



## Investigation of Solid Acid Catalysts for Alkylation of Isobutane-Butene Process

Parvin Mohebbi<sup>1</sup>, Sima Askari<sup>2</sup>, Saeed Soltanali<sup>3\*</sup>, Seyyed Javid Royaei<sup>3</sup>

<sup>1</sup> PhD. Student, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Science and Research Branch, Tehran, Iran

<sup>2</sup> PhD. Assistant Professor, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Science and Research Branch, Tehran, Iran

<sup>3</sup> PhD. Assistant Professor, Catalyst Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received: 30 July 2023 Accepted: 7 Oct 2023

### Abstract

The Automotive exhaust emission is the predominant source of air pollution. With the increasingly stringent environmental protection requirements, the standards of gasoline are constantly upgrading via reducing the content of olefins, sulfur and aromatics. Alkylation of isobutane with butene is one of the most important ways for production of gasoline with high octane number. Although, the isobutane with olefins alkylation refinery process based on liquid acid catalysts such as sulfuric acid and hydrofluoric acid has been commercially successful but the use of these catalysts in the process of alkylation has environmental, health and high operating costs problems. Solid acid catalysts especially zeolites due to their high operability and lower cost of equipment, no environmental problems and outstanding structural properties, are more suitable candidates for improving the isobutane/butene process. So, replacing these catalysts with solid acid catalysts is one of the most important research goals in the field of catalysts.

**Keyword:** Alkylate, Octane Number, Zeolite, Liquid Acid Catalysts, Olefins.

\* soltanal@sripi.ir

## بررسی کاتالیست‌های اسیدی جامد فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان - بوتن

پروین محبی<sup>1</sup>، سیما عسکری<sup>2</sup>، سعید سلطانعلی<sup>3\*</sup>، سید جاوید روئیایی<sup>3</sup>

<sup>1</sup> دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران  
<sup>2</sup> دکتری، استادیار مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران  
<sup>3</sup> دکتری، استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: 1402/05/08 پذیرش: 1402/07/15

### چکیده

خودروها منبع اصلی آلودگی هوا هستند. با توجه به الزامات سختگیرانه حفاظت از محیط زیست، استانداردهای بنزین به طور مداوم از طریق کاهش محتوای الفین، گوگرد و ترکیبات آروماتیکی در حال ارتقا هستند. آلکیلاسیون ایزوبوتان با بوتن یکی از مهمترین روش‌ها جهت تولید بنزین با عدد اکتان بالا به شمار می‌رود. گرچه فرآیند پالایشگاهی ایزوبوتان با اولفین‌ها بر مبنای کاتالیست‌های اسیدی مایع همچون هیدروفلوئوریک اسید و سولفوریک اسید به لحاظ تجاری موفق بوده است اما استفاده از این کاتالیست‌ها در فرآیند آلکیلاسیون مشکلات زیست محیطی، بهداشتی و هزینه‌های عملیاتی بالایی به همراه دارد. کاتالیست‌های اسیدی جامد بخصوص زئولیت‌ها به دلیل عملیات پذیری بالا و هزینه کمتر تعمیرات، عدم ایجاد مشکلات زیست محیطی و دارا بودن خواص برجسته ساختاری، کاندیداهای مناسب‌تری جهت ارتقاء فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن می‌باشند.

**کلمات کلیدی:** آلکیلیت، عدد اکتان، زئولیت، کاتالیست‌های اسیدی مایع، اولفین‌ها.

\* soltanal@ripis.ir



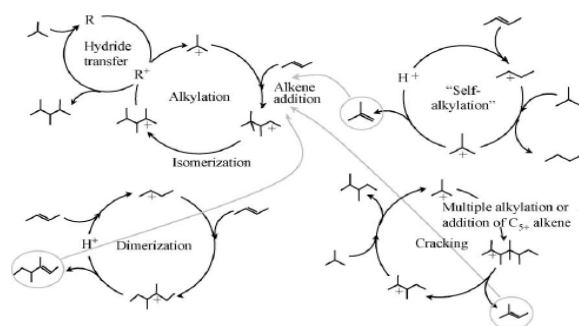
## 1- مقدمه

پالایش هیدروکربن‌ها مهمترین فرآیند نفتی مورد استفاده در عملیات پایین دستی می‌باشد. به جهت نیاز به مصرف سوخت‌های پاک با عملکرد بالا، فن‌آوری برای بهبود عملکرد محصولات احتراق‌پذیر بسیار حائز اهمیت است. به دلیل اینکه بنزین حاصل از تقطیر برش‌های نفتی پاسخگوی نیاز سوختی نمی‌باشد، فرآیندهایی مانند ریفرمینگ، ایزومریزاسیون و آلکیلاسیون نیاز بازار برای تولید بنزین بعنوان سوخت را فراهم کرده است [1]. از میان فرآیندهای نامبرده، آلکیلاسیون یکی از مهمترین روش‌ها برای تولید بنزین با عدد اکتان بالا می‌باشد. آلکیلاسیون یک فرآیند شیمیایی در صنعت نفت است که در آن پارافین‌های سبک مانند ایزوبوتان با اولفین‌های سبک مانند بوتن وارد واکنش شده و منجر به تولید پارافین‌های شاخه‌دار به نام آلکیلیت می‌شود. این محصول دارای عدد اکتان بالا (حدود 100)، فشار بخار پایین و محدوده کوچک تقطیر می‌باشد. عاری بودن از اولفین‌ها، آروماتیک‌ها و سولفور از دیگر ویژگی‌های بارز این ماده با ارزش است [2]. جدول 1 نشان می‌دهد که آلکیلیت سومین سهم عمده در مخازن بنزین آمریکا را دارا می‌باشد و این نشانگر اهمیت این ماده افزودنی در افزایش عدد اکتان بنزین می‌باشد.

جدول 1- سهم عدد اکتان متعلق به اجزای یک بنزین معمولی در آمریکا [3]

اجزاء بنزین	درصد موجود در مخازن	عدد اکتان مخلوط	سهم در عدد اکتان
ریفرمیت	41/40	88	36/4
بنزین FCC	26/40	86	22/7
آلکیلیت	14/30	93	13/3
ایزومرات	7/40	87	6/4
الکل‌ها	3/40	108	3/7
بنزین سبک مستقیم	1/90	73	1/4
بنزین هیدروکراکر	1/60	81	1/3
MTBE	1/00	110	1/1
نرمال بوتان	1/10	92	1/0
بنزین سبک کوکر	1/20	78	0/9
TAME	0/30	105	0/3
کل	100	-	88/6

تری متیل پنتان محصول مطلوب این فرآیند به شمار می‌رود زیرا دارای عدد اکتان بالا است (عدد اکتان تحقیقی آن  $\leq 100$  است). دی متیل هگزان محصول ثانویه  $C_8$  به شمار می‌آید و عدد اکتان آن بین 55 تا 82 است. علاوه بر  $C_8$ ، آلکیلیت نیز شامل اجزای  $C_5-C_7$  و  $C_9^+$  نیز می‌باشد. پیچیدگی محصولات نشان می‌دهد که مجموعه‌ای از واکنش‌های سری و موازی همچون ایزومریزاسیون، اولیگومریزاسیون، برش  $\beta$  و انتقال هیدرید در این فرآیند درگیر است. شکل 1 مکانسیم فرآیند آلکیلاسیون به همراه واکنش‌های جانبی و تنوع محصولات را نشان می‌دهد.



