

بررسی آزمایشگاهی فعالیت کاتالیستی مولیبدن بر پایه نانولوله تیتانیم اکسید در فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان

مهنوش صالحی، رضا اسدی، جعفر توفیقی داریان*

آزمایشگاه الفین، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: پروپیلن یکی از فرآورده‌های کلیدی پتروشیمی است که به عنوان خوراک برای تولید پلیمرهای گوناگون و فرآورده‌های میانی به کار می‌رود. در این مطالعه فرایند هیدروژن زدایی اکسایشی برای تولید پروپیلن از پروپان به کار گرفته شد و از اکسیژن به عنوان اکسنده استفاده شد. برای اولین بار در فرایند یادشده کاتالیست مولیبدن با درصد وزنی ۵، ۱۰ و ۱۵ از مولیبدن اکسید بر پایه نانولوله تیتانیت تهیه شدند. کاتالیست مولیبدن با درصد وزنی برابر ۵ از مولیبدن اکسید بر پایه تیتانیت تجاری نیز تهیه شد تا برای مقایسه به کار برده شود. از روش تلقیح برای ساخت کاتالیست‌ها استفاده شد. همه‌ی کاتالیست‌ها در دمای 500°C در هوا کلسینه شدند. تحلیل‌های FT-IR ، XRD ، BET ، TEM و $\text{H}_2\text{-TPR}$ انجام گرفت. بررسی‌های XRD حضور فاز $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ را تأیید می‌کند. در تحلیل رامان نانولوله تهیه شده اثری از باند Na-O-Ti دیده نشد. پیوند Ti-O-H توسط رامان مشخص شد. تحلیل TEM ساختار لایه‌ای نانولوله‌ها را تأیید می‌کند. در کاتالیست مولیبدن ۵ درصد وزنی بر پایه تجاری و ۱۵ درصد وزنی فاز روتیل در کنار آناتاز هم دیده می‌شود. افزایش بارگذاری مولیبدن باعث جابه جایی پیک بیشینه‌ی احیا در تحلیل $\text{H}_2\text{-TPR}$ می‌شود. درصد همانندی از مولیبدن بر پایه تیتانیت صنعتی و بر پایه نانولوله تیتانیت بیانگر برتری نانولوله‌ی تیتانیت هم از نظر کارایی کاتالیستی و هم طول عمر آن است. کاتالیست دارای ۱۰ درصد وزنی از مولیبدن بالاترین میزان بازدهی را در حدود ۶۷٪ و گزینش پذیری در حدود ۳۱٪ و درصد تبدیل ۲۱/۴٪ داشت.

واژه‌های کلیدی: هیدروژن زدایی اکسایشی، پروپان، پروپیلن، تیتانیا، نانولوله تیتانیت، مولیبدن.

KEYWORD: Oxidative dehydrogenation, Propane, Propylene, Titania, Titanate nanotube, Molybdenum.

مقدمه

در صنایع پتروشیمی به شمار می‌آید، که از حدود ۸۰ سال پیش در مقیاس صنعتی تولید شده و نقش ارزنده‌ای در تولید برخی مواد شیمیایی پایین دستی بازی کرده است [۲]. پروپیلن به روش‌های گوناگون تولید می‌شود، یکی از روش‌های تولید آن هیدروژن زدایی

هیدروژن زدایی پارافین‌های سبک یکی از روش‌های متداول در تولید الفین‌ها می‌باشد که با توجه به افزایش تقاضا برای الفین‌های سبک‌تر به علت اثرها و قانون‌های محیط زیستی تولید این مواد اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است [۱]. پروپیلن پس از اتیلن مهم‌ترین ماده خام

*E-mail: towfighi@modares.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

مشخص شد که هرچقدر پایه الکترونگاتیوتر باشد، فعالیت کاتالیست بالاتر می‌رود. همچنین نشان داده شد که TiO_2 فعالیت بالاتر و گزینش‌پذیری کمتر نسبت به دیگر پایه‌ها دارد. شایان ذکر است هرچقدر سطح TiO_2 بالاتر رود، در کاتالیست مقدار تبدیل بالاتر می‌رود. هدف از انجام این پژوهش تهیه ترکیب‌های نوین و فعال نانوکاتالیست است. ترکیب‌های کاتالیستی نوین بایستی منجر به افزایش سطح، بهبود فعالیت یا گزینش‌پذیری یا پایداری کاتالیست در شرایط واکنش شوند. در همین راستا از کاتالیست مولیبدن بر پایه نانولوله‌های تیتانیت با سطح ویژه و فعالیت بالا استفاده شد. در این پژوهش نانولوله‌های تیتانیت به روش آب‌گرمایی در اتوکلاو تهیه شدند. سپس مولیبدن با درصد‌های گوناگون به روش تلقیح خشک بر روی پایه نشانده شد. همچنین تغییرهای ساختاری، کارایی کاتالیست و طول عمر آن‌ها بررسی شد.

بخش تجربی

ساخت نانولوله‌های تیتانیت

برای تولید نانولوله تیتانیت از محلول آبی سود با غلظت ۱۰ مولار به حجم 150 cm^3 استفاده شد. آب مقطر دوبار یون‌زدایی شده و سود (تهیه شده از شرکت مرک^(۱)) برای تهیه محلول به کار رفت. حل کردن سود در آب مقطر در بالن ژوژه صورت گرفت که به دلیل شدت بالای گرمازا بودن فرایند حل شدن سود در آب، بالن یادشده در ظرف آب و یخ قرار داده شد. مقدار محاسبه شده‌ای از منبع تیتانیا (Degussa P25) در درون محلول سود ریخته شد و به مدت نیم ساعت عمل اختلاط ادامه پیدا کرد. تهیه‌ی نانولوله‌های تیتانیت در اتوکلاو صورت گرفت. اتوکلاو شامل ظرف درپوش دار تفلونی است که به دلیل وجود فشار بالا لازم است از ضخامت قابل‌پذیرشی برخوردار باشد. این ظرف تفلونی درون محفظه‌ای از جنس فولاد ضدزنگ قرار می‌گیرد. این محفظه دارای دو قسمت است. قسمت اول که ظرف تفلونی در آن قرار می‌گیرد و قسمت دوم که به صورت درپوش است و با پیچ‌هایی به قسمت دیگر متصل می‌شود. ظرف تفلونی مورد استفاده دارای حجم ۱۸۰ میلی‌لیتر است. به دلیل ثابت بودن حجم اتوکلاو و وجود محلول آبی در درون ظرف، با بالا رفتن دما، فشار بسیار زیاد می‌شود و به ظرف نیروی زیادی وارد می‌شود. ضخامت اتوکلاو باید به گونه‌ای باشد که در برابر این فشار تحمل لازم را داشته باشد. سپس ظرف تفلونی در ظرف استیل قرار گرفت. اتوکلاو در آن در دمای 140°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از آن، اتوکلاو

