

key words

Oxidative Dehydrogenation

Propylene

Manganese

CuBTC

Design Expert

Statistical modeling and optimization of low-temperature oxidation dehydrogenation of propane process using manganese catalyst based on CuBTC organic metal framework

Mir Mohammad Atashzar¹, Reza Asadi², Jafar Towfighi^{2*}, Jafar Goudarzi³, Hadi Rahimpour⁴

1-Master of Science Faculty of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

2-PhD Faculty of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

3- Expert in charge of the laboratory of the chemical engineering group, Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

4-Master of Science Faculty of Chemistry, Department of Chemistry, Maragheh University, Maragheh, Iran.

Abstract

Research subject: Alkene demand, particularly for ethylene and propylene, is currently increasing rapidly and is expected to continue to do so in the future. Alkanes (paraffins) are popular because chemical raw materials are inexpensive and plentiful, which is why many studies have been conducted to find a suitable alternative method for producing light olefins. To produce propylene, a CuBTC organic metal framework based on a manganese catalyst was used in this study.

Research approach: Inoculation was used to load manganese metal oxide onto the CuBTC basis. To identify and characterize the synthesized catalysts, XRD, FTIR, EDX, SEM, and BET analyses were utilized. In the oxidative dehydrogenation process of propane, the central composite experimental design was also used to investigate the basic factors such as reactor temperature, manganese metal oxide load, and propane to oxygen ratio, as well as the interaction of these parameters with one another, to produce propylene. As a result, the experimental design comprised input variables such as manganese oxide load of 1-5 percent by weight of manganese, reactor temperature of 180-240 °C, and propane to oxygen ratio of 1-3.

Main results: After that, it is shown that the projected models for propane conversion, propylene selectivity, and oxidative dehydrogenation efficiency percentage are about 95 percent based on reactor testing and evaluation of the Design-Expert software results. It was possible to improve the efficiency of the oxidation dehydration process by 4.9 percent by using a conversion percentage of 28.38 percent, a selectivity of 18.14 percent at 278 degrees Celsius, and a metal oxide loading of 3.74 percent, and a propane to oxygen ratio of 1.5 percent. When laboratory data were compared to predicted data, the correlation coefficient was 93% in favor of the laboratory data.

*To whom correspondence should be addressed:

towfighi@modares.ac.ir

مدل‌سازی آماری و بهینه‌سازی فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی دما پایین پروپان با استفاده از کاتالیزور منگنز بر پایه چارچوب فلزی آلی CuBTC

میرمحمد آتش زر^۱، رضا اسدی^۱، جعفر توفیقی داریان^{۲*}، جعفر گودرزی^۲، هادی
رحیم پور^۴

۱ دانشجوی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس - تهران
۲ عضو هیئت‌علمی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس - تهران
۳ کارشناس مسئول آزمایشگاه گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس - تهران
۴ دانشجوی گروه شیمی، دانشگاه مراغه - مراغه

چکیده

موضوع تحقیق: امروزه تقاضا برای آلکن‌ها (الفین‌ها)، به ویژه اتیلن و پروپیلن، به سرعت رو به افزایش است و انتظار می‌رود که به‌طور مداوم رشد کند. آلکن‌ها (پارافین‌ها) به دلیل ارزان و فراوان بودن، مواد اولیه شیمیایی محبوبی هستند، به همین دلیل مطالعات زیادی برای پیدا کردن روش جایگزین مناسب برای تولید اولفین‌های سبک انجام شده است. در این کار پژوهشی از چارچوب فلزی آلی CuBTC به عنوان پایه کاتالیزور مبتنی بر منگنز در فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان به‌منظور تولید پروپیلن استفاده شده است.

روش تحقیق: بارگذاری اکسید فلزی منگنز بر روی پایه CuBTC به روش تلقیح تر انجام گرفت. به‌منظور شناسایی و مشخصه‌یابی کاتالیزورهای سنتز شده از آزمون‌های SEM، EDX، FTIR، XRD و BET بهره گرفته شد. همچنین از طراحی آزمایش به روش مرکب مرکزی به‌منظور بررسی فاکتورهای اساسی نظیر دمای داخل راکتور، میزان بارگذاری اکسید فلزی منگنز و نسبت پروپان به اکسیژن و تأثیر متقابل این پارامترها با یکدیگر برای تولید پروپیلن در فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان استفاده شد. بنابراین میزان بارگذاری اکسید منگنز در محدوده ۵-۱ درصد وزنی منگنز، دمای داخل راکتور در بازه ۲۸۰-۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت پروپان به اکسیژن در محدوده ۳-۱ به عنوان متغیرهای ورودی به طراحی آزمایش وارد شدند.

نتایج اصلی: پس از انجام آزمون‌های راکتوری و تجزیه و تحلیل نتایج به دست آمده از نرم‌افزار طراحی آزمایش، مدل‌های آماری پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار برای درصد تبدیل، درصد گزینش‌پذیری و بازده فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی با دقت قابل قبول ۹۵٪ مورد تأیید قرار گرفت. بهینه‌سازی بازده فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی با مقدار بیشینه ۹/۴ با درصد تبدیل ۲۸/۳۸، درصد گزینش‌پذیری ۱۴/۱۸ در دمای ۲۷۸ درجه سانتی‌گراد، بارگذاری اکسید فلزی ۳/۷۴ درصد و نسبت پروپان به اکسیژن ۱/۵ انجام گرفت که دقت بین داده آزمایشگاهی و داده پیش‌بینی شده ۹۳٪ محاسبه شد.

کلمات کلیدی

هیدروژن زدایی اکسایشی

پروپیلن

CuBTC

منگنز

طراحی آزمایش

*مسئول مکاتبات:

towfighi@modares.ac.ir

مقدمه

تقاضا برای آلکن ها (الفین ها)، به ویژه اتیلن و پروپیلن، به سرعت رو به افزایش است و انتظار می رود که به طور مداوم رشد کند. آلکن ها (پارافین ها) به دلیل ارزان و فراوان بودن، مواد اولیه شیمیایی محبوبی هستند [۱]. پروپیلن به دلیل داشتن مشتقات با ارزشی مانند اکریلونیتریل، پلی پروپیلن، آکروئین و اسیداکریلیک، یکی از اجزای سازنده مهم در صنعت پتروشیمی محسوب می شود. همچنین پلی پروپیلن ساخته شده از پروپیلن، به طور گسترده در بسته بندی و برچسب زدن، منسوجات، تجهیزات آزمایشگاهی، بلندگوها و قطعات خودرو استفاده می شود [۲].

از روش های تجاری اصلی برای تولید پروپیلن، می توان به کراکینگ با بخار، هیدروژن زدایی کاتالیزوری و کراکینگ کاتالیزوری اشاره کرد. با این حال، این روش ها به دلیل نیاز به انرژی زیاد، تولید مقدار قابل توجه دوده، هزینه عملیاتی بالا و همچنین بازده پایین پروپیلن، نیاز به جایگزین مناسب برای تولید پروپیلن دارند [۳]. طی چند دهه گذشته، هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان، به دلیل عدم محدودیت ترمودینامیکی و گرمازا بودن به عنوان روشی امیدوارکننده و جایگزین برای تولید پروپیلن معرفی شده است [۴]. از آنجایی که این روش دارای واکنش های گرمازا است که می تواند در دماهای پایین انجام شود، به انرژی کمتری نسبت به روش های مرسوم که قبلاً ذکر شد نیاز دارد. علاوه بر این، وجود اکسیدان ها، مانند اکسیژن در جریان واکنش، رسوب دوده را کاهش و به طور بالقوه طول عمر کاتالیزور را افزایش می دهد [۵]. با این حال، این روش با اکسایش بیش از حد پروپیلن به محصولات جانبی (CO_x و H_2O) همراه است که به نوبه خود منجر به کاهش گزینش پذیری و در نتیجه کاهش محصولات پروپیلن می شود [۶].

بسیاری از کاتالیزورها برای بهبود شرایط کاتالیزوری هیدروژن زدایی اکسایشی تبدیل پروپان به پروپیلن مورد بررسی قرار گرفته اند [۷]. کاتالیزورهای مبتنی بر اکسیدهای فلزی تحت تحقیقات گسترده ای با هیدروژن زدایی اکسایشی آلکن قرار گرفته اند تا پیوند بین میزان تبدیل و گزینش پذیری را تقویت کنند [۸]. کاتالیزورهای مبتنی بر وانادیم [۹] و اکسیدمولیبدن [۱۰] به طور موثر برای هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان به کار گرفته شده اند. همچنین اکسید فلزی منگنز به دلیل داشتن اکسیژن های شبکه ای فرار و همچنین عده های اکسایش متفاوت می تواند گزینه ای مناسب برای فرایندهای اکسایش باشد [۱۱]. در این میان از پایه های مختلفی از جمله TiO_2 , MgO , Nb_2O_5 و SiO_2 , Al_2O_3 در فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی

استفاده شده است. امروزه به دلیل ساختار بلوری، سطح ویژه بالا، روزه منافذ بزرگ و چگالی کم، از چارچوب های فلزی-آلی به عنوان پایه کاتالیزور استفاده می کنند. چارچوب های فلزی-آلی (MOFs) مواد ریز متخلخلی هستند که با توجه به نام گذاری صورت گرفته، دسته ای از ترکیبات متشکل از یون های فلزی یا خوشه هایی هستند که با لیگاندهای آلی هماهنگ شده اند تا ساختارهای یک، دو یا سه بعدی را تشکیل دهند. آن ها زیرمجموعه ای از پلیمرهای هماهنگ غالباً با ویژگی خاص تخلخل هستند. چارچوب های فلزی-آلی در حال حاضر به دلیل کاربردهای بالقوه آن ها در ذخیره سازی گاز، تصفیه، سنجش مولکولی، دارورسانی، زیست پزشکی، نوریاتی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۱۲]. کاتالیزورهای ناهمگن یکی از منحصربه فردترین موضوعات مطالعاتی چارچوب های فلزی-آلی است. سایت های فعال در کاتالیزور مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی ضروری هستند و مراکز فلزی و پیوندهای آلی به فعالیت کاتالیزوری کمک می کنند [۱۳]. انعطاف پذیری چارچوب های فلزی-آلی امکان کنترل بیشتر بر روی اندازه و محیط منافذ را فراهم می کند و امکان گزینش پذیری مؤثرتر را فراهم می کند. در این بین چارچوب فلزی-آلی CuBTC که همچنین به عنوان نیز HKUST-1 شناخته می شود، در ابتدا توسط Chui و همکاران گزارش شد و به عنوان کاتالیزور ناهمگن اسیدی برای تولید مواد شیمیایی استفاده می شود. یون های مس (II) از دیمرها در چارچوب HKUST-1، با چهار مولکول اکسیژن از پیوندهای BTC و مولکول های آب که در هر اتم مس هماهنگ می شوند. حضور مولکول های آب در کره هماهنگی اولیه یون های مس منجر به این گمانه زنی شده است که ممکن است جای خالی هماهنگی روی گونه های مس (II) به دست آید [۱۴].

روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology) روشی است که به صورت اختصاری RSM، مجموعه ای از فنون آماری و ریاضیات کاربردی برای ساخت مدل های تجربی است. در هر آزمایش تغییرات در متغیرهای ورودی به منظور تعیین علل تغییرات در متغیر پاسخ ایجاد می شوند. بهینه سازی بازده فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان با فاکتورهای مستقل و اساسی درصد بارگذاری منگنز، نسبت پروپان به اکسیژن و دمای فرایند، با روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) توسط نرم افزار Design Expert Version 13.0.5.0 انجام شد. تحقیقات بسیار وسیعی برای تولید اولفین های سبک تاکنون صورت گرفته است؛ اما حالت بهینه تولید اولفین به روش هیدروژن زدایی اکسایشی روی کاتالیزور منگنز بر پایه CuBTC مطالعه نشده است. در این پژوهش تأثیر متقابل فاکتورهای اساسی مورد تحلیل و بررسی قرار

نسبت (۱:۱) سه مرتبه شست و شو داده شد. در نهایت کاتالیزور شست و شو داده شده به منظور خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت و دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد در داخل آون هوای گرم قرار داده شد.

اصلاح و بارگذاری اکسید فلزی منگنز

ابتدا قبل از انجام بارگذاری فلز منگنز به روش تلقیح تر، پایه کاتالیزور CuBTC به مدت ۱۲ ساعت و در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد در آون خلأ، به منظور حذف مولکول های ناخواسته و فعال شدن کاتالیزور قرار داده شد. سپس با توجه به درصد وزنی مورد نیاز از اکسید فلزی منگنز و مقدار پایه کاتالیزور، مقادیر نمک منگنز نیترات چهار آبه با توجه به استوکیومتری مشخص شده با ترکیب درصدهای وزنی ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ به آب یون زدوده اضافه شدند. پس از زمان دادن جهت انحلال کامل نمک های افزوده شده به آب یون زدوده، پایه های کاتالیزور سنتز شده CuBTC با توجه به میزان نیاز آرام آرام به محلول اضافه شد و اجازه داده شد که به مدت ۶ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد بماند. بعد از این مرحله محلول های به دست آمده سه بار توسط سانتریفیوژ و با آب مقطر شسته شده و به مدت ۱۲ ساعت و دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به منظور خشک شدن در آون قرار داده شدند. در نهایت برای تکلیس (Calcination) به مدت ۱۲ ساعت و دمای ۲۵۰ درجه در آون خلأ قرار داده شدند. نام اختصاری و درصد وزنی کاتالیزورهای به دست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است.

مشخصات دستگاه ها و انجام آزمایش ها

برای شناسایی فاز کاتالیزورهای سنتز شده از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) که با دستگاه فیلیپس مدل PW1800، مجهز به منبع تشعشع Cu-K α با طول موج ۱/۵۴۱۸ آنگستروم در محدوده ۲ θ بین ۱۰ تا ۹۰ با اندازه گام ۰/۰۴ استفاده شد. همچنین برای اندازه گیری مساحت سطح کاتالیزور و حجم حفرات از آزمون BET با استفاده از دستگاه Belsorp mini ساخت شرکت Microtrac Bel Corp ژاپن گرفته شد. به منظور

گرفت، برای پاسخ های درصد گزینش پذیری پروپیلن، درصد بازده فرایند و درصد تبدیل پروپان مدل ارزیابی درجه دوم نیز پیشنهاد شد و برای بررسی معنادار بودن مدل و پارامترها، تحلیل آماری ANOVA صورت گرفت. همچنین پس از پیش بینی حالت بهینه توسط نرم افزار، آزمایش راستی آزمایی مدل انجام شد.

بخش تجربی

مواد مورد نیاز

در این کار پژوهشی برای سنتز کاتالیزور از آب یون زدوده، نیترات مس سه آبه با خلوص بالای ۹۹ درصد، اسید ۱،۳،۵- بنزن تری کربوکسیلیک با خلوص بالای ۹۹ درصد، نمک منگنز نیترات چهار آبه با خلوص بالای ۹۹ درصد و الکل اتانول با خلوص ۹۹/۸ درصد از برند شرکت مرک آلمان استفاده شد. همچنین هوای خشک با خلوص ۹۹/۹۹ درصد، گاز هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و گاز پروپان با خلوص ۹۹/۹۵ درصد جهت استفاده در سامانه فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی تهیه شد.

سنتز کاتالیزور

نوع سنتز پایه CuBTC بر اساس روش هیدروترمال انتخاب شد. ابتدا مقدار ۱/۰۹۳ گرم مس سولفات سه آبه در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر یون زدوده حل شد. همچنین مقدار ۰/۵۲۵ گرم اسید ۱،۳،۵- بنزن تری کربوکسیلیک در ۱۵ میلی لیتر اتانول حل شد. سپس این دو محلول با همدیگر مخلوط و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی هم زده شدند. بعد از اتمام همزدن، مخلوط گرانیو به دست آمده به اتوکلاوی از جنس فولاد ضد زنگ با حجم تفلون ۶۰ میلی لیتر منتقل شد. سپس اتوکلاو در داخل آون هوای گرم با درجه حرارت ۱۲۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. بعد از اتمام زمان سنتز و سردسازی طبیعی، مخلوط آبی رنگ به دست آمده به وسیله سانتریفیوژ توسط حلال اتانول/آب مقطر با

جدول ۱ شرح نمونه های مورد بررسی در این پژوهش

Table 1 Description of the samples studied in this research

Name	Sample description (weight percentage of manganese)	Sample number
CuBTC	0	1
CuBTC-Mn-1	1	2
CuBTC-Mn-2	2	3
CuBTC-Mn-3	3	4
CuBTC-Mn-3	4	5
CuBTC-Mn-5	5	6

مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۱ سامانه آزمایشگاهی را برای فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان به پروپیلن نشان می دهد.

روابط محاسبه درصد تبدیل پروپان، درصد گزینش پذیری پروپیلن و درصد بازده فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان به ترتیب در معادلات ۱ تا ۳ آورده شده است.

$$X_{propane} = \frac{\sum(n_i \times c_i)_{products}}{3 \times n_{propane}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_i = \frac{n_i \times c_i}{\sum(n_i \times c_i)_{products}} \times 100 \quad (2)$$

$$Y_i = X_i \times S_i = \frac{n_i \times c_i}{3 \times n_{propane}} \times 100 \quad (3)$$

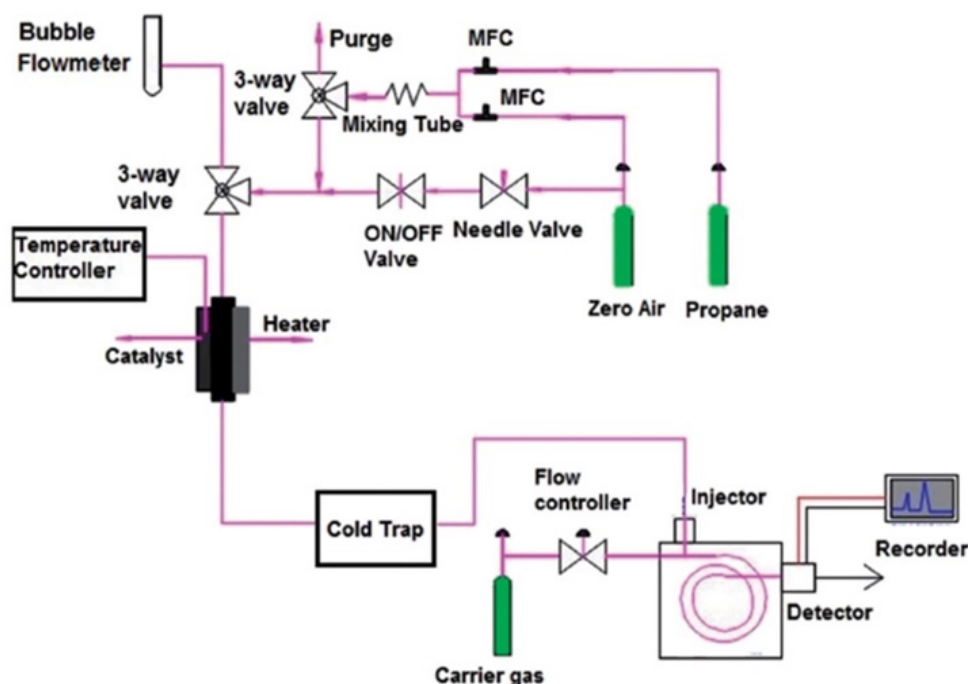
طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی (CCD)

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 آنها، 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 فرایند حاصل می شود [۱۵].

