

## تأثیر ماده اولیه آلومینیم در سنتز احتراقی نانوکاتالیست $\text{CuO/ZnO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برای تولید هیدروژن با استفاده از ریفورمینگ متانول در حضور بخار آب

شهاب مینائی<sup>۱</sup>، محمدحقیقی<sup>۲</sup>، مظفر عبدالهی<sup>۳</sup> فر<sup>۴</sup> و حسین عجمین<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، shahab.minaei@gmail.com

۲- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، (نویسنده مخاطب)، haghghi@sut.ac.ir

۳- کارشناس ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، m.abdollahifar@gmail.com

۴- دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، h.ajamein@gmail.com

(دریافت: ۱۳۹۳/۱/۱۹، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۳/۸/۲، پذیرش: ۹۳/۹/۸)

کاتالیست‌های مختلفی برای تولید هیدروژن در محل طی واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب گسترش داده شده‌اند. تمامی تلاش‌ها برای تولید کاتالیستی با میزان فعالیت و انتخاب‌پذیری بالا برای تولید حداکثر میزان هیدروژن و حداقل کربن مونوکسید ممکن معطوف شده است. در این میان، روش‌های مختلفی برای بهبود خواص کاتالیستی وجود دارد که می‌توان به دو دسته عمده تقسیم‌بندی کرد: الف) استفاده از بهبوددهنده‌های مختلف، ب) تغییر در پارامترهای روش سنتز نانوکاتالیست. هدف در این بررسی تعیین اثر ماده پیش‌ساز آلومینا در روش سنتز احتراقی برای سنتز نانوکاتالیست بهبودیافته با ۵ درصد سریا است. برای این منظور دو نمونه با مواد پیش‌ساز بوهمیت و آلومینیوم نیتراست سنتز و در ادامه برای تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیست‌های سنتزی توسط آنالیزهای XRD، BET، FESEM، FTIR و SEM-EDX بررسی شدند. گونه‌های CuO و ZnO در الگوهای پراش اشعه X مشاهده شدند و حضور آلومینا به علت شاخص نبودن پیک‌ها در XRD با آنالیز FTIR و EDX اثبات شد. تصاویر حاصل از آنالیز FESEM مشخص کرد که ذرات کاتالیست سنتزی در محدوده نانو قرار دارند. همچنین، از آنالیز FESEM مشاهده شد که سایز ذرات در نمونه با ماده پیش‌ساز آلومینیوم نیتراست کاهش یافته است و ساختار متخلخل تری به دست آمده است. آزمایش‌های عملکردی نیز نشان داد که نمونه با ماده پیش‌ساز آلومینیوم نیتراست نتایج بهتری به لحاظ میزان تبدیل و انتخاب‌پذیری از خود نشان می‌دهد.

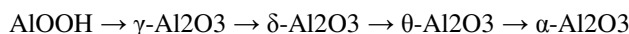
کلیدواژگان: سنتز احتراقی، ماده اولیه،  $\text{CuO/ZnO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ریفورمینگ متانول، هیدروژن

### مقدمه

طی سالیان اخیر که مسائل زیست‌محیطی یکی از بزرگ‌ترین نگرانی‌های جوامع بشری است، یافتن منابع انرژی پاک و گسترش آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از فناوری‌های دوست‌دار محیط زیست تولید انرژی الکتریسیته با استفاده از پیل‌های سوختی است که در این میان پیل‌های سوختی پلیمری الکترولیت غشایی (PEMFC)<sup>۱</sup> برای مقیاس‌های کوچک و وسایل نقلیه، منبع تولید انرژی مناسبی به‌شمار می‌آید [۱-۴]. اگرچه پیل‌های سوختی به دلیل عدم تولید گازهای خروجی بسیار مورد توجه‌اند، ولی به‌عنوان سوخت، نیازمند گاز هیدروژنی هستند که به لحاظ حمل‌ونقل و ذخیره با مشکلات عدیده‌ای روبه‌روست. اگرچه ترکیبات هیدروژن‌دار فلزی را می‌توان برای حمل‌ونقل هیدروژن به کار برد، اما تاکنون ظرفیت ذخیره‌سازی قابل توجهی از خود به نمایش نگذاشته‌اند [۵، ۶]. یکی از روش‌ها برای حل این مشکلات تولید هیدروژن در محل است. ریفورمینگ الکل‌ها و ترکیبات هیدروکربنی این اجازه را به ما می‌دهد تا هیدروژن در محل تولید کنیم، که مشکلات مذکور را حل می‌کند. اگرچه متان در حال حاضر سوخت اساسی تولید هیدروژن در مقیاس صنعتی است، از دیگر منابع حاوی هیدروژن نیز می‌توان به‌عنوان خوراک واکنش استفاده کرد، که از میان آن‌ها متانول ویژگی‌های منحصر به فردی برای تولید هیدروژن در

محل دارد [۷-۱۰]. متانول با تک اتم کربن خود ساده‌ترین ساختار را در میان الکل‌ها دارد. غیبت پیوند C-C انجام فرایند ریفورمینگ را در دماهای پایین (۲۰۰-۳۰۰°C) تسهیل می‌کند. این بازه دمایی در مقایسه با دمای ریفورمینگ سایر سوخت‌های رایج همچون متان و اتانول بسیار پایین است [۱۱،۸-۱۴]. همچنین، متانول قابلیت امتزاج‌پذیری بالایی با آب داشته و قابل تجزیه در محیط زیست است؛ در شرایط اتمسفری به شکل مایع بوده و نسبت هیدروژن به کربن بالایی دارد [۱۵،۵-۱۶]. فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب در کنار واکنش اصلی ریفورمینگ، شامل واکنش‌های جانبی تجزیه متانول و عکس‌گاز-آب<sup>۱</sup> نیز می‌شود [۱۴]. در کنار متانول و آب واکنش نداده، محصول واکنش ترکیبی از هیدروژن، کربن دی‌اکسید و مقادیر اندکی کربن مونواکسید است. چون هیدروژن تولیدی به‌عنوان خوراک پیل سوختی کاربرد دارد، واضح است که حد بالای کربن مونوکسید تولیدی بایستی کمتر از ۱۰ ppm شود، در غیر این صورت، کاتالیست آند پیل سوختی دماپایین را غیرفعال می‌کند [۱۷]. این امر اهمیت عملکرد کاتالیست را در واکنش برجسته می‌کند. در حالت ایدئال، کاتالیست بایستی برای تولید مقادیر بیشتر هیدروژن به‌شدت فعال بوده و برای امکان صرف‌نظر کردن از میزان کربن مونوکسید تولیدی، به‌شدت انتخاب‌پذیر باشد و در پایان پایداری طولانی مدت داشته باشد. کاتالیست‌های مس‌بنیان، به‌علت فعالیت و انتخاب‌پذیری بالایی که دارند، به‌عنوان کاتالیست‌های رایج فرایند ریفورمینگ متانول با بخار شناخته می‌شوند، در حالی که دارای مشکل کلوخه‌شدن در دماهای بالیند [۱۸،۱۶-۲۲]. در مقایسه با کاتالیست‌های مس‌بنیان، کاتالیست‌های گروه ۸-۱۰ انتخاب‌پذیری مشابه، با پایداری مناسب‌تر، اما میزان هیدروژن تولیدی کمتری دارند [۲۳]. رایج‌ترین گروه کاتالیستی برای فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب، کاتالیست‌های مس‌بنیان هستند که روش‌های مختلفی برای بهبود فعالیت کاتالیستی آن‌ها مطرح است. برخی بر روی استفاده از انواع پروموتورها متمرکز شده‌اند، در حالی که عده‌ای بر روی تاثیر روش سنتز متمرکز کرده‌اند [۱۶،۲۴].

