

key words

Support acidity

Olefin

Natural zeolite

Acidic treatment

Oxidative dehydrogenation

Investigating of Treated Natural Zeolite as a Catalyst Support for Propane Oxidative Dehydrogenation Process

Fatemeh Ebrahimi Rad^{1,2}, Jafar Towfighi Darian^{1,*}, Saeed Soltanali²

1 Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2 Catalysis Technologies Development Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Abstract

Research Subject: In recent years, industrial-scale production of propylene based on oxidative dehydrogenation of propane has been of particular importance due to the lack of thermodynamic limitations. In this regard, the use of natural zeolites with high abundance and low price has placed a special position. In this research, perlite natural zeolites were treated with ionic liquid solution and acid, then supported vanadium catalysis were synthesized. Performance of catalysis were investigated in oxidative dehydrogenation of propane to propylene process with a mixed feed of propane and air in a fixed bed quartz reactor under condition of atmospheric pressure and temperature of 500°C with a flow rate of 40000 h⁻¹ (GHSV).

Research Approach: In this study, natural perlite support as a source of aluminum oxide (Al₂O₃) and silica (SiO₂) was ion exchanged by one molar solution of ammonium nitrate (NH₄NO₃ 1 M). Continuously, to investigate the effect of delamination, different acid molar concentrations of nitric acid (HNO₃) equal to 0.75, 1.5, and 2.25 were used and then compared with the just modified ion exchange sample without acid leaching (V/PERLIT-I). Dry vanadium impregnation, as an active metal, was carried out to synthesize 8% wt. catalysts. X-ray diffraction analyzes (XRD), scanning electron microscopy (FE-SEM), and ammonia Temperature-programmed desorption program (NH₃-TPD) were used to characterization and evaluate the properties of the catalyst.

Main Result: The results showed that the concentration of acid used affects the conversion and selectivity of the catalysis. In comparison, a significant difference was observed between the performance of V/PERLIT-I sample compared to V/PERLIT-IA samples. The maximum selectivity value for V/PERLIT-IA(2.25) was 74%. According to the results, the treated perlite support with suitable selectivity can be considered in the studies of use as an industrial support.

*To whom correspondence should be addressed:
towfighi@modares.ac.ir

بررسی استفاده از زئولیت طبیعی بهبودیافته به عنوان پایه کاتالیزور فرایند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان

فاطمه ابراهیمی راد^{۱*}، جعفر توفیقی داریان^۱، سعید سلطانعلی^۲

^۱ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
^۲ پژوهشکده توسعه فناوری های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: در سال‌های اخیر تولید پروپیلن با مقیاس صنعتی مبتنی بر روش اکسایشی هیدروژن‌زدایی پروپان به دلیل عدم محدودیت‌های ترمودینامیکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده است. در این راستا، به‌کارگیری زئولیت‌های طبیعی با فراوانی بالا و قیمت پایین از جایگاه ویژه‌ای برخوردار بوده است. در این مقاله زئولیت طبیعی پرلیت به عنوان پایه کاتالیزوری اصلاح شد و سپس عملکرد کاتالیزورهای سنتزی با فلز فعال و نادیوم در فرایند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان در راستای تولید پروپیلن بررسی شد. در این فرایند خوراک مخلوط از پروپان و هوا با دبی 40000 h^{-1} (GHSV)، تحت فشار اتمسفری و دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در راکتور کوارتزی بستر ثابت مورد استفاده قرار گرفت.

روش تحقیق: در این پژوهش پایه پرلیت طبیعی به عنوان منبعی از آلومینیوم اکسید (Al_2O_3) و سیلیس (SiO_2) توسط محلول یک مولار آمونیوم نیترات (NH_4NO_3) مورد تعویض یونی قرار گرفت (PERLIT-I). در ادامه به منظور بررسی تأثیر آلومینیوم‌زدایی پایه، غلظت‌های مختلف اسیدی از اسید نیتریک (HNO_3) برابر با ۰/۷۵، ۱/۵، و ۲/۲۵ مولار، مورد استفاده قرار گرفت (PERLIT-IA). به منظور سنتز کاتالیزورهای ۸٪ وزنی، چهار پایه سنتز شده توسط و نادیوم به عنوان فلز فعال به روش تلقیح خشک نشانده شدند. به منظور تعیین دقیق ساختار و ارزیابی ویژگی‌های کاتالیزور، آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM) و برنامه دمایی واجذب آمونیاک (TPD-NH_3) مورد استفاده قرار گرفتند.

نتایج اصلی: نتایج نشان داد میزان غلظت اسید مورد استفاده، پارامتری تأثیرگذار بر میزان درصد تبدیل و گزینش‌پذیری کاتالیزورها است. در مقایسه، فعالیت متفاوت قابل توجهی بین عملکرد نمونه V/PERLIT-I نسبت به نمونه‌های V/PERLIT-IA مشاهده شد. مقدار بیشینه گزینش‌پذیری برای V/PERLIT-IA (۲/۲۵) برابر با ۷۴ درصد نشان داده شد. با توجه به نتایج، پایه اصلاح‌شده پرلیت با گزینش‌پذیری مناسب می‌تواند در مطالعات به‌کارگیری به عنوان پایه صنعتی مورد توجه قرار گیرند.

کلمات کلیدی

اسیدینگی پایه

اولفین

زئولیت طبیعی

اصلاح اسیدی

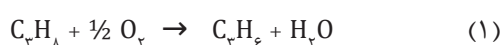
هیدروژن‌زدایی اکسایشی

*مسئول مکاتبات:

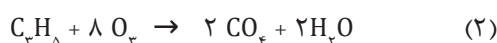
towfighi@modares.ac.ir

مقدمه

نامبرده است [۶-۸]. استفاده از اکسنده در واکنش هیدروژن زدایی به علت نبود محدودیت‌های تعادلی ترمودینامیکی و پایداری بالا در مقابل کک‌گرفتگی و گرمازا بودن واکنش ($\Delta H = -117 \text{ KJ.mol}^{-1}$) در سال‌های اخیر قابل توجه قرار گرفته است. با اکسایش انتخابی هیدروژن، واکنش هیدروژن‌گیری می‌تواند در دمای پایین‌تری رخ بدهد و نیاز به انرژی کاهش می‌یابد. با این حال، به علت وقوع شمار زیاد واکنش‌های جانبی که اساساً به علت اکسایش غیرانتخابی رخ می‌دهد، با گزینش‌پذیری پایین پروپیلن مواجه هستیم [۹، ۱۰]. واکنش اصلی هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان به قرار زیر است:



واکنش‌های جانبی احتمالی درون راکتور:



از آنجایی که میزان اسیدینگی پایه‌های مورد استفاده در فرایندهای کاتالیزوری از اهمیت به‌سزایی برخوردار است، ساخت پایه با قابلیت اسیدینگی مناسب به منظور دستیابی به گزینش‌پذیری بیشتر به عنوان هدف اصلی این پژوهش انتخاب شده است.

