



تحلیل آماری و فرآیندی پتنت‌های ایزومریزاسیون نفتای سبک

مجتبی بینازاده^{1,2}، زهرا علیپور³، محسن گودرزی²، فریدون اسمعیل‌زاده²

¹بخش عمران و محیط زیست، دانشگاه آلبرتا، آلبرتا، کانادا

²دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

³بخش مهندسی شیمی و بایولوژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه ساسکاچوان، ساسکاچوان، کانادا

دریافت: 97/7/3 پذیرش: 97/9/14

چکیده

پتنت‌های تاثیرگذار در توسعه فرآیند ایزومریزاسیون نفتای سبک به صورت فنی به 5 گروه فرآیند، کاتالیست، جداسازی، راکتور و پیش تصفیه دسته‌بندی شدند. تحلیل آماری پتنت‌ها نشان داد که بیشترین تعداد پتنت در زمینه فرآیند یا کاتالیست و اکثراً توسط شرکت‌های UOP و شل ارائه شده‌اند. در بین پتنت‌های ثبت شده، پتنت‌های ارائه شده توسط شرکت UOP پرمراجعه‌ترین پتنت‌ها می‌باشند. همچنین طبق نتایج به دست آمده، سه گروه کاتالیست‌های آلومینیوم کلراید، ژئولیتی و اکسید فلزی مانند پلاتین، پالادیوم و رودیوم روی پایه‌ی آلومینای کلره استفاده شده است که با توجه به خوراک، شرایط عملیاتی و محصول مورد نظر، کاتالیست بهینه انتخاب می‌شود. تفاوت اصلی فرآیندهای پیشنهادی در نحوه‌ی جداسازی نرمال پارافین از ایزوپارافین‌ها می‌باشد. برای جداسازی پارافین‌های شاخه‌دار از نرمال پارافین‌ها از روش‌های غربال مولکولی یا برج‌های DIH (برج جداکننده ایزوهگزان) و DIP (برج جداکننده ایزوپنتان) در ورودی یا خروجی راکتور استفاده می‌شود.

کلمات کلیدی: ایزومریزاسیون، نفتای سبک، فرآیند، کاتالیست، پنتان و هگزان

مقدمه

برش نفتی C₅ و C₆ - به دلیل مقدار اندک ایزومرهای شاخه‌دار C₅ و C₆ - دارای عدد اکتان پایین حدود 70 می‌باشد. پس از ممنوعیت افزودن ترکیبات حاوی سرب و آروماتیک‌ها به بنزین، استفاده از فرآیند ایزومریزاسیون نفتای سبک در پالایشگاه‌ها به منظور حفظ به سوزی و کاهش آلاینده‌ی محیط زیست، به طور چشمگیری افزایش یافته است. فرآیند ایزومریزاسیون نفتای سبک یکی از فرآیندهای تولید سوخت با عدد اکتان بالا (بین 84 تا 92) است که در آن ایزومرهای شاخه‌دار پنتان و هگزان (ایزمریت) در واکنشی

کاتالیستی با حضور هیدروژن از ایزومرهای کم شاخه‌تر تولید می‌شوند. فرآیند ایزومریزایون از دو بخش اصلی راکتور و برج تثبیت‌کننده تشکیل شده است و بسته به شرایط خوراک، تقاضای بازار و شرایط کلی پالایشگاه یکی از چیدمان‌های مختلف فرآیند انتخاب می‌شود [1].

پتنت، دانش فنی حاصل از نوآوری علمی مخترعان است که برای حفظ حقوق مالکیت معنوی ایشان در سازمان‌های جهانی مربوطه ثبت می‌شود. در حوزه مدیریت فناوری، استفاده از اطلاعات پتنت‌ها و تحلیل این داده‌ها بسیار مهم است. به طور کلی، تحلیل پتنت اطلاعات مفیدی را در اختیار می‌گذارد که با بررسی آن‌ها می‌توان یک فناوری را به خوبی شناخت و با دیدی مناسب برنامه‌های آتی را در آن زمینه تدوین کرد. در این مطالعه، به جمع‌آوری، دسته‌بندی و تحلیل آماری و فرآیندی پتنت‌های منتشر شده در زمینه ایزومریزاسیون نفتای سبک پرداخته شده است.

روش تحقیق

در این پژوهش جهت انتخاب پتنت‌ها از Google Patent استفاده شده است. کلیدواژه‌های مورد استفاده عبارتند از: ایزومریزاسیون، نفتای سبک، هیدروکربن‌های پارافینی، بوتان، پنتان، هگزان و بنزین. لازم به ذکر است که جستجوگر Google Patent کلیه پتنت‌ها را-که در کشورهای مختلف ثبت شده است-جستجو می‌کند. در این گزارش با توجه به کلیدواژه‌ها و همچنین محتوای پتنت‌های مورد مطالعه، از میان 3840 پتنت، تعداد 307 پتنت مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.

نتایج

تحلیل آماری

محتوای پتنت‌ها

بعد از استخراج اطلاعات کاربردی و مستند، پتنت‌ها برای بررسی اطلاعات به دقت مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفتند. ساختار کلی پتنت‌ها عبارتند از: عنوان، خلاصه، ادعاها، پیش زمینه، توضیحات و مثال‌ها. با توجه به پتنت‌های مطالعه شده، پتنت‌ها به صورت فنی به 5 گروه دسته بندی شدند:

(1) فرآیند: پتنت‌هایی که در زمینه فرآیند ایزومریزاسیون نفتای سبک، بهینه‌سازی فرآیند و شرایط عملیاتی هستند.

(2) کاتالیست: پتنت‌هایی که در برگیرنده اطلاعات تولید، فعال‌سازی و بازیابی کاتالیست‌های ایزومریزاسیون هستند.

(3) جداسازی: پتنت‌هایی که درباره جداسازی محصولات از مواد ایزومر نشده می‌باشند.

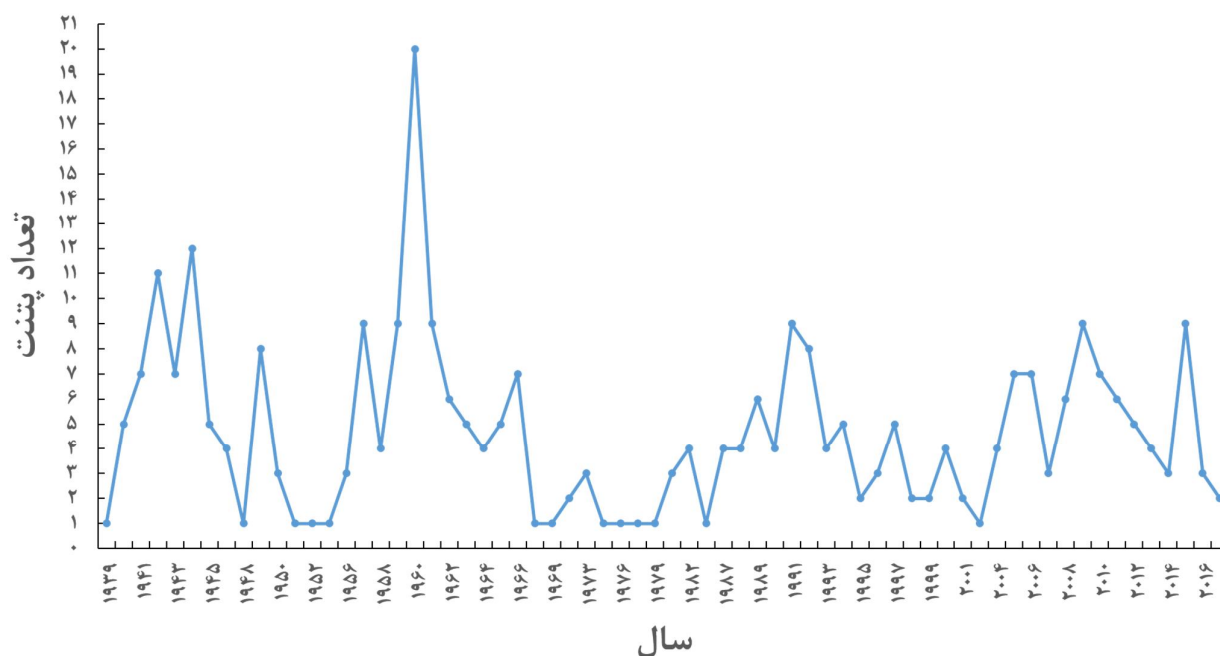
(4) راکتور: پتنت‌هایی که در زمینه طراحی و ساخت راکتور هستند.

(5) پیش تصفیه: پتنت‌هایی که تصفیه خوراک از ناخالصی‌هایی مانند گوگرد و آب و جداسازی ترکیبات شاخه‌دار از خطی را مورد مطالعه قرار داده اند.



سیر تاریخی فناوری

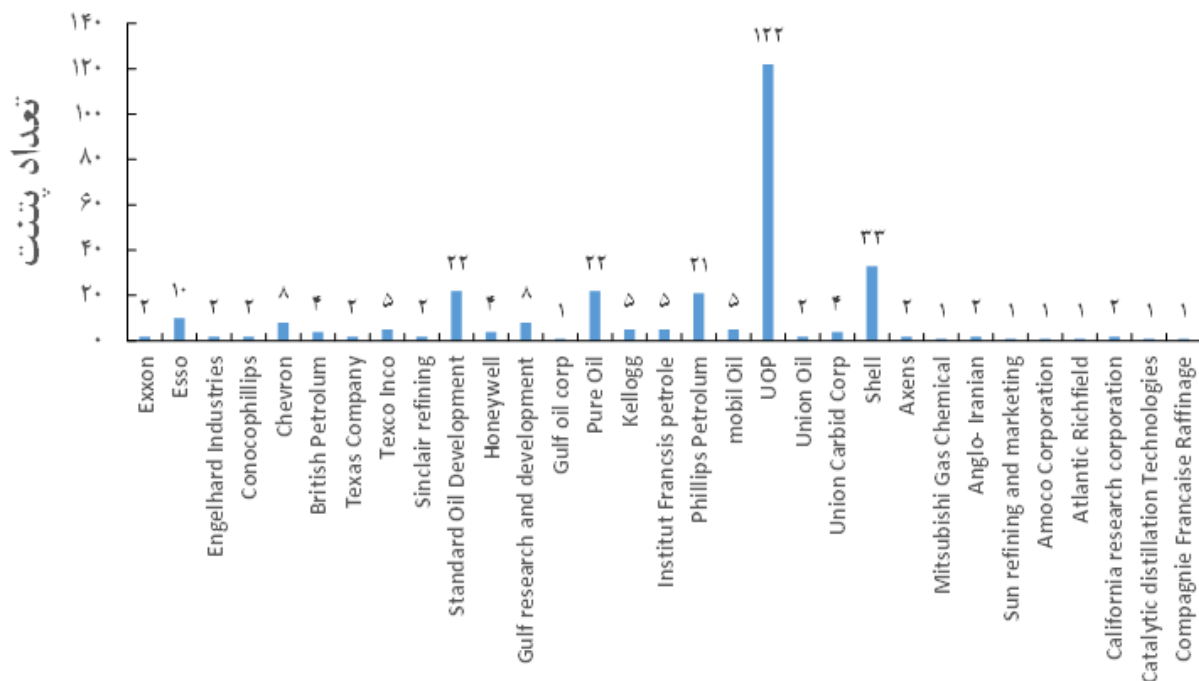
اولین پتنت در زمینه کاربرد فناوری ایزومریزاسیون نفتای سبک در سال 1940 ارائه شده و روند ثبت پتنت تا سال کنون ادامه داشته و پیش‌بینی می‌شود این روند همچنان ادامه داشته باشد. تعداد پتنت‌های ثبت شده در هر سال در شکل 1 نشان داده شده است [2-308]. همان‌طور که در شکل 1 مشاهده می‌شود، در سال 1960 بیشترین تعداد پتنت - 20 پتنت - به ثبت رسیده است. شرکت‌های UOP و Honeywell ابتدا به صورت مستقل فعالیت داشته و پتنت‌های جداگانه‌ای را منتشر کرده‌اند ولی سپس با هم ادغام شده‌اند. همچنین، شرکت Chevron در حقیقت یکی از بازمانده‌های شرکت Standard Oil است. در سال 2001 Chevron شرکت Texaco را خرید تا Chevron Texaco شکل گیرد. در سال 2005 Chevron Texaco اعلام کرد که نام Texaco را از نام شرکت حذف کرده و در نهایت دوباره به Chevron تغییر نام داد. شکل 2 تعداد پتنت ثبت شده توسط شرکت‌های فعال در زمینه تولید دانش فنی ایزومریزاسیون را نشان می‌دهد. با توجه به شکل 2، شرکت‌های UOP و Shell به ترتیب با ثبت 122 و 33 پتنت پیشگام در عرصه تولید فناوری ایزومریزاسیون نفتای سبک می‌باشند [2-308].



شکل 1. روند ثبت پتنت

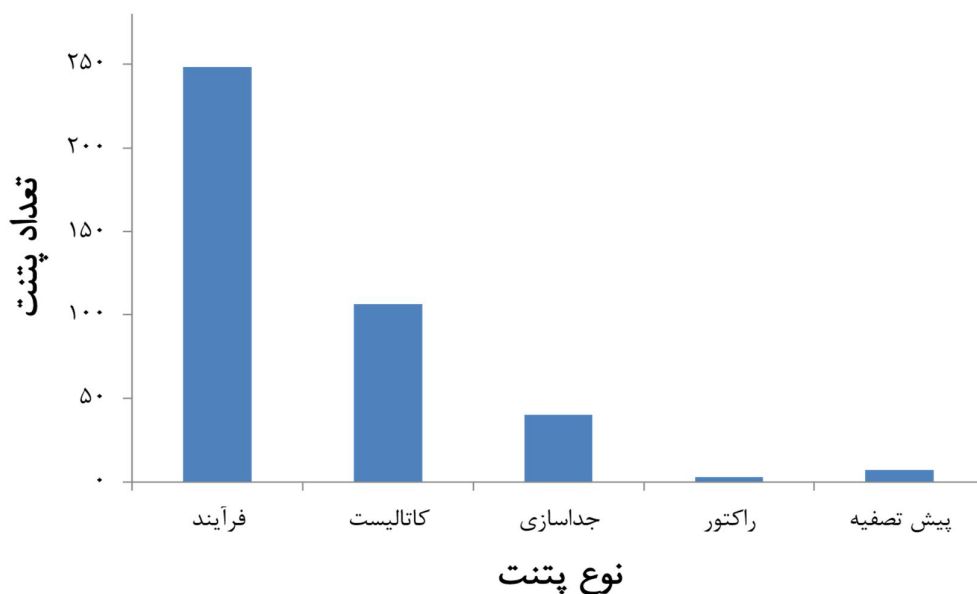
بررسی نوع پتنت‌های شرکت‌های مورد مطالعه

نمودار تعداد پتنت بر اساس نوع پتنت‌های مطالعه شده در شکل 3 آمده است. همچنین نمودارهای تعداد پتنت بر اساس نوع پتنت ثبت شده برای هر شرکت در شکل‌های 4 تا 8 نشان داده شده‌اند.

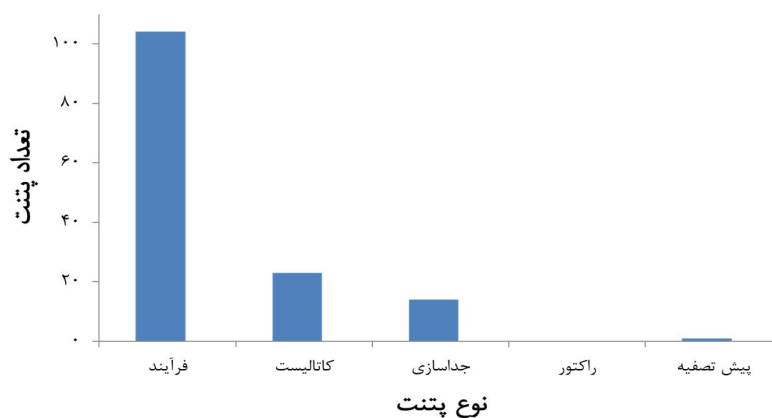


شرکت

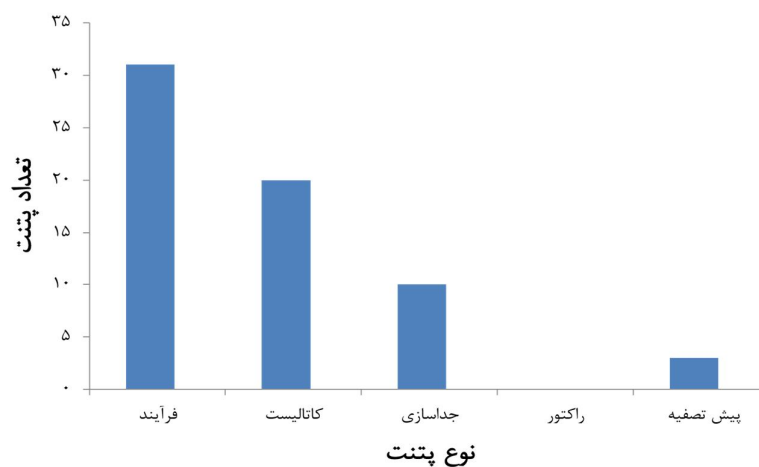
شکل 2. شرکت‌های فعال در زمینه دانش فنی فرآیند ایزومریزاسیون نفتای سبک



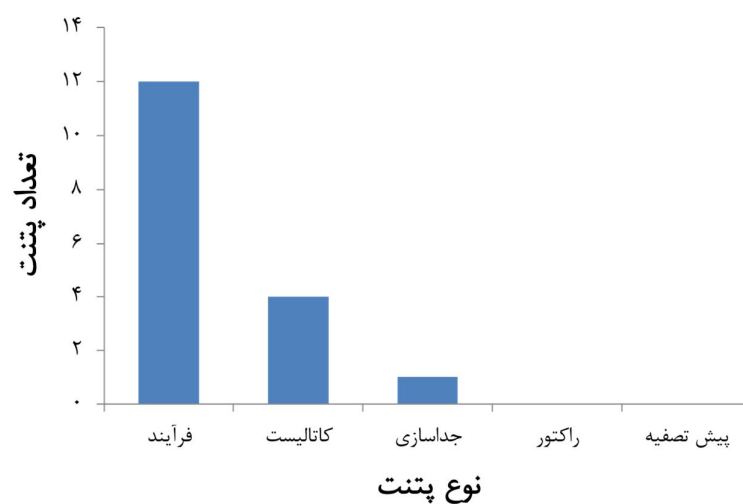
شکل 3. نمودار کلی نوع پتنت در زمینه فناوری ایزومریزاسیون نفتای سبک



