

تأثیر نسبت اوره به نیترات در سنتز احتراقی نانوکاتالیست $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ برای استفاده در تولید هیدروژن از متانول

رضا شکرانی^۱، محمد حقیقی^{۲*}، حسین عجمین^۳، و مظفر عبدالهی^۴

۱- دانشجوی دکترای 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- دانشجوی دکترای 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

دریافت: آذر ۱۳۹۴، بازنگری: بهمن ۱۳۹۴، پذیرش: اسفند ۱۳۹۴

چکیده: نانوکاتالیست $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ به وسیله روش سنتز احتراقی اوره- نیترات با دو نسبت متفاوت اوره به نیترات ۱ و ۲ تهیه شدند. نانوکاتالیست‌های سنتزی در فرایند تبدیل متانول در حضور بخار آب برای تولید هیدروژن مورد ارزیابی قرار گرفتند. ویژگی فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های سنتزی با استفاده از روش‌های BET، FESEM، XRD و FTIR بررسی شدند. نتیجه‌های به دست آمده از EDX و FESEM وجود ذرات پراکنده تر و ریزتر در سطح نمونه با نسبت U/N برابر با ۱ را نشان دادند. نتیجه‌های BET نشان داد که با افزایش مقدار اوره مساحت سطح ویژه افزایش یافته است ارزیابی‌هایی عملکرد کاتالیستی در فرایند تبدیل متانول با بخار آب نیز نشان داد که نانوکاتالیست با نسبت U/N برابر با ۱ هم در تبدیل بالای متانول و هم در تولید اندک CO عملکرد بهتری از خود نشان داده است. در ارزیابی پایداری نیز این کاتالیست به مدت ۳۰ ساعت در فرایند پایدار ماند.

واژه‌های کلیدی: اوره، سنتز احتراقی، نانوکاتالیست $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ، تبدیل متانول، هیدروژن

مقدمه

هستند، متانول به دلیل بازدهی بالای تولید هیدروژن و پایین بودن مقدار CO تولیدی به عنوان سم کاتالیست آند پیل سوختی، بهترین گزینه است [۷ تا ۱۰]. مناسب‌ترین روش کاتالیستی هیدروژن‌گیری از متانول، فرایند تبدیل متانول با بخار آب (SRM) است که به نسبت بقیه واکنش‌ها مانند تجزیه متانول و اکسایش متانول در دماهای پایین‌تر، بازدهی بالاتری برای تبدیل متانول به هیدروژن دارد [۱۱ تا ۱۳]. تبدیل در دماهای پایین‌تر، با توجه به وجود واکنش تعادلی گاز-آب (WGS) در سازوکار انجام واکنش تبدیل متانول با بخار آب و تولید فرآورده نامطلوب CO از طریق این واکنش ناخواسته در دماهای بالا بسیار حائز اهمیت است.

آلایندگی بالای موتورهای احتراق درونی و کارایی محدود آن‌ها افزون بر تجدیدنپذیر بودن سوخت‌های فسیلی موردنیاز، عواملی هستند که پژوهشگران را بر آن داشته‌اند تا به دنبال راهکاری برای حل این مشکلات باشند [۱ تا ۳]. پیل‌های سوختی با توجه به کارایی بالاتر و آلایندگی کمتر و استفاده از سوخت مناسب‌تر به عنوان یکی از بهترین راهکارها مطرح هستند. استفاده از سوخت‌های مایع که قادر به تولید در جای هیدروژن هستند، راهکار مناسبی برای فائق آمدن بر خطرات ناشی از ذخیره‌سازی هیدروژن در وسایل نقلیه است [۴ تا ۶]. از بین هیدروکربن‌های متفاوتی که توانایی تولید هیدروژن را دارا

محلول تبدیل به ژلی غلیظ شده و سپس شعله‌ور می‌شود و در نهایت پودر کاتالیستی به دست آمده از احتراق به جا می‌ماند.

از عوامل تأثیر گذار بر ویژگی‌های محصول نهایی فرایند احتراق می‌توان به سوخت مورد استفاده، محیط انجام احتراق و میزان نسبت سوخت به نیترات محلول اولیه اشاره کرد [۳۹ تا ۴۲]. در صورت مازاد بودن سوخت در فرایند به دلیل کمبود اکسیژن مقداری از سوخت در ساختار باقی خواهد ماند و اگر مقدار سوخت کم باشد نیترات‌های فلزی به طور کامل تبدیل به اکسید نخواهند شد. هم چنین با بالا بودن مقدار سوخت ممکن است حین انجام فرایند احتراق، دما بیش از حد بالا رفته و باعث تجمع و کلوخه شدن ذرات مس شود [۴۳ و ۴۴]. در این پژوهش دو نمونه نانوکاتالیست $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ با استفاده از دو نسبت متفاوت سوخت اوره به نیترات ۲ و ۱ با روش سنتز احتراقی تهیه شدند. برای مشخص کردن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها از روش‌های XRD, FESEM, FTIR, BET و EDX استفاده شد. نانوکاتالیست‌ها با استفاده از یک سامانه ارزیابی واکنشگاهی در فرایند تبدیل متانول با بخار آب برای تولید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفتند و تأثیر مقدار نسبت سوخت به نیترات در عملکرد نانوکاتالیست ارزیابی شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در سنتز

برای تهیه نانوکاتالیست از مس نیترات سه آبه $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CAS No.: 10031-43-4) و روی نیترات سه آبه $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CAS No.: 19154-63-(-) و آلومینیم هیدروکسید Al(OH)_3 , CAS No.: 21645-51-(-) (3) استفاده شد. از اوره $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, CAS No.: 57-13-6) هم (2) به عنوان سوخت آلی واکنش احتراقی بهره گرفته شد. تمامی مواد به صورت خالص از شرکت مرک آلمان تهیه شده و بدون هیچگونه خالص‌سازی و یا رقیق‌سازی اضافه مورد استفاده قرار گرفتند.

