

سنتز و شناسایی نانوکاتالیستهای پروسکایتی Mg_{1-x}Zr_xNiO₃ بهمنظور استفاده در فرایند تبدیل خشک متان

نوشین طلایی'، حمیدرضا آقابزرگ'^{و*}، موید حسینی صدر و کریم زارع⁺

۱– دکترای شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران ایران ۲– استاد شیمی معدنی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران ۳– استاد شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران ۴– استاد شیمیفیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۵، بازنگری: آبان ۱۳۹۵، پذیرش: آذر ۱۳۹۵

چکیده: نانوکاتالیستهای پروسکایتی Mg_{1-x}Zr_xNiO₃ به روش سیترات سل-ژل سنتز شد. نمونههای ساخته شده با روشهای پراش پرتو ایکس (XRD)، کاهش برنامه ریزی شده دمایی (TPR) و تجزیهی عنصری به روش پلاسمای جفت شده القایی (ICP) شناسایی شدند. مساحت سطح نمونهها با روش BET اندازه گیری شد. ریخت شناسی نمونهها با میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری (MET و SEM) مورد بررسی قرار گرفت. بررسی الگوهای XRD نانوکاتالیستهای سنتز شده، نشان داد که Zr در ساختار پروسکایت MgNiO₃، تا x برابر ۴٫۰، جانشانی شده است. تصویرهای SEM ناوکاتالیستها نشان دادند که اندازه ذرات سنتز شده، نشان داد که Zr در ساختار پروسکایت MgNiO₃، تا x برابر ۴٫۰، جانشانی شده است. تصویرهای SEM ناوکاتالیستها نشان دادند که اندازه ذرات سنتز شده در مقیاس نانو است. نتیجههای به دست آمده از TPT نشان دادند، با افزایش مقدار Tr تا x برابر ۲٫۰، مصرف هیدروژن بیشتر و منجر به کاهش بهتر شده است برای این نمونهها فعالیت کاتالیتیکی نانوکاتالیستها در تبدیل خشک متان با کربن دیاکسید بررسی شد. بر اساس نتیجههای بهدست آمده روند کاهشی نسبت CO

 $Mg_{0.7}Zr_{0.3}NiO_3 > Mg_{0.9}Zr_{0.1}NiO_3 > MgNiO_3$

واژەھاي كليدى: پروسكايت، نانوكاتاليست، زيركونيم، تبديل خشك متان، گازسنتز

مقدمه

گاز سنتز مخلوطی از هیدروژن و کربن مونوکسید است که در فرایندهای شیمیایی و متالورژی متعددی استفاده می شود و بهعنوان خوراک خام صنایع شیمیایی اهمیت ویژهای دارد. بهطورکلی از گاز سنتز با نسبتهای متفاوت هیدروژن به کربن مونوکسید، فراوردههای متنوعی تولید می شود و دارای کاربردهای

فراوانی هستند. برای مثال، بهکارگیری آن در فرایند فیشر تروپش، تشکیل فراوردههای آلی، تولید متانول و اکسایش جزیی هیدروکربنها از جمله کاربردهای گازسنتز هستند. برای تولید گاز سنتز فرایندهای متداولی چون تبدیل متان با

بخاراًب و یا اکسایش جزئی گاز طبیعی و تبدیل خشک متان (DRM) وجود دارد [۱ تا ۳].

«عهدهدار مکاتبات: aghabozorghr@ripi.ir

^{1.} Dry reforming of methane

سنتز و شناسایی نانوکاتالیستهای پروسکایتی Mg_{1-x}Zr_xNiO₃ ...

تبدیل خشک متان، واکنشی گرماگیر و تعادلی است که در آن دو گاز متان و کربن دیاکسید در حضور کاتالیست به گاز سنتز تبدیل میشوند. این فرایند با مصرف دو گاز گلخانهای، کمک بزرگی در کاهش انتشار گازهای $_{2}CO = _{4}PH = _{2}Z_{2}$ از پدیده گرم شدن زمین میکند که از نظر محیطزیستی اهمیت ویژهای دارد. همچنین، تولید گاز سنتز با نسبت CO $_{1}P_{2}$ پایین که برای دارد. همچنین، تولید گاز سنتز با نسبت H2/CO پایین که برای میتواند خوراک خوبی برای فرایند فیشر تروپش باشد [۴ و ۵]. واکنشهای مهم و تأثیرگذار (۱) و (۲) در فرایند تبدیل خشک متان اتفاق میافتد که واکنش (۲) تحت عنوان واکنش جابهجایی گاز – آب^۲ معروف ذکر شده است.

