

اثر روش ساخت بر روی خواص ساختاری و فعالیت کاتالیتیکی نانوکاتالیست Fe/Cr/Cu برای تولید هیدروژن از کربن مونوکساید و بخار آب

علیرضا صالحی راد^{۱*}، مهدی پروینی^۲، لاله ابوسی^۲، محمد عابدی^۱

^۱ سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده فناوری های شیمیایی، تهران، ایران
^۲ دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۸/۳۰

تاریخ تصحیح: ۹۴/۷/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۸

چکیده

در این مطالعه نانو کاتالیست های Fe/Cr/Cu با استفاده از دو روش جدید که بر پایه پیشساز های معدنی آمونیوم تریس اکسلاتو فرات (III) و آمونیوم تریس اکسلاتو کرومات (III) می باشند، ساخته شده اند. فعالیت کاتالیتیکی این نانوکاتالیست ها برای واکنش جابه جایی آب-گاز دمای بالا مورد بررسی قرار گرفته است. برای مقایسه، یک کاتالیست مرجع با استفاده از روش متداول تجاری همرسوبی-تلقیح نیز تهیه شده است. نتایج نشان می دهد که مساحت سطح ویژه نانوکاتالیست های Fe/Cr/Cu ساخته شده از روش ترمولیز پیشساز های معدنی آمونیوم تریس اکسلاتو فرات (III) و آمونیوم تریس اکسلاتو کرومات (III) که به ترتیب ۸۸۳ و ۱۰۱۷ m²/g می باشد، بزرگتر از مساحت سطح ویژه کاتالیست مرجع (۷۳/۶ m²/g) است. همچنین این نانوکاتالیست ها در ناحیه دمایی ۳۰۰-۵۰۰ °C از فعالیت کاتالیتیکی بالاتری در مقایسه با کاتالیست مرجع برخوردار می باشند. بطوریکه بیشینه درصد تبدیل در این محدوده دمایی برای نانوکاتالیست های Fe/Cr/Cu ساخته شده از روش ترمولیز پیشساز های معدنی آمونیوم تریس اکسلاتو فرات (III) و آمونیوم تریس اکسلاتو کرومات (III) به ترتیب ۷۵٪ و ۸۱٪ در حالیکه برای کاتالیست مرجع ۶۱٪ می باشد.

واژگان کلیدی: نانوکاتالیست، پیشساز معدنی، روش ساخت، Fe/Cr/Cu، واکنش جابه جایی آب-گاز

۱- مقدمه

واکنش جابه جایی آب گاز به عنوان یک فرآیند مهم صنعتی برای تولید هیدروژن خالص به عنوان مثال برای سنتز آمونیاک و ثابت نگه داشتن نسبت CO/H₂ در تولید متانول و سنتز فیشر تروپش مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین اخیراً این واکنش به دلیل قابلیت آن برای بازده سوختی بالا و نشرهای کمتر در فناوری پیل سوختی مورد توجه قرار گرفته است [۱].

این واکنش یک واکنش برگشت پذیر و گرمازا می باشد. بنابراین درصد تبدیل بالای کربن مونواکسید در دمای پایین، مطلوب می باشد ولی در این شرایط واکنش از نظر سینتیکی محدود می باشد، به همین دلیل این واکنش برای رسیدن به حداکثر تبدیل CO معمولاً در دو مرحله انجام می شود.

مرحله اول در دمای بالا^۱ (۳۰۰-۵۰۰ °C) تحت شرایط سینتیکی مطلوب و با استفاده از کاتالیست های برپایه ی Fe-Cr انجام می شود [۲]. در این مرحله افزایش دما تا رسیدن به نقطه ی تعادلی ادامه می یابد سپس گاز خروجی سرد شده وارد مرحله ی دوم می شود. مرحله ی دوم در دمای پایین^۲ (۲۰۰-۲۵۰ °C) تحت شرایط ترمودینامیکی مطلوب و با استفاده از کاتالیست های بر پایه Cu-Zn صورت می گیرد [۳]. کاتالیست های واکنش شیفیت دما بالا معمولاً متشکل از مگنتیت (Fe₃O₄؛ فاز اصلی) و کروم اکسید (Cr₂O₃؛ پروموتور) می باشد. مگنتیت فاز فعال کاتالیست است. این اکسید آهن یک ساختار اسپنیل معکوس مکعبی با موقعیت تتراهدرال که توسط Fe³⁺ و یک ساختار اکتاهدرال که توسط مقادیر مساوی Fe²⁺ و Fe³⁺ اشغال شده است تشکیل می دهد. فعالیت مگنتیت بستگی به تبادل سریع الکترون زوج اکسایش کاهش Fe²⁺ ↔ Fe³⁺ این اکسید آهن دارد [۴]. فاز فعال مگنتیت در صورت عدم وجود کروم، در طی واکنش به سرعت فعالیت خود را به علت کاهش سطح به وسیله سینترینگ از دست می دهد [۵]. بنابراین، کروم به عنوان پروموتور ساختاری و پایدار کننده به کاتالیست های تجاری اضافه می شود تا از افت سریع مساحت سطح ویژه در اثر سینترینگ حرارتی در شرایط واکنش جلوگیری کند [۶-۷]. کاتالیست تجاری شیفیت دمای بالا، جهت افزایش فعالیت و انتخاب پذیری در دماهای پایین از مقدار اندکی مس تشکیل شده است. [۸-۹]. در واقع مس سایتهای فعال اضافی روی کاتالیست های Fe/Cr فراهم می کند [۱۰].

