

سنتر کاتالیست نیکل / UIO-66

برای به کارگیری در فرایند ODH پروپان در دمای پایین

علی متاعی مقدم، مجتبی ساعی مقدم*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران

پدرام ناصحی

دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

ریحانه ایزی

دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

چکیده: در این مطالعه، امکان استفاده از چارچوب آلی فلزی UIO-66 به برای استفاده در فرایند ODH پروپان در دماهای پایین مورد بررسی قرار گرفت. در این فرایند نیکل به عنوان کاتالیست اصلی در بارگذاری های ۵، ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی و گاز O_2 به عنوان اکسنده مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی دقیق و تعیین حالت بهینه از طراحی آزمایش در طول کار کمک گرفته شد. تأثیر سه پارامتر دمای واکنش، دبی حجمی خوراک (sccm) و مقدار بارگذاری نیکل در سه سطح ۰، ۱ و ۱+ مورد بررسی قرار گرفت. برای پخش بهتر کاتالیست نیکل بر روی پایه سنتر شده، از روش فراصوت برای سنتر کاتالیست استفاده شد. در نتیجه منجر به بارگذاری بالای کاتالیست به صورت تک لایه بر روی پایه شد. ساختار کاتالیست با استفاده از روش های گوناگون مشخصه یابی شامل XRD، BET، SEM و EDX مورد ارزیابی قرار گرفت. در این تحقیق چارچوب آلی فلزی UIO-66 سنتر شده دارای مساحت سطح $1327/42 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد. کاتالیست نیکل سنتر شده به روش فراصوت به دلیل سطح ویژه بالاتر و پخش بهتر نیکل بر روی بستر جدید، با بارگذاری ۱۷ درصد وزنی از نیکل اکسید بر پایه UIO-66 توانست به درصد تبدیل ۵/۹۸٪ و گزینش پذیری پروپیلن برابر با ۵۵/۷٪ در دمای 325°C دست یابد.

واژگان کلیدی: هیدروژن زدایی اکسایشی، پروپیلن، چارچوب آلی فلزی UIO-66، نیکل

KEYWORDS: Oxidative dehydrogenation, Propylene, UIO-66, Metal-organic framework, Nickel.

مقدمه

این ماده به مراتب ارزش افزوده ی بیشتری نسبت به دیگر مواد اولیه پتروشیمی مانند گاز و نفتا دارد. کاربردهای ویژه ی این ماده موجب

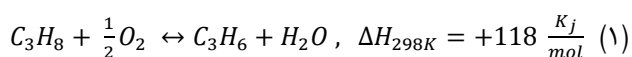
از میان مهم ترین فرآورده های پتروشیمی در سطح دنیا می توان به پروپیلن به عنوان ماده ی اولیه بسیاری از مواد پتروشیمیایی اشاره کرد.

*E-mail: Mojtabasaei@qiet.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

از این رو نیاز به سرمایه‌گذاری در بحث فناوری‌های نوین همچنان و بیش از پیش در بحث تولید پروپیلن وجود دارد [۵-۷] مقدم و همکاران، ساعی مقدم و همکاران، ورزنه و همکاران. روش‌های موجود و حتی فناوری‌های جدید به وجود آمده همچنان دچار مشکلات فراوانی هستند. همان‌گونه که اشاره شد عمده‌ترین آن‌ها، نیاز به دمای بالا در این روش‌ها می‌باشد. این مشکل افزون بر ایجاد هزینه‌های بالای تولید و مصرف زیاد انرژی مشکلات دیگری را نیز ایجاد می‌کند [۸] گودرزی و همکاران. انجام واکنش‌های هیدروژن‌زدایی با بخار آب و یا سایر روش‌ها در دماهای بالا می‌تواند موجب تشکیل کک گردد که این کک موجب غیرفعال شدن کاتالیست‌های فرایندی می‌شود [۸-۹] گودرزی و همکاران، لیو و همکاران^۶.

در روش هیدروژن‌زدایی اکسایشی تبدیل آلکان به آب و الفین متناظر آن، با استفاده از یک کاتالیست اکسند و دلخواه اتفاق می‌افتد. گاز O₂ به‌عنوان یک اکسند عالی مورد استفاده قرار می‌گیرد که بر اساس رابطه (۱) واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی با گاز اکسیژن نمایش داده شده است که فرآورده‌ها آن آب و الفین متناظر آلکان موردنظر می‌باشد:



یکی از مهم‌ترین و کلیدی‌ترین بخش‌های این روش، انتخاب کاتالیست مناسب و شرایط عملیاتی هیدروژن‌زدایی اکسایشی است [۱۰] رحمانی و همکاران. این مهم به این دلیل است که در شرایط صنعتی در صورت مشخص نبودن شرایط بهینه حین انجام این فرایند پروپان و پروپیلن می‌توانند به اکسیدهای کربن و دیگر فرآورده‌ها تبدیل شوند به همین دلیل انتخاب کاتالیست مناسب و شرایط عملیاتی یکی از کلیدی‌ترین چالش‌های این فرایند است [۱۱] گانوم و همکاران^۷. کاتالیست‌های بسیاری برای واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، ولی کاتالیست‌های نیکل اکسید و مولیبدن پایه‌دار، فعال‌ترین و گزینش‌پذیرترین آن‌ها بوده‌اند که دارای پخش بالای پوشش تک لایه می‌باشند. اما همچنان نیاز به دمای بالا مشکل اساسی این کاتالیست‌ها می‌باشد [۱۲] ورزنه و همکاران. ولی همچنان مشکل اصلی این کاتالیست‌ها نیاز به دما بالا می‌باشد. در روش هیدروژن‌زدایی اکسایشی درجه حرارتی مابین ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس مورد نیاز است،

ایجاد بازار گسترده گشته و قابلیت ویژه‌ای در بحث اقتصادی به دست آورده است. ارزش ویژه‌ی اقتصادی پروپیلن به جهت اهمیت کلیدی این ماده برای تولید بسیاری از پلیمرهای گوناگون در صنایع مهم دنیا است [۱] لیو و همکاران^۱. از مهم‌ترین مشتقات پروپیلن می‌توان به موادی همچون پلی‌پروپیلن، آکریلونیتریل، پروپیلن اکسید، فنل، اکسوالکل، آکریلیک اسید، ایزوپروپیل‌الکل، الیگومرها و غیره اشاره کرد. این مواد سرانجام به‌صورت مواد موردنیاز صنایع الکترونیک، خودروسازی، ساختمان‌سازی، بسته‌بندی و نظیر آن مورد استفاده قرار می‌گیرند. تنها در سال ۲۰۱۳ میلادی در دنیا بیش از ۸۵ میلیون تن پروپیلن در صنایع گوناگون مصرف شده است [۲] ساعی مقدم و همکاران. امروزه روش‌های گوناگونی برای تولید این ماده‌ی مهم ابداع شده است، از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به روش‌هایی همچون کراکینگ با بخار آب (تولید پروپیلن به‌صورت فرآورده جانبی تولید اتیلن)، بازیافت جریان‌های پالایشگاه (FCC^۲) معمولاً پروپیلن تولیدی این روش‌ها کم بوده و از بازدهی کافی برخوردار نیست) و همچنین هیدروژن‌زدایی اکسایشی^۳ اشاره کرد [۳] ما و همکاران^۴. همان‌گونه که اشاره شد تولید هدفمند پروپیلن بسیار مهم و ارزشمند می‌باشد، این مهم با یادآوری این نکته که امروزه پروپیلن در بسیاری از واکنش‌ها به‌عنوان فرآورده مشترک اتیلن بیش‌تر از روش شکست هیدروکربن‌ها با بخار آب در کنار تولید سایر الفین‌ها تولید می‌شود، مشخص می‌شود. انتخاب‌پذیری پایین تولید پروپیلن موجب شده است هزینه‌های تولید این ماده به‌شدت افزایش یابد. همچنین هزینه‌های فراوان تأمین گرما در بخش تولید پروپیلن، موجب شده هزینه‌ی تولید پروپیلن باز هم بیشتر شود. امروزه با پیشرفت علم و همچنین یافتن کاتالیست‌های نوین، روش‌های امیدبخشی برای تولید پروپیلن به وجود آمده است [۴] ایوان و همکاران^۵. یکی از روش‌های بسیار امیدبخش و کارآمد، هیدروژن‌زدایی اکسایشی است که تأکید ویژه‌ای بر کاهش هزینه‌های تولید به دلیل کاهش انرژی موردنیاز و افزایش انتخاب‌پذیری در تولید پروپیلن نسبت به سایر الفین‌ها دارد. این روش با توجه به گزینش‌پذیری بالای تولید پروپیلن و نیاز نداشتن به دماهای بالا بسیار امیدبخش و ارزشمند بوده و توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. گرچه امروزه روش‌های نوین دیگری نیز برای تولید پروپیلن ابداع شده، ولی همچنان این روش‌ها نتوانسته‌اند نیاز روزافزون به پروپیلن را پاسخ دهند.

