

## سنتز و تعیین خواص فیزیکی - شیمیایی نانوکاتالیست

CuO(30)/ZnO(50)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20) با بکار گیری مواد اولیه مختلف به روش احتراقی

اوره-نیترات جهت استفاده در تولید هیدروژن از متانول

سعید خواجه طالخونچه<sup>۱،\*</sup>، محمدحقیقی<sup>۲،\*</sup>، مظفر عبدالهی<sup>۳</sup> فر<sup>۴</sup> و حسین عجمین<sup>۲،۱</sup><sup>۱</sup>دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران  
<sup>۲</sup>مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۲۷ تاریخ تصحیح: ۹۳/۰۲/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۳/۰۷

## چکیده:

در سال‌های اخیر فرآیند ریفورمینگ متانول با بخار آب به دلیل تولید هیدروژن به عنوان سوختی پاک و مناسب برای پیل‌های سوختی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله نانوکاتالیست CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به روش احتراقی اوره-نیترات سنتز شده و تاثیر نوع پیش ماده آلومینا بر خواص فیزیکی-شیمیایی آن بررسی گردیده است. خواص ساختاری نانوکاتالیست‌ها با استفاده از آنالیزهایی همچون BET, EDX, FESEM, XRD و همچنین FTIR بررسی شد. آنالیز XRD توزیع مناسب و ریز کریستال‌های اکسید مس را در مورد نانوکاتالیست با آلومینای نیترات بنیان نشان داد. همچنین آنالیز FESEM همگن و نانومتری بودن ذرات نانوکاتالیست با آلومینای نیترات بنیان را در مقایسه با نانوکاتالیست با آلومینای AIOOH بنیان اثبات کرد. ارزیابی نانوکاتالیست‌ها در فرآیند ریفورمینگ متانول با بخار آب نیز نشان داد براساس خواص ذکر شده نانوکاتالیست با آلومینای نیترات بنیان، دارای فعالیت بهتری نسبت به نانوکاتالیست با آلومینای AIOOH می‌باشد.

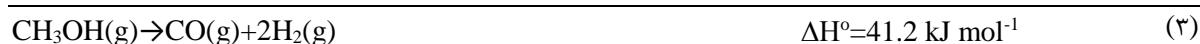
واژگان کلیدی: سنتز احتراقی اوره - نیترات، ماده اولیه آلومینیوم، CuO(30)/ZnO(50)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20)، ریفورمینگ متانول، هیدروژن.

## ۱- مقدمه:

در سال‌های اخیر استفاده از هیدروژن بعنوان جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی مطرح شده است. روش‌های متعددی برای تولید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است که در این میان، ریفورمینگ متانول به دلیل تولید هیدروژن با نسبت بالا، پایین بودن دمای فرآیند و استفاده از منابع تجدید پذیر دارای اهمیت بالایی می‌باشد [۱-۴]، همچنین استفاده از متانول به دلیل نداشتن پیوند C-C احتمال تشکیل کک در حین فرآیند را کاهش می‌دهد [۵]. فرآیند ریفورمینگ متانول دارای ۳ واکنش اصلی زیر می‌باشد [۶، ۷]:



## سنتز و تعیین خواص فیزیکی - شیمیایی نانوکاتالیست ... خواجه طالخونچه و همکاران



واکنش‌های جابجایی عکس‌گاز-آب (رابطه ۲) و تجزیه متانول (رابطه ۳) با تولید CO یکی از اساسی‌ترین مشکلات فرآیند ریفرمینگ متانول را موجب می‌شوند [۱۷]. کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند ریفرمینگ متانول را می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم کرد: (۱) کاتالیست‌های پایه دار مسی (۲) کاتالیست‌های پایه دار گروه‌های ۱۰-۸ [۸-۱۱]. از متداول‌ترین کاتالیست‌های مورد بررسی در این فرآیند کاتالیست  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  می‌باشد، که در آن آلومینا باعث بهبود پایداری، مقاومت مکانیکی و سطح موثر کاتالیست می‌شود [۹، ۱۲]. اما استفاده از آلومینا در غلظت‌های بالا تاثیر منفی بر عملکرد فرآیند دارد، چرا که آلومینا بر پیوند میان  $\text{CuO}-\text{ZnO}$  تاثیر می‌گذارد، از این رو در تحقیقات به میزان کمی از آن در مقایسه با سایر ترکیبات استفاده می‌شود [۱۳، ۱۴]. از سویی دیگر  $\text{ZnO}$  باعث توزیع هر چه بهتر Cu بر روی پایه کاتالیست شده و میزان فعالیت و احیاء پذیری کاتالیست را بهبود می‌بخشد [۱۵، ۱۶]. برای سنتز کاتالیست  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  از روش‌های متنوع سنتز همچون تلقیح، رسوبی، هیدروترمال و سل ژل استفاده شده است [۱۷-۱۹]. بطور نمونه، در بررسی تاثیر سه روش سنتز تلقیح، رسوبی، هیدروترمال بر عملکرد کاتالیست  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  نشان داده شد که، کاتالیست سنتزی به روش رسوبی دارای بالاترین میزان تبدیل متانول، هیدروژن تولیدی و کمترین میزان CO تولیدی می‌باشد [۱۷]. یکی از روش‌های نوین که اخیراً در سنتز کاتالیست‌ها مورد توجه قرار گرفته است، روش سنتز احتراقی اوره-نیترات می‌باشد [۲۰-۲۲]. در این روش از ترکیباتی همچون اوره، گلیسین و کربوهیدرات‌ها بعنوان سوخت و از نمک‌هایی همچون نیترات‌ها و سولفات‌های فلزی بعنوان اکسید کننده استفاده می‌شود [۲۲، ۲۳]. از مزیت‌های این روش زمان کم سنتز، تولید پودری همگن و نانومتری، توزیع مناسب ترکیبات و ایجاد حفرات در کاتالیست می‌باشد، که این حفرات امکان دسترسی به نقاط درونی کاتالیست را فراهم می‌کند، اما از معایب این روش می‌توان به کاهش سطح موثر کاتالیست سنتزی اشاره کرد [۲۲-۲۴]. در این تحقیق به بررسی تاثیر نوع پیش ماده  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بر نانوکاتالیست  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  پرداخته شده است. برای بررسی تاثیر نوع پیش ماده تحقیقاتی صورت گرفته است [۲۱، ۲۵]. یکی از آن‌ها به بررسی تاثیر دو نوع پیش ماده سولفات و نیترات، بر دمای تشکیل کامل فاز کریستالی  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  و توزیع اندازه ذرات آلومینا پرداخته و نشان داده است که، استفاده از پیش ماده نیترات باعث کاهش دمای انتقال کامل فازی و ریزتر شدن ذرات می‌شود [۲۵]. در این مقاله، نمونه‌ها با ترکیب درصد  $\text{CuO}(30)/\text{ZnO}(50)/\text{Al}_2\text{O}_3(20)$  توسط روش احتراقی اوره-نیترات سنتز شد و برای بررسی خصوصیات آن‌ها از آنالیزهای XRD، BET، FESEM و FTIR بهره گرفته شد. در نهایت ارزیابی عملکرد این نانوکاتالیست‌ها در فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب توسط سامانه آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر دما بر روی میزان تبدیل متانول و انتخاب پذیری محصولات واکنش ارزیابی شد. در این مقاله نانوکاتالیست تهیه شده از پیش ماده  $\text{AlOOH}$ ، نانوکاتالیست  $\text{CZA}(\text{AlOOH})$  و

نانوکاتالیست تهیه شده از نیترات، کاتالیست CZA(Nitrate) نامیده می‌شود.

