



سنتز زیرکونیا با فاز تتراگونال جهت استفاده در ساخت کاتالیست‌های ایزومریزاسیون نفتای سبک

زینب گنجی‌راد^{۱*}، محمدحسن پیروی^۲، سپهر صدیقی^۳، عباس روشنائی^۴

۱- (دانشجو کارشناسی ارشد دانشگاه شهید بهشتی و پژوهشگاه صنعت نفت ایران)، com.zeinabganjirad@gmail.com

۲- (دکترای شیمی-استاد تمام)-دانشگاه شهید بهشتی، M-Peyrovi@sbu.ac.ir

۳- (دکترای مهندسی شیمی-هیئت علمی)-پژوهشگاه صنعت نفت ایران، sadighi_sepehr@yahoo.com

۴- (دکترای مهندسی شیمی-پژوهنده ارشد)-پژوهشگاه صنعت نفت ایران، roshanaeia@ripi.ir

خلاصه

زیرکونیا، به‌عنوان یکی از مواد پیشرو در علم مواد، به‌ویژه در طراحی و توسعه کاتالیست‌های پیشرفته، به دلیل خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی خود، جایگاهی ممتاز در صنایع مدرن یافته است. این ماده با داشتن سه فاز بلوری اصلی - مونوکلینیک، تتراگونال و مکعبی - امکان بهینه‌سازی گسترده‌ای را برای کاربردهای خاص، از جمله در واکنش‌های کاتالیستی و سیستم‌های انرژی پیشرفته، فراهم می‌آورد. از میان این فازها، ساختار تتراگونال زیرکونیا به دلیل پایداری حرارتی، رسانایی یونی بالا و توانایی بی‌نظیر در تبدیل واکنش‌های شیمیایی، مورد توجه ویژه قرار گرفته است. در این پژوهش، روش رسوبی به‌عنوان روشی قابل اعتماد و اقتصادی برای سنتز زیرکونیا تتراگونال انتخاب شد، روشی که با کنترل دقیق پارامترهای فرآیندی نظیر pH و دمای کلسینه کردن، امکان تولید ساختارهای بلوری یکنواخت و باکیفیت را فراهم می‌کند. پس از طی مراحل دقیق رسوب‌گیری، شستشو، خشک کردن و کلسینه‌سازی، توانستیم به ساختاری تتراگونال با سطح ویژه $139.6 \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}$ و حفرات به حجم $0.089 \text{ (cm}^3\text{gr}^{-1}\text{)}$ دست‌یابیم، ساختاری که می‌تواند نقطه عطفی در طراحی کاتالیست‌های نسل آینده باشد.

کلمات کلیدی: زیرکونیا، رسوبی، تتراگونال، ایزومریزاسیون، کاتالیست

۱. مقدمه

بنزین محصولی حیاتی در دوران مدرن است، زیرا در عصر حاضر انرژی در زمینه‌های متنوعی از جمله صنایع حمل و نقل و فعالیت‌های روزمره مورد نیاز است و بنزین این نیازها را برآورده می‌سازد. مطالعات نشان می‌دهد که کیفیت نفت خام به عوامل متعددی وابسته است، و عدد اکتان یکی از مهم‌ترین شاخص‌ها در تعیین کیفیت فرآورده‌های حاصل از نفت خام، به ویژه در سوخت‌های موتور، محسوب می‌شود. (Anugraha et al., ۲۰۲۴; Estrada-Villagrana & De La Paz-Zavala, ۲۰۰۷). عدد اکتان با میزان خودسوزی سوخت در موتور احتراق ارتباط مستقیم دارد. عدد اکتان بالاتر



نشان‌دهنده‌ی کاهش خودسوزی است که منجر به عملکرد بهینه‌ی موتور می‌گردد (Weyda & Köhler, ۲۰۰۳).

نگرانی‌های جهانی در ارتباط با مسائل زیست محیطی منجر به وضع قوانین جدیدی در سراسر جهان شده است؛ اجرای این قوانین مستلزم نوآوری‌هایی در فناوری و فرایندهای مرتبط با تولید سوخت پاک‌تر است. سوخت با عدد اکتان پایین‌تر می‌تواند موجب انتشار بیشتر گازهایی شود که برای سلامت و ایمنی انسان مضر هستند. بر اساس تحقیقات انجام شده توسط شورای بین‌المللی حمل‌ونقل پاک (ICCT)، توصیه می‌شود که تا سال ۲۰۳۰، تمامی کشورها استاندارد بنزین یورو VI را به منظور کاهش این انتشارات اتخاذ نمایند. در راستای حمایت از اجرای طرح ICCT، این مطالعه تکنو-اقتصادی بر پیش‌طراحی یک مؤلفه بنزین با اکتان بالا (HOMC) مشتق شده از نفتای سبک، نوعی هیدروکربن سبک، تمرکز دارد. هدف این مطالعه به حداکثر رساندن ظرفیت تولید و افزایش کیفیت هیدروکربن سبک است، که به تبع آن ظرفیت تولید نفتای سبک و خروجی کلی چاه نفت افزایش می‌یابد. (Anugraha et al., ۲۰۲۴).

