

بررسی عملکرد کاتالیست V_2O_5/ZrO_2 برای اکسایش انتخابی ارتوزایلین به انیدرید فتالیک

علی اکبری چوبر، سید مهدی علوی املشی*⁺

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده: در این پژوهش به عملکرد کاتالیست وانادیم پنتا اکسید بر پایه زیرکونیا و تیتانیا در واکنش تولید انیدرید فتالیک به روش اکسایش انتخابی با ارتوزایلین پرداخته شده است. بدین منظور ۳ نمونه کاتالیست بر روی پایه زیرکونیا با مقدار فاز فعال ۴، ۷ و ۱۰ درصد وزنی و یک نمونه بر روی پایه تیتانیا با مقدار فاز فعال ۷ درصد به روش تلقیح تر ساخته شدند. برای تعیین ویژگی‌های نمونه‌ها، آزمایش‌های SEM ، XRD ، BET و آزمون راکتوری در یک راکتور بستر ثابت در دو بازه دمایی پایین ($310 - 410^\circ C$) و بالا ($450 - 550^\circ C$) و دو سرعت فضایی 1000 و $2000 h^{-1}$ انجام شد. کاتالیست بر پایه زیرکونیا با مقدار فاز فعال ۷ درصد بیش‌ترین گزینش پذیری نسبت به انیدرید فتالیک را نشان داد. مقایسه بین دو پایه نشان می‌دهد که نمونه بر پایه تیتانیا در بازه دمایی پایین ($310 - 410^\circ C$) و پایه زیرکونیا در بازه دمایی بالا ($450 - 550^\circ C$) بیش‌ترین گزینش پذیری نسبت به انیدرید فتالیک را دارند. بررسی پایداری حرارتی نشان داد که کاتالیست بر پایه زیرکونیا پایداری بالایی را در این واکنش در مقایسه با تیتانیا از خود نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: اکسایش انتخابی؛ انیدرید فتالیک؛ وانادیم پنتا اکسید؛ اکسید زیرکونیم؛ فعالیت کاتالیست.

KEYWORDS: Selective oxidation; Phthalic anhydride; Vanadium(V) oxide; Zirconium dioxide; Catalyst performance.

مقدمه

اکسایش گزینشی آلکان‌ها [۴]، آموکسیدیشن^(۱) هیدروکربن‌ها [۵]، اکسایش گزینشی تولوئن به بنزالدهید و بنزوئیک اسید [۳۷، ۶]، اکسایش گزینشی متانول به فرمالدهید و متیل فرمات [۳۸، ۷] و اکسایش گزینشی اتانول به استالندئید [۸] مورد استفاده قرار می‌گیرد. انیدرید فتالیک یک فراورده‌ی میانی با اهمیت است. مهم‌ترین کاربرد آن در ساخت فتالات^(۲)، نرم کننده‌ها^(۳)، پلی استرهای غیر اشباع^(۴)

کاتالیست‌های غیر همگن گوناگونی در صنعت برای اکسایش ترکیب‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از این دسته از کاتالیست‌ها می‌توان به کاتالیست‌های وانادیم پنتا اکسید اشاره نمود [۱]. کاتالیست‌های وانادیم پنتا اکسید بیش از ۵۰ سال است که برای تعدادی از واکنش‌های صنعتی مهمی چون اکسایش گزینشی ارتوزایلین به انیدرید فتالیک [۲]، احیای گزینشی اکسیدهای نیتروژن [۳]،

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: alavi.m@iust.ac.ir

(۱) Amoxidation

(۲) Phthalat

(۳) Plasticizer

(۴) Unsaturated Poly Ester

و رزین‌های آلکید^(۱) مورد استفاده برای پوشش دهی سطحی می‌باشد. برای انیدرید فتالیک می‌توان کاربردهای فرعی دیگری برشمرد. از آن جمله می‌توان به ساخت پلی استرهای پلیول، شیرین کننده‌ها و پیگمنت‌ها^(۲) اشاره نمود [۹]. از نظر تاریخی انیدرید فتالیک اولین بار در سال ۱۸۷۲ میلادی در فاز دوغابی به دست آمده از خوراک نفتالین تولید شده است. با اصلاح روش تولید با اکسایش بخار نفتالین روی کاتالیست وانادیم پنتا اکسید، جهش بزرگی در صنعت تولید انیدرید فتالیک رخ داد. تا سال ۱۹۶۰ میلادی، انیدرید فتالیک از طریق اکسایش نفتالین تولید شده از زغال سنگ به دست می‌آمد. کاهش میزان تولید زغال سنگ منجر به کاهش تولید نفتالین و افزایش قیمت آن شد که با توجه به افزایش تقاضا برای انیدرید فتالیک، ارتزایلین به عنوان خوراکی در دسترس، ارزان و از نظر اقتصادی به صرفه مورد استفاده قرار گرفت. امروزه به تقریب خوراک اصلی فرایند تولید انیدرید فتالیک، ارتزایلین می‌باشد [۱۰].

در ابتدا کاتالیستی که برای این فرایند مورد استفاده قرار گرفت بر اساس وانادیای خالص بود که به صورت اکستروود شده درون راکتور استفاده می‌شد. استفاده از این کاتالیست نرخ تبدیل کم و ناخواسته، گزینش پذیری پایین و عمر کم کاتالیست را در پی داشت. بنابراین از اکسید وانادیم رقیق شده با اکسید تیتانیم (در فاز بلوری آناتاز) به عنوان کاتالیست فرایند استفاده شد. مرحله بعدی بهبود ساختار و عملکرد کاتالیست، پوشش‌دهی فاز فعال که همان وانادیا - تیتانیا می‌باشد، بر روی یک پایه خنثی بوده است. در دهه های اخیر پیشرفت ها در این زمینه بیش تر به سمت استفاده از کاتالیست های پوسته تخم مرغی با استفاده از یک پایه سرامیکی خنثی بوده است [۱۱، ۱۲].

تیتانیا به طور کلی در سه فاز بلوری آناتاز^(۳)، روتایل^(۴) و بروکیت^(۵) دیده می‌شود. در طول فرایند در دماهای بالا، احتمال انتقال از فاز بلوری آناتاز به روتایل وجود دارد که با حضور وانادیم این عمل تشدید می‌شود. این پدیده سبب کاهش فعالیت کاتالیست و همچنین کاهش گزینش‌پذیری انیدرید فتالیک می‌شود. مطالعه‌های بسیاری نشان داده است که در دماهای بیش از ۵۰۰ °C، فعالیت و گزینش‌پذیری به شدت کاهش می‌یابد که این موضوع می‌تواند ناشی از عامل‌های زیر باشد [۱۳]:

۱ - کاهش مساحت سطح کاتالیست
 ۲ - تغییر فاز از آناتاز به روتایل
 ۳ - کاهش سایت فعال، به دلیل اختلاط یون‌های وانادیم در شبکه روتایل
 در حضور وانادیم تغییر فاز تیتانیم در دمای کمتری رخ می‌دهد به طوری که انرژی فعال سازی تشکیل روتایل در حدود ۱۵ kcal/mol است ولی در حالت خالص تیتانیم، این مقدار در حدود ۱۵۰ kcal/mol است [۱۴، ۱۵]. گرزیبوسکا^(۶) و همکاران [۱۶] دیدند که وانادیم در داخل شبکه تیتانیم می‌تواند حرکت داشته باشد و هم‌زمان تغییر آناتاز به روتایل رخ دهد و در همان حال V^{+4} در فاز روتایل شکل بگیرد. وجود محلول V^{+4} در روتایل به علت پایداری V^{+4} در برابر اکسایش، منجر به کاهش فعالیت می‌شود. به طور کلی کاتالیست V/Ti/O بر سطح آناتاز فعال تر و انتخابی تر نسبت به روتایل می‌باشد. این موضوع به خاطر گسترش بهتر وانادیم پنتا اکسید بر آناتاز است [۱۷، ۱۸].

