



## Investigation Onbifunctional Catalytic Performance of (Pd+Pt)/HPW/UiO-66 for Normal Hexane Hydroisomerization

Neda Rezaei<sup>1</sup>, Majid Taghizadeh<sup>2\*</sup>, Masoud Shakiba<sup>3</sup>

<sup>1</sup> PhD student, Chemical Engineering Department, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

<sup>2</sup> Professor, Chemical Engineering Department, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

<sup>3</sup> Production Planning Expert, Abadan oil refining company, Abadan, Iran

Received: 4 Aug 2023

Accepted: 1 Nov 2023

### Abstract

One of the main objectives of refineries is to produce high-quality gasoline while respecting environmental standards. Accordingly, the normal hexane hydroisomerization and the preparation of appropriate catalysts for this process still pose a challenge in refineries. Therefore, in this work, heteropoly phosphotungstic acid (HPW), which contains high Brønsted acid sites, and the metal-organic framework UiO-66 were synthesized. Then, HPW/UiO-66 and (Pd+Pt)/HPW/UiO-66 samples were prepared by impregnation method to improve the stability of the catalyst. Finally, by adding platinum and palladium nanoparticles as promoters, the progress of the performance and activity of the catalyst in the normal hexane hydroisomerization was investigated. In addition, the characteristics of the synthesized samples were determined by XRD, FE-SEM, N<sub>2</sub> adsorption/desorption, and NH<sub>3</sub>-TPD analyses. Accordingly, in the presence of the bifunctional catalyst (0.2%Pd+0.3%Pt)/50%HPW/UiO-66, the selectivity of iso-hexane and the normal hexane conversion were obtained at 77.4 and 60%, respectively, after 36 h of reaction time.

**Keyword:** Hydroisomerization, Heteropoly Phosphotungstic Acid HPW, Metal-organic Framework UiO-66, Promoter.

\* taghizadeh@nit.ac.ir

## بررسی عملکرد کاتالیست دو عاملی (Pd+Pt)/HPW/UiO-66 در فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان

ندا رضایی<sup>1</sup>، مجید تقی زاده مازندرانی<sup>2\*</sup>، مسعود شکیبا<sup>3</sup>

<sup>1</sup> دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

<sup>2</sup> استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

<sup>3</sup> کارشناس اداره برنامه ریزی تولید، شرکت پالایش نفت آبادان، آبادان، ایران

دریافت: 1402/05/13 پذیرش: 1402/08/10

### چکیده

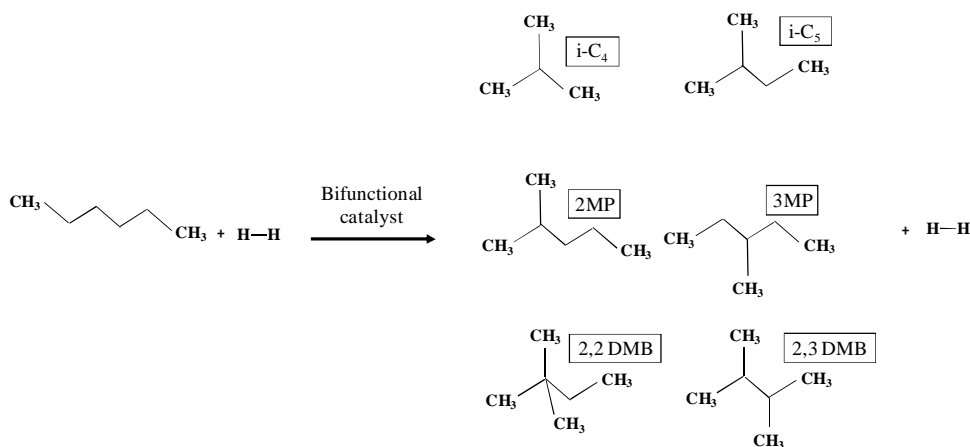
یکی از اهداف اصلی پالایشگاه‌ها تولید بنزین مرغوب طبق استانداردهای محیط زیستی می‌باشد. بر این اساس، هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان و تهیه کاتالیست مناسب این فرایند از اهمیت ویژه‌ای در صنایع پالایشگاهی برخوردار است. به همین دلیل، در این پژوهش ابتدا هتروپلی اسید HPW (که اسید برونستد قوی دارد) و چارچوب فلزی-آلی UiO-66 سنتز گردید. سپس با بارگذاری HPW بر UiO-66 و در نهایت با استفاده از پروموتورهای پلاتین و پالادیوم، بهبود عملکرد، فعالیت و پایداری کاتالیست در فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان مورد بررسی قرار گرفت. در ضمن، مشخصات نمونه‌های سنتز شده به کمک آنالیزهای XRD، FE-SEM، FT-IR، N<sub>2</sub> adsorption/desorption و NH<sub>3</sub>-TPD تعیین گردید. بر اساس نتایج به دست آمده، در حضور کاتالیست دو عاملی (0.2%Pd+0.3%Pt)/50%HPW/UiO-66 بعد از 36 ساعت از شروع فرایند، گزینش پذیری ایزوهگزان و درصد تبدیل نرمال هگزان به ترتیب برابر با 77/4 درصد و 60% بدست آمد.

**کلمات کلیدی:** هیدروایزومریزاسیون، هتروپلی فسفو تنگستیک اسید HPW، چارچوب فلزی-آلی UiO-66، پروموتور.

\* taghizadeh@nit.ac.ir

## 1- مقدمه

واحد ایزومریزاسیون یکی از پیش واحدهای تولید بنزین است که با شاخه دار کردن آلکانها، عدد اکتان را بالا برده و مشکلات زیست محیطی که بر اثر حلقوی شدن یا آروماتیکی شدن آلکانها به وجود می آید را از بین می برد. در فرایند هیدروایزومریزاسیون، نفتای سبک در مجاورت کاتالیست حاوی فلز (عموما فلز نجیبی مانند پلاتین) و در محیط اسیدی شاخه دار شده و در نتیجه عدد اکتان بنزین به کمک تغییر شکل مولکولهای کربن با افزایش محسوسی مواجه می شود. محصول فرایند هیدروایزومریزاسیون بر حسب خوراک ورودی تعیین می شود. در صورت استفاده از نرمال هگزان به عنوان خوراک، محصولات شاخه دار 6 کربنه شامل 2-متیل پنتان<sup>1</sup>، 3-متیل پنتان<sup>2</sup>، 2و3-دی متیل بوتان<sup>3</sup> و 2و3-دی متیل بوتان<sup>4</sup> در حالت تعادل با یکدیگر تولید می شوند که ساختار آنها در شکل 1 نشان داده شده است. محصولات شاخه دار 6 کربنه عدد اکتان را به طور محسوسی در مقایسه با نرمال هگزان افزایش می دهند، به طوری که عدد اکتان نرمال هگزان برابر با 25 و عدد اکتان محصولات شاخه دار 6 کربنه در محدوده 74/5 تا 105 می باشد [1-2].



شکل 1- ساختار نرمال هگزان و ایزومرهای 6 کربنه

مکانیزم اصلی فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان بر اساس مکانیزم کلاسیک دوعاملی اسید-فلز که در شکل 2 نشان داده شده است در 5 مرحله، تعریف می گردد. در مرحله اول از نرمال هگزان هیدروژن زدایی<sup>5</sup> شده و نرمال هگزن تولید می شود، که این مرحله ثابت تعادل کوچکی دارد. در مرحله دوم نرمال هگزن پروتون دار شده و به یون نرمال کربونیوم تبدیل می شود (مرحله پروتون دهی<sup>6</sup>)، این مرحله بسیار سریع پیش می رود و ثابت تعادل بسیار بزرگی دارد. در مرحله سوم یون نرمال کربونیوم به ایزوکربونیوم تبدیل می شود (مرحله هیدروایزومریزاسیون<sup>7</sup>)، این مرحله بسیار

<sup>1</sup> 2-Methyl Pentane (2MP)

<sup>2</sup> 3-Methyl Pentane (2MP)

<sup>3</sup> 2,2-Di Methyl Butane (2,2 DMB)

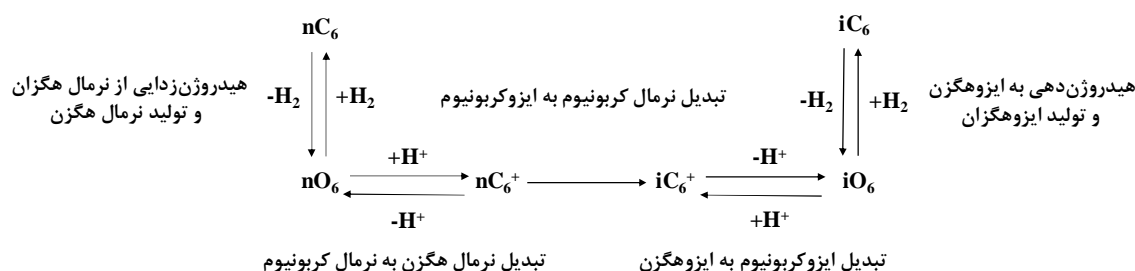
<sup>4</sup> 2,2-Di Methyl Butane (2,2 DMB)