روش سنتز

شکل ۱ مراحل سنتز نانوکاتالیست‌های $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ به

دو گروه کاتالیست مورد استفاده برای این فرایند کاتالیست‌های مس بنیان و کاتالیست‌های گروه‌های ۸ تا ۱۰ هستند که متداول آن‌ها نوع مس بنیان است که توانایی تولید بیشتر فرآورده مطلوب هیدروژن را داراست [۱۴ تا ۱۶]. پژوهش‌هایی که تاکنون برای بهبود عملکرد این کاتالیست‌ها انجام شد، به دو بخش عمده کار بر روی تقویت‌کننده‌ها و پایه‌های گوناگون و کار بر روی روش‌های متفاوت سنتز تقسیم می‌شوند. یکی از مهم‌ترین تقویت‌کننده‌های مورد استفاده، روی اکسید (ZnO) است که دارای اثر هم افزایی بسیار مناسبی با مس است. فیرو و همکارانش کاهش دمای احیاشوندگی مس به کمک روی را عامل این اثر ذکر کردند [۱۷]. افزون بر آن، روی به بهبود پراکندگی و پخش شدن مناسب ذرات مس روی سطح کاتالیست هم کمک زیادی می‌کند [۱۸ تا ۲۰]. تقویت‌کننده ساختاری که بیشترین استفاده را در کاتالیست این فرایند دارد، آلومینا (Al_2O_3) است که سطح مورد نیاز برای پراکندن فاز فعال مس را فراهم می‌کند. افزون بر افزایش سطح، آلومینا نقش تقویتی در بالا بردن مقاومت مکانیکی و حرارتی نیز ایفا می‌کند [۲۱ تا ۲۵]. کاتالیست صنعتی شناخته شده برای این فرایند ($\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) نیز از همین دو تقویت‌کننده مهم استفاده می‌کند. برای بهبود ویژگی مطالعه‌های گوناگونی روی سایر تقویت‌کننده‌ها مانند زیرکونیا (ZrO_2)، سریا (CeO_2) انجام شده است [۲۶ تا ۳۲].

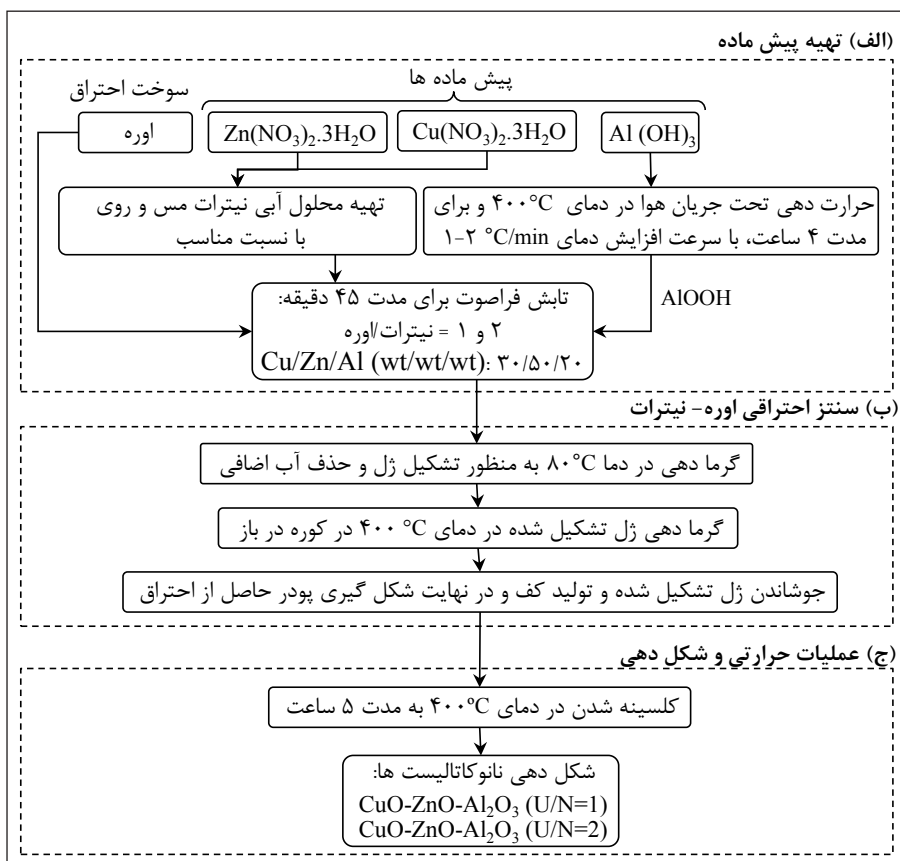
روش‌های سنتز گوناگونی نیز برای تهیه کاتالیست‌های مس بنیان مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از جمله متداول آن‌ها روش‌های رسوبی و تلقیحی است [۳۳]. روش‌های هم رسوبی و رسوبی همگن از لحاظ تبدیل بالا و تولید کم کربن مونو اکسید نسبت به سایر روش‌ها بهتر هستند [۲۳ و ۳۴]. افزون بر روش‌های متداول سنتز، پژوهشگران روش‌های نوین دیگری را نیز برای تهیه این نانوکاتالیست‌ها مورد ارزیابی قرار داده‌اند [۲۶، ۲۸ و ۳۵]. یکی از این روش‌ها سنتز احتراقی است که در تهیه کامپوزیت‌ها و اکسیدهای نانو ساختار کاربردهای فراوانی دارد. هزینه و زمان کم و سادگی فرایندی سنتز احتراقی از عوامل ترغیب‌کننده برای استفاده از این روش هستند [۳۶ تا ۳۸]. در این روش محلولی تهیه می‌شود که حاوی یک سوخت آلی (اوره، گلیسین و گلیسرول) و نیترات فلزات مورد نظر است. با اعمال گرما این

به دست آمده برای انجام تجزیه و ارزیابی فرایندی به صورت قرص شکل دهی شدند (شکل ۱).

