

# بررسی تأثیر پایه‌های مختلف بر فعالیت کاتالیزگر نیکل در واکنش انتقال آب-گاز

علی اسلامی و سید مهدی علوی املشی\*  
دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

تاریخ دریافت: ۹۲/۷/۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۶/۵

## چکیده

واکنش انتقال آب-گاز یک واکنش گرمازاست که برای غنی‌سازی هیدروژن و کاهش میزان CO در گاز سنتزی استفاده می‌شود. در این تحقیق به بررسی تأثیر کاتالیزگر نیکل با پایه‌های  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{ZrO}_2$  بر میزان تبدیل مونوکسید کربن و تولید دی‌اکسید کربن پرداخته شده است. نیکل با روش تلقیح مرطوب به پایه‌ها اضافه شده است. به منظور بررسی ساختار و مورفولوژی کاتالیزگرهای ساخته شده، آزمایش‌های BET، XRD، SEM و TEM انجام و آزمایش‌های راکتوری در راکتور لوله‌ای از جنس کوارتز انجام شده است. شدت جریان کل برابر با  $300 \text{ cc/min}$  در نظر گرفته شد و  $150 \text{ mg}$  کاتالیزگر در داخل راکتور بارگذاری گردید. کارایی کاتالیزگرها در محدوده دمایی  $500-300^\circ\text{C}$  و با نسبت خوراک‌های (بخار آب به مونوکسید کربن) ۱، ۲ و ۴ مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین آزمایش پایداری کاتالیست‌ها به مدت  $570 \text{ min}$  انجام شده است. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهند که بالاترین فعالیت در دمای  $450^\circ\text{C}$  رخ می‌دهد. با توجه به ظرفیت بالای ذخیره‌سازی اکسیژن اکسید سریم، بالاترین تبدیل CO و گزینش‌پذیری  $\text{CO}_2$ ، مربوط به کاتالیزگر و مقدار بهینه بارگذاری نیکل، ۱۳٪ وزنی کاتالیست است.

کلمات کلیدی: واکنش انتقال آب-گاز، کاتالیزگر نیکل، میزان تبدیل مونوکسید کربن، اکسید سریم

## مقدمه

به خلوص هیدروژن (عاری از مونوکسید کربن) بستگی دارد. به این ترتیب، برای استفاده از پیل‌های سوختی، به هیدروژن خالص به عنوان خوراک احتیاج است.

تبدیل هیدروکربن‌ها مهم‌ترین روش تولید هیدروژن می‌باشد. جریان خروجی از فرآیند تبدیل، گاز سنتزی می‌باشد که در آن حدود ۱۰٪-۳ مونوکسید کربن وجود دارد. با توجه به میزان مونوکسید کربن موجود در گاز سنتز، بدیهی است برای تولید هیدروژن خالص، نیاز به فرآیند دیگری می‌باشد. واکنش انتقال آب-گاز (WGS)<sup>۱</sup> از مهم‌ترین روش‌های خالص‌سازی گاز هیدروژن بعد از انجام فرآیند تبدیل متان می‌باشد. با انجام این واکنش،

با توجه به نگرانی‌های مربوط به کاهش منابع انرژی و آلودگی محیط زیست به وسیله سوخت‌های فسیلی، توجه به پیل‌های سوختی برای تولید انرژی افزایش یافته است. افزایش علاقه به استفاده از انرژی هیدروژنی به خصوص در پیل‌های سوختی، دروازه‌های مناسبی را برای تحقیق در زمینه تولید و ذخیره‌سازی هیدروژن باز کرده است. پیل‌های سوختی پتانسیل شیمیایی هیدروژن را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. یک نمونه از پیل سوختی که واکنش انتقال آب-گاز در عملکرد آن نقش موثری دارد پیل سوختی پلیمری می‌باشد که عملکرد آن به شدت

کاتالیزگر Ni بر روی پایه‌های مختلفی از قبیل  $Al_2O_3$ ،  $TiO_2$ ،  $CeO_2$ ،  $ZrO_2$  و ... می‌تواند استفاده شود [۵].

فعالیت کاتالیست تحت تأثیر فاکتورهای متفاوتی از جمله طبیعت پایه و ماده پیش‌سازنده به کار برده شده می‌باشد. مواد اولیه محتوی فاز فعال مورد استفاده در تهیه کاتالیزگر نقشی اساسی در رفتار کاتالیزگر دارد [۶]. عموماً مواد پیش‌سازنده حاوی Ni که در تهیه کاتالیزگرها مورد استفاده قرار می‌گیرند نمک‌های نیترات و کلراید می‌باشند. امروزه استیل‌استون‌های فلزات نیز به عنوان پیش‌سازنده مورد استفاده قرار می‌گیرند. تاکیاسو و همکارانش کاتالیزگرهای نیکل ساخته شده با استفاده از پیش‌سازنده استیل‌استون‌های نیکل را بررسی کردند و نشان دادند که این کاتالیزگرها فعالیت خوبی دارند [۷]. آلومینا، اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیم نیز به علت دارا بودن سطح بالا و نیز اسیدی بودن به عنوان پایه کاتالیزگر انتخاب می‌شوند [۸].

دی‌کامیو و همکارانش گزارش کردند، به علت همگنی بیشتر و پراکندگی بهتر جز فعال روی  $TiO_2$ ، دمای احیای آن کمتر از نمونه‌های  $ZrO_2$  و  $Al_2O_3$  می‌باشد [۹]. نیکل بر پایه آلومینا در LTS<sup>۱</sup> (دمای °C ۲۵۰) کارایی خوبی ندارد ولی در شرایط HTS<sup>۲</sup> (دمای °C ۴۵۰) عملکرد خوبی از خود نشان می‌دهد [۱۰]. سیلیس و سریا ( $SiO_2$  و  $CeO_2$ ) بر روی گروه‌های هیدروکسیل و اکسیژن موجود در سطح تأثیر می‌گذارند از این رو به عنوان پایه کاتالیزگر و تقویت کننده بسیار مورد توجه می‌باشند [۱۱]. هدف از انجام این پژوهش بررسی دقیق تأثیر پایه‌های متفاوت روی کارایی کاتالیزگر نیکل است.

### بخش تجربی

از آنجایی که خصوصیات نمک‌های پیش‌سازنده به کار رفته در ساخت کاتالیزگر و خلوص آنها در فعالیت کاتالیزگر موثرست، ترکیبات زیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند: نیکل نیترات هگزا هیدرات ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) از شرکت

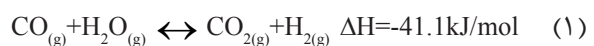
Merck

علاوه بر کاهش غلظت مونوکسیدکربن موجود در گاز سنتزی، مقداری هیدروژن اضافی نیز تولید می‌شود و این موضوع بسیار قابل توجه است [۱].

واکنش انتقال آب-گاز یک واکنش گرمازا و برگشت‌پذیر است که امروزه نقش بسیار مهمی در خالص‌سازی هیدروژن و کاهش میزان CO در گاز سنتز ایفا می‌کند. کاتالیزگرهای مورد استفاده در کاربردهای صنعتی، اصولاً آهن و مس هستند که این فرآیند در دو راکتور دما بالا و دما پایین انجام می‌شود، اما استفاده از این کاتالیزگرها در کاربردهای پیل‌های سوختی برای تولید انرژی دارای معایب زیادی می‌باشند [۲].

نیکل که به طور عمده و قابل توجهی در واکنش تبدیل متان به کار گرفته می‌شود، در واکنش WGS نیز مورد توجه قرار گرفت. فلزات نجیب، هم‌چون طلا و پلاتین کارایی خوبی در واکنش WGS از خود نشان دادند ولی به علت قیمت بالا، کمتر مورد توجه قرار گرفتند. نیکل به علت ارزان بودن و دسترسی بیشتری که نسبت به فلزات نجیب دارد مورد توجه قرار گرفت. نیکل دارای فعالیت بیشتری نسبت به آهن و مس نیز است [۳].

