

بررسی عملکرد اکسیژن در تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید بر روی کاتالیست $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ به کمک مدل سازی سینتیکی

گلشن مظلوم^{۱*} و شیدا اسماعیلی^۲

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۹۷/۰۸/۲۳ پذیرش مقاله: ۹۷/۱۱/۰۱	
واژگان کلیدی: اکریلیک اسید، پروپان، مدل سازی سینتیکی، اثر اکسیژن، $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$	به منظور بررسی نحوه عملکرد اکسیژن 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 مدل سازی سینتیکی استفاده شده است. داده های آزمایشگاهی در شرایط عملیاتی مختلف در یک راکتور بستر ثابت لوله ای جمع آوری شده اند. یک شبکه واکنشی متشکل از واکنش های موازی/ متوالی با مسیرهای مختلف برای تولید اکسیدهای کربن در نظر گرفته شده است. فرضیاتی که در توسعه این مدل ها در نظر گرفته شده، عبارت است از: وجود سایت های کاتالیستی با فعالیت های مختلف، ارتباط/عدم ارتباط سایت های کاتالیستی با یکدیگر، ارتباط/عدم ارتباط سایت های کاتالیستی با اکسیژن فاز گاز و همچنین نوع اکسیژن فعال در واکنش های مختلف. بر اساس این فرضیات و نیز با در نظر گرفتن شبکه واکنشی، ۵ مدل سینتیکی بر پایه مکانیسم مارس-ون کروون و مکانیسم الی-ریدل توسعه داده شده و پارامترهای سینتیکی با استفاده از الگوریتم ژنتیک بهینه شده اند. نتایج نشان می دهد علت اینکه مقدار اکسیژن گازی، تأثیر چندانی بر گزینش پذیری نسبت به اکریلیک اسید ندارد، در حالی که بر گزینش پذیری نسبت به CO_x بسیار اثرگذار است، آن است که اکسیژن فاز گاز به صورت مستقیم، نقشی در تولید اکسیژن شبکه ای ندارد؛ در حالی که اکسیدهای کربن در مسیری جداگانه از واکنش بین پروپان با سایت غیرگزینشی اکسیژن جذب شده بر سطح کاتالیست تولید می شود که غلظت این سایت وابستگی مستقیم به فشار جزئی اکسیژن گازی دارد. می توان نتیجه گرفت هرچه پروپان و اکسیژن در این واکنش، تماس کمتری با یکدیگر داشته باشند، گزینش پذیری نسبت به محصولات مطلوب، افزایش می یابد. بر این اساس، راکتورهای بستر سیال دوناحیه ای و گردان برای این واکنش پیشنهاد می شود.

۱- مقدمه

می شود. در سال های اخیر، توجه بسیار زیادی به راه حل های جایگزین، از جمله تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید (واکنش ۱) به دلایل اقتصادی و زیست محیطی معطوف شده است [۱-۶].



اکریلیک اسید، یک ترکیب آلی و ساده ترین کربوکسیلیک اشباع نشده است که برای تولید پلیمرها، پارچه ها، صنایع جوهر، پلاستیک ها، سوپر جاذب ها، مواد شوینده و صنایع بسته بندی مواد غذایی کاربرد دارد [۱]. امروزه اکریلیک اسید با روشی دومرحله ای شامل تبدیل پروپیلن به ماده واسطه آکروئین و سپس آکروئین به اکریلیک اسید، تولید

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: g.mazloom@umz.ac.ir

۱. استادیار، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه مازندران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه مازندران

پروپان پرداخته‌اند، مشاهده کرده‌اند که کارایی کاتالیست نسبت به غلظت اکسیژن از درجه ۰/۲ است. همان طور که مشاهده می‌شود اظهار نظرهای متفاوت و بعضاً متناقضی در مورد تأثیر اکسیژن در واکنش یادشده وجود دارد.

سینتیک تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید به دلیل پیچیدگی‌های فیزیکی و شیمیایی موجود، بسیار کم مورد مطالعه قرار گرفته است [۵، ۱۸ و ۱۹]. به‌عنوان مثال، مظلوم و علوی [۱۸] شبکه واکنشی همانند شکل (۱) را در نظر گرفته و نشان داده‌اند که مدل مبتنی بر مکانیسم مارس-ون کروئل (MVK) نسبت به مدل مبتنی بر مکانیسم الی-ریدل، تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد؛ اما شبکه واکنشی آن‌ها بسیار ساده است و تنها یک مسیر برای تولید CO_x دارد. از طرف دیگر، وجود تنها یک نوع اکسیژن (اکسیژن شبکه‌ای در مدل MVK و اکسیژن جذب‌شده بر سطح کاتالیست در مدل الی-ریدل) در تمام واکنش‌های مطلوب و نامطلوب در نظر گرفته شده است؛ در حالی که سایت‌های کاتالیستی متنوعی در یک کاتالیست وجود دارد که می‌تواند نقش‌هایی متفاوت در واکنش ایفا کند. مدل‌سازی سینتیکی، ابزاری مناسب برای مطالعه کمی سرعت واکنش و بررسی سایت‌های کاتالیستی است. به‌عنوان مثال، یعقوبی و همکاران [۲۱] رفتار دانه کاتالیست را در واکنش جفت شدن اکسایشی متان از طریق مدل‌سازی سینتیکی در کنار پدیده‌های انتقال، مورد بررسی قرار داده‌اند. همچنین مدل‌سازی سینتیکی بر پایه مکانیسم، رویکردی مناسب برای روشن کردن عملکرد اجزای خوراک در واکنش است و توسط محققان مختلف مورد استفاده قرار گرفته است [۱۹ و ۲۲]. کریسر و همکاران [۲۲] از مدل‌سازی سینتیکی بر پایه مکانیسم MVK استفاده و در مورد نقش اکسیژن در هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان بحث کرده‌اند. همچنین در مورد نقش بخار آب در تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید از مطالعات سینتیکی استفاده شده است [۱۹].



شکل ۱- شبکه واکنش‌های تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید [۱۸]

در سال‌های اخیر، استفاده از الگوریتم ژنتیک^۲ (GA) در زمینه‌های مختلفی همچون بهینه‌سازی سازه [۲۳]،

در بین کاتالیست‌های بررسی‌شده، در تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید، اکسیدهای فلزی چندجزئی از جمله MoVTeNbO به‌عنوان یک کاتالیست امیدبخش توسط محققان مختلف پیشنهاد شده است [۷ و ۸]. در کاتالیست چهار فلزی MoVTeNbO، سایت‌های فعال متشکل از دو عنصر Mo و V مسئول اصلی فعال‌سازی پروپان هستند. تلیوم در سایت‌های فعالی نقش دارد که مسئول تولید اکریلیک اسید هستند و وجود Nb به منظور جلوگیری از تصعید تلیوم از روی سطح کاتالیست و افزایش پایداری آن، ضروری است [۶]. کاتالیست مؤثر MoVTeNbO دارای دو فاز کریستالی M1 (با فرمول $M=Mo, V$) و ساختار اورتورومبیک و M2 (با فرمول $(TeO)_{2-2x}(Te_2O)_xM_{20}O_{56}$) که در آن $M=Mo, V$ و ساختار کریستالی هگزاگونال است [۹]. علی‌رغم تلاش‌های بسیار زیادی که در زمینه اصلاح ساختار کاتالیست صورت گرفته، متأسفانه کاتالیست‌های موجود هنوز نمی‌توانند کارایی لازم را برای تجاری کردن تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید فراهم کنند. همواره در اکسیداسیون جزئی پروپان در کنار اکریلیک اسید، محصولات جانبی متعددی از قبیل پروپیلن، استیک اسید، پروپانونیک اسید و به‌ویژه اکسیدهای کربن (CO_x) مشاهده می‌شود [۱۰ و ۱۱]. در کنار نوع کاتالیست، شرایط واکنش از قبیل دما، سرعت فضایی، مقدار بخار آب، به‌ویژه مقدار اکسیژن، بسیار تأثیرگذارند [۱۲-۱۴]. Lin مشاهده کرده است که با افزایش مقدار اکسیژن، تبدیل پروپان افزایش می‌یابد؛ ولی در مقابل، اکسیژن زیادی باعث سوختن اکریلیک اسید و تبدیل آن به CO_x می‌شود [۸]. راموس و همکاران [۱۵] نیز مشاهده کرده‌اند هرچه مقدار اکسیژن بیشتر باشد، واکنش در جهت نامطلوب پیش می‌رود. در بررسی اکسیداسیون جزئی پروپان به اکریلیک اسید بر روی کاتالیست NiMo توسط گراسلی و همکاران [۱۶] گزارش شده است که کارایی کاتالیست نسبت به غلظت اکسیژن گازی از درجه صفر است. به عبارت دیگر، مقدار اکسیژن، تأثیر چندانی در کارایی کاتالیست ندارد. در مقابل، نوواکوا و همکاران [۱۳] و ویدی و همکاران [۱۷] که به ترتیب به بررسی کارایی کاتالیست‌های MoVTeNbO و MoVSbNbO در اکسیداسیون جزئی

