

اثر پایه اسپینلی بر عملکرد کاتالیست‌های فرآیند ریفورمینگ متانول برای تولید هیدروژن در راکتور بستر ثابت

یاسین خانی^۱، فرزاد بهادران^{۲*}، ناصر صفری^۱، سعید سلطانعلی^۲، جعفر صادق‌زاده اهری^۲ و اکبر زمانیان^۲

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

۲- پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱/۱۴

چکیده

در این مقاله عملکرد کاتالیست‌های $M/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $M/\text{ZnLaAlO}_4$ ($M=\text{Cu}, \text{Cu-Ni}$) در فرآیند ریفورمینگ متانول در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۳۵۰ °C و خوراک متانول با دبی $\text{GHSV } 11500 \text{ h}^{-1}$ در شرایط اتمسفری، در یک راکتور کوارتزی بستر ثابت بررسی شد. برای ارزیابی بهتر مساحت سطح، مورفولوژی و ساختار کریستالی کاتالیست‌های سنتزی توسط آنالیزهای ICP و TEM، BET، FESEM، FTIR و XRD و TPR مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاتالیست‌های دارای پایه اسپینلی ZnLaAlO_4 نسبت به کاتالیست‌های با پایه $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ دارای راندمان و فعالیت بالا، دمای احیای پایین و حجم حفرات بیشتر است این را می‌توان به وجود عناصر Al ، Zn ، La و تشکیل فاز مشترک این فلزات نسبت داد که نتیجه آن توزیع بهتر و مناسب‌تر ذرات فاز فعال بر روی کاتالیست پایه ZnLaAlO_4 است. به‌عنوان بزرگ‌ترین مزیت میزان گزینش‌پذیری نسبت به H_2 برای کاتالیست $\text{Cu-Ni}/\text{ZnLaAlO}_4$ حدود ۱۸٪ بیش از کاتالیست‌های تلقیح شده بر روی الومینا است.

کلمات کلیدی: سنتز احتراقی، کاتالیست، تبدیل متانول، هیدروژن، پایه اسپینلی

مقدمه

ایجاد شود [۱-۳]. استفاده از پیل‌های سوختی امکان دستیابی به یک منبع انرژی پاک را فراهم می‌کند [۴ و ۵]. عمده‌ترین مشکل در این راستا ذخیره‌سازی و ایجاد روشی ایمن برای انتقال هیدروژن است. از این‌رو، برای رفع این مشکل از تولید هیدروژن در محل مصرف می‌توان نام برد [۶]. بنابراین، به جهت تولید هیدروژن در محل می‌توان از فرآیند ریفورمینگ متانول (MSR) بهره برد.

با افزایش جمعیت و به تبع آن افزایش چشم‌گیر وسایل نقلیه، پدیده آلودگی هوا و مصرف بیش از حد منابع فسیلی مشکلات زیست‌محیطی زیادی را برای جوامع بشری به‌وجود آورده است. بنابراین، ضرورت دارد تا منابع جدید و عاری از آلاینده‌گی

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3547.2619) bahadoranf@ripi.ir

دوم، کاتالیست‌های عناصر گروه‌های ۸ تا ۱۰ جدول تناوبی هستند. مزیت عمده این کاتالیست‌ها نسبت به کاتالیست مس، پایداری دمایی است. اما این دسته از کاتالیست‌ها دارای فعالیت کم و میزان CO تولیدی زیادتری نسبت به کاتالیست مس هستند. در واقع، به کارگیری کاتالیست‌های حاصل از گروه‌های ۸ تا ۱۰ در کنار مس به جهت رفع ضعف پایداری کم کاتالیست مس، بسیار مناسب به نظر می‌رسد. البته برای بهبود عملکرد کاتالیست‌های مسی روش‌های مختلفی در منابع آمده است [۱۱-۱۷]. برخی از تحقیقات صورت گرفته بر استفاده از ارتقاءدهنده‌ها و پایه‌های کاتالیستی مختلف تاکید دارند و برخی دیگر به بررسی اثر روش سنتز کاتالیست اشاره دارند و کارایی کاتالیست‌های مسی را متأثر از سطح ویژه فلز، پراکندگی بالای فلز و کاهش اندازه فلز می‌دانند. مثلاً، روی اکسید (ZnO) دارای اثر هم‌افزایی بسیار مناسبی با مس است که نتیجه آن برهم‌کنش قوی بین مس و روی است، که عامل اصلی فعالیت بالای این کاتالیست‌ها است. افزودن Zn سبب کاهش دمای احیا شوندگی مس و همچنین ایجاد پراکندگی مناسب ذرات مس بر روی سطح کاتالیست می‌شود [۱۸-۲۰]. از دیگر عناصری که می‌توان به نقش با اهمیت آنها در کنار مس اشاره کرد، آلومینیم و نیکل است. وجود آلومینیم سبب تقویت مقاومت مکانیکی و حرارتی کاتالیست می‌شود که این امر سبب جلوگیری از کلوخگی ذرات مس می‌شود. همچنین، نیکل نیز نقش به‌سزایی در ارتقاء کیفیت کاتالیست مسی دارد و پخش‌شدگی و توزیع یکنواخت‌تر ذرات مس به بهترین نحوه ممکن میسر می‌شود [۲۱-۲۲]. و لانتانیم می‌تواند با اکسید نیکل و مس و اکسید آلومینیم ارتباط برقرار کنند باعث عدم تشکیل ترکیباتی نظیر آلومینات نیکل و مس شود. که نتیجه آن پراکندگی مناسب و کاهش اندازه گونه‌های فعال و کاهش تشکیل کک و افزایش فعالیت کاتالیست است [۲۹].

چرا که این فرآیند در حضور بخار آب بیشترین میزان هیدروژن را به دست می‌دهد. از طرفی، دمای عملیاتی برای فرآیند ریفرمینگ متانول در مقایسه با دیگر فرآیندهای ریفرمینگ، مانند ریفرمینگ متان در 500°C و اتانول در حدود 400°C ، بسیار پایین‌تر است [۷-۸]. به‌طور کلی، مکانیسم انجام فرآیند ریفرمینگ متانول در فرمول‌ها و شکل ۱ زیر گزارش شده است:



شکل ۱ شماتیکی از مکانیسم واکنش تبدیل متانول

تشکیل CO به‌عنوان محصول جانبی فرآیند ریفرمینگ، یکی از موانع اصلی در استفاده از فرآیند MSR است. چراکه CO در غلظت‌های بالاتر از ۱۰ ppm سبب مسمومیت کاتالیست قسمت آندی پیل سوختی (دما پایین) می‌شود. بنابراین، تلاش در جهت رفع این نقصان در فرآیند ریفرمینگ متانول از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۹-۱۰]. پس، می‌توان به این نکته اشاره کرد که کاتالیست این فرآیند باید دارای ویژگی‌های خاصی مانند فعالیت بالا، کمینه کردن میزان تشکیل CO، گزینش‌پذیری بالا نسبت به تولید هیدروژن و پایداری زیاد باشد. به جهت دستیابی به کاتالیستی با چنین ویژگی‌ها می‌توان کاتالیست فرآیند متانول را به دو دسته تقسیم کرد. دسته اول، کاتالیست‌های حاوی مس هستند. این کاتالیست‌ها در فرآیند ریفرمینگ متانول دارای فعالیت و میزان تبدیل بالایی هستند. اما ایجاد پدیده کلوخگی دمایی (یا همان سینترینگ) در دماهای بیش از 300°C برای فلز مس رخ می‌دهد که این پدیده نشان از ضعف وجود مس دارد. دسته

کاتالیست $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ استفاده شده است.

الف) سنتز پایه کاتالیست

برای ساخت پایه جدید LaZnAlO_4 با استفاده از $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ به صورت استوکیومتری و نسبت مولی یک به یک از نمک‌های ذکر شده به طور مجزا در آب دی‌یونیزه حل شده و در ادامه با هم مخلوط شده‌اند. سپس محلول آمونیاک به تدریج (قطره قطره) به مخلوط اضافه شده تا pH محلول به ۸ تا ۱۰ برسد. در مرحله بعد ژل حاصل بر روی استیرر در دمای اتاق قرار داده شد تا محلول حاصل خوب هم بخورد و نهایتاً مقدار مشخصی از گلسیرین به عنوان سوخت به ژل حاصله اضافه و در مرحله آخر نمونه در دمای 800°C به مدت ۱۰ h کلسینه شد [۲۳]. آنالیز ICP تاییدکننده مقدار و نسبت فلزات موجود در پایه است.

ب) سنتز کاتالیست‌ها

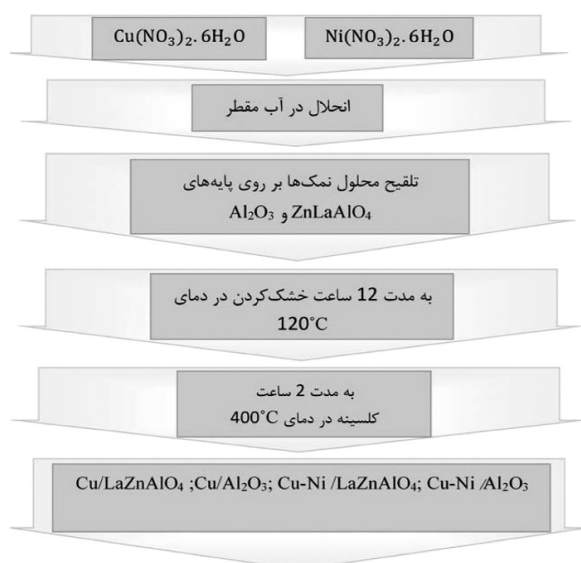
نمودار و شمای کلی مراحل سنتز نانو کاتالیست $\text{Cu-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Ni}/\text{ZnLaAlO}_4$, $\text{Cu}/\text{ZnLaAlO}_4$ در شکل ۲ آمده است.

در این پژوهش، با توجه به اهمیت نقش پایه در فرآیندهای کاتالیستی، پایه جدید اسپینلی ZnLaAlO_4 را که حاوی عناصر مهمی است و می‌تواند بر فعالیت کاتالیست ریفورمینگ متانول موثر باشد، سنتز و برای بررسی با استفاده از Cu و Ni-Cu به عنوان فلز فعال در فرآیند ریفورمینگ متانول در راکتور بستر ثابت مورد ارزیابی قرار داده شد. همچنین، برای مقایسه اثر پایه ZnLaAlO_4 عملکرد کاتالیست‌های $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ni}$ با کاتالیست‌های $\text{Cu}/\text{ZnLaAlO}_4$ و $\text{Cu-Ni}/\text{ZnLaAlO}_4$ توسط آزمون راکتوری از لحاظ فعالیت و گزینش‌پذیری در شرایط یکسان مقایسه گردید. نتایج حاصل از آنالیزهای BET، XRD، FTIR، FE-SEM، TPR و تست‌های راکتوری، به خوبی بیانگر نتایج این پایه کاتالیست در ریفورمینگ متانول است.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

جهت سنتز کاتالیست‌های از $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (مرک، آلمان، ۹۹٪) به عنوان منبع نیکل و $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (سیگما آلدریج، ۹۹٪) به عنوان منبع مس و از $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (مرک، آلمان) به عنوان پایه جهت ساخت



شکل ۲ شماتیکی از مراحل ساخت کاتالیست‌ها

فازهای مختلف فلز فعال است. قابلیت احیا نمونه‌های سنتزی، از دمای ۲۵ تا ۸۰۰ °C توسط آزمایش TPR با استفاده از دستگاه Micromeritics TPD-TPR 2900 System تعیین شد. سطح مخصوص و اندازه منافذ، حجم جذبی و واجدگی کاتالیست‌های سنتزی به روش BET و با دستگاه Micromeritics Instrument Corporation TriStar3020 مورد آنالیز قرار گرفت. برای این کار ابتدا نمونه‌ها در دمای ۳۰۰ °C به مدت ۱۲ h تحت خلا قرار گرفت سپس در دمای ۷۷/۳ K، جذب و واجذب نیتروژن کاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفت. طیف IR کاتالیست‌های سنتزی با استفاده از دستگاه Bruker Vertex80 در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ به دست آمد. اندازه و مورفولوژی کاتالیست‌ها نیز به کمک آنالیز FESEM با میکروسکوپ الکترونی (Zeiss 15KV) مورد بررسی قرار گرفت.

سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیست سنتزی در فرآیند ریفرمینگ متانول

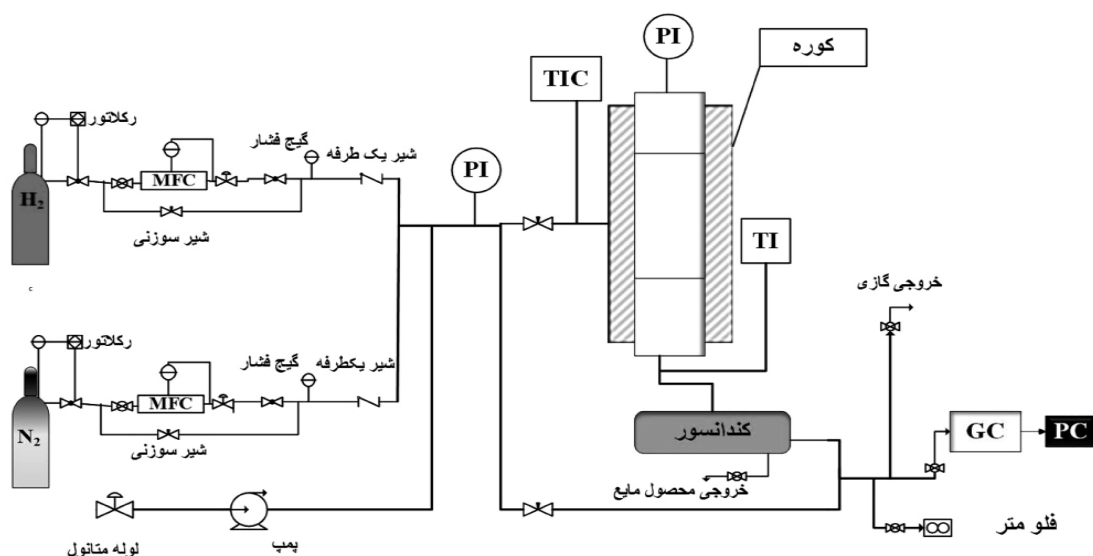
در شکل ۳ سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های Cu/Zn-، Cu-Ni/ZnLaAlO₄، Cu/Al₂O₃، Cu-Ni/Al₂O₃ و LaAlO₄ در فرآیند تبدیل متانول نشان داده شده است.

در تحقیق حاضر، به منظور سنتز کاتالیست Cu/Zn-، Cu-Ni/Al₂O₃؛ LaAlO₄؛ Cu-Ni/ZnLaAlO₄ و Cu/γ-Al₂O₃ ۱۰٪ وزنی فاز فعال مس و ۵٪ مس-۵٪ نیکل به روش تلقیح بر روی پایه اسپنلی ZnLaAlO₄ و آلومینا نشانده شده است. بنابراین ابتدا میزان مورد نظر از نمک‌های فلزات مورد نظر در مقداری آب دی‌یونیزه حل شده و به مدت ۳۰ min در دمای ۵۰ °C تحت اختلاط قرار گرفت. در ادامه با روش تلقیح خشک فلز فعال مس و مس-نیکل بر روی پایه ZnLaAlO₄ و γ-Al₂O₃ نشانده می‌شود. پس از تلقیح، کاتالیست به مدت ۱۲ hr در دمای ۱۲۰ °C در آون خشک و سپس به مدت ۲ hr در دمای ۴۰۰ °C در کوره کلسینه گردید. بعد از عملیات کلسیناسیون کاتالیست سنتز شده به شکل قرص مورد نظر شکل‌دهی داده شد.

روش‌های تعیین مشخصات کاتالیست‌ها

تعیین فاز موجود در پایه آلومینا و ZnLaAlO₄ کاتالیست‌های سنتزی به روش پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از پراش سنج INEL EQUINOX با لامپ ۳۰۰۰ با لامپ Cu Kα (λ=1.5406 Å) انجام گرفت. پیکهای مربوط به پایه آلومینا و ZnLaAlO₄ ساختار مختلف کریستال نیکل اکسید و مس در زوایای ۲θ از ۵° تا ۸۰° مشاهده شده‌اند.

هدف از آنالیز TPR بررسی دمای احیاءپذیری



شکل ۳ سامانه آزمایشگاهی برای انجام آزمایشات عملکرد کاتالیست در واکنش ریفرمینگ متانول با بخار آب

$$H_2 \text{ گزینش پذیری} = \frac{F_{H_2, out}}{F_{H_2, out} + F_{CO, out} + F_{CO_2, out}} * 100 \quad (5)$$

$$CO \text{ گزینش پذیری} = \frac{F_{CO, out}}{F_{CO, out} + F_{CO_2, out} + F_{H_2, out}} * 100 \quad (6)$$

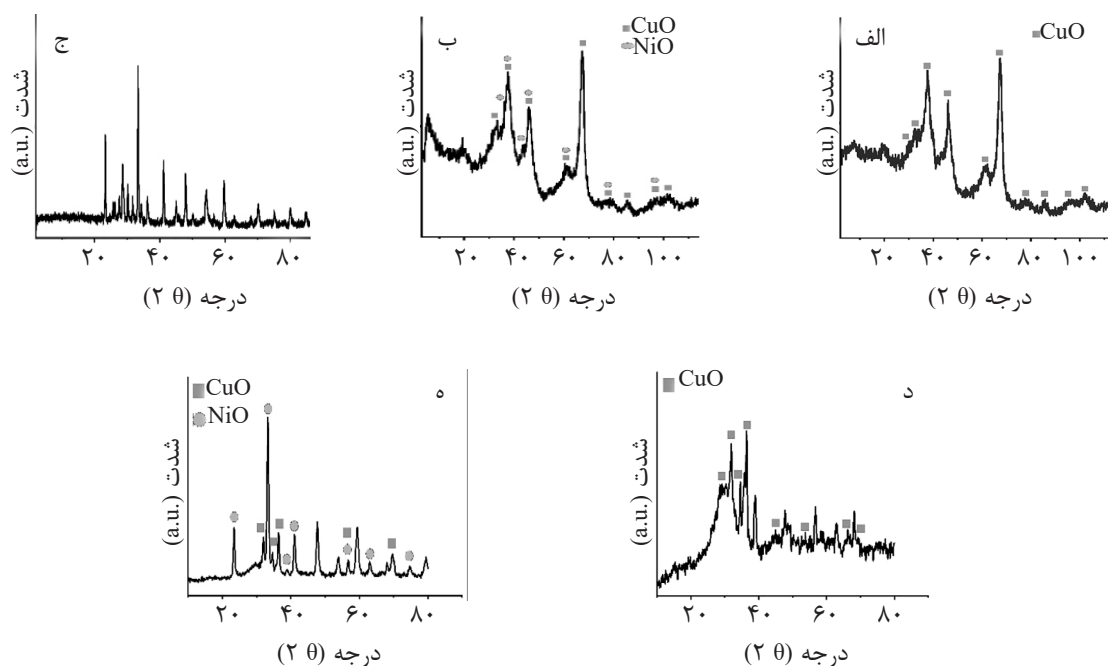
F = دبی جریان گازی خروجی و ورودی

بحث و نتایج

نمونه‌های سنتز شده با روش‌های XRD، TPR، BET، FESEM، TEM و IR مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند که در زیر به بررسی آنها پرداخته می‌شود. الگوی XRD کاتالیست‌های Cu/Al_2O_3 ، $Cu-Ni/Al_2O_3$ ، $Cu/ZnLaAlO_4$ و $ZnLaAlO_4$ در شکل ۴ قسمت (E) الگوی XRD مربوط به پایه $ZnLaAlO_4$ نشان داده شده است. شاخص‌ترین پیک برای پایه کاتالیستی $ZnLaAlO_4$ در $2\theta = 33.17^\circ$ ظاهر می‌شود و پیک‌های دیگر نیز در $2\theta = 23^\circ, 41^\circ, 47^\circ, 59^\circ$ قابل مشاهده هستند. آنچه باید مد نظر قرار بگیرد تفاوت آشکار پیک‌های ترکیب اسپینلی سنتز شده $ZnLaAlO_4$ با ترکیبات دیگری نظیر La_2O_3 و ZnO و اسپینل $ZnAl_2O_4$ است [۲۹ و ۳۰].