برای مقابله با تغییر فاز آناتاز به روتایل تیتانیم اکسید، در ترکیب تیتانیم اکسید از اکسیدهای دیگری چون سیلیسیم و زیرکونیم استفاده شده است [۳۹، ۲۱ - ۱۹]. در مقایسه با پایه تیتانیم خالص، میزان فعالیت پایه‌های ترکیبی پایین تر بوده ولی پایداری کاتالیست تا حد قابل قبولی افزایش یافته است. سیلیسیم اکسید با داشتن خاصیت اسیدی میزان تشکیل کک را در طی فرایند نسبت به تیتانیم خالص کمی افزایش داده است [۱۹].

در طی سال های گذشته کاتالیست V_2O_5/ZrO_2 همراه با چند ارتقادهنده به طور گسترده برای چندین واکنش مثل آموکسید شدن آروماتیک‌ها و متیل آروماتیک‌ها [۲۲]، اکسایش تولوئن [۲۴، ۲۳]، اکسایش جزئی متانول [۲۵]، احیای گزینشی اکسیدهای نیتروژن با پروپن [۲۷]، ایزومریزاسیون هیدروکربن‌های سبک [۴۰، ۲۷]، هیدروژن زدایی پروپان [۴۱، ۲۸]، سلول های سوختی [۲۹] استفاده شده است. ویژگی مهم ZrO_2 در این فرایندها در واقع پایداری گرمایی بالای آن و ویژگی‌های اسیدی بازی نزدیک به TiO_2 (آناتاز) است [۳۲ - ۳۰].

تیتانیم عنصری فلزی با عدد اتمی ۲۲ است که در گروه IVB و دوره چهارم جدول تناوبی جای دارد که با زیرکونیم هم گروه است و ویژگی‌های الکترونی یکسانی با زیرکونیم دارد. پایه ZrO_2

(۱) Alkyd Resin

(۲) Pigment

(۳) Anatase

(۴) Rutile

(۵) Brookite

(۶) Grzybowska

جدول ۱- ویژگی‌های مواد استفاده شده در تهیه کاتالیست ها.

شرکت سازنده	جرم مولی (گرم بر مول)	خلوص	فرمول شیمیایی	مواد مورد استفاده
سیگما آلدریج	۱۵۹/۲	٪۹۸	Zr(OH) _۴	زیرکونیم هیدروکسید
سیگما آلدریج	۶۳/۰۱	٪۸۰	HNO _۳	نیتریک اسید
سیگما آلدریج	۱۱۶/۹۸	٪۹۹	NH _۴ VO _۳	آمونیم متاوانادات
سیگما آلدریج	۷۹/۸۶	۹۹/۵٪	TiO _۲	تیتانیا (آناناز)
سیگما آلدریج	۹۰/۰۳	٪۱۰۰	C _۲ H _۲ O _۴	اگزالیک اسید

در جریان هوای خشک به مدت ۲۴ ساعت کلسینه شد. مواد مورد نیاز برای تهیه کاتالیست‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است.

تعیین ویژگی‌های کاتالیست

مساحت سطح نمونه‌ها با استفاده از هم‌دمای جذب نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلوین به روش BET توسط دستگاه Quantochrome Autosorb-I Volumetric انجام شد. الگوهای XRD نمونه‌های کاتالیستی پیش از واکنش با استفاده از دستگاه XRD مدل PHILIPS X'Pert ساخت کشور هلند و با استفاده از صافی $Cu K\alpha$ در بازه‌ی زاویه‌های ۲۰° تا ۷۰° و سرعت چرخش ۲θ معادل ۱°/min به دست آمدند. با عکس برداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ریخت‌شناسی و توزیع اندازه ذره‌ها تعیین شد. میکروسکوپ الکترونی از نوع ESEM-XL30 Philips ساخت کشور هلند می‌باشد.

آزمون راکتوری

آزمون راکتوری کاتالیست‌ها در یک راکتور لوله ای بستر ثابت از جنس استیل در فشار اتمسفری و در دو بازه‌ی دمایی پایین (۳۱۰ - ۳۳۰ - ۳۵۰ - ۳۷۰ - ۳۹۰ - ۴۱۰ °C) از جنس استیل در فشار اتمسفری و در دو بازه‌ی دمایی پایین (۳۱۰ - ۳۳۰ - ۳۵۰ - ۳۷۰ - ۳۹۰ - ۴۱۰ °C) صورت گرفت. میزان کاتالیست استفاده شده در هر آزمایش ۰/۵ گرم بوده که با ۳/۵ گرم سیلیکون کاربرد رقیق شده بود و ارتوزایلین ورودی با غلظت ۱٪ مولی در هوا با استفاده از پمپ سرنگی به درون جریان هوا تزریق شد. به منظور فعال سازی کاتالیست‌ها، سامانه با جریان هوا در فشار ۱ اتمسفر تا دمای ۴۰۰ °C با سرعت فضایی $1000 h^{-1}$ گرم شده و به مدت ۱۲ ساعت در این دما باقی می‌ماند. دمای سامانه برای آغاز آزمایش دما پایین به ۳۱۰ °C و برای دما بالا به ۴۵۰ °C رسیده و سپس آزمون راکتوری با استفاده از ارتوزایلین و در شرایط

در دو حالت اکسایش و احیا پایدار است و دارای چهار سایت گوناگون اکسایش، احیا، اسیدی و اصلی می‌باشد. سایت‌های اکسایش و احیا برای واکنش اکسایش ارتوزایلین به انیدرید فتالیک مفید می‌باشد و اثر چشمگیری روی فعالیت و گزینش پذیری دارند [۳۳]. هدف این مقاله مقایسه فعالیت و پایداری گرمایی دو کاتالیست V_2O_5/ZrO_2 و V_2O_5/TiO_2 برای فرایند اکسایش ارتوزایلین به انیدرید فتالیک می‌باشد.

بخش تجربی

تهیه کاتالیست

پایه کاتالیست زیرکونیا با کلسینه کردن نمونه تجاری $Zr(OH)_4$ در هوای ۶۵۰ °C در ۴ ساعت آماده شد. کاتالیست‌ها بر پایه زیرکونیا شامل مقدارهای تتوری ۴، ۷ و ۱۰ درصد وزنی وانادیم با استفاده از روش تلقیح تر تهیه شدند. مقدار ۴ گرم پایه کاتالیست در محلول آب مقطر و نیتریک اسید با pH=۲ حل شد. مقدار تعیین شده آمونیم متاوانادات به محلول افزوده شده و محلول به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه روتاری تبخیر کننده دوار تحت خلا و دمای ۸۰ °C قرار گرفت. پس از تلقیح فاز فعال بر روی پایه، نمونه‌ها در داخل آون در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. سپس نمونه های خشک شده به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۵۰ °C کلسینه شدند.

