

ارزیابی آزمایشگاهی کاتالیست زیر کون سولفات شده برای الکیلاسیون ایزوبوتان/بوتن

سعید صاحب‌دل فر*، محمد کاظمینی، علی ایزدبخش

تهران - خیابان آزادی - دانشگاه صنعتی شریف - دانشکده مهندسی شیمی و نفت

Email: sahebdel@nipc.net

چکیده

کاتالیست زیر کون سولفات شده (sulfated zirconia, SZ) از تلقیح هیدروکسید زیرکونیوم با اسید سولفوریک ساخته شد. نمونه‌ها سایت‌های سوپراسیدی نشان می‌دادند. فعالیت و گزینش‌پذیری نمونه‌های ساخته شده در یک راکتور آزمایشگاهی بررسی شد. نتایج وجود درصد بالایی ترکیب‌های الفینی در محصول را نشان می‌داد. گزینش‌پذیری C_9+ نیز بالا بود. این ترکیب محصول با دو دسته دلیل یکی مربوط به خواص کاتالیست و دیگری با شرایط عملیاتی توضیح داده شد. در مورد نخست، پایین بودن فعالیت انتقال هیدرید کاتالیست در ماهیت عمدتاً الفینی محصول موثر شناخته شد. شرایط عملیاتی که در افزایش جرم مولکولی موثر شناخته شدند غلظت نسبتاً بالای الفین در خوراک و زمان ماند طولانی در راکتور بود. بدیهی است رسیدن به بازده بالای تولید الکیلات مستلزم کار روی هر دو جنبه ذکر شده است.

واژه‌های کلیدی: الکیلاسیون؛ ایزوبوتان؛ بوتن؛ زیر کون سولفات شده؛ سوپر اسید

۱- مقدمه

است. از میان کاتالیست‌های اسید جامد بالقوه در الکیلاسیون ایزوبوتان زئولیت‌های اسیدی و اکسیدهای فلزی سولفات شده همچون SZ نتیجه‌های امیدوار کننده‌ای داشته‌اند. تنها زئولیت‌های با حفره درشت‌تر مانند فوژازیت و زئولیت بتا در الکیلاسیون فعال هستند. ولی، چنین زئولیت‌هایی استعداد ویژه‌ای در غیر فعال شدن بوسیله کک دارند. کک تشکیل شده ممکن است در درشت‌قفسه‌ها (supercages) به دام بیافتد و بزرگتر از آن باشد که از روزنه‌های کوچکتر به بیرون نفوذ کند. این نمونه‌ای از گزینش‌پذیری شکلی وارون است که به شدت مضر می‌باشد [۱]. به نظر می‌رسد تلاش‌های کنونی برای توسعه زئولیت‌ها بعنوان جایگزین اسیدهای مورد مصرف HF و H_2SO_4 ناموفق بوده‌اند و اینک چنین پنداشته می‌شود که کاتالیست‌های سوپراسیدی

الکیل‌دار کردن (الکیلاسیون) ایزوبوتان با الفین‌ها بطور صنعتی برای تبدیل گازهای سبک پالایشگاهی (C_3-C_5) به برش بنزین (C_7-C_9) بکار می‌رود. با ارزش‌ترین محصول تری‌متیل پنتان‌ها (trimethylpentane, TMP) هستند که محصولات اولیه واکنش می‌باشند. محصول‌های ثانویه مانند دی‌متیل هگزان‌ها (dimethylhexanes, DMH) عدد اکتان پایین‌تری دارند. در فرآیندهای صنعتی از اسیدهای مایع HF و H_2SO_4 به عنوان کاتالیزگر (کاتالیست) استفاده می‌شود. هزینه بالای بازیافت اسید و نگرانی‌های زیست محیطی نیاز به فناوری‌های جایگزین را پیش کشیده است. بنابراین، استفاده از یک اسید جامد به عنوان جایگزین مناسب اسیدهای مایع مدت‌هاست مورد توجه قرار گرفته

^۱ نشانی کنونی: - تهران - خیابان ملاصدرا - شیراز جنوبی - شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

مانند زیرکون سولفات شده محتملترین جایگزین‌های ناهمگن باشند [۲].

اکسیدهای فلزی سولفات شده سوپر اسیدهای جامد امیدوارکننده‌ای هستند. آن‌ها ارزان قیمت هستند و به آسانی تولید می‌شوند. همچنین، آن‌ها را می‌توان با تکلیس در هوا احیا نمود. در این مقاله مراحل ساخت، و تعیین مشخصات و ارزیابی آزمایشگاهی این نوع کاتالیست بررسی و نتایج حاصل تحلیل می‌شوند.