با توجه به این که تحقیقات اندکی جهت بررسی سنتز کاتالیست‌های فرایند ریفورمینگ متانول به‌روش احتراقی صورت گرفته است و از آنجا که تغییر در نوع پیش‌سازها اثر چشمگیری بر روی نحوه تشکیل کاتالیست‌ها در سنتز احتراقی بر جای می‌گذارد، که تاکنون نیز مورد مطالعه قرار نگرفته‌اند، در این مقاله، کاتالیست‌های این فرایند به‌روش احتراقی سنتز و نوع پیش‌ساز آلومینیوم مطالعه شده است. در این بررسی دو نمونه از نانوکاتالیست  $\text{CuO/ZnO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  با ترکیب درصد وزنی یکسان ۴۵/۴۰/۵/۱۰ سنتز شده‌اند؛ با این تفاوت که در نمونه (الف) از بوهمیت ( $\text{AlOOH}$ ) و در نمونه (ب) از آلومینیوم نیترات ( $\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) به‌عنوان ماده پیش‌ساز آلومینا در تهیه ژل اولیه استفاده شده است. تفاوت این دو نمونه در مراحل است که برای تولید فاز آلومینا طی می‌شود. در نمونه (الف) بوهمیت وارد واکنش با اوره نشده و واکنش آب‌گیری بوهمیت به آلومینا با استفاده از دمای بالای فرایند احتراق و به‌صورت تکمیلی در مرحله پس‌افراوری<sup>۲</sup> نانوکاتالیست سنتزی طی عمل کلسیناسیون صورت می‌گیرد. بوهمیت طی واکنش گرماگیر آب‌گیری به‌ترتیب با افزایش دما به فازهای شبه‌پایدار مختلفی از آلومینا تبدیل می‌شود [۲۵].



در نمونه (ب)، ماده پیش‌ساز آلومینا یعنی آلومینیوم نیترات مستقیماً وارد واکنش با سوخت احتراقی، یعنی اوره، شده و همان‌طور که در قسمت مکانیسم تشکیل نانوکاتالیست شرح داده می‌شود، یون‌های تشکیل شده افزایش پیدا می‌کند که باعث اختلاط بهتر و در نتیجه یکنواختی بیشتر پودر سنتزی می‌شود. علاوه بر این، با توجه به نسبت ثابت اوره به نیترات، با افزایش محتوای نیترات مقدار اوره مصرفی نیز افزایش می‌یابد. با افزایش اوره مصرفی به‌عنوان منبع تشکیل گازهای حاصل از احتراق، ساختار متخلخل تری از نمونه (ب) به نسبت نمونه (الف) انتظار می‌رود. در حالت کلی، با توجه به مطالب ارائه‌شده، انتظار می‌رود نمونه (ب) نتایج بهتری از خود به نسبت نمونه (الف) به نشان دهد. برای اطمینان از صحت مراحل سنتز و همچنین تعیین خصوصیات نمونه‌ها، از آنالیزهای XRD، BET، FESEM، EDX، FT-IR استفاده شد. در پایان نمونه‌های سنتزی برای آزمایش عملکردی تحت شرایط اتمسفری، در بازه دمایی ۲۰۰-۳۰۰°C و  $\text{GHSV}=10000 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ ، شکل‌دهی و ارزیابی شد.

1. Reverse water-gas shift reaction  
2. Post treatment

## مواد و روش‌ها

### مواد مورد استفاده در سنتز

نمونه‌های سنتزی متشکل از اجزای اولیه نیترات مس ۳ آبه، نیترات روی ۳ آبه، نیترات سریا ۶ آبه، آلومینیوم نیترات ۹ آبه و آلومینیوم هیدروکسید در محلول اولیه به ترتیب به‌عنوان منبع مس، روی، سریا و آلومینیوم در نانوکاتالیست سنتزی‌اند. کلیه مواد اولیه مذکور به‌همراه اوره  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ، به‌عنوان سوخت سنتز احتراقی، از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند و بدون فراوری مجدد، مستقیماً در سنتز استفاده شده‌اند. در مراحل سنتز از آب مقطر دی‌یونیزه نیز استفاده شده است.

### روش سنتز

در این تحقیق، از روش سنتز احتراقی اوره نیترات برای بررسی اثر ماده پیش‌ساز آلومینا بر روی خواص نانوکاتالیست‌های سنتزی استفاده شده است. در شکل ۱ نمودار فرایندی مراحل سنتز آورده شده است. در ابتدا، برای تهیه بوهمیت ( $\text{AlOOH}$ ) به‌عنوان منبع آلومینا در نمونه سنتزی، آلومینیوم تری‌هیدروکسید در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت فراوری شد. سپس، محلول آبی حاوی نیترات مس ۳ آبه، نیترات روی ۳ آبه و نیترات سریا ۶ آبه به‌ترتیب با درصد‌های وزنی ۴۵، ۴۰ و ۵ درصد برای نمونه (الف) با بوهمیت فراوری شده و برای نمونه (ب) با نیترات آلومینیوم ۹ آبه و اوره به‌عنوان سوخت سنتز احتراقی به مدت ۴۵ دقیقه مخلوط می‌شوند، تا محلول یکنواخت به‌دست آید. سپس، محلول به‌دست آمده به‌منظور تبخیر آب و تشکیل ژل در حین هم‌زدن در  $80^\circ\text{C}$  حرارت داده می‌شود. ژل حاصل در کوره مافلی<sup>۱</sup> در دمای  $400^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا شروع به جوشیدن و سپس احتراق کند و پودر متخلخل حاصل از سنتز احتراقی تشکیل شود.

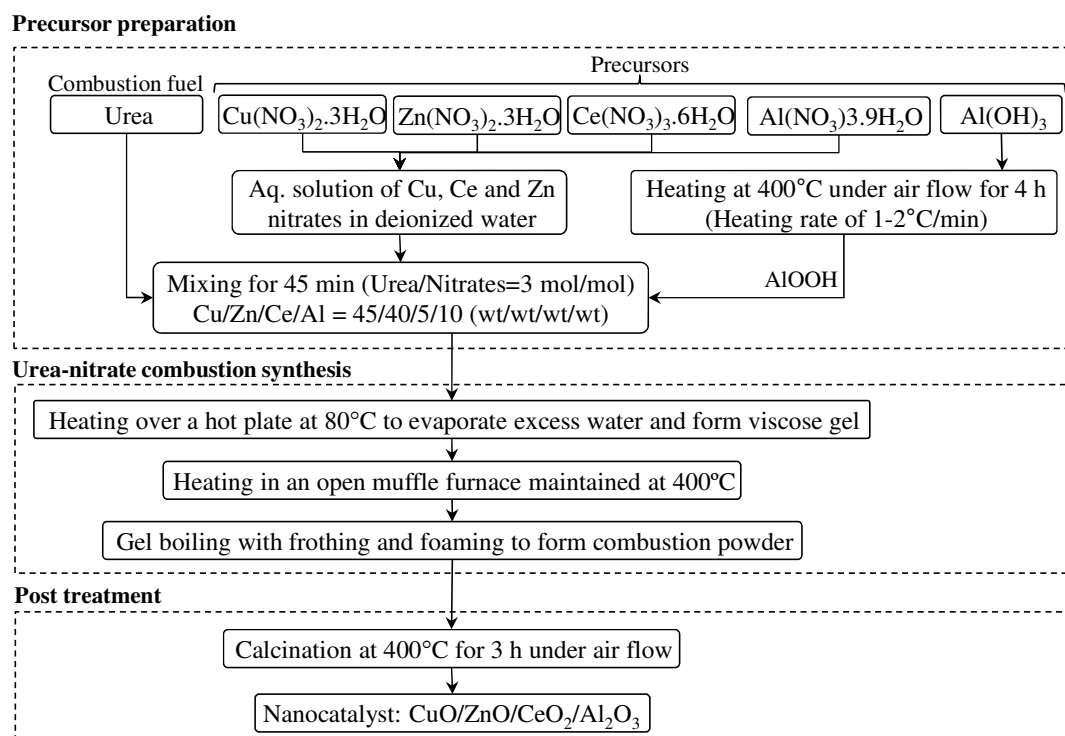


Figure 1- Combustion synthesis of  $\text{CuO/ZnO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocatalyst using  $\text{AlOOH}$  and nitrate precursors

شکل ۱- سنتز احتراقی نانوکاتالیست  $\text{CuO/ZnO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  با استفاده از ماده اولیه  $\text{AlOOH}$  و نیترات

1. Muffle furnace

در پایان، برای اطمینان از خروج ترکیبات آلی از پودر حاصل، نمونه‌ها در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت در محیط هوا کلسینه می‌شوند و پودر حاصل برای آزمایش عملکرد کاتالیستی شکل‌دهی می‌شود. برای بررسی اثر ماده پیش‌ساز آلومینیوم بر روی خواص نانوکاتالیست سنتزی دو نمونه با درصد وزنی ثابت  $45/40/5/10$  با ماده پیش‌ساز متفاوت آلومینیوم تهیه شدند، که در نمونه (الف) از AIOOH و در نمونه (ب) از نیترات آلومینیوم ۹ آبه به‌عنوان ماده اولیه آلومینا استفاده شده است.

