

**بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ**

دانشگاه تهران

دانشکده فنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشته: مهندسی شیمی

موضوع:

هدایت الکتریکی کاتالیزورهای پایه  $\frac{Li}{MgO}$  تحت شرایط زوج  
شدن اکسایشی متان و دهیدروژناسیون اکسایشی اتان

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر عباسعلی خدادادی

۵۹۲۲

تهیه کننده:

مریم راعی دهقی

شهریور ماه ۱۳۷۸



هدایت الکتریکی کاتالیزورهای پایه  $\frac{\text{Li}}{\text{MgO}}$

تحت شرایط زوج شدن اکسایشی متان و

دهیدروژناسیون اکسایشی اتان

در ابتدا از استاد راهنمای ارجمندم، جناب آقای  
دکتر عباسعلی خدادادی و از استاد مشاور خود، جناب  
آقای دکتر یدالله مرتضوی که زحمات فراوانی در راه  
به ثمر رسیدن این پروژه متحمل شدند کمال تشکر و  
قدردانی را دارم.

همچنین از اساتید محترم، سرکار خانم گیتی ابوالحمد  
و جناب آقای دکتر محمدعلی موسویان که زحمت  
بازخوانی این پایان نامه را متقبل گردیدند تشکر و  
سپاس می نمایم.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
۲	فصل ۱- مروری بر سابقه علمی
۳	۱-۱- هدایت الکترونی و هدایت یونی
۸	۱-۲- ارتباط ساختار و مکانیسم عمل کاتالیزور $\frac{Li}{MgO}$ و $CeO_2$ با هدایت الکتریکی آنها
۱۴	۱-۳- بررسی عوامل مؤثر بر فعالیت کاتالیزور $\frac{Li}{MgO}$ و ارتباط آن با هدایت الکتریکی
۲۱	فصل ۲- توصیف تجهیزات آزمایشگاهی
۲۲	۲-۱- سیستم آزمایشگاهی (Set Up)
۲۵	۲-۲- راکتور
۲۷	۲-۳- سیستم آنالیز محصولات
۲۹	۲-۳-۱- Carle 400 AGC
۲۹	۲-۳-۲- آشکارکننده‌ها (Detectors)
۳۲	۲-۳-۳- ستونها (Columns)
۳۲	۲-۳-۴- شرایط عملیاتی
۳۳	۲-۳-۵- نمونه‌گیری (Sampling)
۳۳	۲-۳-۶- شناسایی
۳۵	فصل ۳- کارهای مقدماتی
۳۶	۳-۱- تهیه گاز نرمالیزاسیون (Normalization Gas)
۳۶	۳-۲- تهیه گاز کالیبراسیون (Calibration Gas)
۳۷	۳-۳- کالیبراسیون MFC (Mass Flow Controller)
۳۸	۳-۴- کالیبراسیون Rotameter
۳۹	۳-۵- تعریف پارامترهای مورد استفاده در حالت پایدار (Steady State)
۴۱	فصل ۴- کاتالیزور

۴۳	۴-۱- روش تهیه
۴۳	۴-۲- آماده سازی کاتالیزور
۴۳	۴-۳- آماده سازی نمونه
۴۵	<b>فصل ۵- آزمایشها</b>
۴۶	۵-۱- روش انجام آزمایش
۴۶	۵-۲- بررسی تکرارپذیری
۴۸	۵-۳- نتایج آزمایشها و تحلیل آن
۴۸	۵-۳-۱- مقدمه
۴۹	۵-۳-۲- بررسی هدایت الکتریکی کاتالیزور $\frac{Li}{MgO}$
۵۴	۵-۳-۳- تأثیر میزان لیتیم بر روی فعالیت و مقاومت الکتریکی کاتالیزور $\frac{Li}{MgO}$
۶۵	۵-۳-۴- تأثیر دما بر خاصیت الکتریکی کاتالیزور $\frac{Li}{MgO}$
۶۶	۵-۳-۵- بررسی هدایت الکتریکی کاتالیزور $CeO_2$ و $Ce/Li/MgO$
۷۰	۵-۴- منابع خطا
۷۱	<b>فصل ۶- نتیجه گیری و پیشنهادات</b>
۷۲	۶-۱- نتیجه گیری
۷۲	۶-۲- پیشنهادات
۷۳	مراجع

