

ساخت نانو کاتالیست ZrO٫ بر پایهی گاما آلومینا به روش مایسل معکوس برای تهیه هیدروژن در فرایند خودگرمایی اتانول

روشنک لطفی⁽، سعید عابدینی خرمی^۲*، فرشته مطیعی^۳، شهرام مرادی دهقی^۴ و پیروز درخشی^۳

۱ – دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران ٢- دانشيار شيمي فيزيك، دانشكده شيمي، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامي، تهران، ايران ٣- استاديار شيمي كاربردي، دانشكده شيمي، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامي، تهران، ايران ۴- دانشیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۵، بازنگری: خرداد ۱۳۹۵، پذیرش: تیر ۱۳۹۵

چکیده: کار حاضر بر تولید هیدروژن از طریق فرآیند خودگرمایی اتانول (ATR)، در حضور نانوکاتالیست ZrO_γ/γ-Al₂O, متمرکز شده است. نانوذرات زیرکونیماکسید با روش مایسل معکوس و با استفاده از ZrO/γ-Al₂O و NH₄OH تهیه شد. نانوکاتالیستهای ZrO/γ-Al₂O با توزیع یایدار نانوذرات ZrO٫ بر پایهی گاما آلومینا به روش مکانیکی تهیه شدند. اثر اندازه ذرات با تغییر نسبت مولی Zr:Al مطالعه شد. نانوکاتالیستها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)'، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)'، پراش پرتو XRD)'' و نمودار کاهش برنامهریزی شده گرمایی (TPR)^۴ شناسایی شده و توزیع ZrO, بر بستر γ-Al₂O تأیید شد. توزیع متوسط قطر ذرات بهدست آمده بین ۱۲ تا nm ۲۷ بود. همچنین تبدیل خودگرمایی اتانول در یک واکنشگاه شیشهای بستر ثابت، در فشار اتمسفری مورد مطالعه قرار گرفت. گازهای خروجی از واکنشگاه بهصورت برخط با دستگاه کروماتوگرافی گازی تجزیه شدند. مطالعات نشان داد که در نسبت مولی (۲٫۰: ۲٫۰) Zr:Al بهترین نتیجهها برای تولید هیدروژن به روش ATR^۵ به دست آمد.

واژدهای کلیدی: تبدیل خود گرمایی، تولید هیدروژن، واکنشگاه بستر ثابت، آلومینیماکسید، زیرکونیماکسید

مقدمه

توليد گاز هيدروژن بهعنوان يک سوخت سبز در سالهاي اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۱ تا ۳]. گاز هیدروژن در دهههای اخیر بهعنوان انرژی قابلانتقال با توجه به کاربردهای آن در پیلهای سوختی بهطور گستردهای مطالعه شده است. گاز هيدروژن مي تواند از الكل ها يا تخمير تركيباتي مانند شكر، نشاسته و سلولز به روش بیوشیمیایی به دست آید [۴]. بنابراین،

از منابع متفاوتی برای تولید گاز هیدروژن در پژوهشهای متفاوت استفاده شده است. بخشی از منابع هیدروژن برای کاربردهای ویژه، بستگی به اقتصاد، فناوری و حتی عاملهای سیاسی دارد. همچنین هیدروکربنهای گازی میتوانند در حضور کاتالیست فعال، كاهش يافته و فرايند توليد گاز هيدروژن را انجام دهند، زیرا در این فرایند گاز کربن مونوکسید تولید شده به تدریج جذب کاتالیست شده و از فعالیت آن می کاهد. برخی از پژوهشگران

2. Transmission Electron Microscopy

3. X-Ray Diffraction

1. Scanning Electron Microscopy

4. Temperature Programmed Reduction

5. Auto Thermal Reforming

«عهدهدار مكاتبات: s_akhorrami@iau-tnb.ac.ir

توجه در سامانه Al–O در ساختارهای گوناگون آلومینیماکسید

موجب شده مطالعات فراوانی در کاربردهای کاتالیستی، جذب و

کامپوزیتهای سرامیکی در فرایندهای صنعتی انجام پذیرد. در

سالهای اخیر، نانوساختارهای آلومینیماکسید بهطور گستردهای

بهعنوان كاتاليست يا بستر فعال كاتاليستي استفاده شده است [٣٩].

همچنین آلومینیماکسید نقش بسیار مهمی بهعنوان بستر ترکیبات

کامپوزیتی دارد [۴۰]. زیرکونیماکسید نیز میتواند بهعنوان کاتالیست یا بخشی از کامپوزیت در کاربردهای شیمیایی، نوری و

مكانيكي نقش ايفا كند [۴۱ تا ۴۴]. ₂γ-Al₂O براي خالص سازي

نانوذرات به روشهای گوناگونی تهیه میشوند. برای مثال،

می توان به فرایند سل- ژل [۴۶ و ۴۷]، روش هم رسوبی [۴۸]،

روش أب گرمایی [۴۹]، روش پیرولیز پخش شعلهای [۵۰]، سنتز

احتراقي [۵۱ تا ۵۴] و روش مايسل معكوس [۵۵ تا ۶۴] اشاره كرد.

عاملهایی مانند اثر مواد فعال سطحی [۶۵]، قدرت یونی و نسبت

مولى اجزاء [۶۶ تا ۷۰]، دماى تكليس [۷۱] و نوع حلال [۷۲]

در روش مایسل معکوس مؤثر هستند. نکته قابل توجه در روش

مایسل معکوس این است که بین ساختار نانوذرات با ترکیب واکنشگرها ارتباط وجود دارد. همچنین توزیع نانوذرات بهدست

آمده در این روش، نقش مهمی را در ویژگی کاتالیستی به عهده

در این پژوهش، بر سنتز نانو کاتالیست ZrO₇ بر پایه گاما

ألومينا با نسبتهاي مولى متفاوتي به روش فرايند كنترل كلوئيدي

مایسل معکوس در حضور مواد فعال سطحی بنا شده است. اثر

عامل نسبتهای مولی آلومینیم و زیرکونیماکسید افزون بر سنتز

جدید این نانوکاتالیست به روش مایسل معکوس بر فازهای نانوبلوری مورد بررسی گرفته است. مطالعه تجزیه فازی به

روش یراش پرتو XRD) X انجام شد. تولید گاز هیدروژن به

روش فرایند تبدیل خودگرمایی با بستر ثابت مطالعه شد. گازهای

خروجی از واکنشگاه بهطوری مستقیم به دستگاه کروماتوگرافی

2. Partial Oxidative

6. Miniaturized Non Thermal Arc Plasma Catalytic Reforming

روغن و تبدیل بخار اتانول استفاده شده است [۴۵].

