

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (شیمی فیزیک)

تثبیت ذرات نیکل روی پرلیت و بررسی خواص کاتالیزوری آن و کاربرد در
هیدروژنه کردن باند دوگانه

توسط:
عادله صمدی

استاد راهنما:
دکتر سید احمد نبوی امری

بهمن ۱۳۸۹

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (شیمی فیزیک)

تثبیت ذرات نیکل روی پرلیت و بررسی خواص کاتالیزوری آن
و کاربرد در هیدروژنه کردن باند دوگانه

توسط:

عادله صمدی

استاد راهنما:

دکتر سید احمد نبوی امری

بهمن ۱۳۸۹

فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

فصل اول - مقدمه و پیشینه پژوهش

۱-۱-۱ کاتالیزورها و کاتالیزور هتروژن نیکل	۲
۱-۱-۱ کاتالیزورهای هیدروژناسیون	۵
۱-۱-۲ روش تهیه کاتالیزور	۶
۱-۲-۱-۱ تهیه کاتالیزور با روش تلقیح	۷
۳-۱-۱ تهیه نیکل	۷
۱-۳-۱-۱ روشهای تهیه پودر نیکل	۸
۱-۳-۱-۱-۱ تهیه پودر نیکل با استفاده از نمک اکسلات	۹
۲-۳-۱-۱-۱ تهیه پودر نیکل در فرآیند تجاری	۹
۴-۱-۱ روشهای تهیه نانو پودرهای فلزی	۱۰
۱-۴-۱-۱ روش قوس پلاسما	۱۰
۲-۴-۱-۱ روش سل - ژل	۱۰
۳-۴-۱-۱ روش حالت جامد	۱۱
۴-۴-۱-۱ روش آسیاب لرزه ای	۱۱
۵-۴-۱-۱ روش شیمیایی	۱۱
۵-۱-۱ اجزاء اصلی کاتالیزورهای جامد	۱۲
۱-۵-۱-۱ پایه	۱۲

- ۱۳..... ۱-۱-۵-۲ فاز فعال
- ۱۳..... ۱-۱-۵-۳ تقویت کننده
- ۱۴..... ۱-۱-۶ کاربردهای نیکل
- ۱۴..... ۱-۱-۷ نیکل و راههای اندازهگیری آن
- ۱۴..... ۱-۲-۱ روغنها و چربیها
- ۱۶..... ۱-۲-۱ روش تست چربیها و روغنها
- ۱۷..... ۱-۲-۱-۱ ثابتهای فیزیکی
- ۱۷..... ۱-۲-۱-۱-۱ نقطه ذوب
- ۱۷..... ۱-۲-۱-۱-۲ حلالیت
- ۱۷..... ۱-۲-۱-۱-۳ ویسکوزیته
- ۱۸..... ۱-۲-۱-۱-۴ ضریب شکست
- ۱۸..... ۱-۲-۱-۲ ثابتهای شیمیایی
- ۱۸..... ۱-۲-۱-۲-۱ اندیس اسیدی
- ۱۸..... ۱-۲-۱-۲-۲ اندیس صابونی
- ۱۹..... ۱-۲-۲ تعیین درجه اشباع نشدگی
- ۱۹..... ۱-۲-۲-۱ اندیس ید
- ۲۱..... ۱-۲-۲-۲ اندیس تیوسیانوژن
- ۲۱..... ۱-۲-۲-۳ تعیین مقدار پلی برومورها
- ۲۲..... ۱-۲-۲-۴ اندیس هیدروژن
- ۲۲..... ۱-۲-۲-۵ اندیس هیدروکسیل
- ۲۲..... ۱-۲-۲-۶ اندیس پراکسید
- ۲۳..... ۱-۲-۲-۶-۱ خطای اکسیژن

- ۳-۱ شیمی هیدروژناسیون ۲۳
- ۱-۳-۱ نکاتی راجع به کاتالیزور هیدروژناسیون ۲۵
- ۲-۳-۱ دلایل آلودگی کاتالیزور نیکل در هیدروژناسیون روغنهای نباتی ۲۶
- ۴-۱ اولتراسونیک ۲۷
- ۱-۴-۱ تعریف امواج اولتراسوند (فراصوت) ۲۷
- ۲-۴-۱ برخی از کاربردهای اولتراسونیک ۲۷
- ۵-۱ آبکاری ۳۱
- ۱-۵-۱ آبکاری بدون برق ۳۱
- ۲-۵-۱ انتخاب ترکیب حمام آبکاری بدون برق ۳۳
- ۱-۲-۵-۱ اجزا تشکیل دهنده حمام ۳۳
- ۲-۲-۵-۱ منبع یون نیکل ۳۳
- ۳-۲-۵-۱ عوامل احیا کننده ۳۳
- ۳-۵-۱ تاثیر عوامل مختلف بر فرایند آبکاری ۳۳
- ۱-۳-۵-۱ اثر دما ۳۴
- ۲-۳-۵-۱ تاثیر هم‌زدن در آبکاری بدون برق ۳۴

