

مروری بر فرایند تولید فتالیک انیدرید از طریق اکسایش انتخابی ارتوزایلین

علی اکبری چوبر^۱، سید مهدی علوی املشی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۵/۲۴

پیام نگار: alavi.m@iust.ac.ir

چکیده

عمده ترین واکنش برای سنتز فتالیک انیدرید در صنایع پتروشیمی، اکسایش جزئی ارتوزایلین در بستر ثابتی از کاتالیست وانادیم پنتا اکسید بر پایه اکسید تیتانیم است. فتالیک انیدرید یکی از مهمترین محصولات در صنعت به شمار می آید. تولید پلاستیک کننده (افزودنی بسیاری برای افزایش انعطاف پذیری) و پلی استر، یکی از مهمترین کاربردهای فتالیک انیدرید است. از مهم ترین عوامل غیرفعال کننده کاتالیست فرایند، تغییر فاز آناتاز به روتایل اکسید تیتانیم و پایدار کردن وانادیم V^{4+} در شبکه روتایل است. این موضوع سبب کاهش تدریجی گزینش پذیری فتالیک انیدرید در خلال فرایند می شود. برای مقابله با این امر، در سال های اخیر تحقیقات فراوانی انجام شده است ولی هنوز ساختار مطلوب پایه برای جلوگیری از تغییر فاز آناتاز به روتایل حاصل نشده است، به گونه ای که گزینش پذیری فتالیک انیدرید و فعالیت کاتالیست تحت تأثیر قرار نگیرد. این مقاله به مرور کلی در مورد کاتالیست فرایند اکسایش جزئی ارتوزایلین و روش های سنتز آن می پردازد.

کلیدواژه ها: اکسایش انتخابی، ارتوزایلین، فتالیک انیدرید، وانادیم پنتا اکسید، پایه کاتالیست، ارتقادهنده

۱. مقدمه

در سال های اخیر، با توجه به ارتقای آگاهی نسبت به اتمام منابع نفتی در آینده ای نزدیک، بهای سوخت های فسیلی افزایش زیادی یافته است، به طوری که بهای نفت خام از ۲۰ دلار در سال ۱۹۹۹ میلادی به بیش از ۱۰۰ دلار به ازای هر بشکه در سال ۲۰۱۲ رسید. بنابراین، بهینه سازی صنایع شیمیایی موجود علاوه بر سود اقتصادی بالا، موجب کاهش آلودگی های زیست محیطی می شود. در پژوهش های اخیر، به این نکته اشاره شده است که اکسایش انتخابی نقش مهمی در افزایش میزان تولید مواد شیمیایی و نیز

بهبود بخشیدن مصرف سوخت های فسیلی ایفا می کند. چندین فرایند اکسایش در دهه های اخیر از لحاظ صنعتی اهمیت خاصی یافته اند که یکی از این فرایندها، اکسایش انتخابی ارتوزایلین به فتالیک انیدرید است. فتالیک انیدرید، با تولید سالانه ۴/۵ میلیون تن در سال ۲۰۰۵، یک محصول مهم تجاری در صنایع شیمیایی به حساب می آید [۱]. فتالیک انیدرید یکی از محصولات میانی با اهمیت است. مهمترین کاربرد آن در ساخت فتالات^۱، نرم کننده ها^۲، پلی استرهای غیر اشباع^۳

1. Phthalat
2. Plasticizer
3. Unsaturated Poly Ester

* تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

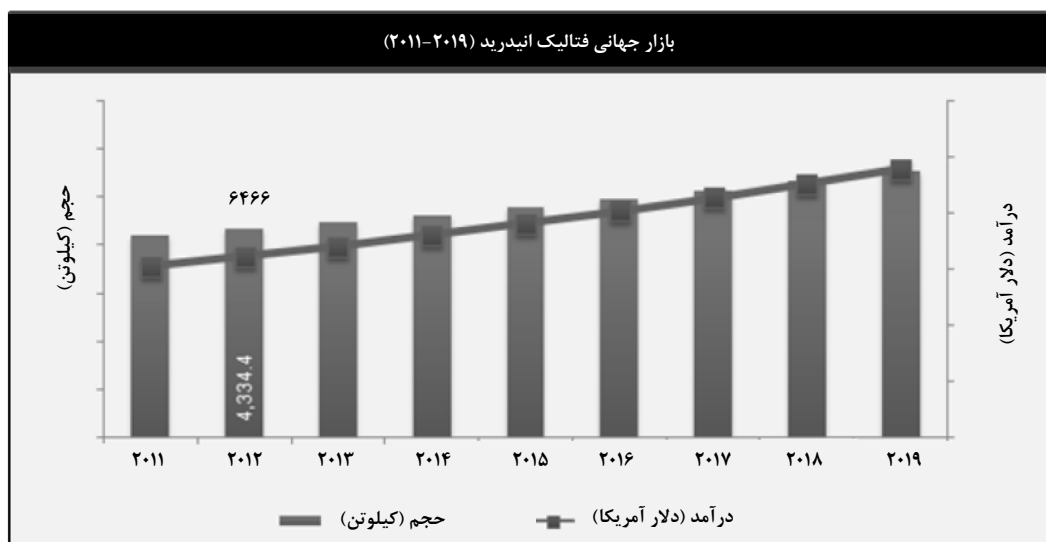
۲. فرایند تولید فتالیک انیدرید

از لحاظ تاریخی فتالیک انیدرید اولین بار در سال ۱۸۷۲ میلادی در فاز دوغابی حاصل از خوراک نفتالین تولید شد. با اصلاح روش تولید از طریق اکسایش بخار نفتالین روی کاتالیست وانادیم پنتا اکسید، جهش دامنه‌داری در صنعت تولید فتالیک انیدرید رخ داد. تا سال ۱۹۶۰ میلادی، فتالیک انیدرید از طریق اکسایش نفتالین تولید شده از زغال سنگ به دست می‌آمد. کاهش میزان تولید زغال سنگ، به کاهش تولید نفتالین و افزایش قیمت آن انجامید که با توجه به افزایش تقاضا برای فتالیک انیدرید، ارتزایلین به عنوان خوراکی قابل دسترس، ارزان و مقرون به صرفه مصرف شد. امروزه تقریباً خوراک اصلی فرایند تولید فتالیک انیدرید، ارتزایلین است [۴].

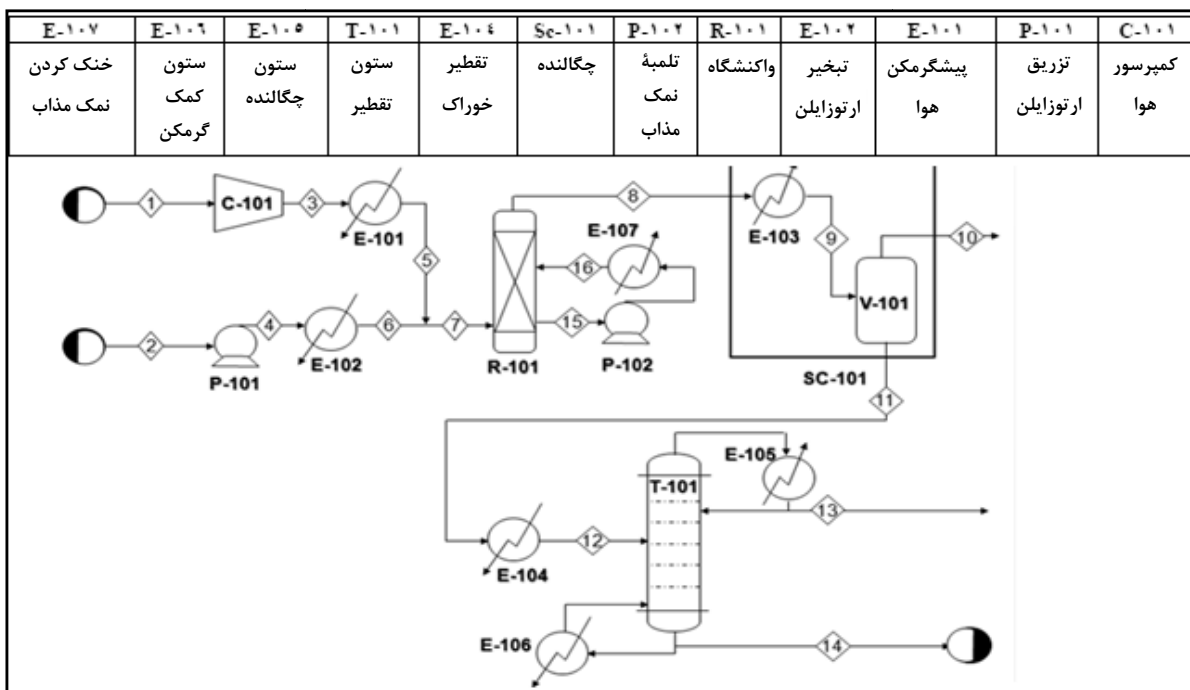
در شکل (۲) نمایی از نمودار گردش کار^۴ تولید فتالیک انیدرید از ارتزایلین در مقیاس صنعتی و واکنش‌های عمده صورت گرفته را مشاهده می‌کنید. فشار هوای ورودی توسط کمپرسور C-101 از ۱ به ۳ اتمسفر افزایش می‌یابد و سپس به کمک پیش گرم کن E-101 دما به ۲۰۵°C می‌رسد. ارتزایلین به تبخیرکننده E-102 وارد و به بخار تبدیل می‌شود. جریان شماره ۵ و ۶ که، به ترتیب، حاوی هوای گرم و ارتزایلین بخارند با هم مخلوط و جریان شماره ۷ وارد واکنشگاه بستر ثابت چند لوله‌ای می‌شود [۴].

