

مدلسازی سینتیکی تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید بر روی کاتالیست

 $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$ در حضور و عدم حضور بخار آب با استفاده از الگوریتم ژنتیکگلشن مظلوم^{۱*} و سید مهدی علوی املشی^۲^۱ دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه مازندران، بابل، ایران^۲ آزمایشگاه مهندسی واکنش‌های شیمیایی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۳۰

تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۱/۲۳

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۱۱

چکیده

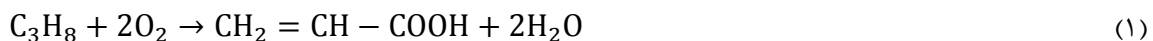
به منظور بررسی نقش بخار آب در تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید بر روی کاتالیست $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$ از مطالعات سینتیکی استفاده شده است. کاتالیست مورد نظر با روش دوغابی تهیه شده و دو دسته واکنش طراحی شده‌اند: واکنش‌های در حضور بخار آب و واکنش‌های بدون حضور بخار آب. داده‌های آزمایشگاهی در شرایط عملیاتی مختلف در یک راکتور بستر ثابت لوله‌ای جمع‌آوری شدند. دو مدل توانی و مارس-ون کروئن بکار گرفته شده و پارامترهای آنها با استفاده از الگوریتم ژنتیک بهینه شدند. نتایج مدل توانی نشان می‌دهد که کارایی کاتالیست در حضور بخار آب به مقدار اکسیژن فاز گاز (با درجه $0.4-0.27$) وابسته است، در مقابل مقدار اکسیژن بر کارایی کاتالیست بدون حضور بخار آب بی‌تاثیر است. نتایج مدل مارس-ون کروئن نشان می‌دهد که در حضور بخار آب اکسیداسیون سایت‌های فعال کندتر از تبدیل هیدروکربن‌هاست. در نتیجه تولید اکسیژن شبکه‌ای، مرحله تعیین‌کننده واکنش و وابستگی کارایی کاتالیست به غلظت اکسیژن فاز گاز قابل انتظار است. در مقابل، بدون حضور بخار آب اکسیداسیون سایت‌های فعال بسیار سریع‌تر از کاهش آنهاست. در نتیجه اکسیژن شبکه‌ای همواره در دسترس و کارایی کاتالیست مستقل از مقدار اکسیژن در فاز گاز است. نتایج تست XRD نیز نشان می‌دهد که وجود بخار آب در سیستم باعث افزایش درجه کریستالیزاسیون، افزایش فاز موثر MI و کاهش فاز غیر گزینش‌پذیر MoO_3 می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت بخار آب از طریق تاثیر بر ساختار کریستالی کاتالیست دسترس‌پذیر به اکسیژن شبکه‌ای را محدود کرده و به این ترتیب اکریلیک اسید با گزینش پذیری بیشتری تولید می‌شود.

واژگان کلیدی: مدلسازی سینتیکی، تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید، مدل مارس-ون کروئن، اثر بخار آب.

۱- مقدمه

اکریلیک اسید یکی از مواد مهم میانی صنایع شیمیایی است که در تهیه پلی اکریلیک اسید، استرهای اکریلیک و ابر جاذب‌ها کاربرد وسیعی دارد. پلیمرهای این اسید و نمک‌های سدیم آن در بسیاری از مواد منعقد کننده و معلق کننده به کار می‌رود. اکریلیک اسید به مقدار ۵۷۵۰ کیلو تن در سال ۲۰۱۴ در دنیا تولید شده و نیاز به آن روز به روز در حال افزایش است [۱].

امروزه اکریلیک اسید با یک روش دو مرحله‌ای به صورت تبدیل پروپیلن به آکرولئین و سپس آکرولئین به اکریلیک اسید تولید می‌شود. در سال‌های اخیر، اکسیداسیون انتخابی آلکان‌های سبک (C₂-C₄) به الفین‌ها و ترکیبات اکسیژن‌دار، توجه بسیار زیادی را هم در محیط‌های دانشگاهی و هم در محیط‌های صنعتی به خود اختصاص داده است. زیرا هم اثرات زیست محیطی کمتری دارد و هم از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است [۲]. بویژه تبدیل گزینش پذیر پروپان به پروپیلن، آکرولئین و اکریلیک اسید به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۳-۶]. انواع کاتالیست‌هایی که برای تبدیل تک مرحله‌ای پروپان به اکریلیک اسید (واکنش ۱) مورد بررسی قرار گرفته‌اند، عمدتاً در سه دسته قرار می‌گیرند: هتروپلی اسیدها و نمک‌های آن [۶]، [۵]، وانادیم پیروفسفات‌ها [۷] و اکسیدهای فلزی چند جزئی^۱ [۸، ۹]. در بین اکسیدهای فلزی چند جزئی، کاتالیست MoVTenbO به عنوان یک کاتالیست امیدبخش در واکنش گزینش پذیر پروپان به اکریلیک اسید توسط محققان مختلف پیشنهاد شده است [۱۰-۱۲].



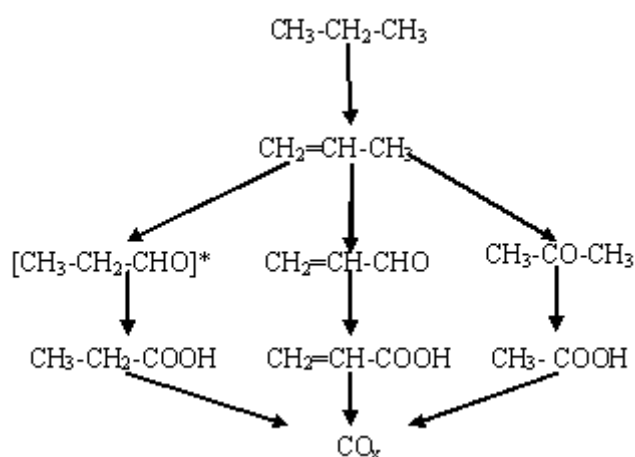
$$\Delta H = -716.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

تا کنون روش‌های مختلف ساخت کاتالیست، طبیعت سایت‌های فعال و گزینش پذیر آن و تاثیر شرایط مختلف واکنش بر کارایی کاتالیست MoVTenbO مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱، ۱۳-۱۵]. در مقایسه با مطالعات کاتالیستی، سینتیک واکنش گزینش پذیر پروپان به اکریلیک اسید بسیار کم مطالعه شده است [۱۶-۱۸]. درحالی‌که مطالعه کمی سرعت واکنش‌های کاتالیستی، یک راه کار مناسب به منظور مدلسازی راکتور و هم‌چنین ارزیابی سایت‌های کاتالیستی است. علاوه بر این، مدلسازی مکانستیکی واکنش یک رویکرد معمول به منظور روشن کردن نقش واکنش‌دهنده‌ها در واکنش کاتالیستی است و مرتباً در مقالات مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۹، ۲۰].

در اکسیداسیون جزئی پروپان، محصولات بسیاری از قبیل اکریلیک اسید، پروپیلن، استیک اسید، استون، پروپانوئیک اسید، CO_x و پروپانول معمولاً مشاهده می‌شود. شبکه واکنش‌ها و توزیع محصولات، وابستگی بسیار زیادی به کاتالیست مورد استفاده دارد. مسیر انجام اکسیداسیون جزئی پروپان بر روی کاتالیست‌های Te-VPO [۱۳]، Te-P/NiMoO₄ [۲۱]، زئولیت [۲۲] و MoVTenbO [۱۲، ۲۳] مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۱ شبکه واکنشی که برای کاتالیست MoVTenbO توسط محققان مختلف پیشنهاد شده است را نشان می‌دهد. در کنار مشخصات ذاتی کاتالیست، شرایط واکنش از قبیل: دما، سرعت فضایی، ترکیب خوراک و بویژه وجود بخار آب بر توزیع محصولات بدست آمده از اکسیداسیون پروپان بسیار تاثیرگذارند [۲۴]، [۱۶، ۱۵]. مطالعات گوناگون نشان می‌دهد که وجود بخار آب در سیستم باعث افزایش گزینش پذیری نسبت به محصول مطلوب

¹Multi component mixed metal oxide

می‌شود. در مورد نحوه اثر آب توضیحات متعددی وجود دارد. Zhu و همکاران [۱۵] معتقدند که بخار آب باعث جدا شدن اکریلیک اسید تولیدی از روی سطح کاتالیست شده و در نتیجه از اکسیداسیون بیشتر آن جلوگیری می‌شود. Novakova و همکاران [۲۵] نشان داده‌اند که بخار آب بر سرعت واکنش مطلوب اثرگذار است. مطالعات دیگر نشان دهنده بهبود ساختار کاتالیست در حضور بخار آب هستند [۲۴، ۷]. اما هیچ‌کدام از این نظریه‌ها تاکنون اثبات نشده است.



شکل ۱- شبکه واکنشی برای اکسیداسیون جزئی پروپان با استفاده از کاتالیست MoVTenbo [۱۶]

در سال‌های اخیر به دلیل پیشرفت ماشین‌های محاسبه‌گر، الگوریتم ژنتیک^۱ (GA) محبوبیت بسیار زیادی در تمامی زمینه‌ها همچون: طراحی راکتور [۲۶]، بهینه کردن شرایط واکنش [۲۷] و تخمین پارامترهای سینتیکی [۲۸] پیدا کرده است. GA یک الگوریتم بهینه‌سازی احتمالاتی است که با تکامل مرحله به مرحله به بهترین جواب منتهی می‌شود. مزیت GA نسبت به بقیه روش‌های بهینه‌سازی، احتمال ناچیز در گیر شدن با مینیمم محلی و هم‌چنین حساس نبودن به حدس اولیه است. اگرچه GA احتیاج به محاسبات زیاد و در نتیجه ماشین‌های محاسبه‌گر قوی دارد.

