

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

رضا اسدی^۱، جعفر توفیقی داریان^{۲*}، سید محمد موسوی^۲

۱ دانشجوی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس- تهران

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

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، XRD، BET، 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 پیش‌بینی‌شده برای درصد تبدیل پروپان، درصد گزینش‌پذیری پروپیلن و درصد بازده هیدروژن‌زدایی اکسایشی با دقت ۹۵٪ موردقبول 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:

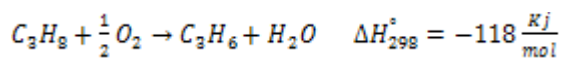
towfighi@modares.ac.ir

مقدمه

صنعت پتروشیمی صنعتی است که با استفاده از مواد نفتی (هیدروکربورهای نفتی) و انجام یک سلسله فعل و انفعالات شیمیایی، فراورده های گوناگونی با ارزش افزوده نزدیک به ۱۵-۱۰ برابر ارزش نفت خام و گاز را تولید می نماید. 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 می گیرد. پروپیلن یکی از محصولات کلیدی پتروشیمی است که به عنوان خوراک برای تولید پلیمرهای مختلف و محصولات میانی به کار می رود. کاربرد و توسعه ی روزافزون مشتقات پروپیلن در سطح دنیا زمینه ی جانشینی این ماده را با پی وی سی و پلی اتیلن در بسیاری از وسایل، نظیر لوله و اتصالات، فراهم آورده است [۱]. بیشتر پروپیلن مصرف شده 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 هیدروژن زدایی پروپان سایر منابع تولید به شمار می روند. در فرآیند شکست با بخار، اتیلن محصولی است که بیشتر تولید می گردد و در FCC، پروپیلن کمی تولید می گردد. فرآیندهای مذکور و نیز هیدروژن زدایی یک واکنش گرماگیر و تعادلی هستند. این ویژگی باعث ایجاد محدودیت های فناوری می گردد. در هیدروژن زدایی تبدیل تعادلی توسط ترمودینامیک محدود می گردد و با دما افزایش می یابد. با توجه به بازار مصرف، تقاضا برای پروپیلن کمی سریع تر از تقاضا برای اتیلن در حال رشد است. بنابراین، تولید حاضر، در راستای نیاز آینده نیست [۲]. بر اساس واکنش رابطه ۱ در هیدروژن زدایی اکسایشی با اکسیژن، یک آلکان با اکسیژن واکنش می دهد تا اولفین متناظر و آب تشکیل

شود. واکنش گرمازا است و انرژی آزاد می گردد:

(۱)



هیدروژن زدایی 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 می توانند به اکسیدهای کربن و دیگر محصولات تبدیل گردند.

کاتالیست های متعددی برای واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته اند، اما کاتالیست های اکسید وانادیم و مولیبدن پایه دار، فعال ترین و گزینش پذیرترین آن ها بوده اند [۳]. گزینش پذیرترین کاتالیست دارای پخش بالای گونه های وانادیم و مولیبدن نزدیک پوشش تک لایه 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 گونه های پلیمری و اکسیدهای وانادیم توده ای به خاطر اینکه اتم های وانادیم کمتری به مولکول های پروپان دسترسی دارند باعث کاهش فعالیت می گردد. کاتالیست های اکسید وانادیم بر پایه های متعددی از قبیل MgO , Nb_2O_5 , TiO_2 ، Al_2O_3 , SiO_2 و ... مورد بررسی قرار گرفته اند. عملکرد این کاتالیست ها در فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی به نوع پایه (به خاطر احیا پذیری و پخش وانادیم)، بارگذاری وانادیم و شرایط آماده سازی که بر نوع و ساختار گونه های سطحی VO_x اثر می گذارد، 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، واکنش پذیری و اسیدیته سراچه های فعال و همچنین بر نسبت انتقال جرم به حرارت دارد [۸]. به طور کلی مطالعات نشان داده اند که کاتالیست وانادیم بر پایه تیتانیا فعال ترین کاتالیست بوده است، این در حالی است که مساحت سطح اکسید تیتانیم پایین است و اخیراً در مطالعاتی از نانولوله های تیتانیا که مساحت سطح بسیار بالاتری دارند نیز استفاده شده

توسط نرم افزار، آزمایش راستی آزمایی مدل انجام شد.

بخش تجربی

مواد مورد نیاز

در این پژوهش جهت سنتز کاتالیست از آب مقطر یون زدایی 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 هیدروژن زدایی اکسایشی تهیه شد.

سنتز کاتالیست ها

کاتالیست های $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ با روش مرسوم تلقیح تر (Wet impregnation) تهیه شده اند. بر اساس جدول ۱ پنج کاتالیست بر پایه گاما آلومینا با درصدهای وزنی ۴، ۷، ۱۰، ۱۳، ۱۶ اکسید مولیبدن، به ترتیب AlMo_4 ، AlMo_7 ، AlMo_{10} ، AlMo_{13} ، AlMo_{16} نام گذاری شدند. برای این منظور، ابتدا با توجه به وزن پایه و درصد وزنی مورد نظر اکسید مولیبدن در کاتالیست، مقدار نمک مولیبدن (آمونیوم هپتا مولیبدات تتراهیدرات) مورد نیاز 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 می شود سپس در بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و در دستگاه تبخیر کننده دوار متصل شده تا تحت خلأ و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت نیم ساعت آب آن گرفته شود. سپس مخلوط پایه و نمک فلز به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد

است، اما این نانولوله ها در دماهای بالای ۴۰۰ درجه سلسیوس کاملاً تخریب می شوند. گاما آلومینا به دلیل داشتن سطح ویژه و پایداری حرارتی بالا مکان مناسبی را برای نشان دادن گونه های مونومری مولیبدن فراهم می کند، همچنین فلز مولیبدن فاز فعال کاتالیستی است.

