

اثر اکسیدهای مخلوط زیرکونیم و تنگستن بر روی فعالیت کاتالیزور Pt-HMS در واکنش ریفرمینگ کاتالیزوری نرمال هپتان

نسترن پارسا فرد، محمد حسن پیروی* و سپیده صفری

دانشکده شیمی دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۶ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۱۴

چکیده

در این پژوهش یک سری از کاتالیزورهای Pt/W-Zr-HMS به منظور استفاده در واکنش ریفرمینگ با نسبت‌های مولی متفاوت از Si/Zr تهیه شد و سطح آنها با استفاده از ته‌نشست WO_3 اصلاح گردید. کاتالیزورهای تهیه‌شده با استفاده از روش‌های XRD، NH_3 -TPD، جذب شیمیایی H_2 و جذب نیتروژن شناسایی شد. اثر مقادیر مختلف زیرکونیم بر فعالیت و گزینش‌پذیری در محدوده دمایی $200-500^\circ C$ مقایسه گردید. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش تلفیق W و Zr در ساختار کاتالیزورهای Pt-HMS، اسیدیته کاتالیزورها بیشتر شده و فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزوری برای محصولات مطلوب (مخصوصاً محصولات ایزومریزاسیون) با کاهش مقدار Si/Zr (با افزایش محتوای زیرکونیم) افزایش می‌یابد. طبق نتایج به‌دست‌آمده، کاتالیزورهای مزوحفره فعالیت بالا و گزینش‌پذیری خوبی برای محصولات مطلوب دارند. گزینش‌پذیری بالا برای محصولات موردنظر مخصوصاً ایزومرهای چندشاخه و غیاب بنزن، مزیت اصلی این کاتالیزورهاست. بهترین گزینش‌پذیری $i-C_7$ ، بر خلاف خواص اسیدیته، برای Pt/W-Zr(35)-HMS در $T=200^\circ C$ به‌دست آمد.

کلمات کلیدی: W-Zr-HMS، واکنش ریفرمینگ، کاتالیزورهای مزوحفره، گزینش‌پذیری $i-C_7$.

مقدمه

اکتان نام دارد. عدد اکتان معیاری است قراردادی که میزان به‌سوزی سوخت را نشان می‌دهد و طبق قرارداد برای ایزواکتان، که بهترین سوخت است، برابر ۱۰۰ و برای نرمال هپتان، که بدترین سوخت است، برابر صفر تعیین شده است. آروماتیک‌ها دارای بالاترین عدد اکتان هستند و پس از آنها پارافین‌های پرشاخه قرار دارند و پایین‌ترین عدد اکتان متعلق به پارافین‌های خطی است.

ریفرمینگ کاتالیزوری یکی از واحدهای اساسی پالایشگاه‌ها با هدف افزایش عدد اکتان بنزین است. در این فرآیند، نفتای سبک (هیدروکربن‌های ۶ و ۷ کربنه) به هیدروکربن‌های آلیفاتیک شاخه‌دار و آروماتیک‌ها تبدیل می‌شود [۱]. توانایی مترکم شدن سوخت قبل از احتراق خودبه‌خودی، عدد

طریق اصلاح ساختار این ترکیبات با وارد کردن یون‌های خارجی به درون ساختار [۵-۷] افزایش داد. کارایی مزوحفره‌ها از طریق ایجاد مکان‌های فعال در دیواره آنها و یا نشان دادن گونه‌های فعال بر روی سطح داخلی سیلیکات، افزایش می‌یابد. مطالعات زیادی در خصوص تاثیر وارد کردن هترواتم‌هایی نظیر B، Fe، Ca، Ti، V، Zr، Al به ساختار سیلیسی به منظور اصلاح ترکیب دیواره معدنی انجام شده است. جایگزینی سیلیکات با سایر عناصر، امکان تغییر در اسیدیتته و همچنین تأثیر بر روی اندازه منافذ را، مشابه ژئولیت‌ها، فراهم می‌کند [۸].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد کاتالیزورهای حاوی زیرکونیوم (Zr)، فعالیت بالایی دارند. در صورت جایگزینی یون‌های سیلیسیم (Si) موجود در ساختار مزوحفره با یون‌های زیرکونیوم، مزوحفره‌های اصلاح شده، سطح بزرگ‌تر، پایداری حرارتی بالاتر و اسیدیتته سطحی بیشتری خواهند داشت. از طرف دیگر زیرکونیوم باعث بالا رفتن استحکام مواد سنتز شده می‌شود. معمولاً یون‌های زیرکونیوم موجود در مواد مزوساختار، برای مواد واکنش‌دهنده در دسترس‌تراند، زیرا اکثر آنها به دلیل تمایل به پذیرفتن عدد کئوردیناسیون بالا در سطح دیواره منافذ قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، گزارش دیگری ارائه شده است که در آن به واسطه برهم کنش قوی بین تنگستن (W) و گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار پایه، تعداد مکان‌های اسیدی برونشستند نسبت به پایه خالی افزایش می‌یابد [۹]. تحقیقات نشان داده‌اند که زیرکونیوم حاوی اکسید تنگستن و یا اکسید مولیبدن، فعالیت کاتالیزوری بالایی در واکنش‌هایی نشان می‌دهد که به خاصیت اسیدی قوی نیاز دارند. حضور یون‌های Zr در ساختار پایه، باعث می‌شود تعداد پیوندهای انتهایی تنگستن (W=OT) در مقایسه با حالتی که W فقط در بافت پایه به کار می‌رود، افزایش یابد (W-O-W).