² Genetic algorithm

¹ Mars-Van Krevelen

جدول ۱ به صورت خلاصه و در پیوست الف با جزئیات آورده شده است. شرایط آزمایش به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که محدودیت‌های انتقال جرم داخلی و خارجی وجود نداشته باشد. همان طور که در پیوست الف می‌توان مشاهده کرد، علاوه بر اکریلیک اسید، محصولاتی از قبیل CO_x ، پروپیلن و مقدار بسیار ناچیزی پروپانوئیک اسید، تولید شده است. محصولاتی چون آب، پروپانوئیک اسید و اکریلیک اسید پس از جمع‌آوری در کندانسور به صورت آف-لاین با استفاده از کروماتوگراف مایع (HPLC) از نوع Lachrom و مجهز به ستون C8 آنالیز شدند. بقیه محصولات از قبیل CO_2 ، CO ، پروپیلن و همچنین خوراک واکنش‌ناده با استفاده از کروماتوگراف گازی (GC) آن-لاین از نوع ThermoFinnigan سری KAV 00109، آنالیز شدند. بعد از گذشت نیم ساعت از شروع واکنش، محصول واکنش به GC تزریق شد. این کار چند بار دیگر نیز هر کدام به فاصله ۴۵ دقیقه تکرار شد. بعد از حصول اطمینان از رسیدن به شرایط پایا و اینکه بین پیک‌های به‌دست‌آمده تفاوت چندانی وجود ندارد، محصولات سه بار دیگر هر کدام به فاصله ۴۵ دقیقه به GC تزریق شد و برای به دست آوردن دقیق‌تر غلظت‌های خروجی، بین این سه تزریق، میانگین گرفته شد. این کار درباره محصول مایع نیز به همین روش تکرار شد. جزئیات بیشتر در مورد تست کاتالیستی در مراجع [۱۸ و ۱۹] آمده است. درصد تبدیل پروپان و گزینش‌پذیری نسبت به مواد مختلف، بر اساس روابط زیر محاسبه شده است:

$$\text{C}_3\text{H}_8 \text{ Conversion (\%)} = \frac{\text{moles of C}_3\text{H}_8 \text{ consumed}}{\text{moles of C}_3\text{H}_8 \text{ introduced}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{selectivity for i (\%)} = \frac{\text{moles of i formed}}{\text{moles of C}_3\text{H}_8 \text{ consumed}} * 100 \quad (3)$$

جدول ۱- شرایط عملیاتی مورد استفاده در تست‌های کاتالیستی

شرایط عملیاتی	دما (°C)	$(\text{O}_2)/(\text{C}_3\text{H}_8)$	$(\text{Steam})/(\text{C}_3\text{H}_8)$	سرعت فضایی ($\text{mL min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$)
	۳۸۰-۵۰۰	۱ و ۲	۷/۵	۳۳/۳ و ۵۰/۷

جزئی، از مکانیسم MVK پیروی می‌کنند [۱۸ و ۲۲]. در این مکانیسم، ابتدا هیدروکربن با اکسیژن شبکه‌ای واکنش

مدیریت انرژی [۲۴] و تخمین پارامترهای سینتیکی [۲۵] به دلیل پیشرفت ماشین‌های محاسبه‌گر رواج یافته است. در این تحقیق، نقش اکسیژن در تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید بر روی کاتالیست MoVTeNbO مورد مطالعه قرار گرفته است. یک شبکه واکنشی پیچیده با واکنش‌های متوالی/رقابتی و همچنین مسیرهای متفاوت تولید CO_x در نظر گرفته شده است. بر اساس این شبکه واکنشی، چندین مدل سینتیکی بر پایه مکانیسم MVK توسعه داده شده و توانایی آن‌ها در پیش‌بینی داده‌های تجربی ارزیابی گردیده است. با مقایسه نتایج به‌دست‌آمده درباره اینکه چه نوع اکسیژنی (شبکه‌ای و/یا جذب‌شده بر سطح کاتالیست) در واکنش‌های مطلوب و نامطلوب شرکت می‌کند، بحث 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 است و پارامترهای مدل سینتیکی به کمک GA بهینه شده‌اند. هدف از این تحقیق، استفاده از مدل‌سازی به‌عنوان ابزاری برای استخراج اطلاعات بیشتر درباره مکانیسم واکنش از داده‌های تجربی است تا اینکه بخواهد بهترین مدل سینتیکی را ارائه دهد.

۲- بخش تجربی

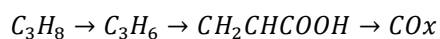
کاتالیست $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ به روش دوغابی تهیه شد. در این روش، نمک‌های ماده اولیه به نسبت مشخص در آب حل شد. سپس عملیات خشک کردن و به دنبال آن، عملیات کلسیناسیون در مجاورت نیتروژن انجام گرفت. جزئیات بیشتر در مورد روش ساخت و تعیین مشخصات کاتالیست، در مراجع [۱۸ و ۱۹] آمده است. تست‌های کاتالیستی در یک رآکتور بستر ثابت لوله‌ای از جنس کوارتز صورت گرفت. خوراک، مخلوطی از پروپان، اکسیژن، نیتروژن و بخار آب بود. برای تأمین بخار آب، دبی مشخصی از آب توسط پمپ سرنگی به سمت رآکتور فرستاده شد و قبل از ورود به رآکتور، به بخار تبدیل شد. محدوده شرایط عملیاتی مورد استفاده در این تحقیق، در

۳- مدل‌سازی

محققان مختلف نشان داده‌اند که واکنش‌های اکسیداسیون

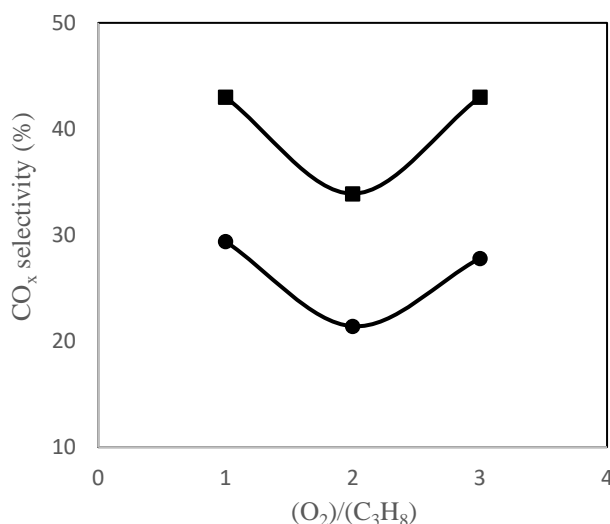
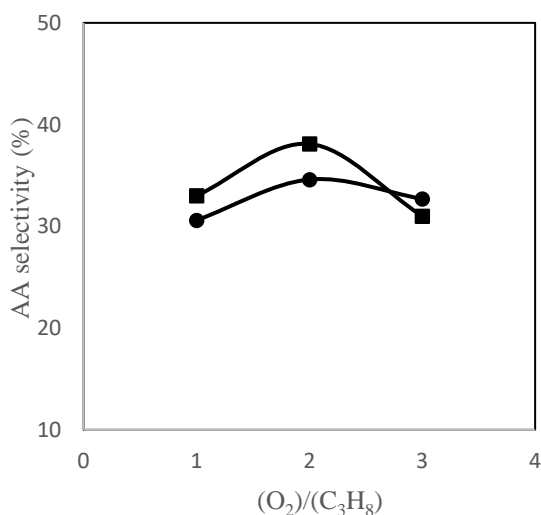
می‌دهد؛ در نتیجه، محصول، تولید شده، کاتالیست کاهیده می‌شود. سپس کاتالیست کاهیده دوباره با اکسیژن فاز گاز واکنش داده، اکسید می‌گردد.

