

اثر بارگذاری وانادیم بر عملکرد کاتالیست وانادیم پنتا اکسید بر پایه تیتانیم فسفات در فرایند اکسایش انتخابی ارتوزایلن به انیدرید فتالیک

علی اکبری چوپر، 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 تیتانیم فسفات در واکنش تولید انیدرید فتالیک به وسیله اکسایش کاتالیستی انتخابی با ارتوزایلن پرداخته شد. برای بررسی اثر بارگذاری وانادیم، ۴ نمونه کاتالیست با مقدار فاز فعال ۲، ۷، ۱۲ و ۱۵٪ وزنی ساخته شد. برای تعیین ویژگی‌های نمونه‌ها، آزمایش‌های BET، XRD، SEM، TGA، NH₃-TPD و آزمون راکتوری برای ارزیابی فعالیت و گزینش پذیری انیدرید فتالیک صورت گرفت. بر اساس الگوهای XRD پیش از واکنش، تیتانیا در فاز بلوری آاناتاز دیده شد که برای واکنش اکسایش انتخابی ارتوزایلن، فاز دلخواه است. با افزایش بارگذاری وانادیم، تعداد سایت‌های اسیدی سطح کاتالیست کاهش یافته و فعالیت کاتالیستی و گزینش پذیری انیدرید فتالیک بهبود می‌یابد. در مقادیر بالای وانادیم به دلیل تشکیل بلورهای V₂O₅ روی سطح کاتالیست، تاثیر بارگذاری فاز فعال بر روی عملکرد کاتالیستی کاهش می‌یابد. نمونه 15V-TiP بیش‌ترین گزینش پذیری نسبت به انیدرید فتالیک با مقدار ۳۷٪ در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس نشان داد.

واژه‌های کلیدی: اکسایش انتخابی؛ انیدرید فتالیک؛ وانادیم پنتا اکسید؛ تیتانیم فسفات؛ بارگذاری وانادیم.

KEYWORDS: Selective oxidation; Phthalic anhydride; Vanadium(V) oxide; Ti-phosphate; Vanadium loading.

مقدمه

با اکسایش بخار نفتالین روی کاتالیست وانادیم پنتا اکسید، جهش بزرگی در صنعت تولید انیدرید فتالیک رخ داد [۲، ۳]. از دهه ۱۹۶۰ میلادی بیش‌ترین روش سنتز انیدرید فتالیک، اکسایش انتخابی ارتوزایلن درون یک بستر ثابت کاتالیستی در فشار نزدیک به اتمسفر، بازه‌ی دمایی بین ۳۰۰ تا ۴۵۰ درجه سلسیوس

انیدرید فتالیک یک فراورده‌ی مهم میانی در تولید نرم‌کننده‌های فتالات^(۱)، رزین‌های پلی‌استر و آلکلید^(۲)، فتالوسیانین‌های رنگی^(۳) و بسیاری از فراورده‌های مهم شیمیایی می‌باشد [۱]. 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

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

*عهده دار مکاتبات

(۱) Phthalate plasticizers

(۳) Phthalocyanine dyes

(۲) Alkyd and polyester resins

و با خوراکی شامل ۰/۵ تا ۱/۸٪ حجمی ارتوزایلن در هوا می‌باشد [۴، ۵]. در فرایندهای قدیمی با خوراک نفتالین، کاتالیست مورد استفاده از اکسید وانادیم تشکیل شده بود. با ورود ارتوزایلن، نسل تازه‌ای از کاتالیست‌ها به صورت ذره‌های کروی با پوشش نازک وانادیم پنتا اکسید بر پایه تیتانیا معرفی شدند. امروزه همه کاتالیست‌های صنعتی از وانادیم پنتا اکسید بر پایه تیتانیا در فاز بلوری آناتاز همراه با عنصرهای گوناگون تقویت کننده ساخته می‌شوند [۵، ۲]. یکی از مشکل‌هایی که در زمان فرایند ممکن است برای کاتالیست‌های وانادیا بر پایه تیتانیا پیش آید تغییر فاز بلوری تیتانیا از آناتاز به روتایل است [۶، ۷]. در دماهای بالا این انتقال فازی که در اثر وجود وانادیا تشدید می‌شود، موجب غیر فعال شدن همیشگی کاتالیست و کاهش میزان تبدیل و گزینش‌پذیری انیدرید فتالیک می‌شود [۱۲ - ۸].

برای مقابله با تغییر فاز آناتاز به روتایل تیتانیم اکسید، در ترکیب تیتانیم از اکسیدهای دیگری چون سیلیسیم [۶، ۷] و زیرکونیم [۱۳] استفاده شده است که در مقایسه با پایه تیتانیم خالص، میزان فعالیت پایه‌های ترکیبی پایین‌تر بوده ولی پایداری کاتالیست تا حد قابل قبولی افزایش یافته است. روش دیگر برای مقابله با این امر، ترکیب تیتانیم با عنصرهای اسیدی چون فسفر است. فسفر افزون بر آن که تغییر فاز تیتانیم را به تأخیر می‌اندازد با افزایش تعداد سایت‌های اسیدی، توزیع وانادیم پنتا اکسید را بر سطح پایه افزایش داده و سبب بهبود فعالیت کاتالیست می‌شود [۱۴، ۱۵]. برهمکنش بین وانادیا و تیتانیا موجب تشکیل انواع گوناگون ساختاری وانادیا (گونه ایزوله، گونه پلیمری و گونه بلوری) بر سطح پایه می‌شود [۱۶، ۹]. بنابراین یکی دیگر از عامل‌های مهم در رفتار کاتالیستی فرایند اکسایش انتخابی ارتوزایلن، میزان بارگذاری وانادیا بر سطح پایه می‌باشد [۱۸ - ۱۶]. با افزایش میزان بارگذاری وانادیا، ساختار وانادیا بر سطح پایه از ایزوله به پلی وانادات و بلوری تغییر می‌کند که موجب کاهش فعالیت و گزینش‌پذیری انیدرید فتالیک می‌شود [۱۶].

