

## بررسی نشست کک روی کاتالیست‌های ریفورمینگ: اثر افزایش نئودیمیم و سرب به پلاتین

محمدحسن پیروی\*، نسترن پارسا فرد

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

دریافت: 94/9/17 پذیرش: 95/7/7

### چکیده

در این مقاله، جزئیات فعالیت کاتالیستی واکنش ریفورمینگ نرمال هپتان و اثر پارامترهای مختلف نظیر دما ( $450-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ )، فشار (15-30 atm)، اثر بهبوددهندگی فلزات مختلف (نئودیمیم و سرب) و مقدار آنها بر روی این واکنش و همچنین مقدار کک تشکیل شده بر سطح کاتالیست‌ها بررسی شده است. مقدار کک تشکیل شده بر سطح این کاتالیست‌ها با استفاده از روش وزن‌سنجی حرارتی (TG/DTA) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند که تشکیل کک بر روی کاتالیست‌های دو فلزی  $\text{Pt-(Pb, Nd)/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  کمتر از کاتالیست‌های تک فلزی می‌باشد. علاوه بر این، کاتالیست‌های دو فلزی فعالیت بالایی را هم در این واکنش نشان می‌دهند.

**کلمات کلیدی:** ریفورمینگ، کک، کاتالیست‌های تک فلزی، کاتالیست‌های دو فلزی، نئودیمیم

### مقدمه

ریفورمینگ نفتا یکی از مهم‌ترین فرایندهای کاتالیستی در صنایع پالایش نفت و پتروشیمی است. طی این فرایند برش C5 تا C11 به ایزوپارافین‌های شاخه‌دار، نفتن‌ها و ترکیبات آروماتیک تبدیل شده و عدد اکتان را افزایش می‌دهند [1 و 2]. کاتالیست صنعتی ریفورمینگ نفتا یک کاتالیست دو عاملی اسید-فلز می‌باشد. عامل اسیدی، واکنش‌های شکسته<sup>1</sup> و ایزومره شدن<sup>2</sup> و عامل فلزی، واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن<sup>3</sup>، هیدروژن‌زدایی<sup>4</sup> و شکسته شدن توسط هیدروژن<sup>5</sup> را بهبود می‌بخشند. در واکنش‌های دو عاملی ایزومره

\* m-peyrovi@sbu.ac.ir

<sup>1</sup>cracking

<sup>2</sup>isomerization

<sup>3</sup>hydrogenation

<sup>4</sup>dehydrogenation

<sup>5</sup>hydrogenolysis

شدن، بزرگ شدن حلقه و دهیدروسیکله شدن، هر دو عامل فلزی و اسیدی هم‌زمان مورد نیازند. عامل فلزی از پلاتین و بهبوددهنده‌هایی<sup>1</sup> نظیر Re [3]، Sn [4]، Pd [5]، Ge [6]، Ir [6] و WO<sub>3</sub> [7] تشکیل می‌شود که تحت شرایط ریفرمینگ به‌طور کامل و یا جزئی کاهش می‌یابند. فلزات بر روی پایه‌ی آلومینای کلره که فعالیت اسیدی کاتالیست را تأمین می‌کند مستقر می‌شوند. بهبوددهنده می‌تواند با هر دو عامل فلزی و اسیدی برهم‌کنش کند. این اجزا می‌توانند خواص کاتالیستی پلاتین (هیدروژنه کردن کربن و فعالیت هیدروژن) و سرعت تجمع<sup>2</sup> آن و همچنین اسیدیته (مقدار و قدرت) و خواص کاتالیستی (ایزومره و حلقه‌ای شدن) پایه را بهبود بخشند [8 و 9]. اساساً بهبوددهنده‌ها مقاومت کاتالیست را با کاهش تشکیل کک و شرایطنا مناسب عملیات راکتوری نظیر دمای بالا، فشار کم و چرخه‌های طولانی تصحیح می‌کنند. این شرایط عملیاتی برای آروماتیک شدن پارافین‌ها مطلوب می‌باشند [1].

در فرایند کاتالیستی ریفرمینگ نفتا، چندین عامل باعث غیر فعال شدن کاتالیست می‌شود. سریع‌ترین و یکی از تعیین‌کننده‌ترین عوامل غیر فعال‌کننده‌ی کاتالیست، کک می‌باشد. طی عملیات کاتالیستی، کک به تدریج سطح کاتالیست را می‌پوشاند و در نتیجه سطح فعال مورد نیاز واکنش‌دهنده‌ها را کاهش می‌دهد. این غیرفعال شدن کاتالیستی باعث کاهش در غلظت محصولات آروماتیک و در نتیجه کاهش عدد اکتان می‌گردد. در کاتالیست‌های دو عاملی ریفرمینگ، کک بر روی هر دو عامل فلزی و اسیدی کاتالیست می‌نشیند. نشست کک ابتدا بر روی عامل فلزی و سپس بر روی عامل اسیدی صورت می‌گیرد [10]. این مسئله باعث می‌شود که برای حفظ فعالیت کاتالیست در یک سطح مطلوب، اجرای عملیات کاتالیستی در دمای بالاتری صورت گیرد. این افزایش دما به دلیل افزایش بهره‌ی واکنش نسبت به محصولات سبک ناخواسته، در فرایندهای صنعتی مطلوب نمی‌باشد [11].