فصل دوم - بخش تجربی

- ۱-۲ مواد و روشها ۳۷
- ۱-۱-۲ مواد مورد استفاده ۳۷
- ۲-۲ دستگاهها ۳۷
- ۱-۲-۲ آن ۳۷
- ۲-۲-۲ ترانسدیوسر ۳۷

- ۳۸..... ۳-۲-۲ فانکشن ژنراتور
- ۳۸..... ۴-۲-۲ اوسیلوسکوپ
- ۳۸..... ۵-۲-۲ ظرف واکنش
- ۳۹..... ۶-۲-۲ واریاک
- ۳۹..... ۷-۲-۲ همزن مکانیکی
- ۳۹..... ۸-۲-۲ تکان دهنده
- ۴۰..... ۹-۲-۲ اولتراسونیک
- ۴۰..... ۱۰-۲-۲ ولتامتر هافمن
- ۴۰..... ۱۱-۲-۲ منبع تغذیه
- ۴۱..... ۱۲-۲-۲ ترازوی تک کفه‌ای
- ۴۱..... ۱۳-۲-۲ ترازوی دیجیتالی
- ۴۱..... ۳-۲-۲ روش تجربی
- ۴۱..... ۱-۳-۲ حمام مورد استفاده
- ۴۲..... ۲-۳-۲ فرآیند تولید پودر
- ۴۲..... ۳-۳-۲ تعیین درصد نیکل در پودر تهیه شده
- ۴۳..... ۴-۲-۲ هیدروژناسیون
- ۴۳..... ۵-۲-۲ تست بدی روغنهای هیدروژنه شده
- ۴۴..... ۱-۵-۲ روش به کار رفته جهت استاندارد کردن محلول سدیم تیوسولفات

فصل سوم - بحث و نتیجه‌گیری

- ۴۷..... ۱-۳-۲ تعیین درصد نیکل در پودر تهیه شده
- ۴۸..... ۲-۳-۲ محاسبه عملکرد کاتالیزور توسط تعیین درصد سیرشدگی روغن

۵۰.....	۳-۳ تعیین فرکانس بهینه جهت تولید نیکل خالص
۵۲.....	۴-۳ مقایسه طیف XRD کاتالیزورهای مورد مطالعه
۵۵.....	۵-۳ نتیجه گیری
۵۶.....	پیشنهاد
۵۸.....	مراجع

فهرست جداول

عنوان و شماره.....	صفحه
جدول (۱-۱) نمونه ای از حمام تهیه پودر نیکل	۸
جدول (۲-۱) ویژگیهای اسیدهای چرب	۱۵
جدول (۳-۱) نمونه‌ای از صورت تجزیه روغنهای سویا، تخم پنبه و ذرت	۱۶
جدول (۴-۱) اثر همزدن روی سرعت ترسیب در آبکاری بدون برق	۳۵
جدول (۱-۲) حمام تهیه ذرات نیکل	۴۲
جدول (۲-۲) حجم تیوسولفات مصرفی بازاء تست یده روغن هیدروژنه شده	۴۴
جدول (۱-۳) درصد نیکل در نمونه کاتالیزورهای ساخته شده	۴۷
جدول (۲-۳) درصد سیرشدگی روغن	۴۹

فهرست نمودار

عنوان.....	صفحه
نمودار (۱-۳) تاثیر فرکانس اولتراسونیک بر درصد نیکل تثبیت شده در کاتالیزورهای ساخته شده	۵۰
نمودار (۲-۳) تاثیر فرکانس اولتراسونیک بر عملکرد سیرکنندگی	۵۱

