

تبدیل گاز سنتز به متانول روی کاتالیست نانوساختار $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش اولتراسوند - همرسوبی با استفاده از مواد پیشرو نیترات

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

روش سنتز جدید اولتراسوند-همرسوبی برای تهیه کاتالیستهای $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیزهای BET، XRD، FESEM و FTIR برای مطالعه اثر روش سنتز بر خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست به کار رفت و نتایج نشان داد روش هیبریدی اولتراسوند-همرسوبی قادر به تولید ذرات کاتالیستی با اندازه کوچکتر، سطح ویژه بیشتر، مورفولوژی همگن تر و توزیع اندازه ذرات بسیار باریکتر است. در حالیکه در اثر اعمال امواج اولتراسوند حین روش همرسوبی اندازه کوچکتری از کریستالهای اکسید مس بوجود می آید این روش هیچ تاثیری بر گروههای عاملی موجود روی سطح کاتالیست ندارد. بررسی عملکرد کاتالیست فوق در فرایند سنتز متانول نشان داد کاتالیست سنتز شده به روش هیبریدی اولتراسوند-همرسوبی در همه گستره دمایی و فشاری مورد مطالعه عملکرد بهتری در تبدیل خوراک و همچنین تولید متانول نسبت به کاتالیست مشابه سنتز شده به روش همرسوبی دارد. لازم به ذکر است که دمای بیشتر از 275°C منجر به کاهش تولید متانول و در صد تبدیل گاز سنتز شده ولی افزایش فشار همواره به نفع تولید متانول و تبدیل گاز سنتز است.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست نانوساختار $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ، گاز سنتز، متانول، اولتراسوند، همرسوبی.

۱- مقدمه

متانول یک واسطه ارزشمند در سنتز مواد شیمیایی و یک جایگزین مطلوب برای سوختهای فسیلی است. یکی از روشهای سنتز متانول تبدیل گاز سنتز است. کاتالیستهای CuO-ZnO در بسیاری از واکنشهای کاتالیستی مانند هیدروژناسیون مونوکسید کربن برای تولید متانول و الکلها استفاده میشوند [۱، ۲]. این کاتالیستها عموماً به روش همرسوبی ساخته میشود اما مروری بر منابع نشان میدهد اندک تغییری در فرآیند سنتز تغییرات قابل توجهی در ساختار سطح و عملکرد این کاتالیست در محیط واکنش بوجود می آورد [۳-۵]. روشهای سنتز هیبریدی که در کنار بهره جستن از قابلیت‌های روش همرسوبی عیوب آن مانند عدم کنترل اندازه ذرات را برطرف کنند روشهای جالب توجهی هستند. در روش سونوشیمی در اثر امواج اولتراسوند درون محیط مایع حباب بوجود می آید. این حباب در هر سیکل تابش رشد کرده و در انتهای سیکل میترکد. در اثر ترکیدن این حبابها دما و فشار محلی به شدت افزایش می یابد. استفاده از تابش اولتراسوند در حین همرسوبی هسته زایی را افزایش داده و از این طریق با کنترل اندازه ذرات توزیع آنها را در ساختار کلی بهبود میبخشد [۶]. لذا در این مقاله برای بررسی تاثیرات اولتراسوند کاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ به روش اولتراسوند-همرسوبی سنتز شده و در فرآیند سنتز متانول به کار گرفته شده است. ساختار کاتالیست با آنالیزهایی همچون BET، XRD، FTIR و FESEM خصوصیت سنجی شده و در حین تست راکتوری اثر پارامترهایی چون دما و فشار مورد ارزیابی قرار میگردد.