(۱) Liu, Y.M., et al

(۳) Oxidative dehydrogenation (ODH)

(۵) Ivan, Ş.B., et al

(۷) Gannoun., et al

(۲) Fluid Catalytic Cracking

(۴) Ma, F., et al

(۶) Liu, X., et al

چکنون و همکاران^۹، گائو و همکاران^{۱۰}. این فعالیت حتی از گونه‌های NiO / ZrO₂ و NiO / TiO₂ بالاتر است. اما همچنان مشکل اساسی، توانایی کم در بارگذاری جزء فعال کاتالیست روی آن‌ها است. این مشکل به این دلیل رخ می‌دهد که پس از بارگذاری حد مشخصی از جزء فعال کاتالیست بر روی این پایه‌ها کاتالیست از حالت تک لایه خارج شده و به صورت کلوخه‌ای درمی‌آید. بدین دلیل درصد بارگذاری جزء فعال کاتالیست بر روی این مواد بسیار پایین بود و توانایی کافی برای تبدیل را از دست می‌دهد. درصد بیشینه‌ی بارگذاری جزء فعال کاتالیست بر روی این چنین مواد در بیشترین حالت چیزی حدود ۵ تا ۸ درصد وزنی است [۲۳] بولنک و همکاران^{۱۱}. به همین دلیل تحقیقات برای یافتن پایه‌ای کارآمدتر همچنان ادامه دارد. یکی از موادی که به صورت گسترده می‌تواند برای پایه کاتالیست مورد استفاده قرار بگیرد و همچنین راندمان بالایی را از خود نشان دهد چارچوب‌های آلی فلزی^{۱۲} هستند. این مواد به دلایل عمده‌ای از جمله مساحت سطح بسیار بالا، توانایی تحمل حرارتی بالا، عدم واکنش منفی و تخریب در طول واکنش، مشخص بودن ساختار کریستالی که نیاز به مطالعه برای درک ساختار و شناخت گونه‌های فعال موجود در ساختار آن‌ها را کاهش می‌دهد، عدم تمایل به خود تخریبی گونه‌های فعال موجود در ساختار آن‌ها، قابلیت احیای بالا و توانایی اصلاح و ایجاد تغییر بالا در ساختار به یکی از ارزشمندترین پایه‌های کاتالیستی موجود تبدیل شده‌اند [۲۴] هو و همکاران^{۱۳}. میزان تخلخل و سطح ویژه‌ی بالای چارچوب‌های آلی فلزی در بیشترین حد خود در میان مواد شناخته شده مرسوم قرار دارد. این یک گواه ویژه برای کاربرد شیمیایی این مواد است. اما همچنان استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی به عنوان کاتالیست و پایه کاتالیست در اولین قدم‌های خود به سر می‌برد. در میان تمامی چارچوب‌های آلی فلزی شناخته شده گونه‌های مبتنی بر هسته‌های Zr شاید پایدارترین حالت را در مقابل حرارت از خود نشان دهند. در میان تمام چارچوب‌های آلی فلزی یکی از بهترین کاندیدهای انتخاب برای فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی UiO-66 با فرمول Zr₆O₄(OH)₄ است. در شکل ۷ شماتیک ساختاری UiO-66 و روش سنتز آن نمایش داده شده است. چارچوب‌های آلی فلزی با هسته‌ی Zr برای اولین بار

در صورتی که فرآیند هیدروژن زدایی با بخار آب در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود. همان گونه که مشخص است در این روش دمای بالایی برای انجام فرآیند نیاز است [۱۴-۱۳] کوتنائه و همکاران^۱، وو و همکاران^۲. نیکل و مولیدن انتخابی‌ترین کاتالیست با پوشش یکپارچه بالا بوده که برای نیکل ۶/۵ nm² V و برای مولیدن ۴/۸ nm² V می‌باشد [۱۵] گوررو پرز و همکاران^۳. گرچه در پخش یکسان، نیکل فعالیت بیشتری دارد. در ساختارهای سنتز شده بسیار مهم است که گونه‌های اجزای فعال کاتالیست قرار گرفته روی پایه به صورت پلیمر و اکسیدهای نیکل توده‌ای به وجود نیاید، این مهم به این خاطر است که در زمان توده‌ای شدن کاتالیست، اتم‌های نیکل کمتری به مولکول‌های پروپان دسترسی دارند و این موضوع باعث کاهش فعالیت کاتالیست می‌گردد از این رو پژوهش‌های فراوانی برای اصلاح پایه کاتالیست صورت گرفته است [۱۶] بوتایینا و همکاران^۴. از آنجایی که انتخاب پایه کاتالیست، روش و میزان قراردادن کاتالیست بر روی آن عمدتاً بحثی تجربی است، بنابراین توانایی کنترل این تغییرها در زمان انتخاب کاتالیست بسیار دارای اهمیت است. کاتالیست‌های نیکل اکسید بر پایه‌های بسیاری مانند Al₂O₃, MgO, Nb₂O₅, TiO₂ و غیره مورد بررسی قرار گرفته‌اند. عملکرد این کاتالیست‌ها در فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی به نوع پایه (به دلیل احیا پذیری و پخش نیکل)، بارگذاری نیکل و شرایط آماده‌سازی که بر نوع و ساختار گونه‌های سطحی NiO اثر می‌گذارد بستگی دارد [۱۷] موپارثی و همکاران^۵. به همین دلیل تلاش‌های فراوانی در این زمینه در حال انجام است [۱۸] کاوی و همکاران^۶. همچنین خاصیت اسیدی- بازی پایه بر عملکرد کاتالیست تأثیرگذار است. پایه نقش مهمی در پخش فاز فعال برای در دسترس بودن، واکنش‌پذیری و اسیدیته سایت‌های فعال و همچنین بر نسبت انتقال جرم به گرما دارد [۱۹] کیم و همکاران^۷. در پژوهش‌های بسیار پایه‌های گوناگونی برای کاتالیست‌های مهم موجود برای هیدروژن زدایی اکسایشی استفاده شده است. از میان همه این پایه‌ها شاید فعال‌ترین آن‌ها نانولوله‌های تیتانیوم اکسید باشند که می‌توانند تا حدودی انتخاب‌پذیری و درصد تبدیل را بهبود بخشند که این موضوع به دلیل سطح قابل قبولشان اتفاق می‌افتد [۲۰-۲۲] کیم و همکاران^۸.

(۱) Kootenaei, et al

(۳) Guerrero-Pérez, M.O., et al

(۵) Moparthi, A., et al

(۷) Kim, S.J., et al

(۹) Cheknoun, S., et al

(۱۱) Bulánek, R., et al

(۱۳) Hu, Z., et al

(۲) Wu, X.P., et al

(۴) Botavina, M.A., et al

(۶) Kawi, S., et al

(۸) Kim, J., et al

(۱۰) Metal organic frameworks (MOFs)

(۱۲) Liu, X., et al

و یک روش کاتالیستی جذاب برای تولید پروپیلن با اثرهای زیست‌محیطی کمتر از روش هیدروژن‌زدایی اکسایش معمولی با CO_2 است [۳۴] /تقصدی و همکاران^{۱۲}. اکسیژن به‌عنوان اکسنده قوی دارای ویژگی‌هایی همچون انتخاب‌پذیری بالا، تولید بسیار کم CO_2 و امکان استفاده در حضور بیش‌تر کاتالیست‌های موجود، آرام و قابل پیش‌بینی بودن تجزیه پیوندهای C-H و غیره باعث شده این اکسنده قوی در نظر محققان ارزش بالایی پیدا کند [۳۵،۳۶] لیو و همکاران^{۱۳}، محمد فیروزی و همکاران.

یکی از چالش‌های مهم در فرایند هیدروژن‌زدایی اکسایشی، وجد دمای بالای فرایندی است. در واقع در این پژوهش سعی شده است تا با به‌کارگیری کاتالیست و پایه مناسب، دمای فرایندی تا حد ممکن کاهش پیدا کند و همچنین کاتالیستی ساخته و پرداخته شود که دارای روش سنتز آسان بوده و در زمان به‌کارگیری در فرایند بازده مناسبی داشته باشد. این مهم در این پژوهش موردبررسی قرار گرفت و نتیجه‌های مناسبی در نتیجه‌ی انتخاب مناسب کاتالیست به‌دست‌آمد. در این پژوهش اثر افزودن نیکل بر پایه چارچوب آل‌فلزی UIO-66 در حضور اکسنده‌ی O_2 در دمای پایین بررسی شد. با توجه به رشد واکنش‌های ثانویه و نامطلوب در دمای بالا و کاهش میزان تولید پروپیلن و در نتیجه کاهش انتخاب‌پذیری، آزمایش‌های در دمای پایین (کمتر از 400°C) انجام شد. برای بارگذاری درصد بالای نیکل بر روی پایه از روش گرمادهی در زمان اختلاط و سپس قرار دادن در حمام فراصوت استفاده شد. همچنین خود پایه UIO-66 از روش هیدروترمال ساخته شد. بارگذاری درصد‌های گوناگون نیکل مورد بحث قرار گرفته و در ادامه با استفاده از کاتالیست‌های نیکل سنتز شده عملکرد کاتالیست در فرایند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان بررسی شده است.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

در این پژوهش مواد اولیه از شرکت‌های مرک^{۱۴} آلمان و ایونیک^{۱۵} استفاده شد. در طول آزمایش از آب‌یونیزه^{۱۶} شده ساخت شرکت کیمیا تهران اسید استفاده شد. زیرکونیوم کلرید ($\text{ZrCl}_4, \geq 98\%$)،

توسط کاوکا^۱ و همکاران ساخته و به دنیا معرفی شد. ویژگی‌های فراوان چارچوب‌های آل‌فلزی در کنار پایداری بالای UIO-66 آن را تبدیل به یکی از بهترین انتخاب‌ها برای پایه کاتالیست کرده است [۲۵] (کاتر و همکاران^۲).