 $\begin{array}{ll} CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 & \Delta H_{298} = 247 \, k Jmol^{-1} \ (DRM) \ (\) \\ CO_2 + H_2 \leftrightarrow H_2O + CO & \Delta H_{298K} = 41 \, k Jmol^{-1} \ (WGSR) \ (\) \end{array}$

از معایب این روش تولید کک و کلوخه شدن فلز کاتالیست است که هردو منجر به غیرفعال شدن کاتالیست و پایان یافتن فرایند میشوند. پژوهشهای زیادی برای حل این دو مشکل بهویژه کاهش تولید کک انجام شده است [۶ و ۷]. واکنشهای بودارد ۲ (۳) و تفکیک متان ۴ (۴) منشأ تولید کک در واکنشهای تبدیل هستند. واکنش بودارد واکنشی تعادلی و گرماده است که در دماهای پایین و فشارهای بالا، تمایل بیشتری به تشکیل کربن دارد؛ درصورتی که تفکیک متان، واکنشی تعادلی و گرماگیر است و در دماهای بالا و فشارهای پایین میل به تشکیل کک دارد [۸]. $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ $\Delta H_{298} = 75 \text{ kJmol}^{-1}$ (٣) $2CO \leftrightarrow C + CO_2$ $\Delta H_{298} = -172 \text{ kJmol}^{-1}$ (۴) مهمترين مشكل تبديل متان غيرفعال شدن سريع کاتالیستهایی است که در آن مورد استفاده قرار می گیرد و حتی

رسوب کردن این کاتالیستها که در بالا ذکر شد، از اهمیت ویژهای برخوردار است.

در بین کاتالیستهای مطالعه شده توسط پژوهشگران داخل و خارج کشور، پروسکایتها با فرمول عمومی ABO₃ نقش مهمی را در تولید گاز سنتز داشتهاند. تمایز این ساختارها با سایر کانیهای

دیگر، امکان حضور عناصر موقعیت B (عناصر واسطه) به عنوان عضو فعال و O_3 به عنوان پایه کاتالیست و به بیان دیگر ایجاد مکان های کاتالیستی B/A_2O_3 است.

قیمت ارزان، انعطافپذیری بالای پروسکایتها در ترکیب، خواص شيمى فيزيكى متنوع و بهبود سطحفعال بهواسطه ايجاد تخلخل در سطح این مواد و همچنین، قابلیت در جذب و دفع اکسیژن، موجب شده است این مواد به عنوان مبدل های کاتالیستی مورد توجه پژوهشگران قرار گیرند. در سال ۱۳۸۲ خانم جوان پور و همکارش به تهیه و بررسی پروسکایتها برای ساخت مبدلهای کاتالیستی خودروهای بنزینی پرداختند. در این بررسی پروسکایتهای LaCoO₃ به روش سیترات و نوع پایهدار آن با تلقیح محلول نیتراتهای کبالت و لانتانیم روی پایههای سیلیکا و ألومينا تهيه شد. كاتاليست ساخته شده LaCoO، عملكرد بسیار مطلوبی در مورد تبدیل CO نشان داد. اما حالت پایهدار این کاتالیست انحراف زیادی نسبت به حالت بدون پایه نشان داد که علت آن را مىتوان مربوط به اثر متقابل شديد پروسكايت و پايه دانست. پایه آلومینا که عملکرد بهتری نسبت به سیلیکا داشت را ابتدا با پایدارکنندههای لانتانیا، زیرکونیا و سریا پوشش داده و سپس پروسکایت روی آن قرار داده شد. در بین پایدارکنندهها، سریا عملکرد بهتری نشان داد که با درصدهای وزنی متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد بهتر سریا میتواند مربوط به ترکیب آن با آلومينا باشد كه همانند يك پايداركننده مؤثر عمل ميكند [٩]. در سال ۱۳۹۲ جهانگیری و همکارانش به بررسی و ساخت نانوكاتالیست پروسكایتی LaNiO در فرایند تبدیل تركیبی خشک و اکسایش جزئی متان پرداختند. آنها در این کار پژوهشی عناصر Co ،Fe و Mg را با Ni و عنصر Sm را با La جانشانی کردند. بررسی آزمون TPR نشان داد که جانشانی این عناصر موجب افزایش پایداری نمونههای ساخته شده می شود. آن ها دریافتند که در نمونههای LaNi_{1-x}Co_xO_{3-δ} با افزایش میزان کبالت فعالیت كاتاليستى كاهش پيدا مىكند. همچنين، نمونههاى LaNi د مونهی از LaNi₁, Fe₂O₃, و Mg₂O₃, به ازای جانشانی $\mathcal{A}_{\mathcal{A}}$ و نمونه Mg₂O₃

