

# هیدروژن زدایی اکسایشی (ODH) پروپان در حضور اکسندهی CO<sub>2</sub> توسط کاتالیست وانادیم بر پایه نانو ساختارهای تیتانیا - سیلیسیم

پدرام ناصحی<sup>۱</sup>، مجتبی ساعی مقدم<sup>۲</sup>، رضا اسدی<sup>۲</sup>  
۱- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان- قوچان  
۲- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه زنجان-زنجان

## چکیده

هیدروژن زدایی از آلکان به جهت تولید آلکن یک فرایند کلیدی و مهم در صنایع پتروشیمی است. پروپیلن در واقع واسطه تولید بسیاری از پلیمرهای صنعتی به شمار می‌رود. در تحقیق پیشرو از CO<sub>2</sub> به‌عنوان اکسنده برای تولید پروپیلن از روش هیدروژن زدایی اکسایشی استفاده گردید. نتایج به‌دست‌آمده با تحلیل‌های XRD، Raman، TEM، BET مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون‌های رامان و XRD وجود فاز آناز، تشکیل نانولوله‌های تیتانیا و پخش مناسب گونه‌های فعال وانادیوم را نشان دادند. آزمون TEM، ساختار نانولوله‌ای پایه و عدم ناخالصی در آن را تأیید کرد. کاتالیست وانادیم به روش تلقیح مرطوب با ۵ درصد وزنی از اکسید وانادیم بر پایه نانولوله‌ی تیتانیا تهیه شد. حضور سیلیسیم در ساختار نانولوله تیتانیوم موجب افزایش پایداری حرارتی کاتالیست گردید. کاتالیست حاوی ۵ درصد وزنی وانادیم و سیلیسیم توانست به درصد تبدیل ۲۸/۳۱٪ و گزینش پذیری پروپیلن برابر با ۵۱٪ در دمای ۵۵۰ °C دست یابد. این بهبودی و راندمان بالا می‌تواند به خاطر سطح ویژه بالاتر و پخش بهتر وانادیم بر روی نمونه با پایه تیتانیای اصلاح‌شده باشد.

## واژه‌های کلیدی

هیدروژن زدایی اکسایشی  
پروپیلن  
نانو ساختارهای تیتانیا  
سیلیسیم

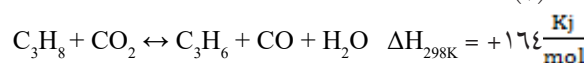
\*مسئول مکاتبات:

Mojtabasaei@qiet.ac.ir

## مقدمه

پروپیلن یکی از مهم‌ترین محصولات پایه پتروشیمی است، که ارزش افزوده‌ی به‌مراتب بیشتری از دیگر مواد اولیه پتروشیمی نظیر گاز و نفتا دارد. این ارزش تا حدودی به دلیل بازار گسترده و بزرگ پروپیلن است که قابلیت ویژه‌ای در بحث اقتصادی به آن بخشیده است. از طرفی دیگر پروپیلن یکی از خوراک مهم و کلیدی برای تولید بسیاری از پلیمرهای مختلف و محصولات میانی است. از مهم‌ترین مشتقات پروپیلن می‌توان به موارد همچون پلی‌پروپیلن، آکریلونیتریل، پروپیلن اکسید، فنول، اکسوالکل، اسید آکریلیک، ایزوپروپیل‌الکل، الیگومرها و ... اشاره کرد. این مواد در نهایت به‌صورت مواد موردنیاز صنایع الکترونیک، خودروسازی، ساختمان‌سازی، بسته‌بندی و نظیر آن مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. در دنیای امروز روش‌های مختلفی برای تولید این ماده‌ی مهم ابداع شده است، از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به روش‌هایی همچون کراکینگ با بخار آب (تولید پروپیلن به‌صورت محصول جانبی تولید اتیلن)، بازیافت جریان‌های FCC پالایشگاه (معمولاً پروپیلن تولیدی این روش‌ها کم بوده و از بازده کافی برخوردار نیست) و هیدروژن زدایی اکسایشی اشاره کرد. همان‌گونه که اشاره شد تولید پروپیلن به‌صورت هدفمند بسیار مهم و ارزشمند است این مهم وقتی بهتر مشخص می‌شود که یادآوری گردد که امروزه پروپیلن در بسیاری از واکنش‌ها به‌عنوان محصول مشترک- اتیلن تولید می‌شود. از این رو می‌توان گفت که هیدروژن زدایی اکسایشی به‌عنوان یکی از روش‌های مهم و با گزینش پذیری بالای تولید پروپیلن ارزش به‌خصوصی دارد [۲]. بر اساس رابطه ۱ در فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی با دی‌اکسید کربن، یک آلکان با دی‌اکسید کربن واکنش می‌دهد تا اولفین متناظر و آب تشکیل شود. واکنش گرمای آزاد است و انرژی آزاد می‌گردد:

(۱)



انتخاب کاتالیست و شرایط عملیاتی هیدروژن زدایی اکسایشی یکی از مهم‌ترین و کلیدی‌ترین بخش‌های این روش تولید است. این مهم به این دلیل است که در شرایط صنعتی در صورت مشخص نبودن شرایط بهینه حین انجام این فرآیند پروپان و پروپیلن می‌توانند به اکسیدهای کربن و دیگر محصولات تبدیل گردند [۳]. کاتالیست‌های متعددی برای واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما کاتالیست‌های اکسید وانادیم و مولیبدن پایه‌دار، فعال‌ترین و گزینش‌پذیرترین آن‌ها بوده‌اند [۴]. گزینش‌پذیرترین کاتالیست دارای پخش بالای گونه‌های وانادیم و مولیبدن نزدیک پوشش تک لایه که  $7/5 \text{ nm}^2$  برای وانادیم و  $4/8 \text{ nm}^2$  برای مولیبدن بوده است. اگرچه در پخش یکسان وانادیا فعالیت بیشتری دارد. در ساختارهای سنتز شده بسیار مهم است که گونه‌های کاتالیست قرار گرفته روی پایه به‌صورت پلیمری و اکسیدهای وانادیم توده‌ای به وجود نیاید، این مهم به این خاطر است که در زمان توده‌ای شدن کاتالیست اتم‌های وانادیم کمتری به مولکول‌های پروپان دسترسی دارند و این موضوع باعث کاهش فعالیت کاتالیست می‌گردد. کاتالیست‌های اکسید وانادیم بر پایه‌های متعددی از قبیل  $MgO$ ،  $Nb_2O_5$ ،  $TiO_2$  و  $Al_2O_3$  و غیره مورد بررسی قرار گرفته‌اند. عملکرد این کاتالیست‌ها در فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی به نوع پایه (به خاطر احیا پذیری و پخش وانادیا)، بارگذاری وانادیم و شرایط آماده‌سازی که بر نوع و ساختار گونه‌های سطحی  $VO_x$  اثر می‌گذارد بستگی دارد [۵-۸]. همچنین خاصیت اسیدی-بازی پایه بر عملکرد کاتالیست اثر می‌گذارد. پایه نقش مهمی در پخش فاز فعال جهت در دسترس بودن، واکنش‌پذیری و اسیدیته سایت‌های فعال و همچنین بر نسبت انتقال جرم به حرارت دارد [۹].

در تولید صنعتی پروپیلن از پروپان ( $C_3H_8$ ) روش غالب، استفاده از کاتالیزور  $CrO_x / Al_2O_3$  یا  $Pt-Sn / Al_2O_3$  در روش هیدروژن زدایی کاتالیستی است که باعث وجود مشکلاتی هم چون تولید  $CO_2$  و نشست کک روی

بر پایداری حرارتی نانولوله‌های تیتانیا مورد بحث قرار گرفته و در ادامه با سنتز کاتالیست‌های وانادیم عملکرد کاتالیست در فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان بررسی شده است [۱۶-۱۷].

## آزمایش‌ها

### تولید نانولوله‌ها

۲۰۰ میلی لیتر از محلول آبی ۱۰ مولار سود (شرکت مرک) با آب مقطر دو بار یون زدایی شده تهیه شد. مقدار ۲ گرم از منبع تیتانیا در درون محلول سود ریخته شد. نمونه با محلول آبی ۰/۱ M اسید نیتریک شسته شد تا هنگامی که pH مایع عبور کننده از صافی به حدود ۱ برسد سپس توسط ۱ لیتر آب مقطر دوبار یون زدایی شده شست و شو صورت می‌گیرد تا pH محلول به ۶ برسد. نمونه حاصله در دمای ۱۱۰°C به مدت ۱۰ ساعت در آون خشک شد و سپس درون کوره در دمای ۵۰۰°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. مراحل فوق مربوط به سنتز نانوله تیتانیوم است، برای اضافه کردن سیلیسیم، در مرحله افزودن منبع تیتانیا، مقدار محاسبه شده‌ای از نمک نیترات سیلیسیم به مخلوط اضافه نموده و پس از اختلاط، اتو کلاو را مطابق مراحل قبل درون آون قرار می‌دهیم.

### ساخت کاتالیست‌ها

کاتالیست‌هایی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته‌اند شامل مقدار معینی از فاز فعال وانادیا بر پایه‌ی نانولوله‌های تیتانیا است. پیش ماده‌ی وانادیم بر سطح پایه‌ی مورد نظر به روش تلقیح مرطوب نشانده شد. در محیط آبی مقادیر معینی از آمونیوم مونو وانادیت ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) و اگزالیک اسید (هر دو تهیه شده از شرکت مرک) در دمای ۶۰°C در حضور همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه واکنش دادند تا آب آن به صورت کامل تبخیر شود. سپس مخلوط پایه و نمک فلز به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در مجاورت هوا داخل آون خشک شده و سپس در کوره الکتریکی با دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت کلسینه می‌شود.

