



دهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه سیستان و بلوچستان

۲۶ - ۲۴ آبان ماه ۱۳۸۴

فرآیند های کاتالیستی ایزومریزاسیون هیدروژنی آلکان های زنجیره بلند

مهدی رازی فر

تهران : نارمک ، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی،

آموزش تحصیلات تکمیلی

m_razifar@yahoo.com

چکیده

تبدیل هیدروژنی آلکان های نرمال نقش بسیار مهمی را در صنعت نفت بازی می کند . شاخه دار کردن آلکان های نرمال برای بهبود عدد اکتان گسولین (بنزین) و دستیابی به عملکرد های بهتر برای دیزل و روغن های روانساز در دماهای پایین لازم و ضروری است. روغن های پایه با اندیس گرانروی بالا می توانند توسط هایدروکراکینگ (شکست کاتالیستی هیدروژنی) خوراکیهای مناسب یا ایزومریزاسیون هیدروژنی اسلاک و کس تولید شوند . در طی فرآیند تبدیل هیدروژنی هر دو فرآیند کراکینگ و ایزومریزاسیون به طور همزمان اتفاق می افتند . کاتالیست های مورد استفاده در این فرآیند ها دو عاملی هستند که توسط بخش های اسیدی و بخش های فلزی مشخص می شوند . بخش های اسیدی عامل کراکینگ / ایزومریزاسیون و بخش های فلزی عامل هیدروژن دهی / هیدروژن گیری هستند . پایه های اسیدی معمولاً شامل : اکسید های آمورف یا مخلوط های اکسیدی (مانند Al_2O_3 ، ZrO_2/SO_4 و $SiO_2-Al_2O_3$) ، ژولیت ها از قبیل (ZSM-5, ZSM-22, γ , beta, mordenite) و سیلیکا آلومینا فسفات ها از قبیل (SAPO 11, SAPO 31, SAPO 41) می شوند . بیشترین فلز مورد استفاده پلاتین ، پالادیم و در سیستم های دو فلزی (Ni/Co, Ni/W, Ni/Mo و W/Mo در فرم سولفیدی) می باشد . تعادل بین غلظت سایت های اسیدی پایه و قدرت آنها و فعالیت هیدروژن دهی / هیدروژن گیری سایت های فلزی در تعیین گزینش پذیری ایزومریزاسیون هیدروژنی و توزیع محصولات کراکینگ از اهمیت بالایی برخوردارند . کاتالیست های بارگذاری شده با فلزات نجیب (مانند پلاتین و پالادیم) گزینش پذیری بالاتری را برای ایزومریزاسیون هیدروژنی در مقایسه با کاتالیست های بارگذاری شده با فلزات غیر نجیب از قبیل نیکل ، کبالت و مولیبدن و تنگستن نشان می دهند . برای ایزومریزاسیون هیدروژنی هایدروکربن های با زنجیره بلند ، کاتالیست ها با توانایی هیدروژناسیون بالا و اسیدیته پایین مطلوب هستند .

کلمات کلیدی :

ایزومریزاسیون هیدروژنی - آلکان های نرمال - کاتالیست های دو عاملی

۱-۱: پیشگفتار

بر مبنای اصول نظری، روغن های روانساز باید شدیداً پارافینی باشند زیرا پارافین ها ترکیباتی مناسب از نظر پایداری اکسیداسیون و شاخص گرانروی هستند. ترکیبات پارافینی نرمال دارای زنجیره های کربنی مستقیم و بلند هستند و از آن میان ترکیبات پارافینی دارای تعداد شاخه های بسیار کم، به عنوان موم شناخته می شوند که به دلیل نقطه ذوب و در نتیجه نقطه ریزش زیاد این نوع ترکیبات هیدروکربنی، جداسازی تمامی یا بخش عمده ای از موم در ترکیبات نفتی ضروری است. در گذشته برای این منظور از روش های استخراج با حلال استفاده می شد که از آن جمله می توان به استخراج با پروپان و استخراج با متیل اتیل کتون اشاره نمود. با کاهش ارزش محصولات پارافینی استحصال شده و افزایش تقاضا برای سوخت هایی مثل بنزین و دیزل، فرآیندهایی توسعه یافتند که علاوه بر خارج کردن موم ها، آنها را به مواد با ارزش مثل بنزین یا دیزل نیز تبدیل نمایند. فرآیند های موم گیری کاتالیستی با استفاده از کاتالیست های دارای گزینش پذیری بالا، برای تبدیل پارافین های نرمال زنجیره بلند به مواد سبکتر مثل سوخت های تقطیری مختلف، این خواسته را تأمین می کند. زئولیت های سنتزی و طبیعی و مواد کریستالی نظیر آلومینا سیلیکات ها، می توانند به عنوان کاتالیست برای این نوع موم گیری به کار برده شوند [۲۷].

۲-۱: فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی

محتوای غنی مواد ایزو پارافینی در روغن های پایه تهیه شده توسط فن آوری های جدید، عامل اصلی برای بهبود ویژگی هایی نظیر شاخص گرانروی، گرانروی، پایداری حرارتی و تغییرات کم گرانروی نسبت به نقطه جوش است. بنابراین بر اساس خوراک مورد استفاده (VGO)، روغن آسفالت گیری شده، SLACK WAX و یا موم های حاصل از راکتور فیشر تروپش، لازم است تا پارافین های نرمال و ترکیبات نفتی به شکل مؤثر تری به ایزو پارافین ها تبدیل شوند. برای رسیدن به این هدف، واکنش ایزومریزاسیون هیدروژنی زنجیره های آلیفاتیک دارای نقش مهمی هستند. این واکنش علاوه بر کاهش نقطه ذوب ترکیبات نفتیک و پارافینیک، از کاهش وزن مولکولی این اجزا نیز جلوگیری می کند. به طور کلی نقطه ذوب ترکیبات ایزوپارافینی با افزایش تعداد شاخه ها، کاهش می یابد ولی میزان کاهش بستگی به موقعیت و طول شاخه جانبی دارد. شاخه های ایجاد شده در قسمت های میانی زنجیره اصلی پارافینی، دارای اثر بیشتری نسبت به شاخه های ایجاد شده در قسمت های ابتدایی یا انتهایی زنجیره هستند. همچنین ایجاد شاخه های جانبی بلند تر باعث کاهش بیشتر نقطه ذوب می شود [۱۸].

ایزوپارافین هایی که به طور عمده در فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی تولید می شوند از نوع تک شاخه هستند و ایزومرهای چند شاخه، به میزان اندکی تولید می شوند. وجود ایزومرهای

چند شاخه برای تولید سوخت جت با چگالی بالا و روغن های روانساز مرغوب ، مطلوب هستند . بنابراین دستیابی به یک کاتالیست با قابلیت گزینش پذیری بالا و ایجاد کننده تعداد شاخه های بیشتر بر روی پارافین های نرمال زنجیره بلند تحت شرایط عملیاتی ملایم ، همواره مطلوب بوده است [۱۴].