ساخت نانو كاتاليست ₂ZrO بر پايەي گاما آلومينا بە روش ...

برای حل این مشکل برای تولید گاز هیدروژن صنعتی در حضور كاتاليست از گاز اكسيژن نيز استفاده ميكنند [۵ تا ۷]. مشکل اساسی دیگر فرویاشی بلوری و اکسید شدن کاتالیست فلزی یا اکسید فلزی در طی فرایند ATR است. این غیرفعال شدن برگشتناپذیر کلوخه شدن و اکسید شدن سطح کاتالیست به علت وجود گاز اکسیژن در فرایند ATR است؛ گاز اکسیژن در دهانه ورودی واکنشگاه بستر ثابت گاهی آتش گرفته و دمای درون واکنشگاه را تا حدود ۱۲۲۳ K یا بیشتر می رساند [۸]. بنابراین، سطح کاتالیست کلوخه یا اکسید شده موجب می شود که جریان تولید گاز هیدروژن کاهش یابد. بنابراین، تمام کاتالیستهای مورد استفاده در فرایند بستر ثابت می توانند غیرفعال شوند [۹]. فرایند اکسایش جزئی (POX)^۲ [۱۰ و ۱۱]، تبدیل با بخار (SR)^۳ [۱۲ تا ۱۹]، تبدیل اکسایشی با بخار (OSR)^{*} [۲۱ و ۲۱]، تبدیل خشک (DR)^۵ [۲۳ و ۲۳]، تبدیل غیر گرمایی کاتالیستی آرک پلاسما (APCR)² [۲۴]، تبدیل خودگرمایی (ATR) [۲۵ تا ۲۸] و ترکیب دو یا چند فرایند، فرایندهایی هستند که در حضور اکسیژن برای تولید غنی گاز هیدروژن به کار میروند [۲۹ و ۳۰]. فواید هر یک از روشها برحسب طراحی، دمای فرایند و سوخت به کار رفته می تواند مورد بحث قرار گیرد. برای مثال، در فرایند SR، گاز هیدروژن می تواند از بخار آب و اتانول در دمای بالا تولید شود، برخلاف آن که در فرایند POX، حرارت اولیه بالا نبوده ولی در عوض نمی توان از فرایندههای جانبی اجتناب کرد. فرایند ATR شامل دو مرحله گرمازا در فرایندهای تبدیل با بخار و اکسایش بوده و بدون کاهش دما هیدروژن گازی تولید می شود [۳۱ تا ۳۳]. اکسیدهای فلزی نقش مهمی را در علوم شیمی، فیزیک و مواد ایفا می کنند [۳۴]. اکسیدهای فلزی در کاتالیستها، پیلهای سوختی و پوششها برای جلوگیری از خوردگی و مدارهای الکترونیکی به کار می روند [۳۵ و ۳۶]. نانوذرات اکسیدهای فلزی باید دارای سطح انرژی آزاد پایین باشند و این خود موجب می شود ویژگیهای

ساختاری بهویژه در آلومینیم اکسید مشاهده شده است [۳۷ و ۳۸].

مكانيكي اين ذرات بهطور قابل توجهي تغيير كند. اين ويژگيهاي

4. Oxidative Steam Reforming 5. Dry Reforming

1. Sintering

دارد [۷۳].

گازی انتقال یافت.

3. Steam Reforming

S. Dry Kelonini

بخش تجربى

مواد

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در پژوهش حاضر، شامل زیرکونیم اکسی کلرید هشت آبه (ZrOCl₂·8H₂O)، گاما آلومینا (γ -Al₂O₃)، سیکلو هگزان (گرید HPLC)، ماده فعال سطحی غیر یونی تریتون X-114 (HPLC)، ماده فعال سطحی فنیل – پلی اتیلن گلیکول ($C_{29}H_{52}O_{8.5}$) و اتانول مطلق (حداکثر حجم آب ov/ vol) از شرکت سیگما آلدریچ تهیه شد. γ -Al₂O₃, در حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه پیش از مصرف قرار داده شد. آب یونزدایی شدن به عنوان پیش ماده در تمام مراحل فرایند استفاده شد.

مخلوط نانوکاتالیستهای زیرکونیماکسید و آلومینا با استفاده از فرایند سل– ژل کنترل شده با روش مایسل معکوس، با بهرهگیری از ماده فعال سطحی غیر یونی تریتون X-114 در حلال سیکلوهگزان تهیه شدند. شکل ۱ نمودار مراحل تولید ZrO₂/γ-Al₂O₃



شکل ۱ طرحواره سنتز نانوکاتالیست ZrO₂:γ-Al₂O₃ با استفاده از روش مایسل معکوس با نسبتهای مولی متفاوت از Zr:Al