## هدایت الکتریکی کاتالیزورهای پایه $\frac{Li}{MgO}$ تحت شرایط زوج شدن اکسایشی متان و

### دهیدروژناسیون اکسایشی اتان

توسط: مریم راعی دهقی

استاد راهنما: جناب آقای دکتر عباسعلی خدادادی

رشته تحصیلی: مهندسی شیمی

تاریخ دفاع از پایان نامه: ۷۸/۷/۱۲

### چکیده

پایه بسیاری از کاتالیزورهای فعال برای زوج شدن اکسایشی متان (OCM) می باشد. این کاتالیزور یک نیمه هادی و همچنین یک هادی یونی می باشد؛ لذا مقاومت الکتریکی آن با دما و ترکیب واکنشگرها و همچنین ترکیب کاتالیزور تغییر می کند.

در این تحقیق، ابتدا اثر میزان لیتیم کاتالیزور  $\frac{Li}{MgO}$  بر روی عملکرد OCM و دهیدروژناسیون اکسایشی اتان (ODE) بررسی شد. سپس سعی شد که عملکرد کاتالیزور به هدایت الکتریکی آن مربوط شود. بعلاوه هدایت الکتریکی کاتالیزورهای  $Ce/Li/MgO$  (یک درصد وزنی لیتیم و  $54/7$  درصد وزنی اکسیدسیریم) و  $CeO_2$  بررسی گردید. میزان لیتیم کاتالیزور  $\frac{Li}{MgO}$  بین  $0$  تا  $5$  درصد وزنی بود. آزمایشات در دمای  $800$ ،  $825$ ، و  $850^\circ C$  برای OCM و  $585$ ،  $600$ ،  $615$  و  $630^\circ C$  برای ODE انجام شد. با افزایش میزان لیتیم کاتالیزور  $\frac{Li}{MgO}$ ، درصد تبدیل متان و اتان از یک حداکثر در  $2.5$  درصد وزنی لیتیم می گذرد. اما، بهره (yield) OCM یک حداکثر در  $0.5$  درصد وزنی لیتیم نشان می دهد. نتایج آزمایشات نشان می دهد که میزان لیتیم روی عملکرد ODE اثر کمی دارد.

اضافه کردن لیتیم به  $MgO$  و افزایش دما، باعث افزایش هدایت الکتریکی می شود. افزایش میزان لیتیم کاتالیزور  $\frac{Li}{MgO}$  نیز همین اثر را دارد. همچنین هدایت الکتریکی کاتالیزور با افزایش فشار جزئی اکسیژن افزایش می یابد. این مسأله نشان می دهد که  $\frac{Li}{MgO}$  رفتار نیمه هادی نوع p را دارد. آزمایشات نشان می دهد که کاتالیزور  $Ce/Li/MgO$  نیمه هادی نوع p می باشد اما  $CeO_2$  نیمه هادی نوع n است. انرژی اکتیواسیون کاتالیزور  $\frac{Li}{MgO}$  با میزان لیتیم متفاوت، یک حداکثر در  $0.5$  درصد وزنی لیتیم دارد.

نتایج آزمایشات یک رابطه ای بین بهره OCM و انرژی اکتیواسیون کاتالیزور  $\frac{Li}{MgO}$  نشان می دهد. روی کاتالیزور  $\frac{Li}{MgO}$  بهره OCM، یک حداکثر را زمانی که انرژی اکتیواسیون کاتالیزور بیشترین باشد نشان می دهد.

## مقدمه

برخی از پدیده‌های الکتروشیمیایی، در سیستم‌های عاری از الکترولیت مایع رخ می‌دهد [۱]. در این حالت، الکترولیت یک ماده جامد است که در آن هدایت الکترونیکی، در مقابل هدایت از طریق انتقال یونها، اهمیت کمتری دارد. به این مواد الکترولیت جامد (Solid Electrolyte) گفته می‌شود؛ زیرا مانند محلولهای الکترولیت مایع، مدل غالب انتقال بار، یونها هستند؛ برای مثال کاتیونهای  $\text{Li}^+$  یا  $\text{Na}^+$  به دلیل اندازه کوچکشان می‌توانند به راحتی در ماده جامد حاوی آنها حرکت کرده و تشکیل الکترولیت جامد دهند.

