

بررسی و مقایسه کاتالیست‌های اصلاح شده پایه زئولیتی ZSM-5 در فرمینگ خشک متان

غلامرضا مرادی*⁺، حامد همتی، غلامرضا عباسی

کرمانشاه، دانشگاه رازی کرمانشاه، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده: در این پژوهش نانوکاتالیست اصلاح شده Ni/ZSM-5 شامل ۳، ۵ و ۷٪ وزنی نیکل توسط روش تلقیح تر و با استفاده از حلال آب برای فرمینگ خشک متان تهیه شد. آلومینیوم زدایی توسط نیتریک اسید و سیلیس زدایی توسط سدیم هیدروکسید صورت گرفت. فرایند اسید شویی پایه‌ی زئولیتی منجر به افزایش نسبت Si/Al و فرایند بازشویی منجر به کاهش این نسبت شد. در فرایند اسید شویی، غلظت بالاتر اسید و دمای پایین‌تر اسید شویی پایه‌ی زئولیتی منجر به تبدیل بیش‌تر متان و کربن دی‌اکسید و همچنین نسبت بالاتر H₂/CO شد ولی فرایند بازشویی سبب افت فعالیت و کاهش درصد تبدیلات متان و کربن دی‌اکسید شد. نمونه‌ی با ۵٪ وزنی نیکل تهیه شده با غلظت بالاتر اسید و دمای پایین‌تر اسید شویی پایه‌ی زئولیتی بیش‌ترین فعالیت و پایداری را نسبت به کاتالیست اصلاح نشده و کاتالیست بازشویی شده‌ی پایه زئولیتی داشت.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست؛ فرمینگ خشک متان؛ آلومینیوم زدایی؛ سیلیس زدایی؛ Ni/ZSM-5

KEYWORDS: Catalyst; Dry reforming of methane; Dealumination; Desilication; Ni/ZSM-5.

مقدمه

که برای تولید فراورده‌های با ارزش دارای اکسیژن مناسب است. پژوهش‌های زیادی بر روی پایه‌های گوناگون به ویژه در مورد نیکل و فلزهای نجیب صورت گرفته است. یکی از مهم‌ترین مشکل‌های تولید گاز سنتز به این روش غیر فعال شدن کاتالیست به خاطر رسوب کربن روی آن است. کاتالیست‌هایی که بر پایه فلزهای نجیب می‌باشند در مقایسه با کاتالیست‌های پایه نیکل حساسیت کمتری نسبت به کربن دارند. همچنین فلزهای نجیب به دلیل گرانی و همین‌طور محدودیت دسترسی به آن نسبت به نیکل برای فعالیت‌های صنعتی کم‌تر توسعه یافته اند [۴-۶].

فرمینگ متان با استفاده از کربن دی‌اکسید به تازگی مورد توجه قرار گرفته است. یکی از دلیل‌های عمده آن این است که از این دو گاز گلخانه‌ای فراورده بسیار مفید گاز سنتز تولید می‌شود [۱]، در نتیجه توسعه فرایندها برای تبدیل کربن دی‌اکسید به فراورده‌های ارزشمند و مفید بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یکی از این فرایندها، تبدیل کاتالیستی متان به گاز سنتز طبق معادله زیر می‌باشد [۲، ۳]:



مهم‌ترین برتری این روش نسبت به روش فرمینگ با بخار آب و فرمینگ با اکسیژن تولید فراورده گاز سنتز با نسبت کمی از H₂/CO می‌باشد

+E-mail: gmoradi@razi.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

حال که محلول یکنواختی به دست آمد باید به مدت ۲۴ ساعت محلول در دمای ۳۰ درجه سلسیوس تحت بازروانی قرار گیرد پس از این مرحله محلول در آن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت گذاشته شد. حال از آن فرآورده‌ی پودری شکل درآمده و در کوره برای کلسیناسیون با شیب دمایی ۵ درجه سلسیوس در دقیقه قرار داده شد تا به دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس رسیده و به مدت ۵ ساعت در این دما بماند. برای احیا از هیدروژن با شدت جریان ۳۰ میلی لیتر بر دقیقه در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، ۰.۰۵ گرم کاتالیست با مش ۶۰-۳۰ را به همراه ۰.۲۵ گرم کوارتز با همین مش برای رقیق کردن کاتالیست برای جلوگیری از ایجاد نقاط داغ استفاده شد. نیکل نیترات شش آبه دارای خلوص ۹۹/۹۹٪ و از شرکت مرک تهیه شده و زئولیت ZSM-5 با نسبت $Si/Al=63$ از شرکت ملی صنایع پتروشیمی ایران تهیه شد. کاتالیست‌هایی که با زئولیت بهینه سازی نشده تهیه شده اند به شکل xNZU که x نماد درصد نیکل بارگذاری شده در کاتالیست و U نماد زئولیت بدون بهینه سازی می‌باشد.

