

## مقایسه نسبت ۴/۴/۸ و ۴/۴/۴ اکسید نانوساختار $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش احتراق اوره - نیترات جهت استفاده در تولید هیدروژن به عنوان سوخت پاک

رضا شکرانی<sup>۱</sup>، محمد حقیقی<sup>۲</sup>، نعیمه جدیری<sup>۳</sup>، مظفر عبدالهی<sup>۴</sup>، حسین عجمین<sup>۵</sup>

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

(\*نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

### چکیده

با توجه به اهمیت فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب جهت تولید هیدروژن، دستیابی به کاتالیست مناسب مورد توجه زیاد است. سنتز نانوکاتالیست های  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  با در ترکیب درصدهای (۴/۴/۱۰) و (۴/۴/۴) و (۴/۴/۸) با استفاده از روش احتراقی اوره-نیترات انجام گرفت و جهت تعیین خصوصیات آن از آنالیزهای XRD، FESEM، BET و FTIR بهره جسته شد. جهت ارزیابی نانوکاتالیستها در فرآیند از نسبت آب به متانول ۱/۵ در یک سامانه آزمایشگاهی تحت فشار اتمسفری استفاده شد. آنالیز BET افزایش سطح نانوکاتالیست ها را در اثر افزودن آلومینا نشان داد. XRD پایین آمدن مقدار بلورینگی فازهای مس و روی را با افزودن آلومینا اثبات کرد و در تصاویر FESEM دیده شد که با اضافه نمودن آلومینا ذرات ریزتر و پراکندگی بهتر شده است. نتایج حاصل از ارزیابی نشان دهنده افزایش میزان تبدیل متانول با افزودن آلومینا است ولی این افزایش اگر بیش از اندازه شود میزان تبدیل افت می کند. همچنین بالا بردن مقدار آلومینا باعث پایین آمدن میزان CO تولیدی می شود.

واژه‌های کلیدی: اکسید نانوساختار،  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ، احتراق اوره - نیترات، سوخت پاک، هیدروژن.

### ۱- مقدمه

امروزه تولید انرژی مورد نیاز وسایل نقلیه با استفاده از پیل‌های سوختی بدلیل پاک بودن این انرژی و بازدهی بسیار بالا به نسبت موتورهای احتراق درونی بسیار مورد توجه است [۱]. بدلیل خطرات ذخیره سازی و حمل هیدروژن، تولید درجای آن توسط سایر هیدروکربن ها مد نظر محققان است [۲، ۳] که از بین کاندیدهای مختلف مثل متان، متانول، اتانول و سایر حامل ها متانول به دلیل تولید بالای  $\text{H}_2$  و کم CO که مسموم کننده کاتالیست پیل سوختی می باشد به عنوان بهترین گزینه مطرح است [۴-۶]. روشهای گوناگونی برای تولید هیدروژن از متانول وجود دارد که روش ریفرمینگ متانول با بخار آب با توجه به تبدیل بالاتر نسبت به سایر روش ها و تولید پایین منواکسید کربن انتخاب می شود [۷-۱۰].

دو دسته کلی برای کاتالیست های این فرآیند کاتالیستهای مس بنیان و کاتالیستهای گروه های ۸ تا ۱۰ می باشند [۱۱] که به طور کلی دسته مس بنیان عملکرد بهتری هم در تولید بیشتر هیدروژن و هم در انتخاب پذیری پایین برای محصولات نامطلوب دارا می باشند [۱۲، ۱۳]. تقویت کننده های گوناگونی جهت بهبود عملکرد کاتالیستهای مس بنیان استفاده می شود [۱۱، ۱۲]. اکسید روی جهت بالا بردن احیا کنندگی سایت‌های مس مورد استفاده بسیار قرار گرفته است [۱۴]. از آلومینا برای بالا بردن سطح کاتالیستها و همچنین جلوگیری از تجمع ذرات مس استفاده می شود. همچنین تأثیر مثبت آن

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۳- استادیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۴- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۵- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

برای بالا بردن عمر کاتالیست در مطالعات زیادی بررسی شده است [۱۵]. کاتالیست  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  که از آن به عنوان کاتالیست صنعتی این فرآیند هم یاد می شود توسط روشهای مرسوم سنتز کاتالیست مانند روش رسوبی، تلقیح، سل ژل و ... تولید و ارزیابی شده است [۱۶-۱۸]. در این تحقیق نانوکاتالیست  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  با ترکیب درصد های (۴/۴/۴) و (۴/۴/۸) توسط روش نوین احتراقی با استفاده از سوخت اوره سنتز شد و آنالیز های XRD، BET، FESEM و FTIR روی این کاتالیستها برای بررسی خصوصیات آنها انجام گرفت. در نهایت ارزیابی عملکرد این نانوکاتالیستها در فرآیند ریفورمینگ متانول با بخار آب توسط سامانه آزمایشگاهی مورد بررسی واقع شد و تأثیر دما بر روی میزان تبدیل متانول و انتخاب پذیری محصولات واکنش ارزیابی شد.

