

تهیه و تعیین خصوصیات فیزیکی - شیمیایی نانوکاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 با استفاده از مواد پیشرو استات جهت بکارگیری در سنتر مستقیم دی متیل اتر: اثر مدت زمان تابش اولتراسوند

سمیه الهیاری^۱، محمد حقیقی^{۲*}، امن اله عبادی^۳، شاهین حسین زاده^۴

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

(*نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

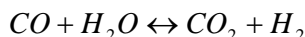
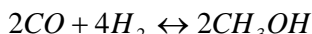
چکیده

در این مقاله اثر زمان تابش اولتراسوند حین سنتر کاتالیست هم‌رسوبی CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 مطالعه شده است. آنالیزهای BET، XRD، FESEM و FTIR برای مطالعه اثر زمان تابش اولتراسوند بر خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست به کار رفت و نتایج نشان داد در حالیکه کاتالیست در اثر طولانی شدن زمان تابش امواج اولتراسوند کریستالهای اکسید مس بزرگتری خواهد داشت اما در مقابل ذرات آن تمایل کمتری به کلوخه شدن پیدا کرده و در نتیجه مورفولوژی کاتالیست همگن و سطح ویژه آن بیشتر خواهد شد. بررسی عملکرد کاتالیستهای فوق در فرآیند سنتر مستقیم دی متیل اتر نشان میدهد کاتالیست سنتر شده تحت تابش طولانی اولتراسوند نسبت به کاتالیست مشابه سنتر شده در زمان کوتاهتر در تبدیل گاز سنتر و تولید دی متیل اتر موفقتر است و پایداری خود را در محیط واکنش به خوبی حفظ میکند.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5، گاز سنتر، دی متیل اتر، مدت زمان تابش اولتراسوند، هم‌رسوبی.

۱- مقدمه

آلودگیهای محیط زیستی و نیاز به تولید منابع جدید انرژی موجب شده در سالهای اخیر سوخت سبز دی متیل اتر بسیار مورد توجه قرار بگیرد [۱، ۲]. دی متیل اتر علاوه بر اینکه یک سوخت پاک محسوب میشود در سنتر مواد شیمیایی نقش یک واسطه بسیار مهم را ایفا میکند. واکنشهای اصلی سنتر دی متیل اتر از گاز سنتر عبارتند از:



در روش سنتر مستقیم و تک مرحله ای دی متیل اتر از کاتالیستهای دو عاملی که ترکیب کاتالیست سنتر متانول و کاتالیست آگیری از متانول هستند استفاده میشود. در این کاتالیست ها تماس کاتالیست سنتر متانول و کاتالیست آگیری از متانول زیاد بوده و در نتیجه عملکرد کاتالیستی مطلوب تر است. یک روش مرسوم برای سنتر اینگونه کاتالیستها هم‌رسوبی مواد پیشرو فلزی بر روی کاتالیست آگیری از متانول است [۳-۶]. اما عدم توانایی در کنترل اندازه ذرات که عیب اصلی روش هم‌رسوبی است موجب شده استفاده از روشهای کمکی برای فائق آمدن بر این مشکل مطرح باشد.

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۳- استادیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۴- کارشناس مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

در روش اولتراسوند- همرسوبی در اثر تنش‌ی که مایع تحت تابش اولتراسوند تحمل میکند دما و فشار محلی بالا رفته و سرعت هسته زایی به شدت افزایش می یابد. در سرعت هسته زایی زیاد رشد ذره به صورت محدود انجام شده و اندازه ذرات به صورت کنترل شده کوچک باقی میماند [۷]. لذا در این مقاله کاتالیست فوق با روش اولتراسوند-همرسوبی سنتز و اثر زمان تابش اولتراسوند بر روی کاتالیست سنتز شده ارزیابی میگردد. علاوه بر بررسی تغییرات ساختاری با آنالیزهای BET, XRD, FTIR و FESEM عملکرد کاتالیست نیز در تبدیل گاز سنتز به دی متیل اثر بررسی میشود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز

استات مس، استات روی و نیترات آلومینیوم به عنوان مواد پیشرو فلزی و کربنات آمونیوم به عنوان رسوب دهنده قلیایی همگی از شرکت مرک خریداری شده و بدون هیچگونه آماده سازی در سنتز کاتالیست به کار رفته اند. زئولیت HZSM-5 نیز در مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست دانشگاه صنعتی سهند سنتز هیدروژن، آرگون، مونوکسید کربن همه با خلوص بالا از شرکت خدمات تکنیکی گاز (امارات) تهیه شده اند.