طی سال‌های گذشته کاتالیزورهای ریفرمینگ، موضوع تحقیقات گسترده‌ای بوده است. با گسترش صنایع اتومبیل‌سازی و استفاده از موتورهای بنزینی با نسبت تراکم بالا، تقاضا برای سوخت‌های با عدد اکتان بالا افزایش یافته و بدین ترتیب روز به روز بر اهمیت ریفرمینگ افزوده شده است. بررسی‌های انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که این واکنش بر روی کاتالیزورهای دوام‌مندی شامل فلزات نجیب^۱، که بر روی پایه‌های اسیدی نشانده شده‌اند، انجام پذیر است. واکنش‌های اصلی صورت گرفته در فرآیند ریفرمینگ، هیدروژن زدایی، ایزومره شدن، حلقه‌ای شدن همراه با هیدروژن زدایی و هیدروکراکینگ پارافین‌ها هستند. در این میان نقش فلز در این کاتالیزورها، سرعت دادن به واکنش‌های هیدروژن دار کردن - هیدروژن زدایی است [۱۱].

طی چند دهه اخیر محققان توجه زیادی به تبدیل آلکان‌ها بر روی کاتالیزورهای اسیدی جامد با منافذ بزرگ نظیر غربال‌های مولکولی مزوحفره داشته‌اند. یکی از ویژگی‌های مهم اکسیدهای مزوحفره منظم، سطح ویژه بالای آنهاست که با استفاده از این خصوصیت می‌توان گونه‌های فعال را با پراکندگی بسیار خوب بر روی این ترکیبات به عنوان پایه قرار داد. مزوحفره‌ها را می‌توان به عنوان پایه برای فلزات، اکسیدهای فلزی و همچنین به عنوان میزبان برای نگه داشتن گونه‌ها به شکل فضاگزين (انانتیو) در کاتالیزورها استفاده کرد. این در حالی است که خود این مواد نیز می‌توانند به عنوان کاتالیزور استفاده شوند. از آنجا که غربال‌های مولکولی مزوحفره به واسطه ساختار شیمیایی خنثی دارای اسیدیتته لوویس خیلی کم و همچنین فاقد اسیدیتته برونشستی هستند، نمی‌توانند به عنوان کاتالیزور یا پایه کاتالیزور در واکنش‌هایی که به مکان‌های با اسیدیتته برونشستی نسبتاً قوی نیاز دارند، استفاده شوند. با وجود این می‌توان اسیدیتته سطحی این مواد مزوحفره را از طریق پیوند زدن گونه‌های با اسیدیتته قوی بر سطح این ترکیبات [۲-۴] و یا از

پلاتین بر روی پایه‌های HMS و W/Zr(x)-HMS با نسبت مولی متغیر از زیرکونیم (۳۵ و ۲۰ و ۱۰) و نسبت مولی ثابت ۱۲٪ تنگستن، با غلظت مناسبی از $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ به عنوان منبع پلاتین به روش تلقیح تهیه شد. پس از بخار شدن حلال و خشک شدن، کاتالیزورهای حاوی Pt در دمای $300^\circ C$ به مدت ۴ ساعت در جریان هوا کلسینه گردید. برای انجام تست فعالیت، ۱ gr از کاتالیزور مورد نظر درون راکتور، که دمای آن توسط پوشش حرارتی متصل به کنترل کننده دمایی تنظیم می‌گردد، قرار داده شد. دستگاهی که برای این کار مورد استفاده قرار گرفت، شامل اجزای زیر است:

۱- سیلندرهای گاز هیدروژن جهت تامین جریان گاز مورد نیاز واکنش؛

۲- فلومتر جهت تنظیم سرعت گاز ورودی به راکتور؛

۳- استوانه‌های حاوی سیلیکاژل برای خشک نمودن گاز ورودی؛

۴- دستگاه تزریق خوراک مایع جهت تزریق هیدروکربن زنجیری (هپتان) با دبی مشخص؛

۵- راکتور شیشه‌ای بستر ثابت از جنس پیرکس که مقدار معینی کاتالیزور برای انجام واکنش در داخل آن قرار می‌گیرد؛

۶- کوره حرارتی جهت تامین دمای لازم برای انجام واکنش؛

۷- ترموکوپل نوع K جهت اندازه‌گیری دمای کوره حرارتی (دمای بستر راکتور)؛

۸- لوله استیل ضدزنگ جهت انتقال محصولات به صورت مستقیم (آن‌لاین) به کروماتوگرافی گازی (GC) همراه با پوشش حرارتی برای جلوگیری از مایع شدن محصولات در لوله؛

۹- دستگاه کروماتوگرافی گازی که به خروجی راکتور وصل شده است و به‌طور مستقیم گاز خروجی را که به کمک یک شیر تزریق نمونه گازی (شیر شش‌راهه) به ستون کروماتوگرافی تزریق می‌شود، تجزیه می‌کند. بدین روش گاز خروجی از راکتور

می‌توان این‌گونه توجیه کرد که در پیوند W=OT، اتم‌های تنگستن از نظر الکترونی، در مقایسه با اتم‌های تنگستن موجود در پیوند W-O-W، اشباع نشده هستند و همین عامل باعث افزایش برهم‌کنش گونه‌های تنگستن با پایه می‌شود. منظور از پیوندهای انتهایی، پیوندهای دوگانه موجود در انتهای زنجیر است [۱۰ و ۱۱]. یکی از مناسب‌ترین غربال‌های مولکولی که اخیراً مورد توجه محققان قرار گرفته HMS، یک مزوحفره سیلیکاتی هگزاگونال، با حفرات کرمی شکل است. روش تهیه این غربال بسیار آسان است و می‌توان از آن به‌عنوان یک پایه اصلاح‌شده برای واکنش‌های کاتالیزوری استفاده کرد. در پژوهش حاضر، اصلاح دوگانه پایه HMS با وارد کردن تنگستن جهت بهبود اسیدیته سطح و زیرکونیوم به منظور اصلاح ساختار و اسیدیته انجام و سپس فعالیت کاتالیزوری نمونه‌های تهیه‌شده در واکنش ریفرمینگ n-هپتان بررسی شده است. قابل ذکر است طبق مطالعات انجام‌شده تاکنون، هیچ گزارشی مبنی بر استفاده از این کاتالیزور در فرآیند ریفرمینگ ارائه نشده است.