۲- کارهای آزمایشگاهی

۱-۲- تهیه کاتالیست و تعیین مشخصات

هیدروکسید زیرکونیم از آبکافت محلول اکسی کلرید زیرکونیم با افزایش قطره قطره محلول ۲۵٪ آمونیاک در شرایط همزدگی شدید تا رسیدن به pH به ۸/۰ و سپس پیر سازی به مدت ۱ h بدست آمد. محلول صاف و ژل حاصل با آب مقطر در چند نوبت شسته و صاف شد تا یون‌های Cl^- و NH_4^+ شسته شوند. رسوب در ۴۴۳ K در طی شب خشک شد. بعد از شستشو رسوب برای مدت ۱۲ h درون کوره با دمای ۴۸۳ K و شیب دمایی ۵ K/min گذاشته شد. ماده حاصل، $Zr(OH)_4$ ، خرد و از غربال شماره ۶۰ عبور داده شد. $Zr(OH)_4$ با محلول ۰/۵ M H_2SO_4 (به مقدار $5\text{ cm}^3/g$ $Zr(OH)_4$) برای ۱ h تلقیح شد. پس از صاف کردن، رسوب فوق برای مدت ۱۲ h در کوره با دمای ۴۸۳ K و شیب دمایی ۵ K/min قرار گرفت. محصول به صورت ساچمه در آورده، خرد و از غربال ۵۰-۳۲ (قطر سوراخ‌ها $\approx 1\text{ mm}$) عبور داده شد. پودر خشک شده برای کلسیناسیون به مدت ۳ ساعت در کوره با دمای ۸۷۳ K و شیب دمایی ۱۰ K/min قرار گرفت.

اندازه‌گیری اسیدیته با واجذب با برنامه ریزی دمایی (temperature programmed desorption, TPD) 2900 TPD/TP (Micrometric) با دستگاه آمونیاک با ترتیب زیر انجام شد: نخست ۲۰ g ۰/۰ نمونه از قبل کلسینه شده در جریانی از گاز هلیوم با سرعت گرمایش ۱۰ K/min برای رسیدن به دمای ۸۷۳ K گرم شد و سپس

برای مدت ۳ h در این دما باقی ماند. بعد از آن نمونه با جریان N_2 تا دمای اتاق خنک شده و برای مدت ۳۰ min در مجاورت جریان NH_3 (۲۰٪ در گاز هلیوم) قرار گرفت. سپس نمونه در دمای ۳۰۳ K برای مدت ۳۰ min با جریان هلیوم، برای حذف آمونیاک جذب فیزیکی شده، گاز زدایی شد و آنگاه دمای نمونه با سرعت گرمایش ۱۰ K/min توسط جریان ۱۰۰ ml/min گاز هلیوم به ۸۷۳ K رسانده شد. تغییرات غلظت آمونیاک واجذب شده بوسیله TCD آشکار شد.

مساحت سطحی (ویژه) BET کاتالیست به روش ایزوترم جذب نیتروژن در ۷۷ K با دستگاه "Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System" انجام شد. سطح مقطع ملکولی نیتروژن 0.164 nm^2 در نظر گرفته شد. حجم حفره‌ها و قطر آن‌ها با استفاده از روش Satio-Foley تخمین زده شد.

۲-۲- دستگاه آزمایشی و دستور کار

واکنش الکیلاسیون در شرایط ۲۹۸ K و ۱۵ bar در یک CSTR از نوع Berty و در فاز مایع انجام شد. شکل ۱ شمای واحد آزمایشگاهی بکار رفته را نشان می‌دهد. بخش خوراک شامل دو مخزن از جنس فولاد ضد زنگ بود که در یکی ایزوبوتان و در دیگری مخلوط ایزوبوتان/بوتن با نسبت معین (۵/۵ به ۱) نگهداری می‌شد. خوراک تحت فشار نیتروژن وارد راکتور می‌شد. راکتور از جنس فولاد ضد زنگ با یک همزن سه پره از نوع پارویی بود که سبد کاتالیست (به صورت استوانه‌ای توخالی) دور همزن را فرا می‌گرفت. دور همزن ۱۳۲۰ rpm بود. حجم کل راکتور ۴۵۰ ml و حجمی که با مایع پر می‌شد ۳۰۰ ml بود. حدود ۳۰ g کاتالیست در داخل توری گذاشته و به سبد منتقل می‌شد. بدین ترتیب حجم مفید کاتالیست برای واکنش در فاز مایع ۲۰۰ ml بود.