مرحله‌های شستن زئولیت ZSM-5 با محلول HNO₃

طبق طراحی آزمایش‌ها ابتدا اجازه داده شد تا آب به دمای مورد نظر (۳۰-۶۰-۹۰ درجه سلسیوس) برسد، سپس مقدار نیتریک اسید مشخص شده توسط طراحی آزمایش‌ها (۰.۰۵-۰.۱۵-۰.۲۵ مولار) به حلال (آب) افزوده شد پس از صبر کردن، محلول توسط همزن به صورت یک دست در آب حل شد. سپس میزان زئولیت مورد نظر افزوده شد و به مدت یک ساعت محلول تحت سامانه بازروانی به خوبی هم‌زده شد تا به یک حالت یکنواخت برسد. محلول به دست آمده تا دمای اتاق سرد و سپس محلول سرد شده، صاف شده و با آب یون‌زدایی شده شسته شد. فرآورده‌ی نهایی در دمای ۷۵ درجه سلسیوس به مدت یک شب خشک شد. سپس، فرآورده با شیب دمایی ۵°C/min به دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس رسانده شد و به مدت ۳ ساعت در این دما، در داخل کوره کلسینه شد [۱۴]. این کاتالیست‌ها با نماد xNZyM نمایش داده شده اند که x نماد درصد نیکل بارگذاری شده و M نماد زئولیت بهینه سازی شده است. و y نماد شماره آزمایش است.

در جدول ۱ به اختصار چگونگی ساخت کاتالیست‌های اسیدشویی شده گوناگون نشان داده است. طراحی آزمایش‌های این جدول به روش Box-Behnken که یکی از روش‌های طراحی

برهم‌کنش قوی بین فاز فعال و پایه باعث افزایش توزیع فلز فعال می‌شود اما می‌تواند باعث کاهش میزان احیاپذیری و از این رو باعث کاهش میزان نقاط فعال روی سطح کاتالیست شود [۸، ۷]. زئولیت‌ها بلورهای آلومینو سیلیکات‌های هیدراته می‌باشند که ساختار آن‌ها دارای شبکه‌ی پلی آنیونی سه بعدی است که از چهار وجهی‌های AlO_4^- و SiO_4 ساخته شده‌اند. کاربرد این کاتالیست‌ها در کراکینگ کاتالیستی سیال (FCC)، هیدروکراکینگ، گوگرد زدایی از بنزین، ایزومریزاسیون پارافین سبک، تبدیل متانول به بنزین یا گازوئیل و فرایندهای MPT و DME می‌باشد [۹-۱۱].

در میان همه‌ی کاتالیست‌های اسیدی، ZSM-5 با اندازه تخلخل متوسط کاربرد بیش‌تری در پتروشیمی دارد. کارایی زئولیت‌ها به عنوان کاتالیست به علت ریخت شناسی و خواص ویژه‌ی آن از جمله ساختمان بلوری مشخص، سطح بالا، حفره‌های یکنواخت، پایداری گرمایی بالا و گزینش پذیری می‌باشد که منجر به شکل‌گیری کاتالیست مناسب می‌شود. به تازگی این پایه به عنوان یک پایه‌ی پژوهشی برای رفرمینگ متان مورد توجه قرار گرفته است [۱۳، ۱۲]. اما بررسی چندانی بر روی رفتار این زئولیت در فرایند رفرمینگ به ویژه رفرمینگ خشک متان در اثر اسید شویی و یا بازشویی انجام نشده است.

هدف این پژوهش بررسی اثر اسید شویی و باز شویی زئولیت ZSM-5 و بررسی فعالیت آن در رفرمینگ خشک متان از نظر نسبت گاز سنتز تولیدی و مقایسه آن‌ها با هم است.

بخش تجربی

مرحله‌های ساخت کاتالیست

مرحله‌های ساخت کاتالیست Ni/ZSM-5 با استفاده از حلال آب کاتالیست Ni/ZSM-5 با رعایت نسبت استوکیومتری ZSM-5 و نیکل تهیه شد. این کاتالیست با روش تلقیح تر و با استفاده از حلال آب ساخته شد. که شرایط دمایی ساخت و آماده‌سازی آن به صورت زیر است.

ابتدا آب درون بشر ریخته شده و گرما داده شد تا به نقطه‌ی جوش برسد. سپس نیکل نیترات شش آبه (مرک ۹۹٪) به آن افزوده شده و اجازه داده شد محلول به خوبی یکنواخت شود. پس از یکنواخت شدن کامل آب و نیکل نیترات شش آبه زئولیت ZSM-5 ($Si/Al=63$)، سطح ویژه ۳۹۱ مترمربع بر گرم و کل مکان‌های اسیدی $37mmol NH_3/g$ ، تهیه شده از شرکت ملی صنایع پتروشیمی ایران) به این محلول افزوده شد و اجازه داده شد تا محلول سبز رنگ یک‌دستی به دست آید.

جدول ۱- چگونگی ساخت کاتالیست‌های اصلاح شده گوناگون (xNZyM) که x نماد درصد نیکل بار گذاری شده، N برای نیکل، Z برای زئولیت، y شماره کاتالیست، M نماد کاتالیست بهینه سازی شده).

