

اثر زئولیت‌ها بر عملکرد کاتالیستی

کامپوزیت‌های میکرو/مزوپور Pt/(13X, HY & HZSM-5)-HMS

در فرایند ایزومریزاسیون گزینشی نرمال‌هپتان

نسترن پارسافرد*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده فنی مهندسی و علوم پایه، دانشگاه کوثر بجنورد، بجنورد، ایران

چکیده: با رشد نگرانی‌های موجود در رابطه با آلودگی‌های زیست‌محیطی، صنعت نفت به روش‌هایی برای کاهش آلودگی‌های به علت سوخت روی آورده است. ایزومریزاسیون کاتالیستی روشی است که طی آن عدد اکتان سوخت بدون تولید آلاینده‌های هوا افزایش می‌یابد. در این پژوهش، سه کاتالیست کامپوزیت با یک بخش سیلیکای مزوپور و بخش زئولیتی تهیه شد و در واکنش ایزومریزاسیون نرمال‌هپتان در بازه دمای ۲۰۰-۳۵۰°C مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از آزمایش‌های گوناگون مانند *UV-Vis DRS*، *XRF*، *XRD*، جذب-واجذب نیتروژن، *FT-IR*، *NH₃-TPD* و *TG/DTA* شناسایی شدند. سینتیک این واکنش نیز با استفاده از دو مدل توانی و لانگمیر-هینشلوود مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده کاتالیست Pt/XH بالاترین بهره واکنش (۲۳/۹٪) و گزینش‌پذیری (۵۱/۸٪) را نسبت به فراورده‌های ایزومریزاسیون و مدل لانگمیر-هینشلوود بهترین همبستگی (بیش از ۰/۹) را با داده‌های تجربی نشان داد.

واژگان کلیدی: ایزومریزاسیون نرمال‌هپتان، زئولیت، سینتیک، مدل توانی، مدل لانگمیر-هینشلوود.

KEYWORDS: Normal heptane isomerization, Zeolite, Kinetics, Power law model, Langmuir-Hinshelwood model

مقدمه

نفتای سبک می‌باشد و نفتای سنگین به واحد رفورمینگ کاتالیستی انتقال می‌یابد. هرچند در مقیاس آزمایشگاهی و حتی در پتنت‌ها ایزومریزاسیون نرمال‌هپتان مورد بررسی قرار گرفته ولی سنگین‌ترین آلکان ورودی به واحدهای صنعتی ایزومریزه کردن نفتای سبک، هگزان است. فرایند ایزومریزاسیون کاتالیستی، عدد اکتان آلکان‌ها را بهبود می‌بخشد. این در حالی است که اشباع بنزن، اولین واکنش در واحدهای صنعتی ایزومریزاسیون می‌باشد. در معادله با آلکان‌های

آروماتیک‌ها به واسطه اثرهای سمی و مخربشان بر سلامت انسان و محیط زیست، به عنوان ترکیب‌های ناخواسته در بنزین محسوب می‌شوند [۱]. این در حالی است که حذف این ترکیب‌ها منجر به کاهش عدد اکتان بنزین می‌شود [۲]. یک راه برای حل این مشکل، ایزومره کردن هیدروکربن‌های زنجیری خطی مانند آلکان‌های C₅-C₁₂ است که اجزای مهمی در برش بنزین نفت خام به حساب می‌آیند [۳،۴]. خوراک واحدهای ایزومریزاسیون بیش‌تر

*Email: n-parsafard@kub.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

زئولیت‌ها توانایی محدودشان در نفوذ توده‌ای مولکول‌ها، به دلیل مساحت سطح کم و اندازه کوچک روزه‌های آن‌ها است [۹،۱۰].

مزوروزنه‌ها به عنوان مواد جدیدی با اندازه روزه‌های مشخص $2-10$ nm، محدودیت اندازه روزه‌ها (< 2 nm) زئولیت‌های میکروروزنه را از بین بردند. مزوروزنه‌ها بیش‌تر مساحت سطح بسیار زیاد (> 1000 m²/g)، توزیع اندازه روزه‌های باریک و پایداری گرمایی بالایی دارند. غربال‌های مولکولی مزوروزنه به دلیل داشتن ساختار شیمیایی خنثی، اسیدیته لوئیس^۲ خیلی کم و همچنین فقدان اسیدیته برونستد^۳ نمی‌توانند به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیستی در واکنش‌هایی که نیاز به مکان‌های با اسیدیته برونستد به نسبت قوی دارند استفاده شوند. ولی می‌توان اسیدیته سطحی این مواد مزوروزنه را به وسیله پیوند زدن گونه‌هایی با اسیدیته قوی به سطح این ترکیب‌ها افزایش داد [۱۱،۱۲].

استفاده از غربال‌های مولکولی کامپوزیت با ساختار روزه‌های دوگانه^۴ یکی دیگر از پیشنهادها برای حل این مشکل است. این نوع تازه از مواد کامپوزیت، بر پایه غربال‌های مولکولی مزوروزنه بوده و سامانه‌های متخلخل با دو نوع روزه دارند که هم‌زمان از ویژگی‌های هر کدام از این مواد میکرو و مزوروزنه خالص سود می‌برند و هر دو برتری، اسیدیته قوی زئولیت میکروروزنه و دهانه تنظیم‌پذیر آلومیناسیلیکات در آن‌ها به چشم می‌خورد. این مواد توجه زیادی را در زمینه‌های گوناگون مانند تهیه، صنعت شیمی و پتروشیمی به موجب داشتن اسیدیته قوی و پایداری گرمایی بالا به خود جلب کرده‌اند [۱۵-۱۳]. در سال ۲۰۱۴ میلادی نسل تازه‌ای از این کاتالیست‌های کامپوزیت برای اولین بار تهیه و در واکنش ایزومریزاسیون نرمال‌هپتان مورد استفاده قرار گرفتند. در این کار HMS به عنوان پایه مزوپوری و HZSM-5 با نسبت‌های متفاوت در ساختار مزوپور استفاده شدند. نتیجه‌های به دست آمده، کارایی بالایی این کاتالیست‌ها را در واکنش ایزومریزاسیون تأیید می‌نماید [۱۳]. در کار بعدی که بر روی این پایه‌ها انجام شد فلزهایی مانند قلع و رنیم به منظور بهبود فعالیت، گزینش‌پذیری و پایداری کاتالیست در برابر غیرفعال شدن به کاتالیست‌های کامپوزیت افزوده شد [۱۶]. در کار دیگری فلز آلومینیم به عنوان بهبود دهنده ویژگی‌های اسیدی مورد استفاده قرار گرفت [۱۷]. به منظور به دست آوردن بیش‌ترین گزینش‌پذیری نسبت به فراورده‌های ایزومریزاسیون به مرور زمان تغییرات متعددی در این کاتالیست‌های کامپوزیت به دست آمده است [۱۸].

بلند زنجیر، نرمال‌هپتان به مقدار به نسبت زیادی در سوخت‌های تجاری دیده و به عنوان یک سوخت مرجع برای عدد اکتان پژوهشی تعریف می‌شود. از آنجایی که فرایند ایزومریزاسیون نرمال‌هپتان افزون بر تولید فراورده‌های ایزومریزاسیون، باعث تشکیل فراورده‌های جانبی متفاوتی مانند فراورده‌های کراکینگ، سیکلیک و غیره نیز می‌شود، رسیدن به گزینش‌پذیری و بهره بالا در این واکنش نسبت به فراورده‌های ایزومریزاسیون به صورت اختصاصی بسیار اهمیت پیدا می‌کند. یک راه حل طبیعی برای بر طرف کردن این مشکل طراحی کاتالیست‌های جدید با فعالیت بالا است [۵،۶]. کاتالیست‌های معمول برای واکنش ایزومریزاسیون، دوعاملی هستند که شامل مکان‌های فلزی (به‌ویژه فلزهای نجیب مانند پلاتین و پالادیم) برای واکنش‌های دهیدروژناسیون/هیدروژناسیون و مکان‌های اسیدی سطحی برای واکنش ایزومریزاسیون اسکلتی است [۴]. عملکرد این کاتالیست‌های دوعاملی^۱ به شدت تحت تأثیر اسیدیته سطح آن‌ها قرار دارد. مهم‌ترین کاتالیست استفاده شده در این فرایند، کاتالیست Pt/Al₂O₃-Cl است که کمر موجود در ساختار آن مسئول ایجاد مکان‌های اسیدی است. پلاتین نیز در حضور هیدروژن از نشست کک بر روی سطح جلوگیری کرده و باعث افزایش فعالیت آن می‌شود. برای فعال کردن این کاتالیست، حفظ اسیدیته آن و انجام بهینه فرایند، تراکریدکربن باید به صورت مداوم به خوراک تزریق شود. این در حالی است که فشار هیدروژن در راکتور باعث شستشوی کک از کاتالیست به شکل هیدروژن کلرید می‌شود که نتیجه آن، خوردگی راکتور و آلودگی‌های زیست‌محیطی است. بنابراین کاتالیست‌های آلومینای کله نمی‌توانند انتخاب مناسبی برای واکنش ایزومریزاسیون هیدروکربن‌ها باشند [۷،۸]. از این‌رو مطالعه‌ها به سوی استفاده از کاتالیست‌های زئولیتی کشانده پیدا کرد.

