

تأثیر بوهمیت و آلومینیوم نیترات در سنتز نانوکامپوزیت

CuO(45)/ZnO(40)/Al₂O₃(15) جهت استفاده در ریفورمینگ متانول در حضور

بخار آب برای تولید هیدروژن

رضا شکرانی، محمدحقیقی*، حسین عجمین، مظفر عبدالهی فر

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

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۵/۲۹ - تاریخ تصحیح: - تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۶/۰۲

چکیده

ماده اولیه تهیه نانوکاتالیست ها تأثیر زیادی در خواص نهایی این مواد دارد. در این تحقیق نانوکامپوزیت CuO/ZnO/Al₂O₃ با استفاده از بوهمیت و نیترات آلومینیوم به عنوان دو ماده اولیه متفاوت تولید آلومینا، توسط روش سنتز احتراقی اوره-نیترات تهیه شد تا در ریفورمینگ متانول با بخار آب مورد استفاده قرار گیرد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوکامپوزیتها توسط تکنیک های آنالیز XRD، FESEM، BET، EDX و FTIR مورد ارزیابی و تحلیل قرار گرفت. همچنین عملکرد نانوکامپوزیت در فرآیند ریفورمینگ متانول با بخار آب مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیز XRD اندازه کریستال های ریزتر را برای نمونه سنتز شده با نیترات نشان داد و تصاویر FESEM نیز توزیع اندازه ذرات روی سطح این نمونه را یکنواخت تر نشان داد. نتایج BET نانوکامپوزیت ها نیز نشانگر بالاتر بودن سطح نانوکامپوزیت بوهمیتی بود. ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیتها در فرآیند ریفورمینگ متانول با بخار آب نشان داد که نمونه سنتز شده توسط نیترات آلومینیوم از لحاظ میزان تبدیل متانول اندکی بهتر است در حالی که نمونه بوهمیتی از جهت انتخاب پذیری کمتر CO عملکرد بسیار مطلوب تری دارد. نانوکامپوزیت بوهمیتی در ارزیابی پایداری فرآیندی نیز توانست عملکرد خود را به مدت ۴۸۰ دقیقه کامل حفظ کند.

کلمات کلیدی: بوهمیت، نیترات آلومینیوم، نانوکامپوزیت CuO(45)/ZnO(40)/Al₂O₃(15)، ریفورمینگ متانول، هیدروژن.

۱- مقدمه

استفاده از پیل‌های سوختی برای تأمین انرژی مورد نیاز وسایل نقلیه با توجه به مزیت هایی همچون بازدهی بالا، آلایندهی بسیار ناچیز و بهری گیری از سوخت تجدید پذیر می تواند جایگزین مناسبی برای موتورهای احتراق درونی باشد [۱-۳]. جهت تأمین هیدروژن به عنوان خوراک پیل سوختی ابتدایی ترین راهکار ذخیره سازی آن درون مخازن پرفشار بر روی وسیله نقلیه است. با این حال معضلات ایمنی و امکاناتی موجب می شوند تا محققان به فکر تولید هیدروژن بر روی وسیله نقلیه از طریق یک حامل های دیگر انرژی باشند.

اتانول با توجه به مایع بودن، بازدهی بالای تولید هیدروژن و تولید بسیار کمتر CO که مسموم کننده پیل سوختی است به عنوان بهترین گزینه شناخته می شود [۴-۶]. در بین چهار واکنش کاتالیستی برای تولید هیدروژن از متانول، ریفرمینگ با بخار آب بیشترین بازدهی در تولید H_2 را دارا می باشد و همچنین در دماهای پایین تری انجام می پذیرد [۷-۹].

کاتالیستهای توسعه داده شده برای فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب در دو دسته کلی مس بنیان و گروه های ۱۰-۸ طبقه بندی می شوند که دسته مس بنیان ها به دلیل فعالیت بالاتر مرسوم ترین کاتالیستهای این فرآیند می باشند [۱۰-۱۲]. مطالعات انجام گرفته برای بهبود عملکرد این کاتالیستها را می توان به دو مسیر کار بر روی تقویت کننده ها و پایه های گوناگون و کار بر روی روشهای مختلف تهیه کاتالیستها تقسیم کرد [۱۳-۱۷]. یکی از پرکاربردترین تقویت کننده های این دسته از کاتالیست ها ZnO است که علاوه بر بهبود پخش شونده و پراکندگی مس روی پایه کاتالیست، دارای اثر هم افزایی با فاز مس نیز می باشد [۱۴، ۱۸-۲۲]. به منظور تأمین سطح مورد نیاز این کاتالیستها اغلب از پایه های متخلخل مثل آلومینا استفاده می شود که البته آلومینا افزون بر تأمین سطح مورد نیاز می تواند در بالا بردن مقاومت دمایی و مکانیکی کاتالیست نیز مؤثر باشد [۲۳-۲۵]. کاتالیست $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ به عنوان کاتالیست صنعتی این فرآیند توسعه داده شده است [۲۶].

متداول ترین روش های سنتز نانوکاتالیستهای مس بنیان روش های هم رسوبی و تلقیح می باشند [۱۷، ۲۷-۲۹]. در کنار این شیوه های مرسوم تهیه کاتالیست، روشهای دیگری همچون هیدروترمال، سل ژل و احتراقی نیز مورد ارزیابی قرار گرفته اند [۱۵، ۲۷، ۳۰]. روش سنتز احتراقی به تازگی به عنوان یک روش نوین تهیه مواد نانو ساختار مورد توجه قرار گرفته است که دارای ویژگی هایی همچون ارزان بودن، زمان سنتز پایین و سادگی عملیاتی می باشد [۳۱-۳۴]. در تحقیقات اخیر که توسط همین گروه روی تأثیر روش سنتز احتراقی در تهیه نانوکامپوزیتهای $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ انجام شد نتایج قابل قبولی در تبدیل متانول به هیدروژن حاصل گردید [۳۵]. یکی از پارامترهای تأثیر گذار در تهیه مواد نانو ساختار استفاده از مواد اولیه متفاوت برای تهیه یک ترکیب خاص می باشد [۳۶، ۳۷]. بوهمیت و نیترات آلومینیوم از مواد اولیه ای هستند که برای تهیه آلومینا مورد استفاده در این کامپوزیت می توان استفاده کرد [۳۶، ۳۸-۴۰]. با فرآوری دمایی هیدروکسید آلومینیوم Al(OH)_3 می توان به آلومینیوم اکسی هیدروکسید یا همان بوهمیت AlOOH دست یافت که در محلول اولیه فلزات به عنوان منبع آلومینیوم مورد استفاده قرار می گیرد [۴۱]. در این تحقیق نانوکامپوزیت $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ به روش نوین احتراقی با استفاده از دو ماده اولیه بوهمیت و نیترات آلومینیوم به عنوان منبع آلومینا سنتز شد و تأثیر ماده اولیه آلومینا روی خواص فیزیکی و شیمیایی نانوکامپوزیت و همچنین روی عملکرد آن در فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز

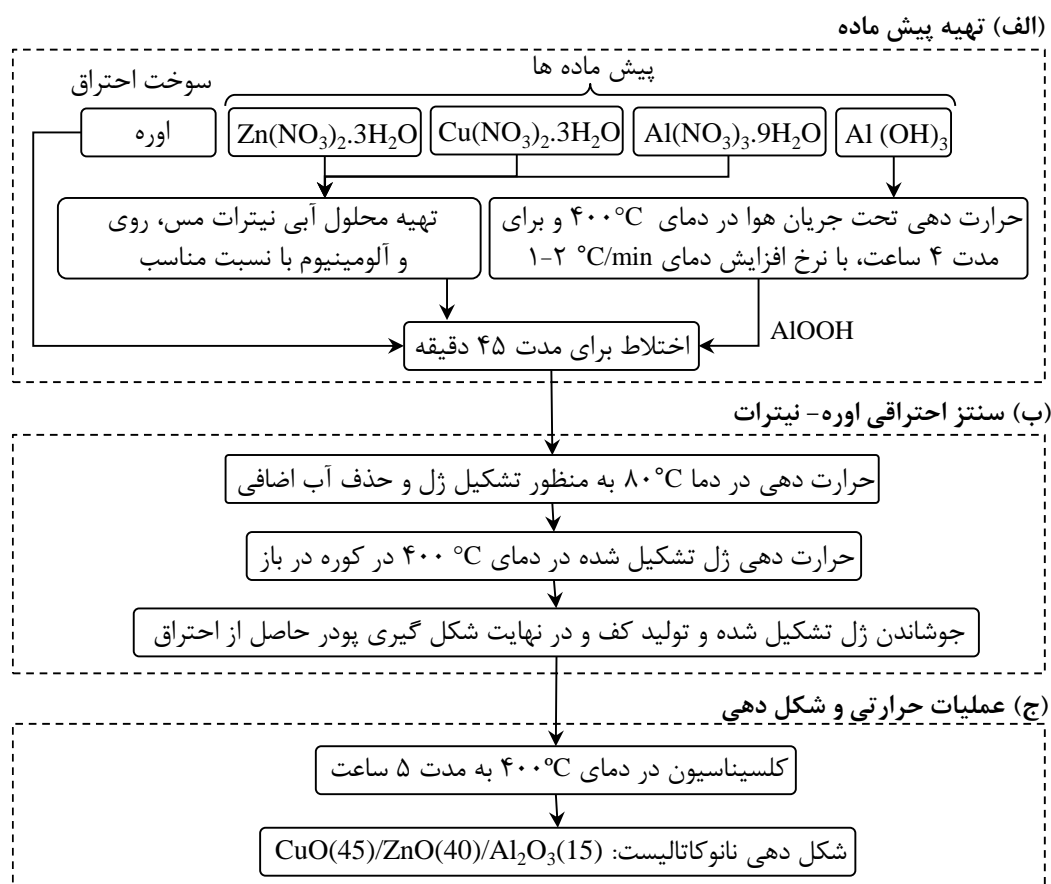
برای سنتز نانوکامپوزیتها از نیترات مس سه آبه $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات روی سه آبه $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ، و در تهیه آلومینا نیز از دو ماده اولیه بوهمیت $\text{Al}(\text{OH})_3$ و نیترات آلومینیوم نه آبه $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ استفاده گردید. سوخت مورد استفاده نیز اوره انتخاب شد که همگی مواد از شرکت مرک آلمان تهیه شده و بدون هیچگونه تصفیه مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش سنتز

شکل ۱ مراحل تهیه نانوکامپوزیت $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به روش احتراقی نشان می دهد. در نمونه سنتزی با استفاده از بوهمیت ابتدا هیدروکسید آلومینیوم $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ در دمای 400°C به مدت چهار ساعت (پس از رسیدن کوره به این دما) فرآوری و پس از تبدیل به آلومینیوم اکسید هیدروکسید (بوهمیت) همراه با نیترات های مس و روی و سوخت اوره در آب مقطر حل شدند. در مورد نمونه با ماده اولیه نیترات آلومینیوم، این ترکیب هم همزمان به محلول اولیه اضافه شد. همزدن و گرمادهی به محلول تا زمانی که آب به تدریج از ساختار خارج شده و ژل غلیظی بدست آید ادامه یافت. سپس این ژل درون کوره ای با دمای 400°C قرار داده شد و با بالا رفتن دمای ژل، احتراق به صورت ناگهانی شروع شده و در زمان اندک همراه با شعله و گاز خروجی زیاد پودر های کاتالیستی به جا ماندند. کلا سینه کردن نانوکامپوزیتها نیز طبق روال این روش سنتز به مدت سه ساعت در دمای 400°C انجام پذیرفت [۴۲، ۳۵]. در نهایت دو نمونه نانوکامپوزیت $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ که توسط دو ماده اولیه متفاوت آلومینا سنتز شده بودند برای آنالیز و استفاده در سامانه ارزیابی راکتوری آماده سازی و شکل دهی شدند.

۲-۳- روش های تعیین خصوصیات

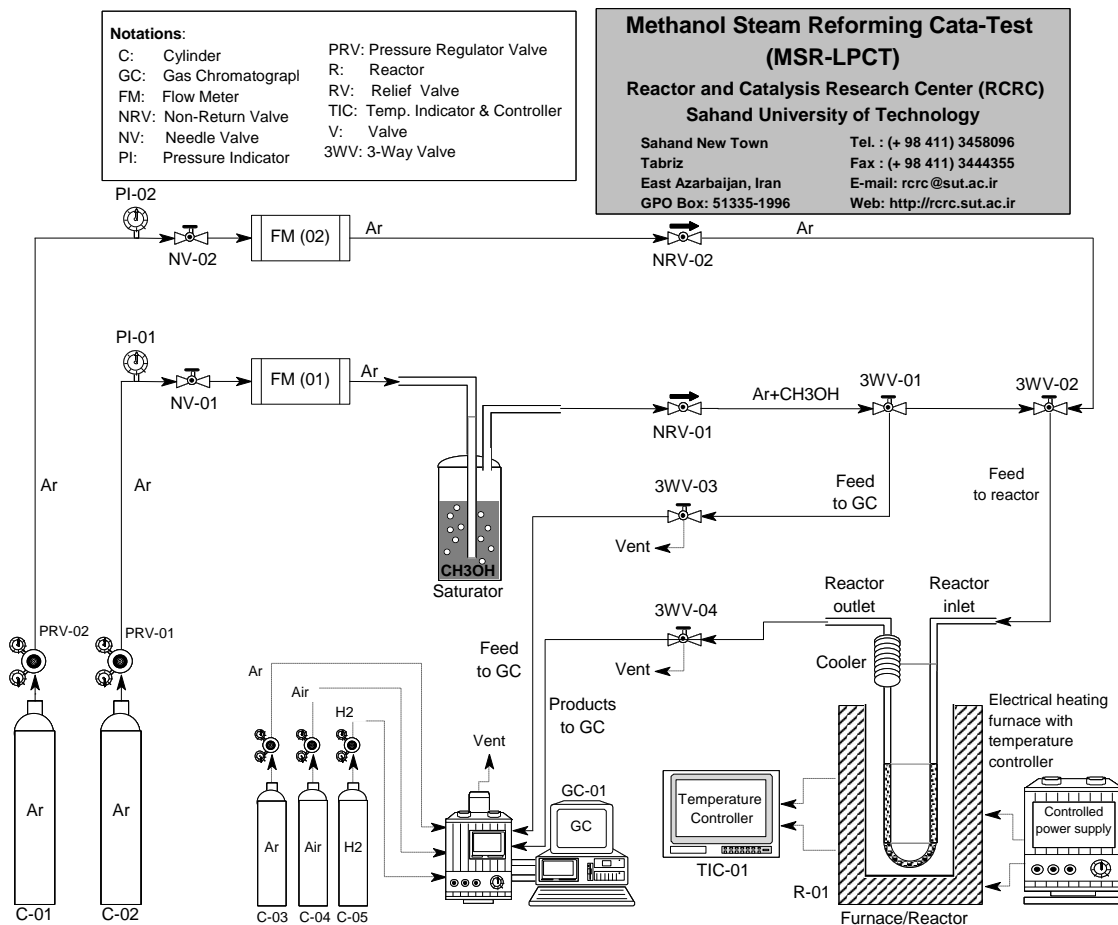
برای تشخیص ترکیبات موجود و تعیین ساختار بلوری نانوکامپوزیتها از آنالیز XRD (SIEMENS D5000) در محدوده $20^\circ-90^\circ 2\theta$ استفاده شد. برای محاسبه متوسط اندازه ذرات کریستالی نیز از فرمول شرر استفاده گردید. تهیه تصاویر سطح و بررسی مورفولوژی سطحی نانوکامپوزیتها با استفاده از آنالیز FESEM (HITACHI 4160-s) انجام شد. برای تعیین سطح ویژه ذرات از آنالیز BET (CHEMBET 3000) استفاده گردید. آنالیز عنصری سطح نانوکامپوزیتها نیز توسط آنالیز (VEGA II-TESCAN) EDX صورت گرفت. شناسایی گروه های عاملی موجود در ساختار هم با استفاده از آنالیز FTIR (Unicam 400) انجام شد.