ردیف	کاتالیست	غلظت اسید (مولار)	دما (درجه سلسیوس)	درصد نیکل (درصد وزنی)
۱	M ₁ NZ ₅	۰٫۰۲۵	۹۰	۵
۲	M _۲ NZ _۳	۰٫۰۱۵	۳۰	۳
۳	M _۳ NZ _۵	۰٫۰۱۵	۶۰	۵
۴	M _۴ NZ _۵	۰٫۰۰۵	۹۰	۵
۵	M _۵ NZ _۵	۰٫۰۲۵	۳۰	۵
۶	M _۶ NZ _۳	۰٫۰۱۵	۹۰	۳
۷	M _۷ NZ _۳	۰٫۰۰۵	۶۰	۳
۸	M _۸ NZ _۵	۰٫۰۱۵	۶۰	۵
۹	M _۹ NZ _۵	۰٫۰۰۵	۳۰	۵
۱۰	M _{۱۰} NZ _۷	۰٫۰۲۵	۶۰	۷
۱۱	M _{۱۱} NZ _۳	۰٫۰۲۵	۶۰	۳
۱۲	M _{۱۲} NZ _۷	۰٫۰۰۵	۶۰	۷
۱۳	M _{۱۳} NZ _۵	۰٫۰۱۵	۶۰	۵
۱۴	M _{۱۴} NZ _۷	۰٫۰۱۵	۳۰	۷
۱۵	M _{۱۵} NZ _۷	۰٫۰۱۵	۹۰	۷

و در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه نگه داشته شد. محلول به دست آمده تا دمای اتاق سرد و سپس محلول سرد شده، صاف شده و با آب یون‌زدایی شده شسته می‌شود. فراورده‌ی نهایی در دمای ۷۵ درجه سلسیوس به مدت یک شب خشک شد. در پایان مرحله خشک کردن، فراورده با شیب دمایی ۵°C/min به دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس رسانده شده و به مدت ۳ ساعت در این دما، در درون کوره کلسینه شد [۱۴]. این کاتالیست‌ها نیز با نماد xNZMb نشان داده شده اند که X نماد درصد نیکل بارگذاری شده، و Mb نماد زئولیت بهینه سازی شده با باز می‌باشد.

چگونگی احیای کاتالیست

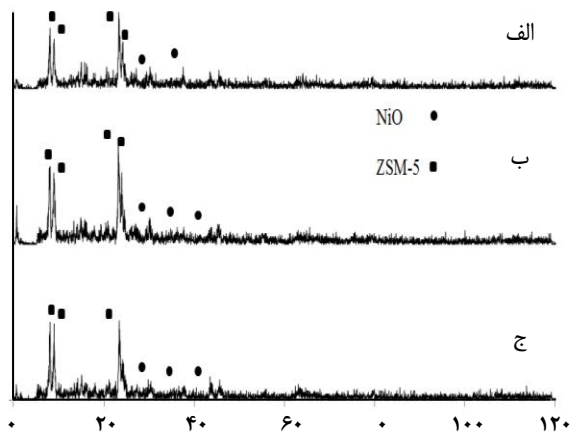
برای احیای کاتالیست از جریان هیدروژن استفاده شد. مقدار مشخصی از کاتالیست در راکتور قرار گرفته و با جریان هیدروژن به شدت جریان ۳۰ mL/min در مدت زمان ۲ ساعت تا دمای

آزمایش‌ها به روش پاسخ سطح^(۱) می‌باشد انجام شده است. نرم افزار مورد استفاده نیز Minitab 14.2 است. اگرچه در اینجا منظور بررسی آماری و بهینه سازی ریاضی نیست. بلکه دیدن تأثیر تغییر همزمان پارامترها در عملکرد کاتالیست و انتخاب شرایط مناسب با کمترین آزمایش‌ها می‌باشد. در این جدول T نماد دمای شست و شوی زئولیت مورد نظر در اسید، Ni میزان درصد نیکل بارگذاری شده بر روی پایه ی زئولیتی و Cm غلظت نیتریک اسید مورد نظر برای شستشوی زئولیت است که هر کدام در سه سطح هستند [۱۵].

مرحله‌های شستن زئولیت ZSM-5 با محلول NaOH

ابتدا ۱۵۰ mL از محلول NaOH با غلظت‌های ۰٫۰۵ mol/L و ۰٫۰۲ mol/L تهیه و به محلول حاصل تا دمای ۹۰ درجه سلسیوس گرم‌ا داده شد. آنگاه ۲ گرم از ZSM-5 به محلول افزوده شده و تحت سامانه بازروانی با دور بالا هم زده شد،

(۱) Surface response



شکل ۱- XRD (مربوط به کاتالیست الف) کاتالیست بدون شستشو، (ب) اسیدشویی شده، (ج) باز شویی شده.

$$d = \frac{a}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

در این معادله:

λ : طول موج پرتو ایکس

θ : زاویه تفرق

در کاتالیست‌های تهیه شده با زئولیت معمولی (شکل الف)، با استفاده از معادله (۱) اندازه ذره زئولیت ۵۲ نانومتر و اندازه ذره نیکل برابر ۵۰ نانومتر می‌باشد. برای زئولیت اسیدشویی شده (شکل ب)، اندازه ذره نیکل ۴۰ نانومتر و برای زئولیت ۳۸ نانومتر می‌باشد و برای کاتالیست تهیه شده با زئولیت بازشویی شده (شکل ج)، اندازه ذره زئولیت ۵۲ نانومتر و اندازه ذره نیکل برابر ۵۰ نانومتر می‌باشد.

به نظر می‌رسد باز شویی باعث افزایش اندازه ذره زئولیت می‌شود اما اندازه ذره نیکل را کاهش می‌دهد ولی اسید شویی تأثیر محسوسی در اندازه ذره برای نیکل و این زئولیت نداشته است [۱۷].