3. Methane Cracking

2. Boudourd Reaction

9.

1. Water Gas Shift Reaction

آفابزرگ و همکاران

LaNi_{1-x}Mg_xO₃₋₆ دانی ازای جانشانی ۲٫۹٬۰٫۱ و ۲٬ بهترین فعالیت کاتالیستی را نسبت به سایر نمونهها از خود نشان دادند [۲۰ تا ۱۳]. با توجه به این که Zr در واکنشهای اکسایش – کاهش بهخوبی فعال است [۲۴]، در این پژوهش از عنصر Zr در ساختار پروسکایت استفاده شد. از طرفی دیگر وجود Mg در موقعیت A کاتالیستهای پروسکایتی MNiO₃ میتواند تشکیل کک را کاهش دهد [۱۵]. بنابراین، تصمیم گرفته شد از این عنصر نیز در ساختار پروسکایت استفاده شود. از اینرو، بهمنظور بهبود فرایند تولید گازسنتز، نانوکاتالیستهای پروسکایتی مدند. رفتار کاتالیستی روش سیترات سل –ژل تهیه و شناسایی شدند. رفتار کاتالیستی قرار گرفت.

بخش تجربى

مواد مورد استفاده

برای تهیه نانوکاتالیستهای پروسکایتی از نیکل نیترات آبدار (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Merck ⁽, ۹۹٫۹)، منیزیم نیترات آبدار (Mg(NO₃)₂·6H₂O, Merck ⁽, ۹۹٫۹))، زیرکونیم اکسی نیترات آبدار (ZrO(NO₃)₂·6H₂O, Merck ⁽, ۹۹٫۹))، سیتریک اسید (C₆H₈O₇·6H₂O, Merck ⁽, ۹۹٫۹۹)) و اتیلن گلیکول (۹۹٫۹) (C₆H₈O₇·6H₂O, Merck ⁽, ۹۹٫۹۹)) استفاده شده برای (C₂H₈(OH)₂, Merck برای بررسی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیستها عبارتاند از:

متان با خلوص ۹۹٬۹۹٪ بهعنوان واکنشگر، کربن دیاکسید با خلوص ۹۹٬۹۹٪ بهعنوان واکنشگر، نیتروژن با خلوص ۹۹٬۹۹٪ بهعنوان گاز رقیق کننده واکنشگرها و هیدروژن با خلوص ۹۹٬۹۹٪ برای کاهش کاتالیست.

دستگاهها

- برای تعیین فاز بلوری کاتالیستهای پروسکایتی ساخته شده به روش سل – ژل، از پراش پرتو ایکس استفاده شد. این بررسی بهوسیلهی دستگاه Philips Xpert مجهز به لامپ Cu با طول موج ۱٬۵۴۰۶ Å بهعنوان منبع پرتو ایکس انجام شد.

- میکروسکوپ روبشی الکترونی فیلیپس XL305FEG، برای
 بررسی ریختشناسی نمونهها، استفاده شد.
- برای تجزیه عنصری کاتالیستهای ساخته شده از دستگاه
 Perkin-Elmer ICP/5500
- اندازه گیری سطح نمونهها با دستگاه Quantachrom
 اندازه گیری سطح نمونهها با دستگاه CHEMBET 3000
- از میکروسکوپ مدل PHILIPS CM200 FEG برای تهیه تصویرهای TEM استفاده شد.
- برای بررسی قابلیت کاهش پذیری ذرههای اکسیدی در نمونههای تهیه شده و تبدیل آنها به فلز فعال از روش TPR با استفاده از دستگاه (apparatus 29000) انجام شد.