به منظور بررسی نقش بخار آب در تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید بر روی کاتالیست MoVTenbo در این تحقیق، از مطالعات سینتیکی استفاده شده است. کاتالیست $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ به روش دوغابی تهیه شده و دو دسته واکنش طراحی شده‌اند: واکنش‌های در حضور بخار آب و واکنش‌های بدون حضور بخار آب. مدل‌های توانی و مارس-ون کروئلن^۲ (MVK) به کار گرفته شده و توانایی آنها در پیش‌بینی داده‌های تجربی ارزیابی شده است. با مقایسه نتایج بدست آمده درباره نقش بخار آب در واکنش بحث شده است. پارامترهای بهینه مدل‌های سینتیکی با استفاده از GA بدست آمده‌اند.

¹Genetic algorithm

²Mars-Van Krevelen

۲- بخش تجربی

۱-۲- تهیه کاتالیست

برای ساخت کاتالیست $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ از روش دوغابی^۱ استفاده شد [۱۵]. ۶/۴ گرم آمونیوم هپتامولیدات چهار آبه (Merck)، ۱/۳ گرم آمونیوم مونوانادات (Merck) و ۱/۹ گرم تلوریک اسید (Fluka) به ترتیب در ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر در دمای 80°C ریخته و به صورت منظم هم زده شد تا به محلول یک نواختی تبدیل شود. در ظرفی جداگانه محلولی حاوی $9/8\text{mg/mL}$ نیوبیوم با حل کردن مقدار مناسبی نیوبیوم اگزالات آبدار (Alfa Aesar) در $4/1$ میلی لیتر آب دو بار تقطیر در دمای 80°C تهیه شد. دو محلول در دمای اتاق با هم ترکیب شده تا دوغاب نارنجی رنگی حاصل شود. با هم زدن مداوم دوغاب در دمای 60°C ، تمام آب آن تبخیر شد. جامد بدست آمده در مجاورت گاز نیتروژن در دمای 600°C به مدت دو ساعت کلسینه شده است. کوره با سرعت $5^\circ\text{C}/\text{min}$ گرم شده تا به دمای 600°C برسد و سپس به مدت دو ساعت در آن دما نگه داشته شده است.

۲-۲- تعیین مشخصات کاتالیست

ساختار کریستالی کاتالیست بعد از کلسیناسیون و بعد از واکنش در شرایط خشک و مرطوب به وسیله پراش سنجی اشعه ایکس^۲ (XRD) بررسی شد. طیف های XRD نمونه ها توسط دستگاه فیلیپس مدل Xpert و مجهز به یک منبع تشعشع Cu- $k\alpha$ تهیه و در دمای محیط و در شرایط 40 kv و 30 mA فیلتر شده است.

۳-۲- تست های کاتالیستی

برای انجام تست های کاتالیستی از یک راکتور بستر ثابت لوله ای از جنس کوارتز استفاده شد. راکتور به صورت عمودی درون کوره قرار گرفته، طول آن یک متر و قطر داخلی آن 6 mm بود. دمای واکنش با استفاده از یک ترموکوپل از نوع K که در ست بر بالای بستر کاتالیستی قرار گرفته اندازه گیری شده است. خوراک (مخلوطی از پروپان، اکسیژن و نیتروژن) از بالای راکتور به درون بستر کاتالیستی هدایت شد. آب با دبی مشخص با استفاده از پمپ سرنگی به سمت راکتور فرستاده شده و قبل از ورود به راکتور به بخار آب تبدیل شد. محصولات با دمای جوش بالا (آب، پروپانوئیک اسید و اکریلیک اسید) در یک کندانسور جمع آوری شد. بقیه محصولات از قبیل CO_2 ، CO ، پروپیلن و خوراک واکنش نداده با استفاده از کروماتوگراف گازی (GC) آن-لاین آنالیز شد. کروماتوگراف گازی از نوع ThermoFinnigan سری KAV 00109 و مجهز به سه ستون HaysepQ، MolSieve 13X و Q-Plot می باشد. مایع جمع آوری شده به صورت آف-لاین با استفاده از کروماتوگراف مایع (HPLC) آنالیز

¹Slurry method

²X-ray diffraction

شد. دستگاه HPLC از نوع Lachrom و مجهز به ستون C8 می‌باشد.

درصد تبدیل پروپان و گزینش پذیری نسبت به مواد مختلف بر اساس روابط زیر محاسبه شده است:

$$C_3H_8 \text{ Conversion (\%)} = \frac{\text{moles of } C_3H_8 \text{ consumed}}{\text{moles of } C_3H_8 \text{ introduced}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{selectivity for } i \text{ (\%)} = \frac{\text{moles of } i \text{ formed}}{\text{moles of } C_3H_8 \text{ consumed}} * 100 \quad (3)$$

۳- مدلسازی سینتیکی

قبل از اندازه‌گیری‌های سینتیکی، باید از عدم وجود محدودیت‌های انتقال جرم داخلی و خارجی اطمینان حاصل شود. سطح ویژه کم کاتالیست‌های MoVTenbO که بارها در مقالات [۱۶] به آن اشاره شده است (کمتر از $10 \text{ m}^2/\text{gr}$)، نشان می‌دهد که تخلخل‌های میکرو و مزو در این کاتالیست بسیار ناچیز هستند. در نتیجه مقاومت‌های انتقال جرم داخلی این کاتالیست قابل صرف‌نظر کردن می‌باشد. به منظور حذف محدودیت‌های انتقال جرم خارجی، از کاتالیست با دانه‌بندی مناسب (مش ۵۰-۳۰) استفاده شد. علاوه بر این به منظور ارزیابی وجود محدودیت نفوذ خارجی، در هر سرعت فضایی با تغییر شدت خوراک و کاتالیست، به گونه‌ای که نسبت آنها ثابت بماند، هیچ تغییر محسوسی در کارایی کاتالیست مشاهده نشد. در هر مدل، از معادلات سرعت ارائه شده برای هر واکنش حول جرم کاتالیست انتگرال گرفته شده تا تبدیل و گزینش پذیری نسبت به هر جز پیش‌بینی شود. تفاوت بین مقادیر پیش‌بینی شده و تجربی با بکارگیری GA مینیمم شده است. GA با تولید یک جمعیت آغازین تصادفی کار خود را آغاز کرده، سپس با اعمال اپراتورهای ژنتیکی از قبیل تقاطع^۱ و جهش^۲، مجموعه تولیدی را به سمت بهترین جواب سوق می‌دهد. در این تحقیق، تابع هدف به صورت معادله ۴ تعریف شده است. در جدول ۱ مقادیر عددی مورد استفاده در متغیرهای الگوریتم ژنتیک لیست شده است.

$$\text{objectivefunction} = \min \sum_{j=1}^{\text{run}} \left[\left(\frac{C_3H_8 \text{ Conversion}^{\text{exp}} - C_3H_8 \text{ Conversion}^{\text{sim}}}{C_3H_8 \text{ Conversion}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{C_3H_6 \text{ sel}^{\text{exp}} - C_3H_6 \text{ sel}^{\text{sim}}}{C_3H_6 \text{ sel}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{AA \text{ sel}^{\text{exp}} - AA \text{ sel}^{\text{sim}}}{AA \text{ sel}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{O_2 \text{ Conversion}^{\text{exp}} - O_2 \text{ Conversion}^{\text{sim}}}{O_2 \text{ Conversion}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (4)$$

۴- نتایج

۴-۱- ساختار کریستالی کاتالیست $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$

شکل ۲ طیف XRD کاتالیست $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$ تهیه شده بعد از کلسیناسیون را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج منتشر شده در مقالات [۲۹] پیک‌های موجود در $2\theta = 6/6^\circ, 7/7^\circ, 9/0^\circ, 22/1^\circ, 26/6^\circ, 27/2^\circ, 45/2^\circ$ مربوط به فاز

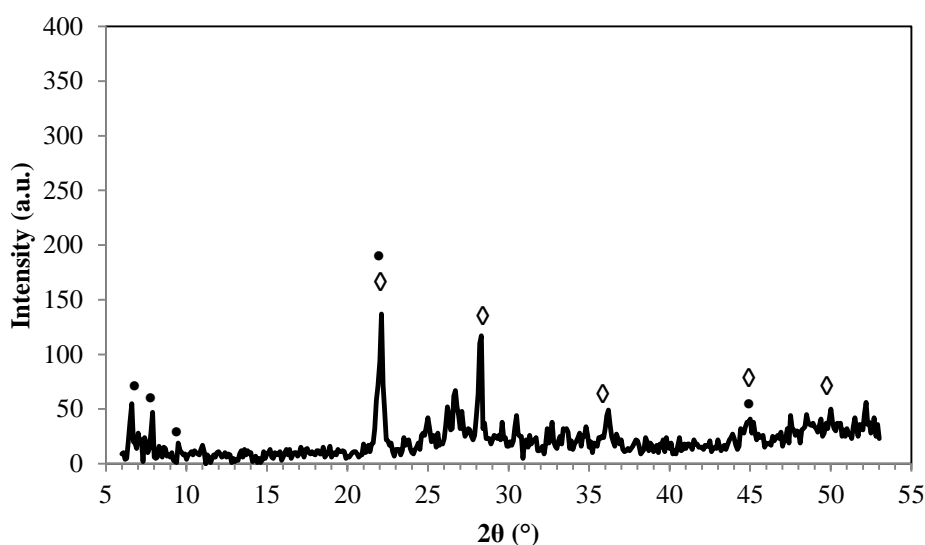
¹Cross over

²Mutation

اورتورومبیک M1 با فرمول کلی $(\text{TeO})_{2-2x}(\text{Te}_2\text{O})_x\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ که V و Nb و $\text{M} = \text{Mo}$ است و پیک‌های موجود در زوایای 5.0° ، 44.7° ، 36.2° ، 28.2° ، 22.1° مربوط به فاز هگزگونال M2 با فرمول کلی $(\text{TeO})\text{M}_3\text{O}_9$ که V و $\text{M} = \text{Mo}$ می‌باشد. در مورد ویژگی‌های ذاتی فازهای M1 و M2 در مقاله [۳۰] با جزئیات بیشتری بحث شده است. شکل ۲ نشان می‌دهد که تمام پیک‌های مشخصه در طیف XRD کاتالیست تهیه شده بعد از کلسیناسیون موجود هستند. در نتیجه کاتالیست مورد نظر به صورت موثر ساخته شده است.

