

## اثر تقویت کننده سریا بر تولید هیدروژن مصرفی پیل‌های سوختی با استفاده از تبدیل متانول با بخار آب روی مخلوط اکسیدهای نانوساختار Zn, Cu و Al سنتزی به روش احتراقی اوره - نیترات

شهاب مینائی<sup>۱</sup>، محمدحقیقی<sup>۲\*</sup>، نعیمه جدیری<sup>۳</sup>، مظفر عبدالهی<sup>۴</sup> فر<sup>۴</sup> و حسین عجمین<sup>۵</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران
- ۲- دانشیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران
- ۳- استادیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران
- ۴- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران
- ۵- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۳، بازنگری: خرداد ۱۳۹۳، پذیرش: تیر ۱۳۹۳

**چکیده:** در این مقاله سعی شده تا به بررسی اثر تقویت کننده سریا بر روی عملکرد اکسیدهای نانوساختار Zn, Cu و Al سنتزی شده به روش احتراقی در فرایند تبدیل متانول با بخار آب پرداخته شود. روش سنتز احتراقی به عنوان روشی نوین، ساده و سریع برای دستیابی به ساختار نانو و متخلخل استفاده شده است. اکسیدهای نانوساختار سنتزی پس از شکل دهی، در سامانه آزمون عملکرد کاتالیستی در فشار اتمسفری و بازه دمایی ۲۰۰ تا ۳۰۰ °C مورد بررسی قرار گرفتند. در ادامه ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی اکسیدهای نانوساختار سنتزی با روش‌های XRD, FESEM, EDX, BET و FT-IR بررسی شدند. گونه‌های CuO و ZnO در الگوهای پراش پرتو X مشاهده شدند و حضور آلومینا به علت شاخص نبودن پیک‌ها در XRD با روش‌های FT-IR و EDX اثبات شد. روش FESEM مشخص کرد که ذرات کاتالیست سنتزی در گستره نانو قرار دارند. از بررسی الگوی XRD به کاهش نسبی بلورینگی پی برده شد. آزمون‌های عملکردی نمونه‌ها نشان دادند که سریا باعث افزایش مقدار تبدیل، انتخاب پذیری هیدروژن و کاهش انتخاب پذیری فراورده‌های نامطلوب مانند CO و CO<sub>2</sub> شده است.

**واژه‌های کلیدی:** احتراق اوره - نیترات، اکسیدهای نانوساختار Cu/Zn/Ce/Al، تبدیل متانول، هیدروژن

### مقدمه

با موانعی رو به رو کرده است [۱ و ۲]. استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت در پیل سوختی، بازده بالاتری نسبت به موتورهای احتراقی درون سوز و چگالی انرژی بالاتری در مقایسه با باتری تأمین می‌کند. موانع موجود تمامی تلاش‌ها را برای یافتن راهی برای تولید هیدروژن در محل معطوف کرده است. هیدروژن به طور معمول از فرایندهای تبدیل<sup>۱</sup> به دست می‌آید. متانول به لحاظ

مشکلات زیست محیطی، محدودیت‌های منابع انرژی موجود، هیدروژن را طی سالیان اخیر به عنوان یکی از حامل‌های انرژی نوید بخش برای نسل آینده مطرح کرده است که مستقل از منابع سوخت فسیلی است. با این وجود، مشکلات ناشی از حمل و نقل هیدروژن به لحاظ ایمنی، استفاده از آن به عنوان منبع انرژی آینده

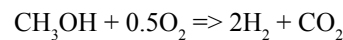
1. Reforming

گرمایی ترکیبی از دو فرایند قبل است. فرایند گرمای اکسایش جزئی، انرژی لازم برای شروع فرایند تبدیل با بخار آب را تأمین می‌کند. گرمای کلی واکنش به نسبت مولی متانول به اکسیژن ( $\alpha$ ) بستگی دارد که مقدار هیدروژن تولیدی را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۰ و ۱۳ تا ۱۵]. واکنش‌های اکسایش جزئی و تبدیل خودگرمایی به علت گرمای بودن به واکنش‌های پیچیده نیاز ندارند ولی به واحدهایی برای تأمین اکسیژن و جداسازی فرآورده نیاز دارند در غیر این صورت فرآورده به صورت ترکیبی با نیتروژن هوا خواهد بود. در این میان تبدیل با بخار آب به لحاظ هزینه و تولید مقدار هیدروژن بیشتر ترجیح داده می‌شود.

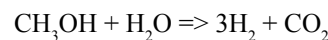
کاتالیست‌های فرایند تبدیل بخار متانول به دو گروه عمده کاتالیست‌های مس بنیان و کاتالیست‌های گروه ۱۰-۸ جدول تناوبی تقسیم می‌شود. کاتالیست‌های مس بنیان فعالیت و انتخاب‌پذیری بالایی دارند درحالی‌که به لحاظ پایداری در دماهای بالا با مشکل کلوخه شدن فاز فعال روبه‌رو هستند [۱۶]. کاتالیست‌های گروه ۱۰-۸ پایداری بالایی دارند، درحالی‌که هیدروژن کمتری به نسبت کاتالیست‌های مس بنیان تولید می‌کنند [۱۶]. عوامل غیر فعال شدن کاتالیست می‌تواند تشکیل کک، کلوخه شدن فاز فعال، مسمومیت کاتالیستی (کلرید و سولفور) و تغییر در حالت اکسایش کاتالیست باشد. تزریق آب بیش از مقدار استوکیومتری از تشکیل کک جلوگیری می‌کند و نسبت آب به متانول ۱/۵-۱ بهترین نتیجه‌ها را داشته است. کاتالیست  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  (CZA) به عنوان کاتالیست صنعتی این فرایند مطرح است [۱۷]. دو روش برای بهبود خواص کاتالیست‌های مس بنیان مطرح است: (۱) افزودن بهبود دهنده (۲) تغییر در روش سنتز [۱۲، ۱۸ و ۱۹]. گروه‌های متفاوت از پژوهشگران بهبود دهنده‌های متفاوت را برای بهبود عملکرد کاتالیست صنعتی مورد مطالعه قرار داده‌اند. در این میان آلومینا خاصیت کاهشی فاز فعال  $\text{CuO}$  را کاهش و فعل و انفعال میان  $\text{CuO}$  و  $\text{ZnO}$  را کاهش داده و از پیشروی فرایند تبدیل متانول با بخار آب ممانعت به عمل می‌آورد. با وجود همه موارد ذکر شده مقدارهای بسیار اندک و پهنه آن، به مقدار ۱۰

نسبت هیدروژن به کربن، چگالی انرژی و ایمنی بالا، هزینه پایین و امکان تهیه آن از منابع تجدیدپذیر چون زیست توده به عنوان گزینه مناسب برای تأمین هیدروژن در محل، مطرح است [۳]. هم‌چنین عدم حضور باند C-C در ساختار متانول امکان انجام فرایند تبدیل در دماهای پایین (۲۰۰ تا ۳۰۰ °C) را میسر کرده است که برای سایر سوخت‌ها از قبیل متان (بالای ۵۰۰ °C) [۴] و یا اتانول (۴۰۰ °C) [۵] این امکان وجود ندارد. در میان فرایندهای تبدیل گوناگون همانند اکسایش جزئی، تبدیل بخار و تبدیل خشک، تبدیل بخار بهترین انتخاب برای تولید هیدروژن از متانول است [۶]. تبدیل بخار بیشترین مقدار هیدروژن به ازای مول متانول را تولید و برای این فرایند نیازی به دماهای بالا نیست. درحالی‌که برای فرایند تبدیل متان دماهای بالا (۸۰۰ تا ۱۰۰۰ °C) مورد نیاز است [۷ و ۸].

