

ساخت کاتالیست سه فلزی Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃ به منظور بهینه سازی واکنش

ایزومریزاسیون در فرآیند تبدیل کاتالیستی

اسماعیل زنجیری^۱، مصطفی فضلی^{۱*}، سید رضا سیف محدثی^۲، محمد تیموری^۲ و معصومه آقابابایی^۲^۱ سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده شیمی^۲ تهران، دهکده المپیک، روبروی ضلع غربی استاد بوم آزادی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران، پردیس پژوهش و توسعه صنایع پایین دستی نفت

تاریخ دریافت: ۹۱/۱۲/۲۳

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۲/۵

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۲/۲۱

چکیده:

با توجه به لزوم مصرف بنزین با استاندارد یورو ۵ و اهمیت محصولات ایزو پارافینی نسبت به آروماتیکی در آن، استفاده از کاتالیست مناسب در فرآیند تبدیل کاتالیستی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با اضافه نمودن فلز قلع به کاتالیست‌های دو فلزی رایج در این فرآیند (Pt-Re/ γ -Al₂O₃) می‌توان مرحله پیش گوگرد زنی کاتالیست را که در آن احتمال مسمومیت کاتالیست وجود دارد حذف کرده و ضمناً با افزایش جمعیت نسبی سایت‌های اسیدی متوسط، میزان ایزوپارافین‌ها را در محصول افزایش داد. در این پروژه، کاتالیست سه فلزی Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃ با استفاده از روش تلقیح مرطوب تهیه و تحت شرایط عملیاتی مطابق با پالایشگاه‌های ایران، در راکتور دیفرانسیلی واحد پایلوت پژوهشگاه کاتالیست و نانوفناوری پژوهشگاه صنعت نفت مورد آزمایش تعیین فعالیت با خوراک صنعتی (HSRG) قرار گرفت. مقدار فلزات پلاتین و رنیوم موجود در کاتالیست‌های تهیه شده ثابت بوده و به ترتیب برابر با ۰/۲۲ و ۰/۴۴ درصد وزنی و مقدار فلز قلع از ۰/۰۶ تا ۰/۳ درصد وزنی می‌باشد. پس از آنالیز محصول مایع خروجی از راکتور، گزینش پذیری واکنش تولید ایزوپارافین نسبت به واکنش تولید آروماتیک برای این کاتالیست‌ها مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد گزینش پذیری تولید ایزو پارافین‌ها نسبت به تولید آروماتیک‌ها در دمای ۴۹۰ درجه سانتی‌گراد برای بهترین کاتالیست ساخته شده (۰/۳ درصد وزنی قلع) و کاتالیست تجاری به ترتیب ۳۹/۵ و ۲۹/۷ درصد و در دمای ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۴/۴ و ۱۲/۲ درصد می‌باشد بنابراین کاتالیست با ۰/۳ درصد وزنی قلع در دمای ۴۹۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با کاتالیست تجاری و سایر کاتالیست‌های ساخته شده از نظر گزینش پذیری نسبت به ایزوپارافین‌ها دارای عملکرد بهتری می‌باشد.

واژگان کلیدی: کاتالیست سه فلزی، تبدیل کاتالیستی، گزینش پذیری، ایزو پارافین، آروماتیک

۱- مقدمه:

فرآیند تبدیل کاتالیستی فرآیندی مهم در هر پالایشگاهی می‌باشد که در آن نفتای با عدد اکتان پایین به بنزین با عدد اکتان بالا تبدیل می‌شود. هدف از این فرآیند علاوه بر تولید هیدروژن بازاریابی هیدروکربن‌های با زنجیره‌های طولانی کربن طی واکنش‌های دهیدروژناسیون، ایزومریزاسیون، دهیدروسیکلیزاسیون، هیدروژنولیز و هیدروکراکینگ و تولید ترکیباتی با عدد اکتان بالا مانند آروماتیک‌ها و ایزوپارافین‌ها می‌باشد [۱-۳]. اولین کاتالیست مورد استفاده در این فرآیند از نوع مولیبدن بر پایه آلومینا بود. این کاتالیست به سرعت کک گرفته و نیاز به احیا کردن در فواصل زمانی کوتاه داشت لذا در سال ۱۹۴۹ کاتالیست دو عاملی اسیدی-فلزی Pt/Al₂O₃-Cl معرفی شد که در این کاتالیست عامل اسیدی کاتالیست (پایه) شامل گاما آلومینای کلره شده و عامل فلزی شامل فلزات بی‌اثری همچون پلاتین بود [۴]. عامل فلزی باعث پیشرفت واکنش