بخش تجربی

پایه‌های HMS و Zr(x)-HMS طبق روش سل-ژل [۱] سنتز گردید. در این روش با استفاده از مقادیر معینی از زیرکونیل نیترات، به‌عنوان منبع زیرکونیم، پایه‌های Zr(x)-HMS تهیه شد که x در آن نسبت Si/Zr و برابر با ۱۰، ۲۰ و ۳۵ است. جامد به‌دست‌آمده صاف و در دمای $110^\circ C$ در طول شب خشک شد. سپس در دمای $600^\circ C$ به مدت ۶ ساعت در جریان هوا کلسینه گردید. برای تهیه کاتالیزور W/Zr(x)-HMS از روش تلقیح و مقدار معینی آمونیوم متا تنگستات به عنوان منبع تنگستن استفاده شد. کاتالیزور تهیه‌شده، پس از تبخیر حلال و خشک شدن در دمای $300^\circ C$ ، به مدت ۴ ساعت در جریان هوا مجدداً کلسینه گردید. علاوه بر این کاتالیزورهای ۰/۶٪ وزنی

خوراک مایع با دبی ۲ ml/hr با جریان مشخصی از گاز هیدروژن به داخل راکتور تزریق و واکنش ریفرمینگ با استفاده از سیستم راکتوری انجام شد. در نهایت محصولات به صورت کیفی و کمی آنالیز شدند. پارامترهایی که در پژوهش حاضر مورد بررسی قرار گرفتند عبارتند از:

۱- نوع کاتالیزور: فعالیت کاتالیزور، گزینش پذیری و توزیع محصولات واکنش با تهیه کاتالیزور Pt/W-Zr(x)-HMS که در آن مقادیر نسبت مولی Si/Zr (نسبت‌های مولی ۱۰، ۲۰ و ۳۵) متفاوت است، ارزیابی شد؛

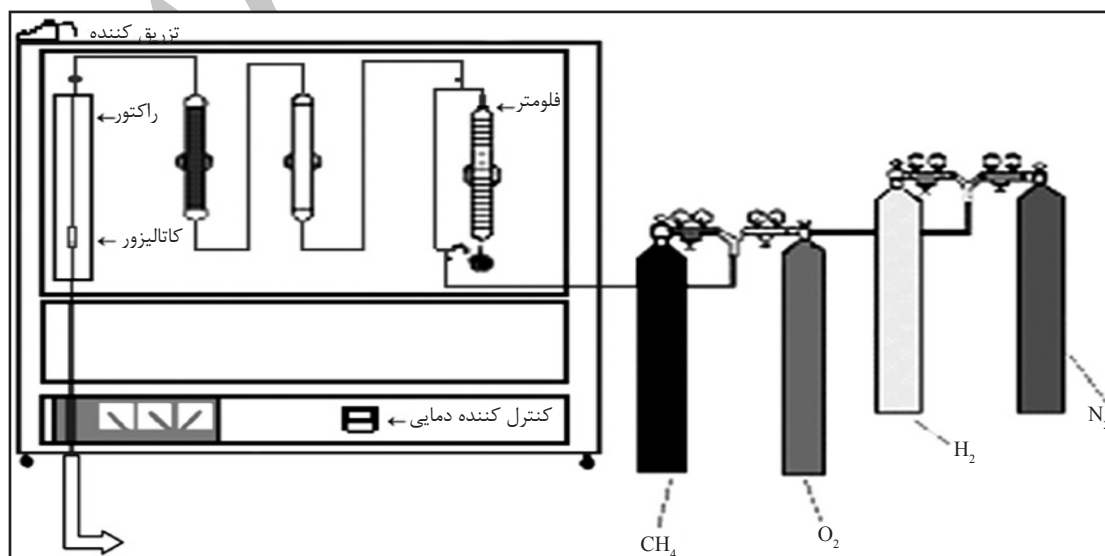
۲- دمای واکنش: واکنش ریفرمینگ n-هپتان در محدوده دمایی ۲۰۰-۵۰۰ °C مطالعه و تاثیر آن بر عملکرد کاتالیزور و توزیع محصولات واکنش بررسی شد.

نخستین تست برای شناسایی کاتالیزورهای سنتز شده، آنالیز پراش اشعه ایکس است که برای شناسایی ساختار، خلوص فاز، درجه کریستاله شدن، پارامترهای سلول واحد و اندازه کریستالی به کار می‌رود. همچنین این روش به مطالعه سینتیک کریستاله شدن غربال‌های مولکولی کمک می‌کند.

طی واکنش چندین بار در بازه زمانی دلخواه تجزیه می‌گردد. لازم به ذکر است که خوراک مایع (هپتان) و گاز ورودی (هیدروژن) توسط یک سه‌راهی شیشه‌ای، که در بالای راکتور قرار دارد، مخلوط می‌شوند و پس از عبور از بستر کاتالیزور و انجام واکنش، محصول توسط دستگاه GC متصل به خروجی راکتور مستقیماً تجزیه می‌گردد. برای شناسایی کیفی محصولات، طیف GC-MS نمونه با کمک دستگاه GC-MS مدل Termo گرفته شد. پس از شناسایی کیفی محصولات واکنش، آنالیز کمی محصولات صورت گرفت تا با استفاده از آن، درصد تبدیل و گزینش پذیری کاتالیزورها نسبت به محصولات مختلف واکنش تعیین گردد (شکل ۱).

نتایج و بحث

ریفرمینگ کاتالیزوری n-هپتان در حضور هیدروژن، در گستره دمایی ۲۰۰-۵۰۰ °C و در فشار ۱ atm در یک میکروراکتور بستر ثابت صورت گرفت. ابتدا کاتالیزورها در دمای ۴۵۰ °C به مدت ۲ ساعت در حضور هیدروژن با دبی ۴۰ ml/min (فلوی بهینه شده) احیا شد. سپس هپتان خالص توسط دستگاه تزریق



شکل ۱ سیستم آزمایش‌های راکتوری.