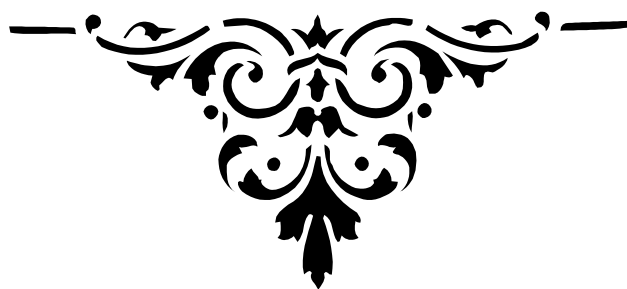
فهرست شکل‌ها

عنوان.....	صفحه.....
شکل (۱-۱) دیاگرام هیدروژناسیون.....	۲۴.....
شکل (۲-۱) پارامترهای موثر بر هیدروژناسیون.....	۲۴.....
شکل (۳-۱) کاتالیزور نیکل رانه بدون تأثیر امواج التراسونیک.....	۲۹.....
شکل (۴-۱) کاتالیزور نیکل رانه تحت تأثیر امواج التراسونیک.....	۳۰.....
شکل (۵-۱) مورفولوژی پودر نیکل پوشش داده شده با کربید کروم.....	۳۱.....
شکل (۶-۱) اصول کلی پوشش دادن اجسام فلزی از طریق شیمیایی.....	۳۲.....
شکل (۷-۱) اثر دما روی سرعت ترسیب در آبکاری بدون برق نیکل.....	۳۴.....
شکل (۱-۲) سیستم تهیه پودر نیکل.....	۳۹.....
شکل (۲-۲) سیستم هیدروژناسیون.....	۴۰.....
شکل (۲-۳) طیف XRD کاتالیزور A.....	۵۲.....
شکل (۲-۳) طیف XRD کاتالیزور B.....	۵۲.....
شکل (۳-۳) طیف XRD کاتالیزور C.....	۵۳.....
شکل (۴-۳) طیف XRD کاتالیزور D.....	۵۳.....
شکل (۵-۳) طیف XRD کاتالیزور E.....	۵۴.....
شکل (۶-۳) طیف XRD کاتالیزور مورد استفاده در کارخانه روغن نباتی قو تهران.....	۵۴.....



فصل اول

مقدمه



فصل اول - مقدمه و پیشینه پژوهش

۱-۱ کاتالیزورها و کاتالیزور هتروژن نیکل

کاتالیزورها موادی هستند که سرعت واکنش‌های شیمیایی را افزایش می‌دهند، بدون آنکه خود مصرف شوند. کاتالیزورها چه در کاربردهای صنعتی و چه در فرآیندهای بیولوژیکی، اهمیت بسیاری دارند زیرا در واکنش صنعتی، لازم است که سرعت واکنش به طریقی افزایش داده شود تا تولید فرآورده‌های حاصل از آن از نظر اقتصادی مقرون بصرفه باشد. اگر چه می‌توان با افزایش دما سرعت واکنش را افزایش داد، ولی از آنجا که افزایش دما با مصرف انرژی همراه است، چنین اقدامی صرفه اقتصادی نخواهد داشت. از سوی دیگر برخی از مواد به گرما حساس هستند و در اثر گرما تجزیه می‌شوند. به همین دلیل مناسب‌ترین راه برای سرعت بخشیدن به واکنش‌های شیمیایی، استفاده از کاتالیزور است. کاتالیزور از دو کلمه کاتا و لیزور تشکیل شده است. در زبان یونانی کاتا به معنی پایین افتادن یا پایین است و لیزور به معنی قطعه قطعه کردن می‌باشد در برخی از زبان‌ها کاتالیزور را به معنی گرد هم آوردن اجسام دور از هم معرفی کرده اند [۱].

اولین گزارش استفاده از کاتالیزور مربوط به کشف کریشهف^۱ (۱۸۱۴) می‌باشد که با استفاده از یک اسید به عنوان کاتالیزور، توانست نشاسته را به قند هیدرولیز کند. بعدها دیوی^۲ (۱۸۱۷) توانست واکنش اکسیداسیون هیدروژن با اکسیژن را در حضور کاتالیزور پلاتین انجام دهد که این واکنش یک واکنش گرماگیر است و در هنگام انجام واکنش جرقه تولید می‌شود [۱].

سپس در ۱۸۲۳ دوبرینر^۳ فنذکی را طراحی کرد که در آن هیدروژن تولید شده، از واکنش روی وهیدروکلریک اسید در حضور هوا و پلاتین ایجاد شعله می‌کرد. اختراع او در قرن ۱۹، یعنی زمانی که هنوز کبریتی ساخته نشده بود به طور گسترده‌ای مورد استقبال و فروش قرار گرفت.

1-Kirchhoff

2-Davy

3-Dobereiner

تا آغاز قرن نوزدهم، ماهیت کاتالیزورها ناشناخته بود. سرانجام در سال ۱۸۳۵ میلادی ژان یاکوب برسیلیوس شیمیدان سوئدی در بررسی واکنش‌های شیمیایی، یکی از خصوصیات مهم واکنش‌ها را سرعت انجام آنها دانست و به مطالعه واکنش‌های کاتالیستی پرداخت. در سال ۱۹۰۲ ویلهلم استوالد^۱ شیمیدان آلمانی، کاتالیزور را ماده‌ای تعریف کرد که به واکنش‌های شیمیایی اضافه می‌شود تا سرعت آن را افزایش دهد، بدون آن‌که خود در طی واکنش تغییر شیمیایی یابد. البته این تعریف کاملاً صحیح نیست زیرا کاتالیزور در طی واکنش متحمل تغییرات شیمیایی می‌شود، اما این تغییرات برگشت پذیر هستند [۱].

