

تهیه، شناسایی و بررسی عملکرد کاتالیست‌های میکرو/مزوپور Pt/A type-HMS در فرایند تبدیل نرمال هپتان

نسترن پارسافرد*

استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کوثر بجنورد، خراسان شمالی، ایران

دریافت: اردیبهشت ۹۹ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: شهریور ۹۹

چکیده: در کار حاضر، رفورمینگ فاز گازی نرمال هپتان برای بررسی فعالیت کاتالیستی چندسازه‌های میکرو/مزوحفره به کار گرفته شد. اثر ساختار این کاتالیست‌ها بر درصد تبدیل نرمال هپتان و گزینش‌پذیری نسبت به فراورده‌های متفاوت اعم از فراورده‌های همپار چندشاخه و تک‌شاخه و فراورده‌های کراکینگ بررسی شد. روش‌های شناسایی متفاوت، مانند پراش پرتو ایکس (XRD)، فلوتورسانس پرتو ایکس (XRF)، طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی UV-Vis بازتابی پخشیده (UV-Vis DRS)، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی/گرمایی تفاضلی (TGA/DTA) و اندازه‌گیری‌های جذب-واجذب نیتروژن برای شناسایی کاتالیست‌ها استفاده شدند. فعالیت و پایداری کاتالیستی در تبدیل نرمال هپتان برای مواد چندسازه پلاتین‌دار شده میکرو/مزوحفره تشکیل شده از بخش مزوحفره‌ای HMS (سیلیکا مزوحفره‌ای شش‌وجهی) و بخش میکروحفره‌ای زئولیت‌های A شامل 3A، 4A و 5A، بسیار نزدیک به هم بود. هرچندکه، نتایج نشان داد گزینش‌پذیری نسبت به تشکیل همپارها به‌طور عجیبی برای کاتالیست چندسازه Pt/4A-HMS بالا است. نتایج نشان می‌دهند که عامل مؤثر بر عملکرد کاتالیستی، مقدار آلومینیم (یا نسبت Si/Al) موجود در ساختار کاتالیست‌های تهیه‌شده است.

واژه‌های کلیدی: تبدیل، چندسازه‌های میکرو/مزوحفره، زئولیت، گزینش‌پذیری، همپارها.

مقدمه

بزرگ‌تر در برج تقطیر، بدون تغییر در تعداد کربن مولکول بازآرایی می‌شوند. عدد اکتان توانایی متراکم‌شدن سوخت پیش از احتراق خود به‌خودی و ویژگی ضدضربه آن را نشان می‌دهد. پایین‌ترین عدد اکتان متعلق به پارافین‌های خطی است و در این گروه هر چه تعداد اتم‌های کربن بیشتر باشد، عدد اکتان پایین‌تر خواهد بود. واکنش‌های اصلی انجام‌شده در فرایند تبدیل شامل

تبدیل^۱ کاتالیستی یکی از واحدهای پایه‌ای هر پالایشگاه است و فرایندی است در فاز گازی که طی آن ترکیب‌های با عدد اکتان پایین، به ترکیب‌های با عدد اکتان بالا تبدیل می‌شوند. در فرایند تبدیل، برش نفتی به‌دست آمده از کراکینگ مولکول‌های

1. Reforming

هیدروژن زدایی، همپارش^۱، حلقه‌ای شدن با هیدروژن زدایی و هیدروکراکینگ پارافین‌ها هستند، هرچند این فرایند واکنش‌های جانبی متعدد دیگری را نیز شامل می‌شود.

کاتالیست‌های تبدیل شامل یک عامل فلزی بر پایه‌ای است که ویژگی‌های اسیدی را فراهم می‌کند. هم اکنون گزارش‌های علمی زیادی در مورد این ترکیبات منتشر شده است. کاتالیست موجود در واکنشگاه موجب پیشبرد واکنش‌های مطلوب شده و می‌تواند فرایند تبدیل کاتالیستی را از نظر تجاری به یک واکنش مطلوب تبدیل کند. در سال‌های اخیر، به دلایل گوناگونی مانند مبارزه با آلودگی زیست‌محیطی، توسعه روزافزون صنعت پتروشیمی، ساخت کاتالیست‌های جدید، و فناوری بستر متحرک کاتالیستی که می‌تواند با بهبود شرایط عملکرد، اثر خوبی بر کیفیت و بازده فرآورده‌های تبدیل داشته باشد، تحولاتی در فرایند تبدیل ایجاد کرده‌اند [۱ و ۲].

در سال‌های گذشته، زئولیت‌ها و مواد مزوحفره به دلیل کاربردهای وسیعی که در تهیه پتروشیمی و پالایشگاهی دارند، اهمیت بسیاری یافته‌اند. به‌طور معمول زئولیت‌های تهیه‌شده با دو ساختار نوع A و نوع X ۱۳ در کاربردهای تجاری استفاده می‌شوند. بین این دو ساختار، انواع گوناگونی زئولیت با منافذ جذبی گزینشی می‌توانند وجود داشته باشند [۳]. غربال‌های مولکولی ۳A یک نوع زئولیت تهیه‌شده با قطر منافذی برابر با ۳ آنگستروم هستند. فرمول شیمیایی این ترکیبات به‌صورت $(2/3) \text{K}_2\text{O} \cdot (1/3) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot (9/2) \text{H}_2\text{O}$ و نسبت سیلیکا به آلومینای آن‌ها برابر با ۲ است. غربال مولکولی نوع ۳A گزینش‌پذیرترین نوع از غربال‌های مولکولی است که به‌طور معمول در کراک‌های اولفین برای آب‌زدایی بخار خوراک پیش از جداسازی سرمازا از نفت-گاز مایع (LPG)، استفاده می‌شود.

