

سنتز و شناسایی نانوکاتالیست‌های پروسکایتی $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ به منظور استفاده در فرایند تبدیل خشک متان

نوشین طلایی^۱، حمیدرضا آقابزرگ^{۲*}، موید حسینی صدر^۳ و کریم زارع^۴

۱- دکترای شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران ایران

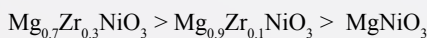
۲- استاد شیمی معدنی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- استاد شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

۴- استاد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

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

چکیده: نانوکاتالیست‌های پروسکایتی $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ به روش سیترات سل-ژل سنتز شد. نمونه‌های ساخته شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی (TPR) و تجزیه‌ی عنصری به روش پلاسما جفت شده القایی (ICP) شناسایی شدند. مساحت سطح نمونه‌ها با روش BET اندازه‌گیری شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری (SEM و TEM) مورد بررسی قرار گرفت. بررسی الگوهای XRD نانوکاتالیست‌های سنتز شده، نشان داد که Zr در ساختار پروسکایت $MgNiO_3$ تا x برابر ۰/۴، جانشانی شده است. تصویرهای SEM نانوکاتالیست‌ها نشان دادند که اندازه ذرات سنتز شده در مقیاس نانو است. نتیجه‌های به‌دست آمده از TPR نشان دادند، با افزایش مقدار Zr تا x برابر ۰/۳، 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 H_2/CO در حضور نانوکاتالیست‌های سنتز شده به ترتیب زیر است:



واژه‌های کلیدی: پروسکایت، نانوکاتالیست، زیرکونیم، تبدیل خشک متان، گاز سنتز

مقدمه

فراوانی هستند. برای مثال، به‌کارگیری آن در فرایند فیشر تروپش، تشکیل فراورده‌های آلی، تولید متانول و اکسایش جزئی هیدروکربن‌ها از جمله کاربردهای گاز سنتز هستند. برای تولید گاز سنتز فرایندهای متداولی چون تبدیل متان با بخار آب و یا اکسایش جزئی گاز طبیعی و تبدیل خشک متان (DRM)^۱ وجود دارد [۱ تا ۳].

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

1. Dry reforming of methane

دیگر، امکان حضور عناصر موقعیت B (عناصر واسطه) به‌عنوان عضو فعال و A_2O_3 به‌عنوان پایه کاتالیست و به بیان دیگر ایجاد مکان‌های کاتالیستی B/A_2O_3 است.

قیمت ارزان، انعطاف‌پذیری بالای پروسکایت‌ها در ترکیب، خواص شیمی‌فیزیکی متنوع و بهبود سطح‌فعال به‌واسطه ایجاد تخلخل در سطح این مواد و همچنین، قابلیت در جذب و دفع اکسیژن، موجب شده است این مواد به‌عنوان مبدل‌های 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 $LaCoO_3$ به روش سیترات و نوع پایه‌دار آن با تلقیح محلول نیترات‌های کبالت و لانتانیم روی پایه‌های سیلیکا و آلومینا تهیه شد. کاتالیست ساخته شده $LaCoO_3$ عملکرد 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 می‌توان مربوط به اثر متقابل شدید پروسکایت و پایه 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 آلومینا باشد که همانند یک پایدارکننده مؤثر عمل می‌کند [۹]. در سال ۱۳۹۲ جهانگیری و همکارانش به بررسی و ساخت نانوکاتالیست پروسکایتی $LaNiO_3$ در فرایند تبدیل ترکیبی خشک و اکسایش جزئی متان پرداختند. آن‌ها در این کار پژوهشی عناصر Fe، Co 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 می‌شود. آن‌ها دریافتند که در نمونه‌های $LaNi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ، با افزایش میزان کبالت فعالیت کاتالیستی کاهش پیدا می‌کند. همچنین، نمونه‌های $LaNi_1$ کاتالیستی $Mg_xO_{3-\delta}$ و $LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ به ازای جانشانی ۰/۶ و نمونه‌ی

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 CO_2 و CH_4 و جلوگیری از پدیده گرم شدن زمین می‌کند که از نظر محیط‌زیستی اهمیت ویژه‌ای دارد. همچنین، تولید گاز سنتز با نسبت H_2/CO پایین که برای تولید هیدروکربن‌های با زنجیره بلند و اکسیژن‌دار مناسب است، می‌تواند خوراک خوبی برای فرایند فیشر تروپیش 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 معروف ذکر شده است.