انقلاب تکنولوژی اصلی، در زمینه کاتالیزور مربوط به نیمه دوم قرن بیستم یعنی سالهای ۱۹۸۰-۱۹۵۰ می‌باشد. دهه ۱۹۵۰ الی ۱۹۶۰ دهه‌ای است که با تولید کاتالیزورهای زیگلر-ناتا ترکیبات بسیار مهم و استراتژیک ساخته شد. کاتالیزور، نقش مهمی در زندگی ما بازی می‌کند. بیشتر مواد شیمیایی در اثر حضور یک یا چند کاتالیزور در کنار واکنش‌گرها تهیه می‌شوند. واکنش‌های کاتالیستی هتروژن، با جذب مواد واکنش دهنده بر روی سطح کاتالیزور شروع می‌شود و پیوندهای بین مولکولی می‌شکنند یا ضعیف می‌شود. سپس اجزاء جذب شده بر روی سطح با هم واکنش می‌دهند که اغلب بصورت چند مرحله پشت سر هم می‌باشد. سپس محصولات دفع می‌شوند و سطوح فعال به حالت اولیه بر می‌گردند [۲]. کاتالیزور با کاهش انرژی فعالسازی، یک مسیر مطلوب برای رسیدن به محصول مورد نظر ایجاد می‌کند. به علت اینکه واکنش کاتالیستی بر روی سطح انجام می‌شود، باید کاتالیزور دارای ذرات کوچک باشد تا بخش زیادی از جزء فعال بر روی سطح قرار بگیرد. این اتفاق معمولاً با پراکنده کردن جزء فعال بر روی پایه حاصل می‌شود [۲]. کاتالیزورهای هیدروژناسیون نیز، از دسته کاتالیزورهای هتروژن می‌باشند و کاربرد زیادی در صنایع مختلف دارند. فلزاتی که برای این کاتالیزورهای هیدروژناسیون استفاده می‌شوند کاملاً شناخته شده هستند. با این وجود تحقیقات زیادی روی ساخت این کاتالیزورها برای بدست آوردن کاتالیزوری با میزان پخش‌شدگی بیشتر صورت گرفته است. با توجه به استفاده روزافزون کاتالیزور بر پایه زئولیت، ساخت کاتالیزور بر روی این پایه در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است و افراد زیادی سعی کرده‌اند شرایط مناسب برای ساخت این کاتالیزورها را بدست آورند. محققان معتقدند که یکی از روش‌های محافظت گونه فعال کاتالیزوری، محبوس کردن آن درون حفرات یک زئولیت است. در چند سال گذشته زئولیت‌ها، بدلیل داشتن خواص ویژه‌ای مانند ساختار کریستالی مشخص، جذب سطحی

1-Ostwald

قوی، داشتن مراکز فعال، خاصیت مبادله یون، پایداری ترمودینامیکی نسبت به مواد بی‌شکل و دارا بودن قفس‌های با اندازه مشخص به عنوان یکی از بهترین بسترها برای ترکیبات کئوردینانسیون انتخاب شده اند، بطوری‌که تعداد زیادی از گزارشات علمی به این مهم اختصاص یافته است. زئولیت‌ها به خاطر ساختار بلوری، ابعاد بسیار منظم منفذ و حفره، در بین جامدات دیگر استثنا هستند. بعلاوه اندازه منافذ و حفرات درون بلوری آنها تقریباً مشابه ابعاد مولکولهای عمومی آلی و ترکیبات کئوردینانسیون ساده است. این خواص ویژه موجب برتری زئولیت‌ها بر بسیاری از جامدات دیگر به عنوان میزبان شده است [۲،۳].

فلزات واسطه به علت قدرت جذب سطحی زیاد، تمایل به تشکیل ترکیب‌های درون شبکه ای و یا کمپلکس‌های فعال و سهولت شرکت در واکنش‌های اکسایش-کاهش می‌توانند به عنوان کاتالیزور برای بسیاری از واکنشها مورد استفاده قرار گیرند و واکنش‌دهنده‌ها را بصورت ترکیبات حدواسط مناسبی که به آسانی به فراورده‌ها تبدیل می‌شوند درآورند. از این رو نقش کاتالیزور را در بسیاری از واکنش‌ها می‌توانند ایفا کنند. برای مثال می‌توان به نقش کاتالیزگری نیکل و پلاتین در واکنش‌های هیدروژناسیون و یا نقش کبالت در تبدیل آلکن‌ها به آلدهیدها اشاره کرد [۲،۳].

نمونه‌های زیادی از واکنش‌های کاتالیزوری، که یک زئولیت بستر کاتالیزور است انجام شده است که نمونه‌هایی از آنها آورده میشود: کالپش بی سیدپوریا^۱ و همکاران، در سال ۲۰۰۸ فلز نجیب رونیم را در حفرات بزرگ یک زئولیت HB نشانندند که به عنوان کاتالیزور در فرایند هیدرودآروماتیزاسیون^۲ به کار می‌رود و سپس آن را در هیدرودآروماتیزاسیون تولوئن بررسی کردند [۴]. هیرویوکی یاسودا^۳ و همکاران، در ۱۹۹۷ هیدروژناسیون تترالین^۴ توسط کاتالیست پلاتین/پالادیم بر پایه زئولیت، در حضور دی بنزوتیوفن^۵ بررسی کردند [۵].