۲-۲- روش سنتز

در این تحقیق نانوکاتالیست دو عاملی CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 به روش اولتراسوند-همرسوبی سنتز شد. پس از سنتز زئولیت HZSM-5، محلول ۱ مولار فلزی با نسبت اتمی Cu/Zn/Al=۶/۳/۱ و محلول ۱ مولار کربنات آمونیوم به صورت قطره قطره به ظرف حاوی HZSM-5 اضافه شدند در حالیکه pH در محدوده ۸-۷ و دما در محدوده ۸۰-۷۰ °C نگاه داشته شد. فرایند اختلاط تحت امواج اولتراسوند با زمانهای مختلف تابش در توان ۱۵۰ وات، در حضور گاز آرگون و در مدت ۱ ساعت انجام شد. رسوب بدست آمده از دوغاب جدا شده و پس از شست و شو به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ °C خشک شد. کلسیناسیون در دمای ۳۵۰ °C و به مدت ۵ ساعت انجام شد.

۲-۳- روشهای تعیین خصوصیات

ساختار کریستالی کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 با استفاده از آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD در دیفرکتومتر (SIMENS-D500) با سرعت روبشی ۰.۴ S⁻¹ با ۲ در محدوده ۵-۷۰ ° با استفاده از تشعشع CuK_α با طول موج ۰.۱۵۴۱۷۸ nm انجام شده است. مساحت سطح پایه و نانوکاتالیست سنتز شده به روش جذب و دفع سطحی نیتروژن در دمای ۱۹۶ °C- تخمین زده شده است. این کار با استفاده از دستگاه BET-Quantachrome2000 انجام گرفت. مورفولوژی سطح نانوکاتالیست از طریق آنالیز FESEM، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی- انتشار فیلد مدل HITACHI 4160 مورد بررسی قرار گرفته است. جهت شناسایی مواد آلی و تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح، جذب مادون قرمز (FTIR) نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج Unicam4600 انجام گرفت.

۲-۴- روش ارزیابی عملکرد کاتالیستها

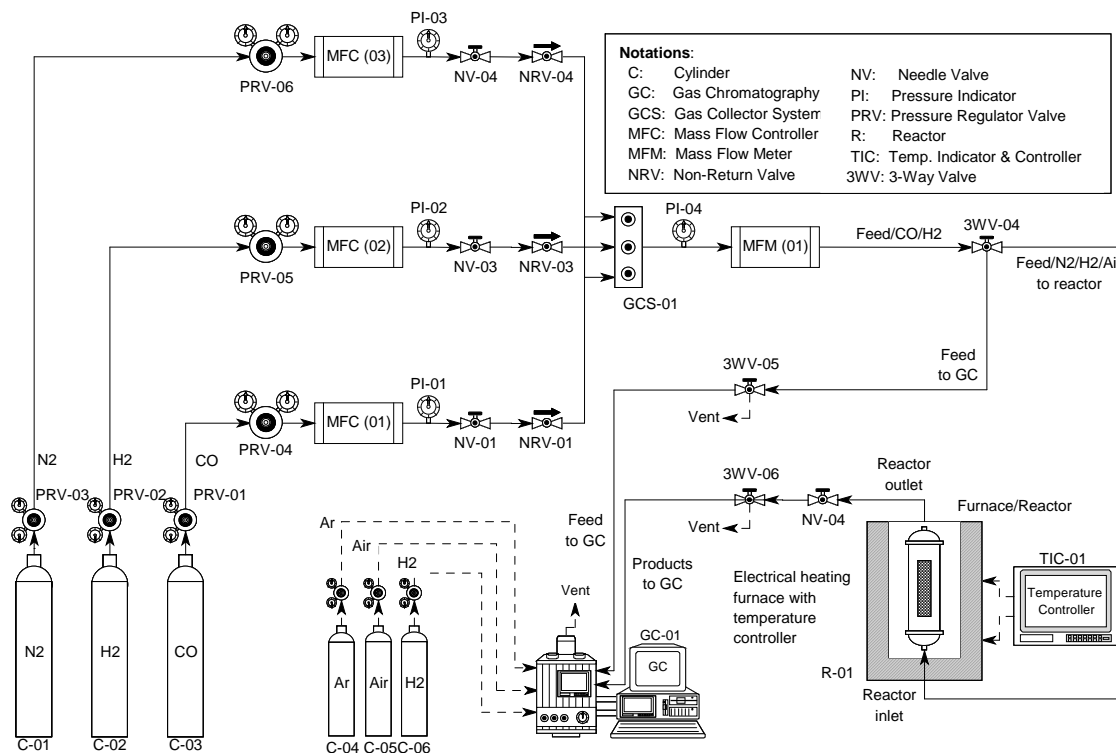
ارزیابی کاتالیستها در سامانه فشار بالا که در شکل ۱ نشان داده شده است انجام شد. مقدار ۰/۲ گرم کاتالیست درون راکتور قرار گرفت و در دمای ۲۷۵ °C به مدت ۳ ساعت در حضور هیدروژن احیا شد. گاز سنتز با نسبت H₂/CO= ۲ وارد راکتور شده و محدوده ارزیابی دما و فشار به ترتیب ۳۰۰-۲۰۰ °C و ۴۰-۱۰ بار در نظر گرفته شد. برای آنالیز محصولات ورودی و خروجی نیز از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به دو ستون PLOT U و MOI Sieve استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات نانوکاتالیستهای سنتزی

