

## ساخت نانو کاتالیست $ZrO_2$ بر پایه ی گاما آلومینا به روش مایسل معکوس برای تهیه هیدروژن در فرایند خودگرمایی اتانول

روشنک لطفی<sup>۱</sup>، سعید عابدینی خرمی<sup>۲\*</sup>، فرشته مطیعی<sup>۳</sup>، شهرام مرادی دهقی<sup>۴</sup> و پیروز درخشى<sup>۵</sup>

۱- دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشیار شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- دانشیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۵، بازنگری: خرداد ۱۳۹۵، پذیرش: تیر ۱۳۹۵

**چکیده:** کار حاضر بر تولید هیدروژن از طریق فرآیند خودگرمایی اتانول (ATR)، در حضور نانوکاتالیست  $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$  متمرکز شده است. نانوذرات زیرکونیم اکسید با روش مایسل معکوس و با استفاده از  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  و  $NH_4OH$  تهیه شد. نانوکاتالیست های  $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$  با توزیع پایدار نانوذرات  $ZrO_2$  بر پایه ی گاما آلومینا به روش مکانیکی تهیه شدند. اثر اندازه ذرات با تغییر نسبت مولی  $Zr:Al$  مطالعه شد. نانوکاتالیست ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش پرتو X (XRD) و نمودار کاهش برنامه ریزی شده گرمایی (TPR) شناسایی شده و توزیع  $ZrO_2$  بر بستر  $\gamma-Al_2O_3$  تأیید شد. توزیع متوسط قطر ذرات به دست آمده بین ۱۲ تا ۲۷ nm بود. همچنین تبدیل خودگرمایی اتانول در یک واکنشگاه شیشه ای بستر ثابت، در فشار اتمسفری مورد مطالعه قرار گرفت. گازهای خروجی از واکنشگاه به صورت برخط با دستگاه کروماتوگرافی گازی تجزیه شدند. مطالعات نشان داد که در نسبت مولی  $Zr:Al$  (۱/۰ : ۳/۰) بهترین نتیجه ها برای تولید هیدروژن به روش ATR<sup>۵</sup> به دست آمد.

**واژه های کلیدی:** تبدیل خود گرمایی، تولید هیدروژن، واکنشگاه بستر ثابت، آلومینیم اکسید، زیرکونیم اکسید

### مقدمه

از منابع متفاوتی برای تولید گاز هیدروژن در پژوهش های متفاوت استفاده شده است. بخشی از منابع هیدروژن برای کاربردهای ویژه، بستگی به اقتصاد، فناوری و حتی عامل های سیاسی دارد. همچنین هیدروکربن های گازی می توانند در حضور کاتالیست فعال، کاهش یافته و فرایند تولید گاز هیدروژن را انجام دهند، زیرا در این فرایند گاز کربن مونوکسید تولید شده به تدریج جذب کاتالیست شده و از فعالیت آن می کاهد. برخی از پژوهشگران

تولید گاز هیدروژن به عنوان یک سوخت سبز در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۱ تا ۳]. گاز هیدروژن در دهه های اخیر به عنوان انرژی قابل انتقال با توجه به کاربردهای آن در پیل های سوختی به طور گسترده ای مطالعه شده است. گاز هیدروژن می تواند از الکل ها یا تخمیر ترکیباتی مانند شکر، نشاسته و سلولز به روش بیوشیمیایی به دست آید [۴]. بنابراین،

1. Scanning Electron Microscopy

2. Transmission Electron Microscopy

3. X-Ray Diffraction

4. Temperature Programmed Reduction

5. Auto Thermal Reforming

توجه در سامانه Al-O در ساختارهای گوناگون آلومینیم اکسید موجب شده مطالعات فراوانی در کاربردهای کاتالیستی، جذب و کامپوزیت‌های سرامیکی در فرایندهای صنعتی انجام پذیرد. در سال‌های اخیر، نانو ساختارهای آلومینیم اکسید به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیست یا بستر فعال کاتالیستی استفاده شده است [۳۹]. هم‌چنین آلومینیم اکسید نقش بسیار مهمی به عنوان بستر ترکیبات کامپوزیتی دارد [۴۰]. زیرکونیم اکسید نیز می‌تواند به عنوان کاتالیست یا بخشی از کامپوزیت در کاربردهای شیمیایی، نوری و مکانیکی نقش ایفا کند [۴۱ تا ۴۴]. برای  $\gamma-Al_2O_3$  خالص سازی روغن و تبدیل بخار اتانول استفاده شده است [۴۵].

نانوذرات به روش‌های گوناگونی تهیه می‌شوند. برای مثال، می‌توان به فرایند سل-ژل [۴۶ و ۴۷]، روش هم‌رسوبی [۴۸]، روش آب گرمایی [۴۹]، روش پیرولیز پخش شعله‌ای [۵۰]، سنتز احتراقی [۵۱ تا ۵۴] و روش مایسل معکوس [۵۵ تا ۶۴] اشاره کرد. عامل‌هایی مانند اثر مواد فعال سطحی [۶۵]، قدرت یونی و نسبت مولی اجزاء [۶۶ تا ۷۰]، دمای تکلیس [۷۱] و نوع حلال [۷۲] در روش مایسل معکوس مؤثر هستند. نکته قابل توجه در روش مایسل معکوس این است که بین ساختار نانوذرات با ترکیب واکنشگرها ارتباط وجود دارد. هم‌چنین توزیع نانوذرات به دست آمده در این روش، نقش مهمی را در ویژگی کاتالیستی به عهده دارد [۷۳].

در این پژوهش، بر سنتز نانو کاتالیست  $ZrO_2$  بر پایه‌ی گاما آلومینا با نسبت‌های مولی متفاوتی به روش فرایند کنترل کلئیدی مایسل معکوس در حضور مواد فعال سطحی بنا شده است. اثر عامل نسبت‌های مولی آلومینیم و زیرکونیم اکسید افزون بر سنتز جدید این نانوکاتالیست به روش مایسل معکوس بر فازهای نانوبلوری مورد بررسی گرفته است. مطالعه تجزیه فازی به روش پراش پرتو X (XRD) انجام شد. تولید گاز هیدروژن به روش فرایند تبدیل خودگرمایی با بستر ثابت مطالعه شد. گازهای خروجی از واکنشگاه به طوری مستقیم به دستگاه کروماتوگرافی گازی انتقال یافت.