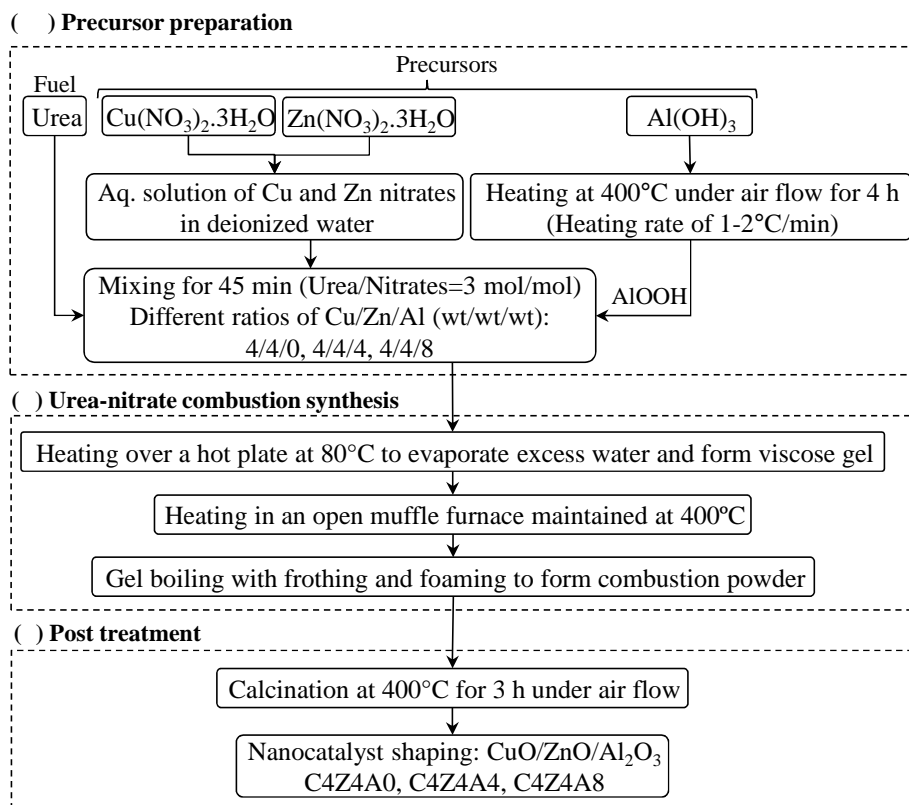
## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز

سنتز نانوکاتالیست  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  در این تحقیق به روش احتراقی انجام پذیرفت که از اوره به عنوان سوخت احتراق و برای مواد اولیه کاتالیست از نیترات مس سه آبه و نیترات روی سه آبه استفاده شد که همگی از شرکت مرک تهیه شد. همچنین از هیدروکسید آلومینیوم جهت تولید گاما آلومینا استفاده گردید. در این مقاله، نانوکاتالیست های  $\text{CuO-ZnO (4/4)}$  و  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3 (4/4/4)$  و  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3 (4/4/8)$  به ترتیب با نام اختصاری  $\text{C4Z4A0}$  و  $\text{C4Z4A4}$  و  $\text{C4Z4A8}$  نشان داده می شوند.

### ۲-۲- روش سنتز

شکل ۱ نمودار جریان از روش سنتز کاتالیست های مورد استفاده در این تحقیق را نشان می دهد. در این پژوهش سه کاتالیست  $\text{C4Z4A0}$  بدون اضافه کردن آلومینا و  $\text{C4Z4A4}$  و  $\text{C4Z4A8}$  دارای فاز آلومینا به روش زیر سنتز گردید. با توجه به شکل ابتدا محلول آبدار از نیترات های مس و روی تهیه شد که پس از اضافه نمودن سوخت اوره و پودر آلومینا که از حرارت دادن آلومینیوم هیدروکسید در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت چهار ساعت بدست آمده محلولی با نسبت اوره به نیترات ۳ بوجود آمد که به مدت ۴۵ دقیقه هم زده شد. در مرحله بعد به منظور انجام سنتز احتراقی اوره-نیترات محلول در دمای  $80^\circ\text{C}$  برای تبخیر آب اضافه و تشکیل ژل لزج حرارت دید و سپس داخل کوره در دمای  $400^\circ\text{C}$  فرآیند احتراق صورت گرفت و پودر حاصل در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت کلسینه شد و در نهایت شکل دهی نانوکاتالیست صورت گرفت.