کاتالیست می‌شود که در بازه‌های زمانی مشخص نیاز به احیا را اجتناب‌ناپذیر می‌گرداند. به همین دلیل اکسید کردن  $\text{C}_3\text{H}_8$  روشی اقتصادی‌تر است. اکسیدکننده مورد استفاده در این روش در بیشتر شرایط  $\text{O}_2$  است که باعث تولید  $\text{CO}_2$  از واکنش می‌شود و در دمای بالا موجب اکسید شدن محصول نیز می‌گردد که در نهایت موجب کاهش شدید انتخاب پذیری می‌گردد. علت این امر را می‌توان در وجود باندهای  $\text{C}=\text{C}$  دانست که واکنش پذیری محصول را بیش از پیش افزایش می‌دهد. این امر موجب گشته که در بیشتر تحقیق‌ها بازده تولید  $\text{C}_3\text{H}_8$  به  $\text{C}_3\text{H}_6$  تک فرآیندی معمولاً کمتر از ۱۰٪ باشد. تنها تعداد بسیار محدودی از مقالات فرایند تک مرحله‌ای را بیش از ۱۰٪ گزارش کرده‌اند. این در حالی است که استفاده از  $\text{CO}_2$  به عنوان اکسنده به راحتی توان تبدیل را تا میزان بالای ۱۰٪ افزایش می‌دهد. از این رو و به دلیل موارد مثبت یاد شده در مورد استفاده از  $\text{CO}_2$  در سال‌های اخیر رویکرد استفاده از  $\text{CO}_2$  به عنوان اکسنده بیش از پیش قدرت گرفته است [۱۵-۱۰].

هیدروژن زدایی پروپان در حضور دی‌اکسید کربن یک رویکرد پایدار و ارزشمند و یک مسیر کاتالیزوری جذاب برای تولید پروپیلن با اثرات زیست محیطی کمتر از مسیر هیدروژن زدایی اکسایش معمولی با اکسیژن است. دی‌اکسید کربن به عنوان اکسنده دارای ویژگی‌های ویژه‌ای همچون عدم اکسید کردن محصولات نهایی، مصرف  $\text{CO}_2$  موجود در جو زمین به جهت کاهش مضرات این آلاینده در جو، امکان استفاده در حضور بیشتر کاتالیست‌های موجود، تجزیه کردن آرام و قابل پیش بینی پیوندهای C-H و غیره باعث شده این اکسنده در تحقیقات جدید ارزشی چندین برابر را به خود جلب کند. به طور کلی مطالعات نشان داده‌اند که کاتالیست وانادیا بر پایه تیتانیا فعال‌ترین کاتالیست بوده است، این در حالی است که مساحت سطح اکسید تیتانیم پایین است و اخیراً در مطالعاتی از نانولوله‌های تیتانیا که مساحت سطح بسیار بالاتری دارند نیز استفاده شده است اما این نانولوله‌ها در دماهای بالای ۳۵۰°C کاملاً تخریب می‌شوند. در این پژوهش اثر افزودنی سیلیسیم

جدول ۱- شرح نمونه‌های تولیدی و مورد بررسی قرار گرفته در این پژوهش

شماره نمونه	شرح نمونه	نماد
۱	نانو ذرات تیتانیا (Degussa P <sub>25</sub> )	TiO <sub>2</sub>
۲	نانولوله‌های تیتانیا	TiNT
۳	نانو ساختارهای تیتانیا حاوی سیلیسیم ۵٪	Si-TiNT
۴	کاتالیست ۵٪ وانادیا بر پایه نانولوله‌ها تیتانیا	VT
۵	کاتالیست ۵٪ وانادیا بر پایه نانولوله‌ها تیتانیا حاوی سیلیسیم ۵٪	Si-VT

## دستگاه‌ها

طیف‌های XRD نمونه‌ها با دستگاه فیلیپس مدل PW ۱۸۰۰ و مجهز به یک منبع تشعشع Cu-K $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۱۸ آنگستروم بررسی شد. بررسی دقیق‌تر ریخت‌شناسی پایه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل jeol jem-2100 (200Kv) انجام شد. به منظور اندازه‌گیری مساحت سطح، آنالیز BET با استفاده از دستگاه Belsorp mini II گرفته شد. طیف‌سنجی رامان توسط دستگاه Bruker SENTERRA (2009) اندازه‌گیری شد. نور لیزر با طول موج ۷۸۵ nm که در ۲۵ mW عمل می‌کند، به عنوان منبع تهیه رامان به کار می‌رود که منجر به تغییر فرکانس فوتون‌ها در اثر برخورد با نمونه می‌شود. با توجه به فرکانس فوتون‌های بازگشتی می‌توان اطلاعاتی در مورد حرکت ارتعاشی و چرخشی مولکول‌ها کسب نمود. قابل ذکر است که آشکارسازی توسط دستگاه بار جفت شده صورت می‌پذیرد.