در این مقاله به بررسی رفتار کاتالیست وانادیم پنتا اکسید بر پایه تیتانیم فسفات با بارگذاری گوناگون وانادیم در واکنش اکسایش انتخابی ارتوزایلن پرداخته می‌شود.

بخش تجربی

تهیه کاتالیست

ساخت کاتالیست وانادیم پنتا اکسید بر پایه تیتانیم فسفات در دو مرحله خلاصه می‌شود:

۱- ساخت پایه کاتالیست تیتانیم فسفات

۲- تلقیح تر پایه کاتالیست با مقدارهای گوناگون وانادیم

پایه کاتالیست تیتانیم فسفات به روش سل ژل و با استفاده از مواد آورده شده در جدول ۱ تهیه شد [۱۴]. محلول ۲ مولار فسفریک اسید با محلول ۱ مولار تیتانیم تتراکلرید مخلوط شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۵ درجه سلسیوس روی گرم‌کن هم‌زده شد. ژل به دست آمده به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط به صورت ساکن (عملیات پیر سازی) رها شد. چند قطره محلول ۲۵ درصد وزنی تترا متیل آمونیوم به عنوان هیدروکربن افزوده شد تا pH به ۱۲/۵ برسد. سپس محلول ۲۵ درصد وزنی هگزا دیسل تری متیل آمونیوم برمید به عنوان فعال کننده سطحی افزوده شد و محلول برای ۵-۳ ساعت در ۶۵ درجه سلسیوس هم زده شد. سپس محلول ۲ مولار فسفریک اسید به صورت قطره ای افزوده شد تا pH به ۳ برسد. ژل به دست آمده به مدت ۴۸ ساعت در دستگاه تبخیر کننده دوار تحت خلا و دمای ۶۵ درجه سلسیوس قرار گرفت و سپس فاز جامد به وسیله تصفیه در خلا از فاز محلول جدا شده و ۳ بار با آب مقطر شسته شد. به منظور حذف فعال کننده سطحی، نمونه‌ها با محلول دارای ۶۰ میلی‌لیتر هیدروژن کلرید و ۴۰ میلی‌لیتر اتانول شسته شدند. فراورده‌ی نهایی در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس در ۶ ساعت خشک و در ادامه در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس برای ۴ ساعت کلسینه شد.

کاتالیست‌ها شامل مقدارهای نظری ۲، ۷، ۱۲ و ۱۵ درصد وزنی وانادیم با استفاده از روش تلقیح تر تهیه شدند. محلولی آبی از مقدارهای تعیین شده آمونیوم متوانادات (مرک) به پایه تهیه شده اضافه شد. حلال در دمای ۷۰ درجه سلسیوس تبخیر شد. پس از تلقیح فاز فعال بر روی پایه، نمونه‌ها در درون آون در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت خشک شدند. سپس نمونه‌های خشک شده به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شدند. کاتالیست‌های ساخته شده با نماد xV-TiP (x نشان دهنده درصد وزنی وانادیم) مشخص شدند.

تعیین ویژگی‌های کاتالیست

مساحت سطح نمونه‌ها با استفاده از هم‌دماهای جذب نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلوین به روش BET توسط دستگاه Quantochrome Autosorb-I volumetric تعیین شد. الگوهای XRD برای پایه و نمونه‌های کاتالیستی پیش از واکنش

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

شرکت سازنده	جرم مولی (گرم بر مول)	خلوص	فرمول شیمیایی	مواد مورد استفاده
سیگما آلدریج	۹۸	%۸۵	H _۳ PO _۴	فسفریک اسید
سیگما آلدریج	۱۸۹/۷۱	%۱۰۰	TiCl _۴	تیتانیوم تتراکلرید
سیگما آلدریج	۱۸۱/۲۳	%۹۹	N(CH _۳) _۴ ⁺ OH ⁻	تترامتیل آمونیوم هیدروکسید
سیگما آلدریج	۳۶۴/۴۵	ی	C _{۱۹} H _{۴۲} BrN	هگزادسیل تری متیل آمونیوم برمید
سیگما آلدریج	۳۶/۴۶	%۱۰۰	HCl	هیدروژن کلرید
سیگما آلدریج	۴۶/۰۶۸	%۱۰۰	C _۶ H _۶ O	اتانول

اندازه ذره‌های کاتالیست بین بازه‌ی ۵۵۰-۲۵۰ میکرومتر بود. پیش از انجام هر آزمون، پیش گرم کردن هر نمونه به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس در جریان هوا صورت می‌گرفت. پس از آن دمای راکتور در ۳۵۰ درجه سلسیوس تنظیم شد تا اولین آزمون انجام شود. بسته یخ در خروجی راکتور و کروماتوگرافی گاز قرار داده شد تا قسمتی از فراورده‌های واکنش و ارتوزایلین تبدیل نشده چگالیده شود. برای سنجش فراورده‌های واکنش از کروماتوگرافی گازی (GC-3920, Perkin-Elmer) مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای و هدایت گرمایی استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