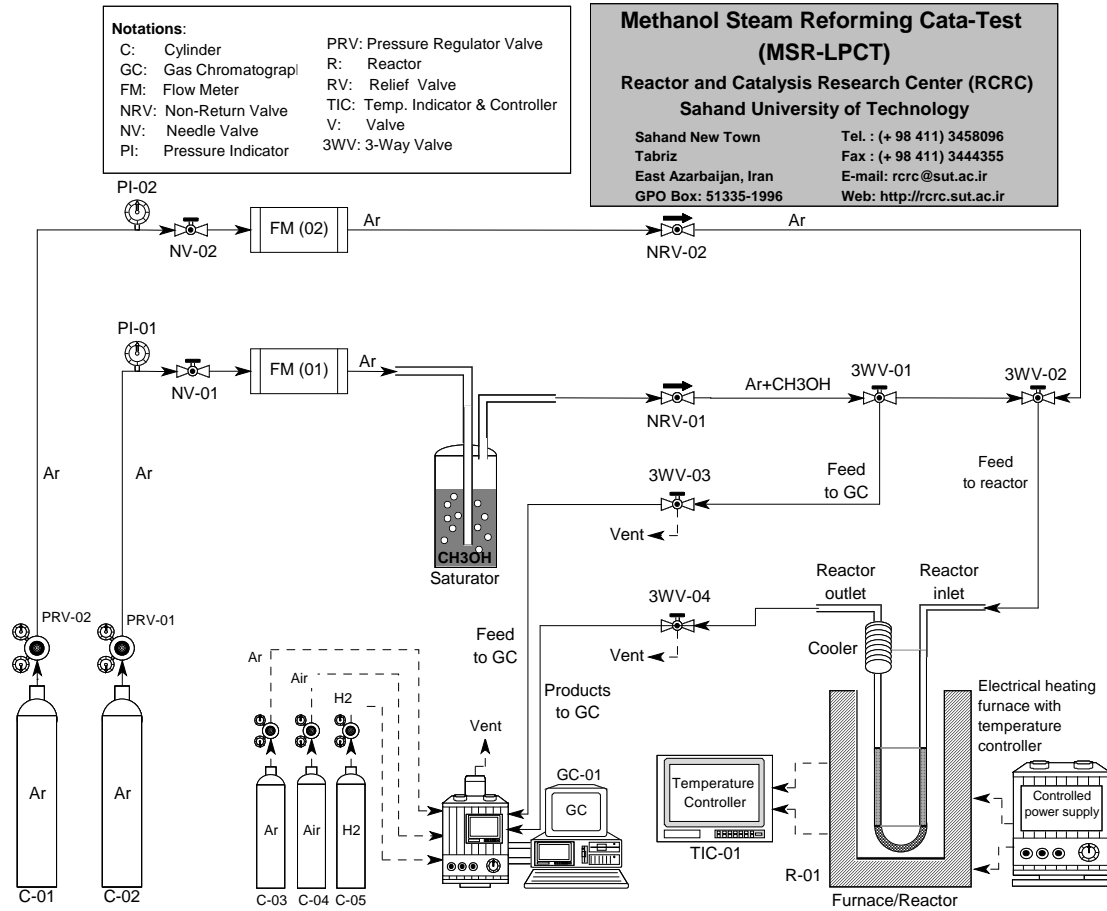
شکل ۱- سنتز اکسیدهای نانوساختار  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  به روش احتراق اوره - نیترات جهت استفاده در تولید هیدروژن به عنوان سوخت پاک.

### ۳-۲- روشهای تعیین خصوصیات

برای اندازه گیری سطح ویژه نانوکاتالیست ها از آنالیز BET (CHEMBET 3000) استفاده شد. بررسی فازهای کریستالی توسط آنالیز XRD (SIEMENS D5000) در محدوده  $20 - 90^\circ$  انجام شد. تصاویر FESEM توسط VEGA\TESCAN، BSE detector گرفته شد و بررسی گروه های عاملی (FTIR) به کمک UNICAM/ MATTSON1000 صورت گرفت.

### ۴-۲- روش ارزیابی عملکرد کاتالیستها

شکل ۲ سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیستها را نشان می دهد. فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب در فشار اتمسفری داخل یک راکتور شیشه ای U شکل به قطر داخلی ۵ میلی متر انجام شد. خوراک ورودی به راکتور توسط گاز آرگون و پس از عبور از داخل حباب ساز حاوی متانول و آب، وارد راکتور می شود. قبل از شروع فرآیند، کاتالیست ها تحت جریان گاز حاوی ۱۵٪ هیدروژن به مدت زمان ۳ ساعت احیا شدند. نسبت خوراک آب به متانول (مولی) ۱/۵ (مولی) در نظر گرفته شد. آزمایش ها در محدوده دمایی ۱۶۰ تا ۳۰۰ °C و GHSV مورد استفاده  $10000 \text{ cm}^3/\text{g.h}$  می باشد. محصولات خروجی راکتور نیز با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (شرکت طیف گستر، ایران) مجهز به آشکارسازهای FID و TCD مورد آنالیز قرار گرفت. ستون مورد استفاده در این دستگاه PLOT-U و گاز حامل درون ستون آرگون انتخاب شد.