پروپان می‌باشد. فرایند هیدروژن زدایی پارافین‌ها به دو دسته هیدروژن‌زدایی و هیدروژن‌زدایی اکسایشی تقسیم بندی می‌شوند. واکنش هیدروژن زدایی، واکنش گرماگیر است در حالی که واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی گرمازا بوده و همراه با آن آب تولید می‌شود. هیدروژن‌زدایی اکسایشی یک واکنش تعادلی است که با یک واکنش برگشت ناپذیر انجام شده و هیدروژن تولید شده با اکسیژن آب تولید می‌کند. این واکنش هم با کاتالیست و هم بدون آن انجام می‌شود ولی بازده بدون کاتالیست بسیار پایین است. غیر از اکسیژن، هالوژن‌ها یا گوگرد نیز به عنوان اکسید کننده می‌تواند به کار گرفته شود. در طی واکنش افزون بر نداشتن محدودیت، تعادل ترمودینامیکی و تشکیل کک نیز محدود می‌شود. در این واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان با اکسیدکننده اکسیژن بسته به دمای واکنش فراورده‌های گوناگون دارد. در حدود دمای زیر 400°C درجه سلسیوس فراورده‌ها به‌طور عمده ترکیب‌های اکسیژن‌دار هستند و به تقریب بالای 600°C درجه سلسیوس فراورده‌ها وزن مولکولی کم‌تری دارند و هیدروکربن‌های پارافینی و اشباع نشده طی کراکینگ را تشکیل می‌دهند. در دمای ثابت همان گونه که نسبت مولی اکسیژن به پروپان افزایش می‌یابد، درصد تبدیل پروپان به طور خطی افزایش، تولید الفین‌ها کاهش و تولید اکسیدهای کربنی افزایش می‌یابد. به دلیل انجام واکنش‌های جانبی زیاد، که باعث کاهش بازده مناسب می‌شود، همچنین کاهش ضریب فعالیت کاتالیست با پیشرفت واکنش، تشکیل کک بر روی کاتالیست، پژوهش‌های گسترده‌ای روی انتخاب نوع کاتالیست، دما و شرایط عملیاتی بهینه و نیز راکتور مناسب انجام شده است. امروزه روش‌های زیادی نسبت به گذشته برای تولید پروپیلن وجود دارد. همه این روش‌ها برای پرکردن فاصله بین تقاضای پروپیلن و عرضه آن از منابع مرسوم لازم می‌باشد. در حال حاضر روش‌های تجاری تولید عبارتند از شکست گرمایی در حضور بخار، شکست کاتالیستی در بستر سیال، شکست کاتالیستی عمیق^(۲)، متانسیس^(۳)، آبیگری از پروپیل الکل، هیدروژن‌زدایی کاتالیستی پروپان. در روش‌های دوم و سوم پروپیلن به عنوان فراورده جانبی تولید می‌شود ولی در روش‌های دیگر پروپیلن فراورده اصلی می‌باشد. از آن جایی که پروپیلن به‌طور عمده به عنوان فراورده جانبی تولید می‌شود، بنابراین تولید مستقیم آن مرسوم نیست. به طوری که بیش‌تر از ۹۷ درصد پروپیلن تولید شده در دنیا یا از واحدهای اتیلن (شکست اییگرم) یا عملیات پالایش (شکست کاتالیستی اولیه) به دست می‌آید [۳، ۴]. پژوهش‌های گوناگونی به مقایسه‌ی پایه‌های گوناگون مانند آلومینا، منیزیا و سیلیکا پرداخته‌اند. در این پژوهش‌ها

(۱) Deep Catalytic Cracking

(۳) Merck

(۲) Methathesis

جدول ۱ - مقایسه درصد تبدیل و گزینش پذیری کاتالیست‌ها با پایه‌های گوناگون

سال	پژوهشگر	نام کاتالیست	دما (°C)	تبدیل (%)	گزینش پذیری (%)
۲۰۱۵	A.S. Shalygin	Ru-TiO ₂	۴۰۰	۵۰	۹۵
۲۰۱۴	V.A. Likholobov	Pt-H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ -SiO ₂	۴۵۰	۲۰	۹۰
۲۰۱۴	Haidong Zhang	V-Sb-O/SiO ₂	۶۰۰	۴۰/۱	۶۵
۲۰۱۴	Sameer A. Al-Ghamdi	V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	۵۰۰	۱۱/۷۳	۶۵/۶۷
۲۰۰۵	J.B. Stelzer	V-Sb-TiO ₂	۵۰۰	۲۶	-
۲۰۰۵	J.B. Stelzer	V-TiO ₂	۵۰۰	۳۸	-
۲۰۰۱	R. Monaci	V ₂ O ₅ -SiO ₂ -TiO ₂	۵۰۰	۲۷	۴۹/۱۴
۲۰۰۰	R.B. Watson	MoO ₃ /K-SiO ₂ -TiO ₂	۵۵۰	۶۰	۵۰/۷۱

قرار گرفت تا از گرمایش همگن اطمینان شود. با به‌دست آمدن مخلوط خمیر مانند به‌دست‌آمده اختلاط آب و آمونیوم هپتا مولیبدات، پایه پودری را به آن افزوده می‌شود. بدین منظور، ۱ گرم از نمونه تهیه شده نانولوله اکسید تیتانیوم در محلول افزوده شد، عمل اختلاط تا خشک شدن کامل محلول ادامه پیدا کرد. نمونه برای خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس درون آن قرار گرفت. سرانجام نمونه خشک شده در درون کوره و هوای ایستا^۲ به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰۰ °C کلسینه شد. پس از کلسینه شدن در بازه‌ی ۰/۲۵۱-۰/۱۵۲ mm (مش ۱۰۰-۶۰) مش بندی شدند.

بررسی فعالیت کاتالیست و سامانه طراحی شده

به منظور بررسی فعالیت کاتالیست‌ها در هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان، سامانه ای در آزمایشگاه تربیت مدرس از پیش طراحی و راه اندازی شده بود که در شکل ۱ نمای ساده شده این سامانه آزمایشگاهی نشان داده شده‌است.

پروپان با خلوص ۹۹/۹۵ درصد و هوای خشک با خلوص ۹۹/۹۹ درصد در آزمایش‌های راکتوری به کار رفت. هر کپسول دارای یک رگلاتور^۳ برای تنظیم فشار و یک کنترل کننده‌ی شدت جریان جرمی^۴ است که شدت جریان دلخواه از گاز موردنظر را تأمین می‌کند و در مدت آزمایش بررسی فعالیت کاتالیست‌ها ثابت نگاه داشته می‌شوند. شایان ذکر است که پیش از انجام آزمایش‌ها هر کدام از کنترل کننده‌های شدت جریان جرمی برای گاز مورد نظر برسنجی می‌شوند. راکتور کوارتز بستر ثابت به قطر داخلی ۶ mm و قطر خارجی ۸ mm و طول ۵۰ cm ساخته شده است که در میانه‌ی آن جایی با قطر بیش‌تر برای قراردادن کاتالیست تعبیه شده است. کاتالیست مورد نظر در نقطه‌ی مرکزی راکتور و برای

از آن بیرون آورده شد و اجازه داده شد تا به‌طور کامل به دمای محیط برسد. نمونه با محلول آبی ۰/۱ M نیتریک اسید شسته شد تا هنگامی که pH مایع عبور کننده از صافی به حدود ۱ برسد، هدف از فرایند اسید شویی، حذف یون‌های Na⁺ از نمونه‌ها و تشکیل پیوندهای تازه Ti-O-Ti است که می‌تواند ویژگی‌های فوتوکاتالیستی آن را به شدت افزایش دهد. هنگامی که اسید شویی با نیتریک اسید انجام شد نیروهای الکترواستاتیکی دافعه بی‌درنگ ناپدید شد. ترکیب‌های افزوده شده (نیتریک اسید) با شستشوی کامل توسط آب یون زدایی شده، به صورت کامل حذف می‌شود.

سرانجام ماده‌ی به‌دست‌آمده و به جا مانده بر روی صافی با یک لیتر آب مقطر دوبار یون زدایی شده شسته شد تا از حذف سدیم و باقیمانده نمک به‌دست‌آمده از واکنش سود با نیتریک اسید اطمینان شود. پس از رسیدن pH به مقدار خنثی نمونه به‌دست‌آمده در درون آن در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

ساخت کاتالیست پایه‌دار

کاتالیستی که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت، شامل مقدار معینی از فاز فعال مولیبدن بر پایه نانولوله تیتانیا است. پیش ماده مولیبدن بر پایه مورد نظر به روش تلقیح خشک^۱ نشانده شد. سه کاتالیست بر پایه نانولوله تیتانیا با درصد وزنی‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ ساخته و به ترتیب MoTNT-5، MoTNT-10 و MoTNT-15 نامگذاری شدند. برای تهیه کاتالیست‌ها نخست مقدار محاسبه شده‌ای (با توجه به درصد بارگذاری مولیبدن) از نمک آمونیوم هپتامولیبدات چهار آبه در آب مقطر دوبار یون‌زدایی شده در دمای ۷۰ °C، توسط همزن مغناطیسی به اختلاط رسید. میزان آب مورد استفاده بر اساس حجم روزه‌ای کل پایه از BET در نظر گرفته شد. ظرف به‌کار رفته درون حمام آب

