



## A Review of Non-Platinum Catalysts in the Dehydrogenation of Light Alkanes (Ethane, Propane, and Butane) to Olefins

M. Amanati<sup>1</sup>, M. Kazemeini<sup>2</sup>, S. Soltanlali<sup>3\*</sup>, J. Royae<sup>3</sup>

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, Sharif University of Technology (SUT)

2- Professor of Chemical Engineering, Sharif University of Technology (SUT)

3- Associate Professor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry (IRIP)

Email: soltanalis@ripi.ir

### Abstract

*This article presents a comprehensive review of the development and application of non-platinum catalysts in the dehydrogenation processes of light alkanes such as ethane, propane, and butane. Due to the crucial role of light olefins in the production of polymers, everyday chemicals, and petrochemical products, there is an increasing demand for environmentally friendly and energy-efficient processes. While platinum and other precious metals are traditionally used for their high catalytic activity and chemical robustness, they also come with significant drawbacks, including high cost, resource scarcity, rapid deactivation, and sintering issues. These challenges have driven research into non-platinum catalysts as economical and efficient alternatives. These catalysts, including metals such as chromium, gallium, zirconium, and cobalt, can perform comparably or even better than platinum-based catalysts under specific reaction conditions. Advantages of these catalysts include easier availability, lower cost, and resistance to catalytic poisoning, making them attractive options for industrial use. This research begins by examining the dehydrogenation mechanisms and their importance in the petrochemical industry. It then describes and compares the features, benefits, and drawbacks of existing non-platinum catalysts. Additionally, the potential of each catalyst to enhance process efficiency is evaluated, and the article discusses the challenges and strategies to address them for further development of non-platinum catalysts in the dehydrogenation industry.*

Received: 30 June 2024

Accepted: 28 August 2024

Page Number: 144-163

### Keywords:

Dehydrogenation,  
Olefins,  
Non-Platinum Catalysts,  
Light Alkanes,  
Environmental impact,  
Catalytic activity

### Please Cite this Article Using:

Amanati, M., Kazemeini, M., Soltanlali, S., & Royae, J. (2025). A Review of Non-Platinum Catalysts in the Dehydrogenation of Light Alkanes (Ethane, Propane, and Butane) to Olefins. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(140), 144-163, [In Persian].



## مروری بر استفاده از کاتالیست‌های غیرپلاتینی در فرایند تولید الفین از آلکان‌های سبک (اتان، پروپان و بوتان) در روش هیدروژن زدایی

مژده امانتی<sup>۱</sup>، محمد کاظمینی<sup>۲</sup>، سعید سلطانی<sup>۳\*</sup>، سید جاوید روئیایی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

۳- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

پیام‌نگار: [soltanalis@ripi.ir](mailto:soltanalis@ripi.ir)

### چکیده

در این مقاله، به بررسی جامع توسعه و کاربرد کاتالیست‌های غیرپلاتینی در فرایندهای هیدروژن زدایی از آلکان‌های سبک، نظیر اتان، پروپان و بوتان پرداخته شده است. به دلیل نقش کلیدی الفین‌های سبک در تولید پلیمرها، مواد شیمیایی و محصولات پتروشیمی، نیاز به فرایندهای سازگار با محیط زیست و کارآمد افزایش یافته است. پلاتین و فلزات گران‌بها، به دلیل فعالیت بالای کاتالیستی و استحکام شیمیایی استفاده می‌شود، اما از هزینه بالا، کمبود منابع و غیرفعال شدن سریع و کلوخه شدن رنج می‌برد. این چالش‌ها، انگیزه تحقیقات بر روی کاتالیست‌های غیرپلاتینی را افزایش داده است که می‌تواند جای‌گزین‌های اقتصادی و کارآمدی باشد. این کاتالیست‌ها شامل فلزاتی، مانند: کروم، گالیم، زیرکونیم و کبالت است و می‌تواند عملکردی قابل مقایسه یا بهتر نسبت به کاتالیست‌های پلاتینی داشته باشد. برتری‌های این کاتالیست‌ها، شامل: دسترسی آسان‌تر، قیمت پایین‌تر و مقاومت به مسمومیت کاتالیزوری است. این پژوهش با بررسی سازوکارهای هیدروژن زدایی و اهمیت آن در صنعت پتروشیمی آغاز شده و سپس، ویژگی‌ها، برتری‌ها و کاستی‌های کاتالیست‌های غیرپلاتینی موجود را توصیف و مقایسه کرده است. ظرفیت هر کاتالیست در بهبود کارایی فرایند ارزیابی شده و به چالش‌ها و راه‌بردهای مواجهه با آن‌ها برای توسعه بیشتر کاتالیست‌های غیرپلاتینی پرداخته است.

### کلیدواژه‌ها:

هیدروژن زدایی،  
الفین‌ها،  
کاتالیست‌های غیرپلاتینی،  
آلکان‌های سبک،  
اثرات زیست‌محیطی،  
فعالیت کاتالیستی

\* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست

استناد به مقاله:

امانتی، مژده، کاظمینی، محمد، سلطانی، سعید و روئیایی، سید جاوید. (۱۴۰۴). مروری بر استفاده از کاتالیست‌های غیرپلاتینی در فرایند تولید الفین از آلکان‌های سبک (اتان، پروپان و بوتان) در روش هیدروژن زدایی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۰)، ۱۴۴-۱۶۳.

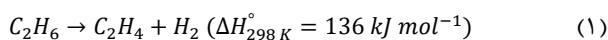
## ۱. مقدمه

الفین‌های سبک، از جمله اتیلن، پروپیلن و بوتیلن، اجزای اصلی و حیاتی در تولید صنعتی انبوهی از مواد شیمیایی با ارزش بالا و واسطه‌های مختلف، مانند پلیمرها و ترکیبات اکسیژن‌دار است. فرایندهای تجاری تولید اتیلن و پروپیلن بر پایه کراکینگ حرارتی نفتا<sup>۱</sup> و کراکینگ کاتالیستی بسترسیال<sup>۲</sup> استوار است. مطابق با پژوهش‌های اخیر، شکاف بزرگی بین تقاضا و تولید الفین‌های سبک به وجود آمده است و تا به امروز، تلاش‌های متعددی برای پر کردن این شکاف انجام گرفته است. چون منابع انرژی ما که نفت و گاز است، عمدتاً از مواد اشباع و ترکیبات آروماتیک ساخته شده است و هیچ‌گونه الفین ندارد، تقاضای جهانی برای الفین‌های سبک روبه افزایش است و در نتیجه، فرایند هیدروژن‌زدایی مستقیم آلکان‌ها با استفاده از کاتالیست‌ها، به عنوان رویکردی مکمل و مؤثر برای تولید الفین‌های سبک در نظر گرفته می‌شود. هیدروژن‌زدایی مستقیم آلکان‌ها در مقایسه با فرایندهای تبدیل متانول به الفین‌ها<sup>۳</sup>، فیشر-تروپش به الفین‌ها<sup>۴</sup> و هیدروژن‌زدایی اکسیداتیو آلکان‌ها<sup>۵</sup> با استفاده از اکسیدکننده‌هایی نظیر O<sub>2</sub>، CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub>O، از گزینش پذیری ویژه و یگانه‌ای برخوردار است که تنها به سمت تولید الفین‌ها هدایت می‌شود [۴-۱]. کراکینگ کاتالیستی و حرارتی نیز یکی از روش‌های تولید الفین‌های سبک است، اما به دلیل شدت انرژی بالا و دمای بسیار زیاد که ناشی از گرماگیر بودن شدید فرایند و محدودیت‌های تعادلی در دماهای پایین است، هم‌چنین، به دلیل تشکیل کک، روش مناسبی نیست. این مشکلات عمدتاً منجر به کاهش فشار جزئی و زمان اقامت کم خوراک در راکتور می‌شوند [۷-۵].

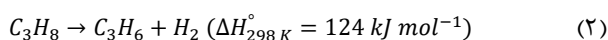
فناوری هیدروژن‌زدایی تبدیل اتان، پروپان و ایزوبوتان به الفین‌های سبک بسیار محبوب است و متناسب با هزینه عملیاتی و هزینه الفین تولید شده، مقدار اهمیت آن می‌تواند متفاوت باشد. مطابق با واکنش‌های (۱)، (۲) و (۳)، از آنجایی که ماهیت این واکنش‌ها گرماگیر است و کنترل کردن گزینش پذیری بسیار دشوار است، انجام این واکنش به سهولتی که پنداشته می‌شود، نیست. این مسأله باعث می‌شود که چالش‌های ترمودینامیکی مهمی سربرآورد که این

1. Steam Cracking
2. Fluid Catalytic Cracking
3. Methanol to Olefins
4. Fischer-Tropsch to Olefins
5. Oxidative Dehydrogenation

محدودیت‌ها بر کارایی و اقتصادی بودن فرایندها تأثیری گذارد. در هیدروژن‌زدایی اتان و تولید اتیلن (واکنش (۱)) که واکنش گرماگیر است بازه دمایی مورد نیاز ۵۵۰-۷۰۰ درجه سلسیوس است. کاتالیست‌های معمول استفاده‌شونده در این فرایند، قلع-پلاتین و کروم بر روی پایه گاما-آلومینا است. این کاتالیست‌ها مشکلاتی از قبیل: کک‌زایی سریع، هزینه زیاد کاتالیست پلاتین، پدیده کلوخه شدن، سمیت بالای کروم و مشکلات زیست‌محیطی را به همراه دارد [۸ و ۳].



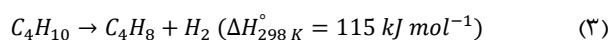
فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان-که در واکنش (۲) قابل مشاهده است- فرایند بسیار گرماگیری است و نیاز به انرژی به‌سزایی برای حفظ دمای واکنش دارد. دمای این فرایند در بازه ۶۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس و در فشارهای نسبتاً پایین (یک اتمسفر) است تا واکنش را به سمت تولید پروپیلن سوق دهد. توجه شود که در فشارهای زیر یک اتمسفر، احتمال مکش از محیط خارجی وجود دارد که باید از آن اجتناب شود. کاتالیست‌های پر استفاده در این صنعت نیز پلاتین و یا کروم بر روی پایه آلومینا است [۹ و ۴].



فرایند هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان (واکنش (۳)) دارای یک واکنش گرماگیر و تعادلی است که به‌طور کلی در محدوده دمایی ۶۴۹-۵۵۵ درجه سلسیوس بر روی کاتالیست‌های پلاتینی و یا کرومی انجام می‌شود. در این واکنش، درصد تبدیل تعادلی و نرخ واکنش با افزایش دما و کاهش فشار، افزایش می‌یابد، اما با افزایش دما، کک‌زایی نیز رخ می‌دهد و باعث کاهش گزینش پذیری مرتبط با الفین‌ها می‌شود. به دلیل کاربرد زیاد ایزوبوتن در صنعت، راه‌اندازی این فرایند در حداکثر کارایی و حداقل هزینه، بسیار مهم است. تشکیل کک‌ها منجر به کاهش گزینش پذیری و نیز، کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود. برای رهایی از کک‌ها باید در هر دوره احیاء آن‌ها را به همراه جریان‌های هوا، بخار و اکسیژن سوزاند. مشخصه‌های راه‌بردی ما در این فرایندها، کارایی کاتالیست و مدیریت حرارتی به وسیله راکتورهاست [۱۰].

فناوری مهم و پرکاربرد در زمینه هیدروژن‌زدایی از آلکان‌های سبک است. در این بخش، توضیحاتی درباره این دو فرایند ارائه می‌شود تا اهمیت و کاربردهای آن‌ها در صنعت روشن شود. در شکل (۱) و جدول (۱) نیز به‌طور خلاصه ۸ فناوری موجود معرفی و مقایسه شده‌است.