آزمون آنالیز عنصری (XRF)

نتیجه‌های تست‌های مربوط به XRF در جدول ۲ نشان داده شده است. ۵NZU در واقع کاتالیست اصلاح نشده ۵٪ وزنی نیکل بر روی زئولیت، ۵NZMb کاتالیست اصلاح شده‌ی بازشویی پایه‌ی زئولیتی، ۵NZM کاتالیست اصلاح شده‌ی به‌وسیله‌ی اسیدشویی پایه‌ی زئولیتی است.

۷۰۰ درجه سلسیوس گرم شد. در این دما کاتالیست مورد نظر به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفته تا عمل احیا انجام شود. این شرایط برای تمامی آزمایش‌ها ثابت در نظر گرفته شده است.

تعیین ویژگی‌های کاتالیست و پایه

آزمایش‌های گوناگونی برای تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌ها وجود دارد که این آزمایش‌ها، مهم‌ترین مرحله‌های بررسی کاتالیست ساخته شده به شمار می‌آیند. این آزمایش‌ها برای بررسی تغییرهای سطح کاتالیست، میزان حضور فلز فعال بر روی کاتالیست، فازهای تشکیل شده، ترکیب درصد عنصرهای موجود در کاتالیست و میزان قدرت اسیدی انجام می‌شود. در این میان آزمایش XRD برای تعیین فازهای موجود بر روی سطح کاتالیست، آزمون BET بر روی پایه‌های مورد استفاده برای تعیین سطح ویژه، عکس برداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی SEM بر روی کاتالیست بهینه مورد استفاده و آزمایش XRF برای آنالیز عناصر موجود در پایه و کاتالیست انجام گرفت.

آزمون XRD بر روی نمونه کاتالیست آماده شده، توسط دستگاه Xpert Philips با تابش Cu K α و با طول موجی برابر ۱٫۵۴۰۵۶۰ آنگستروم انجام گرفت. اشعه ایکس در اثر برخورد با شبکه بلوری که از اتم‌ها، یون‌ها و یا مولکول‌ها با زاویه‌ها و فاصله‌های منظم تشکیل شده است، پراکنده می‌شود. با توجه به این‌که الگوهای پراش هر بلور منحصر به فرد است، از این الگوها برای تعیین ساختار بلوری و شناسایی مواد استفاده می‌شود. [۱۶]. آزمون XRF برای تعیین ترکیب درصد عناصر موجود در نمونه‌ها توسط دستگاه Gas Spectro Xepos 03 Plus انجام گرفت. آزمون TGA با استفاده از دستگاه PL-TGA در محیط اکسیژن تا دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس انجام شد.

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

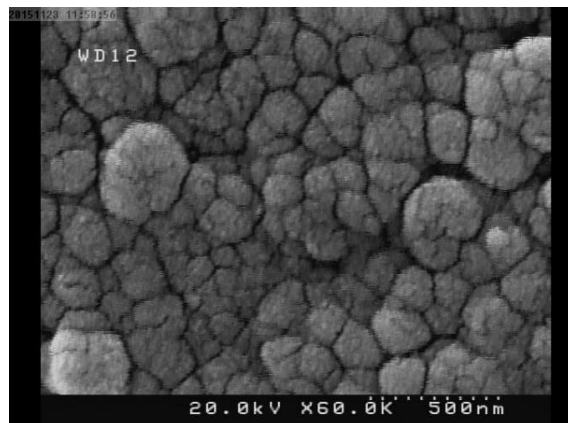
شناخت ساختار کاتالیست و تشخیص ساختارهای فضایی عمده‌ای که در کل پیکره کاتالیست قرار گرفته، همچنین یافتن رابطه بین ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی کاتالیست با عملکرد راکتوری آن، می‌تواند موجب اطمینان از روش ساخت به کار رفته برای کاتالیست، شرایط کلسیناسیون آن و رسیدن به کاتالیست با کیفیت دلخواه‌تر شود.

معادله دبای شرر (معادله (۱)) پهنای بلندترین پیک درنیمه ارتفاع آن (B) را به اندازه بلور d مربوط می‌سازد.

جدول ۲- نتیجه‌های مربوط به آزمون‌های XRF-XRD.

کاتالیست	نسبت Si/Al	(m ² /g) BET	اندازه ذره به دست آمده از XRD (nm)	
			NiO	ZSM-5
ΔNZU	۶۳		۵۰	۵۲
ΔNZMb	۵۲		۵۰	۵۲
ΔNZΔM	۷۰		۴۰	۳۸

برای ارزیابی کاتالیست‌های ساخته شده، واکنش رفرمینگ خشک متان در یک راکتور بستر ثابت انجام شد. شکل ۳ شمایی از سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده را نشان می‌دهد. سامانه آزمایشگاهی برپا شده به گونه‌ای طراحی شده که ضمن ایجاد شرایط لازم برای انجام آزمایش‌های اصلی، قادر به تغییر پارامترهای عملیاتی مانند درجه گرما و شدت جریان نیز باشد. سامانه‌ی آزمایشگاهی را می‌توان به سه قسمت اصلی: بخش خوراک دهی، بخش راکتور (واکنش) و بخش آنالیز تقسیم بندی نمود. این قسمت‌ها در شکل ۳ قابل دیدن است.



شکل ۲- تصویر SEM مربوط نمونه بهینه اسید شویی شده (ΔNZΔM).

