

هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان روی کاتالیست دوفلزی نیکل - وانادیوم بر پایه ترکیبی تیتانیا-سیلیکا

احمد ارژنگ و سیدمهدی علوی*

دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۹

چکیده

رشد فزاینده تقاضای جهانی برای پروپیلن به تحقیقاتی گسترده برای یافتن روش‌هایی جای‌گزین منجر شده که برای تولید پروپیلن مقرون‌به‌صرفه باشند. فرآیند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان یک روش قابل‌اطمینان برای تولید پروپیلن است که هیچ کدام از معایب فرآیندهای اخیر تولید پروپیلن را ندارد. با این حال، کنترل‌پذیری تنها چالش اصلی پیش روی صنعتی شدن این فرآیند است، زیرا پروپان و پروپیلن می‌توانند به اکسیدهای کربن و دیگر محصولات تبدیل شوند. در این پژوهش، کاتالیست دوفلزی وانادیوم-نیکل بر پایه ترکیبی تیتانیا-سیلیکا به روش ترکیبی سل-ژل و تلقیح مرطوب تهیه و عمل‌کرد آن در واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان بررسی شد. مشخصات کاتالیست‌ها با آزمون‌های FT-IR، BET، XRD و SEM تعیین شدند. واکنش‌های هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان در یک راکتور بستر ثابت انجام و تمام نمونه‌های ساخته‌شده در بازه دمایی ۳۵۰-۵۵۰°C با گام دمایی ۵۰°C بررسی شدند. بهترین عمل‌کرد برای نمونه کاتالیستی (۷/۵% Ni-۷/۵% V/Si:Ti(1:1) با بازده ۱۴/۳۳٪ با مقدار تبدیل ۴۱/۸۴٪ به دست آمد.

کلمات کلیدی: هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان، پروپیلن، اکسید وانادیوم، نیکل، پایه تیتانیا-سیلیکا.

مقدمه

دیگر اولفین‌های سبک است و انتظار می‌رود تقاضا برای تولید این ماده سالیانه ۵-۶٪ افزایش یابد [۵]. پروپیلن به روش‌های گوناگون تولید می‌شود که کراکینگ در حضور بخار، کراکینگ کاتالیستی و هیدروژن‌زدایی غیراکسایشی پروپان از مهم‌ترین آنها هستند. در دهه‌های اخیر برای یافتن روشی مقرون‌به‌صرفه برای تولید اولفین‌های سبک بسیار تلاش شده است. هدف مطلوب باید به گونه‌ای باشد که به انرژی بالا نیاز نباشد و تشکیل کک و محدودیت‌های ترمودینامیکی مرتبط با فرآیندهای اخیر تولید اولفین‌های سبک را نیز نداشته باشد.

آلکان‌های سبک، از جمله متان، اتان و پروپان، در گاز طبیعی به‌وفور یافت می‌شوند؛ ارزان‌اند و ارزش سوختی بالایی نیز دارند [۱ و ۲]. از طرف دیگر، با افزایش تقاضای جهانی برای اولفین‌های سبک، تبدیل این پارافین‌های سبک به اولفین‌های مربوطه از نظر تجاری به موضوعی مهم تبدیل شده است [۳] و [۴]. به دلیل کاربردهای بیش‌تر پروپیلن از اتیلن، تقاضای جهانی برای تولید این ماده بسیار بیشتر از

به نسبت پایین 500°C - 250°C دارند.

با افزایش دما، واکنش‌های جانبی مانند کراکینگ پروپان به اتیلن و متان و همین‌طور تشکیل اکسیدهای کربن افزایش می‌یابند، در نتیجه گزینش‌پذیری پروپیلن کم می‌شود. از طرف دیگر، انجام واکنش در دماهای پایین‌تر هزینه‌های این فرآیند را کاهش می‌دهد. بنابراین امکان کاربرد کاتالیستی که هم در دماهای پایین و هم در دماهای بالا عمل‌کردی قابل قبول دارد، در صنعت بیش‌تر خواهد بود.

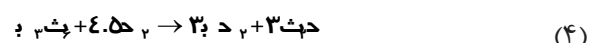
بنا به دلایل گفته‌شده در بالا، به نظر می‌رسد که پایه ترکیبی تیتانیا-سیلیکای ساخته‌شده به‌روش سل-ژل عمل‌کردی بهتر از هر پایه جداگانه داشته باشد. فلز فعال و انادیوم به‌دلیل فعالیت بالایش می‌تواند انتخابی مناسب برای فاز فعال کاتالیست باشد. فلز نیکل نیز به‌عنوان فلز دوم در ساختار کاتالیست قرار گرفت تا عمل‌کرد کاتالیست در دماهای پایین بهبود یابد؛ لذا در این پژوهش کاتالیست دوفلزی نیکل-وانادیوم برپایه ترکیبی تیتانیا-سیلیکا تهیه و عمل‌کرد آن در واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان بررسی شد.

بخش تجربی

تهیه کاتالیست‌ها

کاتالیست $\text{Ni-V/TiO}_2\text{-SiO}_2$ با استفاده از روش ترکیبی سل-ژل و تلقیح تهیه شد. روش سل-ژل برای ساخت پایه دوگانه $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ و سپس روش تلقیح برای قرار دادن فازهای فعال روی پایه تهیه‌شده مورد استفاده قرار گرفتند. تهیه پایه کاتالیست‌ها به‌روش سل-ژل و با استفاده از تترا بوتیل اورتوتیتانات^۱ (TBOT) به‌عنوان پیش‌ماده TiO_2 و تترا اتیل اورتوسیلیکات^۲ (TEOS) به‌عنوان پیش‌ماده SiO_2 صورت گرفت.