هیدروژناسیون-دهیدروژناسیون و عامل اسیدی عامل پیشرفت واکنش ایزومریزاسیون می باشد. ضمناً حضور هر دو عامل برای انجام واکنشی مانند دهیدروسیکلیزاسیون لازم و ضروری است. علاوه بر واکنش‌های مطلوب در این فرآیند، واکنش‌های نامطلوبی مانند هیدروکراکینگ و هیدروژنولیز که با تشکیل کک سایت‌های فعال را غیرفعال کرده و باعث کاهش بازدهی محصولات مطلوب می‌گردند، اتفاق می‌افتند. به دلیل اینکه کاتالیست‌های رایج فرایند تبدیل کاتالیستی از فلزات گران‌بهای مانند پلاتین تشکیل شده‌اند لذا می‌بایست فعالیت، گزینش پذیری و طول عمر کاتالیست‌ها بالا باشد [۵]. برای ساخت کاتالیست‌های فرایند تبدیل کاتالیستی می‌بایست مقدار معینی از فلز را به طور یکنواخت روی پایه نشانده به گونه‌ای که سطح تماس بین عنصر فعال (فلز) کاتالیست و مواد واکنش دهنده به ماکزیمم مقدار خود برسد. معمولاً برای نشاندن فلز بر روی پایه، از نمکی که حاوی آن فلز است استفاده می‌شود. ساخت کاتالیست شامل دو مرحله می‌باشد:

(۱) انتقال نمک فلز بر روی پایه (۲) تبدیل نمک فلز نشسته شده بر روی پایه به حالت فعال فلزی و یا اکسید فلزی.

مرحله اول را می‌توان بوسیله روش‌هایی از قبیل تلقیح مرطوب^۱، تلقیح خشک^۲، جذب از محلول و رسوب همزمان^۳ یا پوشش‌دهی^۴ انجام داد و مرحله دوم شامل عملیات کلسیناسیون^۵ و احیاء^۶ می‌باشد.

بررسی‌های انجام داده شده نشان می‌دهد که اضافه کردن فلزات دوم مانند رنیوم، قلع و ژرمانیم در نقش ارتقا دهنده می‌تواند در بهبود ویژگی‌های کاتالیستی پلاتین و افزایش کارایی کاتالیست (فعالیت، گزینش پذیری و پایداری) موثر باشد [۶]، ضمناً کاتالیست‌های دو فلزی از نظر گزینش پذیری نسبت به آروماتیک‌ها و ایزوپارافین‌ها بهتر عمل کرده و در مقابل غیرفعالسازی توسط کک مقاوم‌تر می‌باشند. اضافه کردن فلز دو مسبب اصلاح در هر دو عامل اسیدی و فلزی می‌شود که اصلاح در عامل اسیدی بستگی به طبیعت فلز اضافه شده دارد [۷]. بررسی‌های mazzieri و همکارانش نشان داد که در مرحله احیای کاتالیست Pt-Re/Al₂O₃-Cl، سهم بیشتر رنیوم به حالت فلزی کاهش یافته و کسر کوچکی از آن در حالت اسیدی باقی می‌ماند [۷]. رنیوم فلزی با پلاتین برهمکنش کرده و عامل فلزی را ارتقا می‌دهد در حالی که سهمی از آن به شکل اسیدی باقی مانده و می‌تواند با پایه آلومینا برهمکنش کرده و بر روی گروه عاملی اسیدی اثرگذار باشد [۴]. mazzieri و همکارانش با بررسی نتایج TPD حاصل از کاتالیست‌های دو فلزی Pt-(Sn or Ge or Re)/ γ -Al₂O₃ پی بردند که فلزات رنیوم و ژرمانیم در این کاتالیست‌ها بدون اثرگذاری بر روی اسیدیت کل، توزیع مکان‌های اسیدی را به سمت مکان‌های اسیدی ضعیف جابجا می‌کنند. این درحالیست که فلز قلع علاوه بر جابجایی توزیع مکان‌های اسیدی به سمت مکان‌های اسیدی متوسط و ضعیف، اسیدیت کل را هم کاهش می‌دهد [۷]. مکان‌های اسیدی متوسط واکنش ایزومریزاسیون و مکان‌های

^۱Wet Impregnation^۲Dry Impregnation^۳Co Precipitation^۴Coating^۵Calcination^۶Reduction