روش‌های تعیین ویژگی‌ها

برای بررسی فازهای بلوری از روش XRD (SIEMENS D5000) در گستره $2\theta = 15-90^\circ$ استفاده شد. همچنین از رابطه شرر برای محاسبه متوسط اندازه ذرات استفاده شد. برای به دست آوردن سطح ویژه نانوکاتالیست‌ها از روش BET (CHEMBET 3000) استفاده شد. تصاویرهای FESEM از سطح نانوکاتالیست‌ها با به کارگیری HITACHI 4160-S تهیه شد. برای تجزیه عنصری و مقدار پراکندگی فاز فعال از روش EDX-Dot mapping (TESCAN, VEGA II) استفاده شد. بررسی گروه‌های عاملی به وسیله FTIR با دستگاه Unicam 4000 انجام گرفت.

روش احتراقی را نمایش می‌دهد. به طور کلی سنتز نمونه‌ها را می‌توان به سه قسمت تهیه محلول اولیه، سنتز احتراقی و عملیات پسا فرآوری و شکل دهی کاتالیست‌ها تقسیم کرد. در قسمت اول برای آماده‌سازی آلومینیم نخست $Al(OH)_3$ تحت دمای $400^\circ C$ به مدت ۴ ساعت گرمادهی شد تا بوهمیت ($AlOOH$) به دست آید. سپس به همراه مس نیترات و روی نیترات در آب یون زدایی شده محلول شدند و سوخت اوره در دو نسبت ۱ و ۲ افزوده شد و محلول با استفاده از انرژی فرا صوت (به مدت ۴۵ دقیقه با توان ۹۰ وات) همزده شد تا پراکندگی و پخش شونده فلزات و سوخت بالا رود. پس از گرمادهی و تشکیل ژل غلیظ محلول در داخل یک کوره موفلی قرار داده شد و واکنش احتراق انجام پذیرفت. فوم متخلخل به دست آمده پودر شده و در دمای $400^\circ C$ به منظور تشکیل فازهای بلوری و خروج مواد اولیه و سوخت باقی مانده در ساختار کلسینه شد. در نهایت نانوکاتالیست‌های



شکل ۱ سنتز احتراقی نانوکاتالیست $CuO/ZnO/Al_2O_3$ با نسبت اوره به نیترات متفاوت برای استفاده در تولید هیدروژن از متانول

روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی

شکل ۲ نمودار جریانی سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی در فرایند تبدیل متانول با بخار آب را نشان می‌دهد. این سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد کاتالیستی را می‌توان به سه بخش تهیه خوراک فرایند، واکنشگاه با بستر کاتالیست برای انجام واکنش و بخش تجزیه گازهای ورودی و خروجی تقسیم کرد. جریان گاز خوراک با نسبت مولی بخار آب به متانول ۱/۵ با عبور جریان گاز آرگون از داخل اشباع ساز حاوی متانول و آب تهیه شد. واکنشگاه شیشه‌ای U شکل که با ۰.۴ گرم کاتالیست مورد نظر پر شده بود در داخل کوره با قابلیت کنترل دما قرار داده شد. قبل از قرار گرفتن در شرایط انجام واکنش، بستر کاتالیستی توسط جریانی از گاز هیدروژن با دبی حجمی ۷۰ ml/min در دمای ۳۰۰ °C کاهش یافت. تجزیه گازهای خوراک

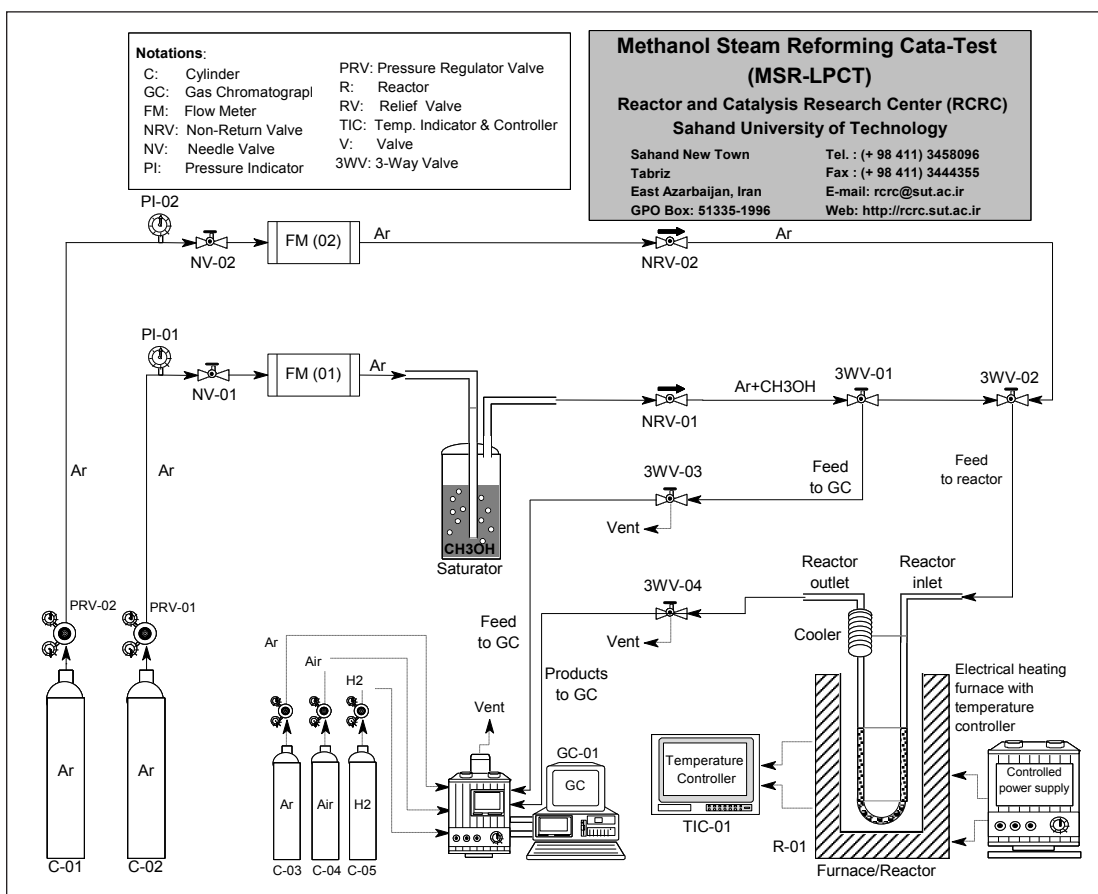
و فرآورده‌ها با دستگاه کراماتوگرافی گازی (GC Chrom)، ساخت شرکت طیف گستر ایران) انجام شد که مجهز به شناساگرهای FID و TCD است.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های نانوکاتالیست‌های سنتزی

