

# تأثیر افزودن آلومینا در عملکرد نانو کاتالیست CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> برای استفاده در ریفرمینگ متانول در حضور بخار آب

شهاب مینائی، محمد حقیقی\*<sup>+</sup>، حسین عجمین، مظفر عبداللهی فر

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

**چکیده:** فعالیت کاتالیستی و انتخاب پذیری هیدروژن در کاتالیست‌های مس بنیان که توسط اکسیدهای فلزی ZnO، CeO<sub>2</sub> و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بهبود یافته‌اند، برای تولید گزینشی هیدروژن در فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب مورد ارزیابی قرار گرفته است. نانو کاتالیست‌های CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> و CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به روش احتراقی (اوره به عنوان سوخت سنتز احتراقی) برای مطالعه تأثیر افزودن آلومینا در کنار CeO<sub>2</sub> بر روی ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی و عملکرد کاتالیستی سنتز شدند. آنالیزهای XRD، FeSEM، SEM-EDX، BET و FT-IR برای شناسایی ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی نمونه‌های سنتزی استفاده شد. ساختار بلوری گونه‌های CuO، ZnO، CeO<sub>2</sub> در الگوهای پراش اشعه ایکس دیده شد. حضور آلومینا به علت مقدار کم و یا ساختار بی‌شکل آن به وسیله آنالیز XRD قابل دیدن نبود ولی توسط آنالیزهای EDX و FT-IR دیده شد. تصویرهای FESEM نانو بودن ذره‌ها را اثبات کرد و همچنین حفره‌های سنتز احتراقی نیز در این تصویرها دیده می‌شوند. مطالعه‌های مربوط به فعالیت کاتالیستی نشان از افزایش تبدیل متانول و انتخاب پذیری هیدروژن با افزودن آلومینا در کنار سربا اکسید دارد در حالی که انتخاب پذیری CO به عنوان فرآورده ناخواسته کاهش پیدا کرده است.

**واژه‌های کلیدی:** آلومینا؛ CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>؛ ریفرمینگ متانول؛ هیدروژن.

**KEYWORDS:** Alumina; CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>; Methanol Reforming; Hydrogen.

## مقدمه

تبدیل می‌کنند. مشکل اصلی حجم بالای هیدروژن و نبود امکان حمل آن به لحاظ ایمنی است، که مسیر را برای یافتن روشی برای تولید هیدروژن در محل مصرف آن تغییر می‌دهد. در این میان واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب به عنوان مسیری قابل اعتماد برای تولید درجای هیدروژن شناخته شده است. متانول برتری‌هایی چون نسبت هیدروژن به کربن بالا، دانسیته انرژی بالا، انرژی مصرفی کمتر و انجام واکنش در دمای پایین (۱۵۰-۳۵۰°C) و کاهش میزان دوده تولیدی به علت غیبت

طی چند دهه گذشته، افزایش ناگهانی وسایل نقلیه تولیدی همگام با افزایش جمعیت جهان، با محاسبه میزان سوخت مصرفی برای تأمین انرژی مورد نیاز، جامعه بشری را با مشکل‌هایی مانند آلودگی هوا، تمام شدن تدریجی منابع‌های فسیلی و اثر گلخانه‌ای گازهای آلاینده بلند شده از این وسایل نقلیه رو به رو کرده است. یکی از راهکارهای دستیابی به انرژی پاک و ارزان استفاده از پیل‌های سوختی است [۴ - ۱]. پیل‌های سوختی هیدروژن را به عنوان خوراک به انرژی الکتریکی لازم برای سامانه نیرومحرکه خودرو

+E-mail: haghghi@sut.ac.ir

\*عهدہ دار مکاتبات

از مشکل کلوخه شدن در دماهای بالا رنج می‌برند [۱۶ - ۱۳]. در مقایسه با کاتالیست‌های مس بنیان کاتالیست‌های گروه ۱۰-۸ انتخاب‌پذیری مشابه، با پایداری مناسب‌تر، اما میزان هیدروژن تولیدی کم‌تری به نمایش گذاشته‌اند [۱۷]. فرمولاسیون مناسب کاتالیست شامل بلورهای مس با پراکندگی مناسب است. به طور عموم کاتالیست‌های با مقدار مس بالا، میزان تبدیل و انتخاب‌پذیری بالایی را از خود به نمایش می‌گذارند [۱۸]. در این میان از دو روش عمده برای بهبود ویژگی‌های کاتالیستی استفاده شده است: (۱) استفاده از اکسیدهای فلزی به عنوان بهبود دهنده‌ها (۲) بهبود روش و شرایط سنتز. در این بررسی از روش سنتز احتراقی به عنوان روشی نوین در سنتز نانو مواد استفاده شده است [۲۰، ۱۹]. مخلوطی از سوخت آلی به عنوان عامل کاهش و مواد پیش‌ساز اکسیدهای فلزی به عنوان عامل اکسایشی در حالت نیتراتی، به علت دمای تجزیه پایین‌تر و حلالیت بالا در محیط آبی، تهیه و گرما داده می‌شود سادگی، زمان کوتاه سنتز، مواد خام و تجهیزات ساده مورد نیاز همگی در کنار هم توجه را به سمت روش سنتز احتراقی به عنوان روشی نوین معطوف کرده است. هوانگ و همکاران برای روشن شدن اثر آلومینا در واکنش SRM مقدار ثابت نگه داشته شده و با تغییر مقدار نسبی  $ZnO/Al_2O_3$  کاتالیست‌های  $CuO/ZnO/Al_2O_3$  با نسبت‌های متغیر سنتز کردند. طیف XRD نمونه‌های سنتزی نشان می‌دهد که افزودن آلومینا پراکندگی را در کاتالیست‌های  $CuO/ZnO/Al_2O_3$  بهبود بخشیده است. با وجود همه این‌ها  $Al_2O_3$  طبق آنالیز  $H_2$ -TPR، اثر تضعیف‌کننده بر روی ویژگی‌های احیایی کاتالیست داشته و دمای احیا با افزایش آلومینا افزایش پیدا می‌کند در واقع بر هم کنش قوی بین  $Al_2O_3$  و  $CuO$ ، باعث تضعیف ویژگی‌های احیایی  $CuO$  می‌شود. بنابراین اثر بازدارنده آلومینا روی واکنش SRM ممکن است به علت تضعیف خاصیت احیایی  $CuO$  و برهم کنش بین  $CuO$  و  $ZnO$  باشد [۲۱]. با وجود نقش منفی آلومینا، مقدارهای اندک آن با هدف تأمین قدرت مکانیکی کاتالیست و همچنین تأمین سطح مورد نیاز برای سایر اکسیدهای فلزی برای افزایش سطح تماس بین آن‌ها به ساختار کاتالیست افزوده می‌شود که مقدار بهینه آن برای نمونه سنتزی با روش هم رسوبی ۱۰ درصد وزنی گزارش شده است [۲۱]. اکسید روی به تناوب به عنوان بهبود دهنده ویژگی‌های کاتالیستی در کاتالیست‌های این فرایند مورد استفاده قرار گرفته که نقش آن به علت بهبود خاصیت احیایی کاتالیست می‌باشد [۱۲]. در این بررسی سعی شده تا نقش