تحلیل و بررسی مورفولوژی کاتالیزورهای سنتز شده از آزمون SEM و همچنین به منظور تعیین درصد عناصر و تجزیه و تحلیل ساختار کاتالیزور سنتز شده از آزمون EDS استفاده شد که با دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل SIGMA VP-500 ساخت شرکت زایس آلمان گرفته شد. همچنین از آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ ساخت شرکت Elmer-Perkin برای شناسایی پیوندها و اجزای شیمیایی روی سطح کاتالیزورها در ناحیه cm^{-1} ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ طیف عبور و جذب استفاده شد.

آزمون راکتوری

به منظور بررسی گزینش پذیری و میزان تبدیل کاتالیزورها در هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان، در هر آزمایش مقدار ۰/۰۵ گرم کاتالیزور و ۰/۰۵ گرم سیلیکون کاربید برای توزیع دمایی بهتر مورد استفاده قرار گرفتند. کاتالیزور مورد نظر پس از قرار گرفتن در راکتور بستر ثابت لوله ای از جنس کوارتز (با طول cm ۵۰ و قطر داخلی ۶ mm)، در فشار محیط و تحت جریان هوا با دبی ۲۰ sccm و نرخ حرارت دهی $^{\circ}C \min^{-1}$ ۱۰ گرم می شود. سپس مخلوطی از هوا و پروپان با شدت جریان ۳۰ sccm با نسبت مولی مشخص پروپان به اکسیژن وارد راکتور شد. از دمای ۱۷۵ تا دمای ۲۸۰ درجه سانتی گراد به فواصل ۳۵ درجه تحلیل راکتوری انجام گرفت. ترکیب درصد محصولات گازی با استفاده از سوانگاری گازی Varian CP-3800 مشخص شد. نتایج به دست آمده بر اساس درصد تبدیل پروپان و گزینش پذیری پروپان به پروپیلن بر مبنای اتم کربن



شکل ۱ طرحواره سامانه آزمایشگاهی طراحی شده برای بررسی فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان
Figure 1 View of a laboratory system designed to investigate the oxidation dehydrogenation process of propane

که تغییرات اساسی در بیشینه های شاخص به وجود نیامد، اگرچه شدت برخی بیشینه ها زیاد و برخی کم شد. با توجه به شکل ۲ (الف) مشاهده می شود که صفحه (۲۰۰) با افزایش بارگذاری مقدار فلز منگنز، کم و در نهایت از بین می رود. عدم وجود این صفحه به معنای از دست دادن بلورینگی و وجود نقص در شبکه بلوری کاتالیزور CuBTC است [۱۷]. همچنین برای کاتالیزورهایی با مقادیر بیشتر منگنز، تغییراتی قابل تشخیص در بیشینه های آن ها مشاهده می شود که می تواند بیانگر وجود کاتیون یا پیوند جدید باشد [۱۸].

نتایج حاصل از آزمون طیف سنج تبدیل فوریه فروسرخ به منظور بررسی ساختار و گروه های عاملی

جدول ۲ مقادیر حداقل و حداکثر فاکتورهای اساسی
Table 2 Minimum and maximum values of basic factors

Variables	Level (-2)	Level (-1)	Level (0)	Level (+1)	Level (+2)
A- Temperature (oC)	140	175	210	245	280
B- Manganese oxide loading (wt%)	1	2	3	4	5
C- Propane to oxygen ratio	1	1.5	2	2.5	3

تشکیل شده برای پایه کاتالیزور CuBTC و اکسیدهای فلزی منگنز بارگذاری شده بر روی پایه با درصد های وزنی ۱٪، ۲٪، ۳٪، ۴٪ و ۵٪ در محدوده طول موج 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} در شکل ۲ (ب) آورده شده است. با توجه به نمودار CuBTC، در طول موج های 490 cm^{-1} و 728 cm^{-1} قله هایی دیده می شود که می توان به پیوندهای کششی و خمشی بین Cu-O نسبت داد [۱۹]. در محدوده 1400 cm^{-1} تا 1730 cm^{-1} قله های مربوط به پیوندهای متقارن و نامتقارن C=O و C-O مشاهده شد. همچنین در محدوده طول موج بین 830 cm^{-1} تا 1150 cm^{-1} وجود دارد که مربوط به پیوندهای C=O و O=C=O است [۲۰]. پهن ترین قله موجود در نمودار در محدوده 3150 cm^{-1} تا 3650 cm^{-1} مربوط به گروه کربوکسیل و پیوند OH- است [۲۱]. با اضافه کردن بارگذاری فلز منگنز بر روی پایه کاتالیزور CuBTC، جابه جایی محسوسی در قله ها به وجود نیامد. افزودن فلز منگنز باعث ایجاد قله هایی در محدوده 635 cm^{-1} تا 750 cm^{-1} شده که مربوط به پیوند Mn-O است [۲۲]. همچنین وجود قله در بازه 520 cm^{-1} تا 600 cm^{-1} بیانگر پیوند ارتعاشی O-Mn-O است [۲۳]. همچنین مشاهده شد با اضافه کردن میزان منگنز ارتفاع اکثر قله ها کم می شود.

در این قسمت برای بررسی مساحت سطح، حجم حفرات میکرو و اندازه متوسط قطر حفرات کاتالیزورهای سنتز شده از آزمون BET استفاده شد که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج این جدول، مساحت سطح BET کاتالیزور پایه CuBTC برابر

با توجه به آزمایش های اولیه و بر اساس مطالعه تحقیقات گذشته، مهم ترین متغیرهای عملیاتی در این فرایند میزان بارگذاری اکسید منگنز، دمای واکنش داخل راکتور و نسبت پروپان به اکسیژن است. همچنین درصد گزینش پذیری، درصد تبدیل 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 Version 13.0.5.0 انجام شده است.

با توجه به اینکه در این پژوهش، طراحی آزمایش بر پایه سه فاکتور اصلی دمای واکنش داخل راکتور، میزان بارگذاری اکسید منگنز و نسبت پروپان به اکسیژن انجام شده و تعداد چهار تکرار در نقطه مرکزی در

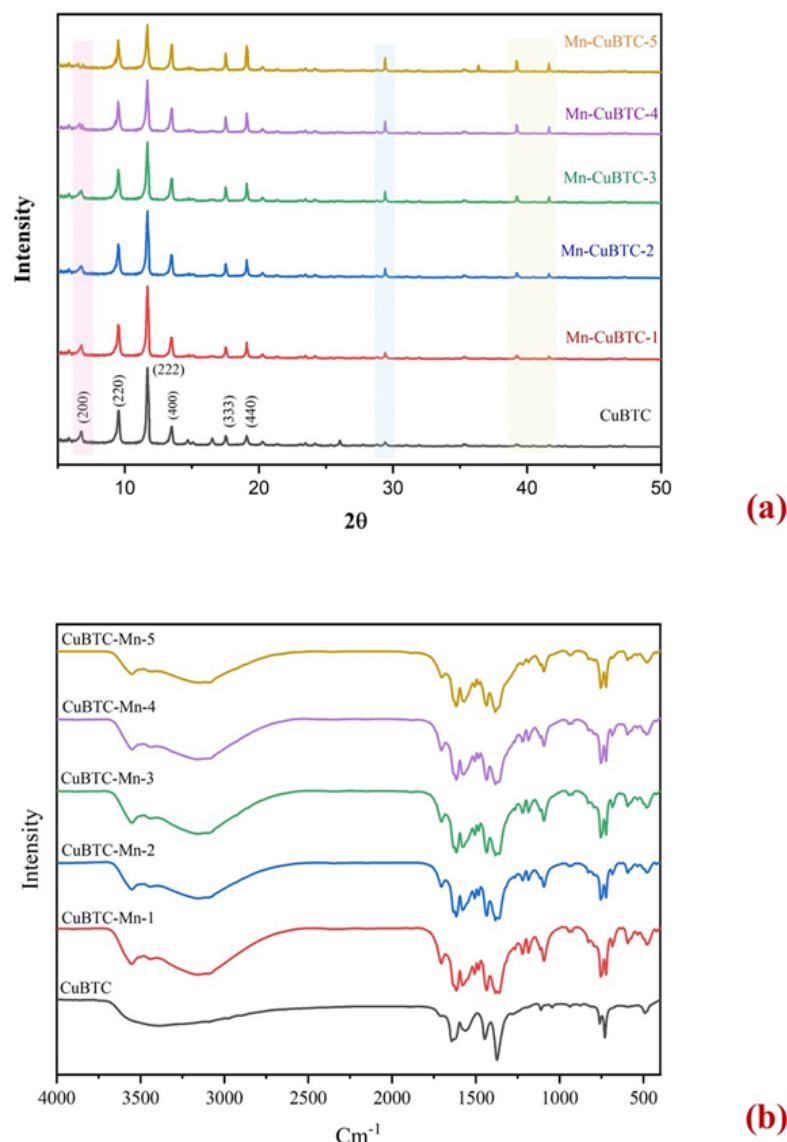
نظر گرفته شده است، تعداد آزمایش ها برابر ۱۸ حاصل شده است [۱۵].