شکل ۱- سنتز نانوکامپوزیت $\text{CuO}(45)/\text{ZnO}(40)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ با استفاده از بوهمیت و نیترات آلومینیوم.

۲-۴- روش ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت‌های سنتزی

سامانه ارزیابی عملکردی نانوکامپوزیت‌ها در واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب در شکل ۲ مشاهده می‌شود. قسمتهای مختلف این سامانه را می‌توان در سه بخش کلی تهیه خوراک، راکتور دارای بستر کاتالیستی برای انجام واکنش و بخش آنالیز گازهای ورودی و خروجی جای داد. برای تهیه خوراک گاز حاوی بخار آب و متانول با نسبت ۱/۵، جریانی از گاز بی اثر آرگون از درون یک حباب ساز محتوی آب و متانول عبور داده شد. این اشباع کننده درون مخلوط آب و یخ قرار داده شده بود. راکتور مورد استفاده برای واکنش یک راکتور شیشه ای U شکل با قطر داخلی ۵ میلی‌متر و پر شده توسط ذرات کاتالیستی بود که درون کوره ای با قابلیت تنظیم الکترونیکی دما قرار می‌گرفت. برای آنالیز گازهای ورودی و خروجی از دستگاه کراماتوگرافی گازی (GC Chrom، ساخت شرکت طیف گستر ایران) استفاده شد که مجهز به ستون PLOT-U و شناساگرهای FID و TCD بود.



شکل ۲- سامانه ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت $\text{CuO}(45)/\text{ZnO}(40)/\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ جهت استفاده در تولید هیدروژن از متانول.

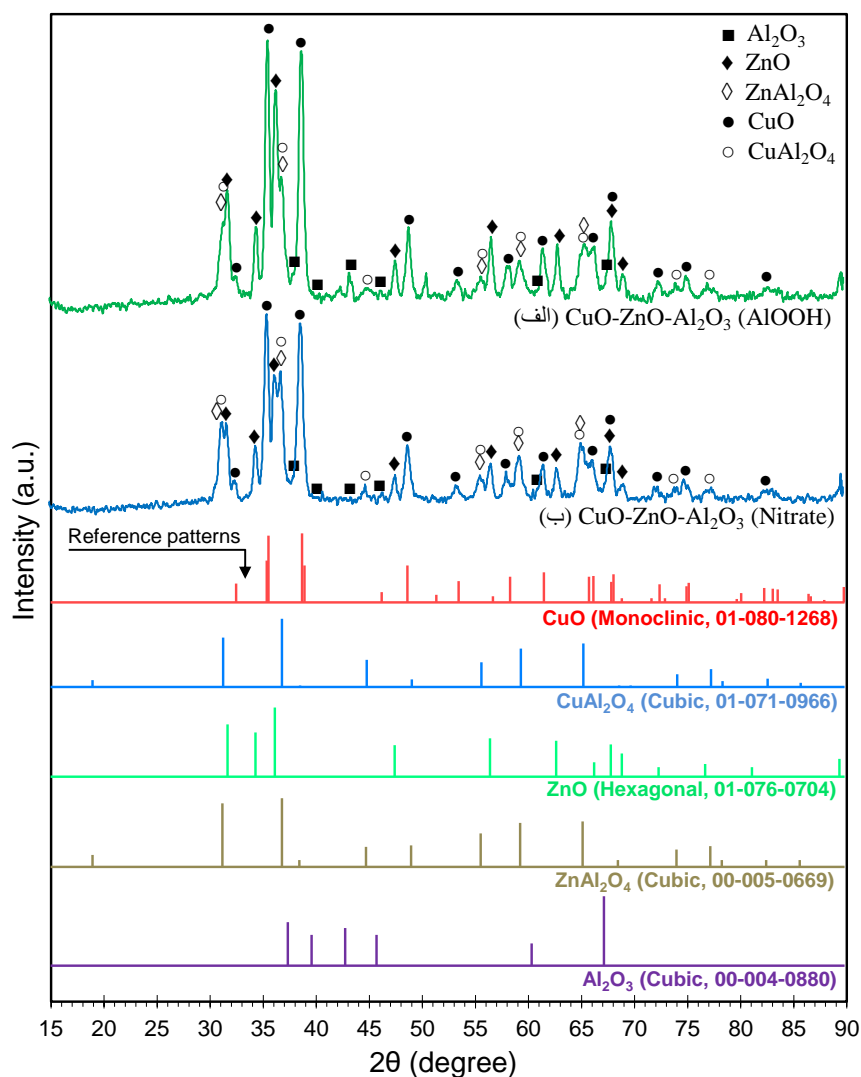
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات نانوکامپوزیتهای سنتزی

۳-۱-۱- آنالیز XRD

شکل ۳ نتایج آنالیز XRD نانوکامپوزیت های کاتالیستی $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده را نشان می دهد که در آنها برای تشکیل پایه آلومینا از دو ماده اولیه متفاوت بوهمیت و نیترات آلومینیوم استفاده شده است. به توجه به درجات پیک های شاخص اکسیدهای فلزی مس (CuO) و روی (ZnO) که در روی پیک ها نیز نشان داده شده، می توان مشاهده کرد که در هر دو نمونه اکسید های فلزی با موفقیت سنتز شده و ساختار کریستالی به خود گرفته اند. در مورد نمونه تهیه شده با استفاده از بوهمیت پیک های شاخص دارای شدت بیشتری به نسبت نمونه نیتراتی می باشند که می تواند ناشی از توزیع بهتر ذرات و ریز تر بودن کریستال های فاز فعال و تقویت کننده در نمونه سنتزی با استفاده از نیترات آلومینیوم باشد. کوچکتر بودن ذرات کریستالی و یا پراکندگی بهتر آنها در نمونه نیتراته به در دسترس بودن بیشتر فاز فعال برای واکنش دهنده ها کمک کرده و در نتیجه انتظار فعالیت کاتالیستی بیشتری از این نمونه در واکنش می توان داشت. در مورد آلومینا تقریباً در هیچ

کدام از نمونه ها پیک های مربوط به اکسید آلومینیوم مشاهده نمی شود که می تواند در اثر تشکیل آن به صورت آمورف و غیر کریستالی باشد. در مورد اسپینل های اکسیدی آلومینات مس و روی، همپوشانی و نزدیکی پیک های شاخص آنها با ZnO و CuO موجب عدم امکان تشخیص قطعی تشکیل آنها می شود ولی با این حال در $2\theta = 36/8$ و $31/20$ نشانه هایی از تشکیل این اسپینل ها دیده می شود.