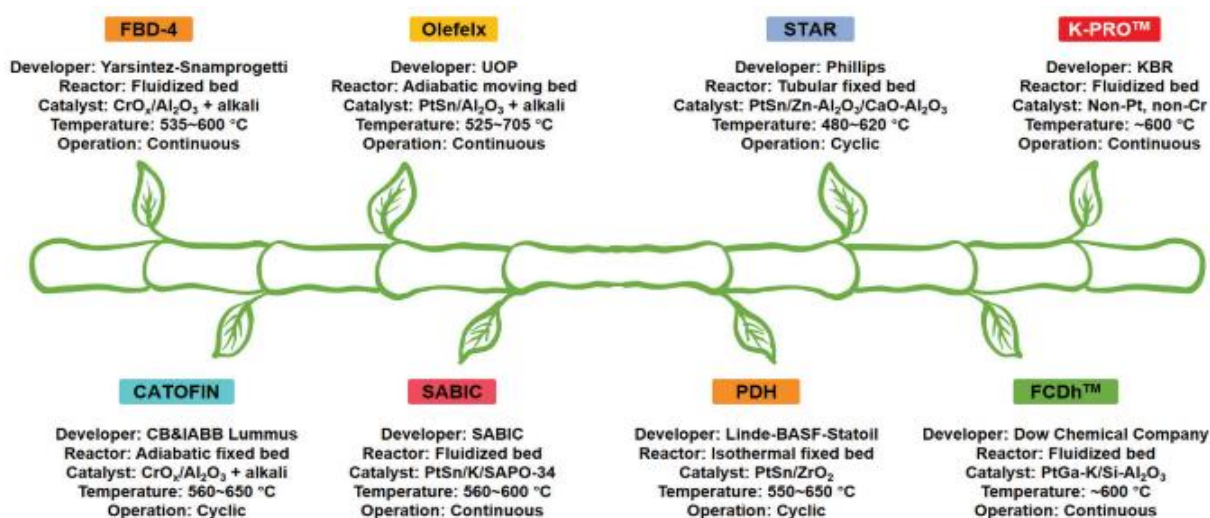
فناوری CATOFIN: این فناوری در محدوده دمایی ۶۱۰-۵۶۰ درجه سلسیوس و در ۳ الی ۸ راکتور آدیوباتیک موازی انجام می‌شود. این راکتورها شبه پایا در نظر گرفته می‌شود و فشار ۰/۳-۰/۵ بار را دارد. چرخه احیا بین ۱۵-۳۰ دقیقه است و احیای آن در حضور هوا و متان انجام می‌شود. تحت این شرایط، کک‌سوزی رخ می‌دهد و بخشی از خوراک را نیز پیش‌گرم می‌کند. فرایند CATOFIN از یک رویکرد جریان مخالف برای عوض کردن مسیر جریان واکنش‌دهنده‌ها استفاده می‌کند (بدین معنی که هوا به سمت پایین و هیدروکربن‌ها به سمت بالا حرکت می‌کند) تا با استفاده از مقدار کمتری از مواد خام، محصول بیشتری تولید شود، که در نهایت، منجر به کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی می‌شود. این فرایند شامل ۴ قسمت: واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان برای تولید پروپیلن، متراکم‌سازی جریان خروجی از راکتور، بازیابی محصول و واحد پالایش است [۱۱-۱۳]. یکی از مشکلات فرایند CATOFIN این است که با افزایش دما، درصد تبدیل بالاتر می‌رود، ولی از طرفی، گزینش‌پذیری کمتر است و امکان از کارافتادن شیرهای عملیاتی



کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین دارای کاستی‌هایی از جمله: دسترسی محدود، قیمت بالا، نیاز به خوراک تصفیه‌شده به دلیل حساسیت به مسمومیت و نیاز به فرایند احیای دقیق است. بنابراین، این پژوهش بر روی کاتالیست‌های غیرپلاتینی متمرکز شده‌است. ابتدا، توضیحاتی درباره فناوری‌های هیدروژن‌زدایی و چالش‌های این فرایند ارائه خواهد شد. سپس، فلزهای جای‌گزین پلاتین معرفی می‌شود. کاتالیست‌های بررسی‌شونده در این پژوهش شامل:  $ZrO_x$ ,  $CrO_x$ ,  $FeO_x$ ,  $CoO_x$ ,  $GaO_x$ ,  $VO_x$ ,  $ZnO_x$  محدودیت‌های هر کاتالیست به تفصیل بیان می‌شود. در نهایت، راهبردهایی برای بهبود کارایی کاتالیست‌های غیرپلاتینی و به‌طور کلی، فرایند هیدروژن‌زدایی بررسی خواهد شد.

## ۲. فناوری‌های هیدروژن‌زدایی

با رونق فرایند هیدروژن‌زدایی، فناوری‌ها و کاتالیست‌های هیدروژن‌زدایی به‌طور گسترده توسعه یافته و به‌روز شده‌است. چندین فناوری برای هیدروژن‌زدایی پروپان از جمله: CATOFIN، OLEFLEX، FBD-4، PDH، STAR، ADHO، FCDh و فناوری‌های K-PRO™ در سال‌های اخیر تجاری‌سازی و ظاهر شده‌اند. به‌طور خاص، فرایندهای CATOFIN و OLEFLEX دو



شکل ۱. فناوری‌های هیدروژن‌زدایی به‌منظور تولید الفین‌های سبک [۱۵].

Figure 1. Dehydrogenation technologies for the production of light olefins [15].

جدول ۱. خلاصه و مقایسه‌ای از فناوری‌های فرایند هیدروژن‌زدایی از آلکان‌های سبک [۱ و ۴].

Table 1. Summary and comparison of dehydrogenation process technologies for light alkanes [1,4].

	CATOFIN	OLEFLEX	ADHO	STAR	PDH	FBD-4	FCDh	K-PRO™
Developer	ABB LUMMUS	UOP	China University of Petroleum	Phillips	Linde-BASF	Snamprogett i-Yarsintez	Dow Chemical Company	KBR
Reactor	Horizontal fixed bed	Moving bed	Fluidized bed	Tubular fixed bed	Tubular fixed bed	Fluidized bed	Up-flow fluidized bed	Fluidized bed (riser)
Catalyst	K(Na)-CrO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K(Na)-Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Refractory mixed oxides	Pt-Sn/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Zn/ZrO <sub>2</sub>	CrO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Ga-K/Si-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Non-Pt, non-Cr
T(°C)	560-650	525-705	500-650	480-620	550-650	550-600	~600	~600
P(bar)	0.2-0.5	1-3	-	5-6	>1	1.1-1.5	1	1.5
WHSV(h <sup>-1</sup> )	<1	4-13	1-10	0.5-10	-	-	-	-
Operating period	15-25 min	Continuous operation, 5-10 days	Continuous regeneration	Reaction 6 h, regeneration 2 h	Reaction 6 h, regeneration 3 h	Continuous regeneration	Continuous regeneration	Continuous regeneration
Catalyst life/years	2-3	1-3	-	> 5	> 2	-	-	4-6
Conversion,%	45-50	30-40	~50	~35	40-45	45-50	~45	~45
Selectivity,%	82-87	85.5-88	~90	80-90	95	80-85	~93	87-90

امکانات جداگانه برای احیای کاتالیست نیست. علاوه بر این، تزریق سولفور بالا ضروری نیست و قیمت کاتالیست به دلیل استفاده از کروم به عنوان فلز فعال، نسبتاً پایین است. این ویژگی‌ها موجب می‌شود که این روش به عنوان یک گزینه مناسب در برخی فرایندهای صنعتی مطرح شود [۱۱-۱۳].

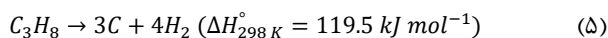
فناوری OLEFLEX: فرایند Honeywell UOP Oleflex، پروپان را با هیدروژن‌زدایی کاتالیستی به پروپیلن تبدیل می‌کند و در سال ۱۹۹۰ تجاری‌سازی شد. Oleflex از یک کاتالیست آلومینای مبتنی بر پلاتین کاملاً قابل بازیافت استفاده می‌کند و دارای هزینه‌های تولید پایین، بازگشت بالا از سرمایه‌گذاری و رد پای زیست محیطی پایین است و می‌تواند گاز مایع نفتی غنی از پروپان (C<sub>3</sub> LPG) را به محصولات پروپیلن با کیفیت شیمیایی یا پلیمری تبدیل کند [۱۴ و ۲].

### ۳. چالش‌های فرایند هیدروژن‌زدایی

چنان‌که ذکر شد؛ افزایش دما در فرایند هیدروژن‌زدایی سبب افزایش درصد تعادلی می‌شود، اما این افزایش دما هم‌چنین، منجر به تشکیل کک بر روی سطح کاتالیست، غیرفعال‌سازی آن و افزایش واکنش‌های جانبی می‌شود. کک تشکیل شده که از بزرگ‌ترین چالش‌های این

درون فرایند نیز هست. لذا، برای حل این مسأله، ماده مولد گرما<sup>۱</sup> یک ماده ابتکاری مبتنی بر اکسید فلزی است که برای افزایش قابل توجه گزینش‌پذیری و عملکرد و هم‌چنین، افزایش ظرفیت حرارتی بستر در فرایند CATOFIN طراحی شده است. این مواد همراه با کاتالیزور در بستر راکتور بارگذاری می‌شود تا تحت فرایندهای اکسایش و کاهش در طول عملیات چرخه قرار گیرد و گرما را برای هدایت واکنش هیدروژن‌زدایی ایجاد کند. این ماده، نه تنها می‌تواند گزینش‌پذیری الفین را افزایش دهد، بلکه مصرف انرژی و انتشار CO<sub>2</sub> را نیز کاهش می‌دهد و دمای بستر را نیز بهینه می‌کند. این مواد با کاهش دادن مقدار هوایی که در زمان احیا استفاده می‌شود، انرژی مصرفی را کاهش می‌دهد و همین نیز باعث افزایش طول عمر کاتالیست و کاهش تعداد راکتورهای مورد نظر این فرایند می‌شود. از برتری‌های این روش، می‌توان به مواردی چون: نیاز کم به خوراک، فشار عملیاتی پایین، دمای ورودی کم راکتور و پذیرش خطای بالا در ناخالصی خوراک اشاره کرد. هم‌چنین، مصرف انرژی برای کمپرسور پایین است و مقدار کک تشکیل شده نیز کم است. در فرایند احیا، امکان سوختن کامل کک‌ها وجود دارد و نیاز به

1. Heat Generating Materials

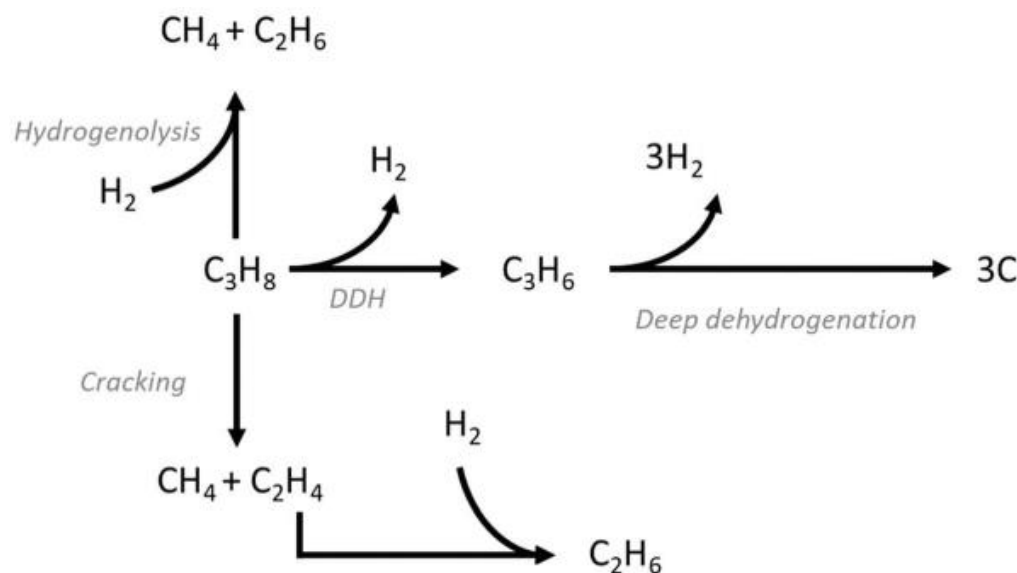
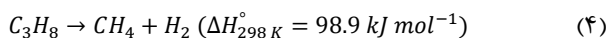


چنانچه از واکنش اصلی (واکنش (۲)) پیدا است؛ افزایش تعداد مولکول‌های گازی مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد که به دمای بالا و فشارهای جزئی کم در حد یک بار نیاز است تا به تعادل ترمودینامیکی مطلوب برسد. همچنین، پروپیلن به علت داشتن پیوند دوگانه از پروپان واکنش پذیرتر است و چنانکه در شکل (۲) قابل مشاهده است، واکنش‌های جانبی دیگری نیز هم‌زمان انجام می‌شود؛ از جمله: هیدروژن‌زایی، هیدروژن‌زدایی عمیق<sup>۱</sup> و پلیمریزاسیون (بَسپارش) که این واکنش‌ها منجر به گزینش‌پذیری کم و تشکیل کک می‌شود [۱۸].

