

## سنتر DME از گاز سنتز در فریریت تعدیل شده Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr: اثر محتوای Zr

### چکیده

فعالیت کاتالیزوری در فریریت Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr- همزمان رسوب نموده (CZA ZrFER) با محتوای مختلف عنصر Zr از 0 تا 5 WT٪ برای سنتز مستقیم دی متیل اتر (DME) از کمبود H<sub>2</sub> و گاز سنتز مدل مشتق شده از توده زیستی (H<sub>2</sub>/CO نسبت مولی 0.93) مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی های کاتالیزوری مانند تبدیل CO و گزینش DME، ماکسیمم خود را بر روی کاتالیزور دووظیفه ای با فریریت، Zr- تعدیل شده 3 WT٪ نشان داد. مطالعات دقیق در مورد خصوصیات کاتالیزور برای اندازه گیری خواص آن از قبیل سطح، میزان اسیدیته با دفع برنامه ریزی شده-دمایی آمونیاک (NH<sub>3</sub>-TPD)، کاهش پذیری اکسید مس با کاهش دمای برنامه ریزی شده (TPR)، اندازه گیری مساحت سطح مس توسط روش تیتراسیون N<sub>2</sub>O، حالات الکترونیکی مس توسط تجزیه و تحلیل IR و اندازه گیری سایز ذرات توسط تجزیه و تحلیل XRD و TEM انجام شد. تعداد محل های اسیدی اندازه گیری شده توسط NH<sub>3</sub>-TPD در کاتالیزورهای دووظیفه ای به طور یکنواخت با افزایش محتوای Zr کاهش یافت و در عین حال، قدرت اسیدی به صورت حداقل در کاتالیزور نشان دهنده بهترین عملکرد یافت شد. کاهش پذیری اکسید مس و سطح مس فلزی نیز نشاندهنده مقادیر حداکثر آن در همان ترکیب عنصر Zr بود که نشان می داد که اینها وظیفه بهینه کاتالیزور دووظیفه ای CZA ZrFER را به عهده دارند. نقش گونه های مس کاهش پذیر با اندازه کوچک ذرات و محل های اسیدی قوی حذف شده در واکنش متوالی از گاز سنتز به DME در کاتالیست دووظیفه ای تاکید شده است. رفتار متفاوت نرخ ذاتی کاتالیزور دووظیفه ای نیز به خوبی با سطح فلزی مس و مقدار محل های اسیدی با قدرت اسیدی آنها در ارتباط است.

**کلید واژه ها:** گاز سنتز، اتر دی متیل، فریریت، زیرکونیوم، Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، دو وظیفه ای

## 1. مقدمه

دی متیل اتر (DME) یکی از مواد شیمیایی مهم برای تولید دی متیل سولفات، استات متیل و الفین های نوری است و نیز به عنوان یک سوخت پاک جایگزین سازگار با محیط زیست خوش خیم در نظر گرفته می شود، زیرا به راحتی هدایت و با استفاده از زیرساخت حمل و نقل LPG ناشی از خواص فیزیکی مشابه به کار گرفته می شود [1]. علاوه بر این، انتظار می رود منابع نفتی در آینده ای نزدیک تهی شوند. سوخت های جایگزین مانند DME مشتق شده از توده گیاهی و متانول، توجه بیشتری را برای به حداقل رساندن انتشار گازهای گرم کننده کره زمین و اجزای خطرناک مانند SOX، NOx و ذرات معلق به خود معطوف نموده است. علاوه بر این، DME می تواند یکی از کاندیدا های احتمالی برای تامین تغذیه سلول سوختی گاز غنی از هیدروژن توسط تعدیل خودکار حرارتی یا فرایند تعدیل بخار باشند [2]. روند کلی برای تولید DME از گاز سنتز توسط هیدروژنه نمودن CO و / یا CO<sub>2</sub> در کاتالیزورهای مبتنی بر اکسید مس به دنبال تولید DME از آبگیری متانول در یک کاتالیست اسیدی جامد مانند G-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و یا زئولیت ZSM-5 تعدیل شده شامل سنتز متانول می شود [3,4]. با این حال، بر توسعه یک فرآیند تک مرحله ای برای سنتز مستقیم DME در یک بستر ثابت و یا راکتور دوغاب [5] با استفاده از کاتالیزورهای دووظیفه ای تاکید بسیاری شده است که دو ویژگی بالا را نمایش می دهد. یک واکنش تک مرحله ای (گاز سنتز DME، STD) برای گاز سنتز CO<sub>2</sub> فراوان و با کمبود H<sub>2</sub> مشتق شده از توده زیستی، توجه فوق العاده ای را برای سنتز DME، با توجه به توانایی خود برای تولید سوخت های تجدید پذیر با پتانسیل بالا برای به حداقل رساندن آلاینده تولید گازهای گلخانه ای در اتمسفر و در نتیجه کاهش گرمایش جهانی به خود معطوف نموده است. تهیه کاتالیزور دووظیفه ای، یک فرایند چالش برانگیز است و تلاش های ویژه ای را برای متعادل نمودن این دو ویژگی (محل های فعال برای هیدروژنه کردن CO و آبگیری از متانول) نیاز دارد. چند روش برای رسیدن به کاتالیست های بسیار فعال و گزینشی دووظیفه ای وجود دارد. به عنوان مثال، آماده سازی کریستالیت های بسیار ریز پراکنده شده مس اسکلتی با مساحت سطح بالا را می توان با تغییر شرایط آماده سازی و تثبیت نهایی گونه های فعال مس با افزودن ترفیع دهنده ها [7,8] به دست آورد؛ تغییر اسیدیته کاتالیزور دووظیفه ای با تغییر ZSM-5 با آهن [9] یا MG [10] و

تغییر نسبت سیلیس به آلومینا برای کاتالیزور آلومینا-سیلیکا آمورف؛ تغییر اسیدیته، یک متغیر کلیدی برای افزایش انتخابی DME و حذف از دست دادن آب بیشتر DME در هیدروکربن های ناخواسته می باشد. در تحقیقات قبلی ما، عملکرد برتر کاتالیستی در کاتالیزور دووظیفه ای فریریت Zr - تعدیل شده برحسب تبدیل CO زیاد و DME انتخابی نسبت به ZSM-5 و کاتالیزور مبتنی بر زئولیت دووظیفه ای Y، با توجه به کاهش پذیری آسان جزء فلزی و حضور مقدار مناسب محل های اسیدی نشان داده شد که در مورد سابق وجود داشت. برتری فریریت در توپولوژی مطلوب آن برای تسهیل انتشار آسان واکنش دهنده ها و محصولات نهفته است. اگر چه کارهای زیادی در نقش اسیدیته جزء اسید جامد گزارش شده است، اهمیت ترکیب Zr در کاتالیزور دووظیفه ای حاوی Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و عنصر، فریریت Zr - تعدیل شده برای سنتز مستقیم DME از گاز سنتز مشتق شده از توده زیستی بررسی نشده است.

بنابراین، پژوهش حاضر روی درک تاثیر محتوای عناصر Zr در فریریت Zr - تعدیل شده متمرکز شده است که در طول رسوب همزمان مولفه های Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> برای ایجاد یک کاتالیزور دووظیفه ای در تبدیل CO و انتخاب DME برای استفاده از گاز سنتز مشتق شده از توده زیستی به طور کارآمد عرضه می شود. خصوصیات کاتالیزور دووظیفه ای با استفاده از روش های مختلف مانند جذب نیتروژن، تجزیه و تحلیل پراش اشعه (XRD) X، اندازه گیری سطح مس فلزی، درجه حرارت دفع برنامه ریزی شده آمونیاک (NH<sub>3</sub>-TPD)، کاهش دمای برنامه ریزی شده (TPR)، طیف سنجی فوتوالکترون اشعه X (XPS)، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به منظور بررسی اثر محتوای Zr در کاتالیزور فریریت تعدیل شده دووظیفه ای Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr برای واکنش STD مورد استفاده قرار می گیرند.

## 2. آزمایشی

### 2.1 تهیه کاتالیزورهای دووظیفه ای

کاتالیزور دووظیفه ای-Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr فریریت (CZA ZrFER) متشکل از نسبت 07:03 در مولفه Cu- ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (که به صورت CZA نشان داده می شود، اجزای فعال برای سنتز متانول) و جزء فریریت-Zr (که به

صورت ZrFER نشان داده می شود، یکی از اجزای فعال برای سنتز DME ) با محتوای مختلف Zr با استفاده از روش رسوب همزمان در دوغاب ZrFER آماده شد. فریریت H- دارای مساحت / 364 M2 بر گرم و حجم منافذ 0.13 cm<sup>3</sup> بر گرم است. برای کاتالیزور دوظیفه ای CZA / ZrFER ، یک ترکیب اکسید فلزی 50 wt % CuO، وزنی 40% اکسید روی، و 10% وزنی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وجود داشت. به منظور آماده سازی اکسیدهای فلز، نیترات های فلزی به عنوان پیش سازهای آنها انتخاب شدند. نسبت وزن جزء CZA بیشتر با روش تجزیه و تحلیل XRF تایید شد. ZrFER توسط بارگذاری ZR پیشرو (ZrCl<sub>2</sub>O 8H<sub>2</sub>O) در فریریت (Si/Al = 25 ارائه شده توسط Zeolyst) با محتوای مختلف Zr از 0 تا 5 WT % و توسط روش اشباع دوغاب آماده شد. ZrFER قبلا در 400 درجه سانتیگراد به مدت 5 ساعت تحت جریان هوا قبل از ساخت یک کاتالیزور CZA ZrFER دوظیفه ای خشک شد. کاتالیست CZA -ZrFER دوظیفه ای توسط رسوب همزمان جزء CZA در دوغاب ZrFER با استفاده از Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> به عنوان یک رسوب کننده در pH حدود 7 آماده شد و در 70 درجه به مدت 3 ساعت هضم شد. کاتالیزور پایانی خشک و به مدت 5 ساعت در 350 درجه برای 5 ساعت در جریان هوا خشک شد. روش آماده سازی دقیق تر در کار قبلی ما [12-14] گزارش شده است. کاتالیزورها به صورت CZA-ZrFER (X) نشان داده می شود، که CZA مخفف جزء Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و ZrFER برای، فریریت Zr- تعدیل شده است. X در براکت بیانگر محتوای عناصر Zr مانند 0، 1، 3 و 5 WT % مبتنی بر 100wt% برای ژئولیت فریریت برهنه است.

## 2.2 خصوصیات کاتالیزور

اندازه گیری سطح و حجم منافذ توسط ایزوترم های جذب و دفع نیتروژن در 196 c با استفاده از دستگاه دفع حجم ثابت (Micromeritics)، ASAP-2400) انجام شد. حجم منافذ در فشار نسبی (P/P<sub>0</sub>) 0.99 محاسبه شد. نمونه های خشک شده در 250 c به مدت 4 ساعت قبل از اندازه گیری جریان بدون گاز نگهداشته شدند. توزیع اندازه منافذ نمونه ها توسط مدل BJH (Barett-Joyner-Halenda) از شاخه دفع نیتروژن همدم مشخص شد.

