

تأثیر توان اولتراسوند در خواص فیزیکی - شیمیایی و عملکرد کاتالیستی نانوکاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی از مواد پیشرو نیترات جهت استفاده در تبدیل مستقیم گاز سنتز به DME به عنوان سوخت سبز

سمیه الهیاری^۱، محمد حقیقی^۲، امن اله عبادی^۳، حبیب قوام سعیدی^۴

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

(*نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

چکیده

بررسی توان اولتراسوند بر خواص ساختاری کاتالیست هم‌رسوبی CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 با استفاده از آنالیزهای BET, FESEM, FTIR و XRD نشان می‌دهد با افزایش توان اولتراسوند اندازه کریستالهای اکسید مس کاهش یافته، توزیع اجزاء و سطح مخصوص افزایش یافته و مورفولوژی کاتالیست همگنتر خواهد شد. مطالعه عملکرد کاتالیست در فرآیند سنتز تک مرحله ای دی متیل اتر از گاز سنتز نشان می‌دهد کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتز شده در توانهای بیشتر اولتراسوند در تولید دی متیل اتر موفقتر بوده و در دماها و GHSV های مختلف برتری خود را حفظ میکند. این کاتالیست به دلیل خواص ساختاری مطلوب پایداری خوبی در تولید دی متیل اتر در طول ۱۴۴۰ دقیقه آزمایش از خود نشان میدهد.

واژه‌های کلیدی: CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5، گاز سنتز، DME، اولتراسوند، هم‌رسوبی، خواص فیزیکی - شیمیایی.

۱- مقدمه

دی متیل اتر به عنوان یک سوخت عاری از گوگرد به دلیل شباهتی که به LPG دارد از نقطه نظر یک سوخت چایگزین سوخت‌های دیزلی همواره مورد توجه بوده است [۱]. در سالهای اخیر روش تک مرحله ای سنتز دی متیل اتر که در یک راکتور هر دو واکنش سنتز متانول و آبگیری از آن انجام میشود به دلایل برتریهای اقتصادی و ترمودینامیکی مورد مطالعه محققان زیادی قرار گرفته است [۲]. کاتالیست سنتز متانول عموماً کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃ بوده و کاتالیست آبگیری از متانول یک اکسید اسیدی مانند آلومینا یا HZSM-5 است. بررسی مکانیزم سنتز متانول نشان میدهد همواره یک هم افزایی برای سه جزء مس، روی و آلومینیوم در سنتز متانول وجود دارد. برای داشتن یک هم افزایی مطلوب، درگیر بودن اجزاء با هم و سطح تماس بالای اجزاء بسیار حیاتی است. از طرفی چون محصول واکنش مرحله اول خوراک واکنش مرحله دوم میباشد تماس نزدیک کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃ با کاتالیست اسیدی آبگیری نیز ضروری است. اما یکی با از مشکلات کاتالیستهای این فرآیند تک مرحله ای تماس نامناسب اجزاء کاتالیستی است که بویژه در مورد کاتالیستهای با اختلاط فیزیکی مشاهده میشود [۱، ۳-۵].

با اصلاح روش سنتز مثلاً به کارگیری امواج همگن اولتراسوند حین هم‌رسوبی مواد اولیه کاتالیستی میتوان توزیع و تقابل بین اجزاء را افزایش داد. توان اولتراسوند یکی از پارامترهایی است که به شدت روی خواص ماده سنتز شده تاثیر میگذارد و به

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



دلیل تغییراتی که در هسته زایی به دنبال خواهد داشت خواص فیزیکی و شیمیایی و در نتیجه عملکرد کاتالیست را تحت تاثیر قرار خواهد داد. لذا در این مقاله کاتالیست دو عاملی $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ با روش هیبریدی اولتراسوند- همرسوبی سنتز شده و اثر توان اولتراسوند روی ساختار و عملکرد کاتالیست نهایی ارزیابی خواهد شد. آنالیزهایی همچون BET، XRD، FTIR و FESEM برای خصوصیت سنجی کاتالیست به کار رفته و در حین تست راکتوری نیز اثر پارامترهایی چون دما، سرعت فضایی گاز و همچنین پایداری کاتالیست مورد ارزیابی قرار می گیرد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز

نیترات مس، نیترات 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

محلول ۱ مولار فلزی با نسبت اتمی $\text{Cu/Zn/Al}=6/3/1$ و محلول ۱ مولار کربنات آمونیوم به به صورت قطره قطره به ظرف حاوی HZSM-5 اضافه شدند در حالیکه pH در محدوده ۷-۸ و دما در محدوده $70-80^\circ\text{C}$ نگاه داشته شد. فرایند اختلاط تحت امواج اولتراسوند با توان های مختلف و 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 110°C خشک شد. کلسیناسیون در دمای 350°C و به مدت ۵ ساعت انجام شد.