روش آنالیز سطح پاسخ (RSM) به صورت مجموعه ای از روش های آماری و ریاضی برای توسعه، بهبود، صرفه جویی در زمان و هزینه و بهینه سازی فرآیندها با پیدا کردن رابطه صحیح بین پاسخ و فاکتورهای اساسی مستقل است. روش سطح پاسخ از مجموعه آزمایش ها متوالی تشکیل شده است. بهینه سازی بازده فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان با فاکتورهای اساسی و مستقل دمای فرآیند، درصد بارگذاری مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن، با روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) توسط نرم افزار Design Expert Version ۷،۳ انجام شد. روش آنالیز سطح پاسخ روشی برای تعیین رابطه پارامترهای تجربی و مشاهدات است. تحقیقات گسترده های جهت تولید اولفین صورت گرفته است؛ اما تاکنون حالت بهینه تولید اولفین به روش هیدروژن زدایی 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 پاسخ های درصد تبدیل پروپان، درصد گزینش پذیری 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 پیش بینی حالت بهینه

جدول ۱- شرح نمونه های مورد بررسی در این پژوهش

شماره نمونه	شرح نمونه (درصد وزنی مولیبدن در کاتالیست)	نماد
۱	۴	AlMo_4
۲	۷	AlMo_7
۳	۱۰	AlMo_{10}
۴	۱۳	AlMo_{13}
۵	۱۶	AlMo_{16}

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

مشخصات دستگاه ها و انجام آزمایش ها

طیف های XRD نمونه ها با دستگاه فیلیپس مدل PW1800، مجهز به یک منبع تشعشع Cu-K α با طول موج ۱/۵۴۱۸ آنگستروم بررسی و شدت پراش برای تمامی نمونه ها در محدوده $2\theta = 10 - 90^\circ$ و با اندازه گیری گام برابر با 0.04° و زمان ۲ ثانیه در هر گام اندازه گیری شد. به منظور اندازه گیری مساحت سطح، آنالیز BET با استفاده از دستگاه Belsorp mini متعلق به شرکت Micro-trac Bel Corp تراپن گرفته شد. جهت بررسی مورفولوژی کاتالیست های تهیه شده 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 نمونه های خام و اصلاح شده توسط آنالیز طیف سنج فلورسانس اشعه ایکس (XRF)، از دستگاه با مدل PW2404 ساخته شرکت فیلیپس هلند استفاده شد. برای شناسایی پیوندها و اجزای شیمیایی روی سطح کاتالیست های ساخته شده از دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز ساخت شرکت Elmer-Perkin استفاده شده است که قادر است در ناحیه 4000 تا 400 cm^{-1} طیف عبور و جذب کاتالیست ها را اندازه گیری کند.

آزمون راکتوری

به منظور بررسی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست ها در هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان، در هر آزمایش مقدار ۰/۱ گرم از کاتالیست ها مورد استفاده قرار گرفت. به منظور توزیع دمایی بهتر، نمونه ها با ۰/۱ گرم سیلیکون کارباید مخلوط شدند. کاتالیست پس از قرار گرفتن در راکتور بستر ثابت لوله ای 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

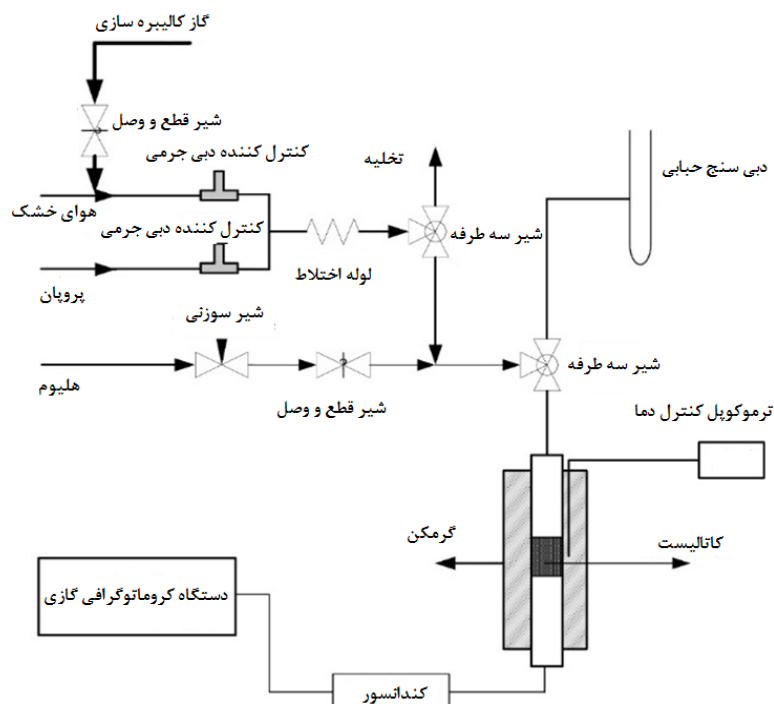
شد. سپس مخلوطی از هوا و پروپان با شدت جریان ۳۰ sccm با نسبت مولی مشخص پروپان به اکسیژن وارد راکتور شد. از دمای ۳۸۰ تا دمای ۵۴۰ درجه سلسیوس به فواصل ۴۰ درجه سلسیوس تحلیل راکتوری انجام گرفت. ترکیب درصد محصولات گازی با استفاده از کروماتوگرافی گازی Varian CP-3800 مشخص شد. نتایج بر اساس درصد تبدیل پروپان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

جدول ۲ شامل روابط محاسبه درصد بازده، درصد گزینش پذیری پروپیلن و درصد تبدیل پروپان است.

طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی (CCD)

هدف از طراحی آزمایش در این تحقیق، بررسی اثر مهم ترین متغیرهای عملیاتی است. همچنین با روش طراحی آزمایش، امکان بررسی هم زمان اثر متغیرهای مؤثر و تأثیر متقابلی که احتمالاً بر روی همدیگر داشته و نیز بهینه سازی مقادیر آن ها، با انجام حداقل تعداد آزمایش ها، وجود داشته، ضمن اینکه از نظر زمان و هزینه انجام آزمایش ها، نسبت به روش بررسی اثر هر متغیر به طور جداگانه، به صرفه است و درک بهتری از فرآیند حاصل می شود [۹].