با در نظر گرفتن قیمت پایین، فراوانی و دسترسی بالا به همراه پایداری شیمیایی بالا، زئولیت‌های طبیعی گزینه مناسبی برای پایه مورد استفاده در فرایند هیدروژن زدایی پروپان هستند. بنابراین، بررسی امکان‌سنجی اصلاح زئولیت با هدف بهبود خواص آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. تبادل یونی با نمک‌های معدنی ساده و بازهای قلیایی و شستشوی اسیدی (به‌طور معمول با HCl و HNO_3)، رویکردهای متداول برای اصلاح و بهبود خصوصیات زئولیت‌های طبیعی است. اسیدشویی و تبادل یونی می‌تواند با آلومینیوم زدایی و حذف کاتیون‌های قابل تعویض یونی، به‌طور قابل توجهی بر عملکرد کاتالیزوری زئولیت تأثیر بگذارند. آلومینیوم زدایی منجر به شکستن پیوندهای Al-O و همچنین کاهش بلورینگی می‌شود. از طرف دیگر، حذف کاتیون‌های قابل تبادل یونی واقع در حفره‌های زئولیت‌ها منجر به اصلاح ساختار منافذ و حذف گونه‌های آریخت (Amorphous) آلومینیوم می‌شود. رسیدن به محصولی همگن و قابلیت تکرارپذیری در روند ساخت کاتالیزورها از مواد طبیعی، از

اولفین‌های سبک تکیه‌گاه اصلی زندگی مدرن هستند؛ چرا که بسیاری از مواردی که در زندگی روزمره از آن‌ها استفاده می‌کنیم، مشتقات اولفین‌های سبک هستند. با توجه به افزایش جمعیت جهانی به همراه افزایش سطح زندگی، انتظار می‌رود تقاضا برای اولفین‌ها افزایش یابد [۱]. در میان اولفین‌های سبک، پروپیلن از جمله محصولات میانی پتروشیمی است که استفاده وسیعی در تولید مواد پلیمری و محصولات متنوع شیمیایی دارد [۲]. این ماده به منظور تولید پلی‌پروپیلن، آکریلونیتریل، آکریلیک‌اسید و پروپیلن‌اکسید مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. در موارد مختلفی پروپیلن، در تولید فیلم‌های پلاستیکی، بسته‌بندی و صنایع خودرو نیز به‌کار برده می‌شود. از آنجایی که تقاضای صنعت برای پروپیلن در مقایسه با اتیلن، با سرعت نسبتاً بیشتری در حال افزایش است، بنابراین تلاش برای تولید بیشتر آن جنبه‌ی اقتصادی مهمی خواهد داشت. افزایش نیاز به پروپیلن در بازارهای جهانی نیز، سبب پژوهش‌های گسترده به‌منظور تبدیل ارزان و پربازده مواد خام و فراورده‌های فرعی فرایندهای پالایش نفت به محصولات با ارزش‌تر شده است.

پروپیلن توسط روش‌های مختلفی تولید می‌شود که عمدتاً شامل کراکینگ بخار و کراکینگ کاتالیزوری بستر سیال (FCC) است [۴]. واحدهای شکست حرارتی و شکست کاتالیزوری بستر سیال نیازمند انرژی بالا هستند و سهم زیادی در تولید گازهای گلخانه‌ای دارند. با این وجود، در نظر گرفتن این مهم که پروپیلن به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌شود، روشی که انرژی و هزینه کمتری را شامل باشد و پروپیلن بتواند محصول اصلی فرایند تولید بشود، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار خواهد بود. روش هیدروژن زدایی از پروپان با توجه به افزایش سرعت تقاضا برای پروپیلن و وجود مقدار قابل توجهی از پروپان در گاز طبیعی، جایگزین مناسبی برای تولید پروپیلن می‌تواند باشد. پروپیلن محصول اصلی واکنش هیدروژن زدایی پروپان است [۵، ۲].

رایج‌ترین روش در صنعت، استفاده از هیدروژن زدایی بدون حضور اکسنده برای تولید آلکن‌ها است. این واکنش با مشکلاتی همراه است که از عمده‌ترین آن می‌توان به محدودیت‌هایی ترمودینامیکی اشاره کرد که منجر به درصد تبدیل پایین پروپان می‌شود و در نتیجه دمای بالا و فشار پایین مورد نیاز است. از طرفی، دمای بالا در صنعت مستلزم فراهم کردن انرژی بالا است. غیرفعال شدن سریع کاتالیزور و نیاز به چرخه مداوم احیا در کنار تشکیل محصولات جانبی به علت شکست پروپان از دیگر محدودیت‌های روش

اصلی ترین موانع به حساب می آیند [۱۱-۱۳].

در این پژوهش، برای نخستین بار تأثیر اصلاح خواص پرلیت و پتانسیل آن به عنوان پایه کاتالیزور فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور تهیه پایه پرلیت بهبود یافته، مراحل تبادل تعویض یونی و اسیدشویی به ترتیب انجام گرفت. نتایج حاصل از آزمون های XRD، FE-SEM، $\text{NH}_4\text{-TPD}$ و آزمون های راکتوری به خوبی بیانگر نتایج این پایه کاتالیزور در هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان است.

بخش تجربی

مواد و روش ها

در این پژوهش پرلیت طبیعی برگرفته شده از شرکت سیمین کیمیا چهارمحال بختیاری با ترکیب درصد مشخص شده در جدول ۱، به عنوان پایه زئولیتی کاتالیزور استفاده شد. بدین منظور ابتدا پرلیت در دو مرحله مورد شست و شو و اصلاح قرار گرفت. جهت سنتز کاتالیزور از NH_4VO_3 (سیگما آلدریچ، ۹۹٪) به عنوان منبع وانادیوم، NH_4NO_3 (سیگما آلدریچ) به عنوان عامل تعویض یونی و از HNO_3 (سیگما آلدریچ)

۴ ساعته انجام گرفت. در نهایت نمونه ی تعویض شده یونی به منظور حذف آمونیوم کلسینه شد و پایه Perlit-I سنتز شد. در ادامه به منظور اسیدشویی، پایه Perlit-I توسط اسید HNO_3 با نسبت وزنی ۱:۱۰ به منظور تغییر نسبت Si/Al نمونه ها، مورد اصلاح قرار گرفت. برای تهیه نسبت های مختلف سیلیس-آلومنیوم، از نسبت های مولاریته ۰/۷۵، ۱/۵، و ۲/۲۵ HNO_3 تحت دمای ۸۰ درجه سانتی گراد طی ۳ ساعت استفاده شد. نمونه ها تا رسیدن به pH خنثی توسط آب یون زدوده شسته شد و پس از جداسازی با سانتریفیوژ به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک شدند و برای کلسیناسیون با شیب دمایی 10°C/min به مدت سه ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد درون کوره قرار گرفتند و به ترتیب پایه های Perlit-IA (۱/۵) و Perlit-IA (۲/۲۵) سنتز شدند.