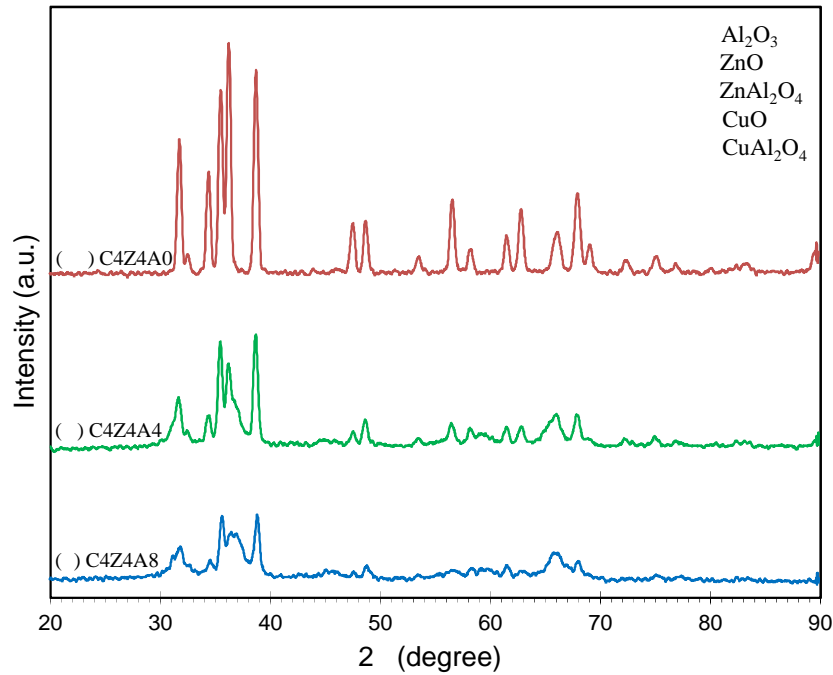
شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد اکسیدهای نانوساختار  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  سنتزی به روش احتراق اوره - نیتراژ جهت استفاده در تولید هیدروژن به عنوان سوخت پاک.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین خصوصیات نانوکاتالیستهای سنتزی

##### ۳-۱-۱- آنالیز XRD

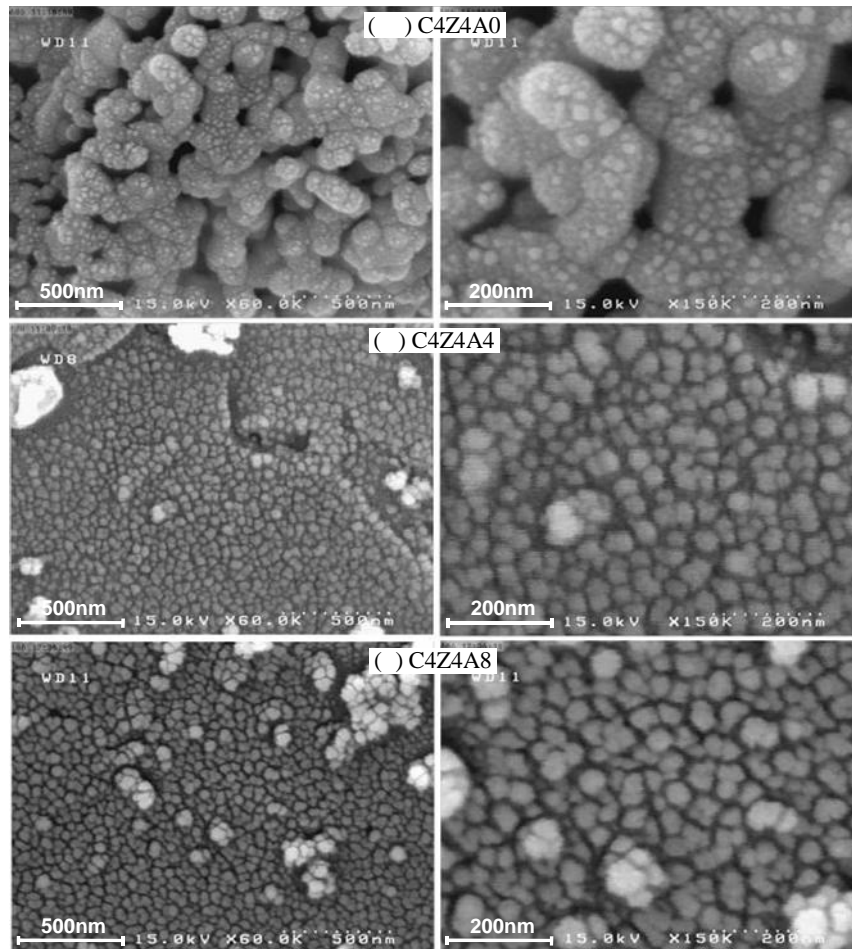
برای بررسی میزان بلورینگی نانوکاتالیست ها از آنالیز XRD استفاده شد که نتایج آن در شکل ۳ دیده می شود. پیک های شاخص  $\text{CuO}$  در  $2\theta = 35.6, 38.9^\circ$  و  $\text{ZnO}$  در  $2\theta = 31.7, 34.4, 36.2^\circ$  در هر سه نمونه قابل رویت است [۱۹, ۲۰]. شدت پیک های شاخص مس و روی با افزایش میزان آلومینا کاهش می یابد که این کاهش برای اکسید روی چشمگیرتر است. با توجه به محل قرار گرفتن پیکهای شاخص آلومینا مشاهده می شود که هیچ اثری از آن در دو نمونه  $\text{C4Z4A4}$  و  $\text{C4Z4A8}$  دیده نمی شود که می تواند به دلیل آمورف بودن فاز آلومینا باشد. از فازهای اسپینل  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  و  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  هم اثری دیده نمی شود که می تواند نشانگر عدم تشکیل این فازها به دلیل پایین بودن دمای کلسینه شدن آن ها باشد.