کاتالیزورهای کاملاً دووظیفه ای CZA-ZrFER تازه و مورد استفاده برای شناسایی هویت ساختاری و تبلور آنها توسط الگوهای پراش اشعه ایکس پودر (XRD) (پراش Rigaku با استفاده از تابش Cu ka) مشخص شدند.

مساحت فلز مس با استفاده از روش تیتراسیون سطح N<sub>2</sub>O با استفاده از دستگاه خانگی ساخته شده اندازه گیری شد. قبل از تیتراسیون، نمونه های تازه و استفاده شده با 0.5 گرم در 250 c به مدت 4 ساعت با 5٪ H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> جریان، به دنبال پاکسازی و خنک کردن با جریان He برای 100 c کاهش یافتند. مصرف N<sub>2</sub>O و همچنین تکامل N<sub>2</sub> در مورد محل های فلزی مس (N<sub>2</sub>O + 2Cu = Cu<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>) در 60 c توسط آشکارساز هدایت گرمایی (TCD) اندازه گیری شد. سطح فلز مس با فرض 1.46؛ 1019 اتم مس / m<sup>2</sup> (و N<sub>2</sub>O/Cu) (اتم مس در سطح) استوکیومتری مولار 0.5 و اندازه ذرات مس (مساحت سطح فلز مس / کسر مس در گرم کاتالیزور) با معادله 6000 / 8/92 محاسبه شد.

برای تعیین اسیدیته Calcine می شود و با استفاده از کاتالیزور با استفاده از GC مجهز به TCD از آزمایش های NH<sub>3</sub>-TPD (Micromeritics) ها، (2920 Autochem) انجام شد. حدود 0.1 گرم از نمونه در 250 c به مدت 2 ساعت در ابتدا با او جریان سرخ شد، به 100 c سرد و اشباع شده با NH<sub>3</sub> پاک سازی نمونه با او جریان تا به تعادل ادامه داشت، و پس از آن TPD از 100 تا 500 c در نرخ حرارت / 10 c دقیقه انجام شد و در آن درجه حرارت به مدت 20 دقیقه نگهداری می شود.

کاهش درجه حرارت برنامه ریزی (TPR) شده بر روی دستگاه BEL-CAT انجام شد، نمونه 0.1 گرم قبلاً در جریان He تا حدود 350 c تحت پرداخت قرار گرفت و به مدت 2 ساعت برای حذف آب جذب شده و دیگر آلاینده های خنک کننده در 50 درجه نگه داشته شد. 5٪ ترکیب H<sub>2</sub>/He برای نمونه ها در نرخ جریان 30 میلی لیتر / دقیقه با نرخ حرارت 10 c/min، تا 450 c عبور داده شد. گاز پساب از تله غربال مولکولی برای حذف آب تولید شده عبور داده شد و سپس توسط دستگاه GC مجهز به TCD مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

حالات الکترونیکی سطح گونه های مس، آلومینیوم و زیرکونیوم پس از واکنش به مدت 18 ساعت در جریان با استفاده از XPS مشخص شد (ESCALAB MK-II). در طول آزمایش، خط مونوکروم شده Al (1486.6 eV) KA

اتخاذ شد و سطح خلاء حدود نمونه  $10^{-7}$  Pa بود. نمونه های استفاده شده قبلا از پالت نازک عبور داده شدند و انرژی بستگی (BE) فشرده شده با تنظیم با مرجع Be برای Al2s (118.6 EV) تعدیل شد.

طیف تبدیل فوریه منتشره بازتابی مادون قرمز (DRIFT) برای مولکول CO جذب شده در کاتالیست های مورد استفاده پس از کاهش مجدد با استفاده از طیف سنج 460 FT-IR Nicolet Protege مجهز با یک آشکارساز MCT انجام شد که با نیتروژن مایع سرد شد و در رزولوشن طیفی 2 سانتی متر انجام شد. همه کاتالیزورهای مورد استفاده در محل در 250 c به مدت 4 ساعت تحت جریان H2 کاهش یافتند. کاتالیزور کاهش یافته در آن درجه حرارت به مدت 1 ساعت نگه داشته شد و تا 50 c تحت جریان He برای حذف H2 در سطوح مس سرد شد. و پس از آن، CO در 50 c به مدت 0.5 ساعت با یک نرخ جریان 30 cm<sup>3</sup>/min عرضه شد و گاز CO دوباره به مدت 40 دقیقه برای حذف مولکول CO گازی عوض شد. طیف FT-IR مولکول CO جذب شده با کم کردن آن کاتالیزور کاهش یافته به دست آمد.

اندازه ذرات جزء CZA و ترکیب شیمیایی آن قبل و بعد از واکنش به مدت 18 ساعت بیشتر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TECNAI G2 TEM) و تجزیه و تحلیل TEM-EDX مشخص شد.

### 2.3 آزمونهای فعالیت کاتالیستی

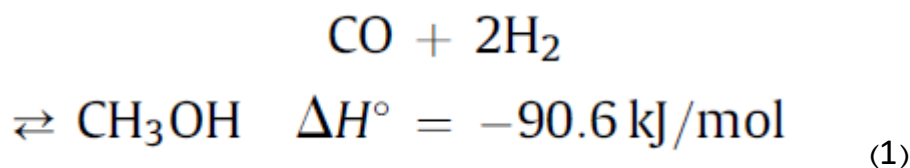
فعالیت کاتالیزوری در یک راکتور بستر ثابت استیل با قطر داخلی 10.2 میلی متر با استفاده از 1.0 گرم از کاتالیزور دووظیفه ای، انجام شد. قبل از تست فعالیت، تمام کاتالیزورهای CZA-ZrFER در 5٪ H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> جریان در 250 c به مدت 4 ساعت تحت فشار اتمسفر کاهش یافت. شرایط واکنش زیر در آزمون فعالیت به کار گرفته شد: T = 250 c P = 4.0 = مگاپاسکال، سرعت فضایی (SV) = 5500 L / (kgcat)، و ترکیب تغذیه مولار CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 41/21/38. بر اساس گزارش های اولیه در تبدیل کردن گاز توده زیستی [2]، گاز سنتز مخلوط واکنش دهنده به عنوان یک ترکیب مدل انتخاب شد. محصولات غیر قابل اشتعال توسط GC آنلاین (DS6200, Donam Co) مجهز به دو ستون انجام شد؛ Porapack-Q متصل به TCD برای محصولات غیرقابل اشتعال (Co, Co<sub>2</sub>) و GS-Q

برای یک آشکارساز یونیزاسیون شعله (FID) برای محصولات قابل اشتعال مانند متانول، DME و محصولات فرعی هیدروکربن مورد بررسی قرار گرفتند. مقادیر متوسط به دست آمده در عملکرد فعالیت پایدار پس از 14-16 ساعت در جریان به منظور بررسی تفاوت ها در فعالیت کاتالیزوری در نظر گرفته شد.

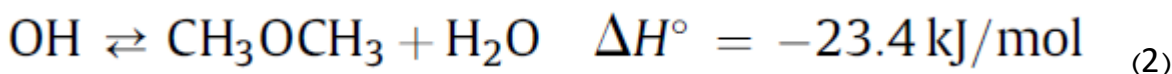
### 3. نتایج و بحث

#### 3.1 عملکرد کاتالیزوری در کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER

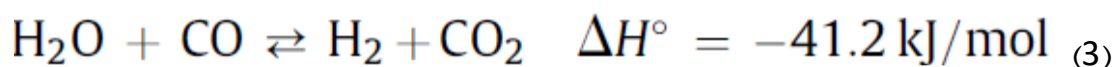
فعالیت STD در کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER با تغییر محتوای Zr در جدول 1 نشان داده شده است. به طور کلی، واکنش زیر در طول واکنش STD رخ می دهد.



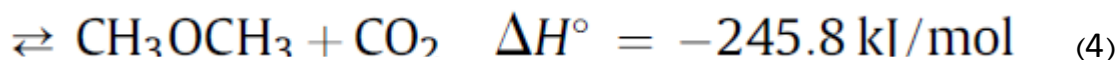
بدون آب شدن متانول:  $2\text{CH}_3$



واکنش WGS:



واکنش خالص:  $3\text{CO} + 3\text{H}_2$



همانطور که از معادله بالا پیش بینی شده، واکنش خالص کلی (معادله (4))، در مقایسه با دیگران (3) (1) Eqs. از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب تر است. مزیت اصلی مسیر مستقیم مصنوعی به DME، غلبه بر محدودیت تعادل واکنش سنتز متانول توسط تولید درجای هیدروژن اضافی از طریق واکنش WGS است (معادله (3) که منجر به

تبدیل بالاتر CO می شود. علاوه بر این، هیدرولیز DME برای متانول (واکنش معکوس از معادله (2)) نیز در کاتالیست اسیدی جامد نادیده گرفته نمی شود. در زئولیتها مانند ZSM-5 و زئولیت Y، تبدیل DME به متانول در 200-275 c بسته به اسیدیته و نسبت Al/Si [16] به تعادل می رسد. تبدیل CO یک مقدار حداکثر از 49.0٪ CZA-ZrFER (3) از 30.4٪ در CZA-ZrFER (0) رسید و در CZA-ZrFER (5) به 29.8 درصد کاهش یافت.

Notation <sup>a</sup>	CO conversion (mol%)	Product distribution (mol%) <sup>b</sup>			
		CH <sub>3</sub> OH	DME	CO <sub>2</sub>	Byproducts
CZA-ZrFER(0)	30.4	42.8	28.7	27.9	0.6
CZA-ZrFER(1)	35.3	22.1	40.8	36.7	0.4
CZA-ZrFER(3)	49.0	7.8	58.2	33.7	0.3
CZA-ZrFER(5)	29.8	34.0	34.0	31.6	0.4

جدول 1

تبدیل و توزیع محصول در کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER

محصولات جانبی توزیع محصول تبدیل CO نشانه

نشانه کاتالیزورهای CZA-ZrFER(x) مخفف Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در ZSM5 تعدیل شده (Si/Al = 25) با

درصد وزنی (x) زیرکونیم در گستره 0-5 است.

تبدیل CO و گزینش آن، مقادیر متوسط به دست آمده در گستره 14 تا 16 ساعت در جریان و محصولات جانبی

عمدتاً شامل CH<sub>4</sub> و هیدروکربن های بالاتر می شود.

در اینجا دوباره، برتری (3) CZA-ZrFER برحسب ارائه بالاترین انتخاب DME در حدود 58.2 درصد آشکار است.