اسیدی قوی واکنش هیدروکراکینگ را پیش می‌برند [۸]. مطالعات نشان می‌دهد که در مرحله احیاء کاتالیست، رنیوم فلزی به همراه فلز پلاتین تشکیل کریستال های کوچکی به نام "کلاستر" یا "ان سمبل" می‌دهد. به دلیل تولید هیدروکربن های سبک و کاهش محصول مایع می‌توان نتیجه گرفت که کلاسترهای شکل گرفته با سایز کوچک دارای فعالیت بالایی برای واکنش هیدروژنولیز می باشند. به همین دلیل باید به منظور کنترل فعالیت اولیه کاتالیست قبل از آغاز فعالیت، کاتالیست پیش گوگردنی شود [۴]. در سال های اخیر دانشمندان اقدام به انجام مطالعاتی در زمینه استفاده از کاتالیست های سه فلزی به منظور افزایش کارایی هرچه بیشتر کاتالیست های فرایند تبدیل کاتالیستی نموده اند. مزیت استفاده از کاتالیست های سه فلزی بر کاتالیست های دو فلزی پلاتین- رنیوم سرعت کک گرفتگی پایین و مقاومت بالا در مقابل غیرفعال سازی است [۸، ۶]. به عنوان مثال ژرمانیم در کاتالیست های سه فلزی تعداد مکان های اسیدی متوسط و ضعیف را افزایش داده و تعداد مکان های اسیدی قوی را کاهش می‌دهد [۹]. بررسی های انجام شده نشان می‌دهد که در نتیجه پراکندگی پایین فلز قلع در کاتالیست های سه فلزی، این فلز قادر به تغییر اسیدیته کل نبوده اما توزیع اسیدیته را به سمت مکان های اسیدی متوسط پیش می‌برد [۸]. بررسی های انجام شده در سال ۲۰۰۵ نشان داد که با اضافه کردن فلز قلع به کاتالیست دو فلزی پلاتین - رنیوم می‌توان مرحله پیش گوگرد زنی را در فرایند تبدیل کاتالیستی حذف کرد. در این بررسی که از خوراک مدل نرمال هپتان استفاده شده است، مشخص شد که کاتالیست سه فلزی Pt-Re-Sn با ۰/۶ درصد وزنی قلع مشابه کاتالیست دو فلزی پلاتین- رنیوم سولفیده شده عمل کرده و نسبت آروماتیک ها به ایزوپارافین ها در محصول بدست آمده برای هردو کاتالیست یکسان است [۴].

در این مقاله کاتالیست های سه فلزی پلاتین- رنیوم- قلع ($\text{Pt-Re-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) با درصد های متفاوتی از قلع تهیه شده و به همراه کاتالیست تجاری با خوراک صنعتی، تحت شرایط عملیاتی مشابه با فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه های ایران در پایلوت راکتوری پژوهشکده کاتالیست و نانو فناوری- پژوهشگاه صنعت نفت مورد آزمایش قرار گرفته و گزینش پذیری تولید ایزوپارافینها نسبت به آروماتیک ها برای کاتالیست های تهیه شده بررسی شده است.

۲- ساخت کاتالیست و بررسی های فیزیکی- شیمیایی:

برای ساخت کاتالیست ها، ابتدا محلول آبی نمک های پلاتین- رنیوم و قلع ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4ReO_4) را با غلظت های معلوم به طور جداگانه تهیه نموده و با توجه به درصد وزنی فلزی که روی پایه می‌خواهد قرار گیرد حجم مشخص از این محلول استاندارد را روی مقدار مشخصی از پایه تجاری که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است ریخته، بطوری که تمام پایه در محلول غوطه‌ور شود. فرایند تلقیح در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد، فشار محیط و در مدت زمان دو ساعت کامل گشته که پس از این عملیات پایه و فلزات نشسته شده بر روی آن را در یک آون قرار داده تا پایه کاملاً خشک شده و لایه نازکی از نمک فلز روی پایه بنشیند. پس از این مرحله، عملیات کلسیناسیون با عبور هوا و افزایش تدریجی دما تا

۵۰۰ درجه سانتی گراد انجام می‌شود که نمک موجود بر روی پایه را اکسید و باعث تثبیت و فعال نمودن فلز روی پایه می‌گردد. در این پروژه، عملیات تلقیح در دو مرحله بر روی پایه کاتالیست انجام شده است. ابتدا فلز قلع بر روی پایه نشانده شد که پس از خشک کردن و کلسیناسیون، فلزات پلاتین و رنیوم را بر روی آن تلقیح و مراحل کلسیناسیون و احیاء دوباره انجام گرفت. مقادیر پلاتین و رنیوم برای همه کاتالیست‌ها یکسان و به ترتیب برابر با ۰/۲۲ و ۰/۴۴ درصد وزنی و مقدار فلز قلع در آن‌ها شامل ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱ و ۰/۰۶ درصد وزنی می‌باشد. پس از عملیات تلقیح فلزات بر روی پایه، به منظور تعیین خواص فیزیکی و مشخص نمودن درصد وزنی فلزات، کاتالیست‌های تهیه شده تحت آنالیزهای فیزیکی-شیمیایی قرار گرفتند.