به منظور تولید سوخت با کیفیت، روش‌های متعددی مورد استفاده قرار گرفته است؛ دو رویکرد کلی برای بهبود سوخت وجود دارد. رویکرد اول ساختار مولکولی ماده‌ی خام را تغییر می‌دهد تا مولکولی جدید با تعداد کربن مشابه با قبل، اما با خصوصیات متفاوتی تولید کند. فرایندهای ریفرمینگ (Reforming) و ایزومریزاسیون (Isomerization) در این دسته قرار می‌گیرند.

غالباً از فرایند ریفرمینگ برای ارتقا آلکان‌های سنگین‌تر (C_v) و از فرایند ایزومریزاسیون برای بهبود نفتای سبک استفاده می‌شود. ریفرمینگ آروماتیک‌های با عدد اکتان (Octan number) بالا را از پارافین‌های با عدد اکتان پایین تولید می‌کند، در حالی که فرایند ایزومریزاسیون پارافین‌های نرمال را به ایزوپارافین مربوطه تبدیل می‌کند که هیدروکربن‌های مطلوب‌تری در صنعت پتروشیمی محسوب می‌شوند. (Shehata et al., ۲۰۱۸).

در ابتدا، واحدهای ایزومریزاسیون، با استفاده از کلرید آلومینیوم به عنوان کاتالیست اسیدی، ایزوبوتان را از نرمال بوتان تولید می‌کردند. سپس، کاتالیست‌های ایزومریزاسیون با عملکرد دوگانه توسعه یافتند؛ این کاتالیست‌ها به دلیل فعالیت کمی که داشتند تنها در دماهای بالا فعال بودند. محدودیت اصلی این کاتالیست‌ها مربوط به تعادل ترمودینامیکی واکنش ایزومریزاسیون است. با افزایش دما، واکنش شیمیایی ایزومریزاسیون تمایل به برگشت و تولید مواد شیمیایی با شاخه‌های کمتر دارد. (Weyda & Köhler, ۲۰۰۳). در دهه ۱۹۵۰، کاتالیست‌های دو عملکردی (Bifunctional) که فعالیت بالایی داشتند و قادر بودند در دمای پایین عمل کنند، توسعه یافتند. پیشرفت این نوع کاتالیست‌ها موجب جلب توجه جامعه‌ی علمی به واکنش ایزومریزاسیون شد. واحدهای ایزومریزاسیون در پالایشگاه‌ها، جریان‌های C_5 و C_6 با عدد اکتان پایین را به سوخت‌هایی با عدد اکتان بالاتر تبدیل می‌کنند و C_4 را به iso- C_4 تبدیل می‌نمایند. (Valavarasu & Sairam, ۲۰۱۳).

زیرکونیای سولفات (SZ) یک کاتالیست جامد فوق اسیدی (Solid super acid) است که به دلیل قدرت اسیدی استثنایی آن بسیار شناخته شده است و از آنجایی که سازگار با محیط زیست است، کاربرد گسترده‌ای دارد. این کاتالیست به طور خاص برای ایزومریزاسیون نفتا به دلیل راندمان تبدیل مناسب و گزینش پذیری مطلوب به سمت محصولات ایزومری، مورد استفاده قرار می‌گیرد (Zhou; Miyaji et al., ۲۰۰۲; et al., ۲۰۲۱).

کاتالیست‌های زئولیتی معمولاً در محدوده دمایی $250^{\circ}C - 300^{\circ}C$ عمل می‌کنند که از لحاظ



ترمودینامیکی برای تشکیل ایزومرهای شاخه‌دار مطلوب نیست. به دلیل فعالیت پایین، کاتالیست‌های زئولیتی عدد اکتان ایزومریت را به مقادیر پایین‌تر محدود می‌کنند، که معمولاً در محدوده ۷۸- RON ۸۰ (Research octan number) قرار می‌گیرد (Optimization of Control System of Petroleum Refinery Isomerization Unit by Plant-Wide Control Principles, ۲۰۱۹).

کاتالیست‌های آلومینا کلرینه معمولاً در دماهای پایین‌تر، عمدتاً در محدوده 170°C - 130°C عمل می‌کنند که محدودیت‌های ترمودینامیکی واکنش‌های ایزومریزاسیون را برطرف می‌سازد. به این دلیل، عدد اکتان ایزومریت با کاتالیست‌های آلومینا کلرینه ۴-۵ واحد بیشتر از کاتالیست‌های مبتنی بر زئولیت برای عملیات ایزومریزاسیون یک‌مرحله‌ای است.^۵

کاتالیست‌های آلومینا کلرینه و زئولیت به طور گسترده‌ای در ایزومریزاسیون نفتا مورد استفاده قرار می‌گیرند، در حالی که کاتالیست‌های اکسیدی سولفات‌مانند زیرکونیای سولفات‌مانند نشان‌دهنده پیشرفت‌های اخیر هستند (Valavarasu & Sairam, ۲۰۱۳).

