

## سنتز کاتالیزور هیدروژن زدایی ایزوبوتان با پایه نانوحفره زئولیتی Y و مقایسه کارایی آن با کاتالیزور صنعتی

صدیقه واعظی فر\*، حسین فقیهیان\*\* و مهدی کمالی\*\*\*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

گروه پژوهشی فرایندهای شیمیایی، مرکز تحقیقات فنی مهندسی، دانشگاه اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۹۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۹/۱۴)

چکیده - DP803  
( ) Y  
( )  
(  
SEM FT-IR TG/DTG XRD XRF  
واژگان کلیدی : Y

\* - دانشجوی دکتری

\*\* - استاد

\*\*\* - مربی

# Synthesis of Isobutane Dehydrogenation Catalyst Based on Nanopore Zeolite Y and its Performance Compared with Industrial Catalyst

S. Vaezifar, H. Faghihian and M. Kamali

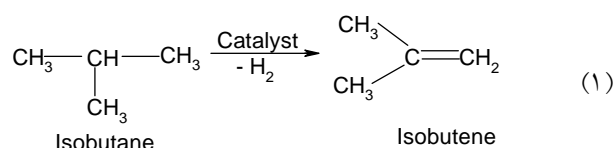
Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology  
Department of Chemistry, Islamic Azad University, Shahreza Branch  
Chemical Processes Research Department, Engineering Research Center, University of Isfahan

**Abstract:** DP803, an industrial catalyst used in petrochemical industry for dehydrogenation of isobutane to isobutene, was characterized in the current study. The results showed that zeolite Y is a high performance catalyst. This catalyst was then synthesized using a platinum source (hexachloro platinumic acid) and two different tin sources (tributyl tin chloride and  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) all on zeolites Y, and then the synthesized catalysts were used in the dehydrogenation of isobutane in a reactor designed for dehydrogenation reaction. XRF, XRD, TG/DTG, FT-IR, and SEM techniques were used for the characterization and determination of the composition of catalysts. The wet analysis of samples under different reaction conditions were investigated as well.

**Keywords:** Catalyst, Dehydrogenation, Nanopore zeolite Y, Isobutane, Selectivity.

## ۱- مقدمه

امروزه مشکلات زیست محیطی ترا اتیل سرب و همچنین افزایش فشارهای جهانی برای کاهش آلودگی هوا نیاز به مواد جایگزین را افزایش داده است. یکی از موادی که به منظور افزایش عدد اکتان بنزین پیشنهاد شده است، متیل ترشیو بوتیل اتر با نام اختصاری MTBE<sup>۱</sup> است. ایزوبوتن یکی از مواد اولیه مورد استفاده در تولید MTBE است. MTBE از واکنش بین ایزوبوتن و متانول تولید می‌شود. ایزوبوتن با حذف دو اتم هیدروژن از مولکول ایزوبوتان تولید می‌شود [۱].



واکنش هیدروژن زدایی در حضور کاتالیزوری که به طور متناوب می‌بایست مورد احیا قرار گیرد، انجام می‌شود. احیا به منظور سوزاندن ککی که بر روی کاتالیزور نشسته است، انجام می‌شود تا فعالیت کاتالیزور مورد بازیابی قرار گیرد. روش احیا مداوم کاتالیزور، توام با یک سیستم راکتور شعاعی بستر متحرک که به روش الفلکس<sup>۲</sup> مشهور است، یکی از روشهای رایج در

هیدروژن زدایی ایزوبوتان است. اخیراً این فرایند در مجتمع پتروشیمی بندر امام به منظور تولید ایزوبوتن مورد نیاز واحد MTBE مورد استفاده قرار گرفته است. ایزوبوتان در مجاورت کاتالیزور پلاتین با هیدروژن زدایی به ایزوبوتن تبدیل می‌شود [۲].

کاتالیزورهای شامل Pt/Sn پایدار و گزینش پذیری بالایی در هیدروژن زدایی آلکانهای سبک از خود نشان می‌دهند. کاتالیزور اکسید منیزیم حاوی Pt-Sn با مقدار جزء پلاتین ۳-۵٪ درصد وزنی و نسبت اتمی  $\frac{\text{Pt}}{\text{Sn}}=1$  از یک کمپلکس دو فلزی Pt-Sn تهیه شده که وابستگی رفتار کاتالیزورها در هیدروژن زدایی ایزوبوتان در دمای  $480^\circ\text{C}$  و فشار اتمسفر به خواص ساختاریشان مشاهده می‌شود. از مقایسه رفتار کاتالیزورها بر پایه MgO با کاتالیزورها بر پایه  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  که به روش مشابهی تهیه شدند، نتیجه شد که کاتالیزورهای با پایه MgO، گزینش پذیری بالاتری به ایزوبوتن از خود نشان می‌دهند [۳].

کاتالیزورهای قلع و پلاتین بر روی K-L-Zeolite، فعالیت و گزینش پذیری بالایی برای هیدروژن زدایی ایزوبوتان به ایزوبوتن از خود نشان می‌دهند. این کاتالیزورها مقاومت بالایی در مقابل

نافعال شدن<sup>۳</sup> دارند و درصد تبدیل<sup>۴</sup> ایزوبوتان به ایزوبوتن بالایی از خود نشان می‌دهند. قلع با پلاتین برهم‌کنش کرده و ذرات دو فلزی Pt/Sn را به وجود می‌آورد که سبب کاهش سطح ذرات پلاتین می‌شود. از مقایسه کارایی این کاتالیزور با کاتالیزور Pt/Sn/SiO<sub>2</sub>، ژئولیت کاتالیزور مناسبتری تشخیص داده شد. همچنین مشاهده شد که افزودن پتاسیم به Pt/Sn/SiO<sub>2</sub>، گزینش‌پذیری به ایزوبوتن را افزایش می‌دهد [۴-۶].

کاتالیزورهای دو فلزی Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Pt/Sn/SiO<sub>2</sub> از واکنش تری‌بوتیل‌قلع هیدروکسید با پلاتین سطحی در محلول آبی تحت فشار اتمسفری هیدروژن، تهیه شدند. تری‌بوتیل‌قلع هیدروکسید به‌طور گزینش‌پذیر با پلاتین سطحی برهم‌کنش می‌کند و با پایه برهم‌کنشی ندارد. فعالیت و گزینش‌پذیری بسیار بالایی برای واکنش هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان به ایزوبوتن به‌دست آمده است. این روش، روشی منحصر به فرد در تهیه کاتالیزورهای دو فلزی Pt-Sn تشخیص داده شده است [۷ و ۸].

در میان سایر پایه‌ها، ژئولیتها از نظر فراهم کردن فضای مناسب برای انجام واکنش و ممانعت از واکنشهای ناخواسته، برای استفاده به عنوان پایه کاتالیزور مناسبترند.

استفاده از خاصیت کاتالیزوری ژئولیتها به چگونگی و ماهیت ساختار حفره‌ها، و همچنین به اسیدی یا بازی بودن آنها بستگی دارد. برخی از فرایندهای صنعتی که ژئولیتها در آنها نقش کاتالیزوری دارند عبارت‌اند از: کراکینگ<sup>۵</sup>، هیدروکراکینگ<sup>۶</sup>، ایزومری‌کردن<sup>۷</sup>، هیدروژن‌دار و هیدروژن‌زدایی‌کردن<sup>۸</sup>، آلکیل‌دارکردن<sup>۹</sup> و حلقه‌زایی با حذف هیدروژن<sup>۱۰</sup> [۹ و ۱۰].

امروزه کاربرد کاتالیزوری ژئولیتها در واکنشهای کاتالیزوری ناهمگن به خاطر خواص ویژه ژئولیتها رو به افزایش است. قدرت اسیدی که به تعداد و قابلیت تنظیم مراکز اسیدی برونستد و لوئیس مربوط است، و گزینش‌پذیری ژئولیتها نسبت به شکل و اندازه مولکولهای واکنشگر و محلول، دو عامل موثر در کارایی خوب ژئولیتها در فرایندهای کاتالیزوری‌اند. از جمله

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۰، شماره ۱، بهار ۱۳۹۰ (استقلال)

ژئولیتهای مطرح در این زمینه، ژئولیت Y با قطر موثر کانال nm ۰/۸ است [۱۱].

در تهیه کاتالیزورهای ژئولیتی سه مرحله اصلی وجود دارد:

۱. سنتز ژئولیت

۲. نشاندن فلز بر روی ژئولیت

۳. شکل‌دهی مخلوط نهایی (ژئولیت و نگهدارنده<sup>۱۱</sup>) [۱۲].

در این کار تحقیقاتی کاتالیزورهای ژئولیتی تهیه و در فرایند هیدروژن‌زدایی از ایزوبوتان در راکتور ویژه‌ای مورد استفاده قرار گرفتند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- تعیین ویژگیهای کاتالیزور صنعتی مورد استفاده

برای شناسایی و تشخیص ترکیب درصد عناصر موجود در کاتالیزور صنعتی و سایر کاتالیزورهای ساخته شده از روشهای XRD, XRF, TG/DTG, FT-IR و SEM استفاده شد و همچنین تحلیل مرطوب نمونه تحت آزمایشهای شیمیایی مختلف به روش‌های توصیه‌شده توسط ماکسول<sup>۱۲</sup> مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۳].

الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیزورها به روش پراش سنجی اشعه ایکس پودری با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس پودری مدل D8 ADVANCE ساخت کارخانه بروکر آلمان تهیه شدند. این الگوها با استفاده از خط‌طیفی  $CuK_{\alpha}$  با طول‌موج  $1.5406 \text{ \AA}$  به‌دست آمد. تحلیل عنصری کاتالیزورها به روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF) با استفاده از دستگاه S4 PIONEER ساخت کارخانه بروکر آلمان انجام گرفت. درصد آلومینیم موجود در نمونه به روش جذب اتمی، با استفاده از شعله نیتروژن‌اکسید توسط دستگاه جذب اتمی مدل فیلیپس، اندازه‌گیری شد. از طرفی میزان  $R_2O_3$  ( $Al_2O_3 + SiO_2$ ) را نیز به روش وزن‌سنجی به‌دست آورده و از تفاضل این دو مقدار درصد  $SiO_2$  محاسبه شد. پتاسیم موجود در نمونه با دستگاه جذب اتمی مدل واریان اندازه‌گیری شد. درصد قلع موجود در نمونه به دو روش AAS و ICP اندازه‌گیری شد که هر دو نتیجه

به خوبی با هم مطابقت داشتند. پلاتین موجود در نمونه هم به روش ICP اندازه‌گیری شد.

رفتار گرمایی نمونه کاتالیزور صنعتی و کاتالیزورهای سنتزی برای بررسی پایداری گرمایی با دستگاه وزن‌سنجی گرمایی (DTG, TG)، متلر<sup>۲۴</sup> مدل TG50 با ترازوی دیجیتال متلر مدل MT5 به همراه چاپگر اپسون مدل FX-870 مورد بررسی قرار گرفت.

برای تهیه طیف FT-IR کاتالیزورها از دستگاه FT-IR مدل Nicolet, Impact 400-D در محدوده فرکانس  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  استفاده شد.

با استفاده از دستگاه SEM فیلیپس<sup>۲۵</sup> مدل XL30 تصاویری از ساختار کاتالیزور صنعتی و کاتالیزورهای سنتزی تهیه شدند. سیستم EDAX قادر به تجزیه عنصری موضعی است و درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونه را محاسبه می‌کند. این تجزیه براساس شدت اشعه ایکس متصاعد شده از عناصر انجام می‌گیرد. بعضی از عناصر دارای چندین قله‌اند که به صورت  $K_{\alpha}$  و  $K_{\beta}$  نشان داده می‌شوند.

### ۳- تهیه و سنتز کاتالیزور زئولیتی

#### ۳-۱- روش سنتز زئولیت Y

##### الف- تهیه محلول هسته‌زا

در یک بشر پلی‌اتیلنی، ۷/۵ گرم سود در ۱۸ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس، بشر حاوی محلول را بر روی یخ قرار داده و ۰/۶۱۲ گرم پودر آلومینیم آرام آرام با نوک اسپاتول به محلول سود اضافه شد. این واکنش ابتدا آرام و سپس، به علت گرمازا بودن به شدت انجام شد و لذا به منظور جلوگیری از پراکندگی پودر آلومینیم به محیط اطراف، افزایش پودر آلومینیم به کندی صورت گرفت. این عمل تا انحلال تمام پودرهای آلومینیم در محلول سود تکرار شد. محلول بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا واکنش کامل شود، و محلول به رنگ خاکستری بی‌رنگ درآید (محلول A). محلول شفاف زرد رنگ و غلیظی (محلول B)، از افزایش

۷/۸ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر، و سپس افزایش آرام ۷/۵ گرم پودر کلوییدی  $\text{SiO}_2$  (اروسیل) تهیه شد. دمای حدود  $70^{\circ}\text{C}$  به آرامی سبب حل شدن اروسیل شد.

پس از آنکه دمای محلولهای A و B به دمای اتاق رسید، یک بشر حاوی آب بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و بشر حاوی محلول B در درون آن قرار داده شد. یک دماسنج نیز به گیره‌ای متصل شد و انتهای آن در آب بشر بیرونی نهاده شد تا بتوان با تعیین دمای آب، آن را در  $42-40^{\circ}\text{C}$  ثابت نگه داشت. سپس محلول A به محلول B اضافه شد و به مدت ۱۱۰ دقیقه به هم زده شد.

پس از پایان این مدت، بشر حاوی محلول حاصل (محلول هسته‌زا) را از درون آب برداشته و در دمای اتاق نگه داشته شد تا ژل آلومینوسیلیکات پس از تهیه در مرحله بعدی، با نسبت معین به آن اضافه شود.

#### ب- تهیه ژل آلومینوسیلیکات

مقدار ۱۰/۵ گرم آلومینیم سولفات ۱۸ آب در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد (محلول C). سپس ۵/۲ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و محلول به دست آمده بر روی همزن مغناطیسی با دمای کم قرار داده شد. سپس به تدریج ۱۰ گرم از  $\text{SiO}_2$  پودری به آن اضافه شد تا کاملاً حل شده و محلول صافی به دست آید (محلول D). محلول D را به دمای اتاق رسانده و پس از افزودن محلول C به آن، با یک اسپاتول شیشه‌ای به هم زده شد تا ژل یکنواختی ایجاد شود. سپس به کمک قیف بوخزر تحت خلاء صاف شده و رسوب حاصل چند بار با آب مقطر شستشو داده شد.

#### ج- سنتز زئولیت

۷ گرم از محلول هسته‌زای تهیه شده در قسمت الف، به ۲۲/۵ گرم از ژل آلومینوسیلیکات حاصل در قسمت ب اضافه شد تا رسوب سفیدرنگی به دست آمد. سپس با یک اسپاتول شیشه‌ای به مدت ۱۵ دقیقه به هم زده شد تا به حالت دوغی درآمد.

کند و از کلوخه شدن و توزیع نامناسب عامل فلزی جلوگیری شود.

بعد از خشک کردن نمونه، عمل کلسینه کردن نمونه به آرامی در کوره انجام شد. تکلیس نمونه به مدت ۲ ساعت و دمای  $550^{\circ}\text{C}$  در کوره انجام گرفت. عمل کلسینه کردن به آهستگی انجام شده تا از خروج ناگهانی آب و صدمه دیدن ساختار جلوگیری شود.

پس از کامل شدن تلقیح پلاتین روی پایه، تلقیح قلع به روش توضیح داده شده انجام گرفت و سپس مراحل خشک و کلسینه کردن نمونه اجرا شد [۱۵ و ۱۶]. نمونه‌های تهیه شده به صورت پودری‌اند و برای انجام آزمایشهای راکتوری لازم بود به اندازه‌های مشخصی شکل‌دهی شوند تا موجب افت فشار نشوند و همچنین ممانعتی برای عبور گاز ایجاد نکنند [۱۷]. به این منظور سنبه و ماتریسی با قطر ۵ mm از جنس فولاد مخصوص 2000 طراحی و ساخته شد. وزن مشخصی از پودر به اضافه ۱۰ درصد وزنی آب دوبار تقطیر برای چسبندگی بیشتر نمونه، در هاون عقیق ساییده شد. هر قرص با وزن مشخص ۵۰ mg و قطر ۵ mm، تحت فشار ۱۰ bar دستگاه پرس تهیه شده و سپس برای خشک شدن در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  در آن قرار گرفت. تکلیس نمونه‌های قرص شده در کوره و در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت صورت پذیرفت.

#### ۴- ویژگیهای راکتور مورد استفاده

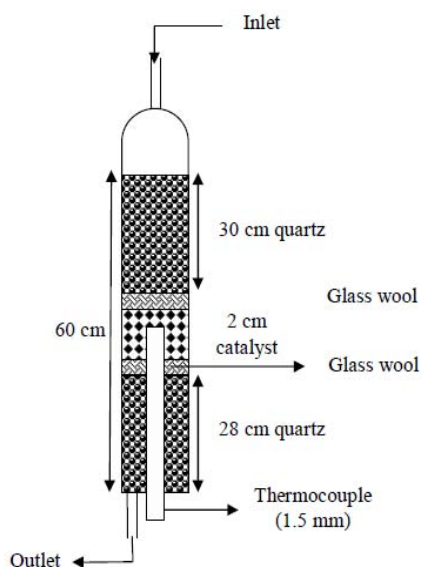
سیستمی که برای انجام واکنش هیدروژن زدایی از ایزوبوتان مورد نیاز بود قبلاً در مرکز پژوهش و فناوری پتروشیمی ایران- کرج طراحی و ساخته شده بود. در شکل (۱-الف) نقشه شماتیکی از این سیستم ارائه شده است. این سیستم شامل چندین شیر سوزنی، شیر یک‌طرفه، راکتور کوارتز، کوره استوانه‌ای قابل برنامه‌ریزی با قطر ۲۵ cm، ارتفاع ۶۰ cm و بیشترین دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و همچنین یک کروماتوگراف گازی (GC) برای تحلیل محصولات است. همه خطوط اتصالی از جنس استیل زنگ‌نزن (SS-316) است.

زل به دست آمده در این قسمت، به راکتور فولادی با جدار داخلی تفلونی منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $93-95^{\circ}\text{C}$  در خشک‌کن قرار گرفت. پس از این مدت، راکتور از خشک‌کن خارج شد و زیر شیر آب، سرد شد تا دمای آن به دمای اتاق رسید. محصول به دست آمده به کمک قیف بوخنر تحت خلاء صاف شد و چند بار با آب دوبار تقطیر شستشو داده شد. رسوب حاصل به همراه کاغذ صافی بر روی شیشه ساعت نهاده و در خشک‌کن با دمای  $100-110^{\circ}\text{C}$  خشک شد [۱۴].