ب) سنتز کاتالیزور

در تحقیق حاضر، به منظور سنتز کاتالیزورهای V/Perlit-I و V/Perlit-IA با غلظت های اسیدی متفاوت، ۸٪ فاز فعال وانادیوم به روش تلقیح خشک بر روی پایه نشانده شده است. پایه تلقیح شده پس از خشک شدن درون آن خشک با دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد در طول شبانه روز قرار گرفت و به مدت ۴ ساعت در کوره ای

جدول ۱ آزمون شیمیایی پرلیت
Table 1 Chemical analyses of perlit

Component	Percentage
SiO_2	%76-68
Al_2O_3	%14-12
Fe_2O_3	%1-0.5
CaO	%5-4
K_2O	%4.5-3
MgO	%0.5-0.2

به دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد. نمودار و طرح کلی مراحل سنتز نمونه نهایی در شکل ۲ آمده است.

روش های تعیین مشخصات کاتالیزورها

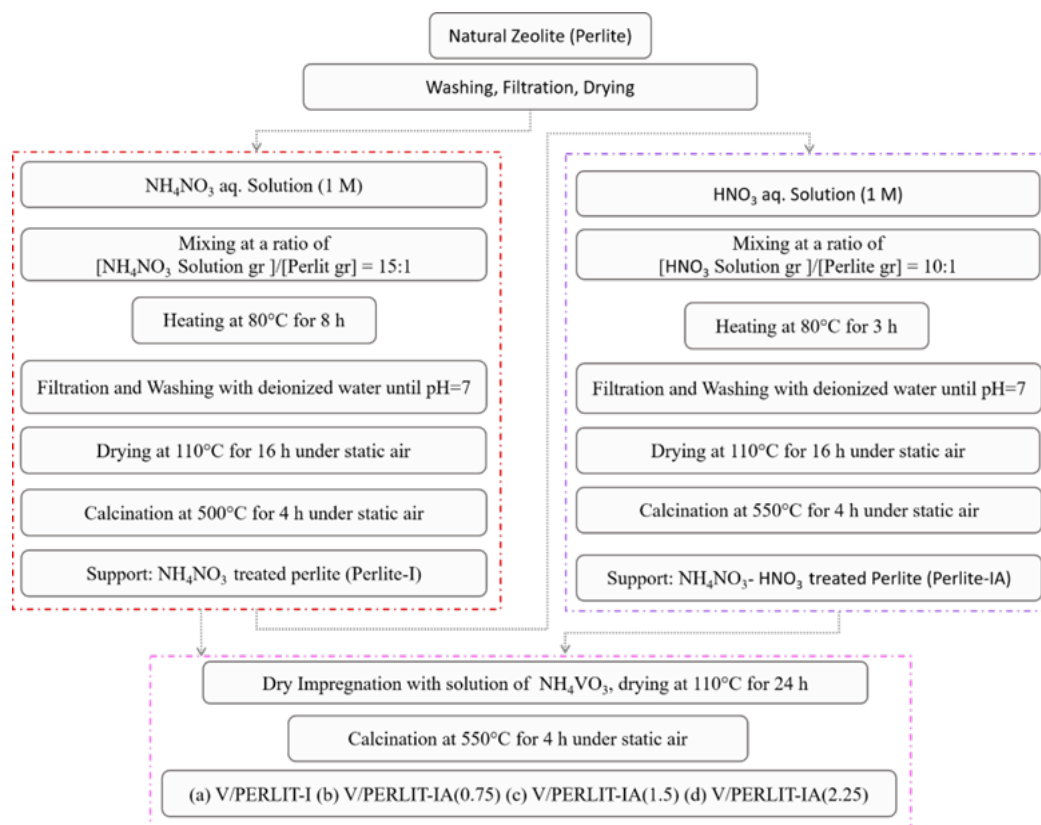
به منظور ارزیابی ساختاری کاتالیزورهای ساخته شده و ارزیابی تأثیر فرایندی بر روی کاتالیزورها، از تحلیل های XRD، SEM، BET و TPD-NH_4 استفاده شده است که در ادامه به معرفی و روش عملکردی آن ها می پردازیم.

به کمک آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) فازهای موجود و بلورینگی کاتالیزور مورد بررسی قرار می گیرد. هر فاز منحصربه فرد دارای موقعیت مکانی ویژه ای در

به عنوان عامل اسیدشویی استفاده شده است.

الف) اصلاح پایه کاتالیزور

در این مرحله به منظور حذف مواد محلول در آب و سایر مواد نامطلوب، پرلیت طبیعی با نسبت وزنی ۱:۸۰ به همراه آب یون زدوده در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد بر روی همزن مغناطیسی با دور ۵۰۰ rpm قرار گرفت. نمونه ی شست و شو شده پس از صافش، به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد درون آن قرار گرفت. به منظور اصلاح تعویض یونی، محلول یک مولار آمونیوم نیترات و پایه ی پرلیت با نسبت وزنی ۱:۱۵ تحت دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۸ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. به منظور عملکرد تعویض یونی بهتر عملیات تعویض یونی در دو مرحله



شکل ۱ طرحواره مراحل بهبود پایه و سنتز کاتالیزورها
Fig. 1 Scheme of support treatment steps and catalyst synthesis

توسط دستگاه GAM-۲۰۰ ثبت و میزان آمونیاک مصرفی در واحد گرم کاتالیزور گزارش می‌شود.

سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیزور در فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان

سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده برای بررسی فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزورها در فرایند هیدروژن‌زدایی اکسایشی در شکل ۲ نشان داده شده است و در ادامه به بررسی تجهیزات مختلف سامانه راکتوری پرداخته شده است.

برای بررسی فعالیت کاتالیزور، ابتدا یک گرم از نمونه با نسبت وزنی ۱:۱ از ماده بی‌اثر، در محدوده ۴۰-۶۰ مش زده‌شده و در وسط راکتور به ارتفاع ۷۰ cm و قطر بیرونی ۱ cm با ضخامت ۳ mm و جنس فولاد ضدزنگ بارگذاری شد. برای بارگذاری ابتدا نصف حجم راکتور با سیلیس-کاربید پر شده و سپس برای جلوگیری از مخلوط شدن کاتالیزور با سیلیس-کاربید، حد فاصل با پشم شیشه پر شده و نصف باقی‌مانده راکتور نیز به همین روال پر می‌شود. علاوه بر خاصیت بی‌اثر بودن سیلیس-کاربید، بارگذاری متراکم این ماده موجب جریان یکنواخت گرمایی در طول راکتور شده و در جریان گازهای عبوری از ایجاد رژیم جریان‌های ناخواسته جلوگیری می‌کند. بعد از برقراری اتصالات سامانه کنترل راکتور را به کامپیوتر متصل کرده تا

الگوی بازتابشی است. دستگاه EQUINOX3000 ساخت شرکت فرانسه، در شرایط عملکردی ۴۰ ولت و ۳۰ میلی‌آمپر مورد استفاده قرار گرفته است. طیف‌های به‌دست‌آمده با استفاده از داده‌های موجود در Joint Committee On Powder Diffraction Standards (JCPDS) ارزیابی می‌شوند.