جالب توجه است که بالاترین انتخابی DME با بالاترین تبدیل CO در این کاتالیزور همراه است. این مشاهده در

واقع مطابق با مکانیزم اساسی سنتز DME از گاز سنتز است که در آن هیدروژن اضافی تولید شده در واکنش

جابجایی آب و گاز، مسئول تبدیل CO بالاتر است. همه کاتالیزورها، تعادل انتخابی در حدود 34٪ را برای CO<sub>2</sub> با

توجه به سرعت واکنش و واکنش [17] WGS، [18] به جز برای (0) CZA-ZrFER نشان می دهد. غلظت CO<sub>2</sub> در

محصول همچنین نشان می دهد که CO<sub>2</sub> اضافی تشکیل شده در این کاتالیزور قادر به انجام عمل تبدیل به

هیدروژن برای تولید DME از متانول یا تحت شرایط واکنش حاضر (غلظت کم H<sub>2</sub> با نسبت مولی H<sub>2</sub>/CO

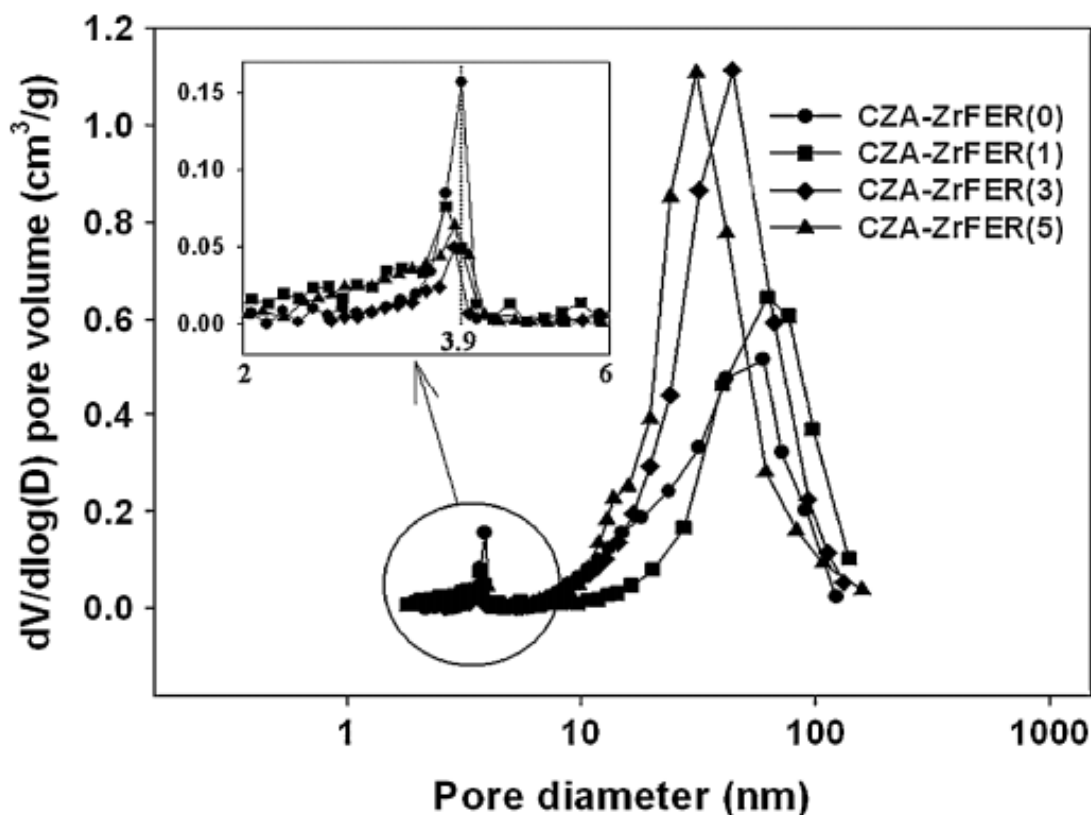


0.93 نیست. از آنجا که CO<sub>2</sub> در نسبت بالاتر H<sub>2</sub>/CO بالاتر از  $3(CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O)$  تبدیل می شود، مقدار CO<sub>2</sub> مصرف شده تحت شرایط موجود، مانند نسبت کم H<sub>2</sub>/CO مولار و غلظت بالای CO<sub>2</sub> به متانول  $CO_2/H_2 = 41/21/38$  (مول درصد) در جریان تغذیه، بی اهمیت تر از مقدار CO<sub>2</sub> تشکیل شده به دلیل واکنش WGS است. فریریت Zr تعدیل شده حاوی ویژگی دووظیفه ای نیز نشان دهنده فعالیت کم برای تشکیل محصول جانبی است. از آنجا که سنتز DME از گاز سنتز یک نوع واکنش متوالی است، فشار جزئی متانول قبلاً تشکیل شده به علت پایین ترین مانع فعال سازی برای مسیر دفع دو مولکول متانول به هم پیوسته در مقایسه با تشکیل متوکسی از دفع متانول می تواند عامل مهمی برای افزایش انتخابی DME باشد. [19] به طور کلی، ژئولیت فریریت دارای یک چارچوب اورتورومبیک حاوی کانالهای یک بعدی با حلقه 10 عضوی و کانالهای یک بعدی با حلقه های 8 عضوی است که به طور عمود متقاطع هستند. این توپولوژی در انتشار آسان واکنش دهنده ها و محصولات مفید است، همانطور که ما قبلاً توسط خودمان گزارش شده است [13] و تعدیل مناسب با Zr می تواند فعالیت کاتالیزوری را با کنترل پراکندگی مس و اسیدیته فریریت بیشتر افزایش دهد. بنابراین، گزینش بالا برای DME در CZA-ZrFER (3) را می توان به غلظت بالایی از متانول شکل گرفته و فعالیت های از دست دادن آب در محل های اسیدی نسبت داد که به درستی توسط رسوب مس ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به اجزای سطح فریریت Zr- تعدیل شده کنترل می شود. دلایل عملکرد برتر CZA-ZrFER (3) به دقت با کمک چندین تکنیک توصیف بررسی شده و نتایج به دست آمده در بخش های 3.2 و 3.3 ارائه شده است.

### 3.2 خواص بافتی و سطحی کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER

توزیع اندازه منافذ کاتالیزور CZA-ZrFER در شکل 1 نمایش داده شده . خواص فیزیکی آنها در جدول 2 خلاصه شده است. تمام کاتالیزورهای CZA-ZrFER دووظیفه ای، نشاندهنده توزیع اندازه منافذ نمایی با مزوفرها با اندازه حدود 30 نانومتر احتمالاً منسوب به ساختارهای درون دانه جزء CZA و ساختارهای حدود 4 نانومتر منسوب به ساختار ذاتی از فریریت ژئولیت برهنه است. این حاکی از آن است که جزء CZA به خوبی بر روی سطح بیرونی

فریریت Zr-تعدیل شده پراکنده شده است. جالب توجه است، حجم منافذ با اندازه حدود 4 نانومتر در نمونه (ریزش در شکل 1) به طور یکنواخت تا حدود WT3٪ اضافه Zr در فریریت کاهش می یابد و دوباره در 5 wt٪ افزایش می یابد. این مورد نشان می دهد که جزء Zr به طور یکنواخت در منافذ داخلی فریریت تا حدود 3٪ وزنی توزیع می شود. با این حال، توزیع آن در محتوای Zr به بالا 5 WT) همگن نیست و عمدتاً در سطح بیرونی فریریت، با اندازه ذرات بزرگ وجود دارد. مساحت سطح CZA-ZrFER (0) به علت  $134.0 \text{ M}^2 / \text{G}$ : به دلیل حضور مزوفرها حدود 3.9 نانومتر است و به  $120.8 \text{ M}^2 / \text{G}$  در CZA-ZrFER (3): کاهش می یابد. این کاهش مساحت سطح از  $364 \text{ M}^2 / \text{G}$  فریریت، در طول آماده سازی کاتالیزور به رسوب جزء CZA و Zr تعدیل شده نسبت داده می شود.



شکل 1. توزیع اندازه منافذ در کاتالیزورهای دو وظیفه ای CZA-ZrFER

## جدول 2

ویژگی های بافتی برای کاتالیزورهای دو وظیفه ای CZA-ZrFER

نماد	مساحت سطح	حجم منفذ	( قطر متوسط منفذ (نانومتر)
CZA-ZrFER(0)	134.0	0.33	26.1
CZA-ZrFER(1)	124.0	0.35	33.1
CZA-ZrFER(3)	120.8	0.56	32.2
CZA-ZrFER(5)	130.9	0.53	26.0

فریریت-H دارای مساحت سطح 364 متر مربع بر گرم و حجم منفذ 0.13 سانتی متر مکعب بر گرم است.

تغییرات متوسط قطر منافذ نشان دهنده یک روند معکوس برای مساحت سطح و کوچکترین قطر منفذ متوسط در حدود 26 نانومتر در CZA-ZrFER (5): مشاهده می شود. حجم بزرگ روزنه در حدود 0.56 cm<sup>3</sup> بر گرم و قطر متوسط منافذ و مساحت سطح 32.2 نانومتر و M2 / G 120.8 به ترتیب در CZA-ZrFER (3): مشاهده شدند. برای دستیابی به فعالیت کاتالیزوری بالا، مقادیر بزرگتر آن خواص با انتقال آسان جرم واکنش دهنده ها و محصولات با سود اضافی برای غلظت بالایی از تشکیل محل فعال مفید است. با خواص بافتی کاتالیزورهای CZA-ZrFER ، اسیدیته و تقلیل اکسید مس، عوامل حیاتی برای به دست آوردن یک فعالیت کاتالیزوری بالا در کاتالیزور دووظیفه ای است. [8-13]

پروفایل های NH<sub>3</sub>-TPD و تعداد محل های اسیدی کاتالیزور CZA-ZrFER را در شکل 2 و جدول 3، به ترتیب خلاصه شده است. نتایج حاصل از NH<sub>3</sub>-TPD نشان دهنده سه قله مختلف، در مناطق از 140-340 (TD1) c، 340-350 c (Td2) و 350-550 c (Td3). با توجه به گزارش های Jin و همکاران [20]. سه قله دفع متمایز آمونیاک وجود دارد که توسط TCD مشخص می شود که به محل های مختلف اسیدی در کاتالیزور دووظیفه ای اختصاص داده می شود. قله TD1 مربوط به محل های اسید می باشد که توسط ماتریس های زئولیت به تنهایی و قله دوم Td2 به گونه کاتالیست موجود در سطح کاتالیزور دووظیفه ای، نسبت داده می شود. با این حال، اوج Td3

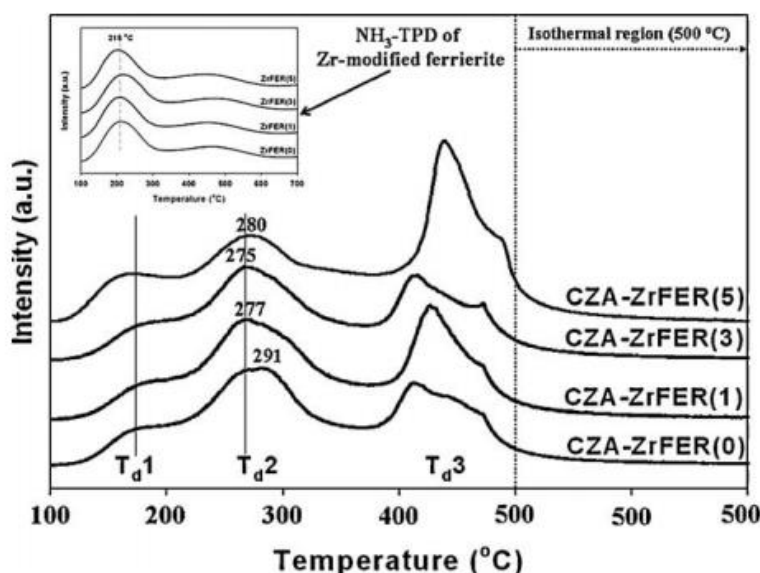
در نمونه های ما به مقدار تکامل H<sub>2</sub>O از جزء اکسید CZA و چارچوب زئولیت فریریت نسبت داده می شود که با تجزیه و تحلیل اضافی طیف سنجی جرمی سازگار تطبیق داده می شود.