(۱) Incipient wetness impregnation

(۲) Static air

(۳) Regulator

(۴) Mass flow controller

این دستگاه دارای دو آشکارساز یونش شعله ای^۳ (FID) است. در میان آشکارسازهای GC بیشترین کاربرد را دارد و همانگونه که از نام آن بر می آید، تحلیل شامل آشکارسازی یونها است. از این آشکارگر برای شناسایی ترکیبهای هیدروکربنی استفاده می شود. منبع این یونها، شعله ای کوچکی ناشی از سوختن هوا و هیدروژن است. در این آشکارساز گازهای هیدروژن و هوا به عنوان گاز سوخت استفاده می شوند که منجر به تشکیل شعله در جت FID می شود. تشخیص مواد آلی به خوبی توسط یونش شعله ای صورت می گیرد. گاز حاملی^۴ نیز باید وجود داشته باشد که در آزمایش های انجام شده از هلیوم استفاده شد به منظور بررسی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیستها در هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان، میزان ۰/۱ گرم از کاتالیستها را با مش ۶۰ تا ۱۰۰ در هر آزمایش به کار برده شد. پس از قراردادن کاتالیست در راکتور، دمای آن با استفاده از جریان هوا با شدت جریان ۲۰ sccm و نرخ گرمادهی ۱۰ °C/min و در فشار اتمسفری نخست تا دمای ۳۰۰ °C گرم و سپس با جریان هوا تا دمای ۲۰۰ °C خنک شد. سپس مخلوطی از پروپان و هوا با نسبت مولی یک و شدت جریان ۱۰۰ sccm وارد راکتور شد و تا دمای ۵۰۰ °C با گام ۵۰ °C تحلیل راکتوری صورت گرفت. آزمون پایداری به منظور بررسی پایداری کاتالیستها بر روی آنها انجام شد. به این ترتیب که کاتالیست به میزان ۰/۱ گرم درون راکتور قرار گرفت و تحت جریان هوا با شدت جریان ۲۰ sccm تا دمای ۵۰۰ °C گرم و به مدت یک ساعت در این دما نگه داشته شد. سپس در همین دما مخلوطی از پروپان و هوا با نسبت مولی یک و شدت جریان ۱۰۰ sccm وارد راکتور شد و به مدت ۲۰ ساعت به طور پیوسته با کاتالیست تماس داده شد. خروجی راکتور برای بررسی پایداری کاتالیست، در گامهای گوناگون زمانی ثبت شد. درصد تبدیل^۵، گزینش پذیری^۶، بازده^۷ و بسامد تبدیل^۸ مطابق معادله های زیر تعیین می شود.

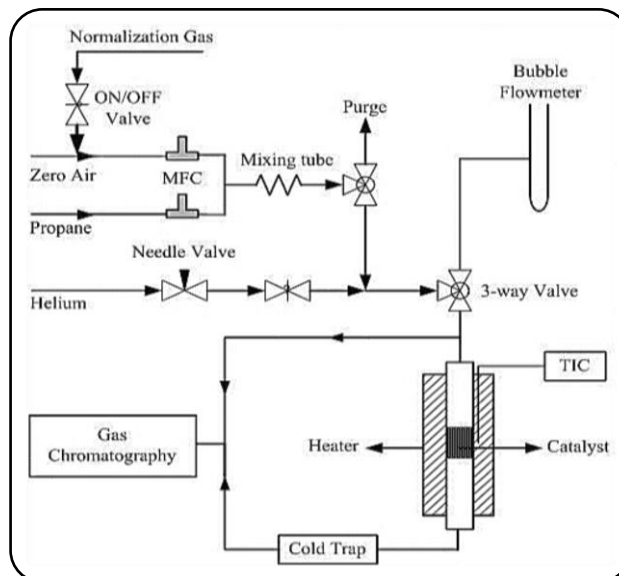
$$X_{Propane} = \frac{\sum(n_i \times C_i)_{Products}}{3 \times n_{Propane}} \quad (1)$$

$$S_i = \frac{n_i C_i}{\sum(n_i \times C_i)_{Products}} \quad (2)$$

$$Y_i = \frac{n_i \times C_i}{3 \times n_{Propane}} \quad (3)$$

$$TOF = \frac{\dot{n}_{Propane} M_V}{m_{Cat} W_V} \quad (4)$$

که در این معادله ها $X_{Propane}$ درصد تبدیل پروپان، S_i و Y_i مربوط به گزینش پذیری و بازده فرآورده n_i TOF بسامد تبدیل (s^{-1}) است.



شکل ۱ - نمای ساده ای از سامانه آزمایشگاهی طراحی شده برای بررسی فرایند هیدروژن زدایی پروپان

گاز موردنظر قرار داده می شود. راکتور کوارتز بستر ثابت به قطر داخلی ۶ mm و قطر خارجی ۸ mm و طول ۵۰ cm ساخته شده است که در میانه ی آن جایی با قطر بیش تر برای قراردادن کاتالیست تعبیه شده است. کاتالیست مورد نظر در نقطه ی مرکزی راکتور و بر روی قطعه ای از پشم کوارتز اسیدشویی شده قرار داده شد. شایان توضیح است که عملیات اسیدشویی بر روی پشم کوارتز با محلول یک مولار نیتریک اسید و با هدف از بین بردن ناخالصی های موجود در آن انجام گرفت.

از کوره ای به طول ۳۰ cm برای گرمایش راکتور موردنظر و به دور آن استفاده شد. دمای کوره به وسیله یک کنترل کننده دما تنظیم می شد. یک ترموکوپل نوع K متصل به کنترل کننده دما، درون کوره و در درون بستر کاتالیست در راکتور قرار گرفت. بستر کاتالیستی در وسط کوره (جایی با تغییرهای دمای کم در بازه ی طولی مناسب) قرار گرفت. فرآورده های واکنش به وسیله ی کروماتوگرافی گازی^۱ تحلیل و شناسایی شدند. به وسیله ی دو عدد شیر سه طرفه این امکان فراهم شد که می توان جریان گاز را به داخل راکتور و یا مسیر جانبی^۲ فرستاد. مسیر جانبی برای تحلیل میزان پروپان در خوراک طراحی شده است. دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد استفاده مدل VARIAN CP-3800 است که دارای ستون های مویینه برای جداسازی هیدروکربنها و ستون پر شده برای جداسازی CO و CO₂ است.

(۱) Gas Chromatography (GC)

(۳) Flame Ionization Detector (FID)