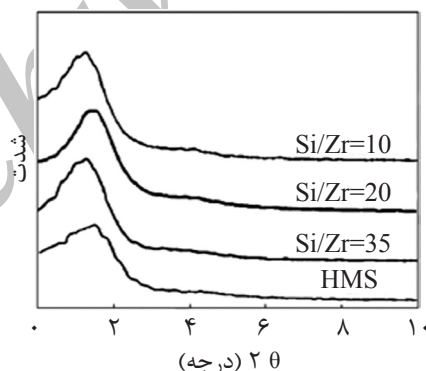
می‌تواند پراکندگی بالای اکسید فلزی (WO_3) باشد. همچنین می‌توان اینگونه توجیه کرد که ذرات W به قدر کافی کوچک هستند و به خوبی روی سطح Zr-HMS پخش شده‌اند و یک برهم‌کنش قوی بین W با پایه HMS ایجاد شده است که قابل شناسایی با XRD نیست.

به منظور بررسی تاثیر تلقیح فلز بر روی ساختار پایه‌های مختلف، از نمونه کاتالیزوری با نسبت $Si/Zr=10$ پس از تلقیح با فلز پلاتین، XRD زاویه بالا ($10^\circ-80^\circ$) گرفته شد (شکل ۳). نتایج حاصل از XRD برای این ترکیب، یک انعکاس شدید در زوایای پایین و همچنین یک انعکاس پهن در زوایای بین 20° و 30° نشان می‌دهد که مؤید وجود ترکیب مزوحفره‌ای پایه است. پس از تلقیح فاز فلزی، از شدت انعکاس زاویه پایین کاسته می‌شود که این می‌تواند به دلیل به هم ریختن ساختار مزوحفره‌ای در حضور فاز فلزی باشد.

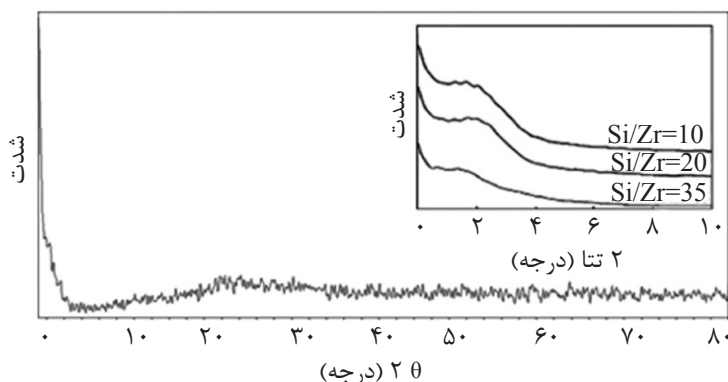
از آنجا که الگوی پودر به منزله اثر انگشت ساختار غربال مولکولی است، خلوص فاز و درصد کریستاله شدن غربال مولکولی تهیه‌شده را می‌توان از طریق مقایسه الگوی هر ساختار با الگوی استاندارد معین کرد. الگوهای XRD فازهای مزوحفره، پیک‌هایی در ناحیه زاویه کوچک نشان می‌دهند که قوی‌ترین پیک مربوط به انعکاس از صفحه d_{100} است.

الگوی پراش اشعه X نمونه‌های سنتزی Zr-HMS در شکل ۲ نشان داده شده است. در این الگو یک انعکاس در زاویه $2\theta = 1.5-3^\circ$ مشاهده می‌شود که ساختار با درجه هم‌گراگونی را تأیید می‌نماید. از طرفی هرچه مقدار زیرکونیوم در نمونه افزایش می‌یابد، پیک‌ها پهن‌تر می‌شوند که نشان‌دهنده کاهش نظم در ساختار با وارد کردن Zr است.

شکل ۳ الگوی XRD مربوط به نمونه‌های سنتزی W-Zr-HMS است. مطابق شکل هیچ پیک قابل توجهی در الگوی XRD این نمونه‌ها به جز پیک مربوط به HMS دیده نمی‌شود که دلیل این امر



شکل ۲ الگوی XRD مربوط به HMS و Zr-HMS با نسبت‌های مولی مختلف.



شکل ۳ الگوی XRD مربوط به W/Zr-HMS با نسبت‌های مولی مختلف.

تهیه شده و حجم منافذ آنها با افزایش زیرکونیم و تنگستن افزایش می‌یابد. افزایش حجم منافذ می‌تواند ناشی از این حقیقت باشد که در مقادیر بالای زیرکونیم و تنگستن، بخشی از مزوحفرات متلاشی می‌شوند و حفرات بزرگی را تشکیل می‌دهند.

شکل ۴ تبدیل کاتالیزوری نرمال هپتان در محدوده دمایی 500°C - 200°C بر روی کاتالیزورهای Pt/W-Zr(x)-HMS با سه نسبت مولی متفاوت را نشان می‌دهد.