پیوند C-C به عنوان عامل غیرفعال‌کننده کاتالیست ریفرورمینگ متانول با بخار آب دارد [۶، ۵]. همچنین متانول برتری سازگاری با زیربناهای موجود، ظرفیت تولید انبوه و امتزاج‌پذیری خوب با آب برای تنظیم جریان خوراک با نسبت‌های گوناگون آب به متانول، برای کنترل ساده‌تر مسیر واکنش را نیز با خود به همراه دارد [۷ - ۵]. ریفرورمینگ متانول با بخار آب بیش‌ترین میزان هیدروژن به ازای مول متانول را تولید و برای فرایند خود نیازی به دماهای بالا ندارد درحالی که برای فرایند ریفرورمینگ متان دماهای بالا ( $100-80^\circ C$ ) مورد نیاز است [۸ - ۱۰]. اگرچه هدف ریفرورمینگ متانول با بخار آب تولید هیدروژن است، فرآورده‌های جانبی دیگری نیز تولید می‌شوند که بایستی در نظر گرفته شوند. سه واکنش اصلی در طی فرایند به شرح زیر می‌باشند:



در کنار متانول و آب واکنش نداده، فرآورده‌های واکنش شامل هیدروژن، کربن دی‌اکسید و مقدار کمی کربن مونواکسید است [۱۲، ۱۱]. با یادآوری این‌که هیدروژن تولیدی در پیل‌های سوختی کاربرد دارد، روشن است که کربن مونواکسید تولیدی بایستی کمینه شود و به طور خاص بایستی بیش‌ترین میزان آن کمتر از ۱۰ ppm باشد، در غیر این‌صورت کاتالیست آند پیل سوختی را غیر فعال کرده و موجب بروز پدیده گرفتگی در راکتورهای غشایی می‌شود [۵]. این امر اهمیت عملکرد کاتالیستی را برجسته می‌کند. در حالت ایده آل، کاتالیست بایستی برای دستیابی به مقدارهای بالای هیدروژن و امکان کاهش جزئی CO تولیدی به ترتیب به شدت فعال و انتخاب‌پذیر بوده و سرانجام پایداری طولانی مدتی از خود به نمایش بگذارد. کاتالیست‌های فرایند را می‌توان به دو دسته کاتالیست‌های مس بنیان و کاتالیست‌های گروه ۱۰-۸ جدول تناوبی تقسیم کرد. در حالت ایده آل، کاتالیست بایستی برای تولید مقدارهای بیش‌تر هیدروژن به شدت فعال بوده و برای کاهش میزان کربن مونواکسید تولیدی، به شدت انتخاب‌پذیر باشد و در پایان پایداری طولانی مدت از خود به نمایش بگذارد. کاتالیست‌های مس بنیان به علت فعالیت و انتخاب‌پذیری بالایی که از خود به نمایش می‌گذارند به عنوان کاتالیست‌های رایج فرایند ریفرورمینگ متانول با بخار شناخته می‌شوند، درحالی که

آزمون عملکرد کاتالیستی شکل‌دهی می‌شود. برای بررسی اثر افزودن آلومینا بر روی ویژگی‌های نانوکاتالیست سنتزی دو نمونه با درصد وزنی  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (۴۰/۴۰/۲۰/۰) و  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (۴۰/۴۰/۱۰/۱۰) تهیه شدند.

### روش‌های تعیین ویژگی‌های نانوکاتالیست‌ها

ساختار بلوری نانوکاتالیست‌های سنتزی با استفاده از دستگاه XRD مدل Siemens-D5000 با سرعت روبشی  $0.4 \text{ s}^{-1}$  در بازه  $2\theta=15-90^\circ$  مورد مطالعه قرار گرفت. ریخت شناسی و ساختار سطح نمونه‌ها توسط آنالیز FeSEM با دستگاه (Hitachi S-4160) دیده و ارزیابی شد. سطح مخصوص نانوکاتالیست با جذب  $\text{N}_2$  در دمای هیدروژن مابعد با استفاده از دستگاه BET (Quantachrome chembet-3000) اندازه‌گیری شد. پیش از اندازه‌گیری، گاز هر نمونه در دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه تخلیه شده است. برای تعیین گروه‌های عاملی سطح، اسپکتروسکوپی فروسرخ (FT-IR, UNICAM4600) در بازه‌ی عدد موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  انجام گرفت. از آنالیز توزیع انرژی پرتو ایکس (EDX)، مدل (VEGA\TESCAN) مجهز به آشکارساز BSE برای تحلیل عنصرهای موجود بر روی سطح به صورت محلی استفاده شد.

### روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی

نمودار جریانی سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیستی (شکل ۲) در حالت کلی شامل ۳ بخش تزریق گاز خوراک، آزمون راکتوری و قسمت آنالیز گازهای فرآورده‌ی خروجی می‌باشد. خوراک ورودی به راکتور شامل آب و متانول با نسبت آب به متانول ۱/۵ (مولی) می‌باشد. برای تأمین این نسبت از آب و متانول به عنوان خوراک، گاز آرگون پس از عبور از شدت‌جریان‌سنج الکترونیکی با شدت جریان ثابت  $70 \text{ cm}^3/\text{min}$  از مخلوط آب و متانول درون محفظه شیشه‌ای اشباع‌کننده عبور و به عنوان حامل نسبت مورد نیاز از آب و متانول را با خود حمل می‌کند. فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب درون راکتور شیشه‌ای U شکل با بستر ثابت به قطر داخلی ۵ mm، تحت فشار اتمسفری انجام می‌شود. پیش از آغاز فرایند، کاتالیست‌های سنتزی در معرض جریان گازی دارای ۱۵ درصد هیدروژن و آرگون به مدت ۳ ساعت احیا شدند. برای بررسی تأثیر دما بر عملکرد اکسیدهای نانو ساختاری سنتزی، مقدار  $0.4 \text{ g}$  از کاتالیست‌های شکل‌دهی شده درون راکتور بارگذاری

آلومینا در کنار  $\text{CeO}_2$  در کاتالیست‌های مس بنیان در حضور ZnO مورد بررسی قرار گیرد. به این منظور دو نمونه نانوکاتالیست CZC ( $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$  (۴۰/۴۰/۲۰)) و CZCA ( $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (۴۰/۴۰/۱۰/۱۰)) به روش احتراقی سنتز شده و با آنالیزهای XRD، BET، FTIR، FESEM و SEM-EDX اثر آلومینا مورد بررسی قرار گرفته است. در پایان نمونه‌های سنتزی برای آزمون عملکردی در شرایط اتمسفری، در بازه دمایی  $200-300^\circ\text{C}$  و  $\text{GHSV}=10000 \text{ cm}^3/\text{gcat.h}$ ، شکل‌دهی شدند.