فعالیت کاتالیست

همان‌گونه که در بخش آزمایش‌ها توضیح داده شد، آزمون فعالیت (درصد تبدیل متان و کربن دی اکسید) کاتالیست Ni/ZSM-5 با غلظت‌های گوناگون جرمی نیکل، در دماهای ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس با خوراکی محتوی متان، کربن دی‌اکسید و هلیوم با نسبت‌های ۱، ۱، ۸ و شدت جریان ۱۰ mL/min و مقدار $WHSV = 2000 \text{ mL/h.g}$ انجام شده است. در جدول ۳ برخی از درصد تبدیل‌های کاتالیست‌های گوناگون آورده شده است. کاتالیست با مش ۶۰-۳۰ در راکتور بارگذاری شده است.

به دلیل زیاد بودن تعداد کاتالیست‌های ساخته شده اسیدشویی شده، سه نمونه کاتالیست اسیدشویی شده که دارای بالاترین نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی به دست آمده از رفرمینگ، سه نمونه کاتالیست بازشویی شده با سه نمونه کاتالیست اصلاح نشده در جدول ۳ برای مقایسه نسبت گاز سنتز تولیدی آورده شده است. در شکل ۴ درصد تبدیل متان برای ۹ کاتالیست مشخص شده در جدول ۳ آورده شده است.

در تعدادی از کاتالیست‌های این جدول فعالیت کاتالیست‌های اصلاح نشده فعالیت بهتری داشته اند اما این کاتالیست‌ها پایداری مناسبی نداشته و در بازه زمانی کوتاهی پس از آغاز فرایند

در واقع در جدول ۲ تغییرهای نسبت Si/Al پس و پیش از شستشو مشخص شده است که چه میزان از آلومینیوم موجود از ساختار زئولیت به واسطه‌ی اسیدشویی و چه میزان سیلیسیم از ساختار زئولیت به واسطه بازشویی از ساختار زئولیت حذف شده است [۱۸].

عکس برداری SEM

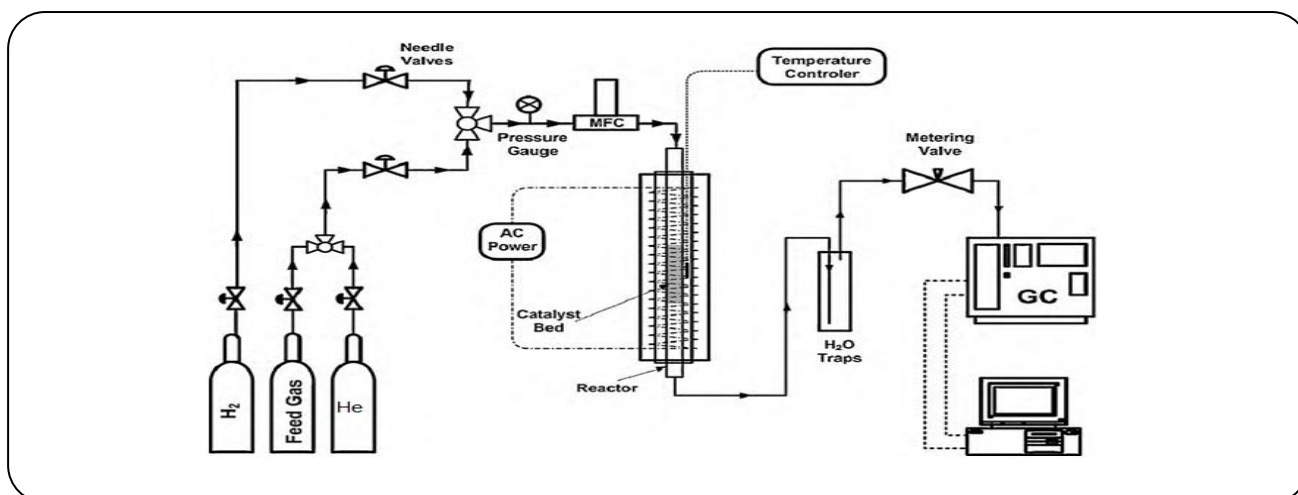
شکل ۲ تصویر SEM کاتالیست ΔNZΔM را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصویر دیده می‌شود، ذره‌های ساختار بلوری و نانو بودن ذره‌های کاتالیست به روشنی مشخص است. نتیجه‌های به دست آمده با آزمون پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه ΔNZΔM مطابقت دارد. اندازه ذره‌ها با استفاده از تصویر SEM در حدود ۴۰ تا ۵۰ نانو متر می‌باشد.

آزمون راکتوری

یکی از مهم‌ترین معیارهای انتخاب در یک کاتالیست مناسب، میزان فعالیت، بازده و پایداری آن در یک واکنش خاص است.

جدول ۳- درصد تبدیلات کاتالیست‌های گوناگون.

ردیف	کاتالیست	۷۰۰°C			۸۰۰°C		
		CH _۴	CO _۲	H _۲ /CO	CH _۴	CO _۲	H _۲ /CO
۱	۳NZU	۷۶	۷۲	۰٫۸۹	۸۰	۷۴	۰٫۹۲
۲	۵NZU	۹۴	۹۲	۱٫۰۱	۹۷	۹۵	۱٫۰۱
۳	۷NZU	۸۶	۹۵	۰٫۹	۹۶	۹۵	۱
۴	۳NZYM	۸۰	۹۸	۰٫۷۷	۸۱	۹۸	۰٫۸۱
۵	۵NZΔM	۹۶	۹۸	۰٫۹۷	۹۸	۹۸	۱
۶	۷NZ۱ΔM	۹۳	۹۶	۰٫۹۵	۹۴	۹۶	۰٫۹۶
۷	۳NZMb	۴۰	۴۳	۰٫۸۳	۴۲	۴۴	۱٫۳۷
۸	۵NZMb	۵۸	۶۸	۰٫۷۸	۶۱	۶۸	۱٫۰۸
۹	۷NZMb	۷۸	۸۴	۰٫۹۲	۷۹	۷۹	۰٫۹۸



شکل ۳- سامانه آزمایشگاهی واکنش رفرمینگ خشک متان.

