



## تشرف كلية الدراسات العليا و كلية الهندسة بدعوتكم لحضور

### مناقشة رسالة الدكتوراة

#### العنوان

دراسة تجريبية متكاملة ودراسة DFT لفلزات البلاديوم والنيكل مدعومة بأكسيد معدني قابل للتقليل من أجل الهيدروجين الانتقائي للألكينات و عقود الديينز

#### للطالب

توبين شينو

#### المشرف

د.محمد نور الطراونة، قسم الهندسة الكيميائية و هندسة البترول

#### كلية الهندسة

#### المكان والزمان

الخميس 27 أبريل 2023: 2 مساءً

غرفة (0046) مبنى (F1)

#### الملخص

دراسة تجريبية متكاملة ودراسة DFT لفلزات البلاديوم والنيكل مدعومة بأكسيد معدني قابل للتقليل من أجل الهيدروجين الانتقائي للألكينات و عقود الديينز تبحث هذه الأطروحة في سلسلة من الدراسات الموجهة نحو دعم قدرة سيريا لتعمل كمحفز قائم بذاته ، ولتعمل كدعم محفز لتكوينات المحفز المختلفة. تم استخدام نهج النظرية الوظيفية التجريبية والكثافة (DFT) للتنبؤ بشكل حاسم وتصميم المحفزات المحتوية على سيريا. تدين Ceria بالميل التحفيزي إلى القدرة على الخضوع للتبديل في حالة الأكسدة من +4 إلى +3. لتحقيق هذه السمة تتضمن تكوين شواغر الأكسجين على سطح سيريا إما من خلال التأثيرات الجوهرية (تقليل تيار H<sub>2</sub> أو استخدام المجال الكهربائي أو التسخين عند درجة حرارة عالية) أو التأثيرات الخارجية (إضافة المنشطات). باستخدام DFT ، فإن النهج الأخير مفيد في توفير المعرفة المسبقة لمدى ملائمة المنشطات التي يمكن أن تبدأ وظائف الأكسجين على سطح سيريا.

في التقريب الأول ، تمت دراسة تحلل الملوثات البيئية النموذجية على سطح سيريا المعيب. الميثانول (CH<sub>3</sub>SH) مركب عضوي متطاير يشكل مخاطر صحية عالية ويسبب تآكل المعدات في مصافي البترول. تفترض إزالة محتوى الكبريت في المركبات باستخدام محفزات قوية أهمية أساسية من المنظور الصناعي والبيئي. بدافع من الدراسات التجريبية التي تتضمن محفزات أكسيد السيريوم (CeO<sub>2</sub>) ، تم استخدام عيوب سطح CeO<sub>2</sub> مع فراغ أكسجين (Vo) (111 CeO<sub>2</sub>) لاستكشاف كيمياء تحلل الميثانول بناءً على حسابات نظرية الكثافة الوظيفية الأولى (DFT). تعرض الدراسة مسارات تكوين محتملة للمركبات الرئيسية التي تم الإبلاغ عنها تجريبياً ، وهي CH<sub>4</sub> و H<sub>2</sub>S و CO و CO<sub>2</sub> و CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> و COS. يحدث الامتصاص الأولي لـ CH<sub>3</sub>SH عبر انشطارات رابطة C-S أو S-H من خلال حواجز التنشيط المتواضعة. في مسارات التحلل الأولية ، تمثل بقع Vo مواقع حمضية قوية ، وبالتالي تسهل تمزق انشطارات C-S و S-H. يحدث تكوين ثاني أكسيد الكربون من خلال سلسلة من تفاعلات نقل H التي تبدأ من معقد CH<sub>2</sub>\*. تخضع مواقع HS\* و H\* O\* المجاورة لتفاعل انتشار الهيدروجين لإنتاج H<sub>2</sub>S في النهاية بدلاً من الماء. أدت العديد من التفاعلات التي تم فحصها إلى ملء مواقع الأكسجين الشاغرة بذرات S مما يؤدي إلى توليد مراحل CeO<sub>2-x</sub>Sy. هذا الأخير يحمل طابع معدني أنيق. من خلال حدوث كل من آليات نوع Eley-Rideal و Langmuir-Hinshelwood ، تحافظ مراحل CeO<sub>2-x</sub>Sy على النشاط الحفاز. توفر النتائج فهماً ذرياً تفصيلياً لقدرة إزالة الكبريت من أسطح سيريا المستقلة.