زئولیت‌های میکروروزنه به دلیل داشتن توانایی زیاد در فرایندهای تعویض یونی، داشتن اسیدیته داخلی، پایداری گرمایی و شکل‌گزینی بالا، کاربردهای مهمی در فرایندهای کاتالیستی، پالایش نفت، پتروشیمی و ساخت مواد شیمیایی دارند. به‌ویژه زئولیت ZSM-5 که مقاومت بسیار بالایی در برابر غیرفعال شدن توسط کک از خود نشان می‌دهد. این در حالی است که گونه‌های دیگر زئولیت‌ها کاربرد کم‌تری در این فرایندها دارند. متأسفانه اندازه کوچک روزه‌های زئولیت‌ها ($> 1/5$ nm) باعث شده که چنین موادی نتوانند به عنوان کاتالیست برای فرایندهای درشت‌مولکول مانند مولکول بنزن (قطر مولکولی: ۰/۶۶ nm) مناسب باشند. مشکل اصلی در استفاده از

(۱) bifunctional catalysts

(۳) Bronsted

(۲) Lewis

(۴) biporous

محلول اول ۹ میلی‌لیتر اتانول به ۵ گرم TEOS همراه با هم‌زدن مداوم افزوده شد. محلول دوم از ۱/۲ DDA، ۰/۵ میلی‌لیتر HCl (۱ M) و ۱۵ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه تشکیل و به مدت ۵ دقیقه هم‌زده شد. این دو محلول همراه با مخلوط کردن ۱ گرم از هر زئولیت (H-ZSM-5، H-Y و H-X)، در دما اتاق به مدت ۶ ساعت هم‌زده و پس از آن مواد به دست آمده به مدت ۱۸ h برای تشکیل بلور در جایی ساکن گذاشته شدند. سپس آب اضافی در دما ۱۱۰ °C تبخیر و به دنبال آن در طول شب و در همین دما خشک و در دما ۶۰۰ °C به مدت ۶ h در جریان هوا کلسینه شدند.

برای به دست آوردن کاتالیست‌های نهایی، تلقیح^۲ فاز فعال (۰/۶ درصد وزنی پلاتین) با استفاده از روش مرطوب اولیه^۳ در دما ۷۰ °C به مدت ۲ h بر روی پایه‌های کامپوزیتی به دست آمده و توسط محلول آبی فاز فعال (H₂PtCl₆) صورت گرفت. سپس حلال در ۹۰ °C تبخیر شد و کاتالیست‌ها در ۱۱۰ °C درون آن خشک شدند. پس از مرحله خشک کردن، نمونه‌ها در ۳۰۰ °C به مدت ۴ h کلسینه شدند. شایان ذکر است کاتالیست‌های تهیه شده در این پژوهش به صورت زیر نام‌گذاری شده‌اند:

Pt/ZSM5-HMS، Pt/ZH، Pt/Y-HMS به صورت Pt/X-HMS و Pt/YH به صورت Pt/XH.

روش شناسایی

پراش پرتو ایکس^۴ (XRD) برای تعیین ساختارهای بی‌شکل^۵ و بلوری کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از یک دیفرآکتومتر X-PERT و پرتوی Cu k_α فیلتر شده Ni به دست آمد. فلورسانس پرتو ایکس^۶ (XRF) برای جمع‌آوری اطلاعات در معادله با ترکیب توده نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه XRF-8410 Rh تهیه شد. طیف‌های UV-Vis بازتاب-انتشار^۷ با استفاده از اسپکترومتر UV-2100 شیمادزو^۸ مجهز به یک اتصال بازتاب-انتشار و یک محفظه واکنش در بازه ۲۰۰ تا ۸۰۰ nm ثبت شدند. پودر باریم سولفات نیز به عنوان مرجع به کار برده شد.

برای مطالعه مساحت سطح و اندازه‌گیری تخلخل، هم‌دماهای جذب-واجذب نیتروژن با استفاده از دستگاه Belsorp mini II

به واسطه اهمیت هدف کار و ساخت کاتالیست‌های مناسب برای فرایند ایزومریزاسیون نرمال هپتان، در کار حاضر زئولیت‌های گوناگونی به عنوان جزئی از پایه کامپوزیتی با فاز فعال پلاتین مطالعه شده‌اند. سیلیکای مزوپوری هگزاگونال^۱ (HMS)، به دلیل ساختار خاص قالبی همانند با اسفنج و داشتن روزه‌های کرمی‌شکل با نظم شش وجهی دو بعدی (P6mm) و انشعاب‌های مرتبط آن با مکان‌های فعال روی دیواره‌های قالب، تهیه آسان آن طی واکنش سل-ژل و با استفاده از آلکیل آمین‌های اولیه ارزان به عنوان قالب در دما اتاق به عنوان بخش مزوپوری این ساختار کامپوزیت انتخاب شد. موضوع اصلی این کار بررسی توانایی نهفته سه زئولیت متفاوت به عنوان جزئی از پایه کامپوزیتی و اثر افزایش زئولیت‌های گوناگون بر ویژگی‌های سطحی و شیمیایی کاتالیست‌های میکرو/مزوپور و همچنین توسعه کاتالیست فعال‌تر در فرایند ایزومریزاسیون نرمال هپتان است. بر اساس ویژگی‌های کاتالیست‌ها و نتیجه‌های واکنش، ارتباط بین ویژگی‌های سطحی کاتالیست و عملکرد کاتالیستی بحث شده است.