کاتالیست پیش از واکنش فعال می‌شد. برای اینکار دمای کاتالیست در جریان هوا از دمای محیط به 150°C رسانده و برای ۱۰ min در این دما نگهداشته می‌شد. پس از آن دما به

۳۰۰°C رسانده و بار دیگر برای ۱۰ min در این دما نگهداری می‌شد. سپس دما به در ۴۵۰ °C رسانده و کاتالیست برای ۳ h در این دما نگهداشته می‌شد، و سرانجام کاتالیست به آرامی در جریان N₂ خشک تا دمای نزدیک محیط سرد می‌شد. سپس کاتالیست فعال شده به سرعت به داخل راکتور منتقل می‌شد. پس از آن جریان ایزوبوتان مایع به مدت ۱ h روی کاتالیست برقرار می‌شد. این برای آغشته شدن کاتالیست با ایزوبوتان بود، زیرا احتمال می‌رفت ورود ناگهانی خوراک با غلظت نسبتاً بالای بوتن پیش از رسیدن به غلظت شبه پایا (که خیلی کمتر است) بخش زیادی از سایت‌ها را مسموم کند. سپس مخلوط ایزوبوتان-بوتن وارد راکتور می‌شد. سرعت فضایی مورد نظر برای الفین حدود $0.1-0.2 \text{ h}^{-1}$ مناسب دانسته شد.

در خروجی راکتور، فشار پس از عبور از شیر تنظیم جریان به فشار اتمسفری کاهش داده می‌شد تا خروجی به گاز تبدیل شود. الکیلات در یک مبرد به صورت مایع در می‌آمد و از واکنشگرها جدا می‌شد. محصول بطور دوره‌ای برداشته و وزن می‌شد. پس از هوادهی برای ۱ h برای گاز زدایی ایزوبوتان حل شده محصول دوباره وزن و با کروماتوگراف گازی (GC) آنالیز می‌شد. ستون مورد استفاده از نوع آکنده به طول ۱ m و به قطر ۲ mm بود. آکنه (فاز ساکن) مورد استفاده OV-1 (یا SE-30) بود. برای شناسایی ترکیب‌های موجود در محصول از GC/MS استفاده شد که GC آن HP, 6890 همراه با آشکارساز جرمی HP, 5973 و ستون جداسازی بکار رفته HP-5 به طول ۳۰ m و قطر ۰/۲۵ mm بود.

برای الفین خوراک از سیس-۲-بوتن (Merck, Art. 823231، 95% ایزومر سیس و 4.3% ایزومر ترانس) استفاده شد. علت استفاده از ۲-بوتن استفاده بیشتر از آن در کارهای پیشین بود. از طرف دیگر معلوم شده بود که ۱-بوتن پیش از داخل شدن در واکنش ایزومری می‌شود و ایزومر ۲-بوتن را می‌دهد [۳]. ایزوبوتان مورد استفاده ۹۶٪ بود.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ طیف NH₃-TPD برای یکی از نمونه‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. الگوی TPD بدست آمده دارای چهار نوک (پیک، peak) است. یک پیک در حدود ۸۳۶ K دیده می‌شود که مربوط به جذب NH₃ روی سایت‌های سوپر اسیدی است. دو پیک به ترتیب در ۶۰۳ K و ۴۸۲ K هستند. یک پیک هم در ۴۰۱ K دیده می‌شود که مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف است. خصلت اسیدی کل بر حسب آمونیاک جذب شده NH_3/g $4/43 \text{ cm}^3$ است. جدول ۱ اسیدیته کاتالیست حاضر را با نمونه‌های (با اسیدیته بالاتر) دو مرجع مقایسه می‌کند.

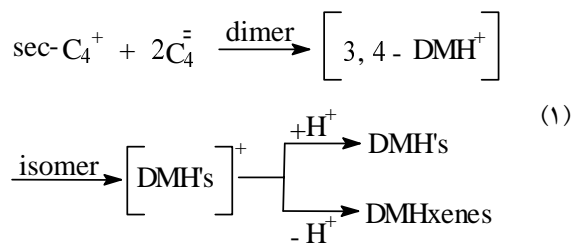
سطح ویژه کاتالیست با استفاده از روش BET در حدود $85 \text{ m}^2/\text{g}$ بدست آمد. قطر متوسط حفره‌ها $3/3 \text{ nm}$ و تخلخل کاتالیست $0/04 \text{ ml/g}$ تخمین زده شد. بطوریکه در جدول ۱ دیده می‌شود، سطح ویژه کاتالیست ساخته شده نسبت به کاتالیست‌های مراجع کمتر است. در مورد کاتالیست مرجع [۵] این ممکن است تا حدودی به pH بالاتر رسوبگیری هیدروکسید مربوط باشد. در مورد کاتالیست دیگر pH رسوبگیری داده نشده بود.

شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب طیف‌های GC و GC/MS یکی از نمونه‌های محصول را نشان می‌دهند. بجز چند پیک تیز و کم تعداد اولیه مجموعه‌هایی از پیک‌های نزدیک به هم با فاصله‌های تقریباً برابر دیده می‌شود. در فاصله میان این مجموعه‌ها تنها تعداد کمی پیک‌های کم شدت دیده می‌شود. با توجه به اینکه مواد سنگین زمان ماند طولانی‌تری در ستون دارند می‌توان نتیجه گرفت که محصول شامل مجموعه‌ای از الیگومرها (یا احتمالاً پلی‌الکیلات‌ها) با تعداد کربن ۸ یا بیشتر و مضر ۴ است.

جدول ۲ نتایج آنالیز GC/MS نمونه بالا را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه ترکیبات شناسایی شده عمدتاً الفینی هستند و گروه‌های عاملی یکسانی دارند، ضریب پاسخ

(response factor) دستگاه برای این ترکیبات به هم نزدیک است، و درصد ارائه شده بر اساس مساحت نرمال شده زیر پیک معیار کمی خوبی راجع به فراوانی هر ترکیب در محصول بدست می‌دهد. در جدول تنها ترکیب‌هایی که ضریب کیفی (quality factor) طیف جرمی آن‌ها بزرگتر از ۸۵ است آورده شده‌اند زیرا شناسایی آن‌ها با اطمینان بیشتری همراه است (علت پرش در زمان ماند حذف نمونه‌های با دقت شناسایی پایین تر بوده است). خوشبختانه این جدول نیمی از محصول و ترکیب نمونه‌ای دو دسته پیک نخست را پوشش می‌دهد اگرچه در محصول ایزواکتان هم دیده می‌شود، ترکیب مواد بیشتر الفینی است، ولی در کنار آن‌ها ایزوپارافین‌ها، پلی‌الکیل سیکلوپنتان‌ها و سیکلوهگزان‌ها، الیگومرهای بوتن و استون هم دیده می‌شود. سایر مواد شناسایی شده (که به دلیل دقت پایین تر در جدول نیامده‌اند) هیدروکربن‌های سنگینتر و مقدار کمی اسید آلی و الکل هستند.

سازوکار واکنش از طریق واسطه‌های کربوکاتیونی است [۶]. بنابراین تشکیل محصول‌های مختلف را می‌توان به کمک شیمی کربوکاتیون‌ها توضیح داد. واکنش‌های جانبی سریع در شرایط الکیلاسیون با کاتالیست اسیدی الیگومری شدن و پلیمری شدن الحاقی (conjunct polymerization) هستند. در کنار واکنش "الکیلاسیون حقیقی" که به تولید ایزومرهای TMP منجر می‌شود، واکنش دیمری شدن ممکن است بر طبق مسیرهای زیر رخ دهد [۴]:



واکنش دوم (واجذب کاتیون‌های DMH^+ و تولید اکتان‌ها) هنگامی رخ می‌دهد که فعالیت انتقال هیدرید کم باشد. خاصیت الکیلاسیون-الیگومریزاسیون یک کاتالیست بستگی

به چگالی سایت‌های فعال، غلظت واکنشگرها (در حفره‌ها) و توانایی انتقال هیدرید کاتالیست دارد. پلیمری شدن الحاقی شامل واکنش‌های پلیمری شدن، ایزومری شدن، حلقوی شدن و انتقال هیدروژن برای تشکیل پلی‌الکاپلی‌ان‌های حلقوی است. برای جلوگیری از این واکنش‌ها، معمولاً نسبت‌های بالای پارافین به الفین (۱:۱۰) در الکیلاسیون تجاری اعمال می‌شود.

از روی ترکیب‌های شناسایی شده و فراوانی نسبی آن‌ها می‌توان نتیجه گرفت که واکنش الیگومری شدن قابل توجهی رخ داده است. برش C_8 تنها حدود ۲۰٪ محصول را تشکیل می‌دهد که کمتر از ۶۰٪ آن $\text{TMP}^=$ و کمتر از ۴۰٪ آن دی‌متیل هگزن‌هاست. شرط تولید TMP^+ وجود C_4^+ است. خود C_4^+ ممکن است از جابجایی متیل در sec-C_4^+ یا انتقال هیدرید با یک مولکول ایزوبوتان تولید شود [۴]. در اینجا هر دو مسیر رخ داده‌اند، ولی احتمالاً نقش مسیر اول بیشتر بوده است، زیرا درصد مواد سیر شده در محصول کم است. $\text{DMH}^=$ ها محصول دیمری شدن بوتن هستند که در آن کاتیون بوتیل نوع دوم به ۲-بوتن افزوده می‌شود و پس از آن ایزومری شدن رخ می‌دهد که در نتیجه آن ایزومرهای مختلف $\text{DMH}^=$ حاصل می‌آیند.