ترکیب اصلی زئولیت ۴A آلومینوسیلیکات سدیم‌دار با ساختار بلور مکعبی نوع A است. فرمول شیمیایی این غربال به‌صورت Na_2O

با نسبت سیلیکا به آلومینای برابر با ۲ است. کاربردهای کلیدی غربال‌های مولکولی ۴A شامل حذف آب، کربن دی‌اکسید، هیدروژن سولفید، و مرکاپتان‌ها با وزن مولکولی کمتر از گاز طبیعی و آب‌زدایی کامل از گازها و مایعات مانند هوا، کربن دی‌اکسید، گاز طبیعی، هیدروژن، اکسیژن، سردکن‌ها و حلال‌ها است [۴ و ۵]. زئولیت ۵A، همچون دو زئولیت هم‌خانواده خود، آلومینوسیلیکایی کلسیم‌دار با ساختار بلوری نوع A و فرمول شیمیایی $(3/4) \text{Ca}_2\text{O} \cdot (1/4) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot (9/2) \text{H}_2\text{O}$ با نسبت آلومینا به سیلیکا ۲ است. کاربردهای کلیدی این غربال مولکولی، شامل جذب آب، کربن دی‌اکسید، اتیلن، و پروپیلن از خوراک گازی در واحدهای خالص‌سازی و جداسازی هوا، اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن از بخارهای مخلوط گازی است [۳].

به‌طور کلی، از بین مواد متخلخل، کاتالیست‌ها با پایه آلومینوسیلیکا و مشتقات آن‌ها، بهترین اثر فناوری را به‌موجب تنوع، فعالیت کاتالیستی، توانایی تبادل یونی و جذب سطحی انتخابی دارند. زئولیت‌ها مقاومت دمایی بالا و واکنش‌پذیری و گزینش‌پذیری بی‌همتایی دارند. درصد تبدیل‌های شیمیایی زئولیت نقش اصلی در صنایع کاتالیستی امروزی دارد [۶ و ۷]. بهره‌مندی از هر دو ویژگی میکرو و مزوحفره‌های این مواد منجر به بروز فعالیت و گزینش‌پذیری عالی این مواد شده است مناسب سیلیکای مزوحفره‌های و قدرت اسیدی زئولیت میکروحفره به‌کاربرده‌شده فعالیت خوبی در واکنش همپارش از خود نشان دادند. برای افزایش قدرت اسیدی به‌منظور دستیابی به بهترین عملکرد در واکنش همپارش چندین فلز [۱] و اکسید فلزی به‌تازگی پیشنهاد شده‌اند. از این میان زیرکونیا به‌دلیل ظرفیت بالای تبادل یونی و فعالیت بالای اکسایش-کاهش، به‌عنوان یک کاتالیست، پایه و یا بهبوددهنده مناسب در فعالیت‌های کاتالیستی معرفی شد. در سال ۲۰۱۴ میلادی [۲]، تیم پژوهشی نویسنده کاتالیست‌های پلاتین‌دارشده HMS و Zr-HMS با نسبت‌های متفاوت Si/Zr را برای واکنش تبدیل تهیه کردند. نتایج نشان می‌دهند که بهبود کاتالیست‌ها با زیرکونیم، فعالیت و گزینش‌پذیری آن‌ها را افزایش می‌دهد. این کاتالیست‌ها می‌توانند تولید بنزین با عدد

1. Isomerization

آمده به مدت ۱۸ ساعت برای تشکیل بلور در جایی ساکن نگه داشته شدند. سپس، آب اضافی در دمای 110°C تبخیر و به دنبال آن در طول یک شب و در همین دما خشک و در دمای 600°C به مدت ۶ ساعت در جریان هوا کلسینه شدند. در مرحله بعد، ۰/۶ درصد وزنی پلاتین به عنوان فاز فعال با روش مرطوب اولیه بر پایه‌ها، با محلول آبی از فاز فعال $(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ و با هم زدن متناوب در دمای 70°C به مدت ۲ ساعت تلقیح شد. برای به دست آوردن کاتالیست جامد، حلال در دمای 90°C تبخیر شد و کاتالیست‌ها در 110°C درون آون خشک شدند. پس از مرحله خشک شدن، نمونه‌ها در کوره الکتریکی با دمای 300°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند. کاتالیست‌های تهیه شده با عناوین Pt/3AH، Pt/4AH و Pt/5AH به ترتیب به جای Pt/3A-HMS، Pt/4A-HMS و Pt/5A-HMS نشان داده شدند.

روش شناسایی

برای تعیین ساختارهای بی‌شکل و بلوری کاتالیست‌های تهیه شده از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. برای انجام این آزمون، دیفراکتومتر X-PERT و پرتو $\text{Cu } k_{\alpha}$ فیلتر شده نیکل به کار برده شد. فلئوئورسانس پرتو ایکس (XRF) نیز برای بررسی ترکیب توده نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه XRF-8410 Rh انجام شد. روش دیگری که برای بررسی ساختار کاتالیست‌ها به کار برده شد، طیف‌سنجی UV-Vis بازتابی پخشیده^۱ با طیف-سنجی UV-2100 شیمادزو مجهز به یک اتصال انعکاسی-انتشاری و یک محفظه واکنش بود. طیف‌ها در گستره ۲۰۰ تا ۸۰۰ nm ثبت شدند و پودر سولفات باریم نیز به عنوان مرجع به کار برده شد.