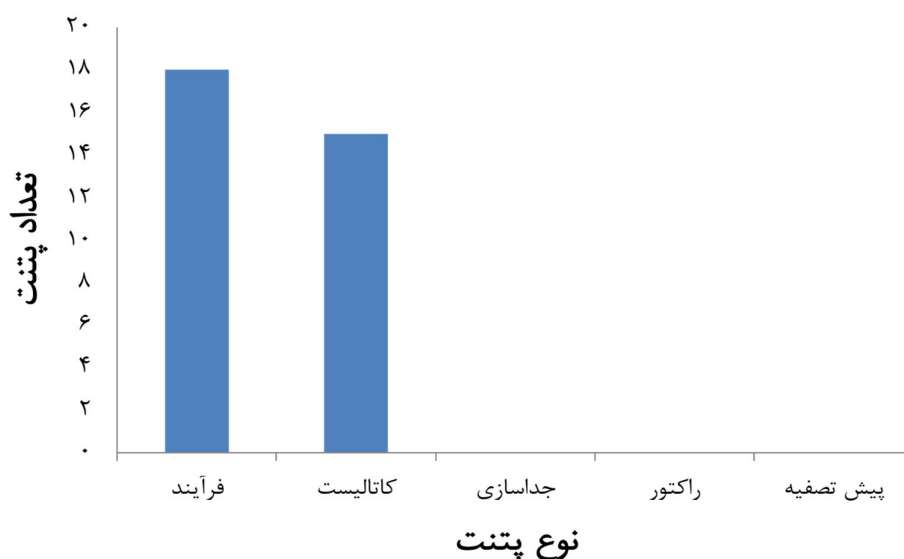
شکل 4. بررسی نوع فعالیت شرکت UOP



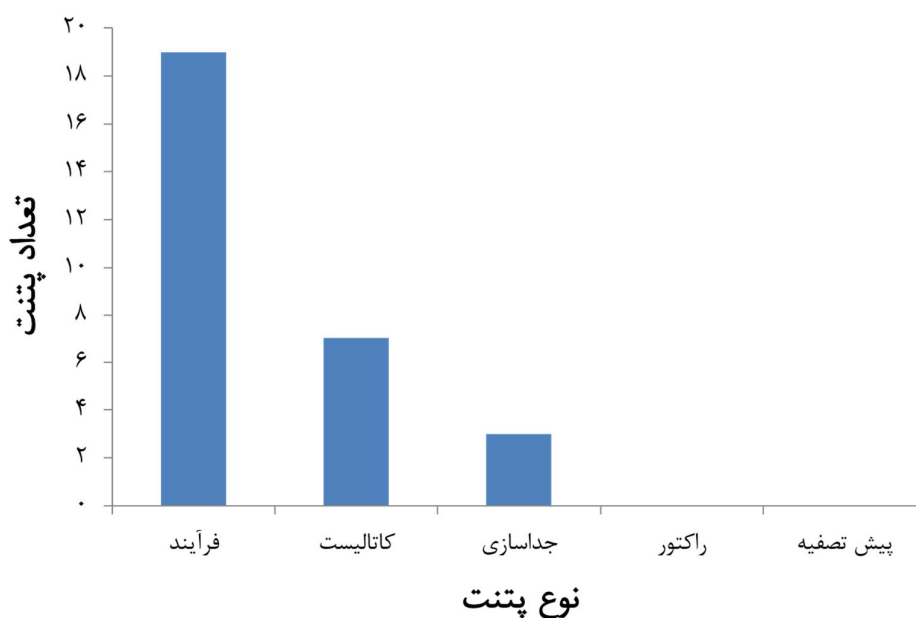
شکل 5. بررسی نوع فعالیت شرکت Shell



شکل 6. بررسی نوع فعالیت شرکت Phillips Petroleum



شکل 7. بررسی نوع فعالیت شرکت Pure Oil



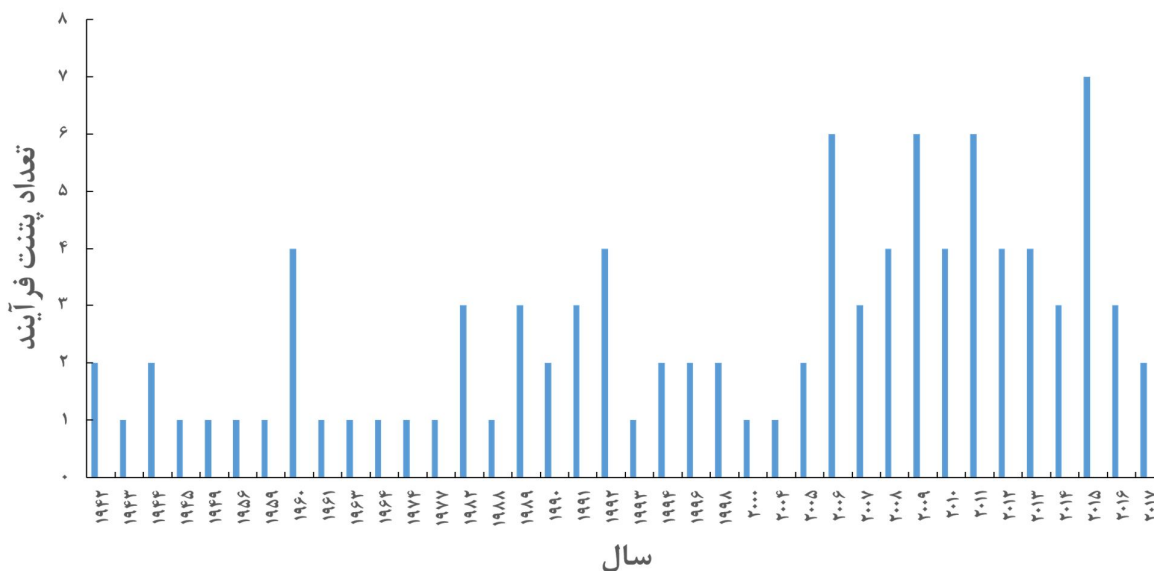
شکل 8. بررسی نوع فعالیت شرکت Standard Oil

همانطور که در شکل 3 مشاهده می‌شود، تنها 7 پتنت در زمینه پیش تصفیه (3 پتنت شرکت Shell، 2 پتنت شرکت Exxon Mobil، و شرکت‌های UOP و Chevron هر کدام 1 پتنت) و 3 پتنت در زمینه راکتور (2 پتنت شرکت Exxon Mobil و 1 پتنت شرکت Universal Oil) ارائه شده است [2-308]. بیشترین پژوهش‌های انجام شده توسط شرکت‌ها روی فرآیند و کاتالیست ایزومریزاسیون می‌باشد. با توجه به شکل‌های 4 تا 8، شرکت‌های UOP [2-122] و Shell [223-254] به ترتیب با 120 و 33 پتنت پیش‌گام



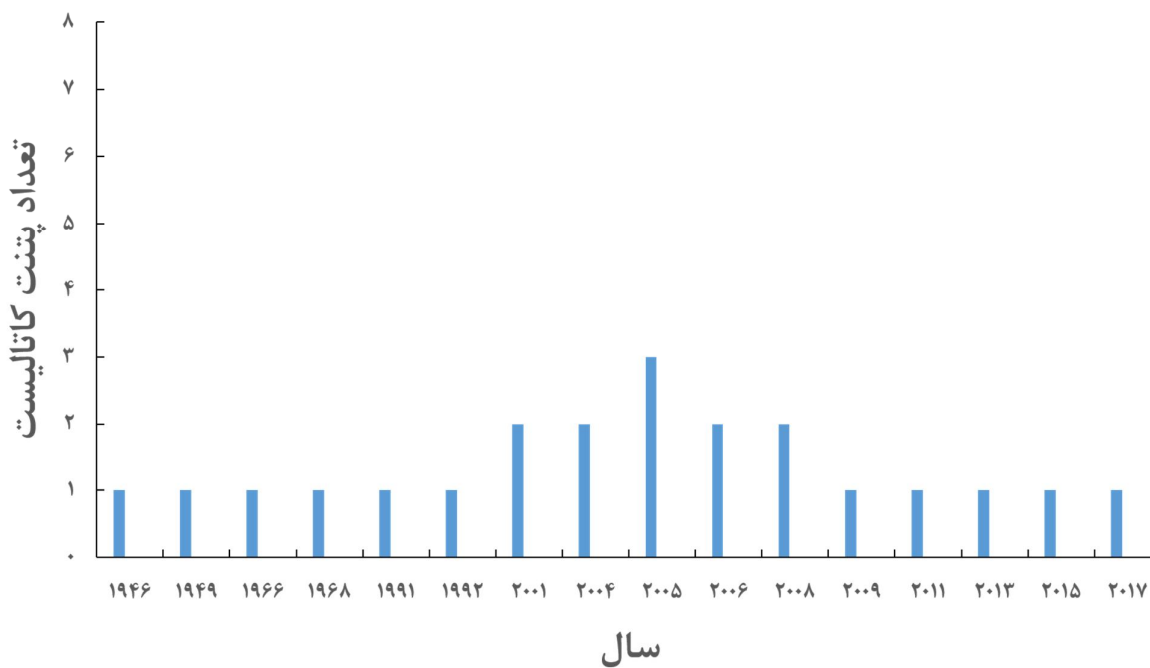
در عرصه ایزومریزاسیون نفتای سبک می‌باشند و شرکت‌های Standard Oil Development [157-136]، Pure Oil [180-160] و Phillips Petroleum [203-181] به ترتیب با 22، 21 و 21 پتنت در جایگاه‌های بعدی قرار دارند. لازم به ذکر است که شرکت Axens تعداد 4 پتنت ارائه داده است و در کل برای شرکت‌های Standard Oil Development، Pure Oil، Phillips Petroleum، Axens و Neftehim به دلیل محدود بودن تعداد پتنت‌ها نمی‌توان روند تاریخی ارزشمندی جهت استفاده در این مگا پروژه مد نظر قرار داد.

شکل 9 تا 11 تعداد پتنت‌های ثبت شده توسط شرکت UOP را بر اساس سال نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شرکت UOP از سال 1942 تا سال 2018 پتنت‌های مختلفی را در زمینه ایزومریزاسیون نفتای سبک ارائه داده است. همان‌طور که در شکل 9 نشان داده شده است بیشترین تعداد پتنت شرکت UOP در سال‌های 2005 تا 2015 ارائه شده است و پیش‌بینی می‌شود روند ارائه پتنت توسط این شرکت درباره ایزومریزاسیون نفتای سبک ادامه داشته باشد.

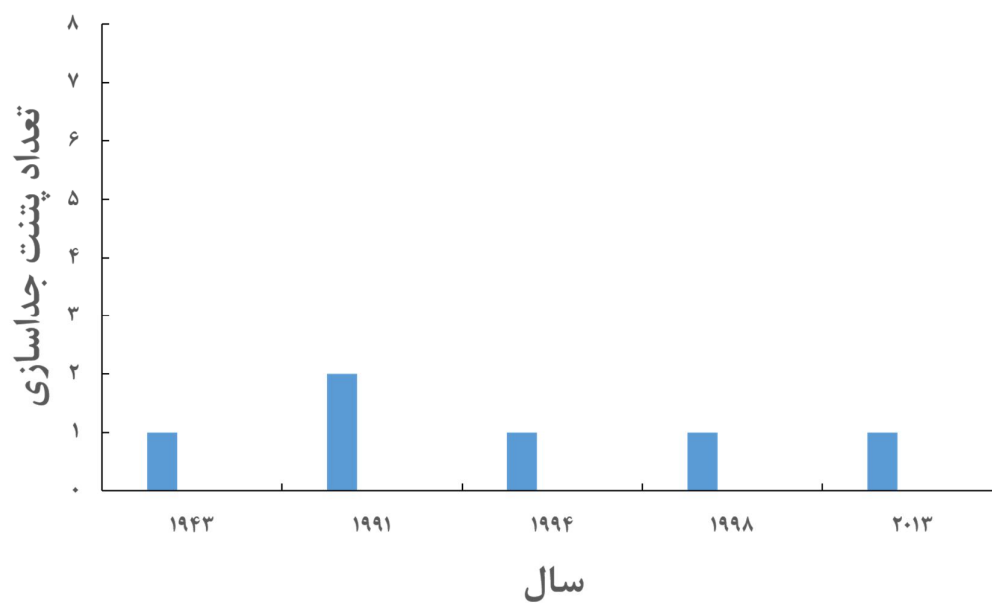


شکل 9، روند ثبت پتنت فرآیند توسط شرکت UOP

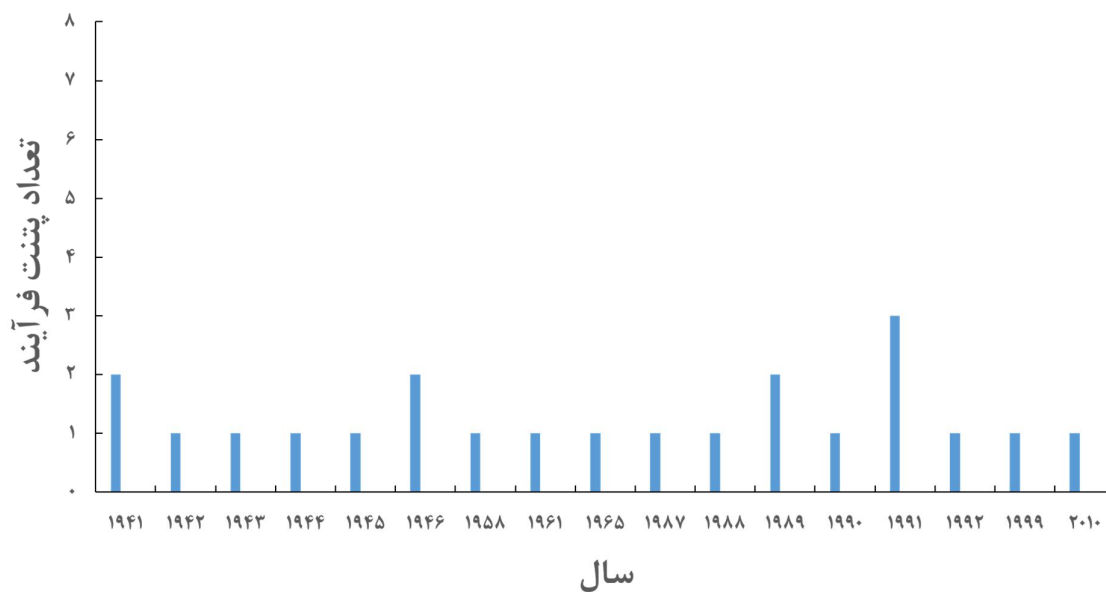
شکل 12 تا 14 تعداد پتنت‌های شرکت Shell بر اساس سال را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل 12 دیده می‌شود بیش‌ترین فعالیت این شرکت در حوزه ایزومریزاسیون از سال 1940 تا 2010 است. تعداد پتنت‌های ثبت شده روی فرآیند از تعداد پتنت‌های ثبت شده درباره کاتالیست و جداسازی بیشتر است.



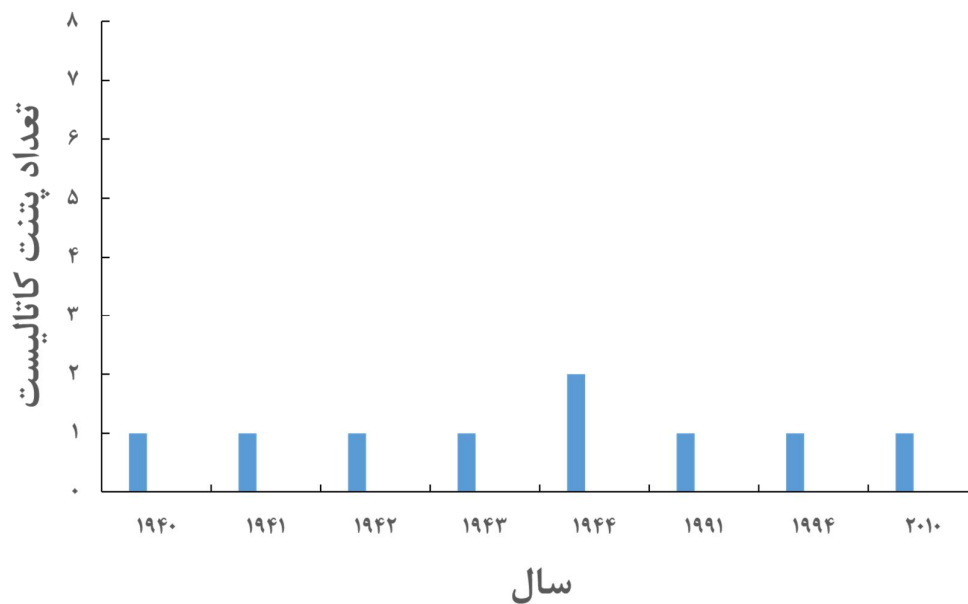
شکل 10. روند ثبت پتنت کاتالیست توسط شرکت UOP



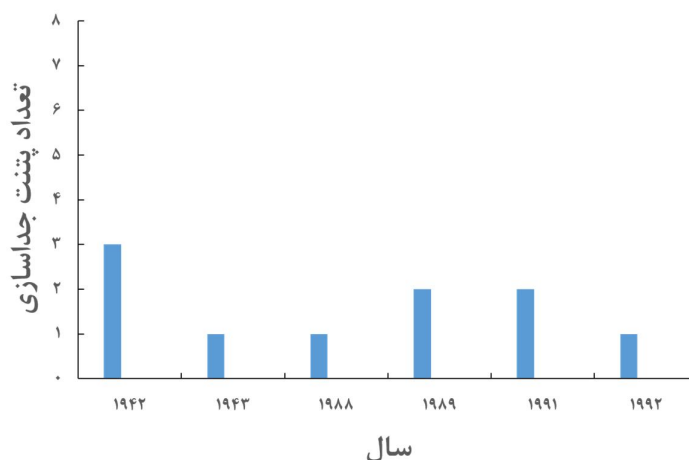
شکل 11. روند ثبت پتنت جداسازی توسط شرکت UOP