۳-۱-۱- آنالیز XRD

نتایج آنالیز XRD کاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ سنتز شده تحت تابش اولتراسوند در زمانهای ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه در شکل ۲ نشان داده شده است. پیکهای مربوط به اکسید مس با افزایش زمان سنتز تیزتر شده اند که نشان دهنده افزایش اندازه کریستالهای مس در زمانهای طولانیتر تابش اولتراسوند است. عدم مشاهده روی و آلومینیوم در این دو کاتالیست میتواند در مورد روی به آمورف بودن و توزیع بسیار خوب آن و در مورد آلومینیوم به مقدار کم آن مربوط باشد. در این سه کاتالیست با توجه به یکسانی توان اولتراسوند به کار رفته هسته زایی یکسان خواهد بود اما با افزایش زمان اولتراسوند زمان کافی برای رشد کریستال فراهم شده و در نتیجه در زمانهای طولانیتر تابش کریستالهای اکسید مس بزرگتری بوجود می آید.



شکل ۱- سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیستهای $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ سنتزی با استفاده از مواد پیشرو استات جهت بکارگیری در سنتز مستقیم دی متیل اتر.

۳-۱-۲- آنالیز FESEM

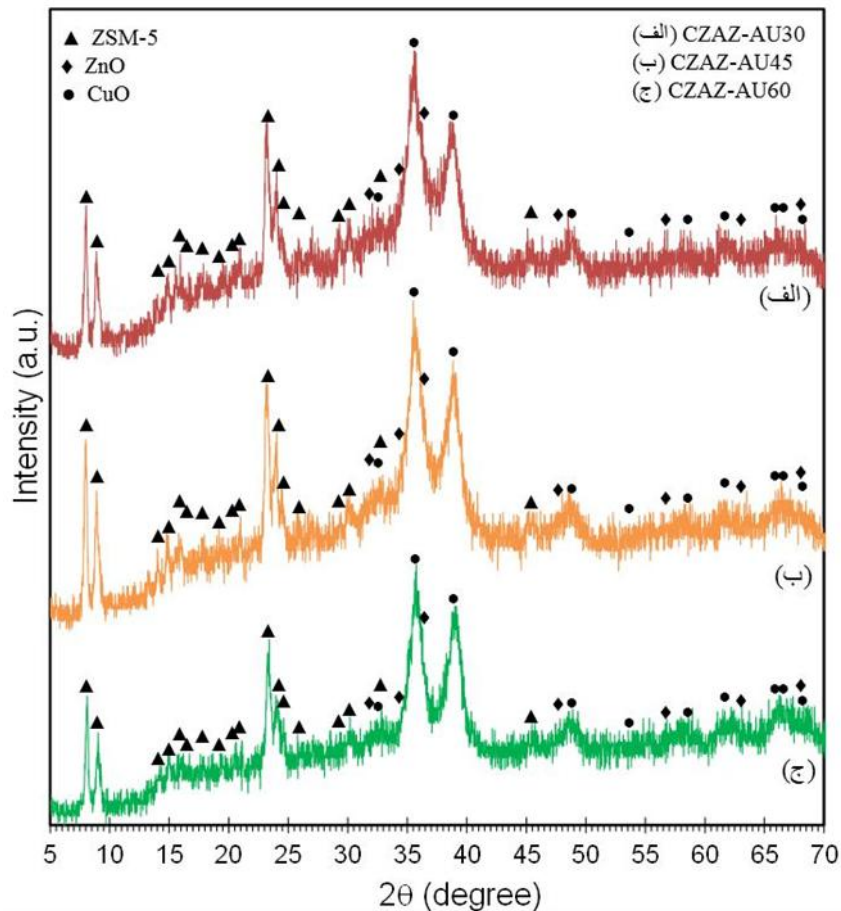
شکل ۳ تصاویر FESEM کاتالیستهای $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ سنتز شده در زمانهای مختلف تابش اولتراسوند و همپنین کاتالیست سنتز شده بدون اولتراسوند را نشان میدهد. در حالیکه کاتالیست سنتز شده بدون اولتراسوند مورفولوژی نامنظم و متراکمی دارد، کاتالیست سنتز شده در ۳۰ دقیقه تابش اولتراسوند شامل توده های بزرگ ولی ناپیوسته است. ذرات کاتالیستهای سنتز شده در زمان ۴۵ دقیقه کوچکتر هستند اما توده های ذرات هنوز در آن مشاهده میشود. افزایش زمان تابش تا ۶۰ دقیقه کلوخه های ذرات را کاملا از بین برده و اندازه ذرات را نیز کاهش داده است.