برای حل این مشکل برای تولید گاز هیدروژن صنعتی در حضور کاتالیست از گاز اکسیژن نیز استفاده می‌کنند [۵ تا ۷]. مشکل اساسی دیگر فروپاشی بلوری<sup>۱</sup> و اکسید شدن کاتالیست فلزی یا اکسید فلزی در طی فرایند ATR است. این غیرفعال شدن برگشت‌ناپذیر کلوخه شدن و اکسید شدن سطح کاتالیست به علت وجود گاز اکسیژن در فرایند ATR است؛ گاز اکسیژن در دهانه ورودی واکنشگاه بستر ثابت گاهی آتش گرفته و دمای درون واکنشگاه را تا حدود ۱۲۲۳ K یا بیشتر می‌رساند [۸]. بنابراین، سطح کاتالیست کلوخه یا اکسید شده موجب می‌شود که جریان تولید گاز هیدروژن کاهش یابد. بنابراین، تمام کاتالیست‌های مورد استفاده در فرایند بستر ثابت می‌توانند غیرفعال شوند [۹]. فرایند اکسایش جزئی (POX)<sup>۲</sup> [۱۰ و ۱۱]، تبدیل با بخار (SR)<sup>۳</sup> [۱۲ تا ۱۹]، تبدیل اکسایشی با بخار (OSR)<sup>۴</sup> [۲۰ و ۲۱]، تبدیل خشک (DR)<sup>۵</sup> [۲۲ و ۲۳]، تبدیل غیر گرمایی کاتالیستی آرک پلاسما (APCR)<sup>۶</sup> [۲۴]، تبدیل خودگرمایی (ATR) [۲۵ تا ۲۸] و ترکیب دو یا چند فرایند، فرایندهایی هستند که در حضور اکسیژن برای تولید غنی گاز هیدروژن به کار می‌روند [۲۹ و ۳۰]. فواید هر یک از روش‌ها برحسب طراحی، دمای فرایند و سوخت به کار رفته می‌تواند مورد بحث قرار گیرد. برای مثال، در فرایند SR، گاز هیدروژن می‌تواند از بخار آب و اتانول در دمای بالا تولید شود، برخلاف آن که در فرایند POX، حرارت اولیه بالا نبوده ولی در عوض نمی‌توان از فرایندهای جانبی اجتناب کرد. فرایند ATR شامل دو مرحله گرمازا در فرایندهای تبدیل با بخار و اکسایش بوده و بدون کاهش دما هیدروژن گازی تولید می‌شود [۳۱ تا ۳۳]. اکسیدهای فلزی نقش مهمی را در علوم شیمی، فیزیک و مواد ایفا می‌کنند [۳۴]. اکسیدهای فلزی در کاتالیست‌ها، پیل‌های سوختی و پوشش‌ها برای جلوگیری از خوردگی و مدارهای الکترونیکی به کار می‌روند [۳۵ و ۳۶]. نانوذرات اکسیدهای فلزی باید دارای سطح انرژی آزاد پایین باشند و این خود موجب می‌شود ویژگی‌های مکانیکی این ذرات به طور قابل توجهی تغییر کند. این ویژگی‌های ساختاری به ویژه در آلومینیم اکسید مشاهده شده است [۳۷ و ۳۸].

1. Sintering      2. Partial Oxidative      3. Steam Reforming      4. Oxidative Steam Reforming      5. Dry Reforming  
6. Miniaturized Non Thermal Arc Plasma Catalytic Reforming

## بخش تجربی

مواد

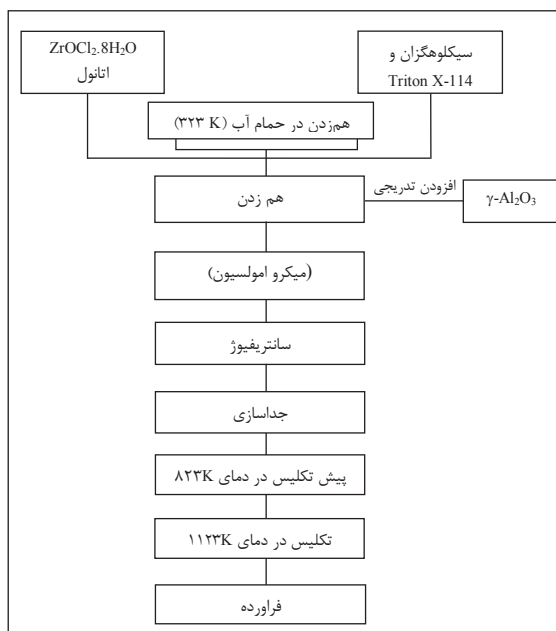
تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در پژوهش حاضر، شامل زیرکونیم اکسی کلرید هشت آبه ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )، گاما آلومینا ( $\gamma-Al_2O_3$ )، سیکلو هگزان (گرید HPLC)، ماده فعال سطحی غیر یونی تریتون X-114 (1,1,3,3-tetramethyl-butyl)، فنیل- پلی اتیلن گلیکول ( $C_{20}H_{32}O_{8.5}$ ) و اتانول مطلق (حداکثر حجم آب 0.2% vol) از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شد.  $\gamma-Al_2O_3$  در حمام فراصوت به مدت 30 دقیقه پیش از مصرف قرار داده شد. آب یون زدایی شدن به عنوان پیش ماده در تمام مراحل فرایند استفاده شد.

مخلوط نانوکاتالیست‌های زیرکونیم اکسید و آلومینا با استفاده از فرایند سل-ژل کنترل شده با روش مایسل معکوس، با بهره‌گیری از ماده فعال سطحی غیر یونی تریتون X-114 در حلال سیکلو هگزان تهیه شدند. شکل 1 نمودار مراحل تولید  $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$  را نشان می‌دهد.

نانوکاتالیست‌های  $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$  با نسبت‌های مولی متفاوت  $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$  (3/0:0.2، 3/0:0.5، 3/0:1.0) تهیه شدند. در مرحله‌ی اول، سل زیرکونیم اکسید به دست آمد؛ زیرکونیم اکسی کلرید هشت آبه با مقادیر 0.6445، 1.6112 یا 3.2225 گرم (به ترتیب 0.2، 0.5، 1.0 مول) در اتانول مطلق (4.8 ml) طی هم‌زدن شدید برحسب نسبت مولی از زیرکونیم اکسی کلرید حل شد. در مرحله‌ی دوم سیکلو هگزان (13.9 ml) با تریتون X-114 (15.3 ml) مخلوط شد و آب مقطر (0.6 ml) نیز به سل زیرکونیم افزوده شد. سل به دست آمده به مدت 30 دقیقه هم‌زده شد. در مرحله‌ی آخر، نانو گاما آلومینا به مقدار 6.1272 g به مخلوط افزوده شد. سل مایسل اولیه‌ی  $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$  با نسبت‌های مولی متفاوت با استفاده از هم‌زن مکانیکی (با سرعت 6000 دور بر دقیقه) به مدت 24 ساعت در دمای اتاق برای تشکیل یک سوسپانسیون همگن، هم‌زده شد. سپس، سل شفاف همگن به دست آمده، بر روی شیشه ساعت قرار داده شد. شیشه‌های ساعت در معرض هوا قرار گرفت تا سل به ژل تبدیل شود. پس از آن مخلوط به دست آمده با استون شست‌وشو داده شد تا مواد آلی موجود حذف شود و سپس به مدت 6 ساعت در دمای 373 K قرار گرفته و خشک شد. پودر به دست آمده در یک اتمسفر بدون رطوبت نگهداری شد.