هدایت یونی در اکسیدهای جامد، مانند  $\text{MgO}$ ، فقط در دماهای بالا دیده می‌شود و تصور می‌شود که یون اکسیژن هدایت را به عهده داشته باشد. اضافه کردن کاتیونها به این اکسیدها، برای مثال  $\text{Li}^+$  به  $\text{MgO}$ ، باعث ایجاد محلولهای جامدی می‌شود که شبکه ساختاری به خصوصی دارند. در این شبکه، جهت رعایت حالت خنثی بودن الکتریکی، جاهای خالی با بار مثبت بوجود می‌آید. افزایش در هدایت الکتریکی اکسیدی که بدین ترتیب تولید شده، می‌تواند در محدوده‌ای از دما و فشار اکسیژن، منحصرأً به هدایت یونی آن مربوط شود. رفتار این مواد، در حضور گازهایی که با آنها واکنش می‌دهند و باعث انتقال بار و تغییر هدایت ماده می‌شوند، جالب می‌باشد؛ زیرا از این طریق می‌توان به ساختار این مواد پی برد و اطلاعات مفیدی راجع به مکانیسم واکنش بدست آورد.

در این پروژه، هدف ما بررسی تغییرات هدایت الکتریکی کاتالیزروهای مورد استفاده در واکنش‌های زوج شدن اکسایشی متان و دهیدروژناسیون اکسایشی اتان ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce/Li/MgO}$ ,  $\frac{\text{Li}}{\text{MgO}}$ )، با دما، فشار اکسیژن، نوع گاز و ترکیب کاتالیزور و در ادامه پیدا کردن رابطه‌ای بین هدایت الکتریکی کاتالیزور  $\frac{\text{Li}}{\text{MgO}}$  و درصد تبدیل و گزینش‌پذیری آن می‌باشد.



## فصل ۱

# مروری بر سابقه علمی

## ۱-۱- هدایت الکترونی و هدایت یونی

از نظر هدایت الکتریکی، مواد به سه دسته تقسیم می‌شوند [2].

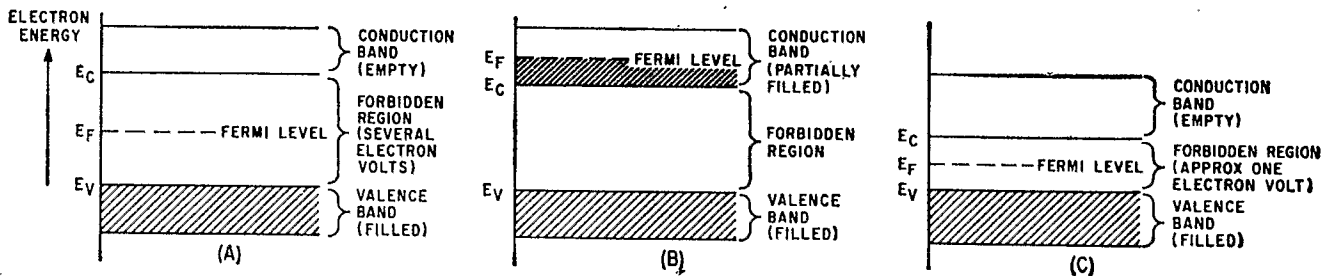
(Insulator) عایق (۱)

(Conductor) هادی (۲)

(Semiconductor) نیمه هادی (۳)

نیمه هادی‌ها، به دو صورت ذاتی (intrinsic, pure) و غیرذاتی (extrinsic, doped) وجود دارند. نوع دوم، با اضافه کردن موادی به نوع اول ایجاد می‌شود و بسته به ماده اضافه شونده، به دو صورت n و p ظاهر می‌گردد و ماحصل این کار، افزایش هدایت الکتریکی ماده است.