(۵) Conversion

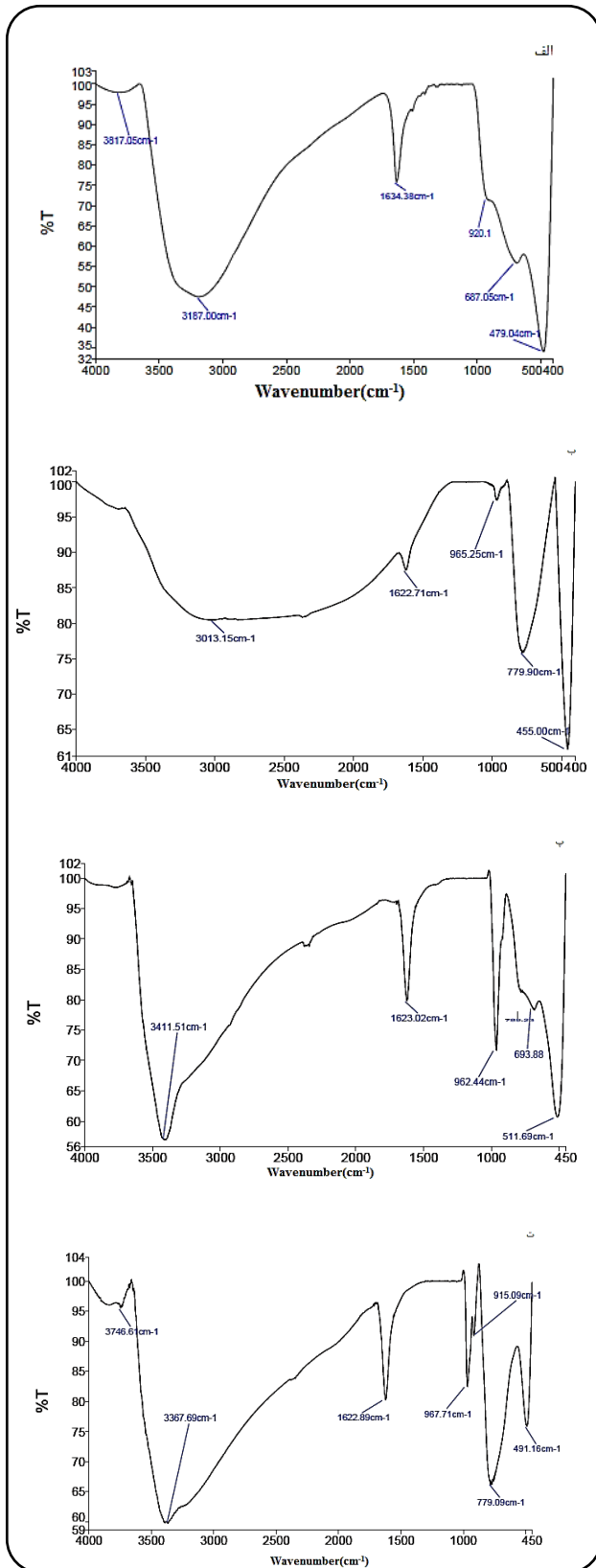
(۷) Yield

(۲) Bypass

(۴) Carrier gas

(۶) Selectivity

(۸) Turnover Frequency (TOF)



شکل ۲ - طیف FT-IR (الف) نانولوله تیتانیت، (ب) MoTi5، (پ) MoTNT-10، (ت) MoTNT-15

شدت جریان مولی پروپان در خوراک (\dot{n}_{Propane} ، mol/s)، M_v وزن مولکولی مولیبدنیم ($95/96 \text{ g/mol}$)، m_{cat} جرم کاتالیست (g)، W_v کسر وزنی مولیبدنیم در کاتالیست است.

بررسی ساختار کاتالیست ها

آزمون های FT-IR, XRD, Raman, BET, H₂-TPR برای بررسی ساختار کاتالیست ها و تعیین ویژگی های آنها انجام شد که از مهم ترین بخش های بررسی کاتالیست ها به شمار می آید.

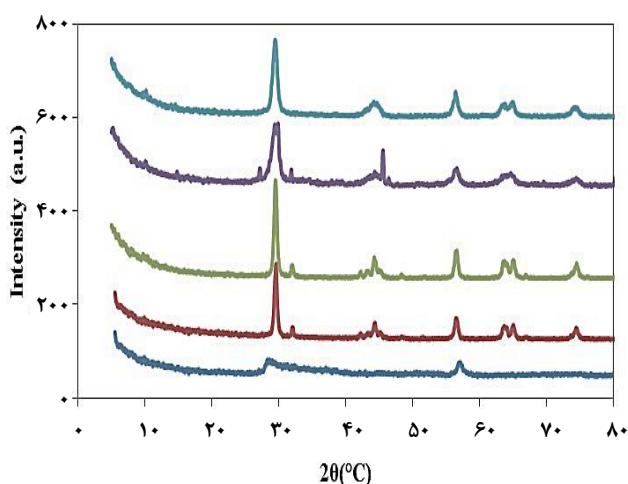
نتیجه ها و بحث

تحلیل FT-IR

طیف FT-IR نانولوله های اسیدشویی شده در شکل ۲ الف آمده است. ارتعاش کششی در حدود 3600 cm^{-1} به پیوند OH نسبت داده می شود. باند جذبی حدود 1630 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی H-O-H نسبت داده می شود که مربوط به پیوند هیدروژن درون ساختار نانولوله و حضور آب ساختاری به صورت H_3O^+ است [۵]. پیکی در حدود 3160 cm^{-1} ناشی از برهم کنش قوی بین یون Ti و گروه های OH درون ساختار نانولوله است که از پیوندهای Ti-OH نتیجه می شود. به علت قوی بودن این باند، نتیجه می شود که مقادیر زیادی از گروه های هیدروکسیل (OH) در نانولوله ها موجود است. باند موجود در حوالی 500 cm^{-1} به ارتعاش های شبکه بلوری TiO_6 که هشت وجهی است مربوط می شود. باند موجود در حدود 925 cm^{-1} مربوط به حضور گروه های Ti-O...H است [۵۶]. ساختار کاتالیست های تهیه شده بررسی شد و در شکل ۲ ب، پ و ت آورده شده است. طیف IR مربوط به بلور مولیبدن اکسید دارای باند تند و قوی در 965 ، 779 و 455 cm^{-1} است [۷]. همه ی طیف های به دست آمده دارای باند جذبی پهنی در حدود $400-800 \text{ cm}^{-1}$ هستند. آناز در این بازه دارای باند جذب قوی است. ارتعاش های کششی پیوندهای کوتاه انتهای Ti-O منجر به ایجاد باندهای پهن با بیشینه ای در حدود 770 cm^{-1} می شود. با افزایش مقدار مولیبدن در کاتالیست های MoTNT-10 و MoTNT-15 باند جذبی در بازه ذکر شده، بیش تر نمایان می شود [۸].

تحلیل XRD

طیف XRD مربوط به نانولوله ی تیتانیت اسیدشویی شده، در شکل ۳ آمده است. مواد نانو ساختار TiO_2 و تیتانیت تهیه شده بیش تر دارای الگوهای XRD مشخصی هستند. درک از ساختار بلوری و تیتانیت نانولوله ای به دلیل مشکلات فراوان ناکافی است. نخست، نه تنها در تیتانیم دی اکسید خالص (آناز، روتیل، بروکیت) بلکه در شکل پروتون دار آن مانند اسیدهای پلی تیتانیک $\text{H}_2\text{nTi}_n\text{O}_{2n+m}$ ، تغییر شکل های بلوری بسیاری



شکل ۳ - طیف XRD (الف) نانولوله تیتانیت، (ب) MoTi5، (پ) MoTNT-5، (ت) MoTNT-10، (ث) MoTNT-15

در حدود 145 cm^{-1} را می‌توان به مود E_g از آناتاز مربوط کرد. گزارش شده که مقدار کمی از فرایند بازی می‌تواند به فاز آناتاز در طی اسیدشویی تبدیل شود. با تغییر میزان سدیم متوجه شدند که باند موجود در 903 cm^{-1} را می‌توان به پیوند Na-O-Ti مربوط نمود که این پیوند می‌بایستی در فضای بین لایه‌ای قرار می‌گیرد. زیرا سدیم با هیدروژن که جرم کمتری دارد تبادل می‌شود. باند موجود در 448 cm^{-1} به ارتعاش‌های Ti-O-Ti مربوط شده است که گزارش شده این باند به میزان سدیم موجود در نانولوله بستگی ندارد. باند موجود در 265 cm^{-1} به پیوندهای Ti-O-H مربوط شده است. پیشنهاد شده است که این پیوند برای تشکیل و پایداری نانولوله‌های تیتانیت بسیار مهم است. با کلسینه کردن در دماهای بالا دو پیوند در هم ادغام می‌شود و مولکول H_2O و پیوند Ti-O-Ti تشکیل می‌دهند. این امر عاملی برای تخریب ساختار حلزونی نانولوله و تشکیل فاز آناتاز است [۹]. طیف‌های رامان کاتالیست‌های با درصد وزنی‌های گوناگون اندازه‌گیری و در شکل ۴ آورده شده است. باندهای رامان در 395 ، 167 ، 46 و 518 cm^{-1} را می‌توان به فاز آناتاز نسبت داد [۱۲]. گزارش شده است که باندهای رامان در 205 ، 288 ، 380 ، 667 ، 818 و 995 cm^{-1} به اکسید مولیبدن بلوری مربوط است. باندهای قرار گرفته در 128 ، 230 ، 255 ، 398 و 443 cm^{-1} و 608 cm^{-1} را به فاز روتیل نسبت داده‌اند. باندهای موجود در بازه $750-950 \text{ cm}^{-1}$ به پیوندهای Mo-O-Mo در گونه‌های بسیاری و بلوری مولیبدن مرتبط است. پیوندهای Mo=O در گونه‌های تک‌پاری و بسیاری مولیبدن هم در بازه باندهای $1050-950 \text{ cm}^{-1}$ قرار گرفته‌اند [۱۳]