شکل 1- مکانیسم فرآیند آلکیلاسیون و واکنش‌های جانبی [2]

سال 1930 گروه ایپاتیف<sup>1</sup> در شرکت UOP دریافتند که ایزوآلکان‌ها با آلکن‌ها در حضور اسیدهای قوی واکنش داده و هیدروکربن‌های اشباع تحت شرایط نسبتاً میانه واکنشی بدست می‌آیند. کاتالیست‌ها  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  و  $\text{BF}_3/\text{HF}$  به عنوان اولین کاتالیست‌های مایع در فرآیند آلکیلاسیون مورد استفاده قرار گرفتند [4]. پس از آن، واحدهای آلکیلاسیون از سولفوریک اسید ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) به عنوان کاتالیست اسیدی مایع استفاده می‌کردند. در جنگ جهانی دوم، نیاز به عدد اکتان بالا برای بنزین هواپیما منجر به ساخت واحدهای تولید کاتالیست مایع هیدروفلوئوریک اسید (HF) شد. اولین واحد فرآیند آلکیلاسیون با HF در سال 1942 توسط شرکت نفتی فیلیپس<sup>2</sup> ساخته شد [5]. از سال 1960 تا 1986، واحدهای مصرفی HF از اهمیت بیشتری نسبت به واحدهایی که از  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بعنوان کاتالیست مایع استفاده می‌کردند، برخوردار شدند. به دلیل سانحه‌ای که در سال 1987 با کاتالیست هیدروفلوئوریک اسید اتفاق افتاد، اهمیت آلکیلاسیون با سولفوریک اسید افزایش یافت [2].

در فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان / بوتن در حضور کاتالیست‌های اسیدی مایع، فاز هیدروکربنی و اسیدی حلالیت کمی نسبت به یکدیگر دارند. فاز هیدروکربنی بصورت قطراتی در فاز اسیدی پیوسته پراکنده شده و واکنش در / نزدیکی فصل مشترک فاز هیدروکربنی و اسیدی انجام می‌گردد. سرعت کلی واکنش نیز به مساحت فصل مشترک بستگی دارد و هرچه این مساحت بیشتر باشد، سرعت واکنش آلکیلاسیون و در نتیجه کیفیت محصولات افزایش می‌یابد. آلکن از میان فاز هیدروکربنی عبور کرده و پس از گذر از فصل مشترک میان دو فاز، با فاز اسیدی برخورد و استر محلول در اسید را تشکیل می‌دهد که پس از تجزیه شدن در فاز اسیدی، یون کربنی یا آلکن محلول در اسید ایجاد می‌شود. ویسکوزیته و حلالیت هیدروکربن‌ها در اسید نقش بسزایی در افزایش مساحت فصل مشترک دو فاز دارد و همین موضوع عملکرد این دو اسید را از یکدیگر متمایز می‌نماید [2].

کاتالیست‌های HF و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  دارای اشکالات اساسی هستند. HF مایعی با خاصیت خوردندگی بالا، سمی و نقطه جوش نزدیک به دمای اتاق می‌باشد.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  مایعی خورنده با هزینه بازبایی بالا می‌باشد که نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد. به همین دلیل، جایگزین کردن کاتالیست‌های اسیدی مایع با کاتالیست‌های اسیدی جامد، یکی از مهمترین اهداف تحقیقاتی در زمینه کاتالیست است. از جمله مزایای استفاده از کاتالیست‌های اسیدی جامد میتوان به عملیات پذیری بالا و هزینه کمتر تعمیر تجهیزات، انعطاف پذیری فرآیند در مقابل ناخالصی‌های خوراک، حذف آلیاژهای خاص

<sup>1</sup> Ipatieff

<sup>2</sup> Philips

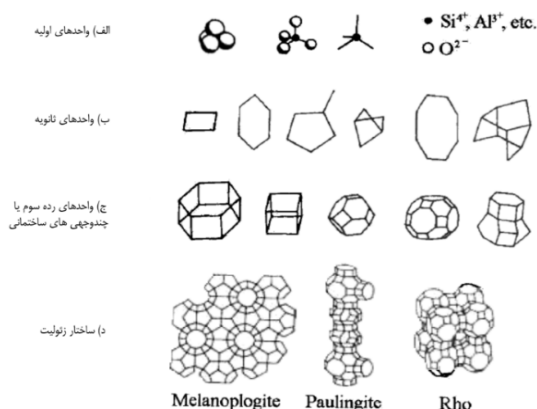
در ساخت راکتور فرآیند و راکتور احیاء کننده و کاهش حساسیت به تغییر در میزان اولفین خوراک اشاره کرد. تنها مشکل اساسی کاتالیست‌های جامد غیر فعال شدن سریع آنهاست که با اصلاح مشخصات ساختاری، میتوان طول عمر این کاتالیست‌ها را بهبود بخشید.

هدف از ارایه این مقاله، معرفی جامع انواع کاتالیست‌های جامد اسیدی به منظور جایگزینی آنها با کاتالیست‌های اسیدی مایع، که در اکثر پالایشگاه‌ها متداول است، می‌باشد. همچنین، مقایسه کاتالیست‌های جامد اسیدی با رویکرد میزان بازده بالاتر و انعطاف پذیری در دستیابی به آن کاتالیست از جمله اهداف این تحقیق می‌باشد.

## 2- کاتالیست‌های اسیدی جامد فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن

### 1-2 زئولیت‌ها

زئولیت‌ها، جامدهای بلوری با چهارچوب یا اسکلت سیلیکا آلومینا می‌باشند. این اسکلت از چهاروجهی‌هایی با چهار اتم اکسیژن در اطراف یک اتم سیلیسیم یا آلومینیوم ساخته شده است. این چهار وجهی‌ها را بصورت  $TO_4$  نشان می‌دهند که T نشان دهنده Si یا Al می‌باشد. رئوس این چهاروجهی‌ها با به اشتراک گذاشتن اتم اکسیژن به یکدیگر متصل می‌شوند تا واحدهای کوچک ثانویه را تشکیل دهند. از اتصال این واحدهای ثانویه محدوده وسیعی از چند وجهی‌های ساختاری شکل می‌گیرند. این چند وجهی‌ها با اتصال به یکدیگر اسکلت بزرگ بلوری زئولیت را تشکیل می‌دهند. شکل 2 واحدهای سازنده و ساختمان زئولیت را نشان می‌دهد.