### جدول 3

اسیدیته کاتالیزورهای دو وظیفه ای CZA-ZrFER توسط NH<sub>3</sub>-TPD

Catalyst	Acidic sites (mmol NH <sub>3</sub> /g)			T <sub>max</sub> of T <sub>d2</sub> (°C)	Acidic sites (mmol NH <sub>3</sub> /g) <sup>a</sup>
	T <sub>d1</sub>	T <sub>d2</sub>	Total (T <sub>d1</sub> + T <sub>d2</sub> )		
CZA-ZrFER(0)	0.211	1.126	1.337	291	1.457
CZA-ZrFER(1)	0.223	1.090	1.313	277	1.486
CZA-ZrFER(3)	0.209	0.959	1.168	275	1.490
CZA-ZrFER(5)	0.258	0.782	1.040	280	1.375

محل های اسیدی فریریت تعدیل شده Zr قبل از اضافه نمودن اجزای CZA



شکل 2. پروفایل های NH<sub>3</sub>-TPD برای کاتالیزورهای CZA-ZrFER دو وظیفه ای تازه

فریریت تعدیل شده-Zr با بارگذاری های مختلف Zr (قبل از اضافه نمودن اجزای CZA) نیز توسط NH<sub>3</sub>-TPD (پیوست شده در شکل 2) مشخص شد. تعداد محل های اسیدی ضعیف نشان دهنده یک تغییر ساده و ناچیز است، اما درجه حرارت دفع با افزایش محتوای Zr به درجه حرارت پایین تر در حدود 215 c جابجا می شود. TD1 و TD2 که به محل های فعال برای از دست دادن آب متانول نسبت داده می شوند [10، 7-14] به دماهای پایین تر

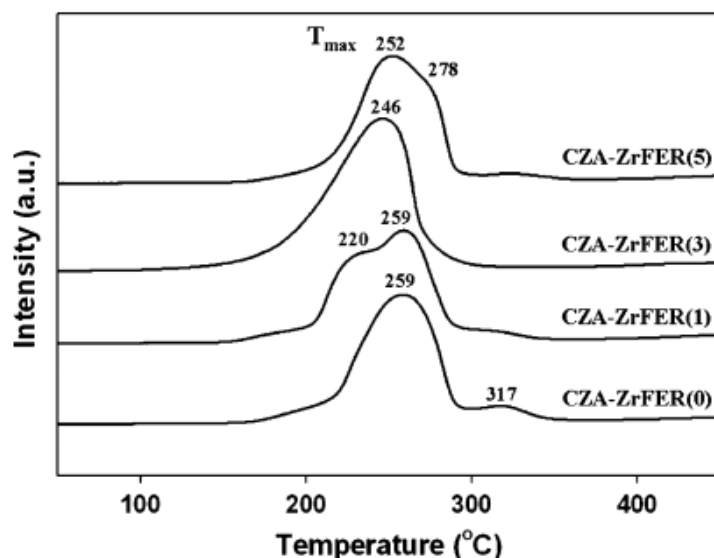
جابجا می شود. دمای دفع Td2 (Tmax) حداقل در: (3) CZA-ZrFER در حدود 275 c و حداکثر در CZA-ZrFER (0): 291. دریافت می شود. محل های اسیدی قوی Td2 احتمالاً مسئول محصولات فرعی و یا تشکیل کک [12-14]، 20، 21 و فعالیت ممکن هیدرولیز DME به متانول [16] است و نشان دهنده حداکثر درجه حرارت در CZA-ZrFER (0) اسیدیته مناسب در (1) CZA-ZrFER و (3) CZA-ZrFER با درجه حرارت دفع کم Td2 به حذف تشکیل محصول جانبی مانند هیدروکربن ها و CO2 کمک می کند. دو قله دفع (TD1 و Td2) در شکل 2 به صورت یکپارچه هستند و مجموع آنها برای محاسبه کمی محل های اسیدی استفاده می شود. این مقادیر در جدول 3 نشان داده شده است. محل اسیدی فریریت تعدیل شده-Zr قبل از اضافه نمودن اجزای CZA نشان دهنده مقدار محل های اسیدی در حدود 1.375-1.490 میلی مول NH3 / G به عنوان یک تابع از محتوای Zr است و محل های اسیدی در فریریت تعدیل شده 3 wt.٪، ماکزیمم هستند. این به معنی این است که تعدیل Zr برای سطح فریریت تا حدود 3 wt.٪ می تواند مقدار محل های اسیدی را کمی با توجه به پراکندگی خوب عناصر Zr پیشرو در سطح فریریت بالا ببرد. محتوای بالاتر Zr در حدود 5 wt.٪، محل های اسیدس را با توجه به تجمع جزء عناصر Zr در سطح بیرونی فریریت کاهش می دهد که توسط تنوع ساختار مزوفر فریریت در شکل 1 تایید می شود. با این یافته ها، تعدیل فریریت Zr، قبل از اضافه نمودن مولفه CZA، همچنین می تواند پراکندگی جزء CZA و کاهش پذیری را توسط تغییر اسیدیته فریریت تغییر دهد.

به منظور درک تغییرات اسیدیته در کاتالیزورهای CZA-ZrFER به عنوان تابعی از محتوای عناصر Zr، NH3-TPD در تمام کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER انجام شد. کل محل های اسیدی (TD1 + Td2) به طور پیوسته از مقدار 1.040 در (5) CZA-ZrFER، با روند مشابه در محل های اسیدی Td2 به 1.337 در (0) CZA-ZrFER کاهش یافت. جالب توجه است که تعداد محل های اسیدی TD1 در (3) CZA-ZrFER حدود 0.209 میلی مول کاتالیزور NH3 / مینیمم می شود که نشان دهنده عملکرد کاتالیزوری بالا است. حضور یک محل قوی اسیدی و فراوانی آن برای کم آبی متانول با توجه به امکان افزایش تشکیل محصول جانبی و هیدرولیز DME برای متانول مفید است. [12-14]، 16، 20، 21. به طور کلی، فراوانی محل های اسیدی در فریریت تعدیل شده-Zr (3 wt.٪

Zr بر روی فریریت) احتمالاً مظهر پراکندگی بالای جزء CZA در طول رسوب همزمان جز CZA در دوغاب ZrFER به (روش اشباع-رسوب همزمان) است و میزان محل های اسیدی کاتالیزور دووظیفه ای CZA-ZrFER توسط مسدود کردن محل های اسیدی سطح فریریت را بیشتر تغییر می دهد همانطور که توسط Silva Flores and da [22] ذکر شده است. مقدار زیادی از محل های اسیدی در فریریت با تعدیل 3% Zr WT و مقدار کل محل کم اسیدی TD1 در (3) CZA-ZrFER این پدیده ها را بر روی نمونه های ما اثبات می کند. علاوه بر این، هیدرولیز DME در متانول می تواند در محل های اسیدی قوی تحت شرایط واکنش حاضر رخ دهد و فعالیت آن را با افزایش قدرت اسیدی زئولیتها افزایش می دهد. انتخاب DME در کاتالیزور دووظیفه ای CZA-ZrFER با مقدار محل های اسیدی TD1 مرتبط است. با افزایش محل های TD1 مربوط به محل های اسیدی سهیم توسط ماتریس زئولیت به تنهایی [20] و قدرت اسیدی Td2، هیدرولیز DME بسیار مطلوب است و در نهایت به نشان دادن گزینش کم DME، به خصوص در کاتالیزور دووظیفه ای (0) CZA ZrFER به تنهایی منجر می شود. بنابراین، کاتالیزور-CZA ZrFER (3)، دارای مقدار متوسط محل های اسیدی (TD1 + Td2) با یک مقدار کمی از محل های اسیدی قوی (دمای پایین دفع Td2) نشان دهنده بالاترین تبدیل CO و انتخاب DME است.

علاوه بر مقدار محل های اسیدی و قدرت اسیدی آنها، تقلیل اکسید مس نیز یک متغیر مهم برای به دست آوردن یک فعالیت کاتالیزوری بالا بر روی کاتالیزور دووظیفه ای است. غلظت بالای متانول تشکیل شده با توجه به کمترین مانع فعال سازی برای مسیر جذب دو مولکول متانول به هم پیوسته می تواند مسئول گزینش بالا در DME در واکنش متوالی در کاتالیزور دووظیفه [19] باشد. علاوه بر این، تعدیل Zr با بارگذاری مختلف در زئولیت فریریت نیز پراکندگی جزء CZA و تقلیل آنها توسط تغییر اسیدیته فریریت ZR - تعدیل شده را تحت تاثیر قرار می دهد. این مورد بیشتر با انجام آزمایشات TPR همانطور که در شکل 3 نشان داده شده است و روش تیتراسیون N2O برای اندازه گیری سطح فلزی و اندازه ذرات کاتالیزور های دووظیفه ای تازه همانطور که در جدول 4 خلاصه شده است، تایید شده است. همه کاتالیزورهای CZA-ZrFER به راحتی زیر 300 c با کاهش تک مرحله در مدت پیش پرداخت با H2 در 250 c به مدت 4 ساعت قبل از آزمون فعالیت به جز برای (0) CZA-ZrFER کاهش یافتند. اوج ماهواره

ای در 317 c روی CZA-ZrFER (0): نشان دهنده توزیع ناهمگون مولفه CZA با تعامل قوی با فریریت زئولیت است. با افزایش محتوای عناصر Zr تا 3 WT% در کاتالیزور CZA-ZrFER، حداکثر اوج کاهش به درجه حرارت پایین تر از 259 تا 246 c منتقل می شود.



شکل 3. مشخصات TPR روی کاتالیزورهای دو وظیفه ای CZA-ZrFER

با این حال، وقتی فریریت با 5 WT% تعدیل می شود، 252 درجه با اوج شانه در حدود 278 c افزایش می یابد. جالب توجه است که دو حداکثر در 220 و 259 c، در کاتالیزور CZA ZrFER(1) مشاهده شد و این مشاهدات همچنین نشان دهنده توزیع ناهمگن جزء CZA در فریریت با تعدیل Zr است. تشکیل ریزساختار همگن با ترکیب شیمیایی مشابه نقش مهمی را در به دست آوردن یک فعالیت کاتالیزوری بالا در سیستم مس / اکسید روی ایفا می کند [23]. [توزیع همگن جزء فعال مانند مس را می توان با توجه به الگوهای کاهش قله های TPR توضیح داد. همانطور که در شکل 3 نشان داده شده است: CZA-ZrFER (3) نشان دهنده یکی از اوج های کاهش شدید در حداکثر درجه حرارت 246 c و دیگر موارد نشان دهنده یک کاهش اوج با اوج شانه در بالای 250 c است. حضور قله های شانه در دمای بالا با کاهش اوج اصلی نشان دهنده توزیع غیرهمگن گونه های مس در جزء CZA، به ویژه برای CZA-ZrFER (1) و CZA-ZrFER (5):. این توزیع همگن گونه های مس در جزء CZA مسئول پخت حذف شده و امکان پراکندگی دوباره ساختارهای میکروسکوپی مس است. دمای کمتر کاتالیزور در 246 c که در

(3) CZA-ZrFER مشاهده می شود، نیز با یک قدرت اسیدی مناسب همراه است که توسط تجزیه و تحلیل-NH<sub>3</sub> TPD به دست آمده است. اگرچه تعدیل Zr برای فریریت قبل از اضافه نمودن مولفه CZA به طور قابل توجهی خواص اسیدی فریریت (شکل 2 و 3) را تحت تاثیر قرار نمی دهد، تعدیل آن با اضافه نمودن مقدار مناسب 3. WT. % Zr با پراکندگی و تقلیل جزء CZA در کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER با توجه به تغییرات اسیدیته منسوب به توزیع های مختلف عناصر Zr در سطح فریریت تغییر می کند، و در نهایت خواص اسیدی از کاتالیزورهای دووظیفه ای پرداخت شده را توسط میزان انسداد محل های اسیدی با جزء [22] CZA تغییر می دهد. بنابراین، پیشنهاد شده است که تعدیل عناصر Zr در محل های اسیدی در فریریت لخت برای کاتالیزورهای مورد بحث در بالا می تواند اسیدیته را بسته به میزان گونه های Zr همگن توزیع شده تغییر دهد و در نهایت منجر به تغییر پراکندگی جزء CZA و تقلیل آن می شود.