مطابق با جدول ۲ مقادیر حداقل و حداکثر فاکتورهای اساسی قابل مشاهده است که سطح تغییر هر متغیر طراحی را که بر اساس بازه های تغییر هر متغیر و توسط نرم افزار Design Expert به دست آمده است، نشان می دهد. سطوح تغییر هر متغیر شامل سطوح محوری بالا و پایین ($\alpha+$ و $\alpha-$)، سطح مرکزی (۰) و سطوح عامل بالا و پایین، (۱- و ۱) است. همچنین مقادیر واقعی آن ها در جدول ۲ قابل مشاهده است.

نتایج و بحث

مشخصه یابی کاتالیزورهای تهیه شده

نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس، به منظور بررسی فازهای بلوری کاتالیزورهای سنتز شده، در شکل ۲ (الف) نشان داده شده است. در این آزمون، نمونه های کاتالیزوری شامل پایه کاتالیزور CuBTC و همچنین کاتالیزورهایی با ترکیب درصد ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ درصد وزنی منگنز مورد بررسی قرار گرفت. برای پایه کاتالیزور CuBTC، بیشینه های شاخص و اصلی در مقادیر 2θ برابر $6/7^\circ$ ، $9/5^\circ$ ، $11/7^\circ$ ، $13/5^\circ$ ، $17/4^\circ$ و $19/3^\circ$ به ترتیب با صفحات (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۳۳۳) و (۴۴۰) با نمونه مرجع مطابقت داشته و نشان دهنده سنتز صحیح پایه کاتالیزور است [۱۶]. بعد از اصلاح کاتالیزور پایه و بارگذاری فلز منگنز با مقادیر مختلف مشاهده شد



شکل ۲ (الف) آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) (ب) نمودار طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) برای کاتالیزورهای سنتز شده
Figure 2 (a) X-ray diffraction (XRD) analysis (b) Infrared conversion imaging (TIRF) for synthesized catalysts.

بارگذاری شده ۳٪ منگنز در شکل ۳ آورده شده است. مشاهده شد که مورفولوژی پایه کاتالیزور به شکل نسبتاً کروی بوده و همچنین با اضافه کردن اکسید فلزی منگنز تقریباً از حالت کروی به شکل صفحه و دیواره درآمده و اندازه ذرات نیز بزرگتر شده است. با توجه به شکل‌های به دست آمده مورفولوژی کاتالیزور سنتز شده بعد از ۳٪ تغییر قابل توجهی نکرد.

نتایج حاصل از آزمون کیفی عنصری EDS برای کاتالیزور سنتز شده CuBTC-Mn-۳ در شکل ۳ (ج) آورده شده است. تمامی عناصر لازم که پیش‌بینی می‌شد در ساختار پایه کاتالیزور و کاتالیزور فلزگذاری شده وجود داشته باشد در نتایج به دست آمده مشاهده شد. همچنین وجود فلز منگنز و عدم وجود ناخالصی در کاتالیزور سنتز شده دال بر سنتز صحیح و تأیید کاتالیزور

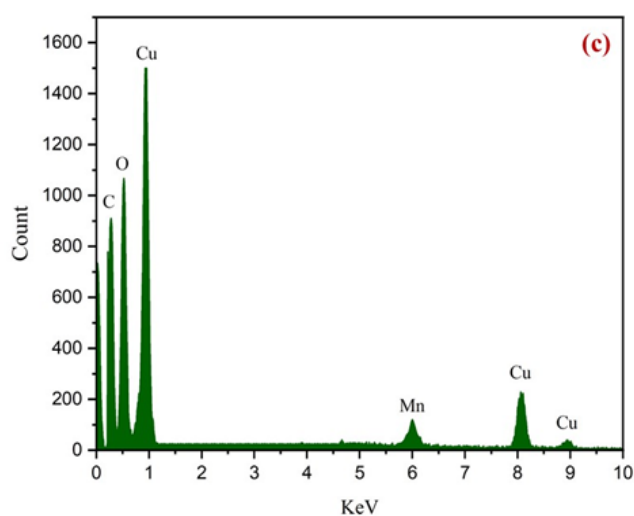
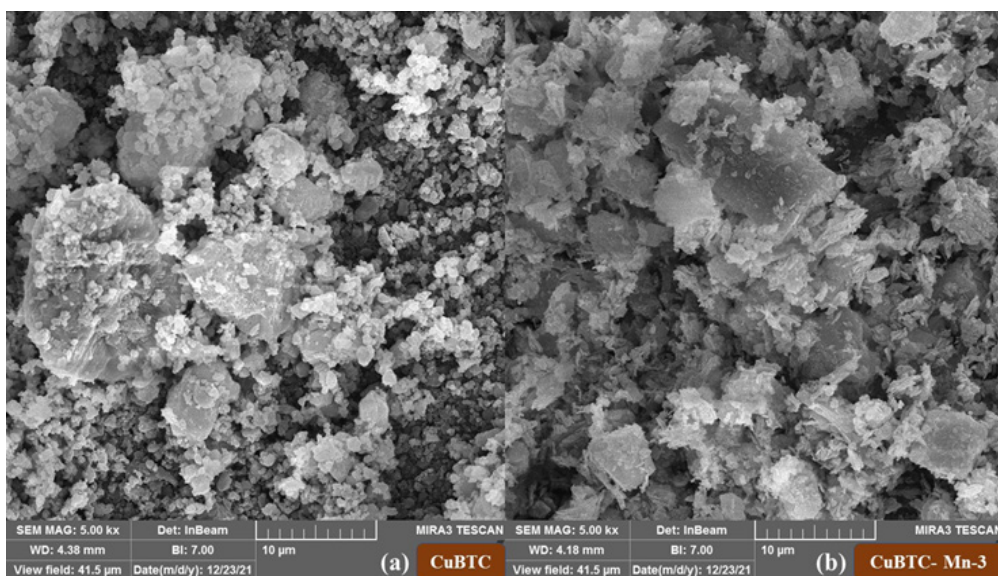
۱۱۸۰ m²/g اندازه‌گیری شد. همچنین همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش بارگذاری MnOx بر روی پایه به‌خصوص تا ۴٪ وزنی منگنز، مقدار مساحت سطح کاتالیزورها با کاهش نسبتاً شدیدی مواجه می‌شوند که علت آن را می‌توان نشست بیشتر اکسید فلزی منگنز بر روی سطح کاتالیزور، مسدود کردن حفرات و تشکیل پیوند فلزی با سطح دانست. همچنین با توجه به نتایج مربوط به حجم حفرات و قطر حفرات مشاهده شد که با افزایش بارگذاری اکسید فلز منگنز به‌ترتیب مقادیر آن‌ها کم و زیاد می‌شود که تشکیل بلورهای MnOx و ایجاد مزوحفرات جدید بر روی سطح کاتالیزور می‌تواند از اصلی‌ترین دلایل آن باشد.

نتایج حاصل از آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) که مربوط به کاتالیزور پایه CuBTC و کاتالیزور

جدول ۳ مساحت سطح، قطر حفرات و حجم حفرات کاتالیزورها با مقادیر مختلف بارگذاری منگنز

Table 3 Surface area, pore diameter and pore volume of catalysts with different amounts of manganese loading

Row	Sample	BET surface area (m ² /g)	Average diameter of cavities (Å)	The volume of cavities (cm ³ /g)
1	CuBTC	1180	25.79	0.760
2	CuBTC-Mn-1	1026	38.12	0.692
3	CuBTC-Mn-2	942	43.32	0.644
4	CuBTC-Mn-3	875	46.73	0.591
5	CuBTC-Mn-4	644	55.86	0.531
6	CuBTC-Mn-5	513	57.24	0.482



شکل ۳ آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی (الف) کاتالیزور پایه CuBTC (ب) کاتالیزور بارگذاری شده CuBTC-Mn-۳ (ج) نمودار EDS کاتالیزور ۳ درصد وزنی منگنز

Figure 3 Scanning electron microscopy analysis (a) CuBTC base catalyst (b) CuBTC-Mn-3 loaded catalyst (c) diagram of EDS 3% by weight manganese catalyst

مورد نظر است.