۲-۳- روشهای تعیین خصوصیات

ساختار کریستالی کاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ با استفاده از XRD مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD در دیفرکتومتر (SIMENS-D500) با سرعت روبشی 0.704°S^{-1} با 2° در محدوده $5-70^\circ$ با استفاده از تشعشع CuK با طول موج 0.154178 nm انجام شده است. مساحت سطح پایه و نانوکاتالیست سنتز شده به روش جذب و دفع سطحی نیتروژن در دمای 196°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. توزیع عناصر به کار رفته نیز با آنالیز EDX- Dot Mapping دستگاه VEGA\TESCAN, BSE DETECTOR انجام گرفت.

۲-۴- روش ارزیابی عملکرد کاتالیستها

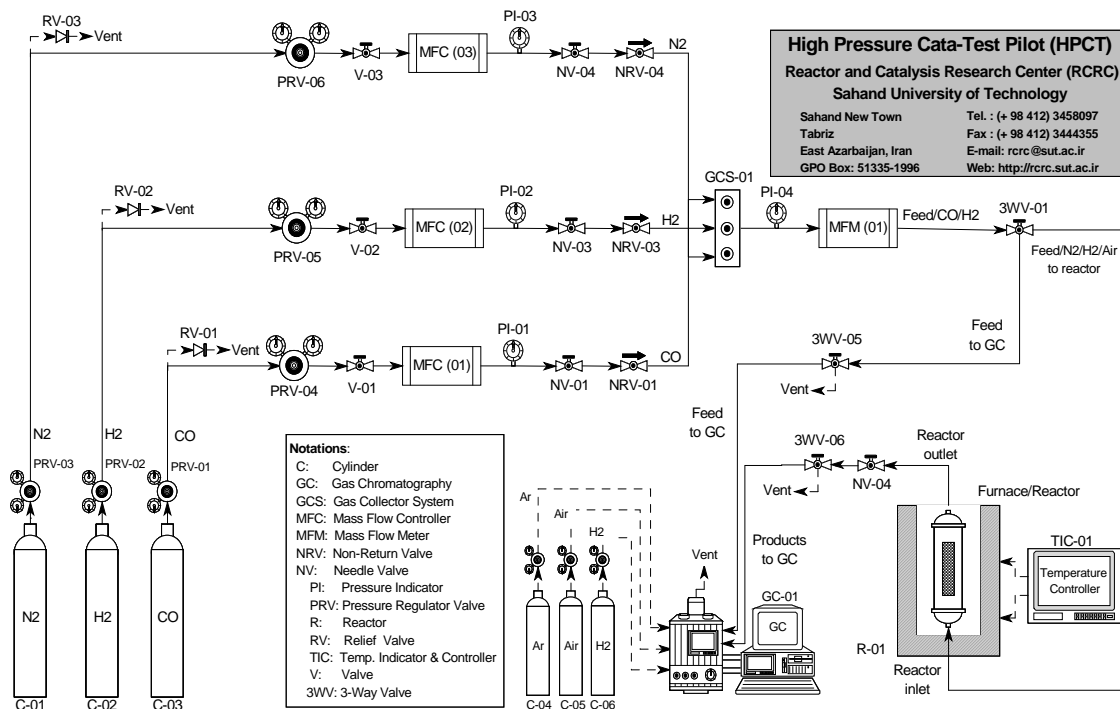
ارزیابی کاتالیستها در سامانه فشار بالا که در شکل ۱ نشان داده شده است انجام شد. مقدار 0.2 گرم کاتالیست درون راکتور قرار گرفت و در دمای 275°C به مدت ۳ ساعت در حضور هیدروژن احیا شد. گاز سنتز با نسبت $\text{H}_2/\text{CO}=2$ وارد راکتور شده و محدوده ارزیابی دما و فشار به ترتیب $200-300^\circ\text{C}$ و $10-40$ بار در نظر گرفته شد. برای آنالیز محصولات ورودی و خروجی نیز از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به دو ستون PLOT U و MOL Sieve استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات نانوکاتالیستهای سنتزی