کاتالیست V_2O_5/TiO_2 با مقدار ۷ درصد وزنی وانادیم با روش تلقیح تر آمونیم متاوانادات در محلول آبی اگزالیک اسید آماده شد. مقدار ۱ گرم آمونیم متاوانادات به ۲/۳ گرم محلول آبی اگزالیک اسید افزوده شد و محلول به دست آمده در دمای ۵۰ °C روی همزن مغناطیسی حل شد. سپس مقدار ۴ گرم تیتانیم اکسید تجاری (آناناز) به محلول افزوده شد و آب اضافی در دمای ۱۰۰ °C بخار شد. سرانجام نمونه به دست آمده در ۵۰۰ °C

جدول ۲- سطح ویژه نمونه های کاتالیستی.

نمونه	ZrO ₂	4% V/ZrO ₂	7% V/ZrO ₂	10% V/ZrO ₂	TiO ₂	7% V/TiO ₂
سطح ویژه (متر مربع بر گرم)	۷۲	۲۳	۱۲	۹	۵۰	۱۸

برای نمونه ها، ساختار محیط به صورت ماکروحفره می باشد. در شکل ۲ نمودارهای مربوط به XRD کاتالیست های تهیه شده پیش از واکنش نشان داده شده اند. بر اساس این الگوها پیک های مربوط به وانادیم پنتا اکسید دیده نشده است که بیان کننده تشکیل نشدن فاز بلوری وانادیا و توزیع مناسب وانادیا بر سطح کاتالیست می باشد. همچنین پیک های بسیار ضعیف ZrV_2O_7 که در مقاله ها به عنوان فاز ناخواسته نام برده شده در نمونه V/ZrO_2 ۱۰٪ دیده شده است [۳۶، ۳۵].

به منظور بررسی فعالیت نمونه های ساخته شده، آزمون راکتوری در بازه‌ی دمایی $410 - 310$ °C در دو سرعت فضایی 1000 و 2000 h⁻¹ انجام شد. نتیجه های عملکرد کاتالیست های V_2O_5/ZrO_2 در شکل های ۳ تا ۵ خلاصه شده است. در تمامی شکل ها انیدرید فتالیک با نماد PA، اکسیدهای کربن با نماد COx، انیدرید مالئیک با نماد MA، فتالاید با نماد PH و تولالدهید^(۱) با نماد TO نشان داده شده است. نمونه با ۷ درصد وزنی وانادیم بیشترین گزینش پذیری را نسبت به انیدرید فتالیک در سرعت فضایی 2000 h⁻¹ نشان می دهد. کمترین میزان گزینش پذیری انیدرید فتالیک در نمونه با ۴ درصد وزنی وانادیم است که در دماهای بالا دیده می شود. بیشترین گزینش پذیری نسبت به فراورده‌ی جانبی انیدرید مالئیک برای نمونه با ۱۰ درصد وانادیم و حدود ۱۰٪ بوده که هم در دماهای پایین و هم در دماهای بالا می باشد در حالی که نمونه با ۴ درصد وانادیم کمترین گزینش پذیری نسبت به این فراورده را نشان می دهد. گزینش پذیری اکسیدهای کربن در هر سه نمونه با افزایش دما افزایش یافته است و با بالا رفتن میزان تولید انیدرید فتالیک دیده می شود که میزان تولید اکسیدهای کربن کاهش می یابد. در واقع با افزایش بارگذاری وانادیم، میزان گزینش پذیری انیدرید فتالیک افزایش یافته ولی در نمونه V/ZrO_2 ۱۰ مقدارها رو به کاهش است که علت آن را می توان به تشکیل بلورهای ZrV_2O_7 نسبت داد. با تشکیل بلورهای ZrV_2O_7 مقدار وانادیم پراکنده شده روی سطح پایه کاهش می یابد و در نتیجه گزینش پذیری فراورده‌ی دلخواه روند کاهشی پیدا می کند [۳۶ - ۳۴، ۲۰].

عملیاتی گوناگون دما و سرعت فضایی انجام شد. بسته یخ در خروجی راکتور و کروماتوگرافی گاز قرار دارد تا قسمتی از فراورده های واکنش و ارتوزایلین تبدیل نشده چگالیده شود. برای سنجش فراورده های واکنش از کروماتوگرافی گازی (GC-3920, Perkin-Elmer) مجهز به آشکارساز یونش شعله ای و هدایت گرمایی استفاده شد. پس از انجام آزمایش ها در شرایط گوناگون و ارزیابی فراورده‌ی مایع و گاز، پارامترهای درصد تبدیل و گزینش پذیری به وسیله رابطه های زیر محاسبه شدند:

$$\text{ارتوزایلین خروجی - ارتوزایلین ورودی} \\ \text{درصد تبدیل} = \frac{\text{ارتوزایلین ورودی}}{\text{محصول تولید شده}}$$

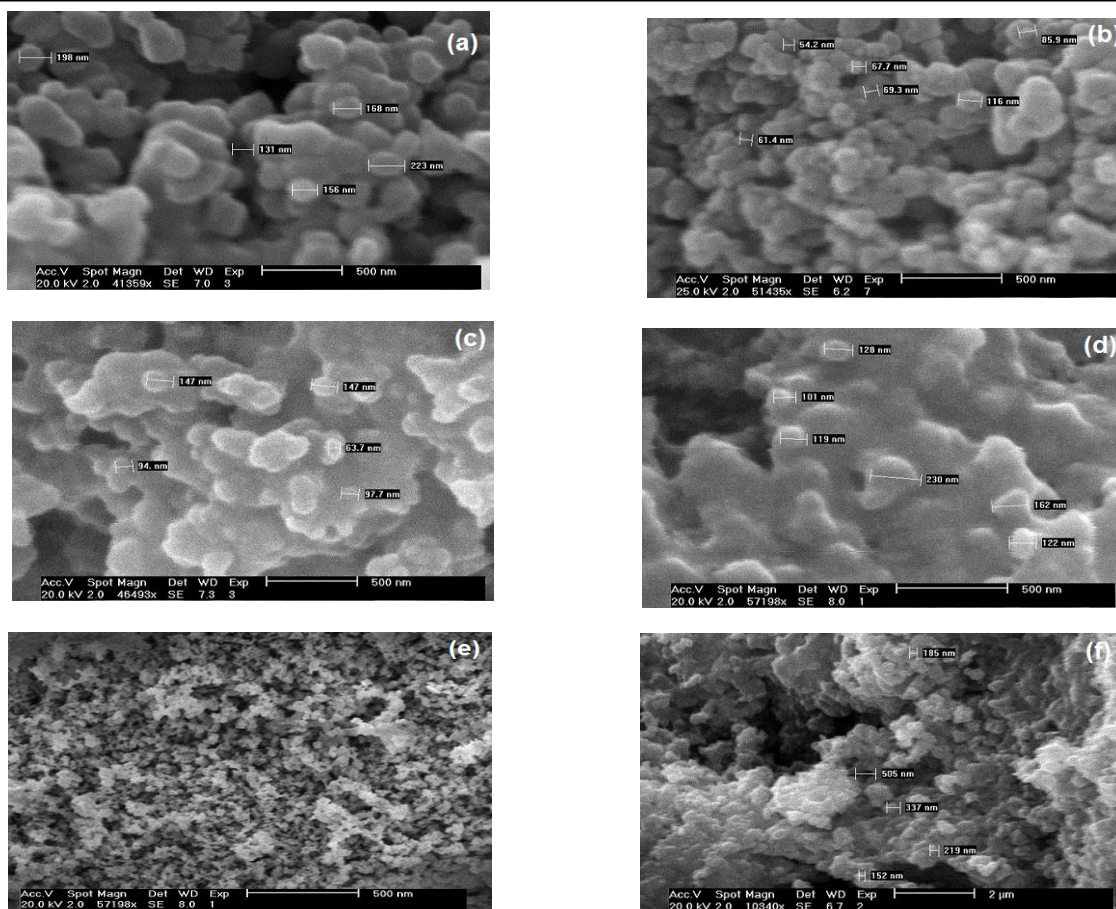
$$\text{ارتوزایلین خروجی - ارتوزایلین ورودی} \\ \text{درصد گزینش پذیری}$$

نتیجه ها و بحث

نتیجه های به دست آمده از تست BET انجام شده بر روی همه نمونه ها بعد از فرایند کلسیناسیون در جدول ۲ آورده شده است. همان گونه که دیده می شود با افزودن وانادیم به دو پایه کاتالیست، سطح ویژه کاهش یافته است.