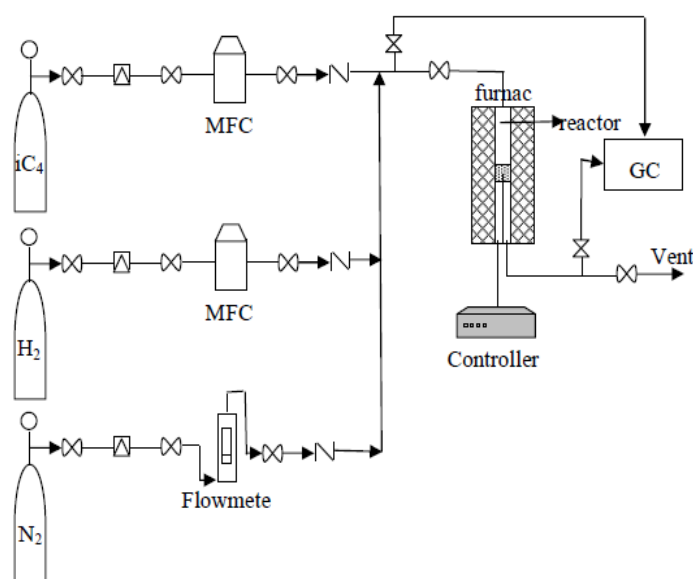
#### ۳-۲- ساخت کاتالیزور به روش تلقیح<sup>۱۳</sup>

ابتدا پایه زئولیتی Y به مدت ۵ تا ۶ ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  در خشک‌کن قرار گرفت تا آب از درون حفره‌های آن خارج شده و به این ترتیب نفوذ محلول فلزی به درون حفره‌ها راحت‌تر صورت گیرد. سپس مقدار مشخصی از پایه توزین شده و با محلول فلزی پلاتین تهیه شده از نمک هگزاکلروپلاتینیک اسید در تماس قرار گرفت. با توجه به اینکه چه درصدی از پلاتین بر روی پایه مورد نظر باشد وزن مشخصی از نمک در چهار برابر وزن پایه آب دوبار تقطیر حل شد. مخلوط داخل سیستم تبخیرکننده قرار گرفت و به آهستگی هم‌زده شد. عمل تبخیر آن مدت ۴/۵ تا ۶ ساعت به طول انجامید تا عمل تلقیح (قرارگرفتن و تثبیت محلول فلزی روی سطح و درون حفرات پایه) کامل شد. تبخیر تدریجی محلول حاوی یون فلزی بر توزیع عامل فلزی بر روی پایه مؤثر است.

حضور پمپ خلاء باعث می‌شود تبخیر در دمای پایتتر صورت گیرد. لازم است در این مرحله تبخیر در دمای زیر  $45^{\circ}\text{C}$  صورت گیرد. پس از اتمام عمل تلقیح، نمونه برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  داخل آن قرار گرفت. مرحله خشک کردن بعد از عمل تلقیح از مراحل بسیار مهم تهیه کاتالیزور است. خشک کردن نمونه با شیب گرمایی آهسته موجب می‌شود تا عامل فلزی باقی مانده از محلول تبخیر شده به صورت یکنواخت بر روی پایه رسوب



(ب)



(الف)

شکل ۱- شماتیک سیستم الف) آزمون راکتوری و ب) راکتور کوارتز و نحوه بارگذاری کاتالیزور

راکتور مجهز به پیش گرم کن نیست، بستر خنثی که معمولاً کوارتز است، به عنوان پیش گرمکن استفاده می شود. طول راکتور (طول بستر خنثی + طول بستر کاتالیزور) را معمولاً چندین برابر طول بستر کاتالیزور در نظر می گیرند. در این تحقیق راکتور کوارتز به قطر ۱۰ mm و طول ۶۰ cm مورد استفاده قرار گرفت. البته محلی به قطر ۲ mm برای ورود ترموکوپل ۱/۵ mm در آن تعبیه شده است.

در شکل (۱-ب) شمایی از راکتور و نحوه بارگذاری کاتالیزور در آن ارائه شده است.

انجام آزمون راکتوری شامل مراحل زیر است:

- پر کردن راکتور کوارتز
  - اجرای برنامه گرمایی کوره
  - عبور گاز نیتروژن به منظور تهی و پاک کردن کلیه مسیرها
  - احیاء کاتالیزور
- پس از عمل احیاء، گاز ایزوبوتان با دبی ۲۸/۳۰ ml/min به وسیله MFC تنظیم و به راکتور تزریق شده و عبور گاز هیدروژن با تنظیم قبلی از راکتور ادامه می یابد. واکنش هیدروژن زدایی در دمای ۵۷۵ °C و به مدت ۵ ساعت در حضور گازهای ایزوبوتان و هیدروژن انجام می گیرد.

مطابق نقشه، گاز نیتروژن برای تهی و پاک کردن کلیه مسیرها و راکتور استفاده می شود. ایزوبوتان بعد از عبور از کنترل کننده های دبی (MFC) با نسبت مشخصی با هیدروژن مخلوط شده و سپس وارد ورودی راکتور می شوند. دمای کوره با شیب دمایی مشخص افزایش می یابد و محصول تولیدی بعد از خروج از راکتور به دو قسمت تقسیم می شود. یک مسیر برای تحلیل محصولات به کروماتوگراف گازی فرستاده شده و مسیر دیگر به صورت برون ریز<sup>۱۶</sup> خارج می شود.

تحلیل محصولات با کروماتوگراف گازی مدل

PRICHROM 2100 با مشخصات زیر انجام می گیرد:

Packed column, SS 316, 6 m, 1/8 inch, 28% DC200 on chromosorb PAW 60/80, ENRO 3015

نوع تزریق<sup>۱۷</sup> آن به صورت GSV<sup>۱۸</sup> و مستقیم<sup>۱۹</sup> با دمای ۲۰۰ °C و ظرفیت تزریق ۱ ml است. دتکتور از نوع یونیزاسیون شعله ای<sup>۲۰</sup> (FID) با دمای ۲۵۰ °C و قطبیت<sup>۲۱</sup> مثبت است. روش تحلیل در آن استاندارد خارجی<sup>۲۲</sup> بوده و با نرم افزار winilab کار می کند.

طول بستر کاتالیزور مورد نیاز در راکتوری به قطر ۱۰ mm، حدود ۲۰ mm است. البته از آنجایی که سیستم به کاررفته برای

جدول ۱- میانگین نتایج تجزیه شیمیایی کاتالیزور صنعتی

درصد وزنی	درصد عنصری	ترکیب
۹۰/۷۵ ± ۲/۴۹	۴۷/۵۱ ± ۲/۰۴	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۵۵ ± ۰/۰۸	۰/۷۲ ± ۰/۰۸	SiO <sub>2</sub>
۱/۲۶ ± ۰/۱۲	۱/۰۵ ± ۰/۱۰	K <sub>2</sub> O
۰/۹۱ ± ۰/۱۴	۰/۷۸ ± ۰/۰۵	PtO <sub>2</sub>
۰/۷۵ ± ۰/۰۴	۰/۵۹ ± ۰/۰۳	SnO <sub>2</sub>
۵/۷۸ ± ۰/۷۷	----	LOI*

\*Loss on Ignition (مقدار کل مواد فرار)

جدول ۲- نتایج تجزیه کاتالیزور صنعتی و کاتالیزورهای سنتز شده به روش XRF

کاتالیزور	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Pt	SnO <sub>2</sub>	LOI
کاتالیزور صنعتی	۹۱/۰۵	۰/۲۹	۱/۲۸	----	۰/۶۹	۰/۸۰	۵/۷۸
Sn <sub>1</sub> /Pt/Y-Zeolite	۱۵/۰۸	۵۳/۱۹	۰/۰۶	۱۰/۳۶	۰/۷۷	۰/۷۴	۲۰/۰۵
Sn <sub>2</sub> /Pt/Y-Zeolite	۱۵/۱۱	۵۳/۷۰	۰/۰۴	۱۰/۴۸	۰/۶۹	۰/۷۱	۱۹/۴۴

اندازه‌گیری درصد تبدیل ایزوبوتان، گزینش پذیری به ایزوبوتن و بازده واکنش با توجه به نتایج به دست آمده از تحلیل کروماتوگراف گازی محصولات و با استفاده از معادله (۱) تا (۳)، امکانپذیر است.

$$\text{Conv} = \frac{[(F_{in} \times iC_{4in} \%) - (F_{out} \times iC_{4out} \%)]}{(F_{in} \times iC_{4in} \%)} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Sel} = \frac{(F_{out} \times \text{ISOBUTENE}_{out} \%)}{[(F_{in} \times iC_{4in} \%) - (F_{out} \times iC_{4out} \%)]} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Yeild} = \frac{\text{Conv} \times \text{Sel}}{100} \quad (3)$$

## ۵- نتایج و بحث

### ۵-۱- نتایج شناسایی کاتالیزور صنعتی

میانگین نتایج حاصل از سه بار تجزیه شیمیایی کاتالیزور صنعتی به روشهای کلاسیک و دستگاهی در جدول (۱) آورده شده است.

همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، نتایج تجزیه شیمیایی حاصل از روش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) با

برای تحلیل محصول، پس از شروع واکنش به فاصله هر نیم ساعت یک بار محصول به دستگاه کروماتوگراف گازی تزریق می‌گردد.

