



Semnan University



Research Article

Increasing the yield of pure hydrogen generated in the chemical loop reforming of methanol by using the oxygen carrier double layer arrangement technique

Hossein Khani, Nahid Khandan*, Mohammad Hassan Eikani^{ORCID}, Ali Eliassi

Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 11/Sep/2022

Revised: 08/Aug/2023

Accepted: 28/Aug/2023

Keywords:

Production of pure hydrogen, Bilayer catalyst, Chemical loop process, Oxygen carrier, Yield enhancement.

ABSTRACT

The pure H₂ production procedure for polymer fuel cell applications by the chemical loop reforming of methanol in the presence of 0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂ as an oxygen carrier in a micro-channel reactor was studied and the results of this study showed that the production of pure H₂ is possible only if the coke deposition is controlled. By optimizing the reduction time to 7 minutes, the coke deposition controlled and pure H₂ flow was produced with an average yield of 2.6%, which was an interesting result and so far, this degree of purity of H₂ has not been reported by the chemical loop reforming of methanol. To increase the yield of pure H₂ in this study, a two-layer catalyst concept is proposed in the form of an additional layer coating with high resistance to coke and suitable reactivity with methanol from NiO/MgAl₂O₄ to 10% on 0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂ layer. Optimizing the reduction time using the concept of double-layer oxygen carrier showed that the use of 20% nickel concentration with a reduction time of 11 minutes increased the yield of H₂ with 100% purity, which increased by 42% in the double-layer arrangement compared to the single-layer state, and it is a promising result for the concept of double-layer oxygen carrier in this process.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28374.2098>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*. Corresponding author: Associate Professor of Department of Chemical Technologies. E-mail address: khandan@irost.org

How to cite this article: Khani, H., Khandan, N., Eikani, M. H., & Eliassi, A. (2024). Increasing the yield of pure hydrogen generated in the chemical loop reforming of methanol by using the oxygen carrier double layer arrangement technique. *Applied Chemistry Today*, (19)71, 49-68. (in Persian)

افزایش بازدهی هیدروژن خالص تولیدی در فرآیند حلقه شیمیایی متانول با استفاده از

تکنیک آرایش دولایه‌ای حامل اکسیژنی

حسین خانی، ناهید خندان*، محمد حسن ایکانی، علی الیاسی

پژوهشکده فناوری های شیمیایی، سازمان پژوهش های علمی صنعتی ایران، تهران، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۶/۲۰ بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۵/۱۷ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۶/۰۶	طرح تولید H_2 خالص برای مصارف پیل سوختی پلیمری با ریفرمینگ حلقه شیمیایی متانول و حامل اکسیژنی $0.3CoFe_2O_4-0.4ZrO_2$ در راکتور میکروکانال مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج این تحقیق نشان داد تولید H_2 خالص تنها در صورت کنترل رسوب کک امکانپذیر است. با بهینه سازی زمان واکنش احیا به ۷ دقیقه، رسوب کک، کنترل و جریان H_2 خالص با بازدهی متوسط ۲/۶٪ تولید شد که نتیجه‌ای جالب توجه بود و تاکنون این درجه خلوص با روش حلقه شیمیایی متانول گزارش نشده است. برای افزایش بازدهی در این طرح، دولایه کاتالیست بصورت پوشش یک لایه اضافه با خاصیت مقاومت بالا به کک و واکنش پذیری مناسب با متانول با ترکیب ۱۰٪ از $NiO/MgAl_2O_4$ بر روی $0.3CoFe_2O_4-0.4ZrO_2$ پیشنهاد شد. بهینه سازی زمان واکنش با استفاده از حامل اکسیژنی دولایه ای نشان داد استفاده از غلظت ۲۰٪ نیکل در زمان واکنش ۱۱ دقیقه، سبب افزایش بازدهی H_2 با خلوص ۱۰۰٪ شد که به مقدار ۴۲٪ در آرایش دولایه‌ای نسبت به حالت تک لایه افزایش داشته و یک نتیجه امیدبخش برای حامل اکسیژنی دولایه ای در این فرآیند می‌باشد.

کلمات کلیدی:

تولید هیدروژن خالص، کاتالیست دولایه، فرایند حلقه شیمیایی، حامل اکسیژنی، ارتقاء بازدهی.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28374.2098>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

روند رو به افزایش تقاضای انرژی و متعاقباً استفاده از سوخت‌های فسیلی در صنایع مختلف موجب افزایش غلظت گازهای گلخانه‌ای و در نتیجه ایجاد صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست شده است. با توجه به نیاز صنایع به انرژی، تقاضا برای سوخت‌های فسیلی مکرراً افزایش یافته و یقیناً هزینه این منابع تحت تأثیر فاکتور تقاضا و کمبود قرار می‌گیرد. بنابراین در جهت کاهش مصرف سوخت‌های فسیلی به عنوان یک چالش اثرگذار در آینده، تنها راه حل جایگزین، استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر می‌باشد. استفاده از هیدروژن به عنوان حامل انرژی، علاوه بر توسعه استراتژی‌های انرژی جدید، استفاده از منابع انرژی‌های تجدیدپذیر را فراهم کرده و متعاقباً کاهش انتشار CO_2 جهانی را نیز به همراه خواهد داشت [۱]. استفاده از سیستم انرژی هیدروژن مثل فناوری پیل سوختی، قادر به تأمین نیازهای روزافزون انرژی با بازدهی بالاتری بدون آلودگی زیست محیطی می‌باشد. یکی از این سیستم‌ها، پیل سوختی پلیمری (PEMFC^a) با سوخت هیدروژن است که امروزه در جایگاه‌های تولید

^a proton exchange membrane fuel cell

انرژی ثابت و حتی محرک یا حمل و نقل توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳ و ۲]. از جمله چالش‌های موجود در زمینه تجاری‌سازی این پیل‌ها، دستیابی به جریان هیدروژن بدون مونوکسیدکربن بوده که کماکان مورد توجه بسیاری از محققین می‌باشد [۲ و ۴ و ۵].

فرآیندهای صنعتی تولید هیدروژن مانند رفرمینگ بخار، اکسیداسیون جزئی و رفرمینگ اتوترمال، مشکل عمده‌ی استفاده از منابع فسیلی به عنوان ماده خام و همچنین نیاز به واحدهای گران‌قیمت خالص‌سازی و تصفیه هیدروژن را به همراه دارند [۶]. برای حمایت از اقتصاد هیدروژنی پایدار، پیوند تولید هیدروژن به منابع تجدیدپذیر با هدف کاهش انتشار CO_2 ناشی از استفاده سوخت فسیلی و هزینه بالای مرتبط با فرآیندهای تولید هیدروژن ضروری است. امروزه در مقیاس صنعتی، تولید هیدروژن خالص از منابع تجدیدپذیر تنها با الکترولیز آب امکان پذیر است اما بدلیل هزینه بالای الکترولیز کاربرد آن محدود است [۷ و ۸]. در میان فرآیندهای تولید هیدروژن خالص از منابع تجدیدپذیر، یکی از جذاب‌ترین فناوری‌ها روش حلقه شیمیایی می‌باشد که عموماً شامل دو مرحله متناوب بوده و جداسازی مراحل اکسایش-کاهش باعث تولید جریان‌های H_2 و CO_x مجزا بدون نیاز به فرآیند جداسازی اضافی می‌شود. در این فرآیند از توانایی برخی فلزات مثل مس، کادمیوم، نیکل، منگنز، آهن و کبالت و ... برای اکسایش-کاهش چرخه‌ای استفاده می‌شود. هرچند اکسید آهن به دلیل دسترسی فراوان و در نتیجه قیمت پایین، واکنش‌پذیری بالا در واکنش‌های اکسایش-کاهش، طبیعت سازگار با محیط زیست و مقاومت حرارتی مناسب یکی از پرکاربردترین اکسیدهای انتخابی در فرآیند حلقه‌ی شیمیایی است [۹].