- 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

۲- مواد و روشها

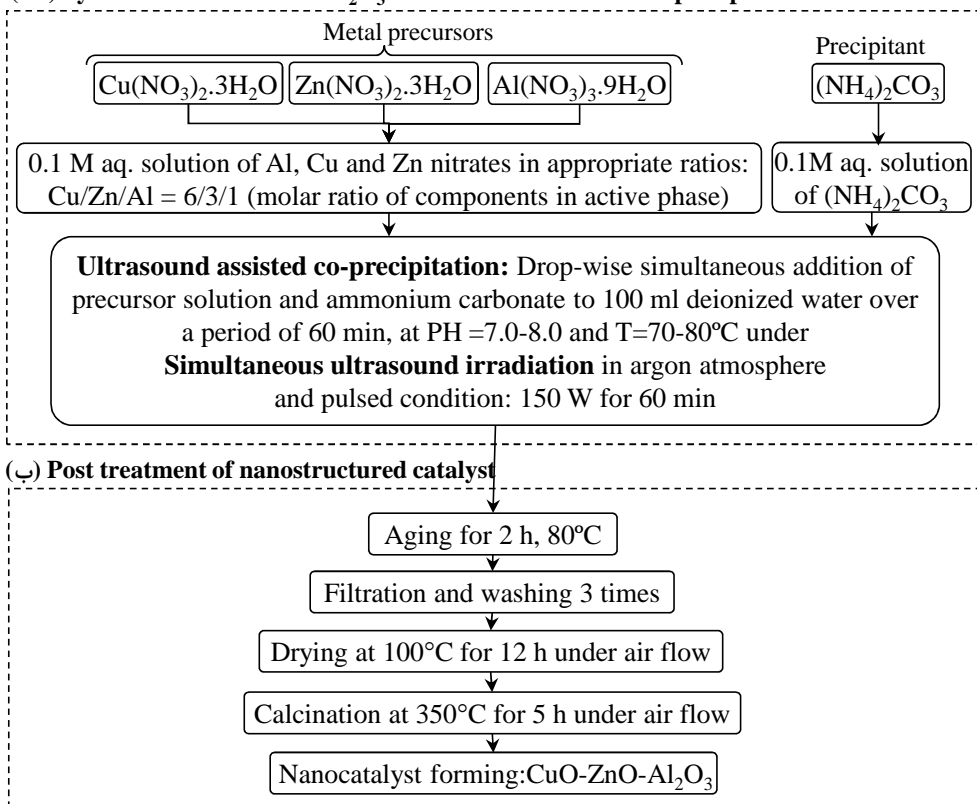
۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز

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. هیدروژن، آرگون، مونوکسید کربن همه با خلوص بالا از شرکت خدمات تکنیکی گاز (امارات) تهیه شده اند.

۲-۲- روش سنتز

شکل ۱ نمودار سنتز را برای سنتز کاتالیستها به روش اولتراسوند-همرسوبی نشان میدهد. محلول ۱ مولار فلزی با نسبت اتمی $Cu/Zn/Al=6/3/1$ و محلول ۱ مولار کربنات آمونیوم به صورت قطره قطره به ظرف سنتز کاتالیست اضافه شدند در حالیکه pH در محدوده ۷-۸ و دما در محدوده $70-80^{\circ}C$ نگاه داشته شد. فرایند اختلاط تحت امواج اولتراسوند با توان ۱۵۰ 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 $110^{\circ}C$ خشک شد. کلسیناسیون در دمای $350^{\circ}C$ و به مدت ۵ ساعت انجام شد.

(الف) Synthesis of $CuO-ZnO-Al_2O_3$ via ultrasound assisted co-precipitation method



شکل ۱- کاتالیست نانوساختار $CuO-ZnO-Al_2O_3$ سنتزی به روش ترکیبی اولتراسوند - همرسوبی با استفاده از مواد پیشرو نیترات.