<sup>5</sup> Dehydrogenation

<sup>6</sup> Portonation

<sup>7</sup> Isomerization

آهسته پیش رفته و مرحله تعیین کننده سرعت واکنش می باشد. در مرحله چهارم ایزوکربونیوم پروتون زدایی<sup>8</sup> شده و به ایزوهگزن تبدیل می شود. در نهایت ایزوهگزن هیدروژن گرفته و به ایزوهگزان تبدیل می گردد (مرحله هیدروژن دهی<sup>9</sup>). واکنش های مذکور براساس جذب نرمال هگزان، در حالت تعادل با فاز گاز، درون میکرو حفرات کاتالیست انجام می شوند [3-4]. بر این اساس، کاتالیست فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان عموماً یک کاتالیست دو عاملی شامل بخش های فلزی و اسیدی (همراه با اسید برونستد نسبتاً قوی) می باشد. بخش فلزی کاتالیست مراحل هیدروژن زدایی و هیدروژن دهی را پیش برده و اسیدیته کاتالیست در پیشبرد مرحله ایزومری شدن مورد استفاده قرار می گیرد. بنابراین ایجاد تعادل بین اسیدیته لوییس و برونستد در کاتالیست مصرفی، سبب افزایش بازدهی این فرایند و تولید یک سوخت پاک با عدد اکتان بالا خواهد شد [5، 2]. از این رو تهیه کاتالیست مناسب این فرایند از اهمیت ویژه ای برخوردار است.



شکل 2- مکانیزم کلاسیک دو عاملی اسید-فلز واکنش هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان [3، 4]

کاتالیست اسیدی که جهت استفاده در فرایند هیدروایزومریزاسیون در این پژوهش انتخاب شده فسفو تنگستیک اسید (HPW) یکی از انواع هتروپلی اسیدهاست که اسید برونستد قوی داشته و محدوده وسیعی از واکنش ها را در شرایط هموژن و هتروژن کاتالیز می نماید. خواص اصلی این دسته از مواد غیرخورنده بودن، قدرت اسیدی بسیار بالا، هدایت کنندگی بالا، فعالیت بالا، حلالیت زیاد و غیرسمی بودن می باشد. هتروپلی اسیدها نسبت به دیگر کاتالیست های جامد اسیدی نظیر  $SiO_2-Al_2O_3$  و زئولیت های HX، HY، و  $H_3PO_4/SiO_2$  فعالیت بالاتری داشته و دارای مکان های اسیدی یکنواخت تر و قابل کنترل تری می باشند، به طوریکه فعالیت این دسته از مواد حدوداً 10 تا 1000 مرتبه بالاتر از اسیدسولفوریک است. بنابراین واکنش های کاتالیستی توسط هتروپلی اسیدها در غلظت کمتر کاتالیست و در دمای پایین صورت می گیرند. اما متأسفانه سطح فعال این کاتالیست ها بسیار کم بوده  $(10^{-1} m^2 g^{-1})$  و به سرعت غیرفعال می شوند [6، 8]. به همین دلیل باید به دنبال پایه هایی مناسب جهت بارگذاری هتروپلی اسیدها بر روی آنها بوده تا سطح فعال و مکان های اسیدی افزایش پیدا کرده و همچنین عملکرد کاتالیست در مجاورت این پایه ها دچار اشکال نشود.

در سال های اخیر استفاده از چارچوب های فلزی-آلی به دلیل داشتن تخلخل و سطح فعال بالا در فرایندهای کاتالیستی مرسوم شده است. تخلخل آنها به حدی بالاست که می توان گفت بیش از 90 درصد از حجم آنها خالی است و می توانند مولکول های زیادی را درون شبکه خود جای دهند. این مواد متخلخل دارای حفره های منظم و کانال هایی

<sup>8</sup> Deprotonation

<sup>9</sup> Hydrogeneration

با ابعاد مولکولی با پیوندهای قوی بین یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی می‌باشند. منظم بودن حفرات چارچوب‌های فلزی-آلی سبب ایجاد یک واحد شبکه ای یکنواخت شده که این امر گزینش پذیری آن‌ها را بالا می‌برد. به طوریکه که این مواد نسبت به زئولیت‌ها و مواد کربنی گزینش پذیری بیشتری ارائه می‌دهند [9، 11]. UiO-66 نوعی چارچوب فلزی-آلی حاوی زیرکونیوم می‌باشد که پایداری بسیار بالای شیمیایی و پایداری قابل قبول حرارتی دارد. به همین دلیل بارگذاری نانوذرات فلزی بر روی ساختار UiO-66 به سهولت انجام می‌شود [12-13]. بر طبق تحقیقات انجام شده کاتالیست‌هایی با ساختار میکرومتخلخل عملکرد پایداری در فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان دارند [14-15]. بر این اساس چارچوب فلزی-آلی UiO-66 با ساختار میکرومتخلخل به علت دارا بودن سطح فعال و تخلخل بالا، گزینه مناسبی جهت استفاده به عنوان پایه هتروپلی اسیدها در فرایند هیدروایزومریزاسیون می‌باشد.

در پژوهش‌های پیشین تاثیر هتروپلی اسید حاوی مولیبدن (HPMo) بارگذاری شده بر چارچوب‌های فلزی-آلی (MIL-101(HPW) و UiO-66 در فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان مورد بررسی قرار گرفت [16-17]. همچنین هتروپلی اسید حاوی تنگستن (HPW) بارگذاری شده بر چارچوب فلزی-آلی MIL-101 نیز توسط سابیرو<sup>10</sup> و همکاران [18] به کار گرفته شد. در این پژوهش برای اولین بار تاثیر حضور همزمان هتروپلی اسید HPW و پروموتورهای پلاتین و پالادیوم بارگذاری شده بر چارچوب فلزی-آلی UiO-66 در فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور، ابتدا هتروپلی اسید HPW و چارچوب فلزی-آلی UiO-66 سنتز شده، سپس HPW و پروموتورهای پلاتین و پالادیوم با درصدهای وزنی متفاوت بر روی چارچوب UiO-66 بارگذاری گردید. سپس خصوصیات کاتالیست‌های سنتز شده با توجه به آنالیزهای مرتبط مورد بررسی قرار گرفته و عملکرد آن‌ها در ستاپ شبیه ساز فرایند هیدروایزومریزاسیون ارزیابی گردید.

## 2- بخش تجربی

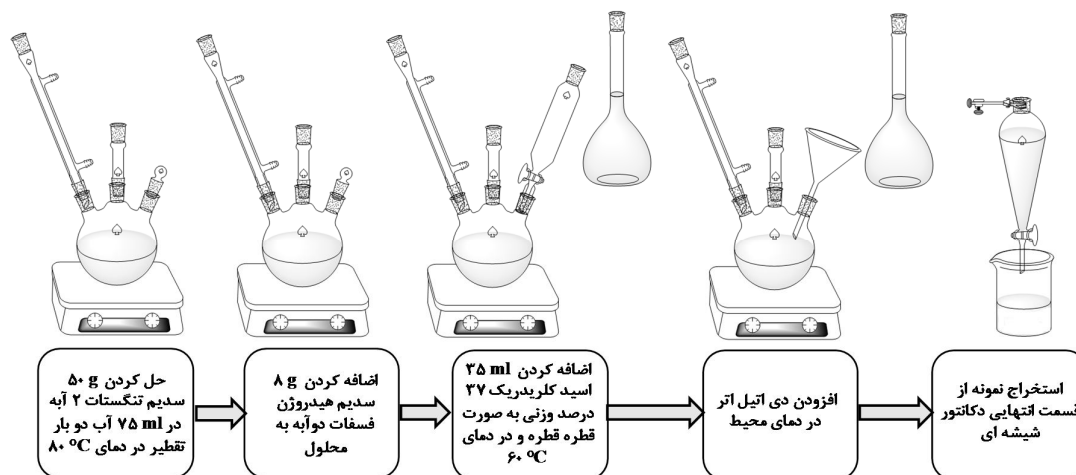
در این بخش ابتدا مراحل سنتز هتروپلی اسید HPW و چارچوب فلزی-آلی UiO-66 و سپس بارگذاری هتروپلی اسید و پروموتورهای پلاتین و پالادیوم بر روی چارچوب به اختصار بیان می‌گردد. تمامی مواد مورد استفاده در سنتز کاتالیست‌ها از شرکت مرک<sup>11</sup> تهیه شدند.