نانوکاتالیستهای ZrO₂:γ-Al₂O₃ با نسبتهای مولی متفاوت ZrO₂:γ-Al₂O₃ (۲٫۰، ۲٫۰، ۲٫۰) تهیه شدند. در مرحلهی اول، سل زیرکونیماکسید به دست آمد؛ زير كونيم اكسى كلريد هشت آبه با مقادير ۶۴۴۵ ، ۱٬۶۱۱۲ یا ۳٬۲۲۲۵ گرم (به ترتیب ۲٬۵۰٬۵ یا ۱٬۰ مول) در اتانول مطلق (۴٬۸ ml) طی همزدن شدید برحسب نسبت مولی از زیرکونیماکسیکلرید حل شد. در مرحلهی دوم سیکلوهگزان (۱۳٫۹ ml) با تریتون ۱۵٬۳ ml) X-114 مخلوط شد و آب مقطر (۱۵٬۳ ml) نيز به سل زیرکونیم افزوده شد. سل بهدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. در مرحلهی آخر، نانو گاما آلومینا به مقدار ۶٬۱۲۷۲ g به مخلوط افزوده شد. سل مایسل اولیه ZrO_{γ}/γ -Al₂O₃ با نسبتهای مولی متفاوت با استفاده از همزن مکانیکی (با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه) به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای تشکیل یک سوسپانسیون همگن، همزده شد. سپس، سل شفاف همگن بهدست آمده، بر روی شیشه ساعت قرار داده شد. شیشههای ساعت در معرض هوا قرار گرفت تا سل به ژل تبدیل شود. پس از آن مخلوط بهدست آمده با استون شستوشو داده شد تا مواد اًلی موجود حذف شود و سپس به مدت ۶ ساعت در دمای ۳۷۳ K قرار گرفته و خشک شد. پودر بهدست آمده در یک اتمسفر بدون رطوبت نگەدارى شد.

به طور کلی، پیش ماده ی سل زیر کونیم اکسید – آلومینیم اکسید با نسبتهای مولی معین از سیکلوه گزان: تریتون ایکس ۱۱۴: گاما آلومینیم اکسید: (زیر کونیم اکسی کلرید هشت آبه) به ترتیب ۱۶/۵: ۲٫۰: ۲٫۰: (۲٫۰، ۵٫۰ یا ۱٫۰) تهیه شد. هم چنین مقدار اتانول مطلق بستگی به نسبت مولی Zr:Al در گستره ی ۳ ۲/۴–۲/۴ تعیین می شود. زمان ژله ای شدن سلهای زیر کونیم اکسید – آلومینیم اکسید به مقدار زیادی متفاوت بوده و از ۴۸ ساعت تا دو هفته بستگی دارد. ژله ای به دست آمده به مدت ۵ ساعت در دمای ۲۳۸ قرار گرفته و در نهایت به مدت ۵ ساعت در دمای دمای ۲۱۳۳ تکلیس شدند.

مساحت سطح کاتالیستها با نمودارهای همدمای جذب-واجذب گاز نیتروژن در دمای ۲۷ K با استفاده از روش تجزیهای

ساخت نانو کاتالیست ₂ZrO بر پایهی گاما آلومینا به روش ...

BET در دستگاه Micromeritics مدل 3000 اندازه گیری شد. تعیین اندازه و فازهای نانوذرات به روش پراش پرتو X با دستگاه فیلیپس ۳۱۰۰ ساخت کشور هلند صورت پذیرفت. در این روش از پرتو ΚαCu با طول موج ۰٫۱۵۴۰۶ نانومتر استفاده شد. تعیین اندازه ذرات نانوبلورها از پهنای نصف ارتفاع پیکهای بیشینه با توجه به معادله شرر محاسبه شدند.

تصویرهای پودرهای نانوکاتالیست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی هیتاچی مدل S-4700 ساخت ژاپن انجام شد. نمونههای پودری با توزیع ذرات، روی یک نوار کربنی به روش کندوپاش روی پلاتین تهیه شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل FX2000-JEM ساخت کشور انگلستان با ولتاژ V۰۰ kV مرای بررسی اندازه و ریختشناسی به کار رفت. متوسط اندازه ذرات به روش میکروسکوپ الکترونی عبوری با استفاده از نرمافزار تجزیهای تصویر I^۲ تخمین زده شد.

نمودار کاهش برنامهریزی شده گرمایی (TPR) در دستگاه Micromeritics2900 TPR/TPD با آسکارساز هدایتی گرمایی که متصل به دستگاه Olivetti mot.28-330 بود با افزایش هر $^\circ$ ۱۵ به ازای دقیقه صورت پذیرفت. ترکیب کاهنده هیدروژن ۵ درصد حجمی در یک مخلوط گازی H_2/Ar بود. مقدار گاز هیدروژنی که در این فرایند از بین میرود بهوسیله انتگرال گیری مساحت زیر پیکها پس از تصحیح دستگاه با CuO به دست میآید.

برای بررسی فعالیت نانوکاتالیستی نانوکاتالیستهای تهیه شده یک واکنشگاه با بستر ثابت (شکل ۲) استفاده شد. فرایند کاهش در واکنشگاه بستر ثابت، با قطر داخلی ۲۰ mm ۲۰ در فشار اتمسفر انجام شد. همچنین برای کنترل دما، یک ترموکوپل در داخل لوله واکنشگاه و در نزدیکی بستر کاتالیست قرار گرفت. قبل از هر آزمایش کاتالیستی، نمونه کاتالیست در دمای واکنش ۸ ۸۶۹ به آزمایش کاتالیستی، نمونه کاتالیست در دمای واکنش ۸ ۸ مدت ۱۲ ساعت تحت گاز $H_2(با سرعت جریان حجمی ¹⁻¹ht dm⁻³ht)$ $کاهش یافته و دما به ازای هر دقیقه <math>\Omega^\circ$ ۱۵ افزایش یافته و در نهایت بهمنظور حذف H_2 تحت جریان گاز N_2 (Λ dm⁻³h⁻¹)

