

# مدل‌سازی آماری و بهینه‌سازی فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان با استفاده از کاتالیست مولیبدن بر پایه گاما آلومینا

رضا اسدی<sup>۱</sup>، جعفر توفیقی داریان<sup>۲\*</sup>، سید محمد موسوی<sup>۲</sup>

۱ دانشجوی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس - تهران  
۲ عضو هیئت‌علمی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس - تهران

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای

سال دوم، شماره ۳، نسخه ۱،

پاییز ۱۳۹۷، صفحه ۲۹-۲۱

## چکیده

رشد شدید تقاضای جهانی برای پروپیلن، موجب مطالعات و تحقیقات گسترده‌ای جهت یافتن روش‌های جایگزین به‌صرفه‌تر و با مصرف کمتر انرژی و بازده مناسب گردیده است. در این پژوهش از گاما آلومینا به‌عنوان پایه‌ی کاتالیست‌های مولیبدن در فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان، جهت تولید پروپیلن استفاده شده است. کاتالیست‌ها به روش تلقیح مرطوب تهیه شده است. به منظور ارزیابی و تعیین دقیق مشخصات کاتالیست‌های ساخته‌شده، آنالیزهای FTIR، BET، XRD، SEM و XRF انجام گرفته است. از طراحی آزمایش به روش مرکب مرکزی برای بررسی تأثیر پارامترهای دمای واکنش، درصد بارگذاری مولیبدن، نسبت پروپان به اکسیژن و همچنین بررسی تأثیر برهمکنش بین آن‌ها در تولید پروپیلن طی فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان استفاده شد. برای این منظور از بارگذاری مولیبدن در محدوده ۱۶-۴ درصد وزنی، نسبت پروپان به اکسیژن در محدوده ۳-۱ و دما در محدوده ۵۴۰-۳۸۰ درجه سلسیوس به‌عنوان متغیرهای ورودی روش مرکب مرکزی استفاده شد. پس از انجام آزمون راکتوری و تحلیل نتایج توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش مشاهده شد، مدل‌های پیش‌بینی شده برای درصد تبدیل پروپان، درصد گزینش‌پذیری پروپیلن و درصد بازده هیدروژن‌زدایی اکسایشی با دقت ۹۵٪ مورد قبول است. حالت بیشینه درصد بازده هیدروژن‌زدایی اکسایشی با مقدار ۱۴/۰۲ درصد در دمای ۴۸۷ درجه سلسیوس، ۱۱/۲۲ درصد بارگذاری مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن ۱/۵ به دست آمد که در حالت آزمایشگاهی توانست با دقت ۹۴٪ نسبت به حالت پیشنهادی بهینه مدل طراحی آزمایش حاصل شود.

## واژه‌های کلیدی

هیدروژن‌زدایی اکسایشی  
پروپان  
پروپیلن  
گاما آلومینا  
مولیبدن  
طراحی آزمایش

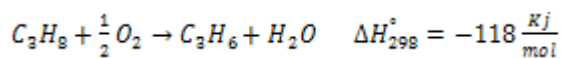
\*مسئول مکاتبات:

towfighi@modares.ac.ir

## مقدمه

شود. واکنش گرمازا است و انرژی آزاد می‌گردد:

(۱)



هیدروژن‌زدایی اکسایشی هیچ محدودیت ترمودینامیکی ندارد و یک روش قابل اطمینان برای تولید پروپیلن است. با این حال کنترل انتخاب پذیری تنها چالش اصلی پیش روی صنعتی شدن این فرآیند است چون در حین فرآیند پروپان و پروپیلن می‌توانند به اکسیدهای کربن و دیگر محصولات تبدیل گردند.

کاتالیست‌های متعددی برای واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما کاتالیست‌های اکسید وانادیم و مولیبدن پایه‌دار، فعال‌ترین و گزینش‌پذیرترین آن‌ها بوده‌اند [۳]. گزینش‌پذیرترین کاتالیست دارای پخش بالای گونه‌های وانادیم و مولیبدن نزدیک پوشش تک‌لایه که  $7/5 \text{ nm}^2$  برای وانادیم و  $4/8 \text{ nm}^2$  برای مولیبدن بوده است. اگرچه در پخش یکسان وانادیم فعالیت بیشتری دارد [۴]. حضور گونه‌های پلیمری و اکسیدهای وانادیم توده‌ای به خاطر اینکه اتم‌های وانادیم کمتری به مولکول‌های پروپان دسترسی دارند باعث کاهش فعالیت می‌گردد. کاتالیست‌های اکسید وانادیم بر پایه‌های متعددی از قبیل  $MgO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$  و  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  ... مورد بررسی قرار گرفته‌اند. عملکرد این کاتالیست‌ها در فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی به نوع پایه (به خاطر احیا پذیری و پخش وانادیم)، بارگذاری وانادیم و شرایط آماده‌سازی که بر نوع و ساختار گونه‌های سطحی  $VOx$  اثر می‌گذارد، بستگی دارد [۵-۷]. همچنین خاصیت اسیدی-بازی پایه بر عملکرد کاتالیست تأثیرگذار است. پایه نقش مهمی در پخش فاز فعال جهت در دسترس بودن، واکنش‌پذیری و اسیدیته سراچه‌های فعال و همچنین بر نسبت انتقال جرم به حرارت دارد [۸]. به‌طور کلی مطالعات نشان داده‌اند که کاتالیست وانادیم بر پایه تیتانیا فعال‌ترین کاتالیست بوده است، این در حالی است که مساحت سطح اکسید تیتانیم پایین است و اخیراً در مطالعاتی از نانولوله‌های تیتانیا که مساحت سطح بسیار بالاتری دارند نیز استفاده شده

صنعت پتروشیمی صنعتی است که با استفاده از مواد نفتی (هیدروکربورهای نفتی) و انجام یک سلسله فعل‌وانفعالات شیمیایی، فراورده‌های گوناگونی با ارزش افزوده نزدیک به ۱۵-۱۰ برابر ارزش نفت خام و گاز را تولید می‌نماید. اولفینهای سبک، مانند اتیلن و پروپیلن، مواد اولیه برای تولید مواد پلاستیکی، پلیمر مصنوعی و طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی، مانند اپوکسی اتان، بنزن، استایرن و پروپیلن اکسید در صنایع پتروشیمی هستند. در صنایع پتروشیمی بیش از ۵۰۰ فرآیند مختلف شامل پلیمریزاسیون، هیدروژناسیون، هالوژناسیون، کراکینگ، ایزومریزاسیون و کریستالیزاسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد. پروپیلن یکی از محصولات کلیدی پتروشیمی است که به‌عنوان خوراک برای تولید پلیمرهای مختلف و محصولات میانی به‌کار می‌رود. کاربرد و توسعه‌ی روزافزون مشتقات پروپیلن در سطح دنیا زمینه‌ی جانشینی این ماده را با پی‌وی‌سی و پلی‌اتیلن در بسیاری از وسایل، نظیر لوله و اتصالات، فراهم آورده است [۱]. بیشتر پروپیلن مصرف‌شده در تولید مواد پتروشیمی، محصول جانبی تولید اتیلن است، تقریباً دوسوم از تولید جاری پروپیلن از شکست حرارتی با بخار است. بازیابی پروپیلن از واحدهای FCC و نیز هیدروژن‌زدایی پروپان سایر منابع تولید به‌شمار می‌روند. در فرآیند شکست با بخار، اتیلن محصولی است که بیشتر تولید می‌گردد و در FCC، پروپیلن کمی تولید می‌گردد. فرآیندهای مذکور و نیز هیدروژن‌زدایی یک واکنش گرماگیر و تعادلی هستند. این ویژگی باعث ایجاد محدودیت‌های فناوری می‌گردد. در هیدروژن‌زدایی تبدیل تعادلی توسط ترمودینامیک محدود می‌گردد و با دما افزایش می‌یابد. با توجه به بازار مصرف، تقاضا برای پروپیلن کمی سریع‌تر از تقاضا برای اتیلن در حال رشد است. بنابراین، تولید حاضر، در راستای نیاز آینده نیست [۲]. بر اساس واکنش رابطه ۱ در هیدروژن‌زدایی اکسایشی با اکسیژن، یک آلکان با اکسیژن واکنش می‌دهد تا اولفین متناظر و آب تشکیل

توسط نرم‌افزار، آزمایش راستی آزمایی مدل انجام شد.

### بخش تجربی

#### مواد موردنیاز

در این پژوهش جهت سنتز کاتالیست از آب مقطر یون‌زدایی شده، نمک آمونیوم هپتا مولیبدات و گاما آلومینا با درصد خلوص بالای ۹۹ درصد مربوط به شرکت مرک آلمان استفاده شد. همچنین گاز پروپان، گاز آرگون، گاز هلیوم و هوای خشک با درصد خلوص ۹۹/۹۹ جهت استفاده در سامانه هیدروژن‌زدایی اکسایشی تهیه شد.

#### سنتز کاتالیست‌ها

کاتالیست‌های  $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  با روش مرسوم تلقیح تر (Wet impregnation) تهیه شده‌اند. بر اساس جدول ۱ پنج کاتالیست بر پایه گاما آلومینا با درصدهای وزنی ۴، ۷، ۱۰، ۱۳، ۱۶ اکسید مولیبدن، به ترتیب  $\text{AlMo}_4$ ،  $\text{AlMo}_7$ ،  $\text{AlMo}_{10}$ ،  $\text{AlMo}_{13}$ ،  $\text{AlMo}_{16}$  نام‌گذاری شدند. برای این منظور، ابتدا با توجه به وزن پایه و درصد وزنی موردنظر اکسید مولیبدن در کاتالیست، مقدار نمک مولیبدن (آمونیوم هپتا مولیبدات تتراهیدرات) موردنیاز محاسبه شده و در حجم اضافی (۷۰ میلی لیتر) آب مقطر حل شده است. پس از انحلال کامل نمک، پایه به آرامی به محلول اضافه می‌شود سپس در بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و در دستگاه تبخیرکننده دوار متصل شده تا تحت خلأ و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت نیم ساعت آب آن گرفته شود. سپس مخلوط پایه و نمک فلز به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد

است، اما این نانولوله‌ها در دماهای بالای ۴۰۰ درجه سلسیوس کاملاً تخریب می‌شوند. گاما آلومینا به دلیل داشتن سطح ویژه و پایداری حرارتی بالا مکان مناسبی را برای نشان دادن گونه‌های مونومری مولیبدن فراهم می‌کند، همچنین فلز مولیبدن فاز فعال کاتالیستی است.