واکنش انتقال آب-گاز به منظور تولید هیدروژن و کاهش میزان مونوکسیدکربن موجود در گاز سنتز استفاده می‌شود. واکنش انتقال آب-گاز از سال ۱۸۸۸ شناخته شده و از سال ۱۹۱۵ به عنوان یکی از واکنش‌های معروف کاتالیستی به کار گرفته شد؛ که اولین بار در سنتز آمونیاک از آن استفاده شد.



روش تولیدی گاز سنتز نیز روی ترکیب تعادلی WGS نیز مؤثر خواهد بود [۳ و ۴]. میزان  $H_2$  تولیدی در گاز سنتز در روش اتوترمال کمتر از روش تبدیل بخار است. کاهش غلظت هیدروژن، تبدیل CO را افزایش می‌دهد، در صورتی که غلظت بالای  $H_2$  در تبدیل بخار سبب کاهش تبدیل تعادلی CO می‌شود.

کاتالیزگرهای Ni رفتار بسیار خوبی در واکنش WGS از خود نشان می‌دهند. این کاتالیزگرها فعالیت قابل مقایسه‌ای را با کاتالیزگرهای فلزات نجیب در این واکنش دارا می‌باشند.

1. Low Temperature Shift  
2. High Temperature Shift

### روش‌های تعیین مشخصات

به منظور بررسی ساختار و مورفولوژی کاتالیزگرهای ساخته شده، آزمایش‌های BET، SEM، XRD و TEM انجام شد. دستگاه مورد استفاده برای انجام این آزمایشات دستگاه XRD مدل Philips، PW-1800، و با استفاده از فیلتر  $\text{CuK}\alpha$  در محدوده زاویه ۴ تا ۸۰ درجه و سرعت چرخش ۲۰ معادل  $0.2 \text{ deg/sec}$  جهت شناسایی فازهای بلورین مورد مطالعه قرار گرفتند. میکروسکوپ الکترونی استفاده شده مدل XL30 و ساخت شرکت فیلیپس Philips از کشور هلند می‌باشد. تصاویر SEM کاتالیزگرها با بزرگنمایی ۲۰۰۰ و ۵۰۰۰ برابر گرفته شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Philips، EM 208، شکل و اندازه ذرات سنتز شده مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری سطح کاتالیست و حجم حفره‌های کاتالیست‌ها از دستگاه Micrometrics-Gemini مدل Flow Prep-060 بر اساس تعیین میزان جذب سطحی نیتروژن استفاده گردید.

### آزمایش راکتوری

دستگاه آزمایش کاتالیزگری مورد استفاده یک راکتور بستر ثابت لوله‌ای U شکل از جنس کوارتز می‌باشد. هرچند این راکتور شکننده است ولی دارای مزایای زیادی نسبت به راکتورهای فلزی می‌باشد. راکتور کوارتز مشکل خوردگی ندارد، احتمال برهم کنش نامطلوب مواد اولیه با دیواره راکتور را در دماهای بالا از بین می‌برد و باعث کاهش در واکنش‌های جانبی می‌شود. طول راکتور U شکل ۱۲۰ cm است، قطر داخلی آن ۴ mm و قطر خارجی آن ۸ mm می‌باشد که به صورت افقی داخل کوره قرار می‌گیرد.

شکل ۱ نمای راکتور و نحوه بارگذاری کاتالیزگر درون راکتور را نشان می‌دهد. مقداری مشخص از کاتالیزگر مش بندی شده، بین دو ناحیه از پشم سنگ قرار داده می‌شود. پشم سنگ به عنوان نگه‌دارنده نسوز درون راکتور می‌باشد

سریم نیترات هگزا هیدرات  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  از شرکت Merck

زیرکونیم اکسی کلراید اکتا هیدرات  $(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$  از شرکت Aldrich

سیلیکا  $(\text{SiO}_2)$  از شرکت Merck

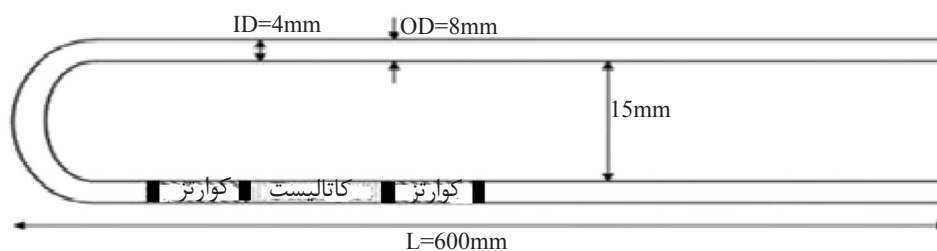
گاما آلومینا  $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$  از شرکت Merck

تیتانیوم دی اکسید  $(\text{TiO}_2)$  از شرکت Merck

### تهیه کاتالیزگرها

پایه‌های آلومینا، تیتانیا و سیلیکا با استفاده از پودرهای تجاری آماده‌سازی می‌شوند. پایه‌های سریا، زیرکونیا و پایه‌های ترکیبی طبق روش زیر تهیه شدند:

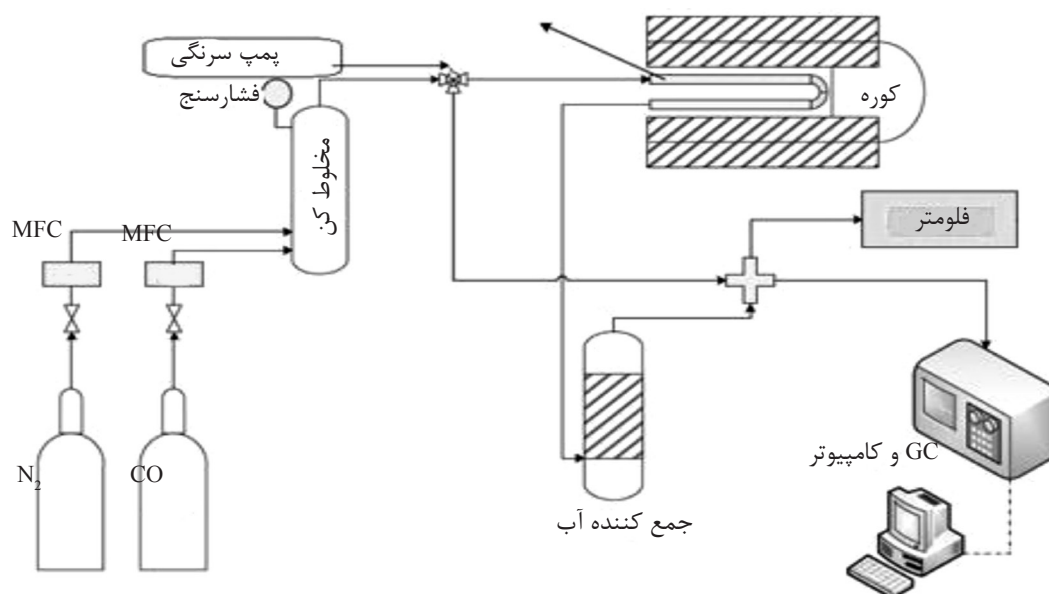
به منظور ساخت پایه از روش رسوب‌گیری<sup>۱</sup> استفاده شده است. برای ساخت پایه‌ها از محلول‌های آبی نیترات سریم، اکسی کلراید زیرکونیوم و آمونیاک استفاده شده است. آمونیاک به صورت قطره قطره به محلول حاوی نمک‌های سریم و زیرکونیوم اضافه کرده و مخلوط در دمای  $50^\circ\text{C}$  به کمک مگنت هم‌زده می‌شود. اضافه کردن آمونیاک تا زمانی که  $\text{pH}=9$  برسد ادامه دارد. رسوب به دست آمده پس از جداسازی با آب دیونیزه شده ۳ بار شسته می‌شود. رسوب به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $110^\circ\text{C}$  خشک شده، سپس نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای  $600^\circ\text{C}$  با شیب دمایی  $5^\circ\text{C/min}$  کلسینه می‌شود. پایه‌ها را قبل از تلقیح خرد کرده و از طریق روش غربال کردن، به اندازه بین مش‌های ۳۰-۶۰ مش می‌رسد. برای ساخت کاتالیزگر از روش تلقیح مرطوب استفاده می‌شود. پایه‌های مختلف پس از تلقیح با نیکل، در دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شده و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای  $550^\circ\text{C}$  و با شیب دمایی  $5^\circ\text{C/min}$  کلسینه می‌شوند. میزان بارگذاری فلز نیکل در همه نمونه‌ها ۱۰٪ وزنی می‌باشد. کاتالیزگرهای ساخته شده برای انجام آزمایش‌های راکتوری در اندازه‌ای بین مش‌های ۳۰ تا ۶۰ می‌باشند. سپس کاتالیزگرها در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت در معرض گاز هیدروژن احیا شدند. دبی کل جریان مورد استفاده برای احیا  $100 \text{ ml/min}$  می‌باشد که ۱۰٪ شدت جریان کل را گاز  $\text{H}_2$  و ۹۰٪ را گاز  $\text{N}_2$  تشکیل می‌دهد. بعد از احیا، کاتالیزگرها به مدت ۳۰ min در معرض گاز نیتروژن قرار می‌گیرند.