آدولفو آرکویا^۶ و همکارش، هیدروژناسیون اتیل بنزن را روی کاتالیست نیکل/موردنیت^۷ بررسی کردند که کاتالیست در طی فرایند توسط تیوفن مسموم می‌شد [۶].

1-Kalpesh B. Sidhpuria

2-Hydrodearomatization-

3-Hiroyuki Yasuda

4-Tetralin

5-dibenzothiophene

6-Adolfo Arcoya

7-Mordenite

یوشیمارو^۱ و همکاران، در سال ۲۰۰۰ میلادی مقاومت گوگردی کاتالیستهای زئولیتی پلاتین/پالادیم را در ریفرموله کردن روغنهای دیزلی بررسی کردند [۷].

کاتالیزورهای هتروژن می‌توانند از فلز، اکسید فلز، سولفات و ارگانومتال تشکیل شده باشند. این ترکیبات جزء فعال کاتالیزور می‌باشند و نقش اصلی کاتالیزوری را بر عهده دارند. این اجزاء فعال بر اساس تجربیات گذشته و هم چنین خواص شیمیایی آنها انتخاب می‌شوند. بر اساس کاربرد کاتالیزور، حالت فعال فلز بکار برده شده متفاوت خواهد بود. برای واکنش‌های هیدروژناسیون اجزاء فعالی مانند Ni معمولاً به فرم فلزی استفاده می‌شود. این جز فعال می‌تواند بصورت پایه دار و بدون پایه به عنوان کاتالیزور استفاده شود، ولی در اغلب موارد از نوع پایه دار استفاده می‌گردد. استفاده از پایه در کاتالیزور سبب افزایش سطح فعال کاتالیزور می‌شود، در نتیجه مقدار فلز مورد نیاز برای رسیدن به سطح مورد نظر کاهش می‌یابد. علاوه بر افزایش سطح، پایه سبب افزایش پایداری کاتالیزور می‌شود و بر روی بعضی دیگر از خواص آن هم اثر می‌گذارد. عوامل زیادی بر روی انتخاب پایه مناسب، موثر است اما برای بسیاری از واکنش‌هایی که در فاز مایع انجام می‌شوند مساحت سطح ویژه بالای پایه و مقاومت مکانیکی آن بسیار مهم است. از عواملی که به عنوان تقویت‌کننده نیز در کاتالیزورها استفاده می‌شود، تا خواص کاتالیزور بهبود یابد. تقویت‌کننده‌ها می‌توانند از بین اجزاء فعال و یا غیرفعال انتخاب شوند. این اجزاء معمولاً باعث افزایش فعالیت کاتالیزور، بهبودانتخاب‌گری محصول و پایداری کاتالیزور می‌شوند [۱].

۱-۱-۱ کاتالیزورهای هیدروژناسیون

کاتالیزورهای هتروژن فلزات واسطه برای هیدروژناسیون معمولاً به حالت فلزی، اکسید، سولفات و هم‌چنین بصورت پایه دار و بدون پایه بکار برده می‌شوند. شکل فیزیکی کاتالیزور، متناسب با نوع راکتور (بستر ثابت، بستر سیال و ...) انتخاب می‌شود. برای فرآیندهای صنعتی، بندرت از کاتالیزور بدون پایه استفاده می‌شود دلیل آن، این است که کاتالیزور پایه‌دار دارای مزایای زیادی نسبت به کاتالیزور بدون پایه می‌باشد. یک استثناء در این مورد کاتالیزورهای نیکل رانه است که برای هیدروژناسیون صنعتی، بدون پایه نیز بکار برده می‌شود. در حالت کلی، پایه باعث افزایش سطح ویژه جزء فعال می‌شود که برای فلزات گروه پلاتین، که جزء فعال گران

است بسیار مفید است. از کاتالیزورهای بدون پایه عمدتاً برای مصارف آزمایشگاهی استفاده می شود [۸].

اثر مواد اضافه شونده و ناخالصی‌ها بر روی کاتالیزور بدون پایه بیشتر از اثر آن بر روی کاتالیزور پایه‌دار می‌باشد. در همین راستا، اثر سموم بر روی کاتالیزور بدون پایه بیشتر از اثر آن بر روی کاتالیزور پایه‌دار می‌باشد. فلزات نجیب به فرم کلوئیدی نیز به عنوان کاتالیزور بکار برده می‌شوند ولی در این حالت پایداری کمتری داشته و جداسازی آنها از محصولات مشکل است. فلزات گروه پلاتین فعال‌تر از فلزات نیکل و کبالت هستند از این رو میزان مصرف این کاتالیزورها به ازای مواد واکنش دهنده نسبت به کاتالیزورهایی مانند نیکل کمتر است و شرایط واکنش از نظر دما و فشار آرام‌تر خواهد بود. نیکل، کاتالیزور ارجح برای هیدروژناسیون، درگستره وسیعی از گروه‌های عاملی می‌باشد. در حالی که از کاتالیزورهای گروه پلاتین که کاتالیزورهای گران‌تری هستند در صورتی استفاده می‌شود، که از نظر تجهیزات محدودیت‌هایی وجود دارد و واکنش باید در شرایط آرام‌تری انجام شود [۸]. نیکل به علت قیمت پایین، بسیار در واکنش‌های هیدروژناسیون بکاربرده می‌شود.