در تولید صنعتی پروپیلن از پروپان^۳ روش مرسوم، استفاده از کاتالیست $\text{Pt-Sn} / \text{Al}_2\text{O}_3$ یا $\text{CrOx} / \text{Al}_2\text{O}_3$ در روش هیدروژن‌زدایی کاتالیستی است که منجر به مشکلاتی همچون تولید CO_2 و نشست کک روی کاتالیست می‌شود که در بازه‌های زمانی مشخص، نیاز به احیا گریزناپذیر می‌باشد [۲۶] سینگ و همکاران^۴. در تحقیقی که ماچی دامیان کورزینسکی و همکاران انجام داده‌اند به بررسی ابعاد گوناگون استفاده از چارچوب‌های آل‌فلزی در فرایند هیدروژن‌زدایی اکسایشی پرداختند که از این بین می‌توان به اثر تخلخل در افزایش راندمان این فرایند اشاره کرد. در کاری دیگر که ژان یونگ لی^۵ و همکاران انجام داده‌اند با استفاده از کبالت بر پایه‌ی چارچوب‌های آل‌فلزی همچون ZIF-8، فرایند هیدروژن‌زدایی اکسایشی را بررسی کرده ولی همچنان دمای بالای فرایندی چالشی مهم و اثرگذار در راندمان فرایند گزارش شده است. [۲۷-۲۸] کورزینسکی و همکاران^۶، لی و همکاران^۷ از این رو اکسید کردن C_3H_8 روشی اقتصادی‌تر است. به‌گونه معمول اکسیدکننده مورد استفاده در این روش CO_2 است دمای بالا موجب اکسید شدن فراورده نیز می‌گردد که در این صورت انتخاب‌پذیری را به‌شدت کاهش می‌دهد. این امر موجب شده که در بیشتر تحقیقات بازده تولید C_3H_6 به C_3H_8 تک فرایندی به‌طور معمول کمتر از ۱۰٪ باشد. تنها تعداد بسیار محدودی از مقالات فرایند تک مرحله‌ای را بیش از ۱۰٪ گزارش کرده‌اند. حال اگر از گاز O_2 به‌عنوان یک اکسنده قوی استفاده کنیم به‌راحتی توان تبدیل را تا میزان بالای ۱۰٪ افزایش می‌دهد. با توجه به موارد ذکر شده، استفاده از O_2 در سال‌های اخیر به‌عنوان اکسنده بیش‌ازپیش قدرت گرفته است [۲۹-۳۲] هراسلیوس و همکاران^۸، تاکار و همکاران^۹، لامیا و همکاران^{۱۰}، ناصحی و همکاران^{۱۱}، کوندراتنکو و همکاران^{۱۱}.

هیدروژن‌زدایی پروپان در حضور O_2 یک رویکرد پایدار و ارزشمند

(۱) Cavka

(۳) C_3H_6

(۵) Zhanyong Li

(۷) Li, Z., et al

(۹) Thakkar, H., et al

(۱۱) Kondratenko, E.V., et al

(۱۳) Liu, Y., et al

(۱۵) Evonik

(۲) Katz, M.J., et al

(۴) Singh, R.P., et al

(۶) Korzyński, M.D., et al

(۸) Heracleous, E., et al

(۱۰) Lamia, N., et al

(۱۲) Al-Ghamdi, S., et al

(۱۴) Merck

(۱۶) Deionized water

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

شماره نمونه	شرح نمونه	نماد
۱	چارچوب آلی فلزی UIO-66	UIO-66
۲	چارچوب آلی فلزی حاوی ۵٪ وزنی نیکل	5Ni/UIO-66
۳	چارچوب آلی فلزی حاوی ۱۵٪ وزنی نیکل	15Ni/UIO-66
۴	چارچوب آلی فلزی حاوی ۲۵٪ وزنی نیکل	25Ni/UIO-66

پس از ۴ ساعت مخلوط پایه و نمک فلز به مدت ۱۴ ساعت در دمای 120°C در نزدیکی هوا درون آون خشک و سپس در کوره الکتریکی با دمای 400°C و به مدت ۳ ساعت کلسینه می‌شود. شرح نمونه‌های سنتز شده در جدول شماره ۱ آمده است. منظور از درصد نیکل، درصد وزنی نیکل خالص است به این دلیل که در محاسبه‌های عدد اتمی نیکل مورد نظر قرار گرفت.

تعیین مشخصات کاتالیست و پایه سنتز شده

پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)

به منظور بررسی ساختار کاتالیست و پایه سنتز شده، پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) انجام شد که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

در شکل ۱ نتیجه‌های آنالیز XRD دیده می‌شود. تصویر XRD توسط دستگاه Philips PW 1840 XRD ساخت شرکت فیلیپس هلند گرفته شد. بازتابش $K\alpha$ از Cu ($\lambda K\alpha=1.78897 \text{ \AA}$) در شرایط 40 KV و 30 mA صورت گرفته است. تصویر XRD از حالت مانتوری (۲θ) ۵ تا ۷۰ درجه و با سرعت زاویه‌ای $0.2^{\circ}/\text{Sec}$ ثبت شده‌اند. پیک‌های $2\theta=7.9, 27$ مشخص کننده ماده UIO-66 سنتز شده برای پایه کاتالیست است. این پیک‌ها در نمونه کاتالیست سنتز شده با بیشترین مقدار نیکل به خوبی قابل مشاهده است. این امر بدان معنا است که پایه سنتز شده پس از بارگذاری درصد بالای کاتالیست همچنان پابرجا مانده است. در نمونه ۲۵ درصد بارگذاری نیکل که با کد 25Ni/UIO-66 مشخص شده است. علامت ۲۵ درصد بارگذاری نیکل در نمونه برحسب درصد وزنی اتم خالص نیکل محاسبه شده است. پیک‌های موجود در $2\theta=36, 44, 62$ نشان دهنده وجود نیکل اکسید در پایه هستند.

مساحت سطح (BET)

برای مشخص شدن مساحت سطح نمونه‌های سنتز شده از دستگاه تخلخل سنج (Surface Area & Porosity Analyzer (BET) استفاده شد.

دی متیل فرم‌امید ($\text{DMF}, \geq 99.8\%$)، ۴ و ۱ بنزن دی کربوکسیلیک ($\text{H}_2\text{BDC}, \geq 99\%$)، نیکل نترات ($(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 98.5\%)$)، کلروفرم ($(\text{CHCl}_3, \geq 99.5\%)$)، اگزالیک اسید ($(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \geq 99\%)$). تمام مواد مورد استفاده در طول آزمایش‌ها از کیفیت بیان شده برخوردار بودند و بدون تصفیه مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. آنالیز XRD با دستگاه XRD- Philips PW 1840 ساخت شرکت فیلیپس هلند انجام شده است. برای مشخص شدن مساحت سطح نمونه‌های سنتز شده از دستگاه تخلخل سنج (Surface Area & Porosity Analyzer (BET) ساخت شرکت Microneritics مدل TriStar II PLUS استفاده شد.

سنتز چارچوب آلی فلزی UIO-66

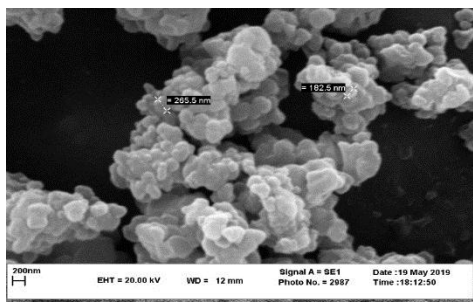
برای سنتز UIO-66 از روش هیدروترمال استفاده شد. در این روش نخست 0.424 گرم نمک زیرکونیوم کلرید و 0.272 گرم ۴ و ۱ بنزن دی کربوکسیلیک را در ۲۰۰ گرم حلال دی متیل فرم‌امید بر روی همزن مغناطیسی حل می‌کنیم و سپس به درون اتوکلاو انتقال داده و آن را درون آون با دمای 120°C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. به جهت فعال‌سازی ماده‌ی تولید شده کریستال‌های تشکیل شده را با حلال DMF به خوبی شست‌وشو داده و پس از آن به مدت ۴ روز درون محلول کلروفرم غوطه‌ور داده شد. تا تعویض حلال کلروفرم به جای DMF صورت گیرد. برای عاری ساختن کریستال‌ها از هر گونه رطوبت و خارج‌سازی حلال نهایی از ساختار چارچوب آلی فلزی به مدت ۲۴ ساعت درون آون با دمای 190°C قرار داده شد.

ساخت کاتالیست‌ها

کاتالیست‌هایی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته‌اند شامل مقدار معینی از فاز فعال نیکل بر پایه‌ی چارچوب آلی فلزی UIO-66 می‌باشند. پیش ماده‌ی نیکل بر سطح پایه‌ی مورد نظر به روش آلتراسونیک نشانده شد. در محیط آبی مقدارهای معینی از نیکل نترات شش آبه و اگزالیک اسید (هر دو تهیه شده از شرکت مرک) در دمای 60°C در حضور همزن مغناطیسی با سرعت 1000 rpm در حالیکه مواد در یک اتوکلاو مجهز به همزن مغناطیسی با دمای 350°C قرار داده شد که فشار آن بر ابر فشار محیط است، در زمان راه‌اندازی اولیه و فشاری خارجی بر آن اعمال نمی‌شود و مخلوط شدند. عمل اختلاط به مدت ۶ ساعت انجام گرفت و سپس ماده سرد شده و به دمای محیط رسید. سپس مواد از اتوکلاو به یک بشر انتقال داده شد و به مدت ۴ ساعت در برابر موج فراصوت قرار گرفت.