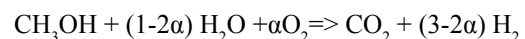
فناوری‌های مرسوم برای تولید هیدروژن از هیدروکربن، تبدیل با بخار، اکسایش جزئی و تبدیل خود گرمایی<sup>۱</sup> را شامل می‌شود. واکنش‌ها در صورت استفاده از متانول به عنوان خوراک به صورت زیر خواهد بود.



$$\Delta H = - 192 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H = 50 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H = - 248 \times 2\alpha + 49 \text{ KJ/mol}$$

اکسایش جزئی مقدار هیدروژن کمتری (۶۷٪) در کنار تولید CO به عنوان فرآورده نامطلوب دارد [۹، ۱۰]. از سوی دیگر، تبدیل بخار متانول غلظت تولیدی هیدروژن بالا (۷۵٪) و CO کمتری (کمتر از ۱٪) به علت حضور آب تولید می‌کند. با این وجود به علت طبیعت گرماگیر فرایند و نیاز به تأمین انرژی، شروع واکنش به کندی صورت می‌گیرد [۹، ۱۱ و ۱۲]. تبدیل خود

در محلول اولیه به ترتیب به عنوان منبع مس، روی، سریا و آلومینا در اکسیدهای نانوساختار سنتزی هستند. کلیه مواد اولیه مذکور به همراه اوره نیترات  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ، به عنوان سوخت سنتز احتراقی، از شرکت Merck آلمان تهیه شده‌اند و بدون فراوری مجدد مستقیم در سنتز مورد استفاده قرار گرفتند. در مراحل سنتز از آب مقطر یون زدایی شده استفاده شده است.

#### روش سنتز اکسیدهای نانوساختار

در این پژوهش از روش سنتز احتراقی اوره نیترات برای سنتز اکسیدهای نانوساختار استفاده شده است. در شکل ۱ نمودار فرآیندی مراحل سنتز آورده شده است. در ابتدا برای تهیه بوهیمیت ( $\text{AlOOH}$ ) به عنوان منبع آلومینا در نمونه‌های سنتزی، آلومینیم تری‌هیدروکسید در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت مورد فراوری قرار گرفت. در مرحله بعد محلول آبی حاوی نیترات مس ۳ آبه، نیترات روی ۳ آبه و نیترات سریا ۶ آبه با درصد‌های وزنی مورد نظر به همراه بوهیمیت فراوری شده در مرحله قبل و اوره به عنوان سوخت سنتز احتراقی به مدت ۴۵ دقیقه مخلوط می‌شوند تا محلول

درصد وزنی برای تأمین پایداری مکانیکی کاتالیست و افزایش سطح ویژه کاتالیست مورد نیاز است [۱۷].

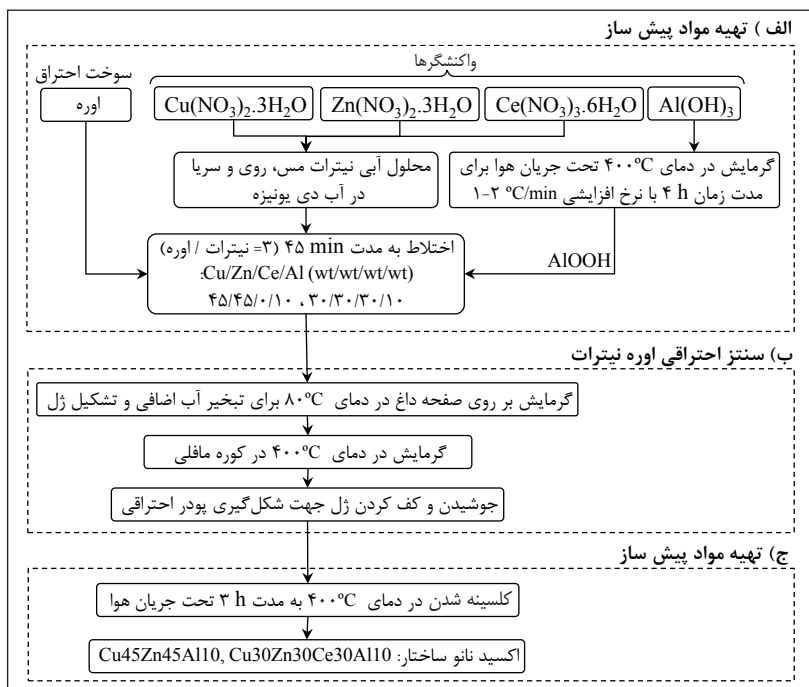
با توجه به خواص منحصر به فرد اکسایشی و کاهش سریا و فعل و انفعال میان سریا و فاز فعال  $\text{CuO}$  و بهبود دهنده  $\text{ZnO}$  [۲۰]، در این بررسی سعی شده است تا با سنتز ۲ نمونه  $\text{CZA}$  و  $\text{CZCA}$  حاوی ۳۰ درصد وزنی سریا به روش احتراقی اوره نیترات، سنتز و با روش‌های  $\text{FT-IR}$ ،  $\text{FESEM}$ ،  $\text{XRD}$ ،  $\text{SEM-EDX}$  اثر تقویت‌کنندگی سریا مورد بررسی قرار گیرد. در پایان نمونه‌های سنتزی برای آزمون عملکردی در تبدیل متانول با بخار آب تحت شرایط اتمسفری، در بازه دمایی  $200^\circ\text{C}$  تا  $300^\circ\text{C}$  و  $\text{GHSV} = 1 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ ، شکل دهی شدند.

#### بخش تجربی

##### مواد و روش‌ها

##### مواد مورد استفاده در سنتز اکسیدهای نانوساختار

نمونه‌های سنتزی متشکل از اجزای اولیه نیترات مس ۳ آبه، نیترات روی ۳ آبه، نیترات سریا ۶ آبه و آلومینیم هیدروکسید



شکل ۱ سنتز اکسیدهای نانوساختار  $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$  و  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Al}_{10}$  به روش احتراقی اوره- نیترات

سنتری، از دستگاه پراش پرتو ایکس (Siemens-D5000) سنتری (XRD) مجهز به منبع پرتو ایکس Cu-K $\alpha$  با سرعت روبشی  $0.4 \text{ s}^{-1}$  در گستره  $9.0^\circ - 15^\circ = 2\theta$  استفاده شد. برای بررسی ساختار و ریخت شناسی نمونه های سنتری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی، FESEMHitach-S4160 و برای تعیین گروه های عاملی از روش FT-IR با دستگاه UNICAM 4600 در بازه عدد موج  $400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. از روش BET برای اندازه گیری سطح مخصوص نمونه های متخلخل استفاده می شود. در این بررسی از دستگاه Quantachrom-ChemBET 3000 با جریان گاز نیتروژن در دمای  $77 \text{ K}$  استفاده شده است. از دستگاه طیف سنج تفکیکی انرژی - میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی مدل (VEGA II TESCAN) برای تجزیه عناصر روی سطح و بررسی مقدار پراکندگی در محل استفاده شد.

