

تولید هیدروژن از متانول برای استفاده در پیل‌های سوختی روی کاتالیست‌های نانوساختار $\text{CuO}(50)/\text{CeO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ و $\text{CuO}(50)/\text{ZrO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$

سنتزی به روش رسوبی همگن

جواد بانسی^۱، محمد حقیقی^{۲*}، نعیمه جدیری^۳، مظفر عبدالهی فر^۴، حسین عجمین^۵

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

(*نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

چکیده

در این مقاله نانوکاتالیست‌های $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (50/35/15) و $\text{CuO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (50/35/15) به روش رسوبی همگن به منظور تولید هیدروژن مورد نیاز پیل‌های سوختی از متانول تهیه شده است. آنالیزهای خصوصیت سنجی BET، XRD، FESEM و FTIR برای نانوکاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. آنالیز XRD حضور فازهای اکسید مس، اکسید سریا و اکسید زیرکونیا را تایید می‌کند. بررسی مورفولوژی توسط تصاویر FESEM نشان می‌دهند، اندازه نانو ذرات در ترکیب $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ کوچکتر و توزیع آنها مناسب‌تر است. آنالیز BET نشان می‌دهد سطح ویژه کاتالیست $\text{CuO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر کاتالیست $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ می‌باشد. همچنین آنالیز FTIR نشان دهنده وجود آلومینا در ترکیب می‌باشد. نانوکاتالیست‌ها در فشار اتمسفری و محدوده دمایی 160°C تا 260°C با نسبت خوراک آب به متانول ۱/۵ به ۱ در یک سامانه آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نانوکاتالیست تقویت شده با سریا عملکرد بهتری داشته و میزان تبدیل متانول بالاتری دارد. همچنین انتخاب پذیری هیدروژن و مونواکسید کربن آن برای استفاده در پیل‌های سوختی مناسب‌تر می‌باشد.

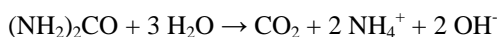
واژه‌های کلیدی: کاتالیست نانوساختار، $\text{CuO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، رسوبی همگن، پیل‌های سوختی، هیدروژن.

۱- مقدمه

در شرایطی که آلودگی‌های زیست محیطی یکی از بزرگترین نگرانی‌های جهانی به شمار می‌رود جایگزین کردن منابع پاک انرژی از اهمیت بالایی برخوردار است [۱]. در سال‌های اخیر استفاده از پیل سوختی به عنوان جایگزین موتورهای احتراق درون سوز مطرح شده است [۲، ۳]. هیدروژن خالص بهترین خوراک برای پیل سوختی می‌باشد ولی ذخیره سازی آن از لحاظ ایمنی مناسب نمی‌باشد [۱، ۴]. در سال‌های اخیر تولید هیدروژن درجا، با استفاده از فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب به عنوان یک راه حل ارائه شده است. کاتالیست‌های مس بنیان به طور گسترده در صنعت برای سنتز متانول و ریفرمینگ متانول در حضور بخار آب به کار می‌رود. در مقایسه با کاتالیست $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ کاتالیست‌های حاوی زیرکونیا و سریا فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهند و CO کمتری تولید می‌کنند. افزایش زیرکونیا باعث افزایش پراکندگی مس شده و پایداری مکانیکی و حرارتی کاتالیست را بالا می‌برد [۵، ۶]. افزودن سریا باعث بهبود فعالیت کاتالیست شده و میزان CO تولیدی را نیز کاهش می‌دهد [۵، ۷]. روش رسوبی همگن تکنیکی است که در آن عامل رسوب‌دهنده بوسیله یک واکنش شیمیایی آهسته، تولید

- 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

می‌شود. در این روش چون عامل رسوب‌دهنده بتدریج و به صورت همگن در محلول تولید شده و به سرعت مصرف می‌شود تجمع نقطه‌ای صورت نمی‌گیرد. در نتیجه کاتالیست‌های تهیه شده به این روش معمولاً بهتر از کاتالیست‌هایی است که عامل رسوب‌دهنده به طور مستقیم به محلول اضافه می‌شود [۸]. عامل رسوب‌دهنده ممکن است بوسیله هیدرولیز اوره توسط واکنش زیر صورت گیرد:



در این مقاله نانوکاتالیست‌های $CuO/CeO_2/Al_2O_3$ و $CuO/ZrO_2/Al_2O_3$ به روش رسوبی همگن تهیه شده‌اند و اثر تقویت‌کننده‌های سریا و زیرکونیا مورد بررسی قرار گرفته است. برای تعیین خصوصیات از آنالیزهای BET، XRD، FESEM و FTIR استفاده شده است. در مرحله بعد این نانوکاتالیست‌ها در فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب بکار گرفته شده‌اند و تأثیر دما روی عملکرد آنها ارزیابی شده است.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز

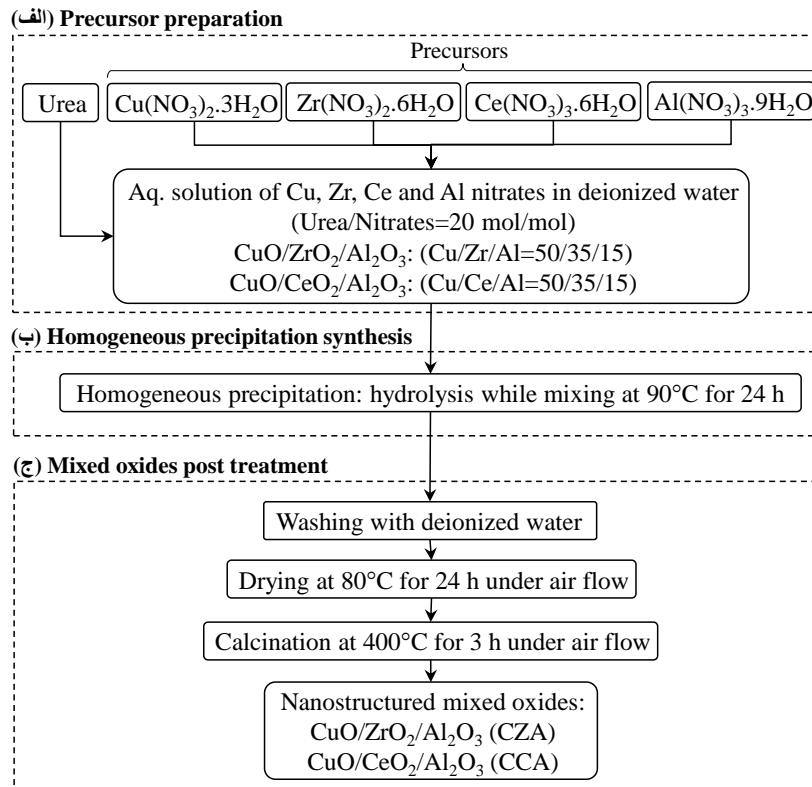
برای سنتز ترکیب نانوکاتالیست‌های $CuO/CeO_2/Al_2O_3$ و $CuO/ZrO_2/Al_2O_3$ از نیترات آلومینوم $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ، نیترات مس $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$ ، نیترات زیرکونیا $(Zr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات سریم $(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ و اوره $(CO(NH_2)_2)$ استفاده شده است. تمامی مواد از شرکت Merck تهیه شده‌اند. در این مقاله، نانوکاتالیست‌های $CuO/CeO_2/Al_2O_3$ و $CuO/ZrO_2/Al_2O_3$ به ترتیب با نام‌های اختصاری CCA و CZA اشاره خواهد شد.

۲-۲- روش سنتز

شکل ۱ مراحل سنتز نانوکاتالیست‌های CCA و CZA را به روش رسوبی همگن نشان می‌دهد. با توجه به شکل، برای این منظور ابتدا مقادیر مورد نیاز از هر یک از نیترات‌های آلومینیوم، مس، زیرکونیا و سریا را در آب مقطر حل کرده سپس مقداری اوره به آن اضافه می‌شود به طوری که نسبت اوره به نیترات ۲۰ باشد. مرحله اصلی سنتز، هیدرولیز نمودن محلول بدست آمده در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت با عمل همزدن همزمان با حرارت می‌باشد. پس از زمان مورد نظر محلول صاف شده و رسوب حاصل با آب مقطر شسته شده سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک می‌گردد سپس ترکیب بدست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد در حضور هوا کلسینه شده و در نهایت شکل‌دهی می‌شود.

۲-۳- روشهای تعیین خصوصیات

برای بررسی خصوصیات کریستالی و شناسایی فازهای تشکیل شده از آنالیز XRD استفاده شد. برای این آنالیز از دستگاه Siemens Diffractometer D-5000 در بازه ۲۰ تا ۷۰ درجه استفاده شد. مورفولوژی و اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی FESEM و به کمک دستگاه HITACHI S-4160 مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین گروه‌های عاملی در کاتالیست‌های سنتز شده از آنالیز FTIR با دستگاه UNICAM 4600 در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. میزان سطح ویژه کاتالیست با استفاده از آنالیز BET و به وسیله دستگاه CHEMBET-300 بدست آمد.



شکل ۱- سنتز کاتالیستهای نانوساختار $\text{CuO}(50)/\text{ZrO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ و $\text{CuO}(50)/\text{CeO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ به روش رسوبی همگن.