امروزه این روش‌های جای‌گزین توجه بیش‌تری را به خود جلب کرده‌اند زیرا تقاضای جهانی برای اولفین‌ها، به‌ویژه اتیلن و پروپیلن، روبه‌افزایش است [۶]. هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان به‌عنوان یک روش قابل اطمینان برای تولید پروپیلن پیشنهاد شده که واکنش آن به‌صورت زیر است [۷]:



هیدروژن زدایی اکسایشی واکنشی گرمازاست و محدودیت‌های فرآیندهای قبلی برای تولید پروپیلن را ندارد. حضور اکسیژن در واکنش سبب می‌شود که تشکیل کک محدود شود و بتوان از کاتالیست بیش‌تر استفاده کرد. وجود محصول پایدار آب نیز سبب رفع محدودیت ترمودینامیکی می‌شود. البته وجود واکنش‌های جانبی زیاد سبب می‌شود که اکسیدهای کربن تولید شوند و گزینش‌پذیری تولید محصول مطلوب (پروپیلن) چندان بالا نباشد [۸]. کاتالیست‌های اکسید وانادیوم با پایه مطلوب‌ترین کاتالیست‌ها برای انجام این واکنش هستند [۹-۱۱]. کاتالیست وانادیا برپایه سیلیکا گزینش‌پذیرترین کاتالیست و وانادیا برپایه تیتانیا فعال‌ترین کاتالیست دانسته می‌شوند [۱۲ و ۱۳]. تیتانیا در مخلوط اکسیدی خود با سیلیکا می‌تواند هم به‌عنوان فاز آنتاز عمل کند و هم به شکل نواحی بسیار کوچکی درآید که در آنها ساختار هشت‌وجهی تیتانیا به چهاروجهی تبدیل می‌شود. به‌علاوه، برهم‌کنشی قوی‌تر بین فاز فعال و فلز ایجاد و فاز فعال روی پایه بهتر توزیع می‌شود [۱۴].

مطالعات نشان داده‌اند که مخلوط اکسیدهای حاوی نیکل مانند $[\text{Ni-V-O}]$ [۱۵]، $[\text{Ni-Ce-O}]$ [۱۶]، $[\text{Ni-Mo-O}]$ [۱۷]، $[\text{Ni-Ti-O}]$ [۱۸] و $[\text{Ni-Zr-O}]$ [۱۹] فعالیت بالایی در هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان در دماهای

1. Tetra-n-butyl-orthotitanate

2. Tetraethyl orthosilicate

شناسایی پیوندهای کووالانسی لیگندهای فلزی نیز از روش طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. برای انجام این آنالیز دستگاه اندازه‌گیری مدل Spectrum RX I ساخت شرکت پرکین-المر^۲ به کار گرفته شد. ریخت‌شناسی کاتالیست با استفاده از تکنیک SEM با میکروسکوپ Tescan انجام شد.

آزمون راکتوری

واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان در یک راکتور بستر ثابت لوله‌ای از جنس کوارتز (با طول ۱ m و قطر داخلی ۶ mm) تحت جریان پیوسته خوراک و در فشار اتمسفری و در بازه دمایی ۳۵۰-۵۵۰°C انجام شد. برای هر بار انجام واکنش ۱۰۰ mg کاتالیست با مش‌بندی مناسب درون راکتور جاسازی شد. خوراک (با شدت جریان کل ۵۰ ml/min) شامل ۲۰٪ مولی پروپان، ۱۰٪ اکسیژن و ۷۰٪ نیتروژن بود. ترکیب درصد واکنش‌دهنده‌ها و محصولات گازی با استفاده از کروماتوگراف گازی ترموفینیگان^۳ (سری KAV 00109) مشخص شد. محصولات عمده واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان، پروپیلن، CO₂، CO و محصولات کراکینگ (متان، اتیلن و اتان) بودند. برای شناسایی اکسیژن، نیتروژن، CO و CO₂ از شناساگر TCD و برای شناسایی متان، اتیلن، اتان، پروپان و پروپیلن از شناساگر FID استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

پراش‌سنجی اشعه ایکس (XRD)

برای بررسی این آنالیز، سه نمونه کلسینه‌شده منتخب که انتظار می‌رفت عمل‌کردی بهتر نشان دهند در دستگاه اشعه ایکس قرار گرفتند. نتایج حاصل از پراش‌سنجی اشعه ایکس در شکل ۱ آورده شده است. در تمام نمونه‌ها، تیتانیوم در فاز کریستالی آناز مشاهده شد. پیک‌های مشخصه TiO₂ در زوایای ۲۵/۳، ۴۷/۹، ۵۴/۳، ۶۲/۸ و ۶۸/۸= ۲θ و پیک مشخصه SiO₂ در ۲۱/۹= ۲θ مشاهده شدند.

1. Wetness co-impregnation

2. Perkin-Elmer

3. Thermo Finnigan

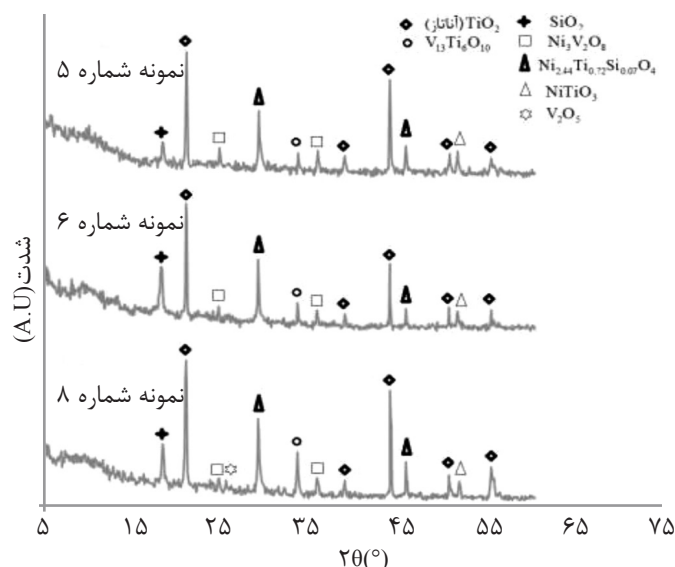
از اتانول نیز به‌عنوان حلال استفاده گردید. سپس سل-ژل حاصل به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۰°C قرار داده شد. سپس تکلیس کاتالیست با نرخ حرارت‌دهی ۵°C/min و دمای ۷۰۰°C در مدت ۵ ساعت انجام شد. فازهای فلزی در کل آزمایش‌ها ۱۵٪ (نیکل و وانادیوم) بودند و به روش تلقیح مرطوب هم‌زمان^۱ بر روی پایه‌های ساخته‌شده قرار داده شدند. شرایط خشک کردن و تکلیس همانند بالا استفاده شد. پودر کاتالیست به‌دست‌آمده تحت فشار ۲۰۰ bar قرص شد و سپس به ذراتی با اندازه متوسط ۳۰۰-۵۰۰ μm خرد شد. نام و درصد وزنی کاتالیست‌های ساخته‌شده در این پژوهش در جدول ۱ آمده‌اند.