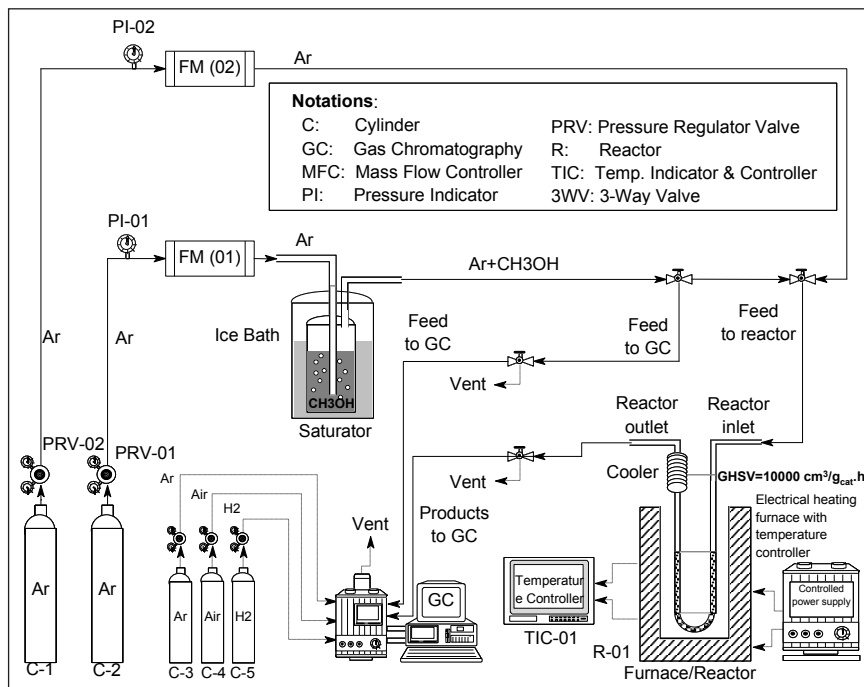
یکنواخت به دست آید. سپس محلول به دست آمده به منظور تبخیر آب و تشکیل ژل در حین هم زدن در  $80^\circ \text{C}$  حرارت داده می شود. ژل به دست آمده در کوره استوانه ای در دمای  $400^\circ \text{C}$  (با نرخ افزایشی  $5^\circ \text{C}/\text{min}$ ) قرار داده شد تا شروع به جوشیدن و سپس احتراق کند و پودر متخلخل به دست آمده از سنتر احتراقی تشکیل شود. در پایان برای اطمینان از خروج ترکیبات آلی از پودر به دست آمده در دمای  $400^\circ \text{C}$  (با نرخ افزایشی  $10^\circ \text{C}/\text{min}$ ) به مدت ۳ ساعت در جریان هوا، تحت عمل کلسینه شده قرار می گیرد و پودر به دست آمده برای آزمون عملکرد کاتالیستی شکل دهی می شود. برای بررسی اثر سریا به عنوان بهبود دهنده خواص نانوکاتالیست سنتری دو نمونه با نسبت های  $45/45/10$  و  $30/30/30/10$  از مواد اولیه، تهیه شدند. نمونه های سنتری با علائم اختصاری CZCA و CZCA نشان داده شده اند که به ترتیب نمونه بدون سریا و حاوی ۳۰ درصد سریا را نشان می دهند.

روش بررسی عملکرد اکسیدهای نانو ساختار

نمودار جریانی سامانه بررسی عملکرد کاتالیستی (شکل ۲) در حالت کلی شامل ۳ بخش تزریق گاز خوراک، آزمون واکنشگاهی

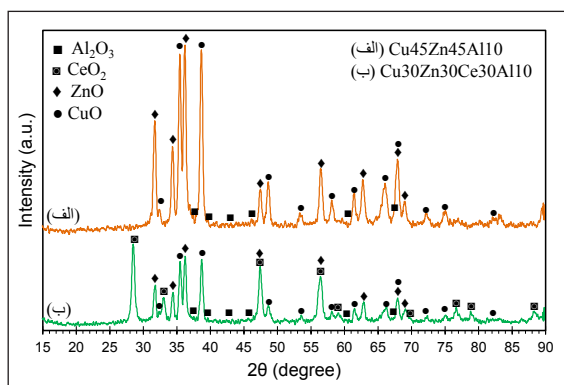
روش های تعیین ویژگی های اکسیدهای نانو ساختار

برای مطالعه بلورگرافی و تعیین فازهای اکسیدی نانو پودرهای



شکل ۲ سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیستی اکسیدهای نانو ساختار  $\text{Cu}_30\text{Zn}_30\text{Ce}_30\text{Al}_{10}$  و  $\text{Cu}_45\text{Zn}_45\text{Al}_{10}$  در تولید هیدروژن با استفاده از تبدیل متانول در حضور بخار آب

درجه و پیک‌های شاخص ZnO (JCPDS: ۰۱-۰۷۶-۰۷۰۴) ۳۸٫۹ در  $2\theta$  های ۳۱٫۷، ۳۴٫۴ و ۳۶٫۲ درجه، در هر دو نمونه نشان‌دهنده حضور فاز بلوری CuO به عنوان فاز فعال و ZnO به عنوان تقویت‌کننده در ساختار نانوکاتالیست سنتزی است. به علت هم‌پوشانی پیک‌های شاخص اکسید سریا (JCPDS: ۰۱-۰۷۵-۰۰۷۶) در  $2\theta$  های ۴۷٫۷ و ۵۶٫۶ با پیک‌های شاخص اکسید روی، نمی‌توان با این پیک‌ها به حضور سریا در ساختار نانوکاتالیست استناد کرد، ولی پیک شاخص موجود در  $2\theta$  برابر ۲۸٫۸ درجه در نمونه CZCA (ب) که در نمونه CZA (الف) مشاهده نمی‌شود، می‌تواند صحتی بر این مدعا باشد که سریا در ساختار نانوکاتالیست سنتزی وجود دارد. متأسفانه بایستی به این نکته اشاره کرد که پیک شاخص آلومینا در الگوهای به‌دست آمده مشاهده نمی‌شود که می‌تواند به علت مقدار کم در کنار پراکندگی بالای آن نسبت به سایر اکسیدهای فلزی موجود و یا ساختار آمورف غیر بلوری آلومینا باشد [۲۱ تا ۲۳]. هم‌چنین می‌توان عدم مشاهده پیک مربوط به فاز اسپینل اکسید  $CuAl_2O_4$  را به عدم تشکیل یا مقدارهای کم آن نسبت داد. با توجه به مطالعات گذشته عدم تشکیل آن محتمل‌تر است، چرا که حداقل دمای لازم برای تشکیل فاز اسپینل  $800^\circ C$  است، درحالی که حداکثر دمایی که نمونه‌های سنتزی تحمل کرده است، دمای کلسینه شدن  $400^\circ C$  است [۲۴]. در حالت کلی می‌توان به این نکته نیز اشاره کرد که افزودن سریا باعث کاهش مقدار بلورینگی نسبت به نمونه بدون سریا شده است.