شکل 12. روند ثبت پتنت فرآیند شرکت Shell

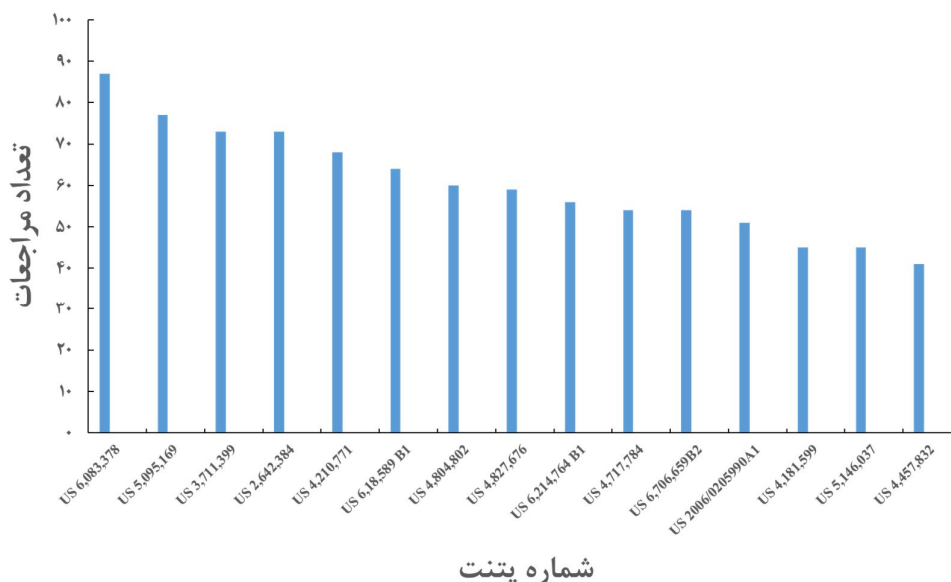


شکل 13. روند ثبت پتنت کاتالیست شرکت Shell

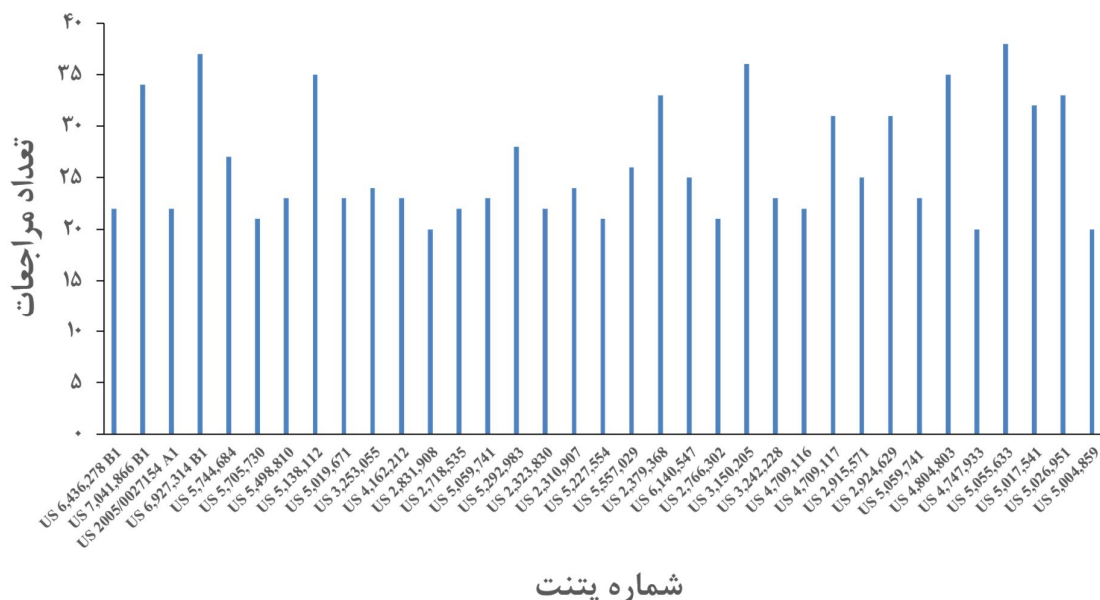


شکل 14. روند ثبت پتنت جداسازی شرکت Shell

ارزش و اعتبار یک پتنت از روی تعداد مراجعات به آن مشخص می‌شود. در شکل 15 پتنت‌هایی با بیش از 40 دفعه مراجعه نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پتنت با شماره ثبت US 6,083,378 با عنوان Treatment and Process for the Simultaneous Fractionation of Light Naphtha Hydrocarbon Streams توسط شرکت Catalytic Distillation Technology که در سال 2000 منتشر شده است، با 87 بار ارجاع در صدر قرار دارد. بعد از آن پتنت با شماره‌های US 5,095,169 متعلق به شرکت UOP و US 3,711,399 متعلق به شرکت Texaco Inc و US 2,642,384 متعلق به شرکت UOP به ترتیب با 77، 73 و 73 بار ارجاع در رده‌های بعدی قرار دارند. همچنین پتنت‌های با تعداد مراجعات بین 20 تا 40 در شکل 16 نشان داده شده است.

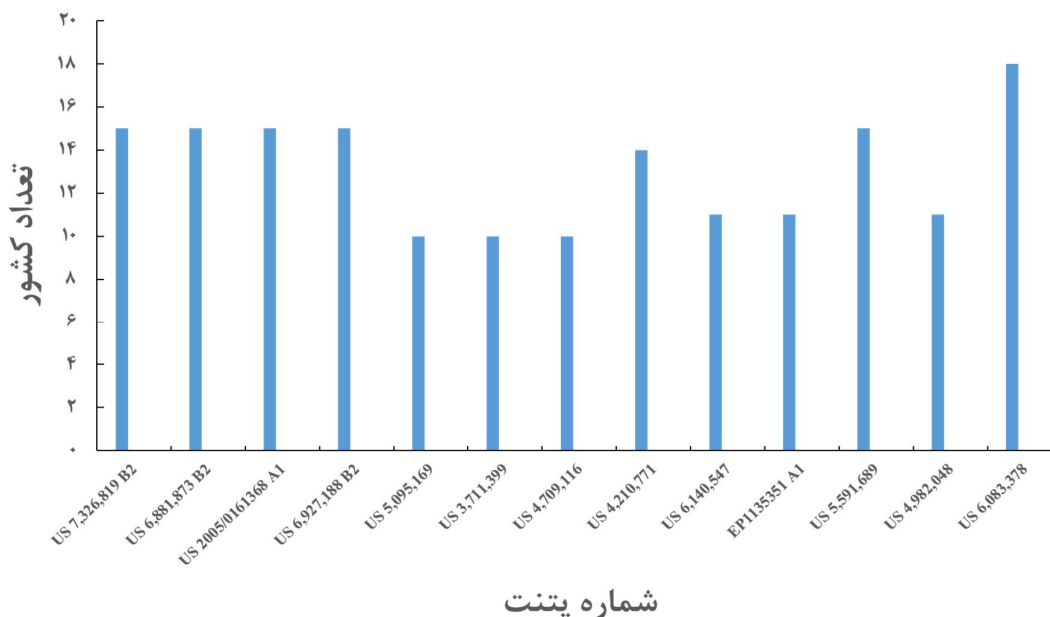


شکل 15. پتنت‌هایی که بیش از 40 دفعه به آنها مراجعه شده است



شکل 16. پتنت‌هایی که بین 20 تا 40 دفعه به آنها مراجعه شده است

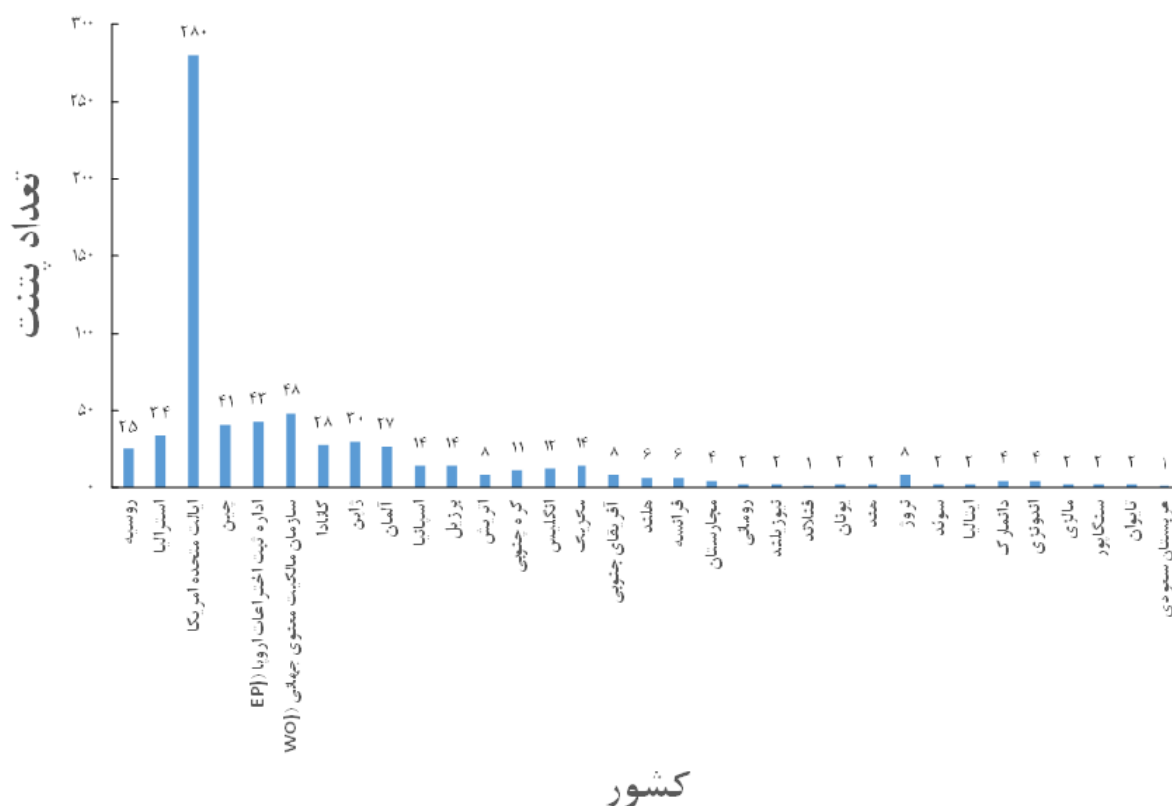
هر پتنت ممکن است در کشورهای متفاوت با شماره متفاوت ثبت شود. پتنت‌هایی که در بیش از 10 کشور ثبت شده اند در شکل 17 نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل 17 مشاهده می‌شود، پتنت با شماره US 6,083,378 با عنوان Treatment and Process for the Simultaneous Fractionation of Light Naphtha Hydrocarbon Streams که توسط شرکت Catalytic Distillation Technology در سال 2000 منتشر شده، در 18 کشور به ثبت رسیده است. این پتنت همچنین بیشترین تعداد مراجعات را دارا می‌باشد.



شکل 17. پتنت‌هایی که در بیش از 10 کشور به ثبت رسیده‌اند

بازارهای بالقوه

شکل 18 تعداد پتنت ثبت شده در هر کشور و سازمان را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین تعداد پتنت در کشور آمریکا با 280 پتنت است. بعد از آن سازمان مالکیت معنوی جهانی با 48 پتنت و اداره ثبت اختراعات اروپا با 43 پتنت در رده‌های دوم و سوم قرار دارند. کشورهای استرالیا، کانادا، چین، ژاپن و آلمان در رده‌های بعدی قرار دارند. باید توجه داشت که پتنت‌ها تنها انحصار تولید یک محصول یا فرآیند را به مخترع آن اثر می‌دهد و این به معنای تولید آن اثر و تجاری شدن آن نیست. بلکه تولید یک محصول به توجیهات اقتصادی بازار برمی‌گردد.



شکل 18. تعداد پتنت‌های ثبت شده در کشورهای مختلف

تحلیل فرآیندی

بررسی کاتالیست شرکت‌های مختلف بر اساس پتنت‌ها

UOP

شرکت لایسنسور UOP اصلی‌ترین و بزرگ‌ترین شرکت فعال در زمینه فروش لایسنس ایزومریزاسیون می‌باشد. کاتالیست‌های مورد استفاده شرکت UOP عمدتاً آلومینای کلره و اکسید فلزی سولفات می‌باشد. کاتالیست



آلومینای کلره به دلیل انتخاب‌گری بالا، دمای عملیاتی پایین و حداکثر افزایش عدد اکتان در بین کاتالیست‌های تجاری موجود، بالاترین بازده را دارند. کاتالیست آلومینای کلره غیر قابل احیاست و در نتیجه تعویض دوره‌ای آن باید در نظر گرفته شود. شرکت UOP در پتنت‌های خود، از کاتالیست‌های پلاتین، پالادیوم و ایریدیوم روی پایه آلومینای کلره شده و ارتقا دهنده‌های پروپیل دی کلراید و متیل کلراید استفاده کرده است. گوگرد و آب موجود در خوراک باعث غیرفعال شدن کاتالیست‌ها می‌شوند. میزان گوگرد در خوراک ورودی به راکتور باید کمتر از 0/5 ppm باشد [61، 97]. همچنین از کاتالیست‌ها با پایه سولفات اکسید یا هیدروکسید از گروه IVB جدول تناوبی به همراه سایت فعال گروه لانتانیدها یا ایتیریم و پلاتین استفاده شده است [66]. طبق نتایج به دست آمده توسط این شرکت افزودن t-butyl chloride باعث پیشرفت واکنش شکست هیدروکربنی در حضور کاتالیست پلاتین روی آلومینای کلره شده، و نتیجتاً به افزایش فعالیت کاتالیست و عدد اکتان محصول کمک خواهد کرد [111]. این شرکت همچنین از کاتالیست فسفوریک اسید به همراه هالوژن و از کاتالیست آلومینیوم کلراید مذاب به همراه زینک کلراید در دمای زیر 200°C برای ایزومریزاسیون هیدروکربن‌های اشباع شده استفاده کرده است [101، 112]. شرکت UOP برای ایزومریزاسیون هیدروکربن‌هایی که بطور جزئی شاخه‌دار هستند و تبدیل آنها به پارافین‌های کاملاً شاخه‌دار از ترکیب کاتالیست آلومینیوم کلراید و فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی در حضور ارتقا دهنده هیدروژن کلراید استفاده کرده است. نتایج نشان دادند که اگر دو ماده آلومینیوم کلراید و کلسیم کلراید به صورت مکانیکی مخلوط شوند میزان iC_5 در محصول (19/6%wt) کمتر از حالتی است که از کاتالیست $Al_2Cl_3 \cdot CaCl_2$ (37/1%wt) استفاده شده باشد [116].

Axens

شرکت لایسنسور Axens، از کاتالیست ATIS-2L استفاده می‌کند که یک کاتالیست بر پایه آلومینای کلره با تخلخل و فعالیت بالا، هزینه کم و محتوای پلاتین کم است و زیر مجموعه‌ای از کاتالیست‌های نسل سوم محسوب می‌شوند. شرکت Albemarle فعالیت خود را در سال 1995 به منظور کاهش هزینه ساخت کاتالیست ایزومریزاسیون شروع کرد. این شرکت با همکاری شرکت Axens تلاش قابل توجهی برای توسعه کاتالیست‌های ATIS-2L (برای ایزومریزاسیون نرمال پنتان و نرمال هگزان) و ATIS-1L (برای ایزومریزاسیون نرمال بوتان) داشته است. این همکاری منجر به ارائه کاتالیست جدید ATIS-2L با فعالیت بالاتر، هزینه پایین‌تر و ترکیب درصد کمتری از پلاتین نسبت به کاتالیست قبلی شده است. افزایش فضای خالی 20 درصدی در کاتالیست ATIS-2L نسبت به کاتالیست ATIS-1L باعث پر شدن حجم راکتور توسط وزن کمتری از کاتالیست با حفظ بازده و عدد اکتان خروجی می‌گردد. این امر منجر به صرفه‌جویی در پلاتین مورد نیاز می‌شود. به عنوان مثال، در یک پالایشگاه با ظرفیت 10000 بشکه در روز، استفاده از کاتالیست ATIS-2L باعث کاهش میزان پلاتین مصرفی به میزان 15/5 کیلوگرم می‌گردد. همچنین فعالیت بالای کاتالیست ATIS-2L باعث افزایش عدد اکتان به میزان 0/2 خواهد گردید [309].

Standard Oil

طبق نتایج به دست آمده از مطالعه پتنت‌ها، فعالیت‌های شرکت Standard Oil بیشتر روی کاتالیست و بهبود آن در فرآیند ایزومریزاسیون نفتای سبک متمرکز بوده است. این شرکت از کاتالیست‌های آلومینیوم کلراید و ارتقادهنده هیدروژن کلراید به منظور ایزومریزاسیون پارافین‌های دارای 4 تا 7 اتم کربن در حضور سیکلوپارافین‌ها و ناخالصی‌هایی چون گوگرد و آب و در فرآیندهای با حداکثر دمای 260°C استفاده کرده است. این کاتالیست زیرمجموعه‌ای از کاتالیست‌های نسل دوم محسوب می‌شود. در این روش با گذشت زمان کاتالیست غیرفعال می‌شود و به منظور حفظ فعالیت کاتالیست، هیدروژن کلراید را به همراه خوراک ورودی به راکتور تزریق می‌کنند. میزان تماس خوراک با کاتالیست 30 دقیقه تا 15 ساعت، میزان تبدیل نرمال پنتان 90٪ مولی و میزان تبدیل نرمال هگزان 40٪ مولی گزارش شده است. به علاوه از هیدروژن فلوراید به جای هیدروژن کلراید به دلیل بازیابی راحت‌تر هیدروژن فلوراید [218] و از زغال چوب به عنوان ارتقادهنده [155] در فرآیند ایزومریزاسیون استفاده شده است.

Pure Oil

شرکت Pure Oil در فرآیندهای دما بالا از کاتالیست آلومینا یا سیلیکا آلومینا با سایت‌های فعال پلاتین، پالادیوم، کروم و نیکل استفاده کرده است که زیر مجموعه‌ای از کاتالیست‌های نسل دوم محسوب می‌شوند. کاتالیست برتر مورد استفاده این شرکت، کاتالیست پلاتین روی پایه‌ی آلومینا به دلیل مقاومت بیشتر این فلز در برابر گوگرد و کک می‌باشد. در این حالت عامل غیر فعال شدن کاتالیست، کربن‌های ته‌نشین شده روی آن‌ها می‌باشد که با عبور اکسیژن از روی کاتالیست و اکسید کردن کربن، کاتالیست را بازیابی می‌کنند. در فرآیند دما بالا (حدود $482/3^{\circ}\text{C}$) از نیکل، پالادیوم و روبیدیوم به عنوان ارتقادهنده کاتالیست استفاده شده است. همچنین طبق آزمایشات انجام شده در این فرآیند، از فسفات‌های فلزی مانند فسفات کلسیم، نیکل و منیزیم به عنوان ارتقادهنده استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهند که استفاده از این ترکیب، میزان تبدیل نرمال پارافین‌ها و بازده فرآیند را افزایش می‌دهد. همچنین این شرکت برای گوگردزدایی از خوراک اولیه، پیش تصفیه انجام داده است که باعث جلوگیری از خوردگی تجهیزات و بهبود عملکرد فرآیند می‌شود [160، 171]. همچنین این شرکت از کاتالیست Ni-Mo-silica-Alumina نیز برای ایزومریزاسیون هیدروکربن‌ها استفاده کرده است. از مزایای این کاتالیست می‌توان به طول عمر زیاد و مقاومت آن در برابر گوگرد اشاره کرد. بیشترین فعالیت این کاتالیست در حالتی است که پایه آن از 75wt. سیلیکا و 25wt. آلومینا تشکیل شده باشد و 3wt. Ni و 1wt. Mo به عنوان نقاط فعال به آن اضافه باشد [178]. به علاوه این شرکت کاتالیست پلاتین یا پالادیوم بر روی آلومینا را در این فرآیند با خوراک nC_5 ، nC_6 و nC_7 (میزان هر سه در خوراک به یک اندازه) مورد بررسی قرار داد. نتایج نشان دادند که میزان تبدیل nC_7 بیشتر از میزان تبدیل دو هیدروکربن دیگر است و با افزایش دما میزان تبدیل هر سه جزء افزایش می‌یابد. همچنین انتخاب پذیری nC_6 بیشتر از دو جزء دیگر است که با افزایش دما انتخاب‌پذیری کاهش می‌یابد [179].