نتایج بررسی فرآیند حلقه‌ی شیمیایی گاز سنتز توسط وویتیک^b و همکاران [۱۰] نشان داد که در حضور حامل اکسیژنی $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ در فشار بالا (۵۰ اتمسفر)، خلوص H_2 تولیدی تا ۹۹/۹۸٪ قابل دسترسی است. هارمیلجا^c و همکاران [۱۱] و یانگ^d و همکاران [۱۲] فرآیند حلقه شیمیایی اتانول و زغال سنگ را در حضور حامل اکسیژنی بر پایه اکسید آهن بررسی کردند و در هر دو مورد، H_2 با بازدهی بالا تولید کردند. علاوه بر این، گوپتا^e و همکاران [۱۳] اکسیدهای Ni ، Cu ، Cd ، Co ، Mn و Fe را در فرآیند حلقه شیمیایی گاز سنتز مورد بررسی قرار دادند و نتایج آنها نشان داد که Fe_2O_3 بهترین تبدیل گاز سنتز به محصولات احتراق CO_2 و H_2O را همراه با تبدیل بالای بخار به هیدروژن ارائه می‌دهد. لی^f و همکاران [۱۴] با مطالعه چندین اکسید فلزی به عنوان حامل اکسیژنی در فرآیند حلقه‌ای شیمیایی نشان دادند که اکسید آهن بدلیل خصوصیتی از جمله ظرفیت حمل اکسیژن، خواص ترمودینامیکی، سینتیک واکنش، استحکام فیزیکی، نقاط ذوب و اثرات

^b Voitic

^c Hormilleja

^d Yang

^e Gupta

^f Li

محیطی بهترین انتخاب است. یوراساکی^g و همکاران [۱۵] نیز نشان دادند که افزودن مقدار ۰/۲۳ درصد مولی از پالادیوم و یا زیرکونیا به اکسید آهن سبب افزایش بازده H_2 تولیدی می‌شود. جین^h و همکاران [۱۵] در مطالعه‌ای نشان دادند که استفاده از $NiO-Fe_2O_3$ بر پایه بنتونیت به عنوان یک حامل اکسیژنی مناسب در فرآیند حلقه شیمیایی قادر است بازدهی فرآیند را در طی سیکل‌های مختلف ثابت نگه دارد. علاوه بر این نتایج گالویتاⁱ و همکاران [۱۶] نیز نشان داد که افزودن Ce می‌تواند از سینترینگ یا تف جوشی اکسید آهن در طی سیکل‌های مختلف جلوگیری کند.

متانول یکی از مهمترین منابع هیدروژن است که بدلیل خاصیت تجدیدپذیری، عدم وجود پیوند قوی کربن-کربن، نسبت هیدروژن به کربن بالا، دمای تبخیر پایین و مایع بودن در دمای محیط، امروزه توجه زیادی را بخود جلب کرده است [۱۷-۱۹]. هرچند بر اساس مطالعات انجام شده، تاکنون تولید H_2 خالص از متانول با استفاده از فرآیند حلقه شیمیایی مورد بررسی قرار نگرفته است. بنابراین در این مقاله بمنظور تولید یک جریان H_2 خالص با حداکثر بازدهی، ریفرمینگ حلقه شیمیایی متانول (CLRM) در یک راکتور میکروکانال با استفاده از حامل اکسیژنی $0.3CoFe_2O_4-0.4ZrO_2$ در زمان احیا مختلف در دمای $450^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این بمنظور افزایش بازدهی جریان H_2 خالص تولیدی در این فرآیند، تکنیک دو لایه کردن حامل اکسیژنی بصورت پوشش لایه دومی از جنس $NiO/MgAl_2O_4$ با مقاومت بالا به رسوب و واکنش‌پذیری مناسب بر روی لایه قبلی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز حامل اکسیژنی

برای سنتز اکسید $CoFe_2O_4/ZrO_2$ و $Ni/MgAl_2O_4$ به ترتیب از روش‌های هم‌رسوبی و تلقیح استفاده شد. در روش هم‌رسوبی از محلول‌های $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1 M)، $CoCl_2$ (0.5 M) و $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0.5 M) به عنوان پیش ماده و از NaOH به عنوان رسوب‌دهنده استفاده شد. پیش ماده‌های ترسیب داده شده به مدت ۴ ساعت در دمای $120^\circ C$ خشک شده و سپس ۶ ساعت در دمای $450^\circ C$ کلسینه شد. در روش تلقیح نیز ابتدا نمک $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ مشابه روش قبل رسوب داده شد و بعد از خشک شدن با نمک $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ مخلوط شد و به مدت ۱۵ دقیقه در التراسونیک با توان ۷۵ وات قرار گرفت. سپس مخلوط در آون تحت خلا در دمای $70^\circ C$ درجه به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شد و در نهایت در دمای $600^\circ C$ به مدت ۲ ساعت و در حضور جریان هوا با دبی 120 ml/min کلسینه شد. پس از آماده‌سازی پودر $MgAl_2O_4$ ، نمک

^g Urasaki

^h Jin

ⁱ Galvita

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ مشابه حالت قبل به پودر اضافه و خشک شد و در نهایت در دمای 800°C به مدت ۲ ساعت کلسینه و پودر $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ بدست آمد.

۲-۲- راکتور میکروکانال

راکتور میکروکانال مورد استفاده در این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. میکروکانال های موازی (60 میلیمتر ارتفاع و 0.5 میلیمتر قطر) بر روی صفحات تیتانیوم ($8 \times 8 \times 0.8$ سانتیمتر) ایجاد شدند. صفحات میکروکانال با استفاده از دو فک فولادی ضد زنگ مطابق شکل ۱، ثابت شده‌اند. از دو هیتر قلمی 100 وات و دو ترموکوپل نوع K متصل به کنترل کننده PID (ساخت ایران) جهت گرمایش و کنترل دمای سیستم راکتوری با خطای کمتر از 3 درجه و از یک پمپ سرنگی بمنظور تنظیم دقیق دبی ورودی متانول به راکتور استفاده شد. برای ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در این مطالعه از روش پوشش دهی ترکیبی سل ژل-سوسپانسیون بصورت تهیه جوهر کاتالیست و سپس اسپری یکنواخت روی صفحات استفاده شد. در نهایت پوشش یکنواخت به مدت 3 ساعت در دمای 350°C کلسینه شد. علاوه بر این از نانوذرات متخلخل Al_2O_3 نیز به عنوان یک زیر لایه جهت چسبندگی و استحکام مکانیکی بیشتر پوشش کاتالیست استفاده شد [۱۸-۲۰].

لازم به ذکر است علاوه بر اینکه استفاده از سیستم راکتور میکروکانال نسبت به راکتور بستر ثابت سبب کاهش قابل توجه مقاومت انتقال جرم و گرما در فرایند می‌شود، اما باز هم تا حد زیادی سعی بر کاهش مقاومت‌های فیزیکی و شیمیایی در این سیستم شده است. بطور مثال نقاط هیترها و ترموکوپل روی بدنه راکتور و یکنواختی دمای سیستم راکتوری، آرایش میکروکانال-ها با حداقل مقاومت جریان گاز و ...

اندازه دانه های ذرات کاتالیست یکی دیگر از پارامترهای موثر در انتقال جرم است که سبب تغییر سرعت انتقال محصولات از سطح کاتالیست به حجم توده گاز و جایگزینی واکنشگر جدید و در نتیجه سرعت انجام واکنش متفاوتی می‌شود. بنابراین در تمامی آزمایشات از ذرات با اندازه کاملا یکسان در تهیه جوهر کاتالیست استفاده شد تا مقاومت انتقال جرم به حداقل برسد. مقاومت فیزیکی لایه کاتالیست روی سطوح کانال ها نیز اهمیت خاصی دارد که استفاده از روش پوشش دهی پرکردن -خشک نشان داد پایداری لازم پوشش ایجاد نشده است. برای این منظور از روش اسپری کردن روی یک زیر لایه کاملا متخلخل استفاده شد و مشخص شد بعد از ساعت‌ها آزمایش نیز کوچکترین ترک خوردگی و جدایشی در پوشش کاتالیست صورت نگرفته است [۲۱-۲۳].



شکل ۱. راکتور میکروکانال با صفحات فکی، اتصالات، هیتر و ترموکوپل و صفحات میکروکانال

۳-۲- شرایط آزمایش

آزمایشات کاتالیستی با پوشش ۳۰۰ میلی گرم کاتالیست در راکتور میکروکانال در شرایط پایا انجام شد. واکنش های احیا و اکسیداسیون به ترتیب با تزریق پیوسته و یکنواخت متانول و آب با استفاده از پمپ سرنگی (زیسترا، ساخت ایران) با زمان تماس سیال برابر ۰/۵ ثانیه انجام شد. ترتیب انجام آزمایشات بدین گونه است که ابتدا به بررسی اثر زمان واکنش احیا در حضور کاتالیست $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ در دمای 450°C پرداخته شده و بعد از بهینه کردن زمان واکنش جهت حصول حداکثر جریان H_2 خالص، تست های راکتوری در شرایط آزمایشی ثابت از نظر دما و سرعت فضایی وزنی، با آرایش دولایه ای پوشش کاتالیست ($0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-}0.4\text{ZrO}_2\text{@NiO/MgAl}_2\text{O}_4$) در غلظت های مختلف نیکل انجام شد و تاثیر تکنیک دولایه کردن کاتالیست و در نهایت پایداری سیستم کاتالیستی با آرایش دولایه ای مورد بررسی قرار گرفت.