۳-۱-۳- آنالیز BET

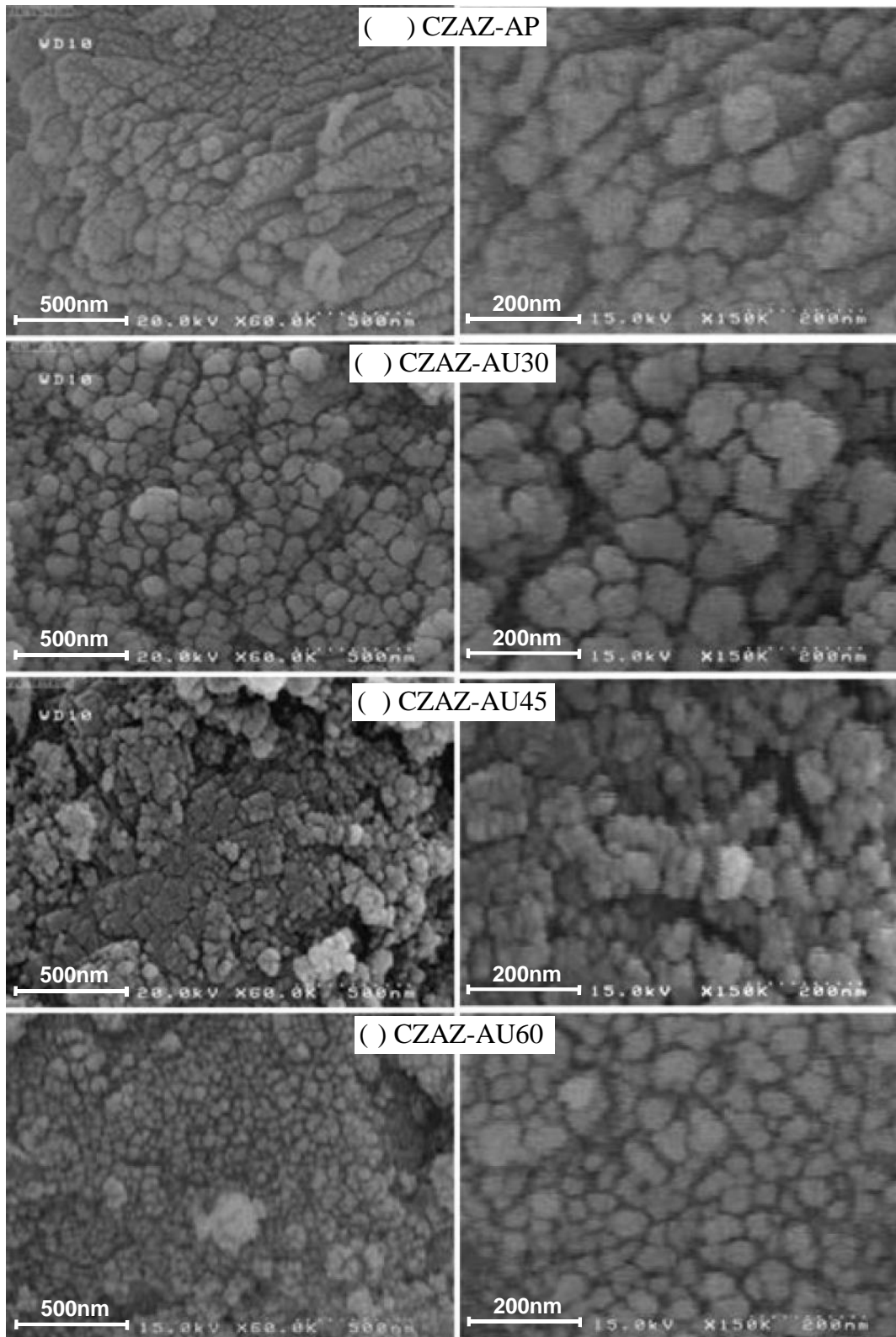
اندازه گیری سطح مخصوص کاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 اولتراسوند-همرسوبی سنتز شده در زمانهای مختلف تابش اولتراسوند در شکل ۴ نشان میدهد قرار گرفتن کاتالیست سنتز متانول بر روی زئولیت HZSM-5 سطح مخصوص کاتالیست را به شدت کاهش خواهد داد. سطح مخصوص کاتالیست سنتز شده در زمانهای سنتز طولانیتر ۶۰ دقیقه بیشتر از سطح مخصوص کاتالیست سنتز شده در زمانهای ۳۰ و ۴۵ دقیقه است. مورفولوژی همگن و بدون توده کاتالیست سنتز شده در زمان ۶۰ دقیقه طبق نتایج FESEM در افزایش سطح مخصوص این کاتالیست موثر بوده اند. با اینکه اندازه کریستالهای اکسید مس در این کاتالیست تا اندازه ای بزرگ است اما به نظر میرسد آنچه سطح مخصوص این کاتالیست را تعیین میکند مورفولوژی کلی کاتالیست و نه اندازه کریستالهای اکسید مس است.

