

مطالعه و ساخت نانو کاتالیست مس و بررسی عملکرد آن در واکنش اکسیداسیون مونواکسید کربن به دی اکسید کربن

بیبا باقرنژاد^۱، یحیی زمانی^۲، عیسی شهرودباری^۱

۱. گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، کد پستی ۵۹۳۹۱-۷۹۶۴

۲. گروه تبدیلات گاز طبیعی، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، کد پستی ۱۱۱۳۱۶۵۸۴۱

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: bitabaghernejad@yahoo.com

مقاله علمی - ترویجی

۱۰ صفحه، از صفحه ۲۳ تا ۳۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۰۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۱۸

چکیده

هدف مهم در این پژوهش، اکسیداسیون مونواکسید کربن به دی اکسید کربن، در حضور کاتالیست مس است. این گاز بی بو، به خاطر سمی بودن، لازم است به گونه ای حذف شود. از روش های حذف این گاز می توان از اکسایش به دی اکسید کربن و هیدروژناسیون نام برد. در حال حاضر روش دوم برای محققین به عنوان یک کلید تکنولوژی، برای تولید سوخت های پاک و مواد شیمیایی جالب و جذاب است. کاتالیست مس، به دلیل ارزان بودن و فعالیت مناسب در واکنش اکسیداسیون مونواکسید کربن، انتخاب شد. در این تحقیق، اثر پایه های مختلف بر روی گزینش محصول و میزان تبدیل خوراک، بررسی شد. در این پژوهش، ابتدا نانو اکسیدهای مس، به روش هم رسوبی و میکرو امولسیون، تهیه و سپس کاتالیست نهایی، از طریق تلقیح مرطوب (مس روی پایه های مختلف) به دست آمد. کاتالیست های ساخته شده از لحاظ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، ارزیابی و در شرایط عملیاتی معین از دما (۴۰۰-۱۰۰)°C، فشار (۱ atm)، نسبت حجمی خوراک (O₂/CO/H₂/N₂=2/2/5/91) و فلوی گاز (GHSV=1.5-6 nl.h-1.gCat-1) در سیستم راکتوری بستر ثابت، آزمون شد. نتایج آزمون راکتوری نشان می دهد که نانو کاتالیست مس با پایه ی TiO₂، دارای میزان تبدیل مونواکسید کربن و گزینش پذیری بالاتری است. افزایش ارتقاء دهنده ی لانتان به ساختار کاتالیست، باعث افزایش میزان تبدیل مونواکسید کربن و گزینش پذیری دی اکسید کربن می شود.

کلیدواژه ها: کاتالیست نانو ساختار مس، پایه ها، آلومینا، تیتانیا، سیلیکا، ارتقادهنده لانتان، اکسیداسیون مونواکسید کربن

۱. مقدمه

تولید می شوند. در فرایندهایی که به تازگی ایجاد شده اند، این میزان بیش از ۹۰٪ است. محصولات حد واسط آلی متعدد مورد نیاز برای تولید پلاستیک ها، الیاف مصنوعی، مواد دارویی، رنگ ها، عوامل محافظت کننده ی غلات، رزین ها و رنگ دانه ها، تنها می توانند توسط فرایندهای کاتالیزوری تولید شوند. اغلب فرایندهای درگیر در فراوری نفت خام و

کاتالیزورها می توانند گاز، مایع یا جامد باشند. اکثر کاتالیزورهای صنعتی مایع یا جامد هستند، که در میان آن ها جامدات تنها از طریق سطحشان واکنش می دهند. اهمیت کاتالیز در صنعت شیمی، توسط این حقیقت نمود پیدا می کند که ۷۵٪ کل مواد شیمیایی به کمک کاتالیزورها





جزء فعال کاتالیزور و تقویت کننده‌ها، روی آن قرار می‌گیرند. پایه‌ی کاتالیزور، در اغلب موارد، فعالیت کاتالیزوری ندارد. اولین خاصیتی که یک پایه کاتالیزور باید داشته باشد، خنثی بودن آن از نظر شیمیایی است [۳ و ۴]. پایه کاتالیزور، باعث توزیع و پخش شدن کاتالیزورهای گران قیمت مانند پلاتین می‌گردد. در اصل، پایه برای بهینه کردن بافت لازم کاتالیزور و یا برای تقویت تشکیل یک فاز فعال ویژه، انتخاب می‌شود. پایه، به کاتالیزور مقاومت مکانیکی و حرارتی لازم را داده و آن را در مقابل خرد شدن و کلوخه شدن، محافظت می‌کند. برای این که بتوان کاتالیزورهای ناهمگن را در مقیاس صنعتی مصرف کرد، باید کاتالیزور در شرایط واکنش، فعالیت و گزینش پذیری بالایی داشته باشد. به این منظور، در اغلب فرایندهای کاتالیزوری، برای رسیدن به کاتالیزوری با مساحت سطح ویژه بالا و حداکثر فعالیت ویژه، فاز فعال فلزی بر روی پایه، پراکنده می‌شود.

پتروشیمی مانند مراحل خالص سازی، پالایش و تبدیلات شیمیایی، نیازمند کاتالیزور هستند. فعالیت‌های حفاظت از محیط زیست مانند کنترل دود آگزوز خودروها، تصفیه‌ی گازهای خروجی نیروگاه‌های برق و تأسیسات صنعتی، بدون کاتالیزورها غیرقابل تصورند [۱].