روش آنالیز سطح پاسخ (RSM) به صورت مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی برای توسعه، بهبود، صرفه‌جویی در زمان و هزینه و بهینه‌سازی فرآیندها با پیدا کردن رابطه صحیح بین پاسخ و فاکتورهای اساسی مستقل است. روش سطح پاسخ از مجموعه آزمایش‌ها متوالی تشکیل شده است. بهینه‌سازی بازده فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان با فاکتورهای اساسی و مستقل دمای فرآیند، درصد بارگذاری مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن، با روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) توسط نرم‌افزار Design Expert Version ۷،۳ انجام شد. روش آنالیز سطح پاسخ روشی برای تعیین رابطه پارامترهای تجربی و مشاهدات است. تحقیقات گسترده‌ای جهت تولید اولفین صورت گرفته است؛ اما تاکنون حالت بهینه تولید اولفین به روش هیدروژن‌زدایی اکسایشی روی کاتالیست مولیبدن بر پایه گاما آلومینا مطالعه نشده است. در این پژوهش تأثیر متقابل فاکتورهای اساسی مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت، برای پاسخ‌های درصد تبدیل پروپان، درصد گزینش‌پذیری پروپیلن و درصد بازده فرآیند مدل ارزیابی درجه دوم نیز پیشنهاد شد و جهت بررسی معنادار بودن مدل و پارامترها، تحلیل آماری ANOVA صورت گرفت. همچنین پس از پیش‌بینی حالت بهینه

جدول ۱- شرح نمونه‌های موردبررسی در این پژوهش

شماره نمونه	شرح نمونه (درصد وزنی مولیبدن در کاتالیست)	نماد
۱	۴	$\text{AlMo}_4$
۲	۷	$\text{AlMo}_7$
۳	۱۰	$\text{AlMo}_{10}$
۴	۱۳	$\text{AlMo}_{13}$
۵	۱۶	$\text{AlMo}_{16}$

شد. سپس مخلوطی از هوا و پروپان با شدت جریان ۳۰ sccm با نسبت مولی مشخص پروپان به اکسیژن وارد راکتور شد. از دمای ۳۸۰ تا دمای ۵۴۰ درجه سلسیوس به فواصل ۴۰ درجه سلسیوس تحلیل راکتوری انجام گرفت. ترکیب درصد محصولات گازی با استفاده از کروماتوگرافی گازی Varian CP-3800 مشخص شد. نتایج بر اساس درصد تبدیل پروپان و گزینش پذیری پروپان به پروپیلن بر مبنای اتم کربن مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۱ سامانه آزمایشگاهی را برای فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان به پروپیلن نشان می‌دهد. جدول ۲ شامل روابط محاسبه درصد بازده، درصد گزینش‌پذیری پروپیلن و درصد تبدیل پروپان است.

### طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی (CCD)

هدف از طراحی آزمایش در این تحقیق، بررسی اثر مهم‌ترین متغیرهای عملیاتی است. همچنین با روش طراحی آزمایش، امکان بررسی هم‌زمان اثر متغیرهای مؤثر و تأثیر متقابلی که احتمالاً بر روی همدیگر داشته و نیز بهینه‌سازی مقادیر آن‌ها، با انجام حداقل تعداد آزمایش‌ها، وجود داشته، ضمن اینکه از نظر زمان و هزینه انجام آزمایش‌ها، نسبت به روش بررسی اثر هر متغیر به‌طور جداگانه، به‌صرفه است و درک بهتری از فرآیند حاصل می‌شود [۹].

با استفاده از آزمایش‌های اولیه و بر اساس مطالعه تحقیقات گذشته، سه فاکتور دمای واکنش داخل راکتور، میزان بارگذاری اکسید مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن به‌عنوان مهم‌ترین متغیرهای عملیاتی در این فرآیند و درصد تبدیل، درصد گزینش‌پذیری و درصد بازده به‌عنوان پاسخ‌ها در نظر گرفته شده‌اند. طراحی آزمایش‌ها با روش مرسوم مرکب مرکزی با کمک نرم‌افزار Design-Expert 7.3.0 انجام شده است. در این روش طراحی، ابتدا با استفاده از آزمایش‌های اولیه و تجربیات گذشته، محدوده تغییر هر متغیر مشخص شده و سپس بر اساس دامنه‌های تغییر تعیین شده، ۵ سطح تغییر برای هر متغیر توسط نرم‌افزار محاسبه می‌شود. هر یک از سطوح متغیرها دارای یک مقدار واقعی و

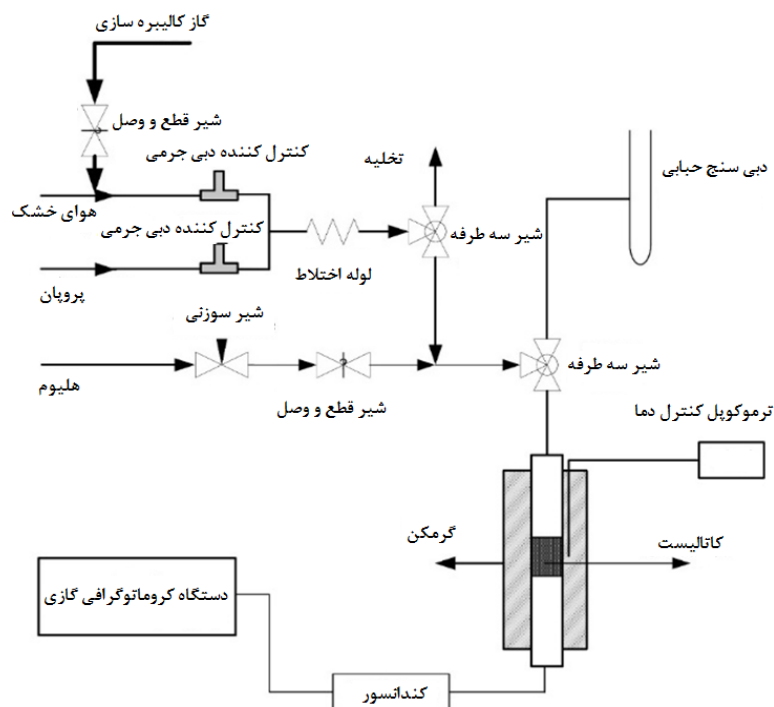
در مجاورت هوا، داخل گرم‌خانه خشک‌شده و سپس در کوره الکتریکی با دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت تکلیس شده است.

### مشخصات دستگاه‌ها و انجام آزمایش‌ها

طیف‌های XRD نمونه‌ها با دستگاه فیلیپس مدل PW1800، مجهز به یک منبع تشعشع Cu-K $\alpha$  با طول‌موج ۱/۵۴۱۸ آنگستروم بررسی و شدت پراش برای تمامی نمونه‌ها در محدوده  $2\theta = 10 - 90^\circ$  و با اندازه‌ی گام برابر با  $0.04^\circ$  و زمان ۲ ثانیه در هر گام اندازه‌گیری شد. به‌منظور اندازه‌گیری مساحت سطح، آنالیز BET با استفاده از دستگاه Belsorp mini متعلق به شرکت Micro-trac Bel Corp ژاپن گرفته شد. جهت بررسی مورفولوژی کاتالیست‌های تهیه‌شده تحلیل SEM مورد بررسی قرار گرفت، تصاویر SEM توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل SIGMA VP-500 ساخت شرکت زیس، از کشور آلمان به دست آمدند. در این پژوهش جهت تعیین مقادیر اکسیدهای فلزی در نمونه‌های خام و اصلاح‌شده توسط آنالیز طیف‌سنج فلورسانس اشعه ایکس (XRF)، از دستگاه با مدل PW2404 ساخته شرکت فیلیپس هلند استفاده شد. برای شناسایی پیوندها و اجزای شیمیایی روی سطح کاتالیست‌های ساخته‌شده از دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون‌قرمز ساخت شرکت Elmer-Perkin استفاده شده است که قادر است در ناحیه  $4000$  تا  $400$   $\text{cm}^{-1}$  طیف عبور و جذب کاتالیست‌ها را اندازه‌گیری کند.