ExxonMobil

شرکت ExxonMobil از کاتالیست زئولیت Y در فرآیند ایزومریزاسیون نفتای سبک استفاده کرده است که نسبت به گوگرد حساس می‌باشد، بنابراین خوراک قبل از ورود به راکتور باید گوگردزدایی شود [269]. این نوع کاتالیست زیر مجموعه‌ای از کاتالیست‌های نسل چهارم محسوب می‌شود. شرکت Esso به عنوان یکی از زیر مجموعه‌های ExxonMobil استفاده از کاتالیست‌های آلومینا با فلز فعال پلاتین، پالادیوم و رودیوم را در فرآیند ایزومریزاسیون بررسی کرده است که زیر مجموعه‌ای از کاتالیست‌های نسل سوم محسوب می‌شوند. این کاتالیست‌ها در برابر حرارت پایدار می‌باشند لذا برای واکنش ایزومریزاسیون دما بالا مناسب هستند. غیر از گوگرد، آروماتیک‌ها و الفین‌ها باعث سمی شدن کاتالیست می‌شوند. میزان تبدیل nC6 در این فرآیند 90٪ وزنی گزارش شده است. مقایسه عملکرد کاتالیست آلومینیوم برمید به جای کاتالیست آلومینیوم کلراید در فرآیند ایزومریزاسیون این شرکت نشان داد که کاتالیست آلومینیوم برمید فعالیت بالاتری نسبت به کاتالیست آلومینیوم کلراید داشته، خوردگی را کاهش داده ولی واکنش‌های جانبی را افزایش می‌دهد [271]. با توجه به نتایج به دست آمده از پتنت‌های این شرکت تغییر پایه کاتالیست‌های آلومینیوم کلراید یا آلومینیوم برمید از Al_2O_3 به MoO_3 باعث شکست مولکولی خوراک و غیر فعال شدن کاتالیست می‌شود [273]. همچنین، شرکت Esso دو کاتالیست آلومینیوم برمید و پلاتیوم سولفاید را در فرآیند ایزومریزاسیون هیدروکربن‌های حاوی 4 تا 7 کربن مورد مقایسه قرار داد. نتایج نشان دادند که درصد تبدیل هیدروکربن‌ها بر روی کاتالیست حاوی پلاتین بیشتر از درصد تبدیل در کاتالیست آلومینیوم برمید می‌باشد [275].

Englehard Industries

شرکت Englehard Industries از کاتالیست روبیدیوم بر پایه آلومینا در ایزومریزاسیون هیدروکربن‌های 4-7 استفاده کرده است. این کاتالیست زیر مجموعه‌ای از کاتالیست‌های نسل دوم محسوب می‌شود. ارتقادهنده این کاتالیست یون‌های فلور یا کلر می‌باشد. این کاتالیست قبل از انجام واکنش جهت کنترل راحت دما و تولید بوتان کمتر، نیاز به سولفید شدن دارد. گوگرد می‌تواند همراه خوراک وارد راکتور شود. همچنین می‌توان هنگام تولید کاتالیست از عوامل گوگرد دار استفاده کرد [280].

ConocoPhillips

شرکت ConocoPhillips به منظور جلوگیری از کاهش فعالیت کاتالیست به جریان خوراک ترکیبات آلی آلومینیوم هالید تزریق کرد. آلومینیوم هالیدها حلالیت بالایی در خوراک دارند و باعث کاهش گرفتگی در تجهیزات می‌شوند. این ترکیبات شامل دی متیل آلومینیوم کلراید، دی اتیل آلومینیوم کلراید، متیل آلومینیوم دی کلراید، اتیل آلومینیوم دی کلراید، دی متیل آلومینیوم برمید، دی اتیل آلومینیوم برمید، متیل آلومینیوم دی برمید و اتیل آلومینیوم دی برمید و یا مخلوطی از دو تا از ترکیب‌های ذکر شده می‌باشند. مقدار ترکیب آلی تزریق شده به خوراک بین 0/001 ppbw تا 500 ppbw است. در این حالت

از انواع کاتالیست‌های پیشنهادی واکنش ایزومریزاسیون می‌توان استفاده کرد ولی ترجیحاً باید از کاتالیست نسل سوم استفاده کرد که حاوی فلز پلاتین به همراه جزء هالوژنی بر یک پایه فلزی متخلخل باشد [282].

Chevron

شرکت Chevron در فرآیند ایزومریزاسیون نفتای سبک از کاتالیست‌های زئولیتی CON و TUN به همراه فلزات گروه VIII مانند پلاتین و پالادیوم استفاده کرده است که زیر مجموعه‌ای از کاتالیست‌های نسل چهارم محسوب می‌شوند. نتایج نشان می‌دهند که کاتالیست زئولیتی CON و TUN انتخاب‌پذیری بالایی برای تبدیل پارافین C_6 به 2 و 3 دی متیل بوتان (با عدد اکتان 101) و 2 و 2 دی متیل بوتان (با عدد اکتان 100) دارد [285]. همچنین این شرکت از کاتالیست‌های دو فلزی در فرآیند ایزومریزاسیون استفاده کرده است. این کاتالیست حاوی پلاتین فلزی روی پایه آلومینا به همراه مقدار اندکی رودیوم، تنگستن و ژرمانیوم است [286].

Phillips Petroleum

شرکت Phillips Petroleum در فرآیند ایزومریزاسیون از کاتالیست پلاتین بر پایه زئولیت استفاده کرده است که زیر مجموعه‌ای از کاتالیست‌های نسل چهارم محسوب می‌شود. ماده پرکلرواتیلن (PCE) نیز به عنوان ماده افزودنی به کاتالیست استفاده شده است. این ماده افزودنی باعث افزایش طول عمر کاتالیست شده و در برابر اثرات مضر ناشی از ناخالصی‌ها مقابله می‌کند [203]. همچنین از کاتالیست آلومینیوم کلراید در این فرآیند استفاده شده است. که ترکیب آلومینیوم کلراید و هیدروکربن بازده تولید iC_6 در محصول را افزایش می‌دهد [188].

Mobil Oil

شرکت Mobil Oil از کاتالیست‌های بر پایه آلومینای کلره به همراه یک فلز نجیب مانند پلاتین، پالادیوم، رودیوم و ژرمانیوم و همچنین از ارتقادهنده‌های کلریدی آلی مانند کربن تتراکلرید و متیل کلرید استفاده کرده است. آب و گوگرد موجود در خوراک باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود پس خوراک باید کمتر از 0/5 ppm گوگرد و کمتر از 0/1 ppm آب داشته باشد [204].

Kellogg

شرکت Kellogg از کاتالیست هیدروژن فلورید و بور تری فلورید به عنوان کاتالیست ایزومریزاسیون هیدروکربن‌ها استفاده می‌کند. این ترکیب کاتالیستی سرعت شکست مولکولی و تشکیل هیدروکربن‌های زنجیره‌ای را افزایش می‌دهد [210]. این کاتالیست در هیچ کدام از دسته‌بندی‌های کاتالیست و در حال حاضر از آن به صورت صنعتی استفاده نمی‌شود.

Institute Francais Petrol

شرکت Institute Francais Petrol برای ایزومریزاسیون هیدروکربن‌ها از کاتالیست سیلیکا آلومینا (29/3%wt. سیلیکا و 70/7% wt. آلومینا) با سایت‌های فعال پلاتین استفاده کرده است که زیر مجموعه‌ای از



کاتالیست‌های نسل سوم محسوب می‌شود. همچنین از کاتالیست آلومینای کلره شده به همراه پلاتین و ماده افزودنی CCl_4 برای حفظ میزان کلرین موجود در کاتالیست استفاده کرده است. میزان عدد اکتان به دست آمده با استفاده از این کاتالیست 88/5 می‌باشد [220، 221].

Shell

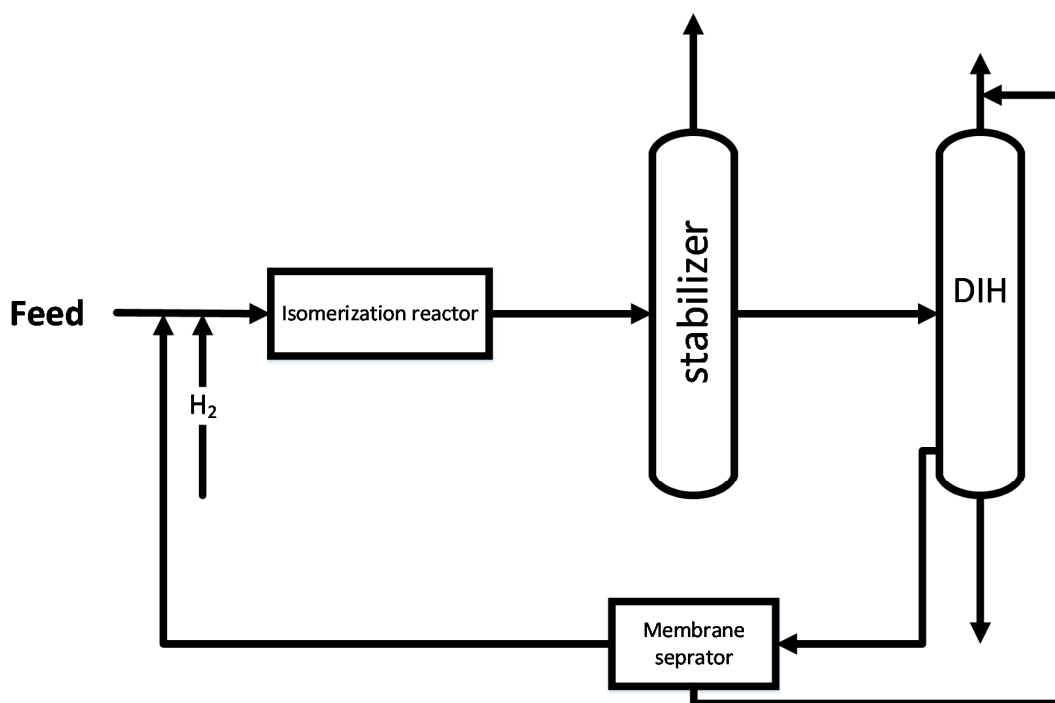
شرکت Shell از مخلوط مذاب آلومینیوم کلراید و آنتیمون کلراید به عنوان کاتالیست فرآیند ایزومریزاسیون nC_6 و متیل سیکلوپنتان در بازه‌ی دمایی $75-85^\circ\text{C}$ با ارتقادهنده هیدروژن هالید مثل هیدروژن کلراید استفاده کرده و 20 واحد افزایش در عدد اکتان را مشاهده کرده است. این کاتالیست در هیچ کدام از دسته‌بندی‌های کاتالیست نمی‌گنجد و هیچ گونه اطلاعاتی مبنی بر استفاده صنعتی از آن وجود ندارد. طبق نتایج گزارش شده هرچه میزان سیکلوپنتان در خوراک کمتر باشد، عدد اکتان محصول بیشتر است [223]. نوع دیگر کاتالیست که این شرکت در فرآیند ایزومریزاسیون هیدروکربن‌ها استفاده کرده است، ترکیب آلومینیوم کلراید حل شده در تری کلرید آنتیمون به همراه ارتقادهنده HCl می‌باشد. لجن آلومینیوم کلراید در راکتور باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود که با شستشو این مشکل حل می‌شود [225]. همچنین میزان تبدیل nC_5 در واکنش ایزومریزاسیون روی کاتالیست مولیبدوم سولفاید در حضور هیدروژن و ارتقادهنده‌های نیکل و کبالت 68٪ مولی می‌باشد [235]. طبق نتایج گزارش شده توسط این شرکت، در فرآیند ایزومریزاسیون C_5 در حضور کاتالیست آلومینیوم کلراید با ارتقا دهنده هیدروژن کلراید، اگر خوراک حاوی الفین باشد، واکنش‌های جانبی تسریع، تشکیل لجن بیشتر و کاتالیست سریع تر غیر فعال می‌شود [227]. همچنین اگر نرمال پنتان در فاز گازی در حضور کاتالیست آلومینیوم کلراید روی پایه آلومینا ایزومره شود، تجزیه شدید پنتان و غیر فعال شدن تدریجی کاتالیست را در پی دارد [228]. در حالی که اگر nC_5 به همراه ایزو پنتان در خوراک در حضور ارتقادهنده و کاتالیست ذکر شده ایزومره شود، تجزیه پنتان رخ نمی‌دهد در نتیجه عمر کاتالیست افزایش می‌یابد. نوع دیگر کاتالیست مورد استفاده توسط شرکت Shell در فرآیند ایزومریزاسیون nC_5 شامل کاتالیست مایع متشکل از آلومینیوم کلراید در هیدروکربن‌های آروماتیکی مانند تولوئن و دی متیل بنزن در بازه دمایی $20-140^\circ\text{C}$ می‌باشد [229].

بررسی فرآیندهای ایزومریزاسیون شرکت‌های مختلف بر اساس پتنت‌ها

Honeywell UOP

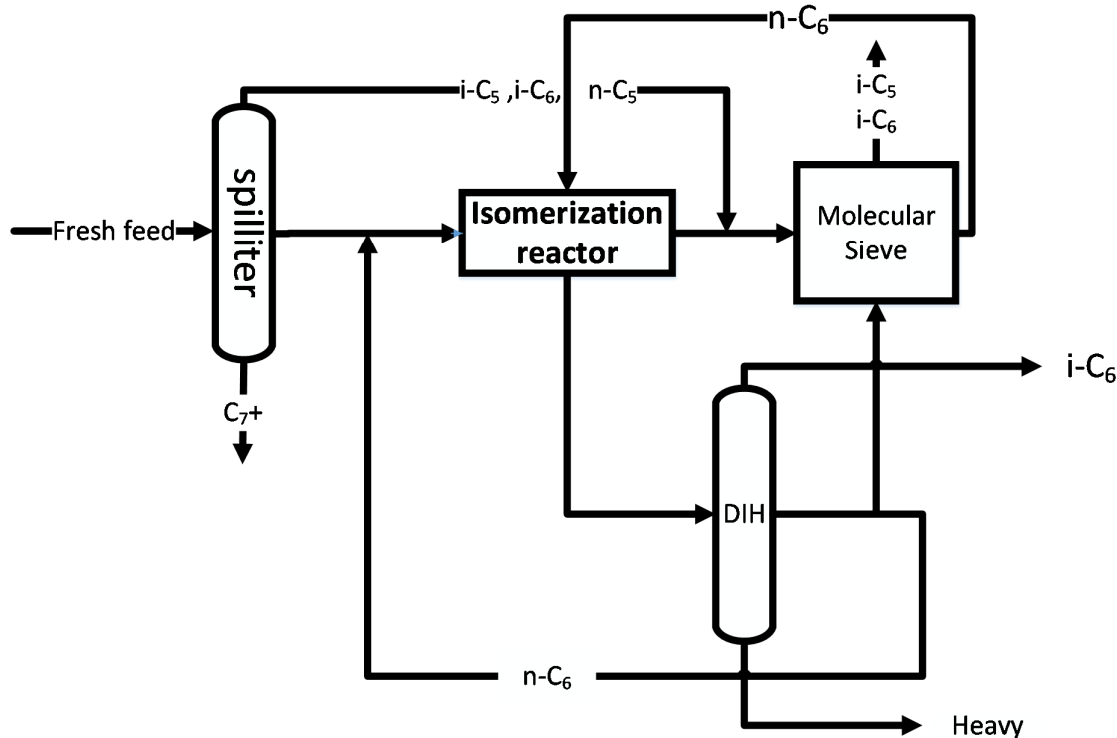
شرکت‌های UOP و Honeywell ابتدا به صورت مستقل فعالیت داشته و پتنت‌های جداگانه‌ای را منتشر کرده‌اند ولی سپس با هم ادغام شده‌اند. بنابراین پتنت‌های هر دو شرکت در این مقاله به صورت یکجا بررسی می‌گردد. طبق پتنت‌های مطالعه شده، شرکت Honeywell UOP برای ایزومریزاسیون هیدروکربن‌ها از روش‌های متعددی استفاده کرده است که تفاوت اصلی آنها در جداسازی ترکیبات ایزومر شده از خوراک و انتقال آن به خروجی واحد و همچنین جداسازی ترکیبات ایزومر نشده از محصول و انتقال آن به راکتور می‌باشد. جداکننده‌ها از سه نوع غربال مولکولی، غشا غربال مولکولی و برج تقطیر می‌باشند. به عنوان مثال در فرآیند شماره 1 این شرکت که در شکل 19 نشان داده شده است خوراک حاوی هیدروکربن‌های C_5 و

C₆ ابتدا وارد راکتور ایزومریزاسیون شده و پس از انجام واکنش، جریان خروجی وارد جداکننده غشایی متخلخل مانند ZSM-5 و سیلیکات می‌شود. در غشای مورد استفاده، نرمال پارافین‌ها از پارافین‌های شاخه‌دار جدا شده و به راکتور بازگردانده می‌شود [45]. در فرآیند شکل 19، پارافین‌ها به همراه هیدروژن بعد از انجام واکنش در راکتور ایزومریزاسیون در حضور کاتالیست‌های اسیدی و سولفات، وارد برج تثبیت‌کننده می‌شوند [99]. در این برج ترکیبات سبک از بالا خارج و جریان پایین وارد برج DIH می‌شود. جریان جانبی برج DIH دارای ترکیبات nC₆ است که وارد قسمت جداسازی غشایی غربال مولکولی می‌شود. در این قسمت، nC₆ و پارافین‌های خطی جدا و به راکتور برگردانده می‌شوند.