## ۲- مواد و روشها:

### ۲-۱- مواد مورد استفاده در سنتز:

برای سنتز نانوکاتالیست‌های  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  به روش احتراقی از اوره به عنوان سوخت احتراق و برای مواد اولیه نانوکاتالیست‌ها از نمک نیترات مس سه آبه و نمک نیترات روی سه آبه استفاده شد، تمامی این مواد از شرکت Merck تهیه شده است. اما جهت تولید گاما آلومینا از دو نوع ماده اولیه متفاوت آلومینیوم هیدروکسید و نمک نیترات آلومینیوم ۹ آبه استفاده گردید.

### ۲-۲- روش سنتز:

نمودار روش سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در این نمودار جریانی مشاهده می‌شود در نمونه اول ابتدا پودر آلومینا را از حرارت دادن آلومینیوم هیدروکسید در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت چهار ساعت بدست آورده، سپس همراه با سوخت اوره با نسبت اوره به نیترات ۳ به ۱، به محلول آبدار نیترات‌های مس و روی اضافه می‌گردد، ولی در نمونه دوم ابتدا محلول آبدار نیترات‌های مس، روی و آلومینیوم تهیه شده، سپس به آن سوخت اوره با نسبت مذکور، اضافه می‌گردد، مخلوط حاصل از هر دو روش برای مدت ۴۵ دقیقه بهم زده می‌شود. ولی در مرحله بعد جهت انجام سنتز احتراقی اوره- نیترات مخلوط حاصل به منظور تشکیل ژل لزوج و حذف آب اضافی، در دمای  $80^\circ\text{C}$  حرارت داده می‌شود، ژل حاصل در داخل کوره در دمای  $400^\circ\text{C}$  قرار می‌گیرد تا فرآیند احتراق صورت گیرد، سپس پودر حاصل برای مدت ۳ ساعت در دمای  $400^\circ\text{C}$  کلسینه می‌شود و در نهایت نانوکاتالیست شکل دهی خواهد شد.

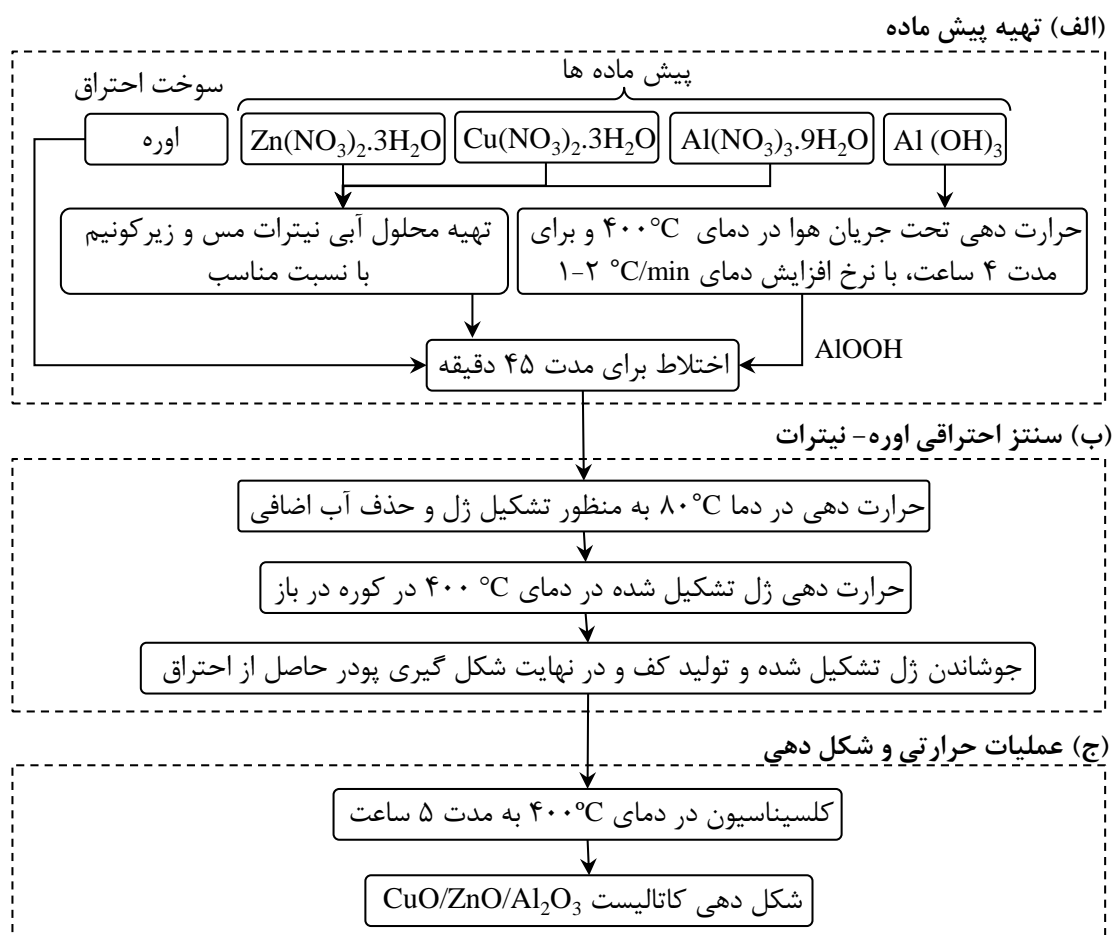
### ۲-۳- روشهای تعیین خصوصیات:

جهت اندازه‌گیری سطح موثر نانوکاتالیست‌های سنتزی از آنالیز BET (CHEMBET 3000) استفاده شد. بررسی فازهای کریستالی با استفاده از آنالیز XRD (SIEMENS D 5000) انجام شد. محدوده  $2\theta=10-90^\circ$  و سرعت اسکن  $0.02^\circ/\text{s}$  برای این آنالیز در نظر گرفته شد. آنالیز FESEM توسط VEGA\\TESCAN, BSE صورت گرفت و بررسی گروه‌های عاملی توسط آنالیز FTIR به کمک دستگاه UNICAM/MATTSON 1000 انجام پذیرفت.