مطالعه بروی بافت کاتالیست های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفته و تصویرهای مربوط به آنالیز SEM در شکل ۱ نشان داده شده است. همان گونه که مشخص است ذره ها به صورت کروی و به اندازه های متفاوتی هستند. همچنین حفره هایی در بین ذره ها دیده می شود که اطراف ذره ها را فرا گرفته است. با افزایش بارگذاری وانادیم، ذره ها به هم چسبیده و حالت توده ای پیدا کرده اند [۳۴]. براساس دسته بندی که توسط آیوپاک صورت گرفته است، با توجه به میانگین اندازه ها ساختار می تواند دارای حفره هایی کوچکتر از ۲ نانومتر با نام میکروحفره، حفره هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزوحفره و حفره هایی بزرگتر از ۵۰ نانومتر با نام ماکروحفره باشد. با توجه به میانگین اندازه بیش از ۵۰ نانومتر

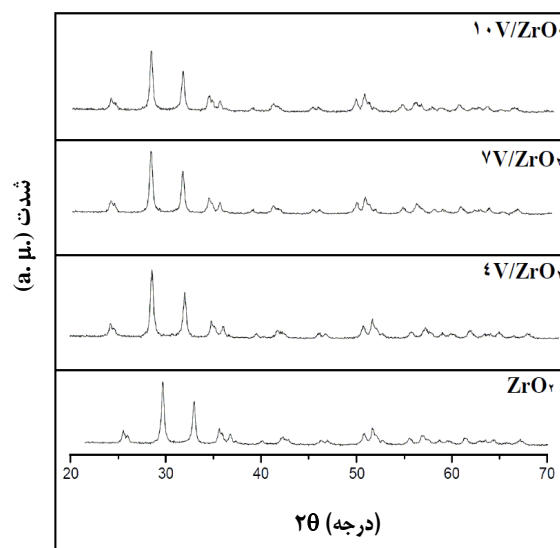
(1) Tolualdehyde



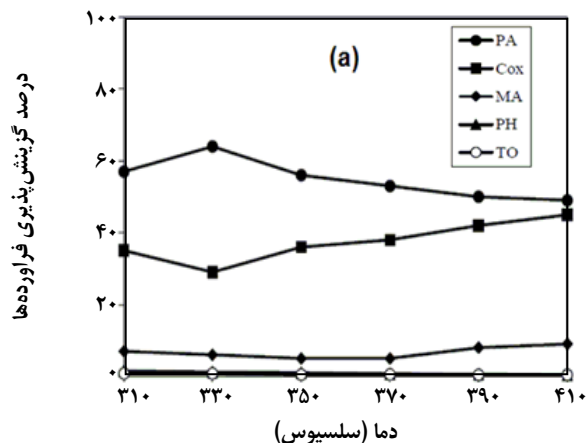
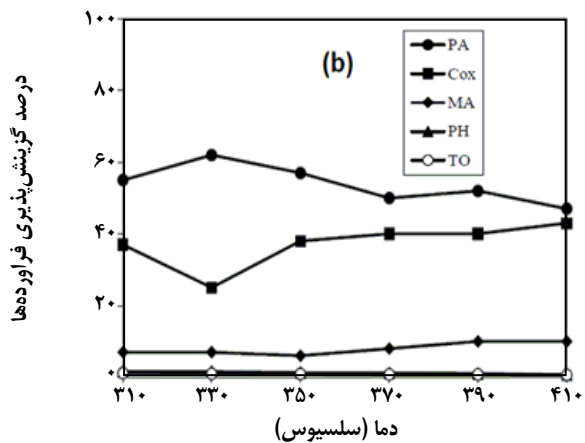
شکل ۱- تصویر SEM نمونه های ساخته شده (a) ZrO_2 ، (b) $4V/ZrO_2$ ، (c) $7V/ZrO_2$ ، (d) $10V/ZrO_2$ ، (e) و (f) $7V/TiO_2$

به منظور مقایسه دو کاتالیست V_2O_5/ZrO_2 و V_2O_5/TiO_2 نمونه با ۷ درصد وانادیم که با توجه به شکل ۲ بیشترین گزینش پذیری انیدرید فتالیک را نشان داد به عنوان نمونه ای برای مقایسه دو کاتالیست انتخاب می شود. نتیجه های آزمون راکتوری نمونه $7V_2O_5/TiO_2$ در شکل ۶ ارائه شده است. بیشترین میزان گزینش پذیری انیدرید فتالیک در سرعت فضایی $1000 h^{-1}$ و دمای $370^\circ C$ می باشد. در این نمونه میزان گزینش پذیری انیدرید فتالیک در هر دو سرعت فضایی با افزایش دما از 310 تا $370^\circ C$ روند افزایشی دارد و پس از آن کاهش می شود. میزان فراورده ی جانبی انیدرید مالئیک در هر دو سرعت فضایی در دمای $350^\circ C$ کمترین است و پس از آن روند افزایشی دارد. تولید اکسیدهای کربن در هر دو حالت به تقریب یکنواخت است و مستقل از سرعت فضایی می باشد.

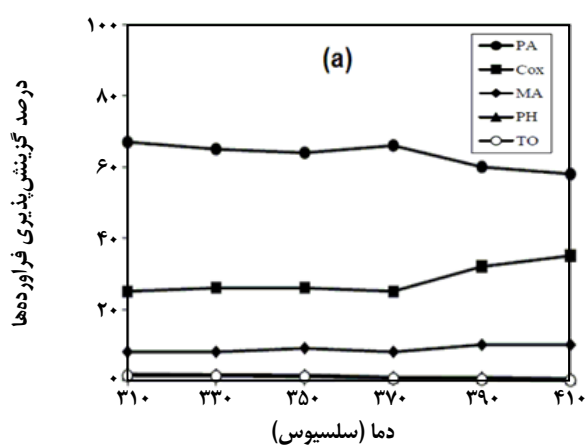
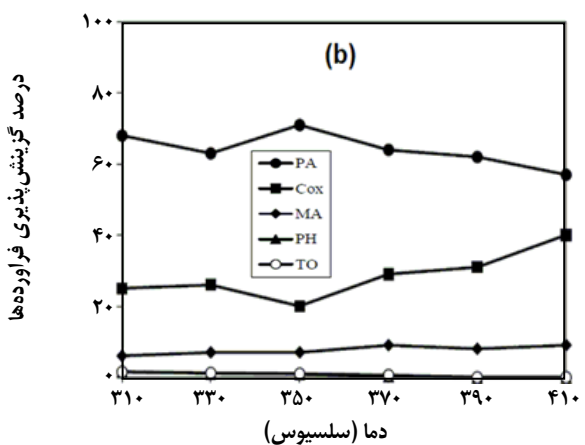
با مقایسه دو کاتالیست V_2O_5/ZrO_2 و V_2O_5/TiO_2 (شکل ۴ و ۶)،