شکل ۱- نمای راکتور و نحوه بارگذاری کاتالیزگر

شکل ۳ الگو XRD مربوط به کاتالیزگر  $\text{Ni/SiO}_2$  ۱۰٪ را که در دمای  $550^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت کلسینه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود سیلیس دارای ساختاری بی‌شکل می‌باشد. فاز عمده مربوط به سیلیس، کریستوبالیت<sup>۱</sup> می‌باشد که در  $22-23=2\theta$  پیک بسیار پهن مربوط به کریستوبالیت مشاهده می‌شود. پیک‌های مربوط به فاز  $\text{NiO}$  موجود در نمونه نیز در شکل ۳ مشخص شده‌اند. شکل ۴ الگوی XRD مربوط به کاتالیزگر  $\text{Ni/ZrO}_2$  ۱۰٪ را که در دمای  $550^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت کلسینه شده را نشان می‌دهد. در این نمونه دارای سیستم بلوری چهار ضلعی<sup>۲</sup> می‌باشد. مشاهده می‌شود که پیک‌ها تقریباً تیز می‌باشند. همان‌طور که مشخص است هر چه پهنای خطوط کمتر و پیک‌ها تیزتر باشند، میزان پراکندگی نیکل کمتر است.

راکتور U شکل



شکل ۲- نمایی از دستگاه آزمایش راکتوری

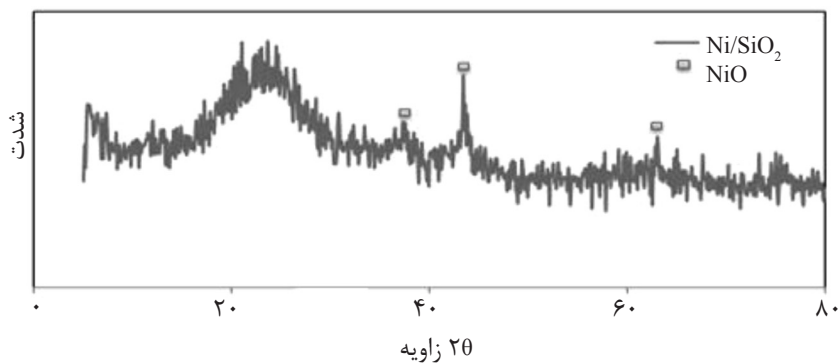
در این تحقیق میزان بارگذاری فلز نیکل برای همه کاتالیزگرها ۱۰٪ وزنی کاتالیزگر می‌باشد. مقدار کاتالیزگر بارگذاری شده در داخل راکتور، ۱۵۰ mgr و فشار عملیاتی یک اتمسفر می‌باشد. شدت جریان کل  $300\text{ cc/min}$  در نظر گرفته شده، که این مقدار در تمامی آزمایشات ثابت است. شدت جریان گاز نیتروژن ۸۵٪ شدت جریان کل می‌باشد. نمایی از راکتور مورد استفاده در شکل ۲ مشاهده می‌شود.

## نتایج

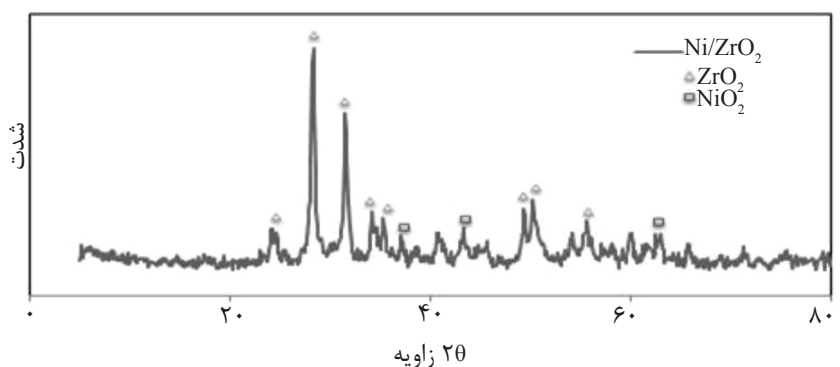
شکل‌های ۳ تا ۷ الگوهای پراش سنجی پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده به ترتیب ذیل (از چپ به راست) نشان می‌دهد.

$\text{Ni/SiO}_2$ ،  $\text{Ni/ZrO}_2$ ،  $\text{Ni/CeO}_2$ ،  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Ni/TiO}_2$

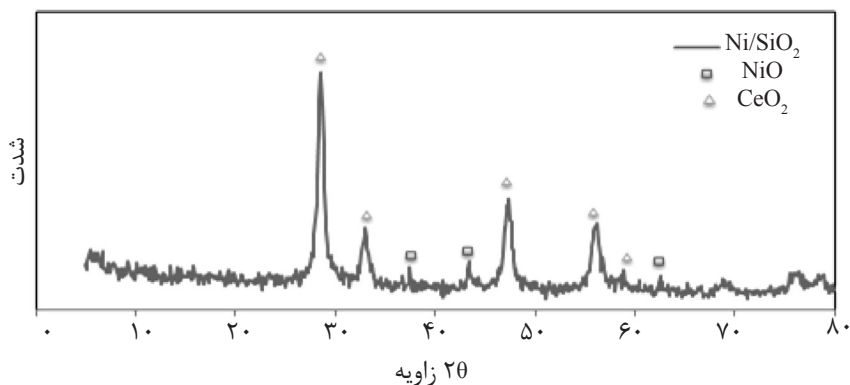
1. Cristobalite  
2. Tetragonal



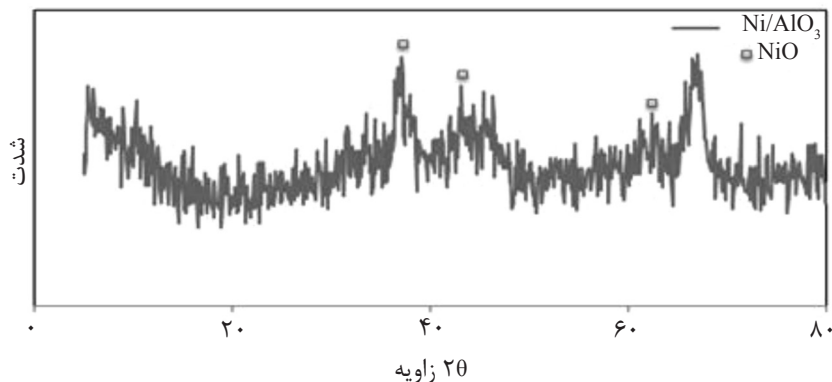
شکل ۳- الگوی XRD کاتالیست Ni/SiO<sub>2</sub>