جدول 4 مساحت سطح مس و اندازه ذرات در کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER با استفاده از روش

تیتراسیون N<sub>2</sub>O ، XRD و XPS.

Catalyst	N <sub>2</sub> O titration		Metallic copper particle size (nm) <sup>a</sup>	XRD		XPS <i>I<sub>Cu</sub>/I<sub>Al</sub></i> <sup>c</sup>	TOF <sup>d</sup>
	Surface area of copper (m <sup>2</sup> /g)			Particle size of CuO (nm) <sup>b</sup>			
	Before reaction	After reaction	Before reaction	After reaction			
CZA-ZrFER(0)	3.49	0.90	64.2	11.5	12.5	15.86	9.70
CZA-ZrFER(1)	3.11	1.80	72.0	11.4	13.8	8.36	5.82
CZA-ZrFER(3)	3.90	4.23	57.4	11.8	11.9	6.45	3.83
CZA-ZrFER(5)	1.54	0.72	145.4	12.3	13.9	10.55	11.84

A اندازه ذرات مس قبل از واکنش با استفاده از معادله 6000 / (8.92 فلز مس سطح منطقه / کسر مس کاتالیزور گرم) محاسبه شد.

b اندازه متوسط ذرات CuO ، قبل و بعد از واکنش از مقدار عرض کامل در نیمه حداکثر (FWHM) در U = 2 محاسبه شد. 38.68

c نسبت شدت الکترون تجربی مس و آل (ICU / IAI) با تجزیه و تحلیل XPS در کاتالیزورهای دووظیفه ای مورد استفاده قرار گرفته شد.

d (1) TOF با استفاده از نرخ ثابت به دست آمده از تبدیل CO و سطح مس پس از واکنش محاسبه شد.

همانطور که در جدول 4 نشان داده شده است، اندازه ذرات مس فلزی کاهش یافته با استفاده از معادله 6000 /

(8.92) فلز مس سطح منطقه / کسری مس برحسب گرم کاتالیزور [15] (محاسبه شد. از نتایج تیتراسیون N<sub>2</sub>O،



سطح مس فلزی در محدوده  $1.54-3.90 \text{ M}^2$  بر گرم و اندازه ذرات محاسبه شده مس فلزی (DP) در محدوده  $57.4-145.4$  نانومتر است. در  $(3) \text{ CZA-ZrFER}$ ، سطح بزرگتر از  $3.90 \text{ M}^2$  بر گرم و اندازه ذرات کوچکتر از  $57.4$  نانومتر در مقایسه با دیگران نشان داده شده است. تنوع اندازه ذرات مس در کاتالیزور  $\text{CZA-ZrFER}$  دوظیفه ای تازه به خوبی با تغییرات اسیدیتته فریریت  $\text{Zr}$ - تعدیل شده در ارتباط است. با افزایش اسیدیتته فریریت تعدیل شده- $\text{Zr}$ ، پراکندگی جزء  $\text{CZA}$  افزایش می یابد که حاصل آن مساحت سطح بالاتر فلزی و اندازه ذرات کوچکتر مس است. کاهش پذیری آسان اکسیدهای مس با مساحت سطح بالای مس فلزی و قدرت اسیدی متوسط کاتالیزور  $\text{CZA-ZrFER}$ ، مسئول تبدیل  $\text{CO}$  مشاهده شده بالا و گزینش برای  $\text{DME}$  در  $(3) \text{ CZA-ZrFER}$  است.

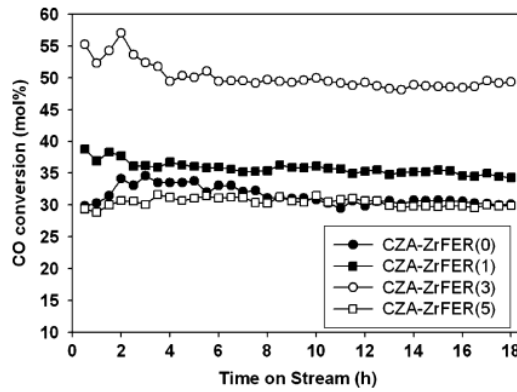
### 3.3 ارتباط بین فعالیت کاتالیزوری و محل های فعال در حالت ثابت

تنوع فعالیت کاتالیزوری در طول 18 ساعت از ارزیابی، همانطور که در شکل 4 نشان داده شده است، نشان می دهد که غیر فعال کردن کاتالیزور  $\text{CZA-ZrFER}$  با تعدیل  $\text{Zr}$ ، بسیار کم است و در آغاز زمان واکنش تثبیت می شود. با کنترل محل های قوی اسیدی روی زئولیت با اضافه نمودن اجزای پایه فلزی، ثبات کاتالیزور می تواند به دلیل جلوگیری از رسوب کربن افزایش یابد. [20] کاتالیزور تعدیل نشده  $(0) \text{ CZA-ZrFER}$  تنها کاهش مداوم در فعالیت از حدود 34٪ تا 30٪ را به مدت 18 ساعت در جریان نشان می دهد. جزء  $\text{CZA}$  برای سنتز متانول به طور گسترده ای توسط اضافه نمودن و تنوع جزء  $\text{Zr}$  برای افزایش پراکندگی مس و تقلیل آن بررسی شده است که به نوبه خود منجر به افزایش فعالیت کاتالیزی می شود. [24,25] عرضه فریریت تعدیل شده- $\text{Zr}$  در تهیه کاتالیزور  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrFER}$  دوظیفه ای در پژوهش حاضر نیز با توجه به ثبات کاتالیزور و انتخاب  $\text{DME}$  اثرات مثبتی را نشان داد.

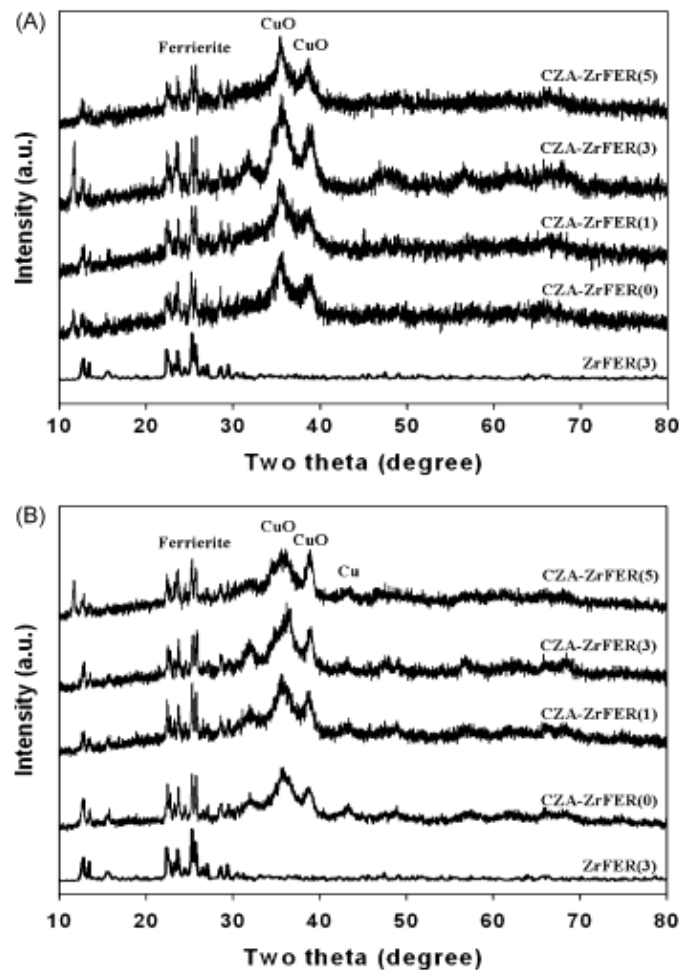
برای درک بیشتر تنوع در فعالیت کاتالیزوری  $\text{CZA-ZrFER}$ ، کاتالیزورهای مورد استفاده توسط تجزیه و تحلیل  $\text{XRD}$ ، اندازه گیری مساحت سطح مس توسط روش تیتراسیون  $\text{N}_2\text{O}$ ،  $\text{XPS}$ ،  $\text{TEM}$  و تجزیه و تحلیل  $\text{DRIFT}$  مشخص شدند. همانطور که در شکل 5 نشان داده شده است، الگوهای پراش اشعه-X برای کاتالیزورهای دوظیفه ای استفاده

شده و تازه؛ نشاندهنده انسجام ساختاری فریریت ها (به خصوص با ظهور قله زیر  $2\theta = 308$ ) در تمام نمونه ها بدون تشخیص Zr با اکسید بود که نشان دهنده پراکندگی خوب با ذرات اندازه کوچک بود.