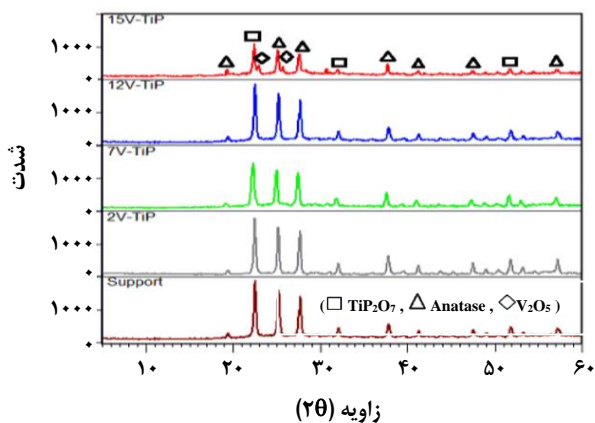
TGA

با توجه به شکل ۱ کاهش وزن کلی نمونه پایه (۳۳/۸۹٪) در چهار مرحله اتفاق می‌افتد. مرحله اول از دمای محیط آغاز می‌شود و تا دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس ادامه می‌یابد. این کاهش وزن بیش‌تر مربوط به حذف آب جذب شده یا هیدراسیون است که در مواد پیش سازنده باقی مانده است. کاهش وزن دوم در بازه‌ی دمایی ۲۸۰-۱۴۰ درجه سلسیوس به علت تجزیه گروه‌های هیدروکسی است. کاهش وزن سوم در بازه‌ی دمایی ۶۲۰-۲۸۰ درجه سلسیوس که بیش‌ترین کاهش وزن در پایه است مربوط به تجزیه و حذف فعال کننده سطحی می‌باشد. کاهش وزن چهارم در بازه‌ی دمایی ۸۵۰-۶۲۰ درجه سلسیوس هم به علت حذف اتانول جذب شده در طی استخراج فعال کننده سطحی است [۲۲، ۱۴]. در نتیجه دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس برای پایه به عنوان یک دمای مناسب برای کلسینه شدن است چرا که به تقریب ۸۰٪ کاهش وزن در بازه‌ی دمایی ۵۵۰-۲۵۰ درجه سلسیوس صورت گرفته است.

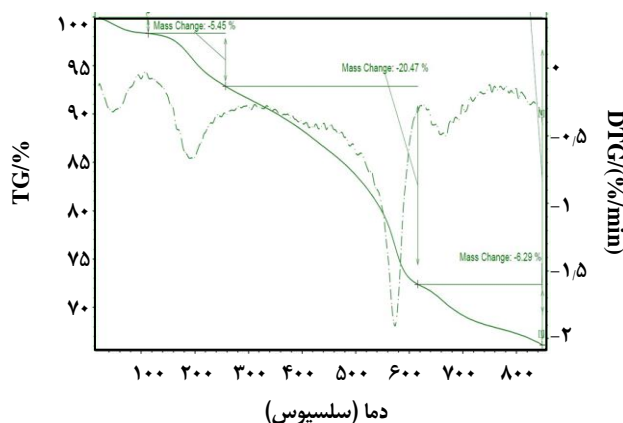
با استفاده از دستگاه XRD مدل PHILIPS X'Pert ساخت کشور هلند و با استفاده از صافی Cu K α در بازه‌ی زاویه‌های ۴۰° تا ۶۰° و سرعت چرخش ۲θ معادل 1°/min به دست آمدند. با عکس برداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ریخت شناسی و توزیع اندازه حفره‌ها تعیین شد. میکروسکوپ الکترونی از نوع Philips ESEM-XL30 ساخت کشور هلند می‌باشد. برای شناسایی قدرت اسیدی کل و مکان‌های اسید قوی و ضعیف، روش دفع برنامه‌ریزی شده گرمای (TPD) با استفاده از مولکول آمونیاک انجام شد. در این روش به منظور بررسی جذب مولکول آمونیاک از دستگاه AMERICAN micrometrics TPD/TPR 2900 استفاده شد. در این دستگاه که مجهز به یک ثبت کننده هدایتی گرما (TCD) است، آنالیز با جذب شیمیایی انجام گرفت. به منظور تجزیه گرمایی پایه کاتالیست از دستگاه TGA مدل NETZSCH TG 209 F1 استفاده شد. بدین منظور، نمونه پیش از کلسینه شدن پس از تصفیه و شست و شو، از دمای محیط تا ۸۵۰ درجه سلسیوس با شیب 10°C/min در جو هوا با شدت جریان 100 cm³/min گرما داده شد.

آزمون راکتوری

آزمون راکتوری کاتالیست‌ها در یک راکتور لوله‌ای بستر ثابت از جنس استیل به طول ۵۵۰ میلی متر و قطر داخلی و خارجی ۸ و ۱۲ میلی متر در فشار جو و در بازه دمایی ۳۵۰-۴۵۰ درجه سلسیوس صورت گرفت. شدت جریان هوای ورودی به راکتور ۹۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم شد و ارتوزایلین ورودی با غلظت ۱٪ مولی در هوا با استفاده از پمپ سرنگی به درون جریان هوا تزریق شد. میزان کاتالیست استفاده شده در هر آزمایش ۰/۵ گرم بوده که با ۳/۵ گرم سیلیکون کاربید (SiC) رقیق شده بود.



شکل ۲- نمودارهای XRD نمونه های سنتز شده و پایه کاتالیست قبل آزمون راکتوری.



شکل ۱- منحنی TGA مربوط به پایه کاتالیست قبل از کلسیناسیون.

BET

نتیجه‌های 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 می‌شود با افزودن وانادیم به پایه کاتالیست سطح ویژه کاهش یافته و علت آن این است که تیتانیوم فسفات یک پایه بسیار متخلخل با سطح ویژه بالاست. با افزایش میزان وانادیم، حفره‌های پایه از وانادیم پر شده و نمونه‌ها به مقدار اندک متخلخل می‌شوند.