### آزمون راکتوری

به‌منظور بررسی فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها در هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان، در هر آزمایش مقدار ۰/۱ گرم از کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفت. به‌منظور توزیع دمایی بهتر، نمونه‌ها با ۰/۱ گرم سیلیکون کارباید مخلوط شدند. کاتالیست پس از قرار گرفتن در راکتور بستر ثابت لوله‌ای از جنس کوارتز (با طول ۵۰ cm و قطر داخلی ۶ mm)، در فشار جوی و تحت جریان هوا با دبی ۲۰ sccm و نرخ گرمادهی  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  تا دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس گرم و سپس تحت جریان هوا تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس خنک



شکل ۱- نمایی از سامانه‌ی آزمایشگاهی طراحی شده برای بررسی فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان

جدول ۲- روابط مربوط به بازده، درصد گزینش پذیری و درصد تبدیل

درصد بازده	درصد گزینش‌پذیری پروپیلن	درصد تبدیل پروپان
$Y_i = X_i \times S_i = \frac{n_i \times c_i}{3 \times n_{propane}}$	$S_i = \frac{n_i \times c_i}{\sum (n_i \times c_i)_{products}}$	$X_{propane} = \frac{\sum (n_i \times c_i)_{products}}{3 \times n_{propane}}$

تعداد آزمایش‌های طراحی شده از رابطه (۳) به‌دست‌آمده که در آن  $k$  تعداد متغیرها و  $C_p$  تعداد تکرارها در نقطه مرکزی می‌باشد.

$$N = k^2 + (2 \times k) + C_p \quad (3)$$

با توجه به اینکه در این تحقیق، طراحی آزمایش با سه فاکتور دمای واکنش داخل راکتور، میزان بارگذاری اکسید مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن و تعداد چهار تکرار در نقطه مرکزی در نظر گرفته شده، تعداد

یک مقدار کدگذاری شده بدون بعد می‌باشد. ۵ سطح کدگذاری شده هر متغیر شامل  $+1, 0, -1, -\alpha$  و  $+\alpha$  هستند. در طراحی انجام‌شده در این تحقیق، مقدار  $\alpha$  برابر با  $1/68179$  بوده که از رابطه (۲) به‌دست‌آمده است. در این رابطه  $k$  تعداد متغیرها و برابر با ۳ است [۹]. اما برای یکسان بودن بازه‌ها و دقت بیشتر، مقدار  $\alpha$  را ۲ در نظر گرفته شده است.

$$\alpha = 2^{k/4} \quad (2)$$

آزمایش‌ها از رابطه (۳) برابر ۱۸ به دست آمده است [۹]. مقادیر حداقل و حداکثر فاکتورهای اساسی در جدول ۳ گزارش شده است، سطح تغییر هر متغیر طراحی را نشان می‌دهد که توسط نرم‌افزار Design Expert و بر اساس بازه‌های تغییر هر متغیر به دست آمده است. سطوح تغییر هر متغیر شامل سطوح محوری بالا و پایین ( $+\alpha$  و  $-\alpha$ )، سطح مرکزی (۰) سطوح عامل بالا و پایین، (۱-، ۱) بوده که مقادیر واقعی آن‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است.

## نتایج و بحث

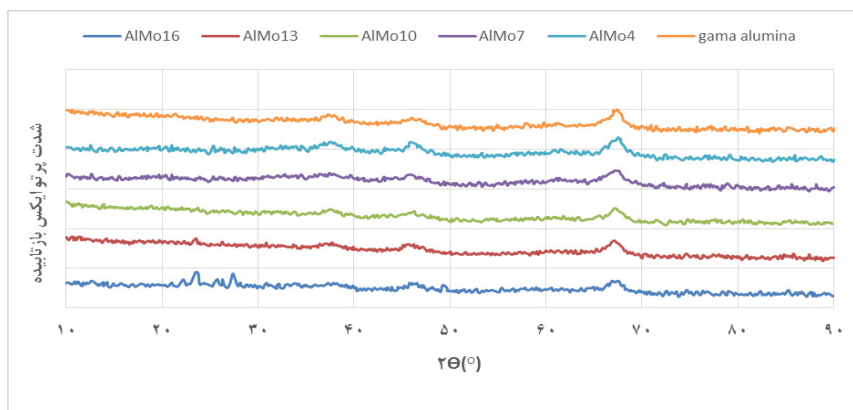
### مشخصه‌یابی کاتالیست‌های تهیه شده

به منظور شناسایی فازهای بلوری کاتالیست‌ها، نمونه‌های کاتالیستی با ترکیب درصد ۴، ۷، ۱۰، ۱۳ و ۱۶ درصد وزنی مولیبدن تهیه شده و مورد آزمون پراش پرتو ایکس قرار گرفته که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. تحلیل نتایج بر اساس داده‌های مرکز بین‌المللی اطلاعات پراش و توسط فایل‌های استاندارد با شماره‌های ۴۷-۱۳۲۰، ۳۵-۰۶۰۹ و ۲۱-۰۵۶۹ به ترتیب مربوط به ساختارهای تری اکسید مولیبدن مونوکلینیک، اورترومبیک و هگزاگونال و همچنین فایل‌های استاندارد با شماره‌های ۲۰-۰۰۳۴ و ۱۰-۰۴۲۵ مربوط به  $Al_2(MoO_4)_3$  و  $\gamma-Al_2O_3$ ، صورت گرفته است. با توجه به نتایج شکل ۲، در غلظت‌های کم ۴ تا ۱۰ درصد وزنی مولیبدن، بیشینه واضح مربوط به بلورهای اکسید مولیبدن در نتایج پراش پرتو ایکس مشاهده نشده است که نشان‌دهنده پراکندگی بالای اکسید مولیبدن به صورت فازهای فعال بی شکل روی سطح کاتالیست بوده و یا اینکه اندازه بلورهای  $MoO_3$  کوچک‌تر از ۴۰ انگسترم بوده که با

آزمون پراش پرتو ایکس قابل شناسایی نیست. در آزمون مربوط به نمونه کاتالیست با ۱۳ درصد وزنی مولیبدن، بیشینه ضعیف مربوط به فازهای بلورهای کم یا کوچک  $MoO_3$  در زاویه ۲۰ برابر با ۲۳/۷ درجه مشاهده شده است. در غلظت ۱۶ درصد وزنی، بیشینه‌های واضح مربوط به اکسید مولیبدن با شدت زیادتر در زوایای ۲۰ برابر با ۲۳/۶۷، ۲۵/۸۴، ۲۷/۴۱، ۴۹/۴۰ مشاهده شده است. بر اساس تحقیقات گذشته، در ترکیب درصد بین ۱۲ تا ۱۴ درصد وزنی مولیبدن، پراکندگی اکسید مولیبدن روی پایه آلومینا به صورت تشکیل پوشش تک‌لایه روی سطح بوده و در ترکیب درصدهای بالاتر، جذب چندلایه‌ای اکسید مولیبدن روی سطح آلومینا صورت گرفته است [۱۲-۱۰] با توجه به نتایج شکل ۲، تک‌لایه اکسید مولیبدن روی آلومینا احتمالاً در غلظت نزدیک به ۱۳ درصد وزنی مولیبدن تشکیل و اشباع شده و در غلظت‌های بالاتر (۱۶ درصد وزنی مولیبدن)، جذب چندلایه‌ای موجب تشکیل و تجمع بلورهای بزرگ اکسید مولیبدن شده است. تأثیر این رویکرد روی فعالیت کاتالیست، در بخش بعدی مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین بلورهای مربوط به  $Al_2(MoO_4)_3$  در نتایج آزمون پراش پرتو ایکس کاتالیست‌ها مشاهده نشده است که نشان‌دهنده عدم وجود آن‌ها در ترکیب درصدهای ۴ تا ۱۶ درصد وزنی فلز و در دمای تکلیس ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. بر اساس یافته‌های چن و همکارانش [۱۳] نیز نتایج ونگ و همکارانش [۱۴] بلورهای  $Al_2(MoO_4)_3$  در دماهای بالاتر از ۶۰۰ درجه سلسیوس تشکیل شده و در دماهای پایین‌تر وجود نداشته که با نتایج این تحقیق مطابقت داشته است.

جدول ۳- مقادیر حداقل و حداکثر فاکتورهای اساسی

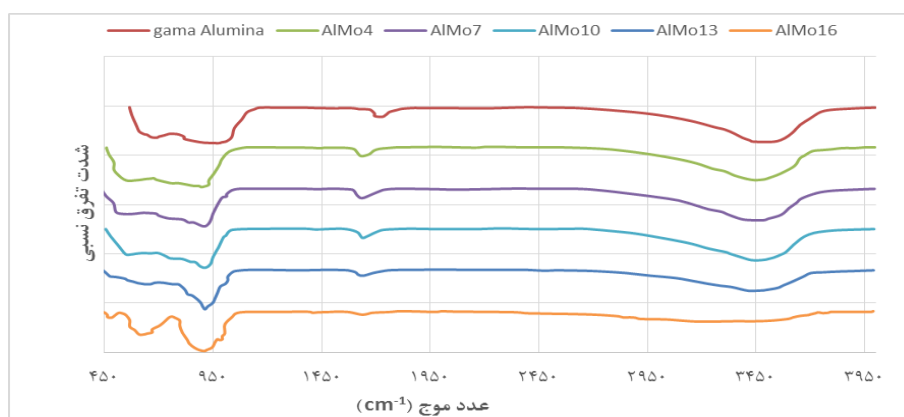
متغیرها	سطح (۲-)	سطح (۱-)	سطح (۰)	سطح (۱)	سطح (۲)
A- دما ( $^{\circ}C$ )	۳۸۰	۴۲۰	۴۶۰	۵۰۰	۵۴۰
B- بارگذاری اکسید مولیبدن (wt%)	۳	۷	۱۰	۱۳	۱۶
C- نسبت پروپان به اکسیژن	۱	۱/۵	۲	۲/۵	۳



شکل ۲- الگوهای XRD برای کاتالیست‌های سنتز شده

مشاهده‌شده که دلیل آن تأثیر تشکیل پیوندهای مولیبدن با سطح، بر روی انرژی پیوند Al-O-Al بوده است. همچنین در این ترکیب درصد، بیشینه‌های مربوط به ارتعاشات کششی پیوند  $Mo=O$  در طول موج‌های بین  $1-560$  تا  $1000$   $cm^{-1}$  نمایان شده است. این بیشینه‌ها مربوط به بلورهای  $MoO_3$  نبوده و به علت تشکیل پیوند Mo با سطح به وجود آمده و احتمالاً مربوط به گونه‌های تتراهدراکس مجزا و یا اکتاهدراکس پلی‌مولیبدات بوده‌اند [۱۶، ۱۷]. اما از آنجایی که در این ترکیب درصد، بیشینه مربوط به پیوند  $Mo-O-Mo$  ملاحظه نشده، تنها گونه‌های تتراهدراکس مجزا وجود داشته و اکتاهدراکس پلی‌مولیبدات تشکیل نشده است. در غلظت ۱۰ درصد