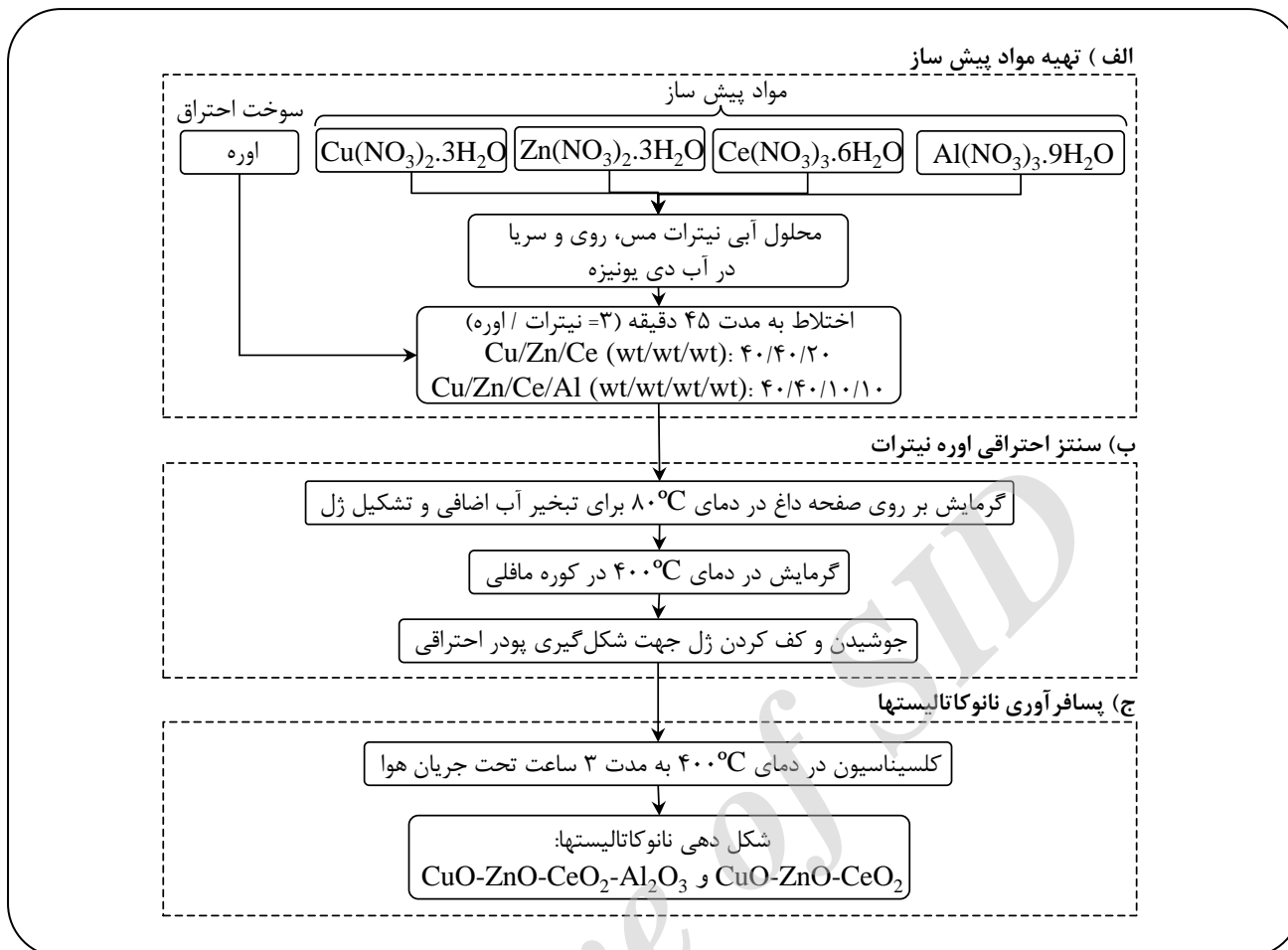
### بخش تجربی

#### مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست‌ها

نمونه‌های سنتزی متشکل از اجزای اولیه نیترات مس ۳ آبه، روی نیترات ۳ آبه، سریا نیترات ۶ آبه و آلومینیوم نیترات ۹ آبه در محلول اولیه به ترتیب به عنوان منبع مس، روی، سریا و آلومینا در دو نمونه نانوکاتالیست سنتزی می‌باشند. کلیه مواد اولیه یاد شده به همراه اوره نیترات  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  به عنوان سوخت سنتز احتراقی، از شرکت Merck آلمان تهیه شده‌اند و بدون فراوری دوباره مستقیم در سنتز مورد استفاده قرار گرفتند. در مرحله‌های سنتز از آب مقطر دی‌یونیزه نیز استفاده شده است.

#### روش سنتز نانوکاتالیست‌ها

در شکل ۱ نمودار فرایندی مرحله‌های سنتز آورده شده است. در این مقاله از روش سنتز احتراقی اوره نیترات برای بررسی اثر افزودن آلومینا بر روی ویژگی‌های نانوکاتالیست‌های سنتزی استفاده شده است. به این منظور دو نمونه نانوکاتالیست  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$  (CZC) و  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CZCA) سنتز شد. محلول آبی دارای مس نیترات ۳ آبه، روی نیترات ۳ آبه و سریا نیترات ۶ آبه برای نمونه (الف) و برای نمونه (ب) با افزودن آلومینیوم نیترات ۹ آبه و اوره به عنوان سوخت سنتز احتراقی به مدت ۴۵ دقیقه مخلوط می‌شوند، تا محلول یکنواخت به دست آید. سپس محلول به دست آمده به منظور تبخیر آب و تشکیل ژل در زمان هم زدن در  $80^\circ\text{C}$  گرما داده می‌شود. ژل به دست آمده در کوره موفلی در دمای  $400^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا شروع به جوشیدن و سپس احتراق کند و پودر متخلخل به دست آمده از سنتز احتراقی تشکیل شود. در پایان برای اطمینان از خروج ترکیب‌های آلی از پودر به دست آمده در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت در جریان هوا، تحت عمل کلسیناسیون قرار می‌گیرد و پودر به دست آمده برای



شکل ۱- سنتز احتراقی نانوکاتالیستهای  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$ .

می‌توان دید که فازهای اکسید فلزی مربوطه به درستی تشکیل شده‌اند. همان‌گونه که می‌توان دید، پیک‌های شاخص  $\text{CuO}$  (JCPDS: 01-080-1268) در  $2\theta$ های  $35.6^\circ$  و  $38.9^\circ$  درجه و پیک‌های شاخص  $\text{ZnO}$  (JCPDS: 01-076-0704) در  $2\theta$ های  $31.7^\circ$ ،  $34.4^\circ$  و  $36.2^\circ$  درجه، در هر دو نمونه نشان‌دهنده حضور فاز بلوری  $\text{CuO}$  به عنوان فاز فعال و  $\text{ZnO}$  به عنوان تقویت‌کننده در ساختار نانوکاتالیست سنتزی می‌باشند. به علت هم‌پوشانی پیک‌های شاخص سریا اکسید (JCPDS: 01-075-0076) در  $2\theta$ های  $47.7^\circ$  و  $56.6^\circ$  با پیک‌های شاخص  $\text{ZnO}$  نمی‌توان با این پیک‌ها به حضور سریا اکسید در ساختار نانوکاتالیست استناد کرد، ولی پیک شاخص موجود در  $2\theta$  برابر  $28.8^\circ$  درجه در نمونه (الف) که بدون آلومینا می‌باشد، دیده می‌شود، در حالی که در نمونه (ب) پیک مربوطه با شدت بسیار کم‌تری قابل دیدن است. که این می‌تواند به دلیل پراکندگی بالای سریا