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^۳ (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؛ در صورتی که تفکیک متان، واکنشی تعادلی و گرماگیر است و در دماهای بالا و فشارهای پایین میل به تشکیل کک دارد [۸].



مهم‌ترین مشکل تبدیل متان غیرفعال شدن سریع کاتالیست‌هایی است که در آن مورد استفاده قرار می‌گیرد 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 ABO_3 نقش مهمی را در تولید گاز سنتز داشته‌اند. تمایز این ساختارها با سایر کانی‌های

- میکروسکوپ روبشی الکترونی فیلیپس XL305FEG، برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها، استفاده شد.
 - برای تجزیه عنصری کاتالیست‌های ساخته شده از دستگاه Perkin-Elmer ICP/5500 استفاده شد.
 - اندازه‌گیری سطح نمونه‌ها با دستگاه Quantachrom CHEMBET 3000 انجام شد.
 - از میکروسکوپ مدل PHILIPS CM200 FEG برای تهیه تصاویرهای 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 $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$

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 $80^{\circ}C$ هم‌زده شد. ژل به‌دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در یک آون در دمای $110^{\circ}C$ خشک شد. نمونه به‌دست آمده در یک کوره الکتریکی با شیب دمایی $1^{\circ}C/min$ تا دمای $400^{\circ}C$ حرارت داده شد. پس از توقف نیم ساعت در این دما، دمای کوره با شیب $3^{\circ}C/min$ به $800^{\circ}C$ تحت اتمسفر هوای 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 ارائه شده در کار قبلی [۱۶] بود. متان و کربن دی‌اکسید در خوراک برابر ۱ و WHSV برابر با $15 \text{ lh}^{-1}\text{g}^{-1}$ به ازای یک گرم کاتالیست بود.

به ازای جانشانی 0.1 ، 0.9 و 1 ، بهترین فعالیت کاتالیستی را نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان دادند [۱۰ تا ۱۳]. با توجه به این‌که Zr در واکنش‌های اکسایش-کاهش به‌خوبی فعال است [۱۴]، در این پژوهش از عنصر Zr در ساختار پروسکایت استفاده شد. از طرفی دیگر وجود Mg در موقعیت A کاتالیست‌های پروسکایتی $MnNiO_3$ 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 گاز سنتز، نانوکاتالیست‌های پروسکایتی $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ به روش سیترات-سل-ژل تهیه و شناسایی شدند. رفتار کاتالیستی نمونه‌های تهیه شده در فرایند تبدیل خشک متان مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

برای تهیه نانوکاتالیست‌های پروسکایتی از نیکل نیترات آبدار $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, \text{Merck } 99.9\%)$ ، منیزیم نیترات آبدار $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, \text{Merck } 99\%)$ ، زیرکونیم اکسی نیترات آبدار $(ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, \text{Merck } 99.8\%)$ ، سیتریک اسید $(C_6H_8O_7 \cdot 6H_2O, \text{Merck } 99.99\%)$ و اتیلن گلیکول $(C_2H_8(OH)_2, \text{Merck } 99.99\%)$ استفاده شد. گازهای استفاده شده برای بررسی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست‌ها عبارت‌اند از: متان با خلوص 99.99% به‌عنوان واکنشگر، کربن دی‌اکسید با خلوص 99.9% به‌عنوان واکنشگر، نیتروژن با خلوص 99.99% به‌عنوان گاز رقیق‌کننده و واکنشگرها و هیدروژن با خلوص 99.99% 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 1.5406 \AA به‌عنوان منبع پرتو ایکس انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی الگوهای XRD نانوکاتالیست‌های سنتز شده

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده ($Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$) در شکل ۱ نشان داده شده است. این الگوها، نشان می‌دهد که Zr در ساختار بلوری پروسکایت $MgNiO_3$ ، تا x برابر ۰٫۴، بدون هیچ‌گونه ناخالصی جانشانی شده است [۱۷]. برای مقادیر بالاتر از ۰٫۴، تشکیل پیک‌های اضافه که متعلق به ترکیبات اکسیدی ZrO_2 و NiO است، صورت می‌پذیرد. ابعاد سلول واحد (a) برای مقادیر جانشانی شده Zr در نمونه‌های سنتز شده $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ با استفاده از الگوهای XRD محاسبه و در جدول ۱ آورده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش مقدار Zr در ساختار نتیجه با توجه به یکسان بودن شعاع یون Zr با Mg، منطقی است. این نتیجه‌ها با جدول نشان هم‌خوانی دارد [۱۸].