برای بررسی ساختار اکسید مولیبدن در کاتالیست و اثر غلظت مولیبدن روی این ساختار، آزمون FTIR پایه آلومینا و نمونه‌های کاتالیستی با ۴، ۷، ۱۰، ۱۳ و ۱۶ درصد وزنی مولیبدن انجام شده و نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است؛ بیشینه‌هایی که در طول موج‌های  $863$  و  $578$   $cm^{-1}$  پایه آلومینای تنها نمایان شده، مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی پیوندهای Al-O-Al بوده و بیشینه طول موج‌های  $1643$  و  $3476$   $cm^{-1}$  به ترتیب به مولکول‌های آب جذب شده و گروه‌های هیدروکسیل سطح اختصاص دارند [۱۵]. با اضافه شدن ۴ درصد وزنی مولیبدن به پایه آلومینا، جابه‌جایی بیشینه‌های مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی پیوند Al-O-Al



شکل ۳- آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR) کاتالیست‌های تهیه‌شده

نمونه‌ها نشان داده که با افزایش ترکیب درصد مولیبدن از ۴ تا ۱۶ درصد وزنی، سطح مربوط به گروه‌های هیدروکسیل در طول موج‌های ۳۳۷۱ تا ۳۴۶۰، کاهش یافته و بیشینه‌های مربوط به آن ضعیف‌تر شده که علت آن مصرف گروه‌های هیدروکسیل در اثر جذب روی سطح و تشکیل اکسید مولیبدن به شکل تتراهدرال مجزا در غلظت‌های خیلی مونومرهای  $\text{MoO}_4^{2-}$  کم مولیبدن، اکتاهدرال پلی مولیبدات و سپس بلورهای  $\text{MoO}_3$  با افزایش غلظت مولیبدن بوده است. بنابراین با توجه به نتایج FTIR، درصد وزنی مولیبدن روی ساختار کاتالیست بسیار مؤثر بوده و ساختار نسبتاً پیچیده‌ای از گونه‌های اکسید مولیبدن روی سطح را به وجود آورده است.

برای تعیین درصد عناصر کاتالیست‌های ساخته‌شده و اطمینان حاصل کردن از درصد وزنی مولیبدن بارگذاری شده روی پایه، از آنالیز طیف‌سنج فلورانس اشعه ایکس یا همان XRF، استفاده شد. در جدول ۴ نتایج حاصل از این آنالیز گزارش شده است.

نتایج حاصل از مساحت سطح، قطر حفرات و حجم حفرات برای نمونه‌های سنتز شده در این قسمت در جدول ۵ گزارش شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود سطح ویژه BET پایه آلومینا  $190 \text{ m}^2/\text{g}$  بوده و با افزایش درصد بارگذاری  $\text{MoO}_x$  روی پایه آلومینا تا ۱۰ درصد وزنی این مقدار به شدت افت می‌کند که

وزنی مولیبدن، بیشینه‌های مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{O}=\text{Mo}$  نسبت به غلظت ۴ درصد وزنی، قوی‌تر شده و بیشینه مشخصی در  $907 \text{ cm}^{-1}$  به وجود آمده است. این بیشینه مربوط به بلورهای  $\text{MoO}_3$  نیست و قطعاً به‌نوعی از گروه‌های  $\text{O}=\text{Mo}$  اختصاص داشته [۱۶] و بیشینه مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{Al-O-Al}$  را نیز پوشش داده است. در غلظت ۱۳ درصد وزنی مولیبدن، بیشینه مشخصی در طول موج  $639 \text{ cm}^{-1}$  مجزا شده که مربوط به تشکیل پیوند  $\text{Mo-O-Mo}$  است [۱۶-۱۸] و نشان می‌دهد در این ترکیب درصد، گونه‌های تتراهدرال تجمع یافته و اکتاهدرال پلی مولیبدات تشکیل شده است. این بیشینه ممکن است در غلظت‌های کمتر مولیبدن هم وجود داشته که با سایر بیشینه‌ها در محدوده پوشانده  $1000-450 \text{ cm}^{-1}$  شده است. بعلاوه، در این ترکیب درصد، بیشینه مشخصی که در  $910 \text{ cm}^{-1}$  مجزا شده، به ریزبلورهای ضعیف  $\text{MoO}_3$  اختصاص یافته [۱۶] و بیشینه مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{Al-O-Al}$  را نیز پوشش داده است. تشکیل ریزبلورهای  $\text{MoO}_3$  در این ترکیب درصد، با نتایج آزمون پراش پرتو ایکس شکل ۲ نیز مطابقت دارد. در غلظت ۱۶ درصد وزنی مولیبدن، حداکثر واضح در طول موج‌های  $966 \text{ cm}^{-1}$  و  $634 \text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به بلورهای  $\text{MoO}_3$  بوده [۱۶] که با نتایج آزمون پراش پرتو ایکس آن نیز مطابقت داشته است. همچنین شکل ۳ نتایج FTIR

جدول ۴- نتایج آنالیز XRF کاتالیست‌های تهیه‌شده برحسب درصد

ردیف	نمونه	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MoO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_4$	$\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{O}_3$	Cl	As
۱	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	۹۹/۹۰	-	۰/۰۲	۰/۰۵	-	۰/۰۱۴۵	۰/۰۱۵	۰/۰۰۰۵
۲	AlMo4	۹۵/۸۳	۴/۰۳	۰/۰۳۶	۰/۰۵۷	۰/۰۰۵	۰/۰۰۲	۰/۰۲۱	۰/۰۰۱
۳	AlMo7	۹۲/۷۶	۷/۰۹	۰/۰۳۹	۰/۰۵۹	۰/۰۰۶	۰/۰۲۳	۰/۰۲۲	۰/۰۰۱
۴	AlMo10	۸۹/۹۱	۹/۹۴	۰/۰۳۴	۰/۰۰۶	۰/۰۰۷	۰/۰۲۶	۰/۰۲۲	۰/۰۰۱
۵	AlMo13	۸۶/۸۳	۱۳/۰۳	۰/۰۳۵	۰/۰۵۴	۰/۰۰۶	۰/۰۲۳	۰/۰۲۱	۰/۰۰۱
۶	AlMo16	۸۳/۸۲	۱۶/۰۴	۰/۰۳۶	۰/۰۵۱	۰/۰۰۶	۰/۰۲۴	۰/۰۲۲	۰/۰۰۱



جدول ۵- مساحت سطح، قطر حفرات و حجم حفرات کاتالیست‌ها با مقادیر مختلف بارگذاری مولیبدن

ردیف	نمونه	مساحت سطح BET (m <sup>2</sup> /g)	قطر حفرات (nm)	حجم حفرات (cm <sup>3</sup> /g)
۱	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۹۰	۴۳/۱	۰/۵۵
۲	AlMo4	۱۴۳	۳۵/۶	۰/۵۲
۳	AlMo7	۱۲۹	۲۸/۵	۰/۴۷
۴	AlMo10	۹۷	۲۴/۳	۰/۴۶
۵	AlMo13	۸۷	۳۱/۱	۰/۴۷
۶	AlMo16	۸۵	۳۳/۱	۰/۴۹

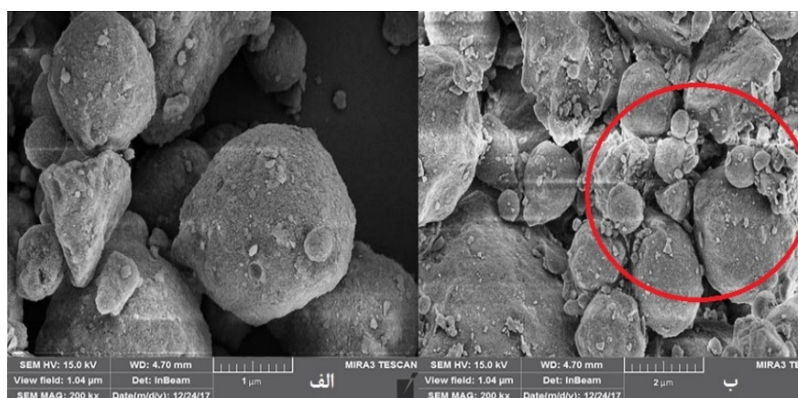
تصویر الف مربوط به پایه گاما آلومینا بوده و تصویر ب مربوط به کاتالیست ۱۰ درصد وزنی مولیبدن است.

### تحلیل آماری

برای بررسی هدفمند اثر سه پارامتر دمایی راکتور، درصد بارگذاری اکسید مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن بر پاسخ‌های درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده، طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی باهدف صرفه‌جویی در وقت و هزینه انجام آزمایش‌ها و امکان بررسی هم‌زمان اثر متغیرها و تأثیر متقابل آن‌ها، انجام شده است. این طرح شامل ۱۸ آزمایش، به کمک نرم‌افزار طراحی آزمایش صورت گرفته است. سطوح کدگذاری شده متغیرها در

به دلیل مسدود شدن حفرات کاتالیست‌ها و تشکیل گونه‌های پلیمری روی پایه کاتالیست است. نتایج قطر متوسط و حجم حفرات کاتالیست‌های ساخته‌شده متفاوت با نتایج سطح ویژه است. با افزایش درصد بارگذاری MoO<sub>x</sub> تا ۱۰ درصد وزنی قطر و حجم حفرات کاتالیست‌ها ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت که می‌تواند مربوط به تشکیل بلور MoO<sub>x</sub> روی پایه آلومینا باشد.

بر اساس شکل ۴ هر دو تصویر حاوی ذرات کروی شکل بودند و مشاهده شد خواص ریخت‌شناسی و اندازه ذرات گاما آلومینا بعد از بارگذاری ۱۰ درصد وزنی اکسید مولیبدن تغییری نکرده است. در شکل ۴



شکل ۴- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پایه گاما آلومینا (الف) کاتالیست ۱۰ درصد وزنی مولیبدن بر پایه گاما آلومینا

هر آزمایش و متغیرهای اصلی به همراه درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده از نتایج آزمایشگاهی به دست آمده و در جدول ۶ گزارش شده است.