روش ساخت یک کاتالیست تاثیر مهمی روی خواص فیزیکی-شیمیایی کاتالیست نظیر اندازه ذرات، دانه بندی، مساحت سطح ویژه، توزیع ذرات و پایداری مکانیکی و حرارتی کاتالیست دارد، در نتیجه به نحو قابل اهمیتی کارایی کاتالیتیکی کاتالیست را تحت تاثیر قرار می دهد [۱۰-۱۱]. روشهای ساخت همرسوبی [۱۲]، اکسیداسیون-رسوب گیری [۱۳] و پیرولیز [۴] برای ساخت کاتالیست های Fe/Cr/Cu گزارش شده است.

در این تحقیق، نانو کاتالیست های Fe/Cr/Cu با استفاده از ترمولیز دو پیشساز معدنی جدید (NH₄)₃[Fe(ox)₃]/Cr₂O₃/CuO و (NH₄)₃[Cr(ox)₃]/Fe(NO₃)₃.9H₂O/Cu(NO₃)₂.3H₂O، ساخته و شناسایی شده اند و

¹.High Temperature Shift (HTS)

².Low Temperature Shift (LTS)

فعالیت کاتالیتیکی آنها برای واکنش جابه جایی آب گاز مورد بررسی قرار گرفته است. بعلاوه خواص فیزیکی-شیمیایی و فعالیت کاتالیتیکی این نانوکاتالیستها با یک کاتالیست مرجع تهیه شده از روش متداول تجاری هم‌رسوبی-تلقیح مقایسه شده است.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

حلال استفاده شده در این تحقیق آب دوبار تقطیر می باشد. مواد شیمیایی مورد استفاده در تهیه نمونه ها نظیر آهن (III) نیترات نه آبه ($(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، کروم (III) نیترات نه آبه ($(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، مس (II) نیترات سه آبه ($(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ، سدیم هیدروکسید، سدیم کربنات، آمونیاک، اکسالیک اسید دو آبه ($(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ، از شرکت هندی RANKEM, LOBA خریداری شده اند. دی آمونیوم اکسلات از واکنش اکسالیک اسید (۱ گرم) و محلول آمونیاک (۷۰ میلی لیتر) در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد حاصل شد.

۲-۲- دستگاه‌ها

دستگاه های : " Quantachrome مدل NOVA 4200e " ، " EQUINOX-3000 شرکت سازنده Inel-France " ، " میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (Field Emission SEM) مدل Mira 3-XMU (ساخت شرکت TESCAN کشور چک) " و " PHILIPS, PU9624 " به ترتیب برای انجام تست های BET ، XRD ، SEM و FT-IR مورد استفاده قرار گرفته اند.

۲-۳- روش تهیه نمونه ها

در این مطالعه، نانوکاتالیست های Fe/Cr/Cu با استفاده از ترمولیز پیشساز معدنی بر پایه $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ (نانوکاتالیست ۱) و پیشساز معدنی بر پایه $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ (نانوکاتالیست ۲) ساخته شده اند. و یک کاتالیست با استفاده از روش تجاری هم‌رسوبی-تلقیح (کاتالیست مرجع) تهیه شده است.

۲-۳-۱- تهیه نانوکاتالیست ۱

نانوکاتالیست ۱ از کلسیناسیون پیشساز معدنی $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت تهیه شده است.

برای تهیه پیشساز معدنی $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ ، ابتدا کمپلکس $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ و نانوذرات CuO و Cr_2O_3 به صورت مجزا سنتز شده و سپس این سه ترکیب طوری با هم ترکیب می شوند که نانوکاتالیست $\text{Fe}/\text{Cr}/\text{Cu}$ با نسبت ۸۰٪/۲۰٪ آهن و ۳٪ مولی کروم و مس (شامل ۳٪ مولی مس) بدست آید، به این منظور به محلول آبی $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{OX})_3]$ ، نمونه های CuO و Cr_2O_3 اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای 50°C هم خورد تا حلال آن تبخیر شود، سپس در دمای 110°C سانتریگراد در آن خشک شد. روش تهیه سه گونه $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ ، CuO و Cr_2O_3 در زیر شرح داده شده است:

برای سنتز کمپلکس $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{OX})_3]$ ، محلول آبی دی آمونیوم اکسلات (۳ میلی مول) به آهستگی به محلول آبی آهن (III) نیترات (۱ میلی مول) اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای 100°C درجه سانتریگراد به مدت ۳ ساعت رفلکس شد. برای سنتز نانو ذرات Cr_2O_3 ، به محلول آبی کروم (III) نیترات محلول NaOH به صورت قطره قطره اضافه شده تا pH به ۱۲ برسد و رسوب $\text{Cr}(\text{OH})_3$ تشکیل شود، پس از پیرسازی به مدت ۳ ساعت، صاف کردن و شستشو با آب چند بار تقطیر، رسوب در دمای 120°C به مدت ۱ ساعت خشک شده و سرانجام در 400°C برای مدت ۳ ساعت کلسینه می شود. برای تهیه نانو ذرات مس (II) اکسید (CuO)، به ۲۰ میلی لیتر محلول آبی ۰/۱ مولار $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ در دمای اتاق، یک محلول آبی ۰/۵ مولار NaOH به صورت قطره-قطره اضافه گردید تا pH به حدود ۱۲ برسد، پس از پیرسازی به مدت ۳ ساعت، صاف کردن و شستشو با آب چندبار تقطیر، رسوب در دمای 120°C به مدت ۱ ساعت خشک شد و سرانجام در 400°C برای مدت ۳ ساعت کلسینه شد.

