

# تاثیر نسبت گلیسرول به نیترات روی سنتز احتراقی مایکروویو نانوکامپوزیت $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ جهت استفاده در تولید هیدروژن از متانول

حسین عجمین<sup>۱</sup> | محمد حقیقی<sup>۲\*</sup>

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز  
۲. مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز

## چکیده

در دهه‌های اخیر استفاده از هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی پاک به دلیل مشکلات زیست محیطی سوخت های فسیلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به منظور تولید درجای هیدروژن از متانول به عنوان روشی کاربردی جهت تامین خوراک پیل های سوختی وسایل نقلیه، در این مقاله از نانوکامپوزیت های  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  استفاده گردیده است. این نانوکامپوزیت ها به روش سریع و ساده سنتز احتراقی با مایکروویو سنتز شده اند. با توجه به اینکه نسبت سوخت به نیترات از جمله پارامترهای تاثیرگذار بر کیفیت نانوکامپوزیت تولیدی می باشد، اثر نسبت گلیسرول به نیترات در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. جهت تعیین خصوصیات فیزیکی شیمیایی نانوکامپوزیت های سنتزی از آنالیزهای EDX، FTIR، FESEM، XRD و BET استفاده شده است. نتایج این آنالیزها نشان می دهد که افزایش این نسبت موجب کاهش بلورینگی اکسید روی می گردد. همچنین تغییر این نسبت موجب ایجاد یک مقدار بهینه از لحاظ پراکندگی فاز فعال و مساحت سطح می گردد. نتایج ارزیابی راکتوری نیز اثبات کرد افزایش نسبت گلیسرول به نیترات دارای یک مقدار بهینه از لحاظ درصد تبدیل متانول می باشد که این مقدار ۲ می باشد. در نتیجه نانوکامپوزیت  $\text{CZA}(G/N=2)$  به دلیل مساحت سطح و پراکندگی فاز فعال بیشتر دارای تبدیل متانول بالاتری است. همچنین نتایج پایداری این نمونه در مدت ۱۴۴۰ دقیقه نشان می دهد که تغییر محسوسی در میزان تبدیل و گزینش پذیری محصولات حاصل نمی شود.

**واژگان کلیدی:** نانوکامپوزیت  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ، سنتز احتراقی مایکروویو، نسبت گلیسرول به نیترات، متانول، هیدروژن.

## ۱ مقدمه

در سال های اخیر عواملی نظیر کاهش ذخیره منابع سوخت های فسیلی و مشکلات عدیده محیط زیستی ناشی از استفاده از این گونه سوخت ها، محققین را بر آن داشته تا جایگزین پاک تر و ارزان تری را برای تامین انرژی پیدا نمایند. بر این اساس گزینه های گوناگونی جهت جایگزینی ارائه گردیده اند که در این بین استفاده از پیل های سوختی با خوراک هیدروژن به عنوان یکی از روش های قابل اطمینان به خصوص برای وسایل نقلیه، مورد توجه قرار گرفته است [۱، ۲]. با وجود مزایای فراوان استفاده از پیل های سوختی، به کارگیری آن ها در وسایل نقلیه با مشکل مهمی تحت عنوان تامین هیدروژن مواجه است. در همین راستا ذخیره و حمل هیدروژن به عنوان نیروی محرکه خودرو به سه شکل هیدروژن فشرده، هیدروژن مایع و هیدروژن به صورت حل شده در هیدرات های فلزی مورد ارزیابی قرار گرفته است، که هر یک به لحاظ نداشتن ایمنی و صرفه اقتصادی با شکست مواجه شده اند [۳، ۴]. نهایتاً موانع موجود، تلاش ها را برای یافتن راهی برای تولید هیدروژن درجا معطوف کرد. بنابراین تحقیقات، از میان هیدروکربن های گوناگونی که جهت تولید هیدروژن کاربرد دارند، می توان به متان، اتانول، متانول و دی متیل اتر اشاره نمود [۵، ۶]. از میان سوخت های مورد بررسی، متانول به جهت نسبت بالای هیدروژن به کربن، دانسیته انرژی بالا، امکان تهیه از منابع زیستی تجدید پذیر، هزینه کمتر و ایمنی بیشتر به عنوان گزینه منتخب برای تولید هیدروژن در محل انتخاب شده است. عدم وجود پیوند کربن-کربن باعث شده تا دمای ریفرمینگ متانول در مقایسه با سایر سوخت ها و الکل ها پایین تر باشد ( $200-300^\circ\text{C}$ ) فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب یک فرآیند گرماگیر است. به لحاظ بازده بالای تولید هیدروژن و مقدار ناچیز

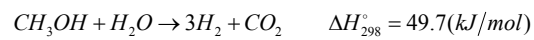
می توان به سادگی، ارزانی و سریع بودن اشاره نمود [۱۳]. روش سنتز احتراقی از احتراق یک محلول آبی اشباع شده از نمک های فلزات مد نظر (معمولاً به علت حلالیت خوب در آب و خاصیت اکسید کنندگی از نیترات های فلزی استفاده می شود) و یک سوخت طبیعی (مثل اوره، گلیسین، کربو هیدرازید و ...)، مواد اکسیدی نانو ساختار تولید می کند [۱۴]. روش SCS بر مبنای محلول نیترات های فلزی به عنوان اکسید کننده و سوخت به عنوان احیاگر عمل می کند. این محلول اکسیدی احیایی در یک دمای مشخص (معمولاً کمتر از  $500^{\circ}\text{C}$ ) گرما داده می شود تا شعله ور شود و یک واکنش خود پیش رونده و گرمازا را آغاز نماید. این واکنش تا زمانی ادامه پیدا می کند تا تمام مواد ارگانیک و نمک های فلزی تجزیه شوند. محصول نهایی معمولاً یک ماده بلوری شده با سطح ویژه نسبتاً زیاد است که در اثر تولید ناگهانی گازهای حاصل از احتراق در مرحله سنتز احتراقی به دست آمده است. گرمای مورد نیاز برای انجام واکنش SCS توسط واکنش اکسیدی احیایی تأمین می شود و دمای شعله ور شدن مورد نیاز معمولاً بیشتر از دمایی است که در حین احتراق حاصل میشود [۱۵، ۱۶]. پارامترهای مختلفی نظیر نوع سوخت، نسبت سوخت به نیترات، نوع شعله، مقدار گاز احتراق و اتمسفر احتراق می توانند بر روش سنتز احتراقی تأثیر گذار باشند [۱۷، ۱۸]. با وجود اینکه تحقیقات فراوانی بر روی سنتز احتراقی نانوکامپوزیت های فلزی با استفاده از سوخت های مختلفی نظیر اوره و گلیسین انجام شده است ولی مطالعات بر روی گلیسرول ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) به عنوان ماده ای ارزان قیمت و در دسترس بسیار ناچیز است [۱۷]. لذا در این مقاله به بررسی اثر سوخت گلیسرول با نسبت های مختلف بر خواص فیزیکی شیمیایی و کاتالیستی نانوکامپوزیت های  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  پرداخته می شود. برای این مقصود، سه نانوکامپوزیت با نسبت های مختلف گلیسرول به نیترات به روش سنتز احتراقی تهیه شده اند و خصوصیات آن ها توسط آنالیزهای مختلف نظیر EDX، FTIR، FESEM، XRD و BET تعیین شده و سپس خواص کاتالیستی آن ها در تبدیل متانول به هیدروژن در یک راکتور بستر ثابت بررسی گردیده است.