استدعت نتائج هذه الدراسة التكوين الفعلي للوظائف الشاغرة على سطح سيريا عن طريق إدراج dopants في شعرية سيريا. تم التحقق من التفعيل الدقيق لهذه المهمة باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية.

لقد حددت الدراسات التجريبية والحسابية كيمياء الاختزال لذرة Ce من خلال إنشاء شواغر أكسجين ، وهي العملية المماثلة عندما يكون سطح سيريا مزيئاً بالكاتيونات لا تزال غير مفهومة جيداً. في حالة توفر مثل هذه النتائج ، يكون التآزر بين الحساب التجريبي وحساب المبدأ الأول نادراً. تتطور مواد النيوبيوم ويتم التحقيق في استخدامها في التحفيز على نطاق واسع نظراً لارتفاع حموضة سطحها واستقرارها الحراري والكيميائي. وبالتالي ، أبلغت هذه الرسالة عن الخصائص الهيكلية والإلكترونية للتكوينات المختلفة لأكاسيد Ce-Nb المختلطة. كان هذا يهدف إلى توضيح العوامل التي تعزز التحسينات الحفازة المحتملة. تمت مناقشة تقييمات العينات من خلال تحليل XRD و FTIR و N<sub>2</sub>-adsorption-desorption و SEM و EDS و TGA. توفر حسابات DFT للمبادئ الأولى ميزات هيكلية لحلول Ce-Nb عند التركيز المنخفض لـ Nb عبر حساب توزيع الشحنة الذرية. تم تأكيد الانكماش في المعلمة الشبكية بعد المنشطات Nb مع كل من نتائج XRD و DFT. يكشف تحليل SEM عن نمو الجسيمات عند تحميل 50٪ بالوزن ، مما يضر بأداء المحفزات. أسست نتائج FTIR رابطة Ce-Nb-O عند 1100 سم<sup>-1</sup> ويؤكد تحليل التحليل الحراري الوزني (TGA) الاستقرار الحراري للسيريا المخدرة Nb. تُظهر ذرات O رباعي السطوح زيادة في القدرة الكهربائية وهذا بدوره يسهل الميل التحفيزي للمادة لأن ذرات O ستظهر تقارباً أعلى للمواد المتفاعلة الممتازة. يعرض CeO<sub>2</sub> بعد Nb doping تضيئاً ملحوظاً في فجوة النطاق ، مما يؤكد التحسن في السلوك التحفيزي. تم العثور على حالات d 4 لـ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> لملء حالات f 4 لـ CeO<sub>2</sub> حول مستوى طاقة Fermi مما يعزز إثارة الإلكترونات لـ CeO<sub>2</sub>. تشير الخصائص الإلكترونية والهيكلية والحرارية التي تم الإبلاغ عنها إلى تطبيقات تحفيزية واعدة للسيريا المروجة للنيوبيوم.

تم إجراء مزيد من التحقيقات من أجل التأكد من الخصائص التحفيزية الواعدة لمحفزات Nb-CeO<sub>2</sub> المصممة. تم اختبار التفاعلات الصناعية ذات الصلة التي تتضمن الهدرجة الانتقائية للألكينات وروابط الدين على أي من دعامات CeO<sub>2</sub> أو Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>.