شکل (۲) شبکه واکنشی مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. این شبکه با توجه به محصولات به دست آمده (پیوست الف) و مراجع مختلف [۱۲، ۱۳ و ۱۶]، رسم شده است. به علت وجود ناچیز استیک اسید و پروپانوئیک اسید در محصولات، مسیرهای منتهی به این مواد در نظر گرفته نشدند. همچنین نتایج تست کاتالیستی نشان می‌دهد در طول ۷ ساعت از زمان واکنش، میزان تبدیل پروپان تقریباً ثابت است. میزان تبدیل پروپان برای یکی از آزمایش‌ها در پیوست (ب) آورده شده است. این مسئله نشان می‌دهد کاتالیست در طول ۷ ساعت از زمان واکنش پایدار است و می‌توان از واکنش‌های جانبی که کک تولید می‌کنند، صرف نظر کرد. تمام کک احتمالی تولیدی، به واسطه بخار آب و اکسیژن موجود در خوراک در فرایند اکسیداسیون شرکت می‌کنند. تو و همکاران [۵] نیز که سینتیک تبدیل گزینش پذیر پروپان به اکریلیک اسید را بر روی کاتالیست MoVTeNbO مدل سازی کرده‌اند، واکنش تشکیل کک و غیرفعال شدن کاتالیست را در نظر نگرفته‌اند. علاوه بر این، با دقت در توزیع محصولات می‌توان مشاهده کرد که غلظت اکسیژن، تأثیر چندانی بر گزینش پذیری نسبت به اکریلیک اسید ندارد؛ در حالی که گزینش پذیری نسبت به CO_x بسیار تحت تأثیر مقدار اکسیژن موجود در خوراک است. در شکل (۳)، داده‌های تجربی گزینش پذیری اکریلیک اسید و



شکل ۲- شبکه واکنش‌های تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید بر روی کاتالیست $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$

با توجه به شبکه واکنشی ارائه شده در شکل (۲)، در مسیر تبدیل پروپان به اکریلیک اسید، واکنش‌های ۱ تا ۶ (روابط ۹-۴) در نظر گرفته می‌شوند. اکسیژن مصرفی در واکنش‌های مطلوب، از نوع اکسیژن شبکه‌ای^۱ در نظر گرفته شده است. (واکنش‌های مطلوب از مکانیسم MVK تبعیت می‌کنند). در واکنش‌های نامطلوب، با توجه به مکانیسم توسعه داده شده، اکسیژن مصرفی می‌تواند از نوع اکسیژن شبکه‌ای یا اکسیژن جذب شده بر سطح کاتالیست^۲ باشد. از آنجا که سطح ویژه کاتالیست‌های گروه MoVTeNbO بسیار کم است (کمتر از $10 \text{ m}^2/\text{gr}$) [۱۳]، فرض شده هیدروکربن‌ها پس از جذب بر سطح کاتالیس، بسیار سریع دفع شوند (رابطه ۱۰). به همین دلیل، تمام هیدروکربن‌ها در فاز گاز در واکنش‌های ۱ تا ۵ شرکت می‌کنند.

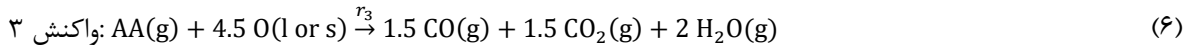


² Adsorbed

¹ Lattice

شکل ۳- داده‌های تجربی گزینش‌پذیری اکریلیک اسید و CO_x در مقادیر مختلف اکسیژن

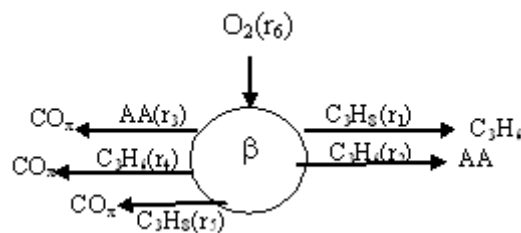
$T=440$ ($^{\circ}\text{C}$), $\text{GHSV}=66.7$ $\text{mL}/(\text{h.g})$ ■ $T=380$ ($^{\circ}\text{C}$), $\text{GHSV}=50$ $\text{mL}/(\text{h.g})$ •



(

شرکت می‌کند. مدل اول به صورت شماتیک در شکل (۴) رسم شده که در آن، β کسری از سطح کاتالیست است که در حالت کاهیده قرار دارد. معادلات سرعت حاکم بر مدل اول، در جدول ۲ آمده است.

مدل اول: فرض می‌شود تمام واکنش‌های ۱ تا ۵ (چه مطلوب و چه نامطلوب) از مکانیسم MVK تبعیت می‌کنند. کاتالیست فقط یک نوع اکسیژن شبکه‌ای تولید می‌کند و در تمام واکنش‌ها، فقط همین یک نوع اکسیژن شبکه‌ای



شکل ۴- شمای مدل سینتیکی اول

جدول ۲- معادلات سرعت حاکم بر مدل اول

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8} (1 - \beta) \\ r_2 &= k_2 P_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta) \\ r_3 &= k_3 P_{\text{AA}} (1 - \beta) \\ r_4 &= k_4 P_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta) \\ r_5 &= k_5 P_{\text{C}_3\text{H}_8} (1 - \beta) \\ r_6 &= k_6 P_{\text{O}_2} \beta \\ \beta &= \frac{0.5k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8} + 1.5k_2 P_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2.25k_3 P_{\text{AA}} + 3.75k_4 P_{\text{C}_3\text{H}_6} + 4.25k_5 P_{\text{C}_3\text{H}_8}}{k_6 P_{\text{O}_2} + 0.5k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8} + 1.5k_2 P_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2.25k_3 P_{\text{AA}} + 3.75k_4 P_{\text{C}_3\text{H}_6} + 4.25k_5 P_{\text{C}_3\text{H}_8}} \end{aligned}$$

معادله‌ای که مقدار β را به دست می‌دهد، در جدول ۲ آمده است.

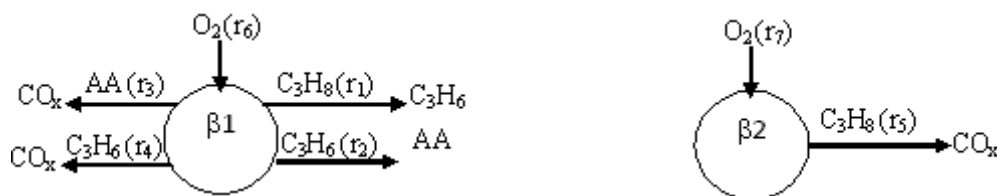
بخار آب به صورت مستقیم در معادلات سرعت وارد نشده؛ زیرا مقدار آن در خوراک ورودی، چند برابر استوکیومتری

با فرض اینکه مکانیسم MVK به شکل پایا صورت می‌گیرد، غلظت اکسیژن شبکه‌ای بر سطح کاتالیست همواره ثابت است. به عبارت دیگر، سرعت مصرف اکسیژن شبکه‌ای در r_1 ، r_2 ، r_3 ، r_4 و r_5 با سرعت تولید آن در r_6 معادل است.

می‌کنند. فعالیت سایت β_2 بسیار بیشتر از سایت β_1 در نظر گرفته شده است؛ به طوری که β_2 به صورت مستقیم پروپان را به CO_x تبدیل می‌کند. بنابراین β_2 یک سایت گزینش‌ناپذیر است. مدل دوم به صورت شماتیک در شکل (۵) رسم شده است. معادلات سرعت حاکم بر مدل دوم در جدول ۳ آمده است. β_1 و β_2 نیز با فرض پایا بودن غلظت اکسیژن شبکه‌ای بر روی سطح کاتالیست محاسبه می‌شوند. روابط مربوط به مدل دوم، در جدول ۳ آورده شده است.

است. علاوه بر این، در تمام تست‌های سینتیکی، مقدار آن یکسان و به اندازه $\frac{steam}{propane} = 7.5$ است (ر.ک: پیوست الف). همچنین نتایج تحقیقات نشان می‌دهد [۱۸] تأثیر مستقیم بخار آب در سینتیک واکنش، ناچیز است و بخار آب با بهبود ساختار کاتالیست در واکنش شرکت می‌کند.

مدل دوم: فرض می‌شود تمام واکنش‌ها (چه مطلوب و چه نامطلوب) از مکانیسم MVK تبعیت می‌کنند. کاتالیست، دو نوع اکسیژن شبکه‌ای (β_1, β_2) تولید می‌کند که این دو نوع اکسیژن شبکه‌ای مستقل از هم در واکنش شرکت



شکل ۵- شمای مدل سینتیکی دوم

جدول ۳- معادلات سرعت حاکم بر مدل دوم

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 P_{C_3H_8} (1 - \beta_1) \\
 r_2 &= k_2 P_{C_3H_6} (1 - \beta_1) \\
 r_3 &= k_3 P_{AA} (1 - \beta_1) \\
 r_4 &= k_4 P_{C_3H_6} (1 - \beta_1) \\
 r_5 &= k_5 P_{C_3H_8} (1 - \beta_2) \\
 r_6 &= k_6 P_{O_2} \beta_1 \\
 r_7 &= k_7 P_{O_2} \beta_2 \\
 \beta_1 &= \frac{0.5k_1 P_{C_3H_8} + 1.5k_2 P_{C_3H_6} + 2.25k_3 P_{AA} + 3.75k_4 P_{C_3H_6}}{k_6 P_{O_2} + 0.5k_1 P_{C_3H_8} + 1.5k_2 P_{C_3H_6} + 2.25k_3 P_{AA} + 3.75k_4 P_{C_3H_6}} \\
 \beta_2 &= \frac{4.25k_5 P_{C_3H_8}}{k_7 P_{O_2} + 4.25k_5 P_{C_3H_8}}
 \end{aligned}$$

فعالیت اکسیژن جذب‌شده بسیار بیشتر از اکسیژن شبکه‌ای در نظر گرفته شده است؛ در نتیجه، اکسیژن جذب‌شده یک سایت گزینش‌ناپذیر را تولید می‌کند؛ به طوری که به صورت مستقیم پروپان را به CO_x تبدیل می‌کند. واکنش‌های مطلوب از مکانیسم MVK (اکسیژن شبکه‌ای) و واکنش‌های نامطلوب از مکانیسم الی-ریدل (اکسیژن جذب‌شده) پیروی می‌کنند. مدل چهارم به صورت شماتیک در شکل (۷) رسم شده است.