بخش تجربی

مواد

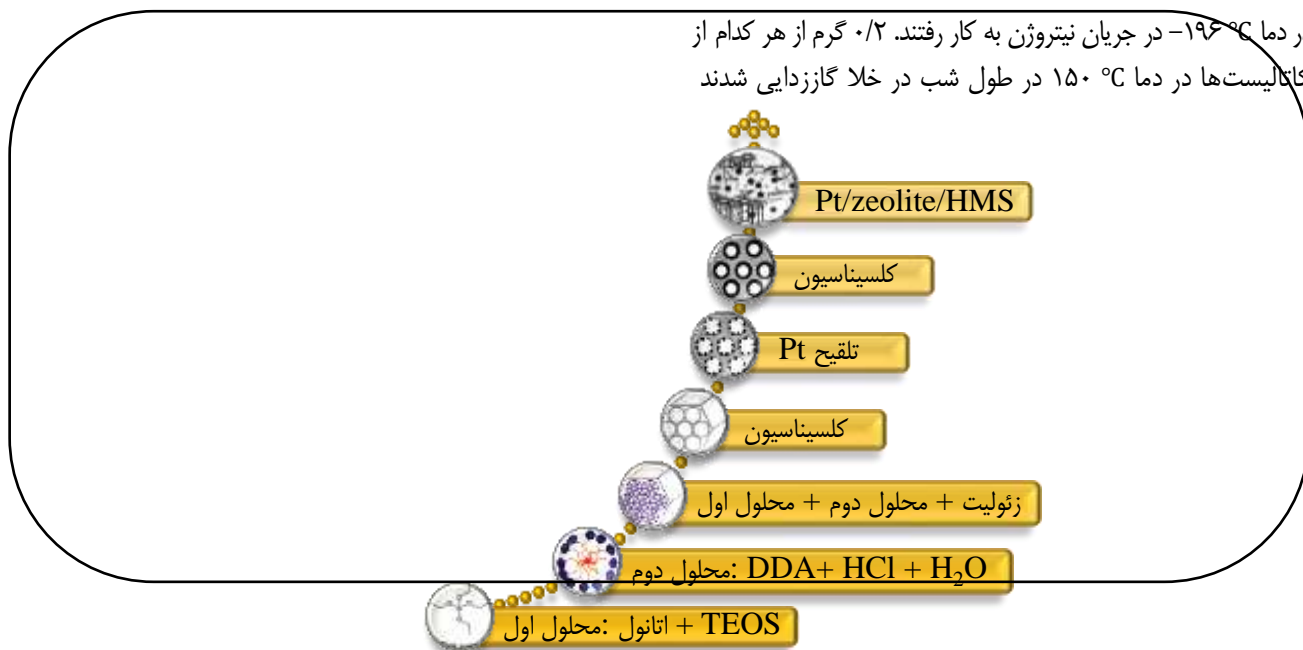
غربال‌های مولکولی تجاری (HZSM-5، HY و 13X) از شرکت ایران زئولیت خریداری شدند. مواد شیمیایی اصلی مانند نرمال هپتان، تترا اتیل ارتو سیلیکات، هیدروکلریک اسید، دو دسیل آمین، نیتریک اسید، اتانول و کلرو پلاتینیک اسید از شرکت‌های سیگما-آلدریج و مرک خریداری شدند. این مواد بدون هرگونه خالص‌سازی بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفتند. در این پژوهش، نرمال هپتان، تترا اتیل ارتو سیلیکات و دودسیل آمین با عبارات TEOS n-C₇ و DDA نشان داده خواهند شد.

روش تهیه کاتالیست‌ها

پایه زئولیت/HMS با استفاده از روش گزارش شده در کار پیشین [۱۳] تهیه شده است. بر اساس این روش (شماتیک ۱)، سه محلول به طور جداگانه تهیه و پایه مزوپوری HMS بر روی زئولیت تشکیل شد. در

۵ amorphous
 (۱) hexagonal mesoporous silica
 (۳) incipient wetness impregnation
 (۵) amorphous
 (۷) ultraviolet-visible diffuse reflectance

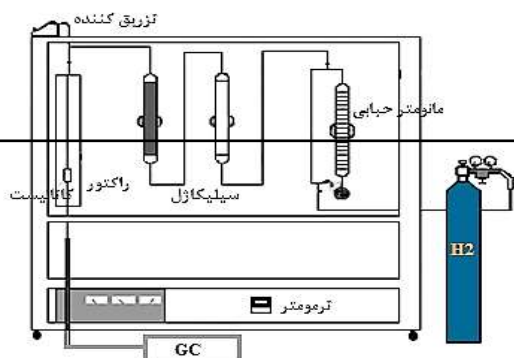
۱ hexagonal mesoporous silica
 (۲) impregnation
 (۴) X-ray diffraction
 (۶) X-ray fluorescence
 (۸) Shimadzu



شمای ۱ - شمای فرایند سنتز کاتالیست‌ها [۱۹]

بررسی عملکرد کاتالیستی

ایزومریزاسیون نرمال هپتان (به عنوان مدلی برای این واکنش) در یک راکتور بستر ثابت پیوسته از جنس پیرکس انجام شد (شمای ۲).



شمای ۲ - تصویر ساده شده‌ای از فرایند راکتوری

در هر مرحله از واکنش ۰/۲ گرم از کاتالیست درون راکتور ریخته و واکنش دهنده (n-C₇) با استفاده از پمپ سرنگی به درون راکتور تزریق شد. پیش از واکنش، کاتالیست‌ها تحت جریان هیدروژن به مدت ۲ h و در دما ۴۵۰ °C احیا شدند. پس از کاهش دما، بازه دمای واکنش

در دما ۱۹۶ °C- در جریان نیتروژن به کار رفتند. ۰/۲ گرم از هر کدام از کاتالیست‌ها در دما ۱۵۰ °C در طول شب در خلا گاززدایی شدند

و به دنبال آن در دما ۲۰۰ °C به مدت ۶ h پیش از واجذب تحت گرما قرار گرفتند. مساحت سطح با استفاده از روش برون-املت-تلا (BET) محاسبه شد و قطر متوسط روزنه‌های (d_p) با استفاده از روش برت-جویئر-هالندا^(۲) (BJH) با در نظر گرفتن واجذب نیتروژن در دما ۱۹۶ °C- به دست آمد. افزون بر این حجم تک لایه جذب شده (V_p) به صورت حجمی از نیتروژن مایع جذب شده در نسبت فشار ۰/۹۹ تعیین شد.

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه^(۳) (FT-IR) توسط اسپکتروفوتومتر BOMEM FT-IR مدل Arid-Zone TM سری MB در بازه ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ ثبت شدند. برای تعیین مقدار اسیدیته کاتالیست‌ها، واجذب برنامه‌ریزی شده دمای آمونیاک^(۴) (NH₃-TPD) توسط یک آنالیزور جذب سطحی شیمیایی (۲۹۰۰ Micromeritics) مجهز به آشکارساز TCD انجام شد.

آنالیز گرمایی^(۵) (TG/DTA) با استفاده از دستگاه Bahr STA-503 تحت جریان هوا با سرعت گرمادهی ۱۰ °C/min برای اندازه‌گیری مقدار نشست کک و پایداری کاتالیست‌های تهیه شده صورت گرفت.

^۳ Fourier transform-infrared

(۱) Brunauer-Emmett-Teller

(۳) Fourier transform-infrared

(۵) thermogravimetric analysis/differential thermal analysis

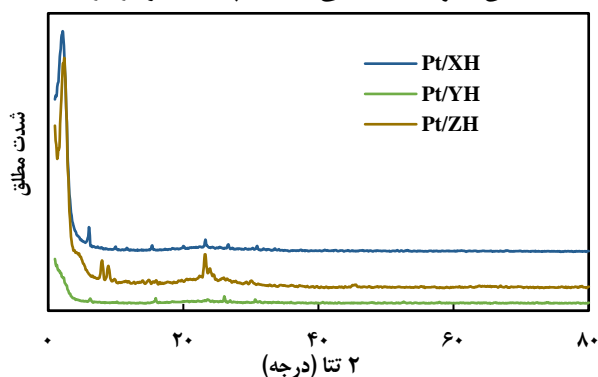
^۱ Brunauer-Emmett-Teller

(۲) Barrett-Joyner-Halenda

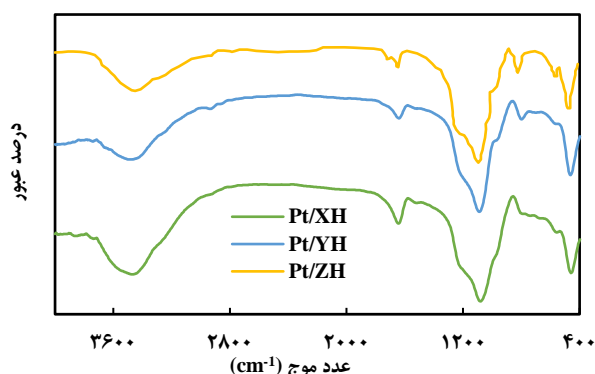
(۴) NH₃ temperature-programmed desorption

(۶) flame ionization detector

شکل ۱ دیفراکتوگرام‌های شناسایی برای هر کدام از کاتالیست‌های پلاتینه را نشان می‌دهد. هیچ پیک مشخصه پلاتین یا پلاتین اکسید در این دیفراکتوگرام‌ها دیده نشده است. دلیل این امر، شاید پراکندگی خوب فاز فلزی روی پایه و یا تشکیل ذره‌ها با اندازه کوچک است که با دستگاه به کار برده شده قابل شناسایی نیست. یک پیک خیلی قوی از انعکاس d_{100} ($2\theta = 1-2^\circ$) و پیک‌های کوچک از انعکاس‌های d_{110} ($2\theta = 2/3^\circ$) و d_{200} ($2\theta = 2/7^\circ$) در تمام الگوهای موجود مشاهده می‌شوند. این انعکاس‌ها نشان‌دهنده ساختار با قالب کرمی شکل HMS است [۱۱]. این الگوهای انعکاسی تعدادی پیک دیگر در بازه $40-60^\circ$



شکل ۱ - الگوهای XRD برای کاتالیست‌های تهیه شده



شکل ۲ - طیف FT-IR کاتالیست‌های بودری شکل

نشان می‌دهند که می‌تواند دلیل فازهای زئولیت باشد. این پیک‌ها با ساختار قابل انتظار از زئولیت‌هایی که در مستندها گزارش شده است منطبق هستند [۱۳، ۲۳-۲۰].