۲-۴- روش ارزیابی عملکرد کاتالیستها

به منظور تعیین عملکرد کاتالیست از سامانه آزمایشگاهی نشان داده شده در شکل ۲ استفاده شد که در آن متانول و آب با نسبت مولی ۱ به ۱/۵ به عنوان خوراک در راکتور بستر ثابت تزریق شده و محصولات خروجی از راکتور مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت. برای تامین خوراک مورد نیاز، گاز آرگون از طریق شلنگ های پلیمری پس از عبور از یک دبی سنج وارد یک حباب ساز حاوی مخلوط آب و متانول شده و پس از اشباع شدن وارد میکروراکتوری پلاگ با قطر داخلی ۸ میلی متر می شود. برای تامین گرمای مورد نیاز واکنش از یک کوره الکتریکی استفاده شد. قبل از شروع فرآیند، کاتالیستها تحت جریان گاز حاوی ۱۵٪ هیدروژن و ۸۵٪ آرگون با دبی $100 \text{ cm}^3/\text{h}$ به مدت زمان ۳ ساعت احیا شدند. آزمایشها در محدوده دمایی ۱۶۰ تا ۲۶۰ °C انجام شده 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.

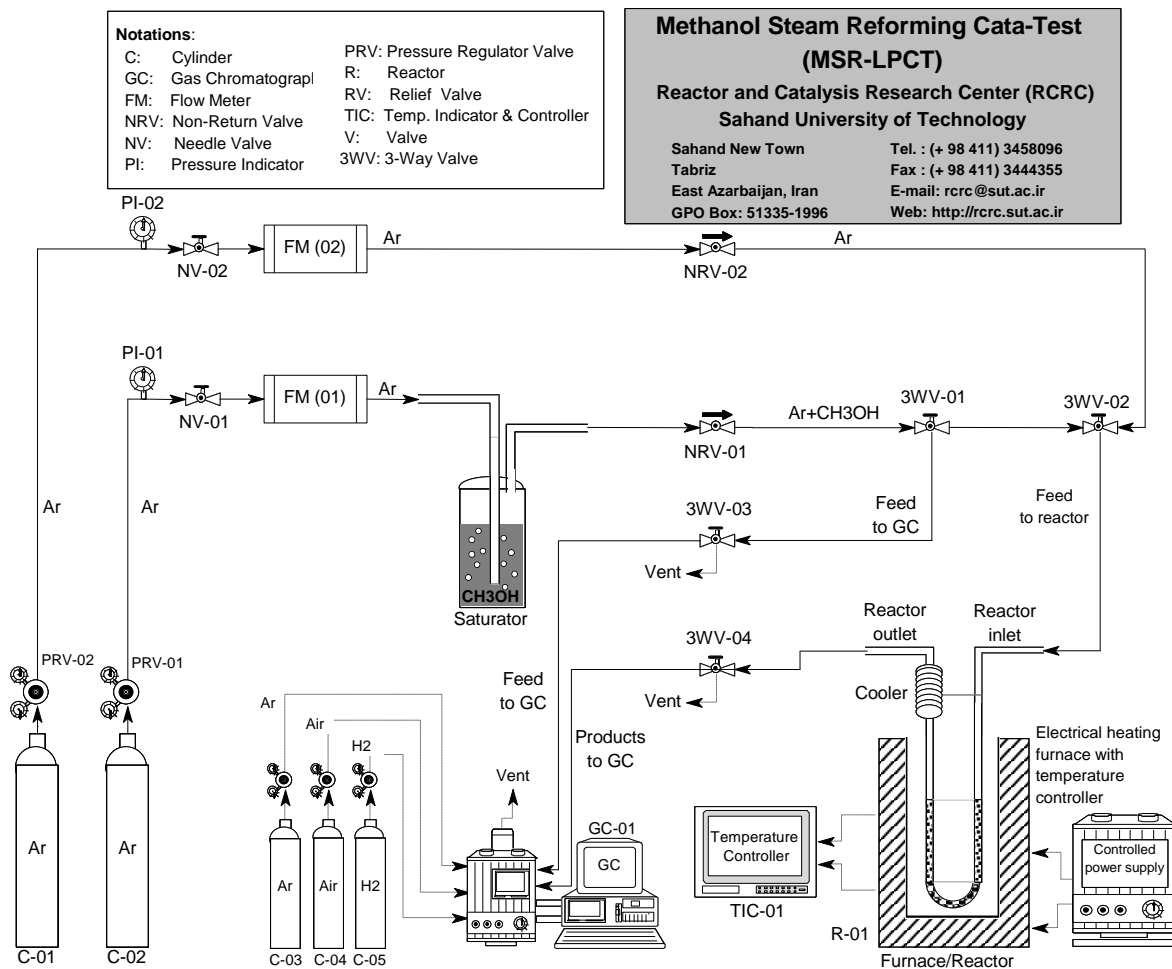
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات نانوکاتالیستهای سنتزی