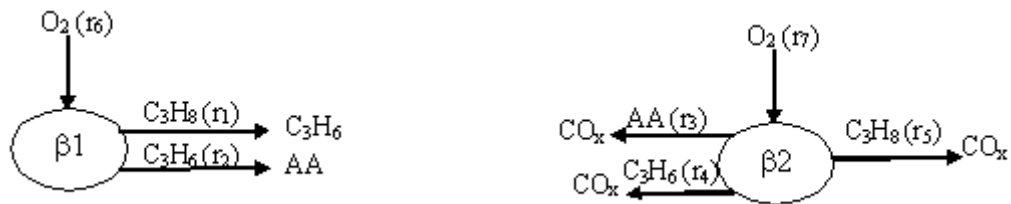
همچنین در این مدل واکنش جذب همواره به صورت تعادلی در نظر گرفته می‌شود. به عبارت دیگر، سرعت واکنش شیمیایی، کمتر از سرعت واکنش جذب/دفع است؛ در نتیجه، غلظت اکسیژن جذب‌شده به‌وسیلهٔ معادلهٔ

مدل سوم: فرض می‌شود تمام واکنش‌ها (چه مطلوب و چه نامطلوب) از مکانیسم MVK تبعیت می‌کنند. کاتالیست، دو نوع اکسیژن شبکه‌ای تولید می‌کند که این دو نوع اکسیژن شبکه‌ای مستقل از هم در واکنش شرکت می‌کنند؛ با این تفاوت که واکنش‌های مطلوب بر روی یک نوع اکسیژن شبکه‌ای و واکنش‌های نامطلوب بر روی اکسیژن شبکه‌ای نوع دوم صورت می‌گیرد. مدل دوم به صورت شماتیک در شکل (۶) رسم شده است. معادلات سرعت حاکم بر مدل سوم، β_1 و β_2 در جدول ۴ آمده است.

مدل چهارم: فرض می‌شود کاتالیست، دو نوع اکسیژن (اکسیژن شبکه‌ای و اکسیژن جذب‌شده بر سطح کاتالیست) تولید می‌کند که مستقل از هم در واکنش شرکت می‌کنند.

است که α کسری از سطح است که به وسیله اکسیژن جذب شده پوشیده شده است.

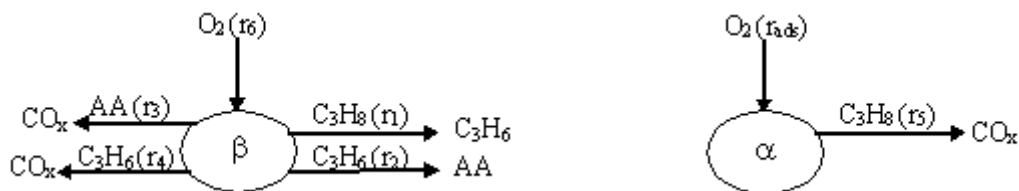
ایزوترم جذب لانگمویر (جدول ۵) بیان می‌شود. معادلات سرعت حاکم بر مدل چهارم در جدول ۵ آمده



شکل ۶- شمای مدل سینتیکی سوم

جدول ۴- معادلات سرعت حاکم بر مدل سوم

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 P_{C_3H_8} (1 - \beta_1) \\
 r_2 &= k_2 P_{C_3H_6} (1 - \beta_1) \\
 r_3 &= k_3 P_{AA} (1 - \beta_2) \\
 r_4 &= k_4 P_{C_3H_6} (1 - \beta_2) \\
 r_5 &= k_5 P_{C_3H_8} (1 - \beta_2) \\
 r_6 &= k_6 P_{O_2} \beta_1 \\
 r_7 &= k_7 P_{O_2} \beta_2 \\
 \beta_1 &= \frac{0.5k_1 P_{C_3H_8} + 1.5k_2 P_{C_3H_6}}{k_6 P_{O_2} + 0.5k_1 P_{C_3H_8} + 1.5k_2 P_{C_3H_6}} \\
 \beta_2 &= \frac{2.25k_3 P_{AA} + 3.75k_4 P_{C_3H_6} + 4.25k_5 P_{C_3H_8}}{k_7 P_{O_2} + 2.25k_3 P_{AA} + 3.75k_4 P_{C_3H_6} + 4.25k_5 P_{C_3H_8}}
 \end{aligned}$$



شکل ۷- شمای مدل سینتیکی چهارم

جدول ۵- معادلات سرعت حاکم بر مدل چهارم

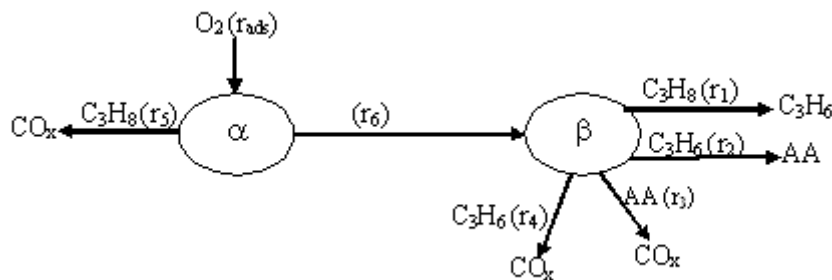
$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 P_{C_3H_8} (1 - \beta) \\
 r_2 &= k_2 P_{C_3H_6} (1 - \beta) \\
 r_3 &= k_3 P_{AA} (1 - \beta) \\
 r_4 &= k_4 P_{C_3H_6} (1 - \beta) \\
 r_5 &= k_5 P_{C_3H_8} \alpha \\
 r_6 &= k_6 P_{O_2} \beta \\
 \beta &= \frac{0.5k_1 P_{C_3H_8} + 1.5k_2 P_{C_3H_6} + 2.25k_3 P_{AA} + 3.75k_4 P_{C_3H_6}}{k_6 P_{O_2} + 0.5k_1 P_{C_3H_8} + 1.5k_2 P_{C_3H_6} + 2.25k_3 P_{AA} + 3.75k_4 P_{C_3H_6}} \\
 \alpha &= \frac{\sqrt{K_{ads} P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_{ads} P_{O_2}}}
 \end{aligned}$$

پنجم به صورت شماتیک در شکل (۸) رسم شده است. معادلات سرعت حاکم بر مدل پنجم، α و β در جدول ۶ آمده است.

واکنش ۶ در مدل پنجم در رابطه ۱۱ آمده است.



مدل پنجم: تفاوتی که این مدل با مدل چهارم دارد، آن است که در این مدل فرض شده است اکسیژن جذب شده و اکسیژن شبکه‌ای با یکدیگر در ارتباط هستند؛ به این ترتیب که ابتدا اکسیژن از فاز گازی یک واکنش تعادلی بر روی کاتالیست جذب می‌شود، سپس به وسیله واکنشی دیگر، اکسیژن جذب شده به شبکه‌ای تبدیل می‌شود. مدل



شکل ۸- شمای مدل سینتیکی پنجم

جدول ۶- معادلات سرعت حاکم بر مدل پنجم

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 P_{C_3H_8} (1 - \beta) \\
 r_2 &= k_2 P_{C_3H_6} (1 - \beta) \\
 r_3 &= k_3 P_{AA} (1 - \beta) \\
 r_4 &= k_4 P_{C_3H_6} (1 - \beta) \\
 r_5 &= k_5 P_{C_3H_8} \alpha \\
 r_6 &= k_6 \alpha \beta \\
 \beta &= \frac{k_1 P_{C_3H_8} + 3k_2 P_{C_3H_6} + 4.5k_3 P_{AA} + 7.5k_4 P_{C_3H_6}}{k_6 \alpha + k_1 P_{C_3H_8} + 3k_2 P_{C_3H_6} + 4.5k_3 P_{AA} + 7.5k_4 P_{C_3H_6}} \\
 \alpha &= \frac{\sqrt{K_{ads} P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_{ads} P_{O_2}}}
 \end{aligned}$$

آزمایش‌ها است. در پیوست (ج) مقادیر عددی مورد استفاده در متغیرهای الگوریتم ژنتیک، فهرست شده است.

$$OF = \min \sum_{j=1}^{n_{run}} \left[\left(\frac{y_{exp} - y_{sim}}{y_{exp}} \right)^2 \right] \quad (12)$$

ثوابت سرعت k_i و ثابت جذب K_{ads} به صورت معادله آرنیوس در نظر گرفته شده‌اند (روابط ۱۳ و ۱۴):

$$k_i = k_{i0} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (13)$$

$$K_{ads} = K_{ads0} \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (14)$$

از رابطه گاز ایدئال برای محاسبه فشار جزئی گازها استفاده شده است:

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (15)$$

۴- روش حل

با توجه به داده‌های سینتیکی ارائه شده در پیوست (الف)، از آنجا که میزان تبدیل در بعضی موارد، بیشتر از ۱۰٪ است، از روش راکتور انتگرالی برای حل معادلات سرعت استفاده شد. در این روش، روابط مربوط به سرعت واکنش اجزای مختلف در هر مدل، یک دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی را تولید می‌کند که برای هر جزء حول جرم کاتالیست به روش اویلر بهبودیافته انتگرال گرفته شد تا میزان تبدیل پروپان و گزینش پذیری نسبت به هر جزء پیش‌بینی شود. ثوابت سینتیکی از طریق مینیمم کردن تابع هدف (رابطه ۱۲) با به‌کارگیری الگوریتم ژنتیک بهینه شدند. در رابطه ۱۲، Y تبدیل پروپان، گزینش پذیری نسبت به اکریلیک اسید، پروپیلن و CO_x و n_{run} تعداد کل

کرد که تقریباً نقاط به صورت قرینه در دو طرف خط نیم‌ساز توزیع شده‌اند.