بررسی الگوهای XRD نمونه‌ها

شکل ۳ الگوهای XRD دو نمونه $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش احتراقی با دو نسبت متفاوت اوره به نیترات را نمایش می‌دهد. برای هر دو نمونه می‌توان وجود پیک‌های شاخص مس اکسید و روی اکسید را مشاهده کرد. در این الگوها نمی‌توان وجود آلومینا را اثبات کرد که دلیل این امر می‌تواند عدم تشکیل فاز بلوری برای این ماده



شکل ۲ سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ برای استفاده در تولید هیدروژن از متانول

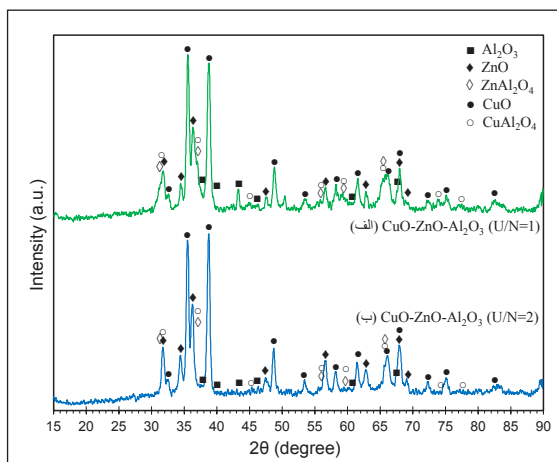
روش FESEM

شکل ۴ تصویرهای FESEM تهیه شده از دو نانوکاتالیست را نشان می‌دهد. نخستین نکته نانومتری بودن ذرات روی سطح هر دو نمونه سنتزی به روش احتراقی اوره - نیترات است. با مقایسه تصویر سطح دو نمونه می‌توان دید که ذرات ریزتری روی سطح نمونه N/U برابر با ۱ تشکیل شده‌اند که با نتیجه‌های به دست آمده از بررسی الگوهای XRD هم خوانی دارد همان گونه که پیش از این اشاره شد، الگوی XRD شدت کمتری را برای پیک‌های شاخص همین نمونه نشان داد. این ریز بودن ذرات روی سطح و پراکندگی مناسب آن‌ها می‌تواند به دسترسی بیشتر فاز فعال و در نتیجه عملکرد بهتر در فرایند منجر شود.

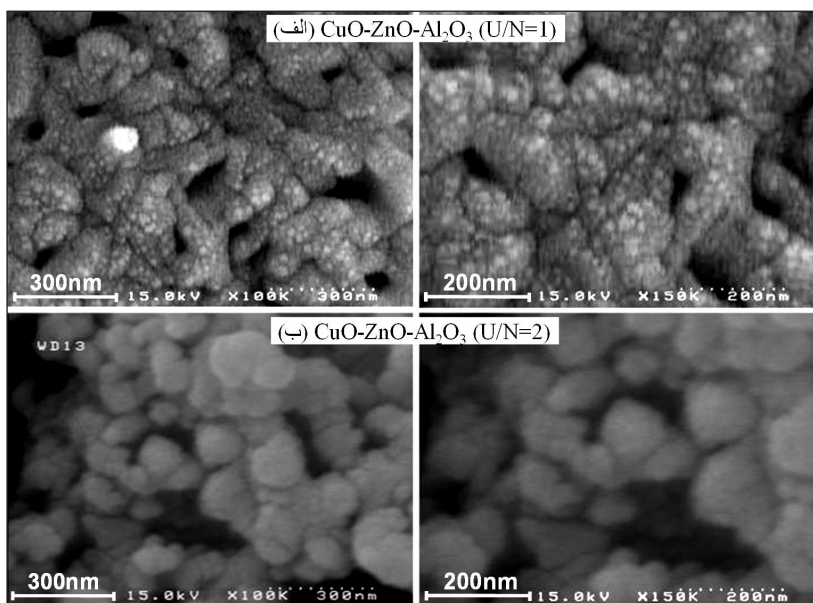
تجزیه عنصری به روش EDX

طیف‌های EDX نانوکاتالیست‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود تمامی عناصر موجود در ژل اولیه در نانوکاتالیست‌ها حاضر هستند. با توجه به عدم تشخیص آلومینا در الگوهای XRD نمونه‌ها، با مشاهده آلومینیم در نمونه‌ها می‌توان نتیجه گرفت که آلومینا به صورت ذرات ریز و با پراکندگی

و با پراکندگی بسیار بالا باشد. پیک‌های شاخص مس اکسید و روی اکسید در نمونه با نسبت N/U برابر با ۱ از شدت کمتری در مقایسه با نمونه N/U برابر با ۲ برخوردارند که ناشی از پراکندگی بهتر ذرات فاز فعال در این نمونه است. محل پیک‌های اسپینل‌های مس اکسیدی و روی اکسید در الگوها مشخص‌اند که البته همان گونه که پیش‌بینی می‌شد با توجه به زمان اندک سنتز احتراقی، این فازها تشکیل نشده‌اند.