شکل 2- واحدهای سازنده و ساختمان زئولیت [6]

زئولیت‌ها به دلیل خواص غیرخورندگی، غیرسمی و ارزان بودن گزینه مناسبی برای فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن به شمار می‌روند. همچنین حفرات زئولیت‌ها نظم فوق العاده بالایی در شکل و اندازه دارند و تعداد و قدرت سایت‌های اسیدی فعال ایجاد شده در آنها بسیار زیاد است. به دلیل خواص ذکر شده، زئولیت‌ها عامل کاتالیستی موفق در صنایع پتروشیمی و در فرآیندهای کراکینگ، ریفرمینگ و عملیات جداسازی محسوب می‌شوند [7, 8]. اندازه بزرگ حفرات و قدرت بالای سایت‌های اسیدی برای فرآیند آلکیلاسیون بسیار ضروری است [9]. اگر اندازه مولکول‌ها بزرگتر از قطر حفرات باشند، به دلیل تشکیل و باقی ماندن هیدروکربن‌های سنگین در داخل حفره‌های مقیاس میکرو در زئولیت‌ها، افت فعالیت کاتالیستی سریعی اتفاق می‌افتد. بنابراین حفرات کاتالیست باید بزرگ باشند تا فضای کافی برای نفوذ را فراهم کنند، قدرت اسیدی بالایی داشته باشد تا انتقال هیدرید را کاتالیزه کند. فاکتور بسیار مهمی که روی پایداری حرارتی، گزینش پذیری سطح، فعالیت، اسیدیته و ساختار کاتالیست‌های زئولیتی موثر

است، بهینه سازی نسبت Si/Al با استفاده از روش‌هایی از جمله بخار زنی، آلومینیوم زدایی و سیلیس زدایی می‌باشد. برخلاف کاتالیست‌های اسیدی مایع، زئولیت‌ها حاوی سایت‌های اسیدی لویس و برونستد هستند که با توجه به نوع زئولیت، مقدار محتوای آلومینیوم و روش آماده‌سازی کاتالیست از لحاظ قدرت و طبیعت با هم فرق دارند [10]. محققان دریافته‌اند که حضور بیش از حد سایت‌های اسیدی لویس باعث تشدید تشکیل ترکیبات غیر اشباع مانند پلی اولفین‌های پر شاخه می‌شود که این پلیمرها به شدت جذب سایت‌های اسیدی شده و حفرات را کاملاً پر می‌کنند و باعث غیر فعال شدن کاتالیست می‌شوند [11]. بطور کلی کاتالیست‌های بر پایه زئولیت به دلیل تشکیل کک، سریعاً فعالیت خود را از دست می‌دهند. بنابراین عملکرد کاتالیست زئولیتی نه تنها به ویژگی‌های ساختاری و ماهیت واکنش دهنده درگیر، بلکه به متغیرهای واکنش نیز بستگی دارد.

جدول 2- مؤلفه‌های مهم فرآیند آلکیلاسیون [12]

مؤلفه	کاتالیست		
	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zeolite
دمای واکنش (K)	289-313	277-291	323-373
نسبت خوراک آلکان / آلکن (mol/mol)	11-14	7-10	6-15
سرعت فضایی آلکن (kg alkene/kg acid h)	0/1-0/6	0/03-0/2	0/2-1
قدرت سایت‌های اسیدی (wt%)	83-92	89-93	-
بهره‌وری <sup>3</sup> کاتالیست (kg alkylate/kg acid)	1000-2500	6-18	4-10

کیسانگ و همکارانش<sup>4</sup> کاتالیست‌های بتا، USY، موردنیت، LTL و ZSM-12 را با انجام اصلاحات ساختاری و نسبت‌های مختلف سیلیس به آلومینیوم را تحت دمای 80 درجه سانتیگراد، فشار 300 psig، سرعت فضایی وزنی اولفین 0/01 h<sup>-1</sup> و نسبت ایزوبوتان به بوتن 1000 به 1 را مورد مقایسه قرار دادند. آن‌ها دریافته‌اند که انتخاب‌پذیری ایزومرهای TMP بعنوان محصولات اولیه و فعالیت تبدیل اولفین، بشدت تحت تاثیر مشخصه‌های ساختاری زئولیت قرار دارد. به ترتیب زئولیت‌های بتا، ZSM-12، موردنیت، USY و LTL طول عمر و انتخاب‌پذیری بهتری را برای تولید ایزومرهای TMP از خود نشان دادند و آن هم بعلا ساختار منحصر بفرده حفرات برای نفوذ هرچه بهتر محصولات مطلوب به خارج از حفرات بدون تخریب ساختار می‌باشد. آن‌ها همچنین دریافته‌اند که نسبت بالای Si/Al در زئولیت‌های USY و LTL منجر به غیر فعال شدن سریع کاتالیست به دلیل کاهش دانسیته سایت‌های اسیدی برونستد و توانایی انتقال هیدروژن می‌شود. این موضوع در مورد زئولیت‌های موردنیت و بتا نیز برعکس می‌باشد و این نشان

<sup>3</sup> Productivity<sup>4</sup> Kyesang

دهنده اینست که انتخاب‌پذیری و فعالیت زئولیت علاوه بر تعداد سایت‌های اسیدی برونستد به قدرت سایت‌های اسیدی برونستد نیز بستگی دارد. جدول 2 خصوصیات ساختاری زئولیت‌های درشت حفره پس از انجام اصلاحات ساختاری و دستیابی به نسبت‌های مختلف Si/Al را نشان می‌دهد [13].

جدول 3- خصوصیات زئولیت‌های درشت حفره [13]

مشخصات زئولیت	ساختار حفره	سیلیس / آلومینیوم (بالک)	تعداد سایت‌های اسیدی (mmol/g)	بلورینگی (%)	قطر (میکرومتر)
USY, 3-D, 7/4		2/5	2/21	100	2/1
		6	0/81	83	-
		30	0/40	72	-
		40	0/21	61	-
Mordenite, 2-D, 7 × 6.5 and 5/7 × 2/6		10	1/31	100	2/5
		13	1/18	77	-
		35	0/51	109	-
Beta, 3-D, 7/3 × 6/5 and 5/6 × 5/6		15	0/69	100	1/5
		26	0/53	100	-
		30	0/49	100	-
LTL, 1-D, 7/1		3/5	1/16	100	0/9
		6/5	0/85	71	-
		20	0/70	60	-
ZSM-12, 1-D, 5/6 × 6/1		38	0/36	100	1/2
		45	0/27	100	-
		58	0/25	100	-