### روش‌های تعیین خصوصیات

ساختار کریستالی نانوکاتالیست‌های سنتزی با استفاده از دستگاه XRD مدل زیمنس D5000 با سرعت روبشی  $0.4^{\circ}\text{s}^{-1}$  در محدوده  $2\theta=10-90^{\circ}$  مطالعه شد. مورفولوژی و ساختار سطح نمونه‌ها توسط آنالیز FESEM با دستگاه هیتاچی S-4160 مشاهده و ارزیابی شد. سطح مخصوص نانوکاتالیست با جذب  $\text{N}_2$  در دمای هیدروژن مایع<sup>۱</sup> با استفاده از دستگاه BET (Quantachrome chembet-3000) اندازه‌گیری شد. پیش از اندازه‌گیری، گاز هر نمونه در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه تخلیه شده است. برای تعیین گروه‌های عاملی سطح، اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR, UNICAM4600) در محدوده عدد موج  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  انجام گرفت. از آنالیز توزیع انرژی اشعه ایکس (EDX)، مدل (VEGA\TESCAN) مجهز به آشکارساز BSE برای تحلیل عناصر موجود بر روی سطح به‌صورت محلی استفاده شد.

### روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی

نمودار جریان سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیستی (شکل ۲) در حالت کلی شامل ۳ بخش تزریق گاز خوراک، آزمایش راکتوری و قسمت آنالیز گازهای محصول خروجی است. خوراک ورودی به راکتور شامل آب و متانول با نسبت آب به متانول  $1/5$  (مولی) است. برای تأمین این نسبت از آب و متانول به‌عنوان خوراک، گاز آرگون پس از عبور از دبی‌سنج الکترونیکی با دبی ثابت  $70$  میلی‌لیتر بر دقیقه از مخلوط آب و متانول درون محفظه شیشه‌ای اشباع‌کننده عبور و به‌عنوان گاز حامل نسبت مورد نیاز از آب و متانول را با خود حمل می‌کند.

فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب درون راکتور شیشه‌ای U شکل با بستر ثابت به قطر داخلی  $5$  میلی‌متر، تحت فشار اتمسفریک انجام می‌شود. پیش از شروع فرایند، کاتالیست‌های سنتزی در معرض جریان گازی حاوی  $15$  درصد هیدروژن و آرگون به مدت  $3$  ساعت احیا شدند. برای بررسی تأثیر دما بر عملکرد اکسیدهای نانو ساختار سنتزی، مقدار  $0.4$  گرم از کاتالیست‌های شکل‌دهی شده درون راکتور بارگذاری و از سامانه کوره‌ای با سیستم کنترل دمایی الکترونیکی برای حرارت‌دهی در بازه دمای  $200-300^{\circ}\text{C}$  استفاده می‌شود. در قسمت پایانی از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به ستون PLOT-U و آشکارسازهای FID<sup>۲</sup> و TCD<sup>۳</sup> و گاز آرگون به‌عنوان گاز حامل برای آنالیز گازهای محصول خروجی از راکتور استفاده شد.

## نتایج و بحث

### تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌های سنتزی

#### آنالیز XRD

نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های سنتزی CZCA با مواد پیش‌ساز آلومینیوم نیترات و بوهمیت در شکل ۳ آورده شده است. با به‌کارگیری این آنالیز می‌توان اثر ماده پیش‌ساز آلومینا را بر روی بلورینگی و فازهای کریستالی نانوکاتالیست سنتزی بررسی کرد. با مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های سنتزی با الگوهای XRD استاندارد می‌توان مشاهده کرد که فازهای اکسید فلزی مربوطه به‌درستی شکل گرفته‌اند. همان‌گونه که می‌توان مشاهده کرد، پیک‌های شاخص (JCPDS: 01-080-1268)  $\text{CuO}$

1. Liquid hydrogen temperature  
2. Flame Ionization Detector  
3. Thermal Conductivity Detector

در ۲۰های ۳۵/۶ و ۳۸/۹ درجه و پیک‌های شاخص ZnO (JCPDS: 01-076-0704) در ۲۰های ۳۱/۷، ۳۴/۴ و ۳۶/۲ درجه در هر دو نمونه نشان‌دهنده حضور فاز کریستالی CuO به‌عنوان فاز فعال و ZnO به‌عنوان تقویت‌کننده در ساختار نانوکاتالیست سنتزی است. به‌علت هم‌پوشانی پیک‌های شاخص اکسید سریا (JCPDS: 01-075-0076) در ۲۰های 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 ۲۰ برابر ۲۸/۸ درجه در نمونه (الف) با ماده پیش‌ساز بوهمیت مشاهده می‌شود، در حالی که در نمونه (ب) پیک مربوطه مشاهده نمی‌شود. عدم مشاهده پیک مربوطه را می‌توان به پراکندگی بالای سریا در نمونه سنتزی با ماده پیش‌ساز آلومینیوم نیترات، به‌علت محتوای نیترات بالاتر در ژل اولیه، نسبت داد. متأسفانه، بایستی به این نکته اشاره کرد که پیک شاخص آلومینا در الگوهای به‌دست آمده مشاهده نمی‌شود که می‌تواند به‌علت مقدار کم آن و پراکندگی بالای آن به نسبت سایر اکسیدهای فلزی موجود و یا ساختار آمورف آن باشد [۲۶-۲۸]. همچنین، می‌توان عدم مشاهده پیک مربوط به فاز اسپینل اکسید  $CuAl_2O_4$  را به عدم تشکیل یا مقادیر 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، در حالی که حداکثر دمایی که نمونه‌های سنتزی تحمل کرده است، دمای کلسیناسیون  $800^\circ C$  است [۲۸]. در حالت کلی، می‌توان به این نکته نیز اشاره کرد که استفاده از ماده پیش‌ساز آلومینیوم نیترات باعث افزایش پراکندگی فاز فعال و اکسیدهای فلزی نسبت به نمونه با ماده پیش‌ساز بوهمیت شده، چرا که به‌ازای ترکیب درصد ثابت با تغییر در ماده پیش‌ساز از شدت آن‌ها کاسته شده و پهن‌تر شده‌اند.