اندازه‌گیری مساحت سطح، تخلخل‌سنجی کاتالیست‌های تهیه شده و دستیابی به هم‌دماهای جذب-واجذب نیتروژن با دستگاه Belsorp mini II در دمای 196°C تحت جریان

اکتان بالا را سرعت بخشند. در ادامه این کار، کاتالیست‌های بهبود یافته Pt/Zr-HMS با نسبت‌های متفاوت تنگستن [۹]، مولیبدن [۱۰] و کروم [۱۱] تهیه و در یک گروه مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. نتایج به دست آمده بیانگر عملکرد بسیار مطلوب این کاتالیست‌ها در واکنش همپارش هستند.

در کار حاضر برای تهیه و شناسایی کاتالیست‌های چندسازه میکرو-مزوحفره با تخلخل پیچیده تلاش شده است. ساختار این کاتالیست‌های تهیه شده ترکیبی از دو ساختار سیلیکای مزوحفره شش‌وجهی (HMS) و زئولیت‌های سری A شامل ۳A، ۴A و ۵A است. کاتالیست‌های تهیه شده پس از پلاتین‌دار شدن و کلسینه شدن، در فرایند کاتالیستی تبدیل نرمال‌هپتان در گستره دمایی ۲۰۰ تا 350°C بررسی شدند. افزون بر آن، عملکرد این کاتالیست‌ها در آزمون پایداری در برابر کاهش فعالیت با عواملی همچون کک در گستره زمانی ۶ ساعت نیز بررسی شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

غربال‌های مولکولی تجاری (۳A، ۴A و ۵A) از شرکت ایران زئولیت خریداری شدند. مواد شیمیایی اصلی کار حاضر شامل نرمال‌هپتان (n-C7)، هیدروکلریک اسید، دودسیل آمین (DDA)، نیتریک اسید، اتانول و کلروپلاتینیک اسید از شرکت مرک و تترااتیل‌ارتوسیلیکات (TEOS) از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شدند. این مواد بدون هرگونه خالص‌سازی بیشتر به کار گرفته شدند.

روش تهیه کاتالیست‌ها

پایه چندسازه میکروحفره/مزوحفره (زئولیت/HMS) با روش گزارش شده در کار پیشین [۸] تهیه شد. روش تهیه این کاتالیست‌ها به طور خلاصه چنین است: یک گرم از هر کدام از زئولیت‌ها (۳A، ۴A و ۵A) به طور جداگانه، به محلول آبی TEOS، اتانول، DDA و محلول یک مولار HCl افزوده شد. این مخلوط در دمای اتاق به مدت ۶ ساعت هم‌زده شد. مواد به دست

1. Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS)

یکی از عوامل غیرفعال کننده کاتالیست‌ها، تشکیل کک بر سطح آن‌ها است که از دیرباز در پژوهش‌های متفاوت بررسی شده است. کک از ترکیبات آروماتیک پلی‌سیکلیک بسیاری تشکیل شده است و در واکنش‌هایی که واکنشگر آن ترکیبات هیدروکربنی است، تشکیل آن اجتناب‌ناپذیر است. بر این پایه طراحی کاتالیستی که تشکیل کک را به تعویق اندازد و یا آن را به حداقل مقدار ممکن برساند در صنعت پتروشیمی بسیار حائز اهمیت است. بر این پایه، پایداری کاتالیست‌های تهیه‌شده در مقابل نشست کک تحت شرایط عملیاتی مشابه با سنجش فعالیت کاتالیست‌ها در دمای 300°C به مدت ۶ ساعت تحت جریان $(\text{TOS})^1$ ، بررسی شد. بر این پایه، کاتالیست‌های مستعمل برای حذف هیدروکربن‌های جذب‌شده طی آزمون پایداری گرمادهی شدند. برای به‌دست آوردن درصد وزنی کک، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) با دستگاه STA503 اجرا شد. در مدت این تجزیه، کاتالیست‌های به‌کارگرفته‌شده از 25°C تا 800°C با سرعت دمایی $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ تحت جریان هوا با مخلوط گازی ۵ درصد حجمی اکسیژن به نیتروژن با سرعت جریان 60 ml min^{-1} گرمادهی شدند.

نتیجه‌ها و بحث

نتایج آزمون‌های شناسایی کاتالیست‌ها

در شکل ۱، الگوهای مربوط به کاتالیست‌های پلاتین‌دار شده با یکدیگر مقایسه شده‌اند. این الگوها تشکیل ساختار بلوری خوب و نزدیک به الگوی استاندارد را برای کاتالیست‌های تهیه‌شده نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیچ بازتابی مربوط به پلاتین یا اکسید پلاتین، در این الگوها مشاهده نمی‌شود که این می‌تواند، به احتمال، به دلیل پراکندگی خوب فاز فلزی بر پایه مورد نظر یا تشکیل ذرات با اندازه بسیار کوچک باشد که با دستگاه مورد استفاده قابل شناسایی نیست.