۳-۱-۱- آنالیز XRD

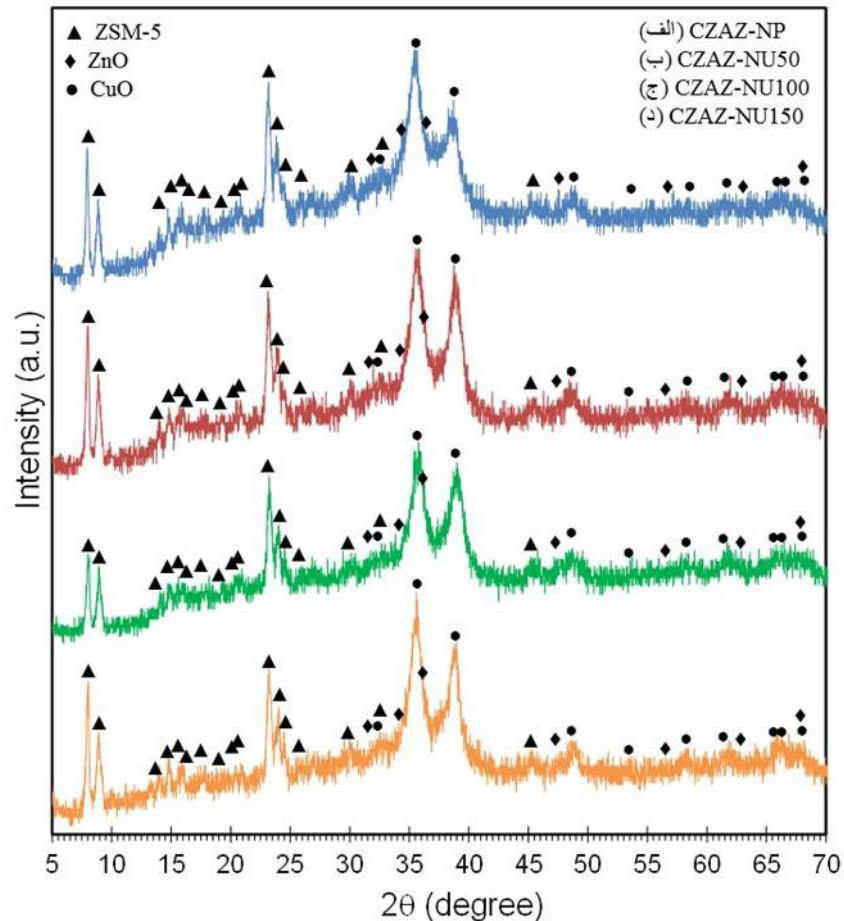
شکل ۲ الگوهای XRD را برای کاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتز شده به روش اولتراسوند-همرسوبی در توانهای ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰W و همچنین کاتالیست سنتز شده به روش همرسوبی را نشان میدهد. علاوه بر پیکهای مربوط به زئولیت HZSM-5 کریستالهای اکسید مس در کاتالیست سنتز شده در توانهای بالا کوچکتر بوده و در نتیجه با ذرات روی و آلومینیوم که در این الگوها مشاهده نشدهاند تعامل آسانتری برقرار خواهد کرد در حالیکه کریستالهای بزرگ اکسید مس در کاتالیست همرسوبی در توانهای پایینتر نشان از کریستالهای منفرد و بدون تقابل مس با دیگر مواد موجود در ساختار دارد. در کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 با درجه کریستالی کم تقابل قوی بین اجزاء انتظار میرود که در نتیجه با افزایش اثر سینرژیک فعالیت کاتالیستی بهبود خواهد یافت. 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. با افزایش توان اولتراسوند سرعت تولید سایتهای کاویتاسیون افزایش یافته و در نتیجه هسته زایی برای تولید ذرات که در این کاویتها رخ میدهد بیشتر میشود. این مسئله منجر به تولید زیادهای ذرات میشود که به دلیل محدودیت رشد ذرات در اثر هسته زایی سریع اندازه آنها کوچک خواهد بود.



شکل ۱- سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی از مواد پیشرو نیترات جهت استفاده در تبدیل مستقیم گاز سنتز به DME.

۳-۱-۲- آنالیز FESEM

شکل ۳ تصاویر FESEM کاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتز شده به روش اولتراسوند-همرسوبی در توانهای مختلف اولتراسوند و همچنین کاتالیست سنتز شده به روش همرسوبی را نشان میدهد. درحالیکه اندازه ذرات در کاتالیست سنتز شده در توان ۵۰ وات بزرگ و توده ای و در اشکال نامنظم هستند، ذرات کاتالیستهای سنتز شده در توان ۱۰۰ وات کوچک هستند. گرچه ذرات این کاتالیست به صورت منظم توزیع یافته‌اند اما وجود اجتماع ذرات را نمیتوان منکر شد. اندازه ذرات کاتالیست سنتز شده در توان ۱۵۰ وات رشد داشته ولی مورفولوژی همگن و یک دست است.