شکل ۳ الگوهای XRD نانوکاتالیست‌های سنتزی: (الف) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ و (ب) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ($U/N=2$)



شکل ۴ تصویرهای FESEM نانوکاتالیست‌های سنتزی: (الف) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ($U/N=1$) و (ب) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ($U/N=2$)

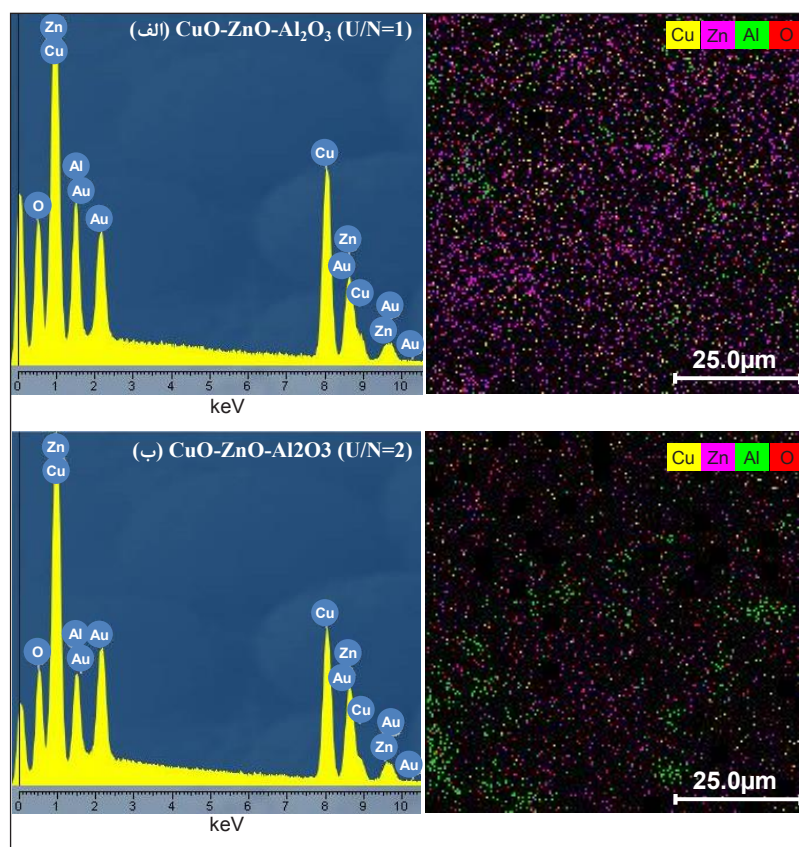
بررسی طیف‌های FTIR

طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) برای تعیین گروه‌های عاملی مانند پیوندهای فلزی و گروه‌های هیدروکسیل به کار می‌روند. شکل ۶ طیف FTIR مربوط به نمونه‌های سنتز شده را در بازه عدد موج 400 تا 4000 cm^{-1} نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در بازه 430 تا 675 cm^{-1} نشان‌دهنده وجود پیوندهای اکسید فلزی در سطح نمونه‌ها هستند. به طور دقیق‌تر می‌توان گفت که پیک‌های موجود در عدد موج 485 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوند اتم مس با اکسیژن است. این در حالی است که پیک‌های 430 و 675 cm^{-1} نشان‌دهنده وجود گروه‌های Zn-O و Al-O بر روی سطح نمونه سنتزی است. هم‌چنین وجود رطوبت در نمونه‌ها را از روی پیک‌های ایجاد شده در عدد موج 3450 cm^{-1} می‌توان تشخیص داد [۴۵ تا ۴۷].

مناسب در نمونه‌ها وجود دارد. در سطح هیچ کدام از نمونه‌ها اثری از تجمع و کلوخه شدن عناصر وجود ندارد و همگی به خوبی پخش شده‌اند که می‌تواند از اثرات استفاده از فرا صوت باشد. با مقایسه دو نمونه مشاهده می‌شود که نانوکاتالیست با مقدار N/U برابر با ۱ دارای عناصر فاز فعال مس و روی بیشتری بر روی سطح است که این امر باعث دسترسی بهتر واکنشگرها به مکان‌های فعال و در نتیجه عملکرد بهتر فرایندی برای این نمونه خواهد شد.

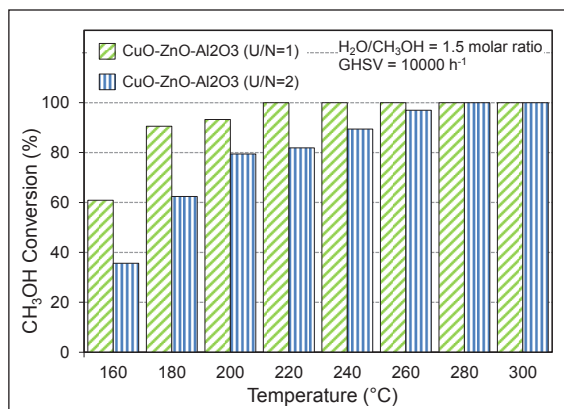
بررسی سطح ویژه BET نمونه‌ها

با توجه به بالا بودن نسبت سوخت در نمونه دوم که باعث آزادسازی بیشتر گازهای احتراق شده، خلل و فرج بیشتری ایجاد شده است. نتیجه‌های تعیین سطح ویژه نیز که برای دو نمونه با نسبت سوخت به نیترات ۱ و ۲ به ترتیب ۲۶ و ۳۷ متر مربع به ازای هر گرم است، این نکته را تأیید می‌کند.

