

تأثیر ماده اولیه آلومینیم در سنتز احتراقی نانوکاتالیست CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ برای تولید هیدروژن با استفاده از ریفورمینگ متانول در حضور بخار آب

شهاب مينائى'، محمدحقيقى'، مظفر عبدالهىفر " و حسين عجمين [†]

shahab.minaei@gmail.com - کارشناس ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، shahab.minaei

۲- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، (نویسنده مخاطب)، haghighi@sut.ac.ir

m.abdollahifar@gmail.com - کارشناس ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، m.abdollahifar@gmail.com

h.ajamein@gmail.com ، دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، h.ajamein@gmail.com

(دریافت: ۱۳۹۳/۱/۱۹، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۳/۸/۲، پذیرش: ۹۳/۹/۸)

کاتالیستهای مختلفی برای تولید هیدروژن در محل طی واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب گسترش داده شدهاند. تمامی تلاشها برای تولید کاتالیستی با میزان فعالیت و انتخاب پذیری بالا برای تولید حداکثر میزان هیدروژن و حداقل کربن مونوکسید ممکن معطوف شده است. در این میان، روشهای مختلفی برای بهبود خواص کاتالیستی وجود دارد که میتوان به دو دسته عمده تقسیمبندی کرد: الف) استفاده از بهبوددهندههای مختلف، ب) تغییر در پارامترهای روش سنتز نانوکاتالیست. هدف در این بررسی تعیین اثر ماده پیشساز آلومینا در روش سنتز احتراقی برای سنتز نانوکاتالیست بهبودیافته با ۵ درصد سریا است. برای این منظور دو نمونه با مواد پیشساز بوهمیت و آلومینیوم نیترات سنتز و در ادامه برای تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیستهای سنتزی توسط آنالیزهای RET برای سنتز او در ادامه مرای تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیستهای سنتزی توسط آنالیزهای RET برای منخر و در ادامه شاخصنبودن پیکها در RAT با آنالیز RTF و CMS در الگوهای پراش اشعه X مشاهده شدند و حضور آلومینا به علت شاخصنبودن پیکها در RAT با آنالیز RTF و CMS اثبات شد. تصاویر حاصل از آنالیز RESEM مشخص کرد که ذرات کاتالیست سنتزی در محدوده نانو قرار دارند. همچنین، از آنالیز FESEM مشاهده شدند و دخور آلومینا به علت شاخصنبودن پیکها در RAT با آنالیز RTF و RAT اثبات شد. تصاویر حاصل از آنالیز آلومینا و درانه دراته کاتالیست سنتزی در محدوده نانو قرار دارند. همچنین، از آنالیز FESEM مشاهده شد که سایز ذرات در نمونه با ماده داد که نمونه با ماده پیشساز آلومینیوم نیترات نتایج بهتری به دست آمده است. آزمایشهای عملکردی نیز نشان

كليدواژگان: سنتز احتراقی، ماده اوليه، CuO/ZnO/CeO2/Al2O3، ريفورمينگ متانول، هيدروژن

مقدمه

طی سالیان اخیر که مسائل زیستمحیطی یکی از بزرگترین نگرانیهای جوامع بشری است، یافتن منابع انرژی پاک و گسترش آنها از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از فناوریهای دوستدار محیط زیست تولید انرژی الکتریسیته با استفاده از پیلهای سوختی است که در این میان پیلهای سوختی پلیمری الکترولیت غشایی (PEMFC) ^۲ برای مقیاسهای کوچک و وسایل نقلیه، منبع تولید انرژی مناسبی بهشمار میآید[۱-۴]. اگرچه پیلهای سوختی بهدلیل عدم تولید گازهای خروجی بسیار مورد توجهاند، ولی بهعنوان سوخت، نیازمند گاز هیدروژنی هستند که بهلحاظ حملونقل و ذخیره با مشکلات عدیدهای روبهروست. اگرچه ترکیبات هیدروژندار فلزی را میتوان برای حملونقل هیدروژن بهکار برد، اما تاکنون ظرفیت ذخیرهسازی قابل توجهی از خود به نمایش نگذاشتهاند[۵۰۶]. یکی از روشها برای حل این مشکلات تولید هیدروژن در محل است. ریفورمینگ الکلها و ترکیبات هیدروکربنی این اجازه را به ما میدهد تا هیدروژن در محل تولید کنیم، که مشکلات مذکور را خل میکند. اگرچه متان در حال حاضر سوخت اساسی تولید هیدروژن در مقیاس صنعتی است، از دیگر منابع حاوی هیدروژن در می مینوره به مین از در حال حاضر سوخت اساسی تولید هیدروژن در مقیاس صنعتی است، از دیگر منابع حاوی هیدروژن در میفورمینگ الکلها و ترکیبات هیدروکربنی این اجازه را به ما میدهد تا هیدروژن در محل تولید کنیم، که مشکلات مذکور را نیز می توان به عنوان خوراک واکنش استفاده کرد، که از میان آنها متانول ویژگیهای منحصر به فردی برای تولید هیدروژن در

^{1.} Polymer electrolyte membrane fuel cells

محل دارد[۷-۱۷]. متانول با تک اتم کربن خود سادهترین ساختار را در میان الکلها دارد. غیبت پیوند C-C انجام فرایند ریفورمینگ را در دماهای پایین (Č -۳۰۰–۲۰۰) تسهیل میکند. این بازه دمایی در مقایسه با دمای ریفورمینگ سایر سوختهای رایج همچون متان و اتانول بسیار پایین است [۱۱،۸-۱۱۴]. همچنین، متانول قابلیت امتزاج پذیری بالایی با آب داشته و قابل تجزیه در محیط زیست است؛ در شرایط اتمسفری به شکل مایع بوده و نسبت هیدروژن به کربن بالایی دارد[۱۶،۱۵،۵]. فرایند ریفورمینگ متانول با بخارآب در کنار واکنش اصلی ریفورمینگ، شامل واکنشهای جانبی تجزیه متانول و عکس گاز- آب' نیز می شود [۱۴]. در کنار متانول و آب واکنش نداده، محصول واکنش ترکیبی از هیدروژن، کربن دی اکسید و مقادیر اندکی کربن مونواکسید است. چون هیدروژن تولیدی بهعنوان خوراک پیل سوختی کاربرد دارد، واضح است که حد بالای کربن مونوکسید تولیدی بایستی کمتر از ۱۰ppm شود، در غیر این صورت، کاتالیست آند پیل سوختی دماپایین را غیرفعال میکند[۱۷]. این امر اهمیت عملکرد کاتالیست را در واکنش برجسته میکند. در حالت ایدئال، کاتالیست بایستی برای تولید مقادیر بیشتر هیدروژن بهشدت فعال بوده و برای امکان صرفنظرکردن از میزان کربن مونوکسید تولیدی، بهشدت انتخاب پذیر باشد و در پایان پایداری طولانی مدت داشته باشد. کاتالیستهای مسبنیان، بهعلت فعالیت و انتخاب پذیری بالایی که دارند، بهعنوان کاتالیستهای رایج فرایند ریفورمینگ متانول با بخار شناخته می شوند، در حالی که دارای مشکل کلوخه شدن در دماهای بالایند[۱۸،۱۶]. در مقایسه با کاتالیستهای مسبنیان، کاتالیستهای گروه ۸-۱۰ انتخاب پذیری مشابه، با پایداری مناسبتر، اما میزان هیدروژن تولیدی کمتری دارند[۲۳]. رایجترین گروه کاتالیستی برای فرایند ریفورمینگ متانول با بخارآب، کاتالیستهای مسبنیان هستند که روشهای مختلفی برای بهبود فعالیت کاتالیستی آنها مطرح است. برخی بر روی استفاده از انواع پروموترها متمرکز شدهاند، در حالی که عدهای بر روی تاثیر روش سنتز تمرکز کردهاند [۲۴،۱۶].