زئولیت‌های فوجاسیت X ( $Si/Al=1/1$ ) و Y ( $Si/Al=2/4$ ) در کنار عناصر خاکی کمیاب (لانتانیوم و سریوم) جزء کاندیداهای بسیار مناسب برای فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن می‌باشند. کارستن و همکارانش<sup>5</sup> مقایسه‌ای بر روی عملکرد کاتالیست‌های زئولیتی LaX و LaY در دمای 75 درجه سانتیگراد، فشار 20 bar، نسبت ایزوبوتان به بوتن 10 به 1 و سرعت فضایی وزنی اولفین  $0/2 h^{-1}$  انجام دادند. آن‌ها دریافتند که میزان تعویض یونی در زئولیت X حدود 95٪ و در زئولیت Y حدود 87٪ می‌باشد که دلیل اصلی آن پایین بودن میزان آلومینیوم در ساختار زئولیت Y است. آنالیز Si MAS NMR نشان داد که در کاتالیست LaX بیشتر اتم‌های سیلیسیم دارای 4 اتم آلومینیوم در

<sup>5</sup> Carsten



مجاورت خود می‌باشند ولی این تعداد در کاتالیست LaY به یک یا دو اتم کاهش می‌یابد که این موضوع باعث جایگزینی بیشتر یون‌های لانتانیم با یون‌های سدیم و افزایش تعداد و قدرت سایت‌های اسیدی برونستد از طریق پلاریزاسیون ساختار در زئولیت X می‌شود. بالا بودن تعداد سدیم‌های تعویض نشده با لانتانیم در زئولیت Y منجر به مسمومیت سایت‌های اسیدی برونستد و کاهش فعالیت و طول عمر کاتالیست می‌شود. تبدیل بوتن 99% و طول عمر 7/5 و 14/3 ساعت به ترتیب در کاتالیست‌های LaY و LaX بدست آمد [14].

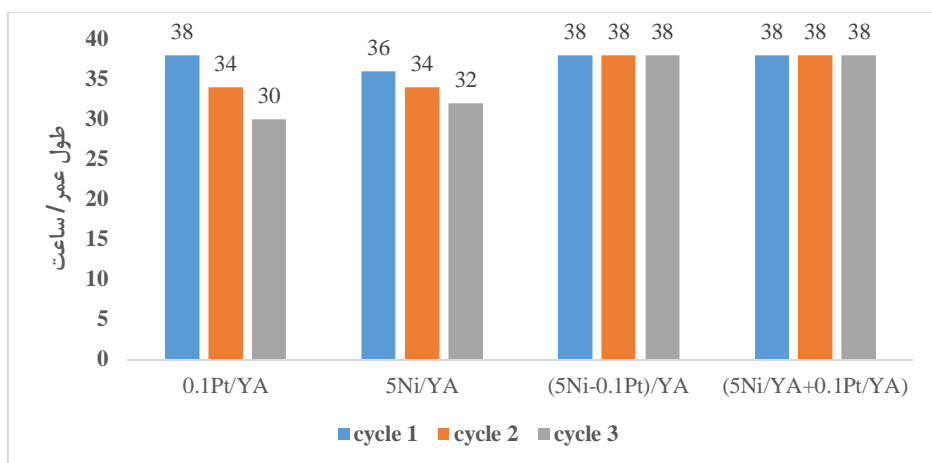
ژانگ و همکارانش<sup>6</sup> اثر مس بر روی زئولیت X (Si/Al=1/15) حاوی عناصر حاکی کمیاب (لانتانیم و سریم) بصورت تعویض یونی را بررسی کردند. آزمایش‌های طیف سنجی FTIR با جذب NH<sub>3</sub>-TPD و پیریدین نشان دادند که افزودن مس در کاتالیست‌های CuCeX و CuLaX باعث افزایش تعداد سایت‌های اسیدی برونستد و در نتیجه تسهیل انتقال هیدرید و کاهش واکنش‌های جانبی می‌شود. همچنین مس می‌تواند وارد رقابت با سایت‌های اسیدی فعال برای جذب بوتن شده و باعث کاهش غلظت بوتن در سایت‌های اسیدی و جلوگیری از پیشرفت واکنش اولیگومریزاسیون و افزایش طول عمر کاتالیست شود. تبدیل بوتن 99% با طول عمر 12 و 15 ساعت به ترتیب در کاتالیست‌های CuCeX و CuLaX بدست آمد [15].

مسئله بسیار مهم در مورد کاتالیست‌های زئولیتی مورد استفاده در این فرآیند نیز احیاسازی کاتالیست می‌باشد. شرکت اکسلوس<sup>7</sup>، فرآیند آلکیلاسیون با کاتالیست اسیدی جامدی را طراحی و توسعه داده که در آن کاتالیست هر 12 ساعت احیاء می‌شود. در واقع برای این فرآیند دو عدد راکتور استفاده می‌شود: یکی در جریان فرآیند حضور دارد و راکتور دیگر همزمان در حال احیاء سازی است [16]. روش‌های مختلفی برای احیاء سازی کاتالیست وجود دارد از جمله: استخراج با مایع یا سیال فوق بحرانی، احتراق در هوا و احیا با هیدروژن [17]. احیاء با هیدروژن به علت حفظ بهتر ساختار زئولیت و فعالیت کاتالیست، به عنوان مرسوم‌ترین روش در واحدهای آلکیلاسیون شناخته شده است [18]. کاتالیست‌های زئولیتی اصولاً حاوی یک جزء فلزی بعنوان عامل هیدروژناسیون یا هیدروژن‌زدایی مانند پلاتین و پالادیوم هستند. در فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن نیز وجود این فلزات منجر به افزایش انتخاب‌پذیری برای تولید TMP بعنوان محصول مطلوب از طریق انتقال بهتر هیدرید، افزایش طول عمر کاتالیست، کاهش مصرف هیدروژن و دمای احیا می‌شود. گرزلیو و همکارانش<sup>8</sup> اثر پلاتین به میزان 0/2 درصد وزنی را بر عملکرد کاتالیست CaLaHX در طی 5 سیکل 20 ساعته واکنش-احیا را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که استفاده از پلاتین به عنوان عامل هیدروژناسیون باعث عدم تغییر اسیدیته، ترکیب درصد TMP و DMH و کیفیت آلکیلیت می‌شود. کاتالیست در طول 24 ساعت واکنش، تبدیل بوتن 97/1 درصد و انتخاب‌پذیری TMP 76/4 درصد را از خود نشان داد [19].