افزودن مقدار مشخصی فلز نجیب در این کاتالیست موجب بهبود عملکرد آن می‌گردد. فلز پلاتین از تشکیل کک روی سایت‌های اسیدی زیرکونیا سولفات‌مانند می‌کند (Kimura, ۲۰۰۳). در این مطالعه، هدف بررسی پیش‌سازهای مرتبط با تولید کاتالیست بر پایه‌ی زیرکونیا سولفات‌مانند جهت فرایند ایزومریزاسیون نفتای سبک است.

ایزومریزاسیون نفتای سبک

فرایند ایزومریزاسیون نقش بسیار مهمی در افزایش عدد اکتان جریان‌های نفتا در پالایشگاه‌ها ایفا می‌کند. این فرایند روشی کارآمد و مقرون به صرفه برای دستیابی به هدف مورد نظر است.

محصول ایزومریزاسیون را ایزومریت می‌نامند. ایزومریت حاوی حداقل میزان گوگرد و بنزن است، به همین دلیل جزء مطلوب برای ترکیبات سوختی در پالایشگاه محسوب می‌شود (Valavarasu & Sairam, ۲۰۱۳; Weyda & Köhler, ۲۰۰۳).

ایزومریزاسیون ساختاری نرمال آلکان‌ها از اهمیت صنعتی قابل توجهی برخوردار است زیرا محصول آلکان‌های شاخه‌دار، عموماً به عنوان سوخت‌های پاک و با ارزش‌تر شناخته شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند (Miyaji et al., ۲۰۰۲).

کیفیت محصول ایزومریت تحت تأثیر عوامل متعددی مانند دما، فشار، نسبت هیدروژن به هیدروکربن، محتوای نفتن و سرعت فضایی مایع (LHSV) قرار می‌گیرد. به طور کلی افزایش دما منجر به افزایش نرخ واکنش می‌شود و افزایش محتوای نفتن در خوراک، مقدار هیدروژن مورد نیاز برای شکستن حلقه‌ی نفتنی را افزایش می‌دهد. کاهش قابل توجه در LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) می‌تواند منجر به ایجاد غیریکنواختی در سطح کاتالیست شود، زیرا کاهش نرخ جریان ورودی باعث تجمع و توزیع نامتعادل واکنش‌دهنده‌ها روی سطح کاتالیست می‌گردد، که این امر ممکن است به کاهش کارایی واکنش و تولید محصولات جانبی منجر شود (Osman et al., ۲۰۲۳). فرایند ایزومریزاسیون ابزاری بسیار انعطاف‌پذیر برای بهبود برش‌های نفتا است و افزایش سودآوری را به همراه خواهد داشت (Weyda & Köhler, ۲۰۰۳).

کاتالیست‌های ایزومریزاسیون نفتای سبک

فرایند ایزومریزاسیون با استفاده از سه دسته کاتالیست انجام می‌شود:

• زئولیت



- آلومینای کلردار شده
- زیکنیا سولفات شده

کاتالیست هایی همچون آلومینای کلردار شده یا زئولیت‌های اسیدی که به ترتیب مشکلاتی همچون ایجاد خوردگی بالا و نیاز به دمای بالا دارند (Sulfated Zirconia Catalysts for Low Temperature Isomerization of N-Pentane, ۲۰۱۲).

برای مقایسه‌ی سه کاتالیست مصرفی در این فرایند، باید عملکرد آنها را تحت شرایط واکنشی مشخص بررسی کرد. چهار پارامتر اصلی برای واکنش ایزومریزاسیون عبارتند از: دمای واکنش، فشار، سرعت فضایی مایع LHSV و نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن. تناسب میان میزان هیدروژن به خوراک هیدروکربنی برای حفظ فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست بسیار مهم است، اگر هیدروژن کمتری از این تناسب در محیط باشد میتواند منجر به غیرفعال شدن کاتالیست گردد، در حالی که نسبت بسیار بالا ممکن است بدون آنکه راندمان تغییری کند، به دلیل مصرف مازاد هیدروژن هزینه‌های فرایند افزایش یابد (Valavarasu & Sairam, ۲۰۱۳).

در پی مقایسه‌ی عملکرد کاتالیست هایی که تحت ترکیب های متفاوتی از موارد ذکر شده، ساخته شده باشند، بهینه‌ترین کاتالیست را متناسب با نیاز میتوان بدست آورد. علاوه بر صرفه اقتصادی بایستی عدد اکتان موردنظر برای سوخت به دست آمده باشد. عوامل مختلفی در مسیر سنتز زیرکونیا و رسیدن به فاز تترراگونال موثر است؛ مهمترین عامل در رسیدن به فاز دمای کلسینه است. جدول ۱، دمای کلسیناسیون و اطلاعات فیزیکی مربوط به کاتالیست های بدست آمده در مقالات مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است.

در فرایند تبدیل هیدروکربن ها، اسیدهای جامد برپایه ی زیرکونیا نقش بسیار موثری دارند چرا که فعالیت کاتالیزوری آنها در شرایط بهینه میتواند جای گیرد.