NH₃-TPD

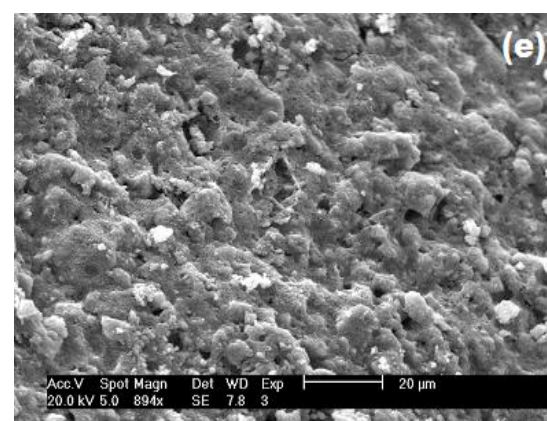
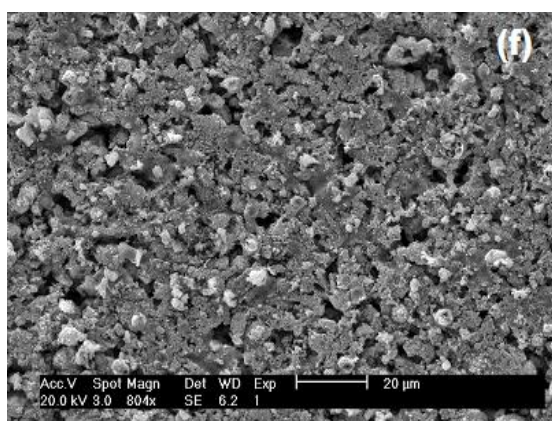
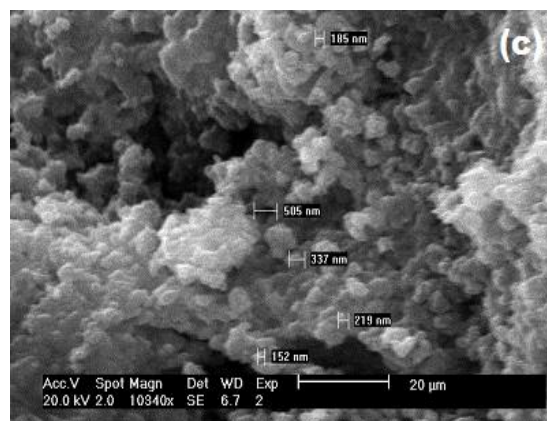
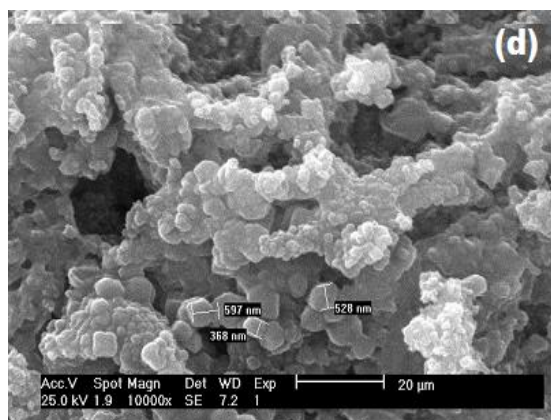
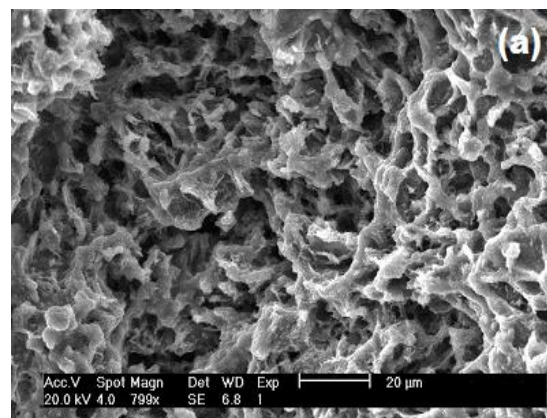
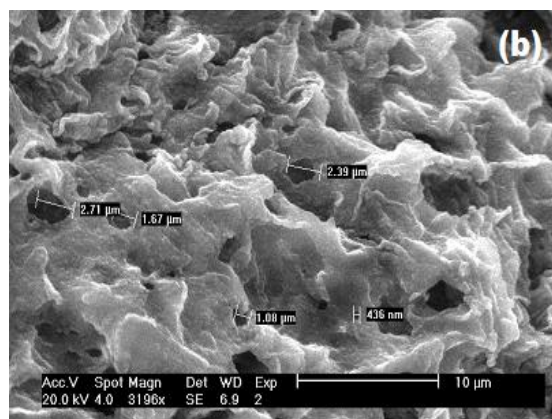
دفع آمونیاک با برنامه دمایی به منظور تخمین تعداد سایت‌های اسیدی سطح کاتالیست استفاده می‌شود. جدول ۳ کل اسیدیته و تعداد سایت های اسیدی دفع شده در بازه‌ی دمایی ۶۰۰-۱۰۰ درجه سلسیوس برای ۵ نمونه کاتالیست را نشان می‌دهد. مقدار کل اسیدیته پایه حدود ۱۲۶۲ μmol NH₃/g بوده که مربوط به گروه‌های P(OH)، P(OH)₂ و Ti(OH) با مشخصه برونستد و سایت تیتانیوم با مشخصه لوئیس می‌باشد [۱۴]. در بازه‌ی دمایی ۶۰۰-۴۰۰ درجه سلسیوس، سایت‌های اسیدی برای پایه کاتالیست از نوع قوی هستند که حدود ۱۵٪ آمونیاک در این بازه دفع می‌شود. حدود ۶۵٪ آمونیاک در بازه‌ی دمایی ۳۰۰-۱۰۰ درجه سلسیوس دفع می‌شود که اشاره به غالب بودن گروه‌های P(OH)، P(OH)₂ و Ti(OH) در این بازه‌ی دمایی دارد که تشخیص این گروه ها به کمک آنالیز FT-IR صورت می‌گیرد [۲۲]. با افزایش بارگذاری وانادیم، مقدار کل اسیدیته از ۸۴۷ برای نمونه 2V-TiP به حدود ۳۶۴ μmol/g