با استفاده از آزمایش های اولیه و بر اساس مطالعه تحقیقات گذشته، سه فاکتور دمای واکنش داخل راکتور، میزان بارگذاری اکسید مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن به عنوان مهم ترین متغیرهای عملیاتی در این فرآیند و درصد تبدیل، درصد گزینش پذیری و درصد بازده به عنوان پاسخ ها در نظر گرفته شده اند. طراحی آزمایش ها با روش مرسوم مرکب مرکزی با کمک نرم افزار Design-Expert 7.3.0 انجام شده است. در این روش طراحی، ابتدا با استفاده از آزمایش های اولیه و تجربیات گذشته، محدوده تغییر هر متغیر مشخص شده و سپس بر اساس دامنه های تغییر تعیین شده، ۵ سطح تغییر برای هر متغیر توسط نرم افزار محاسبه می شود. هر یک از سطوح متغیرها دارای یک مقدار واقعی و



شکل ۱- نمایی از سامانه ی آزمایشگاهی طراحی شده برای بررسی فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان

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

درصد بازده	درصد گزینش پذیری 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 آزمایش های طراحی شده از رابطه (۳) به دست آمده که در آن k تعداد متغیرها و C_p تعداد تکرارها در نقطه مرکزی می باشد.

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

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 می باشد. ۵ سطح کدگذاری شده هر متغیر شامل $+1, 0, -1, -\alpha$ و $+\alpha$ هستند. در طراحی انجام شده در این تحقیق، مقدار α برابر با $1/68179$ بوده که از رابطه (۲) به دست آمده است. در این رابطه k تعداد متغیرها و برابر با ۳ است [۹]. اما برای یکسان بودن بازه ها و دقت بیشتر، مقدار α را ۲ در نظر گرفته شده است.

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

آزمایش ها 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 می دهد که توسط نرم افزار Design Expert و بر اساس بازه های 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 آن ها در جدول ۳ نشان داده شده است.

نتایج و بحث

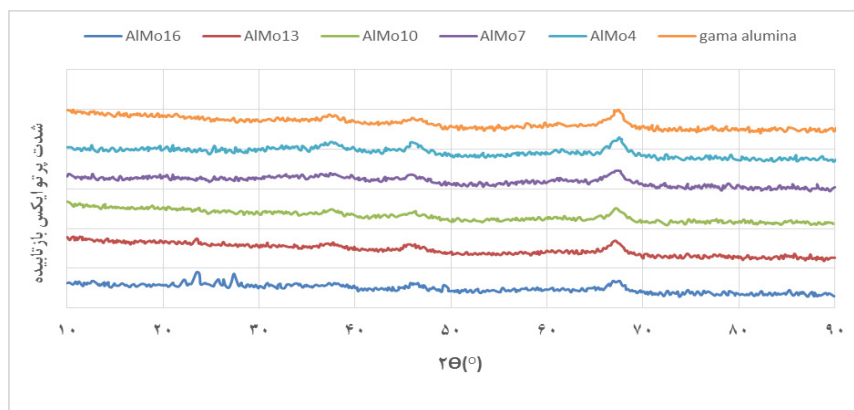
مشخصه یابی کاتالیست های تهیه شده

به منظور شناسایی فازهای بلوری کاتالیست ها، نمونه های 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 داده های مرکز بین المللی اطلاعات پراش و توسط فایل های استاندارد با شماره های ۱۳۲۰-۴۷، ۰۶۰۹-۳۵ و ۰۵۶۹-۲۱ به ترتیب مربوط به ساختارهای تری اکسید مولیبدن مونوکلینیک، اورترومبیک و هگزاگونال و همچنین فایل های استاندارد با شماره های ۰۰۳۴-۲۰ و ۰۴۲۵-۱۰ مربوط به $Al_2(MoO_4)_3$ و $\gamma-Al_2O_3$ ، صورت گرفته است. با توجه به نتایج شکل ۲، در غلظت های کم ۴ تا ۱۰ درصد وزنی مولیبدن، بیشینه واضح مربوط به بلورهای اکسید مولیبدن در نتایج پراش پرتو ایکس مشاهده نشده است که نشان دهنده پراکندگی بالای اکسید مولیبدن به صورت فازهای فعال بی شکل روی سطح کاتالیست بوده و یا اینکه اندازه بلورهای MoO_3 کوچک تر 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، بیشینه های واضح مربوط به اکسید مولیبدن با شدت زیادتر در زوایای ۲۰ برابر با ۲۳/۶۷، ۲۵/۸۴، ۲۷/۴۱ و 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 تک لایه روی سطح بوده و در ترکیب درصدهای بالاتر، جذب چندلایه ای اکسید مولیبدن روی سطح آلومینا صورت گرفته است [۱۰-۱۲] با توجه به نتایج شکل ۲، تک لایه اکسید مولیبدن روی آلومینا احتمالاً در غلظت نزدیک به ۱۳ درصد وزنی مولیبدن تشکیل و اشباع شده و در غلظت های بالاتر (۱۶ درصد وزنی مولیبدن)، جذب چندلایه ای 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 کاتالیست ها مشاهده نشده است که نشان دهنده عدم وجود آن ها در ترکیب درصدهای ۴ تا ۱۶ درصد وزنی فلز و در دمای تکلیس ۶۰۰ درجه سانتی گراد بوده است. بر اساس یافته های 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 پایین تر وجود نداشته که با نتایج این تحقیق مطابقت داشته است.