معمولاً کاتالیست‌های دو فلزی هیدروژناسیون عملکرد کاتالیستی بهتری نسبت به کاتالیست‌های تک فلزی دارند. افزودن فلز دوم باعث تغییر خواص فیزیکی- شیمیایی و کاتالیستی می‌شود. همینطور افزودن فلزات رایج هیدروژناسیون مانند نیکل و کبالت به کاتالیست‌های حاوی فلزات نجیب منجر به کاهش استفاده از این فلزات گران

<sup>6</sup> Zhang<sup>7</sup> Exelus<sup>8</sup> Gerzeliev

بها در هنگام سنتز کاتالیست می‌شود. کوی رن و همکارانش<sup>9</sup> اثر نیکل بعنوان عامل هیدروژناسیون را بر روی کاتالیست Pt/Y را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها از پلاتین به میزان 0/1 درصد وزنی و از نیکل با مقادیر 3، 5، 10 و 15 درصد وزنی استفاده کردند. آنالیز STEM-GS نشان داد که تعامل بسیار قوی بین نیکل و پلاتین باعث کوچکتر شدن ذرات فلزی می‌شود و هر جا ذرات پلاتین حضور داشته باشند، شاهد وجود ذرات نیکل و پراکندگی بهتر این ذرات در سطح کاتالیست و در نتیجه افزایش انتقال هیدروژن هستیم. محاسبات DFT نشان داد که دو مرحله مهم در احیای فعالیت کاتالیست‌ها با هیدروژن وجود دارد که شامل تفکیک  $H_2$  و انتقال هیدروژن می‌باشد. پلاتین توانایی بالایی برای شکست پیوند H-H و تشکیل دو اتم هیدروژن و عملکرد ضعیفی در انتقال اتم‌های هیدروژن از سطح فلز به سطح دارای هیدروژن کمتر را دارد. این موضوع در مورد نیکل کاملاً برعکس می‌باشد بنابراین وجود این دو فلز بعنوان مکمل باعث عملکرد بهتر کاتالیست و حذف کک تشکیل شده در طول فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان / بوتن می‌شود. افزایش میزان نیکل گرچه باعث افزایش مهاجرت هیدروژن می‌شود ولی منجر به بسته شدن حفرات کاتالیست و کاهش سرعت نفوذ واکنش دهنده‌ها و دسترسی به سایت‌های اسیدی فعال و در نتیجه افت فعالیت کاتالیستی می‌شود. از این رو کاتالیست (5 Ni-0/1Pt)/YA با طول عمر 38 ساعته در طی 10 سیکل واکنش-احیاء و عدم تغییر انتخاب‌پذیری 80% برای محصولات  $C_8$  بعنوان کاتالیست بهینه انتخاب شد [20]. شکل 3 مقایسه طول عمر کاتالیست‌های این پژوهش طی 3 سیکل واکنش-احیاء را نشان می‌دهد.



شکل 3- مقایسه عملکرد کاتالیست‌های (5Ni/YA+0.1Pt)/YA، (5Ni-0.1Pt)/YA، 5Ni/YA، 0.1Pt/YA [20]

## 2-2- اکسیدهای فلزی

### 2-2-1-1- اکسیدهای فلزی مخلوط

کاتالیست‌های بر پایه اکسیدهای فلزی مخلوط نقش مهمی در آلکیلاسیون ایزوبوتان / بوتن ایفا می‌کنند. روش سنتز و سایز ذرات دو فاکتور اساسی در افزایش عملکرد این کاتالیست‌ها می‌باشند. از جمله رایج‌ترین اکسیدهای فلزی مخلوط میتوان به  $MoO_3/TiO_2$ ،  $WO_3/ZrO_2$  و  $MoO_3/ZrO_2$  اشاره کرد. زیرکونیم اکساید نقش مهمی در افزایش انتخاب‌پذیری و فعالیت کاتالیست‌های آلکیلاسیون دارد. مطالعات نشان داد درصد فاز تتراگونال این اکسید فلزی در

<sup>9</sup> Kui Ren

این فرآیند بسیار حائز اهمیت است. عناصری چون تنگستن و مولیبدن باعث پایداری فاز تتراگونال زیرکونیم اکساید شده و مانع از انتقال فاز تتراگونال به مونوکلینیک می‌شوند [21, 23].

وندانگ و همکارانش<sup>10</sup> کاتالیست  $WO_3/ZrO_2$  با سه روش سنتز هم‌رسوبی، تلقیح مرطوب تنگستن با  $ZrOCl_2$  و تلقیح تنگستن با  $Zr(OH)_4$  با غلظت 0/227 (گرم تنگستن / گرم زیرکونیم اکساید)، دمای 80 درجه سانتیگراد، فشار 1/4 MPa و نسبت ایزوبوتان به بوتن 7/4 و دمای کلسینه 923 کلین را مورد مقایسه قرار دادند. طیف سنجی رامان نشان داد که روش سنتز آخر، سطح ویژه و کریستال‌های  $WO_3$  بیشتری نسبت به دو مورد دیگر دارد. تنگستن با تشکیل تک لایه بر روی زیرکونیم اکساید و تشکیل پیوند Zr-O-W بعنوان سایت‌های اسیدی قوی عمل کرده و باعث افزایش عملکرد کاتالیست می‌شود. آن‌ها همچنین غلظت‌های مختلف تنگستن 0/378 - 0/038 (گرم تنگستن / گرم زیرکونیم اکساید) و دمای کلسینه 923 و 1073 کلین را با روش سنتز دوم مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که در دمای یکسان، با افزایش میزان تنگستن مساحت سطح ویژه تا غلظت 0/227 افزایش و سپس کاهش می‌یابد و این افزایش به دلیل جلوگیری از انتقال فاز تتراگونال به فاز مونوکلینیک در زیرکونیم اکساید می‌باشد. در غلظت‌های یکسان تنگستن، افزایش دمای کلسینه از 923 به 1073 کلین نیز منجر به افزایش اندازه متوسط کریستال‌های فاز تتراگونال و کاهش سطح ویژه کاتالیست می‌شود. افزایش میزان تنگستن و دمای کلسینه، منجر به کلوخگی ذرات و کاهش مساحت سطح کل نیز می‌شود [24].

## 2-2-2 اکسیدهای فلزی سولفات

نوع دیگر کاتالیست جامد فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتان، اکسیدهای فلزی سولفات می‌باشد ( $SO_4^{2-}M_xO_y$ ) سولفات کردن اکسیدهای فلزی منجر به افزایش اسیدیته برونستد و فعالیت کاتالیستی می‌شود. از ویژگی‌های بارز این کاتالیست‌ها می‌توان به خاصیت غیرخورندگی، غیر سمی و ارزان بودن اشاره کرد [25-26].