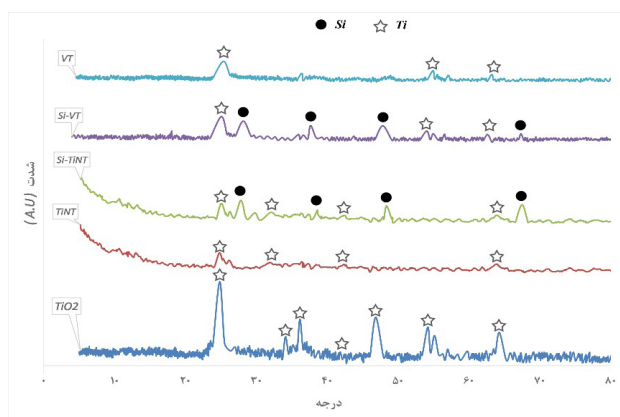
## آزمایش‌های درون راکتوری

به منظور بررسی فعالیت و گزینش کاتالیست‌ها در

هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان، در هر آزمایش مقدار ۰/۱ گرم از کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفت. به منظور توزیع دمایی بهتر، نمونه‌ها با ۰/۱ گرم سیلیکون کارباید مخلوط شدند. کاتالیست پس از قرار گرفتن در راکتور بستر ثابت لوله‌ای از جنس کوارتز (با طول ۵۰ cm و قطر داخلی ۶ mm)، در فشار جوی و تحت جریان هوا با دبی ۲۰ sccm و نرخ گرمادهی ۱۰ °C/min<sup>-1</sup> تا دمای ۵۰۰°C گرم و سپس تحت جریان مجدد هوای خنک تا دمای ۴۰۰°C خنک شد. سپس مخلوطی از CO<sub>2</sub> و پروپان با شدت جریان ۱۰۰ sccm به گونه‌ای وارد راکتور شد که نسبت مولی پروپان به CO<sub>2</sub> برابر مقدار مورد نیاز باشد. سپس با افزایش دما تا ۵۵۰°C به فواصل ۵۰°C تحلیل راکتوری انجام گرفت. ترکیب درصد محصولات گازی با استفاده از کروماتوگرافی گازی Varian CP-3800 مشخص شد. نتایج بر اساس درصد تبدیل پروپان و گزینش پذیری پروپان به پروپیلن بر مبنای اتم کربن مورد ارزیابی قرار گرفت.

## نتایج و بحث

به منظور بررسی ساختار فازی نمونه‌های آماده شده،



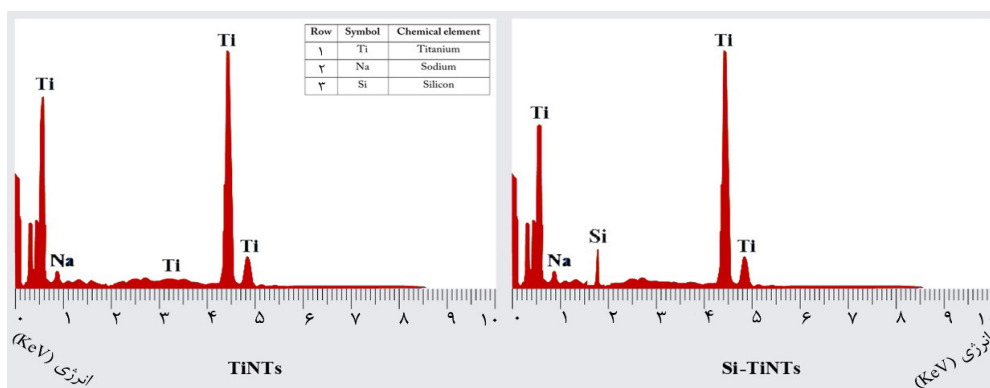
شکل ۱- الگوهای XRD برای کاتالیست‌های تهیه شده

اما محتوای بالای آن که نتیجه حذف یا کمتر انجام دادن مرحله اسید شویی است مساحت سطح پایه را کاهش می‌دهد [۲۱].

