

key words

Propane Dehydrogenation

Propylene

Olefin

Cr-based catalysts

Pt-based catalysts

Evaluation of propane dehydrogenation catalysts: Catalyst development, chemistry, and challenges

Hamid Karami^{1,2}, Saeed Soltanali^{2*}, Ali Abbasi², Elham Yaghoobpour²

1 Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

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

Abstract

Research subject: Propylene is one of the most prominent gases due to some valuable products and derivatives such as polymers, solvents, dyes, etc., which makes it one of the most important building blocks in the chemical industry. Due to the limitations of steam cracking and fluid catalytic cracking processes in terms of low selectivity, energy consumption, and significant CO₂ emission, these processes cannot fulfill the growing demand for propylene. In recent decades, the dehydrogenation of light alkanes to produce light olefins, especially propane dehydrogenation (PDH), has attracted much attention. Pt-Sn and CrO_x catalysts, which are widely used in this process, have good dehydrogenation activity and selectivity. However, the limitations of price, deactivation, and environmental problems are serious and have led researchers to improve coking stability, sintering Pt catalysts, and find new and environmentally friendly catalysts.

Research approach: One of the challenging issues in the PDH process is achieving

appropriate catalyst. Several solutions, including modification of the base and introduction of additives, have been proposed to enhance the catalytic performance overcome the problems, and increase the resistant stability of Pt, Cr catalysts. Understanding the structure-performance relationship of catalysts during the PDH reaction is essential to achieve innovation in new high-performance catalysts. This research aims to introduce the characteristics of the dehydrogenation reaction, the progress made in the development of the catalyst, and the existing challenges. The properties of support, such as acidity, pore structure and interaction between support and metal oxide, would influence the distribution of active sites and resistance to coking and pore blocking. This research provides a deep understanding of the reaction mechanism and its role in the development and future directions of the catalyst for practical and industrial development.

Main results: This study offers a detailed understanding of how the reaction mechanism works and its significance in the development and future directions of the catalyst for practical and industrial advancement.

*To whom correspondence should be addressed:
soltanalis@ripi.ir

کلمات کلیدی

هیدروژن‌زدایی پروپان

پروپیلن

اولفین

کاتالیزور مبتنی بر کروم

کاتالیزور مبتنی بر پلاتین

*مسئول مکاتبات:

soltanalis@ripi.ir

مروری بر کاتالیزورهای فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان: توسعه کاتالیزور، شیمی

و چالش‌ها

حمید کرمی^۱، سعید سلطانعلی^{۲*}، علی عباسی^۲، الهام یعقوب پور^۲

۱ دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
۲ پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: تولید پروپیلن به‌دلیل فراورده و مشتقات با ارزشی مانند پلیمرها، حلال‌ها، رنگ‌ها و غیره بسیار حائز اهمیت است و یکی از مهم‌ترین قطعات سازنده در صنعت شیمیایی است. فرایندهای شکست حرارتی و شکست کاتالیزوری علاوه بر محدودیت‌های گزینش‌پذیری پایین، مصرف بالای انرژی و انتشار قابل توجه CO_2 ، نمی‌تواند تقاضای رو به افزایش پروپیلن را برآورده کنند. در چند دهه اخیر هیدروژن‌زدایی از آلکان‌های سبک، به‌دلیل بازده بالای پروپیلن، ایمنی و هزینه عملیاتی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. کاتالیزورهای Pt-Sn و CrOx که به‌طور گسترده در فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان (PDH) مورد استفاده قرار می‌گیرند، فعالیت هیدروژن‌زدایی و گزینش‌پذیری مطلوبی دارند؛ با این حال محدودیت‌های قیمت، غیرفعال‌شدن و مشکلات زیست‌محیطی جدی دارند و محققان را به بهبود پایداری در برابر دوده، تفجوشی کاتالیزورهای Pt و یافتن کاتالیزورهای جدید و طرفدار محیط‌زیست سوق داده است.

روش تحقیق: یکی از مسائل چالش برانگیز در فرایند PDH دستیابی به کاتالیزور مناسب است. راهکارهای متعددی از جمله اصلاح پایه و معرفی مواد افزودنی برای تقویت عملکرد کاتالیزوری و غلبه بر مشکلات و افزایش پایداری مقاوم کاتالیزورهای پلاتین و کروم پیشنهاد شده است. خواص پایه مانند اسیدیت، ساختار منافذ و برهمکنش بین اکسید فلزی و پایه، بر توزیع مکان‌های فعال و انسداد منافذ تاثیر می‌گذارد. درک رابطه ساختار-عملکرد کاتالیزورها در طول واکنش PDH برای دستیابی به نوآوری در کاتالیزورهای جدید با کارایی بالا ضروری است.

نتایج اصلی: این پژوهش با هدف معرفی ویژگی‌های واکنش هیدروژن‌زدایی، پیشرفت ایجادشده در توسعه کاتالیزور و چالش‌های موجود درک عمیقی از سازوکار واکنش و نقش آن در توسعه و جهت‌های آتی کاتالیزور برای توسعه کاربردی و صنعتی ارائه می‌دهد.

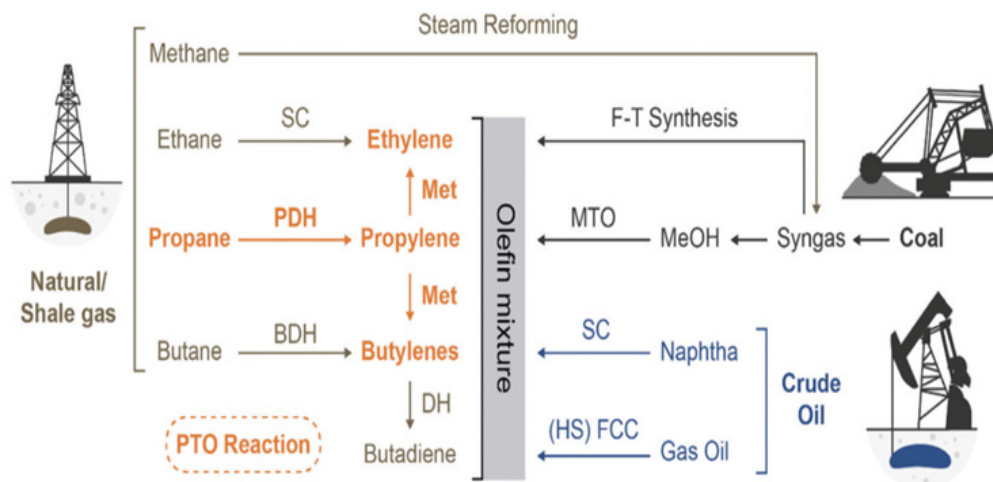
۱ مقدمه

K-PROt و Oleflex ، FBD-۴، PDH، STAR، ADHO ، FCDh به صورت تجاری درآمده اند که از کاتالیزورهای هتروژن متنوعی مانند کاتالیزورهای مبتنی بر فلز و اکسیدفلزی و کاتالیزورهای غیرفلزی استفاده شده است که در این میان کاتالیزور مبتنی بر کروم و پلاتین برای هیدروژن زدایی از پروپان به صورت گسترده در صنعت مورد استفاده قرار گرفته اند و عملکرد عالی نشان داده اند [۸-۱۰]. در این پژوهش کاتالیزورهای PDH، راهبردهای موجود برای بهبود عملکرد کاتالیزوری فرایند PDH و چالش های اصلی در این زمینه مورد بررسی قرار گرفته است.

۲ شیمی فرایند هیدروژن زدایی از پروپان

واکنش اصلی در هیدروژن زدایی کاتالیزوری آلکان های سبک، تشکیل مونوآلفین از خوراک مربوطه است. مطابق واکنش (۱)، فرایند هیدروژن زدایی کاتالیزوری پروپان، واکنشی گرماگیر و از لحاظ ترمودینامیکی در دمای پایین محدود است. بنابراین برای بهبود بازده

تولید پروپیلن به دلیل مشتقات و محصولات با ارزش مانند: پلی پروپیلن، پلی اکریلونیتریل، اکریلیک اسید و سایر مواد شیمیایی بسیار حائز اهمیت است. پروپیلن معمولاً به عنوان محصول جانبی فرایندهای کراکینگ تولید می شود. تقریباً ۸۰ درصد پروپیلن تولید شده از واحد شکست حرارتی (Thermal Cracking) هیدروکربن های سبک یا فرایندهای شکست کاتالیزوری بستر سیال (Fluidized bed Catalytic Cracking) به دست می آید. در حال حاضر میزان تولید پروپیلن جهانی از فرایندهای شکست حرارتی ۵۰ درصد و از واحدهای FCC حدود ۲۹ درصد است [۱]. با توجه به بازده کم و مشکلاتی نظیر محصولات مازاد همچون اتیلن، توسعه فناوری جدید تولید پروپیلن ضروری است. به دلیل افزایش نرخ تقاضای پروپیلن و محصولات حاصل (در کشورمان عمدتاً از روش های کم بازده برای شکست با بخار استفاده می شود.) انتخاب روش مناسب



شکل ۱ فناوری های مختلف تولید اولفین [۷]
Figure 1. Various olefin production technologies [7]

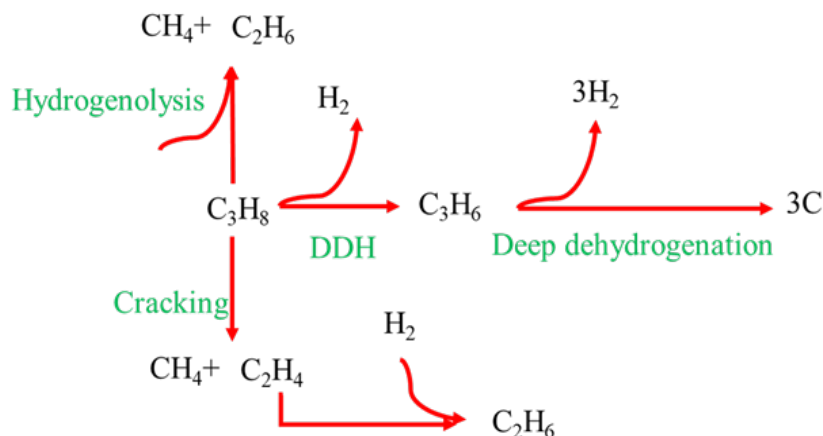
فرایند، واکنش در دمای بالا انجام می شود [۱،۳،۱۱].



در فرایند PDH، فعال سازی پیوندهای C-H پروپان مهم ترین مرحله ای است که عملکرد کاتالیزوری را تعیین می کند. پیوندهای C-H پروپان به شدت پایدار هستند. استحکام پیوند C-C (حدود ۲۴۶ kJ/mol) نسبت به پیوند C-H (حدود ۳۶۳ kJ/mol) بسیار کمتر است؛ اما در حضور کاتالیزور مناسب، هیدروژن زدایی به همراه حداقل شکست پیوند C-C می تواند انجام شود. بنابراین، کاتالیزور PDH باید پیوند C-H را به C-C ترجیح دهد. با توجه به عدم وجود عوامل اکسیدکننده، انتخاب پذیری پروپیلن در روش هیدروژن زدایی مستقیم

تولید پروپیلن با توجه به خوراک های فراوان گازی پارس جنوبی بسیار اهمیت دارد. با توجه به تقاضای روبه رشد و ضعف فناوری معمول در رساندن عرضه به این حجم از تقاضا، مطابق شکل (۱) علاوه بر فرایندهای شکست، آلکن های سبک را می توان با فناوری های جدید مانند: هیدروژن زدایی پروپان (PDH)، فرایند متانول به اولفین (MTO)، فرایند فیشر-تروپش و غیره به طور گسترده ای توسعه داد [۲-۶].

در میان روش های موجود، هیدروژن زدایی از پروپان دارای ظرفیت بالایی در گسترش تولید این ماده پتروشیمیایی و گزینه ای مطمئن برای افزایش عرضه پروپیلن در نواحی نظیر خاورمیانه (با توجه به دسترسی به منابع گاز طبیعی ارزان و ویژگی های جغرافیایی مناسب) است. با توسعه فرایند PDH، فناوری های هیدروژن زدایی مختلفی مانند: Catofin،



شکل ۲ مسیر و واکنش‌های جانبی در فرایند PDH
Figure 2. Reaction pathways commonly observed during the PDH

مستقیم PDH به کار گرفته شده‌اند که عملکرد بالایی را نشان داده‌اند. با این حال، هنوز برخی از چالش‌های کاتالیزورها مانند پایداری پایین، تشکیل دوده، قیمت بالا و مشکلات زیست‌محیطی وجود دارد [۱۵-۱۸].

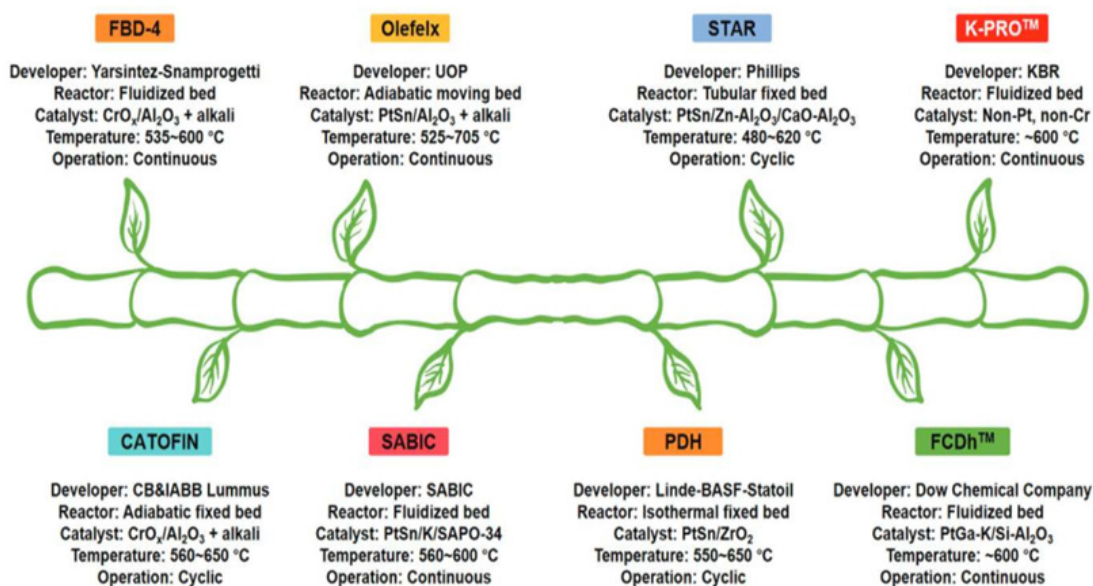
۳ فناوری‌های هیدروژن‌زدایی

با توسعه فرایند PDH، فناوری‌های هیدروژن‌زدایی مانند Catofin، Oleflex، FBD-۴، PDH، STAR، ADHO، و FCDh و K-PROt به صورت تجاری درآمده‌اند [۱۹،۲۰]. فرایندهای هیدروژن‌زدایی پروپان عمدتاً در سه ویژگی متفاوت هستند: (۱) شرایط عملیاتی و احیا که می‌تواند به صورت چرخه‌ای یا پیوسته باشد؛ (۲) کاتالیزورهای مورد استفاده (کاتالیزورهای مبتنی بر کروم، پلاتین و غیره) (۳) حرارت‌دهی. خلاصه و مقایسه هشت فناوری موجود برای PDH در شکل ۳ گزارش شده است.