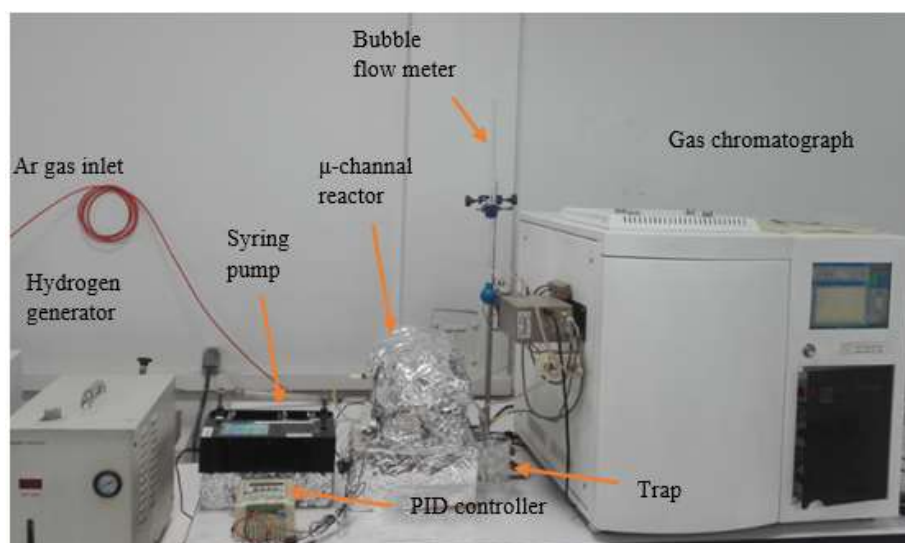
با توجه به زمان تماس ۰/۵ ثانیه، جریانی از بخار متانول- Ar و بخار آب- Ar با سرعت جریان ثابت به ترتیب وارد مرحله احیاء و اکسیداسیون شد. دمای این مراحل به ترتیب 450°C و 420°C در نظر گرفته شد. شکل ۲ نمایی از سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در این مطالعه را نشان می دهد. گاز خالص Ar به مدت ۲۰ دقیقه پس از هر مرحله واکنش به راکتور تزریق شد تا محصولات گازی از کلیه مسیرهای راکتور میکروکانال جاروب شود. جهت تعیین غلظت H_2 و CO در گاز محصول از یک دستگاه کروماتوگراف گازی (طیف گستر، ساخت ایران) با قابلیت تزریق آنالین و ستون molecular sieve 5A، آشکارساز TCD و گاز Ar به عنوان حامل استفاده شد. برای این منظور ابتدا منحنی کالیبراسیون برای غلظت های مختلف H_2 و CO توسط کنترل دبی جرمی گاز (MFC) با دقت بسیار بالایی، رسم شد. میزان تبدیل متانول و بازده H_2 و CO به روش زیر بدست آمد [۲۴ و ۲۵]:

$$100 \times (\text{متانول ورودی} / (\text{متانول خروجی} - \text{متانول ورودی})) = \text{درصد تبدیل متانول} \quad (1)$$

$$100 \times (\text{دبی مولی متانول} / \text{دبی مولی هیدروژن}) = \text{درصد بازدهی } \text{H}_2 \quad (2)$$

$$100 \times (\text{دبی مولی متانول} / \text{دبی مولی مونوکسید کربن}) = \text{درصد بازدهی } \text{CO} \quad (3)$$

(محاسبه بازده لحظه ای H_2 در راکتور سوخت، از تقسیم عدد محاسبه شده بر ۲ حاصل شد).