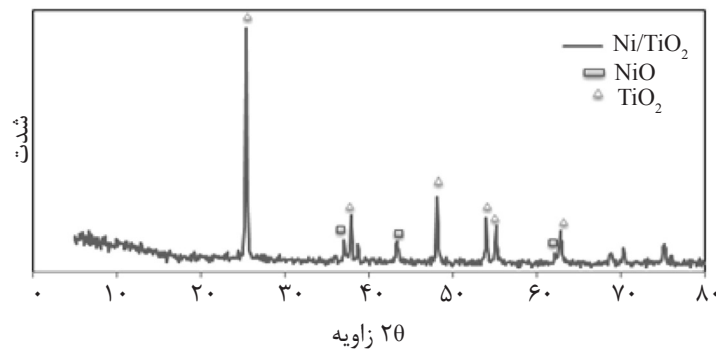
شکل ۴- الگوی XRD کاتالیست Ni/ZrO<sub>2</sub>



شکل ۵- الگوی XRD کاتالیست Ni/SiO<sub>2</sub>



شکل ۶- الگوی XRD کاتالیست Ni/AlO<sub>3</sub>

شکل ۷- الگوی XRD کاتالیست Ni/TiO<sub>2</sub>

محاسبه شد [۱۲].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

در معادله ۲،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\theta$  زاویه براگ،  $\beta$  نصف خط انکسار در نصف شدت بزرگترین پیک است. جدول ۱ سایز کریستالی کاتالیزرها را نشان می‌دهد.

سیلیس و آلومینا دارای ساختاری آمورف و بی شکل هستند. در ۳ نمونه دیگر هم سریا کوچکترین اندازه بلوری با ۱۷/۴ nm و تیتانیا با سایز ۲۲/۹ nm بزرگترین اندازه بلوری را دارا می‌باشند.

سطح BET و حجم حفره‌های کاتالیست‌های ساخته شده در جدول ۱ آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود مقدار سطح BET از ۹/۰۴ m<sup>2</sup>/g برای کاتالیست Ni/TiO<sub>2</sub> تا ۸۷/۲۸ m<sup>2</sup>/g برای کاتالیست Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ۱۰٪ تغییر می‌کند. این تغییرات ناشی از طبیعت کاتالیست‌ها و مقدار سطح پایه‌های کاتالیزرها می‌باشد. شکل ۸ توزیع اندازه حفرات کاتالیست Ni/CeO<sub>2</sub> ۱۰٪ را نشان می‌دهد.

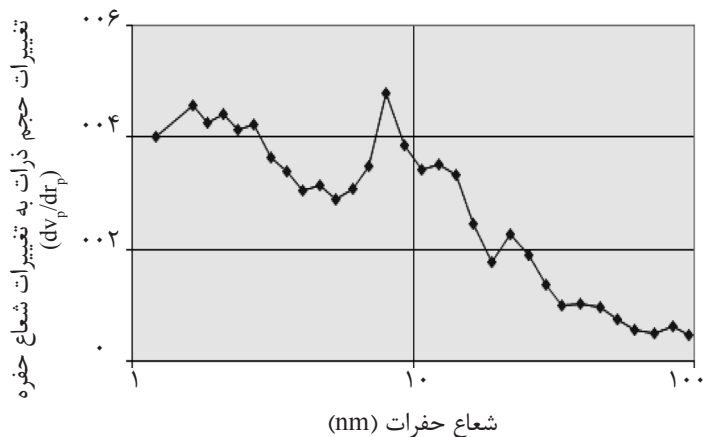
در کاتالیزگر نیکل بر پایه زیرکونیای ساخته شده، سایز کریستالی NiO برابر با ۱۸/۱ nm می‌باشد. پیک‌های XRD مربوط به اکسیدسیریم که در شکل ۵ نشان داده شده است که پهن تر از پیک‌های اکسید زیرکونیوم می‌باشد، نشان می‌دهد که میزان پراکندگی در کاتالیزگر با پایه اکسید سیریم بیشتر از پایه اکسید زیرکونیوم می‌باشد. همان طور که در الگو XRD مربوط به کاتالیزگر Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در شکل ۶ مشاهده می‌شود، آلومینا دارای ساختاری بی شکل می‌باشد. با توجه به ۲θ پیک‌های پراش سنجی پرتو ایکس شبکه‌های کریستال مکعبی<sup>۱</sup> مشاهده می‌شود.

شکل ۷ نمودار XRD کاتالیزگر نیکل بر پایه TiO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. میزان بارگذاری فلز نیکل ۱۰٪ وزنی می‌باشد. فاز کریستالی اکسید تیتانیوم آناتاس<sup>۲</sup> و شبکه کریستالی تیتانیا، تترانگنال می‌باشد. پیک‌ها کاملاً تیز و باریک می‌باشند. سایز کریستالی NiO برابر با ۲۲/۹ nm می‌باشد. اندازه بلوری برای هر فاز با استفاده از معادله دبای-شورر<sup>۳</sup>

جدول ۱- مشخصات کاتالیزگر

کاتالیزگر	اندازه بلوری پایه (nm)	متوسط قطر حفره‌ها [nm]	حجم فضای حفره کلی [cm <sup>3</sup> /g]	متوسط سطح [m <sup>2</sup> /g] (BET)
٪۱۰ Ni/SiO <sub>2</sub>		۱۲/۵۲	۰/۱۰۵	۱۸/۴۶
٪۱۰ Ni/ZrO <sub>2</sub>	۱۸/۱	۹/۸۱	۰/۰۸۳	۳۳/۹
٪۱۰ Ni/CeO <sub>2</sub>	۱۷/۴	۲۱/۰۷	۰/۱۲۷	۲۴/۲۵
٪۱۰ Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		۸/۱۴	۰/۱۷۷	۸۷/۲۸
٪۱۰ Ni/TiO <sub>2</sub>	۲۲/۹	۴۳/۷۹	۰/۰۹۹	۹/۰۴

1. Cubic
2. Anatase
3. Debye – scherer
4. Bragg



شکل ۸- توزیع اندازه حفرات کاتالیست Ni/CeO<sub>2</sub>

باشند. از سوی دیگر به نظر می‌رسد به دلیل پراکندگی مناسب ذرات Ni در میان توده‌های CeO<sub>2</sub> این ذرات به راحتی قابل شناسایی و تفکیک نمی‌باشند که نشان از همگنی بالای ترکیب این دو ماده دارد.

در این قسمت برای بررسی نتایج آزمایش‌های راکتوری، کارایی کاتالیزورها به کمک پارامترهای میزان تبدیل مونوکسیدکربن، بازده دی اکسید کربن و گزینش پذیری نسبت به مونوکسید کربن و متان انجام شد:

$$CO \text{ Conversion} = \frac{(CO_{in} - CO_{out})}{CO_{in}} \quad (3)$$

$$CO_2 \text{ yield} = \frac{CO_2}{CO_{in}} \quad (4)$$

$$CH_4 \text{ selectivity} = \frac{CH_4}{(CO_{in} - CO_{out})} \quad (5)$$

$$CO_2 \text{ selectivity} = \frac{CO_2}{(CO_{in} - CO_{out})} \quad (6)$$

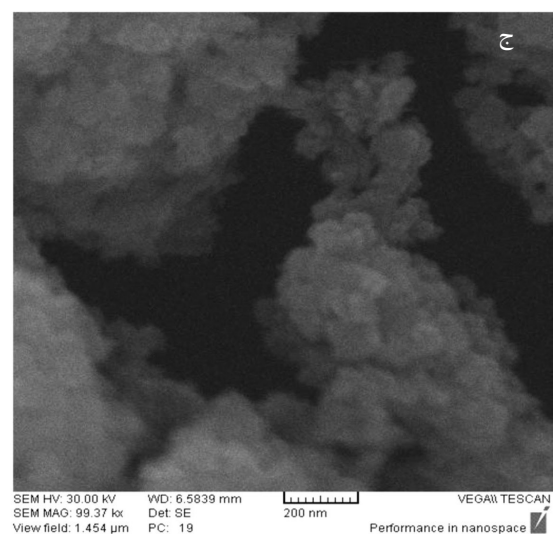
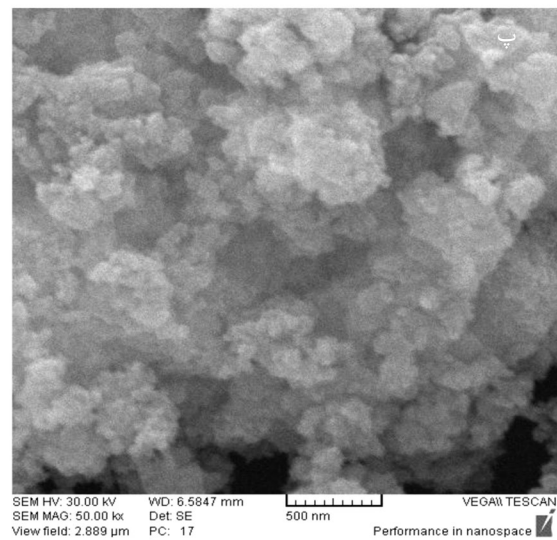
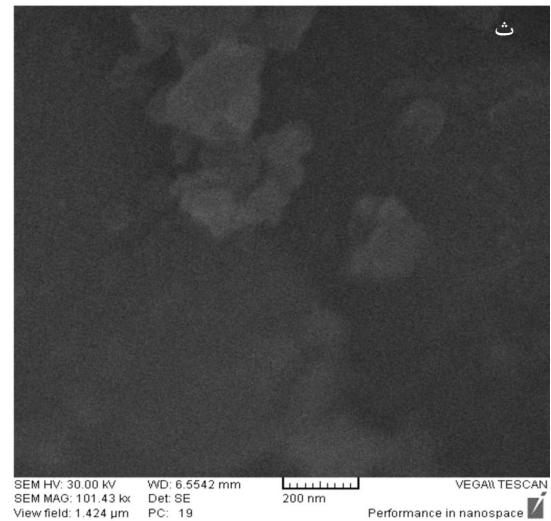
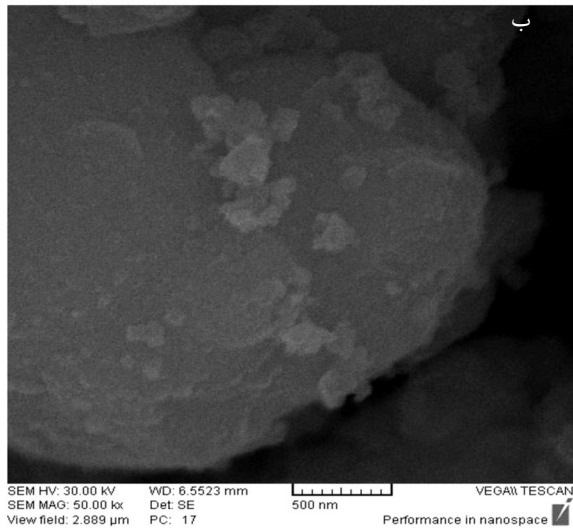
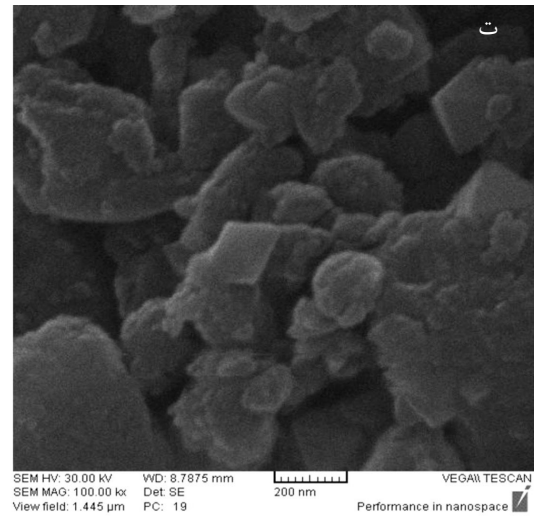
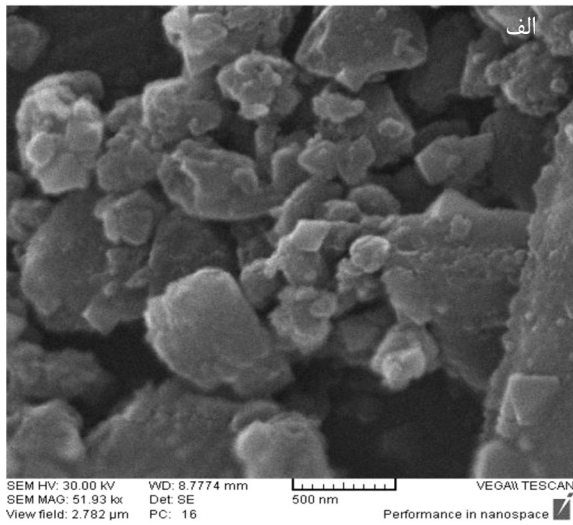
که در روابط بالا CO<sub>in</sub> و CO<sub>out</sub> به ترتیب شدت جریان مولی در ورودی و خروجی راکتور، CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> شدت جریان تولیدی مونوکسید کربن و متان می‌باشند.

به منظور تأثیر دما بر فعالیت کاتالیزگر نیکل بر پایه‌های مختلف در واکنش انتقال آب-گاز کاتالیزگرهای ساخته شده در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰°C مورد آزمایش قرار گرفتند. در این آزمایشات نسبت بخار آب به مونوکسیدکربن در خوراک، ۲ و میزان بارگذاری نیکل در همه نمونه ۱۰٪ وزنی کاتالیزگر و فشار یک اتمسفر می‌باشد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پیک توزیع حفرات در حدود ۱۰ nm می‌باشد. شکل ۹ تصاویر SEM کاتالیزگر نیکل با پایه‌های متفاوت را نشان می‌دهد. میزان بارگذاری در همه نمونه‌ها یکسان و برابر ۱۰٪ وزنی می‌باشد. شکل ۹-الف مربوط به کاتالیزگر سیلیس است. ذرات دارای ساختار غیر یکنواخت و بی‌شکل است و آزمایش XRD مویید این است که ذرات دارای ساختار بی‌شکل می‌باشند. همان‌طور که در قسمت ب شکل ۹ مشاهده می‌شود ZrO<sub>2</sub> به شدت کلوخه‌ای است. ذرات حدود ۵۰-۱۰۰ nm می‌باشد. ذرات اکسید سریم دارای سایز حدود ۳۰-۵۰ nm است و دارای ساختار توده‌ای و به هم چسبیده است که در شکل ۹ قابل مشاهده می‌باشد. همان‌طور که در قسمت ج شکل ۹ مشاهده می‌شود، کاتالیزگر نیکل بر پایه آلومینا آمورف می‌باشد که در آن ذرات به صورت توده‌ای بوده و دارای ساختار بی‌شکل و بی‌نظم است.