جدول ۲: مساحت سطح نمونه‌های ساخته شده

نمونه	BET [m ² /g]	حجم کل منافذ (Cm ³ /g)
UIO-66	۱۳۲۷/۴۲	۰/۵۶
5Ni/UIO-66	۹۳۴/۵۳	۰/۴۱
15Ni/UIO-66	۷۵۲/۳۸	۰/۳۳
25Ni/UIO-66	۴۲۶/۲۵	۰/۲۴



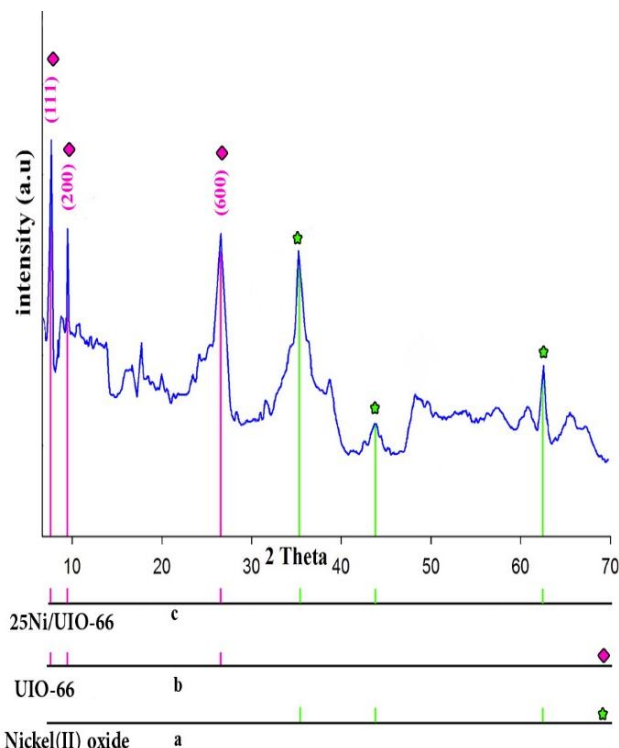
شکل ۲: تصویر SEM گرفته شده از سطح نمونه سنتز شده UIO-66 خالص

آنالیز EDX

آنالیز EDX (طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس)، یک افزونه در دستگاه‌های SEM برای تشخیص درصد عناصر در نمونه‌های جامد است. به وضوح حضور O، Zr و C را نشان می‌دهد. در شکل ۳ (A) می‌توان طیف EDX قبل از نشست نیکل و در شکل ۳ (B) می‌توان طیف EDX بعد از نشست نیکل را دید. همان‌گونه که در شکل به خوبی مشخص است پیش از نشست نیکل هیچ پیکی مربوط به نیکل مشخص نیست ولی پس از نشست نیکل در محل مشخص خود نمایان شده است. نکته قابل توجه در این تست وجود کربن می‌باشد که دلیل آن به منظور تست دستگاه بوده و در نمونه به خودی خود یافت نمی‌شود. همچنین وجود مقدار بسیار کمی آرسنیک است که در آب محلول بوده است. با توجه به این آزمون حجم بالایی از کاتالیست را پایه آن تشکیل داده است.

طراحی آزمایش

در این پژوهش برای انجام آزمایش‌ها از طراحی آزمایش کمک گرفته شد. طراحی آزمایش انجام گرفته در پژوهش به وسیله نرم افزار Design Expert ورژن ۷ و به کمک روش Response Surface و طراحی CCD انجام گرفت. برای طراحی آزمایش سه پارامتر عملیاتی مهم شامل دما، نسبت پروپان به اکسیژن در خوراک ورودی و مقدار بارگذاری نیکل در سه سطح گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج و پارامترهای عملیاتی طراحی آزمایش در جدول ۳ نمایش داده شده است.



شکل ۱: آنالیز XRD از نمونه 25Ni/UIO-66

مساحت سطح یکی از مهم‌ترین عوامل در نانو کاتالیست‌ها می‌باشد. مساحت سطح ویژه، حجم و توزیع اندازه حفرات نمونه‌های با استفاده از تئوری BET و BJH بر اساس جذب و واجذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ K در جدول شماره ۲ ارائه شده است. با توجه به اندازه روزنه‌ها در آنالیز BJH و طبق تقسیم‌بندی اندازه حفرات که به سه دسته میکرو روزنه‌ها (کمتر از ۲ nm)، مزو حفرات (۲ - ۵۰ nm)، ماکرو حفرات (بزرگتر از ۵۰ nm) تقسیم می‌شوند، متوسط قطر در دسته مزو حفره‌ها قرار می‌گیرد. مساحت سطح Ni/UIO-66 نسبت به UIO-66 به دلیل توزیع و پخش Ni در حفرات کاهش یافته است. همانگونه که در داده‌های به دست آمده مشخص است، با افزایش میزان بارگذاری کاتالیست نیکل بر روی پایه میزان سطح مؤثر کاهش پیدا کرده است. این امر به خاطر این است که با افزایش مقدار نیکل روزنه‌ها پر می‌شود و در نتیجه سطح BET به ترتیب افزایش بارگذاری کاهش پیدا می‌کند.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه سنتز شده

به منظور بررسی خصوصیات بافتی این نانو ذرات، تصویربرداری SEM با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شد. شکل ۲ عکس گرفته شده سطح نمونه را به خوبی نشان می‌دهد.

جدول ۴: داده‌های طراحی آزمایش

ردیف	دما (°C)	بارگذاری نیکل (% wt)	دبی حجمی خوراک (sccm)	درصد تبدیل پروپان (%)	انتخاب پذیری پروپیلن (%)
۱	۱۵۰	۲۵	۱۲۰	۰/۸۰	۸۰/۷
۲	۱۵۰	۱۵	۶۰	۰/۴۷	۹۳/۴
۳	۳۵۰	۱۵	۱۲۰	۶/۳۶	۴۵/۷
۴	۱۵۰	۲۵	۹۰	۰/۷۹	۸۲/۲
۵	۲۵۰	۱۵	۹۰	۲/۸۳	۶۷/۳
۶	۲۵۰	۱۵	۹۰	۲/۷۶	۶۸/۲
۷	۲۵۰	۵	۱۲۰	۱/۷۱	۷۵/۸
۸	۲۵۰	۵	۶۰	۱/۱۳	۸۴/۳
۹	۲۵۰	۱۵	۹۰	۲/۸۱	۶۷/۹
۱۰	۳۵۰	۲۵	۹۰	۶/۸۲	۴۳/۳
۱۱	۲۵۰	۱۵	۹۰	۲/۸۳	۶۷/۳
۱۲	۱۵۰	۵	۹۰	۰/۳۱	۹۵/۹
۱۳	۱۵۰	۱۵	۱۲۰	۰/۵۳	۸۹/۳
۱۴	۳۵۰	۵	۹۰	۴/۰۳	۶۳/۱
۱۵	۲۵۰	۱۵	۹۰	۲/۷۶	۶۸/۲
۱۶	۳۵۰	۱۵	۶۰	۴/۸۷	۵۶/۵
۱۷	۲۵۰	۲۵	۶۰	۳/۰۸	۶۴/۴

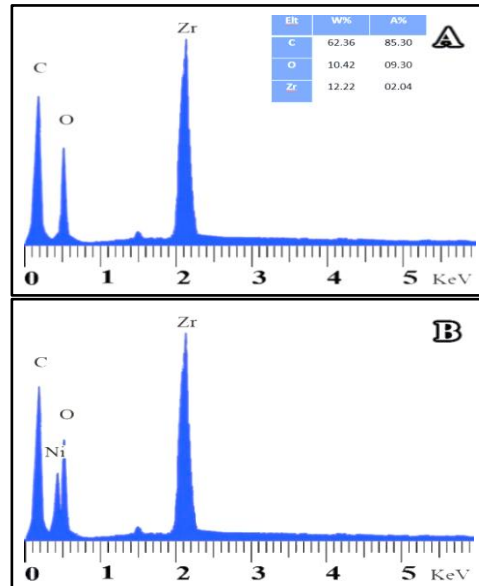
در اینجا Y پاسخ پیش‌بینی شده است، β_0 عرض از مبدأ، β_i ، β_{ij} و β_{ii} ثابت‌های برازش و X_j و X_i متغیرهای مستقل هستند. برای بررسی متغیرها از ۱۷ آزمایش به ترتیب بیان شده در جدول ۴ استفاده شد. معادلات با استفاده از تحلیل آماری ANOVA (تحلیل واریانس) مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی بهتر متغیرهای وابسته و مستقل از نمایش‌های دوبعدی و سه‌بعدی نرم‌افزار کمک گرفته شد.

عملکرد کاتالیست

به منظور بررسی این عملکرد، کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی هیدروژن در یک سیستم راکتور بستر ثابت مجهز به یک آشکارساز هدایت گرمایی انجام شد. برای تجزیه و تحلیل، ۵۰ میلی‌گرم از نمونه کاتالیست در حضور گاز آرگون در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه آگیری شد تا هرگونه رطوبت و ناخالصی‌های جذب‌شده از بین برود. پس از خنک شدن به دمای اتاق، نمونه‌های در ۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه تحت جریان گاز آرگون فعال شدند و فعالیت کاتالیستی در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس با گام ۵۰ درجه سلسیوس مشخص شد.