جدول ۱. مشخصات پایه گاما آلومینا

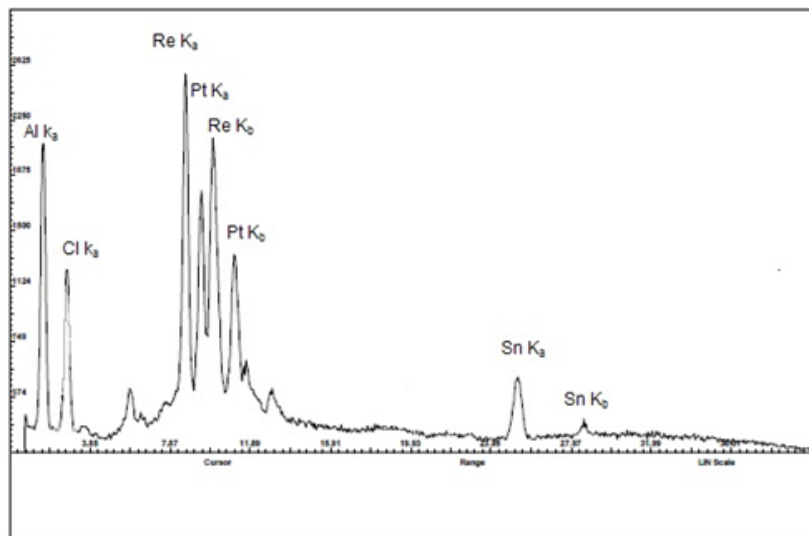
مقدار	واحد	خصوصیت
۲۱۱	متر مربع بر گرم	مساحت سطح
۰/۷۵	سانتی متر مربع بر گرم	حجم منافذ
۰/۵۵	گرم بر میلی لیتر	دانسیته ظاهری

آزمایش XRF به منظور تعیین عناصر موجود در کاتالیست انجام گرفت، که نتیجه آن در شکل ۱ آمده است. به منظور آنالیز ذرات پلاتین و مقایسه نمونه ساخته شده با نمونه تجاری از نظر اندازه ذرات پلاتین، آزمایش TEM^۷ انجام گرفت که نتیجه آن در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. آزمایش احیاء با برنامه ریزی دمایی (TPR)^۸ با هدف تعیین بازه دمایی که در آن کاتالیست احیا می‌گردد، انجام شد. این آزمایش در دستگاه Micromeritics TPR 2900 انجام گرفت. مقدار سایت‌های اسیدی سطح کاتالیست به کمک روش واجذب با برنامه ریزی دمایی (TPD)^۹ قابل اندازه‌گیری است. به همین منظور به کمک دستگاه Micromeritics TPD 2900 اسیدیته سطح کاتالیست اندازه‌گیری شد. تعیین مقدار فلزات پلاتین و رنیوم به کمک روش ICP^{۱۰}، مقدار فلز قلع به کمک روش طیف سنجی جذب اتمی (AAS)^{۱۱} و مقدار کلر موجود به کمک روش نقره‌سنجی انجام گردید که نتایج آن در جدول ۲ برای کاتالیست‌های ساخته شده، ارائه شده است.

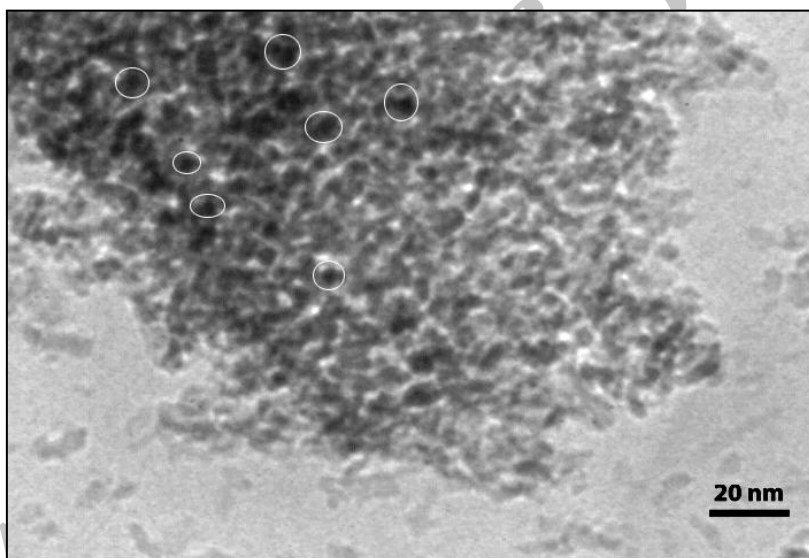
جدول ۲. نتایج آنالیز عنصری و درصد وزنی آن‌ها در کاتالیست‌های ساخته شده