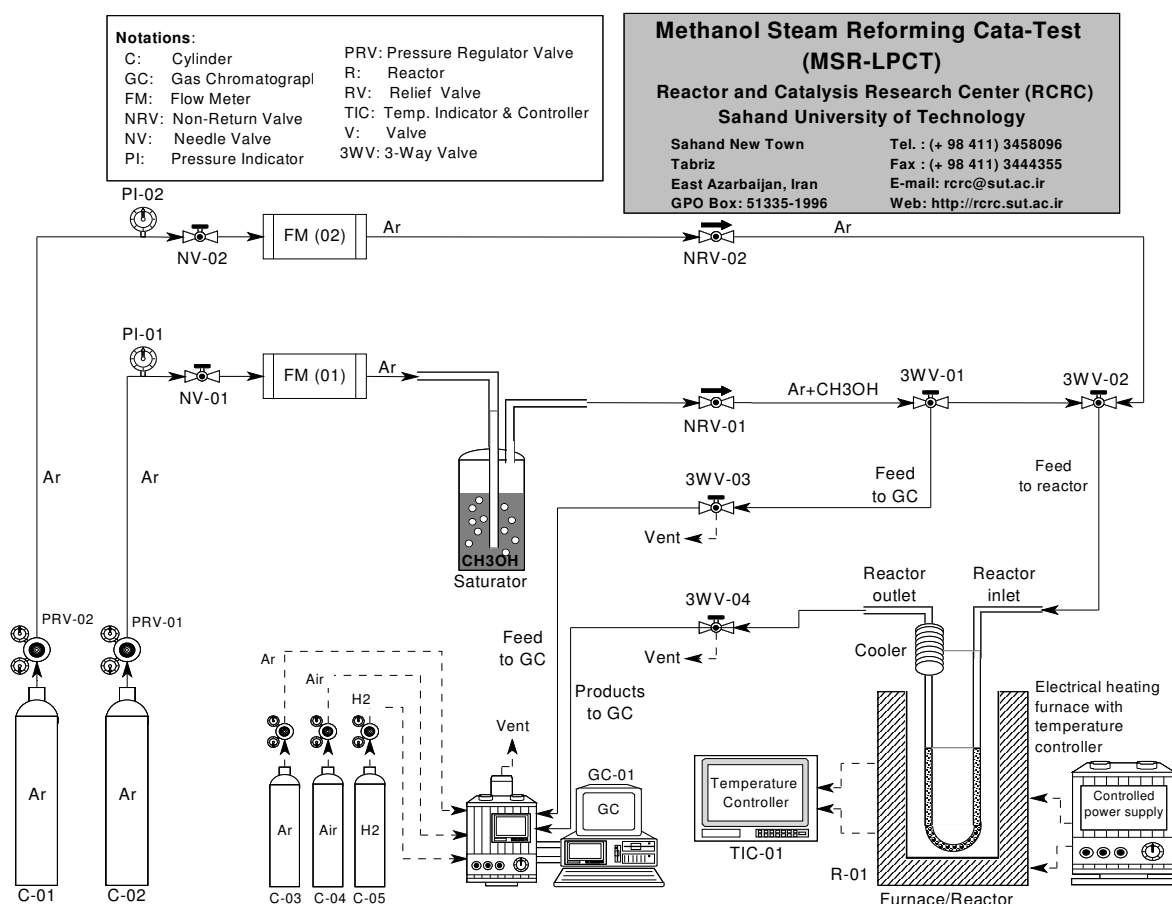


Figure 2- Experimental setup for activity test of synthesized  $CuO/ZnO/CeO_2/Al_2O_3$  nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming

شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست  $CuO/ZnO/CeO_2/Al_2O_3$  برای تولید هیدروژن با استفاده از ریفرورینگ متانول در حضور بخار

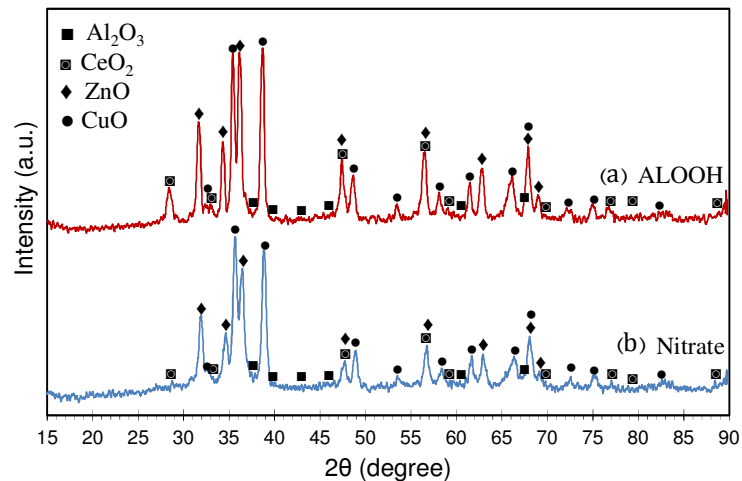


Figure 3- XRD patterns of CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst synthesized using various precursors: (a) ALOOH and (b) Nitrate

شکل ۳- آنالیز XRD نانوکاتالیست CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت: (الف) ALOOH و (ب) نیترات

### آنالیز FESEM

مورفولوژی و مشخصات سطح نانوکاتالیست سنتزی را به صورت محلی می توان با آنالیز FESEM<sup>۱</sup> بررسی کرد که در شکل ۴ نتایج حاصل از این آنالیز در دو مقیاس بزرگ‌نمایی ۲ میکرون و ۲۰۰ نانومتر ارائه شده است. با مقایسه تصاویر می توان مشاهده کرد که با به کارگیری ماده اولیه آلومینیوم نیترات، سایز ذرات نسبت به ماده اولیه بوهمیت کاهش پیدا کرده است. با توجه به محتوای نیترات بالا در ژل اولیه نمونه با ماده اولیه آلومینیوم نیترات و نسبت اوره به نیترات ثابت در فرایند احتراق، میزان اوره مصرفی در ژل اولیه نسبت به نمونه با ماده اولیه بوهمیت بیشتر خواهد بود. در نتیجه میزان گازهای حاصل از احتراق در نمونه (ب) بیشتر خواهد بود و ساختار متخلخل تری به خود خواهد گرفت. در نتایج حاصل نیز می توان مشاهده کرد که در نمونه (ب) ذرات به صورت یکنواخت تری توزیع شده و ساختار کلوخه‌ای به خود نگرفته‌اند. همچنین، بایستی به این نکته نیز اشاره داشت که اندازه ذرات در هر دو نمونه در مقیاس نانو قرار دارد.

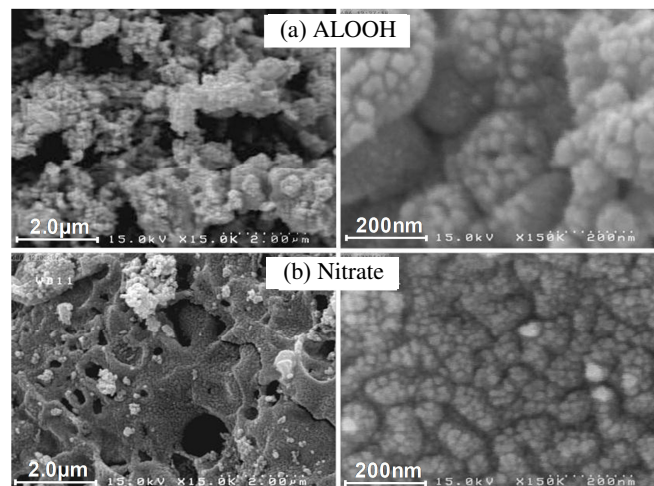


Figure 4- FESEM images of CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst synthesized using various precursors: (a) ALOOH and (b) Nitrate

شکل ۴- آنالیز FESEM نانوکاتالیست CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت: (الف) ALOOH و (ب) نیترات

1. Field emission scanning electron microscopy

## آنالیز EDX

آنالیز طیفسنجی تراکم انرژی (EDX) <sup>۱</sup> برای هر دو نمونه برای مقایسه میزان پراکندگی اکسیدهای فلزی بر روی سطح به صورت محلی، در شکل ۵، آورده شده است. همه عناصر مورد استفاده در مراحل سنتز را می‌توان توسط این آنالیز مشاهده کرد. مقایسه میان ترکیب درصد اکسید نانوساختار سنتزی و ژل اولیه، درستی مراحل سنتز را تصدیق می‌کند. حضور فاز آلومینا که در طیف XRD قابل مشاهده نبود را می‌توان با مشاهده آلومینیوم به صورت عنصری در نتایج حاصل از این آنالیز اثبات کرد. همچنین، می‌توان میزان پراکندگی را با استفاده از این آنالیز بررسی کرد. از روی این آنالیز می‌توان به پراکندگی مناسب عناصر مس به عنوان فاز فعال و سریا به همراه روی، به عنوان بهبوددهنده خواص کاتالیستی، اشاره کرد. هیچ‌گونه تجمع ذرات و کلوخه‌شدن مشاهده نمی‌شود و ذرات از توزیع مناسبی روی سطح برخوردارند.

## آنالیز سطح ویژه BET

با توجه به انجام واکنش روی سطح نانوکاتالیست‌های غیرهمگن، یکی از خواص مهم در نانوکاتالیست‌ها سطح مخصوص است. با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری سطح مخصوص BET <sup>۲</sup> این ویژگی برای هر دو نمونه ارزیابی شد. برای نمونه (الف) با ماده پیش‌ساز بوهمیت سطح مخصوص برابر  $19/7 \text{ m}^2/\text{gr}$  و برای نمونه (ب) با ماده پیش‌ساز آلومینیوم نیترات سطح مخصوص  $25/0 \text{ m}^2/\text{gr}$  گزارش شده است. همان‌طور که در ارزیابی نتایج حاصل از آنالیز FESEM نیز اشاره شد، با توجه به میزان اوره مصرفی بیشتر در نمونه (ب) انتظار تشکیل ساختار متخلخل تر و در نتیجه سطح مخصوص بالاتر می‌رفت.