### ارزیابی مدل‌های آماری پیشنهاد شده برای پاسخ‌ها

در مدل آماری مربوط به درصد تبدیل پروپان، اطلاعات به صورت کامل گزارش شده است و مدل استفاده شده، مدل مربعی است. بر اساس جدول ۷ مشاهده می‌شود در مدل پیشنهادی برای درصد تبدیل پروپان مقدار F برابر با ۲۹/۱۰ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۱۶ است که این نشان از دقت بالای مدل برای پیش‌بینی پاسخ است. در مدل آماری مربوط به درصد گزینش پذیری، اطلاعات به صورت کامل گزارش شده است و مدل استفاده شده، مدل مربعی است. بر اساس جدول ۸ مشاهده می‌شود در مدل پیشنهادی برای درصد تبدیل پروپان مقدار F

برابر با ۵۳/۱۱ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۱۱ است که این نشان از دقت بالای مدل برای پیش‌بینی پاسخ است. در مدل آماری مربوط به درصد بازده، اطلاعات به صورت کامل گزارش شده است و مدل استفاده شده در مدل پیشنهادی برای درصد تبدیل پروپان مقدار F برابر با ۵۹/۱۲ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۰۸ است که این نشان از دقت بالای مدل برای پیش‌بینی پاسخ است. در نمودارهای (الف)، (ب) و (ج) شکل ۵ داده‌های آزمایشگاهی با مقادیر پیش‌بینی شده برای پاسخ‌های مختلف توسط مدل مقایسه شده‌اند، به ترتیب میزان  $R^2$  برابر با ۰/۹۲۰۵، ۰/۹۲۸۴ و ۰/۹۳۳۸ بوده که نشان از همبستگی مناسب میان داده‌های آزمایشگاهی و مدل پیش‌بینی شده دارد. اختلاف میان  $R^2$  و  $Adj R^2$  به ترتیب برابر با ۰/۰۸۹۵، ۰/۰۸۰۵ و ۰/۰۴۶۳ است که از ۰/۲ کمتر بوده و نشان از مورد قبول بودن مدل پیشنهادی دارد. از ترکیب تخمین‌ها برای متغیرها و نتایج ANOVA

جدول ۶- طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی

ردیف استاندارد	پارامترهای اساسی			پاسخ (%)		
	دما (°C)	مولیبدن (wt%)	پروپان/اکسیژن	مقدار تبدیل	گزینش پذیری	بازده
۱	۴۲۰	۷	۱/۵	۶۲/۲۰	۶۲/۷۶	۳/۸۹
۲	۵۰۰	۷	۱/۵	۲۹/۲	۴۴/۳۰	۱۲/۹۳
۳	۴۲۰	۱۳	۱/۵	۷/۵۰	۵۷/۲۱	۴/۲۹
۴	۵۰۰	۱۳	۱/۵	۳۶/۴۰	۳۵/۹۴	۱۳/۰۸
۵	۴۲۰	۷	۲/۵	۵/۵۰	۶۳/۱۲	۳/۴۷
۶	۵۰۰	۷	۲/۵	۲۱/۶۰	۵۷/۳۴	۱۲/۳۸
۷	۴۲۰	۱۳	۲/۵	۷/۳۰	۵۹/۸۶	۴/۳۷
۸	۵۰۰	۱۳	۲/۵	۳۴/۹۳	۳۶/۹۹	۱۲/۹۲
۹	۳۸۰	۱۰	۲	۱/۳۰	۷۷/۸۰	۱/۰۱
۱۰	۵۴۰	۱۰	۲	۳۵/۱۰	۳۷/۰۶	۱۳/۰۱
۱۱	۴۶۰	۴	۲	۸/۷۰	۵۱/۱۰	۴/۴۵
۱۲	۴۶۰	۱۶	۲	۳۵/۱۰	۳۱/۳۰	۱۰/۹۹
۱۳	۴۶۰	۱۰	۱	۲۸/۱۲	۴۱/۳۰	۱۱/۶۱
۱۴	۴۶۰	۱۰	۳	۲۴/۱۱	۴۵/۷۰	۱۱/۰۲
۱۵	۴۶۰	۱۰	۲	۲۶/۱۱	۴۴/۳۰	۱۱/۵۷
۱۶	۴۶۰	۱۰	۲	۲۶/۱۵	۴۴/۲۳	۱۱/۵۷
۱۷	۴۶۰	۱۰	۲	۲۶/۱۰	۴۴/۳۲	۱۱/۵۶
۱۸	۴۶۰	۱۰	۲	۲۶/۰۶	۴۴/۳۳	۱۱/۵۵

جدول ۷- آنالیز واریانس برای درصد تبدیل پروپان به دست‌آمده از طراحی آزمایش

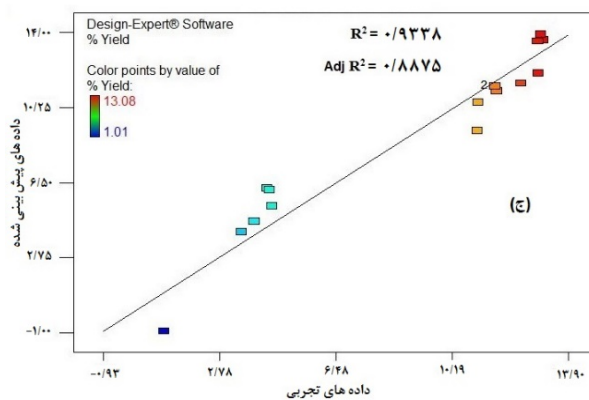
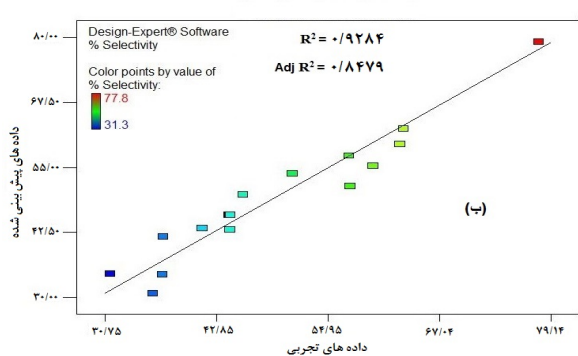
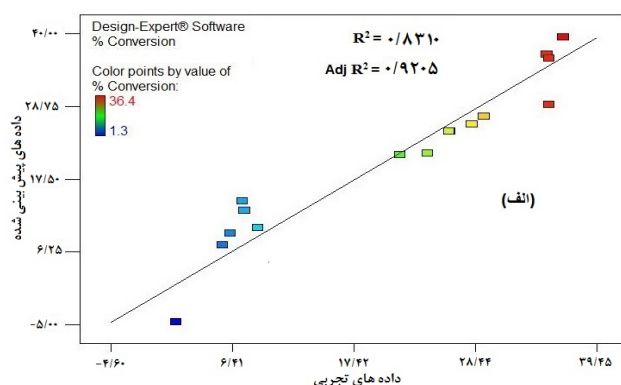
Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	۲۲۳۳/۶۰	۹	۲۴۸/۱۸	۱۰/۳۹	۰/۰۰۱۶
A- Temperature (C)	۱۶۶۵/۲۵	۱	۱۶۶۵/۲۵	۶۹/۰۵	۰/۰۰۰۱<
B- Molybdenum loading (wt%)	۳۶۵/۱۰	۱	۳۶۵/۱۰	۱۵/۱۴	۰/۰۰۴۶
C-Propane/Oxygen	۲۰/۲۳	۱	۲۰/۲۳	۰/۸۴	۰/۳۸۶۵
AB	۳۷/۹۸	۱	۳۷/۹۸	۱/۵۷	۰/۲۴۵۰
AC	۸/۳۴	۱	۸/۳۴	۰/۳۵	۰/۵۷۲۶
BC	۵/۴۹	۱	۵/۴۹	۰/۲۳	۰/۶۴۵۹
A <sup>2</sup>	۱۱۳/۰۶	۱	۱۱۳/۰۶	۴/۶۹	۰/۰۶۲۳
B <sup>2</sup>	۳۹/۸۴	۱	۳۹/۸۴	۱/۶۵	۰/۲۳۴۶
C <sup>2</sup>	۱/۹۳	۱	۱/۹۳	۰/۰۸۰	۰/۷۸۴۳
Lack of fit	۱۹۲/۹۳	۵	۳۸/۵۹	۲۸۲۳۴/۱۵	۰/۸۴

جدول ۸- آنالیز واریانس برای درصد گزینش پذیری پروپیلن به دست‌آمده از طراحی آزمایش

Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	۲۲۵۴/۶۰	۹	۲۵۰/۵۱	۱۱/۵۳	۰/۰۰۱۱
A- Temperature (C)	۱۴۰۳/۶۳	۱	۱۴۰۳/۶۳	۶۴/۶۰	۰/۰۰۰۱<
B- Molybdenum loading (wt%)	۳۷۱/۷۲	۱	۳۷۱/۷۲	۱۷/۱۱	۰/۰۰۳۳
C-Propane/Oxygen	۴۱/۹۳	۱	۴۱/۹۳	۱/۹۳	۰/۲۰۲۳
AB	۴۹/۵۰	۱	۴۹/۵۰	۲/۲۸	۰/۱۶۹۶
AC	۱۵/۳۵	۱	۱۵/۳۵	۰/۷۱	۰/۴۲۵۱
BC	۱۱/۷۶	۱	۱۱/۷۶	۰/۵۴	۰/۴۸۲۹
A <sup>2</sup>	۲۹۱/۶۳	۱	۲۹۱/۶۳	۱۳/۴۲	۰/۰۰۶۴
B <sup>2</sup>	۳/۵۲	۱	۳/۵۲	۰/۱۶	۰/۶۹۸۰
C <sup>2</sup>	۰/۶۶	۱	۰/۶۶	۰/۰۳۰	۰/۸۶۶۳
Lack of fit	۱۷۳/۸۲	۵	۳۴/۷۶	۱۷۰۹۶/۹۲	۰/۶۵۲