جدول ۳: محدود تغییرات در متغیرها

متغیرها	محدوده تغییر	A - دما (°C)	B - میزان بارگذاری نیکل (% wt)	C - دبی حجمی خوراک (sccm)
	-۱	۱۵۰	۵	۶۰
	۰	۲۵۰	۱۵	۹۰
	۱	۳۵۰	۲۵	۱۲۰



شکل ۳: آزمون EDX برای پایه خالص UIO-66: A و برای پایه همراه کاتالیست نیکل: B

در جدول نمایش داده شده A: دما، B: میزان بارگذاری نیکل و C: دبی حجمی خوراک هستند. در جدول شماره ۳ پارامترهای A تا C و میزان هر کدام در سطح‌های (۱ تا -۱) بیان شده است. برای بررسی رابطه‌ی بین مقادیر به دست آمده از آزمایش‌ها و مدل‌سازی از معادله شماره (۲) استفاده شد.

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad (2)$$

برای مشخص شدن تعامل‌های موجود مابین متغیرهای مستقل در طراحی آزمایش از روش RSM و طراحی CCD و معادله‌ی چندجمله‌ای شماره ۳ استفاده شد. در واقع روش RSM شامل مجموعه‌ای از روش‌های تجربی است که تلاش می‌کند با برازش رابطه‌ی مابین داده‌های تجربی مستقل بهترین حالت برای پاسخ دلخواه را محاسبه کند.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^K \beta_i X_i + \sum_{i=1}^K \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=2}^K \beta_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

آزمایش‌های راکتوری

جدول ۵: تجزیه و تحلیل واریانس ANOVA برای Con.V

ردیف	پارامتر	جمع مربعات	df	مقدار f	مقدار p
۱	مدل	۱۱۹۴/۷۳	۹	۵۸/۵۶	۰/۰۰۰۱
۲	A-A	۶۶۶/۱۳	۱	۲۹۳/۸۶	۰/۰۰۰۱
۳	B-B	۲۰۶/۹۳	۱	۹۱/۲۸	۰/۰۰۰۱
۴	C-C	۳۴/۳۱	۱	۱۵/۱۳	۰/۰۰۱۲
۵	AB	۱۹۰/۰۱	۱	۸۳/۸۲	۰/۰۰۰۱
۶	AC	۲۵/۳۸	۱	۱۱/۱۹	۰/۰۰۳۸
۷	BC	۶/۳۱	۱	۲/۷۸	۰/۱۱۳۶
۸	A ²	۶۲/۶۸	۱	۲۷/۶۵	۰/۰۰۰۱
۹	B ²	۰/۰۰۰۶۴	۱	۰/۰۰۰۶۹	۰/۹۸۶۵
۱۰	C ²	۳/۰۰	۱	۱/۳۲	۰/۲۶۵۸

به منظور بررسی فعالیت و گزینش کاتالیست‌ها در هیدروژن‌زدایی 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 اتمسفر و تحت جریان هوا با نرخ گرمادهی ۱۰/min-1°C قرار داده شد. سپس مخلوطی از هوا و پروپان با شدت جریان با مقدار مورد نیاز وارد شد. سپس با افزایش دما تا ۳۵۰ °C به فواصل ۱۰۰ °C تحلیل راکتور انجام گرفت. ترکیب درصد فرآورده‌ها گازی با استفاده از کروماتوگرافی گازی Varian CP-3800 مشخص شد. نتایج بر اساس درصد تبدیل پروپان و گزینش‌پذیری پروپان به پروپیلن برمبنای اتم کربن مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

آنالیز طراحی آزمایش

برای محاسبه‌ی پاسخ‌های پیش‌بینی‌شده توسط نرم‌افزار از داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. معادله‌ی چندجمله‌ای مرتبه‌ی دوم شماره (۴) بین پاسخ‌های به‌دست‌آمده در آزمایش‌ها و متغیرهای مستقل برای داده‌های Con.V به دست آمد.

$$Y_1 = 2.8 + 2.5a + 0.54b - 0.019c + 0.58ab + 0.36ac - 0.72bc + 0.78a^2 - 0.59b^2 - 0.51c^2 + \varepsilon \quad (4)$$

معادله‌ی چندجمله‌ای مرتبه‌ی دوم شماره (۵) بین پاسخ‌های به‌دست‌آمده در آزمایش‌ها و متغیرهای مستقل برای داده‌های Selectivity به دست آمد و ضرایب موجود در معادلات برای هر پارامتر و برهم‌کنشش با سایر پارامترها مشخص‌کننده سهم و اثر آن پارامتر می‌باشد.

$$Y_2 = 67.78 - 6.64a - 0.91b - 0.31c - 1.48ab - 1.94ac + 3.49bc - 11.64a^2 + 2.03b^2 - 0.14c^2 + \varepsilon \quad (5)$$

که در اینجا Y_1 برابر با Con.V است، Y_2 برابر با Selectivity است و a ، b و c متغیرهای مستقل آزمایش هستند که به ترتیب دما برحسب °C، میزان بارگذاری نیکل و شدت جریان حجمی خوراک و ε نیز میزان استاندارد خطا است. میزان واریانس ANOVA محاسبه‌شده و در جدول‌های شماره ۵ و ۶ به ترتیب برای Con.V و Selectivity نمایش داده‌شده است.

جدول ۶: تجزیه و تحلیل واریانس ANOVA برای Selectivity

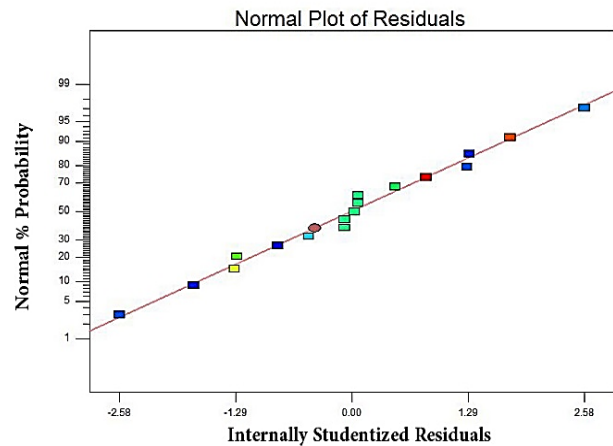
ردیف	پارامتر	جمع مربعات	df	مقدار f	مقدار p
۱	مدل	۱۳۱۳۹/۱۰	۹	۶۱/۸۵	۰/۰۰۰۱
۲	A-A	۷۶۶۷/۳۵	۱	۳۲۴/۸۳	۰/۰۰۰۱
۳	B-B	۱۷۶۶/۱۶	۱	۷۴/۸۲	۰/۰۰۰۱
۴	C-C	۷۱۵/۶۸	۱	۳۰/۳۲	۰/۰۰۰۱
۵	AB	۱۵۸۲/۴۰	۱	۶۷/۰۴	۰/۰۰۰۱
۶	AC	۴۲۳/۶۴	۱	۱۷/۹۵	۰/۰۰۰۶
۷	BC	۱۴۶/۳۰	۱	۶/۲۰	۰/۰۲۳۴
۸	A ²	۸۱۲/۷۸	۱	۳۴/۴۳	۰/۰۰۰۱
۹	B ²	۲۴/۶۷	۱	۱/۰۵	۰/۳۲۰۹
۱۰	C ²	۰/۱۲	۱	۰/۰۰۳۲	۰/۹۴۵۰

در جدول‌های شماره ۵ و ۶ ضرایب F و P محاسبه‌شده بر اساس معادله (۳) در نرم‌افزار محاسبه‌شده و نمایش داده‌شده است. بهترین روش برای مشخص کردن کیفیت مدل برای طراحی آزمایش استفاده از واریانس ANOVA است که با استفاده از آن می‌توان کیفیت پاسخ‌های به‌دست‌آمده در مدل را در مقایسه با پاسخ‌های داده‌های آزمایشی مقایسه کرد. تأثیر پارامترهای A, B, C در واریانس و جدول نتایج مشخص می‌کند که هر ۳ پارامتر مورد بررسی تأثیر قابل قبول و معناداری روی کارکرد کاتالیست دارند. در واریانس ANOVA هر چه مقدار F بالاتر باشد و مقدار P پایین‌تر باشد داده‌های مدل دقیق‌تر و قابل اعتمادتر خواهند بود. با بررسی جدول شماره ۵ و ۶ مشخص می‌شود که مقدار F در میزان بسیار قابل قبولی است و مقدار پارامتر P نیز قابل قبول است. به جهت نشان دادن متناسب بودن مدل پیش‌بینی‌شده با داده‌های آزمایشگاهی می‌توان با رسم داده‌های آزمایشگاهی در مقابل داده‌های مدل میزان

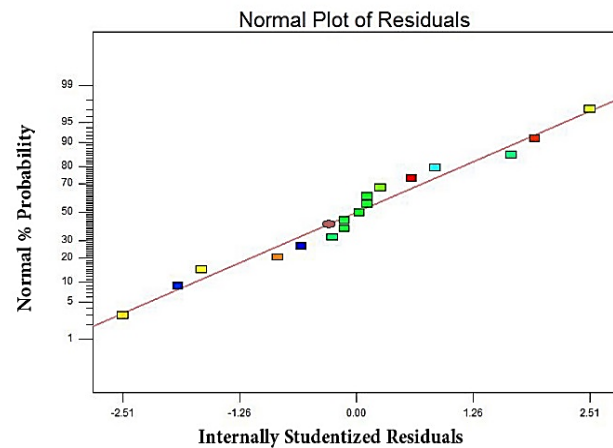
میزان بهینه‌ی اعلام شده به کمک نرم افزار تست شد و برابر با پیش‌بینی‌های به دست آمده عمل کرد. این راهکار افزون بر نمایش بهترین حالت برای راندمان نشان دهنده درست بودن طراحی آزمایش می‌باشد. نتیجه عملکرد کاتالیست بهینه با درصد تبدیل ۹۸/۵ و انتخاب پذیری پروپیلن به میزان ۵۵/۷ به دست آمد؛ که نزدیک به ۶ درصد خطا با میزان پیش‌بینی نرم‌افزار دارد.