### 2-1- سنتز هتروپلی اسید HPW

در سنتز هتروپلی اسید، ابتدا هتروپلی آنیون در محیط آبی به دور هترواتم تشکیل شده و سپس به کمک اسیدی کردن محیط، هتروپلی اسید مورد نظر به دست می‌آید. در شکل 3 شمایی از مراحل سنتز کاتالیست هتروپلی فسفوتنگستنیک اسید نشان داده شده است [7، 19].

<sup>10</sup> Sabyrov

<sup>11</sup> Merck



شکل 3- شمایی از مراحل سنتز هتروپلی فسفو تنگستیک اسید

## 2-2- سنتز چارچوب فلزی-آلی UiO-66

با توجه به مطالعات انجام شده [20، 22]، چارچوب فلزی-آلی UiO-66 توسط واکنش سولوترمال بین زیرکونیوم تتراکلراید و ترفتالیک اسید با نسبت مولی 1:1 در حلال دی‌متیل فرمامید به دست می‌آید. بر این اساس، ابتدا 50 میلی لیتر دی‌متیل فرمامید و 2,079 گرم زیرکونیوم تتراکلراید را درون یک بشر ریخته، سپس 1/39 میلی لیتر اسید کلریدریک به صورت قطره قطره به آن اضافه می‌شود. سوسپانسیون حاصل به مدت 15 دقیقه داخل حمام اولتراسونیک قرار می‌گیرد. سپس 100 میلی لیتر دیگر دی‌متیل فرمامید و 1/48 گرم ترفتالیک اسید به ظرف مورد نظر اضافه شده و مجدداً 25 دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار می‌گیرد. در نهایت سوسپانسیون به تفلون درون اتوکلاو منتقل می‌شود. اتوکلاو به مدت 36 ساعت در دمای 120°C قرار گرفته، بعد از کاهش تدریجی دمای آن تا دمای محیط، رسوب تولید شده با دی‌متیل فرمامید و آب گرم شست و شو داده شده تا لیگاند واکنش نداده از ساختار آن خارج شود. در نهایت جهت خالص سازی کامل چارچوب و رسیدن به بیشترین سطح فعال، نمونه به سوکسله<sup>12</sup> منتقل شده و به مدت 5 روز با حلال متانول گرم شست و شو داده شده تا تمامی اسیدهای واکنش نداده از ساختار چارچوب خارج شوند. رسوب نهایی خشک شده و در دمای 275 °C و به مدت 24 ساعت با نرخ گرمایشی 1 °C min<sup>-1</sup> کلسینه شده که منجر به تولید پودر سفید UiO-66 می‌گردد.

## 2-3- ساخت کاتالیست اسیدی HPW/UiO-66 و کاتالیست دوعاملی حاوی پلاتین و پالادیوم

جهت ساخت کاتالیست اسیدی شامل 10-60 درصد وزنی از HPW بر پایه UiO-66، به میزان لازم از هتروپلی اسید مورد نظر را در آب دوبار تقطیر حل کرده، سپس UiO-66 را به محلول اسیدی اضافه کرده و به مدت 24 ساعت در حمام روغن 80 °C در سیستم رفلکس هم می‌خورد. سیستم مورد نظر شامل حمام روغن، بالن و کنداسور می‌باشد. سپس نمونه به دست آمده در دمای 100 °C خشک شده و در نهایت به مدت 6 ساعت در دمای 250 °C کلسینه می‌شود.

<sup>12</sup> Soxhlet extractor

کاتالیست دو عاملی Pt/HPW/UiO-66 (شامل 0/1-0/5 درصد وزنی پلاتین) به روش تلقیح تهیه می‌شود. به عنوان مثال، جهت تهیه کاتالیست 0.5%Pt/HPW/UiO-66 ابتدا 0/025 گرم از هگزا کلروپلاتینیک اسید 6 آبه را به آب دوبار تقطیر اضافه کرده، سپس 2 گرم از کاتالیست HPW/UiO-66 را به محلول اضافه نموده و به مدت 24 ساعت هم زده می‌شود. سپس نمونه به مدت یک شبانه روز در دمای 100 °C خشک شده و در نهایت در دمای 250 °C کلسینه می‌شود. جهت فعالسازی ذرات پلاتین، باید کاتالیست تهیه شده را در مجاورت هیدروژن و به مدت 2 ساعت در دمای 200 °C قرار داد [23-24]. عمل فعالسازی کاتالیست توسط هیدروژن درون راکتور انجام می‌شود.

کاتالیست دو عاملی Pd/HPW/UiO-66 (شامل 0/1-0/5 درصد وزنی پالادیوم) نیز به روش تلقیح و به کمک محلول اسیدی حاوی تترا کلروپالادینیک اسید<sup>13</sup> 0/01 مولار (H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) ساخته می‌شود. جهت تهیه این محلول اسیدی، به ازای هر 0/01 گرم پالادیوم کلراید، مقدار 5/7 میلی لیتر اسید کلریدریک 0/02 مولار مورد نیاز است [25]. به عنوان مثال، به منظور تهیه کاتالیست دو عاملی 0.5%Pd/HPW/UiO-66، 2 گرم از کاتالیست اسیدی HPW/UiO-66 به محلول 0/01 مولار H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> شامل 0/017 گرم پالادیوم کلراید و 9/55 میلی لیتر اسید کلریدریک 0/02 مولار اضافه شده و به مدت 24 ساعت در دمای محیط هم می‌خورد. سپس، نمونه به مدت یک شبانه روز در دمای 120 °C خشک شده و در دمای 200 °C و به مدت 2 ساعت کلسینه می‌شود. پالادیوم نیز مانند پلاتین در صورت غوطه ور شدن در محیط هیدروژنی فعال می‌شود. لذا فرایند فعالسازی به مانند قبل تکرار می‌گردد [26-27]. کاتالیست دو عاملی (Pd+Pt)/HPW/UiO-66 نیز به روش تلقیح و مشابه با آنچه گفته شد تهیه می‌شود.

#### 2-4- تست راکتوری جهت بررسی عملکرد کاتالیست‌ها در فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان

عملکرد کاتالیست در ستاپ آزمایشگاهی شبیه ساز فرایند هیدروایزومریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. ستاپ مذکور شامل بخش‌های زیر است:

- کپسول‌های هیدروژن و نیتروژن و کنترل کننده‌های جریان جهت احیای کاتالیست و انجام واکنش
  - پمپ جهت انتقال خوراک نرمال هگزان از مخزن به راکتور<sup>14</sup>
  - راکتور لوله ای بستر ثابت (از جنس فولاد ضد زنگ (SS-316) با ارتفاع 70cm و قطر داخلی 8 mm)
  - کوره و المنت‌های گرمکن خروجی راکتور
  - دستگاه گاز کروماتوگراف، که به صورت آنلاین جریان خروجی راکتور را مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌دهد.
- جهت بررسی داده‌های خروجی از دستگاه گاز کروماتوگراف پارامترهای درصد تبدیل نرمال هگزان و گزینش پذیری ایزوهگزان به صورت زیر تعریف می‌شوند [28]:

$$X_{nC_6} (\%) = \frac{F_{nC_6,in} - F_{nC_6,out}}{F_{nC_6,in}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{iC_6} (\%) = \frac{F_{(2,2-DMB+2,3-DMB+2-MP+3-MP)}}{F_{nC_6,in} - F_{nC_6,out}} \times 100 \quad (2)$$

<sup>13</sup> Tetrachloropalladinic acid

<sup>14</sup> Eldex ReciPro metering pump (1SMP Optos series, USA)

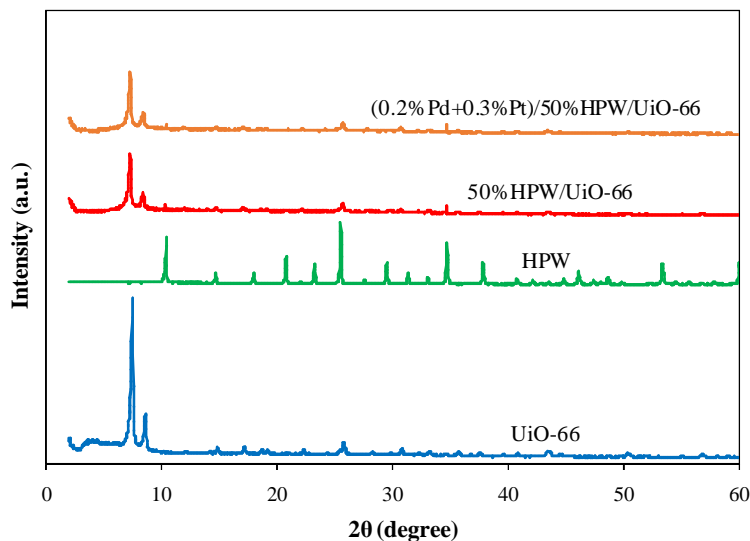
$X_{nC6}$  معرف درصد تبدیل نرمال هگزان و  $S_{iC6}$  معرف گزینش پذیری ایزومرهای 6 کربنه می‌باشد. همچنین درصد مولی نرمال هگزان در خوراک ورودی و محصول خروجی به ترتیب با  $F_{nC6,in}$  و  $F_{nC6,out}$  نشان داده شده‌اند. درصد مولی محصولات ایزومری 6 کربنه نیز با  $F_{(2,2-DMB+2,3-DMB+2-MP+3-MP)}$  تعریف می‌شود.

