

مروری بر کاتالیست‌های فرآیند ایزومریزاسیون نفتا

شادی نجفی¹، سعید سلطانعلی^{2*}، علی حکمت‌ناظمی³، علی عباسی⁴

¹ دانشجوی کارشناسی‌ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

² دکترا، استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

³ دکترا، استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

⁴ کارشناسی‌ارشد، مربی مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

نوع مقاله: مروری

دریافت: 1397/12/23 پذیرش: 1398/07/28

چکیده

در سرتاسر جهان بهبود کیفیت سوخت به منظور کاهش اثرات زیست محیطی و بهداشتی، موضوع حائز اهمیتی است. به دلیل محدودیت بنزن، آروماتیک‌ها و اولفین در بنزین، افزایش عدد اکتان نفتای سبک یکی از مهمترین فرآیندها در پالایشگاه‌های مدرن نفتی می‌باشد. امروزه در پالایشگاه‌ها، عدد اکتان مخلوط هیدروکربن‌ها با ترکیباتی نظیر 2,2-DMB و ایزوپنتان افزایش می‌یابد. بنابراین، هدف فرآیند ایزومریزاسیون نفتای سبک تولید این ایزومرها و سپس مخلوط کردن آن‌ها با مخلوط هیدروکربنی با حداقل بنزن و افزایش عدد اکتان می‌باشد. در این مقاله به بررسی و مقایسه کاتالیست‌های مختلف فرآیند ایزومریزاسیون نفتا پرداخته شده که این کاتالیست‌ها بر پایه آلومینای کلرینه، زئولیت (Mordenite Beta, Y,ZSM-5) و زیرکونیا سولفات‌ه می‌باشند.

کلمات کلیدی: ایزومریزاسیون نفتا، کاتالیست‌های ایزومریزاسیون، نفتای سبک، زیرکونیا سولفات‌ه، عدد اکتان

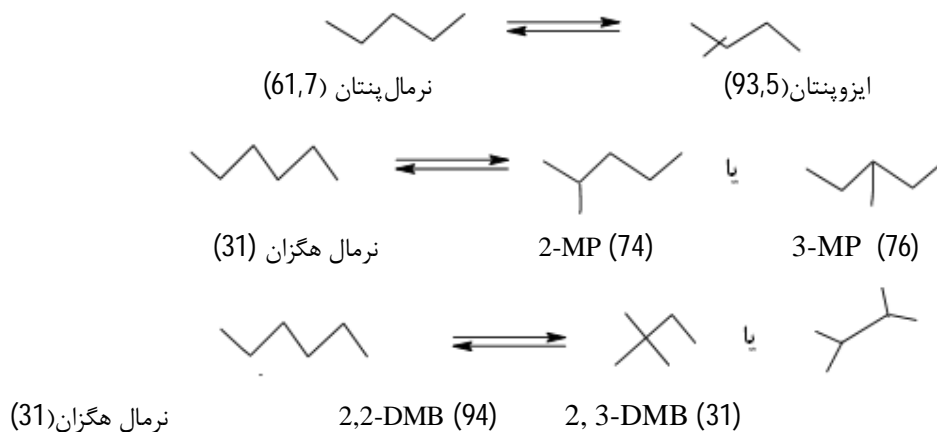
* soltanalisis@ripi.ir

مقدمه

فرآیند ایزومریزاسیون به دلیل محدودیت استفاده از ترکیباتی چون بنزن، مواد آروماتیک و اولفین در اجزای بنزین مورد اهمیت واقع شد. این فرآیند عدد اکتان نفتای سبک را ارتقا می‌دهد و همچنین، به‌طور هم‌زمان مقدار بنزن را کاهش می‌دهد. همچنین، فرآیند رفرمینگ را از طریق ارتقا عدد اکتان نفتا تکمیل می‌کند [1]. عدد اکتان مقیاسی برای نشان دادن به‌سوزی و مقاومت بنزین در مقابل احتراق خود به خود (بدون جرقه) و تحمل تراکم بیش‌تر در زمان متراکم شدن و افزایش خواص ضد کوبشی سوخت می‌باشد [2]. ایزومریزاسیون در مقایسه با سایر فرایندهای ارتقا عدد اکتان، یک فرآیند ساده و مقرون به صرفه می‌باشد. محصول ایزومریت حاوی گوگرد و بنزن بسیار کمی است که آن را به ماده ترکیبی ایده‌آل در بنزین پالایشگاه‌ها تبدیل کرده است. ایزومریزاسیون در جریان جنگ جهانی دوم به منظور تولید ایزوبوتان لازم برای تولید آلکیلات‌ها که به عنوان ماده اولیه سوخت هواپیما با اکتان بالا مورد استفاده قرار می‌گرفت، توسعه یافت.

نفتای سبک شامل ترکیبات کربنی با گستره (C₅-C₆) و دارای عدد اکتانی در حدود 70 می‌باشد. این ماده به واحد ایزومریزاسیون فرستاده می‌شود تا پارافین‌های راست زنجیر به ایزوپارافین‌های شاخه‌دار با ارزش تبدیل شود. ایزومریزاسیون نفتا اساساً از تبدیل نرمال هگزان و نرمال پنتان به ایزومر آن‌ها حاصل می‌شود. ارتقا با تبدیل پارافین‌های زنجیره‌ای به ایزومرهای شاخه‌ای منجر به افزایش عدد اکتان در حدود 10 تا 20 واحد می‌گردد [3]. هدف اصلی فرآیند ایزومریزاسیون افزایش عدد اکتان نفتا (بیش‌تر از 25) همراه با افزایش ایزومرهای شاخه‌دار می‌باشد. مثلاً، عدد اکتان نرمال هگزان 31 و نرمال پنتان 62 می‌باشد در حالی که عدد اکتان 2،2 دی متیل بوتان و ایزوپنتان به ترتیب 94 و 105 است.

سه ایزومر پنتان شامل نرمال پنتان، ایزوپنتان (متیل بوتان) و نئوپنتان (دی‌متیل پروپان) و پنج ایزومر هگزان شامل نرمال هگزان، 2،2 دی متیل بوتان، 2،3 دی متیل بوتان، 3 متیل پنتان و 2 متیل پنتان می‌باشد [4]. شکل 1 واکنش‌های ایزومریزاسیون نرمال پنتان و نرمال هگزان به همراه عدد اکتان مربوط به خوراک و محصول گونه‌های هیدروکربنی را نشان می‌دهد.



شکل 1. واکنش‌های ایزومریزاسیون نفتا به همراه اعداد اکتان هر ترکیب [1].

ایزومریزاسیون آلکان‌های C_5-C_6 یک واکنش کاتالیز شده اسیدی می‌باشد. با افزایش دمای عملیات، تعادل به سمت ایجاد آلکان‌هایی با عدد اکتان پایین تغییر می‌کند. بنابراین، برای افزایش بازده آلکان‌های دی متیل، دمای عملیات می‌بایست کاهش یابد. در ایزومریزاسیون، فلزات نجیبی چون پلاتین خوراک آلکان را ارتقا می‌دهند و مقدار کمی از فلزات ارتقا دهنده فعالیت لازم برای شکستن پیوند $H-C$ و $C-C$ را ایجاد می‌کنند [4].

کاتالیست‌های ایزومریزاسیون اساساً فعالیت دوگانه دارند که شامل هر دو عملکرد اسیدی و فلزی می‌باشند. بخش فلزی کاتالیست واکنش‌های هیدروژناسیون و هیدروژن‌زدایی را به عهده دارد در صورتیکه بخش اسیدی، واکنش هیدروکراکینگ را انجام می‌دهد [1].

واکنش در محل فلزی شروع می‌شود و سپس در محل اسیدی ادامه می‌یابد به این ترتیب که ابتدا در محل فلزی آلکان‌ها هیدروژن‌زدایی می‌شوند و آلکن شکل می‌گیرد. پس از آن، آلکن‌ها در بخش اسیدی مجدد بازآرایی می‌شوند و نرمال آلکن‌ها به ایزوآلکن تبدیل می‌شود. در نهایت، با هیدروژنه کردن آلکن‌ها، ایزو آلکان تشکیل می‌شود [5]. در یک کاتالیست ایده‌آل بین بخش‌های اسیدی و فلزی، اندازه منافذ، پراکندگی زیاد فلز روی سطح کاتالیست، اسیدیته ملایم و... تعادل وجود دارد [1].