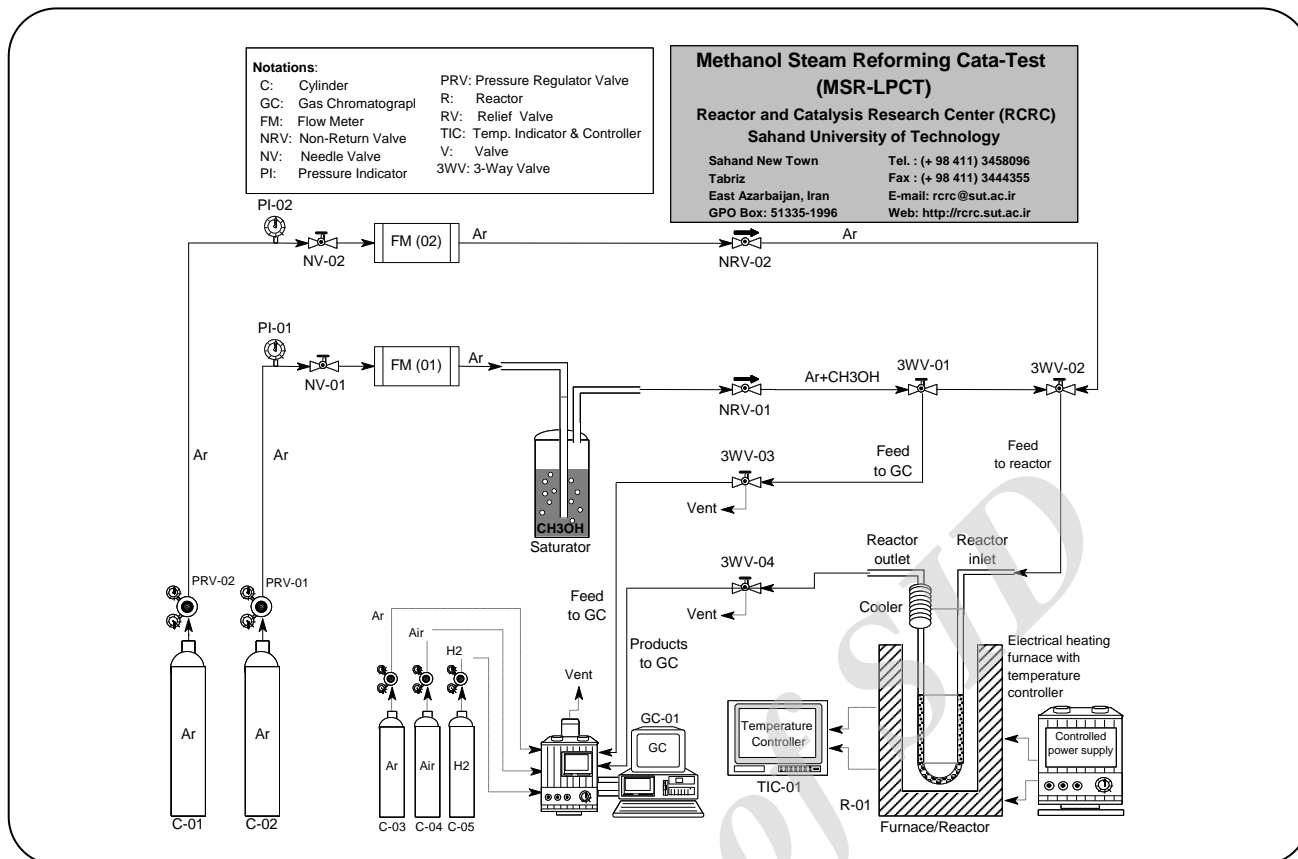
و از سامانه کوره‌ای با سامانه کنترل دمایی الکترونیکی برای گرمادهی در بازه دمایی  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  استفاده می‌شود. در قسمت پایانی از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به ستون PLOT-U و آشکارسازهای FID و TCD و گاز آرگون به عنوان گاز حامل برای آنالیز گازهای فرآورده‌ی خروجی از راکتور استفاده شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### تعیین ویژگی‌های نانوکاتالیست‌های سنتزی

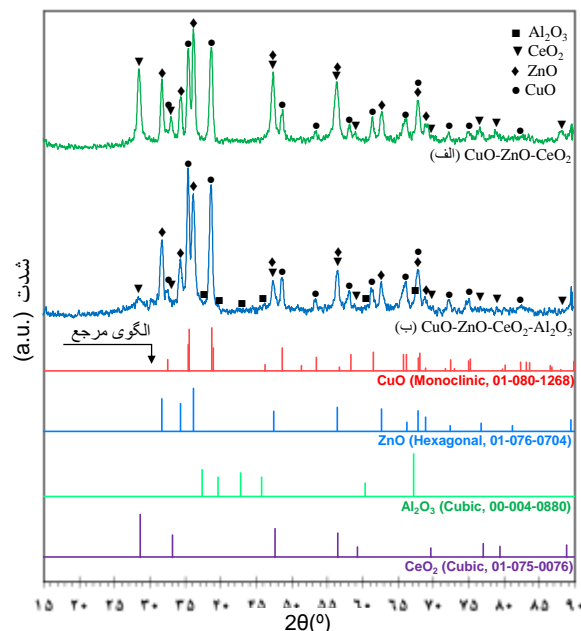
#### آنالیز XRD

نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز XRD نمونه‌های سنتزی CZC و CZCA در شکل ۳ آورده شده است. با به کارگیری این آنالیز می‌توان اثر افزودن آلومینا بر روی بلورینگی و فازهای بلوری در نانوکاتالیست CZC را مورد بررسی قرار داد. با مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های سنتزی با الگوهای XRD استاندارد

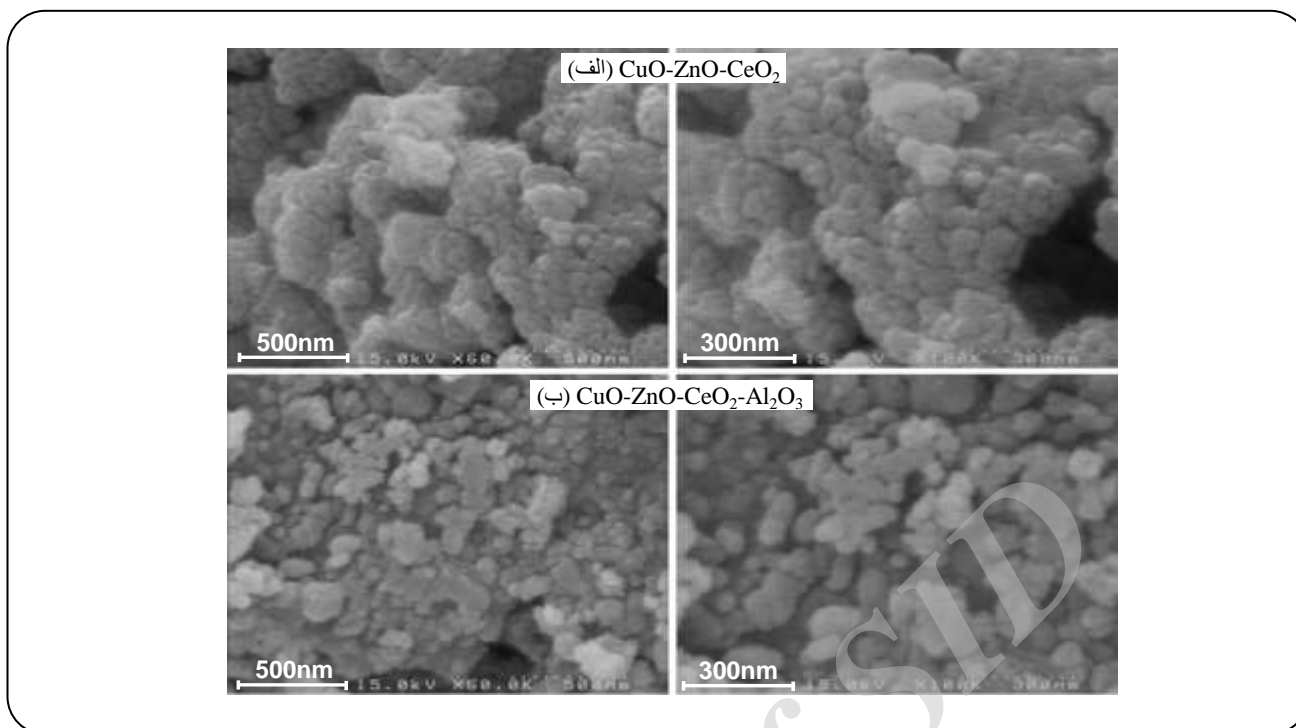


شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$  و  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  برای تولید هیدروژن با استفاده از ریفورمینگ متانول در حضور بخار.

