

تولید هیدروژن با استفاده از فرایند انتقال آب - گاز بر روی نانوکاتالیست های فلزهای نجیب بر پایه آلومینیوم اکسید پایدار شده با منیزیم اکسید

فرشته مشکانی، مهران رضایی*⁺

کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه کاتالیست و مواد پیشرفته

چکیده: فرایند انتقال آب - گاز یکی از قدیمی ترین واکنش های کاتالیستی ناهمگن می باشد که در صنعت برای تولید هیدروژن با خلوص بالا و کاهش کربن مونوکسید از گاز سنتز به کار می رود. در این پژوهش، نانوکاتالیست های فلزهای نجیب (Pt, Ru, Rh, Ir, Pd) بر روی پایه آلومینیوم اکسید پایدار شده با منیزیم اکسید ساخته شد و در فرایند انتقال آب - گاز دما بالا برای تولید هیدروژن با خلوص بالا به کار گرفته شد. کاتالیست های تهیه شده با روش های پراش پرتو اشعه ایکس (XRD)، اندازه گیری مساحت سطح با روش جذب سطحی نیتروژن (BET)، آنالیز احيای برنامه ریزی شده دمایی (TPR)، جذب شیمیایی هیدروژن سولفید و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. بررسی ویژگی های ساختاری کاتالیست های تهیه شده بیانگر آن بود که کاتالیست ها دارای مساحت سطحی در بازه ۸۵ تا $179 \text{ m}^2/\text{g}$ هستند. آنالیز TEM این کاتالیست ها نیز نشان دهنده ساختار نانوبلورهای با متوسط اندازه کوچک تر از ۵ نانومتر می باشد که نتیجه های به دست آمده در تطابق با نتیجه های به دست آمده از آنالیز جذب شیمیایی هیدروژن سولفید برای محاسبه اندازه بلوری فلز فعال می باشد. همچنین بررسی فعالیت کاتالیست ها در فرایند انتقال آب گاز نشان داد که از میان کاتالیست های ساخته شده، تبدیل کربن مونوکسید بر روی کاتالیست های Rh و Ru بیش تر بوده که ناشی از انجام همزمان واکنش جانبی متاناسیون می باشد. نتیجه های کاتالیستی نشان داد که میزان تشکیل متان بر روی کاتالیست Pt ناچیز بوده و می توان چنین بیان کرد که تمام تبدیل کربن مونوکسید بر روی این کاتالیست مربوط به واکنش انتقال آب - گاز می باشد. افزون بر این، کاتالیست Pt در مدت زمان ۱۰ ساعت فعالیت پایداری را بدون کاهش در میزان تبدیل مونوکسید کربن نمایش داد.

واژه های کلیدی: تولید هیدروژن؛ انتقال آب - گاز؛ فلزهای نجیب؛ نانوکاتالیست.

KEYWORDS: Hydrogen production; Water gas shift reaction; Nobel metals; Nanocatalyst.

مقدمه

واکنش انتقال آب - گاز (واکنش ۱) یکی از قدیمی ترین واکنش های کاتالیستی ناهمگن در صنعت می باشد که برای

+E-mail: rezaei@kashanu.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

بسیاری از پژوهش‌ها علت این امر را در نتیجه افزایش نرخ تجزیه (فرمیت) ماده واسطه به‌وسیله تضعیف باندهای C-H می‌دانند [۱۹-۲۴]. در این پژوهش، از یک دسته نانوکاتالیست‌های فلزهای نجیب پایه‌دار شده بر روی اکسید پایدار آلومینیوم شده با منیزیم اکسید در فرایند انتقال آب - گاز دما بالا استفاده شده است. همچنین در ادامه تاثیر پارامترهای عملیاتی بر روی تبدیل کربن مونوکسید و نیز پایداری کاتالیست با بیش‌ترین فعالیت در طی زمان نیز مورد مطالعه قرار گرفته است.

بخش تجربی

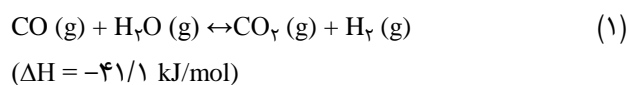
روش تهیه نمونه

در این پژوهش پایه آلومینیوم اکسید پایدار شده با منیزیم اکسید به روش رسوب‌گیری ساخته شد. به این منظور، در آغاز محلول‌های آبی آلومینیوم نیترات و منیزیم نیترات با غلظت یک مولار و با نسبت مشخص، به طوری که نسبت مولی $Mg/Al=7/1$ باشد، در دمای $90^{\circ}C$ تهیه شد. سپس محلول آبی آمونیاک (۲۵ wt٪) به‌صورت قطره‌ای در دمای اتاق به محلول افزوده شد تا زمانی که pH محلول به $10/5$ رسید. رسوب به دست آمده صاف شد و چندین بار با آب مقطر برای حذف مؤثر یون‌ها شستشو داده شد. در ادامه، فراورده‌ی نهایی در دمای $80^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و در دمای مورد نظر $975^{\circ}C$ با شیب $5^{\circ}C/min$ به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. در مرحله بعد، کاتالیست‌های فلزهای نجیب به روش تلقیح پایه در محلول دارای جزء فعال مورد نظر $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ ، $Rh(NH_3)_6(NO_3)_6$ ، $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ و $Ru(NO)_4(NO_3)_3$ با غلظت معین برای رسیدن به میزان فلز فعال برابر یک درصد وزنی به مدت ۲ ساعت تهیه شدند. سپس در دمای $80^{\circ}C$ و به مدت ۲۴ ساعت خشک و در دمای $500^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند [۲۵-۲۷].

تجهیزات تعیین ویژگی‌ها

الگوی پراش پرتوی اشعه ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (Philips-PW-1840) و با منبع تشعشع Cu-K α و فیلتر Ni تعیین شد. مساحت سطح ویژه نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه آنالیز کننده خودکار جذب سطحی گاز (Tristar 3020, Micromeritics) به روش جذب سطحی نیتروژن در دمای $196^{\circ}C$ - تعیین شد. توزیع اندازه حفره‌ها نیز با استفاده از

تولید هیدروژن با خلوص بالا از گاز سنتز برای استفاده در واحدهای پالایشگاهی و همچنین حذف کربن مونوکسید از هیدروژن در کاربردهای پیل سوختی به کار می‌رود [۱-۳].