تحلیل آماری

به منظور بررسی بهتر و بهینه تر تأثیر سه فاکتور اصلی دمای داخل راکتور، میزان درصد بارگذاری اکسید فلزی منگنز و نسبت پروپان به اکسیژن بر پاسخ های به دست آمده از تست راکتوری که

شامل درصد تبدیل پروپان، میزان گزینش پذیری و بازده است، از طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی جهت بهینه کردن تعداد و هزینه های انجام آزمایش و همچنین بررسی تأثیرات متقابل پارامترها استفاده شد. طرح به کارگرفته شده شامل ۱۸ آزمایش توسط نرم افزار طراحی آزمایش Design Expert انجام شده

جدول ۴ طراحی آزمایش با روش مرکب مرکزی
Table 4 Experimental design by central composite method

Standard row	Basic parameters			Response (%)		
	Temperature (°C)	Manganese (Wt%)	Propane / oxygen	Conversion	Selectivity	Yield
1	175	2	1.5	5.01	23.8	1.19
2	245	2	1.5	18.62	18.97	3.53
3	175	4	1.5	8.26	19.55	1.61
4	245	4	1.5	22.1	16.52	3.65
5	175	2	2.5	6.23	24.23	1.50
6	245	2	2.5	15.88	20.79	3.30
7	175	4	2.5	7.82	19.93	1.55
8	245	4	2.5	21.82	17.11	3.73
9	140	3	2	4.23	24.89	1.05
10	280	3	2	24.36	19.6	4.77
11	210	1	2	8.67	19.74	1.71
12	210	5	2	22.02	16.87	3.71
13	210	3	1	14.65	17.76	2.60
14	210	3	3	9.63	19.93	1.91
15	210	3	2	10.67	18.79	2.00
16	210	3	2	10.59	18.81	1.99
17	210	3	2	10.74	18.72	2.01
18	210	3	2	10.81	18.69	2.02

جدول ۵ تحلیل واریانس برای درصد تبدیل پروپان به دست آمده از طراحی آزمایش
Table 5 Analysis of variance for the percentage of propane conversion obtained from the test design

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	640.46	6	106.74	19.54	< 0.0001
A-Temperature	521.67	1	521.67	95.49	0.0001
B-MnOx	104.86	1	104.86	19.19	0.0011
C-Propane/O2	9.42	1	9.42	1.73	0.2158
AB	2.62	1	2.62	0.4800	0.5028
AC	1.81	1	1.81	0.3304	0.5770
BC	0.0800	1	0.0800	0.0146	0.9059
Residual	640.46	6	106.74	19.54	< 0.0001
Lack of Fit	192.94	5	59.38	28234.15	0.12

به جدول ذکر شده، برای درصد تبدیل پروپان، مقدار F برابر است با ۱۰/۸۴ و مقدار P نیز برابر ۰/۰۰۱۳ است که نشان دهنده دقت بالا و مناسب برای مدل پیشنهاد شده است.

اطلاعات مدل آماری تعیین شده برای درصد گزینش پذیری به صورت کامل در جدول ۷ آمده است. مدل پیشنهادی از نوع ۲FI است و با توجه به جدول ذکر شده، برای درصد تبدیل پروپان، مقدار F برابر است با ۱۴/۰۳ و مقدار P نیز برابر ۰/۰۰۰۱ است که نشان دهنده دقت بالا و مناسب برای مدل پیشنهاد شده است.

برای سنجش میزان همبستگی بین داده های آزمایشگاهی و داده های پیش بینی شده و همچنین

است. متغیرهای اصلی، پاسخ های به دست آمده از آزمون راکتوری و سطوح کدگذاری شده متغیرها در هر یک از آزمایش ها در جدول ۴ آورده شده است.

ارزیابی مدل های پیشنهاد شده برای پاسخ ها

اطلاعات مدل آماری تعیین شده برای درصد تبدیل پروپان به صورت کامل در جدول ۵ آمده است. مدل پیشنهادی از نوع ۲FI است و با توجه به جدول ذکر شده، برای درصد تبدیل پروپان، مقدار F برابر است با ۱۹/۵۴ و مقدار P نیز کوچکتر از ۰/۰۰۰۱ است که نشان دهنده دقت بالا و مناسب برای مدل پیشنهاد شده است.

اطلاعات مدل آماری تعیین شده برای درصد گزینش پذیری به صورت کامل در جدول ۶ آمده است. مدل پیشنهادی از نوع مربعی است و با توجه

جدول ۶ تحلیل واریانس برای درصد گزینش پذیری پروپیلن به دست آمده از طراحی آزمایش
Table 6 Analysis of variance for the percentage of selectivity of propylene obtained from the test design

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	90.87	9	10.10	10.84	0.0013
A-Temperature	38.13	1	38.13	40.92	0.0002
B-MnOx	26.06	1	26.06	27.97	0.0007
C-Propane/O2	3.57	1	3.57	3.83	0.0859
AB	0.7321	1	0.7321	0.7856	0.4013
AC	0.3200	1	0.3200	0.3434	0.5740
BC	0.2048	1	0.2048	0.2198	0.6517
A²	18.13	1	18.13	19.45	0.0023
B²	0.1179	1	0.1179	0.1265	0.7313
C²	0.0825	1	0.0825	0.0886	0.7736
Residual	7.45	8	0.9318		
Lack of Fit	173.82	5	34.76	17096.92	0.098

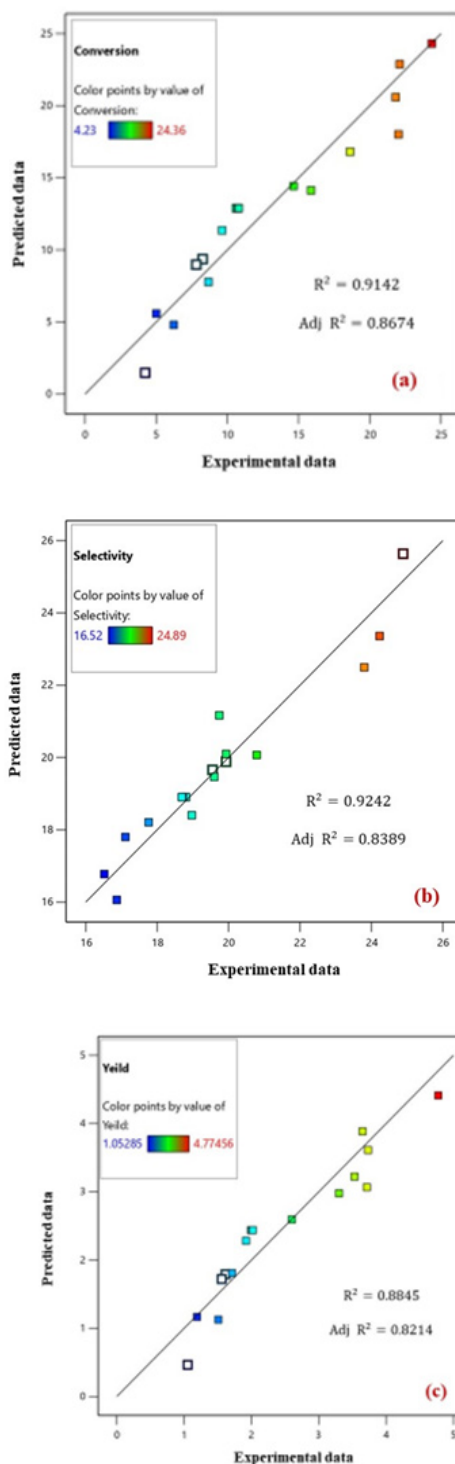
جدول ۷ تحلیل واریانس برای درصد بازده به دست آمده از طراحی آزمایش
Table 7 Analysis of variance for the percentage of efficiency obtained from the test design

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	17.28	6	2.88	14.03	0.0001
A-Temperature	15.58	1	15.58	75.91	< 0.0001
B-MnOx	1.58	1	1.58	7.70	0.0181
C-Propane/O2	0.0981	1	0.0981	0.4779	0.5037
AB	0.0008	1	0.0008	0.0038	0.9518
AC	0.0209	1	0.0209	0.1020	0.7555
BC	0.0005	1	0.0005	0.0022	0.9634
Residual	2.26	11	0.2052		
Lack of Fit	19.80	5	3.96	43201	0.081

محاسبه شد که اعداد به دست آمده نشان دهنده همبستگی بالا و همچنین دقت بالا و انتخاب صحیح مدل‌های ریاضی انتخاب شده است.

با توجه به نتایج و متغیرهای به دست آمده از تحلیل ANOVA، مدل‌های آماری و فرمول‌های چند جمله‌ای معناداری از متغیرها و ترکیب آن‌ها برای

تأیید صحت مدل‌های ریاضی انتخاب‌شده از نمودارهای شکل ۴ استفاده شد. با توجه به نمودارهای (الف)، (ب) و (ج) مقدار R^2 برای درصد تبدیل، درصد گزینش‌پذیری و بازده به ترتیب 0.9142 ، 0.9242 و 0.8845 و به دست آمد و همچنین اختلاف میان R^2 و $Adj R^2$ به ترتیب برابر 0.0468 ، 0.0853 و 0.0631



شکل ۴ مقایسه مقادیر آزمایشگاهی با مقادیر پیش بینی شده مدل برای (الف) درصد تبدیل پروپان (ب) گزینش‌پذیری پروپیلن (ج) درصد بازده
Figure 4 Comparison of laboratory values with model predicted values for (a) propane conversion percentage (b) propylene selectivity (c) yield percentage

و کاهش نسبت پروپان به اکسیژن افزایش قابل توجهی برای درصد تبدیل پروپان در دماهای بالا مشاهده شد و همچنین با مشاهده نمودار استنباط شد که در دماهای پایین تاثیرات متقابل دو فاکتور دما و نسبت اکسیژن به پروپان قابل چشم پوشی است.

برای نمایش تأثیر متقابل پارامترهای درصد بارگذاری اکسید فلزی منگنز و دما داخل راکتور در مقدار ثابت پروپان به اکسیژن ۱/۵ بر درصد تبدیل پروپان از نمودار شکل ۵ (ج) بهره می گیریم. باتوجه به شکل مورد نظر مشاهده شد با افزایش درصد بارگذاری اکسید منگنز و دما میزان درصد تبدیل پروپان با افزایش روبه رو می شود. همچنین با افزایش دما، تأثیر مثبت در سرعت واکنش و تأثیر متقابل دو پارامتر دما و میزان بارگذاری فلز فعال منگنز افزایش می یابد.