تشکیل کک: در دماهای بالای واکنش، تشکیل نامطلوب کربوکاتیون‌های واسطه می‌تواند باعث برهم‌کنش‌های نامطلوب با اجزای فعال در حالت‌های مضر و اسیدیته نامناسب پایه شود. با توجه به فعالیت بالای این مواد در مقایسه با ترکیبات پارافینی، آلکن‌ها می‌توانند با این حد واسطه‌ها واکنش دهند و باعث رشد هیدروکربن‌ها در سطح کاتالیست و سبب تشکیل کک‌ها شوند. تأثیری که کک بر روی کاتالیست می‌گذارد، به سامانه کاتالیست و محل رسوب کردن کک‌ها بستگی دارد. در حین تشکیل کک در

فرایند است- و در ادامه به تفصیل توضیح داده خواهد شد- می‌تواند روی سطح فلز و یا بر روی پایه تشکیل شود و تشکیل آن منجر به جلوگیری از انتقال جرم می‌شود و کاتالیست را غیرفعال و مسموم می‌کند. تشکیل کک و پدیده کلوخه شدن به موازات یکدیگر رخ می‌دهد و اجتناب‌ناپذیر است. علاوه بر این، در روند هیدروژن‌زدایی پروپان، گام اساسی تحریک پیوندهای H-C در پروپان است که نقش کلیدی در کارایی کاتالیست ایفا می‌کند. پیوندهای H-C در پروپان بسیار مقاوم است. این در حالی است که استحکام پیوند C-C (که تقریباً ۲۴۶ kJ/mol است) به مراتب کمتر از پیوند H-C (با استحکام حدود ۳۶۳ kJ/mol) است. با این حال، استفاده از یک کاتالیست مناسب، می‌تواند فرایند هیدروژن‌زدایی را بدون شکستگی قابل توجه پیوند C-C فعال سازد. در نتیجه، یک کاتالیست مؤثر در این فرایند باید به طور انتخابی پیوندهای H-C را نسبت به پیوندهای C-C تجزیه کند [۱۶ و ۱۷].

واکنش‌های جانبی: اگر به واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان دقت شود، واکنش‌های (۴) و (۵)، واکنش‌های جانبی هستند که ممکن است رخ دهد.



شکل ۲. مسیر و واکنش‌های جانبی در فرایند هیدروژن‌زدایی از پروپان [۹].

Figure 2. Pathway and side reactions in the propane dehydrogenation process [9].

1. Deep dehydrogenation

محرك شده به وسیله حرکت براونی توصیف می‌کند. این پروسه به سه قسمت از دست دادن سریع سطح فعال، کند شدن کلوخه شدن و رسیدن به یک حالت پایدار تقسیم می‌شود [۱۸].

از دست دادن اجزای فعال: کار در دمای بالا احتمال تبخیر و از دست رفتن اجزای کاتالیست را افزایش می‌دهد. تحقیقات زی و همکاران [۲۴] بر روی کاتالیست با پایه زئولیتی Pt-Zn/MFI نشان داد که پدیده کلوخه شدن ناشی از تشکیل کک نبود، بلکه به وسیله آنالیز XPS فراریت فلز فعال Zn تشخیص داده شد. اما در کیس کروم بر روی آلومینا، تشکیل کک عامل اصلی است.

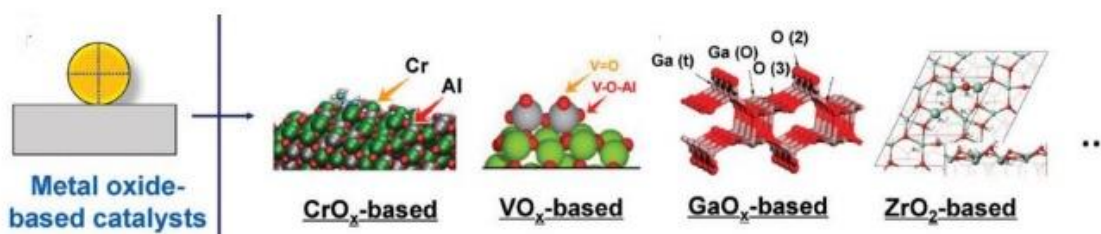
در ادامه به بررسی کاتالیست‌های غیرپلاتینی استفاده شونده در فرایند هیدروژن زدایی پرداخته می‌شود.

#### ۴. کاتالیست‌های بر پایه اکسید کروم

کاتالیزورهای مبتنی بر اکسید کروم برای واکنش هیدروژن زدایی از طرف فری و هوپکه در ۱۹۳۰ معرفی شد. از ۱۹۴۰، کاتالیست کروم روی آلومینا برای هیدروژن زدایی آلکان‌های سبک در کاربردهای مختلف شناخته شده و واکنش هیدروژن زدایی استفاده شده است. پژوهش‌ها نشان داده است که جذب مولکول‌های پارافین روی جایگاه‌های Cr-O رخ می‌دهد. علاوه بر این، فعالیت بالای کاتالیست به شرایط عملیاتی بستگی دارد و مستقیماً به دمای واکنش و فشار جزئی نسبت داده می‌شود؛ در حالی که درصد تبدیل به صورت معکوس به WHSV بستگی دارد [۲۷-۲۵]. رسوب کربن و تجمع  $Cr^{3+}$  از عوامل اصلی غیرفعال شدن اکسید کروم است. در آغاز واکنش، کربن به سرعت در سطح اکسید کروم تجمع می‌یابد. در ادامه، با پیشرفت واکنش، سرعت واکنش کندتر می‌شود که منجر به کندتر شدن سرعت تشکیل کک می‌شود. بنابراین، کاتالیزورهای

کاتالیست‌ها بر پایه اکسیدهای فلزی، ممکن است این کک‌ها به وسیله جایگاه‌های اسید برونستد کاتالیز شوند و این موجب گسترش کک می‌شود. ممکن است کک‌ها به وسیله تماس جایگاه‌های لوئیس و واکنش دهنده‌ها و ویژگی‌های کاتالیست کنترل شوند. البته گاهی تشکیل کک می‌تواند مفید باشد و مثل یک مانع در برابر واکنش هیدروژن زدایی عمیق عمل می‌کند و باعث افزایش گزینش پذیری پروپیلن و تغییرات ساختمان الکتریکی جایگاه‌های فعال می‌شود. احیای کاتالیست، راه برد اصلی در مقابل تشکیل کک است و با سوزاندن کک همراه است، اما نکته مهم آن است که زمانی که احیا و حذف اکسایشی کک‌ها انجام می‌شود، فعالیت اولیه قابل دسترسی نیست و غیرفعال شدن برگشت ناپذیر رخ می‌دهد. در طول هر احیا، مهاجرت یون کروم به داخل پایه با به دام افتادن ذرات یون به داخل پایه همراه می‌شود و این باعث کاهش فعالیت کاتالیستی فلز کروم و در نتیجه غیرفعال شدن برگشت ناپذیر می‌شود [۱۹ و ۲۰].

پدیده کلوخه شدن: یکی از مشکلاتی که عمدتاً رخ می‌نماید، پدیده کلوخه شدن است که منجر به کاهش سطح و کاهش سریع در فعالیت کاتالیستی می‌شود. انباشه شدن فلز فعال بر روی سطح با ساختارها و اندازه‌های متفاوت ذرات، سبب تولید فراورده‌های جانبی ناخواسته، کاهش گزینش پذیری محصول مطلوب و سرانجام، غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود [۲۳-۲۳]. برای درک بهتر رشد نانوذرات دو سازوکار در نظر گرفته شده است. سازوکار  $OR^1$  برای نانوذرات با اندازه متمایز استفاده می‌شود. اجزای متحرک می‌توانند از ذرات کوچک‌تر به ذرات بزرگ‌تر نزدیک به دلیل تفاوت‌های انرژی سطحی منتقل شوند و در نتیجه، ذرات فلزی بزرگ‌تری را تشکیل دهند. سازوکار  $PMC^2$  معمولاً رفتار کلوخه شدن نانوذرات با اندازه‌های تقریباً یکسان روی سطح کاتالیست را با ادغام ذرات



شکل ۳. کاتالیست‌های غیر پلاتینی استفاده شونده در فرایند هیدروژن زدایی از آلکان‌های سبک [۴].

Figure 3. Non-platinum catalysts used in the dehydrogenation process of light alkanes [4].

1. Ostwald Ripening

2. Particle Migration and Coalescence

مولکول‌ها یا واسطه‌های مربوطه واکنش تعیین کنند [۳۰]. در جدول (۲) برخی از کاتالیست‌های اکسید کروم که در منابع بهترین عمل‌کرد را داشتند، به‌طور خلاصه معرفی شد. یکی از معضلات پیش‌رو در استفاده از این کاتالیست این است که کاتالیزورهای مبتنی بر  $CrO_x$  فعالیت خود را سریع از دست می‌دهند و بعد از ۱۵-۲۰ دقیقه نیاز به چرخه احیا دارند. هم‌چنین، در طی واکنش با تغییر فاز پایه آلومینا از گاما به آلفا و تتا مواجه‌ایم که باعث کاهش سطح فعال می‌شود. البته نواز و همکاران [۳۶] پیشنهاد کرده‌اند که با افزودن عناصری مانند سیلیکا، زیرکونیا، منیزیم و لانتانیم به پایه، می‌توان از این تغییر فاز جلوگیری کرد. کاتیون‌هایی که شعاعی بزرگ‌تر از آلومینیوم دارند، قادر به توزیع ناخالصی‌ها هستند و در  $Al_2O_3$  حل نمی‌شوند. این کاتیون‌ها توانایی جلوگیری از تشکیل فاز آلفا را دارند.

### ۵. کاتالیست‌های بر پایه اکسید گالیم

کاتالیست‌های مبتنی بر گالیم موضوعی بحث‌برانگیز است. این کاتالیست‌ها دارای جایگاه‌های لوئیس ضعیف است و هنگامی که بر روی پایه زئولیت‌ها بارگذاری می‌شود، جایگاه‌های لوئیس و برونستد را ایجاد می‌کند. این کاتالیست‌ها به نوع پایه، نحوه آماده‌سازی و مقدار بارگذاری بسیار حساس هستند. جایگاه‌های فعال  $Ga_2O_3$  جایگاه‌های لوئیس هستند که  $Ga^{3+}$ ‌ها در این جایگاه‌ها

صنعتی مبتنی بر کروم نیاز به بازیافت مکرر دارند. علاوه بر این، در کاتالیست با پایه آلومینا به دلیل شعاع یونی مشابه  $Al^{3+}$  و  $Cr^{3+}$ ،  $Cr^{3+}$  در شبکه  $Al_2O_3$  منتشر می‌شود که تشکیل فاز اسپینل و در نتیجه، از دست دادن فعالیت را در پی دارد؛ در همان‌زمان، اکسید کروم نیز فرومی‌ریزد. بنابراین، کاتالیزورهای جای‌گزین که پایدار و دارای سمیت کم باشند، به‌طور فزاینده‌ای مورد نیاز است. واکنش هیدروژن‌زدایی در کاتالیست‌های مبتنی بر کروم در یک محیط کاهنده انجام می‌شود. این کاتالیست‌ها شامل یون‌های  $Cr^{2+}$ ،  $Cr^{3+}$ ،  $Cr^{5+}$  و  $Cr^{6+}$  است. مقادیر نسبی حالت‌های اکسایش عمدتاً به ساختار به‌کاررفته به‌عنوان پایه کاتالیست، مقدار بارگذاری کروم و دمای آهکینگی (کلسیناسیون) بستگی دارد.  $Cr^{3+}$  و  $Cr^{6+}$  حالت‌های اکسایش غالب در کاتالیست‌های کروم بر روی آلومینا است [۲۹ و ۲۸].  $Al_2O_3$  به‌عنوان پایه اغلب برای کاتالیزورهای هیدروژن‌زدایی مبتنی بر فلز کروم به‌کار می‌رود که دارای چندین برتری از جمله: پایداری حرارتی بالا، استحکام مکانیکی، تنظیم‌پذیری تخلخل و اسیدیته و هم‌چنین، هزینه کم است. برخلاف پایه  $SiO_2$  با برهم‌کنش ضعیف که باعث پدیده کلوخه‌شدن برگشت‌ناپذیر مکان‌های فلزی و غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود، پایه  $Al_2O_3$  می‌تواند تعامل قوی‌تری با مکان‌های فلزی ایجاد کند. برای پایه‌های  $Al_2O_3$ ، فاز، ریختمان، خاصیت اسیدیته سطح، هماهنگی یون‌های  $Al$  و غیره، می‌توانند بر هم‌کنش را نه تنها با مکان‌های فلزی، بلکه با

### جدول ۲. خلاصه‌ای از داده‌های کاتالیست‌های بر پایه اکسید کروم.

Table 2. Summary of data for chromium oxide-based catalysts.