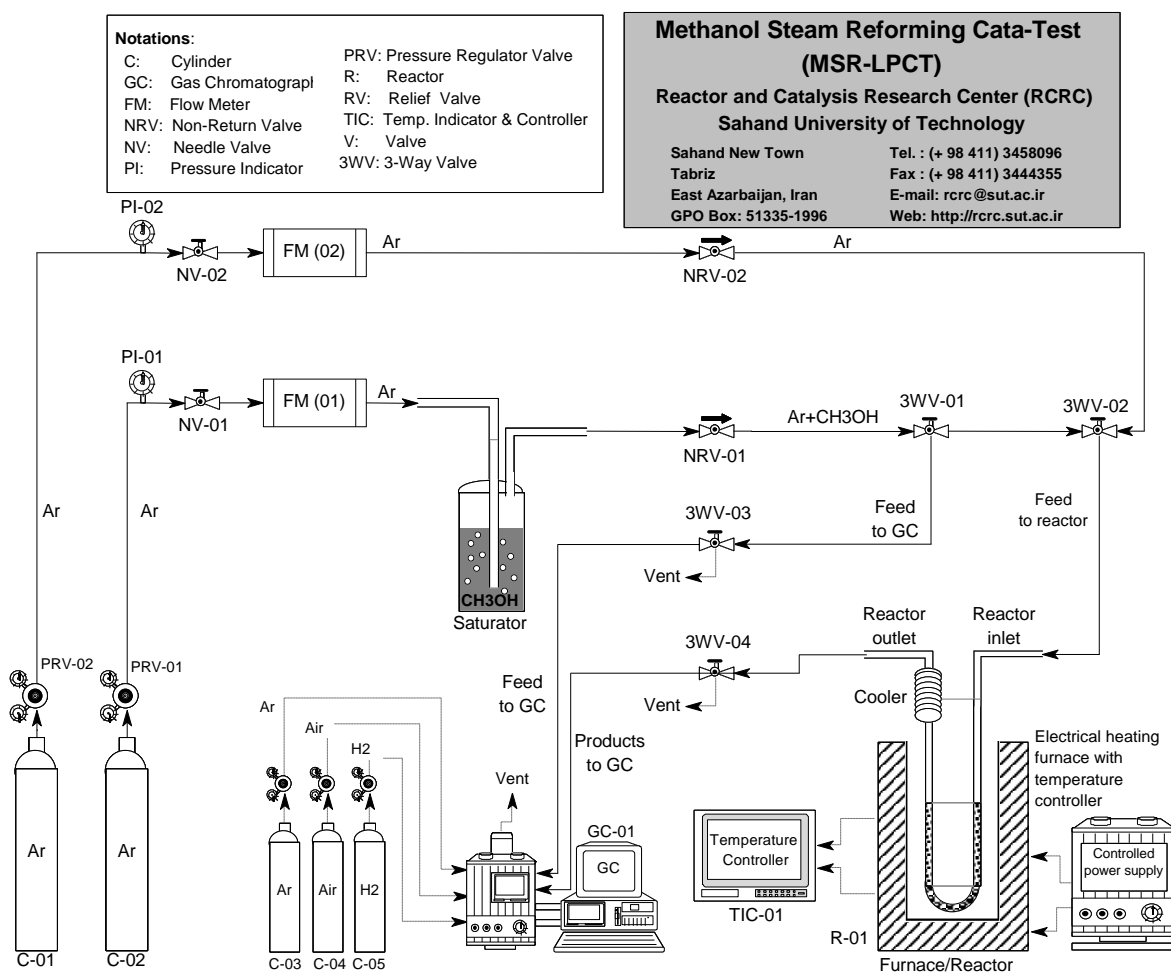
### ۲-۴- روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیستهای سنتزی:

شکل ۲ سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی را نشان می‌دهد. فرآیند ریفرمینگ متانول در فشار اتمسفری و در یک میکرو راکتور U شکل با قطر داخلی ۵ mm انجام شد. گاز آرگون پس از عبور از داخل حباب ساز حاوی متانول، وارد

راکتور می‌شود. قبل از شروع فرآیند، نانوکاتالیست‌ها تحت جریان گاز حاوی ۱۵٪ هیدروژن به مدت ۳ ساعت احیاء شدند. نسبت خوراک آب به متانول ۱/۵ (مولی) در نظر گرفته شد. دمای فرآیند بین ۱۶۰-۳۰۰°C بود. GHSV مورد استفاده ۱۰۰۰۰ cm<sup>3</sup>/g.h می‌باشد. محصولات خروجی راکتور با استفاده از دستگاه کراماتوگرافی گازی (GC Chrom، ساخت شرکت طیف گستر ایران) مجهز به آشکارسازهای FID و TCD و ستون PLOT-U، مورد آنالیز قرار گرفت.



شکل ۱. سنتز احتراقی نانوکاتالیست CuO(30)/ZnO(50)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20) با استفاده از ماده اولیه AIOOH و نیترات.



شکل ۲. سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست  $\text{CuO}(30)/\text{ZnO}(50)/\text{Al}_2\text{O}_3(20)$  برای تولید هیدروژن با استفاده از ریفورمینگ متانول در حضور بخار.

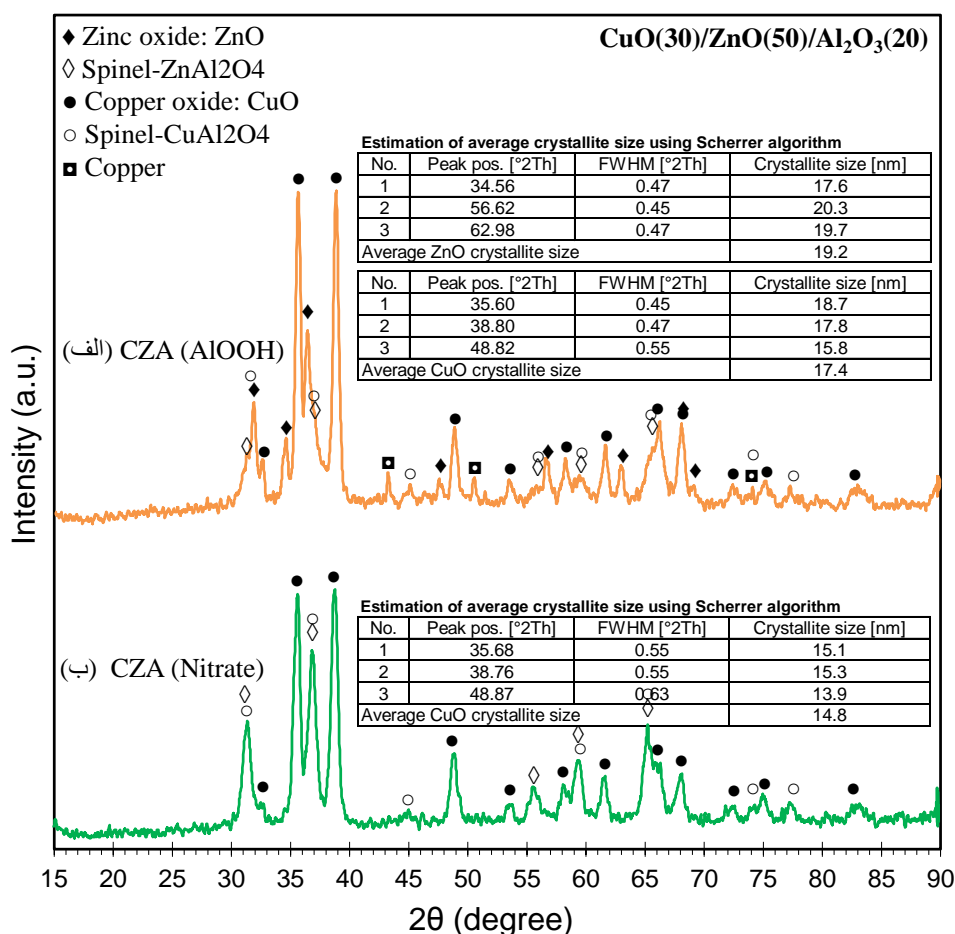
### ۳- نتایج و بحث:

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

##### ۳-۱-۱- آنالیز XRD:

برای بررسی میزان بلورینگی نانوکاتالیستهای سنتزی از آنالیز XRD استفاده شد که نتایج حاصله در شکل ۳ دیده می-شود. پیکهای شاخص  $\text{CuO}$  (JCPDS 01-080-1268) در  $2\theta=35.6, 38.9^\circ$  با اندیسهای میلر (۱ ۱ ۱) و (۱ ۱ ۱) در هر دو نمونه قابل رویت است ولی در کاتالیست CZA(Nitrate) شدت این پیکها کاهش یافته و پهن تر شده است. پیکهای شاخص  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (JCPDS 01-071-0966) در  $2\theta=31.3, 36.9^\circ$  با اندیسهای میلر (۳ ۱ ۱) و (۲ ۲ ۰) در هر دو نمونه قابل مشاهده می-باشد ولی در کاتالیست CZA(Nitrate) از میزان بلورینگی این ترکیب کاسته شده است، بررسیها نشان داده است که تشکیل کامل فاز کریستالی  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  در دمای  $600^\circ\text{C}$  رخ می-دهد [۲۶]، از این رو با توجه به کلسیناسیون نانوکاتالیستها در دمای  $400^\circ\text{C}$  کاهش بلورینگی پیکهای شاخص این ترکیب دور از انتظار نمی-باشد. همچنین پیکهای

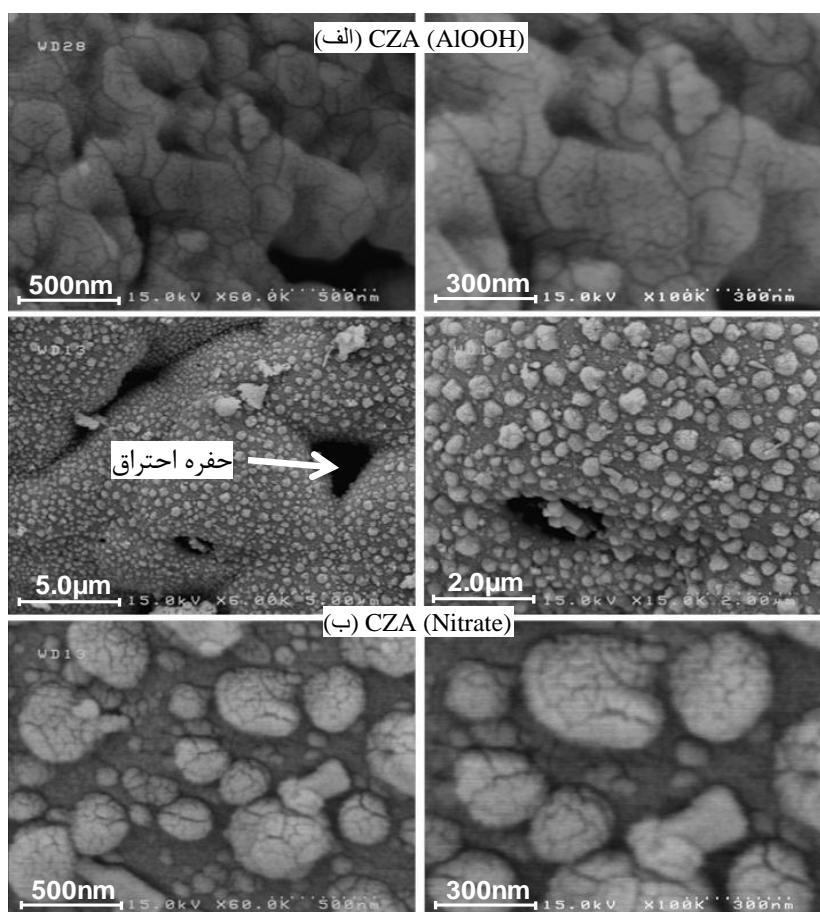
شاخص Cu (JCPDS 01-085-1326) در  $2\theta=43.3, 50.5^\circ$  با اندیس‌های میلر (۲۰۰) و (۱۱۱) در کاتالیست CZA(Nitrate) تشکیل نشده است، علاوه بر این در این نمونه پیک‌های شاخص ZnO (JCPDS 01-076-0704) در  $2\theta=31.7, 36.2^\circ$  با اندیس‌های میلر (۱۰۰) و (۱۰۱) مشاهده نشده است ولی شدت پیک‌های شاخص  $ZnAl_2O_4$  (JCPDS 00-005-0669) افزایش یافته است و این نشان می‌دهد که در نانوکاتالیست CZA(AIOOH) بیشتر فاز کریستالی ZnO، ولی در کاتالیست CZA(Nitrate) تنها فاز کریستالی  $ZnAl_2O_4$  تشکیل شده است. از مقایسه کلی نتایج آنالیز XRD و روابط شرر برای هر دو نانوکاتالیست، اینگونه برداشت می‌شود که در کاتالیست CZA(Nitrate) پیک‌های شاخص ترکیبات آن نسبت به نانوکاتالیست CZA(AIOOH)، پهن‌تر شده و این به معنای ریزتر شدن ذرات کریستالی آن می‌باشد، بررسی تاثیر این کاهش اندازه بر اندازه ذرات نانوکاتالیست سنتزی را می‌توان در نتایج آنالیز FESEM مشاهده نمود. تشکیل نشدن برخی از پیک‌های شاخص عناصر و ترکیبات یا کاهش یافتن شدت پیک‌های آن‌ها در کاتالیست CZA(Nitrate)، می‌تواند ناشی از ساختار بی شکل یا تشکیل نشدن فاز کریستالی آن‌ها باشد، بررسی این احتمال را می‌توان با آنالیز EDX انجام داد.



شکل ۳. آنالیز XRD نانوکاتالیست  $CuO(30)/ZnO(50)/Al_2O_3(20)$  سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت: (الف) CZA(AIOOH) و (ب) CZA (Nitrate).