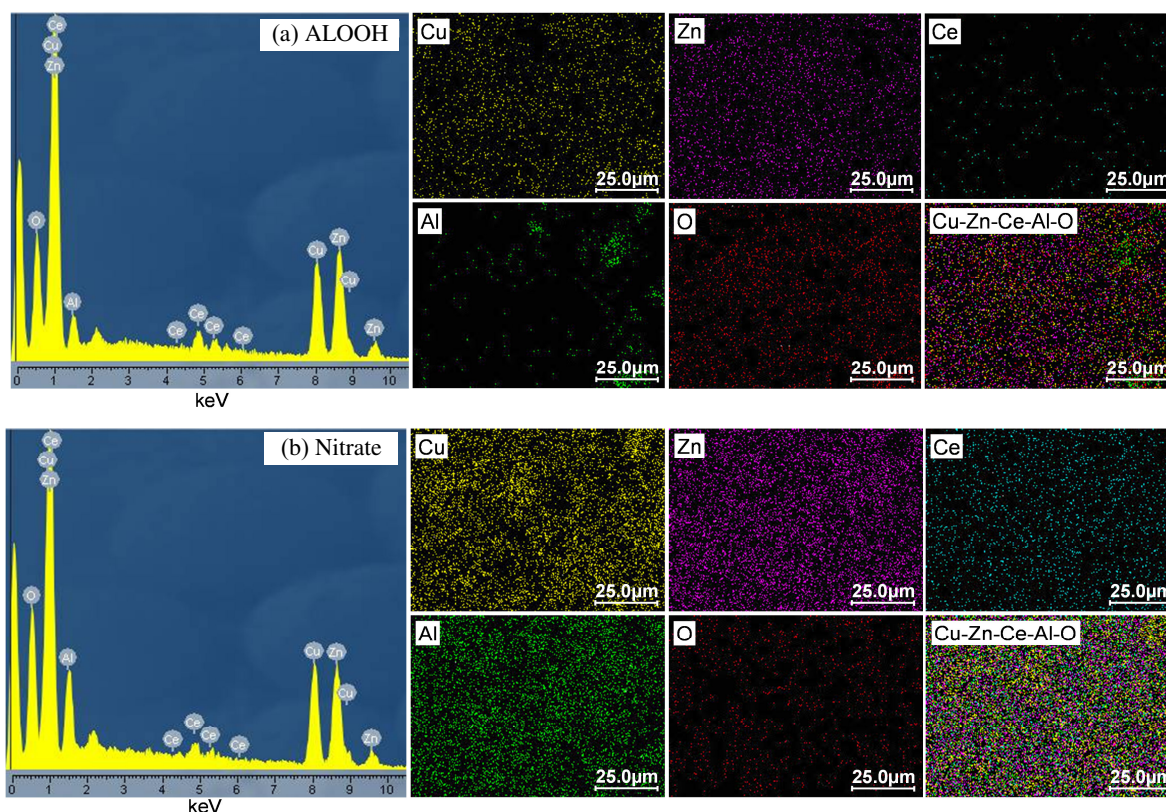


Figure 5- EDX analysis of  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocatalyst synthesized using various precursors: (a) ALOOH and (b) Nitrate

شکل ۵- آنالیز EDX نانوکاتالیست  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت: (الف) ALOOH و (ب) نیترات

1. Energy-dispersive X-ray  
2. Brunauer, Emmett and Teller

## آنالیز FTIR

آنالیز FTIR<sup>1</sup> برای تعیین گروه‌های عاملی سطحی، گروه‌های فلزی و پیوند OH موجود در نمونه کاربرد دارد. آنالیز FTIR نمونه‌های سنتزی در بازه عدد موج  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۶ آورده شده است. عموماً پیک‌های موجود در بازه  $400\text{ cm}^{-1}$  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 مشاهده شده در  $512\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور ZnO بوده و پیوند O-Cu-O سبب به‌وجود آمدن پیک‌هایی در حدود  $500\text{ cm}^{-1}$  و  $1384\text{ cm}^{-1}$  شده است. همچنین، پیک در نزدیکی عدد موج  $582\text{ cm}^{-1}$  به‌عنوان مشخصه آلومینا معرفی می‌شود. برخی پیک‌های ریز در بازه  $1000\text{ cm}^{-1}$  تا  $3500\text{ cm}^{-1}$  نیز مشاهده می‌شود که به  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  جذب‌شده توسط سطح و  $\text{H}_2\text{O}$  موجود در ساختار نمونه بستگی دارد [۲۹-۳۱]. پیک‌های پیرامون  $1700-1200\text{ cm}^{-1}$  و  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  به پیوند O-H و پیک‌های پیرامون عدد موج‌های  $1225\text{ cm}^{-1}$  و  $1740\text{ cm}^{-1}$  به حضور  $\text{CO}_2$  ارتباط دارد [۳۲-۳۴]، که هر دو می‌توانند ناشی از رطوبت و  $\text{CO}_2$  موجود در محیط پیرامون آنالیز باشند [۳۵].

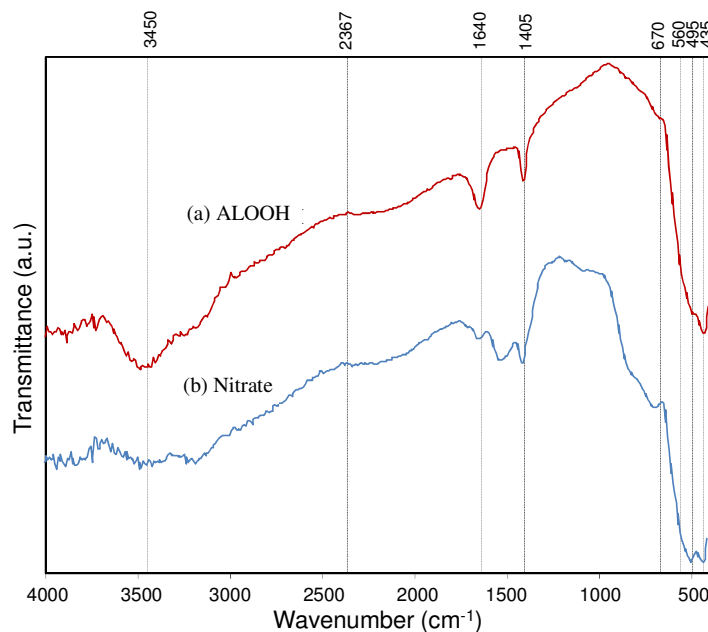


Figure 6- FTIR analysis of  $\text{CuO/ZnO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocatalyst synthesized using various precursors: (a) ALOOH and (b) Nitrate

شکل ۶- آنالیز FTIR نانوکاتالیست  $\text{CuO/ZnO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت: (الف) ALOOH و (ب) نیترات

## مکانیسم تشکیل نانوکاتالیست $\text{CuO/ZnO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ به روش احتراقی اوره- نیترات

اساس روش سنتز احتراقی بر مفاهیم ترموشیمیایی مورد استفاده در زمینه سوخت و مواد منفجره است [۳۶]. با توجه به اینکه سایز ذرات، تخلخل و بلورینگی پارامترهای مهم در خواص نانوکاتالیست‌ها به‌شمار می‌آیند روش سنتز احتراقی روش مطلوب به‌نظر می‌رسد. با استفاده از این روش ساختار همگن با سایز اندازه ذرات کوچک و تخلخل بالا به‌دست می‌آید. با توجه به دمای بالای احتراق، نیازی به مرحله کلسیناسیون در مراحل سنتز وجود ندارد. محلول اولیه حاوی نیترات‌های فلزی به همراه سوخت و مقداری آب است. کلیه سوخت‌های مورد استفاده در این روش سنتز دو هدف اصلی را پی می‌گیرد: الف) به‌عنوان منبع کربن و هیدروژن که طی عمل احتراق  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CO}_2$  و گرما آزاد می‌کند؛ ب) کمپلکس‌هایی را با یون‌های فلزی ایجاد می‌کنند که اختلاط کاتیون‌ها در محلول اولیه را تسهیل می‌کنند [۳۷].