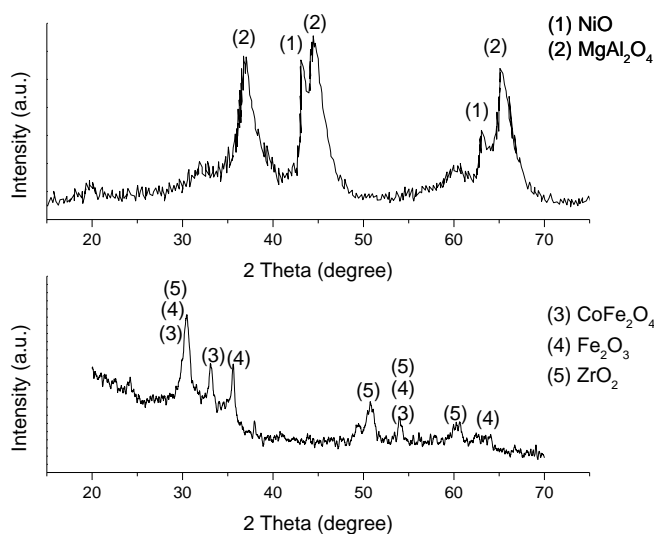


شکل ۲. نمای سیستم آزمایشگاهی

۳- نتایج و بحث

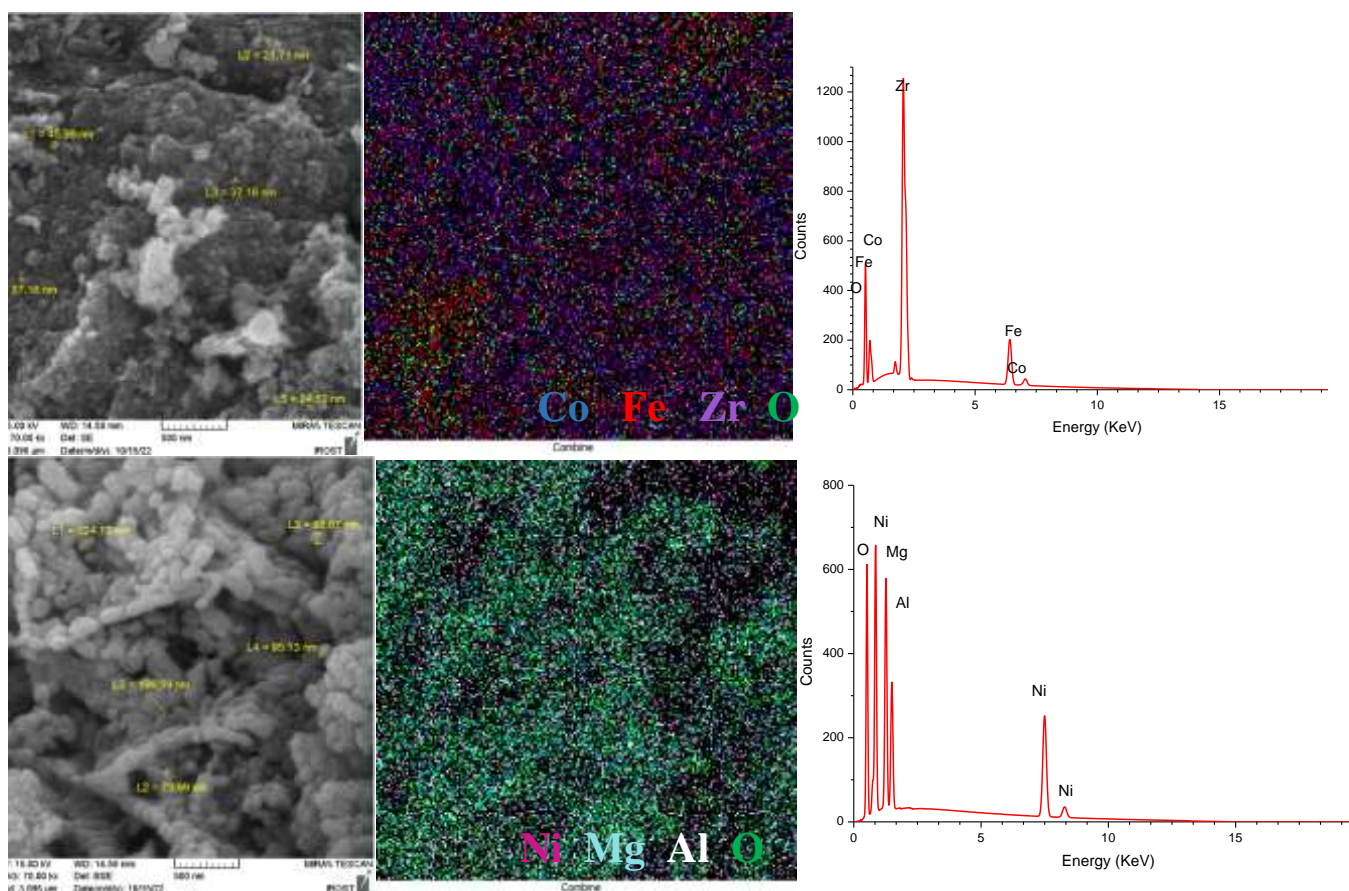
۳-۱- مشخصه یابی کاتالیست های سنتز شده

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) با Philips PW 1050/81 کنترل شده با (40mA, 40kV, $\lambda=0.15418\text{nm}$) با PW1710 unit با دستگاه Siemens Diffractometer D5000 ساخت کشور آلمان ثبت شده است. محدوده آنالیز $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ با نرخ اسکن $0.05^\circ/\text{s}$ بوده است. تفسیر الگوها با استفاده از نرم افزار شرکت PANalytical با استفاده از ICSD Database/FIZ Karlsruhe انجام شده است. الگوهای XRD برای $0.2\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ و $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ در شکل ۳ نشان داده شده است. در آنالیز XRD، پیک های ZrO_2 ، Fe_2O_3 ، CoO ، MgAl_2O_4 ، NiO مشاهده می شود و همه پیک ها با الگوهای استاندارد همخوانی داشتند. جهت تعیین غلظت عناصر از طیف سنجی جذب اتمی (Thermo elemental Solaar M5 Dual flame and/or graphite furnace) ساخت آمریکا استفاده شد. اندازه گیری جذب اتمی در شعله هوا/استیلن انجام شد. نتایج آزمون طیف سنجی جذب اتمی برای Zr ، Co ، Fe بترتیب برابر $40/1$ ، $18/1$ و $38/3$ ٪ و برای عناصر Al ، Mg و Ni بترتیب مقادیر $21/1$ ، 24 و $15/7$ ٪ را (برای نمونه 20 ٪ نیکل) نشان داد که با دقت نسبتاً خوبی با مقادیر تئوری برابر است (تمامی درصد ها وزنی می باشد). غلظت های Zr و Co ، Fe بترتیب در طول موج های $248/3$ ، $240/7$ و $360/1$ نانومتر و غلظت های Al ، Mg و Ni نیز در طول موج های $328/1$ ، $285/2$ و 320 نانومتر بود. به عنوان نتیجه ای از تست های XRD و جذب اتمی، صحت روش سنتز کاتالیست ها تایید شد.



شکل ۳. نتایج آنالیز XRD برای نمونه‌های $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{ZrO}_2$ و $0.2\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$

برای تعیین مورفولوژی ذرات از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) مدل TESCAN, MIRA برای تعیین مورفولوژی ذرات از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) مدل TESCAN, MIRA ساخت جمهوری چک استفاده شد. تصاویر FE-SEM (گزارش شده در شکل ۴) ذرات کریستالی کروی شکل را با اندازه های متوسط $21/71-45/96$ نانومتر برای $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4/0.4\text{ZrO}_2$ و $73/99-199/59$ نانومتر برای $0.2\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$ نشان می‌دهند. همچنین نگاشت عنصری (شکل ۴) این تصویر نشان می‌دهد که Co، Fe و Ni به خوبی پراکنده شده‌اند. این پراکندگی عناصر در حضور ذرات Zr و Mg و Al نیز کاملاً مشهود است. علاوه بر این، نتایج تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX) که در شکل ۴ گزارش شده است، حضور عناصر O و Zr، Co، Fe و Ni را در نسبت‌های مناسب نشان داده و تایید کننده خلوص کاتالیزورهای سنتز شده است.



شکل ۴. نتایج آنالیز FE-SEM برای نمونه‌های $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-}0.4\text{ZrO}_2$ و $0.2\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$

۳-۲- آزمایشات واکنش پذیری کاتالیست

برای به حداقل رساندن و جلوگیری از تشکیل کک و در نتیجه تولید هیدروژن خالص در حین فرآیند حلقه شیمیایی متانول، ابتدا واکنش پذیری کاتالیست اصلی در این مطالعه یعنی $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-}0.4\text{ZrO}_2$ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ میزان تبدیل متانول و بازدهی H_2 و CO را در زمان‌های احیا مختلف تا ۳۰ دقیقه نشان می‌دهد. بر اساس نتایج شکل ۵ (الف)، میزان تبدیل و بازدهی H_2 از همان لحظات اولیه واکنش مقدار بالایی را نشان می‌دهد و بعد با شیب ملایمی شروع به افزایش کرده است، در حالی که بازدهی CO در ابتدای واکنش صفر بوده است. دلیل این امر اکسیژن سطحی فعال $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-}0.4\text{ZrO}_2$ یا همان Me^{n+}O می‌باشد که مطابق واکنش‌های زیر به سرعت سبب تبدیل متانول به محصولات H_2 و CO_2 و رسوب کک می‌شود:



کماکان با ادامه واکنش و کاهش تدریجی اکسید آهن، امکان تولید CO و H₂ در واکنش تجزیه متانول فراهم شده و بازدهی CO افزایش می‌یابد. به طور خلاصه، با افزایش غلظت سطحی مکان‌های فعال یا Me⁽ⁿ⁻²⁾⁺ در طول واکنش با متانول، سهم واکنش تجزیه متانول به CO و H₂ افزایش می‌یابد:



برای ارزیابی امکان تولید H₂ خالص، اکسیداسیون مجدد نمونه کاهش یافته با بخار در دمای ۴۲۰ °C انجام شد. در این مرحله بایستی تنها محصول اکسیداسیون مجدد کاتالیست با بخار H₂ باشد (Me: فلز کاهش یافته):



در شکل ۵ (ب و ج) مشاهده می‌شود که علاوه بر جریان H₂، جریان CO نیز در این مرحله وجود دارد. دلیل این امر کک رسوب کرده روی سطح در مرحله قبل است که در اثر واکنش با بخار به CO تبدیل می‌شود:



به طور کلی، داشتن جریان H₂ خالص بدون هیچ گونه آلاینده تنها با جلوگیری از تشکیل کربن در فاز احیا امکان پذیر است. افزایش زمان واکنش در فاز احیا به کاتالیزور اجازه می‌دهد تا زمان کافی برای تبادل اکسیژن با متانول داشته باشد. به عبارت دیگر باعث افزایش درجه احیای 0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂ و افزایش تشکیل کک می‌شود. بنابراین با هدف پیشگیری از تشکیل کک و در نتیجه عدم تولید CO در مرحله اکسیداسیون مجدد با بخار، زمان واکنش مرحله احیا به تدریج کاهش داده شده است تا جایی که جریان خروجی از راکتور در مرحله اکسیداسیون مجدد، جریان H₂ خالص باشد. کاهش زمان واکنش احیا و آماده سازی مجدد سیستم راکتوری برای آزمایش در زمان احیای دیگر نوعی بهینه سازی با هدف تولید جریان H₂ خالص به حساب می‌آید. به همین منظور، زمان واکنش احیا در حضور 0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂ به کمتر از ۳۰ دقیقه کاهش داده شد و متعاقباً بعد از هر مرحله، اکسیداسیون مجدد با بخار انجام شد.

بر اساس نتایج بهینه سازی زمان احیا در شکل ۵ (ب و ج)، اکسیداسیون نمونه با زمان احیای ۷ دقیقه منجر به عدم رسوب کک روی سطح کاتالیست و تولید جریان H₂ خالص شد. هرچند میزان بازدهی H₂ در این مرحله کاهش داشته است. دلیل این رفتار این است که میزان تبادل اکسیژن کاتالیست با سوخت در زمان‌های پایین تر کاهش می‌یابد و در نتیجه سایت‌های فعال کمتری قادر به اکسیداسیون با بخار و تولید H₂ هستند. کاهش میزان تبدیل متانول و بازدهی H₂ در مرحله احیا نیز کاملاً این رفتار را تایید می‌کند. بنابراین با هدف مصرف H₂ حاصل از این فرآیند برای پیل سوختی پلیمری، نباید زمان احیا بیش از ۷ دقیقه باشد تا جریان CO سبب آرایش H₂ و مسمومیت کاتالیست پلاتین در پیل سوختی پلیمری نشود.

در توضیح واکنش تشکیل کک در زمان بالای ۷ دقیقه می توان اینگونه تفسیر کرد که واکنش هیدروژناسیون CO و CO₂ منجر به تشکیل CH₄ و H₂O می شود. با کاهش آزاد شدن اکسیژن از کاتالیزور در طی واکنش، به ویژه برای Fe₂O₃، سهم واکنش های (۴) و (۱۱) و تشکیل واسطه ی CH₄ کاهش می یابد.