مورفولوژی و اندازه متوسط ذرات توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل SIGMA VP شرکت ZIESS آلمان معین شد. تصاویر به‌دست آمده برای شناسایی میزان و نوع تجمع بلورها نیز به کار برده می‌شوند.

آزمون دفع سطحی برنامه‌ریزی شده دمایی به منظور بررسی خاصیت اسیدی سطح و دسته‌بندی اسیدهای ضعیف، متوسط و قوی مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا، نمونه‌ها به منظور پیش گرمایش توسط گاز هلیوم در دمای ۴۰۰ سانتی‌گراد تحت جریان قرار می‌گیرند. در ادامه گاز ۳٪ از آمونیاک-هلیوم تحت دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در محفظه نمونه جریان می‌یابد و سپس به منظور حذف آمونیاک‌های جذب‌شده سطحی در معرض گاز هلیوم خالص قرار می‌گیرد. در نهایت با شیب دمایی ۱۰ °C/min، در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با رد شدن گاز هلیوم در بستر نمونه، مولکول‌های هلیوم متناسب با قدرت مکان‌های اسیدی، جایگزین مولکول‌های آمونیاک می‌شوند. تمامی نتایج

که n_i و β_i به ترتیب برابر با تعداد مول مولکول و تعداد اتم‌های کربن هر مولکول است و اندیس in و out بیانگر ورودی و خروجی راکتور هستند.

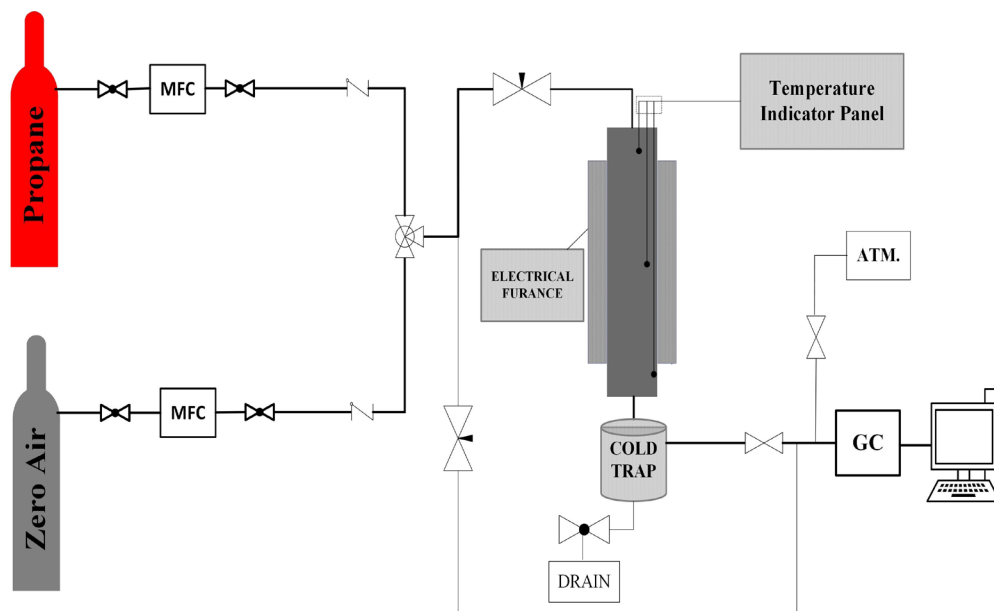
نتایج و بحث

نمونه‌های سنتزی با روش‌های XRD، FE-SEM و TPD-NH₃ مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند که در زیر به بررسی آن‌ها پرداخته می‌شود.

پراش XRD کاتالیزورهای V/PERLIT-IA در محدوده $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ درجه در شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق با الگو، ساختار آریخت شناخته شده پرلیت به عنوان ساختار اصلی پایه قابل مشاهده است [۱۴]. برای هر چهار کاتالیزور سنتزی می‌توان وجود پیک‌های شاخص مربوط به بلور وانادیوم اکسید

از برقراری ارتباط مطمئن شویم. در ادامه، راکتور تحت جریان ۳۰ sccm از هوا، تحت فشار اتمسفری، تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با شیب دمایی ۱۰ c/min گرم شده و به مدت ۱ ساعت در این دما نگه داشته می‌شود. در همین دما خوراک گازی از پروپان و هوا با نسبت مولی ۲:۱ و دبی کل ۸۶۰ sccm وارد راکتور می‌شود. محصولات خروجی در ادامه توسط سوانگاری برخط (Online) گازی مقدار یابی می‌شوند. با محاسبه موازنه کربن برای آزمون‌های راکتوری، تغییر قابل توجهی مشاهده نشد.

درصد تبدیل پروپان، مطابق با رابطه ۱ برابر با نسبت میزان اختلاف مول پروپان موجود در خوراک و جریان خروجی به میزان مول پروپان در ورودی تعریف و محاسبه شده است. گزینش پذیری پروپیلن مطابق با رابطه ۲ برابر با نسبت میزان پروپیلن تولیدی به مقدار پروپان تبدیل شده، تعیین و محاسبه شد. بازده



شکل ۲ طرح‌واره سامانه آزمایشگاهی ارزیابی کاتالیزور
Fig. 2 Scheme of laboratory set-up for reactor catalytic tests

(فلز فعال) را شناسایی کرد. اکسیدهای فلز وانادیوم به تفکیک ساختار در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۶، ۱۵].