۳-۱-۱- آنالیز XRD

شکل ۳ آنالیز XRD نانو کاتالیست های CZA و CCA سنتزی در محدوده پرتودهی 2θ بین ۲۰-۷۰ درجه را نشان می دهد. با توجه به الگوهای XRD نمونه های سنتزی، وجود و تشکیل فازهای CuO ، ZrO_2 و CeO_2 شناسایی شده اند. پیک های شاخص فاز CuO در زاویه های 2θ برابر $35/6^\circ$ و $38/8^\circ$ ، پیک های شاخص فاز ZrO_2 در زاویه های $30/2^\circ$ و $35/3^\circ$ و $50/3^\circ$ و پیک های

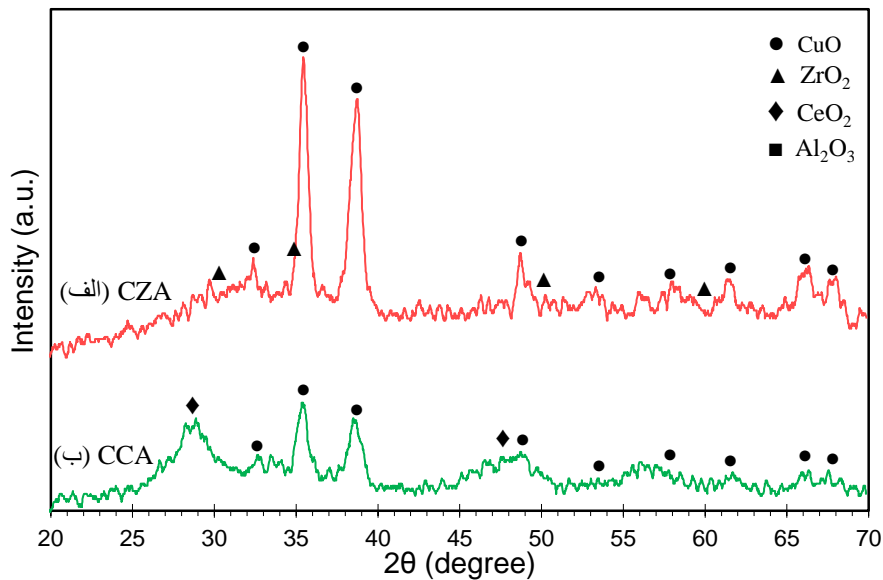
شاخص فاز CeO_2 در زاویه های $28/8^\circ$ ، $33/3^\circ$ ، $47/7^\circ$ و $56/6^\circ$ مشاهده شده‌اند. پیک‌های مربوط به فاز آلومینا در هیچکدام از الگوها مشاهده نشد. این موضوع می‌تواند به دلیل مقدار کم آلومینا در نمونه‌های سنتز شده و یا تشکیل فاز آمورف آلومینا باشد. پیک‌های مشاهده شده مطابق با الگوی استاندارد XRD فاز CuO با کد مرجع (JCPDS 01-080-1268) و فاز ZrO_2 با کد مرجع (JCPDS 0784) و فاز CeO_2 با کد مرجع (JCPDS 01-075-0076) می‌باشند. با توجه به الگوهای نشان داده شده در شکل ملاحظه می‌شود که شدت پیک‌های شاخص مس در نانوکاتالیست CCA نسبت به نانوکاتالیست CZA کاهش یافته است. این موضوع بیانگر کاهش میزان بلورینگی نسبی اکسیدهای مس و افزایش پراکندگی این ذرات می‌باشد.