غیرفعال شدن کاتالیست‌های ریفرمینگ به‌وسیله‌ی کک به‌موجب اثر تعیین‌کننده‌ای که بر روی بهره‌ی محصولات واکنش دارند، طی چند دهه‌ی اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تشکیل کک به شرایط عملیات، نوع کاتالیست و ترکیب خوراک راکتور بستگی دارد [10]. در اصل، مکانیسم تشکیل کک شامل یک مرحله‌ی آغازی است که مولکول‌های هیدروکربن در آن هیدروژن‌زدایی و به دنبال آن گونه‌های غیر اشباع بر روی مکان‌های فلزی تشکیل می‌شوند [11-13].

پژوهش‌های فراوانی طی سال‌های گذشته در رابطه با نقش فلز دوم در فعالیت، گزینش‌پذیری و نشست کک انجام شده است. ولی به ندرت در رابطه با نقش فلز نئودیمیوم بر رفتار کاتالیست ریفرمینگ Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مطلبی منتشر شده است. عناصر خاکی کمیاب<sup>3</sup> نقش مهمی در بهبود رفتار برخی از کاتالیست‌ها نظیر فوجاسیت [14] از خود نشان داده‌اند. اثر عناصر خاکی کمیاب بر روی فوجاسیت در واکنش‌هایی نظیر شکسته شدن، همچنین در واکنش‌های انتقال هیدروژن [15] و ایزومره شدن [16] به‌خوبی مطالعه شده است. این در حالیست که تعداد کمی گزارش علمی در رابطه با اثر عناصر خاکی کمیاب بر روی مواد دیگر

<sup>1</sup>promoter<sup>2</sup>sintering<sup>3</sup>rare earth elements

نظیر سیلیکا [17]، آلومینا [16] و زئولیت بتا [12] منتشر شده است. بر این اساس در کار حاضر تصمیم گرفته شد اثر عنصر خاکی کمیاب نئودیمیوم (Nd) بر اجرای ریفرمینگ نرمال هپتان ( $n-C_7$ ) توسط کاتالیست  $Pt/\gamma-Al_2O_3-Cl$  بررسی گردد. در این کار، فعالیت، گزینش پذیری، سرعت نشست کک و مقدار تشکیل آن در فرایند ریفرمینگ نرمال هپتان به شیوه‌ی مقایسه‌ای کاتالیست‌های دو فلزی  $Pt-Pb$  و  $Pt-Nd$  مستقر شده بر پایه‌ی گاما آلومینا نیز بررسی شده است.

### بخش تجربی

کاتالیست‌های  $Pt(x)-Nd(y)/\gamma-Al_2O_3$  با روش تلقیح از محلول حاوی ترکیبات  $H_2PtCl_6$ ،  $Nd(NO_3)_3$  در  $HCl$  یک دهم مولار و پایه‌ی گاما آلومینا تهیه شدند. پایه‌ی  $\gamma$ -آلومینا از شرکت AKZO با مساحت سطح  $270\ m^2\ g^{-1}$ ، حجم منفذ  $0/71\ cm^3\ g^{-1}$  و چگالی حجمی  $0/58\ g\ cm^{-3}$  خریداری شده است.  $X$  و  $Y$  به ترتیب درصد وزنی پلاتین و نئودیمیوم هستند. کاتالیست‌ها با درصد وزنی متفاوت فلزات با استفاده از مقادیر مناسب  $Nd(NO_3)_3$  و  $H_2PtCl_6$  برای درصدهای وزنی  $0/60$  و  $0/54$ ،  $0/40$ ،  $0/30$ ،  $0/20$ ،  $0/10$  و  $0/00$  و  $0/00$  و  $0/06$ ،  $0/20$ ،  $0/30$ ،  $0/40$ ،  $0/54$ ،  $0/60$  ساخته شدند. پس از گذشت مدت زمان مناسب، کاتالیست‌های حاصل از محلول صاف شده و سپس به مدت یک شب در دمای  $120^\circ C$  خشک و در دمای  $450^\circ C$  به مدت 6 h تحت جریان هوا کلسینه شدند. برای تخلیه کاتالیست‌ها از گازهای جذب سطحی شده، از گاز ازت در دمای اتاق و تحت جریان آن قرار گرفتن به مدت نیم ساعت استفاده شد. در این دما غلظت کلر موجود در کاتالیست‌ها  $0/05$  درصد وزنی برآورد گردید.