جدول ۳- مقادیر حداقل و حداکثر فاکتورهای اساسی

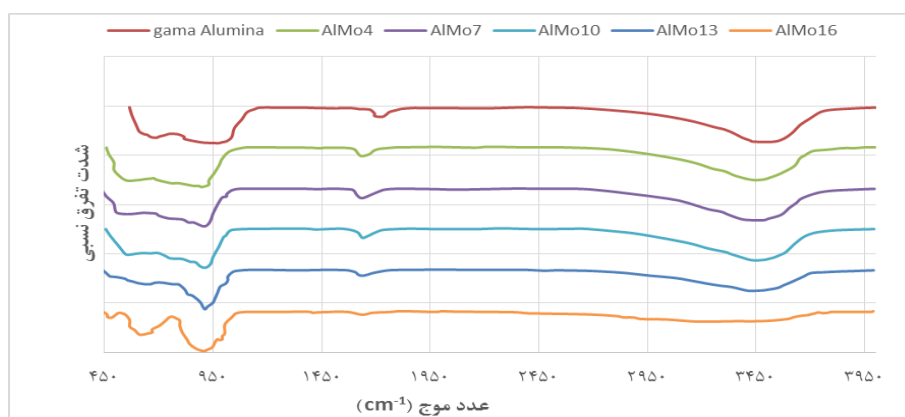
متغیرها	سطح (۲-)	سطح (۱-)	سطح (۰)	سطح (۱)	سطح (۲)
A- دما ($^{\circ}C$)	۳۸۰	۴۲۰	۴۶۰	۵۰۰	۵۴۰
B- بارگذاری اکسید مولیبدن (wt%)	۳	۷	۱۰	۱۳	۱۶
C- نسبت پروپان به اکسیژن	۱	۱/۵	۲	۲/۵	۳



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 $\text{Mo}=\text{O}$ در طول موج‌های بین $560\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 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 تتراهدرا ل مجزا و یا اکتا هدرال پلی مولیبدات بوده‌اند [۱۶، ۱۷]. اما از آنجایی که در این ترکیب درصد، بیشینه مربوط به پیوند Mo-O-Mo ملاحظه نشده، تنها گونه‌های تتراهدرا ل مجزا وجود داشته و اکتا هدرال پلی مولیبدات 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 cm^{-1} 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 cm^{-1} 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 مادون قرمز (FTIR) کاتالیست‌های تهیه شده

نمونه‌ها نشان داده که با افزایش ترکیب درصد مولیبدن از ۴ تا ۱۶ درصد وزنی، سطح مربوط به گروه‌های هیدروکسیل در طول‌موج‌های ۳۳۷۱ تا ۳۴۶۰، کاهش‌یافته 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 MoO_4^{2-} کم مولیبدن، اکتا‌هدرال پلی‌مولیبدات و سپس بلورهای 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 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 cm^{-1} به وجود آمده است. این بیشینه مربوط به بلورهای MoO_3 نیست و قطعاً به‌نوعی از گروه‌های $\text{O}=\text{Mo}$ اختصاص داشته [۱۶] و بیشینه مربوط به ارتعاشات کششی $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ را نیز پوشش داده است. در غلظت ۱۳ درصد وزنی مولیبدن، بیشینه مشخصی در طول‌موج 639 cm^{-1} مجزا شده که مربوط به تشکیل پیوند $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ است [۱۸-۱۶] و نشان می‌دهد در این ترکیب درصد، گونه‌های تتراهدرال تجمع یافته و اکتا‌هدرال پلی‌مولیبدات 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 cm^{-1} مجزا شده، به ریزبلورهای ضعیف MoO_3 اختصاص یافته [۱۶] و بیشینه مربوط به ارتعاشات کششی $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ را نیز پوشش داده است. تشکیل ریزبلورهای 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 طول‌موج‌های 966 cm^{-1} و 634 cm^{-1} ، مربوط به بلورهای 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	Al_2O_3	MoO_3	Fe_2O_3	SO_4	PO_4	Na_2O_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 کاتالیست ها با مقادیر مختلف بارگذاری مولیبدن

ردیف	نمونه	مساحت سطح BET (m^2/g)	قطر حفرات (nm)	حجم حفرات (cm^3/g)
۱	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	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

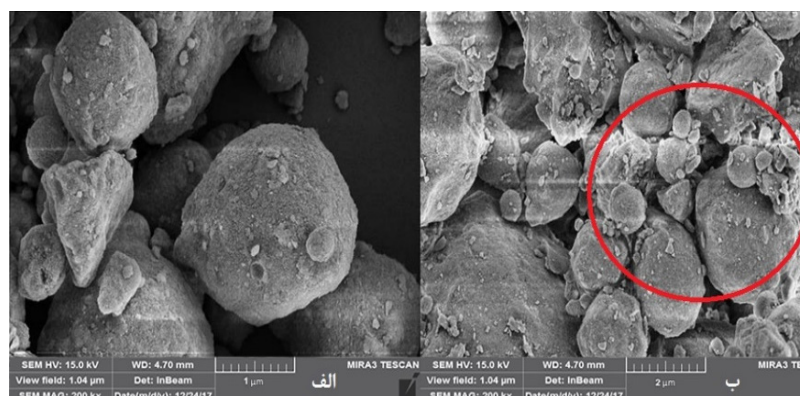
تصویر الف مربوط به پایه گاما آلومینا بوده و تصویر ب مربوط به کاتالیست ۱۰ درصد وزنی مولیبدن است.

تحلیل آماری

برای بررسی هدمند اثر سه پارامتر دمای راکتور، درصد بارگذاری اکسید مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن بر پاسخ های درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده، طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی باهدف صرفه جویی در وقت و هزینه انجام آزمایش ها و امکان بررسی همزمان اثر متغیرها و تأثیر متقابل آن ها، انجام شده است. این طرح شامل ۱۸ آزمایش، به کمک نرم افزار طراحی آزمایش صورت گرفته است. سطوح کدگذاری شده متغیرها در

به دلیل مسدود شدن حفرات کاتالیست ها و تشکیل گونه های پلیمری روی پایه کاتالیست است. نتایج قطر متوسط و حجم حفرات کاتالیست های ساخته شده متفاوت با نتایج سطح ویژه است. با افزایش درصد بارگذاری MoO_x تا ۱۰ درصد وزنی قطر و حجم حفرات کاتالیست ها ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت که می تواند مربوط به تشکیل بلور MoO_x روی پایه آلومینا باشد.