فرایندهای Catofin و Oleflex به عنوان دو فناوری

(PDH) بسیار بالاتر از واکنش هیدروژن‌زدایی اکسیدی است [۸،۱۲،۱۳]. برای بهبود بازده فرایند، واکنش در دمای بالا انجام می‌شود. مطابق شکل ۲ این کار باعث غیرفعال شدن کاتالیزورها و تولید محصولات نامطلوب می‌شود.

واکنش‌های جانبی شامل شکست، هیدروژن‌زدایی عمیق یا پلیمری شدن در طول فرایند PDH رخ می‌دهد که منجر به گزینش‌پذیری کم و تشکیل دوده می‌شود. واکنش‌های متوالی هیدروژن‌زدایی مونوآلفین‌ها به دی و تری‌آلفین‌ها روی مکان‌های فعال مشابه با هیدروژن‌زدایی پارافین‌ها به مونوآلفین‌ها انجام می‌شود. با توجه به اینکه واکنش گرماگیر بوده و با افزایش تعداد مول همراه است؛ بنابراین از نظر ترمودینامیکی دماهای بالا و فشارهای پایین برای انجام واکنش‌های هیدروژن‌زدایی مناسب‌تر است [۱۴]. در چند دهه گذشته تعدادی از کاتالیزورهای ناهمگن (مانند Pt، CrOx، VOx، GaOx) برای واکنش‌های



شکل ۳ توسعه فناوری‌های هیدروژن‌زدایی از پروپان به منظور تولید پروپیلن [۲۱]
Figure 3. Development of the representative propane dehydrogenation to propylene technologies [21]

چرخه‌های کوتاه احیا (۱۵ - ۳۰ دقیقه) انجام می‌شود و در نتیجه ۵ تا ۸ راکتور برای عملیات مستمر فرایند استفاده می‌شود. این فناوری مصرف انرژی بالایی دارد. همچنین جابه‌جایی متناوب تحت شرایط دمایی بالا باعث از کار افتادن شیر اصلی می‌شود. ماده تولیدکننده گرما (HGM) در واقع ماده جدید با پایه اکسید فلزی است (برای افزایش گزینش‌پذیری و بهره‌وری در فرایند Catofin استفاده می‌شود. این ماده به همراه کاتالیزور وارد راکتور می‌شود تا در هر چرخه دچار واکنش‌های اکسایش و احیا شود و گرمای کافی را برای انجام واکنش هیدروژن‌زدایی تأمین کند. این ماده نه تنها بهره‌وری پروپیلن را افزایش می‌دهد؛ بلکه مصرف انرژی و انتشار دی‌اکسیدکربن را نیز کاهش می‌دهد. در سال ۲۰۱۲، فناوری Catofin/HGM در مقیاس تجاری برای تأسیسات صنعتی استفاده شد [۲۰،۲۳].

۲-۳ فرایند Oleflex

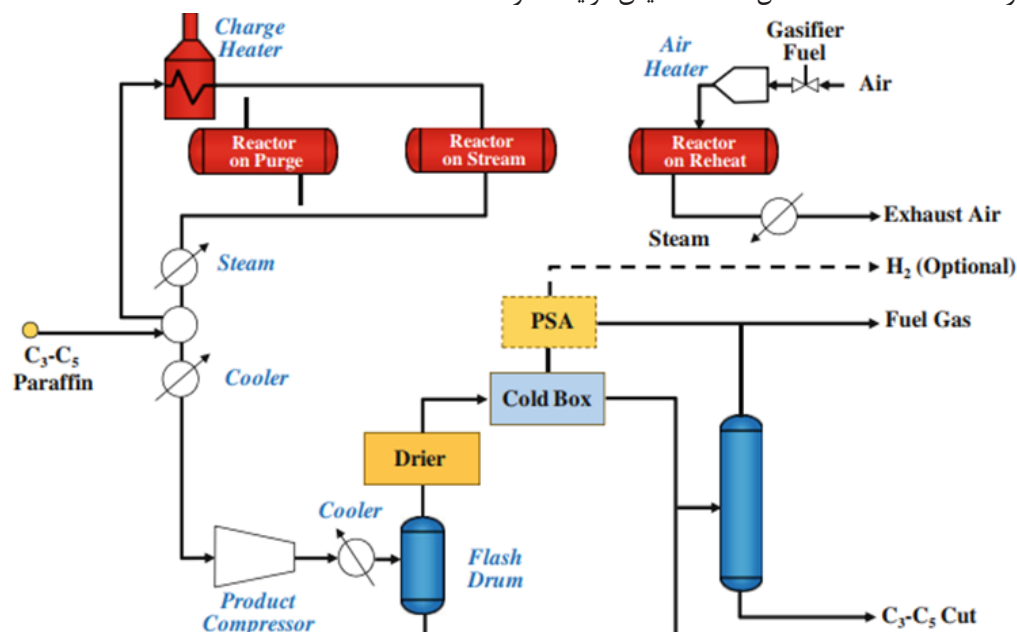
فرایند Honwywell UOP Oleflex که در سال ۱۹۹۰ تجاری شد، در واقع پروپان را توسط هیدروژن‌زدایی کاتالیزوری در راکتورهای بستر متحرک به پروپیلن تبدیل می‌کند (شکل ۵). در این فرایند از کاتالیزور قابل‌احیای پلاتین بر پایه آلومینا استفاده می‌شود؛ این فرایند هزینه تولید پایین، بازگشت سرمایه بالا و آلودگی زیست‌محیطی کمی دارد و می‌تواند پروپان را به پروپیلن با خلوص شیمیایی یا پلیمری تبدیل کند. اخیراً کاتالیزورهای کارآمدتری نظیر کاتالیزورهای DeH وارد بازار شده‌اند که بارگذاری Pt را کاهش می‌دهند و گزینش‌پذیری پروپیلن را افزایش می‌دهند. در این فرایند خوراک از قبل حرارت داده می‌شود. سپس وارد واحد پروپان‌زدایی می‌شود. بوتان یا ترکیبات

مهم PDH به‌طور گسترده شناخته و استفاده می‌شوند (مطابق منابع و اطلاعات موجود در حال حاضر واحدهای مبتنی بر فناوری Oleflex حدود ۶۰ درصد است)، در ادامه روند عملیاتی و کاتالیزورهای استفاده‌شده در این فناوری‌ها به‌صورت مبسوط ارائه شده است.

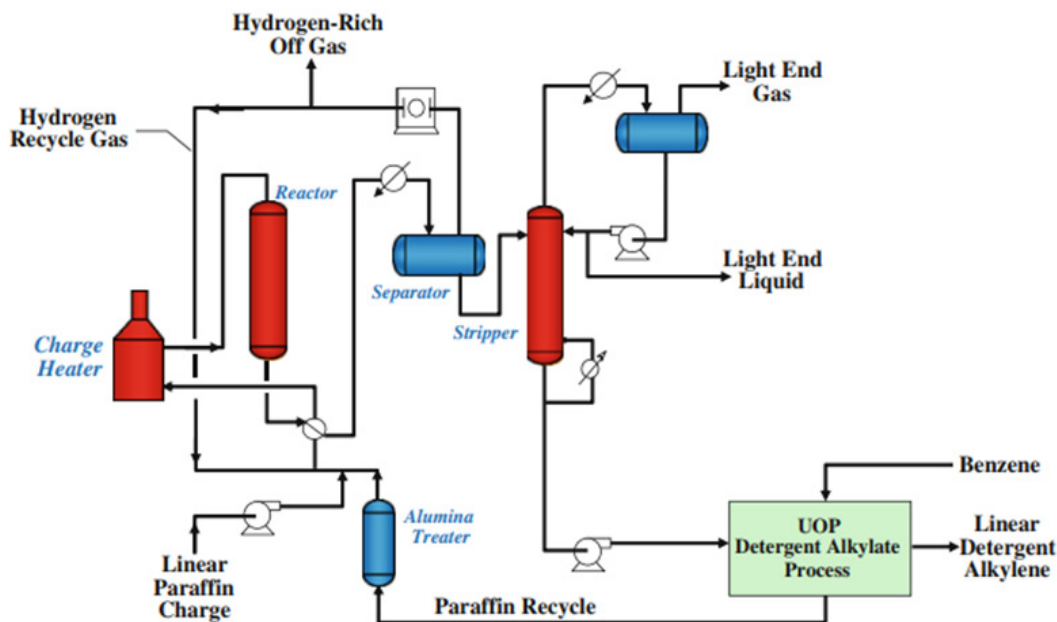
۱-۳ فرایند Catofin

فرایند Catofin در واقع فناوری هیدروژن‌زدایی از آلکان‌های C_3-C_6 برای تولید اولفین‌ها است که توسط شرکت ABB Lummus توسعه یافت. مطابق شکل ۴ این فرایند به ۴ قسمت تقسیم می‌شود: واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان برای تولید پروپیلن، متراکم‌سازی جریان خروجی از راکتور، بازیابی محصول و واحد پالایش.

فرایند Catofin از فناوری جریان ناهمسو برای تغییر جهت جریان مواد واکنش‌دهنده استفاده می‌کند (یعنی حرکت رو به پایین هوا و رو به بالای هیدروکربن‌ها) تا محصولات بیشتری با مواد خام کمتری تولید شوند؛ در نتیجه هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری کاهش می‌یابد. کاتالیزورهای کروم/آلومینا که در این فرایند استفاده می‌شود، عملکرد، پایداری و راندمان بالای تولید پروپیلن را دارد. راکتور بستر ثابت استفاده‌شده در این فرایند به‌گونه‌ای طراحی شده است که چرخش هیدروکربن/هوای داغ را انجام می‌دهد. هیدروکربن‌ها قبل از ورود به بستر کاتالیزور با هوای داغ گرم می‌شوند و در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۰/۵ بار واکنش می‌دهند [۱۴،۱۹،۲۲]. گزینش‌پذیری پروپیلن بیش از ۸۷ درصد است. در فرایند Catofin، راکتورهای بی‌دررو به صورت موازی و ادواری برای هیدروژن‌زدایی و احیا در 560°C - 600°C متصل هستند. این فرایند در



شکل ۴ نمودار جریان فرایند Catofin [۳]
Figure 4. Catofin process flow diagram [3]



شکل ۵ طرح‌واره فرایند هیدروژن‌زدایی UOP [۳]
Figure 5. UOP schematic dehydrogenation process [3]

دارد: (۱) مصرف بالای انرژی، گرمای مورد نیاز برای تبدیل کامل یک مول پروپان به پروپیلن تقریباً ۱۲۰ کیلوژول است؛ (۲) درصد تبدیل پروپان در یک مرحله به دلیل محدودیت تعادل ترمودینامیکی زیاد نیست و مقدار زیادی پروپان تبدیل نشده باید پس از جداسازی، به راکتور بازگردانده شود که منجر به تجهیزات بزرگ، سرمایه‌گذاری بالا و مصرف زیاد انرژی می‌شود. در فرایند PDH، بخش جداسازی از واکنش هیدروژن‌زدایی بیشتر به انرژی وابسته است. بنابراین PDH فرایندی با مصرف انرژی بالا است. بدیهی است که افزایش درصد تبدیل پروپان در یک مرحله روشی موثر برای کاهش سرمایه‌گذاری تجهیزات و هزینه عملیات است؛ اما این کار ساده نیست.

سه راه‌حل برای افزایش تبدیل پروپان از نظر تعادل ترمودینامیکی وجود دارد: (۱) افزایش دمای واکنش، (۲) کاهش فشار جزئی هیدروکربن‌ها و (۳) کاهش فشار جزئی H_2 ؛ که در ادامه هر کدام از این راه‌حل‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

افزایش دمای واکنش: درصد تبدیل تعادلی آلکان‌های سبک تقریباً به صورت خطی با دما (بین ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) افزایش می‌یابد (شکل ۶ الف)؛ حد بالای دمای پذیرفته شده برای PDH حدود ۶۳۰ درجه سانتی‌گراد است. افزایش بیش از حد دما موجب واکنش‌های جانبی شدید شامل شکست حرارتی و تشکیل دوده می‌شود. بنابراین، به نظر می‌رسد که دمای فرایند در حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد عملی‌تر باشد. (برای هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان، دما می‌تواند کمی پایین‌تر باشد).

فشار جزئی هیدروکربن‌ها: همان‌طور که در شکل ۶

سنگین موجود در C_4 LPG، از انتهای این واحد تخلیه می‌شوند. جریان خروجی از بالای این واحد به واحد Oleflex C_4 وارد می‌شود تا محصولات مایع سرشار از پروپیلن و ترکیبات گازی سرشار از هیدروژن تولید شوند. هیدروژن خالص تولیدشده را می‌توان مستقیماً برای اصلاح جذب سطحی با فشار تناوبی (Pressure Swing Adsorption, PSA) استفاده کرد یا به عنوان سوخت در واحد به کار برد. در این فرایند کاتالیزور Pt-Sn استفاده می‌شود که بسیار فعال بوده و دارای انتخاب‌پذیری بالا و شدت شکست اصطکاکی پایین است [۲۴،۲۵].