افزایش غلظت سایت های Fe⁰ مسبب تسریع واکنش کراکینگ متان و در نتیجه افزایش H₂ و کربن فعال می شود:



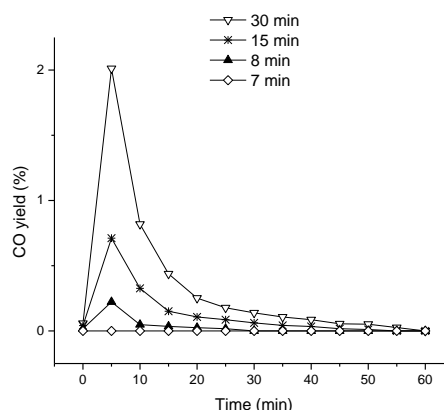
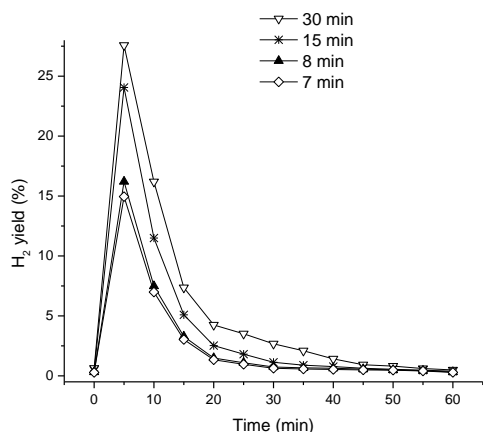
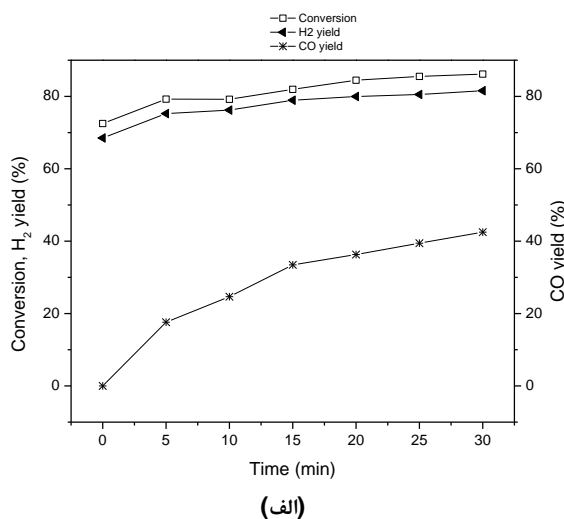
هنگامی که کربن فعال به عنوان یک عامل کاهنده در نزدیکی اکسید آهن اضافی استفاده می شود، مقدار CO تولید شده مطابق واکنش (۱۴) افزایش می یابد. بنابراین افزایش سایت های Fe⁰ و CO₂ در نتیجه کاهش مجدد اکسید آهن با CO رخ می دهد. کربن بر روی بستر کاتالیست به دلیل کاهش Fe₂O₃ به Fe⁰ رسوب می کند. به دلیل عدم دسترسی به شبکه اکسیژنی کاتالیزور، کربن رسوبی دیگر مصرف نمی شود و در سطح کاتالیزور رسوب می کند:



آزمایش های انجام شده تاکنون نشان می دهد که در سیستم پیشنهادی، امکان تولید H₂ خالص با راندمان نسبتاً خوبی وجود دارد. افزودن ترکیبی که قادر به افزایش درجه کاهش بستر جامد 0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂ بدون رسوب کک باشد می تواند یکی از راه حل های بهبود بازدهی H₂ باشد. برای افزایش بازدهی H₂ خالص، لایه NiO/MgAl₂O₄ با درصد های نیکل ۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ بصورت پوشش لایه اضافه روی سطح کاتالیست استفاده شد. جدول ۱ میانگین تبدیل متانول و بازده محصولات H₂ و CO را در فرآیند حلقه شیمیایی متانول در حضور حامل اکسیژنی دو لایه (0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂@ NiO/MgAl₂O₄) با درصد های Ni برابر با ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ در زمان احیا ۷ دقیقه و دمای ۴۵۰ °C نشان می دهد. لازم بذکر است برای نمونه ۰٪ نیکل هیچ تبدیلی از متانول حتی تا زمان ۳ ساعت هم مشاهده نشد. به بیان دیگر لایه MgAl₂O₄ باعث عدم دسترسی متانول به سایت های با اکسیژن سطحی فعال لایه 0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂ و در نتیجه عدم تبدیل متانول شده است. بنابراین استفاده از لایه دوم مقاوم به رسوب کک بدون داشتن جزء فعال نیکل نه تنها کمکی به افزایش بازدهی سیستم نکرده، بلکه بازدهی حالت تک لایه را نیز متوقف کرده است.

عدم دسترسی سوخت متانول به لایه 0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂ با خاصیت اکسیژن دهی بالا در این آرایش را می توان به مقاومت شیمیایی نسبت داد. لایه MgAl₂O₄ توانایی آزادسازی اکسیژن را در این شرایط ندارد. چون اساس روش حلقه

شیمیایی بر مبنای انتقال و جذب اکسیژن می‌باشد، هیچ بازدهی در این شرایط مشاهده نشده است. بنابراین متانول بعد از ورود به راکتور نه تنها در برابر جزء اکسیژن دهنده‌ای قرار ندارد بلکه جزء فعال کاتالیستی مثل Ni نیز جهت تبدیل متانول به گاز سنتز وجود نداشته و مانند پوشش زیرلایه آلومینا، متانول از انتهای راکتور بدون هیچ تبدیلی خارج می‌شود [۲۶،۲۷].



شکل ۵. اثر زمان واکنش احیا بر تبدیل متانول و بازده H₂ و CO در مرحله احیا (الف) و بازده H₂ و CO در مرحله اکسیداسیون مجدد (ب و ج) در حضور 0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂ در دمای ۴۵۰ °C

بر اساس نتایج در جدول ۱ با افزایش درصد جزء فعال نیکل، میزان تبدیل و بازدهی محصولات H₂ و CO در مرحله احیا افزایش یافته است. به دلیل تبدیل کمتر و بازدهی ضعیف تر H₂ در نمونه ۱۰٪ نیکل نسبت به حالت تک لایه، همچنان این لایه به عنوان ممانعت کننده انتقال اکسیژن لایه زیرین عمل کرده و بازدهی کلی سیستم کاهش یافته است. ضمن اینکه در غلظت نیکل ۳۰٪، کاهش میزان تبدیل و بازدهی محصولات H₂ و CO نسبت به نمونه با غلظت نیکل ۲۰٪ مشاهده شده است، استفاده از غلظت ۲۰٪ نیکل در آرایش دولایه‌ای بهترین انتخاب به دلیل کارایی بهتر در مرحله احیا می‌باشد.

پس از انجام مرحله احیا در زمان واکنش ۷ دقیقه، اکسیداسیون مجدد نمونه ها با بخار در دمای 420°C انجام شد تا رفتار این آرایش در واکنش با بخار نیز بررسی گردد. با توجه به بهینه سازی قبلی زمان واکنش در ۷ دقیقه، در این آرایش نیز مطابق انتظار جریان خروجی H_2 خالص بوده و هیچ بازدهی CO در مرحله اکسایش مشاهده نشد. بر اساس بازدهی H_2 برای نمونه اولیه و نمونه های دولایه با غلظت های مختلف نیکل مشاهده می شود که متوسط بازدهی H_2 در نمونه ۱۰٪ نیکل باز هم نسبت به حالت تک لایه کمتر بوده و بیانگر سایت های کاهش یافته کمتر $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{ZrO}_2@0.1\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$ نسبت به $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{ZrO}_2$ می باشد و به نوعی تایید کننده این است که این غلظت نیز شبیه لایه صفر درصد نیکل، از تبادل مناسب اکسیژن بین سوخت و کاتالیست جلوگیری می کند. برای نمونه های با غلظت ۲۰ و ۳۰٪ مشاهده می شود که بازدهی H_2 افزایش نسبتا مناسبی نسبت به حالت تک لایه داشته که نتیجه ی درجه کاهش بیشتر کاتالیست ها بوده و با نتایج مرحله احیا تطابق دارد.

بازدهی صفر CO برای تمامی غلظت های نیکل در آرایش دولایه ای تایید کننده عدم رسوب کک در مرحله احیا می باشد. هرچند تولید H_2 خالص با هدف مصرف در PEMFC با این آرایش نیز امکان پذیر است اما هدف از این آرایش افزایش بازدهی سیستم تک لایه بوده است. بنابراین آرایش دولایه ای $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{ZrO}_2@0.2\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$ از نظر افزایش بازدهی نسبت به حالت تک لایه $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{ZrO}_2$ و خلوص H_2 تولیدی انتخاب مناسبی است.

جدول ۱. میانگین تبدیل متانول، بازده H_2 و CO در مرحله احیا و اکسیداسیون مجدد در حضور کاتالیست یک لایه و دو لایه حاوی مقادیر مختلف اکسید نیکل در زمان واکنش ۷ دقیقه

حامل اکسیژنی	تبدیل متانول (%)	بازدهی H_2 (%)	بازدهی CO (%)	بازدهی H_2 (%)	بازدهی CO (%)
			مرحله احیا	مرحله اکسیداسیون مجدد	
$0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{ZrO}_2$	۷۸/۳	۷۲/۷	۱۱/۵	۲/۶	۰
$0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{ZrO}_2@0.1\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$	۰	۰	۰	۰	۰
$0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{ZrO}_2@0.2\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$	۵۵/۹	۵۱/۹	۷/۲	۱/۳	۰
$0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{ZrO}_2@0.3\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$	۹۵/۲	۸۷/۴	۲۴/۰	۳/۱	۰

بازدهی صفر CO برای تمامی غلظت های نیکل در آرایش دولایه ای تایید کننده عدم رسوب کک در مرحله احیا می باشد. هرچند تولید H_2 خالص با هدف مصرف در PEMFC با این آرایش نیز امکان پذیر است اما هدف از این آرایش افزایش بازدهی سیستم تک لایه بوده است. بنابراین آرایش دولایه ای $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{ZrO}_2@0.2\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$ از نظر افزایش بازدهی نسبت به حالت تک لایه $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{ZrO}_2$ و خلوص H_2 تولیدی انتخاب مناسبی است.