Catalyst	T(°C)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Feed	Conversion (%)	Selectivity (%)	Source
20 wt% Cr, 1 wt% Na/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	0.12	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =6.67, CO <sub>2</sub> =33.3, He=60	37-47	80-89	[۳۱]
Mesoporous Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9 wt% Cr)	580	6.47	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =5, He=95	10-15.7	98	[۳۲]
1.5 wt% Cr/SiO <sub>2</sub>	600	GHSV <sup>d</sup> =200	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =15, CO <sub>2</sub> =30, N <sub>2</sub> =55	25-43.9	85.1-95	[۳۳]
7.5 wt% Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	2.16	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =20, Ar=80	25.7-63	88-89	[۳۴]
10 wt% Cr/MCM41	630	1.1	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =14, N <sub>2</sub> =86	24.9-49.7	84.7-90.4	[۳۵]

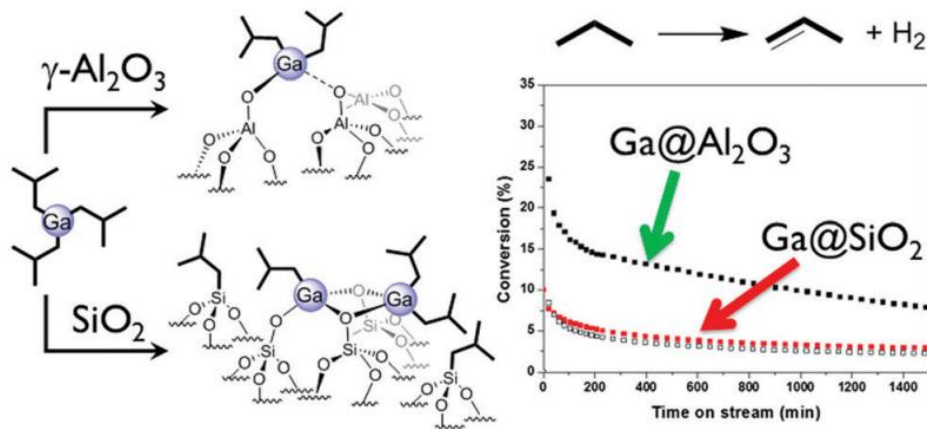
واکنش آن کم است. اکسید گالیم در طی سه ساعت پایداری خود را از دست می‌دهد، ولی در ابتدا نرخ واکنش بالایی دارد. بنابراین، مطابق با نتایج این پژوهش، اصلاح کردن پایه آلومینا با اکسید گالیم است، نرخ واکنش بالا و پایداری به نسبت خوبی دارد. ژانگ و همکاران [۴۰] نیز کاتالیست  $GaO_x/Al_2O_3$  را که با پلاتین ارتقاداده شده بود، بررسی کردند. این کاتالیست علاوه بر ویژگی سایر کاتالیست‌ها شامل جایگاه‌های فعال دوعاملی است. اگر در این شرایط از هیدروژن به عنوان خوراک همراه استفاده شود، وجود پلاتین باعث می‌شود که تفکیک هیدروژن به آسانی رخ دهد و باعث افزایش پوشش  $Ga^{δ+}-H$  شود که پایداری و گزینش پذیرتر است. مطابق با پژوهش‌های ساتلر و همکاران [۱۸] گالیم به همراه ارتقادنده پتاسیم بر روی پایه آلومینا نتایج تبدیل ۳۲ درصد و گزینش پذیری ۹۳ درصد را نشان داده و جایگاه فعال آن گالیم‌های سه ظرفیتی بوده است که نتایج مطلوبی است. در شکل (۴) ساختار و فعالیت دو کاتالیست  $Ga@SiO_2$  و  $Ga@Al_2O_3$  در فرایند هیدروژن‌زدایی از پروپان که در آن‌ها Ga وارد ساختار پایه شده است، قابل مشاهده است.

#### ۶. کاتالیست‌های بر پایه اکسید مولیبدن

در کاتالیست‌های اکسید مولیبدن که معمولاً برای هیدروژن‌زدایی اتان استفاده می‌شود، اولین و یکی از مهم‌ترین مراحل، فعال‌سازی اتان است. در این مرحله، ابتدا مولکول‌های اتان با جایگاه‌های اکسیژن که از راه پراکندگی اکسید مولیبدن به وجود آمده است، جذب می‌شود. سپس، جایگاه مجاور آن با به دام انداختن اتم هیدروژن اتان موجب شکستن پیوند C-H می‌شود. سپس، حذف  $\beta$ -Hydrid رخ می‌دهد که اتیلن را وادار می‌کند تا از ذرات هیدروکسیل موجود در مرکز مولیبدن جدا شود. این اجزای هیدروکسیل دوباره جذب می‌شوند و هیدروژن آزاد می‌کنند و جایگاه‌های اکسیژن را پشت سر می‌گذارند. این سیکل با سیکل‌های فعال‌سازی اکسیدها و حذف کربن ترکیب می‌شود. در هنگام قرارگیری کاتالیست در معرض مخلوط، تحول ساختاری پتانسیلی که تشکیل موادی مانند مولیبدن اکسی کربید و مولیبدن کربیدها است، رخ می‌دهد. با رسوب کردن کربن، باعث کاهش جایگاه‌های اشغال نشده و فعال می‌شود. ولی این مسأله، گزینش پذیری را دچار تغییرات زیادی نمی‌کند. در پژوهش یائو و

قرار خواهد گرفت. فعالیت آلکان‌های سبک بر روی سطح  $Ga_2O_3$  در ابتدا به ازدست‌دادن یک هیدروژن مولکول پروپان برای تشکیل گروه پروپیل و هیدروکسیل بستگی دارد و بعد از آن حذف  $\beta$ -H برای تشکیل گروه هیدروکسیل دیگر. ازدست‌دادن گروه‌های هیدروکسیل برای تشکیل  $H_2$  یا  $H_2O$  بسیار دشوار است و نیازمند انرژی زیادی است. بنابراین، این دشواری در مرحله جذب و دفع اتم‌های هیدروژن، فعالیت  $Ga_2O_3$  را محدود می‌کند. هم‌چنین، افزودن پلاتین به عنوان ارتقادنده می‌تواند به آسان‌تر جذب شدن هیدروژن و بهبود گالیم‌های هیبرید و ذرات هیدروکسید منجر شود. در کنار آن، آماده‌سازی<sup>۱</sup> با هیدروژن نیز باعث بهبود تشکیل  $Ga-H$  - که از یون‌های  $H^+$  و  $Ga^+$  بسیار فعال‌تر است - می‌شود. شوربختانه در این کاتالیست‌ها پدیده کلوخه‌شدن در حین عملیات احیای پیوسته رخ می‌دهد که احیای کنترل شده می‌تواند این مسأله را برطرف کند [۳۹-۳۷]. پژوهش‌های باتچو و همکاران [۸] نشان داد که حضور گالیم به عنوان ارتقادنده با مشکل غیرفعال شدن سریع همراه خواهد بود، اما متناسب با اکسید پایه استفاده شده، می‌تواند به ویژه بر پایه آلومینا، پایدار و فعال بماند. برهم‌کنش دو ماده  $Ga_2O_3$  و آلومینا نقش کلیدی در فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست خواهد داشت. از آنجایی که خود پایه آلومینا قادر به کاتالیز کردن این واکنش است، مشخص کردن نقش گالیم کار ساده‌ای نیست. بنابراین، با استفاده از انواع روش‌های ساخت و بررسی ساختمان کاتالیست بعد آن سعی شده است که نقش گالیم بررسی شود. در این پژوهش به وسیله شبیه‌سازی density-functional theory (DFT) و آنالیزهای میکروکینتیک سعی شده بازده آلومینا با گالیم اصلاح شده بررسی شود. سپس، تأثیر مقادیر مختلف بارگذاری گالیم بر روی پایه بررسی شده و این نتایج با پایه خالص مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که در حضور گالیم به عنوان ارتقادنده، نرخ هیدروژن‌زدایی افزایش و انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد. نتایج آنالیز XPS نشان می‌دهد که با افزایش بارگذاری گالیم، نرخ اتمی سطح گالیم به آلومینوم افزایش می‌یابد. نتایج آنالیز XRD نیز حاکی از آن است که وقتی گالیم بیشتری لود می‌شود، ترکیب به سمت نظم بیشتر و یا تشکیل بلورهای بزرگ‌تر می‌رود، زیرا پیک‌های بیشتری مشاهده می‌شود. هم‌چنین، نتایج اندازه‌گیری نرخ واکنش نشان می‌دهد که آلومینا به تنهایی پایداری خوبی دارد، اما نرخ

1. Pretreatment



شکل ۴. ساختار و فعالیت کاتالیست‌های  $\text{Ga@Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Ga@SiO}_2$  در فرایند هیدروژن زدایی از پروپان [۴۰].  
 Figure 4. Structure and activity of  $\text{Ga@SiO}_2$  and  $\text{Ga@Al}_2\text{O}_3$  catalysts in the propane dehydrogenation process [40].

در جدول (۳) به‌طور خلاصه، برخی از کاتالیست‌های اکسید گالیم که در منابع نتایج مطلوبی دارند، معرفی شده‌است.

جدول ۳. خلاصه‌ای از داده‌های کاتالیست‌های بر پایه اکسید گالیم.

Table 3. Summary of data for gallium oxide-based catalysts.

Catalyst	T (°C)	WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	Feed	Conversion (%)	Selectivity (%)	Source
Mesoporous $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -m	550	6.47	$\text{C}_3\text{H}_8=6.67$ , $\text{CO}_2=33.3$ , $\text{He}=60$	37-47	80-89	[۴۲]
$\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -S4	500	0.81	$\text{C}_3\text{H}_8=2.5$ , $\text{CO}_2=5$ , $\text{N}_2=92.5$	10-15.7	98	[۴۳]
$\text{Pt}_3\text{GaK/Al}_2\text{O}_3$	620	6.47	$\text{C}_3\text{H}_8=100$	25-43.9	85.1-95	[۴۴]
$\text{Ga-SiO}_2$	500	0.30	$\text{C}_3\text{H}_8=2.3$ , $\text{Ar}=97.7$	25.7-63	88-89	[۴۵]
5 wt% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$	620	0.6	$\text{C}_3\text{H}_8=5$ , $\text{Ar}=95$	24.9-49.7	84.7-90.4	[۴۶]

حتی در بارگذاری ۱۳/۵ درصد وزنی  $\text{MoO}_x$ . نتایج آنالیز XPS نشان‌دهنده پراکندگی بسیار بالای مولیبدن است. نتایج آنالیز XPS این کاتالیست به ما نشان می‌دهد که مولیبدن در طول واکنش دچار تغییرات ساختاری می‌شود. در کاتالیست اکسید مولیبدن، این عنصر عمدتاً به صورت  $\text{Mo}^{6+}$  و به میزان کمتری به صورت  $\text{Mo}^{5+}$  وجود دارد.  $\text{Mo}^{6+}$  در طول واکنش کاهش می‌یابد و عمدتاً به  $\text{Mo}^{\delta+}$  که  $\delta$  بین ۰ تا ۴ است، تبدیل می‌شود. اگر واکنش در حضور اکسیژن و آب

همکاران [۵] کاتالیست اکسید مولیبدن بر پایه آلومینا طراحی شده‌است و نتایج XRD در این کاتالیست، هیچ یک از پیک‌های مولیبدن را ندارد که این نشان می‌دهد که مولیبدن به خوبی توانایی پراکنده شدن در پایه آلومینا را دارد. از آنالیز طیف‌سنجی رامان برای آشکار کردن اطلاعات سطح مولکولی در مورد ساختار  $\text{MoO}_x$  و درجه لیگومریزاسیون آن استفاده شد. نتایج نشان داد که ساختارهای دوبعدی به‌طور غالب بر روی سطح آلومینا وجود دارد،

انجام شود، اکثراً در همان حالت  $Mo^{6+}$  می‌ماند. کاتالیست‌های اکسید مولیبدن برای هر دو فرایند اکسایشی و غیر اکسایشی هیدروژن‌زدایی کاربرد دارد. یکی از مشکلات این کاتالیست‌ها، غیرفعال شدن و کلوخه شدن بسیار سریع‌تر نسبت به سایر کاتالیست‌هاست، اما به‌طور کلی، نتایج حاکی از آن است که این کاتالیست می‌تواند نامزد قدرتمندی برای جای‌گزین کردن کاتالیست‌های غیر پلاتینی باشد [۴۶].