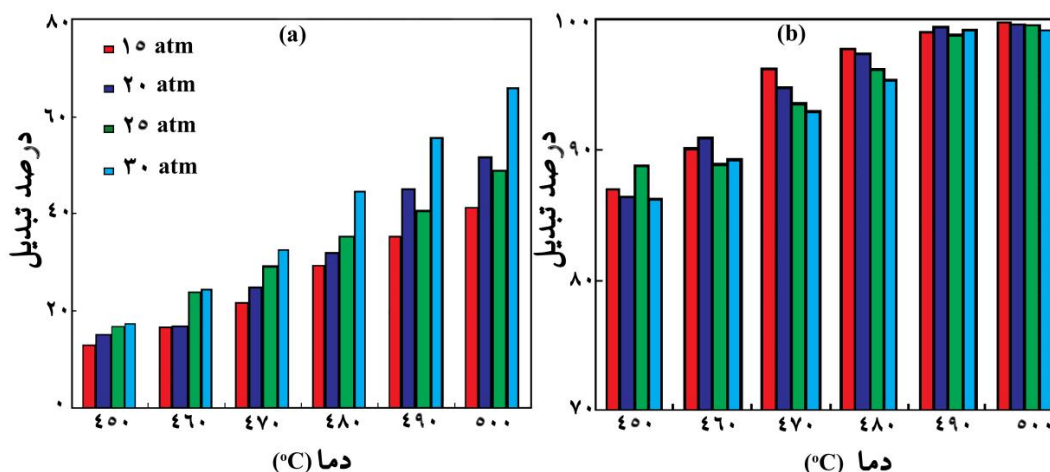
به منظور بررسی فعالیت کاتالیستی، 12 g از هر کاتالیست در یک راکتور 220cc مدل BL-2 قرار داده شد. کاتالیست‌ها در دمای  $500^\circ C$  به مدت 8 ساعت توسط جریان ثابتی از هیدروژن، احیا و همچنین به کمک یک جریان گازی مخلوط از 600 ppm گاز  $H_2S$  با  $H_2$  در دمای  $500^\circ C$  و فشار 1 atm به مدت نیم ساعت سولفیده شدند. به دنبال آن و به طور مجدد در این دما گاز  $H_2$  از روی کاتالیست‌ها به مدت 8 ساعت عبور داده شد. برای انجام واکنش، واکنش‌دهنده‌ی مایع ( $n-C_7$ ) با سرعت فضایی  $1/5(VVH)h^{-1}$  به درون راکتور تزریق گردید. سرعت جریان هیدروژن نیز از مقدار بهینه‌ی حاصل از نسبت مولی  $H_2/C_7$  برای نمونه‌های کاتالیستی ( $H_2/HC=5$ ) به منظور به دست آوردن بهترین گزینش پذیری نسبت به محصولات مطلوب به دست آمد. فعالیت کاتالیست‌ها بعد از 2 ساعت تحت جریان بودن (TOS) در محدوده‌ی دمایی  $450-500^\circ C$  و محدوده‌ی فشار 15-30atm برای هر آزمایش تعیین گردید. محصولات واکنش نیز به وسیله‌ی کروماتوگرافی گازی مدل واریان 3600 استار متصل به راکتور شناسایی شدند.

### نتایج و بحث

#### فعالیت کاتالیستی

داده‌های تجربی از بررسی رفتار کاتالیست‌های  $Pt(x=0.6)-Pb$ ،  $Nd(y=0.15)/\gamma-Al_2O_3$  در فرایند ریفرمینگ  $n-C_7$  در محدوده‌ی دمایی  $450-500^\circ C$  و فشار 15-30atm اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان دادند که

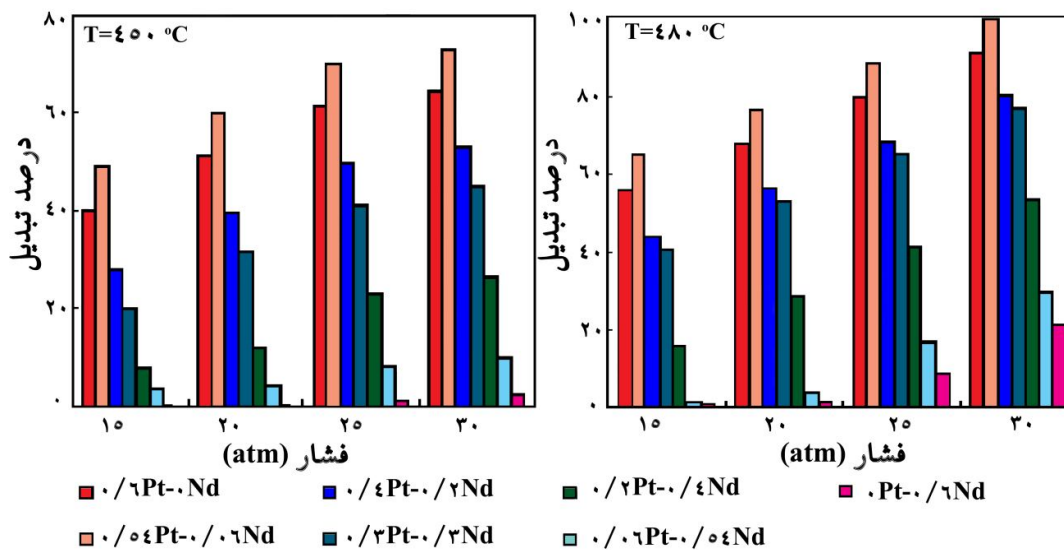
کاتالیست  $Pt(0.6)-Nd(0.15)/\gamma-Al_2O_3$  در مقابل  $Pt(0.6)-Pb(0.15)/\gamma-Al_2O_3$  فعالیت بالاتری در تبدیل کاتالیستی  $n-C_7$  دارد (شکل 1).