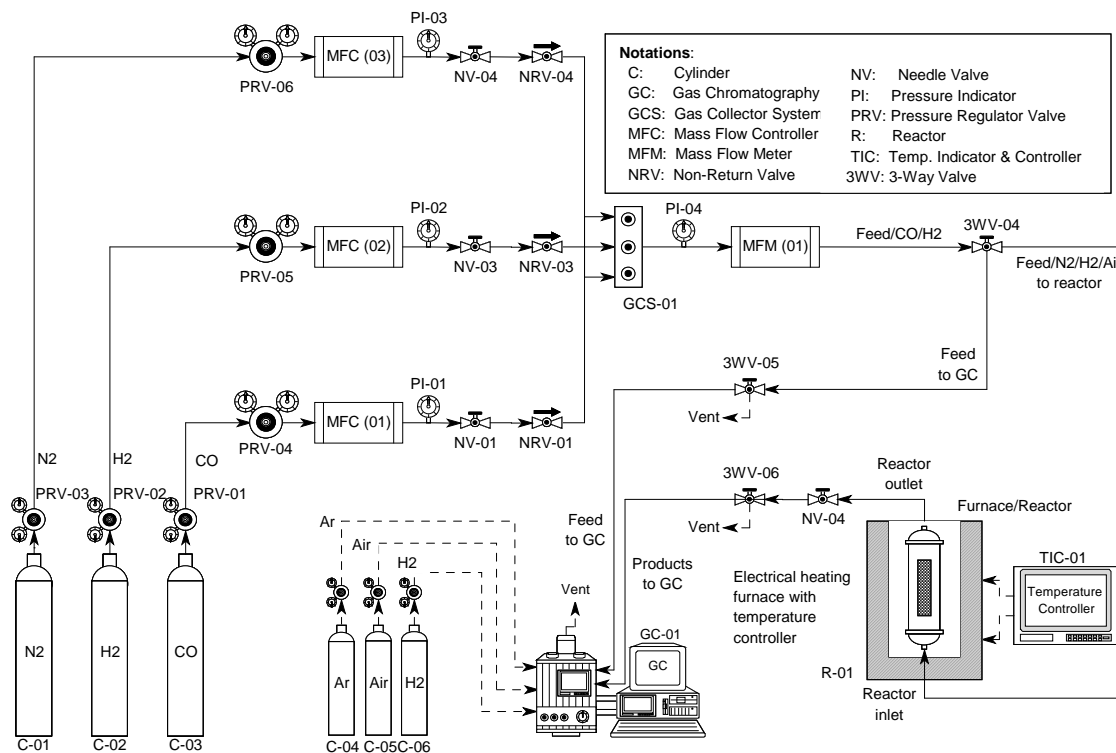
۲-۳- روشهای تعیین خصوصیات

ساختار کریستالی کاتالیست $CuO-ZnO-Al_2O_3$ با استفاده از آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD در دیفرکتومتر (SIMENS-D500) با سرعت روبشی $0.4^{\circ}/s$ با 2θ در محدوده $5-70^{\circ}$ با استفاده از تشعشع $CuK\alpha$ با طول

موج $\lambda=0.154178$ 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. جهت شناسایی مواد آلی و تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح، جذب مادون قرمز (FTIR) نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج Unicam4600 انجام گرفت.

۴-۲- روش ارزیابی عملکرد کاتالیستها

ارزیابی کاتالیستها در سامانه فشار بالا که در شکل ۲ 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 MOI Sieve استفاده گردید.



شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیست نانوساختار $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی جهت تبدیل گاز سنتز به متانول.

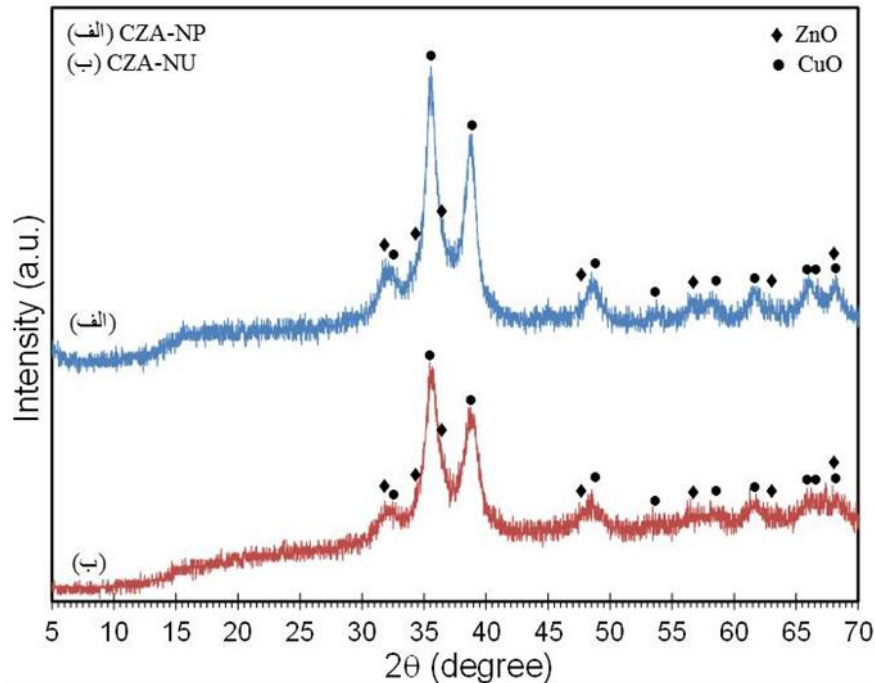
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات نانوکاتالیستهای سنتزی

۳-۱-۱- آنالیز XRD

شکل ۳ الگوهای XRD را برای کاتالیستهای $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده به دو روش هم‌رسوبی و روش هیبریدی اولتراسوند-هم‌رسوبی نشان می‌دهد. کریستالهای اکسید مس در روش اولتراسوند-هم‌رسوبی کوچکتر بوده و در نتیجه با ذرات روی و آلومینیوم که در این الگوها مشاهده نشده اند تعامل آسانتری برقرار خواهند کرد. در حالیکه کریستالهای بزرگ اکسید

مس در کاتالیست همرسوبی نشان از کریستالهای منفرد و بدون تقابل مس با دیگر مواد موجود در ساختار دارد. عدم مشاهده روی و آلومینیوم میتواند در مورد روی به آمورف بودن و توزیع بسیار خوب آن و در مورد آلومینیوم به مقدار کم آن مربوط باشد.