با توجه به این که تحقیقات اندکی جهت بررسی سنتز کاتالیستهای فرآیند ریفورمینگ متانول بهروش احتراقی صورت گرفته است و از آنجا که تغییر در نوع پیش سازها اثر چشمگیری بر روی نحوه تشکیل کاتالیستها در سنتز احتراقی بر جای می گذارد، که تاکنون نیز مورد مطالعه قرار نگرفته اند، در این مقاله، کاتالیستهای این فرآیند بهروش احتراقی سنتز و نوع پیش ساز آلومینیوم مطالعه شده است. در این بررسی دو نمونه از نانوکاتالیست های این فرآیند بهروش احتراقی سنتز و نوع پیش ساز آلومینیوم معالعه شده است. در این بررسی دو نمونه از نانوکاتالیست های این فرآیند بهروش احتراقی سنتز و نوع پیش ساز آلومینیوم سنتز شده اند؛ با این تفاوت که در نمونه (الف) از بوهمیت (AIOOH) و در نمونه (ب) از آلومینیوم نیترات (AINO3.9H2O) به عنوان ماده پیش ساز آلومینا در تهیه ژل اولیه استفاده شده است. تفاوت این دو نمونه در مراحلی است که برای تولید فاز آلومینا طی می شود. در نمونه (الف) بوهمیت وارد واکنش با اوره نشده و واکنش آب گیری بوهمیت به آلومینا با استفاده از دمای بالای فرآیند احتراق و به صورت تکمیلی در مرحله پسافراوری^۲ نانوکاتالیست سنتزی طی عمل کلسیناسیون صورت می گیرد. بوهمیت طی واکنش گرماگیر آب گیری به ترتیب با افزایش دما به فازهای شبه پایدار مختلفی از آلومینا تبدیل می شود [۲۵]. AIOOH – γ-AI2O3 – δ-AI2O3 – 0-AI2O3 – α-AI2O3

در نمونه (ب)، ماده پیش ساز آلومینا یعنی آلومینیوم نیترات مستقیما وارد واکنش با سوخت احتراق، یعنی اوره، شده و همان طور که در قسمت مکانیسم تشکیل نانوکاتالیست شرح داده می شود، یون های تشکیل شده افزایش پیدا می کند که باعث اختلاط بهتر و در نتیجه یکنواختی بیشتر پودر سنتزی می شود. علاوه بر این، با توجه به نسبت ثابت اوره به نیترات، با افزایش محتوای نیترات مقدار اوره مصرفی نیز افزایش می یابد. با افزایش اوره مصرفی به عنوان منبع تشکیل گازهای حاصل از احتراق، می محتوای نیترات مقدار اوره مصرفی نیز افزایش می یابد. با افزایش اوره مصرفی به عنوان منبع تشکیل گازهای حاصل از احتراق، ساختار محتوای نیترات مقدار اوره مصرفی نیز افزایش می یابد. با افزایش اوره مصرفی به عنوان منبع تشکیل گازهای حاصل از احتراق، ساختار متخلخل تری از نمونه (ب) به نسبت نمونه (الف) انتظار می ود. در حالت کلی، با توجه به مطالب ارائه شده، انتظار می ود در حالت کلی، با توجه به مطالب ارائه شده، انتظار می ود در حالت کلی، با توجه به مطالب ارائه شده، انتظار می ود در حالت کلی، با توجه به مطالب ارائه شده، انتظار می ود در حالت کلی، با توجه به مطالب ارائه شده، انتظار می ود در حالت کلی، با توجه به مطالب ارائه شده، انتظار می ود نمونه (ب) نتایج بهتری از خود به نسبت نمونه (الف) به نشان دهد. برای اطمینان از صحت مراحل سنتز و همچنین می ود نمونه (ب) نتایج بهتری از خود به نسبت نمونه (الف) به نشان دهد. برای اطمینان از صحت مراحل سنتز و همچنین می می و در نمونه ها، از آنالیزهای BT-IR، EDX ،FESEM، FESEM، شکل دهی و ارزیابی شد. آزمایش عملکردی تحت شرایط اتمسفری، در بازه دمایی [°] ۲۰۰ ۲۰۰ و GHSV=10000 cm³/g_{cat} می و ارزیابی شد.

^{1.} Reverse water-gas shift reaction

^{2.} Post treatment

مواد و روشها

مواد مورد استفاده در سنتز

نمونههای سنتزی متشکل از اجزای اولیه نیترات مس ۳ آبه، نیترات روی ۳ آبه، نیترات سریا ۶ آبه، آلومینیوم نیترات ۹ آبه و آلومینیوم هیدروکسید در محلول اولیه به ترتیب بهعنوان منبع مس، روی، سریا و آلومینیوم در نانوکاتالیست سنتزیاند. کلیه مواد اولیه مذکور بههمراه اوره CO(NH₂)2، بهعنوان سوخت سنتز احتراقی، از شرکت مرک آلمان تهیه شدهاند و بدون فراوری مجدد، مستقیماً در سنتز استفاده شدهاند. در مراحل سنتز از آب مقطر دی یونیزه نیز استفاده شده است.

روش سنتز

در این تحقیق، از روش سنتز احتراقی اوره نیترات برای بررسی اثر ماده پیش ساز آلومینا بر روی خواص نانوکاتالیستهای سنتزی استفاده شده است. در شکل ۱ نمودار فرایندی مراحل سنتز آورده شده است. در ابتدا، برای تهیه بوهمیت (AIOOH) بهعنوان منبع آلومینا در نمونه سنتزی، آلومینیوم تریهیدروکسید در دمای ۴۰۰° به مدت ۴ ساعت فراوری شد. سپس، محلول آبی حاوی نیترات مس ۳ آبه، نیترات روی ۳ آبه و نیترات سریا ۶ آبه بهترتیب با درصدهای وزنی ۴۵، ۴۰ و ۵ درصد برای نمونه (الف) با بوهمیت فرآوری شده و برای نمونه (ب) با نیترات آلومینیوم ۹ آبه و اوره به عنوان سوخت سنتز احتراقی به مدت ۴۵ دقیقه مخلوط می شوند، تا محلول یکنواخت به دست آید. سپس، محلول به دست آمده بهمنظور تبخیر آب و تشکیل ژل در حین همزدن در ۲[°]۸۰ حرارت داده می شود. ژل حاصل در کوره مافلی ^۲ در دمای ۲[°]۰۰۰ قرار داده شد تا شروع به جوشیدن و سپس احتراق کند و پودر متخلخل حاصل از سنتز احتراقی تشکیل شود.