از برتری های فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی افزایش بازده تولید محصول است. در فرآیند موم گیری با حلال قسمتی از خوراک به شکل موم خارج می شود و در موم گیری کاتالیستی بخشی از خوراک ورودی به واحد شکسته شده و به صورت محصول سوخت از دستگاه خارج می گردد و لذا بازده تولید در این روش ها در مقایسه با فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی کاهش می یابد. روش های قدیمی موم گیری (موم گیری کاتالیستی و موم گیری به روش استخراج با حلال) در مقایسه با روش ایزومریزاسیون هیدروژنی بر حسب درصد پارافین های نرمال در خوراک ، کاهش بازدهی بین ۱۵٪-۱۰٪ دارند . پس این روش در مقایسه با روش های قدیمی یک گزینه برتر به شمار می آید [۵]. از جمله مزایای دیگر این فرآیند ، توانایی انجام واکنش ایزومریزاسیون در حضور مقادیر بالایی از ترکیبات آروماتیکی در خوراک است . میزان آروماتیک موجود در این نوع خوراک ها بستگی به نوع نفت خام به کار رفته و فرآیند های بالا دستی دارد ولی معمولاً از ۵۰٪ وزنی تجاوز نمی کند و در محدوده ۳۰٪-۱۰٪ وزنی است . میزان پارافین نرمال موجود در این خوراک ها نیز بین ۶۰٪-۵۰٪ وزنی است [۲۷].

متأسفانه از جمله معایب فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی این است که وقوع یکسری از واکنش های هایدروکراکینگ در کنار واکنش های ایزومریزاسیون هیدروژنی ، اجتناب ناپذیر است . پیچیدگی این موضوع زمانی آشکار می شود که بدانیم ایزومرهای پارافینی ایجاد شده دارای فعالیت واکنشی بالایی هستند و پیش از این که ایزومریزاسیون پارافین های نرمال به میزان بالایی برسد ، محصولات ایزومری دچار کراکینگ می شوند. بنابراین هدف از کلیه مطالعات انجام شده در این زمینه دسترسی به درجه بالای ایزومریزاسیون و کاهش میزان انجام واکنش های کراکینگ بوده است تا بازده ایزومریزاسیون افزایش یابد [۵].

سختی موم گیری به روش ایزومریزاسیون هیدروژنی از خوراک های پالایش شده با حلال نسبت به خوراک های هایدروکراک شده به خاطر وجود ترکیبات غیر پارافینی موجود در وکس است زیرا این ترکیبات در خوراک های هایدروکراک شده وجود ندارد. یک فرآیند بهبود یافته موم گیری برای خوراک های به شدت پارافینی ترکیب مراحل ایزومریزاسیون و موم گیری گزینشی در یک مرحله است . اثرات ترکیب کاتالیست های ایزومریزاسیون و کراکینگ منجر به بازدهی های بالا در تولید ایزوپارافین های چند شاخه ای در تبدیل دو عاملی از پارافین های نرمال می شود. بر مبنای اصول نظری ، برای این فرآیند ترکیبی ممکن است ایزومریزاسیون هیدروژنی خوراک موم

دار قبل از مرحله موم گیری گزینشی در نظر گرفته شود. هدف از مرحله ایزومریزاسیون ، ایزومره کردن پارافین های نرمال در خوراک به ایزوپارافین های با کمترین مقدار موم ، بدون تولید محصولات خارج از محدوده روغن پایه است و شدت عملیات در این مرحله طوری کنترل می شود که فقط دفع جزئی از ترکیبات پارافینی مومی انجام شود . در طی مرحله موم گیری گزینشی ، برای رسیدن به نقطه ریزش مطلوب موم گیری نهایی انجام می گیرد که در این مرحله ترکیبات پارافینی مومی باقیمانده دفع می شوند. ترکیب این دو مرحله ممکن است بازدهی فرآیند موم گیری را افزایش دهد [۱۱].

۳-۱: کاتالیست های فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی

هایدروکراکینگ ، یکی از فرآیند های مهم در صنعت نفت است که در آن کاتالیست هایی بر پایه ترکیبات زئولیتی به کار برده می شوند . زئولیت موجود در این کاتالیست ها دارای اندازه حفره بزرگ هستند . از جمله زئولیت های قابل استفاده در این فرآیند می توان به زئولیت هایی از نوع X و یا زئولیت های USY اشاره کرد . در فرآیند دیگری به نام ایزومریزاسیون هیدروژنی نیز کاتالیست هایی بر پایه مواد زئولیتی به کار برده می شود ولی زئولیت های مورد استفاده در این فرآیند ، دارای اندازه حفره متوسط هستند که از آن جمله می توان به زئولیت نوع ZSM-5 اشاره نمود [۲۸]. گزینش پذیری نسبتاً بالا برای ایزومریزاسیون هیدروژنی و تولید ایزومر های مطلوب با نقطه ذوب پایین ، معمولاً با استفاده از زئولیت های دارای حفره های بزرگ مانند فوجا سایت ^۱ ، β یا مordenite ^۲ حاصل می شوند [۱۳]. اخیراً با استفاده از غربال های مولکولی دارای حفره های متوسط همانند سیلیکو آلمینو فسفات ها (SAPO) و (ZSM-22) به عنوان پایه و بارگذاری با فلزاتی نظیر پلاتین و پالادیم تحول شگرفی در این فرآیند ایجاد شده است [۱]. بررسی ها نشان می دهند که در مقابل کاتالیست زئولیتی ZSM-22 که در واکنش ایزومریزاسیون هیدروژنی آلکان های نرمال بسیار گزینش پذیر عمل می کنند ، کاتالیست بر پایه ZSM-5 ، در جهت هایدروکراکینگ پارافین های نرمال بسیار گزینش پذیر است . کاتالیست Pt/ZSM-22 دارای حفره های به اندازه 0.45×0.55 نانومتر هستند در حالی که کاتالیست Pt/ZSM-5 دارای دهانه حفره پهن تر به اندازه 0.54×0.52 و 0.55×0.51 است [۲۰].

عملکرد یک کاتالیست زئولیتی ، تحت تأثیر ترکیب آن نظیر نسبت سیلیکا به آلومینا قرار دارد . ساختار کریستالی هر زئولیت را می توان توسط گرفتن الگو های XRD ، تعیین کرد . برای هر نوع زئولیت ، یک الگوی عملکرد منحصر به فردی وجود دارد . برای رسیدن به گزینش پذیری مطلوب در موم گیری ، کاتالیست ها معمولاً بر پایه زئولیت هایی ساخته می شوند که اندازه حفره

1 - Faujasite

2 - Mordenite

آنها، تنها اجازه ورود پارافینهای نرمال زنجیره کربنی مستقیم و یا پارافین های دارای تعداد محدودی شاخه های جانبی را می دهند و ورود ایزومرهای دارای شاخه های جانبی زیاد در این حفره ها امکان پذیر نیست [۲۷]. اندازه حفره های غربال های مولکولی^۱ یک تأثیر مهم در انتخاب پذیری این کاتالیست ها دارد. جدول ۱ اندازه حفره های اندازه گیری شده برای زئولیت های مختلف را نشان می دهد. اگر اندازه حفره ها به حدی کوچک باشد که مانع از واکنش ایزوپارافین های بزرگتر در بخش های اسیدی موجود در داخل حفره ها شود، کاتالیست انتخاب پذیری خوبی را برای تبدیل پارافین های نرمال نشان خواهد داد. کاتالیست ایده آل برای ایزومریزاسیون گزینشی پارافین های نرمال باید هر دو قدرت انتخاب پذیری را برای ایزومریزاسیون، که ناشی از تعادل بین فعالیت هیدروژناسیون و اسیدیته است و گزینش پذیری برای واکنش تنها با پارافین های نرمال، که ناشی از اندازه حفره غربال مولکولی مورد استفاده می شود، داشته باشد [۱۱]. با توجه به این موضوع که واکنش های کراکینگ از نوع واکنش های ثانویه هستند و بعد از واکنش های ایزومریزاسیون اتفاق می افتند، می توان نتیجه گرفت که حداکثر گزینش پذیری ایزومریزاسیون در مقادیر تبدیل پایین خوراک پارافین نرمال بین ۴۰٪-۳۰٪ وزنی، حاصل می شود [۲۳].