## ۳-۱-۲- آنالیز FESEM:

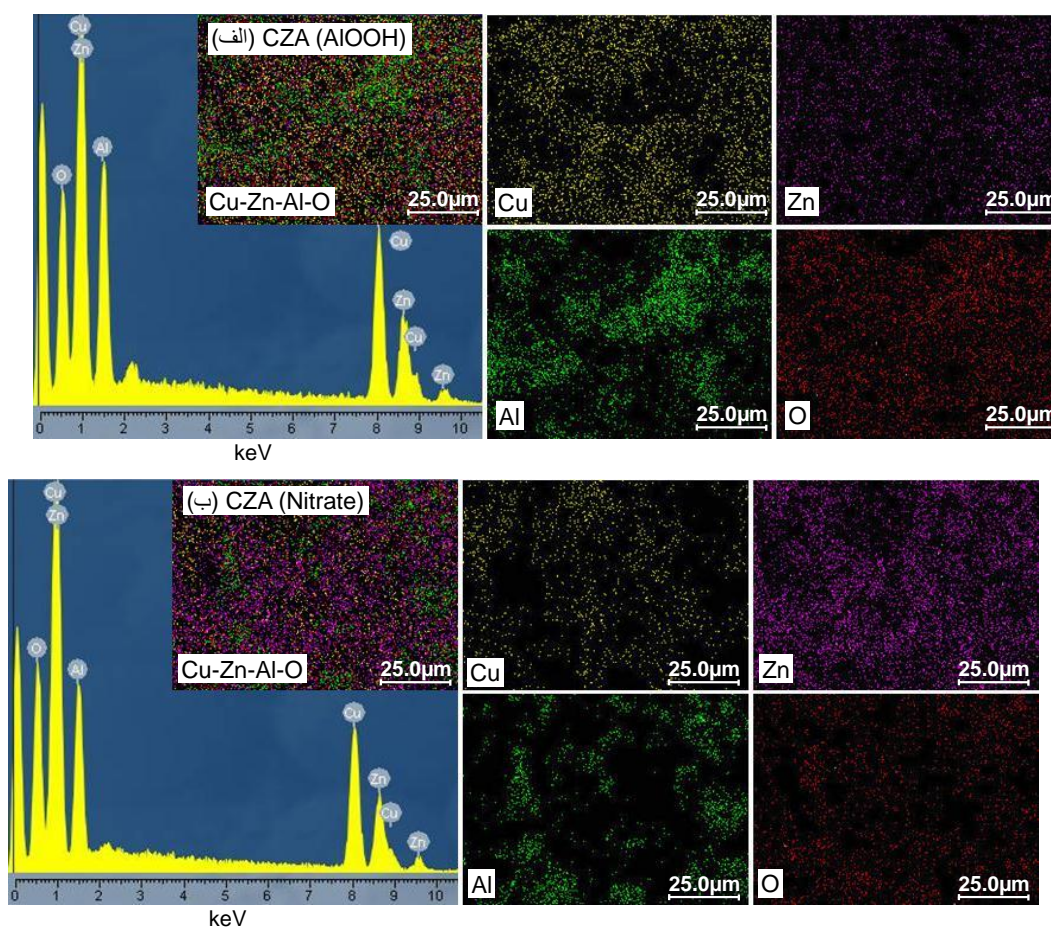
شکل ۴ تصویر FESEM مربوط به نانوکاتالیست  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود در نانوکاتالیست  $\text{CZA}(\text{AlOOH})$  حفرات بیشتری نسبت به کاتالیست  $\text{CZA}(\text{Nitrate})$  ایجاد شده است و این امر می‌تواند بر بهبود سطح موثر نانوکاتالیست  $\text{CZA}(\text{AlOOH})$  تاثیرگذار باشد. اما در کاتالیست  $\text{CZA}(\text{Nitrate})$  با توجه به استفاده از پیش ماده نیترات و ثابت بودن نسبت اوره به نیترات، میزان اوره مصرفی افزایش می‌یابد و این امر باعث می‌گردد تا میزان گازهای احتراقی بیشتر باشد و متعاقباً حفرات موثرتری حاصل شود، حفرات حاصله امکان دسترسی به درون نانوکاتالیست را افزایش می‌دهند. از سویی دیگر مورفولوژی سطح کاتالیست  $\text{CZA}(\text{Nitrate})$  از توزیع مناسب‌تری برخوردار بوده و امکان دسترسی به نقاط سطحی نانوکاتالیست را نسبت به نانوکاتالیست  $\text{CZA}(\text{AlOOH})$ ، افزایش می‌دهد. همانطور که در مقدمه اشاره شد یکی از اثرات مثبت سنتز احتراقی توزیع همگن ذرات می‌باشد، که تصاویر FESEM نانوکاتالیست‌های سنتزی، آن را تایید نمود. از بررسی تصاویر و نتایج آنالیزهای FESEM و XRD انتظار می‌رود که، کاتالیست  $\text{CZA}(\text{Nitrate})$  دارای عملکرد بهتری نسبت به نانوکاتالیست  $\text{CZA}(\text{AlOOH})$  در مرحله تست فرآیندی باشد.



شکل ۴. آنالیز FESEM نانوکاتالیست  $\text{CuO}(30)/\text{ZnO}(50)/\text{Al}_2\text{O}_3(20)$  سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت: (الف)  $\text{AlOOH}$  و (ب) نیترات.

۳-۱-۳- آنالیز EDX:

از آنالیز EDX برای بررسی توزیع فلزات بکار رفته در نانوکاتالیست سنتزی  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  استفاده گردید که نتایج آن در شکل ۵ قابل مشاهده است. همانطور که ملاحظه می‌شود نانوکاتالیست  $\text{CZA}(\text{AlOOH})$  مس و آلومینیوم مقادیر بیشتری بر روی سطح دارند در حالی که، در کاتالیست  $\text{CZA}(\text{Nitrate})$  از مقدار این فلزات کاسته شده و مقدار روی افزایش پیدا کرده است. از آنجایی که آنالیز EDX آنالیز سطحی می‌باشد، از مقایسه‌ی آن با آنالیز XRD می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که، که تشکیل نشدن فاز  $\text{Cu}$  باعث گردیده که از میزان این عنصر دیده شده در کاتالیست  $\text{CZA}(\text{Nitrate})$  در آنالیز EDX کاهش یابد. همچنین مشاهده می‌شود که در هر دو نمونه در مورد عنصر  $\text{Al}$  کلوخه شدن و آگلومر شدن رخ داده است و در نانوکاتالیست  $\text{CZA}(\text{AlOOH})$  این موضوع بیشتر رخ داده است و این عامل می‌تواند تاثیر منفی بر عملکرد کاتالیست بگذارد چرا که  $\text{Al}$  بر پیوند بین  $\text{CuO}-\text{ZnO}$  تاثیر منفی می‌گذارد و از فعالیت نانوکاتالیست می‌کاهد. ولی در مورد سایر عناصر توزیع خوبی از عناصر دیده می‌شود.



شکل ۵. آنالیز EDX نانوکاتالیست  $\text{CuO}(30)/\text{ZnO}(50)/\text{Al}_2\text{O}_3(20)$  سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت: (الف)  $\text{AlOOH}$  و (ب) نیترات.