کاتالیست های SO_4/ZrO_2 برای واکنش های مختلفی از جمله ایزومریزاسیون، آلکیلایون و استری شدن مورد استفاده قرار می‌گیرند.

هیدروایزومریزاسیون آلکان‌ها در نفتای سبک که برای تولید بنزین با اکتان بالا در صنعت نفت ضروری است، به اسیدهای جامد مانند آلومیناکلرینه شده، زئولیت ها و زیرکونیای سولفات متکی است.

ویژگی‌های زیرکونیای سولفات (SZ) تحت تاثیر عوامل مختلفی از جمله نوع پیش‌سازهای مورد استفاده، مراحل شرایط آماده‌سازی (مانند روش سولفات کردن، دمای کلسیناسیون، ترکیب گوگرد مصرفی و...) است (Sulfated Zirconia Catalysts for Low Temperature Isomerization of N-Pentane, ۲۰۱۲).

زیرکونیا

زیرکونیا با توجه به خواص قابل توجه آن مانند نقطه ذوب بالا، هدایت حرارتی پایین و مقاومت بالا در برابر خوردگی، یک کاندید عالی برای پایه کاتالیزور در نظر گرفته می‌شود (Al-Tabbakh & Dawood, ۲۰۲۲). اشکال مورفولوژی مختلفی از زیرکونیا تحت شرایط شیمیایی، کریستالوگرافی و فشارهای محیطی مختلف گزارش شده است. به چهارمورد زیرکونیای تثبیت شده در ادامه اشاره شده است:

- زیرکونیای مونوکلینیک
- زیرکونیای تترراگونال



- زیرکونیای مکعبی

- زیرکونیای اورتو رومبیک

مورد آخر در شرایط اتمسفر محیطی پایدار نیست، اگر آسیاب شود یا به دمای بالاتر از 300°C برده شود به زیرکونیای مونوکلینیک تبدیل می‌گردد.

مطالعات انجام شده در دمای بالا و شرایط جوی مربوط به زیرکونیا نشان می‌دهد که زیرکونیای مونوکلینیک ($m\text{-ZrO}_2$) در دماهای کمتر از 700°C پایدار است و در محدوده دمایی 650 تا 1100°C به زیرکونیای تتراگونال ($t\text{-ZrO}_2$) تبدیل می‌شود. علاوه بر این، با افزایش بیشتر دما، دامنه 2000 تا 2100°C منجر به تبدیل زیرکونیای تتراگونال ($t\text{-ZrO}_2$) به زیرکونیای مکعبی ($c\text{-ZrO}_2$) می‌شود (Al-Tabbakh & Dawood, 2022; Zhou et al., 2021).

زیرکونیای سولفات به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن طبقه بندی می‌شود زیرا از هر دو فاز سولفات آمورف (S) و فاز زیرکونیای کریستالی (ZrO_2) تشکیل شده است (Anugraha et al., 2024). داده‌های پراش اشعه ایکس نشان داد که ZrO_2 در فاز تتراگونال در محدوده دمایی 500 تا 600°C وجود دارد. با این حال، در دمای 700°C ، یک مخلوط دو فازی از ZrO_2 تتراگونال و مونوکلینیک مشاهده شد (Anugraha et al., 2024). یک کاتالیزور SZ با کیفیت بالا لزوماً باید دارای ساختار کریستالی تتراگونال ($t\text{-ZrO}_2$) باشد.

طبق نمودار ۱ و مطالعات انجام‌شده روی سنتز زیرکونیا، دمای کلسیناسیون نقش مهمی در تغییر ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست ایفا می‌کند. این بررسی‌ها نشان می‌دهند که در دماهای پایین‌تر، ساختار مزوپروستی به دلیل تراکم کمتر حفظ می‌شود، که با سطح ویژه بالاتر و حجم حفرات مناسب همراه است. این ویژگی‌ها به طور مستقیم بر عملکرد کاتالیست در واکنش‌های نیازمند سطح فعال بالا تأثیر می‌گذارند. در دماهای بالاتر، به دلیل تراکم ساختاری و انتقال به فازهای بلوری پایدارتر، کاهش قابل توجهی در سطح ویژه و حجم حفرات رخ می‌دهد. این روند با نتایج پیشین در زمینه سنتز زیرکونیا نیز هم‌خوانی دارد و تأیید می‌کند که تنظیم دمای کلسیناسیون برای دستیابی به تعادل میان استحکام حرارتی و فعالیت سطحی ضروری است.