شکل ۳ الگوهای XRD اکسیدهای نانوساختار: (الف)  $Cu_{45}Zn_{45}Al_{10}$  و (ب)  $Cu_{30}Zn_{30}Ce_{30}Al_{10}$

و قسمت روش گازهای فراورده خروجی است. خوراک ورودی به واکنشگاه شامل آب و متانول با نسبت آب به متانول ۱٫۵ (مولی) است. برای تأمین این نسبت از آب و متانول به عنوان خوراک، گاز آرگون پس از عبور از دی‌سنج الکترونیکی با دبی ثابت  $70 \text{ cm}^3/\text{min}$  از مخلوط آب و متانول درون محفظه شیشه‌ای اشباع‌کننده عبور و به عنوان گاز حامل نسبت مورد نیاز از آب و متانول را با خود حمل می‌کند.

فرایند تبدیل متانول با بخار آب درون واکنشگاه شیشه‌ای U شکل با بستر ثابت به قطر داخلی ۵ mm، تحت فشار اتمسفری 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 نانوساختاری سنتزی، مقدار  $0.4 \text{ g}$  از کاتالیست‌های شکل‌دهی شده درون واکنشگاه بارگذاری و از سامانه کوره‌ای با سیستم کنترل دمایی الکترونیکی برای حرارت‌دهی در بازه دمای  $200^\circ C$  تا  $300^\circ C$  استفاده می‌شود. در قسمت پایانی از دستگاه کراماتوگرافی گازی (GC Chrom)، ساخت شرکت طیف گستر ایران) مجهز به ستون PLOT-U و آشکارسازهای FID و TCD و گاز آرگون به عنوان گاز حامل برای روش گازهای فراورده خروجی از واکنشگاه استفاده شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### تعیین ویژگی‌های اکسیدهای نانوساختار سنتزی

#### بررسی الگوهای XRD اکسیدهای نانوساختار

نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی الگوهای XRD نمونه‌های سنتزی CZA (الف) و CZCA (ب) در شکل ۳ آورده شده است. با به‌کارگیری این بررسی می‌توان اثر افزودن سریا بر ویژگی‌های بلوری نانوکاتالیست سنتزی را مورد بررسی قرار داد. با مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های سنتزی با الگوهای XRD استاندارد می‌توان مشاهده کرد که فازهای اکسید فلزی مربوطه به درستی شکل گرفته‌اند. همان‌گونه که می‌توان مشاهده کرد، پیک‌های شاخص CuO (JCPDS: ۰۱-۰۸۰-۱۲۶۸) در  $2\theta$  های ۳۵٫۶ و

بررسی تصویرهای FESEM اکسیدهای نانوساختار

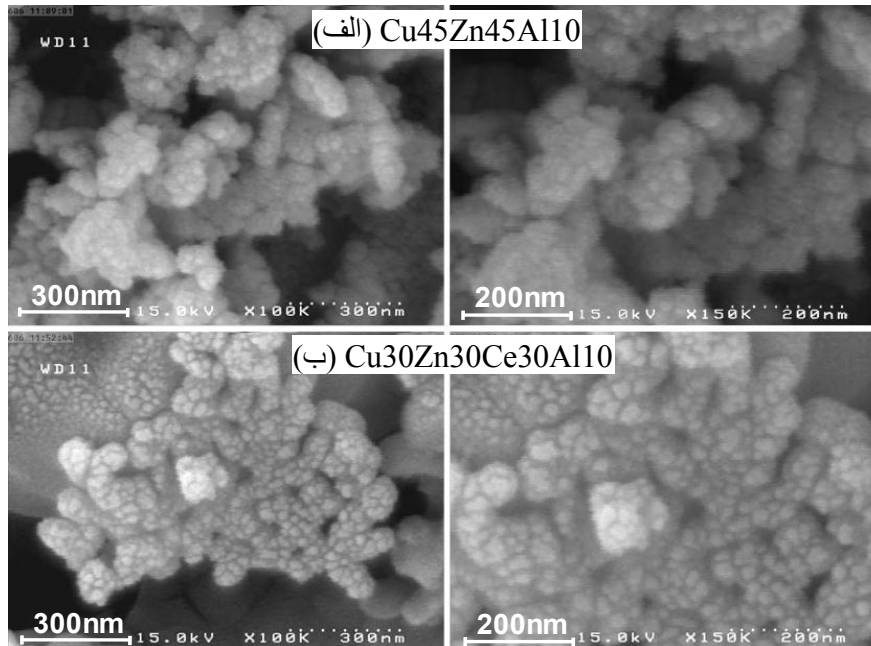
ریخت شناسی و ویژگی های سطح نانوکاتالیست سنتزی را می توان با روش FESEM بررسی کرد، که در شکل ۴ نتیجه های به دست آمده از این روش آورده شده است. نتیجه های به دست آمده در دو مقیاس ۲۰۰ و ۳۰۰ nm بزرگنمایی شده است. با دقت در تصاویر می توان به وضوح حفره های به دست آمده از خروج گازهای به دست آمده از احتراق اوره در حین سنتز احتراقی اوره نیترات را در سطح نمونه های سنتزی مشاهده کرد. با افزودن سریا، مقدار نیترات موجود در محلول اولیه افزایش می یابد. با توجه به نسبت اوره به نیترات ثابت، به طور طبیعی مقدار اوره مصرفی به عنوان سوخت سنتز احتراقی نیز افزایش خواهد یافت. با افزایش مقدار اوره مصرفی گازهای به دست آمده از احتراق نیز افزایش می یابد که می تواند موجب ایجاد حفره های بیشتر روی سطح و تخلخل بیشتر نمونه سنتزی شود. همچنین واضح است که ابعاد ذرات سنتزی در ابعاد نانو قرار دارد. مقایسه نمونه بدون سریا با نمونه حاوی ۳۰ درصد وزنی سریا، نشان می دهد که ذرات ریزتر شده و توزیع یکنواخت تری به لحاظ اندازه به خود گرفته اند.

تجزیه عنصری EDX اکسیدهای نانوساختار

تجزیه عنصری EDX نمونه CZCA دارای ۳۰ درصد وزنی سریا در شکل ۵ ارائه شده است. همه عناصر مورد استفاده در مراحل سنتز را می توان با این روش مشاهده کرد. مقایسه میان ترکیب درصد اکسید نانوساختار سنتزی و ژل اولیه، درستی مراحل سنتز را تصدیق می کند. حضور فاز آلومینا که در الگوی XRD قابل مشاهده نبود را می توان با مشاهده آلومینیم به صورت عنصری در نتیجه های به دست آمده از این اثبات کرد. همچنین می توان مقدار پراکندگی را با استفاده از این روش مورد بررسی قرار داد. از روی روش Dot mapping می توان به پراکندگی مناسب عناصر مس به عنوان فاز فعال و سریا به همراه روی به عنوان بهبود دهنده ویژگی های کاتالیستی اشاره کرد. هیچ گونه تجمع ذرات و کلوخه شدن مشاهده نمی شود و ذرات از توزیع مناسبی روی سطح برخوردارند.