این سامانه به سه بخش تنظیم جریان قبل از واکنش، مجموعه راکتوری و سیستم آنالیز گازی قابل تفکیک است. فرآیند ریفرمینگ متانول با هر یک از کاتالیست‌ها در محدوده دمایی $200^\circ C$ تا $300^\circ C$ با دبی خوراک 11500 h^{-1} GHSV در شرایط اتمسفری و در یک راکتور کوارتزی با قطر ورودی $1/4 \text{ cm}$ و قطر خروجی $0/9 \text{ cm}$ انجام شد. دمای راکتور داخل کوره الکتریکی دارای مانیتورینگ دمایی با استفاده از یک ترموکوپل واقع در بستر کاتالیستی، قابل تنظیم و کنترل است. تمامی گازهای مورد نیاز برای تهیه گاز هیدروژن از کپسول‌های گازی با خلوص $99/99\%$ تامین گردید. مخلوط خوراک ورودی به بستر کاتالیست پس از تبخیر مایع، شامل گازهای $CH_3OH/H_2O/Ar$ با نسبت $1:1:2$ هستند (گاز Ar به‌عنوان رقیق کننده استفاده می‌شود). همچنین، مقادیر درصد تبدیل متانول و گزینش‌پذیری محصولات به‌صورت پیوسته با استفاده از نتایج یک کروماتوگراف گازی (Varian 3800) مجهز به TCD و FTD به کمک معادلات زیر محاسبه گردید:

$$\text{درصد تبدیل} = \frac{FCH_3OH_{in} - FCH_3OH_{out}}{FCH_3OH_{in}} * 100 \quad (4)$$



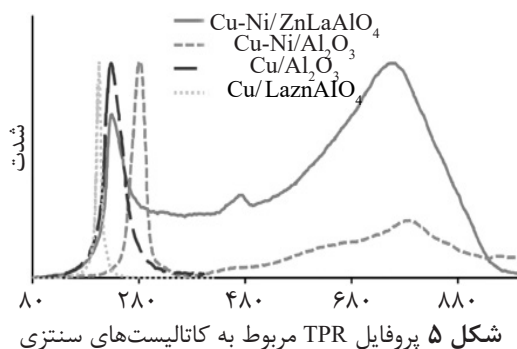
شکل ۴ الگوهای XRD کاتالیست‌های (الف) Cu/Al_2O_3 ، (ب) $Cu-Ni/Al_2O_3$ ، (ج) $Cu-Ni/LaZnAlO_4$ ، (د) $Cu/LaZnAlO_4$ ، (ه) $Cu-Ni/LaZnAlO_4$

نتایج به‌دست آمده از ارزیابی سطح ویژه کاتالیست‌های سنتز شده و پایه‌های $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، ZnLaAlO_4 در جدول ۱ نمایش داده شده است. مقایسه سطح ویژه آلومینای خالص با پایه ZnLaAlO_4 بعد قرار گرفتن در شرایط دمایی 1000°C به مدت ۱۲ h نشان داد که پایه آلومینا بعد قرار گرفتن در این شرایط بخش عمده سطح خود را از دست می‌دهد در حالی که پایه ZnLaAlO_4 این گونه نبوده و بخش عمده سطح خود را حفظ می‌کند و این نشان‌دهنده مقاومت دمایی بالای این پایه است. لازم به ذکر است که پایه آلومینا با این که سطح بالایی نسبت به پایه ZnLaAlO_4 دارد اما دارای حجم حفرات و سایز حفرات بسیار کمتری نسبت به ZnLaAlO_4 است که این امر موجب کارایی بالای پایه ZnLaAlO_4 می‌شود. زیرا وجود خلل و فرج و حفرات بر روی کاتالیست‌های سنتزی منجر به افزایش دسترسی به سایت‌های فعال کاتالیستی می‌گردد. لازم به ذکر است که افزودن فلز فعال موجب کاهش سطح شده که این را می‌توان به پر شدگی حفرات پایه نسبت داد. بنابراین پایه ZnLaAlO_4 به دلیل حجم حفرات بالا کاهش سطح کمتری نسبت به پایه آلومینا دارد. نتایج آنالیز TPR در شکل ۵ نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیست‌ها تحت تاثیر فاکتورهای متفاوتی از جمله طبیعت پایه و ارتقاء دهنده قرار دارد.

زیرا مقایسه الگوهای XRD مشخص ZnAl_2O_4 ، La_2O_3 ، ZnO و Al_2O_3 با ZnLaAlO_4 تایید می‌کند که الگوهای XRD برای این مورد یک اسپینل جدید و خاص است که متفاوت از اکسید بالا ذکر شده است. برای هر چهار نمونه می‌توان وجود پیک‌های شاخص مربوط به کریستال‌های اکسید مس و نیکل (فلزات فعال) کاتالیست‌ها در الگوی XRD ها مشاهده کرد. همچنین، می‌توان عدم مشاهده پیک مربوط به فاز اسپینل اکسید CuAl_2O_4 و NiAl_2O_4 را به عدم تشکیل یا مقدارهای کم آن نسبت داد [۲۹-۳۰]. با توجه به مطالعات گذشته، عدم تشکیل آن محتمل‌تر است، چرا که حداقل دمای لازم برای تشکیل فاز اسپینل 800°C است، در حالی که حداکثر دمایی که نمونه‌های سنتزی تحمل کرده‌اند، دمای کلسینه شدن 400°C است. برای مطالعه اندازه دانه‌های بلوری از معادله دبی-شِرر $d = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta$ استفاده شد که برای پایه و کاتالیست‌ها $\text{Cu}/\text{ZnLaAlO}_4$ ، $\text{Cu-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{Cu-Ni}/\text{ZnLaAlO}_4$ به ترتیب برابر $18/54$ ، $20/13$ ، $24/92$ ، $26/63$ nm به دست آمد. با توجه به این مطالب از آنالیز پراش اشعه ایکس می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست سنتز شده با پایه ZnLaAlO_4 دارای کریستال‌های مس اکسید و نیکل با پراکندگی بهتر با اندازه کوچک‌تر است که برای انجام فرآیند ریفرمینگ متانول نتیجه بهتری را نشان خواهد داد.