وجود دارد. دوم اندازه‌ی کوچک بلورها منجر به مقدار کوچکی از مساحت همدوسی^۱ می‌شود که در نتیجه بازتابش‌ها در الگوی پهن تر می‌شوند [۹]. مشکل دیگر این است که ساختار نانولوله‌ای تیتانیت‌ها به نسبت ناپایدار است و می‌تواند با افزایش دما، شستشو با اسید در زمان یا پس از تهیه‌ی نانولوله‌ها تغییر کند [۱۰]. الگوهای پراش پرتو X تهیه شده از کاتالیست‌های دارای مولیبدن در شکل ۳ آمده است. مطابق الگوهای مربوط به MoTNT-5 تنها دارای فاز بلوری آناتاز است (JCPDS: 21-1272). نبود الگوی پراش MoO_3 می‌تواند ناشی از پخش کامل گونه‌های مولیبدن بر سطح پایه و یا تشکیل بلورهای بسیار کوچکی از مولیبدن بر سطح باشد که غلظت و یا اندازه‌ی آن‌ها از ظرفیت آشکارسازی دستگاه کم‌تر است [۱۱]. بسته به شرایط تولید کاتالیست، نوع پایه، مواد افزودنی موجود گونه‌های گوناگون با درصدی گوناگون امکان حضور ساختارهای مولکولی گوناگون بر سطح را دارند.

با توجه به شکل ۳ ب، فاز روتیل به همراه آناتاز و نیز مخلوط اکسید فلزی تیتانیم و مولیبدنیم در الگو کاتالیست MoTi5 وجود دارد. به نظر می‌رسد این پیک‌ها به مخلوط اکسید فلزی مربوط می‌باشد. منبع مولیبدن $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ممکن است با منبع تیتانیا در طی تلقیح برهم‌کنش داشته‌باشد و اختلاط جزئی از اکسیدهای مولیبدنیم و تیتانیم رخ دهد. تشکیل فازهای مخلوط فلزی می‌تواند در طی فرایند کلسینه کردن و یا به دلیل روش تهیه کاتالیست ظاهر شده باشد. وجود فاز روتیل پیامدی از تلقیح مولیبدن در کاتالیست MoTi5 بر پایه است. این پایه دارای آناتاز و نیز روتیل (JCPDS: 21-1276) است. دمای کلسینه شدن و نیز نقش مولیبدن در تبدیل آناتاز به روتیل و نیز حضور اولیه روتیل می‌تواند در افزایش درصد وزنی روتیل مؤثر باشد [۵].

فاز آناتاز در کنار فاز اکسید مولیبدن در الگو XRD کاتالیست MoTNT-15 و MoTNT-10 در شکل ۳ ت و ث دیده می‌شود. پیک‌های مربوط به اکسید مولیبدن در MoTNT-15 دارای شدت بیشتری است. می‌توان نتیجه‌گیری نمود با افزایش بارگذاری مولیبدن تعداد بلورهای MoO_3 افزایش می‌یابد. پیک‌های فاز روتیل تنها در الگوهای XRD کاتالیست MoTNT-15 قابل تشخیص بوده است.

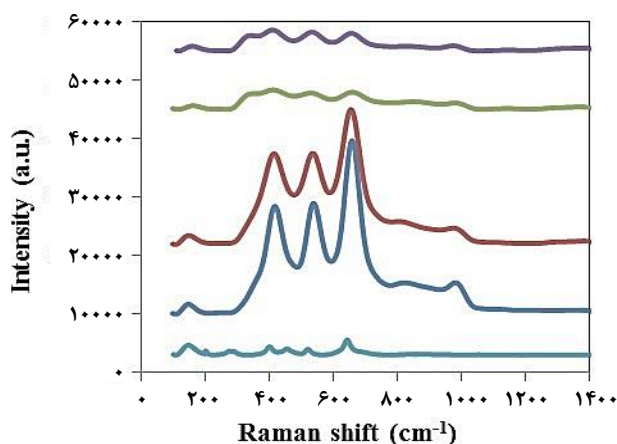
تحلیل رامان

طیف رامان نانو لوله تیتانیت شسته شده با اسید رقیق و آب مقطر دو بار یون‌زدایی شده در شکل ۴ الف آمده است. در مقاله‌ها ایهام‌های زیادی در مورد تحلیل نانولوله‌های تیتانیت وجود دارد. در نانولوله تیتانیت باندهای بالاتر از 650 cm^{-1} به رطوبت حساس هستند. بنابراین این باندها به مودهای ارتعاشی سطحی مربوط هستند. شانه ضعیفی

(1) Coherence Area

جدول ۲ - سطح ویژه نانولوله و نتیجه‌های TPR کاتالیست‌های تهیه شده

نمونه کاتالیست	سطح ویژه کاتالیست (m ² /g)	حجم حفره‌ها (cm ³ /g)	قطر حفره‌ها (nm)	H ₂ -TPR نتیجه‌های
				Tmax(°C)
TiO ₂ P25	۵۲	۰/۳۳۱	۲۱	-
TNT اسید شویی شده	۴۰۴	۰/۵۸۹	۴/۷۳	-
MoTi5	۴۵/۸	۰/۲۴۵	۲۲/۹۱	۴۸۵
MoTNT-5	۷۶	۰/۳۹۷	۱۵/۳۱	۴۸۲/۶
MoTNT-10	۶۹	۰/۳۴۹	۱۷/۲۲	۴۹۹/۴۵
MoTNT-15	۴۴	۰/۱۸۲	۲۴/۶۷	۵۲۹/۵



شکل ۴ - طیف رامان (الف) نانولوله تیتانیوم، (ب) MoTi5، (پ) MoTNT-5، (ت) MoTNT-10، (ث) MoTNT-15

تحلیل TEM

تصویربرداری TEM از نانولوله‌ها با هدف تعیین و بررسی ریخت‌شناسی صورت گرفت که در شکل ۵ آمده است. مطابق شکل تشکیل نانولوله‌ها به تأیید رسید و مشخص شد که نانولوله‌ها دارای سرهای باز هستند و در جهت‌های تصادفی قرار گرفته‌اند. نقطه‌های تیره رنگ بر روی سطح ساختارهای لوله‌ای در شکل ۶ دیده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی ذره‌های مولیبدن است. به نظر می‌رسد که گونه‌های مولیبدن اکسید بر سطح پخش شده‌اند. قطر خارجی ساختار لوله‌ای به تقریب ۱۰ nm و طول ۶۰-۲۰ nm است که به نظر می‌رسد افزون بر نانوذره‌های ساختارهایی به غیر از نانونوار تشکیل شده‌است. بنابراین عملیات گرمایی به همراه حضور مولیبدن سبب تغییرهایی در ریخت‌شناسی نانولوله اولیه شده است.