کاتالیزورهای فلزی و اکسیدی چند جزئی، با انتخاب پذیری بالا، زئولیتها و روش‌های بسیار کارآمد عرضه کمپلکس‌های فلزات واسطه‌ی همگن، در صنعت شیمی، پیشرفت‌های بعدی را شامل می‌شوند. این موضوع توسط روش‌های بسیار کارآمد جدید، برای بررسی عمیق کاتالیزورها و توضیح مکانیسم‌های کاتالیز همگن و ناهمگن، تکمیل شده است. خلاصه‌ی بررسی تاریخی ارائه شده در (جدول ۱) نشان می‌دهد که تا چه اندازه توسعه‌ی کاتالیز با تاریخ شیمی صنعتی، ارتباط نزدیک دارد [۲]. اصطلاح پایه، به موادی اطلاق می‌شود که قسمت بدنه کاتالیزور را تشکیل می‌دهند و

جدول ۱. تاریخچه‌ی کاتالیز فرآیندهای صنعتی

واکنش کاتالیزوری	نرمال	راهبردها
اسیدسولفوریک	NOx	Desormes, Clement, 1806
تولید کلر توسط اکسایش HC ₁	CuSO ₄	Deacon
اسید نیتریک توسط اکسایش NH ₃	Pt/Rh	Ostwald, 1906
سنتز آمونیاک از N ₂ و H ₂	Fe	Mittasch, Haber, Bosch, 1908; Production, 1913 (BASF)
هیدروژناسیون زغال سنگ به هیدروکربن‌ها	Fe, Mo, Sn	Bergius, 1913; Pier, 1927
سنتز متانول از CO/H ₂	ZnO/Cr ₂ O ₃	Mittasch, 1923
هیدروکربن‌ها از CO/H ₂	Fe, Co, Ni	Fischer, Tropsch, 1925
اکسایش اتیلن به اکسید اتیلن	Ag	Lefort, 1930
کراکینگ هیدروکربن‌ها	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Houdry, 1937
پلیمریزاسیون اتیلن، فشار پایین	Ti ترکیبات	Ziegler, Natta, 1954

- افزایش فعالیت و گزینش ترکیبات فعال کاتالیست
- بالا بردن فعالیت سطح با افزایش سطح فعال
- پایین آوردن احتمالی حساسیت در مقابل سموم، از طریق بالا بردن سطح فعال
- عامل کاتالیستی برای یکی از مکانیسم‌ها در مواقعی که مکانیسم دو گانه وجود دارد.
- کمک در پخش حرارت و جلوگیری از بالا رفتن حرارت در یک نقطه و در نتیجه جلوگیری از عمل کلوخه شدن.

انتخاب یک پایه، صرفاً به عنوان بدنه نگهدارنده برای ترکیبات فعال کاتالیست است و ممکن است برای جلوگیری از جمع شدن اسکلت کاتالیست و بالا بردن قدرت فیزیکی آن نیز استفاده شود. علاوه بر این، با توجه به دلایل زیر، در ساخت کاتالیست، مورد استفاده قرار می‌گیرد:

- دادن مساحت سطح بیش تری به عوامل فعال کاتالیست
- بالا بردن پایداری کاتالیست برای نگه داشتن کریستال‌های ریز ترکیبات فعال کاتالیست در جای خود، به منظور جلوگیری از عمل کلوخه شدن

با توجه به مساحت سطح پایه‌های کاتالیست، پایه‌ها، به دودسته تقسیم می‌شوند:

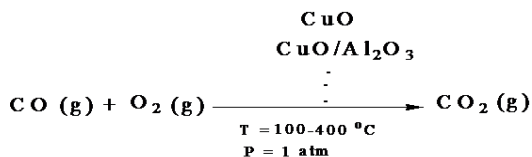
الف- پایه‌های با مساحت سطح پایین

ب- پایه‌های با مساحت سطح بالا

کاتالیزورهای دارای پایه، بزرگ‌ترین گروه کاتالیزورهای ناهمگن را در برمی‌گیرند و اهمیت اقتصادی زیادی به‌خصوص در تکنولوژی پالایشگاهی و صنایع شیمیایی دارند. کاتالیزورهای پایه‌دار، کاتالیزورهای ناهمگنی هستند که در آن‌ها مقادیر کمی از مواد فعال کاتالیزوری به‌خصوص فلزات، بر روی سطوح متخلخلی به کار می‌روند که اغلب جامدات بی‌اثر هستند و معروف به پایه می‌باشند. این پایه‌ها می‌توانند شکل‌های خاصی مانند قرص، حلقه، اکسترود و گرانول داشته باشند. پایه‌های کاتالیزوری، جامدات متخلخلی مانند اکسیدهای آلومینیوم، سیلیکا ژل، ZrO_2 ، TiO_2 ، MgO ، آلومینوسیلیکات‌ها، زئولیت‌ها، کربن فعال و سرامیک‌ها هستند. در (جدول ۲)، پایه‌های کاتالیزوری که به‌طور گسترده استفاده می‌شوند، فهرست شده است.

جدول ۲. مقدار بهینه‌سازی کاتالیزور نانو اکسید سریم مقایسه کاتالیزورهای همگن و ناهمگن

عنوان	همگن	ناهمگن
مراکز فعال	همه اتم‌های فلزی	فقط اتم‌های سطحی
غلظت	پایین	بالا
انتخاب پذیری	بالا	پایین‌تر
مسائل نفوذ	در عمل ندارد	وجود دارد
شرایط واکنش	ملايم ($50-200^{\circ}C$)	سخت (اغلب بالای $250^{\circ}C$)
کاربرد	محدود	وسیع
کاهش فعالیت	واکنش غیر برگشت پذیر یا محصولات (تشکیل کلاستر)، مسموم شدن	کلوخه شدن بلورهای فلزی، مسموم شدن
ساختار استوکیومتری	مشخص	نامشخص
امکانات اصلاح	بالا	پایین
پایداری گرمایی	پایین	بالا
جدا کردن کاتالیزور	گاهی اوقات مشکل است (تجزیه شیمیایی، تقطیر، استخراج)	بستر ثابت: غیر ضروری سوسپانسیون: فیلتراسیون
بازیابی کاتالیزور	امکان پذیر	غیر ضروری (بستر ثابت) و یا ساده (سوسپانسیون)
هزینه اتلاف کاتالیزور	بالا	پایین