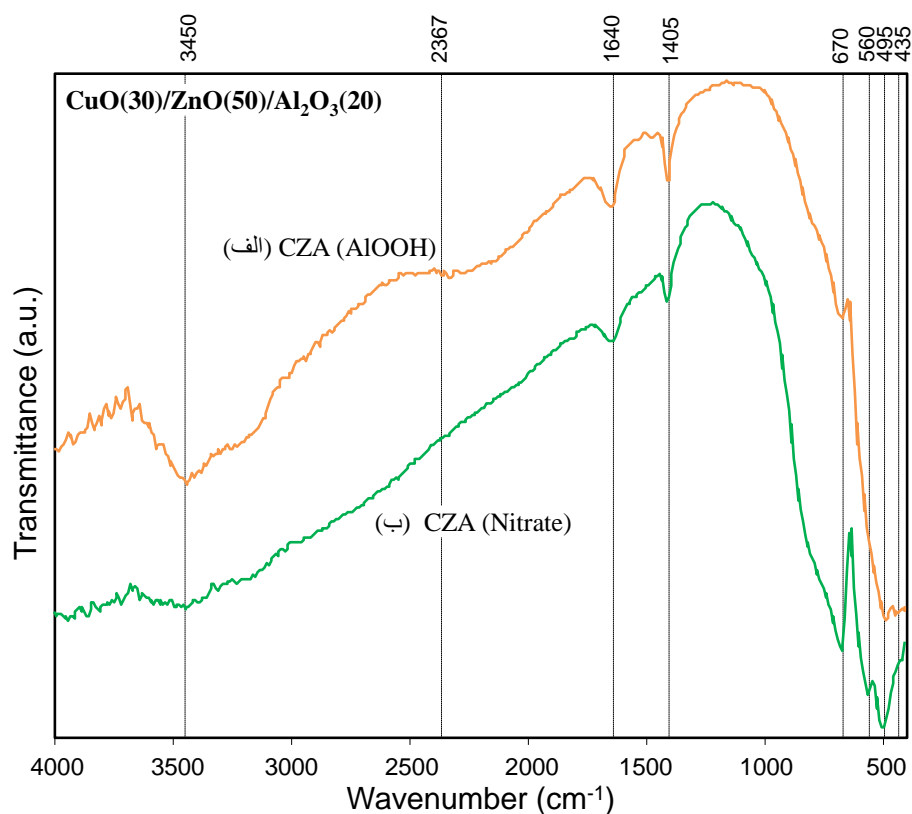


## ۳-۱-۴- آنالیز سطح ویژه BET:

برای اندازه گیری سطح مخصوص نانوکاتالیست‌های سنتزی از آنالیز BET استفاده شد. قبل از انجام آنالیز نمونه‌ها برای مدت ۳۰ دقیقه و در دمای °C ۲۰۰ گاز زدایی شده‌اند. فرآیند جذب در دمای ۷۷K و فرآیند دفع در دمای اتاق توسط دستگاه Quantachrome ChemBet 3000 صورت گرفته است. نتایج بدست آمده نشان داد که مساحت سطح کاتالیست‌های CZA(Nitrate) و CZA(AlOOH) به ترتیب برابر است با  $24/2 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $5/0 \text{ m}^2/\text{g}$ . همانطور که در آنالیز FESEM نیز مشاهده شد در CZA(AlOOH) حفرات بیشتری نسبت به CZA(Nitrate) ایجاد شده بود و این امر باعث افزایش سطح موثر نانوکاتالیست شده است. استفاده از روش احتراقی برای سنتز نانوکاتالیست‌ها تاثیر مثبت آلوده‌نا را برای افزایش سطح موثر نانوکاتالیست‌ها را تحت تاثیر قرار داده است و باعث کاهش سطح موثر نانوکاتالیست‌ها گردیده است.

## ۳-۱-۵- آنالیز FTIR:

شکل ۶ نتایج آنالیز FTIR بر روی نانوکاتالیست‌های سنتزی را نشان می‌دهد. نوارهای جذب  $670-435 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده اکسیدهای فلزی هستند، نوار جذب  $435 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوند O-Cu-O می‌باشد [۲۷]. نوار جذب  $670$  و  $560 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوند Al-O می‌باشد [۲۸]. نوار جذب  $495 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوند Zn-O می‌باشد [۲۹]. در حالت کلی هر دو طیف مشابه بوده و تنها در محدوده  $670-435 \text{ cm}^{-1}$  متفاوت هستند، همانطور که تحقیقات نشان داده است، اختلاف در فازهای کریستالی تشکیل شده نه تنها در آنالیز XRD بلکه در آنالیز FTIR نیز مشخص می‌باشد [۳۰]. پیک های قرار گرفته در موقعیت ۱۴۰۵، ۱۶۴۰ و  $3450 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به مدهای خمشی، ترکیب کششی متقارن و نامتقارن آب‌های جذب شده سطحی و گروه‌های عاملی و هیدروکسیلی می‌باشد [۳۱، ۳۲]. با توجه به حضور همیشگی آب سطحی در ساختار نانوکاتالیست‌ها حتی پس از کلسینه شدن، حضور پیک‌های آن دور از انتظار نمی‌باشد.

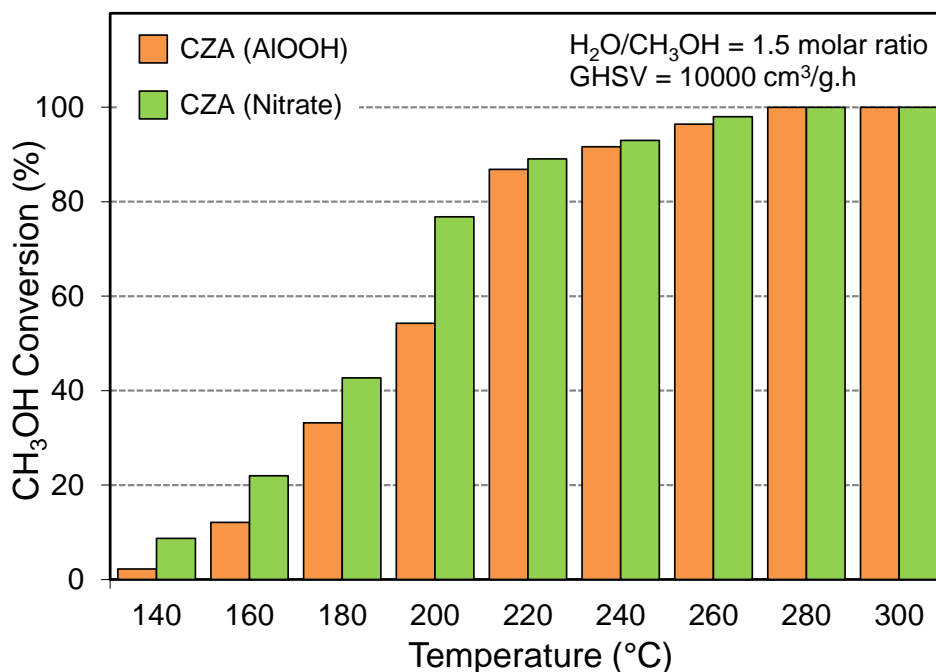


شکل ۶. آنالیز FTIR نانوکاتالیست CuO(30)/ZnO(50)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20) سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت: (الف) AlOOH و (ب) نیترات.