و رزین‌های آلکید^۱ است که برای پوشش‌دهی سطحی به کار می‌رود. مهمترین خروجی که می‌توان برای فتالیک انیدرید نام برد، ساخت و فرآوری نرم‌کننده‌هاست. مهمترین نرم‌کننده ساخته شده از فتالیک انیدرید، دی‌اکتیل فتالات^۲ است که در ساخت پی‌وی سی^۳ استفاده می‌شود. به همین خاطر، مصرف فتالیک انیدرید عمدتاً به گسترش استفاده از پی‌وی سی اختصاص دارد [۲].

تا پایان سال ۲۰۱۲ میزان مصرف فتالیک انیدرید و هزینه تولید آن، به ترتیب، به مرز ۴/۳ میلیون تن به ارزش ۶/۴۶ میلیارد دلار در سال رسید. پیش‌بینی‌های اقتصادی نشان می‌دهد که تا پایان سال ۲۰۱۹ مصرف این ماده و هزینه تولید آن، به ترتیب، به ۵/۱ میلیون تن و ۹/۵۸ میلیارد دلار در سال برسد. اگر مصرف منطقه آسیا و اقیانوسیه در نظر گرفته شود، تا پایان سال ۲۰۱۹ میزان مصرف فتالیک انیدرید به مرز ۴/۸ میلیون تن در سال خواهد رسید. گستره مصرف فتالیک انیدرید در آمریکا و اروپای غربی بر اساس برآوردهای سالانه اقتصادی تا پایان سال ۲۰۱۹ میلادی به ۰/۲×۱۰^۶ تن در سال خواهد رسید. روند افزایش میزان تقاضا برای فتالیک انیدرید را در شکل (۱)، مشاهده می‌کنید [۳].

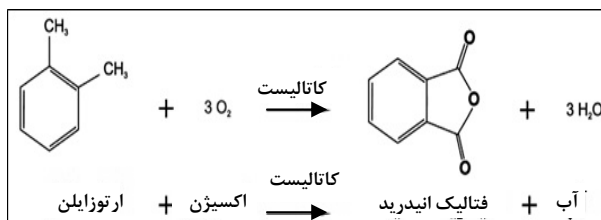


شکل ۱. پیش‌بینی روند افزایش مصرف فتالیک انیدرید تا سال ۲۰۱۹ میلادی [۳].



شکل ۲. نمودار گردش کار تولید فتالیک انیدرید [۴].

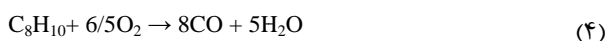
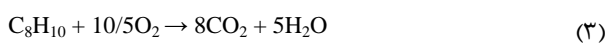
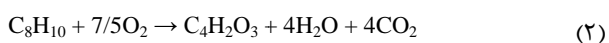
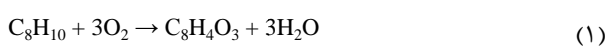
آب است، به برج تقطیر وارد می‌شود. در ستون تقطیر عمل جداسازی صورت می‌گیرد و از انتهای برج فتالیک انیدرید خالص و از بالای برج آب و مالئیک انیدرید خارج می‌شود [۲ و ۴]. در طی فرایند اکسایش، ارتوزایلین به فتالیک انیدرید، ۱۲ پیوند شیمیایی شکسته و ۱۲ پیوند جدید تشکیل می‌شود. بنابراین، واکنش تنها شامل یک مرحله نشان داده شده در شکل (۳) نیست و برای رسیدن به فتالیک انیدرید باید از چند محصول میانی گذر کرد [۵].



شکل ۳. واکنش تولید فتالیک انیدرید حاصل از اکسایش جزئی ارتوزایلین [۵].

مسیر واکنش از ارتوزایلین به فتالیک انیدرید معمولاً به صورت شبکه‌ای پیچیده از واکنش‌های موازی و متوالی توصیف می‌شود.

در واکنشگاه چهار واکنش رخ می‌دهد. واکنش (۱)، واکنش اصلی است و برای آن گزینش پذیری ۷۰٪ در نظر گرفته می‌شود. واکنش (۲) به محصول فرعی مالئیک انیدرید با گزینش پذیری ۱۰٪ مرتبط است. واکنش‌های (۳) و (۴)، به ترتیب، بیانگر سوختن کامل و ناقص ارتوزایلین با گزینش‌پذیری ۱۵٪ و ۵٪ هستند [۲ و ۴].



برای دستیابی به فتالیک انیدرید مطلوب، جریان شماره ۸ به E-103 وارد و عمل خنک شدن و تصفیه فتالیک انیدرید جامد توسط روغن سرد انجام می‌شود. در V-101 عمل ذوب فتالیک انیدرید جامد توسط روغن داغ انجام و با خروج گازهای اضافی از شماره ۱۰، جریان شماره ۱۱ که حاوی فتالیک انیدرید، مالئیک انیدرید و

تولادهید^۱ و فتالاید^۲ مهم‌ترین محصولات میانی این فرایند به شمار می‌آیند. مالئیک انیدرید، کربن دی اکسید و کربن مونواکسید نیز از مهمترین محصولات جانبی این فرایند هستند. در شکل (۴)، نمونه‌ای ساده از شبکه واکنشی اکسایش ارتوزایلن به فتالیک انیدرید را مشاهده می‌کنید، به طوری که هر مسیر نشان داده شده در این شبکه واکنشی، ممکن است خود از چندین واکنش تشکیل شده باشد [۵].

۱.۳ روش‌های تهیه کاتالیست فرایند

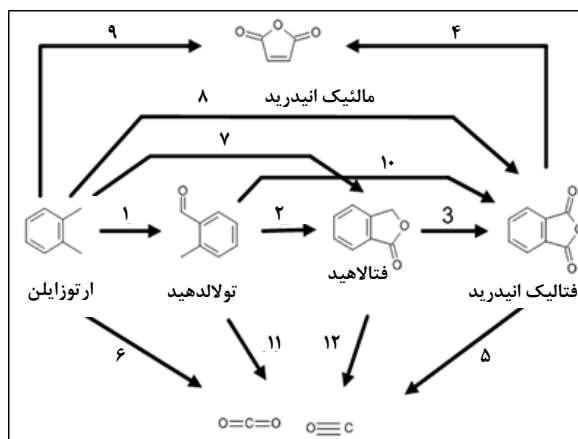
کاتالیست کارآمد، عبارت است از کاتالیستی است که سبب تولید محصولات مورد نظر با آهنگ تولید بالا و کاهش تولید محصولات ناخواسته شود. یک دسته مهم از کاتالیست‌های ناهمگن، کاتالیست‌هایی‌اند که از پایه‌های با مراکز فلزی یا اکسید جامد بهره می‌گیرند تا انتقال جرم و گرمای واکنش‌دهنده‌ها را افزایش دهند و سبب پراکندگی و افزایش سطح واکنش نیز بشوند [۷ و ۸]. روش سنتز پایه کاتالیست‌ها را می‌توان بسیار مهم تلقی کرد زیرا فعالیت مناسب، گزینش پذیری پر دامنه نسبت به محصول مطلوب، توزیع یکنواخت و مناسب فاز فعال، اندازه ذرات و ساختار فیزیکی و شیمیایی کاتالیست، تحت تاثیر پایه کاتالیست و روش تهیه آن قرار می‌گیرد. کاتالیست‌ها در روش‌های سنتی با استفاده از محلول آبی پیش‌ساز^۳ فاز فعال بر روی پایه ساخته می‌شود. در این روش‌ها کنترل کمی بر توزیع و پراکندگی ذرات بر روی سطح پایه وجود دارد. در روش‌های جدید، مانند رسوب شیمیایی بخار^۴ از پیش‌سازهای گازی استفاده می‌شود که به بهبود پراکندگی فاز فعال بر سطح پایه می‌انجامد [۱۰-۷]. در ادامه، برخی از روش‌های تهیه کاتالیست به اختصار شرح داده می‌شود.

۱.۱.۳ سنتز کاتالیست‌های پایه دار به روش سنتی

برای نشان دادن فاز فعال بر روی پایه کاتالیست روش‌های تلقیح^۵، تبادل یونی^۶، رسوب گذاری^۷ و روش رسوب شیمیایی بخار متداولند که در ادامه هر یک از این روش‌ها به صورت مختصر شرح داده می‌شود.