تأثیر دما بر روی واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی

در واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی برای فعال سازی پروپان نیاز به دمای بالا می‌باشد و این دما باید تا حد مشخصی زیاد گردد چرا که بیش تر از آن مطلوبیت واکنش از بین می‌رود. در شکل (a) دیده می‌شود که در دماهای پایین با افزایش مقدار نیکل درصد تبدیل تغییر چندانی نمی‌یابد ولی در دماهای بالاتر با افزایش بارگذاری نیکل درصد تبدیل افزایش می‌یابد؛ ولی همان گونه که در شکل (d) دیده می‌شود با افزایش دما میزان انتخاب پذیری به دلیل وجود واکنش‌های ثانویه، کاهش می‌یابد. فرآورده‌ها این واکنش‌ها همانگونه که در معادله‌های (۶) تا (۱۰) نشان داده شده مانند متان، اتان، اتیلن و مقدار چشمگیری گاز CO₂ هستند. زمانی که دما خیلی بالا می‌رود از بین فرآورده‌ها یاد شده مقدار تولید گاز CO₂ افزایش یافته که باعث کاهش میزان پروپیلن تولید شده و سرانجام کاهش انتخاب پذیری می‌شود. از این رو باید دما را در بازه دلخواهی نگه‌داشته تا کاتالیست بهترین عملکرد را از خود نشان دهد. شکل (b) با افزایش دما شاهد افزایش درصد تبدیل هستیم. همان گونه که دیده می‌شود با افزایش دما و افزایش هم‌زمان میزان اکسیژن در دسترس برای واکنش و میزان پروپان محدود، واکنش دهنده‌ها در حضور اکسیژن و دمای بالا احتراق می‌یابد و به فرآورده تبدیل می‌شود. از طرفی دیگر در شکل (e) شاهد این هستیم که افزایش دما، کاهش شدید انتخاب پذیری را به دنبال دارد. این امر با افزایش میزان اکسیژن موجود در واکنش شدت بیشتری می‌یابد و همان طور که در شکل مشخص است افزایش دما باعث تولید هرچه بیشتر فرآورده‌ها ثانویه شده و با افزایش میزان اکسیژن شدت تولید گاز CO₂ در دمای بالا زیاد شده و سرانجام انتخاب پذیری برای تولید فرآورده مطلوب (پروپیلن) پایین می‌آید. در صورتی که اگر میزان پروپان در خوراک بیشتر باشد برخوردهای مؤثر بیشتر اتفاق می‌افتد و انتخاب پذیری بالاتری خواهیم داشت. همان گونه که دیده شد افزایش دما کاهش انتخاب پذیری را به دنبال دارد بنابراین بیش ترین دمای بررسی در این پژوهش ۳۵۰ °C در نظر گرفته شده است.



شکل ۴: مقدار درصد Con.V در آزمایش و در مدل پیش‌بینی



شکل ۵: مقدارهای درصد Selectivity در آزمایش و در مدل پیش‌بینی

انطباق پذیری آن‌ها را نشان داده که در شکل ۴ و ۵ رسم شده است. همان گونه که در شکل ۴ و ۵ مشخص شده است مدل پیشنهادی با داده‌های آزمایشگاه انطباق بسیار بالایی را دارد تا جایی که R^2 مدل بیش از ۰/۹۹ است. شکل ۴ و ۵ به خوبی مشخص می‌کنند که داده‌های مدل قدرت بالایی برای پیش‌بینی رفتار متغیرهای مستقل در آزمایش دارد و این پیش‌بینی قابل قبول تأییدکننده‌ی واریانس ANOVA است. این همبستگی بالا و کارایی بالایی پیش‌بینی به ما کمک می‌کند تا بتوانیم بهترین حالت برای انتخاب ۳ متغیر در آزمایش و میزان بهینه هر کدام را مشخص کنیم تا در نتیجه‌ی آن‌ها بتوانیم بهترین راندمان را داشته باشیم. میزان بهینه راندمان با انتخاب ۳ متغیر دما، درصد بارگذاری نیکل و دبی حجمی خوراک به ترتیب ۳۲۵ °C، ۱۷٪ و ۶۰ sccm می‌باشد.

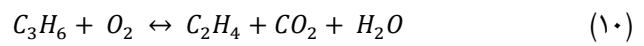
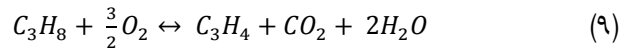
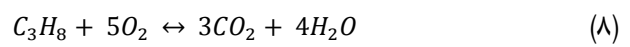
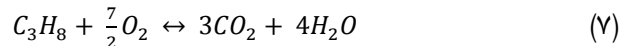
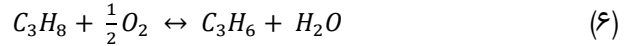
هستیم به عبارت دیگر شکل نشان می‌دهد که با افزایش مقدار بارگذاری نیکل، بعضی از گونه‌های منومری به گونه‌های پلیمری نیکل رشد پیدا کردند. مطابق با xrd و سرانجام در مقدار بارگذاری زیاد از نیکل، فازی بلوری نیکل اکساید بر روی سطح کاتالیست تشکیل شد. به‌گونه‌هایی گونه‌های نیکل منومری نسبت به گونه‌های پلیمری و گونه‌های پلیمری نسبت به نیکل بلوری گزینش‌پذیری بالاتری برای پروپیلن دارند. همچنین مشاهده می‌شود که حضور اکسیژن بیشتر در سطح کاتالیست از یک طرف باعث افزایش مقدار تبدیل شده و از طرف دیگر باعث اکسایش پروپان و یا پروپیلن تولیدی به CO_x می‌شود. این پدیده باعث می‌شود که با افزایش مقدار نیکل مقدار تبدیل افزایش و گزینش‌پذیری پروپیلن کاهش یابد.

تأثیر میزان اکسیژن

اکسنده مورد استفاده در این فرایند اکسیژن می‌باشد و طبق نتایج به دست آمده مقدار حضور اکسیژن در واکنش رفتاری معنادار از خود نشان می‌دهد. دما و میزان اکسیژن دو فاکتور بسیار مهم در واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی هستند. میزان تبدیل پروپان به فراورده‌ها واکنش به میزان برخورد اکسیژن با پروپان مرتبط است. زمانی که مقدار اکسیژن یک‌سوم مقدار پروپان است میزان تبدیل کم ولی انتخاب‌پذیری بالایی داریم، زیرا برخوردهای مؤثر مولکول‌های اکسیژن با پروپان برای تولید پروپیلن وجود دارد؛ اما وقتی این نسبت به دوسوم از پروپان می‌رسد به سرعت پروپان می‌سوزد و واکنش‌های ثانویه به شدت رشد کرده که سرانجام فراورده‌های CO_x چون تولید شده، میزان تبدیل افزایش چشم‌گیری می‌یابد و میزان پروپیلن تولیدی کاهش می‌یابد که سرانجام انتخاب‌پذیری با کاهش روبرو می‌شود. وجود دمای بالا در واکنش در کنار حضور حداکثری اکسیژن میزان تبدیل را بالا برده ولی کاهش انتخاب‌پذیری را به دنبال دارد؛ بنابراین حضور مقدار بهینه از اکسیژن در واکنش بسیار دارای اهمیت است تا افزون بر میزان تبدیل بالا، انتخاب‌پذیری مطلوبی هم داشته باشیم.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اقدام به سنتز چارچوب آلی‌فلزی UIO-66 به‌عنوان پایه کاتالیست نیکل با بارگذاری‌های متفاوت ۵ تا ۲۵ درصد به روش التراسونیک برای به‌کارگیری در واکنش ODH پروپان در دمای پایین اقدام شد. وجود مساحت سطح ویژه‌ی فعال، حجم و اندازه‌ی بالایی منافذ موجود در سطح پایه سنتز شده و از طرفی



$$\text{درصد تبدیل پروپان} = \frac{\sum_i(n_i \times C_i)_{\text{products}}}{3 \times n_{\text{propylene}}} * 100 \quad (۱۱)$$