اندازه بلوری نمونه‌های تهیه شده به وسیله معادله شرر با توجه به تیزترین قله در پراش پرتو ایکس نیز محاسبه و نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمامی ذرات در مقیاس نانو ظاهر شده است.

تجزیه عنصری (ICP) و بررسی مساحت سطح (BET) نمونه‌ها $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$

تجزیه عنصری و مساحت سطح کاتالیست‌های تهیه شده در جدول ۲ ارایه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر جزیبی Zr، Ni و Mg (wt.%) نزدیک به مقادیر نظری هستند (گزارش شده در پرانتز). مساحت سطح کاتالیست‌ها در گستره ۱۷ تا $30 \text{ m}^2/\text{g}$ مشاهده می‌شود.

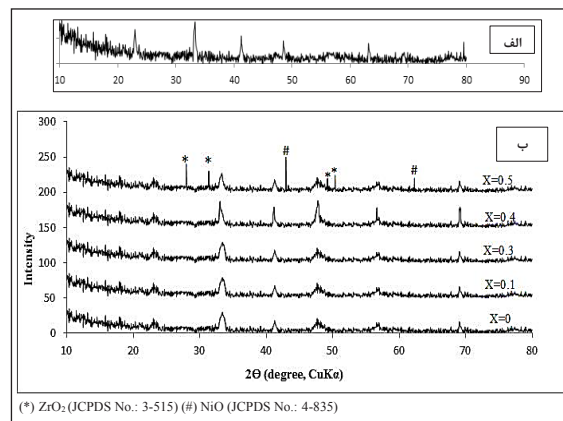
جدول ۲ مساحت سطح، درصد عنصرها و اندازه بلوری نمونه‌های $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ تهیه شده با نسبت‌های وزنی متفاوت

$Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$					
X	Mg (wt.%)	Zr (wt.%)	Ni (wt.%)	SA ² (m ² /g)	D (nm)
۰	۳۰٫۳ (۲۹٫۳)**	۰٫۰ (۰٫۰)	۶۹٫۷ (۷۰٫۷)	۲۷	۲۳
۰٫۳	۱۵٫۷ (۱۶٫۵)	۲۷٫۸ (۲۶٫۵)	۵۶٫۶ (۵۷٫۰)	۲۹	۱۹
۰٫۴	۱۲٫۹ (۱۳٫۳)	۳۴٫۷ (۳۳٫۲)	۵۲٫۴ (۵۳٫۵)	-	۳۰
۰٫۵	۱۱٫۳	۳۶٫۲	۵۲٫۲	۱۷	۳۹

* محاسبه شده به وسیله ICP
** مقادیر نظری درصد وزنی در پرانتز گزارش شده است.

ریخت‌شناسی نمونه‌های تهیه شده $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$

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 $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ نشان داد که ذرات در جانشانی Zr تا مقدار ۰٫۳، از یکنواختی به نسبت خوبی برخوردارند که تک‌فاز بودن ساختار پروسکایتی را نتیجه می‌دهد. این نتیجه‌ها با الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده نیز هم‌خوانی دارند.

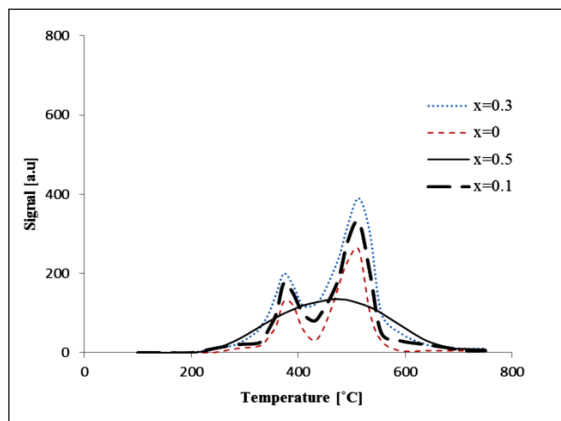


شکل ۱ (الف) الگوی XRD نمونه $MgNiO_3$ مرجع [۱۷] و (ب) الگوهای XRD نانوکاتالیست‌های $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$