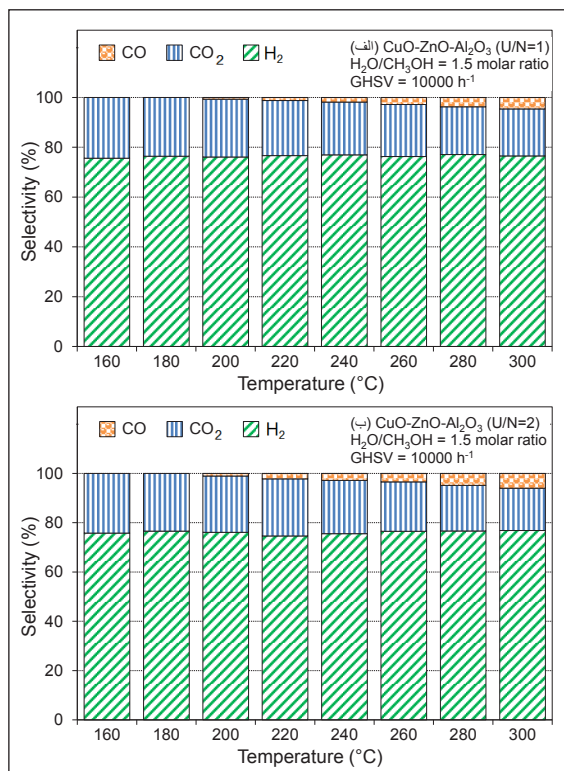


شکل ۵ طیف‌های EDX نانوکاتالیست‌های سنتزی: (الف) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ($U/N=1$) و (ب) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ($U/N=2$)

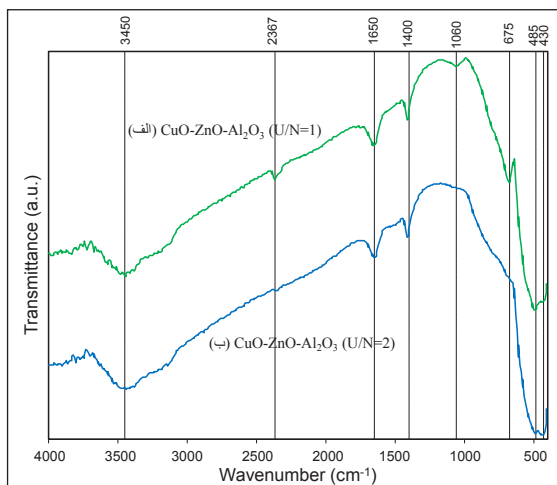
CO در این واکنش و مضر بودن این گاز برای پیل سوختی، بررسی انتخاب‌پذیری کربن مونو اکسید از اهمیت بالایی برخوردار است. بنابراین، کاتالیستی برای این فرایند مطلوب شمرده می‌شود



شکل ۷ مقایسه تبدیل متانول روی نانوکاتالیست‌های سنتزی: $(U/N=2)$ $CuO-ZnO-Al_2O_3$ و $(U/N=1)$ $CuO-ZnO-Al_2O_3$



شکل ۸ مقایسه توزیع فراورده‌ها روی نانوکاتالیست‌های سنتزی: $(U/N=2)$ $CuO-ZnO-Al_2O_3$ و $(U/N=1)$ $CuO-ZnO-Al_2O_3$ (الف)



شکل ۶ طیف‌های FTIR نانوکاتالیست‌های سنتزی: (الف) $CuO-ZnO-Al_2O_3$ و (ب) $(U/N=2)$ $CuO-ZnO-Al_2O_3$ (ب)

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در تولید هیدروژن مقایسه عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در تبدیل متانول

برای ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌ها نخست مقدار تبدیل متانول با هر نمونه در دماهای بین ۱۶۰ تا ۳۰۰ °C مورد تحلیل قرار می‌گیرد (شکل ۷). هر دو نانوکاتالیست سنتزی به این روش موفق به تولید هیدروژن در دماهای زیر ۳۰۰ °C شده‌اند. با مقایسه مقدار تبدیل متانول دو نمونه مشاهده می‌شود که نانوکاتالیست با نسبت N/U برابر با ۱ در تمامی دماها فعالیت بیشتری نسبت به نمونه N/U برابر با ۲ دارد. این برتری در تبدیل متانول در هم خوانی کامل با نتیجه‌های به دست آمده از XRD، FESEM و EDX است که ویژگی‌های کاتالیستی این نمونه را در مقایسه با نمونه با مقدار سوخت بیشتر، بهتر نشان داده بودند.

مقایسه عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در توزیع فراورده‌ها

به منظور بررسی نتیجه‌های عملکرد نانوکاتالیست‌ها در مقدار انتخاب‌پذیری فراورده‌های مطلوب و نامطلوب واکنش شکل ۸ نمایش داده شده است. همان‌طور که پیش از این هم اشاره شد با وجود این که هدف اصلی این فرایند تولید هیدروژن مورد نیاز پیل سوختی است ولی با توجه به تولید فراورده نامطلوب

داده شد. همان طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود مقدار انتخاب پذیری فرآورده‌ها دچار هیچ گونه تغییر نشده است. مقدار تبدیل متانول نیز در طول این مدت فقط در حدود ۵ درصد افت پیدا کرده که برای این نانوکاتالیست پایداری مناسبی را نشان می‌دهد.