۲-۳-۲- تهیه نانوکاتالیست ۲

ابتدا، محلول آبی دی آمونیوم اکسلات (۳ میلی مول) به آهستگی به محلول آبی کروم (III) نیترات (یک میلی مول) اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای 100°C درجه سانتریگراد به مدت ۳ ساعت رفلکس شد تا پیشساز معدنی $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ حاصل شود. سپس برای تهیه نانوکاتالیست $\text{Fe}/\text{Cr}/\text{Cu}$ با نسبت مولی ۸۰٪/۱۷٪ کروم و ۳٪ مس، به محلول آبی $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ ، به آهستگی محلول آبی آهن (III) نیترات اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای 50°C خشک شد سپس پیش ماده سنتز شده در دمای 500°C درجه سانتریگراد به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. در مرحله بعد به نمونه ی کلسینه شده به آهستگی محلول مس نیترات اضافه شد و مخلوط در دمای 50°C درجه سانتریگراد هم خورد تا خشک شود. در نهایت، نمونه در دمای 400°C درجه سانتریگراد برای مدت ۳ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت تا نانو کاتالیست $\text{Fe}/\text{Cr}/\text{Cu}$ (نانوکاتالیست ۲) سنتز می گردد.

۳-۳-۳- تهیه کاتالیست مرجع

کاتالیست مرجع برای هدف مقایسه، توسط روش هم‌رسوبی-تلقیح تهیه شد [۱۴]. در این روش، در یک ظرف واکنش به محلول آبی کروم (III) نیترات و آهن (III) نیترات در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به صورت قطره قطره محلول آمونیاک اضافه شد تا pH به حدود ۸ برسد. سپس به رسوب حاصل از این واکنش به آهستگی محلول مس نیترات اضافه شده و مخلوط حاصل به مدت ۳ ساعت هم خورد. سپس نمونه حاصل در دمای ۱۲۰ °C خشک شده و سرانجام در ۵۰۰ °C برای مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

۴-۲- آزمایش راکتوری

تست فعالیت کاتالیتیکی کاتالیستها توسط یک راکتور بستر ثابت از جنس فولاد ضد زنگ به قطر داخلی ۱/۳ cm انجام می شود. شکل ۱ نمای شماتیک این سیستم راکتوری را نشان می دهد. جهت انجام آزمایشات تجربی ابتدا ۰/۸ g از نمونه کاتالیست بصورت یک بستر ثابت میان دو لایه بی اثر از توری و پنبه نسوز، درون راکتور قرار داده می شود. پیش از آنکه واکنش انجام شود ابتدا نمونه های کاتالیست به مدت ۳ ساعت و در دمای ۳۵۰ °C بوسیله مخلوطی از گازهای هیدروژن و نیتروژن (حاوی ۵۰ درصد هیدروژن) احیاء می شود. برای شروع واکنش ابتدا جریان هیدروژن قطع شده و سپس تحت جریان نیتروژن دما به نقطه مورد نظر رسانده می شود. در مرحله بعد در فاصله زمانی کوتاهی خطوط خوراک باز شده و کربن منوکسید و بخار آب وارد سیستم راکتوری می شوند. بعد از انجام واکنش محصول خروجی از راکتور پس از عبور از یک چاله سرد-که بمنظور حذف بخارات آب قرار داده شده است- وارد دستگاه GC شده تا در آنجا غلظت CO جریان خروجی از راکتور مورد سنجش قرار گیرد. دبی جریان خروجی از GC نیز از طریق یک دبی سنج حسابی اندازه گیری شده تا در مراحل بعد به منظور محاسبه درصد تبدیل مورد استفاده قرار گیرد. در جدول ۱ شرایط انجام تست راکتوری آورده شده است.

با استفاده از پارامترهای اندازه گیری شده، میزان تبدیل CO به صورت $X_{CO} = \frac{FCO[in] - FCO[out]}{FCO[in]}$ تعریف می گردد.