شکل 4. تبدیل CO با زمان در جریان در کاتالیزورهای دو وظیفه ای CZA-ZrFER



شکل 5. الگوهای XRD برای کاتالیزورهای دو وظیفه ای CZA-ZrFER (A) تازه (B) استفاده شده



دو قله متمایز در  $2\theta = 35.6^\circ$  و  $38.68$  نشان دهنده گونه های به خوبی پراکنده شده  $\text{CuO}$  و قله گسترده  $2\theta = 43.3^\circ$  ناشی از فلز مس است. شدت قله های مربوط به  $\text{CuO}$  و فلز مس به طور مختصر در-CZA (5) افزایش یافت که نشان دهنده تشکیل ذرات CZA بزرگتر در مقایسه با (1) CZA-ZrFER و -CZA (3) ZrFER است. تغییرات اندازه متوسط ذرات از  $\text{CuO}$  به طور قابل توجهی با توجه به نوع کاتالیزور-CZA ZrFER تغییر نمی یابد و در محدوده  $11.4-12.3$  نانومتر برای کاتالیزور های تازه دوظیفه ای همانطور که در شکل (A) 5 نشان داده شده است، و جدول 4 یافت می شود. علاوه بر این، تفاوت در متوسط اندازه ذرات  $\text{CuO}$  بین کاتالیزورهای تازه و استفاده شده (شکل 5 (B)) در (3) CZA-ZrFER کوچکتر است که نشان دهنده حذف پدیده پخت در واکنش STD است. متوسط اندازه ذرات مس محاسبه شده با استفاده از قله های شدید XRD از مقادیر FWHM با توجه به وجود همزمان  $\text{CuO}$  و فلز مس برای از کاتالیزورهای دوظیفه ای استفاده شده و ماهیت آن برای توزیع نابرابر اندازه مناسب مطالعه حاضر نیست و در نتیجه مشخص نمودن بیشتر اندازه گیری سطح مس و اندازه ذرات در حالت کاهش یافته با استفاده از روش تیتراسیون  $\text{N}_2\text{O}$  اتخاذ شد. در کاتالیزورهای CZA-ZrFER تازه، مساحت سطح فلز مس حدود  $3.90 / \text{M}^2$  گرم یافت شد که نشاندهنده اندازه کوچکتر ذرات در  $57.4$  نانومتر در نمونه (3) CZA-ZrFER است همانطور که در جدول 4 نشان داده شده است. با این حال، در محتوای بالای عناصر Zr در (5) CZA-ZrFER، مساحت سطح مس به  $1.54 / \text{M}^2$  کاهش یافت که منجر به اندازه ذرات با طول موج  $145.4$  نانومتر شد. پراکندگی جزء CZA با توجه به میزان افزایش محل های سطح اسیدی و در نتیجه افزایش تعداد محل های با اجزای CZA رسوب آغشته در با فریریت 3 تعدیل شده  $\text{Zr}$ -WT % بسیار بالاتر است. از آنجا که خصوصیات کاتالیزور CZA-ZrFER ممکن است بیشتر نشاندهنده ارتباط با پدیده های واقعی کاتالیزوری باشد، این کاتالیزورهای دوظیفه ای استفاده شده برای اندازه گیری سطح مس و اندازه ذرات پس از کاهش در  $250$  C مشخص شدند و نتایج در جدول 4 نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که سطح مس فلزی و اندازه ذرات دارای ارتباط خوبی با فعالیت کاتالیزوری حالت پایدار است. با توجه به مساحت سطح بالا و اندازه کوچکتر ذرات ( $4.23 / \text{M}^2$  بر گرم و  $53.0$  نانومتر، به ترتیب)، (3) CZA-ZrFER فعالیت کاتالیزوری بالایی را برحسب تبدیل

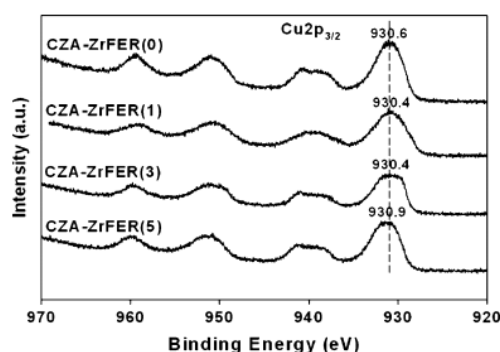
CO و انتخاب DME نشان داد. پخت شدید گونه های مس در CZA-ZrFER (0) و CZA-ZrFER (5) پس از واکنش STD مشاهده شد و آنها در نهایت یک فعالیت کاتالیزوری کم را نشان دادند. کاتالیزورهای دوظیفه ای تعدیل نشده-Zr و 5 درصد وزنی CZA-ZrFER، فعالیت کاتالیزوری کم را نشان می دهد زمانی که آنها یک مساحت سطح فلزی مس کم در حدود 0.90 و  $0.72 \text{ M}^2$  بر گرم و افزایش همزمان اندازه ذرات مس را به نمایش گذاشتند. اندازه ذرات CuO پس از واکنش، از مقدار عرض کامل در نیمه حداکثر (FWHM) در  $2\theta = 38.6^\circ$  محاسبه شد. همانطور که در جدول 4 نشان داده شده است، اندازه ذرات در محدوده 11.9-13.9 نانومتر و اندازه آن در CZA-ZrFER (3) حداقل است که توسط تجزیه و تحلیل TEM و تیتراسیون N2O در پاراگراف های زیر تایید می شود.

طیف فوتوالکترون  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  و  $\text{Zr } 3d_{5/2}$  برای کاتالیزورهای دوظیفه ای استفاده شده در شکل 6 نشان داده شده است و همان انرژی (BE) با تنظیم با مرجع BE برای Al 2s (120.4) تصحیح شد. BE برای  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  در حدود 930 ولت به طور کلی به مس و 933.5 EV به  $\text{Cu}^2+$  با قله های ماهواره ای مشخصه بین 940 و 945 ولت با توجه به روند دگرگونی الکترون اختصاص داده می شود. BE برای  $\text{Zr } 3d_{5/2}$  در 182 EV نشان می دهد که گونه های Zr به صورت  $\text{ZrO}_2$  حضور دارند [8،26،27]. علاوه بر

این، تغییر در BE برای  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  برای کاهش مقدار و حذف شدت اوج ماهواره ای به طور عمده به حضور  $\text{Cu}^+$  و فاز CuO بر روی سطح کاتالیست نسبت داده می شود. حالت اکسید روی عمدتاً در قالب فاز کمبود اکسیژن مانند  $(\text{Zn}^{(2-\delta)+}, 0 < \delta < 2)$  است. علاوه بر این، اثر هم افزایی در سنتز متانول می

تواند شود توسط حضور همزمان، حضور لایه دوبعدی  $\text{Cu}^0-\text{Cu}^+$  به دست آید که باعث مولکولی قوی به جای جذب تجزیه ای CO (برای سنتز متانول فعال نیست) از طریق اهدای الکترون از فلز به  $\text{CO } 2\pi^*$  می شود. اثر هم افزایی آن بیشتر توسط حضور  $\text{Zn}^{(2-\delta)+}$  با توجه به ثبات مس + [27،28] افزایش می یابد. همه

کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER، یک BE متمایز را برای  $Cu\ 2p_{3/2}$  در حدود 930 ولت نشان دادند که نشاندهنده حضور همزمان لایه  $Cu^0-Cu^+$  است. شیفت برای کاهش BE از  $Cu\ 2p_{3/2}$  در ZrFER CZA (3) در مقایسه با CZA-ZrFER (0) و ZrFER CZA (5) بیشتر نشان دهنده لایه به خوبی پراکنده شده  $Cu^0-Cu^+$  دو بعدی است که برای سنتز متانول فعال است و این مورد نیز توسط تیتراسیون  $N_2O$  و تجزیه و تحلیل XRD تایید شده است. علاوه بر بررسی BE، نسبت تجربی شدت الکترون برای مس و  $Al\ (I_{Cu}/I_{Al})$  نیز می تواند با اندازه ذرات مس به خوبی در ارتباط باشد که توسط بسیاری از محققان در زمینه کاتالیزور مبتنی بر کبالت ایجاد شده است [29]. با افزایش نسبت  $ICU / IAI$ ، اندازه ذرات مس با فرض پوشش تک لایه برای گونه های مس کاهش می یابد. اگر چه اندازه محاسبه شده ذرات از نسبت شدت قله XPS به علت حضور ذرات آگلومره شده به خوبی با توزیع ناهمگن همسان نیست، مقادیر  $ICU / IAI$  برخی از سرنخ ها را برای برآورد اندازه ذرات مس نشان می دهد. نسبت مقادیر  $ICU / IAI$ ، که در شکل 6 نشان داده شده است، ( $Cu\ 2p_{3/2}$  و  $Al\ 2s$ ) جدول شماره 4 در مورد نمونه های ما، 8.36، 15.86، 6.45 و 10.55 برای CZA-ZrFER (0):، CZA-ZrFER (1):، CZA-ZrFER (3): و CZA ZrFER. (5) می باشند. مقدار پایین تر  $ICU / IAI$  برای CZA ZrFER (3) نشان دهنده شکل گیری اندازه ذرات مس کوچک با لایه دو بعدی  $Cu^0-Cu^+$  به خوبی پراکنده شده و BE کم به دلیل سطح فریریت اصلاح شده-Zr است. اعتقاد بر این است که پراکندگی خوب گونه های مس با حضور Zn در CZA-ZrFER (3) تا حدی کاهش یافته، مسئول فعالیت سنتز بالای متانول، همراه با اسیدیتته فریریت تعدیل شده-Zr است.