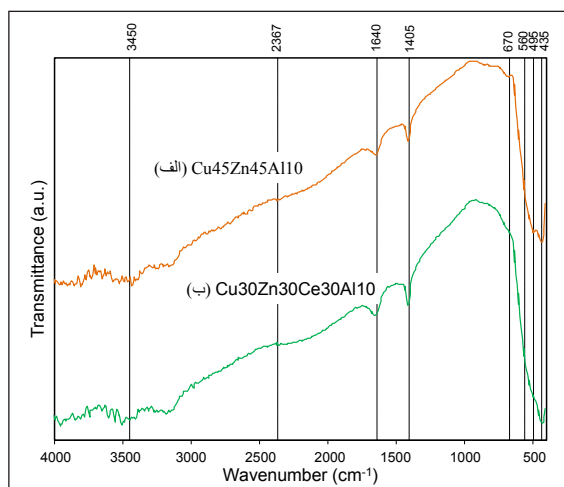
بررسی سطح ویژه BET اکسیدهای نانوساختار

برای تعیین ویژگی های فیزیکی چون سطح ویژه از روش



شکل ۴ تصویرهای FESEM اکسیدهای نانوساختار: (الف)  $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$  و (ب)  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Al}_{10}$

BET می‌توان بهره برد. سطح ویژه یکی از ویژگی‌های بسیار مهم در سنتز کاتالیست‌های نانوساختار است. با توجه به روش سنتز احتراقی و ماهیت این روش انتظار مساحت سطح ویژه پایین‌تری نسبت به نمونه‌های سنتز شده با سایر روش‌های مرسوم می‌رود. برای نمونه CZA سطح ویژه  $18.6 \text{ m}^2/\text{g}$  گزارش شده است در حالیکه برای نمونه بهبود یافته با ۳۰ درصد سریا مقدار سطح ویژه  $18.4 \text{ m}^2/\text{g}$  گزارش شده است، که این نشان می‌دهد افزودن سریا تأثیری بر خواص فیزیکی چون سطح ویژه ندارد، که این نکته با آنچه از بررسی تصویرهای FESEM به دست آمده یکسان بوده و افزودن سریا نقش چندانی بر اندازه ذرات و مساحت سطح ویژه ایفا نمی‌کند.

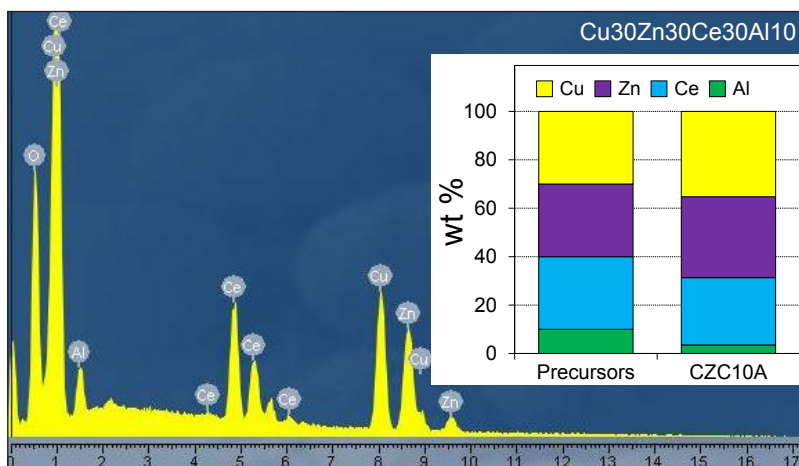


شکل ۶ طیف‌های FT-IR اکسیدهای نانوساختار: Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub>Ce<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> (ب) و Cu<sub>45</sub>Zn<sub>45</sub>Al<sub>10</sub> (الف)

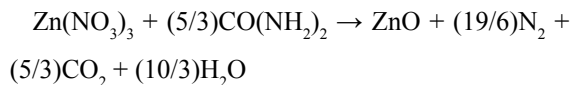
طیف‌های FT-IR اکسیدهای نانوساختار، طیف‌های FT-IR برای تعیین گروه‌های عاملی سطحی، گروه‌های فلزی و پیوند OH موجود در نمونه کاربرد دارد. طیف‌های FT-IR نمونه‌های سنتزی در بازه عدد موج  $400$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۶ آورده شده است. به طور کلی پیک‌های موجود در بازه  $400$  تا  $675 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای فلزی است، که در هر دو نمونه پیک‌های مربوط به این بازه با شدت مناسب مشاهده می‌شوند. پیک موجود در  $512 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور ZnO، پیوندهای O-Cu-O باعث ظهور پیک‌هایی در حدود عدد موج  $500$  و

#### طیف‌های FT-IR اکسیدهای نانوساختار

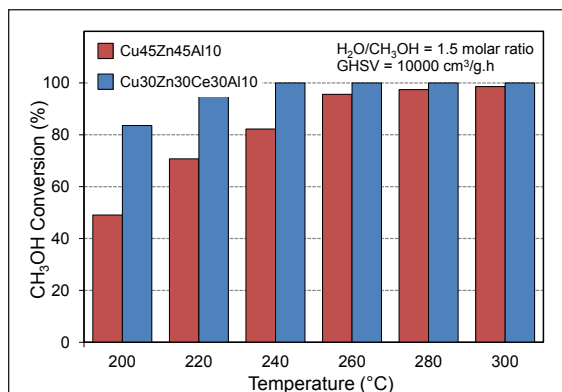
۵۰۰ و ۵۱۲  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به حضور ZnO، پیوندهای O-Cu-O باعث ظهور پیک‌هایی در حدود عدد موج  $500$  و



شکل ۵ تجزیه عنصری EDX اکسید نانوساختار Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub>Ce<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>



بررسی عملکرد اکسیدهای نانوساختار در تولید هیدروژن مقایسه عملکرد اکسیدهای نانوساختار سنتزی در تبدیل متانول برای بررسی عملکرد اکسیدهای نانوساختار سنتزی، در بازه دمایی °C ۲۰۰ تا ۳۰۰، مقدار ۰٫۴ گرم از نانوکاتالیست سنتزی پس از شکل دهی درون واکنشگاه بارگذاری و آزمون دمایی آن در دماهای متفاوت با گام افزایشی °C ۲۰ صورت گرفت. نمودار ستونی شکل ۷ مقدار تبدیل متانول را بر حسب دما بر روی نانوکاتالیست سنتزی CZA و CZCA را نشان می دهد. کاتالیست CZCA مقدار تبدیل بالاتری نسبت به کاتالیست CZA دارد، همان گونه که می توان مشاهده کرد کاتالیست دارای سریا در دمای °C ۲۴۰ به تبدیل کامل می رسد، در حالی که این وضعیت برای نانو کاتالیست CZA حتی در دمای °C ۳۰۰ نیز اتفاق نمی افتد. با توجه به خواص اکسایشی و کاهشی منحصر به فرد می توان مشاهده کرد که خواص کاهشی CuO را به عنوان فاز فعال بهبود داده است. همچنین از بررسی تصویرهای FESEM مشاهده شد که سریا باعث یکنواختی توزیع اندازه ذرات و کاهش اندازه ذرات شده و حفره های شکل گرفته بر روی سطح نیز به عنوان کانال هایی برای دستیابی به قسمت های درونی اکسید فلزی سنتزی، افزایش پیدا کرده است. اندازه ذرات به عنوان عامل تعیین کننده در تشکیل کک مطرح است.