۳-۱-۴- آنالیز FTIR

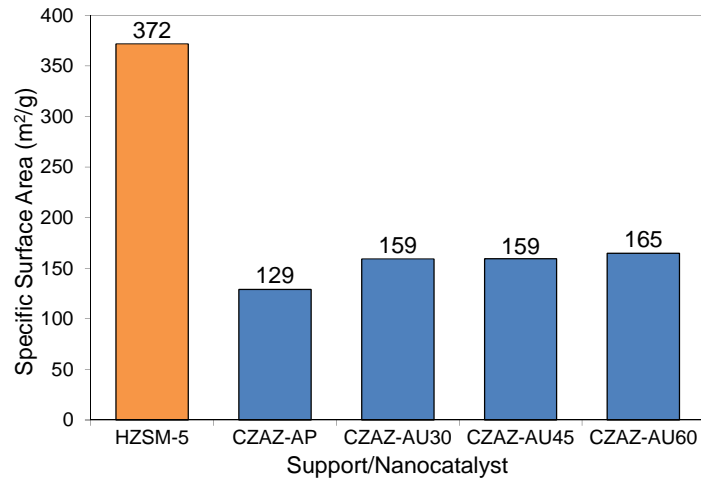
شکل ۵ آنالیز FTIR را برای کاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتز شده به روش اولتراسوند-همرسوبی در زمانهای مختلف نشان میدهد. پیک در حدود ناحیه ۵۰۰ cm⁻¹ و زیر آن مربوط به اکسیدهای فلزی مانند پیوند O-Cu-O و O-Zn میباشد. پیکها در عدد موج ۱۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به پیوندهای OH و شدت پیک در عدد موج ۱۶۲۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات آب است [۸-۱۱]. پیک پهن ناحیه ۳۴۵۰ cm⁻¹ نیز مربوط به گروههای هیدروکسید میباشد. به نظر میرسد روش سنتز و زمان تابش اولتراسوند تاثیر قابل توجهی بر گروههای عاملی روی سطح کاتالیستهای مورد مطالعه نداشته اند.



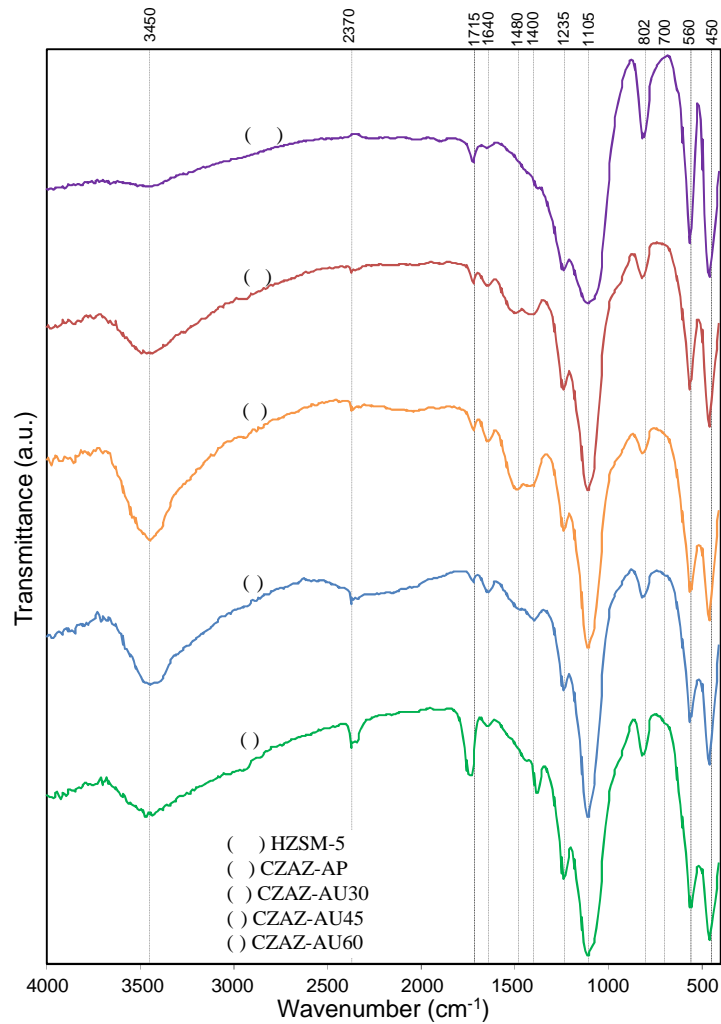
شکل ۲- تأثیر مدت زمان تابش اولتراسوند روی آنالیز XRD نانوکاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی.



شکل ۳- تأثیر مدت زمان تابش اولتراسوند روی آنالیز FESEM نانوکاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی.