جدول ۹- آنالیز واریانس برای درصد بازده به‌دست‌آمده از طراحی آزمایش

Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	۲۸۰/۳۹	۹	۳۱/۱۵	۱۲/۵۹	۰/۰۰۰۸
A- Temperature (C)	۲۱۹/۷۱	۱	۲۱۹/۷۱	۸۸/۷۷	۰/۰۰۰۱<
B- Molybdenum loading (wt%)	۱۴/۱۹	۱	۱۴/۱۹	۵/۷۳	۰/۰۴۳۵
C-Propane/Oxygen	۰/۳۱	۱	۰/۳۱	۰/۱۳	۰/۷۳۲۲
AB	۰/۰۴۷	۱	۰/۰۴۷	۰/۰۱۹	۰/۸۹۴
AC	۰/۰۱۷	۱	۰/۰۱۷	۰/۰۰۶۹	۰/۹۳۵
BC	۰/۰۹۹	۱	۰/۰۹۹	۰/۰۴	۰/۸۴۶
A <sup>2</sup>	۳۱/۶۲	۱	۳۱/۶۲	۱۲/۷۷	۰/۰۰۷
B <sup>2</sup>	۲۲/۹۸	۱	۲۲/۹۸	۹/۲۹	۰/۰۱۵
C <sup>2</sup>	۰/۳۶	۱	۰/۳۶	۰/۱۴	۰/۷۱۴
Lack of fit	۱۹/۸۰	۵	۳/۹۶	۴۳۲۰/۱/۵۶	۰/۷۶۴



شکل ۵- مقایسه مقادیر آزمایشگاهی با مقادیر پیش‌بینی شده مدل برای (الف) درصد تبدیل پروپان (ب) گزینش‌پذیری پروپیلن (ج) درصد بازده

جدول ۱۰- مدل‌های پیشنهادی توسط نرم‌افزار برای درصد تبدیل، گزینش‌پذیری و بازده

مدل پیشنهادی	پاسخ
$\% \text{ Conversion} = 24.90 + 10.20A + 4.78B - 1.12C + 2.18AB - 1.02AC + 0.83BC - 2.28A^2 - 1.35B^2 - 0.3C^2$	درصد تبدیل
$\% \text{ Selectivity} = 45.78 - 9.37A - 4.82B + 1.62C - 2.49AB + 1.39AC - 1.21BC + 3.66A^2 - 0.4B^2 + 0.17C^2$	درصد گزینش‌پذیری
$\% \text{ Yield} = 11.30 + 3.71A + 0.94B - 0.14C - 0.076AB - 0.046AC + 0.11BC - 1.20A^2 - 1.03B^2 - 0.13C^2$	درصد بازده

انجام اکسایش پروپان و همچنین پروپیلن باعث افزایش مقدار درصد تبدیل پروپان می‌شود.

در شکل ۶ ب تأثیر متقابل پارامترهای دما و نسبت پروپان به اکسیژن بر درصد تبدیل پروپان در مقدار ثابت ۱۱/۳۰ درصد وزنی مولی‌بدن بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۶ ب می‌توان گفت با افزایش دما و کاهش نسبت پروپان به اکسیژن درصد تبدیل پروپان افزایش می‌یابد و همچنین در دماهای پایین هیچ برهمکنشی بین پارامترهای دما و نسبت اکسیژن به پروپان وجود ندارد اما با افزایش دما برهمکنش نیز افزایش می‌یابد.

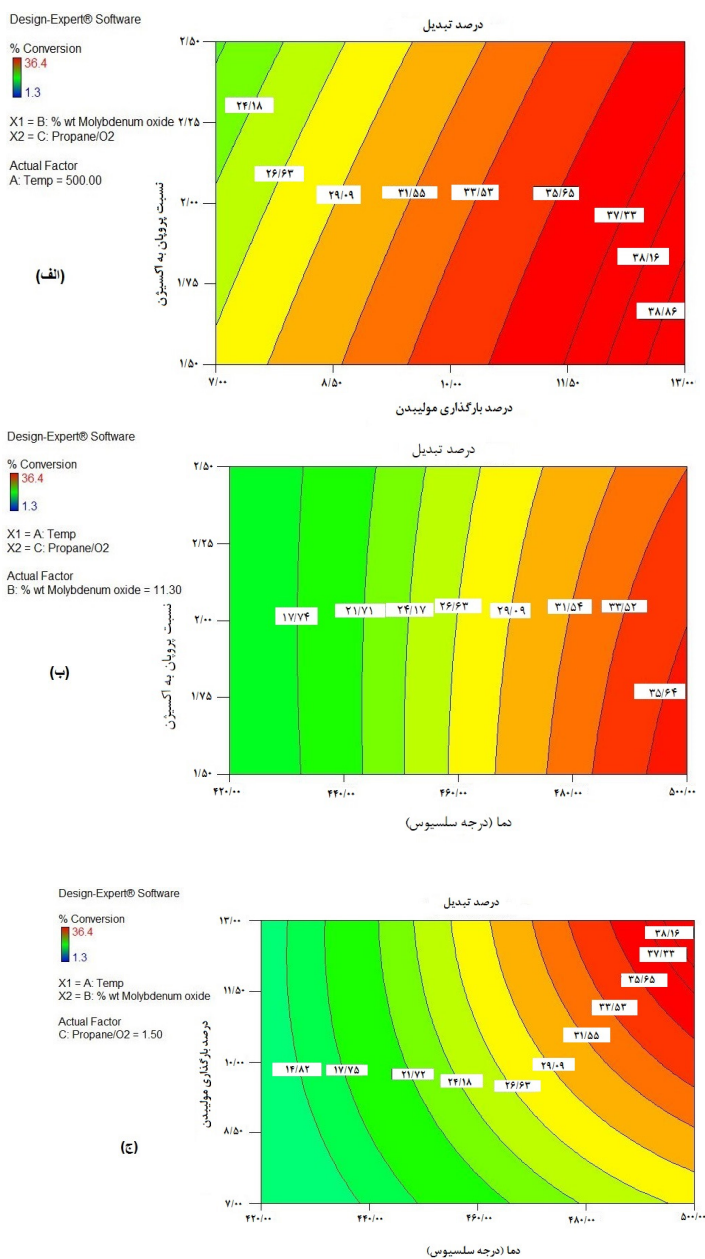
در شکل ۶ ج تأثیر متقابل پارامترهای دما و درصد بارگذاری مولی‌بدن در مقدار ثابت پروپان به اکسیژن ۱/۵ بر درصد تبدیل پروپان بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۶ ج می‌توان گفت با افزایش دما و بارگذاری درصد مولی‌بدن درصد تبدیل پروپان افزایش می‌یابد و همچنین با افزایش دما برهمکنش میان پارامترهای دما و درصد بارگذاری مولی‌بدن افزایش می‌یابد. افزایش دما به دلیل افزایش سرعت واکنش و افزایش تعداد برخوردهای مؤثر موجب افزایش درصد تبدیل پروپان می‌شود. بر اساس شکل ۲ با افزایش درصد بارگذاری مولی‌بدن تا حدود ۱۱٪ وزنی ابتدا به دلیل افزایش گونه‌های مونومری و سایت‌های فعال، درصد تبدیل افزایش می‌یابد؛ اما بعدازآن به دلیل تشکیل گونه‌های پلیمری روی سطح کاتالیست، درصد تبدیل کاهش پیدا می‌کند. اثر افزایش دما بسیار بیشتر از اثر افزایش درصد بارگذاری مولی‌بدن است.

(Analysis of Variance)، مدل‌های چندجمله‌ای و از لحاظ آماری معنادار به دست می‌آید که برای پیش‌بینی درصد تبدیل پروپان، درصد گزینش‌پذیری پروپیلن و درصد بازده مدل‌های جدول ۱۰ پیشنهاد شده است.

### اثر متغیرها و برهمکنش آن‌ها روی بازده، درصد تبدیل پروپان و گزینش‌پذیری پروپیلن

کارایی کاتالیستی نمونه‌های کلسینه شده در واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان (ODH) در شرایط طراحی شده جدول ۶ آزموده شد. علاوه بر پروپیلن محصولات دیگری از جمله  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{CO}$ ،  $\text{CO}_2$  نیز تولید شدند. با افزایش دمای واکنش تا ۵۰۰ درجه سلسیوس کمی از متان و اتیلن در محصولات خروجی مشاهده شد که گزینش‌پذیری آن‌ها همواره کمتر از ۰/۲ درصد باقی می‌ماند.

در شکل ۶ الف تأثیر متقابل پارامترهای درصد بارگذاری مولی‌بدن و نسبت اکسیژن به پروپان در مقدار ثابت دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بر درصد تبدیل پروپان بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۶ الف می‌توان گفت با افزایش بارگذاری درصد مولی‌بدن و کاهش نسبت پروپان به اکسیژن درصد تبدیل پروپان افزایش می‌یابد و همچنین با افزایش درصد بارگذاری مولی‌بدن، برهمکنش میان پارامترهای درصد بارگذاری مولی‌بدن و نسبت پروپان به اکسیژن افزایش می‌یابد. کاهش نسبت پروپان به اکسیژن به دلیل حضور اکسیژن بیشتر برای