جدول (۱): اطلاعات مربوط به ساختار زئولیت [۱۱]

اندازه دهانه حفره	معرف نوع زئولیت	نام زئولیت
۵/۳*۵/۶ ۵/۱*۵/۵	MFI	ZSM-5
۳/۹*۶/۳	AEL	SAPO-11
۵/۷*۷/۵ ۵/۶*۶/۵	BEA	Beta [14]
۶/۵*۷	MOR	Mordenite
۷/۴*۷/۴	FAU	USY
۷/۴*۷/۴	FAU	SDUSY

یک کاتالیست مؤثر برای ایزومریزاسیون هیدروژنی باید امکان وقوع واکنش های هایدروکراکینگ را به حداقل برساند. به این منظور کاتالیست های دو عملکردی توسعه یافته است. لذا کاتالیست های مورد استفاده در فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی بر خلاف کاتالیست های فرآیند کراکینگ کاتالیستی که یک عاملی هستند و ترکیبات زئولیتی آنها برای انجام واکنش های

1 -molecular sieves

کراکینگ مطلوب ویژگی های اسیدیته خاصی را دارا است ، از نوع دو عاملی هستند و در آنها بخش های فلزی نقش هیدروژن دهی - هیدروژن گیری و بخش های اسیدی نقش کراکینگ - ایزومریزاسیون را به عهده دارند . بخش های فعال اسیدی دارای فعالیت ایزومریزاسیون هستند و عملکرد آنها بستگی به نوع پایه بی شکل (آمورفی) یا بلوری (کریستالی) انتخاب شده دارد [۲۳].
عمده پایه های اسیدی به شرح ذیل می باشند :

- اکسید های بی شکل یا مخلوط اکسیدهای (Al_2O_3 فرآوری شده با HF ، سیلیکا - آلومینا و ZrO_2/SO_4^{2-})
- زئولیت ها (β ، γ ، Mordenite ، ZSM-5 ، ZSM-22)
- سیلیکو آلومینا فسفات ها (SAPO-11 ، SAPO-31 و SAPO-41)

فلز های مورد استفاده که بیشترین کاربرد را دارند عبارتند از :
پلاتین ، پالادیم و یا سیستم های دو فلزی مانند (Ni/W ، Ni/CO ، Ni/MO ، W/MO) به شکل سولفید شده [۲] . کاتالیست های بارگذاری شده با فلزات نجیب (Pt یا Pd) گزینش پذیری بسیار بالاتری نسبت به فلزات دیگر همانند نیکل ، کبالت ، مولیبدن و تنگستن نشان می دهند . سیستم های دو فلزی به طور عمده در مورد خوراک هایی با غلظت بالای گوگرد به کار برده می شوند . تعادل بین اسیدیته پایه ، غلظت بخش های اسیدی و استحکام آنها و فعالیت هیدروژن دهی- هیدروژن گیری بخش فلزی مهمترین مسأله برای تعیین گزینش پذیری ایزومریزاسیون هیدروژنی و توزیع محصولات کراکینگ است [۱۳]. کاتالیست ایده آل برای ایزومریزاسیون هیدروژنی انتخابی پارافین های نرمال باید گزینش پذیری لازم برای ایزومریزاسیون و گزینش پذیری واکنش دادن تنها پارافین های نرمال را به طور همزمان داشته باشد . ویژگی اول از طریق موازنه صحیح فعالیت اسیدیته و هیدروژناسیون و ویژگی دوم از طریق اندازه ورودی حفره غربال مولکولی تأمین می شود [۱۱]. به طور کلی گزینش پذیری ایزومریزاسیون هیدروژنی متأثر از چندین عامل از قبیل فعالیت هیدروژن دهی/ هیدروژناسیون بخش فلزی ، تعادل بخش های فلزی و اسیدی ، ساختار حفره ها و نوع پایه ها است [۵]. میزان اسیدیته کاتالیست تأثیر قابل توجهی بر ایزومریزاسیون هیدروژنی و هایدروکراکینگ دارد . چگالی و استحکام بخش های اسیدی بسیار مهم است و رسیدن به توازن مناسب بین این عوامل ، در گزینش پذیری و واکنش دهی آنها بسیار تعیین کننده است . کاتالیست های با توانایی هیدروژناسیون بالا و اسیدیته کم برای ایزومریزاسیون هیدروژنی هیدروکربن های زنجیره بلند مطلوب هستند [۳].

همچنین کاتالیست های زیرکونیم سولفات شده با توجه به توانایی در تبدیل مؤثر هیدروکربن ها توسط هیدروژن در دما های پایین ، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۱۷]. استخلاف مقادیر کم

اکسید تنگستن به همراه آنیون سولفات و ایجاد ترکیب ZrO_2/WO_3 ، باعث ایجاد اسید جامد قوی می شود. تحقیقات نشان می دهند که در صورت استفاده از پایه ZrO_2/SO_4 و ZrO_2/WO_3 و بارگذاری با پلاتین، کاتالیست فعال و گزینش پذیری برای ایزومریزاسیون آلکان های نرمال تولید می شود. در این بین کاتالیست $Pl/ZrO_2/WO_3$ با ویژگی هایی نظیر استحکام و دوام مناسب و قابلیت احیا پذیری خوب می تواند یک جایگزین مناسب در فرآیند موم گیری آلکان های زنجیره بلند باشد [۹]. با وجود مطالعات انجام شده قابل توجه، هنوز ابهامات زیادی در مورد فعالیت این نوع کاتالیست ها وجود دارد. یکی از موضوعات بحث بر انگیز، فاز بلوری زیرکونیم در کاتالیست فعال است. با توجه به اینکه اضافه شدن سولفات به زیرکونیم بی شکل باعث تثبیت فازی آن می شود، انتظار می رود که فاز فعال از نوع تتراگونال باشد. نوع دیگر فاز زیرکونیم سولفات، مونو کلینیک است که دارای فعالیت اندک و یا حتی عدم فعالیت برای تبدیل هیدروکربن ها است [۱۷].

بر مبنای تحقیقات، پایه MCM-41 به همراه آلومینیوم دارای سطح ویژه بالایی است و می تواند به عنوان کاتالیست مناسبی برای فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی مطرح شود. بنابراین تحقیقات متعددی بر روی این ماده به عنوان پایه کاتالیست انجام شده است [۲۲]. در مورد پارافین های نرمال با زنجیره های بلند، بازدهی های بالای ایزومریزاسیون برای کاتالیست ZSM-22 با اندازه حفره های متوسط، کاتالیست سیلیکوا آلومینا فسفات SAPO11 با اندازه حفره های متوسط و سیلیکا آلومینای آمورف گزارش شده است [۵]. در ایزومریزاسیون پارافین های نرمال زئولیت های اسیدی مانند SAPO11 و ZSM-22 بارگذاری شده با مقدار کمی فلز نجیب، به عنوان کاتالیست هایی با گزینش پذیری بالا در ایزومریزاسیون هیدروژنی آلکان های نرمال سنگین به کار می روند. این کاتالیست ها دارای بازده ایزومریزاسیون زیاد هستند و از افت محصول ناشی از کراکینگ جلوگیری می کنند. این زئولیت ها دارای حفره های لوله ای با سطح مقطع کاملاً یکنواخت هستند که سطح مقطع آنها بوسیله ساختار ۱۰ حلقه ای از اتم های اکسیژن قابل توصیف است. در این نوع کاتالیست ها آلکان های نرمال عمده تاً دچار تشکیل شاخه متیلی در موقعیت کربن شماره ۲ می شوند [۱۳].