جدول ۱ طول سلول واحد (a (Å)) به دست آمده از الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$

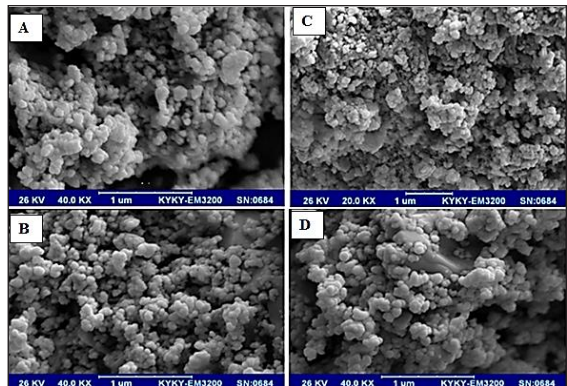
$Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$	
X	طول سلول واحد (a) (Å)
۰	۳٫۸۶۹
۰٫۱	۳٫۸۶۹
۰٫۳	۳٫۸۶۸

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 H_2 بیشتر شده است. کاهش مطلوب ترکیب حاوی Zr با نتیجه به‌دست‌آمده از پژوهش Tian و همکارانش همخوانی دارد. آن‌ها نشان دادند که در سامانه $MgO-ZrO_2$ تحرک‌پذیری اکسیژن شبکه زیاد است که منجر به کاهش بهتر نمونه می‌شود [۱۴].



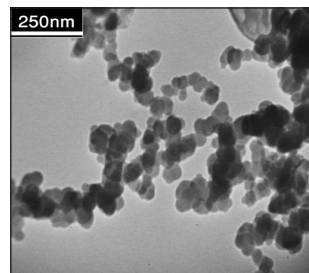
شکل ۵ نمودارهای TPR برای نمونه‌های کلسینه شده $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$

بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه‌های تهیه شده $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ درصد تبدیل متان و کربن دی‌اکسید و بهره‌فرآورده‌ها 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 ۱:۱ در گستره دمایی ۶۰۰ تا ۸۰۰°C در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، نتیجه‌ها نشان می‌دهد که درصد تبدیل متان و کربن دی‌اکسید با افزایش دمای واکنش افزایش می‌یابد. هرچند که، تبدیل متان کمتر از کربن دی‌اکسید است. این رفتار می‌تواند به دلیل مصرف CO_2 در واکنش ۲ باشد. افزون بر این، بهره H_2 و CO با افزایش دمای واکنش در حضور کاتالیست افزایش یافته است. از طرفی بهره CO همواره بالاتر از بهره H_2 است. برای این نمونه‌ها فعالیت کاتالیستی بستگی به مقدار Zr جایگزین شده دارد. به گونه‌ای که تا $x \leq 0.3$ ، ترتیب فعالیت این نمونه‌ها به صورت زیر



شکل ۳ تصویرهای SEM نانوکاتالیست‌های تهیه شده $(Mg_{1-x}Zr_xNiO_3)$ (A) برابر با ۰، (B) برابر با ۰٫۱، (C) برابر با ۰٫۳ و (D) برابر با ۰٫۵

تصویر TEM نانوکاتالیست پروسکایتی $Mg_{0.7}Zr_{0.3}NiO_3$ در شکل ۴ نشان داده شده است. این تصویر نشان می‌دهد که ذرات نمونه تهیه شده شبه کره‌ای است و از یکنواختی بسیار خوبی برخوردارند.



شکل ۴ تصویر TEM نانوکاتالیست پروسکایتی $Mg_{0.7}Zr_{0.3}NiO_3$

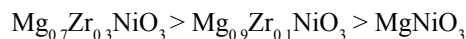
بررسی نمودارهای TPR برخی نمونه‌های تهیه شده $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ به منظور بررسی میزان کاهش‌پذیری نمونه‌های تهیه شده $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ با نسبت‌های وزنی متفاوت، آزمون TPR به کارگرفته شد. نمودارهای به‌دست آمده در شکل ۵ ارایه شده‌اند. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود ساختار پروسکایتی $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ در دو ناحیه کاهیده شده است. مرحله اول در گستره دمایی ۳۰۰ تا ۴۰۰°C رخ می‌دهد که نشان‌دهنده کاهش Ni^{3+} به Ni^{2+} است. مرحله دوم کاهش در گستره دمایی ۵۰۰ تا ۶۰۰°C صورت گرفته که می‌تواند بیانگر تبدیل Ni^{2+} به Ni^0