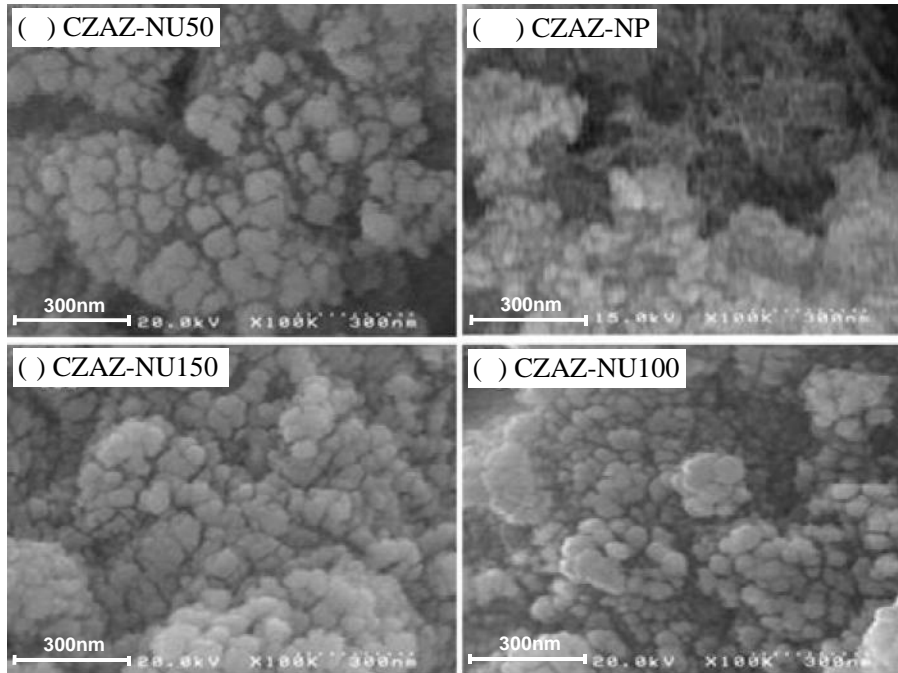
شکل ۲- تأثیر توان اولتراسوند روی آنالیز XRD نانو کاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی.

۳-۱-۳- آنالیز BET

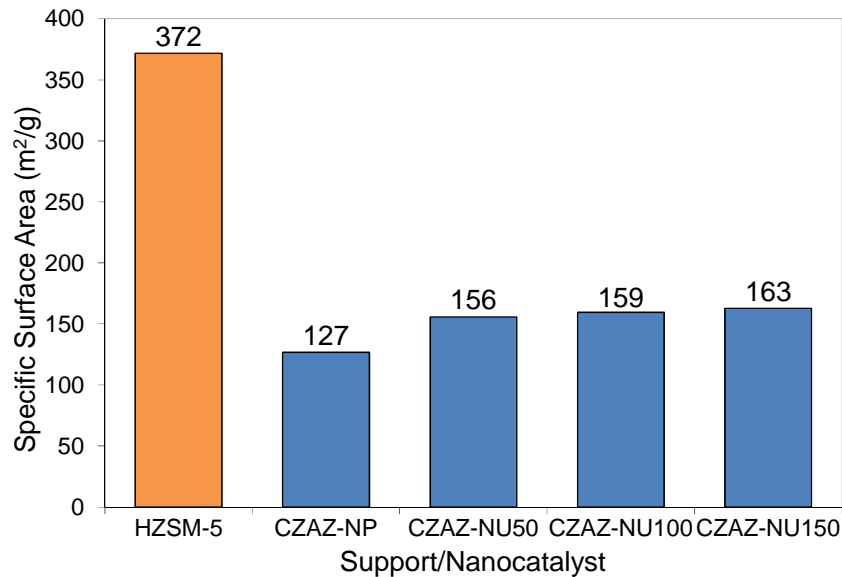
اندازه گیری سطح مخصوص کاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 اولتراسوند-همرسوبی سنتز شده در توانهای مختلف در شکل ۴ نشان میدهد قرار گرفتن کاتالیست سنتز متانول بر روی ژئولیت HZSM-5 سطح مخصوص کاتالیست را به شدت کاهش خواهد داد. سطح مخصوص کاتالیست سنتز شده در توانهای بالاتر بیشتر از سطح مخصوص کاتالیست سنتز شده در توانهای ۵۰ و ۱۰۰ وات است. اندازه کوچک کریستالهای اکسید مس، مورفولوژی همگن کاتالیست سنتز شده در توان ۱۵۰ وات طبق نتایج FESEM و XRD همگی در افزایش سطح مخصوص این کاتالیست موثر بوده‌اند.