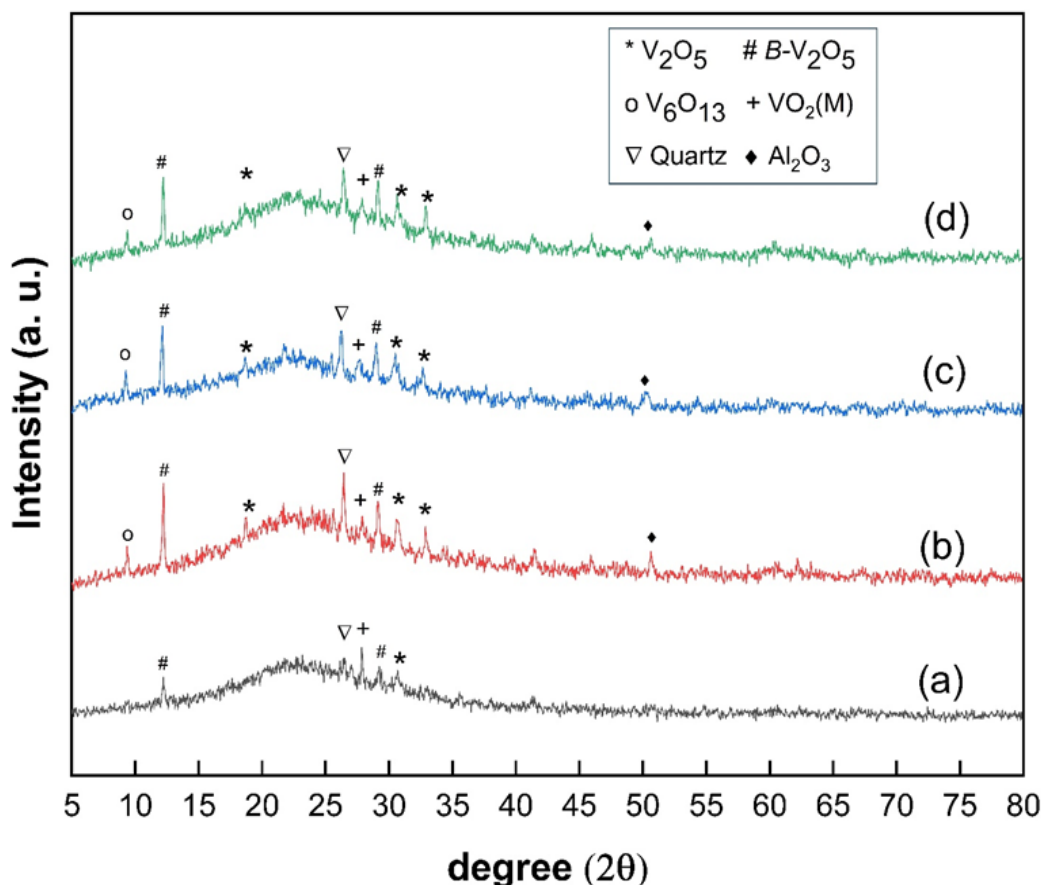
متوسط اندازه بلورها توسط معادله دبای-شرر و به کمک نتایج حاصل از XRD طبق رابطه $d = 0.089\lambda / \beta \cos \theta$ محاسبه شد که در این رابطه، β نشان‌دهنده عرض قله شاخص در نصف ارتفاع قله، θ زاویه میان پرتو تابش شده، λ طول موج پرتو دستگاه اندازه‌گیر و dxrd اندازه بلوری بر حسب نانومتر است. بدین ترتیب، متوسط اندازه بلور ۲/۱، ۲/۲، ۱/۲ و ۲/۸ نانومتر به ترتیب برای نمونه‌های V/PERLIT-IA، V/PERLIT-I، V/PERLIT-IA، (۰، ۷۵) V/

فرایند برابر با حاصل ضرب گزینش پذیری در میزان تبدیل تعریف می‌شود که در رابطه ۳ نشان داده شده است.

$$\text{درصد تبدیل} = \frac{n_{C_3H_8}^{in} - n_{C_3H_8}^{out}}{n_{C_3H_8}^{in}} \quad (1)$$

$$\text{گزینش پذیری} = \frac{\beta_i}{\beta_{C_3H_8}} \frac{n_i^{out}}{n_{C_3H_8}^{in} - n_{C_3H_8}^{out}} \quad (2)$$

$$\text{بازده} = \frac{\beta_i}{\beta_{C_3H_8}} \frac{n_i^{out}}{n_{C_3H_8}^{in}} \quad (3)$$

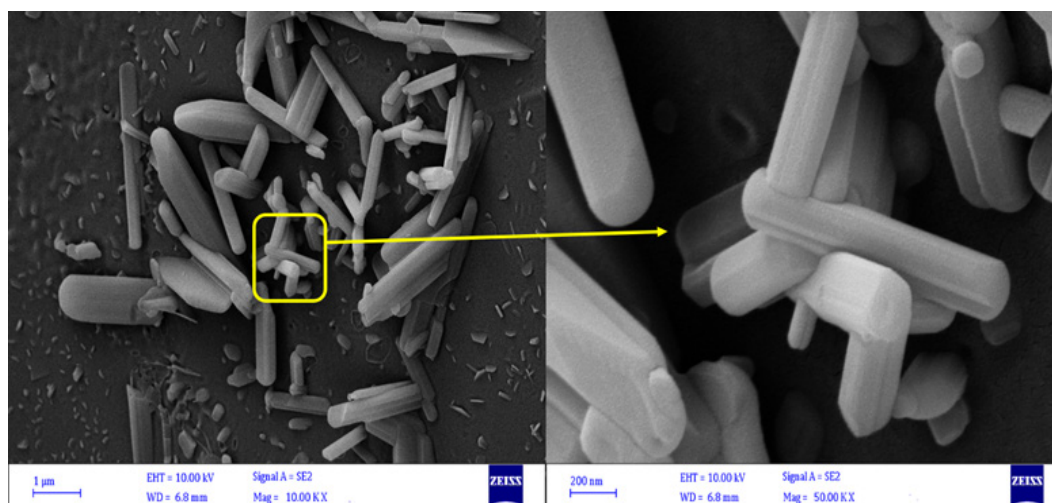


شکل ۳ الگوهای XRD کاتالیزورها: (a) V/PERLIT-I، (b) V/PERLIT-IA(0.75)، (c) V/PERLIT-IA(1.5)، (d) V/PERLIT(2.25)
Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of (a) V/PERLIT-I, (b) V/PERLIT-IA(0.75), (c) V/PERLIT-IA(1.5), (d) V/PERLIT(2.25)

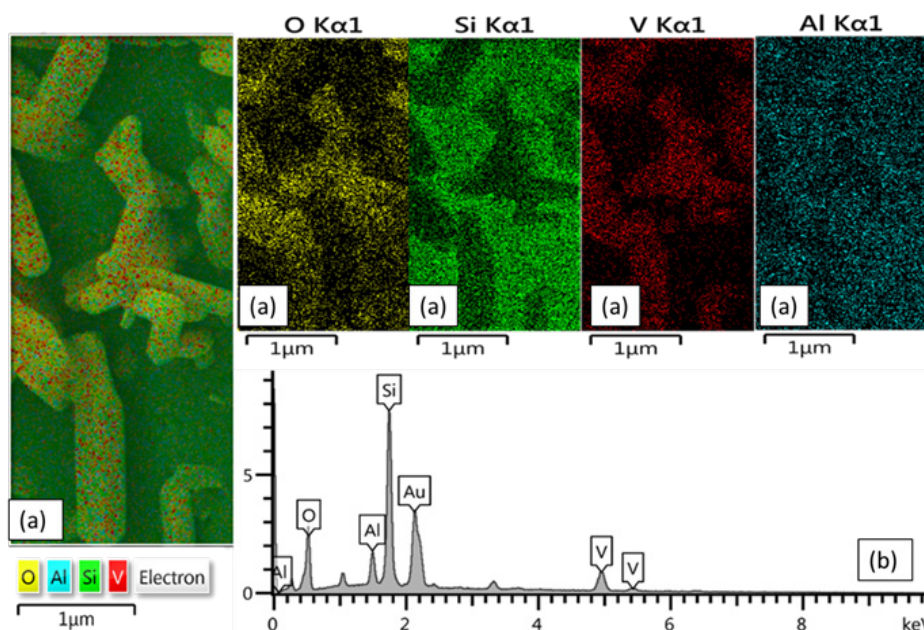
اکسید با پراکندگی بهتر است که برای انجام فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان نتیجه بهتری را نشان خواهد داد [۱۷].