جدول ۱. پارامترهای عددی مورد استفاده در الگوریتم ژنتیک

پارامتر	مقدار
اندازه جمعیت	۲۰۰
تعداد نخبه‌ها	۱۰
نرخ تقاطع	۰/۸
نرخ جهش	۰/۰۵
تعداد نسل‌ها	۱۵۰۰
روش انتخاب	چرخ رولت



شکل ۲- طیف XRD کاتالیست $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ بعد از کلسیناسیون. (●) فاز M1. (◊) فاز M2

۴-۲- داده‌های سینتیکی

به منظور جمع‌آوری داده‌های سینتیکی دو دسته واکنش: در حضور بخار آب و بدون حضور بخار آب طراحی شده‌اند. شرایط عملیاتی این آزمایشات که با توجه به محدودیت‌های لوازم آزمایشگاهی و کارهای انجام شده در مقالات انتخاب شده‌اند، در جدول ۲ به صورت خلاصه آورده شده است.

در هر دو دسته واکنش اکریلیک اسید، پروپیلن و CO_x محصولات اصلی هستند و مقدار بسیار کمی نیز پروپانوئیک اسید تولید

می‌شود. با حضور بخار آب، گزینش پذیری نسبت به اکریلیک اسید به صورت قابل توجهی نسبت به واکنش‌های خشک افزایش می‌یابد، درحالی‌که گزینش پذیری نسبت به پروپانوئیک اسید تغییر چندانی نمی‌کند. مقدار بخار آب تاثیر زیادی در تبدیل پروپان، گزینش پذیری اکریلیک اسید و CO_x ندارد. در مقابل، افزایش مقدار بخار آب اکسیداسیون پروپیلن به اکریلیک اسید را شدت می‌بخشد. شرایط آزمایش و توزیع محصولات بدست آمده در حضور و عدم حضور بخار آب در پیوست الف آورده شده است.

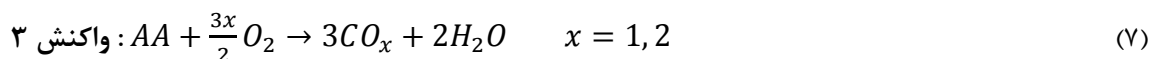
۴-۳- مدل توانی

به دلیل طبیعت پیچیده واکنش‌های کاتالیستی و همچنین کمبود اطلاعات درباره واکنش‌های سطحی مورد نیاز برای بررسی‌های سینتیکی، همواره از یک سری از فرضیات ساده کننده استفاده می‌شود. یکی از این فرضیات ساده کننده استفاده از مدل توانی است که اغلب به عنوان تقریب اولیه در مدلسازی واکنش‌های کاتالیستی استفاده می‌شود.

جدول ۲. شرایط عملیاتی مورد استفاده در جمع‌آوری داده‌های سینتیکی

سرعت فضایی ($mL \cdot min^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$)	(Steam)/(C ₃ H ₈)	(O ₂)/(C ₃ H ₈)	دما (°C)	شرایط عملیاتی
۳۰ و ۵۰	۵ و ۷/۵	۱ و ۳	۳۸۰-۴۹۰	در حضور آب
۳۰ و ۴۰ و ۵۰	---	۱ و ۳	۳۸۰-۴۹۰	بدون حضور بخار آب

با توجه به شبکه واکنشی ارائه شده در شکل ۱، در مسیر تبدیل پروپان به اکریلیک اسید واکنش‌های ۱ تا ۳ (روابط ۵ تا ۷) در نظر گرفته می‌شوند. از آنجا که در محصولات واکنش استیک اسیدی یافت نشد و همچنین مقدار پروپانوئیک اسید تولیدی نیز بسیار ناچیز بود (گزینش پذیری کمتر از ۳٪) مسیرهای منتهی به این مواد در نظر گرفته نشده‌اند.



با فرض اینکه هر کدام از واکنش‌های مذکور از مدل توانی پیروی می‌کند، نرخ کلی تشکیل هر ماده در واکنش‌های بدون حضور بخار آب به صورت زیر خواهد بود:

$$-r_{C_3H_8} = -\frac{d[C_3H_8]}{d(W/\tau)} = k_1 [C_3H_8]^a [O_2]^b \quad (8)$$

$$r_{C_3H_6} = \frac{d[C_3H_6]}{d(W/\tau)} = k_1 [C_3H_8]^a [O_2]^b - k_2 [C_3H_6]^c [O_2]^d \quad (9)$$

$$r_{AA} = \frac{d[AA]}{d(W/\tau)} = k_2 [C_3H_6]^c [O_2]^d - k_3 [AA]^e [O_2]^f \quad (10)$$

$$r_{CO_x} = \frac{d[CO_x]}{d(W/\tau)} = k_3[AA]^e[O_2]^f \quad (11)$$

از آنجا که در زمینه سینتیک اکسیداسیون جزئی پروپان به اکریلیک اسید مطالعات بسیار کمی صورت گرفته است [۱۶-۱۸]، هیچ مدلی برای وارد کردن اثر آب در معادلات سینتیکی یافت نشد. داده‌های سینتیکی جمع‌آوری شده در این تحقیق (پیوست الف) نشان می‌دهند، با افزایش مقدار بخار آب، گزینش پذیری نسبت به اکریلیک اسید افزایش می‌یابد. Fushimi و همکاران [۳۲] نیز چنین پدیده‌ای را گزارش کرده‌اند. در بررسی‌های آنها مشخص شده است که بخار آب با تاثیر بر سرعت واکنش مطلوب، نرخ تولید اکریلیک اسید را شدت می‌بخشد. به این ترتیب که با افزایش مقدار بخار آب، غلظت OH روی سطح کاتالیست افزایش می‌یابد. در نتیجه واکنش بین ماده واسطه و OH و در نهایت تبدیل پروپیلن به اکریلیک اسید شدت می‌گیرد. برای جلوگیری از پیچیدگی‌های بیشتر، در این تحقیق بخار آب نیز همانند یک واکنشگر در نظر گرفته شده است. به عبارت دیگر فرض شده است در تبدیل پروپیلن به اکریلیک اسید (واکنش ۲) علاوه بر غلظت اکسیژن و پروپیلن، غلظت بخار آب نیز تاثیرگذار است و اثر آن به صورت $[H_2O]^m$ وارد شده است. بنابراین در واکنش‌های در حضور بخار آب، نرخ کلی مصرف پروپان و تشکیل پروپیلن، اکریلیک اسید و اکسیدهای کربن به ترتیب به صورت معادلات ۸، ۱۲، ۱۳ و ۱۱ تعریف می‌شود.

$$r_{C_3H_6} = \frac{d[C_3H_6]}{d(W/\tau)} = k_1[C_3H_8]^a[O_2]^b - k_2[C_3H_6]^c[O_2]^d[H_2O]^m \quad (12)$$

$$r_{AA} = \frac{d[AA]}{d(W/\tau)} = k_2[C_3H_6]^c[O_2]^d[H_2O]^m - k_3[AA]^e[O_2]^f \quad (13)$$

ثوابت سرعت k_i ها به صورت معادله آرنیوس در نظر گرفته شده‌اند:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad i = 1, 2, 3 \quad (14)$$

پارامترهای مدل توانی ارائه شده در حالت خشک و تر با استفاده از GA تخمین زده شده و نتایج در جدول ۳ ارائه شده‌اند. مقادیر پیش‌بینی شده تبدیل پروپان، گزینش پذیری نسبت به اکریلیک اسید، پروپیلن و CO_x توسط مدل توانی در دو حالت خشک و تر با مقادیر تجربی در شکل ۳ مقایسه شده‌اند. به منظور ارزیابی مدل توانی توسعه داده شده، مقادیر خطای نسبی (RE) با استفاده از معادله ۱۵ محاسبه شده و در جدول ۴ مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۳ و جدول ۴ دیده می‌شود، تطابق خوبی بین مقادیر پیش‌بینی شده و تجربی در هر دو حالت: واکنش در حضور آب و واکنش بدون حضور آب وجود دارد. نقاط تقریباً به صورت قرینه در دو طرف خط نیم‌ساز توزیع شده‌اند.

$$RE = \frac{1}{n_{run}} \sum_{run} \frac{|X^{sim} - X^{exp}|}{X^{exp}} \quad (15)$$

جدول ۳ نشان می‌دهد که در حضور بخار آب پروپان فعال‌تر است. همچنین تاثیرگذاری غلظت هیدروکربن‌ها بر سرعت تشکیل مواد از غلظت اکسیژن بیشتر است (توان بدست آمده برای هیدروکربن‌ها از توان بدست آمده برای اکسیژن بزرگتر است).