شکل 1. تبدیل  $n-C_7$  در مقابل دما ( $450-500^{\circ}C$ ) بر روی کاتالیست‌های (a)  $Pt-Pb/\gamma-Al_2O_3$  و (b)  $Pt-Nd/\gamma-Al_2O_3$  در محدوده‌ی فشار 15-30 atm.

افزایش دمای واکنش تا  $500^{\circ}C$  غالباً تبدیل کاتالیستی  $n-C_7$  را به‌طور خطی افزایش می‌دهد. بالاترین درصد تبدیل (99/8%) برای کاتالیست  $Pt(0.6)-Nd(0.15)/\gamma-Al_2O_3$  در دمای  $500^{\circ}C$  و فشار 15 atm مشاهده شد. این در حالیست که تفاوت مقادیر درصد تبدیل در این کاتالیست در دماها و فشارهای متفاوت بسیار اندک است. کم‌ترین درصد تبدیل توسط این کاتالیست در دمای  $450^{\circ}C$  و فشار 30 atm (86/2%) مشاهده شد. در رابطه با کاتالیست  $Pt(0.6)-Pb(0.15)/\gamma-Al_2O_3$  اثر تغییر فشار و دما بر فعالیت بسیار بیشتر از کاتالیست  $Pt(0.6)-Nd(0.15)/\gamma-Al_2O_3$  می‌باشد، به‌طوری‌که بین بالاترین مقدار درصد تبدیل این کاتالیست در دمای  $500^{\circ}C$  و فشار 30 atm (66%) و پایین‌ترین مقدار آن در دمای  $450^{\circ}C$  و فشار 15 atm (13/7%) تفاوت چشمگیری مشاهده می‌شود.

برای بررسی مقدار بهینه‌ی پلاتین و نئودیمیوم جهت به‌دست آوردن بهترین فعالیت کاتالیستی، کاتالیست‌های  $Pt(x)-Nd(y)/\gamma-Al_2O_3$  با مقادیر مختلف پلاتین و نئودیمیوم تهیه شدند.  $x$  و  $y$  درصد‌های وزنی هر کدام از این دو فلز می‌باشند که مقادیر آنها عبارتند از: 0/60، 0/54، 0/40، 0/30، 0/20، 0/06، و  $x=0/00$  و  $y=0/60$ ، 0/54، 0/40، 0/30، 0/20، 0/06 و 0/00. شکل 2، درصد تبدیل  $n-C_7$  را در مقابل فشار واکنش در دماهای 450 و  $480^{\circ}C$  نشان می‌دهد.



شکل 2. تبدیل  $n-C_7$  در مقابل فشار (15-30atm) بر روی کاتالیست‌های  $Pt-Nd/\gamma-Al_2O_3$  با مقادیر متفاوت نئودیمیوم (0-0/6%) در دماهای 450 و 480 °C.

همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، تبدیل  $n-C_7$  با افزایش دما افزایش می‌یابد. این در حالیست که با بالا رفتن فشار، درصد تبدیل کل تقریباً برای هر کاتالیست ثابت می‌ماند. بیش‌ترین مقدار درصد تبدیل معادل 100% و 73% به ترتیب در دماهای 480 و 450 °C و در فشار 30 اتمسفر برای کاتالیست  $Pt(0.54)-Nd(0.06)/\gamma-Al_2O_3$  و کم‌ترین مقدار درصد تبدیل معادل 0/1% و 1% به ترتیب در دماهای 450 و 480 °C و در فشار 15 اتمسفر برای کاتالیست  $Pt(0)-Nd(0.6)/\gamma-Al_2O_3$  مشاهده می‌شود.

### گزینش‌پذیری کاتالیستی

در جدول 1، گزینش‌پذیری نسبت به محصولات آروماتیک و به‌طور خاص تولوئن در دماها و فشارهای مختلف آورده شده است.