شکل (۱-۱) سه دسته ماده را معرفی می‌کند.



شکل ۱-۱: سطح انرژی (A) عایق، (B) هادی و (C) نیمه هادی ذاتی [2]

شکل (A) (۱-۱) سطح انرژی عایق را نشان می‌دهد. بالاترین باند انرژی، از الکترون‌ها پر شده است و بوسیله یک منطقه ممنوع (Forbidden)، از باند خالی بالای آن جدا شده است. Energy Gap ناحیه ممنوع، چندین الکترون ولت می‌باشد. هیچ امکانی برای اینکه الکترون‌ها به این ناحیه وارد شوند وجود ندارد. مقدار زیادی انرژی لازم است، تا یک الکترون از باند پر شده (باند ظرفیت)، به انتهای باند خالی (باند هدایت) منتقل شود. در باند هدایت، الکترون‌ها از اتم‌هایشان جدا شده و آزاد هستند که درون شبکه حرکت کنند.

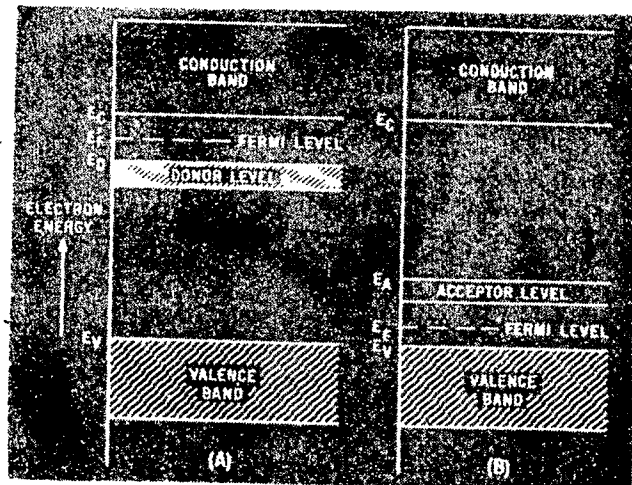
سطح فرمی (Fermi Level) به عنوان سطحی تعریف شده که امکان وجود الکترون در آن ۵۰

درصد می باشد. برای یک عایق، امکان جایگزینی باند هدایت، صفر است و امکان جایگزینی باند ظرفیت، یک می باشد؛ لذا سطح فرمی باید در وسط ناحیه ممنوع قرار گیرد.

شکل (B-1) سطح انرژی هادی را نشان می دهد. در یک هادی، باند هدایت از الکترونها نیمه پوشانی شده است؛ الکترونها از اتم هایشان جدا شده اند و آزادانه در باند هدایت حرکت می کنند. سطح فرمی یک هادی، همیشه در باند هدایت ظاهر می شود.

سطح انرژی نیمه هادی خالص یا ذاتی، در شکل (C-1) نشان داده می شود که مشابه با دیاگرام عایق است اما ناحیه ممنوع، میزان Energy Gap خیلی کمتر، یعنی تقریباً یک الکترون ولت دارد. از آنجایی که این مقدار، انرژی خیلی کوچک است، تعدادی از الکترونها که در دمای اتاق انرژی حرارتی کافی دارند، از ناحیه ممنوع گذشته و در باند هدایت قرار می گیرند و بدین ترتیب یک الکترون با بار منفی، برای حرکت در باند هدایت و یک حفره با بار مثبت (فقدان یک الکترون)، برای حرکت در باند ظرفیت ایجاد می شود. هر کدام از این ذرات که به عنوان حامل اشاره می شود، در هدایت سهم دارند. سطح فرمی، برای یک نیمه هادی ذاتی، در وسط ناحیه ممنوع است.

سطح انرژی نیمه هادی *doped* یا غیرذاتی، در شکل (2-1) نشان داده می شود.