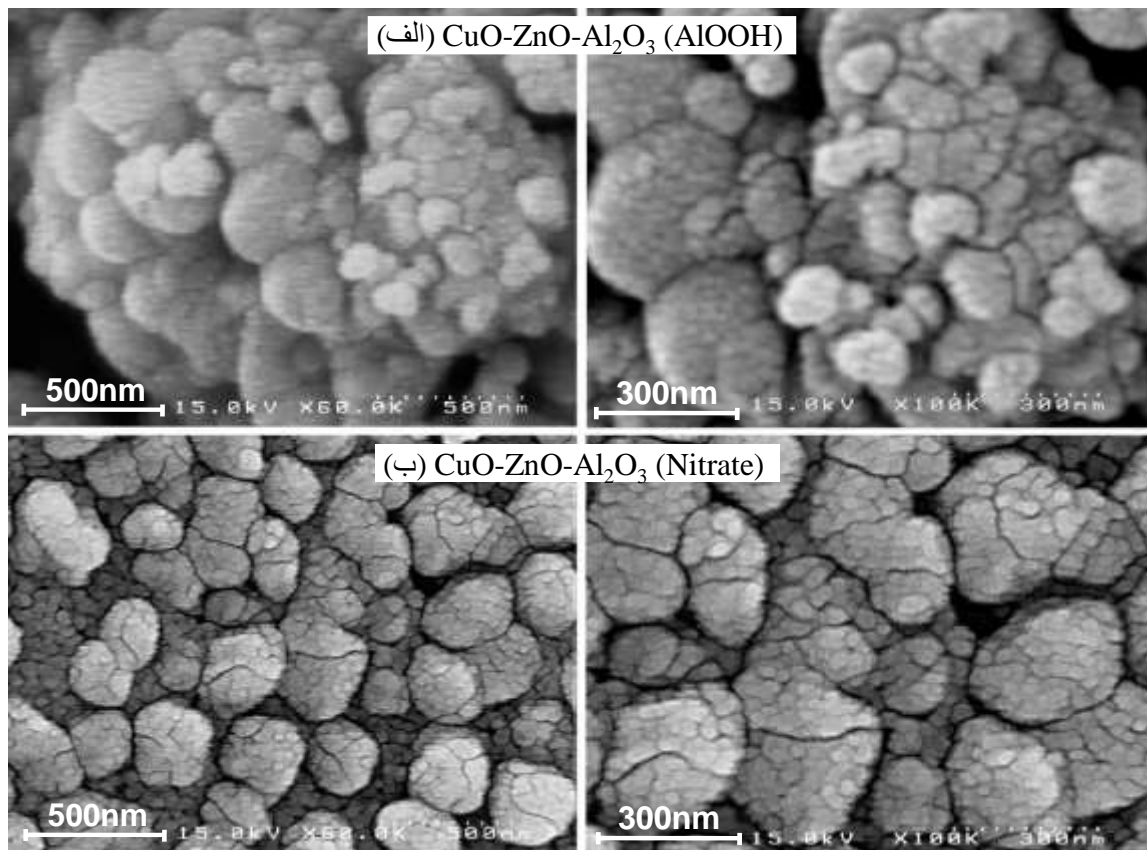


شکل ۳- آنالیز XRD نانوکامپوزیتهای سنتزی: (الف) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (AIOOH) و (ب) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (Nitrate).

۳-۱-۲- آنالیز FESEM

تصاویر FESEM هر دو نمونه در شکل ۴ قابل مشاهده است. همانطور که در تصاویر می بینیم اندازه ذرات موجود در هر دو نمونه در محدوده نانو متری قرار می گیرند. مورفولوژی سطحی نمونه ها حاکی از در دسترس بودن بهتر و پراکندگی بیشتر ذرات در نانوکامپوزیت سنتزی با نیترات آلومینیوم است که می تواند باعث بالا رفتن میزان تبدیل نهایی نیز بشود. با وجود یکنواختی بیشتر توزیع اندازه ذرات در نانوکامپوزیت با نیترات، ذرات تشکیل شده ریز تری در نمونه سنتز شده با بوهمیت

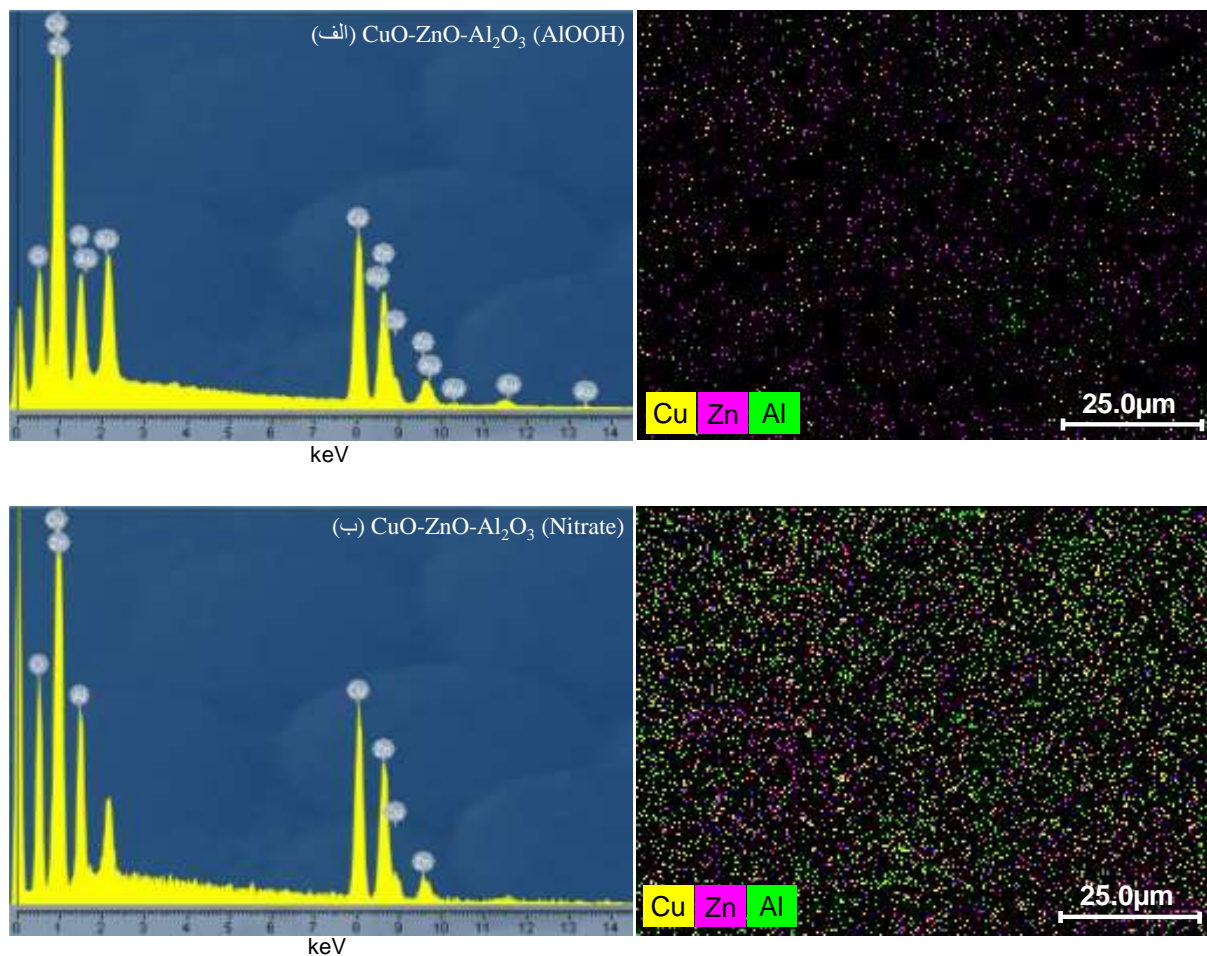
دیده می شود. با توجه به وجود نیترات بیشتر در محلول اولیه دارای نیترات آلومینیوم، می توان وجود حفرات بیشتر را به خروج بیشتر گازهای حاصل از احتراق نسبت داد که یکی از مزیت های روش سنتز احتراقی به شمار می رود [۴۳] که در این نمونه تقویت شده است. حفرات بیشتر نقش مؤثری در بالا بردن دسترس مولکول های واکنش دهنده به عمق نانوکامپوزیت دارند.



شکل ۴- آنالیز FESEM نانوکامپوزیتهای سنتزی: (الف) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (AlOOH) و (ب) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (Nitrate).

۳-۱-۳- آنالیز EDX

تصاویر آنالیز EDX در شکل ۵ قابل مشاهده است. با توجه به تصاویر بدست آمده اولین نتیجه حاصل از این آنالیز اثبات وجود آلومینا در ساختار و سطح می باشد که قبلاً آنالیز XRD قادر به مشاهده پیک مربوط به آلومینا در هیچکدام از نانوکامپوزیت ها نشده بود. این امر همانطور که قبلاً نیز اشاره شده می تواند ناشی از آمورف بودن فاز آلومینا و یا پراکندگی بسیار ریز و مناسب آن باشد. با مقایسه تراکم عنصری روی سطح نمونه ها تا حدی می توان مشاهده نمود که چگالی عنصر مس روی سطح نانوکامپوزیت سنتزی با نیترات آلومینیوم بیشتر از نمونه بوهمیتی است و این نشان دهنده دسترس بیشتر به فاز فعال مس برای واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب است و می توان فعالیت بالاتر را برای این نمونه پیش بینی کرد.