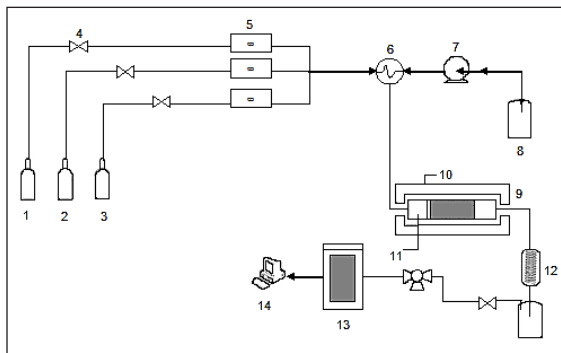
به‌طور کلی، پیش ماده‌ی سل زیرکونیم اکسید-آلومینیم اکسید با نسبت‌های مولی معین از سیکلو هگزان: تریتون ایکس 114: گاما آلومینیم اکسید: (زیرکونیم اکسی کلرید هشت آبه) به ترتیب 16.5:3.0:3.0:0.2، 0.5 یا 1.0 تهیه شد. هم‌چنین مقدار اتانول مطلق بستگی به نسبت مولی Zr:Al در گستره‌ی 4.4-7.4 تعیین می‌شود. زمان ژله‌ای شدن سل‌های زیرکونیم اکسید-آلومینیم اکسید به مقدار زیادی متفاوت بوده و از 48 ساعت تا دو هفته بستگی دارد. ژل‌های به دست آمده به مدت 5 ساعت در دمای 823 K قرار گرفته و در نهایت به مدت 5 ساعت در دمای 1123 K تکلیس شدند.

مساحت سطح کاتالیست‌ها با نمودارهای هم‌دمای جذب-وا جذب گاز نیتروژن در دمای 77 K با استفاده از روش تجزیه‌ای



شکل 1 طرح‌واره سنتز نانوکاتالیست  $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$  با استفاده از روش مایسل معکوس با نسبت‌های مولی متفاوت از Zr:Al

قرار گرفت. دمای  $968\text{ K}$  انتخاب شد زیرا در این دما واکنش تبدیل اتانول به طور کامل انجام نمی‌شود. برای هر آزمایش، یک گرم از کاتالیست استفاده شد. بعد از این مرحله، مخلوط اتانول و آب با سرعت جریان  $40\text{ cm}^3\text{h}^{-1}$  به داخل واکنشگاه هدایت شد. نسبت‌های خوراک ورودی  $H_2O/EtOH$  و  $O_2/EtOH$  به ترتیب در مقادیر ثابت  $3/0$  و  $0/5$  در نظر گرفته شد. قبل از ورود خوراک به داخل واکنشگاه، مخلوط گازها تا حدود  $423\text{ K}$  پیش حرارت داده شدند. گازهای موجود در خروجی از واکنشگاه، به طور متناوب و به کمک هدایتگر نمونه به سامانه متصل شده و به وسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی (Shimadzu GC 2014) با فاز ساکن  $porapak\ Q$ ، اندازه مولکولی  $5\text{ \AA}$  و با ستون‌های طرح  $Q$  همراه با آشکارسازهای  $TCD$  و  $FID$  به صورت برخط تجزیه شدند. کروماتوگرافی گازی از طریق ورود سه گاز  $H_2$ ،  $CO_2$  و  $CH_4$  تصحیح شد که ضریب همبستگی نقاط،  $R$ ، در حدود  $0/998$  به دست آمد. بر اساس این نمودارهای تصحیح، ترکیب به دست آمده از احیا می‌تواند تشخیص داده شود. مقدار تبدیل اتانول، انتخاب‌پذیری ترکیب‌های شامل کربن و هیدروژن به دست آمده به صورت زیر تعریف می‌شود:



شکل ۲ طرح‌واره‌ای از سامانه طراحی شده برای آزمون‌های کاتالیستی؛  
 ۱- کپسول گاز  $N_2$ ، ۲- کپسول گاز  $H_2$ ، ۳- کپسول گاز  $O_2$ ، ۴- شیرهای تنظیم فشار، ۵- کنترل‌کننده‌ی سرعت جریان جرمی، ۶- تبخیرکننده، ۷- پمپ تزریق کننده، ۸- مخزن الکل، ۹- واکنشگاه، ۱۰- کوره‌ی الکتریکی، ۱۱- ترموکوپل، ۱۲- جریان آب خنک‌کننده، ۱۳- کروماتوگرافی گازی و ۱۴- کامپیوتر

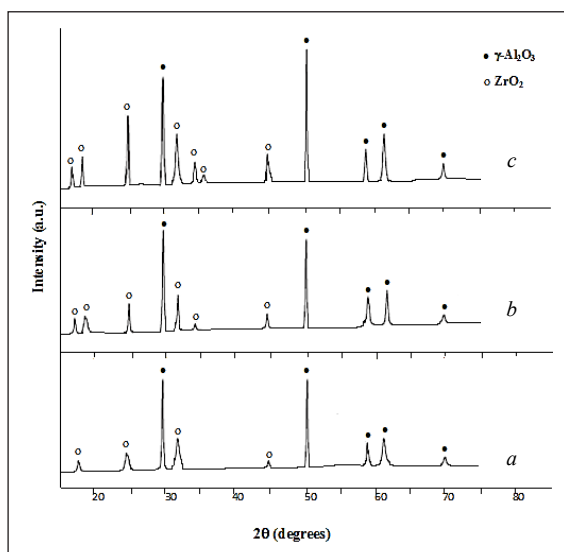
$BET$  در دستگاه Micromeritics مدل 3000 اندازه‌گیری شد. تعیین اندازه و فازهای نانوذرات به روش پراش پرتو  $X$  با دستگاه فیلیپس ۳۱۰۰ ساخت کشور هلند صورت پذیرفت. در این روش از پرتو  $K\alpha Cu$  با طول موج  $0/15406$  نانومتر استفاده شد. تعیین اندازه ذرات نانوبلورها از پهنای نصف ارتفاع پیک‌های بیشینه با توجه به معادله شرر محاسبه شدند.