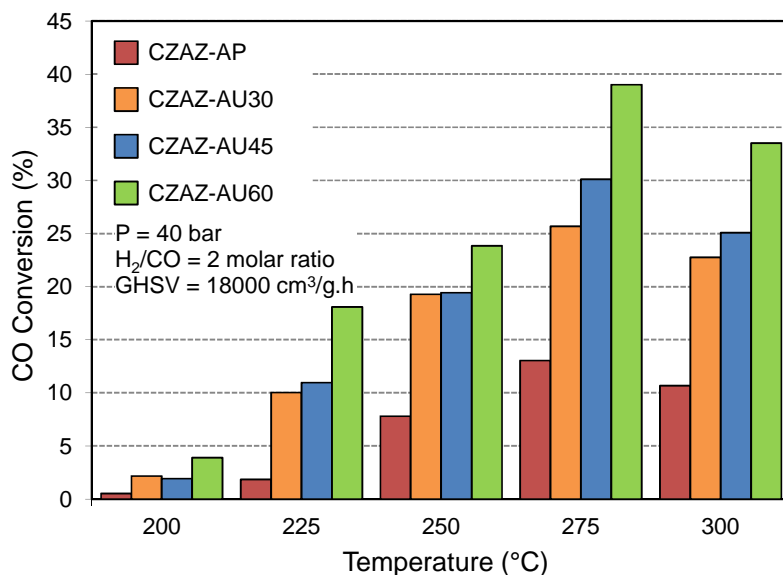
شکل ۴- تأثیر مدت زمان تابش اولتراسوند روی آنالیز سطح مخصوص نانوکاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی.



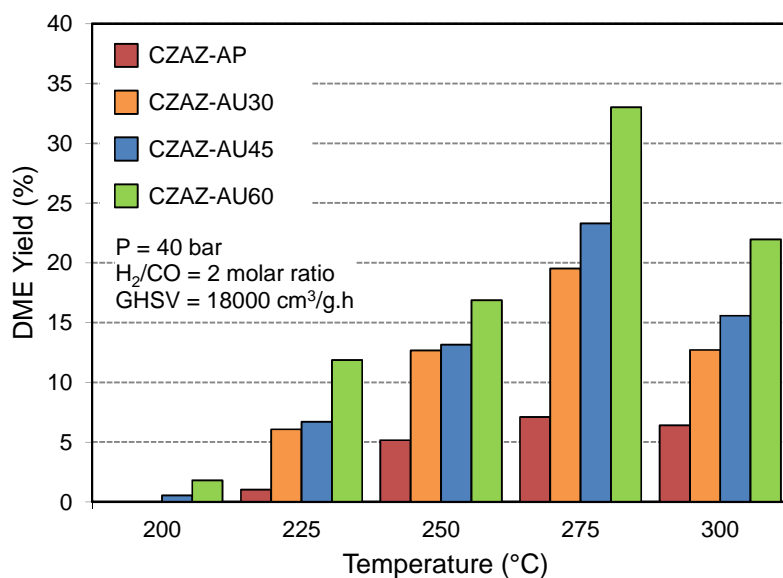
شکل ۵- تأثیر مدت زمان تابش اولتراسوند روی آنالیز FTIR نانوکاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی.

۳-۲- ارزیابی عملکرد نانوکاتالیستهای سنتزی

درصد تبدیل مونوکسید کربن و بازده تولید دی متیل اتر در دماهای مختلف با استفاده از کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM5 سنتز شده به روش اولتراسوند-همرسوبی در زمانهای مختلف در شکل ۶ و ۷ نشان داده شده است. در همه گستره دمایی مورد مطالعه کاتالیست سنتز شده در زمان ۶۰ دقیقه در تبدیل مونوکسید کربن و تولید محصول فعالتر بوده و بهترین عملکرد را در نقطه اپتیمم ۲۷۵ °C نشان میدهد. این مشاهده به دلیل مورفولوژی همگن و بدون توده و سطح ویژه زیاد ذرات است که در کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM5 سنتز شده در زمان ۶۰ دقیقه مشاهده شده بود.