شکل ۵- آنالیز EDX نانوکامپوزیتهای سنتزی: (الف) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (AlOOH) و (ب) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (Nitrate).

۳-۱-۴- آنالیز سطح ویژه BET

نتایج حاصل از آنالیز سطح ویژه نانوکامپوزیت $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده با استفاده از بوهمیت و نیترات آلومینیوم به ترتیب ۱۶ و ۸ متر مربع به ازای هر گرم نانوکامپوزیت تعیین شد. بالاتر بودن سطح نمونه بوهمیتی در وهله اول بر خلاف انتظار بوجود آمده از تصاویر FESEM به نظر می رسد، که در نمونه سنتزی با نیترات آلومینیوم حفرات بیشتری را روی سطح شاهد بودیم. این موضوع را می توان با در نظر گرفتن سطحی بودن آنالیز FESEM بر خلاف آنالیز تعیین سطح ویژه که برای کل نمونه است توضیح داد، به صورتی که مشاهده حفرات بیشتر در سطح یک نانوکامپوزیت نمی تواند الزاماً نشان دهنده سطح ویژه بالاتر نیز باشد. نمونه بوهمیتی با اینکه طبق نتایج حاصل از XRD و FESEM به نظر می رسد از لحاظ دسترسی به سایت های فاز فعال محدودتر از نمونه نیتراته باشد ولی داشتن سطح ویژه بیشتر به بالا رفتن زمان ماند کمک خواهد نمود که می تواند نقش مثبتی در انتخاب پذیری این نانوکامپوزیت نسبت به محصولات دلخواه واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب داشته باشد و تولید محصول جانبی CO را محدود نماید.

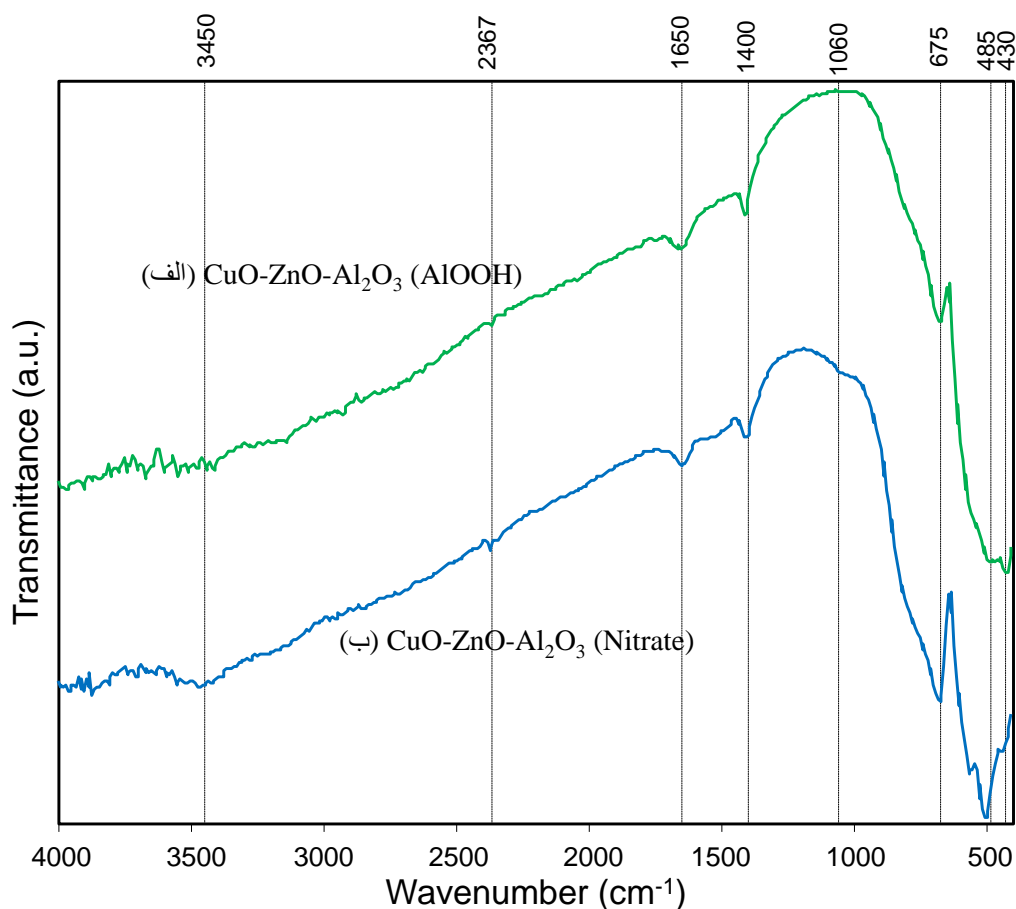
۳-۱-۵- آنالیز FTIR

شکل ۶ نمودارهای آنالیز FTIR برای دو نانوکامپوزیت را نمایش می دهد. باندهای بین $430-675 \text{ cm}^{-1}$ می توانند حاکی از وجود اکسید های فلزی باشند که به طور مشخص باند 435 cm^{-1} به وجود گونه ZnO و 495 cm^{-1} به CuO نسبت داده می شود [۴۴-۴۶]. باند موجود در 675 cm^{-1} مربوط به ترکیبات دارای Al-O می باشد که در واقع به اسپینل های آلومینات روی و مس اشاره می نماید. از روی شدت پیک ها می توان نتیجه گرفت که مقدار اسپینل ها در نمونه سنتزی با نیترا ت بیشتر است. پیک موجود در 1400 cm^{-1} مربوط به پیوندهای کربناته باقیمانده در ساختار در اثر سنتز احتراقی و 1650 cm^{-1} و 3450 cm^{-1} نیز پیوندهای هیدراته را نشان می دهند که آب باقیمانده و محبوس در حفرات عامل آنها می باشد [۴۷-۴۹]. پیک موجود در 2367 cm^{-1} نیز مربوط به دی اکسید کربن است که آن نیز در اثر محبوس شدن در حفرات ایجاد شده سنتز احتراقی می تواند باشد [۵۰-۵۲].

۳-۲- ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت سنتزی در تولید هیدروژن

۳-۲-۱- مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت سنتزی در تبدیل متانول

شکل ۷ نمودار میزان درصد تبدیل متانول در واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب را نشان می دهد که در محدوده دمایی $180-300^\circ \text{C}$ انجام گرفته است. با توجه به شکل در تمامی دماهای واکنش، میزان تبدیل متانول توسط نانوکامپوزیت سنتز شده به وسیله نیترا ت آلومینیوم اندکی بیشتر از نمونه سنتزی با بوهمیت است. این بالا بودن میزان تبدیل را می توان با پراکندگی و دسترسی بهتر ذرات روی سطح توجیه نمود که توسط تصاویر FESEM قبل نشان داده شده بود. علاوه بر این، آنالیز XRD نیز اندازه کریستال های پایین تری را برای نمونه نیترا ت نشان داده بود که با نتایج ارزیابی عملکردی تبدیل متانول نانوکامپوزیت مطابقت دارد.



شکل ۶- آنالیز FTIR نانوکامپوزیتهای سنتزی: (الف) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (AlOOH) و (ب) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (Nitrate).