شكل ۱- سنتز احتراقي نانوكاتاليست CuO/ZnO/CeO2/Al2O3 با استفاده از ماده اوليه AlOOH و نيترات

¹ Muffle furnace

در پایان، برای اطمینان از خروج ترکیبات آلی از پودر حاصل، نمونه ها در دمای C[°]۴۰۰ به مدت ۳ ساعت در محیط هوا کلسینه میشوند و پودر حاصل برای آزمایش عملکرد کاتالیستی شکلدهی میشود. برای بررسی اثر ماده پیشساز آلومینیوم بر روی خواص نانوکاتالیست سنتزی دو نمونه با درصد وزنی ثابت ۴۵/۴۰/۵۱ با ماده پیشساز متفاوت آلومینیوم تهیه شدند، که در نمونه (الف) از AIOOH و در نمونه (ب) از نیترات آلومینیوم ۹ آبه بهعنوان ماده اولیه آلومینا استفاده شده است.

روشهای تعیین خصوصیات

ساختار کریستالی نانوکاتالیستهای سنتزی با استفاده از دستگاه XRD مدل زیمنس D5000 با سرعت روبشی ¹-s ۰/۰۴ در محدوده "90-10=20 مطالعه شد. مورفولوژی و ساختار سطح نمونهها توسط آنالیز FESEM با دستگاه هیتاچی S-4160 مشاهده و ارزیابی شد. سطح مخصوص نانوکاتالیست با جذب 2ⁿ در دمای هیدروژن مایع¹ با استفاده از دستگاه Tall (Quantachrome) BET مشاهده (chembet-3000 اندازه گیری شد. پیش از اندازه گیری، گاز هر نمونه در دمای C^{*} ۱۱۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه تخلیه شده است. برای تعیین گروههای عاملی سطح، اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR,UNICAM4600) در محدوده عدد موج ¹-۴۰۰۰ دm⁻¹ انجام گرفت. از آنالیز توزیع انرژی اشعه ایکس (EDX)، مدل (VEGA\/TESCAN) مجهز به آشکارساز BSE برای تحلیل عناصر موجود بر روی سطح به صورت محلی استفاده شد.

روش ارزيابي عملكرد نانوكاتاليستهاي سنتزى

نمودار جریانی سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیستی (شکل ۲) در حالت کلی شامل ۳ بخش تزریق گاز خوراک، آزمایش راکتوری و قسمت آنالیز گازهای محصول خروجی است. خوراک ورودی به راکتور شامل آب و متانول با نسبت آب به متانول ۱/۵ (مولی) است. برای تأمین این نسبت از آب و متانول بهعنوان خوراک، گاز آرگون پس از عبور از دبیسنج الکترونیکی با دبی ثابت ۷۰ میلی لیتر بر دقیقه از مخلوط آب و متانول درون محفظه شیشهای اشباع کننده عبور و بهعنوان گاز حامل نسبت مورد نیاز از آب و متانول را با خود حمل می کند.

فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب درون راکتور شیشهای U شکل با بستر ثابت به قطر داخلی ۵ میلیمتر، تحت فشار اتمسفریک انجام میشود. پیش از شروع فرایند، کاتالیستهای سنتزی در معرض جریان گازی حاوی ۱۵ درصد هیدروژن و آرگون به مدت ۳ ساعت احیا شدند. برای بررسی تأثیر دما بر عملکرد اکسیدهای نانوساختار سنتزی، مقدار ۰/۴ گرم از کاتالیستهای شکلدهی شده درون راکتور بارگذاری و از سامانه کورهای با سیستم کنترل دمایی الکترونیکی برای حرارتدهی در بازه دمای C^{**}و کاز آرگون بهعنوان گاز حامل برای آنالیز گازهای محصول خروجی از راکتور استفاده شد.

نتايج و بحث

تعيين خصوصيات نانوكاتاليستهاى سنتزى

آناليز XRD

نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونههای سنتزی CZCA با مواد پیش ساز آلومینیوم نیترات و بوهمیت در شکل ۳ آورده شده است. با به کارگیری این آنالیز میتوان اثر ماده پیش ساز آلومینا را بر روی بلورینگی و فازهای کریستالی نانوکاتالیست سنتزی بررسی کرد. با مقایسه الگوهای XRD نمونههای سنتزی با الگوهای XRD استاندارد میتوان مشاهده کرد که فازهای اکسید فلزی مربوطه به درستی شکل گرفته اند. همان گونه که میتوان مشاهده کرد، پیکهای شاخص CuO (Sub-1268) (JCPDS

^{1.} Liquid hydrogen temperature

^{2.} Flame Ionization Detector

^{3.} Thermal Conductivity Detector

در ۲۵های ۲۵/۳ و ۲۸/۹ درجه و پیکهای شاخص ZnO (۲۰۵۰-۵۰۰ ای ICPDS) در ۲۵های ۲۰۱/۲ و ۳۶/۴ درجه در هر دو نمونه نشاندهنده حضور فاز کریستالی CuO بهعنوان فاز فعال و ZnO به عنوان تقویت کننده در ساختار نانو کاتالیست سنتری است. بهعلت همپوشانی پیکهای شاخص اکسید سریا (۲۰۵۵-۲۰۰ : ICPDS) در ۲۵های ۲۹/۲ و ۶/۶۸ با پیکهای شاخص اکسید روی نمیتوان با این پیکها به حضور سریا در ساختار نانو کاتالیست استناد کرد، ولی پیک شاخص موجود در ۲۰۵ برابر ۲۸/۸ درجه در نمونه (الف) با ماده پیشساز بوهمیت مشاهده میشود، در حالی که در نمونه (ب) پیک مربوطه مشاهده نمیشود. عدم مشاهده پیک مربوطه را میتوان به پراکندگی بالای سریا در نمونه سنتری با ماده پیشساز آلومینیوم نیترات، بهعلت محتوای نیترات بالاتر در ژل اولیه، نسبت داد. متاسفانه، بایستی به این نکته اشاره کرد که پیک شاخص آلومین در الگوهای بهدست آمده مشاهده نمیشود که میتواند به علت مقدار کم آن و پراکندگی بالای آن به نسبت سایر اکسیدهای فلزی موجود و یا ساختار آمورف آن باشد[۲۶–۲۸]. همچنین، میتوان عدم مشاهده پیک مربوط به فاز اسپینل اکسید فلزی موجود و یا ساختار آمورف آن باشد[۲۶–۲۸]. همچنین، میتوان عدم مشاهده پیک مربوط به فاز اسپینل اکسیدهای در الگوهای بهدست آمده مشاهده نمیشود که میتواند به علت مقدار کم آن و پراکندگی بالای آن به نسبت سایر اکسیدهای فلزی موجود و یا ساختار آمورف آن باشد[۲۶–۲۸]. همچنین، میتوان عدم مشاهده پیک مربوط به فاز اسپینل اکسید در الگوهای به عدم تشکیل یا مقادیر کم آن نسبت داد. با توجه به مطالعات گذشته، عدم تشکیل آن محتمل تر است، چرا که مداقل دمای لازم برای تشکیل فاز اسپینل ۲[°] در حالت که حداکثر دمایی که نمونههای سنتزی تحمل کرده است، حداقل دمای لازم برای تشکیل فاز اسپینل ۲[°] در حالت کلی، میتوان به این نکته نیز اشاره کرد که استفاده از ماده پیشساز آلومینیوم در ایک کلمیناسیون ۲[°] در در ماده کرده است، در حالی که حداکثر دمایی که نمونههای سنتزی تحمل کرده است، در مای کلسیناسیون ۲[°] در داست کاری میتوان به این نکته نیز اشاره کرد که استفاده از ماده پیشساز آلومینیوم نیترات باعث افزایش پراکندگی فاز فعال و اکسیدهای فلزی نسبت به نمونه با ماده پیشساز بوهمیت شده، چرا که به ازای