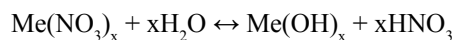
شکل ۷ تبدیل متانول روی اکسیدهای نانوساختار Cu45Zn45Al10 و Cu30Zn30Ce30Al10

سازوکار تشکیل اکسیدهای نانوساختار CuZnCe و Al به روش احتراقی اوره - نیترات

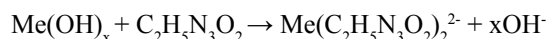
روش سنتز احتراقی به عنوان روشی که در آن پودر سنتزی همگن، بلوری و متخلخل است، شناخته می شود. در روش سنتز احتراقی نیازی به مرحله کلسینه شدن با توجه به دمای بالای احتراق وجود ندارد. اساس روش سنتز احتراقی بر مفاهیم گرمایشیمیایی مورد استفاده در زمینه سوخت و مواد منفجره است [۳۱]. کلیه سوخت های مورد استفاده در این روش سنتز دو هدف اصلی را پی می گیرد: الف) به عنوان منبع کربن و هیدروژن که طی عمل احتراق H<sub>2</sub>O و CO<sub>2</sub> و گرما آزاد می کند؛ ب) کمپلکس هایی را با یون های فلزی ایجاد می کند که اختلاط کاتیون ها در محلول اولیه را تسهیل می کنند [۳۲]. همزمان با تبخیر آب محلول برای تشکیل ژل، اوره به عنوان سوخت سنتز احتراقی طی ۲ مرحله تجزیه می شود. در مرحله اول اوره به آمونیاک و آب تجزیه می شود تا pH محلول را در حین خروج آب ثابت نگه داشته شود. مرحله دوم در حین حرارت دادن به ژل از طریق واکنش زیر رخ می دهد:



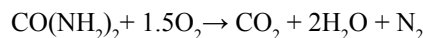
همزمان با تجزیه اوره که به آن اشاره شد، نیترات های فلزی به HNO<sub>3</sub> و Me(OH)<sub>x</sub> تجزیه می شوند:



یون های به دست آمده از اکسیدهای فلزی از رسوب گروه های هیدروکسید جلوگیری می کنند [۳۳]:



سپس با استفاده از گرمای به دست آمده از احتراق اوره واکنش زیر اتفاق می افتد:



$$\Delta H^\circ = -129.90 \text{ kcal/mol}$$

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

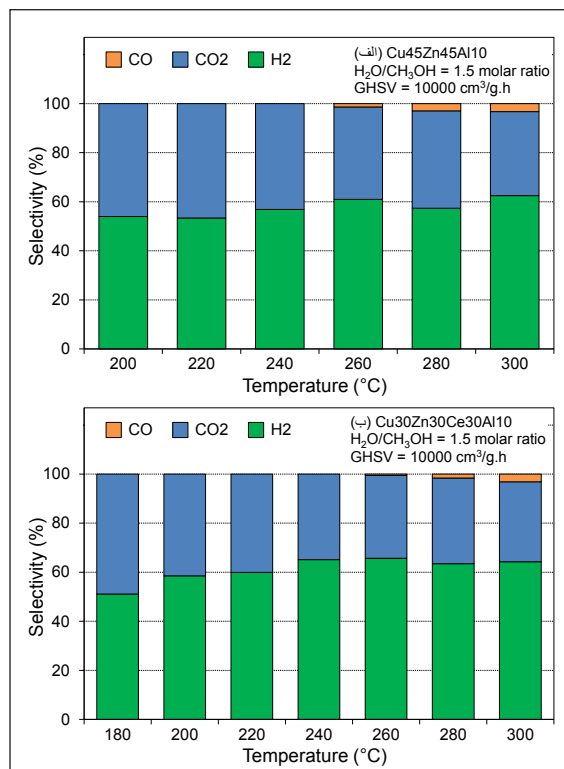




به عنوان فرآورده‌ها اصلی واکنش و کربن مونواکسید به عنوان فرآورده جانبی نامطلوب به حساب می‌آید. سریا به دلیل ویژگی‌های اکسایشی کاهشی منحصر به فرد در این بررسی مورد استفاده قرار گرفته است. چرخه کاتالیستی که در مرز مشترک مس با سریا شکل می‌گیرد ۴ مرحله اصلی را شامل می‌شود [۳۴]:

- (۱) جذب سطحی متانول و آب در سطح مشترک Cu/Ce.
- (۲) واکنش بر روی سطح و دفع فرآورده‌های گازی.
- (۳) مهاجرت اکسیژن سطحی از سریا به مس کاهش یافته طی واکنش.
- (۴) تولید مجدد مس اکسید شده به صورت جزئی و جاهای خالی اکسیژن بر روی سطح.

در این بخش به بررسی مسیرهای واکنشی ممکن برای تولید هیدروژن از طریق واکنش تبدیل متانول با بخار آب بر روی اکسید نانو ساختار Cu/Zn/Ce/Al پرداخته شده است (شکل ۹). واکنش



شکل ۸ توزیع فرآورده‌های روی اکسیدهای نانو ساختار: (الف) Cu<sub>45</sub>Zn<sub>45</sub>Al<sub>10</sub> و (ب) Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub>Ce<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>

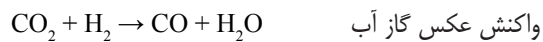
مقایسه عملکرد اکسیدهای نانو ساختار سنتزی در توزیع فرآورده‌ها در شکل ۸ انتخاب‌پذیری اکسیدهای نانو ساختار سنتزی در دماهای متفاوت نسبت به فرآورده‌های اصلی واکنش CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> و CO که طی واکنش جانبی عکس گاز آب به عنوان فرآورده نامطلوب تولید می‌شود، آورده شده است. در شکل ۸ انتخاب‌پذیری نسبت به فرآورده‌ها، به صورت مقایسه‌ای آورده شده است که می‌توان مشاهده کرد، کاتالیست حاوی سریا در کلیه دماها به خصوص در دماهای پایین مقدار هیدروژن تولیدی بالاتری نسبت به کاتالیست CZA دارد. برای CO<sub>2</sub> عکس هیدروژن می‌توان مشاهده کرد که نمونه دارای سریا، CZCA، مقدار CO<sub>2</sub> کمتری نسبت به نمونه بدون سریا، CZA، تولید کرده است.