تلقیح: ساده ترین و متداولترین روش برای نشان دادن فاز فعال بر روی پایه کاتالیست، تلقیح به کمک محلول آبی یا غیر آبی نمک‌های اجزای فعال کاتالیستی است که به صورت تر یا خشک

تولادهید^۱ و فتالاید^۲ مهم‌ترین محصولات میانی این فرایند به شمار می‌آیند. مالئیک انیدرید، کربن دی اکسید و کربن مونواکسید نیز از مهمترین محصولات جانبی این فرایند هستند. در شکل (۴)، نمونه‌ای ساده از شبکه واکنشی اکسایش ارتوزایلن به فتالیک انیدرید را مشاهده می‌کنید، به طوری که هر مسیر نشان داده شده در این شبکه واکنشی، ممکن است خود از چندین واکنش تشکیل شده باشد [۵].



شکل ۴. شبکه واکنشی برای واکنش اکسایش ارتوزایلن به فتالیک انیدرید [۵].

۳. بررسی کاتالیست فرایند

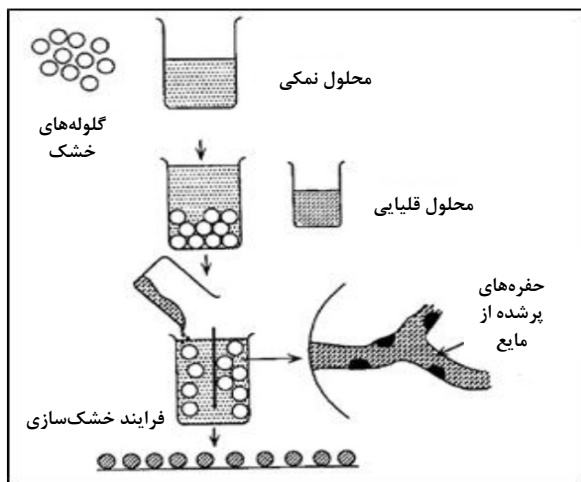
مهمترین هدف بررسی کاتالیستی این فرایند، افزایش بهره‌وری تولید فتالیک انیدرید درون واکنشگاه و از سوی دیگر به حداقل رساندن غلظت محصولات جانبی واکنش است که نیاز به جداسازی دارند و در نتیجه، موجب کاهش هزینه‌ها و تجهیزات در مرحله خالص سازی فتالیک انیدرید می‌شود.

در ابتدا کاتالیستی که برای این فرایند استفاده می‌شد بر اساس وانادیم خالص استوار بود که به صورت اکسترود شده درون واکنشگاه قرار می‌گرفت. استفاده از این کاتالیست آهنگ تبدیل کم و نامطلوب، گزینش پذیری پایین و عمر کوتاه کاتالیست را در پی داشت. بنابراین، از وانادیم اکسید رقیق شده با تیتانیم اکسید (در فاز بلوری آاناتاز) به عنوان کاتالیست فرایند استفاده شد. مرحله بعدی، پوشش‌دهی کاتالیست بر روی یک پایه خنثی بوده است که در این مرحله از مواد مختلف در شکل‌های گوناگون برای

3. Precursor
4. Chemical Vapor Deposition (CVD)
5. Impregnation
6. Ion Exchange (IE)
7. Precipitation

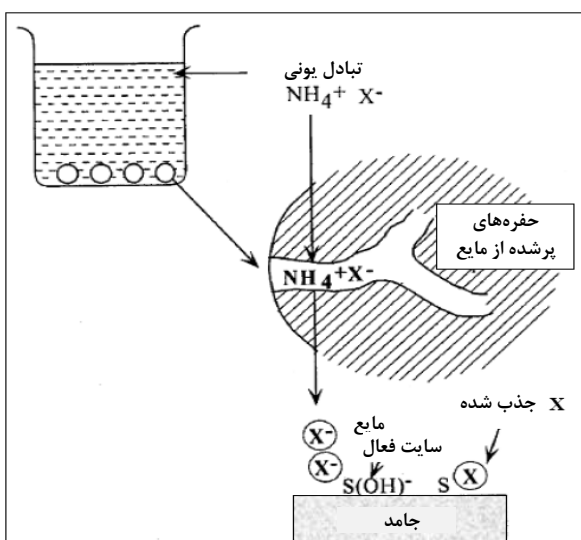
1. Tolu aldehyde
2. Phthalide

رسوب، ماده حاصل را می‌شویند تا یون‌های محلول از سطح کاتالیست زدوده شوند. سپس رسوب خشک و در نهایت در دمای مناسب تکلیس می‌شود [۱۱].



شکل ۵. طرح کلی تهیه کاتالیست پایه دار به کمک روش رسوب گذاری [۱۱].

روش تبادل یونی: در این روش، برای نشان دادن فاز فعال بر روی پایه کاتالیستی، از محلول یونی فاز فعال که دارای بار سطحی است (تبادل گره‌های یونی آنیونی یا کاتیونی) استفاده می‌شود. با توجه به نوع یون فاز فعال، سطح پایه دارای بار منفی یا مثبت است. طرح نموداری این فرایند را در شکل (۶) مشاهده می‌کنید [۱۱].



شکل ۶. طرح نموداری تبادل یونی فاز فعال X بر روی سطح پایه [۱۱].

انجام می‌شود. در روش تلقیح خشک، نمک اولیه درون حجمی از حلال برابر با حجم حفره‌های پایه حل، و سپس محلول به دست آمده به آرامی به پایه اضافه می‌شود که به واسطه نیروی موئینگی، محلول به درون حفره‌ها کشیده می‌شود. اضافه کردن محلول تا زمانی که حفره‌ها از مایع اشباع شوند، ادامه می‌یابد. در این روش میزان مشخصی از فاز فعال کاتالیستی درون حفره‌ها قرار می‌گیرد و پس از آن، پایه‌ها در هوا یا گاز خنثی و یا در محیط خلا خشک می‌شود تا حلال از درون حفره‌ها خارج شود و بلورهای کوچک فاز فعال شکل گیرند. از مزایای این روش می‌توان به سادگی فرایند، سرعت عملیات و امکان نشان دادن فاز فعال فلز بر روی سطح پایه اشاره کرد. البته، در برخی مواقع فاز فعال به صورت نایکنواخت بر روی پایه توزیع می‌شود که این پدیده از معایب این روش به‌شمار می‌آید. در برخی کارها به جای استفاده از محلول آبی فاز فعال، از محلول گازی فاز فعال برای تلقیح استفاده می‌شود که موجب توزیع یکنواخت فاز فعال بر روی پایه می‌شود، ولی این روش نسبت به کاربرد محلول آبی، پیچیده‌تر است [۱۱].

روش رسوب گذاری: هدف از به کارگیری این روش، رسوب دهی پیش ماده فاز فعال به صورت هیدروکسید و یا کربنات درون حفره‌ها و یا بر روی سطح پایه کاتالیستی است که با تنظیم pH محلول دوغابی، نمک فلزی فاز فعال و ذرات پایه صورت می‌گیرد. معمولاً برای تنظیم pH و انجام فرایند از محلول‌های بازی آمونیم هیدروکسید، یا سدیم هیدروکسید استفاده می‌شود. طرح کلی فرایند تولید کاتالیست به روش رسوب گذاری را در شکل (۵) مشاهده می‌کنید. عموماً، پایه کاتالیست به صورت قرص یا پودر به محلول حاوی نمک فاز فعال اضافه می‌شود. پس از آن محلول بازی به آرامی به محلول نمک فاز فعال و ذرات پایه اضافه می‌شود که به خوبی هم زده شده است. پس از اضافه کردن مقدار کافی از محلول بازی، پیش ماده فاز فعال بر روی سطح و درون حفره‌های پایه رسوب می‌کند که هم زدن مناسب سبب جلوگیری از رسوب انبوه فاز فعال می‌شود و باعث می‌شود رسوب بر روی سطح و درون حفره‌های پایه تشکیل شود. از آنجا که توزیع یکنواخت فاز فعال بر روی سطح پایه بسیار مطلوب است و بر فعالیت نهایی تاثیر می‌گذارد، کنترل آهنگ تشکیل رسوب، پارامتر کلیدی برای توزیع یکنواخت فاز فعال بر روی سطح پایه به‌شمار می‌آید. پس از تشکیل

تیتانیم دی اکسید در طبیعت به سه شکل بلوری یافت می‌شود: آناتاز^۱، روتایل^۲، و بروکیت^۳. این بلورها اساساً تیتانیم دی اکسید (TiO₂) خالص‌اند و در حالت خلوص می‌بایست سفید رنگ باشند. اما معمولاً شامل مقدار کمی ناخالصی مثل آهن، کروم یا وانادیم هستند که باعث تیره شدن رنگ آنها می‌شود. روتایل و آناتاز در سامانه هشت وجهی و بروکیت در سامانه اورترومبیک متبلور می‌شود. اگرچه آناتاز و روتایل هر دو هشت وجهی‌اند، ولی هم شکل (ایزومورف) نیستند. آناتاز معمولاً به صورت هشت وجهی منظم یافت می‌شود و روتایل بلورهای منشوری باریک غالباً به هم چسبیده را ایجاد می‌کند. در هر سه شکل TiO₂ یک اتم تیتانیم در شبکه توسط شش اتم اکسیژن که به صورت هشت وجهی قرار گرفته‌اند، احاطه شده است و هر اتم اکسیژن توسط سه اتم تیتانیم در آرایش مثلثی احاطه شده است. سه شکل TiO₂ بر اساس راه‌های مختلف اتصال هشت وجهی‌ها به گوشه‌ها و لبه‌هایشان ایجاد می‌شوند. سه شکل چندگونی TiO₂ به صورت مصنوعی تهیه شده‌اند. اما فقط روتایل که از نظر گرمایی پایدارترین شکل است، به صورت بلورهای بزرگ و شفاف به دست آمده است [۱۸ و ۱۹].