به طور کلی در فرآیند انتقال آب - گاز چهار نوع کاتالیست استفاده می‌شود. نوع اول، کاتالیست‌های اکسید آهن ارتقا یافته است که برای انجام واکنش در دماهای به نسبت بالا ($350^{\circ}C - 450^{\circ}C$) به کار می‌روند و بنابراین کاتالیست‌های انتقال دما بالا نامیده شده‌اند. نوع دوم، کاتالیست‌های مس اکسید - روی است که کاتالیست انتقال دما پایین نامیده شده زیرا در بازه‌ی دمایی به نسبت پایین ($190^{\circ}C - 250^{\circ}C$) استفاده می‌شوند. نوع سوم، کاتالیست‌هایی هستند که سولفیدهای مولیبدن و کبالت را به عنوان عناصر فعال به کار می‌برند و این نوع کاتالیست‌ها در برابر گوگرد مقاوم بوده و می‌توانند در جریان‌های گاز ترش شامل گوگرد استفاده شوند. از این رو کاتالیست‌های انتقال گاز ترش نامیده می‌شوند. نوع چهارم - کاتالیست‌های انتقال دما متوسط هستند که در بازه‌ی دمایی بین دماهای کاربردی کاتالیست‌های دما بالا و دما پایین عمل می‌کنند. به‌طور معمول این کاتالیست‌ها دارای مس هستند که در واقع کاتالیست‌های دما پایین اصلاح شده (به طور معمول با آهن اکسید) برای فعالیت در دماهای اندکی بالاتر از کاتالیست دما پایین ($350^{\circ}C - 375^{\circ}C$) می‌باشند [۴-۷].

کاتالیست‌های تجاری دو دسته اول برای شرایط عملیاتی مناسب صنعت تولید هیدروژن (برای مثال عملیات پیوسته، شرایط آغاز و خاموشی کنترل شده) طراحی شده اند و هنگامی که در برابر شروع و خاموشی تند یا سیکل‌های اکسایش - کاهش زیاد قرار بگیرند مناسب نیستند. این شرایط در طول عمر کاتالیست‌های سامانه پیل سوختی به فراوانی دیده می‌شود. از این رو امروزه دسته دیگری از کاتالیست‌های پیشرفته که فلزهای فعال پایه‌دار هستند نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. از جمله از مهم‌ترین این پایه‌ها می‌توان به CeO_2 ، Al_2O_3 ، TiO_2 و ZrO_2 اشاره کرد [۸-۱۳]. همچنین به خوبی دانسته شده است که فلزهای نجیب همچون Pt ، Ir ، Rh و Ru برای واکنش انتقال آب - گاز نقش فلز فعال بازی می‌کنند [۱۸-۱۴] که نرخ واکنش انتقال آب - گاز بر روی این کاتالیست‌ها با اصلاح پایه و نیز افزودن ارتقا دهنده‌ها افزایش می‌یابد. پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که چنانچه از ارتقادهنده‌ها یا اصلاح کننده‌های قلیایی استفاده شود، عملکرد این کاتالیست‌ها بهبود می‌یابد [۲۱-۱۹، ۱۱].

جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌های فلزهای نجیب.

کاتالیست	مساحت ویژه (m ² /g)	حجم حفره (cm ³ /g)	قطر حفره (nm)	ظرفیت H ₂ S (wt. ppm)	مساحت ویژه فلز (m ² /g)	اندازه کریستالی فلز (nm)
Pt/Spinel	۸۵/۵۶	۰/۲۳۸	۱۰/۶۶	۲۹۵	۰/۶۷	۴/۲۴
Pd/Spinel	۱۷۹/۱۰	۰/۲۲۲	۴/۹۶	۴۵۰	۱/۰۲	۱/۵۳
Rh/Spinel	۱۵۹/۰	۰/۲۷۶	۶/۹۵	۱۶۵۰	۳/۷۵	۱/۲۸
Ru/Spinel	۱۲۰/۸۴	۰/۲۵۳	۷/۵۳	۷۰۰	۱/۵۹	۳/۹۶
Ir/Spinel	۹۵/۳۳	۰/۲۶۲	۸/۹۵	۶۲۵	۱/۴۰	۱/۸۶
Spinel	۳۶/۶۰	۰/۱۴۲	۱۴/۳۳	-	-	-

با استفاده از یک راکتور کوارتزی بستر ثابت با طول ۶۰۰ mm و قطر داخلی ۷mm در فشار اتمسفری مورد بررسی قرار گرفت. پیش از بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه تهیه شده، قرص‌های کاتالیست کلسینه شده خرد و ذره‌ها با اندازه ۰/۲۵ mm - ۰/۵ mm برای انجام واکنش انتخاب شد. مخلوط گازی با جریان ۵۰ mL/min دارای ۱۵٪ حجمی CO، ۷۵٪ حجمی H₂ و ۱۰٪ حجمی CO₂ و نسبت مولی بخار به گاز خشک برابر با ۰/۶ برای انجام واکنش بر روی بستر کاتالیست عبور داده شد. پیش از انجام واکنش، کاتالیست کلسینه شده (۱۰۰ میلی گرم) در عملیات گرمایی در دمای ۴۰۰°C توسط جریان هیدروژن با جریان ۲۰ mL/min به مدت ۲ ساعت احیا شد. همچنین برای تعیین ترکیب خوراک و فرآورده‌ها از دستگاه کروماتوگرافی گاز مدل HID YL-6100 مجهز به ستون موئینه Carboxen 1010 ساخت شرکت Supelco استفاده شده است. آزمون‌های راکتوری در فشار اتمسفری و در بازه‌ی دمایی ۵۰۰-۳۰۰°C با فاصله‌های دمایی ۵۰°C انجام شد و میزان تبدیل مونوکسیدکربن با استفاده از معادله زیر محاسبه شد.