### ۳-۲- ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در تولید هیدروژن:

### ۳-۲-۱- مقایسه عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در تبدیل متانول:

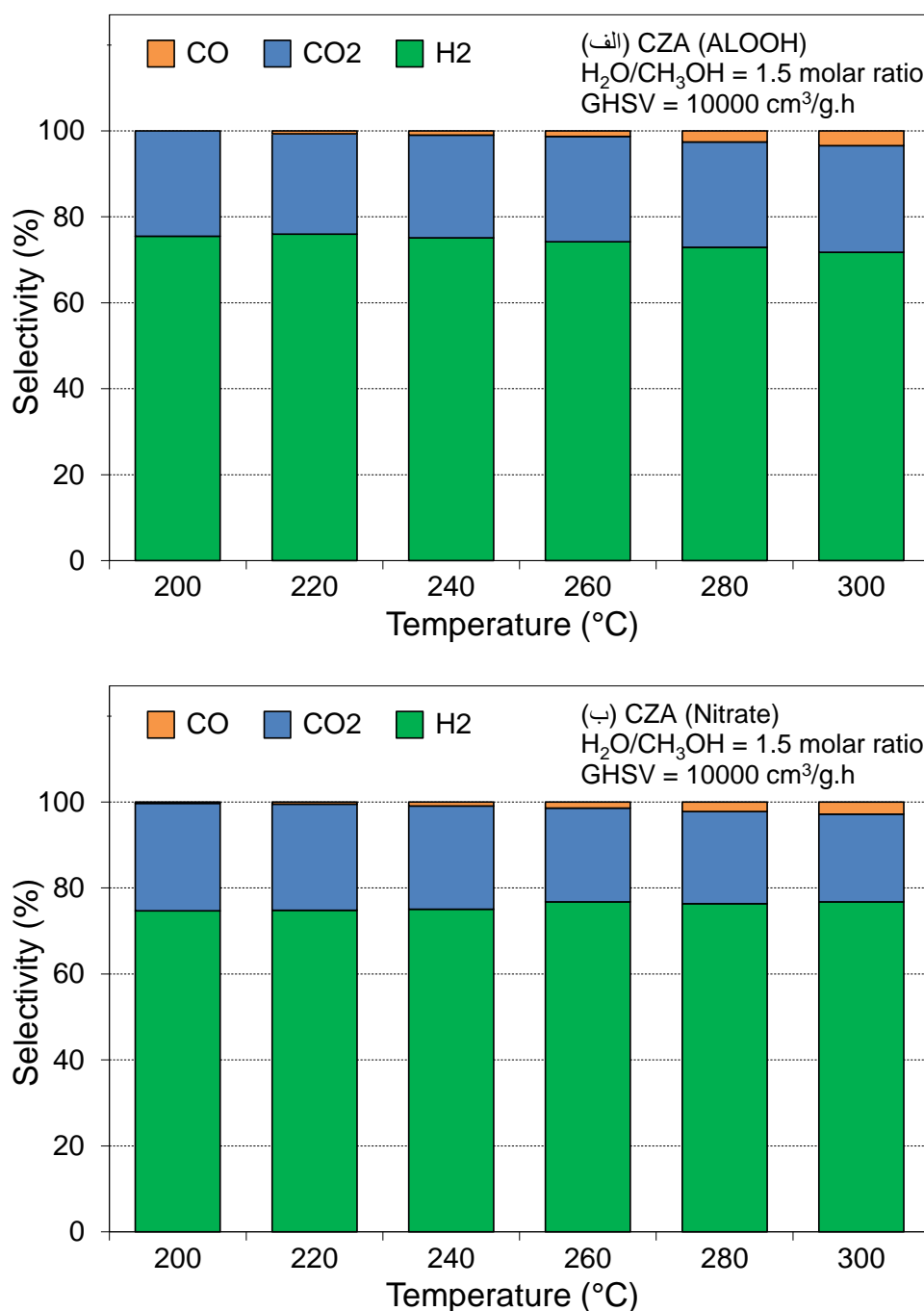
میزان درصد تبدیل هر دو نانوکاتالیست در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که در تصاویر FESEM مشاهده شد، توزیع مناسب و ریز ذرات بر روی سطح کاتالیست CZA(Nitrate) و حفرات حاصل از احتراق در این نمونه امکان دسترسی مناسب به سایت‌های درونی و سطحی نانوکاتالیست را فراهم کرده و باعث افزایش میزان تبدیل در این نمونه شده است. البته نانوکاتالیست CZA(AlOOH) نیز به دلیل داشتن سطح موثر بالا و حفرات حاصل از احتراق دارای میزان تبدیل خوبی می‌باشد.



شکل ۷. مقایسه تبدیل متانول روی نانوکاتالیست  $\text{CuO}(30)/\text{ZnO}(50)/\text{Al}_2\text{O}_3(20)$  سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت.

### ۳-۲-۲- مقایسه عملکرد نانوکاتالیست سنتزی در توزیع محصولات:

در شکل ۸ مقایسه نمودارهای انتخاب پذیری و توزیع محصولات فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آورده شده است. تولید هیدروژن بیشتر بعنوان سوخت پیل‌های سوختی و کاهش میزان تولید CO به عنوان آلوده کننده کاتالیست پیل‌های سوختی از اهمیت بالایی برخوردار است. همانطور که در مقدمه اشاره شد پیوند میان CuO-ZnO بعنوان پیوندی تاثیر گذار در کاتالیست CZA مطرح می‌باشد و آلومینا بر این پیوند تاثیر منفی دارد. بر اساس نتایج آنالیز EDX، کاتالیست CZA(Nitrate) نسبت به نانوکاتالیست CZA(AlOOH) در مورد عنصر Zn از توزیع مناسب‌تری بر روی سطح برخوردار بوده و میزان عنصر Al بر روی سطح آن کمتر می‌باشد، همچنین آنالیز XRD نشان داد اندازه کریستالی کاتالیست CZA(Nitrate) کوچکتر می‌باشد. تاثیر منفی عنصر Al بر روی پیوند CuO-ZnO تاثیر منفی می‌گذارد باعث گردیده است تا میزان هیدروژن تولیدی در این نانوکاتالیست نسبت به کاتالیست CZA(Nitrate) کمتر و همچنین میزان CO تولیدی آن بیشتر باشد، اما نانوکاتالیست CZA(AlOOH) به دلیل داشتن سطح موثر بالاتر و توزیع مناسب عنصر Cu بر روی سطح بر اساس نتایج آنالیز EDX توانسته است تا حدی تاثیر منفی عنصر Al را رفع کرده و از میزان هیدروژن تولیدی مناسبی برخوردار باشد. بررسی‌های ترمودینامیکی واکنش معکوس گاز-آب نشان داده است، که با افزایش دما انجام پذیری این واکنش افزایش می‌یابد، از این رو میزان CO تولیدی در هر دو کاتالیست با افزایش دما، بیشتر شده است [۳۳].

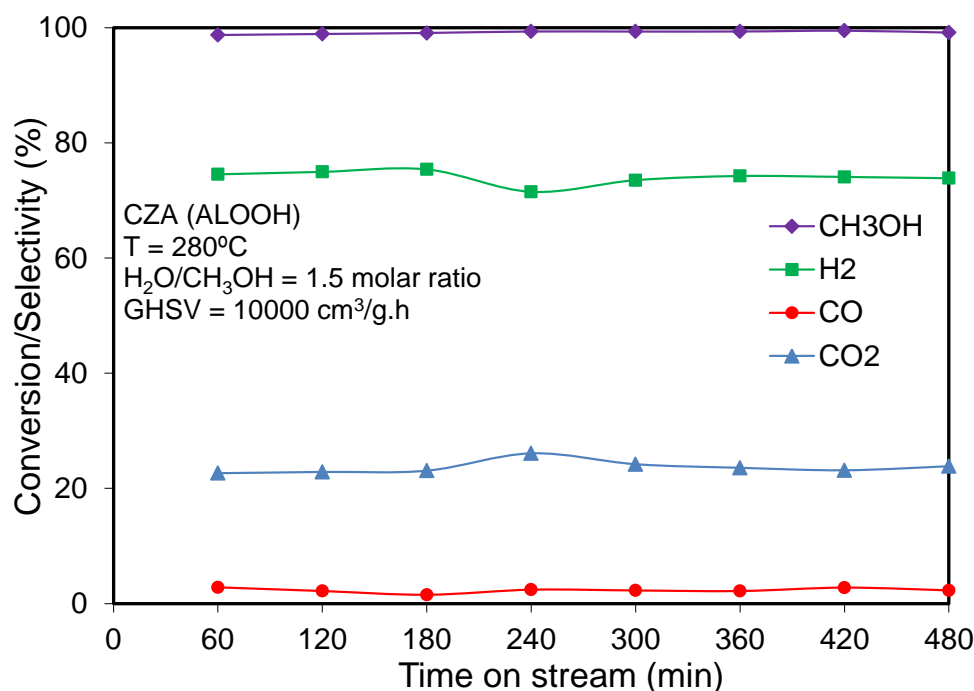


شکل ۸. مقایسه توزیع محصولات روی نانوکاتالیست  $CuO(30)/ZnO(50)/Al_2O_3(20)$  سنتزی با استفاده از ماده اولیه متفاوت: (الف)  $AlOOH$  و (ب) نیترات.