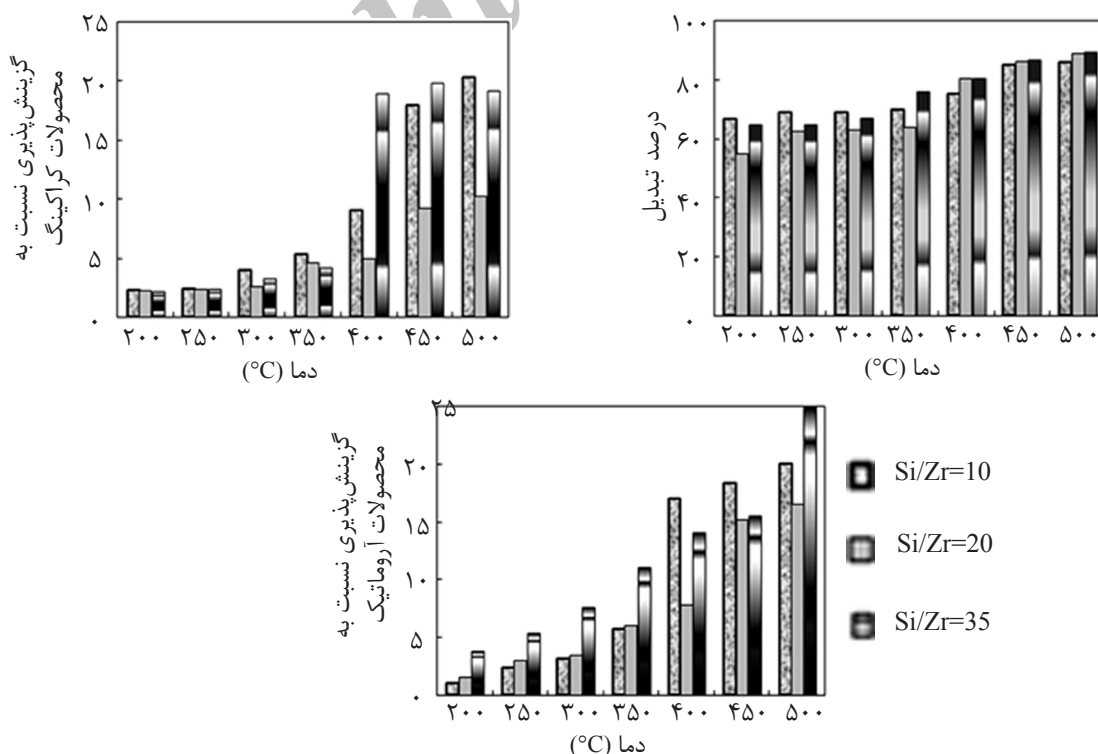
علاوه بر این انعکاسی مبنی بر وجود فاز فلزی مشاهده نشده است که دلیل این امر می‌تواند کم بودن مقدار فاز فلزی و یا پراکندگی بالای فاز فلزی باشد.

برای بررسی خواص بافتی پایه‌های حفره‌دار از جذب فیزیکی نیتروژن استفاده شد. رفتارهای جذب-واجذب این مواد مشابه‌اند. جدول ۱ مساحت سطح مزوحفره‌ها (S_{meso}) و حجم آنها (V_{meso}) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، همه پایه‌ها مساحت سطح بالایی دارند. مساحت سطح ویژه مواد

جدول ۱ خواص بافتی و اسیدی کاتالیزورهای مزوحفره سنتز شده.

نمونه	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{meso} (m^2g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})	D_p^* (nm)	Acidity using NH_3^{**} (m mol/g)	M_d^{***}
HMS	۸۱۸	۵۷۰	۰/۵۱	۴/۵	۰/۱۱۰	۷۸
Zr(10)-HMS	۸۲۰	۶۰۱	۰/۵۴	۲/۸	۰/۳۷۲	۷۹
Zr(20)-HMS	۸۴۴	۶۱۶	۰/۶۹	۲/۵	۰/۳۶۴	۸۰
Zr(35)-HMS	۸۸۰	۶۳۹	۰/۹۲	۲/۳	۰/۳۵۲	۸۳
W-Zr(10)-HMS	۷۰۰	۵۴۱	۰/۳۰	۲/۸	۰/۴۸۲	۷۵
W-Zr(20)-HMS	۷۲۴	۵۵۶	۰/۴۵	۲/۳	۰/۴۵۰	۷۹
W-Zr(35)-HMS	۷۶۰	۵۷۹	۰/۶۸	۲/۴	۰/۴۳۱	۸۴

* قطر منفذ اندازه‌گیری شده با استفاده از روش جذب فیزیکی نیتروژن؛ ** اسیدیته کل اندازه‌گیری شده با استفاده از دستگاه NH_3 -TPD؛ *** پراکندگی فلز فعال (پلاتین) اندازه‌گیری شده با استفاده از روش جذب شیمیایی هیدروژن.



شکل ۴ فعالیت و گزینش‌پذیری نسبت به محصولات آروماتیک و کراکینگ در ریفرمینگ n-هپتان بر روی Pt/W-Zr(x)-HMS با سه نسبت مولی متفاوت.

همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، کاتالیزورهای سنتز شده فعالیت بسیار بالایی (نزدیک ۱۰۰٪) دارند و برای همه کاتالیزورها فعالیت با دما به شکل خطی افزایش می‌یابد. در بخش دیگر این شکل گزینش پذیری نسبت به محصولات آروماتیک و هیدروکراکینگ بر حسب دما رسم شده است. مطابق شکل گزینش پذیری نسبت به این محصولات با افزایش دما افزایش یافته است. این مسئله را می‌توان به متوالی بودن واکنش‌های صورت گرفته در تبدیل کاتالیزوری نسبت داد. ایزومریزاسیون در دماهای پایین و آروماتیزاسیون و هیدروکراکینگ در دماهای بالا بهتر روی می‌دهد و این بدین معناست که آروماتیزاسیون و هیدروکراکینگ واکنش‌های رقابتی هستند و دما و نسبت مولی Si/Zr این رقابت را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

پژوهش‌های انجام شده در این زمینه نشان می‌دهند که ترکیبات آروماتیک از طریق دهیدرو حلقه‌زایی^۱ هیدروکربن‌های اشباع تولید می‌شوند. دهیدرو حلقه‌زایی واکنشی است که اساساً از طریق مکانیسم دو عاملی و تحت شرایط ریفرمینگ پیش می‌رود. بر اساس این مکانیسم، ابتدا پارافین، بر روی مکان‌های فلزی، هیدروژن زدایی می‌شود و اولفین تولید می‌کند. اولفین تولید شده با مهاجرت به مکان‌های اسیدی همسایه، پروتونه می‌شود و یون کربونیوم نوع دوم تولید می‌کند. یون مذکور بر روی مکان‌های اسیدی حلقوی می‌شود و اولفین‌های حلقوی با ۵ اتم کربن تولید می‌نماید. سپس بر روی مکان‌های اسیدی ایزومری می‌شود و حلقه پنج‌تایی به شش‌تایی تبدیل می‌گردد؛ از این طریق سیکلو هگزن و سیکلو هگزدی ان (با شاخه یا بدون شاخه) هیدروژنه می‌شود و هیدروکربن‌های آروماتیک تولید می‌کند. واکنش هیدروژن‌دار کردن- هیدروژن زدایی که روی مکان‌های فلزی انجام می‌شود، خیلی سریع‌تر از واکنش ایزومریزاسیون بر روی مکان‌های اسیدی است. در نتیجه ایزومریزاسیون بر روی مکان‌های