جدول ۱ سطح ویژه کاتالیست‌های سنتز شده

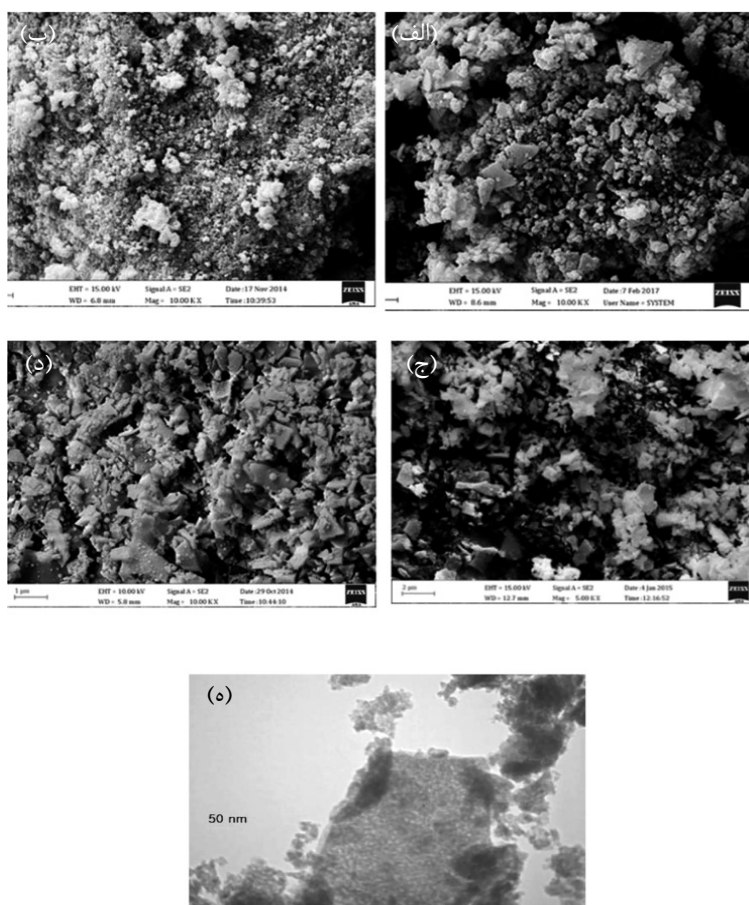
نمونه	BET سطح (m ² /g)	حجم منافذ (cm ³ /g)	اندازه منافذ (Å)	BET سطح (m ² /g) بعد قرار گرفت در دمای 1000°C به مدت ۱۲ h
ZnLaAlO_4	۵۳/۹	۰/۲۶	۳۵۱/۸	۴۱/۴
$\text{Cu-Ni}/\text{ZnLaAlO}_4$	۴۸/۲	۰/۲۴	۲۹۴/۱	-
$\text{Cu}/\text{ZnLaAlO}_4$	۴۶/۹	۰/۲۴	۲۹۱/۰	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	۱۲۰/۶	۰/۱	۸۵/۴	۱۰/۵
$\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	۹۵/۷	۰/۰۸	۷۶/۶	-
$\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	۹۸/۶	۰/۰۹	۸۰/۲	-



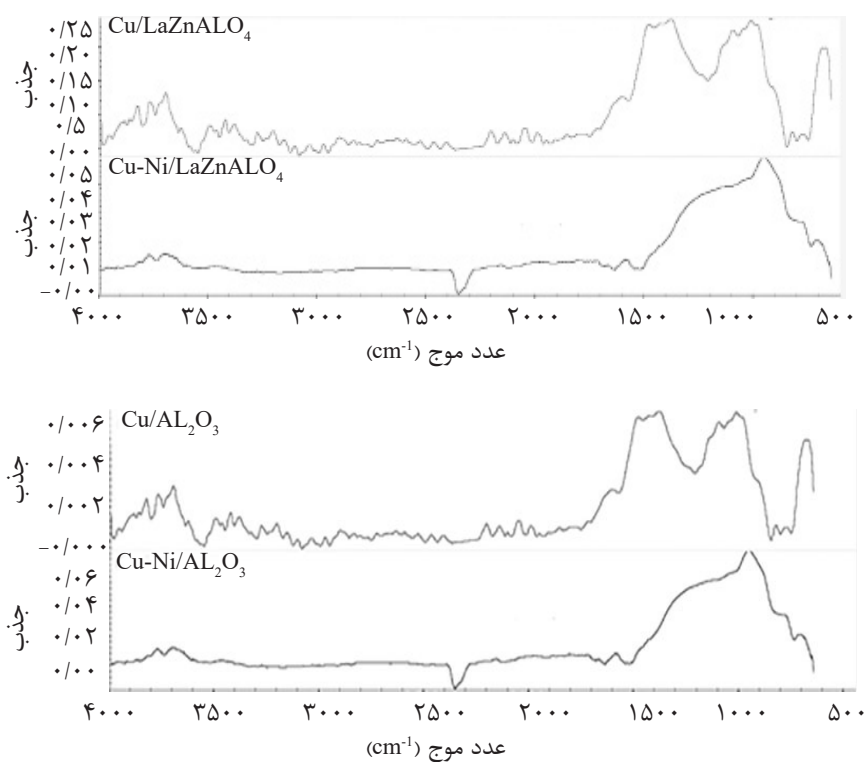
شکل ۵ پروفایل TPR مربوط به کاتالیست‌های سنتزی