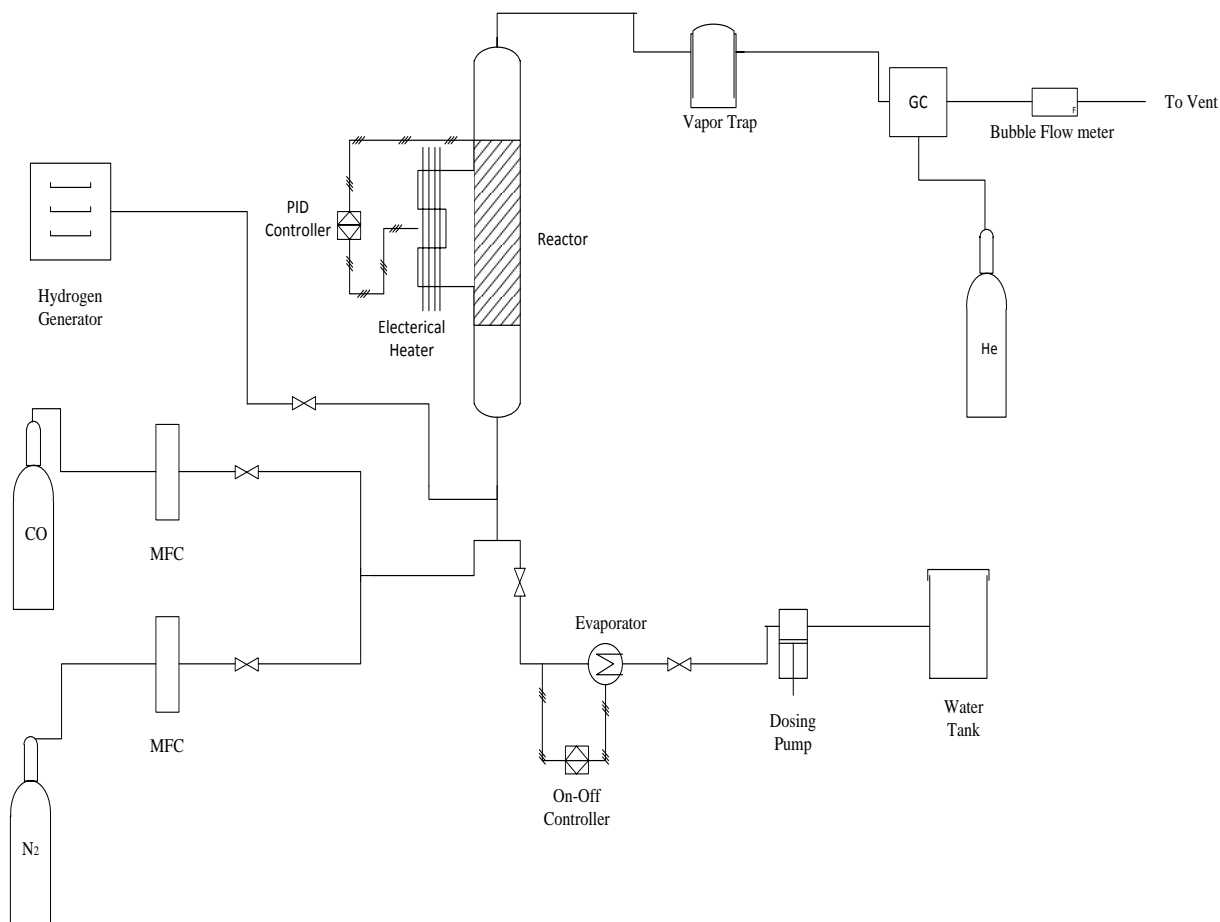
آزمون راکتوری در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ °C صورت پذیرفته است.

سرعت فضایی^۳ برای واکنش های کاتالیستی گازی ناهمگن بصورت زیر تعریف می شود:

$$GHSV = \left(\frac{\text{volume flow}}{\text{catalyst volume}} \right)$$

³ Gas Hourly Space Velocity (GHSV)

برای تعیین سرعت فضایی، مجموع دبی گاز های ورودی CO، N₂ و بخار آب (۴۸۰ ml/min) بر حجم کاتالیست بارگذاری شده در راکتور (۸/۰ ml) تقسیم می شود که پس از تبدیل واحد، مقدار GHSV برابر ۳۶۰۰۰ h⁻¹ بدست می آید.