قرار گرفت. دمای ۹۶۸ K انتخاب شد زیرا در این دما واکنش تبدیل اتانول به طور کامل انجام نمی شود. برای هر آزمایش، یک گرم از کاتالیست استفاده شد. بعد از این مرحله، مخلوط اتانول و آب با سرعت جریان ۴۰ cm³h⁻¹ به داخل واکنشگاه هدایت شد. نسبتهای خوراک ورودی H₂O/EtOH و O₂/ETOH به ترتیب در مقادیر ثابت ۲٫۰ و ۲٫۵ در نظر گرفته شد. قبل از ورود خوراک به داخل واکنشگاه، مخلوط گازها تا حدود ۲۳ K پیش حرارت داده شدند. گازهای موجود در خروجی از واکنشگاه، بهطور متناوب و به کمک هدایتگر نمونه به سامانه متصل شده و بهوسیلهی دستگاه کروماتوگرافی گازی (Shimadzu GC 2014) با فاز ساکن porapak Q، اندازه مولکولی ۵Å و با ستون های طرح Q همراه با آشکارسازهای TCD و FID بهصورت برخط تجزیه شدند. کروماتوگرافی گازی از طریق ورود سه گاز ,CO₂ ،H و \cdot_{0} مصحیح شد که ضریب همبستگی نقاط، R، در حدود CH_{4} به دست آمد. بر اساس این نمودارهای تصحیح، ترکیب بهدست آمده از احیا می تواند تشخیص داده شود. مقدار تبدیل اتانول، انتخاب پذیری ترکیبهای شامل کربن و هیدروژن بهدست آمده بهصورت زیر تعریف می شود:



شکل ۲ طرحوارهای از سامانه طراحی شده برای آزمونهای کاتالیستی؛ ۱- کپسول گاز _۱N_۵ ۲- کپسول گاز _HH_۵ ۳- کپسول گاز _CO، ۴- شیرهای تنظیم فشار، ۵- کنترل کنندهی سرعت جریان جرمی، ۶- تبخیر کننده، ۲- پمپ تزریق کننده، ۸- مخزن الکل، ۹- واکنشگاه، ۱۰- کورهی الکتریکی، ۱۱- ترموکوپل، ۱۲- جریان آب خنک کننده، ۱۳- کروماتوگرافی گازی و ۱۴- کامپیوتر

سال دهم، شماره ۲، تابستان ۹۵

$$X_{j,j,j} = \frac{F_1 - F_2}{F_1} \tag{(1)}$$

که در آن $F_2 \cdot F_1$ و اتانول X به ترتیب سرعت جریان مولی ورودی اتانول، سرعت جریان مولی خروجی اتانول و مقدار تبدیل اتانول است.

$$S_i = \frac{F_i}{\binom{n}{i}(F_1 - F_2)} \tag{(Y)}$$

بهطوری که F_i ، n_i و S_i به ترتیب سرعت جریان مولی، ضریب استوکیومتری و انتخابپذیری گونهی i ام کربندار است. $S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{_{3}(F_1 - F_2)}$ (۳)

$$Y_{H_2} = X_{J_{2} \neq J'} S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{3 F_1}$$
(*)

که $_{2H_2}^{}$ و $_{2H_2}^{}$ به ترتیب سرعت جریان مولی و کسر مولی هیدروژن تولید شده است.

نسبت اکسیژن به کربن = $\frac{2F_3 + F_4 + F_1}{2F_1}$ (۵)

به طوری که $F_3 \in F_4$ به ترتیب سرعت جریان مولی اکسیژن و آب ورودی است. با توجه به این موارد و با توجه به این که آب بخشی از سوخت نیست، انتخاب پذیری هیدروژن به صورت بالقوه می تواند از صد درصد بیشتر شود درصورتی که همه ی اتمهای به دست آمده از اتانول و بخشی از آب به H_2 تبدیل شود. تعادل جرمی بین کربن و هیدروژن با گستره خطای %± است.

نتيجهها وبحث

شکل ۳ الگوی پراش پرتو X در نمونههای سنتز شده را برای کاتالیست $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$ با نسبتهای $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$ ترحمای گوناگون مولی (۲٫۰ ۰۱٬۱ یا ۲٫۰ ٬۰٫۵) در دمای X۱۳۳K در اتمسفر معمولی به مدت ۵ ساعت نشان میدهد. پس از گرمادهی در دمای X ۲۳ K به مدت ۵ ساعت، پودر به دست آمده به تقریب بی شکل است. پس از گرمادهی در دمای X ۱۱۳۳ تمام نانو کاتالیستها است. پس از گرمادهی در دمای X ۲۱۳ تمام نانو کاتالیستها یک ساختار بلوری پیدا می کنند. پیکهای پرتو X مطابقت بسیار خوبی با دادههای کارتهای ICPDS دارند. پیکها در GPهای برابر با ۲۴٫۵، ۲٬۹۲ و ۴۴٫۹ برای ZrO_2 (با SCPDS برای شماره ۲۰٬۵۰۵ و ۲۶٫۰۶ برای مشخص می شوند. هیچ

ییک اضافی مبنی بر حضور ناخالصی در بلورها مشاهده نمی شود. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود فازهای بلوری و نسبت مولی ZrO_2 در پراش پرتو X مؤثر است، یعنی هرچه مقدار ZrO_2 افزایش می یابد فازهای ZrO_2 و $\operatorname{Al}_2O_3 + \gamma$ مشخص تر می شوند. افزایش می یابد فازهای ZrO_2 از شدت پیکها کاسته می شود. در نسبت مولی ۲٫۰ از ZrO_2 از شدت پیکها کاسته می شود. اندازه نانو کاتالیستها بر حسب محاسبه بر اساس معادله شرر برابر ۲۰۵ و ۲۷ نانومتر به ترتیب برای نسبتهای مولی (- γ : ZrO_2 : ۵٫۰ (Al_2O_3



شکل ۳ الگوی پراش پرتو X برای نمونههای سنتز شده با نسبتهای مولی گوناگون ₂۲۰-Al₂O، وری ZrO₂:γ-Al₂O (a) ۲۰:۰ (۲۰ (c) ۲۰):۰ ۲۰(۰ (c) ۲۰):۰ ۲۰

شکل ۴ تصویرهای TEM نانوذرات سنتز شده در نسبتهای مولی گوناگون را نشان داده و شامل توزیع اندازه ذرات است. یک روش متداول برای توزیع نانوذرات استفاده از هیستوگرام است که بر اساس نرمافزار تجزیه تصویری J است. اندازه یا متوسط قطر ذرات برحسب درصد هیستوگرام تعیین میشود. دهها ذره بهصورت اتفاقی و تصادفی تعیین شده و بر اساس همین نرمافزار اندازه گیری میشود. شکل ۵ هیستوگرامها را در نسبتهای مولی گوناگون نمایش میدهد. هیستوگرامها با استفاده از نرمافزار تجزیه تصویری J با عرض ۲ نانومتر تهیه شد.