شرایط تعادل ترمودینامیکی آزمون به ترتیب زیر است:

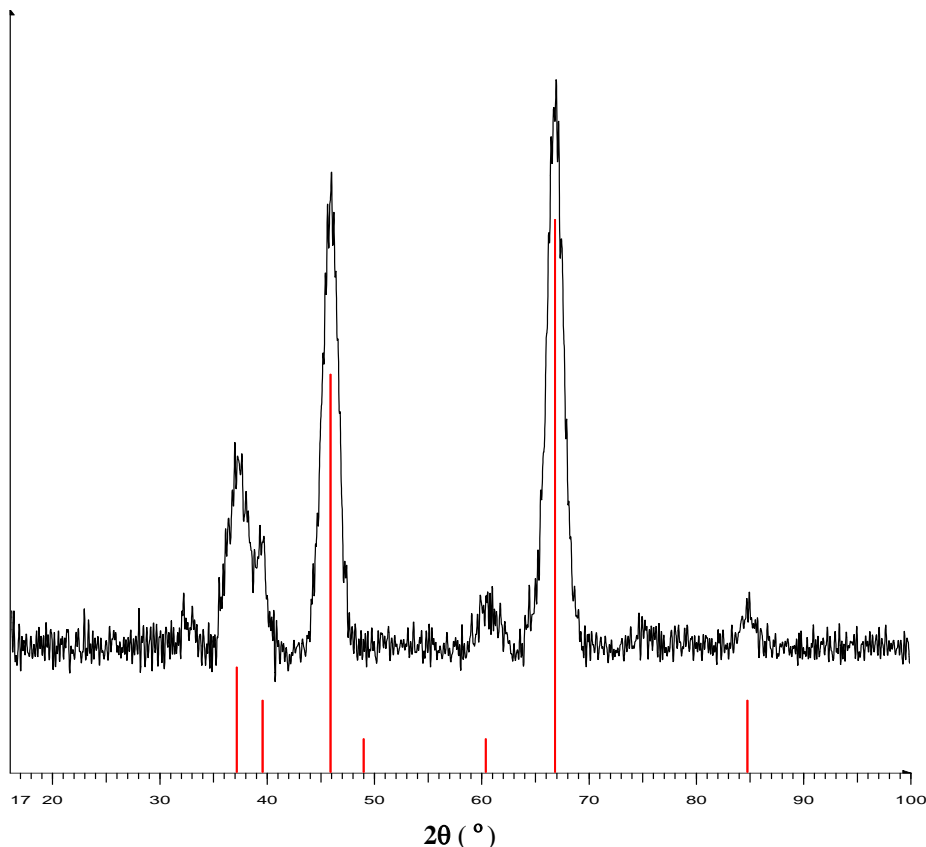
- وزن کاتالیزور ۲ گرم
- دمای واکنش ۵۷۵ °C
- نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن (H<sub>2</sub>/HC) ۰/۵
- دبی ایزوبوتان ۲۸/۳۰ ml/min
- دبی هیدروژن ۱۴/۱۵ ml/min
- فشار واکنش ۱/۵ bar
- مدت زمان واکنش ۵ ساعت
- سرعت فضایی وزنی در ساعت (WHSV) ۲ h<sup>-1</sup> 23

تحلیل گاز ایزوبوتان ورودی توسط کروماتوگراف گازی به صورت زیر است:

nC <sub>4</sub> =0.34	iC <sub>4</sub> =98.65
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =0.89	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> =0.08%
CH <sub>4</sub> =0.05%	

جدول ۳- داده‌های الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) کاتالیزور صنعتی

۶۰/۸۶۰	۳۹/۳۰۳	۳۶/۸۷۹	۴۵/۹۶۹	۶۶/۸۳۳	2θ	کاتالیزور صنعتی
۲۲	۲۹/۱	۳۹/۱	۵۵	۱۰۰	I/I <sub>0</sub>	
۶۰/۴۵۹	۳۹/۳۱۲	۳۶/۶۵۰	۴۵/۵۴۷	۶۷/۳۰۷	2θ	مرجع
۲۵	۳۱	۴۱	۵۰	۱۰۰	I/I <sub>0</sub>	



Line Color	Compound Name	Formula	PDF Number	Concentration (% W/W)
	Aluminum Oxide	Gamma Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	01-1303	100

شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) کاتالیزور صنعتی

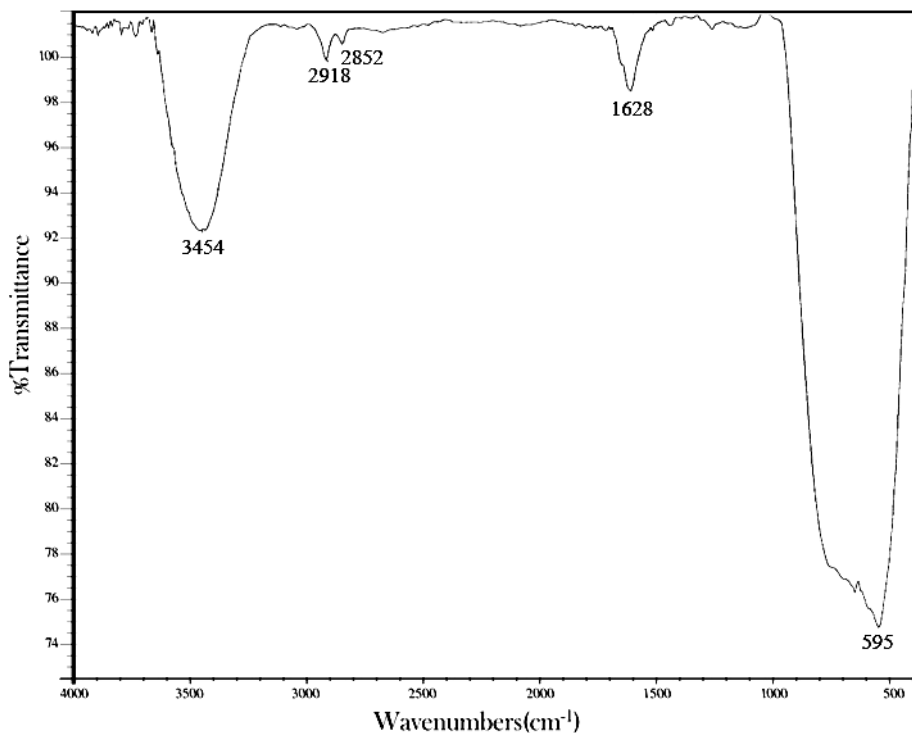
بنابراین در الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیزور صنعتی حضور این خطوط نشانه وجود فاز گاما آلومیناست. در شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیزور صنعتی آمده است.

شکل (۳) طیف FT-IR کاتالیزور صنعتی در محدوده فرکانس  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. این طیف شامل قله کششی متقارن Al-O در فرکانس  $595 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد. دو قله  $1628$  و  $3454 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور آب در ساختار

داده‌های به دست آمده از روش کلاسیک هم‌خوانی مطلوبی نشان می‌دهند.

با مطالعه طیف XRD نمونه و بررسی موقعیت و شدت نسبی قله‌های آن، گاما آلومینا به عنوان پایه اصلی کاتالیزور شناسایی شد. در جدول (۳) (مقادیر  $2\theta$  و  $I/I_0$ ) خطوط اصلی گاما آلومینای مرجع موجود در کتابخانه دستگاه XRD از نظر موقعیت و شدت نسبی با کاتالیزور صنعتی مقایسه شده است.





شکل ۳- طیف FT-IR کاتالیزور صنعتی

کاتالیزور صنعتی نشان داده شده است. این تصویر با پتانسیل ۲۷ kV و بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر تهیه شده است. طیف EDAX کاتالیزور صنعتی در شکل (۶) و نتایج این تجزیه در جدول (۴) آورده شده است.

در طیف حاصل شده به روش EDAX مشاهده می شود که عوامل فلزی پلاتین و قلع توزیع یکنواختی در سطح پایه کاتالیزور ندارند. با توجه به نتایج تجزیه EDAX و مقایسه آن با نتایج به دست آمده از تجزیه شیمیایی و XRF می توان دریافت که مقادیر این دو عامل فلزی می توانند در نقاط مختلف نمونه متفاوت باشند ولی میانگین درصد حضور آنها از نتایج تجزیه شیمیایی و XRF تبعیت می کند.

#### ۵-۲- شناسایی کاتالیزورهای سنتز شده بر پایه زئولیت Y

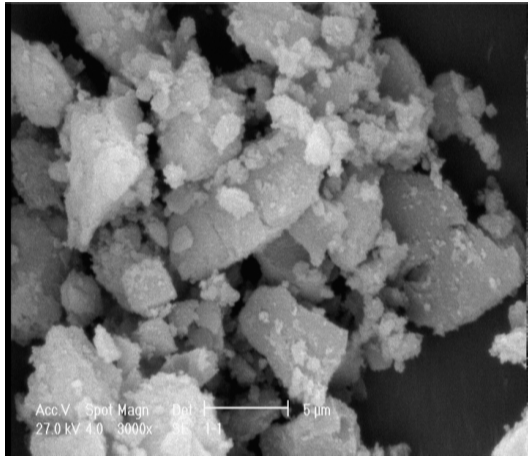
کاتالیزورها به روش تلقیح تهیه شدند. در این روش پایه کاتالیزور در تماس با محلول فلزی مورد نظر قرار گرفت و همزمان با به هم خوردن، به تدریج حلال آن تبخیر و سپس

گاما آلومیناست که اولی مربوط به ارتعاش خمشی مولکول آب و دومی مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه هیدروکسیل است. حضور آب در بررسیهای انجام شده توسط روشهای تجزیه گرمایی نیز تأیید شد [۱۸ و ۱۹].