اسیدی مرحله تعیین کننده سرعت خواهد بود [۱۲]. انتظار می‌رود که کاتالیزورهای W-Zr-HMS به دلیل داشتن اسیدیتة بالا گزینش پذیری مطلوبی در واکنش آروماتیزاسیون نشان دهند. از طرف دیگر فرض بر این است که واکنش کراکینگ از طریق یک واکنش تک‌مولکولی (مکانیسم هاگ- دیساو) در دماهای بالا و تحت فشار کم آلکان بر روی مکان‌های اسیدی انجام می‌شود [۱۳ و ۱۴]. در این مکانیسم پروتونه شدن آلکان بر روی مکان‌های با اسیدیتة برونش‌تدی مرحله تعیین کننده سرعت برای همه آلکان‌هاست. نتایج حاصل نشان می‌دهد که گزینش پذیری نسبت به محصولات کراکینگ با افزایش دما افزایش می‌یابد تا این که در یک دما، بسته به نوع کاتالیزور، به حداکثر مقدار خود می‌رسد و از آن پس با افزایش دما روند کاهشی خواهد داشت، در حالی که برای محصولات آروماتیک در مورد همه کاتالیزورها گزینش پذیری با دما افزایش می‌یابد. با نگاهی به نتایج حاصل از کراکینگ و آروماتیزاسیون این گونه به نظر می‌رسد که نسبت Si/Zr رقابت بین این دو مسیر واکنشی را از طریق تغییر اسیدیتة ترکیب (تغییر تعداد، قدرت و نوع مکان‌های اسیدی) تحت تاثیر قرار می‌دهد. برای کاتالیزور با کمترین مقدار زیر کونیم (Si/Zr=35) که دارای کمترین مقدار اسیدیتة (هم از نظر تعداد و هم از نظر قدرت) است، آروماتیزاسیون با افزایش دما افزایش می‌یابد که این مسئله می‌تواند ناشی از این حقیقت باشد که برای انجام آروماتیزاسیون به مکان‌های با قدرت اسیدی کم نیاز است [۱۴]. در نتیجه در رقابت بین آروماتیزاسیون و کراکینگ با افزایش دما، که محرک هر دو واکنش است، آروماتیزاسیون مسیر غالب خواهد بود. در حالی که در محتوای بالای Zr، طبیعت مکان‌های اسیدی (مکان برونش‌تد و مکان لوویس) تعیین کننده مسیر غالب انجام واکنش است.

می‌رسد که رابطه خطی بین اسیدیته سطحی و فعالیت کاتالیزورها وجود ندارد و این بدین معناست که عوامل دیگری مثل خواص بافتی و عامل فلزی نیز بر فعالیت کاتالیزوری تأثیرگذاراند. جدول ۱ خواص بافتی کاتالیزورهای سنتز شده را نشان می‌دهد که نتایج حاصل را تأیید می‌کنند.

جدول ۲ گزینش‌پذیری نسبت به محصولات ایزومری بر حسب دما را نشان می‌دهد. نتایج حاصل مؤید این مطلب است که گزینش‌پذیری نسبت به محصولات ایزومری با افزایش دما کاهش می‌یابد. این کاهش گزینش‌پذیری را می‌توان به محدودیت ترمودینامیکی در واکنش ایزومریزاسیون با افزایش دما نسبت داد [۱۶]. این مسئله در توافق با این واقعیت است که واکنش‌های ایزومریزاسیون و هیدروکراکینگ/آروماتیزاسیون واکنش‌های متوالی هستند.

نتایج حاصل از بررسی محصولات ایزومره نشان می‌دهد که نسبت مولی ایزومرهای چندشاخه به تک‌شاخه بین ۰/۷ و ۱/۱ تغییر می‌کند. تشکیل ایزومرهای چندشاخه به دلیل اندازه مولکولی بزرگ‌تر به مراتب سخت‌تر از ایزومرهای تک‌شاخه است. در واقع تشکیل، نفوذ و واجذب این ترکیبات از میان حفرات اغلب کاتالیزورها مثل کاتالیزورهای زئولیتی بسیار سخت است که این مسئله موجب افزایش گزینش‌پذیری نسبت به محصولات کراکینگ می‌شود.

با توجه به گزارش‌های موجود در منابع، با کاهش نسبت Si/Zr، اسیدیته و هم‌زمان با آن هر دو نوع مکان اسیدی برونشستد و لوویس افزایش می‌یابند. روند مشاهده شده در توافق با گزارش‌های موجود در منابع است که مطابق با این نتایج، افزایش اسیدیته لوویس گزینش‌پذیری نسبت به تولوئن را در واکنش ریفرمینگ n-هیپتان افزایش خواهد داد [۱۵]. در نتیجه در دماهای بالا رقابتی بین آروماتیزاسیون و کراکینگ وجود دارد که خواص کاتالیزورها از جمله اسیدیته، نوع مکان‌های اسیدی، جهت‌گیری فضایی کاتالیزور، پراکندگی فاز فلزی و همچنین توازن بین مکان‌های اسیدی فلزی بر این رقابت تأثیر می‌گذارند و ترکیبی از تمام خواص ذکر شده تعیین‌کننده مسیر یا مسیرهای غالب واکنش خواهد بود.