شکل ۱-۲: سطح انرژی نیمه هادی غیرذاتی، نوع (A) n و نوع (B) P [2]

شکل (A-1) دیاگرام باند انرژی برای نیمه هادی نوع n را نشان می دهد. در این دیاگرام، یک سطح انرژی جدید ( $E_D$ )، مطابق با ماده اضافه شونده که دهنده الکترون (donor) می باشد، در زیر باند

هدایت ( $E_C$ ) دیده می‌شود. یک مقدار کمی انرژی لازم است، تا اینکه الکترونهاى سطح‌دهنده ( $donor$ )، به باند هدایت منتقل شوند و هدایت نیمه هادی افزایش یابد. در صفر مطلق، هیچ انرژی حرارتی برای حرکت الکترون از سطح دهنده به باند هدایت وجود ندارد؛ لذا سطح فرمی، درست در وسط  $E_C$  و  $E_D$  قرار دارد. با افزایش دما، الکترونها انرژی حرارتی کافی برای حرکت پیدا کرده و سطح فرمی به حالت ذاتی نزدیک می‌شود.

شکل (B ۱-۲) دیاگرام باند انرژی برای نیمه هادی نوع p را نشان می‌دهد. یک سطح انرژی ( $E_A$ )، مطابق با ماده اضافه‌شونده که پذیرنده الکترون ( $acceptor$ ) می‌باشد، بالای باند ظرفیت دیده می‌شود. این ماده، قادر به گرفتن الکترون از باند ظرفیت و ایجاد حفره در آن و در نتیجه افزایش هدایت نیمه‌هادی می‌باشد.

در صفر مطلق، سطح فرمی شناخته شده، وسط  $E_V$  (باند ظرفیت) و  $E_A$  ( $acceptor$ ) قرار دارد که با افزایش دما به حالت ذاتی نزدیک می‌شود.

در مجموع سه روش برای ایجاد هدایت الکتریکی در نیمه هادی‌ها وجود دارد [3].

(۱) در اثر تهییج الکترونها به کمک گرما یا تشعشع (نیمه هادی ذاتی)

(۲) در اثر اضافه کردن ناخالصی‌ها (نیمه هادی غیرذاتی)

(۳) در نتیجه انحراف از حالت استوکیومتری (نیمه هادی غیراستوکیومتری)

در نیمه هادی ذاتی، بر اثر گرما یا تشعشع، الکترونها می‌توانند از باند ظرفیت به باند هدایت منتقل شوند و در مقابل، در باند ظرفیت، ایجاد حفره ( $hole$ ) کنند. به طور کلی، هدایت الکتریکی، در نیمه‌هادی ذاتی کم می‌باشد.

در نیمه هادی غیرذاتی، هدایت الکتریکی، به طور عمده به حضور یک ناخالصی خارجی بستگی دارد. برای مثال، اگر به نیمه هادی سیلیکان، ماده فسفر اضافه شود، فسفر جای اتم‌های سیلیسیم می‌نشیند و چون فسفر، ظرفیت (تعداد الکترونهاى مدار آخر) پنج دارد و سیلیسیم، ظرفیت چهار دارد، بنابراین هر اتم فسفر، یک الکترون وارد باند هدایت می‌کند. در این حالت، نیمه هادی نوع n است. اگر بجای فسفر، آلومینیم جای اتم‌های سیلیسیم بنشیند، چون آلومینیم، ظرفیت سه دارد، لذا باعث ایجاد حفره در شبکه می‌شود و این حفره، دارای این خاصیت است که الکترونها از اتم‌های همسایه به داخل

این حفره‌ها می‌خزند. در این حالت، نیمه هادی نوع p تولید شده است.

در نیمه هادی غیراستوکیومتری، تعداد آنیون‌ها یا کاتیون‌ها بیشتر از تعداد استوکیومتری می‌باشد. مثلاً اگر در ZnO تعداد  $Zn^{2+}$  زیادتز از مقدار استوکیومتری باشد، الکترون در باند هدایت ایجاد می‌کند و نیمه هادی نوع n خواهیم داشت و اگر  $O^{2-}$  بیشتر باشد، حفره در باند ظرفیت ایجاد می‌شود و در نتیجه نیمه هادی نوع p تولید می‌شود.