مقادیر پیش‌بینی شده تبدیل پروپان و گزینش‌پذیری نسبت به محصولات مختلف توسط بهترین مدل (مدل پنجم) با مقادیر تجربی در شکل‌های (۹) و (۱۰) مقایسه شده‌اند. شکل نشان می‌دهد که تبدیل پروپان با کاهش سرعت فضایی افزایش می‌یابد. این روند افزایشی توسط مدل پنجم به خوبی پیش‌بینی شده است. داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهند مقدار اکسیژن بر تبدیل پروپان تأثیرگذاری قابل توجهی دارد. این رفتار توسط مدل پنجم در سرعت فضایی کمتر، بهتر بازتاب داده شده است. همان طور که قبلاً هم گفته شد، از داده‌های آزمایشگاهی این طور استنباط می‌شود که مقدار اکسیژن و سرعت فضایی، تأثیر بسیار کمی بر گزینش‌پذیری اکریلیک اسید دارند، همان گونه که به خوبی توسط مدل پنجم پیش‌بینی شده است. در حالی که مقادیر پیش‌بینی شده گزینش‌پذیری CO_x توسط مدل پنجم در هماهنگی با داده‌های تجربی، پراکندگی گسترده تری را نسبت به سرعت فضایی و مقدار اکسیژن نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۱۰) می‌توان نتیجه گرفت مدل پنجم به خوبی می‌تواند اثر دمای واکنش بر توزیع محصولات را پیش‌بینی کند.

به منظور ارزیابی مدل‌های سینتیکی توسعه داده شده، از ضریب تشخیص (R^2) استفاده شده است. همچنین مقادیر خطای نسبی (RAE) برای مدل‌های مختلف با استفاده از رابطه ۱۶ محاسبه و مقایسه شده‌اند.

$$RAE = \frac{1}{n_{run}} \sum_{run} \frac{|Y^{sim} - Y^{exp}|}{Y^{exp}} \quad (16)$$

۵- نتایج

پارامترهای سینتیکی مدل‌های توسعه داده شده، شامل k_i و E_i ها و مقدار تابع هدف (رابطه ۱۲) که به وسیله الگوریتم ژنتیک تخمین زده شده‌اند، در جدول ۷ آمده است. مقادیر R^2 و RAE نیز برای مدل‌های توسعه داده شده، محاسبه و در جدول ۸ آورده شده است. با توجه به جدول ۷ آشکارا می‌توان نتیجه گرفت که مدل پنجم بهتر می‌تواند اکسیداسیون جزئی پروپان را بر روی کاتالیست $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$ پیش‌بینی کند، علی‌رغم اینکه تعداد پارامترهای قابل تنظیم این مدل با بقیه مدل‌ها یکسان است (به غیر از مدل اول که ۱۲ پارامتر قابل تنظیم دارد).

مقادیر پیش‌بینی شده تبدیل پروپان، گزینش‌پذیری نسبت به اکریلیک اسید، پروپیلن و CO_x توسط مدل توسعه داده شده پنجم در پیوست (د) مقایسه شده‌اند. می‌توان مشاهده

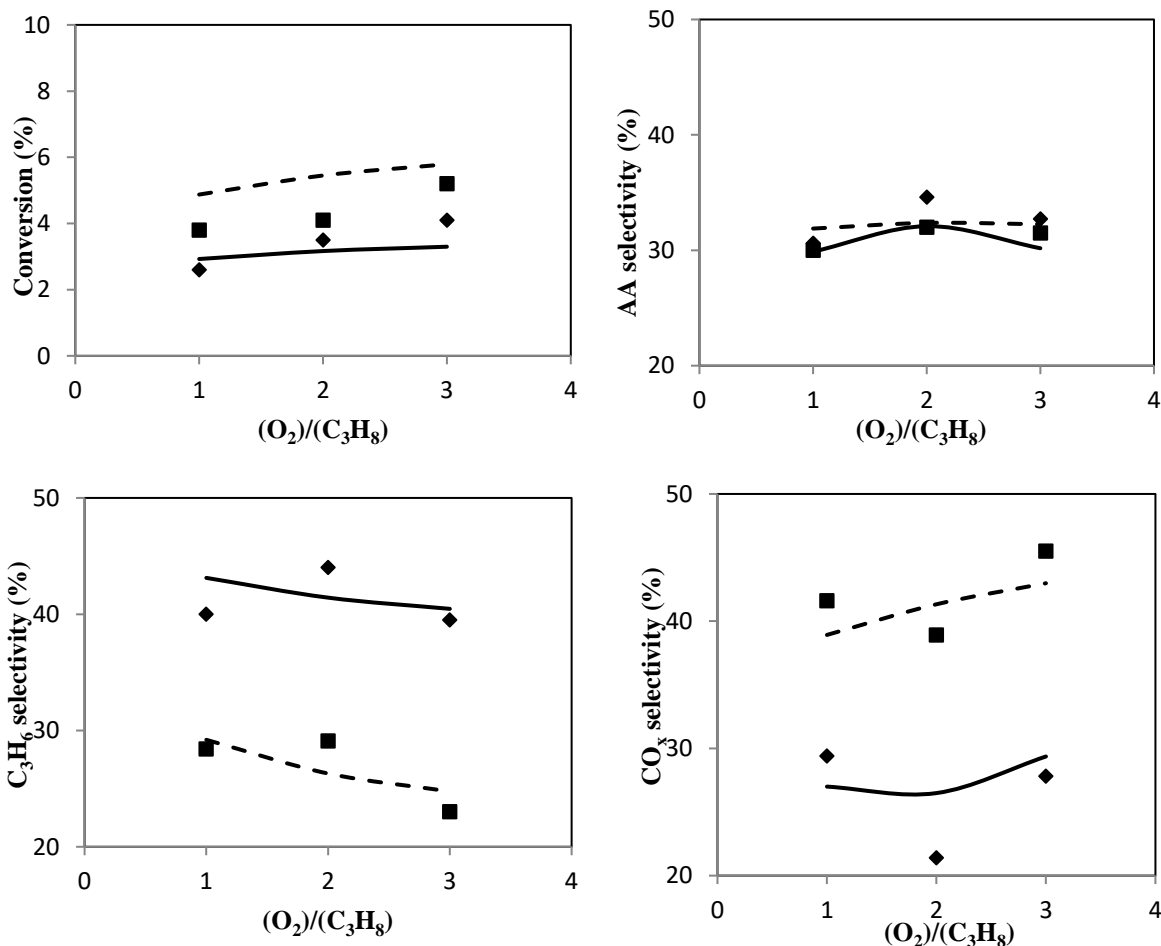
جدول ۷- پارامترهای سینتیکی مدل‌های توسعه داده شده، به دست آمده به وسیله GA و مقدار تابع هدف