است:

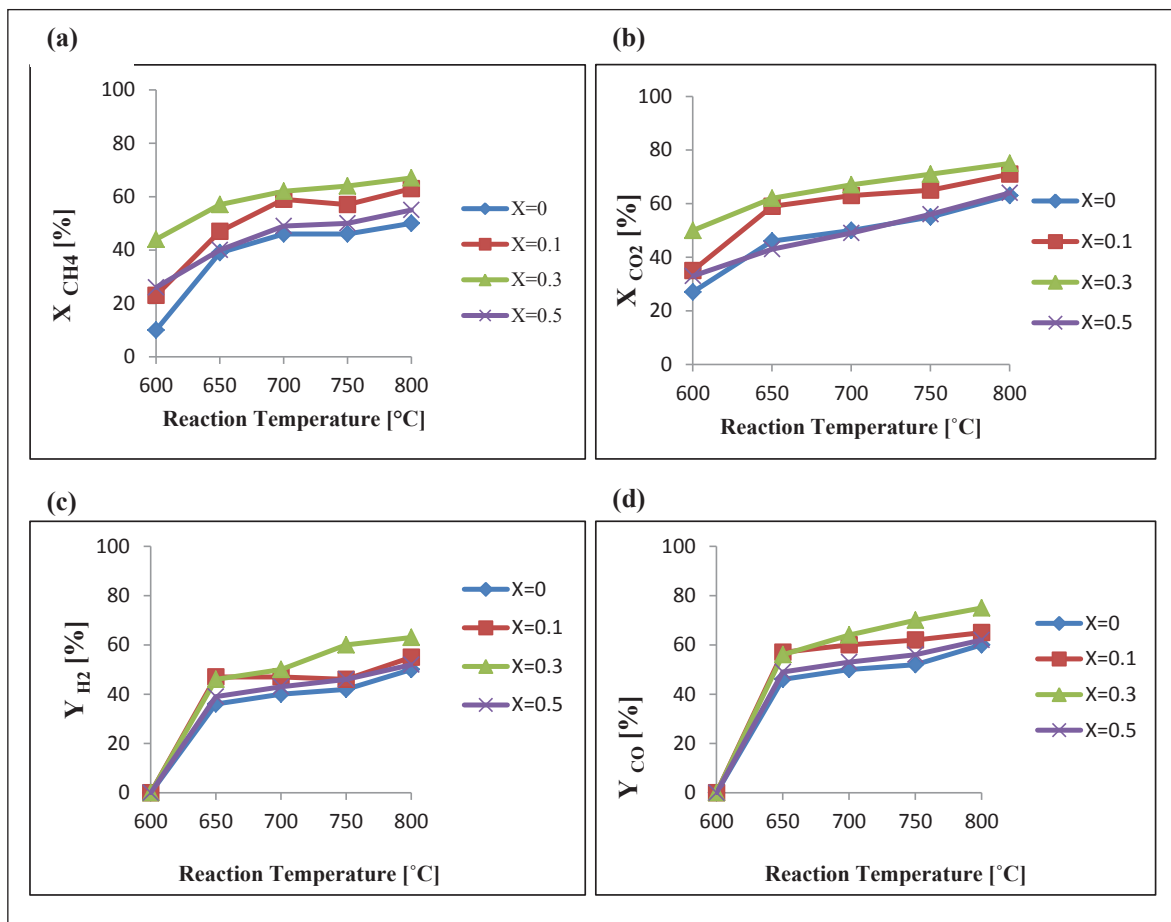
صورت می‌پذیرد.

شکل ۷ تبدیل CH_4 و CO_2 و بهره‌های H_2 و CO را با گذشت زمان در دمای $750^\circ C$ برای نمونه‌های $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، تبدیل متان و کربن دی‌اکسید و بهره‌های H_2 و CO با گذشت زمان، روندی به تقریب ثابت را دارند که حاکی از پایداری خوب این نانوکاتالیست‌ها در بازه زمانی به کار گرفته شده است.