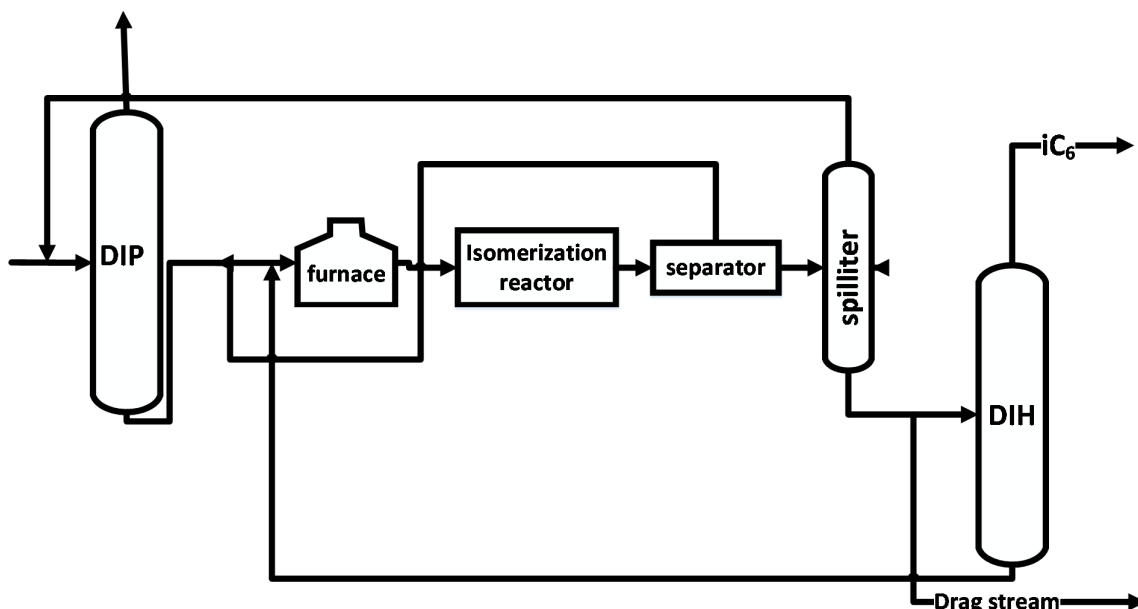
شکل 19. نمای شماتیک فرآیند شماره 1 مورد بررسی توسط شرکت Honeywell UOP

در فرآیند شماره 2 این شرکت که در شکل 20 مشاهده می‌شود، ابتدا خوراک حاوی C₅ و C₆ وارد جداکننده می‌شود. در آنجا C₅ و C₆ های خطی و شاخه‌دار از هیدروکربن‌های سنگین‌تر جدا می‌شوند. سپس جریان حاوی C₅ و C₆ های خطی و شاخه‌دار به همراه خروجی از راکتور ایزومریزاسیون وارد واحد جداسازی غربال مولکولی که از جنس جاذب ژئولیت Ca-A است، می‌شوند. در این مرحله نرمال پارافین‌ها جذب و از ترکیبات شاخه‌دار جدا می‌شوند. سپس نرمال پارافین‌ها از غربال مولکولی دفع شده و به راکتور برگردانده می‌شوند و در حضور کاتالیست پلاتین روی آلومینای کلره شده و جریان هیدروژن واکنش می‌دهند. بقیه ترکیبات خروجی از راکتور وارد واحد DIH می‌شوند. در این مرحله جریان دفع‌کننده به عنوان جریان جانبی خارج و به غربال مولکولی وارد می‌شود و بقیه ترکیبات سنگین از پایین برج و ترکیبات ایزومر شده از بالای برج خارج می‌شوند. در این فرآیند از جریان حاوی هگزان به عنوان جریان دفع‌کننده استفاده شده است [63].



شکل 20. نمای شماتیک فرآیند شماره 2 مورد بررسی توسط شرکت Honeywell UOP

طبق فرآیند شماره 3 ارائه شده توسط شرکت Honeywell UOP که در شکل 21 آمده است، ابتدا خوراک حاوی C_5 و C_6 وارد برج DIP می‌شود. ایزوپنتان آن جدا و بقیه ترکیبات حاوی nC_5 و nC_6 به همراه هیدروژن پس از گرم شدن وارد راکتور ایزومریزاسیون می‌شوند و واکنش در حضور کاتالیست پلاتین روی آلومینا و هالوژن در دمای $93/3-426/7^{\circ}C$ انجام می‌شود. خروجی راکتور وارد جداکننده شده و ترکیبات گازی آن - که عمدتاً از هیدروژن تشکیل شده - جدا و به گرم کننده برگردانده می‌شود. ترکیبات مایع خروجی از جداکننده وارد برج DP می‌شود. در این قسمت ترکیبات حاوی پنتان از بالای برج DP خارج و به خوراک ورودی برگردانده می‌شوند و بقیه ترکیبات به برج DIH وارد می‌شوند. در iC_6 ، DIH از نرمال پارافین‌ها جدا و به عنوان محصول جمع‌آوری می‌شود و بقیه مواد حاوی نرمال پارافین به گرم کننده برگردانده می‌شوند. جریانی از پایین برج DP به نام جریان درگ گرفته و به خروجی واحد منتقل می‌شود. این جریان کمک می‌کند که حجم هیدروکربن‌های برگشتی به راکتور کم و همچنین برج DIH کوچک‌تر شود [102]. شایان ذکر است که هیچ کدام از این سه فرآیند موجود در پتنت‌های شرکت UOP، در لایسنس‌های این شرکت استفاده نشده است.



شکل 21. نمای شماتیک فرآیند شماره 3 مورد بررسی توسط شرکت Honeywell UOP

Axens

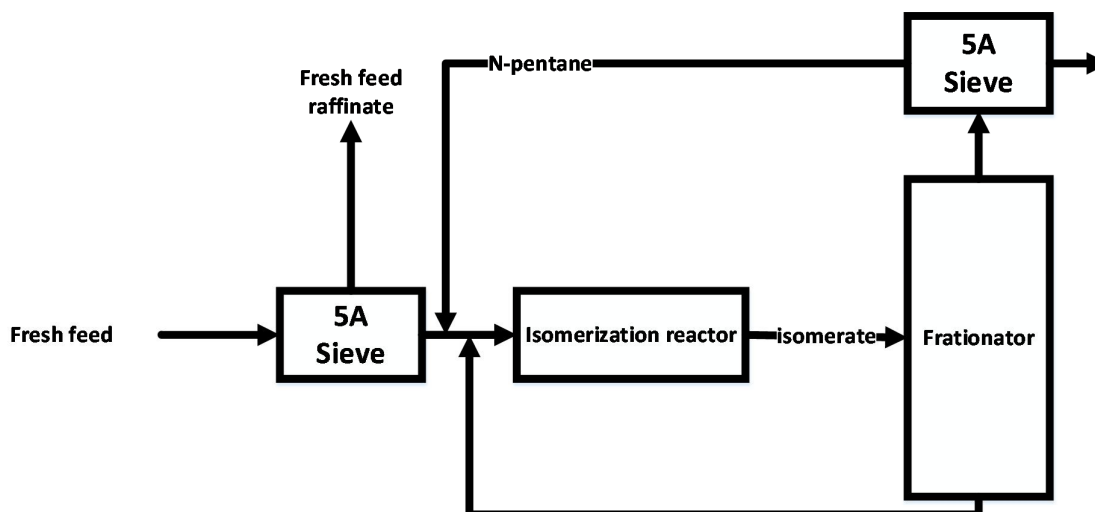
در فرآیند پتنت شده شرکت Axens از دو جداکننده قبل و بعد از راکتور ایزومریزاسیون استفاده شده است. جداکننده قبل از راکتور DIP نام دارد که با جداسازی iC_5 از مخلوط خوراک باعث پیشرفت واکنش تعادلی می‌شود. جداکننده دوم که بعد از راکتور قرار دارد، DIH نام دارد که iC_6 را از محصول جدا و بقیه مواد ایزومر نشده را به خوراک برمی‌گرداند [302]. علی‌رغم آنچه در پتنت‌های شرکت Axens دیده می‌شود، لایسنس‌های موجود این شرکت از DIP و DIH به‌طور هم‌زمان استفاده نمی‌کنند و در برخی از لایسنس‌های این شرکت از غربال مولکولی استفاده شده است.

ExxonMobil

در فرآیند پیشنهادی شرکت ExxonMobil که در شکل 22 نشان داده شده، از غربال مولکولی جهت جداسازی اجزای با عدد اکتان بالا مانند ایزوپنتان، 2و2 دی متیل بوتان و 3و2 دی متیل بوتان از اجزای با عدد اکتان پایین مثل nC_5 و nC_6 از مخلوط خوراک نفتای سبک استفاده شده است. ابتدا خوراک به غربال مولکولی زئولیتی با اندازه حفرات 5 آنگستروم در دمای $93/3-121/1^\circ C$ وارد شده، nC_5 و nC_6 جذب شده و بقیه ترکیبات با عدد اکتان بالا خارج می‌شوند. سپس ترکیبات جذب شده روی سطح زئولیت پس از دفع در دمای $315/6-371/1^\circ C$ وارد راکتور ایزومریزاسیون شده و واکنش در حضور کاتالیست آلومینیوم کلراید انجام می‌شود. پس از انجام واکنش ترکیبات حاوی nC_5 و nC_6 واکنش نداده به همراه iC_5 ، 2و2 دی متیل بوتان، 3و2 دی متیل بوتان، 2 و 2 دی متیل بوتان از راکتور خارج و وارد برج جداساز می‌شوند. در برج جداساز ترکیبات ایزومر شده جدا و به عنوان محصول با عدد اکتان بالا جمع‌آوری می‌شود و ترکیبات حاوی نرمال پنتان به غربال مولکولی دیگر با اندازه حفرات 5 آنگستروم وارد می‌شود که در آن نرمال پنتان



جذب و بقیه مواد ایزومر شده وارد مخزن جمع‌آوری می‌شوند. سپس nC_5 از غربال مولکولی دفع و به خوراک برگردانده می‌شود [279]. شرکت ExxonMobil علیرغم داشتن دانش فنی ایزومریزاسیون نفتای سبک، جزء شرکت‌های لایسنسور این فرآیند نیست.



شکل 22. نمای شماتیک فرآیند مورد مطالعه توسط شرکت ExxonMobil

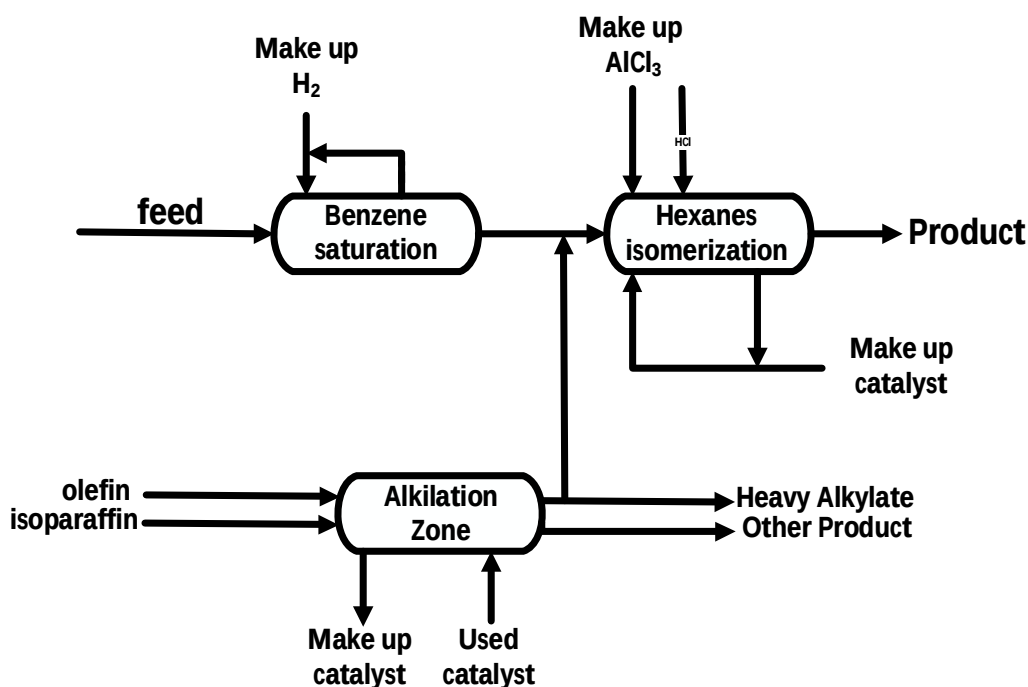
Chevron

در فرآیند ارائه شده توسط شرکت Chevron، ابتدا خوراک وارد جداکننده شده، نفتای سنگین از نفتای سبک جدا می‌شود. نفتای سنگین به راکتور ریفرمینگ و نفتای سبک به راکتور ایزومریزاسیون وارد می‌شوند. سپس محصول ریفرمینگ به جداکننده وارد شده، C_5 آن جدا می‌شود. C_5 جدا شده از محصول ریفرمینگ به همراه نفتای سبک وارد راکتور ایزومریزاسیون شده و در حضور کاتالیست پلاتین روی پایه آلومینای کلره شده واکنش صورت می‌گیرد. بقیه مواد از جداکننده‌ی بعد از راکتور ریفرمینگ وارد راکتور حاوی کاتالیست زئولیت ZSM می‌شود و فرآیند شکست مولکولی صورت می‌گیرد. کاتالیست مورد استفاده در راکتور ریفرمینگ، پلاتین-رودیوم بر پایه آلومینا می‌باشد [287]. شرکت Chevron علیرغم داشتن دانش فنی ایزومریزاسیون نفتای سبک، جزء شرکت‌های لایسنسور این فرآیند نیست.

Phillips Petroleum

شرکت Phillips Petroleum از کاتالیست‌های آلومینیوم کلراید برای ایزومریزاسیون نفتای سبک در حضور ارتقادنده هیدروژن کلراید استفاده کرده است. در فرآیند شکل 23، ابتدا خوراک وارد محیط هیدروژنه کردن می‌شود. در این محیط بنزن در حضور هیدروژن به سیکلوهگزان تبدیل می‌شود. سپس محصول این محیط، شامل nC_6 ، سیکلو هگزان و متیل سیکلو پنتان وارد راکتور ایزومریزاسیون می‌شود. محصول حاوی سیکلو هگزان و iC_6 از راکتور خارج شده و کاتالیست آلومینیوم کلراید به محیط ایزومریزاسیون برگردانده و در صورت نیاز کاتالیست جبرانی به راکتور تزریق می‌شود. طبق نتایج به‌دست آمده تشکیل ترکیب آلومینیوم

کلراید هیدروکربن، بازده تولید سیکلوهگزان و C_6 را افزایش می‌دهد که با افزایش آلکیلتهای سنگین به محیط ایزومریزاسیون این امر محقق می‌شود [188]. شرکت Phillips Petroleum علیرغم داشتن دانش فنی ایزومریزاسیون نفتای سبک، جزء شرکت‌های لایسنسور این فرآیند نیست.



شکل 23. نمای شماتیک فرآیند مورد بررسی توسط شرکت Phillips Petroleum

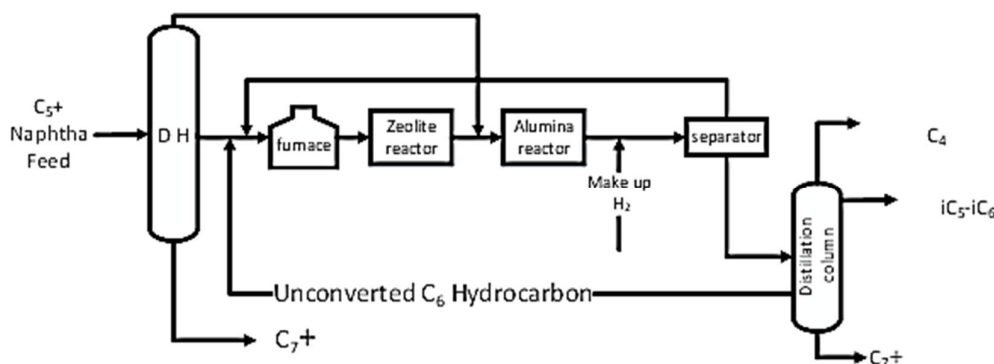
Mobil Oil

همان‌طور که در شکل 24 نشان داده شده است در فرآیند پیشنهادی شرکت Mobil Oil ابتدا خوراک، C_{5+} وارد برج هگزان‌گیری¹ می‌شود و به سه جریان 1) nC_5 و سیکلو پنتان که از بالای برج خارج می‌شوند، 2) نرمال هگزان، 2 متیل پنتان، سیکلو هگزان و 2و2 دی متیل بوتان که از کنار برج خارج می‌شوند و 3) هیدروکربن‌های C_{7+} که از پایین برج خارج می‌شوند، تقسیم می‌شود. برش‌های حاوی C_6 پس از مخلوط شدن با جریان هیدروژن و گرم شدن در کوره وارد راکتور می‌شوند. کاتالیست این راکتور زئولیت با سایت‌های فعال فلزات نجیب مانند پلاتین می‌باشد. در این راکتور ترکیبات آروماتیکی به سیکلو پارافین‌ها تبدیل و پس از خروج از راکتور به همراه برش‌های حاوی C_5 وارد راکتور با کاتالیست آلومینیوم کلراید می‌شوند. کلرید آلی به عنوان ارتقادهنده به خوراک راکتور تزریق می‌شود. پس از انجام واکنش محصول به جداکننده گاز-مایع وارد می‌شود. گاز جدا شده به راکتور و مایع جدا شده به برج تقطیر وارد می‌شود. پس از جداسازی در برج تقطیر محصول پایین حاوی C_6 های واکنش نداده به راکتور ایزومریزاسیون بازگشت داده

¹ Dehexanizer



می‌شوند و محصول غنی از C_5 و C_6 در برج تقطیر از C_7+ جدا می‌شوند [207]. شرکت Mobil Oil علیرغم داشتن دانش فنی ایزومریزاسیون نفتای سبک، جزء شرکت‌های لایسنسور این فرآیند نیست.



شکل 24. نمای شماتیک فرآیند مورد بررسی توسط شرکت Mobil Oil

Kellogg

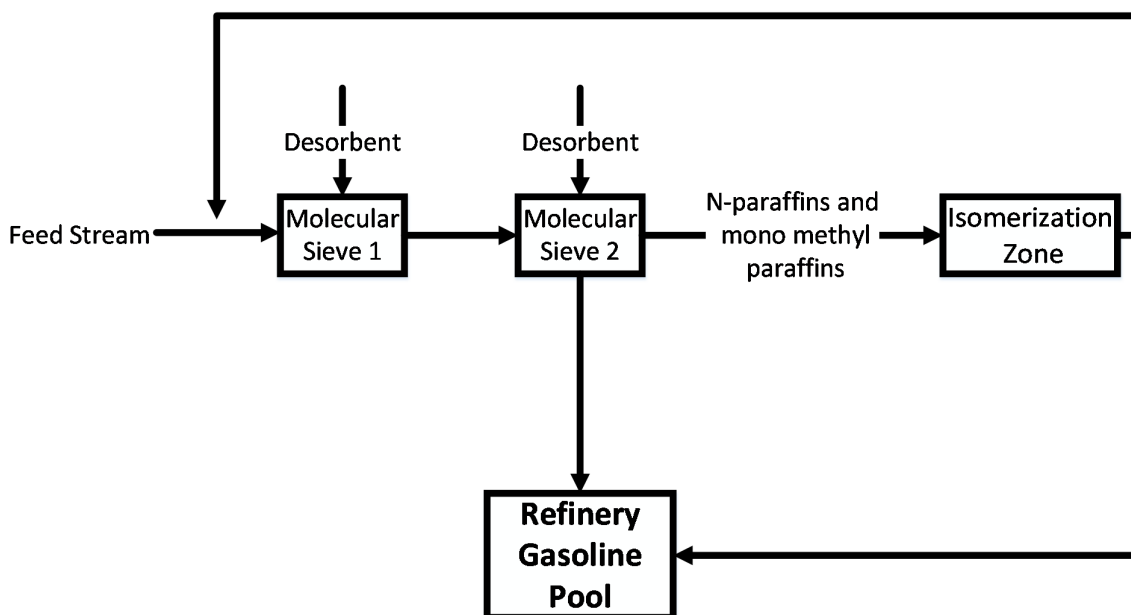
طبق فرآیند پیشنهادی شرکت Kellogg نرمال پنتان و هیدروکربن‌های سنگین‌تر پس از عبور از پیش گرما وارد برج DP می‌شوند که در آن nC_5 و iC_5 از بالای برج خارج و وارد برج DIP می‌شوند. در برج iC_5 , DIP از nC_5 جدا شده و پس از آن nC_5 با عبور از کوره و مخلوط شدن با جریان هیدروژن وارد راکتور ایزومریزاسیون می‌شود. کاتالیست به کار رفته در این فرآیند پلاتین روی پایه آلومینا می‌باشد. جریان خروجی از راکتور -شامل nC_5 , iC_5 ، هیدروژن و دیگر هیدروکربن‌ها- به همراه خروجی از پایین برج DP وارد برج جذب می‌شوند. در برج جذب هیدروکربن‌های سبک واکنش نداده در جریان پنتان مایع خروجی از DP حل می‌شوند و به همراه مقداری از جریان خروجی از راکتور ایزومریزاسیون وارد برج بوتان‌گیری² می‌شوند که در آن بوتان و هیدروکربن‌های سبک از هیدروکربن‌های سنگین جدا می‌شوند [209]. شرکت Kellogg علیرغم داشتن دانش فنی ایزومریزاسیون نفتای سبک، جزء شرکت‌های لایسنسور این فرآیند نیست.