جدول ۱- بررسی تاثیر دمای کلسیناسیون بر مورفولوژی سطح کاتالیست

روش کار

کاتالیست زیرکونیا با استفاده از روش رسوبی سنتز شد. در این روش، از زیرکونیوم هیدروکسید به عنوان پیش‌ماده استفاده گردید. برای رسوب‌دهی، محلول ۰.۳ مولار از نمک اسیدی زیرکونیل نیترات آماده شد و آمونیاک به عنوان عامل قلیایی به صورت قطره‌ای با نرخ ۰.۵ میلی لیتر در دقیقه به آن اضافه شد. در طول فرآیند همانند شکل ۱، pH محلول به دقت توسط pH متر پایش گردید تا مقدار هدف (pH=۱۰) حاصل شود. برای کنترل بهتر pH، واکنش‌دهنده‌ها با آب رقیق شدند. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که pH تأثیر بسزایی بر ویژگی‌های نهایی محصول دارد. به عنوان مثال، سطح ویژه‌ی بالاتر در نمونه‌هایی با رسوب‌دهی تا pH=۱۰ گزارش شده است. (Al-Tabbakh & Dawood, ۲۰۲۲; Coelho et al., ۱۹۹۵; Dhachapally et al., ۲۰۲۳)

منبع	مساحت سطح ($m^2 g^{-1}$)	حجم حفره ($cm^3 g^{-1}$)	SO ₄ Wt. %	دمای کلسیناسیون	pH رسوبی	پیش ماده	ردیف
(Pérez-Luna et al., ۲۰۰۹)	۹۲	۰.۰۹	۹.۶	۷۰۰°C	۹.۵	ZrO(NO ₃) ₂	۱
	۱۱۸.۶۳	۰.۱۳۶	۷.۶۸	۷۰۰	۹.۵	ZrO(NO ₃) ₂	۲
	۱۵۵.۸۴	۰.۱۹۳	۶.۴۳۲	۷۰۰	۹.۵	ZrO(NO ₃) ₂	۳
	۱۸۷.۶	۰.۱۹۶	۳.۸۴	۷۰۰	۹.۵	ZrO(NO ₃) ₂	۴
(Fařcas, iu & Li, ۱۹۹۵)	۱۴۷	۵.۱۸	—	۵۵۰	۱۰	ZrO(NO ₃) ₂	۵
	۱۲۱	۳.۰۲	۹	۶۱۰	۱۰	ZrO(NO ₃) ₂	۶
	۱۰۳	۱.۲۴	—	۶۵۰	۱۰	ZrO(NO ₃) ₂	۷
	۷۸	۰.۸۱	—	۷۰۰	۱۰	ZrO(NO ₃) ₂	۸
(Choudhary & Karkamkar, ۲۰۰۳)	۶۶.۵		۶	۶۰۰	۸.۵	ZrO(NO ₃) ₂	۹
(Song et al., ۲۰۱۳)	۱۳۵.۰۵	۰.۱۴۲	۹.۶۳	۶۰۰	—	ZrO(NO ₃) ₂	۱۰



شکل-۱: شماتیکی از رسوب دهی زیرکونیوم به وسیله افزودن آمونیاک و پایش pH

پس از پایان رسوب‌دهی، رسوب سفیدرنگ حاصل ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) با آب دیونیزه شستشو داده شد تا محلول زیر صافی به pH خنثی برسد. سپس رسوب به مدت یک شب در دمای 110°C خشک گردید. بررسی‌ها نشان داد که pH در مرحله‌ی رسوب‌دهی نقش تعیین‌کننده‌ای در تشکیل فازهای مختلف زیرکونیا دارد. تشکیل فاز تتراگونال، که برای کاتالیست زیرکونیا سولفات مطلوب است، در pH کمتر از ۶.۵ یا بیشتر از ۱۰.۵ رخ می‌دهد، در حالی که در بازه‌ی $6.5 < \text{pH} < 10.4$ ، فاز مونوکلینیک مشاهده می‌شود. علاوه بر این، افزایش pH منجر به بهبود مزوحفرات کاتالیست کاتالیست گردید.

انتقال زیرکونیا از فاز آمورف به فاز تتراگونال طی مرحله‌ی کلسیناسیون در دمای $420-470^\circ\text{C}$ رخ داد که این تبدیل با بررسی نتایج حاصل از XRD مشخص گردید. این روش با وجود پیچیدگی‌های خاص، تطابق مناسبی با گزارش‌های پیشین داشته و نتایج مطلوبی در خصوص تشکیل فاز تتراگونال و افزایش سطح ویژه کاتالیست ارائه می‌دهد. (Rabee et al., ۲۰۱۷)

یافته ها



در ابتدا از نمک زیرکونیل نیترات BET گرفته شد و مساحت سطح ویژه ۱۴۸ و حجم حفره هم ۰.۲۶ گزارش شد. با استفاده از نمک زیرکونیل نیترات مسیر سنتز طی شد و پیش از کلسیناسیون رسوب بدست آمده با تست BET چند نقطه ای مورد بررسی قرار گرفت و (شکل ۲) بدست آمد. در اینجا سه نمودار مرتبط با آزمایش سطح ویژه، توزیع اندازه‌ی حفرات و ایزوترم جذب/واجذب نیتروژن ارائه می‌شوند. این نمودارها نتایج کلیدی مربوط به سنتز زیرکونیا را منعکس می‌کنند.