شکل ۳- مقایسه کریستالوگرافی اکسیدهای نانوساختار  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  سنتزی به روش احتراق اوره - نیترات.

### ۳-۱-۲- آنالیز FESEM

شکل ۴ تصویر FESEM مربوط به نانوکاتالیستهای C4Z4A0 و C4Z4A4 و C4Z4A8 را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود ذرات سنتز شده در محدوده نانومتری می باشند. اضافه کردن آلومینا به کاتالیست C4Z4A0 موجب ریزتر شدن ذرات و همچنین بیشتر شدن پراکندگی ذرات شده ولی با مقایسه تصویر دو کاتالیست C4Z4A4 و C4Z4A8 می توان دید که اضافه نمودن بیشتر آلومینا باعث پایین آمدن میزان پراکندگی و همچنین افزایش نسبی اندازه ذرات می شود.



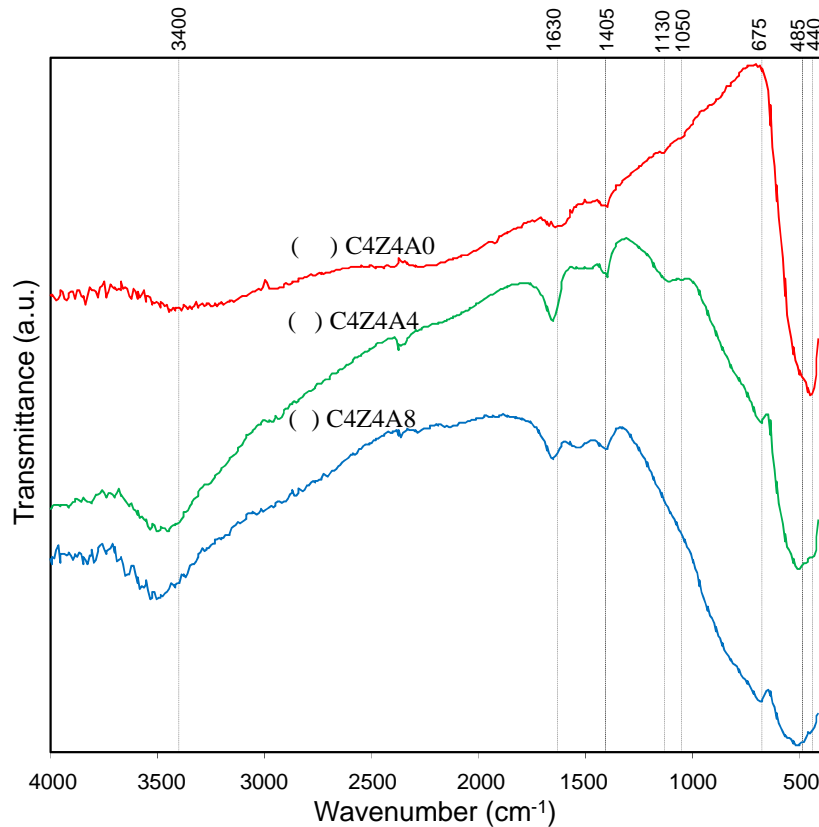
شکل ۴- مقایسه مورفولوژی اکسیدهای نانوساختار  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  سنتزی به روش احتراق اوره - نیترات.