SAPO-11 که یک سیلیکو آلومینو فسفات با اندازه حفره متوسط است، در فرآیند ایزومریزاسیون انتخابی برای تولید روغن های روانساز با شاخص گرانروی بالا، خوراک های مومی شکل شامل آلکان های نرمال زنجیره بلند، به کار رفته است. تحقیقاتی در مورد واکنش آلکان های نرمال در حضور کاتالیست های بر پایه های : SAPO-5, SAPO-11, SAPO-31 و SAPO-41 انجام شده است. مطالعات صورت گرفته نشان می دهد که کاتالیست های بر پایه SAPO، به دلیل اسیدیته متوسط در ایزومریزاسیون به صورت گزینش پذیر عمل می

کنند [۲۰]. مهمترین ویژگی SAPO گزینش پذیری ایزومریزاسیون هیدروژنی آن است که منجر به ایجاد ایزومرهای پارافینی با تعداد شاخه های نسبتاً کم می شود [۱۵].

به طور کلی کاتالیست دو عملکردی بر پایه مواد زئولیتی نسبت به سایر کاتالیست های بی شکل دارای برتری هستند. دلیل آن نیز فعالیت و گزینش پذیری زیاد ایزومریزاسیون در آنهاست [۱۰]. همچنین تلاش های زیادی برای استفاده از اسید های قوی جامد به صورت کاتالیست اکسید زیرکونیوم آنیونی انجام شده است [۹]. باید توجه داشت که واکنش های ایزومریزاسیون آلکان های نرمال همواره با هایدروکراکینگ همراه است و باعث کاهش بازده تولید مولکول های شاخه دار شده خوراک می شود. تحقیقات نشان می دهد که ابتدا واکنش ایزومریزاسیون آلکان های نرمال انجام می شود و سپس کراکینگ به صورت واکنش متوالی صورت می گیرد. تمایل به برتری هر یک از واکنش ها نسبت به دیگری به عواملی نظیر نوع ترکیب خوراک و شرایط عملیاتی وابسته است. میزان شکست پارافین های شاخه دار به مراتب بیشتر از پارافین های دارای یک شاخه جانبی مجزا است. بنابراین برای کاهش واکنش های هایدروکراکینگ، لازم است که با به کار گیری کاتالیست های زئولیتی گزینش پذیر یا توسط بهینه کردن عمل دفع واسطه های متیل کربنیومی تک شاخه از بخش های اسیدی، چند شاخه ای شدن ایزومرها محدود گردد [۱۹]. در شرایطی که اندازه حفره ها به میزان کافی کوچک باشد، میزان گزینش پذیری ایزومریزاسیون افزایش پیدا می کند، به این علت که از تبدیل ایزوآلکان های چند شاخه به محصولات کراکینگ توسط بخش های اسیدی جلوگیری می نماید. بر مبنای تحقیقات، شاخه هایی از نوع متیل توسط زئولیت هایی با اندازه حفره های ریز و شاخه هایی از نوع اتیل یا پروپیل توسط زئولیت های با ورودی های پهن و حفره های بزرگ ایجاد می شوند [۳].

اخیراً گزینش پذیری بالا برای ایزومریزاسیون پارافین های با زنجیره بلند و خوراک های مومی به استفاده از کاتالیست های ترکیبی از یک غربال مولکولی سیلیکو آلومینو فسفات با اندازه حفره های متوسط بارگذاری شده با پلاتین یا با سایر ترکیبات هیدروژناسیون، حاصل شده است. در طی سه سال اخیر، شرکت Eni Technologie در حال اجرای یک برنامه تحقیقاتی بلند مدت به منظور تهیه کاتالیست مناسب برای ایزومریزاسیون هیدروژنی باقیمانده های مومی (اسلاک وکس) یا خوراک هایی با مقادیر بالای پارافین به منظور تولید روغن پایه با شاخص گرانروی فوق العاده بالا، بوده است [۲].

۴-۱: سینتیک واکنش های کاتالیستی دو عاملی ایزومریزاسیون هیدروژنی

ساز و کار سینتیک این فرآیند شامل تشکیل یک کربوکاتیون میانی به دنبال شکست کربوکاتیون بعد از آرایش مجدد است. نتیجه واکنش ها بر اساس تمایل قوی برای تشکیل

کربوکاتیون های پایدار تر نوع سوم ، فرآورده های به شدت شاخه دار هستند. که به صورت زیر مشخص می شوند :

۱-۴-۱ : عامل هیدروژناسیون و دی هیدروژناسیون

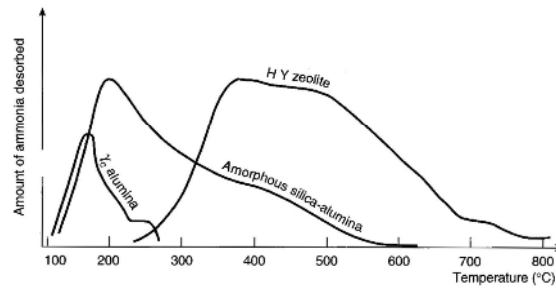
عامل هیدروژناسیون سه نقش بازی می کند :

اولین نقش آن انجام واکنش های هیدروژناسیون و دی هیدروژناسیون در ساز و کار (مکانیزم) دو عاملی بدست آمده برای این فرآیند است که در ادامه توضیح داده خواهد شد . دومین نقش آن محافظت از بخش های اسیدی کاتالیست به منظور جلوگیری از کراکینگ سریع کاتالیست یعنی هیدروژنه کردن ترکیبات و سومین نقش آن ادامه دادن واکنش های هایدروتريتینگ (به منظور حذف ترکیبات نیتروژن دار باقی مانده و هیدروژناسیون آروماتیک ها) است.

دو نوع از مهمترین کاتالیست های هیدروژناسیون و دی هیدروژناسیون از پایه های حامل فلزات نجیب و مخلوط سولفید ها تشکیل شده اند . پرکاربرد ترین فلز نجیب ، پالادیم در غلظت های حدود ۰/۵٪ وزنی است که عموماً همراه با عامل اسیدی بر پایه زئولیت به کار برده می شود . کاتالیست به منظور پراکنده کردن فاز فلزی در ساختار زئولیتی توسط هیدروژن به عمل آورده می شود . اگر فشار جزئی سولفید هیدروژن در کاتالیست زیاد نباشد ، فلزات نجیب باعث افزایش فعالیت هیدروژنه شدن کاتالیست می گردند. همراهی نیکل با مولیبدن یا تنگستن باعث افزایش فعالیت واکنش های هیدروژناسیون می شود، بنابراین کاتالیست های هایدروکراکینگ به صورت فازهای NiMo یا NiW فرموله می گردند . فلزات توسط اختلاط همزمان با زئولیت یا سیلیکا آلومینا همراه با شکل دهی و کلسینه کردن کاتالیست وارد ساختار کاتالیست می شوند. نهایتاً سولفیده کردن برای فعال سازی کاتالیست که فاز فلزی آن در فرم سولفید ها فعال است ضروری است. نسبت اتمی ((فلز گروه VI + فلز گروه VIII)/ فلز گروه VIII) معمولاً به طور تقریبی برابر ۰/۲۵ است. درصد وزنی فلزات در کاتالیست (در فرم اکسید ها) تقریباً ۱۰٪ تا ۳۰٪ است [۳۱] .