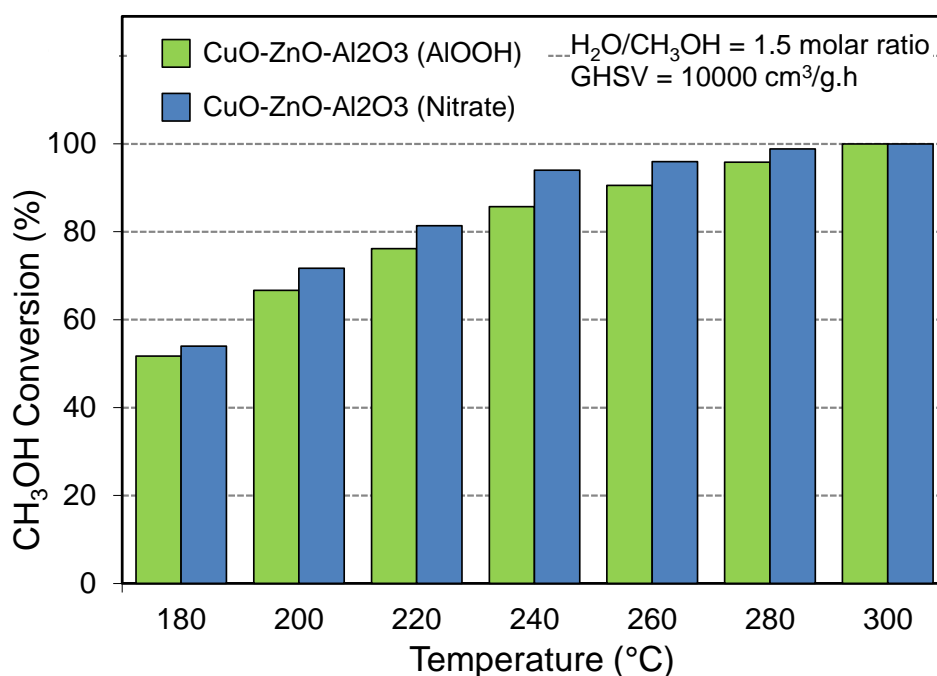
۳-۲-۲- مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت سنتزی در توزیع محصولات

انتخاب پذیری محصولات واکنش را در دماهای متفاوت توسط هر دو نمونه در شکل ۸ مشاهده می‌کنیم. همانطور که قبلاً هم اشاره شد هدف اصلی از واکنش ریفرورمینگ متانول با بخار آب تولید هیدروژن مورد نیاز برای پیل سوختی مورد استفاده بر روی وسیله نقلیه می‌باشد. کاتالیستهای پیل سوختی که اکثراً از نوع PMFC می‌باشند حساسیت بالایی به مونو اکسید کربن دارند و در صورت ورود CO حتی به میزان اندک مسموم شده و فعالیت خود را از دست می‌دهند. با توجه به امکان تولید CO توسط واکنش عکس گاز آب در این فرآیند، لزوم دستیابی به کاتالیستی که در عین تبدیل بیشتر متانول، CO کمتری نیز تولید کند از ضروریات به حساب می‌رود. با توجه به ماهیت تعادلی واکنش گاز آب هر چه به دماهای بالاتر نزدیک شویم امکان تولید CO نیز بیشتر می‌شود. با توجه به میزان انتخاب پذیری دو نانوکامپوزیت $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ مشاهده می‌شود که نمونه سنتزی توسط نیترات مقدار CO بیشتری تولید می‌کند. این موضوع را می‌توان به بالاتر بودن سطح نمونه بوهمیتی ربط داد که با تأمین سطح بیشتر توانایی نانوکامپوزیت را برای انتخاب پذیری بیشتر محصول مطلوب بالا برده است. با اینکه تبدیل بالاتر متانول در نمونه نیتراتی مزیت به شمار می‌رود ولی تولید CO بیشتر باعث ایجاد مشکل شده و طبیعتاً

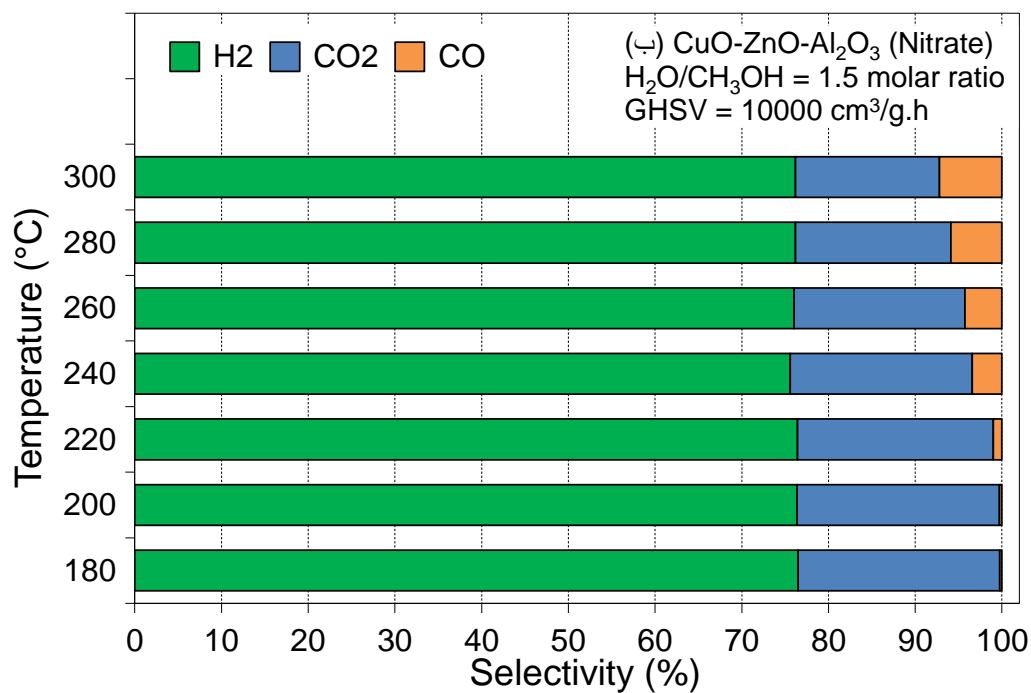
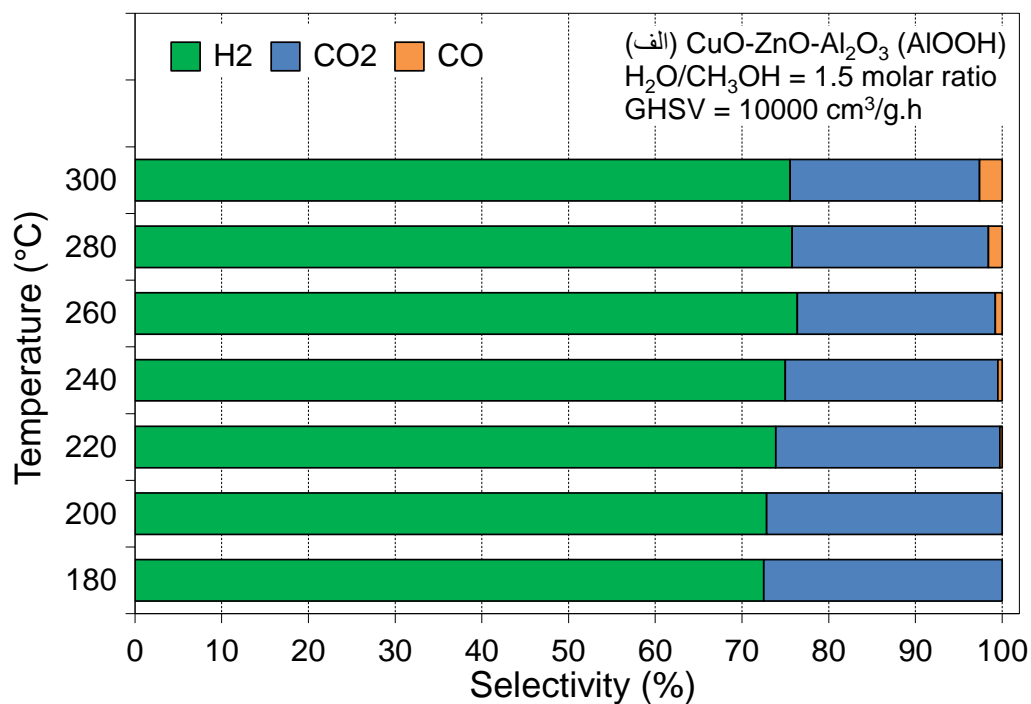
نانوکامپوزیت بوهمیتی برتری پیدا می کند.