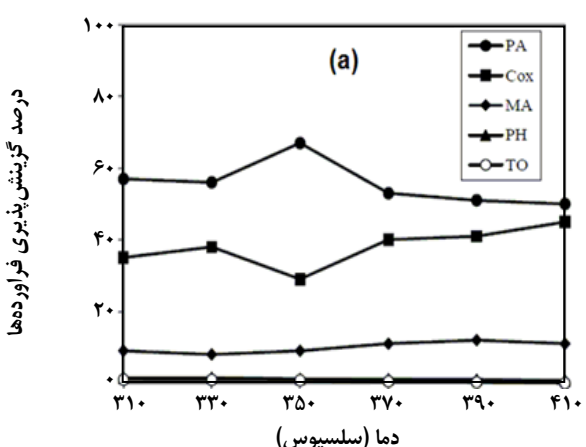
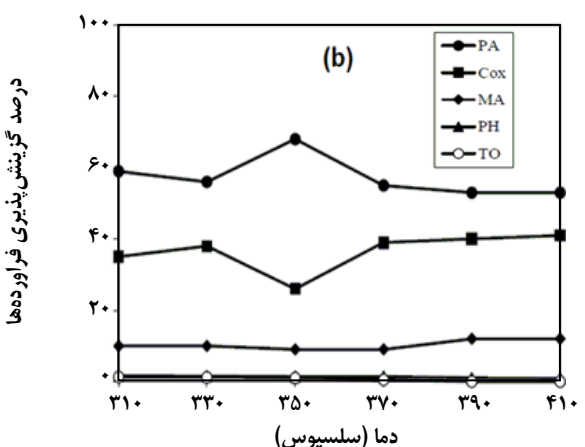
شکل ۲- نمودارهای XRD نمونه های تهیه شده و پایه کاتالیست پیش آزمون راکتوری.



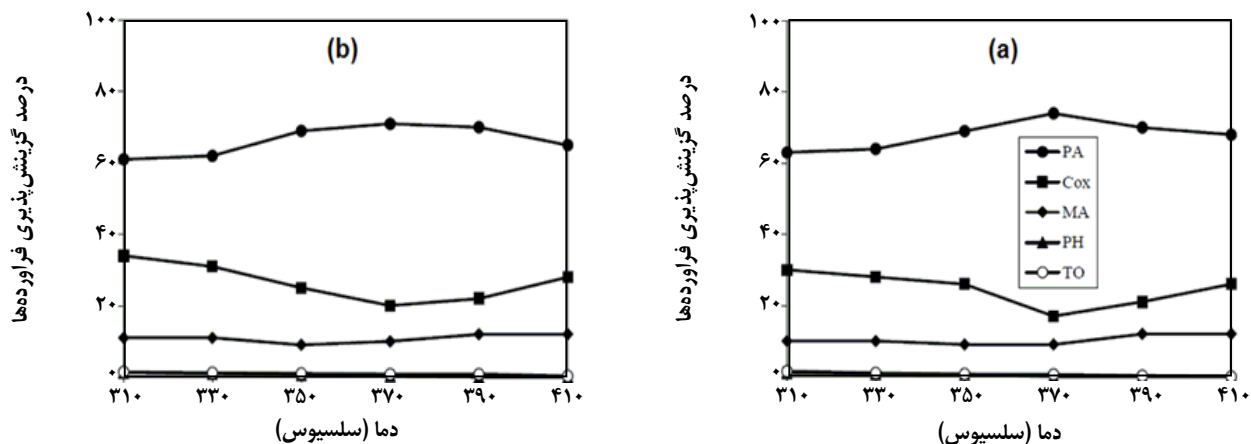
شکل ۳- رفتار کاتالیستی نمونه 4%V₂O₅/ZrO₂ در سرعت فضایی (a) 1000 h⁻¹ (b) 2000 h⁻¹.



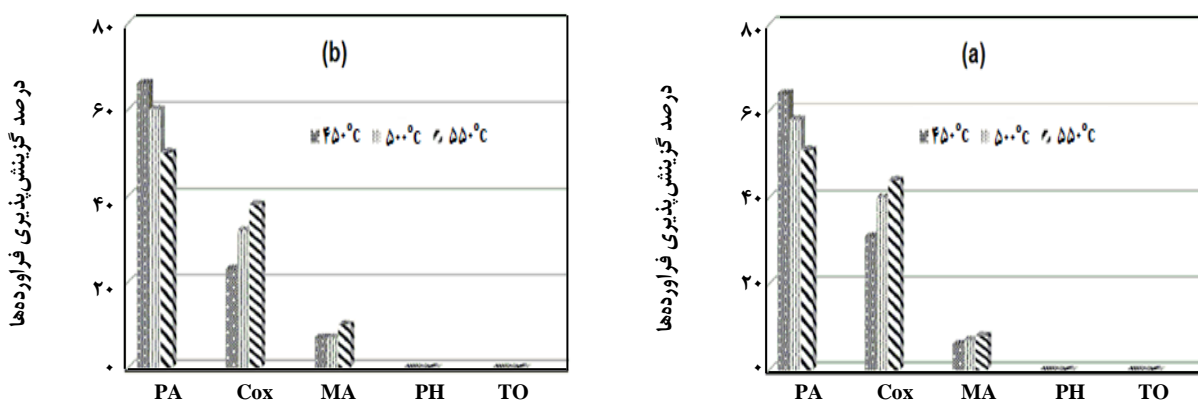
شکل ۴- رفتار کاتالیستی نمونه 7%V₂O₅/ZrO₂ در سرعت فضایی (a) 1000 h⁻¹ (b) 2000 h⁻¹.



شکل ۵- رفتار کاتالیستی نمونه 10%V₂O₅/ZrO₂ در سرعت فضایی (a) 1000 h⁻¹ (b) 2000 h⁻¹.



شکل ۶ - رفتار کاتالیستی نمونه $7\%V_2O_5/TiO_2$ در سرعت فضایی (a) $1000 h^{-1}$ (b) $2000 h^{-1}$.