نیتروژن صورت گرفت. به این منظور، 0.2 گرم از هر کدام از کاتالیست‌ها در دمای 150°C در طول شب، گاززدایی و به دنبال آن در دمای 200°C به مدت ۶ ساعت پیش از جذب، گرمادهی شد. مساحت سطح با روش برونر-امت-تلر (BET) و قطر متوسط منافذ (dp) با روش برت-جوینز-هالندا (BJH) با در نظر گرفتن واجذب نیتروژن در دمای 196°C - محاسبه شد. افزون‌براین، برای تعیین حجم تک لایه جذب‌شده (Vp) از حجم نیتروژن مایع جذب‌شده در نسبت فشار $0.99/1$ استفاده شد.

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنجی BOMEM FTIR مدل Arid-Zone TM سری MB در گستره 4000 تا 400 cm^{-1} ثبت شدند.

برای اندازه‌گیری مقدار کک تشکیل‌شده بر سطح کاتالیست‌ها و پایداری کاتالیست‌های تهیه‌شده، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی/ گرمایی تفاضلی (TGA/DTA) با دستگاه Bahr STA-503 تحت جریان هوا با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ انجام شد.

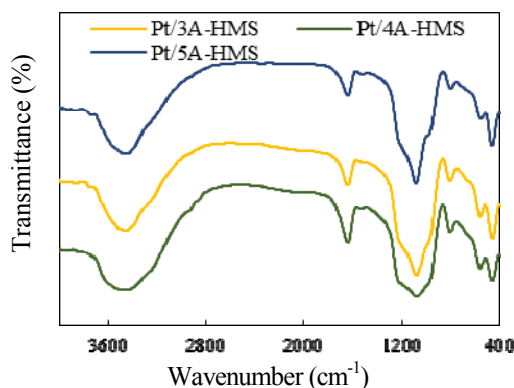
بررسی عملکرد کاتالیستی

عملکرد کاتالیست‌های تهیه‌شده در واکنش تبدیل نرمال‌هپتان (به‌عنوان مدلی برای خوراک این واکنش) در یک میکروواکنشگاه بستر ثابت پیوسته از جنس پیرکس بررسی شد. در هر مرحله از واکنش، 0.2 گرم از کاتالیست موردنظر درون واکنشگاه ریخته شد و واکنش‌دهنده ($n\text{-C}_7$) با پمپ سرنگی در حضور جریان هیدروژن به درون واکنشگاه تزریق شد. پیش از شروع آزمون فعالیت، کاتالیست‌ها تحت جریان هیدروژن به مدت ۲ ساعت و در دمای 450°C کاهش داده شدند. پس از کاهش دمای واکنشگاه، گستره دمایی واکنش بر 200°C تا 350°C با سرعت گرمادهی 50°C/h تنظیم شد. نرمال‌هپتان و هیدروژن به شکل گازی به ترتیب با سرعت جریان ۲ و 40 ml min^{-1} ، در فشار اتمسفری به درون واکنشگاه هدایت شدند. واکنش‌دهنده و فراورده‌ها با سوانگار گازی (Agilent Technologies 7890A)، متصل به سامانه آزمون عملکرد کاتالیستی، مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای تجزیه شدند.

1. Time of stream (TOS)

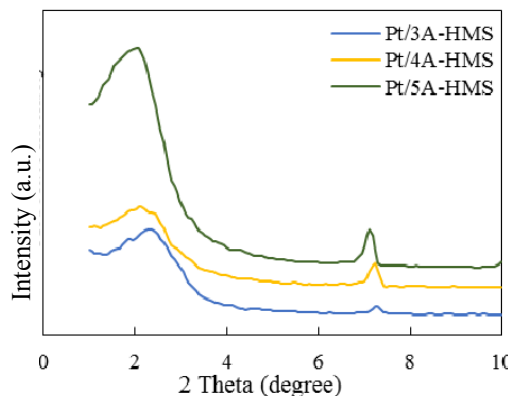
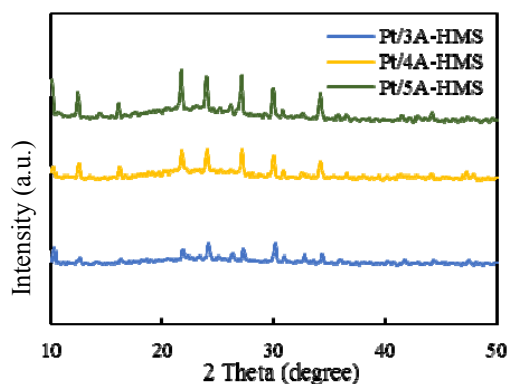
در این الگوها یک پیک قوی در گستره ۱ تا ۳° مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ساختار HMS است [۸]. افزون‌براین، یک سری پیک در گستره ۷ تا ۵۰° وجود دارد که مربوط به زئولیت‌های به‌کاربرده شده است. این الگوها ساختارهای مشابهی برای زئولیت‌های نوع ۳A، ۴A و ۵A نشان می‌دهند. این مشاهده دور از انتظار نیست، چون تنها تفاوت در این نوع زئولیت‌ها، نوع کاتیون موجود در ساختار و چگونگی پیوند اتم‌های اکسیژن در آن‌هاست [۱۲].