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

سال دهم، شماره ۲، تابستان ۹۵

ساخت نانو کاتالیست ,ZrO بر پایهی گاما آلومینا به روش ...

مساحت سطح، حجم خلل و فرج و اندازهگیری جذب– واجذب گاز N_{γ} با روش BET محاسبه و در جدول ۱ ارایه شده است. اندازه متوسط قطر ذرات با استفاده از XRD و TEM بهدست آمد. 🦷 و تحت تأثير واكنشگرها بهوجود مي آيند، محاسبه مي شود [۷۴]. مقدار اندازه ذرات به روش TEM بزرگتر از نتیجههای بهدست آمده از XRD است. این تفاوت به این علت است که در XRD

میانگین قطر دانههای بلوری محاسبه می شود، ولی در TEM قطر متوسط ذرات که از کلوخه شدن دانههای بلوری در حین فرایند تصویرهای SEM نانوکاتالیستها در شکل ۶ نمایش داده شده است. با افزایش نسبت مولی Zr:Al با توجه به ریختشناسی ظاهری



شکل ۴ تصویرهای TEM برای نمونههای سنتز شده ZrO₂:γ-Al₂O با (a) ۲٫۰۰ (b) ۲٫۰۰ (c) ۳٫۰۰ و (c) ۲٫۰۰ (c) ۲٫۰۰ (c)



شکل ۵ منحنیهای درصد توزیع نانوکاتالیستهای سنتز شده ZrO₂:γ-Al₂O₃ با (a) ۲٫۰۰ (b) ۲٫۰۰ (c) و ۲٫۰ و ۲٫۰ ۲٫۰ (c) ۲٫۰



شکل ۶ تصویرهای SEM نانوکاتالیستهای ZrO₂:γ-Al₂O₃ در نسبتهای مولی گوناگون؛ (a) ۲٫۰۰ (b) ۲٫۰۰ (c) ۴٫۰۰ و ۲٫۰۰ ۲۰۰ ۲۰۰

بستر	نسبت مولی ZrO2:γ-Al2O3 محاسباتی	نسبت مولی ZrO2:γ-Al2O3 (SEM-EDX)	BET مساحت سطح (m²g ⁻¹)	متوسط قطر ذرات (nm)	مقدار خلل و فرج (cm ³ g ⁻¹)	ترکیب فازی
ZrO ₂ :γ-Al ₂ O ₃	•, ٢ :٣,•	۰,۱۹ : ۳,۱۵	۲۱	۲۷	۰,۲۸۵	γ -Al ₂ O ₃ $_{2}$ ZrO ₂
$ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$	$\bullet_{/}\Delta$: $\mathfrak{V}_{/}\bullet$	$\bullet_{/} \Delta \mathcal{F} : \mathfrak{V}_{/} \bullet \mathfrak{V}$	٧٩	۱۹	۰,۳۶۳	γ -Al ₂ O ₃ $_{2}$ ZrO ₂
$ZrO_2:\gamma$ - Al_2O_3	$\mathbf{N}_{I} \bullet : \mathbf{V}_{I} \bullet$	•,94 : 3,11	٩٩	١٢	•,484	γ -Al ₂ O ₃ $_{e}$ ZrO ₂

جدول ۱ ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی نمونههای سنتز شده ZrO₂:γ-Al₂O₃

سال دهم، شماره ۲، تابستان ۹۵

اندازه ذرات کاهش می یابد. این نتیجهها نیز در TEM مشاهده شد.

روش کاهش برنامه حرارتی (TPR) یک روش بسیار مهم برای بررسی رفتار کاهشی کاتالیستها است. اندازهگیریهای TPR برای پژوهش بر قدرت کاهندگی کاتالیستها و برهم کنش بین اکسید فلزات انجام می شود. شکل ۷ منحنی های TPR را برای نانوکاتالیستهای سنتز شده با نسبتهای متفاوت مولی ZrO₂;γ-Al₂O₃ نشان ميدهد. کاهش ترکيبهاي آلومينيم و زیرکونیم اکسید در سه مرحله صورت می گیرد. نتیجه های TPR نشان میدهد که مساحت پیکها بستگی به کاهش اکسید فلزات دارد [۷۵]. فرایند احیای کاتالیستها در حدود دمای ۲۹۰ آغاز شده و در گستره ۹۵۰ تا ۱۳۰۰ گسترش مییابد. با افزایش نسبت مولى زير كونيم اكسيد به آلومينيم اكسيد مشاهده مي شود كه دمای کاهش کمی به سمت دماهای پایین تر جابه جا می شود. دمای حدود ۹۷۰ و ۲۲۷۰ K برای ,ZrO و دمای حدود ۱۱۴۰ و ۲۲۷۰ K برای γ -Al₂O₃ برای کاهش این اکسیدها تشخیص داده شد. در نسبت مولی ۳٫۰ : ۲٫۲ دو نقطه کاهشی قابل تشخیص است. گزارش شده است که اگر فرایند کاهش با گاز H₃ ادامه پیدا کند، موجب فرویاشی بلوری نمونهها می شود [۷۶].