$$X_{CO} (\%) = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100\% \quad (3)$$

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های ساختاری

ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌های فلزهای نجیب در جدول ۱ گزارش شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود کاتالیست‌های Pt و Ir دارای اندازه حفره‌های بزرگ‌تری از کاتالیست‌های Rh، Ru و Pd می‌باشند. نتیجه‌های به‌دست آمده همچنان نشان می‌دهد

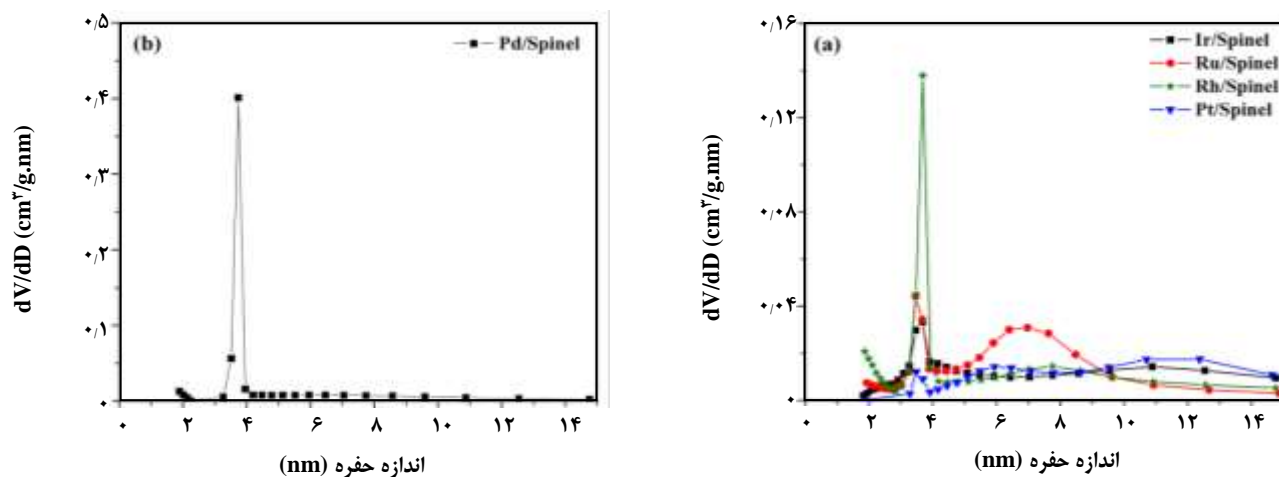
روش Barrett-Joyner-Halenda به دست آمد. آنالیز جذب شیمیایی هیدروژن سولفید به منظور تعیین سطح ویژه فلز فعال استفاده شد. فرض شده است که فلزهای نجیب به صورت تک لایه بر روی پایه توزیع شده اند. به عبارت دیگر، سطح ویژه فلز با استفاده از $S_0 = 440 \times 10^{-8}$ ، برابر با ۱ m²/g محاسبه شد که S₀ ظرفیت جذب سطحی گوگرد کاتالیست می‌باشد، (μg. S/ g_{metal}). قطر متوسط یک ذره کاتالیست از معادله زیر تخمین زده شد که d_{metal} بر حسب nm و X_{metal} درصد وزنی فلز در حالت احیا شده می‌باشد [۲۸].

$$d_{Metal} = \frac{6 \times wt. \% \times 440}{S_0 \times \rho \times 100} \quad (2)$$

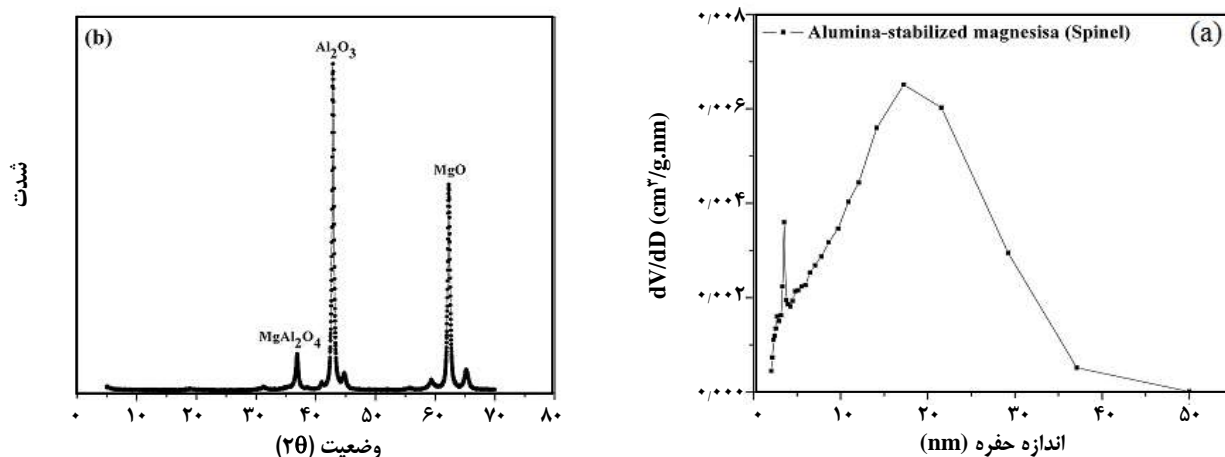
به منظور بررسی و مطالعه قابلیت احیای کاتالیست‌های تهیه شده در شرایط گوناگون آنالیز احیای برنامه ریزی شده دمایی با استفاده از یک دستگاه خودکار (Chemisorb 2750, Micromeritics) تجهیز شده با یک آشکارساز هدایت گرمایی (TCD) انجام شد. کاتالیست‌های کلسینه شده (۵۰ میلی‌گرم) تحت عملیات گرمایی (با شیب ۱۰ °C/min) در جریان مخلوطی از ۱۰ درصد حجمی هیدروژن در آرگون با شدت جریان ۲۰ mL/min قرار گرفتند. پیش از انجام این آنالیز نمونه‌ها در یک اتمسفر بی اثر (Ar) در دمای ۲۵۰ °C و به مدت ۲ ساعت تحت عملیات گرمایی قرار گرفتند. ریخت شناسی و اندازه بلوری نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, JEOL-JSM-2010) که در ۲۰۰ ولت کار می‌کرد تعیین شد.