نقش کاتالیست‌های دو عاملی که ترکیبی از فلز و اسید جامد هستند بدین صورت می‌باشد که عملکرد فلز برای ارتقا هیدروژن‌زدایی آلکان‌ها به منظور تشکیل آلکن‌ها جهت ایجاد یون‌های کربنیوم توسط پروتون‌های سایت اسیدی می‌باشد [1]. پارامتر کلیدی کاتالیست‌ها، مقاومت سایت اسیدی می‌باشد به این صورت که هرچه اسیدیته قوی‌تر باشد، عملیات در دمای پایین‌تری انجام می‌شود و این امر از نظر ترمودینامیکی مفید می‌باشد. شاکن¹ و همکارانش بر این نظر بودند که طبقه بندی کاتالیست می‌بایست بر اساس ترکیبات شیمیایی آن‌ها صورت گیرد نه براساس محدوده دمای عملیاتی. یک طبقه بندی بر اساس دمای عملیاتی که به‌طور گسترده‌ای شناخته شده است، بین دمای پایین، دمای بالا و دمای متوسط تمایز قائل شده است. که به ترتیب شامل کاتالیست آلومینای کلرینه، کاتالیست زئولیتی و کاتالیست زیرکونیای سولفات می‌شود.

ارتقا آلکان‌های C_5-C_6 ممکن است شامل واکنش ایزومریزاسیون و آلکیلاسیون آلکان‌ها باشد. مراحل کلیدی این واکنش‌ها، فعال‌سازی آلکان‌ها برای تشکیل یون‌های کربنیوم، الیگومریزه شدن، کراکینگ و تشکیل کک می‌باشد [4].

معرفی کاتالیست‌های ایزومریزاسیون نفتا

سه دسته از کاتالیست‌های ایزومریزاسیون برای تبدیل آلکان‌های C_5 , C_6 به ترکیبات بنزین با عدد اکتان بالا وجود دارد که شامل کاتالیست بر پایه آلومینای کلرینه، زئولیت و زیرکونیای سولفات می‌باشد [3].

میزان واکنش ایزومریزاسیون نرمال پارافین‌ها در طی فرآیند ایزومریزاسیون بستگی به متغیرهای فرآیند مانند دمای راکتور، فشار عملیات، سرعت فضایی و نسبت مولاریته هیدروژن به هیدروکربن، دارد. شرایط عملیاتی فرآیندهای مختلف ایزومریزاسیون در جداول 1 و 2 آورده شده است.

جدول 1. مقایسه خصوصیات فرآیندهای مختلف در ایزومریزاسیون نرمان بوتان [6].

فرآیند	Butamer	Isomalk-3	BIC	CFB-Isom
شرکت سازنده	UOP	JSC SIE	Boreskov Institute	UPC
کاتالیست	Pt/Cl-Al ₂ O ₃	Pt/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	Pd/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃
دما (°C)	160-220	180-200	120-160	160-200
فشار (MPa)	2/5-3/2	> 1/5	2/3-2/5	0/1-0/15
H ₂ /HC مولی	0/07-0/03	0/1-0/06	0/15-0/05	0
تبدیل (%)	50-60	50-55	60-65	52-62
گزینش پذیری (%)	98	90-91	90-95	72-82
عمر کاتالیست (yr)	3-5	2-3	> 3	> 1

جدول 2. مقایسه خصوصیات فرآیندهای مختلف در ایزومریزاسیون نفتا [6].

فرآیند	Penex	Hysomer	Par-Isom	Isomalk-2
شرکت سازنده	UOP	UOP	UOP	JSC SIE
کاتالیست	Pt/Cl-Al ₂ O ₃	Pt/HOR	Pt/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	Pt/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂
دما (°C)	120-130	201-288	140-190	120-180
فشار (MPa)	2/94	1/08-3/53	3/2	2/5-2/8
H ₂ /HC مولی	2	1-4	2	1/5-2/5
سرعت فضایی (h ⁻¹)	1-3	1-3	2/5	2/5-3/5
عدد اکتان	85-86	82/1	82	93
عمر کاتالیست (yr)	3-5	2-3	2-3	2-3

صنایع پالایشگاهی طبق فرایند موجود یکی از کاتالیست‌های پلاتین بر روی آلومینای کلرینه، زیرکونیای سولفات و زئولیت‌ها را انتخاب می‌کنند. در حالی که کاتالیست‌های بر پایه آلومینای کلرینه نسبت به انواع آلاینده‌های موجود در خوراک آلکان بسیار حساس هستند، کاتالیست‌های بر پایه زئولیت می‌توانند گوگرد و آب موجود در خوراک را تحمل کنند. آلومینای کلرینه دارای بالاترین فعالیت ایزومریزاسیون می‌باشد [1].

در جدول 3 مزایا و معایب کاتالیست‌ها نشان داده شده است:

جدول 3. مزایا و معایب انواع مختلف کاتالیست‌های ایزومریزاسیون [1].

کاتالیست	مزایا	معایب
Pt/Chlorinated alumina	فعالیت بالا درصد بالای افزایش عدد اکتان درصد بالای ایزومریزاسیون	نیاز به تزریق کلر به منظور افزایش فعالیت کاتالیست حساسیت به سموم
Pt/Zeolite	قابلیت بازیافت	فعالیت نسبتاً پایین نیاز به دمای بالا و نسبت مولاریته بالای هیدروژن به مقاوم در برابر سموم خوراک بسیار پایدار

Pt/Sulfated-Zirconia

دارای فعالیت متوسط

نیاز به نسبت بالای هیدروژن به هیدروکربن

مقاوم در برابر سموم کاتالیست‌ها

قابلیت بازیافت

کاتالیست بر پایه آلومینای کلرینه

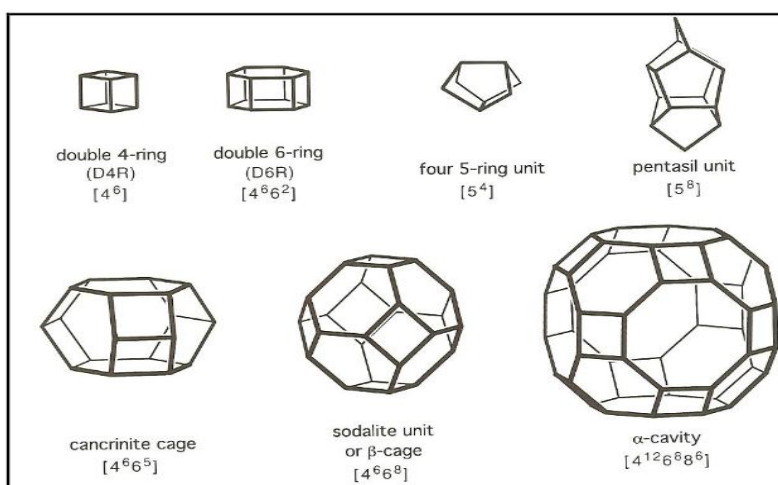
این کاتالیست‌ها معمولاً در دمای پایین در محدوده 130°C - 170°C عمل می‌کنند. بنابراین، محدودیت ترمودینامیکی در واکنش‌های ایزومریزاسیون ندارند. عدد اکتان با استفاده از آلومینای کلرینه 4-5 واحد بالاتر از کاتالیست‌های بر پایه زئولیت برای عملیات ایزومریزاسیون یک طرفه می‌باشد. با عملیات بازگشتی، کاتالیست بر پایه آلومینای کلرینه می‌تواند محصولی با عدد اکتانی در حدود 88-92 تولید کند. از آنجایی که این کاتالیست به موادی چون گوگرد، نیتروژن و آب بسیار حساس می‌باشد، به منظور حذف این ناخالصی‌ها روش تصفیه خاصی مورد نیاز است که معمولاً هزینه واحد را افزایش می‌دهد. افزودن کلراید به منظور حفظ فعالیت کاتالیست و حذف هیدروژن کلراید در این فرآیند مورد نیاز می‌باشد. کاتالیست آلومینا کلرینه تجدیدنپذیر است و عمر مفید آن در حدود 2-3 سال می‌باشد. در مقایسه با کاتالیست زئولیت این کاتالیست در عملیات‌های یک طرفه بیش‌تر دی متیل بوتان با عدد اکتان بالا تولید می‌کند تا متیل پنتان با عدد اکتان پایین [3].