۳-۱-۴- آنالیز FTIR

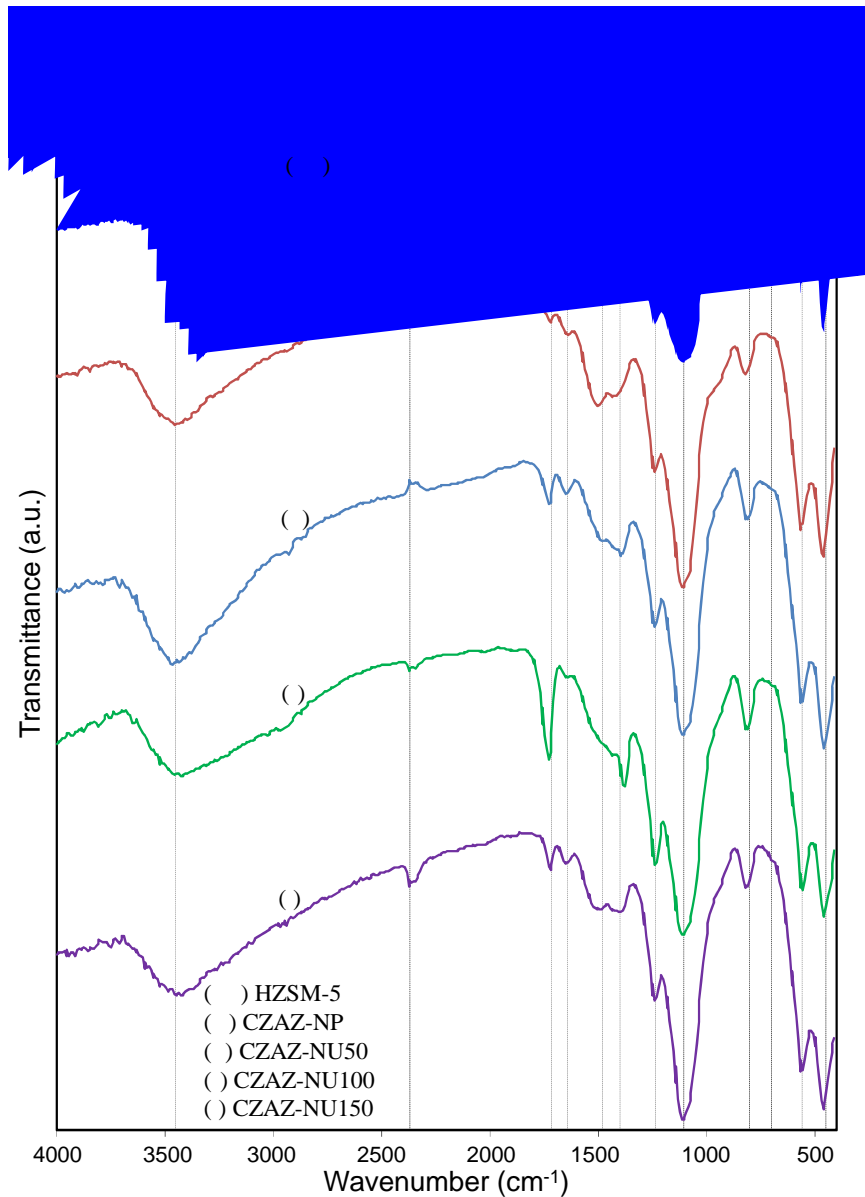
شکل ۵ آنالیز FTIR را برای کاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتز شده به روش اولتراسوند-همرسوبی در توانهای مختلف نشان میدهد. پیک در حدود ناحیه ۵۰۰ cm⁻¹ و زیر آن مربوط به اکسیدهای فلزی مانند پیوند O-Cu-O و Zn-O میباشد. پیکها در عدد موج ۱۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به پیوندهای OH و شدت پیک در عدد موج ۱۶۲۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات آب است [۶-۸]. پیک پهن ناحیه ۳۴۵۰ cm⁻¹ نیز مربوط به گروههای هیدروکسید می باشد [۹-۱۳].



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



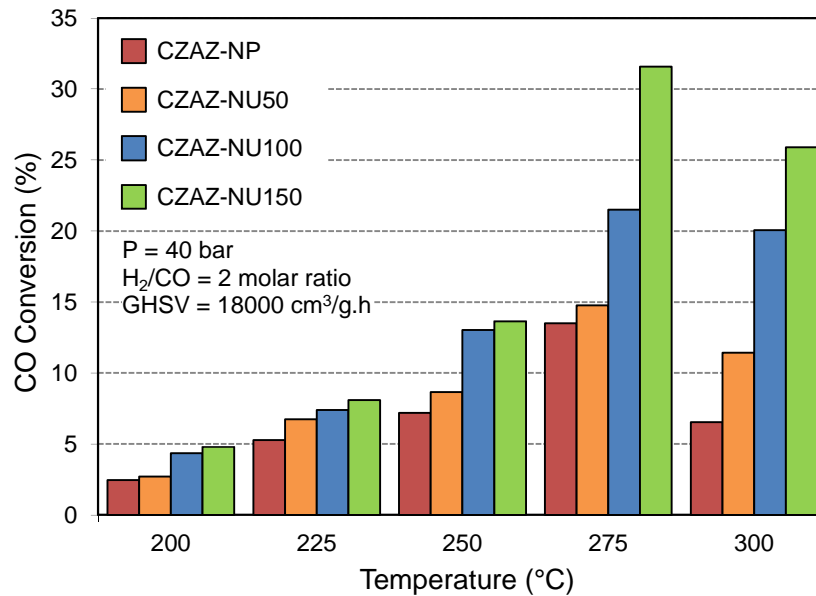
شکل ۴- تأثیر توان اولتراسوند روی آنالیز سطح مخصوص نانوکاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی.