اگرچه کاتالیزورهای پایه‌دار، احتیاج به دمای بالاتری برای فعال شدن نسبت به کاتالیزورهای بدون پایه دارند، اما کاتالیزورهای پایه‌دار پایداری دارند و در دماهای بالا فعالیت بیشتری نشان می‌دهند. از این رو نیکل احیا شده با پایه برای مصارف عملی استفاده می‌شود [۸].

۱-۱-۲ روش تهیه کاتالیزور

روش‌های مختلفی برای تهیه کاتالیزورهای هتروژن وجود دارد. این روش‌ها اغلب بر اساس روش نشان دادن جزء فعال بر روی پایه نامگذاری شده‌اند. روش‌هایی مانند تلقیح، رسوب، هم‌رسوبی، تعویض یون و جذب برای تهیه کاتالیزورهای هتروژن وجود دارد. در صورتی که پایه دارای خاصیت بی اثر بوده و یا درصد فلز زیاد نباشد روش تلقیح روش مناسبی برای تهیه کاتالیزور است، هم چنین این روش سریع‌تر از روش‌های دیگر بوده و خواص نهایی و شکل کاتالیزور بسیار کنترل شده می‌باشد و از هدر رفتن فلزات گرانبها در مرحله ساخت جلوگیری می‌گردد [۸].

۱-۲-۱-۱ تهیه کاتالیزور با روش تلقیح^۱

این روش با انتخاب پایه‌ای با مشخصات مطلوب از نظر شکل، اندازه و... شروع می‌شود. نمک و یا ماده‌ای که به عنوان حامل جزء فعال می‌باشد بر روی سطح پایه پوشانده می‌شود، این عمل بوسیله محلولی حاوی جزء فعال که در تماس با پایه قرار می‌گیرد انجام می‌گیرد (حجم این مایع برابر با حجم تخلخل پایه می‌باشد) و برای اطمینان از این که تمام مایع جذب تخلخل شده و اجتناب از هدر رفتن جزء فعال، و خطا در ترکیب نهایی می‌توان این روش را چندین بار استفاده کرد تا به غلظت نهایی دست یافت. بعد از تماس پایه با محلول حاوی جزء فعال، محلول به علت فشار مویینگی وارد حفرات پایه می‌شود. برای نمکهای مختلف pH اپتیمم ممکن است از نمکی به نمک دیگر متفاوت باشد. بعد از تلقیح، پایه با محلول حاوی جزء فعال کاتالیزور، خشک می‌گردد.

برای خشک کردن کاتالیزور باید شدت حرارت دهی در هنگام خشک کردن به گونه‌ای باشد که از خروج محلول در اثر فشار بخار گاز درون حفرات جلوگیری شود. بعد از خشک کردن، کاتالیزور، کلسینه^۲ می‌شود تا ناخالصی‌ها حذف شوند، کلسینه کردن می‌تواند در شرایط گاز بی‌اثر و یا در مجاورت اکسیژن انجام شود. دمای استفاده شده برای کلسینه کردن کاتالیزورها بر اساس پایه مورد استفاده و همچنین جزء فعال متفاوت است. کلسینه کردن کاتالیزور سبب می‌شود کاتالیزور به ساختار پایداری دست یابد. آخرین مرحله ساخت کاتالیزور مرحله احیاء می‌باشد. برای احیاء کاتالیزورها به فرم فلزی معمولاً از گاز هیدروژن استفاده می‌شود. دمای احیاء نیز همانند کلسینه کردن بستگی به جزء فعال و پایه کاتالیزور دارد. معمولاً از شدت حرارت دهی $0-15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ استفاده می‌شود و دمای کاتالیزور در جریان گاز هیدروژن تا دمای مورد نظر افزایش می‌یابد و به مدت چندین ساعت در این دما نگه داشته می‌شود تا کاتالیزور احیاء شود. سپس کاتالیزور در جریان گاز هیدروژن یا گاز بی اثر خنک می‌گردد [۸].

۱-۳-۱ تهیه نیکل

کاتالیزور نیکل را می‌توان از احیاء اکسید نیکل توسط هیدروژن، تجزیه کربونیل نیکل و تجزیه حرارتی اکسالات یا فرمات نیکل بدست آورد. همچنین با تحت تاثیر گذاشتن آلیاژ Ni-Al یا Si با محلول قلیایی (یا با آب گرم یا بخار) نیکل رانه تولید می‌شود. از احیاء نیکل با

1-Dopping

2-Calcination

فلزات الکتروپوزیتیو^۱ مخصوصاً روی، و سپس فعال کردن آنها با قلیا یا اسید نیز کاتالیزور نیکل بدست می‌آید [۸].