## ۷. کاتالیست‌های بر پایه اکسید وانادیم

طبق تحقیقات انجام‌شده بر روی کاتالیست‌های اکسید وانادیم، ذرات وانادیم به‌طور مستقیم به پایه پیوندی خوردند که محل این پیوندها جایگاه‌های فعال است. کاتالیست‌ها با پایه وانادیم بیشتر در موارد هیدروژن‌زدایی اکسایشی کاربرد دارد، اما در زمینه هیدروژن‌زدایی مستقیم هم قابل استفاده است و گزینش‌پذیری و پایداری این کاتالیست‌ها در چرخه‌های احیا از سایر کاتالیست‌ها بیشتر است. پیش از آغاز فرایند، یون‌های اصلی  $V^{5+}$  هستند. در دوره آماده‌سازی، این یون‌ها به‌طور جزئی به  $V^{4+}$  و  $V^{3+}$  کاهش می‌یابند و در نهایت، هر سه این یون‌ها به‌طور هم‌زمان در کاتالیست‌ها حضور خواهند داشت. برای مشخص کردن فازهای فعال، گانگ و همکاران [۴۷] پژوهشی انجام دادند که برای بدست آوردن نرخ‌های متفاوتی از این یون‌ها وانادیم را بر روی آلومینا بارگذاری کردند. آن‌ها رابطه مستقیمی بین فرکانس بازیافت<sup>۱</sup> و یون‌های  $V^{3+}$  یافتند که این یون فعال‌ترین فاز در بین سایر یون‌ها است. دلیل اصلی غیرفعال شدن این کاتالیست همانند کاتالیست‌های کرومی رسوب کربن است که کاملاً مرتبط با میزان پراکندگی وانادیم است. کک تشکیل شده از اکسید وانادیم بیشتر بر روی جایگاه‌های اسیدی پایه تشکیل می‌شود. رابطه مستقیمی بین درجه پلیمریزاسیون وانادیم و نرخ تشکیل کک وجود دارد که در آن، نانوذرات سه‌بعدی اکسید وانادیم پلیمریزه شده با درجه پلیمریزاسیون بالا ( $3D V_2O_5$ )، در مقایسه با گونه‌های  $VO_x$  با درجه پلیمریزاسیون پایین، مانند مونووانادات‌ها و پلی‌وانادات‌ها منجر به تشکیل کک قابل توجه‌تری می‌شود. این کاتالیست‌ها، به‌طور کلی در مقایسه با کروم فعالیت بالاتر و نرخ کمتر غیرفعال شدن را دارند. اگرچه که ذرات وانادیم بسیاری در قالب  $V^{3+}$ ،  $V^{4+}$ ،  $V^{5+}$  و  $V^{n+}$  الیگومره شده،  $V$  ایزوله شده و بلورهای  $V_2O_5$  بر روی سطح وجود دارد

1. Turnover Frequency

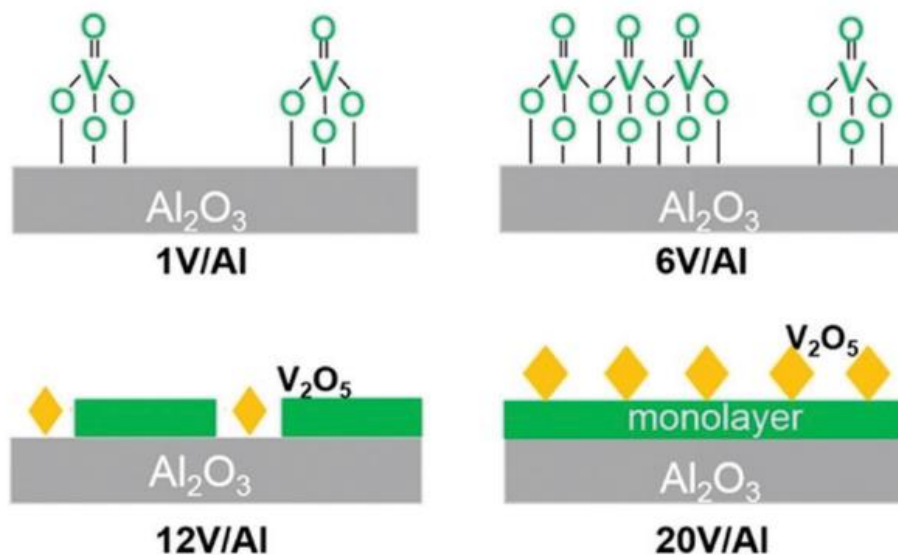
و لازم به ذکر است که ذرات  $V$  عامل فعال‌سازی پروپان است. نکته مهم دیگر، سمیت  $VO_x$  است که باعث شده است کاربرد این کاتالیست محدود شود [۴۸ و ۴۹].

با افزایش بارگذاری وانادیوم روی پایه‌هایی مانند آلومینا ( $\gamma-Al_2O_3$ )، انواع گونه‌های وانادیوم شامل وانادیوم منفرد،  $VO_x$  پلیمری و بلورک‌های  $V_2O_5$  تشکیل می‌شود که هر کدام تأثیر متفاوتی بر فعالیت کاتالیستی و پایداری کاتالیست دارد. به‌عنوان مثال، تغییر پایه از آلومینا به  $ZrO_2$  باعث افزایش قابل توجه فعالیت کاتالیزوری می‌شود. این افزایش فعالیت، به دلیل تشکیل گونه‌های وانادیوم با هماهنگی پایین و قابلیت فعال‌سازی آسان پیوند  $C-H$  پروپان است. محاسبات مستقیم انجام‌شده در رابطه با فرکانس بازیافت ظاهری، اسیدیته لوئیس و مقدار میانگین پیوندهای  $V-O-V$  در اطراف کاتیون وانادیم، می‌تواند فعالیت درونی بالا و پایداری کک‌زدایی جایگاه‌های یون‌های  $V^{3+}$  و  $V^{4+}$  را توضیح دهد [۵۰ و ۵۱]. علاوه بر این، مطالعه نشان می‌دهد که افزودنی‌هایی مانند  $MgO$  با نسبت بهینه  $Mg/Zr$  می‌تواند باعث بهبود پراکندگی نانوذرات  $V_2O_5$  شود و به تشکیل گونه‌های  $VO_x$  دوبعدی کمک کند، که این امر به نوبه خود پایداری ضد کک‌زایی کاتالیست را بهبود می‌بخشد و باعث افزایش فعالیت و پایداری در فرایند هیدروژن‌زدایی از اتان می‌شود. تأثیر نسبت  $Si/Al$  در پایه‌های آلومینا-سیلیکا نیز بر فعالیت و پایداری کاتالیزورهای  $VO_x$  در واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان به دست تقوی‌نژاد و همکاران [۵۲] بررسی و نشان داده شده که کاتالیزورهای با نسبت  $Si/Al$  کمتر از یک لایه مونولایه، بهترین عملکرد را دارد و حتی این کاتالیست‌ها فعالیتی دو برابر  $VO_x/MCM-41$  با همان مقدار بارگذاری وانادیم دارد [۵۳]. هم‌چنین، نقش گروه‌های هیدروکسیل در سنتز و فعال‌سازی کاتالیزورهای  $VO_x$  بحث شده است که در مرحله آماده‌سازی کاتالیزور، گروه‌های  $-OH$  به‌عنوان جایگاه‌های اتصال مؤثر برای پیش‌سازهای وانادیوم عمل می‌کند و به پراکندگی خوب گونه‌های  $VO_x$  روی پایه‌ها کمک می‌کند. در عین حال، گروه‌های  $-OH$  می‌تواند در فعالیت و پایداری کاتالیزوری نقش دوگانه‌ای داشته باشد. زمانی که از کاتالیست با پایه وانادیم استفاده شود، یون‌های  $V^{2+}$  و  $V^{3+}$  انباشه و اکسیدی می‌شود و بلورهای  $V_2O_5$  را تشکیل می‌دهد که فعالیت کاتالیستی پایین‌تری دارد و نمی‌تواند به‌آسانی در شرایط واکنش نرمال به گونه‌های فعال پلیمری

### ۸. کاتالیست‌های بر پایه زئولیت

کاتالیست با پایه زئولیت، به دلیل ساختار مطلوب و مساحت سطح بالا و تشکیل هیدروکسیل‌های روی سطح، بسیار کاربردی است. مطابق با پژوهش هایانگ و همکاران [۵۸]، قرار دادن Fe به عنوان فلز فعال روی سیلیس سبب ساخت کاتالیستی با ویژگی‌های بسیار خوب می‌شود. آنالیزهای UV-vis، RAMAN و EXAFS نشان می‌دهد که پیوند Fe-O-Si ضد کاهش و مقاوم در برابر کک

وانادیوم تبدیل شود. علاوه بر این، تولید هیدروژن در طی فرایند هیدروژن زدایی، جو را به شدت کاهنده می‌کند، که باعث پیچیده تر شدن شرایط می‌شود [۴۹-۵۱]. در شکل (۵)، حالات متفاوت از  $VO_x$  در  $V/Al_2O_3$  با بارگذاری مقادیر مختلف وانادیوم نمایش داده شده است. در جدول (۴) به طور خلاصه برخی از کاتالیست‌های اکسید وانادیوم که در منابع نتایج مطلوبی دارد، معرفی شده است.



شکل ۵. نمایش حالات متفاوت از  $VO_x$  در  $V/Al_2O_3$  با بارگذاری مقادیر مختلف وانادیوم [۵۰].

Figure 5. Display of different  $VO_x$  states in  $V/Al_2O_3$  with varying vanadium loadings [50].

جدول ۴. خلاصه‌ای از داده‌های کاتالیست‌های بر پایه تکسید وانادیوم.

Table 4. Summary of data for vanadium oxide-based catalysts.

Catalyst	T (°C)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Feed	Conversion (%)	Selectivity (%)	Source
12 wt% $VO_x/\gamma-Al_2O_3$	600	3.3	$C_3H_8=28, H_2=28, N_2=44$	37-47	~94	[۴۷]
5.26 wt% $VO_x/SiO_2$	580	0.59	$C_3H_8=9.1, Ar=90.9$	10-15.7	~90	[۵۴]
3.7 wt% $VO_x/SiO_2$	580	0.59	$C_3H_8=9.1, Ar=90.9$	25-43.9	~90	[۵۵]
2.9 wt% $VO_x/\gamma-Al_2O_3$	600	0.88	$C_3H_8=7.5, Ar=92.5$	25.7-63	~93	[۵۶]
6 wt% $VO_x/\gamma-Al_2O_3$	600	8.25	$C_3H_8=28, H_2=28, N_2=72$	24.9-49.7	72-80	[۵۷]

است و بعد از ۲۰۰ ساعت در دمای ۸۷۳ کلوین افت فعالیت قابل ملاحظه‌ای ندارد. زئولیت بتا با توجه به آنالیزهای هو و همکاران [۵۹]، به دلیل جایگاه‌های خالی Al و تولید کردن لانه‌های Si-OH پایه بسیار خوبی معرفی شده است. با تلقیح، این کاتالیست، سنتز و فلز وانادیوم بر روی آن بارگذاری شده است. پیوند V-O-Si که با آنالیز UV-vis شناسایی شده است، به دلیل انتقال الکترون بسیار قوی بین وانادیم و سیلیس جایگاه‌های اسید لوئیس را تشکیل داده است. افزودن مقدار بارگذاری وانادیم سبب پوشاندن جایگاه Al و در نهایت، به طور کامل مصرف می‌شود. این کاتالیست دارای درصد تبدیل حداکثر ۴۰ و گزینش پذیری ۹۵ است. به طور مشابه می‌توان کبالت را روی زئولیت بتا نشانند. با آنالیز FTIR مشخص شد که کبالت و ترکیبات کبالت داخل جایگاه‌های هیدروکسیلی محدود شده است که در مقایسه با پایه آلومینا دارای عمل کرد بهتری است (با تبدیل ۵۷ درصد و ۹۶ درصد گزینش پذیری) در اینجا نیز می‌توان از فلزهای نجیب، مثل پلاتین به عنوان ارتقادهنده استفاده و نتایج بسیار خوبی را مشاهده کرد. پرچودجوک و همکاران [۶۰] گزارش کردند که پایه زئولیت ZSM-Y که بر روی آن Rh نشانده شده باشد به میزان ۱/۶ برابر نرخ تشکیل پروپیلن را نسبت به کاتالیست تجاری اکسید کروم بر پایه آلومینا افزایش می‌دهد. بنابر ادعای آنان، گزینش پذیری کاتالیست را نسبت به تولید پروپیلن تا میزان بیش از ۹۶ درصد افزایش می‌دهد. اخیراً زئولیت‌ها به دلیل برتری‌هایی، مثل: کانال‌ها و حفره‌های متفاوت در ساختار، اندازه حفره‌های مناسب (در محدوده مزوحفره) و ساختار متمایز، که به طور چشم‌گیری بر خواص و عملکرد کاتالیستی تأثیر می‌گذارد، به عنوان پایه استفاده شده است. زئولیت‌ها از نظر فراهم کردن شرایط ممانعت از واکنش‌های ناخواسته، مناسب برای انجام واکنش و برای استفاده به عنوان پایه کاتالیزور بسیار مناسب است. قدرت اسیدی- که به تعداد و قابلیت تنظیم مراکز اسیدی برونستد و لوئیس مربوط است- و گزینش پذیری زئولیت‌ها نسبت به شکل و اندازه مولکول‌های واکنشگر و محلول، دو عامل مؤثر در کارایی خوب زئولیت‌ها در فرایندهای کاتالیزوری است. در تهیه کاتالیزورهای زئولیتی سه مرحله اصلی وجود دارد:

(۱) سنتز زئولیت (۲) نشاندن فلز بر روی زئولیت (۳) شکل‌دهی مخلوط نهایی (زئولیت و نگهدارنده)

نتایج آزمون راکتوری کاتالیست تهیه شده با این پایه زئولیتی نشان‌دهنده افزایش درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده کاتالیست سنتز شده در مقایسه با کاتالیست صنعتی است که دلیل آن وجود جایگاه‌های اسیدی بر روی پایه زئولیتی کاتالیست است. زئولیت‌ها را می‌توان به طور گسترده به عنوان پایه متخلخل امیدوارکننده برای محصور کردن نانو ذرات کوچک، نانو خوشه‌ها و حتی تک اتم‌های فلزات برای کاتالیست هیدروژن زدایی ناهمگن استفاده کرد [۶۰-۵۸].