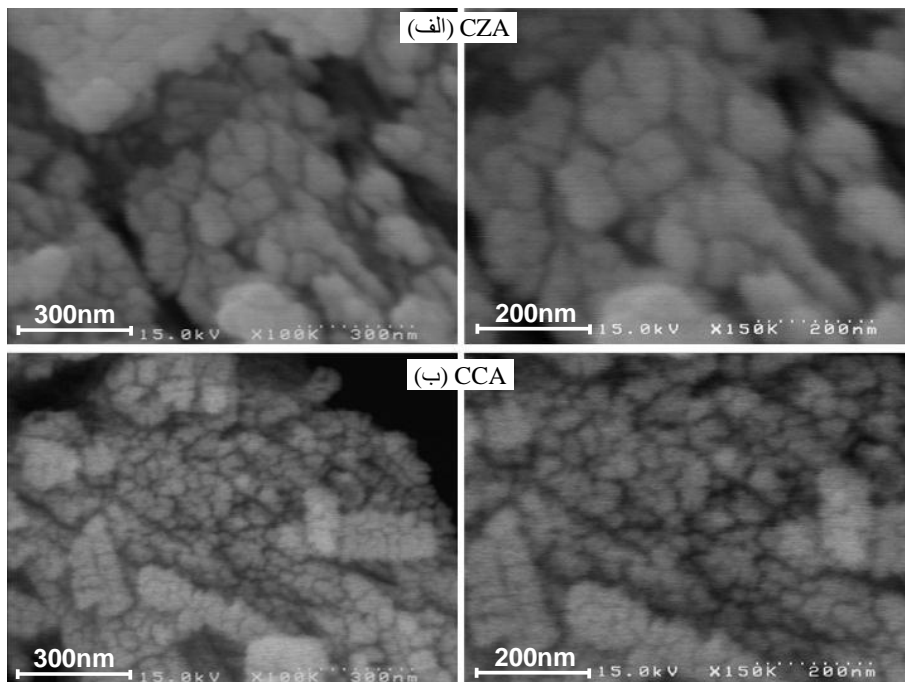
شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد تولید هیدروژن از متانول برای استفاده در پیل‌های سوختی روی کاتالیست‌های نانو ساختار $\text{CuO}(50)/\text{CeO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ و $\text{CuO}(50)/\text{ZrO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ سنتزی به روش رسوبی همگن.

۳-۱-۲- آنالیز FESEM

برای بررسی ساختار و مورفولوژی نانوکاتالیست‌های سنتز شده از آنالیز FESEM استفاده شد. شکل ۴ تصاویر گرفته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی را نشان می‌دهد. تصاویر مورد نظر در دو مقیاس ۳۰۰ و ۲۰۰ نانومتر بزرگ نمایی شده‌اند. این تصاویر وجود ذرات نانومتری را تایید می‌کند. همچنین نشان می‌دهد نانوکاتالیست CCA دارای ذرات با اندازه کوچکتر می‌باشد و توزیع اندازه ذرات در آن یکنواخت‌تر می‌باشد.



شکل ۳- مقایسه کریستالوگرافی کاتالیستهای نانوساختار $\text{CuO}(50)/\text{ZrO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ و $\text{CuO}(50)/\text{CeO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ سنتزی به روش رسوبی همگن.



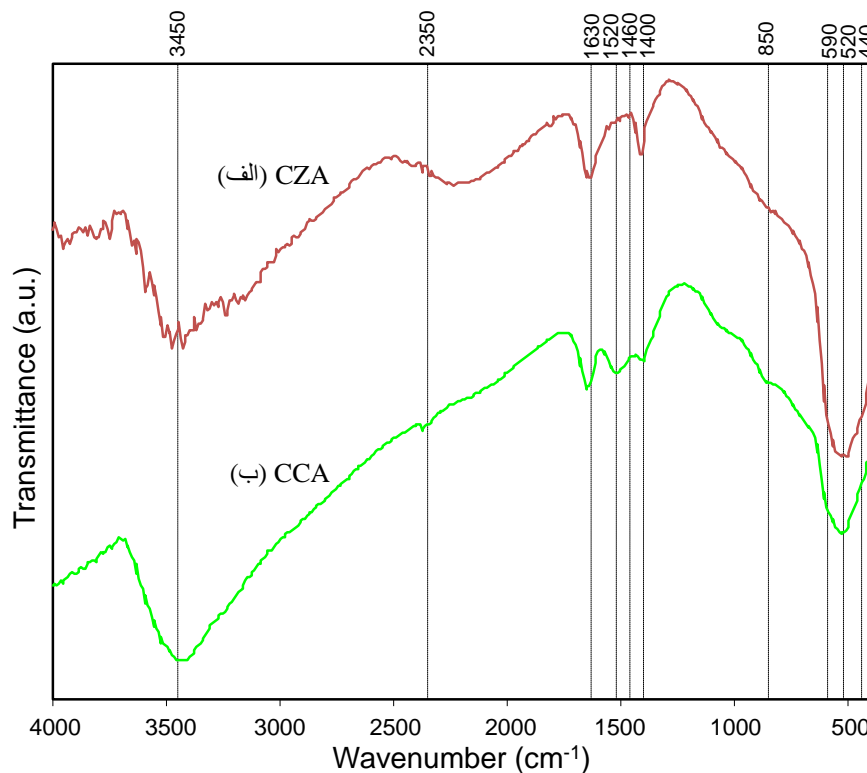
شکل ۴- مقایسه مورفولوژی کاتالیستهای نانوساختار $\text{CuO}(50)/\text{ZrO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ و $\text{CuO}(50)/\text{CeO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ سنتزی به روش رسوبی همگن.