از نتایج ارایه شده در جدول ۱ می توان استنباط کرد که در حضور NiO ، دو واکنش موثر بصورت زیر است :



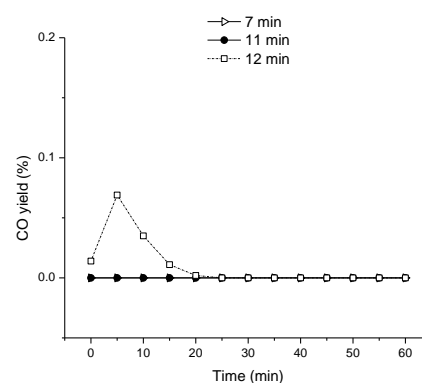
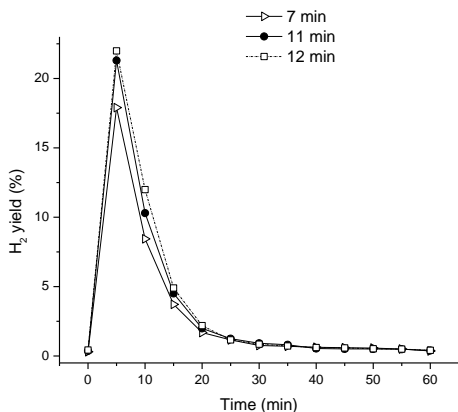
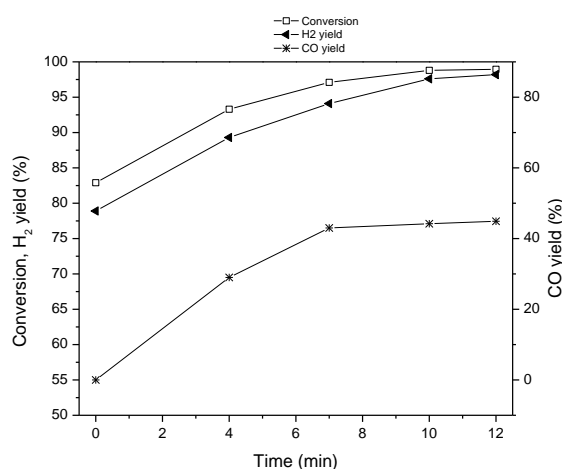
همانطور که قبلاً در مورد اکسیدهای آهن توضیح داده شد، در کاهش NiO، نقش اصلی توسط کربن فعال جذب شده ناشی از واکنش کراکینگ متان ایفا می شود. NiO با تحرک اکسیژن شبکه ای بیشتر از اکسیدهای آهن به عنوان اهدا کننده اکسیژن در طول مرحله کاهش عمل کرده و مصرف کربن فعال را افزایش می دهد. کربن جذب شده به CO اکسید می شود و با احیای کامل NiO به Ni، گاز سنتز اضافی مطابق با واکنش (۱۶) تولید می شود. سپس با انتقال تعادل واکنش کراکینگ متان به سمت راست، C و H₂ اضافی تولید شده و سبب کاهش اکسید آهن می شود.

دلیل کاهش بازدهی H₂ و CO برای نمونه ۳۰٪ نیکل نسبت به ۲۰٪ در مرحله احیا این است که در زمان استفاده از ۲۰٪ نیکل، CH₄ تولیدی مصرف شده ولی در مواردی که مقدار بیشتری از NiO در دسترس است، تنها مقدار کمی از NiO با کربن فعال حاصل از واکنش کراکینگ متان کاهش می یابد. بنابراین ذرات NiO باقیمانده با گاز سنتز تولیدی کاهش می یابد و باعث کاهش بدتر اکسید آهن می شود. در نتیجه، مقدار کلی H₂ و CO برای کاهش نه تنها اکسیدهای آهن بلکه برای کاهش NiO اضافی استفاده می شود و اثر هم افزایی استفاده از اکسیدهای آهن و نیکل را کاهش می دهد.

با توجه به بازدهی H₂ خالص بالاتر آرایش دولایه ای 0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂@0.2NiO/MgAl₂O₄، بایستی این ترکیب در زمان های احیای بالاتر نیز توانایی مقابله با رسوب کک را داشته باشد. پس به دلیل فرصت تعامل اکسیژن بیشتر با متانول و در نتیجه درجه کاهش بیشتر ماده اکسند، بازدهی H₂ در مرحله اکسیداسیون با بخار نیز افزایش خواهد داشت. به همین منظور بهینه سازی زمان واکنش در حضور 0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂@0.2NiO/MgAl₂O₄ در شرایط قبلی مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۶ میزان تبدیل متانول و بازده محصولات H₂ و CO را برای فرایند حلقه شیمیایی متانول در حضور حامل اکسیژنی دو لایه (0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂@ 0.2NiO/MgAl₂O₄) با زمان احیا مختلف تا ۱۲ دقیقه و دمای احیا ۴۵۰ °C نشان می دهد. بر اساس نتایج شکل ۶ (بالا)، میزان تبدیل و بازدهی محصولات با افزایش تعامل اکسیژن در اثر بالا بردن زمان واکنش شروع به افزایش کرده است. مشابه بهینه سازی زمان واکنش برای 0.3CoFe₂O₄-0.4ZrO₂، در حضور این حامل اکسیژنی دولایه نیز غلظت اکسیژن سطحی فعال در اثر شبکه اکسیژنی NiO با رسانایی بالا افزایش یافته و تبدیل متانول به محصولات H₂ و CO₂ و CO منجر می شود. افزایش بازدهی محصولات نشان می دهد که درجه کاهش بستر کاتالیست با زمان واکنش بهبود یافته است، بنابراین بایستی روند تغییرات محصولات H₂ و CO در مرحله اکسیداسیون با بخار نیز به همین شکل باشد.

بر اساس نتایج شکل ۶ (پایین)، افزایش زمان واکنش احیا سبب افزایش سایت‌های کاهش یافته و در نتیجه افزایش بازدهی H_2 شده است. با توجه به اینکه هدف این کار افزایش بازدهی H_2 خالص در اثر دولایه کردن حامل اکسیژنی بوده است، بررسی نمودار بازدهی CO از اهمیت خاصی برخوردار است. بازدهی CO نشان می‌دهد که در زمان واکنش احیا ۱۲ دقیقه، رسوب کک روی سطح اتفاق افتاده و خلوص H_2 تولیدی تحت تاثیر قرار گرفته است. هرچند بالاترین بازدهی H_2 در این زمان بوده است اما، این جریان (H_2) مناسب استفاده در PEMFC نیست. ولی با کاهش بیشتر زمان واکنش به ۱۱ دقیقه، بازدهی CO به صفر رسیده و تایید می‌کند جریان H_2 تولیدی در این زمان کاملا خالص و برای استفاده در PEMFC مناسب است.

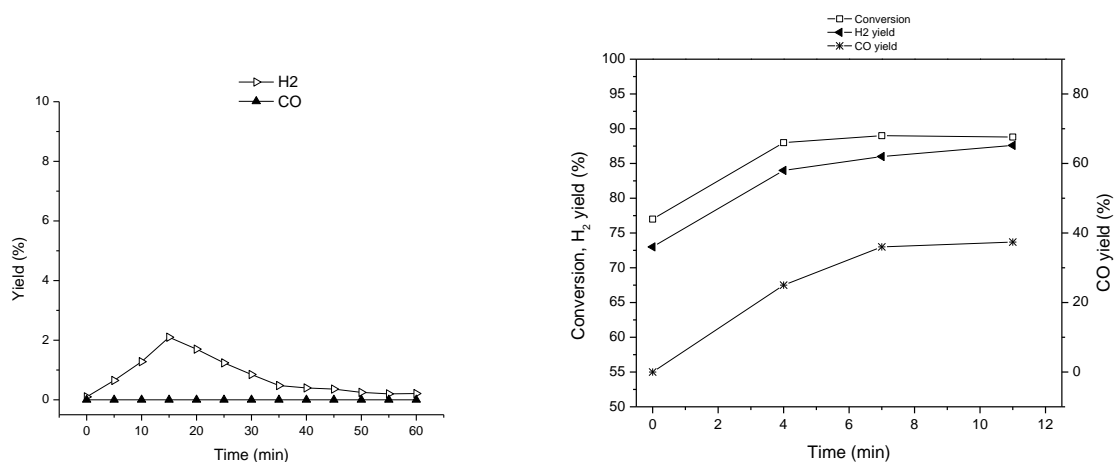


شکل ۶ اثر زمان واکنش احیا بر تبدیل متانول و بازده H_2 و CO در مرحله احیا (بالا) و بازده H_2 و CO در مرحله اکسیداسیون مجدد (پایین) در حضور حامل اکسیژنی دولایه $0.3CoFe_2O_4-0.4ZrO_2@0.2NiO/MgAl_2O_4$ در دمای $450^\circ C$