نوع هدایت n و p، از تغییرات هدایت ( $\delta$ ) با فشار جزئی اکسیژن معین می‌شود [4].

$$\frac{d\delta}{dP_{O_2}} > 0 \quad : \quad p \text{ - type} \quad (1-1)$$

$$\frac{d\delta}{dP_{O_2}} < 0 \quad : \quad n \text{ - type} \quad (1-2)$$

$$\frac{d\delta}{dP_{O_2}} = 0 \quad : \quad \text{هادی ذاتی} \quad (1-3)$$

در نیمه هادی نوع p، هدایت با افزایش فشار جزئی اکسیژن افزایش یافته و در نیمه هادی نوع n، کاهش می‌یابد.

شکل (۱-۳) اصول کار یک نیمه هادی نوع n را نشان می‌دهد:

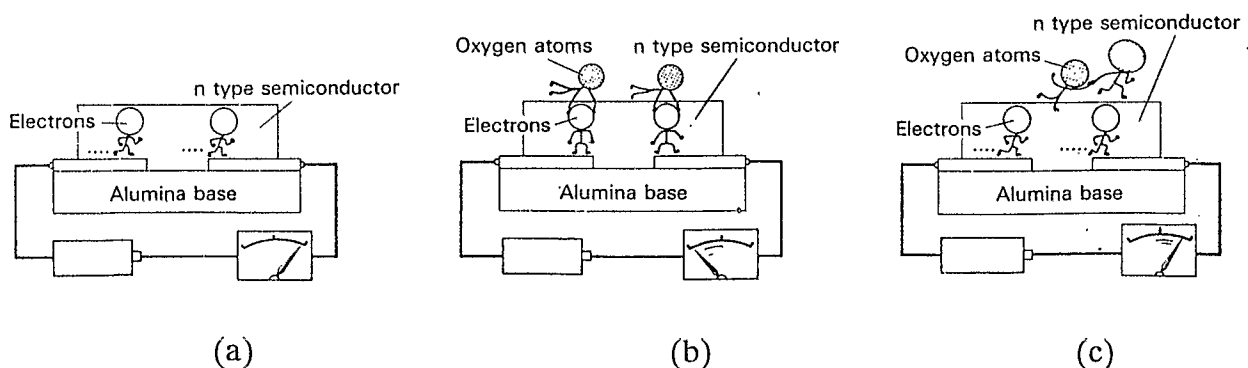
(a) ابتدا الکترون‌ها به راحتی روی سطح نیمه هادی حرکت می‌کنند.

(b) با جذب اکسیژن روی سطح، اکسیژن مانع از حرکت الکترون‌ها می‌شود و هدایت الکتریکی کاهش

می‌یابد.

(c) چنانچه بتوان اکسیژن را از سطح جدا کرد، دوباره الکترون‌ها حرکت کرده و هدایت الکتریکی

بالاتری دیده می‌شود.



شکل ۱-۳: اصول کار یک نیمه هادی نوع n [5]

در مورد نیمه هادی نوع p، جذب اکسیژن باعث افزایش تعداد حفره‌های الکترونی و در نتیجه افزایش هدایت می‌شود.

آنچه تاکنون توضیح داده شد، راجع به هدایت الکترونی بود؛ اما نوع دیگری از هدایت نیز وجود دارد که در بعضی از موارد اهمیت بیشتری دارد و آن هدایت یونی می‌باشد. در هدایت الکترونی، عامل اصلی انتقال بار، الکترون‌ها و حفره‌های الکترونی می‌باشند. ولی در هدایت یونی، عامل اصلی انتقال بار، یونها و اجزاء شیمیایی باردار هستند. به عنوان مثال، اکسیژن می‌تواند با داشتن بار الکتربیکی، عامل ایجاد هدایت یونی در یک الکترولیت جامد اکسیدی باشد [4]. اکسیژن موجود در  $ZrO_2$  دارای این خاصیت است.

هدایت الکتربیکی ( $\delta$ )، به غلظت حامل‌های بار (ne) و موبیلیتی ( $\mu$ ) آنها بستگی دارد [6].

$$\delta = ne\mu \quad (1-4)$$

$$\mu = \frac{V}{E} \quad (1-5)$$

$$V = \frac{V_i + V_f}{2} \quad (1-6) \quad (V_i \text{ و } V_f \text{ سرعت ابتدا و انتها})$$

موبیلیتی، از تقسیم سرعت متوسط یک حامل بار (V) در یک میدان الکتربیکی (E) بر شدت این میدان بدست می‌آید.