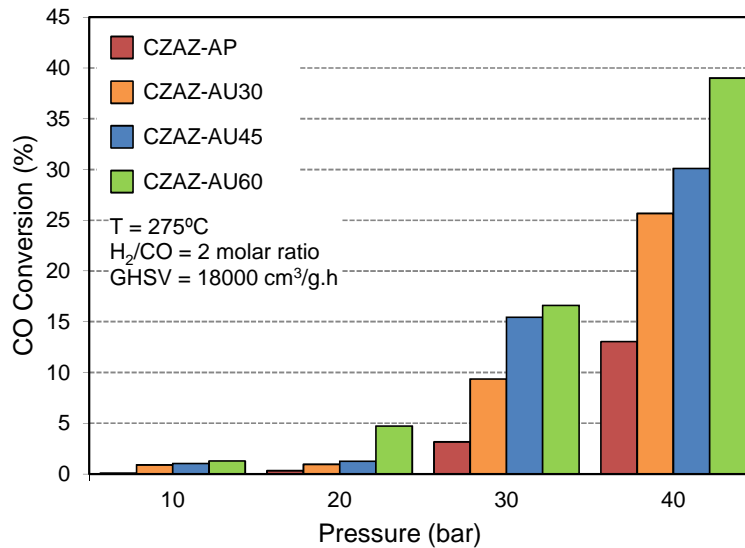


شکل ۶- تأثیر مدت زمان تابش اولتراسوند روی عملکرد نانوکاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی در تبدیل CO در دماهای مختلف.

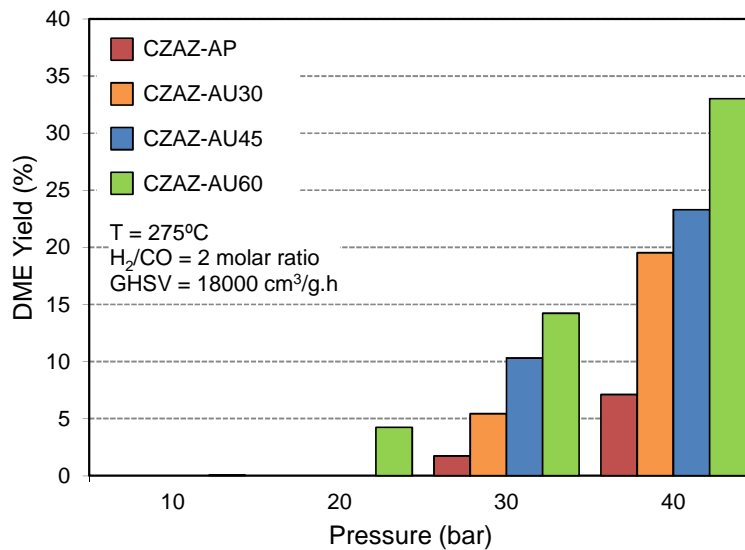


شکل ۷- تأثیر مدت زمان تابش اولتراسوند روی عملکرد نانوکاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی در راندمان تولید DME در دماهای مختلف.

درصد تبدیل مونوکسید کربن و بازده تولید دی متیل اتر در فشارهای مختلف با استفاده از کاتالیست CuO-ZnO- Al_2O_3 /HZSM در روش اولتراسوند-همرسوبی در زمانهای مختلف در شکل ۸ و ۹ نشان داده شده است. در همه گستره فشاری مورد مطالعه کاتالیست سنتز شده در زمان ۶۰ دقیقه در تبدیل خوراک و تولید محصول فعالتر بوده و بهترین عملکرد را در فشار ۴۰ بار نشان میدهد. این مشاهده به دلیل مورفولوژی یکنواخت و همگن کاتالیست فوق است که منجر به فعالیت بالای کاتالیست میگردد. سینرژیسیم موثر بین مس و روی که در کاتالیستهای همگن با پراکندگی مناسب مشاهده میشود فعالیت کاتالیست را افزایش داده لذا در کاتالیست سنتز شده در زمان بالا تبدیل خوراک و تولید دی متیل اتر بیشتر مشاهده شده است.

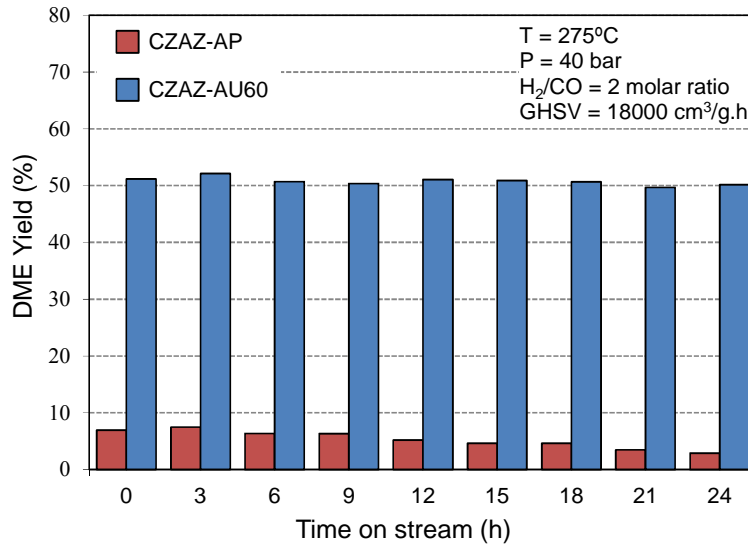


شکل ۸- تأثیر مدت زمان تابش اولتراسوند روی عملکرد نانوکاتالیستهای CuO-ZnO- Al_2O_3 /HZSM-5 سنتزی در تبدیل CO در فشارهای مختلف.