نکته دیگر ناچیز بودن ترکیب‌های C_5 - C_7 در محصول است. با توجه به دمای نسبتاً بالای بکار رفته، این‌ها نشان این هستند که سایت‌های سوپراسیدی کاتالیست در واکنش نقشی نداشته‌اند و احتمالاً خیلی سریع غیرفعال شده‌اند. از طرف دیگر بالا بودن ترکیب‌های الفینی در محصول بر برجسته بودن نقش سایت‌های اسیدی ضعیف و متوسط دلالت دارد. از جدول ۲ دیده می‌شود که درصد سایت‌های سوپر اسیدی کاتالیست ساخته شده در کار حاضر نسبتاً پایین بوده است. این سایت‌ها ممکن است به دلیل غلظت نسبتاً بالای بوتن بکار رفته (یک متغیر عملیاتی) در آزمایش‌های راکتوری به سرعت مسموم شده باشند بدون آنکه فرصت تأثیر گذاری بر واکنش را داشته باشند. بنابراین، درصد ایزواکتان در محصول کم است.

Chellapa و همکاران [۳] هم با کاتالیست‌های SZ در فاز فوق بحرانی نتیجه مشابهی گرفتند. هیچیک از کاتالیست‌های ساخته شده TMP بالایی تولید نکردند و محصول C₈ بطور عمدۀ الفینی (۸۰٪ وزنی با درصد بالایی از DMH⁻) بود. اگرچه خصلت اسیدی کاتالیست گزارش نشده بود ولی اندازه حفره، تخلخل، و سطح ویژه کاتالیست‌ها بسیار نزدیک به نمونه‌های بکار رفته در کار حاضر بود.

یافت شدن درصد بالایی از C₈₊ در محصول را می‌توان به زمان ماند بالا در راکتور نیز نسبت داد. در واقع معلوم شد محصول خارج شده از راکتور به همراه جریان واکنشگرهای واکنش نداده بسیار کم بوده و بیشتر محصول در داخل راکتور می‌مانده است. این ممکن است به علت انجام تبخیر ناگهانی در داخل راکتور به دلیل فشار عملیاتی نسبتاً پایین (در مقایسه با ۲۵-۳۰ bar مراجع) باشد. بنابراین، محصول که شامل گونه‌های سنگینتر بوده در داخل راکتور می‌مانده، و در کنار کاتالیست، فرصت لازم را برای افزایش باز هم بیشتر جرم مولکولی از طریق واکنش الگومری شدن (بطور عمدۀ) داشته است. به عبارت دیگر سیستم نسبت به محصول مانند یک راکتور نیمه نوبتی (semibatch) عمل کرده که درون آن انباشتگی محصول وجود دارد. تبخیر ناگهانی باید پس از شیر تنظیم جریان در مسیر خروجی رخ می‌داد.

به همین ترتیب وجود دیگر ترکیب‌های محصول را می‌توان توجیه نمود. وجود ترکیب‌های اکسیژندار، بویژه الکل‌ها را می‌توان به حضور آب در سیستم و آبرگیری الفین نسبت داد. در واقع شاید حضور همین آب باعث کاهش گزینش پذیری نسبت به الکیلات‌ها شده باشد. کربوکاتیون‌های بزرگ حاصل از افزایش الفین‌ها، به تناسب اندازه خود دستخوش واکنش‌های افزایشی و مهاجرت هیدرید و الکیل می‌شوند. واکنش‌های افزایشی درون مولکولی (حلقه‌زایی) سیکلوآلکان‌های شاخه‌دار تولید می‌کنند. در این میان توجیه تشکیل استون تا اندازه‌ای دشوار است زیرا در واکنش‌های الکیلاسیون بطور معمول رادیکال‌های سه کربنی تولید

نمی‌شوند. خاستگاه این ترکیب‌ها ممکن است C₃ موجود در خوراک، بویژه در ایزوبوتان، بوده باشد.