Shell

همان‌طور که در شکل 25 تا 27 نشان داده شده، شرکت Shell، 3 فرآیند برای ایزومریزاسیون هیدروکربن‌های حاوی C_5 و C_6 و هیدروکربن‌های سنگین‌تر ارائه داده است که شامل جداسازی جزء به جزء خوراک با غربال‌های مولکولی می‌باشد. در فرآیند 1 شرکت Shell که در شکل 25 آمده است غربال مولکولی اول دارای اندازه حفرات $4/5 \times 4/5$ آنگستروم و کوچک‌تر است که نرمال پارافین‌ها را جذب و بقیه ترکیبات شامل سیکلو پارافین‌های شاخه‌دار را عبور می‌دهد. غربال مولکولی دوم دارای اندازه حفرات $5/5 \times 5/5$ آنگستروم می‌باشد که باعث جذب متیل پنتان می‌شود. غربال مولکولی اول از جنس زئولیت 5A و

² Debutanizer

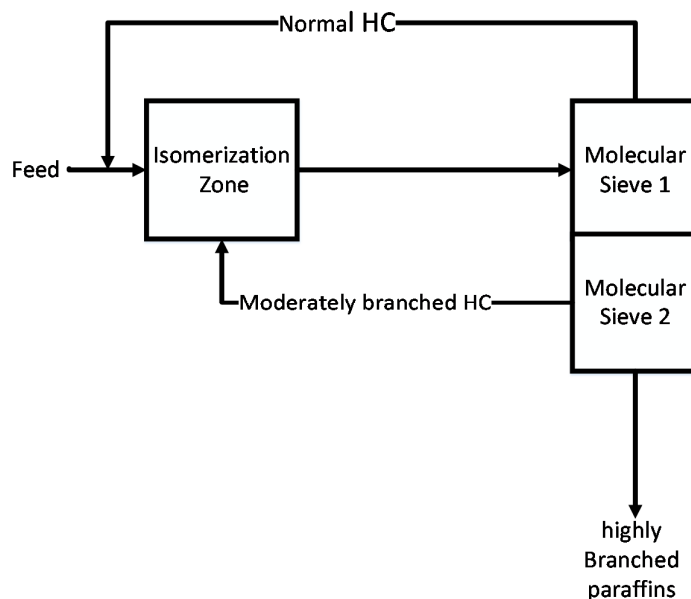
غربال دوم از جنس فریریت آلومینا سیلیکا³ می‌باشد. در هر دو غربال مولکولی، از جریان گازی هیدروژن به عنوان جریان دفع استفاده می‌شود. نرمال پارافین دفع شده از غربال مولکولی اول به همراه هیدروژن وارد راکتور ایزومریزاسیون شده و واکنش در دمای $200-400^{\circ}\text{C}$ و فشار 10-40 bar در حضور کاتالیست پلاتین، پالادیوم یا رودیوم روی پایه‌ی آلومینای کلره انجام می‌شود. ترکیبات دفع شده از غربال مولکولی دوم در مخزن بنزین جمع‌آوری می‌شود [243، 249].



شکل 25. نمای شماتیک فرآیند 1 شرکت Shell

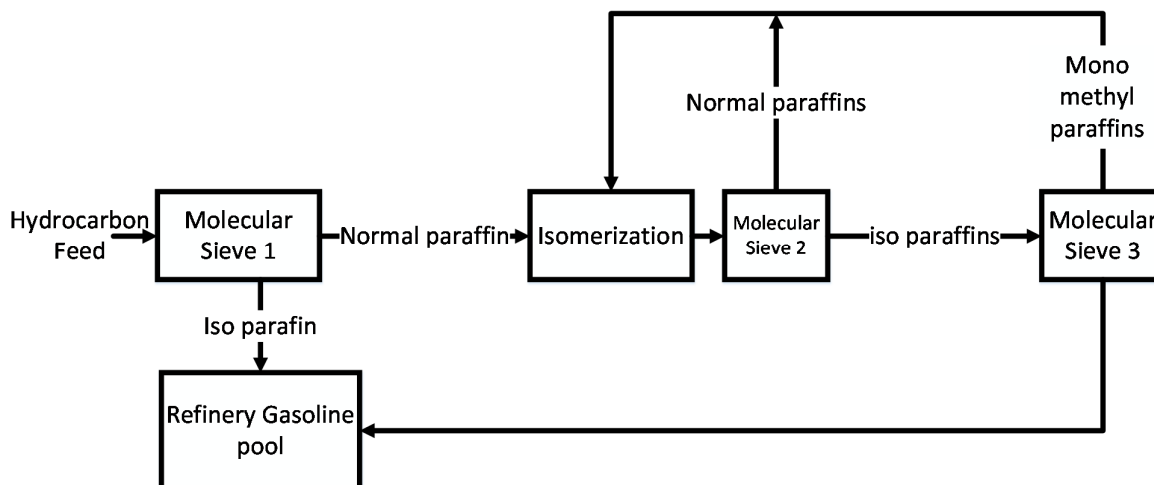
در فرآیند 2 شرکت Shell که در شکل 26 آمده است جداسازی توسط غربال مولکولی بعد از راکتور انجام می‌شود. ابتدا خوراک حاوی nC_6 وارد راکتور شده و در حضور کاتالیست پلاتین، پالادیوم یا رودیوم روی پایه زئولیت واکنش می‌دهد. سپس خروجی راکتور وارد غربال مولکولی 1 می‌شود که نرمال پارافین‌ها را جذب و بقیه مواد را عبور می‌دهد. غربال مولکولی 1 از نوع کلسیم 5A با اندازه منافذ 4/5 انگستروم و کمتر می‌باشد. غربال مولکولی 2 از جنس فریریت است که اندازه حفرات آن بین کلسیم 5A و ZSM-5 است که nC_6 و متیل پنتان را جذب و دی متیل بوتان از آن عبور می‌کند. در غربال مولکولی 2، نرمال و مونو متیل پارافین‌ها دفع و به مرحله‌ی ایزومریزاسیون بازگردانده می‌شوند و ترکیبات ایزومر شده از محیط خارج می‌شوند [246].

³ Ferrierite Alumina Silicate



شکل 26. نمای شماتیک فرآیند 2 شرکت Shell

در فرآیند 3 شرکت Shell - که در شکل 27 نشان داده شده است - خوراک ابتدا وارد غربال مولکولی 1 از نوع کلسیم 5A می‌شود که در آن ترکیبات ایزوپارافین و شاخه‌دار از نرمال پارافین جدا شده و نرمال پارافین‌ها وارد راکتور ایزومریزاسیون می‌شوند. خروجی راکتور از غربال مولکولی 2 و 3 که به ترتیب از نوع فریت و زئولیت 5A می‌باشند عبور کرده و نرمال پارافین‌های ایزومر نشده و مونو متیل پارافین‌ها از پارافین‌های کاملاً ایزومر شده جدا می‌شوند. نرمال پارافین‌های ایزومر نشده و مونو متیل پارافین‌ها به راکتور برگردانده می‌شوند و پارافین‌های کاملاً ایزومر شده به استخر محصول وارد می‌شوند [251]. شرکت Shell علیرغم داشتن دانش فنی ایزومریزاسیون نفتای سبک، جزء شرکت‌های لایسنسور این فرآیند نیست.



شکل 27. نمای شماتیک فرآیند 3 شرکت Shell

Gulf Research and Development

شرکت Gulf Research and Development برای ایزومریزاسیون مخلوط nC_5 ، nC_6 و نرمال nC_4 به همراه ناخالصی‌ها، هالوژن یا ترکیبات هالوژنی مانند کلرین را به صورت گاز به راکتور تزریق می‌کند. در راکتور کاتالیست پلاتین بر پایه آلومینا در دمای $315/5-537/8^{\circ}C$ قرار دارد. هالوژن اضافی به مرور زمان باعث کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود. در این حالت تزریق هالوژن به راکتور متوقف شده و بعد از گذشت زمان معین که میزان هالوژن در راکتور کاهش یافت، دوباره هالوژن به راکتور تزریق می‌شود تا فعالیت کاتالیست افزایش یابد. مقایسه میزان غلظت ایزوپنتان در حالت با و بدون تزریق هالوژن نشان داد که غلظت ایزوپنتان با افزودن هالوژن در محصول ($55/1\%$) بیشتر از حالت انجام واکنش بدون هالوژن ($22/1\%$) است [260، 261]. همچنین این شرکت تاثیر افزایش میزان هیدروژن ورودی به راکتور ایزومریزاسیون را مورد بررسی قرار داد. طبق نتایج به‌دست آمده افزایش میزان هیدروژن ورودی به راکتور باعث افزایش بازده فرآیند می‌شود ولی نسبت هیدروژن به هیدروکربن باید یک مقدار مناسب باشد تا از غیر فعال شدن کاتالیست و تولید الفین جلوگیری کند (مقدار کم هیدروژن تولید الفین را افزایش می‌دهد). در طول بستر کاتالیست برای جلوگیری از افت غلظت هیدروژن، در مکان‌های مناسب از راکتور، هیدروژن به مقدار مناسب با توجه به شرایط خوراک و واکنش، تزریق می‌شود [262، 264]. شرکت Gulf Research and Development علیرغم داشتن دانش فنی ایزومریزاسیون نفتای سبک، جزء شرکت‌های لایسنسور این فرآیند نیست.

Union Oil

در فرآیند پیشنهادی شرکت Union Oil، ابتدا خوراک حاوی نرمال پارافین‌ها و گوگرد وارد مرحله گوگرد زدایی می‌شود. این مرحله شامل جاذب کاتالیستی است که از یک فلز فعال مانند نیکل و مس روی پایه‌ی زئولیت آمورف یا گاما آلومینا تشکیل شده است که میزان گوگرد خوراک را به کمتر از 2 ppm می‌رساند. سپس جریان خوراک با هیدروژن ترکیب شده و وارد راکتور ایزومریزاسیون می‌شود و واکنش با حضور کاتالیست پلاتین روی زئولیت انجام می‌شود [123]. شرکت Union Oil علیرغم داشتن دانش فنی ایزومریزاسیون نفتای سبک، جزء شرکت‌های لایسنسور این فرآیند نیست.

نتیجه‌گیری

اولین پتنت در زمینه کاربرد فناوری ایزومریزاسیون نفتای سبک در سال 1940 ارائه شده و روند ثبت پتنت تا کنون ادامه داشته و پیش‌بینی می‌شود این روند همچنان ادامه داشته باشد. شرکت‌های UOP و Shell به ترتیب با ثبت 122 و 33 پتنت پیشگام در عرصه تولید فناوری ایزومریزاسیون نفتای سبک می‌باشند. همچنین از بین پتنت‌های ثبت شده توسط این دو شرکت، درصد بیشتر به فرایند و سپس کاتالیست تعلق دارد. بعلاوه، بیشترین تعداد پتنت در کشور آمریکا با 280 پتنت است. بعد از آن سازمان مالکیت معنوی جهانی با 48 پتنت و اداره ثبت اختراعات اروپا با 43 پتنت در رده‌های دوم و سوم قرار دارند. با توجه به مطالب ارائه شده در قسمت بررسی کاتالیست‌های فرآیند ایزومریزاسیون نفتای سبک، کاتالیست‌های این فرآیند به سه گروه آلومینیوم کلراید، کاتالیست‌های زئولیتی و کاتالیست‌های اکسید فلزی



مانند پلاتین، پالادیوم و رودیوم روی پایه‌ی آلومینای کلره شده تقسیم می‌شوند که با توجه به شرایط عملیاتی و خوراک، کاتالیست بهینه انتخاب می‌گردد. همچنین از ترکیبات حاوی هالوژن به عنوان ارتقادهنده استفاده می‌شود. کاتالیست‌های آلومینیوم کلراید فعالیت بالایی دارد اما به سموم خوراک خیلی حساس‌اند و در صورت استفاده از آنها در فرآیند ایزومریزاسیون، تصفیه خوراک قبل از ورود به راکتور ضروری خواهد بود. کاتالیست‌های زئولیتی فعالیت پایینی دارند ولی در برابر سموم مقاوم هستند. استفاده از کاتالیست‌های اکسید فلزی باعث افزایش چشمگیر عدد اکتان در محصول خروجی خواهد شد. کاتالیست‌های اکسید فلزی روی پایه آلومینای کلره شده حساسیت کمتری به ناخالصی‌های موجود در خوراک داشته و فعالیت بالایی نیز دارند. همچنین این کاتالیست‌ها در مقایسه با کاتالیست‌های زئولیتی در دمای پائین‌تری کار می‌کنند. نتیجتاً انتخاب کاتالیست به نوع خوراک و عدد اکتان محصول مورد نظر بستگی دارد.

طبق تحلیل پتنت صورت گرفته، شرکت‌ها از فرآیندهای متفاوتی برای ایزومریزاسیون نفتای سبک استفاده کرده‌اند. مهم‌ترین تفاوت فرآیندهای ارائه شده در نحوه‌ی جداسازی نرمال پارافین از ایزوپارافین در خوراک و محصول می‌باشند. این جداکننده‌ها شامل برج‌های تقطیر DIH، DH، DP، DIP، غربال مولکولی و غشاهای زئولیتی می‌باشند که با توجه به نوع خوراک و محصول مورد نظر می‌توان از هر کدام از این سه روش استفاده کرد. شرکت Shell و UOP بیشترین پژوهش را در بین شرکت‌های مورد مطالعه، در زمینه فرآیند و کاتالیست ایزومریزاسیون نفتای سبک انجام داده‌اند. شرکت Shell بیشتر روی جداسازی غربال مولکولی پژوهش انجام داده است در حالی که شرکت UOP، از برج‌های DIH، DIP و غشا استفاده کرده است. دیگر شرکت‌ها، اغلب از برج DIH به تنهایی در فرآیند استفاده نموده‌اند. از هر سه روش فوق می‌توان برای جداسازی کامل iC_5 و iC_6 استفاده و محصولی با عدد اکتان بالا تولید کرد. نتیجتاً جهت انتخاب فرآیند بهینه باید خوراک ورودی، محصول مورد نظر، شرایط عملیاتی و روش بهینه جداسازی را مد نظر قرار داد.

منابع

1. زهرا کیایی، آرزو سادات عمرانی، بهاره جوادی نسب، پایش هوشمندانه فناوری ایزومریزاسیون نفتای سبک
2. Lapinski M.P., Process for increasing the yield of an isomerization zone. 2016, Google Patents.
3. Shecterle D.J., Arlington Heights, Process for Isomerizing a Feed Stream Including One or More C4-C6 hydrocarbons. 2014, Google Patents.
4. Shecterle D.J., Heights A, Garney B.S., Daguio J.C., Shawley J.M., Apparatus and Process for Isomerizing a Hydrocarbon Stream. 2012, Google Patents.
5. Shecterle D.J., Methods and apparatuses for isomerization of paraffins, 2017, Google Patents.
6. Kalnes T.N., Smith S., Wier M., Bhattacharyya A., Abrevaya H., Flexible gasoline process using multiple feedstocks, 2014, Google Patents.
7. Lapinski M.P., Lippmann M., Funk G., Process for increasing the yield of an isomerization zone. 2016, Google Patents.
8. Lapinski M.P., Process for increasing the yield of an isomerization zone fractionation. 2016, Google Patents.

9. Lapinski M.P., Process for controlling the yield of an isomerization zone. 2016, Google Patents.
10. Glover B.K., Processes and apparatuses for isomerizing hydrocarbons. 2015, Google Patents.
11. Shecterle D.J., Process for isomerizing a feed stream including one or more C4-C6 hydrocarbons. 2015, Google Patents.
12. Shakur M.S., Methods and apparatuses for isomerizing hydrocarbons. 2015, Google Patents.
13. Rice L.H., Methods and apparatuses for isomerization of paraffins. 2015, Google Patents.
14. Kalnes T.N., Smith S., Wier M., Bhattacharyya A., Abrevaya H., Flexible gasoline process using multiple feedstocks. 2015, Google Patents.
15. Kalnes T.N., Combined naphtha refining and butane upgrading process. 2015, Google Patents.
16. Shecterle D.J., Process for Isomerizing a Feed Stream Including one or More C4-C6 Hydrocarbons. 2014, Google Patents.
17. Shecterle D.J., Process for Isomerizing a Feed Stream Including One or More C4-C6 Hydrocarbons. 2014, Google Patents.
18. Garney B.S., Daguio J.C., Detrick K.A., Shecterle D.J., Krupczak J.M., Mezera A.D., A. Becci, Apparatus and Process for Isomerizing a Hydrocarbon Stream. 2014, Google Patents.
19. Shecterle D.J., Methods and Apparatuses for Isomerization of Paraffins. 2013, Google Patents.
20. Shecterle D.J., Daguio J.C., Garney B.S., ShaWley J.M., Apparatus and Process for Isomerizing a hydrocarbon Stream. 2013, Google Patents.
21. Shecterle D.J., Garney B.S., Daguio J.C., ShaWley J.M., Apparatus and Process for Isomerizing a Hydrocarbon Stream. 2013, Google Patents.
22. Shecterle D.J., Garney B.S., ShaWley J.M., Daguio J.C., Apparatus and Process for Isomerizing a Hydrocarbon Stream. 2013, Google Patents.
23. Shecterle D.J., Process for isomerizing a feed stream including one or more C4-C6 hydrocarbons. 2012, Google Patents.
24. Garney B.S., Daguio J.C., Detrick K.A., Becci D.A., Shecterle D.J., Krupczak J.M., Mezera A.D., Apparatus and Process for Isomerizing a Hydrocarbon Stream. 2012, Google Patents.
25. Norton R.C., Sullivan D.K., Daguio J., Treatment Process for an Isomerization Unit. 2011, Google Patents.
26. Shecterle D.J., Process for Isomerizing a Feed Stream Including one or More C4-C6 hydrocarbons. 2011, Google Patents.
27. Rice L.H., Shecterle D.J., Processes for the Isomerization of Paraffins of 5 and 6 Carbon Atoms with Methyl cyclopentane Recovery. 2011, Google Patents.
28. Garley B., Daguio J.C., Krupczak J.M., Apparatus and Process for Isomerizing a Hydrocarbon Stream. 2012, Google Patents.
29. Garney B.S., Daguio J.C., Detrick K.A., Shecterle D.J., Krupczak J.M., Mezera A.D., A. Becci, Apparatus and Process for Isomerizing a Hydrocarbon Stream. 2011, Google Patents.
30. Shecterle D.J., Garney R.S., Daguio J.C., ShaWley J.M., Apparatus and Process for Isomerizing a hydrocarbon Stream. 2010, Google Patents.