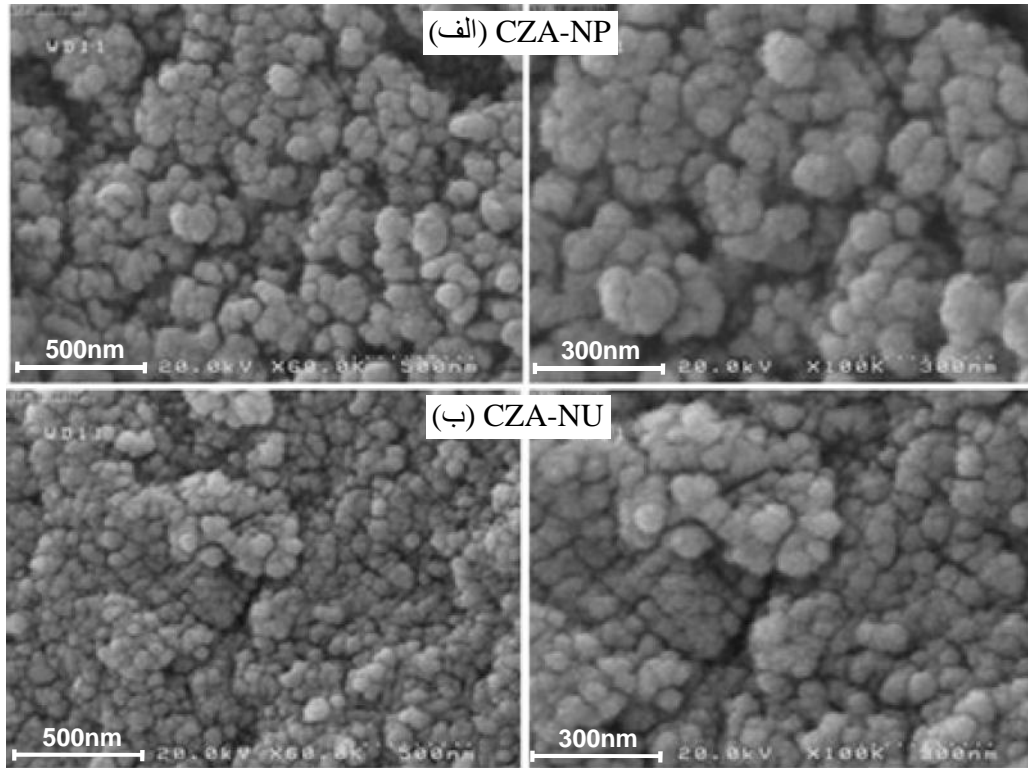
شکل ۳- آنالیز XRD کاتالیستهای نانوساختار $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی.