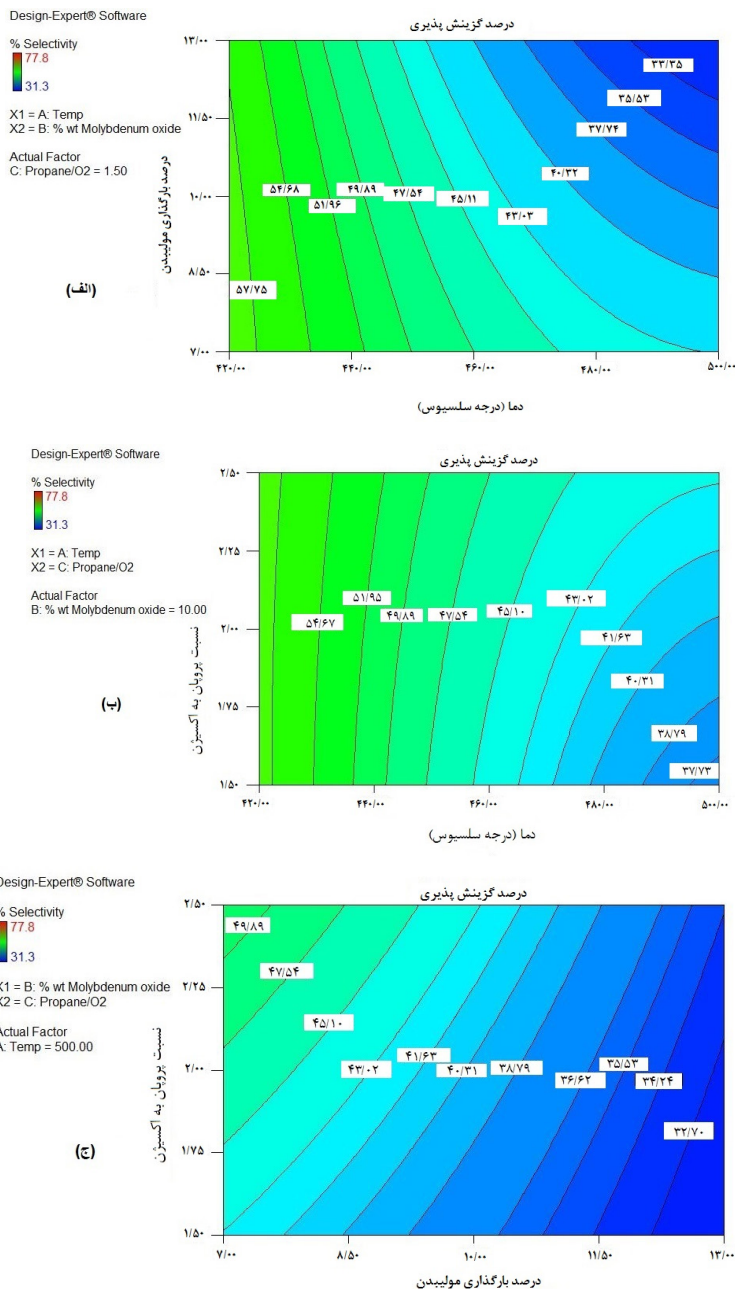
شکل ۶- نمودار دوعبدهی تأثیر پارامترهای الف) درصد بارگذاری مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن ب) دما و نسبت پروپان به اکسیژن ج) دما و درصد بارگذاری مولیبدن بر درصد تبدیل پروپان

گزینش پذیری مربوط به دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و ۱۳ درصد بارگذاری مولیبدن است. همچنین مشخص است افزایش دما و درصد بارگذاری کاتالیست تأثیر منفی بسیار زیادی روی درصد گزینش پذیری کاتالیست دارد. با افزایش دما برهمکنش میان این دو پارامتر به شدت افزایش پیدا می‌کند. به دلیل افزایش گونه‌های مولیبدن

در شکل ۷ الف تأثیر متقابل پارامترهای دما و درصد بارگذاری مولیبدن در مقدار ثابت ۱/۵ نسبت پروپان به اکسیژن بر درصد گزینش پذیری پروپیلن بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۷ الف می‌توان گفت با کاهش دمای واکنش و درصد بارگذاری مولیبدن، درصد گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد و کمترین درصد

به پروپان در مقدار ثابت ۱۰% بارگذاری مولیبدن بر درصد گزینش پذیری پروپیلن بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۷ می توان گفت با کاهش دمای واکنش درصد گزینش پذیری افزایش می یابد و کمترین درصد گزینش پذیری مربوط به دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و

روی سطح کاتالیست و تشکیل گونه های پلیمری و حتی کریستال مولیبدن در درصد بارگذاری بالای مولیبدن و کاهش سطح ویژه کاتالیست، گزینش پذیری پروپیلن کاهش پیدا می کند. در شکل ۷ تأثیر متقابل پارامترهای دما و نسبت اکسیژن



شکل ۷- نمودار دویعدی تأثیر پارامترهای الف) درصد بارگذاری مولیبدن و دما ب) دما و نسبت پروپان به اکسیژن ج) نسبت پروپان به اکسیژن و درصد بارگذاری مولیبدن بر درصد گزینش پذیری پروپیلن



اثر افزایش درصد تبدیل پروپان بیشتر از اثر کاهش گزینش پذیری است در مجموع بازده فرآیند با افزایش دما، افزایش می‌یابد. بر اساس شکل ۲ با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن تا حدود ۱۱٪ وزنی ابتدا به دلیل افزایش گونه‌های مونومری و سایت‌های فعال درصد تبدیل افزایش می‌یابد؛ اما بعد از آن به دلیل تشکیل گونه‌های پلیمری روی سطح کاتالیست درصد تبدیل کاهش پیدا می‌کند همچنین به دلیل افزایش گونه‌های مولیبدن روی سطح و کاهش سطح ویژه، گزینش پذیری کاهش پیدا می‌کند که اثر افزایش دما بسیار بیشتر از اثر افزایش درصد بارگذاری مولیبدن است.

در شکل ۸ تأثیر متقابل پارامترهای دما و نسبت پروپان به اکسیژن در مقدار ثابت ۱۰ درصد وزنی بارگذاری مولیبدن بر درصد بازده فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۸ می‌توان گفت با افزایش دما درصد بازده افزایش می‌یابد و بین این دو پارامتر برهمکنشی وجود ندارد. مشخص است با افزایش دما، افزایش درصد تبدیل پروپان بر اثر منفی درصد گزینش پذیری پروپیلن غلبه می‌کند.

در شکل ۸ ج تأثیر متقابل پارامترهای درصد بارگذاری مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن در مقدار ثابت دمای واکنش ۴۶۰ درجه سلسیوس بر درصد بازده فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۸ ج می‌توان گفت با افزایش بارگذاری مولیبدن تا حدود ۱۱ درصد، بازده افزایش پیدا می‌کند، سپس به دلیل غلبه اثر کاهش گزینش پذیری بر اثر مثبت افزایش درصد تبدیل بازده نیز کاهش می‌یابد، در مقادیر اولیه بارگذاری مولیبدن برهمکنش بسیار کم است اما با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن برهمکنش افزایش ناگهانی پیدا می‌کند.

### بهینه‌سازی

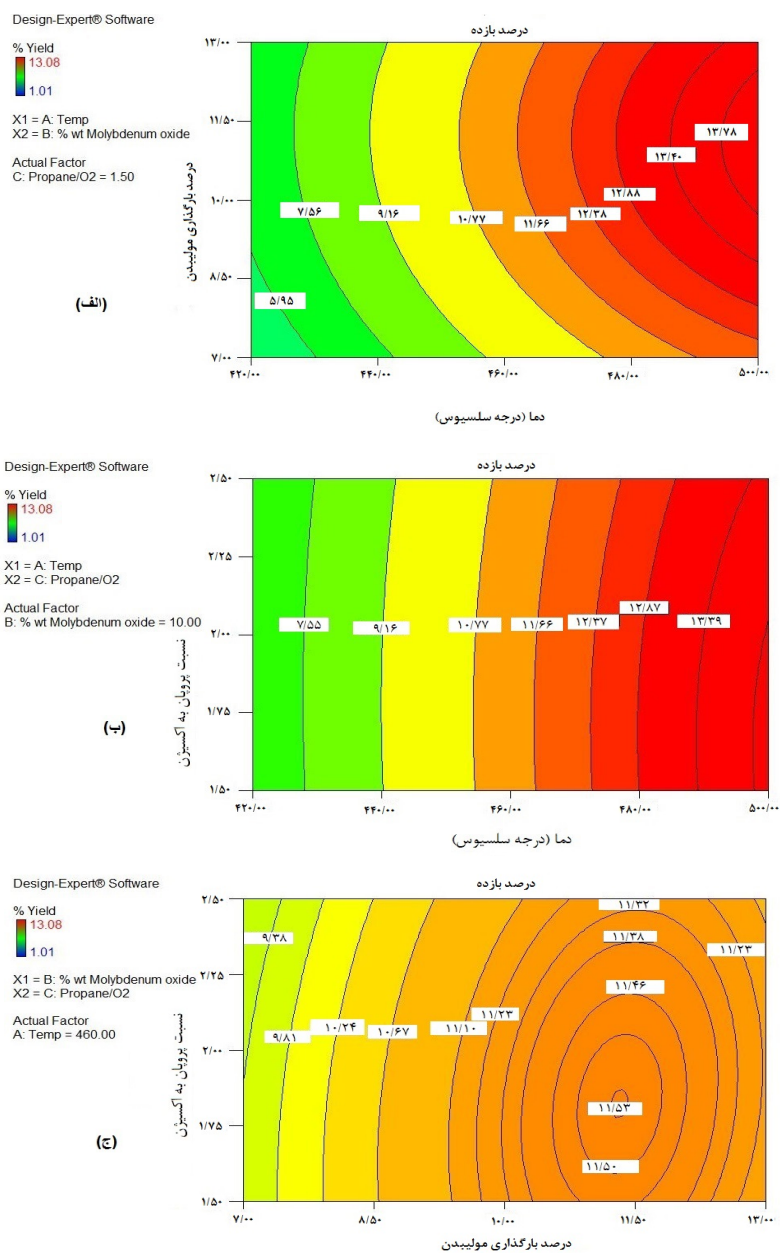
نتایج حاصل از آنالیز مدل در بخش نتایج و بحث، مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. در همین راستا توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش حالت بهینه درصد بازده

نسبت پروپان به اکسیژن ۱/۵ است. همچنین مشخص است افزایش دما تأثیر منفی بسیار زیادی روی درصد گزینش پذیری کاتالیست دارد، در دماهای پایین برهمکنشی میان دما و نسبت پروپان به اکسیژن وجود ندارد اما با افزایش دما این برهمکنش افزایش می‌یابد. افزایش دما به دلیل بازاکسایش پروپیلن تولیدی به محصولات اکسیژن‌دار باعث کاهش گزینش پذیری پروپیلن می‌شود. از طرفی با کاهش نسبت پروپان به اکسیژن به دلیل حضور اکسیژن بیشتر برای انجام اکسایش پروپان و همچنین پروپیلن باعث کاهش گزینش پذیری پروپیلن می‌شود.