ارزیابی کاتالیست (آزمون راکتوری)

فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده در واکنش انتقال آب گاز دما بالا



شکل ۱- توزیع اندازه حفره‌های کاتالیست‌های احیاء شده [۲۶].



شکل ۲- (a) توزیع اندازه حفره‌ها و (b) الگوی XRD پایه کاتالیست (Spinel) [۲۶].

در ساختار و توزیع اندازه حفره‌ها می‌شود. شکل ۱ توزیع اندازه حفره‌های کاتالیست‌های فلزهای نجیب پایه دار شده بر روی آلومینیوم اکسید پایدار شده با منیزیم اکسید (Spinel) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود کاتالیست‌های Ru، Rh و Pd یک توزیع اندازه حفره‌های باریکی را نشان می‌دهند، در حالی که کاتالیست‌های Pt و Ir توزیع اندازه حفره‌های بازتری را دارا هستند [۲۶].

شکل (۲-ا) نشان می‌دهد که توزیع اندازه حفره‌های پایه کاتالیست پیش از عمل تلقیح به طور کامل با توزیع اندازه حفره‌های کاتالیست‌ها متفاوت می‌باشد، شکل (۱-ب). نتیجه‌های به دست آمده نشان داده است که اندازه حفره‌ها به مقدارهای کوچک‌تر

که مساحت سطحی ویژه کاتالیست‌های Ru، Rh و Ir بیشتر از کاتالیست Pt است. حجم حفره‌ها نیز برای تمامی کاتالیست‌ها بیش‌تر از ۲۰۰ mL/kg می‌باشد. نکته جالب آن است که مساحت سطحی ویژه کاتالیست‌های تهیه شده بعد از کلسیناسیون و احیاء به مراتب بیش‌تر از مساحت سطحی ویژه پایه کاتالیست است. مساحت سطحی ویژه پایه در حدود ۳۶/۶ m²/g بوده و این در حالی است که مساحت سطحی ویژه کاتالیست‌ها بیش‌تر از این مقدار هستند [۲۶]. علت این اختلاف می‌تواند به دلیل تغییر در توزیع اندازه حفره‌های پایه کاتالیست پس از تلقیح پایه با نمک‌های فلزی و کلسیناسیون و احیاء کاتالیست‌های تلقیح یافته باشد. در خلال فرایند کلسیناسیون تجزیه نمک‌های فلزی سبب تغییر

نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود کاتالیست‌های فلزهای نجیب دمای احیاء پایینی را از خود نشان می‌دهند. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که کاتالیست‌های Ru، Rh و Ir پایین‌ترین دمای احیاء را دارا هستند و این در حالی است که کاتالیست‌های Pd و Pt دارای بیش‌ترین میزان برخورد متقابل با پایه بوده که در نتیجه دارای دمای احیاء بالاتری می‌باشند [۲۶].

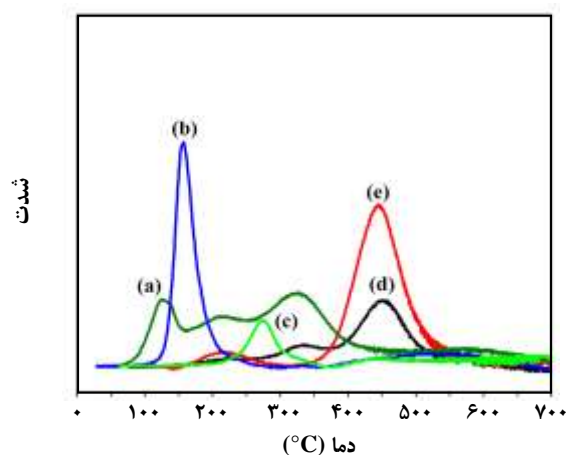
برای کاتالیست‌های Ru و Ir یک پیک منفرد در منحنی TPR آنها دیده شده است درحالی‌که کاتالیست‌های دیگر بیش از یک پیک احیاء را از خود نشان داده‌اند که بیانگر آن است که در این کاتالیست‌ها جزء فعال فلزی به صورت گونه‌های گوناگون با درجه احیاء شونگی متفاوت وجود دارند [۲۶].

آنالیز TEM کاتالیست‌های تهیه شده در شکل ۴ نشان دهنده آن است که بلورهای اجزای فعال به صورت کامل پراکنده بر روی پایه کاتالیست پخش شده‌اند و اندازه متوسط آن‌ها کوچک‌تر از ۵ نانومتر می‌باشد که نتیجه‌های به دست آمده در تطابق با نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز جذب شیمیایی هیدروژن سولفید می‌باشد.

فعالیت و عملکرد کاتالیست‌ها

نتیجه‌های آزمون راکتوری انجام شده برای بررسی میزان تبدیل کربن مونوکسید کاتالیست‌های فلزهای نجیب بر روی منیزیم آلومینات در نمودار (۵-ا) آورده شده است. نتیجه‌ها بیانگر آن است که برای کاتالیست‌های Ru، Rh و Pt با افزایش دما تا ۴۰۰ °C میزان تبدیل کربن مونوکسید افزایش و در دماهای بالاتر کاهش می‌یابد، حال آن‌که در مورد کاتالیست‌های Pd و Ir که فعالیت اندکی دارند این روند همواره با افزایش دما افزایشی است. افزون بر این در میان کاتالیست‌های تهیه شده کاتالیست‌های Ru و Rh بیش‌ترین و Ir کم‌ترین تبدیل مونوکسید کربن را نشان می‌دهد. شکل (۵-ب) نیز غلظت متان تشکیل شده در دماهای گوناگون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود بیش‌ترین غلظت متان تشکیل شده نیز مربوط به کاتالیست‌های Ru و Rh می‌باشد که به‌عنوان کاتالیست‌های فعالی برای فرایند متاناسیون کربن مونوکسید نیز شناخته می‌شوند [۳۱ - ۲۹].