شکل ۱. شمای کلی سیستم راکتوری مورد استفاده جهت ارزیابی عملکرد کاتالیست ها

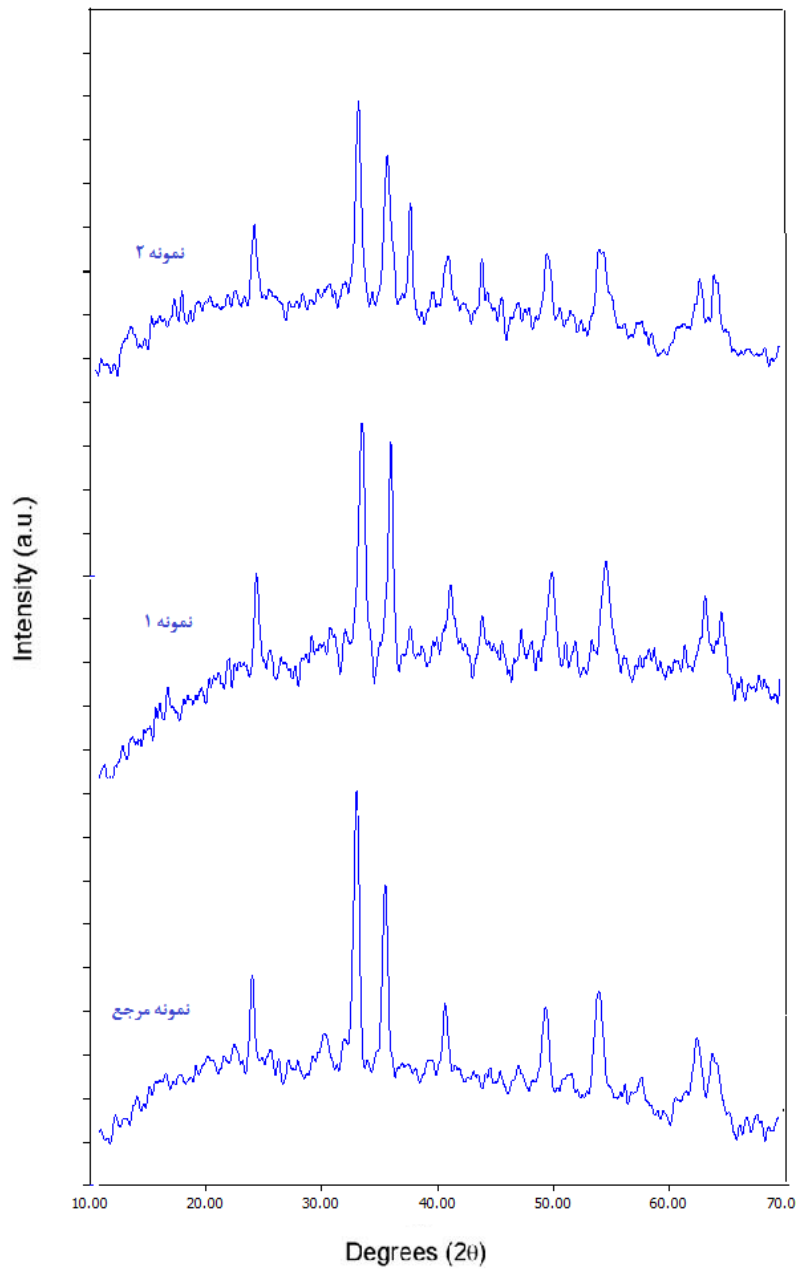
جدول ۱. شرایط آزمون راکتوری

۵	نسبت بخار آب به کربن منوکسید (mol/mol)
۶۰	دبی CO (ml/min)
۱۲۰	دبی N ₂ (ml/min)
۳۶۰۰۰ h ⁻¹	سرعت فضایی

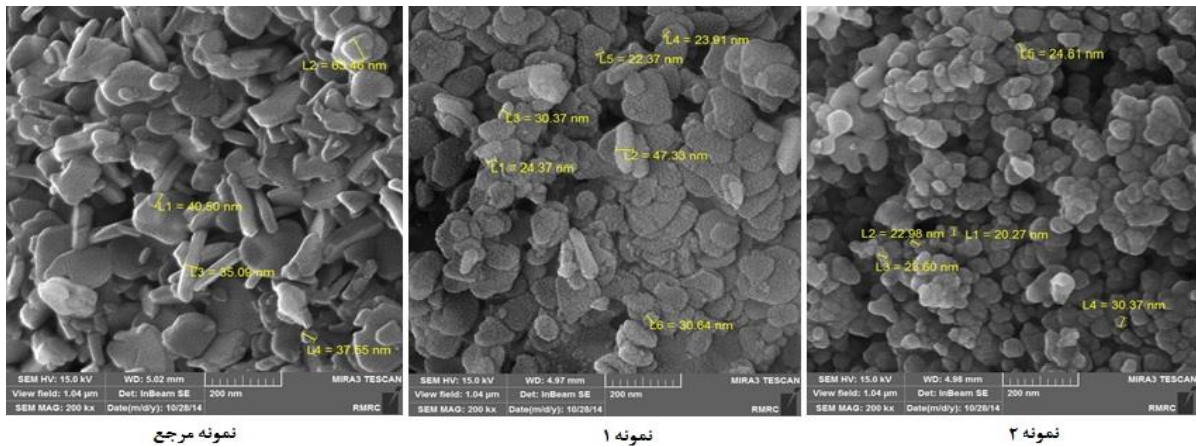
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج مربوط به آنالیزهای شناسایی کاتالیست

نتایج مرتبط با خواص ساختاری نمونه ها در جدول ۲ آورده شده است. مطابق با الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه ها (شکل ۲) تنها فاز کریستالی موجود در تمامی نمونه ها فاز هماتیت (Fe_2O_3) می باشد و فازهای کروم و یا مس جداگانه ای مشاهده نشده است. این امر به این علت است که شعاع یونی Fe^{3+} و Cr^{3+} به هم نزدیک است، در نتیجه معمولاً در نمونه های شامل Fe-Cr تعدادی از یونهای Cr^{3+} جانشین یونهای Fe^{3+} در شبکه هماتیت یا مگنتیت می شود که اصطلاحاً می گوئیم کروم اکسید در شبکه هماتیت فرو رفته است این امر سبب افزایش پایداری کاتالیست می گردد. همچنین فاز اکسید مس به علت که مقدار بسیار کم آن در ترکیب کاتالیست و همچنین به دلیل فرورفتن آن در شبکه هماتیت در الگوها ظاهر نشده است. همچنین نتایج XRD نشان می دهد نمونه های سنتز شده با پیشسازهای معدنی اندازه کریستالیت کوچکتری نسبت به کاتالیست مرجع تهیه شده به روش رسوب گیری-تلقیح دارند. تصاویر بدست آمده از آنالیز SEM (شکل ۳) نشان می دهد که نمونه های سنتز شده با پیشسازهای معدنی، درجه توده ای شدن کمتر و توزیع اندازه ذرات باریک تری در مقایسه با کاتالیست مرجع تهیه شده به روش معمول همرسوبی- تلقیح دارد. آنالیز مساحت سطح BET بیانگر این است که مساحت سطح ویژه نمونه های سنتز شده با استفاده از پیشساز معدنی بیشتر از مساحت سطح ویژه کاتالیست مرجع تهیه شده به روش همرسوبی- تلقیح می باشد.