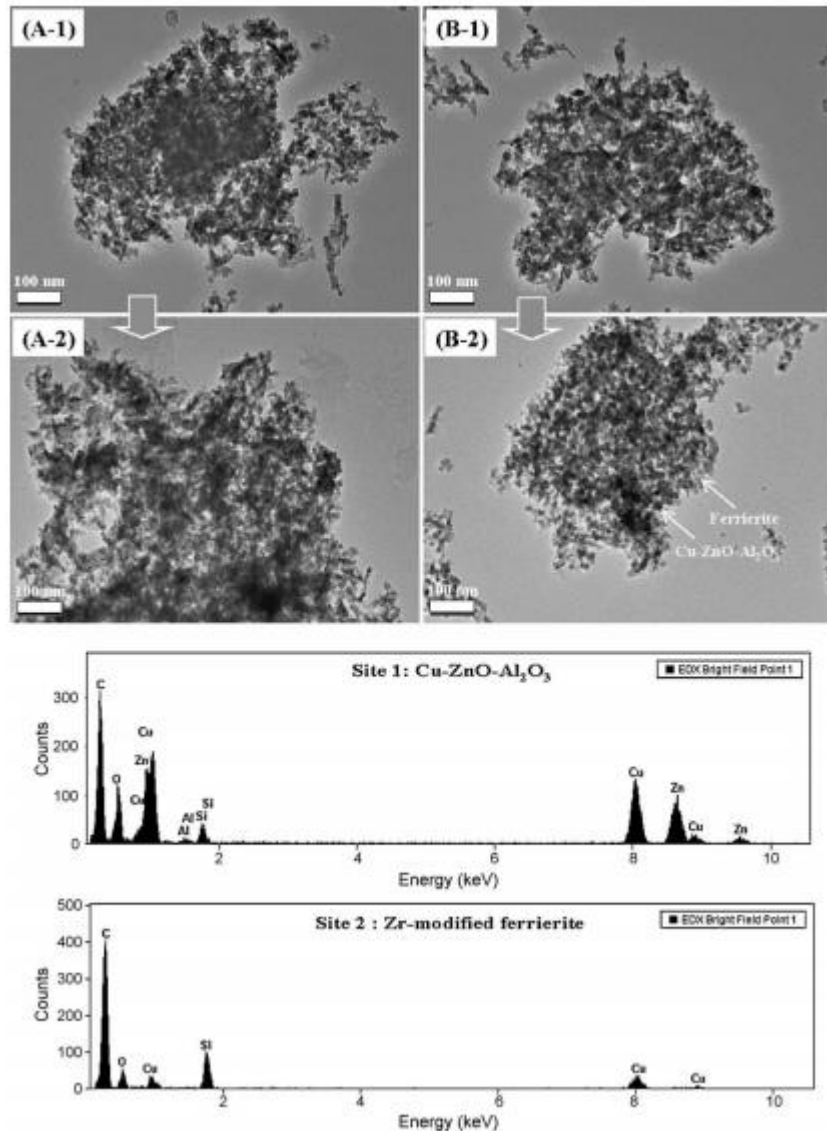


شکل 6. تجزیه و تحلیل XPS برای کاتالیزورهای استفاده شده دو وظیفه ای CZA-ZrFER

برای تایید نتایج روش تیتراسیون N<sub>2</sub>O و تجزیه و تحلیل XPS (نسبت (ICU / IAI))، اندازه ذرات کاتالیزورهای تازه و استفاده شده پس از 18 ساعت از تجزیه و تحلیل های TEM تعیین شد. شکل 7 نشان دهنده اندازه ذرات اجزای CZA و مورفولوژی آنها است. همه کاتالیزورهای دووظیفه ای، حوزه های فشرده نوع گرانول CZA با توزیع ذرات مرکب، با اندازه محدوده بین 10 تا 100 نانومتر را نشان می دهند که در فریریت تعدیل شده-Zr توزیع شده است. به منظور ارائه شواهدی برای پخت جزء CZA، اندازه ذرات کاتالیزور تازه و استفاده شده CZA (0): ZrFER-Zr- (شکل (A-1) و 7 و (A-2) و کاتالیزور CZA ZrFER (3) (شکل (B-1) و 7 و (B-2)) نشان داده می شوند. اندازه ذرات کاتالیزور CZA-ZrFER (3) استفاده شده در مقایسه با یک کاتالیزور تازه زیاد تغییر نمی کند، با این حال، پخت بر روی CZA-ZrFER (0) پس از واکنش به طور قابل توجهی مشاهده شد که آن هم مطابق با نتایج حاصل از تیتراسیون N<sub>2</sub>O است. ذرات CZA در CZA-ZrFER (3) پس از واکنش بسیار کوچکتر از CZA-ZrFER (0) هستند و روند تغییرات اندازه ذرات، مشابه با نتایج حاصل از تیتراسیون N<sub>2</sub>O، XRD و تجزیه و تحلیل XPS است. این ذرات CZA کوچک در 3% WT با فریریت تعدیل شده-Zr به علت تقلیل آسان با یک توزیع همگن جزء CZA با حالت‌های الکترونی مناسب خود که توسط TPR، تیتراسیون N<sub>2</sub>O، XPS و تصاویر TEM بالا تایید شده اند، به فعالیت کاتالیزوری نسبت داده می شوند. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل TEM-EDX همچنین نشان می دهد که ذرات نوع کرومی به جزء CZA در فریریت با تعدیل Zr نسبت داده می شوند. توزیع همگن مس در دانه های CZA احتمالاً مسئول پخت و پراکندگی مجدد ریزساختار مس، به خصوص در CZA-ZrFER (3) است. بنابراین، حتی بعد از تغییرات قابل توجهی در عملکرد کاتالیست، CZA-ZrFER (3) به عنوان بهترین در میان چهار کاتالیزور ظهور می یابد.

طیف DRIFT برای CO جذب شده در کاتالیزور CZA-ZrFER استفاده شده، در شکل 8 نشان داده شده است. باند جذب حدود 2110 سانتی متر را می توان به مولکول CO جذب شده در CuO و 2154 سانتی متر برای Cu<sup>+</sup> اختصاص داد [30]. چگالی الکترون بالا بر روی گونه های کاهش یافته مس می تواند در دسترس بودن

الکترون ها در اوربیتال D را با اهدای الکترون از ذرات فلز به مولکول CO جذب شده را افزایش دهد و در نهایت انرژی پیوند C-O را کاهش دهد و در نتیجه آن را برای کاهش فرکانس CO جابجا نماید. در کاتالیزورهای CZA-ZrFER، فرکانس CO جذب شده برای افزایش محتوای عناصر Zr تا حدود 3٪ وزنی به مقدار کمتر از 2114 تا 2110 سانتی متر جابجا می شود و دوباره به 2110 سانتی متر در (5 CZA-ZrFER) افزایش می یابد. فرکانس پایین تر CO جذب شده در (3) CZA-ZrFER نشان دهنده فعال سازی آسان CO با انرژی فعال سازی کم است. جالب توجه است که کاتالیزور (3) CZA-ZrFER، محل های فراوان مس را نسبت به مواردی نشان می دهد که به مولکول CO جذب شده در فرکانس 2154 سانتی متر اختصاص داده می شود، همانطور که در شکل 8 نشان داده شده است. به طور کلی، فعالیت بالا در سنتز متانول را می توان به حضور لایه دو بعدی  $Cu^0-Cu^+$  با جذب قوی CO بر روی سطح مس [27]، [28] اختصاص داد. بنابراین، انرژی فعال سازی کم CO (فرکانس پایین CO جذب شده) و حضور گونه های  $Cu^0-Cu^+$  عمدتاً مسئول نشان دادن فعالیت بالا در کاتالیزور دووظیفه ای CZA-ZrFER، (3) است.

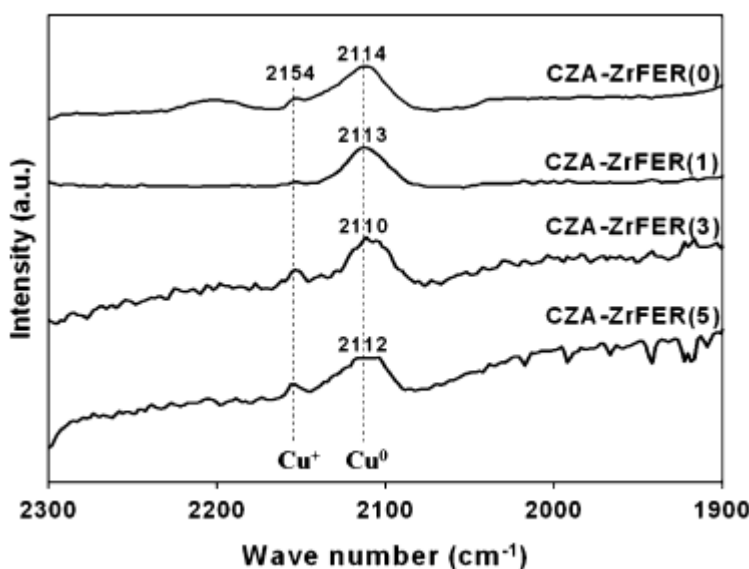


شکل 7. تجزیه و تحلیل TEM برای کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER تازه و استفاده شده (A-1). تازه (B-2)، CZA-ZrFER (0)، (A-2) مورد استفاده قرار گرفته (B-1): CZA-ZrFER (0) تازه (3) CZA-ZrFER (0)، (B-2) (3) CZA-ZrFER استفاده شده.

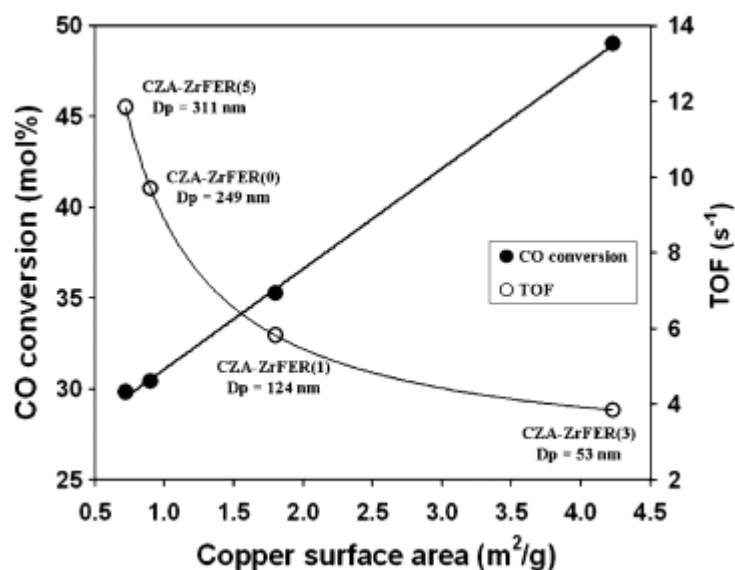
جالب توجه است که مقادیر فرکانس گردشی  $(TOF; s^{-1})$  در کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER (که با استفاده از مساحت سطح مس پس از واکنش به مدت 18 ساعت و نرخ ثابت به دست آمده از تبدیل CO محاسبه شده است) نشان دهنده مقدار حداقل برای CZA-ZrFER 2.79، (3) بود که بالاترین تبدیل CO را نشان داد. مقادیر TOF به طور معکوس با تبدیل CO مرتبط هستند که نشان می دهد که واکنش STD (گاز سنتز برای



(DME) در کاتالیزور دووظیفه ای CZA-ZrFER، نوعی از واکنش حساس به ساختار است در ارتباط است. تبدیل CO و TOF در برابر مساحت سطح مس فلزی کاتالیزور استفاده شده نمایش داده شد و نتیجه در شکل 9 نشان داده شده است. تبدیل CO به صورت خطی با مساحت سطح مس مرتبط است که بدان معنی است که مساحت سطح بالای از مس فلزی برای به دست آوردن یک فعالیت کاتالیزوری بالا مفید است. با این حال، مقادیر TOF در کاتالیزور دووظیفه ای CZA-ZrFER نشان دهنده کاهش سهمی در مقابل افزایش مساحت سطح مس است (کاهش معکوس اندازه ذرات مس). کاتالیزور CZA ZrFER (3)، تبدیل CO را به دلیل مساحت سطح مس فلزی بالاتر از 4.23 نشان داد و اندازه ذرات کوچکتر از 53.0 نانومتر نشان دهنده مقدار TOF 2.79 و بالعکس در مورد کاتالیزور CZA-ZrFER (5) است. همانطور که توسط Blaszkowski و Van Santen [19] گزارش شده است، فشار جزئی متانول قبلاً تشکیل شده می تواند انتخاب DME را با توجه به کمترین مانع فعالسازی برای مسیر شامل جذب همزمان دو مولکول متانول در یک سنتز DME از گاز سنتز توسط یک واکنش متوالی افزایش دهد.