### ۳-۱-۳- آنالیز BET

از آنالیز BET جهت اندازه گیری سطح مخصوص سه نانوکاتالیست  $\text{C4Z4A0}$  و  $\text{C4Z4A4}$  و  $\text{C4Z4A8}$  استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد که مساحت سطح کاتالیست های سنتز شده  $\text{C4Z4A0}$  و  $\text{C4Z4A4}$  و  $\text{C4Z4A8}$  به ترتیب برابر است با  $3/1 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $54/1 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $71/7 \text{ m}^2/\text{g}$ . مشاهده می شود که افزایش آلومینا به دلیل سطح ویژه بالا سبب افزایش سطح کاتالیستها شده است.

### ۳-۱-۴- آنالیز FTIR

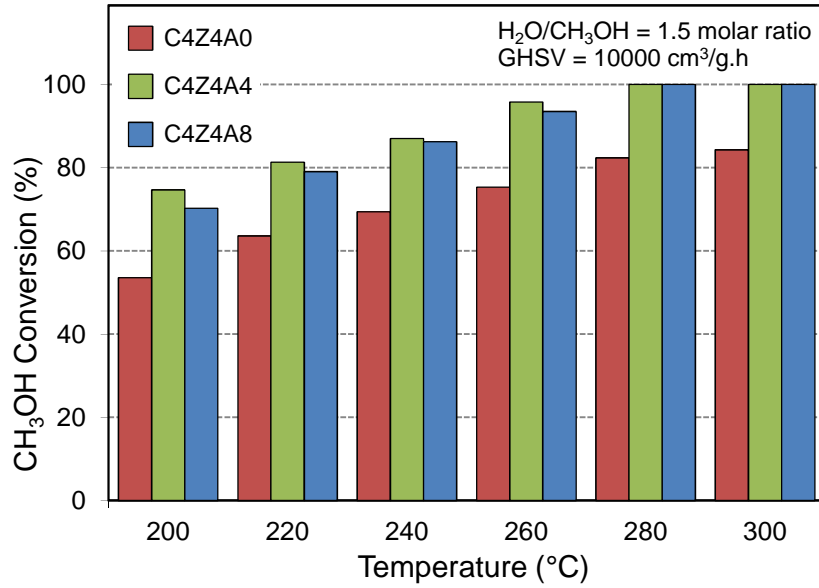
شکل ۵ نتایج آنالیز FTIR بر روی نانوکاتالیست های سنتزی را نشان می دهد. نوارهای جذب  $440 \text{ cm}^{-1}$  و  $675 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده اکسیدهای فلزی هستند. پیک های محدوده  $3400 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر وجود مقادیر اندکی آب جذب شده در نمونه های مورد آنالیز می باشند.



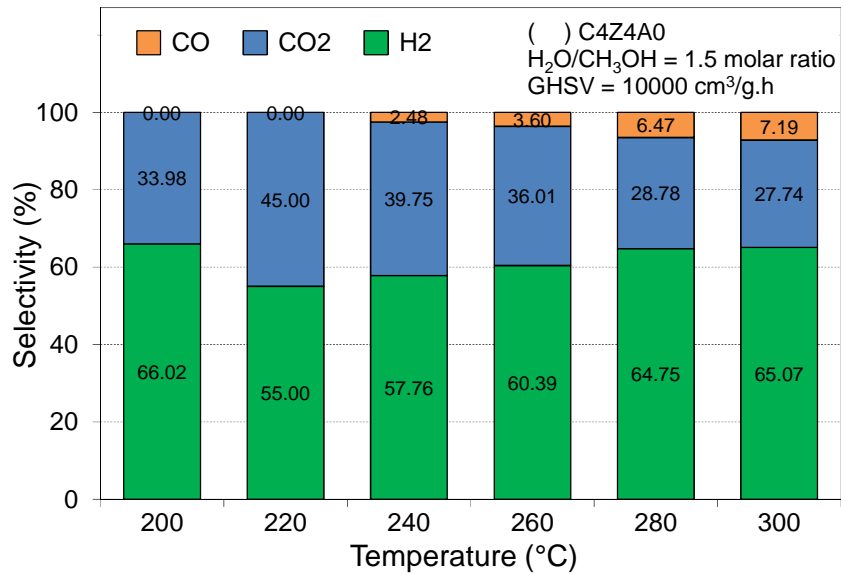
شکل ۵- مقایسه آنالیز FTIR اکسیدهای نانوساختار  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  سنتزی به روش احتراق اوره - نیترات.