جدول ۱ کاتالیست‌های ساخته‌شده با نسبت‌های مختلف فاز فعال و پایه.

شماره نمونه	نسبت وزنی TiO ₂ -SiO ₂	نسبت وزنی Ni/V
۱	۷۵/۲۵	۷۵/۲۵
۲	۵۰/۵۰	۷۵/۲۵
۳	۲۵/۷۵	۷۵/۲۵
۴	۷۵/۲۵	۵۰/۵۰
۵	۵۰/۵۰	۵۰/۵۰
۶	۲۵/۷۵	۵۰/۵۰
۷	۷۵/۲۵	۲۵/۷۵
۸	۵۰/۵۰	۲۵/۷۵
۹	۲۵/۷۵	۲۵/۷۵

تعیین مشخصات کاتالیست

طیف‌های XRD نمونه‌ها با دستگاه فیلیپس مدل Xpert و مجهز به یک منبع تشعشع Cu-ka با طول موج ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم تهیه و در دمای محیط و در شرایط ۴۰ kV و ۳۰ mA فیلتر شدند. نمودارهای این آزمون در محدوده ۵-۷۵° و با تغییرات ۰/۱° گزارش شده‌اند. به منظور اندازه‌گیری مساحت سطح، آنالیز BET با استفاده از دستگاه Belsorp min II ساخت شرکت ژاپنی BelJapa انجام شد. برای بررسی ارتعاش پیوندها و همین‌طور



شکل ۱ الگوهای XRD برای نمونه‌های ۵، ۶ و ۸.

همان‌طور که از نتایج مراجع مختلف انتظار می‌رفت، بیش‌ترین سطح مربوط به پایه‌ای با نسبت وزنی $42/5\% \text{wt TiO}_2 - 42/5\% \text{wt SiO}_2$ است [۱۴، ۲۰ و ۲۴].

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

بر اساس آزمون SEM برای نمونه‌های بهینه (نمونه‌های کاتالیستی ۵، ۶ و ۸)، تصاویر شکل ۲ به دست آمدند. تشکیل مخلوط اکسیدی تیتانیا-سیلیکا در شکل‌های ۲ الف و ۲ ب با اطلاعات مقالات کاملاً تطابق دارد [۲۴ و ۲۵]. وجود بلورهای V_2O_5 در شکل ۲ ج را می‌توان به بارگذاری بالای وانادیوم نسبت داد. تحقیقات روزتی و همکارانش نیز تشکیل این کلوخه‌ها را تایید کرده‌اند [۲۶].

طیف‌سنجی مادون قرمز

در شکل ۳ نمودار FT-IR برای نمونه‌های کاتالیستی ۵، ۶ و ۸ آمده است. پیک مشاهده‌شده در 1100 cm^{-1} و 456 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی^۱ پیوند متقارن Si-O-Si حالت خمشی^۲ پیوند Si-O-Si اختصاص دارد. به وضوح مشاهده می‌شود که شدت این دو پیک در نمونه ۸، که سیلیکای بیش‌تری دارد، بالاتر است. پیک مشاهده‌شده در بازه $910 - 960 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده پیوند Ti-O-Si است.

وجود ترکیب $Ni_{2.44}Ti_{0.77}Si_{0.07}O_4$ در زوایای ۳۵/۶ و ۵۶/۷ و ترکیب‌های $NiTiO_3$ و $V_{13}Ti_6O_{10}$ در زوایای ۴۱/۲ و ۶۴ برهم‌کنش فلزات فعال (نیکل و وانادیوم) و پایه را نشان می‌دهد [۲۰]. هم‌چنین در زوایای ۳۰ و ۴۳/۹ حضور فاز $Ni_3V_2O_8$ مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده پیوند ذرات نیکل با وانادیوم است [۱۴].

در نمونه ۸ با بارگذاری ۱۰٪ وانادیوم، پیک مربوط به اکسید وانادیوم در زاویه $2\theta = 31$ مشاهده شد که نشان می‌دهد با افزایش بارگذاری وانادیا بر سطح کاتالیست، این ماده تمایل دارد به صورت کریستالی روی پایه قرار گیرد که این مشاهدات با نتایج دیگر تحقیقات تطابق دارند [۲۱-۲۳].

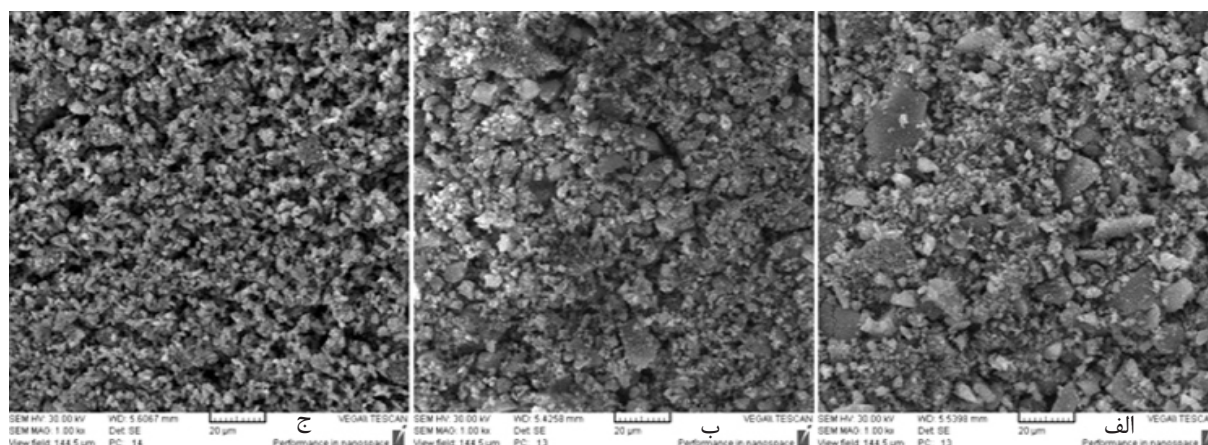
تعیین مساحت سطح کاتالیست‌ها (BET)

جدول ۲ سطح نمونه‌های کاتالیستی ۵، ۶ و ۸ را نشان می‌دهد.