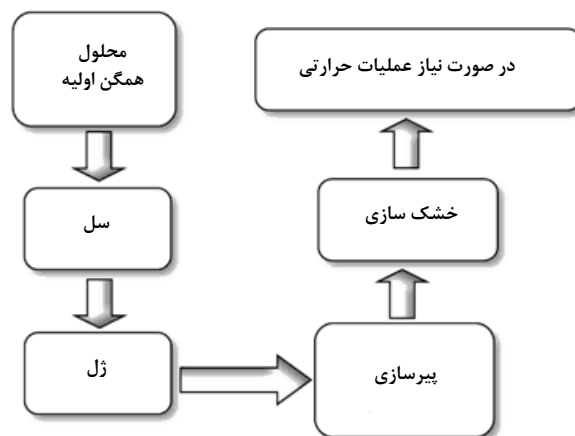
در طول فرایند در دماهای بالا، احتمال انتقال از فاز بلوری آناتاز به روتایل وجود دارد که با حضور وانادیم این عمل تشدید می‌شود. این پدیده سبب کاهش فعالیت کاتالیست و نیز کاهش گزینش‌پذیری فتالیک انیدرید می‌شود. بنابر نتایج مطالعات متعدد، در دماهای بیش از ۵۰۰ درجه سلسیوس، فعالیت و گزینش‌پذیری به شدت کاهش می‌یابد که این موضوع می‌تواند ناشی از عوامل زیر باشد [۱۹]:

۱. کاهش مساحت سطح کاتالیست
۲. تغییر فاز از آناتاز به روتایل
۳. کاهش سایت فعال، به دلیل اختلاط یون‌های وانادیم در شبکه روتایل

در حضور وانادیم، تغییر فاز تیتانیم در دمای کمتری رخ می‌دهد، به طوری که انرژی فعال‌سازی تشکیل روتایل در حدود ۱۵ kcal/mol است ولی در حالت خالص تیتانیم، این مقدار در حدود ۱۵۰ kcal/mol است [۱۵ و ۲۰]. گزینش‌پذیری^۴ و همکاران [۲۱]

1. Anatase
2. Rutile
3. Brookite
4. Grzybowska

است. غالباً از روش سل-ژل به منظور سنتز نانو اکسیدهای فلزی سود می‌جویند [۱۶ و ۱۷]. در شکل (۸) نمای کلی روش سل ژل را مشاهده می‌کنید.



شکل ۸. نمای کلی مراحل مختلف روش سل-ژل [۱۶].

۲.۳ بررسی اثر پایه بر کاتالیست وانادیم پنتا اکسید

در فرایندهای قدیمی با خوراک نفتالین، کاتالیست مورد استفاده از اکسید وانادیم تشکیل شده بود. با ورود ارتوزایلین، نسل جدیدی از کاتالیست‌ها به صورت ذرات کروی با پوشش نازک وانادیم پنتا اکسید بر پایه تیتانیا معرفی شدند. امروزه همه کاتالیست‌های صنعتی از وانادیم پنتا اکسید بر پایه تیتانیا در فاز بلوری آناتاز همراه با عناصر مختلف تقویت‌کننده ساخته می‌شوند. ویژگی عمده کاتالیست صنعتی فرایند سنتز فتالیک انیدرید در جدول (۱) درج شده است [۱۸]. در جدول‌های (۲) و (۳)، برخی بررسی‌های صورت گرفته بر روی کاتالیست‌های مورد استفاده در فرایند اکسایش ارتوزایلین به فتالیک انیدرید درج شده است.

جدول ۱. ویژگی کاتالیست صنعتی فرایند

سنتز فتالیک انیدرید [۱۸].

مقدار	ویژگی
۶۰ تا ۹۸	درصد وزنی تیتانیا
آناتاز	فاز بلوری تیتانیا
۲ تا ۱۵	درصد وزنی وانادیم پنتا اکسید
۰/۰۸ الی ۱/۵	ضخامت لایه کاتالیستی بر حسب میلی متر
کره یا حلقه‌های کوارتزی، استاتی	پایه (تکیه گاه لایه کاتالیستی)
قطر: ۴ تا ۱۲	ابعاد پایه بر حسب میلی متر
ارتفاع: ۶ تا ۱۲	

مشاهده کردند که وانادیم در داخل شبکه تیتانیوم می‌تواند حرکت داشته باشد و همزمان تغییر آناتاز به روتایل رخ دهد و در عین حال V^{+4} در فاز روتایل شکل بگیرد. وجود محلول V^{+4} در روتایل به علت پایداری V^{+4} در مقابل اکسایش، به کاهش فعالیت منجر می‌شود.

به طور کلی، کاتالیست V/Ti/O بر سطح آناتاز فعال تر و انتخابی تر نسبت به روتایل است. این موضوع به خاطر گسترش بهتر وانادیم پنتا اکسید بر آناتاز است [۲۲ و ۲۳]. برای رفع این مشکل از پایه‌های ترکیبی استفاده می‌شود [۲۴].

جدول ۲. بررسی‌های قبل از سال ۱۹۹۰ میلادی روی کاتالیست فرایند تولید فتالیک انیدرید [۲۵].

ردیف	ترکیب کاتالیست	ارتقادهنده‌ها	واکنشگاه	دما (°C)	بازده فتالیک انیدرید (%)	غلظت ارتوزایلن (g/nm ³)
۱	%۶V ₂ O ₅ - %۹۴TiO ₂ (A)-	K,Mo	پایلوت	۳۸۰	۱۱۶ wt	۶۵
۲	%۶V ₂ O ₅ - %۹۴TiO ₂ (A)-	Nb,P,K,Cs	پایلوت	۳۷۰	۱۱۳/۶ wt	۸۳
۳	%۶/۸V ₂ O ₅ - %۸TiO ₂ (A)- %۴/۸Sb ₂ O ₃ -	-	آزمایشگاهی	۳۵۰	۱۱۲/۳ wt	۶۵
۴	%۱۵V ₂ O ₅ - %۸۵TiO ₂ (A)-	-	-	-	76 mol	-
۵	%۱۵V ₂ O ₅ - %۹۸/۵TiO ₂ (A)-	-	آزمایشگاهی	۳۲۰	mol۷۵/۵	-
۶	%۵V ₂ O ₅ - %۹۵TiO ₂ (A)-	Sb,P,B	پایلوت	۳۸۰	۱۱۱/۸ mol	-
۷	%۵V ₂ O ₅ - %۹۵TiO ₂ (A)-	K	پایلوت	۳۹۰	۱۱۶ wt	۷۱/۱-۱۰۸
۸	%۴۴V ₂ O ₅ - %۴۴TiO ₂ (A)- %۱۲Sb ₂ O ₃ -	Ag	پایلوت	-	۷۷/۳ mol	-
۹	%۲۰V ₂ O ₅ - %۸۰TiO ₂ (A)-	Th	پایلوت	۳۵۵	۷۳/۹ mol	۴۰
۱۰	%۲/۶V ₂ O ₅ - %۹۷/۴TiO ₂ (A)-	Al,W,P	آزمایشگاهی	-	۱۱۵ wt	۴۳
۱۱	%۱۰V ₂ O ₅ - %۹۰TiO ₂ (A)-	Li	-	-	۷۸ mol	-
۱۲	V ₂ O ₅	K,Ni	آزمایشگاهی	-	۱۰۲ wt	-
۱۳	%۳V ₂ O ₅ - %۹۷TiO ₂ (R)-	Te	آزمایشگاهی	۴۰۰	۷۸ mol	-
۱۴	%۶/۶V ₂ O ₅ - %۲۲TiO ₂ (A)- %۷۱/۴SiO ₂ -	K,P	آزمایشگاهی	-	۷۹ mol	-
۱۵	%۹V ₂ O ₅ - %۹۱TiO ₂ (A)-	Tl	پایلوت	۳۷۰	۱۱۱ wt	۶۷/۵
۱۶	%۷V ₂ O ₅ - %۹۳TiO ₂ (A)-	Rb,Sb	پایلوت	۳۷۰	۱۱۴/۲ wt	۴۲
۱۷	%۷V ₂ O ₅ - %۹۳TiO ₂ (A)-	-	پایلوت	۳۷۰	۱۱۵ wt	۴۰
۱۸	%۶V ₂ O ₅ - %۹۴TiO ₂ (A)-	P	پایلوت	۳۶۴	۱۱۴/۱wt	۶۲/۳

جدول ۳. برخی بررسی‌های اخیر بر روی کاتالیست فرایند تولید فتالیک انیدرید [۲۶].