مدل اول	مدل دوم	مدل سوم	مدل چهارم	مدل پنجم	
۲۷۰±۱۹۱	۳۰۰±۱۸۹	۲۸۵±۱۲۱	۵۸±۱۰	۲۰۳±۱۷۱	k_1
۳۵۰±۱۳۵	۱۰۰±۶۸	۳۲۵±۱۵۸	۲۶۵±۱۰۹	۳۶۵±۱۲۶	k_2
۳۳۸±۱۲۲	۵۰۰±۱۹۲	۴۹۰±۱۸۹	۳۲۵±۱۸۱	۳۸۰±۱۱۷	k_3
۲۵۰±۸۲	۴۸۰±۱۶۲	۴۸۵±۱۰۰	۲۲۰±۱۸۶	۴۸۰±۱۴۹	k_4
۱۲۵±۸۴	۴۹۰±۱۰۰	۱۲۲±۷۶	۲۳۵±۹۰	۵۹۵±۵۲	k_5
۳۵۵±۱۰	۱۷۰±۴۵	۷۵±۱۰	۳۶۰±۶۴	۲۶۰±۱۸۵	k_6
----	۴۸۰±۱۲۵	۱۶۸±۷۵	۲۳۵±۸۰	۱۶۲±۲۷	k_7/K_{ads}
۷۲±۸	۶۵±۷	۷۵±۱۰	۵۸±۱۰	۶۵±۵	E_1
۵۰±۶	۴۵±۸	۵۵±۴	۴۵±۲	۴۱±۳	E_2
۵۳±۴	۵۸±۶	۶۰±۷	۴۶±۴	۴۳±۵	E_3
۷۵±۶	۹۵±۱۲	۶۵±۱۰	۷۵±۳	۷۸±۸	E_4
۷۸±۹	۸۰±۱۰	۸۰±۶	۹۷±۱	۷۷±۱	E_5
۶۲±۶	۵۹±۱۵	۵۵±۱۵	۶۰±۱۶	۹۵±۵	E_6
---	۳۰±۲	۵۵±۱۲	۵۰±۱۹	۶۱±۵	E_7/E_{ads}
۱۷/۸۶	۱۷/۶۶	۱۷/۶۰	۱۲/۶۴	۱۱/۷۵	OF

¹ Coefficient of determination

جدول ۸- مقایسه آماری مدل‌های توسعه داده شده

مدل پنجم		مدل چهارم		مدل سوم		مدل دوم		مدل اول		تبدیل (%)
RAE	R ²	RAE	R ²	RAE	R ²	RAE	R ²	RAE	R ²	
۰/۱۳	۰/۹۹	۰/۳۰	۰/۹۷	۰/۲۰	۰/۹۳	۰/۳۰	۰/۹۶	۰/۲۸	۰/۹۵	
۰/۰۹	۰/۹۳	۰/۱۴	۰/۸۸	۰/۲۶	۰/۵۶	۰/۱۵	۰/۶۴	۰/۲۰	۰/۸۲	گزینش پذیری AA (%)
۰/۱۵	۰/۹۰	۰/۱۸	۰/۷۶	۰/۲۱	۰/۸۶	۰/۱۹	۰/۷۸	۰/۲۸	۰/۷۸	گزینش پذیری پروپیلن (%)
۰/۱۱	۰/۹۵	۰/۱۰	۰/۸۳	۰/۰۸	۰/۹۸	۰/۰۹	۰/۸۶	۰/۱۴	۰/۹۱	گزینش پذیری CO _x (%)

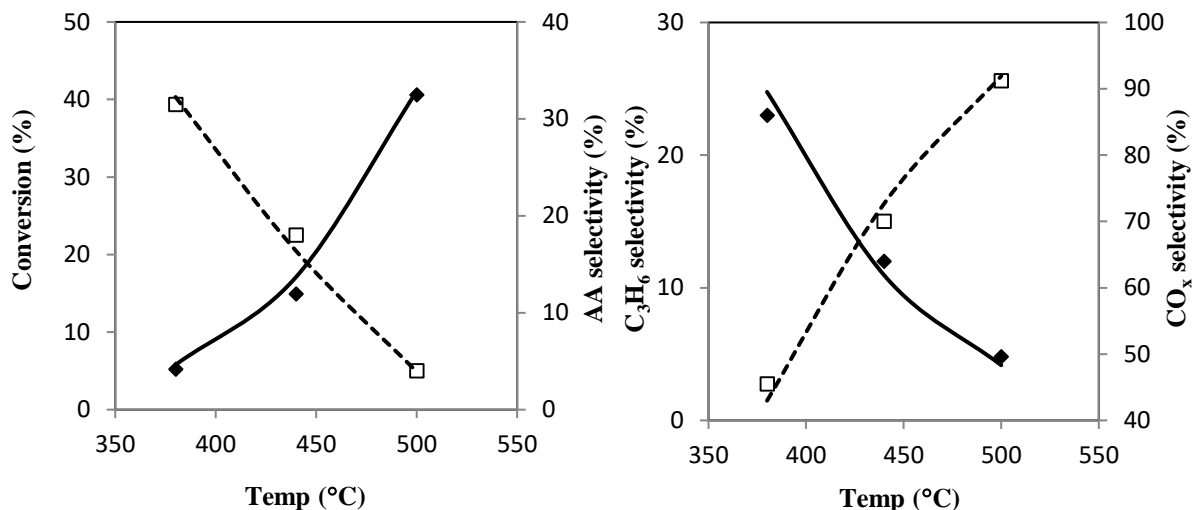


شکل ۹- مقایسه پیش‌بینی مدل پنجم با داده‌های آزمایشگاهی. (—): مقادیر پیش‌بینی مدل در $T=380^{\circ}\text{C}$ و $\text{GHSV}=50$ (mL)؛ (---): مقادیر پیش‌بینی مدل در $T=380^{\circ}\text{C}$ و $\text{GHSV}=33.3$ (mL min⁻¹ g_{cat}⁻¹)؛ (◆): مقادیر تجربی در $T=380^{\circ}\text{C}$ و $\text{GHSV}=50$ (mL min⁻¹ g_{cat}⁻¹)؛ (■): مقادیر تجربی در $T=380^{\circ}\text{C}$ و $\text{GHSV}=33.3$ (mL min⁻¹ g_{cat}⁻¹)

(E₆) بسیار بیشتر از ΔH_{ads} و همچنین بسیار بیشتر از انرژی فعال‌سازی پروپان و تبدیل آن به پروپیلن (E₁) است. در نتیجه، مرحله تعیین‌کننده واکنش در مدل پنجم، مرحله تولید اکسیژن شبکه‌ای است. شواهد به‌دست‌آمده از مدل‌سازی سینتیکی بر مبنای مدل پنجم مؤید این مطلب است که کاتالیست MoVTenbO شامل سایت‌های اکسیژنی مختلفی است که هر کدام واکنش را در مسیر جداگانه‌ای پیش می‌برند.

۶- بحث

با دقت در جدول ۷ می‌توان گفت بین مدل‌هایی که فقط اکسیژن شبکه‌ای دارند (مدل اول، دوم و سوم)، تفاوت چندانی وجود ندارد. با در نظر گرفتن اکسیژن جذب‌شده بر سطح کاتالیست، مقدار تابع هدف (OF) به اندازه قابل توجهی کاهش می‌یابد، حتی نسبت به وقتی که دو نوع اکسیژن شبکه‌ای در مدل در نظر گرفته می‌شود. همچنین در مدل پنجم، انرژی اکتیواسیون تولید اکسیژن شبکه‌ای



شکل ۱۰- مقایسه پیش‌بینی مدل پنجم با داده‌های آزمایشگاهی. (◆ و —): تبدیل و گزینش‌پذیری نسبت به پروپیلن؛ (□ و - -): گزینش‌پذیری نسبت به اکریلیک اسید و CO_x (شرایط آزمایش: $(\text{O}_2)/(\text{C}_3\text{H}_8)=3$ و $\text{GHSV}=33.3 \text{ (mL min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1})$)

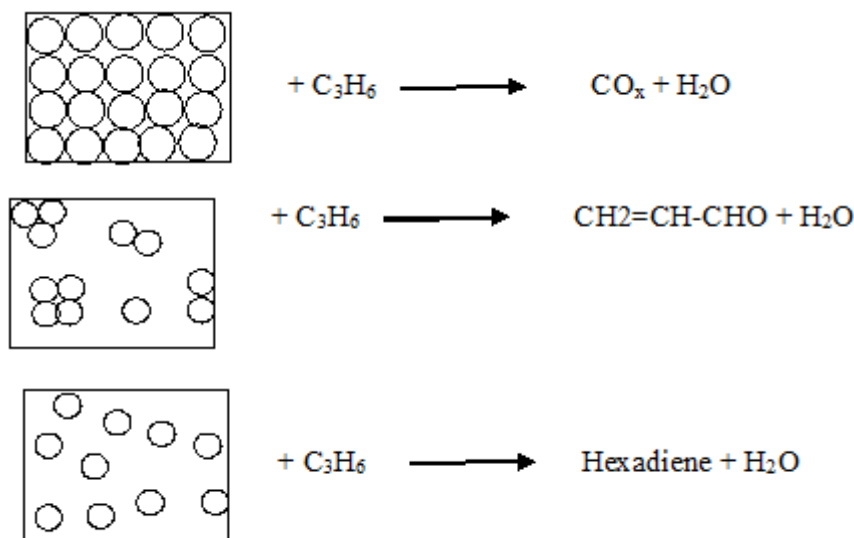
هم‌زمان وارد لوله می‌شوند؛ ولی در رآکتور غشایی، اکسیژن از دیواره لوله پس از عبور از غشا به صورت کنترل‌شده در تماس با کاتالیست قرار می‌گیرد. نتایج آن‌ها [۳۰] نشان می‌دهد در تبدیل‌های یکسان پروپان، گزینش‌پذیری آکرولئین به‌دست‌آمده در رآکتور غشایی تقریباً دو برابر رآکتور بستر ثابت معمولی است. دوبیوس و همکاران [۳۲] نیز واکنش تبدیل پروپان به اکریلیک اسید را در یک رآکتور بستر سیال گردشی بررسی کرده‌اند. با جدا کردن کامل پروپان و اکسیژن، حتی بدون حضور بخار آب، گزینش‌پذیری بالایی نسبت به اکریلیک اسید توسط آن‌ها گزارش شده است. مظلوم و علوی [۳۱] نیز واکنش تبدیل پروپان به اکریلیک اسید را در یک رآکتور بستر سیال معمولی بررسی و نتایج به‌دست‌آمده را با یک رآکتور بستر ثابت مقایسه کرده‌اند. آن‌ها [۳۱] نشان دادند در یک تبدیل مشابه گزینش‌پذیری نسبت به اکریلیک اسید و پروپان در رآکتور بستر سیال از رآکتور بستر ثابت بیشتر است؛ زیرا عبور قسمت زیادی از اکسیژن به صورت حباب از درون بستر بدون تماس با ذرات کاتالیستی، غلظت آن را در محیط واکنش کاهش می‌دهد.