عناصر	(۰/۰۶)Sn	(۰/۱)Sn	(۰/۲)Sn	(۰/۳)Sn
	۰/۰۶ درصد وزنی قلع	۰/۱ درصد وزنی قلع	۰/۲ درصد وزنی قلع	۰/۳ درصد وزنی قلع
پلاتین	۰/۲۲	۰/۲۲	۰/۲۲	۰/۲۲
رنیوم	۰/۴۴	۰/۴۴	۰/۴۴	۰/۴۴
قلع	۰/۰۶	۰/۱	۰/۲	۰/۳
کلر	۰/۹-۱/۳	۰/۹-۱/۳	۰/۹-۱/۳	۰/۹-۱/۳

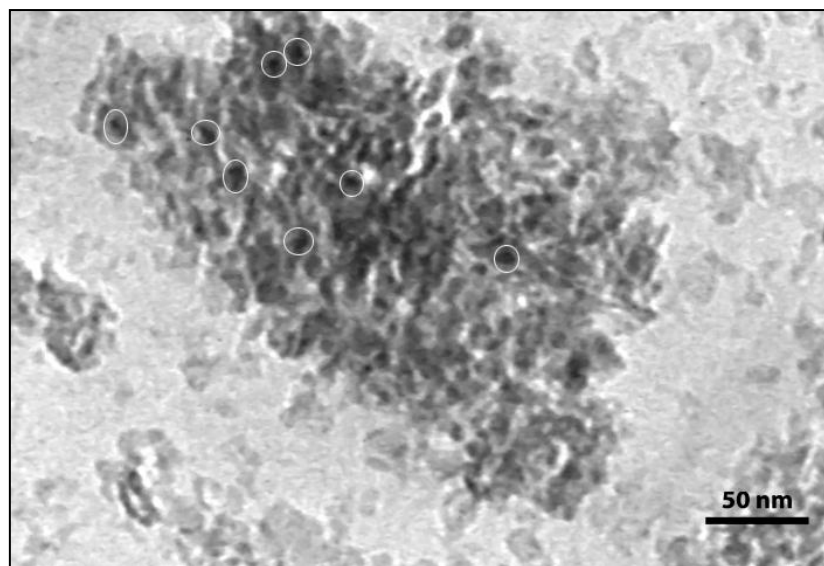
⁷Transmission Electron Microscopy⁸Temperature Programmed Reduction⁹Temperature Programmed Pyridine Desorption¹⁰Inductively coupled plasma¹¹Atomic Absorption Spectroscopy



شکل ۱. آنالیز XRF برای نمونه ساخته شده



شکل ۲. آنالیز TEM برای نمونه ساخته شده



شکل ۳. آزمایش TEM برای نمونه تجاری

ذرات پلاتین در تصاویر TEM موجود در شکل های ۲ و ۳ به صورت لکه های سیاه رنگی که دور تعدادی از آن ها خط کشیده شده است، مشخص می باشند. به منظور مقایسه میانگین اندازه ذرات، تعدادی از ذرات به صورت اتفاقی انتخاب شدند. نتایج این بررسی در جدول ۳ آمده است. نتایج نشان می دهد که اندازه ذرات در هر دو نمونه تقریباً مشابه همدیگر می باشد.

جدول ۳. اندازه ذرات پلاتین

کد نمونه	میانگین اندازه ذره (نانو متر)
نمونه کاتالیست ساخته شده	۷nm
کاتالیست تجاری	۶-۷nm

آنالیز ASAP ۱۲ با هدف اندازه گیری مشخصات فیزیکی کاتالیست مانند سطح، حجم منافذ و میانگین قطر حفرات برای

کاتالیست های ساخته شده و کاتالیست تجاری (RG) انجام گرفت که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴. نتایج آزمایش ASAP