طیف‌های FT-IR کاتالیست‌های تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. باندهای موجود در 3410 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} نشان‌دهنده مدهای کششی و خمشی مولکول‌های آب جذب شده هستند. باندهای

روی 200°C تا 350°C با سرعت گرمادهی 50°C/h تنظیم شد. نرمال‌هپتان و هیدروژن به ترتیب با جریان‌های حجمی 2 mL/h و 40 mL/min ، در فشار اتمسفری به درون راکتور جریان یافتند. واکنش‌دهنده و فراورده‌ها به صورت برخط توسط کروماتوگراف گازی (Agilent Technologies 7890A) مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای^۱ آنالیز شدند.

نشست کک، عامل اصلی در غیرفعال شدن کاتالیست‌هاست. بنابراین، پایداری کاتالیست‌های تهیه شده در مقابل نشست کک در شرایط عملیاتی مشابه با سنجش فعالیت کاتالیست‌ها در یک دما مشخص (300°C) به مدت 300 min تحت جریان، مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس کاتالیست‌های مستعمل برای حذف هیدروکربن‌های جذب شده طی تست پایداری بهبود یافتند. به منظور محاسبه درصد وزنی کک، آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA) با استفاده از دستگاه STA503 اجرا شد. کاتالیست‌های کارگرده از 25°C تا 800°C با سرعت دمای 10°C/min تحت جریان هوا با مخلوط گازی 5% درصد حجمی اکسیژن به نیتروژن با جریان حجمی برابر با 60 mL/min گرماده شدند.

سینتیک ایزومریزاسیون نرمال‌هپتان در شرایط همانند با سنجش فعالیت کاتالیست تعیین شد. به منظور کاهش محدودیت‌های انتقال جرم، کاتالیست‌های تهیه شده با وزن $0/2\text{ گرم}$ و اندازه متوسط ذره‌ها بین $30\text{ تا }50\text{ }\mu\text{m}$ در راکتور قرار داده شدند. برای بررسی سینتیک واکنش شرایط گوناگونی از دما و جریان‌های حجمی بر عملیات اعمال شد. در مرحله اول جریان‌های حجمی متفاوتی از نرمال‌هپتان ($2\text{ تا }4/5\text{ mL/h}$)، در حالی که جریان حجمی هیدروژن بر روی 40 mL/min ثابت نگه داشته شد، اعمال شد و در مرحله بعد، جریان حجمی هیدروژن بین $20\text{ و }45\text{ mL/min}$ تغییر داده شد و جریان حجمی نرمال‌هپتان بر روی 2 mL/h ثابت نگه داشته شد. این دو مرحله هر کدام به طور جداگانه در دماهای گوناگون (200°C تا 350°C) در بازه زمانی 1 h مورد بررسی قرار گرفتند. باید خاطر نشان کرد که جریان‌های حجمی طی این اندازه‌گیری‌ها تغییر می‌کنند، در حالی که درصد‌های تبدیل ثابت و کم‌تر از 10% هستند.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های شناسایی کاتالیست‌ها

1 flame ionization detector

کامپوزیتی کلسینه شده دیده می‌شود. نتیجه‌ها به طور روشن نشان می‌دهند مقدار اسیدیته کاتالیست Pt/ZH بیش از سایر کاتالیست‌ها می‌باشد که آن هم به دلیل حضور زئولیت HZSM-5 به عنوان یک زئولیت با اسیدیته بالا در ساختار کامپوزیت است. این طور به نظر می‌رسد که روند تغییر مقدار اسیدیته این کاتالیست‌ها تا اندازه زیادی از روند تغییر نسبت Si/Al پیروی می‌کند.

جدول ۲، درصد تبدیل نرمال هپتان ($n-C_7$) و گزینش پذیری نسبت به فراورده‌های گوناگون (S_x) برای کاتالیست‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. برای همه کاتالیست‌ها، هم‌زمان با این که دما از $200^\circ C$ به $350^\circ C$ افزایش می‌یابد، درصد تبدیل $n-C_7$ نیز به مقدار بیشینه خود در بالاترین دما می‌رسد.

جدول ۱ - ویژگی ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده

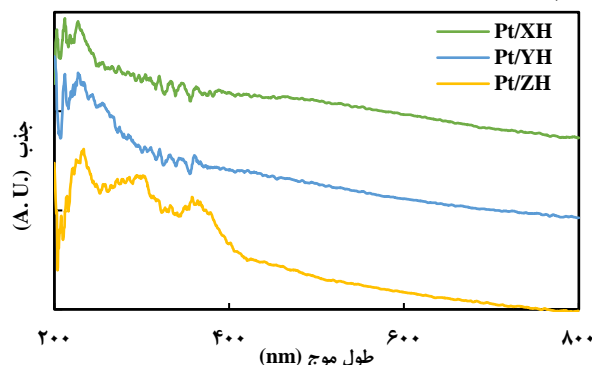
کاتالیست	Pt/ZH	Pt/YH	Pt/XH
S_{BET} (m^2/g)	۷۲۲/۱۱	۸۱۲/۲۹	۹۴۷/۶۷
S_{μ} (m^2/g)	۱۳۰/۷۹	۲۷۱/۴۴	۲۱۶/۷۰
V_p (cm^3/g)	۰/۶۸	۰/۷۵	۰/۵۹
V_{μ} (cm^3/g)	۰/۲۵	۰/۳۸	۰/۲۳
d_p (nm)	۶/۵۹	۴/۵۴	۲/۲۱
اسیدیته کل (mmol/g)	۰/۴۸	۰/۲۲	۰/۱۷
Si/Al	۴۳/۳	۱۰/۸	۶/۳

بیشترین مقدار درصد تبدیل $n-C_7$ برابر با $88/4$ است که برای کاتالیست Pt/ZH در دما $350^\circ C$ به دست آمده است. هرچند این کاتالیست پایین‌ترین گزینش‌پذیری را نسبت به فراورده‌های هدف، یعنی فراورده‌های ایزومره (S_i) دارد، گزینش‌پذیری بالایی نسبت به فراورده‌های جانبی نامطلوب مانند فراورده‌های کراکینگ (S_c) و هیدروژنولیز (S_H) از خود نشان می‌دهد. از میان کاتالیست‌های ساخته شده، کاتالیست Pt/XH هرچند که درصد تبدیل پایین‌تری نسبت به Pt/ZH دارد ولی گزینش‌پذیری بالایی نسبت به فراورده‌های ایزومره داشته و علاوه بر این گزینش‌پذیری بسیار پایینی نسبت به فراورده‌های نامطلوب واکنش مانند کراکینگ، هیدروژنولیز و آروماتیک دارد.

برای تصمیم‌گیری در معادله با این که کدام کاتالیست عملکرد بهتری در فرایند ایزومریزاسیون $n-C_7$ دارد از حاصل ضرب تبدیل خوراک در گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها نسبت به فراورده‌های ایزومریزاسیون و یا به عبارتی بهره واکنش (Y_i) استفاده شد. همان‌گونه که انتظار می‌رفت کاتالیست Pt/XH بالاترین بهره واکنش را نسبت به سایر کاتالیست‌ها از خود نشان داد. نتیجه‌های

موجود در عددهای موج تقریبی 1180 ، 1060 ، 972 ، 795 و 455 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده مدهای $\nu_{as}(Si-O-Si)$ ، $\nu_{as}(Si-OH)$ ، $\nu_{as}(Si-O-Si)$ و $\nu_s(Si-O-Si)$ می‌باشند [۱۳]. حضور باند 552 cm^{-1} وجود واحدهای ساختاری کوچک زئولیت را اثبات می‌کند.