31. Nafis D.A., Maher G.F., Rice L.H., Gillespie W.D., Gillespie R.D., Cohn M.J., Combination Performing and Isomerization Process. 2011, Google Patents.
32. Rice L.H., Shecterle D.J., Processes for the Isomerization of Paraffins of 5 and 6 Carbon Atoms with Methyl cyclopentane Recovery. 2010, Google Patents.
33. Shecterle D.J., D.J. Shields, Processes for the Isomerization of Normal butane to Isobutane. 2010, Google Patents.
34. Shecterle D.J., Garney R.S., ShaWley J.M., Daguio J.C., Apparatus and Process For Isomerizing a Hydrocarbon Stream. 2010, Google Patents.
35. Gillespie R.D., Xu F., Isomerization catalyst and Process. 2009, Google Patents.
36. Garney B.S., Daguio J.C., Detrick K.A., Shecterle D.J., Krupczak J.M., Mezera A.D., Becci D.A., Apparatus and Process for Isomerizing a Hydrocarbon Stream. 2009, Google Patents.
37. Shecterl D.J., Shlelds D.J., Proceses for the Isomerization of Normal Butane to Isobutane. 2009, Google Patents, Google Patents.
38. Rice L.H., Isomerization Process with Adsorptive Separation. 2009, Google Patents.
39. Gillespie R.D., Xu F., Isomerization Catalyst and Process. 2009, Google Patents.
40. Garney B.S., Daguio J.C., Detrick K.A., Shecterle D.J., Krupczak J.M., Mezera A.D., Becci D.A., Apparatus and Process for Isomerizing a Hydrocarbon Stream. 2009, Google Patents.
41. Gillespie R.D., Xu F., Isomerization Catalyst and Process. 2008, Google Patents
42. Gillespie R.D., Xu F., Isomerization Catalyst and Process. 2008, Google Patents.
43. Gillespie R.D., Cohn M.J., High-Activity Isomerization Catalyst and Process. 2008, Google Patents.
44. Nafis D.A., Maher G.F., Rice L.H., Schlueter W.D., Gillespie R.D., Cohn M.J., Combination Reforming and Isomerization Process. 2008, Google Patents.
45. Rice L.H. D.J., Processes for Isomerization of c5 and C6 Paraffins with Methylcyclopentane Recovery. 2007, Google Patents.
46. Dale J, David J, Process for the Isomerization of n-C4 to i-C4. 2007, Google Patents.
47. Rice L.H., Isomerization Process. 2007, Google Patents.
48. Gillespie R.D., Solid Acid Isomerization Catalyst and Process. 2006, Google Patents.
49. Shecterle D.J., Processes for the Isomerization of Paraffins of 5 and 6 Carbon Atoms with Methylcyclopentane Recovery. 2006, Google Patents.
50. Shecterle D.J., Shields D.L., Processes for the Isomerization of Normal Butane to Isobutane. 2006, Google Patents.
51. Rice L.H., Processes for the Isomerization of feedstocks comprising Paraffins of 5 to 7 Carbon Atoms. 2006, Google Patents.
52. Rice L.H., Isomerization Process. 2006, Google Patents.
53. Gillespie R.D., Cohn M.J., Rice L.H., Isomerization Process Using Novel Catalyst. 2006, Google Patents.
54. Shecterle D.J., Shields D.J., Processes for the Isomerization of Normal Butane to Isobutane. 2011, Google Patents.
55. Vassilakis J.G., Rosin R.R., Bradley S.A., Gillespie R.D., Cohn M.J., Xu F., High Activity Isomerization Catalyst and Process. 2006, Google Patents.
56. Gillespie R.D., Cohn M.J., High Activity Isomerization Catalyst and Process. 2005, Google Patents.
57. Gillespie R.D., Isomerization Catalyst and Processes. 2005, Google Patents.
58. Vassilakis J.G., Rosin R.R., Bradley S.A., Gillespie R.D., Cohn M.J., Xu F., High-Activity Isomerization Catalyst and Process. 2005, Google Patents.
59. Gillespie R.D., Cohn M.J., High-activity Isomerization Catalyst and Process. 2005., Google Patents.

60. Gillespie R.D., Cohn M.J., High Activity Isomerization Catalyst and Process. 2005, Google Patents.
61. Schultz M.A., Weiszma III J.A., Fractionation and Treatment of Full Boiling Range Gasoline. 2005, Google Patents.
62. Gillespie R.D., Cohn M.J., Rosin R.R., Rice L.H., Stine M.A., Combination Reforming and Isomerization Process. 2005, Google Patents.
63. Hibbs F.M., Liquid Phase Adsorptive Separation with Hexane Desorbent and Paraffin Isomerization. 2004, Google Patents.
64. Gillespie R.D., Cohn M.J., Rice L.H., Isomerization Process Using Novel Catalyst. 2004, Google Patents.
65. Gillespie R.D., Isomerization Catalyst and Processes. 2004, Google Patents.
66. Gillespie R.D., Cohn M.J., High Activity Isomerization Catalyst and Process. 2004, Google Patents.
67. Gillespie R.D., Paraffin Isomerization Catalyst and Process. 2001, Google Patents.
68. Gillespie R.D., Paraffin Isomerization Catalyst and Process. 2001, Google Patents.
69. Zinnen H.A., Alkane Isomerization Using Reversible Flow. 2000, Google Patents.
70. Zinnen H.A., Funk G.A., Gillespie R.D., Process for Alkane Isomerization Using Reactive Chromatography and Reactive Desorbent. 1998, Google Patents.
71. Zarchyg A.S., Kass L, Isomerization Process with Improved Chloride Recovery. 1998, Google Patents.
72. Paula L_ Bogdan, Mount Prospect; R. Joe Lawson' Arlington Heights; J.W. Adriaan Sachtler, Des Plaines; Robert J. Schndt. Selective Isoparaffin Synthesis from Naphtha. 1996, Google Patents.
73. Gregory A. Funk; Hemant W. Dandekar. Process for Alkane Isomerization Using Reactive Chromatography and Reactive Desorbent. 1996, Google Patents.
74. Lynn H. Rice, Palatine, Ill. Isomerization with Improved RVP and C4 Recovery. 1994, Google Patents.
75. J. W. Adriaan Sachtler, Des Plaines, Tolomel Ill. Isomerization Process for 2, 3-Dimethylbutane Production. 1994, Google Patents.
76. Andrew S. Zarchy, Amawalk, N.Y.; Nelson Cushner, Buffalo Grove, Ill.; Gary J Welch, Danbury, Conn. Hydrocarbon Adsorption and Isomerization Process. 1994, Google Patents.
77. Andrew S zuchy Amawalk N.Y; Martin F. Symoniak, Greensboro, N.C. Isomerization with Distillation and PSA Recycle Streams. 1993, Google Patents.
78. Christopher D. Gosling, Sabra L. Ehrhart, Process for Converting a C2-C6 Aliphatic Hydrocarbon to high Octane Transportable Fuel. 1992, Google Patents.
79. Gary W. Skeels, Edith M. Flanigen. Normal Paraffin Hydrocarbon Isomerization Process Using Activated Zeolite Beta. 1992, Google Patents.
80. Andrew S. Zarchy, Martin F. Symoniak. Isomerization with Distillation and PSA REcycle Streams. 1992, Google Patents.
81. Brian H. Johnson. Integrated Process for C4-C5 and C6 Isomerzation. 1992, Google Patents.
82. Skeels, Gary W. Activated Zeolite beta catalyst and Isomerization Process Therefor. 1992, Google Patents.
83. Robert J. Schmidt, Robert S. Haizmann, Mark R. Ford, C. David Low, Frank H. Adams. Catalyst for the Isomerization of Alkanes. 1991, Google Patents.
84. Robert J. Schmidt, Lynn H. Rice, Srikantiah Raghuram. Process for Paraffin Isomerization with Liquid Phase Adsorptive Product Separation. 1991, Google Patents.



85. Haizmann, Robert S. 5711 Silent Brook Rolling Meadows, Illinois 60008(US) Hibbs, Frederick M. 12 Hayes Chase West Wickham, Kent BR4 OHZ(US) Raghuram, Srikantiah 7701 Wakfield Dr. Darien, Illinois 60559(US). Integrated Isomerization and adsorption Steps for Upgrading C5 and C6 Hydrocarbons. 1991, Google Patents.
86. Robert J. Schmidt; Robert S. Haizmann, both of Rolling Meadows; Mark R. Ford, Buffalo Grove; C. David LOW, Lisle; Frank H. Adams, LaGrange Park. Catalyst for the Isomerization of Alkanes. 1991, Google Patents.
87. Warren K. Volles, Arlington Heights, Ill. Adsorption and Isomerization of Normal and Mono-Methyl Paraffins. 1991, Google Patents.
88. Thomas C. Holcombe, South Salem; Thomas C. Sager, Mahopac; Warren K. Volles, Mount Kisco; Andrew S. Zarehy, Amawalk, all of NY. Isomerization Process. 1990, Google Patents.
89. Robert J. Schmidt; Robert S. Haizmann, both of Rolling Meadows, Ill. Hydrotreatment Isomerization without Hydrocarbon Recycle. 1990, Google Patents.
90. Rice, Lynn H. 271 Hale Street Palatine Illinois 60067(US) Stine, Laurence O. 4830 Johnson Street Western Springs Illinois 60558(US). Process for Isomerization of C4 to C6 Hydrocarbons with Once-through Hydrogen. 1989, Google Patents.
91. Robert J. Schmidt, Rolling Meadows; Lynn H. Rice, Palatine; Laurence Stine, Western Springs, all of Ill. Isomerization with Once-Through Hydrogen. 1989, Google Patents.
92. Robert J. Schmidt, Rolling Meadows, Ill. Butane Isomerization in the Presence of C5 and C6 Hydrocarbons. 1989, Google Patents.
93. Frederick M. Hibbs, West Wickham, England. Isomerization Unit with Integrated Feed and Product Separation Facilities. 1988, Google Patents.
94. Lynn H. Rice, Palatine, Ill. Isomerization of Normal butane. 1982, Google Patents.
95. Bipin V. Vora, Elk Grove Village, Ill. Conversion of Propane and Butane into Gasoline. 1982, Google Patents.
96. Michael Z. Mikulicz, Palatine, Ill. Butane Isomerization Process. 1982, Google Patents.
97. Richard E. Rausch, Mundelein, Hydrocarbon Isomerization Process. 1972, Google Patents.
98. Manoj Kumar, David James Shecterle, Methods and Apparatuses for Isomerization of Paraffins. 2014, Google Patents.
99. Lynn H. Rice, David J. Shecterle. Processes for the Isomerization of Paraffins of 5 and 6 Carbon Atoms with Methylcyclopentane Recovery. 2009, Google Patents.
100. Laxmikant V. Bharuka, Heidi C. Fraser, David James Shecterle. Methods and Apparatuses for the Isomerization and Deisohexanizing of Hydrocarbon Feeds. 2013, Google Patents.
101. William G. Nixon, Westchester, Ill. Isomerization Process and Catalyst Therefor. 1966, Google Patents.
102. George F. Asselin, Mount Prospect, Ill., Simultaneous Isomerization of Pentane and Hexane with selective Fractionation. 1964, Google Patents.
103. James Hoekstra, Evergreen Park, Ill. Isomerization of Hydrocarbons. 1963, Google Patents.
104. Herman S. Bloch, Skokie, and Vladimir Haensel, Hinsdale, Hydroisomerization Process. 1961, Google Patents.
105. George R. 'Donaldson, 'Barrington. Hydroisomerization Process. 1960, Google Patents.
106. George R. Donaldson, 'Barrington. Isomerization Process. 1960, Google Patents.
107. Donald H. Belden, North Riverton, Utah. Isomerization of Saturated Hydrocarbons. 1960, Google Patents.
108. Vladimir Haensel, Hinsdale, Hydroisomerization Process. 1960, Google Patents.
109. Vladimir Haensel, Hinsdale, Isomerization of Saturated Hydrocarbons. 1959, Google Patents.

110. Grote Henry W, Vladimir Haensel, Reforming of Both Straight and Cracked Gasoline to Provide High Octane Fuels. 1956, Google Patents.
111. Maurice W. Cox, Berwyn, Process for Reforming of Hydrocarbons Boiling Within the Gasoline Range Utilizing a Platinum Alumina Halide Catalyst. 1949, Google Patents.
112. Herman Bloch, Isomerization of Saturated Hydrocarbons. 1949, Google Patents.
113. Erwin E. Meisinger, Elmhurst, and Richard S. Corey, Rolling Meadows, Isomerization of Normal Butane. 1946, Google Patents.
114. Robert E. Sutherland, Isomerization of Saturated Hydrocarbons. 1945, Google Patents.
115. Charles G. Dryer, Isomerization of Paraffins. 1944, Google Patents.
116. Vladimir N. Ipatiei, and Herman Pines, Isomerization of Paraffin Hydrocarbons. 1944, Google Patents.
117. John O. Iverson, Isomerization of Saturated Hydrocarbons. 1943, Google Patents.
118. Charles L Thomas, Alkylation of Paraffin Hydrocarbons. 1943, Google Patents.
119. Ernest 1L. Pollitzer, Skokie, Production of high Octane Unleaded Motor Fuel. 1974, Google Patents.
120. Gustav Egloff, Isomerization of hydrocarbons. 1942, Google Patents.
121. Norman A. Fishel, Lansing, Mich, Saturated Hydrocarbon Isomerization Process. 1968, Google Patents.
122. Vladimir Ipatieff and Herman Pines, Isomerization of Normal Butane. 1942, Google Patents.
123. Peter Kokayeff, Fullerton; Suheil F. Abdo, Desulfurization and Isomerization of n-Paraffins. 1989, Google Patents.
124. Holcome, Sager, Voiles, Zarchy, Isomerization Process and Apparatus. 1988, Google Patents.
125. Milton W. Lee, Process and Catalyst for Conversion of Normal Paraffins. 1942, Google Patents.
126. Robert L. Gray, Jr., Total Isomerization Process and Apparatus. 1987, Google Patents.
127. Andrew S_ Zmhy, Warren K. Volles, Luke F. O'Keefe, Isomerization Process and Apparatus. 1987, Google Patents.
128. Thomas C. Holcombe, Total Isomerization Process. 1980, Google Patents.
129. John Richard Cailaway, Catalytic Isomerization of Saturated HC in the Presence of Aluminium Halide-Hydrocarbon complexes Saturated with Aluminum Halide. 1943, Google Patents.
130. Eugene E. Sensel, Harold V. Atwell and Arthur R. Goldsby, Isomerization of Normal Paraffin Hydrocarbons. 1939, Google Patents.
131. Robert E. Quisenberry, Isomerization of C5 and C6 Isomerizable Hydrocarbons. 1976, Google Patents.
132. John Harold Estes, Wappingers Falls, Stanley Kravitz, Wiccopee, and Robert M. Suggitt, Wappingers Falls, selective Hydrocracking and Isomerization of Paraffin hydrocarbons. 1973, Google Patents.
133. Robert E. Quisenberry, Isomerization Process Employing Hydrotreating and Molecular sieve Purification. 1969, Google Patents.
134. Michael D. Riordan, Fishkill, and John H. Estes, Hydrocarbon Isomerization Process and Catalyst. 1966, Google Patents.
135. David K. Beavon, Darien, Conn., and Robert D. Kent, Rolling Hills, and Edward D. Wurster, Vapor Phase Isomerization Process for Normal Butane. 1960, Google Patents.



136. Otto Gerbes, Goose Creek, Process for Isomerizing Paraffins. 1945, Google Patents.
137. Kenneth C. Laughlin, Baton Rouge, La., Catalytic Isomerization. 1944, Google Patents.
138. Jr James M Whiteley. Isomerization Process. 1944, Google Patents.
139. Jeffrey H Bartlett, Isomerization of Paraffinic Hydrocarbons. 1944, Google Patents.
140. Otto Gerbes, Catalytic Process for Treating Hydrocarbons with a Metallic Halide. 1944, Google Patents.
141. Edward D. Reeves, Catalytic Isomerization. 1944, Google Patents.
142. Cecil W. Nysewander, Isomerization of Light Naphta. 1941, Google Patents.
143. Charles S. Lynch, Isomerization Process. 1942, Google Patents.
144. John J. Owen, Baton Rouge, Process for Isomerizing Paraffinic Hydrocarbons. 1940, Google Patents.
145. Charles S Lynch, John E Wood, Isomerization of Paraffin Hydrocarbons. 1940, Google Patents.
146. Jeffrey Id. Bartlett, Catalytic Isomerization of Normal Paraffinic Hydrocarbons. 1940, Google Patents.
147. EdmondL. d'Ouville and Bernard L. Evering, Production of Isobutane From normal butane. 1941, Google Patents.
148. Bernard H. Shoemaker, Bernard L. Everlng, Isomerization of Light Naphta Paraffinic Hydrocarbons. 1943, Google Patents.
149. Joe T. Kelly, William Schoen, Liquid Paraffin Isomerization Process. 1966, Google Patents.
150. Herbert G. Krane, William W. Sanders, Paraffin Isomerization Process. 1964, Google Patents.
151. Herbert G. Krane, Walter H. Brader, Jr. Production of High Octane Gasoline. 1963, Google Patents.
152. Stine, H.M. and J.L. Callahan. Isomerization Process and Catalyst Therefor-1, 1960, Google Patents.
153. Stine, H.M. and J.L. Callahan. Isomerization Process and Catalyst Therefor-2, 1960, Google Patents.
154. Roebuck, A.K. et al. Isomerization of 3-Methylpentane, 1951, Google Patents.
155. Shoemaker, S.H. et al. Isomerization of Light hydrocarbons, 1950, Google Patents.
156. Schoen, W. Isomerization of Paraffin Hydrocarbons, 1965, Google Patents.
157. Franklin, W.B. Isomerization Process, 1946, Google Patents.
158. Elkins, R.H. Isomerization of Alkanes and Cycloalkanes, 1956, Google Patents.
159. Beckberger, L.H. Reforming and Isomerization Process with Dehydrogenation of Unconverted Light Paraffins, 1958, Google Patents.
160. Carr, N.L., A. Park. Isomerization Catalyst and Process, 1964, Google Patents.
161. Greets, M.J., E.C. T. O'Malley, Method of Preparing Isomerization Catalyst, 1963, Google Patents.
162. N.L. Carr, A. Park, Process for the Catalytic Hydroisomerization of Crude Normal Pentane-1, 1962, Google Patents.
163. N.L. Carr, A. Park, Process for the Catalytic Hydroisomerization od Crude Normal Hexane, 1962, Google Patents.
164. Greets, M.J. E, I, L.C. Norman, Process and Catalyst for Isomerizing Normal Pentane and/or Normal Hexane, 1962, Google Patents.
165. N.L. Carr, A. Park, Process for the Catalytic Hydroisomerization of Crude Normal Pentane-2, 1962, Google Patents.