دلایلی که برای غالب بودن استفاده از کاتالیزورهای پایه‌دار در صنعت وجود دارد عبارت‌اند از:

- فراهم شدن بازده حداکثر
- حذف محصولات جانبی
- کاهش هزینه‌های خالص‌سازی

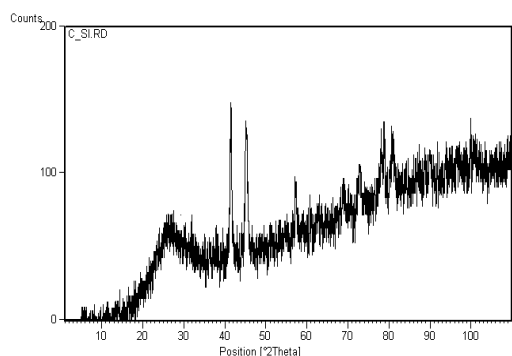
۲. شرح فرآیند

ساخت نانوذره‌ی اکسید مس

محلول ۳ تا ۵ درصد سدیم دودسیل سولفات (SDS) به‌عنوان سورفاکتانت در کلروفرم و ۲- پروپانول، با نسبت ۱ به ۱ به‌عنوان حلال آلی استفاده شد. آنگاه به آن محلول ۰/۰۸۳ مولار نیترات مس (II) اضافه‌شده و در حال به هم خوردن شدید در دمای محیط، ۲۲ CC هیدرازین به آن افزوده شد.

اکسیداسیون انتخابی مونوکسید کربن با اکسیژن ساده‌ترین و مؤثرین وسیله برای از بین بردن مونوکسید کربن است. کاتالیزورهای اکسیداسیون انتخابی مونوکسید کربن بر پایه فلزات، از جمله کاتالیزورهای گروه فلزات پلاتین و طلا

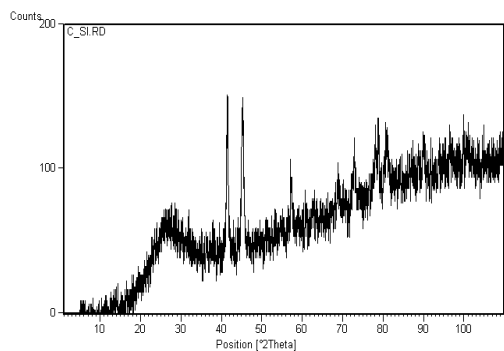
کاتالیست مس و لانتان، بر روی پایه‌ی سیلیس (Cu-La/SiO_2) محلولی از نسبت‌های معین نانوذرات مس و نیترات لانتان، بر روی پایه‌ی سیلیس، تلقیح گردید. سپس در دمای 120°C ، به مدت ۲۴ ساعت، خشک‌شده و بعد به مدت سه ساعت، در کوره با دمای 400°C درجه‌ی سانتی‌گراد، در حضور هوا، تکلیس گردید. کاتالیست ساخته‌شده، از لحاظ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، مورد ارزیابی قرار گرفت. برای شناسایی فازهای موجود در ساختار این کاتالیست از تکنیک XRD استفاده شد (شکل ۳).



شکل ۳. طیف XRD کاتالیست $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$

ساخت کاتالیست مس، بر روی پایه سیلیکا محلولی از نسبت‌های معین نانوذرات مس، روی پایه سیلیکا، تلقیح گردید. سپس در دمای 120°C ، به مدت ۲۴ ساعت، خشک‌شده و بعد به مدت ۳ ساعت، در کوره با دمای 400°C درجه سانتی‌گراد، در حضور هوا، تکلیس گردید. کاتالیست ساخته‌شده، از لحاظ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، مورد ارزیابی قرار گرفت.

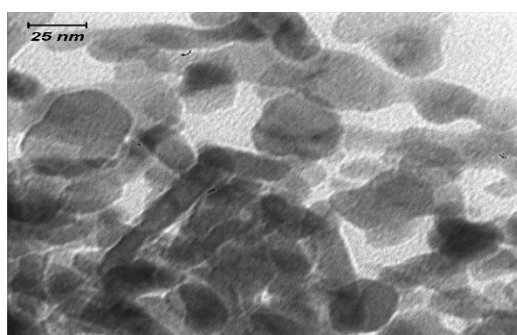
برای شناسایی فازهای موجود در ساختار این کاتالیست از تکنیک XRD استفاده شد (شکل ۴).



شکل ۴. طیف XRD کاتالیست Cu/SiO_2

پس از یک ساعت به هم زدن مخلوط، سیستم را در حالت سکون قرار داده و سپس رسوبات ته‌نشین شده را به کمک آب دیونیزه، اتانول و استن شستشو داده و بعد از سانتریفوژ، رسوبات جمع‌آوری می‌شود. آنگاه رسوبات به‌دست‌آمده به مدت یک ساعت در آون با دمای 120°C خشک‌شده و سپس به مدت سه ساعت در کوره با دمای 400°C قرار داده تا تکلیس شود. نانوذره‌ی سنتز شده (۱-۳) از لحاظ مشخصات فیزیکی و شیمیایی و طیف گرفته‌شده، مناسب تشخیص داده شد.

عکس TEM گرفته‌شده، اندازه‌ی ذرات با سایزی حدود ۵۰-۲۰ نانومتر را نشان می‌دهد.