که به دلیل حذف آلومینیوم از ساختار زئولیت باشد. طبق مشاهدات این نتیجه گرفته می‌شود که با حذف آلومینیوم از ساختار زئولیت و تا حدی بازی کردن ساختار می‌توان به درصد تبدیل بالاتری از متان و کربن دی‌اکسید رسید.

در واقع با حذف آلومینیوم و کم کردن تعداد سایت‌های اسیدی لوئیس (منجر به تشکیل سریع کک می‌شوند) به بهبود خاصیت کاتالیست کمک می‌شود. بازشویی پایه‌ی زئولیتی سبب افزایش قدرت اسیدی کاتالیست شده و این عامل باعث ایجاد تشکیل کک می‌شود. همان‌گونه که از جدول ۳ نتیجه گرفته می‌شود،

تبدیل خود را از دست داده و غیرفعال می‌شوند اما کاتالیست‌های اصلاح شده با اسید دارای تبدیل بهتری و پایدار تر می‌باشند. همچنین گفتنی است که هدف اصلی افزایش نسبت H_۲/CO تولیدی در کنار بالا بودن درصد تبدیل و پایداری کاتالیست می‌باشد و اطلاعات آمده در جدول ۳ مربوط به فعالیت اولیه کاتالیست است.

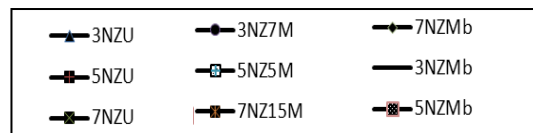
نتیجه‌های جدول ۳ و شکل ۴ نشان می‌دهد که درصد تبدیل متان و کربن دی‌اکسید برای کاتالیست تهیه شده با استفاده از زئولیت‌های اسیدشویی شده بیش‌تر بالاتر از کاتالیست‌های تهیه شده با زئولیت‌های بازشویی شده و همچنین اصلاح نشده است

آزمون پایداری

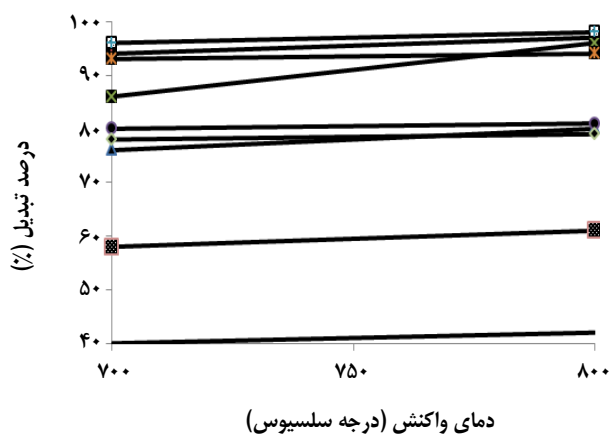
آزمون پایداری کاتالیستی برای سه کاتالیست ۵NZM و ۵NZU در شرایط اتمسفری و دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس و نسبت $CH_4/CO_2 = 1$ برای رفرمینگ خشک متان مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که از شکل ۵ مشخص است، درصد تبدیل متان و کربن دی‌اکسید در طی ۳۰ ساعت اولیه برای کاتالیست اسیدشویی شده پایدار و ثابت و بدون تغییر می‌باشد که نشان دهنده این نکته است که میزان رسوب کربن به حدی نبوده است که مانع فعالیت کاتالیست شود و درصد تبدیل متان و کربن دی‌اکسید به ترتیب برابر ۹۷٪ و ۹۸٪ بودند، این در حالی است که برای کاتالیست اصلاح‌نشده بعد از گذشت حدود ۲۰ ساعت از زمان واکنش کم‌کم میزان تبدیل خوراک کم شد و پس از گذشت ۳۰ ساعت از شروع واکنش میزان تبدیل به حدود ۶۹٪ رسید ولی درصد تبدیل متان و کربن دی‌اکسید برای کاتالیست بازشویی شده به سرعت کاهش یافت و بعد از گذشت حدود ۳۰ ساعت میزان آن به حدود ۱۶٪ رسید. در واقع حذف آلومینیوم و کاهش سایت‌های اسیدی سبب بهبود کارایی کاتالیست اسیدشویی شده شد و همچنین حذف سیلیس و افزایش قدرت اسیدی کاتالیست سبب تسریع تشکیل کک بر روی کاتالیست شده و باعث مختل شدن فعالیت کاتالیست شد. مقدار رسوب کربن با استفاده از آزمون TGA برای سه کاتالیست ۵NZM، ۵NZMb و ۵NZU استفاده شده در تست پایداری اندازه‌گیری شده که نتیجه‌ها نشان داد مقدار رسوب کربن به ترتیب برای این دو کاتالیست در حدود ۱۰،۱ و ۱۸ درصد وزنی می‌باشد و این مطلب نشان دهنده این است که با کاهش مکان‌های اسیدی از طریق حذف آلومینیوم و افزایش نسبت Si/Al در زئولیت یاد شده مقاومت در برابر رسوب کربن افزایش پیدا می‌کند.