زیرکونیای سولفات (SZ) نیز جزء کاتالیست‌های مرسوم این فرآیند می‌باشد. عملکرد کاتالیستی زیرکونیای سولفات به عوامل بسیاری از قبیل ماهیت پیش سازهای مورد استفاده، روش سولفات کردن، مساحت سطح، میزان آب و دمای کلسیناسیون بستگی دارد [27]. روش‌های مختلفی برای سنتز این کاتالیست‌ها وجود دارد که به دو دسته می‌توان تقسیم کرد. روش تک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای. متداول‌ترین مسیر جهت سنتز زیرکونیای سولفات، روش دو مرحله‌ای می‌باشد. مرحله اول تشکیل رسوب هیدروکسید زیرکونیم از طریق افزودن یک محلول بازی مانند آمونیم هیدروکسید به محلول آبی نمک آمونیم مانند زیرکونیم کلراید، زیرکونیم نیترات، زیرکونیل کلراید و زیرکونیل نیترات اشاره کرد. رسوب زیرکونیم هیدروکسید شسته و خشک شده و سپس با آمونیم سولفات یا سولفوریک اسید به زیرکونیم هیدروکسید سولفات در دمای کلسینه 550-650 درجه سانتیگراد تبدیل می‌شود [28-29]. داویس و همکارانش نشان دادند که نوع نمک زیرکونیم استفاده شده، pH و سرعت افزودن محلول آمونیم هیدروکسید نیز در فاز کریستالی زیرکونیم پس از کلسینه کردن موثر است. افزایش دمای کلسینه به بالاتر از 650 درجه سانتیگراد منجر به تبدیل فاز تتراگونال به فاز مونو کلینیک و کاهش میزان گوگرد و مساحت سطح می‌شود [30]. روش دیگر برای سنتز زیرکونیای سولفات، روش سل ژل تک مرحله‌ای است که توسط وارد و کو<sup>11</sup> مطرح شده است. در این روش زیرکونیم پروپکساید

<sup>10</sup> Wen-dong

<sup>11</sup> Ward and Ko

با پروپانول، نیتریک اسید و سولفوریک اسید، مخلوط شده و سپس به محلول حاوی پروپانول و آب اضافه می‌شود تا الکوژل بدست آید. اگر الکوژل در شرایط فوق بحرانی خشک شود، یک ایروژل سولفات زیرکونیوم با سطح ویژه خاص به دست می‌آید. یون‌های سولفات که در حجمی از ایروژل به دام افتاده‌اند با کلسیناسیون زیرکونیا از سطح خارج می‌شوند. همچنین مشخص شده است که خصوصیات کاتالیزور به مقدار سولفات در طی کلسیناسیون نیز بستگی دارد. به این صورت که در طی عملیات کلسیناسیون، یک واکنش گرمازا رخ میدهد که میتواند منجر به ایجاد گرمای بیش از حد شود. میزان گرما و انتقال حرارت تحت تأثیر مقدار سولفات قرار گرفته و در نتیجه بر خصوصیات فیزیکی و کاتالیستی زیرکونیای سولفاته نیز تأثیر می‌گذارد [31]. کلوس و همکارانش<sup>12</sup> دریافتند فشار مکانیکی که مواد در طول آسیاب یا سنگ زنی قرار می‌گیرد نیز بر عملکرد کاتالیستی و بلورینگی موثر است [32].

یوفروا و همکارانش<sup>13</sup> کاتالیست‌های هیبریدی زیرکونیوم سولفاته با غلظت‌های زیرکونیوم 4، 8 و 16 درصد وزنی بر پایه زئولیت بتا (Si/Al=25) در دمای واکنش 80 درجه سانتیگراد، فشار 13 bar، نسبت ایزوبوتان به بوتن 20 به 1، سرعت فضایی وزنی اولفین  $0/35 \text{ h}^{-1}$  و دمای کلسینه 700 درجه سانتیگراد را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که کاتالیست حاوی 4 درصد وزنی زیرکونیوم با حفظ ساختار زئولیت بتا، بیشترین تعداد سایت‌های اسیدی برونستد و انتخاب‌پذیری محصولات  $\text{C}_8$ ، 80٪ و کمترین انتخاب‌پذیری برای هیدروکربن‌های سنگین  $\text{C}_9^+$  را از خود نشان داد. این کاتالیست با حفظ عملکرد خود پس از گذشت 210 دقیقه از واکنش، بعنوان کاتالیست بهینه شناخته شد. زیرکونیوم سولفاته بر سطح زئولیت کریستالی بتا نشانده شده و مانع از تجمع محصولات جانبی حاصل از واکنش‌هایی مانند کراکینگ و اولیگومریزاسیون می‌شود. با افزایش میزان زیرکونیوم بر روی زئولیت بتا، سطح ویژه کاتالیست کاهش یافته در حالیکه حجم ماکرو حفرات ثابت مانده است و این نشان دهنده اینست که ذرات زیرکونیوم در فضاهای بین کریستالی زئولیت مستقر شده و باعث ایجاد تخلخل ذاتی می‌شود [33]. جدول 3 عملکرد کاتالیست‌ها را پس از گذشت 30 دقیقه از واکنش نشان می‌دهد.

جدول 4- فعالیت کاتالیستی پس از گذشت 30 دقیقه از واکنش [33]

کاتالیست	ترکیبات آلکیلیت (درصد وزنی)			برش 2,2,4-TMP هیدروکربن $\text{C}_8$ (درصد وزنی)	درصدتبدیل
	$\text{C}_5\text{-C}_7$	$\text{C}_8$	$\text{C}_9^+$		
H-Beta	2	1	97	-	44
B4S	11	80	9	23/5	62
B8S	11	21	68	24/2	51
B16S	0	1	99	-	47
SZ	4	84	12	10/4	60
SZ+H-Beta	18	60	23	-	69

<sup>12</sup> Klose

<sup>13</sup> Yuferova

در مطالعه‌ای دیگر زین و همکارانش<sup>14</sup> مقایسه‌ای بر روی کاتالیست‌های اکسیدی فلزی مخلوط در دمای 24 درجه سانتیگراد، فشار 400psi و نسبت ایزوبوتان به بوتن 100 به 1 در یک راکتور بستر ثابت انجام دادند. آن‌ها همچنین، نقش پلاتین به میزان 5 درصد وزنی را بر عملکرد این کاتالیست‌ها در فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان / بوتن مورد بررسی قرار دادند. کاتالیست‌های  $ZrO_2/SO_4$ ،  $PtZrO_2/SO_4$  و  $PtZrO_2/WO_3$  به ترتیب تحت عنوان SZ، PtSZ و PtWZ نامگذاری شدند. کاتالیست SZ پس از گذشت 30 ساعت از واکنش، تبدیل بوتن و انتخاب‌پذیری TMP به ترتیب 100% و 51/6 درصد را از خود نشان داد. در کاتالیست PtSZ، تبدیل بوتن پس از گذشت 2/5 ساعت از واکنش به 78% افت کرد و این به دلیل کاهش سرعت واکنش کراکینگ بعلت اسیدیته ضعیف این کاتالیست می‌باشد. کاتالیست PtWZ نیز پس از گذشت 30 دقیقه از واکنش، بعلت ایجاد واکنش پلیمریزاسیون توسط سایت‌های اسیدی ضعیف و افت تبدیل بوتن به 56% فعالیت خود را از دست داد. نتایج نشان داد که کاتالیست SZ بدون پلاتین عملکرد بهتری برای فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن دارد و این موضوع نیازمند بررسی بیشتر می‌باشد [34].