تصویر FE-SEM و نقشه نگاری عناصر وانادیوم، سیلیس-آلمینیوم، و اکسیژن نمونه‌ی V/PERLIT-IA

PERLIT-IA و V/PERLIT محاسبه شد. آنچه باید مدنظر قرار بگیرد، تفاوت الگوی XRD با افزایش غلظت اسیدشویی است. با توجه به آزمون پراش پرتو ایکس می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت اسید مصرفی، کاتالیزور سنتزی دارای بلورهای وانادیوم



شکل ۴ تصویر FESEM کاتالیزور سنتز شده V/PERLIT-IA(1.5)
Fig. 4 FE-SEM images of the synthesized V/PERLIT-IA(1.5) catalyst



شکل ۵ (الف) تصویر نقشه‌نگاری عنصری از اکسیژن، آلومینیوم، سیلیکون و وانادیوم نمونه V/PERLIT-IA(۱,۵) و (ب) طیف‌سنجی پراش انرژی نمونه V/PERLIT-IA(۱,۵)

Fig. 5 (a) Elemental mapping images of oxygen, aluminum, silicon and vanadium elements of V/PERLIT-IA(1.5), (b) energy dispersive x-ray (EDX) of V/PERLIT-IA(1.5)

دارد [۲۰].

عملکرد کاتالیزورهای سنتزی

عملکرد کاتالیزورهای سنتز شده در فرایند تبدیل پروپان به پروپیلن در شکل ۶ ارائه شده است. کاتالیزور مصرفی علاوه بر درصد بالای تبدیل پروپان، باید دارای بازده بالای پروپیلن و تولید کم کربن منوکسید و کربن دی‌اکسید باشد. عملکرد

اصلاح‌شده با غلظت اسیدی ۱/۵ به‌ترتیب در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. نتایج FE-SEM حاکی از تشکیل ساختارهای بلوری روی پایه پرلیت درمقایسه با ساختار شناخته‌شده پرلیت طبیعی است. همچنین، نقشه‌نگاری عناصر نشانگر توزیع وانادیوم هستند [۱۸]. با استناد بر آزمون نقشه‌نگاری و مطابق با شکل ۵ الف توزیع وانادیوم روی پایه پرلیت نشانگر تشکیل

جدول ۲ میزان غلظت اسیدهای ضعیف و قوی حاصل از آزمون NH_3 -TPD
Table 2 Concentration of weak and strong acid sites resulting from NH_3 -TPD

Catalyst	Acid concentration	Total acid (mmol/g)	Weak acid (mmol/g)	Strong acid (mmol/g)	TW ^a (°C)	TS ^b (°C)
V/PERLIT-IA(1.5)	1.5	0.1351	0.079	0.056	195	446
V/PERLIT-IA(2.25)	2.25	0.1042	0.060	0.044	214	403

a The temperature related to weak acidity zone. b The temperature related to strong acidity zone.

کاتالیزورهای سنتز شده در انتخاب‌پذیری پروپیلن در شکل ۷ به تصویر کشیده شده است. مشاهده می‌شود نمونه‌ی V/PERLIT-I بیانگر درصد تبدیل بالاتری نسبت به نمونه‌های پرلیت اسیدشویی شده است. این امر می‌تواند تأییدی بر تغییر اسیدینگی پایه باشد و به عبارتی مکان‌های اسیدی قوی‌تر منجر به درصد تبدیل بالاتر پروپان می‌شود. بر اساس نتایج، اختلاف چشمگیری برای درصد تبدیل نمونه‌های اصلاح‌شده مشاهده نمی‌شود. به طور کلی مشاهده شده است که نمونه‌های اصلاح‌شده دارای

نانوذرات وانادیوم روی پایه پرلیت است [۱۹]. مطابق آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی (شکل ۵ ب) میزان نسبت بالای Si/Al قابل مشاهده است.

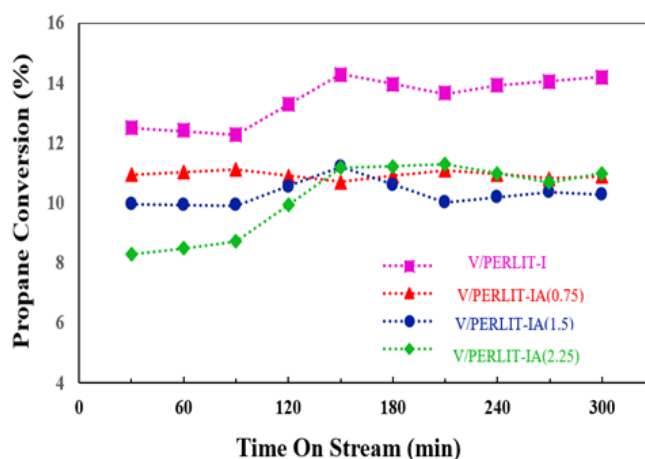
با استفاده از نتایج آزمون TPD، میزان مکان‌های اسیدی ضعیف و قوی دو نمونه V/PERLIT-IA(۲/۲۵, ۰/۷۵) در جدول شماره ۲ گزارش شده است. با افزایش غلظت اسیدی مجموع مکان‌های اسیدی قوی و ضعیف کاهش یافته است. میزان مکان‌های اسیدی نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیزورها تحت تأثیر فاکتورهای متفاوتی از جمله طبیعت پایه قرار

در نتیجه خاصیت اسیدی برونشست مکان‌های کاتالیزور امکان پیوند هیدروژنی با پیوندهای π اولفین را از طریق پروتون سطح میسر می‌سازد و در نهایت با مجموعه‌ای از واکنش‌های متوالی منجر به کاهش گزینش پذیری می‌شود [۲۵]. بر همین اساس، مطابق با نتایج آزمون TPD-NH_3 مشاهده می‌شود نمونه $\text{V/PERLIT-IA (2.25)}$ با مکان‌های اسیدی کمتر، کمترین اکسایش محصولات الفینی و آلکانی را به ترکیبات CO_x دارا بوده است.