۳-۲-۳- ارزیابی عملکرد پایداری نانوکامپوزیت سنتزی

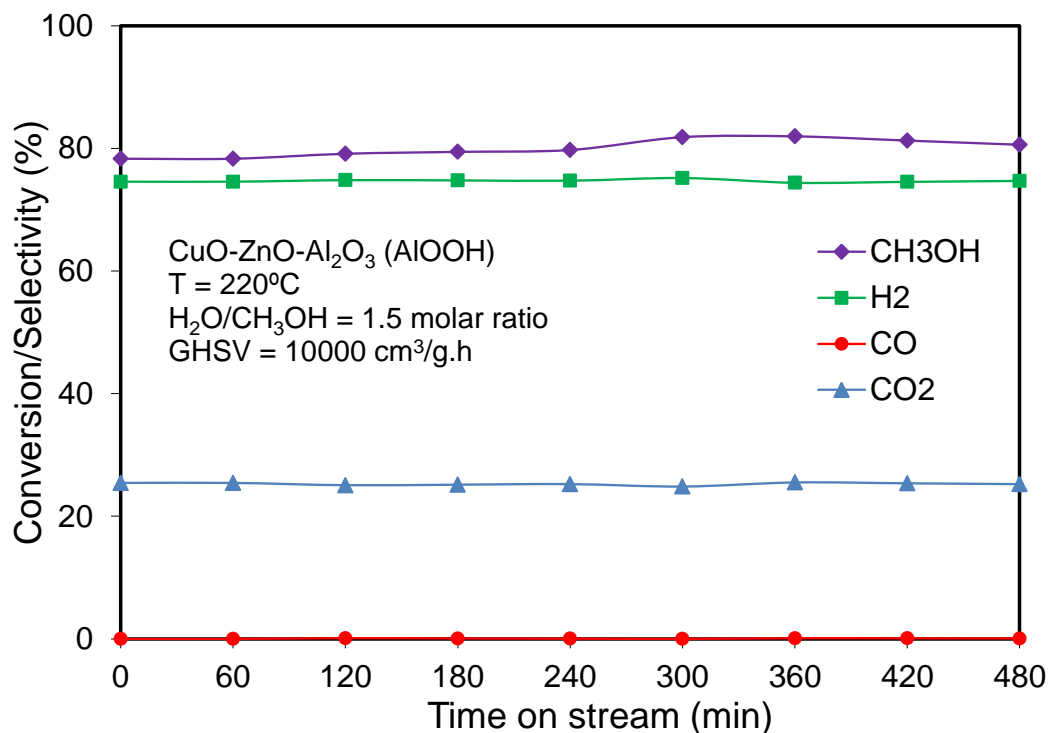
با توجه به برتری نانوکامپوزیت سنتز شده با بوهمیت در تولید کمتر CO این نانوکامپوزیت به عنوان نمونه منتخب در دمای 220°C (تولید CO ندارد) تحت شرایط پیوسته واکنشی قرار گرفت و میزان تبدیل و انتخاب پذیری آن به مدت ۴۸۰ دقیقه اندازه گیری شد. شکل ۹- ارزیابی عملکرد پایداری نانوکامپوزیت سنتزی: $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (AlOOH) شکل ۹ نتایج آنالیز پایداری این نمونه را نمایش می دهد. همانطور که مشاهده می کنیم در طول مدت زمان واکنش تغییری در نتایج دیده نشده و نانوکامپوزیت غیر فعال نشده است.



شکل ۷- مقایسه تبدیل متانول روی نانوکامپوزیتهای سنتزی: $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (AlOOH) و $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (Nitrate).



شکل ۸- مقایسه توزیع محصولات روی نانوکامپوزیتهای سنتزی: (الف) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (AlOOH) و (ب) $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (Nitrate).



شکل ۹- ارزیابی عملکرد پایداری نانوکامپوزیت سنتزی: $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (AlOOH).

۴- نتیجه گیری

دو نمونه نانوکامپوزیت $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ با استفاده از بوهمیت و نیترات آلومینیوم، به عنوان دو ماده متفاوت اولیه سنتز آلومینا، توسط روش احتراقی با سوخت اوره تهیه شدند. نتایج XRD حاکی از ریزتر بودن اندازه کریستال های مس و روی در نمونه نیتراتی بودند. تصاویر FESEM پخش شوندگی بهتر ذرات در نمونه نیترات دار را نشان دادند با اینکه نتایج حاصل از BET سطح بیشتر نمونه بوهمیتی را تأیید کرد. آنالیز EDX توزیع سطحی بهتر فلز مس بر روی نمونه سنتزی با بوهمیت را نشان داد. در نهایت نتایج ارزیابی عملکردی نانوکامپوزیتها در واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب نشانگر تبدیل بیشتر متانول در نمونه دارای نیترات بود در حالی که میزان تولید CO این نمونه بیشتر از نمونه دارای بوهمیت است و در نتیجه نمونه نانوکامپوزیت سنتز شده با بوهمیت با وجود اندک تبدیل پایین متانول، در تولید کم CO نتایج بهتری از خود نشان داد.

۵- تشکر و قدردانی

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

۶- مراجع

- [1] Speder, J., A. Zana, and M. Arenz, The colloidal tool-box approach for fuel cell catalysts: Systematic study of perfluorosulfonate-ionomer impregnation and Pt loading. *Catalysis Today*, **262** (2016) 82.
- [2] Pătru, A., et al., Pt/IrO₂-TiO₂ cathode catalyst for low temperature polymer electrolyte fuel cell – Application in MEAs, performance and stability issues. *Catalysis Today*, **262** (2016) 161.

- [3] Antolini, E., Nitrogen-doped carbons by sustainable N- and C-containing natural resources as nonprecious catalysts and catalyst supports for low temperature fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **58** (2016) 34.
- [4] Laosiripojana, N. and S. Assabumrungrat, Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC. *Journal of Power Sources*, **163**(2) (2007) 943.
- [5] Prasad, R. and V.R. Bella, A review on diesel soot emission, its effect and control. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, **5**(2) (2011) 69.
- [6] Rostrup-Nielsen, J.R., Steam reforming and chemical recuperation. *Catalysis Today*, **145**(1-2) (2009) 72.
- [7] Udani, P.P.C., et al., Steam reforming and oxidative steam reforming of methanol over CuO-CeO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**(18) (2009) 7648.
- [8] Turco, M., et al., Oxidative methanol steam reforming on a highly dispersed CuO/CeO₂/Al₂O₃ catalyst prepared by a single-step method. *Applied Catalysis B: Environmental*, **91**(1-2) (2009) 101.
- [9] Tang, H.-Y., et al., Comparison of steam and autothermal reforming of methanol using a packed-bed low-cost copper catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**(18) (2009) 7656.
- [10] Basile, A., et al., Acetic acid steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor: The effect of the catalytic bed pattern. *Journal of Membrane Science*, **311**(1-2) (2008) 46.
- [11] Fukuhara, C., Y. Kamata, and A. Igarashi, Catalytic performance of plate-type Pd/Zn-based catalysts for steam reforming of methanol, prepared by electroless plating. *Applied Catalysis A: General*, **330** (2007) 108.
- [12] Fukuhara, C., et al., Catalytic properties of plate-type copper-based catalysts, for steam reforming of methanol, on an aluminum plate prepared by electroless plating. *Applied Catalysis A: General*, **273**(1-2) (2004) 125.
- [13] Agarás, H., G. Cerrella, and M.A. Laborde, Copper catalysts for the steam reforming of methanol : Analysis of the Preparation Variables. *Applied Catalysis*, **45**(1) (1988) 53.
- [14] Papavasiliou, J., G. Avgouropoulos, and T. Ioannides, Effect of dopants on the performance of CuO-CeO₂ catalysts in methanol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, **69**(3-4) (2007) 226.
- [15] Ritzkopf, I., et al., Decreased CO production in methanol steam reforming over Cu/ZrO₂ catalysts prepared by the microemulsion technique. *Applied Catalysis A: General*, **302**(2) (2006) 215.
- [16] Umegaki, T., et al., Development of a high performance Cu-based ternary oxide catalyst for oxidative steam reforming of methanol using an artificial neural network. *Applied Catalysis A: General*, **351**(2) (2008) 210.
- [17] Yao, C.-Z., et al., Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **297**(2) (2006) 151.