### ۳-۲-۳- عملکرد پایداری نانوکاتالیست سنتزی در تبدیل متانول:

نتایج بررسی تست پایداری نانوکاتالیست  $CZA(AlOOH)$  برای مدت زمان ۴۸۰ min در شکل ۹ نشان داده شده است. مطابق این شکل نانوکاتالیست  $CZA(AlOOH)$  فعالیت خود را در طول زمان مذکور حفظ کرده است. همانطور که در مقدمه ذکر شد، استفاده از آلومینا باعث بهبود پایداری نانوکاتالیست  $CuO/ZnO/Al_2O_3$  می‌شود و از کلوخه شدن ذرات  $Cu$  در دمای

فرآیندی خودداری می‌کند، از سویی دیگر با توجه به نتایج آنالیز XRD، تشکیل شدن ترکیب  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  که ناشی از برقراری پیوندی قوی مابین فلز مس و آلومینا می‌باشد، باعث می‌گردد تا کک گرفتگی فلز مس کاهش یابد و این امر باعث بهبود پایداری نانوکاتالیست گردد [۲۶]. همچنین توانایی سنتز احتراقی اوره- نیترات در تولید ساختاری همگن و نانومتری، بر پایداری نانوکاتالیست موثر می‌باشد.



شکل ۹. عملکرد پایداری نانوکاتالیست  $\text{CuO}(30)/\text{ZnO}(50)/\text{Al}_2\text{O}_3(20)$  سنتزی با استفاده از ماده اولیه AIOOH.

#### ۴- نتیجه گیری:

در این مقاله نانوکاتالیست  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  با استفاده از روش احتراقی سنتز شد و در فرآیند تولید هیدروژن با استفاده از ریفورمینگ متانول مورد ارزیابی قرار گرفت. نانوکاتالیست با آلومینای نیترات بنیان، دارای بالاترین میزان تولید هیدروژن و تبدیل متانول و کمترین میزان CO تولیدی نسبت به نانوکاتالیست با آلومینای AIOOH بنیان می‌باشد. نتایج آنالیز XRD نشان داد که بلورینگی اکسیدهای مس در نانوکاتالیست با آلومینای نیترات بنیان کاهش می‌یابد و پیک‌های شاخص مس و اکسید روی مشاهده نمی‌شود، همچنین آنالیز FESEM نشان داد که ذرات نانوکاتالیست با آلومینای نیترات بنیان از توزیع مناسبی نسبت به نانوکاتالیست با آلومینای AIOOH بنیان برخوردار است. از نتایج آنالیز EDX اینگونه برداشت شد که کاهش بلورینگی ترکیبات در نانوکاتالیست با آلومینای نیترات بنیان ناشی بی شکل بودن آن نمی‌باشد، بلکه موید آن است که این ترکیبات تشکیل نشده است. نتایج آنالیز BET نشان داد که، نانوکاتالیست با آلومینای AIOOH بنیان دارای سطح موثر بالاتری می‌باشد.

## ۵- تشکر و قدردانی:

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

## ۶- مراجع:

- [1] V. Agarwal, S. Patel and K. K. Pant, *Appl. Catal. A*, **279** (2005)155.
- [2] H. Lorenz, W. Jochum, B. Klötzer, M. Stöger-Pollach, S. Schwarz, K. Pfaller and S. Penner, *Appl. Catal. A*, **347** (2008) 34.
- [3] D. Swierczynski, C. Courson and A. Kiennemann, *Chem. Eng. Process.* **47** (2008) 508.
- [4] S. D. Jones, L. M. Neal and H. E. Hagelin-Weaver, *Appl. Catal. B*, **84** (2008) 642.
- [5] B. Lindström, L. J. Pettersson and P. Govind Menon, *Appl. Catal. A*, **234** (2002)125.
- [6] P. P. C. Udani, P. V. D. S. Gunawardana, H. C. Lee and D.H. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 7655.
- [7] A. Iulianelli, T. Longo and A. Basile, *J. Membr. Sci.* **323** (2008) 240.
- [8] S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J.M. Sousa and A. Mendes, *Appl. Catal. B*, **99** (2010) 43.
- [9] J. P. Breen and J. R. H. Ross, *Catal. Today*, **51** (1999), 533.
- [10] N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa and N. Takezawa, *Appl. Catal.A*, **125** (1995) 157.
- [11] N. Takezawa and N. Iwasa, *Catal. Today*, **36** (1997)56.
- [12] K. I. Chiu, F. I. Kwong and D. H. L. Ng, *Curr. App. Phys.* **12** (2012) 1195.
- [13] G. Huang, B. J. Liaw, C. J. Jhang and Y. Z. Chen, *Appl. Catal. A*, 358 (2009)7.
- [14] S. D. Jones and H. E. Hagelin-Weaver, *Appl. Catal. B*, **90** (2009) 195.
- [15] S. T. Yong, C. W. Ooi, S. P. Chai and X. S. Wu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (2013) 9541.
- [16] Y. Nitta, O. Suwata, Y. Ikeda, Y. Okamoto and T. Imanaka, *Catal. Lett.* **26** (1994) 345.
- [17] J. P. Shen and C. Song, *Catal. Today*, **77** (2002) 89.
- [18] H. Agarás, G. Cerrella and M. A. Laborde, *Appl. Catal.* **45** (1988) 53.
- [19] T. Valdés-Solís, G. Marbán and A. B. Fuertes, *Catal. Today*, **116** (2006) 354.
- [20] R. Khoshbin and M. Haghghi, *Chinese J. Inorg. Chem.* **28** (2012) 1967.
- [21] J. Li, Y. Wu, Y. Pan and J. Guo, *Ceram. Int.* **33** (2007) 363.
- [22] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco and V. Specchia, *Catal. Today*, **83** (2003) 211.
- [23] A. K. Alves, C. P. Bergmann and F. A. Berutti, *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*, Springer, 2013.
- [24] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos and T. Ioannides, *Catal. Commun*, **5** (2004) 231.
- [25] H. J. Kim, T. G. Kim, J. J. Kim, S. S. Park, S. S. Hong and G. D. Lee, *J. Phys. Chem. Solids*, **69** (2008) 1521.
- [26] M. Salavati-Niasari, F. Davar and M. Farhadi, *J Sol-Gel Sci Technol.* **51** (2009) 48.
- [27] C. M. Hung, *Powder Technol.* **196** (2009) 61.
- [28] M. Turco, G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, G. Ramis and G. Busca, *J. Catal.* **228** (2004) 43
- [29] Y. Lee, C. Yang, H. Huang, S. Hu, J. Lee, C. Cheng, C. Huang, M. Tsai and H. Kuang, *J. Lumin.* **130** (2010) 1756.
- [30] N. Rahemi, M. Haghghi, A. A. Babaluo, M.F. Jafari and P. Estifae, *J. Ind. Eng. Chem.* **19** (2013) 1566.
- [31] J. Sá and J. A. Anderson, *Appl. Catal. B*, **77** (2008) 409.
- [32] R. Khoshbin, M. Haghghi and N. Asgari, *Mater. Res. Bul.* **48** (2013) 767.
- [33] M. Haghghi, Z. q. Sun, J. h. Wu, J. Bromly, H. L. Wee, E. Ng, Y. Wang and D. k. Zhang, *Proc.Comb. Inst.* **31** (2007) 1983.