برای نمایش تأثیر متقابل پارامترهای درصد بارگذاری اکسید فلزی منگنز و دما داخل راکتور در مقدار ثابت پروپان به اکسیژن ۱/۵ بر درصد گزینش پذیری پروپیلن از نمودار شکل ۶ (الف) بهره می گیریم. باتوجه به شکل مورد نظر مشاهده شد با کاهش درصد بارگذاری اکسید منگنز و دما میزان درصد گزینش پذیری پروپیلن با افزایش روبه رو می شود. کمترین میزان درصد گزینش پذیری پروپیلن مربوط به دمای ۲۴۵ درجه سانتی گراد و ۴ درصد وزنی اکسید منگنز است. همچنین با افزایش دما، تأثیر مثبت در سرعت واکنش و تأثیر متقابل دو پارامتر دما و میزان بارگذاری فلز فعال منگنز افزایش می یابد. همچنین به دلیل افزایش بارگذاری اکسید منگنز در سطح کاتالیزور امکان تشکیل گونه های جدید و پلیمری وجود دارد که باعث کاهش مساحت سطح ویژه و در نتیجه کاهش درصد گزینش پذیری پروپیلن می شود.

برای نمایش تأثیر متقابل پارامترهای نسبت اکسیژن به پروپان و دما داخل راکتور در مقدار ثابت ۳ درصد وزنی اکسید منگنز بر درصد گزینش پذیری پروپیلن از نمودار شکل ۶ (ب) بهره می گیریم. با توجه به شکل ذکر شده نتیجه می شود که با کاهش دما داخل راکتور میزان درصد گزینش پذیری پروپیلن کاهش پیدا می کند و کمترین میزان درصد گزینش پذیری پروپیلن مربوط به دمای ۲۴۵ درجه سانتی گراد و نسبت پروپان به اکسیژن ۱/۵ است. با توجه به نمودار می توان گفت در دماهای پایین دو پارامتر برهم کنش قابل توجهی با یکدیگر ندارند. در دمای بالا با واکنش دوباره پروپیلن با اکسیژن موجود در راکتور باعث کاهش گزینش پذیری پروپیلن می شود. از طرفی نیز با افزایش نسبت اکسیژن به پروپان باعث ازدیاد اکسیژن در منطقه واکنش شده و باعث بازاکسایش پروپیلن می شود.

برای نمایش تأثیر متقابل پارامترهای نسبت اکسیژن به پروپان و درصد بارگذاری اکسید فلزی

پیش بینی میزان درصد تبدیل، درصد گزینش پذیری و بازده به ترتیب در معادلات ۶ تا ۸ آورده شده است.

(۶)

$$\% \text{Conversion} = 12.90 + 5.71A + 2.56B - 0.7675C + 0.5725AB - 0.4750AC + 0.1BC$$

(۷)

$$\% \text{Selectivity} = 18.91 - 1.54A - 1.28B + 0.4725C + 0.3025AB + 0.2AC - 0.16BC + 0.9115A^2 - 0.0735B^2 + 0.0615C^2$$

(۸)

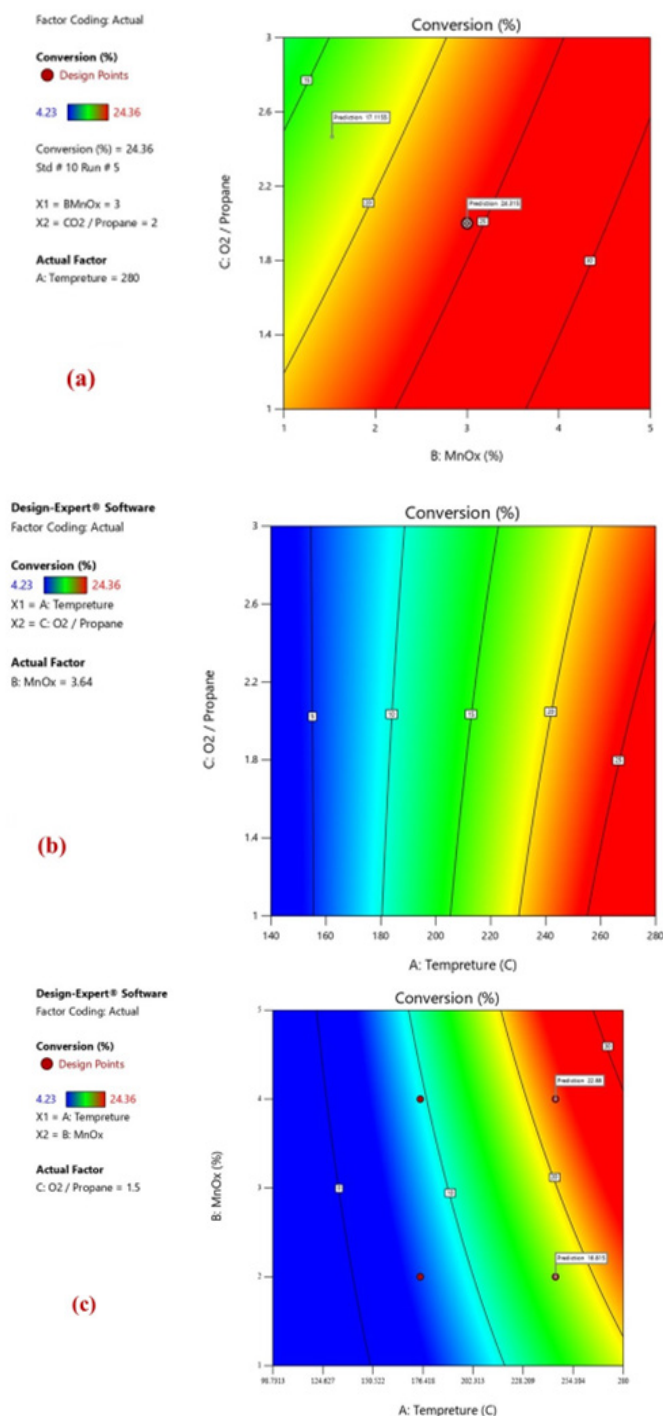
$$\% \text{Yield} = 2.44 + 0.9866A + 0.3143B - 0.0783C + 0.0099AB - 0.0511AC - 0.0075BC$$

تأثیر متغیرها و برهم کنش آن ها بر روی درصد تبدیل پروپان، درصد گزینش پذیری پروپیلن و درصد بازده

عملکرد کاتالیزورهای سنتز و کلسینه شده در فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان (ODHP) و شرایط عملیاتی که در جدول ۴ آورده شده است. در این فرایند به دلیل وجود اکسند های مانند O_2 علاوه بر پروپیلن، محصولات جانبی دیگری از جمله CO ، CO_2 و H_2O نیز تولید می شوند. همچنین با افزایش دما از ۱۴۰ درجه سانتی گراد تا ۲۸۰ درجه سانتی-گراد، محصولات نامطلوبی از جمله متان و اتیلن به میزان ناچیز در خروجی دیده می شود که گزینش پذیری آن ها همواره کمتر از ۰/۲ درصد است.

برای نمایش تأثیر متقابل پارامترهای نسبت اکسیژن به پروپان و درصد بارگذاری اکسید فلزی منگنز در دمای ثابت ۲۸۰ درجه سانتی گراد بر درصد تبدیل پروپان از نمودار شکل ۵ (الف) بهره می گیریم. با توجه به این نمودار استنباط می شود که با افزایش بارگذاری درصد اکسید منگنز و کاهش نسبت اکسیژن به پروپان میزان تبدیل پروپان با افزایش روبه رو می شود. همچنین مشاهده شد که با افزایش بارگذاری درصد اکسید منگنز، تأثیرات متقابل میان فاکتورهای پروپان به اکسیژن و درصد فلز فعال منگنز صعودی است. کاهش مقدار پروپان باعث افزایش مقدار اکسیژن در نسبت معین شده که منجر به افزایش درصد تبدیل می شود.

برای نمایش تأثیر متقابل پارامترهای نسبت اکسیژن به پروپان و دما داخل راکتور در مقدار ثابت ۳/۶۴ درصد وزنی اکسید منگنز بر درصد تبدیل پروپان از نمودار شکل ۵ (ب) بهره می گیریم. با توجه به شکل ذکر شده نتیجه می شود که با افزایش دما داخل راکتور