### 3- بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌ها

تجزیه و تحلیل خصوصیات کاتالیست‌های سنتز شده جهت تایید صحت سنتز انجام شده و تایید تلقیح موفقیت آمیز هتروپولی‌اسیدها و نانوذرات پروموتور بر ساختار چارچوب فلزی-آلی، به کمک روش‌های متفاوتی که در زیر بیان شده است، انجام می‌شود.

#### XRD-1-3

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه UiO-66 و نمونه‌های اصلاح شده در شکل 4 نشان داده شده است. پیک‌های ظاهر شده در  $2\theta$  برابر با  $10/3^\circ$ ،  $25/3^\circ$  و  $34/6^\circ$  معرف ساختار کگین هتروپولی‌اسید HPW می‌باشند [۱۹،۲۹]. ساختار اصلی چارچوب فلزی-آلی UiO-66 با پیک‌های ظاهر شده در  $2\theta$  برابر با  $7/3^\circ$ ،  $8/5^\circ$ ،  $25/5^\circ$  و  $30/6^\circ$  مشخص می‌شوند. پیک‌های منتشر شده در  $2\theta$  برابر با  $8/5^\circ$  و  $7/3^\circ$  معرف صفحه‌های بلوری (111) و (200) می‌باشند [30-31]. این پیک‌ها بعد از بارگذاری هتروپولی‌اسیدها و پروموتورها تغییر نکرده و ثابت باقی مانده‌اند. این امر نشان‌دهنده حفظ ساختار چارچوب فلزی-آلی UiO-66 است. درضمن، بارگذاری پروموتورها هیچ تغییر خاصی در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها ایجاد نکرده و این امر به دلیل کم بودن میزان پروموتورها و پخش مناسب ذرات آن‌ها بر روی سطح کاتالیست می‌باشد.



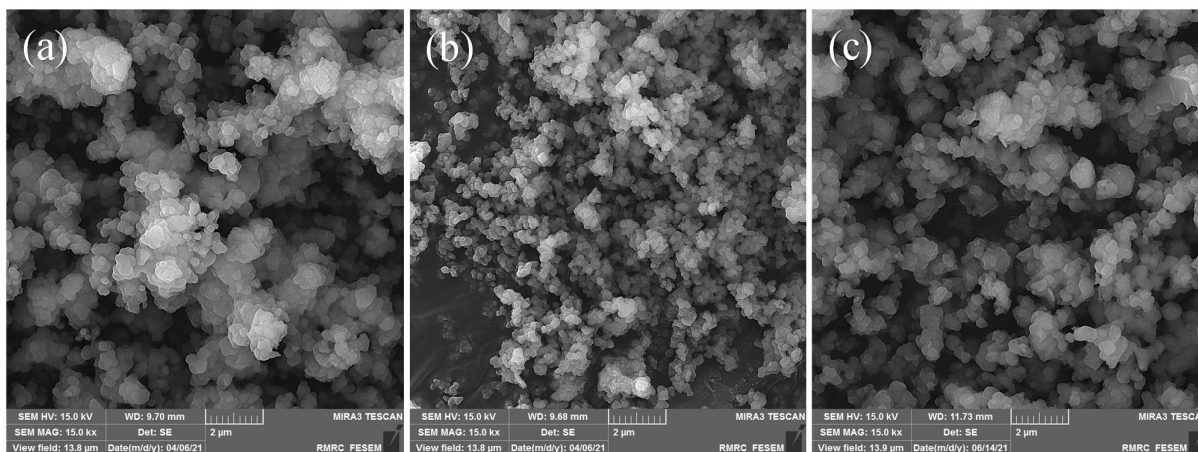
شکل 4- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه UiO-66 و نمونه‌های اصلاح شده

#### FE-SEM-2-3

مورفولوژی UiO-66 و نمونه‌های اصلاح شده به کمک آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفته و تصاویر FE-SEM آن‌ها در شکل 5 نشان داده شده است. مورفولوژی نمونه‌های مورد بررسی به صورت ساختاری



منظم از بلورها دیده می‌شود که با مورفولوژی مرسوم این نوع چارچوب فلزی-آلی منطبق است [32-33]. ساختار منظم بلوری نمونه UiO-66 با پیک  $2\theta$  برابر با  $7/3^\circ$  موجود در الگوی پراش این نمونه منطبق است [31]. همانطور که از شکل 5 پیداست، بارگذاری هتروپلی اسید HPW و نانو ذرات پلاتین و پالادیوم بر روی ساختار UiO-66 به صورت کاملا یکنواخت انجام شده و هیچ تغییری در مورفولوژی آن ایجاد نکرده است.



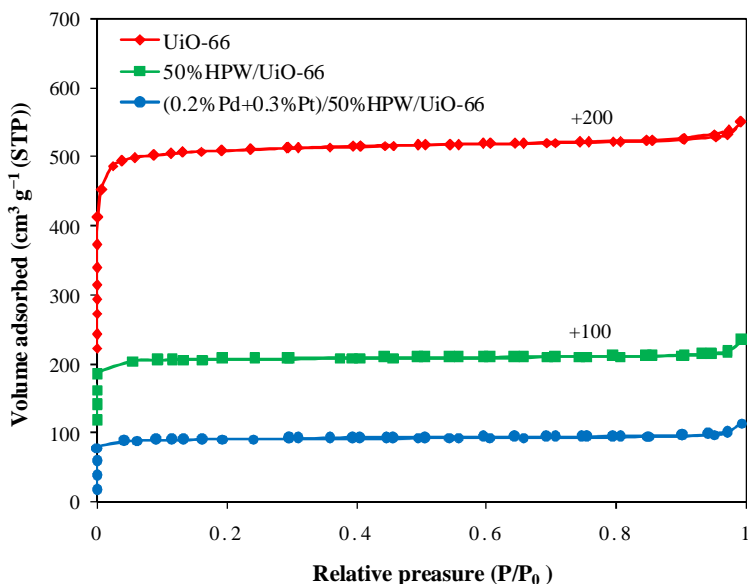
شکل 5- تصاویر FE-SEM مرتبط با نمونه‌های الف (UiO-66، ب) 50%HPW/UiO-66 و ج) (0.2%Pd+0.3%Pt)/50%HPW/UiO-66

### 3-3- ایزوترم جذب و دفع نیتروژن

شکل 6 نمودار ایزوترم حجم گاز نیتروژن جذب و دفع شده توسط نمونه UiO-66 و نمونه‌های اصلاح شده را براساس فشار نسبی نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج، ایزوترم جذب و دفع نمونه‌های مورد بررسی از نوع اول بوده و همگی دارای حفرات میکروپور در فشار نسبی  $P/P_0 < 0/01$  می‌باشند [34-35]. مشابهت ایزوترم نمونه UiO-66 و نمونه‌های اصلاح شده نشان دهنده این امر است که ساختار میکرومتخلخل UiO-66 بعد از بارگذاری هتروپلی اسید و نانوذرات پروموتور تغییر نکرده است. مقادیر سطح ویژه، حجم حفرات و میانگین اندازه ذرات نمونه UiO-66 و نمونه‌های اصلاح شده در جدول 1 آورده شده است. سطح ویژه نمونه UiO-66 برابر با  $1253/1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  به دست آمده است که با نتایج به دست آمده از تحقیقات انجام شده در مورد این چارچوب فلزی-آلی مطابقت دارد. به طوریکه بارسیا<sup>15</sup> و همکاران [20] و وانگ<sup>16</sup> و همکاران [35] سطح ویژه نمونه‌های UiO-66 و UiO-66 عامل دار شده را به ترتیب برابر با  $1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  و  $1139/8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  بیان کردند. همانطور که از داده‌های جدول 1 مشهود است، سطح ویژه و حجم حفرات نمونه UiO-66 با بارگذاری هتروپلی اسید درون حفرات آن کاهش می‌یابد اما میانگین اندازه ذرات این نمونه افزایش داشته است. افزایش اندازه ذرات چارچوب فلزی-آلی بعد از بارگذاری هتروپلی اسید، به دلیل تطبیق پذیری تخلخل UiO-66 با مولکول‌های سنگین و بزرگ هتروپلی اسید می‌باشد. در نهایت بارگذاری نانوذرات پلاتین و پالادیوم بر نمونه مورد بررسی قرار گرفته است. همانطور که از نتایج مشهود است بارگذاری نانوذرات مذکور بر روی سطح کاتالیست اسیدی HPW/UiO-66 تغییر خاصی در حجم حفرات و میانگین اندازه ذرات ایجاد نکرده است.