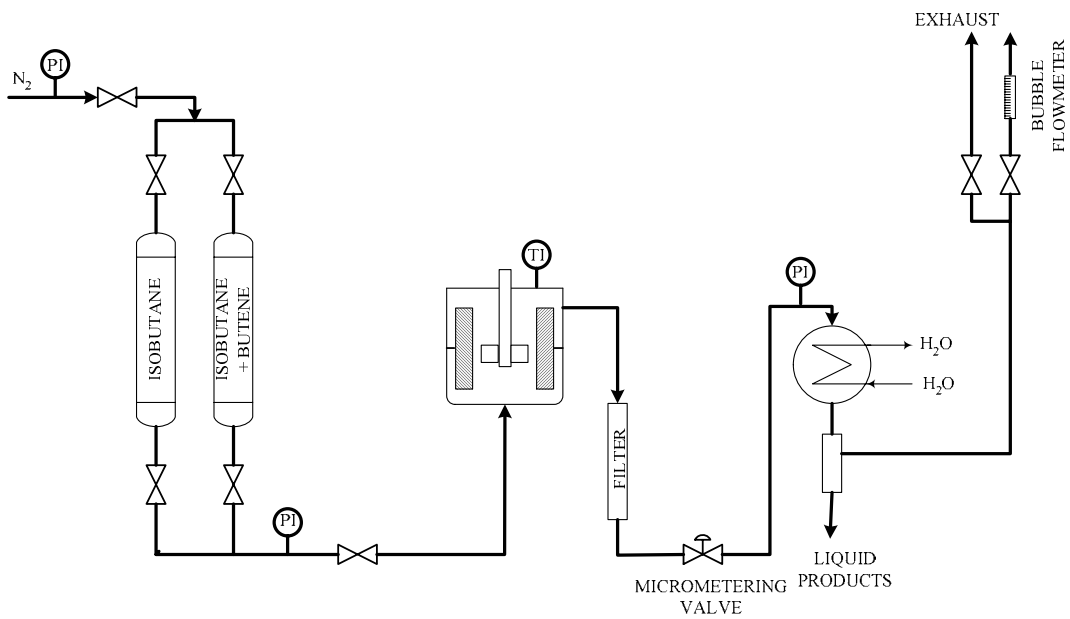
در پایان هر دوره آزمایش شکل ظاهری کاتالیست‌ها واری می‌شد. در همه موارد تغییر رنگ در بستر مشاهده می‌شد که ممکن است به دلیل رسوب مواد کربنی بر روی کاتالیست باشد. در ضمن در راستای عمق بستر لایه‌هایی با رنگ‌های مختلف مشاهده می‌شد که نشانه درجه‌های مختلفی از مسموم شدن کاتالیست انگاشته شد. بنابراین به نظر می‌رسد که در آرایش سیستم راکتوری در راستای عمق بستر مقاومت انتقال جرمی شدیدی وجود دارد، در نتیجه، در هر لحظه تنها یک لایه از بستر در واکنش فعال است. به عبارت دیگر جرم مفید کاتالیست در هر لحظه در مقایسه با مقدار بارگذاری شده بسیار کمتر بوده است. این پدیده نیز ممکن است عامل از دست رفتن سریع گزینش‌پذیری نسبت به TMP‌ها باشد که در اثر مسموم شدن سریع سایت‌های اسیدی در اثر کم بودن وزن موثر کاتالیست است.

در مجموع از بحث بالا می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب ویژه محصول و پایین بودن گزینش‌پذیری نسبت به الکیلات هم مربوط به کاتالیست و هم مربوط به شرایط عملیاتی بوده است.