علی لایلا و همکارانش² نقش افزودن غلظت مساوی از فلز دوم (Pt, Ir, Rh, Ru, U) و اصلاح با کلر در کاتالیست‌های حاوی $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ برای تبدیل نرمال پنتان و نرمال هگزان را مورد بررسی قرار دادند. در مورد کاتالیست‌های تک‌فلزی، مشخص شده است که فعال‌ترین کاتالیست‌ها برای هیدروایزومریزاسیون، هیدروکراکینگ و هیدروژنولیز به ترتیب Pt, Ir و Rh می‌باشد. بدین صورت، U و Re کاملاً غیرفعال هستند [7]. ادغام Ir, Rh یا Re باعث افزایش فعالیت کاتالیست $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ برای تبدیل نرمال پارافین‌ها می‌شود، در حالی که ترکیب U تقریباً تاثیری روی فعالیت این کاتالیست ندارد [7].

جهانگیری و همکارانش کاتالیست آلومینا کلرینه را با ترکیب $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ با CCl_4/N_2 و $\text{CCl}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$ به منظور هیدروژن‌زدایی آلکان C_6 مورد بررسی قرار دادند. در این آزمایش درصد تبدیل خوراک نرمال هگزان، با مقادیر متفاوت فاکتورهایی چون نسبت مولاریته هیدروژن به هیدروکربن، دما و سرعت فضایی حجمی در فشار ثابت 3 MPa بررسی شد. نتیجه به این صورت بود که بهترین درصد تبدیل و گزینش‌پذیری در دمای 160°C و 120°C و سرعت فضایی حجمی برابر با $1/2 \text{ h}^{-1}$ حاصل می‌شود. علاوه بر این، اثرات کاهش دما و سرعت فضایی حجمی نیز روی درصد تبدیل و عدد اکتان محصولات بررسی شد و مشخص شد که در مقادیر کم سرعت فضایی حجمی، عدد اکتان افزایش می‌یابد و با افزایش مقدار سرعت فضایی حجمی در دماهای 120°C و 130°C درصد تبدیل کاهش می‌یابد [7].

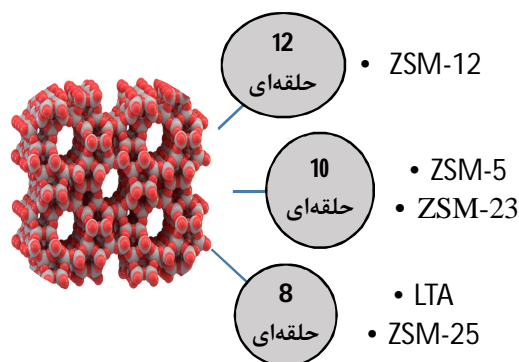
کاتالیست بر پایه زئولیت

واحدهای اصلی ساختمان زئولیت‌ها سیلیس (SiO_4) و آلومینا (AlO_4) هستند که هر دو چهارضلعی هستند. هر یک از این واحدهای چهارضلعی به گونه‌ای شکل گرفته‌اند که می‌توانند ساختار سه بعدی زئولیت‌ها را تشکیل دهند. به منظور دستیابی به یک روش سیستماتیک برای توصیف انواع زئولیت‌ها، ساختمان‌های ثانویه برای طبقه‌بندی طیف متنوعی از این کاتالیست شناسایی شدند. این ساختمان‌های ثانویه مبتنی بر گروه‌های چهارضلعی هستند که به هم وصل می‌شوند. ساختمان‌های ثانویه به عنوان حداقل تعداد واحدی که یک توپولوژی شناخته شده زئولیت را می‌توان از آن ساخت، تعریف شده‌اند. از آنجا که هر توپولوژی دارای یک منفذ مشخص است، اندازه این ساختمان‌های ثانویه، دهانه منافذ و از این رو توپولوژی زئولیت حاصل را تعیین می‌کند. هنگامی که ساختمان‌های ثانویه به هم وصل می‌شوند، زنجیر، ورق، کانال یا قفس‌هایی مانند α و β را تشکیل می‌دهند. شکل 2 نمونه‌هایی از ساختمان‌های ثانویه و قفس‌هایی را که معمولاً در چهارچوب‌های زئولیت مشخص می‌شوند، نشان می‌دهد.



شکل 2. برخی واحدهای ساختمان ثانویه و قفس‌ها که معمولاً در چارچوب زئولیت دیده می‌شوند [8].

زئولیت‌ها بر اساس ساختمان حلقوی به دسته‌های چند حلقه‌ای به صورت زیر تقسیم‌بندی می‌شوند [8].



کاتالیست‌های ایزومریزاسیون بر پایه زئولیت بسیار مقاوم هستند، به راحتی قابل احیا و مقاوم در برابر گوگرد و آب می‌باشند، اما معایب خاص خود را به خصوص نسبت به دمای عملیاتی، دارند. کاتالیست‌های زئولیت معمولاً در محدوده دما $250-300^\circ\text{C}$ عمل می‌کنند که این دما برای تشکیل ایزومرهای شاخه‌ای مطلوب نیست. فعالیت پایین

کاتالیست‌های بر پایه زئولیت عدد اکتان را به مقداری در حدود 80-78 می‌رساند. کاتالیست‌های ایزومریزاسیون بر پایه زئولیت قابل احیا هستند و بنابراین عمر مفید آنها معمولاً در حدود 10 سال و یا بیش‌تر می‌باشد. از آنجایی که این کاتالیست‌ها در برابر سموم مقاوم هستند، مراحل گسترده جهت آماده سازی خوراک نیاز نمی‌باشد لذا این کاتالیست سرمایه کم‌تری را پیشنهاد می‌دهد [4]. این کاتالیست‌ها شامل یک جزء فلزی برای هیدروژن‌زدایی یا هیدروژناسیون هستند که توسط یک فلز نجیب اساساً پلاتین یا پالادیوم تهیه می‌شود و عملکرد اسیدی توسط زئولیت‌هایی مانند موردنیت، بتا و ZSM-5 برای فرایند ایزومریزاسیون یا کراکینگ حاصل می‌گردد. ایزومریزاسیون نرمال‌پنتان و نرمال هگزان به‌طور موفقیت آمیزی توسط فلز پلاتین بر روی زئولیت انجام شده است. اگرچه، به دلیل محدودیت تعادل ترمودینامیکی در تبدیل هیدروکربن‌های خطی و شاخه‌ای مشکلاتی به وجود آمد به این صورت که، مولکول‌های خطی نمی‌توانند کاملاً به مولکول‌های شاخه‌ای مورد انتظار تبدیل شوند. از طرف دیگر، ایزومریزاسیون نرمال‌پنتان و نرمال هگزان در نفتا، فرایند اصلی بهبود عدد اکتان بنزین است. هلو و همکارانش³، ایزومریزاسیون مخلوط نرمال‌پنتان و نرمال هگزان را با استفاده از کاتالیست Pt-HMOR مورد بررسی قرار دادند [9]. جیمز و همکارانش⁴، هیدروایزومریزاسیون مخلوطی از نرمال‌پنتان و نرمال هگزان را در کاتالیست‌های مختلف متشکل از پلاتین بر روی انواع مختلف زئولیت بررسی کردند [9]. کاتالیست‌های بر پایه زئولیت به دلیل تشکیل کک، سریعاً غیر فعال می‌شوند. به این معنا که شکل واقعی کک و عملکرد آن بر روی کاتالیست زئولیتی نه تنها به ویژگی‌های زئولیت و ماهیت واکنش دهنده درگیر، بلکه به متغیرهای واکنش نیز بستگی دارد. غیرفعال شدن کاتالیست‌های زئولیتی توسط کک یا به دلیل مسمومیت بخش اسیدی یا انسداد منافذ ایجاد می‌شود. در حالت اول، یک مولکول کک دسترسی به یک سایت فعال را مسدود می‌کند، که بر فعالیت کاتالیست تأثیر می‌گذارد اما عمده‌تاً بر روی گزینش‌پذیری واکنش تأثیرگذار است. در حالی است که اثر غیرفعال کننده تولید شده توسط مورد دوم بسیار شدیدتر است زیرا یک مولکول کربن قادر است دسترسی به بیش از یک سایت فعال یا حتی کل کانال را مسدود کند که این مورد در کاتالیست‌های موردنیت مشاهده شده است [10]. همانطور که اشاره شد، زئولیت‌های متعددی چون Y، موردنیت، ZSM-5، و USY در هیدروایزومریزاسیون آلکان‌ها مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. با این حال، زئولیت β به دلیل اسیدی بودن و ساختار منافذ خاص خود کاربرد صنعتی زیادی دارد. گویسننت⁵ مزایای وجود پلاتین در زئولیت‌ها را به این صورت گزارش داد که پلاتین مقاومت زیادی در برابر غیرفعال‌سازی توسط کک دارد. علاوه بر این، ثابت شده است که عملکرد کاتالیستی یک کاتالیست فلزی ممکن است با افزودن فلز دوم تحت تأثیر قرار گیرد. وارد⁶ گزارش داده است که خاصیت پراکندگی فلز اول تحت تأثیر اضافه شدن فلز دوم به دلیل تشکیل خوشه‌های فلزی است. نیکل برای اولین بار به عنوان فلز دوم توسط وازکوز و همکارانش⁷ معرفی شد. این محققین به مطالعه ایزومریزاسیون نرمال هپتان و کراکینگ تحت کاتالیست Ni-Mo/H-Y پرداختند. جاو و همکاران⁸، ایزومریزاسیون C₅، C₆ و C₇ را بر روی کاتالیست Pt/Mordenite مطالعه کردند. آنها دریافتند که با اضافه کردن نیکل، میزان تشکیل