سینتیک اکسیداسیون جزئی پروپان توسط بعضی از محققان مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶-۱۸]. توان‌های گزارش شده از قبیل ($a=0/8$ و $b=0$ برای کاتالیست Ni-Mo [۱۸]، $a=1$ و $b=0/26$ برای کاتالیست MoVSbNb [۱۶]، $a=1$ و $b=0/24$ برای کاتالیست MoVTenb [۱۷]) بسیار نزدیک به مقادیر بدست آمده در این تحقیق است. اما نکته مهم این است که همان‌طور که در جدول ۳ می‌توان دید، در واکنش‌های بدون حضور بخار آب، توان اکسیژن (پارامترهای b ، d و f) عددی نزدیک به صفر است. در حالی که در واکنش‌های در حضور بخار آب توان اکسیژن عددی بین $0,27-0,4$ است.

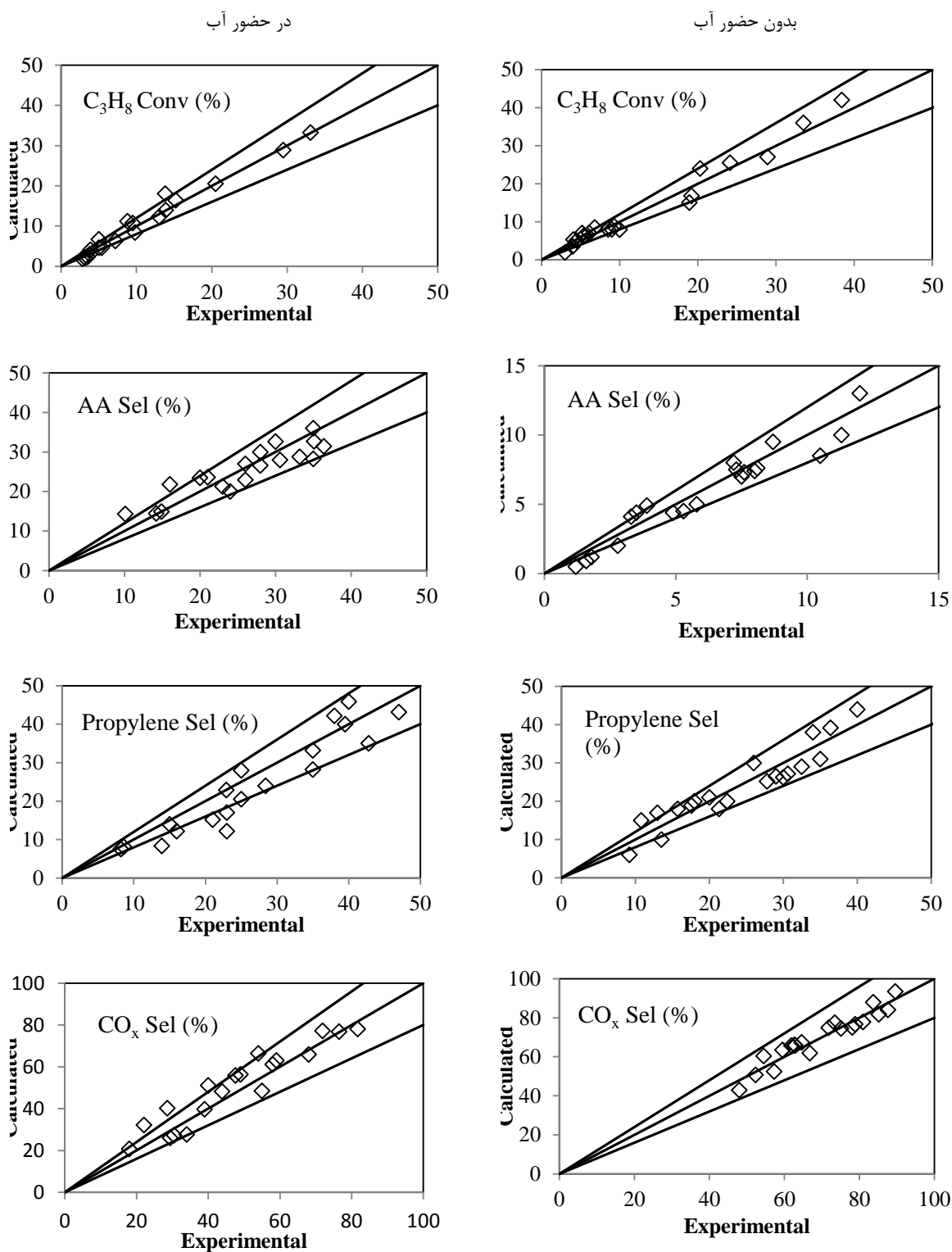
جدول ۳. پارامترهای سینتیکی مدل توانی در واکنش‌های خشک و تر، تخمین زده شده با GA

	واکنش ۱		واکنش ۲		واکنش ۳	
	خشک	تر	خشک	تر	خشک	تر
k	10^2	$(5/0 \pm 0/06) * 10^2$	$(0/5 \pm 0/01) * 10^2$	$(3/1 \pm 0/07) * 10^2$	$(1/0 \pm 0/02) * 10^2$	$(7/9 \pm 0/08) * 10^2$
0	$(2/0 \pm 0/02)$					
E	$(1/2 \pm 0/02) * 10^5$	$(1/0 \pm 0/05) * 10^5$	$(9/5 \pm 0/1) * 10^4$	$(8/9 \pm 0/3) * 10^4$	$(7/0 \pm 0/5) * 10^4$	$(8/7 \pm 0/1) * 10^4$
a	$0/95 \pm 0/003$	$1/00 \pm 0/017$	--	--	--	--
b	$0/02 \pm 0/056$	$0/40 \pm 0/058$	--	--	--	--
c	--	--	$0/80 \pm 0/009$	$0/70 \pm 0/009$	--	--
d	--	--	$0/04 \pm 0/021$	$0/30 \pm 0/001$	--	--
m	--	--	--	$0/10 \pm 0/005$	--	--
e	--	--	--	--	$0/85 \pm 0/003$	$0/70 \pm 0/041$
f	--	--	--	--	$0/01 \pm 0/009$	$0/27 \pm 0/005$

جدول ۴. ارزیابی کارایی مدل توانی توسعه یافته در حضور و عدم حضور آب

RE		
در حضور آب	بدون حضور آب	
0/16	0/16	تبدیل پروپان (%)
0/12	0/18	گزینش پذیری اکریلیک اسید (%)
0/16	0/15	گزینش پذیری پروپیلن (%)
0/15	0/05	گزینش پذیری CO _x (%)

حالت اول این معنی را بدست می‌دهد که غلظت اکسیژن در فاز گاز تاثیری بر تبدیل هیدروکربن‌ها ندارد. در حالی که حالت دوم نشان می‌دهد غلظت اکسیژن گازی بر کارایی کاتالیست تاثیرگذار است. این‌طور به نظر می‌رسد که نقش اکسیژن در دو دسته واکنش با یکدیگر تطابق ندارد. در قسمت ۳-۴ با ارائه یک مدل سینتیکی بر پایه مکانیسم اکسایش-کاهش در مورد این اختلاف مشاهده شده شواهد بیشتری بدست می‌آید.



شکل ۳- نمودار پراکندگی داده‌های تجربی و مقادیر محاسبه شده تبدیل پروپان، گزینش پذیری اکریلیک اسید، پروپیلن و CO_x توسط مدل توانی در دو حالت خشک و تر

۴-۴- مدل MVK

معمولاً عقیده بر این است که واکنش‌های اکسیداسیون جزئی، از مکانیسم اکسایش-کاهش (MVK) پیروی می‌کنند

[۱۶].

در این مکانیسم، ابتدا هیدروکربن با اکسیژن شبکه‌ای واکنش داده، محصولات تولید شده و سایت‌های کاتالیست کاهیده می‌شوند (سرعت این مرحله از واکنش با تعداد سایت‌های فعال در حالت اکسایش و فشار جزئی هیدروکربن متناسب است). سپس سایت‌های کاهیده با اکسیژن فاز گاز واکنش داده و دوباره به حالت اکسید تبدیل می‌شوند (سرعت این مرحله از واکنش با تعداد سایت‌های در حالت کاهیده و فشار جزئی اکسیژن متناسب است).