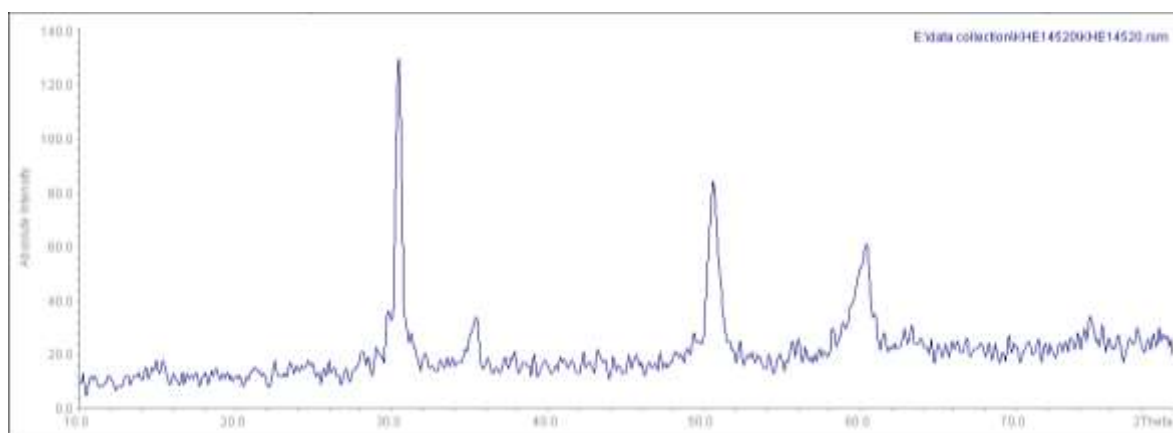
شکل-۲: الف. نمودار BET برای تعیین سطح ویژه نمونه زیرکونیا. ب. نمودار t-plot توزیع اندازه‌ی حفرات نمونه زیرکونیا. ج. ایزوترم جذب/واجذب نیتروژن نمونه زیرکونیا

ارزایی سطح ویژه توسط BET اطلاعات مربوط به سطح ویژه‌ی نمونه را در شکل ۲-الف ارائه می‌دهد. سطح ویژه با مقدار $185.87 \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}$ اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده‌ی ساختار مزوپور با قابلیت بالای جذب سطحی است. این مقدار بالا به دلیل کنترل دقیق pH در مرحله‌ی رسوب‌دهی و انتخاب صحیح پیش‌ماده‌ها حاصل شده است. مقدار سطح ویژه، نقش کلیدی در افزایش فعالیت کاتالیستی زیرکونیا ایفا می‌کند، زیرا تعداد سایت‌های فعال برای واکنش‌های سطحی افزایش می‌یابد. توزیع اندازه‌ی حفرات در کاتالیست زیرکونیا با استفاده از روش t-plot در شکل ۲-ب نشان می‌دهد که میانگین قطر حفرات 1.9478 نانومتر است، که در محدوده‌ی مزوپور قرار می‌گیرد. این ویژگی برای کاربردهای کاتالیستی، به‌ویژه در فرآیندهایی که نیاز به انتقال جرم مؤثر دارند، بسیار مفید است. افزایش اندازه‌ی حفرات با افزایش pH در مرحله‌ی سنتز مرتبط است، که در نهایت به مزوپروسیستی بهتر و توزیع یکنواخت‌تر حفرات منجر می‌شود. ایزوترم جذب/واجذب نیتروژن زیرکونیا در شکل ۲-ج، به وضوح ویژگی‌های مزوپروسیستی نمونه را نشان می‌دهد. ایزوترم از نوع IV با حلقه‌ی هیستریزیس است که به‌طور معمول با مواد مزوپور مرتبط است. مقدار کل جذب $32.081 \text{ (cm}^3\text{g}^{-1}\text{)}$ بیانگر ظرفیت بالای نمونه برای جذب گازها و بخارات است. این خاصیت می‌تواند عملکرد کاتالیست در واکنش‌های گازی-جامد را بهبود بخشد.

از تحلیل شکل ۲-ب بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، نمونه زیرکونیا با کنترل دقیق شرایط سنتز، به‌ویژه pH، به ساختاری مزوپور با سطح ویژه بالا و توزیع حفرات یکنواخت دست یافته است. این ویژگی‌ها برای افزایش کارایی در کاربردهای صنعتی، از جمله فرآیندهای ایزومریزاسیون، بسیار ارزشمند هستند.



شکل-۳ نمودار پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه سنتز شده را پس از عملیات کلسیناسیون در دمای 470°C نشان می‌دهد و تشکیل فاز تتراگونال زیرکونیا ($t\text{-ZrO}_2$) را تأیید می‌کند. پیک‌های مشخصه‌ای در زوایای 2θ برابر با 30.2° ، 35.2° و 50.3° مشاهده می‌شوند که به ترتیب با صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۱۱۰) و (۱۱۲) مطابقت دارند. حضور این پیک‌ها همراه با شدت غالب آنها نشان می‌دهد که فاز تتراگونال به‌عنوان ساختار اصلی تشکیل شده است، در حالی که اثری از پیک‌های مشخصه فاز مونوکلینیک در 28° و 31° دیده نمی‌شود یا شدت آن‌ها به میزان قابل توجهی کاهش یافته است.