۳-۱-۲- آنالیز FESEM

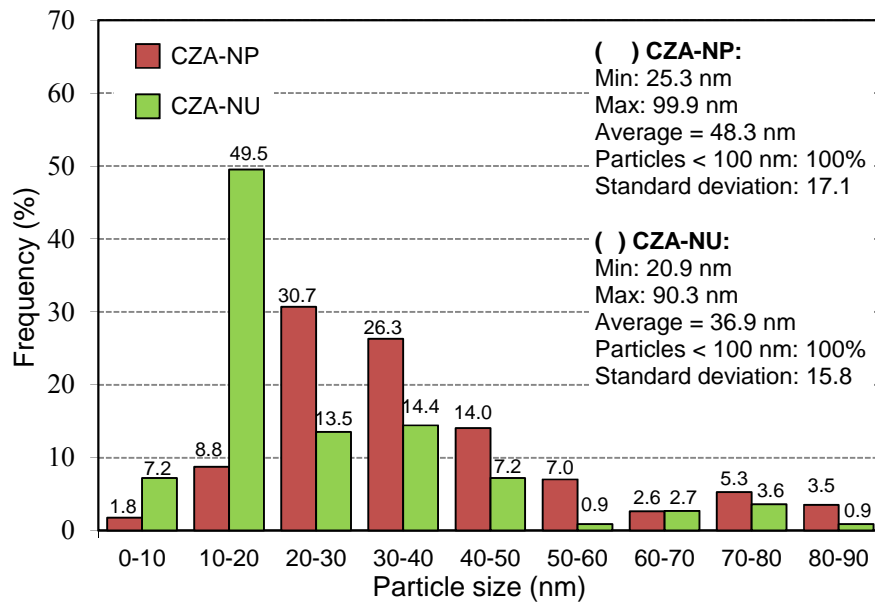
شکل ۴ تصاویر FESEM کاتالیستهای $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده به دو روش همرسوبی و اولتراسوند-همرسوبی را نشان میدهد. در حالیکه اندازه ذرات در کاتالیست سنتز شده به روش همرسوبی بزرگ و توده ای هستند، ذرات کاتالیست سنتز شده در حضور اولتراسوند کوچک، توزیع یافته و با اجتماع ذرات کمتر مشاهده شده اند. علاوه بر این ذرات کاتالیست سنتز شده در حضور اولتراسوند سطحی غیر هموار و زبر دارند که سطح ویژه لازم برای واکنش را افزایش خواهد داد. آنالیز اندازه ذرات که در شکل ۵ نشان داده شده است حاکی از توزیع اندازه بسیار باریک کاتالیست سنتز شده به روش هیبریدی است. این کاتالیست دارای متوسط اندازه ذرات 36.9 nm است و 10% ذرات در محدوده نانو قرار دارند در حالیکه کاتالیست سنتز شده به روش مرسوم همرسوبی علاوه بر داشتن متوسط اندازه ذرات بزرگتر دارای توزیع اندازه ذرات بسیار پهنی است.

۳-۱-۳- آنالیز BET

اندازه گیری سطح مخصوص نانوکاتالیستها نشان داد که کاتالیست سنتزی به روش همرسوبی دارای سطح $49 \text{ m}^2/\text{g}$ و کاتالیست سنتزی به روش اولتراسوند-همرسوبی دارای سطح $76 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد. اندازه کوچکتر کریستالهای اکسید مس، مورفولوژی همگن به همراه توده های کوچک و همچنین سطح زیر کاتالیست سنتز شده در حضور اولتراسوند طبق نتایج FESEM و XRD همگی در بیشتر بودن سطح مخصوص این کاتالیست موثر بوده اند.



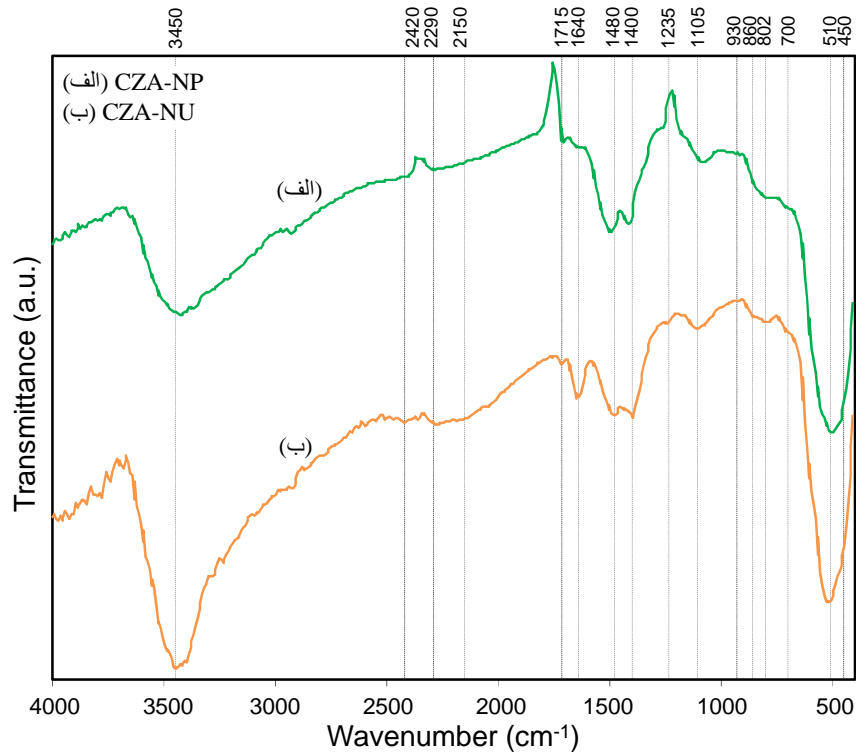
شکل ۴- آنالیز FESEM کاتالیستهای نانوساختار $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی.