### ۳-۲- ارزیابی عملکرد اکسید نانوساختار $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ در تولید هیدروژن

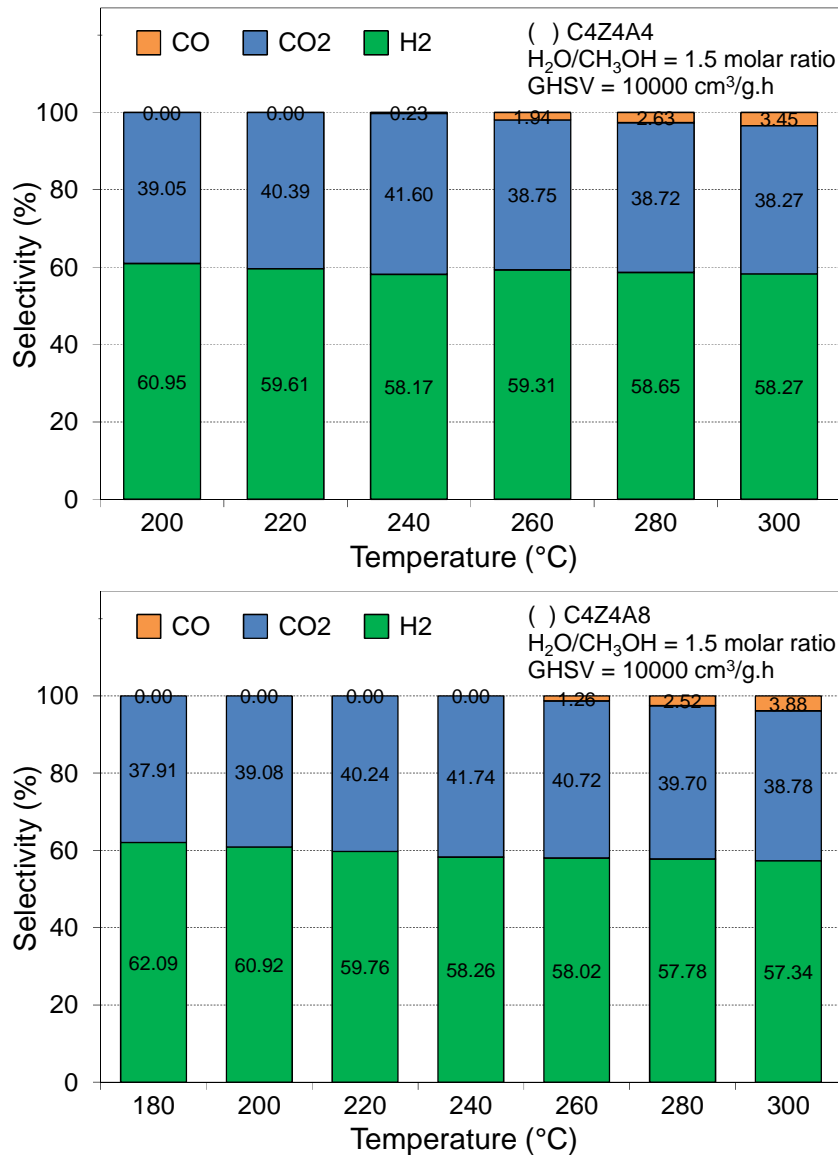
میزان درصد تبدیل سه نانو کاتالیست در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به این نمودار می توان دید که افزودن آلومینا در حالت کلی باعث بالا رفتن میزان تبدیل در نانوکاتالیست C4Z4A0 می شود. با مقایسه دو نانو کاتالیست C4Z4A4 و C4Z4A8 هم مشاهده می شود که بالا رفتن بیش از حد مقدار آلومینا باعث کاسته شدن میزان تبدیل متانول می شود. شکل ۷ مقایسه نمودارهای انتخاب پذیری محصولات فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار است. از بین این محصولات منواکسید کربن به دلیل آسیب رساندن به کاتالیست پیل سوختی بسیار پراهمیت است. همانطور که مشاهده می شود افزودن آلومینا باعث پایین آمدن مقدار CO تولیدی شده است. با مقایسه دو نانوکاتالیست C4Z4A4 و C4Z4A8 دیده می شود که با افزایش مقدار آلومینا مقدار CO تولیدی بازهم کاهش می یابد.



شکل ۶- مقایسه تبدیل متانول روی اکسیدهای نانوساختار CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در دماهای مختلف.







شکل ۷- مقایسه انتخاب پذیری محصولات روی اکسیدهای نانوساختار CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در دماهای مختلف.

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به عملکرد ترکیبی مس و روی در فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب جهت تولید هیدروژن و نیاز به یک تثبیت کننده جهت افزودن سطح کاتالیست و بالا بردن میزان تبدیل، از آلومینا به عنوان تقویت کننده استفاده شد و کاتالیست CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با استفاده از روش احتراقی با سوخت اوره سنتز شد. نتایج حاصل از BET نشان داد که افزودن آلومینا موجب بالا رفتن سطح کاتالیست شده و آنالیز FESEM هم بالا افزایش سطح و بهبود پراکندگی در کاتالیست های دارای آلومینا را اثبات نمود. آنالیز XRD حاکی از این است که با بالا رفتن میزان آلومینا مقدار

بلورینگی اکسیدهای مس و روی کاهش می یابد. نتایج حاصل از ارزیابی عملکردی نانوکاتالیست ها بالا رفتن میزان تبدیل با افزودن آلومینا را نشان می دهد و همچنین مشاهده شد که افزودن بیش از حد آلومینا باعث کاهش نسبی میزان تبدیل می شود. همچنین مقدار CO تولیدی با بالا رفتن مقدار آلومینا کاهش می یابد.