معادلات سرعت بر پایه مکانیسم MVK با در نظر گرفتن شبکه واکنشی شکل ۱ بدون حضور بخار آب عبارتند از:

$$1 \text{ واکنش } r_1 = k_1 P_{C_3H_8} (1 - \beta) \quad (16)$$

$$2 \text{ واکنش } r_2 = k_2 P_{C_3H_6} (1 - \beta) \quad (17)$$

$$3 \text{ واکنش } r_3 = k_3 P_{AA} (1 - \beta) \quad (18)$$

$$4 \text{ واکنش } r_4 = k_4 P_{O_2} \beta \quad (19)$$

که در آن β درجه کاهش سطح کاتالیست است. با فرض اینکه مکانیسم اکسایش-کاهش به صورت پایا صورت می‌گیرد، غلظت اکسیژن شبکه‌ای بر روی سطح کاتالیست ثابت است. به عبارت دیگر، سرعت مصرف اکسیژن شبکه‌ای در r_1 ، r_2 و r_3 با سرعت تولید آن در r_4 معادل است. در نتیجه β در واکنش‌های بدون حضور بخار آب از معادله ۲۰ محاسبه می‌شود:

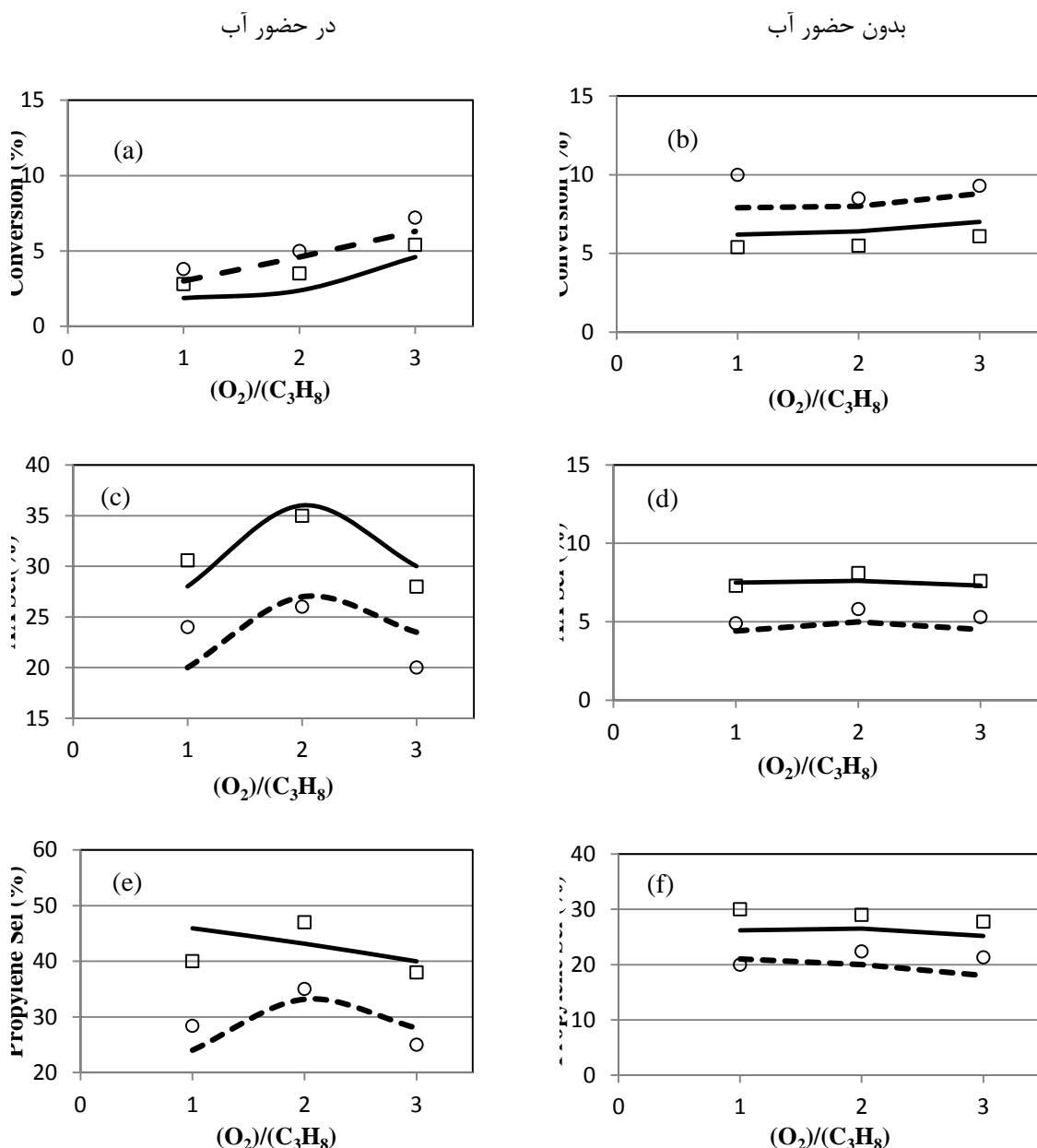
$$\beta = \frac{(0.5k_1 P_{C_3H_8} + 1.5k_2 P_{C_3H_6} + 2.25k_3 P_{AA})}{(0.5k_1 P_{C_3H_8} + 1.5k_2 P_{C_3H_6} + 2.25k_3 P_{AA} + k_4 P_{O_2})} \quad (20)$$

اثر بخار آب به همان صورتی که در مدل توانی در نظر گرفته شده است، در مدل MVK نیز وارد شده است. در نتیجه سرعت تبدیل پروپان، پروپیلن و اکریلیک اسید، سرعت تولید اکسیژن شبکه‌ای و مقدار β با در نظر گرفتن شبکه واکنشی شکل ۱ در حضور بخار آب با استفاده از معادلات ۱۶، ۲۱، ۱۸، ۱۹ و ۲۲ بیان می‌شوند.

$$2 \text{ واکنش } r_2 = k_2 P_{C_3H_6} (1 - \beta) P_{H_2O}^a \quad (21)$$

$$\beta = \frac{(0.5k_1 P_{C_3H_8} + 1.5k_2 P_{C_3H_6} P_{H_2O}^a + 2.25k_3 P_{AA})}{(0.5k_1 P_{C_3H_8} + 1.5k_2 P_{C_3H_6} P_{H_2O}^a + 2.25k_3 P_{AA} + k_4 P_{O_2})} \quad (22)$$

ثوابت سرعت k_i ها به صورت معادله آرنیوس (معادله ۱۴) در نظر گرفته شده است. پارامترهای سینتیکی مدل MVK توسعه داده شده در دو حالت خشک و تر با استفاده از GA تخمین زده شده و نتایج در جدول ۵ آورده شده‌اند. مقادیر پیش‌بینی شده تبدیل پروپان، گزینش پذیری نسبت به اکریلیک اسید و پروپیلن توسط مدل MVK در دو دسته واکنش خشک و تر با مقادیر تجربی در اشکال ۴ و ۵ مقایسه شده‌اند.

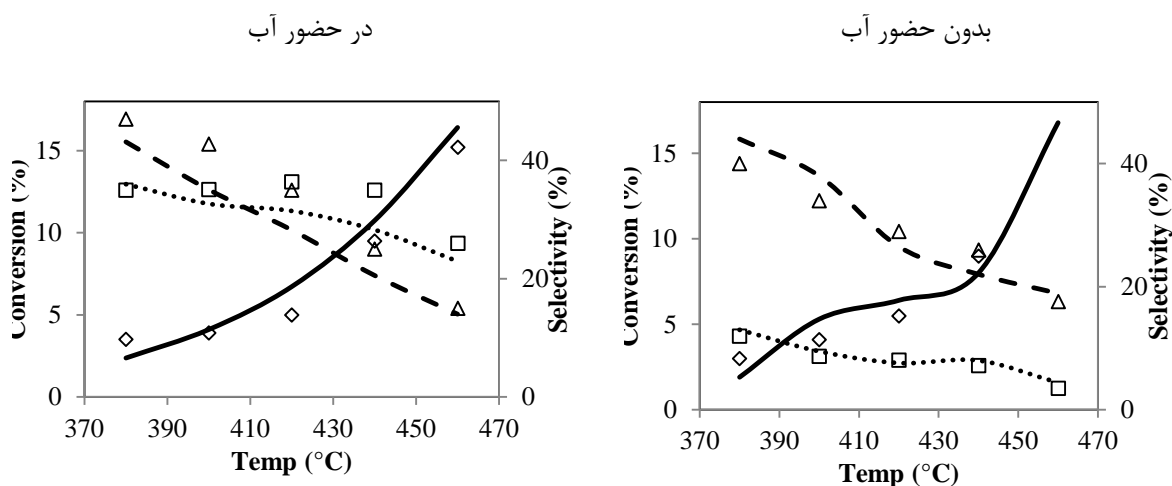


شکل ۴- مقایسه پیش‌بینی‌های مدل MVK توسعه داده شده با داده‌های آزمایشگاهی در حضور و عدم حضور بخار آب. (□): مقادیر پیش‌بینی مدل در $50 \text{ mL (min g}_{cat})^{-1}$. (○): مقادیر تجربی در $30 \text{ mL (min g}_{cat})^{-1}$. (---): مقادیر تجربی در $50 \text{ mL (min g}_{cat})^{-1}$. شرایط آزمایش در واکنش‌های خشک: $T=420^\circ\text{C}$ در واکنش‌های تر: $T=380^\circ\text{C}$ و $\{\text{steam}/C_3H_8=7/5\}$

در شکل ۵ توزیع محصولات پیش‌بینی شده توسط مدل MVK در حضور و عدم حضور بخار آب با داده‌های آزمایشگاهی در دماهای مختلف مقایسه شده‌اند. داده‌های آزمایشگاهی (شکل ۵) نشان می‌دهند که گزینش پذیری پروپیلن بسیار تحت تاثیر دماست و به شدت با افزایش دما کاهش می‌یابد. در حالی که گزینش پذیری اکریلیک اسید به آرامی کم می‌شود. این رفتارها بخوبی در هر دو حالت خشک و تر توسط مدل MVK بازتاب داده شده است.