## ۹. کاتالیست‌های بر پایه زیرکونیا اکسید

به تازگی، کاتالیست‌هایی با پایه زیرکونیا- که بسیار دوستدار محیط زیست و اقتصادی است- بسیار کاربردی شده است. زیرکونیم اشباع نشده که به صورت Zr<sub>cus</sub> نمایش داده شده است، تأثیر بسیار زیادی بر روی کاهش موانع انرژی هیدروژن و پروپان داشته است. طبق شبیه‌سازی‌های اوتروشچنکو و همکاران [۶۱] دو جایگاه Zr<sub>cus</sub> به طور مستقیم در فعال سازی آلکان شرکت می‌کند. با تغییر سایز ذرات و فاز بلوری می‌توان غلظت یون زیرکونیم اشباع نشده را به طور چشم‌گیری تغییر داد. هم‌چنین، فرایند دوپ کردن (برای مثال دوپ کردن Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر روی تولید و افزایش جایگاه‌های Zr<sub>cus</sub>) و آماده‌سازی با اتمسفر کاهشی نیز تأثیر گذار است. طبق تحقیقات ژانگ و همکاران [۶۲] افزودن فلزات نجیب، مانند Rh تأثیر زیادی بر تجدید پذیری این کاتالیست خواهد داشت. نانو شاخه‌های Rh هم‌چنین، سبب ارتقای جذب هیدروژن و کاهش موانع انرژی در واکنش هیدروژن زدایی می‌شود. البته، باید توجه داشت که کاهش بیش از حد رخ ندهد. برای مثال، Rh/ZrO<sub>2</sub> زمانی که درجه کاهش ZrO<sub>2</sub> کم می‌شود، پروپیلن می‌تواند به صورت قوی روی Rh جذب شود و این منجر به بلوکه شدن جایگاه‌های نوترکیبی هیدروژن خواهد شد و اثر ارتقادهنگی فلز نیز به تعویق می‌افتد. هم‌چنین، بالک ZrO<sub>2</sub> محدودیت‌های بزرگی در زمینه غیرفعال شدن از راه نشست کربن در مرحله هیدروژن زدایی و کلوخه شدن در سیکل کاهشی نشان داده است. ZrO<sub>2</sub> به دلیل پایداری مکانیکی و حرارتی بالا به عنوان یک تکیه‌گاه پرکاربرد در واکنش‌های کاتالیستی عمل می‌کند. برای واکنش‌های هیدروژن زدایی از طرف ژانگ و همکاران [۶۳] گزارش شده است که مکان فلزات روی ZrO<sub>2</sub> یا اصلاح

گالیم دارد. در پژوهش مائو و همکاران [۶۹] با ترکیب کردن آن با آلومینا به نسبت یک به چهار، به بالاترین بهره‌وری رسیدند. سایر کاتالیست‌ها- از جمله کاتالیست‌های مبتنی بر ZnOx و CoOx - نیز قابل استفاده هستند که تحقیقات در این زمینه همچنان در حال انجام و توسعه است. در جدول (۶) به‌طور خلاصه برخی از کاتالیست‌هایی که پیش‌تر به آن اشاره شد، با ذکر مشخصات آن‌ها معرفی می‌شود.

### ۱۱. اصلاحات مرتبط با پایه

مسائل مطرح‌شده تا به اینجای کار، بیشتر به افزایش پایداری و گزینش‌پذیری مربوط می‌شود. اما با بررسی ریختمان پایه و تخلخل آن، می‌توان به ارزیابی بازده نفوذ پرداخت. راه‌های مختلفی برای جلوگیری از مقاومت ناشی از نفوذ وجود دارد؛ یکی از این روش‌ها، استفاده از نانوذرات در پایه و تغییر ریختمان ذره به سمت اشکال با مساحت سطح خارجی بالا، مانند سوزنی، صفحه‌ای یا مشی شکل است. سیلیس و آلومینای متخلخل، دو پایه بسیار مطلوب از لحاظ ریخت‌شناسی است. ونیو و همکاران [۷۸] بررسی کردند که آلومینای ورق‌مانند (sheet-shaped) که از روش هیدروترمال یک‌مرحله‌ای تهیه می‌شود، کلید آن برای صفحه‌ای بودن این است که شکل پیش‌سازند که بوهامیت (AIO(OH)) است می‌توان با نشان دادن فلز فعال  $Co^{2+}$  بر روی آن و تشکیل یک صفحه با ضخامت نانو به انتقال جرم مطلوب و گزینش‌پذیری و پایداری خیلی بالایی رسید. باید در نظر داشت که پایه زئولیت کوچک‌حفره نیز بسیار مطلوب است؛ اما هرچه تخلخل‌های ریزتری وجود داشته باشد، طبیعتاً محدودیت

دوپ کردن با موادی مانند La و Y تشکیل یون‌های Zr غیراشباع هماهنگ را برای تغییر توانایی جذب شیمیایی پروپیلن معرفی می‌کند.

در جدول (۵) برخی از کاتالیست‌ها با پایه اکسید زیرکونیا که در مقالات نتایج مطلوبی داشت، به‌طور خلاصه با یکدیگر مقایسه شده است.

### ۱۰. سایر کاتالیست‌ها

در مقایسه با پلاتین، کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل هزینه کمتری دارد. یان و همکاران [۶۸] کاتالیزورهای Ni/SiO<sub>2</sub> را برای هیدروژن‌زدایی پروپان گزارش کردند. با وجود واکنش‌پذیری بالا و تبدیل پروپان در Ni/SiO<sub>2</sub>، متان یکی از محصولات جانبی اصلی به دلیل وجود برش پیوند C-C بود که گزینش‌پذیری پروپیلن را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، غیرفعال شدن چشم‌گیری نسبت به کاتالیست‌های Ni/SiO<sub>2</sub> به دلیل تشکیل و تجمع کک در طول هیدروژن‌زدایی پروپان مشاهده شد. در مقایسه با کاتالیست‌های نیکل، کاتالیست‌های مبتنی بر Fe و Co به دلیل فراوانی این عناصر و سمیت نسبتاً کم، مطالعه شده‌اند. لوبو و همکاران [۶۸] پایه ZSM-5 جای‌گزین شده با Fe را برای هیدروژن‌زدایی پروپان غیر اکسیداتیو بررسی کردند و به گزینش‌پذیری پروپیلن ۷۸-۸۵٪ با تبدیل بسیار متوسط (۳/۶٪) دست یافتند. نکته مهم این است که گونه‌های آهن کاهش‌یافته به فاز کاربید آهن تبدیل می‌شود که منجر به بی‌ثباتی جایگاه‌های فعال می‌شود. هم‌چنین، این‌دیم از عناصر قابل استفاده در فرایند هیدروژن‌زدایی از آلکان‌های سبک است که ویژگی‌های مشابه با

### جدول ۵. خلاصه‌ای از داده‌های کاتالیست‌های بر پایه اکسید زیرکونیا.

Table 5. Summary of data for zirconia oxide-based catalysts.

Catalyst	T (°C)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Feed	Conversion (%)	Selectivity (%)	Source
1±0.5 wt% Ru/LaZrO <sub>x</sub>	550	23.6	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =40, N <sub>2</sub> =60	10	97	[۶۴]
1±0.5 wt% Ru/YZrO <sub>x</sub>	600	6.29	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =40, N <sub>2</sub> =60	48.6	85	[۶۵]
ZrO <sub>2</sub>	550	1.57	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =40, N <sub>2</sub> =60	30	83	[۶۶]
Cr <sub>20</sub> Zr <sub>80</sub> /SiO <sub>2</sub>	550	34.5	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =40, N <sub>2</sub> =60	30	85	[۶۷]

جدول ۶. خلاصه‌ای از داده‌های کاتالیست‌های بر پایه اکسید ایندیم، اکسید کبالت و اکسید آهن.

Table 6. Summary of data for indium oxide, cobalt oxide, and iron oxide-based catalysts.

Catalyst	T (°C)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Feed	Conversion (%)	Selectivity (%)	Source
1 wt% Co-Zr/SiO <sub>2</sub>	550	0.13	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =3, Ar=97	9.5	97	[۷۰]
5 wt% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	560	0.44	Pure C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	25.7	38.6	[۷۱]
5 wt% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sheet	590	2.9	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =1, N <sub>2</sub> =3.2, H <sub>2</sub> =0.8	24.8	97	[۷۲]
10 wt% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	560	0.54	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =99%	24	83.3	[۷۳]
3 wt% Zn/SiO <sub>2</sub>	≥500	0.18	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =3, Ar=97	~50	> 95	[۷۴]
10 wt% In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	0.15	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =2.5, CO <sub>2</sub> =10, N <sub>2</sub> =87.5	21-24-21 (0.5, 3, 8 hr)	29-83-85	[۷۵]
2 wt% In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	1.08	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =5, N <sub>2</sub> =95	17.3	32.5-55	[۷۶]
Fe/SiO <sub>2</sub>	600	2.25	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =5, N <sub>2</sub> =95, H <sub>2</sub> S=13.5	50-15	95	[۷۷]

همکاران [۸۰] در طی تحقیقاتی به این نتیجه رسیدند که حضور کلسیم در کاتالیست Pt-Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سبب کاهش اسیدیته جایگاه‌های فعال می‌شود و در پی آن، گزینش پذیری کاهش و پایداری افزایش می‌یابد و هم‌چنین، این اسیدیته مسبب واکنش‌های جانبی است. باید توجه داشت که در طی انجام فرایند هیدروژن‌زدایی با پایه زئولیتی هم جایگاه‌های اسید لوئیس به برونستد ترجیح داده می‌شود. در اینجا، باید از ارتقادهنده‌ها استفاده کرد؛ مثل K, Na, Ca, Zn, Mg تا جایگاه‌های اسید برونستد را خنثی کند. پونوماریو و همکاران [۸۱] نیز نشان دادند که اضافه کردن مقدار زیادی NaCl و در نهایت، شستن آن و پس از آن آهکینگی (کلسیناسیون) برای حذف شدن مقدار اضافه آن، سبب کاهش مقدار اسیدیته زئولیت می‌شود. البته، مسأله مهم دیگری آن است که برای مثال، در کاتالیست مبتنی بر اکسید کروم بر روی ZSM-5 دوپ کردن Na<sup>+</sup> سبب خنثی شدن جایگاه‌های برونستد شد، اما همین مسأله باعث کاهش فعالیت کاتالیستی نیز شد. هم‌چنین، نتایج آنالیز C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-TPD این کاتالیست نشان داده‌است که جذب پروپان نیز کاهش یافته‌است. بنابراین، باید با در نظر گرفتن همه جوانب به حالت بهینه دست یافت.