<sup>15</sup> Bácia

<sup>16</sup> Wang



شکل 6- ایزوترم حجم گاز نیتروژن جذب و دفع شده توسط نمونه UiO-66 و نمونه‌های اصلاح شده

جدول 1- سطح ویژه، حجم حفرات و میانگین اندازه ذرات نمونه UiO-66 و نمونه‌های اصلاح شده

نمونه	مساحت سطح ویژه ( $m^2 g^{-1}$ )	حجم حفره ( $cm^3 g^{-1}$ )	میانگین اندازه ذرات (nm)
UiO-66	1253,1	0,5399	1,72
50%HPW/UiO-66	455,1	0,1981	1,93
(0.2%Pd+0.3%Pt)/50%HPW/UiO-66	401,79	0,1761	1,96

### NH<sub>3</sub>-TPD -3-4

آنالیز NH<sub>3</sub>-TPD بر روی نمونه UiO-66 و نمونه‌های اصلاح شده انجام و میزان اسیدیته نمونه‌های مذکور در جدول 2 ارائه شده است. بر اساس این نتایج، دو پیک مشخص در محدوده 100-300 °C و 300-450 °C وجود دارد. پیک اول معرف مکان‌های اسیدی ضعیف و متوسط بوده که به جذب و دفع آمونیاک توسط مکان‌های اسید لوییس کاتالیست مرتبط می‌شود. پیک دوم معرف مکان‌های اسید قوی است که به جذب و دفع نیتروژن توسط مکان‌های اسید برونستد کاتالیست نسبت داده می‌شود. برای نمونه UiO-66 و نمونه‌های اصلاح شده، اسید لوییس به میزان مکان‌های غیراشباع زیرکونیوم ارتباط پیدا می‌کند. در واقع اگر به نمونه‌های مذکور تا دمای 300 °C حرارت داده شود، شاخه معدنی  $Zr_6O_4(OH)_4^{12+}$  به  $Zr_6O_6$  تبدیل شده که این امر وجود فاز اسید لوییس کاتالیست را توجیه می‌کند. در ضمن چارچوب فلزی-آلی خود شامل مقدار کمی مکان اسید برونستد بوده که مرتبط با گروه‌های OH-/H<sub>2</sub>O- موجود در گروه‌های این چارچوب می‌باشد [12, 13, 36].

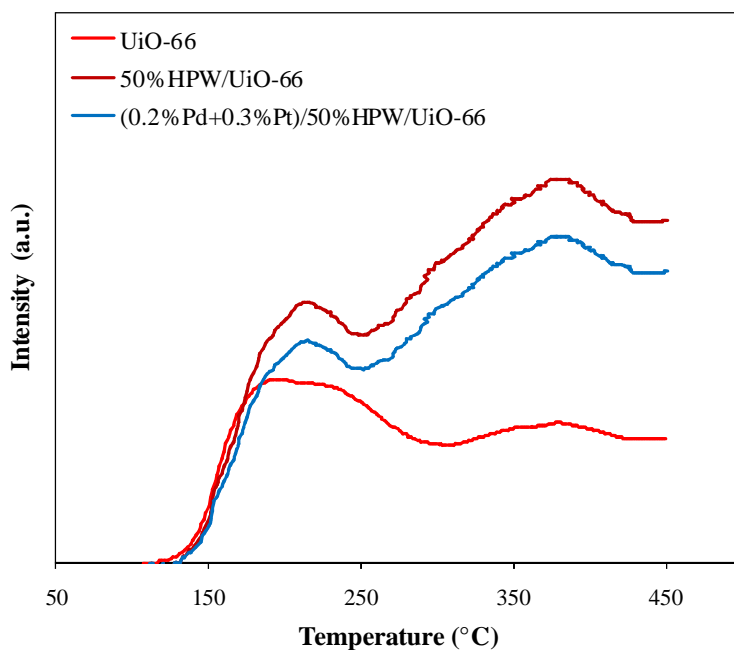
همانطور که در شکل 7 نشان داده شده است، پیک معرف مکان‌های اسیدی لوییس در نمونه UiO-66 یک پیک گسترده است. براین اساس، اسیدیته نمونه UiO-66 برابر با  $0,813 mmol g^{-1}$  شامل مکان‌های اسیدی لوییس و اندکی مکان‌های اسیدی برونستد می‌باشد. همانطور که از نتایج آنالیز NH<sub>3</sub>-TPD نمونه‌های مورد بررسی مشهود است، بارگذاری هتروپلی اسید HPW بر چارچوب فلزی-آلی، مقدار مکان‌های اسید برونستد کاتالیست که در محدوده °C

300-450 می‌باشد را افزایش داده و در نتیجه اسیدیته کل نمونه نیز افزایش می‌یابد. در صورت بارگذاری نانوذرات پلاتین و پالادیوم بر نمونه 50%HPW/Uio-66 شدت پیک مرتبط با مکان‌های اسیدی لوییس و برونستد اندکی کاهش یافته، اما همچنان نسبت به مکان‌های اسیدی لوییس و برونستد نمونه Uio-66 بیشتر خواهد بود. نتایج نشان می‌دهد که افزودن فلزات نجیب به کاتالیست اسیدی 50%HPW/Uio-66، حتی به میزان خیلی کم، سبب کاهش اسیدیته کلی نمونه شده و ایجاد اسیدیته متعادل شامل مکان‌های اسید برونستد و لوییس خواهد کرد.

جدول 2. میزان اسیدیته نمونه‌های اصلاح شده بر پایه Uio-66

اسیدیته ( $\text{mmol g}^{-1}$ )			
کاتالیست	اسیدیته ضعیف-متوسط <sup>1</sup>	اسیدیته قوی <sup>2</sup>	اسیدیته کل <sup>3</sup>
50%HPW/Uio-66	0/115	0/830	0/945
(0.2%Pd+0.3%Pt)/50%HPW/Uio-66	0/087	0/764	0/851

- 1- در بازه دمایی  $100-300\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 2- در بازه دمایی  $300-450\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 3- در بازه دمایی  $100-450\text{ }^{\circ}\text{C}$



شکل 7- آنالیز  $\text{NH}_3$ -TPD نمونه Uio-66 و نمونه‌های اصلاح شده بر پایه Uio-66

#### 4- نتایج و بحث

عملکرد هتروپلی اسید HPW در فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان در شرایط عملیاتی بهینه به دست آمده در پژوهش‌های پیشین [16-17] (نسبت هیدروژن به نرمال هگزان برابر با 2، WHSV برابر با  $3\text{h}^{-1}$  و دمای  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) بررسی شده است. در حضور کاتالیست HPW، درصد تبدیل نرمال هگزان در 4 ساعت اولیه شروع فرایند برابر با 70/3

درصد بوده که بعد از 15 ساعت به 11/8 درصد کاهش می‌یابد. گزینش پذیری ایزوهگزان نیز در حضور این کاتالیست ابتدا برابر با 53/4 درصد بوده که در پایان فرایند به 13/5 درصد کاهش یافته است. افت عملکرد هتروپولی اسید مذکور احتمالاً به دلیل تشکیل کک بر روی سطح کاتالیست می‌باشد. در ادامه، هتروپولی اسید HPW با درصد وزنی متفاوت 10-60 درصد و به روش تلقیح بر روی چارچوب فلزی-آلی UiO-66 بارگذاری شده تا ضمن بررسی پایداری عملکرد کاتالیست، تاثیر چارچوب فلزی-آلی حاوی زیرکونیوم نیز بر بازدهی فرایند ایزومریزاسیون نرمال هگزان بررسی شود. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول 3، با افزایش میزان هتروپولی اسید HPW تلقیح شده بر چارچوب UiO-66 (10-50 درصد)، عملکرد کاتالیست روند افزایشی داشته است، به طوری که در حضور 10٪ و 50٪ وزنی HPW، درصد تبدیل نرمال هگزان در شروع فرایند به ترتیب 52/9 درصد و 58/4 درصد به دست آمد. به همین ترتیب، میزان گزینش پذیری ایزوهگزان نیز از 53/8 درصد به 61/3 درصد افزایش داشت. اما در حضور کاتالیست 60٪ HPW/UiO-66، درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان نسبت به تلقیح 50 درصد HPW روند کاهشی داشته است. به همین دلیل کاتالیست اسیدی 50٪ HPW/UiO-66 به عنوان کاتالیست اسیدی بهینه انتخاب شد.