شکل ۷ نمودارهای TPR برای نانوکاتالیستهای سنتز شده ۲۹₂O₃ ۲۰۹۰ وZrO₂:γ-Al₂O₃ منتز شده ۷٫۰۰ (۲۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰). در نسبتهای مولی گوناگون؛ (۵) ۲٫۰۰ (b) ۲٫۰۰ (c) ۲٫۰۰ و (c)

مراجع

S.H.; Lee, H.; Korean J. Chem. Eng. 25, 95-102, 2008.

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

جدول ۲ انتخاب پذیری هیدروژن در تبدیل خودگرمایی اتانول در دمای ۲ انتخاب پذیری هیدروژن در تبدیل خودگرمایی اتانول نانوکاتالیستی پایدار را در طول واکنش به مدت ۵ ساعت نشان دادند. افزایش نسبت مولی Zr:Al موجب افزایش فعالیت نانوکاتالیستی نیز می شود. به عبارتی دیگر، نانوکاتالیست با اندازه ذرهی کوچک تر، فعالیت نانوکاتالیستی بیشتری را نشان می دهد. این بدان معنا است که اندازه ذرات نقش بیشتری از کاهندگی در فعالیت نانوکاتالیستی ایفا می کند.

جدول ۲ تبدیل و انتخاب پذیری نانوکاتالیستها در نسبتهای مولی متفاوت در دمای ۱۱۲۳ K

كاتاليست	1	٪ انتخابپذیری فراورده				
$(ZrO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3)$	، تبدين	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
• / Y : Y / •	۶۲/۹	40,47	۱۱ /٨٨	۱۵٫۸۰	۲۶,۹۰	
• ،۵ : ۳، •	۴/۲۸	۶۳٬۰۰	۸٫۹۶	۲۱٬۰۸	٩,٩۶	
۱,۰ : ۳,۰	۸۵٫۶	۶۳٫۴۰	14/51	۱۳٫۲۸	۹٫۱۱	

نتيجهگيرى

سنتز نانو کاتالیست $2rO_2:\gamma-Al_2O_3$ به روش مایسل معکوس با موفقیت انجام شد. این نانو کاتالیست در نسبتهای مولی متفاوت تهیه و اندازه نانوذرات بین ۱۲ تا ۲۳ ۳۲ بهدست آمد. اندازه نانوذرات با افزایش نسبت مولی کاهش یافت. کاتالیستها در واکنشگاه بستر ثابت در دمای K ۳۹۸ تحت گاز H_2 فعال شدند. فرایند تبدیل خودگرمایی برای تولید گاز هیدروژن در دمای شدند. فرایند تبدیل خودگرمایی برای تولید گاز هیدروژن در دمای به یک شدند. فرایند تبدیل خودگرمایی برای تولید گاز هیدروژن در دمای نشان داد هرچه نسبت مولی 2ازهای خروجی به طور مستقیم به یک نشان داد هرچه نسبت مولی 2r:Al افزایش می یابد مقدار خلل و فرج، مساحت سطح و مقدار تولید گاز هیدروژن به طور تدریجی افزایش می یابد. بنابراین، نتیجهها نشان داد که اندازه ذرات نقش مهم تری نسبت به احیای کاتالیستی از خود نشان می دهد.

[1] Schrope, M.; Nature, 414, 682-688, 2001.

[2] Seo, J.G.; Youn, M.H.; Park, S.; Lee, J.; Lee,

سال دهم، شماره ۲، تابستان ۹۵

ساخت نانو کاتالیست ₂ZrO بر پایهی گاما آلومینا به روش ...

- [3] Seo, J.G.; Youn, M.H.; Cho, K.M.; Park,S.; Lee, S.H.; Lee, J.; Korean J. Chem. Eng. 25, 41-47, 2008.
- [4] Felix, E.; Tilley, D.R.; Energy, 34, 410-416, 2009.
- [5] Udani, P.P.C.; Gunawardana, P.V.D.S.; Lee, H.C.; Kim, D.H.; Int. J. Hydrogen Energy, 34, 7648-7653, 2009.
- [6] Basagiannis, A.C.; Verykios, X.E.; Int. J. Hydrogen, 32, 3343-3349, 2007.
- [7] Takeishi, K.; Suzuki, H.; Appl. Catal. A, 260, 111-118, 2004.
- [8] Huang, L.H.; Liu, Q.; Chen, R.R.; Hsu, A.T.; Appl. Catal., A Gen., 313, 302-308, 2011.
- [9] [9] Huang, L.H.; Xie, J.; Chen, R.R.; Chu, D.;
 Chu, W.; Hsu, A.T.; Int. Hydrogen Energy, 33, 7448-7453, 2008.
- [10]Hsu, S.N.; Bi, J.L.; Wang, W.F.; Yeh, C.T.; Wang, C.B.; Int. J. Hydrogen Energy, 33, 693-699, 2008.
- [11] Mattos, L.V.; Noronha, F.B.; J. Power Sources, 145, 10-16, 2005.
- [12]Sun, J.; Qiu, X.; Wu, F.; Zhu, W.; Wang, W.;
 Hao, S.; Int. J. Hydrogen Energy, 29, 1075-1082, 2004.
- [13]Biswas, P.; Kunzru, D.; Int. J. Hydrogen Energy, 32, 969-975, 2007.
- [14]Li, T.; Zhang, J.; Xie, X.; Yin, X.; An, X.; Fuel, 143, 55-61, 2015.
- [15]Zhang, L.; Meng, M.; Wang, X.; Zhou,S.;
 Yang, L.; Zhang, T.; Zhang, L.; Zhng, J.; Hu,
 T.; J. Power Sources, 268, 331-339, 2014.
- [16]Zhang, F.; Wang, N.; Yang, L.; Li, M.; Huang,
 L.; Int. J. Hydrogen Energy, 39, 18688-18694,
 2014.
- [17] Iulianelli, A.; Ribeirinha, P.; Mendes, A.;

Basile, A.; Renewable and Sustainable Energy Reviews, 29, 355-362, 2014.