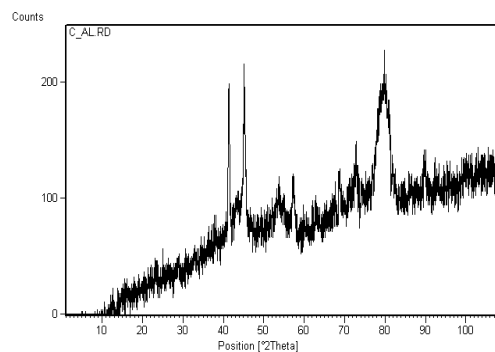


شکل ۱. عکس TEM کاتالیست نانو ذرات مس ساخته‌شده

ساخت کاتالیست مس، بر روی پایه‌ی آلومینا

محلولی از نسبت‌های معین نانوذرات مس، بر روی پایه آلومینا، تلقیح شد. سپس در دمای 120°C ، به مدت ۲۴ ساعت، خشک‌شده و بعد به مدت سه ساعت، در کوره با دمای 400°C درجه سانتی‌گراد، در حضور هوا، تکلیس گردید. کاتالیست ساخته‌شده از لحاظ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، مورد ارزیابی قرار گرفت.

برای شناسایی فازهای موجود در ساختار این کاتالیست، از تکنیک XRD استفاده شد (شکل ۲).

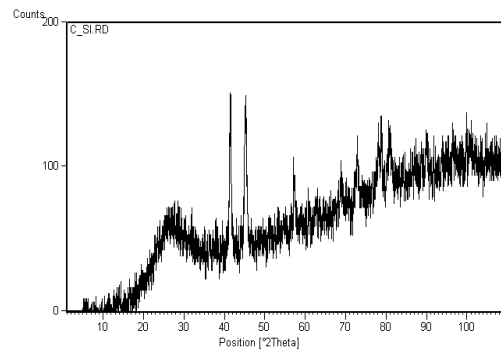


شکل ۲. طیف XRD کاتالیست $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$

ساخت کاتالیست مس، بر روی پایه تیتانیا

محلولی از نسبت‌های معین نانوذرات مس، بر روی پایه تیتانیا، تلقیح گردید. سپس در دمای 120°C ، به مدت ۲۴ ساعت، خشک‌شده و سپس به مدت ۳ ساعت، در کوره ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، در حضور هوا، تکلیس گردید. کاتالیست ساخته‌شده از لحاظ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت.

برای شناسایی فازهای موجود در ساختار این کاتالیست از تکنیک XRD استفاده شد (شکل ۵).



شکل ۵. طیف XRD کاتالیست Cu/TiO_2

جدول ۳. تکنیک‌های استفاده‌شده جهت بررسی خصوصیات فیزیکی - شیمیایی کاتالیست‌های ساخته‌شده

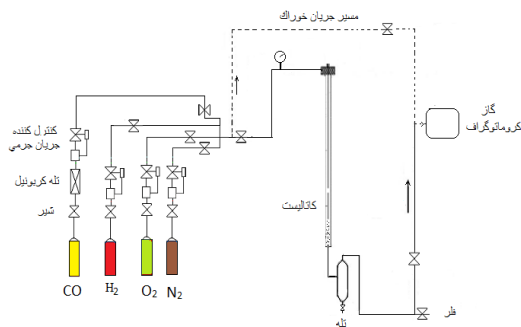
ردیف	Catalyst	XRD	BET	TEM	AAS	Test activity
۱	Cu	✓	✓	✓	-	-
۲	10Cu/Al ₂ O ₃	✓	✓	-	✓	✓
۳	10Cu/SiO ₂	-	✓	-	✓	✓
۴	10Cu/TiO ₂	✓	✓	-	-	✓
۵	10Cu ₃ La/SiO ₂	✓	✓	-	✓	✓

جدول ۴. سطح کاتالیست‌های ساخته‌شده

ردیف	Catalyst	BET (m ² /g)
۱	Cu	۳۰
۲	10Cu/Al ₂ O ₃	۱۰۰
۳	10Cu/SiO ₂	۱۷۰
۴	10Cu/TiO ₂	۳۸
۵	10Cu ₃ La/SiO ₂	۱۴۵

سیستم آزمون راکتوری

سیستم مورد استفاده برای این پروژه، در (شکل ۳-۶) نشان داده شده است.



شکل ۶. سیستم آزمون راکتوری

بخش خوراک

در این بخش گازهای هیدروژن، مونوکسید کربن، اکسیژن و نیتروژن، پس از عبور از شیر قطع و وصل جریان، جهت تنظیم دبی، وارد کنترلرهای دبی جرمی می‌شوند. گازهای خروجی از این کنترلرها، به جهت اختلاط بهتر، وارد یک محفظه اختلاط شده و پس از اختلاط کامل، به طرف ورودی راکتور هدایت می‌گردند. بعد از اختلاط گازها، مسیری برای آنالیز خوراک گازی، تعبیه شده است.

بخش واکنش

این بخش شامل یک راکتور لوله‌ای بستر ثابت، به قطر داخلی یک سانتی‌متر و به طول ۲۵ سانتی‌متر است. گاز خوراک، در ابتدای راکتور گرم شده و سپس به قسمت دوم راکتور، که حاوی کاتالیست و محل انجام واکنش است، وارد می‌شود. برای کنترل دمای راکتور، از یک کوره برقی به طول ۳۰ cm، همراه با کنترل کننده دمایی، استفاده می‌شود. گازهای خروجی، که شامل محصولات واکنش (CO_2 , H_2O) و مواد واکنش دهنده مصرف نشده (O_2 و CO , N_2) می‌باشند، از قسمت پائین راکتور، به خارج آزمایشگاه هدایت می‌گردند. در انتهای راکتور، مسیری برای آنالیز محصولات گازی، تعبیه شده است.