واحدهای هیدروژن‌زدایی با فناوری Oleflex را می‌توان با فرایندهای تبدیل جریان پایین‌دستی مانند واحد آلکیل‌اسیون (یا دیمریزاسیون ایزوبوتیل) ادغام کرد تا ترکیبات نفتی آلکیل‌دار شده با عدد اکتان بالا تولید شوند و با هیدروژن‌زدایی از آن‌ها نیز ایزواکتان با عدد اکتان بالا به دست آید. این تلفیق فرایندها اصطلاحاً فرایند آلکیل‌دار کردن غیرمستقیم UOP (یا InAlkTM) نامیده می‌شود.

۴ محدودیت و چالش‌های واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان

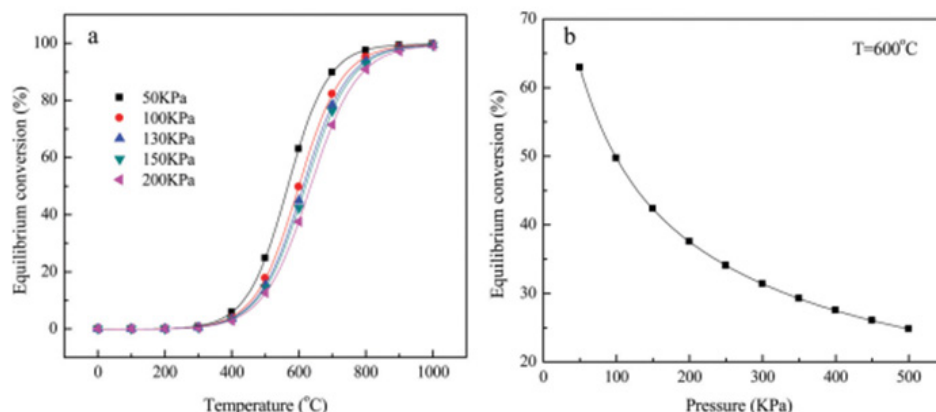
به‌طور نظری هیدروژن‌زدایی پروپان (PDH) واکنشی atom economic است. به عبارت دیگر، یک مول پروپان یک مول پروپیلن و یک مول H_2 از طریق هیدروژن‌زدایی تولید می‌کند که هر دو محصول ارزش افزوده بالایی دارند. اگرچه دستیابی به حالت ایده‌آل در عمل غیرممکن است، اما نتایج واقعی می‌تواند از طریق کاربرد کاتالیزور مناسب و شرایط بهینه واکنش به این حالت بسیار نزدیک شود [۲۶].

دو جنبه نامطلوب از واکنش هیدروژن‌زدایی وجود

۵ ساخت و توسعه کاتالیزور

در چند دهه اخیر، شمار زیادی از کاتالیزورهای ناهمگن مانند کاتالیزورهای مبتنی بر فلز، کاتالیزورهای مبتنی بر اکسیدفلز و کاتالیزورهای غیرفلزی (مانند Pt ، $CrOx$ ، VOx ، $GaOx$ ، ZrO_2 ، کربیدها، نیتrideها و مواد کربنی) به دلیل میل ترکیبی آنها به پیوندهای C-H پارافینی و فعالیت پایین برای شکستن پیوند C-C برای واکنش PDH استفاده شده‌اند و عملکرد

ب نشان داده شده است، درصد تبدیل تعادلی با فشار به صورت نمایی افت می‌کند. کاهش فشار جزئی هیدروکربن‌ها در افزایش درصد تبدیل بسیار مؤثر است. می‌توان فشار کلی عملیات را کاهش داد یا گاز رقیق را برای کاهش فشار جزئی هیدروکربن‌ها معرفی کرد. بدیهی است که فعالیت در زیر فشار جو برای هیدروژندایی مطلوب است، اما ریسک بالقوه در نشت هوا به درون واحد نهفته است. بنابراین، مناسب‌ترین فشار واکنش، ممکن است برابر با مجموع افت فشار



شکل ۶ الف) تبدیل تعادلی پروپان به پروپن به عنوان تابعی از دما تحت فشارهای مختلف و ب) تبدیل تعادلی هیدروژن زدایی پروپان به عنوان تابعی از فشار در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد [۱۲]

a) Equilibrium conversion of propane to propene as a function of temperature under different pressures) .6 Figure
[12] C° 600 and (b) equilibrium conversion of propane dehydrogenation as a function of pressure at

عالی نشان داده‌اند. بر اساس نظریه اسید-باز و نوار d) (d-band، پرشدن غیراشباع اوربیتال‌های d روی فلزات واسطه و محل‌های M-O اسید لوئیس روی اکسیدهای فلزی تعیین‌کننده واکنش‌پذیری فرایند PDH است. در واکنش PDH، فعال‌سازی پیوند C-H اول پروپان به عنوان مرحله تعیین‌کننده سرعت و فعالیت کاتالیزور شناخته می‌شود [۱۸، ۲۸].

کاتالیزورهای مبتنی بر پلاتین و کروم به ترتیب در فناوری‌های Oleflex و CATOFIN استفاده می‌شوند که به عنوان کاتالیزورهای تجاری برای فرایندهای PDH (شرکت‌های Chevron و Phillips) شناخته می‌شود. کاتالیزورهای مبتنی بر Pt و $CrOx$ فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی نسبت به اولفین‌ها دارند و با انواع راکتورها نیز سازگار هستند. اولویت انتخاب کاتالیزور به عوامل مختلفی بستگی دارد. برای مثال در کاتالیزورهای مبتنی بر Pt ، معایبی نظیر دسترسی پایین، قیمت بالا، نیاز به خوراک تصفیه‌شده به دلیل میل شدید آن به مسومیت و نیاز به فرایند احیای دقیق دارد؛ درحالی‌که عیب اصلی کاتالیزورهای مبتنی بر $CrOx$ تشکیل گونه سمی و سرطان‌زا یعنی Cr^{6+} است که مشکلاتی را برای این کاتالیزور ایجاد می‌کند. با توجه به استفاده تجاری گسترده از این کاتالیزورها، سازوکار و ساختار-عملکرد واکنش آن‌ها به طور گسترده در سالیان اخیر مورد مطالعه قرار گرفته است که هدف

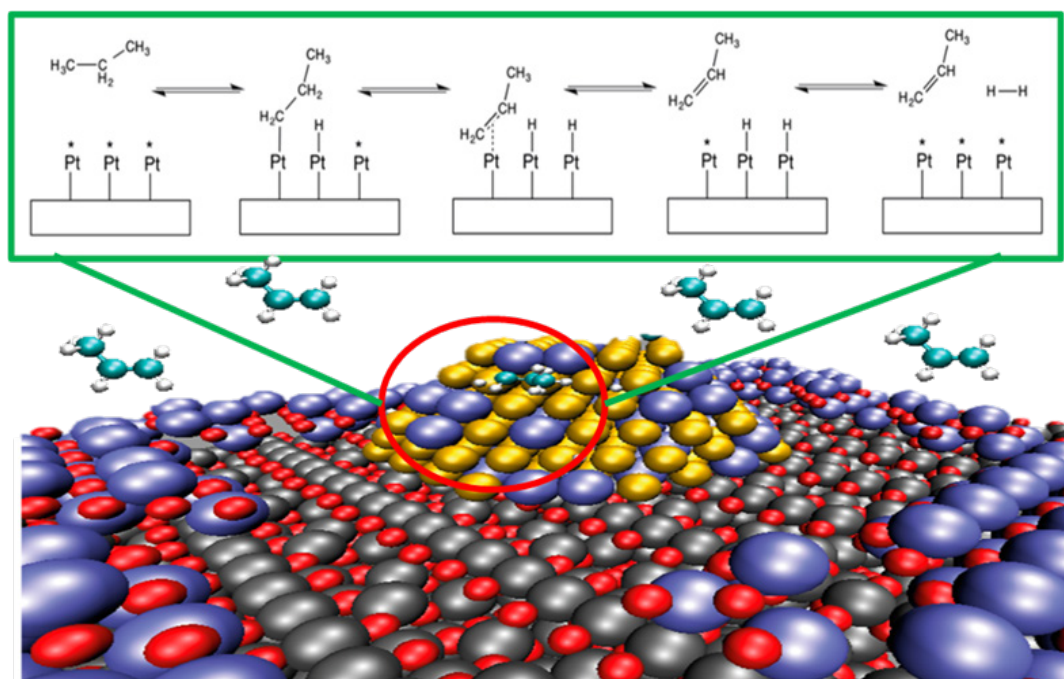
از خروجی راکتور به ورودی کمپرسور و فشار ورودی کمپرسور باشد که کمی بالاتر از فشار جو کنترل می‌شود.

فشار جزئی هیدروژن: علاوه بر نکات قبلی ممکن است بخار یا سایر گازهای بی‌اثر را برای رقیق کردن هیدروکربن‌ها استفاده کنند. بخار در صورت امکان ترجیح داده می‌شود؛ چون می‌تواند قبل از ورود به کمپرسور با چگالش حذف شود. با این حال، اضافه شدن مقدار زیاد بخار سبب کاهش درصد تبدیل ناشی از جذب رقابتی می‌شود؛ مگر اینکه دمای واکنش به میزان زیادی افزایش یابد [۲۷]. در حالی که استفاده از گازهای بی‌اثر دیگر از نظر اقتصادی غیرمنطقی است؛ زیرا اگر نیتروژن یا گاز بی‌اثر دیگری وارد شود، تمام فرایندهای گرمایش، فشرده‌سازی و جداسازی را طی خواهد کرد و مصرف انرژی را افزایش خواهد داد. کاهش فشار نسبی هیدروژن تعادل را به سمت هیدروژن زدایی تغییر می‌دهد. در عمل، فشار نسبی H_2 اغلب به طور عمدی بالا می‌رود تا سرعت Coking را کاهش داده و زمان بین احیا را طولانی‌تر کند. بنابراین، دما و فشار واقعی واکنش برای هیدروژن زدایی باید با تغییر روند تبدیل تعادلی با دما و فشار و همچنین شدت واکنش‌های حرارتی تعیین شود [۸].

رقابت می‌کند، هیدروژن کافت (Hydrogenolysis) است. بنابراین کاتالیزورهای PDH باید فعالیت بالایی برای شکستن پیوند C-H و فعالیت کمتری نسبت به فعال‌سازی پیوندهای C-C داشته باشند [۹].

فلزات نجیب مانند Pt به دلیل میل ترکیبی شدید به پیوندهای C-H پارافینی منجر به انتخاب‌پذیری بالا نسبت به هیدروژن‌زدایی می‌شود و جزء اصلی بسیاری از کاتالیزورهای هیدروژن‌زدایی به‌شمار می‌روند [۲۹]. پروپان چون مولکولی اشباع شده است، معمولاً به‌صورت فیزیکی روی Pt و به‌طور کلی روی سطح فلزات جذب می‌شود و به همین دلیل هیچ‌گونه

این تحقیقات بهینه‌سازی طراحی کاتالیزور و بهبود پایداری آن نسبت به غیرفعال شدن است. باوجود این تلاش‌ها، غیرفعال شدن کاتالیزور به دلیل تشکیل دوده همچنان نیاز به احیای پیوسته آن را تشدید می‌کند. محققان برای یافتن گزینه‌های جایگزین موفق شده‌اند فرمول‌بندی‌های کاتالیزوری مختلف مانند اکسیدهای فلزی (برای نمونه، VO_x ، GaO_x ، FeO_x)، کاتالیزورهای تک‌اتمی (single atom catalyst) و نانوکربن‌ها را ارائه کنند؛ اما تاکنون پیشرفت آن‌ها تدریجی بوده است. اگرچه سازوکار واکنش و ماهیت مکان‌های فعال در کاتالیزورهای مختلف متفاوت است،



شکل ۷ سازوکار واکنش هیدروژن‌زدایی با استفاده از کاتالیزور $Pt-Sn/Al_2O_3$ [۹]
Figure 7. catalyst Mechanism of dehydrogenation reaction using $Pt-Sn/Al_2O_3$

فرایند هیبریداسیون اوربیتالی در حالت‌های d فلز رخ نمی‌دهد. تشکیل هم‌تافت‌های (Complexes) فلز-آلکان که اصطلاحاً کمپلکس‌های S نامیده می‌شوند ($[M-H-C]$) به دلیل پایین بودن آنتالپی پیوند ($kcal/mol$ ۱۵ یا کمتر) نه تنها در شرایط PDH معمولی بلکه به‌سختی در شرایط آزمایشگاهی استاندارد مشاهده می‌شوند، بنابراین نیروهای وان‌دروالس (VdW) قدرت جذب را کنترل می‌کنند و فرایند جذب ترجیحاً روی سطح فلز به دلیل تماس بیشتر رخ می‌دهد. آلیاژ کردن Pt با فلزات دیگر باعث تغییر شدید انرژی جذب نمی‌شود؛ بلکه انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای گسستن پیوند C-H را با تغییر دادن مرکز نوار d پلاتین کاهش می‌دهد که منجر به کاتالیزورهای PDH با فعالیت بیشتر می‌شود [۳۱-۲۸]. کاتالیزور مبتنی بر Pt فعالیت عالی برای هیدروژن‌زدایی از پروپان از خود نشان می‌دهد؛ اما به دلیل میل شدید آن به تشکیل دوده،

اما برخی ایده‌های کلی در مورد طراحی کاتالیزور از نظر فعالیت، گزینش‌پذیری و پایداری را می‌توان به سایر موارد تعمیم بخشید. در این پژوهش کاتالیزورهای مبتنی بر Pt و CrO_x به دلیل استفاده گسترده در فرایند هیدروژن‌زدایی مورد بررسی قرار گرفته است و مشخصات سایر کاتالیزورهای نوظهور برای تولید اولفین‌های سبک مورد بحث قرار گرفته است.