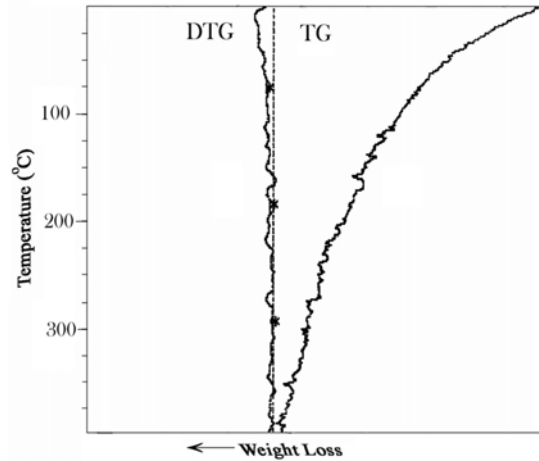
طیف تجزیه گرمایی TG/DTG کاتالیزور صنعتی در محدوده دمایی ۲۵-۴۰۰ °C و با سرعت گرمادهی ۵ °C/min در اتمسفر بی اثر نیتروژن تهیه شد.

گاما آلومینا جاذب آب است و قادر به نگهداری مولکولهای آب در ساختار خود است که این مطلب به خوبی از نتیجه تجزیه گرمایی آن ملاحظه می شود. در طیف DTG کاهش وزنی در حدود ۶/۹۰٪ مربوط به از دست دادن مولکولهای آب در گستره دمایی ۳۵-۱۰۰ °C مشاهده می شود. طیف TG آن نیز یک کاهش تدریجی مواد فرار، تا رسیدن به یک وزن تقریباً ثابت را نشان می دهد. در شکل (۴) طیف تجزیه گرمایی کاتالیزور صنعتی نشان داده شده است.

در شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کاتالیزور صنعتی



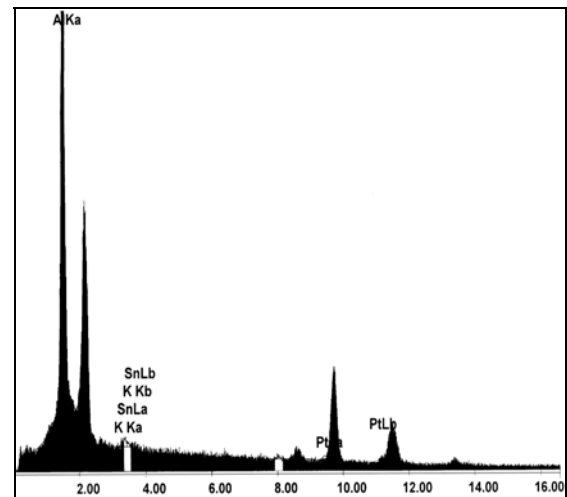
شکل ۴- طیف تجزیه گرمایی (TG/DTG) کاتالیزور صنعتی

جدول ۴- نتیجه تجزیه EDAX کاتالیزور صنعتی

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
Al	۸۳/۱۲	۹۵/۵۵
K	۲/۴۰	۱/۹۰
Sn	۲/۴۰	۰/۶۳
Pt	۱۲/۰۸	۱/۹۲
کل	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰

جدول ۵- درصد Sn و Pt کاتالیزورهای سنتزی به روش ICP

کاتالیزور	درصد وزنی Pt	درصد وزنی Sn
Sn <sub>1</sub> /Pt/Y-Zeolite	۰/۰۳ ± ۰/۷۶٪	۰/۰۳ ± ۰/۵۵٪
Sn <sub>2</sub> /Pt/Y-Zeolite	۰/۰۳ ± ۰/۶۷٪	۰/۰۴ ± ۰/۶۴٪



شکل ۶- طیف تجزیه EDAX کاتالیزور صنعتی

استفاده از روش ICP تعیین شد. این مقادیر مطابقت خوبی را با نتایج به دست آمده از تجزیه شیمیایی به روش فلورسانس اشعه ایکس نشان می‌دهند. جدول (۵) درصد پلاتین و قلع موجود در کاتالیزورهای سنتز شده را نشان می‌دهد.

از مقایسه نتایج درصد وزنی پلاتین و قلع در کاتالیزورهای سنتز شده با درصد وزنی پلاتین و قلع کاتالیزور صنعتی، نزدیکی این مقادیر به هم ملاحظه می‌شود.

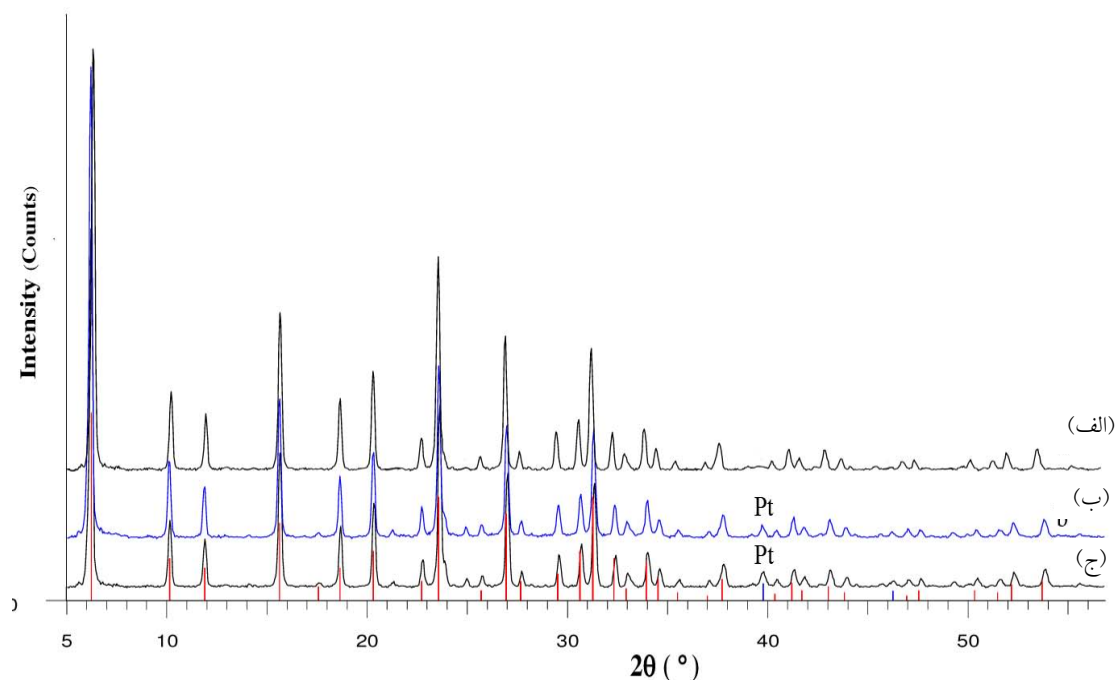
کاتالیزورهای سنتز شده به روش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) نیز تجزیه شیمیایی شدند که نتایج آن با مقادیر

کاتالیزور تهیه شده خشک و تکلیس شد. دو نوع مختلف از کاتالیزور با پایه زئولیتی Y سنتز شدند. استفاده از نماد عنصر قلع با اندیسهای ۱ و ۲ (Sn<sub>1</sub>, Sn<sub>2</sub>) به ترتیب نشانه‌ای استفاده از کلرید قلع دوآبه (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) و کلریدتری بوتیل قلع (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnCl، به عنوان منابع قلع مورد استفاده در ساخت کاتالیزور می‌باشد. به این ترتیب از این به بعد از دو کاتالیزور سنتزی با نمادهای زیر یاد می‌شود:

Sn<sub>1</sub>/Pt/Y-Zeolite

Sn<sub>2</sub>/Pt/Y-Zeolite

کاتالیزورهای سنتز شده به روش توصیه شده توسط ماکسول هضم شده و سپس درصد پلاتین و قلع موجود در آنها با



Sample Identification and Quantification

Line Color	Compound Name	Formula	PDF Number	Concentration (% W/W)
■	Platinum, syn	Pt	04-0802	7.9
■	Sodium Aluminum Silicate Hydrate	$\text{Na}_{2.06}\text{Al}_2\text{Si}_{3.8}\text{O}_{11.63}\cdot 8\text{H}_2\text{O}/1.03\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3.8\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	38-0240	92.1

شکل ۷- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) (الف) زئولیت Y پایه کاتالیزور، (ب) کاتالیزور Sn<sub>1</sub>/Pt/Y-Zeolite و

(ج) کاتالیزور Sn<sub>2</sub>/Pt/Y-Zeolite

می‌شود در طیف دو نمونه کاتالیزور، قله مربوط به پلاتین در موقعیت  $39/8^\circ$  مشاهده می‌شود که گویای حضور پلاتین در این کاتالیزورهاست. با استفاده از رابطه شرر  $[D=0.9\lambda/BCos(\theta)]$  که در آن  $\lambda$  طول موج خط طیفی  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.5406^\circ\text{A}$ )،  $B$  پهنای قله در نصف ارتفاع (FWHM) و  $\theta$  زاویه قله مربوطه است، اندازه خوشه‌های پلاتین در کاتالیزورهای سنتزی محاسبه شد و مقادیر آن برای دو کاتالیزور Sn<sub>2</sub>/Pt/Y-Zeolite و Sn<sub>1</sub>/Pt/Y-Zeolite به ترتیب ۳۵/۹۶ و ۳۰/۸۴ nm حاصل شد.