## ۲ بخش تجربی

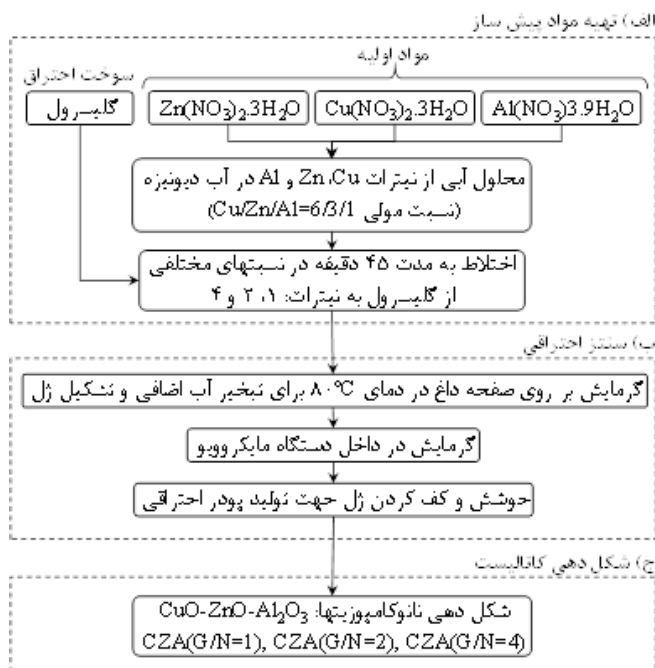
### مواد و تجهیزات

برای سنتز نانوکامپوزیت های  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  به روش احتراقی از نیترات مس ۳ آبه ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )، نیترات

منو اکسید کربن، این فرآیند به عنوان روش قابل اطمینانی جهت تولید هیدروژن مصرفی در پیل های سوختی مطرح می باشد [۷].  
۸. واکنش های اصلی این فرآیند عبارتند از:



که واکنش اول در حقیقت واکنش اصلی ریفورمینگ متانول با بخار آب است. واکنش های دوم و سوم که همان تجزیه متانول و واکنش برگشت جابجایی آب-گاز می باشند به عنوان واکنش های فرعی این فرآیند قابل انجام می باشند [۹]. به طور کلی کاتالیست های مورد استفاده در فرآیند ریفورمینگ متانول به بخار آب به دو دسته کاتالیست های مس بنیان و کاتالیست های گروه ۱۰-۸ تقسیم بندی می گردند. عمده ترین کاتالیست های این فرآیند، کاتالیست های مس بنیان هستند. مس احیا شده قبل از اینکه به عنوان کاتالیستی برای تولید هیدروژن توسط متانول مطرح شود، در فرآیند گاز-آب و سنتز متانول به کار برده میشود. به طور کلی فعالیت کاتالیست های مس بنیان وابستگی زیادی به وضعیت مس در داخل ساختار کاتالیست دارد. قابلیت احیا شونده، پراکندگی ذرات و اندازه آنها از عوامل تأثیر گذار در وضعیت مس هستند [۱۰، ۶]. برای بالا بردن فعالیت مس، استفاده از روی ( $\text{ZnO}$ ) نتایج بسیار خوبی در بر دارد. فیرو و همکاران با آنالیز  $\text{CuO-ZnO}$  و  $\text{CuO}$  توسط TPR به این نتیجه رسیدند که اضافه نمودن روی در ساختار کاتالیست های مس بنیان باعث کاهش دمای احیا توسط هیدروژن می گردد و بنابراین می توان ادعا نمود فلز روی منجر به تقویت احیا شونده مس میشود [۱۱]. همچنین انرژی فعالسازی کاتالیست  $\text{CuO-ZnO}$  برای احیا توسط هیدروژن، کمتر از انرژی فعالسازی کاتالیست  $\text{CuO}$  گزارش شده است. علاوه بر آن  $\text{ZnO}$  به عنوان یک عامل پخش کننده عمل می کند و باعث افزایش پراکندگی ذرات مس میشود [۱۰]. در حقیقت یکی از کاتالیست هایی در این فرآیند مورد توجه قرار گرفته است کامپوزیت  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  می باشد. ولی روش هایی که معمولاً برای سنتز این کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفته اند معمولاً همرسوبی و تلقیح بوده است که روش هایی وقت گیر و هزینه بر با مراحل زیاد می باشند [۸، ۱۲]. در دهه های اخیر روش سنتز احتراقی (SCS) برای تولید کامپوزیت های سرامیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از اصلی ترین ویژگی های این روش



**شکل ۱** سنتز احتراقی مایکروویو نانوکامپوزیت  $CuO-ZnO-Al_2O_3$  با بکارگیری نسبت‌های مختلفی از گلیسرول به نیترات جهت استفاده در تولید هیدروژن.

فرمول شرر محاسبه گردیده است [۱۹]. علاوه بر آن میزان بلورینگی نسبی نمونه های سنتزی با تعیین یکی از قله های مشخص الگوی XRD مورد محاسبه قرار گرفته است. بدین ترتیب که بطور مثال قله شاخص اکسید روی در  $31/7^\circ$  برای محاسبه بلورینگی نسبی بلورهای اکسید روی انتخاب گردیده است. سپس نمونه ای که قله شاخص آن دارای بیشترین شدت می باشد به عنوان بلورینگی نسبی ۱۰۰ تعیین و نمونه های دیگر بر اساس شدت قله شاخص این نمونه بهنجار گردیده اند. ریخت شناسی و ساختار سطح نمونه ها توسط میکروسکوب الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) با دستگاه (Hitachi S-4160) مشاهده و ارزیابی شد. مساحت سطح مخصوص نانوکامپوزیت با جذب  $N_2$  در دمای هیدروژن مایع با استفاده از دستگاه BET (Quantachrome chembet-3000) اندازه گیری شد. برای تعیین گروه های عاملی سطح نانوکامپوزیت، اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR, UNICAM4600) در محدوده عدد موج  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  انجام گرفت. تعیین وجود عناصر و همچنین پراکندگی ذرات توسط آنالیز توزیع انرژی اشعه ایکس (EDX)، مدل (VEGA\TESCAN) مجهز به آشکارساز BSE انجام گردید.

روی ۳ آبه  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، و آلومینیوم نیترات ۹ آبه  $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$  تهیه شده از شرکت مرک آلمان استفاده گردید. همچنین از گلیسرول  $(C_3H_8O_3)$  به عنوان سوخت سنتز احتراقی استفاده شد. تمامی مواد استفاده شده بدون هرگونه فرآوری و به طور مستقیم استفاده شده اند.

## روش آزمایش

### روش سنتز نانوکامپوزیت ها

شکل ۱ نمودار شماتیکی سنتز احتراقی را نمایش می دهد. همانگونه که مشاهده می شود برای تولید نانوکامپوزیت های  $CuO-ZnO-Al_2O_3$  به روش سنتز احتراقی سه مرحله اصلی وجود دارد که عبارتند از: تهیه مواد پیش ساز، سنتز احتراقی و شکل دهی نانوکامپوزیت نهایی. در مرحله اول، مواد اولیه یعنی همان نمک های نیتراته آبدار مس، روی و آلومینیوم در آب دیونیزه بر اساس نسبت مولی در نظر گرفته شده، حل می گردند. سپس به محلول حاصل مقادیر مختلفی گلیسرول به عنوان سوخت سنتز احتراقی اضافه شده و محلول به مدت ۴۵ دقیقه به هم زده می شود. در مرحله دوم که در حقیقت مرحله اصلی سنتز احتراقی می باشد، محلول در دمای  $80^\circ C$  گرم می شود تا آب اضافی آن بخار شده و یک ژل غلیظ به رنگ آبی تیره ایجاد گردد. ژل تولید شده در دستگاه مایکروویو قرار می گیرد و پس از چند ثانیه شروع به جوشیدن و کف کردن به همراه دود می کند و در نهایت در مدت ۲-۳ دقیقه با انفجاری همراه با دود زیاد مرحله سنتز احتراقی به پایان می رسد. ماده حاصل به صورت فومی متخلخل است که در هاون کوبیده و پودری شکل می گردد. در مرحله آخر پودر کامپوزیت حاصل شده شکل دهی می گردد تا به راحتی در داخل راکتور بستر ثابت آزمایشگاهی قابل بارگذاری باشد. کامپوزیت های تولید شده تنها در میزان نسبت گلیسرول به نیترات در ژل اولیه تفاوت دارند. لذا برای نام گذاری آن ها به ترتیب علائم  $CZA(G/N=1)$ ،  $CZA(G/N=2)$  و  $CZA(G/N=4)$  به معنای نسبت ۱، ۲ و ۴ گلیسرول به نیترات انتخاب شده است.

### روش های تعیین خصوصیات نانوکامپوزیت ها

ساختار بلوری نانوکامپوزیت های سنتزی با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Siemens-D5000 با سرعت روبشی  $0.4 \text{ s}^{-1}$  در محدوده  $2\theta = 10 - 90^\circ$  مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین اندازه بلورها با استفاده از نتایج آنالیز XRD

روش ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت های سنتزی

به منظور پی بردن به کارایی کاتالیستی نانوکامپوزیت های سنتز شده به روش احتراقی، در این مقاله از یک سامانه راکتوری بستر ثابت آزمایشگاهی که در مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست دانشگاه صنعتی سهند طراحی و ساخته شده استفاده گردیده است. شکل ۲ نمودار جریانی سامانه مورد نظر را نشان می دهد. در این سامانه آزمایشگاهی ابتدا گاز آرگون با دبی ۷۰ میلی لیتر بر دقیقه، که دبی آن توسط کنترل کننده های دبی جرمی اندازه گیری می شود به یک اشباع ساز که در آن آب و متانول در دمای صفر درجه سانتیگراد قرار دارند، وارد می شود. با این کار آرگون مقدار مشخصی از آب و متانول با نسبت آب به متانول ۱/۵ (مولی) را با خود حمل کرده و سپس وارد یک راکتور U شکل بستر ثابت از جنس پیرکس با قطر داخلی ۵ میلی متر و فشار اتمسفریک می شود. در این راکتور مقدار ۴۰۰ میلی گرم کاتالیست شکل دهی شده به همراه مقداری چیپس کوارتز بارگذاری شده است. با توجه به گرماگیر بودن واکنش این راکتور در یک کوره الکتریکی با سیستم کنترل خودکار دمایی قرار دارد. پس از انجام واکنش بر روی کامپوزیت های مس بنیان محصول از راکتور خارج شد و به دستگاه کروماتوگرافی گازی جهت آنالیز ترکیبات محصول وارد می شود.