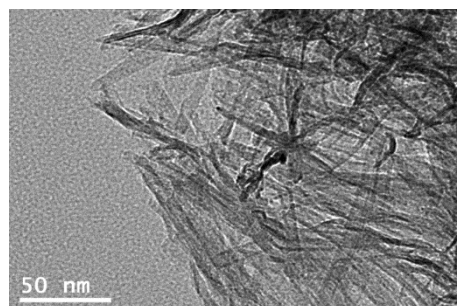
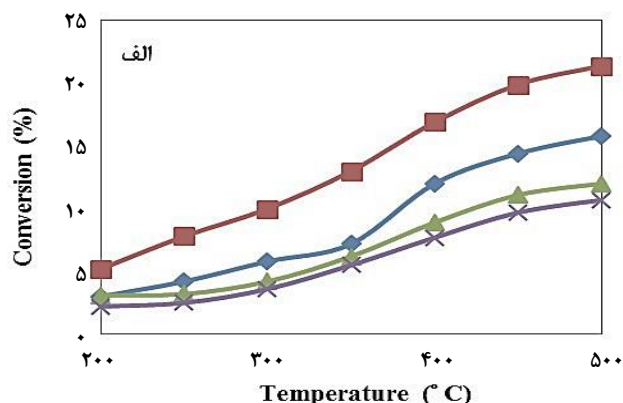
نتیجه‌های آزمون راکتوری

کارایی کاتالیستی نمونه‌های کلسینه شده در واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان (ODH) در بازه‌ی دمایی ۵۰۰-۲۰۰°C آزموده شد. و

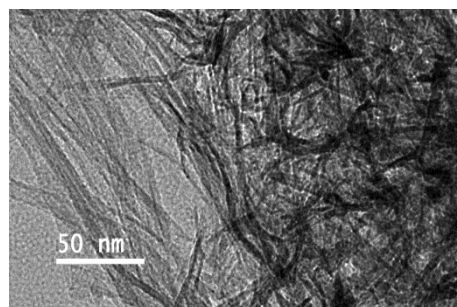
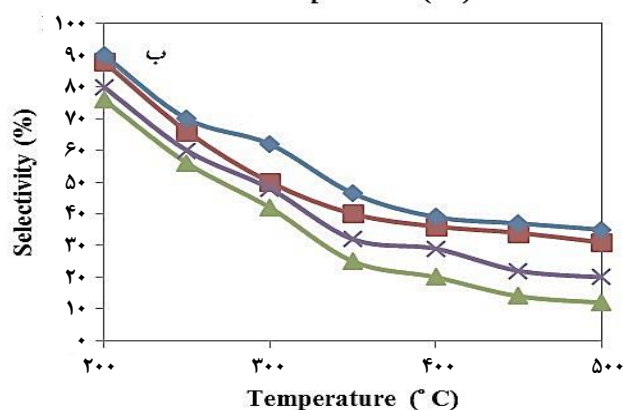
۱۲]. طیف رامان کاتالیست MoTNT-5 در شکل ۴ پ نشان دهنده پخش گونه‌های مولیبدن به صورت مونومولیدات‌های مجزا و نیز دامنه‌های پلی مولیبدات بر روی سطح کاتالیست است. باند رامان در ۹۷۴ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی Mo=O در گونه‌های مونومولیدات پخش شده بر پایه است. باندهای ۴۱۰، ۵۲۰ و ۶۴۵ cm⁻¹ مربوط به فاز آناز است و باندی مرتبط با فاز روتیل دیده نشد. همچنین پیک مربوط به بلور مولیبدن اکسید وجود نداشت. همه‌ی مشاهده‌ها با نتیجه‌های XRD مطابقت داشت [۱۴]. طیف‌های رامان به دست آمده برای کاتالیست MoTi5 در برگزیده گونه‌های تک‌پاری، بسپاری و بلوری است. نسبت شدت پیک‌های مربوط به گونه‌های تک‌پاری و بسپاری در نمونه‌های MoTi5 و MoTNT-5 با یک‌دیگر تفاوت دارد. MoO₃ بلوری بر سطح کاتالیست MoTi5 وجود نداشت، که با طیف XRD آن هماهنگ است [۷]. باندهای نسبت داده شده به MoO₃ بلوری و نیز باندهای مربوط به آناز در طیف‌های MoTNT-10 و MoTNT-15 دیده می‌شود. در کاتالیست MoTNT-10 باندی با شدت کم و پهنای زیاد در ۸۲۰ cm⁻¹ مربوط به پیوند Mo-O-Mo در ساختار بلوری گونه‌های مولیبدن است [۱۴]. طیف کاتالیست MoTNT-15 نشان می‌دهد، پیک‌های با شدت بیش‌تر به نمونه با غلظت مولیبدن بالاتر مربوط است که می‌توان نتیجه گرفت که تعداد و یا اندازه بلورهای MoO₃ با افزایش بارگذاری مولیبدن افزایش می‌یابد که سرانجام با ایجاد توده فازی روی سطح، سبب کاهش دسترسی به بخش‌های فعال می‌شود [۱۵].

مساحت سطح ویژه BET

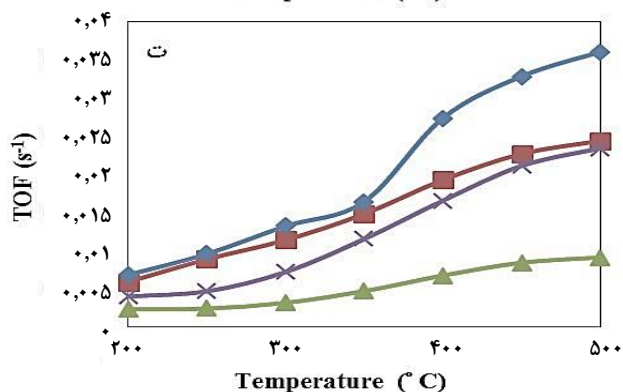
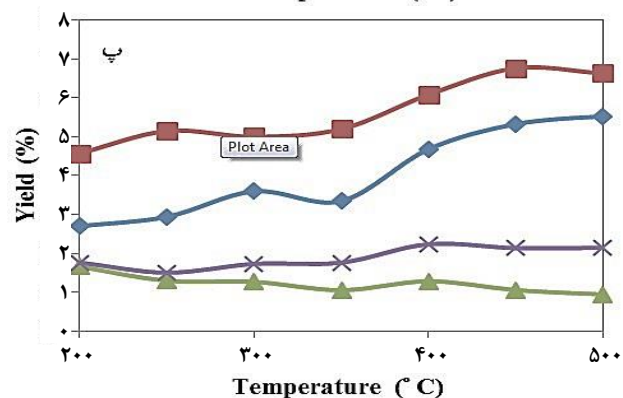
با محاسبه مساحت سطح ویژه‌ی نانولوله‌های به این نتیجه رسیدیم که مساحت تیتانیای تجاری برابر با ۵۲ m²/g است. مساحت نانولوله اسیدشویی شده به ۴۰۴ m²/g رسید که این عدد بسیار چشمگیر است. این مقدارها در جدول ۱ آمده است. روش ساده‌ی آب‌گرمایی در تهیه نانولوله‌های تیتانیوم به عنوان پایه‌ای با مساحت بالا کارآمد بوده است. فرایند اسیدشویی سبب بالا بردن مساحت به مقدار قابل توجه می‌شود ولی افزایش دما هم مشکل‌هایی به همراه دارد. با توجه به جدول ۱، سطح ویژه‌ی BET کاتالیست‌ها در مقایسه با نانولوله اولیه کم‌تر است. علت افت مساحت‌های دیده شده پس از بارگذاری مولیبدن و کلسینه کردن را می‌توان به تخریب ساختار نانولوله نسبت داد که شامل گام‌هایی مانند نازک شدن دیواره‌ها، ادغام نانولوله‌ها، شکستن نانولوله‌ها و تبدیل شدن به نانو ذره‌ها یا نانو میله‌ها است. در پژوهش‌های دیگر این مشاهده‌ها گزارش شده است [۱۷، ۹، ۱]. همچنین دیده می‌شود با تشکیل نانولوله‌های تیتانیوم حجم روزنه‌ها افزایش یافته و همچنین میانگین قطر روزنه‌ها کاهش یافته است. با بارگذاری مولیبدن حجم روزنه‌ها کاهش یافته و میانگین قطر روزنه‌ها افزایش می‌یابد.