تصاویر FESEM شکل ۶ نشان‌دهنده مورفولوژی کاتالیست‌های Cu-Ni/Zn- ، $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ ، $\text{Cu-Ni/Al}_2\text{O}_3$ و LaAlO_4 و Cu/ZnLaAlO_4 با مقایسه تصویر تلقیح شده بر روی پایه ZnLaAlO_4 با کاتالیست‌های تلقیح شده بر روی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌توان پی برد که کاتالیست‌های سنتزی بر روی پایه اصلاح شده ZnLaAlO_4 داری پراکندگی بهتری هستند بنابراین پایه LaZnAlO_4 با کنترل انرژی سطحی ذرات، رشد کلوخه‌ها را کنترل کرده اما کاتالیست سنتزی بر روی پایه آلومینا حالت کلوخه‌ای دارد. پراکندگی بهتری کاتالیست Cu-Ni/ZnLaAlO_4 که متاثر از اثر پایه ZnLaAlO_4 است را می‌توان تا حد زیادی از تصویر TEM کاتالیست Cu-Ni/ZnLaAlO_4 نیز برداشت کرد. بنابراین نتیجه این امر افزایش کارایی کاتالیست Cu-Ni/ZnLaAlO_4 ، Cu/ZnLaAlO_4 از لحاظ پایداری و فعالیت در قیاس با کاتالیست‌های $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با پایه آلومینا است. شکل ۷ نتایج حاصل از آنالیز FTIR که جهت تعیین گروه‌های عاملی نمونه‌های سنتزی به کار می‌رود، را نشان می‌دهد. این آنالیز برای مشاهده و تشخیص گروه‌های عاملی، اکسیدهای فلزی و پیوندهای OH موجود بر روی سطح، با توجه به سطحی بودن این آنالیز مناسب است. به‌طور کلی پیک‌های موجود در محدوده $400\text{--}675\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای فلزی هستند. به‌صورت دقیق، پیک در 512 cm^{-1} مربوط به حضور ZnO است. پیوندهای O-Cu-O باعث پیدایش پیک در نزدیکی اعداد موج ۵۰۰ و 1384 cm^{-1} می‌شود.

با نگاهی اجمالی به شکل ۴ می‌توان دریافت که احیاء کاتالیست $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ از حدود 281°C شروع شده و تا 783°C ادامه می‌یابد. اما پیک ضعیفی که در دمای حدود 450°C مشاهده می‌شود مربوط به احیاء CuO-NiO است [۲۸]. پیک اول که در دمای حدود 281°C مشاهده می‌شود مربوط به احیاء CuO است، اما پیک دوم در حدود 600°C شروع شده و در 795°C به اوج خود می‌رسد که قله پهن اول مربوط به احیاء نیکل‌هایی است که به پایه برهم‌کنش ضعیف دارند اما پیک اصلی که همان‌طور که گفته شد در دمای 795°C مشاهده می‌گردد مربوط به احیاء NiO است که به پایه برهم‌کنش قوی دارند. اما در مورد کاتالیست Cu-Ni/ZnLaAlO_4 از دمای 230°C تا 763°C ادامه می‌یابد. پیک اول که در دمای حدود 230°C مشاهده می‌شود مربوط به احیاء CuO است. پیک ضعیفی که در دمای حدود 450°C مشاهده می‌شود مربوط به احیاء CuO-NiO است [۲۸]. پیک که در حدود 763°C مشاهده می‌گردد مربوط به احیاء NiO است که با پایه کاتالیست برهم‌کنش قوی دارد. بنابراین با توجه به شکل می‌توان استنباط کرد که استفاده از پایه (ZnLaAlO_4) باعث کاهش دمای احیاء در حدود 51°C در مورد احیاء مس و 32°C در مورد نیکل در قیاس با کاتالیست‌هایی با پایه آلومینا گردیده است همچنین در مورد کاتالیست‌های $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ ، Cu/ZnLaAlO_4 پایه (ZnLaAlO_4) باعث کاهش دمای احیاء در حدود 30°C شده است.



شکل ۶ تصاویر TEM و FESEM کاتالیست‌های سنتزی: (الف) Cu-Ni/ZnLaAlO_4 ، (ب) Cu-Ni/ZnLaAlO_4 ، (ج) $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، (د) $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و (ه) TEM کاتالیست Cu-Ni/ZnLaAlO_4



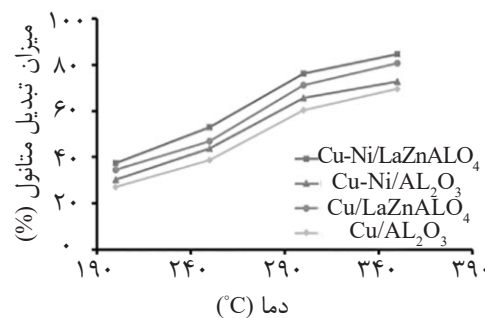
شکل ۷ طیف‌های FTIR کاتالیست‌های سنتزی

این نوع کاتالیست در تبدیل متانول به هیدروژن شده است. علاوه بر درصد بالای تبدیل متانول، کاتالیست باید دارای بازده بالای هیدروژن و تولید کم کربن منوکسید باشد. عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در انتخاب‌پذیری هیدروژن و محصولات دیگر در شکل ۹ به تصویر کشیده شده است. مشاهده می‌شود کاتالیست تهیه شده با پایه $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ دارای کربن منوکسید نسبتاً بالایی است ولی کاتالیستی که در تولیدشان از پایه ZnLaAlO_4 استفاده شده به میزان بسیار کمی کربن منواکسید تولید نموده است. به صورت کلی مشاهده شده است که با افزایش دما، احتمال و مقدار تشکیل CO افزایش می‌یابد که با مکانیزم تولید CO از طریق عکس واکنش جابه‌جایی آب- گاز طبق واکنش (۷) تطابق دارد، زیرا با افزایش دما مقدار تبدیل متانول افزایش و در نتیجه غلظت هیدروژن و کربن دی اکسید که از واکنش‌گرهای واکنش عکس جابه‌جایی آب- گاز هستند در راکتور بالا می‌رود و احتمال تشکیل CO افزایش می‌یابد.

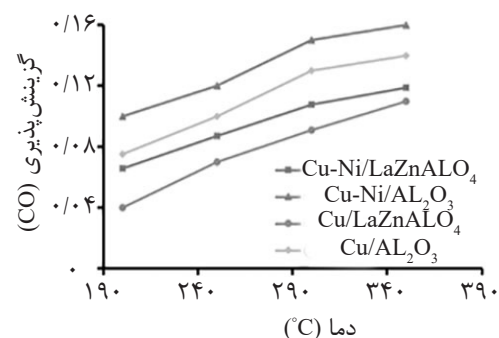
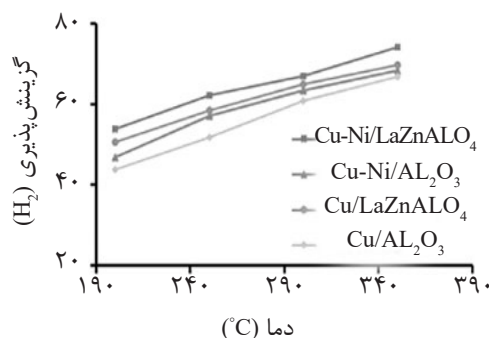
علاوه بر همه این‌ها پیک در نزدیکی 582 cm^{-1} حضور آلومینا بر روی سطح را نشان می‌دهد [۲۵-۲۴]. همچنین پیک‌های ریز در محدوده $1000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به جذب سطحی CO_2 و H_2O محیط توسط نمونه و یا به احتمال فراوان آب موجود در ساختار نمونه اختصاص داد. به‌طور مشروح پیک‌های موجود در بازه عدد موج $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند O-H و پیک مربوط به CO_2 جذب شده در محدوده 1225 cm^{-1} و 1740 cm^{-1} است [۲۶].