**جدول 3- درصد تبدیل نرمال هگزان، گزینش پذیری ایزوهگزان و بازده تولید ایزوهگزان در حضور هتروپولی اسید HPW بارگذاری شده بر چارچوب فلزی-آلی UiO-66 در دمای 180 °C، نسبت مولی هیدروژن به نرمال هگزان برابر با 2 و WHSV برابر با 3 h<sup>-1</sup>**

کاتالیست		گزینش پذیری ایزوهگزان (%)		درصد تبدیل نرمال هگزان (%)		بازده فرایند (%)	
		زمان واکنش (ساعت)					
		15	1	15	1	15	1
10%HPW/UiO-66		48,3	53,8	52,9	48,7	28,4	23,5
20%HPW/UiO-66		48,7	54	53,8	49,7	29	24,2
30%HPW/UiO-66		50,2	55,4	54	51,3	29,9	25,7
40%HPW/UiO-66		51,7	57	56,2	52,4	32	27,1
50%HPW/UiO-66		52,6	61,3	58,4	55,3	35,8	29
60%HPW/UiO-66		50	58	56,3	53,7	32,6	26,8

جهت بهبود عملکرد کاتالیست اسیدی 50٪ HPW/UiO-66، از پروموتورهای پلاتین و پالادیوم با درصدوزنی‌های متفاوت استفاده و نتایج در جدول 4 ارائه شده است. با افزودن 0/5 درصد وزنی پالادیوم به کاتالیست اسیدی 50٪ HPW/UiO-66، افزایش محسوسی در گزینش پذیری ایزوهگزان مشاهده گردید، به طوری که گزینش پذیری در ساعت اولیه فرایند از 61/3 درصد به 84٪ درصد افزایش یافت؛ با این حال درصد تبدیل نرمال هگزان افزایش چندانی نداشته است. اما افزودن 0/5 درصد وزنی پلاتین به کاتالیست اسیدی 50٪ HPW/UiO-66، تاثیر مثبتی بر افزایش درصد تبدیل نرمال هگزان داشته و آن را تا 72٪ افزایش داد. با توجه به نتایج به دست آمده، 0/2 درصد وزنی پالادیوم و 0/3 درصد وزنی پلاتین بهترین تناسب را بین درصد تبدیل نرمال هگزان و گزینش پذیری ایزوهگزان ایجاد کرده است. بر این اساس، در صورت بارگذاری (0.2% Pd+0.3% Pt) بر روی کاتالیست اسیدی 50٪ HPW/UiO-66، گزینش پذیری ایزومرهای 6 کربنه در شروع فرایند 82/1 درصد بوده که بعد از 15 ساعت به 77/4 درصد رسید. درصد تبدیل

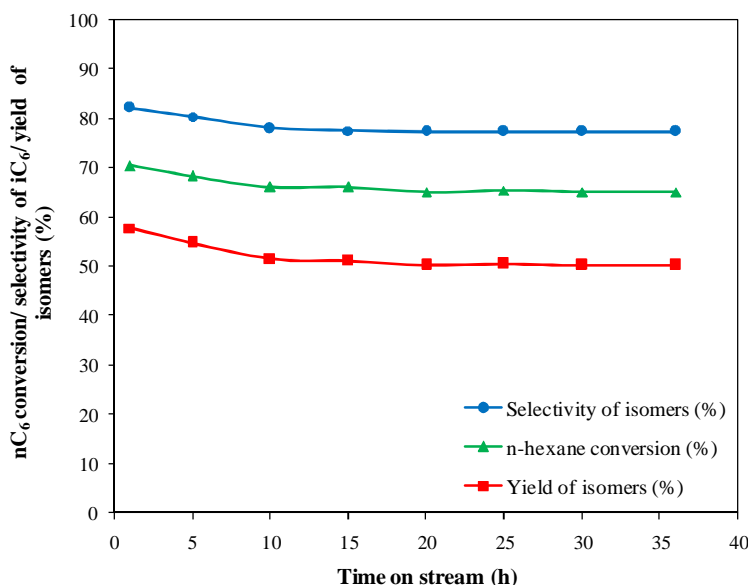
نرمال هگزان نیز در ابتدا 70,3 درصد بوده که شبیه به درصد تبدیل به دست آمده در حضور کاتالیست HPW است، اما در انتهای واکنش تنها 4٪ افت داشته و به 66٪ رسید. در نتیجه در حضور کاتالیست دوعاملی 50%HPW/UiO-66 (0.2%Pd+0.3%Pt) بازدهی تولید ایزومرهای 6 کربنه بعد از 15 ساعت از شروع واکنش برابر با 51,1 درصد خواهد بود.

در ادامه، موازنه کربن بر اساس نسبت درصد مولی کل کربن موجود در محصولات به درصد مولی کل کربن موجود در خوراک مورد بررسی قرار گرفته است. در حضور کاتالیست هتروپولی اسید HPW مقدار موازنه کربن بعد از 15 ساعت برابر با 83,2 درصد می‌باشد که عددی کمتر از 100 بوده و این امر معرف تولید کک می‌باشد. در حضور کاتالیست‌های 50%HPW/UiO-66 و 50%HPW/UiO-66 (0.2%Pd+0.3%Pt) نیز موازنه کربن به ترتیب برابر با 97 و 100 خواهد بود. این امر تشکیل کک بیشتر در حضور نمونه HPW نسبت به دو نمونه دیگر را نشان داده، که به علت اسیدیته بیشتر HPW و غیرفعال شدن مکان‌های فعال آن توسط کک تولیدی قابل توجه است. در نهایت، پایداری کاتالیست دوعاملی 50%HPW/UiO-66 (0.2%Pd+0.3%Pt) تا 36 ساعت مورد بررسی قرار گرفته که نتایج در شکل 8 ارائه شده است. عملکرد کاتالیست مذکور در 15 ساعت اول روند کاهشی داشته ولی بعد از آن تقریباً ثابت باقی می‌ماند. به طوریکه گزینش پذیری ایزوهگزان و درصد تبدیل نرمال هگزان تغییر خاصی نداشته و تا پایان 36 ساعت پایدار باقی می‌ماند.

**جدول 4- درصد تبدیل نرمال هگزان، گزینش پذیری ایزوهگزان و بازده تولید ایزومرهای 6 کربنه در حضور کاتالیست دوعاملی (Pd+Pt)/50%HPW/UiO-66 در دمای 180 °C و در WHSV برابر با 3 h<sup>-1</sup>، نسبت مولی هیدروژن به نرمال هگزان برابر با 2 و در حضور درصدهای مختلف وزنی پلاتین و پالادیوم**

0.5%Pt		0.1%Pd+0.4%Pt		0.2%Pd+0.3%Pt		0.3%Pd+0.2%Pt		0.4%Pd+0.1%Pt		0.5%Pd		کاتالیست
15	1	15	1	15	1	15	1	15	1	15	1	زمان واکنش (ساعت)
69	72	67,4	71,2	66	70,3	63,1	66,4	62	64,5	60,1	62,4	درصد تبدیل نرمال هگزان (%)
64	69	72,4	76,5	77,4	82,1	78	83,2	79,3	83,8	80,7	84	گزینش پذیری ایزوهگزان (%)
44,1	49,7	48,8	54,4	51,1	57,7	49,2	55,2	49,2	54	48,5	52,4	بازده فرایند (%)
19,7	14,8	14,5	9,7	9,9	7,8	9,3	7,5	8,9	7,2	8,3	6,5	محصولات کراکینگ (%)
13,5	10,9	10,4	9,4	9,7	6,2	9,7	5,3	8,9	5	9	6,3	C <sub>7</sub> <sup>+</sup>
توزیع محصولات ایزومری (%)												
1,4	2,8	1,4	2,2	1,6	2,1	1,5	2,1	1,5	2	1	1,5	iC <sub>4</sub>
1,4	2,5	1,3	2	1,4	1,8	1,5	1,9	1,4	2	1	1,7	iC <sub>5</sub>
5,4	6,1	6	6,7	6,5	7,2	7,4	7,8	8	8,5	8,1	8,7	2,2-DMB

7,5	8,1	8,2	8,8	8,7	9,3	9	9,8	9,4	10,2	9,8	10,5	2,3-DMB
24,7	26,3	29	30,2	30,3	32,1	28,5	31,4	27,2	27,7	27	27,4	2-MP
26,4	28,5	29,2	30,8	31,9	33,5	33,1	34,2	34,7	37,4	35,8	37,4	3-MP



شکل 8- بررسی پایداری کاتالیست دو عاملی 50%HPW/UiO-66 (0.2Pd+0.3%Pt) در فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان

در انتها مقایسه ای بین عملکرد کاتالیست بهینه این پژوهش و کاتالیست‌های گزارش شده در تحقیقات پیشین در فرایند ایزومریزاسیون نرمال هگزان انجام شده که نتیجه آن در جدول 5 ارائه شده است. همانطور که از اطلاعات جدول 5 مشهود است، بر طبق تحقیقات قریب 17 و همکاران [37] و پینتو<sup>18</sup> و همکاران [38] در حضور HPW بارگذاری شده بر پایه SBA-15 و SiO<sub>2</sub> مقدار گزینش پذیری محصولات ایزومری 6 کربنه عدد مناسبی (76/6) و 84/5 درصد) گزارش شده است، اما درصد تبدیل نرمال هگزان مقداری کمتر از 10% می‌باشد که این امر افت شدید بازدهی را به همراه دارد. در ادامه تحقیقات ایشان [39] بیان شده است که بعد از بارگذاری پلاتین، درصد تبدیل نرمال هگزان با افزایش شدیدی مواجه شده و به بیش از 60% خواهد رسید. بر طبق نتایج پژوهش حاضر، HPW بارگذاری شده بر UiO-66 به تنهایی و بدون حضور پروموتور می‌تواند درصد تبدیل 55/3 درصد را ارائه دهد. بر این اساس، نتایج به دست آمده پایداری نسبی کاتالیست‌های دو عاملی بر پایه چارچوب فلزی-آلی UiO-66 را نشان می‌دهد. بعد از بارگذاری فلزات نجیب پلاتین و پالادیوم بر کاتالیست اسیدی حاوی HPW، درصد تبدیل با افزایش مواجه شده و پایداری کاتالیست عملکرد مناسبی را تا 36 ساعت نیز ارائه داده است به طوریکه بعد از 36 ساعت همچنان درصد تبدیل نرمال هگزان 66% بوده و افت مشهودی نداشته است.

<sup>17</sup> Gherib

<sup>18</sup> Pinto

**جدول 5- مقایسه بین عملکرد کاتالیست‌های مرسوم فرایند ایزومریزاسیون نرمال هگزان با کاتالیست‌های بهینه در این پژوهش**

مرجع	درصد تبدیل نرمال هگزان در پایان واکنش (%)	گزینش پذیری ایزوهگزان در پایان واکنش (%)	زمان واکنش (ساعت)	شرایط واکنش	کاتالیست
[16]	51,7 63,4	65,1 72,3	12 36	T= 180 °C H <sub>2</sub> /nC <sub>6</sub> = 2 WHSV =3 h <sup>-1</sup>	50%HPMo/MIL-101(HPW) (0.2%Pd+0.3%Pt)/50%HPMo/MIL-101(HPW)
[17]	62,7 72,1	63 86	15 36	T = 180 °C H <sub>2</sub> /nC <sub>6</sub> = 2 WHSV=3 h <sup>-1</sup>	30%HPMo/UiO-66 (0.2%Pd+0.3%Pt)/30%HPMo/UiO-66
[37]	0,6 60,5	76,6 98	1 1	T= 225 °C WHSV=0,36h <sup>-1</sup>	HPW/SiO <sub>2</sub> HPW/Pt-Ce/SiO <sub>2</sub>
[38]	7,6 7,5	84,5 89,7	12 12	T = 200 °C P = 1 atm	HPW/SBA-15 HSiW/SBA-15
[39]	62,4 34,4	97,7 98,6	12	T = 200 °C	Pt/HPW/SBA-15 Pt@HPW@SBA-15
[40]	60	90	-	T = 300°C H <sub>2</sub> /nC <sub>6</sub> = 6 P = 20 atm WHSV=4h <sup>-1</sup>	Pt/WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>
[41]	44,2 34,2 46,3	-	-	T = 250 °C H <sub>2</sub> /nC <sub>6</sub> = 4 WHSV =3,7h <sup>-1</sup>	Pt/Beta Pd/Beta Pd-Pt/Beta
پژوه ش حاضر	55,3 66	52,6 77,4	15 36	T = 180 °C H <sub>2</sub> /nC <sub>6</sub> = 2 WHSV =3 h <sup>-1</sup>	50%HPW/UiO-66 (0.2%Pd+0.3%Pt)/50%HPW/UiO-66

### 5- نتیجه گیری

در این پژوهش، کاتالیست‌های هتروپلی اسید HPW، نمونه اسیدی HPW/UiO-66 و دو عاملی (Pd+Pt)/HPW/UiO-66 با درصد وزنی‌های متفاوت سنتز شده و عملکرد آن‌ها در فرایند هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده به طور خلاصه به صورت زیر بیان می‌شوند:

- کاتالیست هتروپلی اسیدی HPW تک در شروع فرایند گزینش پذیری محصولات ایزومری 6 کربنه 53/4 درصد و درصد تبدیل نرمال هگزان 70/3 را ارائه داد. اما به دلیل سطح فعال کم و تولید کک با افت عملکرد شدید مواجه شده و بعد از 15 ساعت دو پارامتر مذکور به ترتیب به 13/5 و 11/8 درصد کاهش داشت.
- HPW با درصد وزنی‌های متفاوت بر چارچوب فلزی-آلی UiO-66 نشانده شده و کاتالیست 50%HPW/UiO-66 بهترین جواب را نسبت به دیگر درصدهای تست شده ارائه داد. به نحویکه در شروع فرایند گزینش پذیری

محصولات ایزومری 6 کربنه و درصد تبدیل نرمال هگزان به ترتیب برابر با 61/3 و 58/4 درصد بود. در شروع فرایند درصد تبدیل HPW بارگذاری شده بر UiO-66 نسبت به HPW تک مقدار کمتری بوده که به دلیل اسیدیته کمتر این نمونه قابل توجیه است. اما نمونه تلقیح شده به دلیل وجود پایه UiO-66 پایداری مناسب تری نسبت به نمونه HPW تک از خود نشان داده به طوریکه بعد از 15 ساعت درصد تبدیل تنها 3% افت داشته و به 55/3 درصد رسید. همچنین گزینش پذیری محصولات ایزومری 6 کربنه نیز نسبت به نمونه HPW تک افت کمتری داشته و در پایان 15 ساعت 52/6 درصد شد.

- جهت افزایش عملکرد کاتالیست از پروموتورهای پلاتین و پالادیوم استفاده شد. بر طبق نتایج به دست آمده، کاتالیست دوامی 50%HPW/UiO-66 (0.2%Pd+0.3%Pt) بعد از 36 ساعت از شروع واکنش با گزینش پذیری ایزوهگزان برابر با 77/4 درصد، درصد تبدیل نرمال هگزان برابر با 66% و بازدهی 51/1 درصد عملکرد قابل قبول و پایداری را در این فرایند نشان داده که این امر به دلیل اسیدیته مناسب ( $0.851 \text{ mmol g}^{-1}$ ) شامل مکان‌های اسید برونستد HPW، حضور فلزات نجیب پلاتین و پالادیوم و سطح فعال مناسب UiO-66 می‌باشد.

## 6- تشکر و قدردانی

با سپاس فراوان از مهندس شکبیا و مهندس نصراللهی در شرکت پالایش نفت آبادان.

## 7- منابع

- [1] A. Dhar, R. L. Vekariya, P. Sharma, "Kinetics and mechanistic study of n-alkane hydroisomerization reaction on Pt-doped  $\gamma$ -alumina catalyst", *Petroleum*, vol. 3, pp. 489-495, 2017.
- [2] N. Hassan, A. Jalil, L. Twu, N. Fatah, H. Hambali, I. Hussain, *et al.*, "Hydroisomerization of n-hexane over metal oxides-loaded fibrous silica catalyst for cleaner fuel production", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, pp. 20525-20537, 2023.
- [3] F. Ribeiro, C. Marcilly, M. Guisnet, "Hydroisomerization of n-hexane on platinum zeolites: I. Kinetic study of the reaction on platinum/Y-zeolite catalysts: Influence of the platinum content", *Journal of Catalysis*, vol. 78, pp. 267-274, 1982.
- [4] A. Van de Runstraat, J. Kamp, P. Stobbelaar, J. Van Grondelle, S. Krijnen, R. Van Santen, "Kinetics of hydro-isomerization of n-hexane over platinum containing zeolites", *Journal of Catalysis*, vol. 171, pp. 77-84, 1997.
- [5] M. Ibrahim, A. Jalil, W. Zakaria, N. Fatah, M. Hamid, S. Izan, *et al.*, "n-Hexane hydroisomerization over Zr-modified bicontinuous lamellar silica mordenite supported Pt as highly selective catalyst: Molecular hydrogen generated protonic acid sites and optimization", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 4019-4035, 2021.
- [6] I. V. Kozhevnikov, "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions", *Chemical Reviews*, vol. 98, pp. 171-198, 1998.
- [7] P. Llewelyn, *Supported heteropoly acids for acid catalysed reactions*: Cardiff University (United Kingdom), 2010.
- [8] T. Pinto, K. Szeto, N. Oueslati, N. Essayem, V. Dufaud, F. Lefebvre, "Comparison of the acidity of heteropolyacids encapsulated in or impregnated on SBA-15", *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies Nouvelles*, vol. 71, pp. 25, 2016.
- [9] Y. J. Colón and R. Q. Snurr, "High-throughput computational screening of metal-organic frameworks", *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 5735-5749, 2014.