در این مقاله از یک دستگاه کروماتوگرافی گازی (Gas Chromatography-GC) ساخته شده در شرکت طیف گستر ایران با ستون U-Plot جهت آنالیز ترکیبات موجود در خوراک و محصول استفاده گردیده است. این دستگاه مجهز به دو تشخیص دهنده TCD و FID و راکتور متان ساز برای تشخیص کربن مونوکسید و کربن دی اکسید می باشد. شایان ذکر است که میزان درصد تبدیل و گزینش پذیری محصولات از رابطه های ذیل محاسبه می گردند:

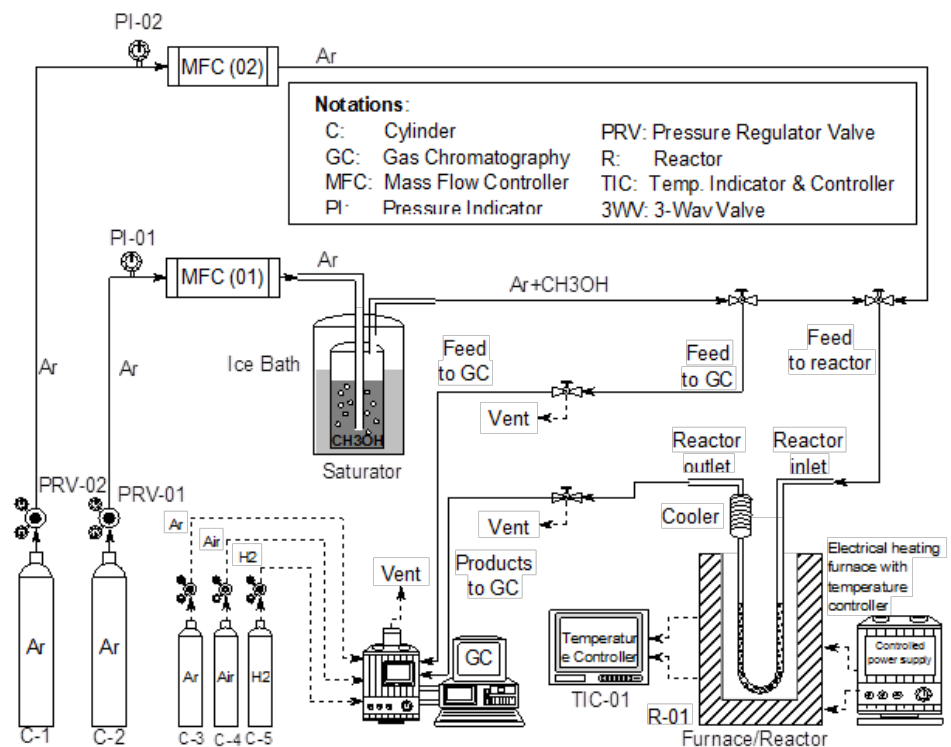
$$X_{CH_3OH} \% = \frac{F_{CH_3OH_{in}} - F_{CH_3OH_{out}}}{F_{CH_3OH_{in}}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{H_2} \% = \frac{F_{H_{2out}}}{F_{H_{2out}} + F_{CO_{out}} + F_{CO_{2out}}} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{CO} \% = \frac{F_{CO_{out}}}{F_{H_{2out}} + F_{CO_{out}} + F_{CO_{2out}}} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{CO_2} \% = \frac{F_{CO_{2out}}}{F_{H_{2out}} + F_{CO_{out}} + F_{CO_{2out}}} \times 100 \quad (4)$$

که در رابطه های فوق  $X_{CH_3OH} \%$  میزان درصد تبدیل متانول می باشد. همچنین  $S_{H_2} \%$ ،  $S_{CO} \%$  و  $S_{CO_2} \%$  به ترتیب گزینش پذیری هیدروژن، کربن مونوکسید و کربن دی اکسید به عنوان محصولات واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب می باشد. در این روابط  $F_i$  نشانگر میزان دبی ماده  $i$  در جریان گازی است.



شکل ۲ سامانه ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت  $CuO-ZnO-Al_2O_3$  در تولید هیدروژن با استفاده از ریفورمینگ متانول در حضور بخار.

### ۳ نتایج و بحث

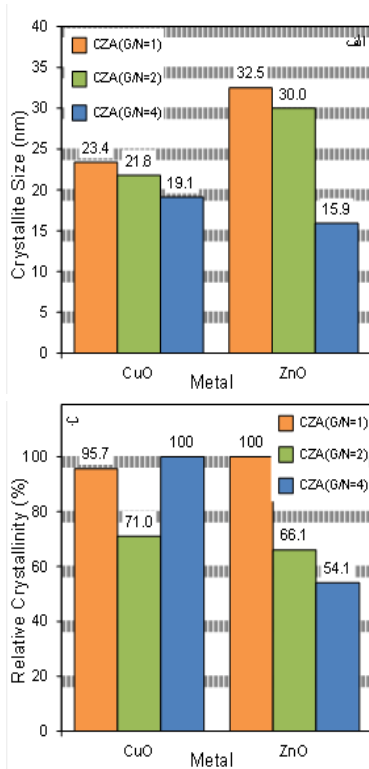
#### تعیین خصوصیات نانوکامپوزیت های سنتزی

##### آنالیز XRD

شکل ۳ نشان دهنده نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت های تولید شده به روش احتراقی با نسبت های مختلف گلیسرول به نیترات می باشد. با نگاهی گذرا می توان تشکیل بلور های اکسید مس و اکسید روی را بخوبی تشخیص داد. قله های مشخص الگوی XRD اکسید مس به صورت فاز منوکلینیک (JCPDS ۰۱-۰۸-۱۲۶۸) در  $2\theta$  های  $35/5^\circ$ ،  $38/8^\circ$ ،  $48/8^\circ$  و  $68/3^\circ$  مشاهده می شوند [۲۰]. همچنین قله های مشخص الگوی XRD اکسید روی (JCPDS ۰۱-۰۷۶-)  $36/2^\circ$ ،  $47/5^\circ$ ،  $56/5^\circ$  و  $62/8^\circ$  قابل تشخیص می باشد [۲۱]. این نکته قابل توجه است که قله شاخصی از آلومینا در نتایج XRD مشاهده نمی شود که این می تواند به دلیل ساختار آمورف و یا پراکندگی زیاد آلومینا باشد. با مشاهده دقیقتر می توان به این نکته پی برد که با افزایش نسبت گلیسرول به نیترات شدت قله های اکسید روی به طور محسوسی کاهش می یابد. این امر بخصوص در مورد صفحات  $Zn(001)$  و  $Zn(002)$  که به ترتیب در  $31/7^\circ$  و  $34/4^\circ$  قرار دارند، بیشتر مشهود است. با توجه به تحقیقات انجام یافته، این دو صفحه بلوری اکسید روی جزو صفحات تاثیر گذار در فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب می باشند. ملکول های آب می توانند با جذب بر روی صفحه قطبی  $Zn(002)$  همراه با جذب تجزیه شوند در حالیکه بر روی صفحه غیر قطبی  $Zn(001)$  به صورت ملکولی جذب می شوند. در حالت اول جذب همراه با تجزیه ملکول آب چنانچه در کنار سایتی قرار گیرد که گروه متوکسی مجاورش باشد می تواند منجر به تولید کربن دی اکسید به عنوان محصول واکنش ریفرمینگ شود. ولی در حالت دوم جذب ملکولی آب می تواند سبب تولید کربن منوکسید به عنوان محصول نامطلوب واکنش گردد، که به عنوان سم کاتالیست آند پیل سوختی مطرح است [۲۲]. البته بلور های روی به تنهایی قادر به پیشبرد واکنش نمی باشند و در حقیقت اکسید های مس به عنوان فاز فعال واکنش ریفرمینگ شناخته شده اند. البته برهمکنش مناسب این دو نیز می تواند تاثیر بسزایی بر روی فعالیت واکنش داشته باشد. در فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب صفحه  $Cu(111)$  واقع در  $38/8^\circ$  به عنوان اصلی ترین سایت فعال واکنش معرفی گردیده است