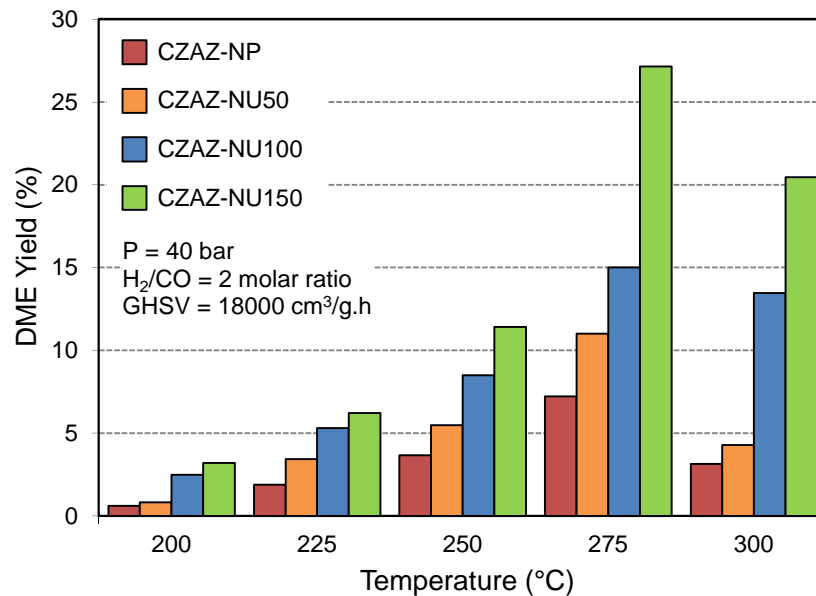
شکل ۵- تأثیر توان اولتراسوند روی آنالیز FTIR نانو کاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی.

۲-۳- ارزیابی عملکرد نانو کاتالیستهای سنتزی

درصد تبدیل گاز سنتز و بازده تولید دی متیل اتر در دماهای مختلف با استفاده از کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM5 سنتز شده به روش اولتراسوند-همرسوبی در توانهای مختلف در شکل ۶ و ۷ نشان داده شده است. در همه گستره دمایی مورد مطالعه کاتالیست سنتز شده در توان ۱۵۰ وات در تولید DME و تبدیل خوراک فعالتر بوده و بهترین عملکرد را در نقطه اپتیمم ۲۷۵ °C نشان میدهد. این مشاهده به دلیل اندازه کوچک کریستال اکسید مس و پراکندگی آنها و تقابل خوب بین اجزاء کاتالیستی است که در کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM5 سنتز شده در توان بالای ۱۵۰ وات مشاهده شده بود. بدترین عملکرد مربوط به کاتالیست همرسوبی است که بدون حضور امواج اولتراسوند سنتز شده است و به دلیل محیط ناهمگن سنتز مورفولوژی ناهمگن و در نتیجه عملکرد کاتالیستی ضعیفی دارد.



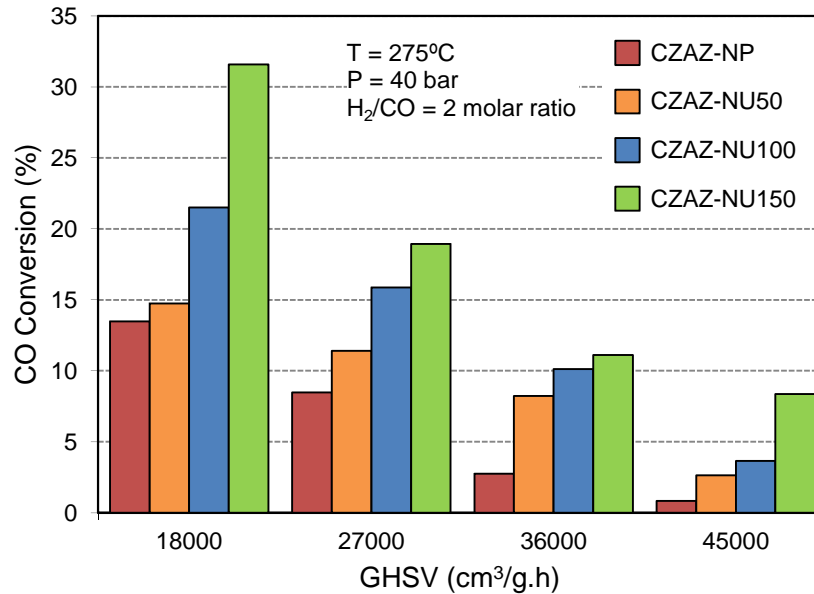
شکل ۶- تأثیر توان اولتراسوند روی عملکرد نانوکاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی در تبدیل CO در دماهای مختلف.