تصویرهای پودرهای نانوکاتالیست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی هیتاچی مدل 4700-S ساخت ژاپن انجام شد. نمونه‌های پودری با توزیع ذرات، روی یک نوار کربنی به روش کندوپاش روی پلاتین تهیه شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل FX2000-JEM ساخت کشور انگلستان با ولتاژ  $200\text{ kV}$  برای بررسی اندازه و ریخت‌شناسی به کار رفت. متوسط اندازه ذرات به روش میکروسکوپ الکترونی عبوری با استفاده از نرم‌افزار تجزیه‌ای تصویر  $J$  تخمین زده شد.

نمودار کاهش برنامه‌ریزی شده گرمایی (TPR) در دستگاه Micromeritics 2900 TPR/TPD با آشکارساز هدایتی گرمایی که متصل به دستگاه Olivetti mot.28-330 بود با افزایش هر  $15\text{ }^\circ\text{C}$  به ازای دقیقه صورت پذیرفت. ترکیب کاهنده هیدروژن ۵ درصد حجمی در یک مخلوط گازی  $H_2/Ar$  بود. مقدار گاز هیدروژنی که در این فرایند از بین می‌رود به وسیله آننگرال‌گیری مساحت زیر پیک‌ها پس از تصحیح دستگاه با  $CuO$  به دست می‌آید.

برای بررسی فعالیت نانوکاتالیستی نانوکاتالیست‌های تهیه شده یک واکنشگاه با بستر ثابت (شکل ۲) استفاده شد. فرایند کاهش در واکنشگاه بستر ثابت، با قطر داخلی  $20\text{ mm}$  در فشار اتمسفر انجام شد. همچنین برای کنترل دما، یک ترموکوپل در داخل لوله واکنشگاه و در نزدیکی بستر کاتالیست قرار گرفت. قبل از هر آزمایش کاتالیستی، نمونه کاتالیست در دمای واکنش  $968\text{ K}$  به مدت ۱۲ ساعت تحت گاز  $H_2$  (با سرعت جریان حجمی  $8\text{ dm}^3\text{h}^{-1}$ ) کاهش یافته و دما به ازای هر دقیقه  $15\text{ }^\circ\text{C}$  افزایش یافته و در نهایت به منظور حذف  $H_2$  تحت جریان گاز  $N_2$  ( $8\text{ dm}^3\text{h}^{-1}$ )

پیک اضافی مبنی بر حضور ناخالصی در بلورها مشاهده نمی‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود فازهای بلوری و نسبت مولی  $ZrO_2:Al_2O_3$  در پراش پرتو X مؤثر است، یعنی هرچه مقدار  $ZrO_2$  افزایش می‌یابد فازهای  $ZrO_2$  و  $\gamma-Al_2O_3$  مشخص‌تر می‌شوند. در نسبت مولی ۰/۲ از  $ZrO_2$  از شدت پیک‌ها کاسته می‌شود. اندازه نانوکاتالیست‌ها برحسب محاسبه بر اساس معادله شرر برابر ۱۲، ۱۹ و ۲۷ نانومتر به ترتیب برای نسبت‌های مولی ( $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$ ) ۳/۱۰:۱/۰، ۰/۳:۰/۵ و ۰/۲:۰/۳ هستند.



شکل ۳ الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های سنتز شده با نسبت‌های مولی گوناگون  $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$  (a) ۳/۱۰:۱/۰، (b) ۰/۳:۰/۵ و (c) ۰/۲:۰/۳

شکل ۴ تصویرهای TEM نانوذرات سنتز شده در نسبت‌های مولی گوناگون را نشان داده و شامل توزیع اندازه ذرات است. یک روش متداول برای توزیع نانوذرات استفاده از هیستوگرام است که بر اساس نرم‌افزار تجزیه تصویری J است. اندازه یا متوسط قطر ذرات برحسب درصد هیستوگرام تعیین می‌شود. دهه ذره به‌صورت اتفاقی و تصادفی تعیین شده و بر اساس همین نرم‌افزار اندازه‌گیری می‌شود. شکل ۵ هیستوگرام‌ها را در نسبت‌های مولی گوناگون نمایش می‌دهد. هیستوگرام‌ها با استفاده از نرم‌افزار تجزیه تصویری J با عرض ۲ نانومتر تهیه شد.

$$X_{\text{تانول}} = \frac{F_1 - F_2}{F_1} \quad (1)$$

که در آن  $F_1$ ،  $F_2$  و  $X$  به ترتیب سرعت جریان مولی ورودی اتانول، سرعت جریان مولی خروجی اتانول و مقدار تبدیل اتانول است.

$$S_i = \frac{F_i}{n_i (F_1 - F_2)} \quad (2)$$

به‌طوری‌که  $F_i$ ،  $S_i$  و  $n_i$  به ترتیب سرعت جریان مولی، ضریب استوکیومتری و انتخاب‌پذیری گونه‌ی  $i$  ام کربن دار است.

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{3 (F_1 - F_2)} \quad (3)$$

$$Y_{H_2} = X_{\text{تانول}} \cdot S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{3 F_1} \quad (4)$$

که  $F_{H_2}$  و  $Y_{H_2}$  به ترتیب سرعت جریان مولی و کسر مولی هیدروژن تولید شده است.

$$\text{نسبت اکسیژن به کربن} = \frac{2F_3 + F_4 + F_1}{2F_1} \quad (5)$$

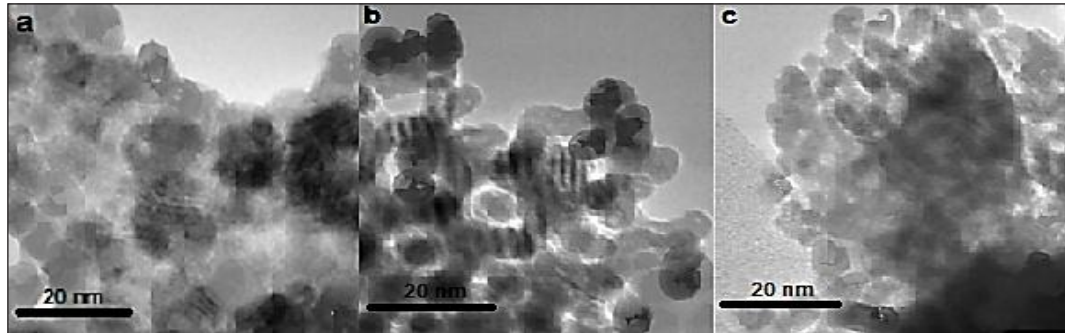
به‌طوری‌که  $F_3$  و  $F_4$  به ترتیب سرعت جریان مولی اکسیژن و آب ورودی است. با توجه به این موارد و با توجه به این که آب بخشی از سوخت نیست، انتخاب‌پذیری هیدروژن به‌صورت بالقوه می‌تواند از صد درصد بیشتر شود در صورتی که همه‌ی اتم‌های به‌دست آمده از اتانول و بخشی از آب به  $H_2$  تبدیل شود. تعادل جرمی بین کربن و هیدروژن با گستره خطای  $\pm 5\%$  است.