جدول ۵. پارامترهای سینتیکی مدل MVK در حضور و عدم حضور بخار آب، تخمین زده شده با GA

واکنش ۱		واکنش ۲		واکنش ۳		واکنش ۴		
خشک	تر	خشک	تر	خشک	تر	خشک	تر	
۲۰±۸/۹	۵۰±۳/۶۳	۹۸±۱/۲	۶۰±۳/۵۵	۵۰±۰/۲	۱۰۰±۱/۷۶	۱۵۰±۰/۶	۶۱±۳/۶۶	k_0
۹/۲±۰/۱	۸/۵±۰/۳	۷/۵۲±۰/۱	۷/۹۵±۰/۷	۶/۲±۰/۱	۷/۰۸±۰/۴	۶/۰±۰/۲	۹/۵±۰/۵	$E \times 10^{-4}$
--	--	--	۰/۱±۰/۰۱	--	--	--	--	a



شکل ۵- مقایسه پیش‌بینی مدل MVK در دو حالت خشک و تر با داده‌های آزمایشگاهی در دماهای مختلف. نشانه‌ها: داده‌های آزمایشگاهی و خطوط پیش‌بینی مدل، (◇ و ◊): تبدیل پروپان، (Δ و ---): گزینش پذیری پروپان، (□ و): گزینش پذیری اکریلیک اسید. (شرایط آزمایش: $(O_2/C_3H_8=2 \text{ steam}/C_3H_8=7/5, 50 \text{ mL (min gcat)}^{-1})$)

به منظور ارزیابی بیشتر، مقدار خطای نسبی RE (معادله ۱۸) نیز برای مدل MVK محاسبه شده و در جدول ۶ لیست شده است. با توجه به اشکال ۴ و ۵ و جدول ۶ می‌توان گفت مدل MVK ارائه شده بخوبی می‌تواند توزیع محصولات بدست آمده از اکسیداسیون جزئی پروپان بر روی کاتالیست $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$ در حضور و عدم حضور بخار آب پیش‌بینی کند.

۵- بحث

نتایج بدست آمده درباره متفاوت بودن تاثیر اکسیژن در حضور و بدون حضور بخار آب بخوبی با نتایج بدست آمده از مقالات هماهنگ است. Grasselli و همکاران [۱۸] که اکسیداسیون جزئی پروپان به اکریلیک اسید را بر روی کاتالیست Ni-Mo بدون حضور بخار آب بررسی کرده‌اند، در تطابق کامل با این تحقیق گزارش کرده‌اند که کارایی کاتالیست در حالت خشک نسبت به غلظت اکسیژن گازی از درجه صفر است. در مقابل Novakova و همکاران [۱۶] و Widi و همکاران [۱۷] که به ترتیب کارایی کاتالیست‌های $MoVSbNbO$ و $MoVTeNbO$ را در اکسیداسیون جزئی پروپان در حضور بخار آب بررسی کرده‌اند، همانند نتایج این تحقیق، مشاهده کرده‌اند کارایی کاتالیست به غلظت اکسیژن گازی وابسته است.

جدول ۶. ارزیابی کارایی مدل MVK توسعه داده شده در شرایط خشک و تر

RE		
در حضور آب	بدون حضور آب	
۰/۱۶	۰/۱۶	تبدیل پروپان (%)
۰/۱۶	۰/۱۵	گزینش پذیری پروپیلن (%)
۰/۱۲	۰/۱۸	گزینش پذیری اکریلیک اسید (%)
۰/۱۵	۰/۰۵	گزینش پذیری CO _x (%)

نتایج بدست آمده از مدل MVK ارائه شده، در مورد علت این تفاوت شواهد بیشتری بدست می‌دهد. در جدول ۵ می‌توان دید که بدون حضور بخار آب، انرژی فعال سازی اکسیداسیون سایت‌های فعال از انرژی فعال سازی تبدیل هیدروکربن‌ها کمتر است. این مساله بدان معنی است که فراهم شدن اکسیژن شبکه‌ای سطح کاتالیست بسیار سریع است. در نتیجه اکسیژن شبکه‌ای همواره در دسترس و مستقل از مقدار اکسیژن فاز گاز است. در مقابل در حضور بخار آب، انرژی فعال سازی اکسیداسیون سایت‌های فعال از انرژی فعال سازی تبدیل هیدروکربن‌ها بیشتر است. بنابراین اینکه کارایی کاتالیست وابستگی بیشتری به مقدار اکسیژن گازی داشته باشد، قابل انتظار است.

شواهد بدست آمده موید این واقعیت هستند که همان اکسیژن شبکه‌ای که باعث تبدیل پروپان به اکریلیک اسید می‌شود، می‌تواند باعث سوختن اکریلیک اسید و تبدیل آن به CO_x شود. زیرا در حضور بخار آب گزینش پذیری نسبت به اکریلیک اسید به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند. بنابراین محدود کردن دسترسی به اکسیژن شبکه‌ای در سایت‌های فعال کاتالیست می‌تواند باعث افزایش گزینش پذیری نسبت به محصول مطلوب شود. این مساله تئوری قدیمی ایزوله کردن سایت‌های فعال^۱ را به خاطر می‌آورد که سال‌ها قبل بوسیله Callahan و Grasselli [۳۳] ارائه شده بود. بر اساس این تئوری، برای افزایش گزینش پذیری نسبت به محصول مطلوب باید اکسیژن‌های شبکه‌ای سطح کاتالیست در دسته‌های با تعداد مناسب و جدا از هم قرار گیرند. آن‌ها نشان دادند که در اکسیداسیون جزئی پروپیلن به آکرولئین، اگر اکسیژن شبکه‌ای در گروه‌های دو تا پنج‌تایی کنار هم قرار گیرند، بیشترین مقدار آکرولئین تولید می‌شود. اگر در گروه‌های بالای ۵ تا کنار هم قرار گیرند، CO_x تولید می‌شود و اگر به صورت کامل از هم جدا باشند، هگزادین تولید می‌شود.

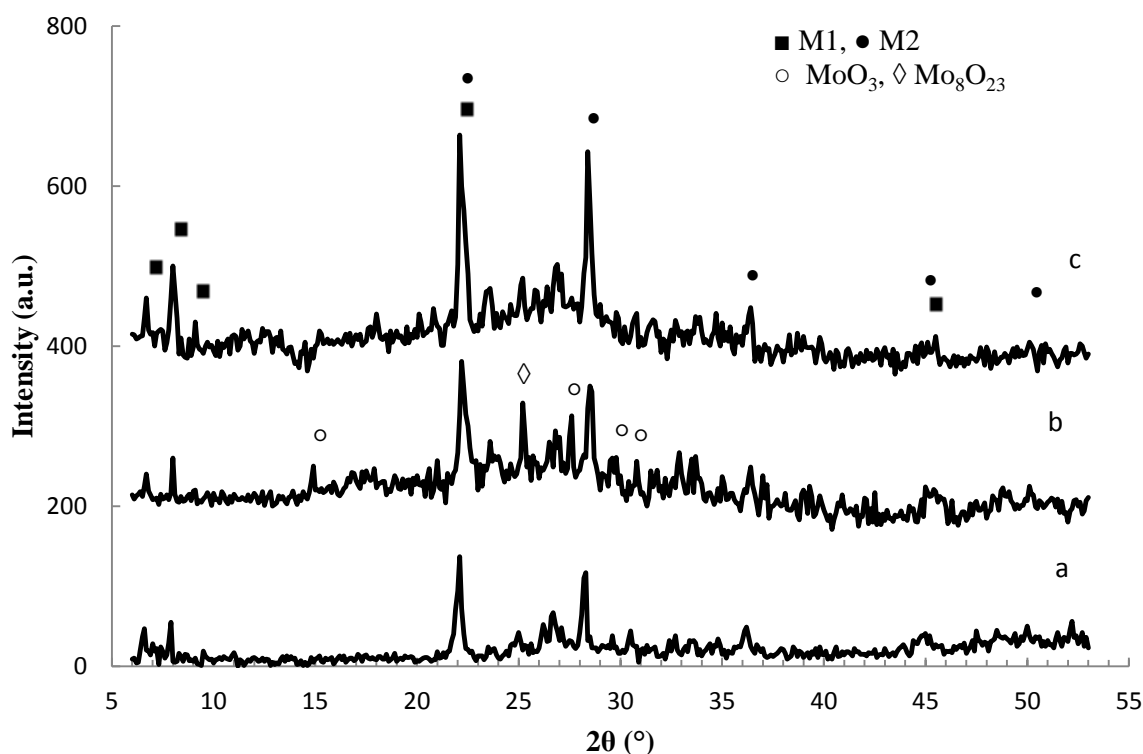
این‌طور به نظر می‌رسد که بخار آب نقش بسیار مهمی در تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید ایفا می‌کند. طبق نتایج بدست آمده یکی از مهمترین اثرات آب در اکسیداسیون جزئی پروپان به اکریلیک اسید بر روی کاتالیست MoVTenbO این است که دسترسی به اکسیژن شبکه‌ای را محدود می‌کند.

¹Site isolation theory

به منظور بررسی اثر آب بر ساختار کاتالیست، طیف XRD کاتالیست $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ (a) بعد از کلسیناسیون، (b) بعد از واکنش در شرایط خشک و (c) بعد از واکنش در شرایط تر در شکل ۶ آورده شده است. تمامی پیک‌های مشخصه، در طیف XRD کاتالیست‌های بعد از واکنش وجود دارند که نشان دهنده حفظ ساختار کریستالی حین واکنش است.