برای محاسبه‌ی گزینش‌پذیری از رابطه‌ی زیر استفاده شده است:

$$(1) \quad \text{گزینش‌پذیری (\%)} = \frac{\text{درصد } n-C_7 \text{ تبدیل شده به یک محصول خاص}}{\text{کل مقدار } n-C_7 \text{ تبدیل شده}}$$

همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند محصولات آروماتیک با بالا رفتن دما افزایش می‌یابند. گزینش‌پذیری نسبت به محصولات آروماتیک در رابطه با کاتالیست  $Pt(0.6)-Nd(0.15)/\gamma-Al_2O_3$  بسیار بیشتر از کاتالیست  $Pt(0.6)-Pb(0.15)/\gamma-Al_2O_3$  می‌باشد. بیش‌ترین مقدار گزینش‌پذیری نسبت به محصولات آروماتیک (74/6%) و گزینش‌پذیری نسبت به تولوئن (54/8%) برای کاتالیست  $Pt(0.6)-Nd(0.15)/\gamma-Al_2O_3$  در دمای 500 °C و فشار 15 اتمسفر و کم‌ترین مقدار آنها به ترتیب (0/5%) و (0/4%) در دمای 450 °C و فشار 30 اتمسفر برای کاتالیست  $Pt(0.6)-Pb(0.15)/\gamma-Al_2O_3$  مشاهده شده است.

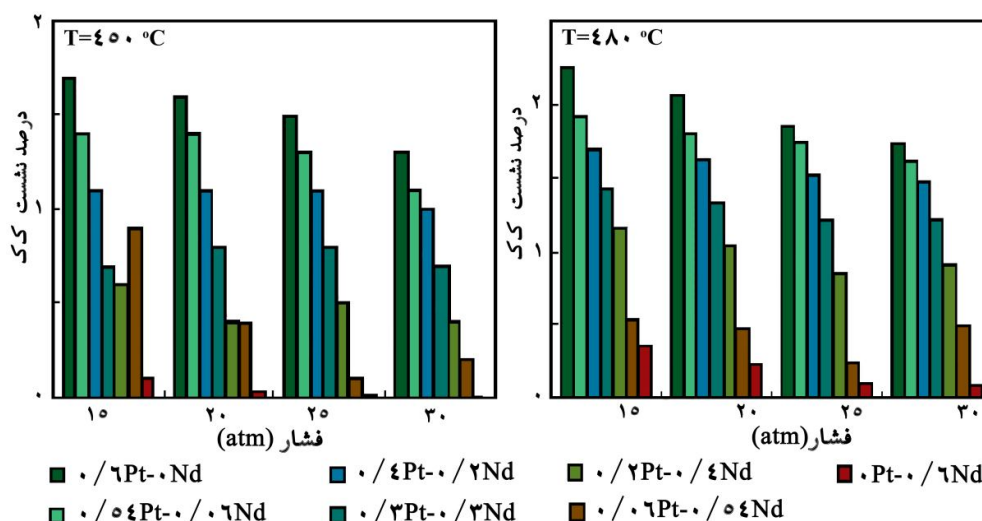


جدول 1. گزینش پذیری (%) نسبت به تولوئن و سایر محصولات آروماتیک برای کاتالیست‌های  $Pt(x=0.6)-Pb$ ،  $Nd(y=0.15)/\gamma-Al_2O_3$  (\* گزینش پذیری نسبت به تولوئن و (o) گزینش پذیری نسبت به سایر محصولات آروماتیک).

فشار (atm) ↓	دما (°C) ←	450	460	470	480	490	500		
15	نئودیمیوم	19/0	32/7	39/5	47/7	47/7	54/8	*	
	o	22/6	39/1	47/6	57/8	61/4	74/6		
	سرب	0/9	1/4	2/5	2/1	3/3	5/6	*	
	o	2/8	3/9	5/6	4/1	5/5	5/7		
20	نئودیمیوم	15/5	26/5	34/1	45/8	50/3	50/2	*	
	o	18/6	30/9	41/1	56/9	62/3	69/0		
	سرب	0/7	0/8	0/9	1/6	2/9	4/5	*	
	o	3/0	4/2	4/5	5/5	4/7	5/2		
25	نئودیمیوم	14/8	23/4	27/8	34/4	41/6	49/5	*	
	o	16/1	28/0	35/0	43/0	53/2	66/7		
	سرب	0/6	0/7	1/0	1/4	2/1	1/6	*	
	o	0/7	0/8	3/1	3/5	4/5	3/7		
30	نئودیمیوم	16/5	20/9	34/1	35/0	42/5	46/0	*	
	o	19/9	25/1	42/4	42/8	55/2	63/6		
	سرب	0/4	0/4	0/7	1/2	2/4	4/6	*	
	o	0/5	0/6	0/8	1/3	2/5	4/9		

### پایداری کاتالیستی

در واکنش‌هایی که هیدروکربن‌ها یکی از اجزای واکنش می‌باشند، غیرفعال شدن کاتالیست به وسیله‌ی کک امری اجتناب‌ناپذیر است. هیدروکربن‌ها با تشکیل کک می‌توانند کاتالیست را مسموم کرده و در نتیجه فعالیت و گزینش‌پذیری آن را تغییر دهند. بنابراین برای بررسی پایداری و مقاومت این کاتالیست‌ها در برابر غیرفعال شدن در محدوده‌ی زمانی واکنش، تشکیل کک بر روی سطح کاتالیست‌ها به صورت تابعی از دما اندازه‌گیری و در شکل 3 نمایش داده شده است. مقدار کک تشکیل شده بر سطح کاتالیست‌های مستعمل با استفاده از آنالیز TG مورد اندازه‌گیری قرار گرفته است.