روش تهیه نانوکاتالیست Mg_{1-x}Zr_xNiO₃

نسبتهای استوکیومتری معینی از نمکهای نیترات فلزهای موردنظر با غلظت ۱ مولار با یکدیگر مخلوط و به مدت ۴۰ دقیقه با همزن مغناطیسی، همزده شدند. سپس محلول سیتریک اسید و اتیلن گلیکول با نسبت مولی ۱:۱ و غلظت ۴ مولار و با حجم برابر با محلول مخلوط نمکهای مورد استفاده، به مخلوط این نمکها افزوده شد. محلول بهدست آمده بهوسیلهی همزن مغناطیس بهآرامی به مدت ۸ ساعت در دمای ۵۰۰۸ همزده شد. ژل بهدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در یک آون در دمای ۵۰۰۲ خشک شد. نمونه بهدست آمده در یک کوره الکتریکی با شیب دمایی ۱۰۰° تا دمای ۲۰۰۶ حرارت داده شد. پس از توقف نیم ساعت در این دما، دمای کوره با شیب C/min ساکن رسانده شد. گرمادهی نمونه در این دما به مدت ۲ ساعت انجام شد.

روش آزمون کاتالیستی نمونهها

رفتار کاتالیستی نمونهها در فرایند تبدیل خشک متان مورد بررسی گرفت. این آزمونها در پژوهش و فناوری پتروشیمی انجام شد. روش آزمونها همانند روش ارایه شده در کار قبلی [۱۶]، بود. متان و کربن دی اکسید در خوراک برابر ۱ و WHSV برابر با ۱۵ lh⁻¹g⁻¹

سنتز و شناسایی نانوکاتالیستهای پروسکایتی Mg_{1-x}Zr_xNiO₃...

نتيجهها و بحث

بررسی الگوهای XRD نانوکاتالیستهای سنتز شده

 $(Mg_{1-x}Zr_xNiO_3)$ الگوهای پراش پر توایکس نمونههای تهیه شده ($Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$) در شکل ۱ نشان داده شده است. این الگوها، نشان می دهد که Zr در ساختار بلوری پروسکایت $MgNiO_3$ تا X برابر ۲٫۴، بدون هیچ گونه ساختار بلوری پروسکایت $MgNiO_3$ تا X برابر ۲٫۴، بدون هیچ گونه تاخالصی جانشانی شده است [۱۷]. برای مقدارهای بالاتر از ۲٫۰۶ برای مقدارهای تشکیل پیکهای اضافه که متعلق به ترکیبات اکسیدی 2rO و ZrO و NiO است، صورت می پذیرد. ابعاد سلول واحد (a) برای مقدارهای Mg_1_xZr_xNiO_3 با استفاده از الگوهای XRD محاسبه و در جدول ۱ آورده شده است. نتیجهها نشان می دهند که با افزایش مقدار Zr در ساختار باست. نتیجه با توجه به یکسان بودن شعاع یون Zr با Rg، منطقی است. این نتیجهها با جدول شان همخوانی دارد [۱۸]



شکل ۱ (الف) الگوی XRD نمونه MgNiO₃ مرجع [۱۷] و (ب) الگوهای XRD نانوکاتالیستهای XRD، رج

جدول ۱ طول سلول واحد ((Å) بهدست آمده از الگوهای XRD نمونههای تهیه شده _Ng_{1,x}Zr_xNiO تهیه شده

Mg _{1-x} Zr _x NiO ₃					
X	طول سلول واحد (a)				
	(A)				
•	٣,٨۶٩				
٠٫١	٣ , ٨ ۶٩				
٣	ϔ͵Ϫ۶Ϫ				

اندازه بلوری نمونههای تهیه شده بهوسیله معادله شرر با توجه به تیزترین قله در پراش پرتو ایکس نیز محاسبه و نتیجههای بهدستآمده در جدول ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، تمامی ذرات در مقیاس نانو ظاهر شده است.