اما در شکل ۶ آشکار است که در طیف XRD کاتالیست استفاده شده در شرایط خشک، بعضی از پیک‌های مربوط به فازهای کریستالی MoO_3 (JCPDS: ۳۵-۰۶۰۹) و Mo_8O_{23} (JCPDS: ۰۵-۰۳۳۹) ر شد پیدا کرده‌اند. بر اساس مطالعات Kihlberg [۳۴]، MoO_3 می‌تواند ساختارهایی با فرمول کلی $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-m}$ (۹ و ۸ و ۵ و ۴ و ۱) بوجود آورد. Lin [۱۱] نشان داده است که عملیات حرارتی در دمای بالا و در حضور اکسیژن، منجر به تشکیل فازهای کریستالی MoO_3 بر روی کاتالیست MoVTeNbO می‌شود. اما از آنجا که بخار آب می‌تواند گرمای واکنش را از محیط دور کرده و از تشکیل نقاط داغ^۱ جلوگیری کند [۳۵]، پیک‌های MoO_3 در طیف XRD کاتالیست استفاده شده در حضور بخار آب کوچکترند. Dieterle و همکاران [۳۶ و ۳۷] بعضی از این اکسیدهای مولیبدن را تهیه کرده و در بسیاری از واکنش‌های اکسیداسیون بررسی کرده‌اند. بر اساس نتایج این آزمایشات، MoO_3 کاتالیست غیر گزینش‌پذیر است که منجر به تولید اکسیدهای کربن می‌شود. بنابراین تولید بسیار زیاد CO_x بدون حضور بخار آب در مقایسه با واکنش‌هایی که در حضور بخار آب انجام می‌شوند (همان‌طور که تست‌های راکتوری نشان می‌دهد) می‌تواند مربوط به افزایش مقدار MoO_3 در شرایط خشک باشد. علاوه بر این، پیک‌های بدست آمده از کاتالیست استفاده شده در حضور بخار آب نسبت به پیک‌های طیف XRD کاتالیست تازه و کاتالیست بعد از واکنش در حضور بخار آب شدیدتر هستند. این بدین معنی است که درجه کریستالیزاسیون کاتالیست در حضور بخار آب بهبود پیدا کرده است. در مقالات معمولاً نسبت سطح زیر پیک در $2\theta = 7.9^\circ$ به سطح زیر پیک در $2\theta = 22.1^\circ$ را نشان دهنده مقدار نسبی فاز M1 و نسبت سطح زیر پیک در $2\theta = 28.3^\circ$ به سطح زیر پیک در $2\theta = 22.1^\circ$ را نشان دهنده مقدار نسبی فاز M2 می‌دانند [۲۹]. این نسبت‌ها در جدول ۷ لیست شده‌اند. سطوح زیر پیک‌ها به وسیله نرم‌افزار X-pert محاسبه شده‌اند. نتایج جدول ۷ نشان می‌دهد که واکنش در حضور بخار آب باعث افزایش چشم‌گیر فاز M1 شده است. فاز M1 بیشترین فعالیت را در تبدیل پروپان و تولید اکریلیک اسید دارد. در مقابل فاز M2، تبدیل پروپیلن به اکریلیک اسید را تسریع می‌بخشد. همچنین اثرات سینرژیک بین فازهای M1 و M2 باعث بهبود کارایی کاتالیست می‌شود [۱۱]. بنابراین دور از انتظار نیست که در حضور بخار آب اکریلیک اسید بیشتری تولید شود. جزئیات بیشتر در مرجع [۳۱] آورده شده است.

^۱Hot spots



شکل ۶- طیف XRD کاتالیست (a) $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ بعد از کلسیناسیون (b) بعد از واکنش در شرایط خشک (c) بعد از واکنش در شرایط مرطوب (steam/C₃H₈=7.5) (شرایط واکنش: O₂/C₃H₈=۲، T=۴۴۰°C، (GHSV=۵۰ mL/(min gcat)⁻¹) [۳۱]

جدول ۷. مقدار نسبی فازهای M1 و M2

شدت نسبی پیک‌های XRD		کاتالیست
(M2)	(M1)	
$28/3^\circ \div 22/1^\circ$	$7/9^\circ \div 22/1^\circ$	
۰/۸۸	۰/۲۱	تازه
۰/۶۶	۰/۳۵	استفاده شده در حضور آب
۰/۹۴	۰/۱۸	استفاده شده بدون حضور آب

۵- نتیجه گیری

به منظور بررسی نقش بخار آب در تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید بر روی کاتالیست $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ از مطالعات سینتیکی استفاده شده است. دو دسته واکنش طراحی شده‌اند: واکنش‌های در حضور بخار آب و واکنش‌های بدون حضور بخار آب. داده‌های آزمایشگاهی در شرایط عملیاتی مختلف در یک راکتور بستر ثابت لوله‌ای جمع‌آوری شدند. دو مدل توانی و مارس-ون کرولن بکار گرفته شده و پارامترهای آنها با استفاده از الگوریتم ژنتیک بهینه شدند. مدلسازی سینتیکی نشان می‌دهد که بدون حضور بخار آب، واکنش اکسیداسیون سایت‌های فعال بسیار سریع‌تر از تبدیل هیدروکربن‌هاست. در نتیجه اکسیژن شبکه‌ای همواره در دسترس است. در مقابل در حضور بخار آب مرحله تعیین‌کننده واکنش، تولید اکسیژن شبکه‌ای است. نتایج تست XRD نشان می‌دهد که بخار آب از طریق بهبود درجه کریستالیزاسیون، افزایش مقدار فازهای کریستالی موثر

و کاهش تولید فازهای کریستالی غیر مفید بر ساختار کاتالیست اثرگذار است. به عبارت دیگر بخار آب با بهبود کریستالیت کاتالیست، دسترسی به اکسیژن شبکه‌ای را محدود می‌کند و در نتیجه باعث افزایش تولید اکریلیک اسید می‌شود.

۶- فهرست علائم و اختصارات

اکریلیک اسید	AA
پارامترهای سینتیکی مورد استفاده در مدل توانی	m, f, e, d, c, b, a
غلظت ماده A، $[mol\ m^{-3}]$	[A]
انرژی اکتیواسیون، $[J\ mol^{-1}]$	E
به ترتیب فاکتور فرکانس و ثابت سرعت مورد استفاده در مدل توانی در حالت خشک و تر	k_1, k_{01}
$[mol^{1-(a+b)}\ m^{3(a+b)}\ min^{-1}\ g_{cat}^{-1}]$	
به ترتیب فاکتور فرکانس و ثابت سرعت مورد استفاده در مدل توانی در حالت خشک و تر	k_2, k_{02}
$[mol^{1-(c+d+m)}\ m^{3(c+d+m)}\ min^{-1}\ g_{cat}^{-1}]$ در حالت خشک $m=0$	
به ترتیب فاکتور فرکانس و ثابت سرعت مورد استفاده در مدل MVK در حالت خشک و تر	k_2, k_{02}
$[mol\ g_{cat}^{-1}\ min^{-1}\ Pa^{-(a+1)}]$ در حالت خشک $a=0$	
به ترتیب فاکتور فرکانس و ثابت سرعت مورد استفاده در مدل توانی در حالت خشک و تر	k_3, k_{03}
$[mol^{1-(e+f)}\ m^{3(e+f)}\ min^{-1}\ g_{cat}^{-1}]$	
به ترتیب فاکتور فرکانس و ثابت سرعت مورد استفاده در مدل MVK در حالت خشک و تر	$k_{04}, k_3, k_{03}, k_1, k_{01}$
$[mol\ g_{cat}^{-1}\ min^{-1}\ Pa^{-1}]$	k_4
فشار [Pa]	P
ثابت جهانی گازها $[J\ mol^{-1}\ K^{-1}]$	R
نرخ واکنش $[mol\ g_{cat}^{-1}\ min^{-1}]$	r
دما [K]	T

وزن کاتالیست [gr]	W
تبدیل یا گزینش پذیری [%]	X
دبی حجمی کل [$m^3 \text{ min}^{-1}$]	τ
درجه کاهش سطح کاتالیست	β