شکل ۹- تأثیر مدت زمان تابش اولتراسوند روی عملکرد نانوکاتالیستهای CuO-ZnO- Al_2O_3 /HZSM-5 سنتزی در راندمان تولید DME در فشارهای مختلف.

شکل ۱۰ نتایج تست پایداری را برای کاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM}$ سنتز شده به روش هم‌رسوبی و همچنین کاتالیست مشابه سنتز شده در ۶۰ دقیقه تابش اولتراسوند گاز نشان می‌دهد. کاتالیست سنتز شده بدون حضور اولتراسوند ناپایدار بوده ولی کاتالیست اولتراسوند-هم‌رسوبی با زمان طولانی تابش پایداری خوبی در حفظ درصد تولید دی متیل اتر از خود نشان داده که به خواص ساختاری مطلوب این کاتالیست مربوط می‌شود. توزیع مناسب اجزاء فاز فعال امکان سنترینگ اجزاء فاز فعال بویژه ذرات مس را کاهش داده و پایداری کاتالیست را در مدت ۲۴ ساعت به دنبال خواهد داشت.



شکل ۱۰- ارزیابی پایداری نانوکاتالیستهای $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ سنتزی.

۴- نتیجه گیری

نتایج آنالیزهای خصوصیت سنجی کاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM}$ نشان می‌دهد زمانهای طولانی تابش اولتراسوند اندازه ذرات کریستالی اکسید مس را افزایش می‌دهد. سطح ویژه کاتالیست سنتز شده در زمانهای طولانی تابش اولتراسوند به دلیل از هم پاشیدگی توده های ذرات افزایش یافته و فعالیت بهتری نسبت به کاتالیست مشابه سنتز شده در زمانهای کوتاهتر از خود نشان می‌دهد. این کاتالیست پایداری خوبی نیز در محیط واکنش سنتز دی متیل اتر از خود نشان داد که به دلیل عدم امکان سینتر شدن در این کاتالیست می باشد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می نمایند.

مراجع

- 1- Allahyari, S., Haghghi, M., Ebadi, A., and Hosseinzadeh, S., "Ultrasound Assisted Co-Precipitation of Nanostructured $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ over HZSM-5: Effect of Precursor and Irradiation Power on Nanocatalyst Properties and Catalytic Performance for Direct Syngas to DME", *Ultrasonics Sonochemistry*,
- 2- Khoshbin, R., Haghghi, M., and Asgari, N., "Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ and HNO_3 -modified clinoptilolite at high pressures: Surface properties and catalytic performance", *Materials Research Bulletin*, 48, pp. 767-777, 2013.



- 3- Gao, W., Wang, H., Wang, Y., Guo, W., and Jia, M., "Dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation on La-modified CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 bifunctional catalysts", Journal of Rare Earths, 31, pp. 470-476, 2013.
- 4- García-Trenco, A. and Martínez, A., "Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity", Applied Catalysis A: General, 411-412, pp. 170-179, 2012.
- 5- Prasad, K., Pinjari, D.V., Pandit, A.B., and Mhaske, S.T., "Synthesis of zirconium dioxide by ultrasound assisted precipitation: Effect of calcination temperature", Ultrasonics Sonochemistry, 18, pp. 1128-1137, 2011.
- 6- Venugopal, A., Palgunadi, J., Deog, J.K., Joo, O.-S., and Shin, C.-H., "Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M=Ga, La, Y, Zr) and gamma-Al₂O₃: The role of modifier", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 302, pp. 20-27, 2009.
- 7-
- 8- Sajjadi, S.M., Haghghi, M., Alizadeh Eslami, A., and Rahmani, F., "Hydrogen Production via CO₂-Reforming of Methane over Cu and Co Doped Ni/Al₂O₃ Nanocatalyst: Impregnation vs. Sol-Gel Method and Effect of Process Conditions and Promoter", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 67, pp. 601-617, 2013.
- 9- Khoshbin, R. and Haghghi, M., "Direct Syngas to DME as a Clean Fuel: The Beneficial Use of Ultrasound for the Preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 Nanocatalyst", Chemical Engineering Research and Design, 91, pp. 1111-1122, 2013.
- 10- Aghamohammadi, S., Haghghi, M., and Karimipour, S., "A Comparative Synthesis and Physicochemical Characterizations of Ni/Al₂O₃-MgO Nanocatalyst via Sequential Impregnation and Sol-Gel Methods Used for CO₂ Reforming of Methane", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 13, pp. 4872-4882, 2013.
- 11- Abbasi, Z., Haghghi, M., Fatehifar, E., and Saedy, S., "Synthesis and Physicochemical Characterizations of Nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂ Catalysts for Total Oxidation of VOCs", Journal of Hazardous Materials, 186, pp. 1445-1454, 2011.