شکل ۲. الگوی XRD نانوکاتالیست های Fe-Cr-Cu و نمونه مرجع



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کاتالیست ها

جدول ۲. خواص ساختاری نمونه ها

BET	SEM	XRD	کاتالیست
مساحت سطح ویژه	محدوده اندازه ذرات توده ای	اندازه کریستالیت	
۷۳/۶	۶۵-۳۵	۱۶/۹۹	نمونه ی مرجع
۸۸/۳	۵۰-۲۰	۱۴/۷۳	نمونه ۱
۱۰۱/۷	۳۰-۲۰	۱۵/۹۷	نمونه ۲

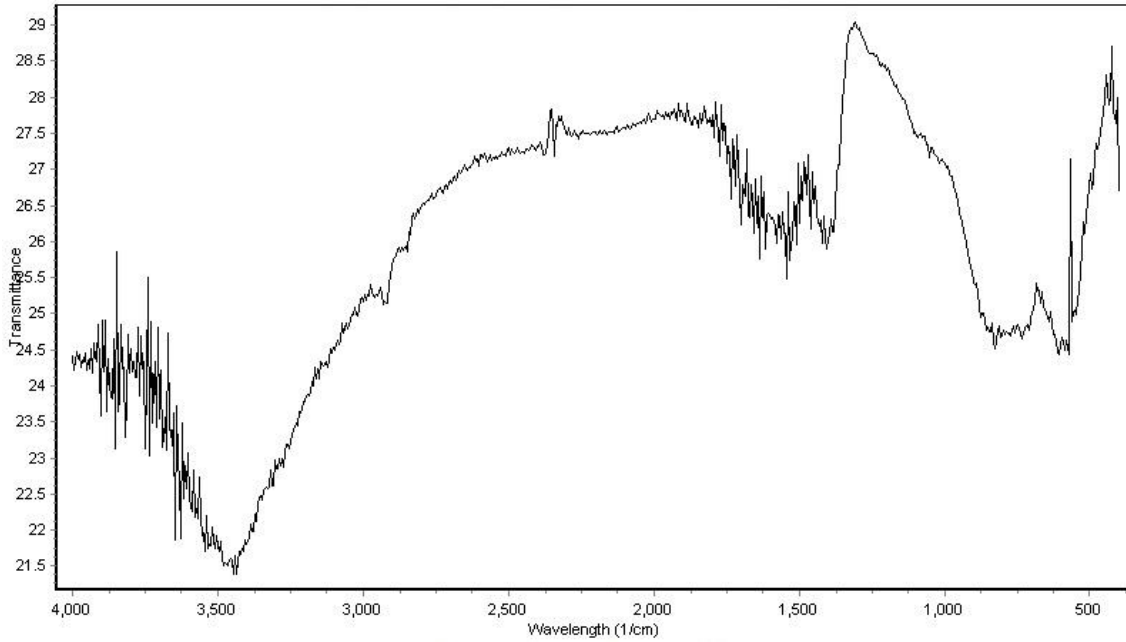
درصد وزنی اجزاء هر سه نمونه ها با استفاده از آنالیز EDX بدست آمد. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۳، نسبت Fe/Cr و Fe/Cu در نمونه ها توافق نزدیکی با مقادیر تئوری مورد نظر دارند.

جدول ۳. مقایسه نسبت های وزنی اجزای نمونه ها با مقادیر تئوری

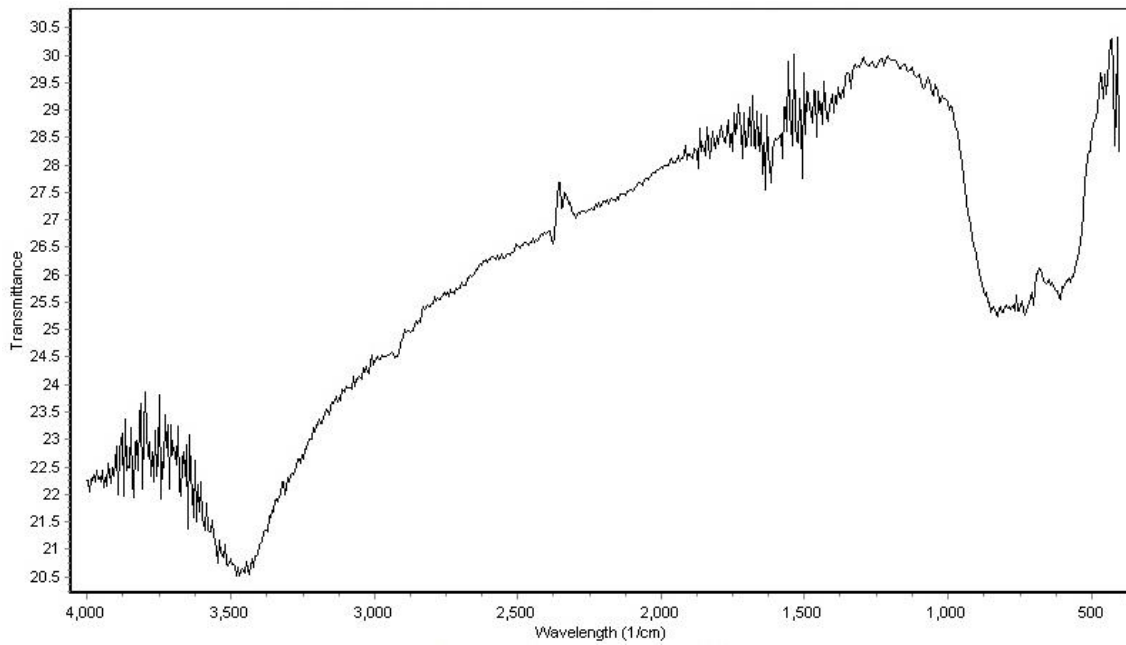
نسبت	مقدار تئوری	نمونه مرجع	نمونه ۱	نمونه ۲
Fe/Cr	۴/۲	۳/۴۴	۳/۵	۲/۳۵
Fe/Cu	۲۳/۴۴	۲۸	۲۵/۱۴	۲۷/۱۹