شکل-۳: الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه سنتز شده

نتایج حاکی از آن است که پایدارسازی فاز تتراگونال به طور مؤثر صورت گرفته است، که ناشی از عملیات رسوبی درست، عدم حضور آب و انتخاب دمای کلسیناسیون مناسب است. این موارد به کاهش تغییرات ساختاری زیرکونیا و تثبیت فاز تتراگونال در دمای محیط کمک می‌کند. همچنین، نسبت بالای شدت پیک‌های تتراگونال به سایر فازها، به‌ویژه در محدوده 2θ بین 30° تا 51° ، تأکید می‌کند که روش سنتز به‌کاررفته، نقش کلیدی در تشکیل فاز تتراگونال داشته است. این نتایج، کارایی فرآیند سنتز بیان شده را در تولید زیرکونیای تتراگونال با خلوص بالا و ساختار پایدار تأیید می‌کند.

بحث و نتیجه گیری

این پژوهش نشان داد که روش رسوبی با کنترل دقیق پارامترهایی مانند pH و دمای کلسیناسیون، قادر به تولید زیرکونیای تتراگونال خالص و پایدار است. بررسی‌های XRD تأیید کرد که فاز تتراگونال زیرکونیا به‌عنوان ساختار غالب تشکیل شده و حضور پیک‌های مشخصه در زوایای 30.2° ، 35.2° و 50.3° با صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۱۱۰) و (۱۱۲) تطابق دارد. کاهش چشمگیر شدت پیک‌های فاز مونوکلینیک نیز نشان‌دهنده پایداری ساختار تتراگونال است.



آزمایشات BET و t-Plot نشان دادند که کنترل دقیق مراحل سنتز، به ساختار مزوپور با مساحت سطح بالا (۱۸۵.۸۷ m^2/g) و توزیع یکنواخت حفرات منجر شده است. این ویژگی‌ها باعث افزایش تعداد سایت‌های فعال و بهبود عملکرد کاتالیستی در واکنش‌های صنعتی، به‌ویژه ایزومریزاسیون نفتا، می‌شود.

مطالعات همچنین نشان داد که شرایط دمایی و pH نقش اساسی در پایداری و عملکرد کاتالیست دارند. در دماهای پایین‌تر، سطح ویژه و حجم حفرات بیشتر حفظ شده و در دماهای بالاتر، تراکم ساختاری و انتقال به فازهای پایدارتر مشهود است. بنابراین، تنظیم دقیق دمای کلسیناسیون برای دستیابی به تعادل میان استحکام حرارتی و فعالیت سطحی ضروری است.

این تحقیق نشان داد که استفاده از روش رسوبی و کنترل پارامترهای مرتبط، امکان تولید زیرکونیای تتراگونال با ویژگی‌های مطلوب را فراهم می‌آورد. این دستاوردها می‌توانند به طراحی کاتالیست‌های مؤثرتر در کاربردهای صنعتی منجر شوند و زمینه‌ساز پیشرفت‌های جدید در فناوری کاتالیست باشند.

منابع

- Al-Tabbakh, Dr. B. A. A., & Dawood, M. M. (۲۰۲۲). Synthesis and Characterization of Sulfated Zirconia Catalyst for Light Naphtha Isomerization Process. *Journal of Petroleum Research and Studies*, ۱۲(۱(Suppl.)), ۱۸۶–۱۹۸.
[https://doi.org/10.52716/jprs.v12i1\(Suppl.\).630](https://doi.org/10.52716/jprs.v12i1(Suppl.).630)
- Anugraha, R. P., Renanto, R., Maulana, R. A., & Kusumo, R. D. (۲۰۲۴). TECHNO-ECONOMICAL STUDY ON THE PRODUCTION OF HIGH OCTANE GASOLINE IN LIGHT NAPHTHA PLANT. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, ۵۹(۱), ۸۱–۸۶. <https://doi.org/10.59957/jctm.v59.i1.2024.9>
- Choudhary, V. R., & Karkamkar, A. J. (۲۰۰۳). Temperature-programmed desorption of water and ammonia on sulphated zirconia catalysts for measuring their strong acidity and acidity distribution. *Journal of Chemical Sciences*, ۱۱۹(۴), ۲۸۱–۲۸۶.
<https://doi.org/10.1007/BF02704219>