با مشاهده نتایج جدول (۶) ملاحظه می‌شود که موقعیت  $(2\theta)$  و شدت نسبی ( $I/I_0$ ) قله‌های ظاهر شده در کاتالیزورهای سنتزی با پایه زئولیت Y به خوبی با زئولیت Y مرجع مطابقت دارد که این نشانه موفقیت ما در سنتز زئولیت Y است. شکل (۸) مربوط به طیف FT-IR زئولیت Y و کاتالیزورهای

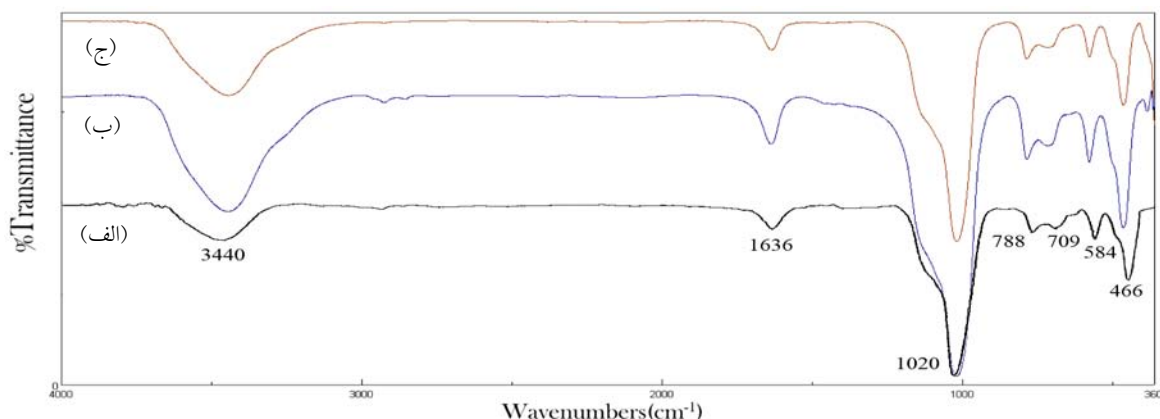
پلاتین و قلع به دست آمده از روش ICP به خوبی مطابقت دارد. جدول (۲) نتایج حاصل از تجزیه XRF کاتالیزورهای سنتز شده را نشان می‌دهد.

نتایج تجزیه XRF دو نمونه کاتالیزور بر پایه زئولیت Y، به‌طور تقریبی نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  معادل ۳/۷ را نشان می‌دهد.

طیف XRD پایه زئولیتی Y مورد استفاده در ساخت کاتالیزورهای سنتزی، کاتالیزور Sn<sub>1</sub>/Pt/Y-Zeolite و کاتالیزور Sn<sub>2</sub>/Pt/Y-Zeolite را در شکل (۷) آورده شده است. این طیف با طیف XRD مرجع موجود در حافظه دستگاه از نظر موقعیت و شدت قله‌ها مقایسه شد. حداقل باید ۵ خط از شدیدترین خطوط مشاهده شده در طیف نمونه، از نظر موقعیت و شدت با خطوط موجود در طیف مرجع مطابقت داشته باشد تا بتوان آن دو طیف را به یک فاز نسبت داد. همان‌طور که ملاحظه

جدول ۶- داده‌های الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) کاتالیزورهای سنتزی با پایه زئولیت Y

۲۷/۲۳۳	۳۱/۵۵۲	۱۵/۸۲۱	۱۳/۸۲۸	۶/۳۲۴	2θ	Y زئولیت
۳۵	۴۶	۵۱	۵۶	۱۰۰	I/I <sub>0</sub>	
۲۷/۰۴۳	۳۱/۳۷۹	۱۵/۶۴۰	۲۳/۶۳۶	۶/۲۳۳	2θ	مرجع
۳۹	۴۹	۵۳	۵۹	۱۰۰	I/I <sub>0</sub>	

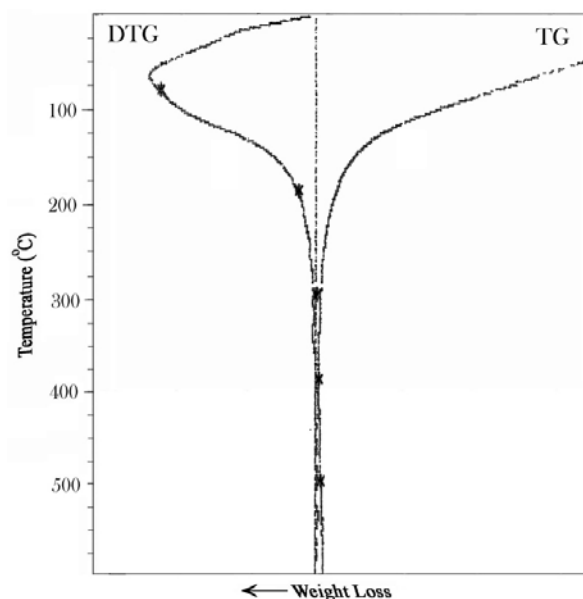


شکل ۸- طیف FT-IR (الف) زئولیت Y پایه کاتالیزور، (ب) کاتالیزور Sn<sub>1</sub>/Pt/Y-Zeolite و (ج) کاتالیزور Sn<sub>2</sub>/Pt/Y-Zeolite

ناچیزی در دامنه و جایگاه ظهور آنها ملاحظه می‌شود. قله‌های متعلق به H<sub>2</sub>O جذبی در حوالی ۳۴۳۰ و ۱۶۳۸ cm<sup>-1</sup> ظاهر شده‌اند. قله ۳۴۴۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی O-H و قله ۱۶۳۵ cm<sup>-1</sup> متعلق به ارتعاش خمشی H-O-H است. قله ظاهر شده در محدوده فرکانسی ۱۰۰۰-۱۱۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن T-O (T= Si, Al) و قله‌های ظاهر شده در محدوده فرکانسی زیر ۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> تا ۵۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی متقارن T-O است. قله‌ای که در فرکانس ۴۶۶ cm<sup>-1</sup> ظاهر شده مربوط به ارتعاش خمشی T-O است.

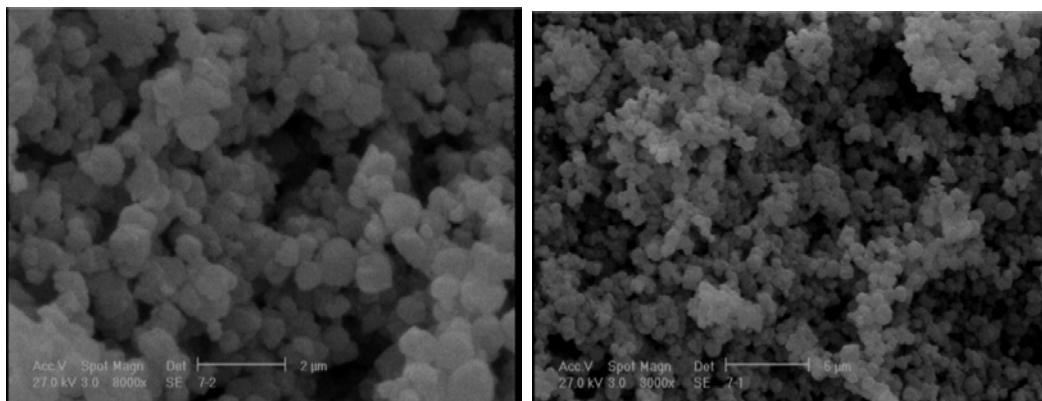
شکل (۹) طیف تجزیه گرمایی کاتالیزور سنتزی با پایه زئولیتی Y را نشان می‌دهد. درصد کاهش وزن نهایی پس از تجزیه گرمایی در زئولیت Y معادل ۲۱/۳۱٪ است. در این طیف قله کاهش آب در گستره دمایی زیر ۱۰۰ °C مشاهده می‌شود.

برای بررسی ساختار کاتالیزورهای سنتزی، از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شرح داده شده در قبل



شکل ۹- طیف تجزیه گرمایی (TG/DTG) کاتالیزور با پایه زئولیتی Y

سنتزی با این پایه زئولیتی است. چنانچه مشاهده می‌شود تفاوت چشمگیری بین طیف‌های حاصل ایجاد نشده، تنها اختلاف



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کاتالیزور با پایه زئولیت Y در دو بزرگنمایی ۳۰۰۰ و ۸۰۰۰ برابر

بازده هر کاتالیزور بر حسب زمان رسم شد که نتایج آن در زیر آمده است.

#### ۵-۴- نتیجه مربوط به کاتالیزور صنعتی

نمودار GC متعلق به تجزیه محصولات هر یک از کاتالیزورها با استفاده از سیستم کروماتوگراف متصل به سیستم آزمون راکتوری ثبت شد. در هر یک از این نمودارها، قله‌های مربوط به ایزوبوتان، ایزوبوتن و سایر محصولات به خوبی نمایش داده شده است.

غلظت مواد خروجی با توجه به ارتفاع و مساحت سطح زیر هر قله و با استفاده از نرم‌افزار Winilab، بر حسب درصد مولی گزارش شده است. با استفاده از درصد مولی خروجی و به کمک معادله‌های (۱) تا (۳) درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده کاتالیزورها محاسبه شد. در شکل (۱۱) نمودار GC حاصل از کاتالیزور صنعتی آورده شده است.

در شکل (۱۲) نمودار تغییرات مقادیر محاسبه شده درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده کاتالیزور صنعتی بر حسب زمان رسم شده است.