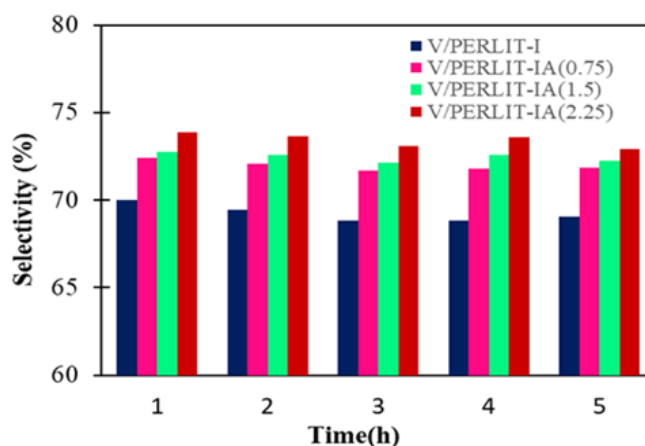
آزمون محصولات توسط سوانگاری گازی (GC) نشان می‌دهد که محصولات شامل پروپان، پروپیلن، اتیلن، کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید هستند. در جدول ۳، توزیع درصد مولی محصولات در بازه یک ساعت ابتدایی و انتهای واکنش گزارش شده است. مطابق جدول ۳ میزان درصد اختلاف موازنه کربن گزارش شده است که مقادیر پایین ۵٪ حاکی از تطابق مناسب هستند.

به‌منظور بررسی بهتر کاتالیزورهای سنتز شده، مقایسه عملکرد فرایندی با نتایج دیگر مقالات با فلز

گزینش پذیری مناسب در محدوده ۷۰٪ هستند که می‌تواند مرتبط با کاهش اسیدینگی پایه باشد و این مقدار پس از گذشت ۵ ساعت دچار کاهش معناداری نبوده است. به علت پایداری پایه‌های کاتالیزورهای مصرفی در اتمسفر اکسیژن، تشکیل محصولات جانبی CO_x در طول واکنش از اکسایش هیدروکربن‌ها صورت می‌گیرد. بر اساس سازوکار شناخته‌شده اکسایش-احیا (مارس ون کروئل) در مرحله ابتدایی اکسیژن شبکه با پروپان وارد واکنش می‌شود و سپس در مرحله دوم اکسیژن جدا شده از ساختار کاتالیزور توسط اکسیژن جذب سطحی شده بر کاتالیزور جایگزین می‌شود. بدین ترتیب محصولات تولید شده در طی واکنش که به صورت شیمیایی جذب سطح شده‌اند، در صورت دفع نشدن به محصولات دیگری از جمله CO_x تبدیل می‌شوند [۲۴-۲۱]. در سطح‌های اکسیدی، مولکول‌های پروپیلن می‌توانند از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی ضعیف با گروه‌های OH سطح برهم‌کنش نشان بدهند.



شکل ۶ میزان درصد تبدیل پروپان برای کاتالیزورهای سنتزی
Fig. 6 Propane conversion over the synthesized catalysts



شکل ۷ میزان گزینش پذیری کاتالیزورهای سنتزی نسبت به پروپیلن
Fig. 7 Selectivity of catalysts to propylene

جدول ۳ تبدیل پروپان و توزیع محصولات در واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی نمونه‌ها
Table 3 Propane conversion and product distribution for ODH reaction over samples

Catalyst	Carbon Balance (%)		Selectivity (%)							
					C ₂ H ₄		CO ₂		CO	
V/PERLIT-I	2.75	4.06	3.45	3.82	0.29	0.22	0.24	0.18	0.65	0.37
V/PERLIT-IA(0.75)	2.05	2.7	2.92	2.99	0.19	0.15	0.22	0.12	0.51	0.19
V/PERLIT-IA(1.5)	2.58	2.81	3.18	3.12	0.14	0.11	0.15	0.11	0.44	0.24
V/PERLIT-IA(2.25)	1.6	2.76	2.53	3.12	0.09	0.07	0.22	0.10	0.56	0.25

جدول ۴ مقایسه میزان گزینش پذیری پروپیلن واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان
Table 4 Comparison of propylene selectivity of oxidative dehydrogenation of propane

Catalyst	Active metal	Temperature Test (°C)	GHSV	Selectivity (%)	Ref
SBA-15	V	500	23000	58	26
γ -Al ₂ O ₃	V	500	20000	67.6-85.9	27
MCM-41	V	600	25000	90	28
MSNS	V	600	18000	89	29
KIT-16	V	525	6000	60	30
CaO-Al ₂ O ₃	V	640	28000	79	31

XRD، پراکندگی مناسب ذرات فاز فعال وانادیوم روی پایه PERLIT-I را نسبت به پایه PERLIT-IA (۰,۷۵,۱,۵,۲,۲۵) نشان دادند. همچنین آزمون TPD-NH₃ نشان دهنده کاهش اسیدینگی پایه اصلاح شده با افزایش غلظت اسید مصرفی است. مطابق با نتایج عملکردی و ارزیابی اسیدینگی، نمونه V/PERLIT-IA (۲/۲۵) با گزینش پذیری ۷۴٪ و درصد تبدیل ۱۱٪ بهترین عملکرد را نشان داده است. بر این اساس، برای دستیابی به تبدیل بالای پروپان و تولید میزان پایین CO_x در فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان، تمرکز بر اصلاح خواص اسیدی پایه پرلیت حائز اهمیت است.

فعال وانادیوم در جدول ۳ گزارش شده است. با مقایسه تحقیقات صورت گرفته می‌توان ادعا کرد که پایه مزبور بر کاهش گزینش پذیری CO_x و افزایش گزینش پذیری C₃H₆ تأثیر بسزایی دارد که این را می‌توان به تأثیر اسیدینگی مناسب و پراکندگی فلز فعال نسبت داد.

نتیجه گیری

به منظور بررسی اثر اصلاح پایه پرلیت طبیعی در فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان، کاتالیزورهای V/PERLIT-IA، V/PERLIT-I، (۰/۷۵)PERLIT-IA، (۱/۵)V/PERLIT-IA و (۲/۲۵)V/PERLIT-IA سنتز شدند. نتایج به دست آمده از