بر اساس شکل ۴ هر دو تصویر حاوی ذرات کروی شکل بودند و مشاهده شد خواص ریخت شناسی 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) (الف) پایه گاما آلومینا (ب) 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 مدل های آماری پیشنهاد شده برای پاسخ ها

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 می شود در مدل پیشنهادی برای درصد تبدیل پروپان مقدار F برابر با $29/10$ و مقدار P برابر با $0/016$ است که این نشان از دقت بالای مدل برای پیش بینی 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 می شود در مدل پیشنهادی برای درصد تبدیل پروپان مقدار F

برابر با $53/11$ و مقدار P برابر با $0/0011$ است که این نشان از دقت بالای مدل برای پیش بینی 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 $59/12$ و مقدار P برابر با $0/0008$ است که این نشان از دقت بالای مدل برای پیش بینی پاسخ است. در نمودارهای (الف)، (ب) و (ج) شکل ۵ داده های آزمایشگاهی با مقادیر پیش بینی شده برای پاسخ های مختلف توسط مدل مقایسه شده اند، به ترتیب میزان R^2 برابر با $0/9205$ ، $0/9284$ و $0/9338$ بوده که نشان از همبستگی مناسب میان داده های آزمایشگاهی و مدل پیش بینی شده دارد. اختلاف میان R^2 و $Adj R^2$ به ترتیب برابر با $0/0895$ ، $0/0805$ و $0/0463$ است که از $0/2$ کمتر بوده و نشان از مورد قبول بودن مدل پیشنهادی دارد. از ترکیب تخمین ها برای متغیرها و نتایج ANOVA

جدول ۶- طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی

ردیف استاندارد	پارامترهای اساسی			پاسخ (%)		
	دما (°C)	مولبدن (%Wt)	پروپان/اکسیژن	مقدار تبدیل	گزینش پذیری	بازده
۱	۴۲۰	۷	۱/۵	۶/۲۰	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

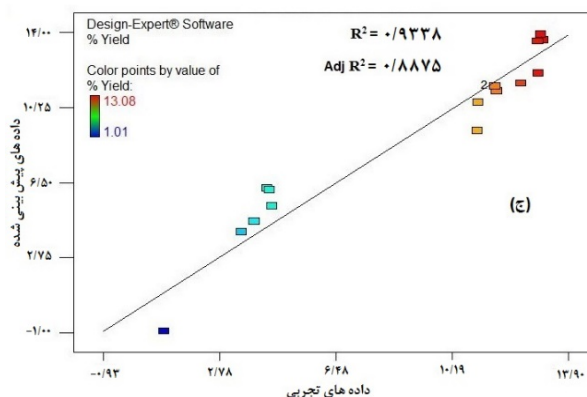
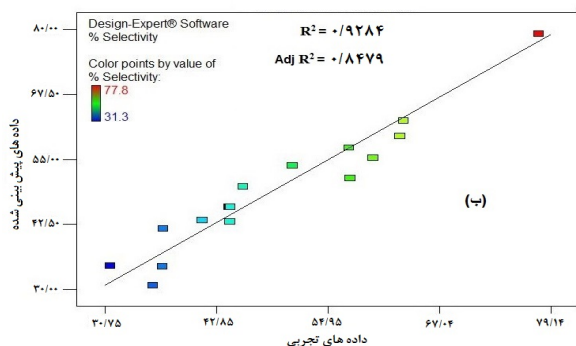
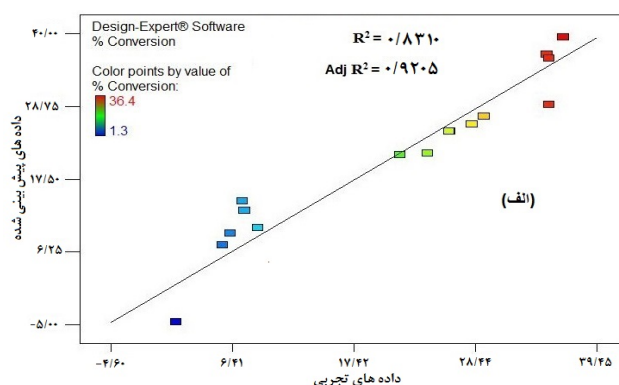
Source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	۲۲۳۳/۶۰	۹	۲۴۸/۱۸	۱۰/۲۹	۰/۰۰۱۶
A- Temperature (C)	۱۶۶۵/۲۵	۱	۱۶۶۵/۲۵	۶۹/۰۵	۰/۰۰۰۱<
B- Molybdenum loading (wt%)	۳۶۵/۱۰	۱	۳۶۵/۱۰	۱۵/۱۴	۰/۰۰۴۶
C-Propane/Oxygen	۲۰/۲۳	۱	۲۰/۲۳	۰/۸۴	۰/۳۸۶۵
AB	۳۷/۹۸	۱	۳۷/۹۸	۱/۵۷	۰/۲۴۵۰
AC	۸/۳۴	۱	۸/۳۴	۰/۳۵	۰/۵۷۲۶
BC	۵/۴۹	۱	۵/۴۹	۰/۲۳	۰/۶۴۵۹
A ²	۱۱۳/۰۶	۱	۱۱۳/۰۶	۴/۶۹	۰/۰۶۲۳
B ²	۳۹/۸۴	۱	۳۹/۸۴	۱/۶۵	۰/۲۳۴۶
C ²	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 ²	۲۹۱/۶۳	۱	۲۹۱/۶۳	۱۳/۴۲	۰/۰۰۶۴
B ²	۳/۵۲	۱	۳/۵۲	۰/۱۶	۰/۶۹۸۰
C ²	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 ²	۳۱/۶۲	۱	۳۱/۶۲	۱۲/۷۷	۰/۰۰۷
B ²	۲۲/۹۸	۱	۲۲/۹۸	۹/۲۹	۰/۰۱۵
C ²	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- مدل های پیشنهادی توسط نرم افزار برای درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده

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

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

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 می توان گفت با افزایش دما و کاهش نسبت پروپان به اکسیژن درصد تبدیل پروپان افزایش می یابد و همچنین در دماهای پایین هیچ برهمکنشی بین پارامترهای دما و نسبت اکسیژن به پروپان وجود ندارد اما با افزایش دما برهمکنش نیز افزایش می یابد.