## نتیجه‌ها و بحث

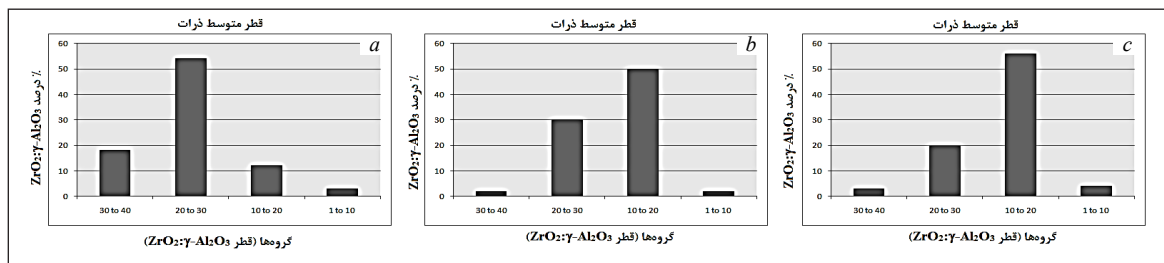
شکل ۳ الگوی پراش پرتو X در نمونه‌های سنتز شده را برای کاتالیست  $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$  با نسبت‌های مولی  $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$  گوناگون مولی (۳/۱۰:۱/۰ یا ۰/۵:۰/۲) در دمای ۱۱۲۳ K در اتمسفر معمولی به مدت ۵ ساعت نشان می‌دهد. پس از گرمادهی در دمای ۸۲۳ K به مدت ۵ ساعت، پودر به‌دست آمده به‌تقریب بی‌شکل است. پس از گرمادهی در دمای ۱۱۲۳ K تمام نانوکاتالیست‌ها یک ساختار بلوری پیدا می‌کنند. پیک‌های پرتو X مطابقت بسیار خوبی با داده‌های کارت‌های JCPDS دارند. پیک‌ها در  $2\theta$ ‌های برابر با ۱۷/۵، ۲۴/۲ و ۴۴/۹ برای  $ZrO_2$  (با JCPDS شماره ۰۴۲۵-۱۰) و در  $2\theta$ ‌های ۳۰، ۵۰/۱، ۵۹/۲ و ۶۰/۲ برای  $\gamma-Al_2O_3$  (با JCPDS شماره ۱۴۸۴-۳۷) مشخص می‌شوند. هیچ

میانگین قطر دانه‌های بلوری محاسبه می‌شود، ولی در TEM قطر متوسط ذرات که از کلوخه شدن دانه‌های بلوری در حین فرایند و تحت تأثیر واکنشگرها به وجود می‌آیند، محاسبه می‌شود [۷۴].  
تصویرهای SEM نانوکاتالیست‌ها در شکل ۶ نمایش داده شده است. با افزایش نسبت مولی  $Zr:Al$  با توجه به ریخت‌شناسی ظاهری

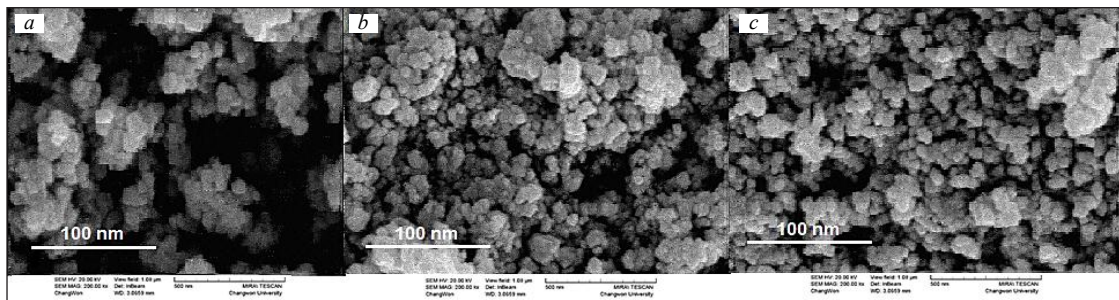
مساحت سطح، حجم خلل و فرج و اندازه‌گیری جذب- و جذب گاز  $N_2$  با روش BET محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده است. اندازه متوسط قطر ذرات با استفاده از XRD و TEM به دست آمد. مقدار اندازه ذرات به روش TEM بزرگ‌تر از نتیجه‌های به دست آمده از XRD است. این تفاوت به این علت است که در XRD



شکل ۴ تصویرهای TEM برای نمونه‌های سنتز شده  $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$  با (a) ۳/۰:۰/۲، (b) ۳/۰:۰/۵ و (c) ۳/۰:۱/۰



شکل ۵ منحنی‌های درصد توزیع نانوکاتالیست‌های سنتز شده  $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$  با (a) ۳/۰:۰/۲، (b) ۳/۰:۰/۵ و (c) ۳/۰:۱/۰



شکل ۶ تصویرهای SEM نانوکاتالیست‌های  $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$  در نسبت‌های مولی گوناگون؛ (a) ۳/۰:۰/۲، (b) ۳/۰:۰/۵ و (c) ۳/۰:۱/۰

جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های سنتز شده  $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$

بستر	نسبت مولی $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$ محاسباتی	نسبت مولی $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$ (SEM-EDX)	BET مساحت سطح ( $m^2g^{-1}$ )	متوسط قطر ذرات (nm)	مقدار خلل و فرج ( $cm^3g^{-1}$ )	ترکیب فازی
$ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$	۰/۲ : ۳/۰	۰/۱۹ : ۳/۱۵	۷۱	۲۷	۰/۲۸۵	$\gamma-Al_2O_3$ و $ZrO_2$
$ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$	۰/۵ : ۳/۰	۰/۵۶ : ۳/۰۲	۷۹	۱۹	۰/۳۶۳	$\gamma-Al_2O_3$ و $ZrO_2$
$ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$	۱/۰ : ۳/۰	۰/۹۴ : ۳/۱۱	۹۹	۱۲	۰/۴۳۴	$\gamma-Al_2O_3$ و $ZrO_2$

جدول ۲ انتخاب‌پذیری هیدروژن در تبدیل خودگرمایی اتانول در دمای ۱۱۲۳ K را نشان می‌دهد. همه‌ی نمونه‌ها یک فعالیت نانوکاتالیستی پایدار را در طول واکنش به مدت ۵ ساعت نشان دادند. افزایش نسبت مولی  $Zr:Al$  موجب افزایش فعالیت نانوکاتالیستی نیز می‌شود. به عبارتی دیگر، نانوکاتالیست با اندازه ذره‌ی کوچک‌تر، فعالیت نانوکاتالیستی بیشتری را نشان می‌دهد. این بدان معنا است که اندازه ذرات نقش بیشتری از کاهندگی در فعالیت نانوکاتالیستی ایفا می‌کند.