Figure 2. Experimental setup for activity test of synthesized CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming

شکل ۲-سامانه ارزیابی عملکرد نانوکا تالیست CuO/ZnO/CeO2/Al2O3 برای تولید هیدروژن با استفاده از ریفورمینگ متانول در حضور بخار

شهاب مینائی، محمدحقیقی، مظفر عبدالهیفر و حسین عجمین



Figure 3. XRD patterns of CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ nanocatalyst synthesized using various precursors: (a) AlOOH and (b) nitrate شكل ٣- آناليز XRD نانوكاتاليست CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ سنتزى با استفاده از ماده اوليه متفاوت: (الف) AlOOH و (ب) نيترات

آناليز FESEM

مورفولوژی و مشخصات سطح نانوکاتالیست سنتزی را بهصورت محلی میتوان با آنالیز FESEM ^۱ بررسی کرد که در شکل ۴ نتایج حاصل از این آنالیز در دو مقیاس بزرگنمایی ۲ میکرون و ۲۰۰ نانومتر ارائه شده است. با مقایسه تصاویر میتوان مشاهده کرد که با بهکارگیری ماده اولیه آلومینیوم نیترات، سایز ذرات نسبت به ماده اولیه بوهمیت کاهش پیدا کرده است. با توجه به محتوای نیترات بالا در ژل اولیه نمونه با ماده اولیه آلومینیوم نیترات و نسبت اوره به نیترات ثابت در فرایند احتراق، میزان اوره مصرفی در ژل اولیه نسبت به نمونه با ماده اولیه بوهمیت بیشتر خواهد بود. در نتیجه میزان گازهای حاصل از احتراق در نمونه (ب) بیشتر خواهد بود و ساختار متخلخلتری به خود خواهد گرفت. در نتایج حاصل نیز میتوان مشاهده کرد که در نمونه (ب) که اندازه ذرات به مورت یکنواختتری توزیع شده و ساختار کلوخهای به خود نگرفتهاند. همچنین، بایستی به این نکته نیز اشاره داشت که اندازه ذرات در هر دو نمونه در مقیاس نانو قرار دارد.



Figure 4. FESEM images of CuO/ZnO/CeO2/Al2O3 nanocatalyst synthesized using various precursors: (a) AlOOH and (b) nitrate شكل ۴- آناليز FESEM نانوكاتاليست CuO/ZnO/CeO2/Al2O3 سنتزى با استفاده از ماده اوليه متفاوت: (الف) AlOOH و (ب) نيترات

^{1.} Field emission scanning electron microscopy

آناليز EDX

آنالیز طیفسنجی تراکم انرژی (EDX)^۱ برای هر دو نمونه برای مقایسه میزان پراکندگی اکسیدهای فلزی بر روی سطح بهصورت محلی، در شکل ۵، آورده شده است. همه عناصر مورد استفاده در مراحل سنتز را میتوان توسط این آنالیز مشاهده کرد. مقایسه میان ترکیب درصد اکسید نانوساختار سنتزی و ژل اولیه، درستی مراحل سنتز را تصدیق میکند. حضور فاز آلومینا که در طیف XRD قابل مشاهده نبود را میتوان با مشاهده آلومینیوم بهصورت عنصری در نتایج حاصل از این آنالیز اثبات کرد. همچنین، میتوان میزان پراکندگی را با استفاده از این آنالیز بررسی کرد. از روی این آنالیز میتوان به پراکندگی مناسب عناصر مس بهعنوان فاز فعال و سریا بههمراه روی، بهعنوان بهبوددهنده خواص کاتالیستی، اشاره کرد. هیچگونه تجمع ذرات و کلوخهشدن مشاهده نمیشود و ذرات از توزیع مناسبی روی سطح برخوردارند.

آناليز سطح ويژه BET

با توجه به انجام واکنش روی سطح نانوکاتالیستهای غیرهمگن، یکی از خواص مهم در نانوکاتالیستها سطح مخصوص است. با استفاده از دستگاه اندازه گیری سطح مخصوص ^TBET این ویژگی برای هر دو نمونه ارزیابی شد. برای نمونه (الف) با ماده پیشساز بوهمیت سطح مخصوص برابر ۱۹/۷ m²/gr و برای نمونه (ب) با ماده پیشساز آلومینیوم نیترات سطح مخصوص پیشساز ۲۵/۰ m²/gr گزارش شده است. همانطور که در ارزیابی نتایج حاصل از آنالیز FESEM نیز اشاره شد، با توجه به میزان اوره مصرفی بیشتر در نمونه (ب) انتظار تشکیل ساختار متخلخل تر و در نتیجه سطح مخصوص بالاتر می دفت.