3- Hollo

4- James

5 - Guisnet

6- Ward

7- Vazquez

8- Jao

ایزومر شاخه‌ای افزایش یافته است. پس از آن، ایزومریزاسیون هگزان بر روی کاتالیست Ni-Pt/HUSY توسط یوشیوکات و همکارانش⁹ مورد مطالعه قرار گرفت. کاتالیست‌های دو فلزی Ni-Pt غیرفعال سازی کم‌تر و فعالیت بسیار بالاتری در مقایسه با کاتالیست‌های تک فلزی نیکل دارند. آنها همچنین مشاهده کردند که با افزایش مقادیر نیکل، میزان گزینش‌پذیری برای تولید آلکان‌ها افزایش می‌یابد [11]. اسوارامورتیا و همکارانش¹⁰ به بررسی اثر کاتالیست‌های تک فلزی Ni/H-Y و Pt/H-Y و همچنین کاتالیست دو فلزی Ni-Pt/H-Y به منظور ایزومریزاسیون نرمال هگزان و نرمال پنتان پرداختند. این آزمایش در محدوده دمای 225-375 °C و با سرعت فضایی حجمی برابر با $1/33 \text{ h}^{-1}$ انجام شد. آن‌ها با بررسی اسیدیته Ni-Pt/H-Y توسط آزمایش‌های طیف سنجی FTIR با جذب NH_3 -TPD و پیریدین، به این نتیجه رسیدند که افزایش نیکل باعث کاهش اسیدیته کاتالیست‌ها می‌شود اما بر مقاومت اسیدی کاتالیست‌های Ni-Pt/H-Y تأثیر نمی‌گذارد. به دلیل اثرات هم‌افزایی، کاتالیست Ni-Pt/H-Y (با 0/3 درصد وزنی نیکل و 0/1 درصد وزنی پلاتین) فعالیت پیشرفته‌ای را در هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان و نرمال پنتان نشان می‌دهد. افزودن 0/3 درصد وزنی نیکل باعث افزایش گزینش‌پذیری ایزومر می‌گردد و افزودن نیکل بیش‌تر، منجر به کاهش فعالیت می‌شود. همچنین، افزایش فعالیت توسط این کاتالیست ممکن است به دلیل تعادل بهتر فلز-اسید، تشکیل ذرات دو فلزی با اندازه نانو و احیا کامل گونه‌های نیکل و پلاتین باشد [11]. باری و کاردوس نیز کاتالیست‌های تک فلزی (Ni) یا (Pt) و دو فلزی (Pt-Ni) را با استفاده از زئولیت HUSY به عنوان پایه، به منظور بررسی نقش محتوای فلز روی خصوصیات کاتالیستی جهت ایزومریزاسیون نرمال هگزان در دمای 250°C و فشار 1 اتمسفر مورد بررسی قرار دادند. پروفایل‌های به دست آمده از TPR نشان می‌دهد که، برای کاتالیست‌های دو فلزی، حضور پلاتین باعث تسهیل در احیای کاتیون‌های Ni^{2+} می‌شود. این امر به این دلیل اتفاق می‌افتد که کاتیون پلاتین ابتدا احیا می‌شود و مکان‌های فلزی ایجاد می‌کند. وجود پلاتین در کاتالیست‌های حاوی نیکل باعث افزایش فعالیت کاتالیستی می‌شود و در صورتی که غلظت پلاتین برابر یا بالاتر از 50% باشد، فعالیت به حداکثر مقدار می‌رسد. از طرف دیگر، فعالیت کاتالیستی برای ایزومریزاسیون نرمال هگزان و عملکرد ایزومرهای دوشاخه‌ای با افزایش کل فلز در جامد بهبود می‌یابد. کاتالیست‌های تک فلزی نیکل با وجود داشتن فعالیت کاتالیستی بسیار کم، برای ایزومرهای دوشاخه‌ای گزینش‌پذیرتر هستند. هنگامی که پلاتین به کاتالیست اضافه می‌شود، حداکثر فعالیت و گزینش‌پذیری برای ایزومرهای دوشاخه‌ای حاصل می‌شود. بنابراین، کاتالیست‌های دو فلزی Pt-Ni نسبت به کاتالیست‌های تک فلزی بهتر هستند، زیرا فعالیت بیش‌تر و گزینش‌پذیری بهتری برای ایزومرهای دوشاخه دارند [12].

ناکامورا و همکارانش¹¹ کاتالیست Pt-ZSM-5 را با کاتالیست‌های مختلف مورد مقایسه قرار دادند [13]. در جدول 4 نتایج ایزومریزاسیون نرمال پنتان نشان داده شده است: پرواضح است که کاتالیست پلاتین فعالیت بالایی را برای هیدروژن‌زدایی پارافین‌ها نشان می‌دهد. در حالی که فعالیت ایزومریزاسیون کاتالیست Pd-ZSM-5 در حدود یک سوم کاتالیست Pt-ZSM-5 است، کاتالیست هیبریدی حاوی Pd نشان دهنده فعالیت و گزینش‌پذیری قابل مقایسه با کاتالیست‌های هیبریدی حاوی پلاتین می‌باشد. کاتالیست Pt بر پایه H-ZSM-5 یا کاتالیست هیبریدی شامل Pt/SiO₂ درصد تبدیل و گزینش‌پذیری بالایی دارد. در حالی که کاتالیست‌های H-ZSM-5 یا Pt/SiO₂ به تنهایی فعالیت و

9- Yoshiokaet

10- Eswaramoorthi

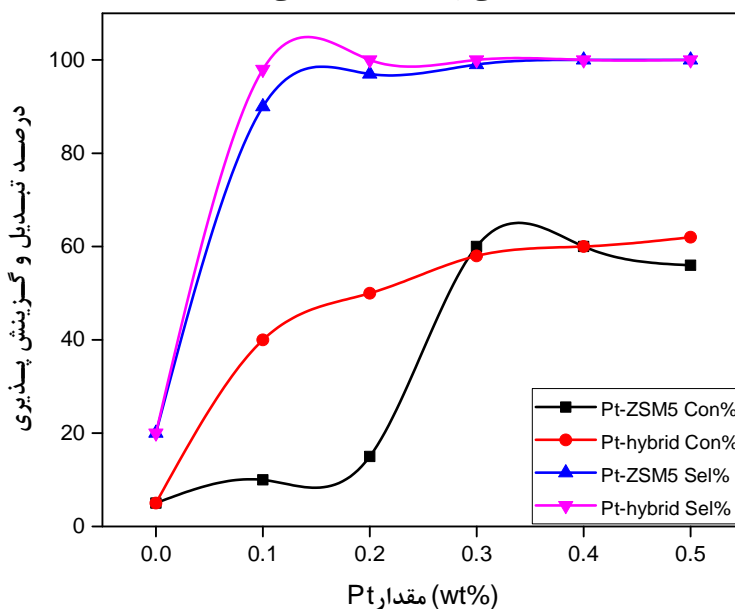
11- Nakamura

گزینش پذیری نسبتا پایینی دارند. نتایج نشان داده شده در جدول 4 اشاره می کند به اینکه گزینش پذیری ایزومریزاسیون (ایزومرهای تولیدی در محصولات به کل محصولات) در کاتالیست ترکیبی Pt/SiO₂ + HZSM-5 برخلاف درصد تبدیل آن نسبت به کاتالیست Pt/ZSM-5 در بالاترین میزان قرار دارد.

جدول 4. ایزومریزاسیون نرمال پنتان با کاتالیست ZSM-5 [13].