شناسایی ارتعاشات کششی موجود در ساختار شیمیایی نمونه ها با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FT-IR انجام گرفت. شکل ۴ طیف های FT-IR مربوط به سه نمونه را نشان می دهد. طیف های FT-IR نمونه ها، نوارهای جذبی در کمتر از 1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی M-O (پیوند فلز-اکسیژن) را نشان می دهند که نشان دهنده ی تشکیل اکسیدهای فلزی بعد از فرایند کلسیناسیون می باشد. پس طبق نمودارها، پیک های کمتر از 1000 cm^{-1} مربوط به

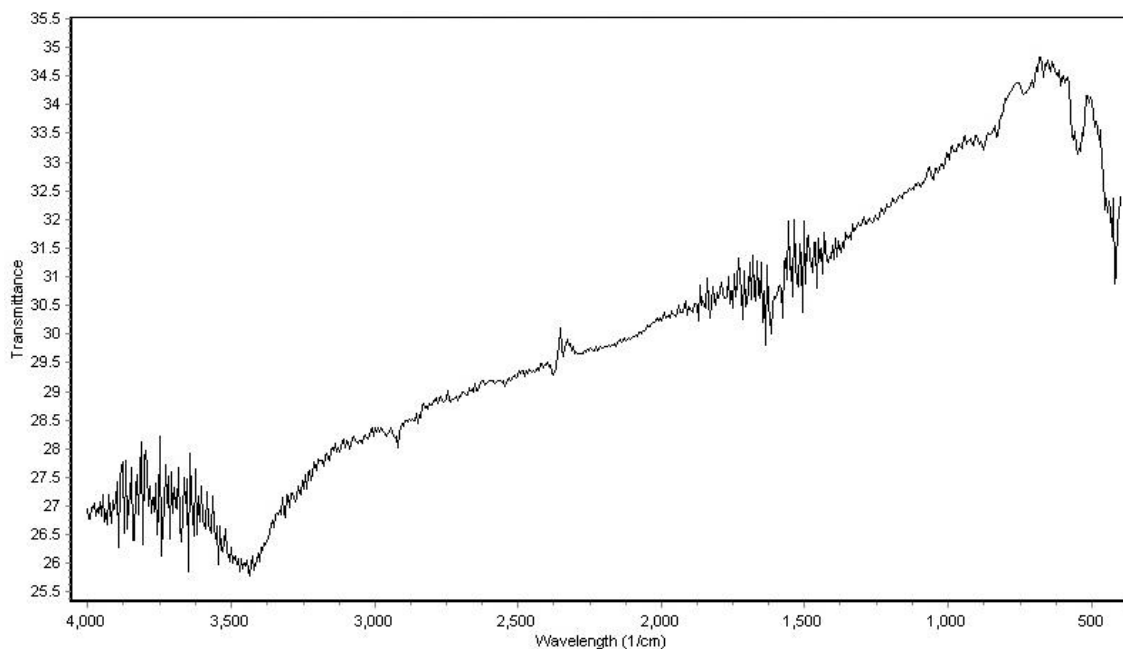
فرکانس های کششی Fe-O و Cr-O در نانوکاتالیست های نمونه ها می باشند. یعنی کاتالیست ها پس از کلسیناسیون به خوبی به فازهای اکسیدی مورد نظر تجزیه شده است.



(نمونه مرجع)



(نمونه ۱)

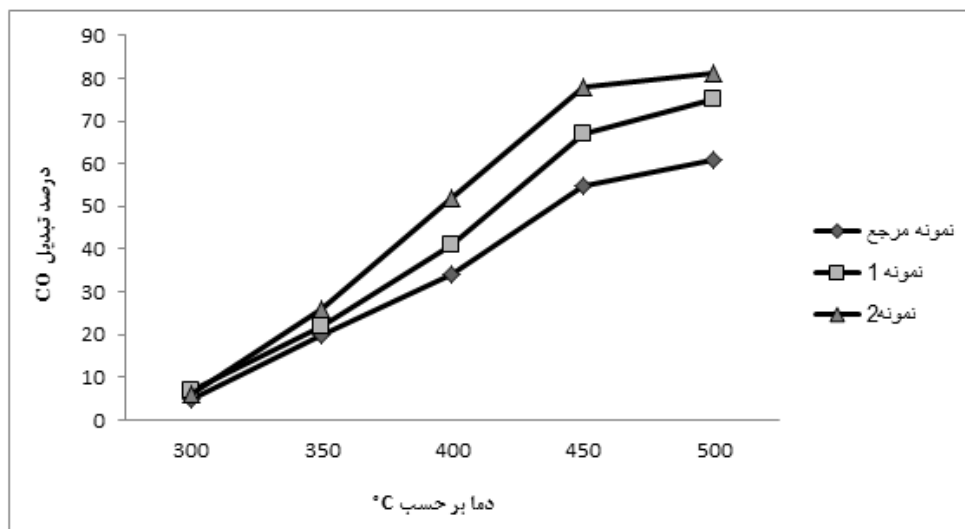


(نمونه ۲)

شکل ۴. طیف FT-IR نمونه های سنتز شده

۳-۲- تست فعالیت کاتالیست ها (تست راکتوری)