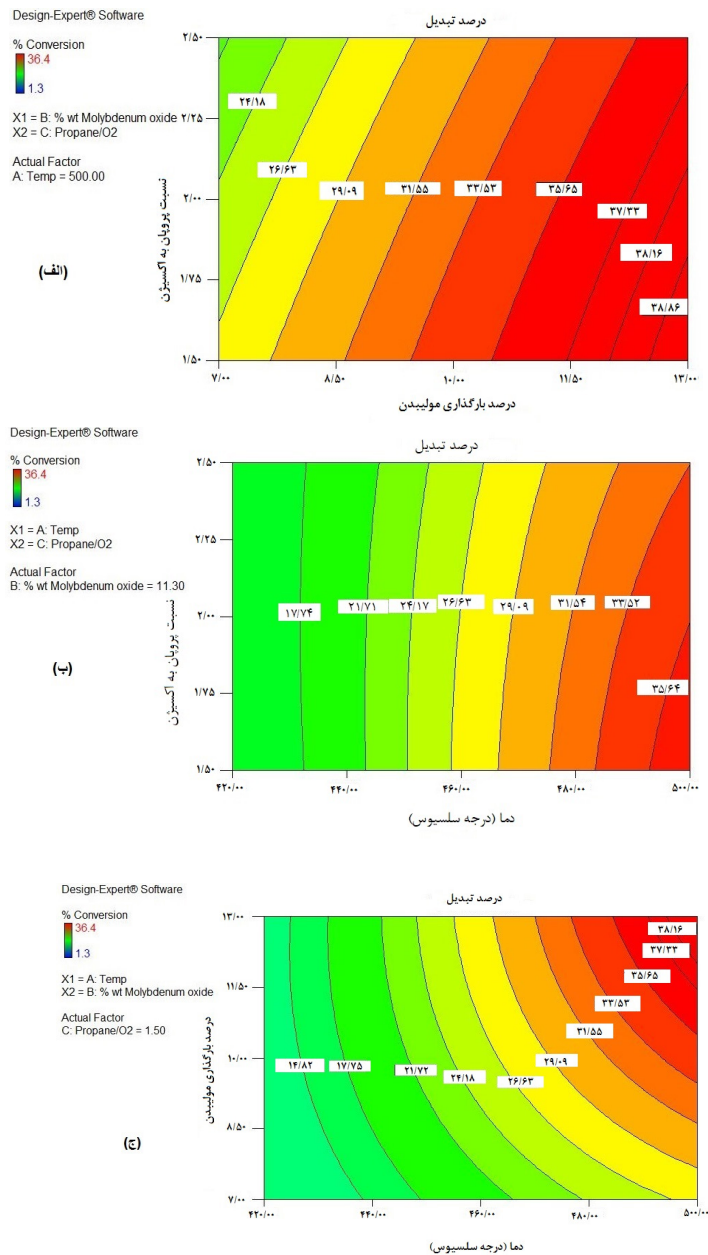
در شکل ۶ ج تأثیر متقابل پارامترهای دما و درصد بارگذاری مولیبدن در مقدار ثابت پروپان به اکسیژن ۱/۵ بر درصد تبدیل پروپان بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۶ ج می توان گفت با افزایش دما و بارگذاری درصد مولیبدن درصد تبدیل پروپان افزایش می یابد و همچنین با افزایش دما برهمکنش میان پارامترهای دما و درصد بارگذاری مولیبدن افزایش می یابد. افزایش دما به دلیل افزایش سرعت واکنش و افزایش تعداد برخوردهای مؤثر موجب افزایش درصد تبدیل پروپان می شود. بر اساس شکل ۲ با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن تا حدود ۱۱٪ وزنی ابتدا به دلیل افزایش گونه های مونومری و سایت های فعال، درصد تبدیل افزایش می یابد؛ اما بعد از آن به دلیل تشکیل گونه های پلیمری روی سطح کاتالیست، درصد تبدیل کاهش پیدا می کند. اثر افزایش دما بسیار بیشتر از اثر افزایش درصد بارگذاری مولیبدن است.

(Analysis of Variance)، مدل های چندجمله ای و از لحاظ آماری معنادار به دست می آید که برای پیش بینی درصد تبدیل پروپان، درصد گزینش پذیری پروپیلن و درصد بازده مدل های جدول ۱۰ پیشنهاد شده است.

اثر متغیرها و برهمکنش آن ها روی بازده، درصد تبدیل پروپان و گزینش پذیری پروپیلن

کارایی کاتالیستی نمونه های کلسینه شده در واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان (ODH) در شرایط طراحی شده جدول ۶ آزموده شد. علاوه بر پروپیلن محصولات دیگری از جمله H_2O ، CO ، CO_2 نیز تولید شدند. با افزایش دمای واکنش تا ۵۰۰ درجه سلسیوس کمی از متان و اتیلن در محصولات خروجی مشاهده شد که گزینش پذیری آن ها همواره کمتر از ۰/۲ درصد باقی می ماند.

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 می توان گفت با افزایش بارگذاری درصد مولیبدن و کاهش نسبت پروپان به اکسیژن درصد تبدیل پروپان افزایش می یابد و همچنین با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن، برهمکنش میان پارامترهای درصد بارگذاری مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن افزایش می یابد. کاهش نسبت پروپان به اکسیژن به دلیل حضور اکسیژن بیشتر برای