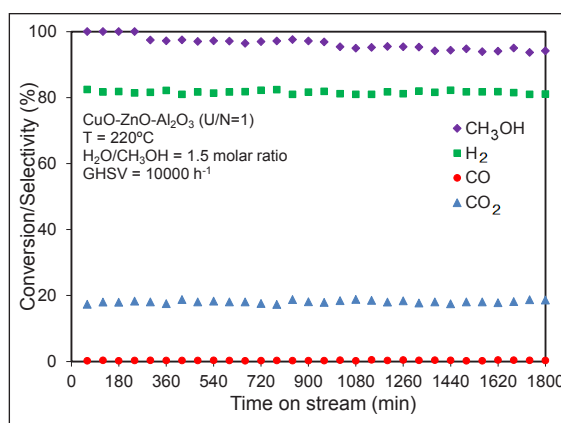
نتیجه گیری

به منظور بررسی اثر نسبت سوخت اوره به نیترات مورد استفاده در سنتز احتراقی روی عملکرد کاتالیست در فرایند تبدیل متانول با بخار آب، دو نانوکاتالیست $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ با دو نسبت متفاوت نسبت اوره به نیترات ۱ و ۲ سنتز شدند. نتیجه‌های به دست آمده از XRD و FESEM ریزتر بودن و پراکندگی مناسب ذرات فاز فعال در نمونه با نسبت اوره به نیترات ۱ را نشان دادند. BET افزایش سطح در اثر افزودن اوره را تأیید کرد و تجزیه عنصری EDX وجود عناصر مورد نظر در نمونه‌ها را نشان داد. نتیجه‌های به دست آمده از ارزیابی عملکردی دو نمونه نیز تأیید کردند که نانوکاتالیست با نسبت N/U برابر با ۱ هم از لحاظ تبدیل بالایی متانول و هم از لحاظ تولید کم CO عملکرد بهتری در این فرایند دارا هستند. ارزیابی پایداری همین نمونه نیز عملکرد قابل قبول آن در طول ۳۰ ساعت واکنش را نشان داد.

سپاسگزاری

به این وسیله از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه تشکر و قدردانی می‌شود.

که افزون بر مقدار تبدیل بالایی متانول، انتخاب‌پذیری اندکی برای CO داشته باشد. با توجه به نتیجه‌های انتخاب‌پذیری فرآورده‌ها برای هر دو نانوکاتالیست مشاهده می‌کنیم که نمونه N/U برابر با ۱ همانند تبدیل متانول، در زمینه انتخاب‌پذیری هم موفق عمل کرده و مقدار CO تولیدی آن بسیار پایین‌تر از نمونه دیگر است. پس می‌توان نتیجه گرفت که در کل افزایش نسبت اوره به نیترات در سنتز احتراقی نانوکاتالیست $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تأثیر منفی در عملکرد آن در فرایند تولید متانول با بخار آب دارد.



شکل ۹. ارزیابی عملکرد پایداری نانوکاتالیست سنتزی $(\lambda=U/N)$ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$

ارزیابی عملکرد پایداری نانوکاتالیست سنتزی

برای ارزیابی پایداری نمونه منتخب با نسبت N/U برابر با ۱ در دمای ۲۲۰ °C به مدت ۳۰ ساعت در شرایط عملیاتی واکنش قرار

مراجع

- [1] Rodríguez, R.A., Virguez, E.A., Rodríguez, P.A., Behrentz, E., Transportation Research Part D: Transport and Environment, 43, 192-206, 2016.
- [2] Ghadikolaei, M.A., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 57, 1440-1495, 2016.
- [3] Cao, X., Yao, Z., Shen, X., Ye, Y., Jiang, X., Atmospheric Environment, 124, Part B, 146-155, 2016.
- [4] Speder, J., Zana, A., Arenz, M., Catalysis Today, 262, 82-89, 2016.
- [5] Pătru, A., Rabis, A., Temmel, S.E., Kotz, R., Schmidt, T.J., Catalysis Today, 262, 161-169, 2016.
- [6] Antolini, E., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58, 34-51, 2016.
- [7] Halmann, M., Steinfeld, A., Energy, 31, 3171-3185, 2006.