بخش آنالیز محصولات

محصول گازی، توسط دستگاه گاز کروماتوگراف، آنالیز می‌گردد. این گاز کروماتوگراف، مجهز به آشکارسازهای حرارتی و یونش شعله‌ای^۱ بوده و برای آنالیز دی‌اکسید کربن، مونوکسید کربن، نیتروژن و اکسیژن استفاده می‌شود.

1. FID (Flame Ionization Detector)

اسپکتروسکوپی جذب اتمی

آشکارسازی، این طول موج‌های جذب شده به صورت نوارهای تاریکی در آشکارساز یا فیلم مخصوص، نمایان خواهند شد. این نوارهای تاریک و مکان آن‌ها، برای هر فلز، مختص خواهد بود. در عمل پس از برانگیختن اتم‌های فلزات توسط سیستم‌های مختلف، مثلاً شعله، می‌توان با تاباندن طول موج‌های مشخص و اندازه‌گیری و تعیین نوارهای طول موج‌های حذفی، و با بررسی‌های مقایسه‌ای کامپیوتری، به ماهیت و غلظت فلزات مختلف، پی برد. (جدول ۵) نتایج آنالیز تئوری و تجربی را نشان می‌دهد.

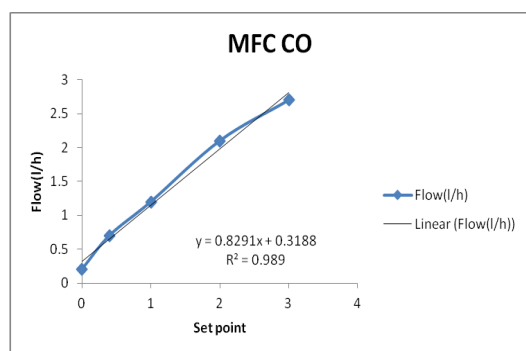
در شیمی تجزیه، جهت اندازه‌گیری میزان غلظت فلزات مختلف در ترکیبات، از تکنیک اسپکتروفتومتری جذب اتمی، استفاده می‌گردد. در این تکنیک، از خاصیت جذب طول موج‌های مختلف اتم‌های متفاوت فلزات، استفاده می‌شود. به بیان دیگر اتم‌های فلزات مختلف، قادرند نورهای با طول موج‌های مختلف را، جذب نمایند - درست مانند زمانی که این اتم‌ها به مرحله برانگیختگی می‌رسند طول موج‌های نوری خاصی را، از خود ساطع می‌نمایند - که در هنگام

جدول ۵. الف) درصد عناصر پیش‌بینی شده

ردیف	مشخصات نمونه	Cu (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	SiO ₂ (mass%)	TiO ₂ (mass%)	La (mass%)
۱	10Cu/Al ₂ O ₃	۱۰	۹۰	-	-	-
۲	10Cu/SiO ₂	۱۰	-	۹۰	-	-
۳	10Cu-3La/ SiO ₂	۱۰	-	۸۷	-	۳

ب) نتایج آنالیز توسط اسپکتروسکوپی جذب اتمی

ردیف	مشخصات نمونه	Cu (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	SiO ₂ (mass%)	TiO ₂ (mass%)	La (mass%)
۱	10Cu/Al ₂ O ₃	۹/۷	۹۰/۳	-	-	-
۲	10Cu/SiO ₂	۹/۶	-	۹۰/۴	-	-
۳	10Cu-3La/ SiO ₂	۹/۸	-	۸۷/۴	-	۲/۸



شکل ۸. منحنی کالیبراسیون کنترل کننده جریان جرمی مونواکسید کربن

شرایط و نتایج آزمون راکتوری:
آزمون‌های آزمایشگاهی تحت شرایط زیر انجام گردیده و در ادامه نتایج آورده شده است:

وزن کاتالیست: ۲-۰/۵ گرم

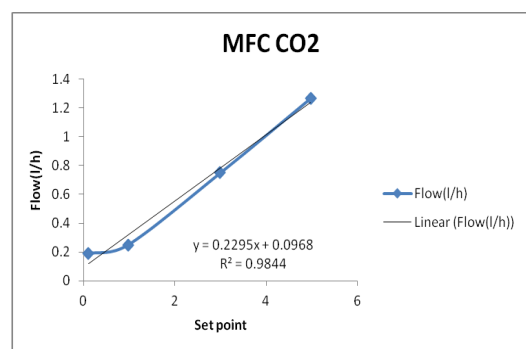
دما: ۱۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد

نسبت خوراک:

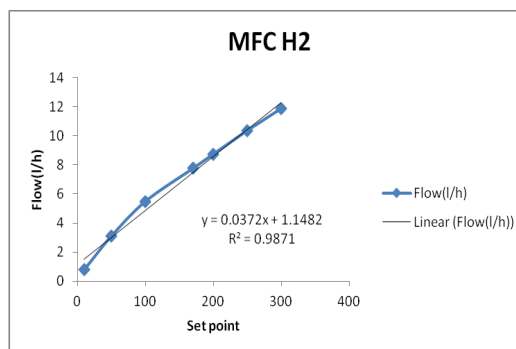
$$O_2/CO/N_2 = 2/2/96, O_2/CO/H_2/N_2 = 2/2/7/89$$