شکل ۵ - تصویر TEM نانولوله تیتانیت

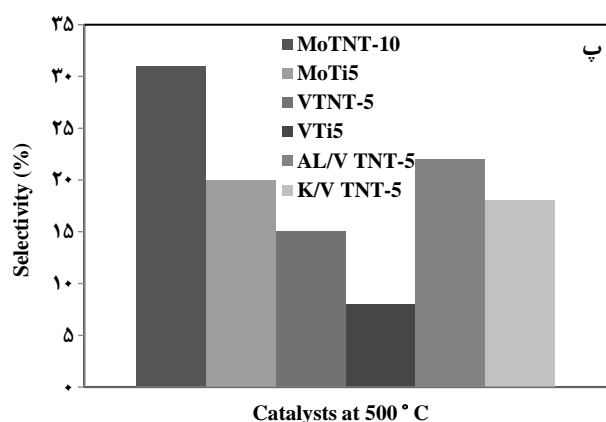
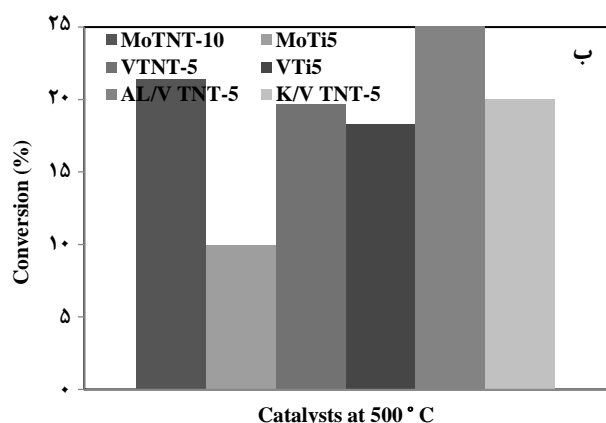
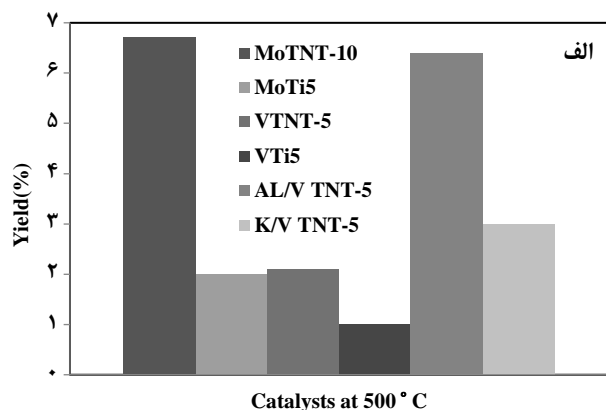


شکل ۶ - تصویر TEM کاتالیست MoTNT-10



شکل ۷ - (الف) تبدیل، (ب) گزینش پذیری، (پ) بازده، (ت) TOF کاتالیست‌های MoTi5 (ضربدر)، MoTNT-5 (لوزی)، MoTNT-10 (مربع)، MoTNT-15 (مثلث)

در شکل ۷ آمده است. اتفاق نظر زیادی بین پژوهشگران وجود دارد که هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان با ساز و کار اکسایش - احیا (مارس ون کرولن) صورت می‌گیرد که شامل دو مرحله اصلی است. در مرحله اول پروپان کاتالیست را احیا می‌کند. در این مرحله اکسیژن شبکه دخالت می‌کند. سپس در مرحله دوم اکسیژن جدا شده از ساختار کاتالیست توسط اکسیژن جذب سطحی شده بر کاتالیست جایگزین می‌شود. فرآورده‌هایی که به صورت شیمیایی بر سطح جذب شده‌اند دو مسیر متفاوت طی می‌کنند: یا دفع می‌شوند و یا به فرآورده‌های دیگر از جمله CO_x اکسید می‌شوند [۱۳] مطابق آزمون‌های کاتالیستی انجام گرفته، با افزایش دمای واکنش درصد تبدیل پروپان افزایش می‌یابد. گزینش‌پذیری پروپیلن تابع رابطه‌ی معکوسی از دما است و متعاقب آن گزینش‌پذیری CO و CO₂ افزایش می‌یابد. این مشاهده مطابق ساز و کار واکنش پیشنهاد داده شده، به این ترتیب است که پروپیلن در طی واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان تولید می‌شود و امکان اکسایش پروپان و/ یا پروپیلن به CO_x نیز وجود دارد. در حقیقت باز اکسایش پروپیلن تولیدی به فرآورده‌های اکسیژن‌دار می‌باشد. MoTi5 دارای کمترین میزان درصد تبدیل به ویژه در مقایسه با کاتالیست MoTNT-5 با بارگذاری یکسان از مولیبدن است. وجود روتیل می‌تواند دلیلی بر فعالیت پایین‌تر این کاتالیست باشد. گزارش شده است که فاز روتیل در مقایسه با آناتاز ظرفیت کمتری در نگهداری مولیبدن بر روی خود دارد و نیز فعالیت کمتری در ODH دیده شده است [۹]. از مقایسه تغییر



شکل ۸ - مقایسه (الف) بازده، (ب) تبدیل، (پ) گزینش پذیری کاتالیست‌ها در دمای ۵۰۰ C

درصد تبدیل با تغییر بارگذاری مولیبدن در کاتالیست‌های MoTNT-5 و MoTNT-10 در دمای ثابت دیده می‌شود که افزایش بارگذاری کاتالیست منجر به درصد تبدیل بالاتر می‌شود. این مشاهده توسط مراجع دیگر به تأیید رسیده است [۷،۹]. در کاتالیست MoTNT-15 با وجود افزایش مقدار بارگذاری مولیبدن، درصد تبدیل پروپان نسبت به کاتالیست‌های MoTNT-5 و MoTNT-10 کاهش یافته است که نشان‌دهنده‌ی حضور فاز روتیل و بلور مولیبدن است که با مشاهداتی پیشین در XRD و رامان مطابقت دارد. با افزایش بارگذاری مولیبدن در دمای ثابت گزینش‌پذیری پروپیلن کاهش می‌یابد، ولی با توجه به حضور فاز روتیل و بلور MoO_3 در کاتالیست MoTNT-15 افت چشمگیری در انتخاب‌پذیری آن در مقایسه با کاتالیست‌های دیگر وجود دارد.

در میان کاتالیست‌های آزموده شده، بالاترین مقدار بازده^۱ را کاتالیست MoTNT-10 در حدود ۶/۷٪ دارا بوده است، در حالی که پایین‌ترین مقدار بازده در حدود ۱/۶٪ مربوط به MoTNT-15 بوده است. برای مقایسه، نتیجه‌های هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان با کاتالیست وانادیم بر پایه‌ی تیتانیت [۶] مطالعه شد که کاتالیست ۵ درصد وزنی از وانادیم، تبدیل پروپان ۲۲٪ و گزینش‌پذیری پروپیلن ۱۲٪ گزارش شده بود. افزون بر پروپیلن فرآورده‌های دیگری از جمله H_2O ، CO_2 و CO نیز تولید شد. با این وصف که در بیشترین دمای اندازه‌گیری مقدار کمی متان و اتیلن تشکیل شد. گزینش‌پذیری اتیلن و متان بسیار ناچیز در حدود ۰/۳٪ بود.

مقایسه کارایی کاتالیست‌های گوناگون در واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان (ODH) در بازه‌ی دمایی ۵۰۰ C در شکل ۸ آمده است. بر طبق داده‌ها مشخص شد که بازدهی MoTNT از VTi، VTNT، MoTi، و K/VTNT بسیار بالاتر و کمی از کاتالیست وانادیم با بهبود دهنده آلومینیوم بیش‌تر است. با مقایسه کاتالیست‌ها به این نتیجه رسیدیم که مولیبدن ۱۰ درصد وزنی بر پایه نانولوله تیتانیت، گزینش‌پذیری بیش‌تری نسبت به دیگر کاتالیست‌ها دارد. این بررسی‌ها نشان می‌دهد که درصد تبدیل این کاتالیست از کاتالیست‌های VTNT، MoTi، VTi بالاتر است و با کاتالیست K/VTNT به تقریب برابر و در حدود ۲۰ درصد می‌باشد [۵-۱۸، ۲].