کاتالیست	دما (°C)	تبدیل ارتوزایلن (%)	گزینش پذیری فتالیک انیدرید (%)	ملاحظات
Al/V/P/O (sol-gel)	۳۵۰	۷۰/۷	۴۰/۸	تولید CO ₂ و هیچ گونه CO
VO _x (K)- mesop Ti/P/O	۴۳۵	۱۰۰	۵۹	اثر مثبت پتاسیم بر گزینش پذیری فتالیک انیدرید
V/Sb/O-ZrO ₂	۳۹۰	۹۴/۹	۴۸/۳	رفتار یکسان در حالت بدون پایه V/Sb/O
VO _x -ZrO ₂	۴۰۰	۹۵/۵	۴۱	تشکیل ZrV ₂ O ₇ ، گزینش پذیری بیشتر نسبت به فتالیک انیدرید
VO _x -TiO ₂ /SiO ₂	۳۰۰	۹۵	۸۳	یک تک لایه وانادیم بر سطح تیتانیم و دو تک لایه تیتانیم بر سیلیکا
VO _x -Ti/P/O	۴۰۵	۹۷	۳۶	تشکیل محلول جامد TiV _x P _{2-x} O ₇
V/Mo/O-MCM41	۳۵۰	۹۰/۲	۸۷/۳	تشکیل چارچوب V-O-Si و Mo-O-Si

۳.۲.۱ پایه ترکیبی TiO₂ - SiO₂

با وجود فعالیت زیاد و گزینش پذیری مناسب کاتالیست وانادیا بر روی تیتانیا، این نوع کاتالیست‌ها معایبی هم دارند. برای نمونه، تیتانیا سطح ویژه کمی دارد و مقاومت گرمایی و مکانیکی پایینی هم از خود بروز می‌دهد. برای حل این مشکل، در سال‌های اخیر از سیلیکای پوشیده شده با تیتانیا به عنوان پایه وانادیا استفاده شده است. در واقع، کاتالیست سه گانه V/Ti/Si سطح ویژه بیشتر، و پایداری گرمایی بیشتری بروز می‌دهد و خواص مکانیکی آن نسبت به کاتالیست V/Ti بهبود یافته است. برای ساخت این کاتالیست سه‌گانه، در ابتدا پایه کاتالیستی تیتانیا - سیلیکا با استفاده از سیلیکای غیرمتخلخل با سطح ویژه زیاد از روش رسوب گذاری تهیه می‌شود. سپس، با بهره‌گیری از پایه به دست آمده و محلول آبی آمونیم متاوانادات و بهره‌گیری از روش تلقیح مرطوب، کاتالیست نهایی تهیه می‌شود. در تهیه کاتالیست سعی شده وانادیم به صورت تک لایه بر سطح فاز فعال قرار گیرد [۲۷ و ۲۸].

۳.۲.۲ پایه ترکیبی TiO₂ - ZrO₂

پیک^۱ و همکاران [۲۹] به بررسی رفتار کاتالیست V₂O₅ / ZrO₂ در واکنش اکسایش ارتوزایلن پرداختند. با توجه به آزمون فعالیت صورت گرفته بر روی نمونه‌ها، این کاتالیست می‌تواند فعالیت زیادی

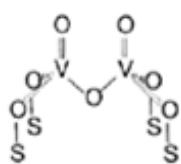
1. Pieck

در تبدیل ارتوزایلن بروز دهد، ولی گزینش پذیری نسبت به فتالیک انیدرید پایین می‌باشد که دلیل این مشاهدات، زیاد بودن V⁴⁺ و همچنین کاهش قدرت احیا پذیری وانادیا در ساختار این کاتالیست‌ها گزارش شده است [۲۹]. برای رفع کاهش گزینش پذیری فتالیک انیدرید در این کاتالیست از پایه ترکیبی TiO₂-ZrO₂ استفاده شده است. راثو و همکارانش [۳۰] کاتالیست‌های V/Ti/Zr را با مقدار فاز فعال بین ۴٪ تا ۱۲٪ وزنی سنتز کردند [۳۱ و ۳۰]. میزان گزینش پذیری و تبدیل، برای سه کاتالیست مورد بررسی قرار گرفته که نتایج در شکل (۹) مشهود است. با افزایش بارگذاری وانادیم، میزان گزینش‌پذیری فتالیک انیدرید و تبدیل ارتوزایلن افزایش یافته است همچنین، با افزایش دما گزینش پذیری و تبدیل بهبود یافته است [۳۰].

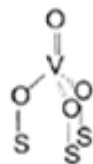
۳.۳ فاز فعال کاتالیست

یکی دیگر از جنبه‌های بررسی کاتالیستی فرایند اکسایش ارتوزایلن، بررسی فاز فعال کاتالیست است. همانطور که اوایل گفته شد از دیرباز، وانادیم پنتا اکسید به عنوان فاز فعال این کاتالیست استفاده شده است. میزان بارگذاری اکسید وانادیم یک پارامتر مهم در رفتار کاتالیستی این فرایند است. با توجه به برخی از کارهای صورت گرفته در این زمینه [۳۲ و ۳۳]، با افزایش میزان بارگذاری وانادیم بر سطح پایه ساختار مولکولی وانادیم از حالت منزوی به سمت

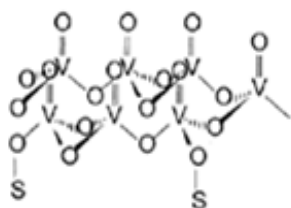
با توجه به بررسی‌های صورت گرفته، گونه منزوی در بارگذاری‌های کم وانادیم شکل می‌گیرد. این گونه از بین سایر گونه‌های مولکولی فعال است. نتایج نشان داده شده است که با افزایش بارگذاری وانادیم، از یک میزان به بعد درصد وانادیم‌های ایزوله کاهش می‌یابد و طبعاً از فعالیت کاتالیست کاسته می‌شود. البته فعالیت پرمادمنه نمونه‌های ایزوله به معنی بالا بودن میزان گزینش‌پذیری فتالیک انیدرید نیست [۳۲ و ۳۳].



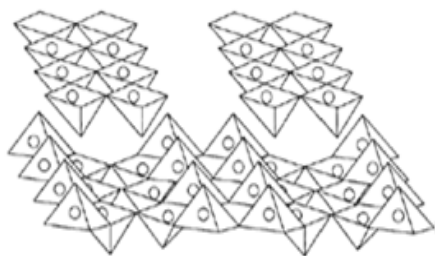
(ب)



(الف)



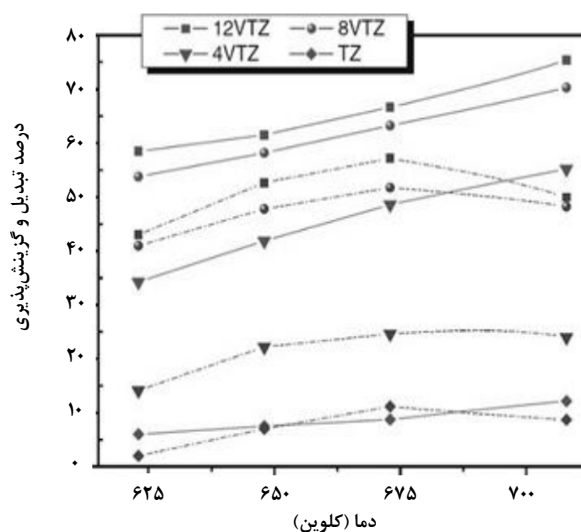
(پ)



(ت)

شکل ۱۰. ساختارهای مولکولی وانادیم اکسید بر سطح پایه. (الف) گونه منزوی، (ب) دوپار، (پ) زنجیره دو بعدی وانادیم، (ت) وانادیم اکسید بلوری [۳۲].

بسپاری شدن و سپس تشکیل بلور پیش می‌رود. در شکل (۱۰) حالت‌های مختلف ساختار مولکولی وانادیم بر سطح پایه کاتالیست را مشاهده می‌کنید.