۱-۴-۲ : عامل اسید

عامل اسیدی کاتالیست های هایدروکراکینگ توسط یک اکسید نسوز از نوع بی شکل یا از نوع بلور های آلومینا سیلیکات (زئولیت) فراهم می شود. این عامل همچنین می تواند بوسیله یک آلومینا که اسیدیته آن از طریق اضافه کردن ترکیبات هالوژنه خصوصاً فلورین زیاد شده نیز ساخته شود. قدرت اسیدی هر کدام از این سیستم ها تغییر می کند و می تواند بوسیله منحنی دفع آلومینای جذب شده روی بخش ها ، در برابر دما تصویر شود. شکل (۱-۴).



شکل (۴-۱) : دفع آلومینای جذب شده از یک جامد اسیدی [۳۲]

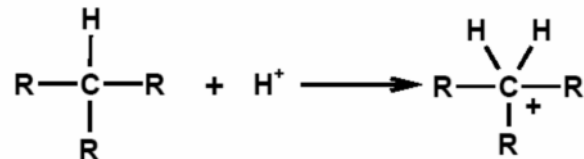
ژئولیت ها بالاترین اسیدیته در دامنه دمایی هیدروکراکینگ را ($350-440^{\circ}C$) فراهم می کنند. ژئولیت ها به علت فعالیت بالای آنها نسبت به سیلیکا آلومینای آمورف مقاوم ترین گونه کاتالیست در مقابل مسموم شدن بوسیله آمونیاک هستند [۳۱].

۱-۲-۴-۱: تبدیل هیدروکربن ها در بخش های اسیدی کاتالیست

۱-۱-۲-۴-۱: کربو کاتیون ها

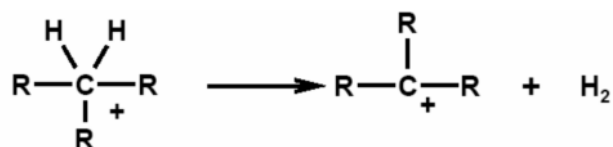
واکنش های اسیدی کاتالیستی هیدروکربن ها به کربو کاتیون ها در واکنش های گذرای میانی یا ترکیبات پایدار مربوط می شوند. دو نوع از کربو کاتیون ها شناخته شده هستند. یون های کربونیوم و یون های کربنیوم. فرق بین این دو نوع ترکیبات در این است که در یون کربنیوم اتم کربن باردار سه پیوندی و در یون کربونیوم اتم کربن باردار پنج پیوندی است. در یون های کربونیوم، بر خلاف یون های کربنیوم، حداقل یکی از اتم های پیوندی اتم کربن باردار، هیدروژن است. یون های کربونیوم از پروتوناسیون یک آلکان تشکیل می شود:

(۳)

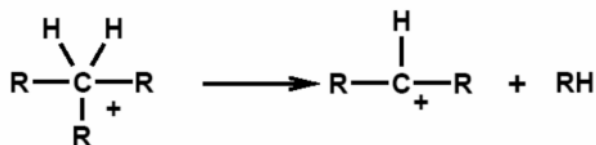


یون های کربونیوم خیلی ناپایدار هستند. و آمادگی دارند تا به یک مولکول هیدروژن و یک یون کربنیوم و یا به یک یون کربنیوم و یک آلکان تجزیه شوند.

(۴)



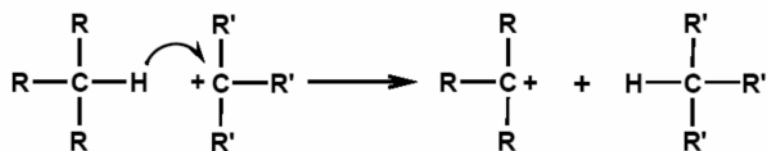
(۵)



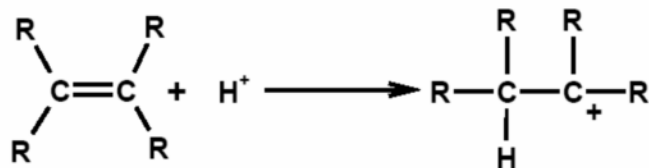
یون های کربنیوم از راه های مختلفی تشکیل می شوند :

- از هیدروژن گیری یا از شکستن یون های کربونیوم (معادلات ۴ و ۵)
- از آلکان ها توسط انتقال هیبرید به سمت یک یون کربونیوم (معادله ۶)
- و از آلکن ها توسط پروتوناسیون (معادله ۷)

(۶)



(۷)



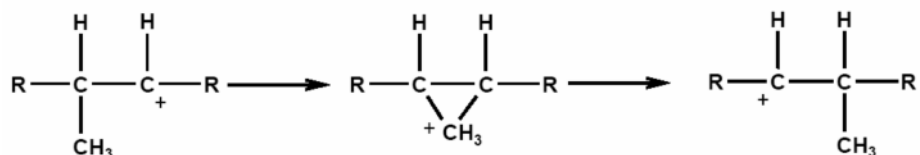
۱-۲-۱-۲-۲: واکنش های یون کربنیوم

یون های کربنیوم می توانند تحت واکنش های ایزومریزاسیون ، کراکینگ و آلکیلاسیون قرار بگیرند . واکنش های ایزومریزاسیون معمولاً به دو گروه طبقه بندی می شوند :

- واکنش های ایزومریزاسیون که در آنها درجه شاخه دار شدن بدون تغییر باقی می ماند (ایزومریزاسیون نوع A)
- واکنش های ایزومریزاسیون که در آنها درجه شاخه دار شدن تغییر می کند (ایزومریزاسیون نوع B)

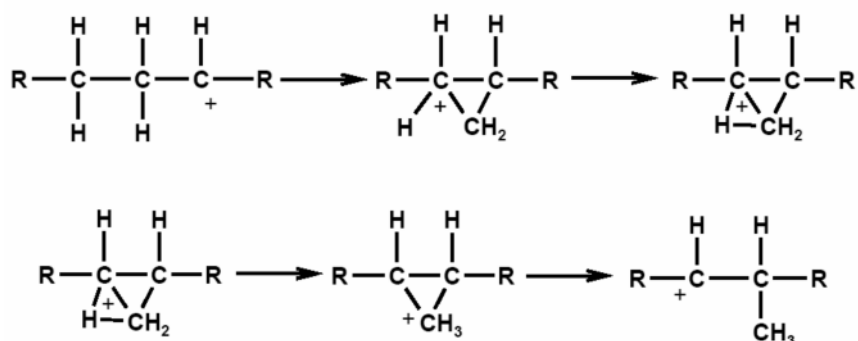
ایزومریزاسیون نوع A از طریق حلقوی شدن یون کربنیوم به سیکلو پروپان پروتونه شده (PCP) و سپس باز شدن حلقه سیکلو پروپان انجام می شود :

(۸)

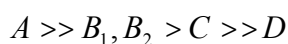


ایزومریزاسیون نوع B هم از همین روش اتفاق می افتد با این تفاوت که باز شدن حلقه سیکلو پروپان توسط یک پرش گوشه به گوشه پروتون^۱ اتفاق می افتد.