- Coelho, M. A., Resasco, D. E., Sikabwe, E. C., & White, R. L. (۱۹۹۵). Modification of the catalytic properties of sulfated zirconia by addition of metal promoters. *Catalysis Letters*, ۳۲(۳-۴), ۲۵۳-۲۶۲. <https://doi.org/10.1007/BF00813219>
- Dhachapally, N., Sreekanth, P., Hasyagar, U., Nair, V. S., Hegde, S., & Al-Mutairi, S. (۲۰۲۳). Metal-promoted sulfated zirconia catalysts redox and acidic characteristics and their impact on n-butane isomerization. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, ۱۳۶(۳), ۱۳۲۷-۱۳۵۵. <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02410-x>
- Fařcas,iu, D., & Li, J. Q. (۱۹۹۵). Preparation of sulfated zirconia catalysts with improved control of sulfur content. *Applied Catalysis A: General*, ۱۲۴(۱), ۹۷-۱۰۵. [https://doi.org/10.1016/0926-86۰X\(۹۵\)۰۰۰۷۷-۱](https://doi.org/10.1016/0926-86۰X(۹۵)۰۰۰۷۷-۱)
- Kimura, T. (۲۰۰۳). Development of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst for isomerization of light naphtha. *Catalysis Today*, ۸۱(۱), ۵۷-۶۳. [https://doi.org/10.1016/S۰۹۲۰-۵۸۶۱\(۰۳\)۰۰۱۰۲-۰](https://doi.org/10.1016/S۰۹۲۰-۵۸۶۱(۰۳)۰۰۱۰۲-۰)
- Miyaji, A., Echizen, T., Li, L., Suzuki, T., Yoshinaga, Y., & Okuhara, T. (۲۰۰۲). Selectivity and mechanism for skeletal isomerization of alkanes over typical solid acids and their Pt-promoted catalysts. *Catalysis Today*, ۷۴(۳-۴), ۲۹۱-۲۹۷. [https://doi.org/10.1016/S۰۹۲۰-۵۸۶۱\(۰۲\)۰۰۰۳۱-۷](https://doi.org/10.1016/S۰۹۲۰-۵۸۶۱(۰۲)۰۰۰۳۱-۷)
- Optimization of Control System of Petroleum Refinery Isomerization Unit by Plant-Wide Control Principles. (۲۰۱۹). *International Journal of Engineering*, ۳۲(۷). <https://doi.org/10.۵۸۲۹/ije.۲۰۱۹.۳۲.۰۷a.۰۱>
- Osman, W. S., Fadel, A. E., Salem, S. M., Shoaib, A. M., Gadallah, A. G., & Bhran, A. A. (۲۰۲۳). Optimum Design of Naphtha Recycle Isomerization Unit with Modification by Adding De-Isopentanizer. *Processes*, ۱۱(۱۲), ۳۴۰۶. <https://doi.org/10.۳۳۹۰/pr۱۱۱۲۳۴۰۶>



- Pérez-Luna, M., Cosultchi, A., Toledo-Antonio, J. A., & Cortés-Jácome, M. A. (۲۰۰۹). N-Pentane Isomerization Over Pt- and Ni-Pt-Promoted Sulfated Zirconia Catalysts Supported on Alumina. *Catalysis Letters*, ۱۳۱(۱-۲), ۲۸۵-۲۹۳.
<https://doi.org/10.1007/s10562-009-0054-4>
- Rabee, A., Mekhemer, G., Osatiashtiani, A., Isaacs, M., Lee, A., Wilson, K., & Zaki, M. (۲۰۱۷). Acidity-Reactivity Relationships in Catalytic Esterification over Ammonium Sulfate-Derived Sulfated Zirconia. *Catalysts*, ۷(۷), ۲۰۴.
<https://doi.org/10.3390/catal707204>
- Shehata, W. M., Mohamed, M. F., & Gad, F. K. (۲۰۱۸). Monitoring and modelling of variables affecting isomerate octane number produced from an industrial isomerization process. *Egyptian Journal of Petroleum*, ۲۷(۴), ۹۴۵-۹۵۳.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.02.006>
- Song, Y., Tian, J., Ye, Y., Jin, Y., Zhou, X., Wang, J.-A., & Xu, L. (۲۰۱۳). Effects of calcination temperature and water-washing treatment on n-hexane hydroisomerization behavior of Pt-promoted sulfated zirconia based catalysts. *Catalysis Today*, ۲۱۲, ۱۰۸-۱۱۴. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.024>
- Sulfated Zirconia Catalysts for Low Temperature Isomerization of n-Pentane. (۲۰۱۲). *Egyptian Journal of Chemistry*, ۵۴(۵), ۵۰۹-۵۲۷.
<https://doi.org/10.21608/ejchem.2012.1171>
- Valavarasu, G., & Sairam, B. (۲۰۱۳). Light Naphtha Isomerization Process: A Review. *Petroleum Science and Technology*, ۳۱(۶), ۵۸۰-۵۹۵.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2010.504931>



Weyda, H., & Köhler, E. (۲۰۰۳). Modern refining concepts—An update on naphtha-
isomerization to modern gasoline manufacture. *Catalysis Today*, ۸۱(۱), ۵۱–۵۵.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00101-9)

Zhou, S., Song, Y., Zhao, J., Zhou, X., & Chen, L. (۲۰۲۱). Study on the Mechanism of
Water Poisoning Pt-Promoted Sulfated Zirconia Alumina in *n* -Hexane
Isomerization. *Energy & Fuels*, ۳۵(۱۸), ۱۴۸۶۰–۱۴۸۶۷.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01440>