نتایج حاصل از بررسی کاتالیزور Pt/W-Zr(35)-HMS نشان می‌دهد که محصول اصلی در محدوده دمایی پایین ایزوهپتان‌هاست و گزینش‌پذیری محصولات ایزومریزاسیون برای نسبت‌های متفاوت از Si/Zr به ترتیب زیر تغییر می‌کند:

$$\text{Si/Zr}=35 > \text{Si/Zr}=20 > \text{Si/Zr}=10$$

بر خلاف انتظار بالاترین فعالیت مربوط به کاتالیزور Pt/W-Zr(35)-HMS است که کمترین مقدار اسیدیته را دارد در حالی که رفتار دو کاتالیزور با نسبت ۱۰ و ۲۰ بر طبق مقدار اسیدیته موجود است. به نظر

جدول ۲ گزینش‌پذیری نسبت به محصولات ایزومره ریفرمینگ نرمال هیپتان با استفاده از کاتالیزورهای Pt/W-Zr(x=10, 20 & 35)-HMS.

محصولات دما (°C)	Pt/W-Zr(10)-HMS		Pt/W-Zr(20)-HMS		Pt/W-Zr(35)-HMS	
	C ₇ ایزومرهای					
	تک‌شاخه	چندشاخه	تک‌شاخه	چندشاخه	تک‌شاخه	چندشاخه
۲۰۰	۳۶/۷	۳۹/۱	۳۵/۵	۳۶/۴	۳۹/۸	۴۲/۹
۲۵۰	۳۱/۵	۳۰/۹	۲۵/۷	۲۴/۸	۳۸/۹	۳۲/۸
۳۰۰	۲۷/۱	۲۶/۵	۲۱/۹	۲۱/۳	۳۴/۵	۲۹/۵
۳۵۰	۱۸/۸	۱۸/۶	۱۹/۰	۱۸/۴	۲۴/۶	۲۱/۸
۴۰۰	۱۵/۳	۱۶/۰	۱۴/۷	۱۱/۴	۱۰/۵	۸/۳
۴۵۰	۱۵/۲	۱۰/۳	۱۰/۳	۹/۱	۴/۹	۵/۱
۵۰۰	۶/۳	۷/۸	۵/۵	۶/۰	۳/۹	۲/۸

نتیجه گیری

نتایج مربوط به واکنش‌های بررسی شده نشان از مؤثر بودن کاتالیزورهای مزوحفره تهیه شده در تبدیل کاتالیزوری نرمال هپتان دارد. فعالیت بالا و گزینش پذیری بسیار خوب این کاتالیزور نسبت به محصولات مطلوب (آروماتیک یا ایزومره، بسته به شرایط واکنش) در واکنش ریفرمینگ n-هپتان مشاهده شده است. نسبت Si/Zr در پایه‌های مزوحفره‌ای، تعیین کننده خواص اسیدی از جمله تعداد، قدرت و نوع مکان‌های اسیدی است. در این میان خواص اسیدی نقش بسیار مؤثری در تعیین گزینش پذیری نسبت به محصولات مختلف نشان می‌دهند. تولید ترکیبات ایزومری چندشاخه و همچنین عدم تشکیل بنزن از مزایای مهم کاتالیزورهای مزوحفره‌ای مذکور است. به نظر می‌رسد که ساختار مزوحفره و خواص اسیدی این ترکیبات تأثیر بسزایی در کارایی کاتالیزوری آنها داشته باشد. در واقع می‌توان فعالیت بالای این ترکیبات را به عوامل زیر نسبت داد: الف) سطح ویژه بالا که منجر به پراکندگی زیاد فاز فلزی می‌شود؛ ب) وجود ساختار مزوحفره‌ای در ترکیبات که منجر به افزایش سرعت نفوذ، انتقال مواد واکنش دهنده و محصولات در منافذ کاتالیزور می‌گردد و ج) وجود هم‌زمان دو نوع مکان اسیدی برونشسته و لوویس در این ترکیبات. مطابق گزارش‌های موجود در منابع، وجود هم‌زمان این دو نوع مکان اسیدی به علت اثر سینرجیک (همکاری کننده) بین آنها، افزایش فعالیت کاتالیزوری را به همراه خواهد داشت.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله لازم می‌دانند که از زحمات پژوهشکده کاتالیست پژوهشگاه صنعت نفت، برای راهنمایی و مشاوره بی‌دریغ، و همچنین پژوهشگاه صنعت نفت که امکانات خود را جهت انجام تست‌های مورد نیاز در اختیارشان قرار داد، تشکر و قدردانی کنند.

در نتیجه وجود گزینش پذیری بالا نسبت به این محصولات در حضور کاتالیزورهای تهیه شده نشان دهنده اهمیت وجود حفرات با میانگین قطر مطلوب در کاتالیزورهای مزوحفره‌ای است. مکانیسم تشکیل محصولات تک‌شاخه و چندشاخه در خصوص واکنش بر روی زئولیت‌ها نشان می‌دهد که طی واکنش ایزومریزاسیون، در درصد تبدیل‌های پایین، ایزومرهای تک‌شاخه محصول غالب هستند که مقدارشان با افزایش درصد تبدیل افزایش می‌یابد. در حالی که در درصد تبدیل‌های بالا، ماکزیمم محصول ایزومری مربوط به ایزومرهای چندشاخه است و با توجه به این یافته‌ها محققان بیان کردند که محصولات تک‌شاخه محصول اولیه فرآیند ایزومریزاسیون و محصولات چندشاخه محصول ثانویه و حاصل تبدیل محصولات تک‌شاخه به چندشاخه هستند [۱۷]. در حالی که در داده‌های تجربی این پژوهش، چنین روندی مشاهده نگردید. در نتیجه می‌توان گفت که در فرآیند ایزومریزاسیون توسط کاتالیزورهای W-Zr-HMS، هم محصول تک‌شاخه و هم چندشاخه از حد واسط مشابهی حاصل می‌شوند و تنها تفاوت در سرعت تشکیل است. بنابراین، سرعت تشکیل محصول تک‌شاخه بیشتر از چندشاخه است. طبق نتایج به دست آمده گزینش پذیری نسبت به ایزوبوتان با افزایش دما کاهش می‌یابد، در حالی که برای n-بوتان این روند عکس است. براساس اطلاعات موجود در منابع، کراکینگ ۲ و ۳- دی متیل پنتان و ۲ یا ۳- متیل هگزان موجب تشکیل n-بوتان و پروپان می‌گردد؛ در صورتی که کراکینگ ۲ و ۲- دی متیل پنتان و ۲ و ۴- دی متیل پنتان موجب تشکیل ایزوبوتان و پروپان می‌شود [۱۸ و ۱۹]. این نتایج نشان دهنده آن هستند که در محدوده دمایی مورد مطالعه ۲ و ۳- دی متیل پنتان پایدارتر از ۲ و ۲- دی متیل پنتان و ۲ و ۴- دی متیل پنتان است که این مسئله با توزیع محصولات چندشاخه توافق دارد. همچنین محصولات آروماتیک نیز در توزیع محصولات مشاهده می‌گردد.