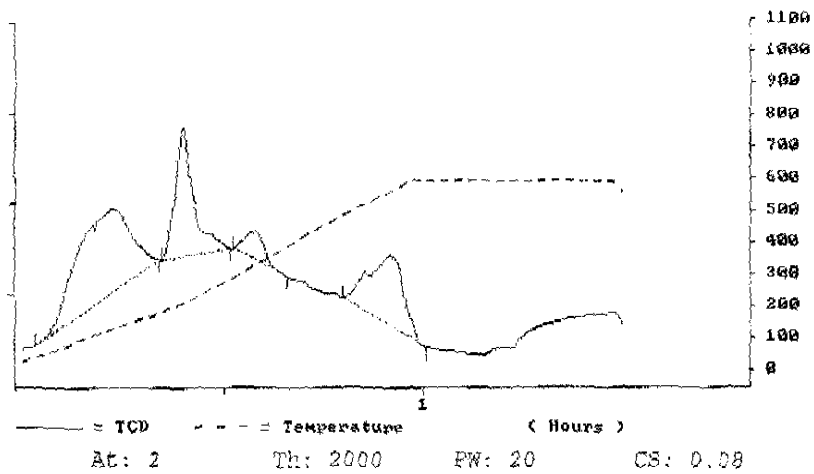
۴- نتیجه‌گیری

معلوم شد که کاتالیست سوپراسیدی هم در الکیلاسیون ایزوبوتان ممکن است گزینش‌پذیری بالایی برای ترکیبات الفینی نشان دهد. این پدیده به دو دلیل ممکن است رخ دهد؛ یکی خواص کاتالیست و دیگری با شرایط عملیاتی که اعمال شده است. در مورد نخست، پایین بودن فعالیت انتقال هیدرید کاتالیست در ماهیت عمدتاً الفینی محصول موثر است. شرایط عملیاتی که در افزایش جرم مولکولی موثر هستند غلظت نسبتاً بالای الفین در خوراک و زمان ماند طولانی در راکتور است. بنابراین، رسیدن به بازده بالای الکیلات مستلزم کار روی هر دو جنبه ذکر شده است.

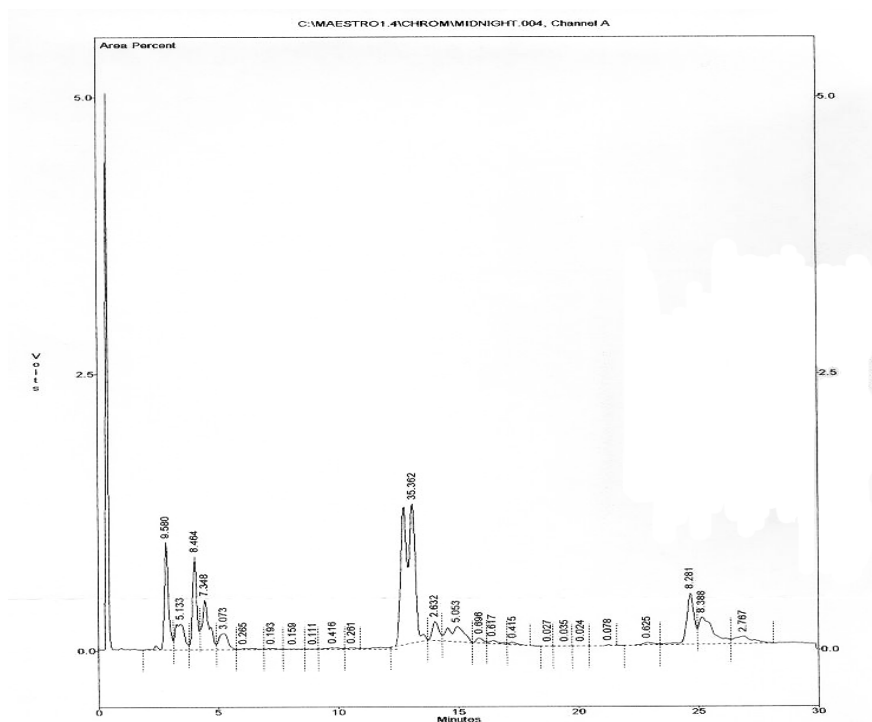
- olefin alkylation: Actual situation and future trends”, Catal. Rev.-Sci. Eng., Vol. 35, No. 4, 483-570, 1993.
5. Das, D. & Chakrabarty, D. K., “Activity and regenerability of sulfated zirconia superacid catalyst in isobutene/1-butene alkylation”, Energy & Fuels, Vol. 12, No. , 109-114, 1998.
 6. Corma, A., Martinez, A. & Martinez, C., “Influence of process variables on the continuous alkylation of isobutane with 2-butene on superacid sulfated zirconia catalysts”, J. Catal., Vol. 149, No. 1, 52-60, 1994.
1. Gates, B. C. Catalytic Chemistry, Wiley, New York, 1992.
 2. Dartt, C. D. & Davis, M. E., “Catalysis for environmentally benign processing”, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 33, No. , 2887-2899, 1994.
 3. Chellapa, A. S., Miller, R. C. & Thomson, W. J., “Supercritical alkylation and butene dimerizaion over sulfated zirconia and iron-manganese promoted sulfated zirconia catalyst”, Appl. Catal. A: General, Vol. 209, No. (1-2), 359-374, 2001.
 4. Corma, A. & Martinez, A., “Chemistry, catalysts, and processes for isoparaffin-