منحنی کالیبراسیون فلومترهای جرمی استفاده شده در

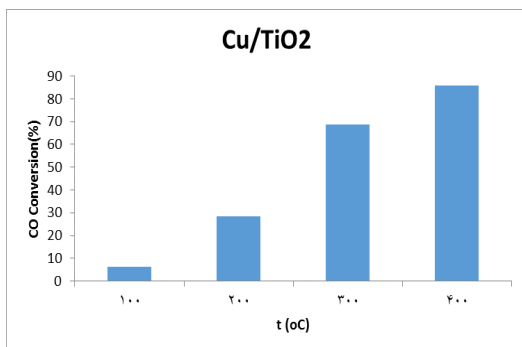
زیر آمده است:



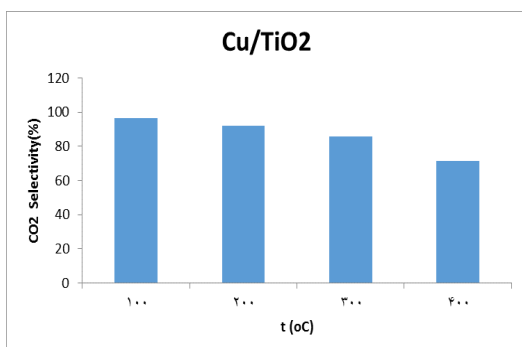
شکل ۹. منحنی کالیبراسیون کنترل کننده جریان جرمی دی‌اکسید کربن



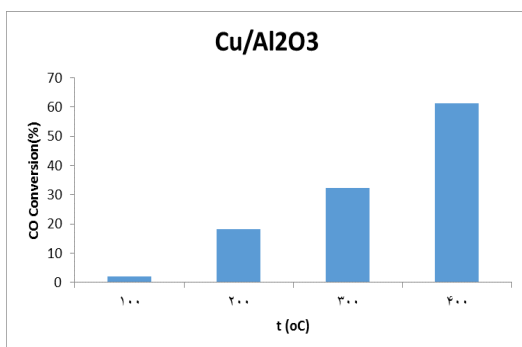
شکل ۷. منحنی کالیبراسیون کنترل کننده جریان جرمی هیدروژن



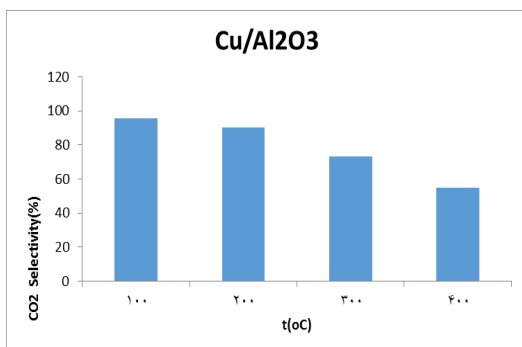
شکل ۱۱. میزان تبدیل مونواکسید کربن بر روی کاتالیست Cu/TiO₂ در دماهای مختلف



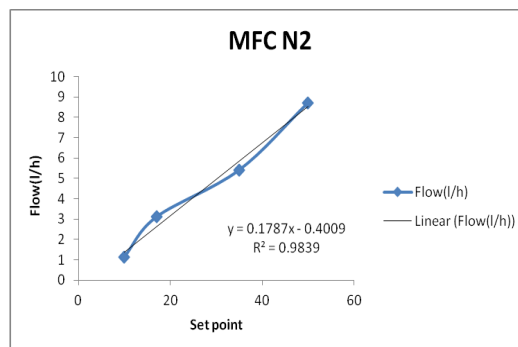
شکل ۱۲. میزان گزینش پذیری دی اکسید کاتالیست Cu/TiO₂ در دماهای مختلف



شکل ۱۳. میزان تبدیل مونواکسید کربن بر روی کاتالیست Cu/Al₂O₃ در دماهای مختلف



شکل ۱۴. میزان گزینش پذیری دی اکسید کربن بر روی کاتالیست Cu/Al₂O₃ در دماهای مختلف



شکل ۱۰. منحنی کالیبراسیون کنترل کننده جریان جرمی نیتروژن

۳. بحث و نتیجه گیری

با توجه به مطالعات کتابخانه‌ای، اثر عملکرد سه نوع پایه و یک ارتقاء دهنده لانتان، در ساختار یکی از کاتالیست‌های سنتزی، برای واکنش اکسیداسیون مونواکسید کربن به دی اکسید کربن، بررسی گردید:

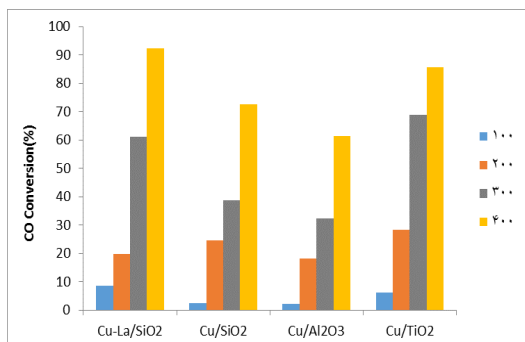
$$\text{CO Conversion}(\%) = \frac{\text{CO in} - \text{CO out}}{\text{CO in}} \times 100$$

$$\text{CO}_2 \text{ Selectivity}(\%) = \frac{\text{mol CO}_2 \text{ produced}}{\text{mol CO converted}} \times 100$$

میزان تبدیل بعد از یک ساعت، برای کاتالیست‌های سنتزی، نشان داده شده است. برای کاتالیست‌های مس حاوی پایه تیتانیا، میزان تبدیل واکنش، بیشتر از بقیه کاتالیست‌ها می‌باشد. میزان جز فعال، در کاتالیست‌های سنتزی، حدود ۱۰ درصد است. بدین ترتیب، کاتالیست مس بر پایه‌های مختلف ساخته گردید و آزمون‌های راکتوری این کاتالیست سنتزی، انجام شد. اثر پایه‌ها، در ساختار نانو کاتالیست مس سنتزی، بررسی شد. میزان تبدیل چهار نوع کاتالیست، بر حسب زمان، بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد که بعد از گذشت حدود ۱۲ دقیقه، سیستم به حالت پایا رسیده و با افزایش زمان واکنش، به تدریج فعالیت آن کاسته می‌شود. نمایش نموداری نتایج میزان تبدیل CO و گزینش پذیری CO₂ توسط کاتالیست مس بر روی پایه‌های مختلف:

نتایج آزمون راکتوری نشان می‌دهد که عملکرد کاتالیست‌های مس سنتزی، به نوع پایه بستگی دارد.