۳۰۰۰ تا ۳۶۰۰ cm^{-1} نشان می‌دهد. بررسی‌ها بیانگر آن است که این نوار مربوط به کشش OH گروه‌های پل مانند Si-(OH)-Al مستقر در سطح داخلی زئولیت و کشش OH گروه‌های اسیدی به-نسبت ضعیف سیلانول انتهایی است. هرچند این گروه‌های پل مانند در زئولیت‌های به فرم بازی بسیار کم خواهند بود [۱۳ و ۱۴]. تفسیر دیگری که برای این نوار می‌توان بیان کرد ارتباط آن با پیوند هیدروژنه درون مولکولی و بین مولکولی است. در تمام طیف‌ها، نوارهای جذبی مرتبط با زئولیت دیده می‌شود. تعدادی نوار جذبی در اعداد موج تقریبی ۴۵۵، ۵۴۵ و ۱۰۸۰ cm^{-1} وجود دارند که به ترتیب ارتعاش‌های مربوط به پیوند T-O، پیوند حلقه دوگانه، و کشش نامتقارن TO_4 (T=Si or Al) را نشان می‌دهند. نوار موجود در ۱۶۳۰ cm^{-1} نیز در ارتباط با آب بینایی موجود در ساختار است [۱۳ و ۱۴].



شکل ۲ طیف‌های FTIR کاتالیست‌های چندسازه پلاتین‌دار شده

در این الگوها یک پیک قوی در گستره ۱ تا ۳° مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ساختار HMS است [۸]. افزون‌براین، یک سری پیک در گستره ۷ تا ۵۰° وجود دارد که مربوط به زئولیت‌های به‌کاربرده شده است. این الگوها ساختارهای مشابهی برای زئولیت‌های نوع ۳A، ۴A و ۵A نشان می‌دهند. این مشاهده دور از انتظار نیست، چون تنها تفاوت در این نوع زئولیت‌ها، نوع کاتیون موجود در ساختار و چگونگی پیوند اتم‌های اکسیژن در آن‌هاست [۱۲].



شکل ۱ الگوهای XRD چندسازه‌های پلاتین‌دار تهیه‌شده در گستره‌های متفاوت 2θ

طیف‌سنجی FTIR یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای به‌دست آوردن اطلاعاتی در ارتباط با ساختار کاتالیست‌های مورد نظر است. مقایسه این طیف‌ها در شکل ۲، نواری را در گستره عدد موجی

عملکرد کاتالیست ها

جدول ۲ عملکرد کاتالیست های تهیه شده را در فرایند تبدیل دما پایین نرمال هپتان نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، درصد تبدیل نرمال هپتان (معادله ۱) در سه کاتالیست تهیه شده در دماهای متفاوت بسیار نزدیک به هم است. افزون بر این، بررسی این عامل در طول ۶ ساعت تحت جریان بودن (TOS) که در شکل ۴-a نشان داده شده، بیانگر مقاومت بسیار خوب این کاتالیست ها طی این دوره زمانی در برابر عوامل غیرفعال کننده است.

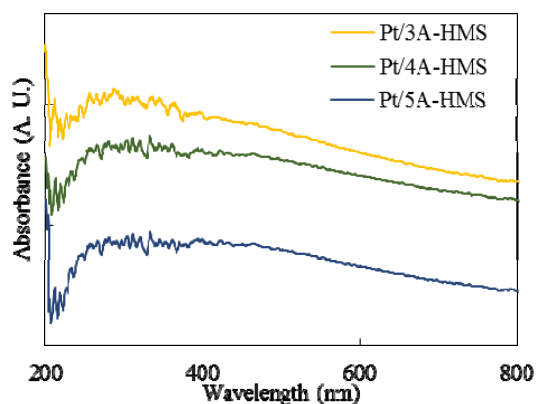
مقدار نرمال هپتان مصرف نشده $(Conv.) = 100 -$ درصد تبدیل (۱)

گزینش پذیری (S_x) کاتالیست های تهیه شده نسبت به تعدادی از فراورده های اصلی واکنش کاتالیستی در گستره دمایی ۲۰۰ تا $350^\circ C$ (معادله ۲) در جدول ۲ آورده شده است.

$(S_x) =$ درصد گزینش پذیری
 $(100 \times (\text{درصد تبدیل} / \text{درصد فراورده تولید شده}))$ (۲)

نتایج، بیشینه گزینش پذیری را نسبت به فراورده های همپار تک شاخه (S_{MOB}) برای کاتالیست Pt/4A-HMS در دمای $200^\circ C$ (برابر با ۲۹/۱ درصد) و کمینه آن را برای کاتالیست Pt/3A-HMS در دمای $350^\circ C$ (برابر با ۲/۶ درصد) نشان می دهند. گزینش پذیری نسبت به فراورده های همپار چند شاخه (S_{MUB})، به دلیل تولید بسیار کم آن ها طی عملکرد این کاتالیست ها بسیار پایین و در مواردی برابر با صفر است. مجموع گزینش پذیری نسبت به این دو نوع فراورده ($MOB+MUB$) به صورت گزینش پذیری نسبت به فراورده های همپار (S_{i-C7}) نیز در این جدول گزارش شده است که روند مشاهده شده در آن بهترین عملکرد را برای کاتالیست Pt/4A-HMS نشان می دهد.

۲۷۵ nm دارند که مربوط به انتقال بار بین لیگاند و سطح خالی e_g فلز است. انتقالات d-d این کاتالیست ها در گستره ۳۵۰ تا ۵۹۰ nm قرار دارد که شدت بسیار کمتری نسبت به نوارهای انتقال بار نشان می دهند. هر چند در مواردی این نوارهای انتقال d-d حذف شده اند [۱۵].