کاتالیست	HZSM-5	Pt /ZSM-5	Pt/SiO ₂	Pt/SiO ₂ +HZSM-5	Pd/ ZSM-5	Pd/ SiO ₂ +HZSM-5
درصد تبدیل	7/1	77/2	0/4	54/6	29/9	59/6
C ₁ -C ₄	65/7	5/8	0/0	0/1	1/4	0/2
iso C ₅	15/2	93/9	49/6	99/4	96/8	99/2
C ₆ آلیفاتیک	10/1	0/3	50/4	0/5	1/8	0/6
C ₆ آروماتیک	9	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

در این آزمایش همچنین کاتالیست های هیبریدی حاوی زئولیت های USY و موردنیت نیز مورد بررسی قرار گرفت. نه تنها کاتالیست هیبریدی Pt حاوی HZSM-5، بلکه زئولیت USY یا موردنیت حاوی کاتالیست های هیبریدی نیز خصوصیات بسیار مشابهی با کاتالیست های زئولیت با بارگذاری پلاتین مربوطه دارند. عملکرد کاتالیستی کاتالیست های هیبریدی Pt تحت تأثیر نوع زئولیت ها قرار گرفته است. این نتایج و این واقعیت که کاتالیست ترکیبی Pd دارای خاصیت کاتالیستی بسیار مشابه با کاتالیست هیبریدی Pt است نشان می دهد که ایزومریزاسیون روی سطح زئولیت اتفاق می افتد و کاتالیست های با پایه فلزات نجیب گزینش پذیری ایزومریزاسیون روی زئولیت در کاتالیست های ترکیبی را ارتقا می دهند. همانطور که در شکل 3 نشان داده شده با بررسی اثر مقدار پلاتین بر روی کاتالیست Pt/ZSM-5 و ایزومریزاسیون نرمال پنتان را با مقادیر بسیار کمی پلاتین، حاصل می کند [13].



شکل 3. اثر مقدار پلاتین روی پایه ZSM-5 [13].

Pt/MOR دارای استحکام سایت اسیدی برونستد قوی تری به منظور دستیابی به بیشترین فعالیت ایزومریزاسیون در نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ می باشد [4].

بیاتی و همکارانش کاتالیست Pt/Mordenite را به منظور ایزومریزاسیون نرمال پنتان در محدوده دمای 150°C -300، در فشار 0-2 bar، نسبت مولاریته هیدروژن به هیدروکربن 50-7 و محدوده سرعت فضایی $1/0 \text{ h}^{-1}$ - 0/8 مورد بررسی قرار دادند. در این بررسی مشاهده شد که Pt/Mordenite در محدوده دمای 220 - 350°C فعالیت کاتالیستی بالایی در ایزومریزاسیون نرمال پنتان دارد. با افزایش نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن، گزینش پذیری افزایش یافته، در حالی که درصد تبدیل به تدریج کاهش می یابد. درصد تبدیل نرمال پنتان با افزایش WHSV به آرامی کاهش می یابد، در صورتیکه محصولات کرکینگ افزایش یافته است. حداکثر محصول ایزوپنتان با کاتالیست Pt/Mordenite در 220°C و در فشارهای نسبتاً کم به دست آمده است. این کاتالیست به منظور فعالیت و گزینش پذیری در ایزومریزاسیون نرمال پنتان در خوراکی متشکل از نرمال پنتان و ایزوپنتان در 220°C مورد بررسی قرار گرفت. درصد تبدیل نرمال پنتان با فشار واکنش تغییر کرده و در 1/5 bar به حداقل مقدار رسید. این رفتار، متفاوت از روند مشاهده شده در ایزومریزاسیون نرمال پنتان خالص است، که می تواند به دلیل وجود ایزوپنتان در خوراک و پدیده جذب مخلوط دوتایی روی کاتالیست Pt/Mordenite باشد. درصد تبدیل نرمال پنتان و عملکرد ایزومرهای خوراک با افزایش سرعت فضایی وزنی کاهش یافته، در حالی که هیچ تغییر قابل توجهی در گزینش پذیری ایزومریزاسیون مشاهده نشده است [9]. اثر تلقیح نیکل به کاتالیست Pt/Mordenite با درصد وزنی مختلف در ایزومریزاسیون نفتا توسط جاو¹² گزارش شد. ثابت شده است که کاتالیست های دو فلزی پتانسیل خوبی در تنظیم کاتالیست های ناهمگن دارند و قبلاً در فرآیندهای پالایش نفت مورد بهره برداری قرار گرفته اند. این آزمایش با فشار کل 29 اتمسفر، سرعت فضایی وزنی برابر با 1/4 و محدوده دمایی 220 - 290°C انجام شد. ایزومریزاسیون C_5 و C_6 به عنوان نمونه برای بررسی میزان تشکیل ایزومر شاخه ای توسط کاتالیست ها استفاده شد. نتایج آزمایش واکنش های کاتالیستی با خوراک C_5 و C_6 نشان می دهد که نرخ تشکیل ایزومر شاخه ای با افزودن مقدار متوسط نیکل به کاتالیست Pt/Mordenite بالا می رود. از آنجا که نسبت سایت های فلزی به سایت های اسیدی کاتالیست پلاتین موردنیت کم تر از مقدار بهینه برای ایزومریزاسیون است، تصور می شود که بهبود عملکرد کاتالیستی نتیجه افزایش نسبت سایت های فلزی به سایت های اسیدی می باشد. با این حال، با خوراک حاوی 500 ppm گوگرد، با افزودن نیکل به Pt/Mordenite، به جای بهبود عملکرد کاتالیستی، گاز سوختی به میزان زیادی افزایش یافته است. با توجه به نتایج TPR^{13} ، TPD^{14} و آزمایش عملکرد کاتالیستی، فرض شد که برهم کنش های دو فلزی Ni-Pt روی کاتالیست Ni-Pt رخ داده است. به دلیل این فعل و انفعالات دو فلزی، عملکرد فلز کاتالیست به سرعت توسط مسمومیت با گوگرد از بین رفته و تشکیل گاز سوختی بدین ترتیب افزایش یافته است [14]. مودرها و همکارانش¹⁵ کاتالیست Pt-Beta را برای واکنش هیدروایزومریزاسیون پارافین های سبک مورد بررسی قرار دادند. نانو ژئولیت سطح خارجی بیش تری را در اختیار دارد و محدودیت های انتشار را کاهش می دهد. نانو ژئولیت بتا عملکرد بیش تری برای هیدروژن زدایی نرمال پنتان و نرمال

12- R. M. Jao

13- Temperature-programmed reduction

14- Temperature-programmed desorption

15- B. K. Modhera

هگزان از کاتالیست زئولیت موردنیت و زئولیت بتا با کریستال‌های بزرگ تر دارد. اخیراً، ساکتیول و همکارانش¹⁶ توانستند با استفاده از نانو ذرات زئولیت بتا ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$) به 37% تبدیل نرمال هگزان با 68% گزینش‌پذیری در دمای 623 K دست یابند. رهی و لی¹⁷ 78% تبدیل با 97% گزینش‌پذیری نرمال هگزان را با کاتالیست Pt/H-Zeolite با نسبت سیلیس به آلومینیوم برابر با 15/4 در دمای 553 K بدست آوردند. تفاوت در درصد تبدیل نرمال هگزان و سطح دما ممکن است به تفاوت در نسبت سیلیس به آلومینیوم مرتبط شود. وانگ و همکارانش¹⁸ با استفاده از کاتالیست Pt/H-Zeolite با نسبت سیلیس به آلومینیوم برابر با 21 به 98% تبدیل نرمال هپتان در دمای 513 K دست یافتند. بیش‌ترین بازده پارافین‌های زنجیره‌ای نرمال هگزان در دمای 623 K، فشار 1 MPa، نسبت مولاریته هیدروژن به نرمال هگزان 10، زمان تماس 36 دقیقه و مقدار پلاتین 0/5 wt% بدست آمد. تحت این شرایط درصد تبدیل و گزینش‌پذیری نرمال هگزان به ترتیب 77% و 97% مشاهده شد. وجود پلاتین با 0/5 wt% می‌تواند به تعادل بین سایت‌های اسیدی و فلزی، افزایش درصد تبدیل و گزینش‌پذیری که ممکن است به نانو کریستال‌ها نسبت داده شود، منجر شود [15].

کاتالیست بر پایه زیرکونیای سولفات

زیرکونیای سولفات (SZ) یک کاتالیست جامد برای ایزومریزاسیون آلکان‌های راست زنجیره به ایزومرهای شاخه‌ای آنها می‌باشد. در میان اسیدهای جامد، کاتالیست‌های SZ بسیار قابل توجه هستند، چرا که سازگار با محیط‌زیست، بسیار فعال و کاملاً گزینش‌پذیر برای تبدیل هیدروکربن‌ها می‌باشند [16].