يؤدي وجود فينيل أسيتيلين (PA) في تيار الستايرين (ST) إلى تسمم المحفز أثناء تفاعل البلمرة ، مما يزيد من تكلفة التشغيل. يعد تحضير محفزات الهدرجة الفعالة منخفضة التكلفة والمستقرة والانتقائية للغاية لـ ST أمراً مناسباً. تم تحضير حمولات مختلفة من معادن النيكل والنيوبيوم المدعومة بأكسيد السيريوم (IV) من خلال طريقة التشريب الرطب الأولي (IWI). تم نمذجة مسارات التفاعل المحتملة باستخدام حسابات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تم تمييز المحفزات لفحص خواصها الفيزيائية والكيميائية. تظهر النتائج تأثيراً جوهرياً لـ Nb على محفزات NiCe. يكشف H<sub>2</sub>-TPR أن Nb يوفر تفاعلاً عالياً مع دعم CeO<sub>2</sub> الذي عزز الوظائف الشاغرة اللازمة للتحول على التبديل السهل في حالات أكسدة Ce من +4 إلى +3. يؤكد تحليل XPS أن سطح العينة المخدرة Nb يشمل O الممتص بكثرة التي بدأتها المواقع الشاغرة على السطح. المحفزات المشبعة بالنيكل نشطة نحو هدرجة PA إذا تم تثبيت محتوى Ni على المحفزات المحددة بواسطة ICP-OES عند 5٪. تحميل النيكل أعلى من هذه القيمة يستنفد مساحة سطح BET ويزيد من حجم بلورة الجسيمات ، مما يؤدي إلى أداء نشاط ضعيف. تظهر المرحلة الغازية PA الهدرجة زيادة مطردة في التحويل مع ارتفاع درجة الحرارة (150 درجة مئوية إلى 300 درجة مئوية). تقتصر المنتجات المرصودة على ستيرين وإيثيل بنزين ، مما يشير إلى عدم وجود أنواع قليلة السيميات. المحفزات ملحوظة: تعرض أعلى تحويل عند القيمة المثلى لمحتوى 5٪ ملحوظة. كانت انتقائية المحفزات تجاه ST أعلى على محفزات Nb حيث وصلت إلى 96٪ و 91٪ على محفزات NbCe 5٪-Ni و NbCe 10٪-Ni على التوالي. ينبع الأداء العالي لمحفزات Nb من آلية انسكاب الهيدروجين التي تنتج للهيدروجين المنشط المنفصل في مواقع Ni النشطة للانسكاب إلى مواقع Nb المجاورة ، مما يحد من تأثير المجموعة لتفاعل Ni-Ni. يكشف تحليل مسار التفاعل

أن انتقال الهيدروجين إلى PA هو طارد للحرارة بمقدار 124.6 كيلو جول / مول. يتطلب امتصاص ST من سطح المحفز قيمة طاقة فقط تبلغ 15 كيلو جول / مول. يعزز الامتصاص السهل لـ ST المتكون من سطح المحفزات الانتقائية بسبب تأثير نقل الإلكترون لـ Nb إلى دعم CeO<sub>2</sub>. تقارن النتائج التي تم الإبلاغ عنها بشكل إيجابي من حيث الأداء مع المحفزات الانتقائية الشائعة الاستخدام لهدرجة PA.

تم فحص تنظيم نشاط المحفزات والانتقائية عن طريق الدعم القابل للاختزال للهدرجة الصناعية ذات الصلة لـ 1,3-بوتادين إلى منتجات بيوتينات أكثر قيمة. تم تحضير محفزات البلاديوم والنيكل والبلاديوم المدعومة على سيريا وتمييزها باستخدام TGA و XRD و H<sub>2</sub>-TPR و H<sub>2</sub>-TPD و XPS و FTIR و N<sub>2</sub> و امتصاص الامتزاز و SEM و EDS ورسم خرائط EDS لفحص خواصها الكيميائية والفيزيائية. تم تحديد مسارات التفاعل التي توجه التفاعل باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تمنح المعالجة المسبقة للعينات H<sub>2</sub> زيادة طفيفة في ثوابت الشبكة وأحجام البلورات ، والتي ترتبط بتكوين شواغر الأكسجين ، والتي بدأت من خلال التغيير في حالات أكسدة السيريا من +4 إلى +3 واستطالة Ce-O رابطة. يؤكد H<sub>2</sub>-TPR أن أكسيد البلاديوم ينخفض وأن أنواع أكسيد النيكل تتفاعل بقوة مع دعم CeO<sub>2</sub>. يُظهر تركيز Ce<sub>3</sub> + الذي تم تحديده بواسطة XPS أن محفزات البلاديوم مزينة بدرجة أكبر بحالة Ce مخفضة مقارنة بمحفزات النيكل والبلاديوم نظرًا لأنواع PdO و NiO التي تتطلب التخفيض. تُظهر المحفزات مساحة سطح BET مماثلة حيث يقدم Pd-Ce<sub>4</sub> أقل قيمة بسبب تراكم الجسيمات ، وهو ما تم تأكيده من تحليل رسم خرائط EDS. يظهر تحويل البوتادين ارتفاعًا ثابتًا مع درجة الحرارة (40 درجة مئوية - 120 درجة مئوية) حتى يتم الوصول إلى التحويل الكامل لجميع المحفزات. يكشف توزيع المنتجات أن محتوى Pd 4% يوجه المنتجات نحو البيوتان عند تجاوز 40 درجة مئوية. يؤدي خفض محتوى Pd والتضمين المتزامن لـ Ni في المحفزات إلى الحفاظ على النشاط. تتميز الآليات التي تم إنشاؤها بواسطة حسابات DFT بحواجز تفاعل منخفضة لخطوات هدرجة السطح المعنية ؛ وبالتالي ، فهي مسؤولة عن درجة الحرارة المنخفضة الملحوظة لنشاط هدرجة السطح. ينشأ التكوين الانتقائي لـ 1 - بيوتين جزئيًا من ارتباطه الأضعف نسبيًا بمواقع النيكل في إشارة إلى مواقع Pd. تستلزم الآليات المعنية حاجز رد فعل أعلى لتكوين 2-بيوتين ؛ في اتفاق مع الملاحظة التجريبية ذات الصلة بتكوينه في درجات حرارة أعلى بالمقارنة مع 1-بيوتين. تثبت النتائج التي تم الإبلاغ عنها وظيفة Ni في نظام محفزات PdNi لهدرجة بوتادين.