نمایش نموداری وابستگی میزان تبدیل CO به دما بر روی کاتالیست مس با پایه‌های مختلف:



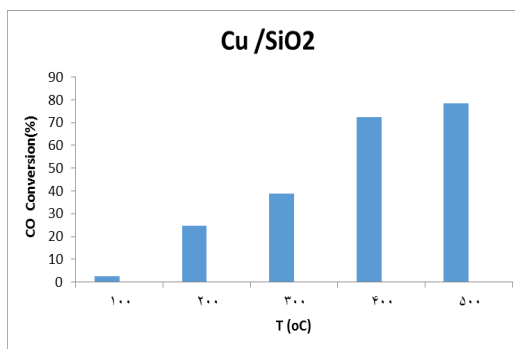
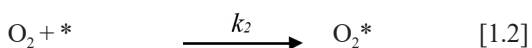
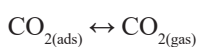
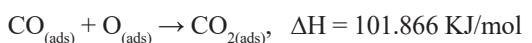
شکل ۱۹. میزان تبدیل مونواکسید کربن بر روی کاتالیست‌های مس با پایه‌های مختلف، در دماهای متفاوت

بررسی اثر پایه و ارتقادهنده در میزان تبدیل CO و گزینش پذیری CO₂ توسط کاتالیست مس:

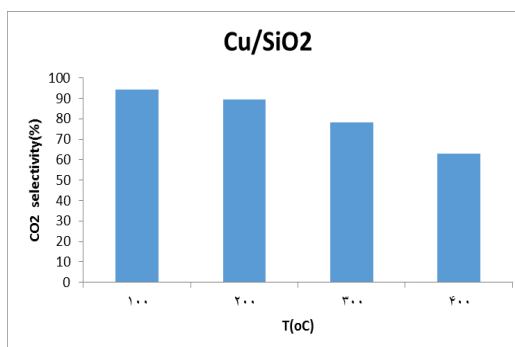
نتایج آزمون راکتوری نشان می‌دهد که نانوکاتالیست مس با پایه TiO₂، دارای میزان تبدیل مونواکسید کربن و گزینش پذیری بالاتری، نسبت به سایر کاتالیست‌های مس سنتزی است. افزایش ارتقادهنده لانتان به ساختار کاتالیست، باعث افزایش میزان تبدیل مونواکسید کربن و گزینش پذیری دی‌اکسید کربن می‌گردد.

مکانیسم‌های پیشنهادی در اکسیداسیون مونواکسید کربن: برای واکنش اکسیداسیون مونواکسید کربن به دی‌اکسید کربن، دو مکانیسم پیشنهاد می‌شود:

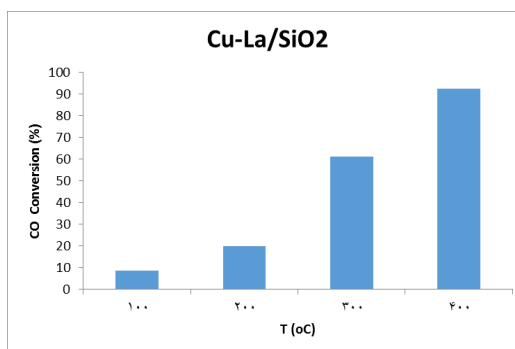
مکانیسم اول جذب و تفکیک اکسیژن روی سطح کاتالیست و واکنش آن با مونواکسید کربن جذب‌شده در حضور کاتالیزور، که در زیر نشان داده شده است:



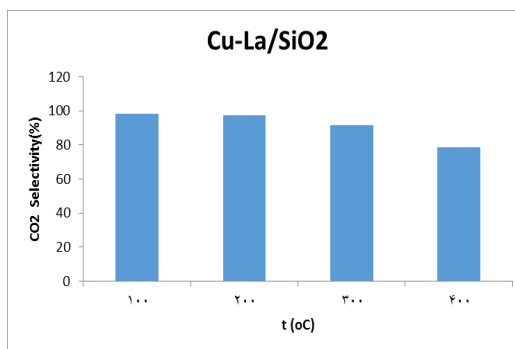
شکل ۱۵. میزان تبدیل مونواکسید کربن بر روی کاتالیست Cu/SiO₂ در دماهای مختلف



شکل ۱۶. میزان گزینش پذیری دی‌اکسید کاتالیست Cu/SiO₂ در دماهای مختلف

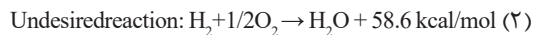
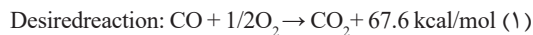