در نمونه سنتزی با ماده پیش‌ساز آلومینیوم نیترات به علت مقدار نیترات بالاتر در ژل اولیه و تأمین سطح بالا توسط حضور آلومینا نسبت داد. متأسفانه پیک شاخص آلومینا را در الگوهای به‌دست آمده نمی‌توان دید که به علت مقدار کم آن و پراکندگی بالای آن به نسبت سایر اکسیدهای فلزی موجود و یا حضور آن به صورت بی‌شکل باشد [۲۲-۲۴]. ندیدن پیک فاز اسپینلی اکسید  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  به عدم تشکیل یا مقدارهای کم آن نسبت داده می‌شود. با توجه به مطالعه‌های گذشته، کم‌ترین دمای لازم برای تشکیل فاز اسپینلی  $800^\circ\text{C}$  می‌باشد که در این صورت تشکیل نشدن آن محتمل‌تر به نظر می‌رسد، چون بیش‌ترین دمایی که نمونه‌های سنتزی تحمل کرده اند، دمای کلسیناسیون  $400^\circ\text{C}$  است [۲۴]. در حالت کلی می‌توان به این نکته نیز اشاره کرد که استفاده از آلومینا با تأمین سطح، باعث افزایش پراکندگی فاز فعال و اکسیدهای فلزی نسبت به نمونه CZC شده، چرا که به ازای ترکیب درصد ثابت از  $\text{CuO}$  و  $\text{ZnO}$  با افزودن آلومینا از شدت پیک آن‌ها کاسته شده و پهن‌تر شده اند.



شکل ۲- آنالیز پراش اشعه X نانوکاتالیست‌های سنتزی به روش احتراقی اوره- نیترات: (الف)  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$  و (ب)  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



شکل ۳- آنالیز اسکن الکترونی روبشی ( FESEM ) نانوکاتالیست‌های سنتزی به روش احتراقی اوره- نیترات: (الف)  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$  و (ب)  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

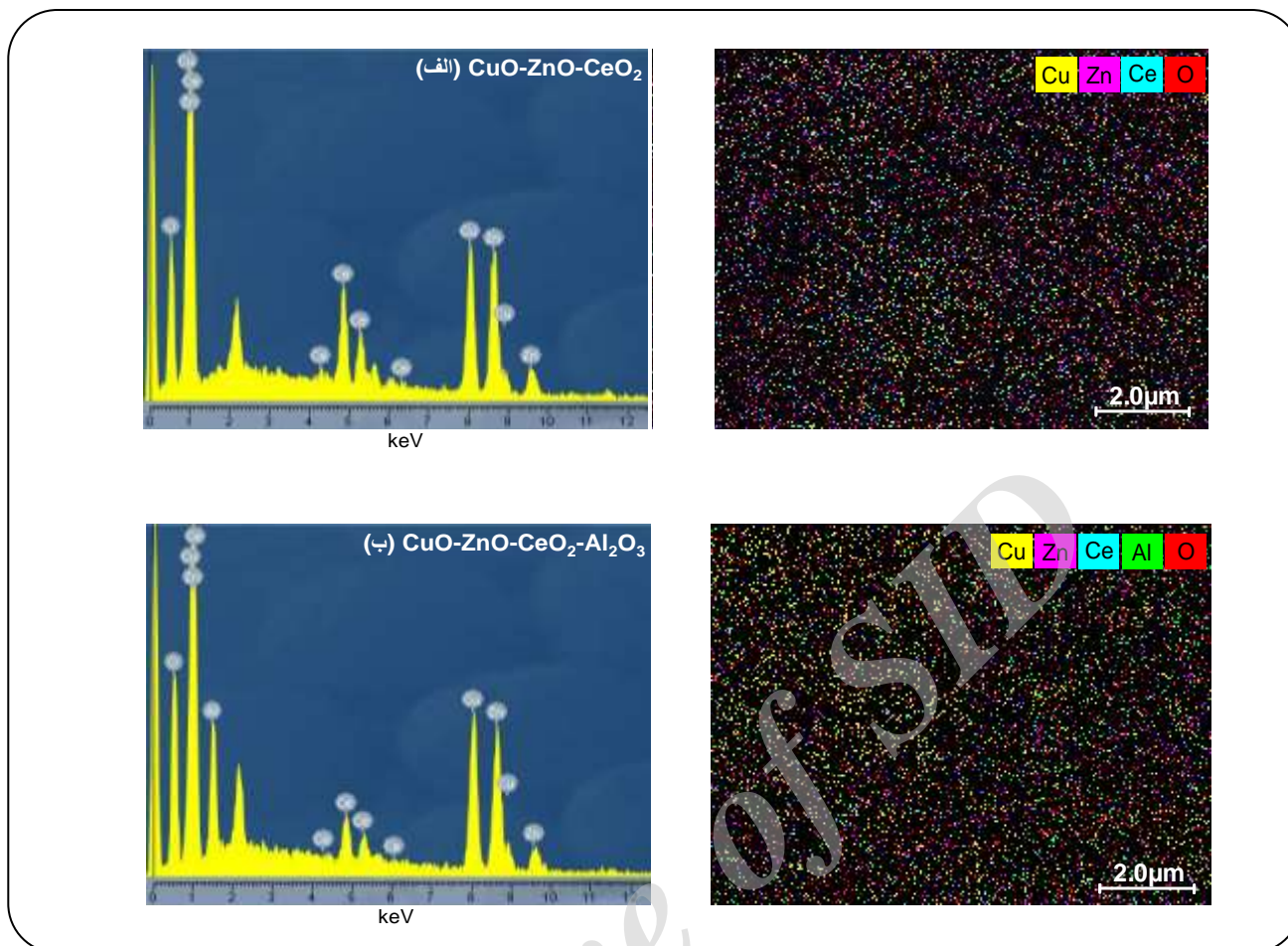
### آنالیز FESEM

ریخت شناسی و ویژگی‌های سطح نانوکاتالیست سنتزی را به صورت محلی می‌توان با آنالیز FESEM بررسی کرد که در شکل ۴ نتیجه‌های به دست آمده از این آنالیز در دو مقیاس بزرگ‌نمایی  $300$  و  $500$  نانومتر ارایه شده است. در هر دو نمونه می‌توان حفره‌های به دست آمده از خروج گازهای به دست آمده از احتراق را دید، که دلیل بر انجام واکنش احتراق در طول فرایند سنتز می‌باشد. با مقایسه تصویرها می‌توان دید که با افزودن آلومینا، اندازه ذره‌ها نسبت به نمونه بدون آلومینا کاهش پیدا کرده است. با توجه به محتوای نیترات بالا در ژل اولیه نمونه CZC و نسبت اوره به نیترات ثابت در فرایند احتراق، میزان اوره مصرفی در ژل اولیه نسبت به نمونه دارای آلومینا CZCA بیش‌تر خواهد بود. در نتیجه با توجه به افزودن نیترات و سوخت اوره در محلول احتراق، میزان گازهای به دست آمده از احتراق در نمونه (الف) بیشتر بوده و ساختار متخلخل‌تری به خود خواهد گرفت. در نتیجه‌های به دست آمده نیز می‌توان دید که در نمونه (الف) ذره‌ها به صورت یکنواخت‌تری توزیع شده و ساختار کلوخه‌ای به خود نگرفته‌اند. همچنین بایستی به این نکته نیز اشاره داشت که با توجه به این‌که ذره‌های تشکیل شده

به ویژه در نمونه CZCA کوچک‌تر از  $100$  نانومتر می‌باشند در نتیجه متوسط توزیع اندازه ذره‌ها در هر دو نمونه در مقیاس نانومتری قرار دارد.