چنین دانسته شده است ترکیب فلز و اکسید فلزی در کنار یکدیگر می‌تواند یک یا چند واکنش ابتدایی را از جمله اکسایش مونوکسید کربن، تفکیک بخار آب و نیز تجزیه فرمیت (واسطه واکنش) را بهبود بخشیده که در مجموع واکنش انتقال آب - گاز را تشکیل می‌دهد

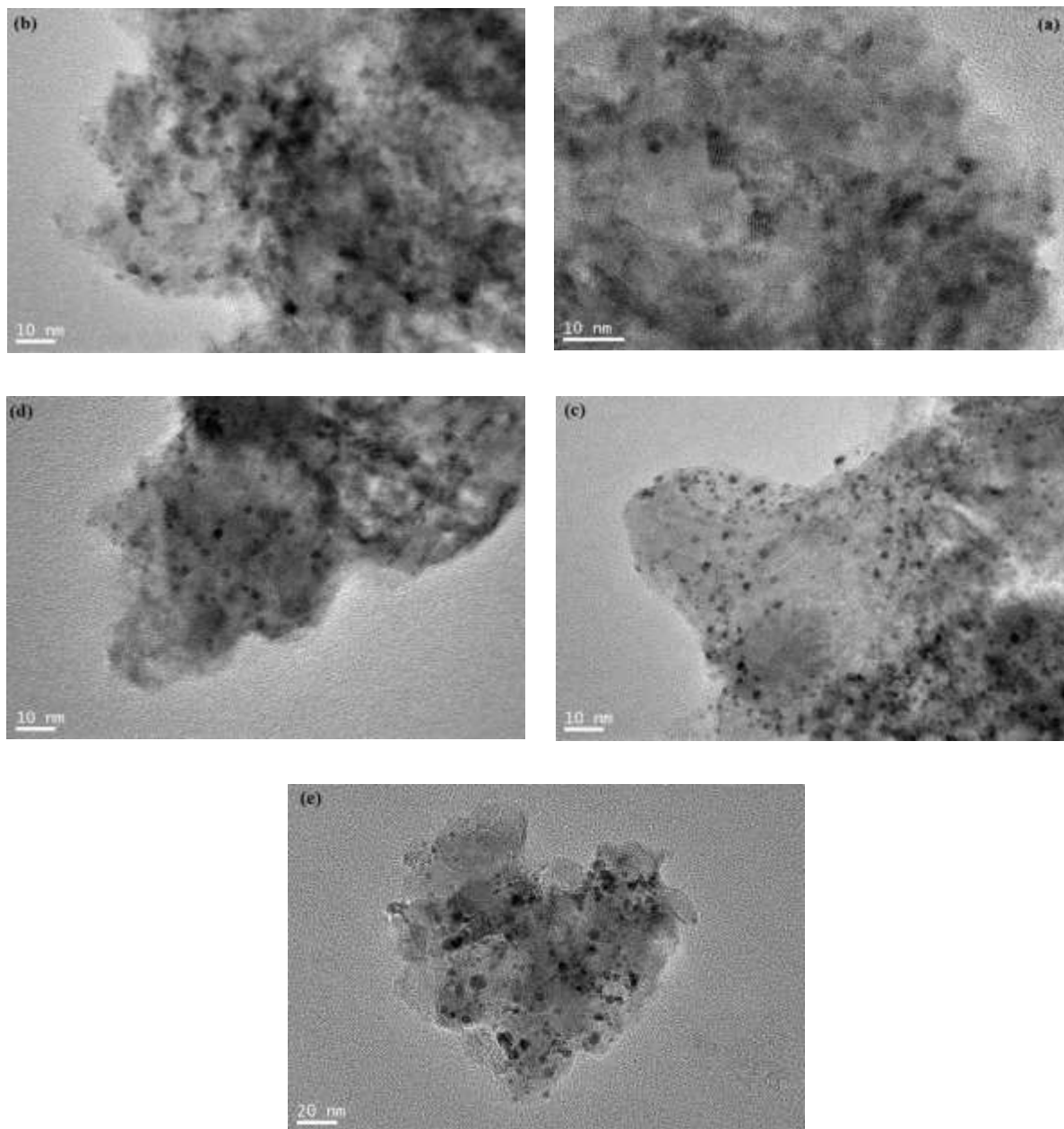


شکل ۳- آنالیز TPR کاتالیست‌های فلزات نجیب، (a) Rh، (b) Ru، (c) Ir، (d) Pt و (e) Pd [۲۶].

و حجم حفره‌ها به مقادیرهای بیش‌تر به ویژه برای کاتالیست‌های Ru، Rh و Pd تغییر یافته است، جدول ۱، در نتیجه این کاتالیست‌ها مساحت سطحی ویژه بیش‌تر از کاتالیست‌های Ir و Pt و پایه کاتالیست دارا می‌باشند. اندازه کریستالی جزء فعال فلزی که با استفاده از آنالیز جذب شیمیایی H_2S تعیین شده‌اند نشان می‌دهد از آنجایی‌که فلزهای اندازه کریستالی کوچک‌تری را نسبت به اندازه حفره‌های پایه کاتالیست دارا هستند، جدول ۱، سبب می‌شود که اجزاء فعال فلزی بتوانند به داخل حفره‌های پایه کاتالیست وارد شده و سبب تغییر در توزیع اندازه حفره‌های پایه و افزایش در مساحت سطحی ویژه کاتالیست‌ها در مقایسه با پایه کاتالیست بشوند [۲۶].

جدول ۱ همچنین نشان می‌دهد که کاتالیست‌های Ru و Rh دارای بالاترین میزان ظرفیت جذب H_2S و در نتیجه بالاترین میزان مساحت ویژه سطحی فلز فعال بوده درحالی‌که کاتالیست‌های Pd و Pt کم‌ترین میزان ظرفیت جذب H_2S و در نتیجه کم‌ترین میزان مساحت ویژه سطحی فلز فعال را دارا هستند که سبب می‌شود این دو کاتالیست دارای بزرگ‌ترین میزان اندازه کریستالی جزء فعال فلزی باشند [۲۶].