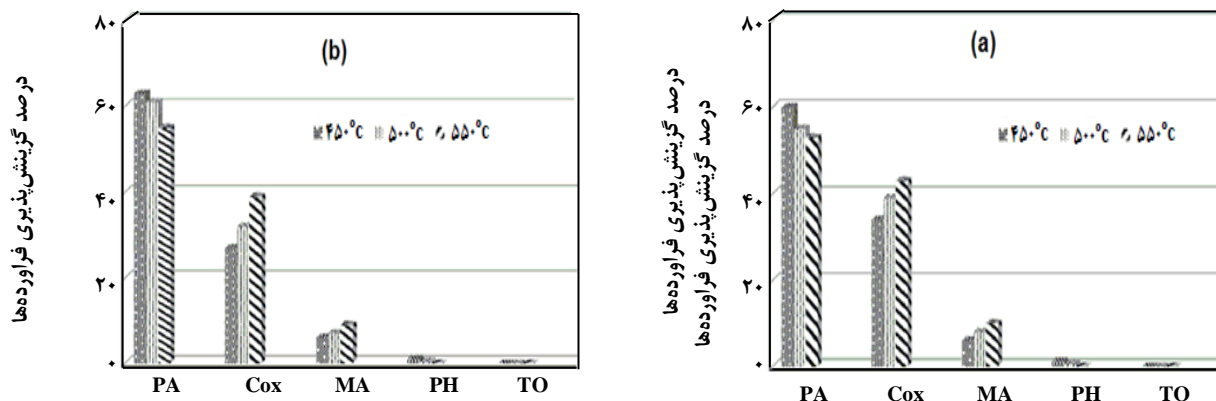


شکل ۷ - رفتار کاتالیستی نمونه $7\%V_2O_5/ZrO_2$ در محدوده دمایی بالا و سرعت فضایی (a) $1000 h^{-1}$ (b) $2000 h^{-1}$.

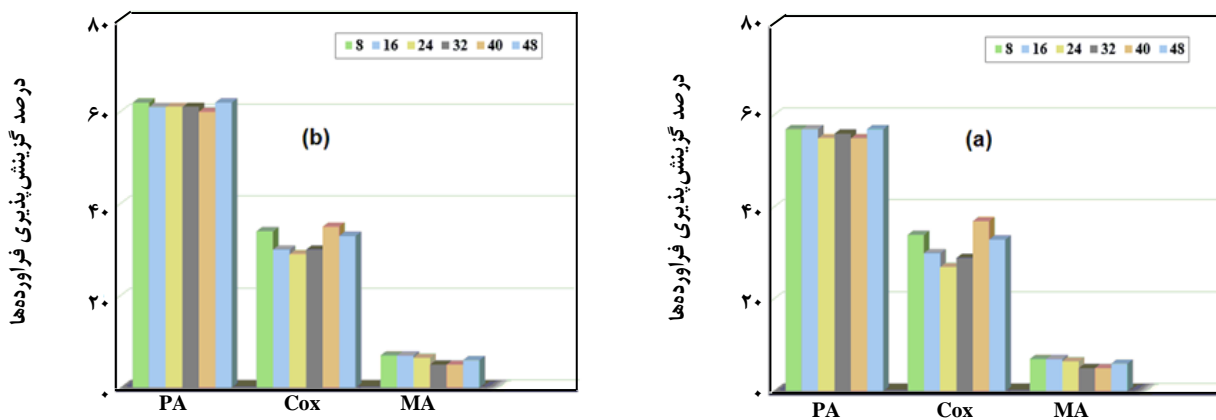
صفر است. علت فعالیت پایین پایه تیتانیا در دماهای بالا انتقال فاز بلوری آناتاز به روتایل است که با حضور وانادیم این عمل تشدید می‌شود. این پدیده سبب کاهش فعالیت کاتالیست و همچنین کاهش گزینش پذیری انیدرید فتالیک می‌شود که در بسیاری از مقاله‌های علمی به این موضوع اشاره شده است [۱۸ - ۱۳].

پایداری حرارتی دو نمونه $7\%V_2O_5/ZrO_2$ و $7\%V_2O_5/TiO_2$ در دمای $500^\circ C$ در دو سرعت فضایی $1000 h^{-1}$ و $2000 h^{-1}$ به مدت ۴۸ ساعت بررسی شد و نتیجه‌ها در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. با مقایسه دو شکل می‌توان دید که میزان گزینش پذیری انیدرید فتالیک برای نمونه بر پایه زیرکونیا تغییر محسوسی نداشته و این قیاس برتری پایه زیرکونیا بر تیتانیا را نشان می‌دهد.

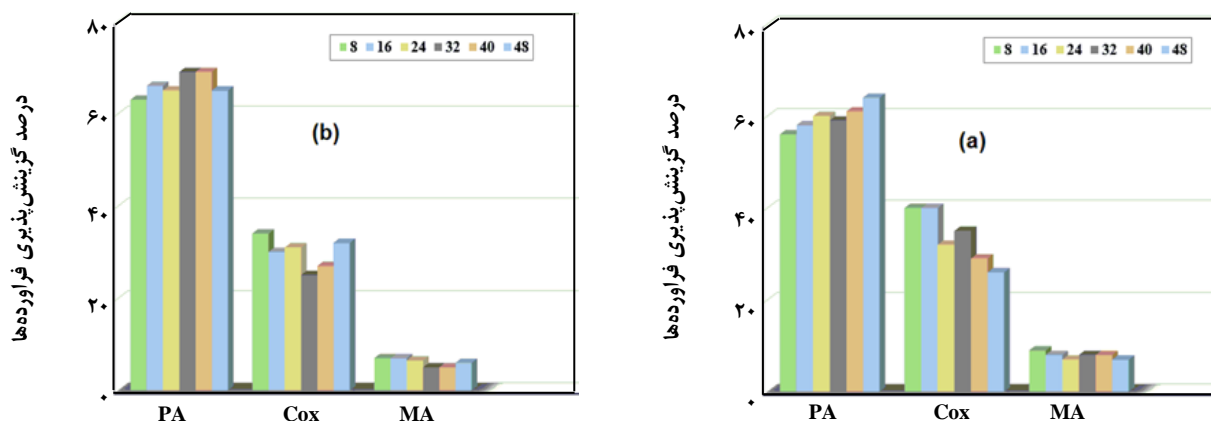
نمونه بر پایه تیتانیا گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به انیدرید فتالیک در مقایسه با پایه زیرکونیا نشان می‌دهد. میزان گزینش پذیری اکسیدهای کربن و فراورده‌های جانبی فتالاید و تولالدهید برای نمونه V_2O_5/ZrO_2 بیش از V_2O_5/TiO_2 است. به منظور بررسی فعالیت در دمای بالا، آزمون راکتوری برای دو نمونه V_2O_5/ZrO_2 و $7\%V_2O_5/ZrO_2$ در سه دمای ۴۵۰، ۵۰۰ و $550^\circ C$ در دو سرعت فضایی $1000 h^{-1}$ و $2000 h^{-1}$ تکرار شد و نتیجه‌ها در شکل‌های ۷ و ۸ ارائه شده است. میزان گزینش‌پذیری انیدرید فتالیک در نمونه با پایه زیرکونیا بیش از تیتانیا است و اثر مثبت پایه زیرکونیا را نشان می‌دهد. میزان تولید اکسیدهای کربن در نمونه با پایه تیتانیا بیش از زیرکونیا است و در کاتالیست V_2O_5/ZrO_2 میزان تولید فراورده‌های جانبی فتالاید و تولالدهید



شکل ۸ - رفتار کاتالیستی نمونه 7% V₂O₅/TiO₂ در محدوده دمایی بالا و سرعت فضایی (a) ۱۰۰۰ h⁻¹ (b) ۲۰۰۰ h⁻¹.



شکل ۹ - پایداری نمونه 7% V₂O₅/ZrO₂ بر حسب زمان در دمای 500 °C در سرعت فضایی (a) ۱۰۰۰ h⁻¹ (b) ۲۰۰۰ h⁻¹.



شکل ۱۰ - پایداری نمونه 7% V₂O₅/TiO₂ بر حسب زمان در دمای 500 °C در سرعت فضایی (a) ۱۰۰۰ h⁻¹ (b) ۲۰۰۰ h⁻¹.