مساحت پیش ماده‌ی اولیه تولید نانولوله، برابر با  $52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  محاسبه شد. بر اساس جدول ۲ نانولوله‌های اسید شویی شده به مساحت  $40.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  رسیدند. همچنین حجم حفرات ساختار نانولوله‌ای تقریباً ۵ برابر حجم حفرات نانو ذرات پیش ماده است که این نیز می‌تواند نشان‌دهنده‌ی ساختار لوله‌ای توخالی باشد. نانولوله‌های تهیه‌شده به روش ساده‌ی آب‌گرایی در تهیه پایه‌ای با مساحت بالا موفق بوده است. نتایج حاصل

پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) انجام شد که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است. در شکل ۱  $\text{TiO}_2$  که مربوط به پیش ماده تیتانیا است نشان می‌دهد که فاز کریستالی غالب آن آناتاز است و پیک‌های مشخصه آن در زوایای دقیق خود وجود دارند. شکل‌های (TiNT و Si-TiNT) به ترتیب مربوط به ساختار فازی نانولوله‌های تیتانیا خالی و با محتوای سیلیسیم است که سه پیک اصلی در زوایای یادشده نشان‌دهنده تشکیل ساختار نانولوله است. وجود پیک‌های سیلیسیم در شکل (Si-TiNT) را می‌توان به نشستن خوب آن روی ماده نسبت داد. شکل‌های (VT و Si-VT) پراش سنجی اشعه ایکس برای کاتالیست‌های وانادیم به ترتیب با سیلیسیم و بدون آن است. عدم حضور الگوی پراش اکسید وانادیا می‌تواند ناشی از پخش کامل گونه‌های وانادیا بر روی سطح پایه و یا تشکیل بلورهای بسیار کوچکی از وانادیا بر سطح باشد که غلظت و یا اندازه‌ی آن‌ها از ظرفیت آشکارسازی دستگاه کم‌تر است [۱۸-۲۰].

آزمون EDX برای شناسایی ترکیب عناصرشان مورد ارزیابی قرار گرفتند که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. حضور مقادیر کم سدیم در هر دو پایه سنتزی به علت تکمیل نشدن مرحله اسید شویی تا حذف کامل آن بوده است که با نتایج آزمون XRD نیز تطابق دارد. وجود سدیم به‌عنوان عاملی برای پایداری حرارتی نانولوله تیتانیا نیز در مقالاتی گزارش شده است



شکل ۲- آنالیز EDX از سطح نمونه‌های TiNT و Si-TiNT

جدول شماره ۲- مساحت سطح و حجم حفرات نانولوله‌های حاوی سیلیسیم

نمونه	مساحت سطح BET ( $m^2/g$ )	حجم حفرات ( $cm^3/g$ )
TiNT (کلسینه نشده)	۴۰۸	۱/۶۰۳
Si-TiNT (کلسینه نشده)	۳۱۲	۱/۲۲۶
Si-VT	۱۰۲	۰/۸۲۷
VT	۷۸	۰/۷۳۲

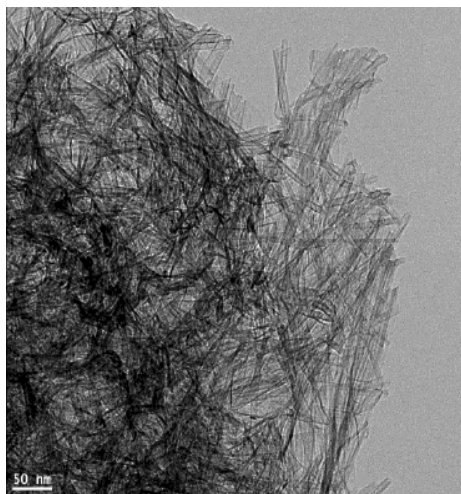
نانولوله‌ها در رامان مشخص شده است. [۲۰]. طیف رامان مربوط به کاتالیست Si-VT دارای باندهای غالب آناتاز است و سیگنال‌های روتایل به‌سختی تمایز پذیر هستند شدت نسبی بالاتر پیک‌های روتایل در کاتالیست VT در مقایسه با کاتالیست Si-VT نشان‌دهنده‌ی بیشتر بودن فاز روتایل است. تغییر در فازها با بارگذاری و انادیا قابل پیش‌بینی بود اما در کاتالیست با محتوای سیلیسیم این تغییرات بسیار کمتر است.