مقایسه نمودارها در شکل ۵ و ۶ نشان می‌دهد که در صورت استفاده از حامل اکسیژنی تک لایه $0.3CoFe_2O_4-0.4ZrO_2$ دستیابی به بالاترین بازدهی H_2 خالص با میانگین ۲/۶٪ فقط در زمان احیای ۷ دقیقه امکان پذیر است. برای افزایش بازدهی H_2 خالص پیشنهاد شد از یک لایه مقاوم به کک با واکنش پذیری مناسب مثل $NiO/MgAl_2O_4$ بصورت یک پوشش مجزا روی لایه کاتالیست اصلی $0.3CoFe_2O_4-0.4ZrO_2$ استفاده شود. بررسی نتایج آزمایشات در شکل ۶ نشان داد که استفاده

از آرایش دولایه، سبب افزایش قابل توجه در بازدهی H_2 خالص به مقدار ۴۲٪ شده است که نتیجه‌ای جالب می‌باشد. بنابراین برای مقابله با رسوب کک حتی در راکتورهای بستر ثابت نیز می‌توان از آرایش دولایه ای استفاده کرد، طوریکه لایه مقاوم به کک در معرض تماس مستقیم با سوخت باشد تا مقاومت به کک را به حداکثر برساند.

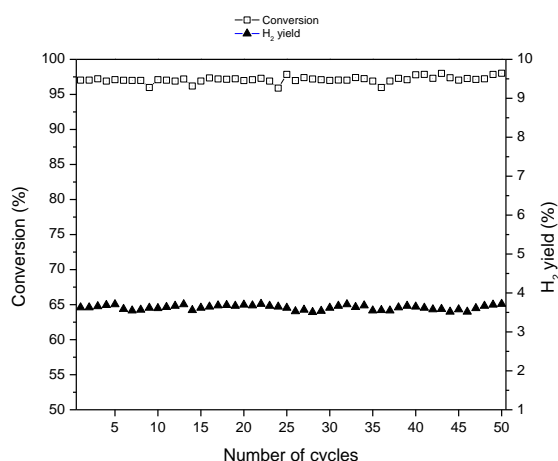
برای درک واضح تر این موضوع که چقدر از بازدهی H_2 خالص تولیدی در آرایش دولایه مربوط به $0.2NiO/MgAl_2O_4$ می‌باشد، آزمایش حلقه شیمیایی متانول در حضور تک لایه $0.2NiO/MgAl_2O_4$ بررسی شد. شکل ۷ میزان تبدیل متانول و بازدهی محصولات را در حضور $0.2NiO/MgAl_2O_4$ نشان می‌دهد. هرچند بدلیل واکنش پذیری مناسب نیکل با متانول، میزان تبدیل و بازدهی محصولات H_2 و CO در مرحله احیا مقدار بالایی را نشان می‌دهد اما، نکته حائز اهمیت ضعف Ni در اکسیداسیون مجدد با بخار است. این ضعف با بازدهی پایین H_2 مشخص شده است. حتی اکسیداسیون سایت‌های کاهش یافته نیکل نسبت به اکسید آهن نیز با تاخیر همراه بوده است. یکی از دلایل مهمی که در انتخاب اکسیدهای آهن در فرآیند حلقه شیمیایی وجود دارد، قدرت بالای اکسیداسیون مجدد یا سرعت بالاتر واکنش تجزیه آب است که منجر به بازدهی بالاتر H_2 می‌شود. از مقایسه این نتایج با نتایج شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از $0.2NiO/MgAl_2O_4$ بصورت تنهایی بازدهی مناسبی ندارد. بعبارت دیگر نتایج این آزمایشات اهمیت تکنیک آرایش دولایه‌ای در برابر تک لایه‌ای را نشان می‌دهد.



شکل ۷. میزان تبدیل متانول و بازده H_2 و CO در مرحله احیا (چپ) و اکسیداسیون مجدد (راست) در طی ۱۱ دقیقه در حضور حامل اکسیژنی $0.2NiO/MgAl_2O_4$ در دمای $450^\circ C$

در حال حاضر، همچنان تحقیق روی اکسیدهای فلزی با پایداری بالا هدف عده ای از محققان در فرآیند حلقه شیمیایی می‌باشد. بررسی پایداری ترکیب حامل اکسیژنی و آرایش انتخاب شده در این کار با تغییرات تبدیل متانول و بازدهی H_2 خالص در طی ۵۰ چرخه اکسایش-کاهش در شرایط بهینه (زمان واکنش ۱۱ دقیقه، درصد نیکل ۲۰٪، درصد لایه دوم پوشش داده شده ۱۰٪، دمای کاهش و اکسایش بترتیب $450^\circ C$ و $420^\circ C$) انجام شد. مطابق شکل ۸، نقش Mg ، Zr و Al در پایداری حامل اکسیژن کاملاً آشکار است. بنابراین، تبدیل متانول و بازده H_2 خالص حتی پس از ۵۰ چرخه به ترتیب در ۹۷/۰۴ و ۳/۶۳٪ ثابت مانده

است. به عبارت دیگر، Mg و Al به طور موثر تف جوشی و تجمع حامل اکسیژن را در لایه بالایی کنترل می‌کند. بازده پایدار H_2 خالص نیز بیانگر درجه کاهش ثابت لایه $0.3CoFe_2O_4-0.4ZrO_2$ در چرخه‌های مختلف بوده و توانایی بالای Mg در کنترل رسوب بواسطه خلوص ۱۰۰٪ هیدروژن در چرخه‌های متوالی تایید می‌شود.



شکل ۸. تبدیل متانول و بازده H_2 خالص در مرحله اکسیداسیون مجدد در حضور حامل اکسیژنی دو لایه- $0.3CoFe_2O_4$ در طول ۵۰ چرخه اکسایش-کاهش

امکان سنجی تولید هیدروژن با فرآیند حلقه شیمیایی بخار متانول در راکتور بستر ثابت در حضور حامل اکسیژنی Cu_2O - $Ca_2Fe_2O_5$ توسط سان و همکاران مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه شد امکان تولید هیدروژن با خلوص حداکثر ۹۷٪ وجود دارد [۲۸]. در پژوهشی دیگر نیز مدل‌سازی تولید هیدروژن با فرآیند حلقه شیمیایی بخار متانول در حضور حامل اکسیژنی $CuO-MgO$ بررسی و خلوص ۹۹/۵٪ هیدروژن گزارش شده است [۲۹]. این مدل‌سازی با فعالیت‌های تجربی متفاوت است. نحوه پوشش دهی یا بارگذاری کاتالیست و یا زبری سطوح و حتی سنتز و روش سنتز کاتالیست‌ها که منتج به تشکیل فاز اکسیدی مختلف و شرایط عملکردی مختلف می‌شود، پارامتر موثر بر رسوب کک و خلوص هیدروژن است که در نتایج شبیه سازی لحاظ نمی‌شود. به همین دلیل است نتایج شبیه سازی با آزمایشگاهی متفاوت است.

امکان تولید هیدروژن خالص جهت مصارف پیل سوختی پلیمری با فرآیند حلقه شیمیایی متانول در راکتور میکروکانال در حضور حامل اکسیژنی Fe_2O_3 و $CuO-Fe_2O_3$ و دمای $350^\circ C$ توسط خانی و همکاران مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه شد با بهینه سازی زمان واکنش احیا به ۱۱ دقیقه برای هر دو حامل اکسیژنی امکان تولید هیدروژن با خلوص ۱۰۰٪ بترتیب با بازدهی ۲۸۶٪ و ۹۵۸٪ وجود دارد [۲۷]. علاوه بر این در پژوهش دیگری نیز از حامل اکسیژنی $CoFe_2O_4-ZrO_2$ در غلظت‌های مختلف کبالت و زیرکونیوم در دمای واکنش احیای مختلف در راکتور میکروکانال جهت تولید هیدروژن خالص استفاده شد و نتیجه شد استفاده از غلظت ۳۰٪ کبالت، ۴۰٪ زیرکونیوم، دمای $450^\circ C$ و بهینه سازی زمان واکنش احیا به ۷ دقیقه منجر به

کنترل کک و افزایش بازدهی هیدروژن خالص به ۲/۵۶٪ شده است [۲۶]. برای افزایش بازدهی از ۲/۵۶٪ در این پژوهش، طرح کاتالیست دولایه در پژوهش حاضر پیشنهاد شد که منجر به افزایش بازدهی به ۳/۶۳٪ شد.