در شکل ۵، نمودار تغییر فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست ها با دما ارائه شده است. این شکل نشان می دهد که اولاً با افزایش دما درصد تبدیل CO هر سه نمونه افزایش می یابد (دما از مهمترین عوامل تاثیرگذار بر عملکرد کاتالیست ها بوده که می تواند پیشرفت واکنش را از جنبه های مختلف تحت الشعاع خود قرار دهد). ثانیاً در تمامی دماهای بررسی شده فعالیت نانوکاتالیست های سنتز شده از روش های جدید بیشتر از کاتالیست مرجع تهیه شده به روش تجاری همرسوبی - تلقیح می باشد. بیشترین فعالیت کاتالیتیکی مربوط به نمونه ۲ می باشد. فعالیت بالاتر نمونه های ۱ و ۲ در مقایسه با نمونه مرجع را می توان به اندازه کریستالیت کوچکتر، محدوده باریک تر اندازه ذرات، میزان توده ای شدن کمتر و مساحت سطح ویژه بزرگتر نسبت داد. همچنین جدول ۴ اثر دمای واکنش را بر میزان تولید هیدروژن برای سه کاتالیست نشان می دهد. با توجه به این جدول می توان گفت که اولاً در تمام دماهای مورد بررسی غلظت هیدروژن بدست آمده برای نمونه ۲ بیشتر است و ثانیاً غلظت هیدروژن با افزایش دمای واکنش، افزایش می یابد.



شکل ۵. تغییر فعالیت کاتالیتیکی (درصد تبدیل CO) نانوکاتالیست های ساخته شده و کاتالیست تجاری با دما

جدول ۴. غلظت هیدروژن بدست آمده از واکنش جابجایی آب-گاز در محدوده دمایی ۳۰۰-۵۰۰°C

T (°C)	H ₂ (% V/V)		
	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه مرجع
۳۰۰	۴۰/۷	۴۱/۲	۳۹/۸
۳۵۰	۴۵/۱	۴۶/۴	۴۱/۴
۴۰۰	۴۸/۴	۵۰/۱	۴۳/۶
۴۵۰	۴۹/۶	۵۵/۹	۴۵/۵
۵۰۰	۴۹/۴	۵۶/۳	۴۶/۷

۴- نتیجه گیری

در این بررسی دو نانو کاتالیست Fe/Cr/Cu برای واکنش "جابه جایی آب گاز بالا" با استفاده از دو روش جدید که بر اساس تجزیه حرارتی پیشساز های معدنی می باشند، ساخته شدند. همچنین به منظور مقایسه یک کاتالیست مرجع با روش متداول همرسوبی - تلقیح تهیه گردید. نتایج نشان داد که دو نمونه سنتز شده از روش جدید اندازه کریستالیت و اندازه ذرات کوچکتر، میزان توده ای شدن کمتر و مساحت سطح ویژه BET بزرگتری در مقایسه با نمونه مرجع تهیه شده از روش تجاری همرسوبی- تلقیح دارند.

همچنین نتایج حاصل از تست راکتوری نمونه ها مشخص نمود که کاتالیست های ساخته شده به روش های جدید درصد تبدیل CO بیشتری نسبت به کاتالیست مرجع دارند. با مقایسه ی نتایج آنالیزهای شناسایی و آزمایش راکتوری می توان به ارتباط میان روش تهیه، خواص فیزیکی-شیمیایی (نظیر اندازه کریستالیت، توزیع اندازه ذرات و مساحت سطح ویژه) و فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست ها پی برد. به این صورت که نانوکاتالیست های ساخته شده از روش پیشسازهای معدنی که اندازه کریستالیت کوچکتر، محدوده اندازه ذرات باریکتر و مساحت سطح ویژه بزرگتری در مقایسه با کاتالیست مرجع دارند دارای فعالیت کاتالیتیکی بالاتری نیز می باشند. بنابراین، روش های جدید استفاده شده در این مطالعه برای ساخت نانو کاتالیست های Fe/Cr/Cu در مقایسه با روش تجاری همرسوبی تلقیح، سبب بهبود خواص ساختاری و در نتیجه بهبود فعالیت کاتالیتیکی این کاتالیست ها در واکنش "جابه جایی آب گاز دما بالا" شده است.

۵- مراجع

- [1] S. Chianese, J. Loipersböck, M. Malits, R. Rauch et al., *Fuel Process. Technol.* 132 (2015) 39.
- [2] F. Meshkani, M. Rezaei, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 107.
- [3] Z. Bao, W. Ding, Q. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 951.
- [4] J. Dufour, C. Martos, A. Ruiz, F.J. Ayuela, *Int. J. Hydrogen Energy* **38** (2013) 7647.
- [5] C. Ratnasamy, J. P. Wagner, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **51** (2009) 325.
- [6] C. Martos, J. Dufour, A. Ruiz, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 4475.
- [7] F. Meshkani, M. Rezaei, *Korean J. Chem. Eng.* **32** (2015) 1278.
- [8] C. Rhodes, B.P. Williams, F. King, G. J. Hutchings, *Catal. Commun.* **3** (2002) 381.
- [9] C. Rhodes, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 2719.
- [10] M. Marono, E. Ruiz, J.M. Sanchez, C. Martos, J. Dufour, A. Ruiz, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 8921.

[11] خواجه طالخنچه سعید، حقیقی، محمد، عبدالهی فر، مظفر، عجمین، حسین. *مجله شیمی کاربردی (اندیشه علوم)*، ۲۰۱۴، ۹ (۳۰): ص ۱۰۲-

[12] G. K. Reddy, K. Gunasekera, P. Boolchand, J. Dong, P. G. Smirniotis, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 7586.

[13] J.Y. Lee, D.-W. Lee, K.-Y. Lee, Y. Wang, *Catal. Today* **146** (2009) 260.

[14] Y. Lei, N. W. Cant, D. L. Trimm, *Chem. Eng. J.* **114** (2005) 81.