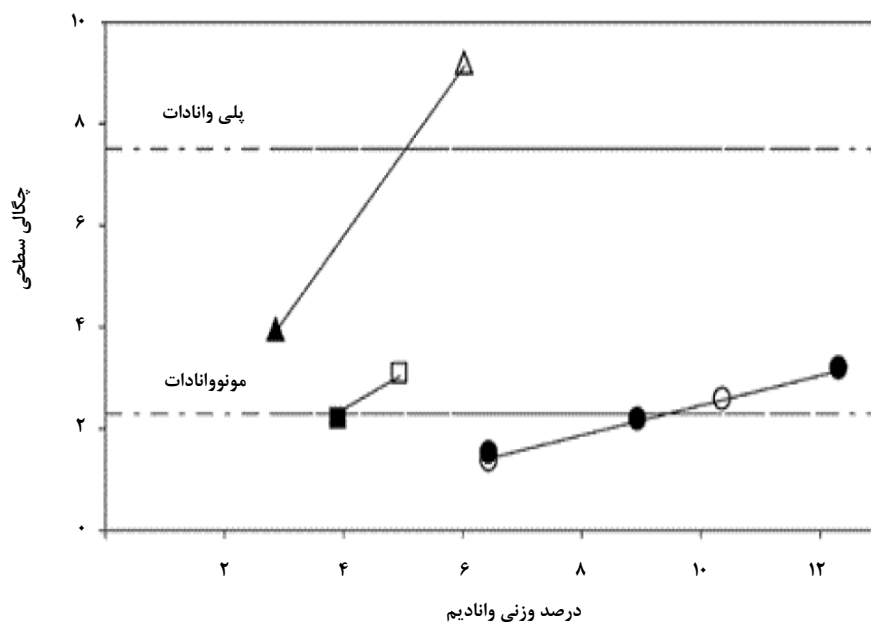
شکل ۹. میزان گزینش‌پذیری فتالیک انیدرید و تبدیل ارتوزایلن به صورت تابعی از دمای واکنش برای کاتالیست xVTZ (x نشان دهنده درصد وزنی وانادیم است). [۳۰].

۴.۳ بررسی اثر روش ساخت بر رفتار کاتالیست

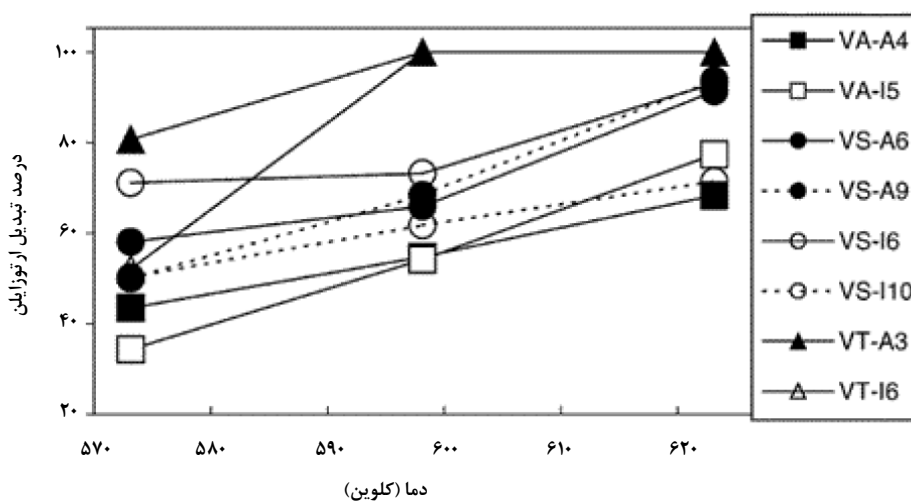
چگونگی ساخت کاتالیست می‌تواند رفتار و ویژگی‌های ساختاری کاتالیست را پیش‌بینی کند. در این بخش، به مقایسه روش نوین ALD با روش سنتی تلقیح مرطوب پرداخته می‌شود. با بهره‌گیری از روش ALD، کاتالیست با میزان بارگذاری ۶ تا ۱۲ درصد وزنی وانادیم و با استفاده از روش تلقیح، کاتالیست با میزان ۶ تا ۱۰ درصد وزنی وانادیم بر پایه‌های سیلیسیم، تیتانیا و آلومینا ساخته شده است. برای سنجش میزان فعالیت، کاتالیست‌ها در معرض فرایند اکسایش انتخابی ارتوزایلن به فتالیک انیدرید در واکنشگاه بستر ثابت قرار گرفتند. در فعالیت کاتالیست، وجود تک لایه سبب فعالیت پرمادمنه و پایستاری بهتر کاتالیست خواهد شد. در شکل (۱۱) رابطه بین بارگذاری وانادیم با چگالی سطحی وانادیم را مشاهده می‌کنید. همانطور که مشاهده می‌شود، روش ALD در مقایسه با روش تلقیح در بارگذاری مناسب به تک لایه وانادیم بر پایه کاتالیست دست می‌یابد [۳۴].

در دماهای کمتر از ۵۹۰ کلوین، روش ALD سبب بهبود عملکرد کاتالیست شده است، ولی در دماهای بیش از ۶۰۰ کلوین، فعالیت کاتالیست برای هر پایه چندان متاثر از روش ساخت نیست و تنها برای سیلیسیم این امر قابل مشاهده است [۳۴].

مقایسه عملکرد روش ALD و تلقیح مرطوب را در شکل (۱۱) مشاهده می‌کنید. به طور کلی، میزان فعالیت وانادیم پنتا اکسید روی پایه‌های با قدرت اسیدی بالا (تیتانیا و آلومینا) فعالیت پر دامنه‌ای را بروز می‌دهد که بیشتر به ماهیت پایه‌ها بستگی دارد.



شکل ۱۱. چگالی سطحی وانادیم به صورت تابعی از بارگذاری وانادیم. مربع: آلومینا، دایره: سیلیکا، مثلث: تیتانیا (علائم پر روش ALD و توخالی تلقیح) [۳۴].



شکل ۱۲. مقایسه میزان فعالیت کاتالیست‌های ساخته شده به روش ALD با روش تلقیح [۳۴].

۲.۵ بررسی اثر ارتقادهنده بر ساختار و فعالیت کاتالیست

یکی دیگر از جنبه‌های بررسی کاتالیستی فرایند تولید فتالیک انیدرید، بررسی نوع و اثر بهبود دهنده‌هاست. بهبود دهنده‌هایی که درون ساختار کاتالیست به کار می‌روند، هم بر فعالیت کاتالیست و هم بر میزان گزینش‌پذیری تأثیر چشمگیری دارند. تقویت کننده‌های پر کاربرد به کار رفته، اکسید و یا نمک‌های سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم، آنتیموان، قلع، نیوبیم، فسفر و مولیبدن است که هر یک از این عناصر مطابق جدول (۲)، نقش خاصی را ایفا می‌کنند؛ مثلاً [۳۵ و ۳۳ و ۲۵]:

- پتاسیم و سزیم بهبود دهنده گزینش‌پذیری فتالیک انیدرید و فعالیت کاتالیست‌اند.
 - مولیبدن تثبیت کننده فاز آنتاز و فعالیت کاتالیست، بهبود دهنده گزینش‌پذیری نسبت به فتالیک انیدرید.
 - نقره گزینش‌پذیری نسبت به فتالیک انیدرید را افزایش و اکسایش کامل ارتوزایلین به اکسیدهای کربن را کاهش می‌دهد.
 - آنتیموان باعث افزایش فعالیت کاتالیست، پراکندگی بالاتر وانادیم اکسید و بالا ماندن غلظت سطح از سایت‌های منزوی می‌شود.
- به طور کلی، با توجه به بررسی‌های قبلی، دو دسته مواد افزودنی یافت شده است [۳۶]:

۱. تقویت کننده‌های نابرهم‌کنشی (مانند SiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3) که تنها با پایه کاتالیست بر هم‌کنش دارند و طول نوار گونه‌های وانادیا را تغییر نمی‌دهد.

۲. تقویت کننده‌های بر هم‌کنشی (P_2O_5 و K_2O) و هماهنگ شده با یون وانادیم که تا حد زیادی برخواص ردوکسی^۱ آن تأثیر می‌گذارد.

ون هنگستام و همکاران [۳۷] اثر پتاسیم و فسفر را بررسی کردند و بر اساس نتایج، فسفر باعث افزایش اسیدپتیه سطح می‌شود در حالی که پتاسیم ماهیت سایت‌های فعال را تغییر می‌دهد. مطالعات دیگر نشان داد که پتاسیم با وانادیم تشکیل KVO_3 می‌دهد و این امر به کاهش میزان احیا پذیری^۲ وانادیم می‌انجامد و در نتیجه فعالیت کاتالیست کاهش و گزینش‌پذیری افزایش

1. Redox
2. Reducibility

می‌یابد [۳۵].

اکسید سزیم باعث تغییر در مرحله تعیین سرعت می‌شود. با کاتالیست غیر تقویت شده، مرحله تعیین سرعت کاهش سایت‌های فعال توسط ارتوزایلین است، در حالی که در کاتالیست تقویت شده با سزیم اکسایش مجدد وانادیم، مرحله تعیین کننده سرعت واکنش است. از سوی دیگر، وجود مقدار زیادی سزیم، اکسایش مجدد سایت‌های کاهش یافته وانادیم توسط اکسیژن را سرعت می‌بخشد [۳۸].