۴- نتیجه گیری

به منظور دستیابی به بازدهی بالاتر H_2 خالص در فرآیند حلقه شیمیایی متانول در حضور حامل اکسیژنی $0.3CoFe_2O_4-0.4ZrO_2$ در راکتور میکروکانال، یک طرح آرایش دولایه ای بصورت پوشش لایه دومی از $0.2NiO/MgAl_2O_4$ با مقاومت بالا به رسوب کک و واکنش پذیری مناسب روی لایه $0.3CoFe_2O_4-0.4ZrO_2$ پیشنهاد شده است. لایه زیرین غنی از اکسید آهن، زیرکونیا جهت جلوگیری از تف جوشی و غیرفعال شدن اکسید آهن و کبالت برای واکنش پذیری بالا است، در حالی که لایه رویی عمدتاً از منیزیم مقاوم به کک، آلومینا مقاوم در برابر تنش های حرارتی و نیکل جهت واکنش پذیری مناسب تشکیل شده است. در طول مرحله احیا، متانول در تماس با لایه رویی ($0.2NiO/MgAl_2O_4$) گاز سنتز تولید می کند و در عین حال با تولید H_2O و CO_2 اکسیژن شبکه ای فعال را از لایه های $0.2NiO/MgAl_2O_4$ و $0.3CoFe_2O_4-0.4ZrO_2$ حذف می کند. استفاده از چنین آرایشی، خواص منحصر به فرد $0.2NiO/MgAl_2O_4$ برای مقاومت به رسوب کک بالاتر، اکسیداسیون جزئی متانول و در نتیجه راندمان گاز سنتز بالا را ایجاد می کند و از طرفی بواسطه اکسیداسیون سریعتر گاز سنتز نسبت به متانول، منجر به درجه کاهش بیشتر $0.3CoFe_2O_4-0.4ZrO_2$ و در نتیجه تبدیل بالاتر بخار و بازدهی بالاتر H_2 می شود.

۵- مراجع

- [1] Wan, Z., Tao, Y., Shao, J., Zhang, Y., You, H. (2021). Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells. *Energy Convers. Manag.*, 228(113729), 1-18.
- [2] Wang, K., Men, Y., Liu, W., Zhang, J. (2022). Recent progress in catalytical CO purification of H_2 -rich reformat for proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 48(64), 25100-25118.
- [3] Seyedzadeh, Z. Atabaki, F. Ghaemi, N. Nasiri M. (2019). Composite membranes for proton exchange membrane fuel cells based on methyl methacrylate-co - maleimide / phosphotungstic acid. *Applied Chemistry*, 13(49), 65-78. (in persion)
- [4] Rahil, A., Gammon, R., Brown, N. (2018). Flexible operation of electrolyser at the garage forecourt to support grid balancing and exploitation of hydrogen as a clean fuel. *Res. Transp. Econ.*, 70,125-138.
- [5] Sahebdehfar, S., Ravanchi, M. T. (2022). Carbon monoxide clean-up of the reformat gas for PEM fuel cell applications: A conceptual review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 48(64), 24709-24729.
- [6] Ruocco, C., Palma, V., Ricca, A. (2019). Hydrogen production by oxidative reforming of ethanol in a fluidized bed reactor using a Pt Ni/CeO₂SiO₂ catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 44(25),12661-70.
- [7] Shiva Kumar, S., Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2(3), 442-54.
- [8] Ghaffarinead, A., Tabatabaei, A., Sohrabi, B., Salahandish, R. (2019). The effect of surfactants on

- electrochemical hydrogen production. *Applied Chemistry*, 14(50), 25–40. (in persion)
- [9] Luo, M., Yi, Y., Wang, S., Wang, Z., Du, M., Pan, J., et al. (2018). Review of hydrogen production using chemical-looping technology. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 81, 3186–214.
- [10] Voitic, G., Nestl, S., Malli, K., Wagner, J., Bitschnau, B., Mautner, F-A., et al. (2016). High purity pressurised hydrogen production from syngas by the steam-iron process. *RSC Advances*, 6(58), 53533–41.
- [11] Hormilleja, E., Durán, P., Plou, J., Herguido, J., Peña, J. A. (2014). Hydrogen from ethanol by steam iron process in fixed bed reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(10), 5267–73.
- [12] Yang, J., Cai, N., Li, Z. (2008). Hydrogen Production from the Steam–Iron Process with Direct Reduction of Iron Oxide by Chemical Looping Combustion of Coal Char. *Energy & Fuels*, 22(4), 2570–9.
- [13] Gupta, P., Velazquez-Vargas, L. G., Fan, L-S. (2007). Syngas Redox (SGR) Process to Produce Hydrogen from Coal Derived Syngas. *Energy & Fuels*, 21(5), 2900–8.
- [14] Li, F., Kim, H. R., Sridhar, D., Wang, F., Zeng, L., Chen, J., et al. (2009). Syngas Chemical Looping Gasification Process: Oxygen Carrier Particle Selection and Performance. *Energy & Fuels*, 23(8), 4182–9.
- [15] Urasaki, K., Tanimoto, N., Hayashi, T., Sekine, Y., Kikuchi, E., Matsukata, M. (2005). Hydrogen production via steam–iron reaction using iron oxide modified with very small amounts of palladium and zirconia. *Appl. Catal. A Gen.*, 288(1-2), 143–8.
- [16] Galvita, V., Sundmacher, K. (2005). Hydrogen production from methane by steam reforming in a periodically operated two-layer catalytic reactor. *Appl. Catal. A Gen.*, 289(2), 121–7.
- [17] Dharanipragada, N. V. R. A., Galvita, V. V., Poelman, H., Buelens, L. C., Detavernier, C., Marin, G. B. (2018). Bifunctional Co- and Ni- ferrites for catalyst-assisted chemical looping with alcohols. *Appl. Catal. B Environ.*, 222, 59–72.
- [18] Cocchi, S., Mari, M., Cavani, F., Millet, J-M. M. (2014). Chemical and physical behavior of CoFe₂O₄ in steam–iron process with methanol. *Appl. Catal. B Environ.*, 152–153, 250–61.
- [19] Crocellà, V., Cavani, F., Cerrato, G., Cocchi, S., Comito, M., Magnacca, G., et al. (2012). On the Role of Morphology of CoFeO₄ Spinel in Methanol Anaerobic Oxidation. *J. Phys. Chem. C*, 116(28), 14998–5009.
- [20] Góral, A., Czeppe, T., Berent, K. (2019). Oxidation behaviour of thin Ni/Al₂O₃ nanocomposite coatings electrodeposited on steel substrate. *Surf. Coatings Technol.*, 369(15), 95–104.
- [21] Wang, H-S., Huang, K-Y., Huang, Y-J., Su, Y-C., Tseng, F-G. (2015). A low-temperature partial-oxidation-methanol micro reformer with high fuel conversion rate and hydrogen production yield. *Appl. Energy*, 138, 21–30.
- [22] Parsaee, A., Eliassi, A., Ranjbar, M., Kashi, E. (2018). Preparation of Cu-Zn-Ce-Al Spinel Catalyst for Hydrogen Production in Micro-Channel Reactor and Considering the Geometrical Effects of Micro-

- Channels on Velocity Distribution. *Applied Chemistry*, 12(45), 71–82. (in persion)
- [23] Khoshrooyan, L., Eliassi, A., Ranjbar, M. (2016). Effects of catalyst particle size on methanol dehydration at different temperatures and weight hourly space velocities. *J. Particle Science and Technology*, 2(1), 41–7. (in persion)
- [24] Ramasubramanian, V., Ramsurn, H., Price, G. L. (2020). Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Fe based bi-metallic catalysts supported on CeO₂-ZrO₂. *Int. J. Hydrogen Energy*, 45(21), 12026–36.
- [25] Li, Z., Wachemo, A. C., Yuan, H., Korai, R. M., Li, X. (2020). Improving methane content and yield from rice straw by adding extra hydrogen into a two-stage anaerobic digestion system. *Int. J. Hydrogen Energy*, 45(6), 3739–49.
- [26] Khani, H., Khandan, N., Eikani, M. H., Eliassi, A. (2022). Production of clean hydrogen fuel on a bifunctional iron catalyst via chemical loop reforming of methanol. *Fuel*, 334, 126607.
- [27] Khani, H., Khandan, N., Eikani, M. H., Eliassi, A. (2023). Investigation of synthesized Fe₂O₃ and CuO-Fe₂O₃ for pure hydrogen production by chemical-loop reforming of methanol in a micro-channel reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 48(16), 6436–50.
- [28] Sun, Z., Zhang, X., Li, H., Liu, T., Sang, S., Chen, S., et al. (2020). Chemical looping oxidative steam reforming of methanol: A new pathway for auto-thermal conversion. *Appl. Catal. B Environ.*, 269, 118758.
- [29] Zeng, L., Wei, D., Toan, S., Sun, Z., Sun, Z. (2022). Sorption-enhanced chemical looping oxidative steam reforming of methanol for on-board hydrogen supply. *Green Energy Environ.*, 7(1):145–55.