Figure 5. EDX analysis of CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ nanocatalyst synthesized using various precursors: (a) AlOOH and (b) nitrate شكل ۵- آناليز EDX نانوكاتاليست CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ سنتزى با استفاده از ماده اوليه متفاوت: (الف) AlOOH و (ب) نيترات

1. Energy-dispersive X-ray

2. Brunauer, Emmett and Teller

آناليز FTIR

آنالیز FTIR^۱ برای تعیین گروههای عاملی سطحی، گروههای فلزی و پیوند OH موجود در نمونه کاربرد دارد. آنالیز FTIR نمونههای سنتزی در بازه عدد موج¹-۴۰۰۰ cm¹ در شکل ۶ آورده شده است. عموما پیکهای موجود در بازه ¹⁻۴۰۰۰ cm تا ۶۷۵ مربوط به پیوندهای فلزی است، که در هر دو نمونه پیکهای مربوط به این بازه با شدت مناسب مشاهده می شوند. پیک مشاهده شده در ¹⁻۵۲ ۵۱۲ مربوط به حضور ZnO بوده و پیوند O-Cu-O سبب به وجود آمدن پیکهایی در حدود ¹⁻۵۰۰۰ و مشاهده شده در ¹⁻ ۱۳۸۴ مربوط به حضور ZnO بوده و پیوند O-Cu-O سبب به وجود آمدن پیکهایی در حدود ¹⁻۵۰۰۰ و ¹⁻ ۱۳۸۴ شده است. همچنین، پیک در نزدیکی عدد موج ¹⁻۵۲ ۲۰ ۲۰ به عنوان مشخصه آلومینا معرفی می شود. برخی پیکهای ریز در بازه ¹⁻ ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰ تیز مشاهده می شود که به CO₂ و O₂H جذب شده توسط سطح و O₂H موجود در ساختار نمونه بستگی دارد[۲۹–۳۱]. پیکهای پیرامون ¹⁻۲۰۰۰ ۱۲۰۰۰ و ¹⁻۳۲ ۲۵۰۰ و ۲۰۰۰ ۲۰۰۰ به پیوند H-O و پیکهای پیرامون عدد موجهای ¹⁻۲۲۵ ۲۰۱۰ و ۲۰۰۲ به حضور CO₂ ارتباط دارد[۲۳–۳۲]، که هر دو می توانند ناشی از رطوبت و CO2 موجود در محیط پیرامون آنالیز باشند[۳۵].





مكانيسم تشكيل نانوكاتاليست CuO/ZnO/CeO2/Al2O3 به روش احتراقي اوره- نيترات

اساس روش سنتز احتراقی بر مفاهیم ترموشیمیایی مورد استفاده در زمینه سوخت و مواد منفجره است[۳۶]. با توجه به اینکه سایز ذرات، تخلخل و بلورینگی پارامترهای مهم در خواص نانوکاتالیستها بهشمار میآیند روش سنتز احتراقی روش مطلوب بهنظر میرسد. با استفاده از این روش ساختار همگن با سایز اندازه ذرات کوچک و تخلخل بالا بهدست میآید. با توجه به دمای بالای احتراق، نیازی به مرحله کلسیناسیون در مراحل سنتز وجود ندارد. محلول اولیه حاوی نیتراتهای فلزی به همراه سوخت و مقداری آب است. کلیه سوختهای مورد استفاده در این روش سنتز دو هدف اصلی را پی می گیرد: الف) بهعنوان منبع کربن و هیدروژن که طی عمل احتراق H₂O و 2O₂ و گرما آزاد میکند؛ ب) کمپلکسهایی را با یونهای فلزی ایجاد میکند که اختلاط کاتیونها در محلول اولیه را تسهیل میکنند[۳۷].

^{1.} Fourier transform infrared

اوره، بهعلت داشتن دو نوع گروه آمینی در ساختار شیمیایی خود، بهعنوان عامل یکنواخت کننده محلول بهحساب میآید. همزمان با تبخیر آب محلول برای تشکیل ژل، اوره بهعنوان سوخت سنتز احتراقی طی دو مرحله تجزیه میشود. در مرحله اول اوره برای تثبیت PH محلول در حین تبخیر آب به آمونیاک و آب تجزیه میشود. مرحله دوم در حین حرارتدادن به ژل از طریق واکنش زیر رخ میدهد:

 $CO(NH_2)_2 \ \rightarrow \ HCNO \rightarrow \ C_2H_5N_3O_2$

همزمان با تجزیه اوره که به آن اشاره شد، نیتراتهای فلزی به Me(OH) و HNO3 تجزیه می شوند:

 $Me(NO_3)_x + xH_2O \Leftrightarrow Me(OH)_x + xHNO_3$

یونهای حاصل از اکسیدهای فلزی از رسوب گروههای هیدروکسید جلوگیری میکنند [۲۸]:

 $Me(OH)_x + C_2H_5N_3O_2 \rightarrow Me(C_2H_5N_3O_2)_2^{-2} + x OH^-$

سپس، با استفاده از گرمای حاصل از احتراق اوره واکنش زیر اتفاق میافتد:

 $CO(NH_2)_2 + 1.5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + N_2, \qquad \Delta H^\circ = -129.90 \text{ kcal/mol}$

و ترکیبات مطلوب طی واکنش های زیر به دست می آیند:

 $\begin{array}{l} Ce(NO_3)_3 + (7/3)CO(NH_2)_2 \rightarrow CeO_2 + (23/6)N_2 + (7/3)CO_2 + (14/3)H_2O\\ Cu(NO_3)_3 + (5/3)CO(NH_2)_2 \rightarrow CuO + (19/6)N_2 + (5/3)CO_2 + (10/3)H_2O\\ Zn(NO_3)_3 + (5/3)CO(NH_2)_2 \rightarrow ZnO + (19/6)N_2 + (5/3)CO_2 + (10/3)H_2O\\ 2Al(NO_3)_3 + (5)CO(NH_2)_2 \rightarrow Al_2O_3 + (8)N_2 + (5)CO_2 + (10)H_2O \end{array}$

واکنش آخر برای حالتی است که از نیترات آلومینیوم بهعنوان ماده پیشساز آلومینیوم در ساختار نانوکاتالیست استفاده می شود. در این حالت میزان نیترات استفاده شده افزایش خواهد یافت که با توجه به نسبت ثابت اوره به نیترات، میزان اوره مصرفی نیز افزایش خواهد یافت.

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست CuO/ZnO/CeO2/Al2O3 در تولید هیدروژن

برای بررسی و مقایسه عملکرد نانوکاتالیستهای سنتزی، مقدار یکسان از هر نمونه درون راکتور بارگذاری کرده و در بازه دمایی °۲۰۰–۱۸۰ با گام افزایشی °۲۰ ارزیابی شدند. برای مقایسه میزان تبدیل بهصورت تابعی از دما بهصورت نمودار ستونی در شکل ۷ آورده شده است.



Figure 7. Comparison of methanol conversion over CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ nanocatalyst synthesized using various precursors. شکل ۲- مقایسه تبدیل متانول روی نانوکاتالیست CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت

همانطور که انتظار میرفت، پراکندگی مطلوب اکسیدهای فلزی در نمونه سنتزشده با ماده پیشساز آلومینیوم نیترات و همچنین اندازه ذرات کوچکتر در کنار ساختار متخلخل آن سبب شده است که تبدیل بیشتری داشته باشد.