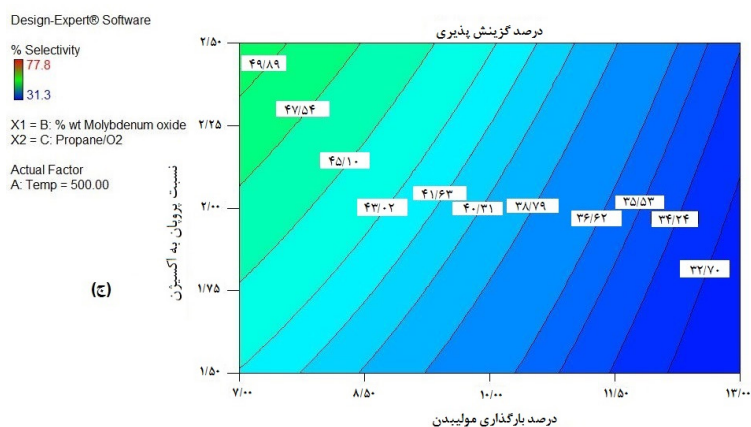
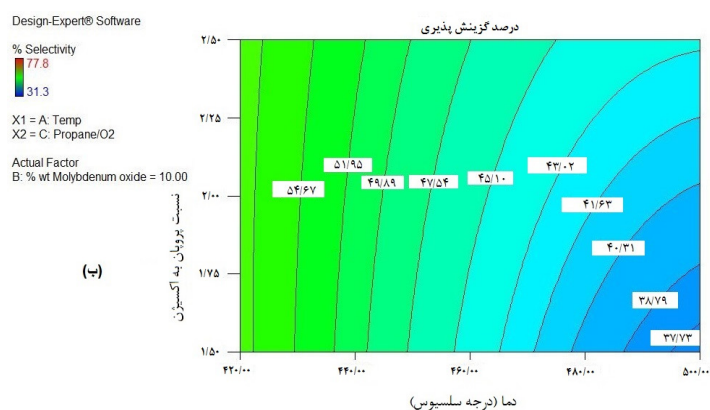
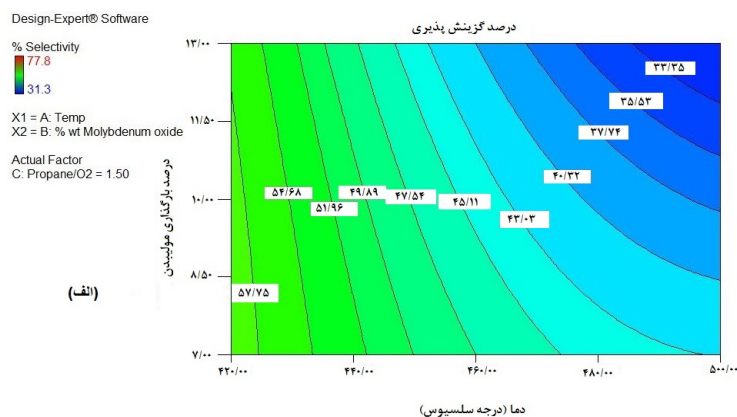
شکل ۶- نمودار دوعبدهی تأثیر پارامترهای (الف) درصد بارگذاری مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن (ب) دما و نسبت پروپان به اکسیژن (ج) دما و درصد بارگذاری مولیبدن بر درصد تبدیل پروپان

گزینه‌پذیری 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 گزینه‌پذیری 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 گزینه‌پذیری پروپیلن بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۷ الف می‌توان گفت با کاهش دمای واکنش و درصد بارگذاری مولیبدن، درصد گزینه‌پذیری 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 ب 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 ب تأثیر متقابل پارامترهای دما و نسبت اکسیژن



شکل ۷- نمودار دویبعی 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

نسبت پروپان به اکسیژن $1/5$ 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 می یابد. افزایش دما به دلیل بازاکسایش پروپیلن تولیدی به محصولات اکسیژن دار باعث کاهش گزینش پذیری پروپیلن می شود. 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 می شود.

در شکل ۷ تأثیر متقابل پارامترهای نسبت پروپان به اکسیژن و درصد بارگذاری مولیبدن در مقدار ثابت دمای واکنش 500 درجه سلسیوس بر درصد گزینش پذیری پروپیلن بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۷ می توان گفت با کاهش درصد بارگذاری مولیبدن و افزایش نسبت پروپان به اکسیژن، درصد گزینش پذیری افزایش می یابد 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 نمی کند.

در شکل ۸ الف تأثیر متقابل پارامترهای دما و درصد بارگذاری مولیبدن در مقدار ثابت $1/5$ نسبت پروپان به اکسیژن بر درصد بازده فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۸ الف می توان گفت با افزایش دما درصد بازده فرآیند به شدت افزایش پیدا می کند اما با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن ابتدا درصد بازده افزایش پیدا می کند و سپس کاهش پیدا می کند. پارامتر دما نسبت به درصد بارگذاری مولیبدن تأثیر بیشتری بر روی درصد بازده فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی دارد. همچنین با افزایش دما برهمکنش این دو پارامتر نیز افزایش می یابد. افزایش دما به دلیل بازاکسایش پروپیلن تولیدی موجب کاهش گزینش پذیری و از طرفی موجب افزایش سرعت واکنش می شود که درصد تبدیل پروپان را افزایش می دهد. از طرفی چون