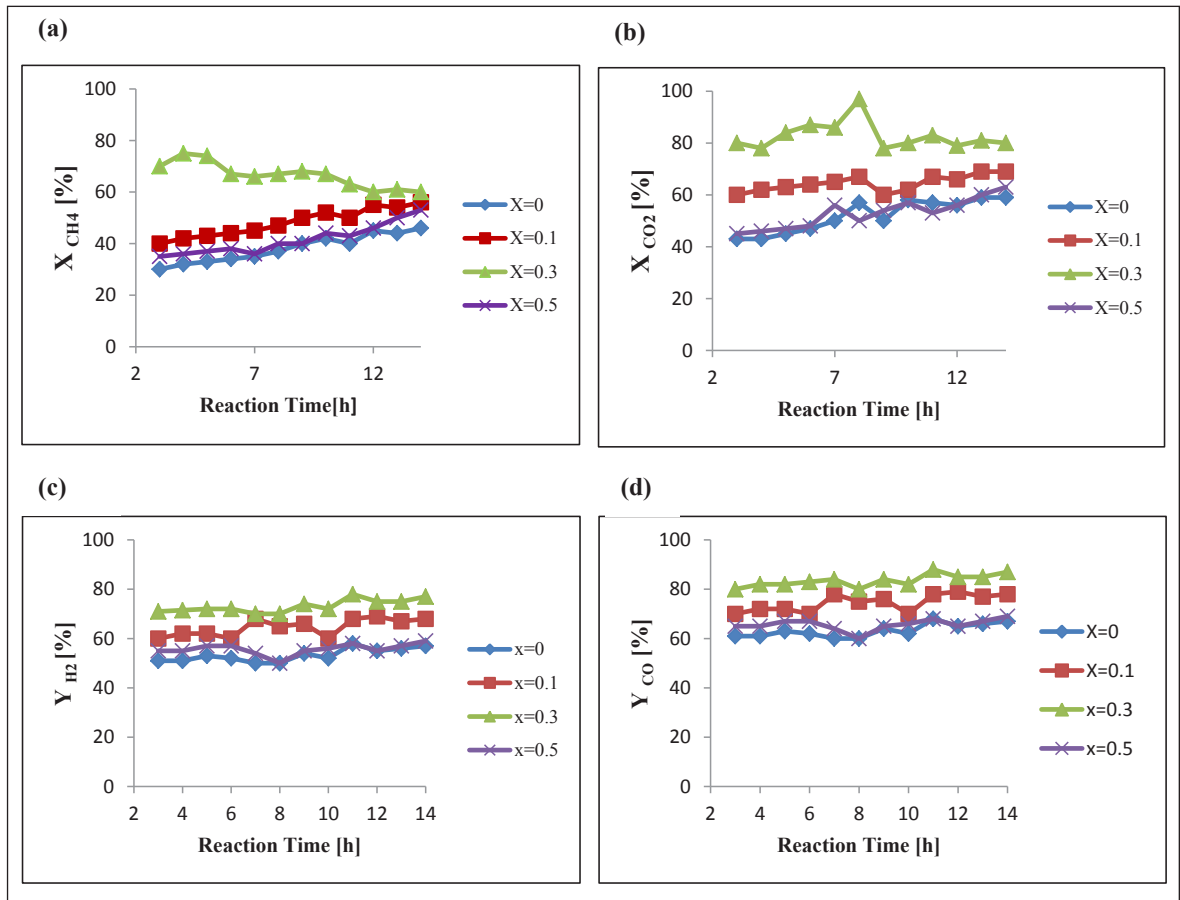
همچنین، نسبت H_2/CO به دست آمده در حضور نانوکاتالیست‌های تهیه شده در شکل ۸ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که نسبت H_2/CO برای نانوکاتالیست‌های پروسکائیتی $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ به ازای جانشانی $X \leq 0.3$ حدود ۱ است در حالی که