نتیجه‌گیری

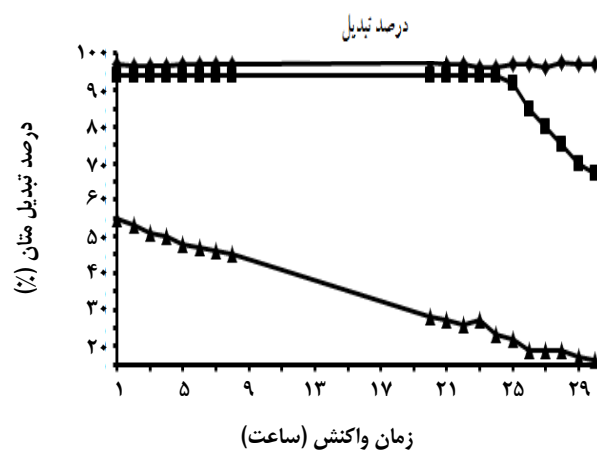
هدف کلی از فرایند رفرمینگ خشک متان تهیه مخلوط هیدروژن و کربن مونوکسید با نسبت یک هست. اما در تمامی پژوهش‌های انجام‌شده، به دلیل وجود معکوس واکنش گاز - آب همراه با واکنش اصلی رفرمینگ این نسبت همواره کم‌تر از یک هست. در نتیجه تلاش شده است با بهینه‌سازی کاتالیست از جمله افزودن پیش برنده یا تغییر در روش ساخت یا تغییر در شرایط واکنش و یا استفاده از پایه‌های گوناگون مقدار این نسبت به یک نزدیک شود. از دیگر اهداف این روش، افزایش درصد تبدیل متان



درصد تبدیل متان بر حسب دمای واکنش



شکل ۴- درصد تبدیل متان برای کاتالیست‌ها.



شکل ۵- درصد تبدیل متان بر حسب زمان برای کاتالیست‌های گوناگون ۵NZMb (▲)، ۵NZU (■)، ۵NZ5M (◆)

درصد تبدیل‌های دی‌اکسید کربن نسبت به متان در کاتالیست‌های اصلاح شده بیش‌تر است که بخاطر واکنش عکس گاز - آب می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده از طراحی آزمایش‌ها نشان داد با افزایش غلظت اسید، کاهش دمای عملیات شستشو با اسید در حالی که کاتالیست دارای ۵ درصد وزنی نیکل باشد فعالیت بهتری از خود نشان می‌دهد. اما در این پژوهش تنها نتیجه‌ها از نظر کاتالیستی بررسی شد و بررسی آماری نتیجه‌ها ملاک نبود.

آلومینیوم از سطح زئولیت می‌شود باعث بازی شدن زئولیت نسبت به حالت عادی و خنثی خود می‌شود. در واقع با باز شویی کاتالیست و حذف سیلیس و کاهش نسبت Si/Al سبب اسیدی شدن کاتالیست (به واسطه حضور آلومینیوم و حذف سیلیس) و افت کارایی کاتالیست در فرایند فرمینگ خشک متان شد [۲۲ - ۱۹].

فهرست نمادها

N	نیکل
Z	زئولیت ZSM-5
M	بهینه‌سازی شده با اسید
U	بدون بهینه‌سازی
Mb	بهینه‌سازی شده با باز
x	میزان نیکل در نمونه
y	شماره کاتالیست

و کربن دی اکسید به عنوان دو گاز گلخانه‌ای و مضر هست، زیرا این دو ماده به دلیل قیمت ارزان و قابلیت دسترسی بالای آن‌ها از پتانسیل بالایی برای تولید گاز سنتز به روش صنعتی برخوردار می‌باشند. پس از پایان ساخت کاتالیست‌ها با استفاده از طراحی آزمایش‌ها و انجام آزمون‌های راکتوری و به دست آمدن نتیجه‌ها، مشخص شد کاتالیست با شرایط ساخت نیکل ۵ درصد، دمای اسید شویی پایین و هم چنین غلظت اسید بالا برای شستشوی پایه‌ی زئولیتی، دارای بهترین عملکرد در بین دیگر کاتالیست‌ها بودند.

نسبت Si/Al زئولیت‌ها عامل مهمی برای تأثیر گذاری بر روی ویژگی‌های زئولیت‌ها از جمله پایداری گرمایی، غلظت و قدرت سایت‌های لوئیس اسیدی و همچنین فعالیت کاتالیست و میزان انتخاب‌پذیری آن دارد. بازشویی باعث کاهش نسبت Si/Al می‌شود در نتیجه زئولیت خاصیت اسیدی پیدا می‌کند.