برای مقایسه عملکرد کاتالیست‌ها، نمودارهای تغییرات مشخصه‌های درصد تبدیل پروپان و بازده تولید پروپیلن برحسب دما و همین‌طور نمودار تغییرات گزینش پذیری

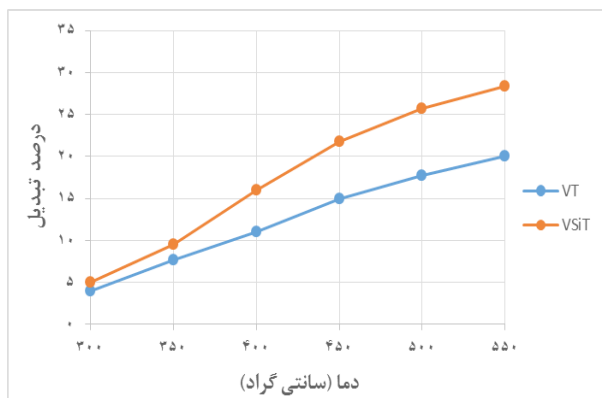
از مساحت سطح و حجم حفرات برای نمونه‌های سنتز شده نشان می‌دهد که مساحت سطح ویژه‌ی BET و حجم حفرات برای نمونه‌ی Si-TiNT در مقایسه با نمونه‌ی TiNT کم‌تر است. نانولوله‌های تهیه‌شده به روش آب‌گرایی در تهیه پایه‌ای با مساحت سطح بالا موفق بوده است؛ اما متأسفانه به دلیل پایداری حرارتی پایین این نوع نانولوله‌ها، در دماهای بالا تغییر فاز می‌دهند و مساحت سطح خود را به‌طور قابل توجهی از دست می‌دهند. اگرچه برای کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای  $500^\circ C$  مساحت سطح تا حد زیادی کاهش داشته است اما وجود سیلیسیم در ساختار پایه‌ی کاتالیست Si-VT نقش مؤثری در جلوگیری از تبدیل فاز و همچنین درهم‌شکسته شدن نانولوله‌ها داشته است و بر اساس داده‌ها مساحت سطح کاتالیست Si-VT در مقایسه با کاتالیست VT حتی با وجود پایه با مساحت سطح کمتر حدوداً ۳۰٪ بیشتر است.

بر اساس شکل ۳ تصویربرداری TEM برای نمونه‌های Si-TiNT انجام گرفت که به‌خوبی نانولوله‌ها در آن به نمایش درآمده است.

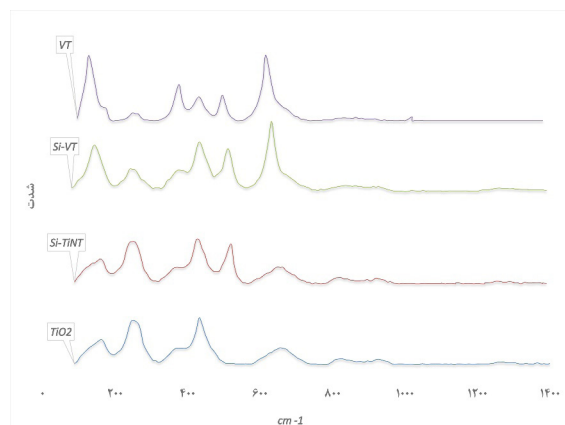
طیف‌های رامان نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل ۴ شامل دو پیک اصلی در باندهای ۵۲۰ و  $cm^{-1}$  ۴۸۰ هستند که مربوط به ساختار کریستالی و آمورف سیلیسیم هستند و وجود این ماده را به‌خوبی نشان می‌دهند؛ بنابراین با توجه به گزارشات بالا، طیف اصلی



شکل ۳- تصویر TEM برای نمونه‌ی Si-TiNT قبل از کلسیناسیون



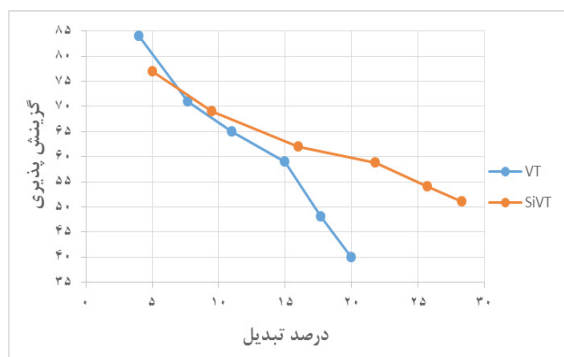
شکل ۵- نمودار تاثیر دما بر درصد تبدیل پروپان کاتالیست‌های تهیه شده در فرآیند راکتوری



شکل ۶- مقایسه طیف‌های رامان برای نمونه‌های تهیه شده

بر اساس شکل ۶ نیز میتوان گفت که گزینش پذیری پروپیلن با درصد تبدیل پروپان رابطه عکس دارد و به عبارتی با افزایش دما گزینش پذیری پروپیلن کاهش یافته و اکسیدهای کربن بیشتری تولید می‌گردند. گونه‌های  $VO_x$  با توجه به نتایج حاصله از آزمون‌های XRD و Raman به‌خوبی بر روی سطح کاتالیست پخش شده است.