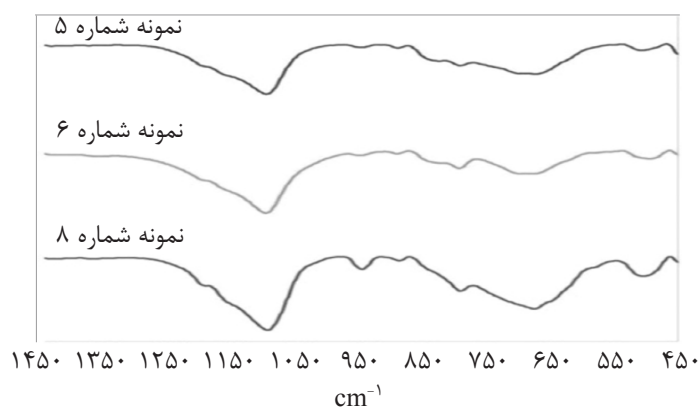
جدول ۲ سطح ویژه برای کاتالیست‌ها با نسبت‌های مختلف پایه.

شماره نمونه	نمونه کاتالیستی (Ni-V/TiO ₂ -SiO ₂)	سطح ویژه (m ² /gr)
۵	۷/۵-۷/۵/۴۲/۵-۴۲/۵	۸۶/۲۷
۶	۷/۵-۷/۵/۲۸/۳۳-۵۶/۶۷	۴۹/۵۶
۸	۵-۱۰/۴۲/۵-۴۲/۵	۶۷/۹۸

1. Stretching Vibration
2. Bending Mode



شکل ۲ تصویر SEM از سطح نمونه‌های کاتالیستی الف (شماره ۵؛ ب) شماره ۶ و ج) شماره ۸.



شکل ۳ تصویر طیف مادون قرمز مربوط به نمونه‌های کاتالیستی ۵، ۶ و ۸.

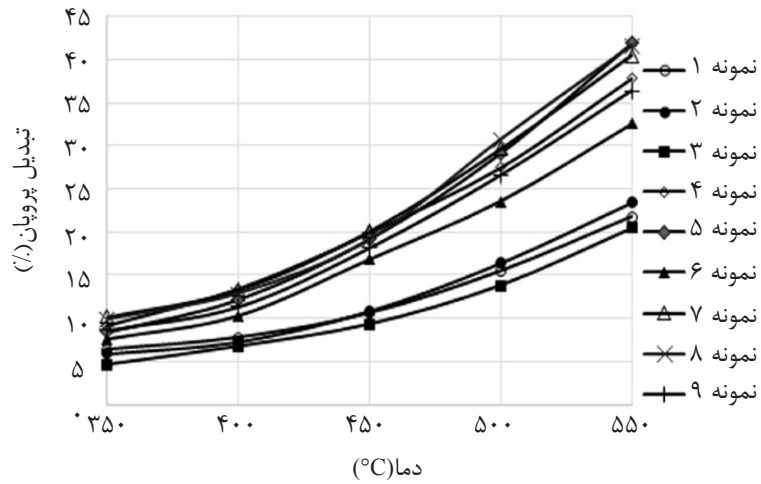
بارگذاری وانادیوم (از ۵ wt % تا ۱۰ wt %) فعالیت بیش‌تر شد. با در نظر گرفتن فاز فعال یکسان، در نمونه‌های با پایه تیتانیا-سیلیکا با نسبت ۱:۱ (Si/Ti=۱:۱) فعالیت بالاتری مشاهده شد. در شکل ۵ گزینش‌پذیری برحسب دما برای تمام نمونه‌های تهیه‌شده نشان داده شده است.

براساس شکل ۵ در تمام نمونه‌ها، گزینش‌پذیری پروپیلن با دما روند نزولی دارد. نمونه‌های ۵، ۶ و ۸ بالاترین گزینش‌پذیری را بین نمونه‌ها دارند. با در نظر گرفتن فاز فعال ثابت، گزینش‌پذیری نمونه‌های با تیتانیای بیش‌تر (Ti/Si = ۱/۲) کم‌تر از نمونه‌های با تیتانیای کم‌تر است که گزینش‌پذیری بالاتر پایه سیلیکا از تیتانیا را نشان می‌دهد.

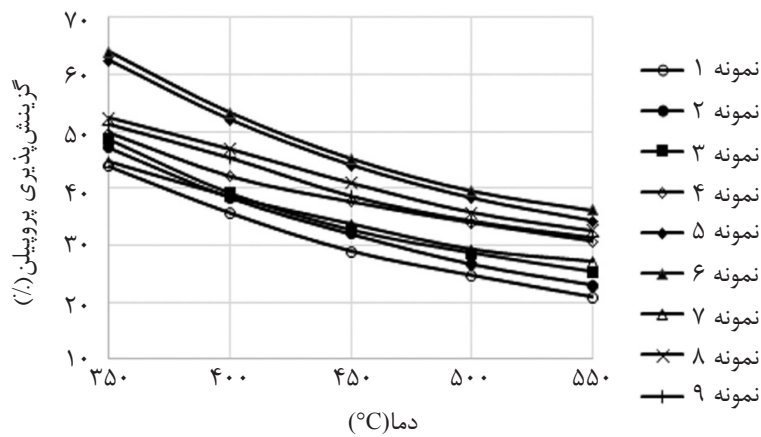
وجود این پیوند برهم‌کنش دو پایه تیتانیا و سیلیکا را نشان می‌دهد. وجود پیک پهن در بازه $600-850 \text{ cm}^{-1}$ نیز نشان‌دهنده وجود فاز آناز است [۲۴، ۲۵ و ۲۷].