با اسید شویی زئولیت نسبت Si/Al افزایش می‌یابد که می‌توان گفت با اسید شویی زئولیت میزان اسیدیته‌ی پایه‌ی زئولیتی کاسته می‌شود و همین امر سبب بهبود درصد تبدیلات متان و کربن دی‌اکسید می‌شود. چون سیلیسیوم خاصیت بازی و آلومینیوم خاصیت اسیدی دارد و اسید شویی که منجر به حذف

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۷/۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۹/۲

مراجع

- [1] Meunier F. C., Verboekend D., Gilson J.P, Groen J. C., Ramirez J.P., [Influence of Crystal Size and Probe Molecule on Diffusion in Hierarchical ZSM-5 Zeolites Prepared by Desilication](#), *Micro. and Meso. Mate.*, **148**:115-121 (2012).
- [2] Rotaru, C.G., Postoleb G., Floreaa M., Matei-Rutkovskab F., Pârvulescua V.I, Gelin P., [Dry Reforming of Methane on Ceria Prepared by Modified Precipitation Route](#), *Applied Catalysis A: General*, **494**: 29-40 (2015).
- [3] Guerra C. Lanzini A., Leone P., Santarelli M., Brandon N.P, [Optimization of Dry Reforming of Methane over Ni/YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells](#), *J. Pow. Sour.*, **245**:154-163 (2014).
- [4] Li D., Nakagawaa Y., Tomishige K., [Methane Reforming to Synthesis Gas over Ni Catalysts Modified with Noble Metals](#), *Appl. Cata. A: General*, **408**:1-24 (2011).
- [5] Usmana M. , Daud W.M.A. W., Abbas H. F., [Dry Reforming of Methane: Influence of Process Parameters](#), *Rene. and Sus. Ene. Rev.*, **45**: 710-744 (2015)
- [6] Tanga M., Xu L., Fan M. , [Progress in Oxygen Carrier Development of Methane-Based Chemical-Looping Reforming: A Review](#), *Appl. Ene.*, **151**: 143-156 (2015).

- [7] Fouskas A., Kollia M., Kambolis A., Papadopoulou Ch., Matralis H., Boron-modified Ni/Al₂O₃ Catalysts for Reduced Carbon Deposition During Dry Reforming of Methane, *Applied Catalysis A: General*, **474**:125-134. (2014)
- [8] Sarkar B., Tiwari R., Singha R K., Suman S., Ghosh S., Acharyya S.S., Mantri K., Sivakumar Konathala L.N., Pendem C., Bal R., Reforming of Methane with CO₂ over Ni Nanoparticle Supported on Mesoporous ZSM-5, *Catal. Today*, **198**:209-214 (2012).
- [9] Petushkov A., Yoon S., Larsen S.C., Synthesis of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 with Controlled Particle Size and Mesoporosity, *Micro. and Meso. Mat.*, **137**(1-3): 92-100. (2011)
- [10] Viswanadham N., Kamble R. , Kumar M., Murali Dhar G., Catalytic Properties of Nano-Sized ZSM-5 Aggregates, *Catal Today*, **141**: 182-186 (2009).
- [11] Razavian M., Fatemi S., Synthesis and Evaluation of Seed-Directed Hierarchical ZSM-5 Catalytic Supports: Inductive Influence of Various Seeds and Aluminosilicate Gels on the Physicochemical Properties and Catalytic Dehydrogenative Behavior, *Materials Chemistry and Physics*, **165**: 55-65. (2015)
- [12] Fakeeha AH., Al-Fatesh AS., Abasaed AE., Stabilities of Zeolite-Supported Ni Catalysts for Dry Reforming of Methane, *Chinese Journal of Catalysis*, **34**:764-768 (2013).
- [13] Venkatathri N., A Novel Route to Synthesis Aluminum Silicate Hollow Spheres Having ZSM-5 Structure in Absence of Template, *Mater. Lett.*, **62**:462-465 (2008).
- [14] Matias P., Couto C.Sa, Grac I., Lopes J.M., Carvalho A.P., Ribeiro F.R., Guisnet M., Desilication of a TON Zeolite with NaOH: Influence on Porosity, Acidity and Catalytic Properties, *Appl. Catal. A: General*, **399**: 100-109 (2011).
- [15] Montgomery D.C., "Design and Analysis of Experiments", 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc (2008).
- [16] Moradi G.R, Khezeli F., Hemmati H., Syngas Production with Dry Reforming of Methane over Ni/ZSM-5 Catalysts, *J. of Nat. Gas Sci. and Eng.*, **33**: 657-665 (2016)
- [17] Niemantsverdriet J.W., "Spectroscopy in Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
- [18] Anzelmo J., Seyfarth A., Arias L., Approaching A Universal Sample Preparation Method for XRF Analysis of Powder Materials, *Adv. in X-ray Anal.*, **44**:368-373(2001).
- [19] González M.D., Cesteros Y., Salagre P., Comparison of Dealumination of Zeolites Beta, Mordenite and ZSM-5 by Treatment with Acid under Microwave Irradiation, *Micro. and Meso. Mater.*, **144**:162-170. (2011)
- [20] Chung K.H., Dealumination of Mordenites with Acetic Acid and Their Catalytic Activity in the Alkylation of Cumene, *Micro. and Meso. Mater.*, **111**: 544-550 (2008)
- [21] Matias P., Lopes J.M., Ayrault P., Laforge S., Magnoux P., Guisnet M., Riberio F.R., Effect of Dealumination by Acid Treatment of a HMCM-22 Zeolite on the Acidity and Activity of the Pore Systems, *App. Catal., A: General*, **365**: 207-213 (2009).

- [22] Song Z., Takahashi A, Nakamura I., Fujitani T., [Phosphorus-Modified ZSM-5 for Conversion of Ethanol to Propylene](#), *Appl. Catal. A: Gen.*, **384**: 201–205 (2010)