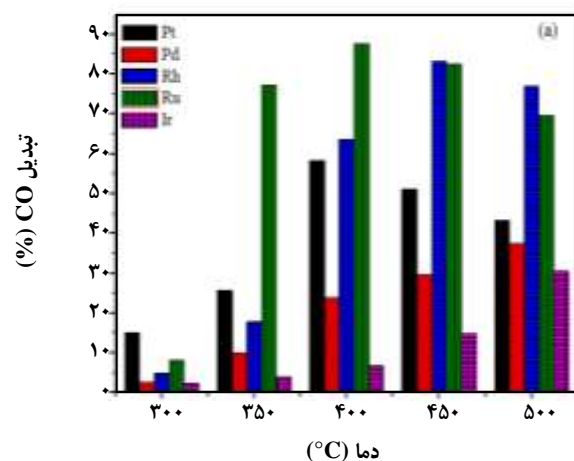
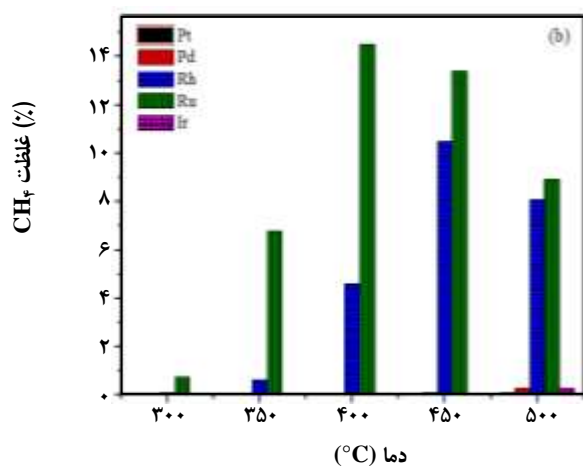
در شکل (۲-ب) آنالیز پراش پرتوی ایکس پایه کاتالیست نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود پایه کاتالیست دارای ساختار بلوری بوده و فازهای آلومینیوم اکسید، منیزیم اکسید و منیزیم آلومینات در ساختار پایه کاتالیست دیده می‌شود [۲۶]. منحنی‌های TPR کاتالیست‌های فلزهای نجیب در شکل ۳



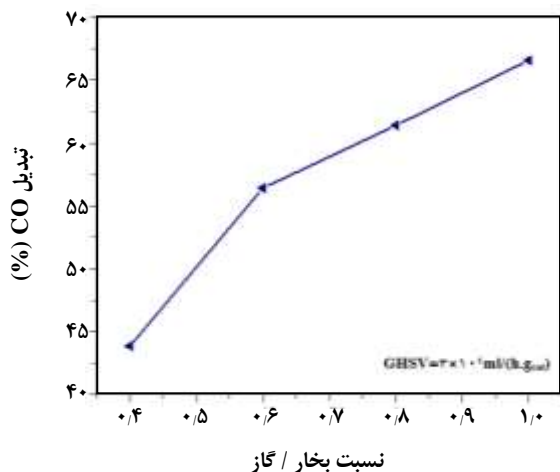
شکل ۴- آنالیز TEM کاتالیست‌های احیا شده (a) Rh، (b) Ru، (c) Ir، (d) Pt و (e) Pd.

می‌باشد و می‌توان نتیجه گرفت که تمام کربن مونوکسید تبدیل شده مربوط به واکنش انتقال آب - گاز می‌باشد و از آنجایی که این کاتالیست فعالیت بالایی را نیز دارا می‌باشد برای بررسی تأثیر پارامترهای فرایندی بر روی عملکرد واکنش انتقال آب - گاز و نیز بررسی پایداری انتخاب شد.

حال چنانچه ترکیب این فلز و اکسید فلزی واکنش‌های جانبی غیر دلخواهی را نیز موجب شود همچون متاناسیون $(CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O)$ ، بخشی از تبدیل کربن مونوکسید مربوط به تشکیل متان می‌شود [۳۱]. نکته چشمگیر آن است که بر روی کاتالیست Pt درصد متان تشکیل شده قابل چشم‌پوشی



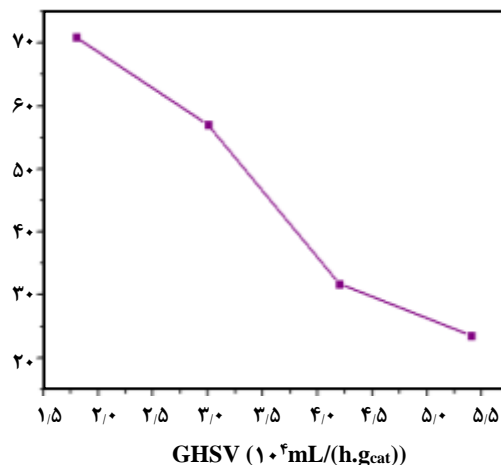
شکل ۵ - (a) تبدیل مونوکسید کربن، (b) غلظت متان نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف، نسبت مولی بخار/گاز = ۰/۶،
 $GHSV = 3 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$.



شکل ۷ - اثر نسبت بخار/گاز بر روی کاتالیست $\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ شرایط واکنش: دمای 400°C ، $GHSV = 3 \times 10^4 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$.

شکل ۷ بررسی و نتیجه‌ها در شکل ۷ نشان می‌دهد که با افزایش نسبت بخار/گاز از ۰/۴ تا ۱، تبدیل کربن مونوکسید افزایش می‌یابد. در نتیجه تأثیر نسبت بخار/گاز بر روی ترمودینامیک و سینتیک فرایند، مقدارهای بالای این نسبت موجب افزایش تبدیل کربن مونوکسید و غلظت پایین تر آن در گاز خروجی می‌شود.

تست پایداری بلند مدت نیز بر روی کاتالیست $\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ انجام شد و نتیجه‌ها در شکل (۸) نشان دهنده پایدار بودن فعالیت کاتالیست بوده و هیچ گونه کاهشی در طی مدت ۱۰ ساعت در میزان تبدیل کربن مونوکسید نشان نداد.



شکل ۶ - اثر $GHSV$ روی کاتالیست $\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ شرایط واکنش: دمای 400°C ، نسبت مولی بخار/گاز = ۰/۶.