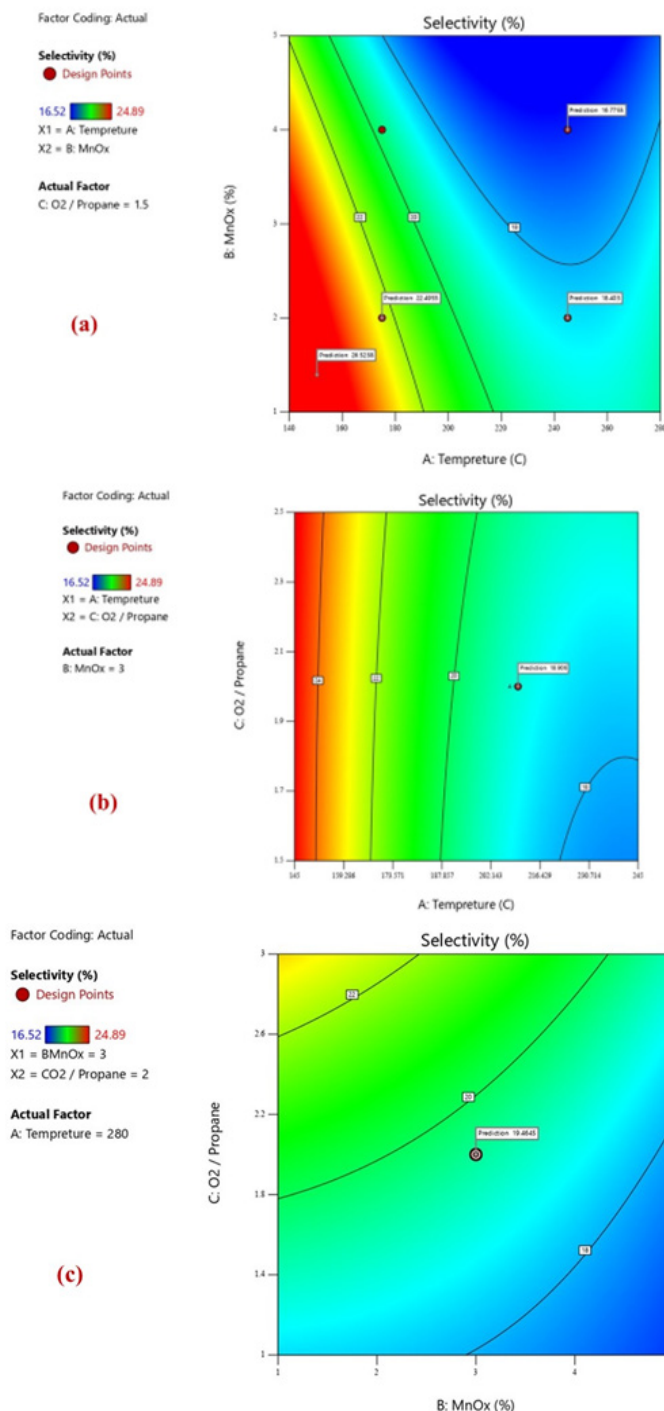


شکل ۵ نمودار دویبعدی تأثیر پارامترهای (الف) درصد بارگذاری اکسید منگنز و نسبت پروپان به اکسیژن (ب) دما و نسبت پروپان به اکسیژن (ج) دما و درصد بارگذاری اکسید منگنز بر درصد تبدیل پروپان

Figure 5 Two-dimensional graph of the effect of parameters (a) of manganese oxide loading percentage and propane to oxygen ratio (b) temperature and propane to oxygen ratio (c) temperature and manganese oxide loading percentage on propane conversion percentage

گزينش‌پذيري پروپيلن مربوط به پايين‌ترين درصد بارگذازي منگنز و بيشترين نسبت پروپان به اكسيژن مشاهده شد. همچنين مشاهده شد كه با افزايش بارگذازي درصد اكسيد منگنز، تأثيرات متقابل ميان فاكترهاي پروپان به اكسيژن و درصد فلز فعال منگنز نزولي بوده و در ادامه تغيير چندانتي نمي‌كند.

منگنز در دمای ثابت ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد بر درصد گزينش‌پذيري پروپيلن از نمودار شكل ۶ (ج) بهره مي‌گيريم. با توجه به اين نمودار استنباط مي‌شود كه با کاهش بارگذازي درصد اكسيد منگنز و کاهش نسبت اكسيژن به پروپان ميزان درصد گزينش‌پذيري پروپيلن با افزايش روبه‌رو مي‌شده و بيشترين درصد

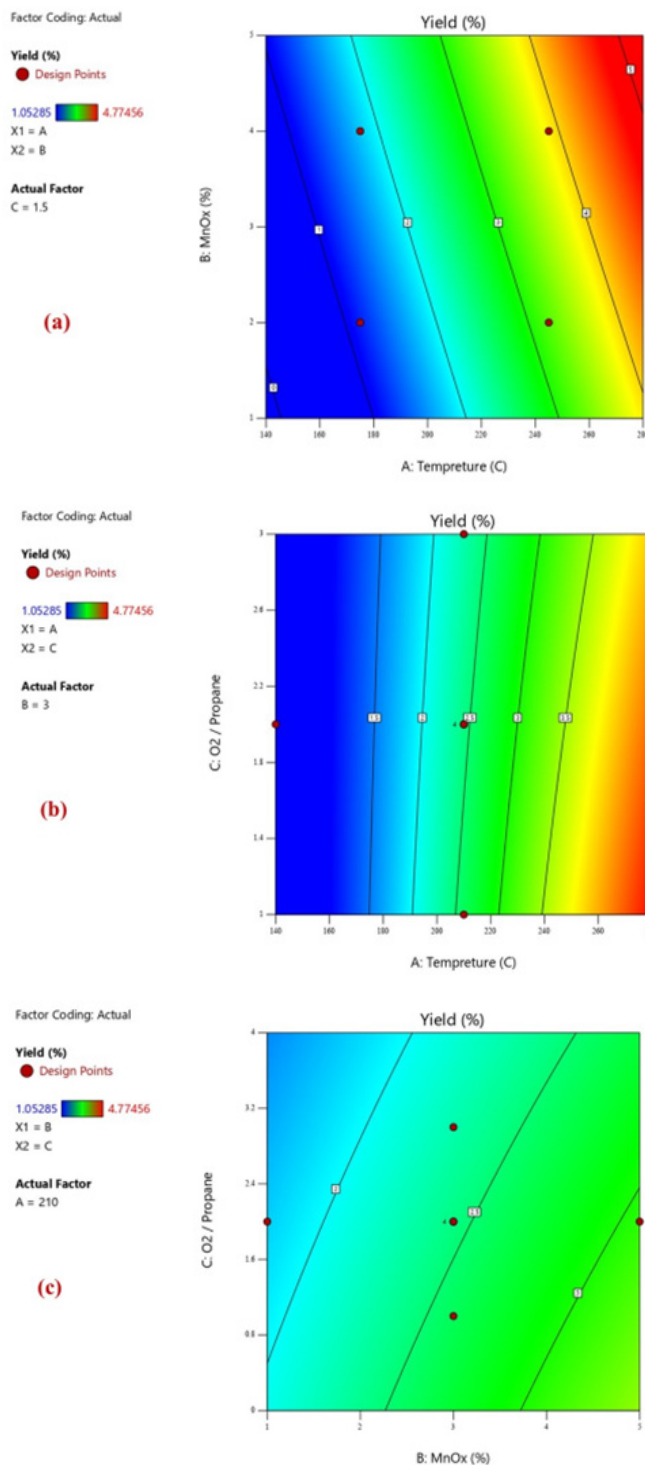


شکل ۶ نمودار دوبعدی تأثیر پارامترهای (الف) درصد بارگذاری اکسید منگنز و دما (ب) دما و نسبت پروپان به اکسیژن (ج) نسبت پروپان به اکسیژن و درصد بارگذاری اکسید منگنز بر درصد گزینش پذیری پروپیلن

Figure 6 Two-dimensional graph of the effect of parameters (a) of manganese oxide loading percentage and temperature (b) of temperature and propane to oxygen ratio (c) of propane to oxygen ratio and manganese oxide loading percentage on the percentage of select

درصد وزنی بازده فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان با افزایش همراه است اما با افزایش درصد بارگذاری اکسید منگنز بیشتر از ۳/۵ درصد میزان بازده فرایند کاهش پیدا می کند. همچنین با افزایش دما تأثیر متقابل دو پارامتر پررنگ تر می شود. با افزایش دما درصد تبدیل پروپان به دلیل بالا رفتن

برای نمایش تأثیر متقابل پارامترهای درصد بارگذاری اکسید فلزی منگنز و دما داخل راکتور در مقدار ثابت پروپان به اکسیژن ۱/۵ بر بازده فرایند هیدروژن زدایی پروپان از نمودار شکل ۷ (الف) بهره می گیریم. باتوجه به شکل مورد نظر مشاهده شد با افزایش دمای داخل راکتور و بارگذاری اکسید فلزی منگنز تا حدود ۳/۵



شکل ۷ 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 فرایند

Figure 7 Two-dimensional graph of the effect of parameters (a) molybdenum loading percentage and temperature (b) temperature and propane to oxygen ratio (c) propane to oxygen ratio and molybdenum loading percentage on process efficiency percentage

افزایش دما افزایش پیدا می‌کند. برای نمایش تأثیر متقابل پارامترهای نسبت اکسیژن به پروپان و دما داخل راکتور در مقدار ثابت ۳ درصد وزنی اکسید منگنز بر بازده فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان از نمودار شکل ۷ (ب) بهره می‌گیریم. با توجه

سرعت واکنش افزایش پیدا کرده و از طرفی با افزایش بارگذاری درصد اکسید فلزی مولیبدن گزینش‌پذیری پروپیلن کاهش پیدا می‌کند. اما با توجه به تأثیر بیشتر افزایش درصد تبدیل پروپان نسبت به کاهش گزینش‌پذیری پروپیلن مشاهده شد که بازده در حالت

به اکسیژن ۱/۵ مدل پیش بینی بسیار مناسبی با دقت ۹۳٪ داشته است که این پیش بینی در محدوده قابل قبول نرم افزار نیز قرار دارد.

نتیجه گیری

در این پژوهش از کاتالیزور منگنز بر پایه چارچوب فلزی آلی CuBTC برای فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان استفاده و نتایج زیر حاصل شد.

* روش بارگذاری اکسید فلزی منگنز بر روی پایه CuBTC به روش تلقیح تر به دلیل عدم کاهش چشمگیر حجم حفرات کاتالیزور و نشست مناسب بر روی پایه کاتالیزور روش مناسبی بود.

* با افزایش دما داخل راکتور، درصد تبدیل پروپان

به شکل ۷ (ب) مشاهده شد که با افزایش دما داخل راکتور بازده فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان افزایش پیدا می کند و این دو پارامتر تأثیر متقابلی بر همدیگر ندارند. همچنین با توجه به نمودار مشخص شد که با افزایش دما تأثیر مثبت درصد تبدیل بیشتر از تأثیر منفی کاهش درصد گزینش پذیری است.