۳-۱-۳- آنالیز BET

یکی از آنالیزهای مهم در تعیین مشخصات نانوکاتالیستها اندازه‌گیری سطح ویژه آنهاست. مقدار سطح ویژه نانوکاتالیستهای CZA و CCA به ترتیب برابر $175 \text{ m}^2/\text{g}$ و $149 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. مقایسه این مقادیر نشان می‌دهد سطح ویژه نانوکاتالیست CZA تقریباً $1/2$ برابر نانوکاتالیست CCA می‌باشد.

۳-۱-۴- آنالیز FTIR

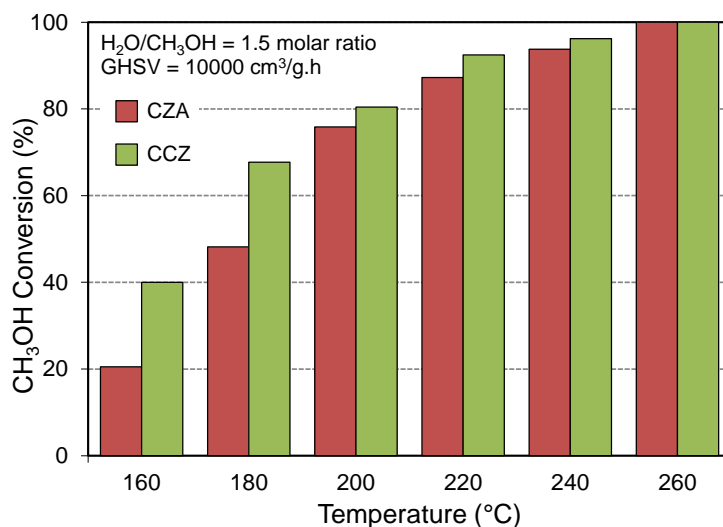
شکل ۵ نتایج آنالیز FTIR حاصل از نانو کاتالیست‌های تهیه شده را نمایش می‌دهد. نوارهای جذب ۴۴۰ تا ۶۷۵ cm نشان دهنده اکسیدهای فلزی می‌باشد. پیک‌های محدوده ۱۴۰۵ تا ۱۶۳۰ cm بیانگر وجود آلو مینا در ترکیب می‌باشد و فقدان اطلاعات وجود آلو مینا در آنالیز XRD را جبران می‌کند. پیک‌ها در محدوده ۳۴۵۰ cm بیانگر وجود گروه‌های هیدروکسیل در ترکیبات می‌باشد و نشان می‌دهد کاتالیست‌ها حاوی مقداری آب می‌باشند [۹-۱۲].



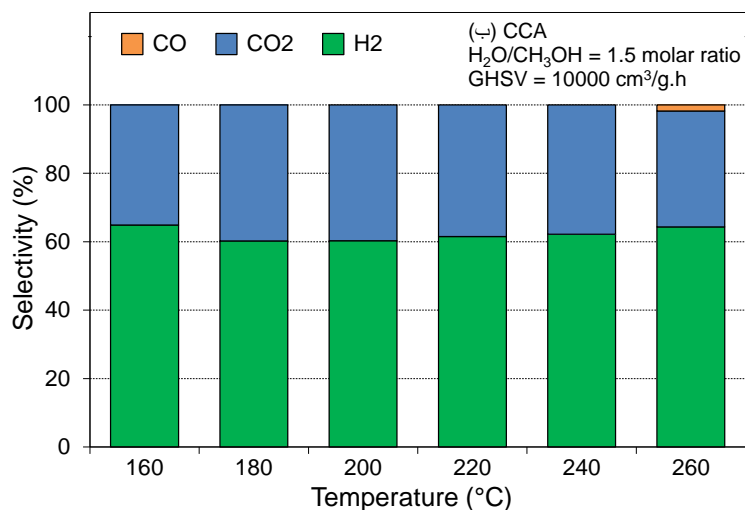
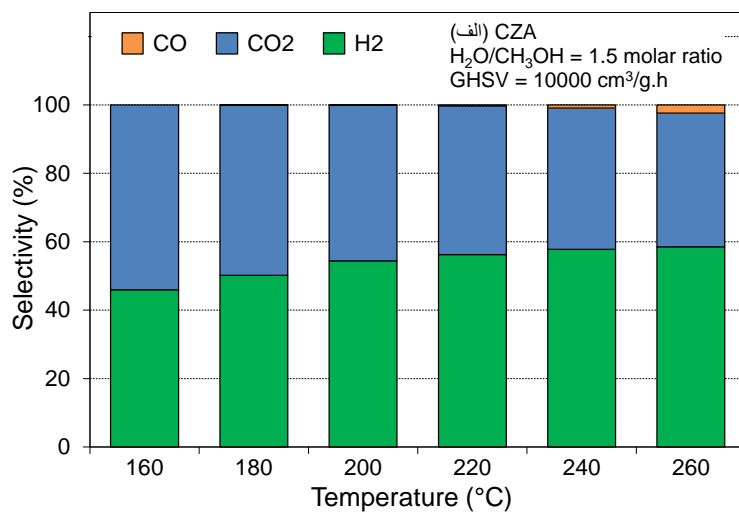
شکل ۵- مقایسه آنالیز FTIR کاتالیست‌های نانو ساختار $\text{CuO}(50)/\text{ZrO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ و $\text{CuO}(50)/\text{CeO}_2(35)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ سنتزی به روش رسوبی همگن.