در شکل ۷ ج تأثیر متقابل پارامترهای نسبت پروپان به اکسیژن و درصد بارگذاری مولیبدن در مقدار ثابت دمای واکنش ۵۰۰ درجه سلسیوس بر درصد گزینش پذیری پروپیلن بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۷ ج می‌توان گفت با کاهش درصد بارگذاری مولیبدن و افزایش نسبت پروپان به اکسیژن، درصد گزینش پذیری افزایش می‌یابد و بیشترین درصد گزینش پذیری در درصد بارگذاری کم مولیبدن و بیشترین مقدار نسبت پروپان به اکسیژن حاصل شد. این دو پارامتر مقدار کمی برهمکنش نیز دارند که با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن تغییر چندانی نمی‌کند.

در شکل ۸ الف تأثیر متقابل پارامترهای دما و درصد بارگذاری مولیبدن در مقدار ثابت ۱/۵ نسبت پروپان به اکسیژن بر درصد بازده فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۸ الف می‌توان گفت با افزایش دما درصد بازده فرآیند به شدت افزایش پیدا می‌کند اما با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن ابتدا درصد بازده افزایش پیدا می‌کند و سپس کاهش پیدا می‌کند. پارامتر دما نسبت به درصد بارگذاری مولیبدن تأثیر بیشتری بر روی درصد بازده فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی دارد. همچنین با افزایش دما برهمکنش این دو پارامتر نیز افزایش می‌یابد. افزایش دما به دلیل بازاکسایش پروپیلن تولیدی موجب کاهش گزینش پذیری و از طرفی موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود که درصد تبدیل پروپان را افزایش می‌دهد. از طرفی چون





شکل ۸- نمودار دوبعدی تأثیر پارامترهای الف) درصد بارگذاری مولیبدن و دما (ب) دما و نسبت پروپان به اکسیژن (ج) نسبت پروپان به اکسیژن و درصد بارگذاری مولیبدن بر درصد بازده فرآیند

۱۱/۲۲ درصد بارگذاری مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن ۱/۵ نرم‌افزار برای درصد بازده هیدروژن‌زدایی اکسایشی، درصد تبدیل پروپان و درصد گزینش پذیری پروپیلن به ترتیب ۱۴/۰۲، ۳۷/۳۲ و ۳۷/۵۷ را پیش‌بینی کرد. همچنین بیشترین درصد گزینش پذیری مربوط به

هیدروژن‌زدایی اکسایشی به دست آمد. این بهینه‌سازی بین سطوح ۱- تا ۱ برای تمامی پارامترهای اساسی انجام شد که در آن هدف، بیشینه کردن درصد بازده هیدروژن‌زدایی اکسایشی بود. پس از عمل بهینه‌سازی، در دمای ۴۸۷ درجه سلسیوس،

جدول ۱۱- مقایسه حالت پیشنهادی مدل پیش‌بینی شده با نتیجه آزمایشگاهی

ردیف	حالت	پاسخ (%)		
		مقدار تبدیل	گزینش‌پذیری	بازده
۱	پیش‌بینی شده توسط مدل	۳۷/۳۲	۳۷/۵۷	۱۴/۰۲
۲	آزمایشگاهی	۳۹/۸۶	۳۵/۴۵	۱۴/۱۳
-	دقت پیش‌بینی	%۹۴	%۹۴	%۹۴

پروپان تا ۱۱ درصد بارگذاری مولیبدن افزایش می‌یابد سپس به دلیل افزایش گونه‌های پلیمری و کاهش سایت فعال کاتالیست کاهش پیدا می‌کند.

- با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن، گزینش‌پذیری کاهش پیدا می‌کند و درصد بازده فرآیند ابتدا افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند.

- با کاهش نسبت پروپان به اکسیژن به دلیل حضور اکسیژن بیشتر برای انجام اکسایش پروپان و همچنین پروپیلن باعث افزایش درصد تبدیل و کاهش گزینش‌پذیری می‌شود.

- حضور گونه‌های مولیبدن مونومری بیشتر بر سطح کاتالیست موجب افزایش گزینش‌پذیری نسبت به پروپیلن در فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان می‌شود.

- با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن گونه‌های مونومری رشد کرده و به گونه‌های پلیمری مولیبدن تبدیل می‌شوند. با افزایش بیشتر درصد مولیبدن بارگذاری شده امکان تشکیل مولیبدن بلوری وجود دارد.

- با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن تا ۱۰ درصد وزنی ابتدا افت شدیدی در سطح ویژه کاتالیست مشاهده می‌شود سپس با شیب ملایم تری کاهش پیدا می‌کند.

دمای ۳۸۰ درجه سلسیوس و ۴ درصد بارگذاری مولیبدن با نسبت ۳ به دست آمد که برابر با ۷۹ بود.

پس از انجام آزمون راکتوری بر اساس حالت بهینه پیشنهادی توسط نرم‌افزار، مشاهده شد با شرایط دمای واکنش ۴۸۷ درجه سلسیوس، ۱۱/۲۲ درصد بارگذاری مولیبدن بر پایه گاما آلومینا و نسبت پروپان به اکسیژن ۱/۵ مدل پیش‌بینی بسیار مناسبی با دقت ۹۴٪ داشته است که این پیش‌بینی در محدوده قابل قبول نرم‌افزار نیز قرار دارد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش از کاتالیست مولیبدن بر پایه گاما آلومینا به منظور تبدیل پروپان به پروپیلن به روش هیدروژن‌زدایی اکسایشی استفاده شد که نتایج زیر حاصل شد.

- روش تلقیح مرطوب جهت تهیه کاتالیست‌های مولیبدن بر پایه گاما آلومینا روشی مناسب بود و حجم ویژه کاتالیست افت زیادی نداشت.

- با افزایش دما، درصد تبدیل پروپان و بازده فرآیند افزایش و گزینش‌پذیری پروپیلن کاهش می‌یابد.

- با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن، درصد تبدیل

## مراجع

- 1- Cavani. F and Trifiro. F, "The Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane as an Alternative Way for the Production of Light Olefins," *Catal. Today*, vol. 24, no. 3, pp. 307–313, Jun. 1995.
- 2- Sanfilippo. D and Miracca. I, "Dehydrogenation of Paraffins: Synergies Between Catalyst Design and Reactor Engineering," *Catal. Today*, vol. 111, no. 1–2, pp. 133–139, 2006.
- 3- De León. M. A et al., "High Catalytic Activity at Low Temperature in Oxidative Dehydrogenation of Propane with Cr–Al Pillared Clay," *Chem. Eng. J.*, vol. 241, pp. 336–343, Apr. 2014.
- 4- Rahimi. N and Karimzadeh. N, "Catalytic Cracking of Hydrocarbons Over Modified ZSM-5 Zeolites to Produce Light Olefins: A Review," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 398, no. 1–2, pp. 1–17, May 2011.
- 5- Ren. T, Patel. M, and Blok. M, "Olefins from Conventional and Heavy Feedstocks: Energy Use in Steam Cracking and Alternative Processes," *Energy*, vol. 31, no. 4, pp. 425–451, Mar. 2006.
- 6- Wei. Y., "Production of Light Olefins and Aromatic Hydrocarbons Through Catalytic Cracking of Naphtha at Lowered Temperature," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 158, pp. 1223–1230, Jan. 2005.
- 7- Robert. A, Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*. McGraw-Hill, 2004.
- 8- Ates .A, Hardacre .C, and Goguet .A, "Oxidative Dehydrogenation of Propane with N<sub>2</sub>O over Fe-ZSM-5 and Fe–SiO<sub>2</sub>: Influence of the Iron Species and Acid Sites," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 441–442, pp. 30–41, Oct. 2012.
- 9- Bezerra. M. A, Santelli. R. E, Oliveira. E. P, Villar. L. S, and Escalera. L. A, "Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry," *Talanta*, vol. 76, no. 5, pp. 965–977, Sep. 2008.
- 10- Jia. Y, Li. G, and Ning. G, "Efficient Oxidative Desulfurization (ODS) of Model Fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under Mild and Solvent Free Conditions," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 1, pp. 106–111, Jan. 2011.
- 11- Prasad. V. V. D. N, Jeong. K.-E, Chae. H.-J., Kim. C.-U, and Jong. S.-Y, "Oxidative Desulfurization of 4,6-Dimethyl Dibenzothiophene and Light Cycle Oil Over Supported Molybdenum Oxide Catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 10, pp. 1966–1969, Jun. 2008.
- 12- Chary. K. V, Rajender Reddy. K, and Praveen Kumar. C, "Dispersion and Reactivity of Molybdenum Oxide Catalysts Supported on Titania," *Catal. Commun.*, vol. 2, no. 9, pp. 277–284, Nov. 2001.
- 13- Chen. K, Xie. S, Bell. A. T, and Iglesia. E, "Structure and Properties of Oxidative Dehydrogenation Catalysts Based on MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Catal.*, vol. 198, no. 2, pp. 232–242, Mar. 2001.
- 14- Wang. B., "Effects of MoO<sub>3</sub> Loading and Calcination Temperature on the Activity of the Sulphur-Resistant Methanation Catalyst MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 431–432, no. 431–432, pp. 144–150, Jul. 2012.
- 15- Tania. M , Costa. H, Marcia R. Gallas, and Edilson ,Benvenuto. V, and da Jornada. J. A. H., "Study of Nanocrystalline γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Produced by High-Pressure Compaction," 1999.
- 16- Imamura. S, Sasaki. H, Shono. M, and Kanai. H, "Structure of Molybdenum Supported on α-, γ-, and χ-Aluminas in Relation to Its Epoxidation Activity," *J. Catal.*, vol. 177, no. 1, pp. 72–81, Jul. 1998.
- 17- Giordano.N, Bart. J. C. J, Vaghi. A, Castellan. A, and Martinotti. G, "Structure and Catalytic Activity of MoO<sub>3</sub> • Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systems: I. Solid-State Properties of Oxidized Catalysts," *J. Catal.*, vol. 36, no. 1, pp. 81–92, Jan. 1975.
- 18- Guang Xiong., "UV Resonance Raman Spectroscopic Studies on the Genesis of Highly Dispersed Surface Molybdate Species on γ-Alumina," 2000.