بیشتری در برابر انتقال جرم خواهد داشت که این مانع، باعث کاهش مولکول‌های جذب شده می‌شود. زئولیت مزوحفره از لحاظ اسیدیته کم و نفوذ بالا بسیار مطلوب است. از بین درشت، مزو و ریزحفره‌ها، ریزحفره‌ها از لحاظ ریختمان بسیار مطلوب هستند؛ اما به دلیل محدودیت انتقال جرمی بهتر است که مزوحفره‌ها انتخاب شوند. مزوپورها نیز از لحاظ هیدروترمالی ناپایدار هستند و تعامل بین پایه زئولیتی با جایگاه‌های فعال بسیار ضعیف است که منجر به پدیده کلوخه شدن اجزای فعال شده‌است و حتی هزینه زیادی نیز در بر دارد که همه این مسائل در کنار راه سنتز دشوار، منجر به صنعتی نشدن این ویژگی می‌شود [۷۹]. نکته حائز اهمیت دیگر این است که فرایند هیدروژن‌زدایی به اسیدیته جایگاه‌های فعال، بسیار وابسته است، به طوری که کامل می‌تواند به شکستن پیوندهای C-H و یا هیدروژن‌زدایی عمیق کمک کند یا از طرفی، ممکن است که منجر به شکستن پیوندهای C-C شود. آلومینا از لحاظ مساحت سطح بالا، پایداری شیمیایی و ترمودینامیکی بالا برای پراکندگی بالای ترکیبات فعال، پایه بسیار مناسبی است. اسیدیته نامناسب می‌تواند منجر به هیدروژن‌زدایی و پلیمریزاسیون و تجمع کک شود. ریماز و

## ۱۲. نتیجه‌گیری

راه اندازی پروژه‌های صنعتی هیدروژن‌زدایی آلکان‌های سبک در سال‌های اخیر، با استفاده از کاتالیست‌های  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  در فرایند OLEFLEX انجام شده است، اما با این حال، بهبودهای بیشتری هم‌چنان با توجه به کارایی‌های کاتالیستی و پایداری آن مورد نیاز است و در این پژوهش، درک فعلی توسعه کاتالیست، شیمی جدید و فناوری‌های نوظهور در هیدروژن‌زدایی پروپان خلاصه شده است. تحقیق در مورد کاتالیست‌های جای‌گزین برای کاتالیست‌های معمولی فلز و اکسید مبتنی بر فلز، هم‌چنان چالش بزرگی است. اکسیدهای فلزی، مانند کاتالیست‌های مبتنی بر  $\text{VO}_x$  و  $\text{GaO}_x$  با امید به این که ممکن است جای‌گزین‌های برتری برای کاتالیست‌های مبتنی بر  $\text{Pt}$  و  $\text{CrO}_x$  باشند، به طور گسترده‌ای توسعه داده شده است. با این حال، عملکردهای هیدروژن‌زدایی آن‌ها هنوز از نظر صنعتی رضایت‌بخش نیست. علاوه بر این، انواع پایه‌ها، عناصر فعال، ارتقادهنده‌ها و روش‌های آماده‌سازی بر ساختارهای کاتالیست‌ها تأثیرگذار است. بنابراین، به توسعه روش‌های نوین برای بهبود عملکرد هیدروژن‌زدایی آن‌ها بسیار نیاز است.

در انتخاب کاتالیست باید توجه داشت که گزینش‌پذیری بین فعال‌سازی پیوندهای C-H آلکان‌ها و ممانعت از شکستن پیوندهای C-C و واکنش‌های جانبی دیگر ضروری است تا گزینش‌پذیری بالای الفین‌ها و هم‌چنین، پایداری طولانی‌مدت به دست آید. علاوه بر این، رسوب کربن غیرقابل بازیابی که منجر به غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود، مهم‌ترین مسأله‌ای است که تمام کاتالیست‌های هیدروژن‌زدایی با آن مواجه هستند. با این حال، هر کاتالیست، کاستی‌های خاص خود را نیز دارد که باید با آزمایش‌های فراوان به حالت بهینه دست‌یافت. اما به طور کلی، این کاتالیست‌ها با بهبود عملکرد، افزایش طول عمر کاتالیست و کاهش تولید محصولات جانبی نامطلوب، وعده‌هایی برای جای‌گزینی گزینه‌های پلاتینی موجود می‌دهند. با تداوم تحقیق و توسعه در این زمینه، آینده‌ای روشن برای تولید پایدار و مقرون به صرفه الفین‌ها از راه فرایندهای هیدروژن‌زدایی آلکان‌های سبک با استفاده از کاتالیست‌های غیرپلاتینی قابل تصور است. این پیشرفت‌ها می‌تواند به طور چشم‌گیری به افزایش کارآمدی و کاهش اثرات زیست‌محیطی صنعت شیمیایی کمک کند.

## مراجع

- [1] Nawaz, Z. (2015). Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: a comprehensive review. *Reviews in chemical engineering*, 31(5), 413-436.
- [2] Maddah, H. A. (2018). A comparative study between propane dehydrogenation (PDH) technologies and plants in Saudi Arabia. *Am. Sci. Res. J. Eng. Technol. Sci*, 45(1), 49.
- [3] Dai, Y., Gao, X., Wang, Q., Wan, X., Zhou, C., & Yang, Y. (2021). Recent progress in heterogeneous metal and metal oxide catalysts for direct dehydrogenation of ethane and propane. *Chemical Society Reviews*, 50(9), 5590-5630.
- [4] Chen, S., Chang, X., Sun, G., Zhang, T., Xu, Y., Wang, Y., ... & Gong, J. (2021). Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies. *Chemical SOCIETY reviews*, 50(5), 3315-3354.
- [5] Yao, R., Herrera, J. E., Chen, L., & Chin, Y. H. C. (2020). Generalized mechanistic framework for ethane dehydrogenation and oxidative dehydrogenation on molybdenum oxide catalysts. *ACS Catalysis*, 10(12), 6952-6968.
- [6] Sadrameli, S. M. (2015). Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review. *Fuel*, 140, 102-115.
- [7] Sadrameli, S. M. (2016). Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review. *Fuel*, 173, 285-297.
- [8] Batchu, S. P., Wang, H. L., Chen, W., Zheng, W., Caratzoulas, S., Lobo, R. F., & Vlachos, D. G. (2021). Ethane dehydrogenation on single and dual centers of ga-modified  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *ACS Catalysis*, 11(3), 1380-1391.
- [9] Carter, J. H., Bere, T., Pitchers, J. R., Hewes, D. G., Vandegheuchte, B. D., Kiely, C. J., ... & Hutchings, G. J. (2021). Direct and oxidative dehydrogenation of propane: from catalyst design to industrial application. *Green Chemistry*, 23(24), 9747-9799.
- [10] Cavani, F., Koutyrev, M., Trifiro, F., Bartolini, A., Ghisletti, D., Iezzi, R., ... & Del Piero, G. (1996). Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane. *Journal of catalysis*, 158(1), 236-250.
- [11] Zuo, C., & Su, Q. (2023). Research progress on propylene preparation by propane dehydrogenation. *Molecules*, 28(8), 3594.
- [12] Vora, B. V. (2012). Development of dehydrogenation catalysts and processes. *Topics in Catalysis*, 55(19), 1297-1308.

- [13] Won, W., Lee, K. S., Lee, S., & Jung, C. (2010). Repetitive control and online optimization of Catofin propane process. *Computers & chemical engineering*, 34(4), 508-517.
- [14] Khanbolouk, F., & Yazdani, F. (2023). A Review of Platinum-Based Catalysts in the Dehydrogenation of Propane to Propylene. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(130), 141-158, [In Persian].
- [15] Sanfilippo, D., & Miracca, I. (2006). Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering. *Catalysis Today*, 111(1-2), 133-139.
- [16] Wei, S., Dai, H., Long, J., Lin, H., Gu, J., Zong, X., ... & Dai, Y. (2023). Nonoxidative propane dehydrogenation by isolated Co<sup>2+</sup> in BEA zeolite: Dealumination-determined key steps of propane CH activation and propylene desorption. *Chemical Engineering Journal*, 455, 140726.
- [17] Li, F. M., Yang, H. Q., Ju, T. Y., Li, X. Y., & Hu, C. W. (2012). Activation of propane CH and CC bonds by gas-phase Pt atom: a theoretical study. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(7), 9278-9297.
- [18] Sun, M. L., Hu, Z. P., Wang, H. Y., Suo, Y. J., & Yuan, Z. Y. (2023). Design strategies of stable catalysts for propane dehydrogenation to propylene. *ACS Catalysis*, 13(7), 4719-4741.
- [19] Wang, H. Z., Sun, L. L., Sui, Z. J., Zhu, Y. A., Ye, G. H., Chen, D., ... & Yuan, W. K. (2018). Coke formation on Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for propane dehydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(26), 8647-8654.
- [20] Li, Q., Sui, Z., Zhou, X., Zhu, Y., Zhou, J., & Chen, D. (2011). Coke formation on Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in propane dehydrogenation: coke characterization and kinetic study. *Topics in catalysis*, 54, 888-896.
- [21] Im, J., & Choi, M. (2016). Physicochemical stabilization of Pt against sintering for a dehydrogenation catalyst with high activity, selectivity, and durability. *ACS Catalysis*, 6(5), 2819-2826.
- [22] Ren, G. Q., Pei, G. X., Ren, Y. J., Liu, K. P., Chen, Z. Q., Yang, J. Y., ... & Zhang, T. (2018). Effect of group IB metals on the dehydrogenation of propane to propylene over anti-sintering Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Catalysis*, 366, 115-126.
- [23] Ren, G., Xiong, S., Li, X., Lai, X., Chen, J., Chu, M., ... & Huang, S. (2024). Regeneration of sintered platinum at mild temperature for propane dehydrogenation. *Journal of Catalysis*, 429, 115276.
- [24] Xie, L., Chai, Y., Sun, L., Dai, W., Wu, G., Guan, N., & Li, L. (2021). Optimizing zeolite stabilized Pt-Zn catalysts for propane dehydrogenation. *Journal of Energy Chemistry*, 57, 92-98.
- [25] Sattler, J. J., Mens, A. M., & Weckhuysen, B. M. (2014). Real-Time Quantitative Operando Raman Spectroscopy of a CrOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Propane Dehydrogenation Catalyst in a Pilot-Scale Reactor. *ChemCatChem*, 6(11), 3139-3145.
- [26] Fridman, V. Z., Xing, R., & Severance, M. (2016). Investigating the CrOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dehydrogenation catalyst model: I. identification and stability evaluation of the Cr species on the fresh and equilibrated catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 523, 39-53.
- [27] Fridman, V. Z., & Xing, R. (2017). Investigating the CrOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dehydrogenation catalyst model: II. Relative activity of the chromium species on the catalyst surface. *Applied Catalysis A: General*, 530, 154-165.
- [28] Sattler, J. J. H. B., Gonzalez-Jimenez, I. D., Mens, A. M., Arias, M., Visser, T., & Weckhuysen, B. M. (2013). Operando UV-Vis spectroscopy of a catalytic solid in a pilot-scale reactor: deactivation of a CrOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propane dehydrogenation catalyst. *Chemical Communications*, 49(15), 1518-1520.
- [29] Conley, M. P., Delley, M. F., Nunez-Zarur, F., Comas-Vives, A., & Coperet, C. (2015). Heterolytic activation of C-H bonds on CrIII-O surface sites is a key step in catalytic polymerization of ethylene and dehydrogenation of propane. *Inorganic chemistry*, 54(11), 5065-5078.
- [30] Karami, H., & Soltanali, S. (2024). Enhanced catalytic performance with adjustable morphology and surface properties of alumina for propane dehydrogenation: Promote the catalytically active chromium sites, dispersion and anti-coking. *Surfaces and Interfaces*, 45, 103813.
- [31] Sattler, J. J. H. B., Gonzalez-Jimenez, I. D., Mens, A. M., Arias, M., Visser, T., & Weckhuysen, B. M. (2013). Operando UV-Vis spectroscopy of a catalytic solid in a pilot-scale reactor: deactivation of a CrOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propane dehydrogenation catalyst. *Chemical Communications*, 49(15), 1518-1520.
- [32] Shee, D., & Sayari, A. (2010). Light alkane dehydrogenation over mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 389(1-2), 155-164.
- [33] Botavina, M. A., Evangelisti, C., Agafonov, Y. A., Gaidai, N. A., Panziera, N., Lapidus, A. L., & Martra, G. (2011). CrOx/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by metal vapour synthesis: Physical-chemical characterisation and functional testing in oxidative dehydrogenation of propane. *Chemical engineering journal*, 166(3), 1132-1138.
- [34] Fan, X., Li, J., Zhao, Z., Wei, Y., Liu, J., Duan, A., & Jiang, G. (2015). Dehydrogenation of propane over PtSn/SBA-15 catalysts: effect of the amount of