مقایسه عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در توزیع محصولات

توزیع محصولات حاصل از فرایند ریفورمینگ متانول با بخارآب بر روی نانوکاتالیستهای سنتزی در شکل ۸ برای هر دو نمونه آورده شده است. با مقایسه میان نمودارها میتوان مشاهده کرد که میزان هیدروژن تولیدی بهعنوان محصول هدف در نمونه (ب) در دماهای پایین نسبت به نمونه (الف) بیشتر بوده است. از طرفی، برای نمونه (ب) در دماهای پایین تر میتوان CO را بهعنوان محصول نامطلوب مشاهده کرد که با افزایش دما میزان آن نیز افزایش مییابد. در حالت کلی میتوان بیان کرد که نمونه با ماده اولیه آلومینیوم نیترات نتایج مطلوب تری از خود به نمایش گذاشته است.

مكانيسم ريفورمينگ متانول با بخار آب روى نانوكاتاليست CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃

متانول بههمراه آب بهعنوان خوراک واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب، گازهای هیدروژن، کربندیاکسید و کربنمونوکسید تولید میکند که کربن مونوکسید بهعنوان محصول جانبی شناخته میشود. از آنجا که فاز فعال مس واکنش تعادلی گاز آب را نیز تسریع میکند، کربندیاکسید تولیدی طی واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب، طی واکنش عکس گاز آب به کربنمونوکسید و آب تبدیل میشود.

 $\rm CO_2 + H_2 \rightarrow \rm CO + H_2O$ توليد كربنمونوكسيد (واكنش عكس گاز آب)

واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب بر روی نانوکاتالیست CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ با جذب و تجزیه سطحی آب و متانول آغاز میشود. گروه متوکسی (CH₃O) بهعنوان اولین گونه تشکیل میشود. فصل مشترک میان مس با اکسیدهای فلزی ممکن است رفتار دوگانهای داشته باشد. با حضور آنیونهای O و سایتهای خالی O، ابتدا واکنش دیهیدروژناسیون بر روی اکسید فلزی اتفاق میافتد. در همین حال Cu مسئول دفع اتمهای H برگشتی از اکسید فلزی است. بنابراین، تاکید بر این است که فصل مشترک میان مس با اکسیدهای فلزی بهعنوان سطح فعال برای جذب تجزیهای متانول است[۳۹،۳۸]. احیا توسط جریان گاز هیدروژن پیش از تست عملکرد کاتالیستی نیز تشکیل سایتهای اکسیژن سطحی را ترویج می کند[۴۰]. در کنار گروه متوکسی، فرمات (CHOO) یکی از گونههای مرسوم در حد واسطهای تشکیل یافته طی واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب است. کانالهای واکنشی مختلفی برای تبدیل متوکسی به فرمات پیشنهاد شده است که شامل واکنش کانیزارو¹ فرمالدئید(HCHO)، دی هیدروژناسیون گونه دی اکسی متیلن(OHOH) و اکسیژاسیون دی اکسی متیلزارو¹ میشود[۴۰, ۲۲]، که در چرخه مکانیسم پیشنهادی واکنش گروه متوکسی با سایت O واکنش شده و گونه دی اکسی میشود[۴۰, ۲۲]، که در چرخه مکانیسم پیشنهادی واکنش گروه متوکسی با سایت O وارد واکنش شده و گونه دی اکسی میشود[۴۰, ۲۲]، که در چرخه مکانیسم پیشنهادی واکنش گروه متوکسی با سایت O وارد واکنش شده و گونه دی اکسی میشود[۴۰, ۲۲]، که در چرخه مکانیسم پیشنهادی واکنش گروه متوکسی با سایت O وارد واکنش شده و گونه دی اکسی میشود را شکل میدهد. سپس، طی واکنش دی هیدروژناسیون دی اکسی متیلن گونه فرمات تشکیل میشود. فرمات تولیدی

 $\text{HCOO}^* \rightarrow \text{CO}_{2(S)} + \text{H}^*$ واکنش تولید کربن دی اکسید از فرمات

بهعنوان محصول واکنش، CO₂ از سطح کاتالیست دفع، و سایتهای H با یکدیگر واکنش داده و هیدروژن را بهعنوان محصول مطلوب تولید میکنند. با توجه به حضور CO و آب در محیط واکنش شرایط برای تولید کک بهعنوان عامل غیرفعال کننده موقت کاتالیست و واکنش ککزدایی با توجه به حضور آب مهیاست.

 $\begin{array}{l} \mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2 \rightarrow \mathrm{CO} + \mathrm{H}_2 \mathrm{O} \\ \\ \mathrm{2CO} \rightarrow \mathrm{C(S)} + \mathrm{CO}_2 \end{array}$

واکنش بودوارد ['] واکنش ککزدایی

1. Cannizzaro reaction

2. Boudouard reaction



Figure 8. Comparison of product distribution over CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ nanocatalyst synthesized using various precursors: (a) AlOOH and (b) nitrate

شکل ۸- مقایسه توزیع محصولات روی نانوکاتالیست CuO/ZnO/CeO2/Al2O3 سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت: (الف) AlOOH و

(ب) نیترات



Figure 9. Reaction mechanism for steam methanol reforming over CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ nanocatalyst Cu30Zn30Ce30Al10 شکل ۹- مکانیزم ریفورمینگ متانول با بخار آب روی اکسید نانوساختار

نتيجهگيرى

روش های گوناگونی برای سنتز کاتالیستهای مورد استفاده در تولید هیدروژن پیلهای سوختی از متانول مایع بهکار گرفته شده است. در این میان، روش احتراقی بهدلیل خواص جالبی نظیر سادگی، سریعبودن و حذف برخی مراحل سنتز، که در روشهای متداول وجود دارد، توانسته نظر بسیاری از محققان را به خود جلب کند. در این مقاله، تلاش شده تا به مطالعه سنتز کاتالیستهای فرآیند ریفورمینگ متانول با بخار آب به روش احتراقی پرداخته شود و در این بین اثر استفاده از پیشسازهای کاتالیستهای منتزی مانولی بخان ما به خود جلب کند. در این مقاله، تلاش شده تا به مطالعه سنتز کاتالیستهای فرآیند ریفورمینگ متانول با بخار آب به روش احتراقی پرداخته شود و در این بین اثر استفاده از پیشسازهای مختلف آلومینیوم در کیفیت کاتالیستهای سنتزی ارزیابی شود. لذا، آنالیزهای فیزیکی شیمیایی گوناگونی بر روی کاتالیستهای سنتزی انجام گرفته و سپس کارایی کاتالیستهای سنتزی در فرآیند ریفورمینگ متانول با بخار آب مطالعه شده است. نتایج محاصل از آنالیز مالله در کنار آنالیزهای منتزی در فرآیند ریفورمینگ متانول با بخار آب مطالعه شده است. نتایج حاصل از آنالیز ملک در کنار آنالیزهای مای داد که طبق انتظار، با افزایش محتوای اوره در ژل اولیه، بهعلت افزایش میزان مده اند. نتایج حاصل از آنالیز ملک و کندو که منتران داد که طبق انتظار، با افزایش محتوای اوره در ژل اولیه، بهعلت افزایش میزان نیترات در نمونه (ب) سنتزی در نقل کامش ییدا کرده است و همچنین ساختار متخلخل تری به وجود آند در نوزه میان نیز در قسمت افزاین میزان میزان میزان در نوبه یود آمان داد که طبق انتظار، منافرد با افزایش محتوای اوره در ژل اولیه، بهعلت افزایش میزان نیترات در نمونه (ب) ساختار متخلخل تری به بهبود پراکندگی اکسیدهای فلزی در نمونه (ب) پی برد، که این رفتار میزان نیز در قسمن از آنالیز ملکای یود تری موان به بهبود پراکندگی اکسیدهای فلزی در نوبه مای به بهر به کرده، در را به میزان تبدیل نتایج بهتری ار نه به های سوخی مره (باله کرده، در را به وجود یونهای فلزی تبدیل بغری میزان نسبت داد. در را به وجود یونهای فلزی تشدی به میزان نمیزان تبدیل بهزی تبای می را به میزان تبدیل به میزان نتایج بهتری را به ورد ورد وردی به بیلهای سوختی، نمونه (اله کرده، در را به ورد به نمایش گذارده و میزان CO تولیدی کمتری نسبت به نمونه (ب) دارد. البته، با توجه، بمری راله کرده، در