۳-۲- ارزیابی عملکرد نانو کاتالیست‌های سنتزی در تولید هیدروژن برای پیل‌های سوختی

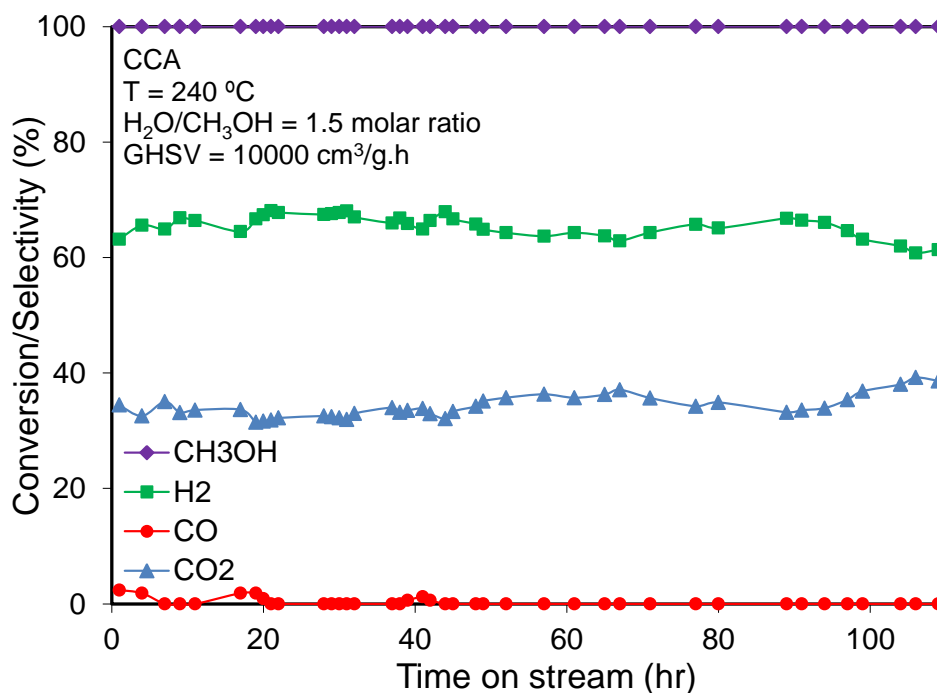
برای بررسی عملکرد نانو کاتالیست‌های CCA و CZA در فرآیند ریفرمینگ متانول برای تولید هیدروژن، درصد تبدیل متانول و انتخاب پذیری محصولات بر حسب دما در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. شکل ۸ نیز نشان دهنده پایداری کاتالیست CCA می‌باشد. با توجه به شکل ۶ میزان تبدیل با افزایش دما در هر دو کاتالیست بیشتر شده است. ولی میزان تبدیل در نانو کاتالیست CCA بیشتر می‌باشد که نشان می‌دهد سرپا نقش موثرتری نسبت به زیرکونیا در فرآیند ریفرمینگ متانول دارد. این برتری عملکرد را می‌توان به خواص ساختاری بهبود یافته نانو کاتالیست CCA چون کوچکتر بودن و توزیع یکنواخت‌تر اندازه ذرات و نیز پراکندگی بهتر ذرات، با توجه به نتایج حاصل از آنالیزهای XRD و FESEM نسبت داد. اختلاف میزان تبدیل متانول دو کاتالیست در دماهای بالا به علت تامین انرژی فعالسازی مورد نیاز در این دماها کاهش یافته است. با توجه به شکل ۶ انتخاب پذیری هیدروژن در نانو کاتالیست CCA نسبت به نانو کاتالیست CZA بیشتر بوده و میزان تولیدی در آن نیز کمتر است که برای استفاده در پیل‌های سوختی مناسب‌تر می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، کاتالیست CCA از پایداری مناسبی برخوردار است، به طوری که پس از ۱۱۰ ساعت تغییری در میزان تبدیل و انتخاب پذیری آن بوجود نیامده است.



شکل ۶- مقایسه تبدیل متانول روی کاتالیستهای نانوساختار $CuO(50)/ZrO_2(35)/Al_2O_3(15)$ و $CuO(50)/CeO_2(35)/Al_2O_3(15)$ در دماهای مختلف.