در یک نمونه ماده، هدایت الکتربیکی طبق معادله زیر بدست می‌آید.

$$\delta = \frac{d}{AR} \quad (1-7)$$

d فاصله بین دو الکتروود، A سطح الکتروودها و R مقاومت الکتربیکی است. واحد هدایت، «زیمنس»  
متر

( $\frac{S}{m}$ ) می‌باشد که در سیستم SI معادل  $\frac{1}{\Omega \cdot cm} \cdot 10^{-2}$  است.

تحت شرایطی که غلظت بارهای مثبت و منفی برابر است میزان هدایت، جمع هدایت نوع n و P می‌باشد. [4]

$$\delta_e = \delta_p + \delta_n \quad (1-8)$$

هدایت کلی، جمع هدایت الکترونی (معادله (1-8)) و هدایت یونی (معادله (1-9)) است.

$$\delta_{ion} = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1-9)$$

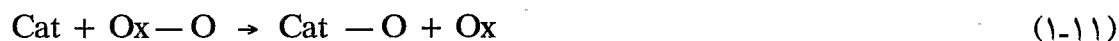
$E_a$  = انرژی اکتیواسیون ;  $T$  = دما ;  $A$  = ثابت ;  $R = 1.987 \frac{Cal}{gmol \cdot ^\circ K}$

## ۲-۱- ارتباط ساختار و مکانیسم عمل کاتالیزور $\frac{Li}{MgO}$ و $CeO_2$ با هدایت الکتریکی آنها

اکسیژن موجود در کاتالیزور به دو صورت است [7]: یک نوع اکسیژن جذب شده ( $O_2^{2-}$ ،  $O_2^-$  یا  $O^-$ ) می باشد که منجر به اکسیداسیون کامل یا احتراق می شود و نوع دوم اکسیژن شبکه ( $O^{2-}$ ) می باشد که باعث اکسیداسیون انتخابی می شود.

چنانچه غلظت جاهای خالی آنیون اکسیژن (Oxygen Vacancy) کم باشد بیشتر نوع اول اکسیژن و اگر این غلظت زیاد باشد بیشتر نوع دوم اکسیژن را خواهیم داشت؛ لذا به نظر می رسد استفاده از کاتالیزورهای نیمه هادی نوع P که غلظت جاهای خالی اکسیژن زیاد دارد منجر به اکسیداسیون انتخابی می شود.

اغلب واکنش های اکسیداسیون کاتالیزوری روی اکسیدهای فلزی، به شکل مکانیسم اکسیداسیون - احیاء (Redox) معمولی توصیف می شود [8].



سطح کاتالیزور اکسیدی ( $Cat - O$ ) بوسیله یک احیاکننده (Red) احیاء می شود و بوسیله یک اکسیدکننده ( $Ox - O$ ) به حالت اولیه اش اکسید می شود. نتیجه این واکنش دو مرحله ای، انتقال اکسیژن از یک نوع به نوع دیگر است.

بر اساس آزمایشات مبادله ایزوتوپ، دو نوع واکنش وجود دارد: [8]

(i) واکنش های خارجی که فقط اکسیژن سطحی جذب شده واکنش می دهد و اکسیژن شبکه در واکنش شرکت نمی کند.

(ii) واکنش های داخلی که اکسیژن شبکه خارج شده و جاهای خالی اکسیژن بوجود می آید. توانایی اکسید و نوع اکسیژن فعال، گزینش پذیری واکنش اکسیداسیون را تعیین می کند. فرض شده که واکنش های احیاء شامل اکسیژن شبکه، در اکسیداسیون جرئی هیدروکربن ها (واکنش های nucleophilic) شرکت می کنند و با مصرف شدن این نوع اکسیژن، جای خالی در توده کاتالیزور بوجود می آید؛ در حالی که نوع سطحی فعال از قبیل  $O_2^-$  به محصولات احتراق کامل راهنمایی می کند