نام کاتالیست	مساحت سطح (m ² /g)	حجم منافذ (cm ³ /g)	میانگین قطر حفرات (Å°)
Pt-Re-(0.3)Sn/Al ₂ O ₃	۱۸۸	۰/۴۲	۹۰
Pt-Re-(0.2)Sn/Al ₂ O ₃	۱۹۰	۰/۴۹	۱۰۵
Pt-Re-(0.1)Sn/Al ₂ O ₃	۱۹۴	۰/۵۵	۱۱۳
Pt-Re-(0.06)Sn/Al ₂ O ₃	۱۹۷	۰/۵۸	۱۱۵
کاتالیست تجاری (RG)	۱۹۸	۰/۴	۹۰

۳- تست راکتوری:

با استفاده از سیستم راکتوری موجود در پژوهشگاه کاتالیست و نانو فناوری- پژوهشگاه صنعت نفت، تحت شرایطی

مشابه با واحدهای تبدیل کاتالیستی پالایشگاه های کشور (P=25 bar, LHSV= 2 hr⁻¹, n H₂ / n H.C. = 5 mol / mol)

و با استفاده از خوراک صنعتی نفتا^{۱۳} تست فعالیت انجام گرفت. این سیستم شامل یک رآکتور لوله ای^{۱۴} بستر ثابت بوده که قسمت بالایی رآکتور از کوارتز خرد شده پر و به عنوان منطقه پیش گرمکن ورودی در نظر گرفته می‌شود. در ضمن رآکتور مجهز به ترموکوپلی است که با استفاده از آن دمای وسط بستر کاتالیست کنترل می‌گردد. با استفاده از یک میکروپمپ، خوراک هیدروکربنی مایع به همراه هیدروژن وارد رآکتور می‌شوند. در هنگام تست رآکتوری، مقدار هیدروژن ورودی به رآکتور به کمک یک جریان سنج جرمی ۱۵ کنترل می‌شود. جریان خروجی از رآکتور، از جدا کننده فشار بالا و فشار پایین عبور کرده که جریان گاز خروجی از جدا کننده خارج و جریان مایع خروجی از جدا کننده به وسیله کروماتوگرافی گازی آنالیز می‌شود. نتایج آنالیز محصول مایع در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵. درصد وزنی آروماتیک و ایزوپارافین تولیدی برای کاتالیست‌ها در دماهای مختلف

کاتالیست‌های ساخته شده	درصد وزنی ایزوپارافین‌های تولید شده		درصد وزنی آروماتیک‌های تولید شده	
	۴۹۰°C	۵۱۰°C	۴۹۰°C	۵۱۰°C
Pt-Re-(0.3)Sn/ γ -Al ₂ O ₃	۱۰/۲	۲/۴	۲۵/۸	۵۴/۸
Pt-Re-(0.2)Sn/ γ -Al ₂ O ₃	۲/۸	۲/۲	۵۷/۵	۶۱/۷
Pt-Re (0.1)Sn/ γ -Al ₂ O ₃	۲/۳	۱/۸	۶۱	۶۶/۱
Pt-Re-(0.06)Sn/ γ -Al ₂ O ₃	۱/۹	۱	۵۲/۱	۶۰/۸
کاتالیست تجاری (RG)	۱۰/۲	۶/۳	۳۴/۴	۴۷/۶

۴- بحث و نتیجه گیری:

احتراق آروماتیک‌ها منجر به تشکیل ترکیباتی از قبیل آلدهیدها، بوتادیان، و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای می‌شود که اثرات زیان باری بر سلامت انسان خواهد داشت. ترکیبات آروماتیک بنزین مطابق استانداردهای جهانی باید در حداقل ممکن در نظر گرفته شود زیرا مه دود و بخارات ناشی از احتراق ترکیباتی مانند بنزن و تولوئن در بنزین، سمی و خطر جدی برای محیط زیست محسوب می‌گردد [۱۰]. بنابراین افزایش ایزوپارافین‌ها و کاهش ترکیبات آروماتیکی در بنزین از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. بدین منظور استفاده از کاتالیست سه فلزی Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃ با هدف کاهش آروماتیک‌ها و افزایش ایزوپارافین‌ها پیشنهاد می‌شود. در این مقاله با توجه به اهمیت تولید ایزوپارافین در فرایند تبدیل کاتالیستی، میزان گزینش پذیری تولید ایزوپارافین‌ها نسبت به آروماتیک‌ها برای کاتالیست‌های ساخته شده و تجاری، مطابق فرمول زیر مورد بررسی قرار گرفت.

$$\text{مقدار ایزوپارافین تولید شده} \times 100 = \frac{\text{مقدار ایزوپارافین تولید شده}}{\text{مقدار آروماتیک تولید شده}} \times 100$$

نتایج گزینش پذیری تولید ایزوپارافین نسبت به آروماتیک در جدول ۶ ارائه شده است.