۱-۳-۱-۱ روش‌های تهیه پودر نیکل

روش‌های مختلفی برای تهیه پودر نیکل وجود دارد از جمله:

الف). کاهش نمک‌های نیکل: پودر نیکل به طور معمول از کاهش نمک‌های نیکل تهیه می‌شود. اساس این روش بر تشکیل رسوب فلزات و یا ترکیبات فلزی از نمک‌های محلول در آب، مانند نیترات، کلرید و سولفات و غیره می‌باشد. در این روش نمک مورد نظر در آب حل شده و به کمک یک ترکیب ثانوی ته‌نشین می‌شود. درصد خلوص پودر حاصل نسبتاً بالا می‌باشد. جدول (۱-۱) نمونه‌ای از حمام تهیه پودر نیکل به روش ترسیب بدون برق است که پودر حاصل پس از صاف کردن با آب و استون شسته شده و خشک می‌شود [۹]

جدول (۱-۱) نمونه ای از حمام تهیه پودر نیکل

غلظت (گرم بر لیتر)	اجرا تشکیل دهنده حمام
۲۰۰	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
۲۷۰	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
۱۶۰	$\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
pH = 6	H_2SO_4
90 ⁰ C	t

مثال‌هایی از این روش عبارتند از: ذرات نیکل در حد میکرون که روی اکسید آهن بوسیله کاهش نیکل استات در آب تشکیل می‌شوند [۱۰]. پودر نیکل در اندازه‌های میکرون و زیرمیکرون بوسیله کاهش فاز بخار نیکل نیترات در یک نفوذ شعله‌ای متلاطم^۲ تولید می‌شود [۱۱].

پودر نیکل بطور عمده در محیط آبی تولید می‌شود اما حلال‌های غیرآبی مانند اتانول و آمین دارای مزیت‌هایی همچون سریع بودن واکنش، انجام شدن در دمای اتاق و فشار اتمسفر می‌باشند. پودر نیکل در اندازه شبه میکرون با کاهش نمک‌های فلزی مختلف در محیط آلی با

1-Electropositive

2-Turbulent diffusion flame

استفاده از حلال‌های مختلف اتانول آمین، دی اتانول آمین و تری اتانول آمین و کاهنده هیدرازین توسط ماسک^۱ و دژن^۲ تهیه شد [۱۰].

۱-۱-۳-۱-۱ تهیه پودر نیکل با استفاده از نمک اکسالات

اکسالات‌های فلزات سنگین مانند نیکل اکسالات تجزیه شده و تحت عملیات حرارتی به طور کامل به فلز تبدیل می‌شود [۱۱].



۵۹۳-۵۵۳ کلوین انجام داده و انرژی فعالسازی $10^5 \times 10/52$ ژول بر مول برای این واکنش بدست آوردند [۱۱].

تجزیه جریان آئروسل اکسالات جامد آغازی، یک فرایند تک مرحله‌ای بوده و دی اکسید کربن تنها محصول فرعی می‌باشد. سرعت گرم شدن ذرات بسیار سریع بوده و برای واکنش کامل، تنها به چند ثانیه وقت نیاز است [۱۱]. پودر نیکل بسیار ریز را می‌توان به روش اسپری پیرولیز^۳ نیز تهیه کرد [۱۱].

۱-۱-۳-۱-۲ تهیه پودر نیکل در فرایند تجاری

بهترین روش برای تولید پودرهای ریز و متخلخل نیکل در فرایند تجاری، روش کربونیل است که قادر به تولید پودرهای یکنواخت تا اندازه $4 \mu\text{m}$ می‌باشد. اگرچه این روش قادر به تولید پودر نیکل با کیفیت بالاست، اما دو مانع عمده برای این روش وجود دارد. مقدار زیادی گاز کربن مونواکسیدات و مقدار زیادی بخار نیکل کربونیل سمی، طی فرآیند آزاد می‌شود. فرایند تجاری پیچیده‌تر برای تولید پودر نیکل فرایند شربت^۴ می‌باشد که نیکل با خلوص بالا تولید می‌کند و اندازه ذرات تا $100 \mu\text{m}$ می‌باشند. این فرآیند شامل کاهش نیکل سولفات آمین آبی، تحت فشار زیاد هیدروژن می‌باشد [۱۱].