شکل ۳ طیف های انعکاس-انتشار UV-Vis چندسازه های پلاتیندار شده

اندازه گیری های مساحت سطح با روش برون-امت-تلا (BET) انجام شد که نتایج به دست آمده از آن در جدول ۱ خلاصه شده است. بیشترین مساحت سطح و کمترین مقدار حجم (V_p) و اندازه منافذ برای کاتالیست Pt/3AH به دست آمده شده است.

جدول ۱ ویژگی ساختاری کاتالیست های تهیه شده

Pt/3AH	Pt/4AH	Pt/5AH	کاتالیست
۷۱۸	۶۴۶	۶۵۵	S_{BET} (m^2/g)
۰٫۷۵	۰٫۸۲	۰٫۸۴	V_p (cm^3/g)
۱٫۸۲	۲٫۵۵	۲٫۵۹	d_p (nm)
۷٫۲۳	۶٫۳۵	۶٫۷۹	Si/Al

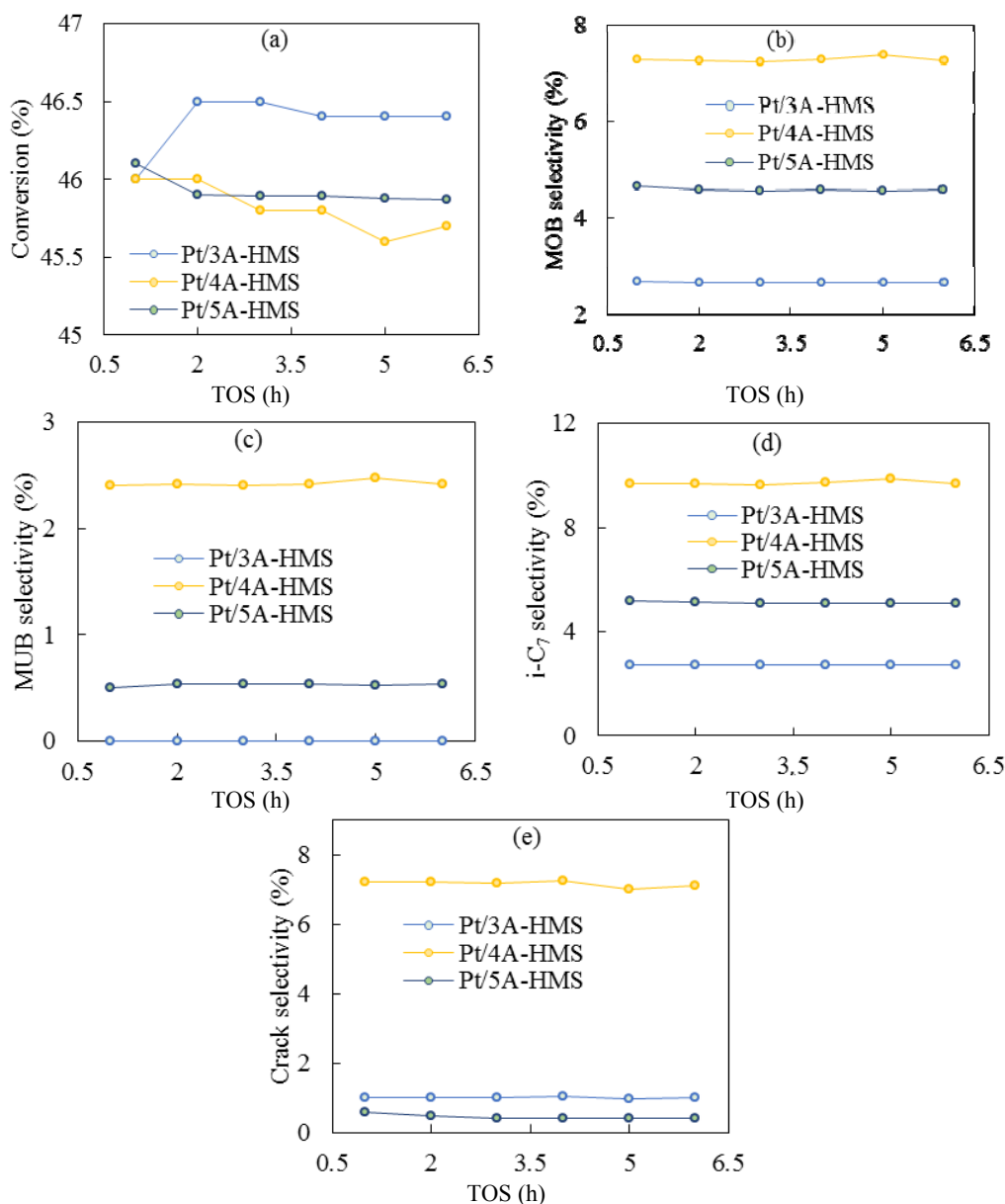
جدول ۲ مقایسه عملکرد کاتالیست های پلاتین دار تهیه شده