(۹)



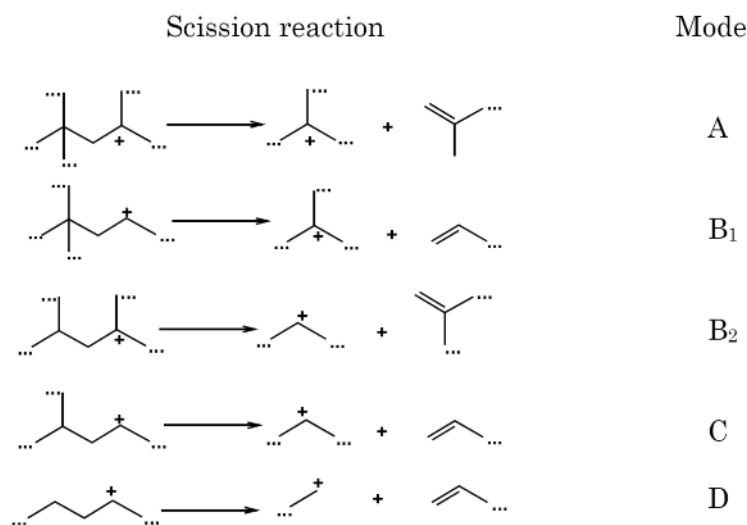
به خاطر اینکه انرژی فعال سازی پرش پروتون قابل ملاحظه است، ایزومریزاسیون نوع B آرامتر از ایزومریزاسیون نوع A صورت می پذیرد. هیچ دلیلی برای تشکیل نشدن سیکلو آلکان های با حلقه های شامل بیش از سه اتم کربن به عنوان محصولات میانی در ایزومریزاسیون وجود ندارد. در اصل بزرگترین حلقه که می تواند از یک آلکان نرمال با n اتم کربن تشکیل شود و سپس از طریق باز شدن حلقه به سمت تشکیل زنجیره شاخه دار هدایت گردد، شامل $n-2$ عدد اتم کربن می شود. در واقع مطالعات توزیع محصولات حاصل از ایزومریزاسیون مجموعه ای از آلکان های نرمال حاکی از وجود سیکلو بوتان ها و سیکلو پنتن های پروتونه شده و ... است. به هر حال با افزایش اندازه حلقه، توزیع سیکلو آلکان های پروتونه شده برای تشکیل ایزومرهای شاخه دار به سرعت کاهش می یابد [۳۱]. کراکینگ یون های کربونیوم، از طریق برش بتا^۲ پیش می رود که شامل انتقال دو الکترون از اتم کربن باردار باند $C-C$ در موقعیت β به سمت باند $C-C$ در موقعیت α می شود. بر حسب موقعیت تشکیل یون کربونیوم، δ نوع از واکنش های برش بتا می تواند مطابق شکل (۵-۱) شناسایی شود. شدت واکنش های برش بتا به ترتیب زیر کاهش می یابد:



1 -Corner to corner proton jump

2 -Beta scission

این ترتیب می تواند از راه پایداری یون های کربونیوم توضیح داده شود. برش بتا نوع D به خاطر اینکه از یون کربونیوم نوع اول حاصل می شود دارای پایین ترین شدت است و برش بتا نوع A نیز به این خاطر که از یون کربونیوم نوع سوم تولید می شود ، نسبت به برش های بتای دیگر دارای بیشترین شدت است. برش های دیگر نیز از یون کربونیوم نوع دوم حاصل می شوند . معمولاً شدت های ایزومریزاسیون و واکنش های برش بتا برای تبدیل هیدروکربن ها بر روی کاتالیست های جامد اسیدی به صورت زیر است :



شکل (۱-۵) : انواع مختلف واکنش های برش بتا [۳۱]

در حالت تبدیل آلکان نرمال برش بتا یک واکنش متوالی از ایزومریزاسیون است . علاوه بر این ایزومرها با افزایش تعداد زنجیره های جانبی به صورت پیاپی تشکیل می شوند . در مرحله اول ، آلکان نرمال به مجموعه ای از ایزومرهای تک شاخه تبدیل می شود . سپس ، این ایزومرها تحت واکنش ایزومریزاسیون قرار می گیرند و ایزوآلکان های دو شاخه تشکیل می شود . و به همین ترتیب ایزومر های سه شاخه ای نیز از ایزومرهای دو شاخه ای و ... تشکیل می شوند . در تبدیل های پایین گزینش پذیری میل به سمت ایزومرهای تک شاخه ای تقریباً ۱۰۰٪ است . با افزایش تبدیل واکنش های پیاپی مهمتر می شوند و گزینش پذیری به سمت ایزومرهای دو شاخه ای و محصولات کراکینگ افزایش می یابد . گزینش پذیری به سمت ایزومرهای سه شاخه ای خیلی پایین است به خاطر اینکه وضعیت های مختلف به سرعت به یکدیگر تبدیل می شوند و به محض اینکه یون کربونیوم به نظر می رسد در موقعیت مساعد برای پذیرش برش بتا نوع A قرار گرفته است ، شکسته می شود . علاوه بر این نوع هایدروکراکینگ ، بخشی از هایدروکراکینگ نیز از ایزومرهای دو شاخه آغاز می شود که به آن اصطلاحاً نوع B از برش بتا گفته می شود . در تبدیل

های بالا، گزینش پذیری آلکان های نرمال به سمت محصولات کراکینگ افزایش خواهد یافت [۳۱].

۵-۱: شرایط مطلوب واکنش های ایزومریزاسیون هیدروژنی

دما و اسیدیته بالای کاتالیست از جمله شرایط مطلوب برای واکنش های کراکینگ محسوب می شود ولی دمای پایین تر و وجود بخش های هیدروژن دهی - هیدروژن گیری با فعالیت نسبتاً بالا در درون کاتالیست از شرایط مطلوب برای واکنش ایزومریزاسیون محسوب می شوند. بنابراین کاتالیست مناسب برای ایزومریزاسیون، کاتالیست بارگذاری شده با فلزاتی نظیر پلاتین بر روی زئولیت های با میزان اسیدیته متوسط است که در شرایط دمایی متوسط نیز قابل استفاده باشند. اسیدیته پایین کاتالیست ها باعث افزایش واکنش های مطلوب ایزومریزاسیون نسبت به واکنش های نامطلوب کراکینگ می شود [۲۸] و [۲۹].

در ایزومریزاسیون آلکان های زنجیره بلند بخصوص آلکان های سنگین تر از هپتان نرمال، به علت وجود تعداد زیاد واحد های متیلنی در حضور بخش های اسیدی لوئیس و یا در حضور بخش های قوی برونشندی می توانند یون های کربونیوم تولید نمایند که باعث می شود واکنش های کراکینگ اتفاق بیفتند و لذا منجر به ایجاد محصولات نامطلوب کراکینگ می گردد [۹]. به علت هزینه بالای عملیات تخلیه کاتالیست های غیر فعال در اثر شوک های حرارتی و یا استفاده از خوراک هایی با ترکیبات متفاوت، لازم است که کاتالیست ها دارای دوام و کارایی بالایی باشند [۲۸] و [۲۹].