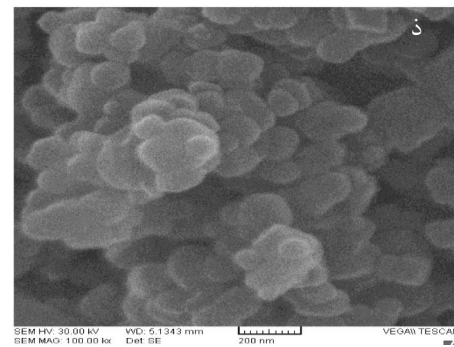
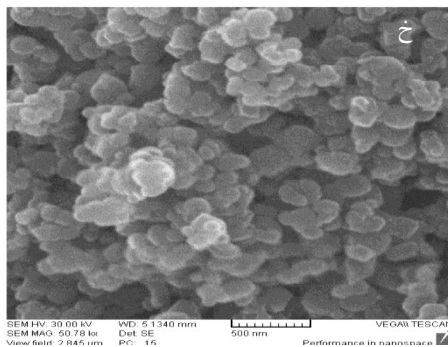
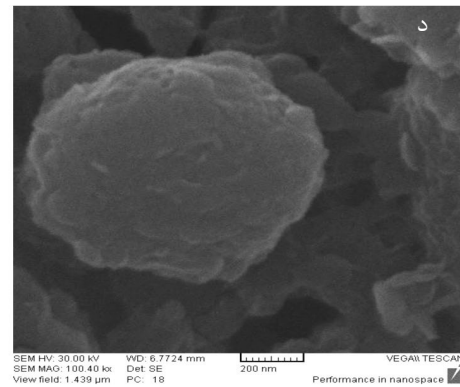
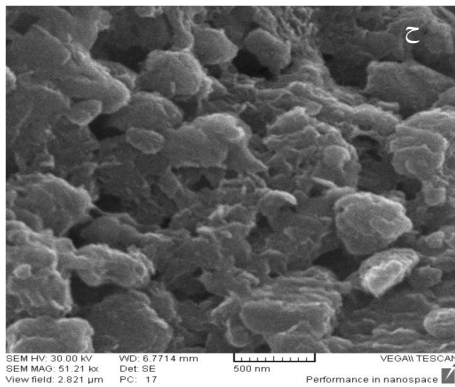
TiO<sub>2</sub> دارای ذرات تقریباً شبه کروی است، که در شکل ۹-ث قابل مشاهده می‌باشد. سایز ذرات اکسید تیتانیوم تقریباً کمتر از ۱۰۰ nm است.

شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو ذرات Ni/CeO<sub>2</sub> که در دمای ۵۵۰°C کلسینه شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ذرات به صورت توده‌های به هم چسبیده و بسیار ریز می‌باشند. به طور میانگین ذرات دارای اندازه ای کمتر از ۲۰ nm می‌باشند. به علاوه، تصاویر (جدا) با بزرگ‌نمایی بالا نشان می‌دهد که این نانو ذرات عموماً دارای مورفولوژی شبه کروی می

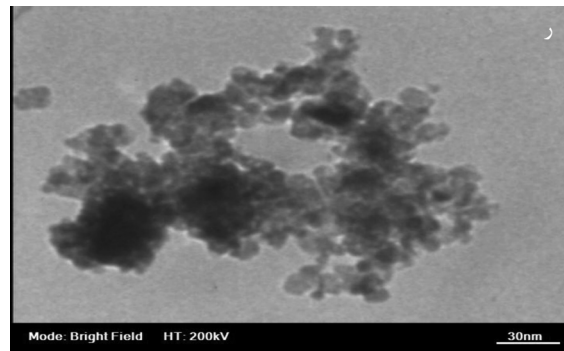


شکل ۹- تصاویر SEM کاتالیزگرهای الف) Ni/SiO<sub>2</sub>، ب) Ni/ZrO<sub>2</sub>، پ) Ni/CeO<sub>2</sub>، ت) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ث) Ni/TiO<sub>2</sub> تصاویر SEM سمت چپ با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰ برابر و سمت راست با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر (الف، ب، پ، ت، ث و ج)





ادامه شکل ۹- تصاویر SEM کاتالیزگرهای الف)  $\text{Ni/SiO}_2$ ، ب)  $\text{Ni/ZrO}_2$ ، پ)  $\text{Ni/CeO}_2$ ، ت)  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ، ث)  $\text{Ni/TiO}_2$  تصاویر SEM سمت چپ با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰۰ برابر و سمت راست با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰۰ برابر (ح، د و ز)

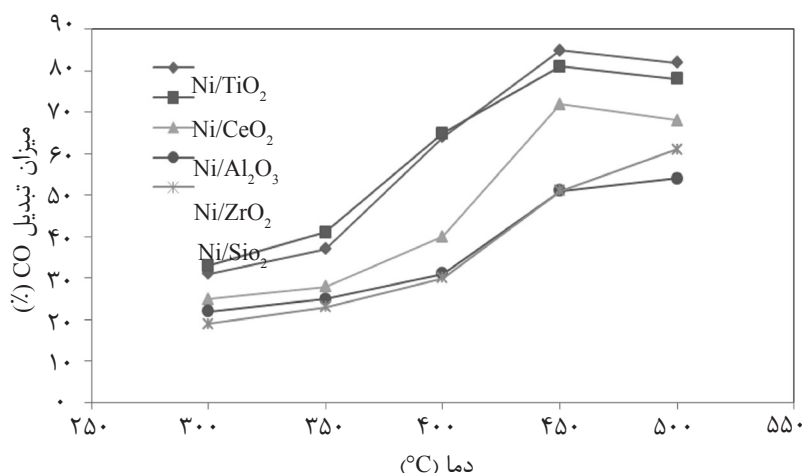


شکل ۱۰- تصویر TEM کاتالیزگر  $\text{Ni/CeO}_2$

برگشت‌پذیر گرمازا می‌باشد. تغییر دما می‌تواند موجب جابه‌جایی در توزیع محصولات شود.

شکل ۱۱ میزان تبدیل مونوکسید کربن در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما میزان تبدیل مونوکسید کربن افزایش می‌یابد. این سیر صعودی تا دمای  $450^\circ\text{C}$  ادامه می‌یابد. این افزایش فعالیت از دمای  $300^\circ\text{C}$  تا  $450^\circ\text{C}$  برای همه‌ی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. سپس با افزایش دما از  $450^\circ\text{C}$  به  $500^\circ\text{C}$  میزان تبدیل مونوکسید کربن کاهش می‌یابد.

دما از جمله عواملی می‌باشد که بر همه واکنش‌های شیمیایی اثر می‌گذارد. در حالت کلی می‌توان گفت که با افزایش دما سرعت همه واکنش‌های شیمیایی افزایش می‌یابد. البته شدت اثر دما بر واکنش‌های شیمیایی متفاوت است و به انرژی فعال‌سازی واکنش‌ها وابسته می‌باشد یعنی هر چه انرژی فعال‌سازی یک واکنش شیمیایی بزرگ‌تر باشد، با افزایش دما سرعت واکنش افزایش بیشتری خواهد داشت و با کاهش دما نیز سرعت واکنش با شدت بیشتری کم می‌گردد. واکنش انتقال آب-گاز، یک واکنش

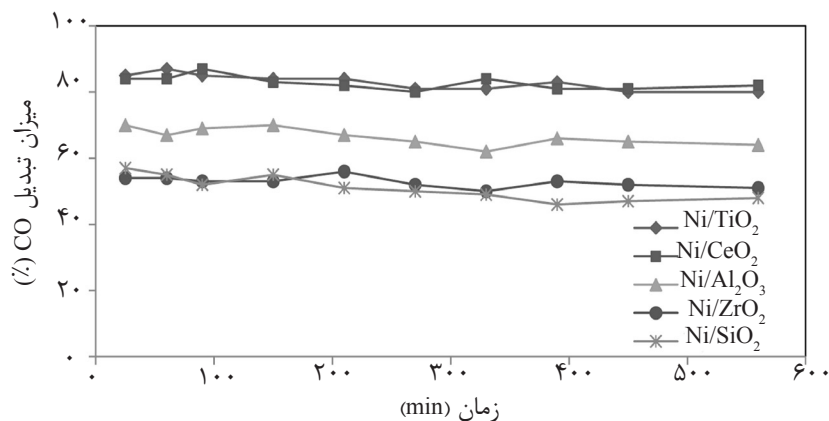


شکل ۱۱- تأثیر دما بر فعالیت کاتالیزورها

پایداری کاتالیزگر ساخته شده تحت شرایط عملیاتی، یکی از فاکتورهای بسیار مهم در عملکرد یک کاتالیزگر می‌باشد. آزمایش پایداری کاتالیزگر نیکل بر پایه‌های مختلف در مدت زمان ۵۷۰ min انجام گرفت. در این آزمایش، نسبت خوراک  $(\text{Steam}/\text{CO}) = 2$ ، دمای واکنش  $450^\circ\text{C}$ ، شدت جریان کل  $300\text{ ml/min}$  و مقدار کاتالیزگر بارگذاری شده در راکتور،  $150\text{ mg}$  می‌باشد.