عملکرد کاتالیست‌های سنتزی

عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در فرآیند تبدیل متانول به هیدروژن در شکل ۸ آورده شده است. مشاهده می‌شود که به‌طور کلی کاتالیستی که در تولیدشان از پایه ZnLaAlO_4 استفاده شده، تبدیل بیشتری از کاتالیست سنتز شده با پایه $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ دارد. بنابراین پراکندگی مناسب مس در کاتالیست‌های تلقیح شده بر روی پایه ZnLaAlO_4 و عدم تشکیل ترکیباتی نظیر آلومینات‌ها منجر به کارایی بالای



شکل ۸ مقایسه تبدیل متانول برای کاتالیست‌های سنتزی



شکل ۹ مقایسه توزیع فرآورده‌ها روی کاتالیست‌های سنتزی

می‌دهد و میزان تبدیل متانول را افزایش می‌دهد.

نتیجه‌گیری

به منظور بررسی اثر پایه $ZnLaAlO_4$ روی عملکرد کاتالیست مس و نیکل در فرآیند تبدیل متانول با بخار آب، کاتالیست‌های Cu/Al_2O_3 ، $Cu/ZnLaAlO_4$ ، $CuNi/ZnLaAlO_4$ و $Cu-Ni/Al_2O_3$ سنتز شدند. نتایج به‌دست آمده از XRD و FESEM ریزتر بودن و بدون کلوخه شدن و پراکندگی مناسب ذرات فاز فعال در کاتالیست‌های تلقیح شده بر روی پایه $ZnLaAlO_4$ را نسبت به پایه Al_2O_3 نشان دادند. BET بیشتر بودن حجم و اندازه حفرات کاتالیست $Cu/ZnLaAlO_4$ و $Cu-Ni/ZnLaAlO_4$ را نسبت به کاتالیست $Cu-Cu/Al_2O_3$ و Ni/Al_2O_3 تایید کرد. همچنین آنالیز TPR مؤید کاهش دمای احیا فلزات فعال بر روی پایه $ZnLaAlO_4$ نسبت به آلومینا است. نتیجه‌های به‌دست آمده از ارزیابی عملکردی دو نمونه نیز تایید کردند که کاتالیست $M/ZnLaAlO_4$ ($M=Cu, Cu-Ni$) در قیاس با کاتالیست M/Al_2O_3 ($M=Cu, Cu-Ni$) از لحاظ تبدیل بالای متانول و هم از لحاظ تولید کم CO عملکرد بهتری در این فرآیند دارا هستند.

سپاس‌گزاری

بدین وسیله از حمایت‌های پژوهشگاه صنعت نفت به‌خصوص پژوهشکده گاز در اجرای این پروژه تشکر و قدردانی می‌شود.

با توجه به نتایج گزارش شده در جدول ۲ می‌توان به تاثیر مثبت پایه $ZnLaAlO_4$ در فرآیند ریفرمینگ متانول پی برد با مقایسه تحقیقات صورت گرفته می‌توان ادعا کرد که پایه مزبور بر کاهش گزینش‌پذیری CO و افزایش گزینش‌پذیری H_2 تاثیر به‌سزایی دارد که این را می‌توان به تاثیر روی که در بالا بردن پراکندگی و بهبود خواص اکسایشی-احیایی و کاهش دمای احیای فاز مس و لانتانیم که می‌تواند با اکسید نیکل و مس و اکسید آلومینیوم ارتباط برقرار کنند باعث عدم تشکیل ترکیباتی نظیر آلومینات نیکل و مس شود.

جدول ۲ گزارش میزان تبدیل و گزینش‌پذیری واکنش ریفرمینگ متانول

Catalyst	Support	دما (°C)	Conv. % (± 0.6)	S_H %	S_{CO} %	Ref
Cu	ZnO	۲۴۰	۷۱-۴۳	-	-	[۳۱]
Cu	MCM-41	۳۰۰	۶۹/۹	۱۰۰	۱۶/۴	[۳۲]
Cu	ZrO2	۲۶۰	۱۰۰-۱۰	-	-	[۳۱]
Ni	MCM-41	۳۰۰	۲۲/۱	۹۹/۶	۹۵/۴	[۳۲]
Pt	YSZ	۳۰۰	۴۹/۴	۹۸/۹	۷۶/۸	[۳۳]
Ru	Al_2O_3	۴۰۰	۸۴	۹۵	۸۸	[۳۴]

و آلومینیوم که برای تأمین پایداری مکانیکی کاتالیست و افزایش سطح ویژه کاتالیست مورد نیاز است نسبت داد در نتیجه وجود Zn و La و Al در ساختار پایه $ZnLaAlO_4$ در کنار هم در قیاس با پایه آلومینا گزینش‌پذیری نسبت به تولید CO کاهش

مراجع

- [1]. Rodríguez R. A., Virguez E. A., Rodriguez P. A. and Behrentz E., "Influence of driving patterns on vehicle emissions: A case study for Latin American cities," Transportation Research Part D: Transport and Environment, Vol. 43, pp.192-206, 2016.
- [2]. Ghadikolaie M. A., "Effect of alcohol blend and fumigation on regulated and unregulated emissions of IC engines a review," Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 57, pp.1440-1495, 2016.
- [3]. Cao X., Yao Z., Shen X., Ye Y. and Jiang X., "On-road emission characteristics of VOCs from light-duty gasoline vehicles in Beijing," China. Atmospheric Environment, 124, pp.146-155, 2016.