تشكر و قدردانی

منابع

- 1. G. Cacciola, V. Antonucci, and S. Freni, "Technology Update and New Strategies on Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, 100, pp. 67-79, 2001.
- 2. J. M. King and M. J. O'Day, "Applying Fuel Cell Experience to Sustainable Power Products," *Journal of Power Sources*, 86, pp. 16-22, 2000.
- 3. D. Ramirez, L. F. Beites, F. Blazquez, and J. C. Ballesteros, "Distributed Generation System with PEM Fuel Cell for Electrical Power Quality Improvement," *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, pp. 4433-4443, 2008.
- 4. C. Stone and A. E. Morrison, "From Curiosity to "Power to Change the World"", Solid State Ionics, 152-153, pp. 1-13, 2002.
- 5. G. A. Olah, A. Goeppert, and G. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: the Methanol Economy*, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2009.
- P. V. Snytnikov, S. D. Badmaev, G. G. Volkova, D. I. Potemkin, M. M. Zyryanova, V. D. Belyaev, and V. A. Sobyanin, "Catalysts for Hydrogen Production in a Multifuel Processor by Methanol, Dimethyl Ether and Bioethanol Steam Reforming for Fuel Cell Applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, pp. 16388-16396, 2012.
- 7. S. Ahmed and M. Krumpelt, "Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, pp. 291-301, 2001.
- 8. Y. Choi and H. G. Stenger, "Fuel Cell Grade Hydrogen from Methanol on a Commercial Cu/ZnO/Al2O3 Catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, 38, pp. 259-269, 2002.
- 9. A. S. Damle, "Hydrogen Production by Reforming of Liquid Hydrocarbons in a Membrane Reactor for Portable Power Generation-Model Simulations," *Journal of Power Sources*, 180, pp. 516-529, 2008.
- D. G. Loffler, K. Taylor, and D. Mason, "A Light Hydrocarbon Fuel Processor Producing High-Purity Hydrogen," Journal of Power Sources, 117, pp. 84-91, 2003.
- 11. D. L. Hoang, S. H. Chan, and O. L. Ding, "Hydrogen Production for Fuel Cells by Autothermal Reforming of Methane over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support," *Journal of Power Sources*, 159, pp. 1248-1257, 2006.
- 12. J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, and S. Hao, "Hydrogen from Steam Reforming of Ethanol in Low and Middle Temperature Range for Fuel Cell Application," *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, pp. 1075-1081, 2004.