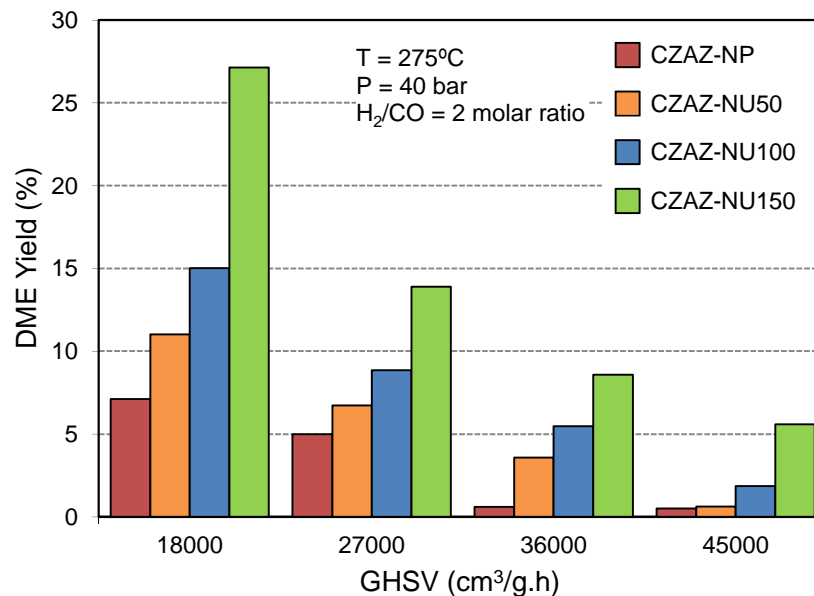
شکل ۷- تأثیر توان اولتراسوند روی عملکرد نانوکاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی در راندمان تولید DME در دماهای مختلف.

درصد تبدیل مونوکسید کربن و بازده تولید DME در سرعت‌های فضایی مختلف با استفاده از کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتز شده به روش اولتراسوند-همرسوبی در توان‌های مختلف در شکل ۸ و ۹ نشان داده شده است. در همه گستره GHSV مورد مطالعه کاتالیست سنتز شده در توان ۱۵۰ وات در تولید DME و تبدیل خوراک فعالتر بوده ولی بهترین عملکرد را در GHSV پایین نشان می‌دهد. در GHSV پایین به دلیل زمان کافی برای ملاقات مواد واکنشگر با اجزاء کاتالیستی عملکرد کاتالیست نسبت به دیگر GHSV ها بهتر است.

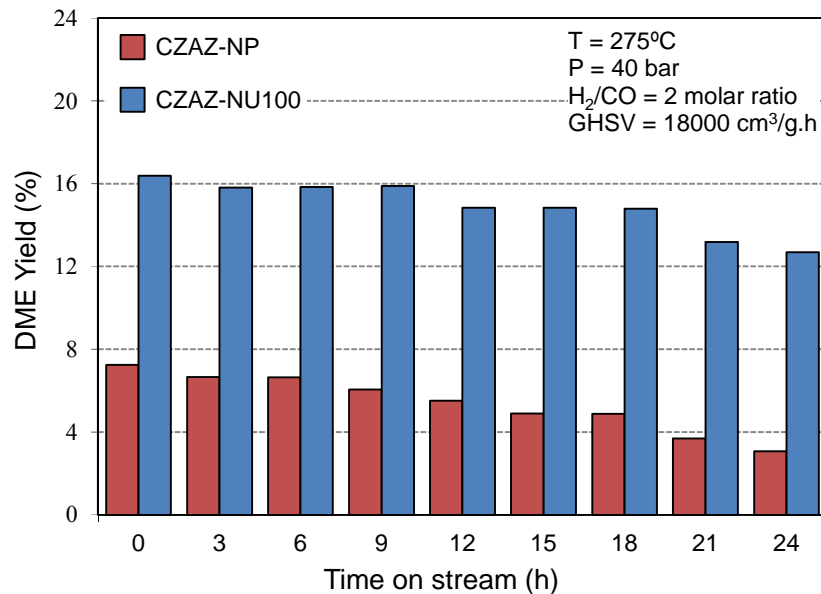
شکل ۱۰ نتایج تست پایداری را برای کاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM}$ سنتز شده در توان ۱۵۰ وات و همچنین کاتالیست مشابه سنتز شده بدون اولتراسوند را نشان میدهد. کاتالیست اوسوند- همرسوبی پایداری خوبی در حفظ درصد بازده از خود نشان داده که به خواص ساختاری مطلوب این کاتالیست مربوط میشود. توزیع 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 ۸- تأثیر توان اولتراسوند روی عملکرد نانوکاتالیستهای $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ سنتزی در تبدیل CO در GHSV های مختلف.