[10] علی. مرسلی، چارچوب‌های فلز-آلی متخلخل، ویرایش اول. تهران: مرکز نشر آثار علمی دانشگاه تربیت مدرس، 1392.

- [11] E. V. Ramos-Fernandez, M. Garcia-Domingos, J. Juan-Alcañiz, J. Gascon, F. Kapteijn, "MOFs meet monoliths: hierarchical structuring metal organic framework catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol. 391, pp. 261-267, 2011.
- [12] H. Chen, "Computational study of Brønsted acidity in the metal-organic framework UiO-66", *Chemical Physics Letters*, vol. 800, 139658, 2022.
- [13] F. Zhou, N. Lu, B. Fan, H. Wang, R. Li, "Zirconium-containing UiO-66 as an efficient and reusable catalyst for transesterification of triglyceride with methanol", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, pp. 874-879, 2016.
- [14] G. A. Nasser, T. Kurniawan, T. Tago, I. A. Bakare, T. Taniguchi, Y. Nakasaka, *et al.*, "Cracking of n-hexane over hierarchical MOR zeolites derived from natural minerals", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 61, pp. 20-25, 2016.
- [15] N. Viswanadham, L. Dixit, J. Gupta, and M. Garg, "Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenites on n-hexane isomerization", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 258, pp. 15-21, 2006.
- [16] N. Rezaei, M. Taghizadeh, "Catalytic performance and kinetic modeling of n-hexane isomerization over phosphomolybdic acid (HPMo) combining palladium and platinum supported on metal-organic framework MIL-101 (HPW)", *Chemical Engineering Communications*, vol. 210, pp. 1972-1991, 2023.
- [17] N. Rezaei, M. Taghizadeh, "Pd-Pt promoted HPMo/UiO-66 acid catalyst for n-hexane hydroisomerization for higher quality and cleaner fuel production: Catalytic activity and kinetic modeling", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 49, part A, pp. 892-906, 2023.
- [18] K. Sabyrov, J. Jiang, O. M. Yaghi, G. A. Somorjai, "Hydroisomerization of n-Hexane using acidified metal-organic framework and platinum nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, pp. 12382-12385, 2017.
- [19] F. Yehia, G. Elkady, A. Mady, E. Elnaggar, A. Hussein, "Keggin heteropoly acids as an efficient catalysts for photocatalytic oxidation of aromatic aldehydes", *Al-Azhar Bulletin of Science*, vol. 28, pp. 67-74, 2017.
- [20] P. S. Bárcia, D. Guimarães, P. A. Mendes, J. A. Silva, V. Guillerm, H. Chevreau, *et al.*, "Reverse shape selectivity in the adsorption of hexane and xylene isomers in MOF UiO-66", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 139, pp. 67-73, 2011.
- [21] M. R. DeStefano, T. Islamoglu, S. J. Garibay, J. T. Hupp, O. K. Farha, "Room-temperature synthesis of UiO-66 and thermal modulation of densities of defect sites", *Chemistry of Materials*, vol. 29, pp. 1357-1361, 2017.
- [22] F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, *et al.*, "Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: the unique case of UiO-66 (Zr)", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, pp. 11465-11468, 2013.
- [23] H. Pan, X. Li, D. Zhang, Y. Guan, P. Wu, "Pt nanoparticles entrapped in mesoporous metal-organic frameworks MIL-101 as an efficient and recyclable catalyst for the asymmetric hydrogenation of  $\alpha$ -ketoesters", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 377, pp. 108-114, 2013.
- [24] C. Rösler, R. A. Fischer, "Metal-organic frameworks as hosts for nanoparticles", *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 199-217, 2015.

- [25] H. Dai, J. Su, K. Hu, W. Luo, G. Cheng, "Pd nanoparticles supported on MIL-101 as high-performance catalysts for catalytic hydrolysis of ammonia borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 4947-4953, 2014.
- [26] B. O. Adebayo, A. Krishnamurthy, Q. Al-Naddaf, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, "Investigation of combined capture–destruction of toluene over Pd/MIL-101 and TiO<sub>2</sub>/MIL-101 dual function materials", *Energy & Fuels*, vol. 35, pp. 13256-13267, 2021.
- [27] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, "Catalytic properties of MIL-101", *Chemical Communications*, pp. 4192-4194, 2008.
- [28] A. Dhar, N. S. Kumar, K. Sarkar, A. S. Al-Fatesh, A. A. Ibrahim, A .H. Fakeeha, *et al.*, "Acidic ionic liquids containing variable cationic head groups for catalytic isomerization of n-hexane", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 288, 111047, 2019.
- [29] J. Li, Z. Yang, G. Hu, J. Zhao, "Heteropolyacid supported MOF fibers for oxidative desulfurization of fuel", *Chemical Engineering Journal*, vol. 388, 124325, 2020.
- [30] S. Ashtiani, M. Khoshnamvand, A. Shaliutina-Kolešová, D. Bouša, Z. Sofer, K. Friess, "Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>FeCrO<sub>4</sub> spinel nanoparticles decorated with UiO-66-based metal-organic frameworks grafted onto GO and O-SWCNT for gas adsorption and water purification", *Chemosphere*, vol. 255, 126966, 2020.
- [31] W. Xie and F. Wan, "Immobilization of polyoxometalate-based sulfonated ionic liquids on UiO-66-2COOH metal-organic frameworks for biodiesel production via one-pot transesterification-esterification of acidic vegetable oils", *Chemical Engineering Journal*, vol. 365, pp. 40-50, 2019.
- [32] M. Aghajanzadeh, M. Zamani, H. Molavi, H. Khieri Manjili, H. Danafar, A. Shojaei, "Preparation of metal–organic frameworks UiO-66 for adsorptive removal of methotrexate from aqueous solution", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 28, pp. 177-186, 2018.
- [33] D. V. Mousavi, S. Ahmadipouya, A. Shokrgozar, H. Molavi, M. Rezakazemi, F. Ahmadijokani, *et al.*, "Adsorption performance of UiO-66 towards organic dyes: Effect of activation conditions", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 321, 114487, 2021.
- [34] L. Zhou, S. Wang, Y. Chen, and C. Serre, "Direct synthesis of robust hcp UiO-66 (Zr) MOF using poly (ethylene terephthalate) waste as ligand source", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 290, 109674, 2019.
- [35] S. Wang, Y. Lin, J. Yang, L. Shi, G. Yang, X. Zhuang, *et al.*, "UiO-66-NH<sub>2</sub> functionalized cellulose nanofibers embedded in sulfonated polysulfone as proton exchange membrane", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 19106-19115, 2021.
- [36] Y.-P. Xu, Z.-Q. Wang, H.-Z. Tan, K.-Q. Jing, Z.-N. Xu, G.-C. Guo, "Lewis acid sites in MOFs supports promoting the catalytic activity and selectivity for CO esterification to dimethyl carbonate", *Catalysis Science & Technology*, vol. 10, pp. 1699-1707, 2020.
- [37] A. Gherib, A. Aouissi, A. Rives, M. Fournier, R. Hubaut, "Isomerization of n-hexane over silica-supported heteropolyoxometallates promoted by Pt-Ce oxides", *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 28, pp. 1041-1046, 2007.
- [38] T. Pinto, V. Dufaud, and F. Lefebvre, "Isomerization of n-hexane on heteropolyacids supported on SBA-15. 1. Monofunctional impregnated catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol. 483, pp. 103-109, 2014.
- [39] T. Pinto, P. Arquillière, V. Dufaud, F. Lefebvre, "Isomerization of n-hexane over Pt□H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15 bifunctional catalysts: Effect of the preparation method on catalytic performance", *Applied Catalysis A: General*, vol. 528, pp. 44-51, 2016.
- [40] M. Busto, J. M. Grau, S. Canavese, C. R. Vera, "Simultaneous hydroconversion of n-hexane and benzene over Pt/WO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> in the presence of sulfur impurities", *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 599-606, 2009.

[41] R. Roldán, A. M. Beale, M. Sánchez-Sánchez, F. J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián, J. P. Gómez, et al., "Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bi-functional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization of alkanes", *Journal of Catalysis*, vol. 254, pp. 12-26, 2008.