أخيرًا ، تم اختبار الهدرجة الانتقائية لـ 1,3-بوتادين على محفزات نيكل مدعومة على Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub> ، تم تحضيرها باستخدام نهج التشريب الرطب الأولي. تم استخدام تقنيات توصيف مختلفة تمتد عبر TGA و XRD و H<sub>2</sub>-TPR و TPO و H<sub>2</sub>-TPD و XPS و FTIR و N<sub>2</sub> و امتصاص الامتزاز و SEM و EDS و EDS لتحليل الخواص الكيميائية والفيزيائية للمحفزات. تم استخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لرسم خريطة لمسارات التفاعل التي تتحكم في تفاعل الهدرجة. تكشف نتائج XRD عن تكوينات أكسيد النيكل ومعادن النيكل للعينة المكلسة والعينة المختزلة ، على التوالي. يُظهر H<sub>2</sub>-TPR أن إدراج أكسيد النيوبيوم في المحفزات يمنح تفاعلًا أقوى للدعم المعدني الذي يعزز درجة حرارة الاختزال السطحي والكتل لأكسيد السيريوم ويؤدي إلى تحسين تكوين Ce<sub>3</sub> + على سطح المحفزات كما تم تأكيده من XPS تحليل.

تم اختبار تحويل 1.3-بوتادين بين 50 درجة مئوية - 300 درجة مئوية وتظهر جميع المحفزات التحويل الكلي حتى عند تحميل أقل من النيكل ، مما يشير إلى النشاط العالي للمحفزات كما تم تأكيده من قياس تردد الدوران (TOF). تفترض إمكانات الانتقائية للمحفزات تكوينًا مختلفًا إلى حد ما لم يتم الإبلاغ عنه مسبقًا لتيار البيوتادين النقي. تُظهر المحفزات انتقائية للبيوتين المتوقعة ولكن بدلاً من تكوين البيوتان ، تم تكوين البروبين والبروبان عند درجة حرارة تفاعل أعلى. لقد اقترحنا آلية التفاعل المحتمل التي تتضمن تحلل 2-بيوتين إلى بروبين وكاربين السطح وتحققنا من الآلية من خلال التحليل الحراري الوزني للمحفزات المستهلكة. يمثل أكسيد النيوبيوم المحتوي على محفزات أعلى مقاومة لفحم الكوك. سيكون هذا بمثابة نتيجة واعدة يتم تطبيقها في تصميم محفزات النيكل للتفاعلات المعرضة لإلغاء تنشيط عالٍ من رواسب الكربون.

**كلمات البحث الرئيسية :** حفاز ؛ سيريا. هدرجة انتقائية DFT. دينيس.