- metal loading and state. *RSC Advances*, 5(36), 28305-28315.
- [35] He, D., Zhang, Y., Yang, S., Mei, Y., & Luo, Y. (2018). Investigation of the isolated Cr (VI) species in Cr/MCM-41 catalysts and its effect on catalytic activity for dehydrogenation of propane. *ChemCatChem*, 10(23), 5434-5440.
- [36] Nawaz, Z., Baksh, F., Zhu, J., & Wei, F. (2013). Dehydrogenation of C3-C4 paraffin's to corresponding olefins over slit-SAPO-34 supported Pt-Sn-based novel catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 540-546.
- [37] Zhang, Y., Yu, Y., Wang, R., Dai, Y., Bao, L., Li, M., ... & Li, H. (2023). Identifying the active site and structure-activity relationship in propane dehydrogenation over Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 428, 115208.
- [38] Oliveira, A. S., Cueto, J., del Mar Alonso-Doncel, M., Kubů, M., Čejka, J., Serrano, D. P., & García-Muñoz, R. A. (2024). Propane dehydrogenation over Pt and Ga-containing MFI zeolites with modified acidity and textural properties. *Catalysis Today*, 427, 114437.
- [39] Tan, S., Gil, L. B., Subramanian, N., Sholl, D. S., Nair, S., Jones, C. W., ... & Pendergast, J. G. (2015). Catalytic propane dehydrogenation over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*, 498, 167-175.
- [40] Zhang, T., Pei, C., Sun, G., Chen, S., Zhao, Z. J., Sun, S., ... & Gong, J. (2022). Synergistic Mechanism of Platinum-GaOx Catalysts for Propane Dehydrogenation. *Angewandte Chemie*, 134(35), e202201453.
- [41] Szeto, K. C., Jones, Z. R., Merle, N., Rios, C., Gallo, A., Le Quemener, F., ... & Taoufik, M. (2018). A strong support effect in selective propane dehydrogenation catalyzed by Ga (i-Bu) 3 grafted onto  $\gamma$ -alumina and silica. *ACS Catalysis*, 8(8), 7566-7577.
- [42] Michorczyk, P., Kuśtrowski, P., Kolak, A., & Zimowska, M. (2013). Ordered mesoporous Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by nanocasting as effective catalysts for propane dehydrogenation in the presence of CO<sub>2</sub>. *Catalysis Communications*, 35, 95-100.
- [43] Wu, J. L., Chen, M., Liu, Y. M., Cao, Y., He, H. Y., & Fan, K. N. (2013). Sucrose-templated mesoporous  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a novel efficient catalyst for dehydrogenation of propane in the presence of CO<sub>2</sub>. *Catalysis communications*, 30, 61-65.
- [44] Sattler, J. J., Gonzalez-Jimenez, I. D., Luo, L., Stears, B. A., Malek, A., Barton, D. G., ... & Weckhuysen, B. M. (2014). Platinum-promoted Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as highly active, selective, and stable catalyst for the dehydrogenation of propane. *Angewandte Chemie*, 126(35), 9405-9410.
- [45] Searles, K., Siddiqi, G., Safonova, O. V., & Copéret, C. (2017). Silica-supported isolated gallium sites as highly active, selective and stable propane dehydrogenation catalysts. *Chemical science*, 8(4), 2661-2666.
- [46] Shao, C. T., Lang, W. Z., Yan, X., & Guo, Y. J. (2017). Catalytic performance of gallium oxide based-catalysts for the propane dehydrogenation reaction: effects of support and loading amount. *RSC advances*, 7(8), 4710-4723.
- [47] Liu, G., Zhao, Z. J., Wu, T., Zeng, L., & Gong, J. (2016). Nature of the active sites of VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for propane dehydrogenation. *ACS Catalysis*, 6(8), 5207-5214.
- [48] Ganduglia-Pirovano, M. V., Popa, C., Sauer, J., Abbott, H., Uhl, A., Baron, M., ... & Freund, H. J. (2010). Role of ceria in oxidative dehydrogenation on supported vanadia catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 132(7), 2345-2349.
- [49] Sokolov, S., Bychkov, V. Y., Stoyanova, M., Rodemerck, U., Bentrup, U., Linke, D., ... & Kondratenko, E. V. (2015). Effect of VO<sub>x</sub> species and support on coke formation and catalyst stability in nonoxidative propane dehydrogenation. *ChemCatChem*, 7(11), 1691-1700.
- [50] Rodemerck, U., Stoyanova, M., Kondratenko, E. V., & Linke, D. (2017). Influence of the kind of VO<sub>x</sub> structures in VO<sub>x</sub>/MCM-41 on activity, selectivity and stability in dehydrogenation of propane and isobutane. *Journal of catalysis*, 352, 256-263.
- [51] Rodemerck, U., Sokolov, S., Stoyanova, M., Bentrup, U., Linke, D., & Kondratenko, E. V. (2016). Influence of support and kind of VO<sub>x</sub> species on isobutene selectivity and coke deposition in non-oxidative dehydrogenation of isobutane. *Journal of Catalysis*, 338, 174-183.
- [52] Taghavinezhad, P., Haghghi, M., & Alizadeh, R. (2019). Influence of aging temperature and Mg/Zr molar ratio on transformation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> over VO<sub>x</sub> catalyst supported on Mg-Zr nanocomposite. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 1907-1927.
- [53] Karami, H., Soltanali, S., Najafi, A. M., Ghazimoradi, M., Yaghoobpour, E., & Abbasi, A. (2023). Amorphous silica-alumina as robust support for catalytic dehydrogenation of propane: Effect of Si/Al ratio on nature and dispersion of Cr active sites. *Applied Catalysis A: General*, 658, 119167.
- [54] Hu, P., Lang, W. Z., Yan, X., Chen, X. F., & Guo, Y. J. (2018). Vanadium-doped porous silica materials with high catalytic activity and stability for propane dehydrogenation reaction. *Applied Catalysis A: General*, 553, 65-73.
- [55] Hu, P., Lang, W. Z., Yan, X., Chu, L. F., & Guo, Y. J. (2018). Influence of gelation and calcination temperature on the structure-performance of porous

- VOX-SiO<sub>2</sub> solids in non-oxidative propane dehydrogenation. *Journal of catalysis*, 358, 108-117.
- [56] Yang, Q. Q., Hu, P., Xiu, N. Y., Lang, W. Z., & Guo, Y. J. (2018). VOx/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Propane Dehydrogenation Prepared by "Impregnation-Solid Phase Reaction" Method with Aluminum Hydroxide as Support Precursor. *ChemistrySelect*, 3(35), 10049-10055.
- [57] Zhao, Z. J., Wu, T., Xiong, C., Sun, G., Mu, R., Zeng, L., & Gong, J. (2018). Hydroxyl-mediated non-oxidative propane dehydrogenation over VOx/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with improved stability. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(23), 6791-6795.
- [58] Yang, Z., Li, H., Zhou, H., Wang, L., Wang, L., Zhu, Q., ... & Xiao, F. S. (2020). Coking-resistant iron catalyst in ethane dehydrogenation achieved through siliceous zeolite modulation. *Journal of the American Chemical Society*, 142(38), 16429-16436.
- [59] Hu, Z. P., Qin, G., Han, J., Zhang, W., Wang, N., Zheng, Y., ... & Liu, Z. (2022). Atomic insight into the local structure and microenvironment of isolated Co-motifs in MFI zeolite frameworks for propane dehydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, 144(27), 12127-12137.
- [60] Perechodjuk, A., Zhang, Y., Kondratenko, V. A., Rodemerck, U., Linke, D., Bartling, S., ... & Kondratenko, E. V. (2020). The effect of supported Rh, Ru, Pt or Ir nanoparticles on activity and selectivity of ZrO<sub>2</sub>-based catalysts in non-oxidative dehydrogenation of propane. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117731.
- [61] Otroshchenko, T., Sokolov, S., Stoyanova, M., Kondratenko, V. A., Rodemerck, U., Linke, D., & Kondratenko, E. V. (2015). Ein unkonventionelles Katalysatorsystem auf der Basis von ZrO<sub>2</sub> für die Propandehydrierung: Konzept, Synthese und aktive Zentren. *Angewandte Chemie*, 127(52), 16107-16111.
- [62] Zhang, Y., Zhao, Y., Otroshchenko, T., Han, S., Lund, H., Rodemerck, U., ... & Kondratenko, E. V. (2019). The effect of phase composition and crystallite size on activity and selectivity of ZrO<sub>2</sub> in non-oxidative propane dehydrogenation. *Journal of Catalysis*, 371, 313-324.
- [63] Zhang, Y., Zhao, Y., Otroshchenko, T., Lund, H., Pohl, M. M., Rodemerck, U., ... & Kondratenko, E. V. (2018). Control of coordinatively unsaturated Zr sites in ZrO<sub>2</sub> for efficient C-H bond activation. *Nature communications*, 9(1), 3794.
- [64] Otroshchenko, T., Sokolov, S., Stoyanova, M., Kondratenko, V. A., Rodemerck, U., Linke, D., & Kondratenko, E. V. (2015). Ein unkonventionelles Katalysatorsystem auf der Basis von ZrO<sub>2</sub> für die Propandehydrierung: Konzept, Synthese und aktive Zentren. *Angewandte Chemie*, 127(52), 16107-16111.
- [65] Otroshchenko, T., Kondratenko, V. A., Rodemerck, U., Linke, D., & Kondratenko, E. V. (2017). ZrO<sub>2</sub>-based unconventional catalysts for non-oxidative propane dehydrogenation: Factors determining catalytic activity. *Journal of Catalysis*, 348, 282-290.
- [66] Han, S., Zhao, Y., Otroshchenko, T., Zhang, Y., Zhao, D., Lund, H., ... & Kondratenko, E. V. (2019). Unraveling the Origins of the Synergy Effect between ZrO<sub>2</sub> and CrO<sub>x</sub> in Supported CrZrO<sub>x</sub> for Propene Formation in Nonoxidative Propane Dehydrogenation. *ACS Catalysis*, 10(2), 1575-1590.
- [67] Zhang, Y., Zhao, Y., Otroshchenko, T., Lund, H., Pohl, M. M., Rodemerck, U., ... & Kondratenko, E. V. (2018). Control of coordinatively unsaturated Zr sites in ZrO<sub>2</sub> for efficient C-H bond activation. *Nature communications*, 9(1), 3794.
- [68] Yun, J. H., & Lobo, R. F. (2014). Catalytic dehydrogenation of propane over iron-silicate zeolites. *Journal of catalysis*, 312, 263-270.
- [69] Maeno, Z., Yasumura, S., Wu, X., Huang, M., Liu, C., Toyao, T., & Shimizu, K. I. (2020). Isolated indium hydrides in CHA zeolites: speciation and catalysis for nonoxidative dehydrogenation of ethane. *Journal of the American Chemical Society*, 142(10), 4820-4832.
- [70] Sun, Y., Wu, Y., Shan, H., & Li, C. (2015). Studies on the nature of active cobalt species for the production of methane and propylene in catalytic dehydrogenation of propane. *Catalysis Letters*, 145, 1413-1419.
- [71] Dai, Y., Gu, J., Tian, S., Wu, Y., Chen, J., Li, F., ... & Yang, Y. (2020).  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sheet-stabilized isolate Co<sup>2+</sup> for catalytic propane dehydrogenation. *Journal of catalysis*, 381, 482-492.
- [72] Sun, Y., Wu, Y., Tao, L., Shan, H., Wang, G., & Li, C. (2015). Effect of pre-reduction on the performance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in dehydrogenation of propane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 397, 120-126.
- [73] Schweitzer, N. M., Hu, B., Das, U., Kim, H., Greeley, J., Curtiss, L. A., ... & Hock, A. S. (2014). Propylene hydrogenation and propane dehydrogenation by a single-site Zn<sup>2+</sup> on silica catalyst. *Acs Catalysis*, 4(4), 1091-1098.
- [74] Chen, M., Wu, J. L., Liu, Y. M., Cao, Y., Guo, L., He, H. Y., & Fan, K. N. (2011). Study in support effect of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MO<sub>x</sub> (M= Al, Si, Zr) catalysts for dehydrogenation of propane in the presence of CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 407(1-2), 20-28.
- [75] Tan, S., Gil, L. B., Subramanian, N., Sholl, D. S., Nair, S., Jones, C. W., ... & Pendergast, J. G. (2015). Catalytic propane dehydrogenation over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides. *Applied Catalysis. A, General*, 498(C).

- [76] Watanabe, R., Hirata, N., Miura, K., Yoda, Y., Fushimi, Y., & Fukuhara, C. (2019). Formation of active species for propane dehydrogenation with hydrogen sulfide co-feeding over transition metal catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 587, 117238.
- [77] Zhao, Y., Sohn, H., Hu, B., Niklas, J., Poluektov, O. G., Tian, J., ... & Hock, A. S. (2018). Zirconium modification promotes catalytic activity of a single-site cobalt heterogeneous catalyst for propane dehydrogenation. *ACS omega*, 3(9), 11117-11127.
- [78] Wang, W., Wu, Y., Liu, T., Zhao, Y., Qu, Y., Yang, R., ... & Wu, Y. (2022). Single Co sites in ordered SiO<sub>2</sub> channels for boosting nonoxidative propane dehydrogenation. *ACS Catalysis*, 12(4), 2632-2638.
- [79] Feliczak-Guzik, A. (2018). Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 259, 33-45.
- [80] Rimaz, S., Chen, L., Monzón, A., Kawi, S., & Borgna, A. (2021). Enhanced selectivity and stability of Pt-Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by Ca promotion in propane dehydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126656.
- [81] Ponomaryov, A. B., Smirnov, A. V., Pisarenko, E. V., & Shostakovsky, M. V. (2022). Enhanced Pt dispersion and catalytic properties of NaCl-promoted Pt/MFI zeolite catalysts for propane dehydrogenation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 339, 112010.