آنتیموان باعث افزایش فعالیت کاتالیست، پراکندگی زیاد اکسید وانادیم و بالا ماندن غلظت سطح از سایت‌های منزوی می‌شود [۳۳].

۳.۵.۱ سزیم

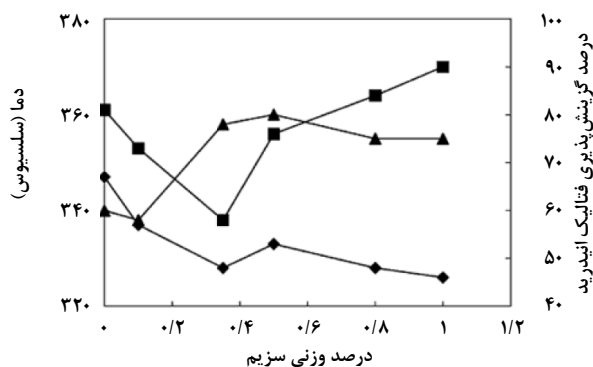
یکی از مهم‌ترین بهبود دهنده‌هایی که برای بهبود رفتار کاتالیستی افزوده می‌شود، سزیم است. اثر این ماده در کارهای مختلفی بررسی شده است [۳۳ و ۳۸]. آنبیالی^۳ و همکاران [۳۸] اثر این بهبود دهنده را بر رفتار کاتالیستی V/Ti/O در فرایند اکسایش ارتوزایلین بررسی کردند. ترکیب نمونه‌های بررسی شده این کار در جدول (۴) درج شده است. (همه نمونه‌ها شامل ۷٪ وانادیم پنتا اکسیدند). با توجه به نتایج بررسی در غلظت‌های کم خوراک، بر اثر افزودن میزان معینی سزیم به کاتالیست، گزینش‌پذیری واکنش نسبت به فتالیک انیدرید افزایش می‌یابد. مطابق شکل (۱۳)، نمونه‌های با کمتر از ۰/۳۵ درصد وزنی سزیم افزایش چشمگیری در میزان تبدیل و فعالیت نسبت به نمونه‌های فاقد این بهبوددهنده بروز می‌دهند [۳۸].

جدول ۴. ترکیب نمونه‌های بررسی شده در

کار آنبیالی و همکاران [۳۸].

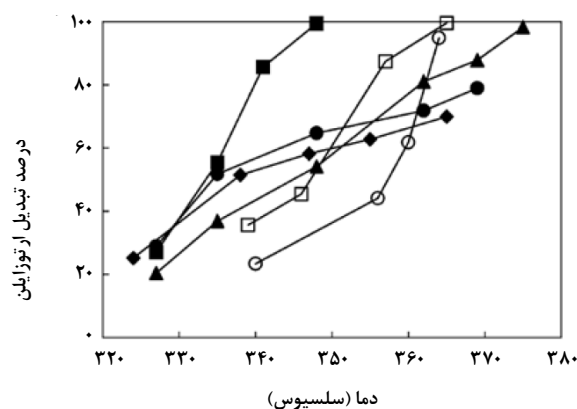
نمونه‌ها	درصد وزنی اکسید سزیم	نسبت اتمی وانادیم به سزیم
Cs0	۰	∞
Cs0.1	۰/۱	۱۰۸
Cs0.35	۰/۳۵	۳۱
Cs0.5	۰/۵	۲۲
Cs0.8	۰/۸	۱۴
Cs1	۱	۱۱

پایه فاز بلوری آناتاز تیتانیم اکسید است. عوامل مختلفی میزان فعالیت و عمر مفید کاتالیست را در سنتز فتالیک انیدرید تحت تأثیر قرار می‌دهد. تشکیل کک ناشی از واکنش بودوارد^۳، آب تولیدی در طی فرایند، تغییر فاز پایه از آناتاز به روتایل، از مهم‌ترین عوامل غیر فعال کننده کاتالیست هستند. با تغییر فاز تیتانیم از آناتاز به روتایل، فعالیت کاتالیست به میزان چشمگیری کاهش پیدا می‌کند. در این تغییر فاز، وانادیم V^{+5} به وانادیم V^{+4} تبدیل می‌شود و در شبکه تیتانیم روتایل پایدار می‌شود و باعث کاهش میزان فعالیت و غیر فعال شدن دائمی کاتالیست می‌شود.



شکل ۱۴. دمای میزان تبدیل ۳۰٪ (◆) و ۷۰٪ (■) ارتوزایلین و گزینش‌پذیری فتالیک انیدرید (▲) در تبدیل ۷۰٪ ارتوزایلین بر اساس میزان سزیم موجود در نمونه‌ها [۳۸].

برای مقابله با تغییر فاز آناتاز به روتایل، در ترکیب تیتانیم اکسید از اکسیدهای دیگری چون سیلیسیم و زیرکونیم استفاده شده است. در مقایسه با پایه تیتانیم خالص، میزان فعالیت پایه‌های ترکیبی پایین‌تر بوده، ولی پایداری کاتالیست تا حد قابل قبولی افزایش یافته است. اکسید سیلیسیم با داشتن خاصیت اسیدی میزان تشکیل کک را در طی فرایند نسبت به تیتانیم خالص کمی افزایش داده است. روش دیگر برای مقابله با این امر، ترکیب تیتانیم با عناصر اسیدی چون فسفر است. فسفر، علاوه بر آن که تغییر فاز تیتانیم را به تأخیر می‌اندازد، توزیع وانادیم پنتا اکسید را بر سطح پایه کاتالیست افزایش می‌دهد و سبب بهبود فعالیت کاتالیست می‌شود. اما باید توجه داشت که فسفر با برخورداری از خاصیت اسیدی بالا، اکسایش کامل ارتوزایلین به کربن مونواکسید و کربن دی اکسید را افزایش می‌دهد.



شکل ۱۳. تغییرات میزان تبدیل ارتوزایلین بر حسب دما (خوراک ۱٪ ارتوزایلین در هوا، زمان اقامت ۰/۳ ثانیه) [۳۸] Cs₁ ◆، Cs_{0/8} ●، Cs_{0/5} ▲، Cs_{0/35} ■، Cs_{0/1} □، Cs₀ ○

در شکل (۱۴)، دمای میزان تبدیل ۳۰٪ و ۷۰٪ بر حسب میزان سزیم موجود در نمونه‌های آنیبالی و همکاران [۳۸] را مشاهده می‌کنید. تأثیر سزیم بر فعالیت کاتالیست چشمگیر است. افزایش در میزان سزیم، منجر به افزایش چشمگیر در رفتار کاتالیستی می‌شود. در نمودار، ۷۰٪ یک کمینه در نمونه ۰/۳۵ درصد وزنی سزیم مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده، آنیبالی و همکاران عنوان کردند که سزیم با تغییر عملکرد اکسایشی - کاهش کاتالیست، در رفتار آن تغییر ایجاد می‌کند. به این ترتیب که سزیم موجب کاهش خاصیت کاهندگی^۱ وانادیم و نیز افزایش خاصیت باز اکسایشی^۲ وانادیم می‌شود. براساس بررسی‌های انجام شده، مرحله کنترل‌کننده سرعت، مرحله باز اکسایشی وانادیم است بنابراین، سزیم با سرعت بخشیدن به این مرحله موجب بهبود رفتار کاتالیستی می‌شود. البته، همان‌طور که از شکل‌های (۱۳) و (۱۴) مشخص است، افزایش سزیم تا حد مشخصی (۰/۳۵ درصد وزنی) بر رفتار کاتالیست اثر مثبت دارد و افزایش بیش از ۰/۳۵ درصد وزنی به دلیل غلبه اثر نامطلوب (کاهش قابلیت احیا) بر اثر مطلوب (کمک به باز اکسایشی وانادیم کاهش یافته) فعالیت کاتالیستی کاهش می‌یابد. بنابراین، برای استفاده از این بهبوددهنده یک مقدار بهینه وجود دارد و آن ۰/۳۵ درصد وزنی است [۳۳ و ۳۸].