ب) ترسیب با برق: دو نوع الکترولیت اسیدی و آمونیاکی برای تهیه پودر نیکل آبکاری شده با برق مورد تحقیق قرار گرفته است. مشخصه الکترولیت اسیدی این است که افزایش شدت

1-Macek

2-Degen

3-Spray Pyrolysis

4-Sheritt

جریان و کاهش غلظت یون نیکل در محلول سبب کاهش ظرافت پودر می‌شود. پودر آزاد شده را خشک کرده، در مکانی خشک به مدت نامحدود بدون اکسید شدن یا تغییر در ساختار ذخیره می‌کنند. مشخصه الکترولیت‌های آمونیاکی این است که افزایش غلظت آمونیم، عامل پراکنده شدن و خلوص پوشش می‌باشد. پودر حاصل شامل ذرات سیاه نیکل (۱۰-۴ میکرون) و ذرات بزرگتر حدود ۴۰۰ میکرون می‌باشد [۱۲].

۴-۱-۱ روش‌های تهیه نانو پودرهای فلزی

نانو کریستال‌های فلز می‌توانند از طریق کاهش محلول‌های آبی نمک‌های فلز، مانند سولفات و کلرید با کمپلکس هیدرازین تشکیل شوند [۱۳]. تهیه پودر نیکل از محلول یون نیکل شامل نمک نیکل سولفات با دمای کنترل شده ۸۵ درجه سانتی‌گراد و عامل کاهنده هیدرازین انجام می‌گیرد [۱۴].

از آئروسول نیکل تترا کربونیل برای تهیه نانوذرات نیکل به کمک نور لیزر، با وجود سمی بودن آن، استفاده شده است. همچنین نانوذرات پودر نیکل از کاهش نیکل هیدروکسید اتیلن گلیکول نیز تهیه شده است [۱۱].

۱-۴-۱-۱ روش قوس پلاسما^۱

در روش قوس پلاسما، دمای بسیار بالا بطور پیوسته برای تشکیل یک قوس یا پلاسما جهت جدا کردن بهتر فضای اتمی مواد اولیه استفاده می‌شود. در نتیجه دانه‌های درشت پودر ذوب شده و در قوس پلاسما شتاب گرفته و به بیرون پرتاب می‌شوند. سرعت و دمای زیاد قوس باعث تشکیل دانه‌های ریز پودر فوق گرم می‌شود، که در صورت طولانی بودن حرکت آزاد در فضا به دانه‌های کروی تبدیل می‌شوند [۱۵].

۱-۴-۱-۲ روش سل - ژل

در روش سل ژل از یک روش شیمیایی برای تبدیل مخلوط ترکیبات که به ژل هیدرولیز می‌شوند استفاده می‌گردد. ژل می‌تواند روی هر سطح و شکلی با ضخامت کنترل شده پوشش

1-Arc plasma

داده شده و سپس حرارت داده شود تا لایه نازک پوشیده شده تجزیه و خارج گردد. این روش برای پوشش‌های با سطح وسیع، بسیار مناسب است [۱۶].

۱-۴-۳ روش حالت جامد

فرآیند حالت جامد روش جدید برای تهیه مقادیر زیاد نانو پودر می‌باشد. در این روش پودرهای سازنده ترکیب را مخلوط کرده و انباشته می‌کنند. برای شروع واکنش بستر را محترق می‌کنند. اگر گرما به نحو درستی از محیط خارج شود محصول ساختاری متخلخل خواهد داشت [۱۷].

۱-۴-۴ روش آسیاب لرزه ای^۱

برای تولید ذرات کوچکتر از $1 \mu\text{m}$ متراکم کردن، جدا کردن و شکستن توده‌ها به طور هم زمان در آسیاب انجام می‌شود. در اثر دوران آسیاب، گلوله‌ها به طور پیوسته با ماده فلزی برخورد کرده و آنها را به پودر تبدیل می‌کنند [۱۸].

۱-۴-۵ روش شیمیایی

یکی از محتمل‌ترین روش‌های آماده‌سازی ذرات بسیار ریز پودری، کاهش شیمیایی کاتیون‌های فلزی از محلول نمک فلزی با کمک یک کاهنده قوی می‌باشد. این روش اگر نمک حلالیت خوبی در آب داشته باشد به دلیل دمای پایین واکنش، ساده بودن روش و ارزان بودن، مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. در این روش که نمونه‌ای از آن با کاهش شیمیایی محلول آبی نیکل کلرید به کمک عامل کاهنده هیدرازین در محلول قلیایی توسط کیم^۲ و همکاران مورد بررسی قرار گرفت ذرات ریز کروی شکل پودر نیکل در اندازه $0/27$ تا $0/85$ میکرومتر تهیه شد. واکنش شامل تشکیل نیکل هیدروکسید از نمک نیکل، انحلال نیکل هیدروکسید، کاهش گونه حل شده و سپس هسته زایی و رشد ذرات نیکل در محلول آبی می‌باشد. در روش شیمیایی، مورفولوژی پودرهای نیکل مانند شکل و اندازه ذرات، میزان توزیع و کلوخه‌ای شدن ذرات به آسانی بوسیله نوع حلال، عامل هسته‌زایی عامل کاهنده، مواد فعال سطحی و غیره کنترل می‌شود [۱۹].

1-Ball mill

2-Kim