¹³Heavy Straight Run of Gasoline

¹⁴Plug Reactor

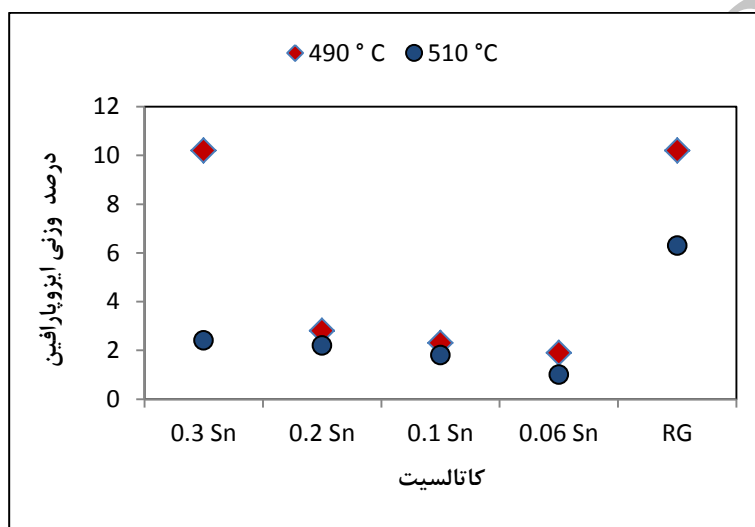
¹⁵Mass Flowmeter

جدول ۶ درصدگزینش پذیری کاتالیست ها در تولید ایزوپارافین نسبت به تولید آروماتیک در دو دمای مختلف

کاتالیست ساخته شده و تجاری	۴۹۰ °C	۵۱۰ °C
Pt-Re-Sn(0.3)/ γ -Al ₂ O ₃	۳۹/۵	۴/۴
Pt-Re-Sn(0.2)/ γ -Al ₂ O ₃	۴/۹	۳/۶
Pt-Re-Sn(0.1)/ γ -Al ₂ O ₃	۳/۸	۲/۷
Pt-Re-Sn(0.06)/ γ -Al ₂ O ₃	۳/۶	۱/۶
کاتالیست تجاری (RG)	۲۹/۷	۱۳/۲

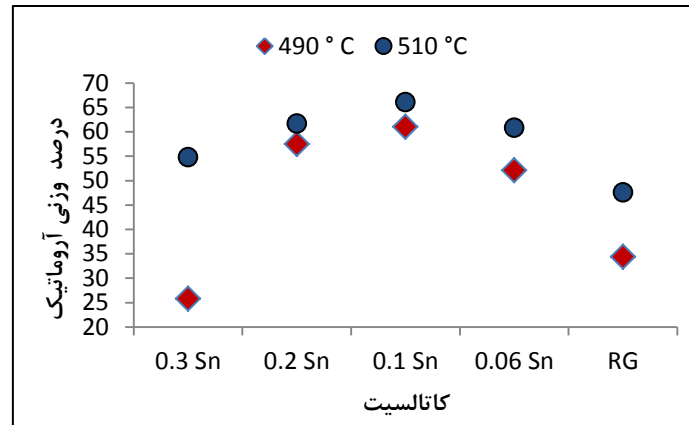
مقایسه درصد وزنی ایزوپارافینها و آروماتیکهای تولید شده در دو دمای ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتیگراد برای

کاتالیستهای ساخته شده و کاتالیست تجاری در ۵۰۴ نشان داده شده است.

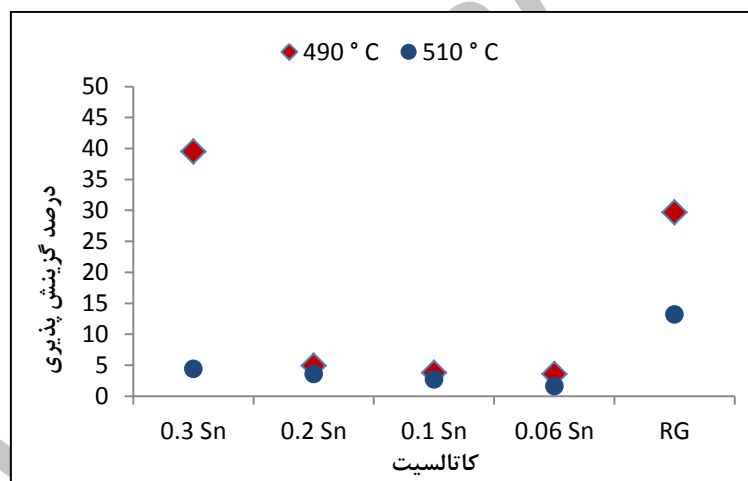


شکل ۴ درصد وزنی ایزوپارافین های تولید شده در دو دمای مختلف برای کاتالیستهای ساخته شده و تجاری