با توجه به این نکته که فرآورده تولیدی به عنوان خوراک پیل سوختی کاربرد دارد بایستی غنی از هیدروژن و تا حد امکان عاری از CO باشد. کربن مونواکسید به عنوان عامل مسموم کننده کاتالیست آند پیل سوختی و عامل گرفتگی دائم واکنشگاه‌های غشایی پالادیم بنیان شناخته می‌شود. بنابراین خوراک ورودی بایستی حداکثر هیدروژن و حداقل مقدار کربن مونواکسید را دارا باشد. در شکل ۸ می‌توان مشاهده کرد که مقدار CO تولیدی در کاتالیست دارای سریا مقدار کمتری دارد و این روند تا دمای ۳۰۰ °C ادامه دارد. بنابراین، می‌توان بیان کرد که نمونه دارای سریا دارای مقدار تبدیل بیشتر بوده و مقدار انتخاب‌پذیری بیشتری نسبت به فرآورده مطلوب هیدروژن را نشان می‌دهد. 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 مقدار تبدیل‌های بالاتر با محتوای CO پایین‌تر دست پیدا کرد.

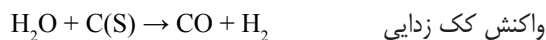
سازوکار تبدیل متانول با بخار آب روی اکسید نانو ساختار Cu, Zn, Al و Ce

در واکنش تبدیل متانول با بخار آب، متانول به همراه آب به عنوان واکنش‌دهنده سبب تولید هیدروژن، کربن‌دی‌اکسید و کربن مونواکسید می‌شود. در این میان هیدروژن و کربن‌دی‌اکسید

تولیدی با اکسیژن سطحی واکنش داده و  $\text{CO}_2$  تولیدی از سطح دفع می شود. مکان های H موجود بر روی سطح هم چنین با هم واکنش داده و گاز  $\text{H}_2$  به عنوان فراورده اصلی واکنش را تولید می کنند. از آنجایی که کاتالیست های مس بنیان برای واکنش تعادلی عکس گاز آب نیز فعالیت خوبی از خود نشان می دهند،  $\text{CO}_2$  تولیدی از طریق این واکنش به CO تبدیل می شود.



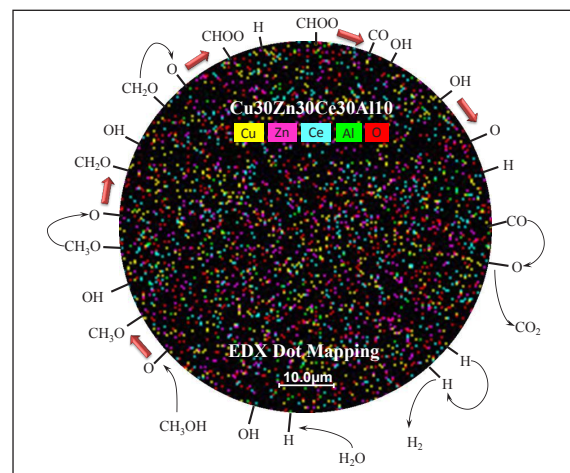
کک نیز به عنوان عامل غیرفعال کننده کاتالیست طی واکنش بودارد<sup>۲</sup> تولید می شود. با توجه به حضور آب در محیط واکنش، کک زدایی نیز صورت می گیرد.



### نتیجه گیری

نتیجه های به دست آمده از بررسی الگوهای XRD در کنار طیف های FT-IR و تجزیه عنصری به روش EDX نشان داد که فازهای مورد نظر در اکسیدهای نانوساختار سنتزی به خوبی شکل گرفته اند و مراحل سنتز به درستی انجام شده است. با استناد به تصاویر FESEM می توان گفت که سریا باعث کاهش اندازه ذرات و یکنواختی آن شده است. روش BET نشان داد که سریا نقش چندانی روی سطح ویژه نداشته و طبق انتظار روش سنتز احتراقی اوره نیترات به عنوان روشی نوین در سنتز اکسیدهای نانوساختار سطح پایینی را در کنار ساختار متخلخل به دست می دهد. نتیجه های به دست آمده از آزمون های واکنشگاهی نشان داد که سریا موجب افزایش انتخاب پذیری نسبت به حصول مطلوب هیدروژن و مقدار تبدیل متانول است. در کنار این موضوع باعث کاهش محسوس انتخاب پذیری نسبت به فراورده های نامطلوب CO و  $\text{CO}_2$  می شود. هم چنین از بررسی تصویرهای FESEM می توان ادعای نانو بودن کاتالیست سنتزی را تصدیق کرد. در راستای بررسی اثر تقویت کننده، می توان درصد های متفاوت را بررسی و مقدار بهینه آن را برای افزودن به کاتالیست

با جذب و تجزیه سطحی متانول و آب آغاز می شود. مطالعات نشان داده است که جذب سطحی و تجزیه متانول بر روی صفحات بلوری  $\text{Cu(100)}$  و  $\text{Cu(100)}$  گونه های متوکسی ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) را تولید می کنند. هم چنین به این نکته نیز اشاره شده است که حضور مکان های اکسیژن بر روی سطح، به عنوان عامل افزایشی برای تشکیل گروه های متوکسی به حساب می آید [۳۵ و ۳۶]. بایستی توجه داشت که مکان های اکسیژن می تواند از اکسیژن باقی مانده روی مس به علت فرایند کاهش ناقص و یا رطوبت موجود در خوراک تأمین شود [۳۷]. فرایند کاهش با جریان گاز هیدروژن پیش از آزمون عملکرد کاتالیستی نیز تشکیل مکان های اکسیژن سطحی را ترویج می کند [۲۹]. در کنار گروه متوکسی، فرمات (CHOO) یکی از گونه های مرسوم در حد واسطه های تشکیل یافته است. کانال های واکنشی متفاوتی برای تبدیل متوکسی به فرمات شامل واکنش کانیزارو<sup>۱</sup> فرمالدهید (CHHO)، دی هیدروژناسیون گونه دی اکسی متیلن (CHHO) و اکسایش دی اکسی متیلن به فرمات نیز پیشنهاد شده است [۳۸ تا ۴۰].



شکل ۹ سازوکار تبدیل متانول با بخار آب روی اکسید نانوساختار  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Al}_{10}$

در چرخه واکنش پیشنهادی زیر، متوکسی طی واکنش اکسایش به فرمالدهید (CHHO) و فرمالدهید به گروه فرمات تبدیل می شود. سپس فرمات به CO و OH تجزیه می شود، که

1. Cannizzaro reaction

2. Boudouard reaction

### سیاسگذاری

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

صنعتی برای عملکرد بهتر به‌دست آورد. روش سنتز احتراقی، روشی سریع، مؤثر، ساده و کم هزینه برای سنتز اکسید نانوساختار CZCA است.