با مقایسه انرژی‌های اکتیواسیون واکنش‌های منتهی به اکسیدهای کربن (I3، I4 و I5 در مدل پنجم) می‌توان نتیجه گرفت همان اکسیژن شبکه‌ای که باعث تبدیل پروپان به اکریلیک اسید می‌شود، می‌تواند باعث سوختن اکریلیک اسید و پروپیلن و تولید CO_x گردد. بنابراین محدود کردن دسترسی به اکسیژن شبکه‌ای در سایت‌های فعال کاتالیست

اکسیژن جذب‌شده بر سطح کاتالیست (α) فقط باعث تشکیل اکسیدهای کربن می‌شود؛ در حالی که اکسیژن شبکه‌ای (β) هم محصول مطلوب و هم نامطلوب تولید می‌کند. از آنجا که اکسیژن α مستقیماً به‌وسیله اکسیژن فاز گاز تولید می‌شود، تغییر در نسبت $(\text{O}_2)/(\text{C}_3\text{H}_8)$ می‌تواند باعث تغییر در مقدار فاز α شود. این مسئله به‌خوبی وابستگی زیاد گزینش‌پذیری CO_x نسبت به مقدار اکسیژن در خوراک را تأیید می‌کند. در مقابل، اکسیژن فاز گاز به صورت مستقیم نقشی در تولید اکسیژن β ندارد؛ در نتیجه، این مسئله که غلظت اکسیژن موجود در خوراک، تأثیر چندانی بر گزینش‌پذیری نسبت به اکریلیک اسید نداشته باشد، قابل انتظار است. تمام این شواهد، اشاره ضمنی به این نکته دارد که هرچه فشار جزئی اکسیژن کمتر باشد یا هرچه پروپان و اکسیژن با یکدیگر تماس کمتری داشته باشند، واکنش در مسیر گزینش‌پذیر، پیشرفت بیشتری خواهد داشت. در نتیجه، در کنار کاتالیست، بهبود ساختار رآکتوری به گونه‌ای که بتواند مقدار اکسیژن را به صورت توزیع‌شده در دسترس واکنش‌دهنده قرار دهد، می‌تواند بسیار مطلوب باشد. این ویژگی مبنای طراحی سیستم‌های رآکتوری جدید از قبیل رآکتورهای بستر ثابت سیکلی [۲۷]، غشایی [۲۸-۳۰]، بستر سیال [۳۱] و بستر سیال گردشی [۳۲] شده است. کلش و همکاران [۳۰] واکنش تبدیل مستقیم پروپان به آکرولئین را در یک رآکتور غشایی انجام داده و نتایج را با یک رآکتور بستر ثابت معمولی مقایسه کرده‌اند. در رآکتور معمولی، پروپان و اکسیژن

از مقالات ادعا شده است که وجود بخار آب در واکنش از طریق افزایش انرژی فعال‌سازی اکسیژن، دسترسی به اکسیژن شبکه‌ای را کاهش می‌دهد [۱۸] و به این ترتیب، گزینش‌پذیری نسبت به اکریلیک اسید در حضور بخار آب، افزایش می‌یابد. زو [۱۲] ادعا کرده است که بخار آب، مکانیسم دفع اکریلیک اسید را از روی سطح کاتالیست تسریع می‌بخشد.

می‌تواند باعث افزایش گزینش‌پذیری نسبت به محصول مطلوب شود. بر اساس تئوری ایزوله کردن سایت‌های فعال [۳۳]، برای افزایش گزینش‌پذیری نسبت به محصول مطلوب باید اکسیژن‌های شبکه‌ای سطح کاتالیست به صورت ساختاری جدا از هم قرار گیرند. گراسلی [۳۴] نشان داده است که در تبدیل گزینش‌پذیر پروپان به آکرولئین، نحوه کنار یکدیگر قرار گرفتن سایت‌های فعال کاتالیستی بر روی محصول، بسیار اثرگذار است (شکل ۱۱). در بعضی



شکل ۱۱- تأثیر کنار یکدیگر قرار گرفتن سایت‌های کاتالیستی بر روی محصول تولیدی [۳۴]

۳. اکسیژن فاز گاز تأثیری بر تولید اکسیژن شبکه‌ای ندارد.
۴. اکسیژن فاز گاز به صورت مستقیم بر تولید اکسیژن جذب‌شده بر سطح کاتالیست اثرگذار است.
۵. هرچه پروپان و اکسیژن با یکدیگر تماس کمتری داشته باشند، گزینش‌پذیری به سمت محصولات مطلوب افزایش می‌یابد.
۶. همان اکسیژن شبکه‌ای که باعث تبدیل پروپان به اکریلیک اسید می‌شود، می‌تواند باعث سوختن اکریلیک اسید و پروپیلن و تولید CO_x شود؛ بنابراین محدود کردن دسترسی به اکسیژن شبکه‌ای در سایت‌های فعال کاتالیست می‌تواند باعث افزایش گزینش‌پذیری نسبت به محصول مطلوب شود.
۷. رآکتورهای بستر سیال دوناچی‌ای و گردان توصیه می‌شوند.

۷- نتیجه‌گیری

به منظور بررسی نحوه عملکرد اکسیژن در تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید بر روی کاتالیست $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$ از مدلسازی سینتیکی استفاده شده است. هدف از این تحقیق، استفاده از مدلسازی به‌عنوان ابزاری برای استخراج اطلاعات بیشتر درباره مکانیسم واکنش از داده‌های تجربی است تا اینکه بخواهد بهترین مدل سینتیکی را ارائه دهد. نتایج به‌دست‌آمده عبارت‌اند از:

۱. وجود مسیره‌های مختلف برای تولید اکسیدهای کربن ضروری است.
۲. سایت‌های مختلفی برای اکسیژن بر روی این کاتالیست وجود دارد (اکسیژن شبکه‌ای و اکسیژن جذب‌شده در سطح کاتالیست).

		۸- فهرست علائم و اختصارات	
ثابت جهانی گازها $[J mol^{-1} K^{-1}]$	R	اکریلیک اسید	AA
نرخ واکنش $[mol g_{cat}^{-1} min^{-1}]$	R	غلظت ماده A، $[mol m^{-3}]$	[A]
دما [K]	T	انرژی اکتیواسیون، $[kJ mol^{-1}]$	E
وزن کاتالیست [gr]	W	به ترتیب، فاکتور فرکانس و ثابت	k_i, k_{0i}
تبدیل یا گزینش پذیری [%]	Y	سرعت مورد استفاده در مدلها	
دبی حجمی کل $[m^3 min^{-1}]$	τ	$[mol g_{cat}^{-1} min^{-1} Pa^{-1}]$	K_{ads}
درجه کاهش سطح کاتالیست	β	ثابت جذب	
کسری از سطح که به وسیله اکسیژن جذب شده پوشیده شده است.	α	$[mol g_{cat}^{-1} min^{-1} Pa^{-1}]$	n
انرژی جذب $[kJ mol^{-1}]$	ΔH_{ads}	تعداد داده‌های سینتیکی	OF
		تابع هدف	P
		فشار [Pa]	