طیف‌های DRS در بازه UV-Vis در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. یک باند تنها در 210 nm در همه طیف‌ها دیده می‌شود که از انتقال بار Al-O آلومینیم چهاروجهی در زئولیت‌های سنتزی به دست آمده است. باند جذبی در حدود 230 nm نشان‌دهنده پیوندهای انتقال بار (Pt^{4+}) فلز به لیگاند d-d است. باند پهن با مرکزیت تقریبی 300 nm در انطباق با انتقال بار از لایه ظرفیت ($O 2p$) به لایه هدایت ($Pt 5d$) است [۱۱].



شکل ۳ - طیف‌های بازتاب-انتشار UV-Vis کاتالیست‌های کامپوزیت

نتیجه‌های به دست آمده از بررسی ویژگی‌های بافتی کاتالیست‌ها با استفاده از آنالیز جذب فیزیکی نیتروژن در جدول ۱ خلاصه شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که کاتالیست کامپوزیت Pt/XH، ویژگی‌های سطحی دلخواه‌تری نسبت به دو کاتالیست کامپوزیت دیگر دارد. این کاتالیست S_{BET} بیشتری از خود نشان می‌دهد (948 m^2/g). با بررسی، کم‌ترین حجم (V_p) و اندازه روزنه‌های (d_p) در معادله با این کاتالیست دیده می‌شود. مواد کامپوزیت ساخته شده همگی هم‌دمای جذب-واجذب نوع IV دارند که ویژگی ساختارهای مزوپور می‌باشد.

برای برآورد مقدار اسیدیته کاتالیست‌های ساخته شده از آنالیز NH_3 -TPD استفاده شد. مساحت سطح زیر پیک‌های به دست آمده از این آنالیز و مکان قرارگیری آن‌ها به ترتیب در ارتباط با مقدار اسیدیته و قدرت آن‌ها می‌باشند. تعداد مولکول‌های آمونیاک جذب شده بر روی هر نمونه در گستره $100^\circ C$ تا $650^\circ C$ قرار دارد که این مقدارها در جدول ۱ خلاصه شده است. دو پیک واجذب آمونیاک که می‌تواند به ترتیب مربوط به اسیدیته سطحی ضعیف و قوی باشند، در نمونه‌های

نتیجه‌های به دست آمده، کاتالیست Pt/XH کم‌ترین مقدار نشست کک را دارد. با افزایش دما، واکنش‌های جانبی مانند کراکینگ و انتقال هیدروژن که تولید کک را زیاد می‌کنند افزایش می‌یابد.

نتیجه‌های به دست آمده از ویژگی‌های اسیدی کاتالیست‌ها به طور کامل پیروی نمی‌کنند. به نظر می‌رسد که مجموعه‌ای از

جدول ۲ - فعالیت کاتالیستی (C)، گزینش‌پذیری (S_A): نسبت به فراورده‌های آروماتیک، S_i: نسبت به کل فراورده‌های ایزومره، S_{MUB}: نسبت به فراورده‌های ایزومره چند شاخه، S_{MOB}: نسبت به فراورده‌های ایزومره تک شاخه، S_C: نسبت به فراورده‌های کراکینگ، و S_H: نسبت به فراورده‌های هیدروژن‌ولیز) و RON برای کاتالیست‌های تهیه شده در بازه دمای (T) واکنش

RON	کک (%)	بهره واکنش Y _i	گزینش‌پذیری (%)						C (%)	T (°C)	کاتالیست
			S _A	S _i	S _{MUB}	S _{MOB}	S _C	S _H			
۲۱/۹	۲/۴	۱۱/۴	۰/۰	۲۱/۱	۴/۲	۱۶/۹	۰/۳	۰/۳	۵۲/۹	۲۰۰	Pt/ZH
۵۶/۶		۱۰/۵	۱/۱	۱۸/۵	۳/۵	۱۵/۰	۲۳/۶	۷/۹	۵۶/۷	۲۵۰	
۸۶/۹		۲/۴	۱/۴	۳/۸	۱/۶	۲/۲	۳۵/۲	۱۷/۲	۶۴/۲	۳۰۰	
۹۰/۴		۱/۳	۲/۸	۱/۵	۰/۰	۱/۵	۳۵/۶	۲۳/۹	۸۸/۴	۳۵۰	
۱۵/۸	۰/۳	۱۱/۸	۰/۰	۲۵/۵	۸/۸	۱۶/۷	۰/۱	۰/۰	۴۶/۱	۲۰۰	Pt/YH
۱۷/۷		۱۰/۱	۰/۰	۲۱/۹	۶/۷	۱۵/۲	۱/۳	۰/۱	۴۶/۱	۲۵۰	
۱۸/۷		۷/۴	۰/۰	۱۵/۹	۶/۱	۹/۸	۱/۷	۰/۵	۴۶/۵	۳۰۰	
۳۴/۴		۶/۹	۵/۲	۱۴/۸	۵/۷	۹/۱	۲/۵	۰/۸	۴۶/۷	۳۵۰	
۲۱/۷	۰/۱	۲۳/۹	۰/۰	۵۱/۸	۱۹/۰	۳۲/۸	۰/۰	۰/۰	۴۶/۲	۲۰۰	Pt/XH
۲۷/۵		۱۸/۰	۰/۰	۳۸/۹	۶/۳	۳۲/۶	۰/۱	۰/۱	۴۶/۲	۲۵۰	
۳۳/۸		۱۰/۶	۶/۴	۲۲/۸	۵/۵	۱۷/۳	۴/۴	۱/۵	۴۶/۳	۳۰۰	
۱۰۰/۰		۹/۷	۱۲/۰	۲۰/۵	۳/۵	۱۷/۰	۴/۷	۴/۷	۴۷/۲	۳۵۰	

برای اطمینان از این که محدودیت‌های نفوذ خارجی بر نتیجه‌های به دست آمده مؤثر است یا نه، از چندین آزمایش در شرایط نفوذ خارجی بر پنج مقدار متفاوت از کاتالیست در بازه ۰/۵ تا ۱/۵ گرم استفاده شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که در وزن‌های بیش از ۱ گرم کاتالیست، واکنش تحت تأثیر نفوذ خارجی می‌باشد. برای جلوگیری از این مسئله همه آزمون‌های راکتوری بر روی کاتالیست‌هایی با وزن ۱ گرم انجام شد. اثر نفوذ درونی با استفاده از مقدارهای متفاوت اندازه متوسط ذره‌ها (بازه ۵۰ تا ۳۵۰ میکرون) مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای سرعت واکنش در برابر دما نشان می‌دهند که کاتالیست‌هایی با کم‌ترین اندازه ذره (بازه ۵۰ تا ۱۵۰ میکرون) به‌دور از هرگونه محدودیت نفوذ درونی هستند. بنابراین تنها کاتالیست‌هایی با این اندازه ذره برای مطالعه سینتیکی مورد استفاده قرار گرفتند.