- [4]. Speder J., Zana A. and Arenz M., "The colloidal tool-box approach for fuel cell catalysts: Systematic study of perfluorosulfonate-ionomer impregnation and Pt loading," *Catalysis Today*, Vol. 262, pp. 82-89, 2016.
- [5]. Pătru A., Rabis A., Temmel S. E., Kotz R. and Schmidt T. J., "Pt/IrO₂-TiO₂ cathode catalyst for low temperature polymer electrolyte fuel cell—Application in MEAs, performance and stability issues," *Catalysis Today*, Vol. 262, pp. 161-169, 2016.
- [6]. Olah G. A., "Beyond oil and gas: the methanol economy," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, No. 18, pp. 2636-2639, 2005.
- [7]. Basile A., Parmaliana A., Tosti S., Iulianelli A., Gallucci F., Espro C. and Spooen J., "Hydrogen production by methanol steam reforming carried out in membrane reactor on Cu/Zn/Mg-based catalyst," *Catalysis Today*, Vol. 137, No. 1, pp. 17-22, 2008.
- [8]. Purnama H., Girgsdies F., Ressler T., Schattka J. H., Caruso R. A., Schomäcker R. and Schlögl, R., "Activity and selectivity of a nanostructured CuO/ZrO₂ catalyst in the steam reforming of methanol," *Catalysis Letters*, Vol. 94, Issue 1-2, pp. 61-68, 2004.
- [9]. Sá S., Sousa J. M. and Mendes A., "Steam reforming of methanol over a CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst, part I: Kinetic modelling," *Chemical Engineering Science*, Vol. 66, No. 20, pp. 4913-4921, 2011.
- [10]. Sá S., Silva H., Brandão L., Sousa J. M. and Mendes A., "Catalysts for methanol steam reforming—a review," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 99, Issue 1-2, pp. 43-57, 2010.
- [11]. Agrell J., Birgersson H. and Boutonnet M., "Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation," *Journal of Power Sources*, Vol. 106, Issue 1-2, pp. 249-257, 2002.
- [12]. Turco M., Bagnasco G., Cammarano C., Senese P., Costantino U. and Sisani M., "Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: The role of Cu and the dispersing oxide matrix," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 77, Issue 1-2, pp. 46-57, 2007.
- [13]. Cao W., Chen G., Li S. and Yuan Q., "Methanol-steam reforming over a ZnO-Cr₂O₃/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ catalyst," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 119, Issue 2-3, pp. 93-98, 2006.
- [14]. Yao C. Z., Wang L. C., Liu Y. M., Wu G. S., Cao Y., Dai W. L., He H. Y. and Fan K. N. "Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 297, No. 2, pp. 151-158, 2006.
- [15]. Karim A. M., Conant T. and Datye A. K., "Controlling ZnO morphology for improved methanol steam reforming reactivity," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 10, No. 36, pp. 5584-5590, 2008.
- [16]. Lin S. S. Y., Thomson W. J., Hagensen T.J. and Ha S. Y., "Steam reforming of methanol using supported Mo₂C catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 318, pp. 121-127, 2007.
- [17]. Conant T., Karim A. M., Lebarbier V., Wang Y., Girgsdies F., Schlögl R. and Datye A., "Stability of bimetallic Pd-Zn catalysts for the steam reforming of methanol," *Journal of Catalysis*, Vol. 257, No. 1, pp. 64-70, 2008.
- [18]. Chang C. C., Wang J. W., Chang C. T., Liaw B. J. and Chen Y. Z., "Effect of ZrO₂ on steam reforming of methanol over CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 192, pp. 350-356, 2012.
- [19]. Huang G., Liaw B. J., Jhang C. J. and Chen Y. Z., "Steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 358, No. 1, pp. 7-12, 2009.

- [20]. Armbruester M., Behrens M., Cinquini F., Föttinger K., Grin Y., Haghofer A., Kloetzer B., Knop-Gericke A., Lorenz H., Ota A. and Penner S., "How to control the selectivity of palladium-based catalysts in hydrogenation reactions: the role of subsurface chemistry," *Chem. Cat. Chem.*, Vol. 4, No. 8, pp. 1048-1063, 2012.
- [21]. Kurtz M., Wilmer H., Genger T., Hinrichsen O. and Muhler M., "Deactivation of supported copper catalysts for methanol synthesis," *Catalysis Letters*, Vol. 86, Issue 1-3, pp. 77-80, 2003.
- [22]. Khzouz M., Wood J., Pollet B. and Bujalski W., "Characterization and activity test of commercial Ni/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃ and prepared Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production from methane and methanol fuels," *international journal of hydrogen energy*, Vol. 38, No. 3, pp. 1664-1675, 2013.
- [23]. Khani Y., Shariatnia Z. and Bahadoran F., "High catalytic activity and stability of ZnLaAlO₄ supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 299, pp. 353-366, 2016.
- [24]. Wei X. and Chen D., "Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique," *Materials Letters*, Vol. 60, Issue 6, pp. 823-827, 2006.
- [25]. Khoshbin R. and Haghighi M., "Direct syngas to DME as a clean fuel: the beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst," *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 91, Issue 6, pp. 1111-1122, 2013.
- [26]. Bachiller-Baeza B., Rodriguez-Ramos I. and Guerrero-Ruiz A., "Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia polymorphs," *Langmuir*, Vol. 14, Issue 13, pp. 3556-3564, 1998.
- [27]. Deshmane V. G., Abrokwhah R. Y. and Kuila D., "Mesoporous nanocrystalline TiO₂ supported metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 408, pp. 202-213, 2015.
- [28]. De Rogatis L., Montini T., Cognigni A., Olivi L. and Fornasiero P., "Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts," *Catalysis Today*, Vol. 145, Issue 1-2, pp. 176-185, 2009.
- [29]. Lu J., Li X. He S., Han C., Wan G., Lei Y., Chen R., Liu P., Chen K., Zhang L. and Luo Y., "Hydrogen production via methanol steam reforming over Ni-based catalysts: Influences of Lanthanum (La) addition and supports," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, No. 6, pp.3647-3657, 2017.
- [30]. Ajamein H., Haghighi M., Shokrani R. and Abdollahifar M., "On the solution combustion synthesis of copper based nanocatalysts for steam methanol reforming: Effect of precursor, ultrasound irradiation and urea/nitrate ratio," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 421, pp. 222-234, 2016.
- [31]. Sá S., Silva H., Brandão L. Sousa J. M. and Mendes A., "Catalysts for methanol steam reforming—a review," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 99, Issue 1-2, pp.43-57, 2010.
- [32]. Abrokwhah R. Y., Deshmane V. G. and Kuila D., "Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 425, pp. 10-20, 2016.
- [33]. Kaftan A., Kusche M., Laurin M., Wasserscheid P. and Libuda J., "KOH-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts for water gas shift and methanol steam reforming: An operando DRIFTS-MS study," *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, pp.169-181, 2017.
- [34]. Aouad S., Gennequin C., Mrad M., Tidahy H. L., Estephane J., Aboukais A. and Abi-Aad E., "Steam reforming of methanol over ruthenium impregnated ceria, alumina and ceria-alumina catalysts," *International Journal of Energy Research*, Vol. 40, Issue 9, pp.1287-1292, 2016.