شکل 3. مقدار نشست کک در واکنش ریفرمینگ  $n-C_7$  برای کاتالیست‌ها و فشارهای مختلف (15-30 atm).

همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود نشست کک بر روی کاتالیست‌هایی که پلاتین بیشتری دارند زیادتر از بقیه کاتالیست‌ها می‌باشد. بیش‌ترین مقدار کک (2/3%) در  $480^\circ C$  و فشار 15 اتمسفر در کاتالیست  $Pt(0.6)-Nd(0)/\gamma-Al_2O_3$  و کم‌ترین مقدار آن (تقریباً صفر) در دمای  $450^\circ C$  و فشار 30 اتمسفر در کاتالیست  $Pt(0)-Nd(0.6)/\gamma-Al_2O_3$  مشاهده شده است. این بیشتر بودن مقدار کک با غیر فعال شدن سریع‌تر آنها بعد از زمان واکنش و البته به‌واسطه داشتن مکان‌های اسیدی قوی که به کمک پلاتین فعال می‌گردند، در کاتالیست‌های  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  ارتباط داده می‌شود. منبع تشکیل کک، تولوئن و یا مولکول‌های پیش‌ساز تولوئن می‌باشد [17]، که در آغاز واکنش به محصولات حاصل از شکسته شدن و کک تبدیل می‌شوند این در حالیست که طی 2 تا 6 ساعت اولیه تحت جریان بودن، مکان‌های اسیدی قوی موجود در کاتالیست‌ها که مسئول تولید محصولات حاصل از فرایند شکسته شدن هستند به‌وسیله کک پوشانده شده و این، بر طبق پژوهش‌های انجام شده [12، 18 و 19]، در توافق با افزایش در گزینش‌پذیری نسبت به محصولات آروماتیک و ایزومره می‌باشد.

به‌منظور بررسی اثر مقدار فلز دوم، برای کاتالیست‌های تهیه شده، سرعت واکنش با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

$$(2) \quad \text{سرعت ویژه} = \frac{\frac{Q \cdot \rho}{M} \times \text{درصد تبدیل}}{m_{\text{cata}} \times \text{درصد فلز}}$$

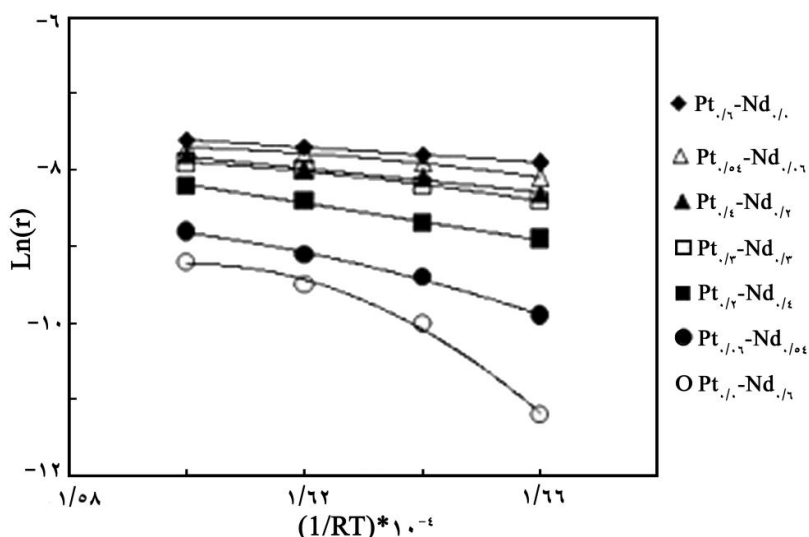
که در این رابطه  $Q$  سرعت حجمی خوراک ( $n-C_7$ )،  $\rho$  دانسیته‌ی خوراک،  $M$  وزن مولکولی خوراک و  $m_{\text{cata}}$  وزن کاتالیست به‌کار برده شده می‌باشند.

## جدول 2. سرعت واکنش و انرژی فعال سازی کاتالیست‌های مختلف در فشار 30 اتمسفر.

در جدول 2، داده‌های سینتیکی واکنش ریفورمینگ در دماهای مختلف و فشار 30 atm خلاصه شده است.