### آنالیز EDX

آنالیز EDX نمونه‌های سنتزی CZC و CZCA در شکل ۵ داده شده است. تمامی اکسیدهای فلزی مورد استفاده در مرحله‌های سنتز را می‌توان به صورت عنصری در این آنالیز دید. مقایسه میان ترکیب درصد اکسید نانوساختار سنتزی و ژل اولیه، درستی مرحله‌های سنتز را تصدیق می‌کند. حضور فاز آلومینا که در طیف XRD نمونه CZCA قابل دیدن نبود را می‌توان با دیدن آلومینیوم به صورت عنصری در نتیجه‌های به دست آمده از این آنالیز اثبات کرد. همچنین می‌توان میزان پراکندگی را با استفاده از این آنالیز مورد بررسی قرار داد. از روی آنالیز می‌توان به پراکندگی مناسب عنصر مس به عنوان فاز فعال و سریا به همراه روی به عنوان بهبود دهنده ویژگی‌های کاتالیستی اشاره کرد. هیچ گونه تجمع ذره‌ها و کلوخه شدن دیده نمی‌شود و ذره‌ها از توزیع مناسبی روی سطح برخوردارند.



شکل ۴ - آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو X نانوکاتالیست‌های سنتزی به روش احتراقی اوره- نیترات: (الف)  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2$  و (ب)  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

در محتوای نیترات و اوره مصرفی تغییرها نیز به دنبال آن اندک بوده است.

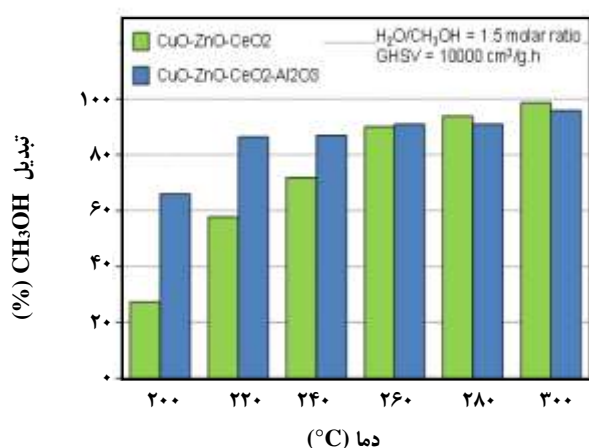
#### آنالیز FT-IR

آنالیز FT-IR نمونه‌های سنتزی در بازه عدد موج  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۶ آورده شده است. آنالیز FT-IR برای تعیین گروه‌های عاملی سطحی، گروه‌های اکسید فلزی و پیوندهای OH سطحی مفید است. به طور عموم پیک‌های مربوط به پیوندهای فلزی در بازه  $400$  تا  $675\text{ cm}^{-1}$  قرار دارند، که در هر دو نمونه پیک‌های مربوط به این بازه با شدت مناسب دیده می‌شوند. پیوند O-Cu-O روی سطح کاتالیست سنتزی باعث ظهور پیک‌هایی در حدود عدد موج  $500\text{ cm}^{-1}$  و  $1384\text{ cm}^{-1}$  می‌شود. پیک موجود در عدد موج  $512\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور ZnO، و پیک در نزدیکی عدد موج

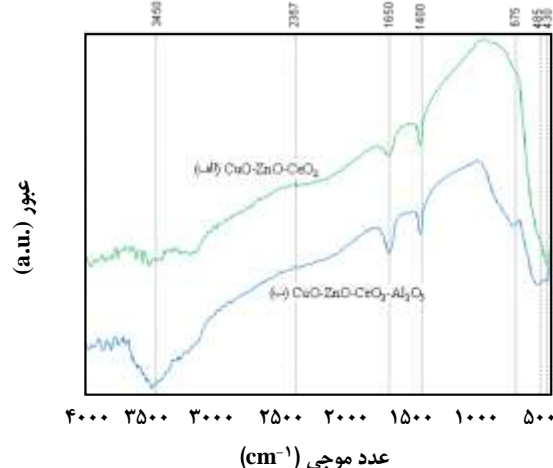
#### آنالیز سطح ویژه BET

با توجه به انجام واکنش روی سطح نانوکاتالیست‌های غیرهمگن، یکی از ویژگی‌های مهم در نانوکاتالیست‌ها سطح ویژه است. با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری سطح ویژه BET این ویژگی برای هر دو نمونه مورد ارزیابی قرار گرفت. برای نمونه (الف) سطح ویژه برابر  $12\text{ m}^2/\text{g}$  و برای نمونه (ب) سطح ویژه  $17\text{ m}^2/\text{g}$  گزارش شده است. همان‌گونه که در ارزیابی نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز FESEM نیز اشاره شد، با توجه به میزان اوره مصرفی بیشتر در نمونه (الف) انتظار تشکیل ساختار متخلخل‌تری وجود دارد ولی در نمونه (ب) با توجه به افزودن آلومینا اندکی افزایش سطح ویژه را می‌توان دید. در حالت کلی همانند نمونه‌های سنتزی به روش احتراقی هر دو نمونه از سطح پایینی برخوردارند و با توجه به تغییرهای اندک





شکل ۷- مقایسه تبدیل متانول روی نانوکاتالیستهای سنتزی به روش احتراقی اوره- نیترات: CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> و CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



شکل ۶- آنالیز تبدیل فوریه پرتو فرو سرخ نانوکاتالیستهای سنتزی به روش احتراقی اوره- نیترات: (الف) CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> و (ب) CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

چگالی سطحی مس اکسید و همچنین تخریب ساختار متخلخل نانوکاتالیست می‌شود، که در داده‌های به‌دست آمده برای تبدیل متانول در دماهای پایین می‌توان این اثر را نیز دید [۳۴].

#### مقایسه عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در توزیع فراورده‌ها

در شکل ۸ انتخاب‌پذیری اکسیدهای نانو ساختار سنتزی در دماهای گوناگون نسبت به فراورده‌های اصلی واکنش CO<sub>2</sub>، H<sub>2</sub> و CO که طی واکنش جانبی وارون گاز آب به عنوان فراورده‌ی ناخواسته تولید می‌شود، آورده شده است. در شکل ۸ انتخاب‌پذیری نسبت به فراورده‌ها به صورت مقایسه‌ای آورده شده است که می‌توان می‌دید، در همه دماها به ویژه در دماهای پایین که نقش فعالیت کاتالیستی با کاهش انرژی فعال‌سازی برای انجام واکنش برجسته‌تر می‌باشد، کاتالیست دارای آلومینا میزان هیدروژن تولیدی بیشتری نسبت به کاتالیست CZC دارد. با توجه به این نکته که فراورده‌ی تولیدی به عنوان خوراک پیل سوختی کاربرد دارد بایستی غنی از هیدروژن و تا حد امکان بدون CO باشد. کربن مونواکسید به عنوان عامل مسموم کننده کاتالیست آند پیل سوختی و عامل گرفتگی دائم راکتورهای غشایی پالادیم بنیان شناخته می‌شود. بنابراین خوراک ورودی بایستی بیش‌ترین هیدروژن و کم‌ترین میزان کربن مونواکسید را دارا باشد. در شکل ۸ می‌توان دید که میزان CO تولیدی در کاتالیست بدون فاز آلومینا مقدار کمتری دارد و این روند تا دمای ۳۰۰°C ادامه دارد. بنابراین می‌توان بیان کرد که نمونه