مراجع

- [1] Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M., and Marin G.B., New Trends in Olefin Production, *Engineering*, 3, 171-8, 2017.
- [2] Hu P., Lang W.Z., Yan X., Chu L.F., and Guo Y.J., Influence of Gelation and Calcination Temperature on the Structure-Performance of Porous VOX-SiO₂ Solids in Non-Oxidative Propane Dehydrogenation, *Journal of Catalysis*, 358, 108-17, 2018.
- [3] Hu P., Lang W.Z., Yan X., Chen X.F., and Guo Y.J., Vanadium-Doped Porous Silica Materials with High Catalytic Activity and Stability for Propane Dehydrogenation Reaction, *Applied Catalysis A: General*, 553, 65-73, 2018.
- [4] Sheintuch M., Liron O., Ricca A., and Palma V., Propane Dehydrogenation Kinetics on Supported Pt Catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 516, 17-29, 2016.
- [5] Sadrameli S.M., Thermal/Catalytic Cracking of Liquid Hydrocarbons for the Production of Olefins: A State-of-the-Art Review II: Catalytic Cracking Review, *Fuel*, 173, 285-97, 2016.
- [6] Fattahi M., Kazemeini M., Khorasheh F., and Rashidi A., An investigation of the Oxidative Dehydrogenation of Propane Kinetics over A Vanadium-Graphene Catalyst Aiming at Minimizing of the CO_x Species, *Chemical Engineering Journal*, 250, 14-24, 2014.
- [7] Zhao S., Xu B., Yu L., and Fan Y., Honeycomb-Shaped PtSnNa/γ-Al₂O₃/Cordierite Monolithic Catalyst with Improved Stability and Selectivity for Propane Dehydrogenation, *Chinese Chemical Letters*, 29(6), 884-6, 2018.
- [8] Du Y.J., Li Z.H., and Fan K.N., A Theoretical Investigation on the Influence of Anatase Support and Vanadia Dispersion on the Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379, 122-38, 2013.
- [9] Beretta A., Piovesan L., and Forzatti P., An Investigation on the Role of a Pt/Al₂O₃ Catalyst in the Oxidative Dehydrogenation of Propane in Annular Reactor, *Journal of Catalysis*, 184, 455-68, 1999.
- [10] Tian J., Lin J., Xu M., Wan S., Lin J., and Wang Y., Hexagonal Boron Nitride Catalyst In A Fixed-Bed Reactor For Exothermic Propane Oxidation Dehydrogenation, *Chemical Engineering Science*, 186, 142-51, 2018.
- [11] Yosefi L., Haghighi M., Allahyari S., and Ashkriz S., The Beneficial Use of HCl-Activated Natural Zeolite in Ultrasound Assisted Synthesis of Cu/Clinoptilolite-CeO₂ Nanocatalyst Used for Catalytic Oxidation of Diluted Toluene in Air at Low Temperature, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90, 765-74, 2015.
- [12] González M.D., Cesteros Y., and Salagre P., Comparison of Dealumination of Zeolites Beta, Mordenite and ZSM-5 by Treatment With Acid Under Microwave Irradiation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 144, 162-70, 2011.
- [13] Ates A. and Hardacre C., The Effect of Various Treatment Conditions on Natural Zeolites: Ion Exchange, Acidic, Thermal and Steam Treatments, *Journal of Colloid and Interface Science*, 372, 130-40, 2012.
- [14] Mesrar F., Kacimi M., Liotta L.F., Puleo F., and Ziyad M., Syngas Production from Dry Reforming of Methane over Ni/Perlite Catalysts: Effect of Zirconia and Ceria Impregnation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 17142-55, 2018.
- [15] Omri A. and Benzina M., Sono-Activation of Persulfate by Fe-Expanded Perlite Catalyst for Oxidative Degradation of Orange G: Synergy Study, Influence of Parameters and Phytotoxicity Tests, *Research on Chemical Intermediates*, 7, 1-23, 2022.
- [16] Batista C., Teixeira V., and Carneiro J., Structural and Morphological Characterization of Magnetron Sputtered Nanocrystalline Vanadium Oxide Films for Thermochromic Smart Surfaces, *Journal of Nano Research*, 2, 21-30, 2008.
- [17] Kara G.K., Rahimi J., Niksefat M., Taheri-Ledari R., Rabbani M., and Maleki A., Preparation and Characterization of Perlite/V₂O₅ Nano-Spheres via a Novel Green Method: Applied for Oxidation of Benzyl Alcohol Derivatives, *Materials Chemistry and Physics*, 250, 122991, 2020.
- [18] Corregidor P.F., Acosta D.E., and Destéfani H.A., Green Synthesis of ZSM-5 Zeolite Prepared By Hydrothermal Treatment of Perlite. Effect of Chemical Composition and Characterization of the Product, *Science of Advanced Materials*, 6, 1203-14, 2014.
- [19] Govindarajan D., Uma Shankar V., and Gopalakrishnan R., Supercapacitor Behavior and Characterization of RGO Anchored V₂O₅ Nanorods, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 16142-55, 2019.
- [20] Kapustin G.I., Brueva T.R., Klyachko A.L.,

- Beran S., and Wichterlova B., Determination of the Number and Acid Strength of Acid Sites in Zeolites by Ammonia Adsorption: Comparison of Calorimetry and Temperature-Programmed Desorption of Ammonia, *Applied Catalysis*, 42, 239-46, 1988.
- [21] Lemonidou A.A., Nalbandian L., and Vasalos I.A., Oxidative Dehydrogenation of Propane over Vanadium Oxide Based Catalysts: Effect of Support and Alkali Promoter, *Catalysis Today*, 61, 333-341, 2000.
- [22] Routray K., Reddy K.R.S.K., and Deo G., Oxidative Dehydrogenation of Propane on V2O5/Al2O3 and V2O5/TiO2 Catalysts: Understanding the Effect of Support by Parameter Estimation, *Applied Catalysis A: General*, 265, 103-113, 2004.
- [23] Cavani F., Ballarini N., and Cericola A., Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane: How Far from Commercial Implementation?, *Catalysis Today*, 127, 113-131, 2007.
- [24] Löfberg A., Giornelli T., Paul S., and Bordes-Richard E., Catalytic Coatings for Structured Supports and Reactors: VOx/TiO2 Catalyst Coated on Stainless Steel in the Oxidative Dehydrogenation of Propane, *Applied Catalysis A: General*, 391, 43-51, 2011.
- [25] Ertl G., Knözinger H., and Weitkamp J. (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 427-582. 1997.
- [26] Mitran G., Ahmed R., Iro E., Hajimirzaee S., Hodgson S., Urdă A., Olea M., and Marcu I.C., Propane Oxidative Dehydrogenation over VOx/SBA-15 Catalysts, *Catalysis Today*, 306, 260-7, 2018.
- [27] Al-Ghamdi S.A. and de Lasa H.I., Propylene Production via Propane Oxidative Dehydrogenation over VOx/ γ -Al2O3 Catalyst., *Fuel*, 128, 120-40, 2014.
- [28] Solsona B., Blasco T., Nieto J.L., Pena M.L., Rey F., and Vidal-Moya A., Vanadium Oxide Supported on Mesoporous MCM-41 as Selective Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes, *Journal of Catalysis*, 203, 443-52, 2001.
- [29] Xue X.L., Lang W.Z., Yan X., and Guo Y.J., Dispersed Vanadium in Three-Dimensional Dendritic Mesoporous Silica Nanospheres: Active and Stable Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane in the Presence of CO2, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 15408-23, 2017.
- [30] Liu Q., Li J., Zhao Z., Gao M., Kong L., Liu J., and Wei Y., Design, Synthesis and Catalytic Performance of Vanadium-Incorporated Mesoporous Silica KIT-6 Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene, *Catalysis Science & Technology*, 6, 5927-41, 2016.
- [31] Ayandiran A.A., Bakare I.A., Binous H., Al-Ghamdi S., Razzak S.A., and Hossain M.M., Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene over VOx/CaO- γ -Al2O3 Using Lattice Oxygen, *Catalysis Science & Technology*, 6, 5154-67, 2016.