فعالیت کاتالیستها

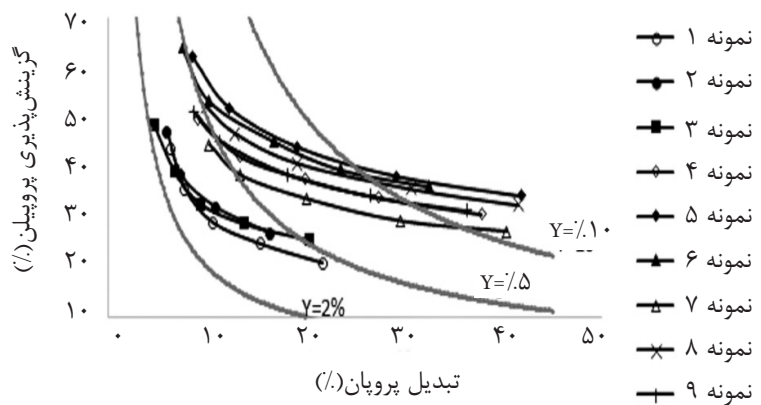
برای مقایسه نمونه‌های بررسی‌شده، نمودارهای تغییرات سه مشخصه تبدیل پروپان، گزینش‌پذیری پروپیلن و بازده پروپیلن برحسب دما و همین‌طور نمودار تغییرات گزینش‌پذیری پروپیلن برحسب مقدار تبدیل پروپان در شکل‌های ۴ تا ۷ ارائه شده‌اند. با توجه به شکل ۴ در تمام نمونه‌ها، با افزایش دما، تبدیل پروپان افزایش می‌یابد. در نمونه‌های با مقدار نیکل ۱۰ wt Ni (نمونه‌های ۱ تا ۳) فعالیت در گستره دمایی $350-550 \text{ }^\circ\text{C}$ از بقیه نمونه‌ها کم‌تر است که فعالیت کم‌تر نیکل از وانادیوم را نشان می‌دهد. هم‌چنین، با افزایش



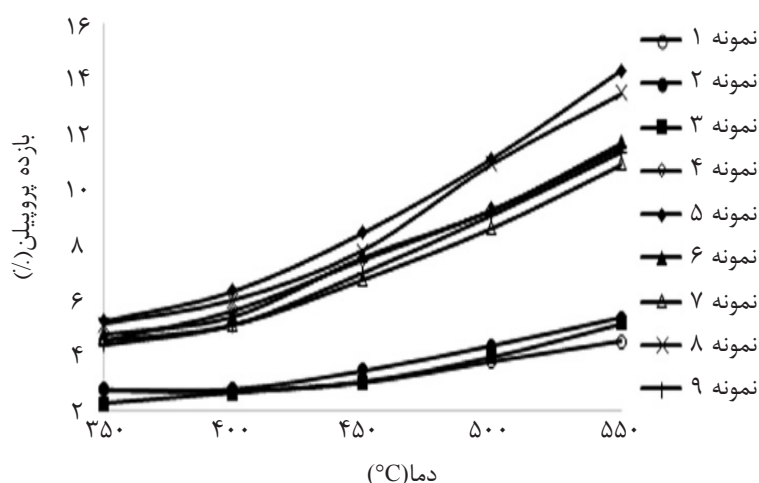
شکل ۴ نمودار مقدار تبدیل پروپان برحسب دما برای همه نمونه‌های تهیه‌شده.



شکل ۵ نمودار گزینش پذیری پروپیلن برحسب دما برای همه نمونه‌های تهیه‌شده.



شکل ۶ تغییرات گزینش پذیری پروپیلن برحسب مقدار تبدیل پروپان برای همه نمونه‌های تهیه‌شده (نمودارهای مربوط به بازده ۲، ۵، ۱۰٪).



شکل ۷ نمودار بازده پروپیلن برحسب دما برای همه نمونه‌های تهیه‌شده.

اکسایشی پروپان داشتند.

مقایسه با کارهای پیشین

در جدول ۳ و شکل ۸ کارهای پیشین و این پژوهش مقایسه شده‌اند.

نتیجه‌گیری

بررسی نتایج نشان می‌دهد که استفاده از پایه کاتالیست تیتانیا-سیلیکا به روش سل-ژل عمل کردی نسبتاً قابل قبول در واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان، در مقایسه با مطالعات پیشین در زمینه استفاده جداگانه از هر کدام از پایه‌ها، دارد. بالاترین فعالیت و مساحت سطح نیز در حالتی به دست آمد که این دو پایه با نسبت وزنی ۱:۱ تهیه شدند. با افزایش بارگذاری وانادیوم از ۵ wt % تا ۱۰ wt %، فعالیت افزایش، اما گزینش پذیری ابتدا افزایش (تا ۷/۵ wt %) و سپس اندکی کاهش یافت. برای همه کاتالیست‌های ساخته‌شده، با افزایش دما، تبدیل پروپان و بازده پروپیلن افزایش ولی گزینش پذیری پروپیلن کاهش یافت. کاتالیست ۱:۱ V/Si:Ti - ۷/۵ Ni - ۷/۵ با بازده ۱۴/۳۳٪ در مقدار ۴۱/۸۴٪ تبدیل پروپان در دمای ۵۵۰°C بهترین کاتالیست برای انجام این واکنش تشخیص داده شد.