RON***	C** (%)	S _x * (%)					Conv. (%)	T (°C)	کاتالیست ها
		S _{MOB}	S _{MUB}	S _{i-C7}	S _C	S _O			
۴۹	۰/۱	۱۸/۱	۰/۰	۱۸/۱	۰/۰	۴۶/۴	۴۵/۹	۲۰۰	Pt/3A-HMS
۱۰/۱		۳/۰	۰/۰	۳/۰	۰/۰	۴۸/۲	۴۵/۹	۲۵۰	
۲۵/۰		۲/۷	۰/۰	۲/۷	۱/۰	۵۰/۰	۴۶/۰	۳۰۰	
۲۷/۰		۲/۶	۰/۰	۲/۶	۹/۰	۵۱/۳	۴۶/۱	۳۵۰	
۲۷/۳	۰/۴	۲۹/۱	۹/۹	۳۹/۰	۰/۰	۴۶/۷	۴۵/۹	۲۰۰	Pt/4A-HMS
۴۴/۵		۱۴/۶	۷/۳	۲۱/۹	۰/۰	۴۷/۶	۴۶/۰	۲۵۰	
۴۸/۴		۷/۳	۲/۴	۹/۷	۷/۲	۴۹/۹	۴۶/۰	۳۰۰	
۴۸/۹		۴/۲	۰/۰	۴/۲	۷/۵	۵۰/۱	۴۶/۱	۳۵۰	
۱۰/۴	۰/۳	۱۳/۴	۹/۷	۲۳/۱	۰/۰	۵۰/۳	۴۶/۰	۲۰۰	Pt/5A-HMS
۱۷/۲		۹/۱	۳/۳	۱۲/۴	۰/۱	۵۱/۹	۴۶/۰	۲۵۰	
۳۵/۹		۴/۷	۰/۵	۵/۲	۰/۶	۵۲/۹	۴۶/۱	۳۰۰	
۳۹/۵		۳/۵	۰/۵	۴/۰	۴/۴	۵۳/۲	۴۶/۲	۳۵۰	

* گزینش پذیری نسبت به فراورده های همپار تک شاخه (S_{MOB})، فراورده های همپار چند شاخه (S_{MUB})، مجموع فراورده های همپار (S_{i-C7})، و فراورده های کراکینگ (S_C) و سایر فراورده های شامل اولفین ها و ترکیبات حلقوی (S_O)
 ** کک تولید شده (C)
 *** عدد اکتان پژوهشی (RON)

تهیه شده دارد. این در حالی است که همچنان تولید فراورده های همپار چند شاخه کمتر از سایر فراورده های تک شاخه هستند.

آزمون پایداری در رابطه با تولید فراورده های همپار در شکل ۴-(b-d) نشان می دهد که کاتالیست Pt/4A-HMS بهترین عملکرد را در طول دوره زمانی نسبت به سایر کاتالیست های



شکل ۴ عملکرد کاتالیست‌های ساخته‌شده در دوره زمانی ۶ ساعته آزمون پایداری

اولفین‌ها هستند. با مشاهده مقدار فراورده‌های تولیدشده، می‌توان این‌طور نتیجه‌گیری کرد که این کاتالیست‌ها می‌توانند کاربرد خوبی در تولید ترکیبات اولفینی داشته باشند. مقدار تولید فراورده‌های آروماتیک، برابر و یا در مواردی بسیار نزدیک به صفر است.

گزینه‌پذیری نسبت به فراورده‌های کراکینگ (Sc) با این کاتالیست‌ها بسیار کم و در گستره صفر تا ۹ درصد قرار دارد و با افزایش دما و زمان، سیر صعودی نشان می‌دهد. افزون‌بر فراورده‌های بیان‌شده، عمده فراورده‌های تولیدشده دیگر از گروه

HMS ساخته شد. آزمون‌های شناسایی متفاوتی برای بررسی ساخت موفق این کاتالیست‌ها انجام شد. نتایج به‌دست آمده از XRD و FTIR ساختار تا اندازه زیادی مشابه و موفق کاتالیست‌های موردنظر را نشان می‌دهند. نتایج به‌دست آمده از بررسی مساحت سطح و ویژگی‌های بافتی کاتالیست‌ها ترتیب زیر را نشان می‌دهند:

S_{BET} : Pt/3A-HMS > Pt/5A-HMS > Pt/4A-HMS
 V_p : Pt/5A-HMS > Pt/4A-HMS > Pt/3A-HMS
 d_p : Pt/5A-HMS > Pt/4A-HMS > Pt/3A-HMS
 Si/Al : Pt/3A-HMS > Pt/5A-HMS > Pt/4A-HMS

نتایج به‌دست آمده از بررسی عملکرد کاتالیست‌ها روند زیر را در گزینش‌پذیری نسبت به مهم‌ترین فراورده تولیدشده یعنی فراورده‌های همپارش نشان می‌دهند:

S_{i-C7} : Pt/4A-HMS > Pt/5A-HMS > Pt/3A-HMS

روند مشاهده‌شده در مقایسه با ویژگی‌های بافتی نشان می‌دهد که مقدار آلومینیم موجود در ساختار نقش کلیدی در عملکرد کاتالیست‌های تهیه‌شده و مقدار کک تولیدشده دارد و این نتیجه از مقدار Si/Al اندازه‌گیری‌شده با تجزیه XRF قابل دستیابی است. براین پایه، برای دست یافتن به فراورده‌هایی با ویژگی‌های خاص سوختی تمرکز بر این ویژگی ساختاری حائز اهمیت است.