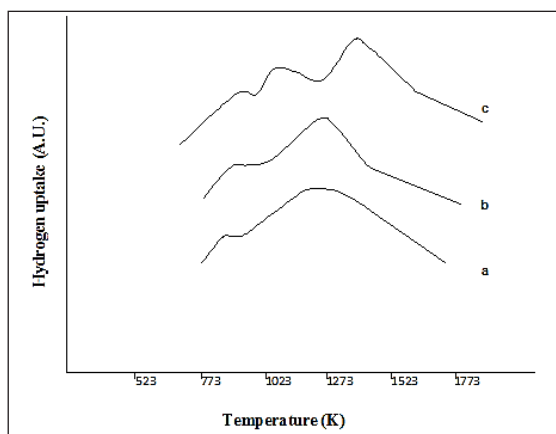
جدول ۲ تبدیل و انتخاب‌پذیری نانوکاتالیست‌ها در نسبت‌های مولی متفاوت در دمای ۱۱۲۳ K

کاتالیست ( $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$ )	% تبدیل	% انتخاب‌پذیری فراورده			
		$H_2$	$CO$	$CO_2$	$CH_4$
۰.۲ : ۳.۰	۶۲.۹	۴۵.۴۲	۱۱.۸۸	۱۵.۸۰	۲۶.۹۰
۰.۵ : ۳.۰	۸۲.۴	۶۳.۰۰	۸.۹۶	۲۱.۰۸	۹.۹۶
۱.۰ : ۳.۰	۸۵.۶	۶۳.۴۰	۱۴.۲۱	۱۳.۲۸	۹.۱۱

### نتیجه‌گیری

سنتز نانوکاتالیست  $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$  به روش مایسل معکوس با موفقیت انجام شد. این نانوکاتالیست در نسبت‌های مولی متفاوت تهیه و اندازه نانوذرات بین ۱۲ تا ۲۷ nm به دست آمد. اندازه نانوذرات با افزایش نسبت مولی کاهش یافت. کاتالیست‌ها در واکنشگاه بستر ثابت در دمای ۹۶۸ K تحت گاز  $H_2$  فعال شدند. فرایند تبدیل خودگرمایی برای تولید گاز هیدروژن در دمای ۱۱۲۳ K استفاده شد. گازهای خروجی به‌طور مستقیم به یک کروماتوگرافی گازی متصل شد. گازهای خروجی به‌طور برخط به وسیله کروماتوگرافی گازی تجزیه شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد هرچه نسبت مولی  $Zr:Al$  افزایش می‌یابد مقدار خلل و فرج، مساحت سطح و مقدار تولید گاز هیدروژن به‌طور تدریجی افزایش می‌یابد. بنابراین، نتیجه‌ها نشان داد که اندازه ذرات نقش مهم‌تری نسبت به احیای کاتالیستی از خود نشان می‌دهد.

اندازه ذرات کاهش می‌یابد. این نتیجه‌ها نیز در TEM مشاهده شد. روش کاهش برنامه حرارتی (TPR) یک روش بسیار مهم برای بررسی رفتار کاهش کاتالیست‌ها است. اندازه‌گیری‌های TPR برای پژوهش بر قدرت کاهندگی کاتالیست‌ها و برهم‌کنش بین اکسید فلزات انجام می‌شود. شکل ۷ منحنی‌های TPR را برای نانوکاتالیست‌های سنتز شده با نسبت‌های متفاوت مولی  $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$  نشان می‌دهد. کاهش ترکیب‌های آلومینیم و زیرکونیم‌اکسید در سه مرحله صورت می‌گیرد. نتیجه‌های TPR نشان می‌دهد که مساحت پیک‌ها بستگی به کاهش اکسید فلزات دارد [۷۵]. فرایند احیای کاتالیست‌ها در حدود دمای K ۷۹۰ آغاز شده و در گستره ۹۵۰ تا K ۱۳۰۰ گسترش می‌یابد. با افزایش نسبت مولی زیرکونیم‌اکسید به آلومینیم‌اکسید مشاهده می‌شود که دمای کاهش کمی به سمت دماهای پایین‌تر جابه‌جا می‌شود. دمای حدود ۹۷۰ K و ۱۲۷۰ K برای  $ZrO_2$  و دمای حدود ۱۱۴۰ K و ۱۲۷۰ K برای  $\gamma-Al_2O_3$  برای کاهش این اکسیدها تشخیص داده شد. در نسبت مولی ۰.۲ : ۳.۰ دو نقطه کاهش قابل تشخیص است. گزارش شده است که اگر فرایند کاهش با گاز  $H_2$  ادامه پیدا کند، موجب فروپاشی بلوری نمونه‌ها می‌شود [۷۶].



شکل ۷ نمودارهای TPR برای نانوکاتالیست‌های سنتز شده  $ZrO_2:\gamma-Al_2O_3$  در نسبت‌های مولی گوناگون؛ (a) ۰.۲ : ۳.۰، (b) ۰.۵ : ۳.۰ و (c) ۱.۰ : ۳.۰

### مراجع

- [1] Schroppe, M.; Nature, 414, 682-688, 2001.  
[2] Seo, J.G.; Youn, M.H.; Park, S.; Lee, J.; Lee,

- S.H.; Lee, H.; Korean J. Chem. Eng. 25, 95-102, 2008.