در بین نمونه های بر پایه زیرکونیا، بیشترین گزینش پذیری انیدرید فتالیک در نمونه با ۷ درصد وزنی وانادیم و در سرعت فضایی $2000 h^{-1}$ دیده شد درحالی که نمونه با ۴ درصد وانادیم کمترین گزینش پذیری انیدرید فتالیک را نشان داد. میزان تولید اکسیدهای کربن در هر سه نمونه با افزایش دما روند افزایشی داشته و با افزایش میزان تولید انیدرید فتالیک میزان تولید آن کاهش می یابد. کاتالیست V_2O_5/ZrO_2 ۷٪ که بهترین گزینش پذیری انیدرید فتالیک را نشان داد با کاتالیست V_2O_5/TiO_2 ۷٪ مقایسه شد و نتیجه ها نشان داد که نمونه بر پایه تیتانیا در بازه دمای پایین گزینش پذیری بیش تر انیدرید فتالیک را در مقایسه با پایه زیرکونیا نشان می دهد ولی در دماهای بالا ($450 - 550 ^\circ C$) پایه زیرکونیا نسبت به تیتانیا گزینش پذیرتر است. تست پایداری برای دو نمونه به مدت ۴۸ ساعت انجام شد و نتیجه ها نشان داد که پایه زیرکونیا پایداری بالایی را در مقایسه با پایه تیتانیا از خود نشان می دهد. میزان تبدیل ارتوزایلن در همه آزمایش ها ۱۰۰٪ بوده و در جریان خروجی از راکتور ارتوزایلنی دیده نشده است.

مقایسه دو شکل ۴ و ۷ نشان می دهد که میزان گزینش پذیری انیدرید فتالیک در دماهای پایین ($310 - 410 ^\circ C$) بیش از دماهای بالا ($450 - 550 ^\circ C$) است به طوری که بیشترین مقدار حدود ۷۱٪ در سرعت فضایی $2000 h^{-1}$ و دمای $350 ^\circ C$ است ولی در بازه دمای بالا بیشترین مقدار حدود ۶۶٪ در سرعت فضایی $2000 h^{-1}$ و دمای $450 ^\circ C$ است. مقایسه دو شکل ۶ و ۸ نشان می دهد که کاتالیست بر پایه تیتانیا همچون زیرکونیا در بازه دمای پایین دارای بیشترین مقدار گزینش پذیری انیدرید فتالیک است به طوری که بیشینه آن حدود ۷۴٪ در سرعت فضایی $1000 h^{-1}$ و دمای $370 ^\circ C$ می باشد ولی در بازه دمای بالا بیشترین مقدار حدود ۶۳٪ در سرعت فضایی $2000 h^{-1}$ و دمای $450 ^\circ C$ است. نتیجه ها نشان داد که در کاتالیست V_2O_5/ZrO_2 ۷٪ اختلاف بین کمترین و بیشترین گزینش پذیری نسبت به انیدرید فتالیک در بازه دمای بالا بیش از بازه دمای پایین است ولی برای نمونه V_2O_5/TiO_2 ۷٪ این اختلاف در بازه دمای پایین بیش از بازه دمای بالا است.

نتیجه گیری

در این کار، اثر فعالیت کاتالیست V_2O_5/TiO_2 برای فرایند اکسایش جزئی ارتوزایلن به انیدرید فتالیک مورد بررسی قرار گرفت.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۲/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱/۳۰

مراجع

- [1] Wegener S.L., Marks T.J., Stair P.C., *Design Strategies for the Molecular Level Synthesis of Supported Catalysts*, *Accounts of Chemical Research*, **45** (2): 206-214 (2012).
- [2] Akbari A., Alavi S.M., *The Effect of Cesium and Antimony Promoters on the Performance of Ti-Phosphate-Supported Vanadium(V) Oxide Catalysts in Selective Oxidation of o-xylene to Phthalic Anhydride*, *Chemical Engineering Research and Design*, **102**: 286-296 (2015).
- [3] Gu Y., Han F., Cang H., Xu Q., *Synthesis and Research of CeO₂-V₂O₅/ATP for Selective Catalytic Reduction of NO_x in Flue Gas at Low Temperature*, *Procedia Environmental Sciences*, **18**(0): 412-417 (2013).
- [4] Meng Y., Wang T., Chen S., Zhao Y., Ma X., Gong J., *Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane on V₂O₅-MoO₃/γ-Al₂O₃ Catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **160-161**: 161-172 (2014).
- [5] Brazdil J.F., Toft M.A., *Ammonoxidation*. *Encyclopedia of Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc (2002).

- [6] Li X., Ye S., Zhao J., Li L., Peng L., Ding W., [Selective Oxidation of Toluene Using Surface-Modified Vanadium Oxide Nanobelts](#), *Chinese Journal of Catalysis*, **34**: 1297-1302 (2013).
- [7] Guo H., Chen C., Xiao Y., Wang J., Fan Z., Li D., Sun Y., [Influence of Preparation Method on the Surface and Catalytic Properties of Sulfated Vanadia-Titania Catalysts for Partial Oxidation of Methanol](#), *Fuel Processing Technology*, **106**(0): 77-83 (2013).
- [8] Kong L., Li J., Liu Q., Zhao Z., Sun Q., Liu J., Wei Y., [Promoted Catalytic Performances of Highly Dispersed V-Doped SBA-16 Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene](#), *Journal of Energy Chemistry*, in press (2016).
- [9] Acácio Mendes , Ana Rita Seita , [Design of Phthalic Anhydride Production Process](#), Student Contest Problem Competition (2009) – EURECHA.
- [10] Aysha Jassem Housani , Maha Othman Al Shehhi , Hessa Mohammed Al Shehhi , [Production of Phthalic Anhydride from o-Xylene](#), College of Engineering UAE University GP & IT Unit , (2010).
- [11] Lange, T., Heinrich S., Liebner C., Hieronymus H., Klemm E., [Reaction Engineering Investigations of the Heterogeneously Catalyzed Partial Oxidation of o-Xylene in the Explosion Regime Using a Microfixed Bed Reactor](#), *Chemical Engineering Science*, **69**: 440-448 (2012).
- [12] Marx R., Jörg Wölk H., Mestl G., Turek T., [Reaction Scheme of o-xylene Oxidation on Vanadia Catalyst](#), *Applied Catalysis A: General*, **398** (1-2), P.37-43 (2011).
- [13] Mongkhonsi. T., Kershenbaum. L., [The Effect of Deactivation of a V₂O₅/TiO₂ \(anatase\) Industrial Catalyst on Reactor Behaviour During the Partial Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride](#), *Applied Catalysis A: General*, **170** (1), P.33-48 (1998).
- [14] Schimmoeller B., Schulz H., Pratsinis S., Bareiss A., Reitzmann A., Czarnetzki B., [Ceramic Foams Directly-Coated with Flame-Made V₂O₅/TiO₂ for Synthesis of Phthalic Anhydride](#), *Journal of Catalysis*, **243**(1): 82-92 (2006).
- [15] Mahendiran C., Maiyalagan T., Vijayan P., Suresh C., Shanthi K., [V-Mn-MCM-41 Catalyst for the Vapor Phase Oxidation of o-Xylene](#), *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **105**(2): 469-481 (2012).
- [16] Selvaraj, M. and T. G. Lee, [A Novel Route to Produce Phthalic Anhydride by Oxidation of o-xylene with Air over Mesoporous V-Mo-MCM-41 Molecular Sieves](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **85**(1-2): 39-51 (2005).
- [17] Ma, Z., Wu X., Feng Y., Si Z., Weng D., Shi L., [Low-temperature SCR activity and SO₂ deactivation mechanism of Ce-modified V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst](#), *Progress in Natural Science: Materials International*, **25**(4): 342-352 (2015).
- [18] Dias C.R., Portela M.F., Bond G.C., [Deactivation of V₂O₅/TiO₂ Catalysts in the Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride](#), *Studies in Surface Science and Catalysis*, **88**: 475-482 (1994).