شکل ۹- تأثیر توان اولتراسوند روی عملکرد نانوکاتالیستهای $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ سنتزی در راندمان تولید DME در GHSV های مختلف.



شکل ۱۰- ارزیابی پایداری نانوکاتالیستهای CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتزی.

۴- نتیجه گیری

نتایج بررسی ها نشان داد در توانهای بالاتر اولتراسوند کریستالهای اکسید مس کوچکتر و توزیع آنها و تقابل بین ذرات بهبود یافته تر است. با افزایش توان اولتراسوند ریت تولید سایتهای کائوبتاسیون افزایش یافته و در نتیجه هسته زایی برای تولید ذرات که در این کائوبته‌ها رخ میدهد بیشتر میشود. این مسئله منجر به تولید زیادتر هسته ذرات میشود که به دلیل محدودیت رشد ذرات در اثر هسته زایی سریع اندازه کوچک میشود. کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 سنتز شده در توان ۱۵۰ وات به دلیل خواص ساختاری مطلوب یاد شده از کاتالیست مشابه سنتز شده در توانهای پایینتر فعالتر بوده و درصد بیشتری از دی متیل اتر را تولید میکند. علاوه بر این کاتالیست فوق در محیط واکنش نیز پایدار بوده و قادر به حفظ فعالیت خود در ۲۴ ساعت تست پایداری بوده است.

۵- سپاسگزاری

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

مراجع

- 1- Arcoumanis, C., Bae, C., Crookes, R., and Kinoshita, E., "The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review", Fuel, 87, pp. 1014-1030, 2008.
- 2- Lu, W.-Z., Teng, L.-H., and Xiao, W.-D., "Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor", Chemical Engineering Science, 59, pp. 5455-5464, 2004.
- 3- Ahn, S., Kim, S., Jung, K., and Hahn, H., "Effect of pressure on direct synthesis of DME from syngas over metal-pillared ilderites and metal/metal-pillared ilderites", Korean J. Chem. Eng, 25 pp. 466-470, 2008.
- 4- Ramos, F.S., Farias, A.M.D.d., Borges, L.E.P., Monteiro, J.L., Fraga, M.A., Sousa-Aguiar, E.F., and Appel, L.G., "Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures", Catalysis Today, 101, pp. 39-44, 2005.



- 5- Lee, S., Gogate, M.R., and Kulik, C.J., "A novel single-step dimethyl ether (DME) synthesis in a three-phase slurry reactor from co-rich syngas", *Chemical Engineering Science*, 47, pp. 3769-3776, 1992.
- 6- Rahmani, F., Haghghi, M., and Estifae, P., "Synthesis and characterization of Pt/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst used for toluene abatement from waste gas streams at low temperature: Conventional vs. plasma-ultrasound hybrid synthesis methods", *Microporous and Mesoporous Materials*, 185, pp. 213-223, 2014.
- 7- Allahyari, S., Haghghi, M., Ebadi, A., and Hosseinzadeh, S., "Ultrasound Assisted Co-Precipitation of Nanostructured CuO-ZnO-Al₂O₃ over HZSM-5: Effect of Precursor and Irradiation Power on Nanocatalyst Properties and Catalytic Performance for Direct Syngas to DME", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, pp. 663-673, 2014.
- 8- Vafaeian, Y., Haghghi, M., and Aghamohammadi, S., "Ultrasound Assisted Dispersion of Different Amount of Ni over ZSM-5 Used as Nanostructured Catalyst for Hydrogen Production via CO₂ Reforming of Methane", *Energy Conversion and Management*, 76, pp. 1093-1103, 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- Khoshbin, R. and Haghghi, M., "Preparation and Catalytic Performance of CuO-ZnO-Al₂O₃/Clinoptilolite Nanocatalyst for Single-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas as a Green Fuel", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, pp. 4996-5003, 2013.
- 11- Jamalzadeh, Z., Haghghi, M., and Asgari, N., "Synthesis, physicochemical characterizations and catalytic performance of Pd/carbon-zeolite and Pd/carbon-CeO₂ nanocatalysts used for total oxidation of xylene at low temperatures", *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 7, pp. 365-381, 2013.
- 12- Zhang, L., Zhang, Y., and Chen, S., "Effect of promoter SiO₂, TiO₂ or SiO₂-TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation", *Applied Catalysis A: General*, 415-416, pp. 118-123, 2012.
- 13- Abbasi, Z., Haghghi, M., Fatehifar, E., and Rahemi, N., "Comparative Synthesis and Physicochemical Characterization of CeO₂ Nanopowder via Redox Reaction, Precipitation and Sol-Gel Methods Used for Total Oxidation of Toluene", *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 7, pp. 868-876, 2012.