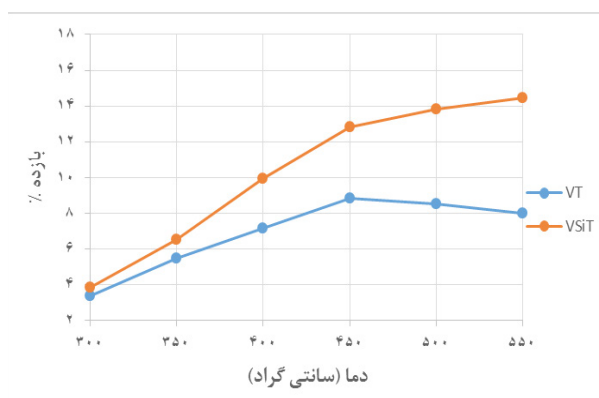
در شکل ۷ تغییرات بازده برحسب دما نشان داده شده است. با توجه به نتایج حضور سیلیسیم نقش مؤثری در هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان داشته به‌گونه‌ای که



شکل ۷- نمودار تاثیر دما بر درصد گزینش پذیری پروپیلن کاتالیست‌های تهیه شده در فرآیند راکتوری

پروپیلن برحسب درصد تبدیل پروپان در اشکال ۶، ۵ و ۷ ارائه شده است. در سیستم واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان علاوه بر پروپیلن به‌عنوان محصول مطلوب،  $H_2O$  نیز تولید می‌شود. شکل ۵ نمایانگر این است که با افزایش دما، درصد تبدیل پروپان افزایش می‌یابد که این نتیجه را می‌توان با نقش دما در سرعت واکنش‌ها توجیه نمود. در بعضی از مقالات بازده دمایی را بالاتر نیز در نظر گرفته‌اند که باید توجه داشت در دماهای بالاتر از  $530^\circ C$  هیدروژن زدایی کاتالیستی نیز سهم بسزایی خواهد داشت. از مقایسه کاتالیست‌ها درمی‌یابیم که کاتالیست محتوای سیلیسیم به علت داشتن پایداری بالاتر در دماهای بالاتر که موجب حفظ مساحت سطح آن در دمای بالاتر می‌شود فعالیت بالاتری دارد که این موضوع به دلیل پخش خوب وانادیم و سیلیسیم در سطح کاتالیست است. بر اساس نتایج حاصله از آزمون BET کاهش سطح پایه کاتالیست VT حین کلسیناسیون در دمای بالا بسیار بیشتر از نانولوله‌ها با محتوای سیلیسیم بوده که در نهایت منجر به کاهش سطح کاتالیست متناظر نیز شده است و این خود باعث شده تا تعداد سایت‌های فعال آن نیز که محل اصلی انجام واکنش است تقلیل یابد.

بسیار قابل قبول و ارزشمند برای این واکنش است و از طرف دیگر روش هیدروترمال قلیایی روشی ساده و ارزشمند جهت تولید نانولوله‌های تیتانیا با مساحت سطح بالا است. کلسیناسیون در دمای بالا، حضور وانادیا در کاتالیست و دمای بالای واکنش منجر به سرعت بخشیدن به پدیده تف جوشی، کاهش مساحت سطح و تبدیل آناتاز به روتایل می‌گردد که با اضافه کردن سیلیسیم در حین فرآیند ساخت نانولوله‌های تیتانیا از طریق اصلاح در خواص فیزیکی شیمیایی نانولوله‌ها می‌توان اثرات تغییر فاز را به تعویق انداخت و همچنین کاهش مساحت سطح کمتری نیز داشت. با افزایش دما درصد تبدیل پروپان افزایش یافته و همچنین گزینش پذیری پروپیلن با کاهش روبرو گشته است. در کاتالیست با محتوای سیلیسیم، ۵۱٪ افزایش در تبدیل پروپان و همچنین افزایش بازده تولید پروپیلن در دمای ۵۵۰°C مشاهده شد. همچنین این کاتالیست با بازده ۱۴/۴۵ درصد تبدیل پروپان، در دمای ۵۵۰°C بهترین عملکرد برای این واکنش را به همراه داشت.



شکل ۷- نمودار تاثیر دما بر درصد بازده کاتالیست‌های تهیه شده در فرآیند راکتوری

در دمای ۵۵۰°C درصد تبدیل پروپان را افزایش و نیز بازده تولید پروپیلن را افزایش داده است [۲۱ و ۲۲].

### نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌ها و با مقایسه با سایر منابع می‌توان نتیجه گرفت که گاز CO<sub>2</sub> اکسنده‌ای



## مراجع

- ۱- پدرام ناصحی و مجتبی ساعی مقدم، سنتز نانو ساختارهای تیتانیا با پایداری حرارتی افزایش یافته به جهت افزایش کارایی کاتالیست در فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی اتان» دومین کنفرانس ملی زیرساخت های انرژی، مهندسی برق و نانو فناوری، ۱۳۹۶.
- 2- Tan, S.; Hu, B.; Kim, Propane Dehydrogenation over Alumina-Supported Iron/Phosphorus Catalysts: Structural Evolution of Iron Species Leading to High Activity and Propylene Selectivity. *ACS Catal.* 2016, 6, 5673-5683.
- 3- Pedram nasehi, Mojtaba Saei Moghadam , "Simulating the Production Process Dodecyl Benzene Along With Optimizing the Energy Consumption in Distillation Tower Process" , The 10th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2018).
- 4- Mojtaba Saei Moghaddam , Ali Mataei Moghaddam, Pedram Nasehi, Characterization of Hydrogen Titania Nanotubes Synthesized via Hydrothermal Treatment , Second international Biennial Oil, Gas and Petrochemical Conference 2018.
- 5- Gannoun C, Turki A, Kochkar H, Delaigle R, Eloy P, Ghorbel A, Gaigneaux EM. Elaboration and Characterization of Sulfated and Unsulfated V2O5/TiO2 Nanotubes Catalysts for Chlorobenzene Total Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2014;147:58-64.
- 6- Kootenaei AS, Towfighi J, Khodadadi A, Mortazavi Y. Stability and Catalytic Performance of Vanadia Supported on Nanostructured Titania Catalyst in Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Applied Surface Science.* 2014;298:26-35.
- 7- Guerrero-Pérez MO. Supported, Bulk and Bulk-Supported Vanadium Oxide Catalysts: A Short Review with an Historical Perspective. *Catalysis Today.* 2017;285:226-33.
- 8- M.A. Botavina, Y.A. Agafonov, N.A. Gaidai, E. Groppo, V. Cortés Corberán, A.L. Lapidus, G. Martra, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 840-850.
- 9- S. Kawi, Y. Kathiraser, J. Ni, U. Oemar, Z. Li, E.T. Saw, *ChemSusChem* 8 (2015) 3556- 3575.
- 10- Kim SJ, Yun YU, Oh HJ, Hong SH, Roberts CA, Routray K, Wachs IE. Characterization of Hydrothermally Prepared Titanate Nanotube Powders by Ambient and In Situ Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 2009;1(1):130-5.
- 11- Qian L, Du ZL, Yang SY, Jin ZS. Raman Study of Titania Nanotube by Soft Chemical Process. *Journal of Molecular Structure.* 2005;749(1):103-7.
- 12- H. Thakkar, A. Issa, A.A. Rownaghi, F. Rezaei, *Chem. Eng. Technol.* 40 (2017) 1-10.
- 13- Heracleous E, Machli M, Lemonidou AA, Vasalos IA. Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane Over Vanadia and Molybdena Supported Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2005;232(1):29-39.
- 14- H. Thakkar, S. Eastman, A. Al-Mamoori, A. Hajari, A.A. Rownaghi, F. Rezaei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 7489-7498.
- 15- Kondratenko EV, Baerns M. Catalytic Oxidative Dehydrogenation of Propane in the Presence of O2 and N2O—the Role of Vanadia Distribution and Oxidant Activation. *Applied Catalysis A: General.* 2001;222(1):133-43.
- 16- Al-Ghamdi S, Moreira J, de Lasa H. Kinetic Modeling of Propane Oxidative Dehydrogenation over VO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in the Chemical Reactor Engineering Center Riser Reactor Simulator. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2014;53(40):15317-32.
- 17- Liu Y, Jiang C, Chu W, Sun W, Xie Z. Novel F-V2O5/SiO2 Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2010;101(1):141-51.
- 18- Liu YM, Wang LC, Chen M, Xu J, Cao Y, He HY, Fan KN. Highly Selective Ce-Ni-O Catalysts for Efficient Low Temperature Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Catalysis letters.* 2009 ;130(3-4):350-4.
- 19- Taylor MN, Carley AF, Davies TE, Taylor SH. The Oxidative Dehydrogenation of Propane Using Vanadium Oxide Supported on Nanocrystalline Ceria. *Topics in Catalysis.* 2009;52(12):1660-8.
- 20- Machli M, Lemonidou AA. Optimization of V2O5-MgO/TiO2 Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Propane Effect of Magnesia Loading and Preparation Procedure. *Catalysis letters.* 2005;99(3):221-30.
- 21- A. h.s. Kootenaei, J. Towfighi, a. Khodadadi, Y.

Mortazavi, Appl. Surf. Sci. 298 (2014) 26–35.  
22- Ma F, Chen S, Li Y, Zhou H, Xu A, Lu W. Na-  
no-MgO Supported CrOx Catalysts Applied in Propane  
Oxidative Dehydrogenation: Relationship Between Ac-

tive Chromium Phases and Propane Reaction Pathway.  
Applied Surface Science. 2014;313:654-9.