۵-۱ کاتالیزورهای فلزی

۵-۱-۱ کاتالیزورهای هیدروژن‌زدایی مبتنی بر Pt

مطابق شکل ۷، سازوکار واکنش روی فلزات را می‌توان به سه بخش اصلی تقسیم کرد: (۱) جذب پروپان، (۲) فعال‌سازی C-H و شکستن پیوند (۳) تشکیل H_2 و دفع پروپیلن. گسست پیوند C-H اولیه در پروپان جذب‌شده به‌صورت فیزیکی معمولاً مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش است. واکنش جانبی که اغلب با هیدروژن‌زدایی

معتقدند که انتقال شدید الکترون بین اتم‌های Sn و Pt باعث شود اتم‌های Pt سرشار از الکترون شوند که باعث جذب پروپیلن و انتقال دوده از مکان‌های Pt به پایه را بهبود می‌بخشد. همچنین افزودن Sn باعث پهن شدن نوار d پلاتین می‌شود که متعاقباً مرکز نوار d پلاتین روی سطح Pt-Sn را پایین می‌آورد؛ در نتیجه کاتالیزورهای Pt-Sn سد انرژی برای جذب پروپیلن را کاهش می‌دهند و انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای هیدروژن‌زدایی از پروپیلن را زیاد می‌کنند که منجر به بهبود گزینش‌پذیری پروپیلن می‌شود. علاوه بر این گونه‌های Sn به پراکندگی مجدد خوشه‌های Pt در عملیات احیای کاتالیزور کمک می‌کنند [۳۸-۳۶].

Pt و Sn قادرند تعدادی از آلیاژهای Pt-Sn را تشکیل دهند (مانند Pt_3Sn , Pt_2Sn , $PtSn$, Pt_3Sn_2 , Pt_2Sn_3 و $PtSn_4$) با این حال، تشکیل این آلیاژها بر روی تکیه‌گاه‌های سطح بالا به شدت به ماهیت پایه، عملیات حرارتی، روش تلقیح و غیره بستگی دارد. سوال اساسی دیگر در این سامانه‌ها، وضعیت اکسایش Sn تحت شرایط واکنش است. قلع پس از احیا ممکن است در شکل SnII یا SnIV باقی بماند یا به حالت Sn^0 فلزی کاهش یابد و آلیاژهای $Pt_{x-1}Sn_x$ را تشکیل دهد. آلیاژهای Pt-Sn زمانی که با تکیه‌گاه فقط اندکی برهم‌کنش داشته باشد، راحت‌تر تشکیل می‌شوند (مانند کاتالیزورهای بر پایه ساختارهای سیلیسی). ساختارهای ممکن برای کاتالیزورهای $PtSn/Al_2O_3$ در شکل ۸ نشان داده شده‌اند [۹، ۴۱، ۴۲].

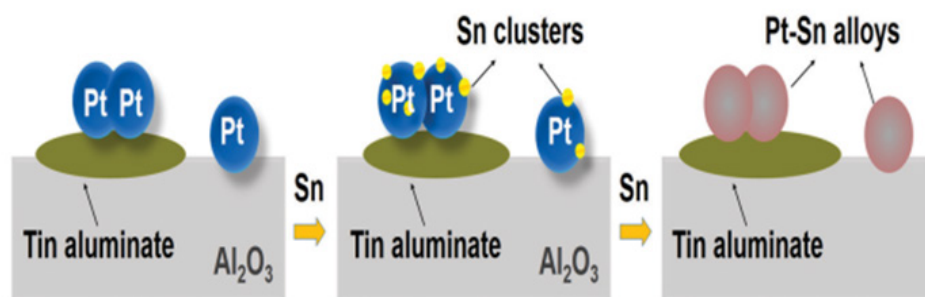
پیش‌برنده‌های اکسیدی: علاوه بر ارتقادهنده‌های فلزی، اکسیدهای فلزی مانند اکسید فلزات قلیایی و اکسید فلزات قلیایی خاکی به‌عنوان ارتقادهنده استفاده شده‌اند. این ارتقادهنده‌ها نه تنها محیط کوئوردیناسیون و حالت الکترونی ترکیبات فلزی که توسط برهم‌کنش‌های فلز-اکسید تعدیل می‌شوند را تغییر می‌دهند، بلکه باعث خنثی شدن مکان‌های اسیدی نیز می‌شوند. برای مثال، گانگ و همکارانش نشان دادند که افزودن تیتانیوم اکسید به کاتالیزورهای Pt با ایجاد برهم‌کنش قوی فلز-پایه بین Pt و TiO_2 به بهبود عملکرد کاتالیزوری آن کمک می‌کند. اما

تفجوشی (Sintering) و هزینه بالای آن موجب شده است محققان به دنبال ساخت کاتالیزورهای حاوی مقادیر کمی از Pt و اصلاح کاتالیزورهای فلزی توسط ارتقادهنده (برای مثال، فلز و اکسید) و پایه (اکسید و غیراکسید) باشند. در ادامه، کاتالیزورهای رایج مبتنی بر Pt از جنبه ارتقادهنده‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

۱-۲ ارتقادهنده در کاتالیزورهای مبتنی بر پلاتین

پیش‌برنده‌های فلزی: یکی دیگر از واکنش‌های جانبی نامطلوب که با هیدروژن‌زدایی رقابت می‌کند، تشکیل دوده است. از آنجا که هر دو واکنش هیدروژن‌کافت و تشکیل دوده، نسبت به هیدروژن‌زدایی به ساختار پایه حساسیت بیشتری دارند، هر گونه ناخالصی یا گونه غیرفعال در سطح می‌تواند به‌عنوان رقیق‌کننده مکان عمل کند و گزینش‌پذیری را به سمت هیدروژن‌زدایی افزایش دهد.

ترکیب کردن Pt با فلزات دیگر (M) برای تشکیل آلیاژها یا کامپوزیت‌های Pt-M روشی کارآمد برای بهبود فعالیت و گزینش‌پذیری و پایین آوردن بارگذاری Pt برای فرایند PDH است. انواع پیش‌برنده‌های فلزی مانند Ti ، Sn ، Zn ، Cu ، Fe ، Co ، Mn ، In ، Ga ، V که بر اساس الکترون‌گاتیوی، هزینه، میزان سمی بودن و غیره انتخاب شده‌اند. از بین این موارد، کاتالیزور دوفلزی Pt-Sn گزینش‌پذیری و پایداری خوبی از خود نشان داده است و بیشترین توجه را به خود جلب کرده است [۳۵-۳۲]. محققان معتقدند که نقش Sn در این کاتالیزور را می‌توان در اثر هندسی و اثر الکترونی آن خلاصه کرد. از طرفی، گزینش‌پذیری نسبت به هیدروژن‌زدایی را با مهار هیدروژن‌کافت افزایش می‌دهد. برخی محققان نشان داده‌اند که افزودن Sn به جداسازی توده‌های بزرگ Pt به خوشه‌های کوچک‌تر کمک می‌کند و واکنش‌هایی را که نیاز به گروه بزرگی از اتم‌های Pt دارند تا جایگاه‌های فعال مانند هیدروژن‌کافت و دوده‌سازی را تشکیل دهند، کاهش می‌دهد. کاتالیزور Pt-Sn فعالیت بسیار بالاتری نسبت به کاتالیزور Pt خالص دارد. از طرف دیگر، محققان



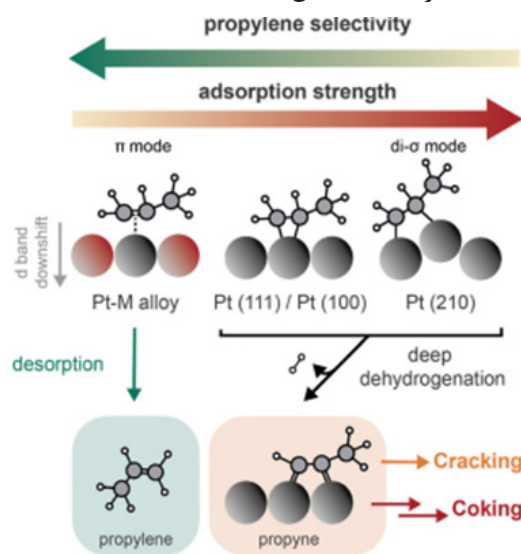
شکل ۸ ساختارهای ممکن برای کاتالیزورهای $PtSn/Al_2O_3$ [۹]
Figure 8. Models of the possible Pt-Sn/ Al_2O_3 catalysts [9]

زمانی که نانوذرات Pt با پیش‌برنده فلزی استفاده می‌شوند، ساختار هندسی و الکترونی مکان‌های فعال تغییر می‌کند که باعث بهبود عملکرد کاتالیزور می‌شود. آلیاژ کردن Pt با فلزات واسطه باعث تشکیل پروپیلن جذب‌شده به‌صورت جذب شیمیایی ضعیف روی نوار p یا فیزیکی شیمیایی جذب‌شده می‌شود و موجب گزینش‌پذیری بالاتر می‌شود. به‌دلیل اثرات هندسی و الکترونی پروپیلن به‌صورت غیرکوالانسی روی سطح $PtSn_{(111)}$ جذب می‌شود [۳۳، ۴۷]. اتم‌های Sn معمولاً در لبه‌ها مانند سطوح $Pt(211)$ یافت می‌شوند؛ این حالت باعث پایین آوردن فعالیت به سمت هیدروژن‌زدایی عمیق و شکست روی این لبه‌ها می‌شود [۴۸، ۴۹]. اثرات الکترونی شامل پایین آوردن

افزودن مقادیر اضافی از TiO_2 باعث افزایش تعداد مراکز شدیداً اسیدی می‌شود که تشکیل دوده را تسریع می‌بخشد. برهم‌کنش فلز-اکسید و مکان‌های اسیدی نامطلوب ایجادشده اثر متقابلی روی عملکرد فرایند هیدروژن‌زدایی می‌گذارند. بنابراین در واکنش‌های PDH باید برهم‌کنش بین Pt و پیش‌برنده‌های اکسیدی تنظیم شود [۴۱-۴۳].

۵-۳-۱ گزینش‌پذیری

مشکلات اصلی در گزینش‌پذیری PDH از شکست و هیدروژن‌زدایی عمیق ناشی می‌شود که باعث تشکیل دوده می‌شوند. جذب شدید آلکن‌ها روی این سطوح باعث غیرفعال‌سازی سریع‌تر کاتالیزور از طریق هیدروژن‌زدایی عمیق و متوالی (که منجر به ته‌نشین



شکل ۹ رابطه انتخاب‌پذیری و قدرت جذب مکان‌های فعال کاتالیزور [۷]

Figure 9. The relationship between selectivity and adsorption strength of catalyst active sites [7]

انرژی مرکز نوار d پلاتین است که استحکام پیوند بین ماده جذب‌شده و فلز را تضعیف می‌کند و گزینش‌پذیری پلی‌پروپیلن را زیاد می‌کند [۳۱، ۵۰]. آلیاژ کردن Pt با ۱۵ درصد Sn پرشدن نوار ۵d پلاتین را افزایش می‌دهد و قدرت جذب مولکول را کاهش می‌دهد. بنابراین احتمال واکنش‌های هیدروژن‌کافت، تشکیل دوده و شکست وجود دارد [۵۱]. افزودن پیش‌برنده‌ها منجر به تشکیل C^* (و در نتیجه دوده) کمتری می‌شود و گزینش‌پذیری واکنش شکست را پایین می‌آورد؛ چون گونه‌های پروپن شدیداً هیدروژن‌زدایی شده (CH_3CCH^*) تنها گونه‌های C_p هستند که از لحاظ انرژی، شکافتن پیوند C-C را به پیوند C-H ترجیح می‌دهند (شکل ۹). علاوه بر این، آلیاژ کردن Pt باعث سهولت انتقال گونه‌های پلی‌آروماتیک به پایه، کندشدن سرعت رشد ذرات، ممانعت از واکنش‌های رقابتی هیدروژن‌کافت و همپارشی (Isomerization) و خنثی‌کردن اسیدینگی پایه می‌شود. مفهوم فعال‌سازی و واجذب پروپیلن

شدن کربن و تشکیل دوده می‌شود) و واکنش‌های شکست می‌شود (که منجر به تولید محصولات ناخواسته مانند متان و اتان می‌شود) [۴۶، ۴۷].

یک نکته مهم برای دستیابی به گزینش‌پذیری بالای پروپیلن در PDH پایین آوردن انرژی جذب/دفع پروپیلن و افزایش سد انرژی برای فعال‌سازی پیوندهای بیشتر C-H است تا محصولات حاصل از هیدروژن‌زدایی عمیق و دوده تشکیل نشوند. در سطح فلز، پروپیلن معمولاً به‌صورت شیمیایی در حالت π یا $di-\sigma$ جذب می‌شود (شکل ۹) به نحوی که $di-\sigma$ گونه شدیداً جذب‌شده روی پلاتین (با $Pt(111) > Pt(100) > Pt(211)$ ، شکل ۹) است [۴۶].

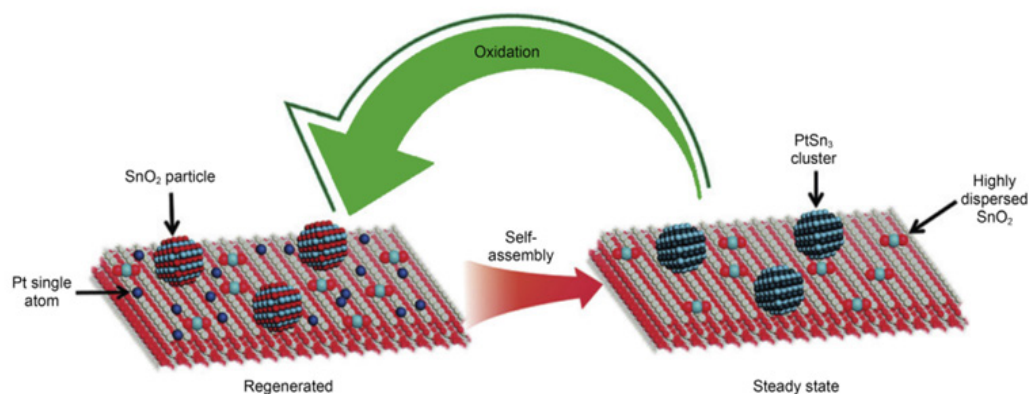
مشخص شده است که اگرچه استفاده از حالت تک‌فلزی این کاتالیزور تضمین‌کننده فعالیت کاتالیزوری بالا است ولی گزینش‌پذیری بالایی را نسبت به پروپیلن فراهم نمی‌کند که این پارامتر یکی از معیارهای کلیدی در فناوری PDH است.

کمک کند و فعالیت کاتالیزوری Pt به حالت اول برگردد (شکل ۱۰).