به منظور تخمین بهترین مدل سینتیکی سازگار با نتیجه‌های تجربی به دست آمده، دو مدل سینتیکی به طور مجزا مورد استفاده

به دست آمده از تست پایداری در دما ۳۰۰ °C و بازه زمانی ۳۰۰ min تحت جریان، به صورت مقدار نشست کک بر سطح کاتالیست‌ها با استفاده از تست TGA برآورد شد. با توجه به خوراک هیدروکربنه مورد استفاده، غیرفعال شدن به وسیله کک امری غیرقابل اجتناب است. در این میان طراحی کاتالیست‌هایی که کم‌ترین مقدار غیرفعال شدن توسط این عامل را دارند دارای اهمیت است. بر اساس

جدول ۲ - فعالیت کاتالیستی (C)، گزینش‌پذیری (S_A): نسبت به فراورده‌های آروماتیک، S_i: نسبت به کل فراورده‌های ایزومره، S_{MUB}: نسبت به فراورده‌های ایزومره چند شاخه، S_{MOB}: نسبت به فراورده‌های ایزومره تک شاخه، S_C: نسبت به فراورده‌های کراکینگ، و S_H: نسبت به فراورده‌های هیدروژن‌ولیز) و RON برای کاتالیست‌های تهیه شده در بازه دمای (T) واکنش

پارامترها مانند ویژگی‌های سطح، نظم ساختاری، تابع فلزی و توزیع آن، هندسه ساختار، قدرت و نوع اسیدیته بر روی نتیجه‌ها مؤثر باشند. پارامتر مهم دیگری که در جدول ۲ گزارش شده، عدد اکتان پژوهشی (RON) است. این پارامتر ویژگی‌های ضد ضربه سوخت‌ها را نشان می‌دهد. برای محاسبه این پارامتر از معادله زیر استفاده شده است [۱۱]:

$$RON = \sum_{i=1}^k y_i RON_i \quad (1)$$

در این معادله RON_i عدد اکتان برای اجزای خالص و y_i کسر حجمی مولکول مورد نظر است.

نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه عدد اکتان پژوهشی نشان می‌دهند که در دما ۳۵۰ °C کاتالیست Pt/XH در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها عدد اکتان بالاتری ایجاد می‌کنند که این در توافق با تولید مولکول‌هایی با عدد اکتان بالاتر است.

نتیجه‌های مطالعه سینتیکی

قرار گرفتند. درجه‌های جزئی واکنش و پارامترهای سینتیکی بر اساس ساده‌ترین مدل (مدل توانی) محاسبه شدند. مدل توانی^۱ (PL) به عنوان ساده‌ترین مدل، به صورت تابعی از فشار هیدروژن و نرمال هپتان بر اساس معادله زیر مورد استفاده قرار گرفت.

$$r \left(\frac{\text{mol}}{\text{g.s}} \right) = k P_{H_2}^n P_{C_7}^m \quad (2)$$

جدول ۳ - پارامترهای سینتیکی و انرژی‌های فعالسازی برای واکنش ایزومریزاسیون نرمال هپتان

مدل توانی	کاتالیست‌ها	Pt/ZH		Pt/YH		Pt/XH		
		n_{H_2}	m_{C_7}	n_{H_2}	m_{C_7}	n_{H_2}	m_{C_7}	
	T (°C)/درجه‌های جزئی							
	۲۰۰	-۰/۰۴	۱/۲۲	-۰/۰۴	۱/۲۲	-۰/۰۴	۱/۲۲	
	۲۵۰	-۰/۰۵	۱/۲۲	-۰/۰۵	۱/۲۲	-۰/۰۵	۱/۲۲	
	۳۰۰	-۰/۰۵	۱/۲۴	-۰/۰۵	۱/۲۳	-۰/۰۵	۱/۲۲	
	۳۵۰	-۰/۰۵	۱/۲۴	-۰/۰۵	۱/۲۴	-۰/۰۵	۱/۲۳	
	E_{app}^{act} (kJ/mol)	۳۷/۷۶		۳۵/۰۱		۱۷/۴۱		
	ضریب همبستگی (R^2)	۰/۶۸		۰/۸۸		۰/۹۱		
مدل لانگمیر-هینشلوود	K	E_{app}^{act} (kJ/mol)	۶۸/۲۳		۴۷/۰۵		۸/۶۴	
		A (mol/g.s)	$۷/۱۴ \times 10^{-10}$		$۵/۱۷ \times 10^{-9}$		$۲/۰۰ \times 10^{-13}$	
	K_{C_7}	$-\Delta H_{ads-C_7}$ (kJ/mol)	۷/۱۲		۷/۱۲		۴/۴۹	
		A_{C_7} (atm ⁻¹)	۳۱/۹۵		۳۱/۹۵		۱۶/۳۶	
	K_{H_2}	$-\Delta H_{ads-H_2}$ (kJ/mol)	۲۱/۸۵		۴۷/۴۷		۱۳/۶۵	
		A_{H_2} (atm ⁻¹)	$۳/۰۶ \times 10^{-14}$		$۲/۳۵ \times 10^{-11}$		$۳/۴۵ \times 10^{-15}$	
		ضریب همبستگی (R^2)	۰/۹۳		۰/۹۹		۱/۰۰	

خوب داده‌های تجربی با داده‌های نظری را نشان می‌دهد. نتیجه‌های به دست آمده از این بررسی سینتیکی در جدول ۳ آورده شده است. مقدارهای n و m در مدل توانی در دماهای گوناگون با استفاده از نمودارهای دوگانه لگاریتمی فشارهای جزئی هیدروژن و نرمال هپتان (شکل ۴ (b)) اندازه‌گیری شد. در این مدل فشار جزئی نرمال هپتان (و یا هیدروژن) به طور مستقل تغییر داده شد در حالی که جزء دیگر ثابت نگه داشته شد.

نتیجه‌های گزینش‌پذیری نسبت به فرآورده‌های ایزومره محاسبه شده در برابر گزینش‌پذیری نسبت به فرآورده‌های ایزومره تجربی در شکل ۴ (c) نشان داده شده است. داده‌های محاسبه شده توسط این مدل همبستگی خوبی با داده‌های تجربی ندارند (جدول ۳). مدل دیگری که برای بررسی‌های سینتیکی استفاده شد مدل لانگمیر^۳ است. در این مدل دو سازوکار وجود دارد؛ سازوکار

$$k = A e^{-\frac{E_{app}^{act}}{RT}} \quad (3)$$

در این معادله E_{app}^{act} انرژی فعالسازی ظاهری ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)، R ثابت گازها ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}$)، A فاکتور پیش‌نمایی، و T دما واکنش بر اساس کلوین می‌باشند. خاطر نشان می‌شود که معادله زیر برای محاسبه سرعت واکنش ایزومریزاسیون در این اندازه‌گیری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد:

$$r \left(\frac{\text{mol}}{\text{g.s}} \right) = \frac{n-C_7 \text{ flow rate} \times n-C_7 \text{ density} \times \text{conv.}(\%)}{n-C_7 \text{ molar weight} \times \text{weight of catalyst} \times \text{impregnated metal}} \quad (4)$$

انرژی فعالسازی ظاهری (E_{app}^{act}) با استفاده از فرم لگاریتمی معادله آرنیوس (معادله ۳) اندازه‌گیری شد. نمودارهای ln K بر اساس 1/T از داده‌های تجربی برای کاتالیست‌های گوناگون همان‌گونه که در شکل ۴ (a) نشان داده شده است محاسبه شد. ضریب همبستگی (R^2) برای نمودارهای آرنیوس بیش از ۰/۹ محاسبه شد که سازگاری