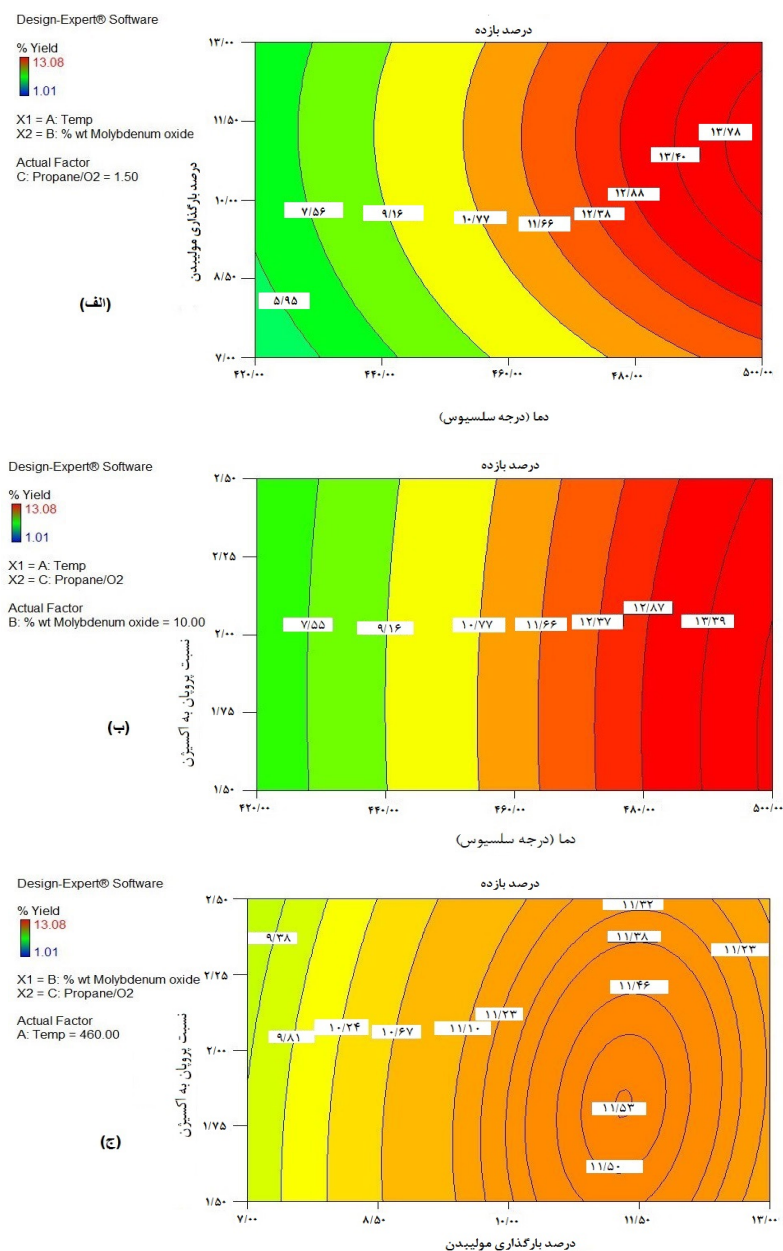
اثر افزایش درصد تبدیل پروپان بیشتر از اثر کاهش گزینش پذیری است در مجموع بازده فرآیند با افزایش دما، افزایش می یابد. بر اساس شکل ۲ با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن تا حدود 11% وزنی ابتدا به دلیل افزایش گونه های مونومری و سایت های فعال درصد تبدیل افزایش می یابد؛ اما بعد از آن به دلیل تشکیل گونه های پلیمری روی سطح کاتالیست درصد تبدیل کاهش پیدا می کند همچنین به دلیل افزایش گونه های مولیبدن روی سطح و کاهش سطح ویژه، گزینش پذیری کاهش پیدا می کند که اثر افزایش دما بسیار بیشتر از اثر افزایش درصد بارگذاری مولیبدن است.

در شکل ۸ ب تأثیر متقابل پارامترهای دما و نسبت پروپان به اکسیژن در مقدار ثابت 10 درصد وزنی بارگذاری مولیبدن بر درصد بازده فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۸ ب می توان گفت با افزایش دما درصد بازده افزایش می یابد 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 می کند.

در شکل ۸ ج تأثیر متقابل پارامترهای درصد بارگذاری مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن در مقدار ثابت دمای واکنش 460 درجه سلسیوس بر درصد بازده فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی بررسی شده است. طبق نمودار شکل ۸ ج می توان گفت با افزایش بارگذاری مولیبدن تا حدود 11 درصد، بازده افزایش پیدا می کند، سپس به دلیل غلبه اثر کاهش گزینش پذیری بر اثر مثبت افزایش درصد تبدیل بازده نیز کاهش می یابد، در مقادیر اولیه بارگذاری مولیبدن برهمکنش بسیار کم است اما با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن برهمکنش افزایش ناگهانی پیدا می کند.

بهینه سازی

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



شکل ۸- 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 بازده فرآیند

۱۱/۲۲ درصد بارگذاری مولیبدن و نسبت پروپان به اکسیژن ۱/۵ نرم افزار برای درصد بازده هیدروژن زدایی اکسایشی، درصد تبدیل پروپان و درصد گزینش پذیری پروپیلن به ترتیب ۱۴/۰۲، ۳۷/۳۲ و ۳۷/۵۷ را پیش بینی کرد. همچنین بیشترین درصد گزینش پذیری مربوط به

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

جدول ۱۱- مقایسه حالت پیشنهادی مدل پیش بینی شده با نتیجه آزمایشگاهی

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

پروپان تا ۱۱ درصد بارگذاری مولیبدن افزایش می یابد سپس به دلیل افزایش گونه های پلیمری و کاهش سایت فعال کاتالیست کاهش پیدا می کند.

- با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن، گزینه پذیری کاهش پیدا می کند و درصد بازده فرآیند ابتدا افزایش و سپس کاهش پیدا می کند.

- با کاهش نسبت پروپان به اکسیژن به دلیل حضور اکسیژن بیشتر برای انجام اکسایش پروپان و همچنین پروپیلن باعث افزایش درصد تبدیل و کاهش گزینه پذیری می شود.

- حضور گونه های مولیبدن مونومری بیشتر بر سطح کاتالیست موجب افزایش گزینه پذیری نسبت به پروپیلن در فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان می شود.

- با افزایش درصد بارگذاری مولیبدن گونه های مونومری رشد کرده و به گونه های پلیمری مولیبدن تبدیل می شوند. 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 می شود سپس با شیب ملایم تری کاهش پیدا می کند.

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 نرم افزار، 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 پیش بینی بسیار مناسبی با دقت ۹۴٪ داشته است که این پیش بینی در محدوده قابل قبول نرم افزار نیز قرار دارد.

نتیجه گیری

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

- روش تلقیح مرطوب جهت تهیه کاتالیست های 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 گزینه پذیری پروپیلن کاهش می یابد.

- 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 N₂O over Fe-ZSM-5 and Fe–SiO₂: 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 H₂O₂ Catalyzed by MoO₃/γ-Al₂O₃ 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 MoO₃/Al₂O₃," *J. Catal.*, vol. 198, no. 2, pp. 232–242, Mar. 2001.
- 14- Wang. B., "Effects of MoO₃ Loading and Calcination Temperature on the Activity of the Sulphur-Resistant Methanation Catalyst MoO₃/γ-Al₂O₃," *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, Benvenutti. V, and da Jornada. J. A. H., "Study of Nanocrystalline γ-Al₂O₃ 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 MoO₃ • Al₂O₃ 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.