برای نمایش تأثیر متقابل پارامترهای نسبت اکسیژن به پروپان و درصد بارگذاری اکسید فلزی منگنز در دمای ثابت ۲۱۰ درجه سانتی گراد بر درصد بازده فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان از نمودار شکل ۷ (ج) بهره می گیریم. با توجه به شکل ذکر شده، با افزایش درصد بارگذاری تا حدود ۳/۵ درصد وزنی با دلیل کاهش بازده همراه است و سپس به میزان کمی به دلیل کاهش گزینش پذیری کاهش پیدا می کند.

جدول ۸ مقایسه حالت پیشنهادی مدل پیش بینی شده با نتیجه آزمایشگاهی

Table 8 Comparison of the proposed state of the predicted model with the laboratory result

Row	state	Response (%)		
		Conversion	Selectivity	Yield
1	Predicted by the model Data	28.38	18.14	4.9
2	Laboratory Data	26.39	19.50	5.14
	Predictive accuracy	%93	%93	%93

و بازده فرایند هیدروژن زدایی افزایش یافته و میزان گزینش پذیری پروپیلن کاهش می یابد.

* با افزایش میزان بارگذاری اکسید فلزی منگنز بر روی پایه CuBTC، درصد تبدیل پروپان تا ۳/۵ درصد وزنی افزایش می یابد اما با افزایش بیشتر از ۳/۵ درصد با کاهش نسبی همراه است.

* با افزایش درصد بارگذاری اکسید منگنز، میزان گزینش پذیری پروپیلن کاهش پیدا می کند و درصد بازده فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان ابتدا افزایش و سپس کاهش پیدا می کند.

* با کاهش نسبت پروپان به اکسیژن و حضور مازاد اکسیژن و همچنین پروپیلن باعث افزایش درصد تبدیل و کاهش گزینش پذیری می شود.

* با افزایش میزان بارگذاری اکسید منگنز تا ۳/۵ درصد وزنی ابتدا افت شدیدی در سطح ویژه کاتالیزور مشاهده می شود سپس با شیب ملایم تری کاهش پیدا می کند.

بهینه سازی

نتایج و مدل های پیشنهادی به دست آمده در بخش قبلی این پژوهش مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور یافتن حالت بهینه برای بازده فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان از نرم افزار طراحی آزمایش استفاده شد. این بهینه سازی برای تمامی پارامترها و سطوح جهت دستیابی به بیشترین بازده فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان انجام گرفت.

پس از انجام عمل بهینه سازی، نرم افزار طراحی آزمایش دمای ۲۷۸ درجه سانتی گراد، درصد بارگذاری اکسید فلزی منگنز ۳/۷۴ و نسبت پروپان به اکسیژن ۱/۵ را به عنوان حالت بهینه با درصد تبدیل ۲۸/۳۸، درصد گزینش پذیری ۱۸/۱۴ و بازده هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان ۴/۹ پیش بینی کرد.

پس از انجام آزمون راکتوری بر اساس حالت بهینه پیشنهادی توسط نرم افزار، مشاهده شد با شرایط دمای واکنش ۲۷۸ درجه سلسیوس، ۳/۷۴ درصد بارگذاری مولیبدن بر پایه گاما آلومینا و نسبت پروپان

مراجع

- [1] Corma A., Sauvanaud L., Mathieu Y., Al-Bogami S., Bourane A. and Al-Ghrami M., Direct Crude Oil Cracking for Producing Chemicals: Thermal Cracking Modeling, *Fuel*, 211, 726–736, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.09.099.
- [2] Zhai Z., Wang X., Licht R. and Bell A.T., Selective Oxidation and Oxidative Dehydrogenation of Hydrocarbons on Bismuth Vanadium Molybdenum Oxide, *Journal of Catalysis*, 325, 87–100, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.02.015.
- [3] Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E. and Weckhuysen B. M., Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides, *Chemical Reviews*, 114, 10613–10653, 2014, doi: 10.1021/cr5002436.
- [4] Varzaneh A.Z., Moghaddam M. S. and Darian J.T., Oxidative Dehydrogenation of Propane over Vanadium Catalyst Supported on Nano-HZSM-5, *Petroleum Chemistry*, 58, 1, 13–21, 2018, doi: 10.1134/S0965544118010036.
- [5] Kuznetsova N.I., Popova G.Y., Kuznetsova L.I., Zaikovskii V.I., Koscheev S.V., Chesalov Y.A., Andrushkevich T.V., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A. and Han S., Selective Dehydrogenation of Propane to Propene with O₂-H₂ on Bifunctional Pt-H₃PMo12O₄₀ Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 477, 1–7, 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2014.03.001.
- [6] Novotný P., Yusuf S., Li F. and Lamb H.H., MoO₃/Al₂O₃ Catalysts for Chemical-Looping Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Journal of Chemical Physics*, 152, 2020, doi: 10.1063/1.5135920.
- [7] Varzaneh A.Z., Towfighi J. and Moghaddam M.S., Synthesis of Zirconium Modified Hierarchical Sapo-34 Catalysts using Carbon Nanotube Template for Conversion of Methanol to Light Olefins, *Petroleum Chemistry*, 60, 204–211, 2020, doi: 10.1134/S0965544120020097.
- [8] Chu B., Truter L., Nijhuis T.A. and Cheng Y., Performance of Phase-Pure M1 MoVNbTeO_x Catalysts by Hydrothermal Synthesis with Different Post-Treatments for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Applied Catalysis A, General*, 498, 99–106, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.039.
- [9] Moghaddam M.S. and Towfighi J., Synthesis of Vanadium Catalysts Supported on Cerium Containing TiO₂ Nanotubes for the Oxidative Dehydrogenation of Propane, *Petroleum Chemistry*, 58, 659–665, 2018, doi: 10.1134/S0965544118080170.
- [10] Jibril B.Y. and Ahmed S., Oxidative Dehydrogenation of Propane over Co, Ni and Mo Mixed Oxides/MCM-41 Catalysts: Effects of Intra- and Extra-Framework Locations of Metals on Product Distributions, *Catalysis Communications*, 7, 990–996, 2006, doi: 10.1016/j.cattcom.2006.04.017.
- [11] Wu Z., Jiang B. and Liu Y., Effect of Transition Metals Addition on the Catalyst of Manganese/Titania for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia, *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 347–355, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.09.039.
- [12] Liu N., Huang W., Zhang X., Tang L., Wang L., Wang Y. and Wu M., Ultrathin Graphene Oxide Encapsulated in Uniform MIL-88A(Fe) for Enhanced Visible Light-Driven Photodegradation of RhB, *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 119–128, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.020.
- [13] Chughtai A.H., Ahmad N., Younus H.A., Laypkov A. and Verpoort F., Metal-Organic Frameworks: Versatile Heterogeneous Catalysts for Efficient Catalytic Organic Transformations, *Chemical Society Reviews*, 44, 6804–6849, 2015, doi: 10.1039/C4CS00395K.
- [14] Xuan W., Zhu C., Liu Y. and Cui Y., Mesoporous Metal-Organic Framework Materials, *Chemical Society Reviews*, 1677–1695, 2012, doi: 10.1039/c1cs15196g.
- [15] Wautelet M., Lehn J.M. and Chaehoi A., *Nanotechnologies. The Institution of Engineering and Technology*, London, 2009, doi: 10.1049/PBCS022E.
- [16] Gao R., Zhang G., Ru X., Xu C., Li M., Lin R. and Wang Z., Morphology Control of Metal-Organic Frameworks by Co-competitive Coordination Strategy for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃, *Journal of Solid State Chemistry*, 297, 122031, 2021.
- [17] Liu B., Li Y., Oh S.C., Fang Y. and H. Xi, Fabrication of a Hierarchically Structured HKUST-1 by a Mixed-ligand Approach, *RSC Advances*, 6, 61006–61012, 2016, doi: 10.1039/c6ra11917d.
- [18] Peedikakkal A.M.P. and Aljundi I.H., Mixed-Metal Cu-BTC metal-Organic Frameworks as a Strong Adsorbent for Molecular Hydrogen at Low Temperatures, *ACS Omega*, 5,

28493–28499, 2020.

[19] Kumar R.S., Kumar S.S. and Kulandainathan M.A., Efficient Electrosynthesis of Highly Active Cu₃(BTC) 2-MOF and Its Catalytic Application to Chemical Reduction, Microporous Mesoporous Mater., 168, 57–64, 2013, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.09.028.

[20] Dikio E.D. and Farah A., Synthesis, Characterization and Comparative Study of Copper and Zinc Metal Organic Frameworks, Chemical Science Transactions, 2, 1386–1394, 2013, doi: 10.7598/cst2013.520.

[21] Kaur R., Kaur A., Umar A., Anderson W.A. and Kansal S.K., Metal Organic Framework (MOF) Porous Octahedral Nanocrystals of Cu-BTC: Synthesis, Properties and Enhanced Absorption Properties, Materials Research Bulletin, 109, 124–133, 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.07.025.

[22] Zheng M., Zhang H., Gong X., Xu R., Xiao Y., Dong H., Liu X., Liu Y., A Simple Additive-Free Approach for the Synthesis of Uniform Manganese Monoxide Nanorods with Large Specific Surface Area, Nanoscale Research Letters, 8, 1–7, 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-166.

[23] Kayani Z.N., Anjum M., Riaz S., Naseem S. and Zeeshan T., Role of Mn in Biological, Optical, and Magnetic Properties ZnO Nano-Particles, Applied Physics A, 126, 1–17, 2020, doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3380-4>.