مراجع

- [1]. Hamoule T., Peyrovi M. H., Rashidzadeh M. and Toosi M. R., "Catalytic reforming of *n*-heptane over Pt/Al-HMS catalysts," *Catal. Commun.*, Vol. 16, No. 1, pp. 234–239, 2011.
- [2]. Okuhara T., Mizuno N. and Misono M., "Catalysis by heteropoly compounds—recent developments," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 222, No. 1, pp. 63-77, 2001.
- [3]. Misono M., "A view on the future of mixed oxide catalysts: The case of heteropolyacids (polyoxometalates) and perovskites," *Catal. Today*, Vol. 100, No. 1, pp. 95-100, 2005.
- [4]. Chimienti M. E., Pizzio L. R., Cáceres C. V. and Blanco M. N., "Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 208, No. 1, pp. 7-19, 2001.
- [5]. Udayakumar S., Ajaikumar S. and Pandurangan A., "Synthesis of commercial important diethyl phthalate over Al-, Fe- and Al, Zn-MCM-41 molecular sieves," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 307, No. 2, pp. 245-256, 2006.
- [6]. Calleja G., Aguado J., Carrero A. and Moreno J., "Chromium supported onto swelled Al-MCM-41 materials: a promising catalysts family for ethylene polymerization," *Catal. Commun.*, Vol. 6, No. 2, pp. 153-157, 2005.
- [7]. De Stefanis A., Kaciulis S. and Pandolfi L., "Preparation and characterization of Fe-MCM-41 catalysts employed in the degradation of plastic materials," *Micropor. Mesopor. Mater.*, Vol. 99, No. 1, pp. 140-148, 2007.
- [8]. Gläser R. and Weitkamp J., "The application of zeolites in catalysis. In *Basic Principles in Applied Catalysis*," Springer, Berlin Heidelberg, pp. 159-212, 2004.
- [9]. Yang X.L., Dai W.L., Chen H., Xu J.H., Cao Y., Li H. and Fan K., "Novel tungsten-containing mesoporous HMS material: its synthesis, characterization and catalytic application in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H_2O_2 ," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 283, No. 1, pp. 1-8, 2005.
- [10]. Zhou W., Ross-Medgaarden E. I., Knowles W. V., Wong M. S., Wachs I. E. and Kiely C. J., "Identification of active Zr-WO_x clusters on a ZrO₂ support for solid acid catalysts," *Nature Chem.* Vol. 1, No. 9, pp. 722-728, 2009.
- [11]. Li T., Wong S. T., Chao M. C., Lin H. P., Mou C. Y. and Cheng S., "*n*-Pentane isomerization over platinum-promoted W/Zr mixed oxides supported on mesoporous silica," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 261, No. 2, pp. 211-219, 2004.
- [12]. Mazzieri V. A., Grau J. M., Vera C. R., Yori J. C., Parera J. M. and Pieck C. L., "Role of Sn in Pt–Re–Sn/Al₂O₃–Cl catalysts for naphtha reforming," *Catal. Today*, Vol. 107, pp. 643-650, 2005.
- [13]. Katada N., Suzuki K., Noda T., Miyatani W., Taniguchi F. and Niwa M., "Correlation of the cracking activity with solid acidity and adsorption property on zeolites," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 373, pp. 208-213, 2010.
- [14]. Kotrel S., Knözinger H. and Gates B. C., "The Haag–Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes," *Micropor. Mesopor. Mater.*, Vol. 35, No. 1, pp. 11-20, 2000.
- [15]. Epron F., Carnevillier C. and Marécot P., "Catalytic properties in *n*-heptane reforming of Pt–Sn and Pt–Ir–Sn/Al₂O₃ catalysts prepared by surface redox reaction," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 295, No. 2, pp. 157-169, 2005.
- [16]. Viswanadham N., Kamble R., Saxena S. K. and Garg M. O., "Studies on octane boosting of industrial feed

stocks on Pt/H-BEA zeolite," Fuel, Vol. 87, No. 12, pp. 2394-2400, 2008.

[17] Patrigeon A., Benazzi E., Travers C. and Bernhard J. Y., "Influence of the zeolite structure and acidity on the hydroisomerization of *n*-heptane," Catal. Today, Vol. 65, No. 2, pp. 149-155, 2001.

[18] Wang J. A., Zhou X. L., Chen L. F., Noreña L. E., Yu G. X. and Li C. L., "Hydroisomerization of *n*-heptane on the Pt/H3PW12O40/Zr-MCM-41 catalysts," J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 299, No. 1, pp. 68-76, 2009.

[19] Wang J. A., Chen L. F., Noreña L. E., Navarrete J., Llanos M. E., Contreras J. L. and Novaro O., "Mesoporous structure, surface acidity and catalytic properties of Pt/Zr-MCM-41 catalysts promoted with 12-tungstophosphoric acid," Micropor. Mesopor. Mater., Vol. 112, No. 1, pp. 61-76, 2008.

Archive of SID