[۲۳]. البته صفحات دیگری نظیر  $Cu(110)$  که در  $32/5^\circ$  ظاهر می شوند، نیز با اینکه آنچنان فعال نیستند ولی در زمینه جذب بعضی از مواد واسطه واکنش می توانند نقش ایفا نمایند [۲۴]. بر این اساس به نظر می رسد، از نانوکامپوزیتی که دارای صفحات  $Cu(111)$  با شدت قله کمتری باشد می بایست انتظار فعالیت بیشتری نیز داشت. زیرا با کاهش شدت قله  $Cu(111)$  سایت های فعال پراکندگی بیشتری می یابند و در نتیجه بیشترین دسترسی برای ملکول های واکنشگر و مواد واسطه را دارند. بر این اساس به نظر می رسد که نمونه  $CZA(G/N=2)$  که دارای قله کوتاهتری می باشد باید دارای سایت های فعال با پراکندگی بیشتر و در نتیجه فعالیت بالاتری است. از سوی دیگر با توجه به مطالعات انجام شده قله های  $Cu(100)$  با شدت پایین می تواند منجر به تولید بیشتر کربن منوکسید گردد که این موضوع می بایست با در نظر گرفتن نقش اکسید روی به عنوان تقویت کننده سایت های فعال مس بنیان و برهمکنش این دو برای تولید کربن منوکسید کمتر مورد بررسی قرار گیرد. لذا بیشترین تولید کربن منوکسید احتمالاً در فرآیند ریفرمینگ متانول مربوط به نمونه  $CZA(G/N=4)$  خواهد بود. این مسئله بخصوص با در نظر گرفتن نتایج بلورینگی نسبی اکسید روی قابل تفسیر می باشد.

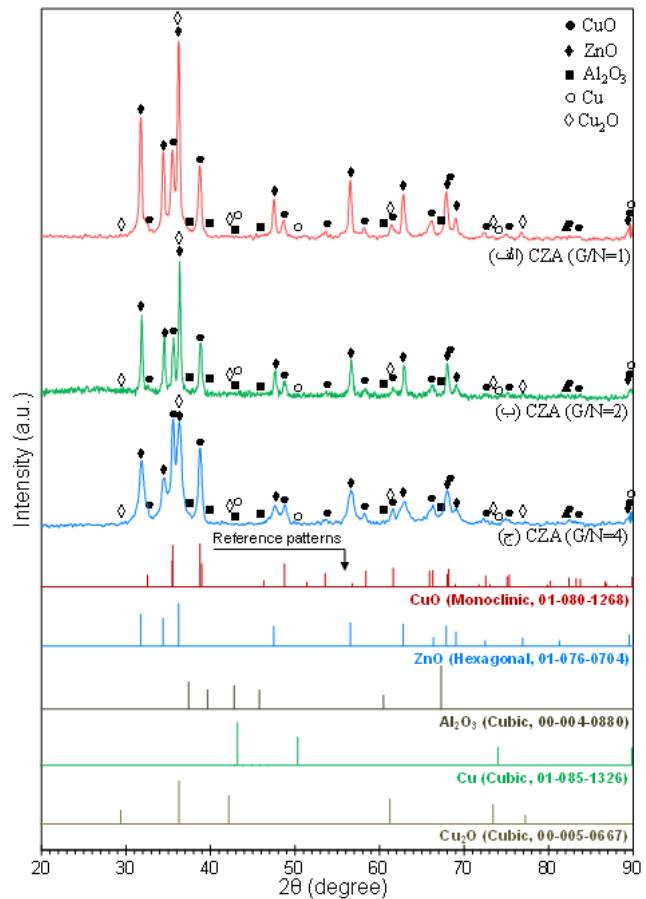
شکل ۴ به صورت آماری نشانگر بلورینگی نسبی و اندازه بلور های اکسید مس و اکسید روی می باشد. برای محاسبه بلورینگی نسبی بلور های اکسید مس و روی به ترتیب از قله های شاخص الگوی XRD در  $31/7^\circ$  و  $38/8^\circ$  استفاده گردیده است. همانگونه که مشاهده می شود افزایش نسبت گلیسرول به نیترات موجب کاهش اندازه بلور های اکسید مس و اکسید روی می شود. همچنین مشاهده می شود که اندازه بلور های اکسید روی و اکسید مس کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشد که مطابق با تعریف نانوبلورهای فلزی نشان دهنده نانومتری بودن بلور های اکسید مس و روی می باشد. بنابراین کامپوزیت های تولیدی دارای ساختاری نانومتری می باشند. با توجه به نتایج حاصل از نمودار بلورینگی نسبی بیشترین میزان بلورینگی اکسید مس در بین نانوکامپوزیت های سنتز شده مربوط به نمونه  $CZA(G/N=4)$  و کمترین بلورینگی مربوط به نمونه  $CZA(G/N=2)$  می باشد بنابراین با توجه به موارد ذکر شده فوق می توان انتظار داشت که نمونه  $CZA(G/N=2)$  با کمترین بلورینگی که منجر به پراکندگی بالای بلور های اکسید مس است، احتمالاً بیشترین میزان فعالیت را از خود نشان خواهد داد.



شکل ۴ آنالیز ساختاری نانوکامپوزیت  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  سنتزی به روش سنتز احتراقی مایکروویو با بکارگیری نسبت‌های مختلفی از گلیسرول به نیترات: (الف) اندازه بلورها و (ب) بلورینگی نسبی.

### آنالیز FESEM

شکل 5 بیانگر نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) می باشد. با استفاده از این آنالیز می توان خواص موفولوژی نانوکامپوزیت های سنتز شده را مشاهده و بررسی نمود. نگاهی کلی به عکس های گرفته نشان می دهد که قریب به اکثریت ذرات تشکیل شده در تمامی نمونه ها کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر می باشند. این موضوع بیانگر این موضوع است که نانوکامپوزیت های سنتزی دارای ذرات نانومتری بوده که ساختار نانومتری آن ها را توجیه می نماید. از سوی دیگر مشاهده می شود افزایش میزان نسبت گلیسرول به نیترات موجب کوچکتر شدن اندازه ذرات می شود ولی کلوخه های بیشتری ایجاد می شود. وجود این کلوخه ها بر روی سطح نانوکامپوزیت های می تواند اثر کوچک شدن ذرات را در جهت افزایش مساحت سطح تضعیف نماید. بنابراین به نظر می رسد یک مقدار بهینه در نسبت گلیسرول به نیترات باید وجود داشته باشد که هم از خاصیت کوچک شدن ذرات و هم کم بودن تعداد کلوخه ها استفاده نماید.



شکل ۳ الگوی XRD نانوکامپوزیت  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  سنتزی به روش سنتز احتراقی مایکروویو با بکارگیری نسبت‌های مختلفی از گلیسرول به نیترات: (الف) CZA (G/N=۱)، (ب) CZA (G/N=۲) و (ج) CZA (G/N=۴).