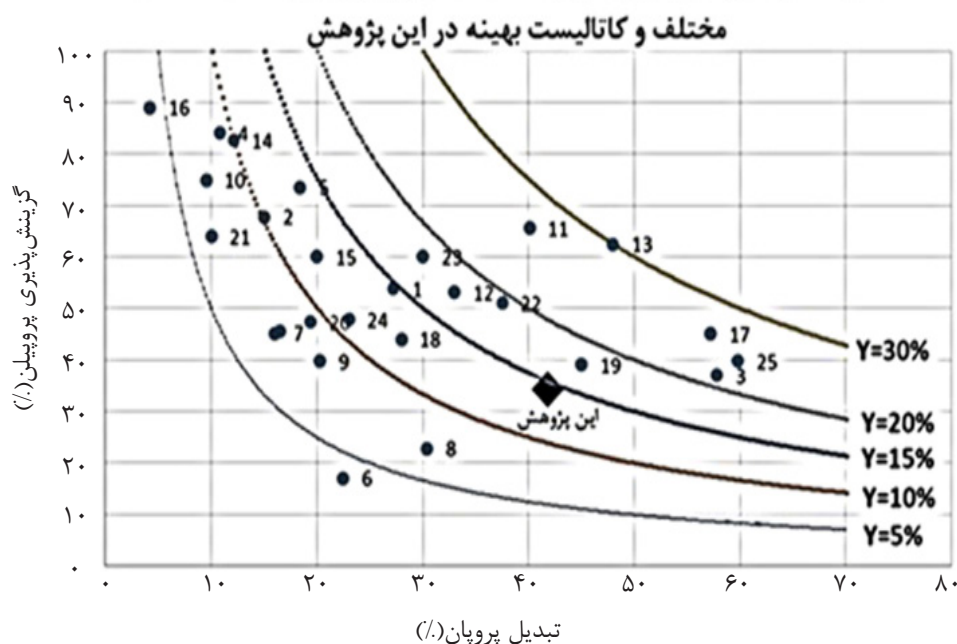
با در نظر گرفتن پایه ثابت، با افزایش مقدار وانادیوم (از ۵ wt % تا ۷/۵ wt %) گزینش پذیری افزایش می‌یابد، اما گزینش پذیری نمونه‌های با بارگذاری ۱۰ wt % وانادیوم اندکی کاهش یافته است که دلیل آن می‌تواند تشکیل بلور در این مقدار بارگذاری باشد. تغییرات گزینش پذیری پروپیلن برحسب مقدار تبدیل پروپان در شکل ۶ آورده شده‌اند.

چون در همه کاتالیست‌های استفاده‌شده در فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان گزینش پذیری با افزایش تبدیل پروپان کاهش می‌یابد، برای مقایسه جامع‌تر نمونه‌ها از پارامتر بازده محصول مطلوب (پروپیلن)، که به صورت حاصل ضرب مقدار تبدیل پروپان و گزینش پذیری پروپیلن تعریف می‌شود، استفاده شده است. در شکل ۷ برای مقایسه بهتر بازده پروپیلن برای نمونه‌ها، نمودار تغییرات بازده برحسب دما رسم شده است. برای تمام نمونه‌های کاتالیستی، بازده با دما روند صعودی دارد (شکل ۷). بازده نمونه کاتالیستی ۵، در تمام بازه دمایی، از دیگر نمونه‌ها بیش‌تر بود. بعد از آن، به ترتیب نمونه‌های ۸ و ۶ بهترین بازده را برای کاتالیز کردن واکنش هیدروژن زدایی

جدول ۳ مقایسه عمل کرد تعدادی از کاتالیست‌ها در واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان.

منبع	بازده پروپیلن (%)	گزینش پذیری (%)			تبدیل پروپان (%)	دما (°C)	کاتالیست	ردیف
		دیگر مواد	CO _x	پروپیلن				
۲	۱۴/۶	۱/۶	۴۴/۵	۵۳/۸	۲۷/۲	۵۰۰	P(0.05)-CoO	۱
۳	۱۰/۱۹۹	۸/۵	۲۳/۷۳	۶۷/۷۷	۱۵/۰۵	۵۵۰	10%VO _x /Al ₂ O ₃	۲
۲۸	۲۱/۳	۴۴/۷	۱۸/۴	۳۷	۵۷/۸	۵۴۰	(Zr/V=0.01)ZrV _{0.01}	۳
۲۹	۹/۰۸	-	۱۵/۹	۸۴/۱	۱۰/۸	۴۵۰	5% Cr/MgO (nano)	۴
۳۰	۱۳/۶	۱۲	۱۴/۴	۷۳/۶	۱۸/۴	۵۰۰	Sr-V-Mo	۵
۳۱	۳/۸۲۵	-	۸۳/۰	۱۷/۰	۲۲/۵	۵۰۰	14%V/Al ₂ O ₃	۶
۲۲	۷/۲۳۲	-	۵۴/۸	۴۵/۲	۱۶/۰	۴۵۰	4.6%VO _x /Al ₂ O ₃	۷
۱۲	۶/۹۳۱	۰/۲	۷۷/۰	۲۲/۸	۳۰/۴	۵۰۰	3.87%V/TiO ₂	۸
۱۲	۸/۰۷۹	-	۶۰/۲	۳۹/۸	۲۰/۳	۵۰۰	4%V/Al ₂ O ₃	۹
۳۲	۷/۱۱۸	-	۲۵/۰۷	۷۴/۹۳	۹/۵	۴۸۰	F-V ₂ O ₃ /SiO ₂	۱۰
۳۳	۲۶/۳۰۶	-	۳۴/۴	۶۵/۶	۴۰/۱	۶۰۰	(V-Sb-O/SiO ₂)Sb/V=1.94	۱۱
۳۴	۱۷/۵۲۳	۲۲/۱	۲۴/۸	۵۳/۱	۳۳/۰	۵۰۰	0.5:2:4Sr:V:Mo/Al ₂ O ₃	۱۲
۱۴	۳۰	۶/۳	۳۱/۲	۶۲/۵	۴۸	۵۵۰	10%MoO ₃ /K-SiO ₂ -TiO ₂	۱۳
۳۵	۱۰/۰۰۷	-	۱۷/۳	۸۲/۷	۱۲/۱	۲۷۵	(Ce/Ni=0.5) CeNi ₂ O	۱۴
۱۶	۱۲	-	۴۰	۶۰	۲۰	۳۰۰	Ce-Ni-O	۱۵
۳۶	۳/۷۳۸	۱۱	-	۸۹	۴/۲	۴۵۰	2.5%V/CeO ₂	۱۶
۳۷	۲۵/۷۴	۵۵/۰	-	۴۵/۰	۵۷/۲	۵۵۰	(Cl/Mo=2:0)MoO ₃ (Cl)-SiO ₂ /TiO ₂	۱۷
۳۸	۱۲/۳۲	۵۶/۰	-	۴۴/۰	۲۸/۰	۵۰۰	5%V-1.9%Mg/TiO ₂	۱۸
۳۹	۱۷۷/۵	۵۸/۰	۶/۰	۳۹/۰	۴۵/۰	۵۵۰	Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	۱۹
۴۰	۹/۱۹۶	۵۲/۶	-	۴۷/۴	۱۹/۴	۵۵۰	4.5:1Nb/V	۲۰
۴۱	۶/۴۰	۳۶/۰	-	۶۴/۰	۱۰	۵۰۰	28.4%V ₂ O ₃ /K-SiO ₂	۲۱
۴۲	۱۹/۱۲۵	۴۹/۰	-	۵۱/۰	۳۷/۵	۵۵۰	1:1:5Nb-V-Si	۲۲
۴۳	۱۸	۲۰/۰	۲۰/۰	۶۰/۰	۳۰/۰	۵۰۰	10%Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	۲۳
۴۴	۱۰/۹۹۴	۴۱/۲	۱۱/۰	۴۷/۸	۲۳	۴۷۰	16%V-3%K/Al ₂ O ₃	۲۴
۴۵	۲۳/۸	۵۴/۵	۱۴/۷	۳۹/۸	۵۹/۸	۶۵۰	Mg/Dy/Li/Cl/O	۲۵
	۱۴/۳۲۹	۹/۶۵	۵۵/۷۱	۳۴/۲۴	۴۱/۸۴	۵۵۰	این پژوهش	۲۶