تأثیر پارامترهای فرایندی و تست پایداری بر ویژگی‌های کاتالیستی

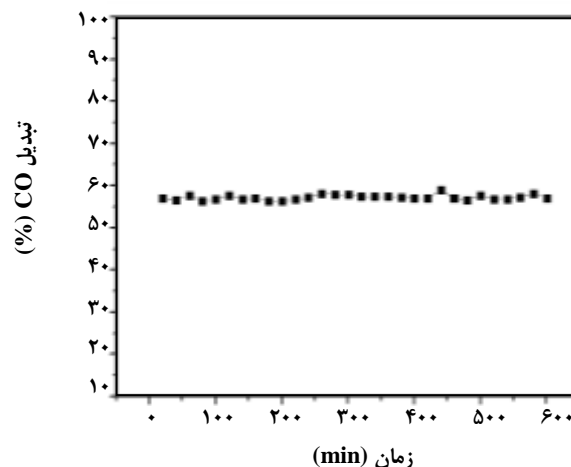
کاتالیست $\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$

تأثیر $GHSV$ بر روی میزان تبدیل کربن مونوکسید در کاتالیست $1\% \text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ در دمای 400°C مطالعه شد.

نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد، شکل (۶)، که افزایش $GHSV$ منجر به کاهش میزان تبدیل کربن مونوکسید به علت کاهش در میزان زمان تماس واکنشگرها و همچنین جذب آن‌ها بر روی سطح کاتالیست، می‌شود.

تأثیر نسبت بخار/گاز بر روی عملکرد کاتالیستی کاتالیست

که می‌تواند به دلیل تغییر در توزیع اندازه حفره‌های پایه کاتالیست پس از تلقیح پایه با نمک‌های فلزی و کلسیناسیون و احیای کاتالیست‌های تلقیح یافته باشد. نتیجه‌های آنالیز TPR نیز نشان دهنده آن بود که کاتالیست‌های Rh، Ru و Ir پایین‌ترین دمای احیا را دارا هستند، درحالی‌که کاتالیست‌های Pd و Pt دارای بیش‌ترین میزان برخورد متقابل با پایه بوده که در نتیجه دارای دمای احیای بالاتری می‌باشند. بررسی فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده بیانگر آن بود که اگر چه تبدیل کربن مونوکسید کاتالیست‌های Rh و Ru از بقیه کاتالیست‌ها بالاتر است اما میزان تشکیل فراورده‌ی جانبی متان بر روی این کاتالیست‌ها نیز بالا می‌باشد. حال آن‌که فعالیت بالای کاتالیست Pt مربوط به واکنش انتقال آب - گاز بوده و این کاتالیست پایداری بلند مدت بدون هیچ کاهش فعالیت در مدت زمان ۱۰ ساعت تحت فرایند نمایش داد.



شکل ۸ - پایداری بلند مدت کاتالیست Pt/MgAl₂O₄ در دمای ۴۰۰ °C، نسبت مولی بخار/گاز = ۰/۶، GHSV=۳×۱۰^۴ ml/(h.g_{cat}).

نتیجه‌گیری

کاتالیست‌های دارای ۱٪ وزنی از فلزهای نجیب پایه دار شده با منیزیم آلومینات به روش تلقیح ساخته شده و در فرایند انتقال آب - گاز دما مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده بیانگر ساختار مزو حفره با مساحت سطحی بالای آن‌ها بوده و در این میان کاتالیست Pt و Pd به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین مساحت سطحی را نشان دادند که به مراتب از مساحت سطحی پایه منیزیم آلومینات بالاتر است

قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه کاشان برای حمایت از کار پژوهشی با شماره ۱۵۸۴۲۶/۱۲۰ و نیز صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور تقدیر و تشکر به عمل می‌آورند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۸/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۲۱

مراجع

- [1] Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y., *An Overview of Hydrogen Production Technologies*, *Catal. Today*, **139**: 244-260 (2009).
- [2] Deshpande P. A., Hegde M.S., Madras G., *Pd and Pt Ions as Highly Active Sites for the Water-Gas Shift Reaction Over Rcombustion Synthe Sized Zirconia and Zirconi a-Modified Ceria*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **96**: 83-93 (2010)
- [3] Meshkani F., Rezaei M., *Preparation of Mesoporous Nanocrystalline Iron Based Catalysts for High Temperature Water Gas Shift Reaction: Effect of Preparation Factors*, *Chemical Engineering Journal*, **260**: 107-116 (2015).
- [4] Ratnasamy Ch., Wagner. J.P., *Water Gas Shift Catalysis*, *Catalysis Reviews*, **51**:325-440 (2009)
- [5] Meshkani F., Rezaei M., *High Temperature Water Gas Shift Reaction Over Promoted Iron Based Catalysts Prepared by Pyrolysis Method*, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 16318-16328 (2014).