شکل ۱۲ میزان تبدیل منوکسیدکربن برای کاتالیزگرهای مختلف بر حسب زمان را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود کاتالیزگرها دارای پایداری نسبتاً خوبی می‌باشند. در مدت زمان  $570\text{ min}$  از انجام واکنش، تبدیل CO برای کاتالیست  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  به اندازه  $1/9\%$  کاهش می‌یابد. در همین مدت زمان میزان کاهش فعالیت برای کاتالیزگر نیکل بر پایه‌های آلومینا، زیرکونیا و سیلیس به ترتیب  $2/8\%$ ،  $2/1\%$  و  $3/3\%$  می‌باشد.

شرایط HTS به دما بسیار حساس بوده و با افزایش دما، میزان تبدیل افزایش می‌یابد که از قانون آرنیوس پیروی می‌کند. در دماهای بالاتر از  $450^\circ\text{C}$  میزان تبدیل کاهش می‌یابد زیرا واکنش انتقال آب-گاز یک واکنش گرمازاست و تأثیر ترمودینامیک واکنش در دماهای بالاتر از  $450^\circ\text{C}$  بیش‌تر بوده و میزان تبدیل منوکسید کربن کاهش می‌یابد. Wei-Hsin Chen و همکارانش گزارش کردند که دمای بهینه در شرایط HTS برای واکنش انتقال آب-گاز  $450^\circ\text{C}$  می‌باشد [۱۳]. در هر ۵ نمونه کاتالیزگر ساخته شده در دمای حدود  $300^\circ\text{C}$ ، فعالیت کمی مشاهده می‌شود ولی با افزایش دما میزان تبدیل افزایش می‌یابد چون در دماهای پایین انرژی لازم برای انجام واکنش بسیار کم می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، بالاترین تبدیل مربوط به کاتالیزگرهای  $10\% \text{ Ni}/\text{TiO}_2$  و  $10\% \text{ Ni}/\text{CeO}_2$  و کم‌ترین تبدیل مربوط به کاتالیزگرهای  $10\% \text{ Ni}/\text{SiO}_2$  و  $10\% \text{ ZrO}_2$  می‌باشد.



شکل ۱۲- تأثیر زمان واکنش بر فعالیت کاتالیزگر در دمای  $450^\circ\text{C}$

واکنش دهنده در بسسترهای کاتالیزگری افزایش یابد. در نتیجه تبدیل CO افزایش می‌یابد. ولی وقتی این نسبت از ۲ به ۴ افزایش می‌یابد تبدیل CO به میزان کمی افزایش می‌یابد پس نتیجه می‌شود که هرگاه نسبت از ۲ کمتر باشد کارایی واکنش WGS به این نسبت بسیار حساس خواهد بود ولی در نسبت بیشتر از ۲، تغییر زیادی در کارایی واکنش WGS مشاهده نمی‌شود. در همه دماها با افزایش نسبت بخار به مونوکسید کربن میزان تبدیل افزایش می‌یابد که با گزارشات قبلی نیز مطابقت خوبی دارد [۱۳]. در نسبت‌های مختلف بخار آب به مونوکسید کربن، با افزایش دما، میزان تبدیل افزایش یافته که بالاترین تبدیل در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  و در نسبت بخار به گاز مونوکسید کربن ۴ می‌باشد.

شکل ۱۴ تأثیر میزان بارگذاری نیکل بر میزان تبدیل مونوکسید کربن و گزینش‌پذیری نسبت به دی‌اکسید کربن را نشان می‌دهد. شرایط عملیاتی انجام آزمایش در جدول ۲ آورده شده است. کاتالیست مورد بررسی نیکل بر پایه اکسید سریم می‌باشد.

همان‌طور که مشخص است با کاهش میزان بارگذاری نیکل تعداد سایت‌های فعال کاتالیزگری کاهش پیدا می‌کند که سبب کاهش میزان برخورد واکنش‌دهنده می‌شود که در نهایت سبب می‌گردد که میزان فعالیت کاتالیزگر کاهش پیدا کند. نکته قابل توجه این است که تعداد سایت‌های فعال با میزان پراکندگی نیکل بر روی پایه ارتباط دارد و افزایش در میزان بارگذاری نیکل سبب کاهش در میزان پراکندگی نیکل و در نتیجه سبب کاهش تعداد سایت‌های فعال کاتالیزگری می‌شود.

پایدارترین کاتالیزگر از بین کاتالیزگرهای استفاده شده برای واکنش انتقال آب-گاز  $\text{Ni/CeO}_2$  می‌باشد. میزان افت فعالیت برای این کاتالیزگر در مدت  $570 \text{ min}$ ،  $1/1\%$  می‌باشد.

هاریانتو و همکارانش گزارش کردند که کاتالیزگر نیکل با پایه‌های مختلف در مدت زمان تقریباً ۱۲ ساعت پایداری نسبتاً خوبی از خود نشان می‌دهند [۱۴].

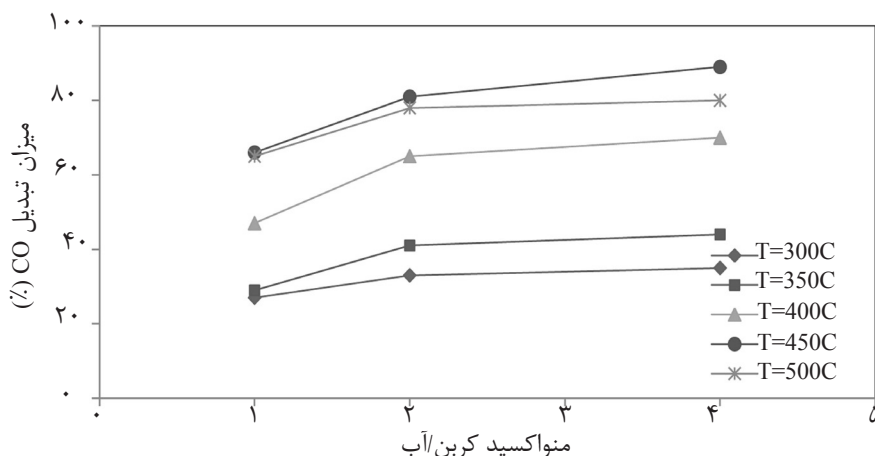
صالحی راد و همکارانش نشان دادند که، این افت فعالیت به دلیل کاهش سطح ویژه کاتالیزگرها و کاهش میزان پراکندگی فلز نیکل در مدت زمان انجام واکنش می‌باشد [۱۵].

تغییر شیمیایی سطح کاتالیزگر، به وسیله CO، مهم‌ترین دلیل غیر فعال شدن کاتالیزگر در واکنش انتقال آب-گاز می‌باشد، که ناشی از اتصال سایت‌های فعال کاتالیزگر با مونوکسید کربن می‌باشد [۱۶ و ۱۷].

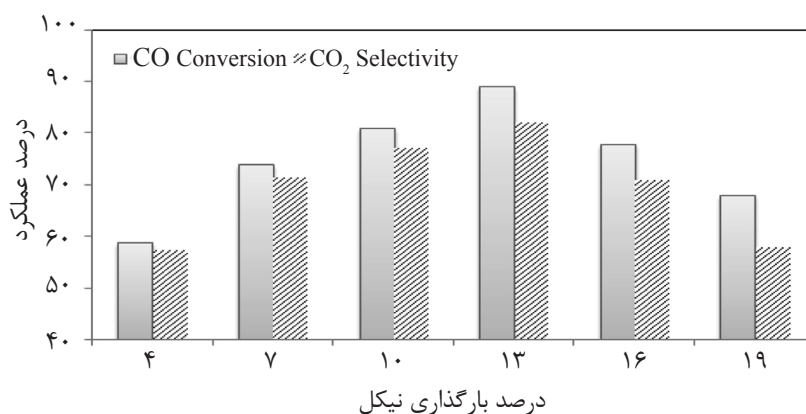
نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که اکسید سریم بهترین عملکرد نسبت به پایه‌های اکسید زیر کونیوم، گاما آلومینا، اکسید تیتانیوم و سیلیس را دارد. در این قسمت به بررسی پارامترهای مختلف بر عملکرد  $\text{Ni/CeO}_2$  در واکنش WGS پرداخته می‌شود.