166. Folkins, h.O., C. Lake, E.L. Miller, C. Ill, Isomerization of Normal Paraffins, 1961, Google Patents.
167. Folkins, H.O., C. L. Ill, K.E. Lucas. Catalyst and Process for Isomerizing Normal Paraffins, 1961, Google Patents.
168. Folkins, H.O., C. Lake, E.L. Miller, C. K.E Lucas, Process and Catalyst for Isomerizing Normal Paraffins, 1960, Google Patents.
169. Folkins, H.O., K.E. Lucas, C. Lake, E.L. Miller, C. Ill, Process for Isomerizing Normal Paraffins, 1960, Google Patents.
170. Miller, E.L., H.O. Folkins, C. Lake, Process and Catalyst for the Isomerization of n-Paraffins, 1960, Google Patents.
171. Beber, O.L. C.L. Norman, C. Lake, Process and Catalyst for the Isomerization od Light Paraffins, 1960, Google Patents.
172. Folkins, H.O., Catalyst for the Isomerization of Hydrocarbons, 1960, Google Patents.
173. Miller, E.L. H.O. Folkins, C. Lake, Process and Catalyst for Isomerizing Normal Paraffins, 1960. , Google Patents.
174. Folikns, H.O., C. Lake, M.J. Greets, E. Ill, Isomerization Catalyst and Process, 1960. , Google Patents.
175. Carr, N.L., C. Lake, V. Brozowski, O.L. Beber, C. Lake, Process for Isomerizing Saturated Hydrocarbons, 1959, , Google Patents.
176. Miller, E.L., C.H.O. Folkins, C. Lake, Process and Catalyst for the Isomerization of Hydrocarbons, 1959, Google Patents.
177. Carr, N.L., C. Lake, Isomerization of Paraffinic Hydrocarbons and Method of Activating the Isomerization Catalyst, 1959. , Google Patents.
178. N.L. Carr, C. Lake, Isomerization of n-Paraffin Hydrocarbons, 1959, Google Patents.
179. N.L. Carr, C. Lake, Process for Upgrading Isomerizable Hydrocarbon Compounds, 1960, Google Patents.
180. Miller, E.L., C.T.R. Embach, H.O. Folkins, C. Lake, Isomerization Process and Catalyst, 1964, Google Patents.
181. Lin F.N., Reactivation of Alkane Isomerization Catalysts, 1995, Google Patents.
182. Lin F.N., Isomerization of Hydrocarbons, 2000, Google Patents.
183. Davis E., Lin F.N., Isomerization of hydrocarbons, 1999, Google Patents.
184. Davis E., Lin F.N., Isomerization of hydrocarbons, 1999, Google Patents.
185. Wu A.H., Drake C.A., Melton R.J., Preparation of Isomerization Catalyst Composition, 1997, Google Patents
186. Wu A.H., Isomerization Catalyst and Use Thereof in Alkane/Cycloalkane Isomerization, 1997, Google Patents.
187. Wu A.H, Johnson M.M., Kubicek D.H., Lin F.N., Hydrocarbon Isomerization Catalysts and Use Thereof, 1995, Google Patents.
188. Houston W.L., Anderson J.B., Process for Isomerization of Hexanes, 1965, Google Patents.
189. Clark A., Process for Upgrading a Pentane-containing Natural Gasoline by Isomerization and Reforming, 1961, Google Patents.
190. Carter N.C., Cromeans J.S., Process for Isomerization of Liquid Hydrocarbons, 1957, Google Patents.
191. Gibson J.D., Process for Isomerization of Paraffins, 1949, Google Patents.
192. Frey F.E., Process for the Isomerization of a Low-boiling Saturated Hydrocarbon, 1949, Google Patents.



193. Frey F.E., Process for the Isomerization of a Low-boiling Saturated Hydrocarbon, 1949, Google Patents.
194. Richmond J.L., Paraffin Isomerization Process, 1949, Google Patents.
195. Latchum J.W., Isomerization of Hydrocarbons and Improved Catalysts Therefor, 1949, Google Patents.
196. Meyers C.O., Isomerization of Hydrocarbons and Improved Catalysts Therefor, 1948, Google Patents.
197. Matuszak M.P., Hydrocarbon Alkylation Process, 1945, Google Patents.
198. Legatski H.R., Catalytic Process for the Isomerization of Hydrocarbon Vapors in the Presence of a Metal Halide Catalyst, 1948, Google Patents.
199. Hepp H.J., Isomerization Process, 1944, Google Patents.
200. Henry R.W., Isomerization Process, 1944, Google Patents.
201. Latchum J.W., Pickett A.D., Evans G.B., Isomerization of Normal Paraffin Hydrocarbons by Contact with Aluminum Chloride Supported on a Metal Halide, 1948, Google Patents.
202. Leonard A.B., Butane Isomerization Process, 1944, Google Patents.
203. Lin F.N., Sung N.J., Ege S.L., Lessard T.A., Isomerization of Saturated Hydrocarbons, 1996, Google Patents.
204. Chou T.S., N.J. Pennington, Isomerization Process, 1993, Google Patents.
205. Chou T.S., Hydrocarbon Isomerization Process, 1993, Google Patents.
206. McGuiness, M.P., K.M. Mitchell, R.A. Ware, Naphtha Upgrading Process, 1987, Google Patents.
207. Del Rossi, K.J., D.J. Dovedytis, D.J. Esteves, N.J. Mohsen, N. Harandi, Combined Paraffin Isomerization/Ring Opening Process for C5+ Naphtha, 1994, Google Patents.
208. Schwarzenbek, E.F., N.J. Montclair, Isomerization Process, 1962, Google Patents.
209. Patton, J.L., G.W. Stanford, W.P. Burton, Isomerization of hydrocarbons, 1958, Google Patents.
210. Passino, H.J., Isomerization of Hydrocarbons, 1950, Google Patents.
211. Soloman, E., Paraffin Hydrocarbon Isomerization, 1948, Google Patents.
212. Keith, P.C. Method of Isomerizing Paraffin Hydrocarbons, 1941, Google Patents.
213. Weiz P.B., Isomerization of Paraffin Hydrocarbons, 1959, Google Patents.
214. Jean-Francois J., Procédé d'isomérisation de paraffines, 1997, Google Patents.
215. Etienne, L., Procédé d'isomérisation de paraffines par distillation réactive, 1997, Google Patents.
216. Ari, M., D. Andre, C. Jean-Paul, Procédé d'isomérisation de paraffines normales en C5/C6 avec de paraffines normales et méthyl-pentanes, 1993, Google Patents.
217. Ari, M., M. Larry, J. Sophie, Procédé d'isomérisation de paraffines normales en C5/C6 avec recyclage de paraffines normales, 1992, Google Patents.
218. Benazzi, E., P.H. Bigeard, N.M. George, T. Cseri, 2002, Process for Producing Gasoline with an Improved Octane Number, 2002, Google Patents.
219. Minkkinen, A., A. Deschamps, J.P. Cariou, Process for Isomerizing C5/C6 Normal Paraffins with Recycling Normal Paraffines and Methyl-Pentanes, 1997, Google Patents.
220. Travers, C., G., Martino, Chlorinated, Alumina-based, Bimetallic Catalyst and its Use in the Isomerization of C4-C6 Paraffins, 1995, Google Patents.
221. Minkkinen, A., L. Mank, S. Jullian, Process for the Isomerization of C5/C6 Normal Paraffins with Recycling of Normal Paraffins, 1993, Google Patents.
222. Benazzi, E., P.H. Bigeard, N. Marchal-George, Procédé de production d'essences à indice d'octane amélioré, 2000, Google Patents.

223. McAllister H., Crawford C., Cerrito E., Ross W.E., Isomerizing Hydrocarbons, 1942, Google patent.
224. McMillan F.M., Vapor Phase Isomerization of Hydrocarbons, 1942, Google Patents.
225. McAllister H., McAllister C., Method for Isomerizing Naphthenes and Paraffins in a Hydrocarbon Mixture 1942, Google Patents.
226. McAllister H., McAllister C., Isomerizing Paraffins and Naphthenes in a Mixed Feed, 1942, Google Patents.
227. Schuit G.C., Isomerization of Hydrocarbons, 1941, Google Patents.
228. McMillan F.M., Cheney H.A Isomerization of Pentane, 1941, Google Patents.
229. Smithuysen W.C.B., Isomerization of Hydrocarbons, 1941, Google Patents.
230. Engel W.F., Isomerization of Hydrocarbons, 1940, Google Patents.
231. Cheney H.A., Isomerization of Hydrocarbons, 1942, Google Patents.
232. Martin J.K., Beach H., Isomerization Process, 1965, Google Patents.
233. Thomas S.B., Beach L., Liquid Isomerization Process Using a Spray Tower, 1961, Google Patents.
234. Holzman G., Creek W., Good G.M., Chester P., Isomerization of Paraffin Hydrocarbons, 1958, Google Patents.
235. Greensfelder, B.S., Process for the Isomerization of Paraffin Hydrocarbons, 1946, Google Patents.
236. Ross W.E., Carlson, G.J., Cerrito, E., Isomerizing Hydrocarbons, 1946, Google Patents.
237. Anderson, J., Ross W.E., Process for the Isomerization of Hydrocarbon S, 1945, Google Patents.
238. Cheney H., Isomerizing Hydrocarbons, 1944, Google Patents.
239. Thomas S.B., Isomerization of Hydrocarbons, 1944, Google Patents.
240. Lledholm G.E., Production of Gasoline, 1943, Google Patents.
241. McMillan F.M., Catalytic Conversion Apparatus, 1943, Google Patents.
242. McMillan F.M., Catalytic Conversion Process, 1943, Google Patents.
243. Stem S.C., Evans W.E., Isomerization Process with Preliminary Normal Paraffin and Mono-methyl Paraffin Feed Capture Step, 1991, Google Patents.
244. Sie S.T., a process for the production of Isoparaffins, 1992, Google Patents.
245. Sie S.T., Process for the Production of Isoparaffins, 1994, Google Patents.
246. Evans W.E., Stem S.C., Isomerization Process with Recycle of Mono-methyl Branched Paraffins and Normal Paraffins, 1989, Google Patents.
247. Dupain X., Krul R.A., Makkee M., Moulijn J.A., Process to Prepare a Gasoline, 2010, Google Patents.
248. Foley R.M., C5/C6 Isomerization Process, 1991, Google Patents.
249. Stem S.C., Process for isomerization of a hydrocarbon stream, 1990, Google Patents.
250. Rice L.H., Processes for the Isomerization of Feedstocks Comprising Paraffins of 5 TO 7 CARBON ATOMS, 2010, Google Patents.
251. Stem S.C., Evans W.E., Isomerization Process with Preliminary Normal Paraffin and Mono-methyl Paraffin Feed Capture Step, 1989, Google Patents.
252. Stem S.C., Evans W.E., Total Isomerization Process with Mono-methyl Branched Plus Normal Paraffin Recycle Stream, 1988, Google Patents.
253. Stem S.C., Process for isomerization of a hydrocarbon feed stream. 1987, Google Patents.
254. Sie S.T., a process for the production of Isoparaffins, 1992, Google Patents.
255. Rice L.H., Process for the Isomerization of Feedstocks Comprising Paraffins of 5 to 7 Carbon Atoms, 2007, Google Patents.
256. Gillespie R.D., Isomerization Catalyst and Process, 2008, Google Patents.



257. Nafis D.A., Maher G.F., Rice L.H., Schlueter W.D., Gillespie R.D., Cohn M.J., Combination reforming and Isomerization Process, 2008, Google Patents.
258. Shecterle D.J., Shields D.J, Processes for the Isomerization of Normal Butane to Isobutane, 2007, Google Patents.
259. Mckinley J. B., Kline R.E., Hydroisomerization of Hydrocarbons, 1952, Google Patents.
260. Fogle M.C., Goldthwait R.G., Kwolek S.J., Rice T., Process for Isomerizing Normal Paraffins, 1957, Google Patents.
261. Starnes W.C., Zabor R.C., Process for Isomerizing Light Straight Chain Paraffins, 1960, Google Patents.
262. Montgomery, C.W., W.C. Starnes, R.C. Zabor, Hydroisomerization Process, 1959, Google Patents.
263. Starnes, W.C., R.C. Zabor, Hydroisomerization Process and Apparatus, 1959, Google Patents.
264. Starnes, W.C., R.C. Zabor, Hydroisomerization Process, 1959, Google Patents.
265. Gwynn, B.H., C.W. Montgomery, Isomerization of Light Naphtha, 1950, Google Patents.
266. Weinrich, W.W., J.M. Yost, Catalytic Isomerization of Paraffinic Hydrocarbons, 1940, Google Patents.
267. Crockett, L.O., L.U. Franklin, Production of Isoparaffins, 1941, Google Patents.
268. Wittenbrink, R.J., D. F. Ryan, S.E. Silverberg, Hydroisomerization of a Predominantly n-Paraffin Feed to Produce high Purity Solvent Compositions, 1997, Google Patents.
269. Lawlor, L.J., W.J. Murphy, Naphtha Isomerization Using a Medium Pore Zeolite Catalyst, 1988, Google Patents.
270. Eberly E.P., Rouge, B., Process for Isomerization of Normal Paraffin Hydrocarbons. 1972, Google Patents.
271. A, B.M., D. Kenneth, and F.S. Richard, Paraffin hydrocarbon isomerization using swing reactor system. 1965, Google Patents.
272. Reitemeier A.L., Roy A.L., Reichle A.D., Rouge B., Catalyst and Process for Low Temperature Paraffin Hydroisomerization. 1965, Google Patents.
273. Howard Emerson Merrill, B.R., La., Isomerization Process and Catalyst. 1963, Google Patents.
274. Arey W.F., Draeger K.E., Rouge B., Naphtha Isomerization Process. 1961, Google Patents.
275. Donald, S., J.P.E. Eberly, and G.E. Merle, Isomerization of paraffin hydrocarbons. 1961, Google Patents.
276. Kimberlin C.N., Mattox W.J, Rouge B., Production of High Octane Motor Fuels. 1960, Google Patents.
277. Schwartz D, Rouge B., Light Naphtha Isomerization Process. 1960, Google Patents.
278. Bethea S.R., Hill N., I Isomerization of Paraffinic Hydrocarbons. 1960, Google Patents.
279. Bleich, L., Process for the preparation of high octane number fuels. 1959, Google Patents.
280. William P. Hettinger, i., Bolton, Carl D. Keith, Sum and N.J. mit, and Walter Lorene, Harvey, Isomerization Process. 1963, Google Patents.
281. Tater J.W., Process for Isomerizing Light Normal Alkanes. 1960, Google Patents.
282. Williams, L.D. and F.N. Lin, Novel catalytic isomerization process. 2003, Google Patents.
283. Taylor B.M., Isomerization of WET HexaneS. 2010, Google Patents.
284. Anthaume J., 'Method "for Isomerization. 1949, Google Patents.
285. Chen, C.Y. and S.I. Zones, Zeolite catalyst for Hydroisomerization of Light Paraffins to Produce High Octane Gasoline. 2012, Google Patents.

286. Robinson, R.C., Combination catalytic reforming-isomerization process for upgrading naphtha. 1984, Google Patents.
287. Miller, S.J. and T.R. Hughes, Naphtha processing including reforming, isomerization and cracking over a ZSM-5-type catalyst. 1980, Google Patents.
288. Gibson K.R., Jacobson R.L., Michllmayer M.J., Isomerization Process for Upgrading LOW_QCI'ANE Light Paraffinic Feeds Using a Chlorided Platinum- Aluminina- Rhenium Catalysts. 1980, Google Patents.
289. Miller S.J, Combination Process for Octane Upgrading the Low Octane C5- C6 Component of a Gasoline Pool. 1979, Google Patents.
290. Sieg R.P., Process for Connecting Butane and Hexane into Isopentane by Isomerization and Averaging. 1973, Google Patents.
291. Kemp J.D., El Cerrito; SiegR.P., Hexane Conversion. 1973, Google Patents.
292. Gildert G.R.; Groten W.A., Putman. H.M, Process for the Simultaneous Treatment and FRACTIONATION of Light Naphtha Hydrocarbon Streams. 2000, Google Patents.
293. Sieg R.P., Disproportionation and Isomerization for Isopentane Production. 1972, Google Patents.
294. Kemp J.D., Two-stage Isomerization of n-Heptane. 1952, Google Patents.
295. Senger J.F., Scott J.W., Ross J, Process for the Production of High Octane Gasolines. 1961, Google Patents.
296. Carr, N.L., Park A., Process for the Catalytic Hydroisomerization of Crude Normal-pantane. 1962, Google Patents.
297. Cable A.G., and Holmes M.J., Isomerization Process. 1966, Google Patents.
298. Thomas White P., and Lycett Knights D., Isomerization of Paraffin Hydrocarbons. 1966, Google Patents.
299. Goble A.G. and Vincent Fletcher J Isomerization and Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 1966, Google Patents.
300. Goble A.G. and Vincent Fletcher J, Alkylation of Hydrocarbons. 1966, Google Patents.
301. Pigourier J., Prevost I., Watripont L, Martin P., Petrol production method comprising an isomerisation step followed by at least two separation steps. 2015, Google Patents.
302. Isabelle Prevost, L.W., PierreYves and J.P. Martin, Naphtha Isomerization process comprising two thermally integrated steps. 2015, Google Patents.
303. Modica F.S., Process for the Catalytic Isomerization of Light Hydrocarbons. 1993, Google Patents.
304. Musther Fawcett E.V., Jenkins G.I., Production of Branched Chain Alkanes. 1941, Google Patents.
305. Musther Fawcett E.V, Jenkins G.I, and Habeshaw J, Production of Branched Chain Hydrocarbons Catalyzed by a Metal Halide Catalyst Supported by a Composite of Alumina and Titania. 1942, Google Patents.
306. Takagawa M.; Ueno T.; Takahashi T., Process for Isomerizing Hydrocarbons. 1982, Google Patents.
307. Yang Hsu C, Patel V.K. Liquid Phase Isomerization of Alkanes, 1991, Google Patents.
308. Dalson M.H, Palma L., Process for Reforming Nephthene and Paraffin-containing Hydrocarbons in the Naphtha Boiling Range and Isomerizing C5-C6 Normal Paraffin Feedstock to Produce a High Octane Gasoline, 1990, Google Patents.
309. <http://albemarle.com/products---markets/refining-solutions/clean-fuels-technologies/isomerization-1582.html>