(۱) Power law model

(۲) Arrhenius

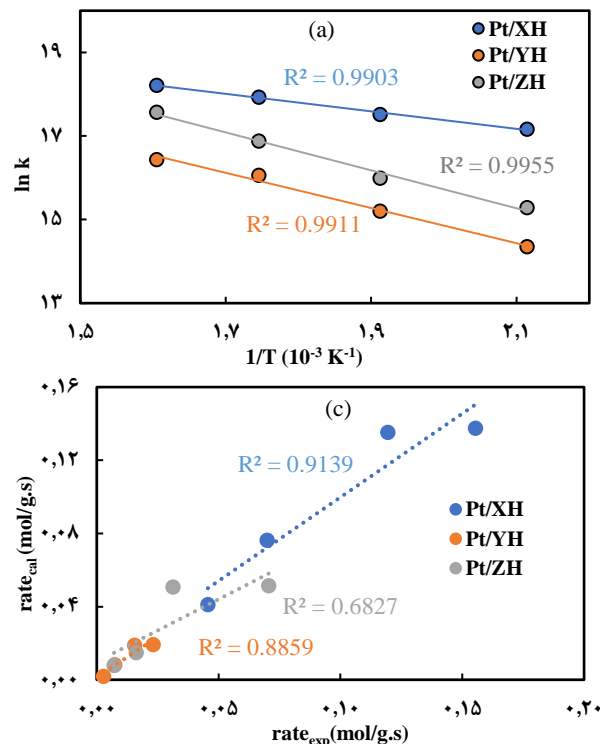
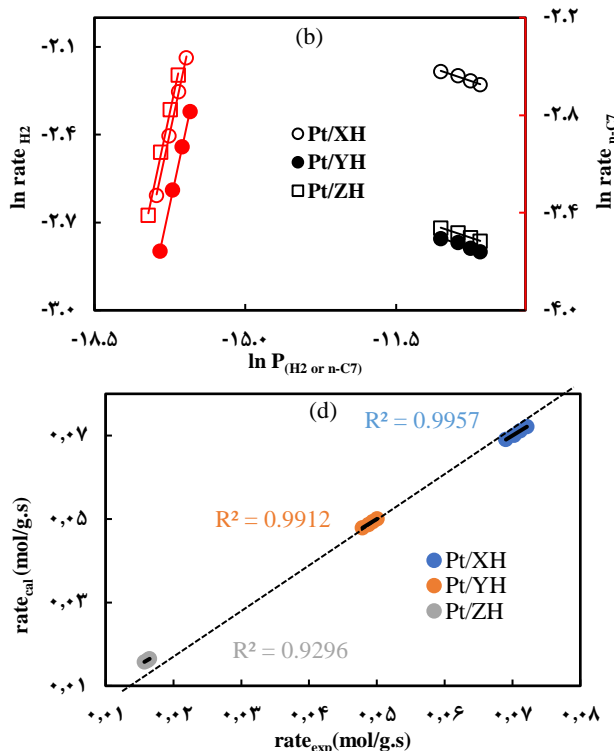
در این معادله k ثابت سرعت، k_{H_2} ثابت سرعت جذب هیدروژن و k_{C_7} ثابت سرعت جذب نرمال هپتان است. در این معادله فرض شده است که ثابت‌های جذب از معادله وانتیهوف^۳ پیروی می‌کنند [۱۲].

$$k_x = A_x e^{-\frac{\Delta H_{ads-x}}{RT}} \quad (۶)$$

و سرانجام معادله (۷) را خواهیم داشت:

لانگمیر-هینشلوود^۱ که در آن واکنش بین گونه‌های جذب شده روی سطح کاتالیست صورت می‌گیرد و سازوکار ایلی-ریدال^۲ که در آن واکنش بین مولکول‌های جذب شده و جذب نشده روی سطح انجام می‌شود [۱۲]. در کار حاضر، سازوکار لانگمیر-هینشلوود برای مطالعه سینتیکی این واکنش انتخاب شده است. بیان سینتیکی این سازوکار به صورت زیر است:

$$r = \frac{k \cdot P_{C_7} \cdot P_{H_2}}{\left(\left(\frac{1}{k_{C_7}}\right) + P_{C_7}\right) \cdot \left(\left(\frac{1}{k_{H_2}}\right) + P_{H_2}\right)} \quad (۵)$$



شکل ۴ - (a) نمودار آرنیوس، (b) نمودارهای دوگانه لگاریتمی واکنش ایزومریزاسیون در برابر فشارهای جزئی در دما ۳۰۰ °C، (c) داده‌های تخمین زده شده به وسیله مدل توانی و (d) به وسیله مدل لانگمیر-هینشلوود در دما ۳۰۰ °C

تجربی و محاسبه شده معادله سرعت تخمین زده شد (جدول ۳). گروه دیگری از آزمایش‌های همانند با مدل توانی انجام و پارامترهای سینتیکی معادله ۷ تخمین و در جدول ۳ فهرست شدند. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که انرژی‌های فعال‌سازی محاسبه شده با استفاده از مدل لانگمیر-هینشلوود بیشتر از انرژی فعال‌سازی اندازه‌گیری شده از مدل توانی است. این مشاهده شاید به دلیل ساده

$$r = \frac{A e^{-\frac{E_{app}}{RT}} \cdot P_{C_7} \cdot P_{H_2}}{\left(\left(\frac{1}{A_{C_7} e^{-\frac{\Delta H_{ads-C_7}}{RT}}}\right) + P_{C_7}\right) \cdot \left(\left(\frac{1}{A_{H_2} e^{-\frac{\Delta H_{ads-H_2}}{RT}}}\right) + P_{H_2}\right)} \quad (۷)$$

در نتیجه، فاکتورهای پیش‌نمایی، انرژی‌های فعال‌سازی و گرماهای جذب می‌توانند با استفاده از یک روش عددی محاسبه شوند. پارامترهای سینتیکی در این مدل با استفاده از روش‌های عددی به منظور به دست آوردن بهترین همبستگی بین داده‌های

(۱) Langmuir
(۳) Eley-Rideal

(۲) Langmuir-Hinshelwood
(۴) van't Hoff

۵۱/۸ درصدی نسبت به فراورده‌های ایزومره نشان می‌دهند. از برتری‌های دیگر این کاتالیست تولید نشدن فراورده‌های کراکینگ، هیدروژنولیز و آروماتیک در این دماست. فراورده‌های ایزومره نیز توسط این کاتالیست به تفکیک نوع ایزومره تک شاخه (۳۲/۸٪) و چند شاخه (۱۹/۰٪) بسیار بیش‌تر از سایر کاتالیست‌ها تولید شده است. میزان غیرفعال شدن این کاتالیست توسط کک نیز بسیار کم‌تر از سایر کاتالیست‌های مورد بررسی می‌باشد (۰/۱٪). هرچند مقدار RON این کاتالیست در این بسیار کم است و نیاز به بهبود ساختار کاتالیست برای افزایش این پارامتر وجود دارد. البته شایان ذکر است که این کاتالیست در بالاترین دما عدد اکتان ۱۰۰ را فراهم نموده ولی این دما باعث کاهش گزینش‌پذیری نسبت به تولید فراورده‌های ایزومره به دلیل ماهیت گرماده بودن آن می‌شود و برای واکنش ایزومریزاسیون چندان مطلوب نیست. برای بررسی سینتیک واکنش از دو مدل توانی و لانگمیر-هینشلوود استفاده شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که مدل لانگمیر-هینشلوود همبستگی بهتری (بیش از ۰/۹) با داده‌های تجربی دارد. بر اساس نتیجه‌های انرژی فعال‌سازی، سرعت انجام واکنش بر روی کاتالیست Pt/XH بیش از سایر کاتالیست‌های مورد بررسی است.

قدردانی

نویسندگان از جناب آقای دکتر محمدحسن پیروی، استاد دانشگاه شهید بهشتی به واسطه امکاناتی که برای پیشبرد این کار در اختیار قرار دادند کمال تشکر را دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۱۵

بودن مدل توانی و فقدان در نظر گرفتن جذب سطحی هیدروژن و نرمال هپتان در این مدل است.

داده‌های جدول ۳ مقادارهای منفی برای گرمای جذب سطحی نرمال هپتان و هیدروژن را نشان می‌دهد که بر اساس ماهیت گرمادهی واکنش ایزومریزاسیون می‌باشد. فاکتور پیش‌نمایی جذب برای هیدروژن (A_{H_2}) بیشتر از A_{C_7} می‌باشد. این شاید جذب تندتر و قوی‌تر هیدروژن روی کاتالیست‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. پارامترهای به دست آمده برای تخمین گزینش‌پذیری نسبت به فراورده‌های ایزومره به کار می‌روند. نتیجه‌های گزینش‌پذیری محاسبه شده در برابر نتیجه‌های تجربی در شکل ۴ (d) نشان داده شده است. داده‌های محاسبه شده از مدل لانگمیر-هینشلوود روند همانندی از داده‌های تجربی را نشان می‌دهد و دقت در درصد تبدیل‌ها به نسبت خوب است. بر طبق نتیجه‌های به دست آمده از این دو مدل، مدل لانگمیر-هینشلوود دقت بیشتری نسبت به مدل توانی دارد. این شاید به این دلیل است مدل توانی بیانی ساده‌تر بر اساس اعداد دارد. همبستگی داده‌های تجربی با داده‌های به دست آمده از مدل لانگمیر-هینشلوود نشان می‌دهد که مرحله تعیین کننده سرعت، واکنش بین گونه‌های جذب شده نرمال هپتان و هیدروژن به صورت تفکیکی می‌باشد [۲۴، ۲۵].