دما (°C)	Pt <sub>0/6</sub> -Nd <sub>0</sub>	Pt <sub>0/54</sub> -Nd <sub>0/06</sub>	Pt <sub>0/4</sub> -Nd <sub>0/2</sub>	Pt <sub>0/3</sub> -Nd <sub>0/3</sub>	Pt <sub>0/2</sub> -Nd <sub>0/4</sub>	Pt <sub>0/06</sub> -Nd <sub>0/54</sub>	Pt <sub>0</sub> -Nd <sub>0/6</sub>
سرعت کلی واکنش (μmol/g.s)							
450	354/5	313/0	257/8	219/7	129/0	48/6	14/0
460	398/2	356/8	301/6	271/6	172/8	80/8	44/0
470	442/0	400/6	345/4	323/5	216/6	113/1	74/0
480	485/8	444/4	389/2	375/4	260/4	145/4	104/0
سرعت نشست کک (μmol/g.s)							
450	6/3	5/3	4/8	3/4	1/9	1/0	0/1
460	7/0	6/2	5/6	4/2	2/8	1/4	0/2
470	7/7	7/0	6/4	5/1	3/6	1/9	0/3
480	8/4	7/9	7/2	5/9	4/5	2/4	0/4
انرژی فعال سازی واکنش (kJ/mol)							
	4/5	8/9	7/2	7/7	1/1	1/6	2/9

برای محاسبه‌ی انرژی فعال سازی نیز از رابطه‌ی آرنیوس استفاده شده که در شکل 4 و جدول 2 ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که افزایش دما باعث بهبود فعالیت، گزینش پذیری و همچنین سرعت واکنش می‌شود. سرعت واکنش ریفورمینگ n-C<sub>7</sub> شدیداً به اسیدیته‌ی کاتالیست وابسته است و بیشترین مقدار سرعت واکنش در رابطه با کاتالیست Pt(0.6)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مشاهده می‌گردد.



شکل 4. نمودار آرنیوس برای کاتالیست‌های مختلف در فشار 30 atm.



## نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که کاتالیست‌های دو فلزی پلاتین-نئودیمیوم، فعالیت بیشتری نسبت به کاتالیست‌های دو فلزی پلاتین-سرب دارند که حداکثر این مقدار (99/8% در فشار 15 atm و دمای 500°C) متعلق به کاتالیست Pt(0.6)-Nd(0.15)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و کم‌ترین آن (13/7% در فشار 15 atm و دمای 450°C) متعلق به کاتالیست Pt(0.6)-Pb(0.15)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می‌باشد. درصد گزینش‌پذیری نسبت به محصولات آروماتیک مخصوصاً تولوئن که به عنوان پیش‌سازی برای تولید کک محسوب می‌شود، برای کاتالیست پلاتین-نئودیمیوم بسیار بیشتر از کاتالیست پلاتین-سرب می‌باشد (حداکثر گزینش‌پذیری نسبت به محصولات آروماتیک و تولوئن به ترتیب برای کاتالیست Pt(0.6)-Nd(0.15)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> برابر 74/6% و 54/8% در دمای 500°C و فشار 15 atm). بر این اساس بررسی‌های تجربی ما به سمت تعیین بهترین درصد فلزی پلاتین-نئودیمیوم سوق پیدا کرد که نتایج حاصل بیش‌ترین فعالیت (معادل 100%) را برای کاتالیست Pt(0.54)-Nd(0.06)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در فشار 30 atm و دمای 480°C نشان دادند. داده‌های تجربی به دست آمده نشان می‌دهند که با افزایش مقدار فلز نئودیمیوم به Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مقدار کک کاهش می‌یابد و کم‌ترین مقدار نشست کک بر سطح کاتالیست (معادل صفر در دمای 450°C و فشار 30 atm) برای کاتالیست Pt(0)-Nd(0.6)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می‌باشد. این مقدار کک با افزایش دما و مقدار پلاتین افزایش یافته و حداکثر این مقدار برابر 2/3% برای کاتالیست Pt(0.6)-Nd(0)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در دمای 480 °C و 15 atm مشاهده شده است. به‌طور کلی می‌توان بیان کرد که فلز نئودیمیوم، خواص کاتالیست‌های پلاتینه را با افزایش اسیدیته‌ی پایه در واکنش ریفرمینگ بهبود می‌بخشد، مسموم شدن کاتالیست را کاهش و گزینش‌پذیری نسبت به واکنش‌های غیرتخریبی (ایزومره شدن) را افزایش می‌دهد.

## تشکر و قدردانی

کار حاضر تحت حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه شهید بهشتی تهران بوده و در آزمایشگاه کاتالیست این دانشگاه به انجام رسیده است. بر خود لازم می‌دانیم از مسئولین محترم که این طرح تحقیقاتی را تحت حمایت مالی خود قرار دادند کمال تشکر و قدردانی را به عمل آوریم.