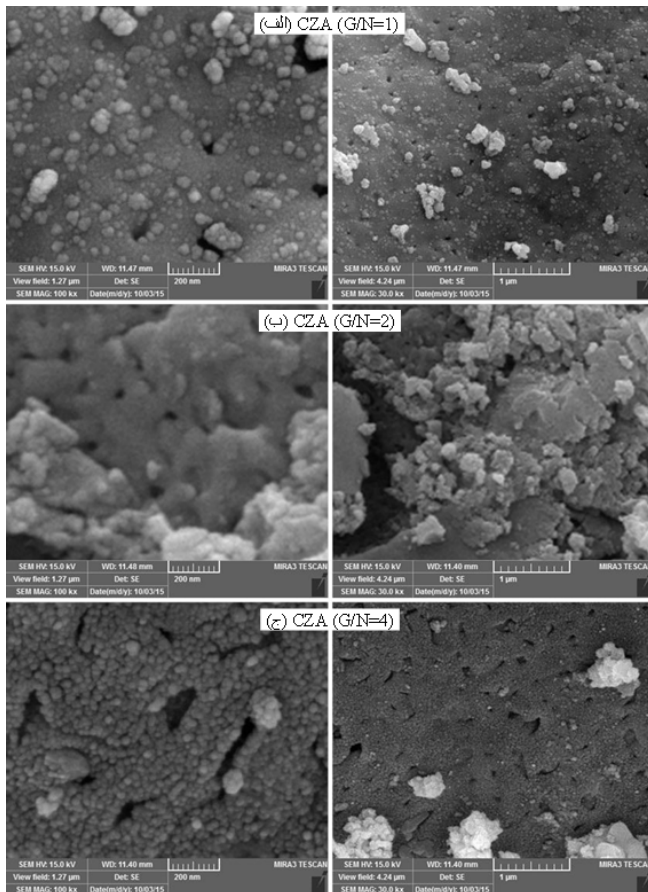
از سوی دیگر بیشترین میزان بلورینگی اکسیدهای روی مربوط به نمونه CZA (G/N=1) و کمترین بلورینگی را نمونه CZA (G/N=4) دارد. با توجه به اینکه قله شاخص الگوی XRD مورد استفاده در تعیین بلورینگی نسبی مربوط به صفحه  $\text{Zn}(001)$  می باشد، و نقش آن به عنوان صفحه غیر قطبی در تولید کربن منوکسید مشاهده می گردد که با افزایش میزان نسبت گلیسرول به نیترات شدت این قله کاهش می یابد و در نتیجه می بایست میزان کربن منوکسید در تست های راکتوری افزایش یابد. از سوی دیگر با مقایسه قله  $\text{Zn}(002)$  در زاویه  $34.7^\circ$  مشاهده می گردد که با افزایش میزان گلیسرول به نیترات میزان شدت این قله به عنوان صفحه قطبی که منجر به تولید کربن دی اکسید در حضور گروه متوکسی می گردد کاهش یافته است. این کاهش بخصوص در نمونه CZA (G/N=4) مشهود تر می باشد. لذا با این توضیحات به نظر می رسد میزان تولید کربن منوکسید یک حالت بهینه داشته باشد.

## آنالیز EDX

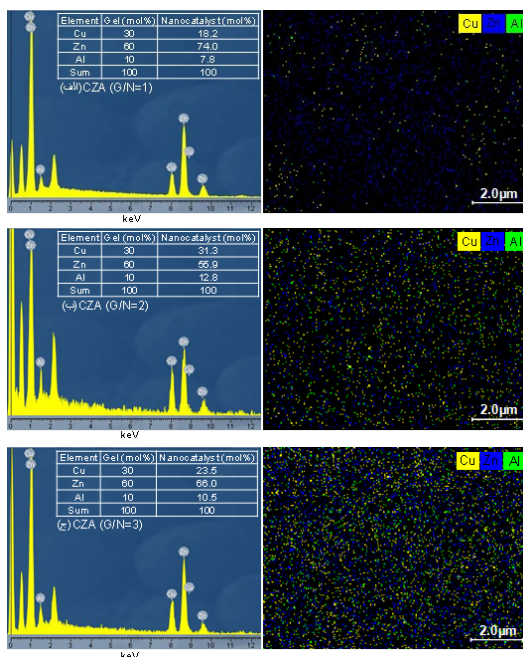
با استفاده از آنالیز توزیع انرژی اشعه ایکس (EDX) می توان حضور عناصر مختلفی که در مرحله سنتز استفاده شده اند را در نمونه نهایی اثبات نمود. همچنین می توان عدم وجود عناصر مزاحم را نیز مشاهده کرد. طیف های حاصل از آنالیز EDX به همراه عکس های Dot mapping و مقایسه درصد عناصر در ژل اولیه نسبت به نانوکامپوزیت سنتزی در شکل ۶ آورده شده است. مشاهده می شود که با توجه به طیف آنالیز EDX تمامی عناصر مس، روی و آلومینیوم در سطح نمونه ها وجود دارند. همچنین با توجه به جدول مقایسه ترکیب درصد عناصر در ژل اولیه و نانوکامپوزیت نهایی مشاهده می شود که در نمونه CZA (G/N=۲) تقریباً میزان ترکیب درصد ژل اولیه با ماده سنتزی نهایی برابر است که نشان دهنده سنتز مطلوب این نانوکامپوزیت می باشد. ولی در نمونه های CZA (G/N=۱) و CZA (G/N=۴) درصد ترکیب ژل اولیه و کامپوزیت نهایی بخصوص در میزان مس در سطح کاتالیست همخوانی ندارد. این پدیده در تست های راکتوری می تواند عاملی جهت عدم کارایی مناسب این نمونه ها گردد. یکی از عوامل موثر در بهبود فعالیت این نانوکامپوزیت ها در فعالیت های کاتالیستی پراکندگی مناسب فازها بخصوص فاز مس می باشد. در این مورد مشاهده می شود که عنصر مس در نمونه CZA (G/N=۲) بطور کامل پراکنده شده است که این با نتایج حاصل از XRD نیز مطابقت دارد. لذا به نظر می رسد که این نمونه فعالیت بالایی در جهت تبدیل متانول به هیدروژن از خود نشان دهد.

## آنالیز سطح ویژه BET

یکی از پارامترهای مهم در بهبود فعالیت کاتالیستی مساحت سطح ویژه است. افزایش مساحت سطح به معنی افزایش خلل فرجی که بستری مناسب برای سایت های فعال ایجاد می کنند و منجر به دسترسی بالاتر ملکول های خوراک به سایت های فعال و در نتیجه فعالیت بیشتر می شود. نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۷ نشان داده شده است. این شکل بیان می کند که میزان نسبت گلیسرول به نیترات در سنتز احتراقی نانوکامپوزیت ها بر مساحت سطح ویژه دارای مقداری بهینه می باشد. زیرا با افزایش این نسبت از ۱ به ۲ میزان مساحت سطح نانوکامپوزیت افزایش یافته در حالیکه افزایش بیشتر از ۲ به ۴ موجب کاهش چشمگیر مساحت سطح نمونه CZA (G/N=۴) گردیده است.

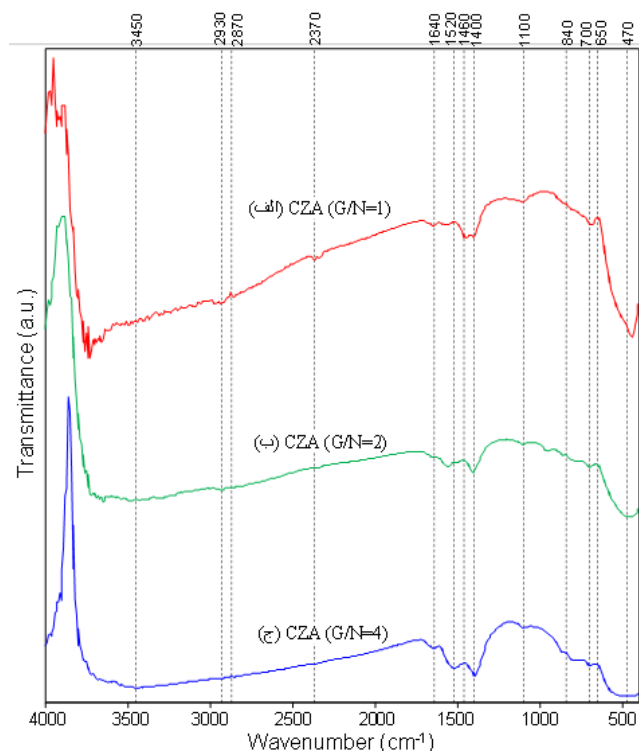


**شکل ۵** آنالیز FESEM نانوکامپوزیت  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  سنتزی به روش سنتز احتراقی میکروویو با بکارگیری نسبت های مختلفی از گلیسرول به نیترات: (الف) CZA (G/N=۱)، (ب) CZA (G/N=۲) و (ج) CZA (G/N=۴).



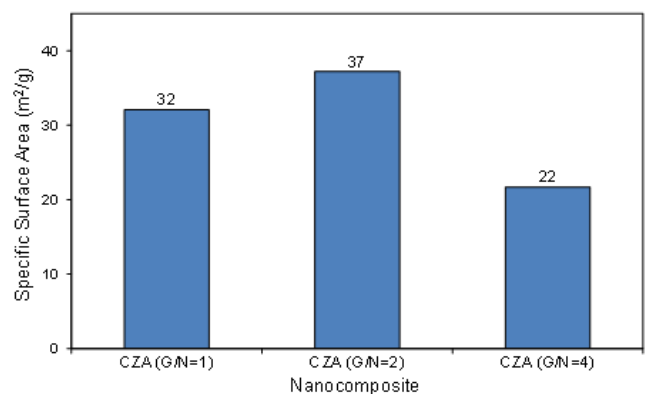
**شکل ۶** آنالیز EDX نانوکامپوزیت  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  سنتزی به روش سنتز احتراقی میکروویو با بکارگیری نسبت های مختلفی از گلیسرول به نیترات: (الف) CZA (G/N=۱)، (ب) CZA (G/N=۲) و (ج) CZA (G/N=۴).