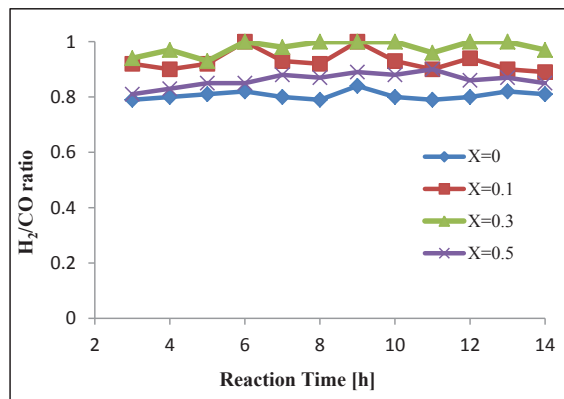
روند به دست آمده را می‌توان با نتیجه‌های پژوهش Choque مقایسه کرد [۱۹ و ۲۰]. با توجه به نیکل فلزی تشکیل شده به وسیله H_2 و همچنین حفره‌های اکسیژن تشکیل شده در سامانه $MgO-ZrO_2$ ، انتقال آسان اکسیژن در کاتالیست‌هایی که در آن‌ها Zr جانشانی شده است، بهتر صورت می‌گیرد که می‌تواند در فعال شدن این نوع کاتالیست‌ها نقش مؤثری داشته باشد [۱۴ و ۲۱]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش بیشتر مقدار Zr در نمونه‌ها که منجر به تشکیل اکسیدهای دیگری (X برابر با ۰٫۵) در کنار فاز پروسکائیتی می‌شود، افت نسبی فعالیت کاتالیستی



شکل ۶ درصد تبدیل CH_4 (a)، CO_2 (b)، بهره H_2 (c) و CO (d) برحسب دمای واکنش در حضور نمونه‌های $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ در فرایند تبدیل خشک متان (WHSV) برابر با ۱۵ l/(h.g) و CH_4/CO_2 برابر با ۱/۱)



شکل ۷ درصد تبدیل CH_4 (a)، CO_2 (b)، بهره H_2 (c) و CO برحسب زمان واکنش در دمای $750^\circ C$ در حضور نمونه‌های $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ در فرایند تبدیل خشک متان (WHSV) برابر با $15 l/(h.g)$ و CH_4/CO_2 برابر با $(1/1)$



شکل ۸ نسبت‌های H_2/CO نانوکاتالیست‌های پروسکایتی $Mg_{1-x}Zr_xNiO_3$ برحسب زمان واکنش در فرایند تبدیل خشک متان (WHSV) برابر با $15 l/(h.g)$ و CH_4/CO_2 برابر با $(1/1)$

این نسبت برای مقادیر بالاتر، اندکی کمتر از ۱ است. به عبارت دیگر، می‌توان نتیجه گرفت که واکنش‌های ۱ و ۲ واکنش‌های اصلی در این فرایند هستند. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که ساختارهای پروسکایتی برای تولید هیدروژن بیشتر، بسیار مناسب هستند که این رفتار کاتالیستی با پژوهش جهانگیری و همکارانش هم‌خوانی دارد [۱۲].

نتیجه‌گیری

بررسی الگوهای XRD نانوکاتالیست‌های سنتز شده، نشان می‌دهد که Zr در ساختار بلوری پروسکایت $MgNiO_3$ ، تا x برابر 0.4 ، بدون هیچ‌گونه ناخالصی جانمایی شده است. تصویرهای

افزایش مقدار Zr تا x برابر با ۰٫۳ افزایش می‌یابد ولی افزایش زیاد مقدار Zr (x برابر با ۰٫۵) موجب افت فعالیت کاتالیست می‌شود.

SEM و TEM نانوکاتالیست‌های سنتز شده نشان می‌دهند که ذرات شبه کروی بوده و اندازه آن‌ها در مقیاس نانو است. فعالیت کاتالیستی نمونه‌های سنتز شده در فرایند تبدیل خشک متان با

مراجع

- [1] Arandiyani, 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.
- [9] جوان پور، ش: خدادادی، ع؛ نشریه دانشکده فنی، ۳، ۳۳۳ - ۳۳۷، ۱۳۸۲.
- [10] Jahangiri A.; Aghabozorg, H.R.; Pahlavan-zadeh, H.; Towfighi, J.; International Journal of Chemical Reactor Engineering, 12, 1-10, 2014.
- [11] Jahangiri A.; Aghabozorg, H.R.; Pahlavan-zadeh, H.; International Journal of Hydrogen Energy, 37, 9977-9984, 2012.
- [12] Jahangiri A.; Pahlavan-zadeh, 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.; Jazayeri, 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 Quimica 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.

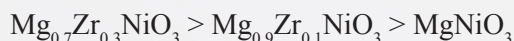
Synthesis of specific ionic liquids by halide anion metathesis and comparison with acid-base neutralization method

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

Received: 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 H_2/CO ratio was as below:



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