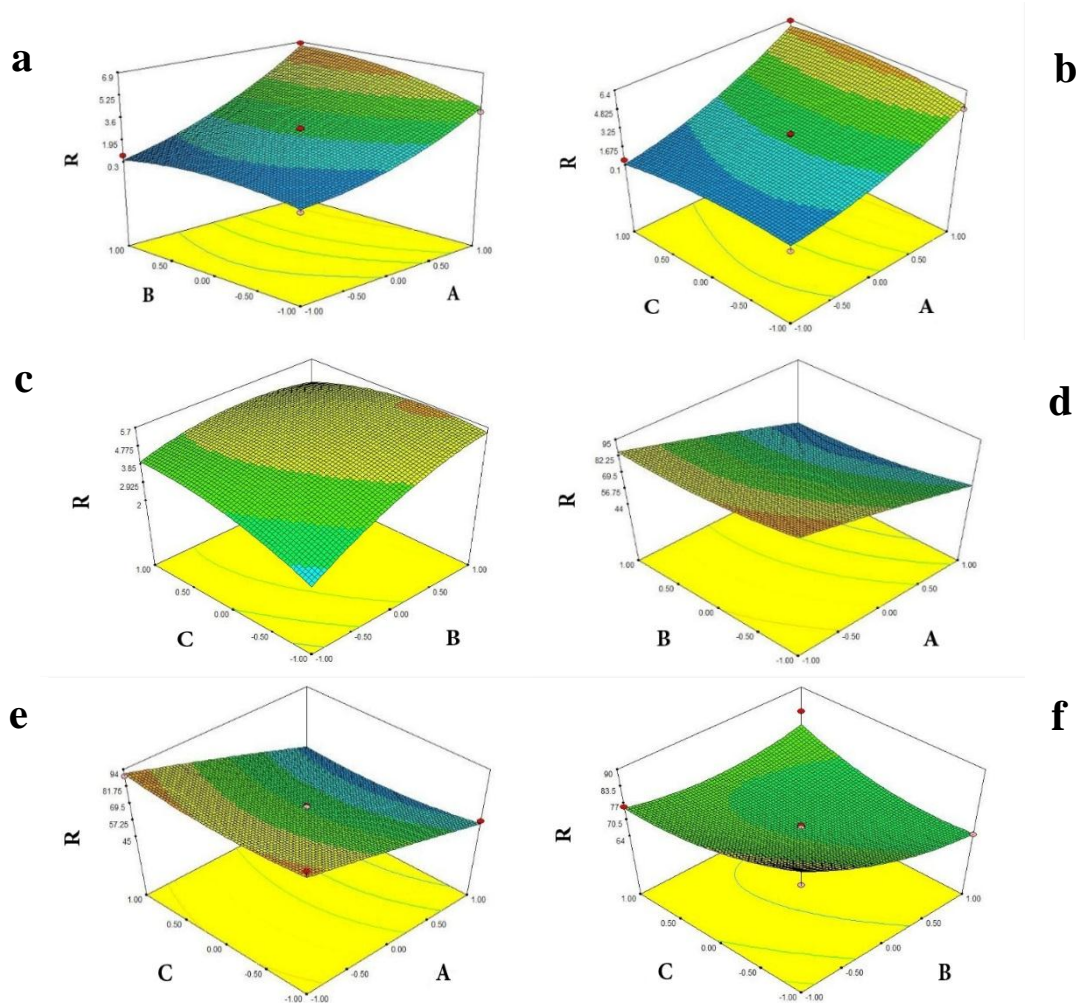
$$\text{درصد انتخاب پذیری پروپان} = \frac{3 \times n_{\text{propylene}}}{\sum_i(n_i \times C_i)_{\text{products}}} * 100 \quad (۱۲)$$

$$\text{انتخاب پذیری پروپیلن} \times \text{تبدیل پروپان} = \text{بازده فراورده پروپیلن} \quad (۱۳)$$

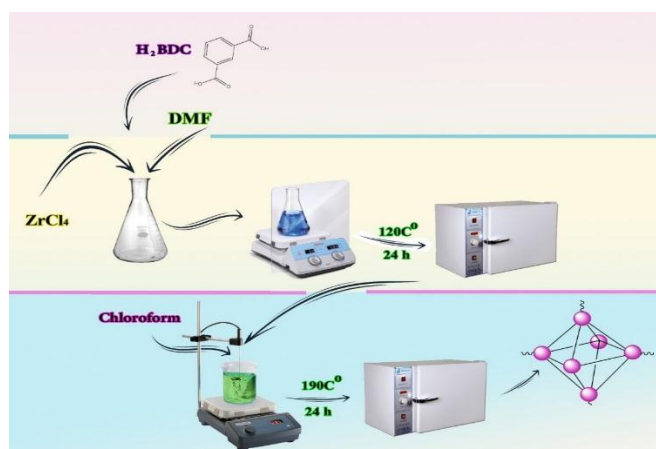
n_i مول‌های اجزای ترکیب‌شونده است. C_i نشان‌دهنده‌ی تعداد اتم‌های کربن جز i می‌باشد.

تأثیر میزان بارگذاری کاتالیست

نمونه‌های کاتالیستی مورد استفاده در این کار با استفاده از درصد‌های گوناگون نیکل ساخته شده‌اند که میزان نیکل بارگذاری شده برای این کاتالیست‌ها تأثیرهای متفاوتی در میزان تبدیل و انتخاب‌پذیری ایجاد می‌کند. شکل (c) ۶ در بارگذاری‌های پایین نیکل میزان تبدیل اندکی وجود دارد زیرا ظرفیت اکسیژن کاتالیست کم می‌باشد اما در بارگذاری‌های بالا به دلیل تشکیل گونه‌های پلیمری و نیکل بلوری، ظرفیت اکسیژن کاتالیست افزایش می‌یابد. از طرفی دیگر در این رنج از بارگذاری وقتی میزان اکسیژن در راکتور افزایش داده می‌شود بازهم با رشد درصد تبدیل روبرو هستیم زیرا برخوردهای مؤثر اکسیژن و پروپان روی سطح کاتالیستی که به‌طور کامل فعال شده است افزایش می‌یابد. در واقع این افزایش درصد تبدیل به خاطر حضور اکسیژن بیشتر در سطح کاتالیست است که از یک طرف باعث افزایش مقدار تبدیل شده و از طرف دیگر باعث اکسایش پروپان و یا پروپیلن تولیدی به CO_2 شده و سرانجام فراورده‌ها تولیدی را افزایش داده و میزان تبدیل بسیار زیاد می‌شود. موضوعی که اهمیت بالایی در این واکنش دارد میزان انتخاب‌پذیری در تولید پروپیلن است. در شکل (f) ۶ همان‌گونه که از تغییر درصد تبدیل با تغییر بارگذاری نیکل دیده می‌شود، با افزایش مقدار بارگذاری نیکل با کاهش در انتخاب‌پذیری روبرو



شکل ۶: (a) تأثیر دما (A:A) و میزان بارگذاری نیکل (B:B) بر روی میزان تبدیل واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی. (b) تأثیر دما (A:A) و دبی حجمی در خوراک ورودی (C:C) بر روی میزان تبدیل واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی. (c) تأثیر درصد بارگذاری شده (B:B) و دبی حجمی در خوراک ورودی (C:C) بر روی میزان تبدیل واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی. (d) تأثیر دما (A:A) و میزان بارگذاری نیکل (B:B) بر روی میزان انتخاب پذیری در واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی. (e) تأثیر دما (A:A) و دبی حجمی در خوراک ورودی (C:C) بر روی میزان انتخاب پذیری در واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی. (f) تأثیر میزان بارگذاری نیکل (B:B) و دبی حجمی در خوراک ورودی (C:C) بر روی میزان انتخاب پذیری در واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی.



شکل ۷: شماتیک ساختاری و روش سنتز آن

با کاهش روبرو گشته است. در کاتالیست با محتوای ۱۷ درصد وزنی نیکل، در دمای ۳۲۵°C و همچنین شدت جریان ۶۰ sccm، درصد تبدیل پروپان به ۵/۹۸ رسید و انتخاب پذیری به ۵۵/۷ منجر شد که این بهترین راندمان برای این واکنش را به همراه داشت.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۲۹

پخش یکنواخت کاتالیست بر روی آن موجب کارایی بالای این کاتالیست و اثربخشی بالای این کتالیست در دماهای پایین شده است. در نتیجه این ویژگی می توان در دماهای پایین درصد تبدیل و انتخاب پذیری بالایی را به دست آورد. این خاصیت مونومری نیکل بر روی پایه کاتالیست موجب دسترسی بالا به سایت های فعال کاتالیست نیکل حتی در بارگذاری های بالا شده است. با افزایش دما درصد تبدیل پروپان افزایش یافته و همچنین گزینش پروپیلن