است. نتایج این آنالیز که در بازه عدد موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۸ آمده است. نگاهی سریع به طیف های FTIR نشان می دهد که طیف هر سه کامپوزیت تقریباً قله های یکسانی دارند که نشاندهنده گروه های عاملی مشابه این سه نانوکامپوزیت می باشد. معمولاً قله هایی که در بازه  $400-700 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شوند مربوط به حضور اکسیدهای فلزی می باشند [۲۵]. به طور دقیقتر می توان گفت که قله ای که در  $470 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده نشاندهنده گروه  $\text{Cu-O}$  می باشد [۵]. همچنین قله های  $650 \text{ cm}^{-1}$  و  $700 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه  $\text{Zn-O}$  و  $\text{Al-O}$  در نانوکامپوزیت ها می باشند [۲۶]. باندهای تشکیل شده در  $1640$  و  $1460 \text{ cm}^{-1}$  و  $3450$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به حضور ملکول های آب درون لایه ای [۲۷-۲۹] و گروه های هیدروکسیل (OH) رطوبت [۳۰-۳۲] چسبیده به نانوکامپوزیت ها می باشند. قله های ایجاد شده در بازه  $1400-1520 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گونه ها کربناتی چسبیده به نانوکامپوزیت هاست که ناشی از مقدار ناچیز کربن دی اکسید تولید شده به سبب باقیماندن مقداری گلیسرول بعد از سنتز احتراقی است [۳۳].



**شکل ۸** آنالیز FTIR نانوکامپوزیت  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  سنتزی به روش سنتز احتراقی مایکروویو با بکارگیری نسبت های مختلفی از گلیسرول به نیترات: (الف)  $\text{CZA (G/N=1)}$ ، (ب)  $\text{CZA (G/N=2)}$  و (ج)  $\text{CZA (G/N=4)}$ .

نتایج حاصل از تعیین مساحت سطح با نتایج ریخت شناسی سطح نمونه ها مطابقت دارد. زیرا همانگونه که اشاره گردید کاهش اندازه ذرات و کاهش تعداد کلوخه ها به عنوان دو پارامتر تاثیر گذار در افزایش مساحت سطح اثر متقابلی نسبت به یکدیگر دارند. کاهش اندازه ذرات موجب افزایش تعداد سایت های فعال مناسب برای جذب نیتروژن و در نتیجه افزایش مساحت سطح می گردد. در حالیکه ایجاد کلوخه ها در سطح کامپوزیت تعداد سایت های فعالی که قادر به جذب نیتروژن می باشند را کاهش خواهد داد که این منجر به کم شدن مساحت سطح می گردد. با توجه به توضیحات ذکر شده و بررسی تصاویر مربوط به آنالیز FESEM مشاهده می شود که با افزایش میزان نسبت سوخت به نیترات اندازه ذرات کامپوزیت های سنتزی کوچک تر می شود ولی از سوی دیگر میزان کلوخه شدن ذرات افزایش می یابد. این دو عامل متضاد سبب می شود که نمونه با نسبت سوخت به نیترات ۲ مقدار بهینه مساحت سطح را دارا باشد. زیرا نمونه  $\text{CZA (G/N=1)}$  دارای ذرات درشت تر اما میزان کلوخه شدن کمتر و نمونه  $\text{CZA (G/N=4)}$  دارای ذرات ریزتر ولی میزان کلوخه شدن ذرات بیشتر است. بنابراین به نظر می رسد با توجه به اینکه نمونه  $\text{CZA (G/N=2)}$  بیشترین مقدار مساحت سطح را داراست می تواند بستر مناسبی برای جذب سطحی ملکول های خوراکی بر روی سایت های فعال ایجاد نماید.



**شکل ۷** آنالیز BET نانوکامپوزیت  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  سنتزی به روش سنتز احتراقی مایکروویو با بکارگیری نسبت های مختلفی از گلیسرول به نیترات: (الف)  $\text{CZA (G/N=1)}$ ، (ب)  $\text{CZA (G/N=2)}$  و (ج)  $\text{CZA (G/N=4)}$ .

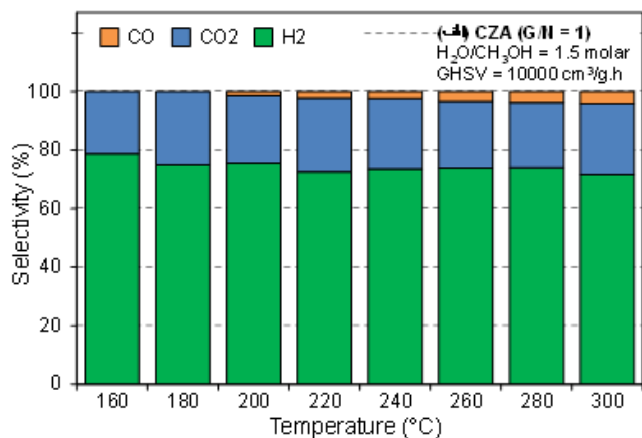
### آنالیز FTIR

جهت تشخیص گروه های عاملی موجود در نانوکامپوزیت های سنتزی از طیف سنج فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شده



### مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت سنتزی در توزیع محصولات

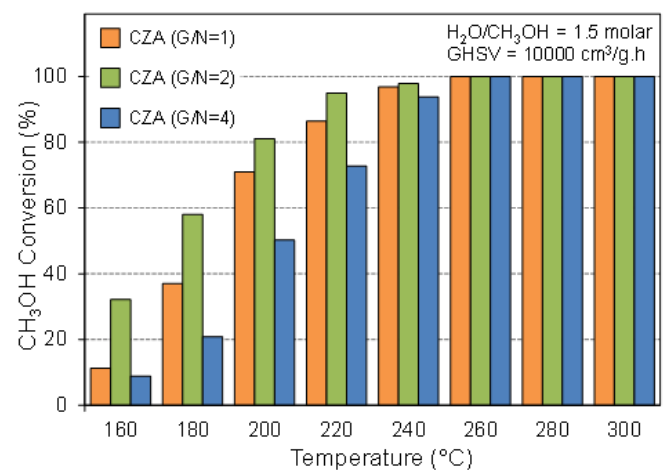
شکل ۱۰ تاثیر نسبت گلیسرول به نیترات را بر عملکرد نانوکامپوزیت های سنتزی روی تولید و گزینش پذیری محصولات را نشان می دهد. در این بخش تولید کربن منوکسید به عنوان محصول نامطلوب فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب حائز اهمیت می باشد. مشاهده می شود که با افزایش نسبت گلیسرول به نیترات میزان تولید کربن منوکسید افزایش می یابد. همچنین تولید کربن منوکسید نسبت به دما نیز رابطه مستقیمی دارد و با افزایش دما تولید آن بصورت چشمگیری افزایش می یابد. افزایش تولید کربن منوکسید با افزایش نسبت گلیسرول به نیترات از نتایج کریستالوگرافی قابل پیش بینی بود. همانگونه که در بخش آنالیز XRD اشاره گردید، با افزایش نسبت گلیسرول به نیترات قله متناظر با صفحه  $Zn(100)$  به عنوان صفحه غیر قطبی که موجب جذب سطحی آب به صورت ملکولی می گردد، کوچکتر می شود. این کاهش شدت قله این صفحه موجب می شود که این سایت جذب ملکولی آب که در نهایت منجر به تولید کربن منوکسید می گردد افزایش یابد. اما از سوی دیگر قله مشخص الگوی XRD مربوط به صفحه قطبی  $Zn(002)$  نیز که منجر به تجزیه ملکول آب و واکنش آن با گروه متوکسی جهت تولید کربن دی اکسید می گردد نیز کاهش می یابد. این کاهش بخصوص در نمونه  $CZA(G/N=4)$  مشهود تر می باشد. لذا مشاهده می شود با افزایش میزان گلیسرول ابتدا میزان تولید کربن منوکسید از نمونه  $CZA(G/N=1)$  به نمونه  $CZA(G/N=2)$  افزایش می یابد و سپس تا نمونه  $CZA(G/N=2)$  کاهش می یابد. این حالت اپتیمم به دلیل اثر متقابل دو سایت فعال اکسید روی در تولید کربن منوکسید و کربن دی اکسید می باشد.



### ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت سنتزی در تولید هیدروژن

#### مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت سنتزی در تبدیل متانول

نتایج عملکرد نانوکامپوزیت های سنتزی در تبدیل متانول به محصولات در شکل ۹ آورده شده است. همانگونه که مشاهده می شود افزایش نسبت گلیسرول به نیترات ها از ۱ به ۲ موجب افزایش درصد تبدیل متانول شده است ولی با افزایش از ۲ به ۴ درصد تبدیل افت کرده است. این موضوع با توجه به آنالیزهای انجام یافته قابل پیش بینی بود. زیرا علاوه بر مساحت سطح بالا پراکندگی فاز فعال مس نیز در نمونه  $CZA(G/N=2)$  بیشتر بود. همچنین بلورینگی فاز اکسید مس به عنوان سایت اصلی انجام واکنش، در این نمونه کمترین مقدار بود. تمامی خواص مثبت برای یک کاتالیست با کارایی بهتر در نمونه  $CZA(G/N=2)$  قابل مشاهده بودند که منجر به عملکرد بهینه کاتالیستی در فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب گردید. این اختلاف کارایی بخصوص در دماهای پایینتر ملموس تر است. در دماهای پایین نقش کاتالیست در کاهش انرژی فعالسازی مورد نیاز واکنش موثرتر است زیرا واکنش در دماهای بالا می تواند گرمای لازم برای انجام واکنش را از دمای بالا تامین نماید ولی در دماهای پایین چون این انرژی تامین نمی شود کاتالیست خوب می تواند با کاهش انرژی فعالسازی سبب افزایش سرعت واکنش گردد. لذا مشاهده می شود که در دماهای  $160-180^{\circ}C$  میزان تبدیل متانول نمونه  $CZA(G/N=2)$  تقریباً دو برابر نمونه های دیگر می باشد.



شکل ۹ | تاثیر نسبت گلیسرول به نیترات روی تبدیل متانول با استفاده از نانوکامپوزیت  $CuO-ZnO-Al_2O_3$

### پایداری نانوکامپوزیت سنتزی در تولید هیدروژن از متانول

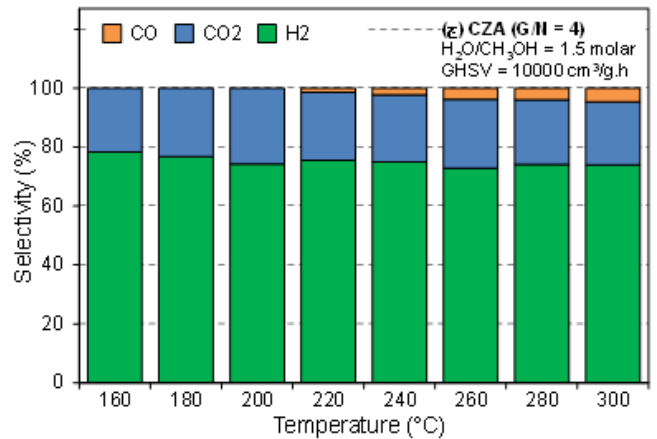
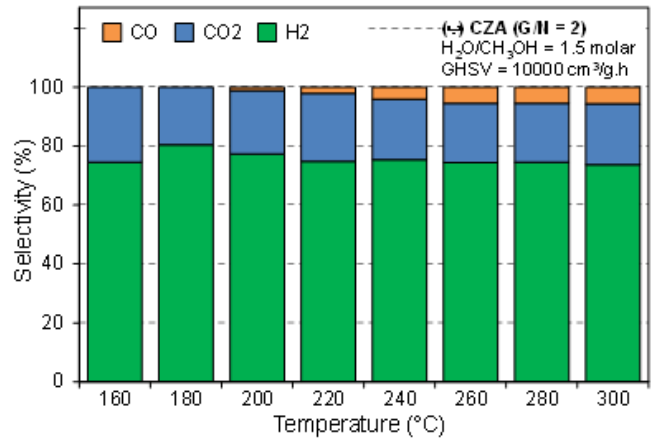
با توجه به نتایج راکتوری بدست آمده نانوکامپوزیت CZA (G/N=2) دارای عملکرد بهتری نسبت به دو نمونه دیگر می باشد. در نتیجه برای انجام تست پایداری از این نمونه استفاده گردید تا عملکرد آن را در تولید هیدروژن از متانول در طول زمان مشخص گردد. شکل ۱۱ نمودار درصد تبدیل و گزینش پذیری محصولات فرآیند ریفرمینگ متانول با بخار آب را در طول مدت زمان ۱۴۴۰ دقیقه نشان می دهد. مشاهده می شود که نانوکامپوزیت سنتزی در این مدت دارای درصد تبدیل ثابتی بوده و افتی نداشته است. علاوه بر این گزینش پذیری محصولات نیز تغییر محسوس نداشته است. لذا می توان نتیجه گرفت که این نانوکامپوزیت دارای عملکرد مناسبی در تولید هیدروژن از متانول نسبت به نمونه های سنتز شده دیگر بوده است.

### ۴ نتیجه گیری

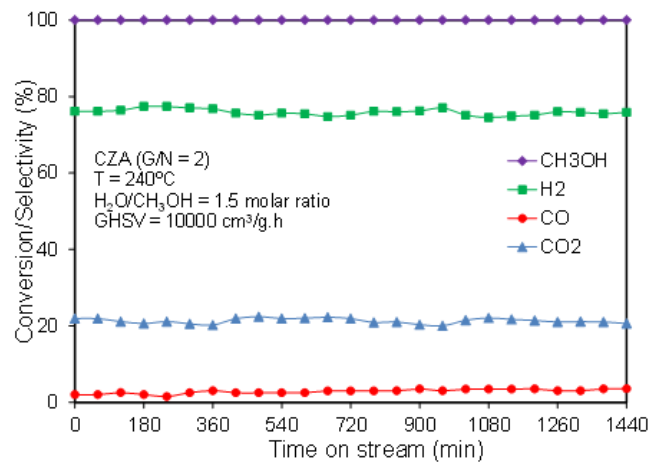
جهت تولید هیدروژن از متانول یک سری نانوکامپوزیت CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به روش احتراقی با سوخت گلیسرول سنتز گردید. نمونه های سنتزی دارای نسبت گلیسرول به نیترات ۱، ۲ و ۴ بوده اند. نتایج XRD نشان داد که افزایش نسبت گلیسرول به نیترات موجب کاهش بلورینگی بلورهای اکسید روی می شود. ولی از نظر اکسید مس نمونه CZA (G/N=2) دارای کمترین بلورینگی می باشد. همچنین این آنالیز نشاندهنده سنتز نانوبلورهای اکسید مس و اکسید روی می باشد. از سوی دیگر، آنالیز FESEM نشان می دهد که ذرات تشکیل دهنده نمونه های سنتزی دارای اندازه نانومتری بوده و افزایش نسبت گلیسرول به نیترات موجب کاهش اندازه ذرات و افزایش مساحت گردد. همچنین نمونه CZA (G/N=2) دارای بیشترین مساحت سطح بین نمونه ها می باشد. به سبب این نتایج چشمگیر نمونه CZA (G/N=2) مشاهده می شود که نتیجه ارزیابی راکتور نیز بیانگر عملکرد بهتر این نمونه در تبدیل متانول به هیدروژن است. همچنین این نمونه در تست پایداری نیز افت تبدیل یا تغییر گزینش پذیری محصولات از خود نشان نداده است.

### تشکر و قدردانی

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



شکل ۱۰ تاثیر نسبت گلیسرول به نیترات روی توزیع محصولات با استفاده از نانوکامپوزیت های CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CZA (G/N=2) (الف)، CZA (G/N=4) (ب) و CZA (G/N=1) (ج).



شکل ۱۱ پایداری نانوکامپوزیت CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در تولید هیدروژن از متانول.