میزان تبدیل CO در واکنش WGS تحت شرایط نسبت بخار آب به مونوکسید کربن ۱، ۲ و ۴ با یکدیگر در شکل ۱۳ مقایسه شده‌اند. کاتالیزگر به کار گرفته شده  $\text{Ni/CeO}_2$  ۱۰٪ می‌باشد که آزمایش راکتوری در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  انجام شده است.

با ثابت نگه داشتن دبی آب، وقتی که نسبت  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  از ۱ به ۲ افزایش می‌یابد باعث می‌شود که زمان اقامت مواد



شکل ۱۳- مقایسه میزان تبدیل CO در نسبت‌های مختلف بخار به مونوکسید کربن



شکل ۱۴- تأثیر میزان بارگذاری نیکل بر عملکرد کاتالیزگر در واکنش انتقال آب-گاز

#### جدول ۲- شرایط عملیاتی

اندازه	شرایط عملیاتی
۴۵۰	دما (°C)
۱	فشار (atm)
۲	نسبت (CO/H <sub>2</sub> O)
۳۰۰	شدت جریان کل (ml/min)
۲۵۵	شدت جریان نیتروژن (ml/min)
۱۵۰	مقدار کاتالیزگر (mg)

کاهش میزان تبدیل مونوکسید کربن در بازه دمایی ۴۵۰ تا ۵۰۰ °C، سینتر شدن کاتالیست نمی‌باشد. از آنجا که میزان گرمای آزاد شده در واکنش انتقال آب-گاز کم است ( $\Delta H = -41/2 \text{ kJ/mol}$ ) میزان تبدیل در دماهای بالا، با ترمودینامیک واکنش محدود می‌شود.

- افزایش نسبت بخار آب به مونوکسید کربن، باعث افزایش درصد تبدیل گاز مونوکسید کربن در واکنش انتقال آب-گاز می‌شود.

- کم‌ترین درصد گزینش پذیری نسبت به متان مربوط به کاتالیست Ni/CeO<sub>2</sub> و برابر ۴/۲٪ می‌باشد. بالاترین گزینش‌پذیری متان در این شرایط عملیاتی مربوط به کاتالیست Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و برابر با ۹/۷٪ می‌باشد.

- افزایش زمان ماند مواد واکنشگر در داخل بستر کاتالیستی باعث افزایش درصد تبدیل CO در واکنش انتقال آب-گاز می‌شود.

- افزایش دما گزینش‌پذیری نسبت به متان را افزایش می‌دهد به طوری که در دمای ۵۰۰ °C بالاترین میزان متان مشاهده می‌شود.

بنابراین برای بارگذاری نیکل مقدار بهینه‌ای وجود دارد که در آن کاتالیزگر بالاترین میزان فعالیت و گزینش‌پذیری را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که میزان تبدیل مونوکسید کربن با افزایش میزان بارگذاری نیکل افزایش یافته و در مقدار بارگذاری ۱۳ درصد وزنی به مقدار ماکزیمم می‌رسد. برای کاتالیزگرهای با مقادیر بارگذاری بالاتر از ۱۳٪ وزنی کاتالیزگر فعالیت کمتری از خود نشان می‌دهد.

#### نتیجه‌گیری

- شرایط HTS به دما بسیار حساس می‌باشد و با افزایش دما، میزان تبدیل افزایش می‌یابد که از قانون آرنیوس پیروی می‌کند. بازه دمای اکسید کربن در دمای ۴۵۰ °C برای کاتالیست Ni/CeO<sub>2</sub> ۱۰٪ برابر با ۸۰/۷٪ می‌باشد.

- در دماهای بالاتر از ۴۵۰ میزان تبدیل کاهش می‌یابد زیرا واکنش انتقال آب-گاز یک واکنش گرمازا است و تأثیر ترمودینامیک واکنش در دماهای بالاتر از ۴۵۰ °C بیش‌تر بوده و میزان تبدیل مونوکسید کربن کاهش می‌یابد. علت

## مراجع

- [1]. Hou Xi. D., Zhao Y., and Xiang Zha W., "Effect of CeO<sub>2</sub> Doping on Structure and Catalytic Performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation" Catal. Lett. Vol. 123, pp.321–326, 2008.
- [2]. Jacobs G. and Chenu E., "Water-gas shift: comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal" Appl. Catal. A, Vol. 258, pp. 203–214, 2004.
- [3]. Trovarelli A., "Properties of ceria and ceria-containing materials" Catal. Rev. Vol. 38, pp. 439–520, 1996.
- [4]. Ladebeck J. R. and Wagner J. P. "Catalyst development for water gas shift", In Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, 2003.
- [5] A.Montoya J. and Romero Pascal G., "Methan reforming with CO<sub>2</sub> over Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by sol-gel" Catal. Today, Vol. 63, pp.71-85, 2000.
- [6] Shaobin Wang and G. Q. Lu, "Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of nickel precursor" Appl. Catal. A, Vol. 169, pp. 271-280, 1998.
- [7]. O. Sh. Joo, Wang K., and Jung D., "Dry reforming on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni catalyst" Bull, Korean Chem, Soc. Vol. 23, pp. 1149-1153, 2002.
- [8]. Łaniecki M., Małecką Grycz M., and Domka F., "Water-gas shift reaction over sulfided molybdenum catalyst" Appl. Catal. A, 196, pp. 293–303, 2000.
- [9]. DeCanio E. C. and Storm D. A., "Determination of zero-valent molybdenum after moderate temperature reduction of alumina-supported catalysts, J. Catal. Vol. 130, 653, 1991.
- [10]. AgusHaryanto Sandun D. Fernando S. D., Filip Philip H., and Steele, "Hydrogen Production through the Water-Gas Shift Reaction: Thermodynamic Equilibrium versus Experimental Results over Supported Ni Catalysts" Energy & Fuels 23, pp. Vol. 3097–3102, 2009.
- [11]. Sung Ho Kim, JiHye Chung, "SiO<sub>2</sub>/Ni and CeO<sub>2</sub>/Ni catalysts for single-stage water gas shift reaction" Hydrogen Energy 35, pp. Vol. 3136 –3140, 2010.
- [12]. Chayakul K., Srithanratana T., and Hengrasmee S., "Catalytic activities of Re–Ni/CeO<sub>2</sub> bimetallic catalysts for water gas shift reaction" Catal.Today, Vol. 175, pp. 420-429, 2011
- [13]. Callaghan C., Fishtik I., Datta R., Carpenter M., Chmielewski M., and Lugo A., "An improved microkinetic model for the water gas shift reaction on copper", Surf. Sci. 541, pp. 21-30, 2003.
- [14]. AgusHaryanto, "Producing Hydrogen through Water Gas Shift Reaction over Nickel Catalysts", Annual International Meeting Providence, Rhode Island, June 29 – July 2, 2008.
- [15]. Salehi Rad A. R., Behzadkhoshgouei M., Rezvani A. R. "Water gas shift reaction over Zn–Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared from [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>[Ni(NCS)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>·H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> precursor" Mol.Catal. A, Vol. 344, pp. 11– 17, 2011.
- [16]. Ralph R. and Hogarth M. P., "Catalysis for low temperature fuel cells. Part II: The anode challenges", Platinum Met. Rev. Vol. 46, pp. 117–135, 2002.
- [17]. Si Y., Jiang R., Lin J.-C., Kunz H. R., and Fenton J. M., "CO tolerance of carbon-supported platinum-ruthenium catalyst at elevated temperature and atmospheric pressure in a PEM fuel cell", J. Electrochem. Soc. Vol. 151, pp. 1820–1824, 2004.