خصوصیات زیرکونیای سولفات به عوامل بسیاری از قبیل ماهیت پیش‌سازهای مورد استفاده، شرایط آماده‌سازی مانند روش سولفات کردن، دمای کلسیناسیون، گونه‌های گوگرد، مساحت سطح و مقدار آب بستگی دارد [17].

متداول‌ترین مسیر برای سنتز زیرکونیا سولفات، روش دو مرحله‌ای است. مرحله اول تشکیل رسوب هیدروکسید زیرکونیوم است. این کار با اضافه کردن یک محلول بازی انجام می‌شود، به عنوان مثال، آمونیوم هیدروکسید، به محلول آبی نمک زیرکونیوم. منبع زیرکونیوم می‌تواند زیرکونیل نیترات، زیرکونیل کلراید، زیرکونیل برومید، زیرکونیل یدید، زیرکونیوم کلراید یا زیرکونیوم نیترات باشد. رسوب قبل از تلقیح سولفات، شسته و خشک می‌شود. ماده سولفات می‌تواند سولفوریک اسید یا آمونیوم سولفات باشد. زیرکونیوم هیدروکسید سولفات شده در دمای $600-650^\circ\text{C}$ کلسینه می‌شود تا فعالیت کاتالیستی بهینه شود. در این محدوده دما، فاز کریستالی تشکیل می‌شود که فاز فعال زیرکونیای سولفات محسوب می‌شود. زیرکونیای خالص از فاز تتراگونال به فاز مونوکلینیک در دمای کلسیناسیون بالاتر از 600°C تغییر شکل می‌دهد. زمانیکه کلسیناسیون در دماهای بالاتر اتفاق می‌افتد، گوگرد از بین می‌رود و مساحت سطح کاهش می‌یابد. روش سنتز دیگر زیرکونیای سولفات، روش سل ژل یک مرحله‌ای است. این روش برای اولین بار توسط وارد و کو¹⁹ ارایه شده است. در این روش با افزودن سولفوریک اسید رقیق به زیرکونیوم پروپوکسید، یک الکوژل زیرکونیوم سولفات به دست می‌آید. اگر الکوژل در شرایط فوق بحرانی خشک شود، یک ایزوژل سولفات زیرکونیوم با سطح ویژه‌ای خاص به دست می‌آید. یون‌های سولفات در ابتدا در حجمی از ایزوژل به دام افتاده‌اند، اما

16- Sakthivel

17- Lee and Rhee

18- Wang

19- Ward and Ko

با کلسیناسیون و تبلور زیرکونیا، سولفات از روی سطح خارج می‌شود. دمای کلسیناسیون خصوصیات مهم کاتالیست، مانند مقدار گوگرد، مساحت سطح، فاز کریستالی و فعالیت را تعیین می‌کند. همچنین مشخص شده است که خصوصیات کاتالیزور به مقدار آن در طی کلسیناسیون بستگی دارد. به این صورت که در طی عملیات کلسیناسیون، یک واکنش گرمازا رخ می‌دهد که می‌تواند منجر به گرمای بیش از حد شود. انتقال حرارت و بنابراین افزایش بیش از حد دما تحت تأثیر مقدار کاتالیست قرار می‌گیرد که بر خصوصیات فیزیکی و کاتالیستی زیرکونیای گوگرددار تولید شده، تأثیر می‌گذارد. یکی دیگر از پارامترهای آماده‌سازی که می‌تواند بر خواص زیرکونیای سولفات تأثیر بگذارد، فشار مکانیکی است که مواد در طول آسیاب شدن یا سنگ زنی در معرض آن قرار می‌گیرند. کلوکس و همکاران²⁰ دریافتند که هر دو فاکتور کریستالینیتی و فعالیت کاتالیستی بعد از آسیاب و سنگ زنی تغییر کرده‌اند [18]. بوسکا²¹ نقش کاتالیست‌های اسیدی از جمله زیرکونیای سولفات را در ایزومریزاسیون آلکان‌ها مورد بررسی قرار داد. سولفات‌ها کردن اکسیدهای فلزی موجب افزایش فعالیت کاتالیستی و نشان دهنده اسیدیته قوی برونستد می‌باشد. [4]. هینو و آراتا²² با توجه به اینکه توانستند با استفاده از کاتالیست SZ، بوتان را در دمای اتاق به ایزوبوتان تبدیل کنند، فعالیت بالای کاتالیست را به ویژگی‌های فوق‌العاده آن اختصاص دادند اگرچه غیرفعال شدن سریع کاتالیست مشکل ساز است. برای رفع این مشکل فلزات مختلف به عنوان ارتقادهنده به کاتالیست اضافه شدند. ارتقادهنده‌ها با توجه به نحوه عملکرد آنها به دو بخش تقسیم می‌شوند. یک بخش شامل فلزاتی است که توسط برخی از محققین ادعا می‌شود که باعث افزایش مقاومت اسید کاتالیست می‌شوند (Fe, Mn, ...) و یا بر توانایی خود در تولید واسطه‌های اولفینی تمرکز می‌کنند. بخش دیگر ارتقادهنده‌ها، پلاتین و سایر فلزات نجیب است. وظیفه این ارتقادهنده‌ها جلوگیری از غیرفعال شدن کاتالیست در هنگام ایزومریزاسیون آلکان می‌باشد. پلاتین معمولاً به توانایی در افزایش پایداری کاتالیست معروف است. همچنین مشخص شده است که پلاتین با افزایش اسیدیته کاتالیست، فعالیت را افزایش می‌دهد [18]. هولم و بیل²³ اولین کسانی بودند که دریافتند اضافه کردن پلاتین به زیرکونیای سولفات موجب افزایش پایداری کاتالیست در ایزومریزاسیون آلکان‌ها می‌شود [16]. کیمورا²⁴ فعالیت کاتالیست زیرکونیا سولفات تنها و بارگذاری شده با پلاتین را برای ایزومریزاسیون نرمال پنتان مورد بررسی قرار داد که نتایج در شکل 4 نشان داده شده است.

این آزمایش با استفاده از یک رآکتور بستر ثابت با شرایط زیر انجام شده است: در دمای 140 °C، فشار 2 MP و نسبت مولاریته هیدروژن به نرمال پنتان 5 به 1. نتیجه نشان داد که کاتالیست زیرکونیا سولفات (بدون حضور پلاتین) در ابتدا فعالیت دارد، اما این روند به سرعت کاهش می‌یابد. فرض شده است که این کاهش ناشی از تشکیل کک بر روی فاز اسیدی می‌باشد.

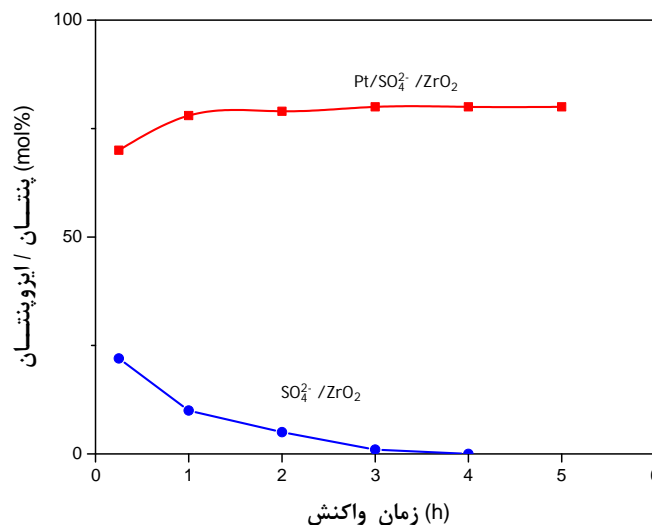
20- Klose

21- Busca

22- Hino and Arata

23- Holm and Bailey

24- Kimura



شکل 4. تثبیت کاتالیست $(SO_4)^{2-}/ZrO_2$ با بارگذاری پلاتین در ایزومریزاسیون نرمال پنتان [19].

لذا محققین اثرات استفاده از فلزات نجیب را مورد بررسی قرار دادند چرا که این فلزات دارای فعالیت هیدروژناسیون به منظور تثبیت فعالیت کاتالیست می‌باشند. همان‌طور که در شکل 4 نشان داده شده است، بارگذاری پلاتین باعث بهبود پایداری کاتالیست زیرکونیا سولفات و کاهش تشکیل کک می‌شود. افزایش مقدار پلاتین این اثرات را بهبود می‌بخشد. بیش‌ترین فعالیت ایزومریزاسیون با 0/5 درصد وزنی از پلاتین به دست می‌آید. اگر چه اثرات مشابهی برای سایر فلزات جدید همچون Pd, Ru, Ni یا Rh مشاهده شده، ولی پلاتین بیش‌ترین تاثیر را در میان آنها نشان داده است [19].