### 2-3 هتروپلی اسیدها

هتروپلی اسیدها (HPAs) جامدات غیرمتخلخل با اسیدیته قوی هستند که متشکل از آنیون‌های هتروپلی با موقعیت فلز-اکسیژن هشت وجهی بعنوان واحد ساختاری پایه می‌باشند. جنبه قابل توجه این کاتالیست‌ها اسیدیته قوی آن‌ها نسبت به دیگر کاتالیست‌های اسیدی جامد مانند زئولیت‌ها و اکسیدهای فلزی است [35]. گرچه، قیمت بالای این کاتالیست‌ها از جذابیت آن‌ها در این فرآیند کاسته است. این کاتالیست‌ها دارای مساحت سطح کم هستند. از این رو محققان دریافتند که استفاده از مواد متخلخل مانند زئولیت‌ها، سیلیکا و آلومینا باعث افزایش مساحت سطح این کاتالیست‌ها می‌شوند [36]. از جمله کاتالیست‌های هتروپلی اسید میتوان به  $H_3PW_{12}O_{40}$ ،  $H_4SiW_{12}O_{40}$  و  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  اشاره کرد. اسید فسفو تنگستیک جزء کاتالیست‌های رایج این فرآیند به شمار می‌رود [37]. بلاسکو و همکارانش<sup>15</sup> اسید فسفوتنگستیک با غلظت‌های 20، 40 و 60 درصد را بر پایه سیلیکای تجاری، سیلیکا آلومینای آمورف (MSA) و MCM-41 را در دمای 33 درجه سانتیگراد، فشار 2/5MPa و نسبت ایزوبوتان به بوتن 15 به 1 را در یک راکتور بستر ثابت مورد مقایسه قرار دادند. آن‌ها دریافتند که کاتالیست HPW/SiO<sub>2</sub> به میزان 40% اسید نیز بیشترین فعالیت، پایداری و انتخاب‌پذیری برای تولید TMP را دارا می‌باشد. برخلاف پراکندگی بالای سایت‌های اسیدی و افزایش مساحت سطح کاتالیست در کاتالیست‌های حاوی MSA و MCM-41 این کاتالیست‌ها عملکرد خوبی از خود نشان ندادند. پایین بودن فعالیت کاتالیست HPW/MSA بعلت برهم کنش قوی بین HPW و سایت‌های سطح سیلیکا آلومینا می‌باشد که باعث کاهش تعداد و قدرت سایت‌های اسیدی برونستد می‌شود. در کاتالیست HPW/MCM-41 نیز کاهش فعالیت بدلیل گرفتگی جزئی حفرات تک بعدی و کاهش دسترسی واکنش دهنده‌ها به سایت‌های اسیدی برونستد واقع در حفرات می‌باشد. بهبود فعالیت این کاتالیست با افزایش قطر حفرات نیز امکان پذیر است [36].

<sup>14</sup> Xin

<sup>15</sup> Blasco

### 3- نتیجه گیری

بهبود کیفیت بنزین، موضوع تحقیقاتی فشرده در آزمایشگاه‌های علمی-پژوهشی و صنعتی می‌باشد. از این رو فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان با بوتن یکی از مهمترین روش‌ها جهت تولید بنزین با عدد اکتان بالا به شمار می‌رود. بنابراین، شناخت دقیق خصوصیات کاتالیست‌ها کمک شایانی در بهبود عملکرد این فرآیند می‌کند. عدم ایجاد مشکلات زیست محیطی و عملیاتی از مهمترین مزایای کاتالیست‌های اسیدی جامد نسبت به مایع می‌باشند. در این بررسی، اشاره‌ای کوتاه به کاتالیست‌های اسیدی جامد از جمله زئولیت‌ها، اکسیدهای فلزی و بطور ویژه ( زیرکونیای سولفاته) و هتروپلی اسیدها شده است. بالا بودن قیمت در کاتالیست‌های هتروپلی اسید از جذابیت آن‌ها در این فرآیند کاسته است. کاتالیست زیرکونیای سولفاته نیز با وجود دارا بودن انتخاب‌پذیری بالا برای تولید محصولات مطلوب ایزواکتان، سریعاً دستخوش واکنش‌های جانبی متعدد و در نتیجه غیرفعال شدن زود هنگام قرار می‌گیرد و بنابراین، جزء کاتالیست‌های مطلوب این فرآیند به شمار نمی‌آید. از بین کاتالیست‌های نامبرده، زئولیت‌ها بدلیل عدم ایجاد مشکلات زیست محیطی، اقتصادی و همینطور دارا بودن خواص برجسته ساختاری، کاندیداهای مناسب‌تری جهت ارتقاء فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن می‌باشند. نوع زئولیت درشت حفره استفاده شده از جمله  $\beta$ , Y, X, LTL و ...، بهینه سازی نسبت Si/Al با اصلاحات ساختاری و انجام اصلاحات افزایشی مانند استفاده از ارتقاء دهنده‌های مناسب و روش سنتز بهینه از جمله پارامترهای تاثیر گذار در تعیین عملکرد این کاتالیست‌ها می‌باشند. شرکت‌های صاحب امتیاز کاتالیست‌های جامد مانند UOP, K-SAAT و LUMMUS در صدد بهبود این کاتالیست‌ها با حداکثر طول عمر و انتخاب‌پذیری محصولات مطلوب در فرآیندهای آلکیلاسیون می‌باشند.

### 4- منابع

- [1] H. Velázquez, N. Likhanova, N. Aljammal, F. Verpoort, "New insights into the progress on the isobutane/butene alkylation reaction and related processes for high-quality fuel production", *Energy Fuels*, Vol. 34, no. 12, pp. 15525-15556, 2020.
- [2] A. Feller and J.A. Lercher, "Chemistry and technology of isobutane/alkene alkylation catalyzed by liquid and solid acids", *ChemInform*, Vol. 35, no. 49, 2004.
- [3] A. Platon, "Characterization of solid acid catalysts for isobutane/butene alkylation", *Washington State University*, 2004.
- [4] Aldossary, Mohammed, "The Alkylation of 2-Butene with Isobutane over Large-Pore Zeolites", *The University of Manchester (United Kingdom)*, 2018.
- [5] A. Feller, "Reaction mechanism and deactivation pathways in zeolite catalyzed isobutane/2-butene alkylation", *Technische Universität München*, 2003.
- [6] Abudawood, H. Raed, "Hydroisomerization of alkanes over metal-loaded zeolite catalysts", *The University of Manchester (United Kingdom)*, 2010.
- [7] Li, Shuo, Cao, "Understanding the effect of acid strength on the alkane-alkoxide hydride transfer reaction over solid acid catalysts: Insights from density functional theory", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 22, pp. 9314-9321, 2019.
- [8] Al-Kinany, C. Mohammed, "High-quality fuel distillates produced from oligomerization of light olefin over supported phosphoric acid on H-Zeolite-Y", *Applied Petrochemical Research*, vol. 9 pp. 35-45, 2019.
- [9] Juzsakova, Tatjana, "Study on the alkylaton mechanism of isobutane with 1-butene using environmental friendly catalysts", *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 13, no. 9, pp. 2343-2347, 2014.