شکل ۷- مقایسه انتخاب پذیری محصولات روی کاتالیستهای نانوساختار (الف) $CuO(50)/ZrO_2(35)/Al_2O_3(15)$ و (ب) $CuO(50)/CeO_2(35)/Al_2O_3(15)$ در دماهای مختلف.



شکل ۸- بررسی پایداری کاتالیستهای نانو ساختار CuO(50)/CeO₂(35)/Al₂O₃(15) در تولید هیدروژن برای پیل‌های سوختی.

۴- نتیجه گیری

مقایسه آنالیزهای خصوصیت سنجی و تست‌های راکتوری نانوکاتالیست‌های CuO/ZrO₂/Al₂O₃ و CuO/CeO₂/Al₂O₃ سنتزی به روش رسوبی همگن نشان داد که در نانوکاتالیست تقویت شده با سریا متوسط اندازه ذرات کمتر و پراکندگی مناسب‌تری نسبت به نانوکاتالیست تقویت شده با زیرکونیا حاصل گردید که منجر شد تا تقویت کننده سریا نقش موثرتری در بهبود عملکرد کاتالیست‌های سنتزی داشته باشد. کاتالیست CCA در مقایسه با کاتالیست CZA دارای تبدیل متانول بالاتر بوده و از انتخاب پذیری بهتری برخوردار می‌باشد.

۵- تشکر و قدردانی

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

مراجع

- 1- Sá, S., Silva, H., Brandão, L., Sousa, J.M., and Mendes, A., "Catalysts for methanol steam reforming—A review", Applied Catalysis B: Environmental, 99, pp. 43-57, 2010.
- 2- Chang, C.-C., Hsu, C.-C., Chang, C.-T., Chen, Y.-P., Liaw, B.-J., and Chen, Y.-Z., "Effect of noble metal on oxidative steam reforming of methanol over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, 37, pp. 11176-11184, 2012.
- 3- Zhang, L., Pan, L., Ni, C., Sun, T., Zhao, S., Wang, S., Wang, A., and Hu, Y., "CeO₂-ZrO₂-promoted CuO/ZnO catalyst for methanol steam reforming", International Journal of Hydrogen Energy, 38, pp. 4397-4406, 2013.
- 4- Turco, M., Bagnasco, G., Cammarano, C., Senese, P., Costantino, U., and Sisani, M., "Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: The role of Cu and the dispersing oxide matrix", Applied Catalysis B: Environmental, 77, pp. 46-57, 2007.



- 5- Zhang, L., Pan, L.-w., Ni, C.-j., Sun, T.-j., Wang, S.-d., Hu, Y.-k., Wang, A.-j., and Zhao, S.-s., "Effects of precipitation aging time on the performance of CuO/ZnO/CeO₂-ZrO₂ for methanol steam reforming", Journal of Fuel Chemistry and Technology, 41, pp. 883-888, 2013.
- 6- Matsumura, Y., "Stabilization of Cu/ZnO/ZrO₂ catalyst for methanol steam reforming to hydrogen by coprecipitation on zirconia support", Journal of Power Sources, 238, pp. 109-116, 2013.
- 7- Tonelli, F., Gorrioz, O., Arrúa, L., and Abello, M.C., "METHANOL STEAM REFORMING OVER Cu/CeO₂ CATALYSTS. INFLUENCE OF ZINC ADDITION", Quim. Nova, 34, pp. 1334-1338, 2011.
- 8- Silva, G.d., Silva, M.d., and Caetano, T., "Preparation and characterization of hydrous zirconium oxide formed by homogeneous precipitation", Materials Research, 5, pp. 149-153, 2002.
- 9- Aghamohammadi, S., Haghghi, M., and Karimipour, S., "A Comparative Synthesis and Physicochemical Characterizations of Ni/Al₂O₃-MgO Nanocatalyst via Sequential Impregnation and Sol-Gel Methods Used for CO₂ Reforming of Methane", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 13, pp. 4872-4882, 2013.
- 10- Khoshbin, R. and Haghghi, M., "Direct Syngas to DME as a Clean Fuel: The Beneficial Use of Ultrasound for the Preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 Nanocatalyst", Chemical Engineering Research and Design, 91, pp. 1111-1122, 2013.
- 11- Rahemi, N., Haghghi, M., Babaluo, A.A., Fallah Jafari, M., and Estifae, P., "Plasma Assisted Synthesis and Physicochemical Characterizations of Ni-Co/Al₂O₃ Nanocatalyst Used in Dry Reforming of Methane", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 33, pp. 663-680, 2013.
- 12- Saedy, S., Haghghi, M., and Amirkhosrow, M., "Hydrothermal Synthesis and Physicochemical Characterization of CuO/ZnO/Al₂O₃ Nanopowder. Part I: Effect of Crystallization Time", Particuology, 10, pp. 729-736, 2012.