## مراجع

- [1] J. Kim, T. Kim, "Compact PEM fuel cell system combined with all-in-one hydrogen generator using chemical hydride as a hydrogen source", *Applied Energy*, vol. 160, pp. 945-953, 2015.
- [2] D. McLarty, J. Brouwer, C. Ainscough, "Economic analysis of fuel cell installations at commercial buildings including regional pricing and complementary technologies", *Energy and Buildings*, vol. 113, pp. 112-122, 2016.
- [3] F. L. S. Carvalho, Y. J. O. Asencios, J. D. A. Bellido, E. M. Assaf, "Bio-ethanol steam reforming for hydrogen production over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized by one-step polymerization method", *Fuel Processing Technology*, vol. 142, pp. 182-191, 2016.
- [4] R. Shokrani, M. Haghghi, N. Jodeiri, H. Ajamein, M. Abdollahifar, "Fuel cell grade hydrogen production via methanol steam reforming over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst with various oxide ratios synthesized via urea-nitrates combustion method", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 25, pp. 13141-13155, 2014.
- [5] R. Khoshbin, M. Haghghi, N. Asgari, "Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalyst 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*, vol. 48, no. 2, pp. 767-777, 2013.
- [6] E. Y. Mironova, A. A. Lytkina, M. M. Ermilova, M. N. Efimov, L. M. Zemtov, N. V. Orekhova, G. P. Karpacheva, G. N. Bondarenko, D. N. Muraviev, A. B. Yaroslavtsev, "Ethanol and methanol steam reforming on transition metal catalysts supported on detonation synthesis nanodiamonds for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 8, pp. 3557-3565, 2015.
- [7] J. Baneshi, M. Haghghi, N. Jodeiri, M. Abdollahifar, H. Ajamein, "Homogeneous precipitation synthesis of CuO-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming for fuel cell applications", *Energy Conversion and Management*, vol. 87, pp. 928-937, 2014.
- [8] D. Das, J. Llorca, M. Dominguez, S. Colussi, A. Trovarelli, A. Gayen, "Methanol steam reforming behavior of copper impregnated over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> derived from a surfactant assisted coprecipitation route", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 33, pp. 10463-10479, 2015.
- [9] Y. Matsumura, "Stabilization of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalyst for methanol steam reforming to hydrogen by coprecipitation on zirconia support", *Journal of Power Sources*, vol. 238, pp. 109-116, 2013.
- [10] L. Zhang, L. Pan, C. Ni, T. Sun, S. Zhao, S. Wang, A. Wang, Y. Hu, "CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-promoted CuO/ZnO catalyst for methanol steam reforming", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 11, pp. 4397-4406, 2013.
- [11] G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta, F. Cioci, R. Lavecchia, "Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction", *Applied Catalysis A: General*, vol. 137, no. 2, pp. 327-348, 1996.
- [12] M. Behrens, "Coprecipitation: An excellent tool for the synthesis of supported metal catalysts - From the understanding of the well-known recipes to new materials", *Catalysis Today*, vol. 246, pp. 46-54, 2015.
- [13] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 12, no. 3-4, pp. 44-50, 2008.
- [14] F.-t. Li, Y. Zhao, Y. Liu, Y.-j. Hao, R.-h. Liu, D.-s. Zhao, "Solution combustion synthesis and visible light-induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders", *Chemical Engineering Journal*, vol. 173, no. 3, pp. 750-759, 2011.
- [15] G. Liu, J. Li, K. Chen, "Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 39, pp. 90-102, 2013.

- [16] A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, S. T. Aruna, "Combustion synthesis in nanostructured reactive systems", *Advanced Powder Technology*, vol. 26, no. 3, pp. 954-976, 2015.
- [17] S. L. González-Cortés, F. E. Imbert, "Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS)", *Applied Catalysis A: General*, vol. 452, pp. 117-131, 2013.
- [18] N. Srinatha, V. Dinesh Kumar, K. G. M. Nair, B. Angadi, "The effect of fuel and fuel-oxidizer combinations on ZnO nanoparticles synthesized by solution combustion technique", *Advanced Powder Technology*, vol. 26, no. 5, pp. 1355-1363, 2015.
- [19] P. Scherrer, „Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen“, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, vol. 26, pp. 98-100, 1918.
- [20] S. Allahyari, M. Haghghi, A. Ebadi, "Direct synthesis of DME over nanostructured CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 catalyst washcoated on high pressure microreactor: Effect of catalyst loading and process condition on reactor performance", *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 1175-1186, 2015.
- [21] J. Baneshi, M. Haghghi, N. Jodeiri, M. Abdollahifar, H. Ajamein, "Urea-nitrate combustion synthesis of ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> doped CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst used in steam reforming of biomethanol for hydrogen production", *Ceramics International*, vol. 40, no. 9, Part A, pp. 14177-14184, 2014.
- [22] C. Mateos-Pedrero, H. Silva, D. A. Pacheco Tanaka, S. Liguori, A. Iulianelli, A. Basile, A. Mendes, "CuO/ZnO catalysts for methanol steam reforming: The role of the support polarity ratio and surface area", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 174-175, pp. 67-76, 2015.
- [23] S. Lin, R. S. Johnson, G. K. Smith, D. Xie, H. Guo, "Pathways for methanol steam reforming involving adsorbed formaldehyde and hydroxyl intermediates on Cu(111): density functional theory studies", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 20, pp. 9622-9631, 2011.
- [24] X. Li, K. H. Lim, "DFT Study of Steam Reforming of Formaldehyde on Cu, PdZn, and Ir", *ChemCatChem*, vol. 4, no. 9, pp. 1311-1320, 2012.
- [25] S. Saedy, M. Haghghi, 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*, vol. 10, no. 6, pp. 729-736, 2012.
- [26] S. Allahyari, M. Haghghi, A. Ebadi, S. Hosseinzadeh, "Effect of irradiation power and time on ultrasound assisted co-precipitation of nanostructured CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over HZSM-5 used for direct conversion of syngas to DME as a green fuel", *Energy Conversion and Management*, vol. 83, pp. 212-222, 2014.
- [27] S. R. Yahyavi, M. Haghghi, S. Shafiei, M. Abdollahifar, F. Rahmani, "Ultrasound-Assisted Synthesis and Physicochemical Characterization of Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Nanocatalysts Enhanced by Different Amounts of MgO Used for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Reforming", *Energy Conversion and Management*, vol. 97, pp. 273-281, 2015.
- [28] M. Sharifi, M. Haghghi, M. Abdollahifar, "Sono-Dispersion of Bimetallic Ni-Co over Zeolite Y Used in Conversion of Greenhouse Gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> to High Valued Syngas", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 23, pp. 547-558, 2015.
- [29] S. M. Sajjadi, M. Haghghi, F. Rahmani, "Syngas Production from CO<sub>2</sub>-Reforming of CH<sub>4</sub> over Sol-Gel Synthesized Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-ZrO<sub>2</sub> Nanocatalyst: Effect of ZrO<sub>2</sub> Precursor on Catalyst Properties and Performance", *Química Nova*, vol. 38, no. 4, pp. 459-465, 2015.
- [30] M. Abdollahifar, M. Haghghi, A. A. Babaluo, S. Khajeh Talkhonchek, "Sono-Synthesis and Characterization of Bimetallic Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Nanocatalyst: Effects of Metal Content on Catalytic Properties and Activity for Hydrogen Production via CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub>", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 31, pp. 173-183, 2016.
- [31] L. Yosefi, M. Haghghi, S. Allahyari, R. Shokrani, S. Ashkriz, "Abatement of Toluene from Polluted Air over Mn/Clinoptilolite-CeO<sub>2</sub> Nanopowder: Impregnation vs. Ultrasound Assisted Synthesis with Various Mn-Loading", *Advanced Powder Technology*, vol. 26, no. 2, pp. 602-611, 2015.
- [32] S. Allahyari, M. Haghghi, A. Ebadi, H. Qavam Saedi, "Direct synthesis of dimethyl ether as a green fuel from syngas over nanostructured CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 catalyst: Influence of irradiation time on nanocatalyst properties and catalytic performance", *Journal of Power Sources*, vol. 272, pp. 929-939, 2014.
- [33] P. Estifaei, M. Haghghi, N. Mohammadi, 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*, vol. 21, no. 3, pp. 1155-1165, 2014.

# Influence of Glycerol/Nitrates Ratio on Microwave Assisted Combustion Synthesis of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Used in Hydrogen Production from Methanol

H. Ajamein | M. Haghighi\*

1. Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz.
2. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz.

## Abstract

In recent decades, the utilization of hydrogen as a clean energy carrier due to environmental problems of fossil fuels is highly regarded. In order to produce on-board hydrogen from methanol as an effective method for applying feed of fuel cell vehicles, in this paper CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites are used. These nanocomposites were synthesized by the fast and simple microwave assisted combustion method. Considering that the fuel/nitrates ratio is one of the effective parameters on quality of the prepared nanocomposite, the effect of glycerol to nitrates ration were investigated in this study. XRD, FESEM, FTIR, EDX, and BET analyses were used to determine the physicochemical properties of fabricated nanocomposites. These analyses suggested that increasing of this ratio led to decrease of zinc oxide crystallinity. Also the change of this ratio resulted an optimum of active phase dispersion and surface area. The catalytic experiments results proved that enhancement of glycerol/nitrates ratio to methanol conversion have an optimum value which is 2. As a result, the CZA (G/N=2) due to higher surface area and dispersion of active phase has higher methanol conversion. Also, the stability results of this sample for 1440 minutes showed that no significant change in methanol conversion and products selectivity.

## Keywords

CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite, Microwave Assisted Combustion, Glycerol/Nitrates Ratio, Methanol, Hydrogen.