- [6] Song Ch., [Fuel Processing for Low-Temperature and High-Temperature Fuel Cells Challenges, and Opportunities for Sustainable Development in the 21st Century](#), *Catalysis Today*, **77**: 17-49 (2002).
- [7] Lin J-H, Biswas P., Gulians V. V., Misture S., [Hydrogen Production by Water-Gas Shift Reaction Over Bimetallic Cu-Ni Catalysts Supported on La-Doped Mesoporous Ceria](#), *Applied Catalysis A: General* **387**: 87-94 (2010).
- [8] Evin H.N., Jacobs G., Ruiz-Martinez J., Graham U.M., Dozier A., Thomas G., Davis B.H., [Low Temperature Water-Gas Shift/Methanol Steam Reforming: Alkali Doping to Facilitate the Scission of Formate and Methoxy C-H Bonds over Pt/ceria Catalyst](#), *Catal. Lett.* **122**: 166-178 (2008).
- [9] Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., [Effects of Alkali-Promotion of TiO₂ on the Chemisorptive Properties and Water-Gas Shift Activity of Supported Noble Metal Catalysts](#), *J. Catal.*, **267** : 57-66 (2009).
- [10] Pigos J.M., Brooks C.J., Jacobs G., Davis B.H., [Low Temperature Water Gas Shift: Characterization of Pt-Based ZrO₂ Catalyst Promoted with Na Discovered by Combinatorial Methods](#), *Appl. Catal., A*, **319**: 47-57 (2007).
- [11] Zhai Y.P., Pierre D., Si R., Deng W.L., Ferrin P., Nilekar A.U., Peng G.W., Herron J.A., Bell D.C., Saltsburg H., Mavrikakis M., Flytzani-Stephanopoulos M., [Alkali-Stabilized Pt-OH_x Species Catalyze Low-Temperature Water-Gas Shift Reactions](#), *Science*, **329**: 1633-1636 (2010).
- [۱۲] شهیدیان، زهرا؛ پاپن، آزاده، حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذره های فریت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی/ایران، (۴) ۳۳: ۵۳ تا ۶۰ (۱۳۹۳).
- [۱۳] م.خواجه نوری، م. رضایی، ف. مشکانی، بررسی تأثیر مواد فعال سطحی بر ساختار و فعالیت کاتالیست نیکل بر پایه منیزیم اکسید در فرایند ریفرمینگ خشک متان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی/ایران، (۱) ۳۵: ۷۱ تا ۸۱ (۱۳۹۵).
- [14] Wang XH, Lu GZ, Guo Y, Jiang LZ, Guo YL, Li CZ , [Effect of Additives on the Structure Characteristics, Thermal Stability, Reducibility and Catalytic Activity of CeO₂-ZrO₂ Solid Solution for Methane Combustion](#) , *J. Mater. Sci.*, **44**(5):1294-1301 (2009).
- [15] Gorte R.J., [Ceria in Catalysis: From Automotive Applications to the Water-Gas Shift Reaction](#), *AIChE J.*, **56**(5):1126- 1135 (2010).
- [16] Gorte R.J., Zhao S., [Studies of the Water-Gas-Shift Reaction with Ceria-Supported Precious Metals](#), *Catal Today*, **104**(1):18- 24 (2005).
- [17] Bunluesin T., GoTte R.J., Graham G.W., [Studies of the Water-Gas-Shift Reaction on Ceria-Supported Pt, Pd, and Rh: Implications for Oxygen-Storage Properties](#), *Applied Catalysis B: Environmental* **15** 107-114, (1998).

- [18] Liang H., Raitano J. M., He G., Akey A. J., Herman I. P., Zhang L., Chan S-W, [Aqueous Co-Precipitation of Pd-Doped Cerium Oxide Nanoparticles: Chemistry, Structure, and Particle Growth](#), *J. Mater. Sci.*, **47**:299-307 (2012).
- [19] Evin H.N., Jacobs G., Ruiz-Martinez J., Thomas G.A., Davis B.H., [Low Temperature Water–Gas Shift: Alkali Doping to Facilitate Formate C–H Bond Cleaving over Pt/Ceria Catalysts—An Optimization Problem](#), *Catal. Lett.* **120**: 166–178 (2008).
- [20] Zhu X., Shen M., Lobban L.L., Mallinson R.G., [Structural Effects of Na Promotion for High Water Gas Shift Activity on Pt-Na/TiO₂](#), *J. Catal.*, **278**:123-132 (2011).
- [21] Pazmiño J.H., Shekhar M., Williams W.D., Akatay M.C., Miller J.T., Delgass W.N., Ribeiro F.H., [Metallic Pt as Active Sites for the Water–Gas Shift Reaction on Alkali-Promoted Supported Catalysts](#), *Journal of Catalysis*, **286** 279-286 (2012).
- [22] Evin H.N., Jacobs G., Ruiz-Martinez J., Graham U.M., Dozier A., Thomas G., Davis B.H., [Low Temperature Water–Gas Shift/Methanol Steam Reforming: Alkali Doping to Facilitate the Scission of Formate and Methoxy C–H Bonds over Pt/ceria Catalyst](#), *Catal. Lett.* **122**: 9-19 (2008).
- [23] Pigos J.M., Brooks C.J., Jacobs G., Davis B.H., [Low Temperature Water–Gas Shift: Characterization of Pt-Based ZrO₂ Catalyst Promoted with Na Discovered by Combinatorial Methods](#), *Appl. Catal., A* **319**: 47-57 (2007)
- [24] Pigos J.M., Brooks C.J., Jacobs G., Davis B.H., [Low Temperature Water–Gas Shift: The Effect of Alkali Doping on the CH Bond of Formate over Pt/ZrO₂ Catalysts](#), *Appl. Catal., A* **328**: 14–26 (2007).
- [25] Rezaei M., Alavi S. M., Sahebdehfar S. Yan, Zi-Feng, [Syngas Production by Methane Reforming with CarbonDioxide on Noble Metal Catalysts](#), *Journal of Natural Gas Chemistry*, **15**: 327-334 (2006).
- [26] Nematollahi B., Mehran Rezaei M., Khajenoori M., [Combined Dry Reforming and Ppartial Oxidation of Methane to Synthesis Gas on Noble Metal Catalysts](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**: 2969-2978 (2011).
- [27] Khajenoori M, Rezaei M, Nematollahi B. [Preparation of Noble Metal Nanocatalysts and their Applications in Catalytic Partial Oxidation of Methane](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**: 981-986 (2013).
- [28] Rostrup-Nielsen J.R., [“Catalytic Steam Reforming”](#), Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo (1984).
- [29] Dallabetta R.A., Piken A.G., Shelef M., [Heterogeneous Methanation-Steadystate Rate of CO Hydrogenation on Supported Ruthenium, Nickel and Rhenium](#), *J. Catal.*, **40**: 173-183 (1975).
- [30] Utaka T., Okanishi T., Takeguchi T., Kikuchi R., Eguchi K., [Water Gas Shiftreaction of Reformed Fuel over Supported Ru Catalysts](#), *Appl. Catal. A - Gen.*, **245**: 343-351 (2003).
- [31] Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., [Effect of Morphological Characteristics of TiO₂-Supported Noble Metal Catalysts on Their Activity for the Water–Gas Shift Reaction](#), *J. Catal.* **225**: 327-336 (2004).