نقش ارتقاءدهنده‌های فلزی در فعالیت کاتالیستی زیرکونیا سولفات هنوز نامشخص است. هسو و همکارانش²⁵ اولین کسانی بودند که گزارش دادند که SZ با آهن و منگنز نسبت به کاتالیست بدون فلز، از فعالیت کاتالیستی قابل توجهی برخوردار است. پس از این، بسیاری از گروه‌های دیگر افزایش فعالیت کاتالیست توسط ارتقاءدهنده‌ها را تأیید کردند [19]. فعالیت ایزومریزاسیون آلکان‌ها (C_4 , C_5 , C_6) توسط فلزات متعددی مورد بررسی قرار گرفته است که در جدول 5 به اختصار توضیح داده شده است:

جدول 5. اثر فلزات مختلف در کاتالیست زیرکونیا سولفات در فعالیت ایزومریزاسیون آلکان‌ها

مرجع	بازده %	گزینش‌پذیری %	درصد تبدیل	شرایط عملیاتی	خوراک	درصد وزنی فلز	کاتالیست
[20]	82/7	-	83/8	WHSV=3h ⁻¹ , nH ₂ /nC ₆ = 3 P=3 MP, T=120°C 150°C دما احیا:	نرمال هگزان	-	Pd/SZ
[20]	71/6	-	72/5	WHSV=3h ⁻¹ , nH ₂ /nC ₆ = 3 P=3 MP, T=120°C 250°C دما احیا:	نرمال هگزان	-	Pt/SZ

[21]	80	30	WHSV=1h ⁻¹ , $\frac{nH_2}{nC_4} = 6, P=1$ MP T=300°C	نرمال بوتان	10	Ni/SZ
[22]	93	30	T=60°C,	نرمال بوتان	10	Ru/SZ
[23]	60-70	-	LHSV=1/5 h ⁻¹ , $\frac{nH_2}{Feed} = 2, P=3/1$ MP T=200°C	نفتا	-	Pd/SZ- Al ₂ O ₃
[23]	40	-	LHSV=1/5 h ⁻¹ , $\frac{nH_2}{Feed} = 2, P=3/1$ MP T=200°C	نفتا	-	Pt/SZ- Al ₂ O ₃
[23]	70	-	LHSV=1/5 h ⁻¹ , $\frac{nH_2}{Feed} = 2, P=3/1$ MP T=200°C	نفتا		Pt/SZ- PdAl ₂ O ₃
[24]	100	-	P=فشار اتمسفر, T= 250-275°C H ₂ gas at rate of 20 ml/min on 0/2g of solid catalyst	نرمال پنتان	Pt= 0/45 Re= 0/15	Pt-Re/SZ
[25]	80-83	55-60	T=250°C, WHSV=0/4 h ⁻¹ , $\frac{nH_2}{nC_4} = 3/1$	نرمال بوتان	-	Cu-Ga/SZ
[25]	80	50	T=250°C, WHSV=0/4 h ⁻¹ , $\frac{nH_2}{nC_4} = 3/1$	نرمال بوتان	0/6	PtGa /SZ
[25]	71	59	T=250°C, WHSV=0/4 h ⁻¹ , $\frac{nH_2}{nC_4} = 3/1$	نرمال بوتان	0/6	PdGa /SZ
[26]	Max 70@220- 240°C	Max95 @200°C	T= 180-240°C, P=فشار اتمسفر , $\frac{nH_2}{nC_4} = 9/6, WHSV=8/8$	نرمال پنتان	-	Pt-Al/SZ
[27]	-	34	n-Btane/H ₂ =1/1, P=فشار اتمسفر WHSV=0/62, T=250°C	نرمال بوتان	3	AS/MP- ZrO ₂
[27]	-	50-60	n-Btane/H ₂ =1/1, P=فشار اتمسفر WHSV=0/62, T=250°C	نرمال بوتان	3	GS/MP- ZrO ₂
[28]	کاتالیست‌های حاوی Fe و Cr بیش‌ترین فعالیت را داشتند. Fe در جریان هلیوم نتیجه بهتری نشان داد		P=فشار اتمسفر, WHSV=0/62 T=313-473K, He=18mlSTP/min H=18 mlSTP/min, Butane=0/8 mlSTP/min	نرمال بوتان		Cr, Fe, Mn, Co, Ni/SZ
[29]	-	Max 20@46 5K	T=423-503K P=فشار اتمسفر	نرمال بوتان	Fe=2 Mn= 0/65	Fe-Mn/SZ
[30]	یون‌های Fe, Sc, Co یا Zn در دمای پایین بازده ایزوبوتان را 1/5 برابر افزایش می‌دهند باقی فلزات باعث کاهش فعالیت می‌شوند.		T= 150-270°C, P=فشار اتمسفر $\frac{nH_2}{nC_4} = 4, \text{the volume flow rate}=300 \text{ h}^{-1}$	نرمال بوتان	1	V, Zn, Sc, Fe, Co, Cr/SZ

[31]		$T=35^{\circ}\text{C}$ $P=6/5*10^4\text{pa}$	نرمال بوتان	Cr=1/5 Fe,Co Ni,Cr , Ti,Al, Sn,Mn, W V, Mo/SZ
[17]		$T=250^{\circ}\text{C}, P=10\text{ bar}$ $\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{C}_6}} = 9$	نرمال هگزان	Pt/SZ, Ir/SZ Rh/SZ,Ru SZ
[32]	39/12	$T=160-260^{\circ}\text{C}$	نرمال بوتان	La=1 Ni=1 SZA/LaNi
[32]	39/95	$T=160-260^{\circ}\text{C}$	نرمال بوتان	2 SZA/La
[32]	38/14	$T=160-260^{\circ}\text{C}$	نرمال بوتان	2 SZA/Ni
[33]	40 DMB's=26	$T=250^{\circ}\text{C}, P=1/013\text{ bar}, \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{C}_6}} = 6$ WHSV=3 h ⁻¹	نرمال هگزان	10 PtSZ/Ce

نتیجه گیری

بهبود کیفیت نفتای سبک (C₅-C₆) در ترکیبات بنزین موضوع تحقیقاتی فشرده‌ای در آزمایشگاه‌های علمی-پژوهشی و صنعتی بوده است. در این بررسی کوتاه، اطلاعاتی در مورد استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن در فرایند ایزومریزاسیون برای تبدیل جریان کم ارزش C₅-C₆ به اجزای با ارزش در ترکیب بنزین ارائه شد. سه نوع کاتالیست جهت فرآیند ایزومریزاسیون وجود دارد که شامل کاتالیست آلومینا کلرینه، زئولیت و زیرکونیا سولفات می‌شود و مشخصات، مزایا و معایب این کاتالیست‌ها در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفته است. در چند دهه گذشته، کاتالیست‌های آلومینا کلرینه به دلیل فعالیت بالا، گزینش‌پذیری و طول عمر طولانی بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ولی اشکال مهم و اساسی این کاتالیست افزودن مداوم کلر برای حفظ اسیدیته و فعالیت ایزومریزاسیون است. همچنین، وجود کلر در ساختار این کاتالیست موجب خوردگی می‌شود. یکی دیگر از مشکلات این کاتالیست حساس بودن به ناخالصی‌های خوراک از جمله گوگرد، آب و نیتروژن است، حضور این ترکیبات در خوراک باعث سمی شدن و کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود. کاتالیست‌های زئولیتی بسیار پایدار و مقاوم به ترکیباتی مانند سولفور و آب می‌باشند ولی نیاز به دمای واکنش بالاتر برای بدست آوردن بازده بیش‌تر دارند، در حالی که دمای واکنش بالاتر منجر به تبدیل کم نرمال آلکان و گزینش‌پذیری پایین به ایزومریت مربوطه می‌شود. کاتالیست‌های زئولیتی به دلیل اسیدیته ضعیف‌تر در مقایسه با کاتالیزورهای آلومینا کلرینه و زیرکونیای سولفات، باید در دمای بالاتر، به‌طور معمول 200 تا 300 درجه سانتیگراد، عمل کنند. در میان این سه کاتالیست، زیرکونیای سولفات، در بین محققین مورد توجه بیش‌تری قرار گرفته است. این امر به دلیل وجود سایت‌های اسیدی قوی، سهولت آماده سازی، فعالیت بالاتر نسبت به زئولیت و مقاومت بالاتر در برابر سموم نسبت به کاتالیست آلومینای کلرینه، می‌باشد. شایان ذکر است هزینه‌های عملیاتی با استفاده از این نوع کاتالیست به طرز چشم‌گیری کاهش می‌یابد.