تغییرات گزینش پذیری پروپیلن بر حسب تبدیل پروپان برای کاتالیست‌های



شکل ۸ نمودار عمل کرد تعدادی از کاتالیست‌ها در هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان.

مراجع

- [1]. De León M. A., De Los Santos C., Latrónica L., Cesio A. M., Volzone C., Castiglioni J. and Sergio M. "High catalytic activity at low temperature in oxidative dehydrogenation of propane with Cr–Al pillared clay," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 241, pp. 336-343, 2014.
- [2]. Lin X. Z., Li G. C., Huang C. J., Weng W. Z. and Wan H. L. "P-Modified cobalt oxide: a novel and effective catalyst for oxidative dehydrogenation of propane," *Chinese Chemical Letters*, Vol. 24, pp. 789-792, 2013.
- [3]. Al-Ghamdi S., Moreira J. and De Lasa H. "Kinetic modeling of propane oxidative dehydrogenation over VOx/ γ -Al₂O₃ catalysts in the chemical reactor engineering center riser reactor simulator," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, pp. 15317-15332, 2014.
- [4]. Høj M., Kessler T., Beato P., Jensen A. D. and Grunwaldt J. D. "Structure, activity and kinetics of supported molybdenum oxide and mixed molybdenum–vanadium oxide catalysts prepared by flame spray pyrolysis for Propane OHD," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 472, pp. 29-38, 2014.
- [5]. Al-Ghamdi S. A., and De Lasa H. I., "Propylene production via propane oxidative dehydrogenation over VOx/ γ -Al₂O₃ catalyst," *Fuel*, Vol. 128, pp. 120-140, 2014.
- [6]. Elvers B., "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry," 5th ed., New York, Wiley-VCH, 1993.
- [7]. Bhasin M., McCain J. H., Vora B. V., Imai T. and Pujado P. R., "Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 221, pp. 397-419, 2001.
- [8]. Dharia D., Letsch W., Kim H., McCue D. and Chapin L., "Increase light olefins production," *Hydrocarbon Processing*, Vol. 83, pp. 61-66, 2004.
- [9]. Ballarini N., Cavani F., Cericola A., Cortelli C., Ferrari M., Trifirò F. and Cornaro U. "Supported vanadium oxide-based catalysts for the oxidehydrogenation of propane under cyclic conditions," *Catalysis Today*, Vol. 91-92, pp. 99-104, 2004.

- [10]. Dinse A., Frank B., Hess C., Habel D. and Schomäcker R., "Oxidative dehydrogenation of propane over low-loaded vanadia catalysts: impact of the support material on kinetics and selectivity," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 289, pp. 28-37, 2008.
- [11]. Klisińska A., Samson K., Gressel I. and Grzybowska B., "Effect of additives on properties of V_2O_5/SiO_2 and V_2O_5/MgO Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 309, pp. 10-16, 2006.
- [12]. 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*, Vol. 61, pp. 333-341, 2000.
- [13]. Machli M., Heracleous E. and Lemonidou A. A., "Effect of Mg addition on the catalytic performance of V-based catalysts in oxidative dehydrogenation of propane," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 236, pp. 23-34, 2002.
- [14]. Rick B., Watson R. and Ozkan S., "K/Mo catalysts supported over Sol-Gel Silica-Titania mixed oxides in the oxidative dehydrogenation of propane," *Journal of Catalysis*, Vol. 191, pp. 12-29, 2000.
- [15]. Zhaorigetu B. and Ecpm L. "Senergetic effect between NiO and $Ni_3V_2O_8$ in Propane Oxidative Dehydrogenation», *Catalysis Letters*, Vol. 75, pp. 275-287, 2002.
- [16]. Boizumault Moriceau P. "Oxidative dehydrogenation of propane on Ni-Ce-O Oxide: effect of the preparation method, effect of potassium addition and physical characterization," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 245, pp. 55-67, 2003.
- [17]. Lezla O., Bordes E., Courtine P. and Hecquet G. "Synergetic effects in the Ni-Mo-O system," *Journal of Catalysis*, Vol. 170, pp. 346-356, 1997.
- [18]. He Y., Wu Y., Chen T., Weng W. and Wan H. "Low-temperature catalytic performance for oxidative dehydrogenation of propane on nanosized Ti(Zr)-Ni-O prepared by modified Sol-gel method," *Catalysis Communications*, Vol. 7, No. 5, pp. 268-271, 2009.
- [19]. Wu Y., He Y., Chen T., Weng W. and Wan H. "Low temperature catalytic performance of nanosized TiNiO for oxidative dehydrogenation of propane to propene", *Applied Surface Science*, Vol. 252, No. 14, pp. 5220-5226, 2006.
- [20]. Zhang S., Wang J. and Wang X. "Effect of calcination temperature on structure and performance of Ni/TiO₂-SiO₂ Catalyst for CO₂ Reforming of Methane," Vol. 17, pp. 179-183, 2008.
- [21]. Weckhuysen B. M. and Keller D. E., "Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis," *Catalysis Today*, Vol. 78, pp. 25-46, 2003.
- [22]. Kondratenko E. and M. Baerns. "Catalytic oxidative dehydrogenation of propane in the presence of O₂ and N₂O; the role of vanadia distribution and oxidant activation," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 222, pp.133-143, 2001.
- [23]. Evans O., "Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-based catalysts supported on high-surface-area mesoporous MgAl₂O₄," *Journal of Catalysis*, Vol. 226, No. 2, pp. 292-300, 2004.
- [24]. Bellardita M., Addamo M., Di Paola A., Marci G., Palmisano L., Cassar L. and Borsa M., "Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 174, pp. 707-13, 2010.
- [25]. Balachandaran K., Venckatesh R. and Sivaraj R. "Synthesis of nano TiO₂-SiO₂ composite using Sol-gel

method: effect on size, surface morphology and thermal stability," International Journal of Engineering Science and Technology, Vol. 2, No. 8, pp. 3695-3700, 2010.