1. Fourier transform infrared



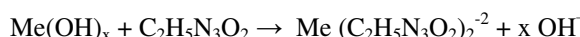
اوره، به علت داشتن دو نوع آمینی در ساختار شیمیایی خود، به عنوان عامل یکنواخت کننده محلول به حساب می آید. همزمان با تبخیر آب محلول برای تشکیل ژل، اوره به عنوان سوخت سنتز احتراقی طی دو مرحله تجزیه می شود. در مرحله اول اوره برای تثبیت pH محلول در حین تبخیر آب به آمونیاک و آب تجزیه می شود. مرحله دوم در حین حرارت دادن به ژل از طریق واکنش زیر رخ می دهد:



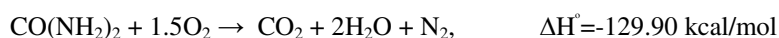
همزمان با تجزیه اوره که به آن اشاره شد، نیترات های فلزی به  $\text{Me}(\text{OH})_x$  و  $\text{HNO}_3$  تجزیه می شوند:



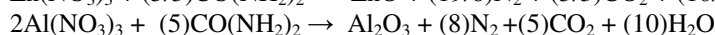
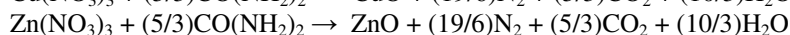
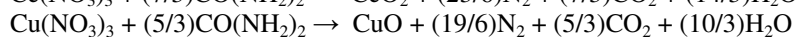
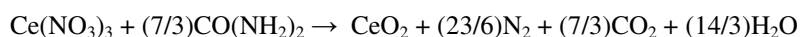
یون های حاصل از اکسیدهای فلزی از رسوب گروه های هیدروکسید جلوگیری می کنند [۲۸]:



سپس، با استفاده از گرمای حاصل از احتراق اوره واکنش زیر اتفاق می افتد:



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



واکنش آخر برای حالتی است که از نیترات آلومینیوم به عنوان ماده پیش ساز آلومینیوم در ساختار نانوکاتالیست استفاده می شود. در این حالت میزان نیترات استفاده شده افزایش خواهد یافت که با توجه به نسبت ثابت اوره به نیترات، میزان اوره مصرفی نیز افزایش خواهد یافت.

### ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در تولید هیدروژن

#### مقایسه عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در تبدیل متانول

برای بررسی و مقایسه عملکرد نانوکاتالیست های سنتزی، مقدار یکسان از هر نمونه درون راکتور بارگذاری کرده و در بازه دمایی  $180-300^\circ\text{C}$  با گام افزایشی  $20^\circ\text{C}$  ارزیابی شدند. برای مقایسه میزان تبدیل به صورت تابعی از دما به صورت نمودار ستونی در شکل ۷ آورده شده است.

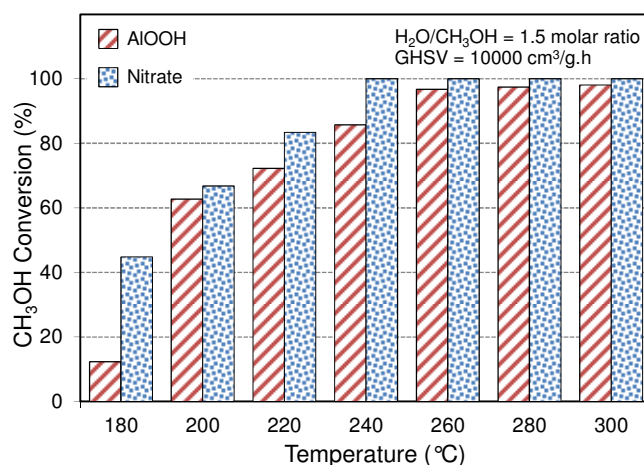


Figure 7- Comparison of methanol conversion over  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocatalyst synthesized using various precursors.

شکل ۷- مقایسه تبدیل متانول روی نانوکاتالیست  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت

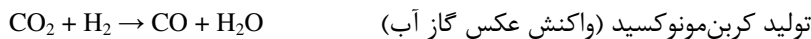
همانطور که انتظار می‌رفت، پراکندگی مطلوب اکسیدهای فلزی در نمونه سنتز شده با ماده پیش‌ساز آلومینیوم نیترات و همچنین اندازه ذرات کوچک‌تر در کنار ساختار متخلخل آن سبب شده است که تبدیل بیشتری داشته باشد.

### مقایسه عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در توزیع محصولات

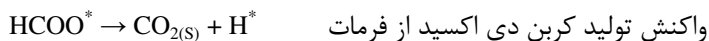
توزیع محصولات حاصل از فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب بر روی نانوکاتالیست‌های سنتزی در شکل ۸ برای هر دو نمونه آورده شده است. با مقایسه میان نمودارها می‌توان مشاهده کرد که میزان هیدروژن تولیدی به‌عنوان محصول هدف در نمونه (ب) در دماهای پایین نسبت به نمونه (الف) بیشتر بوده است. از طرفی، برای نمونه (ب) در دماهای پایین‌تر می‌توان CO را به‌عنوان محصول نامطلوب مشاهده کرد که با افزایش دما میزان آن نیز افزایش می‌یابد. در حالت کلی می‌توان بیان کرد که نمونه با ماده اولیه آلومینیوم نیترات نتایج مطلوب‌تری از خود به نمایش گذاشته است.

### مکانیسم ریفرمینگ متانول با بخار آب روی نانوکاتالیست $\text{CuO/ZnO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

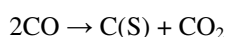
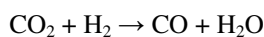
متانول به‌همراه آب به‌عنوان خوراک واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب، گازهای هیدروژن، کربن‌دی‌اکسید و کربن‌مونوکسید تولید می‌کند که کربن مونوکسید به‌عنوان محصول جانبی شناخته می‌شود. از آنجا که فاز فعال مس واکنش تعادلی گاز آب را نیز تسریع می‌کند، کربن‌دی‌اکسید تولیدی طی واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب، طی واکنش عکس گاز آب به کربن‌مونوکسید و آب تبدیل می‌شود.



واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب بر روی نانوکاتالیست  $\text{CuO/ZnO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  با جذب و تجزیه سطحی آب و متانول آغاز می‌شود. گروه متوکسی ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) به‌عنوان اولین گونه تشکیل می‌شود. فصل مشترک میان مس با اکسیدهای فلزی ممکن است رفتار دوگانه‌ای داشته باشد. با حضور آنیون‌های O و سایت‌های خالی O، ابتدا واکنش دی‌هیدروژناسیون بر روی اکسید فلزی اتفاق می‌افتد. در همین حال Cu مسئول دفع اتم‌های H برگشتی از اکسید فلزی است. بنابراین، تاکید بر این است که فصل مشترک میان مس با اکسیدهای فلزی به‌عنوان سطح فعال برای جذب تجزیه‌ای متانول است [۳۹، ۳۸]. احیا توسط جریان گاز هیدروژن پیش از تست عملکرد کاتالیستی نیز تشکیل سایت‌های اکسیژن سطحی را ترویج می‌کند [۴۰]. در کنار گروه متوکسی، فرمات ( $\text{HCOO}$ ) یکی از گونه‌های مرسوم در حد واسط‌های تشکیل یافته طی واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب است. کانال‌های واکنشی مختلفی برای تبدیل متوکسی به فرمات پیشنهاد شده است که شامل واکنش کانیزارو<sup>۱</sup> فرمالدئید ( $\text{HCHO}$ )، دی‌هیدروژناسیون گونه دی‌اکسی متیلن ( $\text{HCHOO}$ ) و اکسیداسیون دی‌اکسی متیلن به فرمات می‌شود [۴۱، ۴۲]، که در چرخه مکانیسم پیشنهادی واکنش گروه متوکسی با سایت O وارد واکنش شده و گونه دی‌اکسی متیلن را شکل می‌دهد. سپس، طی واکنش دی‌هیدروژناسیون دی‌اکسی متیلن گونه فرمات تشکیل می‌شود. فرمات تولیدی طی واکنش زیر به یکی از محصولات نهایی واکنش یعنی  $\text{CO}_2$  و یک نقطه فعال واکنشی H تبدیل می‌شود [۴۳].



به‌عنوان محصول واکنش،  $\text{CO}_2$  از سطح کاتالیست دفع، و سایت‌های H با یکدیگر واکنش داده و هیدروژن را به‌عنوان محصول مطلوب تولید می‌کنند. با توجه به حضور CO و آب در محیط واکنش شرایط برای تولید کک به‌عنوان عامل غیرفعال کننده موقت کاتالیست و واکنش کک‌زدایی با توجه به حضور آب مهیاست.