نتیجه‌گیری

کاتالیست‌های کامپوزیت پلاتینه میکرو/مزوپور با استفاده از روش تلقیح تهیه و ویژگی‌های شیمی‌فیزیکی آن‌ها با استفاده از روش‌های گوناگون بررسی شد. این کاتالیست‌ها در فرایند ایزومریزاسیون کاتالیستی نرمال هپتان در فاز گازی و در بازه دمای $200-350^\circ\text{C}$ مورد بررسی قرار گرفتند. از آنجایی که هدف، شناسایی کاتالیست‌هایی است که بیش‌ترین بهره واکنش و گزینش‌پذیری نسبت به تولید فراورده‌های کلیدی واکنش یعنی فراورده‌های ایزومره می‌باشد، نتیجه‌ها بهترین عملکرد را برای کاتالیست Pt/XH در دما 200°C با بهره ۲۳/۹ درصدی و گزینش‌پذیری

مراجع

- [1] Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A., *Development of Micro-Mesoporous Materials with Lamellar Structure as the Support of NiW Catalysts, Microporous Mesoporous Mater.*, **263**: 150-157 (2018).

- [2] Peyrovi M. H., Parsafard N., Peyrovi P., [Influence of Zirconium Addition in Platinum–Hexagonal Mesoporous Silica \(Pt-HMS\) Catalysts for Reforming of n-Heptane](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53(37)**: 14253-14262 (2014).
- [3] Moein M., [Conversion of n-Heptane on Pt/Al₂O₃ Catalyst](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **13(2)**: 104-114 (1994).
- [4] Lyu Y., Liu Y., Xu L., Zhao X., Liu Z., Liu X., Yan Z., [Effect of Ethanol on the Surface Properties and n-Heptane Isomerization Performance of Ni/SAPO-11](#), *Appl. Surf. Sci.*, **401**: 57-64 (2017).
- [5] de la Fuente N., Wang J.A., Chen L.F., González J., Salmones J., Contreras J.L., Navarrete J., [Skeletal Isomerization of n-Heptane with Highly Selective Pt/H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 Trifunctional Catalysts](#), *Catal. Commun.*, **102**: 93-97 (2017).
- [6] Yang W., Huang T., Zhou J., Zhou M., Wang Z., Liu J., Cen K., [Dimensional Effect on Self-Sustaining Catalytic Combustion of n-Heptane in Micro/Meso Tubes](#), *Energy Fuels.*, **30(7)**: 6110-6116 (2016).
- [7] Zhu H., Ramanathan A., Wu J.F., Subramaniam B., [Genesis of Strong Brønsted Acid Sites in WZr-KIT-6 Catalysts and Enhancement of Ethanol Dehydration Activity](#), *ACS Catal.*, **8(6)**: 4848-4859 (2018).
- [8] De Rossi S., Ferraris G., Valigi M., Gazzoli D., [WO_x/ZrO₂ Catalysts: Part 2. Isomerization of n-Butane](#), *Appl. Catal. A Gen.*, **231(1-2)**: 173-184 (2002).
- [9] Bailleul S., Yarulina I., Hoffman A.E., Dokania A., Abou-Hamad E., Chowdhury A.D., Pieters G., Hajek J., De Wispelaere K., Waroquier M., Gascon J., [A Supramolecular View on the Cooperative Role of Brønsted and Lewis Acid Sites in Zeolites for Methanol Conversion](#), *J. American Chem. Soc.*, **141(37)**: 14823-14842 (2019).
- [10] Wu Y., Li C., Bai J., Wang J., [The Fabrication of Porous 4A-Zeolite-Supported Ag Nanoparticles Catalysts and Its Catalytic Activity for Styrene Epoxidation](#), *Results Phys.*, **7**: 1616-1622 (2017).
- [11] Pourhasan- Kisomi R., Shirini F., Golshekan M., [Introduction of Organic/Inorganic Fe₃O₄@MCM-41@Zr- Piperazine Magnetite Nanocatalyst for the Promotion of the Synthesis of Tetrahydro- 4H- Chromene and Pyrano \[2, 3- d\] Pyrimidinone Derivatives](#), *Appl. Organometal. Chem.*, **32(7)**: e4371 (2018).
- [12] Timofeeva M.N., [Acid Catalysis by Heteropoly Acids](#), *Appl. Catal. A Gen.*, **256(1-2)**: 19-35 (2003).
- [13] Parsafard N., Peyrovi M.H., Rashidzadeh M., [N-Heptane Isomerization on a New Kind of Micro/Mesoporous Catalyst: Pt Supported on HZSM-5/HMS](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **200**: 190-198 (2014).
- [14] Parsafard N., Peyrovi M.H., Jarayedi M., [Catalytic Study and Kinetic Modeling of the n-Heptane Isomerization over Pt/Al-HMS/HZSM-5 Hybrid Catalysts](#), *Energy Fuels.*, **31(6)**: 6389-6396 (2017).
- [15] Parsafard N., Peyrovi M.H., Valipour Shokoochi M., [Catalytic Performance and Kinetic Study in the Total Oxidation of VOC over Micro/Meso Porous Catalysts](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **37(5)**: 19-29 (2018).

- [16] Parsafard N., Peyrovi M.H., Rashidzadeh M., [Experimental and Kinetic Study of n-Heptane Isomerization on Nanoporous Pt-\(Re, Sn\)/HZSM5-HMS Catalysts](#), *Chin. J. Catal.*, **37(9)**: 1477-1486 (2016).
- [17] Parsafard N., Peyrovi M.H., Jarayedi M., [Catalytic Study and Kinetic Modeling of the n-Heptane Isomerization over Pt/Al-HMS/HZSM-5 Hybrid Catalysts](#), *Energy Fuels*, **31(6)**: 6389-6396 (2017).
- [18] Peyrovi M.H., Parsafard N., Anajafi H.R., [Catalytic Performance of Micro-Mesoporous Materials as the Supports for Pt Catalysts in n-Heptane Isomerization](#), *Chem. Phys. Let.*, **713**: 32-38 (2018).
- [19] Parsafard N., Peyrovi M.H., Abdali Hajiabadi M., [Nickel Hydrogenation Composite Catalysts Modified by Zirconium in Competitive Benzene Hydrogenation: Effect of Modifiers](#), *Phys. Chem. Res.*, **8**: 203-213 (2020).
- [20] de Mello M. I., Sobrinho E. V., da Silva V. L., Pergher S. B., [V or Mn Zeolite Catalysts for the Oxidative Desulfurization of Diesel Fractions using Dibenzothiophene as a Probe Molecule: Preliminary Study](#), *Mol. Catal.*, **482**: (2018).
- [21] Esmaeili N., Kazemian H., Bastani D., [Controlled Crystallization of LTA Zeolitic Nanoparticles from A Clear Solution Using Organic Template](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **30(2)**: 9-14 (2011).
- [22] Zhou D., Tang B., Lu X.H., Wei X.L., Li K., Xia Q.H., [Co²⁺-Exchanged MOR and 5A Zeolites as Efficient Solid Catalysts for the Epoxidation of Styrene with Air](#), *Catal. Commun.*, **45**: 124-128 (2014).
- [23] Ma X.T., Lu X.H., Wei C.C., Zhao Z.S., Zhan H.J., Zhou D., Xia Q.H., [Catalytic Epoxidation of Cyclic Alkenes with Air over CoO_x/Zeolite Heterogeneous Catalysts](#), *Catal. Commun.*, **67**: 98-102 (2015).
- [24] Adesina A.A., Trimm D.L., Cant N.W., [Kinetic Study of Iso-Octane Steam Reforming over a Nickel-Based Catalyst](#), *Chem. Eng. J.*, **99(2)**: 131-136 (2004).
- [25] Aslam R., Usman M.R., Irfan M.F., [A Comparative Study of LHHW and ER Kinetic Models for no Oxidation over Co₃O₄ Catalyst](#), *J. Env. Chem. Eng.*, **4(3)**: 2871-2877 (2016).