شکل ۱۷. میزان تبدیل مونواکسید کربن بر روی کاتالیست Cu-La/SiO₂



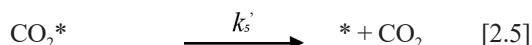
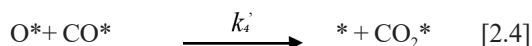
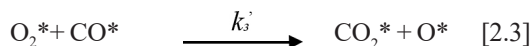
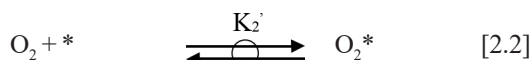
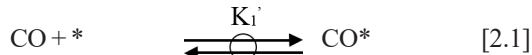
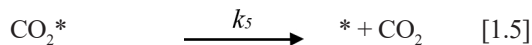
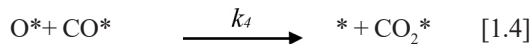
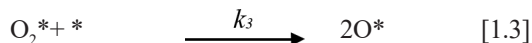
شکل ۱۸. میزان گزینش پذیری دی‌اکسید کربن تولیدی روی کاتالیست CuLa/SiO₂ در دماهای مختلف

و واکنش با اتم‌های اکسیژن فعال شده، کاهش می‌دهد (معادله‌های ۱-۴ و ۲-۴):



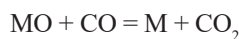
مراجع:

- [1]. Godfry, J.A., Searles, R.A., "Industrial application of heterogeneous catalysts". Chemi. Tecnik, Vol. 10, pp 1271-1279 (1981).
- [2]. "Folienserie „Katalyse“ des Fonds der Chemischen Industrie.19 (1985).
- [3]. Falbe, J.; Bahrmann, H., "Industrial catalysis: a practical approach". Chem. Unserer. Zeit, vol.15, pp. 37-45(1981).
- [4]. Richardson, J.T., "Principles of catalyst Development". Plenum Press, New Yourk-London (1989).
- [5]. Loubna A., Mokhtar B., Brahim D., Thierry D., Véronique., "Characteristics of gold supported on nickel-containing hydrotalcite catalysts in CO oxidation". Appl. Catal. A: Gen. Vol. 475, pp. 446-460 (2014).
- [6]. Thiago S. M., Fabio B. P., "Oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst". Int. J. hydrogen. Energy, vol. 36, pp.13369-13378 (2011).
- [7]. Luengnaruemitachai A., Osuwan S., Gulari E., "Progress in Industrial Microbiology", Int J. Hydrogen. Energy. Vol.29, pp.429-35 (2004).

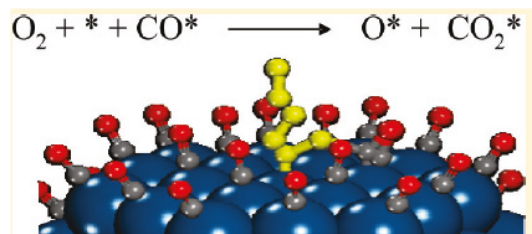


مکانیسم دوم، واکنش مونواکسید کربن با اکسید فلز است.

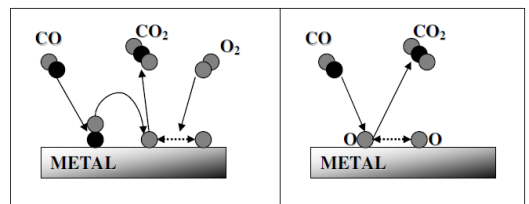
مونواکسید کربن، با جذب یک اتم اکسیژن از اکسید فلز، به دی‌اکسید کربن تبدیل گردیده و مکانیسم آن در زیر نشان داده شده است:



(شکل‌های ۲۰ و ۲۱) جذب گازهای اکسیژن و مونواکسید کربن بر سطح کاتالیست و تولید گاز دی‌اکسید کربن را نشان می‌دهد:



شکل ۲۰. نمایش مدل گلوله میله از جذب گازهای اکسیژن و مونواکسید کربن بر سطح کاتالیست



شکل ۲۱. جذب و تفکیک اکسیژن روی سطح کاتالیست و واکنش آن با مونواکسید کربن جذب شده

حضور هیدروژن در خوراک، اکسیداسیون مونواکسید کربن را به خاطر رقابت بین CO و H_2 برای جذب سطحی

Study and Preparation of Copper Nano Catalyst and Evaluation of its Performance in the Oxidation Reaction of Carbon Monoxide to Carbon Dioxide

Bitabaghernejad^{1*}, Yahya Zamani², Eisa Shahrudbari¹

1. Department of Chemistry, Payame Noor University, PB BOX 19395-4697, Tehran, Iran

2. Gas Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), West Boulevard of Azadi Sport Complex, Tehran 1485733111, Tehran, Iran

Corresponding Author, Email Address: bitabaghernejad@yahoo.com

Abstract

The main purpose of this study is the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide in the presence of copper catalyst. This odorless gas needs to be removed somehow because it is toxic. Oxidation methods include carbon dioxide oxidation and hydrogenation. At present, the second method is interesting for researchers as a key technology to produce clean fuels and chemicals. Copper catalyst was selected because of its cheapness and suitable activity in the carbon monoxide oxidation reaction. In this study, the effect of different bases on product selectivity and feed conversion rate was investigated. In this dissertation, first copper nanoxides were prepared by co-precipitation and microemulsion method and then the final catalyst was obtained by wet inoculation (copper on different bases). Catalysts are evaluated in terms of physical and chemical properties, and in certain operating conditions of temperature (100-400 °C), pressure (1 atm), feed volume ratio ($O_2 / CO / H_2 / N_2 = 2/2/5/91$) and $GHSV = 1.5-6 \text{ nl.h}^{-1} \cdot \text{gCat}^{-1}$ valley fixed bed reactor system was tested. The results of the reactor test show that TiO_2 -based copper nanocatalyst has a higher rate of carbon monoxide conversion and selectivity. Increasing the lanthanum enhancer to the catalyst structure increases the conversion rate of carbon monoxide and the selectivity of carbon dioxide.

Keywords: Copper nanoparticles, Support, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , La promoter, CO Oxidation