۴. نتیجه‌گیری کلی

کاتالیست متداول فرایند اکسایش ارتوزایلین، وانادیم پنتا اکسید بر

3. Boudouard Reaction ($2CO_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + C_{(s)}$)

1. Reducibility
2. Reoxidizability

- their applications in heterogeneous catalysis", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 265, pp.207-219, (2004).
- [9] Van Steen, E., Prinsloo, F. F., "Comparison of preparation methods for carbon nanotubes supported iron Fischer-Tropsch catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 71, pp.327-334, (2002).
- [10] Ralphs, K., Hardacre, C., James, S., "Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis", *Chemical Society Reviews*, Vol. 42, pp.7701-7718, (2013).
- [11] Farrauto, R. J., Bartholomew, C. H., "Fundamentals of industrial catalytic processes", Second edition. Hoboken, N.J.: Wiley, London, (2005).
- [12] Wegener, S. L., Marks, T. J., Stair, P. C., "Design Strategies for the Molecular Level Synthesis of Supported Catalysts", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 45, pp.206-214, (2011).
- [13] Badot, J. C., Mantoux, A., Baffier, N., Dubrunfaut, O., "Electrical properties of V_2O_5 thin films obtained by atomic layer deposition (ALD)", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, pp.3411-3415, (2004).
- [14] Chen, X., Pomerantseva, E., Banerjee, P., Gregorczyk, K., "Ozone-Based Atomic Layer Deposition of Crystalline V_2O_5 Films for High Performance Electrochemical Energy Storage", *Chemistry of Materials*, Vol. 24, pp.1255-1261, (2012).
- [15] Schimmoeller, B., Schulz, H., Pratsinis, S., Bareiss, A., "Ceramic foams directly-coated with flame-made V_2O_5/TiO_2 for synthesis of phthalic anhydride", *Journal of Catalysis*, Vol. 243, pp.82-92, (2006).
- [16] Dimitriev, Y., Ivanova, Y., Iordanova, R., "History of sol-gel science and technology", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 43, pp.181-192, (2008).
- [17] Fessi, S., Mamede, A. S., Ghorbel, A., "A Sol-gel synthesis combined with solid-solid exchange method, a new alternative process to prepare improved $Pd/SiO_2-Al_2O_3$ catalysts for methane combustion", *Catalysis Communications*, Vol. 27, pp.109-113, (2012).
- [18] Kim, K. D., Lee, T. J., Kim, H. T., "Optimal Conditions for Synthesis of TiO_2 Nanoparticles in Semibatch Reactor", *Colloid. Sur. Eng. Aspects*, Vol. 224, pp.1-9, (2003).
- [19] Mongkhonsi, T., Kershenbaum, L., "The effect of deactivation of a V_2O_5/TiO_2 (anatase) industrial catalyst on reactor behaviour during the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 170, pp.33-48, (1998).
- [20] Mahendiran, C., Maiyalagan, T., Vijayan, P., Suresh, C., "V-Mn-MCM-41 catalyst for the vapor phase oxidation of o-xylene", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Vol. 105, pp.469-481, (2012).
- [21] Selvaraj, M., Lee, T. G., "A novel route to produce phthalic anhydride by oxidation of o-xylene with air over mesoporous V-Mo-MCM-41 molecular sieves", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 85, pp.39-51, (2005).
- برای افزایش میزان گزینش پذیری نسبت به فتالیک انیدرید، جلوگیری از اکسایش کامل ارتوزایلن از عناصر تقویت کننده گوناگون استفاده شده است که در زیر به موارد پرکاربرد آن اشاره می‌کنیم:
۱. سزیم گزینش پذیری نسبت به فتالیک انیدرید را افزایش می‌دهد و اکسایش ارتوزایلن به اکسیدهای کربن را محدود می‌کند.
 ۲. آنتیموان باعث افزایش فعالیت کاتالیست، پراکندگی بالاتر اکسید وانادیم و بالا ماندن غلظت سطح از سایت‌های منزوی می‌شود.
- بنابراین، لازم به نظر می‌رسد که با انتخاب ساختاری مناسب برای کاتالیست فرایند اکسایش جزئی ارتوزایلن به منظور سنتز فتالیک انیدرید، به پایداری مناسب کاتالیست از طریق کاهش اثر تغییر فاز تیتانیم در طی فرایند، گزینش پذیری مطلوب نسبت به فتالیک انیدرید و فعالیت بالای کاتالیست در طی فرایند دست یافت.

مراجع

- [1] Weissermel, K., Arpe, H. J., "Oxidation Products of Xylene and Naphthalene", *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, London, pp.388-405, (2008).
- [2] Mendes, A., Seita, A. R., "Design of Phthalic Anhydride Production Process", *Student Contest Problem Competition, EURECHA, Portugal*, (2009).
- [3] Suarez Palacios, O. Y., Narváez Rincón, P. C., "Multicriteria optimization of production conditions for a new phthalate-free PVC plasticizer", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp.1985-1992, (2014).
- [4] Akbari, A., Alavi, S. M., "The effect of cesium and antimony promoters on the performance of Ti-phosphate-supported vanadium(V) oxide catalysts in selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 102, pp.286-296, (2015).
- [5] Marx, R., Woelk, H. J., Mestl, G., Turek, T., "Novel reaction scheme for the selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride", *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 24, pp.115-120, (2011).
- [6] Marx, R., Wölk, H. J., Mestl, G., Turek, T., "Reaction scheme of o-xylene oxidation on vanadia catalyst", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 398, pp.37-43, (2011).
- [7] Hutchings, G., Védrine, J., "Heterogeneous Catalyst Preparation", *Basic Principles in Applied Catalysis*, M. Baerns, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Vol. 75, pp.215-258, (2004).
- [8] Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S., Boutonnet, M., "Preparation of catalysts from microemulsions and

- [22] Nikolov, V. A., Klissurski, D. G., Hadjiivanov, K. I., "Deactivation of a V_2O_5 - TiO_2 Catalyst for the Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 34, pp.173-182, (1987).
- [23] Dias, C. R., Portela, M. F., Bond, G. C., "Deactivation of V_2O_5 / TiO_2 Catalysts in the Oxidation of O-Xylene to Phthalic Anhydride", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 88, pp.475-482, (1994).
- [24] Yang, J., Mei, S., Ferreira, J. M., "Hydrothermal Synthesis of TiO_2 Nanopowders from Tetraalkylammonium Hydroxide Peptized Sols", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 15, pp.183-185, (2001).
- [25] Nikolov, V., Klissurski, D., Anastasov, A., "Phthalic Anhydride from o-Xylene Catalysis: Science and Engineering.", *Catalysis Reviews*, Vol. 33, pp.319-374, (1991).
- [26] Cavani, F., Caldarelli, A., Luciani, S., Cortelli, C., "Selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride: from conventional catalysts and technologies toward innovative approaches", *Catalysis*, Vol. 24, pp.204-222, (2012).
- [27] Dias, C. R., Portela, M. F., Bañares, M. A., Galán-Fereres, M., López-Granados, M., "Selective oxidation of o-xylene over ternary V-Ti-Si catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 224, pp.141-151, (2002).
- [28] Dias, C. R., Portela, M. F., Galán-Fereres, M., Bañares, M. A., "Selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride on V_2O_5 supported on TiO_2 -coated SiO_2 ", *Catalysis Letters*, Vol. 43, pp.117-121, (1997).
- [29] Pieck, C. L., del Val, S., López Granados, M., Bañares, M. A., "Bulk and Surface Structures of V_2O_5 / ZrO_2 Systems and Their Relevance for o-Xylene Oxidation", *Langmuir*, Vol. 18, pp.2642-2648, (2002).
- [30] Rao, K., Venkataswamy, P., Bharali, P., Ha, H., "Monolayer V_2O_5 / TiO_2 - ZrO_2 catalysts for selective oxidation of o-xylene: preparation and characterization", *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 38, pp.733-744, (2012).
- [31] Reddy, B. M., Manohar, B., Mehdi, S., "Reactivity of V_2O_5 with TiO_2 - ZrO_2 mixed oxide: An X-ray diffraction study", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 97, pp.233-238, (1992).
- [32] Weckhuysen, B. M., Keller, D. E., "Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis", *Catalysis Today*, Vol. 78, pp.25-46, (2003).
- [33] Cavani, F., Cortelli, C., Frattini, A., Panzacchi, B., Ravaglia, V., "The characterization of the V species and the identification of the promoting effect of dopants in V/Ti/O catalysts for o-xylene oxidation", *Catalysis Today*, Vol. 118, pp.298-306, (2006).
- [34] Gervasini, A., Carniti, P., Keränen, J., Niinistö, L., "Surface characteristics and activity in selective oxidation of o-xylene of supported V_2O_5 catalysts prepared by standard impregnation and atomic layer deposition", *Catalysis Today*, Vol. 96, pp.187-194, (2004).
- [35] Jiménez-Jiménez, J., Mérida-Robles, J., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., López Granados, M., "Oxidation of o-xylene on mesoporous Ti-phosphate-supported VOx catalysts and promoter effect of K^+ on selectivity", *Catalysis Today*, Vol. 99, pp.179-186, (2005).
- [36] Deo, G., Wachs, I. E., "Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol", *Journal of Catalysis*, Vol. 146, pp.323-334, (1994).
- [37] Van Hengstum, A. J., Pranger, J., Van Ommen, J. G., Gellings, P. J., "Influence of phosphorus and potassium impurities on the properties of vanadium oxide supported on TiO_2 ", *Applied Catalysis*, Vol. 11, pp.317-330, (1984).
- [38] Anniballi, S., Cavani, F., Guerrini, A., Panzacchi, B., Trifirò, F., "The catalytic performance of Cs-doped V/Ti/O catalysts in the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride: a TPR/TPO and reactivity study", *Catalysis Today*, Vol. 78, pp.117-129, (2003).