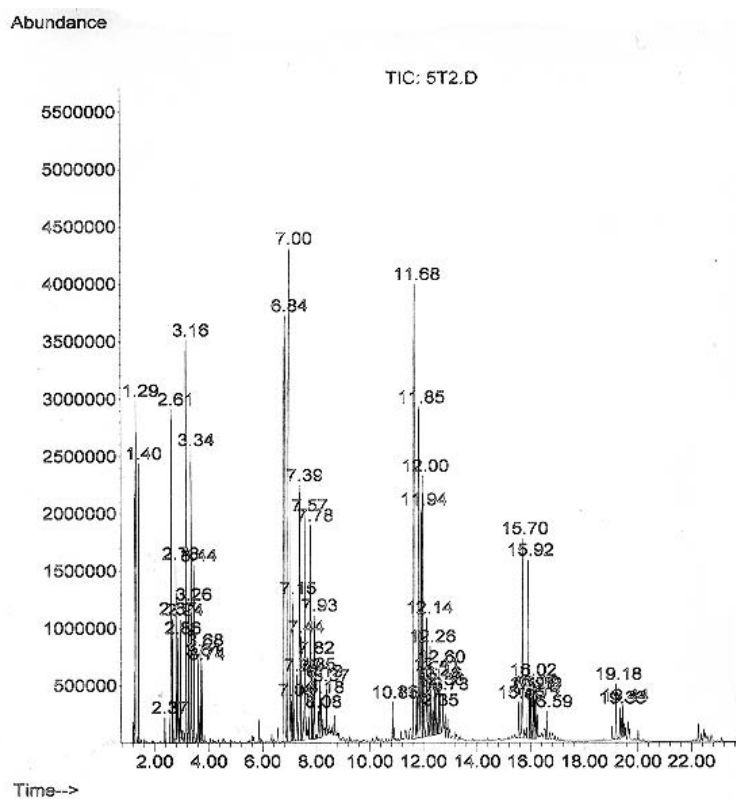
شکل ۱- شمای دستگاه مورد استفاده در آزمایش راکتوری کاتالیست



شکل ۲- طیف $\text{NH}_3\text{-TPD}$ برای یکی از نمونه‌های ساخته شده.



شکل ۳- طیف GC یک نمونه از محصول‌های گرفته شده از راکتور در این تحقیق (شرایط تنظیم شده: جریان حجمی خوراک 200 ml/h، $T=45^{\circ}\text{C}$ ، $p=15$ bar، $I/B=5.5$ ، وزن کاتالیست 30 g، $TOS=5$ h).



شکل ۴- طیف GC/MS نمونه شکل ۳.

جدول ۱- خواص فیزیکوشیمیایی نمونه ساخته شده در مقایسه با نمونه‌های ساخته شده در مراجع برای الکیلاسیون.

کانالیست	BET (m ³ /g)	اسیدیته (cm ³ NH ₃ /g)			
		ضعیف	متوسط-قوی	خیلی قوی	کل
کار حاضر	86	1.40	2.33	0.712	4.4
مرجع [۴]	148	2.1	8.9	8.9	13.3
مرجع [۵]	143	1.18	0.90	0.23	2.31

جدول ۲- مواد شناسایی شده با GC/MS و فراوانی نسبی آن‌ها.

Peak quality	Retention time	Area %	Library/ID*
87	1.3	4.26	2-methyl-1-propene
86	1.4	1.48	2-propanone
90	2.37	0.17	Isooctane
94	2.61	3.14	2,2,4-trimethyl-1-pentene
91	2.66	0.74	5,5-dimethyl-2-hexene
91	2.78	1.13	Trans-3,4,4-trimethyl-2-pentene
90	2.89	0.17	2,4-dimethyl-2-hexene
91	2.94	0.80	2,3,3-trimethyl-1-pentene
93	2.99	0.10	Trans-3,4-dimethyl-2-hexene
93	3.02	0.12	4-ethyl-1-hexene
91	3.16	3.66	2,4,4-trimethyl-2-pentene
94	3.20	0.08	3,5-dimethyl-2-hexene
95	3.25	0.98	Trans-3,4-dimethyl-2-hexene
95	3.35	2.42	Trans-3,4-dimethyl-2-hexene
94	3.44	1.25	2,4,4-trimethyl-2-pentene
94	3.53	0.08	5-methyl-2-heptene
91	3.61	0.68	2,3-dimethyl-2-hexene
93	3.68	0.69	3,4-dimethyl-3-hexene
97	3.73	0.53	2,3-dimethyl-hexene
97	3.82	0.07	3-methyl-heptene
86	5.62	0.04	1,2,3,4,5-pentamethyl-cyclopentane
90	6.83	9.57	2,2,6,6-trimethyl-4-heptane
94	7.00	10.45	2,2,4,6,6-pentamethyl-3-heptene
95	7.29	0.80	2,2,4,6,6-pentamethyl-3-heptene
86	7.57	2.32	1-methyl-3-pentyl-cyclohexane
91	11.77	0.37	2-methyl-1-prpoene (tetramer)
		46.13	Total

* Database: Wiley 275.L