- [18]Pant, K.K.; Mohanty, P.; Agarwal, S.; Dalaj, A.K.; Catalysis Today, 207, 36-42, 2013.
- [19]Bimbela, F.; Oliva, M.; Ruiz, J.; Garcia, L.; Arauzo, J.; Int. J. Hydrogen Energy, 38, 14476-1482, 2013.
- [20]Peela, N.R.; Kunzru, D.; Int. J. Hydrogen Energy, 36, 3384-3391, 2011.
- [21]Guil-Lopez, R.; Navarro, R.M.; Pena, M.A.; Fierro, J.L.G.; Int. J. Hydrogen Energy, 36, 1512-1519, 2011.
- [22]Jankhah, S.; Abatzoglow, N.; Gitzhofer, F.; Int. J. Hydrogen Energy, 33, 4769-4774, 2008.
- [23]Wang, W.; Wang, Y.; Int. J. Hydrogen Energy, 34, 5382-5388, 2009.
- [24]Du, C.; Huang, D.; Mo, J.; Ma, D.; Wang, Q.;
 Mo, Z.; Ma, S.; Int. J. Hydrogen Energy, 39, 9057-9062, 2014.
- [25]Youn, M.H.; Seo, J.G.; Kim, P.; Kim, J.J.; Lee, H.I.; Song, K.I.; J. Power Sour., 162, 1270-1276, 2006.
- [26]Lotfi, R.; Khorrami, S.A.; Mater. Sci. Poland, In Press.
- [27]Cavallaro, S.; Chiodo, V.; Vita, A.; Fueni, S.;J. Power Sour., 123, 10-15, 2003.
- [28]Huang, L.; Zhang, F.; Chen, R.; Hsu, A.T.; Int. J. Hydrogen Energy, 37, 15908-15913, 2012.
- [29]Horng, R.F.; Chou, H.M.; Lee, C.H.; Tsai, H.T.; J. Power Sour., 161, 1225-1231, 2006.
- [30]Rabenstein, G.; Hacker, V.; J. Power Sour., 185, 1293-1299, 2008.
- [31]Ni, M.; Leung, D.Y.C.; Leung, M.K.H.; Int. J. Hydrogen Energy, 32, 3238-3243, 2007.

سال دهم، شماره ۲، تابستان ۹۵

- [32]Huang, L.H.; Xie, J.; Chen, R.R.; Chu, D.; Chu, W.; Hsu, A.T.; Int. Hydrogen Energy, 33, 7448-7453, 2008.
- [33]Deluga,G.A.; Salge, J.R.; Schmidt, L.D.; Verykios, X.E.; Sci., 303, 993-999, 2004.
- [34]Rodriguez, J.A.; Fernandez-Garcia, M.; Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanoparticles, Whiley, New Jersey, 2007.
- [35]Fernandez-Garcia, M.; Martinez-Arias, A.; Hanson,J.C.; Rodriguez, J.A.; Chem. Rev.,104, 4063-4068,2004.
- [36]Rodriguez, J.A.; Liu, G.; Jirsak, T.; Hrbek, Z.; Dvorak, J.; Maiti, A.; J. Am. Chem. Soc., 124, 5247-5254, 2002.
- [37]Samonov, V.M.; Sdobnyakov, N.Y.; Bazuiev, A.N.; Surf. Sci., 532, 526-530, 2003.
- [38]Song, Z.; Cai, T.; Chang, Z.; Liu, G.; Rodriguez, J.A.; Hrbek, J.; J. Am. Chem. Soc., 125, 8060-8066, 2003.
- [39]Matter, G.C.; Martinez-Ariaz, A.; Transport Properties and Oxygen Handling in "Synthesis, Properties and Application of Oxide Nanoparticles" Whiley. New Jersey, 2007.
- [40]Prieto, P.J.S.; Ferreira, A.P.; Haddad, P.S.; Zanchet, D.; Bueno, J.M.C.; J.Catal., 276, 351-358, 2010.
- [41]Gao, Y.; Xie, L.; Pan, F.; Chen, M.C.; J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 11, 524-531, 2004.
- [42]Wang, X.D.; Bao, H.; Li, W.C.; J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 8, 43-49, 2001.
- [43]Teng, L.D.; Wang, F.M.; Li, W.C.; J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 1, 48-54, 2003.
- [44]Madfe, A.A.; Al-Sanabani, F.A.; Al-Qudami, N.H.; Al-Sanabani, J.S.; Amran, A.G.; The Open Biomater. J. 5, 1-9, 2014.
- [45]Rozita, Y.; Brydson, R.; Scott, A.J.; J. Phys.

Conf. Ser., 241, 012096-012099, 2010.

- [46]Yao, N.; Xiong, G.; Zhang, Y.; He, M.; Yang, W.; Catal. Today, 68, 97-103, 2001.
- [47]Akia, M.; Alavi, S.M.; Rezaei, M.; Yan, Z.F.; Porous Mater., 17, 85-91, 2010.
- [48] Parida, K.M.; Pradhan, A.C.; Das, J.; Sahu, N.; Mater. Chem. and Phys., 113, 244-251, 2009.
- [49]Noguchi, T.; Matsui, K.; Islam, N.M.; Hakuta, Y.; Hayashi, H.; Supercritical Fluids, 46, 129-135, 2008.
- [50]Tok, A.I.Y.; Boey, F.Y.C.; Zhao, X.L.; Mater. Proc. Technol., 178, 270-275, 2006.
- [51]Prakash, A.S.; Shivakumara, C.; Hegde, M.S.; Mater. Sci. and Energy B, 139, 55-61, 2007.
- [52]Ganesh, I.; Torres, P.M.C.; Ferreria, J.M.F.; Ceram. Inter., 35, 1173-1178, 2009.
- [53]Edrissi, M.; Norouzbeigi, R.; Mater. Sci.-Poland, 25, 1029-1034,2007.
- [54]Edrissi, M.; Norouzbeigi, R.; J. Am. Ceram., 94, 4052-4057, 2011.
- [55]Matejova, L.; Vaies, V.; Fajgar, R.; Matej, Z.;
 Holy, V.; Solcova, O.; J. Sol. State Chem., 198, 485-491, 2013.
- [56]Lotfi, R.; Khorrami, S.A.; Olya, M.E.; Moradi, Sh.; Motiee, F.; Prog. Color Colorants Coat.,9, 109-116, 2016.
- [57]Ali, R.; Khan, M.A.; Mahmoud, A.; Chughtai, A.H.; Sultan, A.; Shahid, M.; Ishaq, M.; Warsi, M.F.; Ceramics Int., 40, 3841-3846, 2014.
- [58]Khan, M.A.; Sabir, M.; Mahmood, A.; Asghar, M.; Mahmood, K.; Khan, M.A.; Ahmad, I.; Sher, M.; Warsi, M.F.; J. Magnetism and Magnetic Mater., 360, 188-192, 2014.
- [59]Tang, X.; Surface and Coat. Technol., 221, 37-43, 2013.