مراجع

- [1] B. Silberov, M. Fathi and A. Holmen, "Oxidative dehydrogenation of ethane and propane at short contact time", *Applied Catalysis A*, 276, 1-2, November 2004, pp.17-28.
- [2] J. Wu, H. Yang, Y. Fan, B. Xu and Y. Chen, "Lattice oxygen properties of BiMo based catalysts for selective oxidation of propane to acrolein", *The Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 35, 6, December 2007, pp. 684-690.
- [3] H.S. Jiang, X. Mao, S.J. Xie and B.K. Zhong, "Partially reduced heteropoly compound catalysts for the selective oxidation of propane", *Journal of Molecular Catalysis A*, 185, 1-2, July 2002, pp. 143-149.
- [4] F.C. Jentoft, J. Krohnert, J. Melsheimer, T. Ressler, O. Timpe, J. Wienold and R. Schlo'gl, "The structure of molybdenum-heteropoly acids under conditions of gas-phase selective oxidation catalysis: a multi-method in situ study", *Applied Catalysis A*, 256, 1-2, December 2003, pp. 291-317.
- [5] X. Tu, M. Niwa, A. Arano, Y. Kimata, E. Okazaki and S. Nomura, "Controlled silylation of MoVTenb mixed oxide catalyst for the selective oxidation of propane to acrylic acid", *Applied Catalysis A: General*, 549, 5, January 2018, pp. 152-160.
- [6] A. Xu, Y. Wang, H. Ge, Sh. Chen, Y. Li and W. Lu, "An outstanding Cr-doped catalyst for selective oxidation of propane to acrylic acid", *Chinese Journal of Catalysis*, 34, 12, December 2013, pp. 2183-2191.
- [7] T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu and S. Wajiki, EP 0 608 838 A2(1994).
- [8] M.M. Lin, "Complex metal oxide catalysts for selective oxidation of propane and derivatives: II. The relationship among catalyst preparation, structure and catalytic properties", *Applied Catalysis A*, 250, 2, September 2003, pp. 287-303.
- [9] J. Woo, U. Sanghavi, A. Vonderheide and V.V. Guliants, "A Study of M1/M2 Phase Synergy in the MoVTenb(Nb,Ta)O Catalysts for Propane Ammoxidation to Acrylonitrile", *Applied Catalysis A: General*, 515, April 2016, pp. 179-189.
- [10] M. Ai, "Oxidation of propane to acrylic acid on V2O5&-P2O5-based catalysts", *Journal of Catalysis*, 101, 2, October 1986, pp. 389-395.
- [11] L. Luo, J.A. Labinger and M.E. Davis, "Comparison of Reaction Pathways for the Partial Oxidation of Propane over Vanadyl Ion-Exchanged Zeolite Beta and Mo1V0.3Te0.23Nb0.12Ox", *Journal of Catalysis*, 200, 2, June 2001, pp. 222-231.
- [12] B. Zhu, H. Li, W. Yang and L. Lin, "Effects of reaction conditions on the selective oxidation of propane to acrylic acid on Mo-V-Te-Nb oxides", *Catalysis Today*, 93-95, 1, September 2004, pp. 229-234.
- [13] E.K. Novakova, J.C. Vedrine and E.G. Derouane, "Propane Oxidation on Mo-V-Sb-Nb Mixed-Oxide Catalysts: 1. Kinetic and Mechanistic Studies", *Journal of Catalysis*, 211, 1, October 2002, pp. 226-234.
- [14] G. Landi, L. Lisi and J.C. Volta, "Role of water in the partial oxidation of propane to acrylic acid", *Catalysis Today*, 91-92, July 2004, pp. 275-279.
- [15] R. Ramos, M. Menendez and J. Santamaria, "Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor", *Catalysis Today*, 56, 1-3, February 2000, pp. 239-245.

- [16] D. Stern and R. K. Grasselli, "Reaction Network and Kinetics of Propane Oxydehydrogenation over Nickel Cobalt Molybdate", *Journal of Catalysis*, 167, 2, April 1997, pp. 560-569.
- [17] R.K. Widi, S. Bee Abd Hamid and R. Schlogl, "Kinetic investigation of propane oxidation on diluted Mo₁-V_{0.3}-Te_{0.23}-Nb_{0.125}-O_x mixed-oxide catalysts", *reaction kinetics mechanisms and catalysis letters*, 98, 2, December 2009, pp. 273-286.
- [18] G. Mazloom and S.M. Alavi, "Kinetic study of selective propane oxidation to acrylic acid over Mo₁V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x using the genetic algorithm", *Reaction kinetics mechanisms and catalysis*, 110, 2, December 2013, pp. 387-403.
- [۱۹] گلشن مظلوم و سید مهدی علوی املشی، «مدل‌سازی سینتیکی تبدیل مستقیم پروپان به اکریلیک اسید بر روی کاتالیست Mo₁V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x در حضور و عدم حضور بخار آب با استفاده از الگوریتم ژنتیک»، *مجله شیمی کاربردی*، سال ۱۳، شماره ۴۶، بهار ۱۳۹۷، صفحه ۱۰۱-۱۲۲.
- [20] J.L.G. Fierro, M. Olga Guerrero-Perez and M.A. Bañares, "Structural changes occurring at the surface of alumina-supported nanoscaled Mo-V-Nb-(Te)-O catalytic system during the selective oxidation of propane to acrylic acid", *Applied Catalysis A: General*, 406, 1-2, October 2011, pp. 34-42.
- [۲۱] نکیسا یعقوبی، رامین مغربی و سیاوش سیدنژادیان، «سینتیک و پدیده‌های انتقال در جفت شدن اکسایشی متان: مدل‌سازی CFD در مقیاس دانه‌ای»، *مجله مدل‌سازی در مهندسی*، سال ۱۲، شماره ۳۹، زمستان ۱۳۹۳، صفحه ۸۷-۹۷.
- [22] D.C. Creaser, B. Andersson, R.R. Hudgins and P.L. Silveston, "Kinetic Modelling of Oxygen Dependence in Oxidative Dehydrogenation of Propane", *The Canadian journal of chemical engineering*, 78, February 2000, pp.182-193.
- [۲۳] مهدی بابایی و مسعود ملائی، «بهینه‌سازی چندهدفه قاب‌های خمشی بتن آرمه با استفاده از الگوریتم ژنتیک و روش جمع وزنی توابع هدف»، *مجله مدل‌سازی در مهندسی*، سال ۱۶، شماره ۵۲، بهار ۱۳۹۷، صفحه ۱۹۳-۲۰۱.
- [۲۴] سامان احمدی و محمدتقی بطحایی، «مدل‌سازی و شبیه‌سازی راهبردهای بهینه مدیریت انرژی در خودروهای هیبرید پیل سوختی»، *مجله مدل‌سازی در مهندسی*، سال ۱۵، شماره ۵۰، پاییز ۱۳۹۶، صفحه ۱-۱۶.
- [25] K. Omata, S. Kobayashia, J. Horiguchi, Y. Kobayashi, Y. Yamazaki and M. Yamada, "Kinetic model of K-Ni/α-Al₂O₃ catalyst for oxidative reforming of methane determined by genetic algorithm", *Applied Catalysis A*, 425-426, May 2012, pp. 170-177.
- [26] G. Mazloom and S.M. Alavi, "Role of water in the partial oxidation of propane to acrylic acid over Mo₁V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x catalyst", *Iranian Journal of Catalysis*, 4, 3, Summer 2014, pp. 149-155.
- [27] D. Creaser, B. Andersson, R.R. Hudgins and P.L. Silverston, "Cyclic operation of the oxidative dehydrogenation of propane", *Chemical Engineering Science*, 54, 20, October 1999, pp.4437-4448.
- [28] J.A. Dalmon, A.C. López, D. Farrusseng, N. Guilhaume, E. Iojoiu, J.C. Jalibert, S. Miachon, C. Mirodatos, A. Pantazidis, M.R. Dassonneville, Y. Schuurman and A.C. van Veen, "Oxidation in catalytic membrane reactors", *Applied Catalysis A: General*, 325, 2, June 2007, pp. 198-204.
- [29] J. Wang, B. Ji, W. Chu, Sh. Zhan, L. Lin, W. Yang, "Bi₄Cu_{0.2}V_{1.8}O₁₁ based electrolyte membrane reactor for selective oxidation of propane to acrylic acid", *Catalysis Today*, 149, 1-2, January 2010, pp. 157-162.
- [30] P. Kölsch, Q. Smejkal, M. Noack, R. Schäfer and J. Caro, "Partial oxidation of propane to acrolein in a membrane reactor – Experimental data and computer simulation", *Catalysis Communications*, 3, 10, October 2002, pp. 465-470.
- [31] G. Mazloom, and S.M. Alavi, "Partial oxidation of propane over Mo₁V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x catalyst in a fluidized bed reactor", *Particulate science and technology*, 33, 2, September 2015, pp. 204-212.
- [32] J.L. Dubois, D. Garrait, A.L. Gall, G. Bazin and S. Serreau, "Method of preparing acrylic acid from propane in the absence of water" US patent 0,139,844 A1, June 2008.
- [33] J.L. Callahan and R.K. Grasselli, "A selectivity factor in vapor-phase hydrocarbon oxidation catalysis", *AIChE Journal*, 9, 6, November 1963, pp.755-760.
- [34] R.K. Grasselli, "Site isolation and phase cooperation: Two important concepts in selective oxidation catalysis: A retrospective", *Catalysis today*, 238, December 2014, pp. 10-27.