XRD

در شکل ۲ نمودارهای مربوط به XRD کاتالیست‌های تهیه شده پیش از واکنش نشان داده شده‌اند. بر اساس این الگوها تیتانیا در فاز بلوری آناتاز دیده می‌شود که برای واکنش اکسایش انتخابی ارتوزایلین فاز مطلوب است [۲۱-۱۹]. برای نمونه های 2V-TiP، 7V-TiP و 12V-TiP پیک‌های مربوط به وانادیم پنتا اکسید دیده نمی‌شود که بیان کننده تشکیل نشدن فاز بلوری وانادیا بر سطح کاتالیست می‌باشد اما در نمونه 15V-TiP پیک‌های مربوط به وانادیم پنتا اکسید دیده می‌شود که نشان می‌دهد با افزایش بارگذاری وانادیا، وانادیم تمایل دارد به صورت بلوری بر سطح پایه کاتالیست بنشیند.

SEM

مطالعه بر روی بافت کاتالیست های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفته و تصویرهای مربوط به آنالیز SEM در شکل ۳ نشان داده شده است. همان گونه که مشخص است ساختار تیتانیوم فسفات به صورت کاملاً متخلخل است که با بارگذاری وانادیم بر روی پایه، میزان تخلخل کاهش می‌یابد. براساس دسته بندی که توسط آیوپاک صورت گرفته است، ساختار محیط متخلخل با توجه به میانگین اندازه‌های حفره‌ها می‌تواند دارای حفره‌هایی کوچکتر از ۲ نانومتر با نام میکروحفره، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزوحفره و حفره‌هایی بزرگتر از ۵۰ نانومتر با نام ماکروحفره باشد. با توجه به میانگین اندازه خلل و فرج بیش از ۵۰ نانومتر برای نمونه‌ها، ساختار محیط متخلخل به صورت ماکروحفره می‌باشد.



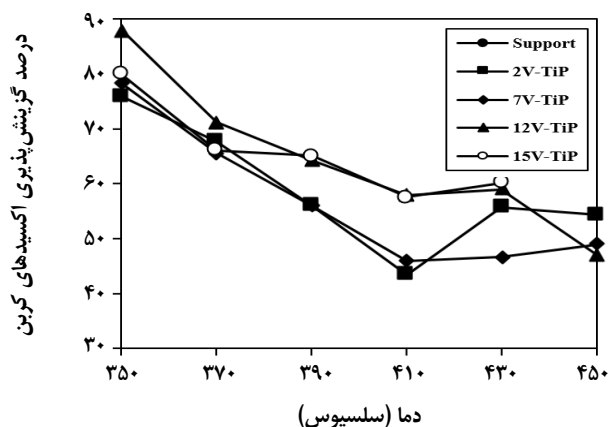
شکل ۳- تصویر SEM نمونه‌های ساخته شده (a) و (b) پایه کاتالیست، (c) 2V-TiP، (d) 7V-TiP، (e) 12V-TiP، (f) 15V-TiP.

جدول ۲- سطح ویژه نمونه‌های کاتالیستی.

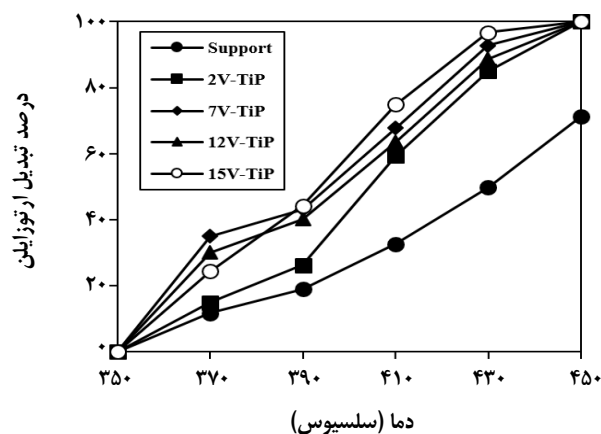
نمونه	پایه	2V-TiP	7V-TiP	12V-TiP	15V-TiP
سطح ویژه (متر مربع بر گرم)	۲۳۷	۱۶۲	۱۱۲	۸۱	۳۴

جدول ۳- تعداد سایت‌های اسیدی ($\mu\text{mol NH}_3/\text{gr}$) به دست آمده از آنالیز $\text{NH}_3\text{-TPD}$.

نمونه	۱۰۰-۲۰۰ °C	۲۰۰-۳۰۰ °C	۳۰۰-۴۰۰ °C	۴۰۰-۵۰۰ °C	۵۰۰-۶۰۰ °C	اسیدیته کل
پایه کاتالیست	۳۹۰	۴۵۷	۲۰۷	۱۱۱	۹۷	۱۲۶۲
۲V-TiP	۲۲۷	۳۰۳	۱۵۸	۸۹	۷۰	۸۴۷
۷V-TiP	۱۱۸	۲۱۹	۱۶۷	۷۸	۶۶	۶۴۸
۱۲V-TiP	۹۵	۱۱۷	۱۱۳	۷۹	۶۵	۴۶۹
۱۵V-TiP	۴۲	۹۸	۹۴	۷۳	۵۷	۳۶۴



شکل ۶- گزینش پذیری اکسیدهای کربن به صورت تابعی از دما.