مراجع

- [1] 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](#). *Catal. Letters*, **130(3-4)**: 350-354 (2009).
- [2] Saei moghaddam, M., Nasehi, P Asadi, R., [Oxidative Dehydrogenation of Propane with CO₂ Oxidant over Vanadium Catalyst Supported on Titania-Silicon Nanostructures](#), *J. App. Research of Chem. -Polymer Eng.* **2**: 65-74 (2019).
- [3] Ma, F., Chen, S., Li, Y., Zhou, H., Xu, A., Lu, W., [Nano-MgO Supported CrOx Catalysts Applied in Propane Oxidative Dehydrogenation: Relationship Between Active Chromium Phases and Propane Reaction Pathway](#). *App. Surf. sci*, **313**: 654-659 (2014).
- [4] Ivan, Ş.B., Fechete, I., Papa, F., Marcu, I.C., x. [Ethane Oxydehydrogenation over TiP₂O₇-Supported NiO Catalysts](#). *Catal. Today* (2014).
- [5] Moghaddam, M.S., Towfighi, J., [Synthesis of Vanadium Catalysts Supported on Cerium Containing TiO₂ Nanotubes for the Oxidative Dehydrogenation of Propane](#). *Petrol. Chem.*, **58(8)**: 659-665 (2014).
- [6] Saei Moghaddam, M., Towfighi, J., [Vanadium Oxide Supported on Al-Modified Titania Nanotubes for Oxidative Dehydrogenation of Propane](#). *J. Chem. and Petrol. Eng*, **51(2)**: 113-121 (2017).
- [7] Varzaneh, A.Z., Moghaddam, M.S., Darian, J.T., [Oxidative Dehydrogenation of Propane over Vanadium Catalyst Supported on Nano-HZSM-5](#). *Petrol. Chem*, **58(1)**: 13-21 (2018).
- [8] Goudarzi, E., Asadi, R., Darian, J.T., Kootenaei, A.S., [The Stability and Catalytic Performance of K-Modified Molybdena Supported on a Titanate Nanostructured Catalyst in the Oxidative Dehydrogenation of Propane](#). *RSC Advances*, **9(21)**: 11797-11809 (2019).
- [9] Liu, X., Duan, L., Yang, W., Zhu, X., [X Oxidative Dehydrogenation of N-butane to Butenes on Mo-Doped VMgO Catalysts](#). *RSC Advances*, **7(54)**: 34131-34137 (2019).
- [10] Rahmani, F., Haghighi, M., [One-pot Hydrothermal Synthesis of ZSM-5–CeO₂ Composite as a Support for Cr-based Nanocatalysts: Influence of Ceria Loading and Process Conditions on CO₂-enhanced Dehydrogenation of Ethane](#). *RSC Advances*, **6(92)**: 89551-89563 (2016).

- [11] Gannoun, C., Turki, A., Kochkar, H., Delaigle, R., Eloy, P., Ghorbel, A., Gaigneaux, E.M., Elaboration and Characterization of Sulfated and Unsulfated V_2O_5/TiO_2 Nanotubes Catalysts for Chlorobenzene Total Oxidation. *App. Catal. B: Environ.*, **147**: 58-64 (2014).
- [12] Varzaneh, A. Z., Towfighi, J., Moghaddam, M. S., Synthesis of Zirconium Modified Hierarchical Sap-34 Catalysts Using Carbon Nanotube Template for Conversion of Methanol to Light Olefins, *Petrol. Chem.* **60**: 204-211 (2020).
- [13] Kootenaei, A.S., Towfighi, J., Khodadadi, A., Mortazavi, Y., Stability and Catalytic Performance of Vanadia Supported on Nanostructured Titania Catalyst in Oxidative Dehydrogenation of Propane. *App. surf. sci.*, **298**: 26-35 (2014).
- [14] Wu, X.P., Liu, J., Fan, J., Gong, X.Q., Theoretical Studies on the Monomeric Vanadium Oxides Supported by Ceria: the Atomic Structures and Oxidative Dehydrogenation Activities. *RSC Advances*, **5(64)**: 52259-52263 (2015).
- [15] Guerrero-Pérez, M.O., Supported, Bulk and Bulk-Supported Vanadium Oxide Catalysts: A Short Review with an Historical Perspective. *Catal. Today*, **285**: 226-233 (2015).
- [16] Botavina, M.A., Agafonov, Y.A., Gaidai, N.A., Groppo, E., Corberán, V.C., Lapidus, A.L., Martra, G., Towards Efficient Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane in the Presence of CO_2 : Cr/SiO₂ Systems Prepared by Direct Hydrothermal Synthesis. *Catal. Sci. & Tech.*, **6(3)**: 840-850 (2015).
- [17] Moparthi, A., Uppaluri, R., Gill, B.S., Economic Feasibility of Silica and Palladium Composite Membranes for Industrial Dehydrogenation Reactions. *Chem. Eng. Research and Design*, **88(8)**: 1088-1101 (2010).
- [18] Kawi, S., Kathiraser, Y., Ni, J., Oemar, U., Li, Z., Saw, E.T., Progress in Synthesis of Highly Active and Stable Nickel-based Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane. *Chem. Sus. Chem*, **8(21)**: 3556-3575 (2015).
- [19] Kim, S.J., Yun, Y.U., Oh, H.J., Hong, S.H., Roberts, C.A., Routray, K., Wachs, I.E., Characterization of Hydrothermally Prepared Titanate Nanotube Powders by Ambient and in Situ Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Letters*, **1(1)**: 130-135 (2010).
- [20] Kim, J., Kim, S.N., Jang, H.G., Seo, G., Ahn, W.S., CO₂ Cycloaddition of Styrene Oxide over MOF Catalysts. *App. Catal. A: General*, **453**: 175-180 (2013).
- [21] Cheknoun, S., Mansouri, S., Benlounes, O., Hocine, S., Oxidative Dehydrogenation (ODH) of Ethylbenzene with N₂O over Heteropolycompounds. *J. Chem. Sci.*, **130(4)**: 40 (2018).
- [22] Gao, Y., Wang, B., Yan, B., Li, J., Alam, F., Xiao, Z., Jiang, T., Catalytic Oxidative Dehydrogenation of 1-butene to 1, 3-butadiene with CO₂ over Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalysts: The Effect of Acid or Alkali Modification. *Reac. Kinet, Mech. and Catal*, **122(1)**: 451-462 (2017).
- [23] Bulánek, R., Čičmanec, P., Kotera, J., Boldog, I., Efficient Oxidative Dehydrogenation of Ethanol by VO_x@ MIL-101: On par with VO_x/ZrO₂ and Much Better than MIL-47 (V). *Catal. Today*, **324**: 106-114 (2019).

- [24] Hu, Z., Peng, Y., Kang, Z., Qian, Y., Zhao, D., **A Modulated Hydrothermal (MHT) Approach for the Facile Synthesis of UiO-66-type MOFs.** *Inorganic Chem*, **54(10)**: 4862-4868 (2015).
- [25] Katz, M.J., Brown, Z.J., Colón, Y.J., Siu, P.W., Scheidt, K.A., Snurr, R.Q., Hupp, J.T., Farha, O.K., **A Facile Synthesis of UiO-66, UiO-67 and Their Derivatives.** *Chem. Comm.*, **49(82)**: 9449-9451 (2013).
- [26] Singh, R.P., Bañares, M.A., Deo, G., **Effect of Phosphorous Modifier on V₂O₅/TiO₂ Catalyst: ODH of Propane.** *J. Catal*, **233(2)**: 388-398 (2005).
- [27] Korzyński, M.D., Dincă, M., **Oxidative Dehydrogenation of Propane in the Realm of Metal–Organic Frameworks.** *ACS Cent. Sci.* **3(1)**: 10-12 (2017).
- [28] Li, Z., Peters, A.W., Bernales, V., Ortuño, M.A., Schweitzer, N.M., DeStefano, M.R., Gallington, L.C., Platero-Prats, A.E., Chapman, K.W., Cramer, C.J., Gagliardi, L., **Metal–Organic Framework Supported Cobalt Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane at Low Temperature.** *ACS cent. sci*, **3(1)**: 31-38 (2017).
- [29] Heracleous, E., Machli, M., Lemonidou, A.A., Vasalos, I.A., **Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane over Vanadia and Molybdena Supported Catalysts.** *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **232(1-2)**: 29-39 (2017).
- [30] Thakkar, H., Eastman, S., Al-Mamoori, A., Hajari, A., Rownaghi, A.A., Rezaei, F., **Formulation of Aminosilica Adsorbents into 3D-Printed Monoliths and Evaluation of Their CO₂ Capture Performance.** *ACS App. Mat. & Inter*, **9(8)**: 7489-7498 (2017).
- [31] Lamia, N., Wolff, L., Leflaive, P., Sá Gomes, P., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., **Propane/propylene Separation by Simulated Moving Bed I. Adsorption of Propane, Propylene and Isobutane in Pellets of 13X Zeolite.** *Sep. Sci. and Tech.*, **42(12)**: 2539-2566 (2007).
- [32] Nasehi, P., Moghaddam, M.S., Abbaspour, S.F., Karachi, N., **Preparation and Characterization of a Novel Mn-Fe₂O₄ Nanoparticle Loaded on Activated Carbon Adsorbent for Kinetic, Thermodynamic and Isotherm Surveys of Aluminum Ion Adsorption.** *Sep. Sci. and Tech.*, **55(6)**: 1078-1088 (2020).
- [33] Kondratenko, E.V., Baerns, M., **Catalytic Oxidative Dehydrogenation of Propane in the Presence of O₂ and N₂O- the Role of Vanadia Distribution and Oxidant Activation.** *App. Catal.s A: General*, **222(1-2)**: 133-143 (2001).
- [34] Al-Ghamdi, S., Moreira, J., De Lasa, H., **Kinetic Modeling of Propane Oxidative Dehydrogenation over VO x/γ-Al₂O₃ Catalysts in the Chemical Reactor Engineering Center Riser Reactor Simulator.** *Indust. & Eng. Chem. Research*, **53(40)**: 15317-15332 (2014).
- [35] Liu, Y., Jiang, C., Chu, W., Sun, W., Xie, Z., **Novel F–V₂O₅/SiO₂ Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane.** *Reaction Kinetics, Mech. and Catal*, **101(1)**: 141-151 (2010).
- [۳۶] فیروزی، محمد، بقالها، مرتضی، اسدی، موسی، **'سنتر زئولیت δZSM-۵ به عنوان کاتالیست فرایند تبدیل متانول به پروپیلن'**، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۱: ۲۶ تا ۳۱ (۱۳۹۱).