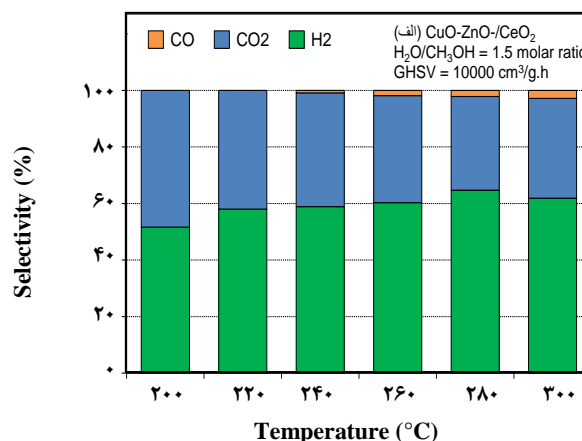
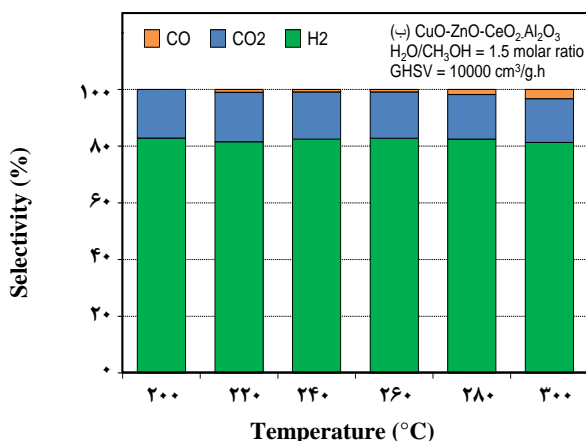
۵۸۲ cm<sup>-1</sup> معرف حضور آلومینا می‌باشد. CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O جذب شده توسط سطح و H<sub>2</sub>O موجود در ساختار نمونه باعث ایجاد برخی پیک‌های ریز در بازه ۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> تا ۳۵۰۰ cm<sup>-1</sup> می‌شود [۲۷ - ۲۵]. پیک‌های پیرامون ۳۳۰۰-۳۵۰۰ cm<sup>-1</sup> به پیوند O-H و پیک‌های پیرامون ۱۲۲۵ و ۱۷۴۰ cm<sup>-1</sup> به حضور ارتباط CO<sub>2</sub> دارد [۲۵، ۲۸ - ۳۰]، که هر دو می‌توانند ناشی از رطوبت و CO<sub>2</sub> موجود در محیط پیرامون آنالیز باشند [۳۳ - ۳۱].

#### ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در تولید هیدروژن

##### مقایسه عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در تبدیل متانول

برای بررسی و مقایسه عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی، مقدار یکسان از هر نمونه درون راکتور بارگذاری کرده و در بازه دمایی ۱۸۰-۳۰۰°C با گام افزایشی ۲۰°C مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای مقایسه میزان تبدیل به صورت تابعی از دما به صورت نمودار ستونی در شکل ۷ آورده شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رفت با توجه به پراکندگی مناسب اکسیدهای فلزی در نمونه دارای فاز آلومینا، این نمونه میزان تبدیل بیشتری از خود به نمایش گذاشته است. بایستی به این نکته نیز اشاره کرد که محتوای سریا اکسید با توجه به ویژگی‌های یگانه‌ی اکسایشی و کاهش آن و اثر هم افزایی آن با فاز فعال مس اکسید نقش تعیین کننده در کاتالیست‌های فرایند ریفورمینگ متانول دارد. مقدار ۱۰ درصد وزنی به عنوان مقدار بهینه برای سریا اکسید در نظر گرفته شده است و افزایش مقادیرهای بیش‌تر باعث کاهش





شکل ۸- مقایسه توزیع فراورده‌ها روی نانوکاتالیست‌های سنتزی به روش احتراقی اوره- نیترات: (الف) CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> و (ب) CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

اما افزایش آلومینا به ساختار کاتالیست، تأثیر منفی بر انتخاب‌پذیری فراورده‌ها داشته است. نتیجه‌های آزمون‌های عملکردی نیز نشان می‌دهد، نمونه دارای آلومینا در دماهای پایین میزان تبدیل بالاتری داشته و در نتیجه با کاهش دمای فرایند، باعث کند شدن واکنش گاز آب و در نتیجه تولید میزان کربن مونواکسید، کم‌تر و هیدروژن بیشتر می‌شود که خوراک دلخواه پیل‌های سوختی می‌باشد.

### قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

دارای آلومینا دارای میزان تبدیل بیشتر بوده و میزان انتخاب‌پذیری بیشتری نسبت به فراورده‌ی مطلوب هیدروژن را نشان می‌دهد. در حقیقت وجود آلومینا موجب پیشروی بیشتر واکنش به جهت در دسترس بودن سایت‌های فعال و اکسید فلز مس و بنابراین افزایش اثر هم‌افزایی بین اکسیدهای مس و سریا به عنوان بهبود دهنده ویژگی‌های احیایی کاتالیست واکنش ریفرمینگ متانول بر روی سطح کاتالیست شده است. شایان توجه است که مس اکسید به عنوان فاز فعال واکنش گاز آب نیز عمل می‌کند. با توجه به پیشروی بیشتر واکنش عکس گاز آب در دماهای بالا و تولید CO بیشتر، اکسید نانو ساختار سنتزی با کاهش دمای واکنش، این امکان را فراهم می‌کند تا در دماهای پایین‌تر به میزان تبدیل‌های بالاتر با محتوای CO پایین‌تر دست پیدا کرد.

### نتیجه‌گیری

نتیجه‌های به دست آمده از آزمون‌های تعیین ویژگی‌های نانوکاتالیست‌های سنتزی همگی در کنار یک‌دیگر حکایت از این امر دارند که فازهای بلوری مد نظر به درستی تشکیل یافته‌اند و نمونه‌های از مورفولوژی سطح مناسبی برخوردار هستند و توزیع اندازه ذره‌ها در مقیاس نانو قرار دارد. افزودن آلومینا طبق مطالعه‌های صورت گرفته برای افزایش پایداری مکانیکی مناسب بوده و همان‌گونه که در آزمون‌های عملکردی می‌توان دید اگرچه باعث افزایش میزان تبدیل متانول در دماهای پایین شده است،

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱/۲۱

## مراجع

- [1] Turkmen A.C., Solmaz S., Celik C., [Analysis of Fuel Cell Vehicles with Advisor Software](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **70**: 1066-1071 (2017).
- [2] Khorasany R.M.H., Singh Y., Sadeghi Alavijeh A., Kjeang E., Wang G.G., Rajapakse R.K.N.D., [Fatigue Properties of Catalyst Coated Membranes for Fuel Cells: Ex-Situ Measurements Supported by Numerical Simulations](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**(21): 8992-9003 (2016).
- [3] Yazdi H., Alzate-Gaviria L., Ren Z.J., [Pluggable Microbial Fuel Cell Stacks for Septic Wastewater Treatment and Electricity Production](#), *Bioresource Technology*, **180**: 258-263 (2015).
- [4] Spets J.P., Kiros Y., Kuosa M.A., Rantanen J., Lampinen M.J., Saari K., [Bioorganic Materials as a Fuel Source for Low-Temperature Direct-Mode Fuel Cells](#), *Electrochimica Acta*, **55**(26): 7706-7709 (2010).
- [5] Antzara A., Heracleous E., Bukur D.B., Lemonidou A.A., [Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production via Chemical Looping Steam Methane Reforming Coupled with in Ssitu CO<sub>2</sub> Capture](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **32**: 115-128 (2015).
- [6] Wang J., Chen H., Tian Y., Yao M., Li Y., [Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production for Fuel Cells from Oxidative Steam Reforming of Methanol](#), *Fuel*, **97**: 805-811 (2012).
- [7] Baneshi J., Haghighi M., Jodeiri N., Abdollahifar M., Ajamein H., [Urea-Nitrate Combustion Synthesis of ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> doped CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalyst Used in Steam Reforming of Biomethanol for Hydrogen Production](#), *Ceramics International*, **40**(9, Part A): 14177-14184 (2014).
- [8] Abdollahifar M., Haghighi M., Babaluo A.A., Khajeh Talhoncheg S., [Sono-Synthesis and Characterization of Bimetallic Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Nanocatalyst: Effects of Metal Content on Catalytic Properties and Activity for Hydrogen Production via CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub>](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **31**: 173-183 (2016).
- [9] Yahyavi S.R., Haghighi M., Shafiei H., Abdollahifar M., Rahmani F., [Ultrasound-Assisted Synthesis and Physicochemical Characterization of Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Nanocatalysts Enhanced by Different Amounts of MgO Used for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Reforming](#), *Energy Conversion and Management*, **97**: 273-281 (2015).
- [10] Faungnawakij K., Kikuchi R., Eguchi K., [Thermodynamic Evaluation of Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production](#), *Journal of Power Sources*, **161**(1): 87-94 (2006).
- [11] Minaei S., Haghighi M., Abdollahifar M., Ajamein H., [Influence of Al-Precursor in Combustion Synthesis of CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalyst Used in Hydrogen Production from Steam Reforming of Methanol](#), *Fuel and Combustion Journal*, **8**(1): 30-43 (2015).