#### ۵-۵- نتیجه مربوط به کاتالیزور سنتزی $\text{Sn}_1/\text{Pt}/\text{Y-Zeolite}$

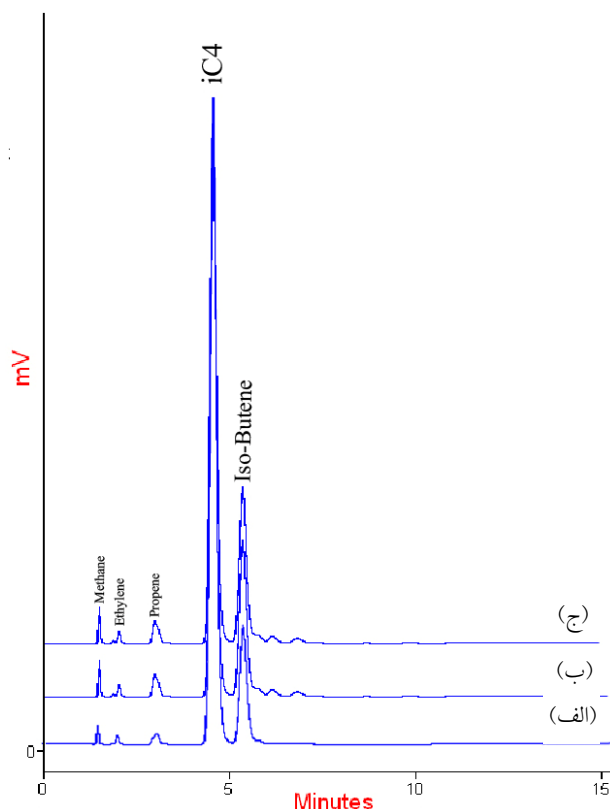
این کاتالیزور از طریق تلقیح ترتیبی پلاتین و قلع (منبع کلرید قلع) بر روی پایه زئولیتی Y تهیه شد. در شکل (۱۱)

استفاده شد. در شکل (۱۰) این تصاویر در دو بزرگنمایی نشان داده شده‌اند. ساختار بلورین پایه زئولیتی مورد استفاده برای سنتز کاتالیزورها به خوبی در این تصاویر به چشم می‌خورد. از مشاهده تصاویر SEM کاتالیزورهای با پایه زئولیت Y می‌توان مورفولوژی بلورین این پایه را دریافت.

#### ۵-۳- ارزیابی کاتالیزورهای سنتز شده در سیستم آزمون راکتوری و محاسبه درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده

بعد از شکل دهی کاتالیزور و قرار گرفتن آن در کوره، کاتالیزور با دبی  $14/15 \text{ ml/min}$  گاز هیدروژن احیا شده و سپس گاز ایزوبوتان با دبی  $28/30 \text{ ml/min}$  توسط MFC تنظیم و به راکتور تزریق گردید و عبور گاز هیدروژن با تنظیم قبلی از راکتور ادامه یافت. واکنش هیدروژن زدایی در دمای  $575^\circ\text{C}$  و به مدت ۵ ساعت در حضور گازهای ایزوبوتان و هیدروژن انجام پذیرفت. برای تحلیل محصول، پس از شروع واکنش به فاصله‌ی هر نیم ساعت یک بار محصول به دستگاه کروماتوگراف گازی تزریق شد. شرایط تعادل ترمودینامیکی آزمون به ترتیب شرح داده شده در بخش قبل بوده و محاسبات با استفاده از معادله‌های (۱) تا (۳) است.

پس از انجام واکنش بر روی کاتالیزور و تجزیه محصولات با کروماتوگراف گازی، نمودار درصد تبدیل، گزینش پذیری و



شکل ۱۱- نمودار GC مخلوط واکنش حاصل از هیدروژن زدایی ایزوبوتان در حضور الف) کاتالیزور صنعتی،

ب) کاتالیزور سنتزی  $\text{Sn}_1/\text{Pt}/\text{Y-Zeolite}$ ، ج) کاتالیزور سنتزی  $\text{Sn}_2/\text{Pt}/\text{Y-Zeolite}$

در شکل (۱۲) نمودار تغییرات مقادیر درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده کاتالیزور سنتزی  $\text{Sn}_2/\text{Pt}/\text{Y-Zeolite}$  بر حسب زمان آورده شده است. همان طور که ملاحظه می شود با تغییر منبع قلع، بهبود چشمگیری در نتایج ایجاد شده است.

#### ۵-۷- مقایسه نتایج حاصل از کاتالیزورهای سنتز شده بر پایه زئولیت Y با کاتالیزور صنعتی

شکل (۱۲) نتایج کاتالیزور صنعتی و کاتالیزورهای سنتزی با پایه زئولیتی Y را با هم مقایسه می کند. برای بررسی اثر منبع قلع مورد استفاده در عملیات تلقیح بر نتایج، دو کاتالیزور سنتزی با منبع قلع متفاوت بر پایه زئولیت Y مورد آزمون قرار گرفت.

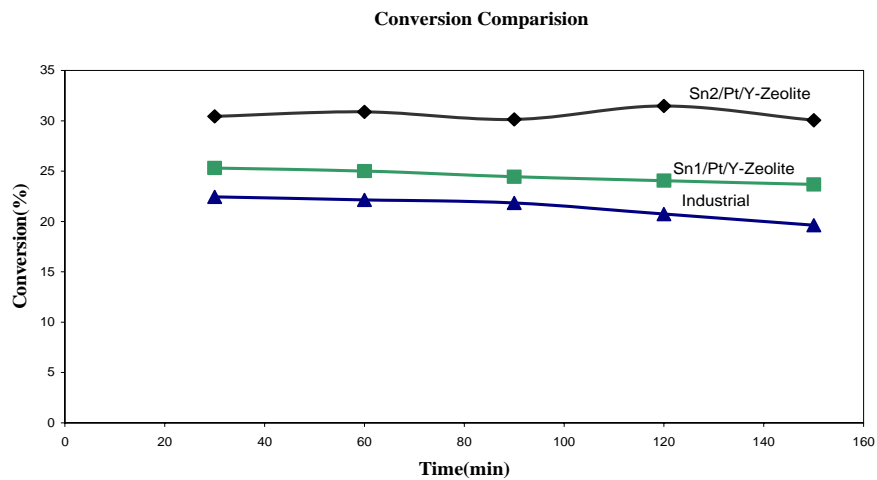
همان طور که ملاحظه می شود استفاده از منبع کلریدتری بوتیل قلع به عنوان منبع قلع در مقایسه با کلرید قلع

نمودار GC مربوط به تجزیه محصولات تولید شده در سطح این کاتالیزور نشان داده شده است.

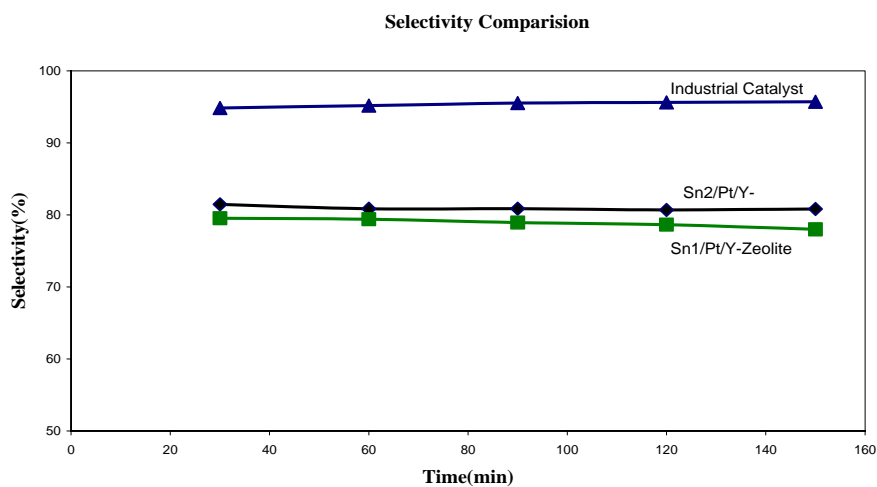
همان طور که نمودار GC نشان می دهد به دلیل تشکیل محصول جانبی یک کربنه که با محصول اصلی یعنی ایزوبوتن رقابت می کند، گزینش پذیری کاتالیزور کاهش داشته است. در شکل (۱۲) نمودار تغییرات مقادیر درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده کاتالیزور سنتزی  $\text{Sn}_1/\text{Pt}/\text{Y-Zeolite}$  بر حسب زمان آورده شده است.