[26]. Rossetti I., Fabbrini L., Ballarini N., Oliva C., Cavani F., Cericola A. and Forni L. "V-Al-O catalysts prepared by flame pyrolysis for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene," Catalysis Today, Vol. 141, pp. 271-281, 2009.

[27]. Cheng P., Zheng M., Huang Q., Jin Y. and Gu M., "Enhanced photoactivity of silica-titania binary oxides prepared by Sol-gel method," Journal of Materials Science Letters, Vol. 22, pp. 1165-1168, 2003.

[28]. Chen S., Ma F., Xu A., Wang L., Chen F. and Lu W., "Study on the structure, acidic properties of V-Zr nanocrystal catalysts in oxidative dehydrogenation of propane," Applied Surface Science, Vol. 289, pp. 316-325, 2014.

[29]. Ma F., Chen S., Li Y., Zhou H., Xu A. and Lu W. "Nano-MgO supported CrO_x catalysts applied in propane oxidative dehydrogenation: relationship between active chromium phases and propane reaction pathway," Applied Surface Science, Vol. 313, pp. 654-659, 2014.

[30]. Putra M. D., Al-Zahrani S. M. and Abasaheed A. E., "Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over Al₂O₃-supported Sr-V-Mo catalysts," Catalysis Communications, Vol. 14, No. 1, pp. 107-110, 2011.

[31]. Heracleous E., Machli M., Lemonidou A. A. and Vasalos I. A., "Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over vanadia and molybdena supported catalysts," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 232, pp. 29-39, 2005.

[32]. Liu Y., Jiang C., Chu W., Sun W. and Xie Z., "Novel F-V₂O₅/SiO₂ catalysts for oxidative dehydrogenation of propane," Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, Vol. 101, No. 1, pp. 141-151, 2010.

[33]. Zhang H., Cao S., Zou Y., Wang Y. M., Zhou X., Shen Y. and Zheng X., "Highly efficient V-Sb-O/SiO₂ catalyst with Sb Atom-isolated VO_x species for oxidative dehydrogenation of propane to propene," Catalysis Communications, Vol. 45, pp. 158-161, 2014.

[34]. Putra M. D., Al-Zahrani S. M. and Abasaheed A. E., "Kinetics of oxidehydrogenation of propane over Alumina-supported Sr-V-Mo catalysts," Catalysis Communications, Vol. 26, pp. 98-102, 2012.

[35]. Liu Y. M., Wang L. C., Chen M., Xu J., Cao Y., He H. Y. & Fan K. N. "Highly Selective Ce-Ni-O Catalysts for Efficient Low Temperature Oxidative Dehydrogenation of Propane," Catalysis Letters, Vol. 130, pp. 350-354, 2009.

[36]. Taylor M. N., Carley A. F., Davies T. E. & Taylor S. H. "The Oxidative Dehydrogenation of Propane Using Vanadium Oxide Supported on Nanocrystalline Ceria," Topics in Catalysis, Vol. 52, No. 12, pp. 1660-1668, 2009.

[37]. Liu C., Watson R. B. & Ozkan U. S. "Spectroscopic Characterization of Cl-modified Mo/Si:Ti Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane," Topics in Catalysis, Vol. 41, pp. 63-72, 2006.

[38]. Machli M. & Lemonidou A. A. "Optimization of V₂O₅-MgO/TiO₂ Catalyst for The Oxidative Dehydrogenation of Propane Effect of Magnesia Loading and Preparation Procedure," Catalysis Letters, Vol. 99, pp. 221-230, 2005.

[39]. Jibril, B. Y., "Catalytic performances and correlations with metal oxide band gaps of metal-tungsten mixed oxide catalysts in propane oxydehydrogenation," Vol. 86, No. 1, pp. 171-177, 2005.

[40]. Sarzi-Amadè M., Morselli S., Moggi P., Maione A., Ruiz P. & Devillers M. "The Effect of Sol-gel Promoters on The Characteristics of Mixed V-Nb Oxides and their Catalytic Properties in Propane Oxidative Dehydrogenation,"

Applied Catalysis A: General, Vol. 284, pp. 11-20, 2005.

[41]. Klisińska A., Haras A., Samson K., Witko M. & Grzybowska B. "Effect of Additives on Properties of Vanadia-based Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 210, pp. 87-92, 2004.

[42]. Moggi P., Devillers M., Ruiz P., Predieri G., Cauzzi D., Morselli S. & Ligabue O. "Oxidative Dehydrogenation of Propane on pure and Silica-dispersed Multimetallic Oxides based on Vanadium and Niobium Prepared via Hydrolytic and Non-hydrolytic Sol-gel Methods," Catalysis Today, Vol. 81, No. 2, pp. 77-85, 2003.

[43]. Al-Zahrani S. M., Jibril B. Y. & Abasaeed A. E. "Selection of Optimum Chromium Oxide-based Catalysts for Propane Oxidehydrogenation," Catalysis Today, Vol. 81, pp. 507-516, 2003.

[44]. Garcia Cortez G., Fierro J. L. & Bañares M. "Role of Potassium on The Structure and Activity of Alumina-supported Vanadium Oxide Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation," Catalysis Today, Vol. 78, pp. 219-228, 2003.

[45]. Leveles L., Fuchs S., Seshan K., Lercher J. A. & Lefferts L. "Oxidative Conversion of Light Alkanes to Olefins over Alkali Promoted Oxide Catalysts," Applied Catalysis A: General, Vol. 227, pp. 287-297, 2002.