- [12] Shokrani R., Haghighi M., Jodeiri N., Ajamein H., Abdollahifar M., [Fuel Cell Grade Hydrogen Production via Methanol Steam Reforming over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalyst with Various Oxide Ratios Synthesized via Urea-Nitrates Combustion Method](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(25): 13141-13155 (2014).
- [13] Gür T.M., [Comprehensive Review of Methane Conversion in Solid Oxide Fuel Cells: Prospects for Efficient Electricity Generation from Natural Gas](#), *Progress in Energy and Combustion Science*, **54**: 1-64 (2016).
- [14] Holladay J.D., Wang Y., [A Review of Recent Advances in Numerical Simulations of Microscale Fuel Processor for Hydrogen Production](#), *Journal of Power Sources*, **282**: 602-621 (2015).
- [15] Saeidi S., Fazlollahi F. Najari S., Iranshahi D., Klemeš J.J., Baxter L.L., [Hydrogen Production: Perspectives, Separation with Special Emphasis on Kinetics of WGS Reaction: A State-of-the-Art Review](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (In Press, Corrected Proof, 15 December 2016).
- [16] Twigg M.V., Spencer M.S., [Deactivation of Supported Copper Metal Catalysts for Hydrogenation Reactions](#), *Applied Catalysis A: General*, **212**(1-2): 161-174 (2001).
- [17] Ranganathan E.S., Bej S.K., Thompson L.T., [Methanol Steam Reforming over Pd/ZnO and Pd/CeO<sub>2</sub> Catalysts](#), *Applied Catalysis A: General*, **289**(2): 153-162 (2005).
- [18] Huang X., Ma L., Wainwright M., [The Influence of Cr, Zn and Co Additives on the Performance of Skeletal Copper Catalysts for Methanol Synthesis and Related Reactions](#), *Applied Catalysis A: General*, **257**(2): 235-243 (2004).
- [19] Jeong H., Kim K.I., Kim T.H., Ko C.H., Park Ch., Song I.K., [Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol in a Micro-Channel Reactor Coated with Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst](#), *Journal of Power Sources*, **159**(2): 1296-1299 (2006).
- [20] Yao C.-Z., Wang L.-C., Liu Y.-M., Wu G.-Sh., Cao Y., Dai W.-L., He H.-Y., Fan K.-N., [Effect of Preparation Method on the Hydrogen Production from Methanol Steam Reforming over Binary Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts](#), *Applied Catalysis A: General*, **297**(2): 151-158 (2006).
- [21] Huang G., Liaw B.-J., Jhang Ch.-J., Chen Y.-Z., [Steam Reforming of Methanol over CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts](#), *Applied Catalysis A: General*, **358**(1): 7-12 (2009).
- [22] Khoshbin R., Haghighi M., [Urea-Nitrate Combustion Synthesis and Physicochemical Characterization of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles over HZSM-5](#), *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **28**(9): 1967-1978 (2012).
- [23] Khoshbin R., Haghighi M., [Preparation and Catalytic Performance of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Clinoptilolite Nanocatalyst for Single-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas as a Green Fuel](#), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**(7): 4996-5003 (2013).
- [24] Khoshbin R., Haghighi M., Asgari N., [Direct Synthesis of Dimethyl Ether on the Admixed Nanocatalysts of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HNO<sub>3</sub>-Modified Clinoptilolite at High Pressures: Surface Properties and Catalytic Performance](#), *Materials Research Bulletin*, **48**(2): 767-777 (2013).

- [25] Rahmani F., Haghighi M., Estifae P., [Synthesis and Characterization of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> Nanocatalyst Used for Toluene Abatement from Waste Gas Streams at Low Temperature: Conventional vs. Plasma-Ultrasound Hybrid Synthesis Methods](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **185**: 213-223 (2014).
- [26] Allahyari S., Haghighi M., Ebadi A., Hosseinzadeh Sh., [Ultrasound Assisted Co-Precipitation of Nanostructured CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over HZSM-5: Effect of Precursor and Irradiation Power on Nanocatalyst Properties and Catalytic Performance for Direct Syngas to DME](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**(2): 663-673 (2014).
- [27] Aghamohammadi S., Haghighi M., Charghand M., [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**: 462-475 (2014).
- [28] Estifae P., Haghighi M., Mohammadi N., Rahmani F., [CO Oxidation over Sonochemically Synthesized Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalyst Used in Hydrogen Purification: Effect of Pd Loading and Ultrasound Irradiation Time](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**(3): 1155-1165 (2014).
- [29] Parvas M., Haghighi M., Allahyari S., [Degradation of Phenol via Wet-Air Oxidation over CuO/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanocatalyst Synthesized Employing Ultrasound Energy: Physicochemical Characterization and Catalytic Performance](#), *Environmental Technology*, **35**(9): 1140-1149 (2014).
- [30] Estifae P., Haghighi M., Babaluo A.A., Rahemi N., Fallah Jafari M., [The Beneficial Use of Non-thermal Plasma in Synthesis of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Nanocatalyst Used in Hydrogen Production from Reforming of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Greenhouse Gases](#), *Journal of Power Sources*, **257**: 364-373 (2014).
- [31] Sharifi M., Haghighi M., Abdollahifar M., [Sono-Dispersion of Bimetallic Ni-Co over Zeolite Y Used in Conversion of Greenhouse Gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> to High Valued Syngas](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **23**: 547-558 (2015).
- [32] Sajjadi S.M., Haghighi M., Rahmani F., [Sol-Gel Synthesis of Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-ZrO<sub>2</sub> Nanocatalyst Used in Hydrogen Production via Reforming of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Greenhouse Gases](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **22**: 9-21 (2015).
- [33] Saedy S., Haghighi M., Amirkhosrow M., [Hydrothermal Synthesis and Physicochemical Characterization of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowder. Part I: Effect of Crystallization Time](#), *Particuology*, **10**(6): 729-736 (2012).
- [34] Minaei S., et al., [Urea-Nitrates Combustion Preparation of CeO<sub>2</sub>-Promoted CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalyst for Fuel Cell Grade Hydrogen Production via Methanol Steam Reforming](#), *Advanced Powder Technology*, **28**(3): 842-853 (2017).