1. Cannizzaro reaction  
2. Boudouard reaction

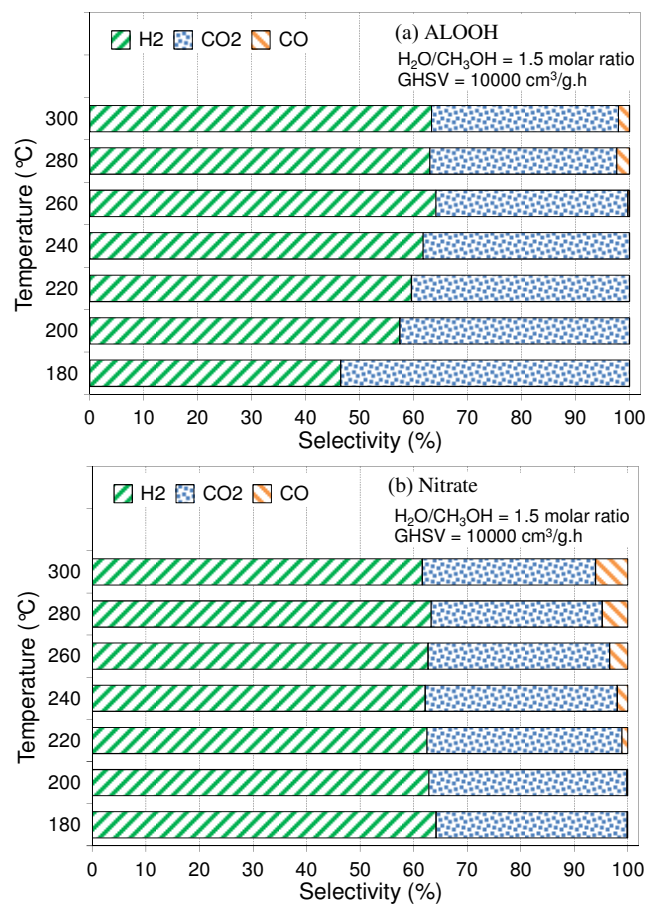


Figure 8- Comparison of product distribution over CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst synthesized using various precursors: (a) AlOOH and (b) Nitrate

شکل ۸- مقایسه توزیع محصولات روی نانوکاتالیست CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت: (الف) AlOOH و (ب) نیترات

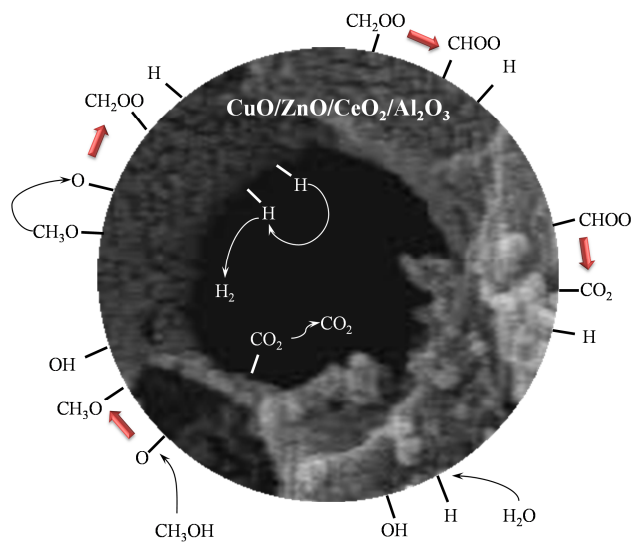


Figure 9- Reaction mechanism for steam methanol reforming over CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst

شکل ۹- مکانیزم ریفورمینگ متانول با بخار آب روی اکسید نانو ساختار Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub>Ce<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>

## نتیجه گیری

روش‌های گوناگونی برای سنتز کاتالیست‌های مورد استفاده در تولید هیدروژن پیل‌های سوختی از متانول مایع به‌کار گرفته شده است. در این میان، روش احتراقی به‌دلیل خواص جالبی نظیر سادگی، سریع‌بودن و حذف برخی مراحل سنتز، که در روش‌های متداول وجود دارد، توانسته نظر بسیاری از محققان را به خود جلب کند. در این مقاله، تلاش شده تا به مطالعه سنتز کاتالیست‌های فرآیند ریفورمینگ متانول با بخار آب به روش احتراقی پرداخته شود و در این بین اثر استفاده از پیش‌سازهای مختلف آلومینیوم در کیفیت کاتالیست‌های سنتزی ارزیابی شود. لذا، آنالیزهای فیزیکی شیمیایی گوناگونی بر روی کاتالیست‌های سنتزی انجام گرفته و سپس کارایی کاتالیست‌های سنتزی در فرآیند ریفورمینگ متانول با بخار آب مطالعه شده است. نتایج حاصل از آنالیز XRD در کنار آنالیزهای FTIR، FESEM و EDX نشان داد که فازهای مدنظر به‌درستی شکل گرفته و سنتز شده‌اند. نتایج حاصل از آنالیز FESEM نشان داد که طبق انتظار، با افزایش محتوای اوره در ژل اولیه، به‌علت افزایش میزان نیترات در نمونه (ب) ساختار یکنواخت‌تری به‌دست آمده و سایز ذرات کاهش پیدا کرده است و همچنین ساختار متخلخل‌تری به‌وجود آمده است. از آنالیز XRD و EDX نیز می‌توان به بهبود پراکندگی اکسیدهای فلزی در نمونه (ب) پی برد، که این رفتار را به وجود یون‌های فلزی تشکیل‌یافته، که در قسمت مکانیزم تشکیل نانوکاتالیست اشاره شده است، می‌توان نسبت داد. در پایان نیز در قسمت ارزیابی عملکردی، طبق انتظار، مشاهده شد که نمونه (ب) به‌لحاظ میزان تبدیل نتایج بهتری ارائه کرده، در حالی که با در نظر گرفتن انتخاب‌پذیری به‌عنوان فاکتور مهم در خوراک ورودی به پیل‌های سوختی، نمونه (الف) نتایج بهتری از خود به نمایش گذارده و میزان CO تولیدی کمتری نسبت به نمونه (ب) دارد. البته، با توجه به میزان تفاوت اندک تبدیل متانول در نمونه‌های سنتزی، در حالت کلی، می‌توان گفت نمونه (الف) نتایج بهتری ارائه کرده است.

## تشکر و قدردانی

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

## منابع

1. G. Cacciola, V. Antonucci, and S. Freni, "Technology Update and New Strategies on Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, 100, pp. 67-79, 2001.
2. J. M. King and M. J. O'Day, "Applying Fuel Cell Experience to Sustainable Power Products," *Journal of Power Sources*, 86, pp. 16-22, 2000.
3. D. Ramirez, L. F. Beites, F. Blazquez, and J. C. Ballesteros, "Distributed Generation System with PEM Fuel Cell for Electrical Power Quality Improvement," *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, pp. 4433-4443, 2008.
4. C. Stone and A. E. Morrison, "From Curiosity to "Power to Change the World"", *Solid State Ionics*, 152-153, pp. 1-13, 2002.
5. G. A. Olah, A. Goepfert, and G. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: the Methanol Economy*, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2009.
6. 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*, 37, pp. 16388-16396, 2012.
7. S. Ahmed and M. Krumpelt, "Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, pp. 291-301, 2001.
8. Y. Choi and H. G. Stenger, "Fuel Cell Grade Hydrogen from Methanol on a Commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, 38, pp. 259-269, 2002.
9. A. S. Damle, "Hydrogen Production by Reforming of Liquid Hydrocarbons in a Membrane Reactor for Portable Power Generation-Model Simulations," *Journal of Power Sources*, 180, pp. 516-529, 2008.
10. D. G. Loffler, K. Taylor, and D. Mason, "A Light Hydrocarbon Fuel Processor Producing High-Purity Hydrogen," *Journal of Power Sources*, 117, pp. 84-91, 2003.
11. D. L. Hoang, S. H. Chan, and O. L. Ding, "Hydrogen Production for Fuel Cells by Autothermal Reforming of Methane over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support," *Journal of Power Sources*, 159, pp. 1248-1257, 2006.
12. J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, and S. Hao, "Hydrogen from Steam Reforming of Ethanol in Low and Middle Temperature Range for Fuel Cell Application," *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, pp. 1075-1081, 2004.