- [8] Kundu, A., Ahn, J.E., Park, S.-S., Shul, Y.G., Han, H.S., *Chemical Engineering Journal*, 135, 113-119, 2008.
- [9] Rostrup-Nielsen, J.R., *Catalysis Today*, 145, 72-75, 2009.
- [10] Trimm, D.L., Wainwright, M.S., *Catalysis Today*, 6, 261-278, 1990.
- [11] Minaei, S., Haghghi, M., Abdollahifar, M., Ajamein, H., *Fuel and Combustion Journal*, 8, 30-43, 2015.
- [12] Baneshi, J., Haghghi, M., Jodeiri, N., Abdollahifar, M., Ajamein, H., *Energy Conversion and Management*, 87, 928-937, 2014.
- [13] Horng, R.-F., Chou, H.-M., Lee, C.-H., Tsai, H.-T., *Journal of Power Sources*, 161, 1225-1233, 2006.
- [14] Minaei, S., Haghghi, M., Jodeiri, N., Abdollahifar, M., Ajamein, H., *Journal of Applied Researches in Chemistry*, 8, 33-44, 2014.
- [15] Khajeh Talkhonch, S., Haghghi, M., Abdollahifar, M., Ajamein, H., *Journal of Applied Chemistry*, 9, 89-102, 2014.
- [16] Mateos-Pedrero, C., Silva, H., Pacheco Tanaka, D.A., Liguori, S., Iulianelli, A., Basile, A., Mendes, A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175, 67-76, 2015.
- [17] Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversi, M., Porta, P., Cioci, F., Lavecchia, R., *Applied Catalysis A: General*, 137, 327-348, 1996.
- [18] Burch, R., Golunski, S.E., Spencer, M.S., *Catalysis Letters*, 5, 55-60, 1990.
- [19] Spencer, M.S., *Topics in Catalysis*, 8, 259-266, 1999.
- [20] Chen, C.-C., Jeng, M.-S., Leu, C.-H., Yang, C.-C., Lin, Y.-L., King, S.-C., Wu, S.-Y., *Chemical Engineering Science*, 66, 5095-5106, 2011.
- [21] Kurr, P., Kasatkin, I., Girgsdies, F., Trunschke, A., Schlögl, R., Ressler, T., *Applied Catalysis A: General*, 348, 153-164, 2008.
- [22] Jones, S.D., Neal, L.M., Hagelin-Weaver, H.E., *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 631-642, 2008.
- [23] Shishido, T., Yamamoto, Y., Morioka, H., Takaki, K., Takehira, K., *Applied Catalysis A: General*, 263, 249-253, 2004.
- [24] Mariño, F., Baronetti, G., Jobbagy, M., Laborde, M., *Applied Catalysis A: General*, 238, 41-54, 2003.
- [25] Youn, M.H., Seo, J.G., Kim, P., Kim, J.J., Lee, H.-I., Song, I.K., *Journal of Power Sources*, 162, 1270-1274, 2006.
- [26] Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., Ioannides, T., *Catalysis Communications*, 5, 231-235, 2004.
- [27] Valdés-Solís, T., Marbán, G., Fuertes, A.B., *Catalysis Today*, 116, 354-360, 2006.
- [28] Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., Ioannides, T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 69, 226-234, 2007.
- [29] Jeong, H., Kim, K.I., Kim, T.H., Ko, C.H., Park, H.C., Song, I.K., *Journal of Power Sources*, 159, 1296-1299, 2006.
- [30] Mastalir, A., Frank, B., Szizybalski, A., Sorerijanto, H., Deshpande, A., Niederberger, M., Schomäcker, R., Schlögl, R., Ressler, T., *Journal of Catalysis*, 230, 464-475, 2005.
- [31] Clancy, P., Breen, J.P., Ross, J.R.H., *Catalysis Today*, 127, 291-294, 2007.
- [32] Patel, S., Pant, K.K., *Journal of Power Sources*, 159, 139-143, 2006.
- [33] Yao, C.-Z., Wang, L.-C., Liu, Y.-M., Wu, G.-S., Cao, Y., Dai, W.-L., He, H.-Y., Fan, K.-N., *Applied Catalysis A: General*, 297, 151-158, 2006.
- [34] Shishido, T., Yamamoto, Y., Morioka, H., Takehira, K., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 268, 185-194, 2007.
- [35] Wang, L.-C., Liu, Y.-M., Chen, M., Cao, Y.,

- He, H.-Y., Wu, G.-S., Dai, W.-L., Fan, K.-N., Journal of Catalysis, 246, 193-204, 2007.
- [36] Shokrani, R., Haghghi, M., Jodeiri, N., Ajamein, H., Abdollahifar, M., International Journal of Hydrogen Energy, 39, 13141-13155, 2014.
- [37] Baneshi, J., Haghghi, M., Jodeiri, N., Abdollahifar, M., Ajamein, H., Ceramics International, 40, 14177-14184, 2014.
- [38] Khoshbin, R., Haghghi, M., Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 28, 1967-1978, 2012.
- [39] Guo, X., Mao, D., Lu, G., Wang, S., Wu, G., Journal of Catalysis, 271, 178-185, 2010.
- [40] Guo, X., Mao, D., Wang, S., Wu, G., Lu, G., Catalysis Communications, 10, 1661-1664, 2009.
- [41] González-Cortés, S.L., Imbert, F.E., Applied Catalysis A: General, 452, 117-131, 2013.
- [42] Dinka, P., Mukasyan, A.S., The Journal of Physical Chemistry B, 109, 21627-21633, 2005.
- [43] Shi, L., Jin, Y., Xing, C., Zeng, C., Kawabata, T., Imai, K., Matsuda, K., Tan, Y., Tsubaki, N., Applied Catalysis A: General, 435, 217-224, 2012.
- [44] Shi, L., Tao, K., Yang, R., Meng, F., Xing, C., Tsubaki, N., Applied Catalysis A: General, 401, 46-55, 2011.
- [45] Aghaei, E., Haghghi, M., Powder Technology, 269, 358-370, 2015.
- [46] Khajeh Talkhonchek, S., Haghghi, M., Journal of Natural Gas Science and Engineering, 23, 16-25, 2015.
- [47] Aghamohammadi, S., Haghghi, M., Chemical Engineering Journal 264, 359-375, 2015.

Effect of urea/nitrate ratio on preparation of $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst used in hydrogen production from methanol

R. Shokrani¹, M. Haghighi^{2,*}, H. Ajamein³ and M. Abdollahifar⁴

1. PhD Student of Chemical Engineering, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran.

2. Associate Professor of Chemical Engineering, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran.

3. PhD Student 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.

Received: December 2015, Revised: February 2016, Accepted: March 2016

Abstract: $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst was synthesized via urea-nitrate combustion method. Two different urea/nitrate ratios were applied in order to study its performance in steam reforming of methanol. The results of XRD and FESEM analyses showed smaller particles and better particle dispersion on the surface of the nanocatalyst with $U/N=1$. Although, BET results showed higher surface area for the sample with higher urea amount, EDX analysis showed that active phase metals were well dispersed on the surface of nanocatalyst with lower urea. Finally, catalytic performance tests in steam reforming of methanol proved that the $U/N=1$ nanocatalyst converts more methanol to H_2 while producing less CO than the other one, and it also remains stable for 30 h in SRM reaction.

Keywords: Urea, Combustion synthesis, $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, Methanol reforming, Hydrogen