تجزیه عنصری (ICP) و بررسی مساحت سطح (BET) نمونهها Mg_{1-x}Zr_xNiO₃

تجزیه عنصری و مساحت سطح کاتالیستهای تهیه شده در جدول ۲ ارایه شده است. همان طور که مشاهده می شود مقدارهای تجربی Ni ،Zr و (wt.%) Mg نزدیک به مقدارهای نظری هستند (گزارش شده در پرانتز). مساحت سطح کاتالیستها در گستره ۱۷ تا m²/g ۳۰ m²/g مشاهده می شود.

جدول ۲ مساحت سطح، درصد عنصرها و اندازه بلوری نمونههای Mg_{1-x}Zr_xNiO₃ تهیه شده با نسبتهای وزنی متفاوت

Mg _{1-x} Zr _x NiO ₃							
X	Mg (wt.%)	Zr (wt.%)	Ni (wt.%)	$\frac{SA}{(m/g)}$	D (nm)		
•	**(۳۹٫۴۳)**	••,• (••,•)	$\mathfrak{PP}_{\mathcal{V}}(\mathcal{V},\mathcal{V})$	۲۷	۲۳		
۳,۰	$1\Delta_{I}V(1F_{I}\Delta)$	$\Upsilon V_{I} \Lambda (\Upsilon S_{I} \Delta)$	$\Delta \mathcal{F}_{I} \mathcal{F} (\Delta V_{I} \cdot)$	۲۹	١٩		
۴,۰	17,9(17,7)	٣۴٫٧(٣٣٫٢)	$\Delta T_{I} F(\Delta T_{I} \Delta)$	-	٣٠		
• ،۵	۱۱٫۳	٣۶,٢	۵۲٫۲	١٧	۳۹		
*محاسبه شده بهوسیله ICP							
**مقدارهای نظری درصد وزنی در پرانتز گزارش شده است.							

ریختشناسی نمونههای تهیه شده Mg_{1-x}Zr_xNiO₃ منده

تصویرهای SEM نانوکاتالیستهای سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصویرها نشان میدهند که ذرات شبه کروی بوده و اندازه آنها در مقیاس نانو است. همچنین، مطالعه ریختشناسی نمونههای Mg_{1-x}Zr_xNiO نشان داد که ذرات در جانشانی Zr تا مقدار ۲٬۰۰ از یکنواختی بهنسبت خوبی برخوردارند که تکفاز بودن ساختار پروسکایتی را نتیجه میدهد. این نتیجهها با الگوهای XRD نمونههای تهیه شده نیز همخوانی دارند.

آفابزرگ و همکاران

باشد. نسبت شدت قله دوم به اول برابر ۲ است که با نسبت نظری همخوانی دارد. این رفتار برای نمونههای پروسکایتی معمول است و نشان میدهد که Ni در موقعیت B جانشانی شده است. افزون بر این، با افزایش مقدار عنصر Zr تا x برابر ۰٫۳، مقدار مصرف H₂ بیشتر شده است. کاهش مطلوب ترکیب حاوی Zr با نتیجه بهدستآمده از پژوهش Tian و همکارانش همخوانی دارد. آنها نشان دادند که در سامانه Tiao_ZrO تحرکپذیری اکسیژن شبکه زیاد است که منجر به کاهش بهتر نمونه میشود [۱۴].





 $Mg_{_{1-x}}Zr_xNiO_3$ مبرسی فعالیت کاتالیستی نمونههای تهیه شده و بهره فراوردهها در حضور درصد تبدیل متان و کربن دی اکسید و بهره فراوردهها در حضور نمونههای $Mg_{_{1-x}}Zr_xNiO_3$ به ازای مقادیر متفاوت x در فرایند تبدیل خشک متان با نسبت خوراک CH_4/CO_2 برابر با ۱۰۱ در گستره دمایی ۶۰۰ تا ۲°۵۰۰ در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، نتیجهها نشان می دهد که درصد تبدیل متان و کربن دی اکسید با افزایش دمای واکنش افزایش می یابد. هرچند که، تبدیل متان کمتر از کربن دی اکسید است. این رفتار می تواند به دلیل مصرف CO_2 در واکنش r باشد. افزون بر این، بهره H_2 بهدلیل مصرف CO_2 در واکنش در حضور کاتالیست افزایش یافته بهدلیل مصرف CO_2 در واکنش در حضور کاتالیست افزایش یافته بهدلیل مصرف CO_2 مهمواره بالاتر از بهره H_1 است. برای این نمونهها فعالیت کاتالیستی بستگی به مقدار ZF