13. S. Tosti, A. Basile, F. Borgognoni, V. Capaldo, S. Cordiner, S. Di Cave, F. Gallucci, C. Rizzello, A. Santucci, and E. Traversa, "Low Temperature Ethanol Steam Reforming in a Pd-Ag Membrane Reactor: Part 1: Ru-Based Catalyst," *Journal of Membrane Science*, 308, pp. 250-257, 2008.
14. N. Katiyar, S. Kumar, and S. Kumar, "Comparative Thermodynamic Analysis of Adsorption, Membrane and Adsorption-Membrane Hybrid Reactor Systems for Methanol Steam Reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, pp. 1363-1375, 2013.
15. A. Basile, A. Parmaliana, S. Tosti, A. Iulianelli, F. Gallucci, C. Espro, and J. Spooen, "Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming Carried out in Membrane Reactor on Cu/Zn/Mg-Based Catalyst," *Catalysis Today*, 137, pp. 17-22, 2008.
16. C.-Z. Yao, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, G.-S. Wu, Y. Cao, W.-L. Dai, H.-Y. He, and K.-N. Fan, "Effect of Preparation Method on the Hydrogen Production from Methanol Steam Reforming over Binary Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 297, pp. 151-158, 2006.
17. N. Bundaleska, D. Tsyganov, R. Saavedra, E. Tatarova, F. M. Dias, and C. M. Ferreira, "Hydrogen Production from Methanol Reforming in Microwave "Tornado"-Type Plasma," *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, pp. 9145-9157, 2013.
18. C.-Y. Huang, Y.-M. Sun, C.-Y. Chou, and C.-C. Su, "Performance of Catalysts CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pt-Rh, and Pt-Rh in a Small Reformer for Hydrogen Generation," *Journal of Power Sources*, 166, pp. 450-457, 2007.
19. A. M. Karim, T. Conant, and A. K. Datye, "Controlling ZnO Morphology for Improved Methanol Steam Reforming Reactivity," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, pp. 5584-5590, 2008.
20. 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*, 26, pp. 923-933, 2001.
21. J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, and T. Ioannides, "Production of Hydrogen via Combined Steam Reforming of Methanol over CuO-CeO<sub>2</sub> Catalysts," *Catalysis Communications*, 5, pp. 231-235, 2004.
22. J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, and T. Ioannides, "Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis of Steam Reforming of Methanol over Cu-Based Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, pp. 490-496, 2009.
23. E. S. Ranganathan, S. K. Bej, and L. T. Thompson, "Methanol Steam Reforming over Pd/ZnO and Pd/CeO<sub>2</sub> Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 289, pp. 153-162, 2005.
24. H. Jeong, K. I. Kim, T. H. Kim, C. H. Ko, H. C. Park, and I. K. Song, "Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol in a Micro-Channel Reactor Coated with Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst," *Journal of Power Sources*, 159, pp. 1296-1299, 2006.
25. S. J. Wilson, "The Dehydration of Boehmite,  $\gamma$ -AlOOH, to  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of Solid State Chemistry*, 30, pp. 247-255, 1979.
26. 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*, 28, pp. 1967-1978, 2012.
27. R. Khoshbin and M. Haghghi, "Preparation and Catalytic Performance of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Clinoptilolite Nanocatalyst for Single-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas as a Green Fuel," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, pp. 4996-5003, 2013.
28. R. Khoshbin, M. Haghghi, and N. Asgari, "Direct Synthesis of Dimethyl Ether on the Admixed Nanocatalysts of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HNO<sub>3</sub>-Modified Clinoptilolite at High Pressures: Surface Properties and Catalytic Performance," *Materials Research Bulletin*, 48, pp. 767-777, 2013.
29. F. Rahmani, M. Haghghi, and P. Estifae, "Synthesis and Characterization of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> Nanocatalyst Used for Toluene Abatement from Waste Gas Streams at Low Temperature: Conventional vs. Plasma-Ultrasound Hybrid Synthesis Methods," *Microporous and Mesoporous Materials*, 185, pp. 213-223, 2014.
30. M. Parvas, M. Haghghi, and S. Allahyari, "Degradation of Phenol via Wet-Air Oxidation over CuO/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanocatalyst Synthesized Employing Ultrasound Energy: Physicochemical Characterization and Catalytic Performance," *Environmental Technology*, 35, pp. 1140-1149, 2014.
31. P. Estifae, M. Haghghi, N. Mohammadi, and F. Rahmani, "CO Oxidation over Sonochemically Synthesized Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalyst Used in Hydrogen Purification: Effect of Pd Loading and Ultrasound Irradiation Time," *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, pp. 1155-1165, 2014.
32. P. Estifae, M. Haghghi, A. A. Babaluo, N. Rahemi, and M. Fallah Jafari, "The Beneficial Use of Non-thermal Plasma in Synthesis of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Nanocatalyst Used in Hydrogen Production from Reforming of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Greenhouse Gases," *Journal of Power Sources*, 257, pp. 364-373, 2014.
33. S. Allahyari, M. Haghghi, A. Ebadi, and S. Hosseinzadeh, "Ultrasound Assisted Co-Precipitation of Nanostructured CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over HZSM-5: Effect of Precursor and Irradiation Power on Nanocatalyst Properties and Catalytic Performance for Direct Syngas to DME," *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, pp. 663-673, 2014.
34. S. Aghamohammadi, M. Haghghi, and M. Charghand, "Methanol Conversion to Light Olefins over Nanostructured CeAPSO-34 Catalyst: Thermodynamic Analysis of overall Reactions and Effect of Template Type on Catalytic Properties and Performance," *Materials Research Bulletin*, 50, pp. 462-475, 2014.
35. S. Saedy, M. Haghghi, and M. Amirkhosrow, "Hydrothermal Synthesis and Physicochemical Characterization of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowder. Part I: Effect of Crystallization Time," *Particuology*, 10, pp. 729-736, 2012.
36. S. Jain, K. Adiga, and V. Pai Verneker, "A new Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures," *Combustion and flame*, 40, pp. 71-79, 1981.

37. K. C. Patil, S. Aruna, and T. Mimani, "Combustion Synthesis: an Update," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, pp. 507-512, 2002.
38. B. A. Sexton, "Surface Vibrations of Adsorbed Intermediates in the Reaction of Alcohols with Cu(100)," *Surface Science*, 88, pp. 299-318, 1979.
39. 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*, 38, pp. 9541-9552, 2013.
40. Y. Men, H. Gnaser, R. Zapf, V. Hessel, C. Ziegler, and G. Kolb, "Steam Reforming of Methanol over Cu/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in a Microchannel Reactor," *Applied Catalysis A: General*, 277, pp. 83-90, 2004.
41. I. A. Fisher and A. T. Bell, "A Mechanistic Study of Methanol Decomposition over Cu/SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, and Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>," *Journal of Catalysis*, 184, pp. 357-376, 1999.
42. M. Manzoli, A. Chiorino, and F. Boccuzzi, "Decomposition and Combined Reforming of Methanol to Hydrogen: a FTIR and QMS Study on Cu and Au Catalysts Supported on ZnO and TiO<sub>2</sub>," *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, pp. 201-209, 2005.
43. H. Oguchi, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, and S. Imamura, "Cu<sub>2</sub>O as Active Species in the Steam Reforming of Methanol by CuO/ZrO<sub>2</sub> Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 293, pp. 64-70, 2005.

## English Abstract

# Influence of Al-Precursor in Combustion Synthesis of CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalyst Used in Hydrogen Production from Steam Reforming of Methanol

Shahab Minaei, Mohammad Haghghi, Mozaffar Abdollahifar and Hossein Ajamein

1. Department of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran

(Received: 2014.4.8, Received in revised form: 2014.10.24, Accepted: 2014.11.29)

Different catalysts have been developed for in-situ hydrogen production via steam methanol reforming reaction. Attempts are focused on producing catalysts with high conversion and selectivities to produce maximum hydrogen content and minimum amount of carbon monoxide. In the meantime, there are several ways to improve the catalytic properties which can be classified into two major categories: a) addition of promoters; b) change in the synthesis parameters. The purpose of this study is to determine the effects of alumina precursor in the combustion synthesis method for synthesizing nanocatalysts promoted with 5%wt cerium oxide. Two samples with boehmite and aluminum nitrate precursors were synthesized and analyzed via XRD, BET, FESEM, EDX and FTIR to determine their physicochemical properties. CuO and ZnO were detected in XRD patterns and alumina presence was proved via SED-EDX and FTIR, because no peaks could be detected in XRD patterns. FESEM images showed that particles of synthesized samples were in nano range. FESEM analysis also revealed that the particle size of the sample with aluminum nitrate precursor was reduced and a more porous structure was obtained. Catalytic performance studies also exhibited that the sample with aluminum nitrate precursor yields better results in terms of conversion and product selectivities.

**Keywords:** Combustion synthesis, Precursor, CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Methanol Reforming, Hydrogen