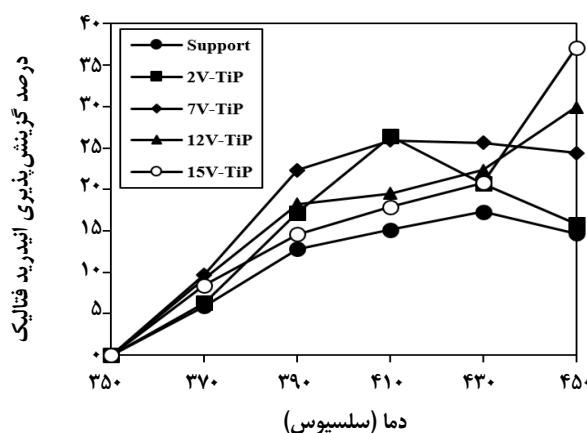
شکل ۴- میزان تبدیل ارتوزایلن به صورت تابعی از دما.

برای نمونه 15V-TiP کاهش یافته است. این کاهش برای بازه‌ی دمایی گوناگون یکنواخت نیست و برای سایت‌های اسیدی ضعیف (۱۰۰-۳۰۰ درجه سلسیوس) چشمگیر است [۲۳-۲۵].

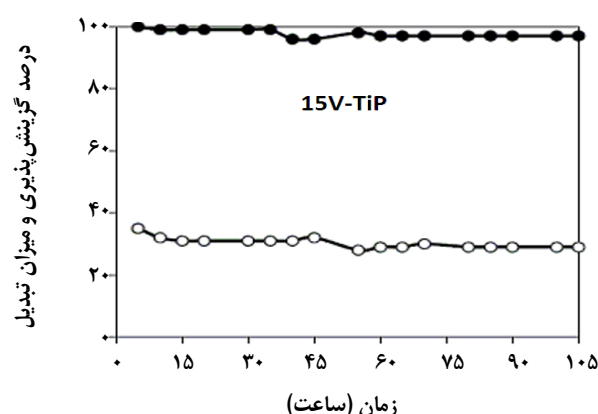
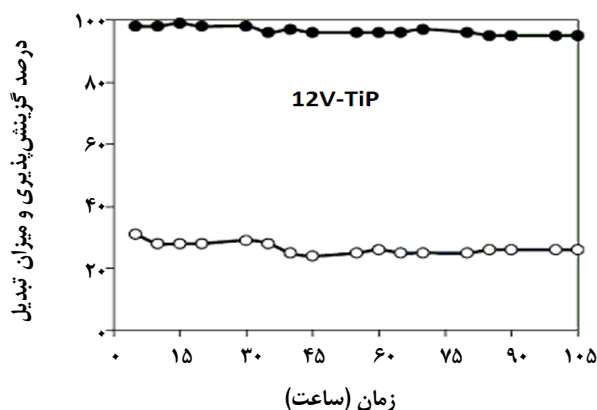
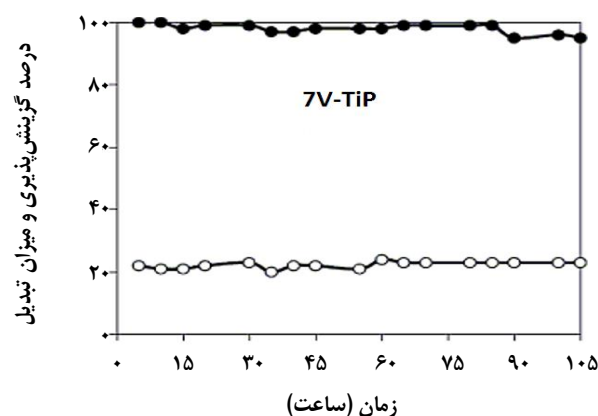
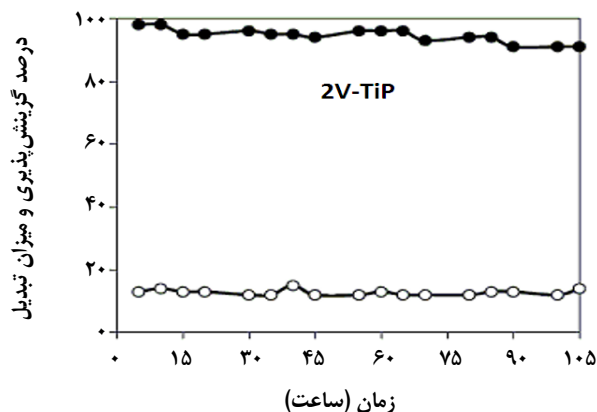
آزمون راکتوری

شکل‌های ۴ تا ۶ نتیجه‌های آزمون راکتوری برای اکسایش ارتوزایلن در بازه‌ی دمایی ۳۵۰-۴۵۰ درجه سلسیوس را روی نمونه‌ها نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۴، میزان تبدیل ارتوزایلن برای پایه خالی پایین بوده به طوری که ماکزیمم آن در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس و ۷۱٪ می‌باشد. با اتصال وانادیم، میزان تبدیل ارتوزایلن بهبود یافته است.



شکل ۵- گزینش پذیری انیدرید فتالیک به صورت تابعی از دما.