## منابع

- [1] Mazzieri V. A., Pieck C. L., Vera C. R., Yori J. C., Grau J. M., Analysis of Coke Deposition and Study of the Variables of Regeneration and Rejuvenation of Naphtha Reforming Trimetallic Catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 133, 2008, pp 870-878.
- [2] Vadi M., Hosseinzade A., Catalytic Reforming of n-Heptane on Platinum-Palladium Supported on  $\gamma$ -Alumina, *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 22, 2010, p 6640.
- [3] Pieck C. L., Vera C. R., Parera J. M., Giménez G. N., Serra L. R., Carvalho L. S., Rangel M. C., Metal Dispersion and Catalytic Activity of Trimetallic Pt-Re-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Naphtha Reforming Catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 107, 2005, pp 637-642.



- [4] Carnevillier C., Epron F., Marecot P., Controlled Preparation and Characterization of Plurimetallic Pt–Sn and Pt–Ir–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reforming Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 275, 2004, pp 25-33.
- [5] Castellazzi P., Groppi G., Forzatti P., Effect of Pt/Pd Ratio on Catalytic Activity and Redox Behavior of Bimetallic Pt–Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for CH<sub>4</sub> Combustion, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 95, 2010, pp 303-311.
- [6] Boutzeloit M., Benitez V. M., Mazzieri V. A., Especel C., Epron F., Vera C. R., Pieck C. L., Marécot P., Effect of the Method of Addition of Ge on the Catalytic Properties of Pt–Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt–Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Naphtha Reforming Catalysts, *Catalysis Communications*, Vol. 7, 2006, pp 627-632.
- [7] Toledo J. A., Bokhimi X., Lopez C., Angeles C., Hernandez F., Fripiat J. J., Synthesis of Highly Porous Aluminas Mediated by Cationic Surfactant: Structural and Textural Properties, *Journal of Materials Research*, Vol. 20, 2005, pp 2947-2954.
- [8] Hamoule T., Peyrovi M. H., Rashidzadeh M., Toosi M. R., Catalytic Reforming of n-Heptane over Pt/Al-HMS Catalysts, *Catalysis Communications*, Vol. 16, 2011, pp 234-239.
- [9] Peyrovi M. H., Hamoule T., Sabour B., Rashidzadeh M., Synthesis, Characterization and Catalytic Application of Bi- and Trimetallic Al-HMS Supported Catalysts in Hydroconversion of n-Heptane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, 2012, pp 986-992.
- [10] Martin N., Viniegra M., Zarate R., Espinosa G., Batina N., Coke Characterization for an Industrial Pt–Sn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reforming Catalyst, *Catalysis Today*, Vol. 107, 2005, pp 719-725.
- [11] Martin N., Viniegra M., Lima E., Espinosa G., Coke Characterization on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-β-Zeolite Reforming Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, 2004, pp 1206-1210.
- [12] Bowker M., Aslam T., Roebuck M., Moser M., The Effect of Coke Lay-Down on n-Heptane Reforming on Pt and Pt-Sn Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 257, 2004, pp 57-65.
- [13] Baghalha M., Mohammadi M., Ghorbanpour A., Coke Deposition Mechanism on the Pores of a Commercial Pt–Re/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Naphtha Reforming Catalyst, *Fuel Processing Technology*, Vol. 91, 2010, pp 714-722.
- [14] Martins A., Silva J. M., Henriques C., Ribeiro F. R., Ribeiro M. F., Influence of Rare Earth Elements La, Nd and Yb on the Acidity of H-MCM-22 and H-Beta Zeolites, *Catalysis Today*, Vol. 107, 2005, pp 663-670.
- [15] de la Puente G., Souza-Aguiar E. F., Zotin F. M. Z., Camorim V. L. D., Sedran U., Influence of Different Rare Earth Ions on Hydrogen Transfer over Y Zeolite, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 197, 2000, pp 41-46.
- [16] Yamamoto T., Tanaka T., Matsuyama T., Funabiki T., Yoshida S., Alumina-Supported Rare-Earth Oxides Characterized by Acid-Catalyzed Reactions and Spectroscopic Methods, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105, 2001, pp 1908-1916.
- [17] Peyrovi M. H., Parsafard N., Peyrovi P., Influence of Zirconium Addition in Platinum–Hexagonal Mesoporous Silica (Pt-HMS) Catalysts for Reforming of n-Heptane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, 2014, pp 14253-14262.
- [18] Yang X., Liao S., Zeng J., Liang Z., A Mesoporous Hollow Silica Sphere (MHSS): Synthesis Through a Facile Emulsion Approach and Application of Support for High Performance Pd/MHSS Catalyst for Phenol Hydrogenation, *Applied Surface Science*, Vol. 257, 2011, pp 4472-4477.

- [19] Posada J. A., Cardona C. A., Giraldo O., Comparison of Acid Sulfonic Mesostructured Silicas for 1-Butylacetate Synthesis, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 121, 2010, pp 215-222.