#### ۵-۶- نتیجه مربوط به کاتالیزور سنتزی $\text{Sn}_2/\text{Pt}/\text{Y-Zeolite}$

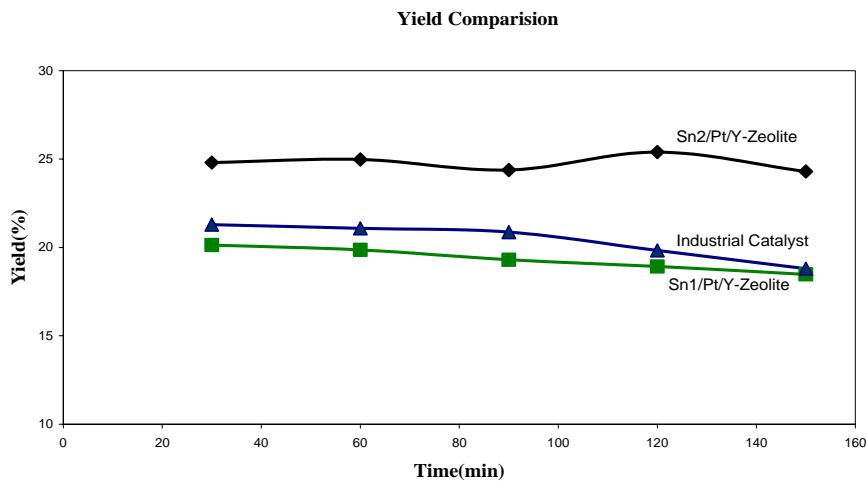
این کاتالیزور از طریق تلقیح ترتیبی پلاتین و قلع (منبع کلریدتری بوتیل قلع) و پلاتین بر روی پایه زئولیتی Y تهیه شد. در شکل (۱۱) نمودار GC مربوط به تجزیه محصولات تولید شده در سطح این کاتالیزور نشان داده شده است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱۲- نتایج حاصل از کاتالیزور صنعتی با کاتالیزورهای سنتزی با پایه زئولیتی Y ( $\text{Sn}_2/\text{Pt}/\text{Y}$ -zeolite و  $\text{Sn}_1/\text{Pt}/\text{Y}$ -zeolite)

(الف) درصد تبدیل (ب) گزینش پذیری (ج) بازده

(با وزن کاتالیزور ۲ گرم، دمای واکنش  $575^\circ\text{C}$ ، نسبت مولی  $\text{H}_2/\text{HC}$  ۵/۰، سرعت جریان ایزوبوتان  $30/28 \text{ ml/min}$ ، سرعت جریان

هیدروژن  $15/14 \text{ ml/min}$ ، فشار واکنش  $1/5 \text{ bar}$  و مدت زمان واکنش  $5 \text{ hr}$ )

سایت‌های اسیدی بر روی پایه زئولیتی کاتالیزور است. در بررسی اثر تغییر منبع قلع مورد استفاده، دو کاتالیزور با پایه زئولیت Y با دو منبع کلرید قلع دو آبه و کلرید تری بوتیل قلع سنتز شد و در نتایج حاصل از فرایند هیدروژن‌زدایی مشاهده شد، منبع کلرید تری بوتیل قلع منجر به بهبود نتایج حاصله می‌شود. براساس نتایج به‌دست آمده و مطالعات صورت گرفته پیش‌بینی می‌شد استفاده از پایه زئولیتی ZSM-5 با نسبت‌های متفاوت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  می‌تواند با فراهم کردن سایت‌های اسیدی بیشتر در رسیدن به کارایی بهتر کاتالیزور در فرایند هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان موثرتر عمل کند که در تحقیقات این گروه پژوهشی انجام و به چاپ رسیده است [۲۰].

### قدردانی

از آنجا که این پروژه با حمایت مالی تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان و شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی ایران و مساعدت کارکنان و اعضای هیئت علمی خدوم آن به‌ویژه جناب آقای دکتر صاحب‌دل فر انجام گرفت، همچنین آزمایشات XRD و XRF توسط آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان، آزمایش FTIR توسط دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا و آزمایش ICP نیز توسط شرکت سوره، انجام شد، نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از حمایت‌های آنها اعلام کرده و آرزوی توفیق روزافزون برای آنها خواهانند.

منجر به نتایج مطلوب‌تری شده است. حضور قلع در سطح کاتالیزور می‌تواند با تشکیل ذرات آلیاژی Sn-Pt، از تجمع خوشه‌های پلاتین در یک نقطه از سطح کاتالیزور و همچنین جمع شدن محصولات حاصل از هیدروژن‌زدایی بر روی سطح که حضورشان منجر به رقابت فرایندهایی نظیر ایزومری شدن و تشکیل کک با فرایند اصلی یعنی هیدروژن‌زدایی می‌شود، ممانعت به عمل آورد. لذا استفاده از منبع کلرید تری بوتیل قلع به دلیل حجیم بودن آن نسبت به کلرید قلع ما را به این هدف نزدیکتر می‌کند چرا که این منبع به دلیل اشغال فضای بیشتر در اطراف خود می‌تواند باعث توزیع یکنواخت پلاتین روی سطح کاتالیزور شود [۴].

### ۶- نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت ویژه کاتالیزور DP803 در صنایع پتروشیمی ایران برای هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان، تعیین ویژگی این کاتالیزور به روش‌های مختلف انجام شد. شناسایی کاتالیزور صنعتی از طریق تعیین ساختار و تجزیه شیمیایی عنصری و روش‌ها تعیین ساختار نشان داد که پایه کاتالیزور صنعتی گاما آلومینا و درصد پلاتین و قلع در آن به ترتیب ۰/۷۸ و ۰/۵۹ است. در جایگزینی پایه زئولیتی از زئولیت Y استفاده شد. نتایج آزمون راکتوری کاتالیزور تهیه شده با این پایه زئولیتی نشان‌دهنده افزایش درصد تبدیل، گزینش‌پذیری و بازده کاتالیزور سنتزی در مقایسه با کاتالیزور صنعتی است که دلیل آن وجود

### واژه نامه

- |                                      |                          |                                |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 1. methyl tert-buthyl eter           | 9. alkylation            | 18. gas self valve             |
| 2. oleflex                           | 10. dehydrocyclization   | 19. direct                     |
| 3. deactivation                      | 11. binder               | 20. flam ionization detector   |
| 4. conversion                        | 12. maxwel               | 21. polarity                   |
| 5. cracking                          | 13. impregnation         | 22. external Standard          |
| 6. hydrocracking                     | 14. purge                | 23. weight hour space velocity |
| 7. isomerization                     | 15. mass flow controller | 24. Mettler                    |
| 8. hydrogenation and dehydrogenation | 16. vent                 | 25. Phillips                   |
|                                      | 17. injector             |                                |



۱. حمیدی، ف.، "شبیه‌سازی راکتور تولید MTBE" پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۰.
۲. "مجموعه اسناد و مدارک واحد MTBE مجتمع پتروشیمی بندرامام"، مرکز اسناد پتروشیمی، بندر امام خمینی، ۱۳۸۰.
3. Llorca, J., and Homs, N., "Supported Pt-Sn Catalysts Highly Selective for Isobutane Dehydrogenation: Preparation, Characterization and Catalytic Behavior," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 189, pp. 77-86, 1999.
4. Cortright, R. D., Hill, J. M., and Dumesic, J. A. "Selective Dehydrogenation of Isobutane Over Supported Pt/Sn Catalysts," *Catalysis Today*, Vol. 55, pp. 213-223, 2000.
5. Cortright, R. D., "Catalyst to Dehydrogenate Paraffin Hydrocarbons," *U.S. Patent 5,736,478*, 1998.
6. Miller, D., "Dehydrogenation of Isobutane Over a Zeolitic Catalyst," *U.S. Patent 4,727,216*, 1988.
7. Humblot, f., and Candy, J. P., "Surface Organometallic Chemistry on Metals: Selective Dehydrogenation of Isobutane into Isobutene on Bimetallic Catalysts Prepared by Reaction of Tetra-Butyltin on Silica-Supported Platinum Catalyst," *Journal of Catalysis*, Vol. 179, pp. 459-468, 1998.
8. Bentahar, F. Z., Candy, J. P., Basset, J. M., Le Peltier, F., and Didillon, B., "Surface Organometallic Chemistry on Metals in Water: Chemical Modification of Platinum Catalyst Surface by Reaction with Hydrosoluble Organotin Complexes: Application to the Selective Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene," *Catalysis Today*, Vol. 66, pp. 303-308, 2001.
9. Cheetham, A. K., and Catlow, C. R. A., *New Trends in Materials Chemistry*, Vol. 498, Kluwer Academic, 1997.
10. Sayari, A., "Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves," *Chemistry of Materials*, Vol. 8, pp. 1840-1852, 1996.
11. Rabo J. A., "Zeolite Chemistry and Catalysis," *American Chemical Society Monograph*, No 171, Washington, 1976.
12. Gai, P. L., and Boyes, E. D., *Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis*, IOP, p. 233, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2003.
13. Maxwell, J. A., *Rock and Mineral Analysis*, p. 234, John Wiley & Sons, New York, 1968.
۱۴. اعظم، م.، "تهیه زئولیت Y و بررسی خواص تعویض یونی آن"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، ۱۳۸۲.
15. Kogan, E., "Catalyst for Dehydrogenation of Paraffin Hydrocarbons to Olefins and Method of Preparing Same," *U.S. Patent 4,078,743*, 1978.
16. Imai, R., "Dehydrogenation Catalyst Composition and Paraffin Dehydrogenation," *U.S. Patent 4,762,960*, 1988.
۱۷. قاسمی، ع.، "بررسی ایزومریزاسیون نفتا بر روی کاتالیزور زئولیتی L"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی-مهندسی، دانشگاه اصفهان، ۱۳۸۳.
18. Coster, D., and Blumenfeld, A. L., and Fripiat, J. J., "Lewis Acid Sites and Surface Aluminum in Aluminas and Zeolites: A High-Resolution NMR Study," *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, pp. 6201- 6211, 1994.
19. Gutierrez, G., and Johansson, B., "Molecular Dynamics Study of the Structural Properties of Amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Physical Review B*, Vol. 65, pp. 104202 (1-9), 2002.
20. Vaezifar, S., Faghihian, H., and Kamali, M., "Dehydrogenation of Isobutane Over Sn/Pt/Na-ZSM-5 Catalysts: the Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio, Amount and Distribution of Pt Nanoparticles on the Catalytic Behavior," *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 28, pp. 370-375, 2010.