سال دهم، شماره ۲، تابستان ۹۵

ساخت نانو کاتالیست ₂ZrO بر پایهی گاما آلومینا به روش ...

- [60]Granata, G.; Pananlli, F.; Nishio-Hamane, D.; Appl. Sur. Sci., 331, 463-469, 2015.
- [61]Penki, T.R.; Shanmughasundaran, D.; Muichandraiah, N.; ElectrochimicaActa, 143, 152-158, 2014.
- [62]Pemartin, K.; Soians, C.; Alvarez-Auintana, J.; Sanchez-Dominguez, M.; colloids and surf.A: Physicochem. Eng. Aspects, 451, 161-167,2014.
- [63]Hashim, M.; Shirsath, S.E.; Meena, S.S.; Mane, M.L.; Kumar, S.; Bhatt, P.; Kumar, R.; Prasad, N.K.; Alla, S.K.; Shah, J.; Kotnala, R.K.; Mohammed, K.A.; Senturk, E.; J. Alloys and Compounds, 642, 70-76,2015.
- [64]Hu, L.; Yu, Z.; Hu, Z.; Song, Y.; Zhang, F.;Zhu, H.; Jiao, S.; ElectrochemicaActa, 174, 273-279, 2015.
- [65]Wang, C.C.; Chen, D.H.; Huang, T.C.; Colloids Surf., 189, 145-149,2001.
- [66]Carpenter, E.E.; Seip, C.T.; O'connor, C.J.; J. Appl. Phys., 85, 5184-5190,1999.
- [67]Chandradass, J.; Balasubramanian, M.; Bae, D.S.; Kim, J.; Kim, K.H.; J. Alloys and Com-

pounds, 491, L25-L28, 2010.

- [68]Yang, X.H.; Wu, Q.S.; Li, L.; Ding, Y.P.; Zhang, G.X.; Colloids and surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 264, 172-177, 2005.
- [69]Lopez-Quintela, M.A.; Curr. Opinion Colloide Interface Sci., 8, 137-142, 2003.
- [70]Xu, P.; Han, X.; Zhao, H.; Liang, Z.; Wang, J.; Mater. Lett., 62, 1305-1309,2008.
- [71]Jusoh, R.; Jalil, A.A.; Triwahyono, S.; Idris,A.; Haron, S.; Sapawe, N.; Appl. Catal. A:General, 469, 33-38, 2014.
- [72]Sui, X.M.; Chu, Y.; Xing, S.X.; Yu, M.; Liu, C.Z.; Colloids Surf., 251, 103-109,2004.
- [73]Kosak, A.; Makorec, D.; Drofenik, M.; J. Metastable Nanocryst. Mater., 23, 251-257,2005.
- [74]Chandradass, J.; Hyeon, B.; Kim, K.; J. Alloys and compounds, 509, L59-L65, 2011.
- [75]Byeong, K.; Jiyeun, K.; Missok, K.; Int. J. Hydrogen Eng., 35, 11829-11834, 2010.
- [76]Chatchai, M.; Choowong, C.; Panida, S.; Piyasan, P.; Catal. Communications, 9, 546-551, 2008.



Synthesis of ZrO₂ on γ-Al₂O₃ nanocatalyst by reverse microemulsion method for ethanol auto-thermal reforming process

R. Lotfi¹, S. Abedini-Khorrami², F. Motiee³, Sh. Moradi-Dehaghi⁴ and P. Derakhshi³

1. PhD Student in Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Associate Prof. of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3. Asistant Prof. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

4. Associate Prof. of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Recieved: May 2016, Revised: June 2016, Accepted: July 2016

Abstract: The present work focused on the investigation of hydrogen generation through the ethanol auto-thermal reforming (ATR) with ZrO_2 over gama aluminum oxide catalysts. Monodispered colloidal zirconium oxide was synthesized by water-in-oil microemulsion using $ZrOCl_2\cdot 8H_2O$ and NH_4OH . ZrO_2/γ - Al_2O_3 catalysts were prepared by dispersing highly stable ZrO_2 nanoparticles on γ -Alumina by mechanical stirring. The effect of the particle size was studied by varying the molar ratio of Zr:Al. Catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD) techniques. The results obtained from temperature programmed reduction (TPR) technique, confirmed the uniformity of ZrO_2 dispersion over the carrier. The particle size were distributed in 12-27 nm range. Also, in this research, auto-thermal reforming of ethanol was conducted in a quartz fixed bed reactor at atmospheric pressure. The exiting gases of the reactor were analyzed with on line gas chromatography. Among the catalysts tested, Zr:Al (1.0:3.0) molar ratio showed to be the best catalytic performance in hydrogen production by ATR.

Keywords: Auto-thermal reforming, Hydrogen production, Fixed bed reactor, Aluminum oxide, Zirconium oxide

^{*}Corresponding author Email: s_akhorrami@iau-tnb.ac.ir