از آنجایی که ترکیبات آروماتیک به‌عنوان پیش‌ساز برای تولید کک بر سطح کاتالیست هستند، مقادیر کک تولیدشده با مقدار فراورده‌های آروماتیک تا اندازه زیادی برابری می‌کنند. این روند در توافق با حداقل تغییرات مشاهده‌شده در گزینش‌پذیری نسبت به فراورده‌های متفاوت طی دوره زمانی به‌کارگرفته‌شده است.

برای بررسی اینکه آیا کاتالیست‌های تهیه‌شده قابلیت استفاده در فرایندهای پالایشگاهی به‌منظور تولید سوخت را دارند، عامل مهم دیگری به نام عدد اکتان پژوهشی (RON)، که مقادیر آن در جدول ۲ گزارش شده است، برای هر کدام از این کاتالیست‌ها محاسبه شد. این عامل ویژگی ضدضربه سوخت‌ها و مقدار بهسوزی آن‌ها را نشان می‌دهد. برای محاسبه RON معادله ۳ به‌کارگرفته شد.

$$RON = \sum_{i=1}^k y_i RON_i \quad (3)$$

که در آن، RON_i عدد اکتان برای اجزای خالص و y_i کسر حجمی مولکول موردنظر است.

نتایج به‌دست آمده از محاسبه عدد اکتان پژوهشی چندان مطلوب نیست و این به‌دلیل تولید بسیار کم فراورده‌های با عدد اکتان بالا مانند همپارهای چندشاخه و آروماتیک‌هاست. براین پایه، ترکیبات به‌دست آمده از عملکرد این کاتالیست‌ها قابلیت استفاده به‌عنوان سوخت را ندارد.

نتیجه‌گیری

یک سری از غربال‌های مولکولی چندسازه میکرو/مزوحفره A type/HMS با روش سل-ژل و واردکردن ژئولیت در ساختار

مراجع

- [1] Peyrovi, M.H.; Parsafard, N.; Sajedi, A.; J. Sci., Islamic Repub. Iran. 31(1), 25-31, 2020.
 [2] Peyrovi, M.H.; Parsafard, N.; Peyrovi, P.; Ind. Eng. Chem. Res. 53(37), 14253-14262, 2014.
 [3] Gabruś, E.; Nastaj, J.; Tabero, P.; Aleksandrak, T.; Chem. Eng. J. 259, 232-242, 2015.
 [4] Barkat, M.; Nibou, D.; Amokrane, S.; Chegrouche, S.; Mellah, A.; C.R. Chim. 18(3), 261-269, 2015.
 [5] Wu, Y.; Li, C.; Bai, J.; Wang, J.; Results Phys. 7, 1616-1622, 2017.

- [6] Hu, X.; Bai, J.; Hong, H.; Li, C.; *Microporous Mesoporous Mater.* 228, 224-230, 2016.
- [7] Volli, V.; Purkait, M.K.; *J. Hazard. Mater.* 297, 101-111, 2015.
- [8] Parsafard, N.; Peyrovi, M.H.; Rashidzadeh, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* 200, 190-198, 2014.
- [9] Parsafard, N.; Peyrovi, M.H.; Parsafard, Na.; *Chin. Chem. Let.* 28(3), 546-552, 2017.
- [10] Parsafard, N.; Peyrovi, M.H.; Parsafard, Ni.; *React. Kinet. Mech. Catal.*; 120(1), 231-246, 2017.
- [11] Parsafard, N.; Asil, A.G.; Mirzaei, Sh.; *RSC Adv.* 10, 26034-26051, 2020.
- [12] Reed, T.B.; Breck, D.W.; *J. Am. Chem. Soc.* 78(23), 5972-5977, 1956.
- [13] Wang, W.; Feng, Q.; Liu, K.; Zhang, G.; Liu, J.; Huang, Y.; *Solid State Sci.* 39, 52-58, 2015.
- [14] Çiçek, E.; Dede, B.; *Acta Phys. Pol., A* 4(125), 872-874, 2014.
- [15] Lopez, T.; Villa, M.; Gomez, R.; *J. Phys. Chem.* 95(4), 1690-1693, 1991.
- [16] Parsafard, N.; Peyrovi, M.H.; Jarayedi, M.; *Energy Fuels.* 31(6), 6389-6396, 2017.

Synthesis, characterization and study of Pt/A type-HMS micro/mesoporous catalysts in the normal heptane reforming process

Nastaran Parsafard*

Assistant Prof. in Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Kosar University of Bojnord, North Khorasan, Iran.

Abstract: In present work, the gas phase reforming of normal heptane was used to study the catalytic activity of micro/mesoporous composites. The influence of the structures of these catalysts on the normal heptane conversion and the selectivity to various products including multi and mono branched isomers and cracking products was studied. Various characterization techniques, i.e., X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared (FTIR), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), thermogravimetry and differential thermal analyzer (TGA/DTA), and nitrogen adsorption-desorption measurements were used for characterization of the catalysts. The catalytic activity and stability in normal heptane reforming for platinated composite materials consisting of HMS mesopore section (hexagonal mesoporous silica) and microspore section of series A zeolites including 3A, 4A, and 5A, were very close to each other. However, the results show that the selectivity toward the formation of isomers is remarkably high for Pt/4A-HMS composite catalyst. The results show that the effective parameter on catalytic performance is the aluminum amount (or Si/Al ratio) in the structure of the prepared catalysts.

Keywords: Reforming, Micro/Mesoporous Composites, Zeolite, Selectivity, Isomers.