شکل ۵- آنالیز اندازه ذرات کاتالیستهای نانوساختار $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی.

۳-۱-۴- آنالیز FTIR

شکل ۶ آنالیز FTIR را برای کاتالیستهای $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده به دو روش هم‌رسوبی و اولتراسوند-هم‌رسوبی نشان می‌دهد. پیک در حدود ناحیه 500 cm^{-1} مربوط به اکسیدهای فلزی مانند پیوند O-Cu-O و O-Zn می‌باشد. پیک‌ها در عدد موج 1400 cm^{-1} مربوط به پیوندهای OH و شدت پیک در عدد موج 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات آب است [۸، ۷]. پیک پهن ناحیه 3450 cm^{-1} نیز مربوط به گروههای هیدروکسید می‌باشد [۹-۱۱]. مقایسه پیکها نشان می‌دهد گروههای عاملی در هر دو روش سنتز مشابه هستند.



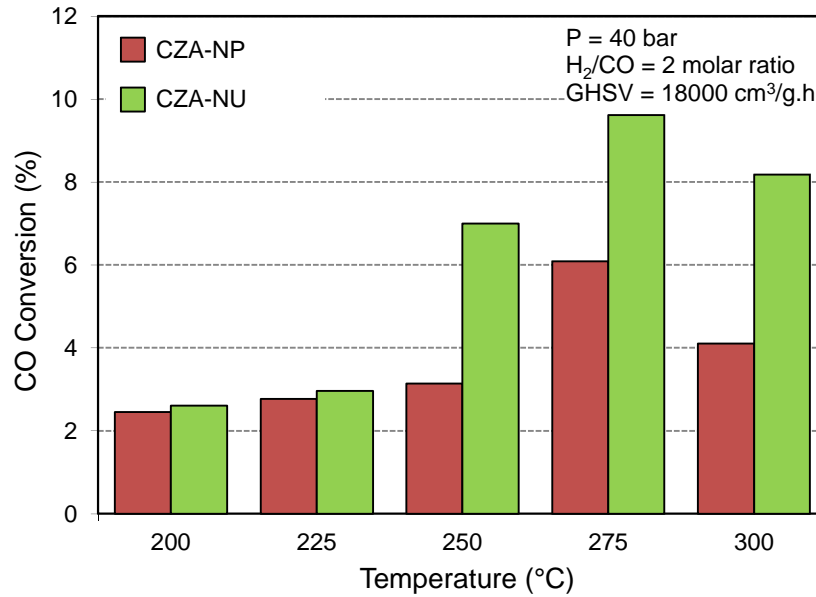
شکل ۶- آنالیز FTIR کاتالیستهای نانوساختار $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی.

۳-۲- ارزیابی عملکرد نانوکاتالیستهای سنتزی

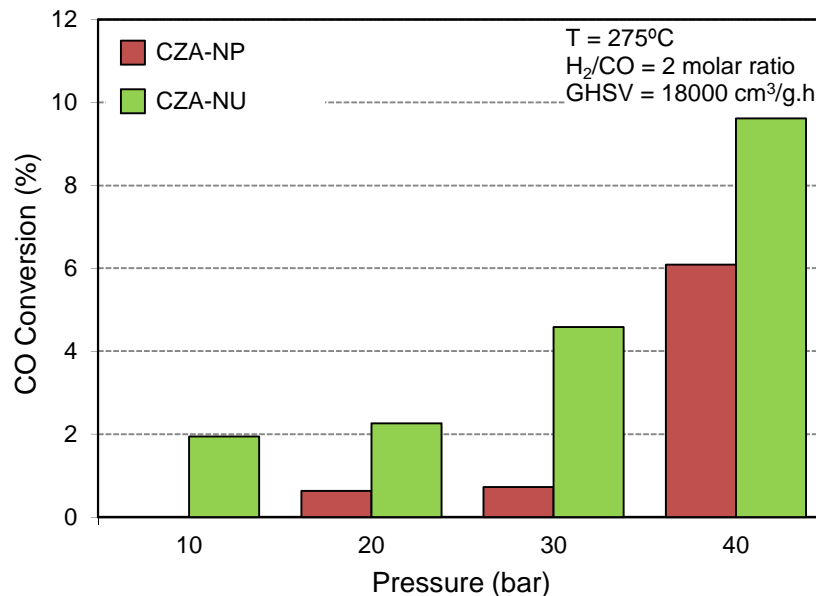
در صد تبدیل مونوکسید کربن با استفاده از دو کاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده به دو روش هیبریدی و مرسوم در شکل ۷ نشان داده شده است. در همه گستره دمایی مورد مطالعه کاتالیست سنتز شده به روش هیبریدی فعالیت بیشتری را در نقطه بهینه 275°C نشان می‌دهد.