۵-۱-۵ زمان بین دو احیا در کاتالیزورهای مبتنی بر پلاتین

زمان بین احیا پارامتر مهمی برای طراحی و عملکرد راکتورهای بستر ثابت یا متحرک است. زمان بین احیا برای کاتالیزورهای مبتنی بر پلاتین با میزان سرعت نشست دوده تعیین می شود، زیرا تفجوشی پلاتین در طول واکنش فرایند نسبتاً کندی است. غیرفعال سازی

برای CrOx نیز وجود دارد؛ ولی روابط ساختار-فعالیت آن شدیداً به خوشه سازی CrOx و برهم کنش با پایه بستگی دارد. برای مثال هرگاه SBA-۱۵ به عنوان پایه استفاده شود، گونه های Cr^{3+} با عدد کوئوردیناسیون ۴ تشکیل شده، فعالیت بیشتری دارند و گزینش پذیری بالاتری نسبت به مکان های Cr روی سطح اکسید کروم دارند؛ اما هرگاه آلومینا استفاده شود، گونه های الیگومری حاصل فعالیت/گزینش پذیری بالاتری دارند [۵۰-۵۲].



شکل ۱۰ فرایند بازآرایی کاتالیزور PtSn در طول چرخه احیا - واکنش [۵۶]
Figure 10. Self-reassembled process of PtSn catalysts during regeneration-reaction cycle [56]

با دوده به دو مرحله متمایز، غیرفعال سازی سریع و حالت پایدار طبقه بندی می شود [۵۴]. کاهش فعالیت کاتالیزور را نمی توان به سادگی به مقدار و ماهیت دوده نسبت داد. تشکیل دوده بر روی پایه، فعالیت کاتالیزور را مستقیم تحت تأثیر قرار نمی دهد، در حالی که افت فشار بستر کاتالیزور افزایش می یابد [۵۷]. باید توجه داشت که هیدروژن زدایی واکنشی برگشت پذیر با افزایش تعداد مول است و با افزایش افت فشار، هم درصد تبدیل و هم گزینش پذیری کاهش می یابد. در مورد گزینش پذیری به اولفین ها، (از آنجایی که واکنش های جانبی مانند شکست و تشکیل دوده واکنش های برگشت ناپذیری هستند)، واکنش های جانبی هنگامی که هیدروژن زدایی سرکوب شود، افزایش می یابد و در نتیجه انتخاب پذیری نسبت به اولفین کاهش می یابد. زمانی که ذرات پلاتین توسط دوده پوشانده شوند، کاتالیزور غیرفعال می شود. بنابراین، مهم نیست که دوده کجا و چگونه تشکیل می شود؛ زیرا عامل نامطلوبی برای هیدروژن زدایی آلکان های سبک است. کاهش سرعت نشست دوده و طولانی تر شدن زمان بین احیاها برای بهبود فناوری های هیدروژن زدایی آلکان سبک بسیار مهم است. تشکیل دوده مانند تفجوشی پلاتین اجتناب پذیر است، اما می توان اقداماتی را برای کاهش سرعت تشکیل دوده انجام داد، از جمله بهینه سازی شرایط واکنش و کاتالیزور.

سرعت تشکیل دوده تحت تأثیر H_2O ، H_2 ، فشار نسبی هیدروکربن ها و همچنین سرعت فضایی و سرعت خطی

۵-۱-۴ پایداری

غیرفعال شدن کاتالیزورهای PDH عمدتاً ناشی از کاهش مکان های فعال به دلیل ایجاد دوده و رشد/کلوخه شدن ذرات است. برای افزایش مقاومت کاتالیزور در برابر تشکیل دوده از مفهوم کنترل اندازه جمعی ذرات استفاده می شود: روی سطح فلز، هیدروژن زدایی از پروپان واکنشی غیرحساس به ساختار و کاتالیزوری شده به صورت تک اتمی است که در آن، مکان های فعال و جذب کننده پروپان در واقع اتم های سطحی با عدد کوئوردیناسیون پایین هستند. از طرف دیگر، واکنش های جانبی مانند واکنش تشکیل دوده در واقع واکنش های حساس به ساختار هستند که به تشکیل خوشه های فلزی بزرگتر نیاز دارند. بنابراین با کاهش اندازه جمعی مکان های فعال مثلاً با آلیاژ کردن با Pt می توان به پایداری بالاتری در برابر تشکیل دوده دست یافت [۲۰]. غیرفعال شدن کاتالیزور به دلیل خوشه سازی Sn در بیش از چند چرخه احیا مشاهده شده است [۵۵]. به منظور پایداری و پراکنده شدن فاز فعال و افزایش مقاومت آن ها در برابر رشد ذرات، فاز فعال باید به شدت به پایه وصل شده باشد که این حالت در سامانه های Pt/CeO_2 دیده می شود.

با وجود این پیشرفت ها، معمولاً به احیای کاتالیزور نیاز است که دلیل آن تمایل ذاتی کاتالیزور به تشکیل دوده در شرایط PDH است. احیای کاتالیزور در دمای بالا (تا ۷۵۰ درجه سانتی گراد) و در محیط اکسید کننده و بعضاً در حضور Cl انجام می شود تا به توزیع مجدد Pt

که افزودن حدود ۱۰ درصد وزنی TiO_2 به پایه Al_2O_3 می‌تواند تشکیل دوده را کنترل کند، زیرا انتقال الکترون از گونه‌های TiO_x به Pt منجر به تشکیل ذرات Pt غنی از الکترون می‌شود که جذب پروپیلن و تشکیل پیش‌ساز دوده را کنترل می‌کند. بهبود مقاومت در برابر تشکیل دوده در کاتالیزور مؤثرترین راه برای طولانی کردن زمان بین چرخه احیا است.

۵-۲- کاتالیزورهای هیدروژن‌زدایی مبتنی بر کروم

ساختار و رفتار کاتالیزورهای مبتنی بر کروم به‌طور گسترده در فرایند هیدروژن‌زدایی مورد بررسی قرار گرفته است؛ اما ماهیت دقیق مکان فعال کاتالیزور به‌دلیل وجود کروم در چندین حالت اکسایشی و ساختارهای مولکولی متفاوت هنوز بحث‌برانگیز است. ماهیت گونه‌های کروم موجود در سطح کاتالیزور کلسینه‌شده تنها به تعدادی از پارامترها مانند نوع پایه، دمای کلسیناسیون و مقدار بارگذاری اکسید کروم وابسته نیست؛ بلکه در طول واکنش تغییر می‌کند. مروری بر شناسایی گونه‌های فعال و ساختار کاتالیزورهای مبتنی بر کروم در ادامه آورده شده است [۹،۶۰].

۵-۲-۱- گونه‌های فعال در کاتالیزورهای مبتنی بر کروم

واکنش هیدروژن‌زدایی در کاتالیزورهای مبتنی بر کروم در محیط کاهنده انجام می‌شوند. این کاتالیزورها شامل یون‌های Cr^{3+} ، Cr^{4+} و Cr^{6+} هستند. مقادیر نسبی حالت‌های اکسایش عمدتاً به ساختار به‌کاررفته به‌عنوان پایه کاتالیزور، مقدار بارگذاری کروم و دمای کلسیناسیون بستگی دارد. Cr^{3+} و Cr^{6+} حالت‌های اکسایش غالب در کاتالیزورهای کروم/آلومینا هستند [۵۸،۵۶-۵۴].

در نمونه کلسینه‌شده مطابق شکل ۱۱ دو نوع Cr^{6+} توسط روش‌های شیمیایی مرطوب و طیف‌سنجی شناسایی شده است: (۱) Cr^{6+} که با برهم‌کنش با گروه‌های OH سطحی متصل به پایه آلومینا که به شکل مونوکرومات (CrO_4^{2-}) است و در آب حل نمی‌شود و (۲) Cr^{6+} محلول در آب به شکل پلی‌کرومات $(Cr_2O_7^{2-})$. نوع اول به‌صورت شیمیایی به پایه وصل شده است و مقدار آن حدود $Cr(VI)/nm^2$ ۰.۸-۱.۱ (یعنی حدود ۱ درصد وزنی کروم، با توجه به سطح ویژه پایه) است. مقدار کل Cr^{6+} برای بارگذاری بیشتر از $Cr(VI)/nm^2$ ۵ (یعنی ۴ تا ۸ درصد وزنی) نیز حدود ۲-۳ $Cr(VI)/nm^2$ (یعنی حدود ۲ تا ۳ درصد وزنی) است. افزایش دمای تکلیس کاتالیزور باعث کاهش مقدار Cr^{6+} می‌شود [۵۹-۶۲].

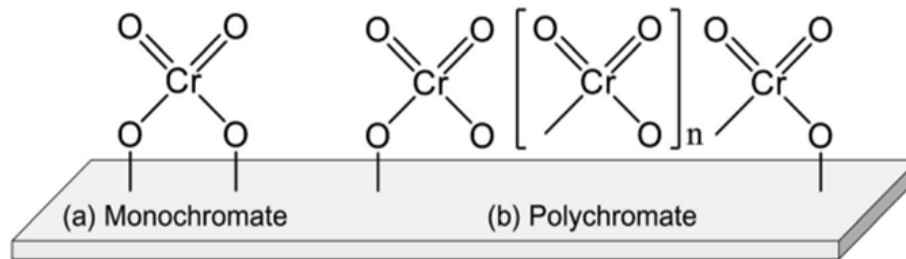
در بارگذاری پایین کروم، عمدتاً Cr^{6+} روی سطح کروم/آلومینا وجود دارد. کروم سه‌ظرفیتی در تمامی بارگذاری‌های کروم وجود دارد و مقدار آن با مقدار کل کروم زیاد می‌شود. فاز کروم (III) اکسید ابتدا روی پایه

هیدروکربن‌ها قرار می‌گیرد [۵۴]. برای کاتالیزور، مهم‌ترین عامل ترکیب آن است. افزایش فشار جزئی H_2 رایج‌ترین اقدام برای جلوگیری از تشکیل دوده است. در فرایند Oleflex™ Honeywell UOP، این اقدام برای کنترل نرخ تشکیل کک و تنظیم زمان بین احیا انجام می‌شود؛ اما کاهش تشکیل کک به‌وسیله افزایش فشار نسبی H_2 منجر به کاهش تبدیل آلکان‌های سبک می‌شود، از آنجایی که از نظر ترمودینامیکی این واکنش برای هیدروژن‌زدایی نامطلوب است [۵۸]. گردش H_2 و کاهش تبدیل منجر به افزایش سرمایه‌گذاری تجهیزات و هزینه عملیاتی می‌شود. وارد کردن مقدار کمی بخار آب به راکتور می‌تواند تشکیل دوده را به میزان قابل توجهی کاهش دهد، اما به‌دلیل جذب رقابتی با خوراک، درصد تبدیل را کاهش می‌دهد. به‌این منظور افزایش دمای واکنش تا حدودی اثر H_2O بر درصد تبدیل را ضعیف می‌کند. به‌عنوان مثال، هنگام اضافه کردن H_2O به خوراک ورودی، درصد تبدیل پروپان بر روی کاتالیزور Pt-Sn/CeO₂ به حدود ۴۰٪ در دمای ۶۸۰°C می‌رسد و تشکیل دوده تقریباً از ۲/۸ تا ۰/۵ درصد وزنی کنترل می‌شود [۵۹]. فشار نسبی هیدروکربن‌ها باید تا حد امکان پایین نگه داشته شود. به‌طور کلی، تنظیم فشار جزئی هیدروکربن‌ها برای کاهش تشکیل کک در عمل در نظر گرفته نمی‌شود.

Space time بر میزان درصد تبدیل و گزینش‌پذیری تأثیر می‌گذارد؛ به‌طوری‌که درصد تبدیل افزایش و گزینش‌پذیری کاهش می‌یابد.

اگرچه کوتاه کردن space time می‌تواند باعث کاهش یا حتی تقریباً جلوگیری از تشکیل کک شود، اما آنچه مهم‌تر است، تعادل بین تبدیل و گزینش‌پذیری است. اثر سرعت خطی بر روی تشکیل دوده شبیه به space time است. در مورد space time ثابت، افزایش سرعت خطی برای جذب اولفین‌های تشکیل‌شده روی سطح کاتالیزور نامطلوب است و درجه اختلاط مجدد بخار را کاهش می‌دهد. حتی اگر سرعت خطی به‌دلیل افزایش افت فشار بستر کاتالیزور، که متناسب با مجذور سرعت است، تا حد زیادی افزایش نیابد و بنابراین واکنش‌های ثانویه اولفین‌ها، از جمله چگالش تراکمی (Polycondensation) به کک، بتوانند مهار شوند، این اقدام برای طولانی کردن زمان بین احیاها قابل اجرا نیست.

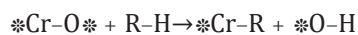
مهم‌ترین عامل مؤثر بر زمان بین احیا، ترکیب تشکیل‌دهنده کاتالیزور است. همان‌طور که در بخش‌های قبلی بیان شد، هم فلزات فعال و هم پایه ممکن است سرعت تشکیل دوده را افزایش دهد. علاوه بر این به‌کاربردن فلز دوم برای تشکیل آلیاژ با Pt و استفاده از پایه با اسیدینگی مناسب می‌تواند دوده تشکیل‌شده توسط هیدروژن‌زدایی عمیق هیدروکربن‌ها را کاهش دهد. جیانگ و همکاران پیشنهاد دادند



شکل ۱۱ ساختار (الف) مونوکرومات و (ب) پلی کرومات بر پایه اکسید فلزی [۲۹]
Figure 11. Structure of (a) monochromate and (b) polychromate supported on a metal oxide [29]

Cr^{3+} در حالت اکسایش-کاهش در واقع مکان‌های فعال در بارگذاری‌های پایین کروم هستند و در بارگذاری‌های بالا نیز هر دو مکان‌های اکسایش-کاهش و غیراکسایش-کاهش فعال هستند. از طرف دیگر، کاوانی و همکارانش به این نتیجه رسیدند که Cr^{3+} غیراکسایش-کاهش در کروم آمورف فعالیت بیشتری از Cr^{3+} تشکیل شده توسط واکنش احیا دارد. هر دو یون‌های تک‌هسته‌ای (منفردشده) و چندهسته‌ای (خوشه‌ای) کروم به‌عنوان مکان‌های فعال نشان داده شده‌اند. اما نتایج نشان می‌دهد که اندازه خوشه اکسید Cr^{3+} هیچ تأثیری بر فعالیت یون‌های Cr^{3+} در واکنش هیدروژن‌زدایی یا آروماتیک‌دار کردن اکتان ندارد [۷۲،۷۳].