شکل ۷- پایداری کاتالیست‌ها بر حسب زمان واکنش در دمای 450°C . (●) تبدیل ارتوزایلن، (○) گزینش پذیری انیدرید فتالیک

برای کاتالیست‌های 12V-TiP و 15V-TiP با افزایش دما گزینش‌پذیری روند افزایشی دارد و بیشینه مقدار آن برای دو نمونه در دمای 450°C درجه سلسیوس است. بیش‌ترین گزینش‌پذیری انیدرید فتالیک در بین نمونه‌ها برای کاتالیست 15V-TiP در دمای 450°C و مقدار ۳۷٪ می‌باشد. با مقایسه شکل‌های ۵ و ۶ مشخص است که با افزایش گزینش‌پذیری انیدرید فتالیک، گزینش‌پذیری اکسیدهای کربن کاهش یافته است. نتیجه‌های دفع آمونیاک با برنامه دمایی نشان داد که با اتصال وانادیم به پایه تیتانیم فسفات، سایت‌های اسیدی کاهش می‌یابد. در مقدارهای اندک وانادیم به دلیل بالا بودن سایت‌های اسیدی، گزینش‌پذیری فتالیک انیدرید پایین می‌باشد در حالی که با افزایش بارگذاری وانادیم به دلیل کاهش سایت‌های اسیدی سطح کاتالیست، تشکیل فراورده‌های اکسایش کلی ارتوزایلن (اکسیدهای کربن) کاهش یافته و گزینش‌پذیری فتالیک انیدرید افزایش می‌یابد.

پایداری کاتالیست‌ها در دمای 450°C درجه سلسیوس برای ۱۰۵ ساعت نیز بررسی شد (شکل ۷). نتیجه‌ها نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها پایداری بالایی را در این واکنش از خود نشان می‌دهند.

در مقدارهای بالای وانادیم به دلیل تشکیل بلورهای V_2O_5 ، تاثیر بارگذاری وانادیم بر فعالیت کاتالیستی ناچیز می‌شود. در واقع، در مقدارهای بالای وانادیم، اتصال‌های اضافی وانادیم منجر به پخش ناهمگون و تشکیل بلور V_2O_5 می‌شود. تشکیل فاز بلوری V_2O_5 در الگوی XRD مربوط به نمونه 15V-TiP دیده شد. تا پیش از تشکیل بلورهای V_2O_5 ، با افزایش میزان وانادیم میزان فاز فعال در دسترس برای انجام واکنش افزایش می‌یابد و با تشکیل فاز بلوری، تاثیر بارگذاری وانادیم در میزان تبدیل ارتوزایلن کاهش پیدا می‌کند. برای همه نمونه‌ها در دمای 450°C درجه سلسیوس میزان تبدیل ۱۰۰٪ می‌باشد و در جریان خروجی از راکتور ارتوزایلن دیده نمی‌شود.

با توجه به شکل ۵ پایه کاتالیست تیتانیم فسفات گزینش‌پذیری اندک انیدرید فتالیک را نشان می‌دهد به طوری‌که بیش‌ترین مقدار آن ۱۷٪ و در دمای 430°C درجه سلسیوس می‌باشد. برای نمونه‌های 2V-TiP و 7V-TiP گزینش‌پذیری با افزایش دما افزایش یافته اما پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه با افزایش دما کاهش یافته است. مقدار بیشینه گزینش‌پذیری برای این دو نمونه در دمای 410°C درجه می‌باشد.

نتیجه گیری

نسبت به پایه خالی بهبود یافته است. با تشکیل بلورهای V_2O_5 روی سطح پایه، تأثیر بارگذاری وانادیم بر فعالیت کاتالیست کاهش یافته است چرا که میزان فاز فعال در دسترس برای انجام واکنش کاهش می‌یابد. با افزایش بارگذاری وانادیم گزینش پذیری انیدرید فتالیک افزایش یافته است. با افزایش وانادیم به دلیل کاهش اسیدیته سطح کاتالیست‌ها، اکسایش کلی ارتوزایلین کاهش می‌یابد در نتیجه گزینش پذیری اکسیدهای کربن کاهش و گزینش پذیری انیدرید فتالیک افزایش می‌یابد. همچنین نتیجه‌های آزمون پایداری کاتالیست‌های تهیه شده مشخص کرد که نمونه‌ها دارای پایداری مناسبی می‌باشند.

اثر میزان بارگذاری وانادیم بر عملکرد کاتالیست وانادیم پنتا اکسید بر پایه تیتانیم فسفات در واکنش اکسایش انتخابی ارتوزایلین به انیدرید فتالیک مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست‌ها با استفاده از روش تلقیح مرطوب با مقادیرهای گوناگون وانادیم تهیه شدند. نتیجه‌های XRD برای نمونه‌های پیش از واکنش نشان داد که در مقادیرهای بالای وانادیم، توزیع ناهمگون گونه‌های وانادیم روی سطح پایه افزایش می‌یابد و بلورهای V_2O_5 تشکیل می‌شود. روشن است که بهبود در روش ساخت کاتالیست برای رسیدن به پراکندگی بالای وانادیم مورد نیاز است پس باید به دنبال یک روش مناسب برای افزایش پراکندگی فاز فعال بود. با افزایش وانادیم میزان تبدیل ارتوزایلین و گزینش پذیری انیدرید فتالیک

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۸/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۱۱