شکل ۸ درصد تبدیل مونوکسید کربن را روی دو کاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده به دو روش اولتراسوند-هم‌رسوبی و هم‌رسوبی در فشارهای مختلف نشان می‌دهد. در فشارهای پایین کاتالیست سنتز شده به روش هم‌رسوبی هیچ فعالیتی از خود نشان نمی‌دهد اما در فشارهای بالا درصد تبدیل گاز سنتز افزایش خواهد یافت. واکنش اصلی تبدیل گاز سنتز به متانول با کاهش تعداد مولها همراه است فلذا افزایش فشار طبق اصل لوشاتلیه بازده آن را افزایش خواهد داد. مورفولوژی مناسب کاتالیست سنتز شده به روش اولتراسوند-هم‌رسوبی و تقابل خوب بین اجزاء امکان وقوع واکنش را افزایش داده لذا درصد تبدیل مونوکسید کربن در این کاتالیست نسبت به کاتالیست هم‌رسوبی بیشتر است.

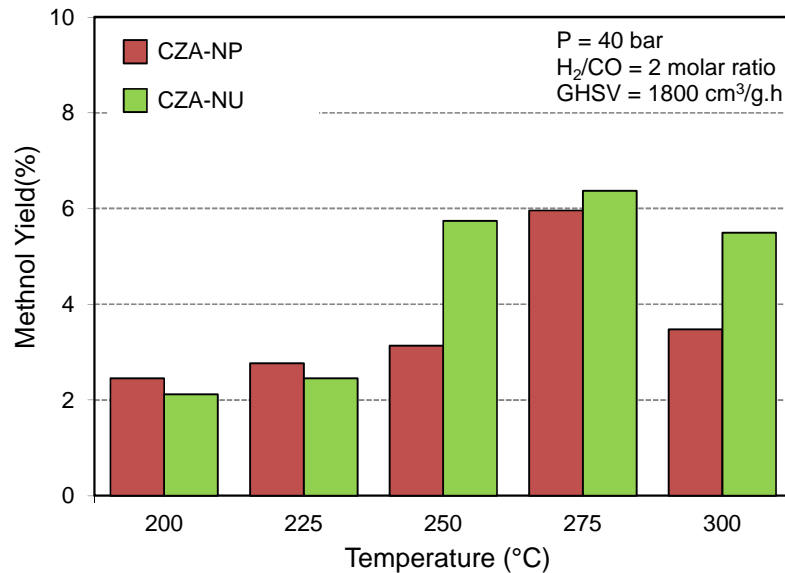
بازده تولید متانول در دماها و فشارهای مختلف با دو کاتالیست سنتز شده به دو روش در شکل ۹ و ۱۰ به ترتیب آمده است. در حالیکه بازده تولید متانول در دمای 275°C یک اپتیمم نشان میدهد افزایش فشار همواره به نفع تولید متانول است. دماهای بالاتر از 275°C به دلیل دور شدن از حالت تعادلی واکنش سنتز متانول با کاهش عملکرد کاتالیست همراه است در حالیکه افزایش فشار به دلیل اصل لوشاتلیه منجر به افزایش عملکرد کاتالیست و کاهش وقوع واکنشهای جانبی منجر میگردد.