- [3] Seo, J.G.; Youn, M.H.; Cho, K.M.; Park, S.; Lee, S.H.; Lee, J.; Korean J. Chem. Eng. 25, 41-47, 2008.
- [4] Felix, E.; Tilley, D.R.; Energy, 34, 410-416, 2009.
- [5] Udani, P.P.C.; Gunawardana, P.V.D.S.; Lee, H.C.; Kim, D.H.; Int. J. Hydrogen Energy, 34, 7648-7653, 2009.
- [6] Basagiannis, A.C.; Verykios, X.E.; Int. J. Hydrogen, 32, 3343-3349, 2007.
- [7] Takeishi, K.; Suzuki, H.; Appl. Catal. A, 260, 111-118, 2004.
- [8] Huang, L.H.; Liu, Q.; Chen, R.R.; Hsu, A.T.; Appl. Catal., A Gen., 313, 302-308, 2011.
- [9] [9] Huang, L.H.; Xie, J.; Chen, R.R.; Chu, D.; Chu, W.; Hsu, A.T.; Int. Hydrogen Energy, 33, 7448-7453, 2008.
- [10] Hsu, S.N.; Bi, J.L.; Wang, W.F.; Yeh, C.T.; Wang, C.B.; Int. J. Hydrogen Energy, 33, 693-699, 2008.
- [11] Mattos, L.V.; Noronha, F.B.; J. Power Sources, 145, 10-16, 2005.
- [12] Sun, J.; Qiu, X.; Wu, F.; Zhu, W.; Wang, W.; Hao, S.; Int. J. Hydrogen Energy, 29, 1075-1082, 2004.
- [13] Biswas, P.; Kunzru, D.; Int. J. Hydrogen Energy, 32, 969-975, 2007.
- [14] Li, T.; Zhang, J.; Xie, X.; Yin, X.; An, X.; Fuel, 143, 55-61, 2015.
- [15] Zhang, L.; Meng, M.; Wang, X.; Zhou, S.; Yang, L.; Zhang, T.; Zhang, L.; Zhng, J.; Hu, T.; J. Power Sources, 268, 331-339, 2014.
- [16] Zhang, F.; Wang, N.; Yang, L.; Li, M.; Huang, L.; Int. J. Hydrogen Energy, 39, 18688-18694, 2014.
- [17] Iulianelli, A.; Ribeirinha, P.; Mendes, A.; Basile, A.; Renewable and Sustainable Energy Reviews, 29, 355-362, 2014.
- [18] Pant, K.K.; Mohanty, P.; Agarwal, S.; Dalaj, A.K.; Catalysis Today, 207, 36-42, 2013.
- [19] Bimbela, F.; Oliva, M.; Ruiz, J.; Garcia, L.; Arauzo, J.; Int. J. Hydrogen Energy, 38, 14476-1482, 2013.
- [20] Peela, N.R.; Kunzru, D.; Int. J. Hydrogen Energy, 36, 3384-3391, 2011.
- [21] Guil-Lopez, R.; Navarro, R.M.; Pena, M.A.; Fierro, J.L.G.; Int. J. Hydrogen Energy, 36, 1512-1519, 2011.
- [22] Jankhah, S.; Abatzoglow, N.; Gitzhofer, F.; Int. J. Hydrogen Energy, 33, 4769-4774, 2008.
- [23] Wang, W.; Wang, Y.; Int. J. Hydrogen Energy, 34, 5382-5388, 2009.
- [24] Du, C.; Huang, D.; Mo, J.; Ma, D.; Wang, Q.; Mo, Z.; Ma, S.; Int. J. Hydrogen Energy, 39, 9057-9062, 2014.
- [25] Youn, M.H.; Seo, J.G.; Kim, P.; Kim, J.J.; Lee, H.I.; Song, K.I.; J. Power Sour., 162, 1270-1276, 2006.
- [26] Lotfi, R.; Khorrami, S.A.; Mater. Sci. Poland, In Press.
- [27] Cavallaro, S.; Chiodo, V.; Vita, A.; Fueni, S.; J. Power Sour., 123, 10-15, 2003.
- [28] Huang, L.; Zhang, F.; Chen, R.; Hsu, A.T.; Int. J. Hydrogen Energy, 37, 15908-15913, 2012.
- [29] Horng, R.F.; Chou, H.M.; Lee, C.H.; Tsai, H.T.; J. Power Sour., 161, 1225-1231, 2006.
- [30] Rabenstein, G.; Hacker, V.; J. Power Sour., 185, 1293-1299, 2008.
- [31] Ni, M.; Leung, D.Y.C.; Leung, M.K.H.; Int. J. Hydrogen Energy, 32, 3238-3243, 2007.



- [32]Huang, L.H.; Xie, J.; Chen, R.R.; Chu, D.; Chu, W.; Hsu, A.T.; Int. Hydrogen Energy, 33, 7448-7453, 2008.
- [33]Deluga, G.A.; Salge, J.R.; Schmidt, L.D.; Verykios, X.E.; Sci., 303, 993-999, 2004.
- [34]Rodriguez, J.A.; Fernandez-Garcia, M.; Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanoparticles, Wiley, New Jersey, 2007.
- [35]Fernandez-Garcia, M.; Martinez-Arias, A.; Hanson, J.C.; Rodriguez, J.A.; Chem. Rev., 104, 4063-4068, 2004.
- [36]Rodriguez, J.A.; Liu, G.; Jirsak, T.; Hrbek, Z.; Dvorak, J.; Maiti, A.; J. Am. Chem. Soc., 124, 5247-5254, 2002.
- [37]Samonov, V.M.; Sdobnyakov, N.Y.; Bazuiev, A.N.; Surf. Sci., 532, 526-530, 2003.
- [38]Song, Z.; Cai, T.; Chang, Z.; Liu, G.; Rodriguez, J.A.; Hrbek, J.; J. Am. Chem. Soc., 125, 8060-8066, 2003.
- [39]Matter, G.C.; Martinez-Ariaz, A.; Transport Properties and Oxygen Handling in "Synthesis, Properties and Application of Oxide Nanoparticles" Wiley. New Jersey, 2007.
- [40]Prieto, P.J.S.; Ferreira, A.P.; Haddad, P.S.; Zanchet, D.; Bueno, J.M.C.; J.Catal., 276, 351-358, 2010.
- [41]Gao, Y.; Xie, L.; Pan, F.; Chen, M.C.; J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 11, 524-531, 2004.
- [42]Wang, X.D.; Bao, H.; Li, W.C.; J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 8, 43-49, 2001.
- [43]Teng, L.D.; Wang, F.M.; Li, W.C.; J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 1, 48-54, 2003.
- [44]Madfe, A.A.; Al-Sanabani, F.A.; Al-Qudami, N.H.; Al-Sanabani, J.S.; Amran, A.G.; The Open Biomater. J. 5, 1-9, 2014.
- [45]Rozita, Y.; Brydson, R.; Scott, A.J.; J. Phys. Conf. Ser., 241, 012096-012099, 2010.
- [46]Yao, N.; Xiong, G.; Zhang, Y.; He, M.; Yang, W.; Catal. Today, 68, 97-103, 2001.
- [47]Akia, M.; Alavi, S.M.; Rezaei, M.; Yan, Z.F.; Porous Mater., 17, 85-91, 2010.
- [48]Parida, K.M.; Pradhan, A.C.; Das, J.; Sahu, N.; Mater. Chem. and Phys., 113, 244-251, 2009.
- [49]Noguchi, T.; Matsui, K.; Islam, N.M.; Haku-ta, Y.; Hayashi, H.; Supercritical Fluids, 46, 129-135, 2008.
- [50]Tok, A.I.Y.; Boey, F.Y.C.; Zhao, X.L.; Mater. Proc. Technol., 178, 270-275, 2006.
- [51]Prakash, A.S.; Shivakumara, C.; Hegde, M.S.; Mater. Sci. and Energy B, 139, 55-61, 2007.
- [52]Ganesh, I.; Torres, P.M.C.; Ferreria, J.M.F.; Ceram. Inter., 35, 1173-1178, 2009.
- [53]Edrissi, M.; Norouzbeigi, R.; Mater. Sci.-Poland, 25, 1029-1034, 2007.
- [54]Edrissi, M.; Norouzbeigi, R.; J. Am. Ceram., 94, 4052-4057, 2011.
- [55]Matejova, L.; Vaies, V.; Fajgar, R.; Matej, Z.; Holy, V.; Solcova, O.; J. Sol. State Chem., 198, 485-491, 2013.
- [56]Lotfi, R.; Khorrami, S.A.; Olya, M.E.; Moradi, Sh.; Motiee, F.; Prog. Color Colorants Coat., 9, 109-116, 2016.
- [57]Ali, R.; Khan, M.A.; Mahmoud, A.; Chughtai, A.H.; Sultan, A.; Shahid, M.; Ishaq, M.; Warsi, M.F.; Ceramics Int., 40, 3841-3846, 2014.
- [58]Khan, M.A.; Sabir, M.; Mahmood, A.; Asghar, M.; Mahmood, K.; Khan, M.A.; Ahmad, I.; Sher, M.; Warsi, M.F.; J. Magnetism and Magnetic Mater., 360, 188-192, 2014.
- [59]Tang, X.; Surface and Coat. Technol., 221, 37-43, 2013.