- [1] G. Valavarasu and B. Sairam, "Light naphtha isomerization process: A review," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 6, 2013, pp. 551–562.
- [2] J. Stolark, "A brief history of octane in gasoline : From lead to ethanol," *Environ. Energy Study Inst.*, vol. 707, 2016, pp. 1–6.
- [3] H. Weyda, E. Köhler, "Modern refining concepts - An update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 145, 2002, pp. 61–66.
- [4] A. Aitani, M. N. Akhtar, S. Al-Khattaf, Y. Jin, O. Koseoglo, and M. T. Klein, "Catalytic upgrading of light naphtha to gasoline blending components: A mini review," *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 5, 2019, pp. 3828–3843.
- [5] S. R. Naqvi, A. Bibi, M. Naqvi, T. Noor, A.S. Nizami, M. Rehan, M. Ayoub., "New trends in improving gasoline quality and octane through naphtha isomerization: a short review," *Appl. Petrochemical Res.*, vol. 8, no. 3, 2018, pp. 131–139.
- [6] L. I. Ali, A. G. A. Ali, S. M. Aboul-Fotouh, and A. K. Aboul-Gheit, "Hydroconversion of n-paraffins in light naphtha using Pt/Al₂O₃ catalysts promoted with noble metals and/or chlorine," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 205, no. 1–2, 2001, pp. 129–146.
- [7] M. Jahangiri, F. Salehirad, and S. Alijani, "Preparation of Pt/Al₂O₃-Cl catalyst and investigation of operating variables effects on isomerization reaction," *J. Chem. Pet. Eng.*, vol. 52, 2018, pp. 13–21.
- [8] R. H. Abudawood, "Hydroisomerization of alkanes over metal-loaded zeolite catalyst School of Chemical Engineering and Analytical Science," 2010, p. 30,38,50.
- [9] B. Bayati, M. Ejtemaei, N. Charchi Aghdam, A. Akbar Babaluo, M. Haghighi, A. Sharafi, "Hydroisomerization of n-Pentane over Pt/Mordenite catalyst: Effect of feed composition and process conditions," *Iran. J. Oil & Gas Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, 2016, pp. 84–99.
- [10] J. I. Villegas, N. Kumar, T. Heikkilä, V. P. Lehto, T. Salmi, and D. Y. Murzin, "Isomerization of n-butane to isobutane over Pt-modified Beta and ZSM-5 zeolite catalysts: Catalyst deactivation and regeneration," *Chem. Eng. J.*, vol. 120, no. 1–2, 2006, pp. 83–89.
- [11] I. Eswaramoorthi and N. Lingappan, "Ni–Pt/H-Y zeolite catalysts for hydroisomerization of n -hexane and n -heptane," vol. 87, 2003, pp. 133–142.
- [12] F. V. Barsi and D. Cardoso, "Bimetallic Pt-Ni catalysts supported on usy zeolite for n-hexane isomerization," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 2, 2009, pp. 353–360.
- [13] I. Nakamura, A. Zhang, K. Fujimoto, and K. Aimoto, "Hydroisomerization of n-pentane over hybrid catalyst composed of precious metals and zeolite —A design concept for hybrid catalyst," *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 38, no. 6, 1995, pp. 407–412.
- [14] J. Luis and B. Ramos, "Los medios tradicionales de enseñanza," vol. 229, no. 0180, 2003, p. 24.
- [15] B. K. Modhera, M. Chakraborty, P. A. Parikh, and R. V. Jasra, "N-hexane hydroisomerization over nano-crystalline zeolite beta," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 11, 2009, pp. 1196–1208.
- [16] Hauli L, Wijaya K, Armunanto R. "Preparation and characterization of sulfated zirconia from a commercial zirconia nanopowder," *Orient. J. Chem.*, vol. 34, 2018, pp. 1559-1564.
- [17] A. K. Aboul-Gheit, D. S. El-Desouki, S. M. Abdel-Hamid, S. A. Ghoneim, A. H. Ibrahim, and F. K. Gad, "Sulfated zirconia catalysts for low temperature isomerization of n-pentane," *Egypt. J. Chem.*, vol. 55, no. 5, 2012, pp. 509–527.

- [18] "Thomas Løften Catalytic isomerization of light alkanes," PhD. Thesis, 2004.
- [19] T. Kimura, "Development of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst for isomerization of light naphtha," *Catal. Today*, vol. 81, no. 1, 2003, pp. 57–63.
- [20] O. B. Belskaya et al., "Investigation of active metal species formation in Pd-promoted sulfated zirconia isomerization catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 387, no. 1–2, 2010, pp. 5–12.
- [21] J. C. Yori and J. M. Parera, "Isomerization of n-butane over Ni SO₄²⁻-ZrO₂" *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 129, no. 1, 1995, pp. 83–91.
- [22] M. Hino and K. Arata, "Preparation of superacid of ruthenium-sulfated zirconia for reaction of butane to isobutane," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 66, no. 2, 1999, pp. 331–336.
- [23] K. Watanabe, T. Kawakami, K. Baba, N. Oshio, and T. Kimura, "Effect of metals on the catalytic activity of sulfated zirconia for light naphtha isomerization," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 9, no. 1, 2005, pp. 17–24.
- [24] A.K.Aboul-Gheit, F.K.Gad, G.M. Abdel-Aleem, D.S. El-Desouki, S.M. Abdel-Hamid, S.A. Ghoneim, A.H.Ibrahim, "Pt, Re and Pt-Re incorporation in sulfated zirconia as catalysts for n-pentane isomerization," *Egypt. J. Pet.*, vol. 23, no. 3, 2014, pp. 303–314.
- [25] K. Yang, H. Li, S. Zhao, S. Lai, W. Lai, Y. Lian, W. Fang, "Improvement of activity and stability of CuGa promoted sulfated zirconia catalyst for n-butane isomerization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 11, 2018, pp. 3855–3865.
- [26] M. Ejtemaei, N. Charchi Aghdam, A. A. Babaluo, A. Tavakoli, and B. Bayati, "N-pentane isomerization over Pt-Al promoted sulfated zirconia nanocatalyst," *Sci. Iran.*, vol. 24, no. 3, 2017, pp. 1264–1271.
- [27] C. C. Hwang and C. Y. Mou, "Comparison of the promotion effects on sulfated mesoporous zirconia catalysts achieved by alumina and gallium," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 365, no. 2, 2009, pp. 173–179.
- [28] D. J. McIntosh, R. A. Kydd, and J. M. Hill, "Comparison of Cr, Mn, Fe, Co, and Ni as promoters for n-butane conversion over sulfated zirconia," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 191, no. 1, 2004, pp. 137–149.
- [29] E. A. García, E. H. Rueda, and A. J. Rouco, "Sulfated zirconia catalysts promoted with Fe and Mn: Mn effect in the Fe dispersion," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 210, no. 1–2, 2001, pp. 363–370.
- [30] A. V. Ivanov, E. G. Khelkovskaya-Sergeeva, T. V. Vasina, O. V. Masloboishchikova, L. M. Kustov, and P. Zeuthen, "Isomerization of n-butane on the SO₄²⁻-ZrO₂ catalyst promoted by IV period metals," *Russ. Chem. Bull.*, vol. 48, no. 7, 1999, pp. 1266–1269.
- [31] C. Miao, W. Hua, J. Chen, and Z. Gao, "Studies on SO₄²⁻ promoted mixed oxide superacids," *Catal. Letters*, vol. 37, no. 3–4, 1996, pp. 187–191.
- [32] P. Wang, J. Zhang, C. Han, C. Yang, and C. Li, "Effect of modification methods on the surface properties and n-butane isomerization performance of La/Ni-promoted SO₄²⁻-ZrO₂-Al₂O₃," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 378, 2016, pp. 489–495.
- [33] F.E. Lugo del Ángel, R. Silva-Rodrigo, A. Vázquez Rodríguez, R. García Alamilla, J. Navarrete Bolaños, A. Castillo Mares, José Aarón Melo-Banda, Eduardo Tórres-Rojas, J.L. Rivera Armenta, "Studies on the catalytic activity of sulfated zirconia promoted with cerium oxide," *Adv. Mater. Res.*, vol. 132, 2010, pp. 149–161.