پیوست

جدول ۱- شرایط آزمایش و توزیع محصولات بدست آمده در حضور بخار آب

شماره آزمایش	دما ($^{\circ}\text{C}$)	$(\text{O}_2)/(\text{C}_3\text{H}_8)$	$(\text{Steam})/(\text{C}_3\text{H}_8)$	شدت خوراک ($\text{mL}/(\text{min g}_{\text{cat}})$)	تبدیل پروپان (%)	گزینش پذیری (%)		
						AA	C_3H_6	CO_x
۱	۳۸۰	۱	۷/۵	۵۰	۲/۸	۳۰/۶	۴۰	۲۸
۲	۳۸۰	۲	۵	۵۰	۳/۲	۳۰	۳۹/۵	۲۹
۳	۳۸۰	۳	۷/۵	۵۰	۵/۴	۲۸	۳۸	۳۴
۴	۴۴۰	۱	۷/۵	۵۰	۹/۸	۳۳/۲	۲۲/۹	۴۲/۱
۵	۴۴۰	۲	۷/۵	۵۰	۹/۵	۳۵	۲۵	۳۹/۲
۶	۴۴۰	۳	۵	۵۰	۸/۸	۲۸	۲۳	۴۹
۷	۴۹۰	۱	۵	۵۰	۲۰/۵	۱۴/۲	۱۳/۹	۷۱
۸	۴۹۰	۲	۷/۵	۵۰	۲۹/۵	۱۴/۹	۸/۶	۷۵/۶
۹	۴۹۰	۳	۷/۵	۵۰	۳۳/۱	۱۰/۱	۸/۲	۸۱/۲
۱۰	۳۸۰	۲	۷/۵	۵۰	۳/۵	۳۵	۴۷	۱۷/۴
۱۱	۴۰۰	۲	۷/۵	۵۰	۳/۹	۳۵/۱	۴۲/۸	۲۱/۵
۱۲	۴۲۰	۲	۷/۵	۵۰	۵	۳۶/۴	۳۵	۲۷/۱
۱۳	۴۶۰	۲	۷/۵	۵۰	۱۵/۲	۲۶	۱۵	۵۸/۷
۱۴	۳۸۰	۱	۷/۵	۳۰	۳/۸	۲۴	۲۸/۴	۴۷/۵
۱۵	۳۸۰	۲	۷/۵	۳۰	۵	۲۶	۳۵	۳۹
۱۶	۳۸۰	۳	۷/۵	۳۰	۷/۲	۲۰	۲۵	۵۴
۱۷	۴۴۰	۱	۷/۵	۳۰	۱۳	۲۱	۲۱	۵۷/۲
۱۸	۴۴۰	۲	۷/۵	۳۰	۱۳/۹	۲۳	۲۴	۵۳
۱۹	۴۴۰	۳	۵	۳۰	۱۳/۸	۱۶	۱۵	۶۸

جدول ۲- شرایط آزمایش و توزیع محصولات بدست آمده بدون حضور بخار آب

شماره آزمایش	دما (°C)	(O ₂)/(C ₃ H ₈)			شدت خوراک (mL/(min g _{cat}))	تبدیل پروپان (%)	گزینش پذیری (%)		
		AA	C ₃ H ₆	CO _x			PA		
۱	۳۸۰	۱	۳۵	۵۴/۵	۳۰	۴/۵	۱۰/۵	۳۵	۵۴/۵
۲	۳۸۰	۲	۴۰	۴۸	۵۰	۳	۱۲	۴۰	۴۸
۳	۳۸۰	۳	۳۶/۴	۵۲/۳	۴۰	۴	۱۱/۳	۳۶/۴	۵۲/۳
۴	۴۰۰	۱	۳۰/۶	۶۱/۹	۳۰	۶/۸	۷/۵	۳۰/۶	۶۱/۹
۵	۴۰۰	۲	۳۴	۵۷/۳	۵۰	۴/۱	۸/۷	۳۴	۵۷/۳
۶	۴۰۰	۳	۳۲/۵	۵۹/۵	۴۰	۵/۲	۸	۳۲/۵	۵۹/۵
۷	۴۲۰	۱	۳۰	۶۲/۷	۵۰	۵/۴	۷/۳	۳۰	۶۲/۷
۸	۴۲۰	۲	۲۹	۶۲/۹	۵۰	۵/۵	۸/۱	۲۹	۶۲/۹
۹	۴۲۰	۳	۲۷/۸	۶۴/۶	۵۰	۶/۱	۷/۶	۲۷/۸	۶۴/۶
۱۰	۴۶۰	۱	۱۸	۷۸/۱	۵۰	۱۸/۹	۳/۹	۱۸	۷۸/۱
۱۱	۴۶۰	۲	۱۵/۷	۸۱	۴۰	۲۰/۳	۳/۳	۱۵/۷	۸۱
۱۲	۴۶۰	۳	۱۳/۵	۸۳/۷	۳۰	۲۴/۱	۲/۸	۱۳/۵	۸۳/۷
۱۳	۴۹۰	۱	۱۰/۸	۸۷/۶	۴۰	۳۳/۵	۱/۶	۱۰/۸	۸۷/۶
۱۴	۴۹۰	۲	۹/۲	۸۹/۶	۳۰	۳۸/۴	۱/۲	۹/۲	۸۹/۶
۱۵	۴۹۰	۳	۱۳	۸۵/۲	۵۰	۲۸/۹	۱/۸	۱۳	۸۵/۲
۱۶	۴۴۰	۲	۲۶	۶۶/۸	۵۰	۹	۷/۲	۲۶	۶۶/۸
۱۷	۴۶۰	۳	۱۷/۶	۷۸/۹	۵۰	۱۹/۲	۳/۵	۱۷/۶	۷۸/۹
۱۸	۴۲۰	۱	۲۰	۷۵/۱	۳۰	۱۰	۴/۹	۲۰	۷۵/۱
۱۹	۴۲۰	۲	۲۲/۴	۷۱/۸	۳۰	۸/۵	۵/۸	۲۲/۴	۷۱/۸
۲۰	۴۲۰	۳	۲۱/۳	۷۳/۴	۳۰	۹/۳	۵/۳	۲۱/۳	۷۳/۴

۷- مراجع

- [1] <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/acrylic-acid-market>
- [2] F. Cavani, F. Trifiro, *Catal Today*, **51**(1999) 561.
- [3] B. Silberov, M. Fathi, A. Holmen, *Appl Catal A*, **276**(2004) 17.
- [4] J. Wu, H. Yang, Y. Fan, B. Xu, Y. Chen, *J Fuel Chem Technol*, **35**(2007) 684.
- [5] H. S. Jiang, X. Mao, S. J. Xie, B. K. Zhong, *J Mol Catal A*, **185** (2002) 143
- [6] F. C. Jentoft, J. Krohnert, J. Melsheimer, T. Ressler, O. Timpe, J. Wienold, R. Schloegl, *Appl Catal A*, **256**(2003) 291.
- [7] G. Landi, L. Lisi, J. C. Volta, *J Mol Catal A*, **222**(2004) 175.
- [8] B. Deniau, J. M. M. Millet, S. Loridant, N. Christin, J. L. Dubois, *J Catal*, **260** (2008) 30.

- [9] F. Ivars, B. Solsona, E. R. Castellon, J. M. L. Nieto, *J Catal*, **262**(2009) 35.
- [10] T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu, S. Wajiki, EP 0 608 838 A2(1994).
- [11] M. M. Lin, *Appl Catal A*, **250**(2003) 287.
- [12] H. G. Lintz, S. P. Muller, *Appl Catal A*, **357** (2009) 178.
- [13] P. Concepcion, S. Hernandez, J. M. Lopez Nieto, *Appl Catal A*, **391**(2011) 92.
- [14] K. S. Oh, S. I. Woo, *Catal Today*, **137**(2008) 61.
- [15] B. Zhu, H. Li, W. Yang, L. Lin, *Catal Today*, **93-95**(2004) 229.
- [16] E. K. Novakova, J. C. Vedrine, E. G. Derouane, *J Catal*, **211**(2002) 226.
- [17] R. K. Widi, S. Bee Abd Hamid, R. Schlogl, *Reac Kinet Mech Cat Lett*, **98** (2009) 273.
- [18] D. Stern, R. K. Grasselli, *J Catal*, **167**(1997) 560.
- [19] Sh. Elhami, N. Mohmedi, *J Appl Chem*, **11**(2017) 59.
- [20] D. Creaser, B. Andersson, *Appl Catal A*, **141**(1996) 131.
- [21] M. Ai, *J Catal*, **101**(1986) 389.
- [22] M. Lin, T. B. Desai, F. W. Kaiser, P. D. Klugherz, *Catal Today*, **61**(2000) 223
- [23] L. Luo, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J Catal*, **200**(2001) 222.
- [24] G. Landi, L. Lisi, J.C. Volta, *Catal. Today*, **91-92** (2004) 275.
- [25] E.K. Novakova, Ph.D. thesis, Department of Chemistry, Liverpool University, (2002).
- [26] M. R. Rahimpour, H. ElekaeiBehjati, *Fuel Process Technol*, **90**(2009) 792.
- [27] K. Keyvanloo, M. Sedighi, J. Towfighi, *Chem Eng J*, **209**(2012) 255.
- [28] K. Omata, S. Kobayashia, J. Horiguchi, Y. Kobayashi, Y. Yamazaki, M. Yamada, *Appl Catal A*, **425-426**(2012) 170.
- [29] D. Zhonghua, W. Hongxin, C. Wenling, Y. Weishen, *Chin J Catal*, **29** (2008) 1032.
- [30] G. Mazloom, S. M. Alavi, *Particulate science and technology*, **33** (2015) 204.
- [31] G. Mazloom, S. M. Alavi, *Iranian Journal of Catalysis*, **4** (2014) 149.
- [32] R. Fushimi, S. O. Shekhtman, A. Gaffney, S. Han, G. S. Yablonsky, J. T. Gleaves, *Ind Eng Chem Res*, **44** (2005) 6310.
- [33] J. L. Callahan, R. K. Grasselli, *AICHE J*, **9** (1963) 755.
- [34] L. Kihlborg, *Acta Chem Scand*, **23** (1969) 1834.

- [35] H.S. Jiang, X. Mao, S.J. Xie, B.K. Zhong, *J Mol Catal A*, **185** (2002) 143.
- [36] G. Mestl, Ch. Gottschall, R. Linsmeier, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, *JMol Catal A: Chem*, **162** (2000) 463.
- [37] M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, R. Schlögl, *J Mol Catal A: Chem*, **174** (2001) 169.