- [19] Dias C. R., Portela M.F., Bañares. M.A., Fereres M., Granados M., Peña M.A., Fierro G.L., [Selective Oxidation of o-xylene over Ternary V-Ti-Si Catalysts](#), *Applied Catalysis A: General*, **224**(1-2): 141-151 (2002).
- [20] Rao K., Venkataswamy P., Bharali P., Phil H., Reddy B., [Monolayer \$V_2O_5/TiO_2-ZrO_2\$ Catalysts for Selective Oxidation of o-Xylene: Preparation and Characterization](#), *Research on Chemical Intermediates*, **38**(3-5): 733-744 (2012).
- [21] Makedonski L., [\$V_2O_5-ZrO_2\$ Catalyst for Selective Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride: II. Physicochemical Characterisation of the Catalyst](#), *Bulgarian Chemical Communications*, **41**:313-322(2009).
- [22] Pieck, C.L., Bañares M.A., Vicente M.A., Fierro J.L.G., [Chemical Structures of \$ZrO_2\$ -Supported V-Sb Oxides](#), *Chemistry of Materials*, **13**(4): 1174-1180 (2001).
- [23] Choi, S., Lee M., Wha Park D., [Photocatalytic performance of \$TiO_2/V_2O_5\$ Nanocomposite Powder Prepared by DC Arc Plasma](#), *Current Applied Physics*, **14**(3): 433-438 (2014).
- [24] Zhang, G. Q., Zhang X., Lin T., Gong T., Qi M., [Synergetic Effect of \$FeVO_4\$ and \$\alpha-Fe_2O_3\$ in Fe-V-O Catalysts for Liquid Phase Oxidation of Toluene to Benzaldehyde](#), *Chinese Chemical Letters*, **23**(2): 145-148 (2012).
- [25] Kaichev V.V., Chesalov Y.A., Saraev A., Klyushin A., Knop-Gericke A., Andrushkevich T., Bukhtiyarov V., [Redox Mechanism for Selective Oxidation of Ethanol over Monolayer \$V_2O_5/TiO_2\$ Catalysts](#), *Journal of Catalysis*, **338**(2): 82-93 (2016).
- [27] Chekantsev, N. V., Gyngazova M., Ivanchina E., [Mathematical Modeling of Light Naphtha \(C5, C6\) Isomerization Process](#), *Chemical Engineering Journal*, **238**(3-4): 120-128 (2014).
- [28] Fattahi M., Kazemeini M., Khorasheh F., Rashidi A., [An investigation of the Oxidative Dehydrogenation of Propane Kinetics over a Vanadium-Graphene Catalyst Aiming at Minimizing of the COx Species](#), *Chemical Engineering Journal*, **250**: 14-24 (2014).
- [29] Hargreaves J.S.J., [Heterogeneous Catalysis with Metal Nitrides](#), *Coordination Chemistry Reviews*, **257**(13-14): 2015-2031 (2013).
- [30] Song, J. H., Ju Han S., Yoo J., Park S., Kim D., Song I., [Effect of Sr Content on Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol over Ni-Sr/ \$Al_2O_3-ZrO_2\$ Xerogel Catalysts](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **418-419**: 68-77 (2016).
- [31] Han, Y., Sun J., Fu H., Qu Y., Wan H., Xu Z., Zheng S., [Highly Selective Hydrodechlorination of 1,2-Dichloroethane to Ethylene over Ag-Pd/ \$ZrO_2\$ Catalysts with Trace Pd](#), *Applied Catalysis A: General*, **519**: 1-6 (2016).
- [32] Wang, S., Li C., Xiao Z., Chen T., Wang G., [Highly Efficient and Stable \$PbO-ZrO_2\$ Catalyst for the Disproportionation of Methyl Phenyl Carbonate to Synthesize Diphenyl Carbonate](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **420**: 26-33 (2016).

- [33] Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M., Bojarska J., Kozanecki M., Rynkowski J., **Combustion Synthesis and Properties of Nanocrystalline Zirconium Oxide**, *Comptes Rendus Chimie*, **18**(10): 1094-1105 (2015).
- [34] Rasmussen, S.B., Hansen J., Villarroel M., Llambias F.J., Fehrmann R., ávila P., **Multidisciplinary Determination of the Phase Distribution for VO_x-ZrO₂-SO₄²⁻-Sepiolite Catalysts for NH₃-SCR**, *Catalysis Today*, **172**(1): 73-77 (2011).
- [35] Pieck C.L., del Val S., López Granados M., Bañares M.A., Fierro L.G., **Bulk and Surface Structures of V₂O₅/ZrO₂ Systems and Their Relevance for o-Xylene Oxidation**, *Langmuir*, **18**(7): 2642-2648 (2002).
- [36] Pieck C.L., Del Val S., López Granados M., Bañares M.A., Fierro L.G., **Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride on Sb-V/ZrO₂ Catalysts**, *Catalysis Letters*, **89**(1-2): 27-34 (2003).
- [۳۷] جورشعبانی، میلاد؛ بدیعی، علیرضا؛ لشگری، نگار؛ محمدی زیارانی، قدسی؛ تهیه و شناسایی نانومتخلخل V-SBA-16 و کاربرد آن به عنوان کاتالیست در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۱۳ تا ۲۰: ۳۴(۳) (۱۳۹۴).
- [۳۸] فیروزی، محمد؛ بقالها، مرتضی؛ اسدی، موسی؛ سنتز زئولیت ZSM-5 به عنوان کاتالیست فرایند تبدیل متانول به پروپیلن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۱(۲): ۲۱ تا ۲۶ (۱۳۹۱).
- [۳۹] فروغ، ممیز؛ توفیقی داریان، جعفر؛ علیزاده، علی محمد؛ اثر بارگذاری فلزهای سرییم و زیرکونیم بر پایه HZSM-5 برای تولید الفین ای سبک از نفتا، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۳(۱): ۳۷ تا ۴۷ (۱۳۹۳).
- [۴۰] احمدپور، سجاد؛ عالمی، عبدالعلی؛ خادمی نیا، شاهین؛ تهیه و شناسایی بلورهای کادمیم اکسید ناخالص شده با عناصر لاتانیدی گادولینیوم (Gd³⁺) و لوتتیوم (Lu³⁺) به روش سل - ژل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۳(۱): ۱ تا ۸ (۱۳۹۳).
- [۴۱] پرنیان، محمدجواد؛ مرتضوی، یدالله؛ طاهری نجف آبادی، علی؛ خدادادی، عباسعلی؛ استفاده از روش ترسیب شیمیایی فاز بخار برای لایه نشانی روتنیوم از پیش ماده 12(CO)3Ru بر روی کاتالیست 3O₂Co/Al و بررسی عملکرد کاتالیست در واکنش فیشر تروپش، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۲(۴): ۱۷ تا ۳۲ (۱۳۹۲).