علاوه بر یون‌های Cr^{3+} ، یون‌های اکسیژن روی سطح نیز در واکنش هیدروژن‌زدایی مشارکت دارند. این واکنش ممکن است از طریق تفکیک مولکول آلکن به گروه آلکیل چسبیده به کروم روی سطح و اتم هیدروژن چسبیده به اکسیژن روی سطح ادامه یابد (واکنش زیر):



در این واکنش، علامت * نشان‌دهنده سطح است. در این حالت و صرف‌نظر از نوع Cr^{3+} ، مکان فعال در واقع جفتی از یون‌های کروم c.u.s. و اکسیژن خواهد بود.

۲-۲-۵ سازوکار و عملکرد کاتالیزورهای مبتنی بر کروم در فرایند PDH

مراحل اصلی واکنش PDH در کاتالیزورهای مبتنی بر اکسیدکروم عبارتند از: (۱) جذب پروپیلن، (۲) شکسته‌شدن پیوند C-H و تشکیل پیوند O-H، (۳) شکسته‌شدن پیوند C-H دوم و جذب H روی مکان Cr و (۴) جذب پروپیلن و تشکیل H_2 [۷۴،۷۵].

در کاتالیزورهای مبتنی بر CrOx و سایر اکسیدهای فلزی، جذب پروپان شدیداً به مکان‌های اسید لوئیس در دسترس بستگی دارد که این مکان‌ها با کوئوردیناسیون M-O، اندازه خوشه‌ها و حالت اکسایش تغییر می‌کنند [۶۹]. مکان‌های فعال کاتالیزورهای مبتنی بر کروم در واقع مکان‌های ناقص Cr^{3+} و Cr^{2+} هستند که با توجه به بارگذاری فلز و نوع پایه معمولاً به‌صورت ترکیب $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ یافت می‌شود (شکل ۱۳). برخی از ساختارهای فعال و ممکن برای CrOx در شکل

به‌صورت لایه آمورف پخش شده، سپس ساختارهای سه‌بعدی را شکل می‌دهد. فعالیت هیدروژن‌زدایی کاتالیزورهای مبتنی بر کروم معمولاً به یون‌های Cr^{3+} اشباع‌نشده از نظر کوئوردیناسیونی (c.u.s.) نسبت داده می‌شود [۶۸،۶۹].

با تغییر خواص نمونه و شرایط سنتز می‌توان انواع Cr^{3+} را در کاتالیزورهای احیا شده به‌دست آورد که عبارتند از:

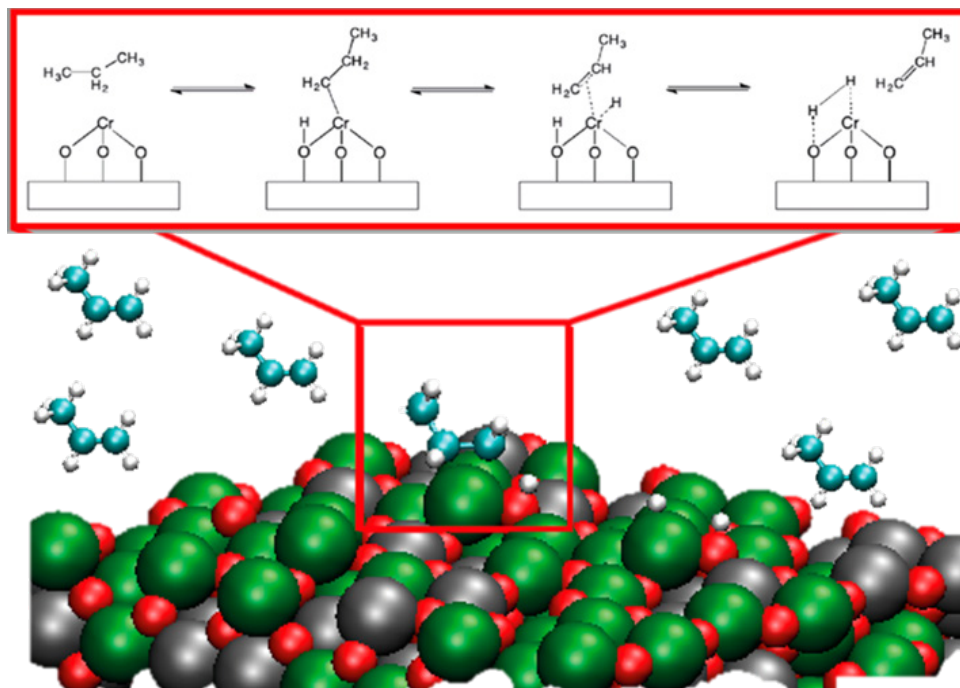
(الف) Cr^{3+} اکسایش-کاهش که از احیای Cr^{6+} و Cr^{5+} به‌دست آمده است.

(ب) Cr^{3+} غیراکسایش-کاهش که به‌صورت یون‌های منفرد یا به‌عنوان اجزای بسیار کوچک تشکیل‌دهنده خوشه‌های Cr_2O_3 وجود دارند.

(ج) Cr^{3+} غیراکسایش-کاهش در فاز کروم آمورف که در هر دو نمونه‌های احیا و اکسیدشده وجود دارد.

(د) Cr^{3+} موجود در کروم بلوری.

بر اساس مطالعات قبلی فعالیت نسبی مکان نوع (الف) حدود ۴ برابر بیشتر از مکان نوع (الف) است. مکان‌های نوع (الف) تقریباً بیشترین فعالیت هیدروژن‌زدایی را دارند و $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ بلوری و Cr^{3+} نوع دوم (ب) نیز کم‌ترین فعالیت را بین فازهای Cr^{3+} دارد. در واقع می‌توان گفت Cr^{3+} اکسایش-کاهش به یون‌های کرومی اشاره دارد که با توجه به محیط واکنش می‌توانند دچار چرخه‌های احیا-اکسایش شوند. در بارگذاری‌های پایین کروم، مکان‌های Cr^{3+} اکسایش-کاهش و غیراکسایش-کاهش را می‌توان به شکل یون‌های منفرد پیدا کرد؛ اما در بارگذاری‌های بالا، این مکان‌ها در خوشه‌هایی با سایر یون‌های کروم قرار دارند. فعالیت هیدروژن‌زدایی کاتالیزورهای مبتنی بر کروم با بارگذاری مقدار کروم زیاد می‌شود که بیشینه فعالیت کاتالیزور کروم/آلومینا حدود $8-9 \text{ Cr/nm}^2$ به‌دست آمده است. در مقادیر بالاتر از این محدوده، فعالیت کاتالیزور کاهش می‌یابد که احتمالاً به‌دلیل تشکیل $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ بلوری است که با آزمون XRD نیز قابل تشخیص است. هر دو Cr^{3+} اکسایش-کاهش و غیراکسایش-کاهش در هیدروژن‌زدایی فعال هستند و $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ بلوری نیز کمترین فعالیت را بین فازهای Cr^{3+} دارد. هاگولی و همکاران [۶۷،۷۰،۷۱] و دی‌روسی و همکاران [۶۴] پیشنهاد کردند که یون‌های



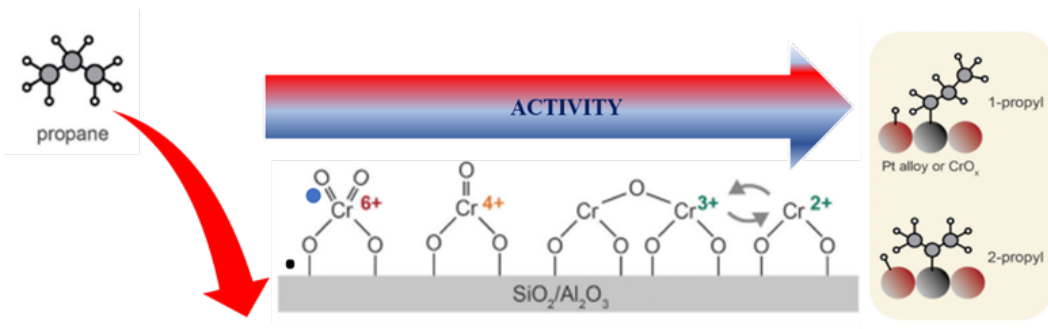
شکل ۱۲ سازوکار واکنش هیدروژن زدایی با استفاده از کاتالیزور $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [۹]
Figure 12. Mechanism of dehydrogenation reaction using $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst [9]

۵-۳-۲ تأثیر پایه در کاتالیزور مبتنی بر کروم

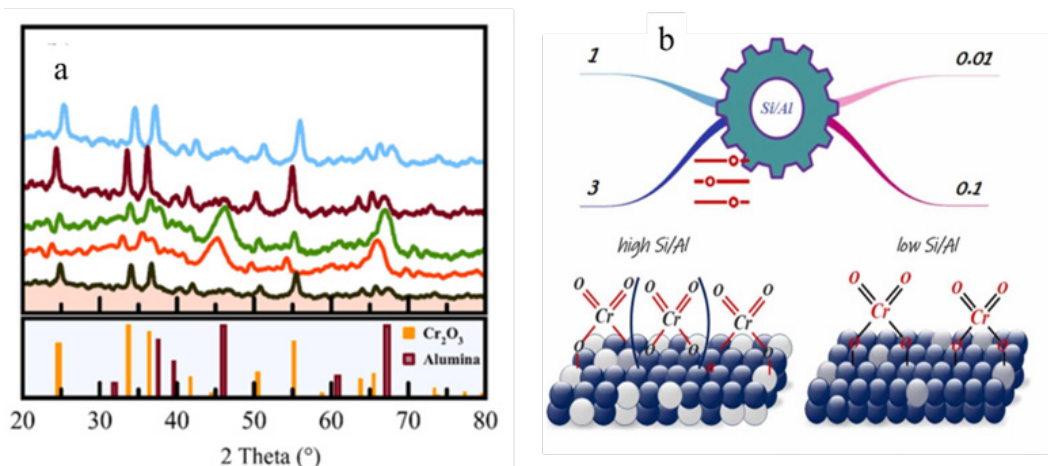
یکی از موضوعات چالش برانگیز در فرایند PDH دستیابی به پایه کاتالیزور مناسب است. پایه کاتالیزور نه تنها بر فعالیت کاتالیزوری بلکه به حالت موجود کروم (پراکندگی و ظرفیت) و همچنین ماهیت گونه های فعال تأثیر می گذارد [۴,۶۰,۷۸,۷۹]. پایه کاتالیزور علاوه بر پایداری حرارتی بالا باید ساختار باز برای دسترسی آسان به واکنش دهنده ها فراهم کند و از انسداد منافذ با تشکیل دوده، جلوگیری کند. آلومینای متخلخل به دلیل داشتن خواص بافتی و پایداری حرارتی مطلوب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در سال های اخیر، علاوه بر آلومینا از سایر مواد متخلخل مانند زئولیت ها، ساختارهای سیلیسی، سیلیکا آلومینای آمورف (Amorphous silica-alumina, AAS) و غیره استفاده شده است [۵,۸۰,۸۱]؛ به عنوان مثال کرمی و همکاران [۶۰] مجموعه ای از کاتالیزورهای مبتنی بر CrOx بر پایه کامپوزیت $\text{ASA}+\text{Alumina}$ با نسبت های

۱۳ نشان داده شده اند که در آن ها مکان های مونومری و خوشه ای Cr^{3+} به عنوان مکان فعال در نظر گرفته می شوند [۷۰,۷۲,۷۳].

مواد اولیه این گونه های فعال $\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{6+}$ هستند که حین مرحله عمل آوری اولیه یا توسط پروپان به صورت درجا احیا می شوند. مکان های Cr حین آماده سازی کاتالیزور دچار تغییرات پیچیده در حالت اکسایش می شوند: به محض تکلیس، پیش ماده Cr(VI) با عدد کوئوردیناسیون ۴ (معمولاً به شکل مونو-اکسو) تشکیل می شود و به محض احیا نیز معمولاً مکان Cr(III) شبه هشت وجهی به دست می آید. اما هرگاه کروم شدیداً پخش شده باشد، واکنش احیا بیشتر پیش می رود و گونه های شدیداً ناقص Cr(II) نیز تشکیل می شوند: این پدیده در بارگذاری های پایین و ترجیحاً روی سیلیکا رخ می دهد؛ چون خواص الکترونی آن باعث تسریع بیشتر واکنش احیا نسبت به آلومینا می شود [۷۶,۷۷].



شکل ۱۳ جذب و فعال سازی پروپان بر روی کاتالیزورهای مبتنی بر CrOx [۷]
Figure 13. Propane adsorption and activation on archetypical PDH catalysts [7]



شکل ۱۴ الگوی XRD کاتالیزورهای Support/Cr₂O₃ با نسبت مختلف Si/Al (ب) و تأثیر نسبت Si/Al بر ماهیت گونه های کروم [۶۰]
Figure 14. XRD patterns of Cr₂O₃/Support catalysts with the different Si/Al and b) Effect of Si/Al ratio on the nature of surface Cr species [60]

نمی شود [۷۴-۷۷].

۶ دیدگاه و نتیجه گیری

در حال حاضر کاتالیزورهای مبتنی بر Pt و CrOx کاتالیزورهای تجاری برای هیدروژن زدایی آلکان های سبک هستند. به منظور بهبود بیشتر فعالیت و پایداری این کاتالیزورها مطالعات بر روی پایه های جدید، مواد افزودنی، ارتقادهنده ها و روش های آماده سازی متمرکز شده است.