- [10] A. Feller, A. Guzman, I. Zuazo, "On the mechanism of catalyzed isobutane/butene alkylation by zeolites", *Journal of Catalysis*, vol. 224, no. 1, pp. 80-93, 2004.
- [11] Albright, F. Lyle, "Alkylation of isobutane with C4 olefins, Two-step process using sulfuric acid as catalyst", *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 27, no. 3, pp. 391-397, 1988.
- [12] H. Gary, G. Handwerk, "Petroleum refining: technology and economics", 2007.
- [13] Smirniotis, K. Yoo, E. Burckle, "Isobutane/2-butene alkylation using large-pore zeolites: Influence of pore structure on activity and selectivity", *Journal of Catalysis*, vol. 211, no. 1, pp. 6-18, 2002.
- [14] C. Sievers, J. Liebert, M. Stratmann, R. Olindo, "Comparison of zeolites LaX and LaY as catalysts for isobutane/2-butene alkylation", *Applied Catalysis*, vol. 336, no. 1, pp. 89-100, 2008.
- [15] H. Zhang, J. Xu, H. Tang, Z. Yang, R. Liu, "Isobutane/2-butene alkylation reaction catalyzed by Cu-modified and rare earth X-type zeolite", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 9690-9700, 2019.
- [16] M. Mukherjee and J. Nehlsen, "Reduce alkylate costs with solid-acid catalysts: New developments in alkylation processes mitigate risk while reducing operating costs", *Hydrocarbon processing*, vol. 86, no. 10, pp. 110-111, 2007.
- [17] R. Klingmann, R. Josl, Y. Traa, R. Gläser, "Hydrogenative regeneration of a Pt/La-Y zeolite catalyst deactivated in the isobutane/n-butene alkylation", *Applied Catalysis A: General*, vol. 281, no. (1-2), pp. 215-223, 2005.
- [18] S. Van Minnebruggen, T. De Baerdemaekere, K. Cheung, A. Parvulescu, U. Müller, Tomkins, "Alkylation of isobutane with butenes using OSDA-free zeolite beta", *Journal of Catalysis*, vol. 406, pp. 206-212, 2022.
- [19] I. Gerzeliev, V. Temnikova, Z. Saitov, "Features of the isobutane alkylation with butylenes on zeolite catalysts", *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 93, pp. 1586-1595, 2020.
- [20] K. Ren, F. Jia, C. Zhang, E. Xing, "Ni as the promoter on hydrogen spillover for better hydrogenative regeneration on Pt/Y based catalysts", *Fuel*, vol. 335, pp. 127047, 2023.
- [21] Ma, Dongge, Wang. "Synthetic approaches for CN bonds by TiO<sub>2</sub> photocatalysis", *Frontiers in chemistry*, vol. 7, pp. 635, 2019.
- [22] Chandra, Prakash, "One-pot synthesis of ultrasmall MoO<sub>3</sub> nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> nanospheres: An efficient epoxidation catalyst", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 44, pp. 19060-19066, 2014.
- [23] O. Omarov, E. Vlasov, D. Sladkovskiy, K. Semikin, A. Matveyeva, S. Fedorov, D. Murzin, "Physico-chemical properties of MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by dry mixing for isobutane alkylation and butene transformations", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 230, pp. 246-259, 2018.
- [24] W. Sun, L. Xu, Y. Chu, "Controllable synthesis, characterization and catalytic properties of WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> mixed oxides nanoparticles", *Journal of colloid and interface science*, vol. 266, no. 1 pp. 99-106, 2003.
- [25] Y. Liu, G. Wu, X. Pang, "Isobutane alkylation with 2-butene in novel ionic liquid/solid acid catalysts", *Fuel*, vol. 252, pp. 316-324, 2019.
- [26] L. Yurkova, S. Lermontov, V. Kazachenko, V. Ivanov, A. Lermontov, A. Baranchikov, "Sulfated zirconia as a high-performance catalyst for alkene oligomerization", *Inorganic Materials*, vol. 48, pp. 1012-1019, 2012.
- [27] A. Aboul-Gheit, D. El-Desouki, S. Abdel-Hamid, S. Ghoneim, A. Ibrahim, A. "Sulfated zirconia catalysts for low temperature isomerization of n-pentane", *Egypt. J. Chem*, vol. 55, no. 5, pp. 509-527, 2012.

- [28] M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata, "Solid catalyst treated with anion. 2. Reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion", *Journal of the American chemical society*, vol. 101, no.21, pp. 6439-6441, 1979.
- [29] X. Song and A. Sayari, "Sulfated zirconia-based strong solid-acid catalysts: recent progress", vol. 38, no. 3, pp. 329-412, 1996.
- [30] B. Davis, R.A. Keogh, R. Srinivasan, "Sulfated zirconia as a hydrocarbon conversion", *Catalysis today*, vol. 20, no. 2, pp. 219-256, 1994.
- [31] Ward, A. David, I. Edmond, "Preparing catalytic materials by the sol-gel method", *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 34, no. 2, pp. 421-433, 1995.
- [32] Løften, Thomas. "Catalytic isomerization of light alkanes", 2004.
- [33] E. Yuferova, S. Devyatkov, S. Fedorov, K. Semikin, D. Sladkovskii, "Hybrid catalysts based on sulfated zirconium dioxide and H-beta zeolite for alkylation of isobutane with isobutylene", *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 90, pp. 1605-1613, 2017.
- [34] Xiao, Xin, W. John, Tierney, Irving Wender. "Alkylation of isobutane with 2-butene over anion-modified zirconium oxide catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol. 183, no. 1, pp. 209-219, 1999.
- [35] J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, "Polyoxometalate molecular science", *Springer Science & Business Media*, vol. 98, 2003.
- [36] T. Blasco, A. Corma, A. Martinez, Martinez-Escolano, "Supported heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-butene: The benefit of using MCM-41 with larger pore diameters", *Journal of catalysis*, vol. 177, no. 2, pp. 306-313, 1998.
- [37] J. Hidalgo, M. Zbuzek, R. Černý, "Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality", *Open Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 1-13, 2014.