- [60] Granata, G.; Pananlli, F.; Nishio-Hamane, D.; Appl. Sur. Sci., 331, 463-469, 2015.
- [61] Penki, T.R.; Shanmughasundaran, D.; Muichandraiah, N.; ElectrochimicaActa, 143, 152-158, 2014.
- [62] Pemartin, K.; Soians, C.; Alvarez-Auintana, J.; Sanchez-Dominguez, M.; colloids and surf.A: Physicochem. Eng. Aspects, 451, 161-167, 2014.
- [63] Hashim, M.; Shirsath, S.E.; Meena, S.S.; Mane, M.L.; Kumar, S.; Bhatt, P.; Kumar, R.; Prasad, N.K.; Alla, S.K.; Shah, J.; Kotnala, R.K.; Mohammed, K.A.; Senturk, E.; J. Alloys and Compounds, 642, 70-76, 2015.
- [64] Hu, L.; Yu, Z.; Hu, Z.; Song, Y.; Zhang, F.; Zhu, H.; Jiao, S.; ElectrochimicaActa, 174, 273-279, 2015.
- [65] Wang, C.C.; Chen, D.H.; Huang, T.C.; Colloids Surf., 189, 145-149, 2001.
- [66] Carpenter, E.E.; Seip, C.T.; O'connor, C.J.; J. Appl. Phys., 85, 5184-5190, 1999.
- [67] Chandradass, J.; Balasubramanian, M.; Bae, D.S.; Kim, J.; Kim, K.H.; J. Alloys and Compounds, 491, L25-L28, 2010.
- [68] Yang, X.H.; Wu, Q.S.; Li, L.; Ding, Y.P.; Zhang, G.X.; Colloids and surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 264, 172-177, 2005.
- [69] Lopez-Quintela, M.A.; Curr. Opinion Colloide Interface Sci., 8, 137-142, 2003.
- [70] Xu, P.; Han, X.; Zhao, H.; Liang, Z.; Wang, J.; Mater. Lett., 62, 1305-1309, 2008.
- [71] Jusoh, R.; Jalil, A.A.; Triwahyono, S.; Idris, A.; Haron, S.; Sapawe, N.; Appl. Catal. A: General, 469, 33-38, 2014.
- [72] Sui, X.M.; Chu, Y.; Xing, S.X.; Yu, M.; Liu, C.Z.; Colloids Surf., 251, 103-109, 2004.
- [73] Kosak, A.; Makorec, D.; Drofenik, M.; J. Metastable Nanocryst. Mater., 23, 251-257, 2005.
- [74] Chandradass, J.; Hyeon, B.; Kim, K.; J. Alloys and compounds, 509, L59-L65, 2011.
- [75] Byeong, K.; Jiyeun, K.; Missok, K.; Int. J. Hydrogen Eng., 35, 11829-11834, 2010.
- [76] Chatchai, M.; Choowong, C.; Panida, S.; Piyasan, P.; Catal. Communications, 9, 546-551, 2008.

## Synthesis of $ZrO_2$ on $\gamma-Al_2O_3$ nanocatalyst by reverse microemulsion method for ethanol auto-thermal reforming process

R. Lotfi<sup>1</sup>, S. Abedini-Khorrami<sup>2</sup>, F. Motiee<sup>3</sup>, Sh. Moradi-Dehaghi<sup>4</sup> and P. Derakhshi<sup>3</sup>

1. PhD Student in Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Associate Prof. of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
4. Associate Prof. of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: May 2016, Revised: June 2016, Accepted: July 2016

**Abstract:** The present work focused on the investigation of hydrogen generation through the ethanol auto-thermal reforming (ATR) with  $ZrO_2$  over gamma aluminum oxide catalysts. Monodispersed colloidal zirconium oxide was synthesized by water-in-oil microemulsion using  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  and  $NH_4OH$ .  $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$  catalysts were prepared by dispersing highly stable  $ZrO_2$  nanoparticles on  $\gamma$ -Alumina by mechanical stirring. The effect of the particle size was studied by varying the molar ratio of Zr:Al. Catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD) techniques. The results obtained from temperature programmed reduction (TPR) technique, confirmed the uniformity of  $ZrO_2$  dispersion over the carrier. The particle size were distributed in 12-27 nm range. Also, in this research, auto-thermal reforming of ethanol was conducted in a quartz fixed bed reactor at atmospheric pressure. The exiting gases of the reactor were analyzed with on line gas chromatography. Among the catalysts tested, Zr:Al (1.0:3.0) molar ratio showed to be the best catalytic performance in hydrogen production by ATR.

**Keywords:** Auto-thermal reforming, Hydrogen production, Fixed bed reactor, Aluminum oxide, Zirconium oxide