نتیجه‌گیری

روش آب‌گرمایی برای رسیدن به نانوساختارهای تیتانیا از پایه‌های معمولی کارآمد بوده است، پایه‌ای با مساحت سطح بالا برای مولیبدن ایجاد کرد. برای رسیدن به بازده دلخواه در فرایند هیدروژن زدایی

اکسایشی پروپان در حضور کاتالیست منبای مولیبدن بر پایه TiO_2 به حضور بهینه‌ای از گونه‌های مولیبدن نیاز است، به طوری که لازم است افزون بر حضور مؤثر و کافی، پخش خوبی از گونه‌های تک‌پاری و بسپاری و نبود گونه‌های بلوری مولیبدن و فاز روتیل که باعث کاهش

(۱)Yield

فهرست نمادها

n	مول، mol
P	فشار، mmHg
T	زمان، min
T	دمای مطلق، °C
d _{xrd}	اندازه بلورها، nm
M _v	وزن مولکولی مولیبدن، g mol ⁻¹
m _{Cat}	جرم کاتالیست، g
W _v	کسر وزنی مولیبدن در کاتالیست
TOF	بسامد تبدیل، s ⁻¹
n ^o _{Propane}	شدت جریان مولی پروپان در خوراک، mol s ⁻¹
X _{Propane}	درصد تبدیل پروپان

دسترسی به بخش‌های فعال سطح و کاهش فعالیت و عمر کاتالیست می‌شود، را داشته باشیم. در بررسی آنالیزها هم نتیجه‌گیری شد که با افزایش بارگذاری مولیبدن تعداد بلورهای MoO₃ افزایش می‌یابد. با توجه به نتیجه‌های آزمون راکتوری مشخص شد که از یک سو افزایش دما سبب افزایش درصد تبدیل پروپان و بازده بالاتر در هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان می‌شود و از سوی دیگر سبب کاهش گزینش‌پذیری می‌شود. بارگذاری مولیبدن نیز به تغییر فاز نانولوله‌های تیتانیت، کاهش مساحت آن‌ها و افزایش رشد فاز روتایل منجر می‌شود و همچنین مشخص شد که با افزایش مقدار مولیبدن در کاتالیست‌های MoTNT-10 و MoTNT-15 باند جذبی در FT-IR بیش‌تر نمایان می‌شود. همچنین در بررسی BET دیده شد با تشکیل نانولوله‌های تیتانیم حجم روزنه‌ها افزایش یافته و همچنین میانگین قطر روزنه‌ها کاهش یافته است و با بارگذاری مولیبدن حجم روزنه‌ها کاهش یافته و میانگین قطر روزنه‌ها افزایش می‌یابد. با بیش‌تر شدن بارگذاری مولیبدن، مساحت سطح کم‌تری دیده می‌شود. مساحت سطح کاتالیست با بارگذاری ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی به ترتیب ۷۶، ۶۹ و ۴۴ می‌رسد. در مجموع با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده و بررسی عامل‌های تأثیرگذار بر کارایی کاتالیست، بیش‌ترین بازده در حدود ۶/۷٪، گزینش‌پذیری ۳۱٪ و درصد تبدیل ۲۱/۴٪ مربوط به کاتالیست با ۱۰ درصد وزنی می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۳

مراجع

- [1] Boizumault-Moriceau P., Pennequin A., Grzybowska B., Barbaux Y., "Oxidative Dehydrogenation of Propane on Ni□Ce□O Oxide: Effect of the Preparation Method, Effect of Potassium Addition and Physical Characterization," *Appl. Catal. A Gen.*, **245(1)**: 55-67 (2003).
- [2] Testova N.V., Shalygin A.S., Kaichev V.V., Glazneva T.S., Paukshtis E.A., Parmon V.N., *Oxidative Dehydrogenation of Propane by Molecular Chlorine*, *Appl. Catal. A Gen.*, **505**: 441-446 (2015).
- [3] Cavani F., Ballarini. N., Cericola. A., *Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane: How Far from Commercial Implementation?*, *Catal. Today*, **127(1-4)**: 113-131 (2007).
- [4] Pieck C.L. Bañares M.A. Fierro J.L.G. *Propane Oxidative Dehydrogenation on VOx/ZrO₂ Catalysts*, *J. Catal.*, **224(1)**: 1-7 (2004).
- [5] Kootenaei A.H.S., Towfigh. J., Khodadadi A., Mortazavi. Y., *Stability and Catalytic Performance of Vanadia Supported on Nanostructured Titania Catalyst in Oxidative Dehydrogenation of Propane*, *Appl. Surf. Sci.*, **298**: 26-35 (2014).
- [6] Tania M., Costa H., Gallas M.R., Benvenuto E.V., da Jornada J.A.H., "Study of Nanocrystalline γ-Al₂O₃ Produced by High-Pressure Compaction," (1999).

- [7] 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 (2005).
- [8] Putra M.D., Al-Zahrani S.M., Abasaheed A.E., [Oxidation of Propane to Propylene Over Sr-V-Mo Catalysts: Effects of Reaction Temperature and Space Time](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **18(3)**: 1153-1156 (2012).
- [9] Goudarzi E., Asadi R., Towfighi Darian J., 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 Adv.*, **9(21)**: 11797-11809 (2019).
- [10] Bavykin D.V., Walsh F.C., "Titanate and Titania Nanotubes". Cambridge: Royal Society of Chemistry, (2009).
- [11] Kemdeo S.M., Sapkal V.S., Chaudhari G.N., [TiO₂-SiO₂ Mixed Oxide Supported MoO₃ Catalyst: Physicochemical Characterization and Activities in Nitration of Phenol](#), *J. Mol. Catal. A Chem.*, **323(1-2)**: 70-77 (2010).
- [12] Martínez-Huerta M.V., Fierro J.L.G., Bañares M.A., [Monitoring the States of Vanadium Oxide During the Transformation of TiO₂ Anatase-to-Rutile Under Reactive Environments: H₂ Reduction and Oxidative Dehydrogenation of Ethane](#), *Catal. Commun.*, **11(1)**: 15-19 (2009).
- [13] Kootenaei A.H.S., Towfighi J., Khodadadi A., Mortazavi Y., [Stability and Catalytic Performance of Vanadia Supported on Nanostructured Titania Catalyst in Oxidative Dehydrogenation of Propane](#), *Appl. Surf. Sci.*, **298**: 26-35 (2014).
- [14] Murgia V., Farfán Torres E.M., Gottifredi J.C., Sham E.L., [Influence of Concentration and Order of Aggregation of the Active Phases in V-Mo-O Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane](#), *Catal. Today*, **133-135(1-4)**: 87-91 (2008).
- [15] Sasikala R., Sudarsan V., Sakuntala T., Jagannath., Sudakar C., Naik R., Bharadwaj S.R., [Nanoparticles of Vanadia-Zirconia Catalysts Synthesized by Polyol-Mediated Route: Enhanced Selectivity for the Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propene](#), *Appl. Catal. A Gen.*, **350(2)**: 252-258 (2008).
- [16] Palcheva R., Dimitrov L., Tyuliev G., Spojakina A., Jiratova K., [TiO₂ Nanotubes Supported NiW Hydrodesulphurization Catalysts: Characterization and Activity](#), *Appl. Surf. Sci.*, **265**: 309-316 (2013).
- [17] Wong C.L., Tan Y.N., Mohamed A.R., [A Review on the Formation of Titania Nanotube Photocatalysts by Hydrothermal Treatment](#), *Journal of Environmental Management*, **92(7)**: 1669-1680 (2011).
- [18] Moghaddam M.S., Towfighi J., [Vanadium Oxide Supported on Al-modified Titania Nanotubes for Oxidative Dehydrogenation of Propane](#), **51**: 113-121 (2017).
- [19] Varzaneh A.Z., Moghaddam M.S., Darian J.T., [Oxidative Dehydrogenation of Propane Over Vanadium Catalyst Supported on Nano-HZSM-5](#), *Pet. Chem.*, **58(1)**: 13-21 (2018).
- [20] Moghaddam M.S., Towfighi J., [Synthesis of Vanadium Catalysts Supported on Cerium Containing TiO₂ Nanotubes for the Oxidative Dehydrogenation of Propane](#), *Pet. Chem.*, **58(8)**: 659-665 (2018).