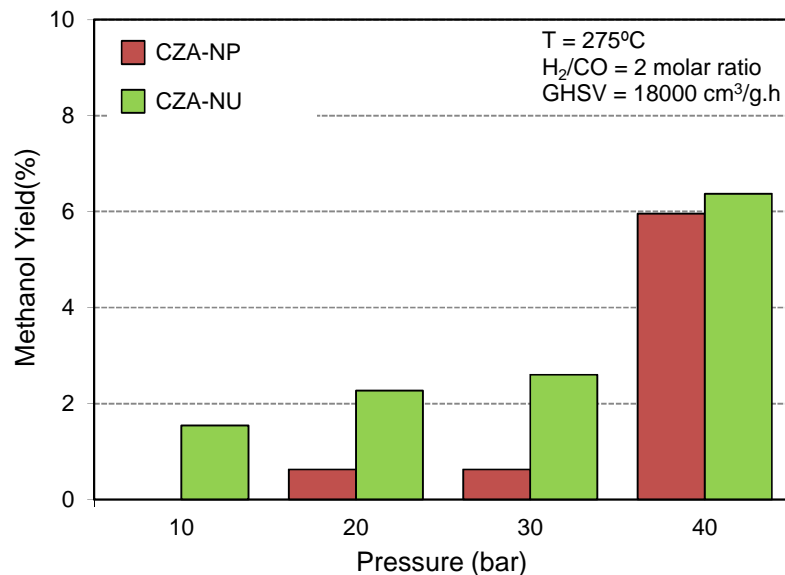
شکل ۷- مقایسه عملکرد کاتالیستهای نانوساختار $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی در تبدیل CO در دماهای مختلف.



شکل ۸- مقایسه عملکرد کاتالیستهای نانوساختار $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی در تبدیل CO در فشارهای مختلف.



شکل ۹- مقایسه عملکرد کاتالیستهای نانوساختار $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی در راندمان تولید متانول در دماهای مختلف.



شکل ۱۰- مقایسه عملکرد کاتالیستهای نانوساختار $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی در راندمان تولید متانول در فشارهای مختلف.

۴- نتیجه گیری

بررسی تاثیر روش سنتز بر خواص فیزیکی و شیمیایی و همچنین عملکرد کاتالیستهای $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ نشان داد روش سنتز هیبریدی اولتراسوند-همرسوبی به دلیل تاثیرات اولتراسوند بر هسته زایی و کنترل رشد ذره منجر به تولید کاتالیستهایی با اندازه کوچکتر، توزیع بهتر، سطح بیشتر و تقابل بهتر بین اجزا میشود. تمامی موارد ذکر شده موجب میشود کاتالیست فوق عملکرد بهتری در تبدیل گاز سنتز به متانول از خود نشان دهد. بررسی تاثیر دما و فشار نیز نشان داد دماهای بالاتر از 275°C به نفع تبدیل مونوکسید کربن و تولید متانول نیست. بررسی تاثیرات فشار نیز نشان داد با افزایش فشار هم تبدیل مونوکسید کربن و هم بازده تولید متانول افزایش خواهند یافت.



۵- سیاست‌گذاری

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

مراجع

- 1- Calverley, E.M. and Anderson, R.B., "Synthesis of higher alcohols over promoted copper catalysts", Journal of Catalysis, 104, pp. 434-440, 2007.
- 2- Klier, K., "Methanol Synthesis", Vol. Volume 31, Academic Press, 1982.
- 3- Li, Z., Yan, S., and Fan, H., "Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts by microwave irradiation for liquid phase methanol synthesis", Fuel, 106, pp. 178-186, 2013.
- 4- Chu, Z., Chen, H., Yu, Y., Wang, Q., and Fang, D., "Surfactant-assisted preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from syngas", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 366, pp. 48-53, 2013.
- 5- Phan, X.K., Bakhtiary-Davijany, H., Myrstad, R., Pfeifer, P., Venvik, H.J., and Holmen, A., "Preparation and performance of Cu-based monoliths for methanol synthesis", Applied Catalysis A: General, 405, pp. 1-7, 2011.
- 6- Suslick, K.S., Hyeon, T., Fang, M., and Cichowlas, A.A., "Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts", Materials Science and Engineering: A, 204, pp. 186-192, 1995.
- 7- Khoshbin, R., Haghighi, M., and Asgari, N., "Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of CuO-ZnO-Al₂O₃ and HNO₃-modified clinoptilolite at high pressures: Surface properties and catalytic performance", Materials Research Bulletin, 48, pp. 767-777, 2013.
- 8- Khoshbin, R. and Haghighi, 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.
- 9- Rahmani, F., Haghighi, 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.
- 10- Allahyari, S., Haghighi, 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.
- 11- Rahemi, N., Haghighi, M., Babaluo, A.A., Fallah Jafari, M., and Estifae, P., "Synthesis and Physicochemical Characterizations of Ni/Al₂O₃-ZrO₂ Nanocatalyst Prepared via Impregnation Method and Treated with Non-Thermal Plasma for CO₂ Reforming of CH₄", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, pp. 1566-1576, 2013.