با وجود عملکرد مطلوب هیدروژن زدایی در کاتالیزورهای مبتنی بر پلاتین و کروم، برخی مشکلات اجتناب ناپذیر در طول فرایند ممکن است به وجود آید. علاوه بر هزینه بالا، کاتالیزورهای مبتنی بر Pt حساس هستند و می توانند به راحتی آلوده و غیرفعال شوند. بنابراین خوراک باید خالص سازی شود. همچنین تفجوشی Pt بر روی سطح کاتالیزور رخ می دهد. بنابراین کاتالیزورهای غیرفعال مبتنی بر پلاتین باید توسط اکسی کلریناسیون (Oxychlorination) بازسازی شوند تا پراکندگی مجدد ذرات Pt انجام شود. برای کاتالیزورهای مبتنی بر CrOx تشکیل گونه های سرطان زا Cr⁶⁺ اجتناب ناپذیر است. در نتیجه برخی اقدامات محیط زیستی به ویژه برای تولید و به کارگیری کاتالیزور باید صورت بگیرد. هنگامی که کاتالیزورهای مبتنی بر CrOx در راکتور بستر سیال به کار می روند، تأثیر مخرب احتمالی کاتالیزور بر روی پوشش و تجهیزات همچنین تصفیه آب اضافی حاوی پودر کاتالیزور از برج شستشوی آب باید به صورت جدی در نظر گرفته شود. در آینده فرایندهای استفاده از کاتالیزور Cr₂O₃/Al₂O₃ ممکن است به دلیل قوانین سخت زیست محیطی در برخی مناطق محدود شود؛ برای کاتالیزورهای مبتنی بر Pt گران قیمت، روش های جدیدی برای آماده سازی کاتالیزور با پراکندگی بالا Pt برای صرفه جویی در هزینه و بهبود پایداری کاتالیزور پیشنهاد شده است.

مختلف Si/Al (۰/۰۱، ۰/۱، ۱/۳) را برای اولین بار در فرایند PDH مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج تحقیقات کرمی و همکاران نشان داد در پایه های شامل ASA با نسبت پایین (۰/۰۱، ۰/۱) Si/Al شدت قله ی مربوط به کروم بلوری در آزمون XRD کاهش می یابد که بیانگر پراکندگی بالا Cr₂O₃ و مقدار کم فاز بلوری کروم است (شکل ۱۴ الف). همچنین به این نکته اشاره کردند که در نسبت های پایین Si/Al به دلیل خواص الکترونی گونه های شدیداً ناقص Cr(II) و Cr(III) تشکیل و کروم شدیداً پراکنده می شود که موجب فعالیت بیشتر نسبت به آلومینا می شود؛ در حالی که افزایش نسبت Si/Al پایه علاوه بر کاهش مقدار Cr⁶⁺ منجر به تشکیل α-Cr₂O₃ می شود و میزان گونه های Cr به صورت پلیمری، خوشه افزایش می یابد که دسترسی به واکنش دهنده ها به جایگاه های فعال Cr را محدود می کند که برای واکنش مضر هستند (شکل ۱۴ ب).

۵-۲-۴ ارتقادهنده در کاتالیزورهای مبتنی بر کروم

کاتالیزورهای هیدروژن زدایی صنعتی حاوی مقادیر کمی از ارتقادهنده قلیایی هستند (معمولاً پتاسیم). نقش مفید ارتقادهنده قلیایی در کاهش مکان های اسیدی قوی بر پایه آلومینا و جلوگیری از شکست نامطلوب و تشکیل دوده مرتبط است [۸۲]. با این وجود ارتقادهنده قلیایی در تعیین ماهیت گونه های کروم موجود در سطح کاتالیزور ایفای نقش می کند. حضور پتاسیم ممکن است منجر به تشکیل فاز کرومات پتاسیم شود. اگرچه این فاز تحت شرایط واکنش تخریب می شود و بسته به غلظت K و Cr، ممکن است تولید شکل های کم تر فعال Cr³⁺ مانند Cr₂O₃ را کنترل کند. در غلظت ۱۵ wt% CrO₃ و بالاتر، اضافه کردن K در غلظت های کم تأثیر زیادی بر فعالیت هیدروژن زدایی دارد. از سوی دیگر در غلظت های پایین کروم (مانند ۱۰ درصد وزنی CrO₃ و کم تر) افزودن پتاسیم منجر به افزایش فعالیت

مشکلات فوق در دو دسته کاتالیزور که کاربرد گسترده‌ای در فرایندهای هیدروژن‌زدایی کاتالیزوری دارد، با چالش مواجه می‌کند. اخیراً تلاش‌های زیادی برای توسعه کاتالیزورهای جدید دوست‌دار محیط‌زیست و غیرنجیب فلزی برای هیدروژن‌زدایی کاتالیزوری آلکان‌های سبک صورت گرفته است که مقایسه ویژگی‌های کاتالیزورهای تجاری و هیدروژن‌زدایی جدید در جدول ۱ نشان داده شده است.

روابط ساختار-فعالیت اشاره شده را می‌توان برای طیف گسترده‌ای از کاتالیزورهای PDH استفاده کرد؛ ولی استفاده از آن‌ها در طراحی کاتالیزور مستلزم دانش کافی درباره نوع مکان‌های فعال و پراکندگی آن‌ها روی سطح کاتالیزور است. در واقع علاوه بر عملکرد و ویژگی‌های انواع مختلف کاتالیزور، انتخاب نهایی در صنعت به آشنایی اپراتور با عملیات، سطح تولید دوده و هیدروکربن‌های اشباع‌شده وابسته خواهد بود. در توسعه کاتالیزورهای هیدروژن‌زدایی جدید باید ویژگی‌های راکتور را در نظر گرفت؛ همان‌طور که در راکتورهای بستر ثابت یا بستر متحرک پایداری کاتالیزور برای کاهش بسامد راه‌گزین (Switch) بین واکنش و باززایی بسیار مهم است. برای راکتور بستر سیال گردشی، تخریب و از دست دادن کاتالیزور اجتناب‌ناپذیر است. بنابراین کاتالیزور باید ارزان، سازگار با محیط‌زیست و در طول چرخه‌های پیوسته واکنش و بازسازی پایدار باشد.

جدول ۱ مقایسه ویژگی‌های کاتالیزورهای هیدروژن‌زدایی تجاری و جدید

Table 1. Comparison of the characteristics of commercial and some novel dehydrogenation catalysts

Catalyst	Advantages	Disadvantages
Pt-Sn	High selectivity to olefins; High activity; Suitable for fixed-bed reactor and moving-bed reactor	High cost; Sensitive to poisons, feed purification is needed; Complex regeneration procedure; Flue needs to be treated before emission
CrOx	High selectivity to olefins; High activity; Suitable for fixed-bed reactor and fluidized-bed reactor	Environmental problems; Dispose of the waste catalyst
VOx	High activity	Fast deactivation; Activity cannot be fully recovered by regeneration
NiS	High activity; Suitable for fluidized-bed reactor	Sulfur loss during the reaction; Corrosion of the equipment; Environmental problems
NiSn&Sn	High selectivity to olefins; High activity; Non-noble and environment-friendly; Suitable for fixed-bed reactor	Sn loss during the reaction; Reaction cycle is getting shorter after regeneration

مراجع

- [1] Ahmadpour A. and Rafiee M. Processes Review of Propylene Production By Catalytic Cracking of C4-C8 Olefins, Eurasian Journal of Chemical, Medicinal and Petroleum Research, 2, 146-157, 2023.
- [2] Hu Z.P., Yang D., Wang Z. and Yuan Z.Y. State-Of-The-Art Catalysts for Direct Dehydrogenation of Propane to Propylene, Chinese Journal of Catalysis, 40, 1233-54, 2019.
- [3] Vora B.V. Development of Dehydrogenation Catalysts and Processes, Topics in Catalysis, 55, 1297-308, 2012.
- [4] Ghazimoradi M., Soltanali S., Karami H., Ghassabzadeh H. and Bakhtiari J. A Facile Strategy to Prepare ZSM-5-Based Composites With Enhanced Light Olefin Selectivity and Stability in the HTO Process, RSC Advances, 13, 20058, 2023.
- [5] Ghazimoradi M., Safari N., Soltanali S. and Ghassabzadeh H. Effect of Simultaneous Dealumination and Metal incorporation of Zeolite ZSM-5 on the Catalytic Performance in HTO Process. Microporous and Mesoporous Materials, 112486, 2023.
- [6] Ghazimoradi M., Soltanali S., Safari N. and Ghassabzadeh H. Synthesis of Fluorinated ZSM-5 Catalysts: Fluoride Effect on Structure Properties and Coke Resistance in N-Hexane Catalytic Cracking, Journal of Materials Science, 1-17, 2023.
- [7] Monai M., Gambino M., Wannakao S. and Weckhuysen B.M. Propane to Olefins Tandem Catalysis: A Selective Route towards Light Olefins Production, Chemical Society Reviews, 2021.
- [8] Li C. and Wang G. Dehydrogenation of Light Alkanes to Mono-Olefins. Chemical Society Reviews, 50, 4359-81, 2021.
- [9] 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, 10613-53, 2014.
- [10] Nawaz Z. Light Alkane Dehydrogenation to Light Olefin Technologies: A Comprehensive Review, Reviews in Chemical Engineering, 31, 413-36, 2015.
- [11] Airaksinen S.M.K., Harlin M.E. and Krause A.O.I. Kinetic Modeling of Dehydrogenation of Isobutane on Chromia/Alumina Catalyst, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41, 5619-26, 2002.
- [12] Yang F., Zhang J., Shi Z., Chen J., Wang G. and He J. Advanced Design and Development of Catalysts in Propane Dehydrogenation, Nanoscale, 14, 9963-88, 2022.
- [13] Carter J.H., Bere T., Pitchers J.R., Hewes D.G., Vandegehuchte B.D. and Kiely C.J. Direct and Oxidative Dehydrogenation of Propane: From Catalyst Design to Industrial Application, Green Chemistry, 23, 9747-99, 2021.
- [14] Bhasin M.M., McCain J.H., Vora B.V., Imai T. and Pujadó P.R. Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins, Applied Catalysis A: General, 221, 397-419, 2001.
- [15] Lang W.-Z., Hu C.-L., Chu L.-F. and Guo Y.-J. Hydrothermally Prepared Chromia-Alumina ($X\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$) Catalysts with Hierarchical Structure for Propane Dehydrogenation, RSC Advances, 4, 37, 107-13, 2014.
- [16] Shi L., Deng G., Li W., Miao S., Wang Q. and Zhang W. Al_2O_3 Nanosheets Rich in Pentacoordinate Al^{3+} Ions Stabilize Pt-Sn Clusters for Propane Dehydrogenation, Angewandte Chemie International Edition, 54, 13994-8, 2015.
- [17] Gao X.-Q., Song W., Li W.-C. and Lu A.-H. Anti-Coke Behavior of an Alumina Nanosheet Supported Pt-Sn Catalyst for Isobutane Dehydrogenation, Catalysis Science & Technology, 11, 2597-603, 2021.
- [18] Otroshchenko T., Jiang G., Kondratenko V.A., Rodemerck U. and Kondratenko E.V. Current Status and Perspectives in Oxidative, Non-Oxidative and CO_2 -Mediated Dehydrogenation of Propane and Isobutane Over Metal Oxide Catalysts. Chemical Society Reviews, 50, 473-527, 2021.
- [19] Maddah H.A. A Comparative Study Between Propane Dehydrogenation (PDH) Technologies and Plants in Saudi Arabia. American Academic Scientific Research Journal for Engineering, Technology and Sciences, 45, 49-63, 2018.
- [20] Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T., Xu Y. and Wang Y. Propane Dehydrogenation: Catalyst Development, New Chemistry, and Emerging Technologies. Chemical Society Reviews, 50,

- 33,15-54, 2021.
- [21] Qu Z. and Sun Q. Advances in Zeolite-Supported Metal Catalysts for Propane Dehydrogenation, *inorganic Chemistry Frontiers*, 9, 3095-115, 2022.
- [22] Karami H., Kazemeini M., Soltanali S. and Rashidzadeh M. Influence of Adding a Modified Zeolite-Y onto the NiMo/Al₂O₃ Catalyst Utilized to Produce a Diesel Fuel With Highly Reduced Sulfur Content, *Microporous and Mesoporous Materials*, 332, 111704, 2022.
- [23] Jiang Q., Chen Z., tong J., Yang M., Jiang Z. and Li C. Catalytic Function of IrO_x in the Two-Step Thermochemical CO₂-Splitting Reaction at High Temperatures, *ACS Catalysis*, 6, 1172-80, 2016.
- [24] Gregor J. and Wei D. UOP Oleflex Process for Light Olefin Production. *De Handbook of Petrochemicals Production Processes* 2004.
- [25] Najafi A.M., Soltanali S. and Ghassabzadeh H. Enhancing the CO₂, CH₄, and N₂ Adsorption and Kinetic Performance on FAU Zeolites for CO₂ Capture From Flue Gas By Metal Incorporation Technique, *Chemical Engineering Journal*, 143719, 2023.
- [26] Xu Z., Yue Y., Bao X., Xie Z. and Zhu H. Propane Dehydrogenation Over Pt Clusters Localized At the Sn Single-Site in Zeolite Framework, *ACS Catalysis*, 10, 818-28, 2019.
- [27] Watanabe R., Tsujioka M. and Fukuhara C. Performance of Non-Stoichiometric Perovskite Catalyst (A_xCrO_{3-Δ}, A: La, Pr, Nd) for Dehydrogenation of Propane Under Steam Condition, *Catalysis Letters*, 146, 2458-67, 2016.
- [28] Otroshchenko T., Sokolov S., Stoyanova M., Kondratenko VA., Rodemerck U. and Linke D. ZrO₂-Based Alternatives to Conventional Propane Dehydrogenation Catalysts: Active Sites, Design, and Performance, *Angewandte Chemie international Edition*, 54, 15880-3, 2015.
- [29] Saito H. and Sekine Y. Catalytic Conversion of Ethane to Valuable Products Through Non-Oxidative Dehydrogenation and Dehydroaromatization, *RSC Advances*, 10, 21427-53, 2020.
- [30] Zhu B., Meng J., Yuan W., Zhang X., Yang H. and Wang Y. Reshaping of Metal Nanoparticles Under Reaction Conditions, *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 2171-80, 2020.
- [31] Yang M-L., Zhu Y-A., Zhou X-G., Sui Z-J. and Chen D. First-Principles Calculations of Propane Dehydrogenation Over PtSn Catalysts, *ACS Catalysis*, 2, 1247-58, 2012.
- [32] Koestner RJ., Frost JC., Stair PC., Van Hove MA. and Somorjai GA. Evidence for the Formation of Stable Alkylidyne Structures From C₃ and C₄ Unsaturated Hydrocarbons Adsorbed on the Pt (111) Single Crystal Surface, *Surface Science*, 116, 85-103, 1982.
- [33] Yang M-L., Zhu Y-A., Fan C., Sui Z-J., Chen D. and Zhou X-G. DFT Study of Propane Dehydrogenation on Pt Catalyst: Effects of Step Sites, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 3257-67, 2011.
- [34] Marcinkowski M.D., Darby M.T., Liu J., Wimple J.M., Lucci F.R. and Lee S. Pt/Cu Single-Atom Alloys as Coke-Resistant Catalysts for Efficient C-H Activation, *Nature Chemistry*, 10, 325-32, 2018.
- [35] Han Z., Li S., Jiang F., Wang T., Ma X. and Gong J. Propane Dehydrogenation Over Pt-Cu Bimetallic Catalysts: the Nature of Coke Deposition and the Role of Copper, *Nanoscale*, 6, 10000-8, 2014.
- [36] Iida T., Zanchet D., Ohara K., Wakihara T. and Román-Leshkov Y. Concerted Bimetallic Nanocluster Synthesis and Encapsulation via Induced Zeolite Framework Demetallation for Shape and Substrate Selective Heterogeneous Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 6454-8, 2018.
- [37] Cybulskis V.J., Bukowski B.C., Tseng H-T., Gallagher J.R., Wu Z. and Wegener E. Zinc Promotion of Platinum for Catalytic Light Alkane Dehydrogenation: insights into Geometric and Electronic Effects, *ACS Catalysis*, 7, 4173-81, 2017.
- [38] Virnovskaia A., Morandi S., Rytter E., Ghiotti G. and Olsbye U. Characterization of Pt Sn/Mg (Al)O Catalysts for Light Alkane Dehydrogenation By FT-IR Spectroscopy and Catalytic Measurements, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 14732-42, 2007.
- [39] Gorczyca A., Raybaud P., Moizan V., Joly Y. and Chizallet C. Atomistic Models for Highly-Dispersed PtSn/γ-Al₂O₃ Catalysts: Ductility and Dilution Affect the Affinity for Hydrogen, *Chemcatchem*, 11, 3941-51, 2019.
- [40] Hauser A.W., Gomes J., Bajdich M., Head-Gordon M. and Bell A.T. Subnanome-