مراجع

- [1] Wang Y., Zhang C., Yu Y., Yue R., [Ordered Mesoporous and Bulk \$Co_3O_4\$ Supported Pd Catalysts for Catalytic Oxidation of o-Xylene](#), *Catalysis Today* 242, Part B: 294-299(2015).
- [2] Sethapokin P., Kunatippapong S., Lothongkum A., [Estimation of Kinetic Parameters for the Reactor Model of the Phthalic Anhydride Production by the Design of Experiments](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **24**: 51-58 (2015).
- [3] Cavani, F., Caldarelli, A., Luciani, S., Cortelli, C., Cruzolin, F., [Selective Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride: from Conventional Catalysts and Technologies toward Innovative Approaches](#), *Catalysis*, **24**: 204-222 (2012).
- [4] Guethlhuber F., [Reactor Arrangement for Carrying out Catalytic Gas Phase Reactions, Especially to Obtain Phthalic Acid Anhydride](#), *Google Patents*, (2003).
- [5] Marx R., Wölk H., Mestl G., Turek T., [Reaction Scheme of o-Xylene Oxidation on Vanadia Catalyst](#), *Applied Catalysis A: General*, **398**(1-2): 37-43 (2011).
- [6] Scirè S., Liotta L., [Supported Gold Catalysts for the Total Oxidation of Volatile Organic Compounds](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **125**: 222-246 (2012).
- [7] Lee D.W., Yoo B., [Advanced Metal Oxide \(Supported\) Catalysts: Synthesis and Applications](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**(6): 3947-3959(2014).
- [8] Cha W., Chin S., Park E., Jurng J., [Effect of \$V_2O_5\$ Loading of \$V_2O_5/TiO_2\$ Catalysts Prepared via CVC and Impregnation Methods on NOx Removal](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **140-141**: 708-715 (2013).
- [9] Feng X., Yao Y., Su Q., Au C., [Vanadium Pyrophosphate Oxides: The Role of Preparation Chemistry in Determining Renewable Acrolein Production from Glycerol Dehydration](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **164**: 31-39 (2015).

- [10] Pei C.C., Leung W., [Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Monoxide and o-Xylene by TiO₂/ZnO/Bi₂O₃ Nanofibers: Optimization, Kinetic Modeling and Mechanisms](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **174-175**: 515-525(2015).
- [11] Wang H.Y, Lua A., [Deactivation and Kinetic Studies of Unsupported Ni and Ni-Co-Cu Alloy Catalysts Used for Hydrogen Production by Methane Decomposition](#), *Chemical Engineering Journal*, **243**: 79-91 (2014).
- [12] Anastasov A.I., [The Behaviour of a Low-Productive Non-Pretreated V₂O₅-TiO₂ \(Anatase\) Catalyst for Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride](#), *Chemical Engineering Journal*, **109**(1-3): 57-66 (2005).
- [13] Rao K., Venkataswamy P., Bharali P., Reddy B., [Monolayer V₂O₅/TiO₂-ZrO₂ Catalysts for Selective Oxidation of Oxyene: Preparation and Characterization](#), *Research on Chemical Intermediates*, **38**(3-5): 733-744 (2012).
- [14] Jones D.J., Aptel G., Brandhorst M., Jacquin M., Jiménez-Jiménez J., Jiménez-López A., [High Surface Area Mesoporous Titanium Phosphate: Synthesis and Surface Acidity Determination](#), *Journal of Materials Chemistry*, **10**(8): 1957-1963(2000).
- [15] Jiménez-Jiménez J., Merida-Robles J., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Lopez Granados M., [Oxidation of o-Xylene on Mesoporous Ti-Phosphate-Supported VOx Catalysts and Promoter Effect of K⁺ on Selectivity](#), *Catalysis Today*, **99**(1-2): 179-186(2005).
- [16] Cavani F., Cortelli C., Frattini A., Panzacchi B., Ravaglia V., [The Characterization of the V Species and the Identification of the Promoting Effect of Dopants in V/Ti/O Catalysts for o-Xylene Oxidation](#), *Catalysis Today*, **118**(3-4): 298-306 (2006).
- [17] Nobbenhuis M.G., Baiker A., Barnickel P., Wokaun A., [Titania-Supported Vanadium Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride: Influence of Vanadia Content on Activity and Surface Species](#), *Applied Catalysis A: General*, **85**(2): 157-172(1992).
- [18] Luciani S., Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Cruzolin F., [Anatase-Supported Vanadium Oxide Catalysts for o-Xylene Oxidation: From Consolidated Certainties to Unexpected Effects](#), *Catalysis Today*, **142**(3-4): 132-137(2009).
- [19] Lange T., Heinrich S., Liebner C., 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**(1): 440-448(2012).
- [20] Castillo-Araiza C.O., López-Isunza F., [The Role of Catalyst Activity on the Steady State and Transient Behavior of an Industrial-Scale Fixed Bed Catalytic Reactor for the Partial Oxidation of o-Xylene on V₂O₅/TiO₂ Catalysts](#), *Chemical Engineering Journal*, **176-177**(0): 26-32(2011).
- [21] Gimeno M.P., Gascón J., Téllez C., Herguido J., [Selective Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride Over V₂O₅/TiO₂: Kinetic Study in a Fluidized Bed Reactor](#), *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **47**(9-10): 1844-1852(2008).

[22] Semenyuk P.I., Muronetz V., Haertlé T., Izumrudov V., [Effect of Poly\(phosphate\) Anions on Glyceraldehyde-3-Phosphate Dehydrogenase Structure and Thermal Aggregation: Comparison with Influence of Poly\(Sulfoanions\)](#), *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1830(10): 4800-4805(2013).

[23] Youn S., Jeong S., Kim D., [Effect of Oxidation states of Vanadium Precursor Solution in V₂O₅/TiO₂ Catalysts for Low temperature NH₃ Selective Catalytic Reduction](#), *Catalysis Today*, 232: 185-191(2014).

[۲۴] کوشکی، عماد؛ روشن ضمیر، سوسن؛ بهینه سازی لایه کاتالیست کاتدی در پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۴: ۲۱ تا ۳۰ (۱۳۹۴).

[۲۵] جورشعبانی، میلاد؛ بدیعی، علیرضا؛ لشگری، نگار؛ تهیه و شناسایی نانو متخلخل V-SBA-16 و کاربرد آن به عنوان کاتالیست در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۴: ۱۳ تا ۲۰ (۱۳۹۴).