاره شود که در ایزو بوتان محصولات تولید شده دارای مقادیر زیادتری از گزینش پذیری به سمت پروپیلن و اولفین‌های سبک بودند و میزان نسبت مکانیسم پروتون‌کافتی از مکانیسم دو مولکولی در تمامی آزمایش‌ها بالاتر بود.

مرحله بعدی کار به تغییرات نسبت $(C_3=C_3)$ اختصاص دارد. در این قسمت به مانند شکست نرمال بوتان، میزان این نسبت با افزایش GHSV و همچنین دما، همان‌طور که در شکل (۱۷) آورده شده است، افزایش می‌یابد ولی این افزایش برای ایزو بوتان بسیار شدیدتر از نرمال بوتان است. همان‌طور که قبلاً گفته شد این کسر، نسبت میزان سهم مکانیسم پروتون‌کافتی را به مکانیسم دو مولکولی نشان می‌دهد که در اینجا این سهم برای ایزو بوتان از نرمال بوتان به‌صورت قابل توجهی بالاتر، و میزان افزایش سهم مکانیسم پروتون‌کافتی بخصوص در دمای 520°C از نرمال بوتان شدیدتر است.

۴- نتیجه‌گیری

در بررسی اثرات شرایط عملیاتی مختلف بر روی شکست دو گاز پارافینی سبک که دارای طیف ساده‌ای از محصولات بودند، مشخص شد که افزایش دما و GHSV بر روی مکانیسم پروتون‌کافتی در شکست هر دو گاز در فشار ۲۰ کیلو پاسکال و فشار کل ۱۰۴ کیلو پاسکال دارای اثرات مثبت بوده و باعث افزایش مکانیسم فوق می‌گردد. این مکانیسم منجر به افزایش تولید محصولات اولفینی سبک مانند پروپیلن گردید و کاهش میزان تولید پروپان به‌عنوان



شکل ۱۷- تغییرات نسبت پروپیلن به پروپان با تغییرات زمان فضایی در سه دمای مختلف

- [1] Bellusi, G., Pollesel, P., "Industrial Applications of Zeolite Catalysis: Production and Uses of Light Olefins", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 158, pp. 1201-1212, (2005).
- [2] Ren, T., Patel, M., Blok, K., "Steam Cracking and Methane to Olefins: Energy Use". *CO₂ emissions and Production Costs Energy.*, Vol. 33, pp. 817-833, (2008).
- [3] Mier, D., Aguayo, A. T., Gayubo, A. G., Olazar, M., Bilbao, J., "Synergies in the Production of Olefins by Combined Cracking of n-Butane and Methanol on a HZSM-5 Zeolite Catalyst". *Chem. Eng. J.*, Vol. 160, pp. 760-769, (2010).
- [4] Puente, D. I., Sedran, G., "The Energy Gradient Selectivity Concept and the Routes of Paraffin Cracking in FCC Catalysts". *J. Catal.*, Vol. 179, pp. 36-42, (1998).
- [5] Corma, A., Orchille's A. V., "Current Views on the Mechanism of Catalytic Cracking". *Micro. Meso. Mat.*, Vol. 35, pp. 21-30, (2000).
- [6] Haag, W. O., Dessau, R. M., "Proceedings. 8th International Congress on Catalysis Berlin". *Dechema. Frankfurtam-Main*, Vol. 2, pp. 305. (1984).
- [7] Caeiro, G., Carvalho, R. H., Wang, X., Lemos, M., Lemos, F., Guisnet, M., Ribeiro, F. R., "Review, Activation of C2-C4 alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts". *J. Mol. Catal. A: Chemical*, Vol. 255, pp. 131-158, (2006).
- [8] Corma, A., Planelles, J., Sanchez-Marin, J., Tomas, F., "The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts". *J. Catal.*, Vol. 93, pp. 30, (1985).
- [9] Olah, G. A., Schilling, P., Staral, J. S., Halpern, Y., Olah, J. A., "Electrophilic reactions at single bonds. XIV. Anhydrous fluoroantimonic acid catalyzed alkylation of benzene with alkanes and alkane-alkene and alkane-alkylbenzene mixtures". *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 97, pp. 6807, (1975).
- [10] Abbot, J., Wojciechowski B. W., "The mechanism of catalytic cracking of n-alkenes on ZSM-5 zeolite". *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 63, pp. 462-469, (1985).
- [11] Wielers, A. F. H., Vaarkamp, M., Post M. F. M., "Relation between properties and performance of zeolites in paraffin cracking". *J. Catal.*, Vol. 127, pp. 51-66, (1991).
- [12] Simon, J. C., Patrick J., O., "A Theoretical Description for the Monomolecular Cracking of C-C Bonds over Acidic Zeolites". *J. Catal.*, Vol. 153, pp. 94-99, (1995).
- [13] Narbeshuber, T. F., Brait, A., Seshan, K., Lercher, J. A. "Dehydrogenation of Light Alkanes over Zeolites". *J. Catal.*, Vol. 172, pp. 127-136, (1997).
- [14] Corma, A., Miguel, P. J., Orchillest, A. V., "The Role of Reaction Temperature and Cracking Catalyst Characteristics in Determining the Relative Rates of Protolytic Cracking, Chain Propagation, and Hydrogen Transfer". *J. Catal.*, Vol. 145, pp. 171-180, (1994).
- [15] Krannila, H., Haag, W. O., Gates, B. C., "Monomolecular and bimolecular mechanisms of paraffin cracking: n-butane cracking catalyzed by HZSM-5". *J. Catal.*, Vol. 135, pp. 115-124, (1992).
- [16] Wakui, K., Satoh, K., Sawada, G., "Cracking of n-butane over alkaline earth-containing HZSM-5 Catalysts". *Catal. Lett.*, Vol. 84, No. 3-4, pp. 259-264(6), (2002).
- [17] Bizareh, Y. W., Gates, B. C., "Butane Cracking Catalyzed by the Zeolite H-ZSM-5". *J. Catal.*, Vol. 88, pp. 240-243, (1984).
- [18] Shigeishi, R., Garforth, A., Harris I., Dwyer, J., "The Conversion of Butanes in HZSM-5". *J. Catal.* Vol. 130, pp. 423-439, (1991).
- [19] Narbeshuber, T. F., Vinek, H., Lercher, J. A., "Monomolecular Conversion of Light Alkanes over H-ZSM-5". *J. Catal.*, Vol. 157, pp. 311-395, (1995).
- [20] Ono, Y., Kanae, K., "Transformation of Butanes over ZSM-5 Zeolites". *J. Chem. Sec. Faraday Trans.*, Vol. 87, No. 4, pp. 663-667, (1991).
- [21] National Petrochemical Company, Petrochemical Research and Technology Company "Aluminosilicate Catalyst for Preparation of Propylene Via Methanol", CA 2622455A1, 20090826.