 $(Mg_{1-x}Zr_{x}NiO_{3})$ شکل ۳ تصویرهای SEM نانوکاتالیستهای تهیه شده ($Mg_{1-x}Zr_{x}NiO_{3})$ برابر با $x (C) \cdot (-1) x (D) x (D) x (D)$

تصویر TEM نانوکاتالیست پروسکایتی Mg_{0.7}Zr_{0.3}NiO₃ در شکل ۴ نشان داده شده است. این تصویر نشان میدهد که ذرات نمونه تهیه شده شبه کروی است و از یکنواختی بسیار خوبی برخوردارند.



شكل ۴ تصوير TEM نانوكاتاليست پروسكايتي Mg_{0.7}Zr_{0.3}NiO₃

 $Mg_{_{1-x}}Zr_xNiO_3$ بررسی نمودارهای TPR برخی نمونههای تهیه شده $Mg_{_{1-x}}Zr_xNiO_3$ به منظور بررسی میزان کاهش پذیری نمونههای تهیه شده TPR به کارگرفته $Mg_{_{1-x}}Zr_xNiO_3$ به کارگرفته شد. نمودارهای به دست آمده در شکل ۵ ارایه شدهاند. همان گونه که در شکل دیده می شود ساختار پروسکایتی Mg_{_{1-x}}Zr_xNiO_3 در دو ناحیه کاهیده شده است. مرحله اول در گستره دمایی ۳۰۰ تا ک⁰ ۲۰۰ رخ می دهد که نشان دهنده کاهش گستره دمایی ۲۰۰ تا ک⁰ ۲۰۰ رخ می دهد که نشان دهنده کاهش Ni³ ایستره دمایی Ni² است. مرحله اول در می در این کارگرفته ای ۲۰۰ تا ک³ ۲۰۰ رخ می دهد که نشان دهنده کاهش Ni³ ای ۲۰۰ تا Ni² بدیل Ni³ Ni³ این Ni² می ده می تواند بیانگر تبدیل Ni² Ni³ Ni³ Ni³

سال یازدهم، شماره ۱، بهار ۹۶

سنتز و شناسایی نانوکاتالیستهای پروسکایتی Mg_{1-x}Zr_xNiO₃...

است:

$Mg_{0.7}Zr_{0.3}NiO_3 > Mg_{0.9}Zr_{0.1}NiO_3 > MgNiO_3$ Choque روند بهدست آمده را می توان با نتیجه های پژوهش Choque مقایسه کرد [۹۱ و ۲۰]. با توجه به نیکل فلزی تشکیل شده به وسیله 2 (۹ و ۲۰]. با توجه به نیکل فلزی تشکیل شده در سامانه H_2 و همچنین حفره های اکسیژن تشکیل شده در سامانه $2TO_-ZrO_2$ ، انتقال آسان اکسیژن در کاتالیستهایی که در آن ها Zr جانشانی شده است، بهتر صورت می گیرد که می تواند در فعال شدن این نوع کاتالیست ها نقش مؤثری داشته باشد [۹۲ و ۲۱]. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش بیشتر مقدار Zr (X برابر با Λ_1) در نمونه ها که منجر به تشکیل اکسیدهای دیگری در کنار فاز پروسکایتی می شود، افت نسبی فعالیت کاتالیستی

شکل ۷ تبدیل $_{4}^{\rm CH}$ و $_{2}^{\rm CO}$ و بهرههای $_{1}^{\rm H}$ و $_{2}^{\rm OO}$ را با گذشت زمان در دمای $^{\circ}$ C برای نمونههای $_{3}^{\rm Mg}$ $_{1-x}$ Zr $_{x}$ NiO نشان میدهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، تبدیل متان و کربن دی اکسید و بهرههای $_{1}^{\rm H}$ و CO با گذشت زمان، روندی به تقریب ثابت را دارند که حاکی از پایداری خوب این نانو کاتالیستها در بازه زمانی به کار گرفته شده است.