- ter-Sized Pt/Sn Alloy Cluster Catalysts for the Dehydrogenation of Linear Alkanes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 20727–34, 2013.
- [41] Zhu Y., An Z. and He J. Single-Atom and Small-Cluster Pt induced By Sn (IV) Sites Confined in An LDH Lattice for Catalytic Reforming, *Journal of Catalysis*, 341, 44–54, 2016.
- [42] Zhang Y., Zhou Y., Shi J., Zhou S., Sheng X. and Zhang Z. Comparative Study of Bimetallic Pt-Sn Catalysts Supported on Different Supports for Propane Dehydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 381, 138–47, 2014.
- [43] Naseri M., Tahriri Zangeneh F. and Taeb A. the Effect of Ce, Zn and Co on Pt-Based Catalysts in Propane Dehydrogenation, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 126, 477–95, 2019.
- [44] TAHRIRI ZF., Taeb A., Gholivand K. and Sahebdehfar S. the Effect of Alkali Metal Promoters on the Stability and Coke Formation of Platinum-Based Propane Dehydrogenation Catalysts: A Kinetic Study 2013.
- [45] Naseri M., Tahriri Zangeneh F. and Taeb A. Effects of Mg, Ca, and K Addition on Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ for Propane Dehydrogenation, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41, 1921–31, 2022.
- [46] Peng G., Gerceker D., Kumbhalkar M., Dumesic J.A. and Mavrikakis M. Ethane Dehydrogenation on Pristine and AlOX Decorated Pt Stepped Surfaces, *Catalysis Science & Technology*, 8, 2159–74, 2018.
- [47] Valcárcel A., Ricart JM., Clotet A., Illas F., Markovits A. and Minot C. Theoretical Study of Dehydrogenation and Isomerisation Reactions of Propylene on Pt (111), *Journal of Catalysis*, 241, 115–22, 2006.
- [48] Takigawa I., Shimizu K., Tsuda K. and Takakusagi S. Machine-Learning Prediction of the D-Band Center for Metals and Bimetals, *RSC Advances*, 6, 52587–95, 2016.
- [49] Pereira M.S. and Nascimento M.A.C. Theoretical Study of the Dehydrogenation Reaction of Ethane Catalyzed By Zeolites Containing Non-Framework Gallium Species: the 3-Step Mechanism× the 1-Step Concerted Mechanism, *Chemical Physics Letters*, 406, 446–51, 2005.
- [50] Singh J., Nelson R.C., Vicente B.C., Scott S.L. and Van Bokhoven J.A. Electronic Structure of Alumina-Supported Monometallic Pt and Bimetallic PtSn Catalysts Under Hydrogen and Carbon Monoxide Environment, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 5668–77, 2010.
- [51] Hagen J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, John Wiley & Sons, 2015.
- [52] Huš M., Kopač D. and Likozar B. Kinetics of Non-Oxidative Propane Dehydrogenation on Cr₂O₃ and the Nature of Catalyst Deactivation From First-Principles Simulations, *Journal of Catalysis*, 386, 126–38, 2020.
- [53] Kumar M.S., Hammer N., Rønning M., Holmen A., Chen D. and Walmsley JC. The Nature of Active Chromium Species in Cr-Catalysts for Dehydrogenation of Propane: New insights By A Comprehensive Spectroscopic Study, *Journal of Catalysis*, 261, 116–28, 2009.
- [54] Lian Z., Ali S., Liu T., Si C., Li B. and Su D.S. Revealing the Janus Character of the Coke Precursor in the Propane Direct Dehydrogenation on Pt Catalysts From A Kmc Simulation, *ACS Catalysis*, 8, 4694–704, 2018.
- [55] Iglesias-Juez A., Beale A.M., Maaijen K., Weng TC., Glatzel P. and Weckhuysen BM. A Combined in Situ Time-Resolved UV-Vis, Raman and High-Energy Resolution X-Ray Absorption Spectroscopy Study on the Deactivation Behavior of Pt and PtSn Propane Dehydrogenation Catalysts Under industrial Reaction Conditions, *Journal of Catalysis*, 276, 268–79, 2010.
- [56] Xiong H., Lin S., Goetze J., Pletcher P., Guo H. and Kovarik L. Thermally Stable and Regenerable Platinum-Tin Clusters for Propane Dehydrogenation Prepared By Atom Trapping on Ceria, *Angewandte Chemie*, 129, 9114–9, 2017.
- [57] Pham H.N., Sattler J.J.H.B., Weckhuysen B.M. and Datye A.K. Role of Sn in the Regeneration of Pt/ γ -Al₂O₃ Light Alkane Dehydrogenation Catalysts, *ACS Catalysis*, 6, 2257–64, 2016.
- [58] Li Q., Sui Z., Zhou X., Zhu Y., Zhou J. and Chen D. Coke Formation on Pt-Sn/Al₂O₃ Catalyst in Propane Dehydrogenation: Coke Characterization and Kinetic Study, *Topics in Catalysis*, 54, 888–96, 2011.
- [59] Jiang F., Zeng L., Li S., Liu G., Wang S. and Gong J. Propane Dehydrogenation Over Pt/TiO₂-Al₂O₃ Catalysts, *ACS Catalysis*, 5, 438–47, 2015.
- [60] Karami H., Soltanali S., Najafi A.M., Ghazimoradi M., Yaghoobpour E. and Abbasi

- A. Amorphous Silica-Alumina as Robust Support for Catalytic Dehydrogenation of Propane: Effect of Si/Al Ratio on Nature and Dispersion of Cr Active Sites, *Applied Catalysis A: General*, 658, 119167, 2023.
- [61] James O.O., Mandal S., Alele N., Chowdhury B. and Maity S. Lower Alkanes Dehydrogenation: Strategies and Reaction Routes to Corresponding Alkenes, *Fuel Processing Technology*, 149, 239–55, 2016.
- [62] Liu P., Zhang L., Li M., Sun N. and Wei W. Recent Progress in Cr-Based Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Light Alkanes By Employing CO₂ As A Soft Oxidant, *Clean Energy*, 5, 623–33, 2021.
- [63] Cai X., Zhang Z., Cai L., Tian X., Chu W. and Yang W. Effect of Calcination Atmosphere on the Structure and Catalytic Behavior of Cr₂O₃/Al₂O₃ Catalysts for Dehydrogenation of Propane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61, 16479–88, 2022.
- [64] De Rossi S., Casaletto M.P., Ferraris G., Cimino A. and Minelli G. Chromia/Zirconia Catalysts With Cr Content Exceeding the Monolayer. A Comparison With Chromia/Alumina and Chromia/Silica for Isobutane Dehydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, 167, 257–70, 1998.
- [65] Weckhuysen B.M., Wachs I.E. and Schoonheydt R.A. Surface Chemistry and Spectroscopy of Chromium in inorganic Oxides, *Chemical Reviews* 96, 3327–50, 1996.
- [66] Weckhuysen B.M. and Schoonheydt R.A. Alkane Dehydrogenation Over Supported Chromium Oxide Catalysts, *Catalysis today*, 51, 223–32, 1999.
- [67] Kytöki A., Jacobs J-P., Hakuli A., Meriläinen J. and Brongersma HH. Surface Characteristics and Activity of Chromia/Alumina Catalysts Prepared By Atomic Layer Epitaxy, *Journal of Catalysis* 162, 190–7, 1996.
- [68] Grzybowska B., Słoczyński J., Grabowski R., Wcisło K., Kozłowska A. and Stoch Cols J. Chromium Oxide/Alumina Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Isobutane, *Journal of Catalysis*, 178, 687–700, 1998.
- [69] Cavani F., Koutyrev M., Trifiro F., Bartolini A., Ghisletti D. and Iezzi R. Chemical and Physical Characterization of Alumina-Supported Chromia-Based Catalysts and Their Activity in Dehydrogenation of Isobutane, *Journal of Catalysis* 158, 236–50, 1996.
- [70] Hakuli A., Kytöki A. and Krause A.O.I. Dehydrogenation of I-Butane on Crox/Al₂O₃ Catalysts Prepared By ALE and Impregnation Techniques, *Applied Catalysis A: General*, 190, 219–32, 2000.
- [71] Egorova S.R., Tuktarov R.R., Boretskaya A.V., Laskin A.I., Giziyaulllov R.N. and Lamberov A.A. Stabilizing Effect of α -Cr₂O₃ on Highly Active Phases and Catalytic Performance of A Chromium Alumina Catalyst in the Process of Isobutane Dehydrogenation, *Molecular Catalysis*, 509, 111610, 2021.
- [72] Zhang Z., He D., Huang Z., He S., Lu J. and Luo Y. Flowing-Air-induced Transformation to Promote the Dispersion of the Cro X Catalyst for Propane Dehydrogenation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 19873–83, 2021.
- [73] Karami H. and Soltanali S. Enhanced Catalytic Performance with Adjustable Morphology and Surface Properties of Alumina for Propane Dehydrogenation: Promote the Catalytically Active Chromium Sites, Dispersion and Anti-Coking, *Surfaces and Interfaces*, 103813, 2023.
- [74] Fridman V.Z. and Xing R. investigating the CrOx/Al₂O₃ Dehydrogenation Catalyst Model: II. Relative Activity of the Chromium Species on the Catalyst Surface, *Applied Catalysis A: General*, 530, 154–65, 2017.
- [75] Fridman V.Z., Xing R. and Severance M. Investigating the Crox/Al₂O₃ Dehydrogenation Catalyst Model: I. Identification and Stability Evaluation of the Cr Species on the Fresh and Equilibrated Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 523, 39–53, 2016.
- [76] Karami H., Kazemeini M., Soltanali S. and Rashidzadeh M. the Role of Hierarchical Y Zeolites on the Catalyst Performance of Diesel Hydrodesulfurization Process, *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 5, 27–37, 2021.
- [77] Shao H., Wang X., Gu X., Wang D., Jiang T. and Guo X. Improved Catalytic Performance of Crox Catalysts Supported on Foamed Sn-Modified Alumina for Propane Dehydrogenation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110684, 2021.
- [78] Karami H., Kazemeini M., Soltanali S. and Rashidzadeh M. The Effect of Post-Synthesis Modification of Faujasite Zeolites (X, Y) on the Catalytic Performance of Diesel Hydrode-

sulfurization Process, Journal of Applied Research in Chemistry, 15, 106–17, 2022.

[79] Najafi A.M., Soltanali S., Khorashe F. and Ghassabzadeh H. Effect of Binder on CO₂, CH₄, and N₂ Adsorption Behavior, Structural Properties, and Diffusion Coefficients on Extruded Zeolite 13X, Chemosphere, 324, 138275, 2023.

[80] Karami H., Kazemeini M., Soltanali S. and Rashidzadeh M. Evaluation of the Impact of Zeolites on the Performance of Diesel Hydrodesulfurization Catalysts, Farayandno, 14, 43–60, 2019.

[81] Soltanali S., Halladj R., Rashidi A. and Bazmi M. Mixed Templates Application in ZSM-5 Nanoparticles Synthesis: Effect on the Size, Crystallinity, and Surface Area, Advanced Powder Technology, 25, 1767–71, 2014.

[82] Karami H., Kazemeini M., Soltanali S. and Rashidzadeh M. The Effect of Acid Treatment and Calcination on the Modification of Zeolite X in Diesel Fuel Hydrodesulphurization, the Canadian Journal of Chemical Engineering 2022.

[83] Liu D., Bai P., Wu P., Han D., Chai Y. and Yan Z. Surface Chemistry and Catalytic Performance of Chromia/Alumina Catalysts Derived from Different Potassium Impregnation Sequences, Applied Surface Science, 351, 250–9, 2015.

[84] Han S., Zhao Y., Otroshchenko T., Zhang Y., Zhao D. and Lund H. Unraveling the Origins of the Synergy Effect Between ZrO₂ and CrO_x in Supported CrZrO_x for Propene Formation in Nonoxidative Propane Dehydrogenation, ACS Catalysis, 10, 1575–90, 2019.

[85] Salaeva A.A., Salaev M.A. and Mamontov G.V. Effect of Cu Modifier on the Performance of CrO_x/Al₂O₃ Catalysts for Isobutane Dehydrogenation, Chemical Engineering Science 215, 115462, 2020.