### مراجع

- [1] Zhao, Y.; Kim, Y.-H.; Dillon, A.; Heben, M.; Zhang, S.; Phys. Rev. Lett., 94, 1555041-1555044, 2005.
- [2] Züttel, A.; Naturwissenschaften, 91, 157-172, 2004.
- [3] de Wild, P.J.; Verhaak, M.J.F.M.; Catal. Today, 60, 3-10, 2000.
- [4] Chen, Y.; Wang, Y.; Xu, H.; Xiong, G.; J. Membr. Sci., 322, 453-459, 2008.
- [5] Tosti, S.; Basile, A.; Borgognoni, F.; Capaldo, V.; Cordiner, S.; Di Cave, S.; Gallucci, F.; Rizzello, C.; Santucci, A.; Traversa, E.; J. Membr. Sci., 308, 250-257, 2008.
- [6] Perng, S.W.; Horng, R.F.; Ku, H.W.; App. Energy, 103, 317-327, 2013.
- [7] Hsueh, C.Y.; Chu, H.S.; Yan, W.M.; Chen, C.H.; App. Energy, 87, 3137-3147, 2010.
- [8] De Falco, M.; Marrelli, L.; Iaquaniello, G.; Membrane reactors for hydrogen production processes, Springer-Verlag London Limited, 2011.
- [9] Breen, J.P.; Ross, J.R.H.; Catal. Today, 51, 521-533, 1999.
- [10] Patel, S.; Pant, K.K.; Chem. Eng. Sci., 62, 5436-5443, 2007.
- [11] Patel, S.; Pant, K.; J. Porous Mater., 13, 373-378, 2006.
- [12] Yong-Feng, L.; Xin-Fa, D.; Wei-Ming, L.; Int. J. Hydrogen Energy, 29, 1617-1621, 2004.
- [13] Patel, S.; Pant, K.K.; Fuel Process. Technol., 88, 825-832, 2007.
- [14] Turco, M.; Bagnasco, G.; Costantino, U.; Marmottini, F.; Montanari, T.; Ramis, G.; Busca, G.; J. Catal., 228, 43-55, 2004.
- [15] Yoon, H.C.; Erickson, P.A.; Int. J. Hydrogen Energy, 33, 57-63, 2008.
- [16] Sá, S.; Silva, H.; Brandão, L.; Sousa, J.M.; Mendes, A.; Appl. Catal., B, 99, 43-57, 2010.
- [17] Huang, G.; Liaw, B.J.; Jhang, C.J.; Chen, Y.Z.; Appl. Catal., A, 358, 7-12, 2009.
- [18] Clancy, P.; Breen, J.P.; Ross, J.R.H.; Catal. Today, 127, 291-294, 2007.
- [19] Shishido, T.; Yamamoto, Y.; Morioka, H.; Takaki, K.; Takehira, K.; Appl. Catal., A, 263, 249-253, 2004.
- [20] Palo, D.R.; Dagle, R.A.; Holladay, J.D.; Chem. Rev., 107, 3992-4021, 2007.
- [21] Khoshbin, R.; Haghghi, M.; Chinese J. Inorg. Chem., 28, 1967-1978, 2012.
- [22] Khoshbin, R.; Haghghi, M.; J. Nanosci. Nanotech., 13, 4996-5003, 2013.
- [23] Khoshbin, R.; Haghghi, M.; Asgari, N.; Mater. Res. Bull., 48, 767-777, 2013.
- [24] Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Farhadi, M.; J Sol-Gel Sci Technol, 51, 48-52, 2009.
- [25] Ghodrati, M.S.; Haghghi, M.; Soltan-Mohammadzadeh, J.S.; Pourabas, B.; Pipelzadeh, E.; React. Kinet. Mech. Catal., 104, 49-60, 2011.
- [26] Abbasi, Z.; Haghghi, M.; Fatehifar, E.; Saedy, S.; Int. J. Chem. Reactor Eng., 9, 1-19, 2011.

- [27] Vafaeian, Y.; Haghghi, M.; Aghamohammadi, S.; Energy Convers. Manage., 76, 1093-1103, 2013.
- [28] Aghamohammadi, S.; Haghghi, M.; Karimipour, S.; J. Nanosci. Nanotech., 13, 4872-4882, 2013.
- [29] Sajjadi, S.M.; Haghghi, M.; Alizadeh Eslami, A.; Rahmani, F.; J Sol-Gel Sci Technol, 67, 601-617, 2013.
- [30] Saedy, S.; Haghghi, M.; Amirkhosrow, M.; Particuology, 10, 729-736, 2012.
- [31] Jain, S.R.; Adiga, K.C.; Pai-Verneker, V.R.; Combust. Flame, 40, 71-79, 1981.
- [32] Patil, K.C.; Aruna, S.T.; Mimani, T.; Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 6, 507-512, 2002.
- [33] Kakade, M.B.; Ramanathan, S.; Kalekar, B.B.; BARC Newsletter, 237, 71-77, 2003.
- [34] Men, Y.; Gnaser, H.; Zapf, R.; Hessel, V.; Ziegler, C.; Kolb, G.; Appl. Catal., A, 277, 83-90, 2004.
- [35] Sexton, B.A.; Surf. Sci., 88, 299-318, 1979.
- [36] Wachs, I.E.; Madix, R.J.; J. Catal., 53, 208-227, 1978.
- [37] Lin, S.D.; Cheng, H.; Hsiao, T.C.; J. Mol. Catal. A: Chem., 342, 35-40, 2011.
- [38] Fisher, I.A.; Bell, A.T.; J. Catal., 184, 357-376, 1999.
- [39] Manzoli, M.; Chiorino, A.; Boccuzzi, F.; Appl. Catal., B, 57, 201-209, 2005.
- [40] Oguchi, H.; Kanai, H.; Utani, K.; Matsumura, Y.; Imamura, S.; Appl. Catal., A, 293, 64-70, 2005.

## Influence of CeO<sub>2</sub> on fuel cell grade hydrogen production from steam reforming of methanol over nanostructured mixed oxides of Cu, Zn and Al synthesized via urea-nitrate combustion method

Sh. Minaei<sup>1</sup>, M. Haghighi<sup>2,\*</sup>, N. Jodeiri<sup>3</sup>, M. Abdollahifar<sup>4</sup> and H. Ajamein<sup>5</sup>

1. MSc. student in Chemical Engineering, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran
2. Associate Prof of Chemical Engineering, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran
3. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran
4. MSc. in Chemical Engineering, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran
5. PhD student in Chemical Engineering, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran

Received: April 2014, Revised: June 2014, Accepted: July 2014

**Abstract:** In this study, the effect of ceria as a promoter on the performance of synthesized nanostructured mixed oxides has been investigated in the steam methanol reforming process. Urea nitrate combustion method is recommended as a novel, rapid, and simple process to achieve nanoporous structure. Synthesized nanostructured mixed oxides, after shaping, were evaluated in catalytic performance study system at 200-300 °C temperature range under atmospheric pressure. The physicochemical properties of synthesized nanostructured mixed oxides were studied by XRD, FT-IR, FESEM, BET, and SEM-EDX analyses. CuO and ZnO were detected in XRD patterns and alumina presence was proved via SEM-EDX and FT-IR since no peaks could be detected in XRD patterns. FESEM images showed that particles of synthesized samples were in nano range. It was seen that relative crystallinity decreased slightly. Catalytic performance study showed that ceria increased methanol conversion and hydrogen selectivity while decreased selectivity of CO and CO<sub>2</sub> as undesired products.

**Keywords:** Urea-Nitrates Combustion, Cu/Zn/Ce/Al Oxides, MethanolReforming, Hydrogen.