همچنین، نسبت H_2/CO به دست آمده در حضور نانو کاتالیستهای تهیه شده در شکل ۸ نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که نسبت H_2/CO برای نانو کاتالیستهای پروسکایتی می دهد که نسبت H_2/CO برای نانو کاتالیستهای پروسکایتی می دهد که نسبت $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$



شکل ۶ درصد تبدیل (a) بهره $H_2 (d) = H_2 (c)$ (b) $CO_2 (b)$ در فرایند تبدیل خشک متان (c) $H_2 (c) + CO_2 (b)$ (c) $CH_4 (a) + CO_2 (c)$ شکل ۶ درصد تبدیل (a) $P_2 (b) + CH_4 (c)$ (b) $P_2 (b) + CH_4 (c)$ (c) $CH_4 (c) + CH_4 (c)$ (c) $CH_4 (c)$ (c) CH_4

سال یازدهم، شماره ۱، بهار ۹۶

آفابزرگ و همکاران



شکل ۷ درصد تبدیل (B) $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ (b) CO_2 (b) ۷۵۰°C در حضور نمونههای $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ در فرایند تبدیل (C) درصد تبدیل (C) بهره (H) برابر با (L) برابر با (L) درصد تبدیل (MB) برابر با (L) در فرایند تبدیل (MB) برابر با (L) در فرایند تبدیل (MB) در فرایند (MB) در فرایند تبدیل (MB) در فرایند (M

این نسبت برای مقادیر بالاتر، اندکی کمتر از ۱ است. به عبارت دیگر، می توان نتیجه گرفت که واکنش های ۱ و ۲ واکنش های اصلی در این فرایند هستند. این نتیجه ها نشان می دهد که ساختارهای پروسکایتی برای تولید هیدروژن بیشتر، بسیار مناسب هستند که این رفتار کاتالیستی با پژوهش جهانگیری و همکارانش هم خوانی دارد [۱۲].

نتيجه گيرى

بررسی الگوهای XRD نانوکاتالیستهای سنتز شده، نشان میدهد که Zr در ساختار بلوری پروسکایت MgNiO3، تا x برابر ۰٫۴، بدون هیچگونه ناخالصی جانشانی شده است. تصویرهای



 $Mg_{1-x}Zr_{x}NiO_{3}$ شکل ۸ نسبتهای H_{2}/CO نانوکاتالیستهای پروسکایتی $Mg_{1-x}Zr_{x}NiO_{3}$ برحسب زمان واکنش در فرایند تبدیل خشک متان برحسب زمان واکنش در فرایند تبدیل خشک متان (۱/۱ مار (LH $_{4}/CO_{2})$ ۱/۱ (ا

سنتز و شناسایی نانوکاتالیستهای پروسکایتی Mg_{1-x}Zr_xNiO₃...

ذرات شبه کروی بوده و اندازه آن ها در مقیاس نانو است. فعالیت زیاد مقدار x) Zr برابر با ۰٫۵) موجب افت فعالیت کاتالیست می شود.

SEM و TEM نانو کاتالیستهای سنتز شده نشان میدهند که 🦳 افزایش مقدار Zr تا x برابر با ۰٫۳ افزایش می یابد ولی افزایش کاتالیستی نمونههای سنتز شده در فرایند تبدیل خشک متان با

- [1] Arandiyan, H.; Li, J.; Ma, L.; Hashemnejad, S.M.; Mirzaie, M.Z.; Chen, J.; Chan, H.; Liu, C.; Wang, C.; Chen, L.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18, 2103-2114, 2012.
- [2] Liu, K.; Cui, Z.; Feltcher, T.H.; Hydrogen Syngas Production Purification Technologies, 156-178, 2010.
- [3] Bedel, L.; Roger, A.C.; Estournes, C.; Kiennemann, A.; Catalysis. Today, 85, 207-218, 2003.
- [4] Ferreira-Aparicio, P.; Guerrero-Ruiz.; Applied Catalysis A: General, 170, 177-187, 1998.
- [5] Khalesi, A.; Arandian, H.R.; Parvari, M.; Chinese Journal of Catalysis, 29, 960-968, 2008.
- [6] Valderrama, G.; Kiennemann, A.; Goldwasser, M.R.; Journal of Power Sources, 195, 1765-1771, 2010.
- [7] Osojnik Crnivec, I. G.; Djinovic, P.; Erjavec, B.; Ali Gurkaynak, M.; Chemical Engineering Journal, 207-208, 299-307, 2012.
- [8] Gallego, G.S; Marin, J.C.; Batiot-Dupeyrat, C.; Barrault, J.; Mondragon, F.; Applied Catalysis A: General, 369, 97-103, 2009.
 - [۹] جوان پور، ش: خدادادی، ع: نشریه دانشکده فنی، ۳، ۳۳۳ -.1777 .777
- [10] Jahangiri A.; Aghabozorg, H.R.; Pahlavanzadeh, H.; Towfighi, J.; International Journal