۶-۱: تأثیر ترکیبات قطبی در عملکرد کاتالیست های دو عاملی

وجود ترکیبات گوگرد دار، نیتروژن دار و ترکیبات آروماتیکی چند هسته ای، تأثیر منفی در عملکرد کاتالیست های دو عاملی (مورد استفاده در فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی خوراک های صنعتی) دارند. در حقیقت ترکیبات گوگرد دار در اثر تبدیل فلزاتی نظیر پلاتین یا پالادیوم در روی پایه های کاتالیستی به شکل سولفیدی، باعث مسمومیت کاتالیست می شوند. ترکیبات نیتروژن دار نیز به دلیل مسدود کردن منافذ بخش های اسیدی، باعث کاهش فعالیت این بخش ها می شوند. ترکیبات آروماتیکی چند هسته ای نیز به عنوان مواد اولیه تشکیل دهنده کک با نشست بر روی سطح کاتالیست باعث کاهش فعالیت آن می شوند [۳۰]. بنابراین با توجه به حساسیت این کاتالیست ها نسبت به ناخالصی هایی نظیر ترکیبات آلی نیتروژن دار و گوگرد دار، معمولاً خوراک ورودی به این واحد ها در ابتدا بوسیله هیدروژن فرآوری می شود و پس از تبدیل

شدن ترکیبات آلی گوگرد دار و نیتروژن دار به ترکیبات معدنی ، آنها را به سادگی از خوراک حذف می کنند [۲۴]. بررسی ها نشان داده که برای جلوگیری از غیر فعال شدن سریع کاتالیست ، ۹۵٪-۹۰٪ از این مواد مزاحم باید از ترکیب خوراک خارج شوند . امروزه شرکت های استفاده کننده از تکنولوژی ایزومریزاسیون هیدروژنی موم ها برای تولید روغن پایه ، به این نتیجه رسیده اند که باید کاتالیست های بسیار مقاوم در مقابل چنین ترکیبات مزاحمی ساخته شوند . زیرا فرآیند هیدروژناسیون مورد نیاز برای حذف ترکیبات مزاحم از خوراک ، فرآیندی بسیار هزینه بر خواهد بود [۳۰].

نتیجه گیری

۱. وجود ایزومرهای چند شاخه برای تولید سوخت جت با چگالی بالا و روغن های روانساز مرغوب ، مطلوب هستند . بنابراین کاتالیست با قابلیت گزینش پذیری بالا و ایجاد کننده تعداد شاخه های بیشتر بر روی پارافین های نرمال زنجیره بلند تحت شرایط عملیاتی ملایم ، همواره مطلوب است .
۲. نقطه ذوب ترکیبات ایزوپارافینی با افزایش تعداد شاخه ها کاهش می یابد. شاخه های ایجاد شده در قسمت های میانی زنجیره اصلی پارافینی ، دارای اثر بیشتری نسبت به شاخه های ایجاد شده در قسمت های ابتدایی یا انتهایی زنجیره هستند . ایجاد شاخه های جانبی بلند تر باعث کاهش بیشتر نقطه ذوب می شود.
۳. با توجه به اینکه در فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی ، واکنش های هایدروکراکینگ با واکنش های ایزومریزاسیون هیدروژنی همراه هستند ، بنابراین هدف از کلیه مطالعات انجام شده در این زمینه دسترسی به درجه بالای ایزومریزاسیون و کاهش میزان انجام واکنش های کراکینگ بوده است تا بازده ایزومریزاسیون افزایش یابد .
۴. برای رسیدن به گزینش پذیری مطلوب در موم گیری ، کاتالیست ها معمولاً بر پایه زئولیت هایی ساخته می شوند که اندازه حفره آنها ، تنها اجازه ورود پارافینهای نرمال زنجیره کربنی مستقیم و یا پارافین های دارای تعداد محدودی شاخه های جانبی را می دهند و ورود ایزومرهای دارای شاخه های جانبی زیاد در این حفره ها امکان پذیر نیست . به طور کلی گزینش پذیری برای ایزومریزاسیون هیدروژنی با افزایش طول زنجیره پارافین کاهش می یابد .
۵. با توجه به این موضوع که واکنش های کراکینگ از نوع واکنش های ثانویه هستند و بعد از واکنش های ایزومریزاسیون اتفاق می افتند ، می توان نتیجه گرفت که حداکثر گزینش پذیری ایزومریزاسیون در مقادیر تبدیل پایین خوراک پارافین نرمال بین ۴۰٪-۳۰٪ وزنی ، حاصل می شود .
۶. غلظت محصولات کراکینگ به طور پیوسته با زمان افزایش می یابد .

۷. مطالعات انجام شده روی هایدروکراکینگ/ایزومریزاسیون هیدروژنی پارافین های زنجیره بلند روی کاتالیست های دو عاملی مشخص می کند که ، با کاتالیست هایی که دارای یک تعادل خوب بین توابع اسیدی و هایدروآدی هایدروژناسیون هستند ، واکنش از طریق یک سری از واکنش های متوالی اتفاق می افتد که در آن در ابتدا نرمال آلکان به ایزومرهای تک شاخه و سپس به ایزومرهای دو و سه شاخه تبدیل می شود .
۸. نتایج نشان می دهند که تبدیل نرمال پارافین ها از یک سینتیک واکنش درجه اول در هیدروکربن پیروی می کنند .
۹. کاتالیست دارای میزان اسیدیته بالاتر ، پایین ترین گزینش پذیری را نسبت به ایزومریزاسیون هیدروژنی دارد. تنها استثناء کاتالیست بر پایه بتا است که هم دارای اسیدیته بالا و هم دارای گزینش پذیری ایزومریزاسیون هیدروژنی خوبی است .
۱۰. بکار گیری زئولیت های گزینش پذیر و استفاده از کاتالیست هایی با اسیدیته ضعیف و یا کاتالیست هایی با میزان پخش شونده فیزی بالا ، از جمله روش های افزایش گزینش پذیری ایزومریزاسیون هیدروژنی است .
۱۱. عمده پایه های اسیدی شامل اکسید های بی شکل یا مخلوط اکسیدهای (Al_2O_3 فرآوری شده با HF ، سیلیکا - آلومینا و ZrO_2/SO_4^{2-}) ، زئولیت ها (β ، Y ، Mordenite ، ZSM-5) و (ZSM-22) و سیلیکو آلومینا فسفات ها (SAPO-11 ، SAPO-31 و SAPO-41) می باشند و فلز های مورد استفاده که بیشترین کاربرد را دارند ؛ پلاتین ، پالادیم و یا سیستم های دو فلزی مانند (Ni/W ، Ni/MO ، Ni/CO و W/MO به شکل سولفید شده) هستند .
۱۲. بر مبنای تحقیقات ، پایه MCM-41 به همراه آلومینیوم دارای سطح ویژه بالایی است و می تواند به عنوان کاتالیست مناسبی برای فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی مطرح شود .
۱۳. در مورد پارافین های نرمال با زنجیره های بلند ، بازدهی های بالای ایزومریزاسیون برای کاتالیست ZSM-22 با اندازه حفره های متوسط ، کاتالیست سیلیکو آلومینا فسفات SAPO11 با اندازه حفره های متوسط و سیلیکا آلومینای آمورف گزارش شده است.
۱۴. مهمترین ویژگی SAPO گزینش پذیری ایزومریزاسیون هیدروژنی آن است که منجر به ایجاد ایزومرهای پارافینی با تعداد شاخه های نسبتاً کم می شود .
۱۵. مهمترین عامل تعیین کننده قدرت اسیدی زئولیت ، نسبت سیلیکون به آلومینا است .
۱۶. در یک تبدیل ثابت ، دماهای واکنش بالاتر به سوی محصولات کراکینگ با نسبت پایین تر ایزوآلکان به نرمال آلکان هدایت می شوند بنابراین دمای پایین تر و وجود بخش های هیدروژن دهی - هیدروژن گیری با فعالیت نسبتاً بالا در درون کاتالیست از شرایط مطلوب برای واکنش ایزومریزاسیون محسوب می شوند .



۱۷. وجود ترکیبات گوگرد دار ، نیتروژن دار و ترکیبات آروماتیکی چند هسته ای ، تأثیر منفی در عملکرد کاتالیست های دو عاملی دارند . ترکیبات نیتروژن دار به دلیل مسدود کردن منافذ بخش های اسیدی و ترکیبات آروماتیکی چند هسته ای نیز به عنوان مواد اولیه تشکیل دهنده کک با نشست بر روی سطح کاتالیست باعث کاهش فعالیت آن می شوند.