- [18] Cao, W., et al., Methanol-steam reforming over a ZnO-Cr₂O₃/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, **119**(2-3) (2006) 93.
- [19] Fierro, G., et al., Study of the reducibility of copper in CuO/ZnO catalysts by temperature-programmed reduction. *Applied Catalysis A: General*, **137**(2) (1996) 327.
- [20] Huang, X., L. Ma, and M.S. Wainwright, The influence of Cr, Zn and Co additives on the performance of skeletal copper catalysts for methanol synthesis and related reactions. *Applied Catalysis A: General*, **257**(2) (2004) 235.
- [21] Matsumura, Y. and H. Ishibe, High temperature steam reforming of methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **91**(1-2) (2009) 524.
- [22] Spencer, M.S., The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction. *Topics in Catalysis*, **8** (3-4) (1999) 259.
- [23] Patel, S. and K.K. Pant, Activity and stability enhancement of copper-alumina catalysts using cerium and zinc promoters for the selective production of hydrogen via steam reforming of methanol. *Journal of Power Sources*, **159**(1) (2006) 139.
- [24] Jones, S.D., L.M. Neal, and H.E. Hagelin-Weaver, Steam reforming of methanol using Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina. *Applied Catalysis B: Environmental*, **84** (3-4) (2008) 631.
- [25] Mariño, F., et al., Cu-Ni-K/[gamma]-Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydroxalcalite-type compounds as a result of metal-support interaction. *Applied Catalysis A: General*, **238**(1) (2003) 41.
- [26] Chen, C.-C., et al., Low-level CO in hydrogen-rich gas supplied by a methanol processor for PEMFCs. *Chemical Engineering Science*, **66**(21) (2011) 5095.
- [27] Shen, J.-P. 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 H₂ production for fuel cells. *Catalysis Today*, **77**(1-2) (2002) 89.
- [28] Shishido, T., et al., Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation: Steam reforming and oxidative steam reforming. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **268**(1-2) (2007) 185.
- [29] Kawabata, T., et al., Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst prepared by homogeneous precipitation. *Applied Catalysis A: General*, **308** (2006) 82.
- [30] Wang, L.-C., et al., Production of hydrogen by steam reforming of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared via a practical soft reactive grinding route based on dry oxalate-precursor synthesis. *Journal of Catalysis*, **246**(1) (2007) 193.
- [31] Papavasiliou, J., G. Avgouropoulos, and T. Ioannides, Production of hydrogen via combined steam reforming of methanol over CuO-CeO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, **5**(5) (2004) 231.
- [32] Avgouropoulos, G., J. Papavasiliou, and T. Ioannides, Hydrogen production from methanol over combustion-synthesized noble metal/ceria catalysts. *Chemical Engineering Journal*, **154**(1) (2009) 274.

- [33] Baneshi, J., et al., Homogeneous precipitation synthesis of CuO–ZrO₂–CeO₂–Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming for fuel cell applications. *Energy Conversion and Management*, **87** (2014) 928.
- [34] Baneshi, J., et al., Urea–nitrate combustion synthesis of ZrO₂ and CeO₂ doped CuO/Al₂O₃ nanocatalyst used in steam reforming of biomethanol for hydrogen production. *Ceramics International*, **40**(9, Part A) (2014) 14177.
- [35] Shokrani, R., et al., Fuel cell grade hydrogen production via methanol steam reforming over CuO/ZnO/Al₂O₃ nanocatalyst with various oxide ratios synthesized via urea-nitrates combustion method. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(25) (2014) 13141.
- [36] Osman, A.I., et al., Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, **127** (2012) 307.
- [37] Seo, C.W., et al., Influence of Structure Type of Al₂O₃ on Dehydration of Methanol for Dimethyl Ether Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**(17) (2008) 6573.
- [38] Ghamsari, M.S., et al., Facile route for preparation of highly crystalline γ -Al₂O₃ nanopowder. *Materials Letters*, **72** (2012) 32.
- [39] Yang, Q.I., Synthesis of γ -Al₂O₃ nanowires through a boehmite precursor route. *Bulletin of Materials Science*, **34**(2) (2011) 239.
- [40] Knözinger, H. and P. Ratnasamy, Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews*, **17**(1) (1978) 31.
- [41] Alphonse, P. and M. Courty, Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. *Thermochimica Acta*, **425**(1) (2005) 75.
- [42] Shokrani, R., et al., Hybrid sonochemic urea-nitrate combustion preparation of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanocatalyst used in fuel cell-grade hydrogen production from methanol: Effect of sonication and fuel/nitrate ratio. *Particulate Science and Technology*, **36**(2) (2018) 217.
- [43] Rahmani Vahid, B., H. Mohammad, and R. Luque, Synthesis of MgO/MgAl₂O₄ Nanocatalyst by Combustion Method for Biofuels Production, in The 6th Meeting on Nanochemistry and Nanotechnology in University of Cordoba (NANOUCO VI). 2017: University of Cordoba, Cordoba, Andalusia, Spain.
- [44] Minaei, S., et al., Influence of Al-Precursor in Combustion Synthesis of CuO/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ Nanocatalyst Used in Hydrogen Production from Steam Reforming of Methanol. *Fuel and Combustion Journal*, **8**(1) (2015) 30.
- [45] Khoshbin, R. and M. Haghighi, Direct Conversion of Syngas to Dimethyl Ether as a Green Fuel over CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 Nanocatalyst: Effect of Aging Time on Physicochemical and Catalytic Properties. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **7**(2) (2015) 023127.1.

- [46] Allahyari, S., M. Haghghi, and A. Ebadi, Direct Synthesis of DME over Nanostructured CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 Catalyst Washcoated on High Pressure Microreactor: Effect of Catalyst Loading and Process Condition on Reactor Performance. *Chemical Engineering Journal*, **262** (2015) 1175.
- [47] Abdollahifar, M., et al., Sono-Synthesis and Characterization of Bimetallic Ni-Co/Al₂O₃-MgO Nanocatalyst: Effects of Metal Content on Catalytic Properties and Activity for Hydrogen Production via CO₂ Reforming of CH₄. *Ultrasonics Sonochemistry*, **31** (2016) 173.
- [48] Yahyavi, S.R., et al., Ultrasound-Assisted Synthesis and Physicochemical Characterization of Ni-Co/Al₂O₃-MgO Nanocatalysts Enhanced by Different Amounts of MgO Used for CH₄/CO₂ Reforming. *Energy Conversion and Management*, **97** (2015) 273.
- [49] Sharifi, M., M. Haghghi, and M. Abdollahifar, Sono-Dispersion of Bimetallic Ni-Co over Zeolite Y Used in Conversion of Greenhouse Gases CH₄/CO₂ to High Valued Syngas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **23** (2015) 547.
- [50] Sajjadi, S.M., M. Haghghi, and F. Rahmani, Syngas Production from CO₂-Reforming of CH₄ over Sol-Gel Synthesized Ni-Co/Al₂O₃-MgO-ZrO₂ Nanocatalyst: Effect of ZrO₂ Precursor on Catalyst Properties and Performance. *Química Nova*, **38**(4) (2015) 459.
- [51] Sadeghpour, P. and M. Haghghi, DEA/TEAOH Templated Synthesis and Characterization of Nanostructured Ni/PSO-34 Particles: Effect of Single and Mixed Templates on Catalyst Properties and Performance in the Methanol to Olefin Reaction. *Particuology*, **19** (2015) 69.
- [52] Rahmani, F., M. Haghghi, and M. Amini, The Beneficial Utilization of Natural Zeolite in Preparation of Cr/Clinoptilolite Nanocatalyst Used in CO₂-Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **31** (2015) 142.