- S. Tosti, A. Basile, F. Borgognoni, V. Capaldo, S. Cordiner, S. Di Cave, F. Gallucci, C. Rizzello, A. Santucci, and E. Traversa, "Low Temperature Ethanol Steam Reforming in a Pd-Ag Membrane Reactor: Part 1: Ru-Based Catalyst," *Journal of Membrane Science*, 308, pp. 250-257, 2008.
- 14. N. Katiyar, S. Kumar, and S. Kumar, "Comparative Thermodynamic Analysis of Adsorption, Membrane and Adsorption-Membrane Hybrid Reactor Systems for Methanol Steam Reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, pp. 1363-1375, 2013.
- A. Basile, A. Parmaliana, S. Tosti, A. Iulianelli, F. Gallucci, C. Espro, and J. Spooren, "Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming Carried out in Membrane Reactor on Cu/Zn/Mg-Based Catalyst," *Catalysis Today*, 137, pp. 17-22, 2008.
- C.-Z. Yao, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, G.-S. Wu, Y. Cao, W.-L. Dai, H.-Y. He, and K.-N. Fan, "Effect of Preparation Method on the Hydrogen Production from Methanol Steam Reforming over Binary Cu/ZrO2 Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 297, pp. 151-158, 2006.
- N. Bundaleska, D. Tsyganov, R. Saavedra, E. Tatarova, F. M. Dias, and C. M. Ferreira, "Hydrogen Production from Methanol Reforming in Microwave "Tornado"-Type Plasma," *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, pp. 9145-9157, 2013.
- C.-Y. Huang, Y.-M. Sun, C.-Y. Chou, and C.-C. Su, "Performance of Catalysts CuO-ZnO-Al2O3, CuO-ZnO-Al2O3-Pt-Rh, and Pt-Rh in a Small Reformer for Hydrogen Generation," *Journal of Power Sources*, 166, pp. 450-457, 2007.
- 19. A. M. Karim, T. Conant, and A. K. Datye, "Controlling ZnO Morphology for Improved Methanol Steam Reforming Reactivity," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, pp. 5584-5590, 2008.
- 20. B. Lindström and L. J. Pettersson, "Hydrogen Generation by Steam Reforming of Methanol over Copper-Based Catalysts for Fuel Cell Applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, pp. 923-933, 2001.
- 21. J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, and T. Ioannides, "Production of Hydrogen via Combined Steam Reforming of Methanol over CuO-CeO2 Catalysts," *Catalysis Communications*, 5, pp. 231-235, 2004.
- 22. J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, and T. Ioannides, "Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis of Steam Reforming of Methanol over Cu-Based Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, pp. 490-496, 2009.
- 23. E. S. Ranganathan, S. K. Bej, and L. T. Thompson, "Methanol Steam Reforming over Pd/ZnO and Pd/CeO2 Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 289, pp. 153-162, 2005.
- H. Jeong, K. I. Kim, T. H. Kim, C. H. Ko, H. C. Park, and I. K. Song, "Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol in a Micro-Channel Reactor Coated with Cu/ZnO/ZrO2/Al2O3 Catalyst," *Journal of Power Sources*, 159, pp. 1296-1299, 2006.
- 25. S. J. Wilson, "The Dehydration of Boehmite, γ-AlOOH, to γ-Al2O3," *Journal of Solid State Chemistry*, 30, pp. 247-255, 1979.
- 26. R. Khoshbin and M. Haghighi, "Urea-Nitrate Combustion Synthesis and Physicochemical Characterization of CuO-ZnO-Al2O3 Nanoparticles over HZSM-5," *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 28, pp. 1967-1978, 2012.
- 27. R. Khoshbin and M. Haghighi, "Preparation and Catalytic Performance of CuO/ZnO/Al2O3/Clinoptilolite Nanocatalyst for Single-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas as a Green Fuel," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, pp. 4996-5003, 2013.
- R. Khoshbin, M. Haghighi, and N. Asgari, "Direct Synthesis of Dimethyl Ether on the Admixed Nanocatalysts of CuO-ZnO-Al2O3 and HNO3-Modified Clinoptilolite at High Pressures: Surface Properties and Catalytic Performance," *Materials Research Bulletin*, 48, pp. 767-777, 2013.
- 29. F. Rahmani, M. Haghighi, and P. Estifaee, "Synthesis and Characterization of Pt/Al2O3-CeO2 Nanocatalyst Used for Toluene Abatement from Waste Gas Streams at Low Temperature: Conventional vs. Plasma-Ultrasound Hybrid Synthesis Methods," *Microporous and Mesoporous Materials*, 185, pp. 213-223, 2014.
- M. Parvas, M. Haghighi, and S. Allahyari, "Degradation of Phenol via Wet-Air Oxidation over CuO/CeO2-ZrO2 Nanocatalyst Synthesized Employing Ultrasound Energy: Physicochemical Characterization and Catalytic Performance," *Environmental Technology*, 35, pp. 1140-1149, 2014.
- P. Estifaee, M. Haghighi, N. Mohammadi, and F. Rahmani, "CO Oxidation over Sonochemically Synthesized Pd-Cu/Al2O3 Nanocatalyst Used in Hydrogen Purification: Effect of Pd Loading and Ultrasound Irradiation Time," *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, pp. 1155-1165, 2014.
- P. Estifaee, M. Haghighi, A. A. Babaluo, N. Rahemi, and M. Fallah Jafari, "The Beneficial Use of Non-thermal Plasma in Synthesis of Ni/Al2O3-MgO Nanocatalyst Used in Hydrogen Production from Reforming of CH4/CO2 Greenhouse Gases," *Journal of Power Sources*, 257, pp. 364-373, 2014.
- 33. S. Allahyari, M. Haghighi, A. Ebadi, and S. Hosseinzadeh, "Ultrasound Assisted Co-Precipitation of Nanostructured CuO-ZnO-Al2O3 over HZSM-5: Effect of Precursor and Irradiation Power on Nanocatalyst Properties and Catalytic Performance for Direct Syngas to DME," *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, pp. 663-673, 2014.
- 34. S. Aghamohammadi, M. Haghighi, and M. Charghand, "Methanol Conversion to Light Olefins over Nanostructured CeAPSO-34 Catalyst: Thermodynamic Analysis of overall Reactions and Effect of Template Type on Catalytic Properties and Performance," *Materials Research Bulletin*, 50, pp. 462-475, 2014.
- S. Saedy, M. Haghighi, and M. Amirkhosrow, "Hydrothermal Synthesis and Physicochemical Characterization of CuO/ZnO/Al2O3 Nanopowder. Part I: Effect of Crystallization Time," *Particuology*, 10, pp. 729-736, 2012.
- S. Jain, K. Adiga, and V. Pai Verneker, "A new Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures," *Combustion and flame*, 40, pp. 71-79, 1981.

- 37. K. C. Patil, S. Aruna, and T. Mimani, "Combustion Synthesis: an Update," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, pp. 507-512, 2002.
- 38. B. A. Sexton, "Surface Vibrations of Adsorbed Intermediates in the Reaction of Alcohols with Cu(100)," *Surface Science*, 88, pp. 299-318, 1979.
- S. T. Yong, C. W. Ooi, S. P. Chai, and X. S. Wu, "Review of Methanol Reforming-Cu-Based Catalysts, Ssurface Reaction Mechanisms, and Reaction Schemes," *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, pp. 9541-9552, 2013.
- 40. Y. Men, H. Gnaser, R. Zapf, V. Hessel, C. Ziegler, and G. Kolb, "Steam Reforming of Methanol over Cu/CeO2/γ-Al2O3 Catalysts in a Microchannel Reactor," *Applied Catalysis A: General*, 277, pp. 83-90, 2004.
- 41. I. A. Fisher and A. T. Bell, "A Mechanistic Study of Methanol Decomposition over Cu/SiO2, ZrO2/SiO2, and Cu/ZrO2/SiO2," *Journal of Catalysis*, 184, pp. 357-376, 1999.
- M. Manzoli, A. Chiorino, and F. Boccuzzi, "Decomposition and Combined Reforming of Methanol to Hydrogen: a FTIR and QMS Study on Cu and Au Catalysts Supported on ZnO and TiO2," *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, pp. 201-209, 2005.
- H. Oguchi, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, and S. Imamura, "Cu2O as Active Species in the Steam Reforming of Methanol by CuO/ZrO2 Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 293, pp. 64-70, 2005.

English Abstract

Influence of Al-Precursor in Combustion Synthesis of CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ Nanocatalyst Used in Hydrogen Production from Steam Reforming of Methanol

Shahab Minaei, Mohammad Haghighi, Mozaffar Abdollahifar, Hossein Ajamein

1. Department of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran (Received: 2014.4.8, Received in revised form: 2014.10.24, Accepted: 2014.11.29)

Different catalysts have been developed for in-situ hydrogen production via steam methanol reforming reaction. Attempts are focused on producing catalysts with high conversion and selectivities to produce maximum hydrogen content and minimum amount of carbon monoxide. In the meantime, there are several ways to improve the catalytic properties which can be classified into two major categories: a) addition of promoters; b) change in the synthesis parameters. The purpose of this study is to determine the effects of alumina precursor in the combustion synthesis method for synthesizing nanocatalysts promoted with 5% wt cerium oxide. Two samples with boehmite and aluminum nitrate precursors were synthesized and analyzed via XRD, BET, FESEM, EDX and FTIR to determine their physicochemical properties. CuO and ZnO were detected in XRD patterns and alumina presence was proved via SED-EDX and FTIR, because no peaks could be detected in XRD patterns. FESEM images showed that particles of synthesized samples were in nano range. FESEM analysis also revealed that the particle size of the sample with aluminum nitrate precursor was reduced and a more porous structure was obtained. Catalytic performance studies also exhibited that the sample with aluminum nitrate precursor yields better results in terms of conversion and product selectivities.

Keywords: Combustion synthesis, Precursor, CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃, Methanol Reforming, Hydrogen