۱۸. با توجه به حساسیت این کاتالیست ها نسبت به ناخالصی هایی نظیر ترکیبات آلی نیتروژن دار و گوگرد دار ، معمولاً خوراک ورودی به این واحد ها در ابتدا بوسیله هیدروژن فرآوری کرده و از خوراک حذف می کنند.

مراجع

1. C.H.Geng, F.Zhang, Z.X.Gao, L.-F.Zhao, J.L.Zhou, "Hydroisomerization of n- tetradecane over Pt/SAPO-11 catalyst" , *Catawlysis Today* , 93-95 , 2004 , 485-491
2. V.Calemma,S.Peratello,C.Perego , "Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on Pt/amorphous SiO₂-Al₂O₃ catalyst " , *Applied Catalysis A : Geneal*, 190, 2000, 207-218
3. K. C. Park, S. K. Ihm, "Comparison of Pt/Zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization" , *Applied Catalysis A:General*, 203, 2000, 201-209
4. Y.Liu, C.Liu, C. Liu, Z. Tian, L. Lin, "Sn-Modified Pt/SAPO-11 Catalysts for Selective Hydroisomerization of n-Paraffins" , *Energy & Fuels*, 18, 2004, 1266-1271
5. T.Mizan, M.T.Klein, "Computer-assisted mechanistic modeling of n-hexadecane hydroisomerization over various bifunctional catalysts", *Catalysis Today*, 50, 1999, 159-172
6. M. C. Claude and J. A. Martens, "Monomethyl-Branching of Long n-Alkanes in the Range from Decane to Tetracosane on Pt/H-ZSM-22 Bifunctional Catalyst" , *Journal of Catalysis* , 190, 2000, 39-48
7. M. C. Claude, G. Vanbutsele , and J. A. Martens, "Dimethyl Branching of Long n-Alkanes in the Range from Decane to Tetracosane on Pt/H-ZSM-22 Bifunctional Catalyst" , *Journal of Catalysis* , 203, 2001 , 213-231
8. S.Zhang, Y.Zhang, J. W. Tierney, I . Wender, " Anion-Modified Zirconia: Effect of metal promotion and hydrogen reduction on hydroisomerization of n-hexadecane and Fischer-Tropsch waxes", *Fuel Processing Technology*, 69,2001, 59-71



9. S. Zhang, Y.Zhang, J. W. Tierney , I. Wender, "Hydroisomerization of normal hexadecane with platinum-promoted+ tungstate-modified zirconia catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 193, 2000, 155-171
10. X.Huang, L. wang, L.Kong, Q. Li, " Improvement of catalytic properties of SAPO-11 molecular sieves synthesized in H₂O- CTAB butanol system", *Applied Catalysis A: General*, 253, 2003, 461-467
11. R.Taylor, R.H. Petty, "Selective hydroisomerization of long chain normal paraffins", *Applied catalysis A: General*, 119, 1994, 121-138
12. M. J. Girgis, Y. P. Tsao, "Impact of catalyst metal-acid balance in n-hexadecane hydroisomerization and hydrocracking", *Ind.Eng.Chem.Res.*,35, 1996, 386-396
13. J.A. Martens, G. Vanbutsele, P.A.Jacobs, J. Denayer, R.Ocakoglu, G.Baron, J.A. Muoz Arroyo, J. Thybaut, G.B. Marin, "Evidences for pore mouth and key-lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites", *Catalysis Today*, 65, 2001, 111-116
14. M.Y. Wen,I .Wender, J.W. Tierney, "Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane and n-hexadecane on solid superacids" , *Energy & Fuels*, 4, 1990 , 372-379
15. J.Walendziewski, B. Pniak, "Synthesis, physicochemical properties and hydroisomerization activity of SAPO-11 based catalysts" , *Applied Catalysis A :General* , 250, 2003, 39-47
16. R. A. Keogh, D. Sparks, J.Hu, I.Wender, J. W. Tierney, " Hydroisomerization and Hydrocracking of n-hexadecane over a platinum-promoted sulfated zirconia catalyst " , *Energy & Fuels* , 8 , 1994, 755-762
17. Robert A .Keogh and Burtron H. Davis, " Hydroconversion of n-hexadecane with Pt-promoted monoclinic and/or tetragonal sulfated zirconia catalysts" , *Catalysis Letters*, 57, 1999, 33-35
18. V. Calemma, S. Peratello, F. Stroppa, R. Giardino, and C.Perego, "Hydrocracking and Hydroisomerization of Long-Chain n-Paraffins. Reactivity and Reaction Pathway for Base Oil Formation" , *Ind.Eng.Chem. Res.* 43, 2004 , 934-940
19. P. Meriaudeau, V.A. Tuan, V.T. Nghiem, S.Y. Lai, L. N. Hung, C.Naccache, "SAPO-11, SAPO-31, and SAPO-41 molecular sieves : synthesis, characterization, and catalytic properties in n-octane hydroisomerization", *Journal of Catalysis*, 169, 1997, 55-66

20. A K. Sinha, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, "Hydroisomerization of n-Alkanes over Pt-SAPO-11 and Pt-SAPO-31 Synthesized from Aqueous and Nonaqueous Media" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1998, 2208-2214
21. T. E. Helton, T. F. Degnan, D. N. Mazzone, M. P. McGuiness, T. L. Hilbert, R. C. Dougherty, "Catalytic hydroprocessing a good alternative to solvent processing", *Oil & Gas Journal*, 96, 1998, 58-67
22. K.Fang, W.Weii, J.Ren, Y. Sun, "N-Dodecane hydroconversion over Ni/ALMCM-41 catalysts", *Catalysis Letters*, 93, 2004, 235-242
23. A. Carati, C. Flego, V. Calemnia, "Difunctional catalyst in wax hydroisomerization and process for preparing it", EP635556A1, 1994
24. C. Perego, L. Zanibelli, C. Flego, A. Del bianco, G. Bellussi, "Catalyst for hydroisomerization of long-chain n-paraffins and process for preparing it", EP582347A1, 1993
25. C. Flego, L. Zanibelli, "Difunctional catalyst useful in wax hydroisomerization and process for preparing it", US5518978, 1996
26. S. J. Miller, "Catalytic isomerization process using a silicoaluminophosphate molecular sievecontaining an occluded group VIII metal therein", US4689138, 1987
27. K. M. Keville, Q. N. Le, W. T. Mo, M. K. Rubin, "Catalytic hydroisomerization process", US4986894, 1991
28. T. S. Chou, N. Y. Chen, G. G. Karsner, C. R. Kennedy, R. B. Lapierre, "Method for controlling hydrocracking and isomerization dewaxing", US5419830, 1995
29. M. R. Apelian, C. L. Baker, T. F. Degnan, D. O. Marler, D. N. Mazzone, "Production of high viscosity index lubricants", US5358628, 1994
30. V. Calemnia, C. Flego, "Process for the hydroisomerization of long-chain n-paraffins and catalyst suitable for the purpose", CA2246729, 1998
31. Franciscus Johannes Martinus Maria de Gauw, "Kinetic Studies of Alkane Hydroisomerization over Solid Acid Catalysts" Technische Universiteit Eindhoven, 2002. Proefschrift. - ISBN 90-386-2783-1
32. LEPRINCE Pierre, *Petroleum Refining. Vol. 3 Conversion Processes*, Chapter 10, 2001
33. LE PAGE Jean-Fran, *Applied Heterogeneous Catalysis Design. Manufacture. Use of Solid Catalysts*, Chapter 9, 1987