مراجع

of Chemical Reactor Engineering, 12, 1-10, 2014.

- [11] Jahangiri A.; Aghabozorg, H.R.; Pahlananzadeh, H.; International Journal of Hydrogen Energy, 37, 9977-9984, 2012.
- [12] Jahangiri A.; Pahlavanzadeh, H.; Aghabozorg, H.R.; International Journal of Hydrogen Energy, 38, 10407-10416, 2013.
- [13] Tian, X.; Zeng, Y.; Xiao, T.; Yang, C.; Wang, Y.; Zhang, S.; Microporous and Mesoporous Materials; 143, 357-361, 2011
- [14]Parvary, M.; Jazaveri, S. H.; Taeb, A.; Petit, C. Kiennemann, A.; Catalyst Communication, 2, 357-362, 2001.
- [15]Talaie, N.; Hossaini Sadr, M.; Aghabozorg, H.R.; Zare, K.; Oriental Journal of Chemistry, 32, 2723-2730, 2016.
- [16]Clemy, M.B.; Barbos, M.; Ph. D thesis Química University. 2009.
- [17]Shannon, R.D., Acta Crystallography, Section A, 32, 751-767, 1976.
- [18]Choque, V.; Homs, N.; Cicha-Szot, R.; Ramirez, P.; Catalysis Today, 142, 308-313. 2009.
- [19]Choque, V.; Ramirez, P.; Molyneux, D.; Homs, N.; Catalysis Today, 149, 248-253, 2010.
- [20]Djaidja, A.; Libs, S.; Kiennemann, A.; Barama, A.; Catalysis Today, 113, 194-200, 2006.

سال یازدهم، شماره ۱، بهار ۹۶

نشریه یژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

99



Synthesis of specific ionic liquids by halide anion metathesis and comparison with acid-base neutralization method

N. Talaie¹, H.R. Aghabozorg^{2,*}, M. Hossaini-Sadr³ and K. Zare⁴

1. PhD of Inorganic Chemistry, Faculty of science, Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Prof. of Inorganic Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran
 Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Shahid Madani University of Azarbaijan, Tabriz, Iran
 Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Recieved: July 2016, Revised: September 2016, Accepted: October 2016

Abstract: $Mg_{1,x}Zr_xNiO_3$ perovskite nanocatalysts were synthesized by citrate sol-gel method. The synthesized samples were characterized by using X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), and inductively coupled plasma (ICP) techniques. Surface areas of the samples were measured by BET method. Morphology study of the nanocatalysts was performed using scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM). The XRD patterns of the samples showed that Zr doping level was 0.4 for $Mg_{1,x}Zr_xNiO_3$. The SEM images showed that the synthesized particles were in nanoscale. The TPR analysis revealed that by increasing the amount of Zr up to x = 0.3 in the prepared samples, the hydrogen consumption was increased and reduction process became easy. The catalytic activity of the nanocatalysts was investigated in dry reforming of methane (DRM) with CO_2 and the obtained results indicated that in the presence of synthesized nanocatalysts, decreasing trend of H₃/CO ratio was as below:

$$Mg_{0.7}Zr_{0.3}NiO_{3} > Mg_{0.9}Zr_{0.1}NiO_{3} > MgNiO_{3}$$

Keywords: Perovskite, Nanocatalyst, Zirconium, Dry reformig of methane, Synthesis gas

***Corresponding author Email:** aghabozorghr@ripi.ir

Journal of Applied Research in Chemistry