## ۵- تشکر و قدردانی

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

## مراجع

- [ ] 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*, vol. 26, pp. 923-933, 2001.
- [ ] A. Casanovas, M. Domínguez, C. Ledesma, E. López, and J. Llorca, "Catalytic walls and micro-devices for generating hydrogen by low temperature steam reforming of ethanol," *Catalysis Today*, vol. 143, pp. 32-37, 2009.
- [ ] A. Carrero, J. A. Calles, and A. J. Vizcaíno, "Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 327, pp. 82-94, 2007.
- [ ] D. Swierczynski, C. Courson, and A. Kiennemann, "Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 47, pp. 508-513, 2008.
- [ ] V. Agarwal, S. Patel, and K. K. Pant, "H<sub>2</sub> production by steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: transient deactivation kinetics modeling," *Applied Catalysis A: General*, vol. 279, pp. 155-164, 2005.
- [ ] H. Lorenz, W. Jochum, B. Klötzer, M. Stöger-Pollach, S. Schwarz, K. Pfaller, and S. Penner, "Novel methanol steam reforming activity and selectivity of pure In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Applied Catalysis A: General*, vol. 347, pp. 34-42, 2008.
- [ ] R. Pérez-Hernández, A. Gutiérrez-Martínez, J. Palacios, M. Vega-Hernández, and V. Rodríguez-Lugo, "Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 6601-6608, 2011.
- [ ] S. Sá, J. M. Sousa, and A. Mendes, "Steam reforming of methanol over a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst part II: A carbon membrane reactor," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, pp. 5523-5530, 2011.
- [ ] H.-M. Yang and M.-K. Chan, "Steam reforming of methanol over copper-yttria catalyst supported on praseodymium-aluminum mixed oxides," *Catalysis Communications*, vol. 12, pp. 1389-1395, 2011.
- [ ] C.-C. Chang, J.-W. Wang, C.-T. Chang, B.-J. Liaw, and Y.-Z. Chen, "Effect of ZrO<sub>2</sub> on steam reforming of methanol over CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Chemical Engineering Journal*, vol. 192, pp. 350-356, 2012.
- [ ] S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J. M. Sousa, and A. Mendes, "Catalysts for methanol steam reforming—A review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, pp. 43-57, 2010.
- [ ] P. V. Snytnikov, S. D. Badmaev, G. G. Volkova, D. I. Potemkin, M. M. Zyryanova, V. D. Belyaev, and V. A. Sobyenin, "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*, vol. 37, pp. 16388-16396, 2012.
- [ ] J. Wang, H. Chen, Y. Tian, M. Yao, and Y. Li, "Thermodynamic analysis of hydrogen production for fuel cells from oxidative steam reforming of methanol," *Fuel*, vol. 97, pp. 805-811, 2012.



- [ ] S. T. Yong, C. W. Ooi, S. P. Chai, and X. S. Wu, "Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 9541-9552, 2013.
- [ ] K.-I. Chiu, F.-I. Kwong, and D. H. L. Ng, "Oxidation states of Cu in the CuO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the methanol steam reforming process ", *Current Applied Physics*, vol. 12, pp. 1195-1198, 2012.
- [ ] J.-P. Shen and C. Song, "Influence of preparation method on performance of Cu/Zn-based catalysts for low-temperature steam reforming and oxidative steam reforming of methanol for H<sub>2</sub> production for fuel cells," *Catalysis Today*, vol. 77, pp. 89-98, 2002.
- [ ] Y. Matsumura and H. Ishibe, "Selective steam reforming of methanol over silica-supported copper catalyst prepared by sol-gel method," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 86, pp. 114-120 , .
- [ ] Y. Matsumura and H. Ishibe, "Effect of zirconium oxide added to Cu/ZnO catalyst for steam reforming of methanol to hydrogen," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 345, pp. 44-53, 2011.
- [ ] N. Rahemi, M. Haghghi, A. A. Babaluo, M .Fallah Jafari, and S. Allahyari, "Effect of Calcination Temperature on Physicochemical Properties and Catalytic Activity in Dry Reforming of Methane over Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanocatalyst Prepared by Hybrid Impregnation-Plasma Method," *Catalysis Science & Technology*, 2013.
- [ ] R. Khoshbin and M. Haghghi, "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*, vol. 28, pp. 1967-1978, 2012.