با توجه به شکل ۴ می توان پی برد که با افزایش مقدار قلع میزان تولید ایزوپارافین ها افزایش می یابد. بررسی ها نشان داده است که افزایش قلع باعث تغییر توزیع اسیدیتته و افزایش جمعیت نسبی سایت های اسیدی متوسط و افزایش واکنش ایزومریزاسیون می شود. بررسی نتایج تست های رآکتوری نشان می دهد که کاتالیست در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد نسبت به دمای ۵۱۰ درجه سانتیگراد در تولید ایزوپارافین ها موفق تر عمل کرده است. با توجه به اینکه واکنش تولید آروماتیک یا به عبارتی واکنش دهیدروژناسیون نفتن ها یک واکنش تعادلی گرماگیر است لذا با افزایش دما میزان تولید آروماتیک ها افزایش یافته که بالطبع باعث کاهش گزینش پذیری تولید ایزوپارافین ها نسبت به آروماتیک ها می گردد.



شکل ۵. میزان آروماتیک‌های تولید شده در دماهای مختلف برای کاتالیست‌های ساخته شده و تجاری با توجه به شکل ۵ می‌توان دریافت که با افزایش مقدار قلع در کاتالیست‌های ساخته شده، به دلیل افزایش جمعیت نسبی سایت‌های اسیدی متوسط میزان ایزوپارافین‌ها افزایش یافته و با توجه به ماهیت موازی بودن واکنش‌های تولید آروماتیک‌ها و ایزوپارافین‌ها، واکنش تولید آروماتیک‌ها کاهش یابد. مقایسه درصد گزینش پذیری تولید ایزوپارافین نسبت به تولید آروماتیک در دو دمای ۴۹۰ و ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد برای کاتالیست‌های ساخته شده و کاتالیست تجاری در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶. درصد گزینش پذیری تولید ایزوپارافین نسبت به تولید آروماتیک برای کاتالیست‌های ساخته شده و تجاری با توجه به شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش قلع میزان گزینش پذیری تولید ایزوپارافین نسبت به آروماتیک افزایش می‌یابد و همچنین دمای عملکرد پایین سبب افزایش این گزینش پذیری می‌گردد. برای کاتالیست تجاری نیز مشاهده می‌گردد که میزان گزینش پذیری تولید ایزوپارافین نسبت به آروماتیک در دمای ۴۹۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر از دمای ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

با مقایسه کاتالیست‌های ساخته شده و همچنین کاتالیست تجاری می‌توان کاتالیست سه فلزی با ۰/۳ درصد وزنی قلع را کاتالیستی مناسب برای توزیع بهتر محصولات ایزوپارافین نسبت به آروماتیک در دمای ۴۹۰ درجه سانتی‌گراد دانست و جهت فرآیند تبدیل کاتالیستی پیشنهاد نمود.

۵- مراجع

- [1] G. J. Antons and A. M. Aitani , *Catalytic Naphtha Reforming*, Second Edition, Marcel Dekker Inc., 2004
- [2] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. F'igoli, J. M. Grau, P. Reyes and J. M. Parera, *Applied Catalysis A: General*, **269** (2004) 91.
- [3] S. A. D'Ippolito, C. R. Vera, F. Epron, P. Samoila, C. Especel, P. Marecot, L. B. Gutierrez and C. L. Pieck, *Applied Catalysis A: General*, **37**(2009) 34.
- [4] V. A. Mazzieri, J. M. Grau, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera and C. L. Pieck, *Applied Catalysis A: General*, **296**(2005) 216.
- [5] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. F'igoli, C. R. Vera and J. M. Parera, *Applied Catalysis A: General*, **269**(2004) 105.
- [6] C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Gime'nez, L. R. Serra, L. S. Carvalho and M. C. Rangel, *Catalysis Today*, **107**(2005) 637.
- [7] V. A. Mazzieri, J. M. Grau, J. C. Yori, C. R. Vera and C. L. Pieck, *Applied Catalysis A: General*, **354** (2009) 161.
- [8] V. A. Mazzieri, J. M. Grau, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera and C. L. Pieck, *Catalysis Today*, **107**(2005) 643.
- [9] V. A. Mazzieri, C. L. Pieck, C. R. Vera and J. C. Yori, *Applied Catalysis*, **353**(2009) 353. p. 93-100.
- [10] G. Yasin, S. M Sibtain, R. Naqvi and F. Talpur, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, **9**(2008) 84.