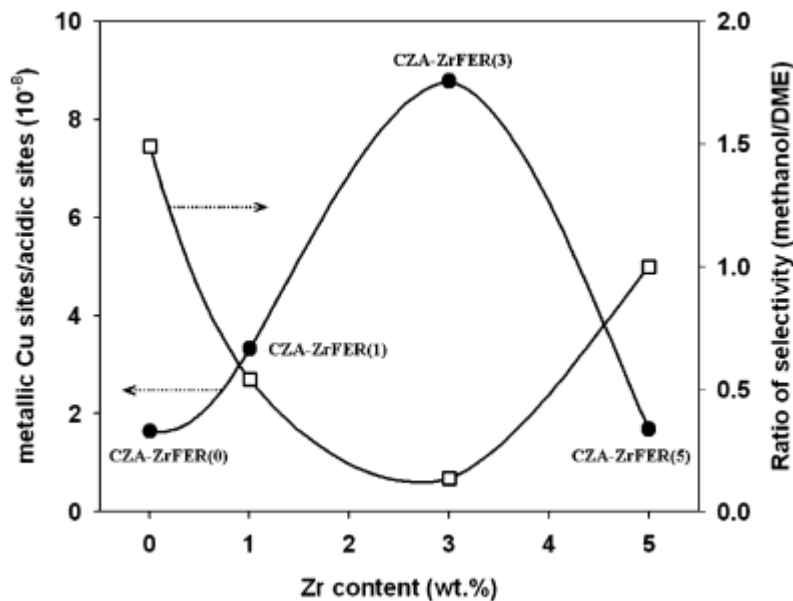
شکل 8. طیف DRIFT برای کاتالیزورهای CZA-ZrFER استفاده شده



شکل 9. همبستگی تبدیل CO و مقدار TOF با توجه به مساحت سطح مس در کاتالیزورهای دو وظیفه ای CZA-ZrFER

علاوه بر این، وجود ذرات CZA بزرگتر بر روی سطح بیرونی فریریت تعدیل شده Zr- در: CZA-ZrFER (5) با توزیع نابرابر گونه های Zr، مسئول حضور محل های اسیدی قوی در مزوفر فریریت حتی پس از رسوب جزء CZA است. این محل ها، محل های مناسبی برای به دست آوردن انتخاب DME بالا و تبدیل CO نیستند، که دلیل آن، مساحت سطح کم مس فلزی و قدرت اسیدی قوی برای جذب آسان دو مولکول متانول برای هیدرولیز DME با توجه به فعالیت بالای ممکن هیدرولیز DME برای متانول است. با ذرات بزرگتر مس، مقدار بالاتر محل های اسیدی قوی تر که توسط درجه حرارت جذب بالای Td2 نشان داده می شود، می تواند با توجه به انسداد کم محل های اسیدی در فریریت تعدیل Zr- به دست آید. علاوه بر این، از آنجا که نرخ ذاتی برای سنتز متانول در گاز سنتز بسیار پایین تر از دست دادن آب متانول برای DME است به [10]، [14]، غلظت بالایی از متانول تشکیل شده در سطوح مس فعال، به عنوان مثال CZA-ZrFER (3) نشان می دهد که مساحت سطح بالای فلز مس، مسئول انتخاب بالای DME است. بنابراین، نرخ تولید بالای DME در کاتالیزور دووظیفه ای CZA-ZrFER (3) عمدتاً به نرخ تولید بالای متانول با یک مساحت سطح بالای فلزی مس و مقدار متوسط محل های اسیدی TD1) و (TD2 با درجه حرارت

دفع کم Td2 نسبت داده می شود، با این حال، نرخ ذاتی آن، توسط تعداد کاهش یافته محل های اسیدی مجاور برای جذب دو مولکول متانول در (3) CZA-ZrFER حذف می شود که توسط رسوب اجزای کوچک CZA حذف می شود. علاوه بر این، هیدروژن اضافی تولید شده توسط واکنش تغییر آب و گاز، تبدیل CO را تسریع می کند و این نیز در توافق با مشاهده شکل گیری بالای CO2 است.



شکل 10 آثار محتوای Zr روی نسبت محل های مس فلزی به محل های اسیدی و نسبت انتخابی (متانول /

(DME)

برای خلاصه نمودن اثرات غلظت Zr در فریریت، نسبت محل های مس فلزی به محل های اسیدی و نسبت انتخابی (متانول/DME) با توجه به غلظت Zr در شکل 10 نشان داده شده است. در غلظت مطلوب Zr، 3 wt. %، نسبت پایین تر انتخاب متانول / DME و نسبت بالاتر محل مس فلزی / محل های اسیدی (TD1 + Td2) مشاهده شد. این نشان می دهد که مولکول های متانول تولید شده بسیار سریعتر و به راحتی به DME تبدیل می شوند. بنابراین، با در نظر گرفتن مقادیر TOF در شکل 9، نشان داده شده است که سرعت تعیین کننده واکنش، به جای از دست دادن آب متانول در کاتالیزور دووظیفه ای CZA-ZrFER، سنتز متانول است. مقدار کم مشاهده شده TOF در CZA-ZrFER(3) به طور عمده به غلظت کم محل های مجاور اسیدی برای کم آبی متانول نسبت داده می شود حتی

اگر نشان دهنده سطح فلزی بالای مس با تقلیل آسان باشد. با این حال، تبدیل CO بالا در (3) CZA-ZrFER را می توان با توجه به واکنش سریع از دست دادن آب متانول به دست آورد که به تولید هیدروژن اضافی با واکنش WGS و در نتیجه افزایش فعالیت هیدروژناسیون CO برای متانول کمک می کند. علاوه بر این، مقادیر بالای TOF با انتخاب پایین DME و تبدیل CO مشاهده شده در (0) CZA-ZrFER و (5) CZA-ZrFER احتمالاً به فعالیت هیدرولیز DME برای متانول در محل های قوی اسیدی و مساحت سطح کم مس نسبت داده می شود که همچنین مسئول غلظت کم متانول در سطح کاتالیزور دووظیفه ایی است. بنابراین، کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER، تعدیل فریریت-Zr، واسطه خواص محل های اسیدی با کاهش محل های اسیدی قوی و با افزایش همزمان پراکندگی اجزای CZA در (3) CZA-ZrFER با تقلیل بالا با اندازه ذرات کوچک است و حالت مناسب گونه های فلزی مس به افزایش تبدیل CO و گزینش DME منتج می شود.

#### 4. نتایج

کاتالیزورهای دووظیفه ای CZA-ZrFER با 3 wt% Zr، فعالیت پایدار در سنتز مستقیم DME را از گاز سنتز با کمبود-H<sub>2</sub> و مشتق شده از توده زیستی نشان داد. عملکرد کاتالیزوری بالا در کاتالیزور دووظیفه ای CZA-ZrFER (3) در مقایسه با کاتالیزورهای دیگر عمدتاً به تقلیل آسان گونه های مس با امکان حضور همزمان گونه های مس  $Cu^+ - Cu^0$  با مساحت سطح فلزی بالا و مقدار متوسط محل های اسیدی و قدرت ضعیف آنها با افزایش توزیع همگن گونه های مس در مس های ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به جزء بعد از تعدیل فریریت Zr نسبت داده می شود که در نهایت منتج به فعالیت های هیدروژنه CO مناسب و عملکرد اسیدی برای آگیری از متانول می شود. فراوانی متانول در سطح کاتالیزور نیز انتخاب DME را در کاتالیزور (3) CZA-ZrFER و تشکیل همزمان هیدروژن اضافی توسط WGS هیدروژنه کردن CO شتاب یافته را افزایش می دهد. علاوه بر این، جزء Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در کاتالیزور (3) CZA-ZrFER می تواند محل های اسیدی قوی در فریریت تعدیل شده-Zr را حذف نماید و در نهایت انتخاب DME با تشکیل محصول جانبی کم را افزایش دهد. علاوه بر این، در پژوهش حاضر، مشاهده شده است که نرخ ذاتی کم (TOF) در (3) CZA-ZrFER، حتی اگر نشان دهنده تبدیل بالای CO باشد، به طور عمده به انسداد

بالای محل های اسیدی فریریت تعدیل شده-Zr توسط تشکیل جزء کوچکتر Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و حذف محل های اسید مجاور برای جذب دو مولکول متانول همزمان نسبت داده می شود.

## References

- [1] (a) T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, *J. Power Sources* 156 (2006) 497–511;  
(b) G. Cai, Z. Liu, R. Shi, C. He, L. Yang, C. Sun, Y. Chang, *Appl. Catal. A* 125 (1995) 29–38.
- [2] (a) M. Ruggiero, G. Manfreda, *Renewable Energy* 16 (1999) 1106;  
(b) M. Nilsson, K. Jansson, P. Jozsa, L.J. Pettersson, *Appl. Catal. B* 86 (2009) 18;  
(c) K. Faungnawakij, Y. Tanaka, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. B* 74 (2007) 144.
- [3] S.D. Kim, S.C. Baek, Y.H. Lee, K.W. Jun, M.J. Kim, I.S. Yoo, *Appl. Catal. A* 309 (2006) 139–143.
- [4] L. Wang, Y. Qi, Y. Wei, D. Fang, S. Meng, Z. Liu, *Catal. Lett.* 106 (2006) 61–66.
- [5] (a) G.X. Jia, H.B. Ma, Y.S. Tan, Y.Z. Han, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2011–2015;  
(b) S. Lee, A. Sardesai, *Top. Catal.* 32 (2005) 197–207.
- [6] M. Ruggiew, G. Manfreda, *Renewable Energy* 16 (1999) 1106–1109.
- [7] J.H. Fei, M.X. Yang, Z.Y. Hou, X.M. Zheng, *Energy Fuels* 18 (2004) 1584–1587.
- [8] K. Sun, W. Lu, F. Qiu, S. Liu, X. Xu, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 243–249.
- [9] J. Xia, D. Mao, B. Zhang, Q. Chen, Y. Tang, *Catal. Lett.* 98 (2004) 235–240.
- [10] D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, Q. Chen, *J. Catal.* 230 (2005) 140–149.
- [11] T. Takeguchi, K.I. Yanagisawa, T. Inui, M. Inoue, *Appl. Catal. A* 192 (2000) 201–209.
- [12] S.H. Kang, J.W. Bae, K.W. Jun, H.S. Potdar, *Catal. Commun.* 9 (10) (2008) 2035–2039.
- [13] P.S. Sai Prasad, J.W. Bae, S.H. Kang, Y.J. Lee, K.W. Jun, *Fuel Process. Tech.* 89 (2008) 1281–1286.
- [14] J.W. Bae, H.S. Potdar, S.H. Kang, K.W. Jun, *Energy Fuels* 22 (1) (2008) 223–230.
- [15] J.W. Evans, M.S. Wainwright, A.J. Bridgewater, D.J. Yong, *Appl. Catal.* 7 (1983) 75–83.
- [16] T.A. Semelsberger, K.C. Ott, R.L. Borup, H.L. Greene, *Appl. Catal. B* 61 (2005) 281.
- [17] K.L. Ng, D. Chadwick, B.A. Toseland, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3587–3592.
- [18] G. Jia, Y. Tan, Y. Han, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1152–1159.
- [19] S.R. Blaszowski, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2292–2305.
- [20] D. Jin, B. Zhu, Z. Hou, J. Fei, H. Lou, X. Zheng, *Fuel* 86 (2007) 2707–2713.
- [21] Y. Fu, T. Hong, J. Chen, A. Auroux, J. Shen, *Thermochim. Acta* 434 (2005) 22–26.
- [22] J.H. Flores, M.I.P. da Silva, *Colloid Surf. A* 322 (2008) 113–123.
- [23] B.L. Kniep, F. Cirgsdies, T. Ressler, *J. Catal.* 236 (2005) 34.
- [24] C. Yang, Z. Ma, N. Zhao, W. Wei, T. Hu, Y. Sun, *Catal. Today* 115 (2006) 222–227.
- [25] J. Sloczynski, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek, *Appl. Catal. A* 310 (2006) 127–137.
- [26] G.X. Qi, X.M. Zheng, J.H. Fei, Z.Y. Hou, *J. Mol. Catal. A* 176 (2001) 195–203.
- [27] Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 3740–3747.
- [28] J. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Fujitani, *Catal. Today* 28 (1996) 223–230.
- [29] (a) A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko, *J. Catal.* 206 (2002) 230–241;  
(b) F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1612–1619.
- [30] H.Y. Chen, L. Chen, J. Lin, K.L. Tan, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1417–1423.